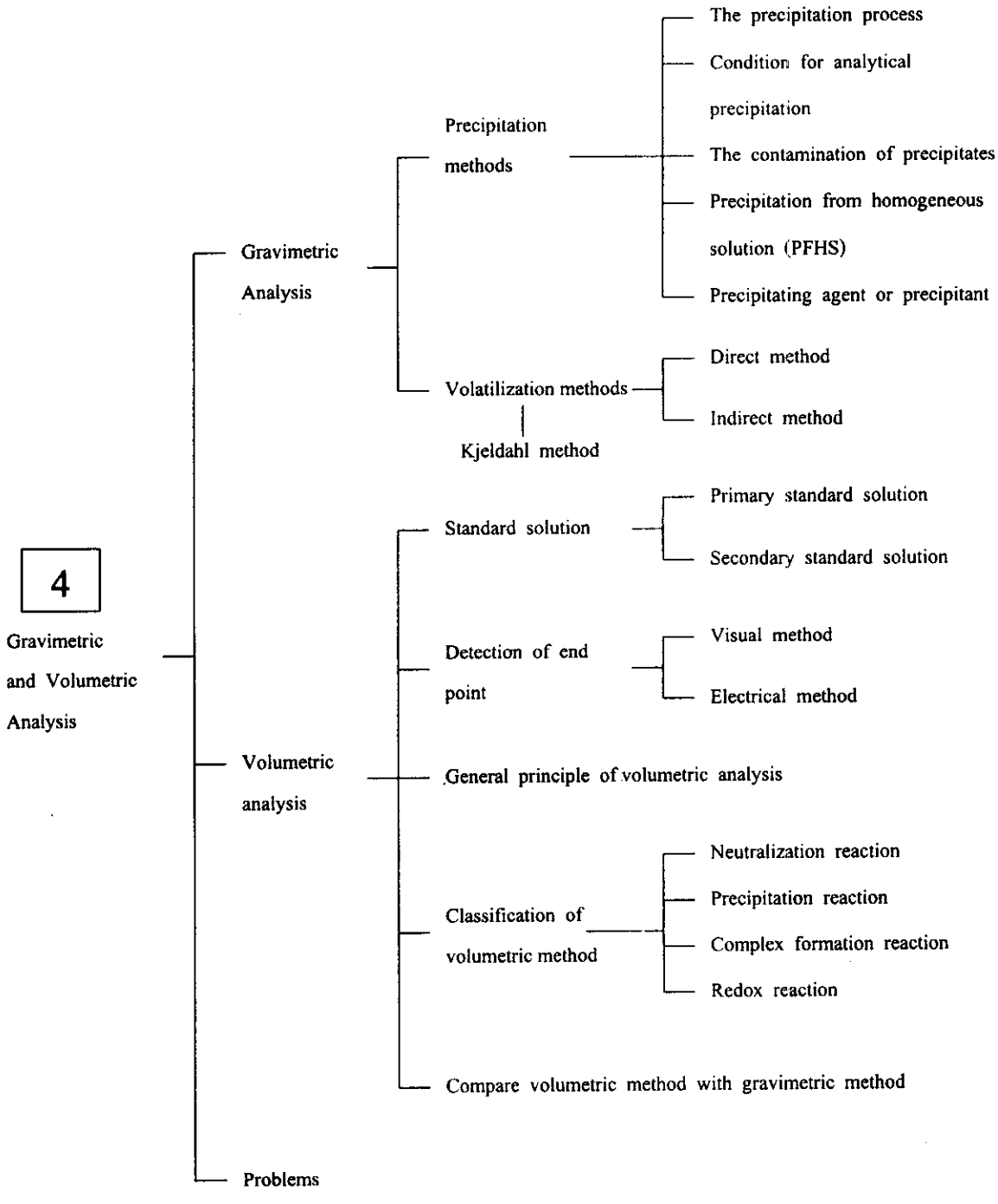
บทที่ 4

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักและปริมาตรวิเคราะห์

Gravimetric and Volumetric Analysis

เค้าโครงเรื่อง



สาระสำคัญ

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักและปริมาตรวิเคราะห์ เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ที่เรียกว่า classical method หรือ wet method ดังกล่าวมาแล้วในบทที่ 1 การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้อุปกรณ์วัดปริมาณง่าย ๆ คือ เครื่องชั่ง บิวเร็ต ปิเปต และขวดวัดปริมาตร และโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีจะทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของสารที่สนใจได้ วิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนักมี 2 วิธี คือการทำให้กลายเป็นไอ และวิธีการตกตะกอน สำหรับวิธีการตกตะกอนใช้ได้กว้างขวางกว่ามีขั้นตอนในการวิเคราะห์คือ ชั่งสารตัวอย่าง ละลายสารตัวอย่าง ตกตะกอน กรองตะกอน ล้างตะกอน ทำตะกอนให้แห้ง และชั่งน้ำหนัก ส่วนวิธีปริมาตรวิเคราะห์มีขั้นตอน คือ เตรียมสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ไทเทรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ แล้วตามด้วยการไทเทรตสารละลายตัวอย่าง ซึ่งแต่ละขั้นตอนของวิธีการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีมีเทคนิคและวิธีการดำเนินการที่ต้องศึกษาให้เข้าใจ

วัตถุประสงค์

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้จบแล้ว ควรทราบว่า

1. การวิเคราะห์โดยน้ำหนักมีวิธีการวิเคราะห์กี่วิธี แต่ละวิธีมีขั้นตอนการวิเคราะห์อย่างไร
2. กระบวนการตกตะกอนมีขั้นตอนอย่างไร
3. Nucleation และ Introduction period คืออะไร
4. เงื่อนไขในการตกตะกอนให้ได้ตะกอนที่บริสุทธิ์และมีขนาดใหญ่ทำได้อย่างไร
5. การปนเปื้อนของตะกอนเกิดได้กี่แบบ ได้แก่อะไรบ้าง และมีวิธีการขจัดการปนเปื้อนอย่างไร
6. การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำได้อย่างไร และเทคนิคนี้มีประโยชน์อย่างไร
7. สารที่ใช้ในการตกตะกอนมีกี่ชนิด ได้แก่อะไรบ้าง
8. การหาปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl ทำอย่างไร

9. วิธีปริมาตรวิเคราะห์มีขั้นตอนการวิเคราะห์อย่างไร
10. สารมาตรฐานปฐมภูมิและทุติยภูมิ คืออะไร มีวิธีการเตรียมอย่างไร
11. การหาจุดยุติของการไทเทรตมีกี่วิธี อะไรบ้าง
12. หลักทั่ว ๆ ไปในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ คืออะไร
13. การแบ่งวิธีปริมาตรวิเคราะห์ แบ่งได้อย่างไร และแบ่งเป็นกี่วิธี

แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 4

1. คุณสมบัติของตะกอนที่สำคัญที่สุดในการทำให้ตะกอนนั้นสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนักได้ คืออะไร

.....

.....

2. ในการชั่งต้องการให้ความผิดพลาดจากการชั่งเกิดขึ้นไม่เกิน 1 ส่วน ในพันส่วน น้ำหนักที่ชั่งต้องไม่น้อยกว่ากี่กรัม เมื่อเครื่องชั่งสามารถชั่งได้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม

.....

.....

3. การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อสารละลายมีคุณสมบัติอย่างไร

.....

.....

4. การปนเปื้อนของตะกอนเกิดขึ้นได้กี่ชนิด และเกิดขึ้นได้อย่างไร

.....

.....

5. Peptization คืออะไร

.....

.....

6. การตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันทำได้อย่างไร

.....

.....

7. จงยกตัวอย่างตะกอนที่วิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนักได้

.....

.....

8. วิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนคือวิธีอะไร มีหลักการอย่างไร

.....

.....

9. การทำปริมาตรวิเคราะห์มีขั้นตอนอย่างไร

.....

.....

10. สารละลายมาตรฐานคืออะไร แบ่งเป็นกี่ชนิด

.....

.....

11. จุดยุติ (end point) กับจุดสมมูล (equivalence point) ต่างกันอย่างไร

.....

.....

12. ปริมาตรวิเคราะห์แบ่งวิธีวิเคราะห์เป็นกี่ชนิด อะไรบ้าง

.....

.....

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักและปริมาตรวิเคราะห์

Gravimetric and Volumetric Analysis

1. การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric Analysis)

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ดี และให้ผลถูกต้องสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาด 100 มิลลิกรัมขึ้นไป จัดเป็น macro quantitative analysis วิธีการวิเคราะห์ทำได้โดยการแยกเอาธาตุหรือสารประกอบที่สนใจออกจากมลทินให้สมบูรณ์ และทำให้บริสุทธิ์แล้วนำไปชั่งหาน้ำหนัก ดังนั้นสิ่งสำคัญที่สุดของการวิเคราะห์วิธีนี้ คือ การศึกษาถึงทฤษฎีเกี่ยวกับการแยกสารที่สนใจว่าทำอย่างไรจึงจะสามารถแยกสารที่สนใจออกมาได้สมบูรณ์ และมีความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปเทคนิคการแยกสารเพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก มี 2 วิธี คือ

1.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) วิธีนี้ใช้สารอีกตัวหนึ่งที่เรียกว่าตัวตกตะกอน (precipitant) ตกตะกอนธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วหาน้ำหนักของตะกอนที่บริสุทธิ์

1.2 วิธีการทำให้ระเหย (Volatilization method) เป็นการหาน้ำหนักที่สูญเสียไปในการทำให้แห้ง หรือหาปริมาณ CO_2 จากเกลือคาร์บอเนตเมื่อทำปฏิกิริยากับกรด หรือหาน้ำหนักของสารที่ระเหยกลายเป็นไอออกมา และถูกจับไว้ด้วยตัวดูดซับ (absorbent) วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ใช้สำหรับสารที่สามารถเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอได้ ไม่ว่าจะโดยวิธีการใดก็ตาม

1.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation methods)

เทคนิคในการวิเคราะห์โดยการตกตะกอนใช้ได้กว้างขวางกว่าเทคนิคการทำให้เป็นไอ เพราะมีสารไม่กี่ชนิดที่สามารถเปลี่ยนสถานะกลายเป็นไอได้ การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนใช้วิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุ เพราะการตกตะกอนสามารถเลือกใช้ตัวตกตะกอน (precipitant) ได้ทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ (organic and inorganic reagent) อย่างไรก็ตามยังมีตะกอนอีกหลายชนิดไม่เหมาะสมที่จะนำมาหาปริมาณโดยวิธีนี้ ตะกอนที่นำมาวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีนี้ได้ต้องมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

(1) ต้องมีการละลายต่ำ (Low solubility) ทั้งนี้เพื่อให้การตกตะกอนสามารถเกิดขึ้นได้โดยสมบูรณ์ และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนขณะล้างตะกอน

(2) ต้องมีความบริสุทธิ์สูง (High purity) ตะกอนที่ได้จะต้องไม่มีสารอื่นเจือปนตกตะกอนร่วมลงมาด้วย

(3) มีขนาดใหญ่พอที่จะกรองได้ (Filterability) ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดใหญ่พอที่จะกรองได้โดยเร็ว ถ้าตะกอนมีขนาดเล็กเกินไปจะทำให้การกรองทำได้ยาก

(4) ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาและไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีในขณะเผา หรือทำให้แห้ง และเมื่อทำให้แห้งแล้วต้องมีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอนและไม่เปลี่ยนแปลงตลอดไป

ขั้นตอนในการวิเคราะห์ ในการวิเคราะห์โดยน้ำหนักแบบใช้เทคนิคของการตกตะกอน จะมีขั้นตอนในการวิเคราะห์หลังจากที่สุ่มตัวอย่าง, ทำตัวอย่างให้แห้ง และบดตัวอย่างให้ละเอียดเรียบร้อยแล้วดังนี้คือ

(1) ชั่งสารตัวอย่าง ก่อนดำเนินกรรมวิธีวิเคราะห์ต้องชั่งสารตัวอย่างก่อนทุกครั้ง ถ้าไม่มีการชั่งสารตัวอย่างจะไม่สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่างได้

(2) การละลายสารตัวอย่าง ต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม เพราะสารตัวอย่างต้องถูกละลายทั้งหมด ถึงจะทำการทดลองต่อไปได้ การเลือกตัวทำละลายที่ใช้ละลายโลหะต่าง ๆ ดูได้จากตารางที่ 4.1

(3) การตกตะกอน ต้องเลือกตัวตกตะกอน (Precipitant) ที่สามารถตกตะกอนได้อย่างสมบูรณ์ ตะกอนที่ได้ต้องมีการละลายต่ำ มลทิน (impurity) ต้องไม่ตกตะกอนร่วมด้วย ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการวิเคราะห์

(4) การกรองตะกอน วิธีการกรองขึ้นอยู่กับชนิดและคุณสมบัติของตะกอน ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และมีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอน และทำให้แห้งได้โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง เช่น ตะกอน AgCl กรองได้โดยการใช้เบ้ากูช (Gooch crucible) แต่ถ้าเป็นตะกอน $Fe(OH)_3 .x\ H_2O$ ต้องใช้กระดาษกรองชนิดไม่มีเถ้าแล้วเผาตะกอนในครูซิเบิล (crucible) ด้วยความร้อนสูงเพื่อให้ได้สารประกอบที่มีส่วนประกอบที่แน่นอนเป็น Fe_2O_3

(5) การล้างตะกอน น้ำที่ใช้ล้างตะกอนต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตะกอน และควรมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ด้วย เพื่อป้องกันการเกิดเปปไทเซชัน (peptization) (ดูรายละเอียดหน้า 250)

(6) การทำให้แห้ง ต้องทำให้ตะกอนแห้งโดยการเผาหรืออบ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอนว่าควรใช้วิธีใด

(7) การชั่งน้ำหนัก ตะกอนที่ได้ต้องนำไปชั่งหาน้ำหนักอย่างละเอียด สำหรับคำนวณหาปริมาณต่อไป

(8) การคำนวณ คำนวณผลที่ได้จากการวิเคราะห์เป็นเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง และหาค่าเฉลี่ยของผลที่ได้ เมื่อทำการทดลองมากกว่า 1 ครั้ง

ด้วยเหตุว่า การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนต้องผ่านขั้นตอนถึง 8 ขั้นตอน ดังนั้น การวิเคราะห์แต่ละครั้งต้องสิ้นเปลืองเวลามาก และแต่ละขั้นตอนก็สามารถเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ ซึ่งเป็นข้อเสียของวิธีนี้ ขั้นตอนที่ 3 อันเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ผู้วิเคราะห์ต้องใช้ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเกิด และตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และมีความบริสุทธิ์สูง ดังจะได้กล่าวรายละเอียดต่อไป

ตารางที่ 4.1 ตัวทำละลายที่ใช้ในการละลายสารอนินทรีย์

โลหะ	ตัวทำละลาย
Ag	HNO_3
Al	HCl, NaOH
As	HNO_3, aq.regia, H_2SO_4
Bi	HNO_3, aq.regia, H_2SO_4
Cd	HNO_3
Co	acids
Cr	$HClO_4$, HCl, dil H_2SO_4
Cu	HNO_3, HCl, H_2O_2
Fe	acids
Hg	HNO_3, H_2SO_4
Mg	acids
Mo	HNO_3
Nb	HF + HNO_3
Ni	acids

ตารางที่ 4.1 (ต่อ)

โลหะ	ตัวทำละลาย
Pb	HNO_3
Rare earths	HNO_3, HCl, $HClO_4$
Sb	H_2SO_4, HNO_3 + tatrate
Sn	HCl, aq.regia.
Ta	HF + HNO_3
Th	HNO_3, HCl
Ti	HF, H_2SO_4
U	HNO_3
V	HNO_3, H_2SO_4
W	HF + HNO_3, H_3PO_4 + $HClO_4$
Zn	acids, NaOH
Zr	HF

- เกลือคาร์บอเนต, ออกไซด์และซัลไฟด์ ปกติละลายในกรด มีบางตัวที่ต้องใช้การฟิวชัน (fusion)
- เกลือฟอสเฟต บางตัวละลายในกรด แต่ส่วนใหญ่จะต้องใช้การฟิวชัน (fusion) ด้วยอัลคาไลด์ฟรัก (alkaline flux)
- เกลือซิลิเกต ส่วนใหญ่ละลายใน HF

กิจกรรมที่ 4.1

การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis) แบบตกตะกอนมีหลักการและวิธีวิเคราะห์อย่างไร

1.1.1 กระบวนการตกตะกอน (The precipitation process)

