

Electroanalytical Method
Chemical Separation Method

บทที่ 2

การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า และการแยกทางเคมี

Electroanalytical Method & Chemical Separation Method

1. การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

(Electroanalytical Method)

การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าคือวิธีการวิเคราะห์โดยใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electro chemical cell) ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารละลายน้ำที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารละลายน้ำจะตรงกับความเข้มข้นของสารละลายน้ำ จึงทำให้สามารถคำนวณปริมาณได้ ประโยชน์ของการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าคือเทคนิคในการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญต่อไปนี้

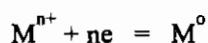
- วิธีโพเทนซิโอมетริก (Potentiometric method)
- วิธีอิเล็กโทรกราวิเมทริก (Electrogravimetric method)
- วิธีคอนดักโถมทริกไทเกรชัน (Conductometric titration)
- วิธีวัลป์ปริมาณไฟฟ้าที่เรียกว่าวิธีคูลอมบ์เมทริกไทเกรชัน (Coulometric titration)
- วิธีโอลแ昏เมทรี (Voltammetry) ซึ่งประกอบด้วยวิธีการที่เรียกว่า โพลาราโกรافี (Polarography) แอนโนนิกส्ट्रิปปิ้ง (Anodic Stripping) และแอนเปอร์เมติกไทเกรชัน (Amperometric titration) เป็นต้น

1.1 วิธีโพแทโนเมต릭 (Potentiometric Method)

เป็นวิธีการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเชลล์ที่ประกอบด้วยขี้นบอก (indicator electrode) กับขี้อ้างอิง (reference electrode) จุ่มอยู่ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ค่าศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณสารที่สนใจ ทำให้สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า direct potentiometric method การเลือกใช้ขี้นบอกที่มีความเฉพาะเจาะจงกับไอออนใดไอออนหนึ่ง โดยเฉพาะจะทำให้เกิดวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า ion selective electrode (ISE) ถ้าการวิเคราะห์ใช้วิธีการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่ไปกับเทคนิคการไทเทรจะเรียกวิธีการวิเคราะห์นั้นว่า วิธีโพแทโนเมต릭ไทเทรชัน (potentiometric titration) ซึ่งทำได้โดยวัดการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมไห้แทนต์ลงไปในปริมาณต่างๆ กัน จะทำให้สามารถสร้างเคอร์ฟของไห้แทนและหาจุดสมมูล (equivalence point) ได้ เมื่อจากตรงช่วงโภคถ้า จุดสมมูลค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมไห้แทนต์ลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย

1.2 วิธีอิเล็กโทรกราวิเมต릭 (Electrogravimetric Method)

เป็นวิธีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปในเชลล์ไฟฟ้าเคมีทำให้ไอออนของโลหะเกิดปฏิกิริยาตัดกันกลายเป็นโลหะหรือโลหะออกไซด์ไปทางที่ขี้แคโทด เช่น



โลหะ M^o จะเข้าไปทางที่ขี้แคโทด เมื่อทราบน้ำหนักของขี้โดยการซั่งน้ำหนักที่แน่นอน ก่อนที่จะนำมายังน้ำหนักของขี้ที่มีโลหะ M^o เกาะอยู่ หลังอิเล็กโทรลิซิสเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (complete electrolysis) ผลต่างของน้ำหนักทั้งสองก็คือปริมาณของโลหะ M^o นั่นเอง

1.3 คอนดักโทเมต릭ไทเทรชัน (Conductometric Titration)

การที่เกิดกระแสไฟฟ้าภายในสารละลายได้นั้น เมื่อจากมีการเคลื่อนที่ของไอออน (migration of ion) ไอออนที่มีประจุบวกเคลื่อนที่ไปยังขี้แคโทด (cathode) และไอออนที่มีประจุลบเคลื่อนที่ไปยังขี้แอนโอด (anode) ทำการนำไฟฟ้าของสารละลายขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของไอออน และความเข้มข้นของสารละลายในเชลล์ที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้น

1.4 วิธีวัดปริมาณไฟฟ้า (Coulometric Method)

ตามกฎของฟาราเดย์ที่กล่าวว่า ปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) จะสัมพันธ์กับปริมาณของสารที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรลิซิส กล่าวคือปริมาณไฟฟ้าจำนวน 1 ฟาราเดย์ (965,00 คูลอมบ์) จะทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสได้ 1 กรัมสมมูล เมื่อสามารถวัดปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านลงไปในเซลล์ได้อย่างถูกต้องในการทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสได้สมบูรณ์ ก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่มีอยู่ในสารละลายที่ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้านั้นได้

1.5 โวลตัมเมทรี (Voltammetry)

