

เอกสารประกอบการสอน

รายวิชา เคมีวิเคราะห์ 1

นันทพร มุลรัมย์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี 2558

เอกสารประกอบการสอน

รายวิชา เคมีวิเคราะห์ 1

นันทพร มุลรัมย์

วท.ด. (เคมี)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี 2558

คำนำ

เคมีวิเคราะห์ (4022603) เป็นวิชาหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญต่องานทางด้านวิทยาศาสตร์แขนงต่าง ๆ เช่น ด้านการเกษตร อาหาร สิ่งแวดล้อม อุตสาหกรรม เกษัลยกรรม และการแพทย์ เป็นต้น ดังนั้นในการเรียนการสอนของสาขาเคมี เคมีวิเคราะห์จึงจัดเป็นวิชาหนึ่งที่ต้องอยู่ในแผนการเรียน จากประสบการณ์การสอนในรายวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 ที่ผ่านมาของผู้เรียบเรียงพบว่า นักศึกษาส่วนใหญ่ยังมีความรู้พื้นฐานในการวิเคราะห์ทางเคมีที่ไม่ถูกต้อง มีปัญหาในการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ ไม่เข้าใจในหลักการของการวิเคราะห์ทางเคมีในหลาย ๆ เทคนิค ซึ่งทำให้ส่งผลไปยังรายวิชาปฏิบัติการทางเคมีวิเคราะห์ 1 ที่นักศึกษาทำการทดลองโดยขาดความรู้ ความเข้าใจที่แท้จริง และสิ่งสำคัญอีกประการหนึ่ง คือนักศึกษาไม่สามารถประยุกต์ใช้ความรู้ทางเคมีวิเคราะห์กับการทำวิจัยหรือกับงานทางด้านอื่น ๆ ได้

จากปัญหาในการเรียนการสอนดังกล่าว ทำให้ผู้เรียบเรียงได้เขียนเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 ขึ้นมา โดยประกอบไปด้วยเนื้อหาหลัก ๆ คือ บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ สถิติเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์ การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์โดยปริมาตร กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส การไทเทรตแบบตกตะกอน ปฏิกิริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และคุณภาพวิเคราะห์ โดยได้ใช้ภาษาที่ง่ายต่อการเข้าใจ มีการอธิบายและยกตัวอย่างให้เห็นภาพ เน้นการคำนวณที่นำไปใช้ได้จริง ในวิชาปฏิบัติการและงานวิจัย มีภาพประกอบที่ทันสมัยจากสื่ออินเทอร์เน็ต หรือจากหนังสือ นอกจากนี้ ได้มีคำถามท้ายบทสำหรับทบทวนความรู้ความเข้าใจ และวัตถุประสงค์ที่สำคัญอีกประการหนึ่งของผู้จัดทำ คือ เพื่อให้การเรียนการสอนเป็นไปโดยง่าย โดยยึดเอกสารฉบับนี้เป็นหลัก แล้วนักศึกษานำความรู้จากเอกสารฉบับนี้ไปเรียนรู้ต่อยอดในอนาคตได้

ผู้เรียบเรียงหวังเป็นอย่างยิ่งว่า เอกสารประกอบการสอนฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่นักศึกษาในการเรียนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 และในวิชาอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง สามารถทำให้นักศึกษามีความรู้ ความเข้าใจในศาสตร์สาขาเคมีวิเคราะห์เพิ่มขึ้น รวมไปถึงการนำไปใช้ในงานวิจัย โดยเฉพาะนักศึกษาเอก วท.บ.เคมี และ ค.บ.เคมี ที่จะต้องทำวิจัยหรือปัญหาพิเศษในระดับปริญญาตรี อีกทั้งเมื่อจบการศึกษาไปแล้วสามารถที่จะนำความรู้ที่ได้จากเอกสารฉบับนี้ไปประยุกต์ใช้ในการประกอบอาชีพได้อย่างมีศักยภาพและคุณภาพต่อไป

นันทพร มูลรังษี

มกราคม 2558

สารบัญ

	หน้า
คำนำ.....	(1)
สารบัญ.....	(3)
สารบัญภาพ.....	(9)
สารบัญตาราง.....	(13)
แผนบริหารการสอนประจำวิชา.....	(15)
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 1.....	1
บทที่ 1 บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์.....	3
1.1 ความหมายของเคมีวิเคราะห์.....	3
1.2 การแบ่งวิธีวิเคราะห์ทางเคมี.....	4
1.3 กระบวนการในการวิเคราะห์ทางเคมี.....	15
1.4 ความหมายของศัพท์บางคำทางเคมีวิเคราะห์.....	21
1.5 สรุป.....	24
แบบฝึกหัดบทที่ 1.....	25
เอกสารอ้างอิง.....	26
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 2.....	27
บทที่ 2 สถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์.....	29
2.1 เลขนัยสำคัญ.....	30
2.2 ค่าเฉลี่ย.....	34
2.3 ความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์.....	34
2.4 ความแปรปรวน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน.....	37
2.5 ความถูกต้องและความแม่นยำ.....	40
2.6 ขีดจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูล.....	41
2.7 การประเมินผลข้อมูลเชิงสถิติ	44
2.8 ขีดจำกัดของการตรวจวัด.....	53
2.9 การใช้สถิติร่วมกับโปรแกรม Excel ในการวิเคราะห์ข้อมูล.....	55
2.10 สรุป.....	59
แบบฝึกหัดบทที่ 2.....	60

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	62
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3.....	63
บทที่ 3 การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์.....	65
3.1 การคำนวณมวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร	65
3.2 ปริมาณสารในหน่วยโมล.....	67
3.3 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย.....	70
3.4 การคำนวณในการเตรียมสารละลาย.....	77
3.5 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยปริมาตร.....	83
3.6 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก.....	85
3.7 สรุป.....	86
แบบฝึกหัดบทที่ 3.....	87
เอกสารอ้างอิง.....	89
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 4.....	91
บทที่ 4 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก.....	93
4.1 การวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน.....	94
4.2 สมบัติของตะกอนและรีเอเจนต์ในงานการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก.....	95
4.3 ขนาดอนุภาคของตะกอน.....	98
4.4 กลไกของการตกตะกอนของสารไอออนิก.....	99
4.5 การเกิดตะกอนแบบคอลลอยด์.....	100
4.6 การตกตะกอนร่วม.....	102
4.7 การทำให้การตกตะกอนร่วมลดน้อยลง.....	103
4.8 การกรอง ล้างและการทำตะกอนให้แห้ง.....	104
4.9 การคำนวณการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก.....	105
4.10 การประยุกต์ใช้งาน.....	106
4.11 สรุป.....	107
แบบฝึกหัดบทที่ 4.....	108
เอกสารอ้างอิง.....	109

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5.....	111
บทที่ 5 การวิเคราะห์โดยปริมาตร.....	113
5.1 หลักการทั่วไปในการวิเคราะห์โดยปริมาตร.....	113
5.2 สารละลายมาตรฐาน.....	115
5.3 การไทเทรตและประเภทของการไทเทรต.....	118
5.4 การหาจุดยุติและการเลือกอินดิเคเตอร์.....	120
5.5 เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ.....	123
5.6 การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรต.....	125
5.7 สรุป.....	128
แบบฝึกหัดบทที่ 5.....	129
เอกสารอ้างอิง.....	131
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6.....	133
บทที่ 6 กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส.....	135
6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับกรด-เบส.....	136
6.2 การแตกตัวของน้ำ.....	138
6.3 การแตกตัวของกรดและเบส.....	139
6.4 การคำนวณ pH และ pOH.....	142
6.5 กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน.....	145
6.6 ปฏิกิริยาระหว่างกรดและเบส.....	146
6.7 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	146
6.8 สารละลายบัฟเฟอร์.....	148
6.9 อินดิเคเตอร์กรด-เบส.....	153
6.10 การไทเทรตกรด-เบส และกราฟการไทเทรตแบบต่าง ๆ.....	155
6.11 แผนภาพการไทเทรตโดยการคำนวณ.....	160
6.12 ประโยชน์ของการไทเทรตกรด-เบส.....	170
6.13 สรุป.....	170
แบบฝึกหัดบทที่ 6.....	171

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง.....	173
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 7.....	175
บทที่ 7 การไทเทรตแบบตกตะกอน.....	177
7.1 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน.....	177
7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกราฟของการไทเทรต.....	184
7.3 กราฟการไทเทรตสารละลายผสม.....	186
7.4 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน.....	187
7.5 การประยุกต์ใช้การไทเทรตแบบตกตะกอน.....	191
7.6 สรุป.....	192
แบบฝึกหัดบทที่ 7.....	194
เอกสารอ้างอิง.....	195
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 8.....	197
บทที่ 8 ปฏิกิริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	205
8.1 ทบทวนเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์.....	199
8.2 การดุลสมการรีดอกซ์.....	202
8.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี.....	204
8.4 สมการของเนินสต์.....	214
8.5 การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์.....	215
8.6 กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์.....	215
8.7 อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์.....	219
8.8 การหาปริมาณของสารโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์.....	221
8.9 สรุป.....	221
แบบฝึกหัดบทที่ 8.....	223
เอกสารอ้างอิง.....	225
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 9.....	227
บทที่ 9 การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	229
9.1 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	229

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
9.2 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	231
9.3 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน.....	232
9.4 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์.....	232
9.5 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์.....	233
9.6 ผลของ pH กับส่วนประกอบของสารละลายอดีดีทีเอ	235
9.7 การสร้างกราฟของการไทเทรตโดยใช้อดีดีทีเอ.....	236
9.8 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วยอดีดีทีเอ.....	240
9.9 เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอดีดีทีเอ.....	241
9.10 ความสามารถเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	242
9.11 สรุป.....	243
แบบฝึกหัดบทที่ 9.....	244
เอกสารอ้างอิง.....	245
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 10.....	247
บทที่ 10 คุณภาพวิเคราะห์.....	249
10.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ.....	249
10.2 เทคนิคที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ.....	250
10.3 การวิเคราะห์ไอออนลบ.....	253
10.4 การวิเคราะห์ไอออนบวก.....	259
10.5 สรุป.....	268
แบบฝึกหัดบทที่ 10.....	269
เอกสารอ้างอิง.....	270
บรรณานุกรม.....	271
ภาคผนวก.....	275

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	ตัวอย่างการวิเคราะห์ทางเคมีในเชิงคุณภาพและปริมาณ.....	4
1.2	องค์ประกอบของเทคนิคยูวี-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี.....	6
1.3	องค์ประกอบของเทคนิคเฟลมอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี.....	6
1.4	เครื่อง pH-meter.....	7
1.5	องค์ประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC).....	9
1.6	ระบบโพลีอินเจคชันอะนาลิซิส.....	11
1.7	ระบบซีเควนเซียลอินเจคชันอะนาลิซิส.....	12
1.8	ขั้นตอนในการวิเคราะห์ทางเคมี.....	15
1.9	ลักษณะการเก็บตัวอย่างแบบต่าง ๆ.....	18
2.1	ความสัมพันธ์ระหว่างความถูกต้องและความแม่นยำเมื่อทำการทดลองซ้ำ ๆ....	41
2.2	เส้นโค้งการผิดพลาดปกติ.....	42
2.3	(ก) การลากคลุมชุดข้อมูล (ข) ค่าเฉลี่ยที่คำนวณออกมาได้.....	56
2.4	ขั้นตอนการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน.....	57
3.1	ปริมาณสาร 1 mol.....	68
4.1	การวิเคราะห์หาตะกั่วในตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนในรูปของ $PbSO_4$ ด้วย สารละลายซัลเฟต.....	94
4.2	การตกตะกอนของ Pb^{2+} ในรูป $PbCrO_4$ โดยการเติม $KCrO_4$	99
4.3	อนุภาคคอลลอยด์ $AgCl$ เมื่อ HCl ถูกเติมลงไป ใน $AgNO_3$ ที่มากเกินไป.....	101
4.4	การปนเปื้อนในการตกตะกอน.....	103
4.5	(ก) การพับกระดาษกรองสำหรับใช้กรองตะกอนโดยทั่วไป (ข) การกรอง ตะกอน.....	104
5.1	กระบวนการไทเทรต.....	114
5.2	การไทเทรตกรดด้วยเบส $NaOH$	119
5.3	กราฟโพเทนเชียลเมตริกไทเทรชัน.....	122
5.4	กราฟคอนดักโตเมตริกไทเทรชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างค่าการนำ ไฟฟ้ากับปริมาตรตัวไทเทรนต์.....	122

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
5.5 กราฟแอมเพอร์โรเมตริกไทเทรชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับปริมาตรตัวไทเทรนต์.....	123
5.6 ตัวอย่างระบบไทเทรตอัตโนมัติอย่างง่าย.....	124
5.7 ตัวอย่างเครื่องไทเทรตอัตโนมัติที่ทันสมัยในปัจจุบัน.....	124
6.1 การไทเทรตกรดแก่-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH.....	156
6.2 การไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH.....	156
6.3 การไทเทรตเบสอ่อน-กรดแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH.....	157
6.4 การไทเทรตกรดแก่-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า.....	158
6.5 การไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า.....	158
6.6 (ก) การไทเทรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่ (ข) การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่.....	160
6.7 แผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่	162
6.8 แผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่	166
6.9 แผนภาพการไทเทรตระหว่างเบสอ่อน-กรดแก่	169
7.1 การไทเทรตแบบตกตะกอนของสารละลายตัวอย่าง X เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย R เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3	178
7.2 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระหว่างการไทเทรตของ $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$	182
7.3 การไทเทรตของ $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$	183
7.4 ผลของความเข้มข้นของสารในการไทเทรต NaBr ด้วยสารละลาย AgNO_3	185
7.5 ผลของค่า K_{sp} ของตะกอนที่เป็นผลิตภัณฑ์ของการไทเทรตสารละลายตัวอย่างต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.0500 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$	186
7.6 การไทเทรตสารละลายผสมปริมาตร 50.00 cm^3 ที่ประกอบด้วย I^- เข้มข้น 0.0500 mol/dm^3 กับ Cl^- เข้มข้น 0.0800 mol/dm^3	187

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
7.7	การไทเทรต NaCl ด้วย AgNO_3 โดยใช้ Dichlorofluorescein เป็นอินดิเคเตอร์.....	190
8.1	การนำโลหะสังกะสี (Zn) จุ่มลงไปนในสารละลายของทองแดง (Cu^{2+}).....	200
8.2	ตัวอย่างเลขออกซิเดชันของธาตุบางชนิด.....	202
8.3	การต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์กัลวานิก.....	205
8.4	(ก) เซลล์ไฟฟ้าเคมีของ Zn-Cu (ข) เครื่องเซลล์ไฟฟ้าของ Zn และ Cu.....	206
8.5	ขั้วไฟฟ้าแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas electrode).....	209
8.6	การต่อขั้วโลหะเงินกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน.....	210
8.7	การต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์อิเล็กโทรไลติก	213
8.8	การไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่าง $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$	218
9.1	การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Co^{3+} และ NH_3	230
9.2	โครงสร้างของสารเชิงซ้อนออกซาลาโตและสารเชิงซ้อนเอทิลีนไดเอมีน.....	230
9.3	กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาที่เกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะ M ที่มีเลข โคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 กับลิแกนด์ (L) ชนิดต่าง ๆ.....	233
9.4	สูตรโครงสร้างของสารอีดีทีเอ.....	234
9.5	โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับอีดีทีเอ.....	234
9.6	ส่วนประกอบของสารละลายอีดีทีเอแต่ละสปีชีส์ที่ขึ้นอยู่กับ pH	235
9.7	ผลของ pH ที่มีต่อการไทเทรต Ca^{2+} ด้วยอีดีทีเอ.....	237
9.8	ค่า pH ต่ำสุดที่สามารถไทเทรตไอออนของโลหะต่าง ๆ ด้วยอีดีทีเอ.....	238
9.9	ผลของความเข้มข้นของ NH_3 ที่มีต่อช่วงความชันของการเปลี่ยนแปลงค่า pZn ในการไทเทรต Zn ด้วยอีดีทีเอ.....	239
9.10	สูตรโครงสร้างของอีรีโอโครมแบล็คที	240
10.1	การระเหยสารละลายด้วยถ้วยระเหย.....	252
10.2	การทำ Flame test.....	252
10.3	การวิเคราะห์ไอออนลบโดยแบ่งเป็น 3 กลุ่ม.....	258
10.4	การแยกไอออนลบโดยแบ่งเป็น 5 กลุ่ม.....	259
10.5	การแยกไอออนบวกกลุ่มที่ 1-5.....	263

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
10.6	แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 1.....	264
10.7	แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 2.....	265
10.8	แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 3.....	266
10.9	แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 4 (Ba^{2+}) และกลุ่มที่ 5 (Na^+ และ NH_4^+)	267
10.10	การทดสอบ NH_4^+	267

