

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน
Ion - Exchange Chromatography

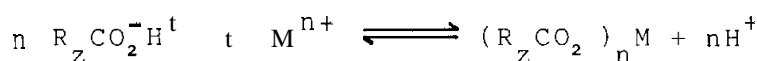
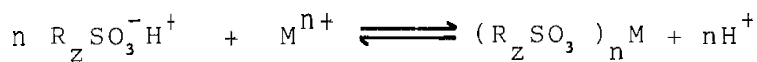
บทที่ 13

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Chromatography)

หลักการ (Principle)

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถใช้ในการแยกสารโดยให้สารที่ต้องการแยกถูกจับไว้ที่สารชนิดหนึ่งซึ่งเรียกว่าเรซิน (exchanger resin) การจับของสารกับเรซินเกิดขึ้นได้เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุเหมือนกันระหว่างไอออนในเรซินกับไอออนที่อยู่ในสารละลาย การแยกทำได้โดยบรรจุเรซินในคอลัมน์แล้วผ่านสารที่ต้องการแยกลงในคอลัมน์ สารที่ต้องการแยกจะถูกเรซินจับไว้ในคอลัมน์โดยการแลกเปลี่ยนไอออนหลังจากนั้นเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายตัวใหม่ที่สามารถไล่ที่สารนั้นในเรซินได้ สารที่ต้องการแยกนั้นก็就会被อิลูทออกจากคอลัมน์จะเห็นได้ว่าวิธีการนี้ยังคงใช้หลักการเดียวกับวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟีนั่นเอง ดังนั้นจึงเรียกวิธีการนี้ว่า (ion-exchange chromatography) ซึ่งพบว่าวิธีการนี้เป็นประโยชน์มาก และใช้แก้ปัญหาที่ยุ้งยากในการวิเคราะห์ได้หลายอย่าง เช่น การทำน้ำให้บริสุทธิ์เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ การทำให้สารละลายเข้มข้นขึ้นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณได้ วิธีของการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถใช้ได้ดีกับการแยกไอออนของสารอินทรีย์ และการแยกสารอินทรีย์พวกกรดอะมิโน ในขณะที่วิธีการของโครมาโตกราฟีอื่น ๆ ใช้ได้ดีกับสารประกอบเชิงซ้อนอินทรีย์เท่านั้น

Ion exchange resin เป็นสารอินทรีย์ชนิด high polymer มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มี ionic functional group ถ้าเป็นเรซินชนิดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายที่มีประจุบวกเรียกว่า Cation-exchanger resin ฟังก์ชันนอลกรุปจะเป็นกรด ถ้าเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวก (cation) เป็นชนิดกรดแก่ฟังก์ชันนอลกรุปคือ $-SO_3H$ ถ้าเป็นชนิดกรดอ่อนฟังก์ชันนอลกรุปคือ $-COOH$ โปรตอนของกรดทั้งสองในเรซินสามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนในสารละลายได้



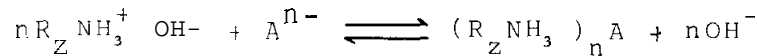
โดยที่ $R_Z = \text{resin}$

ถ้าเป็นเรซินชนิดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนแอนไอออนในสารละลายที่มีประจุลบจะเรียกเป็น Anion exchanger resin ฟังก์ชันนอลกรุปคือไฮดรอกไซด์ (OH^-) จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนแอนไอออนดังนี้

ถ้าเป็นเรซินชนิดเบสแก่

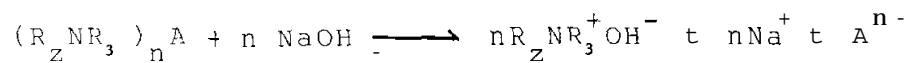
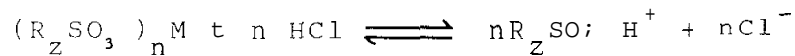


ถ้าเป็นเรซินชนิดเบสอ่อน

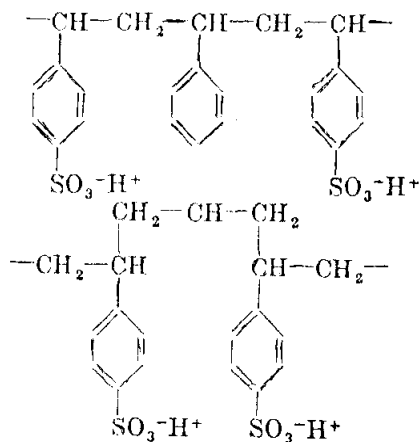


R แทนด้วยกรุปสารอินทรีย์เช่น methyl group.

