

บทที่ 7

บทนำ การวิเคราะห์แยก Introduction to Analytical Separations

ตามปกติสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จะเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ รวมอยู่ด้วยเสมอ ดังนั้นก่อนทำการวิเคราะห์จึงจำเป็นต้องแยกสารที่สนใจออกจากสิ่งเจือปนก่อน เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการวิเคราะห์ ดังนั้น การศึกษาเทคนิคและวิธีการแยกสารจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างมากสำหรับการวิเคราะห์ทางเคมี วิธีการแยกจึงจัดเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาทางเคมีวิเคราะห์

กระบวนการแยกเกิดขึ้นได้เมื่อเกิดการแพร่กระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ถ้ามีสาร 2 ชนิด ที่มีอัตราส่วนของการแพร่กระจายระหว่างเฟสสองเฟสต่างกัน จะทำให้สามารถแยกสารทั้งสองชนิดออกจากกันได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าอัตราส่วนของการแพร่กระจายของสารทั้งสองต่างกันมาก ๆ จะสามารถแยกสารทั้งสองออกจากกันได้โดยทำการแยกเพียงครั้งเดียว เช่น การตกตะกอนคลอไรด์ด้วยเงินไอออนสามารถแยกคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ออกจากสารละลายที่มีไอออนอื่น ๆ ปนอยู่ เช่น ไนเตรตไอออน (NO_3^-) เปอร์คลอเรตไอออน (ClO_4^-) ทั้งนี้เพราะว่าอัตราส่วนที่เกิดจากการแพร่กระจายของคลอไรด์ในเฟสที่เป็นของแข็ง (AgCl) ต่อเฟสที่เป็นของเหลว (สารละลายคลอไรด์) มีค่ามาก ในขณะที่ไอออนอื่นมีค่าน้อยมากเข้าใกล้ศูนย์ การแยกที่ทำได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้การแยกเพียงครั้งเดียว เรียกว่า Single-stage process ถ้าสารผสมแต่ละตัวมีค่าอัตราส่วนของการแพร่กระจายแตกต่างกันไม่มาก การแยกให้สมบูรณ์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการแยกหลาย ๆ ครั้ง เรียกว่า Multi-stage process เทคนิคที่เกิดขึ้นในกระบวนการแยกคือเกิดการแบ่งส่วนของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ดังนั้น เทคนิคการแยกนี้จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Fractionation technique ซึ่งสามารถแบ่งได้อีกหลายแบบแล้วแต่ชนิดของเฟสว่าเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ ดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 การแบ่งเทคนิคและวิธีการแยกตามชนิดของเฟส

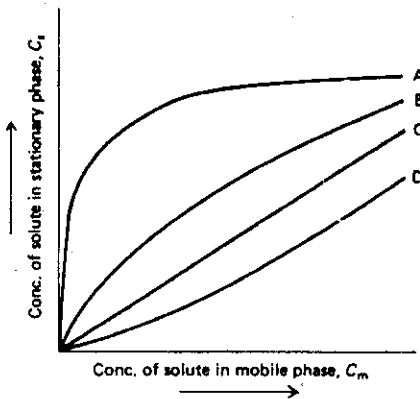
ชนิดของเฟส	ชื่อของกระบวนการวิเคราะห์	เฟสสารตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Solid-Liquid	1. Precipitation	สารละลาย	ของแข็งคือตะกอนที่เกิดขึ้น
	2. Electrodeposition	สารละลาย	ของแข็งคือโลหะที่เกาะที่ขั้ว
	3. Adsorption-Chromatography	สารละลาย	ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง
	4. Thin-layer Chromatography	สารละลาย	ตัวดูดซับที่เป็นผงของแข็งยึดอยู่บนแผ่นกระดาษ
	5. Ion-exchange Chromatography	สารละลาย	ของแข็งคือเรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุ
Liquid-Liquid	1. Extraction	สารละลาย	ของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายตัวอย่าง
	2. Paper Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในกระดาษ
	3. Thin Layer Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในของแข็งที่เป็นผงยึดอยู่บนแผ่นกระดาษ
Liquid-Gas	1. Distillation	ก๊าซ	ของเหลวที่เกิดจากการควบแน่น
	2. Gas-Liquid Chromatography	ก๊าซ	ตัวทำละลายที่ยึดอยู่กับของแข็งช่วย
Gas-Solid	1. Gas-Solid Chromatography	ก๊าซ	ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง

เทคนิคการแยกตามทีแสดงในตารางที่ 7.1 เกี่ยวข้องกับเฟส 2 เฟส ที่มีเฟสหนึ่งเป็นเฟสที่อยู่กับที่ (Stationary phase) ส่วนอีกเฟสหนึ่งเป็นเฟสที่เคลื่อนที่ได้ (mobile phase) เฟสที่อยู่กับที่ต้องเป็นของแข็งหรือของเหลว ส่วนเฟสที่เคลื่อนที่ได้อาจเป็นของเหลวหรือก๊าซ อัตราส่วนของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสทั้งสอง เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (distribution coefficient) หรือสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (partition coefficient) มีสัญลักษณ์ คือ K_d

$$K_d = \frac{C_s}{C_m} \quad \dots\dots (7.1)$$

เมื่อ C_s และ C_m คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสที่อยู่กับที่และเฟสที่เคลื่อนที่ได้ตามลำดับ

ในอุดมคติ (ideal case) ความสัมพันธ์ระหว่าง C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงทุก ๆ ความเข้มข้น แต่ในกรณีทั่วไป C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงเฉพาะช่วงความเข้มข้นหนึ่ง ๆ เท่านั้น ความสัมพันธ์ของ C_s และ C_m จะให้เคอร์ฟต่างกันแล้วแต่ชนิดของตัวถูกละลาย และเฟสทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 7.1



รูปที่ 7.1 เคอร์ฟของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสสองเฟส

เคอร์ฟ C มีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรงเพราะเป็นกรณีของอุดมคติซึ่งเกิดสมดุลเนื่องจากการแพร่กระจายระหว่างเฟสทั้งสองเท่านั้น ไม่มีสมดุลอย่างอื่น ๆ เช่น เกิดการ

รวมตัว การแตกตัวเกิดขึ้น ในกรณีที่มีสมดุลอย่างอื่น ๆ เกิดขึ้นในการแพร่กระจายด้วย จะทำให้ได้เคอร์ฟที่มีลักษณะเป็นเคอร์ฟ B หรือ D ตัวอย่างเช่น มีน้ำเป็นเฟสที่อยู่กับที่ และเบนซินเป็นเฟสที่เคลื่อนที่ได้ เมื่อมีการดอ้อนอินทรีย์เป็นตัวถูกละลาย พบว่าในเบนซิน จะมีการดอ้อนอินทรีย์ที่ไม่แตกตัวละลายอยู่ได้มาก ส่วนในน้ำการดอ้อนอินทรีย์ที่ละลายอยู่ สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ ทำให้ในเฟสของน้ำจะมีทั้งการดอ้อนอินทรีย์ที่แตกตัวและไม่แตกตัว เมื่อมีการแตกตัวในเฟสของน้ำก็จะมีผลทำให้อัตราส่วนของการแพร่กระจาย มีค่าสูงขึ้น ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง C_s กับ C_m เป็นเคอร์ฟ B ในทางกลับกันถ้าใช้น้ำเป็นเฟสที่เคลื่อนที่ได้ และเบนซินเป็นเฟสที่อยู่กับที่ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง C_s และ C_m เป็นเคอร์ฟ D

สำหรับเคอร์ฟ A เป็นเคอร์ฟที่เกิดขึ้นเนื่องจากตัวถูกละลายกระจายโดยการถูกดูดซับไว้ที่เฟสของแข็งกับละลายอยู่ในเฟสของเหลว ถ้าตัวถูกละลายมีปริมาณน้อย ๆ พบว่า ความสัมพันธ์ยังคงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย คือ ปริมาณน้อยก็ถูกดูดซับที่ผิวของเฟสของแข็งได้น้อย ปริมาณมากก็ถูกดูดซับได้มาก แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลายให้สูงขึ้นถึงค่าหนึ่ง พบว่า ความสัมพันธ์จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายแต่อย่างใด ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับที่ผิวของเฟสของแข็งจะคงที่ เพราะของแข็งมีปริมาณคงที่ จึงทำให้ได้เคอร์ฟที่มีลักษณะดังเคอร์ฟ A ซึ่งเรียกว่า เคอร์ฟของ adsorption isotherm และความสัมพันธ์ของตัวถูกละลายในเฟสทั้งสองแสดงได้ตามสมการที่ 7.2

$$C_s = k C_m^n \quad \dots\dots (7.2)$$

เมื่อ k และ n คือค่าคงที่

ตามรูปที่ 7.1 จะเห็นได้ว่า ในช่วงของความเข้มข้นต่ำ ๆ ความสัมพันธ์ของ C_s กับ C_m ค่อนข้างเป็นเส้นตรง ดังนั้น การใช้ความเข้มข้นต่ำ ๆ จึงประมาณได้ว่า C_s และ C_m มีความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรง ซึ่งมีความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยมากจากการประมาณค่านี้ ความผิดพลาดในการแยกทั้งหมดเกิดขึ้นเนื่องจากกระบวนการแยกไม่สามารถทำให้สารที่สนใจกระจายไปอยู่ในเฟสใดเฟสหนึ่งได้โดยสมบูรณ์ 100% เพราะเกิดสมดุลของการกระจายระหว่างเฟสสองเฟสของสารที่สนใจขึ้น ซึ่งทำให้อัตราส่วนของสารที่