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	การแบ่งวิธีวิเคราะห์ตามขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์.....	13
1.2	การแบ่งวิธีวิเคราะห์ทางเคมีแบบต่าง ๆ.....	14
1.3	คำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์.....	21
2.1	ค่า Z ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ.....	43
2.2	ตารางแสดงค่า Q_{crit} (Critical value for rejection quotient).....	44
2.3	ตารางแสดงค่า F ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %.....	46
2.4	ค่า t_{table} ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ.....	48
4.1	ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำให้เกิดตะกอน (Organic precipitating reagent).....	96
4.2	ตัวอย่างสารประกอบอนินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำให้เกิดตะกอน (Inorganic precipitating reagent).....	97
6.1	คุณสมบัติของกรดและเบส.....	133
6.2	สารละลายกรดแก่และเบสแก่บางชนิดในน้ำ.....	140
6.3	ชนิดของเกลือและไอออนที่เกิดไฮโดรไลซิส.....	147
6.4	อินดิเคเตอร์บางชนิดสำหรับกรด-เบส และช่วง pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสี....	154
6.5	ค่า pH ที่ปริมาตร NaOH ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ.....	162
6.6	ค่า pH ที่ปริมาตร NaOH ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ.....	165
6.7	ค่า pH ที่ปริมาตร HCl ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ.....	169
7.1	การเปลี่ยนแปลงของตัวไทเทรนต์ (R) และสารละลายตัวอย่าง (X) ระหว่างการไทเทรต.....	178
7.2	ค่า $[Ag^+]$ และ $[Cl^-]$ จากการคำนวณที่ $AgNO_3$ ปริมาตรต่าง ๆ.....	181
7.3	ตัวอย่างการประยุกต์ใช้วิธีการไทเทรตแบบตกตะกอนด้วยซิลเวอร์ไอออน.....	182
7.4	การไทเทรตแบบตกตะกอนที่ใช้สารที่ไม่ใช่ $AgNO_3$ เป็นไทเทรนต์.....	192
8.1	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารบางชนิด.....	211
8.2	ศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่าง $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$	218

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
8.3	ออกซิเดชัน-รีดักชันอินดิเคเตอร์บางชนิด.....	220
10.1	การจัดกลุ่มไอออนลบตามปฏิกิริยาการตกตะกอนกับไอออนบวก.....	253
10.2	การจัดกลุ่มไอออนลบโดยอาศัยการละลายของเกลือแคลเซียม แปรเวียน แคลเซียมและเงิน.....	254
10.3	การจัดแยกไอออนบวกออกเป็น 5 กลุ่ม.....	260

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำวิชา

รหัสวิชา 4022603

รายวิชา เคมีวิเคราะห์ 1

3(3-0-6)

Analytical Chemistry 1

คำอธิบายรายวิชา

บทนำ การประเมินผลข้อมูลเชิงสถิติ และความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์โดยปริมาตร คุณภาพวิเคราะห์

ความมุ่งหมายรายวิชา

1. เพื่อให้ นักศึกษามีความรู้ความเข้าใจในเรื่องของการวิเคราะห์ทางเคมี
2. เพื่อให้ นักศึกษาได้นำความรู้ทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับเนื้อหาวิชาไปประยุกต์ใช้กับการทดลองต่าง ๆ ในรายวิชาปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ และสามารถอธิบายผลการทดลองได้
3. เพื่อให้ นักศึกษาสามารถนำความรู้ทางด้านเคมีวิเคราะห์ไปปรับใช้ในสาขาวิชาอื่น ๆ ได้

เนื้อหา

บทที่ 1 บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์

3 ชั่วโมง

- 1.1 ความหมายของเคมีวิเคราะห์
- 1.2 การแบ่งวิธีวิเคราะห์ทางเคมี
- 1.3 กระบวนการในการวิเคราะห์ทางเคมี
- 1.4 ความหมายของศัพท์บางคำทางเคมีวิเคราะห์
- 1.5 สรุป

บทที่ 2 สถิติที่เกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์

6 ชั่วโมง

- 2.1 เลขนัยสำคัญ
- 2.2 ค่าเฉลี่ย

- 2.3 ความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์
- 2.4 ความแปรปรวน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- 2.5 ความถูกต้องและความแม่นยำ
- 2.6 ขีดจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูล
- 2.7 การประเมินผลข้อมูลเชิงสถิติ
- 2.8 ขีดจำกัดของการตรวจวัด
- 2.9 การใช้สถิติร่วมกับโปรแกรม Excel ในการวิเคราะห์ข้อมูล
- 2.10 สรุป

บทที่ 3 การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์

6 ชั่วโมง

- 3.1 การคำนวณมวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร
- 3.2 ปริมาณสารในหน่วยโมล
- 3.3 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย
- 3.4 การคำนวณในการเตรียมสารละลาย
- 3.5 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยปริมาตร
- 3.6 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 3.7 สรุป

บทที่ 4 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

3 ชั่วโมง

- 4.1 การวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน
- 4.2 สมบัติของตะกอนและรีเอเจนต์ในงานการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 4.3 ขนาดอนุภาคของตะกอน
- 4.4 กลไกของการตกตะกอนของสารไอออนิก
- 4.5 การเกิดตะกอนแบบคอลลอยด์
- 4.6 การตกตะกอนร่วม
- 4.7 การทำให้การตกตะกอนร่วมลดน้อยลง
- 4.8 การกรอง ล้างและการทำตะกอนให้แห้ง
- 4.9 การคำนวณการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 4.10 การประยุกต์ใช้งาน
- 4.11 สรุป

บทที่ 5 การวิเคราะห์โดยปริมาตร

3 ชั่วโมง

- 5.1 หลักการทั่วไปในการวิเคราะห์โดยปริมาตร
- 5.2 สารละลายมาตรฐาน
- 5.3 การไทเทรตและประเภทของการไทเทรต
- 5.4 การหาจุดยุติและการเลือกอินดิเคเตอร์
- 5.5 เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ
- 5.6 การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรต
- 5.7 สรุป

บทที่ 6 กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส

6 ชั่วโมง

- 6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับกรด-เบส
- 6.2 การแตกตัวของน้ำ
- 6.3 การแตกตัวของกรดและเบส
- 6.4 การคำนวณ pH และ pOH
- 6.5 กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน
- 6.6 ปฏิกริยาระหว่างกรดและเบส
- 6.7 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส
- 6.8 สารละลายบัฟเฟอร์
- 6.9 อินดิเคเตอร์กรด-เบส
- 6.10 การไทเทรตกรด-เบส และกราฟการไทเทรตแบบต่าง ๆ
- 6.11 แผนภาพการไทเทรตโดยการคำนวณ
- 6.12 ประโยชน์ของการไทเทรตกรด-เบส
- 6.13 สรุป

บทที่ 7 การไทเทรตแบบตกตะกอน

3 ชั่วโมง

- 7.1 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกริยาการตกตะกอน
- 7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกราฟของการไทเทรต
- 7.3 กราฟการไทเทรตสารละลายผสม
- 7.4 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน
- 7.5 การประยุกต์ใช้การไทเทรตแบบตกตะกอน
- 7.6 สรุป

บทที่ 8 ปฏิกริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกริยารีดอกซ์

6 ชั่วโมง

- 8.1 ทบทวนเกี่ยวกับปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.2 การดุลสมการรีดอกซ์
- 8.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 8.4 สมการของเนินสต์
- 8.5 การไทเทรตของปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.6 กราฟการไทเทรตของปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.7 อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตแบบปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.8 การหาปริมาณของสารโดยอาศัยปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.9 สรุป

บทที่ 9 การไทเทรตแบบปฏิกริยาการเกิดสารประกอบสารเชิงซ้อน

3 ชั่วโมง

- 9.1 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.2 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.3 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.4 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์
- 9.5 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอนินทรีย์
- 9.6 ผลของ pH กับส่วนประกอบของสารละลายอีดีทีเอ
- 9.7 การสร้างกราฟของการไทเทรตด้วยอีดีทีเอ
- 9.8 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วยอีดีทีเอ
- 9.9 เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอีดีทีเอ
- 9.10 ความสามารถเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.11 สรุป

บทที่ 10 คุณภาพวิเคราะห์

6 ชั่วโมง

- 10.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ
- 10.2 เทคนิคที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ
- 10.3 การวิเคราะห์ไอออนลบ
- 10.4 การวิเคราะห์ไอออนบวก
- 10.5 สรุป

กิจกรรมการเรียนการสอน

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 มาก่อนเข้าเรียนในแต่ละครั้ง
2. ผู้สอนบรรยายเนื้อหา ทฤษฎี โดยผ่านเครื่องฉายภาพมัลติมีเดียและแสดงยกตัวอย่างการคำนวณโดยอธิบายทีละขั้นตอนบนกระดาน
3. ผู้สอนบรรยาย แนะนำการค้นหาข้อมูลเพิ่มเติมจากสื่ออื่น ๆ
4. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
5. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน
6. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เองเพิ่มเติม แล้วเขียนส่งเป็นรายงาน
7. ให้นักศึกษาทำแบบทดสอบย่อยก่อนและหลังเรียนในบางบทเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อบรรยาย
3. เว็บไซต์ในการสืบค้นงานเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์

การวัดผลและการประเมินผล

การวัดผล

คะแนนรวมในการประเมินผล 100 คะแนน

- | | |
|-------------------------|----------|
| 1. คะแนนระหว่างภาคเรียน | 75 คะแนน |
| 1.1 คะแนนเข้าเรียน | 5 คะแนน |
| 1.2 แบบฝึกหัดและการบ้าน | 15 คะแนน |
| 1.3 คะแนนสอบกลางภาค | 55 คะแนน |
| 2. คะแนนสอบปลายภาคเรียน | 25 คะแนน |

การประเมินผล

ช่วงคะแนน	80-100	คะแนนระดับ A
ช่วงคะแนน	75-79	คะแนนระดับ B ⁺
ช่วงคะแนน	70-74	คะแนนระดับ B
ช่วงคะแนน	65-69	คะแนนระดับ C ⁺
ช่วงคะแนน	60-64	คะแนนระดับ C
ช่วงคะแนน	55-59	คะแนนระดับ D ⁺
ช่วงคะแนน	50-54	คะแนนระดับ D
ช่วงคะแนน	0-49	คะแนนระดับ F

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 1

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 1 บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์

- 1.1 ความหมายของเคมีวิเคราะห์
- 1.2 การแบ่งวิธีวิเคราะห์ทางเคมี
- 1.3 กระบวนการในการวิเคราะห์ทางเคมี
- 1.4 ความหมายของศัพท์บางคำทางเคมีวิเคราะห์
- 1.5 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายความหมายและกระบวนการทางเคมีวิเคราะห์ได้
2. ชี้แจงวิธีวิเคราะห์ทางเคมีแบบต่าง ๆ ได้
3. อธิบายความหมายของคำศัพท์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ได้
4. แสดงการนำความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ไปใช้กับงานด้านวิจัยและงานด้านอื่น ๆ ได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 1 เรื่อง บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์มาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนะนำการค้นหาข้อมูลเพิ่มเติมจากสื่ออื่น ๆ
3. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
4. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน
5. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาแบบฝึกหัดทำเองเพิ่มเติม แล้วเขียนส่งเป็นการบ้าน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 1 เรื่อง บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 1
3. เว็บไซต์เกี่ยวกับงานทางด้านเคมีวิเคราะห์ และวารสารทางวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบและซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 1

บทนำและความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์

คนส่วนใหญ่มักเข้าใจเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ ว่าเป็นเพียงแค่การนำตัวอย่างมาเติมสารเคมี หรือทำตามวิธีการหนึ่ง ๆ เป็นขั้นตอนเพื่อให้ได้ค่าและผลที่ต้องการออกมา แล้วนำผลที่ได้มาวิเคราะห์ มาคำนวณหาปริมาณ ความเข้มข้นและรายงานผลก็เพียงพอแล้ว หรือบางทีก็เข้าใจว่า เคมีวิเคราะห์ คือการวิเคราะห์สารใด ๆ ที่จะต้องใช้เครื่องมือที่สะดวก ทันสมัย มาช่วยในการวิเคราะห์ ซึ่งความคิดดังกล่าวอาจจะนำมาซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ไม่ถูกต้อง ไม่เป็นไปตามวัตถุประสงค์ อาจนำมาซึ่งการวิเคราะห์ที่ผิดพลาดได้ทั้งระบบ ดังนั้นการเข้าใจในความหมายและศาสตร์แห่งเคมีวิเคราะห์ที่แท้จริง จะช่วยเป็นหนทางแห่งการแก้ปัญหาต่าง ๆ ได้อย่างถูกต้อง ด้วยความสำคัญดังกล่าวนี้ ทำให้เคมีวิเคราะห์มีบทบาทสำคัญกับงานในสาขาอื่น ๆ ด้วย เช่น ชีวเคมี เคมีอินทรีย์ เคมีอนินทรีย์ เภสัชกรรม สิ่งแวดล้อมและสาขาทางการเกษตร เป็นต้น ดังนั้น ในบทที่ 1 นี้ จะขอเสนอความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ เพื่อนำไปสู่การเรียนรู้ในเรื่องต่าง ๆ ในบทต่อไป

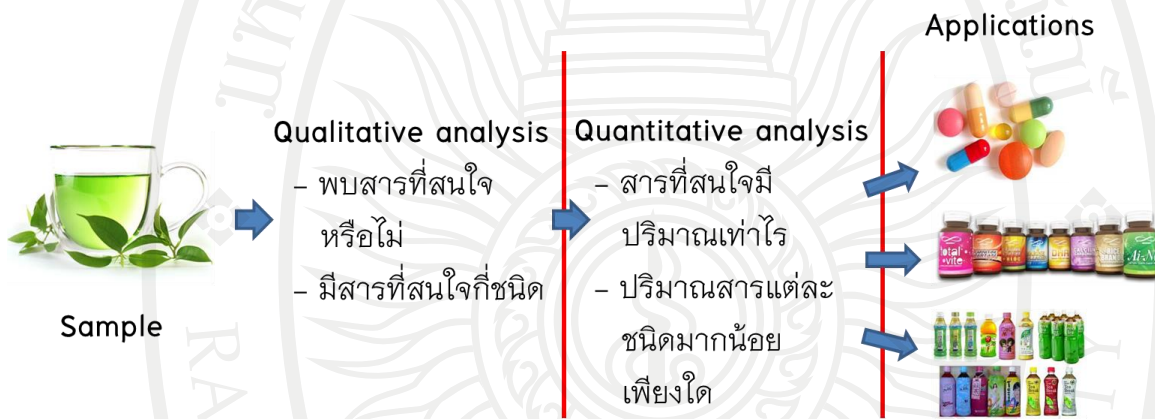
1.1 ความหมายของเคมีวิเคราะห์

เคมีวิเคราะห์ (Analytical chemistry) คือสาขาหนึ่งของวิชาเคมี ที่ว่าด้วยการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารที่สนใจ (Analyte) ในตัวอย่าง (Sample) เพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี และปริมาณของสารที่สนใจนั้น ๆ การวิเคราะห์ทางเคมีแบ่งออกได้เป็น 2 แขนง ได้แก่ การวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ

1.1.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบ โครงสร้าง และชนิดของสาร เพื่อให้ทราบว่าสารที่สนใจคือสารอะไร ประกอบไปด้วยธาตุกึ่งชนิด และแต่ละชนิดมีโครงสร้างอย่างไรบ้าง ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์ตัวอย่างพืชสมุนไพรเพื่อดูว่ามีสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) กี่ชนิด อะไรบ้าง หรือการวิเคราะห์หาสารพิษประเภทยาฆ่าแมลงในผักว่ามีสารพิษชนิดใดบ้างที่ยังคงตกค้างอยู่ในผัก เป็นต้น

1.1.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของสารที่สนใจในตัวอย่างนั้น ๆ เช่น การหาปริมาณสารหนูที่ตกค้างในข้าวสาร การหาปริมาณธาตุไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียมในดินก่อนการเพาะปลูก เป็นต้น

อย่างไรก็ตามขั้นตอนการวิเคราะห์ส่วนใหญ่ มักจะทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพก่อน เพื่อตรวจสอบว่าสารที่สนใจนั้น มีอยู่จริงในตัวอย่างหรือไม่ หรือมีสารอื่น ๆ นอกจากสารที่สนใจปนเปื้อนอยู่มากน้อยเพียงใด เพื่อที่จะสามารถเลือกวิธีการวิเคราะห์ที่เหมาะสม และนำมาหาปริมาณสารที่สนใจได้อย่างถูกต้อง ตัวอย่างการวิเคราะห์ทางเคมีในเชิงคุณภาพและปริมาณแสดงดังภาพที่ 1.1 ดังนั้นจำเป็นต้องมีความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์ เช่น ความรู้พื้นฐานทางเคมี ทฤษฎี หลักการ เทคนิคที่เลือกใช้ อุปกรณ์ เครื่องมือที่จำเป็น ขั้นตอนการวิเคราะห์ การคำนวณ การวิเคราะห์ การรายงานผล และสรุปอภิปรายผลการทดลอง ซึ่งทุกองค์ประกอบจะนำไปสู่การได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง แม่นยำและน่าเชื่อถือได้



ภาพที่ 1.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ทางเคมีในเชิงคุณภาพและปริมาณ

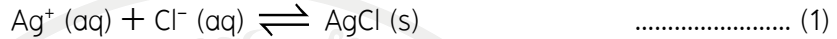
1.2 การแบ่งวิธีวิเคราะห์ทางเคมี

วิธีการวิเคราะห์ทางเคมี (Classification of analysis method) อาจแบ่งได้เป็น 2 แบบใหญ่ ๆ คือ

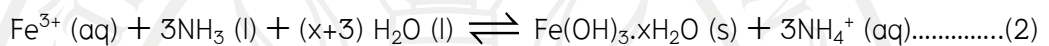
1.2.1 วิธีวิเคราะห์แบบดั้งเดิม (Classical or wet method) เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่ไม่มีการใช้เครื่องมือที่ยุ่งยาก จะใช้เพียงแค่อุปกรณ์ ชั่ง ตวง วัด พื้นฐาน เช่น เครื่องชั่ง บิวเรต ปิเปต ขวดวัดปริมาตร และกระบอกตวง เป็นต้น วิธีนี้จะอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีมาช่วยในการวิเคราะห์ โดยจะทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การเปลี่ยนแปลงสี การตกตะกอน เป็นต้น ตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยวิธีดั้งเดิม คือ

1.2.1.1 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis) ตัวอย่างเช่น การทดสอบว่ามีคลอไรด์ไอออน (Cl^-) อยู่ในสารละลายตัวอย่างหรือไม่ ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์หาปริมาณที่แน่นอน ก็อาจทดสอบด้วยวิธีการง่าย ๆ คือ หยดสารละลายซิลเวอร์-

