

# *Ion-Exchange Chromatography*

# บทที่ 13

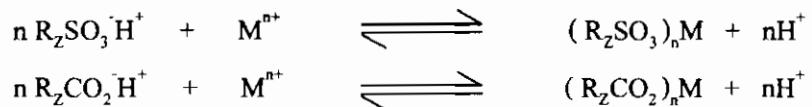
## วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

### **Ion-Exchange Chromatography**

#### **หลักการ (Principle)**

วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถใช้ในการแยกสาร โดยให้สารที่ต้องการแยกถูกจับไว้ที่สารชนิดหนึ่งที่เรียกว่าเรซิน (exchanger resin) การจับของสารกับเรซินเกิดขึ้นได้เนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุเหมือนกันระหว่างไอออนในเรซินกับไอออนที่อยู่ในสารละลาย การแยกทำได้โดยบรรจุเรซินในคอลัมน์แล้วผ่านสารที่ต้องการแยกลงในคอลัมน์ สารที่ต้องการแยกจะถูกเรซินจับไว้ในคอลัมน์จะเห็นได้ว่าวิธีการนี้ชงคงใช้หลักการเดียวกับวิธีคอลัมน์โคมากาฟิโน่นเอง ดังนั้นจึงเรียกวิธีการนี้ว่า (Ion-Exchange chromatography) ซึ่งพบว่าวิธีนี้จะเป็นประโยชน์มาก และใช้แก่ปัญหาที่บุ่งมากในการวิเคราะห์ได้หลายอย่าง เช่น การทำน้ำให้บริสุทธิ์เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ การทำให้สารละลายเข้มข้นขึ้นเพื่อสามารถใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณได้ วิธีของการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถใช้ได้กับการแยกไอออนของสารอนินทรีย์ และการแยกสารพากัดจะมีในไข่และที่วิธีการของโคมากาฟิโน่นๆ ใช้ได้ดีกับสารเชิงซ้อนอนินทรีย์เท่านั้น

Ion exchange resin เป็นสารอินทรีย์ชนิด high polymer มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มี ionic functional group ถ้าเป็นเรซินชนิดที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายที่มีประจุบวกเรียกว่า Cation-exchanger resin ฟังชันอลกรูฟจะเป็นกรด ถ้าเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวก (cation) เป็นชนิดกรดแก่ฟังชันอลกรูฟคือ  $-SO_3H$  ถ้าเป็นชนิดกรดอ่อนฟังชันอลกรูฟคือ  $-COOH$  โปรดอนของกรดทั้งสองในเรซินสามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนในสารละลายได้



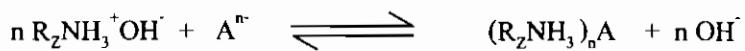
โดยที่  $R_z$  = resin

ถ้าเป็นเรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนแอน ไอออนในสารละลายที่มีประจุลบจะเรียกว่า Anion exchanger resin พิษชั้นนอกกรูฟคือไฮดรอกไซด์ ( $OH^-$ ) จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนแอน ไอออนดังนี้

#### ถ้าเป็นเรซินชนิดเบสแก๊ส

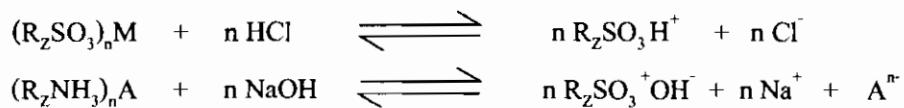


#### ถ้าเป็นเรซินชนิดเบสอ่อน

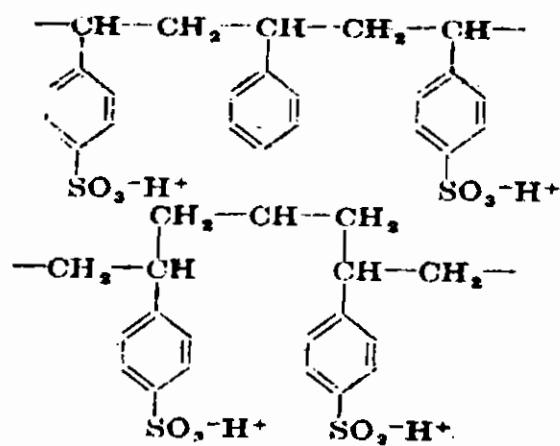


R แทนด้วยกรูฟสารอินทรีย์ เช่น methyl group

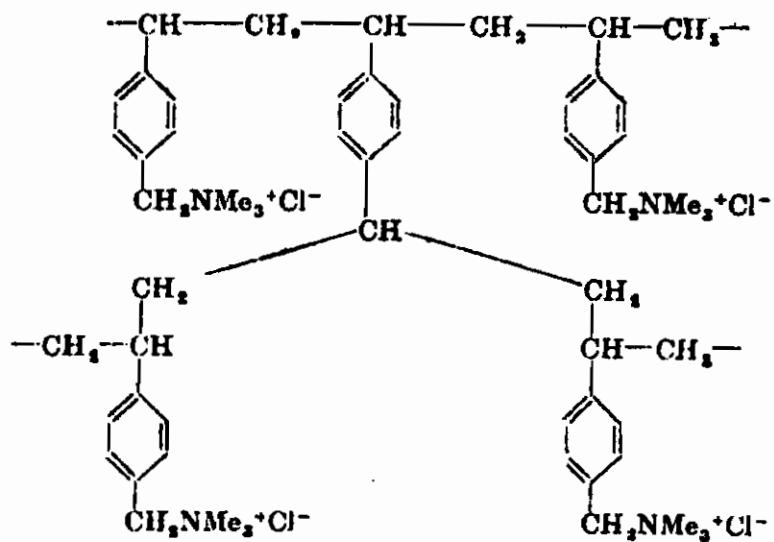
เมื่อเรซินถูกนำมายังแลกเปลี่ยนกับแคท ไอออนหรือแอน ไอออนแล้วเราสามารถเปลี่ยนสภาพของเรซินให้กลับมาอยู่ในรูปของกรด ( $H^+$ ) หรือของเบส ( $OH^-$ ) ได้ใหม่ โดยการใช้กรด HCl หรือเบส NaOH ผ่านลงในคอลัมน์ใหม่อีกครั้งหนึ่ง



ตัวอย่างสูตรโครงสร้างของเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไออ่อนและแอนไฮอ่อน



รูปที่ 13.1 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไออ่อน



รูปที่ 13.2 เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไฮอ่อน

## การทดลองที่ 13.1

การแลกเปลี่ยนไอออนกับการไทเกρตโดยวิธี

การเกิดสารประกอบเชิงช้อน

(Ion-exchange method and Chelometric Titration)