สนใจที่ทำการแยกออกมาได้ต่อที่มีอยู่ทั้งหมดมีค่าน้อยกว่า 1 (ถ้าการแยกสามารถทำได้ สมบูรณ์ อัตราส่วนของการแยกนี้จะมีค่าเท่ากับ 1)

ให้

$$Q_m = \frac{M}{M_0} \quad \text{..... (7.3)}$$

เมื่อ Q_m คือ อัตราส่วนของสารที่สนใจที่แยกออกมาได้ (M) ต่อสารที่สนใจที่มีอยู่ทั้งหมดในตอนเริ่มต้น (M_0)

ในกรณีสารตัวอย่างที่นำมาทำการแยกมีสิ่งเจือปนอยู่ด้วย อัตราส่วนของการแยกย่อมเกิดขึ้นกับสิ่งเจือปนด้วย ถ้าให้ I คือมลทินที่ทำการแยกออกมาได้จากมลทินเริ่มต้น I_0 เพราะฉะนั้น

$$Q_I = \frac{I}{I_0} \quad \text{..... (7.4)}$$

ปริมาณของสารที่สนใจซึ่งแยกออกมาได้ M และมีมลทินปนอยู่เท่ากับ I จะถูกนำไปวัดปริมาณ ซึ่งสามารถวัดได้ในเทอมของค่าต่าง ๆ เช่น วัดมวล ปริมาตร ความเข้มข้น ปริมาณไฟฟ้า ขนาดของกระแส และการดูดกลืนแสง เป็นต้น สมมติว่าค่าที่วัดได้ คือ X ซึ่งเป็นค่าที่วัดได้จากสารที่สนใจที่มีมลทินปนอยู่ด้วย นั่นคือ

$$X = X_m + X_I \quad \text{..... (7.5)}$$

ตามปกติค่าที่วัดได้ต้องแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารที่แยกออกมาได้

$$X_m = K_m M \quad \text{..... (7.6)}$$

$$X_I = K_I I \quad \text{..... (7.7)}$$

$$\therefore X = K_m M + K_I I \quad \text{..... (7.8)}$$

เมื่อ K_m และ K_I คือค่าคงที่ที่ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัดได้เท่ากับปริมาณของสาร

ถ้าให้ X_0 คือค่าที่วัดได้จากสารที่สนใจที่มีอยู่จริงในตอนเริ่มต้น M_0 และปราศจากมลทิน I

$$X_0 = K_m M_0 \quad \text{..... (7.9)}$$

นั่นคือความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการแยก = $\frac{X - X_0}{X_0}$ (7.10)

แทนค่าสมการ (7.8) และ (7.9) ลงใน (7.10)

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} = \frac{(K_m M + K_I I) - K_m M_0}{K_m M_0} \quad \dots\dots (7.11)$$

จากสมการ (7.3) และ (7.4) สามารถย้ายข้างได้

$$M = Q_m M_0 \quad \text{และ} \quad I = Q_I I_0$$

แทนค่านี้ลงในสมการที่ 7.11

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= \frac{(K_m Q_m M_0 + K_I Q_I I_0) - K_m M_0}{K_m M_0} \\ &= \frac{K_m M_0 (Q_m - 1) + K_I Q_I I_0}{K_m M_0} \\ &= (Q_m - 1) + \frac{K_I I_0 \cdot Q_I}{K_m M_0} \quad \dots\dots (7.12) \end{aligned}$$

เทอม $Q_m - 1$ ในสมการที่ 7.12 แทนความผิดพลาดที่เกิดขึ้นในการแยกสาร M เช่น ในการแยกสาร M สามารถแยกได้ 99% ของที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น (M_0) แสดงว่า

$$Q_m = \frac{M}{M_0} = \frac{99}{100} = 0.99$$

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือความผิดพลาดสัมพัทธ์ของการแยก M} &= Q_m - 1 \\ &= 0.99 - 1 \\ &= -0.01 \\ &= -1\% \end{aligned}$$

เทอม $\frac{K_I I_0}{K_m M_0} \cdot Q_I$ ในสมการที่ 7.12 แสดงถึงความผิดพลาดที่ไม่สามารถแยก M ออกจาก I ได้สมบูรณ์ ขนาดของความผิดพลาดไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการแยกมลทิน (Q_I) เพียงอย่างเดียว ยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ I_0 ต่อ M_0 ด้วย

นอกจากนี้ข้อผิดพลาดในการแยกยังขึ้นอยู่กับความไวของการวัดค่า X_m และ X_I ค่า X_m มีความไวมากกว่า X_I มาก ๆ หรือ K_m/K_I มีค่ามาก ค่า X ที่วัดได้จะเนื่องมาจาก ความไวของ X_m เกือบทั้งหมด ในกรณีเช่นนี้ I ที่แยกติดออกมากับ M ก็ไม่มีความสำคัญ การแยกไม่มีความจำเป็นที่ต้องแยก M ออกจาก I ให้สมบูรณ์ ความจำเป็นของการแยกอยู่ที่ทำให้ M แยกออกมาให้ได้มากที่สุด หรือทำให้ Q_m เข้าใกล้ 1 โดยไม่สนใจ

ปริมาณมลทินที่ติดมา นั่นคือ กรณีที่สิ่งเจือปนหรือมลทิน I ติดมากับสารที่สนใจแต่ไม่มีผลต่อการวัดค่าหรือไม่มีความไวต่อการวัดค่า จะได้

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} = Q_m - 1$$

แต่ถ้าค่า X ที่วัดได้เนื่องมาจาก x_m รวมกับ x_i การแยก M ออกจาก I ให้สมบูรณ์จะเป็นสิ่งจำเป็นในการแยกด้วย สรุปได้ว่าสิ่งสำคัญในการแยกไม่ว่าจะใช้เทคนิคและวิธีการแยกใด ๆ ก็ตาม ต้องพยายามทำให้เทอม $Q_m = \frac{M}{M_0}$ มีค่าเข้าใกล้ 1 และพยายามแยก M ออกจาก I ให้ได้สมบูรณ์จึงจะทำให้ความผิดพลาดในการแยกเกิดขึ้นได้น้อยที่สุด

เมื่อพิจารณาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่แบ่งตามชนิดของเฟสในตารางที่ 7.1 จะสรุปได้ว่ามีเทคนิคและวิธีการแยก 5 แบบ คือ การตกตะกอน (Precipitation) การทำอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว (Electrodeposition) การทำให้กลายเป็นไอ (Volatilization) หรือการกลั่น (distillation) การสกัด (Extraction) และการทำโครมาโตกราฟี (Chromatography)

การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)

การแยกโดยวิธีตกตะกอนต้องอาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนที่ต้องการแยกออกจากกัน ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายต่ำสามารถตกตะกอนแยกออกมาได้ก่อนตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายสูง เราพิจารณาได้ว่าการตกตะกอนคือเทคนิคของการแยกเพราะไอออนที่สนใจซึ่งอยู่ในเฟสของเหลวจะถูกทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของแข็ง หรือตะกอนได้ โดยเพิ่มสารที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัวตกตะกอน การแยกสามารถกระทำได้บริสุทธิ์มากน้อยแค่ไหนขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างผลคูณของการละลายของตะกอนแต่ละชนิดที่จะเกิดขึ้นและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอน วิธีการแยกโดยการตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการแยกที่มีปริมาณมาก ๆ แต่มีข้อเสียคือมักเกิดปรากฏการณ์คอนทามิเนชัน (contamination) ของตะกอนแบบตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ถึงแม้ว่าไอออนที่รบกวนจะมีปริมาณน้อย ๆ ก็ตาม ทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์

การตกตะกอนเพื่อแยกสารโดยตรงอาจทำให้ได้ตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์ จำเป็นต้อง

มีวิธีการช่วยทำให้ตะกอนที่ได้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

1. วิธีควบคุม pH

ในการแยกแคทไอออนด้วยวิธีการตกตะกอนกับตัวตกตะกอนแอนไอออนจำพวก ไฮดรอกไซด์ ซัลไฟด์ ออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต ทำได้โดยการควบคุม pH ของสารละลาย ทั้งนี้เพราะแอนไอออนเหล่านี้เป็นแอนไอออนของกรดอ่อน การควบคุม ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน หรือ pH ของสารละลายจึงมีผลทำให้สามารถควบคุม ความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ได้ ถ้าค่าผลคูณของการละลายของโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของ ไฮดรอกไซด์ ซัลไฟด์ ออกซาเลต ฯลฯ มีค่าต่างกันก็จะทำให้สามารถตกตะกอน แยกไอออนของโลหะออกมาได้ เมื่อทำการควบคุม pH ของสารละลาย เพราะการควบคุม pH ทำให้ความเข้มข้นของตัวตกตะกอนเหมาะสมสำหรับการตกตะกอนไอออนของโลหะ ต่าง ๆ ได้

ก. การตกตะกอนไฮดรอกไซด์ มีไอออนของโลหะอยู่หลายตัวที่สามารถตกตะกอน กับไฮดรอกไซด์ได้ (บางที่เรียกว่า ไฮดรอกไซด์) ปริมาณของตัวตกตะกอน $[OH^-]$ ใน สารละลายสามารถควบคุมได้โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ไอออนของโลหะต่าง ๆ สามารถ ตกตะกอนแยกออกจากกันได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ นั้น มีค่าผลคูณของการละลาย แตกต่างกัน การคำนวณหา pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ ต่าง ๆ ก็สามารถทำได้ เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลายของตะกอน (K_{sp})

สมมติว่าต้องการตกตะกอนแยกไอออนของ Fe^{3+} ออกจากสารละลาย โดย ตกตะกอนเป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ ($Fe(OH)_3$) เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Fe^{3+} มีค่า เท่ากับ 0.010 M. สารละลาย ควรมี pH เท่ากับเท่าไรจึงจะทำให้ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอนได้ และถ้าต้องการให้ตกตะกอนสมบูรณ์ (ในสารละลาย ต้องมี Fe^{3+} เหลืออยู่น้อยกว่า 0.1 มิลลิกรัมต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร) จะต้องให้สารละลายมี pH เท่าไร เมื่อ ค่าผลคูณของการละลาย $Fe(OH)_3$ มีค่าเท่ากับ 4.5×10^{-37}

$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

เมื่อ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอน $[Fe^{3+}] = 0.010 \text{ M.}$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37}) / (0.010)} \\ &\cong 3.56 \times 10^{-12} \\ [\text{H}^+] &= 1 \times 10^{-14} / 3.56 \times 10^{-12} \\ &= 2.81 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= 2.55 \end{aligned}$$

เมื่อต้องการตกตะกอนให้สมบูรณ์ แสดงว่าในสารละลาย จะมี Fe^{3+} เหลืออยู่ = 0.1 มิลลิกรัม/100 ลบ.ซม.