ไนเตรต (AgNO_3) ลงไปในสารละลายตัวอย่างนั้น ถ้าปรากฏตะกอนขาวขุ่น ก็แสดงว่าในสารละลายนั้นอาจจะมี Cl^- อยู่จริง แสดงปฏิกิริยาการเกิดตะกอนในสมการที่ (1) ดังนี้



อีกตัวอย่างหนึ่งคือการหาปริมาณเหล็กด้วยการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก นำสารตัวอย่างเหล็กมาตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนีย จะเกิดเป็นตะกอนเหล็กไฮดรอกไซด์ จากนั้นก็นำตะกอนไปชั่งและคำนวณหาปริมาณเหล็กในสารตัวอย่างได้ ปฏิกิริยาการตกตะกอนแสดงในสมการที่ (2) ดังนี้



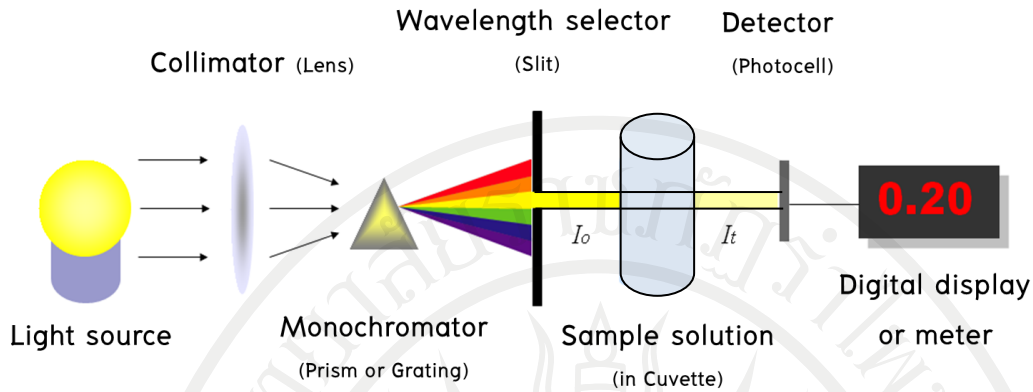
(รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนักแสดงไว้ในบทที่ 4)

1.2.1.2 การวิเคราะห์โดยปริมาตร (Volumetric analysis) เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณกรดอะซิติก (CH_3COOH) ในตัวอย่างน้ำส้มสายชู ทำได้โดยการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อทราบปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ไปในการไทเทรตก็จะทำให้คำนวณหาปริมาณกรด CH_3COOH ในตัวอย่างน้ำส้มสายชูได้ (รายละเอียดเรื่องการวิเคราะห์โดยปริมาตรแสดงไว้ในบทที่ 5)

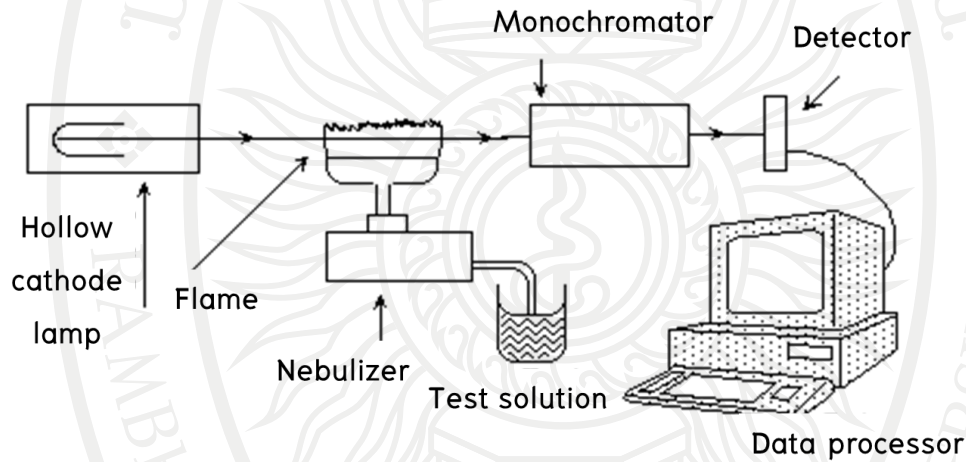
1.2.2 วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (Instrumental method) เป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยเครื่องมือวัดสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารที่สนใจ แล้วเปลี่ยนให้มาเป็นปริมาณสารนั้นได้ การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ อาจแบ่งได้ตามคุณสมบัติทางกายภาพที่ใช้วัดในขั้นสุดท้ายโดยเครื่องมือ นั้น ๆ ดังนี้

1.2.2.1 วิธีวิเคราะห์ที่เกี่ยวกับคลื่นแสง (Optical/spectroscopic methods) เป็นวิธีวิเคราะห์โดยการวัดพลังงานของแสง หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ออกมาจากสารที่สนใจ ซึ่งทำให้เกิดเป็นเทคนิคและวิธีวิเคราะห์หลายวิธี เช่น

(1) การดูดกลืนรังสี (Absorption of radiation) เกิดเป็นเทคนิคยูวี-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (UV-visible absorption spectroscopy) ดังภาพที่ 1.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic absorption spectroscopy) ดังภาพที่ 1.3



ภาพที่ 1.2 องค์ประกอบของเทคนิคยูวี-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี
ที่มา: (Vo, K., 2016)



ภาพที่ 1.3 องค์ประกอบของเทคนิคเปลวอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี
ที่มา: (New Mexico State University, 2016)

(2) การปล่อยรังสี (Emission of radiation) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการคายรังสีหรือคายแสง ได้แก่ เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy) โมเลกุลลิวมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี (Molecular luminescence spectroscopy) เป็นต้น

(3) การกระเจิงแสง (Scattering of radiation) และการวิเคราะห์ทางเทอร์บิดิเมตรี (Turbidimetry) เป็นเทคนิคที่ใช้ปรากฏการณ์การกระเจิงรังสี ศึกษาความขุ่นของสารพวกคอลลอยด์

(4) การหักเหของรังสี (Refraction of radiation) ใช้หลักการหักเหเมื่อรังสีผ่านตัวกลางที่มีความหนาแน่นต่างกัน ตัวอย่างเช่น เทคนิครีแฟรกโตเมตรี (Refractometry)

(5) การเลี้ยวเบนของรังสี (Diffraction of radiation) อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสี เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดเป็นเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตเมตรี (X-ray diffractometry) เป็นต้น

(6) เทคนิคอื่น ๆ เช่น การเปล่งแสงทางเคมี (Chemiluminescence) เกิดจากการวาวแสงและการเรืองแสงเมื่อโมเลกุลของสารบางชนิดได้รับพลังงานการแผ่รังสีแล้วขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น และเมื่อกลับมาถึงสถานะพื้นก็จะให้พลังงานการแผ่รังสีออกมาหรือให้แสงออกมา

1.2.2.2 วิธีวิเคราะห์โดยการใช้ไฟฟ้า (Electroanalytical methods) เป็นวิธีวิเคราะห์โดยการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับชนิดหรือปริมาณสารที่สนใจ ตัวอย่างเทคนิคที่สำคัญและการประยุกต์ที่สำคัญ เช่น

(1) เทคนิคโพเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) เป็นการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) ซึ่งจะสัมพันธ์กับแอกติวิตี (Activity) ของไอออนในเชิงลอการิทึม (Logarithm) ตามสมการเนินสต์ ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ เช่น การวัด pH ด้วยขั้วไฟฟ้าแก้ว ดังภาพที่ 1.4 และการวัดโพแทสเซียมไอออนด้วยขั้วไฟฟ้าเลือกจำเพาะโพแทสเซียม (K) เป็นต้น



ภาพที่ 1.4 เครื่อง pH-meter

(2) เทคนิคคอนดักโทเมตรี (Conductometry) เป็นการวัดค่าการนำไฟฟ้า (L) ของสารละลาย โดยให้ศักย์ไฟฟ้า (V) ขั้วไฟฟ้าที่จุ่มลงในสารละลาย และวัดกระแสไฟฟ้า (I) ที่ไหลผ่านสารละลาย ก็จะได้ค่าการนำไฟฟ้า ($L=I/V$) โดยมีความสัมพันธ์แบบผันตรงกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ เช่น การวัดความบริสุทธิ์ของน้ำ

(3) เทคนิคแอมเพอโรเมตรี (Amperometry) เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าที่คงที่กับขั้วไฟฟ้าและติดตามการวัดกระแสไฟฟ้าเทียบกับเวลา ซึ่งกระแสที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยาได้ที่ศักย์ไฟฟ้านั้น ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ เช่น การหาปริมาณออกซิเจนละลายด้วยหัววัด DO

(4) เทคนิคคูลอมเมตรี (Coulometry) เป็นการวัดประจุหรือปริมาณไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเพื่อหาปริมาณของสารที่มีอยู่ในสารละลาย โดยทำการอิเล็กโทรไลซิสสารอย่างจำเพาะและให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ เช่น การหาปริมาณน้ำโดย Karl Fisher titration

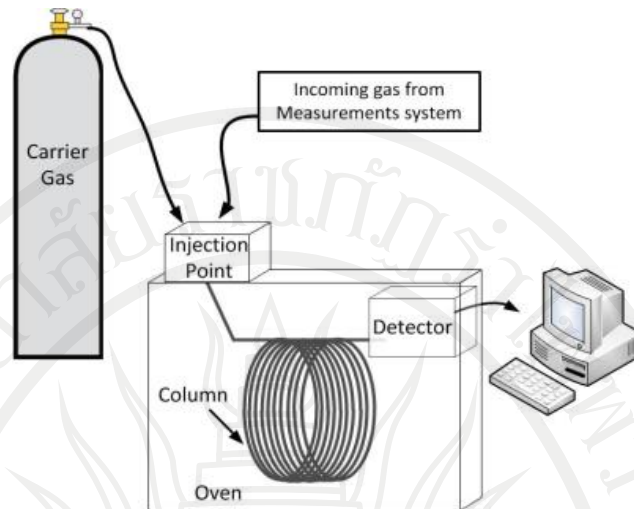
(5) เทคนิคโพลารोगราฟี (Polarography) และโวลแทมเมตรี (Voltammetry) เป็นเทคนิคที่ให้ศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงแก่ขั้วไฟฟ้าในรูปแบบที่เหมาะสม แล้ววัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ศักย์ต่าง ๆ สารแต่ละชนิดอาจเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน ขนาดกระแสไฟฟ้าแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่เกิดปฏิกิริยา การประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่จะใช้ศึกษาปฏิกิริยาเคมีและไฟฟ้าเคมีของสารต่าง ๆ ใช้หาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์สารที่สนใจ

1.2.2.3 วิธีวิเคราะห์ทางโครมาโทกราฟี (Chromatographic methods) เป็นเทคนิคการแยกสารที่ผสมกันอยู่หลาย ๆ สารให้ออกจากกันเป็นส่วน ๆ และสามารถหาปริมาณของสารแต่ละชนิดที่แยกออกมาได้ (แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, 2555 : 208) ตัวอย่างเทคนิคทางโครมาโทกราฟี เช่น

(1) แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC), แก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (Gas chromatography/Mass spectrometry, GC/MS) ตัวอย่างองค์ประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟีโดยทั่วไป แสดงดังภาพที่ 1.5

(2) โครมาโทกราฟีของเหลว (Liquid chromatography, LC), ลิดวิต-โครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (Liquid chromatography/Mass spectrometry, LC/MS)

(3) ไอออนโครมาโทกราฟี (Ion chromatography, IC)



ภาพที่ 1.5 องค์ประกอบของแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC)
ที่มา: (Earth System Research Laboratory, 2016)

1.2.2.4 วิธีวิเคราะห์ทางแมสสเปกโทรเมตรี (Mass spectrometry) เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้วัดค่ามวลต่อประจุ (Mass-to-charge ratio, m/z) ของไอออนที่เกิดจากการไอออไนซ์ ถ้าโมเลกุลของสารตัวอย่างที่เกิดการไอออไนซ์แต่ไม่เกิดการแตกตัวเมื่อไปถึงส่วนตรวจวัดได้ ค่า m/z ของสารดังกล่าวก็จะมีค่าเท่ากับมวลโมเลกุลของสารนั้น เรียกว่า ไอออนโมเลกุล (Molecular ion) แต่ถ้าโมเลกุลของสารตัวอย่างที่เกิดการไอออไนซ์และเกิดการแตกตัว (Fragmentation) เป็นส่วนย่อยต่าง ๆ ด้วยจะเรียกว่า ไอออนย่อย (Fragmentation ion) ไอออนโมเลกุลจะเป็นประโยชน์สำหรับการตรวจสอบโมเลกุลของสารตัวอย่าง ส่วนไอออนย่อยจะช่วยในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างได้ จากหลักการนี้ทำให้เกิดเป็นเครื่องมือแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์สารผสม แต่จะมีปัญหาจากความซับซ้อนของไอออนที่แตกตัวเป็นจำนวนมาก ดังนั้น จึงนิยมนำเครื่องมือแมสสเปกโตรมิเตอร์ต่อเข้ากับเทคนิคการแยกเกิดเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์สารตัวอย่างมากยิ่งขึ้น เช่น GC/MS, GC/MS/MS และ LC/MS เป็นต้น

1.2.2.5 วิธีวิเคราะห์โดยวัดพลังงานความร้อน (Thermal methods) เป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยการวัดสัญญาณจากการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางกายภาพ การศึกษาปฏิกิริยาเคมี เพื่อหาว่าสารตัวอย่างนั้นมีสมบัติและลักษณะพิเศษอย่างไรเมื่อได้รับความร้อน ตัวอย่างกลุ่มของเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน คือ (แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, 2555 : 1)

(1) Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นการวัดมวลของสารซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในขณะที่สารได้รับความร้อนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้

(2) Derivative thermogravimetry (DTG) เป็นการวัดอัตราการสูญเสียมวล โดยพล็อตกราฟกับอุณหภูมิ

(3) Differential thermal analysis (DTA) เป็นเทคนิคที่วัดอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง

(4) Differential scanning calorimetry (DSC) เป็นเทคนิคการวัดพลังงานที่แตกต่างกันจากการใส่พลังงานเข้าไปในสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง

(5) Thermomechanical analysis (TMA) เป็นการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ให้แรงคงที่ขนาดต่ำแก่วัสดุและวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงขนาดหรือมิติของวัสดุ ซึ่งงานเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิหรือเวลา

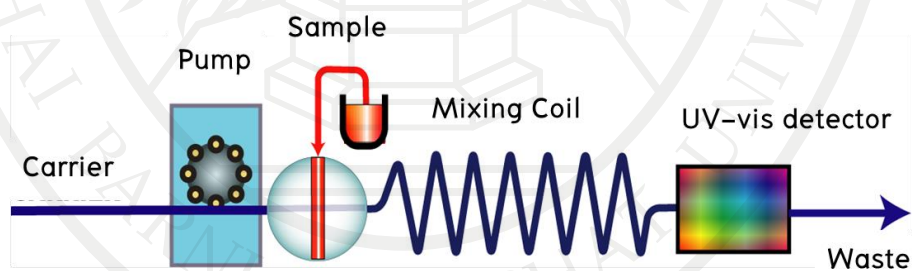
1.2.2.6 วิธีวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic methods) เป็นวิธีการวิเคราะห์ความเร็ว หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี การหาอันดับของปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วย และนำมาใช้ตรวจสอบความเข้มข้นของสารที่สนใจ ตัวอย่างทางการวิเคราะห์ด้านจลนพลศาสตร์ เช่น จลนพลศาสตร์ของเอนไซม์ (Enzyme kinetics) เป็นการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Reaction rate) และการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปัจจัยบางอย่าง เพื่อทำความเข้าใจกลไกการทำงานของเอนไซม์นั้น ๆ ได้ เป็นต้น

1.2.2.7 วิธีวิเคราะห์ทางเคมีนิวเคลียร์ (Nuclear chemistry methods) เป็นการวิเคราะห์โดยอาศัยสมบัติทางนิวเคลียร์ สารกัมมันตรังสีซึ่งเป็นพวกที่สามารถให้รังสีต่าง ๆ ออกมาได้เมื่อทิ้งไว้ เช่น รังสีแกมมา บีตาหรือโพซิตรอน โดยพลังงานที่ออกมามีค่าต่าง ๆ กันตลอดจนครึ่งชีวิตก็แตกต่างกัน ทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสารกัมมันตรังสีนั้นคืออะไร โดยที่ปริมาณรังสีจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณสารกัมมันตรังสี นั้น ๆ ตัวอย่างเทคนิคที่นำไปใช้ทางเคมีวิเคราะห์ ได้แก่

(1) การวิเคราะห์ด้วยการอาบรังสีนิวตรอน (Neutron activation analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุ และปริมาณธาตุในตัวอย่าง โดยการทำให้ไอโซโทปเสถียร กลายเป็นไอโซโทปกัมมันตรังสี ซึ่งจะสลายตัวกลับเป็นไอโซโทปเสถียร โดยการปลดปล่อยรังสีที่มีพลังงานจำเพาะของแต่ละไอโซโทปออกมา

(2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไอโซโทปไดลูชัน (Isotope dilution analysis) ใช้การทำให้สารกัมมันตรังสีที่ทราบปริมาณแน่นอน ผสมลงไปในตัวอย่างเป็นสารชนิดเดียวกันจนได้สมดุล แล้วนำไปดูว่าสารกัมมันตรังสีที่เติมลงไปนั้นถูกทำให้เจือจางไปเท่าใด ก็จะสมารถหาออกมาเป็นค่าปริมาณของสารในตัวอย่างเป็นได้

