

บทที่ 15

การไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Titration involves Complex formation Reaction)

15. การไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

15.1. บทนำ

การไทเทรตเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งผลจากการทำปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเชิงซ้อน หรือไอออนของสารเชิงซ้อนที่ละลายได้ เป็นเทคนิคที่ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการทำปริมาณวิเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการหาปริมาณไอออนของโลหะต่างๆ ในการเกิดปฏิกิริยาไอออนของโลหะต่างๆ สามารถโดยทำปฏิกิริยากับสารมาตรฐานที่เป็นสารเชิงซ้อน (complexing agent) โดยไอออนของโลหะต่างๆมักจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนคู่จากสารที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนคู่ เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

15.2. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

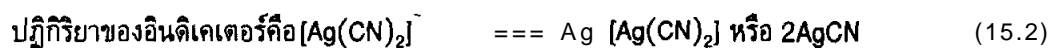
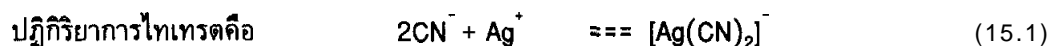
เทคนิคนี้สามารถนำไปใช้ในการหาปริมาณสารต่างๆ ที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร ดังนี้

15.2.1. การไทเทรตหาปริมาณ CN^- ด้วย Ag^+ (I)

การหาปริมาณ CN^- สามารถทำได้โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน AgNO_3

ตัวอย่างที่ 15.1.

ใน Liebig method ไอออน CN^- ถูกไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



สารตัวอย่าง NaCN จำนวน 0.4029 กรัม นำมาละลายน้ำและไทเทรตกับสารมาตรฐาน AgNO_3 เข้มข้น

0.1002 M จำนวน 20.25 cm^3 จงคำนวณหา % NaCN ในสารตัวอย่าง

วิธีทำ

% NaCN ในสารตัวอย่างมีค่าเท่ากับ =

$$\frac{(40.25 \text{ mL} \times 0.1012 \text{ mmol Ag}^+ / \text{mL} \times 2 \text{ mmol NaCN} / \text{mmol Ag}^+ \times 49.01 \text{ mg NaCN} / \text{mmol})}{402.9 \text{ mg}} \times 100$$

$$= 99.1$$

15.2.2. การไทเทรตหาปริมาณเฮไลด์ด้วย $\text{Hg}(\text{II})$

แอนไอออน เช่น Cl^- , Br^- , I^- และ SCN^- สามารถเกิดเป็นสารประกอบที่แตกตัวได้เพียงเล็กน้อยกับ

ปรอทซึ่งสามารถไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ หรือ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ที่มีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม

ตัวอย่างที่ 15.2

ในการหาปริมาณของ Cl^- โดยการวัดปริมาณใน biological fluid โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน Hg(II) โดยมี diphenyl carbazide เป็นอินดิเคเตอร์ โดยเกิดปฏิกิริยาดังนี้



สารตัวอย่างของบัสสาวะจำนวน 10.0 mL ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{Hg(NO}_3)_2$ จำนวน 15.04 mL ในการ standardize ของสารละลาย $\text{Hg(NO}_3)_2$ ต้องใช้ 35.67 mL ในการไทเทรตกับสารละลายที่มี NaCl 0.2045 g จงคำนวณปริมาณในสารตัวอย่างในหน่วย $\text{mg}_{\text{Cl}^-}/\text{mL}$

วิธีทำ

ความเข้มข้นเป็น M ของสารละลาย $\text{Hg(NO}_3)_2$ มีค่าเท่ากับ

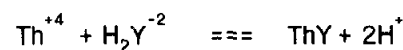
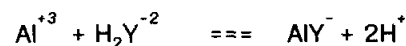
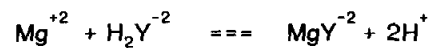
$$M_{\text{Hg(NO}_3)_2} = \frac{204.5 \text{ mg}_{\text{NaCl}} \times \frac{1 \text{ mmol}_{\text{Hg(NO}_3)_2}}{2 \text{ mmol}_{\text{NaCl}}}}{58.44 \text{ mg} / \text{mmol}_{\text{NaCl}} \times 35.6 \text{ mL}} = 0.04905 \text{ mmol/mL}$$

ดังนั้นจะได้

$$\frac{15.04 \text{ mL} \times 0.04905 \text{ mmol}_{\text{Hg}^{2+}} / \text{mL} \times 2 \text{ mmol}_{\text{Cl}^-} / \text{mmol}_{\text{Hg}^{2+}} \times 35.45 \text{ mg}_{\text{Cl}^-} / \text{mmol}}{10.00 \text{ mL}} = 5.23 \text{ mg}_{\text{Cl}^-} / \text{mL}$$

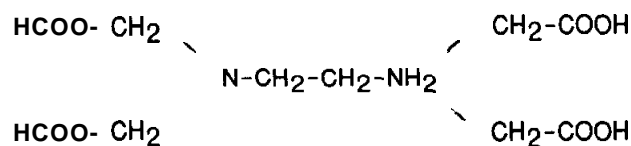
15.2.3. การไทเทรตหาปริมาณโลหะด้วย EDTA

จากการศึกษาเคอร์ฟของการไทเทรต สำหรับไอออนของโลหะและลิแกนด์ต่างๆ พบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดจากไอออนของโลหะกับลิแกนด์ที่ทำให้เกิดสารประกอบ หรือไอออนเชิงซ้อนที่มีอัตราของโมเลกุลของไอออนของโลหะ ต่อ ลิแกนด์ มีค่าเท่ากับ 1:1 จะทำให้เราสามารถหาจุดยุติได้ง่ายและชัดเจน EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) มีสูตรคือ $(\text{HOOC CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ เป็นสารที่ใช้อย่างกว้างขวางในการหาปริมาณของโลหะ เพราะสามารถรวมกับไอออนของโลหะส่วนใหญ่ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมล มีค่าเท่ากับ 1:1 นอกจากนี้ EDTA ยังเป็นสารที่อยู่ตัวและละลายน้ำได้ดี ซึ่งเหมาะที่จะทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะในสารละลาย

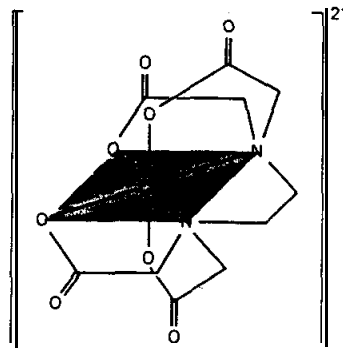


15.3. สารเชิงซ้อนของ EDTA กับไอออนของโลหะ

กรดเอทิลีนไดอะมีน เตตระอะซีติก (Ethylenediamine tetraacetic acid) หรือเรียกย่อๆ ว่า EDTA เป็นกรดอ่อนชนิด tetraprotic acid (H_4Y) เป็น hexadentate ligand ประกอบด้วยออกซิเจน 4 อะตอมและไนโตรเจน 2 อะตอม มีสูตรโครงสร้างดังนี้



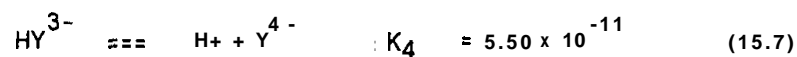
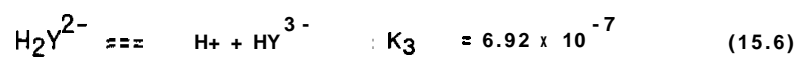
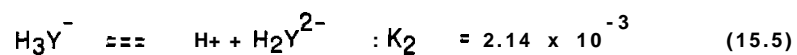
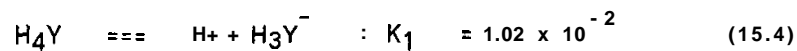
ในการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อนที่เสถียรกับไอออนของโลหะทุกชนิดด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากับ 1:1 ตัวอย่างโครงสร้างพื้นฐานของสารเชิงซ้อนของ EDTA กับไอออนของโลหะดังรูปที่ 15.1



รูปที่ 15.1 โครงสร้างสารเชิงซ้อนของ EDTA กับไอออนของแคลเซียม

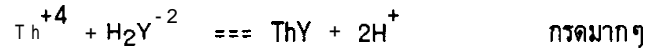
15.3.1. EDTA และค่าคงที่การแตกตัว (K_1, K_2, K_3, K_4)

กรดเอทิลีนไดอะมีน เตตระอะซีติก หรือ EDTA เป็นกรดอ่อนชนิด tetraprotic acid (H_4Y) ซึ่งมีค่าคงที่การแตกตัวดังนี้



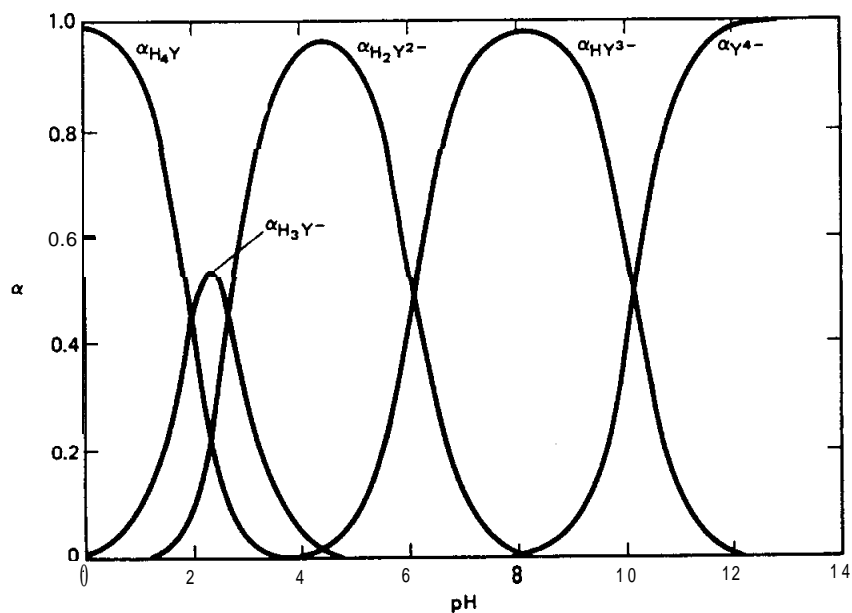
15.3.2. องค์ประกอบของ EDTA ขึ้นอยู่กับค่า pH

ในการไทเทรตโดยเกิดปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อน EDTA สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายตัว โดยไม่เกี่ยวกับประจุของโลหะ จะเสถียรในสารละลายมี pH ต่างกันดังนี้



เศษส่วนของการแตกตัวหรือขนาดของการแตกตัว (α_4) ของ EDTA ซึ่งอยู่ในรูปของ tetravalent ion Y^{4-} มีความสำคัญมากในการคำนวณที่เกี่ยวข้องที่สภาวะสมดุลและเคอร์ฟของการไทเทรต เพราะในรูปนี้จะเกี่ยวข้องโดยตรงในการรวมตัวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เนื่องจาก H_4Y ไม่ละลายน้ำ แต่ถ้าอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม คือ Na_4Y ละลายน้ำได้ดีแต่เป็นเบสเนื่องจากการสลายตัวด้วยน้ำ (hydrolysis) ดังนั้นในทางปฏิบัติจึงใช้ในรูปของ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

