

บทที่ 2

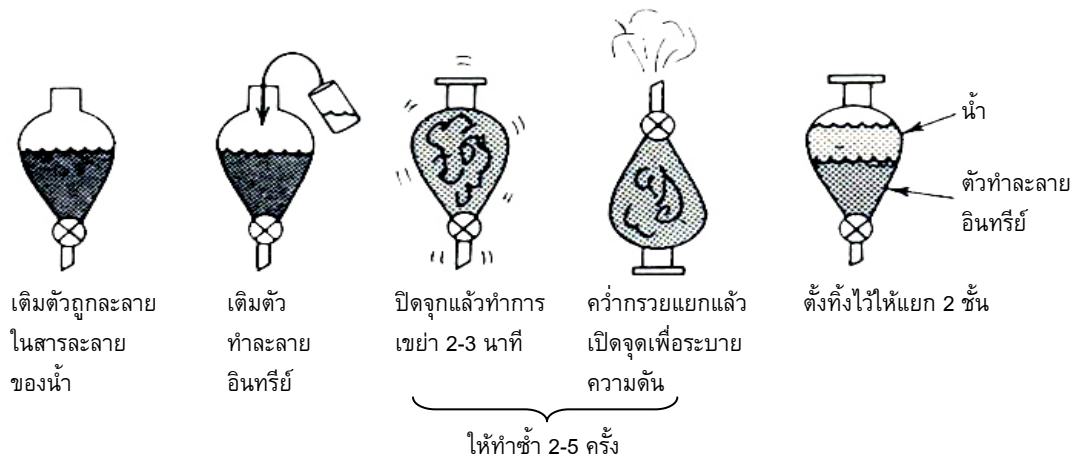
การสกัดด้วยตัวทำละลาย

Solvent extraction

การสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถทำได้โดยใช้ตัวทำละลายของเหลวชนิดหนึ่งสกัด ตัวถูกละลายออกจากของเหลวอีกชนิดหนึ่ง มีชื่อเรียกวิธีการสกัดนี้ว่า liquid-liquid extraction ซึ่งมีเทคนิคสำหรับการวิเคราะห์อยู่ 3 วิธี คือ วิธีการสกัดแบบแบทช์ (Batch extraction) วิธีการสกัดแบบต่อเนื่อง (Continuous extraction) และการสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ (Counter current extraction) ถ้าการใช้ตัวทำละลายของเหลวชนิดเดียวสกัดตัวถูกละลายออกจากสารตัวอย่างของแข็ง จะเรียกรวมการสกัดนี้ว่า Solid-liquid extraction การสกัดจะเกิดขึ้นดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับความสามารถละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลาย ถ้าตัวถูกละลายสามารถละลายได้น้อย จำเป็นต้องใช้เทคนิคของการสกัดที่ทำได้อย่างต่อเนื่อง และใช้ตัวทำละลายเพียงเล็กน้อย จะเห็นได้ว่าเทคนิคการสกัดมีได้หลายวิธี การสกัดจะเลือกใช้เทคนิคและวิธีการใดนั้นขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของการสกัด หรือชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย

การสกัดแบบแบทช์ (Batch extraction)

การสกัดแบบแบทช์ เป็นเทคนิคที่ง่ายที่สุดของวิธีการสกัดที่เรียกว่า liquid-liquid extraction ซึ่งมีหลักการ คือ ทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายในตัวทำละลายที่ 1 (ปกติคือตัวทำละลายของน้ำ) กระจายไปสู่ตัวทำละลายที่ 2 (ปกติคือตัวทำละลายอินทรีย์) โดยที่ตัวทำละลายทั้งสองชนิดนี้สัมผัสกันอย่างใกล้ชิด แต่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน วิธีการสกัดสามารถทำได้ง่ายๆ คือ นำสารละลายของน้ำที่มีตัวถูกละลายที่ต้องการแยกใส่ในกรวยแยก (Separatory funnel) แล้วเติมตัวทำละลายอินทรีย์ตามลงไป ในกรวยแยก จากนั้นเขย่ากรวยแยก 2-3 นาที ให้คว่ำกรวยแยกแล้วเปิดจุกเพื่อระบายความดัน แล้วหงายกรวยเพื่อทำการเขย่าต่อ ทำแบบนี้ 2-3 ครั้ง จนกระทั่งการกระจายของตัวถูกละลายระหว่างตัวทำละลายทั้งสองถึงสมดุล ตั้งกรวยแยกทิ้งไว้จนกระทั่งตัวทำละลายทั้งสองแยกชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลว 2 ชั้น โดยใช้กรวยแยก

ถ้าตัวถูกละลาย A ถูกนำมาทำการสกัดด้วยวิธีดังกล่าวนี้ เมื่อการสกัดถึงสมดุลอัตราส่วนของการกระจายของ A ระหว่างตัวทำละลายที่ 1 และที่ 2 จะมีค่าคงที่ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (Distribution Coefficient, K_d) หรือสัมประสิทธิ์ของการแบ่งส่วน (Partition Coefficient)

$$K_d = \frac{[A]_2}{[A]_1} \dots\dots\dots(2.1)$$

- K_d คือ ค่าคงที่ที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการกระจาย
- $[A]_1^*$ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายของน้ำ
- $[A]_2^*$ คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย หมายถึงอัตราส่วนของตัวถูกละลาย A ที่อยู่ในตัวทำละลายทั้งสองเท่านั้น ไม่รวมถึงสปีชีส์อื่นๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียง ถ้าตัวถูกละลาย A สามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในชั้นของตัวทำละลายให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสปีชีส์อื่นๆ ได้อีก ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะไม่ถูกนำมาคิดในค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย จะคิดเฉพาะสปีชีส์ A เพียงอย่างเดียว แต่ถ้านำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาคิดเป็นความเข้มข้นรวมของตัวถูกละลายทั้งหมดที่อยู่ในตัวทำละลายด้วยนั้นจะได้อัตราส่วนของความเข้มข้นรวมของตัวถูกละลายทุกสปีชีส์ ซึ่งหมายถึงอัตราส่วนของการกระจาย (Distribution ratio, D) นั่นคือ

* ความเข้มข้นที่แทนในสูตรของค่า K_d สามารถใช้ได้ทุกหน่วย เช่น โมลาร์นอร์มอล เปอร์เซ็นต์ หรือ จำนวนกรัมต่อปริมาตร เป็นต้น แต่มีข้อแม้ว่า ต้องใช้หน่วยของเศษและส่วนเป็นหน่วยเดียวกัน

$$D = \frac{[C_A]_2}{[C_A]_1} \dots\dots\dots(2.2)$$

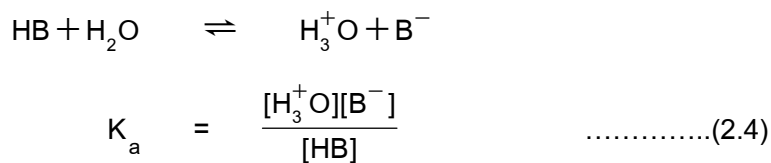
เมื่อ $[C_A]_1^*$ คือ ความเข้มข้นรวมของ A ทุกสปีชีส์ในตัวทำละลายของน้ำ

$[C_A]_2^*$ คือ ความเข้มข้นรวมของ A ทุกสปีชีส์ในตัวทำละลายอินทรีย์

D และ K_d จะมีค่าเท่ากันเมื่อการสกัดไม่มีผลของปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นคือ มีตัวถูกละลายอยู่ในรูปของสปีชีส์เดียวกันเท่านั้น ตัวอย่างเช่น ทำการสกัดกรดเบนโซอิก (HB) ในสารละลายของน้ำ (โดยทำให้สารละลายมี pH ต่างๆ โดยใช้กรดเกลือ เพื่อป้องกันไม่ให้กรดเบนโซอิกแตกตัว แสดงว่าในสารละลายของน้ำจะมีสปีชีส์ของ HB เพียงอย่างเดียว) ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์อีเทอร์ จะเกิดสมดุลของ HB ระหว่างน้ำกับอีเทอร์ขึ้น ดังแสดงใน รูปที่ 2.2 (a) และได้ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเท่ากับค่าอัตราส่วนของการกระจาย

$$D = K_d = \frac{[HB]_{\text{ether}}}{[HB]_{\text{aqueous}}} \dots\dots\dots(2.3)$$

ถ้าในสารละลายของน้ำไม่ถูกทำให้มี pH ต่างๆ คือไม่มีการเติมกรดเกลือ พบว่าในชั้นของน้ำ กรดเบนโซอิกจะแตกตัวได้ ดังนี้



แสดงว่าในการสกัดมีสมดุลเกิดขึ้นสองชนิด คือ สมดุลของการกระจาย HB ระหว่างตัวทำละลายของน้ำกับอีเทอร์ และสมดุลของการแตกตัวของ HB ดังแสดงใน รูปที่ 2.2 (b) ในกรณีนี้ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายจะมีค่าไม่เท่ากับอัตราส่วนของการกระจาย

$$K_d = \frac{[HB]_{\text{et.}}}{[HB]_{\text{aq.}}}$$

$$D = \frac{[HB]_{\text{et.}}}{([HB] + [B^-])_{\text{aq.}}} \dots\dots\dots(2.5)$$

จากสมการที่ 2.4

* ความเข้มข้นที่แทนในสูตรของค่า D สามารถใช้ได้ทุกหน่วย เช่น โมลาร์นอร์มอล เปอร์เซ็นต์ หรือจำนวนกรัมต่อปริมาตร เป็นต้น แต่มีข้อแม้ว่า ต้องใช้หน่วยของเศษและส่วนเป็นหน่วยเดียวกัน

$$[B^-] = \frac{K_a [HB]}{[H_3O^+]} \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

แทนค่า 2.6 ลงใน 2.5

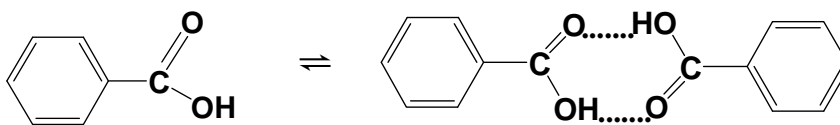
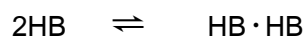
$$\therefore D = \frac{[HB]_{et.}}{[HB]_{aq.} \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{aq}}\right)}$$

ในเมื่อ $\frac{[HB]_{et.}}{[HB]_{aq.}}$ คือค่า K_d

$$\therefore D = \frac{K_d}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]_{aq}}} \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

เพราะค่า K_d และ K_a คือค่าคงที่ แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของการกระจายจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ $[H_3O^+]$ หรือ pH ของสารละลายของน้ำนั่นเอง

ในกรณีที่ซับซ้อนขึ้น คือ กรดเบนโซอิกสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้อีกด้วย เช่น ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นเบนซีน ในชั้นของเบนซีนกรด เบนโซอิก สามารถเกิดปฏิกิริยาไดเมอร์ไรซ์ได้ โดยเกิดพันธะไฮโดรเจนกับคาร์บอกซิลกรุป



$$K_{Di} = \frac{[\text{HB} \cdot \text{HB}]}{[\text{HB}]^2} \dots\dots\dots(2.8)$$

สมดุลต่างๆ ที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายทั้งสองชนิดแสดงในรูปที่ 2.2 (c) แสดงว่าใน ตัวทำละลาย ทั้งสองชนิดจะมีสปีชีส์ต่างๆ ของกรดเบนโซอิกเกิดขึ้น 3 ชนิด คือ $[\text{HB} \cdot \text{HB}]$ HB และ B^- (B^- เกิด จากการแตกตัวของกรดเบนโซอิก) ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของสปีชีส์ทั้ง 3 มีค่าต่างๆ กันดังนี้

$$K_{d(\text{HB})} = \frac{[\text{HB}]_{\text{ether}}}{[\text{HB}]_{\text{aqueous}}} \dots\dots\dots(2.9)$$

$$K_{d(\text{HB})} = \frac{[\text{B}^-]_{\text{benzene}}}{[\text{B}^-]_{\text{aqueous}}} \dots\dots\dots(2.10)$$

$$K_{d(\text{HB} \cdot \text{HB})} = \frac{[\text{HB} \cdot \text{HB}]_{\text{benzene}}}{[\text{HB} \cdot \text{HB}]_{\text{aqueous}}} \dots\dots\dots(2.11)$$

ถ้าเราสนใจอัตราส่วนของการกระจาย (D) ของกรดเบนโซอิก พบว่าอัตราส่วนของการกระจาย จะมีค่ามากหรือน้อยอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับค่า K_{Di} , K_a และ K_d ของกรดเบนโซอิก (HB) ดังนี้

$$D = \frac{([\text{HB}] + 2[\text{HB} \cdot \text{HB}])_{\text{ben.}}}{([\text{HB}] + [\text{B}^-])_{\text{aq.}}} \dots\dots\dots(2.12)$$

จากสมการที่ 2.8 จะได้

$$[\text{HB} \cdot \text{HB}] = K_{Di}[\text{HB}]^2 \dots\dots\dots(2.13)$$

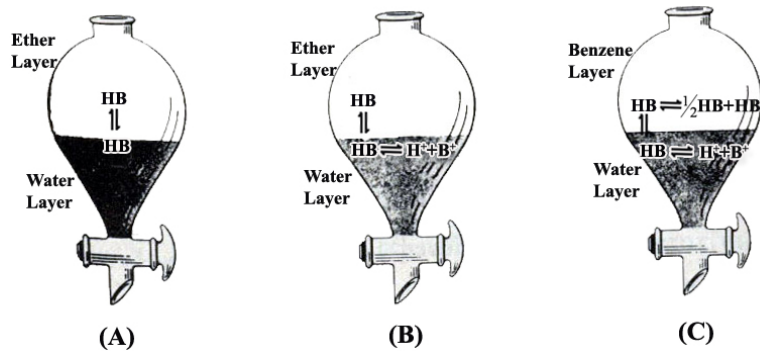
แทนค่า 2.6 และ 2.13 ลงในสมการ 2.12

$$\begin{aligned} D &= \frac{([\text{HB}] + 2K_{Di}[\text{HB}]^2)_{\text{ben.}}}{([\text{HB}] + K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]})_{\text{aq.}}} \\ &= \frac{[\text{HB}]_{\text{ben.}} (1 + 2K_{Di}[\text{HB}]_{\text{ben.}})}{[\text{HB}]_{\text{aq.}} (1 + K_a / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq.}})} \end{aligned}$$

จากสมการที่ 2.9 แสดงว่า $\frac{[\text{HB}]_{\text{ben.}}}{[\text{HB}]_{\text{aq.}}} = K_{d(\text{HB})}$

$$D = K_d \frac{(1 + 2K_{Di}[\text{HB}]_{\text{ben.}})}{(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq.}})} \dots\dots\dots(2.14)$$

จากสมการที่ 2.14 แสดงอัตราส่วนของการกระจายที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ในสารละลายที่เป็นกรดมาก (pH ต่ำ) ค่า D จะมีค่าสูง จึงพบกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าสารละลายเป็นเบส (pH สูง) ค่า D จะมีค่าน้อย กรดเบนโซอิกจะอยู่ในชั้นน้ำเป็นส่วนใหญ่ และอยู่ในรูปของเบนโซเอทไอออน



รูปที่ 2.2 แสดงการกระจายของกรดเบนโซอิก

- a) ระหว่างอีเทอร์กับน้ำที่ควบคุมให้มี pH ต่ำๆ
- b) ระหว่างอีเทอร์กับน้ำ
- c) ระหว่างเบนซินกับน้ำ

จากผลของการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้ค่า D ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายของน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2.7 และ 2.14 เราสามารถคำนวณหาค่า D เมื่อสารละลายของน้ำมี pH ต่างๆ กัน จากสมการทั้งสอง และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าทั้งสองได้โดยการพลอตกราฟระหว่างค่า $\log D$ และ pH กราฟที่ได้จะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับสมการของค่า D ว่าในการสกัดมีปฏิกิริยาข้างเคียงชนิดใดเกิดขึ้นบ้าง เช่น ในกรณีที่ค่า D มีค่าตามสมการที่ 2.7 คือมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเนื่องจากการแตกตัวของกรดเบนโซอิกเกิดขึ้นเพียงอย่างเดียว

$$D = \frac{K_d}{1 + \frac{K_a}{[H_3^+O]_{aq.}}}$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่างค่า $\log D$ กับ pH จะได้กราฟเส้นตรงสองเส้น ซึ่งเป็นช่วงของ pH ต่ำ และ pH สูง ในกรณีที่ pH ต่ำ แสดงว่า $[H_3^+O]_{aq.} \gg K_a$ ดังนั้นเทอม $\frac{K_a}{[H_3^+O]_{aq.}}$ จึงมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ 1 นั่นคือ สมการที่ 2.7 จะเหลือเพียง

$$D \cong K_d$$

เมื่อนำ \log เข้าในสมการจะได้

$$\text{Log } D = \log K_d = \text{ค่าคงที่}$$

ดังนั้น ในช่วง pH ต่ำๆ จะได้ค่า D คงที่ไม่ขึ้นอยู่ด้วย pH กราฟที่ได้จึงเป็นเส้นตรงที่ไม่มี ความชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ในกรณีที่มี pH สูง แสดงว่า $K_a \gg [H_3^+O]_{aq.}$ ดังนั้น เทอม $\frac{K_a}{[H_3^+O]_{aq.}}$ จึงมีค่ามากกว่า 1 มาก นั่นคือ สมการที่ 2.7 จะเหลือเพียง

$$D \cong \frac{K_d}{\frac{K_a}{[H_3^+O]_{aq.}}} = \frac{K_d [H_3^+O]_{aq.}}{K_a}$$

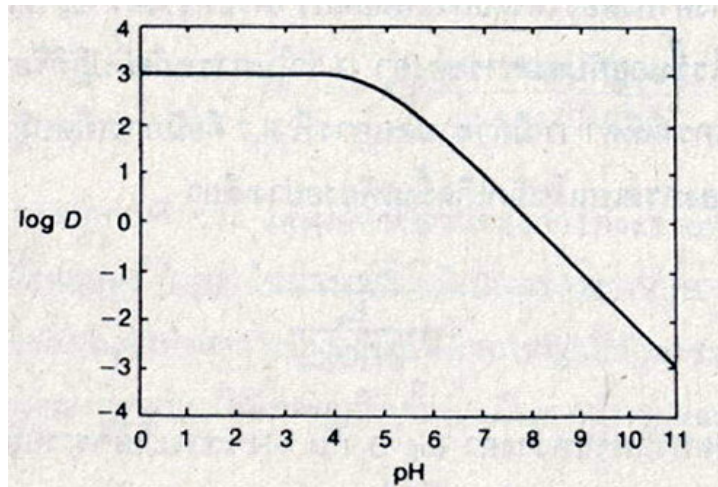
นำ \log เข้าสมการจะได้

$$\text{Log } D = \log K_d - \log K_a + \log [H_3^+O]$$

เมื่อค่า K_d และ K_a คือค่าคงที่ ให้ $\log K_d - \log K_a = \log K^*$

$$\therefore \log D = \log K^* - pH \quad \dots\dots\dots(2.15)$$

สมการที่ 2.15 คือสมการเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบ แสดงว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\log D$ กับ pH คือ $\log D$ จะมีค่าน้อยลง เมื่อ pH เพิ่มขึ้น กราฟที่ได้จึงมีลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของการกระจาย D กับ pH เมื่อตัวถูกละลายคือกรดอ่อนที่มีปฏิกิริยาข้างเคียงของการแตกตัวของกรดเกิดขึ้นในชั้นน้ำ

ตัวอย่างที่ 2.1 กรดเบนโซอิก 1 กรัม ละลายในน้ำ 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาสกัดด้วยอีเทอร์ 100 ลบ.ซม. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย K_d มีค่าเท่ากับ 100 และค่าการแตกตัวของกรดเบนโซอิก K_a มีค่าเท่ากับ 6.5×10^{-5} จงหาอัตราส่วนของการกระจาย D ถ้าในชั้นน้ำถูกบัฟเฟอร์ให้มี pH เท่ากับ 3, 5 และ 7

วิธีทำ จากสมการที่ 2.7

$$D = \frac{K_d}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

$$\text{ที่ } \text{pH} = 3 \text{ หรือ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{100}{1 + \frac{6.5 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-3}}} \\ &= \frac{100}{1.065} = 93.9 \end{aligned}$$

$$\text{ที่ } \text{pH} = 5 \text{ หรือ } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-5}$$

$$D = \frac{100}{1 + \frac{6.5 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-5}}}$$

$$= \frac{100}{7.5} = 13.3$$

ที่ pH = 7 หรือ $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$

$$D = \frac{100}{1 + \frac{6.5 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-7}}}$$

$$= \frac{100}{651} = 0.15$$

ถ้าทำการคำนวณอัตราส่วนของการกระจาย D ที่ pH ต่างๆ หลายๆ ค่าแล้วพลอต กราฟ ระหว่างค่า log D กับ pH จะได้กราฟที่มีลักษณะเช่นเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 2.3

ตัวอย่างที่ 2.2 สัมประสิทธิ์ของการกระจายของไอโอดีนระหว่างน้ำกับคาร์บอนเตตระคลอไรด์ มีค่าเท่ากับ 85 จงคำนวณหาจำนวนมิลลิโมลของไอโอดีนที่เหลืออยู่ในน้ำ 100 ลบ.ซม. หลังทำการสกัดด้วยคาร์บอนเตตระคลอไรด์ 50 ลบ.ซม. เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของไอโอดีนในชั้นน้ำมีค่าเท่ากับ $1.0 \times 10^{-3} M$

วิธีทำ จำนวนโมลของไอโอดีนเริ่มต้น = $1.0 \times 10^{-3} \times 100 = 0.100$ มิลลิโมล

สมมติให้ปริมาณไอโอดีนเหลืออยู่ในชั้นน้ำ = x มิลลิโมล

∴ ปริมาณไอโอดีนที่กระจายไปอยู่ในชั้น $CCl_4 = 0.100 - x$ มิลลิโมล

นั่นคือ $[I_2]_{aq} = \frac{x}{100}$ โมลาร์

$$[I_2]_{CCl_4} = \frac{0.100 - x}{50} \text{ โมลาร์}$$

$$D = K_d = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{aq}}$$

$$85 = \frac{(0.100 - x) / 50}{x / 100}$$

$$85 \frac{x}{2} = 0.100 - x$$

$$42.5x + x = 0.100$$

$$x = \frac{0.100}{43.5} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ มิลลิโมล}$$