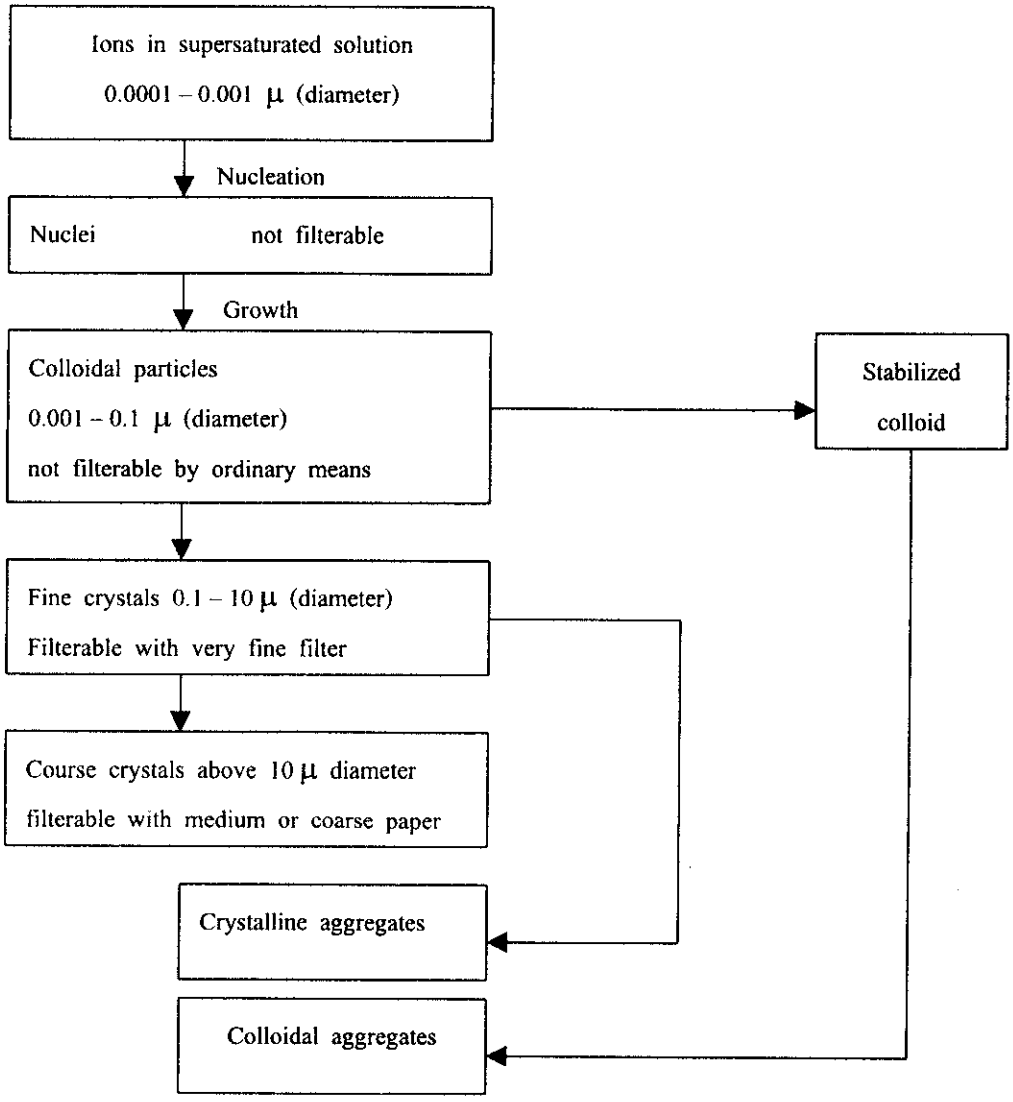
การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเติมตัวตะกอน (precipitant) ลงในสารละลาย แล้วทำให้สารละลายนั้นกลายเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) การตกตะกอนก็จะเริ่มขึ้น กระบวนการขั้นแรกของการตกตะกอน คือการเริ่มเกิดอนุภาคเล็ก ๆ ที่เกิดจากการรวมตัวของไอออน หรือโมเลกุลจำนวนน้อย ๆ จำนวนหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า นิวคลิไอ (nuclei) กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า นิวคลีเอชัน (nucleation) เมื่อเติมตัวตกตะกอนลงในสารละลายจะมีช่วงเวลาหนึ่งที่ไม่มีอะไรเกิดขึ้นเลย ก่อนเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) ช่วงระยะเวลานี้เรียกว่าเวลานำ (introduction period) ช่วงระยะเวลาของช่วงเวลานำขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอน ตะกอนแต่ละชนิดจะมีช่วงเวลานำต่างกัน ช่วงระยะเวลาสั้นมาก สำหรับตะกอนของเงินคลอไรด์ และจะนานกว่าสำหรับแบเรียมซัลเฟต สำหรับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ของแบเรียมซัลเฟตช่วงเวลานำจะกินเวลาหลายนาที ขนาดเริ่มต้นของนิวคลีไอจะมีขนาดเล็กมาก ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า จากการวิเคราะห์พบว่า แต่ละนิวคลีไอจะประกอบด้วยโมเลกุลประมาณ 4 โมเลกุล

หลังจากเกิดนิวคลีเอชันขึ้นแล้ว นิวคลีไอ ที่เกิดขึ้นก็จะขยาย (growth) ต่อไปได้ขนาดใหญ่ขึ้นเป็น อนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particles) การขยายตัวของนิวคลีไอเนื่องมาจากแคตไอออน หรือแอนไอออนของตะกอนที่อยู่ในสารละลายเข้ารวมตัวกับนิวคลีไอที่ผิว (surface) ด้วยพันธะทางเคมี (chemical bonding) ในทุกทิศทาง เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว อนุภาคนี้ก็จะโตขึ้นเป็นตะกอน กระบวนการที่เกิดเป็นตะกอนจะเป็นไปได้สองทางคือ เมื่อสารละลายเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วหมดความเป็นสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด อนุภาคคอลลอยด์จะคงตัวอยู่ในสารละลายเป็นคอลลอยด์ที่เสถียร และถ้าให้เวลาและสภาวะที่เหมาะสมคอลลอยด์ที่เสถียรจะกลายเป็นกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ (colloidal aggregate) แต่ถ้าหลังจากเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วสารละลายยังคงเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดอยู่อีก อนุภาคคอลลอยด์ก็จะโตขึ้นเป็นผลึกขนาดเล็กเรียกว่า ผลึกเล็ก (fine crystal) ถ้าสารละลายยังคงอิ่มตัวยิ่งยวดอยู่อีก ผลึกเหล่านี้ก็จะโตขึ้นเป็นผลึกใหญ่ (coarse crystal) แต่ถ้าสารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดผลึกขนาดเล็กก็จะรวมตัวได้เป็นกลุ่มผลึกเล็ก (crystalline aggregate) ดังแผนผังในรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าผลลัพธ์ของตะกอนจะเป็นแบบใดนั้น ขึ้นอยู่กับการตกตะกอนว่ามีสภาวะของความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (degree of supersaturation) มากน้อยแค่ไหนและขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของตะกอนเอง ตะกอนที่มีคุณสมบัติที่เกิดนิวคลีเอชันได้อย่างรวดเร็ว จะทำให้สารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว ดังนั้นตะกอนที่ได้จึงเป็นพวกกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ สรุปได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิด คือ

1) กลุ่มก้อนของคอลลอยด์ (Colloidal aggregate) ลักษณะของตะกอนชนิดนี้จะเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดโซล (sol) ตะกอนที่ได้เรียกว่า ตะกอนเคอร์ดี (curdy precipitate) แต่ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดเจล (gel) ตะกอนที่ได้จะเรียกว่าตะกอนเจลาตินัส (gellatinous precipitate)

2) กลุ่มผลึกเล็ก (Crystalline aggregate)

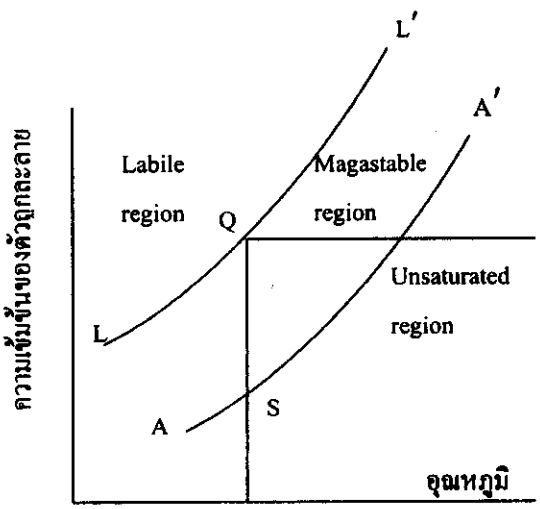
3) ผลึกใหญ่ (Coarse crystal)



รูปที่ 4.1 แผนผังแสดงกระบวนการเกิดตะกอน

จากการทดลองของออสทวาลด์ (Ostwald) พบความสัมพันธ์ระหว่างการละลายของตะกอนกับอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.2 เคอร์ฟการละลายปกติ (normal solubility curve) คือ AÁ ขอบเขตระหว่าง AÁ กับ LĹ เรียกว่าขอบเขตเมตาสเตเบิล (metastable region) สภาวะที่สารสามารถละลายได้ในอุณหภูมิที่อยู่ในขอบเขตของเมตาสเตเบิลนี้เรียกว่า สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) สารละลายที่อยู่ในสภาวะนี้จะไม่สมดุล จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้น ถ้ามีการเติมผลึกของสารนั้นลงไปเล็กน้อย (seeding) จะมีตะกอนเกิดขึ้นจนกว่าความเข้มข้นของสารละลายลดลงถึงเคอร์ฟการละลายปกติ (AÁ) ถ้าสารละลายอยู่ในช่วงของเขตเลไบล์ (labile region) จะมีการตกตะกอนเกิดขึ้นโดยไม่ต้องชีดดิง (seeding)

เมื่อทำการผสมสาร 2 ชนิด เพื่อให้เกิดตะกอน ถ้าปรากฏว่าความเข้มข้นของตะกอนอยู่ที่จุด S ของเคอร์ฟ AÁ จะยังไม่มีการตกตะกอนเกิดขึ้น แต่ถ้าความเข้มข้นของตะกอนเพิ่มขึ้นจนเป็นสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด และความเข้มข้นเพิ่มจนถึงจุด Q สารละลายก็เริ่มเกิดนิวคลีเอชันขึ้นได้เอง โดยไม่ต้องมีการชีดดิงและการตกตะกอนก็เริ่มมีขึ้น เมื่อลดอุณหภูมิลง จุด Q ที่อยู่บนเคอร์ฟ LĹ จะมีค่าความเข้มข้นน้อยลง แสดงว่าถ้ามีการลดอุณหภูมิสามารถทำให้เกิดการตกตะกอนได้เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นน้อยลง ความเข้มข้นของสารละลายที่จุด Q มีมากกว่า S ในเคอร์ฟการละลายปกติ เรียกว่าองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด (degree of supersaturation, Q – S)



รูปที่ 4.2 เคอร์ฟการละลาย

วอน ไวมาร์น เรโช (Von Weimarn Ratio)

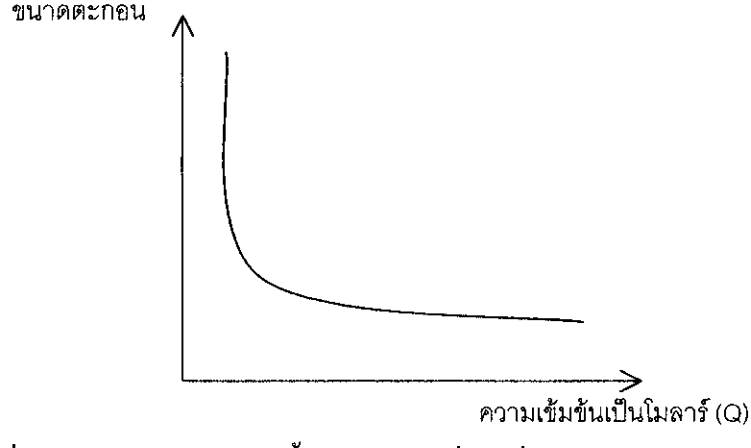
วอน ไวมาร์น (Von Weimarn) เป็นผู้ศึกษาเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของตะกอนกับอัตราเร็วในการเกิดตะกอน โดย วอน ไวมาร์น พบว่าขนาดของตะกอนจะแปรผันเป็นส่วนกลับกับการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ (relative supersaturation) ของสารละลายในการตกตะกอน คือ ถ้าค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่ามาก ตะกอนที่ได้จะมีขนาดเล็ก ถ้ามีค่าน้อยตะกอนที่ได้จะมีขนาดใหญ่ ดังนั้นในการตกตะกอนจะต้องพยายามทำให้ค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มีค่าน้อย

$$\text{Relative supersaturation} = \frac{Q - S}{S} \qquad \text{.....(4.1)}$$

Q คือความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar concentration) ของสารที่ต้องการตกตะกอน

S คือค่าการละลายเป็นโมลาร์ (molar solubility) ของตะกอนเมื่อตะกอนละลายถึงสมดุล

จากสมการถ้าต้องการให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ควรทำให้เทอม $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าน้อยจากรูปที่ 4.3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของขนาดของตะกอนกับความเข้มข้นของสารละลาย (Q) จะเห็นได้ว่าถ้าความเข้มข้นมีค่ามาก ขนาดของตะกอนจะเล็ก ถ้าความเข้มข้นน้อย ขนาดของตะกอนจะใหญ่ แต่ความเข้มข้นของสารละลาย (Q) ต้องไม่น้อยกว่าค่าการละลาย (S)



รูปที่ 4.3 ขนาดของตะกอนขึ้นอยู่กับความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย

(Particle size as a function of supersaturation)

อัตราเร็วของการตกตะกอนจะเกิดได้เร็วขึ้นถ้าสารละลายมีค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์สูงขึ้น นั่นคืออัตราเร็วของการตกตะกอนแปรผันโดยตรงกับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์

$$\text{Initial rate of precipitation} = K\,\frac{Q - S}{S} \qquad \text{.....(4.2)}$$

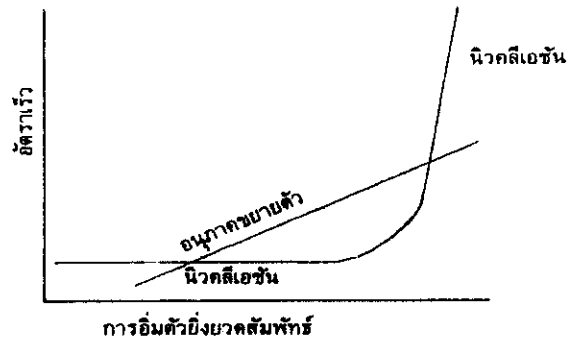
โดยปกติแล้วอัตราเร็วของการเกิดตะกอนจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการเกิดนิวคลีเอชันกับอัตราเร็วของการขยายตัวของอนุภาค (particle growth) ซึ่งอัตราเร็วของกระบวนการทั้งสองนี้จะขึ้นอยู่กับองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด (Q – S) หรือกล่าวได้ว่าความเร็วของการเกิดนิวคลีเอชัน และการขยายตัวของอนุภาคจะแปรผันตามค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์

$$\text{nucleation rate} = k\left[\frac{Q - S}{S}\right]^n \qquad \text{.....(4.3)}$$

ค่าของ n โดยปกติจะมีค่า = 4

$$\text{growth rate} = k'\left[\frac{Q - S}{S}\right] \qquad \text{.....(4.4)}$$

ถ้า Q – S มีค่าต่ำทำให้เกิดนิวคลีไอจำนวนน้อย นิวคลีไอก็สามารถขยายตัวขึ้นอีก แต่ถ้า Q – S มีค่าสูงการเกิดนิวคลีเอชันจะเกิดอย่างรวดเร็วได้นิวคลีไอจำนวนมาก โอกาสจะขยายตัวก็มีน้อย ทำให้ได้ตะกอนที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ การตกตะกอนจะได้ตะกอนที่สามารถโตเป็นผลึกหรือได้ตะกอนที่เป็นคอลลอยด์นั้น ขึ้นอยู่กับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ของสารละลาย ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 อัตราเร็วของการเกิดนิวคลีเอชันและการขยายตัวของอนุภาคขึ้นอยู่กับค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์ (Rates of nucleation and particle growth of relative supersaturation)

สมการของ วอน ไวมาร์น เป็นเพียงการคาดคะเนเท่านั้นไม่สามารถนำมาใช้การคำนวณเพื่อเจาะจงให้ได้ว่าขนาดของตะกอนควรมีค่าเท่าไร ประโยชน์ที่จะนำมาใช้เป็นเพียงการนำไปใช้เลือกเงื่อนไข และสภาวะของการตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ สามารถกรองและชั่งได้ คือถ้าต้องการให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ต้องทำให้สภาวะและเงื่อนไขที่อัตราส่วนของ $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าน้อยที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ ในการใช้สมการของวอน ไวมาร์น ต้องคำนึงถึงการละลายด้วย S ที่ใช้ในสมการของวอน ไวมาร์น นั้นเป็นค่าการละลายของตะกอนชนิดผลึกไมโคร (micro crystal) ทั้งนี้เพราะตะกอนบางอย่างมีการละลายของผลึกไมโครกับผลึกมาโคร (macro crystal) ต่างกัน เช่น ตะกอนของ $BaSO_4$ ขนาดของผลึกไมโคร มีขนาด 0.04 μ หรือน้อยกว่า จะมีการละลายสูงกว่าตะกอน $BaSO_4$ ชนิด มาโครถึงพันเท่า ทั้งนี้เพราะว่าการเกิดผลึกมาโครเกิดจากผลึกไมโครเจริญอย่างเป็นระเบียบ และเรียงตัวอย่างแน่นหนาทำให้การละลายมีค่าต่างกัน ส่วนตะกอนของ AgCl จะมีการละลายของผลึกไมโครและผลึกมาโครเท่ากัน ทั้งนี้เป็นเพราะตะกอน AgCl มิได้มีการเจริญเติบโตอย่างเป็นระเบียบ เพียงแต่เกิดการตกตะกอนใหญ่ขึ้นได้โดยเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (coagulation) ถึงแม้ว่าค่า K_{sp} ของตะกอน $BaSO_4$ และ AgCl มีค่าเกือบเท่ากันก็ตาม ตะกอนของ $BaSO_4$ และ AgCl ที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบที่แตกต่างกัน ตะกอน $BaSO_4$ เป็นชนิดผลึก ส่วนตะกอน AgCl เป็นชนิดเคอร์ดี ทั้งนี้เป็นพราะว่ามีค่า introduction period แตกต่างกัน และมีความแตกต่างกันในการละลายของผลึกมาโคร และผลึกไมโครนั่นเอง

ตัวอย่างที่ 4.1 จงคำนวณหาค่า $\frac{Q - S}{S}$ ของ $BaSO_4$ และ AgCl ภายใต้เงื่อนไขและสภาวะต่อไปนี้

a) เมื่อนำ 0.05 ลบ.ซม. ของ 0.1 M $BaCl_2$ เติมลงใน 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M Na_2SO_4

b) เมื่อนำ 0.05 ลบ.ซม. ของ 0.1 M $AgNO_3$ เติมลงใน 100 ลบ.ซม. ของ 0.1 M NaCl

(ค่า K_{sp} ของ $BaSO_4$ และ AgCl มีค่าเท่ากันคือเท่ากับ 1×10^{-10})