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{0.1}{56} \times \frac{1}{100} \\ &= 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37}) / (1.8 \times 10^{-5})} \\ &= 2.9 \times 10^{-11} \\ \text{pH} &= 3.47 \end{aligned}$$

นั่นคือในการทดลอง ควรควบคุม pH ของสารละลายให้มีค่าอย่างน้อย 3-4 จึงจะทำให้ Fe^{3+} สามารถตกตะกอนได้หมด

ตารางที่ 7.2 ได้แสดงค่า pH ที่เหมาะสมโดยประมาณในการตกตะกอนไอออนของโลหะต่าง ๆ ซึ่งเป็น pH ที่ต่ำสุดเท่าที่สามารถทำได้ คือ ถ้าใช้ pH สูงกว่าที่แสดงไว้ ไอออนของโลหะต่าง ๆ นั้นจะสามารถตกตะกอนได้ดียิ่งขึ้น

ตารางที่ 7.2 pH โดยประมาณสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์

ไอออนของโลหะ	pH	รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน
Si (IV), W (VI)	< 1	กรดมินเนอรอลเข้มข้น
Sn (IV), Sb (V)	< 1	กรด HClO_4 หรือ HNO_3 เข้มข้น
Pb (IV), Mn (IV)	< 1	กรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่เข้มข้น
Ce (IV), Ti (IV)	2-3	สารละลายเจือจางของกรดมินเนอรอล

ตารางที่ 7.2 (ต่อ)

ไอออนของโลหะ	pH	รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน
Sb (III), Bi (III)	2-3	ตกตะกอนในรูปของเกลือเบส (Basic Salt) SbOCl, BiOCl
Th (IV), Fe (III), Sn (II) Hg (I), Hg (II)	3-4	บัพเฟอร์สารละลายให้มี pH 3-5 ด้วย บัพเฟอร์อะซิติก-อะซิเตต หรือ เบนโซอิก-เบนโซเอต
Al (III), Be (II), Cr (III)	5-6	ทำให้สารละลายมี pH 6-8 ด้วยสารละลาย แขวนลอยของ ZnO, HgO, CdCO ₃ , CaCO ₃ หรือ BaCO ₃
Cd (II), Co (II), Ni (II) Zn (II), Mn (II), Ag (I)	7-8	ทำให้สารละลายมี pH 8-10 ด้วยแอมโมเนีย หรือสารแขวนลอยของ MgO
Mg (II)	11	NaOH ถ้าใช้ NH ₄ OH จะตกตะกอนได้ไม่สมบูรณ์
Ca (II), Sr (II), Ba (II)	> 12	ตกตะกอนได้แต่ไม่สมบูรณ์เมื่อใช้ NaOH

การแยกโดยวิธีตกตะกอนไฮดรอกไซด์สามารถทำให้การแยกเกิดได้ดีขึ้นได้โดยการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วย การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออน จะทำให้ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายลดลง ดังนั้น จึงต้องการไฮดรอกไซด์เข้มข้นมากขึ้น จึงจะเกิดตะกอนได้ เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเสถียรก็จะทำให้สามารถควบคุมไม่ให้เกิดตะกอนของไฮดรอกไซด์ได้นั้นเอง ตัวอย่างเช่น ในสารละลายที่มีเกลือคาร์เตรต และซิเตรต จะป้องกันไม่ให้ไอออนของโลหะ เช่น เหล็ก อะลูมิเนียม และแคดไอออนอื่น ๆ อีกบางตัว ตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ได้ และในสารละลายที่มีแอมโมเนีย ซึ่งมีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนต่ำ ๆ สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคดไอออนได้หลายตัว เช่น เงิน ทองแดง แคดเมียม สังกะสี โคบอลต์ และนิกเกิล ดังนั้น แอมโมเนียจึงสามารถป้องกันไม่ให้ไอออนเหล่านี้ตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ ในขณะที่ยอมให้เหล็ก (III) ทิเทเนียม (IV) บิสมัท อะลูมิเนียม ตกตะกอนได้

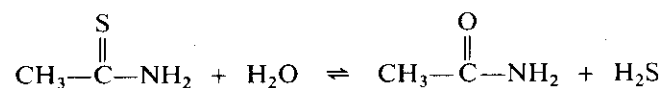
นอกจากใช้วิธีการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วยทำให้การแยกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์เกิดได้ดีขึ้นแล้ว ยังสามารถใช้วิธีการเปลี่ยนออกซิเดชันสเตรตของโลหะเพื่อทำให้ไม่เกิดตะกอนขึ้นได้ เพราะการเกิดตะกอนขึ้นอยู่กับออกซิเดชันสเตรตของโลหะด้วย ตามตารางที่ 7.2 ต้องแสดงค่าออกซิเดชันสเตรตของโลหะที่สามารถเกิดตะกอนได้ที่ pH ต่าง ๆ ด้วย ถ้าเป็นโลหะที่มีออกซิเดชันสเตรตค่าอื่นก็ไม่สามารถตกตะกอนได้ ตัวอย่าง เช่น อะลูมิเนียม (III) ไม่สามารถแยกออกจากโลหะโครเมียม (III) โดยการตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ ที่ pH 5-6 แต่ถ้าออกซิไดซ์ โครเมียม (III) ให้เป็นโครเมียม (VI) ซึ่งอยู่ในรูปของโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) พบว่า อะลูมิเนียมสามารถตกตะกอน เป็นอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แยกออกจากโครเมียมได้

ข. การตกตะกอนซัลไฟด์ การควบคุม pH ของสารละลายทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายได้ เพราะไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกรดอ่อนที่มีสมดุลงดังนี้



ในช่วงของการควบคุมให้สารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเป็น 1 M HCl ถึง 1 M NaOH พบว่าจะได้ความแตกต่างกันระหว่างซัลไฟด์ไอออนในสารละลายทั้งสองเป็นอัตราส่วนถึง 10^{20} เท่า แสดงว่าการควบคุม pH ของสารละลายจะมีผลทำให้เกิดความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนต่าง ๆ กันได้มากมาย จึงสามารถแยกไอออนของโลหะต่าง ๆ โดยการตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออน

ไอออนของโลหะทุกตัว ยกเว้นพวกโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธ สามารถตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออนได้ การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ควรทำในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งทำได้โดยใช้สารไทโออะเซตาไมด์ใส่ลงในสารละลายของไอออนของโลหะแล้วอุ่น จะเกิด H_2S ที่สามารถตกตะกอนกับไอออนของโลหะได้



ตารางที่ 7.3 แสดงเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ทำให้ไอออนของโลหะสามารถตกตะกอนเป็นโลหะซัลไฟด์ได้

ตารางที่ 7.3 การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์

ธาตุ	เงื่อนไขที่ทำให้ ตกตะกอนซัลไฟด์ ^(a)	เงื่อนไขที่ไม่สามารถ ^(a) เกิดตะกอนซัลไฟด์
Hg (II), Cu (II), Ag (I)	1, 2, 3, 4	—
As (V), As (III), Sb (V), Sb (III)	1, 2, 3,	4
Bi (III), Cd (II), Pb (II) Sn (II)	2, 3, 4	1
Sn (IV)	2, 3	1, 4
Zn (II), Co (II), Ni (II)	3, 4	1, 2
Fe (II), Mn (II)	4	1, 2, 3

(a) เงื่อนไขต่าง ๆ ตามหมายเลข คือ

- 1) 3F HCl
- 2) 0.3F HCl
- 3) บัฟเฟอร์ให้มี pH 6 ด้วยอะซิเตต
- 4) บัฟเฟอร์ให้มี pH 9 ด้วย NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

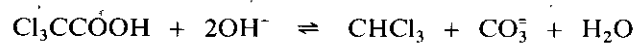
จากตารางแสดงว่าถ้าต้องการตกตะกอน FeS และ MnS ควรใช้เงื่อนไขที่ทำให้สารละลายมี pH = 9 ด้วย NH_3 และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ สำหรับเงื่อนไขข้อ 1, 2, 3 ไม่สามารถทำให้ Fe (II) และ Mn (II) ตกตะกอนเป็นตะกอนซัลไฟด์ได้