องค์ประกอบต่างๆของ EDTA จะมีอยู่ในรูปต่างๆ 5 รูปคือ H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , และ Y^{4-} ซึ่งเศษส่วนขององค์ประกอบต่างๆของสารละลาย EDTA จะขึ้นอยู่กับค่า pH



รูปที่ 15.2 องค์ประกอบต่างๆของสารละลาย EDTA จะขึ้นอยู่กับค่า pH

ค่าเหล่านี้คำนวณได้จากความสัมพันธ์พื้นฐานดังนี้
สำหรับ tetravalent ion ของ EDTA

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']} \quad (15.8)$$

เมื่อ Y' คือผลรวมของความเข้มข้นของ EDTA ที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อน นั่นคือ

$$[Y] = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (15.9)$$

และ

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (15.10)$$

จะเห็นว่าค่า $\alpha_{Y^{4-}}$ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $[H^+]$ และค่าคงที่การแตกตัวของ EDTA เท่านั้น สมการต่างๆ สำหรับการคำนวณค่า α มีดังนี้

$$\alpha_{HY^{3-}} = \frac{[HY^{3-}]}{[Y']} = \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (15.11)$$

$$\alpha_{H_2Y^{2-}} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y']} = \frac{K_1 K_2 [H^+]^2}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (15.12)$$

$$\alpha_{H_3Y^-} = \frac{[H_3Y^-]}{[Y']} = \frac{K_1 [H^+]^3}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (15.13)$$

$$\alpha_{H_4Y} = \frac{[H_4Y]}{[Y']} = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (15.14)$$

ตารางที่ 15.1 ค่าของ $\alpha_{Y^{4-}}$ ของ EDTA ที่ pH ต่างๆ

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
2.0	5.0×10^{-14}	8.0	6.9×10^{-3}
3.0	3.4×10^{-11}	9.0	6.5×10^{-2}
4.0	5.0×10^{-9}	10.0	4.1×10^{-1}
5.0	4.8×10^{-7}	11.0	8.5×10^{-1}
6.0	3.0×10^{-5}	12.0	9.8×10^{-1}
7.0	6.1×10^{-4}		

ตัวอย่างที่ 15.3

จงคำนวณหาปริมาณของ Y^{4-} ในสารละลาย pH 8.0 และ pH 11.0

วิธีทำ

ในรูป Y^{4-} จะมีอยู่ในปริมาณ $\alpha_{Y^{4-}}$ จากสมการที่ (15.9)

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

ในทำนองเดียวกัน ความเข้มข้นสัมพัทธ์ (α) ในรูปแบบต่างๆของโลหะ (ไอออน) จะแสดงโดยวิธีเดียวกัน

เช่น

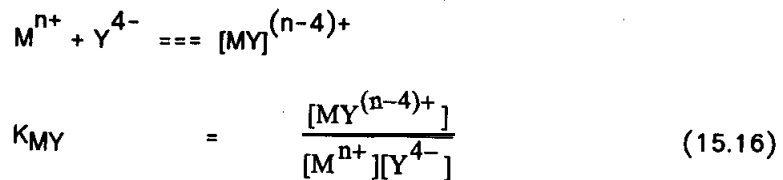
$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn']} \quad (15.15)$$

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} [Zn']$$

$[Zn']$ = ความเข้มข้นทั้งหมดของ Zn ที่ไม่ได้เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับ EDTA = สมการมวลสมดุล

ในการศึกษาที่เกี่ยวกับสารเชิงซ้อนของโลหะและ EDTA ค่า $[Y^{4-}]$ จะหมายถึงสมมูลระหว่าง EDTA ส่วนที่ไม่ได้รวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนกับส่วนที่รวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

ปฏิกิริยาทั่วไปของการรวมตัวเป็นไอออนเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะ (M^{n+}) และ EDTA คือ



ค่าคงที่ของการรวมตัวเป็นไอออนเชิงซ้อนของ M-EDTA มักกำหนดไว้ในตารางที่ 15.2

ตารางที่ 15.2 แสดงค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนของ M-EDTA

โลหะ	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag ⁺	2.1×10^7	7.32
Al ³⁺	1.3×10^{16}	16.11
Ba ²⁺	5.8×10^7	7.76
Bi ³⁺	6.3×10^{27}	27.80
Ca ²⁺	5.0×10^{10}	10.70
Cd ²⁺	2.9×10^{16}	16.46
Co ²⁺	2.0×10^{16}	16.30
Cu ²⁺	6.3×10^{18}	18.80
Fe ²⁺	2.1×10^{14}	14.32
Fe ³⁺	1.3×10^{25}	25.11
Hg ²⁺	6.3×10^{21}	21.80
Mg ²⁺	4.9×10^8	8.69
Mn ²⁺	6.2×10^{13}	13.79
Ni ²⁺	4.2×10^{18}	18.62

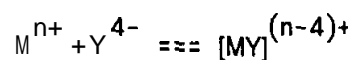
ในการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA มักจะทำในสารละลายที่เป็นกลาง หรือกรดอ่อน หรือเบสอ่อนซึ่งต้องควบคุมด้วยบัฟเฟอร์ โดยปกติจะใช้สารละลายบัฟเฟอร์เพื่อควบคุม pH ของสารละลายให้มีค่าคงที่ ในบางกรณีสารละลายบัฟเฟอร์จะป้องกันการตกตะกอนของไอออนของโลหะเป็น ไฮดรอกไซด์ โดยควบคุมเป็นสารละลายเชิงซ้อนที่ละลายได้ ซึ่งมีความเสถียรน้อยกว่ารวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนกับ EDTA ยกตัวอย่างเช่น สารละลายบัฟเฟอร์ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ จะป้องกันการตกตะกอนของไอออนของโลหะโดยรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนแอมมีน เช่น Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} อย่างไรก็ตาม การเกิดเป็นสารเชิงซ้อนของไอออนเหล่านี้มีผลทำให้ค่าคงที่การรวมตัวแบบมีเงื่อนไข (conditional formation constant) กับ EDTA มีค่าลดลง นั่นคือทำให้การรวมตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA เกิดได้ยาก

15.3.3. ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข (Conditional formation constants)

เนื่องจากค่า pH จะมีผลต่อ $\alpha_{Y^{4-}}$ ที่เกี่ยวข้องกับในการคำนวณ เพื่อหาค่า pM ที่จุดต่างๆเมื่อเติม EDTA

จาก (15.8)
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']}$$

$$= \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$



iff (15.16)
$$K_{MY} = \frac{[MY]^{(n-4)+}}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

แต่ $\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y']}$ $\implies [Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [Y']$ (15.17)

$$K_{MY} = \frac{[MY]^{(n-4)+}}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY]^{(n-4)+}}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}} [Y']} \quad (15.18)$$

$$K_{MY} \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y']} = K_{MY'} \quad (15.19)$$

เมื่อ $K_{MY'}$ เรียกว่าค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข (conditional formation constant) จะขึ้นกับค่า pH

รูปแบบทั่วไปในการแก้ปัญหาของสมดุลระหว่างโลหะและลิแกนด์ ไม่แตกต่างจากที่ใช้ในกรด และ

เบส การเปรียบเทียบระหว่างกรดอะซิติกในน้ำ และ Zn^{2+} ใน ZnY^{2-}

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$	$Zn^{2+} + Y^{4-} = ZnY^{2-}$
$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$K_{ZnY^{2-}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]}$
สมมติฐาน $[H_3O^+] \approx [CH_3COO^-]$	สมมติฐาน $[Zn^{2+}] \approx [Y^{4-}]$
$[CH_3COO^-] \approx C_{CH_3COOH}$	$[ZnY^{2-}] \approx C_{ZnY^{2-}}$
จะได้	จะได้
$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{CH_3COOH}}$	$K_{ZnY^{2-}} = \frac{C_{ZnY^{2-}}}{[Zn^{2+}]^2}$
$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{CH_3COOH}}$	$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{C_{ZnY^{2-}}}{K_{ZnY^{2-}}}}$

เนื่องจาก

1. ในการศึกษาโลหะเชิงซ้อนนิยมทำในรูปการรวมตัวมากกว่าการแตกตัว
2. สมมติฐานไม่เป็นที่ยอมรับสำหรับ EDTA เชิงซ้อน เพราะทั้งไอออนของโลหะ และ EDTA จะเกิดสมดุลอื่นๆด้วย สมมติฐานที่สามารถทำได้คือ

$$[Zn'] = [Y']$$

$[Zn']$ = ความเข้มข้นของ Zn^{2+} ทั้งหมดที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนกับ EDTA

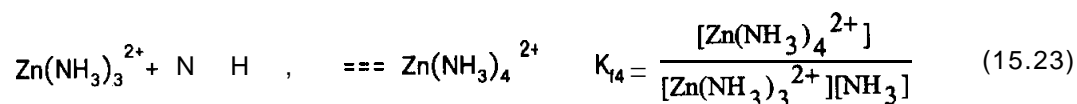
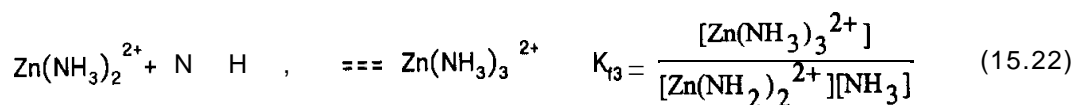
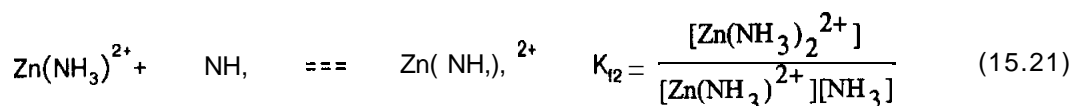
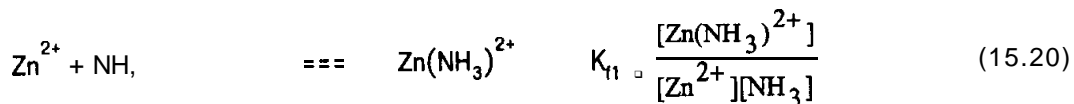
$[Y']$ = ความเข้มข้นของ EDTA ทั้งหมดที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนกับ Zn^{2+}

เพราะความเข้มข้นเหล่านี้เป็นผลรวมของรูปแบบสมมูลต่างๆทั้งหมดของ Zn และ EDTA ที่ไม่เกิดเป็นสารเชิงซ้อนด้วยกัน

15.3.4 ผลของ Auxillary Complexing agent ต่อความเข้มข้นของไอออนโลหะ

โลหะส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณกับ EDTA ในเบส แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นก็คือ ในสภาวะเป็นเบส โลหะจะเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่ไม่ละลายและค่อนข้างเสถียร ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลาย ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างช้าๆ การแก้ปัญหาสามารถทำได้โดยการเติม Auxillary Complexing agent ไปรวมเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนโลหะก่อน ซึ่งสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้จะมีการละลายอยู่ระหว่าง โลหะไฮดรอกไซด์ และ โลหะ-EDTA นั่นคือ Auxillary Complexing agent จะเกิดปฏิกิริยาดีกว่า $M(OH)_x$ และยอมให้ EDTA แทนที่ได้ในการไทเทรต Auxillary Complexing agent ที่นิยม คือ NH_3 (ใน NH_4^+ เป็นบัฟเฟอร์ ที่มีสภาพเป็นเบส)

