

บทที่ 1

บทนำ

Introduction

กระบวนการแยกทางเคมี

กระบวนการแยกเกิดขึ้นได้เมื่อมีการแพร่กระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส (phase) ถ้ามีสาร 2 ชนิด ที่มีอัตราส่วนการแพร่กระจายระหว่างเฟสสองเฟสต่างกัน จะทำให้สามารถแยกสารทั้งสองชนิดออกจากกันได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าอัตราส่วนของการแพร่กระจายของสารทั้งสองต่างกันมากกว่า 10^3 เท่าจะสามารถแยกสารทั้งสองออกจากกันได้โดยทำการแยกเพียงครั้งเดียว เช่น การตกตะกอนคลอไรด์ด้วยเงินไอออนสามารถแยกคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ออกจากสารละลายที่มีไอออนอื่นๆ ปนอยู่ เช่น ไนเตรตไอออน (NO_3^-) เปอร์คลอเรตไอออน (ClO_4^-) ทั้งนี้เพราะว่าอัตราส่วนที่เกิดจากการแพร่กระจายของคลอไรด์ในเฟสที่เป็นของแข็ง (AgCl) ต่อเฟสที่เป็นของเหลว (สารละลายคลอไรด์) มีค่ามาก ในขณะที่ไอออนอื่นมีค่าน้อยมากเข้าใกล้ศูนย์ การแยกที่ทำได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้การแยกเพียงครั้งเดียว เรียกว่า Single-stage process ถ้าสารละลายแต่ละตัวมีค่าอัตราส่วนของการแพร่กระจายแตกต่างกันไม่มาก การแยกให้สมบูรณ์สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการแยกหลายๆ ครั้ง เรียกว่า Multi-stage process กลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการแยกคือเกิดการแบ่งส่วนของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ดังนั้น เทคนิคการแยกนี้จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Fractionation technique ซึ่งสามารถแบ่งได้อีกหลายแบบแล้วแต่ชนิดของเฟสว่าเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 การแบ่งเทคนิคและวิธีการแยกตามชนิดของเฟส

ชนิดของเฟส	ชื่อของกระบวนการวิเคราะห์	เฟสสารตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Solid-Liquid	1. Precipitation	สารละลาย	ของแข็งคือตะกอนที่เกิดขึ้น
	2. Electrodeposition	สารละลาย	ของแข็งคือโลหะที่เกาะที่ขั้ว

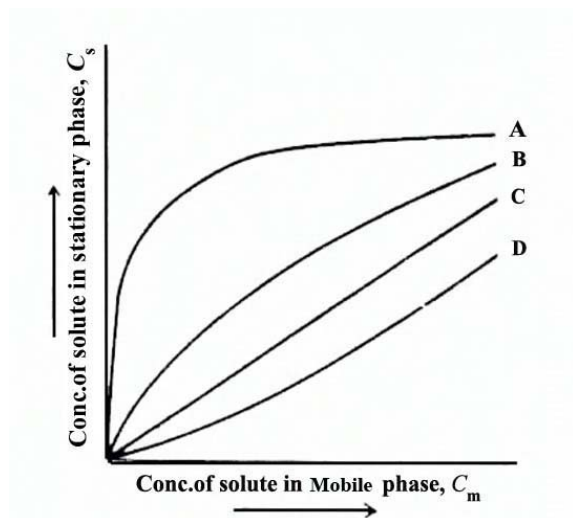
ชนิดของเฟส	ชื่อของกระบวนการวิเคราะห์	เฟสสารตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Liquid-Gas	3. Adsorption-Chromatography	สารละลาย	ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง
	4. Thin-layer Chromatography	สารละลาย	ตัวดูดซับที่เป็นผงของแข็งยึดอยู่บนแผ่นกระดาษ
	5. Ion-exchange Chromatography	สารละลาย	ของแข็งคือเรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุ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

เทคนิคการแยกตามที่แสดงในตารางที่ 1.1 เกี่ยวข้องกับเฟส 2 เฟส ที่มีเฟสหนึ่งเป็นเฟสอยู่กับที่ (stationary phase) ส่วนอีกเฟสหนึ่งเป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ (mobile-phase) เฟสอยู่กับที่ต้องเป็นของแข็งหรือของเหลว ส่วนเฟสเคลื่อนที่ได้อาจเป็นของเหลวหรือก๊าซ อัตราส่วนของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสทั้งสอง เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย

$$K_d = \frac{C_s}{C_m} \dots\dots\dots(1.1)$$

เมื่อ C_s และ C_m คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสอยู่กับที่และเฟสเคลื่อนที่ได้ตามลำดับ

ในอุดมคติ (ideal case) ความสัมพันธ์ระหว่าง C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงทุกๆ ความเข้มข้น แต่ในกรณีทั่วไป C_s กับ C_m จะเป็นสัดส่วนโดยตรงเฉพาะช่วงความเข้มข้นหนึ่งๆ เท่านั้น ความสัมพันธ์ของ C_s กับ C_m จะให้เคอร์ฟต่างกันแล้วแต่ชนิดของตัวถูกละลาย และเฟสทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 เคอร์ฟของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟสสองเฟส

เคอร์ฟ C มีลักษณะเป็นกราฟเส้นตรงเพราะเป็นกรณีของอุดมคติซึ่งเกิดสมดุลเนื่องจากการแพร่กระจายระหว่างเฟสทั้งสองเท่านั้น ไม่มีสมดุลอย่างอื่น ๆ เช่น เกิดการรวมตัว การแตกตัว เป็นต้น ในกรณีที่มีสมดุลอย่างอื่น ๆ เกิดขึ้นในการแพร่กระจายด้วย จะทำให้ได้เคอร์ฟที่มีลักษณะที่เป็นเคอร์ฟ B หรือ D ตัวอย่างเช่น มีน้ำเป็นเฟสอยู่กับที่และเบนซีนเป็นเฟสเคลื่อนที่ได้ เมื่อมีการดอ้อนอินทรีย์เป็นตัวถูกละลาย พบว่าในเบนซีนจะมีการดอ้อนอินทรีย์ที่ไม่แตกตัวละลายอยู่ได้มาก

สำหรับเคอร์ฟ A เป็นเคอร์ฟที่เกิดขึ้นเนื่องจากตัวถูกละลายกระจายโดยการถูกดูดซับไว้ที่เฟสของแข็งกับละลายอยู่ในเฟสของเหลว ถ้าตัวถูกละลายมีปริมาณน้อยๆ พบว่า ความสัมพันธ์ยังคงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลาย คือ ปริมาณน้อยจะถูกดูดซับที่ผิวของเฟสของแข็งได้น้อย ปริมาณมากจะถูกดูดซับได้มาก แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของตัวถูกละลายให้สูงขึ้นถึงค่าหนึ่งพบว่า ความสัมพันธ์จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกละลายแต่อย่างใด ปริมาณของตัวถูกละลายที่ถูกดูดซับที่ผิวของเฟสของแข็งจะคงที่ เพราะของแข็งมีปริมาณคงที่ จึงทำให้ได้เคอร์ฟที่มีลักษณะดังเคอร์ฟ A ซึ่งเรียกว่าเคอร์ฟของ adsorption isotherm และความสัมพันธ์ของตัวถูกละลายในเฟสทั้งสองแสดงได้ตามสมการที่ 1.2

$$C_s = kC_m^n \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

เมื่อ k และ n คือค่าคงที่

ตามรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่า ในช่วงของความเข้มข้นต่ำๆ ความสัมพันธ์ของ C_s กับ C_m ค่อนข้างเป็นเส้นตรง ดังนั้น การใช้ความเข้มข้นต่ำๆ จึงประมาณได้ว่า C_s กับ C_m มีความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรง ซึ่งความผิดพลาดเกิดขึ้นน้อยมากจากการประมาณค่านี้ ความผิดพลาดในการแยกทั้งหมดเกิดขึ้นเนื่องจากกระบวนการแยกไม่สามารถทำให้สารที่สนใจกระจายไปอยู่ในเฟสใดเฟสหนึ่งได้โดยสมบูรณ์ 100% เพราะเกิดสมดุลของการกระจายระหว่างเฟสสองเฟสของสารที่สนใจขึ้น ซึ่งทำให้อัตราส่วนของสารที่สนใจทำการแยกออกมาได้ต่อที่มีอยู่ทั้งหมดมีค่าน้อยกว่า 1 (ถ้าการแยกสามารถทำได้สมบูรณ์ อัตราส่วนของสารที่แยกออกมามีค่าเท่ากับ 1)

$$\text{ให้} \quad Q_m = \frac{M}{M_0} \quad \dots\dots\dots(1.3)$$

เมื่อ Q_m คือ อัตราส่วนของสารสนใจที่แยกออกมาได้ (M) ต่อสารสนใจที่มีอยู่ทั้งหมดในตอนเริ่มต้น (M_0)