1.2.2.8 วิธีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูอิดอินเจคชันอะนาลิซิส (Flow injection analysis, FIA) เป็นการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างอัตโนมัติ โดยการฉีดสารละลายของสารตัวอย่างเข้าไปในกระแสของสารเคมีซึ่งเป็นตัวพาที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง และปราศจากช่องอากาศคั่นภายในท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก มีอัตราการไหลของสารที่คงที่ตลอดการทดลอง โดยใช้ปั๊มหรือการยกสารเคมีขึ้นให้สูง สารตัวอย่างจะเข้าผสมกับกระแสตัวพาแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น เช่น เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีการเปลี่ยนแปลงสี การเปลี่ยนแปลงค่า pH และการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งกระแสตัวพาจะพาเอาผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นเข้าสู่ฟลูอิดรูเซลล์ (Flow through cell) ในเครื่องตรวจวัด (Detector) ซึ่งมีหลายแบบหลายชนิด ขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของสารที่ต้องการวิเคราะห์ การเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจะถูกบันทึกโดยเครื่องบันทึกสัญญาณ (Recorder) หรือ คอมพิวเตอร์ สัญญาณของสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่าง ศึกษาได้จากตัวอย่างของพีค (Peak height) ความกว้างของพีค (Peak width) พื้นที่ใต้พีค (Peak area) เป็นต้น สามารถหาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบกับสัญญาณของสารละลายมาตรฐาน ตัวอย่างระบบ FIA อย่างง่าย แสดงดังภาพที่ 1.6



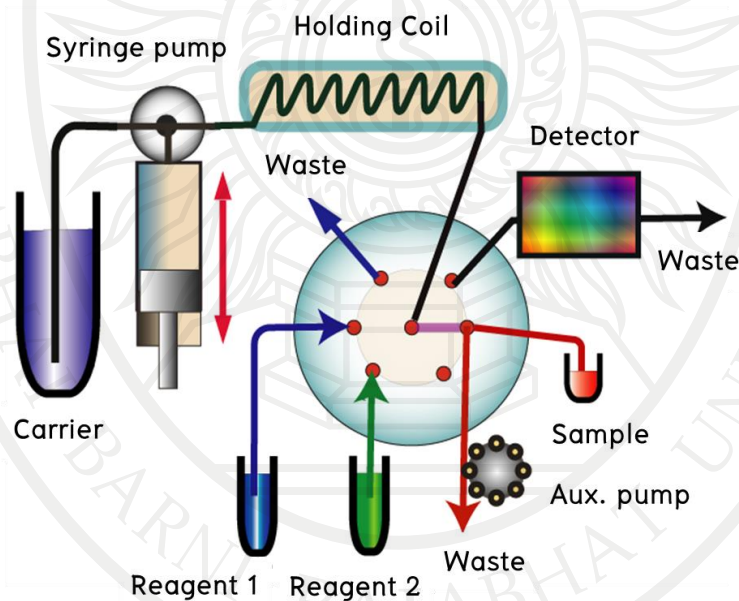
ภาพที่ 1.6 ระบบฟลูอิดอินเจคชันอะนาลิซิส

ที่มา: (Moonrungssee, N., 2012)

ตัวอย่างการนำเอาเทคนิค FIA มาประยุกต์ใช้ในหลาย ๆ ด้านดังนี้ (แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, 2555 : 593)

- (1) เอฟไอเออย่างง่าย (Simple-FIA) ระบบไม่ซับซ้อน ดูแลและแก้ไขง่าย
- (2) เอฟไอเอ-ไทเทรชัน (FIA-titration)
- (3) โซลเวนท์เอ็กแทรคชัน-เอฟไอเอ (Solvent extraction-FIA system)
- (4) เอฟไอเอ-เคมีลูมิเนสเซนส์ (FIA-chemiluminescence)
- (5) เอฟไอเอ-เอเอเอส (FIA-AAS system)
- (6) รีเวอร์ส-เอฟไอเอ (Reverse FIA system)

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเอฟไอเอขั้นสูงขึ้นมาเพื่อลดขนาดของเครื่องมือและปริมาณสารเคมีที่ใช้ เช่น ซีควนเชียลอินเจคชันอะนาลิซิส (Sequential injection analysis, SIA) (ภาพที่ 1.7), แลป-ออน-วาล์ว (Lab-on-valve หรือ LOV), แลป-ออน-อะ-ชิพ (Lab-on-a-chip, LOC) เป็นต้น



ภาพที่ 1.7 ระบบซีควนเชียลอินเจคชันอะนาลิซิส

ที่มา: (Moonrungsee, N., 2012)

จากข้อมูลทั้งหมดเบื้องต้นสามารถแบ่งวิธีวิเคราะห์ได้ตามขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ได้ดังตารางที่ 1.1 และสามารถสรุปวิธีเคมีวิเคราะห์แบบต่าง ๆ ได้ดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.1 การแบ่งวิธีวิเคราะห์ตามขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

วิธีวิเคราะห์	ขนาดตัวอย่าง
Macro	ประมาณ 100 mg
Semi-micro	ประมาณ 10 mg
Micro	ประมาณ 1 mg
Ultramicro	ประมาณ 0.001 mg หรือ 1 μg
Submicrogram	ประมาณ 0.00001 mg หรือ 0.01 μg

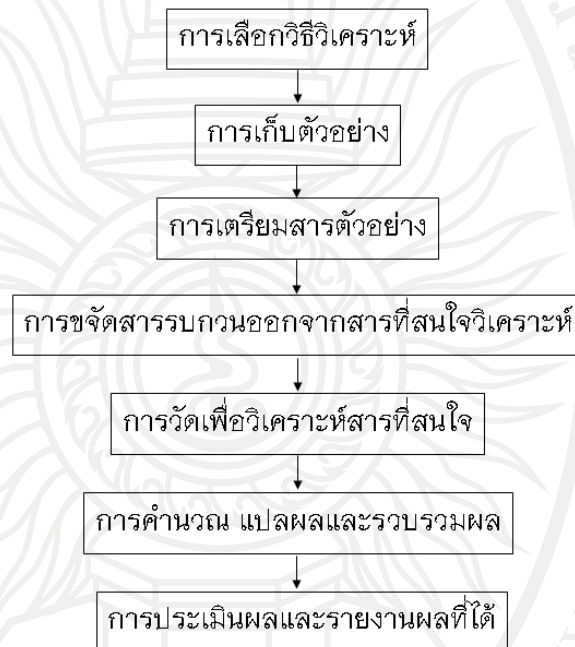
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ตารางที่ 1.2 การแบ่งวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีแบบต่าง ๆ

วิธีวิเคราะห์แบบดั้งเดิม (Classical or wet method)		วิธีวิเคราะห์โดยการใช้เครื่องมือ (Instrumental method)		
วิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis)	วิธีวิเคราะห์โดยปริมาตร (Volumetric analysis)	วิธีวิเคราะห์ที่เกี่ยวกับคลื่นแสง (Optic/spectroscopy method)	วิธีวิเคราะห์โดยการใช้ไฟฟ้า (Electroanalytical method)	วิธีวิเคราะห์อื่น ๆ (Other method)
<ul style="list-style-type: none"> - วิธีการตกตะกอน - วิธีการทำให้ระเหย 	<ul style="list-style-type: none"> - การไทเทรตกรด-เบส - การไทเทรตแบบตกตะกอน - การไทเทรตแบบสารประกอบเชิงซ้อน - การไทเทรตแบบเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ 	<ul style="list-style-type: none"> - ยูวี-วิสิเบิลแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี - อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี - อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี - นิวเคลียร์แมกเนติกส์เรโซแนนซ์ - เฟลมอิมิสชันสเปกโทรสโกปี - เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตเมตรี - เทอร์บิโดเมตรี - รีแฟรกโตเมตรี - โพลาริเมตรี - การเปล่งแสงทางเคมี 	<ul style="list-style-type: none"> - โพเทนชิโอเมตรี - คอนดักทิเมตรี - แอมเพโรเมตรี - คูลอมเมตรี - โพลากราฟีและโวลแทมเมตรี 	<ul style="list-style-type: none"> - โคโรนาโทกราฟี - แมสสเปกโตรเมตรี - การวัดพลังงานความร้อน - จลนพลศาสตร์ - เคมีนิวเคลียร์ - โพลิเมอร์เจกชันอะนาลิซิส

1.3 กระบวนการในการวิเคราะห์ทางเคมี

กระบวนการในการวิเคราะห์ทางเคมีถือเป็นหัวใจสำคัญของนักเคมีทุกคน ที่จะนำมาใช้ในการหาส่วนประกอบและศึกษาธรรมชาติของสาร โดยการอาศัยการวัดสมบัติบางประการของสารและแปลความหมายออกมาเป็นปริมาณของสารนั้นได้ ดังนั้นเมื่อเกิดปัญหาหรือตั้งโจทย์ขึ้นมาแล้ว ก็ต้องมีการพิจารณา วางแผนเพื่อตอบโจทย์ หรือแก้ปัญหานั้นให้ได้ ด้วยกระบวนการทางเคมีวิเคราะห์ซึ่งประกอบไปด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ซึ่งอาจแบ่งออกเป็นขั้นตอนหลัก ๆ ได้ดังภาพที่ 1.8



ภาพที่ 1.8 ขั้นตอนในการวิเคราะห์ทางเคมี

1.3.1 การเลือกวิธีวิเคราะห์

เมื่อต้องการวิเคราะห์สารใด ๆ ก็ตาม การเลือกวิธีวิเคราะห์ (Selecting a method) ถือว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก เพราะการที่จะได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและน่าเชื่อถือได้นั้น วิธีวิเคราะห์ที่เลือกมาก็ต้องมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือด้วยเช่นกัน ในปัจจุบันมีวิธีวิเคราะห์ทางเคมีที่ได้มาตรฐานที่สามารถพิจารณา หรือเลือกหาได้จากหลาย ๆ แหล่งข้อมูล เช่น Association of Official Analytical Chemists (AOAC), บทความทางวิชาการ และเอกสารอ้างอิงต่าง ๆ เป็นต้น นักเคมีวิเคราะห์จะต้องเลือกวิธีที่ดีและเหมาะสมที่สุด

เพื่อที่จะตอบโจทย์หรือวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์นั้น ๆ ได้ ดังนั้นอาจสรุปปัจจัยที่สำคัญสำหรับประกอบการพิจารณาเลือกวิธีวิเคราะห์ได้ดังนี้

1.3.1.1 ความถูกต้องหรือความแม่นยำ (Accuracy) วิธีวิเคราะห์ที่ดีจะต้องมีความถูกต้อง ผลที่ได้ใกล้เคียงกับค่าจริงมากที่สุด หรือให้มีระดับความแม่นยำอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

1.3.1.2 ความไว (Sensitivity) ของวิธีวิเคราะห์ คือ ปริมาณของสารต่ำสุดที่วิธีวิเคราะห์นั้นจะสามารถตรวจวัดได้ นักเคมีวิเคราะห์จะต้องพิจารณาดูว่าสารที่สนใจนั้นมีปริมาณมากน้อยในระดับไหนในตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ เพื่อที่จะสามารถเลือกวิธีวิเคราะห์ที่มีความไวพอที่จะตรวจวัดได้

1.3.1.3 ความเลือกจำเพาะ (Selectivity) วิธีที่เลือกมาวิเคราะห์สารที่สนใจในตัวอย่าง ควรจะต้องมีความจำเพาะกับสารที่สนใจเท่านั้น หรือถูกรบกวนจากสารอื่น ๆ ในตัวอย่างน้อยที่สุด เกิดผลต่อการวิเคราะห์น้อยที่สุด เพื่อลดความคลาดเคลื่อนของผลการวิเคราะห์ให้ได้

1.3.1.4 ข้อดี-ข้อเสียของวิธีวิเคราะห์ ในปัจจุบันวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีอาจจะมีข้อดีมากมายแต่ในขณะเดียวกันก็มีข้อเสียมากด้วยเช่นกัน ดังนั้น ในการเลือกวิธีวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับงานใด ๆ ควรจะต้องมาพิจารณาทั้งข้อดีและข้อเสียของหลาย ๆ วิธี เพื่อประกอบการพิจารณาเลือกใช้ด้วย เช่น ในบางวิธีให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความไวมาก ๆ แต่มีแก๊สที่เป็นพิษเกิดขึ้นมาระหว่างการวิเคราะห์ วิธีนี้ก็ยังไม่เหมาะสมสำหรับห้องปฏิบัติการที่ไม่สามารถจัดการแก๊สพิษนั้น ๆ ได้ เป็นต้น

1.3.1.5 เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ (Speed) วิธีการวิเคราะห์บางวิธีให้ความแม่นยำสูงมาก แต่มีขั้นตอนการวิเคราะห์หลายขั้นตอนจึงต้องใช้เวลาานาน ทำให้ได้ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างในความถี่ต่ำ ซึ่งอาจจะหาวิธีที่มีขั้นตอนน้อยลงเพื่อลดเวลาในการวิเคราะห์ ถึงแม้ว่าวิธีนั้นจะมีความแม่นยำน้อยลง แต่ถ้าผลอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ ก็จะเป็นวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมกับงานนั้น ๆ มากกว่า

1.3.1.6 ค่าใช้จ่าย (Cost) การที่จะได้ผลออกมาให้คุ้มค่ากับการวิเคราะห์นั้น ค่าใช้จ่ายถือเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งวิธีที่เหมาะสมไม่จำเป็นที่จะต้องใช้เครื่องมือราคาแพงหรือเป็นวิธีการยาก ๆ เครื่องมือที่ง่ายและไม่แพงก็เป็นเครื่องมือที่ดีและเหมาะสมได้เช่นกัน ขอเพียงแค่วิเคราะห์สารที่สนใจได้ตรงตามโจทย์ ให้ผลถูกต้องน่าเชื่อถือ วิธีนั้นก็ถือว่าเหมาะสมแล้ว

1.3.1.7 ความพร้อมของห้องปฏิบัติการที่มีอยู่ บางครั้งปัจจัยนี้มักจะถูกมองข้าม มักจะนึกถึงแต่เครื่องมือดี ๆ วิธีวิเคราะห์ง่าย ๆ จนลืมนึกไปว่าวิธีนั้นดีจริงแต่พร้อมที่จะทำในห้องปฏิบัติการที่มีอยู่หรือไม่ เช่น ต้องการวิเคราะห์หาธาตุเหล็กด้วยเทคนิคอะตอมมิก-แอฟซอร์พชันสเปกโทรสโกปี แต่ห้องปฏิบัติการไม่มีอุปกรณ์แหล่งกำเนิดแสง (Light source) สำหรับการวิเคราะห์เหล็ก วิธีนี้ก็ถือว่าไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ ซึ่งอาจจะหาวิธีอื่นมาวิเคราะห์แทน เช่น วิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนักหรือตกตะกอนเหล็กออกมาจากสารตัวอย่าง ซึ่งถ้าสามารถทำได้กับสารตัวอย่างนั้น ๆ วิธีนี้ก็ถือว่าเป็นทางเลือกที่ดีมากกว่าการลงทุนซื้อแหล่งกำเนิดแสงซึ่งมีราคาแพงก็เป็นได้

1.3.2 การเก็บตัวอย่าง

การเก็บตัวอย่าง (Sampling) ตัวอย่างที่เก็บจะต้องสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาสารที่สนใจได้ และที่สำคัญจะต้องเป็นตัวแทนของตัวอย่างทั้งหมด (Representative) ดังนั้นวิธีในการเก็บตัวอย่างต้องเป็นวิธีที่มีการยอมรับ มีขั้นตอนที่ถูกต้อง และหลังจากเก็บตัวอย่างมาแล้วควรจะต้องรู้เทคนิคในการเก็บรักษาตัวอย่างก่อนทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยหลักสำคัญของการเก็บตัวอย่าง อาจสรุปได้ดังนี้

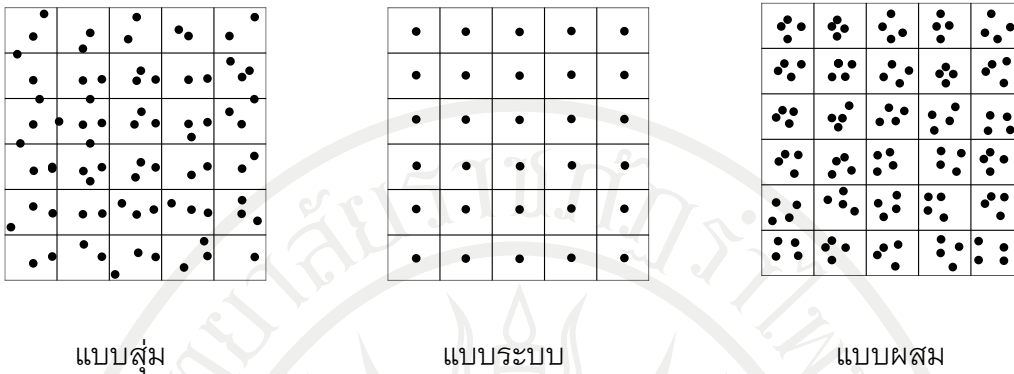
1.3.2.1 วัตถุประสงค์ของการเก็บตัวอย่างต้องชัดเจน ก่อนที่จะเก็บตัวอย่างควรวางแผนให้รอบคอบ เช่น คิดก่อนว่าเก็บมาเพื่อที่จะทำอะไร วิเคราะห์หาอะไรในตัวอย่าง และคาดคะเนปริมาณสารที่จะตรวจพบ เป็นต้น

1.3.2.2 ลักษณะของตัวอย่าง พิจารณาทางกายภาพของตัวอย่างที่จะเก็บ เช่น ตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวหรือไม่ สถานะของตัวอย่างเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส ในตัวอย่างน่าจะมีองค์ประกอบอะไรบ้าง ความเสถียรของตัวอย่าง เป็นต้น