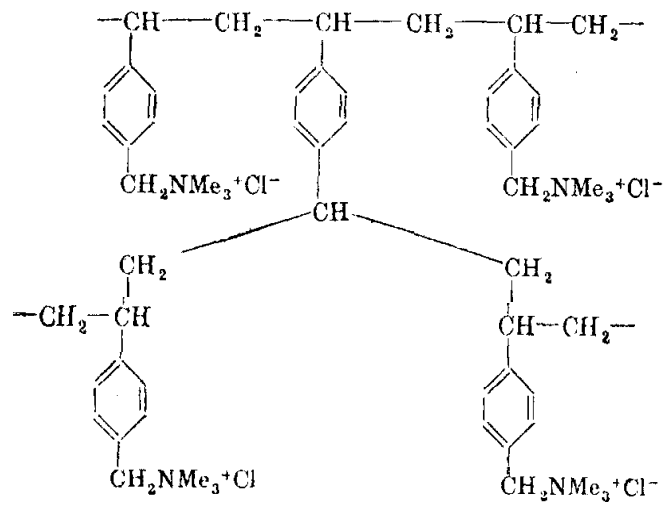
เมื่อเรซินถูกนำมาใช้แลกเปลี่ยนกับแคทไอออนหรือแอนไอออนแล้วเราสามารถเปลี่ยนสภาพของเรซินให้กลับมาอยู่ในรูปของกรด (H^+) หรือของเบส (OH^-) ได้ใหม่ โดยการใช้กรด HCl หรือเบส NaOH ผ่านลงในคอลัมน์ใหม่อีกครั้งหนึ่ง



ตัวอย่างสูตรโครงสร้างของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออนและแอนไอออน



รูปที่ 13.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน



รูปที่ 13.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน

การทดลองที่ 13.1

การแลกเปลี่ยนไอออนกับการติเตรตโดยวิธีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Ion-exchange method and Chelometric Titration)

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิควิธีการแยกสารโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation exchanger resin)
2. วิเคราะห์หาปริมาณสารผสมตัวอย่างที่ประกอบด้วย H^+ , Na^+ , Mg^{2+} และ Zn^{2+} โดยอาศัยเทคนิคของการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้แคทไอออนเรซิน และการติเตรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้ EDTA

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เรซินชนิดแคทไอออนที่นำมาใช้จะมีโปรตอน (H^+) ในฟังก์ชันนอลกรุป ดังนั้น แคทไอออนทุกไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเรซินได้ นั่นคือเมื่อผ่านสารผสมตัวอย่างลงในคอลัมน์ Na^+ , Mg^{2+} และ Zn^{2+} สามารถแลกเปลี่ยนกับ H^+ ในเรซิน H^+ ที่ถูกแลกเปลี่ยนที่สมมูลกับแคทไอออนที่แลกเปลี่ยน การติเตรตหาปริมาณของ H^+ ที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์จะได้ปริมาณของเกลือและกรดที่มีอยู่ในสารละลายผสมตัวอย่างนั้นทั้งหมด

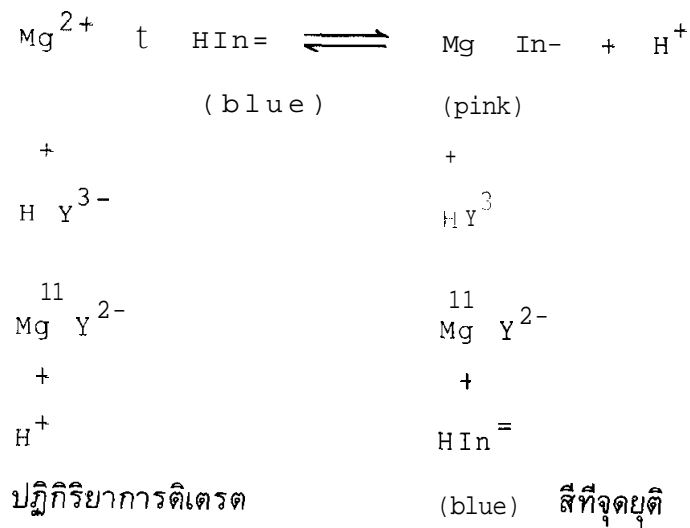
$$\text{no. gm E } H^+ \text{ ที่ผ่านคอลัมน์} = \text{no gm E } H^+ + \text{no gm E } Na^+ + \text{no gm E } Mg^{2+} + \text{no gm E } Zn^{2+}$$

เมื่อนำสารตัวอย่างที่มีอยู่มาติเตรตกับสารละลาย มาตรฐาน EDTA โดยการควบคุมสภาวะให้เหมาะสมสามารถแยกไอออนที่ถูกติเตรตได้ ดังนี้