การตกตะกอนแยกโดยวิธีนี้ สามารถทำให้การแยกเกิดได้ดีขึ้นได้ โดยการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วย เช่นเดียวกับตกตะกอนไฮดรอกไซด์ เช่นเติม NH_3 , CN^- เป็นต้น

ค. การตกตะกอนออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

แอนไอออนทั้งสามตัวนี้สามารถตกตะกอนกับแคทไอออนได้หลายตัว แต่เนื่องจาก

ค่าผลคูณของการละลายของตะกอนที่เกิดจากแอนไอออนเหล่านี้มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การควบคุม pH เพื่อให้มีความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ต่าง ๆ กันนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้การแยกเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น การตกตะกอนจึงต้องมีการแยกด้วยวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน ตัวอย่างเช่น การแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลน์เมื่อในสารละลายมีโลหะหนักปนอยู่ด้วย ขั้นตอนในการแยก คือ ต้องทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีอื่นออกไปก่อน จากนั้นจึงควบคุม pH ให้เหมาะสมที่จะทำให้สามารถแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียม และโลหะอัลคาไลน์ด้วยแอนไอออนออกซาเลต ในกรณีของฟอสเฟสก็เช่นกัน ต้องแยกโลหะหนักออกเสียก่อน จากนั้นจึงจะทำการตกตะกอนแยกแมกนีเซียมออกจากอัลคาไลแคทไอออนได้ โดยตกตะกอนเป็น $MgNH_4PO_4$ แล้วนำไปเผาให้ตะกอน $Mg_2P_2O_7$ จากนั้นจึงนำไปซึ่ง สำหรับการตกตะกอนคาร์บอเนตนิยมทำการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution) โดยนำกรดไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายของแคทไอออนที่มี pH สูงแล้วนำไปอุ่น จะทำให้เกิดแอนไอออนคาร์บอเนตที่ตกตะกอนแคทไอออนได้



2. วิธีเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

มีแอนไอออนหลายชนิดที่สามารถตกตะกอนกับไอออนของโลหะเฉพาะบางตัวเท่านั้น ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

ก. *ตัวตกตะกอนอินทรีย์* แอนไอออนของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นประโยชน์ในการตกตะกอนแยกไอออนของโลหะได้อย่างเฉพาะเจาะจง ได้แก่ คลอไรด์ และซัลเฟต คลอไรด์สามารถตกตะกอนได้กับเงินไอออนในขณะที่ไอออนของโลหะตัวอื่น ๆ ไม่สามารถตกได้ และซัลเฟตสามารถตกตะกอนได้กับไอออน ของแบเรียม ตะกั่ว และสทรอนเซียม จึงสามารถแยกไอออนทั้งสามชนิดออกจากไอออนของโลหะอื่น ๆ ได้ การใช้ตัวตกตะกอนอินทรีย์ชนิดนี้ไม่ยุ่งยากในการควบคุม pH ของสารละลายแต่การวิเคราะห์มีเพียงไม่กี่ชนิด

ข. *ตัวตกตะกอนอินทรีย์* ได้มีการพัฒนาอย่างกว้างขวางในการใช้สารประกอบอินทรีย์สำหรับวิเคราะห์ไอออนของโลหะที่เป็นสารอินทรีย์ ทั้งนี้เพราะสารประกอบอินทรีย์

สามารถใช้เป็นคอมเพล็กซิงเอเจนต์ ตัวตกตะกอนและรีเอเจนต์สำหรับทำให้เกิดสีในการวิเคราะห์แบบเทียบสี (Colorimetric determination) กับไอออนของโลหะต่าง ๆ ได้ดี ทำให้การศึกษาสารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้เป็นส่วนสำคัญส่วนหนึ่งของสาขาเคมีวิเคราะห์ สารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวตกตะกอนกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด ซึ่งสามารถจัดได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติคล้ายเกลือ สารประกอบอินทรีย์ชนิดนี้มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน หรือเบสอ่อน ที่สามารถตกตะกอนเป็นเกลือกับแคทไอออน หรือแอนไอออนของสารอนินทรีย์ได้ ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.4 สารประกอบอินทรีย์ที่ให้ตะกอนซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเกลือ

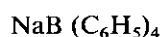
ตัวตกตะกอนอินทรีย์	ใช้สำหรับตกตะกอน
<p><i>ตกตะกอนแคทไอออน</i></p> <p>1. กรดออกซาลิก (Oxalic acid)</p> $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<p>ตกตะกอนแคทไอออนได้ทั้งหมดใช้ในการแยก Ca^{2+} ออกจาก Mg^{2+} หลังจากแยกโลหะหนักออกไปแล้ว</p>
<p>2. ฟีนิลอาร์โซนิค แอซิด (Phenylarsonic acid)</p> $\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ / \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{As}=\text{O} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	<p>ตกตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดแก่สามารถแยกโลหะที่มีออกซิเดชันสเตตเท่ากับ 4 เช่น Ti^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, Ce^{4+} ออกจากโลหะอื่น ๆ</p>
<p>3. พิคริก แอซิด (Picric acid)</p> <p>1, 3, 5 - Trinitrophenol</p> $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	<p>สามารถตกตะกอน K^+, NH_4^+, Rb^+ และ Cs^+ แต่ไม่ตกตะกอน Na^+ โลหะหนักก็สามารถตกตะกอนได้จึงควรทำการแยกออกไปก่อน ก่อนที่จะตกตะกอนโลหะเหล่านี้</p>

ตัวตกตะกอนอินทรีย์

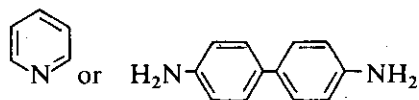
ใช้สำหรับตกตะกอน

4. ไดพิกริลามีน
(Dipicrylamine)
hexanitrodiphenylamine
 $(\text{NO}_2)_3\text{—C}_6\text{H}_2\text{—N—C}_6\text{H}_2\text{—}(\text{NO}_2)_3$
|
H

5. โซเดียมเตตระฟีนิลโบรอน
(Sodium tetraphenylboron)



6. ไพริดีน หรือ เบนซิดีน
(Pyridine or Benzidine)
ร่วมกับไทโอไซยาเนต



ตกตะกอนแอนไอออน

1. เบนซิดีน
 $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$
2. 4, 4' - Diaminotolane
 $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—C}\equiv\text{C—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$
3. 4 - Chloro - 4' - aminodiphenyl
 $\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$

มีคุณสมบัติเหมือนกับพิคริกแอซิด

ใช้ตกตะกอน K^+ ได้ดีที่สุด

ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นก่อน แล้วรวมเป็นเกลือกับไทโอไซยาเนต ไอออนของโลหะที่สามารถวิเคราะห์ได้ คือ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ เป็นต้น ตัวอย่างตะกอนที่เกิดขึ้นคือ $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4](\text{SCN})_2$

ใช้ตกตะกอนซัลเฟต (SO_4^{2-}) ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และ ทังสเตต (WO_4^{2-}) (ตะกอนซัลเฟตมีค่าการละลายเท่ากับ $100 \frac{\text{มิลลิกรัม}}{\text{ลบ.ดม.}}$)

ใช้ตกตะกอนซัลเฟต ซึ่งมีค่าการละลายเท่ากับ 59 มิลลิกรัม/ลบ.ดม.

ใช้ตกตะกอนซัลเฟต ซึ่งมีค่าการละลายเท่ากับ 15 มิลลิกรัม/ลบ.ดม.

ตัวตกตะกอนอินทรีย์	ใช้สำหรับตกตะกอน
4. ไนตรอน (Nitron)	ใช้ตกตะกอน NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , ClO_3^- , CrO_4^{2-} และ Br^-
5. เตตระฟีนิลอาร์โซเนียมคลอไรด์ (C_6H_5) ₄ AsCl	ใช้ตกตะกอน ClO_4^- , IO_4^- , MnO_4^- , $\text{M}_6\text{O}_4^{2-}$, I^- , SCN^- หรืออาจเกิดตะกอนกับคลอโรคอมเพลกซ์ ของ Cd, Zn, Hg (II) Sn (IV) ตัวอย่างตะกอนเช่น $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2 \text{CdCl}_4$

2. ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

ในปี ค.ศ. 1905 Tschugaeff ได้พบว่า ไดมethylไกลออกซิม สามารถใช้ตกตะกอนกับนิกเกิลโดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นเป็นครั้งแรก ต่อจากนั้นได้มีการพัฒนาและค้นคว้าหาสารอินทรีย์ตัวอื่น ๆ ที่สามารถตกตะกอนได้ การศึกษาค้นคว้าทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับพันธะทางเคมีที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะกับสารอินทรีย์ และทำให้ทราบโครงสร้างของสารประกอบ ออแกโนเมทัลลิก (organometallic compound) ที่เกิดขึ้นด้วย สารประกอบออแกโนเมทัลลิกที่เกิดขึ้นต้องมีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลักษณะเป็นซีเลต (Chelate Compound) สารอินทรีย์ที่ทำให้เกิดตะกอนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดซีเลต ต้องมีฟังก์ชันนอลกรุปเป็นอะซิดิกกรุป (acidic group) คือ มีหมู่ $-\text{H}$ และ $-\text{OH}$ หรือโคออดิเนติงกรุป (Coordinating group) คือมีอะตอมที่มีคู่ของอิเล็กตรอนอิสระ