แสดงว่าจะมีไอโอดีนเหลืออยู่ในสารละลายของน้ำ 100 ลบ.ซม. = 2.3×10^{-3} มิลลิโมล

การสกัดสามารถทำได้เพียงครั้งเดียวถ้าค่าอัตราส่วนของการกระจายหรือสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวถูกละลายมีค่ามากๆ (> 1000) แต่ถ้าค่าอัตราส่วนของการกระจายหรือสัมประสิทธิ์ของการกระจายมีค่าไม่สูงมาก การสกัดด้วยกรวยแยกเพียงครั้งเดียวอาจทำให้สกัดแยกได้ไม่สมบูรณ์ สามารถทำการสกัดครั้งที่ 2 หรือ 3 ต่อไปได้อีก โดยเติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงในกรวยแยกอีกจำนวนหนึ่งแล้วเขย่าจนถึงสมดุล ตัวถูกละลายที่ยังเหลืออยู่ในชั้นของน้ำก็จะถูกแยกออกมาอีก ทำให้การแยกสมบูรณ์ขึ้น แสดงว่าประสิทธิภาพของการสกัด นอกจากจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจายแล้วยังขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งของการสกัดด้วย ซึ่งสามารถแสดงได้ด้วยการคำนวณ ในกรณีที่ทำการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เพียงครั้งเดียว 100 ลบ.ซม. พบว่าจะมีประสิทธิภาพของการสกัดน้อยกว่าทำการสกัด 2 ครั้ง ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ครั้งละ 50 ลบ.ซม. ตัวอย่างเช่น กรดบิวทีริก (Butyric acid) จำนวน 4 โมล ละลายในน้ำ 500 ลบ.ซม. ถูกนำมาสกัดด้วยอีเทอร์ 500 ลบ.ซม. และมีค่า สัมประสิทธิ์ของการกระจายเท่ากับ 3.0 ที่ 25°C

ถ้าทำการสกัดครั้งเดียว โดยใช้ตัวทำละลายอีเทอร์ทั้งหมด 500 ลบ.ซม. พบว่าจะมีกรดบิวทีริกเหลืออยู่ในน้ำจำนวน x โมล ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$K_d = \frac{[\text{HBu}]_{\text{ether}}}{[\text{HBu}]_{\text{aqueous}}}$$

$$3.0 = \frac{(4 - x) / 0.5}{x / 0.5}$$

$$x = 1 \text{ โมล}$$

แสดงว่ากรดบิวทีริกจะถูกสกัดไปเท่ากับ 3 โมล ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (a)

ถ้าทำการสกัด 2 ครั้ง โดยใช้อีเทอร์ครั้งละ 250 ลบ.ซม. สามารถคำนวณหากรดบิวทีริกที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำได้ดังนี้

เมื่อทำการสกัดครั้งแรก

$$K_d = 3.0 = \frac{(4 - x_1)/0.25}{x_1/0.50}$$

$$x_1 = 1.60 \text{ โมล}$$

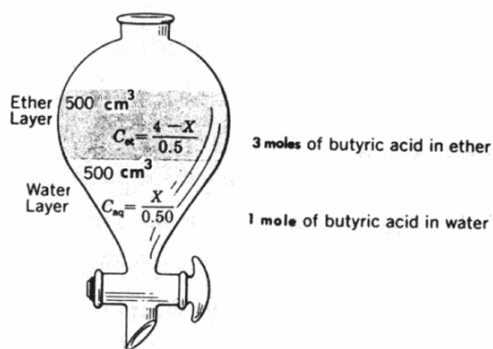
แสดงว่าในการสกัดครั้งแรกจะมีกรดบิวทีริกเหลืออยู่ในน้ำเท่ากับ 1.60 โมล และถูกสกัดไปเท่ากับ $4 - 1.60 = 2.40$ โมล จากนั้นนำชั้นน้ำที่มีกรดบิวทีริกเหลืออยู่ 1.60 โมล มาทำการสกัดด้วยอีเทอร์อีก 250 ลบ.ซม.

$$K_d = 3 = \frac{(1.60 - x_2)/0.25}{x_2/0.50}$$

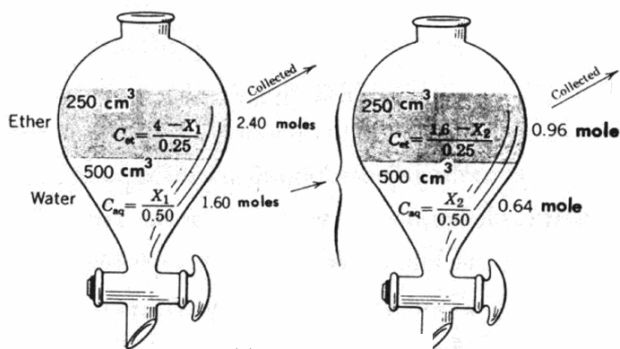
$$x_2 = 0.64 \text{ โมล}$$

หลังจากทำการสกัดครั้งที่สองจะได้กรดบิวทีริกเหลืออยู่ในชั้นน้ำเท่ากับ 0.64 โมล แสดงว่าถูกสกัดไปในครั้งที่สองเท่ากับ $1.60 - 0.64 = 0.96$ โมล รวมกรดบิวทีริกที่ถูกสกัดเท่ากับ $2.40 + 0.96 = 3.36$ โมล ดังแสดงในรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าถ้าทำการสกัดเพียงครั้งเดียวกรดบิวทีริกจะถูกสกัดไปเท่ากับ 3 โมล แต่ถ้าทำการสกัด 2 ครั้ง ด้วยตัวทำละลายที่เท่ากับการสกัดเพียงครั้งเดียว สามารถสกัดได้ถึง 3.36 โมล ซึ่งมากกว่าการสกัดเพียงครั้งเดียว

โดยวิธีการคำนวณแบบเดียวกัน ถ้าแบ่งอีเทอร์ออกเป็น 5 ส่วนๆ ละ 100 ลบ.ซม. แล้วทำการสกัด 5 ครั้ง พบว่า สามารถแยกกรดบิวทีริกออกมาได้ 3.77 โมล



(a) Single Extraction



(b) Double Extraction

รูปที่ 2.4 เปรียบเทียบการสกัดกรดบิวทริก 4 โมล ในน้ำ 500 ลบ.ซม. ด้วยอีเทอร์ 500 ลบ.ซม. รูปบน (a) คือการสกัดเพียงครั้งเดียว รูปล่าง (b) คือการสกัด 2 ครั้ง

ตัวอย่างที่ 2.3 จากโจทย์ของตัวอย่างที่ 2.2 เปลี่ยนเป็นทำการสกัด 2 ครั้ง โดยใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ครั้งละ 25 ลบ.ซม.

วิธีทำ ให้ปริมาณไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำหลังสกัดครั้งแรก = x_1 มิลลิโมล

$$\begin{aligned} \therefore [I_2]_{\text{aq}} &= \frac{x_1}{100} \\ [I_2]_{\text{CCl}_4} &= \frac{0.100 - x_1}{25} \\ D &= K_d = 85 = \frac{(0.100 - x_1) / 25}{x_1 / 100} \end{aligned}$$

$$85 \frac{x_1}{4} = 0.100 - x_1$$

$$21.25x_1 + x_1 = 0.100$$

$$x_1 = \frac{0.100}{22.25} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ มิลลิโมล}$$

ให้ปริมาณไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำหลังสกัดครั้งที่สอง = x_2 มิลลิโมล

$$\therefore [I_2]_{\text{aq}} = \frac{x_2}{100}$$

$$[I_2]_{\text{CCl}_4} = 4.5 \times 10^{-3} - x_2 / 25$$

$$\therefore 85 = \frac{(4.5 \times 10^{-3} - x_2) / 25}{x_2 / 100}$$

$$85 \frac{x_2}{4} = 4.5 \times 10^{-3} - x_2$$

$$21.25x_2 + x_2 = 4.5 \times 10^{-3}$$

$$\therefore x_2 = 2.0 \times 10^{-4}$$

แสดงว่าจะมีไอโอดีนเหลืออยู่ในชั้นน้ำหลังทำการสกัด 2 ครั้ง เท่ากับ 2.0×10^{-4} มิลลิโมล ซึ่งน้อยกว่าทำการสกัดครั้งเดียว เมื่อใช้ปริมาตรของตัวทำละลายเท่ากัน

ประสิทธิภาพของการสกัด

ในการวิเคราะห์แยกโดยวิธีการสกัดนั้นเราสนใจประสิทธิภาพของการสกัดมากกว่าค่า K_d และ D ประสิทธิภาพของการสกัดสามารถพิจารณาเป็นเปอร์เซ็นต์ของตัวถูกละลายที่ถูกสกัดออกไปได้ เรียกว่า เปอร์เซ็นต์ของการสกัด (% E) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

กำหนดให้	V_1	คือปริมาตรของตัวทำละลายน้ำ
	V_2	คือปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์
	W_0	คือปริมาณของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลายของน้ำในตอนเริ่มต้นก่อนถูกสกัด มีหน่วยเป็นกรัม หรือโมล หรือมิลลิโมล

W_1 คือปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในสารละลายของน้ำเมื่อทำการสกัดครั้งแรก มีหน่วยเป็นกรัม หรือโมล หรือมิลลิโมล

จากสมการที่ 2.2

$$D = \frac{[C_A]_2}{[C_A]_1}$$

$[C_A]_1$ คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในชั้นน้ำ = W_1/V_1

$[C_A]_2$ คือความเข้มข้นของตัวถูกละลายในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ = $W_0 - W_1/V_2$

$$\therefore D = \frac{(W_0 - W_1) V_2}{W_1 / V_1} \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

$$= \frac{(W_0 - W_1) V_1}{W_1 V_2} \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

ย้ายข้างสมการที่ 2.17

$$W_1 V_2 D = W_0 V_1 - W_1 V_1$$

$$W_1 V_2 D + W_1 V_1 = W_0 V_1$$

$$W_1 (V_2 D + V_1) = W_0 V_1$$

$$W_1 = \frac{W_0 V_1}{(V_2 D + V_1)}$$

$$W_1 = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right] \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

จากสมการที่ 2.18 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของตัวถูกละลาย ที่เหลือในชั้นน้ำ (W_1) จะมีค่ามากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับ อัตราส่วนของการกระจาย D ปริมาตรของตัวทำละลายทั้งสองชนิด (V_1 และ V_2) และปริมาณของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น (W_0)

เมื่อพิจารณาเศษส่วนของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของการสกัดจากสมการที่ 2.18 จะได้

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{V_1}{V_1 + DV_2} \dots\dots\dots(2.19)$$

จำนวนเศษส่วนของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้น คือ $\frac{W_1}{W_0} = 1$ นั่นคือ เศษส่วนของตัวถูกละลายที่ถูกสกัด คือ $1 - \frac{W_1}{W_0}$ ให้เท่ากับ E

นำ 1 ลบในสมการที่ 2.19 จะได้

$$\begin{aligned} 1 - \frac{W_1}{W_0} &= 1 - \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right] = E \\ &= \frac{V_1 + DV_2 - V_1}{V_1 + DV_2} \\ E &= \frac{DV_2}{V_1 + DV_2} \dots\dots\dots(2.20) \end{aligned}$$

หรือ

$$E = \frac{D}{\frac{V_1}{V_2} + D} \dots\dots\dots(2.21)$$

เมื่อต้องการคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของการสกัดจะได้

$$\%E = \frac{100DV_2}{V_1 + DV_2} \dots\dots\dots(2.22)$$

หรือ

$$\%E = \frac{100D}{\frac{V_1}{V_2} + D} \dots\dots\dots(2.23)$$

ถ้าปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์มีค่าเท่ากับน้ำ ($V_1 = V_2$) จะได้สมการที่ 2.23 มีค่าดังนี้

$$\%E = \frac{100D}{1 + D} \dots\dots\dots(2.24)$$

จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของการสกัดหรือเปอร์เซ็นต์ของการสกัด (%E) ขึ้นอยู่กับค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) ถ้าอัตราส่วนของการกระจายมีค่าน้อย ประสิทธิภาพของการสกัดก็มีค่าน้อย ประสิทธิภาพของการสกัดมีค่าเข้าใกล้ 100% เมื่ออัตราส่วนของการกระจายมีค่าสูงเข้าใกล้อินฟินิตี้ (∞)

เมื่อทราบอัตราส่วนของการกระจายทำให้สามารถหาเปอร์เซ็นต์ของการสกัดได้ ในทำนองเดียวกันถ้าทราบเปอร์เซ็นต์ของการสกัดจะสามารถคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจายได้ จากสมการที่ 2.24 คุณไขว้ จะได้

$$\begin{aligned} \%E + \%ED &= 100D \\ \%E &= 100D - \%ED \\ D &= \frac{\%E}{100 - \%E} \quad \dots\dots\dots(2.25) \end{aligned}$$

ในเมื่ออัตราส่วนของการกระจายจะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับ pH ของตัวทำละลายตามสมการที่ 2.15 คือ

$$\begin{aligned} \log D &= \log K^* - \text{pH} \\ \text{แทนลงในสมการที่ 2.25} \\ \therefore \log K^* - \text{pH} &= \log \left[\frac{\%E}{100 - \%E} \right] \\ \log \%E - \log (100 - \%E) &= \log K^* - \text{pH} \quad \dots\dots\dots(2.26) \end{aligned}$$

ถ้าทำการสกัดได้ 50%

$$\begin{aligned} \log 50 - \log (100 - 50) &= \log K^* - \text{pH} \\ \text{จะได้} \quad \text{pH} &= \log K^* \end{aligned}$$

pH ที่ทำให้การสกัดเกิดขึ้นได้ 50% เรียกว่า $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$

$$\therefore \text{pH}_{\frac{1}{2}} = \log K^*$$

สามารถใช้หลักและวิธีการเดียวกันนี้พิจารณาการสกัดที่ยุ่ยากและซับซ้อนกว่านี้ได้ เช่น การสกัดที่มีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น ซึ่งจะกล่าวไว้ในหัวข้อเทคนิคของการสกัด

จากสมการที่ 2.18 และ 2.24 เป็นการพิจารณาถึงประสิทธิภาพของการสกัดเพียงครั้งเดียว เราสามารถพิจารณาเศษส่วนของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในตัวทำละลาย เมื่อทำการสกัดหลายๆ ครั้ง ถึง n ครั้งได้

- กำหนดให้ W_2 คือปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลือในชั้นน้ำเมื่อสกัดครั้งที่ 2
 W_3 คือปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลือในชั้นน้ำเมื่อสกัดครั้งที่ 3
 W_4 คือปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลือในชั้นน้ำเมื่อสกัดครั้งที่ 4

 W_n คือปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลือในชั้นน้ำเมื่อสกัดครั้งที่ n

เมื่อทำการสกัดครั้งที่ 2 โดยใช้ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำเท่ากับการสกัดครั้งที่ 1 จะได้

$$\text{ความเข้มข้นของตัวทำละลายในชั้นน้ำ} = \frac{W_2}{V_1}$$

$$\text{ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์} = W_1 - W_2 / V_2$$

$$\therefore D = \frac{(W_1 - W_2) / V_2}{W_2 / V_1}$$

ด้วยวิธีการเดียวกับการคำนวณสมการที่ 2.16 จะได้

$$W_2 = W_1 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right] \dots\dots\dots(2.28)$$

แทนค่าสมการที่ 2.18 ลงใน 2.28

$$W_2 = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^2 \dots\dots\dots(2.29)$$

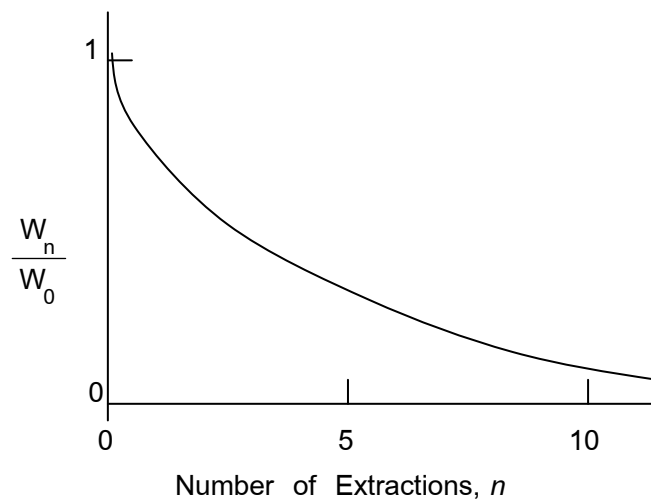
ในทำนองเดียวกันเมื่อทำการสกัดถึง n ครั้ง สามารถคำนวณหาปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำได้ ดังนี้คือ

$$W_n = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^n \dots\dots\dots(2.30)$$

นั่นคือ เศษส่วนของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำ เมื่อสกัด n ครั้ง (W_n/W_0) มีค่าดังนี้

$$\frac{W_n}{W_0} = \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right] \dots\dots\dots(2.31)$$

จะเห็นได้ว่า ถ้าเพิ่มจำนวนครั้งในการสกัด (n) จะทำให้ได้ W_n น้อยลง แต่ความสัมพันธ์นี้ไม่เป็นเส้นตรง จะเป็นความสัมพันธ์กันตามสมการของ exponential เมื่อสร้างกราฟจะได้ลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 เศษส่วนของตัวถูกละลายในชั้นน้ำเมื่อทำการสกัด n ครั้ง

จากสมการที่ 2.28 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการสกัดได้ดังนี้

เมื่อ $E = 1 - \frac{W_n}{W_0}$

$$1 - \frac{W_n}{W_0} = 1 - \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^n$$

$$E = 1 - \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^n$$

$$\%E = 100 - 100 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^n \dots\dots\dots(2.32)$$

ตัวอย่างที่ 2.4 จากโจทย์ของตัวอย่างที่ 2.3 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการสกัด

วิธีทำที่ 1 จากการคำนวณของตัวอย่างที่ 2.3 ได้ปริมาณของไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นของน้ำ = 2.0×10^{-4}

$$\therefore \text{เศษส่วนของไอโอดีนในชั้นน้ำ} = \frac{W_n}{W_0} = \frac{2.0 \times 10^{-4}}{0.1} = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$E = 1 - \frac{W_n}{W_0} = 1 - 2.0 \times 10^{-3} = 0.998$$

$$\begin{aligned} \%E &= 100 \times 0.998 \\ &= 99.8 \end{aligned}$$

ประสิทธิภาพของการสกัด = 99.8%

วิธีทำที่ 2 ใช้สูตรตามสมการ 2.32

$$\%E = 100 - 100 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^2$$

$$V_1 = 100$$

$$V_2 = 25$$

$$D = 85$$

$$\therefore \%E = 100 - 100 \left[\frac{100}{100 + (85 \times 25)} \right]^2$$

$$= 100 - 0.2$$

$$= 99.8$$

ประสิทธิภาพของการสกัด = 99.8%

จะเห็นว่าคำนวณโดยวิธีที่ 1 หรือวิธีที่ 2 ได้คำตอบเดียวกัน จะทำแบบใดก็ได้

ตัวอย่างที่ 2.5 ตัวถูกละลาย 2.00 กรัม ละลายในน้ำ 50 ลบ.ซม. ถูกนำมาสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม จงคำนวณหาปริมาณของตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในน้ำเมื่อทำการสกัดเพียงครั้งเดียวด้วยคลอโรฟอร์ม 150 ลบ.ซม. และเมื่อทำการสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม 3 ครั้งๆ ละ 50 ลบ.ซม. การสกัดมีค่าอัตราส่วนของการกระจาย = 3.00

วิธีทำ จากสมการที่ 2.18

$$\begin{aligned} W_1 &= W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right] \\ &= 200 \left[\frac{50.0}{50.0 + (3.00 \times 150)} \right] \\ &= 0.200 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

∴ ตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำเมื่อทำการสกัดเพียงครั้งเดียว = 0.200 กรัม

จากสมการที่ 2.30

$$\begin{aligned} W_3 &= W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^3 \\ &= 200 \left[\frac{50.0}{50.0 + (3.00 \times 50.0)} \right]^3 \\ &= 0.0312 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

∴ ตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในชั้นน้ำเมื่อทำการสกัด 3 ครั้ง = 0.0312 กรัม

จะเห็นว่าในการสกัดที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นตัวสกัดเท่าๆ กัน เมื่อทำการสกัดเพียงครั้งเดียวจะได้ผลไม่ดีเท่ากับแบ่งตัวทำละลายเป็นหลายๆ ส่วน แล้วทำการสกัดหลายๆ ครั้ง

ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณหาปริมาณของ Fe^{3+} ที่เหลืออยู่โดยไม่ถูกสกัดเมื่อทำการสกัดสารละลาย 6M HCl จำนวน 100 ลบ.ซม. ที่มี Fe^{3+} อยู่ 200 มิลลิกรัมด้วยเอทิลอีเทอร์ 3 ครั้ง ครั้งละ 25 ลบ.ซม. ค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) ของการสกัดมีค่าประมาณ 150

วิธีทำ จากสมการที่ 2.30

$$W_n = W_o \left[\frac{V_1}{V_1 + DV_2} \right]^n$$

$$W_3 = 200 \left(\frac{100}{100 + 150 \times 25} \right)^3$$

$$= 200(0.026)^3 = 3.5 \times 10^{-3} \text{ มิลลิกรัม}$$

ตัวอย่างที่ 2.7 โดยการสกัดแบบเดียวกับตัวอย่างที่ 2.6 แต่เปลี่ยนเป็นใช้ตัวสกัดเอทิลอีเทอร์เพียงครั้งเดียว 75 ลบ.ซม. จงคำนวณหา Fe^{3+} ที่เหลืออยู่ในสารละลายของน้ำ

วิธีทำ จากสมการที่ 2.18

$$W_1 = 200 \left(\frac{100}{100 + 150 \times 75} \right)$$

$$= 200 \left(\frac{100}{11350} \right)$$

$$= 200 \times 8.8 \times 10^{-3}$$

$$= 1.8 \text{ มิลลิกรัม}$$

ตัวอย่างที่ 2.8 ในการสกัดสารละลายไอโอดีนในโพแทสเซียมไอโอไดด์ จำนวน 100 ลบ.ซม. ด้วย 50 ลบ.ซม. ของคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ซึ่งอัตราส่วนของการกระจาย (D) มีค่าเท่ากับ 5 จงคำนวณหาเศษส่วน (Fraction) ของไอโอดีนที่เหลืออยู่ในสารละลายของน้ำ

วิธีทำ จากสมการที่ 2.19

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{V_1}{V_1 + DV_2}$$

เศษส่วนของไอโอดีน

$$= \frac{100}{100 + 5 \times 50}$$

$$= 0.29$$

$$\therefore \text{เศษส่วนของไอโอดีนที่อยู่ในชั้นน้ำ} = 29\%$$

ตัวอย่างที่ 2.9 ในสภาวะที่ทำให้ค่า $D = 20$ และประสิทธิภาพของการสกัดเป็น 99% จงคำนวณว่าต้องใช้ปริมาตรของตัวทำละลายอินทรีย์เท่าไร เพื่อสกัดสารในชั้นตัวทำละลายของน้ำ 100 ลบ.ซม.