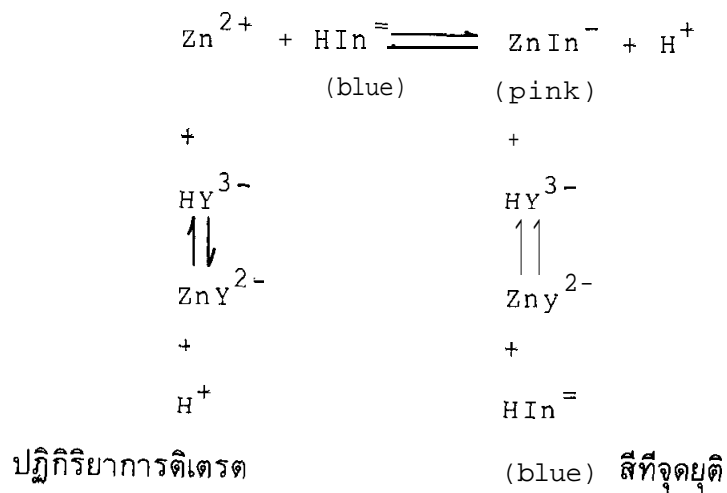
การติเตรตหาปริมาณ Zn^{2+} กับ Mg^{2+} โดยใช้ EDTA

ในสารละลายที่เป็นสารผสมของ Zn^{2+} กับ Mg^{2+} ไอออนทั้งสองสามารถทำปฏิกิริยาได้สารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ได้ที่ pH 10 ถ้า pH สูงกว่านี้ Zn^{2+} และ Mg^{2+} จะตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ ดังนั้นถ้าทำการทดลองโดยติเตรตสารละลาย ตัวอย่างด้วย EDTA โดย

ใช้ Eriochrome Black - T เป็นอินดิเคเตอร์ที่ pH 10 อีออนของโลหะทั้งสองจะทำปฏิกิริยากับ EDTA โดยที่ H^+ และ Na^+ จะไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเลย สีของอินดิเคเตอร์ที่จุดยุติคือสีน้ำเงิน



Zn^{2+} จะเกิดปฏิกิริยาได้แบบเดียวกับ Mg^{2+}



การวิเคราะห์ปริมาณ Mg^{2+}

โดยวิธีการวิเคราะห์ที่ pH 10 เช่นเดิมและเติม KCN ให้มากเกินไปพอลงไปด้วย พบว่าสังกะสี จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไซยาไนด์ ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรดังนั้นสังกะสีจึงไม่ถูกวิเคราะห์ด้วย EDTA จะทำให้แมกเนเซียมถูกวิเคราะห์เพียงอย่างเดียว

โดยวิธีการวิเคราะห์สารละลาย 4 แบบข้างล่างนี้จะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณของ H^+ , Na^+ , Zn^{2+} และ Mg^{2+} ในสารละลายผสมได้

สารละลายที่ 1

นำสารละลายตัวอย่างวิเคราะห์กับสารละลายมาตรฐานเบส จะได้ปริมาณของ H^+ ที่มีอยู่ในสารละลาย

สารละลายที่ 2

นำสารละลายตัวอย่างผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนแคทไอออน อยู่แล้วนำสารละลายที่อีลูตได้ทั้งหมดมาวิเคราะห์กับสารละลายมาตรฐานเบส จะได้ปริมาณของเบสที่สมมูลกับแคทไอออนที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมด

สารละลายที่ 3

นำสารละลายตัวอย่างมาวิเคราะห์กับสารละลายมาตรฐาน EDTA โดยใช้ Eriochrome black-T เป็นอินดิเคเตอร์ที่ pH 10 ปริมาณของ Zn^{2+} และ Mg^{2+} จะสมมูลกับปริมาณ EDTA

สารละลายที่ 4

นำสารละลายตัวอย่างเดียวกันนี้ เติม KCN ลงไปใช้เป็น masking agent แล้ววิเคราะห์กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ปริมาณของ EDTA ที่ใช้จะสมมูลกับ Mg^{2+} เพียงอย่างเดียว

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- คอลัมน์แก้วขนาด 0.5 x 12" 1 อัน
- ปิเปตขนาด 10, 2.5 มล. อย่างละ 1 อัน

- ขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. 5 ใบ
- บิวเรต ขนาด 50 มล. 2 อัน
- บีกเกอร์ขนาด 100 มล. 4 ใบ
- กระจกตวง ขนาด 100 มล. 1 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลายผสมตัวอย่างของ H^+ , Na^+ , Mg^{2+} และ Zn^{2+}
- HCl เข้มข้น 6M
- สารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 เตรียมได้โดยผสม 6.8 กรัม ของแอมโมเนียมคลอไรด์ กับ 57 มล. แอมโมเนียเข้มข้นแล้วเจือจางสารละลายจนมีปริมาตร 100 มล.
- สารละลายมาตรฐานทิตริยมิ $NaOH$ 0.1 M จำนวน 250 มล. ทำการติเตรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายปฐมภูมิ KHP 0.1 M
- อินดิเคเตอร์ Eriochrome Black-T
- อินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน
- เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน Dowex 50-X₈ ขนาด 50-100 mesh
- สารละลายมาตรฐานทิตริยมิ EDTA 0.02 M จำนวน 250 มล. ทำการติเตรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ $CaCO_3$ (ก่อนติเตรตให้เติมบัฟเฟอร์ pH 10 จำนวน 25 มล.)
- สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ $CaCO_3$ 0.02 M เตรียมได้โดยชั่งแคลเซียมคาร์บอเนตที่บริสุทธิ์อย่างละเอียด น้ำหนักประมาณ 0.2 กรัม ละลายของแข็งนี้ด้วย 1.0 M HCl จนละลายหมดพอดี (พยายามใช้ 1.0 M HCl ให้น้อยที่สุดที่สามารถละลาย $CaCO_3$ ได้หมด) ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยเบส $NaOH$ แล้วทำให้มีปริมาตรครบ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตร คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของ $CaCO_3$ จากน้ำหนักที่ชั่งอย่างละเอียด
- KCN (ใช้สารเคมีอย่างระมัดระวัง และห้ามทดสอบ KCN ลงในสารละลายกรดเป็นอันขาด เพราะจะทำให้เกิดก๊าซ HCN ซึ่งเป็นก๊าซพิษทำให้ถึงตายได้)

วิธีทดลอง

1. ทดลองหาความเข้มข้นกรดของสารละลายตัวอย่าง

- ปิเปตสารละลายตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. จำนวน 3 ใบ

- เติมฟีนอล์ฟทาลีน 2-3 หยด
- เติมน้ำกลั่น 75 มล.
- ทำการติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH
- บันทึกปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการติเตรต

2. ทดลองหาปริมาณของสังกะสีร่วมกับแมกเนเซียม

- ปิเปตสารตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. จำนวน 3 ใบ
- ทำสารละลายในขวดรูปกรวยให้สะเทินโดยเติม 0.100 M NaOH (ปริมาตรที่เติมเท่ากับปริมาตรที่ใช้ติเตรตในข้อ 1 หรือมากกว่าเล็กน้อย)
- เติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนีย pH 10 จำนวน 10 มล.
- ใส่อินดิเคเตอร์ Eriochrome Black - T 2-3 หยด
- ติเตรตสารละลายในขวดรูปกรวยด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงแดงไปเป็นสีน้ำเงิน
- บันทึกปริมาตรของสารละลาย EDTA ที่ใช้

3. ทดลองหาปริมาณของแมกเนเซียม

- ปิเปตสารตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. จำนวน 3 ใบ
- ทำสารละลายในขวดรูปกรวยให้สะเทินโดยเติม 0.100 M NaOH (ปริมาตรที่เติมเท่ากับปริมาตรที่ใช้ในข้อ 1 หรือมากกว่าเล็กน้อย)
- เติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนีย pH 10 จำนวน 10 มล.
- เติมของแข็ง KCN โดยประมาณ 1 กรัม (ใช้ข้อนดักสาร 1 ข้อ)
- ใส่อินดิเคเตอร์ Eriochrome black - T 2-3 หยด
- ติเตรตสารละลายในขวดรูปกรวยด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน

4. หาปริมาณของกรดที่สมมูลกับกรดที่มีอยู่กับเกลือ

ในระหว่างที่นักศึกษากำลังรอให้สารตัวอย่างถูกอีลูทออกจากคอลัมน์ในการทดลองข้อ 4 ให้ทำการทดลองข้อ 1, 2 และ 3 พร้อมๆ กันไปด้วย

4.1 ใส่ใยแก้วที่ชุ่มด้วยน้ำลงในคอลัมน์ ให้ใยแก้วอยู่ที่ปลายล่างสุดของคอลัมน์เพื่อ
กันไม่ให้เรซินหลุดออกจากคอลัมน์ (ในขณะที่ใส่ในคอลัมน์ควรมีน้ำอยู่ด้วย)

4.2 นำเรซินที่แช่อยู่ในน้ำคนให้แขวนลอยแล้วเทลงในคอลัมน์ให้ได้ขนาดสูง
8-10 นิ้ว (ใช้แท่งแก้วเคาะเบา ๆ ข้างคอลัมน์เพื่อให้เรซินแน่น)