Acidic group

$-\text{COOH}$ carbonyl

$-\text{OH}$ hydroxyl

Coordinating group

$-\text{NH}_2$ amino

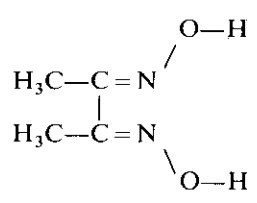
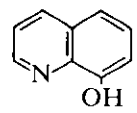
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \end{array}$ Cyclic nitrogen เช่น ไพรีดีน

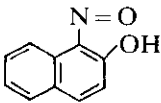
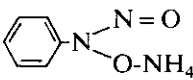
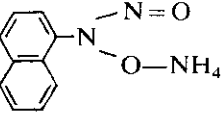
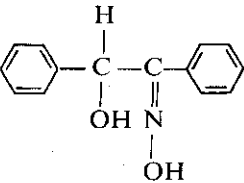
=NH imine	—NO ₂ nitro
=NO—OH nitroxyl	—NO nitroso
=N—OH oxime	=N—OH oxime
—SO ₃ H sulfonic	=O carbonyl

อะซิติลกรุปและโคออร์ดิเนติงกรุป ต้องอยู่ในตำแหน่งที่ทำให้เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ แล้วให้สารประกอบที่เป็นวง 5-6 เหลี่ยมที่เสถียร และโลหะต้องมีค่าเลขออกซิเดชันและค่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Oxidation number and Coordination number) ที่เหมาะสม

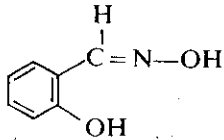
ตัวตกตะกอนอินทรีย์ที่ทำให้เกิดสารประกอบซีเลตกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการแยกไอออนของโลหะต่าง ๆ ออกจากกันได้ ตารางที่ 7.5 คือตัวอย่างของตัวตกตะกอนอินทรีย์ที่ใช้ในการแยกไอออนของโลหะต่าง ๆ ออกจากกัน

ตารางที่ 7.5 ตัวตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบซีเลตที่ใช้ในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลาย

ตัวตกตะกอน	ใช้สำหรับตกตะกอน
1. ไดเมทิลไกลออกซิม (Dimethylglyoxime) 	ใช้ตกตะกอนนิกเกิลเป็น Ni(DMG) ₂ ที่ pH 5-9 ในสารละลายที่มีทาร์เทอร์จะป้องกันไม่ให้ Fe ³⁺ , Al ³⁺ และ Cr ³⁺ ตกตะกอนร่วมด้วย ที่ pH 1 สามารถตกตะกอน Pd(DMG) ₂ ได้โดยที่ Ni ²⁺ ไม่ตกตะกอน
2. 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนหรือออกซีน (8-hydroxyquinoline or Oxine) 	ใช้ตกตะกอนแคตไอออนได้ทุกตัว การแยกสามารถทำได้โดยการควบคุม pH ใช้ในการแยก Al ³⁺ ที่ pH 4-10 ได้ดี และแยก Mg ²⁺ ที่ pH 8-13 ได้ดี

ตัวตกตะกอน	ใช้สำหรับตกตะกอน
<p>3. 1-ไนโตรโซ-2-เนพทอล (1-Nitroso-2-naphthol)</p>	<p>ใช้ตกตะกอน Co^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{3+} ใช้ในการแยก Co^{2+} จาก Ni^{2+} ได้โดยการออกซิไดซ์ Co^{2+} เป็น Co^{3+} แล้วตกตะกอนจากนั้น นำตะกอนไปเผา เป็น Co_3O_4</p>
	
<p>4. แอมโมเนียม ฟีนิลไนโตรโซไฮดรอกซิลามีน (Ammonium phenylnitrosohydroxylamine) หรือ คัพเฟอร์รอน (Cupferron)</p>	<p>ใช้ตกตะกอน Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Ce^{4+}, U^{4+} และ Fe^{3+} ในสารละลายที่มี 5–10% HCl หรือ H_2SO_4 ที่ pH ต่ำ ๆ สามารถตกตะกอน Cu^{2+}, Hg^{2+} และ Bi^{3+} ปกตินิยมใช้เป็นวิธีแยก Fe^{3+} ออกจากการรบกวนการวิเคราะห์ Al^{3+}</p>
	
<p>5. แอมโมเนียมเนพทิลไนโตรโซไฮดรอกซิลามีน (Ammonium-naphthylnitroso hydroxylamine) หรือ นีโอคัพเฟอร์รอน (neocupferron)</p>	<p>ใช้ในการวิเคราะห์ได้เช่นเดียวกับคัพเฟอร์รอนแต่ให้ตะกอนที่มีการละลายต่ำกว่า</p>
	
<p>6. แอลฟา-เบนโซอินออกซิม (α-Benzoin oxime) หรือ คัพรอน (Cupron)</p>	<p>ใช้ในการแยก Cu^{2+} ได้ดีในสารละลายที่มี ammoniacal tartrate วิธีนี้มีความเฉพาะเจาะจงสูงมาก Mo^{4+} สามารถแยกออกได้ในสารละลายกรดมินเนรลจากนั้นนำไปเผาให้ MoO_3 เพื่อนำไปชั่ง</p>
	

ตัวตกตะกอน	ใช้สำหรับตกตะกอน
7. ซาลิไซลาลดอกซิม (Salicylaldoxime)	ใช้ตกตะกอนแคทไอออนได้หลายตัวโดย การควบคุม pH Cu^{2+} ใช้ pH 3, Ni^{2+} ใช้ pH > 3.5, Bi^{3+} ใช้ pH 7-9, Pb^{2+} ใช้ pH > 9 และใช้ในการแยก Cu^{2+} ออกจาก Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} และ Zn^{2+} ได้ดี



การแยกโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว (Separation by electrodeposition)

ในบทที่ 3 เราได้ศึกษาถึงเทคนิคและวิธีการอิเล็กโทรไลซิส และการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณมาแล้ว ทำให้ทราบว่าถ้าต้องการให้ไอออนของโลหะเกิดอิเล็กโทรไลซิส ให้โลหะเกาะที่ขั้วได้นั้นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์สูง คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของโลหะนั้น ๆ เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวแตกต่างกันจึงสามารถใช้วิธีควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วทำงานเพื่อทำให้เกิดการแยกได้ เช่น ทองแดง ไอออนในสารละลาย 1 M. ของ H^+ สามารถแยกออกจากไอออนของโลหะต่าง ๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นลบ มากกว่า -0.8 โวลต์ได้ และการแยกจะทำได้สมบูรณ์ ตามทฤษฎีเมื่อศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะทั้งสองต่างกันอย่างน้อย 0.25 โวลต์ ในทางปฏิบัติค่านี้ต้องรวมถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการในการควบคุมศักย์ไฟฟ้าลดลง ดังนั้น ในทางปฏิบัติโลหะที่ต้องการแยกต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่างกันถึง 0.4 โวลต์ จึงจะทำให้การแยกเกิดได้สมบูรณ์ ในกรณีที่โลหะ 2 ชนิดที่ต้องการแยกมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันแตกต่างกันน้อยมาก การแยกให้สมบูรณ์โดยตรงย่อมทำไม่ได้ ต้องใช้วิธีการอื่น ๆ เข้าช่วย ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะตัวใดตัวหนึ่งเปลี่ยนไป วิธีที่ใช้ปฏิบัติทั่ว ๆ ไป คือ การเติมสารคอมเพลกซิงเอเจนต์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรของโลหะจะมีผลทำให้

การเกิดอิเล็กโทรไลซิสต้องใช้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้งสอง การแยกจึงเกิดได้สมบูรณ์ ตัวอย่าง การเติมสารคอมเพลกซิงเอเจนต์ มีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าละลายตัวของโลหะเปลี่ยนไป แสดงไว้ในตารางที่ 7.6

ตารางที่ 7.6 ค่าศักย์ไฟฟ้าละลายตัวของโลหะบางตัวเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นไซยาไนด์ไอออน

โลหะ	ศักย์ไฟฟ้าละลายตัวของสารละลาย 0.1 M ไอออนของโลหะ (โวลต์)	ศักย์ไฟฟ้าละลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะไซยาไนด์เข้มข้น 0.1 M เมื่อมี KCN มากเกินพอ		
		0.2 M	0.4 M	M
Zn	+0.79	+1.03	+1.18	+1.23
Cd	+0.44	+0.71	+0.87	+0.90
Cu	-0.31	+0.61	+0.96	+1.17

การประยุกต์วิธีอิเล็กโทรไลซิส เพื่อการแยกที่น่าสนใจ คือการแยกทองแดงออกจากแคดเมียม ในตอนแรกทองแดงสามารถเกาะที่ขั้วได้ก่อนในสารละลายที่เป็นกรด โดยที่แคดเมียมยังไม่สามารถเกาะที่ขั้ว (เพราะต้องการค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากกว่า) หลังจากนั้นนำเอาสารละลายมาทำให้สะเทินด้วยเบส NaOH แล้วเติม KCN ลงไป จนกระทั่งตะกอน $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ละลายหมด แล้วนำไปทำอิเล็กโทรไลซิส จะให้แคดเมียมเกาะที่ขั้วได้ การประยุกต์อีกวิธีหนึ่ง คือ แยกทองแดงออกจากบิสมีส โลหะทั้งสองนี้ไม่สามารถแยกออกจากกันได้ในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของโลหะทั้งสอง แต่ถ้าเติมไซยาไนด์ไอออนพบว่าทองแดงจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไซยาไนด์ ทำให้ต้องการศักย์ไฟฟ้าในการทำอิเล็กโทรไลซิสมากขึ้น ทำให้บิสมีสสามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสเกาะที่ขั้วแยกออกมาก่อนได้ การแยกจะเกิดได้ดีขึ้นอีกถ้าเติมทาร์เทรตลงไปในสารละลายด้วย

สำหรับรายละเอียดและวิธีการคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าในการทำอิเล็กโทรไลซิส และการพิจารณาการแยกว่าเกิดขึ้นได้สมบูรณ์หรือไม่ ให้ศึกษาจากบทที่ 3

การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ

(Separation by Volatilization)

การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ คือ การเปลี่ยนเฟสของสปีชีส์ที่สนใจที่อยู่ในเฟสของแข็ง หรือของเหลว ให้กลายเป็นเฟสของไอหรือก๊าซ การทำให้กลายเป็นไอหรือการกลั่นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์แยกได้อีกวิธีหนึ่ง การศึกษาเกี่ยวกับการกลั่นได้มีมาแล้วเป็นร้อย ๆ ปี ในที่สุดจึงสรุปได้ว่า การกลั่นก็คือกระบวนการแยกวิธีหนึ่ง ซึ่งทฤษฎีและเทคนิคของการกลั่นสามารถนำมาอธิบายหลักการเบื้องต้นของการแยกได้เป็นอย่างดี การทำให้กลายเป็นไอเพื่อแยกสปีชีส์ที่สนใจออกจากสารตัวอย่างแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. การทำให้กลายเป็นไอของสารอินทรีย์ ตัวทำละลายอินทรีย์ทุกตัวสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่น เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวทำละลายอินทรีย์มันจะกลายเป็นไอเมื่อไอถูกความเย็นก็สามารถควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวได้อีก ทำให้ได้ตัวทำละลายที่บริสุทธิ์ขึ้น ถ้าการกลั่นมีผลทำให้สารอินทรีย์ถูกกลั่นออกมาได้หลายตัว การแยกก็เกิดได้ไม่สมบูรณ์ ต้องใช้เทคนิคของการกลั่นที่เรียกว่า การกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation) ประสิทธิภาพของการกลั่นจะเกิดขึ้นดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับ การออกแบบและขนาดของคอลัมน์ และอัตราส่วนของการรีฟลักซ์ (Reflux ratio)

$$\text{Reflux ratio} = R_D = \frac{L}{D} \quad \dots\dots (7.3)$$

เมื่อ D คือส่วนของสารที่ถูกกลั่นออกไป

L คือส่วนของสารที่อยู่ในคอลัมน์เป็นของเหลวที่ถูกรีฟลักซ์ (Reflux liquid)

นอกจากใช้วิธีให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนสถานะของ ๆ เหลวให้กลายเป็นไอแล้วยังสามารถใช้วิธีการลดความดันได้อีกด้วย สำหรับรายละเอียดของเทคนิคและวิธีการกลั่นสารอินทรีย์ นักศึกษาจะได้เรียนรู้ในสาขาเคมีอินทรีย์

2. การทำให้กลายเป็นไอของสารอนินทรีย์ เราสามารถเปลี่ยนสถานะของสปีชีส์ที่สนใจให้กลายเป็นไอได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อน การเติมกรด การทำให้เกิด

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการทำให้เกิดสารประกอบที่กลายเป็นไอได้ การแยกสารอินทรีย์ โดยทำให้กลายเป็นไอทำได้ง่ายและสะดวกกว่าสารอินทรีย์ สามารถทำการกลั่นเพียง ครั้งเดียวก็พอ เพราะสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วนในการกลั่นสารอินทรีย์มีค่าสูงมาก และมีความเฉพาเจาะจงสำหรับการกลั่นแต่ละวิธีด้วย เทคนิคในการกลั่นแบบลำดับส่วน ไม่เคยถูกนำมาใช้กับการกลั่นสารอินทรีย์เลย เพราะการกลั่นแบบธรรมดา ก็ได้ผลดี เพียงพอแล้ว ตัวอย่างของการกลั่นหรือทำให้กลายเป็นไอของสารอินทรีย์บางตัวได้แสดง ไว้ในตารางที่ 7.7

ในการทำให้สารอินทรีย์กลายเป็นไอ บางครั้งพบว่า ต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นช่วย ด้วย ถ้าสารที่สนใจไม่สามารถถูกทำให้กลายเป็นไอได้โดยตรง ตัวอย่างเช่น สารประกอบ พวกราโลเจนสามารถกลั่นแยกออกจากสารละลายของน้ำได้โดยเปลี่ยนสารประกอบฮาโลเจนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเฮไลด์ หรือในรูปของธาตุที่กลายเป็นไอได้ เช่น Cl_2 , Br_2 และ I_2 เสียก่อน จากนั้นจึงทำการกลั่น เช่น โบรไมด์สามารถแยกออกจากคลอไรด์ ได้ โดยทำให้เกิดออกซิเดชันกับกรดเทลลูริก (Telluric acid) หรือโพแทสเซียมไฮโดรเจน ไอโอเดต จะเกิดโบรมีนขึ้น แล้วทำการกลั่นจะได้ก๊าซโบรมีนแยกออกมา หรือถ้าต้องการ แยกไอโอไดด์ออกจากโบรไมด์และคลอไรด์ สามารถทำได้โดยต้มสารละลายผสมนี้กับ กรดไนตริก จะทำให้เกิดไอโอดีนที่สามารถกลั่นให้กลายเป็นไอแยกออกมาได้

อาร์ซีนิก พลวง และดีบุก สามารถแยกออกจากธาตุอื่น ๆ ได้โดยทำการกลั่น ในสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วยกรดซัลฟูริกและกรดเกลือ อาร์ซีนิก (III) สามารถ กลั่นแยกออกมาได้ในรูปของคลอไรด์ (AsCl_3) ที่อุณหภูมิ 110°C เมื่อทำการกลั่นต่อไป จนอุณหภูมิถึง $155-165^\circ\text{C}$ แอนติโมนีไตรคลอไรด์ (SbCl_3) จะถูกกลั่น ควรมีการเติม กรดเกลือระหว่างทำการกลั่นและต้องมีการเติมกรดฟอสฟอริกลงในสารละลายด้วย ซึ่ง จะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับดีบุก (IV) จึงทำให้ดีบุกไม่ถูกกลั่นออกมาในรูปของ ดีบุกคลอไรด์ เมื่ออาร์ซีนิก และพลวงถูกกลั่นออกหมดแล้ว ถ้าต้องการให้ดีบุกถูกกลั่น ออกมาบ้างให้เติมกรดไฮโดรโบรไมด์ ซึ่งจะทำให้เกิดเกลือ SnBr_4 ที่สามารถถูกกลั่น ออกมาได้ ที่อุณหภูมิ 140°C

ตารางที่ 7.7 การแยกสารอนินทรีย์ บางตัวโดยการทำให้กลายเป็นไอ

สารที่ต้องการวิเคราะห์	การเตรียมสารตัวอย่าง	สปีชีส์ที่กลายเป็นไอ	วิธีการเก็บสารที่กลายเป็นไอออกมา
CO_3^{2-}	ทำให้เป็นกรด	CO_2	$\text{Ba(OH)}_{2(\text{aq})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{BaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$
SO_3^{2-}	ทำให้เป็นกรด	SO_2	$\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
S^{2-}	ทำให้เป็นกรด	H_2S	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CdS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$
F^-	เติม SiO_2 แล้วทำให้เป็นกรด	H_2SiF_6	เก็บในสารละลายเบส
Si	เติม HF	SiF_4	เก็บในสารละลายเบส
H_3BO_3	เติม H_2SO_4 และเมทานอล	$\text{B(OCH}_3)_3$	เก็บในสารละลายเบส
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	เติม HCl เข้มข้น	CrO_2Cl_2	เก็บในสารละลายเบส
NH_4^+	เติม NaOH	NH_3	เก็บในสารละลายกรด
As_2O_3	เติม HCl เข้มข้น	AsCl_3	—

การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

(Separation by Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการแยกสารประกอบที่สนใจออกจากสารผสม โดยอาศัยหลักการกระจายของตัวถูกละลาย (Solute) หรือสารที่สนใจระหว่างตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ปริมาณของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายแต่ละชนิดจะมีค่าเท่ากับเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย อัตราส่วนความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 1 ต่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 2 ที่สมดุล คือค่าคงที่ของสมดุลที่เรียกว่า

สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Distribution coefficient, K_d) หรือสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (Partition coefficient, P) ซึ่งเป็นค่าคงที่เฉพาะตัวถูกละลายชนิดหนึ่ง ๆ สำหรับตัวทำละลายคู่หนึ่ง ๆ ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เท่านั้น วิธีการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว 2 ชนิด มีชื่อเรียกว่า Liquid-Liquid extraction โดยปกติของเหลวชนิดหนึ่ง คือน้ำ ส่วนของเหลวอีกชนิดหนึ่งคือตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งตัวทำละลายทั้งสองจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน น้ำเป็นตัวทำละลายที่สามารถละลายไอออนต่าง ๆ หรือสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นโพลาร์ ตัวทำละลายอินทรีย์สามารถละลายสารประกอบที่เป็นกลางหรือสารประกอบอินทรีย์ชนิด นอน-โพลาร์ ดังที่กล่าวไว้ว่า “like dissolves like”

ในกรณีที่มีการสกัดใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลวชนิดเดียวสกัดสารที่สนใจออกจากสารตัวอย่างของแข็ง จะเรียกวิธีการสกัดนี้ว่า Solid-liquid extraction ตัวทำละลายของเหลวที่ใช้ในการสกัดจะเป็นตัวทำละลายอินทรีย์หรือน้ำขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่างที่ต้องการสกัด เครื่องมือที่ใช้ในการสกัดแบบนี้ถูกดัดแปลงมาจนกระทั่งเหมาะสมกับการใช้งาน และมีชื่อเรียกเฉพาะว่าเครื่องสกัดซอกเล็ต (Soxhlet extractor)