เป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้หลักการวัดกระแสไฟฟ้าขณะเปลี่ยนความต่างศักย์ระหว่างขั้วหั้งสองของเซลล์ที่มีอนุญญ์ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ถ้าเป็นการศึกษาถึงค่ากระแสไฟฟ้า เมื่อเปลี่ยนความต่างศักย์ระหว่างขั้วหั้งสองของขั้วคาโลเมลสัมเมตตา (Saturated Calomel Electrode) กับขั้วปะอหหบด (dropping mercury electrode) ซึ่งเป็นขั้วที่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรซ์ (polarize) ได้ จะเรียกวิธีการนี้ว่า โพลาโรกราฟี (polarography) และสำหรับเทคนิคและวิธีการของโพลาโรกราฟีมีวัสดุค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไห้เทรดในขณะที่ให้ศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมีค่าคงที่ค่าหนึ่ง จะเรียกวิธีการวิเคราะห์ว่า แอมเพอร์โรมิตริกไห้เทรชัน (amperometric titration)

2. วิธีการแยกทางเคมี

(Chemical Separation Method)

เนื่องจากการวิเคราะห์ทางปริมาณสารที่สนใจในสารตัวอย่างที่ไม่บริสุทธิ์ มักมีสิ่งรบกวน (interference) ในการวิเคราะห์ปะปนด้วยเสมอ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ทางปริมาณโดยตรงได้ จึงจำเป็นต้องศึกษาถึงวิธีการแยกเอาสารที่สนใจออกมาก่อนทำการวิเคราะห์ หลักการแยกสารโดยทั่วไปคือการให้สารที่สนใจกระจาย (distribution) ระหว่างเฟส 2 เฟสที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน สารที่สนใจสามารถกระจายมาอยู่ในเฟสหนึ่งได้มากกว่าอีกเฟสหนึ่ง จึงทำให้สามารถแยกสารออกจากกันได้ การแยกสารจะสามารถทำได้สมบูรณ์หรือไม่นั้นขึ้นอยู่กับค่าสมดุลของการกระจายคือ

$$K_d = C_s/C_m$$

— 2.1

K_d = ค่าสมดุลของการกระจาย (distribution coefficient)

C_s = ความเข้มข้นของสารที่สนใจในเฟสที่ 1 หรือเฟสอยู่กับที่

C_m = ความเข้มข้นของสารที่สนใจในเฟสที่ 2 หรือเฟสเคลื่อนที่

การแยกสารให้เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์นั้น จำเป็นต้องพยาบานทำให้การแยกนั้นมีสิ่งรบกวนน้อยที่สุดที่จะยอมรับได้ในวิธีการวิเคราะห์มีปัจจัยอื่น 2 ปัจจัยที่ต้องนำมาพิจารณาในการแยกคือ ความสมบูรณ์ของการแยกสารและองศาของการแยก ทั้งสองปัจจัยนี้สามารถแสดงได้ในเทอมของ อัตราส่วนของการแยก (Q) เช่น

ถ้า X คือปริมาณสารที่วิเคราะห์ได้จากสารที่เริ่มต้น

และ X_0 คือปริมาณสารที่มีอยู่จริงในสารตัวอย่างเริ่มต้น

$$\text{ดังนั้น } Q_x = X / X_0 \quad \text{——— 2.2}$$

อัตราส่วนของการแยก (Q) นี้ก็จะเกิดขึ้นกับสารมลพิษ (impurity) ที่มีอยู่ด้วย สมมติ มลพิษนั้นคือ Y

$$\text{ดังนั้น } Q_y = Y / Y_0 \quad \text{——— 2.3}$$

โดยปกติการแยกสารจะเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์คือ X ที่ได้จะน้อยกว่าที่มีอยู่จริงในการ ทดลอง ถ้านำ X หรือ Y ที่แยกมาทำการวัดค่า โดยค่าที่วัดได้ (observed value) กำหนดให้เท่ากับ M (M แทนค่าที่วัดได้ เช่น มวล, ปริมาตร, ค่าการดูดซึม (absorbance) และ กระแสไฟฟ้า เป็นต้น)

$$M_x = K_x \cdot X \quad \text{——— 2.4}$$

$$M_y = K_y \cdot Y \quad \text{——— 2.5}$$

ค่า K_x และ K_y คือค่าคงที่ที่คูณกับปริมาณของ X และ Y แล้วมีค่าเท่ากับค่าที่วัดได้ ถ้าในสารละลายมีทั้ง X และ Y ปนอยู่ด้วยกัน จะได้ว่า

$$\begin{aligned} M &= M_x + M_y \\ &= K_x X + K_y Y \end{aligned} \quad 2.6$$

สมมติให้ M_0 คือค่าที่วัดได้จากสารที่สันใจ X โดยที่ไม่มีมลพิษ Y ปนอยู่ด้วยแล้ว

$$\text{ดังนั้น } M_0 = K_x X_0 \quad 2.7$$

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการแยก} = (M - M_0) / M_0 \quad 2.8$$