1.3.2.3 จำนวนและปริมาณของตัวอย่างต้องเพียงพอต่อการวิเคราะห์ ซึ่งก็ต้องดูความง่ายของการหาตัวอย่าง และสุดท้ายต้องคำนึงถึงระยะห่างของสถานที่เก็บตัวอย่างกับห้องปฏิบัติการ หรือห้องที่ทำการวิเคราะห์

1.3.2.4 การเก็บรักษาตัวอย่างที่ได้มา เมื่อได้ตัวอย่างมาแล้วต้องเก็บรักษาอย่างถูกวิธีเพื่อรักษาสภาพของสารที่สนใจไม่ให้หายหรือสลายไปก่อนที่เข้าสู่กระบวนการตรวจวัดต่อไป

การเก็บตัวอย่างอาจใช้เกณฑ์ทางสถิติเข้ามาช่วยได้ โดยแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ แบบสุ่ม (Random sampling) ต้องเก็บตัวอย่างมาก ๆ แบบที่เป็นระบบ (Systematic sampling) เก็บตัวอย่างตามแผน ตามเวลาที่กำหนด และแบบผสม (Mix sampling) คือแบบสุ่มและแบบที่เป็นระบบผสมกัน แสดงดังภาพที่ 1.9



ภาพที่ 1.9 ลักษณะการเก็บตัวอย่างแบบต่าง ๆ

1.3.3 การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์หรือหาปริมาณสารที่สนใจในตัวอย่าง ส่วนใหญ่ต้องมีการเตรียมตัวอย่าง (Treatment of sample) ที่เหมาะสม เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาการหายไปของสารที่สนใจในตัวอย่าง หรือเพื่อลดตัวรบกวนอื่น ๆ ที่จะมีผลต่อการวิเคราะห์ หรือเพื่อให้สารที่สนใจจะวิเคราะห์อยู่ในสถานะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออื่น ๆ อีกทั้งเพื่อให้ได้ความเข้มข้นหรือปริมาณของสารที่สนใจให้อยู่ในช่วงการตรวจวัดที่เหมาะสม การเตรียมตัวอย่างทำได้หลายวิธี เช่น

1.3.3.1 การละลาย (Dissolution) เป็นการเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือสารละลาย ซึ่งสารหรือตัวอย่างที่เป็นของแข็งบางตัวไม่ละลายน้ำ หรือละลายได้เล็กน้อยก็ต้องหาตัวทำละลายที่เหมาะสมอื่น ๆ มาทำการละลาย ซึ่งตัวทำละลายที่ดีไม่ควรจะส่งผลต่อการวิเคราะห์หรือเกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง

1.3.3.2 การย่อย (Digestion) ใช้ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่ละลายในตัวทำละลายในสภาวะปกติ จึงต้องมีการใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้น โดยการใช้กรด เบส สารออกซิไดส์ หรือเอนไซม์ ช่วยในการย่อยสาร ซึ่งข้อควรระวังก็คือ สารที่สนใจวิเคราะห์ก็อาจจะสลายตัวหรือเกิดการสูญเสียได้

1.3.3.3 การหลอม (Fusion) มักใช้กับสารที่ย่อยสลายยาก ไม่สามารถทำได้ด้วยการย่อยปกติ โดยจะผสมตัวอย่างกับสารช่วยหลอมซึ่งมีหลายชนิดให้เลือกใช้ แล้วทำการหลอมรวมกันที่อุณหภูมิสูง (100–1000 °C) ในถ้วยที่ทำมาจาก แพลทินัม (Pt) คาร์บอน (C) ซิลิกา (SiO₂) และ Porcelain ซึ่งทนความร้อนและไม่เกิดปฏิกิริยา (Inert) จะได้สารประกอบใหม่ นำไปละลายได้ง่ายขึ้น

1.3.3.4 การแยก (Separation) การแยกสารที่สนใจหาปริมาณออกจากสารอื่น ๆ ซึ่งอาจรบกวนการวิเคราะห์ ตัวอย่างการแยกที่เกิดขึ้นระหว่างสองสถานะ (Phases) เช่น ของแข็ง-ของเหลว (Dissolution, Precipitation และ Co-precipitation, Crystallization, Ion-exchange, Thin layer adsorption, Filtration, Solid phase extraction, Decantation) ของเหลว-ของเหลว (Solvent extraction, Dialysis, Paper chromatography, Liquid-liquid chromatography) ของเหลว-แก๊ส (Distillation, Volatization, Evaporation, Gas liquid chromatography (GLC), Gas diffusion membrane) ของแข็ง-แก๊ส (Evaporation, Pervaporation, Sublimation, Gas solid chromatography (GSC), Filtration) เป็นต้น

1.3.3.5 การทำให้เจือจาง (Dilution) การนำสารที่มีอยู่แล้วมาทำให้เจือจางเพื่อให้ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่สนใจจะวิเคราะห์อยู่ในช่วงที่เหมาะสม หรือเพื่อช่วยลดตัวรบกวนต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง

1.3.3.6 การเพิ่มความเข้มข้น (Pre-concentration) การนำสารละลายที่มีอยู่แล้วมาทำให้เข้มข้นขึ้น เพื่อที่จะสามารถตรวจวัดค่าได้

1.3.4 การขจัดสารที่รบกวนออกจากสารที่สนใจวิเคราะห์

ก่อนที่จะทำการวัดสารจะต้องเลือกวิธีที่มีความเลือกจำเพาะสูง คือไม่มีการรบกวนจากสารอื่น เพื่อให้สัญญาณที่ได้ออกมา จากสารที่สนใจวิเคราะห์เท่านั้น แต่ในความเป็นจริงมักจะหลีกเลี่ยงการรบกวนจากสารอื่นไม่ได้ บางครั้งจึงมีขั้นตอนการขจัดสารที่รบกวน (Eliminating interference) เพิ่มเข้ามาในกระบวนการวิเคราะห์ ในขั้นก่อนจะเข้าสู่ขั้นตอนการตรวจวัด

สารที่เป็นตัวรบกวนในกระบวนการวิเคราะห์อาจจะทำการขจัดออกได้ โดยวิธีการแยก การตกตะกอน การสกัดออกด้วยตัวทำละลาย การใช้วิธีทางโครมาโทกราฟี หรืออาจทำการเติมสารที่เรียกว่า Masking agent ลงไป เพื่อเปลี่ยนสารรบกวนให้เป็นสารอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งจะไม่ไปรบกวนหรือทำปฏิกิริยาแบบเดียวกับสารที่สนใจวิเคราะห์

1.3.5 การวัดเพื่อวิเคราะห์สารที่สนใจ

เมื่อได้วิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมและเตรียมสารตัวอย่างได้ถูกต้องพร้อมที่จะทำการวัดแล้ว ก็เข้าสู่ขั้นตอนการวัดสารที่สนใจ (Measurements to analyze) ในตัวอย่างนั้น ๆ ซึ่งในการวัดควรจะต้องมีการวัดซ้ำหลาย ๆ ครั้ง เพื่อได้ผลที่แน่นอน ถูกต้อง วิธีการวัดอาจแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

1.3.5.1 การวัดแบบใช้วิธีปริมาณสัมพันธ์ โดยสารที่ต้องการวัดอาจถูกทำให้แยกสลาย หรือทำปฏิกิริยากับสารอื่นแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ จากนั้นก็จะทำการวัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น หรือรีเอเจนต์ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา แล้วนำความสัมพันธ์ หรือผลที่ได้มาคำนวณหาสารที่สนใจได้ วิธีที่กล่าวมานี้จะเกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์แบบดั้งเดิม คือวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนัก และวิธีวิเคราะห์โดยปริมาตร

1.3.5.2 การวัดแบบต้องใช้เครื่องมือ เป็นการวัดสมบัติทางกายภาพของสาร ทำการวัดโดยที่ต่ออาศัยสารมาตรฐานในการเปรียบเทียบ รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 1.2.2

1.3.6 การคำนวณ แปลผลและรวบรวมผล

วิธีการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับผลที่ต้องการรายงาน อาจจะคำนวณในรูปของร้อยละ หรือความเข้มข้นของสารที่สนใจ ในการแปลผลการวิเคราะห์ บางครั้งไม่ได้วัดผลจากค่าที่ออกมาโดยตรง แต่นำค่าที่ได้ไปหาความสัมพันธ์กับค่าที่ต้องการอีกครั้ง ผลที่ได้จะเป็นค่าที่สัมพันธ์กับปริมาณสารที่สนใจ หรืออาจทำการเทียบผลกับสารมาตรฐาน แล้วจึงจะสามารถคำนวณหาปริมาณสารที่สนใจได้

การแปลสัญญาณของการวิเคราะห์มาเป็นผลของสารที่สนใจคือศึกษา ไม่ว่าจะ เป็นเชิงคุณภาพ หรือเชิงปริมาณ จะต้องอาศัยความรู้ทางทฤษฎีและปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องอย่าง ถูกต้อง รวมถึงต้องมีความรอบคอบในการรวบรวมผลที่ได้อีกด้วย เพื่อไม่ให้เกิดความผิดพลาด หรือได้ผลที่ผิดจากขั้นตอนการคำนวณ การเก็บรวบรวมผล หรือการแปลผล ทั้งที่ความจริงแล้วกระบวนการทดลองทุกอย่างได้ทำการวัดถูกต้องแล้ว

1.3.7 การประเมินและรายงานผลที่ได้

หลังจากที่สิ้นสุดกระบวนการวิเคราะห์ และได้ผลการทดลองทั้งหมดแล้ว ก็จะเข้าสู่ขั้นการประเมินผลที่ได้ ว่ามีความน่าเชื่อถือ ถูกต้องมากน้อยเพียงใด ซึ่งจะต้องอาศัยความรู้ทางสถิติเข้ามาช่วยในการประเมินผลด้วย เช่น การหาค่าความแม่นยำ (Precision) ของระบบ การหาค่า Q-test เพื่อดูว่าควรจะตัดค่าบางค่าที่แตกต่างจากค่าส่วนใหญ่ออกได้หรือไม่ ค่า t-test ดูว่าผลที่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ เป็นต้น จากนั้นเมื่อได้ผลที่ผ่านการประเมินอย่างถูกต้องแล้ว ก็จะนำมารายงานโดยแสดงค่าให้ชัดเจนว่า การวิเคราะห์ให้ผลเป็นอย่างไร ตอบโจทย์ที่ตั้งไว้ได้ทั้งหมดหรือไม่ และความน่าเชื่อถือของผลที่ได้ น่าเชื่อถือมากน้อยเพียงใด เป็นต้น

1.4 ความหมายของศัพท์บางคำทางเคมีวิเคราะห์

ในหัวข้อนี้จะขอยกตัวอย่างคำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์ที่อาจจะพบเห็นบ่อย ๆ แสดงดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 คำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์

คำศัพท์	ความหมาย
Accuracy	ความถูกต้องหรือความแม่นยำ ความถูกต้องของเครื่องมือเป็นตัวบอกให้ทราบว่าคุณค่าที่ได้จากการวัดใกล้เคียงกับค่าที่เป็นจริงมากน้อยเท่าใด
Analyte	สารที่สนใจ ส่วนของสารในตัวอย่างที่สนใจจะวิเคราะห์ ต้องการทราบว่ามีส่วนอยู่จริงหรือไม่ หรืออยากทราบชนิด หรือต้องการทราบปริมาณ
Analytical chemistry	เคมีวิเคราะห์ สาขาหนึ่งของวิชาเคมี ที่ว่าด้วยการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารที่สนใจในตัวอย่าง เพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี และปริมาณของสารที่สนใจนั้น ๆ
Assay	การทดสอบ การสอบวิเคราะห์หาปริมาณที่มีความถูกต้องสูง
Baseline	เส้นอ้างอิง เส้น/สัญญาณที่ปรากฏเมื่อยังไม่มีตัวอย่าง
Background	สัญญาณพื้นหลัง หรือค่าที่มาจากส่วนประกอบอื่น ๆ ในระบบ โดยที่ไม่ได้มาจากตัวอย่าง
Blank	แบลงค์ สิ่งเปรียบเทียบกับกระบวนการวัด/วิเคราะห์ ที่ต้องการหาค่า ซึ่งในการวัดนั้นสภาวะการทดลองจะเหมือนกับการวิเคราะห์ตัวอย่าง แต่ไม่มีตัวอย่างนั่นเอง
Calibration	การเทียบมาตรฐาน การหาความถูกต้องของซีตระดับบนเครื่องมือต่าง ๆ
Calibration curve	กราฟมาตรฐาน การทำให้สัญญาณของเครื่องมือที่ใช้สัมพันธ์กับมวล ปริมาตรหรือความเข้มข้นของสารที่ทราบส่วนประกอบที่แน่นอน
Certified reference material (CRM)	วัสดุหรือสารใด ๆ ที่มีค่าหรือความเข้มข้นของสารสามารถสอบกลับได้ และได้รับการรับรองแล้ว
Concentration	ความเข้มข้น ปริมาณของสารหนึ่งที่มีอยู่ในสารอื่น ๆ ที่มีปริมาตรหรือมวลปริมาณหนึ่ง

ตารางที่ 1.3 คำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์ (ต่อ)

คำศัพท์	ความหมาย
Correlation coefficient	สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เป็นค่าที่ใช้วัดทิศทางและระดับของความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงระหว่างตัวแปรสองตัว (X และ Y) ใช้สัญลักษณ์ด้วย r
Error	ความผิดพลาด ความคลาดเคลื่อน ค่าที่ได้ต่างไปจากค่าจริง
Interference	การรบกวน อิทธิพลที่ทำให้สารที่สนใจมีการเปลี่ยนแปลงคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง
Internal standard	สารที่มีปริมาณคงที่และทราบปริมาณที่เติมลงไปในการละลายมาตรฐานและเติมลงไปในตัวอย่าง เพื่อหาอัตราส่วนของสัญญาณของสารที่สนใจและสารที่เติมลงไป
Limit of detection (LOD)	ขีดจำกัดในการตรวจวัด ค่าน้อยที่สุดที่วิธี หรือเครื่องมือสามารถตรวจพบได้ โดยทั่วไปจะเป็นระดับความเข้มข้นของสารที่ให้สัญญาณเท่ากับค่าที่วัดได้จากเบสไลน์บวกกับ 3 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของสัญญาณเบสไลน์
Limit of quantitation (LOQ)	ขีดจำกัดในการวัดเชิงปริมาณ ความเข้มข้นต่ำสุดที่เครื่องสามารถตรวจพบและอ่านค่าได้อย่างถูกต้อง แม่นยำ สามารถรายงานค่าได้ โดยทั่วไปจะเป็นระดับความเข้มข้นของสารที่ให้สัญญาณเท่ากับค่าที่วัดได้จากเบสไลน์บวกกับ 10 เท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของสัญญาณเบสไลน์
Method validation	การตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี เป็นกระบวนการยืนยันความใช้ได้ของวิธีทดสอบในห้องปฏิบัติการอาจกำหนดขึ้นมา
Noise	สัญญาณรบกวน เป็นสัญญาณที่ไม่ต้องการ เนื่องจากเป็นตัวทำให้เกิดความแม่นยำ ความเที่ยงตรง และขอบเขตต่ำสุดของการวัดสูญเสียไป ขนาดของสัญญาณรบกวนมักจะมีขนาดไม่คงที่และไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสัญญาณที่ต้องการวัด
Qualitative analysis	การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบโครงสร้าง และชนิดของสาร

ตารางที่ 1.3 คำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์ (ต่อ)

คำศัพท์	ความหมาย
Quantitative analysis	การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของสารที่สนใจในตัวอย่งนั้น ๆ
Reagent	สารที่ใช้เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาใด ๆ ที่เกี่ยวข้องกับกรวิเคราะห์นั้น
%Recovery	ร้อยละการเอากลับคืน เป็นการเพิ่มความเข้มข้นน้อย ๆ ของสารมาตรฐานที่รู้ค่าที่แน่นอน ลงไปในตัวอย่างเพื่อดูค่าคืนกลับของสารมาตรฐานนั้น ๆ
Reference standard	สารอ้างอิง สารมาตรฐานที่ใช้เพื่อเปรียบเทียบ หรือการชี้เฉพาะ
Repeatability	การทดสอบซ้ำ ๆ ภายใต้สภาวะคงที่ ซึ่งการทดสอบจะต้องทำโดยห้องปฏิบัติการเดียวกัน ตัวอย่างเดียวกัน ภาวะแวดล้อมเดียวกัน ผู้ทดสอบคนเดียวกัน และภายใต้เวลาใกล้เคียงกัน □ □
Representativeness	การเป็นตัวแทน ตัวอย่างในการวิเคราะห์ที่ดีจะต้องเป็นตัวแทนของตัวอย่างทั้งหมด
Reproducibility	ความสามารถในการทำซ้ำ ระดับความใกล้เคียงของค่าที่อ่านได้จากเครื่องมือวัดในเวลาที่แตกต่างกัน
Resolution	ความสามารถในการแยก บอกให้ทราบถึงความสามารถของเครื่องมือในการแยกสัญญาณสองสัญญาณที่ใกล้เคียงกันออกจากกัน
Robustness	ความคงทนของวิธี โดยปกติจะทำเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงวิธีทดสอบ หรือมีการทำวิธีทดสอบขึ้นมาใหม่เท่านั้น
Precision	ความเที่ยงหรือความแม่นยำ เป็นตัวบอกให้ทราบถึง ความสามารถของเครื่องมือวัดในการวัดปริมาณใดปริมาณหนึ่งซ้ำหลาย ๆ ครั้งว่าได้ค่าใกล้เคียงกันหรือไม่
Sample	ตัวอย่าง สารหรือบางส่วนของสารที่ต้องการศึกษาหาข้อมูลรายละเอียดต่าง ๆ ที่อยู่ในสารนั้น
Sensitivity	สภาพไว ความไวของวิธีวิเคราะห์ บ่งบอกระดับปริมาณของสารที่วิธีวิเคราะห์นั้น ๆ จะสามารถตรวจวัดได้