การสกัดเพื่อแยกสารที่สนใจออกจากสารอื่น ๆ จะใช้วิธีการสกัดเพียงครั้งเดียวหรือสกัดหลาย ๆ ครั้งนั้น ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการสกัดและความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของสารที่ทำการแยกออกจากกันนั้น หรือประสิทธิภาพในการแยก นอกจากนี้ การแยกอาจทำได้ดีขึ้น ถ้าใช้เทคนิคในการเติมสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารที่ต้องการแยก วิธีการสกัดมีประโยชน์มากในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลายของน้ำและเป็นวิธีที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของไอออนของโลหะสูงขึ้นด้วย สำหรับรายละเอียดของทฤษฎี เทคนิค และวิธีการสกัดจะกล่าวไว้ใน บทที่ 8

การแยกโดยวิธีโครมาโตกราฟี

(Separation by Chromatography)

โครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคและวิธีการแยกอีกแบบหนึ่งที่นิยมใช้กันกว้างขวางมากที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นเทคนิคในการทำให้สารละลายเข้มข้นขึ้น สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณและในการแสดงเอกลักษณ์ (identification) หรือ

วิเคราะห์ทางคุณภาพได้ด้วย กรรมวิธีในการทำโครมาโตกราฟี คือ การทำให้ส่วนผสมของสารตัวอย่างแยกตัวออกจากกันเป็นโซน หรือแบ่งเป็นตอน ๆ ซึ่งเกิดขึ้นได้จากการกระจายของสารตัวอย่างระหว่างเฟสสองเฟส ซึ่งเฟสหนึ่งคือเฟสที่เคลื่อนที่ได้ (mobile phase) อีกเฟสหนึ่งคือเฟสที่อยู่กับที่ (stationary phase) การเคลื่อนที่ของเฟสที่เคลื่อนที่ได้ จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารผสมแต่ละชนิดในสารละลายตัวอย่างแตกต่างกัน จึงทำให้สารผสมแยกออกจากกันเป็นตอน ๆ หรือเป็นโซนได้ กระบวนการที่ตัวถูกละลายเคลื่อนที่แยกออกจากกันได้โดยมีตัวทำละลายที่เคลื่อนที่ได้เป็นตัวพาเรียกว่า อีลูชัน (elution) หรือ การอีลูท ซึ่งตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวพาตัวถูกละลายนั้นจะถูกเรียกว่าตัวอีลูท (eluent) และตัวถูกละลายซึ่งถูกอีลูทจะเรียกว่า อีลูเอท (eluate) เหตุที่เรียกการวิเคราะห์นี้ว่าโครมาโตกราฟี เพราะผู้ค้นพบกรรมวิธีการวิเคราะห์แบบนี้เป็นคนแรกได้พบว่าการแยกที่ทำให้เกิดเป็นโซนหรือเป็นตอน ๆ นั้นให้โซนที่มีสี จึงตั้งชื่อวิธีการวิเคราะห์ว่า โครมาโตกราฟี (Chromatography) ซึ่งมาจากภาษากรีกที่แปลว่า “สีและการเขียน” (color and to write) คำว่าโครมาโตกราฟีจึงถูกใช้มาโดยตลอดสำหรับการวิเคราะห์ที่มีกรรมวิธีดังกล่าว ถึงแม้ว่าจะได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการใหม่ ๆ ขึ้นมาโดยที่วิธีวิเคราะห์นั้นไม่ได้ให้โซนที่มีสีก็ตาม

วิธีโครมาโตกราฟีถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย ชื่อ Michael Tswett เป็นนักชีววิทยา ในปี ค.ศ. 1906 เขาได้ค้นพบว่าวิธีการแยกคลอโรฟิลล์ ออกจากสารมีสีต่าง ๆ ในพืช โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตบรรจุในคอลัมน์ จากนั้นใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์ละลายสารตัวอย่างใส่ลงบนส่วนบนของคอลัมน์ แล้วผ่านปิโตรเลียมอีเทอร์ลงในคอลัมน์ตลอดเวลา ด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม พบว่าสารมีสีของพืชจะถูกแบ่งออกมาเป็นตอน ๆ หลังจากพยายามทำให้แต่ละส่วนของสารมีสีแยกออกจากกันได้สมบูรณ์ เขาก็ได้สารมีสีแต่ละส่วนที่สามารถแยกนำมาวิเคราะห์ได้ ซึ่งในครั้งแรกที่ค้นพบวิธีการนี้เขาได้ให้ชื่อวิธีว่า โครมาโตกราฟี ดังนั้น คำว่าโครมาโตกราฟีจึงได้ถูกใช้มาตลอดจนถึงปัจจุบัน ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการของโครมาโตกราฟีเพื่อให้การวิเคราะห์ทำได้ดีขึ้น จนกระทั่งได้เทคนิคและวิธีการวิเคราะห์หลายชนิด ทำให้เกิดการจัดแบ่งชนิดและวิธีการของโครมาโตกราฟีขึ้น การแบ่งสามารถแบ่งตามชนิดของเฟสที่เคลื่อนที่ได้ จากนั้นสามารถ

แบ่งย่อย ๆ ได้อีก ตามลักษณะของวิธีการทำโครมาโตกราฟี คือแบ่งเป็นคอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column Chromatography) และเพลนโครมาโตกราฟี (Plane Chromatography) และสามารถแบ่งต่อไปได้อีก ตามชนิดของเฟสที่อยู่กับที่

การแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟี

เฟสที่เคลื่อนที่ได้ประกอบด้วย 2 ชนิด คือ ของเหลว และก๊าซ ดังนั้น วิธีโครมาโตกราฟีจึงแบ่งได้เป็น 2 แขนง ดังนี้คือ

1. **ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)** ประกอบด้วยเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธี คือ วิธีที่ใช้ของเหลวเป็นเฟสที่อยู่กับที่ เรียกว่า gas-liquid chromatography (GLC) เฟสที่เขียนขึ้นก่อนหมายถึงเฟสที่เคลื่อนที่ได้ ส่วนเฟสที่เขียนตามมาทีหลังหมายถึงเฟสที่อยู่กับที่ และวิธีที่ใช้ของแข็งเป็นเฟสที่อยู่กับที่ เรียกว่า gas-solid chromatography (GSC) สำหรับรายละเอียดของเทคนิคและวิธีการของก๊าซโครมาโตกราฟีจะกล่าวไว้ในบทที่ 9

2. **ลิกวิดโครมาโตกราฟี (Liquid Chromatography)** วิธีโครมาโตกราฟีที่ใช้ของเหลวเป็นเฟสที่เคลื่อนที่ได้ สามารถแบ่งได้อีกหลายวิธีขึ้นอยู่กับเทคนิคของการทำโครมาโตกราฟี คือ

ก. การทำโครมาโตกราฟีแบบแผ่น ที่เรียกว่า plane chromatography ถ้าเฟสที่อยู่กับที่เป็นเฟสที่เป็นของเหลวจะเรียกว่า Liquid-Liquid Chromatography (LLC) ตัวอย่างเช่น การทำ Paper Chromatography (PC) หรือ Thin Layer Chromatography (TLC) บางชนิด ถ้าเฟสที่อยู่กับที่เป็นของแข็งจะเรียกว่า Liquid-Solid Chromatography (LSC) ตัวอย่างเช่น การทำ Thin Layer Chromatography.

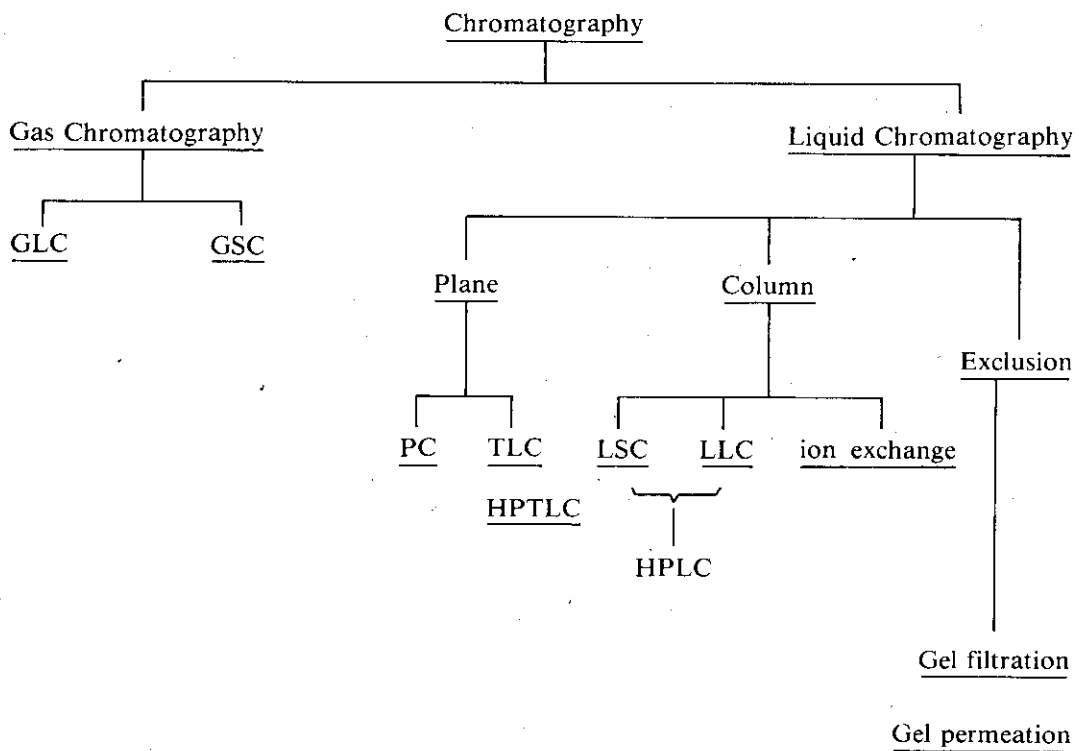
ข. การทำโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ (Column Chromatography) การทำโครมาโตกราฟีแบบนี้เป็นที่รู้จักกันดี และใช้กันมากทั่ว ๆ ไป สามารถใช้ได้กับเฟสที่อยู่กับที่ที่เป็นของเหลว ซึ่งเรียกว่า LLC ก็ได้ หรือที่เป็นของแข็งซึ่งเรียกว่า LSC ก็ได้เช่นกัน การทำลิกวิดโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์นี้ ได้ถูกพัฒนาโดยใช้ความดันช่วย เพื่อทำให้การแยกดีขึ้น ทำให้เกิดเทคนิคใหม่ที่เรียกว่า High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