4.3 ใยแก้วปิดทับส่วนบนของเรซิน (ในการทดลองต้องระมัดระวัง ตลอดเวลาไม่
ให้คอลัมน์แห้ง)

4.4 ผ่าน 6 M HCl จำนวน 50 มล. ลงในคอลัมน์เพื่อให้เรซินอยู่ในรูปของ H^+
โดยให้อัตราการไหลของ HCl ผ่านคอลัมน์ 1 - 2 มล./นาที

4.5 ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่นครั้งละ 25 มล. 5-6 ครั้ง ต้องให้น้ำส่วนแรกผ่าน
ไปเกือบแห้งจึงค่อยเติมส่วนที่สองเป็นไปตามลำดับ ล้างด้วยน้ำกลั่นจนทดสอบได้ว่าน้ำ
ที่ล้างผ่านคอลัมน์ไม่มีความเป็นกรด ทดสอบโดยการใส่กระดาษลิตมัส

4.6 บีบสารตัวอย่าง 10 มล. ใส่ลงในคอลัมน์ ทิ้งไว้ 5-10 นาที เพื่อให้แน่ใจว่า
แคทไอออนที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่างแลกเปลี่ยนไอออนโปรตอนในเรซินได้หมด

4.7 เติมน้ำกลั่นผ่านลงในคอลัมน์ครั้งละ 25 มล. จำนวน 3 ครั้ง พร้อมทั้งเก็บน้ำ
สารละลายที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. ตรวจสอบสารละลายหยด
สุดท้ายที่ผ่านออกมาจากคอลัมน์ต้องไม่มีฤทธิ์เป็นกรด

4.8 นำสารละลายที่เก็บได้ทั้งหมดในขวดรูปกรวย มาติเตรตกับสารละลายมาตรฐาน
0.100 M NaOH โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีน เป็นอินดิเคเตอร์

4.9 ทำการทดลองซ้ำใหม่อีก 1 ครั้ง เริ่มตั้งแต่ 4.4-4.8 (ในการทดลอง
ครั้งนี้กำหนดให้ทำเพียงครั้งเดียว)

4.10 บันทึกผลการทดลอง

5. หาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย EDTA โดยติเตรตกับ 1 Std $CaCO_3$

ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

สรุปผลที่ได้จากการทดลอง ดังนี้

1. สมมุติว่าหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน
NaOH ได้เท่ากับ 0.1012 M
EDTA ได้เท่ากับ 0.0196 M

2. ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน NaOH ที่ใช้ในการทดลองข้อ 1 (หาความเข้มข้นของกรดในสารละลายตัวอย่าง) เฉลี่ยได้ = 5.7 มล.
3. ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่ใช้ในการทดลองข้อ 2 (หาปริมาณ $Zn^{2+} + Mg^{2+}$) เฉลี่ยได้ = 21.5 มล.
4. ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่ใช้ในการทดลองข้อ 3 (หาปริมาณ Mg^{2+}) เฉลี่ยได้ = 11.2 มล.
5. ปริมาตรสารละลายมาตรฐาน NaOH ที่ใช้ในการทดลองข้อ 4 (หาปริมาณของกรด ที่สมมูลกับกรดที่มีอยู่กับเกลือ) เฉลี่ยได้ = 18.6 มล.

การคำนวณ

จากผลที่ได้ข้อ 2

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า } H^+ \text{ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง} &= 5.7 \times 0.1012 && \text{มิลลิโมล} \\ &= 0.576 && \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

นำสารละลายตัวอย่างมาเพียง 10 มล.

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } H^+ \text{ ในสารละลายตัวอย่าง} &= \frac{0.576}{10} \text{ M} \\ &= 5.76 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

จากผลที่ได้ข้อ 4

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า } Mg^{2+} \text{ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง} &= 11.2 \times 0.0196 && \text{มิลลิโมล} \\ &= 0.219 && \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

สารละลายตัวอย่างที่นำมาติเตรตมีปริมาตร 10 มล.