ตัวอย่าง Zn สามารถรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อนกับ NH_3 ได้ดังนี้



ความเข้มข้นสัมพัทธ์ของรูปแบบต่างๆของ Zn แสดงได้ในลักษณะเดียวกับ EDTA ดังนี้

$$\text{จาก (15.15)} \quad \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}']}$$

$[\text{Zn}']$ = ความเข้มข้นทั้งหมดของ Zn ที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนกับ EDTA

$$[\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (15.24)$$

ค่า $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$ ขึ้นอยู่กับ $[\text{NH}_3]$ และค่าคงที่การรวมตัวต่างๆ แสดงได้เช่นเดียวกับการหาค่า $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_{f_1}[\text{NH}_3] + K_{f_1}K_{f_2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}[\text{NH}_3]^4} \quad (15.25)$$

การแสดงความเข้มข้นที่สมดุลของ Zn^{2+} และ Y^{4-} ให้อยู่ในรูปของความเข้มข้นเหล่านี้ การแก้ปัญหาโจทย์ยังคงดำเนินไปตามปกติ ดังนั้น

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} [\text{Zn}'] \quad \text{และ} \quad [\text{Y}^{4-}] = \alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{Y}'] \quad \text{แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการแทนค่า}$$

คงที่สมดุล จะได้

$$K_{\text{ZnY}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{(\alpha_{\text{Zn}^{2+}} [\text{Zn}'])(\alpha_{\text{Y}^{4-}} [\text{Y}'])} \quad (15.26)$$

$$K_{\text{ZnY}} (\alpha_{\text{Zn}^{2+}}) (\alpha_{\text{Y}^{4-}}) = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{([\text{Zn}'])([\text{Y}'])} = K_{\text{Zn}^{\prime}\text{Y}^{\prime}} \quad (15.27)$$

$K_{\text{Zn}^{\prime}\text{Y}^{\prime}}$ เรียกว่าค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข (conditional formation constant)

สำหรับค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขเทียบกับไอออนไดไอออนหนึ่ง รูปทั่วไปคือ

$$K_{\text{MY}^{\prime}} = K_{\text{MY}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{\prime}]} \quad (15.28)$$

ตัวอย่างที่ 15.4

จงคำนวณ pZn^{2+} ในสารละลาย ZnY^{2-} เข้มข้น $5.00 \times 10^{-3} M$ ที่ pH 10.0

ถ้า $\alpha_{Zn^{2+}} = 2.0 \times 10^{-7}$ และ $K_{ZnY^{2-}} = 3.16 \times 10^{16}$

วิธีทำ

แหล่งเดียวที่ให้ Zn^{2+} ในสารละลายคือ ZnY^{2-} สมดุลการเกิดสารเชิงซ้อนเขียนได้ดังนี้



$$K_{ZnY^{2-}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]}$$

โดยการใช้ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข (conditional formation constant) จะเขียนสมการในเทอม Zn' และ Y' ได้ดังนี้

$$K_{Zn'Y'} = K_{ZnY^{2-}} \alpha_{Y^{4-}} = \alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn'][Y']}$$

เนื่องจากการแตกตัวเป็นแหล่งให้ Zn' และ Y' ทั้งหมดที่ไม่ได้เกิดเป็นสารเชิงซ้อน นั่นคือ $[Zn'] = [Y']$

$$K_{ZnY^{2-}} \alpha_{Y^{4-}} = \alpha_{Zn^{2+}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn']^2}$$

$$(3.16 \times 10^{16})(2.0 \times 10^{-9})(0.025) = \frac{5.00 \times 10^{-3}}{[Zn']^2}$$

ค่า $\alpha_{Y^{4-}}$ ได้จากตารางที่ 5B ในภาคผนวก

$$[Zn'] = \sqrt{(5.00 \times 10^{-3}) / (2.21 \times 10^7)} = 1.50 \times 10^{-5} M$$

$$\text{ดังนั้น } [Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} [Zn'] = 3.0 \times 10^{-14} M$$

$$pZn^{2+} = -\log(3.0 \times 10^{-14}) = 13.15$$

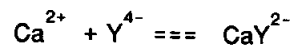
ตัวอย่างที่ 15.5

จงคำนวณของ Ca^{2+} ไอออนในสารละลายที่มี CaY^{2-} เข้มข้น $7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$ และมี EDTA เข้มข้น 1.0×10^{-2} ในปริมาณมากเกินไป กำหนดให้ $K_{\text{CaY}^{2-}} = 5.01 \times 10^{10}$ และ $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 4.2 \times 10^{-3}$,

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 6.4 \times 10^{-1}$$

วิธีทำ

สมการที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเชิงซ้อนคือ



เมื่อใช้ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขเฉพาะ EDTA ความเข้มข้นของ Ca^{2+} อิสระสามารถ

คำนวณได้ดังนี้คือ

$$K_{\text{CaY}'} = K_{\text{CaY}^{2-}} (\alpha_{\text{Y}^{4-}}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}']}$$

$$(5.01 \times 10^{10})(6.4 \times 10^{-1}) = \frac{7.5 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] 1.0 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.3 \times 10^{-11} \text{ M}$$

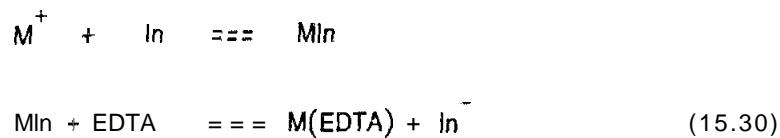
ข้อสังเกต

ถ้าหากว่าใช้ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของทั้ง Ca^{2+} และ EDTA จะต้องคำนวณค่า $[\text{Ca}']$ แล้วจึง

คำนวณต่อเพื่อหาค่า $[\text{Ca}^{2+}]$

15.4. อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

อินดิเคเตอร์ส่วนใหญ่จะเป็นรีเอเจนต์ชนิดอ่อน ซึ่งมีสีแตกต่างกันในรูปที่รวมตัวกับโลหะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับรูปที่เป็นอิสระ เมื่อเติมอินดิเคเตอร์ลงในสารละลายที่จะนำมาไทเทรต อินดิเคเตอร์จะรวมตัวกับไอออนของโลหะที่สนใจได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี เมื่อเติมตัวดิเตรนทร์ (เช่น EDTA) ลงไป จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่อินดิเคเตอร์ซึ่งรวมอยู่กับไอออนของโลหะอย่างไม่แข็งแรงด้วย EDTA ซึ่งจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่แข็งแรงกว่า



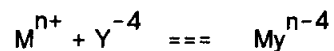
ค่า pH ของสารละลายจะมีผลต่อการทำงานของอินดิเคเตอร์ เช่นเดียวกับ EDTA นั่นคือจะมีรูปต่างๆที่จะเข้ารวมกับโลหะ ซึ่งในแต่ละรูปจะมีสีแตกต่างกัน เช่น อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้คือ Eriochrome Black T และ Pyrocatechol Violet ทั้งคู่จะแสดงสีที่แตกต่างกันในช่วง pH ต่างๆกัน เนื่องมาจากการแตกตัว

Eriochrome Black T	pH < 5.5 สีแดง H_2In^-	pH 7-11 สีน้ำเงิน $HiIn^{2-}$	pH > 11.5 สีส้ม In^{3-}	
Pyrocatechol Violet	ph < 1.5 สีแดง	ph 7 สีเหลือง	pH 2.6 สีม่วง	pH >10 สีน้ำเงิน

พบว่า Eriochrome Black T เหมาะที่จะใช้ในสารละลายที่เป็นเบส (จะเปลี่ยนจากสีแดง เป็นสีน้ำเงิน) และ Pyrocatechol Violet เหมาะที่จะใช้ในสารละลายที่เป็นกรด (จะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง)

เนื่องจากใช้ปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ ดังนั้นในการเลือกอินดิเคเตอร์จะต้องคำนึงถึงว่า ค่าคงที่ของการรวมตัว (formation constant, K_f) ของ EDTA-complex จะต้องมามีค่ามากกว่า ค่าคงที่ของการรวมตัว (formation constant, K_f) ของ Indicator-complex มิฉะนั้นจะเห็นจุดจบของปฏิกิริยาเร็วเกินไป อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติ ค่าคงที่ของการรวมตัว (formation constant, K_f) ของ Indicator-complex ต้องมากพอที่มันจะรวมตัวให้ความเข้มข้นที่สูงพอที่จะตรวจวัดได้ โดยทั่วไป ความแตกต่างอย่างน้อยที่สุดระหว่างค่าคงที่ของการรวมตัว (formation constant, K_f) ของ Indicator-complex และของ EDTA-complex ควรจะมีค่าเท่ากับ 10^2 ในทางปฏิบัติค่อนข้างง่าย ที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาเหล่านี้ จะบอกได้ว่า จะเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้ M-In complex สีชัดเจนมากกว่าตัวอินดิเคเตอร์เอง

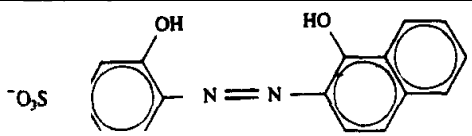

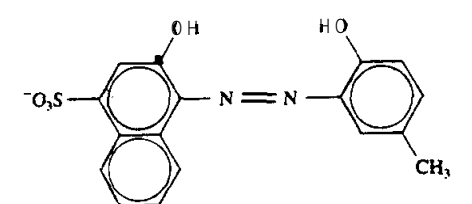
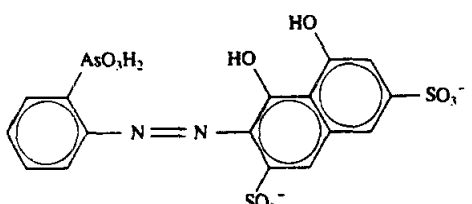
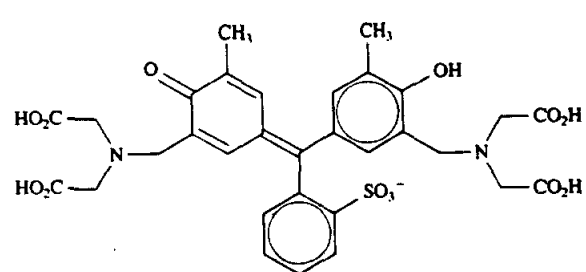
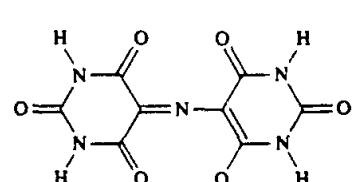
พิจารณาค่าคงที่ของการรวมตัวของสารเชิงซ้อน M-EDTA



$$K_f \text{ หรือ } K_{MY} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{-4}]}$$

ค่า K_{MY} ของสารประกอบเชิงซ้อน M-EDTA นับว่ามีความสำคัญต่อการทำปฏิกิริยาของไอออนของโลหะ และ EDTA จะเกิดสมบูรณหรือไม่