แทนค่าสมการ 2.4, 2.5, 2.6 และ 2.7 ลงใน 2.8

$$\begin{aligned} \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= \frac{K_x X + K_y Y - K_x X_0}{K_x X_0} \\ &= \frac{K_x Q_x X_0 + K_y Q_y Y_0 - K_x X_0}{K_x X_0} \\ &= (Q_x - 1) + \frac{K_y Y_0}{K_x X_0} \times Q_y \quad 2.9 \end{aligned}$$

ค่า $(Q_x - 1)$ เทือนแรกในสมการ 2.9 แทนความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างวิธีการแยก เช่นในการแยกสารรถแยกได้ 99% ของ X

$$\begin{aligned} \text{แสดงว่า } X / X_0 &= Q_x \\ &= 0.99 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์} &= Q_x - 1 \\ &= 0.99 - 1 \\ &= -0.01 \text{ หรือ } 1\% \end{aligned}$$

ค่า $\frac{K_y Y_0}{K_x X_0} \times Q_y$ เทือนที่สองในสมการ 2.9 แสดงถึงความผิดพลาดในการแยก Y ออกจาก X ได้ไม่หมด ค่าของความผิดพลาดนี้ไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่า Q_y เพียงอย่างเดียว ยังคงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง Y_0 ต่อ X_0 ด้วย

ที่กล่าวมานี้ทางด้านนี้เป็นหลักการของวิธีการแยกสารทั่วไป ซึ่งสามารถจัดแบ่งวิธีการแยกออกไปได้อีกหลายวิธีตามเทคนิคที่ใช้ในการทดลองໄล์แก่

2.1 การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)

การตกตะกอนเป็นวิธีการแยกสารที่สนใจอยู่เป็นสารละลายให้นาอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็งคือเกิดการกระ化合ของไอออนที่สนใจในเฟสของแข็งกับของเหลว การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์หรือไม่ขึ้นอยู่กับค่าผลคูณของการละลาย (solubility product constant) วิธีการตกตะกอนและอัธิพลดองสิ่งต่างๆ ที่มีต่อการละลายของตะกอน นักศึกษาสามารถอ่านรายละเอียดเพิ่มเติมได้จากกระบวนการวิชาเคมีวิเคราะห์พื้นฐาน (CM 233)

2.2 การแยกโดยวิธีเล็กโกรลิซิส (Separation by Electrolysis)

ธาตุแต่ละตัวจะมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (reduction potential) แตกต่างกัน ไอออนตัวใดที่เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี ก็สามารถเกิดปฏิกิริยาเรียดักชันได้ดี ทำให้เกิดโลหะอิสระ (free metal) ที่สามารถไปเกาะที่ขี้วัสดุต่างๆ ดังนั้นถ้าสามารถควบคุมศักย์ไฟฟ้าเพื่อเหมาะสมที่จะเกิดรีดักชันกับไอออนที่สนใจ จะทำให้สามารถแยกเอาไอออนที่สนใจนั้นออกมาได้ ตามที่นักศึกษาได้เรียนทุกฉบับ และหลักการของวิธีนี้ในเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า (CM 333)

2.3 การแยกโดยการสกัด (Separation by Extraction)

ใช้หลักการที่ว่าสารแต่ละตัวสามารถละลายในด้วยวัสดุที่ต่างชนิดกันได้ไม่เท่ากัน ดังนั้นถ้ามีตัวทำละลาย 2 ชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (immisible solvent) อยู่ด้วยกัน โดยมีตัวถูกละลายปนอยู่ด้วย ตัวถูกละลายจะกระจำระหว่างตัวทำละลายทั้งสองจนถึงสมดุลค่าคงที่ของสมดุล คือ distribution coefficient (K) หรือ Partition coefficient ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับตัวอย่างชนิดหนึ่งๆ และตัวทำละลายคู่หนึ่งๆ

$$K = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}}$$

————— 2.10

2.4 การแยกโดยวิธีกลั่น (Separation by Distillation)