วิธีทำ Q = ความเข้มข้นของ $BaSO_4$ หรือ AgCl

$$= \frac{0.05 \times 0.1}{100} = 5 \times 10^{-5}\ M$$

จาก $[Ba^{2+}]\ [SO_4^{=}] = 1 \times 10^{-10}$

$$[SO_4^{=}] = 0.1 - [Ba^{2+}] \simeq 0.1$$

$$\therefore [Ba^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1 \times 10^{-9}\ M$$

ในทำนองเดียวกัน

$$[Ag^{+}] = 1 \times 10^{-9}\ M$$

แสดงว่าการละลายของ $BaSO_4$ และ AgCl ของผลึก มาโครมีค่า $= 1 \times 10^{-9}$ M (การคำนวณค่าการละลายจาก K_{sp} นั้นค่าการละลายที่คำนวณได้เป็นของตะกอนชนิดผลึกมาโคร)

ในกรณีของ $BaSO_4$

การละลายของผลึกไมโครสามารถเกิดได้ดีกว่าผลึกมาโคร 1,000 เท่า

$\therefore$ การละลายของผลึกไมโคร $= 1 \times 10^{-9} \times 10^{3}$

$$= 10^{-6}\ M$$

นั่นคือ $$\frac{Q - S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-6}}$$

$$= 49$$

ในกรณีของ AgCl

การละลายของผลึกไมโครมีค่าเท่ากับการละลายของผลึกมาโคร

นั่นคือ $$\frac{Q - S}{S} = \frac{5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-9}}$$

$$= 50{,}000$$

จากตัวอย่างการคำนวณข้างบนพบว่า ภายใต้เงื่อนไขและสภาวะการทดลองเดียวกัน จะมีการเกิดนิวคลีไอของ AgCl มากกว่า $BaSO_4$ เนื่องจาก $\frac{Q - S}{S}$ ของ AgCl สูงกว่า $BaSO_4$

ทำให้ตะกอน AgCl มีขนาดเล็กและเป็นแบบเคอร์ดี ส่วนตะกอน $BaSO_4$ จะเกิดแบบผลึก แต่อย่างไรก็ตามเราสามารถทำให้ตะกอนของ $BaSO_4$ เกิดแบบกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ได้โดยทำให้ $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าสูง เช่น ผสม $Ba(SCN)_2$ กับ $MnSO_4$ ที่เข้มข้นอย่างละ 3.5 โมลาร์ให้มีปริมาตรเท่า ๆ กัน จะทำให้ $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าเท่ากับ 175,000 และเกิดเป็นตะกอนชนิดเคอร์ดี

กิจกรรมที่ 4.2

1. กระบวนการตกตะกอนมีขั้นตอนการตกตะกอนอย่างไร
2. ขนาดของตะกอนที่ได้จากกระบวนการตกตะกอนขึ้นอยู่กับอะไร จงอธิบาย

1.1.2 เงื่อนไขของการตกตะกอน (Condition for analytical precipitation)

ถ้า $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าสูง การเกิดนิวคลีเอชันจะมีมากกว่าการขยายตัว ตะกอนที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ ถ้าค่า $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าน้อย การขยายตัวของตะกอนจะมีมากกว่านิวคลีเอชัน ตะกอนที่ได้จึงอยู่ในรูปผลึก ดังนั้นการตกตะกอนที่ดีควรให้มีสภาวะที่ Q มีค่าต่ำสุด (แต่ต้องไม่ต่ำกว่า S) และ S มีค่าสูงแต่ S ต้องไม่มากเกินไป เพราะจะทำให้การวิเคราะห์ทำการตกตะกอนได้ไม่สมบูรณ์ การวิเคราะห์ที่ถือว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่นำมาใช้ได้นั้น หมายถึงว่าตะกอนที่ได้ต้องละลายได้น้อยกว่า 1 ส่วนใน 1,000 ส่วน ของตะกอนที่ไม่ละลาย (0.1%) การทดลองที่ดีควรมีการละลายของตะกอนเพียง 1 ส่วนใน 1,000,000 ถึง 1 ส่วนใน 10,000 เท่านั้น

จากที่กล่าวมาทำให้ทราบถึงสภาวะที่ต้องใช้ในการตกตะกอน ซึ่งในทางปฏิบัติถ้าต้องการให้ได้สภาวะดังกล่าวจะต้องมีเทคนิคในการตกตะกอนดังต่อไปนี้คือ

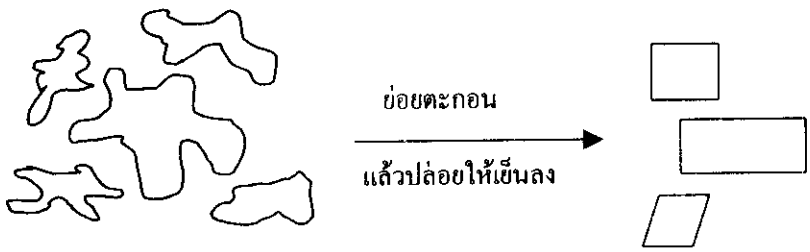
1) ควรตกตะกอนในสารละลายที่เจือจางพอเหมาะ เพื่อทำให้ Q มีค่าน้อยหรือมีองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวดต่ำ

2) ควรเติมตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ พร้อมกับคนไปด้วย เพื่อทำให้ Q มีค่าน้อย และป้องกันไม่ให้บริเวณใดบริเวณหนึ่งมีความเข้มข้นของตัวตกตะกอนมากเกินไป

3) ควรตกตะกอนในขณะที่สารละลายร้อน เพราะจะทำให้ค่าการละลาย (S) ของตะกอนเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ $Q - S$ มีค่าน้อย

4) ควรตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย มีตะกอนหลายตัวที่สามารถละลายได้ในกรด ดังนั้นการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดจะทำให้การเกิดตะกอนเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ

5) เมื่อตกตะกอนแล้วควรทำการย่อยตะกอน (digestion) เพราะการย่อยตะกอนจะทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นและบริสุทธิ์ขึ้น ซึ่งทำได้โดยอุ่นสารละลายเป็นเวลานาน 1 – 2 ชั่วโมง แต่ไม่ถึงกับเดือดเพื่อให้ตะกอนที่จัดตัวอย่างไม่เป็นระเบียบเกิดการละลาย แล้วค่อย ๆ มารวมตัวกันใหม่อย่างเป็นระเบียบ ทำให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่และมีความบริสุทธิ์มากกว่าเดิม



1.1.3 การปนเปื้อนของตะกอน (The contamination of precipitates)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนักด้วยวิธีการตกตะกอน ถ้าตะกอนที่ได้มีมลทินหรือสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการติดมาด้วย แสดงว่าตะกอนเกิดการปนเปื้อน (contamination) มลทินหรือสิ่งแปลกปลอมที่ติดมากับตะกอนเรียกว่าสารปนเปื้อน (contaminant) ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาถึงการเกิดการปนเปื้อน ว่าเกิดแบบใดได้บ้าง และสามารถลดการปนเปื้อนที่เกิดขึ้นได้อย่างไร โดยทั่วไปการปนเปื้อนของตะกอนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1.1.3.1 เกิดการปนเปื้อนโดยการตกตะกอนจริง (Contamination by true precipitation)

การปนเปื้อนแบบนี้เกิดได้โดยผลคูณของความเข้มข้นระหว่างมลทินกับสารที่ใช้ตกตะกอน มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของตะกอนที่เป็นมลทิน จึงทำให้สามารถตกตะกอนร่วมด้วย การเกิดการปนเปื้อนแบบนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

1) ตกตะกอนแบบซิมัลเทเนียส (Simultaneous precipitation) มลทินจะตกตะกอนพร้อม ๆ กับตะกอนที่ต้องการโดยที่ตะกอนทั้งสองไม่มีความสัมพันธ์กัน รูปร่างของผลึกก็ไม่จำเป็นต้องเป็นแบบเดียวกัน การปนเปื้อนแบบนี้จะไม่เกิดขึ้น ถ้าไอออนของมลทินมีปริมาณน้อย

2) ตกตะกอนแบบโพสต์ (Post precipitation) เป็นการตกตะกอนของมลทินที่เกิดขึ้นหลังจากตะกอนตัวที่สนใจได้ตกตะกอนไปแล้วเรียบร้อย ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดตะกอนทั้งสองแตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ในการตกตะกอนแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมโดยใช้ออกซาเลต โดยที่ผลคูณของความเข้มข้นของแคลเซียมกับออกซาเลต และแมกนีเซียมกับออกซาเลตมีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของมัน แสดงว่าไอออนทั้งสองสามารถตกตะกอนได้ แต่ปรากฏว่าแคลเซียมออกซาเลตจะตกตะกอนมาก่อน เมื่อกรองตะกอนออก และตั้งสารละลายทิ้งไว้จึงจะเกิดตะกอนของแมกนีเซียมออกซาเลตขึ้น ในทำนองเดียวกัน ในการตกตะกอนของแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS), คอปเปอร์ซัลไฟด์ (CuS) หรือเมอคูริคซัลไฟด์ (HgS) จะมีซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) ตกตะกอนขึ้นภายหลัง

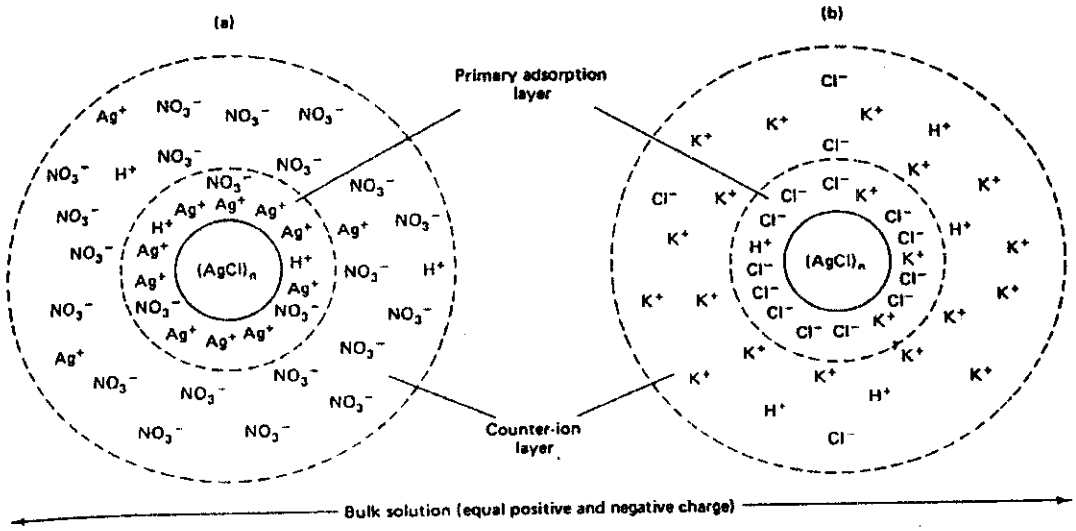
เนื่องจากว่าการเกิดการปนเปื้อนทั้งสองแบบเกิดในลักษณะที่ปริมาณของมลทินที่มีอยู่มีปริมาณสูง และตะกอนมลทินที่เกิดขึ้นไม่มีความสัมพันธ์กับตะกอนตัวที่สนใจ คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพก็ไม่เหมือนกัน ดังนั้นการแก้ไขการปนเปื้อนทั้ง 2 แบบนี้ทำได้โดยแยกสารที่เป็นมลทินออกจากสารละลายก่อนที่จะทำการตกตะกอน

1.1.3.2 เกิดการปนเปื้อนโดยการตกตะกอนร่วม (Contamination by coprecipitation)

การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) นั้น หมายถึงการที่มลทินที่ละลายอยู่ (soluble impurities) เข้ามารวมกับตะกอนที่ต้องการในขณะทำการตกตะกอน โดยมลทินไม่จำเป็นต้องมีปริมาณมาก ตะกอนแบบเรียมซัลเฟตและตะกอนที่เป็นแบบคอลลอยด์ เช่น พวกไฮดรัสออกไซด์ (hydrous oxide) จะมีปัญหาในการวิเคราะห์เนื่องจากเกิดการตกตะกอนร่วมเสมอ ๆ โดยการตกตะกอนอย่างระมัดระวัง และการล้างตะกอนจะช่วยลดการปนเปื้อนชนิดนี้ได้แต่ไม่สามารถขจัดให้หมดไปได้ การปนเปื้อนจากการตกตะกอนร่วม สามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ

1) การดูดซับที่ผิว (Surface adsorption) มีการดูดซับไอออนที่ผิวของตะกอนทุกครั้งที่มีการตกตะกอน ไอออนที่ถูกดูดซับด้วยตะกอนจะเป็นไอออนใดนั้น ขึ้นอยู่กับ

คุณสมบัติของไอออนนั้น ๆ ในสารละลายและตะกอน โดยปกติแล้วในชั้นแรกของตะกอน (primary layer) ไอออนที่ถูกดูดซับจะเป็นแลตทิชไอออน (lattice ion) หรือคอมมอนไอออน (common ion) ของตะกอนที่มีมากเกินพอ เช่น ในการตกตะกอนคลอไรด์ (Cl^-) ด้วยสารละลายเงินไนเทรตที่มากเกินพอจะได้ตะกอน AgCl ซึ่ง Ag^+ จะถูกดูดซับในชั้นแรกของตะกอน AgCl และในชั้นต่อไปจะมีไอออนอื่น ๆ ที่เรียกว่าเคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) ในกรณีนี้คือไนเทรตไอออน (NO_3^-) ซึ่งเป็นไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนในชั้นแรกถูกดูดซับไว้ และเป็นไอออนที่ทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลทำให้สามารถรวมตัวกันนอนก้นได้ (coagulation)



รูปที่ 4.5 อนุภาคคอลลอยด์ของ AgCl : a) ในสารละลาย $AgNO_3$
b) ในสารละลาย KCl

ในกรณีของโลหะไฮดรอกไซด์ (hydrous oxide) ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรกจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ตัวอย่างเช่น จุดไอโซอีเล็กติก (isoelectric point) ของ $Al(OH)_3$ มีค่าที่ pH = 8.0 ดังนั้นที่ pH ต่ำกว่า 8.0 ที่ผิวของตะกอนจะมีประจุเป็นบวก ซึ่งทำให้ไอออนที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน คือแอนไอออน (anion) ถ้า pH สูงกว่า 8.0 ที่ผิวของตะกอนจะมีประจุเป็นลบ ซึ่งทำให้ไอออนที่เป็นเคาเตอร์ไอออนคือ แคตไอออน (cation) นั่นคือ

ในการตกตะกอนสามารถลดการเกิดการตกตะกอนร่วม เนื่องจากแคตไอออนของโลหะ ตัวอื่น ๆ ได้โดยการตกตะกอนไฮดรัสออกไซด์ที่ pH ต่ำที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

ไอออนที่เข้ามาเป็นสารปนเปื้อนของตะกอนโดยถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนคือเคาน์เตอร์ไอออน ซึ่งจะเป็นแคตไอออนหรือแอนไอออน ขึ้นอยู่กับประจุที่ผิวของตะกอนหรือไอออนในชั้นแรกว่ามีประจุอย่างไร Paneth – Fajans – Hahn นักเคมีทั้งสามท่านได้สรุปไว้เป็นกฎดังนี้ คือ กระบวนการดูดซับ (adsorption process) ที่เกิดขึ้นในชั้นแรกจะต้องดูดซับคอมมอนไอออนของตะกอน (หรือแลตทิซไอออน) และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่สอง (secondary layer) คือ เคาน์เตอร์ไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีการละลายน้อยที่สุดกับไอออนในชั้นแรก และถ้ามีเคาน์เตอร์ไอออนสองชนิด (หรือมากกว่า) อยู่ในสารละลาย ซึ่งมีความสามารถในการรวมเป็นสารประกอบที่มีการละลายหรือการแตกตัวได้เท่ากัน เคาน์เตอร์ไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สอง จะเป็นเคาน์เตอร์ไอออนที่มีประจุสูงกว่า ตัวอย่างเช่น

(ก) ในการตกตะกอน AgCl โดยใช้ $AgNO_3$ เติมลงในสารละลายของ KCl ถ้าในสารละลายมี $AgNO_3$ มากเกินพอ ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรกคือ Ag^+ และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่ 2 ซึ่งทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออนคือ NO_3^- ดังรูป 4.5 (a)

$$(AgCl)\ xAg^+ \ \vdots\ xNO_3^-$$

ถ้าในสารละลายมี KCl มากเกินพอ ไอออนที่ถูกซับในชั้นแรกคือ Cl^- และไอออนที่จะถูกดูดซับในชั้นที่ 2 คือ K^+ ซึ่งทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน ดังรูป 4.5 (b)

$$(AgCl)\ xCl^- \ \vdots\ xK^+$$

(ข) ในการตกตะกอน $BaSO_4$ โดยใช้ $BaCl_2$ ที่มากเกินพอแสดงว่า Ba^{2+} คือไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นแรกและมี Cl^- เป็นเคาน์เตอร์ไอออน

$$(BaSO_4)\ Ba^{2+} \ \vdots\ Cl^-$$
$$\vdots\ Cl^-$$

ถ้าในสารละลายมีแอนไอออนต่าง ๆ อยู่ด้วย เช่น Cl^-, NO_3^- และ ClO_4^- พบว่า NO_3^- จะทำหน้าที่เป็นเคาน์เตอร์ไอออน

$$(BaSO_4)\ Ba^{2+} \ \vdots\ NO_3^-$$
$$\vdots\ NO_3^-$$

ทั้งนี้เพราะแบเรียมไนเทรตมีการละลายได้น้อยกว่าแบเรียมคลอไรด์ และแบเรียมเปอร์คลอเรต แต่ถ้าในสารละลายมีโครเมตไอออน ($CrO_4^{=}$) ปนอยู่ด้วย ปรากฏว่าไอออนที่ถูกดูดซับไว้คือโครเมต ทั้งนี้เพราะว่าโครเมตไอออนมีประจุสูงกว่า และให้สารประกอบ $BaCrO_4$ ที่มีการละลายต่ำ •