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

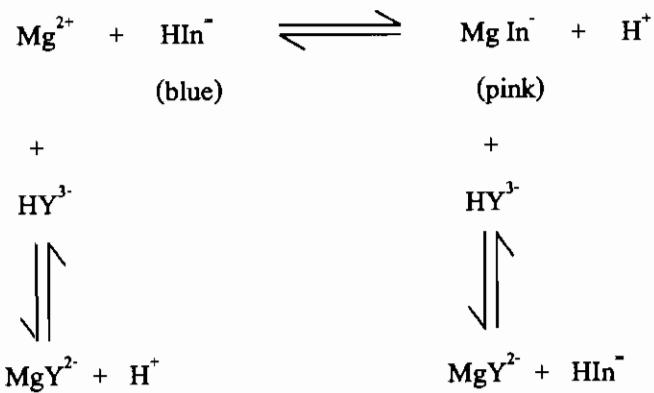
เรซินชนิดแคทไอออนที่นำมาใช้จะมี proton ( $H^+$ ) พิจฉันนอลกรูฟที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ ดังนั้นแคทไอออนทุกไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับ  $H^+$  ได้ นั่นคือเมื่อผ่านสารพสมของ  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  ลงใน colum จะสามารถแลกที่กับ  $H^+$  ในเรซิน  $H^+$  ที่ผ่านออกมานาจาก colum จะสมบูรณ์กับปริมาณของเกลือและกรดที่มีอยู่ในสารละลาย ตัวอย่างพสมทั้งหมด

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

เมื่อน้ำสารตัวอย่างที่มีอยู่มาไทเกรตกับสารละลายน้ำตรฐาน EDTA โดยควบคุมสภาวะให้เหมาะสมสามารถแยกไอออนที่ถูกไทเกรตได้ดังนี้

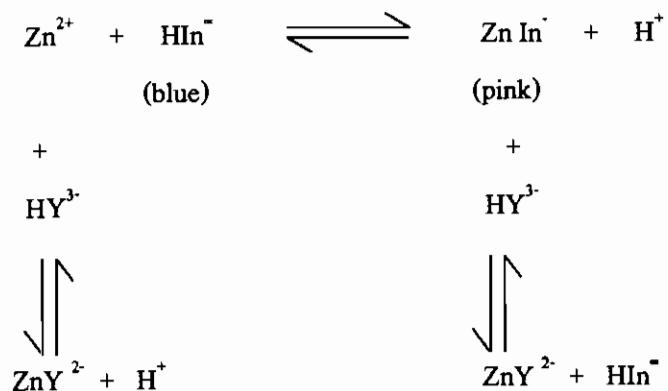
### การไทเกรตหาปริมาณ $Zn^{2+}$ กับ $Mg^{2+}$ โดยใช้ EDTA

ในสารละลายน้ำที่เป็นสารพสมของ  $Zn^{2+}$  กับ  $Mg^{2+}$  ไอออนทั้งสองสามารถทำปฏิกิริยาได้สารประกอบเชิงช้อนกับ EDTA ที่ pH 10 ถ้า pH สูงกว่านี้  $Zn^{2+}$  กับ  $Mg^{2+}$  จะตกละกอนเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ ดังนั้นถ้าทำการทดสอบโดยไทเกรตสารละลายน้ำตัวอย่างด้วย EDTA โดยใช้ Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ ที่ pH 10 ไอออนของโลหะทั้งสองจะทำปฏิกิริยากับ EDTA โดยที่  $H^+$  และ  $Na^+$  จะไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาและ สีของอินดิเคเตอร์ที่จุดบุศคือสีน้ำเงิน



ปฏิกิริยาการไทเทրต์ (blue) สีที่จุดยุติ

$\text{Zn}^{2+}$  จะเกิดปฏิกิริยาได้แบบเดียวกับ  $\text{Mg}^{2+}$



ปฏิกิริยาการไทเทรต์ (blue) สีที่จุดยุติ

## การไทเกրตห้าปริมาณ $Mg^{2+}$

โดยวิธีการไทเกรตที่ pH 10 เช่นเดิมและเติม KCN ให้มากเกินพอลงไปด้วย พบร่วงสังกะสี จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโซเดียมไนเตรต ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรดังนั้นสังกะสีจึงไม่ถูกไทเกรตด้วย EDTA จะทำให้แมกนีเซียมถูกไทเกรตเพียงไ้อ่อนเดียว

โดยวิธีการไทเกรตสารละลายน 4 แบบข้างล่างนี้จะทำให้สามารถคำนวณห้าปริมาณของ  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Zn^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ในสารละลายนมได้

### สารละลายนี่ 1

นำสารละลายตัวอย่างไทเกรตกับสารละลามาตรฐานเบส จะได้ปริมาณของ  $H^+$  ที่มีอยู่ในสารละลายนี้

### สารละลายนี่ 2

นำสารละลายตัวอย่างผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเรซินที่สามารถแยกเปลี่ยนแคทไออกอนนำสารละลายที่อีกที่ได้ทั้งหมดมาไทเกรตกับสารละลามาตรฐานเบส จะได้ปริมาณเบสที่สมมูลกับแคทไออกอนที่มีอยู่ในสารละลายทั้งหมด

### สารละลายนี่ 3

นำสารละลายตัวอย่างมาไทเกรตกับสารละลามาตรฐาน EDTA โดยใช้ Eriochrome black-T เป็นอินดิเคเตอร์ ที่ pH 10 ปริมาณของ  $Zn^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  จะสมมูลกับปริมาณ EDTA

### สารละลายนี่ 4

นำสารละลายตัวอย่างมาอีกจำนวนหนึ่งเติม KCN ลงไปเป็น masking agent แล้วไทเกรตกับสารละลามาตรฐาน EDTA ปริมาณของ EDTA ที่ใช้จะสมมูลกับ  $Mg^{2+}$  เพียงไ้อ่อนเดียว

### จุดประสงค์ของการทดลอง

- เพื่อศึกษาเทคนิควิธีการแยกสารโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน (Cation exchange resin)
- วิเคราะห์หาปริมาณสารผสมตัวอย่างที่ประกอบด้วย  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  โดยอาศัยเทคนิคของการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้แคทไอออนเรซิน และการไฟเกรดแบบเกิดสารประกอบเชิงชั้นโดยการใช้ EDTA

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- คอลัมน์แก้ว ขนาด $0.5 \times 12$ นิ้ว	1 อัน
- ปีเปต ขนาด 10 , 25 มล. อย่างละ	1 อัน
- ขวดรูปกรวย ขนาด 250 มล.	5 ใบ
- บิวเร็ต ขนาด 50 มล.	2 อัน
- บีกเกอร์ ขนาด 100 มล.	4 ใบ
- กระบอกตวง ขนาด 100 มล.	1 อัน
- ถุงยางคุณภาพดี	1 ถุง