ในกรณีสารตัวอย่างที่นำมาทำการแยกมีสิ่งเจือปนอยู่ด้วย อัตราส่วนของสารแยกย่อยเกิดขึ้นกับสิ่งเจือปนด้วย ถ้าให้ I คือมลทินที่ทำการแยกออกมาได้จากมลทินเริ่มต้น I_0

เพราะฉะนั้น
$$Q_1 = \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(1.4)$$

ปริมาณของสารที่สนใจซึ่งแยกออกมาได้ M และมีมลทินปนอยู่เท่ากับ I จะถูกนำไปวัดปริมาณ ซึ่งสามารถวัดได้ในเทอมของค่าต่างๆ เช่น วัดมวล ปริมาตร ความเข้มข้น ปริมาณไฟฟ้า ขนาดของกระแส และการดูดกลืนแสง เป็นต้น สมมติว่าค่าที่วัดได้คือ X ซึ่งเป็นค่าที่วัดได้จากสารที่สนใจที่มีมลทินปนอยู่ด้วย นั่นคือ

$$X = X_m + X_I \dots\dots\dots(1.5)$$

ตามปกติค่าที่วัดได้ต้องแปรผันโดยตรงกับปริมาณของสารที่แยกออกมาได้

$$X_m = X_m M \dots\dots\dots(1.6)$$

$$X_I = X_I I \dots\dots\dots(1.7)$$

$$\therefore X = K_m M + K_I I \dots\dots\dots(1.8)$$

เมื่อ K_m และ K_I คือค่าคงที่ที่ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วัดได้เท่ากับปริมาณของสาร ถ้าให้ X_0 คือค่าที่วัดได้จากสารที่สนใจที่มีอยู่จริงในตอนเริ่มต้น M_0 และปราศจากมลทิน I

$$X_0 = K_m M_0 \dots\dots\dots(1.9)$$

นั่นคือ ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการแยก =
$$\frac{X - X_0}{X_0} \dots\dots\dots(1.10)$$

แทนค่าสมการ (1.8) และ (1.9) ลงใน (1.10)

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} = \frac{(K_m M + K_I I) - K_m M_0}{K_m M_0} \dots\dots\dots(1.11)$$

จากสมการ (1.3) และ (1.4) สามารถย้ายข้างได้

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

แทนค่านี้ลงในสมการที่ 1.11

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= \frac{(K_m Q_m M_0 + K_l Q_l I_0) - K_m M_0}{K_m M_0} \\ &= \frac{K_m M_0 (Q_m - 1) + K_l Q_l I_0}{K_m M_0} \\ &= (Q_m - 1) + \frac{K_l I_0 \cdot Q_l}{K_m M_0} \quad \dots\dots\dots(1.12) \end{aligned}$$

เทอม $Q_m - 1$ ในสมการที่ 1.12 แทนความผิดพลาดที่เกิดขึ้นในการแยกสาร M เช่น ในการแยกสาร M สามารถแยกได้ 99% ของที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น (M_0) แสดงว่า

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

นั่นคือความผิดพลาดสัมพัทธ์ของการแยก

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

เทอม $\frac{K_l I_0}{K_m M_0} \cdot Q_l$ ในสมการที่ 1.12 แสดงถึงความผิดพลาดที่ไม่สามารถแยก M ออกจาก I ได้ สมบูรณ์ ขนาดของความผิดพลาดไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการแยกมลทิน (Q_l) เพียงอย่างเดียว ยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ I_0 ต่อ M_0 ด้วย

นอกจากนี้ข้อผิดพลาดในการแยกยังขึ้นอยู่กับความไวของการวัดค่า X_m และ X_l ถ้าค่า X_m มีความไวมากกว่า X_l มากๆ หรือ K_m/K_l มีค่ามาก ค่า X ที่วัดได้จะเนื่องมาจากความไวของ X_m เกือบทั้งหมด ในกรณีเช่นนี้ I ที่แยกติดออกมากับ M ก็ไม่มีความสำคัญ การแยกไม่มีความจำเป็นที่ต้องแยก M ออกจาก I ให้สมบูรณ์ ความจำเป็นของการแยกอยู่ที่ทำให้ M แยกออกมาให้ได้มากที่สุด หรือทำให้ Q_m เข้าใกล้ 1 โดยไม่สนใจปริมาณมลทินที่ติดมา นั่นคือ กรณีที่สิ่งเจือปนหรือมลทิน I ติดมากับสารที่สนใจแต่ไม่มีผลต่อการวัดค่าหรือไม่มีความไวต่อการวัดค่า จะไม่ได้

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

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 ให้ได้ สมบูรณ์จึงจะทำให้ความผิดพลาดในการแยกเกิดขึ้นได้น้อยที่สุด

เมื่อพิจารณาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ต่างๆ ที่แบ่งตามชนิดของเฟสในตารางที่ 1.1 สรุปได้ว่ามีเทคนิคและวิธีการแยก 5 วิธี คือ การตกตะกอน (Precipitation) การทำ อิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว (Electrodeposition) การทำให้กลายเป็นไอ (Volatilization) หรือการกลั่น (Distillation) การสกัด (Extraction) และการทำโครมาโตกราฟี (Chromatography)

การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)

การแยกโดยวิธีตกตะกอนต้องอาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณของการละลายของตะกอนที่ต้องการแยกออกจากกัน ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายต่ำสามารถตกตะกอนแยกออกมาได้ก่อนตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายสูง สามารถพิจารณาได้ว่าการตกตะกอนคือเทคนิคของการแยกเพราะไอออนที่สนใจซึ่งอยู่ในเฟสของเหลวจะถูก ทำให้กระจายมาอยู่ในเฟสของแข็งหรือตะกอนได้ โดยเพิ่มสารที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัวตกตะกอน การแยกสามารถกระทำได้บริสุทธิ์มากน้อยแค่ไหนขึ้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างผลคูณของการละลายของตะกอนแต่ละชนิดที่จะเกิดขึ้นและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอน วิธีการแยกโดยการตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการแยกที่มีปริมาณมากๆ แต่มีข้อเสีย คือ มักเกิดปรากฏการณ์การปนเปื้อน (contamination) ของตะกอนแบบตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ถึงแม้ว่าไอออนที่รบกวน (interference ion) จะมีปริมาณน้อยๆ ก็ตาม ทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์

การตกตะกอนเพื่อแยกสารโดยตรงอาจทำให้ได้ตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์ จำเป็นต้องมีวิธีการช่วยทำให้ตะกอนที่ได้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

1. วิธีควบคุม pH

ในการแยกแคทไอออนด้วยวิธีการตกตะกอนกับตัวตกตะกอนแอนไอออนจำพวก ไฮดรอกไซด์ ซัลไฟด์ ออกซาลेट ฟอสเฟต และคาร์บอเนต ทำได้โดยการควบคุม pH ของสารละลาย ทั้งนี้เพราะแอนไอออนเหล่านี้เป็นแอนไอออนของกรดอ่อน การควบคุมความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน หรือ pH ของสารละลายจึงมีผลทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ได้ ถ้าค่าผลคูณของการละลายของโลหะต่างๆ ที่อยู่ในรูปของ ไฮดรอกไซด์ ออกซาลेट ฯลฯ มีค่าต่างกันจะทำให้สามารถตกตะกอนแยกไอออนของโลหะออกมาได้ เมื่อทำการควบคุม pH ของสารละลาย เพราะการควบคุม pH ทำให้ความเข้มข้นของตัวตกตะกอนเหมาะสมสำหรับการตกตะกอนไอออนของโลหะต่างๆ ได้