ตารางที่ 15.4 ตัวอย่างอินดิเคเตอร์ทั่วไปสำหรับการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

Name	Structure	Important pH equilibria
Eriochrome Black T		$\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{pK_{a_2} = 6.3} \text{HIn}^{2-}$ (red) (blue)
		$\text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{pK_{a_3} = 11.6} \text{In}^{3-}$ (blue) (orange)
Calmagite		$\text{H}_2\text{In}^- \xrightleftharpoons{pK_{a_2} = 8.1} \text{HIn}^{2-}$ (red) (blue)
		$\text{HIn}^{2-} \xrightleftharpoons{pK_{a_3} = 12.4} \text{In}^{3-}$ (blue) (orange)
Arsenazo I		$\text{H}_2\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{pK_{a_2} = 8.33} \text{HIn}^{3-}$
		$\text{HIn}^{3-} \xrightleftharpoons{pK_{a_3} = 11.76} \text{In}^{4-}$
Xylenol orange		$\text{H}_5\text{In}^- \xrightleftharpoons{pK_{a_2} = 2.32} \text{H}_4\text{In}^{2-}$ (yellow) (yellow)
		$\text{H}_4\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{pK_{a_3} = 2.85} \text{H}_3\text{In}^{3-}$ (yellow) (yellow)
		$\text{H}_3\text{In}^{3-} \xrightleftharpoons{pK_{a_4} = 6.70} \text{H}_2\text{In}^{4-}$ (yellow) (violet)
		$\text{H}_2\text{In}^{4-} \xrightleftharpoons{pK_{a_5} = 10.47} \text{HIn}^{5-}$ (violet) (violet)
Murexide		$\text{H}_4\text{In}^- \xrightleftharpoons{pK_{a_2} = 9.2} \text{H}_3\text{In}^{2-}$ (red-violet) (violet)
		$\text{H}_3\text{In}^{2-} \xrightleftharpoons{pK_{a_3} = 10.9} \text{H}_2\text{In}^{3-}$ (violet) (blue)

15.5. เคอร์ฟของการไทเทรตกับ EDTA

ในเคอร์ฟของการไทเทรตจะแสดงความสัมพันธ์ของค่า pM ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับปริมาตรของ EDTA เช่นเดียวกับการไทเทรตระหว่างกรดและเบส การวัดค่าการเปลี่ยนแปลงโดยใช้ Ion Selective Electrode ข้อมูลในการคำนวณอาศัยค่า K_{MY}' หรือ K_{MY} หรือ K_{MY} และค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออนที่จะทำการไทเทรต (C_M^0)

15.5.1 การคำนวณหาความเข้มข้น

พิจารณาการไทเทรตระหว่าง Ca^{2+} ด้วยสารละลาย EDTA ปฏิกิริยาการไทเทรตเขียนได้ดังนี้คือ



ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ คือค่าคงที่การรวมตัวของสารเชิงซ้อน ถ้าหากเลือกเงื่อนไขที่ให้ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขมีค่ามาก ปฏิกิริยา (15.32) จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ นั่นคือ ปริมาณของ EDTA ที่เติมลงไปจะมีสัดส่วนสัมพันธ์กับปริมาณของ Ca^{2+} ที่มีอยู่ สมการเฉพาะที่จะนำมาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ Ca^{2+} จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารละลาย นั่นก็คือขึ้นอยู่กับขั้นตอนของการไทเทรต

สมการทั่วไปที่จะนำมาใช้ในการคำนวณค่า pM เมื่อทราบค่า K_{MY} และ C_M^0 ตามด้วยการคำนวณ

ค่า $\alpha_{Y^{4-}}$ และ $\alpha_{M^{n+}}$ (ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด)

ตัวอย่างทั่วไปสำหรับการคำนวณ เคอร์ฟของการไทเทรตของ Ca^{2+} ด้วย EDTA (การเจือจางของสารละลายไม่ต้องคำนึงถึง)

ช่วง	องค์ประกอบหลัก	แหล่งที่ให้ M^{n+}
1. จุดเริ่มต้น	M	M
2. ก่อนจุดสมมูล	M + MY ²⁻	M
3. จุดสมมูล	MY ²⁻	MY ²⁻
4. หลังจุดสมมูล	MY ²⁻ + Y	MY ²⁻

แต่ละขั้นตอนจะพิจารณาแยกจากกัน โดย

- (1) หาค่าประกอบของสารละลาย
- (2) หาค่าความเข้มข้นของไอออนโลหะอิสระ

(1) ที่จุดเริ่มต้น ก่อนเติมสารละลาย EDTA

$$\text{ในสารละลายจะมีเพียง } [M^{n+}] = \alpha_{M^{n+}} C_M^0$$

$$\text{ดังนั้น } pM = -\log [M^{n+}] = -\log \alpha_{M^{n+}} - \log C_M^0$$

2. ก่อนถึงจุดสมมูล

$$[Ca'] = C_a^0(1-x) \text{ เมื่อ } x \text{ คือปริมาณของ EDTA ที่เติมลงไป}$$

เนื่องจากอัตราส่วนของปฏิกิริยาเป็น 1:1 และค่า K_{MY} ใหญ่มาก

ปริมาณของ Ca ที่ไม่ทำปฏิกิริยาหาได้จาก ปริมาณ Ca เริ่มต้น - ปริมาณตัวติเตรนท์

$$[Ca'] = \text{ปริมาณ Ca ที่เหลืออยู่ (mmol) / ml}$$

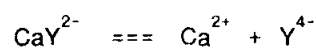
ข้อสังเกต

Ca ที่มาจากการแตกตัวของสารเชิงซ้อนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ Ca ที่เหลืออยู่

$$[Ca^{2+}] = \alpha_{Ca^{2+}} [Ca']$$

นั่นคือก่อนจุดสมมูล pM จะไม่ขึ้นอยู่กับ $\alpha_{Y^{4-}}$ แต่จะขึ้นอยู่กับ $\alpha_{Ca^{2+}}$

3. ที่จุดสมมูล ที่สภาวะสมดุล



$$K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

ถ้าหากว่าทั้ง Ca^{2+} และ Y^{4-} เกี่ยวข้องกับสมดุลอื่นๆด้วย เราควรจะเขียนสมการในรูปของค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข

$$K_{\text{Ca}^{\prime}\text{Y}^{\prime}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{([\text{Ca}^{\prime}][\text{Y}^{\prime}])}$$

โดย $[\text{Ca}^{\prime}] = [\text{Y}^{\prime}]$ เนื่องจากแทนปริมาณของ Ca และ EDTA ที่มาจากการแตกตัวของ CaY^{2-} ดังนั้น

$$K_{\text{Ca}^{\prime}\text{Y}^{\prime}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{\prime}]^2}$$

$$[\text{Ca}^{\prime}] = \sqrt{[\text{CaY}^{2-}] / K_{\text{Ca}^{\prime}\text{Y}^{\prime}}}$$

ความเข้มข้นของไอออน Ca อิสระ จะหาได้โดย

$$[\text{Ca}^{2+}] = a_{\text{Ca}}^2 + [\text{Ca}^{\prime}]$$

4. หลังจุดสมมูล

จะมีเพียงสารเชิงซ้อน CaY^{2-} เป็นแหล่งให้ Ca^{\prime} ($[\text{Ca}^{\prime}] = [\text{Ca}^{2+}]$) ในสารละลาย แต่ไม่ใช่แหล่งหลักของ Y^{\prime}

ปริมาณของสารเชิงซ้อนและ EDTA มากเกินพอจะหาได้โดย

ปริมาณของ EDTA ที่เติม - ปริมาณ Ca เริ่มต้น

$$[\text{CaY}^{2-}] = \text{ปริมาณ } \text{CaY}^{2-} (\text{mmol}) / \text{ml ของสารละลาย}$$

$$[\text{Y}^{\prime}] = \text{ปริมาณ } \text{Y}^{\prime} (\text{mmol}) / \text{ml ของสารละลาย}$$

ความเข้มข้นเหล่านี้ใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+}

$$K_{\text{Ca}^{\prime}\text{Y}^{\prime}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{\prime}]}$$

ตัวอย่างที่ 15.6

สารตัวอย่างประกอบด้วย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ เข้มข้น $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ทำการไทเทรตด้วย EDTA เข้มข้น

$2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ ที่ $\text{pH} = 10$ จงคำนวณ pCa^{2+} หลังจากเติม EDTA ดังนี้ 0, 20.00, 31.25 และ 45.00 mL กำหนดให้ ค่าคงที่การรวมตัวของ $\text{CaY}^{2-} = 5.01 \times 10^{10}$ และค่า $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ และ $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ มีค่า 0.140 และ 0.350 ตามลำดับ

วิธีทำ

1. ที่จุดเริ่มต้น (ยังไม่ได้เติม EDTA ลงไป)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log (2.5 \times 10^{-2}) = 1.60$$

2. เมื่อเติม EDTA 20.00 mL

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{Ca}^{2+} \text{ ไม่ถูกไทเทรต} + \text{Ca}^{2+} \text{ มาจากการแตกตัว(น้อยมาก)}$$

$$\text{Ca เริ่มต้น} = 25.00 \text{ mL} \times 2.50 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.625 \text{ mmol}$$

$$\text{Y ที่เติม} = 20.00 \text{ mL} \times 2.00 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.400 \text{ mmol}$$

(= ปริมาณของ Ca ที่ใช้ไป)

ปริมาณของ Ca ที่เหลืออยู่ในสารละลาย = $[\text{Ca}]$

$$= (0.625 - 0.400) / 45 \text{ mL} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ M}$$

และ

$$[\text{Ca}^{2+}] = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} + [\text{Ca}]$$

$$= (0.140) (5.00 \times 10^{-3}) = 7.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log (7.00 \times 10^{-4}) = 3.155$$

3. ที่จุดสมมูล (เมื่อเติม EDTA 31.25 mL)

ในสารละลายจะมี CaY^{2-} เท่ากับ EDTA ที่เติมลงไป

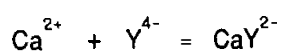
ในสารละลายประกอบด้วย

$$\text{Ca เริ่มต้น} = 25.00 \text{ mL} \times 2.50 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.625 \text{ mmol}$$

$$\text{Y ที่เติม} = 31.25 \text{ mL} \times 2.00 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.625 \text{ mmol}$$

$$\text{ปริมาณของ Ca ที่เหลืออยู่ในสารละลาย} = (0.625 - 0.625) = 0$$

ในสารละลายจะมีเพียง CaY^{2-} เป็นแหล่งให้ Ca^{2+} สมดุลแสดงโดย



$$K_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

ถ้าหากว่าทั้ง Ca^{2+} และ Y^{4-} เกี่ยวข้องกับสมดุลอื่นๆด้วย

ต้องใช้สมการในรูปของค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข

$$K_{\text{Ca'Y'}} = K_{\text{CaY}} (\alpha_{\text{Ca}^{2+}})(\alpha_{\text{Y}^{4-}}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{([\text{Ca'}])([\text{Y'}])}$$

$$\text{แต่ } [\text{Ca'}] = [\text{Y'}]$$

$$\text{ดังนั้น } K_{\text{CaY}} (\alpha_{\text{Ca}^{2+}})(\alpha_{\text{Y}^{4-}}) = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca'}]^2}$$

$$[\text{Ca'}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_{\text{CaY}}(\alpha_{\text{Ca}^{2+}})(\alpha_{\text{Y}^{4-}})}}$$

$$= \sqrt{\frac{(0.625 \text{ mmol} / 56.25 \text{ ml})}{(5.01 \times 10^{10})(0.140)(0.350)}}$$

$$= 2.13 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{และ } [\text{Ca}^{2+}] = \alpha_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}] = (0.140)(2.13 \times 10^{-6}) = 2.98 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{และ } \text{pCa}^{2+} = -\log (2.98 \times 10^{-7}) = 6.526$$