### สารละลายน้ำที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลายน้ำตัวอย่างผสมของสารของ  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$
- HCl เข้มข้น 6 M
- สารละลายน้ำฟเฟอร์ pH 10 เตรียมได้โดยผสม 6.8 กรัม ของแอมโมเนียคลอไรด์ กับ 57 มล. แอมโมเนียเข้มข้น แล้วเจือจางจนมีปริมาตร 100 มล.
- สารละลามาตรฐานทุกชนิด 0.1M NaOH จำนวน 250 มล. ทำการไฟเกรดหากความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายปั๊มน้ำ KHP 0.1 M
  - อินดิเคเตอร์ Eriochrome black-T
  - อินดิเคเตอร์ฟีโนลฟทาลีน
  - เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแคทไอออน Dowex 50- X<sub>8</sub> ขนาด 50-100 mesh

- สารละลายน้ำตรฐานทุติยภูมิ 0.02 M EDTA จำนวน 250 มล. ทำการไทยเหตุความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลายน้ำตรฐานปฐมภูมิ  $\text{CaCO}_3$  (ก่อนไทยเหตุให้เติมน้ำฟีฟอร์ pH 10 จำนวน 25 มล.)
- สารละลายน้ำตรฐานปฐมภูมิ 0.02 M  $\text{CaCO}_3$  เตรียมได้โดยชั่งแคลเซียมคาร์บอนেตที่บริสุทธิ์อย่างละเอียด น้ำหนักประมาณ 0.2 กรัม ละลายของแข็งนี้ด้วย 1.0 M HCl จนละลายหมด (พยา yan ใช้ 1.0 M HCl ให้น้อยที่สุดที่สามารถละลาย  $\text{CaCO}_3$  ได้หมด) ทำการละลายให้เป็นกากางด้วยเบส NaOH แล้วทำให้มีปริมาตรคงที่ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตร คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของ  $\text{CaCO}_3$  จากน้ำหนักที่ซึ่งอย่างละเอียด
- KCN (ใช้สารเคมีนี้อย่างระมัดระวัง และห้ามเทสารเคมี KCN ลงในสารละลายน้ำ因为เป็นอันตราย เพราะจะทำให้เกิดก๊าซ HCN ซึ่งเป็นก๊าซพิษทำให้อหิงตายได้)

### วิธีทดลอง

1. ทดลองหาความเข้มข้นกรดของสารละลายน้ำตัวอย่าง
  - ปีเปตสารละลายน้ำตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 20 มล. จำนวน 3 ใบ
  - เติมน้ำกลั่น 2-3 หยด
  - เติมน้ำกลั่น 75 มล.
  - ทำการไทยเหตุกับสารละลายน้ำตรฐาน NaOH
  - บันทึกปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไทยเหตุ
2. ทดลองหาปริมาตรของสังกะสีรวมกับแมกนีเซียม
  - ปีเปตสารตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. จำนวน 3 ใบ
  - ทำการละลายในขวดให้สะเทินโดยเติม 0.100 M NaOH (ปริมาตรที่เติมเท่ากับปริมาตรที่ใช้ไทยเหตุในข้อที่ 1 หรือมากกว่าเล็กน้อย)
  - เติมสารละลายน้ำฟีฟอร์แมมนีบ pH 10 จำนวน 10 มล.
  - ใส่องคิดเคเตอร์ Eriochrome black-T 2-3 หยด

- ไทเทրตสารละลายน้ำในขวดรูปกรวยด้วยสารละลายน้ำครูาน EDTA จนสีของสารละลายนี้เปลี่ยนจากสีม่วงแดงไปเป็นสีน้ำเงิน
- บันทึกปริมาตรของสารละลายน้ำ EDTA ที่ใช้

### 3. ทดลองหาปริมาณของแมกนีเซียม

- ปั๊ปเปิดสารตัวอย่างปริมาตร 10 มล. ใส่ในขวดรูปกรวยขนาด 250 มล. จำนวน 3 ใบ
- ทำสารละลายน้ำในขวดให้สะเทินโดยเติม 0.100 M NaOH (ปริมาตรที่เดิมเท่ากับปริมาตรที่ใช้ในข้อ 1 หรือมากกว่าเล็กน้อย)
- เติมสารละลายน้ำ pH 10 จำนวน 10 มล.
- เดิมของแข็ง KCN โดยประมาณ 1 กรัม (ใช้ช้อนตักสาร 1 ช้อน)
- ใส่อินดิเคเตอร์ Eriochrome black-T 2-3 หยด
- ไทเทรตสารละลายน้ำในขวดรูปกรวยด้วยสารละลายน้ำครูาน EDTA จนสีของสารละลายนี้เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน

### 4. หาปริมาณของกรดที่สมมูลกับกรดและเกลือในสารตัวอย่างผสม

ในระหว่างที่นักศึกษากำลังรอให้สารตัวอย่างถูกห่อออกจากคอลัมน์ในการทดลองข้อ 4 ให้ทำการทดลองข้อ 1, 2 และ 3 พร้อมๆ กันไปด้วย

4.1 ใส่ไข้เก้าที่ซุ่นด้วยน้ำลงในคอลัมน์ ให้ไข้เก้าอุดที่ปลายด่างสุดของคอลัมน์เพื่อกันไม่ให้เรซินหลุดออกจากคอลัมน์ (ในขณะที่ใส่ในคอลัมน์ความมีน้ำอยู่ด้วย)

4.2 นำเรซินที่แซ่บอยู่ในน้ำคนให้แขนงลงในคอลัมน์ให้ได้ขนาดสูง 8-10 นิ้ว ใช้แท่งเก้าวcame เน่าๆ ข้างคอลัมน์เพื่อให้เรซินแน่น

4.3 ใช้ไข้เก้าปิดทับส่วนบนของเรซิน (ในการทดลองต้องระมัดระวัง ตลอดเวลาไม่ให้คอลัมน์แห้ง)

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

4.5 ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำกลั่นครั้งละ 25 มล. 5-6 ครั้ง ต้องให้น้ำส่วนแรกผ่านไปเกือบแห้ง จึงค่อยเติมส่วนที่สองเป็นไปตามลำดับ ล้างด้วยน้ำกลั่นจนทดสอบได้ว่าน้ำที่ล้างผ่านคอลัมน์ไม่มีความเป็นกรด ทดสอบโดยใช้กระดาษลิตมัส