1.1 การตกตะกอนไฮดรอกไซด์ มีไอออนของโลหะอยู่หลายตัวที่สามารถตกตะกอนกับไฮดรอกไซด์ได้ (บางที่เรียกว่า ไฮดรอกไซด์) ปริมาณของตัวตกตะกอน $[\text{OH}^-]$ ในสารละลายสามารถควบคุมได้โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ไอออนของโลหะต่างๆ สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้เพราะโลหะไฮดรอกไซด์ต่างๆ นั้นมีค่าผลคูณของการละลายแตกต่างกัน การคำนวณหา pH ที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์สามารถทำได้เมื่อทราบค่าผลคูณของการละลายของตะกอน (K_{SP})

สมมติว่าต้องการตกตะกอนแยกไอออนของ Fe^{3+} ออกจากสารละลาย โดยตกตะกอนเป็นเหล็กไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย Fe^{3+} มีค่าเท่ากับ 0.010 M. สารละลาย ควรมี pH เท่ากับเท่าไรจึงจะทำให้ Fe^{3+} เริ่มตกตะกอนได้ และถ้าต้องการให้ตกตะกอนสมบูรณ์ (ในสารละลายต้องมี Fe^{3+} เหลืออยู่น้อยกว่า 0.1 มิลลิกรัมต่อสารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร) จะต้องให้สารละลายมี pH เท่าไร เมื่อค่าผลคูณของการละลาย $\text{Fe}(\text{OH})_3$ มีค่าเท่ากับ 4.5×10^{-37}

$$K_{\text{SP}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

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

$$\begin{aligned} \therefore [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37}) / (0.010)} \\ &= 3.56 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\text{H}^+] &= 1 \times 10^{-14} / 3.56 \times 10^{-12} \\
&= 2.81 \times 10^{-3} \\
\text{pH} &= 2.55
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\therefore [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{0.1}{5.6} \times \frac{1}{100} \\
&= 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} \\
[\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{(4.5 \times 10^{-37}) / (1.5 \times 10^{-5})} \\
&= 2.9 \times 10^{-11} \\
\text{pH} &= 3.47
\end{aligned}$$

นั่นคือในการทดลอง ควรควบคุม pH ของสารละลายให้มีค่าอย่างน้อย 3 – 4 จึงจะทำให้ $[\text{Fe}^{3+}]$ สามารถตกตะกอนได้หมด

ตารางที่ 1.2 ได้แสดงค่า pH ที่เหมาะสมโดยประมาณในการตกตะกอนไอออนของโลหะต่างๆ ซึ่งเป็น pH ที่ต่ำสุดเท่าที่สามารถทำได้ คือ ถ้าใช้ pH สูงกว่าที่แสดงไว้ไอออนของโลหะต่างๆ นั้นจะสามารถตกตะกอนได้ดียิ่งขึ้น

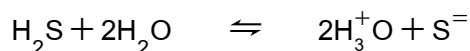
ตารางที่ 1.2 pH โดยประมาณสำหรับการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์

ไอออนของโลหะ	pH	รีเอเจนต์ที่ใช้ตกตะกอน
Si (IV) , W (VI)	< 1	กรดมินเนอราซเข้มข้น
Sn (IV) , Sb (V)	< 1	กรด HClO ₄ หรือ HNO ₃ เข้มข้น
Pb (IV) , Mn (IV)	< 1	กรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่เข้มข้น
Ce (IV) , Ti (IV)	2 – 3	สารละลายเจือจางของกรดมินเนอราล
Sb (III) , Bi (III)	2 – 3	ตกตะกอนในรูปของเกลือเบส (Basic Salt) SbOCl , BiOCl
Th (IV) , Fe (III) , Sn (II)	3 – 4	บัฟเฟอร์สารละลายให้มี pH 3 – 5 ด้วย บัฟเฟอร์อะซิติก-อะซิเตต หรือเบนโซอิก-เบนโซเอต
Al (III) , Be (II) , Cr (III)	5 – 6	ทำให้สารละลายมี pH 6 – 8 ด้วย สารละลายแขวนลอยของ ZnO , HgO , CdCO ₃ หรือ BaCO ₃
Cd (II) , Co (II) , Ni (II), Zn (II) , Mn (II) , Ag (I)	7 – 8	ทำให้สารละลายมี pH 8 – 10 ด้วย แอมโมเนีย หรือสารแขวนลอยของ MgO
Mg (II)	11	NaOH ถ้าใช้ NH ₄ OH จะตกตะกอนได้ ไม่สมบูรณ์
Ca (II) , Sr (II) , Ba (II)	> 12	ตกตะกอนได้แต่ไม่สมบูรณ์เมื่อใช้ NaOH

การแยกโดยวิธีตกตะกอนไฮดรอกไซด์สามารถทำให้การแยกเกิดขึ้นได้โดยการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วย การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออน จะทำให้ความเข้มข้นของโลหะไอออนในสารละลายลดลง ดังนั้น จึงต้องการไฮดรอกไซด์เข้มข้นมากขึ้น จึงจะเกิดตะกอนได้ เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเสถียรจะทำให้สามารถควบคุมไม่ให้เกิดตะกอนของไฮดรอกไซด์ได้นั่นเอง ตัวอย่างเช่น ในสารละลายที่มีเกลือทาร์เตรต และซิเตรต จะป้องกันไม่ให้ไอออนของโลหะ เช่น เหล็ก อะลูมิเนียม และแคดเมียมอื่นๆ อีกร่างตัว ตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ได้ และใน

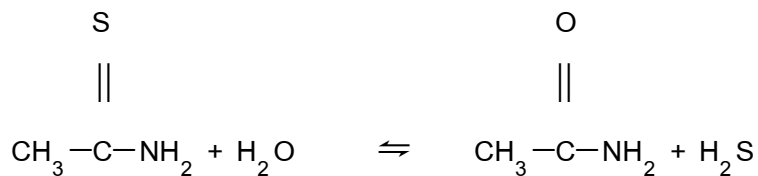
นอกจากใช้วิธีการเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ช่วยทำให้การแยกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์เกิดได้ดีขึ้นแล้ว ยังสามารถใช้วิธีการเปลี่ยนออกซิเดชันสเตรตของโลหะเพื่อทำให้ไม่เกิดตะกอนขึ้นได้ เพราะการเกิดตะกอนขึ้นอยู่กับออกซิเดชันสเตรตของโลหะตามตารางที่ 1.2 แสดงค่าออกซิเดชันสเตรตของโลหะที่สามารถเกิดตะกอนได้ที่ pH ต่างๆ ถ้าเป็นโลหะที่มี ออกซิเดชันสเตรตค่าอื่นจะไม่สามารถตกตะกอนได้ ตัวอย่างเช่น อลูมิเนียม (III) ไม่สามารถแยกออกจากโลหะโครเมียม (III) โดยการตกตะกอนกับ ไฮดรอกไซด์ที่ pH 5 – 6 แต่ถ้าออกซิไดซ์ โครเมียม (III) ให้เป็นโครเมียม (VI) ซึ่งอยู่ในรูปของโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) พบว่าอะลูมิเนียมสามารถตกตะกอน เป็น อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์แยกออกจากโครเมียมได้

1.2 การตกตะกอนซัลไฟด์ การควบคุม pH ของสารละลายทำให้สามารถควบคุมความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนในสารละลายได้ เพราะไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นกรดอ่อนที่มีสมมูลดังนี้



ในช่วงของการควบคุมให้สารละลายมีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนเป็น 1 M HCl ถึง 1 M NaOH พบว่าจะได้ความแตกต่างกันระหว่างซัลไฟด์ไอออนในสารละลายทั้งสองเป็นอัตราส่วนถึง 10^{20} เท่า แสดงว่า การควบคุม pH ของสารละลายจะมีผลทำให้เกิดความเข้มข้นของซัลไฟด์ไอออนต่างๆ กันได้มากมาย จึงสามารถแยกไอออนของโลหะต่างๆ โดยการตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออน

ไอออนของโลหะทุกตัว ยกเว้นพวกโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธ สามารถตกตะกอนกับซัลไฟด์ไอออนได้ การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์ควรทำในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งทำได้โดยใช้สารไทโออะเซตาไมด์ใส่ลงในสารละลายไอออนของโลหะแล้วอุ่น จะเกิด H_2S ที่สามารถตกตะกอนกับไอออนของโลหะได้