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } Mg^{2+} \text{ ในสารละลายตัวอย่าง} &= \frac{0.219}{10} \text{ M} \\ &= 2.19 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

จากผลที่ได้ข้อ 3

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของ } Zn^{2+} + Mg^{2+} \text{ ในสารละลายตัวอย่าง} &= 21.5 \times 0.0196 \\ &= 0.421 && \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\text{แต่ในสารละลายมี } Mg^{2+} \text{ อยู่} \quad = 0.219 \quad \text{มิลลิโมล}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ในสารละลายมี } \text{Zn}^{2+} &= 0.421 - 0.219 \\ &= 0.202 \quad \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือสารละลายตัวอย่างมี } \text{Zn}^{2+} \text{ เข้มข้น} &= \frac{0.202}{10} \text{ M} \\ &= 2.02 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

จากผลที่ได้ข้อ 5

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณของกรดที่สมมูลกับกรดและเกลือ} &= 18.6 \times 0.1012 \\ &= 1.88 \quad \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล } \text{H}^+ \text{ ทั้งหมด} &= \text{จำนวนโมล } \text{H}^+ + \text{จำนวนโมล } \text{Na}^+ + 2(\text{จำนวนโมล } \text{Mg}^{2+}) \\ &\quad + 2(\text{จำนวนโมล } \text{Zn}^{2+}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1.88 &= 0.576 + \text{จำนวนมิลลิโมล } \text{Na}^+ + 2 \times (0.219) + 2 \times (0.202) \\ \text{จำนวนมิลลิโมล } \text{Na}^+ &= 1.88 - 0.576 - 0.438 = 0.404 \quad \text{มิลลิโมล} \\ &= 0.462 \quad \text{มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของ } \text{Na}^+ \text{ ในสารตัวอย่าง} = \frac{0.462}{10} \text{ M} = 4.62 \times 10^{-2} \text{ M}$$

การทดลองที่ 13.2

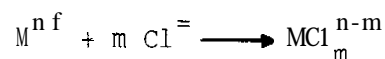
การแยกเหล็กออกจากโคบอลต์โดยใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Iron Cobalt Separation by Ion Exchange)

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิควิธีการแยกเหล็กออกจากโคบอลต์โดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (Anion - exchanger resin)
2. เพื่อหาปริมาณเหล็กและโคบอลต์ในสารละลายตัวอย่างผสมโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

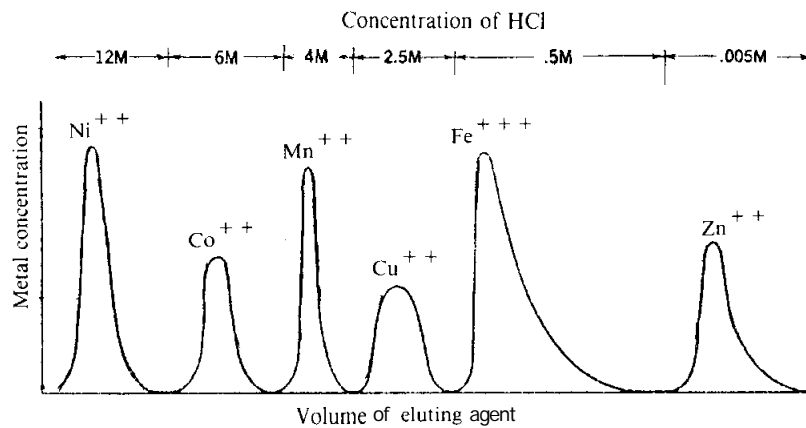
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

Kraus และ Moore เป็นผู้พบว่าสามารถใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (anion exchanger resin) ในการแยกสารผสมของไอออนของโลหะ เช่น Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Cu^{2+} ได้ทั้งที่ไอออนเหล่านี้เป็นแคทไอออน ทั้งนี้เพราะว่าแคทไอออนเหล่านี้สามารถเกิดสารประกอบไอออนเชิงซ้อน (complexing ion) ที่มีประจุเป็นลบแอนไอออนได้กับคลอไรด์ไอออน (Cl^-)



เมื่อ m มากกว่า n สารประกอบเชิงซ้อนจะมีคุณสมบัติเป็นประจุลบแอนไอออน ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนประจุลบแอนไอออนในเรซินและถูกจับไว้ที่เรซิน ไอออนของโลหะจะอยู่ในสภาพที่เป็นแคทไอออนหรือแอนไอออนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ถ้าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีน้อยในสารละลายส่วนใหญ่จะมีโลหะอยู่ในรูปของแคทไอออน M^{n+} ถ้าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีค่าสูงโลหะก็อยู่ในรูปของแอนไอออน MCl_m^{n-m} เนื่องจากว่าโลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคลอไรด์ไอออนได้แตกต่างกัน (มีค่า stability constant ต่างกัน) ตัวอย่างเช่น Zn^{2+} ใน 6M HCl จะเกิดเป็น ZnCl_4^{2-} แต่ Ni^{2+} ไม่เกิดจะยังคงมีสภาพเป็นแคทไอออน ดังนั้นเราจึงสามารถแยกไอออนทั้งสองออกจากกันได้ เพราะ ZnCl_4^{2-} จะถูกจับไว้ในคอลัมน์ ขณะที่ Ni^{2+} จะถูกอีลูทออกมา