4.6 ปีเปตสารตัวอย่าง 10 มล. ใส่ลงในคอลัมน์ ทิ้งไว้ 5-10 นาที เพื่อให้แน่ใจว่า แคทไอออนที่มีอยู่ในสารละลายน้ำตัวอย่างแตกเปลี่ยนไอออนไปrotton ในเรซินได้หมด

4.7 เติมน้ำกลั่นผ่านลงในคอลัมน์ครั้งละ 25 มล. จำนวน 3 ครั้ง พร้อมทั้งเก็บน้ำสารละลายน้ำที่ผ่านออกมานอกจากคอลัมน์ลงในขวดรูปทรงนาค 250 มล. ตรวจสอบสารละลายน้ำด้วยท้าบที่ผ่านออกมานอกจากคอลัมน์ต้องไม่มีฤทธิ์เป็นกรด

4.8 นำสารละลายน้ำที่เก็บได้ทั้งหมดในขวดรูปทรงนาค 0.100 M NaOH โดยใช้ฟันอลพทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

4.9 ทำการทดลองซ้ำใหม่อีก 1 ครั้ง เริ่มตั้งแต่ 4.4-4.8

4.10 บันทึกผลการทดลอง

5. หากความเข้มข้นที่แนะนำของสารละลายน้ำ EDTA โดยไฟเกรตกับสารละลายน้ำตรฐานปูนภูมิ  $\text{CaCO}_3$

#### ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

##### ■ สรุปผลที่ได้จากการทดลอง ดังนี้

- สมมติว่าหากความเข้มข้นที่แนะนำของสารละลายน้ำตรฐาน NaOH ได้เท่ากับ 0.1012 M EDTA ได้เท่ากับ 0.0196 M
- ปริมาตรสารละลายน้ำตรฐาน NaOH ที่ใช้ในการทดลองข้อ 1 (หากความเข้มข้นของกรดในสารละลายน้ำตัวอย่าง) เฉลี่ยได้ = 5.7 มล.

3. ปริมาณสารละลายน้ำดีที่ใช้ในการทดลองข้อ 2

(หาปริมาณ  $Zn^{2+} + Mg^{2+}$ ) เฉลี่ยได้ = 21.5 มล.

4. ปริมาณสารละลายน้ำดีที่ใช้ในการทดลองข้อ 3

(หาปริมาณ  $Mg^{2+}$ ) เฉลี่ยได้ = 11.2 มล.

5. ปริมาณสารละลายน้ำดีที่ใช้ในการทดลองข้อ 4

(หาปริมาณกรดที่สมนูลกับกรดและเกลือ) เฉลี่ยได้ = 18.6 มล.

## ■ การคำนวณ

### จากผลที่ได้ข้อ 1

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

นำสารละลายน้ำดี 10 มล.

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

### จากผลที่ได้ข้อ 3

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

สารละลายน้ำดี 10 มล.

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

### จากผลที่ได้ข้อ 2

$$\text{ปริมาณของ } Zn^{2+} + Mg^{2+} \text{ ในสารละลายน้ำดี} = 21.5 \times 0.0196$$

$$= 0.421 \text{ มิลลิโมล}$$

$$\begin{aligned} \text{แต่ในสารละลายน้ำดี } Mg^{2+} \text{ อยู่} &= 0.219 \text{ มิลลิโมล} \\ \text{ในสารละลายน้ำดี } Zn^{2+} &= 0.421 - 0.219 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 0.202 \text{ มิลลิโมล} \\ \text{นั่นคือสารละลายน้ำมี } Zn^{2+} \text{ เข้มข้น} &= 0.202 / 10 M \end{aligned}$$

$$= 2.02 \times 10^{-2} M$$

จากผลที่ได้ข้อ 4

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

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมล } H^+ \text{ ทั้งหมด} &= \text{จำนวนโมล } H^+ + \text{จำนวนโมล } Na^+ + \\ &\quad 2(\text{จำนวนโมล } Mg^{2+}) + 2(\text{จำนวนโมล } Zn^{2+}) \\ 1.88 &= 0.576 + \text{จำนวนมิลลิโมล } Na^+ + 2 \times (0.219) + 2 \times (0.202) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนมิลลิโมล } Na &= 1.88 - 0.576 - 0.438 - 0.404 \text{ มิลลิโมล} \\ &= 0.462 \text{ มิลลิโมล} \end{aligned}$$

$$\text{ความเข้มข้นของ } Na^+ \text{ ในสารละลายน้ำ} = 0.462 / 10 M = 4.62 \times 10^{-2} M$$

## การแยกต้องที่ 13.2

# การแยกเหล็กออกจาก koboltโดยใช้รีซิ่น การแลกเปลี่ยนไอออน (Iron Cobalt Separation by Exchange)

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

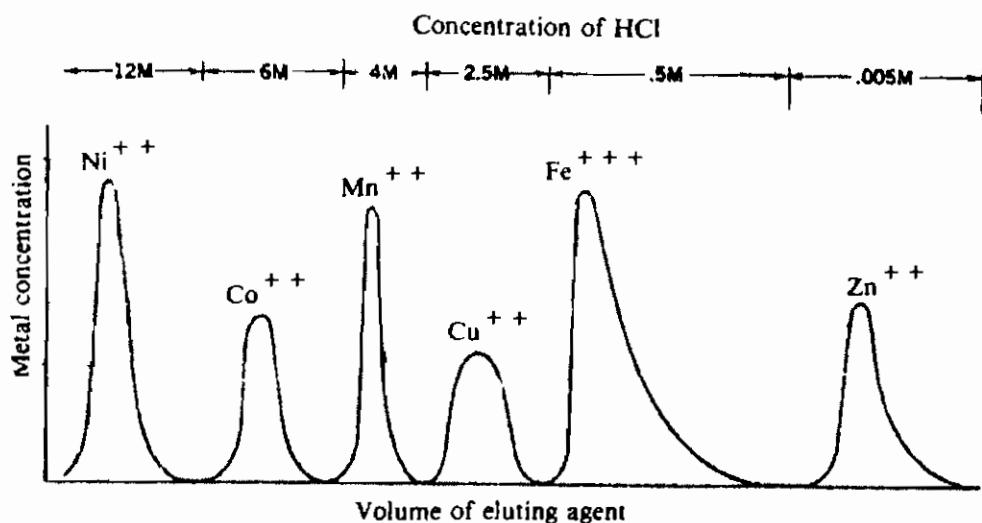
Kraus และ Moore เป็นผู้พบร่วมกันว่าสามารถใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอกอน (anion exchanger resin) ในการแยกสารผสมไอออนของโลหะ เช่น  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  ได้ทั้งที่ไอออนเหล่านี้เป็นแคทไอออน ทั้งนี้ เพราะว่าแคทไอออนเหล่านี้สามารถก่อการประกลบเชิงซ้อน (complexing ion) ที่มีประจุเป็นลบแอนไอกอนได้กับคลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ )



เมื่อ  $n$  มากกว่า  $m$  สารประกลบเชิงซ้อนจะมีคุณสมบัติเป็นประจุลบ ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนประจุลบ (แอนไอกอน) ในเรซินและถูกจับไว้ที่เรซิน ไอออนของโลหะจะอยู่ในสภาพที่เป็นแคทไอออนหรือแอนไอกอนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน ถ้าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีค่าน้อยในสารละลายส่วนใหญ่จะมีโลหะในรูปของแคทไอออน  $\text{M}^{n+}$  ถ้าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีค่าสูงโลหะก็จะอยู่ในรูปของแอนไอกอน  $\text{MC}_{\text{l}_m}^{n-m}$  เนื่องจากว่าโลหะแต่ละชนิดมีความสามารถในการเกิดสารประกลบเชิงซ้อนกับคลอไรด์ไอออนได้แตกต่างกัน (มีค่า stability constant ต่างกัน) เช่น  $\text{Zn}^{2+}$  ใน 6 M HCl จะเกิดเป็น  $\text{ZnCl}_4^-$  แต่  $\text{Ni}^{2+}$  ไม่เกิด จะบังคับมีสภาพเป็นแคทไอออน ดังนั้น เราจึงสามารถแยกไอออนทั้งสองออกจากกันได้ เพราะ  $\text{ZnCl}_4^-$  จะถูกจับไว้ในคลอลัมเน่ ขณะที่  $\text{Ni}^{2+}$  จะถูกอีกรูปออกจากมา

ถ้าหากมีสารละลายผสมของไอออน  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  ในสารละลาย 12 M HCl โลหะทุกตัวจะเกิดสารประกลบเชิงซ้อนกับคลอไรด์เป็นแอนไอกอนยกเว้น  $\text{Ni}^{2+}$  ถ้าผ่านสารละลายผสมนี้ลงในคลอลัมเน่ที่บรรจุเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนไอกอน สารประกลบเชิงซ้อนทุกตัวจะถูกจับไว้ในเรซิน ยกเว้น  $\text{Ni}^{2+}$  เมื่อผ่านสารละลาย 6 M HCl ลงในคลอลัมเน่พบว่าสารประกลบเชิงซ้อนของ kobolt ซึ่งมีค่า stability constant น้อยที่สุดจะถูกอีกรูปออกจากคลอลัมเน่ก่อน เมื่อ

เปลี่ยน eluent เป็น 4 M HCl  $Mn^{2+}$  จะถูกอีสูทธอกม่า โลหะแต่ละตัวจะถูกอีสูทธอกม่าได้ เมื่อคิดความเข้มข้นของคลอไรค์ลงเพื่อเปลี่ยนสารประกอบเชิงชั้นนี้เป็นแอนิโอลันให้กลับมาอยู่ในรูปของแคทไอโอนที่ไม่สามารถถูกจับไว้ในคลอลัมนี้ได้ รูปที่ 13.3 แสดงการแยกแคทไฮโอนด่างๆ ในสารละลายน้ำโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของคลอไรค์ไฮโอน



รูปที่ 13.3 การแยกไฮโอนของโลหะ โดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนิโอน

### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิควิธีการแยกเหล็กออกจากโคนอลต์โดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนิโอน (Anion- exchanger resin)
2. เพื่อหาปริมาณเหล็กและโคนอลต์ในสารละลายน้ำด้วยวิธีสเปกโทรฟอโตเมตรี

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- คอลัมน์แก้ว	ขนาด $0.5 \times 12$ นิ้ว	1 อัน
- เครื่องมือสเปค โทรนิก 20		1 ชุด
- กระบอกตวง	ขนาด 50, 100 มล.	อย่างละ 1 ใบ
- ปีเปด	ขนาด 1, 5, 10 มล.	อย่างละ 1 อัน
- ขวดวัสดุปรินิมาตร	ขนาด 25, 50, 100 มล.	

### สารละลายน้ำที่ใช้ในการทดลอง

- 6 M HCl
- 4 M HCl
- 5% ไฮดรอกซิลามีน ไฮโดรคลอไรด์ ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) เครื่ยนโดยชั่งไฮดรอกซิลามีน ไฮโดรคลอไรด์ 5 กรัม ละลายน้ำเป็นสารละลายน้ำ 100 มล.
- 0.3% orthophenantholine เครื่ยนโดยชั่ง orthophenantholine 0.3 กรัม ละลายน้ำใน 95% ethanol 100 มล. (เบิกจากห้องปฏิบัติการ)
- 2.0 M NaOAc เครื่ยนได้โดยผสม 4 M NaOH กับ 4 M HOAc เข้าด้วยกัน โดยใช้ปริมาตรของสารละลายน้ำ 100 มล.
- 50%  $\text{NH}_4\text{SCN}$  เครื่ยนโดยชั่ง  $\text{NH}_4\text{SCN}$  50 กรัม ละลายน้ำเป็นสารละลายน้ำ 100 มล.
- Acetone (อะซิโตน)
- เรซินชนิดแลกเปลี่ยน ไอออน (Dowex , x-8 ขนาด 50-100 mesh)
- สารละลายน้ำที่ต้องผสมของเหลวและโคนอลต์