ตารางที่ 1.3 แสดงเงื่อนไขต่างๆ ที่ทำให้ไอออนของโลหะสามารถตกตะกอนเป็นโลหะซัลไฟด์ได้

ตารางที่ 1.3 การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์

ธาตุ	เงื่อนไขที่ทำให้ ตกตะกอนซัลไฟด์ ^(a)	เงื่อนไขไม่สามารถ ^(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) เงื่อนไขต่างๆ ตามหมายเลข คือ

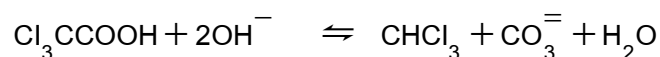
- 1) 3 F HCl
- 2) 0.3F HCl
- 3) บัฟเฟอร์ให้มี pH 6 ด้วยอะซิเตต
- 4) บัฟเฟอร์ให้มี pH 9 ด้วย $\text{NH}_3, (\text{NH}_4)_2\text{S}$

จากตารางแสดงว่าถ้าต้องการตกตะกอน FeS และ MnS ควรใช้เงื่อนไขที่ ทำให้ สารละลายมี pH = 9 ด้วย NH₃ และ (NH₄)₂S สำหรับเงื่อนไขข้อ 1, 2, 3 ไม่สามารถทำให้ Fe (II) และ Mn (II) ตกตะกอนเป็นตะกอนซัลไฟด์ได้

การตกตะกอนแยกโดยวิธีนี้ สามารถทำให้การแยกเกิดได้ดีขึ้นได้โดยการเติมคอมเพลกซิง-เอเจนต์ช่วยเช่นเดียวกับตกตะกอนไฮดรอกไซด์ เช่นเติม NH₃, CN⁻ เป็นต้น

1.3 การตกตะกอนออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

แอนไอออนทั้งสามตัวนี้สามารถตกตะกอนกับแคทไอออนได้หลายตัว แต่เนื่องจากค่า ผลคูณของการละลายของตะกอนที่เกิดจากแอนไอออนเหล่านี้มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การ ควบคุม pH เพื่อให้มีความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ต่างๆ กันนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้การ แยกเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น การตกตะกอนจึงต้องมีการแยกด้วยวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน ตัวอย่างเช่น การแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลน์ เมื่อในสารละลายมีโลหะ หนักปนอยู่ด้วย ขั้นตอนในการแยก คือ ต้องทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีอื่นออกไปก่อน จากนั้น จึงควบคุม pH ให้เหมาะสมที่จะ ทำให้สามารถแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียม และโลหะ อัลคาไลน์ด้วยแอนไอออนออกซาเลต ในกรณีของฟอสเฟตก็เช่นกัน ต้องแยกโลหะหนักออกก่อน จากนั้นจึงจะทำการตกตะกอนแยกแมกนีเซียมออกจากอัลคาไลแคทไอออนได้โดยตกตะกอนเป็น MgNH₄PO₄ แล้วนำไปเผาให้ตะกอน Mg₂P₂O₇ จากนั้นจึงนำไปซึ่ง สำหรับการตกตะกอน คาร์บอเนตนิยมทำการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution) โดย นำกรดไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายของแคทไอออนที่มี pH สูงแล้วนำไปอุ่น จะทำให้เกิด แอนไอออนคาร์บอเนตที่ตกตะกอนแคทไอออนได้



2. วิธีเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

มีแอนไอออนหลายชนิดที่สามารถตกตะกอนกับไอออนของโลหะเฉพาะบางตัวเท่านั้น ซึ่ง แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

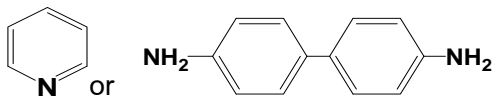
2.1 ตัวตกตะกอนอินทรีย์ แอนไอออนของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นประโยชน์ในการ ตกตะกอนแยกไอออนของโลหะได้อย่างเฉพาะเจาะจง ได้แก่ คลอไรด์ และซัลเฟต คลอไรด์ สามารถตกตะกอนได้กับเงินไอออนในขณะที่ไอออนของโลหะตัวอื่นๆ ไม่สามารถตกตะกอนได้ และ ซัลเฟตสามารถตกตะกอนได้กับไอออนของแบเรียม ตะกั่ว และสทรอนเซียม จึงสามารถแยก

2.2 ตัวตกตะกอนอินทรีย์ ได้มีการพัฒนาอย่างกว้างขวางในการใช้สารประกอบอินทรีย์สำหรับวิเคราะห์ไอออนของโลหะที่เป็นสารอนินทรีย์ ทั้งนี้เพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถใช้เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์หรือตัวตกตะกอนหรือรีเอเจนต์สำหรับทำให้เกิดสีในการวิเคราะห์แบบเทียบสี (Colorimetric determination) กับไอออนของโลหะต่างๆ ได้ดี ทำให้การศึกษาสารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวนี้เป็นส่วนสำคัญส่วนหนึ่งของสาขาเคมีวิเคราะห์ สารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวตกตะกอนกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด ซึ่งสามารถจัดเป็น 2 ประเภท คือ

1) ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติละลายเกลือ สารประกอบอินทรีย์ชนิดนี้มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ที่สามารถตกตะกอนเป็นเกลือกับแคทไอออน หรือแอนไอออนของ สารอนินทรีย์ได้ ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.4 สารประกอบอินทรีย์ที่เกิดตะกอนกับไอออนอนินทรีย์ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเกลือ

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

ตัวตกตะกอนอินทรีย์	ใช้สำหรับตกตะกอน
4. ไดพิกริลามีน (Dipicrylamine) hexanitrodiphenylamine $(\text{NO}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{C}_6\text{H}_2}-(\text{NO}_2)_3$	มีคุณสมบัติเหมือนกับพิคริกแอซิด
5. โซเดียมเตตระฟีนิลโบรอน (Sodium tetraphenylboron) $\text{NaB} (\text{C}_6\text{H}_5)_4$	ใช้ตกตะกอน K^+ ได้ดีที่สุด
6. ไพริดีน หรือ เบนซิดีน (Pyridine or Benzidine) 	ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นก่อนแล้วรวมเป็นเกลือกับไทโอไซยาเนตไอออนของโลหะที่สามารถวิเคราะห์ได้คือ $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$ เป็นต้น ตัวอย่างตะกอนที่เกิดขึ้นคือ $[\text{Cu}(\text{Pyr})_4](\text{SCN})_2$
ตกตะกอนแอนไอออน	
1. เบนซิดีน	ใช้ตกตะกอนซัลเฟต (SO_4^{2-}) ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และทังสเตน (WO_4^{2-}) (ตะกอนซัลเฟตมีค่าการละลายเท่ากับ $100 \frac{\text{มิลลิกรัม}}{\text{ลบ.ดม.}}$)
2. 4, 4' - Diaminotolane $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	ใช้ตะกอนซัลเฟต ซึ่งมีค่าการละลายเท่ากับ 59 มิลลิกรัม / ลบ.ดม.
3. 4 - Chloro - 4' - aminodiphenyl	ใช้ตกตะกอนซัลเฟต ซึ่งมีค่าการละลายเท่ากับ

ตัวตกตะกอนอินทรีย์	ใช้สำหรับตกตะกอน
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	
4. ไนตรอน (Nitron)	ใช้ตกตะกอน NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , ClO_3^- , $\text{CrO}_4^{=}$ และ Br^-
5. เตตระฟีนิลอาร์โซเนียมคลอไรด์ $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	ใช้ตกตะกอน ClO_4^- , IO_4^- , MnO_4^- , $\text{MoO}_4^{=}$, I^- , SCN^- หรืออาจเกิดตะกอนกับคลอโร คอมเพลกซ์ของ Cd, Zn, Hg (II), Sn (IV) ตัวอย่างตะกอนเช่น $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \right]_2\text{CdCl}_4$

2) ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

ในปี ค.ศ. 1905 Tschugaeff ได้พบว่า ไดเมทิลไกลออกซิม สามารถใช้ตกตะกอนกับ นิกเกิลโดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นเป็นครั้งแรก ต่อจากนั้นได้มีการพัฒนาและค้นคว้าหา สารอินทรีย์ตัวอื่นๆ ที่สามารถตกตะกอนได้ การศึกษาค้นคว้าทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับพันธะ ทางเคมีที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะกับสารอินทรีย์ และทำให้ทราบโครงสร้างของ สารประกอบ ออกาโนเมทัลลิก (organometallic compound) ที่เกิดขึ้นด้วย สารประกอบออกาโน เมทัลลิกที่เกิดขึ้นต้องมีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลักษณะเป็นซีเลต (Chelate Compound) สารอินทรีย์ที่ทำให้เกิดตะกอนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดซีเลต ต้องมีฟังก์ชันนอล กรุ๊ปเป็นอะซิดิกกรุ๊ป (acidic group) คือมีหมู่ $-\text{H}$ และ $-\text{OH}$ หรือโคออดิเนติงกรุ๊ป (Coordinating group) คือมีอะตอมที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ

Acidic group

$-\text{COOH}$ carbonyl

$-\text{OH}$ hydroxyl

$=\text{NH}$ imine

$=\text{NO}-\text{OH}$ nitroxyl

$=\text{N}-\text{OH}$ oxime

Coordinating group

$-\text{NH}_2$ amino

"N" Cyclic nitrogen เช่น ไพรีดีน

$-\text{NO}_2$ nitro

$-\text{NO}$ nitroso

$=\text{N}-\text{OH}$ oxime

Acidic group

– SO₃H sulfonic

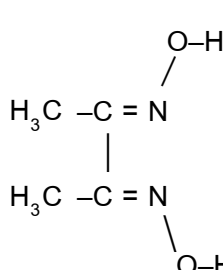
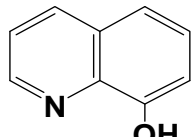
Coordinating group

= O carbonyl

อะซิดิกกรุปและโคออร์ดิเนติงกรุป ต้องอยู่ในตำแหน่งที่ทำให้เมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ แล้วให้สารประกอบที่เป็นวง 5 – 6 เหลี่ยมที่เสถียร และโลหะต้องมีค่าเลขออกซิเดชันและค่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Oxidation number and Coordination number) ที่เหมาะสม

ตัวตกตะกอนอินทรีย์ที่ทำให้เกิดสารประกอบซีเลตกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการแยกไอออนของโลหะต่างๆ ออกจากกันได้ ตารางที่ 1.5 คือตัวอย่างของตัวตกตะกอนอินทรีย์ที่ใช้ในการแยกไอออนของโลหะต่างๆ ออกจากกัน

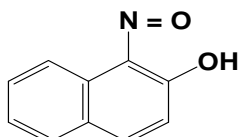
ตารางที่ 1.5 ตัวตกตะกอนที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้ในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลาย

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

ตัวตกตะกอน

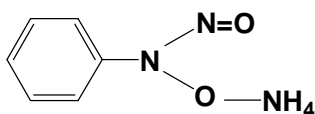
ใช้สำหรับตกตะกอน

3. 1-ไนโตรโซ-2-เนฟทอล
(1-Nitroso-2-naphthol)



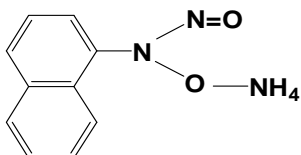
ใช้ตกตะกอน Co^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} ใช้ในการแยก Co^{2+} จาก Ni^{2+} ได้โดยการออกซิไดซ์ Co^{2+} เป็น Co^{3+} แล้วตกตะกอนจากนั้น นำตะกอนไปเผาเป็น Co_3O_4

4. แอมโมเนียม ฟีนิลไนโตรโซไฮดรอกซีลามีน (Ammonium phenylnitrosohydroxylamine) หรือ คัพเฟอร์รอน (Cupferron)



ใช้ตกตะกอน Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} , U^{4+} และ Fe^{3+} ในสารละลายที่มี 5 – 10% HCl หรือ H_2SO_4 ที่ pH ต่ำๆ สามารถตกตะกอน Cu^{2+} , Hg^{2+} และ Bi^{2+} ปกตินิยมใช้เป็นวิธีแยก Fe^{3+} ออกจากการรบกวนการวิเคราะห์ Al^{3+}

5. แอมโมเนียมเนฟทิลไนโตรโซไฮดรอกซีลามีน (Ammonium naphthylnitroso hydroxylamine) หรือ นีโอคัพเฟอร์รอน (neocupferon)

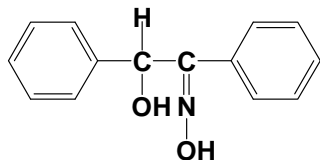


ใช้ในการวิเคราะห์ได้เช่นเดียวกับคัพเฟอร์รอนแต่ให้ตะกอนที่มีการละลายต่ำกว่า

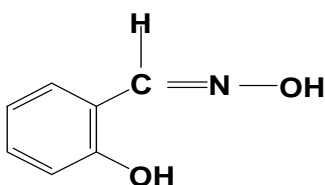
6. แอลฟา-เบนโซอินออกซิม (α -Benzoin oxime) หรือคัพรอน (Cupron)

ใช้ในการแยก Cu^{2+} ได้ดีในสารละลายที่มี ammoniacal tartrate วิธีนี้มีความเฉพาะเจาะจงสูงมาก Mo^{4+} สามารถแยกออกได้ในสารละลายกรดมินเนลรอล จากนั้นนำไปเผาให้ MoO_3 เพื่อนำไปชั่ง

ตัวตกตะกอน**ใช้สำหรับตกตะกอน**



7. ซาลิไซลาลดอกซิม
(Salicyladoxime)



ใช้ตกตะกอนแคทไอออนได้หลายตัวโดยการควบคุม 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)

ในกระบวนวิชา CM333 ได้ศึกษาถึงเทคนิคและวิธีการอิเล็กโทรไลซิส และการประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณมาแล้ว ทำให้ทราบว่าถ้าต้องการให้ไอออนของโลหะเกิดอิเล็กโทรไลซิส ให้โลหะเกาะที่ขั้วได้นั้นต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์สูง มากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของโลหะนั้นๆ เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดมีค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวแตกต่างกัน จึงสามารถใช้วิธีควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วทำงานเพื่อทำให้เกิดการแยกได้ เช่น ทองแดงไอออนในสารละลาย 1 M. ของ H^+ สามารถแยกออกจากไอออนของโลหะต่างๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นลบ มากกว่า -0.8 โวลต์ได้ และการแยกจะทำได้สมบูรณ์ตามทฤษฎีเมื่อศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะทั้งสองต่างกันอย่างน้อย 0.25 โวลต์ ในทางปฏิบัติค่านี้ต้องรวมถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการในการควบคุมศักย์ไฟฟาลดลง ดังนั้น ในทางปฏิบัติโลหะที่ต้องการแยกต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่างกันถึง 0.4 โวลต์ จึงจะทำให้การแยกเกิดได้สมบูรณ์ ในกรณีที่โลหะ 2 ชนิดที่ต้องการแยกมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันแตกต่างกันน้อยมาก การแยกให้สมบูรณ์โดยตรงย่อมทำไม่ได้ ต้องใช้วิธีการอื่นๆ เข้าช่วยทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะตัวใดตัวหนึ่งเปลี่ยนไป วิธีที่ใช้ปฏิบัติทุกๆ ไป คือ การเติมสารคอมเพลกซิงเอเจนต์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรของโลหะจะมีผลทำให้การเกิดอิเล็กโทรไลซิสต้องใช้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้งสอง

ตารางที่ 2.6 ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของโลหะบางตัวเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นไซยาไนด์ไอออน