ตารางที่ 4.2 ข้อแตกต่างระหว่างไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นแรกกับเคาน์เตอร์ไอออน

ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นแรก	เคาน์เตอร์ไอออน
- คือแลตทิซไอออนที่มีอยู่มากเกินพอในสารละลาย - ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยพันธะทางเคมี (chemical bond) - ติดแน่นกับผิวของตะกอน	- คือไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนในชั้นแรก - ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยแรงประจุไฟฟ้า (electrostatic attraction) - เกาะที่ผิวของตะกอนอย่างหลวม ๆ

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าเคาน์เตอร์ไอออน เป็นไอออนที่ทำให้ตะกอนมีประจุสมดุล โดยทำให้ตะกอนสามารถรวมตัวกันตกตะกอนนอนก้นขึ้นได้ ซึ่งเรียกว่าเกิด coagulation หรือ flocculation หรือ agglomeration ตัวอย่างเช่น ในการตกตะกอนคลอไรด์ (Cl^-) เมื่อเติมสารละลายเงินไนเทรต ($AgNO_3$) ลงไปยังไม่เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยากับ Cl^- จนหมด แสดงว่าในสารละลายจะมี Cl^- อยู่มากเกินพอ ดังนั้น Cl^- ที่มากเกินพอจะถูกดูดซับไว้ในชั้นแรก และมีไอออนบวก เช่น Na^+ (ถ้าสารละลายคลอไรด์มาจาก NaCl) เป็นไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สอง (เคาน์เตอร์ไอออน) แต่เนื่องจากสารประกอบ NaCl เป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ดี ทำให้โมเลกุลของน้ำหรือตัวทำละลายสามารถมากั้นกลางระหว่าง Cl^- กับ Na^+ ได้ ดังนั้น Na^+ จึงไม่สามารถทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลได้เป็นเหตุให้ตะกอนแสดงประจุเป็นลบ และเกิดการผลักกันเพราะมีประจุเหมือนกัน ทำให้สารละลายมีลักษณะขุ่นขาว เป็นคอลลอยด์แขวนลอยอยู่ในสารละลาย เมื่อเติม Ag^+ ลงไปอีกจนทำปฏิกิริยากับ Cl^- หมดและมี Ag^+ เกินพอเล็กน้อย Ag^+ จะถูกดูดซับในชั้นแรกแล้วมี NO_3^- อยู่เป็นเคาน์เตอร์ไอออนดังแสดงในรูปที่ 4.5 (a) เมื่อตะกอนถูกทำให้มีประจุสมดุลโดยเคาน์เตอร์ไอออน NO_3^- ตะกอนก็จะเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขึ้น เมื่อนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำพบว่าเคาน์เตอร์ไอออนที่เกาะอยู่กับตะกอนอย่างหลวม ๆ จะถูกล้าง

หลุดไปได้บ้าง ทำให้ตะกอนแสดงประจุบวก ตะกอนก็สามารถเกิดการผลักกันได้อีก สภาพของตะกอนก็จะกลับมาเป็นคอลลอยด์ได้ใหม่ สังเกตได้จากน้ำล้างตะกอนมีสีขุ่นขาว ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า **เปปไทเซชัน (peptization)** วิธีป้องกันการเกิดเปปไทเซชันทำได้โดยการใช้น้ำล้างตะกอนที่มีอิเล็กโทรไลต์อยู่ด้วย เช่น ในการล้างตะกอน AgCl ควรใช้น้ำล้างตะกอนที่มี HNO_3 อยู่ด้วย เพื่อให้ NO_3^- เป็นตัวทำให้ตะกอนมีประจุสมดุลตลอดเวลา จะเห็นได้ว่ากระบวนการเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนนั้นเป็นกระบวนการที่เกิดตรงกันข้ามกับกระบวนการเกิดเปปไทเซชัน

จะเห็นได้ว่า ในการตกตะกอนมลทินที่จะตกตะกอนร่วมด้วยโดยการดูดซับที่ผิวของตะกอนเกิดขึ้นได้โดยการถูกดูดซับไว้ในชั้นที่ 2 ซึ่งการดูดซับมลทินไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากหรือน้อย หรือเป็นชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้คือ

ก. พื้นที่ผิวของตะกอน (Surface area) ถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมาก มลทินที่ถูกดูดซับก็มีได้มาก และถ้ามีพื้นที่ผิวน้อยมลทินที่ถูกดูดซับก็มีค่าน้อย โดยปกติแล้วตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนที่เท่ากัน

ข. ประจุของตะกอน ถ้าตะกอนแสดงประจุบวกมลทินที่ถูกดูดซับคือ แอนไอออน และถ้าตะกอนแสดงประจุลบมลทินที่ถูกดูดซับคือแคตไอออน โดยที่ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ถูกดูดซับแล้วให้สารประกอบที่มีการละลายต่ำ เช่น ตะกอน AgCl สามารถดูดซับไอออน I^- เป็นมลทินได้

ค. องศาของการแตกตัว (Degree of dissociation) ของแลตทิซไอออนกับไอออนของมลทิน ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้การปนเปื้อนเกิดขึ้นมาก แต่ถ้ามีค่ามากจะทำให้การปนเปื้อนเกิดขึ้นน้อยลง เช่น การตกตะกอน As_2S_3 ทำได้โดยใช้ H_2S ทำปฏิกิริยากับ AsO_3^{3-} เมื่อเกิดตะกอนแล้ว พบว่าตะกอนสามารถดูดซับ $S^=$ ไว้ได้และ $S^=$ ก็จะดูดซับ H^+ ได้ในชั้นต่อไป ทั้งนี้เพราะ H_2S มีค่าคงที่ของการแตกตัวต่ำ

$$(As_2S_3)\ .xS^= \ \vdots \ 2xH^+$$

ง. จำนวนของสารที่ถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับนั้น (ดังแสดงในรูปที่ 4.6) เมื่อความเข้มข้นของสารมีค่าน้อย ปริมาณสารที่ถูกดึงดูดไว้ด้วยตะกอนก็จะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารมีค่ามากขึ้นถึงจุดหนึ่ง พบว่าปริมาณสารที่ถูกดึงดูดไว้ด้วยตะกอนจะคงที่ เนื่องจากไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีกนั่นเอง

เราสามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนได้ตามสมการของ Freundlich

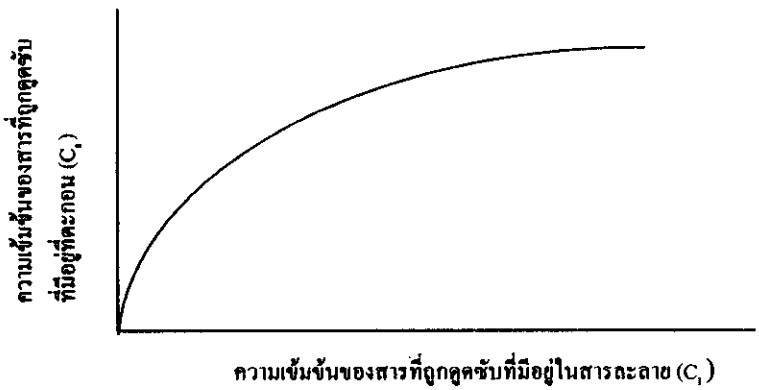
$$C_S = K\sqrt[n]{C_l} = KC_l^{\frac{1}{n}} \quad \text{.....(4.5)}$$

C_S = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับไว้ที่ตะกอน
(คิดเป็นน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตะกอน)

C_l = ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับที่มีอยู่ในสารละลาย

K และ n = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของตะกอนและสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้ว ค่า n จะมีค่ามากกว่า 1 แต่ไม่มากกว่า 5

เมื่อสร้างกราฟระหว่าง C_S กับ C_l ที่อุณหภูมิคงที่จะได้กราฟที่เรียกว่า กราฟของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (adsorption isotherm) ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (adsorption isotherm)

ตัวอย่างที่ 4.2 ในการดูดซับไอออนของตะกอนชนิดหนึ่งมีค่า K = 0.1 เมื่อ n = 2 หลังจากทำการตกตะกอนแล้วมีปริมาณของสารที่จะถูกดูดซับครั้งแรกในสารละลาย (C_l) = 1 กรัม แสดงว่าปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่ตะกอน (C_S) มีค่าดังนี้

$$C_S = K\sqrt[n]{C_l}$$

$$= (0.1)\ (1)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.1 \text{ กรัม หรือ } 100 \text{ มิลลิกรัม}$$

นั่นคือ ในการตกตะกอนที่มีค่า K = 0.1 เมื่อ n = 2 และปริมาณของสารที่ถูกดูดซับเท่ากับ 1 กรัม จะเกิดการดูดซับไว้ที่ตะกอน 10% และมีเหลืออยู่ในสารละลาย 90%

ถ้านำตะกอนมาละลายแล้วตกตะกอนซ้ำใหม่ (reprecipitation) จะเห็นได้ว่ามลทินในสารละลายมีอยู่ 10% จากเริ่มต้น หรือในสารละลายจะมีมลทินเท่ากับ 100 มิลลิกรัม เมื่อคำนวณหาปริมาณที่ถูกดูดซับไว้ที่ตะกอนครั้งที่ 2 จะได้

$$C_S = (0.1)\ (100\ mg)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.1 \times 10 = 1 \text{ มิลลิกรัม}$$

เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ได้ 1% จาก 100 มิลลิกรัม หรือมีเพียง 0.1% จากมลทินเริ่มต้น 1 กรัม

จากตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าถ้ามีการตกตะกอนซ้ำใหม่จะทำให้ปริมาณมลทินลดลงได้มาก การตกตะกอนซ้ำจึงเป็นวิธีการขจัดการปนเปื้อนแบบการดูดซับที่ผิวได้ดี

จากสมการของ Freundlich (สมการที่ 4.5) เมื่อใส่ล็อก (log) เข้าในสมการทั้งสองข้างจะได้

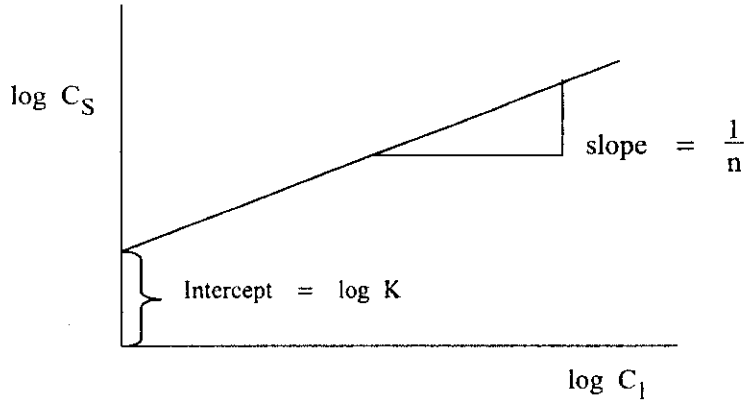
$$\log C_S = \log K + \frac{1}{n} \log C_l$$

เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่า log C_S กับ log C_l จะได้กราฟเส้นตรงโดยมี

$$\text{slope} = \frac{1}{n}$$

$$\text{Intercept} = \log K$$

จากการสร้างกราฟจะทำให้หาค่า k และ n ได้ ซึ่งสามารถนำค่านี้ไปใช้ในการคำนวณหาว่ามีเปอร์เซ็นต์การดูดซับที่ผิวอยู่เท่าไรได้ ดังตัวอย่างข้างต้นที่กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.7 กราฟระหว่าง log C_S กับ log C_l

การที่มลทินถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะเป็นสาเหตุให้ผลการวิเคราะห์แบบชั่งน้ำหนัก (gravimetric analysis) มีข้อผิดพลาดเกิดขึ้น เนื่องจากหาน้ำหนักของตะกอนได้มากกว่าความเป็นจริง ดังนั้นจึงควรศึกษาถึงวิธีการลดการปนเปื้อนแบบการดูดซับที่ผิวของตะกอน ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้คือ

ก. สารละลายที่ต้องการตกตะกอนต้องมีไอออนอื่น ๆ ที่เป็นมลทินอยู่น้อยมาก หรือไม่มีเลย ซึ่งทำได้โดยการแยกเอามลทินออกจากสารละลายก่อนมีการตกตะกอน

ข. ในการตกตะกอนควรทำให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และเป็นผลึกซึ่งทำได้โดยการตกตะกอนในสารละลายที่เจือจางอย่างพอเหมาะพร้อมกับคนไปด้วยขณะทำการตกตะกอน

ค. ควรตกตะกอนในขณะที่สารละลายร้อน เพื่อเพิ่มการละลายทำให้ตะกอนตกอย่างช้า ๆ

ง. พยายามเปลี่ยนประจุของไอออนที่เป็นมลทินให้มีประจุต่ำลง เพราะไอออนที่มีประจุสูงกว่าจะถูกดูดซับด้วยตะกอนได้ดีกว่า

จ. ควรทำการย่อยตะกอน (digestion) เพื่อทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งทำให้พื้นที่ผิวลดลง

ฉ. การล้างตะกอนจะทำให้ไอออนที่เป็นมลทินซึ่งอยู่ในชั้นที่ 2 ถูกล้างหลุดไปได้บ้าง

ช. การตกตะกอนซ้ำใหม่สามารถลดการเกิดการดูดซับที่ผิวได้อย่างดี ดังแสดงในตัวอย่างที่ 4.2

กิจกรรมที่ 4.3

จงยกตัวอย่างการปนเปื้อนของตะกอน โดยเกิดการดูดซับที่ผิวของตะกอน และอธิบายขั้นตอนของการเกิดการดูดซับ

2) การสอดแทรก (Occlusion) คือการปนเปื้อนที่เกิดเนื่องจากมลทินเข้าไปสอดแทรกอยู่ข้างในผลึกขณะที่มีการเจริญเติบโต (growth) ซึ่งเกิดจากข้างในผลึกมีโพรงมาก เนื่องจากผลึกโตเร็วเกินไป หรืออาจเกิดจากการตกตะกอนเร็วเกินไป ทำให้ได้ตะกอนแบบกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ ที่จับกลุ่มตกลงมาอย่างหลวม ๆ ทำให้มลทินที่อยู่ในสารละลายเข้าไปสอดแทรกอยู่ภายในตะกอนได้

การปนเปื้อนอาจเกิดในลักษณะที่มีทั้งการสอดแทรกหรือถูกอุ้มไว้ในผลึกและการถูกดูดซับที่ผิวของตะกอนภายใน ซึ่งเรียกการปนเปื้อนนี้ว่า การดูดซับและสอดแทรก

(occlusion surface adsorption) ตัวอย่างเช่น การตกตะกอน $SO_4^{=}$ โดยการเติม $BaCl_2$ อย่างช้า ๆ ระหว่างการตกตะกอนจะมี $SO_4^{=}$ อยู่มากเกินพอและถูกดูดซับไว้ในชั้นแรก ไอออนบวก เช่น Na^+ จะเป็นเคาน์เตอร์ไอออน เมื่อเติมตัวตกตะกอน $BaCl_2$ เพิ่มขึ้นอีก Ba^{2+} ก็จะเข้าไปแทนที่ Na^+ ทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้น ถ้าตะกอนนี้โตเร็วเกินไป Na^+ ที่ถูกดูดซับไว้ก็จะถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} ไม่หมด เป็นเหตุให้ตะกอนโตต่อไป โดยที่มี Na^+ ถูกดูดซับไว้ภายในตะกอน Na^+ ก็จะมีลักษณะที่เป็นทั้งถูกดูดซับด้วยตะกอนและสอดแทรกอยู่ภายในตะกอน (occlusion surface adsorption)

เนื่องจาก $SO_4^{=}$ เป็นไอออนที่มีอยู่มากเกินพอ ขณะทำการตกตะกอนทำให้ $SO_4^{=}$ ถูกดูดซับที่ชั้นแรก ตะกอนจึงมีประจุเป็นลบ ดังนั้นจึงเกิดการตกตะกอนร่วมกับแคตไอออนขึ้นได้และจะเกิดการสอดแทรกได้อย่างดี เนื่องจากเมื่อเติมตัวตกตะกอนลงไปแล้ว ทำให้เกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด (local excess หรือ local supersaturation) ทำให้ได้ตะกอนขนาดเล็กที่เกาะกันอย่างหลวม ๆ

การแก้ปัญหาการปนเปื้อน แบบการสอดแทรกทำได้โดยการย่อยตะกอน (degestion) และถ้าเกิดปัญหาของการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุดมาก จะแก้ได้โดยการตกตะกอนจากสารละลายที่เรียกว่า สารละลายเนื้อเดียวกัน (homogeneous solution) การล้างตะกอนจะไม่ช่วยลดการเกิดการสอดแทรก แต่ถ้าตะกอนที่ได้ละลายได้ในกรดก็สามารถทำให้ตะกอนบริสุทธิ์ขึ้นได้โดยการตกตะกอนซ้ำใหม่ (reprecipitation)

กิจกรรมที่ 4.4

การเกิดการปนเปื้อนแบบสอดแทรกจำเป็นต้องเกิดควบคู่ไปกับการดูดซับที่ผิวของตะกอนหรือไม่ จงอธิบาย