## วิธีทดลอง

1. เตรียมคอลัมน์ ใส่ไข้แก้วที่ชุ่มน้ำลงในคอลัมน์ให้ไข้แก้วอุดที่ปลายถ่างสุดเพื่อกันไม่ให้เรซินที่ใส่ตามลงไปหลุดออกจากคอลัมน์ (ในขณะที่ใส่ควรมีน้ำอุ่นในคอลัมน์เล็กน้อย)
2. นำเรซินชนิดแลกเปลี่ยนแอนิโอดอนแซฟในกรดเกลือเข้มข้น 6 M แล้วเทใส่ลงในคอลัมน์ให้สูงประมาณ 8 – 10 นิ้ว ควรใช้แท่งแก้วเคาะเบาๆ ข้างคอลัมน์เพื่อให้เรซินแน่น (ในตลอดการทดลองต้องระวังไม่ให้คอลัมน์แห้ง)
3. ผ่าน 4 M HCl ครั้งละ 25 มล. 2-3 ครั้ง โดยให้อัตราการไหลของ HCl ผ่านคอลัมน์ 1-2 มล./นาที ก่อนจะผ่าน 4 M HCl ลงในคอลัมน์แต่ละครั้งต้องให้สารละลายส่วนแรกผ่านออกจากคอลัมน์จนเกือบแห้งแล้วจึงเติม HCl ส่วนที่ 2 ลงไปตามลำดับ
4. ปีเปตสารละลายตัวอย่าง 1 มล. ใส่ลงในคอลัมน์พยาختาเปาปีเปตใส่ลงในคอลัมน์ให้ใกล้กับเรซินมากที่สุด เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายตัวอย่างติดอยู่ข้างคอลัมน์ ปล่อยให้สารละลายตัวอย่างขมอยู่ในคอลัมน์ให้มากที่สุด (ระวังอย่าให้แห้ง)
5. เติม 1 มล. ของ 4 M HCl แล้วปล่อยให้สารละลายกรดไหลผ่านคอลัมน์ให้ช้าที่สุด โดยให้อัตราการไหลผ่านของสารละลาย 1-2 มล./ นาที ทำแบบนี้จนกระทั่งสารละลายที่อยู่เหนือนีโอเรซินใส่ไม่มีสีเหลืองปรากฏ
6. คงไว้เวลาผ่านไป 5-10 นาที จะเห็นແสนสีเขียวและสีเหลืองแสดงให้เห็นการแยกเกิดขึ้น
7. เติม 4 M HCl 28 มล. ลงในคอลัมน์
8. เก็บสารละลายที่ไหลผ่านคอลัมน์ลงในขวดปรินาครขนาด 100 มล. (ส่วนนี้จะได้เป็นสารละลายโภนอลด์ออกมา) ทดสอบจนแน่ใจว่าสารละลายหมดสุดท้ายไม่มีโภนอลด์ด้วยสารละลาย 3:1 ของอะซิโคน และสารละลาย 50% NH<sub>4</sub>SCN หลังจากนั้นทำให้สารมีปริมาตรครบ 100 มล. ตัวตน้ำกลั้น

9. เติมน้ำกลั่น 28 มล. ผ่านคอลัมน์แล้วเก็บสารละลายที่ผ่านออกจากการคอลัมน์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. (สารละลายส่วนนี้คือสารละลายเหล็ก) ทดสอบด้วย KSCN จนแน่ใจว่าสารละลายเหล็กถูกอีจุทธอกمانาจนหมด ทำให้สารมีปริมาตรครบ 100 มล. ด้วยน้ำกลั่น

10. ปีเป็คสารละลายโคงอลต์ (สารละลายข้อ 8) มา 25 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. เดิมสารละลาย 3:1 โดยปริมาตรของอะซิโคนและ 50% NH<sub>4</sub>SCN จะได้ปริมาตรพอดีขึ้น จะได้สารละลายสีน้ำเงินของสารประกอบเชิงช้อนของโคงอลต์ นำสารละลายที่ได้นึ่งร้อนใส่เซลล์ วัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ด้วยเครื่องมือสเปกโตรนิก 20 ที่ความยาวคลื่น 620 nm. โดยใช้สารละลาย 3:1 ของอะซิโคนและ 50% NH<sub>4</sub>SCN เป็นสารละลาย blank จากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ หากความเข้มข้นของสารละลายโคงอลต์จากการฟามาตรฐาน ตรวจสอบกราฟมาตรฐานจากอาจารย์ผู้ควบคุมการทดลอง สำหรับการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงช้อนของโคงอลต์ จะต้องทำอย่างรวดเร็ว เพราะว่าสีน้ำเงินของสารละลายไม่เสถียร

11. ปีเป็คสารละลายเหล็กในข้อ 9 มา 3 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. เติม 5 มล. ของ 5% ไฮดรอกซิลามิโนไฮดรคลอไรด์ แล้วเติม 10 มล. ของ 2.0 M โซเดียมอะซิเตต งานนี้เติม 5 มล. ของ 0.3% orthophenantholine จะได้สารประกอบไฮอนเจิงช้อนของเหล็กสีส้มแดง เอื้อทางสารละลายให้มีปริมาตร 50 มล. ด้วยน้ำกลั่น เขย่าสารละลาย นำสารละลายใส่ในเซลล์ วัดค่าการดูดกลืนแสง ด้วยเครื่องมือสเปกโตรนิก 20 ที่ความยาวคลื่น 500 nm. โดยใช้สารละลายผสม (ยกเว้นสารตัวอย่าง) เป็นสารละลาย blank จากค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ หากความเข้มข้นของเหล็กจากการฟามาตรฐาน (กราฟมาตรฐานจากอาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้เตรียมไว้ให้)

12. คำนวณหาความเข้มข้นของเหล็กและโคงอลต์เป็นมิลลิกรัมต่อปริมาตรของสารละลาย ตัวอย่างเริ่มต้นที่ใช้ 1 มิลลิลิตร

### หมายเหตุ

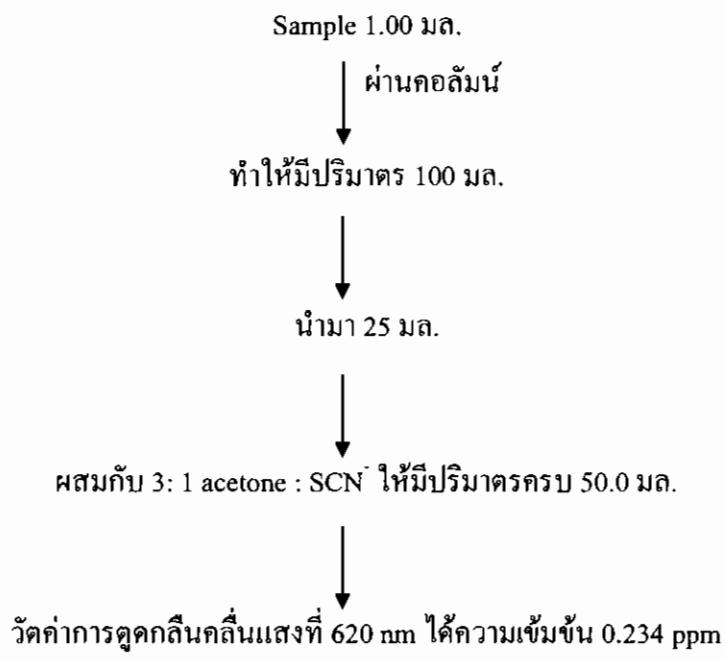
การทดลองในข้อ (10) และ (11) หากสารประกอบไฮอนเจิงช้อนที่นักศึกษาเตรียมได้มีค่าการดูดกลืนแสงมากกว่ากราฟมาตรฐานที่เตรียมไว้ให้ นักศึกษาจำเป็นที่จะต้องทำให้สารละลายไฮอนเจิงช้อนมีความเข้มข้นลดลงโดยการทำให้สารละลายเจือจาง (dilution)