4. หลังจุดสมมูล เมื่อเติม EDTA 45.00 mL

จะมี $[\text{CaY}^{2-}]$ ที่เกิดขึ้น และ EDTA ที่เหลืออยู่

ในสารละลายประกอบด้วย

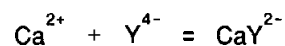
$$\text{Ca เริ่มต้น} = 25.00 \text{ mL} \times 2.50 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.625 \text{ mmol}$$

$$\text{Y ที่เติม} = 45.00 \text{ mL} \times 2.00 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.900 \text{ mmol}$$

$$\text{ปริมาณของ Y ที่เหลืออยู่ในสารละลาย} = (0.900 - 0.625) = 0.275$$

$$\text{ปริมาณ } \text{CaY}^{2-} \text{ ที่เกิดเท่ากับปริมาณ Ca เริ่มต้น} = 0.625 \text{ mmol}$$

CaY^{2-} เป็นเพียงแหล่งเดียวที่ให้ Ca^{2+} และสมดุลแสดงโดย



เนื่องจากในสารละลายมี EDTA มากเกินพอ หา Ca^{2+} ได้โดย

$$K_{\text{CaY}} = K_{\text{CaY}} \alpha_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$\text{ซึ่ง } [\text{CaY}^{2-}] = 0.625 \text{ mmol} / 70.00 \text{ mL} = 8.93 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = 0.275 \text{ mmol} / 70.00 \text{ mL} = 3.93 \times 10^{-3} \text{ M}$$

แทนค่าลงในสมการ

$$(5.01 \times 10^{10})(0.350) = \frac{(8.93 \times 10^{-3})}{[\text{Ca}^{2+}](3.93 \times 10^{-3})}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.29 \times 10^{-10} \text{ M}$$

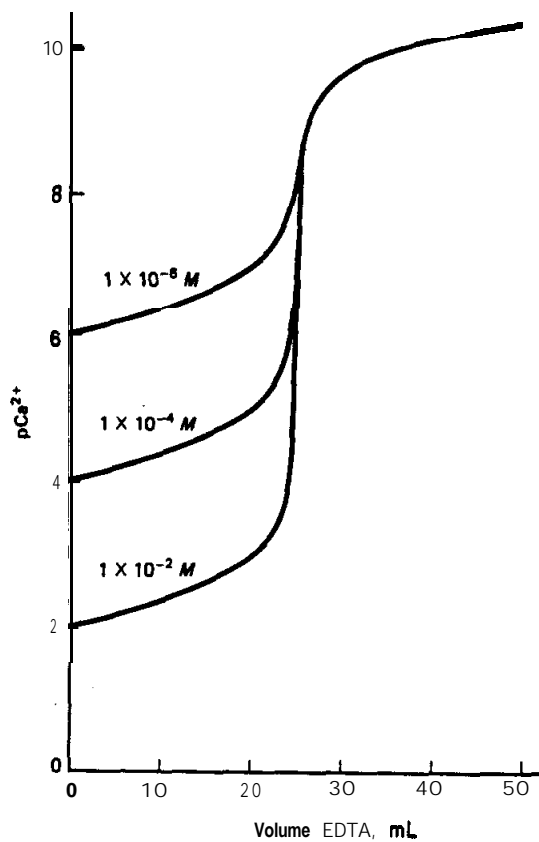
$$\text{pCa} = -\log (1.29 \times 10^{-10}) = 9.889$$

15.6. ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของเคอร์ฟของการไทเทรต

โดยทั่วไปปัจจัยที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรตคือ ความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการไทเทรตและขอบเขตของปฏิกิริยาที่เกิด

15.6.1. ความเข้มข้นของไอออนของโลหะ

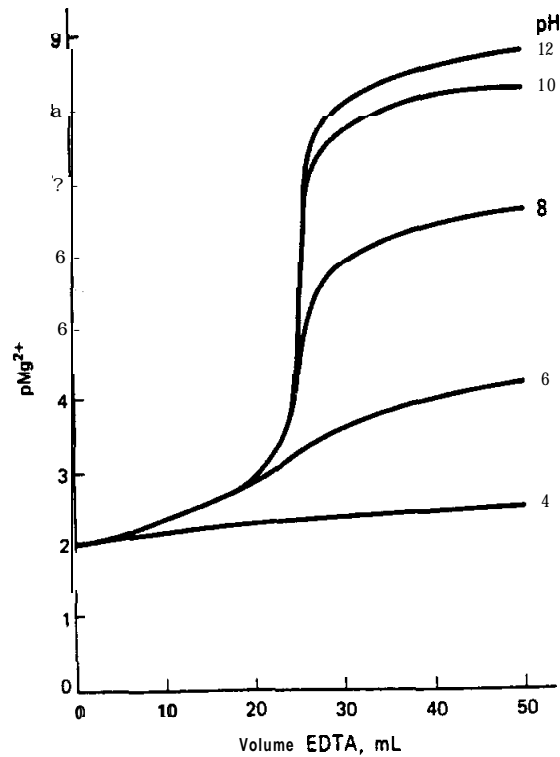
เคอร์ฟของการไทเทรตในรูปที่ 15.3 ของ Ca^{2+} ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ด้วย EDTA จากเคอร์ฟแสดงให้เห็นว่า ขนาดและความคมชัดในช่วงจุดสมมูลลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Ca^{2+} ลดลง



รูปที่ 15.3. แสดงเคอร์ฟของการไทเทรต Ca^{2+} ที่มีความเข้มข้นต่างๆ จำนวน 25.00 mL 1 ด้วยสารละลาย EDTA ที่ pH 10.0

15.6.2. ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อน

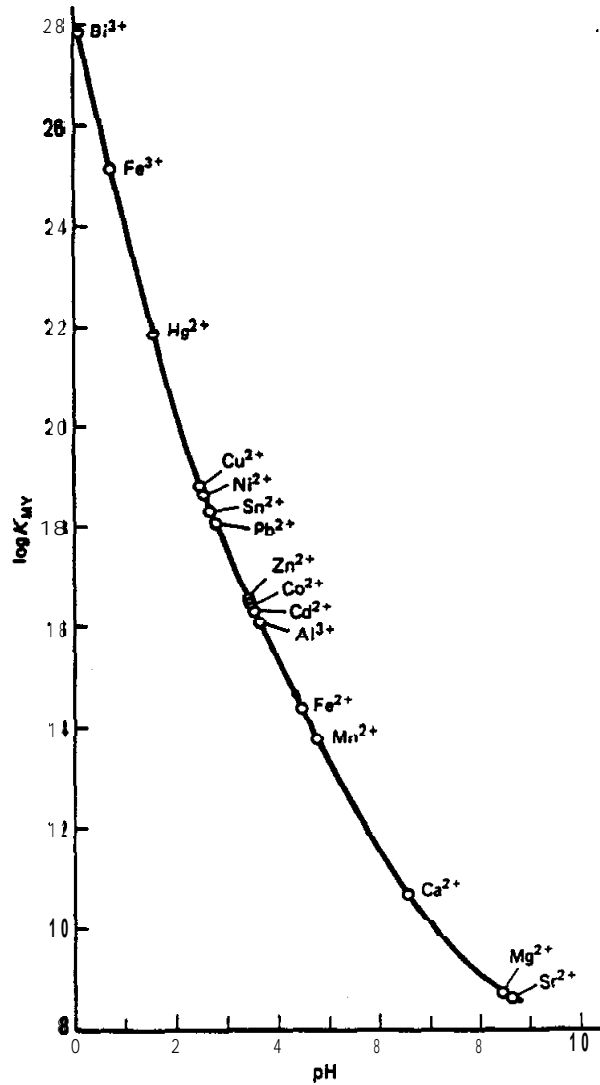
ความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาการรวมตัวเป็นสารเชิงซ้อน สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของสารเชิงซ้อน นั่นคือเศษส่วนของไอออนของโลหะและ EDTA ในสารละลาย จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 15.4



รูปที่ 15.4 แสดงผลของ pH ที่มีต่อเคอร์ฟของการไทเทรต Mg^{2+} ที่มีความเข้มข้น 0.0100 M จำนวน 25.00 mL ด้วยสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.0100 M ค่า $\alpha_{Mg^{2+}} = 1.0$

หลักการโดยทั่วไป ถ้าหากว่าค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของสารเชิงซ้อนคูณด้วยความเข้มข้นของสารที่สนใจต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 10^6 การไทเทรตจึงจะได้ผลดี เนื่องจากโลหะต่างชนิดกันมีการรวมตัวที่ pH แตกต่างกัน ดังรูปที่ 15.5 ซึ่งแสดงถึงค่า pH ที่ต่ำสุดที่ไอออนของโลหะต่างๆ (ที่ระดับ

ความเข้มข้น 0.1M)ที่จะสามารถถูกไทเทรตโดยไม่ต้องรวมตัวกับ Auxillary complexing agent ในสารละลาย ($\alpha_M^{n+} = 1.0$) ข้อมูลนี้จะมีประโยชน์ในการไทเทรตเฉพาะไอออนที่สนใจในสารละลายผสม



รูปที่ 15.5 ค่า pH ต่ำสุดที่ให้ค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของสารเชิงซ้อนมีค่าสูงพอที่จะให้การไทเทรตได้ผลดี

15.7. Metal-Ion buffers

บัฟเฟอร์ประเภทนี้มีความสำคัญเช่นเดียวกับบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการควบคุม pH ของสารละลาย จะประกอบด้วยไอออนเชิงซ้อนและลิแกนด์ที่มากเกินไป จะทำหน้าที่รักษาค่า pM ไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อมีการเติมไอออนของโลหะ หรือลิแกนด์ลงไปปริมาณ ยกตัวอย่างเช่น สมมุติว่ามี $[CaY^{2-}]$ -EDTA metal-ion buffer ซึ่งสามารถเตรียมโดยการผสม Ca^{2+} และ EDTA ที่มากเกินไป และสมการต่อไปนี้เป็นที่ยอมรับได้คือ

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y']} = K_{CaY'} \quad (15.33)$$

$$pCa = \log K_{CaY'} - \log \frac{[CaY^{2-}]}{[Y']} \quad (15.34)$$

เปรียบเทียบได้กับสมการของ acid-base buffers ทั่วไป

ตัวอย่างที่ 15.7

สารละลาย Metal-Ion buffers ที่เตรียมโดยการผสมสารละลาย Ca^{2+} เข้มข้น 0.200 M จำนวน 100.0 mL กับสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.1 000M จำนวน 800 mL โดยปรับ pH เท่ากับ 10 และเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 L

n) จงคำนวณค่า pCa ของบัฟเฟอร์

ข) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงค่า pCa เมื่อเติมสารละลาย Ca^{2+} 1.00 mmol ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ 1 L