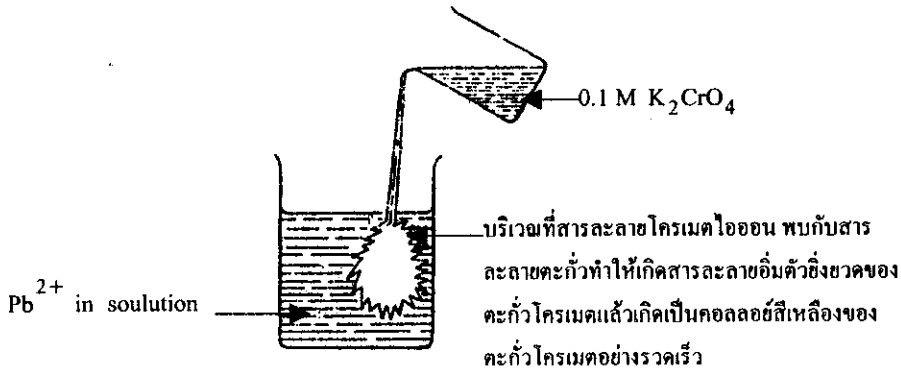
3) ไอโซมอร์ฟัส อินคลูชัน (Isomorphous inclusion) สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างของผลึกเหมือนกันเรียกว่า ไอโซมอร์ฟัส เมื่อเส้นผ่าศูนย์กลางของแลตทิซไอออนของสารประกอบ 2 ชนิด ที่เป็นไอโซมอร์ฟัสกันมีค่าเท่ากัน สารตัวหนึ่งก็สามารถแทนที่สารอีกตัวหนึ่งในผลึกได้ โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น $MgNH_4PO_4$ และ

$MgKPO_4$ เป็นสารประกอบที่เป็นไอโซมอร์ฟัสกัน ค่ารัศมีของไอออน (ionic radii) K^+ และ NH_4^+ มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นในขณะที่ตกตะกอน Mg^{2+} เป็น $MgNH_4PO_4$ K^+ ก็สามารถแทนที่ NH_4^+ ที่เป็นโมเลกุลของตะกอนได้ ดังนั้นตะกอนของ $MgNH_4PO_4$ ก็จะมี $MgKPO_4$ ปนมาด้วย ทั้งที่ความเข้มข้นของไอออนมีไม่มากพอที่คูณกันแล้วมากกว่าค่า K_{sp} ก็ตาม ทำให้การวิเคราะห์ได้ผลผิดพลาดเพราะ $MgKPO_4$ และ $MgNH_4PO_4$ เมื่อเผาแล้วจะได้สารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

ข้อผิดพลาดที่เกิดจากไอโซมอร์ฟัส อินคลูชัน โดยทั่วไปจะไม่ใช่ปัญหาใหญ่ สามารถแก้ไขได้โดยการแยกเอาไอออนที่จะเข้ามารบกวนนี้ออกไปก่อน หรือหลีกเลี่ยงการใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้ อย่างไรก็ตามปัญหาในการเกิดไอโซมอร์ฟัส อินคลูชัน จะเป็นปัญหาที่เกิดขึ้นยาก มีเกิดขึ้นได้ไม่มากนัก เช่น การแทนที่ของ NH_4^+ ด้วย K^+ ในตะกอน $MgNH_4PO_4$, Br^- ด้วย Cl^- ในตะกอน AgBr, $SO_4^{=}$ ด้วย $CrO_4^{=}$ ในตะกอน $BaSO_4$ และ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} ในตะกอน $BaSO_4$

1.1.4 การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Precipittion from homogeneous solution (PFHS))

ก่อนที่จะกล่าวถึงวิธีการตกตะกอนแบบ PFHS ลองมาพิจารณาวิธีการตกตะกอนแบบธรรมดา เช่น การตกตะกอนตะกั่วโครเมต (lead chromate) โดยใช้โพแทสเซียมโครเมต (K_2CrO_4) เทลงในสารละลายของตะกั่วที่ใส่ไว้ในบีกเกอร์ ในบริเวณที่ $CrO_4^{=}$ พบกับ Pb^{2+} จะเกิดนิวคลีไอและกลายเป็นคอลลอยด์อย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ถึงแม้ว่าในการตกตะกอนจะค่อย ๆ เติม K_2CrO_4 อย่างช้า ๆ และคนอย่างรวดเร็วก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงการพบกันระหว่าง $CrO_4^{=}$ และ Pb^{2+} ณ บริเวณที่หยด K_2CrO_4 ลงไปได้ จึงเป็นสาเหตุของการเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด (local supersaturation) ซึ่งทำให้ได้ตะกอนขนาดเล็กและไม่บริสุทธิ์ การแก้ไขการเกิดการอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุดทำได้โดยใช้สารละลายให้เจือจางมาก ๆ และคนให้สม่ำเสมออย่างแรง ๆ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียตรงที่สารละลายที่ได้มีปริมาณมากเกินไป วิธีการที่ดีที่สุดคือการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (homogeneous solution)



รูปที่ 4.8 แสดงบริเวณที่เทสารละลายเพื่อตกตะกอน

การตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (PFHS) เป็นเทคนิคของการตกตะกอนวิธีหนึ่งที่มีประโยชน์มากในการแก้ปัญหาที่เกิดจากการเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเฉพาะจุด เพราะการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันนั้น สารประกอบในสารละลายที่ใช้ในการตกตะกอนจะค่อย ๆ เกิดปฏิกิริยาทางเคมีแล้วก่อกำเนิด (generate) ให้ไอออนที่จะใช้เป็นตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ ทำให้สารละลายคงสภาพที่มีองศาของการอิ่มตัวยิ่งยวด (Q – S) ต่ำอยู่ตลอดเวลา ซึ่งทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดใหญ่และมีความบริสุทธิ์สูง

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการตกตะกอนจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด คือ ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของยูเรีย (NH_2CONH_2) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายของน้ำ คือ

$$NH_2CONH_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NH_3 + CO_2$$
$$\downarrow\uparrow\ 2\,H_2O$$
$$2\,NH_4^+ + 2\,OH^-$$

แอมโมเนียที่เกิดขึ้นจะค่อย ๆ ทำให้ pH ของสารละลายสูงขึ้น (มี OH^- เพิ่มขึ้น) ทำให้สามารถตกตะกอนไอออนของโลหะบางตัวที่สามารถเกิดตะกอนเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ที่ไม่ละลายน้ำ ตัวอย่างเช่น ในการตกตะกอนอลูมิเนียมจากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้โดยเติมยูเรีย (urea) ลงในสารละลายที่เป็นกรดของอะลูมิเนียม (สารละลายเป็นกรดด้วย กรดซัลฟิวริก หรือ กรดซัคซินิก)

จะไม่มีตะกอนเกิดขึ้นจนกระทั่งนำสารละลายไปต้มให้เดือดเป็นเวลานานพอประมาณ pH ของสารละลายจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึง pH ที่ต้องการจึงเกิดการตกตะกอนขึ้น เวลาที่ใช้ต้มสารละลายเพื่อให้ตกตะกอนสมบูรณ์ประมาณ 1 ชั่วโมง

อีกตัวอย่างหนึ่งคือ การตกตะกอนแบเรียมโครเมต (barium chromate) จากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำได้โดยเติมโครเมตลงในสารละลายของแบเรียมที่มีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งจะไม่เกิดการตะกอนแล้วจึงเติมยูเรีย จากนั้นนำสารละลายไปต้ม ทำให้เกิดแอมโมเนียขึ้น pH ของสารละลายจะสูงขึ้น เมื่อสูงขึ้นถึงค่าที่ต้องการในการตกตะกอนก็จะมีการตกตะกอนแบเรียมโครเมตเกิดขึ้น ตะกอนแบเรียมโครเมตที่ได้จะมีความบริสุทธิ์มากกว่าการใช้เทคนิคการตกตะกอนแบบธรรมดา

ตารางที่ 4.3 รีเอเจนต์บางตัวที่ใช้ในการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน

Precipitating ion	**Hydrolytic reagent**	**Chemical reaction**
OH^- (from aq. NH_3)	Urea, NH_2CONH_2	$NH_2CONH_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_3 + CO_2$ $\downarrow 2\,H_2O$ $2\,NH_4^+ + 2\,OH^-$
$C_2O_4^=$	Dimethyloxalate $(C_2H_5)_2C_2O_4$	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,C_2H_5OH + H_2C_2O_4$
PO_4^{3-}	Trimethylphosphate $(CH_3)_3PO_4$	$(CH_3)_3PO_4 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,CH_3OH + PO_4^{3-}$
$SO_4^=$	Sulfamic acid (NH_2SO_3H)	$NH_2SO_3H + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + H^+ + SO_4^=$
$S^=$	Thioacetamide (CH_3CSNH_2)	$(CH_3CSNH_2) \rightleftharpoons CH_3CONH_2 + H_2S$
$CO_3^=$	Trichloroacetic acid Cl_3CCOOH	$Cl_3CCOOH + 2\,OH^- \rightleftharpoons CHCl_3 + CO_3^= + H_2O$

กิจกรรมที่ 4.5

จงบอกวิธีการตกตะกอนเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน

1.1.5 สารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน (Precipitating agent or precipitant)

สารที่นำมาใช้เป็นตัวตกตะกอนธาตุต่าง ๆ ที่สนใจในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยการตกตะกอนสามารถใช้ได้ทั้งสารอนินทรีย์ (inorganic precipitating agent) และสารอินทรีย์ (organic precipitating agent)

1.1.5.1 สารอนินทรีย์ที่ใช้ในการตกตะกอน (Inorganic precipitating agent)

มีสารอนินทรีย์หลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนธาตุหรือโลหะต่าง ๆ แล้วให้สารประกอบที่มีการละลายต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 นอกจากใช้วิธีตกตะกอนแล้วพบว่ายังมีไอออนของโลหะอีกหลายตัวสามารถแยกออกจากสารละลายในรูปของธาตุ (elemental form) ได้โดยการใช้สารเคมีที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 ตัวตกตะกอนอนินทรีย์บางตัว (Some applications of inorganic precipitating agent)

ตัวตกตะกอน	ธาตุที่สามารถตกตะกอน
$NH_3(aq)$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)
	Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3)
	Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO), Zn (ZnO), Ge (GeO_2), As (As_2O_3, or As_2O_5)
	Mo (MoO_3), Sn (SnO_2), Sb (Sb_2O_3, or Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(NH_4)_2S$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn ($Mn_2P_2O_7$), Zn ($Zn_2P_2O_7$),
	Zr ($Zr_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)

ตารางที่ 4.4 (ต่อ)

ตัวตกตะกอน	ธาตุที่สามารถตกตะกอน
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfate)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6, or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd ($CdMoO_4$), Pb ($PbMoO_4$)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO_2)
$AgNO_3$	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(NH_4)_2CO_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu ($Cu_2(SCN)_2$)
$NaHCO_3$	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxide, reduced with H_2 to metallic state)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg ($Hg_5(IO_6)_2$)
NaCl, $Pb(NO_3)_2$	F (PbClF)
$BaCl_2$	$SO_4^{=}$ ($BaSO_4$)
$MgCl_2$, NH_4Cl	PO_4^{3-} ($Mg_2P_2O_7$)

สารประกอบที่อยู่ในวงเล็บคือตะกอนที่นำไปชั่งน้ำหนัก

ตารางที่ 4.5 การรีดิวซ์ไอออนของโลหะให้อยู่ในรูปของธาตุ (Gravimetric methods based upon reduction to the elemental state)

Reducting agent	Analysis
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$TiCl_2$	Rh
$SnCl_2$	Hg
Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

1.1.5.2 สารอินทรีย์ที่ใช้ในการตกตะกอน (Organic precipitating agent)

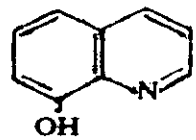
มีสารประกอบอินทรีย์อยู่หลายตัวที่สามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนได้ โดยเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) ที่มีการละลายต่ำ หรือการเกิดสารประกอบคล้ายเกลือที่มีการละลายต่ำ

1) สารตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการละลายต่ำ (Reagents that produce slightly soluble coordination compounds)

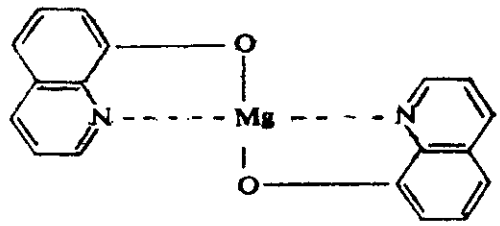
สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์กับไอออนของโลหะ แล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุและมีโครงสร้างเป็นวงชนิด 5 หรือ 6 เหลี่ยม ตะกอนที่เกิดขึ้นนี้จะมีความหนาแน่นต่ำ มีคุณสมบัติที่มีสีเข้มและไม่เปียกน้ำ ดังนั้นตะกอนเหล่านี้จึงทำให้แห้งได้ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวอย่างเช่น

8 – ไฮดรอกซีควิโนลีน (8 – hydroxyquinoline)

สารตัวนี้มีชื่อเรียกที่รู้จักกันดีคือ ออกซีน (oxine) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



เมื่อตะกอนกับโลหะ เช่น Mg จะได้ตะกอนที่มีสูตรโครงสร้างดังนี้

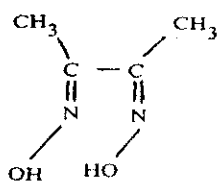


การละลายของตะกอนชนิดนี้ขึ้นอยู่กับ pH โดยทั่วไปตะกอนละลายได้ดีขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเพิ่มขึ้น แต่มีตะกอนบางตัวที่ละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นเบสมาก ๆ สำหรับการใช้สารออกซีนในการวิเคราะห์นิยมใช้กับ แมกนีเซียมและอะลูมิเนียม

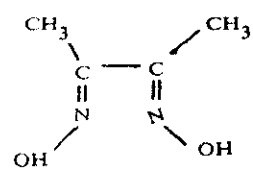
ไดเมธิลไกลออกซีม (Dimethylglyoxime)

สารตัวนี้จะใช้ในการตกตะกอนพัลเลเดียม ในสารละลายที่เป็นกรดและตกตะกอนนิกเกิลในสารละลายที่เป็นเบสน้อย ๆ เท่านั้น

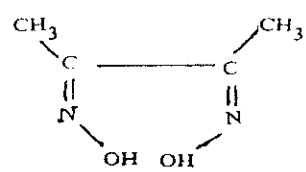
ไดเมธิลไกลออกซีม จะมี geometric isomer อยู่ 3 แบบคือ



amphi-

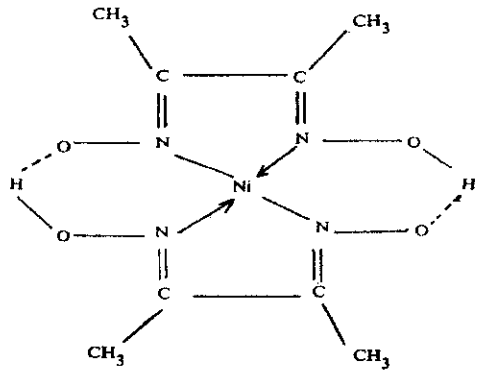


anti-



syn-

Anti – form เท่านั้นที่ใช้ในการตกตะกอน เนื่องจากสารนี้ละลายได้ยากในน้ำ จึงใช้ละลายในแอลกอฮอล์ เมื่อเกิดตะกอนกับไอออนของโลหะแล้วมีสูตรโครงสร้างดังนี้



ตะกอนนี้มีสีแดงเข้ม และทำให้แห้งได้ที่อุณหภูมิ 110°C

2) สารตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบคล้ายเกลือ (Reagents that produce saltlike precipitates)

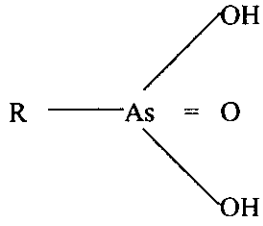
โซเดียมเทตระฟีนิลโบรอน (Sodium tetraphenyl boron) มีสูตร $(C_6H_5)_4B^-Na^+$ ในสารละลายที่เป็นกรด สามารถตกตะกอนโพแทสเซียม และแอมโมเนียมไอออนได้โดยมีปรอท (mercury (II)), รูบีเดียม (rubidium) และซีเซียม (cesium) เป็นตัวรบกวน (interference) ซึ่งต้องแยกออกก่อนทำการตกตะกอน

เบนซีดีน (Benzidine) สามารถตกตะกอนซัลเฟตไอออนในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อยได้ $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$ การละลายของตะกอนจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อสารละลายเป็นกรดมาก และอุณหภูมิสูงขึ้น แทนที่จะใช้ชั่งตะกอนเบนซีดีนซัลเฟตที่เกิดขึ้นจะใช้ไทเทรตตะกอนนี้ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมดรอกไซด์แทน

Benzidine

Substituted arsonic acid

สูตรโครงสร้างคือ



R แทนด้วยอนุมูลของสารอินทรีย์ (organic radical) เช่น ฟีนิล (phenyl) หรือ โพรพิล (propyl)

กรดอาร์โซนิกสามารถตกตะกอนกับโลหะชนิดที่มีประจุเป็น +4 เช่น ดีบุก, เซอร์โคเนียม, ทอเรียม และไทเทเนียม ตะกอนจะเกิดจาก 2 โมลของกรดอาร์โซนิก รวมกับ 1 โมลของแคตไอออนที่มีประจุ + 4 เนื่องจากตะกอนนี้ทำให้แห้งโดยไม่เกิดการสลายตัวได้ยาก จึงใช้วิธีการเผาตะกอนนี้ให้เป็นออกไซด์ของโลหะ

กิจกรรมที่ 4.6

ให้นักศึกษาค้นหาตัวตกตะกอนที่เป็นสารอินทรีย์ นอกเหนือจากที่กล่าวมาในหัวข้อข้างต้น

1.2 วิธีการทำให้ระเหย (Volatilization methods)

วิธีการนี้ใช้ได้เฉพาะสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ ในกรณีที่ไม่สามารถเก็บส่วนที่สนใจที่ระเหยกลายเป็นไอได้ เช่น การอบสารให้แห้งเพื่อต้องการทราบความชื้นที่อยู่ในสารนั้น หรือการเผาเกลือแอมโมเนียม เพื่อหาปริมาณของแอมโมเนีย หรือการต้มไล่ออกซิเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ในของเหลว เมื่อต้องการหาปริมาณของน้ำส่วนที่ระเหยไป สามารถทำได้โดยการชั่งสารเริ่มต้นก่อนอบหรือเผาหรือต้ม หลังจากนั้นก็นำเถ้าหรือของแข็งหรือของเหลวที่เหลือมาชั่งหาน้ำหนักอีกครั้งหนึ่ง เมื่อนำน้ำหนักที่ได้มาหักลบกันจะได้น้ำหนักของน้ำ, หรือ