## ตัวอย่างการคำนวณ

สมมติว่าความเข้มข้นของโคบอลต์ที่อ่านได้จากการฟื้มค่าเท่ากับ 0.234 ppm  
 ความเข้มข้นของเหล็กที่อ่านได้จากการฟื้มค่าเท่ากับ 0.123 ppm

### วิธีทำ

#### ขั้นตอนการวิเคราะห์โคบอลต์



### การคำนวณ

สารละลายน้ำไปร่วมค่าการดูดกลืนแสง 1000 ml. จะมีโคบอลต์ 0.234 mg

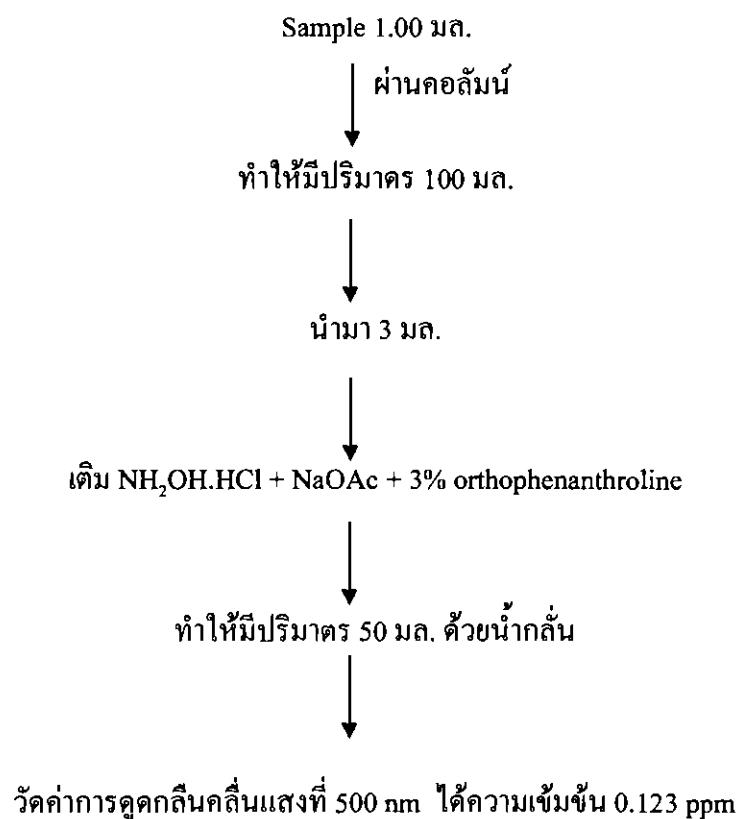
$$\text{สารละลายน้ำอยู่ } 50 \text{ ml. จะมีโคบอลต์} = \frac{0.234 \times 50}{1000} \text{ mg}$$

สารละลายน้ำอยู่ 50 ml ถูกเตรียมจากสารละลายน้ำที่ออกจากการคอลัมน์ 25 ml  
 นั่นคือ สารละลายน้ำ 25 ml จะมีปริมาณโคบอลต์  $= \frac{0.234 \times 50}{1000}$  mg

$$\begin{array}{lcl}
 \text{สารละลายน้ำทึบหนด } 100 \text{ ml } \text{ ดังนี้จะมีโคบอลต์} & = & \frac{0.234 \times 50 \times 100}{1000 \times 25} \text{ mg} \\
 & = & 0.0468 \text{ mg}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{สารละลายน้ำ } 100 \text{ ml } \text{ มาจาก original sample } 1 \text{ ml} \\
 \text{นั้นคือความเข้มข้นของโคบอลต์ในตัวอย่างเริ่มต้น} & = & 0.0468 \text{ mg/ml}
 \end{array}$$