วิธีทำ

n) เมื่อนำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน Ca^{2+} จะทำปฏิกิริยากับ EDTA และได้ $[CaY^{2-}]$ เกิดขึ้น $100 \times 0.200 = 20.0$ mmol และยังมี EDTA เหลืออยู่ $(800 \times 0.100) - 20.0 = 60.0$ mmol

ที่ pH 10 เราจะได้ว่า

$$\log K_{\text{CaY}'} = \log K_{\text{CaY}} + \log \alpha_4 = 10.70 - 0.45 = 10.25$$

แทนค่าลงในสมการ (15.34)

$$p\text{Ca} = \log K_{\text{CaY}'} = \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}']} \quad \text{จะได้}$$

$$p\text{Ca} = 10.25 = \log \frac{20.0/1000}{60.0/1000}$$

$$= 10.73$$

ข) เมื่อเติม Ca ลงไปจะมี $[\text{CaY}^{2-}]$ เกิดขึ้น 1.00 mmol และมี EDTA เหลืออยู่ $60 - 1.00 = 59.0$ mmol ดังนั้นจะได้

$$p\text{Ca} = 10.25 = \log \frac{21.0/1000}{59.0/1000} = 10.70$$

ดังนั้น เมื่อเติม Ca^{2+} 1.00 mmol ค่า pM จะลดลงเท่ากับ $10.73 - 10.70 = 0.03$ หน่วย

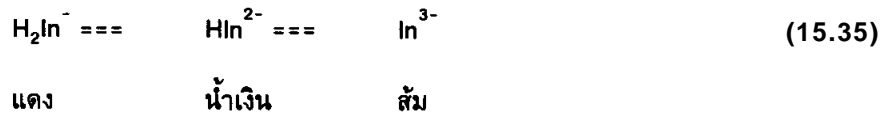
ข้อสังเกต

ในการเตรียม metal ion buffer โลหะไอออนเชิงซ้อนควรเลือกที่มีค่า $\log K_{\text{MY}}$ ที่มีค่าใกล้เคียงกับค่า pM ที่ต้องการ

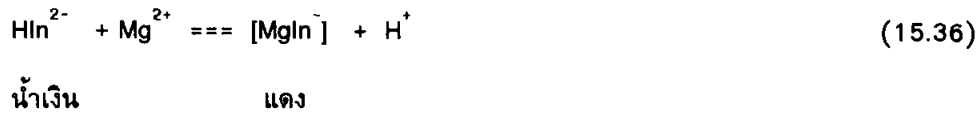
15.8. ข้อผิดพลาดในการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน

ในกรณีจะยกตัวอย่างการไทเทรตระหว่าง Mg^{2+} ไอออนกับสารละลายมาตรฐาน EDTA โดยมี EBT เป็นอินดิเคเตอร์ EBT เป็น triprotic acid (H_3In) ค่าคงที่การแตกตัวครั้งที่ 1 ของอินดิเคเตอร์เป็นการแตกตัวของ Sulfonic group ซึ่งมีค่ามาก จะไม่ตื่อนนำมาคำนวณในการศึกษาสมดุลของ EBT

ในสารละลายของ EBT จะเกิดสมดุลต่างๆดังนี้



ปฏิกิริยาของ Mg^{2+} ไอออน กับ EBT ที่ pH 10 จะแสดงได้ดังนี้



จากสมการ (15.35) และ (15.36) จะเห็นว่า การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เป็นผลเนื่องมาจากค่า pH ค่าคง ที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของสารเชิงซ้อน $[\text{MgIn}^-]$ จะหาได้โดย

$$K_{\text{MgIn}'} = \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{In}']} = K_{\text{MgIn}\alpha_3} \quad (15.37)$$

เมื่อ $[\text{In}']$ คือความเข้มข้นรวมของอินดิเคเตอร์ที่ไม่ได้รวมเป็นสารเชิงซ้อนกับ Mg^{2+} นั่นคือ

$$[\text{In}'] = [\text{H}_3\text{In}] + [\text{H}_2\text{In}^-] + [\text{HIn}^{2-}] + [\text{In}^{3-}] \quad (15.38)$$

$$\text{เรามี } [\text{In}^{3-}] = \alpha_3[\text{In}'] \quad (15.39)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1 K_2[H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (15.40)$$

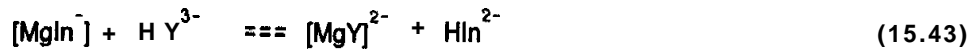
หรือเพราะว่า $K_1 \gg K_2$ หรือ K_3

$$\alpha_3 = \frac{K_2 K_3}{[H^+]^2 + K_2[H^+] + K_2 K_3} \quad (15.41)$$

จากสมการ (15.37) เรามี

$$\log K_{\text{MgIn}'} = \text{pMg} + \log \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{In}']} = \log K_{\text{MgIn}} + \log \alpha_3 \quad (15.42)$$

เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงข้อผิดพลาดในการไทเทรต ค่า pMg ที่จุดสมมูล, pMg_{eq} ควรจะตกอยู่ในช่วงของ pMg ซึ่ง สารเชิงซ้อน $[\text{MgIn}^-]$ ถูกทำลาย เนื่องจากปฏิกิริยาของอินดิเคเตอร์



แดง น้ำเงิน

(HY^{3-} เป็นองค์ประกอบหลักของ EDTA ที่ pH 10) โดยปกติแล้วเราสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีเมื่อ

อัตราส่วนของ $[\text{MgIn}^-]/[\text{In}^-]$ มีค่าอยู่ระหว่าง $\frac{10}{1}$ และ $\frac{1}{10}$ นั่นคือ ระหว่าง pMg ที่ได้จาก

$$\text{pMg} = \log K_{\text{MgIn}'} - \log \left(\frac{10}{1} \right) = \log K_{\text{MgIn}'} - 1 \quad (15.44)$$

$$\text{pMg} = \log K_{\text{MgIn}'} - \log \left(\frac{1}{10} \right) = \log K_{\text{MgIn}'} + 1 \quad (15.45)$$

ช่วงของค่า pMg ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของสีเกิดขึ้น จะกำหนดโดยสมการ (15.35), (15.45) ซึ่ง
จะคำนวณได้จากค่าคงที่การรวมตัว, K_{MgIn} (8.9×10^6) และค่าคงที่การแตกตัว, K_2 และ K_3 ของ
อินดิเคเตอร์ ยกตัวอย่างเช่น สำหรับ pH 10 เราจะคำนวณจากสมการ (15.41) ได้ว่า $\alpha_3 = 0.0367$ และ
สมการ (15.42) เรามีค่า $\log K_{\text{MgIn}'} = 6.95 - 1.51 = 5.44$

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์จะเกิดขึ้นในช่วง pMg มีค่าระหว่าง 4.4 ถึง 6.4 (ค่า $\log K_{\text{MgIn}'}$ สำหรับ pH อื่นๆสามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน)

ภายใต้เงื่อนไขของการไทเทรตที่ทราบ ความผิดพลาดของการไทเทรตคำนวณได้จากค่าคงที่การรวมตัวอย่าง
มีเงื่อนไข, $K_{\text{MY}'}^{\text{obs}}$ และ $K_{\text{MgIn}'}$

15.9. ความกระด้างของน้ำ(Hardness)และสภาพเป็นด่าง(Alkalinity)

การปรากฏอยู่ของมัลติเวเลนซ์แคทไอออนโดยเฉพาะอย่างยิ่ง แคลเซียมและแมกนีเซียมไอออนจะเรียกน้ำอยู่ในสภาพกระด้าง น้ำใต้ดินมีโอกาสพบไอออนเหล่านี้มาก ผลทำให้มีปัญหาในการใช้น้ำนี้ในการซักล้างกับสบู่ แม้ว่าจะใช้ผงทำความสะอาดสังเคราะห์ ปัญหาเหล่านี้ก็ไม่ได้หมดไป หรือเกิดตะกอนในภาชนะหุงต้มต้องสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงในการหุงต้มมากขึ้น ความกระด้างของน้ำจะกำหนดเป็นความเข้มข้นของมัลติเวเลนซ์แคทไอออนในสารละลาย ไอออนหลักที่ทำให้เกิดปัญหาน้ำกระด้างคือ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ไอออนอื่นๆ เช่น Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} และ Al^{3+} อาจมีอยู่ด้วยแต่มีปริมาณน้อยมาก เพื่อความสะดวกในทางปฏิบัติ จะรายงานความกระด้างของน้ำโดยวัดความเข้มข้นของไอออนเหล่านี้เทอมของ mg/L ของ CaCO_3 ผลรวมของแคลเซียมและแมกนีเซียมคือความเข้มข้นรวม (Total Hardness, TH) ซึ่งแบ่งออกเป็น ความกระด้างที่มาจากคาร์บอเนต และ ความกระด้างที่ไม่ได้มาจากคาร์บอเนต ในกรณีแรกเรียกว่า ความกระด้างชั่วคราว สามารถแก้ไขได้โดยการต้ม เกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายจะตกตะกอนออกมาอยู่ที่ก้นภาชนะ มักจะมีค่าเท่ากับความกระด้างรวมหรือสภาพความเป็นด่าง ส่วนกรณีหลังจะเรียกว่า ความกระด้างถาวร เพราะไม่สามารถแก้ไขได้โดยการต้ม

ตารางที่ 15.5 แบ่งชนิดของน้ำตามสภาวะความกระด้าง

ชนิดของน้ำ	ปริมาณความกระด้าง	
	meq/L	mg/L ของ CaCO_3
อ่อน	<1	<50
ปานกลาง	1-3	50-150
กระด้าง	3-6	150-300
กระด้างมาก	>6	>300

ตัวอย่างที่ 15.8

ตัวอย่างน้ำใต้ดินมี Ca^{2+} อยู่ 100 mg/L และมี Mg^{2+} อยู่ 10 mg/L จงแสดงความเข้มข้นในหน่วย meq/L และ mg/L ของ CaCO_3

วิธีทำ

ปริมาณของ Ca^{2+} คิดเป็น meq/L คือ

$$\frac{100 \text{ mg / L}}{20.05 \text{ mg / meq}} = 4.99 \text{ meq/L}$$

และในหน่วย meq/L ของ CaCO_3 คือ

$$4.99 \text{ meq/L} \times 50 \text{ mg CaCO}_3/\text{meq} = 249.4 \text{ mg /L ของ CaCO}_3$$

ปริมาณของ Mg^{2+} คิดเป็น meq/L คือ

$$\frac{10 \text{ mg / L}}{12.15 \text{ mg / meq}} = 0.82 \text{ meq/L}$$

และในหน่วย meq/L ของ CaCO_3 คือ $0.82 \text{ meq/L} \times 50 \text{ mg CaCO}_3/\text{meq} = 41.0 \text{ mg /L ของ CaCO}_3$