โลหะ	ศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของสารละลาย 0.1 M ไอออนของโลหะ (โวลต์)	ศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะไซยาไนด์เข้มข้น 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 จนกระทั่งตะกอน $Cd(OH)_2$ ละลายหมดแล้วนำไปทำอิเล็กโทรไลซิส จะให้แคดเมียมเกาะที่ขั้วได้ การประยุกต์อีกวิธีหนึ่ง คือ แยกทองแดงออกจากบิสมัท โลหะทั้งสองนี้ไม่สามารถแยกออกจากกันได้ในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของโลหะทั้งสอง แต่ถ้าเติมไซยาไนด์ไอออน พบว่าทองแดงจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไซยาไนด์ ทำให้ต้องการศักย์ไฟฟ้าในการทำ อิเล็กโทรไลซิสมากขึ้น ทำให้บิสมัทสามารถเกิดอิเล็กโทรไลซิสเกาะที่ขั้วแยกออกมาก่อน การแยกจะเกิดได้ดีขึ้นอีกถ้าเติมทาร์เทรตลงไปในการละลายด้วย

การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ (Separation by Volatilization)

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

1. การทำให้กลายเป็นไอของสารอินทรีย์ ตัวทำละลายอินทรีย์ทุกตัวสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่น เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวทำละลายอินทรีย์มันจะกลายเป็นไอ เมื่อไอถูกความเย็นก็สามารถควบแน่นกลับมาเป็นของเหลวได้อีก ทำให้ได้ตัวทำละลายที่บริสุทธิ์ขึ้น ถ้าการกลั่นมีผลทำให้สารอินทรีย์ถูกกลั่นออกมาได้หลายตัว การแยกจะเกิดได้ไม่สมบูรณ์ ต้องใช้เทคนิคของการกลั่นที่เรียกว่า การกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation) ประสิทธิภาพของการกลั่นจะเกิดขึ้นดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับ การออกแบบและขนาดของคอลัมน์ และอัตราส่วนของการรีฟลักซ์ (Reflux ratio)

$$\text{Reflux ratio} = R_D = \frac{L}{D} \dots\dots\dots(1.3)$$

เมื่อ D คือส่วนของสารที่ถูกกลั่นออกไป

L คือส่วนของสารที่อยู่ในคอลัมน์เป็นของเหลวที่ถูกรีฟลักซ์ (Reflux liquid)

นอกจากใช้วิธีให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนสถานะของของเหลวให้กลายเป็นไอแล้ว ยังสามารถใช้วิธีการลดความดันได้อีกด้วย สำหรับรายละเอียดของเทคนิคและวิธีการกลั่นสารอินทรีย์ นักศึกษาจะได้เรียนรู้ในสาขาเคมีอินทรีย์

2. การทำให้กลายเป็นไอของอนินทรีย์ เราสามารถเปลี่ยนสถานะของสปีชีส์ที่สนใจให้กลายเป็นไอได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อน การเติมกรด การทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการทำให้เกิดสารประกอบที่กลายเป็นไอได้ การแยกสารอนินทรีย์ โดยทำให้กลายเป็นไอทำได้ง่ายและสะดวกกว่าสารอินทรีย์ สามารถทำการกลั่นเพียงครั้งเดียวก็พอ เพราะสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วนในการกลั่นสารอนินทรีย์มีค่าสูงมากและมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับการกลั่นแต่ละวิธีด้วย เทคนิคในการกลั่นแบบลำดับส่วนไม่เคยถูกนำมาใช้กับการกลั่นสารอนินทรีย์เลย เพราะการกลั่น

ในการทำให้สารอนินทรีย์กลายเป็นไอ บางครั้งพบว่าต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นช่วยด้วย ถ้าสารที่สนใจไม่สามารถถูกทำให้กลายเป็นไอได้โดยตรง ตัวอย่างเช่น สารประกอบพวก ฮาโลเจน สามารถกลั่นแยกออกจากสารละลายของน้ำได้โดยเปลี่ยนสารประกอบฮาโลเจนให้อยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเฮไลต์ หรือในรูปของธาตุที่กลายเป็นไอได้ เช่น Cl_2 Br_2 และ I_2 เสียก่อน จากนั้นจึงทำการกลั่น เช่น โบรไมต์สามารถแยกออกจากคลอไรต์ได้ โดยทำให้เกิดออกซิเดชันกับกรดเทลลูริก (Telluric acid) หรือโพแทสเซียมไฮโดรเจนไอโอเดต จะเกิดโบรมีนขึ้น แล้วทำการกลั่นจะได้ก๊าซโบรมีนแยกออกมา หรือถ้าต้องการแยกไอโอไดต์ออกจากโบรไมต์และคลอไรต์สามารถทำได้โดยต้มสารละลายผสมนี้กับกรดไนตริก จะทำให้เกิดไอโอดีนที่สามารถกลั่นให้กลายเป็นไอแยกออกมาได้

อาร์ซีนิก พลวง และดีบุก สามารถแยกออกจากธาตุอื่นๆ ได้โดยทำการกลั่นในสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วยกรดซัลฟูริกและกรดเกลือ อาร์ซีนิก(III) สามารถกลั่นแยกออกมาได้ในรูปของคลอไรด์ (AsCl_3) ที่อุณหภูมิ 110°C เมื่อทำการกลั่นต่อไปจนอุณหภูมิถึง $155 - 165^\circ\text{C}$ แอนติโมนีไตรคลอไรด์ (SbCl_3) จะถูกกลั่น ควรมีการเติมกรดเกลือระหว่างทำการกลั่นและต้องมีการเติมกรดฟอสฟอริกลงในสารละลายด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับดีบุก (IV) จึงทำให้ดีบุกไม่ถูกกลั่นออกมาในรูปของดีบุกคลอไรด์ เมื่ออาร์ซีนิก และพลวงถูกกลั่นออกหมดแล้ว ถ้าต้องการให้ดีบุกถูกกลั่นออกมาบ้างให้เติมกรดไฮโดรโบรไมต์ ซึ่งจะทำให้เกิดเกลือ SnBr_4 ที่สามารถถูกกลั่นออกมาได้ที่อุณหภูมิ 140°C

ตารางที่ 1.7 การแยกสารอนินทรีย์บางตัว โดยการทำให้กลายเป็นไอ

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	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CdS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$
F^-	เติม SiO_2 แล้วทำให้	H_2SiF_6	เก็บในสารละลายเบส

สารที่ต้องการวิเคราะห์	การเตรียมสารตัวอย่าง	สปีชีส์ที่กลายเป็นไอ	วิธีการเก็บสารที่กลายเป็นไอออกมา
Si	เติม HF	SiF ₄	เก็บในสารละลายเบส
H ₃ BO ₃	เติม H ₂ SO ₄ และ เมทานอล	B(OCH ₃) ₃	เก็บในสารละลายเบส
Cr ₂ O ₇ ²⁻	เติม HCl เข้มข้น	CrO ₂ Cl ₂	เก็บในสารละลายเบส
NH ₄ ⁺	เติม NaOH	NH ₃	เก็บในสารละลายกรด
As ₂ O ₃	เติม HCl เข้มข้น	AsCl ₃	—

การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Separation by Solvent Extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการแยกสารประกอบที่สนใจออกจากสารผสม โดยอาศัยหลักการกระจายของตัวถูกละลาย (Solute) หรือสารที่สนใจระหว่างตัวทำละลาย 2 ชนิด ที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ปริมาณของตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายแต่ละชนิดจะมีค่าเท่ากับเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย อัตราส่วนความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 1 ต่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่ 2 ที่สมดุล คือ ค่าคงที่ของสมดุลที่เรียกว่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Distribution coefficient, K_d) หรือสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (Partition coefficient, P) ซึ่งเป็นค่าคงที่เฉพาะตัวถูกละลายชนิดหนึ่งๆ สำหรับตัวทำละลายคู่หนึ่งๆ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เท่านั้น วิธีการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลว 2 ชนิด มีชื่อเรียกว่า Liquid-Liquid extraction โดยปกติของเหลวชนิดหนึ่งคือน้ำ ส่วนของเหลวอีกชนิดหนึ่งคือตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งตัวทำละลายทั้งสองจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน น้ำเป็นตัวทำละลายที่สามารถละลายไอออนต่างๆ หรือสารประกอบอินทรีย์ที่โพลาร์ ตัวทำละลายอินทรีย์สามารถละลายสารประกอบที่เป็นกลางหรือสารประกอบอินทรีย์ชนิด นอน-โพลาร์ ดังที่กล่าวไว้ว่า “like dissolves like”