NH_3 หรือ O_2 หรือ CO_2 ที่ระเหยไปซึ่งเรียกว่าวิธีอ้อม ในอีกกรณีหนึ่งคือถ้าสามารถเก็บส่วนที่ระเหยกลายเป็น ไอได้โดยการใช้ตัวดูดซับที่เหมาะสม (absorbent) ก็สามารถหาน้ำหนักไอของสารที่สนใจได้โดยตรง เช่น การทำให้ไอโอดีนบริสุทธิ์โดยการระเหิดซึ่งเรียกว่าวิธีตรง

การที่จะทำให้เกิดไอของสารขึ้นได้มีอยู่หลายวิธี ดังนั้นจึงสามารถแบ่งวิธีการวิเคราะห์โดยการทำให้ระเหยออกไปได้อีกหลายวิธี ดังนี้

1.2.1 การทำให้สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition)

มีสารหลายชนิดที่ไม่เสถียรเมื่อถูกความร้อน อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนสภาพของสารแต่ละชนิดจะไม่เหมือนกัน แล้วแต่ชนิดของสาร และสภาพที่เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น

(ก) การทำให้แห้ง สารบางชนิดสามารถสลายตัว และให้น้ำได้ที่อุณหภูมิห้องบางชนิดต้องการอุณหภูมิสูง ตัวอย่างเมื่อต้องการให้น้ำแยกออกจาก silicate rocks ต้องทำโดยการเผาที่อุณหภูมิสูง

$$MSiO_3.xH_2O \rightarrow MSiO_3 + xH_2O$$

(M = โลหะ)

ปริมาณของน้ำที่ระเหยไปหาได้จากการชั่งน้ำหนักก่อนเผาและหลังเผา

(ข) การไล่คาร์บอนไดออกไซด์ การเผาเกลือคาร์บอเนตของโลหะแอลคาไลจะทำให้ได้แก๊ส CO_2 เกิดขึ้น

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$$

เราสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของ CO_2 ได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม

(ค) การเผาเกลือแอมโมเนียม เกลือแอมโมเนียมเมื่อนำไปเผาที่ความร้อนสูง ๆ จะสลายตัวให้แอมโมเนียและกรด เมื่อทำให้เย็นลง ผลที่ได้ก็จะกลับมาเป็นเกลือแอมโมเนียมตามเดิมได้

$$NH_4Cl \xrightarrow{heat} NH_3 + HCl \xrightarrow{cool} NH_4Cl$$

ยกเว้นเกลือแอมโมเนียมไนเทรต (NH_4NO_3) เมื่อเผาไปนาน ๆ เกลือนี้จะหมดไป โดยไม่มีเถ้าเหลืออยู่ และปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดย้อนกลับได้เพียงการทำให้เย็นเท่านั้น

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$$

1.2.2 การแทนที่ของกรดที่ระเหยได้จากเกลือ (Displacement of volatile acids from their salts)

(ก) เกลือคาร์บอเนต, ซัลไฟท์ และซัลไฟด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดแก่จะเกิด แก๊สขึ้น

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Na_2SO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

(ข) เมื่อนำเกลือของคลอไรด์และไนเทรตมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก จะเกิดกรดของแอนไอออนคลอไรด์และไนเทรตที่สามารถกลายเป็นไอได้

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

1.2.3 การเกิดออกซิเดชัน (Oxidation)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากออกซิเจนในอากาศหรือสารเคมีต่าง ๆ ที่ทำให้ได้แก๊สเกิดขึ้น ได้แก่

(ก) พวกซัลไฟด์จะถูกอากาศออกซิไดส์เมื่อให้ความร้อนในการเผาสูง ๆ ในบรรยากาศให้แก๊ส SO_2

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

(ข) สารอินทรีย์เมื่อเผาในอากาศหรือในออกซิเจนสามารถให้ผลเป็นสารที่ระเหยได้หมด นอกจากสารอินทรีย์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบด้วยเท่านั้น จึงไม่สามารถระเหยไปได้หมด

$$C_{10}H_8 + 12O_2 \xrightarrow{\Delta} 10CO_2 + 4H_2O$$

ในสารอินทรีย์บางชนิดเมื่อเผาแล้วให้ผลิตผลหลายขั้นตอนที่ไม่สามารถเขียนแทนได้ด้วยสมการเพียงสมการเดียว แต่อย่างไรก็ตามผลสุดท้ายของผลิตผลจะได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ วิธีการนี้สามารถใช้ได้ดีในการนำเอาสารอินทรีย์ออกจากสารอนินทรีย์ในการวิเคราะห์อนินทรีย์พอ ๆ กับการวิเคราะห์หาปริมาณของคาร์บอน และไฮโดรเจนในสารอินทรีย์

1.2.4 การเกิดสารประกอบที่ระเหยได้ชนิดไม่มีขั้ว (Formation of volatile, nonpolar compounds)

ตัวอย่างเช่น ซิลิคอนเททระฟลูออไรด์ (Silicon tetrafluoride) และอาร์ซีนิก (3) คลอไรด์ (arsenic (III) chloride)

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow 2\,H_2O + SiF_4 \quad (\text{Volatile})$$

$$As_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 3\,H_2O + 2\,AsCl_3 \quad (\text{Volatile})$$

วิธีทำการทดลอง

การทดลองโดยวิธีการทำให้ระเหย สามารถแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

(ก) วิธีตรง (Direct method)

วิธีนี้ทำได้โดยใช้ตัวดูดซับที่เหมาะสม (absorbent) ดูดซับไอของสารที่สนใจผ่านวิธีการทำให้เป็นไอออกมา หลังจากนั้นนำสารที่ถูกดูดซับไว้มาวิเคราะห์โดยตรง วิธีการนี้ ไม่ค่อยนิยมมากนัก เพราะว่าเกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย ถ้าเครื่องมือที่ใช้ต่อไม่สนิท อาจทำให้ไอของสารรั่วออกมาได้ และการเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมก็ทำได้ยาก

(ข) วิธีอ้อม (Indirect method)

เป็นวิธีการหาน้ำหนักที่สูญเสียไปของสารประกอบที่สนใจเมื่อเผาหรืออบ เช่น ถ้าต้องการปริมาณของน้ำก็นำสารตัวอย่างนั้นมาชั่ง แล้วนำไปอบหรือเผาเพื่อไล่น้ำให้หมด หลังจากนั้นให้ชั่งน้ำหนักของเถ้าส่วนที่เหลือ เมื่อนำน้ำหนักก่อนเผา และหลังเผาสารตัวอย่างมาลบกัน ก็ได้ปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในสารตัวอย่างนั้น

ตัวอย่างที่ 4.3 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง KCl เมื่อนำสารตัวอย่าง KCl มาหนัก 5.6634 กรัม อบและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาชั่งได้หนัก 5.6459 กรัม

วิธีทำ

$$\%\,H_2O = \frac{5.6634 - 5.6459}{5.6634} \times 100$$

$$= 0.31$$

1.2.5 การหาปริมาณไนโตรเจน (Determination of nitrogen)

ไนโตรเจนเป็นธาตุที่พบมากในสารประกอบที่สำคัญหลายชนิด เช่น โปรตีน ปุ๋ย ยาฆ่าแมลง วัตถุระเบิด และน้ำธรรมชาติ ฯลฯ วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนที่นิยมมากที่สุด คือ วิธีของ Kjeldahl[1] ซึ่งเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการทำให้กลายเป็นไอ (volatilization) ควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรตหรือปริมาตรวิเคราะห์ ดังนั้นวิธี Kjeldahl จึงไม่จัดอยู่ในวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนักแต่เป็นเทคนิคเฉพาะสำหรับการหาปริมาณไนโตรเจนในสารประกอบอินทรีย์ นักศึกษาต้องมีความรู้ในการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ด้วย จึงจะเข้าใจเทคนิคและวิธีการ Kjeldahl ได้ดีขึ้น ซึ่งจะทำให้เข้าใจตัวอย่างที่ 4.4 และ 4.5 ด้วย

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl มี 2 ขั้นตอน คือ

1) การเตรียมตัวอย่าง (Sample preparation)

$$\text{organic N} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{digestion}} NH_4HSO_4 + CO_{2(g)} + H_2O$$

$$NH_4HSO_4 + 2\,NaOH \xrightarrow{\text{distillation}} NH_3 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$NH_3 + HCl_{\text{excess}} \xrightarrow{\text{collected}} NH_4Cl + HCl_{\text{ส่วนเกิน}}$$

2) การไทเทรต (Titration)

$$HCl_{\text{ส่วนเกิน}} + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

การวิเคราะห์วิธีนี้เรียกว่าการไทเทรตย้อนกลับ (back titration) เมื่อทราบปริมาณ HCl ที่ใส่ลงในขวดดักเก็บ NH_3 แล้วไทเทรตส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับ NH_3 ก็สามารถหาปริมาณ NH_3 ที่เกิดขึ้นจากการกลั่นได้

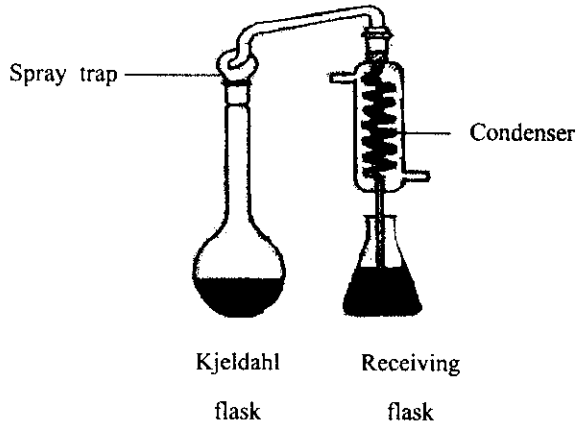
มีอีกวิธีหนึ่งสำหรับหาปริมาณ NH_3 ที่เกิดขึ้นจากการกลั่นโดยตรง คือใช้กรดบอริกให้มากพอใส่ลงในขวดดักเก็บ NH_3 NH_3 จะทำปฏิกิริยากับกรดบอริกให้บอเรตไอออน ($H_2BO_3^-$) ซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบส ($K_b = 1.72 \times 10^{-5}$) ที่สามารถถูกไทเทรตด้วยกรด HCl โดยใช้เมธิลเรดเป็นอินดิเตอร์

---

[1] A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis by Arthur I Vogel, 3 ed, Lowe & Brydone Ltd. 1961 หน้า 256-257.

$$H_3BO_3 + NH_3 \xrightarrow{\text{collected}} NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

$$H_2BO_3^- + HCl \rightarrow H_3BO_3 + Cl^-$$



รูปที่ 4.9 อุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์โดยวิธี Kjeldahl

ตัวอย่างที่ 4.4 ในการวิเคราะห์หาไนโตรเจนโดยวิธี Kjedahl พบว่าถ้าใช้สารตัวอย่าง 1.325 กรัม ในกรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.2030 N จำนวน 50.00 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้ 0.1980 N NaOH ในการไทเทรตย้อนกลับ จำนวน 25.32 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจน (N) ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

$$\text{no.meq ของไนโตรเจน} = 0.2030 \times 50.00 - 25.32 \times 0.1980$$

$$= 5.14$$

$$\text{แสดงว่ามีไนโตรเจนในสารตัวอย่าง} = 5.14 \times 14 \times 10^{-3}$$

$$= 71.96 \times 10^{-3}$$

$$\%\,N = \frac{71.96 \times 10^{-3}}{1.325} \times 100$$

$$= 5.43$$

ตัวอย่างที่ 4.5 ตัวอย่างดินที่แห้งหนัก 1.500 กรัม ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl ขวดดักเก็บแก๊สแอมโมเนียที่เกิดขึ้นในวิธีการวิเคราะห์บรรจุ 75.00 ลบ.ซม. ของ 0.04000 M HCl หลังจากเก็บแก๊สแอมโมเนียเสร็จแล้วนำสารละลายที่ได้มาไทเทรตกับ 0.1000 M NaOH โดยใช้เมธิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ พบว่าใช้ NaOH ไปเท่ากับ 23.50 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนในตัวอย่างดิน

วิธีทำ ปริมาณ HCl ในขวดดักเก็บแก๊ส $= 75.00 \times 0.04000$

$= 3.000$ มิลลิโมล

ปริมาณ HCl ที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยากับแก๊สแอมโมเนียที่ดักเก็บได้

$= 23.50 \times 0.1000$

$= 2.350$ มิลลิโมล

$\therefore$ ปริมาณ HCl ที่สมมูลกับแก๊สแอมโมเนียที่ดักเก็บได้

$= 3.000 - 2.350$

จำนวนมิลลิโมล $NH_3 = 0.650$ มิลลิโมล

นั่นคือ จำนวนมิลลิโมล NH_3 = จำนวนมิลลิโมล N = 0.650

$$\%\,N = \frac{0.650 \times 14}{1500} \times 100$$

$$= 0.607$$

กิจกรรมที่ 4.7

ให้นักศึกษาอธิบายวิธีการหาปริมาณไนโตรเจน โดยวิธี Kjeldahl โดยแสดงขั้นตอนของการวิเคราะห์ และวิธีการคำนวณผล

2. ปริมาตรวิเคราะห์ (Volumetric Analysis)

ปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ดีวิธีหนึ่ง และใช้เป็นประโยชน์ในงานวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปมากที่สุด สามารถทำได้รวดเร็วและได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์ทำได้โดยเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลายที่มีปริมาตรแน่นอนแล้วนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่า สารละลายมาตรฐาน (standard solution) สารละลายมาตรฐานจะถูกใส่ไว้ในบิวเร็ต เรียกว่า ไทแทรนต์ (titrant) จากนั้นไขสารละลายมาตรฐานจากบิวเร็ตเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างซึ่งเรียกว่าไทแทรนด์ (titrand) แล้ววัดปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ถูกใช้ไปจากบิวเร็ต เรียกกระบวนการนี้ว่า การไทเทรต (titration) จุดยุติ (end point) ของปฏิกิริยาที่แสดงว่าสารตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานทำปฏิกิริยากันพอดีแล้ว สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ (indicator) ที่เติมลงไปในการไทเทรต อินดิเคเตอร์ที่ดีควรเกิดการเปลี่ยนแปลงสีที่จุดสมมูล (equivalence point) ของปฏิกิริยา ถ้าจุดยุติต่างจากจุดสมมูลมากแสดงว่าการทดลองเกิดความผิดพลาดขึ้น ซึ่งเรียกว่าความผิดพลาดของการไทเทรต (titration error) เราสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรต ได้ดังนี้

ถ้าให้ X คือ เศษส่วนของการถูกไทเทรตของสารตัวอย่าง

T คือ สารละลายมาตรฐาน หรือไทแทรนต์ (titrant)

S คือ สารละลายตัวอย่าง หรือสารที่ถูกไทเทรต หรือไทแทรนด์ (titrand)

$$X = \frac{\text{จำนวนโมลของไทแทรนต์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}} = \frac{C_t^{\circ} V_t}{C_S^{\circ} V_S} \qquad \text{.....(4.6)}$$

เมื่อ C_S° และ C_t° คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ตามลำดับ ณ จุดใด ๆ ที่ทำการไทเทรตโดยการเติมไทแทรนด์ T ลงไปเท่ากับ V_t จะได้ปริมาตรรวม ณ จุดนั้น ๆ เท่ากับ $V_S + V_t$ นั่นคือ

$$C_S = \frac{C_S^{\circ} V_S}{V_S + V_t} \qquad \text{.....(4.7)}$$

$$C_t = \frac{C_t^{\circ} V_t}{V_S + V_t} \qquad \text{.....(4.8)}$$

ดังนั้น จึงพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของการถูกไทเทรต $X = \frac{C_t}{C_S}$ .....(4.9)

C_S และ C_t คือความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตและไทแทรนต์ ณ จุดที่ทำการไทเทรตแล้วนั้น ๆ ตามลำดับ เมื่อการไทเทรตยังไม่ถึงจุดสมมูล $X < 1$ ที่จุดสมมูล $X = 1$ ถ้าเกินจุดสมมูล $X > 1$

จะพิจารณาได้ว่าเศษส่วนของความผิดพลาดของการไทเทรต คือ $(X - 1)$ ถ้าพิจารณาเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตคือ $100\,(X - 1)$

$$\% \text{ titration error} = \left(\frac{C_t}{C_S} - 1\right) \times 100 \qquad \text{.....(4.10)}$$

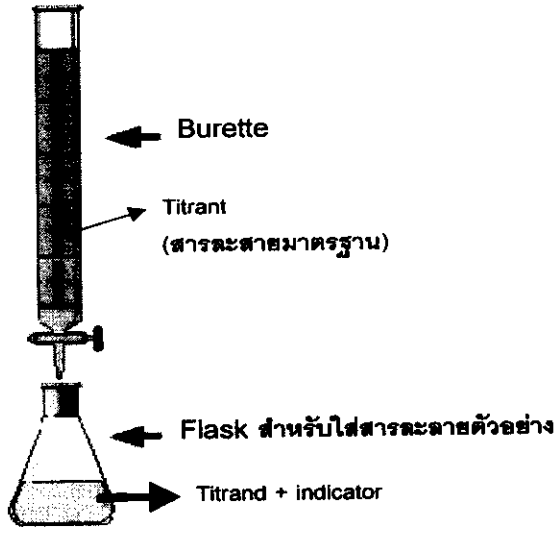
ถ้าในการไทเทรตมีความเข้มข้นของสารตัวอย่างและไทแทรนต์เท่ากัน สามารถพิจารณาได้ว่า

$$\% \text{ titration error} = \frac{V_t - V_S}{V_S} \times 100$$

หรือ

$$\% \text{ titration error} = \frac{V_{end.pt.} - V_{eq.pt.}}{V_{eq.pt.}} \times 100 \qquad \text{.....(4.11)}$$