$$\text{วิธีทำ จากสมการที่ 2.22} \quad \%E = \frac{100DV_2}{V_1 + DV_2}$$

$$99 = \frac{100 \times 20 \times V_2}{100 + 20V_2}$$

$$9900 + 1980V_2 = 2000V_2$$

$$20V_2 = 9900$$

$$V_2 = 495$$

$$\text{ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์} \cong 500 \text{ ลบ.ซม.}$$

ตัวอย่างที่ 2.10 ในการสกัดที่ใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดเท่ากัน ให้คำนวณหาค่า D เมื่อประสิทธิภาพของการสกัดมีค่าเท่ากับ 95%

วิธีทำ จากสมการที่ 2.24 เมื่อ $V_1 = V_2$

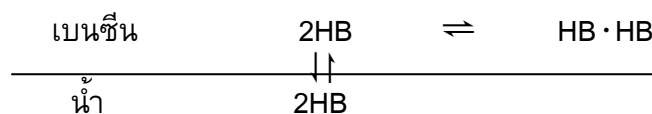
$$\%E = \frac{100D}{1 + D}$$

$$\begin{aligned}
95 &= \frac{100D}{1+D} \\
95 + 95D &= 100D \\
5D &= 95 \\
D &= 19
\end{aligned}$$

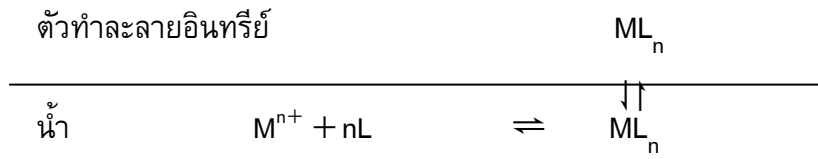
เทคนิคในการสกัดให้ได้ผลดี

จากการศึกษาความหมายของค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (K_d) และอัตราส่วนของการกระจาย (D) ในตอนต้น ทำให้ทราบว่าอัตราส่วนของการกระจายจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปจากค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเมื่อเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นซึ่งมีผลทำให้การสกัดทำได้ดีขึ้น สิ่งสำคัญในการสกัดคือ ต้องทำให้ตัวถูกละลายกระจายไปสู่ตัวสกัดให้มากที่สุด (กระจายจากชั้นตัวทำละลายของน้ำสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ให้มากที่สุด) หรือทำให้อัตราส่วนของการกระจาย (D) มีค่ามากขึ้น สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ เมื่อสารที่สนใจในตัวทำละลายของน้ำกระจายไปสู่ตัวทำละลายอินทรีย์แล้วเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น เกิดการแตกตัว เกิดการโพลีเมอไรซ์ หรือเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ที่มีอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ขึ้น จะมีผลทำให้สารที่สนใจในชั้นน้ำกระจายไปสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากขึ้น ดังตัวอย่างเช่น การสกัดกรดเบนโซอิกในตัวทำละลายของน้ำที่มี pH ต่ำๆ ด้วยเบนซีน กรดเบนโซอิกจะเกิดปฏิกิริยาไดเมอร์ไรซ์ในชั้นของเบนซีน ทำให้กรดเบนโซอิกในน้ำกระจายมาสู่ชั้นเบนซีนได้มากขึ้น ทำให้การสกัดดีขึ้น

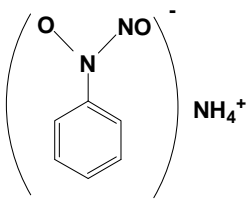
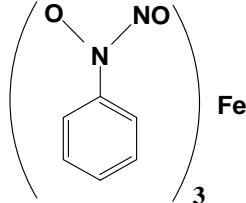
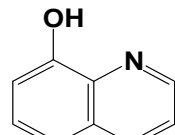


2. ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในชั้นน้ำ ถ้าสารที่สนใจสกัดไม่สามารถกระจายไปสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เช่น ไอออนของโลหะต่างๆ ในกรณีเช่นนี้ต้องมีการเติมสารประกอบบางชนิดลงไปในชั้นน้ำเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาแล้วให้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถกระจายสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้ เช่น การเติมสารคอมเพล็กซิงเอเจนต์หรือลิแกนด์ลงในชั้นน้ำ จะทำให้ไอออนของโลหะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุ ซึ่งสามารถกระจายสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ได้ ทำให้การสกัดดีขึ้น

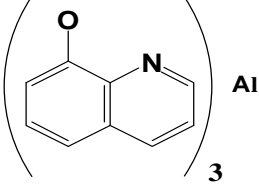
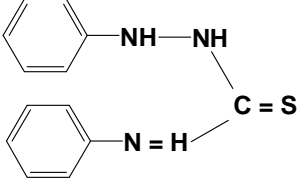
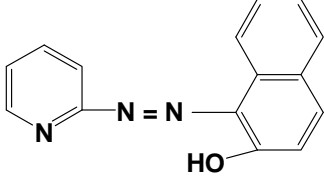
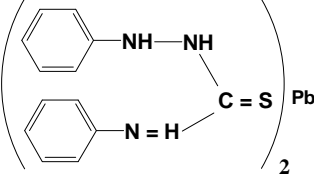
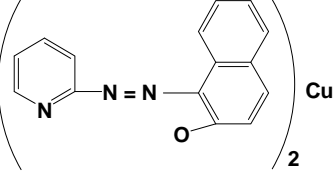
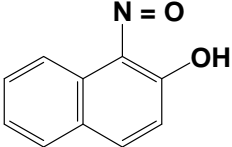
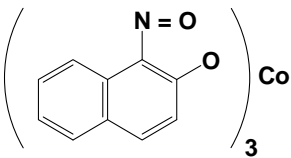


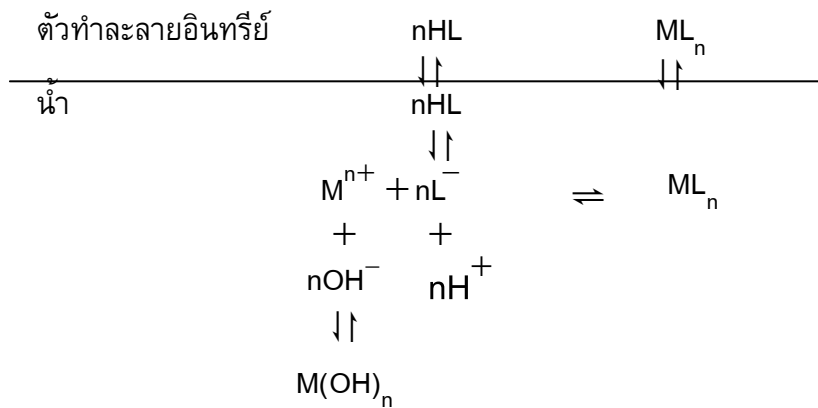
เทคนิคและวิธีการวิเคราะห์นี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะมากที่สุด เพราะมีคอมเพลกซิงเอเจนต์หรือลิแกนด์หลายตัวที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะแล้วทำให้สกัดได้ดี ตัวอย่างของลิแกนด์บางตัวที่ใช้ในการสกัดไอออนของโลหะได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 เนื่องจากลิแกนด์ที่ใช้ส่วนใหญ่คือสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นกรดอ่อน ซึ่งกรดอ่อนนี้ต้องเกิดการแตกตัวให้แอนไอออนของลิแกนด์ก่อนแล้วจึงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ ลิแกนด์จะแตกตัวเป็นไอออนได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจน หรือ pH ของสารละลายชั้นน้ำ ดังนั้นการสกัดจึงมีสมดุลเกิดขึ้นภายในตัวทำละลายทั้งสองชนิดมากมายดังนี้คือ

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของลิแกนด์บางตัวที่ใช้ในการสกัดไอออนของโลหะ

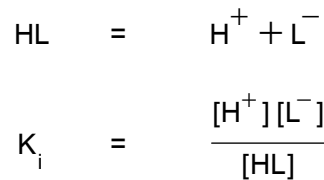
ลิแกนด์	ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น	ตัวอย่างไอออนของโลหะบางตัวที่สามารถวิเคราะห์ได้*
 <p>Cupferron</p>		Sn, Ti, Zr Mo, Cu
		Ti, Sn(IV), Th Tl(III), Zn, Zr

* ยังมีไอออนของโลหะอีกหลายตัวนอกเหนือจากที่ยกตัวอย่างมา ที่สามารถวิเคราะห์ได้ การวิเคราะห์ต้องควบคุมสภาวะของสารละลายให้เหมาะสม จึงจะสามารถวิเคราะห์แยกออกจากสิ่งรบกวนได้ ซึ่งเป็นเรื่องที่ต้องศึกษารายละเอียดโดยเฉพาะเพิ่มเติมอีก

<p>8-hydroxy quinoline "Oxine"</p>		
 <p>diphenylthiocarbazone "dithizone"</p>  <p>1(2-pyridylazo)-2-naphthol</p>	 	<p>Pb, Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Hg, Th</p> <p>Bi, Cd, Pd, Sn(II), Hg, Th, Co, Pb, Zn, La</p>
 <p>1-nitroso-2-naphthol</p>		<p>Fe</p>



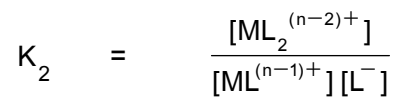
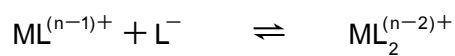
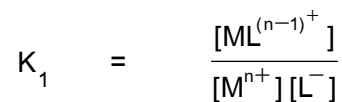
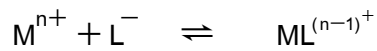
ก. เกิดการแตกตัวของลิแกนด์ที่เป็นกรดอ่อน



ข. ปฏิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน



ซึ่งการเกิดปฏิริยาสามารถเกิดเป็นขั้นๆ ดังนี้



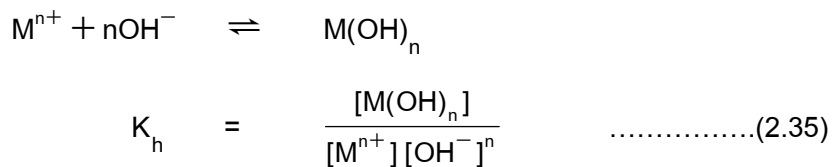


$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}^+][L^-]}$$

เมื่อนำปฏิกิริยาต่างๆ ขึ้นรวมกัน จะได้การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่าสมมูลรวม คือ K_f

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L^-]^n} \dots\dots\dots(2.34)$$

ค. M^{n+} อาจเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขึ้นด้วย ทำให้ M^{n+} ที่จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ML_n ถูกแย่งมาบางส่วน



หรืออาจเกิดปฏิกิริยากับแอนไอออนอื่นๆ ก็ได้



ง. เกิดสมดุลของการกระจายของลิแกนด์ (HL)

$$K_{d(HL)} = \frac{[HL]_o}{[HL]_w} \dots\dots\dots(2.36)$$

ห้อย o หมายถึง อยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent)

ห้อย w หมายถึง อยู่ในชั้นตัวทำละลายของน้ำ (water)

จ. เกิดสมดุลของการกระจายของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

$$K_{d(ML_n)} = \frac{[ML_n]_o}{[ML_n]_w} \dots\dots\dots(2.37)$$

เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) จากสมดุลที่เกิดขึ้นทั้งหมด จะได้

$$D = \frac{[ML_n]_o}{\{ [ML_n]_w + [M(OH)_n]_w + [M^{n+}]_w \}} \dots\dots\dots(2.38)$$

จากสมการ 2.34

$$[M^{n+}] = \frac{[ML_n]}{[L^-]^n K_f} \dots\dots\dots(2.39)$$

จากสมการ 2.35

$$[M(OH)_n] = K_h [M^{n+}] [OH^-]^n$$

แทนสมการที่ 2.39 ลงในสมการข้างบนนี้

$$[M(OH)_n] = K_h \frac{[ML_n] [OH^-]^n}{[L^-]^n K_f} \dots\dots\dots(2.40)$$

จากสมการที่ 2.33 จะได้

$$[L^-]^n = \left(K_i \frac{[HL]}{[H^+]} \right)^n \dots\dots\dots(2.41)$$

แทนสมการ 2.41 ลงในสมการที่ 2.39 และ 2.40

$$[M^{n+}] = \frac{[ML_n] [H^+]^n}{K_f K_i^n [HL]^n} \dots\dots\dots(2.42)$$

$$[M(OH)_n] = \frac{K_h [ML_n] [OH^-]^n [H^+]^n}{K_f K_i^n [HL]^n}$$

$$= \frac{K_h K_w^n [ML_n]}{K_f K_i^n [HL]^n} \dots\dots\dots(2.43)$$

สมการที่ 2.39 ถึง 2.43 เป็นสมการที่เกิดขึ้นในชั้นน้ำ ให้ละตัวห้อย w ไว้ในฐานที่เข้าใจ ให้พิจารณาสมการที่ 2.36 ย้ายข้างจะได้

$$[HL]_w = \frac{[HL]_o}{K_{d(HL)}} \dots\dots\dots(2.44)$$

$$[HL]_w^n = \frac{[HL]_o^n}{K_{d(HL)}^n} \dots\dots\dots(2.45)$$

แทนสมการที่ 2.45 ลงในสมการที่ 2.42 และ 2.43

$$[M^{n+}] = \frac{K_{d(HL)}^n [ML_n] [H^+]^n}{K_f K_i^n [HL]_0^n} \dots\dots\dots(2.46)$$

$$[M(OH)_n] = \frac{K_h K_w^n K_{d(HL)}^n [ML_n]}{K_f K_i^n [HL]_0^n} \dots\dots\dots(2.47)$$

แทนค่าสมการที่ 2.46 และ 2.47 ลงในสมการที่ 2.38

$$D = \frac{[ML_n]_0}{\left\{ [ML_n]_w + \frac{K_h K_w^n K_{d(HL)}^n [ML_n]_w}{K_f K_i^n [HL]_0^n} + \frac{K_{d(HL)}^n [ML_n] [H^+]^n}{K_f K_i^n [HL]_0^n} \right\}}$$

$$= \frac{[ML_n]_0 K_f K_i^n}{[ML_n]_w K_{d(HL)}^n \left\{ \frac{K_f K_i^n}{K_{d(HL)}^n} + \frac{K_h K_w^n}{[HL]_0^n} + \frac{[H^+]^n}{[HL]_0^n} \right\}} \dots\dots\dots(2.48)$$

เพราะว่า $\frac{[ML_n]_0}{[ML_n]_w}$ มีค่าเท่ากับ $K_{d(ML_n)}$ ตามสมการที่ 2.37 และถ้ามีการประมาณค่าเพื่อหาค่า D พบว่า เทอมของการไฮโดรไลซิสของโลหะ M^{n+} ที่ทำให้เกิด $M(OH)_n$ เกิดขึ้นน้อยมาก หรือเกือบไม่มีการเกิดขึ้นเลย แสดงว่าเทอม $\frac{K_h K_w^n}{[HL]_0^n}$ มีค่าเข้าใกล้ศูนย์ และเมื่อเกิด $[ML_n]_w$ แล้วพบว่า $[ML_n]_w$ เกือบทั้งหมดกระจายไปอยู่ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์เป็น $[ML_n]_0$ และลิแกนด์ HL ส่วนใหญ่ละลายในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ คือ $K_{d(HL)}$ มีค่าสูงซึ่งมีผล ทำให้

$$\frac{K_f K_i^n}{K_{d(HL)}^n} \lll \frac{[H^+]^n}{[HL]_0^n}$$

นั่นคือ สมการที่ 2.48 จะประมาณค่าได้ดังนี้

$$D = \frac{K_{d(ML_n)} K_f K_i^n}{K_{d(HL)}^n \left\{ \frac{[H^+]^n}{[HL]_0^n} \right\}}$$

$$= \frac{K_{d(ML_n)} K_f K_i^n}{K_{d(HL)}^n} \left\{ \frac{[HL]_0^n}{[H^+]^n} \right\} \dots\dots\dots(2.49)$$

ค่าคงที่ต่างๆ ในสมการที่ 2.49 คือ ค่าคงที่ของการสกัด (extraction constant) K_{ex}

$$\frac{K_{d(ML_n)} K_f K_i^n}{K_{d(HL)}^n} = K_{ex}$$

$$\therefore D = K_{ex} \frac{[HL]_0^n}{[H^+]^n}$$

ในเมื่อลิแกนด์หรือซีเลติงเอเจนต์ HL เกือบทั้งหมดละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ และถ้าให้มีความเข้มข้นสูงมากเมื่อเทียบกับ M^{n+} ในตัวทำละลายอินทรีย์ จะได้ $[HL]_0^n$ มีความเข้มข้นคงที่

$$\text{ให้เทอม } K^* = K_{ex} [HL]_0^n$$

$$\text{หรือ} = \frac{K_{d(ML_n)} K_f K_i^n [HL]_0^n}{K_{d(HL)}^n}$$

$$\text{นั่นคือ } D = K^* [H^+]^{-n} \dots\dots\dots(2.50)$$

จะเห็นได้ว่าการกระจายของไอออนของโลหะนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของชั้นน้ำเพียงอย่างเดียว จากสมการที่ 2.25 เมื่อนำ log เข้าสมการจะได้

$$\log D = \log \%E - \log(100 - \%E) \dots\dots\dots(2.51)$$

แทนค่าสมการ 2.50 ลงในสมการ 2.51

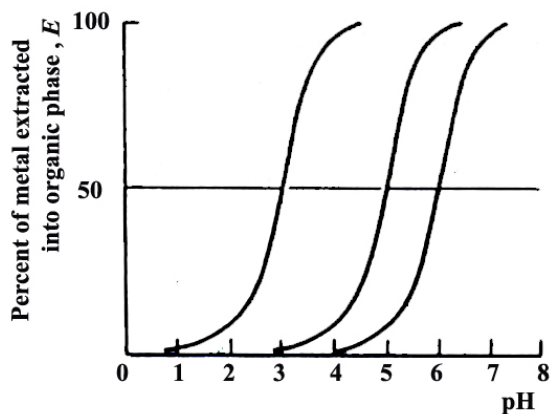
$$\log \%E - \log(100 - \%E) = \log K^* + n \text{ pH} \dots\dots\dots(2.52)$$

จากสมการที่ 2.52 สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการสกัดที่ pH ต่างๆ แล้วนำมาสร้างกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของการสกัดกับ pH ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ลักษณะของกราฟจะเป็นอย่างไรขึ้นอยู่กับค่า n ซึ่งคือประจุของโลหะ หรือจำนวน ligand ที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 2.6

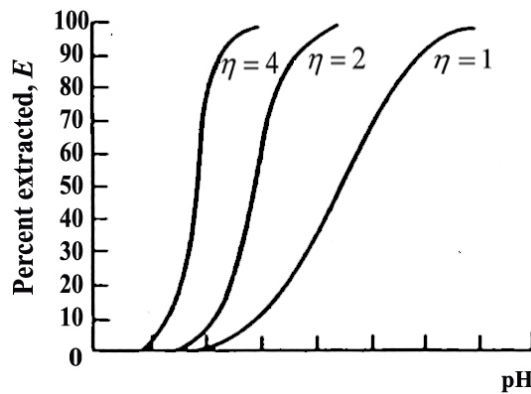
เมื่อ pH_1 คือ pH ที่สามารถทำให้การสกัดเกิดขึ้นได้ 50% นั่นคือ

$$\begin{aligned} \log 50 - \log (100 - 50) &= \log K^* + n \text{pH}_{\frac{1}{2}} \\ 0 &= \log K^* + n \text{pH}_{\frac{1}{2}} \\ \therefore \text{pH}_{\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{n} \log K^* \quad \dots\dots\dots(2.53) \end{aligned}$$

ค่า $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ ของการสกัดไอออนของโลหะ มีประโยชน์มากในการศึกษาหาค่า n ของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และการพิจารณาการแยกของโลหะสองชนิดว่ามีความสามารถในการแยกมากน้อยเพียงไร ไอออนของโลหะที่มีค่า $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$ ต่างกันมากๆ จะสามารถแยกออกจากกันได้ดี โดยวิธีการควบคุม pH ในการสกัด



รูปที่ 2.5 เฮอร์ฟของการพลอตระหว่างเปอร์เซ็นต์ของการสกัดเทียบกับ pH ของสารละลายชั้นน้ำ



รูปที่ 2.6 ลักษณะรูปร่างของเคอร์ฟขึ้นอยู่กัค่า n

แสดงว่าในการแยกไอออนของโลหะออกจากกันสามารถทำได้ผลดี เมื่อมีการควบคุม pH ของสารละลายให้เหมาะสม ตัวอย่างเช่น การสกัดไอออนของโลหะโดยใช้ไดไทโซน (dithizone) เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์แล้วสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม พบว่า pH ที่เหมาะสมในการสกัดไอออนของโลหะต่างๆ มีดังนี้

ไอออนของโลหะ	Cu(II)	Hg(II)	Ag	Sn(II)	Co	Ni, Zn	Pb
pH ที่เหมาะสมในการสกัด	1	1 – 2	1 – 2	6 – 9	7 – 9	8	8.5 – 11

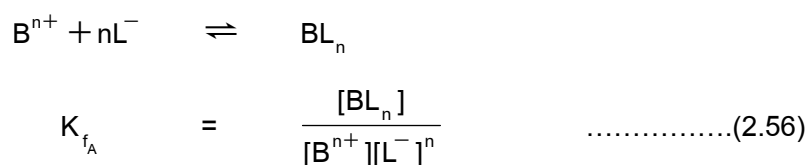
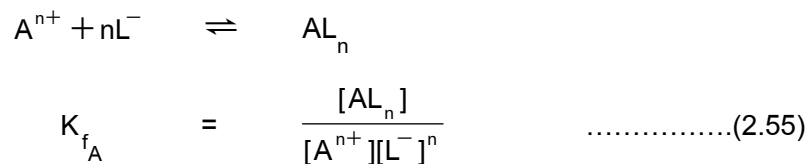
ประสิทธิภาพของการแยกตัวถูกละลายจากสารผสม