ถ้าหากมีสารละลายผสมของไอออน Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} และ Cu^{2+} ในสารละลาย 12 M HCl โลหะทุกตัวจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคลอไรด์เป็นแอนไอออนยกเว้น Ni^{2+} ถ้าผ่านสารละลายผสมนี้ลงในคอลัมน์ที่บรรจุเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทุกตัวจะถูกจับไว้ในเรซิน ยกเว้น Ni^{2+} เมื่อผ่านสารละลาย 6 M HCl ลงในคอลัมน์พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ซึ่งมีค่า stability constant น้อยที่สุดจะถูกอีลูตออกจากคอลัมน์ก่อน เมื่อเปลี่ยน eluent เป็น 4 M HCl Mn^{2+} จะถูกอีลูตออกมา โลหะแต่ละตัวจะถูกอีลูตออกมาได้เมื่อลดความเข้มข้นของคลอไรด์ลงเพื่อเปลี่ยนสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นแอนไอออนให้กลับมาอยู่ในรูปของแคทไอออนที่ไม่สามารถถูกจับไว้ในคอลัมน์ได้ รูปที่ 13.2 แสดงการแยกแคทไอออนต่าง ๆ ในสารละลายผสมโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นคลอไรด์ไอออน



รูปที่ 13.2 การแยกไอออนของโลหะโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

คอลัมน์แก้วขนาด 0.5 × 12 นิ้ว 1 อัน

เครื่องมือสเปคโตรนิค 20 1 ชุด

- กระบอกตวงชนิด 50, 100 มล. อย่างละ 1 ใบ
- ปิเปตขนาด 1, 5, 10 มล. อย่างละ 1 อัน
- ขวดวัดปริมาตรขนาด 25, 50, 100 มล. อย่างละ 5 ใบ

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 6 M HCl
- 4 M HCl
- 5% ไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($\text{NH}_2\text{-OH}\cdot\text{HCl}$) เตรียมโดยชั่งไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ 5 กรัม ละลายน้ำเป็นสารละลาย 100 มล.
- 0.3% orthophenanthroline เตรียมโดยชั่ง orthophenanthroline 0.3 กรัม ละลายใน 95% ethanol 100 มล. (เบิกจากห้องปฏิบัติการ)
- 2.0 M NaOAc เตรียมได้โดยผสม 4 M NaOH กับ 4M HOAc เข้าด้วยกันโดยใช้ปริมาตรของสารละลายอย่างละ 100 มล.
- 50% NH_4SCN เตรียมโดยชั่ง NH_4SCN 50 กรัม ละลายน้ำเป็นสารละลาย 100 มล.
- Acetone (อะซิโตน)
- เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออน (Dowex-1, x-8 ขนาด 50-100 mesh)
- สารละลายตัวอย่างผสมของเหล็กและโคบอลต์

วิธีทดลอง

1. เตรียมคอลัมน์ใส่ใยแก้วที่ชุ่มด้วยน้ำลงในคอลัมน์ให้ใยแก้วสุดที่ปลายล่างสุดเพื่อใช้กันไม่ให้เรซินที่ใส่ตามลงไปหลุดออกจากคอลัมน์ (ในขณะที่ใส่ควรมีน้ำอยู่ในคอลัมน์เล็กน้อย)
2. นำเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอออนแช่ในกรดเกลือเข้มข้น 6 M แล้วเทใส่ลงในคอลัมน์ให้ได้ขนาดสูง 8 - 10 นิ้ว ควรใช้แท่งแก้วเคาะเบา ๆ ข้างคอลัมน์เพื่อให้เรซินแน่น (ในการทดลองต้องระมัดระวังตลอดเวลาไม่ให้คอลัมน์แห้ง)
3. ผ่าน 4 M HCl ครั้งละ 25 มล. 2-3 ครั้ง โดยให้อัตราการไหลของ HCl ผ่านคอลัมน์ 1-2 มล./นาที ก่อนจะผ่าน 4 M HCl ลงในคอลัมน์แต่ละครั้งต้องให้สารละลายส่วนแรกผ่านออกจากคอลัมน์จนเกือบแห้งแล้วจึงเติม HCl ส่วนที่ 2 ลงไปตามลำดับ