ในกรณีที่ใช้การสกัดใช้ตัวทำละลายที่เป็นของเหลวชนิดเดียว สกัดสารที่สนใจออกจากสารตัวอย่างของแข็ง จะเรียกวิธีการสกัดนี้ว่า Solid-liquid extraction ตัวทำละลายของเหลวที่ใช้ในการสกัดจะเป็นตัวทำละลายอินทรีย์หรือน้ำขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่างที่ต้องสกัด เครื่องมือที่ใช้ในการสกัดแบบนี้ถูกดัดแปลงมาจกระทั่งเหมาะสมกับการใช้งาน และมีชื่อเรียกเฉพาะว่าเครื่องสกัดซอกเล็ต (Soxhlet extractor)

การสกัดเพื่อแยกสารที่สนใจออกจากสารอื่นๆ จะใช้วิธีการสกัดเพียงครั้งเดียวหรือสกัดหลายๆ ครั้งนั้น ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการสกัดและความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของสารที่ทำการแยกออกจากกันนั้น หรือประสิทธิภาพในการแยก นอกจากนี้การแยกอาจทำได้ดีขึ้น ถ้าใช้เทคนิคในการเติมสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารที่ต้องการแยก วิธีการสกัดมีประโยชน์มากในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลายของน้ำและเป็นวิธีที่สามารถทำให้ความเข้มข้นของไอออนของโลหะสูงขึ้นด้วย สำหรับรายละเอียดของทฤษฎี เทคนิค และวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายจะกล่าวไว้ในบทที่ 2

การแยกโดยวิธีโครมาโตกราฟี (Separation by Chromatography)

โครมาโตกราฟีเป็นเทคนิคและวิธีการแยกอีกแบบหนึ่งที่นิยมใช้กันกว้างขวางมากที่สุด นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นเทคนิคในการทำให้สารละลายเข้มข้นขึ้น สามารถประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณและในการแสดงเอกลักษณ์ (identification) หรือวิเคราะห์ทางคุณภาพได้ด้วย กรรมวิธีในการทำโครมาโตกราฟีคือ การทำให้ส่วนผสมของสารตัวอย่างแยกตัวออกจากกันเป็นโซนหรือแบ่งเป็นตอนๆ ซึ่งเกิดขึ้นได้จากการกระจายของสารตัวอย่างระหว่างเฟสสองเฟส ซึ่งเฟสหนึ่งคือเฟสที่เคลื่อนที่ได้ (mobile phase) อีกเฟสหนึ่งคือเฟสที่อยู่กับที่ (stationary phase) การเคลื่อนที่ของเฟสที่เคลื่อนที่ได้จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของสารผสมแต่ละชนิดในสารละลายตัวอย่างแตกต่างกัน จึงทำให้สารผสมแยกออกจากกันเป็นตอนๆ หรือเป็นโซนได้ กระบวนการที่ตัวถูกละลายเคลื่อนที่แยกออกจากกันได้โดยมีตัวทำละลายที่เคลื่อนที่ได้เป็นตัวพาเรียกว่า อีลูชัน (elution) หรือการอีลูท ซึ่งตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวพาตัวถูกละลายนั้นจะถูกเรียกว่าตัวอีลูท (eluent) และตัวถูกละลายซึ่งถูกอีลูทจะเรียกว่า อีลูเอท (eluate) เหตุที่เรียกการวิเคราะห์นี้ว่าโครมาโตกราฟี เพราะผู้ค้นพบกรรมวิธีการวิเคราะห์แบบนี้เป็นคนแรกได้พบว่าการแยกที่ทำให้เกิดเป็นโซนหรือเป็นตอนๆ นั้นให้โซนที่มีสี จึงตั้งชื่อวิธีการวิเคราะห์ว่า โครมาโตกราฟี (Chromatography) ซึ่งมาจากภาษากรีกที่แปลว่า “สีและการเขียน” (color and to write) คำว่าโครมาโตกราฟีจึงถูกใช้มาโดยตลอดสำหรับการวิเคราะห์ที่มีกรรมวิธีดังกล่าว ถึงแม้ว่าจะได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการใหม่ๆ ขึ้นมาโดยที่วิธีวิเคราะห์นั้นไม่ได้ให้โซนที่มีสีก็ตาม

วิธีโครมากราฟีถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักชีววิทยาชาวรัสเซีย ชื่อ Michael Tswett ในปี ค.ศ. 1906 เขาได้ค้นพบ วิธีการแยกคลอโรฟิลล์ ออกจากสารมีสีต่างๆ ในพืช โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตบรรจุในคอลัมน์ จากนั้นใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์ละลายสารตัวอย่างใส่ลงบนส่วนบนของคอลัมน์ แล้วผ่านปิโตรเลียมอีเทอร์ลงในคอลัมน์ตลอดเวลา ด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม พบว่าสารที่มีสีของพืชจะถูกแบ่งออกมาเป็นตอนๆ หลังจากพยายามทำให้แต่ละส่วนของสารมีสีแยกออกจากกันได้สมบูรณ์ จะได้สารมีสีแต่ละส่วนที่สามารถแยกนำมาวิเคราะห์ได้ ซึ่งในครั้งแรกที่ค้นพบวิธีการนี้ได้ให้ชื่อว่า โครมาโตกราฟี ดังนั้น คำว่าโครมาโตกราฟีจึงได้ถูกใช้มาจนถึงปัจจุบัน ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการของโครมาโตกราฟีเพื่อให้การวิเคราะห์ทำได้ดีขึ้น จนกระทั่งได้เทคนิคและวิธีการวิเคราะห์หลายวิธี ทำให้เกิดการจัดแบ่งชนิดและวิธีการของโครมาโตกราฟีขึ้น การแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟีสามารถแบ่งตามชนิดของเฟสเคลื่อนที่ จากนั้นสามารถแบ่งย่อยๆ ได้อีก ตามลักษณะของวิธีการทำโครมาโตกราฟี คือแบ่งเป็นคอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column Chromatography) และเพลนโครมาโตกราฟี (Plan Chromatography) และสามารถแบ่งต่อไปได้อีก ตามชนิดของเฟสอยู่กับที่

การแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟี

เฟสเคลื่อนที่ได้ประกอบด้วย 2 ชนิด คือ ของเหลว และก๊าซ ดังนั้นวิธีโครมาโตกราฟีจึงแบ่งได้เป็น 2 แขนง ดังนี้คือ

1. ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) ประกอบด้วยเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ 2 วิธี คือวิธีที่ใช้ของเหลวเป็นเฟสอยู่กับที่เรียกว่า gas-liquid chromatography (GLC) เฟสที่เขียนขึ้นก่อนหมายถึงเฟสที่เคลื่อนที่ได้ ส่วนเฟสที่เขียนตามมาที่หลังหมายถึงเฟสที่อยู่กับที่ และวิธีที่ใช้ของแข็งเป็นเฟสอยู่กับที่ เรียกว่า gas-solid chromatography (GSC) สำหรับรายละเอียดของเทคนิคและวิธีการของก๊าซโครมาโตกราฟีจะกล่าวไว้ในบทที่ 3

2. ลิกวิดโครมาโตกราฟี (Liquid Chromatography) วิธีโครมาโตกราฟีที่ใช้ของเหลวเป็นเฟสเคลื่อนที่ สามารถแบ่งได้อีกหลายวิธีขึ้นอยู่กับเทคนิคของการทำโครมาโตกราฟี คือ