การสกัดตัวถูกละลายที่มีเพียงชนิดเดียวในตัวทำละลายชนิดหนึ่งไปสู่ตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่งเป็นเรื่องที่ง่ายและน่าสนใจเพียงเล็กน้อย สิ่งที่น่าสนใจมากกว่าคือ ทำอย่างไรจึงจะสกัดแยกตัวถูกละลายที่มีมากกว่าหนึ่งชนิดออกจากกันได้สมบูรณ์ หรือสนใจประสิทธิภาพของการแยกนั่นเอง การแยกจะเกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจายของตัวถูกละลายแต่ละชนิดนั้น ถ้าตัวถูกละลายมีค่าอัตราส่วนของการกระจายแตกต่างกันมาก การแยกย่อมทำได้ดี นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเคมีของตัวถูกละลายที่ทำการแยกนั้นด้วย ถ้าตัวถูกละลาย 2 ชนิด มีค่า D ต่างกัน และมีคุณสมบัติทางเคมีแตกต่างกันพบว่าการสกัดเพียงครั้งเดียวสามารถทำให้ตัวถูกละลายทั้งสองแยกออกจากกันได้สมบูรณ์ แต่ถ้าตัวถูกละลายทั้งสองชนิดมีค่า D ใกล้เคียงกัน และมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกันพบว่าการสกัดเพียงครั้งเดียวไม่สามารถสกัดแยกได้สมบูรณ์ จะมีตัวถูกละลายตัวหนึ่งบางส่วนปนอยู่กับตัวถูกละลายอีกตัวหนึ่งที่สกัดแยกออกมาด้วย ถ้าต้องการให้การแยกทำได้อย่างบริสุทธิ์ ต้องทำการสกัดหลายๆ ครั้ง

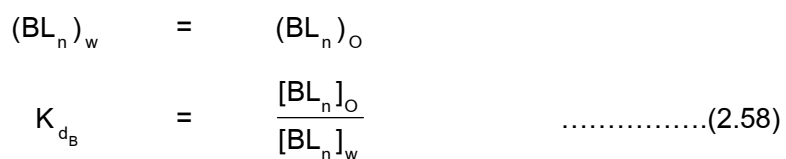
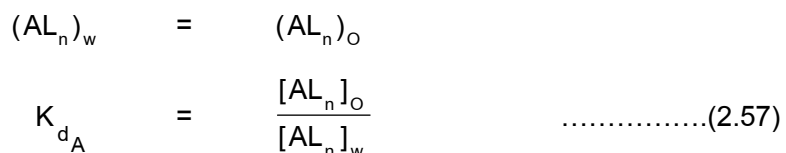
การพิจารณาประสิทธิภาพของการแยก คือ การพิจารณาอัตราส่วนระหว่างค่าอัตราส่วนของการกระจายตัวถูกละลายทั้งสอง ซึ่งเรียกว่า แฟกเตอร์ของการแยก (α) นั่นคือ

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2}$$

ถ้าพิจารณาการแยกไอออนของโลหะ 2 ชนิด ที่ผสมกันอยู่ในสารละลายที่กำหนด pH ไว้ คือ A^{n+} และ B^{n+} เมื่อไอออนของโลหะทั้งสองเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์แล้วกระจายไปสู่ตัวทำละลายอินทรีย์ จะเกิดสมดุลขึ้นดังนี้



เมื่อเกิดการกระจายขึ้นสู่ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์



$$D_A = \frac{\{[AL_n] + [A^{n+}]\}_O}{\{[AL_n] + [A^{n+}]\}_W}$$

$$D_B = \frac{\{[BL_n] + [B^{n+}]\}_O}{\{[BL_n] + [B^{n+}]\}_W}$$

เนื่องจากในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ สปีชีส์ส่วนใหญ่ของโลหะจะอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุ ส่วนในชั้นน้ำสปีชีส์ส่วนใหญ่ของโลหะจะอยู่ในรูปของไอออนที่มีประจุ นั่นคือ

$$D_A = \frac{[AL_n]_O}{[A^{n+}]_W} \dots\dots\dots(2.59)$$

$$D_B = \frac{[BL_n]_O}{[B^{n+}]_W} \dots\dots\dots(2.60)$$

จากสมการที่ 2.55

$$[A^{n+}]_W = \frac{[AL_n]_W}{K_{f_A} [L^-]^n}$$

แทนค่าลงในสมการที่ 2.59

$$D_A = \frac{[AL_n]_O}{\frac{[AL_n]_W}{K_{f_A} [L^-]^n}}$$

$$\therefore D_A = K_{d_A} K_{f_A} [L^-]^n \dots\dots\dots(2.61)$$

ในทำนองเดียวกันจะได้

$$D_B = K_{d_B} K_{f_B} [L^-]^n \dots\dots\dots(2.62)$$

แทนค่าสมการที่ 2.61 และ 2.62 ลงในสมการที่ 2.54 จะได้

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = \frac{K_{d_A} K_{f_A} [L^-]^n}{K_{d_B} K_{f_B} [L^-]^n}$$

$$\therefore \alpha = \frac{K_{d_A} K_{f_A}}{K_{d_B} K_{f_B}} \dots\dots\dots(2.63)$$

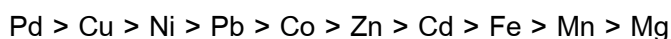
ถ้าต้องการสกัดแยกไอออนของโลหะ A^{n+} ออกมาได้ 99.99% แสดงว่ายอมให้มีไอออนอื่น (B^{n+}) ถูกสกัดมาด้วย 0.01%

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = \frac{99.99}{0.01} = \frac{10^2}{10^{-2}} \approx 10^4$$

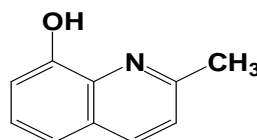
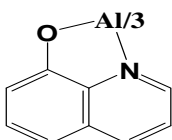
แสดงว่าต้องการแยกไอออนของโลหะ 2 ชนิดออกจากกัน โลหะตัวหนึ่งต้องมีค่า D หรือ $K_D K_f$ มากกว่าอีกตัวหนึ่ง 10^4 เท่า จึงจะทำให้สามารถแยกได้ 99.99% ถ้าค่า D ของโลหะต่างกันน้อย การแยกต้องทำหลายครั้งจึงจะทำให้สามารถแยกออกจากกันได้สมบูรณ์ หรือต้องใช้เทคนิควิธีการแยกที่พิเศษคือ การสกัดอย่างต่อเนื่องซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

จากสมการที่ 2.63 แสดงว่าประสิทธิภาพของการแยกขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_f) และค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (K_D)

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่ K_f สูง แสดงว่าเสถียรมาก (high stability) ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะชนิดไดวาเลนต์ (M^{2+}) สามารถเรียงลำดับได้โดยไม่ขึ้นอยู่กับคอมเพลกซิงเอเจนต์ ดังนี้



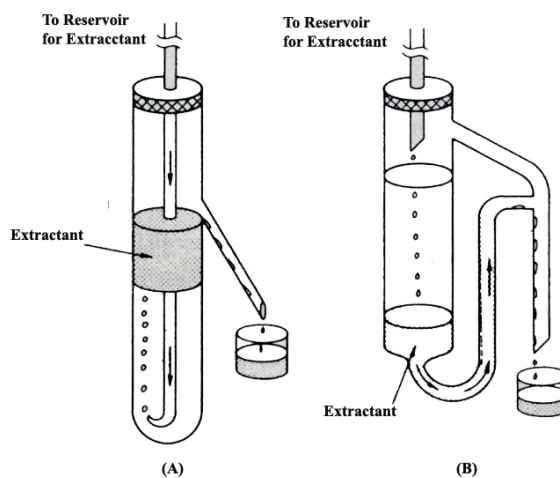
ในการสกัดเพื่อทำการแยกไอออนของโลหะต่างๆ นอกจากใช้คุณสมบัติของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรนี้แล้ว ยังสามารถใช้ผลเนื่องจาก steric hindrance ได้ เช่น การใช้ 8-hydroxyquinoline (oxine) เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์ ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้หลายตัว รวมทั้งอะลูมิเนียมด้วย แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นมาใช้ออนุพันธ์ของออกซิน เช่น 2-methy-8-hydroxyquinoline พบว่าอนุพันธ์ของออกซินสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะชนิดไดวาเลนต์ และสามารถถูกสกัดได้ในขณะที่อะลูมิเนียมไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้เพราะมีเมทิลกรุ๊ป ($-CH_3$) มาเกาะกะ ทำให้สามารถแยกไอออนของโลหะบางตัวออกจากอะลูมิเนียมได้



นอกจากนี้การทำการสกัดให้ได้ผลดีขึ้น มีการเลือกสกัดเฉพาะตัวมากขึ้น (selectivity) สามารถทำได้โดยเติมมาสกินเอเจนต์ การเติมมาสกินเอเจนต์ที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุกับไอออนของโลหะ เช่น EDTA และ CN^- พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุที่เกิดขึ้น จะละลายอยู่ในชั้นน้ำโดยไม่ถูกสกัด ทำให้เกิดการเลือกสกัดเฉพาะตัวที่สนใจได้ ตัวอย่างในการสกัดวานิลาเดี่ยวออกจากทองแดงสามารถทำได้โดยเติม EDTA ลงในมาสกินเอเจนต์ EDTA จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุกับทองแดง (CuY^{2-}) ที่เสถียรในตัวทำละลายของน้ำ จึงไม่ถูกสกัดไปในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์

การสกัดอย่างต่อเนื่อง (Continuous extraction)

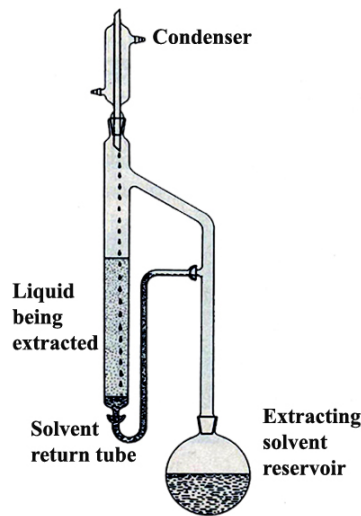
การสกัดที่ต้องทำหลายๆ ครั้ง เพื่อให้ได้สารที่สนใจแยกออกมามากที่สุด พบว่า การใช้วิธีการสกัดแบบแบบนี้ไม่สะดวก และอาจมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นมากจากการถ่ายเทตัวทำละลายหลายๆ ครั้ง นอกจากนี้ยังทำให้เสียเวลาและสิ้นเปลืองตัวทำละลาย ได้มีการพัฒนาเทคนิคของการสกัดให้ใช้ตัวทำละลายน้อยลง สะดวกขึ้น และได้ผลดีคือ การทำการสกัดอย่างต่อเนื่อง เครื่องมือที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และ 2.8



รูปที่ 2.7 เครื่องมือสำหรับการสกัดอย่างต่อเนื่อง

- (a) สำหรับตัวสกัดที่เบากว่าน้ำ
- (b) สำหรับตัวสกัดที่หนักกว่าน้ำ

การสกัดตัวถูกละลายในชั้นน้ำด้วยตัวทำละลายอินทรีย์มีเทคนิคในการสกัดได้ 2 แบบ คือ ถ้าตัวทำละลายอินทรีย์เบากว่าน้ำ การสกัดต้องใช้เครื่องมือที่มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.7 (a) แต่ถ้าตัวทำละลายอินทรีย์หนักกว่าน้ำ การสกัดต้องใช้เครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 2.7 (b) เทคนิคของการสกัดคือ ผ่านตัวทำละลายอินทรีย์หรือตัวสกัดลงในสารละลายของน้ำอย่างต่อเนื่อง แล้วเก็บตัวทำละลายอินทรีย์ที่แยกออกมาซึ่งมีตัวถูกละลายกระจายมาด้วยในภาชนะ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 การสกัดแบบนี้ยังคงใช้ตัวทำละลายอินทรีย์จำนวนมากอยู่นั่นเอง การสกัดควรออกแบบเครื่องมือที่สามารถทำให้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ไปแล้วถูกกลั่นให้บริสุทธิ์แล้วนำมาใช้งานได้ใหม่โดยไม่ต้องเผ่าดู การออกแบบเครื่องมือทำได้ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ตัวทำละลายอินทรีย์จะสกัดตัวถูกละลายแล้วผ่านมากับยังขวดรองรับกันกลม เมื่อให้ความร้อนที่ขวดรองรับตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งระเหยได้ง่าย จะกลายเป็นไอ จากนั้นจะถูกทำให้ควบแน่นได้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่บริสุทธิ์ผ่านลงไปนสารละลายของน้ำที่ต้องการสกัดใหม่ เป็นเช่นนี้อย่างต่อเนื่องจนกระทั่งการสกัดสมบูรณ์ จะเห็นว่าการสกัดแบบนี้ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ไม่มากนัก และไม่ต้องเสียเวลาในการเผ่าดูเลย

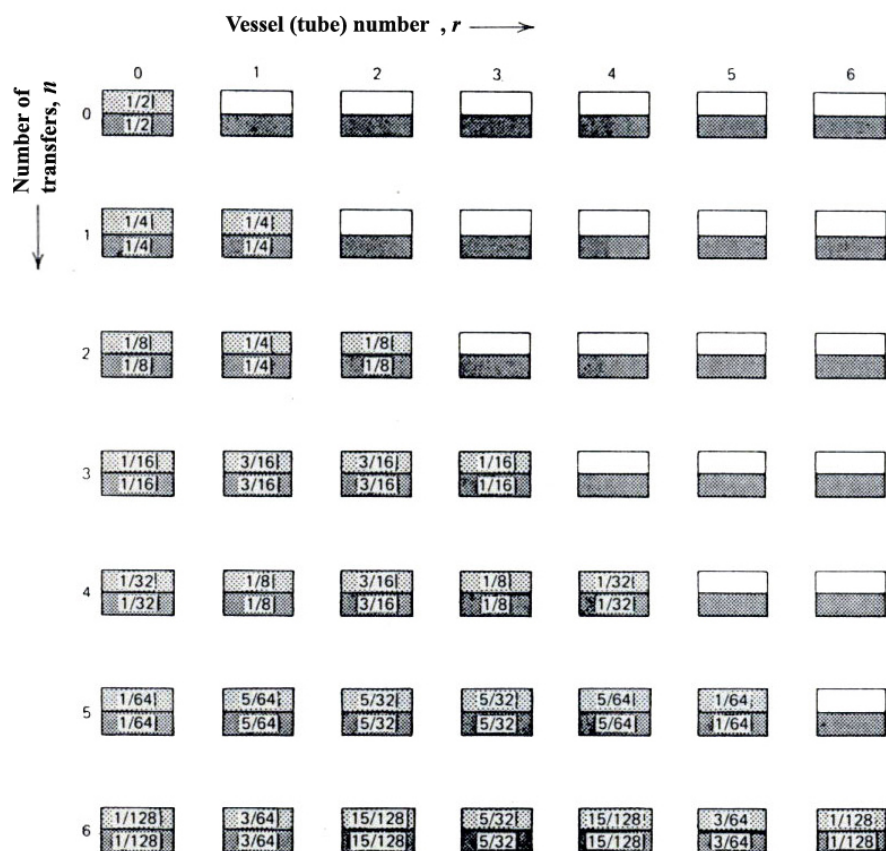


รูปที่ 2.8 แสดงการสกัดอย่างต่อเนื่อง โดยใช้ตัวสกัดเพียงเล็กน้อยและไม่ต้องเผ่าดู

วิธีการสกัดแบบนี้เป็นวิธีที่ทำให้สามารถสกัดตัวถูกละลายที่มีค่าอัตราส่วนของการกระจายต่ำออกจากตัวทำละลายของน้ำได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้ามมีตัวถูกละลายที่สามารถถูกสกัดได้มากกว่า 1 ตัว พบว่าวิธีนี้ไม่สามารถทำให้ตัวถูกละลายทั้งสองชนิดหรือมากกว่าแยกออกจากกันได้

การสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ (Countercurrent Extraction)

การสกัดตัวถูกละลายออกจากสารผสม ถ้าตัวถูกละลายที่มีอยู่มีค่าอัตราส่วนของการกระจายใกล้เคียงกัน การสกัดแยกด้วยวิธีสกัดแบบแบทช์ และการสกัดแบบต่อเนื่องจะไม่ได้ผล สารที่แยกได้ไม่บริสุทธิ์ การแยกให้บริสุทธิ์สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า countercurrent extraction เครื่องมือที่ใช้มีชื่อเรียกว่า craig apparatus มีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 2.9 หลอดแก้ว craig 1 อันสามารถทำการสกัดได้ 1 ครั้ง ดังนั้น ถ้าต้องการสกัดหลายๆ ครั้งอย่างต่อเนื่อง ต้องนำหลอดแก้ว craig มาเรียงต่อกันเท่ากับจำนวนครั้งที่ต้องการสกัด จึงเรียกรูปวิธีการสกัดแบบนี้ว่า continuous countercurrent extraction ลักษณะของเครื่องมือที่ต่อหลอดแก้ว craig หลายๆ อัน เพื่อทำการสกัดอย่างต่อเนื่อง แสดงไว้ในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.12 การกระจายของตัวถูกละลายในการสกัดด้วยเครื่องมือ craig เมื่อปริมาตร $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$

ตารางที่ 2.2 เศษส่วนของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig แต่ละอัน ในการสกัดที่มีปริมาตร $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$

จำนวนครั้งของการสกัด (n)	หมายเลขที่ของหลอดแก้ว craig (r)							
	0	1	2	3	4	5	6	
0	1						$(x^2)^0$	
1	1	1					$(x^2)^{-1}$	
2	1	2	1				$(x^2)^{-2}$	
3	1	3	3	1			$(x^2)^{-3}$	
4	1	4	6	4	1		$(x^2)^{-4}$	
5	1	5	10	10	5	1	$(x^2)^{-5}$	
6	1	6	15	20	15	6	1	$(x^2)^{-6}$

เศษส่วนของตัวถูกละลายที่แสดงในตารางที่ 2.2 ได้จากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ในเทอมของฟังก์ชันไบนอมิเยล $(x + y)^n$ ดังนี้

$$(x + y)^n = x^n + nx^{n-1}y + \frac{n(n-1)}{2!}x^{n-2}y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^{n-3}y^3 + \dots + y^n \dots\dots(2.64)$$

เมื่อ x คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายที่อยู่ในตัวทำละลายที่หนักกว่าใน craig อันแรกเมื่อไม่มีการถ่ายเท และ y คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่เบากว่าใน craig อันแรก เมื่อยังไม่มี การถ่ายเท นั่นคือ ผลรวมระหว่างค่า x กับ y จะมีค่าเท่ากับ 1 ในการสกัด n ครั้ง เทอมแรกของฟังก์ชัน (x^n) แทนด้วยเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่มีอยู่ใน craig อันแรก (หมายเลข 0) เทอมที่ 2 $(nx^{n-1}y)$ แทนด้วยเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่มีอยู่ใน craig อันที่ 2 (หมายเลข 1) จนกระทั่งถึงเทอมสุดท้าย y^n คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig อันสุดท้าย (หมายเลข r) สำหรับค่า x และ y มีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย ดังนี้ เมื่อเศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า (x) หมายถึงปริมาณของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า ต่อ ปริมาณของตัวถูกละลายทั้งหมด

$$\therefore x = \frac{[A]_2 \times V_2}{[A]_2 \times V_2 + [A]_1 \times V_1}$$

นำ $[A]_1$ หารทั้งเศษและส่วน

$$x = \frac{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2}{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2 + \frac{[A]_1}{[A]_1} \times V_1}$$

จากสมการที่ 2.1

$$\frac{[A]_2}{[A]_1} = K_d$$

$$\therefore x = \frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.65)$$

ในทำนองเดียวกัน เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่เบากว่า (y) คือ

$$y = \frac{[A]_1 \times V_1}{[A]_2 \times V_2 + [A]_1 \times V_1}$$

นำ $[A]_1$ หารทั้งเศษและส่วน

$$y = \frac{V_1}{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2 + V_1}$$

$$\therefore y = \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.66)$$

ในเมื่อ V_2 คือ ตัวทำละลายที่หนักกว่า ซึ่งหมายถึงตัวทำละลายอินทรีย์ คือ x

V_1 คือ ตัวทำละลายที่เบากว่า ซึ่งหมายถึงตัวทำละลายน้ำ คือ y

นั่นคือ ฟังก์ชันไบโนเมียลมีค่าเท่ากับ

$$(x + y)^n = \left[\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} + \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right]^n \dots\dots\dots(2.67)$$

การคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมด (ในตัวทำละลายที่หนักกว่ารวมกับตัวทำละลายที่เบากว่า) ใน craig แต่ละอัน คำนวณได้โดยหาค่า x และ y ตามสมการที่ 2.65 และ 2.66 ให้ได้ก่อน จากนั้นแทนค่าลงในสมการที่ 2.64 จะทำให้หาเศษส่วนของ ตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละ

$$f(n, r) = \frac{1}{r!(n-r)!} x^{-r} \cdot y^r$$

หรือ

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^r \dots\dots\dots(2.68)$$

ในกรณีที่ $V_1 = V_2$ สมการที่ 2.65 และ 2.66 จะหาค่า x และ y ได้จากค่า K_d ดังนี้

$$x = \frac{K_d}{K_d + 1}$$

และ

$$y = \frac{1}{K_d + 1}$$

จากสมการที่ 2.67 จะได้

$$(x + y)^n = \left[\frac{K_d}{K_d + 1} + \frac{1}{K_d + 1} \right]^n \dots\dots\dots(2.69)$$

และสมการที่ 2.68 จะได้

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{K_d}{K_d + 1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{1}{K_d + 1} \right)^r \dots\dots\dots(2.70)$$

การคำนวณเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่อยู่ในหลอดแก้ว craig แต่ละอันที่แสดงในตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.12 สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.64 หรือ 2.70

เมื่อ $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$

$$\text{จะได้ } x = \frac{K_d}{K_d + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$y = \frac{1}{K_d + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

ตัวอย่างเมื่อทำการสกัด 6 ครั้ง จะหาเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละอันได้ดังนี้

ผลอด craig อันแรกหมายเลข 0(r = 0)

$$\text{มี } f(6, 0) = \frac{6!}{0!6!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^6 \left(\frac{1}{2}\right)^0 = \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{1}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 2 หมายเลข 1(r = 1)

$$\text{มี } f(6, 1) = \frac{6!}{1!5!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 6 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{6}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 3 หมายเลข 2(r = 2)

$$\text{มี } f(6, 2) = \frac{6!}{2!4!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^4 \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 15 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{15}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 4 หมายเลข 3(r = 3)

$$\text{มี } f(6, 3) = \frac{6!}{3!3!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 20 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{20}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 5 หมายเลข 4(r = 4)

$$\text{มี } f(6, 4) = \frac{6!}{4!2!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 15 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{15}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 6 หมายเลข 5(r = 5)

$$\text{มี } f(6, 5) = \frac{6!}{5!1!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 6 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{6}{64}$$

ผลอด craig อันที่ 7 หมายเลข 6(r = 6)

$$\text{มี } f(6, 6) = \frac{6!}{6!0!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^0 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{1}{64}$$

นั่นคือ บรรทัดสุดท้ายในตารางที่ 2.2 จึงแสดงเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่
ละอันได้เป็น

$$\frac{1}{64}, \frac{6}{64}, \frac{15}{64}, \frac{20}{64}, \frac{15}{64}, \frac{6}{64}, \frac{1}{64}$$