ความกระด้างรวมคือ $4.99 \text{ meq/L} + 0.82 \text{ meq/L} = 5.8 \text{ meq/L}$

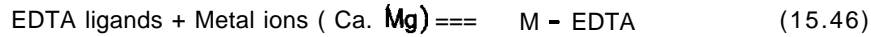
$$(249.4 + 41.0) \text{ mg/L} = 290.4 \text{ mg/L}$$

15.10. การประยุกต์ของการไทเทรตกับ EDTA

EDTA ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการหาความกระด้างของน้ำ โดยการไทเทรตผลรวมของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ไอออนที่ pH 10 โดยมี Eriochrom Black T (EBT) เป็นอินดิเคเตอร์

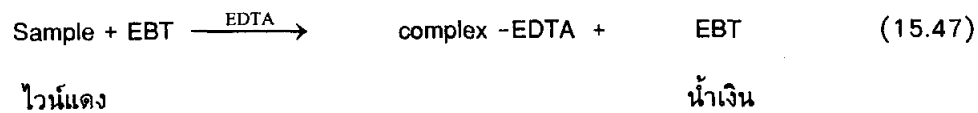
15.10.1. การหาความกระด้างของน้ำ

การไทเทรตกับ EDTA ใช้ในการวิเคราะห์หาความกระด้างของน้ำ เช่น น้ำบ่อ (มักมีเกลือแร่ละลายอยู่ เช่น Ca , Mg carbonate และ sulphate) ในภาชนะใช้ EDTA หาปริมาณความกระด้างของน้ำ โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



15.10.2. การรายงาน

ในการรายงานความกระด้างของน้ำจะไม่รายงานออกมาในลักษณะความเข้มข้นของ Ca, Mg เพราะ
ว่าไม่มีความแตกต่างในการเกิดปฏิกิริยากับ EDTA จะรายงานออกมาในรูปของ CaCO_3 (calcium
carbonate) ดังนั้นในการคำนวณ น้ำหนักสูตรในการใช้เปลี่ยนจากจำนวนโมลเป็นกรัม จะใช้น้ำหนักสูตรของ
 CaCO_3 จะได้ปริมาณ ของ CaCO_3 จะมีค่าเท่ากับผลรวมของไอออนที่เป็นสาเหตุทำให้น้ำกระด้างทั้งหมด
อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ Eriochrome Black T หรือ EBT เป็นลิแกนด์เช่นเดียวกับ EDTA



ความกระด้างของน้ำรายงานออกมาในรูป ppm ของ CaCO_3 ในการคำนวณจะคล้ายคลึงกับการหาเปอร์เซ็นต์
ขององค์ประกอบ

$$\frac{\text{น้ำหนักขององค์ประกอบ}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} = \text{กรัมขององค์ประกอบต่อกรัมของสารตัวอย่าง}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{น้ำหนักขององค์ประกอบ} \times 100}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} &= \text{กรัมขององค์ประกอบต่อ 100 กรัมของสารตัวอย่าง} \\ &= \text{pph} = \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{น้ำหนักขององค์ประกอบ} \times 10^6}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} &= \text{กรัมขององค์ประกอบต่อ } 10^6 \text{ กรัมของสารตัวอย่าง} \\ &= \text{ppm} \end{aligned}$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{น้ำหนักของ } \text{CaCO}_3 \times 10^6}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}$$

ในกรณีสารตัวอย่างเป็นของเหลว

$$\text{ppm} = \frac{\text{น้ำหนักของ } \text{CaCO}_3 \text{ (mg)}}{\text{ปริมาตรของสารตัวอย่าง (L)}}$$

ในการไทเทรตจะคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่ถูกไทเทรตได้โดย

$$\frac{L_T \times M_T \times FW_{ST} \times 1000}{\text{Liters of sample}} = \text{ppm}_{ST} \quad (15.48)$$

L_T, M_T คือปริมาตร (L) และความเข้มข้น (M) ของตัวไตเตรนต์ตามลำดับ

FW_{ST} คือน้ำหนักสูตรของสารที่ถูกนำมาไทเทรต

เมื่อ EDTA เป็นตัวไตเตรนต์และรายงานผลออกมาในหน่วย ppm CaCO_3

$$\frac{L_{EDTA} \times M_{EDTA} \times FW_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{\text{Liters of sample}} = \text{ppm}_{\text{CaCO}_3} \quad (15.49)$$

ตัวอย่างที่ 15.9

จงคำนวณความกระด้างของตัวอย่างน้ำ จำนวน 100 mL ซึ่งนำมาไตเตรทกับสารละลาย EDTA เข้มข้น

0.01266 M จำนวน 27.95 mL

$$\frac{L_{EDTA} \times M_{EDTA} \times FW_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{\text{Liters of sample}} = \text{ppm}_{\text{CaCO}_3}$$

$$\frac{0.02795 \times 23.95 \times 100.09 \times 1000}{0.100} = 354.2 \text{ ppm}_{\text{CaCO}_3}$$

15.10.3. การเตรียมและหาความเข้มข้นของสารละลาย

(1) EDTA

(ก) จากการชั่งน้ำหนักที่ถูกต้องของ EDTA ที่บริสุทธิ์และแห้ง เมื่อเตรียมเป็นสารละลายมาตรฐาน

(ข) โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ คือ CaCO_3

การคำนวณจะคล้ายกับในการไทเทรตเกี่ยวกับกรดและเบส

$$\text{จำนวนโมล (EDTA)} = \text{จำนวนโมล (CaCO}_3)$$

$$L_{EDTA} \times M_{EDTA} = \frac{w_{\text{CaCO}_3}}{FW_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{หรือ} \quad L_{EDTA} \times M_{EDTA} = L_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3}$$

ตัวอย่างที่ 15.10

สารละลาย CaCO_3 เตรียมโดยการชั่ง CaCO_3 หนัก 0.5047 กรัม ละลายด้วยกรดและเจือจางลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml ถ้าใช้สารละลายนี้จำนวน 25 mL ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับ สารละลาย EDTA จำนวน 28.12 mL จงคำนวณหาความเข้มข้นของ EDTA

วิธีทำ

$$0.02812 \times M_{\text{EDTA}} = 0.02500 \times \frac{0.5047}{0.500}$$

$$M_{\text{EDTA}} = 0.008966\text{M}$$

(2) สารละลายของเกลือโลหะ

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 1 ลิตรของ 1 ppm ของสารละลาย Zinc (Zn) ก็จะต้องชั่ง Zn 10 mg ใส่ลงในขวดขนาด 1 L แล้วเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 L โดยใช้ น้ำกลั่น ถ้าต้องการปริมาณอื่นๆก็สามารถคำนวณได้โดย

$$\text{ppm}_D \times L_D = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$$(\text{mg/L})_D \times L_D = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$\text{ppm}_D \cdot L_D$ คือความเข้มข้น (ppm) และปริมาตร (L) ที่ต้องการ

ในกรณีที่ต้องการเจือจาง โดยทั่วไปแล้วเมื่อซื้อสารละลายมาตรฐานของโลหะ มักจะอยู่ในรูปของสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงมากๆ เมื่อนำมาใช้ต้องทำการเจือจางให้มีความเข้มข้นที่ต้องการเสียก่อน สามารถทำได้เช่นเดียวกับการเจือจางสารละลายในหน่วย นอร์มัล หรือ โมลาร์

$$\text{ppm}_B \times V_B = \text{ppm}_A \times V_A$$

$$C_B \times V_B = C_A \times V_A$$

ตัวอย่างที่ 15.11

จงอธิบายว่าจะเตรียมสารละลาย 25 ppm Cu จำนวน 500mL จากโลหะทองแดงบริสุทธิ์

สำหรับตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

$$1\text{ppm} = 1\text{ mg / Kg} = 1\text{ }\mu\text{g/g}$$

สำหรับตัวอย่างที่เป็นสารละลาย

$$1\text{ppm} = 1\text{mg/L} = 1\text{ }\mu\text{g/ml}$$

$$25.0\text{ mg/L} \times 0.500\text{L} = 12.5\text{ g}$$

ชั่ง Cu หนัก 25 กรัม ทำการละลายแล้วใส่ลงในขวดขนาด 500 mL เจือจางจนมีปริมาตรเป็น 500 mL

ตัวอย่างที่ 15.12

ต้องการเตรียมสารละลายเหล็กเข้มข้น 20 ppm จำนวน 100 ml จากสารละลายเหล็กเข้มข้น 1000 ppm

$$1000 \times V_B = 20 \times 100$$

$$V_B = 2.0\text{ mL}$$

ในการเตรียมสารละลายอาจจะไม่ได้เตรียมโดยตรงจากโลหะบริสุทธิ์ แต่เตรียมจากเกลือของโลหะ ในกรณีนี้ น้ำหนักของโลหะจะต้องถูกเปลี่ยนเป็นน้ำหนักของเกลือของโลหะ โดยใช้ค่า gravimetric factor

ตัวอย่างที่ 15.13

ต้องการเตรียมสารละลาย Ni เข้มข้น 50 ppm จำนวน 250mL จากสารประกอบ NiCl_2 (FW = 129.02)

$$\text{ppm}_D \times L_D \times \text{gravimetric factor} = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$$50\text{mg/L} \times 0.250\text{L} \times \frac{\text{NiCl}_2}{\text{Ni}} = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$$50\text{mg/L} \times 0.250\text{L} \times \frac{129.62}{58.71} = 27.6\text{ mg of NiCl}_2$$

ตัวอย่างที่ 15.14

จงคำนวณน้ำหนักของ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (FW = 249.68) ที่จำเป็นต้องการใช้ในการเตรียมสารละลาย Cu

เข้มข้น 1 000ppm จำนวน 500 mL

$$\text{ppm}_D \times L_D \times \text{gravimetric factor} = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$$1000 \text{ mg/L} \times 0.500\text{L} \times \frac{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{\text{Cu}} = \text{น้ำหนักสาร (mg) ที่ต้องชั่ง}$$

$$1000\text{mg/L} \times 0.500\text{L} \times \frac{249.68}{65.54} = 1965 \text{ mg of NiCl}_2$$

คำถามเพิ่มเติมท้ายบท

15.1. จงคำนวณค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของโลหะและลิแกนด์ CdY^{2-} ที่ค่า pH ต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ โดยกำหนดให้ $\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = 4.5 \times 10^{-4}$

ก) 5.00 ข) 8.00 ค) 11.00

ตอบ ก) 6.3×10^6 ข) 9.0×10^{10} ค) 1.1×10^{13}

15.2. ที่ pH จงคำนวณ $[\text{Zn}^{2+}]$ ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของสังกะสีทั้งหมด คือ $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ และ EDTA ส่วนที่ไม่ได้เกิดสารเชิงซ้อนมีค่าเท่ากับ $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$

ตอบ $6.7 \times 10^{-11} \text{ M}$

15.3. จงคำนวณหา (Zn^{2+}) ในสารละลายของสารเชิงซ้อน $(\text{ZnY})^{2-}$ ที่มีความเข้มข้น $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ที่ pH ก) 3.00 ข) 7.00

ตอบ ก) $3.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ข) $8.2 \times 10^{-9} \text{ M}$