### ขั้นตอนการวิเคราะห์เหล็ก



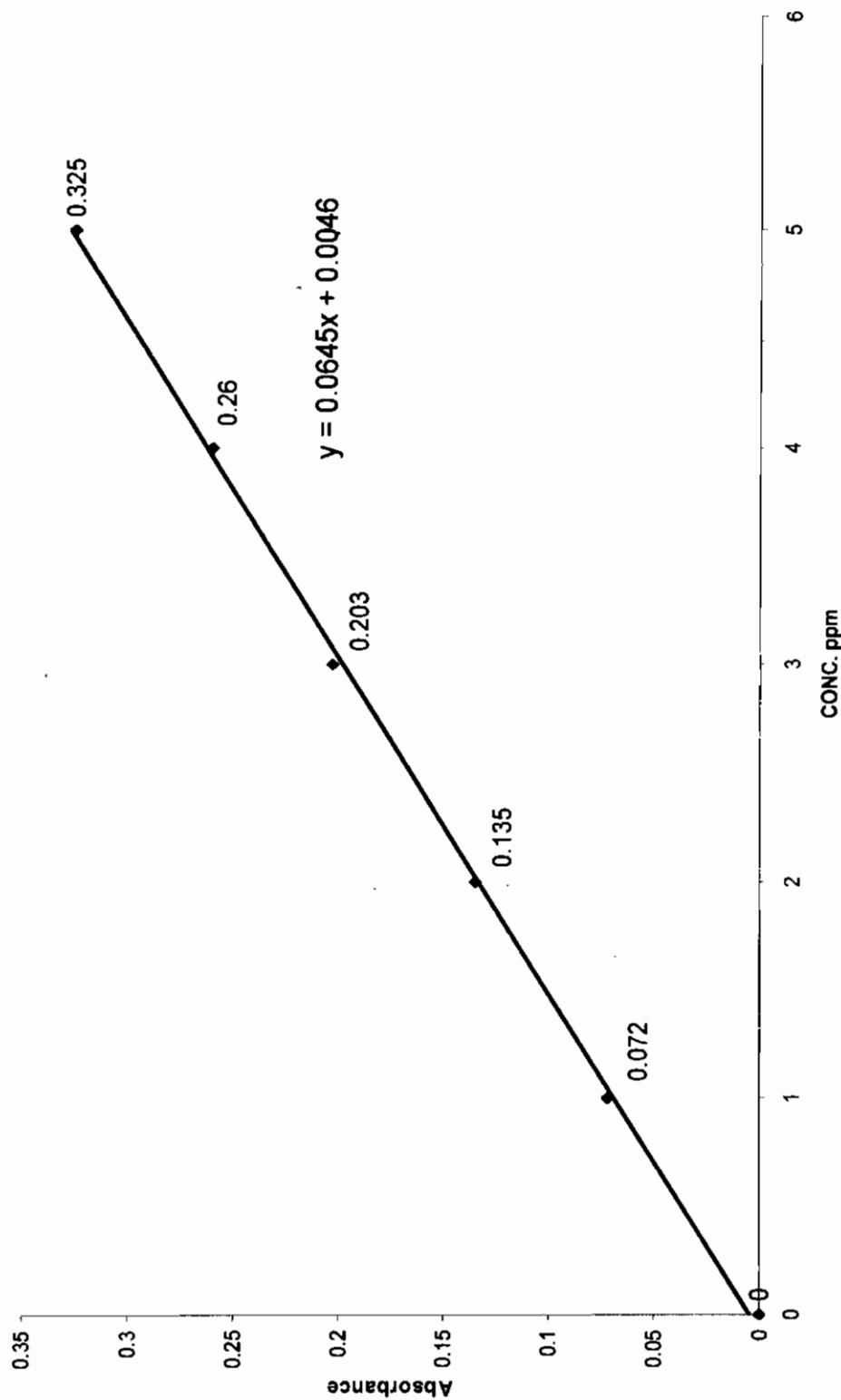
### การคำนวณ

$$\begin{array}{l} \text{สารละลายน้ำไปร์ค่าการดูดกลืนแสง } 1000 \text{ ml } \text{ จะมีเหล็ก } 0.123 \text{ mg} \\ \text{สารละลายน้ำอยู่ } 50 \text{ ml } \text{ จะมีเหล็ก } = \frac{0.123 \times 50}{1000} \text{ mg} \end{array}$$

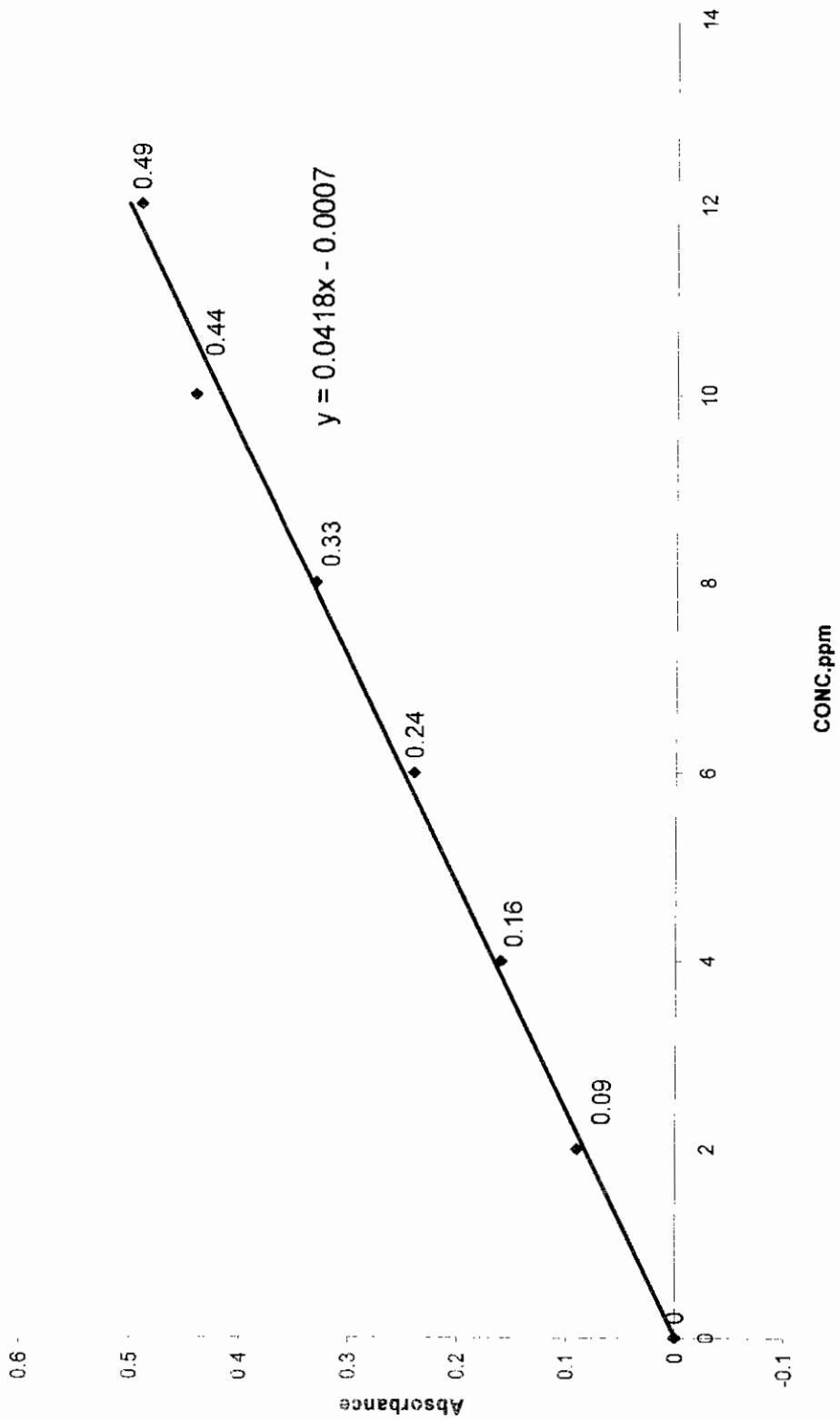
$$\begin{array}{l} \text{สารละลายน้ำ } 50 \text{ ml } \text{ ถูกเติบมจากสารละลายน้ำที่อุดกอดล้ม } 3 \text{ ml } \\ \text{นั่นคือ } \text{สารละลายน้ำ } 3 \text{ ml } \text{ จะมีปริมาณเหล็ก } = \frac{0.123 \times 50}{1000} \text{ mg} \\ \text{สารละลายน้ำทั้งหมด } 100 \text{ ml } \text{ ดังนั้นจะมีเหล็ก } = \frac{0.123 \times 50 \times 100}{1000 \times 3} \text{ mg} \\ = 0.205 \text{ mg} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{สารละลายน้ำ } 100 \text{ ml } \text{ มาจาก original sample } 1 \text{ ml } \\ \text{นั่นคือความเข้มข้นของเหล็กในตัวอย่างเริ่มต้น } = 0.205 \text{ mg/ml} \end{array}$$

การวัดความสูงของสารในแก้ว  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$



การพนาระสูตรฐานะปริมาณโคบอเลต  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$



## คำถาม

1. ทำไนจึงต้องเติมสารละลายน 3:1 โดยปริมาตรของอะซิโคนและ 50%  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ลงในสารละลายนอกบอลต์
2. ทำไนการเปลี่ยนความเข้มข้นของ HCl จึงทำให้เกิดการแยกไฮอนโลหะหนักได้
3. ท่านคิดว่าการแยกไฮอนของโลหะหนักโดยการใช้ cation exchange resin จะทำได้หรือไม่ เพราะเหตุใด