ตารางที่ 1.3 คำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์ (ต่อ)

คำศัพท์	ความหมาย
Selectivity	ความสามารถในการเลือก ความสามารถของเครื่องมือในการวัดปริมาณที่ต้องการทราบค่า เมื่อเปรียบเทียบกับการรบกวนจากสารเจือปนที่อื่น ๆ ที่อยู่ในสารตัวอย่าง
Solubility	การละลาย สภาพการละลายได้ของสาร
Standard	(สาร) มาตรฐาน สารบริสุทธิ์ที่ทราบปริมาณที่แน่นอน

1.5 สรุป

เคมีวิเคราะห์เป็นเคมีสาขาหนึ่ง ที่นอกจากจะมีความสำคัญในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสารที่สนใจในตัวอย่งแล้ว ยังเป็นสาขาที่มีความสำคัญต่องานในสาขาอื่น ๆ อีกด้วย ในปัจจุบันวิธีวิเคราะห์ใหม่ ๆ มักจะใช้เครื่องมือที่ทันสมัยมาช่วยในการวิเคราะห์ เพื่อความสะดวกและรวดเร็ว แต่หลักการหรือขั้นตอนการทำงานส่วนใหญ่ก็ยังคงอาศัยพื้นฐานวิธีวิเคราะห์แบบดั้งเดิม เพราะการที่จะได้ผลดี ถูกต้อง จะต้องเริ่มตั้งแต่อุปกรณ์ เครื่องมือ พื้นฐาน และทักษะการใช้งานเบื้องต้นให้มีการปฏิบัติอย่างถูกต้อง สิ่งสำคัญอีกประการหนึ่งในการวิเคราะห์ทางเคมี คือ กระบวนการในการวิเคราะห์จะต้องสามารถนำไปสู่การวิเคราะห์ผลที่สามารถตอบโจทย์ปัญหาในงานนั้น ๆ ได้ เพื่อให้การวิเคราะห์ หรือการทดลองออกมาแล้วได้ผลที่ต้องการ และแม่นยำมากที่สุด จึงจะเห็นว่าตั้งแต่เริ่มต้นกระบวนการเลือกวิธีวิเคราะห์ การเก็บและการเตรียมสารตัวอย่าง การลงมือวิเคราะห์ การเก็บผล ประมวลผล และรายงานผล โดยทั้งหมดจะต้องอาศัยองค์ความรู้ในหลาย ๆ ด้าน รวมถึงการรู้จักคำศัพท์ทางเคมีวิเคราะห์ เพื่อมาช่วยในการเขียนแผนการวิเคราะห์ การรายงานผล และสรุปผลในขั้นตอนสุดท้ายให้ออกมาถูกต้องมากที่สุด เพราะถ้าเริ่มด้วยกระบวนการที่ผิด ไม่ว่าจะเลือกใช้วิธีเก่าหรือใหม่ เครื่องมือที่ดีมากแค่ไหน ผลการทดลองย่อมมีโอกาสเกิดความผิดพลาดไปด้วย และนำมาซึ่งการรายงานผลการวิเคราะห์ที่ไม่ถูกต้องด้วยนั่นเอง

แบบฝึกหัดบทที่ 1

1. จงให้นิยามของคำว่า Analytical chemistry มาพอสังเขป
2. จงอธิบายความแตกต่างระหว่าง Qualitative analysis และ Quantitative analysis พร้อมยกตัวอย่างประกอบ
3. วิธีวิเคราะห์ทางเคมีแบ่งออกเป็นกี่แบบ อะไรบ้าง
4. จงอธิบายขั้นตอนการวิเคราะห์เชิงปริมาณมาพอสังเขป
5. การตัดสินใจเลือกวิธีวิเคราะห์ ควรพิจารณาจากเหตุผลใดบ้าง
6. สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงเมื่อจะเก็บตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์คืออะไรบ้าง
7. จงยกตัวอย่างการเตรียมสารตัวอย่างในรูปของสารละลายก่อนที่จะทำการวิเคราะห์มาอย่างน้อย 2 วิธี พร้อมทั้งอธิบายการเตรียมมาพอสังเขป
8. จงอธิบายคำศัพท์ต่อไปนี้
 - 8.1 Accuracy
 - 8.2 Precision
 - 8.3 Sensitivity
 - 8.4 Selectivity
 - 8.5 Limit of detection
9. ถ้าต้องการทราบปริมาณกรดอะซิติกในน้ำส้มสายชูที่ขายตามท้องตลาด จะมีวิธีการทดสอบอย่างไร จงอธิบายขั้นตอน หรือในรูปของแผนผัง (Flow chart)
10. ในตัวอย่างแหล่งน้ำแห่งหนึ่ง มีความน่าจะเป็นที่จะพบโลหะหนัก จะมีวิธีทดสอบอย่างไรให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง แม่นยำมากที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- แม่น อมรลิตธี และคณะ. (2555). **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Earth System Research Laboratory. (2016). **Gas chromatography**. (Online). Available : http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/behind_the_scenes/meas_analyzers.html. 16 February 2016.
- Moonrungsee, N. (2012). **Flow Systems for Determination of Some Plant Nutrients in Soil and Evaluation of Inhibitory Activity of Some Enzymes by Substances from Plant**. Doctor of Philosophy Chemistry), Chiang Mai University.
- New Mexico State University. (2016). **Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)**. (Online). Available : <http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/AAS1.html>. 16 February 2016.
- Vo, K. (2016). **Spectrophotometry**. (Online). Available : http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry. 15 February 2016.

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 2

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 2 สถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์

- 2.1 เลขนัยสำคัญ
- 2.2 ค่าเฉลี่ย
- 2.3 ความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์
- 2.4 ความแปรปรวน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
- 2.5 ความถูกต้องและความแม่นยำ
- 2.6 ขีดจำกัดความเชื่อมั่นในข้อมูล
- 2.7 การประเมินผลข้อมูลเชิงสถิติ
- 2.8 ขีดจำกัดของการตรวจวัด
- 2.9 การใช้สถิติร่วมกับโปรแกรม Excel ในการวิเคราะห์ข้อมูล
- 2.10 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายความหมายและกระบวนการทางสถิติในเคมีวิเคราะห์
2. คำนวณค่าทางสถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ได้
3. แสดงการนำความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสถิติไปใช้กับงานด้านเคมีวิเคราะห์ และด้านอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 2 เรื่อง สถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์มาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนะนำการค้นหาข้อมูลเพิ่มเติมจากสื่ออื่น ๆ
3. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
4. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดทำยบทในคาบเรียน
5. ให้นักศึกษาฝึกทำโจทย์หน้าชั้นเรียน
6. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาแบบฝึกหัดทำเองเพิ่มเติม แล้วเขียนส่งเป็นการบ้าน
7. ให้นักศึกษาทำแบบทดสอบย่อยก่อนเรียนและหลังเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 2 เรื่อง สถิติเกี่ยวกับเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 2

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบและซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากการทำโจทย์หน้าชั้นเรียน
4. ประเมินจากผลการศึกษาของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 2

สถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์หาสารใด ๆ ที่สนใจ ขั้นตอนในการวิเคราะห์จะประกอบไปด้วยหลายขั้นตอนตั้งแต่การเก็บตัวอย่างไปจนถึงการรายงานผล ดังได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 1 จะเห็นได้วก่อนที่จะได้ผลการวิเคราะห์ออกมานั้น ต้องใช้ความระมัดระวัง และความรอบคอบในทุกขั้นตอนของการวิเคราะห์เพื่อให้ผลที่ออกมามีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด การรายงานผลจะได้มีความถูกต้องและเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจในงาน ดังนั้นอีกหนึ่งขั้นตอนที่สำคัญในกระบวนการวิเคราะห์ทางเคมี คือ การคำนวณและการประเมินผลการทดลอง ซึ่งการวิเคราะห์ทางสถิติสามารถเข้ามามีบทบาทอย่างมากในเรื่องของการคำนวณ การประเมินความน่าเชื่อถือ และความถูกต้องของผลที่ได้ เช่น การหาค่าเฉลี่ย การหาค่าความคลาดเคลื่อนจากค่าจริง การหาค่าความแม่นยำของระบบ และการหาค่าความผิดพลาด เป็นต้น ในการวิเคราะห์สารใด ๆ ถึงแม้จะทำทุกขั้นตอนได้อย่างครบถ้วนถูกต้องแล้ว แต่ถ้านไม่สามารถรวบรวมผลทั้งหมดมาวิเคราะห์ให้ได้อย่างถูกต้องครบถ้วน ก็จะส่งผลให้การทดลองไม่มีความน่าเชื่อถือ หรือขาดความสมบูรณ์ของงานด้วย

ผลการวิเคราะห์นั้นก็ได้หลายรูปแบบ ขึ้นอยู่กับว่าจะเลือกกระบวนการและเครื่องมืออะไรมาวิเคราะห์สารที่สนใจ เช่น น้ำหนักของสารจากการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก ปริมาตรสารละลายมาตรฐานจากการวิเคราะห์โดยปริมาตร ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดกลืนแสง และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage) จากเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี เป็นต้น ซึ่งข้อมูลต่าง ๆ เหล่านี้ นักเคมีวิเคราะห์ต้องเก็บรวบรวมอย่างถูกต้อง แล้วนำมาวิเคราะห์ผลโดยผู้วิเคราะห์ต้องมีความรู้เกี่ยวกับงานนั้น ๆ รวมถึงความรู้ทางด้านสถิติเข้ามาช่วยคำนวณ แปลผลและอธิบายผลได้ ดังนั้นในบทนี้จะนำเสนอเรื่องสถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ และการคำนวณที่เป็นประโยชน์นำมาปรับใช้กับเคมีวิเคราะห์ได้

2.1 เลขนัยสำคัญ

เลขนัยสำคัญ (Significant figure) คือ จำนวนหลักของตัวเลขที่แสดงความเที่ยงตรงของปริมาณที่วัด หรือที่คำนวณได้ ดังนั้นตัวเลขนัยสำคัญจึงประกอบด้วยตัวเลขทุกตัวที่แสดงความแน่นอน (Certainty) รวมกับตัวเลขอีกตัวหนึ่งที่แสดงความไม่แน่นอน (Uncertainty) ในการรายงานผลการวิเคราะห์หรือผลการทดลองใด ๆ ค่าที่ได้มานั้นมักจะมีมากกว่า 1 ตัวเลขหรือตำแหน่งจุดทศนิยมมากกว่า 1 ตำแหน่ง ซึ่งความละเอียดของตัวเลขจะมีมากแค่ไหนนั้นก็ขึ้นอยู่กับความละเอียดของเครื่องมืออื่น ๆ ด้วย เช่น การรายงานผลของตะกอนเหล็กที่ชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง จะรายงานได้เป็น x.xxxx กรัม โดยที่ x ตัวสุดท้ายเป็นเลขที่ไม่แน่นอน เป็นต้น

2.1.1 เลขศูนย์

ตัวเลขทุกตัวจัดว่าเป็นเลขนัยสำคัญ ยกเว้นเลขจำนวนนับ เลขในสูตรการคำนวณหรือในการเปลี่ยนหน่วย และกรณีตัวเลขศูนย์ (0) จะเป็นเลขนัยสำคัญก็ต่อเมื่ออยู่หลัง หรืออยู่ระหว่างตัวเลขอื่น แต่ถ้าอยู่ข้างหน้าตัวเลขอื่น หรืออยู่หลังจุดทศนิยมที่ไม่มีเลขอื่นนำหน้า จะไม่ถือว่าเป็นเลขนัยสำคัญ สรุปได้ดังนี้

2.1.1.1 เลขที่ไม่ใช่ 0 ทั้งหมดเป็นเลขนัยสำคัญ

1.234	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 4 ตัว
567	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว
8.9	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 2 ตัว

2.1.1.2 เลข 0 ระหว่างเลขอื่นเป็นเลขนัยสำคัญ

100.203	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 6 ตัว
5007	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 4 ตัว
809	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว

2.1.1.3 เลข 0 ทางด้านซ้ายของเลขอื่นไม่เป็นเลขนัยสำคัญ

00.203	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว
007	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 1 ตัว
09001	มีตัวเลขนัยสำคัญเท่ากับ 4 ตัว

2.1.1.4 เลข 0 ทางด้านขวาของตัวเลขอื่น ทั้งที่มีและไม่มีจุดทศนิยมจะเป็นเลข
น้อยสำคัญ

100	มีตัวเลขน้อยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว
500000	มีตัวเลขน้อยสำคัญเท่ากับ 6 ตัว
9.000000	มีตัวเลขน้อยสำคัญเท่ากับ 7 ตัว

2.1.1.5 เลขตัวท้ายเป็นเลขศูนย์หลาย ๆ ตัว อาจจัดให้อยู่ในรูป $A \times 10^n$ โดยให้
มีความหมายเหมือนเดิม

“10,000”	สามารถเขียนได้เป็น 1.0×10^4 (มีตัวเลขน้อยสำคัญ 2 ตัว)
1.00×10^4	(มีตัวเลขน้อยสำคัญ 3 ตัว)
1.000×10^4	(มีตัวเลขน้อยสำคัญ 4 ตัว)
1.0000×10^4	(มีตัวเลขน้อยสำคัญ 5 ตัว)

ในกรณี 1.00000×10^4 จะไม่สามารถเขียนได้เพราะจะทำให้ความหมาย
เปลี่ยนจาก 10,000 เป็น 10000.0 ซึ่งแสดงถึงความละเอียดที่มากกว่าเดิม

2.1.1.6 กรณีที่เลขศูนย์อยู่ด้านซ้ายหลังทศนิยม จะสามารถจัดให้อยู่ในรูป
 $A \times 10^n$ แบบไม่มีศูนย์อยู่ข้างหน้าได้ โดยให้มีความหมายเหมือนเดิม เช่น

0.00005	สามารถเขียนได้เป็น 5×10^{-5} (มีตัวเลขน้อยสำคัญ 1 ตัว)
0.00100×10^{10}	สามารถเขียนได้เป็น 1.00×10^7 (มีตัวเลขน้อยสำคัญ 3 ตัว)

2.1.2 การปัดตัวเลข

2.1.2.1 ตัวเลขที่ต้องการตัดทิ้งมีค่ามากกว่า 5 ให้ปัดเลขข้างหน้าขึ้น 1 เช่น
8.47 ถ้าต้องการตัด 7 ทิ้ง ให้เหลือทศนิยม 1 ตำแหน่ง (7 มากกว่า 5) จะได้ 8.5

2.1.2.2 ตัวเลขที่ต้องการตัดทิ้งมีค่าน้อยกว่า 5 ให้คงเลขข้างหน้าไว้เท่าเดิม
เช่น 8.42 ถ้าต้องการตัด 2 ทิ้ง ให้เหลือทศนิยม 1 ตำแหน่ง (2 น้อยกว่า 5) จะได้ 8.4

2.1.2.3 ตัวเลขที่ต้องการตัดทิ้งมีค่าเท่ากับ 5 ให้ดูตัวเลขที่อยู่ก่อนหน้า 5 หาก
เป็นเลขคี่ให้ปัดขึ้น หรือหากเป็นเลขคู่ให้ปัดลง เช่น

3.015 ปัดเศษในทศนิยมตำแหน่งที่สองจะได้ 3.02 (เพราะตัวเลขข้างหน้า
เลข 5 คี่ เป็นเลขคี่)

3.045 ปัดเศษในทศนิยมตำแหน่งที่สองจะได้ 3.04 (เพราะตัวเลขข้างหน้า
เลข 5 คี่ เป็นเลขคู่)

3.04501 ปัดเศษในทศนิยมตำแหน่งที่สองจะได้ 3.05 (ตัวเลขข้างหน้าเลข 5
คือ 4 แต่ตัวเลขถัดจากเลข 5 ไม่ใช่ 0 ทั้งหมด)

2.1.3 การบวก ลบ คูณ หาร เลขนัยสำคัญ

บางครั้งผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะต้องนำมาเข้าสู่การคำนวณเพื่อหาค่าที่ต้องการอีกครั้ง นั่นก็หมายความว่าผลที่ได้มาจากการคำนวณก็ต้องคิดเลขนัยสำคัญด้วย เพื่อรายงานผลตัวเลขที่แสดงนัยสำคัญได้ถูกต้อง

2.1.3.1 การบวก ลบ เลขนัยสำคัญ

การบวก ลบ ตัวเลขใด ๆ หรือผลที่เป็นตัวเลขจากการทดลอง วิธีการบวก ลบ อาจจะทำโดยบวก ลบ ตัวเลขชุดนั้นก่อน แล้วค่อยตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญ โดยผลลัพธ์ที่ได้ให้มีตำแหน่งเลขหลังจุดทศนิยมเท่ากับตัวเลขที่มีตำแหน่งของตัวเลขหลังจุดทศนิยมน้อยที่สุด เช่น

$1.122 + 1.1 = 2.222$ ตัวเลขที่มีตำแหน่งหลังจุดทศนิยมน้อยที่สุด คือ 1.1 (1 ตำแหน่ง) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 2.2

$9.23 - 5.105 = 4.125$ ตัวเลขที่มีตำแหน่งหลังจุดทศนิยมน้อยที่สุด คือ 9.23 (2 ตำแหน่ง) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 4.12

$5.415 + 2.111 + 2.31 - 2.4432 = 7.3931$ ตัวเลขที่มีตำแหน่งหลังจุดทศนิยมน้อยที่สุดคือ 2.31 (2 ตำแหน่ง) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 7.39

2.1.3.2 การคูณ หาร เลขนัยสำคัญ

ผลลัพธ์ที่ได้จากการคูณ หาร ตัวเลขใด ๆ ให้มีจำนวนตัวเลขเท่ากับจำนวนตัวเลขที่มีเลขนัยสำคัญน้อยที่สุด เช่น