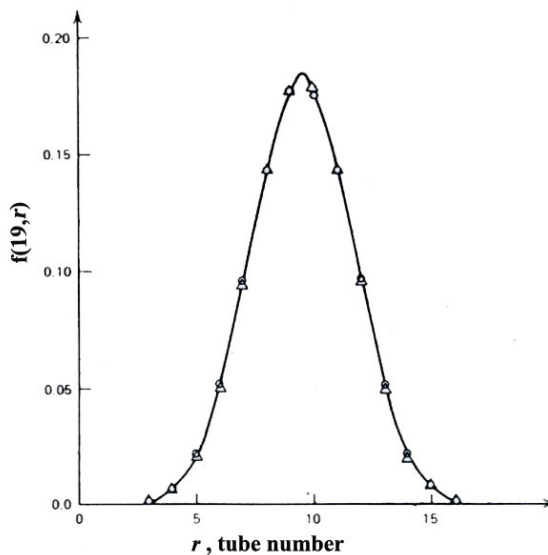
หรือ

$$1 \quad 6 \quad 15 \quad 20 \quad 15 \quad 6 \quad 1 \quad (\times 2^{-6})$$

สำหรับบรรทัดสุดท้ายของรูปที่ 2.12 เมื่อนำตัวถูกละลายในชั้นตัวทำละลายที่หนักกว่ารวมกับตัวถูกละลายในชั้นตัวทำละลายที่เบากว่า จะได้ตัวถูกละลายทั้งหมดซึ่งมีค่าเช่นเดียวกับที่แสดงในบรรทัดสุดท้ายของตารางที่ 2.2

1/128	3/64	15/128	5/32	15/128	3/64	1/128
1/128	3/64	15/128	5/32	15/128	3/64	1/128
$= \frac{1}{64}$	$= \frac{6}{64}$	$= \frac{15}{64}$	$= \frac{20}{64}$	$= \frac{15}{64}$	$= \frac{6}{64}$	$= \frac{1}{64}$

จากการคำนวณการกระจายของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig ทำให้ทราบได้ว่า ตัวถูกละลายส่วนใหญ่อยู่ในหลอดแก้ว craig อันที่เท่าไรบ้าง ลักษณะการกระจายของตัวถูกละลายเหมือนกับ Gaussian Curve เมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $f(n, r)$ เทียบกับ r จะได้กราฟแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กราฟระหว่าง $f(n, r)$ เทียบกับ r เมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง และ K_d ของการสกัด = 1 โดยมี $V_1 = V_2$

ตัวอย่างที่ 2.11 ตัวถูกละลาย S มีค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายระหว่างชั้นน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายที่หนักกว่าซึ่งอยู่กับที่กับชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่เบากว่า ซึ่งเป็นตัวเคลื่อนที่เท่ากับ 2.0

$$K_d = \frac{[S]_2}{[S]_1} = 2.0$$

จงคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลาย S ใน craig อันที่ 8, 9 และ 10 หลังจากทำการสกัด (หรือมีการถ่ายเท) 15 ครั้ง และปริมาตรของตัวทำละลายทั้งสองชนิดที่ใช้เท่ากัน

วิธีทำ ตามสูตรสมการที่ 2.68 พิจารณาเมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าหมายถึงตัวทำละลายอินทรีย์ และตัวทำละลายที่เบากว่า หมายถึงตัวทำละลายน้ำ แต่ตามโจทย์กำหนดให้ตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ ส่วนตัวทำละลายที่เบากวาคือตัวทำละลายอินทรีย์

นั่นคือ เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า (น้ำ) คือ

$$x = \frac{[S]_1 V_1}{[S]_2 V_2 + [S]_1 V_1}$$

นำค่า $[S]_1$ หารทั้งเศษและส่วน

$$\therefore x = \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1}$$

เมื่อ $V_1 = V_2$

$$x = \frac{1}{K_d + 1}$$

ในทำนองเดียวกันเศษส่วนของตัวทำละลายที่เบากว่า (ตัวทำละลายอินทรีย์) คือ

$$y = \frac{[S]_2 V_2}{[S]_2 V_2 + [S]_1 V_1}$$

สามารถคำนวณได้เป็น

$$y = \frac{K_d}{K_d + 1}$$

นั่นคือสมการที่ 2.68 จะได้

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{1}{K_d + 1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{K_d}{K_d + 1} \right)^r$$

ถ้า $V_1 \neq V_2$ จะได้

$$f(n, r) = \binom{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

** ที่น่าสังเกต คือ ตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ ต้องใช้สูตรของสมการข้างบนนี้ แต่ถ้าตัวทำละลายที่หนักกว่าคือ ตัวทำละลายอินทรีย์ ต้องใช้สูตรของสมการที่ 2.70 เมื่อ $V_1 = V_2$ หรือสมการที่ 2.68 เมื่อ $V_1 \neq V_2$ **

เมื่อ $n = 15, r = 8$

$$\begin{aligned} f(15, 8) &= \binom{15}{8!(15-8)!} \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-8)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^8 \\ &= 0.1148 \simeq 0.11 \end{aligned}$$

เมื่อ $n = 15, r = 9$

$$\begin{aligned} f(15, 9) &= \binom{15}{9!(15-9)!} \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-9)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^9 \\ &= 0.1786 \simeq 0.18 \end{aligned}$$

เมื่อ $n = 15, r = 10$

$$\begin{aligned} f(15, 10) &= \binom{15}{10!(15-10)!} \cdot \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-10)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^{10} \\ &= 0.2143 \simeq 0.21 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2.12 จงคำนวณหาการกระจายของตัวถูกละลายหลังจากทำการสกัดด้วยเครื่องมือ craig 3 ครั้ง โดยใช้ตัวทำละลายที่หนักกว่า คือ ตัวทำละลายอินทรีย์เท่ากับ 2 ลบ.ซม. และตัวทำละลายที่เบากว่าที่ถูกถ่ายเทคือน้ำเท่ากับ 4 ลบ.ซม. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายมีค่าเท่ากับ 3.0

วิธีทำ จากสมการที่ 2.68

$$f(n, r) = \binom{n!}{r!(n-r)!} \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^{(n-r)} \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

เมื่อทำการสกัด 3 ครั้ง แสดงว่าต้องใช้ craig ทั้งหมด 4 อัน ซึ่ง craig แต่ละอันจะมีการกระจายของตัวถูกละลายเป็นเศษส่วนดังนี้

$$f(3, 0) = \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^3 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^0$$

$$= \frac{216}{1,000}$$

$$f(3, 1) = \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^2 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^1$$

$$= \frac{432}{1,000}$$

$$f(3, 2) = \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^1 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^2$$

$$= \frac{288}{1,000}$$

$$f(3, 3) = \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^0 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^3$$

$$= \frac{64}{1,000}$$

แสดงว่า การกระจายของตัวถูกละลายในเครื่องมือ craig แต่ละอันมีค่าดังนี้

$$\text{craig อันที่ } 0 = \frac{216}{1,000} \times 100 = 21.6\%$$

$$\text{craig อันที่ } 1 = \frac{432}{1,000} \times 100 = 43.2\%$$

$$\text{craig อันที่ } 2 = \frac{288}{1,000} \times 100 = 28.8\%$$

$$\text{craig อันที่ } 3 = \frac{64}{1,000} \times 100 = 6.4\%$$

เมื่อรวมตัวถูกละลายทั้งหมดต้องมีค่า = 100%

เนื่องจากการกระจายของตัวถูกละลายตามหลอดแก้ว craig เป็นการกระจายแบบไบนอมิเยล (binomial expansion) ทำให้ได้ curve ของการกระจายมีลักษณะเป็นพีค (peak) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า มี

หลอดแก้ว craig อยู่อันหนึ่งที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุด หลอดที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุดจะเป็นหลอดที่เท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจายและจำนวนครั้งที่เกิดการถ่ายเท (n) ซึ่ง n จะมากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายจากหลอดหนึ่งไปยังอีกหลอดหนึ่ง นั่นคือ

$$r_{\max.} \simeq nx = \frac{nK_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.71)$$

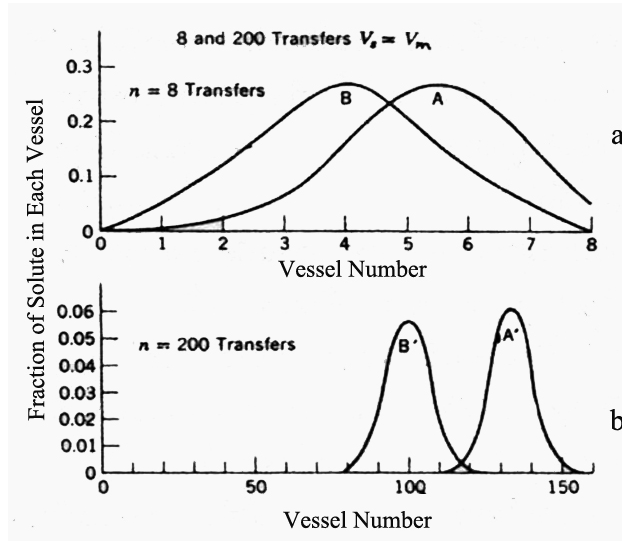
เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือตัวทำละลายอินทรีย์

หรือ = ny เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ

$r_{\max.}$ คือหมายเลขที่หลอดที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุด สมการนี้เป็นการคำนวณอย่างประมาณ ซึ่งจะได้ผลถูกต้องเมื่อ n มากกว่า r มากๆ

การแสดงวิธีการคำนวณเศษส่วนของตัวถูกละลายที่กระจายตามหลอดแก้ว craig โดยวิธีการสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการพิจารณาการสกัดตัวถูกละลายเพียงตัวเดียวที่มีอยู่ในสารละลาย แต่ในทางปฏิบัตินั้นสารตัวอย่างที่นำมาสกัดมักจะมีสารประกอบที่ถูกสกัดได้มากกว่า 1 ชนิด ถ้าทำการสกัดหลายๆ ครั้ง โดยใช้หลอดแก้ว craig หลายๆ อัน พบว่าสามารถทำการแยกสารที่ถูกสกัดนั้นได้ ลองพิจารณาสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด ที่สามารถถูกสกัดได้ และมีค่า

สัมประสิทธิ์ของการกระจายต่างกันไม่มากนัก คือ $K_{d_A} = \frac{1}{2}$ และ $K_{d_B} = 1$ ปริมาณของตัวถูกละลายทั้งสองชนิดต้องมีไม่มากเกินไปจนเกิดเป็นสารละลายอิ่มตัว ซึ่งจะทำให้ตัวถูกละลายแต่ละตัวเป็นอิสระต่อกัน การคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายแต่ละตัวที่กระจายตามหลอด craig สามารถทำได้เหมือนกับมีตัวถูกละลายเพียงตัวเดียว โดยแยกคำนวณทีละตัว จะทำให้เคอร์ฟของการกระจายของสาร A และสาร B มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ถ้าทำการสกัดหลายๆ ครั้ง จะทำให้สามารถแยกสารทั้งสองชนิดได้ดีตามรูปที่ 2.14 (a) คือเคอร์ฟเมื่อทำการสกัด 8 ครั้ง ซึ่งได้เคอร์ฟของสาร A และเคอร์ฟของสาร B แยกออกจากกันได้ดีเท่ากับการสกัด 200 ครั้ง ตามรูปที่ 2.14 (b)



รูปที่ 2.14 การกระจายของตัวถูกละลาย A และ B ในสารละลายผสม เมื่อ $k_{dA} = \frac{1}{2}$ และ $k_{dB} = 1$ ในการสกัดแยกโดยเครื่องมือ craig

- a) เมื่อทำการสกัด 8 ครั้ง
- b) เมื่อทำการสกัด 200 ครั้ง

ข้อสังเกตในการสกัดสาร A และ B ในสารผสม เมื่อทำการสกัดที่มีจำนวนครั้งต่างกัน สามารถสรุปได้ดังนี้คือ

1. ในการสกัดแยกสาร 2 ชนิด A และ B ถ้าทำการสกัดน้อยครั้ง (ในกรณีของตัวอย่างทำ 8 ครั้ง) จะทำให้ตัวถูกละลายแยกออกจากกันได้เล็กน้อย และทุกๆ หลอดแก้ว craig ที่ใช้เป็นเครื่องมือทำการสกัดจะมี A และ B อยู่ในอัตราส่วนที่มีนัยสำคัญ ยกเว้นภาชนะแรก

2. เมื่อทำการสกัด 200 ครั้ง จะเห็นว่าการแยกยังไม่ค่อยสมบูรณ์นัก แต่จะเพียงพอสำหรับงานวิเคราะห์ ในภาชนะที่ 80 ถึง 117 จะประกอบด้วยตัวถูกละลาย B เกือบทั้งหมด และภาชนะที่ 118 ถึง 155 จะประกอบด้วยตัวถูกละลาย A เกือบทั้งหมด ในการเก็บสารมาทำการวิเคราะห์ไม่ควรเก็บสารในภาชนะที่ 112 ถึง 123 เพราะจะเป็นภาชนะที่มี A ผสมกับ B และมีอยู่ในปริมาณน้อย

3. ถ้าต้องการลดจำนวนครั้งของการสกัดสามารถทำได้โดยใช้เวลาสกัดให้มากขึ้น และเพิ่มตัวทำละลาย การสกัดเพียง 100 ครั้ง สามารถทำให้แยกได้

4. ปริมาณของตัวถูกละลายจะลดลงในแต่ละภาชนะที่ทำการสกัด ถ้าเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัด ในกรณีที่ทำการสกัดเพียง 8 ครั้ง ปรากฏว่าภาชนะอันกลางของพีก (peak) จะมีตัวถูกละลาย

5. ในการสกัดเพียง 8 ครั้ง จะมีตัวถูกละลายกระจายอยู่ในเครื่องมือสกัดเพียง 8 ชุด แต่ถ้าทำการสกัด 200 ครั้ง ตัวถูกละลายจะกระจายในเครื่องมือสกัด 50 ชุด ลักษณะพีคที่ได้จะกว้างออก (broad) เมื่อทำการสกัดมากครั้งขึ้น

6. ตัวถูกละลายจะไม่มีทางทำให้หมดไปได้จากหลอดแก้ว craig อันแรก แต่หลังจากทำการสกัดไปประมาณ 10 ครั้ง ตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในหลอดแก้ว craig อันแรกจะน้อยมากจนละทิ้งได้ ตัวอย่างเช่น ถ้าตัวถูกละลายมีค่า $K_d = 1$ และ $V_1 = V_2$ จะได้ $x = \frac{1}{2}$ จำนวนตัวถูกละลายที่อยู่ใน craig อันแรกจะเท่ากับ x^n ถ้าทำการสกัด 5 ครั้ง ปริมาณตัวถูกละลายที่เหลืออยู่จะเท่ากับ 3% ถ้าสกัด 10 ครั้ง จะเหลือเท่ากับ 0.1% ถ้าสกัด 20 ครั้ง จะเหลือ $10^{-4}\%$

7. ถ้าตัวถูกละลาย 2 ชนิด มีค่าสัมประสิทธิ์ของการแยก (α) เข้าใกล้ 1 พบว่า การแยกโดยใช้เครื่องมือ craig ทำได้ยาก การแยกต้องใช้หลักของโครมาโตกราฟี ซึ่งจะกล่าวในบทต่อไป

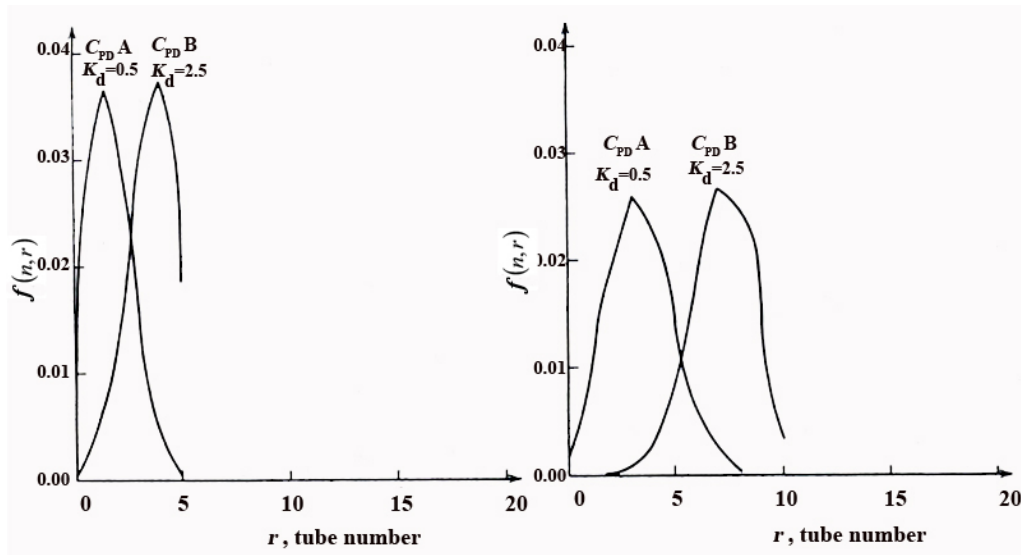
ตัวอย่างที่ 2.13 สาร A และ B ถูกแยกด้วยเครื่องมือ craig มีตัวทำละลายน้ำเป็นเฟสที่อยู่กับที่ หรือตัวทำละลายที่หนักกว่า และตัวทำละลายอินทรีย์ คือตัวทำละลายที่เบากว่าเป็นตัวเคลื่อนที่เมื่อ $K_{dA} = 0.5$, $K_{dB} = 2.5$ จะสร้างเคอร์ฟของการกระจาย A และ B เมื่อทำการสกัด

- ก. 5 ครั้ง ($n = 5$)
- ข. 10 ครั้ง ($n = 10$)
- ค. 15 ครั้ง ($n = 15$)
- ง. 19 ครั้ง ($n = 19$)

วิธีทำ เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ จะได้สูตรตามสมการที่ 2.68 เป็น

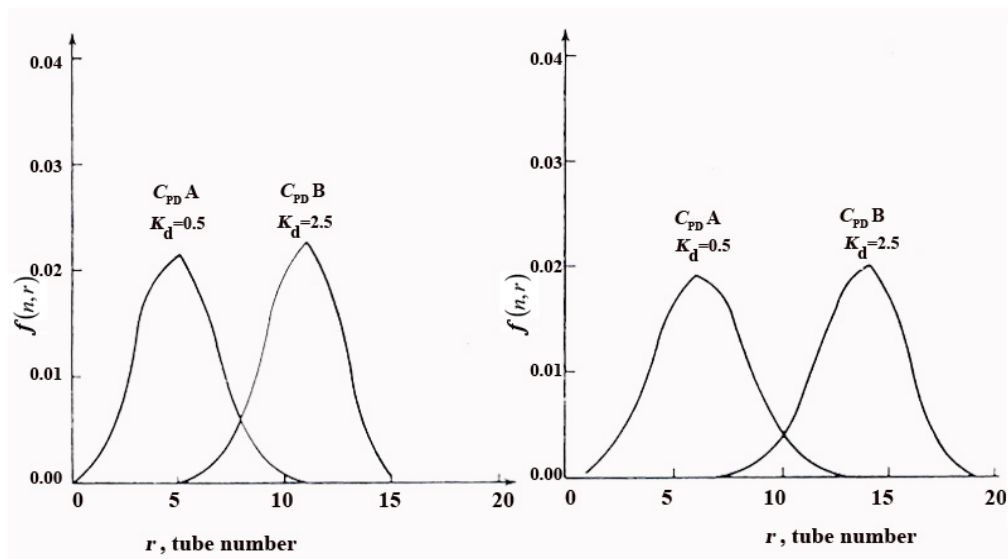
$$f(n, r) = \binom{n!}{r!(n-r)!} \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

จากสมการข้างบนนี้สามารถคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig แต่ละอัน เมื่อทำการสกัดจำนวนครั้งตามโจทย์ต้องการ แล้วนำไปสร้างกราฟจะได้ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 5 ครั้ง

การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 10 ครั้ง



การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 15 ครั้ง

การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง

จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง การแยกของสาร A และ B จะดีที่สุดหลอดในหลอด craig อันที่ 7, 8, 9, 10, 11, 12 และ 13 จะมีทั้ง A และ B ผสมกันอยู่ โดยมีนัยสำคัญต่อกัน แต่ในหลอดที่ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 จะมี A ที่เกือบบริสุทธิ์ และในหลอดที่ 14, 15, 16, 17, 18 และ 19 จะมี B ที่เกือบบริสุทธิ์

การสกัดสารผสมให้แยกจากกันเป็นสิ่งที่น่าสนใจมาก ในลักษณะของตัวอย่างที่ 2.13 เป็นการพิจารณาลักษณะของฟีกของตัวถูกละลายทั้งสองเมื่อทำการสกัดจำนวนครั้งต่างๆ กัน ซึ่งพบว่าเมื่อทำการสกัดหลายครั้ง ฟีกทั้งสองจะแยกออกจากกันได้ดี ดังนั้นในทางกลับกันเราสามารถพิจารณาได้ว่าควรทำการสกัดกี่ครั้งจึงจะทำให้ตัวถูกละลายทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้ดี

โดยการพิจารณาการคำนวณตามสมการที่ 2.71 เราสามารถหาหลอดแก้ว craig ที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุดได้ ดังนั้น ถ้ามีตัวถูกละลาย A และ B ผสมกันอยู่ก็สามารถหาหลอดที่มี A มากที่สุด และ B มากที่สุดได้ ดังนี้

$$(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA} V_2}{K_{dA} V_2 + V_1}$$

$$(r_{\max})_B = \frac{nK_{dB} V_2}{K_{dB} V_2 + V_1}$$

ถ้า $(r_{\max})_A$ ต่างจาก $(r_{\max})_B$ มากก็แสดงว่าการแยกนั้นเกิดได้ดี $(r_{\max})_A$ ควรต่างจาก $(r_{\max})_B$ อย่างน้อย 10 จึงจะทำให้การแยกเกิดขึ้นได้สมบูรณ์

$$\Delta r_{\max} = (r_{\max})_A - (r_{\max})_B = n\Delta x \dots\dots\dots(2.72)$$

ตัวอย่างที่ 2.14 จากตัวอย่างที่ 2.13 จงหาจำนวนหลอดแก้ว craig ที่ต้องใช้ในการแยก A ออกจาก B ได้อย่างสมบูรณ์ คือให้หลอดที่มี A มากที่สุดห่างจากหลอดที่มี B มากที่สุด 10 หลอด เมื่อปริมาณของตัวทำละลายทั้งสองชนิดมีขนาดเท่ากัน

วิธีทำ $(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA} V_2}{K_{dA} V_2 + V_1}$