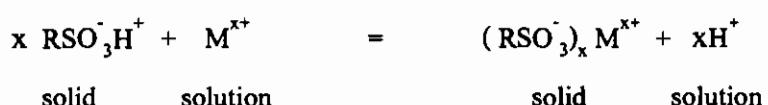
การกลั่นเป็นการแยกเอาส่วนประกอบหนึ่งของสารผสมที่เป็นของเหลวหรือของแข็งที่สามารถทำให้ออยู่ในเฟสที่เป็นไอได้ ถ้าค่า Partition coefficient มีค่าสูงมาก การแยกโดยการกลั่นสามารถทำได้ง่ายมาก เช่น ถ้ามี NH_4^+ สามารถแยกออกน้ำได้ง่าย โดยการเปลี่ยนให้ออยู่ในรูปของไอ NH_3 โดยการเดินเบส ถ้า Partition coefficient มีค่าต่ำ ต้องทำการกลั่นชนิดที่เรียกว่า Fractional distillation ซึ่งวิธีการนี้ใช้กันมากในการแยกสารอินทรีย์

2.5 การแยกโดยวิธีクロมาโทกราฟี (Chromatographic Separation)

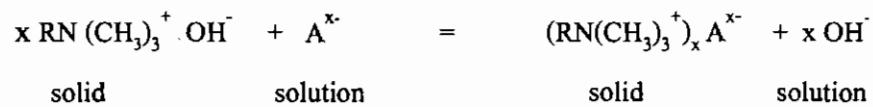
การแยกโดยวิธีนี้ยังคงใช้หลักการเดินคือ เป็นการศึกษาการกระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟส 2 เฟส เมื่อนี่เป็นของแข็งอยู่กับที่เรียกว่า stationary phase อีกเฟสหนึ่งเป็นของเหลว หรือก๊าซ เรียกว่า mobile phase การเคลื่อนที่ของ mobile phase และคุณสมบัติขั้นพื้นฐานของสารแต่ละชนิด จะเป็นสาเหตุให้ส่วนประกอบต่างๆ (component) ในสารตัวอย่างเคลื่อนที่ได้แตกต่างกัน ดังนั้นถ้า มีสารหลายตัวผสมกันในสารตัวอย่างเราสามารถมองเห็นแบบสีของสารแต่ละตัวที่เคลื่อนที่ได้ไม่เท่ากันบน stationary phase และคงว่าเกิดการแยกสารในสารตัวอย่างออกจากกัน เทคนิคของวิธีการนี้ ได้แก่ Column Chromatography, Paper Chromatography และ Thin layer Chromatography เป็นต้น

2.6 การแยกโดยใช้การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange Chromatography)

วิธีการของ ion-exchange chromatography เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุเมื่อนอกันระหว่างไอออนที่มีอยู่ในสารละลายน้ำกับไอออนในของแข็งที่ไม่ละลายที่เรียกว่าเรซิน (resin) เรซินที่นำมาใช้มีทั้งเป็นสารจากธรรมชาติกับที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น สำหรับเรซินที่สังเคราะห์ขึ้น จะมีนำหนักไม่เลกฤทธิ์และเป็นโพลิเมอร์ สำหรับเรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุบวก เรียกว่า cation exchange resin โดยถ้า cation exchange resin เป็นกรดแก่จะออยู่ในรูปของ sulfonic acid (RSO_3H^+) ถ้าเป็นกรดอ่อนจะอยู่ในรูปของ carboxylic acid (RCOOH)



เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุลบ เรียกว่า anion exchange resin ซึ่งอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยน ดังนี้



สำหรับทฤษฎีและรายละเอียดของวิธีการแยกสารทางเคมีที่ได้กล่าวมาอย่างย่อๆ ในหัวข้อ 2.3 – 2.6 นักศึกษาจะได้เรียนรู้อย่างละเอียดในภาคบรรยายของกระบวนวิชาเคมีวิเคราะห์แยก (CM 334) เนื้อหาในหนังสือเล่นนี้ผู้เขียนจะพยายามเฉพาะหลักการที่เข้าใจได้ง่ายๆ และวิธีปฏิบัติการทดลองของแต่ละเทคนิคที่นักศึกษาควรรู้ในกระบวนวิชาปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 2 เท่านั้น การทดลองทั้งหมดที่นำมาเรียนรู้ในหนังสือปฏิบัติการนี้มีมากเกินกว่าที่นักศึกษาจะใช้เวลาทำปฏิบัติการทดลองได้ครบถ้วนเรื่อง ซึ่งในภาคเรียนแต่ละภาคสามารถทำการทดลองได้ประมาณ 8-9 เรื่อง ดังนั้นาอาจารย์ผู้ควบคุมปฏิบัติการจะเป็นผู้กำหนดการทดลองให้นักศึกษาทำปฏิบัติการทดลองในชั้นเรียน ส่วนการทดลองอื่นๆ นักศึกษาสามารถใช้อ่านเพิ่มพูนความรู้ได้

Chemicals
and
Preparation of Chemical Solutions