ค. ถ้าเฟสที่อยู่กับที่เป็นของแข็งที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ เช่น เรซิน จะทำให้เกิดเทคนิคการวิเคราะห์ที่เรียกว่า ion exchange chromatography

ง. ถ้าเฟสที่อยู่กับที่เป็นสารที่ไม่สามารถเกิดการดูดซับหรือแบ่งส่วนหรือแลกเปลี่ยนไอออน แต่เป็นสารที่สามารถกีดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของสารตัวอย่าง เนื่องจากมีรูพรุนให้สารตัวอย่างผ่านเข้าไปได้จะเรียกเทคนิคของการวิเคราะห์นี้ว่า เอกซ์-คลูชันโครมาโตกราฟี (exclusion Chromatography)

สำหรับรายละเอียดเกี่ยวกับวิธีการวิเคราะห์วิธีลิวทิดโครมาโตกราฟี จะกล่าวไว้ในบทที่ 10, 11

การจัดแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟีตามที่กล่าวมาสามารถรวบรวมแสดงเป็นแผนภูมิได้ดังรูปที่ 7.2



รูปที่ 7.2 แสดงการแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟี

เมื่อพิจารณากลไก (mechanism) ที่เกิดขึ้นในการทำโครมาโตกราฟี พบว่าประกอบด้วย 2 กระบวนการ คือ

1. กระบวนการดูดซับ (Adsorption) กระบวนการนี้เกิดขึ้นเมื่อใช้เฟสที่อยู่กับที่เป็นของแข็ง ที่เรียกว่า LSC การดูดซับจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของของแข็งด้วย

2. กระบวนการแบ่งส่วน (Partition) กระบวนการนี้เกิดขึ้นเมื่อใช้เฟสที่อยู่กับที่เป็นของเหลวที่เรียกว่า LLC

ดังนั้น การแบ่งประเภทของโครมาโตกราฟีสามารถจัดแบ่งได้อีกแบบหนึ่ง คือ แบ่งเป็น โครมาโตกราฟีแบบดูดซับ (Adsorption Chromatography) และโครมาโตกราฟีแบบแบ่งส่วน (Partition Chromatography)

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. การแบ่งวิธีการแยกตามชนิดของเฟสมีกี่วิธี และแต่ละวิธีทำให้เกิดเทคนิควิธีการวิเคราะห์แยกแบบใดบ้าง
2. ความผิดพลาดในการแยกเกิดขึ้นได้อย่างไร? มลทินจะมีผลต่อความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้เมื่อไร?
3. การแยกโดยวิธีการตกตะกอนทำได้อย่างไร ควรเลือกตัวตกตะกอนและควบคุมสภาวะของสารละลายอย่างไร
4. ในการตกตะกอนแยกคู่ของไอออนต่อไปนี้ ควรใช้ตัวตกตะกอนอินทรีย์ตัวใด และควบคุมสภาวะของสารละลายอย่างไร (เช่น ควบคุม pH, เติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วย)
 - a) Zn^{2+} , Sn^{4+}
 - b) Fe^{2+} , Fe^{3+}
 - c) Fe^{3+} , Cr^{3+}
 - d) Fe^{2+} , Cu^{2+}
 - e) Hg^{2+} , Hg^{1+}
 - f) Mg^{2+} , Mn^{2+}
 - g) Cd^{2+} , Zn^{2+}
 - h) SO_4^{2-} , CO_3^{2-}
 - i) Cl^- , SO_4^{2-}
 - j) I^- , NO_3^-
 - k) AsO_4^{3-} , PO_4^{3-}
 - l) AsO_4^{3-} , AsO_2^-
5. ในการตกตะกอนแยกคู่ของไอออนต่อไปนี้ ควรใช้ตัวตกตะกอนอินทรีย์ตัวใด และควบคุมสภาวะของสารละลายอย่างไร ให้เขียนสูตรของตะกอนที่เกิดขึ้น และบอกว่าตะกอนที่ได้เป็นสารประกอบที่คล้ายเกลือหรือสารประกอบเชิงซ้อน
 - a) Mg^{2+} , Ca^{2+}
 - b) Fe^{3+} , Ti^{4+}
 - c) Na^+ , K^+ (3 วิธี)
 - d) SO_4^{2-} , NO_3^- (2 วิธี)
 - e) ClO_3^- , ClO_4^-
 - f) Ni^{2+} , Fe^{3+} (2 วิธี)
 - g) Ni^{2+} , Co^{2+} (2 วิธี)
 - h) Al^{3+} , Mg^{2+}
 - i) Fe^{2+} , Fe^{3+}
 - j) Cu^{2+} , Zn^{2+} (2 วิธี)

6. ต้องการแยกโลหะ M^{2+} ออกจาก N^+ โดยตกตะกอนเป็นโลหะซัลไฟด์ โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของ H_2O เท่ากับ 0.10 M และอิ่มตัวด้วย H_2S ถ้าต้องการแยก N_2S ออกมาก่อน โดยให้ความเข้มข้นเหลือเพียง 10^{-6} M โดยที่ MS ยังไม่ตกตะกอนเลย เมื่อให้ความเข้มข้นของ M^{2+} ที่เริ่มตกตะกอนมีค่าเท่ากับ 0.10 M จงหาว่าอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของค่า K_{sp} ของ MS ต่อ N_2S ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้แยกออกจากกันได้ตามที่กล่าว
7. จงหาสภาวะที่สามารถแยก Pb^{2+} และ Tl^+ ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ โดยตกตะกอนกับ H_2S ในสารละลายที่มี Pb^{2+} และ Tl^+ เข้มข้น อย่างละ 0.1 F
8. ถ้าต้องการแยก Cu^{2+} และ Ni^{2+} ออกจากกันโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิส ให้โลหะเกาะที่ขั้วทำได้อย่างไร จงอธิบาย
9. ทองแดงในโลหะผสมถูกนำมาวิเคราะห์โดยวิธีทำอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้วในสารละลาย 0.5 M HCl (ไม่คำนึงถึงการเกิดคลอโรคอมเพลกซ์) ถ้าโลหะผสมประกอบด้วย ทองแดง 75% ดีบุก 10% และ ตะกั่ว 15% จงหาเศษส่วนของทองแดง (fraction of Cu) ที่สามารถเกาะที่ขั้วได้โดยที่โลหะอื่นไม่สามารถเกาะได้เลย
(ตอบ $6.6 \times 10^{-16}\%$)
10. ทองแดงและนิกเกิลสามารถแยกออกจากกันด้วยวิธีการทำอิเล็กโทรไลซิส ควบคุมกระแสให้คงที่โดยควบคุม pH ของสารละลาย จงคำนวณหา pH ที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ในการทำให้ Ni^{2+} เข้มข้น 0.005 M เริ่มเกาะที่ขั้วได้ หลังจากที่ทองแดงเกาะไปหมดแล้ว สมมติว่ากระแส มีค่า = 1 แอมแปร์ และขั้วมีพื้นที่ผิว 150 ตารางเซนติเมตร
(ตอบ $pH \geq 2.2$)
11. ต้องใช้รีเอเจนต์ชนิดใดหรือวิธีการอย่างไร จึงจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์กลายเป็นไอได้กับสารตัวใดตัวหนึ่ง (ไม่ทั้งสองตัว) ในคู่ของสารผสมข้างล่างนี้ พร้อมทั้งเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
- | | |
|----------------------|---------------------------|
| a) $BaCO_3, K_2CO_3$ | h) SnO_2, SiO_2 |
| b) NH_4Cl, KCl | i) Bi_2O_3, B_2O_3 |
| c) $ZnCO_3, ZnSO_4$ | j) $Na_2B_4O_7, Na_3PO_4$ |

d) ZnS, CuS

k) As₂O₃, Al₂O₃

e) CaSO₄, CaSO₃

l) SbCl₃, SnCl₄

f) K₂CrO₇, Ce(SO₄)₂

m) PbCl₂, HgCl₂

g) CaCO₃, CaC₂O₄

12. โคโรมาโตกราฟีแบ่งได้กี่ชนิด อะไรบ้าง

13. วิธีโคโรมาโตกราฟีสามารถประยุกต์ใช้ทางการวิเคราะห์ได้กี่แบบ