เมื่อ $V_1 = V_2$

$$(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA}}{K_{dA} + 1} = \frac{n \times 0.5}{0.5 + 1}$$

$$= \frac{n}{3}$$

$$\begin{aligned}
(r_{\max})_B &= \frac{n \times 2.5}{2.5 + 1} \\
&= \frac{5n}{7} \\
\Delta r_{\max} &= 10 = \left[\frac{n}{3} - \frac{5n}{7} \right] \\
8n &= 210 \\
n &= \frac{210}{8} = 26.2
\end{aligned}$$

ต้องทำการสกัด 26 ครั้ง

นั่นคือ ต้องใช้หลอดแก้ว craig ทั้งหมด 27 หลอด

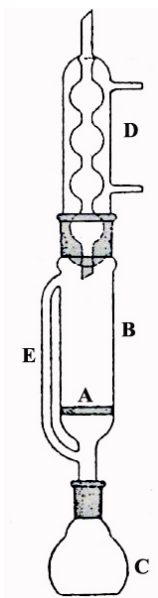
การสกัดของแข็ง (Extraction of Solids)

ถ้าตัวถูกละลายที่ต้องการสกัดอยู่ในสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งสามารถทำการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลว เรียกว่าวิธีการสกัดนี้ว่า Solid-liquid extraction การสกัดจะทำได้ดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับการละลายของตัวถูกละลายในตัวสกัดหรือตัวทำละลายของเหลวและเวลาที่ใช้ในการสกัด เวลาที่ใช้จะสั้นหรือนาน ขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวถูกละลายที่อยู่ในสารตัวอย่างของแข็ง ถ้าตัวถูกละลายเพียงดูดซับที่ผิวของของแข็ง การสกัดจะใช้เวลาน้อย แต่ถ้าตัวถูกละลายอยู่ในภายในของแข็ง จะต้องใช้เวลามากกว่า และถ้าปรากฏว่าการกระจายของตัวทำละลายสู่ภายในของแข็งเกิดขึ้นได้ช้ามาก จำเป็นต้องบดของแข็งให้ละเอียดก่อนทำการสกัด การสกัดของแข็ง หรือการทำ Solid-liquid extraction สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการสกัดสารทางชีววิทยา สารอินทรีย์ ตลอดจนเกลือของสารอินทรีย์ได้ ตัวอย่างเช่น การสกัดแยกแคลเซียมออกจากสทรอนเนียม ถ้าแคลเซียมอยู่ในรูปของเกลือไนเตรตจะสกัดแยกออกจากสารตัวอย่างได้โดยใช้แอลกอฮอล์ที่บริสุทธิ์ผสมกับเอทิลอีเทอร์ หรือถ้าต้องการแยกโซเดียมออกจากโพแทสเซียม ทำได้โดยสกัดเกลือโซเดียมเปอร์คลอเรตออกจากสารตัวอย่างด้วยเอทิลอะซีเตต เป็นต้น

วิธีการสกัดของแข็งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. ถ้าตัวถูกละลายอยู่ในสารตัวอย่างของแข็งเพียงแค่จุดสัมผัสผิวและการละลายของตัวถูกละลายในตัวสกัดมีค่าสูง การสกัดสามารถทำได้ง่ายๆ คือ นำสารตัวอย่างใส่ลงในบีกเกอร์หรือขวดปากกว้างแล้วเติมตัวสกัดหรือตัวทำละลายลงไป จากนั้นคนด้วยเครื่องคน ถ้าใช้ขวดปากกว้างที่มีฝาปิดสนิทได้ก็สามารใช้เครื่องเขย่า เมื่อคนเป็นเวลานานพอจนแน่ใจว่าตัวถูกละลายละลายในตัวสกัดหมดแล้ว ให้ใช้วิธีการกรองเอาของแข็งออกจากสารละลาย ด้วยเทคนิคนี้ก็สามารถแยกตัวถูกละลายออกจากสารตัวอย่างของแข็งได้ เทคนิคนี้เหมาะสำหรับใช้ในการแยกสารประกอบประเภทเกลือของสารอนินทรีย์ และเป็นเทคนิคที่สำคัญในกระบวนการชะล้าง (leaching operation)

2. ถ้าตัวถูกละลายเป็นสารประกอบอินทรีย์หรือสารทางชีววิทยา ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีการละลายในตัวสกัดต่ำ หรือการสกัดจะสมบูรณ์ได้ต้องใช้เวลาหลายๆ จำเป็นต้องใช้เทคนิคของการสกัดอย่างต่อเนื่อง เครื่องมือที่ใช้สำหรับการสกัดอย่างต่อเนื่องมีอยู่ 2 แบบ คือ continuous infusion extractor ดังแสดงในรูปที่ 2.15 และ discontinuous-infusion extractor ซึ่งมีชื่อเรียกที่รู้จักกันดีคือ เครื่องสกัดของซอกเลต (Soxhlet extractor) ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 เครื่องมือสำหรับการสกัดต่อเนื่องแบบธรรมดาที่เรียกว่า Continuous-infusion extractor

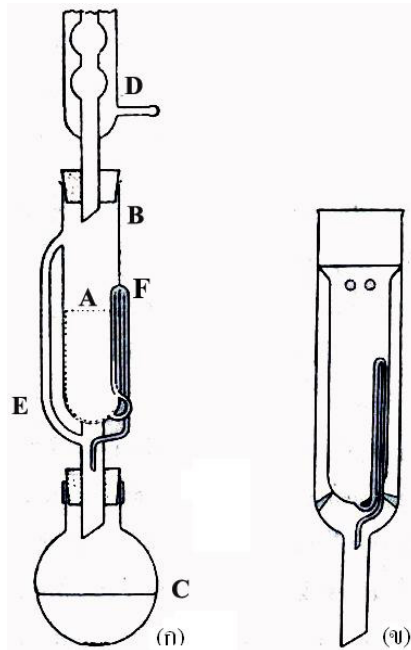
จากรูป A คือ Sintered-glass plate

B คือ หลอดบรรจุสารที่ถูกสกัด ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการสกัดซึ่งเรียกว่า extractor

C คือ ขวดหรือ flask สำหรับใส่ตัวสกัด

D คือ ตัวควบแน่น

E คือ หลอดสำหรับให้ไอของตัวสกัดผ่านไปควบแน่น



รูปที่ 2.16 เครื่องมือสำหรับการสกัดแบบ discontinuous-infusion หรือเครื่องสกัดชอกเลต

ก. รูปแสดงเครื่องมือสกัดชอกเลตครบชุด

ข. แสดงเฉพาะหลอดแก้ว B ที่ออกแบบพิเศษขึ้นเพื่อให้สารที่ต้องการสกัดถูกล้อมรอบด้วยไอของตัวสกัด

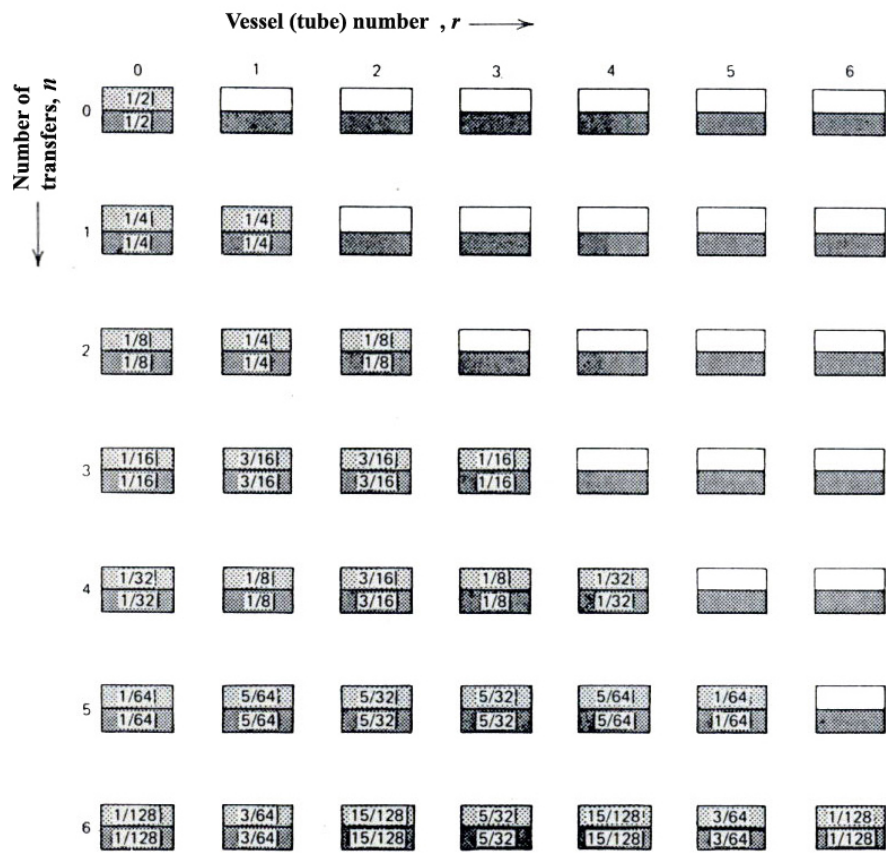
จากรูป A คือ ถุงผ้าสำหรับใส่สารที่ต้องการสกัดที่เป็นของแข็ง

B-E อธิบายได้เช่นเดียวกับรูปที่ 2.15

F คือ กาลักน้ำ (siphon)

เครื่องสกัดแบบ continuous-infusion สามารถทำการสกัดได้โดยตัวทำละลายที่บรรจุอยู่ใน flask C จะถูกกลั่นผ่านหลอด E แล้วควบแน่นเป็นของเหลวที่หลอดควบแน่น D จากนั้นจะหยดลงสู่ตัวถูกละลายที่อยู่ในสารตัวอย่างของแข็งที่อยู่ในหลอดแก้ว B แล้วพาตัวถูกละลายไหลลงสู่ flask C ตัวทำละลายที่ไหลกลับมายัง flask C จะถูกกลั่นแล้วควบแน่นกลับมาสกัดตัวถูกละลายอีกเป็นเช่นนี้ต่อไปอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งตัวถูกละลายถูกสกัดลงมาอยู่ใน flask C ได้อย่างสมบูรณ์ จะเห็นได้ว่าวิธีการสกัดแบบนี้ ใช้ตัวทำละลายหรือตัวสกัดไม่มาก เพราะมันสามารถถูกกลั่นทำให้บริสุทธิ์ แล้วนำมาใช้งานใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง โดยไม่เสียเวลาเฝ้าดู สำหรับสารตัวอย่างของแข็งที่บรรจุอยู่ในหลอดแก้ว B สามารถอยู่ภายในหลอดได้ โดยไม่ไหลลงสู่ flask C เพราะมีแผ่น sintered-glass plate (ตามรูปที่ 2.15 คือ A) เป็นตัวรองรับ วิธีการสกัดแบบนี้มีข้อเสียคือ ตัวทำละลายที่ไหลผ่านมาสกัดตัวถูกละลายมีเวลาสัมผัสกับ

เทคนิคของการสกัดเกิดขึ้นได้ดังนี้คือ บรรจุของแข็งที่ต้องการสกัดลงในถุงผ้า A แล้วใส่หลอดแก้ว B ตัวสกัดคือตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม C โดยการให้ความร้อนแก่ตัวสกัดในขวดก้นกลม ตัวสกัดจะระเหยกลายเป็นไอผ่านหลอดแก้ว E ไปยังตัวควบแน่น D เมื่อตัวสกัดถูกควบแน่นกลายเป็นของเหลวจะไหลตกลงมาบนของแข็งที่ต้องการสกัดในถุงผ้า A เมื่อตัวสกัดถูกสะสมในหลอดแก้ว B มากเพียงพอ จะเกิดกาลักน้ำดูดของเหลวให้ไหลกลับมายังขวด C ทางหลอดแก้ว F สารที่ถูกสกัดจะออกมากับตัวสกัดและสะสมในขวด C ด้วย ส่วนตัวสกัดจะถูกความร้อนทำให้ออกเป็นไอแล้วควบแน่นมาใช้ใหม่ได้อีกอย่างต่อเนื่อง การสกัดด้วยเครื่องมือชอกเลตสามารถติดตั้งให้ทำงานได้ตลอดเวลาเป็นเวลานานๆ โดยไม่ต้องเฝ้าดู ทำให้ประหยัดเวลาสำหรับผู้วิเคราะห์ได้อย่างดี เพราะในขณะที่ทำการสกัดสามารถใช้เวลาไปทำงานอื่นได้ การสกัดแบบนี้ บางครั้งต้องใช้เวลามากชั่วโมงหรืออาจเป็นหลายวันก็ได้



รูปที่ 2.12 การกระจายของตัวถูกละลายในการสกัดด้วยเครื่องมือ craig
เมื่อปริมาตร $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$

ตารางที่ 2.2 เศษส่วนของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig แต่ละอัน ในการสกัดที่มีปริมาตร $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$

จำนวนครั้งของการสกัด (n)	หมายเลขที่ของหลอดแก้ว craig (r)							
	0	1	2	3	4	5	6	
0	1						$(x^2)^0$	
1	1	1					$(x^2)^{-1}$	
2	1	2	1				$(x^2)^{-2}$	
3	1	3	3	1			$(x^2)^{-3}$	
4	1	4	6	4	1		$(x^2)^{-4}$	
5	1	5	10	10	5	1	$(x^2)^{-5}$	
6	1	6	15	20	15	6	1	$(x^2)^{-6}$

เศษส่วนของตัวถูกละลายที่แสดงในตารางที่ 2.2 ได้จากการคำนวณทางคณิตศาสตร์ในเทอมของฟังก์ชันไบนอมิเยล $(x + y)^n$ ดังนี้

$$(x + y)^n = x^n + nx^{n-1}y + \frac{n(n-1)}{2!}x^{n-2}y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^{n-3}y^3 + \dots + y^n \dots\dots\dots(2.64)$$

เมื่อ x คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายที่อยู่ในตัวทำละลายที่หนักกว่าใน craig อันแรกเมื่อไม่มีการถ่ายเท และ y คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่เบากว่าใน craig อันแรก เมื่อยังไม่มี การถ่ายเท นั่นคือ ผลรวมระหว่างค่า x กับ y จะมีค่าเท่ากับ 1 ในการสกัด n ครั้ง เทอมแรกของฟังก์ชัน (x^n) แทนด้วยเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่มีอยู่ใน craig อันแรก (หมายเลข 0) เทอมที่ 2 $(nx^{n-1}y)$ แทนด้วยเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่มีอยู่ใน craig อันที่ 2 (หมายเลข 1) จนกระทั่งถึงเทอมสุดท้าย y^n คือ เศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig อันสุดท้าย (หมายเลข r) สำหรับค่า x และ y มีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย ดังนี้ เมื่อเศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า (x) หมายถึงปริมาณของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า ต่อ ปริมาณของตัวถูกละลายทั้งหมด

$$\therefore x = \frac{[A]_2 \times V_2}{[A]_2 \times V_2 + [A]_1 \times V_1}$$

นำ $[A]_1$ หารทั้งเศษและส่วน

$$x = \frac{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2}{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2 + \frac{[A]_1}{[A]_1} \times V_1}$$

จากสมการที่ 2.1

$$\frac{[A]_2}{[A]_1} = K_d$$

$$\therefore x = \frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.65)$$

ในทำนองเดียวกัน เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่เบากว่า (y) คือ

$$y = \frac{[A]_1 \times V_1}{[A]_2 \times V_2 + [A]_1 \times V_1}$$

นำ $[A]_1$ หารทั้งเศษและส่วน

$$y = \frac{V_1}{\frac{[A]_2}{[A]_1} \times V_2 + V_1}$$

$$\therefore y = \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.66)$$

ในเมื่อ V_2 คือ ตัวทำละลายที่หนักกว่า ซึ่งหมายถึงตัวทำละลายอินทรีย์ คือ x

V_1 คือ ตัวทำละลายที่เบากว่า ซึ่งหมายถึงตัวทำละลายน้ำ คือ y

นั่นคือ ฟังก์ชันไบโนเมียลมีค่าเท่ากับ

$$(x + y)^n = \left[\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} + \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right]^n \dots\dots\dots(2.67)$$

การคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมด (ในตัวทำละลายที่หนักกว่ารวมกับตัวทำละลายที่เบากว่า) ใน craig แต่ละอัน คำนวณได้โดยหาค่า x และ y ตามสมการที่ 2.65 และ 2.66 ให้ได้ก่อน จากนั้นแทนค่าลงในสมการที่ 2.64 จะทำให้หาเศษส่วนของ ตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละอันได้ เพราะเทอมแต่ละเทอมในสมการที่ 2.64 แทนด้วยเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละอัน จากเทอมต่างๆ ในสมการที่ 2.64 สามารถสรุปเป็นสมการสำหรับคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละอันได้ดังนี้

$$f(n, r) = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot x^{n-r} \cdot y^r$$

หรือ

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

.....(2.68)

ในกรณีที่ $V_1 = V_2$ สมการที่ 2.65 และ 2.66 จะหาค่า x และ y ได้จากค่า K_d ดังนี้

$$x = \frac{K_d}{K_d + 1}$$

และ

$$y = \frac{1}{K_d + 1}$$

จากสมการที่ 2.67 จะได้

$$(x + y)^n = \left[\frac{K_d}{K_d + 1} + \frac{1}{K_d + 1} \right]^n$$

.....(2.69)

และสมการที่ 2.68 จะได้

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{K_d}{K_d + 1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{1}{K_d + 1} \right)^r$$

.....(2.70)

การคำนวณเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดที่อยู่ในหลอดแก้ว craig แต่ละอันที่แสดงในตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.12 สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.64 หรือ 2.70

$$\text{เมื่อ } V_1 = V_2 \text{ และ } K_d = 1$$

$$\text{จะได้ } x = \frac{K_d}{K_d + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$y = \frac{1}{K_d + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

ตัวอย่างเมื่อทำการสกัด 6 ครั้ง จะหาเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่ละอันได้ดังนี้

หลอด craig อันแรกหมายเลข 0 ($r = 0$)

$$\text{มี } f(6, 0) = \frac{6!}{0!6!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^6 \left(\frac{1}{2}\right)^0 = \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{1}{64}$$

หลอด craig อันที่ 2 หมายเลข 1 ($r = 1$)

$$\text{มี } f(6, 1) = \frac{6!}{1!5!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 6 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{6}{64}$$

หลอด craig อันที่ 3 หมายเลข 2 ($r = 2$)

$$\text{มี } f(6, 2) = \frac{6!}{2!4!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^4 \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 15 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{15}{64}$$

หลอด craig อันที่ 4 หมายเลข 3 ($r = 3$)

$$\text{มี } f(6, 3) = \frac{6!}{3!3!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 20 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{20}{64}$$

หลอด craig อันที่ 5 หมายเลข 4 ($r = 4$)

$$\text{มี } f(6, 4) = \frac{6!}{4!2!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 15 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{15}{64}$$

หลอด craig อันที่ 6 หมายเลข 5 ($r = 5$)

$$\text{มี } f(6, 5) = \frac{6!}{5!1!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 6 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{6}{64}$$

หลอด craig อันที่ 7 หมายเลข 6(r = 6)

$$\text{มี } f(6, 6) = \frac{6!}{6!0!} \times \left(\frac{1}{2}\right)^0 \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \left(\frac{1}{2}\right)^6 = \frac{1}{64}$$

นั่นคือ บรรทัดสุดท้ายในตารางที่ 2.2 จึงแสดงเศษส่วนของตัวถูกละลายทั้งหมดใน craig แต่
ละอันได้เป็น

$$\frac{1}{64}, \frac{6}{64}, \frac{15}{64}, \frac{20}{64}, \frac{15}{64}, \frac{6}{64}, \frac{1}{64}$$

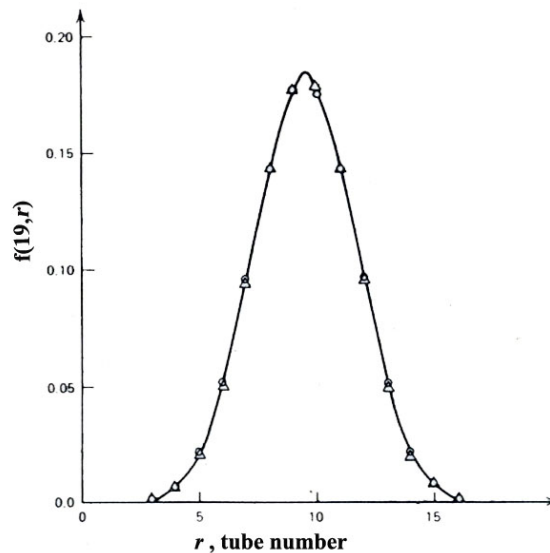
หรือ

$$1 \quad 6 \quad 15 \quad 20 \quad 15 \quad 6 \quad 1 \quad (x 2^{-6})$$

สำหรับบรรทัดสุดท้ายของรูปที่ 2.12 เมื่อนำตัวถูกละลายในชั้นตัวทำละลายที่หนักกว่ารวมกับตัว
ถูกละลายในชั้นตัวทำละลายที่เบากว่า จะได้ตัวถูกละลายทั้งหมดซึ่งมีค่าเช่นเดียวกับที่แสดงในบรรทัด
สุดท้ายของตารางที่ 2.2

1/128	3/64	15/128	5/32	15/128	3/64	1/128
1/128	3/64	15/128	5/32	15/128	3/64	1/128
$= \frac{1}{64}$	$= \frac{6}{64}$	$= \frac{15}{64}$	$= \frac{20}{64}$	$= \frac{15}{64}$	$= \frac{6}{64}$	$= \frac{1}{64}$

จากการคำนวณการกระจายของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig ทำให้ทราบได้ว่า ตัวถูกละลายส่วนใหญ่อยู่ในหลอดแก้ว craig อันที่เท่าไรบ้าง ลักษณะการกระจายของตัวถูกละลายเหมือนกับ Gaussian Curve เมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $f(n, r)$ เทียบกับ r จะได้กราฟแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กราฟระหว่าง $f(n, r)$ เทียบกับ r เมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง และ K_d ของการสกัด = 1 โดยมี $V_1 = V_2$

ตัวอย่างที่ 2.11 ตัวถูกละลาย S มีค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายระหว่างชั้นน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายที่หนักกว่าซึ่งอยู่กับที่กับชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ที่เบากว่า ซึ่งเป็นตัวเคลื่อนที่เท่ากับ 2.0

$$K_d = \frac{[S]_2}{[S]_1} = 2.0$$

จงคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลาย S ใน craig อันที่ 8, 9 และ 10 หลังจากทำการสกัด (หรือมีการถ่ายเท) 15 ครั้ง และปริมาตรของตัวทำละลายทั้งสองชนิดที่ใช้เท่ากัน