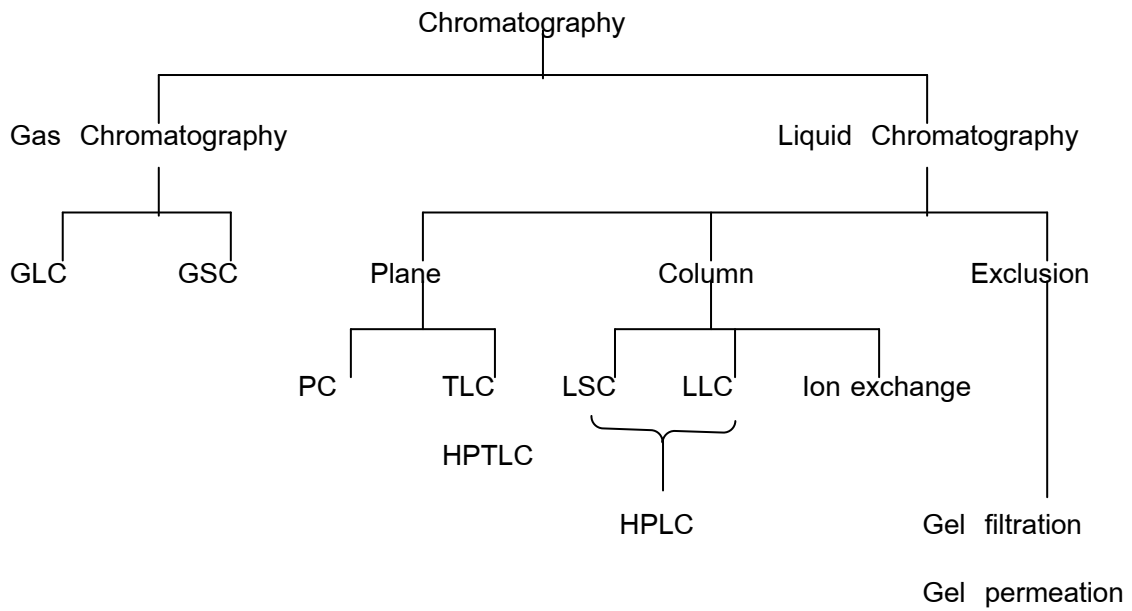
1) การทำโครมาโตกราฟีแบบแผ่น ที่เรียกว่า plane chromatography ถ้าเฟส อยู่กับที่เป็นของเหลวจะเรียกว่า Liquid-Liquid Chromatography (LLC) ตัวอย่างเช่น การทำ Paper Chromatography (PC) หรือ Thin Layer Chromatography (TLC) บางชนิด ถ้าเฟสอยู่กับที่เป็นของแข็งจะเรียกว่า Liquid-Solid Chromatography (LSC) ตัวอย่างเช่น การทำ Thin Layer Chromatography

2) การทำโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์ (Column Chromatography) การทำโครมาโตกราฟีแบบนี้เป็นที่รู้จักกันดี และใช้กันมากโดยทั่วไป สามารถใช้ได้กับเฟสอยู่กับที่ที่เป็นของเหลว เรียกว่า LLC หรือที่เป็นของแข็งซึ่งเรียกว่า LSC การทำลิกวิดโครมาโตกราฟีแบบคอลัมน์นี้ ได้

3) ถ้าเฟสอยู่กับที่เป็นของแข็งที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ เช่น เรซิน จะทำให้เกิดเทคนิคการวิเคราะห์ที่เรียกว่า ion exchange chromatography

4) ถ้าเฟสอยู่กับที่คือสารที่ไม่สามารถเกิดการดูดซับหรือแบ่งส่วนหรือแลกเปลี่ยนไอออน แต่เป็นสารที่สามารถกีดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของสารตัวอย่างเนื่องจากมีรูพรุนให้สารตัวอย่างผ่านเข้าไปได้จะเรียกเทคนิคของการวิเคราะห์นี้ว่า เอกซ์คลูชันโครมาโตกราฟี (Exclusion Chromatography)

การจัดแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟีตามที่กล่าวมาสามารถรวบรวมแสดงเป็นแผนภูมิได้ดังรูปที่ 1.2 สำหรับรายละเอียดของลิวิตโครมาโตกราฟีได้กล่าวไว้ในบทที่ 4 และ 5



รูปที่ 2.2 แสดงการแบ่งชนิดของโครมาโตกราฟี

แบบฝึกหัดบทที่ 1

1. การแบ่งวิธีการแยกตามชนิดของเฟสมีกี่วิธี และแต่ละวิธีทำให้เกิดเทคนิควิธีการวิเคราะห์แยกแบบใดบ้าง
2. ความผิดพลาดในการแยกเกิดขึ้นได้อย่างไร มลทินจะมีผลต่อความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้เมื่อไร
3. การแยกโดยวิธีการตกตะกอนทำได้อย่างไร ควรเลือกตัวตกตะกอนและควบคุมสภาวะของสารละลายอย่างไร
4. ในการตกตะกอนแยก คู่ของไอออนต่อไปนี้ควรใช้ตัวตกตะกอนอินทรีย์ตัวใด 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^{3+}
 - g) Cd^{2+}, Zn^{2+}
 - h) $SO_4^{=}, CO_3^{=}$
 - i) $Cl^{-}, SO_4^{=}$
 - j) I^{-}, NO_3^{-}
 - k) $AsO_4^{=}, PO_4^{=}$
 - l) $AsO_4^{=}, AsO_2^{-}$
5. ในการตกตะกอนแยกคู่ของไอออนต่อไปนี้ ควรใช้ตัวตกตะกอนอินทรีย์ตัวใด และควบคุมสภาวะของสารละลายอย่างไร ให้เขียนสูตรของตะกอนที่เกิดขึ้น และบอกว่าตะกอนที่ได้เป็นสารประกอบที่คล้ายเกลือหรือสารประกอบเชิงซ้อน
 - a) Mg^{2+}, Ca^{2+}
 - b) Fe^{3+}, Ti^{4+}
 - c) Na^{+}, K^{+} (3 วิธี)
 - d) $SO_4^{=}, NO_3^{=}$ (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+}
 - j) Fe^{2+}, Fe^{3+}
 - k) Cu^{2+}, Zn^{2+}

6. ต้องการแยกโลหะ M^{2+} ออกจาก N^+ โดยตกตะกอนเป็นโลหะซัลไฟด์ โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้น H_3O^+ เท่ากับ 0.10 M และอิ่มตัวด้วย H_2S ถ้าต้องการแยก N_2S ออกมาก่อน โดยให้มีความเข้มข้นเหลือเพียง 10^{-6} โดยที่ MS ยังไม่ตกตะกอนเลย เมื่อให้ความเข้มข้นของ M^{2+} ที่เริ่มตกตะกอนมีค่าเท่ากับ 0.10 M จงหาว่าอัตราส่วนที่น้อยที่สุดของค่า K_{sp} ของ MS ต่อ H_2S ควรมีค่าเท่ากับเท่าไร จึงจะทำให้แยกออกจากกันได้ตามที่กล่าว
7. จงหาสภาวะที่สามารถแยก Pb^{2+} และ Tl^+ ออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ โดยตกตะกอนกับ H_2S ในสารละลายที่มี Pb^{2+} และ Tl^+ เข้มข้น อย่างละ $0.1F$
8. ถ้าต้องการแยก Cu^{2+} และ Ni^{2+} ออกจากกันโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิส ให้โลหะเกาะที่ขั้วทำได้ อย่างไร จงอธิบาย
9. ทองแดงในโลหะผสมถูกนำมาวิเคราะห์โดยวิธีทำอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้วในสารละลาย 0.5 M HCL (ไม่คำนึงถึงการเกิดคลอโรคอมเพลกซ์) ถ้าโลหะผสมประกอบด้วยทองแดง 75% ดีบุก 10% และตะกั่ว 15% จงหาเศษส่วนของทองแดง (fraction of Cu) ที่สามารถเกาะที่ขั้วได้ โดยโลหะอื่นไม่สามารถเกาะได้เลย (ตอบ $6.6 \times 10^{-16}\%$)
10. ทองแดงและนิกเกิลสามารถแยกออกจากกันด้วยวิธีการทำอิเล็กโทรไลซิส ควบคุมกระแสให้คงที่ โดยควบคุม 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 จึงจะทำให้เกิดผลที่กลายเป็นไอได้กับสารตัวใดตัวหนึ่ง (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) As_2O_3, Al_2O_3 |
| e) $CaSO_4, CaSO_3$ | l) $SbCl_3, SnCl_4$ |
| f) $K_2CrO_7, Ce(SO_4)_2$ | m) $PbCl_2, HgCl_2$ |
| g) $CaCO_3, CaC_2O_4$ | |

12. โครมาโตกราฟีแบ่งได้กี่ชนิด อะไรบ้าง

13. วิธีโครมาโตกราฟีสามารถประยุกต์ใช้ทางการวิเคราะห์ได้กี่แบบ