การทดลองที่ดีควรมีความผิดพลาดของการไทเทรตเพียง 0.1% หรือ 1‰ เท่านั้น นั่นคือปฏิกิริยาควรเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ถึง 99.9% จึงจะถือว่าการวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตสารละลาย ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า titrimetric analysis



รูปที่ 4.10 ส่วนประกอบของกระบวนการไทเทรต

2.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard Solution)

สารละลายมาตรฐานคือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอน ผลการวิเคราะห์จะถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลายมาตรฐาน สารละลายมาตรฐานแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

2.1.1 สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (Primary standard solution)

คือสารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ซึ่งเตรียมได้จากสารประกอบที่เรียกว่า สารปฐมภูมิซึ่งมีคุณสมบัติดังนี้

1) ต้องเป็นสารที่ง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์ ทำให้แห้งได้ง่าย และสามารถเก็บไว้ได้ในสภาวะที่คงความบริสุทธิ์ได้ตลอดไป

2) ต้องเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูง ถ้ามีมลทินปนอยู่ต้องทราบความบริสุทธิ์ที่แน่นอน (เช่น 98.55%) ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้ และมลทินที่ปนอยู่ต้องไม่ทำปฏิกิริยาร่วมด้วยในการวิเคราะห์

3) ต้องเป็นสารที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง เช่น ดูดความชื้น ถูกออกซิไดส์ด้วยอากาศ หรือทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ เป็นต้น

4) ต้องเป็นสารที่เสถียร (stable) ที่อุณหภูมิที่ใช้อบสารนั้น เพื่อทำให้แห้ง

5) ต้องเป็นสารประกอบที่สามารถละลายได้ในสภาวะที่ทำการทดลองนั้น

6) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับสารละลายมาตรฐาน ต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

7) ต้องเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อทำให้มีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อย ตัวอย่างเช่น สาร ก. มีน้ำหนักโมเลกุล 250 กรัม ถ้าต้องการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. พบว่าต้องใช้สาร ก. จำนวน 0.2500 กรัม สำหรับเครื่องชั่งไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ สามารถชั่งได้ละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 4 ดังนั้นข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นคือ $\pm$ 0.0001 กรัม นั่นคือ สาร ก. จะมีข้อผิดพลาดในการชั่งเท่ากับ 0.04% แต่ถ้าสาร ข. มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 40 กรัม ถ้าต้องการเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.01 M จำนวน 100 ลบ.ซม. เช่นกัน พบว่าต้องใช้สาร ข. จำนวน 0.0400 กรัม นั่นคือ สาร ข. จะมีข้อผิดพลาดในการชั่ง 0.25% ซึ่งมากกว่าสาร ก. จะเห็นได้ว่าสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีข้อผิดพลาดในการชั่งน้อยกว่า เมื่อต้องการเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นที่เท่ากัน

การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ เตรียมโดยการชั่งน้ำหนักของสารปฐมภูมิอย่างถูกต้องจากเครื่องชั่งอย่างละเอียดแล้วทำเป็นสารละลายให้ได้ปริมาตรที่แน่นอนโดยใช้ขวดเตรียมสารละลายมาตรฐาน (volumetric flask) จากน้ำหนักและปริมาตรที่แน่นอนก็สามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้

ตัวอย่างที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้แสดงถึงการคำนวณและการเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ

ตัวอย่างที่ 4.6 จงคำนวณว่าต้องใช้สารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ($KHC_8H_4O_4$ หรือ KHP) จำนวนเท่าไรเพื่อเตรียมเป็นสารละลายเข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500.00 ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$\text{จำนวนโมลของ KHP ที่ใช้} = 0.1000 \times \frac{500.00}{1000.00} \text{ โมล}$$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล KHP} = 204.23$$

$$\therefore \text{น้ำหนักของ KHP ที่ใช้} = 0.1000 \times \frac{500.00}{1000.00} \times 204.23$$

$$= 10.21 \text{ กรัม}$$

ตัวอย่างที่ 4.7 ต้องการเตรียมสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$ ที่เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 500 ลบ.ซม. ผู้ทดลองได้เตรียมโดยชั่ง $AgNO_3$ อย่างละเอียดมา 8.5938 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วทำให้มีปริมาตร 500 ลบ.ซม. ด้วยขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$ ที่ถูกต้อง

วิธีทำ

$$\text{จำนวนโมลของ } AgNO_3 \text{ ที่ใช้เตรียม} = \frac{\text{น.น. } AgNO_3 \text{ ที่ชั่ง}}{\text{น.น.โมเลกุล } AgNO_3}$$

$$= \frac{8.5938}{169.9}$$

$$\therefore \text{ความเข้มข้นของสารละลาย } AgNO_3 = \frac{8.5938 \times 1000}{500 \times 169.9}$$

$$= 0.1012 \text{ M}$$

กิจกรรมที่ 4.8

ถ้าต้องการเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ $Na_2C_2O_4$ เข้มข้น 0.100 M จำนวน 250 ลบ.ซม. ต้องชั่ง $Na_2C_2O_4$ มาเท่ากับเท่าไร

โดยปกติสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่เตรียมได้นี้ จะมีหน้าที่สำหรับใช้หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ ซึ่งใช้สำหรับไทเทรตกับสารตัวอย่าง หรือในบางครั้งสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่เตรียมขึ้นสามารถใช้เป็นสารละลายมาตรฐานในการไทเทรตกับสารตัวอย่างได้โดยตรง

การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิเพื่อใช้สำหรับหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ นอกจากเตรียมโดยการชั่งอย่างละเอียดและทำให้ได้ปริมาตรแน่นอนโดยใช้ขวดวัดปริมาตรแล้ว ยังสามารถใช้วิธีการชั่งให้ละเอียดเพียงอย่างเดียวแล้วนำส่วนที่ชั่งละเอียดทั้งหมดมาทำเป็นสารละลายโดยปริมาตรไม่จำเป็นต้องแน่นอน แล้วนำสารละลายที่เตรียมได้ทั้งหมดไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ

ตัวอย่างที่ 4.8 ชั่งสารปฐมภูมิ KHP หนัก 0.7546 กรัม ละลายน้ำแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปรากฏว่าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ไปเท่ากับ 34.79 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่จะใช้เป็นสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ

วิธีทำ

$$\text{จำนวนโมล NaOH} = \text{จำนวนโมล KHP}$$

$$\frac{M \times 34.79}{1000} = \frac{0.7546}{204.23}$$

$$M = \frac{0.7546 \times 1000}{34.79 \times 204.23}$$

$$= 0.1062 \text{ โมลต่อ ลบ.ดม.}$$

2.1.2 สารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ (Secondary standard solution)

คือสารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ใช้สำหรับไทเทรตกับสารตัวอย่างในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ สารละลายชนิดนี้จะถูกเตรียมขึ้นมาอย่างหยาบ ๆ แล้วจึงนำมาหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า **Standardization** ทั้งนี้เพราะมีสารอยู่หลายตัวที่ต้องนำมาใช้เป็นสารละลายมาตรฐาน โดยที่สารนั้นไม่สามารถเตรียมให้ได้ความเข้มข้นที่แน่นอนโดยตรง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสารนั้นสามารถดูดความชื้นหรือทำปฏิกิริยากับอากาศ วิธีเตรียมทำได้โดยการชั่งและวัดปริมาตรอย่างหยาบ ๆ แล้วนำสารละลายที่เตรียมได้ทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน (standardize) กับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ และคำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลายมาตรฐานนี้จากน้ำหนักและปริมาตรของสารปฐมภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยากันพอดี

ตัวอย่างที่ 4.9 *การเตรียมสารละลายมาตรฐาน โดยการทำให้เจือจางจากสารละลายมาตรฐานที่เข้มข้น*

จงหาปริมาตรของ 0.2963 M H_2SO_4 ที่ต้องใช้เพื่อเตรียม 250 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M H_2SO_4

วิธีทำ จำนวนโมลของ H_2SO_4 ที่ต้องใช้ $= 0.100 \times \frac{250}{1000}$

$= 0.025$ โมล

จากความเข้มข้นของ H_2SO_4 = 0.2963 M แสดงว่า H_2SO_4 0.2963 โมลจะมีอยู่ในสารละลาย 1,000 ลบ.ซม.

H_2SO_4 0.025 โมล จะมีอยู่ในสารละลาย $= \frac{0.025 \times 1,000}{0.2963} = 84.37$ ลบ.ซม.

นั่นคือ ต้องใช้ H_2SO_4 เข้มข้น 0.2963 M จำนวน = 84.37 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 4.10 *การเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นโดยประมาณ*

จงคำนวณหาปริมาตรของกรดเกลือเข้มข้น ที่ต้องใช้เพื่อเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม. โดยให้มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

วิธีทำ จากขวดบรรจุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ไว้ดังนี้

น้ำหนักโมเลกุล = 36.46

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 38.0%

ความหนาแน่น = 1.188 กรัมต่อ ลบ.ซม.

เมื่อต้องการเตรียมสารละลายกรดเกลือจำนวน 1 ลบ.ดม. ให้มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M แสดงว่าต้องใช้ปริมาณเนื้อกรด = $0.1 \times 1 = 0.1$ โมล

$\therefore$ ปริมาณกรดเกลือที่ใช้ = $0.1 \times 36.46 = 3.646$ กรัม

กรดเกลือ 38.0 กรัม จะมีอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 100 กรัม

ถ้ากรดเกลือ 3.646 กรัม จะมีอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น $= \dfrac{100 \times 3.664}{38}$

$= 9.595$ กรัม

จากความหนาแน่นแสดงว่า กรดเกลือเข้มข้นหนัก 1.188 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

ถ้ากรดเกลือเข้มข้นหนัก 9.595 กรัม จะมีปริมาตร $\dfrac{1.00 \times 9.595}{1.188} = 8.076$ ลบ.ซม.

นั่นคือต้องนำกรดเกลือเข้มข้นมาประมาณ 8.1 ลบ.ซม. แล้วเตรียมให้ได้สารละลาย 1 ลบ.ดม. จะได้สารละลายกรดเกลือที่มีความเข้มข้นประมาณ 0.1 M

มีวิธีการคำนวณหาปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ได้อีกวิธีหนึ่ง คือ การใช้สูตร

$$V = \frac{MM' \times 100}{pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องใช้ในการเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลบ.ดม.

M = ความเข้มข้น โมลต่อ ลบ.ดม. (molarity) = 0.1 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล = 36.46

p = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของ HCl = 38.0%

d = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น = 1.188 กรัมต่อ ลบ.ซม.

$$V = \frac{0.100 \times 36.46 \times 100}{38.0 \times 1.188} = 8.067 \text{ ลบ.ซม.}$$

$\therefore$ ปริมาตรกรดเกลือเข้มข้นที่ต้องใช้ = 8.1 ลบ.ซม.

ตัวอย่างที่ 4.11 *การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานด้วยสารปฐมภูมิ*
จงคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl จากตัวอย่างที่ 4.10 ถ้า 45.25 ลบ.ซม. ของ HCl ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.2505 กรัมของ Na_2CO_3

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

$$CO_3^{=} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$CO_3^{=}$ จำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ HCl จำนวน 2 โมล หรือ

จำนวน โมล $CO_3^{=}$ = ½ จำนวนโมล HCl

$$\frac{0.2505}{105.99} = \frac{1}{2} \times \frac{M \times 45.25}{1000}$$

$$M_{HCl} = \frac{0.2505 \times 1000 \times 2}{105.99 \times 45.25}$$

$$= 0.1045 \text{ M}$$

เพื่อให้เข้าใจดีขึ้นควรดูรายละเอียดในหัวข้อการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric calculation)

กิจกรรมที่ 4.9

จงอธิบายให้เห็นความแตกต่างระหว่างสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิกับสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ

สรุปขั้นตอนในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ ได้ดังนี้คือ

(1) เตรียมตัวอย่างให้เป็นสารละลาย โดยชั่งตัวอย่างให้ได้น้ำหนักละเอียดแล้วละลายเป็นสารละลายโดยใช้ขวดวัดปริมาตร

(2) เตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ และทุติยภูมิ

(3) หาความเข้มข้นที่แน่นอน (Standardization) ของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ โดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ

(4) ไทเทรตหาปริมาณตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ

ข้อกำหนดในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์

การวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์จะได้ผลดีต่อเมื่อ

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ช่วงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่มากไปกว่าช่วงเวลาที่ใช้ในการเติมไทแทรนต์หยดต่อไป

2. สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏที่จุดยุติต้องปรากฏอยู่นานอย่างน้อยในช่วงเวลาหนึ่งประมาณ 30 วินาที

3. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถดุลสมการ (Balance equation) ทางเคมีได้ และในปฏิกิริยาต้องไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ระหว่างสารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานหรือกับสารตัวอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง

4. สารละลายมาตรฐานที่เหมาะสมควรใช้เป็นไทแทรนต์คือควรอยู่ในบิวเร็ต

5. ใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในการหาจุดยุติของปฏิกิริยานั้น ๆ เพื่อให้ได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูลทางทฤษฎี

2.2 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

จุดยุติของการไทเทรตสามารถหาได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงลักษณะบางอย่างของปฏิกิริยา หรือสารที่เติมลงไปในสารละลายที่เกิดปฏิกิริยานั้น โดยปกติจุดยุติสามารถหาได้ 2 วิธีคือ การสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า (visual observation) และการวัดคุณสมบัติกายภาพทางไฟฟ้าที่ได้จากสารละลายในขณะทำการไทเทรต ซึ่งวิธีนี้เรียกว่า วิธีการเชิงไฟฟ้า (electrical methods)

2.2.1 วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า (Visual methods หรือ Chemical indicator methods)

1) ไทแทรนต์ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ (The titrant serves as its own indicator) หมายถึง ไทแทรนต์ที่ใช้สามารถเป็นอินดิเคเตอร์ได้ด้วยตัวเอง เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในสารละลายที่เป็นกรดจะถูกใช้เป็นตัวออกซิไดส์ และถูกรีดิวซ์เป็นสารละลายไม่มีสีของแมงกานีส (II) เมื่อปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นสมบูรณ์ การเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต เกินไปอีกหนึ่งหยดจะทำให้เห็นสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว

2) อินดิเคเตอร์ กรด – เบส (Acid – Base indicators, HIn) อินดิเคเตอร์กรด – เบส คือ พวกกรดอ่อน หรือเบสอ่อน ซึ่งเมื่ออยู่ในรูปที่แตกตัวและไม่แตกตัว ($HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$)

มีสีแตกต่างกัน อินดิเคเตอร์พวกนี้ต้องเป็นกรดหรือเบสที่อ่อนกว่าไทแทรนต์ คืออินดิเคเตอร์จะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับไทแทรนต์จนกว่าปฏิกิริยาที่ทำการวิเคราะห์จะเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา

3) รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) คือ อินดิเคเตอร์ที่มีสีได้ต่าง ๆ กัน เมื่อมันถูกออกซิไดส์ หรือรีดิวซ์ และอินดิเคเตอร์ที่ถูกเลือกมาใช้นั้นต้องสามารถถูกออกซิไดส์หรือรีดิวซ์ เมื่อปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาในการวิเคราะห์เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์แล้ว การเติมไทแทรนต์ลงไปอีกเล็กน้อยก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงสีให้เห็น

4) การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป (Formation of a soluble product of distinctive color) วิธีนี้คือ วิธีของโวลฮาร์ด ที่ใช้สำหรับหาปริมาณของเงิน โดยมีสารละลายของไธโอไซยาเนตเป็นไทแทรนต์ และเกลือเฟอริกเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อเงินไอออนตกตะกอนเป็น AgSCN โดยสมบูรณ์ หยดต่อไปของ SCN^- จะทำให้เกิดสีแดงของ $Fe(SCN)^{++}$ ที่ละลายน้ำได้ ซึ่งแสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{++}$$

สีแดง

5) สังเกตการหายไปของสีของสารละลายที่ถูกไทเทรต (Disappearance of the color of the substance titrated) ใช้เป็นวิธีการหาปริมาณของทองแดง โดยการไทเทรตสารละลายแอมโมเนียคอลคอปเปอร์กับไซยาไนด์ จุดยุติสังเกตเห็นได้จากการหายไปของสีน้ำเงินเข้มของ $Cu(NH_3)_4^{++}$ เพราะเกิดผลิตผล (reaction product) ที่ไม่มีสีขึ้นแทน

$$2\,Cu(NH_3)_4^{++} + 7\,CN^- + H_2O \rightarrow 2\,Cu(CN)_3^{=} + CNO^- + 6\,NH_3 + 2\,NH_4^+$$

สีน้ำเงิน

6) การเกิดตะกอนตัวที่สองให้สีต่างจากตะกอนที่วิเคราะห์ (Formation of a second precipitant of color different from the main precipitate) การใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้เป็นวิธีการของมอห์ร ซึ่งเป็นวิธีการหาปริมาณคลอไรด์ อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ K_2CrO_4 หลังจากตะกอนเงินคลอไรด์ตกสมบูรณ์แล้ว เมื่อเติมเงินไอออนลงไปอีกเล็กน้อย จะเกิดตะกอนสีส้มแดงของ $AgCrO_4$ แสดงว่าถึงจุดยุติแล้ว

$$CrO_4^{=} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2CrO_4$$

7) สังเกตตะกอนที่เกิดขึ้น (Titration to first turbidity) วิธีนี้เป็นวิธีการของไลบิก (Liebig) ใช้ในการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน

$$2\,CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- \xrightarrow{Ag^+} AgAg(CN)_2 \downarrow \text{ขาว}$$