วิธีทำ ตามสูตรสมการที่ 2.68 พิจารณาเมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าหมายถึงตัวทำละลายอินทรีย์ และตัวทำละลายที่เบากว่า หมายถึงตัวทำละลายน้ำ แต่ตามโจทย์กำหนดให้ตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ ส่วนตัวทำละลายที่เบากกว่าคือตัวทำละลายอินทรีย์

นั่นคือ เศษส่วนของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่หนักกว่า (น้ำ) คือ

$$x = \frac{[S]_1 V_1}{[S]_2 V_2 + [S]_1 V_1}$$

นำค่า $[S]_1$ หากรทั้งเศษและส่วน

$$\therefore x = \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1}$$

เมื่อ $V_1 = V_2$

$$x = \frac{1}{K_d + 1}$$

ในทำนองเดียวกันเศษส่วนของตัวทำละลายที่เบากว่า (ตัวทำละลายอินทรีย์) คือ

$$y = \frac{[S]_2 V_2}{[S]_2 V_2 + [S]_1 V_1}$$

สามารถคำนวณได้เป็น

$$y = \frac{K_d}{K_d + 1}$$

นั่นคือสมการที่ 2.68 จะได้

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{1}{K_d + 1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{K_d}{K_d + 1} \right)^r$$

ถ้า $V_1 \neq V_2$ จะได้

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

** ที่น่าสังเกต คือ ตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ ต้องใช้สูตรของสมการข้างบนนี้ แต่ถ้าตัวทำละลายที่หนักกว่าคือ ตัวทำละลายอินทรีย์ ต้องใช้สูตรของสมการที่ 2.70 เมื่อ $V_1 = V_2$ หรือสมการที่ 2.68 เมื่อ $V_1 \neq V_2$ **

เมื่อ $n = 15, r = 8$

$$\begin{aligned} f(15, 8) &= \left(\frac{15}{8!(15-8)!} \right) \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-8)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^8 \\ &= 0.1148 \simeq 0.11 \end{aligned}$$

เมื่อ $n = 15, r = 9$

$$\begin{aligned} f(15, 9) &= \left(\frac{15}{9!(15-9)!} \right) \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-9)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^9 \\ &= 0.1786 \simeq 0.18 \end{aligned}$$

เมื่อ $n = 15, r = 10$

$$\begin{aligned} f(15, 10) &= \left(\frac{15}{10!(15-10)!} \right) \cdot \left(\frac{1}{2+1} \right)^{(15-10)} \cdot \left(\frac{2}{2+1} \right)^{10} \\ &= 0.2143 \simeq 0.21 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2.12 จงคำนวณหาการกระจายของตัวถูกละลายหลังจากทำการสกัดด้วยเครื่องมือ craig 3 ครั้ง โดยใช้ตัวทำละลายที่หนักกว่า คือ ตัวทำละลายอินทรีย์เท่ากับ 2 ลบ.ซม. และตัวทำละลายที่เบากว่าที่ถูกถ่ายเทคือน้ำเท่ากับ 4 ลบ.ซม. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายมีค่าเท่ากับ 3.0

วิธีทำ จากสมการที่ 2.68

$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^{(n-r)} \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

เมื่อทำการสกัด 3 ครั้ง แสดงว่าต้องใช้ craig ทั้งหมด 4 อัน ซึ่ง craig แต่ละอันจะมีการกระจายของตัวถูกละลายเป็นเศษส่วนดังนี้

$$f(3, 0) = \frac{3!}{0!(3-0)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^3 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^0$$

$$= \frac{216}{1,000}$$

$$f(3, 1) = \frac{3!}{1!(3-1)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^2 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^1$$

$$= \frac{432}{1,000}$$

$$f(3, 2) = \frac{3!}{2!(3-2)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^1 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^2$$

$$= \frac{288}{1,000}$$

$$f(3, 3) = \frac{3!}{3!(3-3)!} \cdot \left(\frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4}\right)^0 \cdot \left(\frac{4}{3 \times 2 + 4}\right)^3$$

$$= \frac{64}{1,000}$$

แสดงว่า การกระจายของตัวถูกละลายในเครื่องมือ craig แต่ละอันมีค่าดังนี้

$$\text{craig อันที่ } 0 = \frac{216}{1,000} \times 100 = 21.6\%$$

$$\text{craig อันที่ } 1 = \frac{432}{1,000} \times 100 = 43.2\%$$

$$\text{craig อันที่ } 2 = \frac{288}{1,000} \times 100 = 28.8\%$$

$$\text{craig อันที่ } 3 = \frac{64}{1,000} \times 100 = 6.4\%$$

เมื่อรวมตัวถูกละลายทั้งหมดต้องมีค่า = 100%

เนื่องจากการกระจายของตัวถูกละลายตามหลอดแก้ว craig เป็นการกระจายแบบไบนอมิยัล (binomial expansion) ทำให้ได้ curve ของการกระจายมีลักษณะเป็นพีก (peak) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า มีหลอดแก้ว craig อยู่อันหนึ่งที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุด หลอดที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุดจะเป็นหลอดที่เท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของการกระจายและจำนวนครั้งที่เกิดการถ่ายเท (n) ซึ่ง n จะมากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวถูกละลายจากหลอดหนึ่งไปยังอีกหลอดหนึ่ง นั่นคือ

$$r_{\max.} \simeq nx = \frac{nK_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \dots\dots\dots(2.71)$$

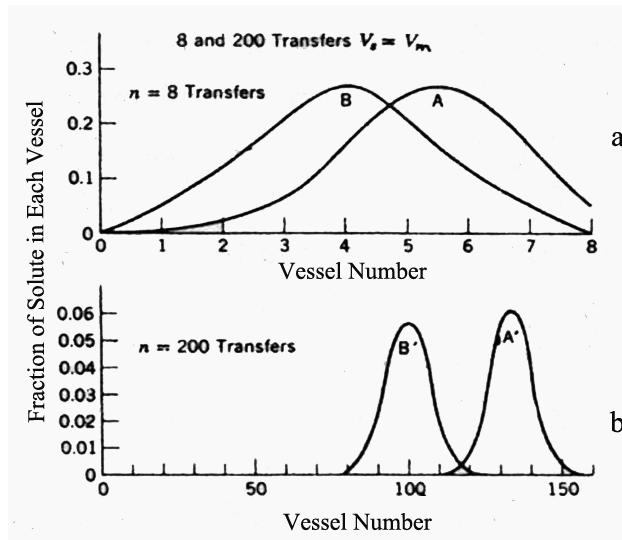
เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือตัวทำละลายอินทรีย์

หรือ = ny เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ

$r_{\max.}$ คือหมายเลขที่หลอดที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุด สมการนี้เป็นการคำนวณอย่างประมาณ ซึ่งจะได้ผลถูกต้องเมื่อ n มากกว่า r มากๆ

การแสดงวิธีการคำนวณเศษส่วนของตัวถูกละลายที่กระจายตามหลอดแก้ว craig โดยวิธีการสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนท์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการพิจารณาการสกัดตัวถูกละลายเพียงตัวเดียวที่มีอยู่ในสารละลาย แต่ในทางปฏิบัตินั้นสารตัวอย่างที่นำมาสกัดมักจะมีสารประกอบที่ถูกสกัดได้มากกว่า 1 ชนิด ถ้าทำการสกัดหลายๆ ครั้ง โดยใช้หลอดแก้ว craig หลายๆ อัน พบว่าสามารถทำการแยกสารที่ถูกสกัดนั้นได้ ลองพิจารณาสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด ที่สามารถถูกสกัดได้ และมีค่า

สัมประสิทธิ์ของการกระจายต่างกันไม่มากนัก คือ $K_{d_A} = \frac{1}{2}$ และ $K_{d_B} = 1$ ปริมาณของตัวถูกละลายทั้งสองชนิดต้องมีไม่มากเกินไปจนเกิดเป็นสารละลายอิ่มตัว ซึ่งจะทำให้ตัวถูกละลายแต่ละตัวเป็นอิสระต่อกัน การคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายแต่ละตัวที่กระจายตามหลอด craig สามารถทำได้เหมือนกับมีตัวถูกละลายเพียงตัวเดียว โดยแยกคำนวณที่ละตัว จะทำให้เคอร์ฟของการกระจายของสาร A และสาร B มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ถ้าทำการสกัดหลายๆ ครั้ง จะทำให้สามารถแยกสารทั้งสองชนิดได้ดีตามรูปที่ 2.14 (a) คือเคอร์ฟเมื่อทำการสกัด 8 ครั้ง ซึ่งได้เคอร์ฟของสาร A และเคอร์ฟของสาร B แยกออกจากกันไม่ตีเท่ากับการสกัด 200 ครั้ง ตามรูปที่ 2.14 (b)



- รูปที่ 2.14 การกระจายของตัวถูกละลาย A และ B ในสารละลายผสม เมื่อ $k_{dA} = \frac{1}{2}$ และ $k_{dB} = 1$ ในการสกัดแยกโดยเครื่องมือ craig
- c) เมื่อทำการสกัด 8 ครั้ง
 - d) เมื่อทำการสกัด 200 ครั้ง

ข้อน่าสังเกตในการสกัดสาร A และ B ในสารผสม เมื่อทำการสกัดที่มีจำนวนครั้งต่างกัน สามารถสรุปได้ดังนี้คือ

8. ในการสกัดแยกสาร 2 ชนิด A และ B ถ้าทำการสกัดน้อยครั้ง (ในกรณีของตัวอย่างทำ 8 ครั้ง) จะทำให้ตัวถูกละลายแยกออกจากกันได้เล็กน้อย และทุกๆ หลอดแก้ว craig ที่ใช้เป็นเครื่องมือทำการสกัดจะมี A และ B อยู่ในอัตราส่วนที่มีนัยสำคัญ ยกเว้นภาชนะแรก

9. เมื่อทำการสกัด 200 ครั้ง จะเห็นว่าการแยกยังไม่ค่อยสมบูรณ์นัก แต่จะเพียงพอสำหรับงานวิเคราะห์ ในภาชนะที่ 80 ถึง 117 จะประกอบด้วยตัวถูกละลาย B เกือบทั้งหมด และภาชนะที่ 118 ถึง 155 จะประกอบด้วยตัวถูกละลาย A เกือบทั้งหมด ในการเก็บสารมาทำการวิเคราะห์ไม่ควรเก็บสารในภาชนะที่ 112 ถึง 123 เพราะจะเป็นภาชนะที่มี A ผสมกับ B และมีอยู่ในปริมาณน้อย

10. ถ้าต้องการลดจำนวนครั้งของการสกัดสามารถทำได้โดยใช้เวลาสกัดให้มากขึ้น และเพิ่มตัวทำละลาย การสกัดเพียง 100 ครั้ง สามารถทำให้แยกได้

11. ปริมาณของตัวถูกละลายจะลดลงในแต่ละภาชนะที่ทำการสกัด ถ้าเพิ่มจำนวนครั้งของการสกัด ในกรณีที่ทำการสกัดเพียง 8 ครั้ง ปรากฏว่าภาชนะอันกลางของพีค (peak) จะมีตัวถูกละลายประมาณ 25% ถ้าทำการสกัด 200 ครั้ง ปรากฏว่าภาชนะอันกลางของพีคจะถูกละลายประมาณ 6% ของทั้งหมดเท่านั้น

12. ในการสกัดเพียง 8 ครั้ง จะมีตัวถูกละลายกระจายอยู่ในเครื่องมือสกัดเพียง 8 ชุด แต่ถ้าทำการสกัด 200 ครั้ง ตัวถูกละลายจะกระจายในเครื่องมือสกัด 50 ชุด ลักษณะพีคที่ได้จะกว้างออก (broad) เมื่อทำการสกัดมากครั้งขึ้น

13. ตัวถูกละลายจะไม่มีทางทำให้หมดไปได้จากหลอดแก้ว craig อันแรก แต่หลังจากทำการสกัดไปประมาณ 10 ครั้ง ตัวถูกละลายที่เหลืออยู่ในหลอดแก้ว craig อันแรกจะน้อยมากจนละทิ้งได้ ตัวอย่างเช่น ถ้าตัวถูกละลายมีค่า $K_d = 1$ และ $V_1 = V_2$ จะได้ $x = \frac{1}{2}$ จำนวนตัวถูกละลายที่อยู่ใน craig อันแรกจะเท่ากับ x^n ถ้าทำการสกัด 5 ครั้ง ปริมาณตัวถูกละลายที่เหลืออยู่จะเท่ากับ 3% ถ้าสกัด 10 ครั้ง จะเหลือเท่ากับ 0.1% ถ้าสกัด 20 ครั้ง จะเหลือ $10^{-4}\%$

14. ถ้าตัวถูกละลาย 2 ชนิด มีค่าสัมประสิทธิ์ของการแยก (α) เข้าใกล้ 1 พบว่า การแยกโดยใช้เครื่องมือ craig ทำได้ยาก การแยกต้องใช้หลักของโครมาโตกราฟี ซึ่งจะกล่าวในบทต่อไป

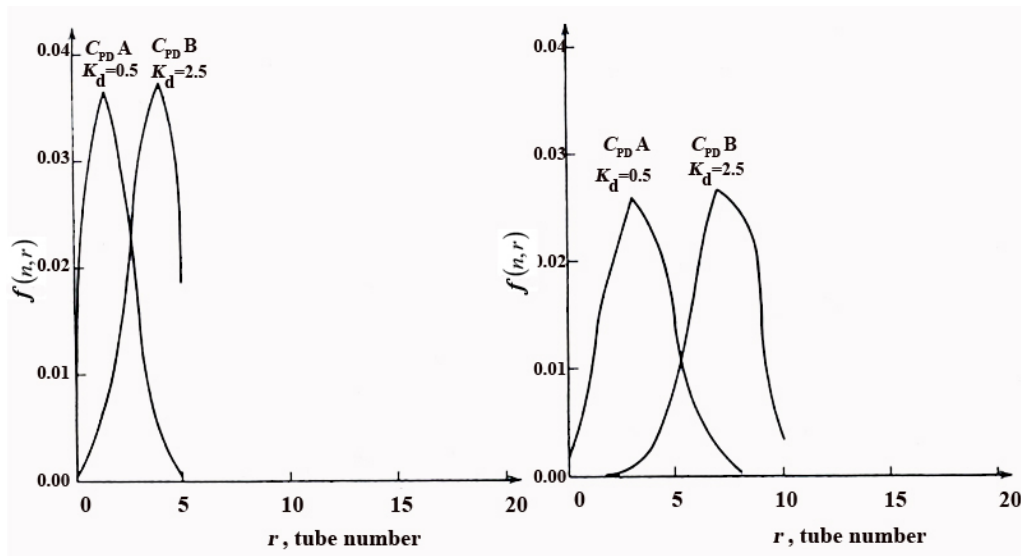
ตัวอย่างที่ 2.13 สาร A และ B ถูกแยกด้วยเครื่องมือ craig มีตัวทำละลายน้ำเป็นเฟสที่อยู่กับที่ หรือตัวทำละลายที่หนักกว่า และตัวทำละลายอินทรีย์ คือตัวทำละลายที่เบากว่าเป็นตัวเคลื่อนที่เมื่อ $K_{dA} = 0.5$, $K_{dB} = 2.5$ จะสร้างเคอร์ฟของการกระจาย A และ B เมื่อทำการสกัด

- จ. 5 ครั้ง ($n = 5$)
- ฉ. 10 ครั้ง ($n = 10$)
- ช. 15 ครั้ง ($n = 15$)
- ซ. 19 ครั้ง ($n = 19$)

วิธีทำ เมื่อตัวทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ จะได้สูตรตามสมการที่ 2.68 เป็น

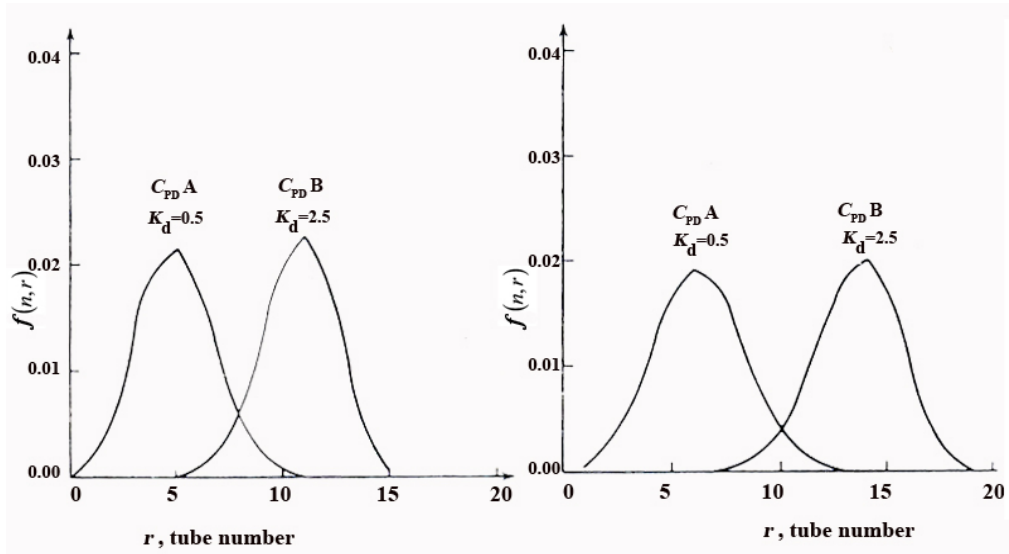
$$f(n, r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!} \right) \cdot \left(\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} \right)^{n-r} \cdot \left(\frac{K_d V_2}{K_d V_2 + V_1} \right)^r$$

จากสมการข้างบนนี้สามารถคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลายในหลอดแก้ว craig แต่ละอัน เมื่อทำการสกัดจำนวนครั้งตามโจทย์ต้องการ แล้วนำไปสร้างกราฟจะได้ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 5 ครั้ง

การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 10 ครั้ง



การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 15 ครั้ง

การแยกสาร A และ B เมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง

จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการสกัด 19 ครั้ง การแยกของสาร A และ B จะดีที่สุดตลอด craig อันที่ 7, 8, 9, 10, 11, 12 และ 13 จะมีทั้ง A และ B ผสมกันอยู่ โดยมีนัยสำคัญต่อกัน แต่ในหลอดที่ 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 จะมี A ที่เกือบบริสุทธิ์ และในหลอดที่ 14, 15, 16, 17, 18 และ 19 จะมี B ที่เกือบบริสุทธิ์

การสกัดสารผสมให้แยกจากกันเป็นสิ่งที่น่าสนใจมาก ในลักษณะของตัวอย่างที่ 2.13 เป็นการพิจารณาลักษณะของฟีกของตัวถูกละลายทั้งสองเมื่อทำการสกัดจำนวนครั้งต่างๆ กัน ซึ่งพบว่าเมื่อทำการสกัดหลายครั้ง ฟีกทั้งสองจะแยกออกจากกันได้ดี ดังนั้นในทางกลับกันเราสามารถพิจารณาได้ว่าควรทำการสกัดกี่ครั้งจึงจะทำให้ตัวถูกละลายทั้งสองสามารถแยกออกจากกันได้ดี

โดยการพิจารณาการคำนวณตามสมการที่ 2.71 เราสามารถหาหลอดแก้ว craig ที่มีตัวถูกละลายอยู่มากที่สุดได้ ดังนั้น ถ้ามีตัวถูกละลาย A และ B ผสมกันอยู่ก็สามารถหาหลอดที่มี A มากที่สุด และ B มากที่สุดได้ ดังนี้

$$(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA} V_2}{K_{dA} V_2 + V_1}$$

$$(r_{\max})_B = \frac{nK_{dB} V_2}{K_{dB} V_2 + V_1}$$

ถ้า $(r_{\max})_A$ ต่างจาก $(r_{\max})_B$ มากก็แสดงว่าการแยกนั้นเกิดได้ดี $(r_{\max})_A$ ควรต่างจาก $(r_{\max})_B$ อย่างน้อย 10 จึงจะทำให้การแยกเกิดขึ้นได้สมบูรณ์

$$\Delta r_{\max} = (r_{\max})_A - (r_{\max})_B = n\Delta x \dots\dots\dots(2.72)$$

ตัวอย่างที่ 2.14 จากตัวอย่างที่ 2.13 จงหาจำนวนหลอดแก้ว craig ที่ต้องใช้ในการแยก A ออกจาก B ได้อย่างสมบูรณ์ คือให้หลอดที่มี A มากที่สุดห่างจากหลอดที่มี B มากที่สุด 10 หลอด เมื่อปริมาณของตัวทำละลายทั้งสองชนิดมีขนาดเท่ากัน

วิธีทำ $(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA} V_2}{K_{dA} V_2 + V_1}$

เมื่อ $V_1 = V_2$

$$(r_{\max})_A = \frac{nK_{dA}}{K_{dA} + 1} = \frac{n \times 0.5}{0.5 + 1}$$

$$= \frac{n}{3}$$

$$(r_{\max})_B = \frac{n \times 2.5}{2.5 + 1}$$

$$= \frac{5n}{7}$$

$$\Delta r_{\max} = 10 = \left[\frac{n}{3} - \frac{5n}{7} \right]$$

$$8n = 210$$

$$n = \frac{210}{8} = 26.2$$

ต้องทำการสกัด 26 ครั้ง

นั่นคือ ต้องใช้หลอดแก้ว craig ทั้งหมด 27 หลอด

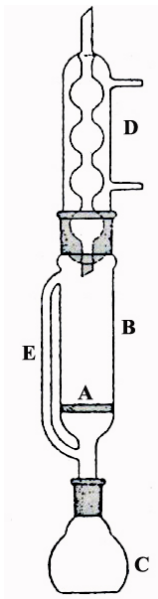
การสกัดของแข็ง (Extraction of Solids)

ถ้าตัวถูกละลายที่ต้องการสกัดอยู่ในสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งสามารถทำการสกัดด้วยตัวทำละลายของเหลว เรียกว่าวิธีการสกัดนี้ว่า Solid-liquid extraction การสกัดจะทำได้ดีหรือไม่ ขึ้นอยู่กับการละลายของตัวถูกละลายในตัวสกัดหรือตัวทำละลายของเหลวและเวลาที่ใช้ในการสกัด เวลาที่ใช้จะสั้นหรือนาน ขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวถูกละลายที่อยู่ในสารตัวอย่างของแข็ง ถ้าตัวถูกละลายเพียงดูดซับที่ผิวของของแข็ง การสกัดจะใช้เวลาน้อย แต่ถ้าตัวถูกละลายอยู่ในภายในของแข็ง จะต้องใช้เวลามากกว่า และถ้าปรากฏว่าการกระจายของตัวทำละลายสู่ภายในของแข็งเกิดขึ้นได้ช้ามาก จำเป็นต้องบดของแข็งให้ละเอียดก่อนทำการสกัด การสกัดของแข็ง หรือการทำ Solid-liquid extraction สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการสกัดสารทางชีววิทยา สารอินทรีย์ ตลอดจนเกลือของสารอินทรีย์ได้ ตัวอย่างเช่น การสกัดแยกแคลเซียมออกจากสทรอนเซียม ถ้าแคลเซียมอยู่ในรูปของเกลือไนเตรตจะสกัดแยกออกจากสารตัวอย่างได้โดยใช้แอลกอฮอล์ที่บริสุทธิ์ผสมกับเอทิลเอเทอร์ หรือถ้าต้องการแยกโซเดียมออกจากโพแทสเซียม ทำได้โดยสกัดเกลือโซเดียมเปอร์คลอเรตออกจากสารตัวอย่างด้วยเอทิลอะซิเตต เป็นต้น