15.4. จงคำนวณหาค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไข ของสารเชิงซ้อน $(\text{ZnY})^{2-}$ ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย 0.100 M NH_3 และ $0.180 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ค่าคงที่การรวมตัวอย่างต่อเนื่องของ Zinc amine คือ

$$K_1 = 10^{2.27}, \quad K_2 = 10^{2.34}, \quad K_3 = 10^{2.40}, \quad K_4 = 10^{2.05}$$

ตอบ 1.3×10^{10}

15.5. สารละลายของโลหะ M^+ เข้มข้น 0.01000 M จำนวน 25.00 mL ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA จงคำนวณหาค่าคงที่การรวมตัวอย่างมีเงื่อนไขของสารเชิงซ้อน $(\text{MY})^{2-}$, K_{MY} ที่มีค่าน้อยที่สุด เพื่อเมื่อเติมตัวติเตรนท์จำนวน 24.95 mL ปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนสมบูรณ์ และค่า pM เมลย์ไป 4.00 หน่วย เมื่อเติมตัวติเตรนท์เพิ่มอีก 0.10 mL

ตอบ 5.0×10^{11}

- 15.6. ค่า pH ของสารละลายที่ประกอบด้วย 0.0200 M Ba^{2+} และ 0.0100 M Pb^{2+} ถูกควบคุมไว้ที่ 7.00 จงแสดงให้เห็นว่าสารละลายมีความเป็นเข้มข้นของ EDTA คือ 0.050 M เป็นไปได้ที่จะแยกไอออนทั้งสองออกจากกันโดยการตกตะกอน Ba^{2+} ในรูป BaSO_4
- 15.7. ค่าคงที่การรวมตัวของสารเชิงซ้อน (mL) มีค่าเท่ากับ 2.0×10^8 จงคำนวณขนาดของความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาการไทเทรตที่จุดสมมูล เมื่อทำการไทเทรตสารละลายของ M^{n+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน L^{n-} เข้มข้น 0.0100 M

ตอบ 99.9 %

- 15.6. จงคำนวณแควอร์ฟของการไทเทรตในการไทเทรตระหว่างสารละลาย Ca^{2+} เข้มข้น $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ จำนวน 50.00 mL ด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.100 M ค่า pH ของสารละลายถูกควบคุมด้วยบัฟเฟอร์ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ไว้ที่ 10.0
- 15.9. จงคำนวณแควอร์ฟของการไทเทรตระหว่างสารละลาย Zn^{2+} เข้มข้น $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.100 M ในสารละลายที่ถูกควบคุม pH ที่ 9.0 ด้วยบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วย NH_3 (อิสระ) เข้มข้น 0.100 M และ NH_4Cl 0.180 M
- 15.10. จงคำนวณหาค่า pFe^{3+} ที่จุดต่าง ๆ ของการไทเทรตระหว่างสารละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น $2.19 \times 10^{-2} \text{ M}$ ด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น $5.04 \times 10^{-3} \text{ M}$ ในสารละลายที่ถูกควบคุม pH ที่ 3.0 กำหนดให้ค่า $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 0.680$

n) จุดเริ่มต้นก่อนเติมตัวติเตรน

ข) เติมตัวติเตรนที่ลงไป 15.00 mL

ค) ที่จุดสมมูล

ง) เติมตัวติเตรนที่ลงไป 15.00 mL หลังจุดสมมูล

ตอบ n) หาค่าไม่ได้ ข) 14.37 ค) 17.02 ง) 2.79

15.11. ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย Ba^{+} เข้มข้น 0.0100 M และ Ni^{2+} เข้มข้น 0.0100 M อยู่ในสารละลายที่มี EDTA เข้มข้น 0.0300 M จงคำนวณหาช่วงของ pH ที่ยอมให้เกิดการเชิงซ้อนของ Ni^{2+} ไอออนได้อย่างน้อย 99.99 % ในขณะที่มีการเกิดสารเชิงซ้อนของ Ba^{2+} ไอออนน้อยกว่า 0.01 % ซึ่ง Ba^{2+} ไอออนสามารถทำปฏิกิริยากับรีเอเจนต์อื่น ๆ โดยปราศจากการรบกวนของ Ni^{2+} ไอออน

ตอบ $0.23 < pH < 3.05$

15.12. สารละลาย A จำนวน 50.00 mL ซึ่งประกอบด้วย Ca^{2+} , และ Zn^{2+} ไอออนซึ่งต้องใช้สารละลาย EDTA เข้มข้น 0.01046 M จำนวน 46.78 mL ในการไทเทรตไอออนทั้งสอง นำสารละลาย A มาอีก 50.00 mL เติม KCN ลงไปเพื่อจับกับ Zn^{2+} ไอออน จากนั้นทำการไทเทรตแคลเซียมโดยใช้สารละลาย EDTA ไป 29.39 mL จงคำนวณหาความเข้มข้น (M) ของ Ca^{2+} และ Zn^{2+} ไอออนในสารละลาย A

ตอบ $[Ca^{2+}] = 0.00552 \text{ M}; [Zn^{2+}] = 0.00427 \text{ M}$

15.13. ในการเทียบมาตรฐานของสารละลาย EDTA (สารละลาย A) นำสารตัวอย่างของ $CaCO_3$ Z (ซึ่งเป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ) จำนวน 0.2500 g มาละลายในกรด HCl และเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 500.0 mL (สารละลาย B) นำเอาสารละลาย B มา 25.00 mL มาไทเทรตโดยใช้สารละลาย A ไป 31.25 mL ในการหาค่าความกระด้างรวมของน้ำที่ pH 10.0 พบว่าต้องใช้สารละลาย A จำนวน 30.00 mL สำหรับน้ำ 25.0 mL ความกระด้างที่มีสาเหตุมาจากแคลเซียมที่หาได้จากเทคนิคเฟลมสเปกโตรเมตรีมีค่าเท่ากับ 180 ppm $CaCO_3$ จงคำนวณหาความกระด้างรวมของน้ำในหน่วย

1) French, F° (mg $CaCO_3$ / 100 mL)

2) German D° (mg CaO / 100 mL)

3) American (mg $CaCO_3$ / L)

4) ความกระด้างเนื่องมาจากมักนีเซียมในหน่วย ppm CaCO_3

- ตอบ 1) 48.0 mg CaCO_3 / 100 mL
 2) 26.89 mg CaO / 100 mL
 3) 480 mg CaCO_3 / L
 4) 300 ppm CaCO_3

15.14. สารประกอบตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมยาหนัก 0.2184 g ประกอบด้วย MgO , NaHCO_3 และสารเจือย นำมาละลายด้วยสารละลาย HCl เข้มข้น 0.5000 M จำนวน 20.00 mL ต้มสารละลายจนเดือดเพื่อไล่ CO_2 และปริมาตรของกรดที่มากเกินไปถูกไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.2000 M จำนวน 30.00 mL โดยใช้เมธิลอัลกอฮอล์เป็นอินดิเคเตอร์ นำตัวอย่างมาอีก 0.1092 g ละลายด้วย HCl มากเกินไป ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 10.0 ด้วยบัฟเฟอร์ของ $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ทำการไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.0200 M จำนวน 25.00 mL โดยใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์ จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ของ MgO , NaHCO_3 และสารเจือยในตัวอย่าง

ตอบ $\text{MgO} = 18.46 \%$, $\text{NaHCO}_3 = 76.93 \%$, inert material = 4.61 %

15.15. ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมในเลือดโดยเทคนิคไมโครไทเทรต นำตัวอย่างมา 0.100 mL เติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 2 M จำนวน 2 หยด แล้วทำการไทเทรตแคลเซียมด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.00130 M จำนวน 25.2 mL โดยมี Calcon เป็นอินดิเคเตอร์ โดยใช้ไมโครบิวเรต จงคำนวณหาปริมาณแคลเซียมในตัวอย่างเลือด ในหน่วย mg/100 mL และ meq/L

ตอบ 6.5 meq/L

15.16. สารตัวอย่างซึ่งประกอบด้วย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaCl และ KCl เท่านั้นหนัก 0.7362 g นำมาละลายในน้ำแล้วเจือจางจนมีปริมาตร 100.00 mL (สารละลาย A) นำสารละลาย A มาจำนวน 25.00 mL เติมสารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 0.1000 M จำนวน 25.00 mL และ

ปริมาณ Ag^+ ไอออนที่มากเกินไป ทำการไทเทรตแบบย้อนกลับด้วยสารละลาย KSCN เข้มข้น 0.1250 M จำนวน 4.00 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของแต่ละองค์ประกอบในตัวอย่าง

ตอบ $32.07 \% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $20.46 \% \text{NaCl}$ และ $47.47 \% \text{KCl}$

15.17. สารตัวอย่างอัลลอยด์ซึ่งมีองค์ประกอบหลัก ๆ คือ เหล็ก และสังกะสี นำมาละลายในกรดและเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรเป็น 500.0 mL (สารละลาย A) นำสารละลาย A มา 50.00 mL และปรับ $\text{pH} = 1$ เหล็กถูกไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.01250 M จำนวน 32.00 mL จากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 6 สังกะสีถูกไทเทรตโดยใช้สารละลาย EDTA ชนิดเดียวกันจำนวน 6.40 mL จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ Fe และ Zn ในตัวอย่าง

ตอบ $00.74 \% \text{Fe}$, $18.90 \% \text{Zn}$

15.18. เติมสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.01000 M จำนวน 50.0 mL ลงในสารละลายที่มีตะกั่ว 0.0777 g ปริมาณที่มากเกินไปของสารละลาย EDTA ทำการไทเทรตแบบย้อนกลับโดยใช้สารละลาย MgSO_4 เข้มข้น 0.01210 M จงคำนวณหาปริมาตรของสารละลาย MgSO_4 ที่ใช้

ตอบ 10.33 mL

15.19. บัฟเฟอร์ไอออนของโลหะ ที่เตรียมได้จากสารผสมสารละลาย Ca^{2+} เข้มข้น 0.100 M จำนวน 100 mL และสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.100 M จำนวน 600 mL ปรับ $\text{pH} = 10$ และเจือจางจนมีปริมาตรเป็น 1 ลิตร

n) จงคำนวณหาค่า pCa ของบัฟเฟอร์

ข) จงคำนวณการเปลี่ยนแปลงของค่า pCa เมื่อเติม Ca^{2+} จำนวน 1.20 mmol ลงในสารละลายของบัฟเฟอร์ 1 ลิตร

ตอบ n) 10.95 ข) 0.06 หน่วย

15.20. จงคำนวณความผิดพลาดทางทฤษฎีสำหรับการไทเทรตสารละลาย Mg^{2+} เข้มข้น $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

ด้วยสารละลาย EDTA เข้มข้น 0.1000 M ที่ $\text{pH} = 10.0$ โดยมี Erichrome Black T เป็น

อินดิเคเตอร์ สมมุติว่าที่จุดสมมูลมีเปอร์เซ็นต์ของอินดิเคเตอร์ที่เปลี่ยนจาก $(\text{MgIn})^-$ เป็น In^- ดังนี้

n) 9.0 %

ข) 50.0 %

n) 91 % (ไม่ต้องคำนึงถึงการเจือจางของสารละลาย)

ตอบ ก) - 1.80% ข) -0.02% ค) +1.57%