จุดยุติสังเกตได้จากตะกอนขาวที่เกิดขึ้น

8) สังเกตการตกตะกอนหมดจากส่วนใส ๆ (Completion of precipitation or clear point method) วิธีการนี้ผลที่ได้จากการไทเทรตจะต้องได้ตะกอนที่ไม่ละลาย และสามารถตกตะกอนนอนก้นให้สารละลายใสได้ การสังเกตจุดยุติทำได้โดยหยดไทแทรนต์ทีละหยด และสังเกตส่วนที่ใสว่ายังเกิดตะกอนขุ่นขาวอีกหรือไม่ จุดยุติคือจุดที่สารละลายไม่เกิดตะกอนอีก วิธีการนี้เป็นวิธีที่ได้ผลไม่ดีนัก ไม่นิยมใช้ในการหาปริมาณที่ต้องการความถูกต้องสูง ใช้ได้กับการวิเคราะห์อย่างหยาบ ๆ

9) แอดซอฟชันอินดิเคเตอร์ (Adsorption indicator) อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ใช้วิเคราะห์ในวิธีการไทแทรตที่เกิดตะกอน ตะกอนที่เกิดขึ้นจะสามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ได้ที่จุดสมมูลและให้สีที่ต่างจากเมื่อยังไม่มีการดูดซับ วิธีการนี้คือ วิธีฟาแจนส์ (Fajans)

2.2.2 วิธีการเชิงไฟฟ้า (Electrical methods)

มีวิธีการหาจุดยุติอยู่หลายวิธีจากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าในระหว่างการไทเทรต แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้กับจำนวนของไทเทรนต์ที่เติมลงไป ในช่วงของจุดสมมูล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถหาจุดยุติได้จากกราฟ เทคนิคที่ใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า มีดังนี้คือ

1) โพเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) เป็นวิธีการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้า (emf) หรือศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ โดยเลือกใช้ขั้ว (electrode) ที่เหมาะสม ตรงช่วงที่ใกล้ ๆ จุดสมมูล ค่าศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมไทแทรนต์ลงไปจำนวนเล็กน้อย

2) คอนดักโทเมตรี (Conductometry) เป็นวิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้า (conductance) ของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ ซึ่งอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณของไทแทรนต์ที่เติมลงไป

3) แอมเพอร์โรเมตรี (Amperometry) เป็นวิธีการวัดกระแสไฟฟ้าที่ผ่านโพลาโรกราฟิกเซลล์ (polarographic cell) เมื่อเติมไทแทรนต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

4) คูลอมเมตรี (Coulometry) เป็นวิธีการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ทำให้ปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซีส (electrolysis) เกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ หรือปริมาณไฟฟ้าที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตผลที่สามารถนำไปใช้เป็นไทแทรนต์ เมื่อสามารถวัดกระแสไฟฟ้าที่ใช้ได้ และทราบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอดีที่จุดสมมูล ก็จะคำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปได้ และสามารถคำนวณหาความเข้มข้นได้ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's Law) คือ ปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซีสได้สาร 1 กรัมสมมูล

2.3 หลักในการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (General principle of volumetric analysis)

ในการวิเคราะห์โดยวิธีการวัดปริมาตรต้องมีหลักในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนและหลักในการวิเคราะห์สารตัวอย่างดังต่อไปนี้

2.3.1 สารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมีปริมาณน้อยเกินไป เพราะว่าในการชั่งถ้าชั่งปริมาณน้อย จะเกิดข้อผิดพลาดในการชั่งได้มากกว่าที่ชั่งในปริมาณที่มากกว่า การวิเคราะห์ที่จะให้ผลถูกต้องนั้น การชั่งควรมีข้อผิดพลาดไม่เกิน 1 ส่วนในพันส่วน (1 ‰) ถ้าสารที่นำมาชั่งมีน้ำหนักกรัมสมมูลต่ำ ให้ชั่งสารนั้นให้มีปริมาณมากพอที่จะเกิดข้อผิดพลาดน้อย แล้วนำสารนั้นมาละลายให้ทราบปริมาณที่แน่นอน โดยใช้ขวดวัดปริมาตร และแบ่งสารละลายนี้มาตามจำนวนที่พอเหมาะ คือปริมาณที่นำมาควรมีเนื้อสารพอเหมาะกับวิธีการที่จะวิเคราะห์ให้ได้ผลถูกต้อง

2.3.2 ปริมาณของไทแทรนต์ที่ใช้ไม่ควรน้อยเกินไป สมมติว่าบิวเร็ตที่ใช้เกิดข้อผิดพลาดในการอ่าน 0.02 ลบ.ซม. และข้อผิดพลาดในการไขสารละลายออก 0.02 ลบ.ซม. แสดงว่าความผิดพลาดของปริมาตรทั้งหมดคือ 0.04 ลบ.ซม. ดังนั้นในการไทแทรตควรใช้ไทแทรนต์ประมาณ 40 ลบ.ซม. เพื่อรักษาให้มีความผิดพลาดของปริมาตรเท่ากับ 1 ส่วนในพันส่วน (1 ‰)

2.3.3 ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมากจนทำให้ไทแทรนต์ที่ใช้มีปริมาณมากจนเกินปริมาณที่มีอยู่ในบิวเร็ต ทำให้ต้องเติมไทแทรนต์ลงไปในบิวเร็ตอีกซึ่งเป็นการไม่สะดวกและอาจเกิดข้อผิดพลาดในการอ่านได้

2.3.4 ความเข้มข้นของไทแทรนต์ที่ใช้ควรมีขนาดที่เหมาะสม เมื่อนำไปใช้กับสารตัวอย่างแล้ว ปริมาณที่ใช้ไม่มากหรือน้อยเกินไป คือให้มีความเหมาะสมที่จะเป็นไปตามหลักของ

ข้อ 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 ที่กล่าวมาแล้ว แต่อย่างไรก็ตามต้องคำนึงถึงว่า ขนาดของสารตัวอย่าง ความเข้มข้นและปริมาณของไทแทรนต์ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับเปอร์เซ็นต์ของสปีซีส์ที่จะทำปฏิกิริยาในสารตัวอย่าง

2.3.5 โดยปกติแล้ววิธีการที่ใช้ไทเทรตควรเป็นวิธีที่สามารถให้จุดยุติได้โดยตรง การไทเทรตโดยใช้วิธีการของไทเทรตย้อนกลับเป็นวิธีที่ไม่สะดวก และอาจเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ เพราะต้องมีสารละลายมาตรฐานถึงสองตัว แต่อย่างไรก็ตามถ้ามีเหตุผลอื่นที่ทำให้ทำการไทเทรตโดยตรงไม่ได้ เช่น หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดช้ามาก วิธีการของการไทเทรตย้อนกลับก็สามารถนำมาใช้ได้

2.3.6 ในการทดลองควรทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ (Indicator blank) ด้วย แล้วนำปริมาณของแบลงค์ไปลบออกจากปริมาณไทแทรนต์ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารตัวอย่าง การไทเทรตบางครั้งไม่ต้องทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ก็ได้ ถ้าวิธีการที่ใช้ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเป็นวิธีการเดียวกับที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง ทั้งนี้เพราะว่าความผิดพลาดเนื่องจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตนั้นจะหักลบกันไปพอดี

2.3.7 ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอน และการวิเคราะห์ควรทำให้ได้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันมากที่สุดอย่างน้อย 3 ครั้ง ถ้าจะให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมาก ๆ ควรทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง แล้วคำนวณผลที่ได้ตามหลักสถิติ

2.4 การแบ่งชนิดของวิธีปริมาตรวิเคราะห์ (Classification of volumetric method)

วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์หรือการไทเทรตโดยทั่ว ๆ ไป จะแบ่งเป็น 4 ชนิด ซึ่งแบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้คือ

2.4.1 ปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralization reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกรดกับเบส ($H_3^+O + OH^- = 2H_2O$) วิธีการไทเทรตที่เกิดปฏิกิริยาการสะเทินนี้ บางครั้งมีชื่อเรียกอีกสองชื่อคือ ถ้าการไทเทรตนั้นมีเบสเป็นสารตัวอย่างและกรดเป็นไทแทรนต์ วิธีการนี้เรียกว่า acidimetry แต่ถ้าในการไทเทรตมีกรดเป็นสารตัวอย่าง และเบสเป็นไทแทรนต์ วิธีการนี้เรียกว่า alkalimetry ปฏิกิริยาของการสะเทินนี้รวมไปถึงปฏิกิริยาของเกลือของกรดอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับกรด และปฏิกิริยาของเกลือของเบสอ่อนที่ทำปฏิกิริยากับเบส (ดูรายละเอียดบทที่ 6)

2.4.2 ปฏิกิริยาการเกิดตะกอน (Precipitation reaction)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นให้ผลเป็นตะกอน และตะกอนนั้นต้องละลายได้น้อยมาก (sparingly soluble compound) ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- โดยใช้ Ag^+ เป็นไทแทรนต์

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl$$ (ดูรายละเอียดบทที่ 8)

2.4.3 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ (metal ion) ที่ต้องการวิเคราะห์เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารละลายมาตรฐานที่เรียกว่า ลิแกนด์ ตัวอย่างของปฏิกิริยานี้

$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

$$Ca^{++} + H_2Y^{=}(EDTA) \rightleftharpoons 2\,H^+ + CaY^{=}$$ (ดูรายละเอียดบทที่ 9)

2.4.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – Reduction หรือ Redox reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นโดยมีตัวรีดิวซ์เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และตัวออกซิไดส์เป็นตัวรับอิเล็กตรอน แรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) หรือศักย์ไฟฟ้าจะเป็นค่าที่ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นี้เกิดขึ้นได้หรือไม่ (ดูรายละเอียดบทที่ 10)

กิจกรรมที่ 4.10

จงเขียนแผนภูมิแสดงขั้นตอนของการวิเคราะห์โดยวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis) กับการวิเคราะห์โดยปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric analysis)

2.5 เปรียบเทียบการวิเคราะห์โดยน้ำหนักกับปริมาตรวิเคราะห์ (Compare volumetric method with gravimetric method)

จากการเรียนรู้วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก และวิธีปริมาตรวิเคราะห์ เมื่อลองพิจารณาเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการวิเคราะห์ทั้งสองวิธี จะสรุปได้ดังนี้

2.5.1 ข้อดีของวิธีปริมาตรวิเคราะห์

1) วิธีการของปริมาตรวิเคราะห์ ง่ายกว่าวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เพราะมีขั้นตอนน้อยกว่า ไม่ต้องผ่านขั้นตอนยุ่งยาก เช่น การตกตะกอน, การกรอง, การล้างตะกอน, การทำให้แห้ง และการชั่งน้ำหนักของตะกอนที่ได้ ซึ่งแต่ละขั้นตอนสามารถทำให้เกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย

2) วิธีปริมาตรวิเคราะห์ มีสิ่งรบกวนน้อยกว่า (Interference) การไทเทรตบางครั้งไม่ต้องผ่านขั้นตอนในการแยกมลทินออกก่อน แต่การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก บางทีจำเป็นต้องแยกมลทินออกก่อน เพราะในการตกตะกอนต้องเติมตัวตะกอน (precipitant) ให้มากเกินพอ ซึ่งอาจทำให้มลทินตกตะกอนลงมาด้วย

3) วิธีปริมาตรวิเคราะห์ ใช้ได้กับสารตัวอย่างหลายขนาดในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.001 – 1.0 M

2.5.2 ข้อดีของการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

1) ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีขนาดมากถึง 0.1 – 1 กรัม วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะถูกต้องแน่นอนกว่า

2) ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในวิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักส่วนใหญ่จะทราบสาเหตุ และหาทางแก้ไขได้ดีกว่า

3) ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะทำการวิเคราะห์เกิดช้ามาก วิธีการวิเคราะห์โดยน้ำหนักจะใช้ได้ผลดีกว่า เพราะมีโอกาสเติมตัวตกตะกอนให้มากเกินพอ และตั้งทิ้งไว้ได้นาน แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการปริมาตรวิเคราะห์อาจแก้ไขได้ โดยการไทเทรตย้อนกลับ (back titration)

แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 4

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. คุณสมบัติของตะกอนที่สำคัญที่สุดในการทำให้ตะกอนนั้นสามารถวิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนักได้ คืออะไร
2. ในการชั่งต้องการให้ความผิดพลาดจากการชั่งเกิดขึ้นไม่เกิน 1 ส่วน ในพันส่วน น้ำหนักที่ชั่งต้องไม่น้อยกว่ากี่กรัม เมื่อเครื่องชั่งสามารถชั่งได้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม
3. การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อสารละลายมีคุณสมบัติอย่างไร
4. การปนเปื้อนของตะกอนเกิดขึ้นได้กี่ชนิด และเกิดขึ้นได้อย่างไร
5. Peptization คืออะไร
6. การตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันทำได้อย่างไร
7. จงยกตัวอย่างตะกอนที่วิเคราะห์หาปริมาณโดยน้ำหนักได้
8. วิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจนคือวิธีอะไร มีหลักการอย่างไร
9. การทำปริมาตรวิเคราะห์มีขั้นตอนอย่างไร
10. สารละลายมาตรฐานคืออะไร แบ่งเป็นกี่ชนิด
11. จุดยุติ (end point) กับจุดสมมูล (equivalence point) ต่างกันอย่างไร
12. ปริมาตรวิเคราะห์แบ่งวิธีวิเคราะห์เป็นกี่ชนิด อะไรบ้าง และมีหลักการวิเคราะห์อย่างไร

เฉลยแบบทดสอบ

1. ตะกอนต้องมีค่าผลคูณของการละลาย (K_{sp}) ต่ำ
2. 0.1 กรัม
3. เป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation)
4. คำตอบอยู่ในหน้า 263 – 273
5. คำตอบอยู่ในหน้า 268
6. คำตอบอยู่ในหน้า 273
7. AgCl, $BaSO_4$
8. Kjeldahl

9. คำตอบอยู่ในหน้า 288, 295
10. คำตอบอยู่ในหน้า 290
11. จุดยุติคือจุดที่สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ในกระบวนการไทเทรต ส่วนจุดสมมูลคือจุดที่สารตัวอย่างและสารมาตรฐานทำปฏิกิริยากันพอดีตามทฤษฎี
12. คำตอบอยู่ในหน้า 300

แบบฝึกหัด

1. จงให้ความหมายของคำต่อไปนี้

   colloid, supersaturation, coagulation, peptization, counter ion, coprecipitation, occlusion, nucleation, homogeneous precipitation, post precipittion, surface adsorption.

2. การย่อยตะกอน (digestion) คืออะไร และมีความสำคัญอย่างไร
3. ทำไมในการตกตะกอนจึงไม่นิยมเติมตัวตกตะกอน (precipitant) ให้มากเกินพอมาก ๆ
4. จงแสดงให้เห็นว่าตะกอนขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากกว่าตะกอนขนาดใหญ่
5. การตกตะกอนร่วม คืออะไร แบ่งได้เป็นกี่ชนิด
6. จงอธิบายว่า เคาน์เตอร์ไอออน สามารถทำให้ตะกอนอยู่ตัวไม่กระจัดกระจาย (dispersion) ได้อย่างไร
7. การตกตะกอนเพื่อให้ได้ตะกอนขนาดใหญ่และบริสุทธิ์ทำได้อย่างไร
8. การลดการปนเปื้อนของตะกอนทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง และแต่ละวิธีสามารถลดการปนเปื้อนแบบใดได้บ้าง
9. ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีการชั่งน้ำหนัก (gravimetric analysis) ผลการทดลองจะได้มากขึ้นหรือน้อยลงหรือไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อมีสิ่งต่อไปนี้ในการทดลอง
   1) มีคาร์บอเนตปนอยู่ในสารตัวอย่าง
   2) ถ้าน้ำล้างตะกอนมีคลอไรด์ปนอยู่
   3) ตะกอน AgCl ถูกแสงขณะอยู่ในสารละลาย
   4) ตะกอน AgCl ถูกแสงขณะที่นำไปชั่ง
   5) ล้างตะกอนด้วยน้ำธรรมดาแทนที่จะใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์
10. จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้
    1) titrant and titrand
    2) standard solution
    3) end point

4) equivalence point

5) titration error

11. การเตรียมสารละลายมาตรฐานทำได้อย่างไร
12. สารละลายที่นำมาใช้เป็นสารปฐมภูมิควรมีคุณสมบัติอย่างไร
13. ทำไมสารปฐมภูมิจึงต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง
14. Standardization คืออะไร
15. การหาจุดยุติของการไทเทรตทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
16. ปฏิกิริยาการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์แบ่งได้กี่ชนิด อะไรบ้าง
17. การวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์มีหลักเกณฑ์ในการวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปอย่างไร
18. น้ำมันปลาถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณไนโตรเจน โดยวิธี Kjeldahl หลังจากย่อยและกลั่นแอมโมเนียเก็บใน 100 ลบ.ซม. ของ 0.503 M HCl แล้วนำสารละลายไปไทเทรตหา HCl ที่เกินพอพบว่าทำปฏิกิริยาพอดีกับ 28.3 ลบ.ซม.ของ 0.1240 N NaOH จงคำนวณหาปริมาณไนโตรเจนในตัวอย่างเป็น $mg\ N/cm^3$
19. ต้องการเตรียมสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ NaOH เข้มข้น 0.100 N จำนวน 250 ลบซม. จะทำได้อย่างไร
20. เมื่อนำสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ NaOH ในข้อ 19 มาหาความเข้มข้นที่แน่นอน (standardization) โดยใช้สารปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) เมื่อชั่ง KHP มาอย่างละเอียดหนัก 0.5728 กรัม ละลายให้มีปริมาตรประมาณ 75 ลบ.ซม. แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ NaOH โดยใช้ฟีนอลพทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ปรากฏว่าใช้ NaOH ไปเท่ากับ 28.10 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ NaOH