วิธีการสกัดของแข็งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. ถ้าตัวถูกละลายอยู่ในสารตัวอย่างของแข็งเพียงแค่ดูดซับที่ผิวและการละลายของตัวถูกละลายในตัวสกัดมีค่าสูง การสกัดสามารถทำได้อย่างง่าย ๆ คือ นำสารตัวอย่างใส่ลงในบีกเกอร์หรือขวดปากกว้าง แล้วเติมตัวสกัดหรือตัวทำละลายลงไป จากนั้นคนด้วยเครื่องคน ถ้าใช้ขวดปากกว้างที่มีฝาปิดสนิทได้ก็สามารถใช้เครื่องเขย่า เมื่อคนเป็นเวลานานพอจนแน่ใจว่าตัวถูกละลายละลายในตัวสกัดหมดแล้ว ให้ใช้วิธีการกรองเอาของแข็งออกจากสารละลาย ด้วยเทคนิคนี้ก็สามารถแยกตัวถูกละลายออกจากสารตัวอย่างของแข็งได้ เทคนิคนี้เหมาะสำหรับใช้ในการแยกสารประกอบประเภทเกลือของสารอินทรีย์ และเป็นเทคนิคที่สำคัญในกระบวนการชะล้าง (leaching operation)

2. ถ้าตัวถูกละลายเป็นสารประกอบอินทรีย์หรือสารทางชีววิทยา ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีการละลายในตัวสกัดต่ำ หรือการสกัดจะสมบูรณ์ได้ต้องใช้เวลานานๆ จำเป็นต้องใช้เทคนิคของการสกัดอย่างต่อเนื่อง เครื่องมือที่ใช้สำหรับทำการสกัดอย่างต่อเนื่องมีอยู่ 2 แบบ คือ continuous infusion extractor ดังแสดงในรูปที่ 2.15 และ discontinuous-infusion extractor ซึ่งมีชื่อเรียกที่รู้จักกันดีคือ เครื่องสกัดของซอกเลต (Soxhlet extractor) ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.15 เครื่องมือสำหรับการสกัดต่อเนื่องแบบธรรมดาที่เรียกว่า Continuous-infusion extractor

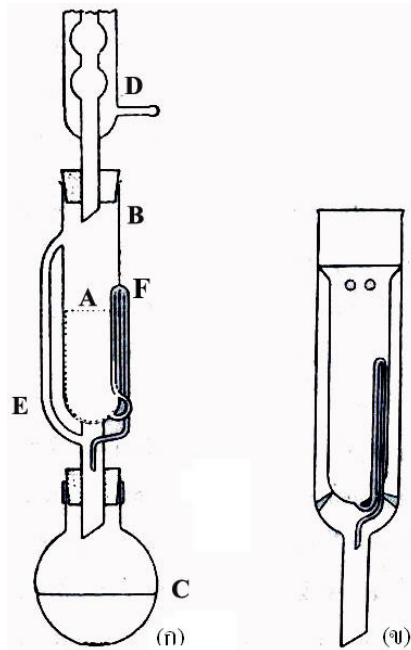
จากรูป A คือ Sintered-glass plate

B คือ หลอดบรรจุสารที่ถูกสกัด ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการสกัดซึ่งเรียกว่า extractor

C คือ ขวดหรือ flask สำหรับใส่ตัวสกัด

D คือ ตัวควบแน่น

E คือ หลอดสำหรับให้ไอของตัวสกัดผ่านไปควบแน่น



รูปที่ 2.16 เครื่องมือสำหรับการสกัดแบบ discontinuous-infusion หรือเครื่องสกัดชอกเลต

ก. รูปแสดงเครื่องมือสกัดชอกเลตครบชุด

ข. แสดงเฉพาะหลอดแก้ว B ที่ออกแบบพิเศษขึ้นเพื่อให้สารที่ต้องการสกัดถูกล้อมรอบด้วยไอของตัวสกัด

จากรูป A คือ ถุงผ้าสำหรับใส่สารที่ต้องการสกัดที่เป็นของแข็ง

B-E อธิบายได้เช่นเดียวกับรูปที่ 2.15

F คือ กาลักน้ำ (siphon)

เครื่องสกัดแบบ continuous-infusion สามารถทำการสกัดได้โดยตัวทำละลายที่บรรจุอยู่ใน flask C จะถูกกลั่นผ่านหลอด E แล้วควบแน่นเป็นของเหลวที่หลอดควบแน่น D จากนั้นจะหยดลงสู่ตัวถูกละลายที่อยู่ในสารตัวอย่างของแข็งที่อยู่ในหลอดแก้ว B แล้วพาตัวถูกละลายไหลลงสู่ flask C ตัวทำละลายที่ไหลกลับมายัง flask C จะถูกกลั่นแล้วควบแน่นกลับมาสกัดตัวถูกละลายอีกเป็นเช่นนี้ต่อไปอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งตัวถูกละลายถูกสกัดลงมาอยู่ใน flask C ได้อย่างสมบูรณ์ จะเห็นได้ว่าวิธีการสกัดแบบนี้ ใช้ตัวทำละลายหรือตัวสกัดไม่มาก เพราะมันสามารถถูกกลั่นทำให้บริสุทธิ์ แล้วนำมาใช้งานใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง โดยไม่เสียเวลาเฝ้าดู สำหรับสารตัวอย่างของแข็งที่บรรจุอยู่ในหลอดแก้ว B สามารถอยู่ภายในหลอดได้ โดยไม่ไหลลงสู่ flask C เพราะมีแผ่น sintered-glass plate (ตามรูปที่ 2.15 คือ A) เป็นตัวรองรับ วิธีการสกัดแบบนี้มีข้อเสียคือ ตัวทำละลายที่ไหลผ่านมาสกัดตัวถูกละลายมีเวลาสัมผัสกับ

เทคนิคของการสกัดเกิดขึ้นได้ดังนี้คือ บรรจุของแข็งที่ต้องการสกัดลงในถุงผ้า A แล้วใส่หลอดแก้ว B ตัวสกัดคือตัวทำละลายอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม C โดยการให้ความร้อนแก่ตัวสกัดในขวดก้นกลม ตัวสกัดจะระเหยกลายเป็นไอผ่านหลอดแก้ว E ไปยังตัวควบแน่น D เมื่อตัวสกัดถูกควบแน่นกลายเป็นของเหลวจะไหลตกลงมาบนของแข็งที่ต้องการสกัดในถุงผ้า A เมื่อตัวสกัดถูกสะสมในหลอดแก้ว B มากเพียงพอ จะเกิดกาลักน้ำดูดของเหลวให้ไหลกลับมายังขวด C ทางหลอดแก้ว F สารที่ถูกสกัดจะออกมากับตัวสกัดและสะสมในขวด C ด้วย ส่วนตัวสกัดจะถูกความร้อนทำให้กลายเป็นไอแล้วควบแน่นมาใช้ใหม่ได้อีกอย่างต่อเนื่อง การสกัดด้วยเครื่องมือชอกเลตสามารถติดตั้งให้ทำงานได้ตลอดเวลาเป็นเวลานานๆ โดยไม่ต้องเฝ้าดู ทำให้ประหยัดเวลาสำหรับผู้วิเคราะห์ได้อย่างดี เพราะในขณะที่ทำการสกัดสามารถใช้เวลาไปทำงานอื่นได้ การสกัดแบบนี้ บางครั้งต้องใช้เวลาหลายชั่วโมงหรืออาจเป็นหลายวันก็ได้

แบบฝึกหัดบทที่ 2

1. จงอธิบายความแตกต่างระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (distribution coefficient) กับอัตราส่วนของการกระจาย (distribution ratio)
2. สมมติว่าท่านต้องการสกัดสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำด้วย 100 ลบ.ซม. อีเทอร์ ท่านควรสกัดสารประกอบอินทรีย์ด้วยอีเทอร์เพียงครั้งเดียว 100 ลบ.ซม. หรือสกัดด้วยอีเทอร์ 2 ครั้ง ครั้งละ 50 ลบ.ซม. จึงจะทำให้ผลของการสกัดเกิดได้ดีที่สุด จงอธิบาย
3. ค่าอัตราส่วนของการกระจาย (ตัวทำละลายอินทรีย์/ตัวทำละลายน้ำ) สำหรับการสกัด ตัวถูกละลาย A จากน้ำไปยังอีเทอร์มีค่าเท่ากับ 10.0 ถ้าตัวทำละลายน้ำ 100 ลบ.ซม. มี A อยู่ 1.0 กรัม ถูกเขย่าด้วย 100 ลบ.ซม. ของอีเทอร์ A จะถูกสกัดมาอยู่ในชั้นอีเทอร์ได้กี่เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นการสกัด 2 ครั้ง ด้วยตัวทำละลายอีเทอร์ ครั้งละ 50 ลบ.ซม. A จะถูกสกัดได้กี่เปอร์เซ็นต์

ตอบ 90.9 และ 97.2

4. สารละลายเอควียส 0.100 F ของกรดอ่อน HA จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาสกัดด้วยอีเทอร์ 25.0 ลบ.ซม. หลังจากทำการสกัดเสร็จแล้ว ได้นำชั้นของเอควียสมา 25.0 ลบ.ซม. ดัดเตรตกับ 0.0500 M NaOH ปรากฏว่าใช้ NaOH เท่ากับ 20.0 ลบ.ซม. จงคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจายของกรดอ่อน HA ระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์กับตัวทำละลายเอควียส
5. สัมประสิทธิ์การกระจายของสปีซีส์ x ระหว่างคาร์บอนเตตระคลอไรด์กับน้ำมีค่าเท่ากับ 9 จงคำนวณหาความเข้มข้นของ x ที่ยังคงมีอยู่ในชั้นของน้ำ หลังจากนำ 50.0 ลบ.ซม. ของสารละลายเอควียสของ x เข้มข้น 0.100 M สกัดด้วย

ก. 50 ลบ.ซม. CCl_4 1 ครั้ง

ข. 25 ลบ.ซม. CCl_4 2 ครั้ง

ค. 10 ลบ.ซม. CCl_4 5 ครั้ง

ง. 5 ลบ.ซม. CCl_4 10 ครั้ง

สมมติว่า x ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในตัวทำละลายทั้งสอง

6. ถ้าท่านมีกรวยแยกขนาดใหญ่บรรจุน้ำ 300 ลบ.ซม. ซึ่งมีตัวถูกละลายอยู่ 1.200 กรัม จะมีตัวถูกละลายเหลืออยู่ในชั้นน้ำเท่าไร หลังจากทำการสกัดด้วย

ก. อีเทอร์ 300 ลบ.ซม. เพียง 1 ครั้ง

ข. อีเทอร์ 100 ลบ.ซม. เพียง 3 ครั้ง

ค. อีเทอร์ 75 ลบ.ซม. เพียง 4 ครั้ง

เมื่อสัมประสิทธิ์ของการกระจาย (K_d) มีค่า = 2.00

7. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายควรมีค่าน้อยที่สุดเท่าไร จึงจะทำให้สกัดตัวถูกละลาย จากสารละลายชั้นน้ำ 75 ลบ.ซม. ด้วยอีเทอร์ 75 ลบ.ซม. จำนวน 4 ครั้งได้

ก. 99%

ข. 99.9%

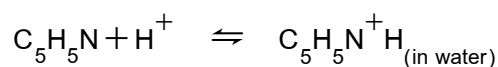
ตอบ ก. 2.16 ข. 4.62

8. กรด HX มีค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเท่ากับ 10 ที่ pH 5.0 สามารถทำการสกัดได้ 50% จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดนี้

9. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจาย K_d ควรมีค่าน้อยเท่าใด จึงจะทำให้สามารถสกัดได้ 99.9% ของการสกัดตัวถูกละลายในน้ำ 50 ลบ.ซม. ด้วยอีเทอร์ 50 ลบ.ซม.

ตอบ 3

10. จงพิสูจน์สูตรแสดงการกระจายของไพรีดีนระหว่างน้ำกับเบนซีน



11. ในการสกัด 3 ครั้ง ด้วยคลอโรฟอร์มครั้งละ 50.0 ลบ.ซม. สามารถสกัดตัวถูกละลายได้ 97% จากตัวทำละลายของน้ำ 200 ลบ.ซม. จงคำนวณหาสัมประสิทธิ์การกระจายของตัวทำละลายนี้

ตอบ 8.7

12. กำหนดให้ค่า $D = 5$ และปริมาตรของตัวสกัดเป็น 10% ของสารละลายที่ถูกสกัด จงคำนวณหาจำนวนครั้งของการสกัดที่ทำให้สามารถสกัดได้ 99.9% **ตอบ 17**

13. ตัวถูกละลาย A, B, C มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย ดังนี้

$$K_{dA} = 1.00$$

$$K_{dB} = 10.0$$

$$K_{dC} = 100$$

จงหาปริมาณที่น้อยที่สุดของตัวทำละลายอีเทอร์ที่ต้องใช้ในการสกัดเพียงครั้งเดียว เพื่อให้สกัดได้

ก. 9.0 กรัม ของตัวถูกละลาย A ออกจากสารละลายของน้ำ 100 ลบ.ซม. ที่มี A อยู่ 10.0 กรัม

ข. 9.0 กรัม ของตัวถูกละลาย B ออกจากสารละลายของน้ำ 100 ลบ.ซม. ที่มี B อยู่ 10.0 กรัม

ค. 9.0 กรัม ของตัวถูกละลาย C ออกจากสารละลายของน้ำ 100 ลบ.ซม. ที่มี C อยู่ 10.0 กรัม

ตอบ ก. 9.0×10^2 ข. 90 ค. 9.0

14. ออกซิน (8-hydroxyquinoline) มีค่า $K_1 = 8 \times 10^{-6}$, $K_2 = 1.4 \times 10^{-10}$ และ K_d ระหว่างชั้นน้ำกับคลอโรฟอร์มเท่ากับ 720 จงคำนวณ

ก. ค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) ที่ pH 12

ข. เปอร์เซ็นต์ของการสกัดที่ pH นี้

15. สารละลายเอเควียสของ $FeCl_3$ ในกรด HCl ถูกนำมาสกัดด้วยอีเทอร์ที่มี HCl ซึ่งมีปริมาตรเป็น 2 เท่า ปรากฏว่าเหล็กถูกสกัด 99% จงคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจายของเหล็ก

16. ทำการสกัด 2 ครั้งด้วย 20.0 ลบ.ซม. ของตัวทำละลายอินทรีย์ ปรากฏว่าสกัดตัวถูกละลายได้ 89% จากชั้นตัวทำละลายเอเควียส 100 ลบ.ซม. จงคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจาย (D)

ตอบ 10

17. อัตราส่วนของการกระจายของไอโอดีนระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์และน้ำมีค่าเท่ากับ 8.00 ถ้า 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.100M ของสารละลายเอควิวสไอโอดีน ถูกนำมาเขย่ากับ 100 ลบ.ซม. ของตัวทำละลายอินทรีย์จนถึงสมดุล จงหาว่าต้องใช้ 0.0600M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ จำนวนกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร จึงจะติเตรตพอดีกับสารละลายไอโอดีนชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ 10.0 ลบ.ซม.

ตอบ 15.69

18. ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สามารถหาได้โดยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย ค่าอัตราส่วนของการกระจาย (D) จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคอมเพลกซิงเอเจนต์ที่อยู่ในตัวทำละลายของน้ำ ให้พิจารณาไอออนของโลหะ M^{2+} ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคอมเพลกซิงเอเจนต์ HT เป็น MT_2 และ x^- เป็น MX^+ จงพิสูจน์สูตรแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนของการกระจายกับความเข้มข้นของคอมเพลก-ซิงเอเจนต์ x^- ในเทอมของค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_S) ของปฏิกิริยา



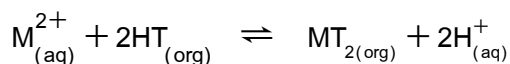
สมมติว่า MT_2 เป็นสารประกอบเชิงซ้อน ที่อยู่ในเฟสของตัวทำละลายอินทรีย์ และไม่มีสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง M^{2+} กับ HT ในรูปอื่นเกิดขึ้นอีก จากสูตรที่หาได้ จงอธิบายว่า โดยวิธีการสกัดนี้ สามารถทำให้หาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_S) ได้อย่างไร

19. กรด 2 ชนิด คือ HA และ HB มีค่าคงที่ของการแตกตัวและสัมประสิทธิ์ของการกระจายดังนี้

กรด	K_a	K_d
HA	1×10^{-5}	10
HB	1×10^{-10}	1,000

จงคำนวณหาอัตราส่วนของการกระจายของกรดทั้งสองที่ pH 4, 5, 6, 7, 8, 9 และ 10 สมมติว่าถ้าอัตราส่วนระหว่างค่า D ของกรดทั้งสองมีค่าเท่ากับ 10^6 แสดงว่าสามารถสกัดแยกกรด HB ออกจาก HA ได้อย่างสมบูรณ์ จงหาว่าที่ pH ต่ำสุดเท่าใด จึงจะทำให้สกัดแยกได้อย่างสมบูรณ์

20. ซีเลติงเอเจนต์ (Chelating agent) HT ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ สามารถทำการสกัด M^{2+} จากสารละลายเอควียสโดยเกิดปฏิกิริยา



ค่าคงที่ของปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ 0.0100 (ค่าคงที่ของการสกัด)

- ก. จงพิสูจน์สูตรแสดงค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยานี้ หรือค่าคงที่ของการสกัดในเทอมของค่าคงที่อื่นๆ (ดูตัวอย่างในหน้า 62)
- ข. จงคำนวณหา pH ที่ทำให้ M^{2+} ถูกสกัดให้ 1, 25, 50, 75 และ 99.9% เมื่อใช้สารละลายเอควียส 10.0 ลบ.ซม. เขย่ากับตัวทำละลายอินทรีย์ 10 ลบ.ซม. ที่มี HT เข้มข้น 0.100 M

สมมติว่าความเข้มข้นของ M^{2+} ในตัวทำละลายอินทรีย์มีน้อยมาก จนทำให้ความเข้มข้นของ HT ในตัวทำละลายอินทรีย์ไม่เปลี่ยนแปลง และความเข้มข้นของ HT ในสารละลายเอควียสมีน้อยมากจนตัดทิ้งได้

- ค. จงพลอตกราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์การสกัดเทียบกับ pH

21. ในโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 20 ให้เปลี่ยนเป็นโลหะ N^{2+} ซึ่งมีค่าคงที่ของการสกัดเท่ากับ 1.0×10^{-6} จงหา pH ที่เหมาะสมที่สามารถแยก M^{2+} ออกจาก N^{2+} ได้อย่างสมบูรณ์ในการสกัดด้วยตัวทำละลาย
22. ไอออนของโลหะถูกนำมาสกัดโดยใช้ซีเลติงเอเจนต์ช่วยด้วยวิธีเดียวกับโจทย์ข้อ 20 และ 21 โดยใช้ความเข้มข้นของซีเลติงเอเจนต์ในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์เท่ากับ 0.010M ได้ข้อมูลดังนี้

pH	1	2	3	4	5
D	10^{-8}	10^{-4}	1	10^{-4}	10^8

จงพลอตกราฟเทียบระหว่าง $\log D$ กับ pH และหาค่า n , K^* และ K_{ex} (แนะนำให้พิจารณาจากสมการที่ 2.50)

23. ในกระบวนการสกัด โดยใช้หลอดแก้ว craig สมมติว่า $V_1 = V_2$ และ $K_d = 1$ จะมีเศษส่วนของตัวถูกละลายอยู่ในหลอดหมายเลข 0 และ 1 เท่าไร หลังจากสกัด 10 ครั้ง

ตอบ $\frac{1}{1024} + \frac{1}{102} = 1\%$

24. ค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายสำหรับการสกัดตัวถูกละลาย A จากน้ำสู่ตัวทำละลายอินทรีย์มีค่าเท่ากับ 10 (ตัวทำละลายอินทรีย์/ตัวทำละลายเอเควียส) ถ้า 1.00 กรัม ของ A ถูกละลายในน้ำ แล้วใส่ลงในหลอด craig อันแรก (หลอดหมายเลข 0) จากนั้นเติมตัวทำละลายอินทรีย์เขย่าจนถึงสมดุล แล้วถ่ายตัวทำละลายอินทรีย์สู่หลอดหมายเลข 1 แล้วสกัดต่อไปเรื่อยๆ

ก. จงคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลาย A ที่ยังคงอยู่ในหลอดหมายเลข 0 หลังจากทำการสกัดได้ 5 ครั้ง

ข. จงคำนวณหาเศษส่วนของตัวถูกละลาย A ในหลอดหมายเลข 1, 2, 3, 4 และ 5

ตอบ ก. 6.2×10^{-6}

ข. 3.1×10^{-4} , 6.2×10^{-3} , 6.2×10^{-2} , 0.31, และ 0.62

25. จากโจทย์เช่นเดียวกับข้อ 24 ให้เปลี่ยนค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายเป็น 100

26. จงพลอตกราฟระหว่าง $f(n, r)$ เทียบกับ r ในการสกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนซ์ เมื่อ $K = 2.0$ และ $n = 19$ กำหนดให้ $V_1 = V_2$ และตัวถูกทำละลายที่หนักกว่าคือน้ำ

27. โดยการใช้ craig สกัดแบบเคาน์เตอร์เคอร์เรนซ์แยกตัวถูกละลาย A และ B ซึ่งตัวถูกละลายทั้งสองมีค่าอัตราส่วนของการกระจาย $D_A = 30$ และ $D_B = 15$ จงคำนวณหาจำนวนหลอด craig ที่ต้องใช้ในการแยก A ออกจาก B โดยให้หลอดที่มี A มากที่สุดอยู่ห่างจากหลอดที่มี B มากที่สุด 10 หลอด ให้หาว่าหลอดที่เท่าใดที่มี A มากที่สุด และมีอยู่เป็นเศษส่วนเท่าใด ให้หาว่าหลอดที่เท่าใดที่มี B มากที่สุด และมีอยู่เป็นเศษส่วนเท่าใด