4. ปิเปตสารละลายตัวอย่าง 1 มล. ใส่ลงในคอลัมน์พยายามเอาปลายปิเปตใส่ลงในคอลัมน์ให้ใกล้กับเรซินมากที่สุด เพื่อป้องกันไม่ให้อาร์ละลายตัวอย่างติดอยู่ข้างคอลัมน์ปล่อยให้สารละลายตัวอย่างจมลงในคอลัมน์ให้มากที่สุด (ระวังอย่าให้แห้ง)
5. เติม 1 มล. ของ 4M HCl แล้วปล่อยให้สารละลายกรดไหลผ่านคอลัมน์ให้ช้าที่สุด โดยให้อัตราการไหลผ่านของสารละลาย 1-2 มล./นาที ทำแบบนี้จนกระทั่งสารละลายที่อยู่เหนือเรซินใสไม่มีสีเหลืองปรากฏ
6. คอยเวลาให้ผ่านไป 5-10 นาที จะเห็นแถบสีเขียวและสีเหลืองแสดงให้เห็นการแยกเกิดขึ้น
7. เติม 4 M HCl 28 มล. ลงในคอลัมน์
8. เก็บสารละลายที่ไหลผ่านคอลัมน์ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (ส่วนนี้จะได้เป็นสารละลายโคบอลต์ออกมา) ทดสอบจนแน่ใจว่าสารละลายหยดสุดท้ายไม่มีโคบอลต์ด้วยสารละลาย 1:3 ของสารละลาย 50% NH_4SCN และอะซีโตน หลังจากนั้นทำให้สารละลายมีปริมาตรครบ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่น
9. เติมน้ำกลั่น 28 มล. ผ่านคอลัมน์แล้วเก็บสารละลายที่ผ่านออกจากคอลัมน์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (สารละลายส่วนนี้คือสารละลายเหล็ก ทดสอบด้วย KSCN) จนแน่ใจว่าสารละลายเหล็กถูกอึ้อออกมาจนหมด ทำให้สารละลายมีปริมาตรครบ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่น
10. ปิเปตสารละลายโคบอลต์ (สารละลายข้อ 8) มา 25 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 มล. เติมสารละลาย 3 : 1 โดยปริมาตรของอะซีโตนและ 50 % NH_4SCN จนได้ปริมาตรพอดีขีดจะได้สารละลายสีน้ำเงินของสารประกอบออร์โธออเนนเชิงซ้อนของโคบอลต์ นำสารละลายที่ได้นี้บรรจุใส่เซลล์ วัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ด้วยเครื่องมือสเปกโตรนิค 20 ที่ความยาวคลื่น 620 nm. โดยใช้สารละลาย 3 : 1 ของอะซีโตนกับ 50 % NH_4SCN เป็นสารละลาย blank จากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้หาความเข้มข้นของสารละลายโคบอลต์จากกราฟมาตรฐาน (ตรวจสอบกราฟมาตรฐานจากอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง) สำหรับการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบออร์โธออเนนเชิงซ้อนของโคบอลต์จะต้องทำอย่างรวดเร็ว เพราะว่่าสีน้ำเงินของสารละลายไม่เสถียร
11. ปิเปตสารละลายเหล็กในข้อ 9 มา 3 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. เติม 5 มล. ของ 5 % ไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ แล้วเติม 10 มล. ของ 2.0 M โซเดียมอะซีเตต จากนั้นเติม 5 มล. ของ 0.3 % orthophenanthroline จะได้สารประกอบ

อ็อนเซ็งซ็อนของเหล็กสี่ส้มแดง เจ็องสารละลายให้มีปริมาตร 50 มล. ด้วยน้ำกลั่น เขย่าสารละลาย นำสารละลายใส่ในเซลล์แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องมือสเปกโตรนิค 20 ที่ความยาวคลื่น 500 nm โดยใช้สารละลายผสม (ยกเว้นสารตัวอย่าง) ในข้อ 11. เป็นสารละลาย blank จากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ หาความเข้มข้นของเหล็กจากกราฟมาตรฐาน (กราฟมาตรฐานอาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้เตรียมไว้ให้)

12. คำนวณหาความเข้มข้นของเหล็กและโคบอลต์เป็นมิลลิกรัมต่อปริมาตรของสารละลายตัวอย่างเริ่มต้นที่ใช้ 1 มิลลิลิตร

หมายเหตุ

การทดลองในข้อ (10) และ (11) หากสารประกอบอ็อนเซ็งซ็อนที่นักศึกษาเตรียมได้มีค่าการดูดกลืนแสงมากกว่ากราฟมาตรฐานที่เตรียมไว้ให้ นักศึกษาจำเป็นต้องทำให้สารประกอบอ็อนเซ็งซ็อนมีความเข้มข้นลดลงโดยการทำให้สารละลายเจ็อง (dilution)

คำถาม

1. ทำไมจึงต้องเติมสารละลาย 3 : 1 โดยปริมาตรของอะซีโตนและ 50 % NH_4SCN ลงในสารละลายโคบอลต์