$500 \times 20 = 10000$ ตัวเลขที่มีเลขนัยสำคัญน้อยที่สุดคือ 20 (2 ตัว) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 1.0×10^4

$24.00 \div 12.0 = 2$ ตัวเลขที่มีเลขนัยสำคัญน้อยที่สุดคือ 12.0 (3 ตัว) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 2.00

$(3.000 \times 1.50) \div 5.0 = 0.9$ ตัวเลขที่มีเลขนัยสำคัญน้อยที่สุดคือ 5.0 (2 ตัว) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขนัยสำคัญได้เป็น 0.90

2.1.3.3 การบวก ลบ คูณ หาร ที่เกี่ยวกับตัวเลขคงที่ ค่าคงที่ต่าง ๆ

ในการทดลองส่วนใหญ่มักจะมีค่าคงที่หรือตัวเลขจำนวนนับเข้ามาเกี่ยวข้องเสมอ ตัวเลขเหล่านี้ถือว่ามีนัยสำคัญก็ตำแหน่งก็ได้ จึงไม่นำมาคิดนัยสำคัญในการคำนวณ หรือไม่เอามาเกี่ยวข้องกับความคิดเลขนัยสำคัญ ดังตัวอย่างที่ 2.1-2.2

ตัวอย่างที่ 2.1 ในการวิเคราะห์ธาตุเหล็กในตัวอย่างน้ำ 5 ครั้ง ได้ผลการวิเคราะห์คือ 2.1, 2.4, 2.122, 2.05 และ 2.3 ppm จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นเฉลี่ย

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \text{ความเข้มข้นของธาตุเหล็กเฉลี่ย} &= \frac{(2.1 + 2.4 + 2.122 + 2.05 + 2.3)}{5} \\ &= \frac{10.972}{5} \\ &= 2.1944 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขน้อยสำคัญได้เป็น 2.2 เพราะจำนวนตัวเลขที่มีเลขน้อยสำคัญน้อยที่สุดคือ 2 ตัว เพราะ 5 เป็นจำนวนนับไม่เอามาคิดน้อยสำคัญ

ตัวอย่างที่ 2.2 เกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) มีความเข้มข้น 5.20 mol/dm^3 เมื่อเตรียมให้เจือจางลง 2 เท่า จะเหลือความเข้มข้นกี่ mol/dm^3

$$\text{วิธีทำ} \quad \text{จะเหลือความเข้มข้นเท่ากับ } 5.20 \div 2 = 2.60 \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขน้อยสำคัญได้เป็น 2.60 mol/dm^3 เพราะจำนวนตัวเลขที่มีเลขน้อยสำคัญคือ 3 ตัว และ 2 เป็นจำนวนนับไม่เอามาคิดน้อยสำคัญ

2.1.4 การคำนวณลอการิทึม

การเปลี่ยนค่า Log กับการ Antilog เลขน้อยสำคัญต้องเท่ากัน ซึ่งค่า Log ประกอบด้วย Characteristic และ Mantissa ตัวเลข Characteristic จะไม่คิดเลขน้อยสำคัญ ส่วนจำนวนเลขน้อยสำคัญของ Mantissa จะเท่ากับของตัวเลขเริ่มต้นที่คิดน้อยสำคัญ เช่น

$\text{Log}(1.8 \times 10^5) = 5.25527\dots$ จำนวนเลขน้อยสำคัญของ Mantissa จะต้องเท่ากับตัวเลขเริ่มต้น ($\text{log}(1.8 \times 10^5)$ มีน้อยสำคัญเท่ากับ 2 ตัว) ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขน้อยสำคัญได้เป็น 5.26 (Characteristic คือ 5 และ Mantissa คือ 26)

$\text{Log}(550) = 2.74036\dots$ Log (550) มีเลขน้อยสำคัญเท่ากับ 3 ตัว
ดังนั้น ตอบแบบคิดเลขน้อยสำคัญได้เป็น 2.740 (Characteristic คือ 2 และ Mantissa คือ 740)

2.2 ค่าเฉลี่ย

การหาค่ากลางของข้อมูลหมายถึง การหาค่าที่เป็นตัวแทนของข้อมูลทั้งหมดซึ่งมีอยู่ 3 วิธี คือ การหาค่าเฉลี่ย การหามัธยฐาน และการหาฐานนิยม ในบทนี้จะพูดถึงเพียงการหาค่าเฉลี่ย เนื่องจากใช้เป็นหลักในการหาค่ากลางของข้อมูลในทางเคมีวิเคราะห์

ค่าเฉลี่ย (Mean) เป็นค่ากลางที่นิยมใช้มากที่สุดในทางเคมีวิเคราะห์ เนื่องจากค่าเฉลี่ยเป็นค่ากลางที่ใช้ข้อมูลทุกค่า จึงเป็นค่าที่น่าเชื่อถือ วิธีการหาจะทำโดยนำเอาข้อมูลทั้งหมดมาหาผลรวม แล้วหารด้วยจำนวนข้อมูลทั้งหมด สัญลักษณ์ที่ใช้แทนค่าเฉลี่ยที่มักใช้ในทางเคมีวิเคราะห์คือ \bar{X} (อ่านว่า X บาร์) ซึ่งคำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้ (ธิดาเดียว มยุรีสุวรรณ, 2553 : 23)

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} X_i}{N}$$

เมื่อ X_i = ข้อมูลแต่ละค่าที่ได้จากการทดลอง

N = จำนวนตัวอย่างทั้งหมด

ตัวอย่าง 2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณของทองแดงในสารตัวอย่าง 6 ครั้ง ได้ผลดังนี้ 19.6, 19.5 19.8, 20.1, 20.3 และ 19.4 ppm จงหาปริมาณเฉลี่ยของทองแดง

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \bar{X} &= \frac{19.6 + 19.5 + 19.8 + 20.1 + 20.3 + 19.4}{6} \\ &= \frac{118.7}{6} \\ &= 19.8 \text{ ppm} \end{aligned}$$

2.3 ความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์

ความผิดพลาด (Error) หรือความคลาดเคลื่อน คือ ค่าที่แสดงความแตกต่างระหว่างค่าจริงกับค่าที่วัดได้จากการวิเคราะห์ หรือการทดลอง ในการทำการทดลองแต่ละครั้งย่อมเกิดความผิดพลาดได้ไม่มากก็น้อย บางครั้งอาจจะทราบสาเหตุของความผิดพลาดนั้น ๆ แต่บางครั้งอาจจะไม่สามารถหาสาเหตุความผิดพลาดได้เลย ดังนั้นค่าความผิดพลาดจะเป็นตัวที่ใช้บอกถึงความถูกต้องหรือความแม่นยำ (Accuracy) ของระบบได้

2.3.1 สาเหตุของความผิดพลาด แบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

2.3.1.1 ความผิดพลาดที่ควบคุมได้ (Determinate error) หรือความผิดพลาดแบบระบบ (Systematic error) เป็นความผิดพลาดที่ทราบสาเหตุ สามารถหาค่าความผิดพลาดได้ และสามารถแก้ไขความผิดพลาดที่เกิดขึ้นให้ลดลงได้ สาเหตุส่วนใหญ่ที่ทำให้เกิดความผิดพลาดประเภทนี้ คือ

(1) เครื่องมือ (Instrumental) ความผิดพลาดที่เกิดจากการใช้เครื่องมือหรืออุปกรณ์ เกิดขึ้นบ่อย ๆ ในห้องปฏิบัติการโดยทั่วไป สาเหตุอาจมาจากการขาดการปรับเทียบมาตรฐานของเครื่อง อุปกรณ์เครื่องแก้วต่าง ๆ ขาดการตรวจสอบวัดปริมาตรในระยะเวลาที่เหมาะสม หรืออาจมาจากเรื่องของความสะอาดของอุปกรณ์และเครื่องมือ ซึ่งความผิดพลาดที่เกิดจากสาเหตุเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการตรวจเช็ค ทำความสะอาด ตรวจสอบอุปกรณ์และเครื่องมือตามระยะเวลาที่กำหนดเมื่อใช้งานไปนาน ๆ เช่น ควรจะทำการตรวจสอบ (Calibrate) เครื่องวัด pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ที่ทราบค่า pH ที่แน่นอน ก่อนทำการวัด pH ในสารละลายตัวอย่างทุกครั้ง เป็นต้น

(2) ผู้ทำการทดลอง (Personal) เป็นความผิดพลาดที่เกิดจากตัวผู้ทำการทดลองเอง ซึ่งอาจจะมาจากการขาดประสบการณ์ ความรู้เท่าไม่ถึงการณ์ และขาดความระมัดระวัง เช่น การใช้อุปกรณ์ที่ไม่ถูกวิธี การเทสารหรือตะกอน การชั่ง ตลอดจนเทคนิคพื้นฐานต่าง ๆ ที่ผู้ทำการทดลองทำไปด้วยความไม่รู้ หรือทำไม่ถูกวิธี เป็นต้น การแก้ปัญหามาจากความผิดพลาดในตัวบุคคลทำได้ไม่ยาก เพียงแค่ผู้ทำการวิเคราะห์มีความรอบคอบ ใส่ใจในงานให้มากกว่าเดิม ศึกษาการใช้แต่ละเทคนิคให้ถูกวิธี และที่สำคัญต้องหมั่นฝึกฝนตนเองอยู่เสมอเพื่อเพิ่มประสบการณ์ทำงานให้มากขึ้น ก็จะช่วยลดความผิดพลาดที่อาจจะเกิดขึ้นได้

(3) วิธีการทดลอง (Method) วิธีหรือกระบวนการวิเคราะห์ที่ประกอบไปด้วยหลายขั้นตอน มักจะเป็นสาเหตุของความผิดพลาดในการวิเคราะห์เสมอ เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กแบบตกตะกอน จะต้องผ่านขั้นตอนหลายขั้นตอน ย่อมจะเกิดข้อผิดพลาดได้ง่าย ซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้วิธีการวัดสีซึ่งมีขั้นตอนที่น้อยกว่า ก็จะมีโอกาสเกิดความผิดพลาดได้น้อยกว่า เป็นต้น ดังนั้น ในการแก้ปัญหามสำหรับการทดลองที่มีหลายขั้นตอน อาจทำได้โดยการตรวจวัดเทียบกับสารมาตรฐานที่รู้ปริมาณที่แน่นอนทุกครั้งที่ทำกรวิเคราะห์

(4) รีเอเจนต์ (Reagent) รีเอเจนต์ที่ใช้มีความบริสุทธิ์ต่ำ มีสารปนเปื้อนอยู่ในปริมาณมาก ก็จะส่งผลต่อการวิเคราะห์ได้ ดังนั้นการเลือกใช้รีเอเจนต์ใด ๆ ไม่ควรมองแค่ราคาเอามาใช้ทำปฏิกิริยาได้หรือไม่ได้ ควรคำนึงถึงผลรบกวนต่อการวิเคราะห์ที่จะตามมาด้วย

2.3.1.2 ความผิดพลาดที่ควบคุมไม่ได้ (Indeterminate error) หรือความผิดพลาดแบบสุ่ม (Random error) เป็นความผิดพลาดที่อยู่เหนือการควบคุมของผู้วิเคราะห์ ไม่สามารถหาสาเหตุได้ ไม่มีระดับความผิดพลาดที่แน่นอน ทำให้การตรวจสอบหาสาเหตุนั้นทำได้ยาก เช่น การเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อม อุณหภูมิ ความดัน หรือกลไกทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ของเครื่องมือ เป็นต้น ซึ่งอาจแก้ไขได้โดยทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วใช้หลักการทางสถิติมาช่วยตัดสินใจ

2.3.1.3 ความผิดพลาดขนาดใหญ่ (Gross error) จะเห็นความคลาดเคลื่อนได้ชัดเจน แต่จะเกิดไม่บ่อยนัก สาเหตุจะมาจากความผิดพลาดที่ชัดเจน เช่น การใช้สารเคมีผิดระบบการนำสารตัวอย่างเกิดการขัดข้องในบางตัวอย่าง หรืออุบัติเหตุการทำสารหก นำสารเข้ามาเกินไปในระบบ ซึ่งจะเห็นความผิดพลาดเหล่านั้นออกอย่างชัดเจน อาจจะเป็นสัญญาณที่โดดเด่นมา หรือลดลงไปมากกว่าปกติ เป็นต้น การแก้ไขอาจทำได้โดยพิจารณาการตัดข้อมูลนั้นทิ้งไปโดยใช้หลักสถิติเข้ามาช่วยในการตัดสินใจ

2.3.2 การรายงานความผิดพลาด โดยปกติแล้วการทดลองใด ๆ มักจะไม่ได้ผลที่ถูกต้อง 100 % คือเกิดความผิดพลาดขึ้น ค่าที่วัดได้คลาดเคลื่อนไปจากค่าจริงหรือค่าที่ควรจะเป็น สามารถรายงานผลความผิดพลาดนั้นได้ 2 แบบ คือ

2.3.2.1 ความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error, E) คือผลต่างระหว่างค่าที่วัดได้ (X_i) กับค่าจริง (μ) คำนวณได้ดังนี้

$$\text{ความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error, E)} = |X_i - \mu|$$

2.3.2.2 ความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error, RE) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความผิดพลาดที่เกิดขึ้นกับค่าจริง ส่วนใหญ่จะรายงานเป็นค่าร้อยละหรือเปอร์เซ็นต์ (%)

$$\text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error, RE, \%)} = \frac{|X - \mu|}{\mu} \times 100$$

ตัวอย่าง 2.4 ในตัวอย่างยาเม็ดวิตามินซีประกอบไปด้วยวิตามินซี 98 mg/tablet แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไทเทรชันได้ปริมาณ 92 mg/tablet จงหาค่าความผิดพลาดในการวิเคราะห์ โดยรายงานเป็นค่าความผิดพลาดสัมบูรณ์ (E) และความผิดพลาดสัมพัทธ์ (%)

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \text{ความผิดพลาดสัมบูรณ์ (E)} &= |X_i - \mu| \\ &= |92 - 98| \\ &= 6 \\ \text{ความผิดพลาดสัมพัทธ์ (\%)} &= \frac{|X - \mu|}{\mu} \times 100 \\ &= \frac{|92 - 98|}{98} \times 100 \\ &= 6.1 \% \end{aligned}$$

2.4 ความแปรปรวน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ค่าความแปรปรวนและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นค่าทางสถิติที่นำมาใช้ในการประเมินผลข้อมูลในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์ นำมาช่วยในการพิจารณาในเรื่องของความแม่นยำของวิธี หรือระบบที่ใช้ในการวิเคราะห์สารที่สนใจ

2.4.1 ความแปรปรวน (Variance) เป็นการวัดค่าการกระจายของข้อมูลด้วยค่าเฉลี่ยของผลต่างกำลังสองของข้อมูลแต่ละค่ากับค่าเฉลี่ยของข้อมูลนั้น ถ้าความแปรปรวนมีค่ามาก แสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันมาก แต่ถ้าความแปรปรวนมีค่าน้อยแสดงว่าข้อมูลมีความแตกต่างกันน้อย ค่าความแปรปรวนที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ความแปรปรวน (S}^2\text{)} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}$$

X_i = ค่าที่ได้จากการทดลองในแต่ละครั้ง

\bar{X} = ค่าเฉลี่ยของข้อมูล

N = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

2.4.2 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) หมายถึง ค่ารากที่สองของความแปรปรวน โดยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็นค่าวัดการกระจายของข้อมูลที่นิยมใช้มากที่สุด ในทางเคมีวิเคราะห์ สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

นอกจากนี้ ยังมีอีกค่าหนึ่งที่ใช้ช่วยในการเปรียบเทียบข้อมูล ในกรณีที่ต้องการเปรียบเทียบข้อมูลตั้งแต่ 2 ชุดขึ้นไป คือค่าที่แสดงในรูปของเปอร์เซ็นต์ของค่าการเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%Relative standard deviation)

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)} = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

ตัวอย่าง 2.5 ในการวิเคราะห์หาปริมาณฟอสเฟตในตัวอย่างดิน โดยวิธีทางสเปกโทรสโกปีกับวิธีที่พัฒนาขึ้นได้ผลดังนี้

วิธีทางสเปกโทรสโกปี (mg/kg) : 5.0, 4.5, 5.2, 5.1, 4.8 และ 4.9

วิธีที่พัฒนาขึ้น (mg/kg) : 5.1, 5.0, 5.2, 4.9, 5.5 และ 5.3

จงแสดงวิธีคำนวณหาค่าเฉลี่ย ความแปรปรวน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ของทั้งสองวิธีและให้คำตอบว่าวิธีไหนมีการกระจายของผลของการวิเคราะห์น้อยกว่าหรือมีความแม่นยำมากกว่า

วิธีทำ

วิธีทางสเปกโทรสโกปี:

$$\text{ค่าเฉลี่ย } (\bar{X}) = \frac{5.0 + 4.5 + 5.2 + 5.1 + 4.8 + 4.9}{6}$$

$$= 4.9 \text{ mg/kg}$$

$$\text{ความแปรปรวน } (S^2) = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}$$

$$S^2 = \frac{[(5.0 - 4.9)^2 + (4.5 - 4.9)^2 + (5.2 - 4.9)^2 + (5.1 - 4.9)^2 + (4.8 - 4.9)^2 + (4.9 - 4.9)^2]}{6-1}$$

$$= \frac{(0.01 + 0.16 + 0.09 + 0.04 + 0.01 + 0.00)}{5} = \frac{(0.31)}{5} = 0.062$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \\ &= \sqrt{S^2} = \sqrt{0.062} = 0.25 \end{aligned}$$

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)} = \frac{0.25}{4.9} \times 100 = 5.1\%$$

วิธีที่พัฒนาขึ้น:

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ย } (\bar{X}) &= \frac{5.1 + 5.0 + 5.2 + 4.9 + 5.5 + 5.3}{6} \\ &= 5.2 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

$$\text{ความแปรปรวน (S}^2\text{)} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}$$

$$S^2 = \frac{[(5.1 - 5.2)^2 + (5.0 - 5.2)^2 + (5.2 - 5.2)^2 + (4.9 - 5.2)^2 + (5.5 - 5.2)^2 + (5.3 - 5.2)^2]}{6-1}$$

$$= \frac{(0.01 + 0.04 + 0.00 + 0.09 + 0.09 + 0.01)}{5} = \frac{(0.24)}{5} = 0.048$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \\ &= \sqrt{S^2} = \sqrt{0.048} = 0.22 \end{aligned}$$

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD)} = \frac{0.22}{5.2} \times 100 = 4.2\%$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

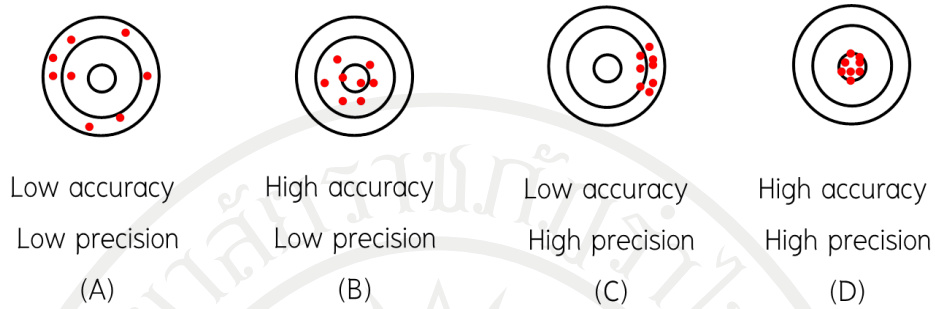
เนื่องจากค่า SD และ %RSD ของวิธีวิธีทางสเปกโทรสโกปีมีค่าสูงกว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมา จึงสรุปได้ว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นมา มีการกระจายของผลการวิเคราะห์น้อยกว่า หรือมีความแม่นยำมากกว่าวิธีวิธีทางสเปกโทรสโกปี

2.5 ความถูกต้องและความแม่นยำ

ความถูกต้อง หรือความแม่นยำ หมายถึงความถูกต้องของการทดลอง ถ้าค่าที่ได้จากการทดลองใกล้เคียงกับค่าจริง แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องสูง (High accuracy) และถ้าค่าที่วัดได้ห่างไกลจากค่าจริง แสดงว่าการทดลองนั้นมีความถูกต้องน้อย (Low accuracy) ค่าความถูกต้องของการวัดจะแสดงได้โดยรายงานในเทอมของความผิดพลาดสัมบูรณ์ (Absolute error, E) หรือความผิดพลาดสัมพัทธ์ (Relative error, RE) ดังนั้นในการทดลองที่มีความผิดพลาดสูงก็ย่อมแสดงถึงผลที่มีความถูกต้องน้อย (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2539 : 111)

ความแม่นยำ (Precision) หรือความเที่ยง หมายถึงความแน่นอนในการวัด ในการวัดหลาย ๆ ครั้ง ถ้าค่าที่ได้จากการวัดเป็นค่าที่ซ้ำ ๆ กัน คือวัดได้เท่ากันหรือใกล้เคียงกันทุกครั้ง แสดงว่าการวัดนั้นมีความสามารถในการทำซ้ำ (Reproducibility) ที่ดี หรือมีความแม่นยำสูง (High precision) แต่ถ้าค่าที่วัดได้ไม่เท่ากันหรือห่างกันทุกครั้ง แสดงว่าการวัดนั้นมีความสามารถในการทำซ้ำ (Reproducibility) ที่ไม่ดีหรือมีความแม่นยำต่ำ (Low precision) (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2539 : 112)

ในทางเคมีวิเคราะห์สิ่งๆ ที่ผู้ทำการทดลองคาดหวังมากที่สุดคือ ความถูกต้องของผลการทดลองสูง (High accuracy) และความแม่นยำก็สูงด้วย (High precision) (ภาพที่ 2.1 (D)) ในความเป็นจริงการทดลองแต่ละครั้งมักจะเจอกับกรณีที่ผลการทดลองถูกต้องสูง (High accuracy) แต่ความแม่นยำต่ำ (Low precision) (ภาพที่ 2.1 (B)) หรือตรงข้ามกัน ผลการทดลองมีความถูกต้องต่ำ (Low accuracy) แต่ความแม่นยำสูง (High precision) (ภาพที่ 2.1 (C)) แต่สิ่งนี้นักเคมีวิเคราะห์ทุกคนไม่ปรารถนา คือ ผลการทดลองมีความถูกต้องต่ำและความแม่นยำต่ำ (Low accuracy และ Low precision) (ภาพที่ 2.1 (A)) เพราะว่าอาจจะต้องย้อนกลับไปเริ่มต้นการทดลองกันใหม่



ภาพที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความถูกต้องและความแม่นยำเมื่อทำการทดลองซ้ำ ๆ

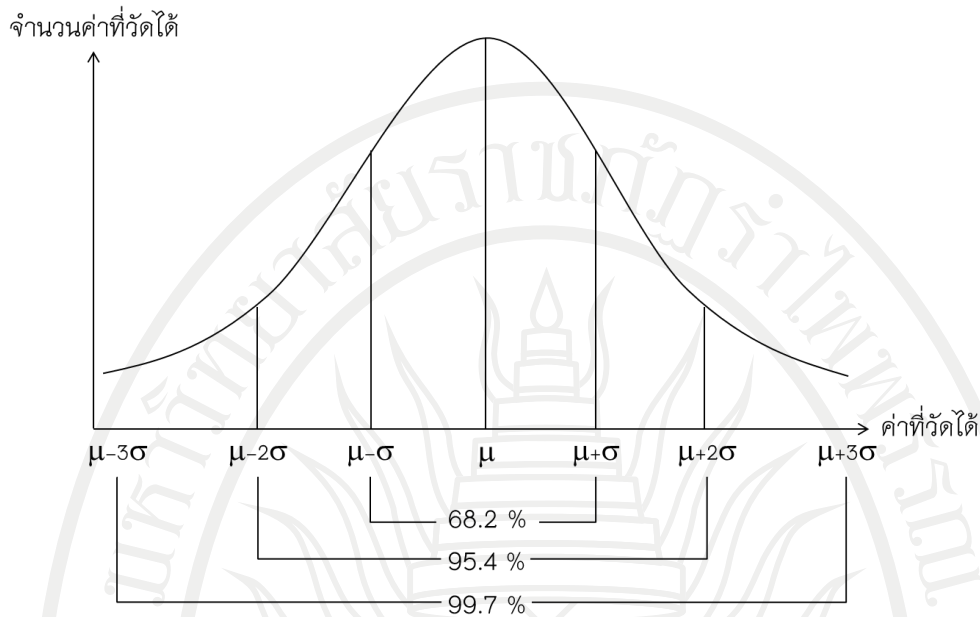
2.6 ขีดจำกัดความเชื่อมั่นของข้อมูล

ค่าเฉลี่ย (\bar{X}) หาได้จากผลการทดลองชุดหนึ่ง แต่ค่าจริง (μ) ต้องทำการทดลองถึงอินฟินิตี้ครั้ง (∞) ซึ่งเป็นไปไม่ได้ ดังนั้นสถิติจึงเข้ามาช่วยในการคำนวณหาค่า μ ได้จากการใช้ค่า \bar{X} โดยจะบอกถึงขนาดของความเป็นไปได้ในการคำนวณที่ได้ค่า μ ออกมาซึ่งเรียกว่า ช่วงความเชื่อมั่นของค่าจริง ส่วนช่วงคำตอบในระดับความเชื่อมั่น (Confidence level) ที่คำนวณได้จะเรียกว่า ช่วงความมั่นใจ (Confidence interval) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลองอินฟินิตี้ (∞) ครั้ง เรียกว่า ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่แท้จริง (True standard deviation, σ) เป็นค่าที่ไม่สามารถคำนวณได้โดยตรงเช่นเดียวกัน

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - \mu)^2}{N}}$$

ในกรณีที่ทำการทดลองหลาย ๆ ครั้ง โดยให้ค่า $N > 20$ จะพบว่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) จะใกล้เคียงกับ σ มาก

เมื่อทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง ความผิดพลาดก็จะพบน้อยลง ข้อผิดพลาดในเชิงบวกกับลบจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้เท่ากัน ซึ่งจะเป็นไปตามกฎของความน่าจะเป็น (Law of probability) เมื่อนำค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองมาสร้างกราฟจะได้กราฟที่เรียกว่า เส้นโค้งการผิดพลาดปกติ (Normal error curve หรือ Gaussian distribution curve) ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 เส้นโค้งการผิดพลาดปกติ

เมื่อให้พื้นที่ใต้เส้นโค้งทั้งหมดแทนด้วย 100 % ซึ่งหมายถึงวัดค่าต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายใต้เส้นโค้งทั้งหมดมีโอกาสเท่ากับ 100 % และที่ 95 % ของพื้นที่ใต้เส้นโค้งก็จะแทนได้ว่ามีโอกาสอยู่ที่ 95 % ค่าที่วัดได้จะเป็นค่าที่ปรากฏในพื้นที่นั้น หรือเรียกว่ามีความมั่นใจ 95 % (95 % Confidence limit) ดังนั้นถ้าต้องการหาค่าจริง (μ) ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ จากค่า X ที่ได้จากการวัด จะพบว่าค่า μ มีโอกาสเป็นได้หลายค่า ถ้าจะให้ความเชื่อมั่นสูง และค่า μ ก็จะมีโอกาสเป็นไปได้น้อยถ้าค่าความมั่นใจต่ำ ซึ่งค่า Confidence limit สำหรับ μ หาได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\mu = X \pm Z\sigma$$

Z = แฟกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับระดับความมั่นใจ (ตารางที่ 2.1)

ถ้าระดับความมั่นใจต่ำ ค่า Z จะมีค่าน้อย μ ก็มีโอกาเป็นได้น้อยค่า ถ้าระดับความมั่นใจสูง ค่า Z ก็จะมีค่ามาก ค่า Z แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่า Z ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ

ระดับความมั่นใจ (%)	Z
50	± 0.67
68	± 1.00
80	± 1.29
90	± 1.64
95	± 1.96
96	± 2.00
99	± 2.58
99.7	± 3.00
99.9	± 3.29

ที่มา: (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2539 : 93)

ในกรณีที่ทำการทดลองมากกว่า 20 ครั้ง ($N > 20$) ช่วงความเชื่อมั่นต่าง ๆ ของค่าจริงจะได้

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{N}}$$

แต่กรณีที่ทำการทดลองน้อยกว่า 20 ครั้ง ($N \leq 20$) จะใช้ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย (S) แทนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจริง (σ) ช่วงความเชื่อมั่นต่าง ๆ ของค่าจริงจะได้

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$$

การบ่งบอกว่าค่าเฉลี่ย (\bar{X}) ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าจริง (μ) มากน้อยเพียงใด จะทำได้โดยการคำนวณระดับความมั่นใจ (%) แล้วสรุปว่า ค่าจริงควรจะมีค่าแตกต่างจากค่าเฉลี่ยเพียงใด และด้วยความเชื่อมั่นที่เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างเช่น ในการวิเคราะห์ฟอสเฟตในดิน พบว่าค่าจริงของฟอสเฟตอยู่ที่ 143.15 ± 0.10 mg/kg ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % หมายความว่า มีโอกาส 95 % ที่ค่าจริงของฟอสเฟตจะอยู่ระหว่าง 143.05 mg/kg และ 143.25 mg/kg

สามารถสรุปความหมายของสัญลักษณ์และตัวแปรต่าง ๆ ได้ดังนี้
ระดับความเชื่อมั่น (Confidence level) ระดับความน่าจะเป็นซึ่งบอกว่า โอกาสที่ค่าจริงจะอยู่ภายในขีดจำกัดความเชื่อมั่นเท่าไร

ขีดจำกัดความเชื่อมั่น (Confidence limit) คือ ช่วงหรือพื้นที่รอบ ๆ ค่าเฉลี่ยที่ประกอบไปด้วยค่าจริงอยู่ในนั้น

ช่วงความเชื่อมั่น (Confidence interval) คือ ขนาดของขอบเขตความเชื่อมั่น

ตัวอย่างเช่น ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % มีขีดจำกัดความเชื่อมั่น $\pm 1.96\sigma$ และมีช่วงความเชื่อมั่น $\mu = \bar{X} \pm 1.96\sigma$ หรือเขียนได้เป็น $\bar{X} - 1.96\sigma \leq \mu \leq \bar{X} + 1.96\sigma$ เป็นต้น

2.7 การประเมินผลข้อมูลเชิงสถิติ

2.7.1 การตัดข้อมูลที่สงสัยออก

ในการทดลองหรือวิเคราะห์สารแต่ละครั้ง มักจะทำซ้ำ ๆ เพื่อยืนยันผลที่แน่นอน ดังนั้นจึงมักจะพบค่าที่ผิดปกติ หรือแตกต่างไปจากกลุ่ม โดยสังเกตเห็นว่าค่าน้อยหรือมากไปกว่าค่าส่วนใหญ่ที่ได้ ซึ่งการที่จะตัดค่าที่สงสัยทิ้งก่อนที่จะนำไปหาค่าเฉลี่ยได้หรือไม่นั้น วิธีทางสถิติที่เข้ามาช่วยพิจารณา คือ Q-test วิธีนี้ใช้ได้กับข้อมูลตั้งแต่ 3 ค่าขึ้นไป โดยการคำนวณค่า Q เรียกว่า Q_{cal} แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Q มาตรฐาน หรือ Q_{crit} (ตารางที่ 2.2) ถ้าค่า $Q_{cal} > Q_{crit}$ หมายถึงตัดค่าที่สงสัยทิ้งได้ แต่ถ้า $Q_{cal} < Q_{crit}$ หมายถึงตัดค่าที่สงสัยทิ้งไม่ได้

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงค่า Q_{crit} (Critical value for rejection quotient)

จำนวนค่าที่วัด (n)	Q_{crit} (90 %)	Q_{crit} (95 %)	Q_{crit} (99 %)
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

ที่มา: (ศิริพร จันทรศิริ, 2547 : 37)

ตัวอย่างที่ 2.6 ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารหนูในข้าว 6 ครั้ง ได้ผลดังนี้ 1.02, 0.95, 1.03, 1.05, 1.25 และ 1.04 ppm จงทดสอบว่ามีค่าใดที่ควรตัดทิ้งที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
วิธีทำ การทดสอบโดย Q-test

(1) เรียงข้อมูลที่ได้จากค่าน้อยไปหาค่ามาก

$(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ เมื่อ $X_1 =$ ค่าที่น้อยที่สุด และ $X_n =$ ค่าที่มากที่สุด)

0.95 1.02 1.03 1.04 1.05 1.25

(2) ทดสอบค่าที่สงสัย กรณีค่าที่น้อยที่สุด (0.95)

$$Q_{\text{cal}} = \frac{X_2 - X_1}{X_N - X_1} = \frac{1.02 - 0.95}{1.25 - 0.95} = \frac{0.07}{0.30} = 0.23$$

จากตารางที่ 2.2, $N = 6$, $Q_{\text{crit}} = 0.625$ จะได้ว่า $Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$ ข้อมูลตัดทิ้งไม่ได้

(3) ทดสอบค่าที่สงสัย กรณีค่าที่มากที่สุด (1.25):

$$Q_{\text{cal}} = \frac{X_N - X_{N-1}}{X_N - X_1} = \frac{1.25 - 1.05}{1.25 - 0.95} = \frac{0.20}{0.30} = 0.67$$

จากตารางที่ 2.2, $n = 6$, $Q_{\text{crit}} = 0.625$ จะได้ว่า $Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$ ข้อมูลตัดทิ้งได้

ดังนั้น การคำนวณหาค่าเฉลี่ยจะใช้ค่า 1.02, 0.95, 1.03, 1.05 และ 1.04 ppm เท่านั้น
จะตัดค่า 1.25 ppm ทิ้ง

2.7.2 การเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์สองวิธี

ในการเปรียบเทียบวิธีวิเคราะห์มักจะทำเมื่อมีการพัฒนาระบบ หรือวิธีใหม่ ๆ ขึ้นมา แล้วทดสอบว่าให้ผลข้อมูลต่างกับวิธีมาตรฐานที่มีอยู่เดิมแล้วหรือไม่ หรือเพื่อต้องการรู้ผลการวิเคราะห์จากตัวอย่างชุดเดียวกันโดยสองวิธีว่าจะให้ผลที่เหมือนหรือแตกต่างกัน ดังนั้นในการประเมินผลจึงต้องอาศัยหลักการทางสถิติมาช่วยในการประเมินและพิสูจน์ว่าทั้งสองวิธีที่ทำการวิเคราะห์ให้ผลต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่

2.7.2.1 การทดสอบ F-test

F-test เป็นการทดสอบความแม่นยำของตัวอย่างกลุ่มเดียวกันด้วยการวิเคราะห์ 2 วิธี โดยพิจารณาจากอัตราส่วนของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ยกกำลังสอง หรือค่าความแปรปรวน (S^2) ของทั้งสองวิธี ขั้นตอนการทดสอบคือ

จากสูตร $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ โดยที่ $S_1 > S_2$

โดยที่ $S_1 =$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวิธีที่ 1

$S_2 =$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของวิธีที่ 2

$V_1 =$ ค่าระดับชั้นเสรีของวิธีที่ 1, $V_1 = N_1 - 1$

$V_2 =$ ค่าระดับชั้นเสรีของวิธีที่ 2, $V_2 = N_2 - 1$

เมื่อได้ค่า F จากการคำนวณ (F_{cal}) จะนำไปเปรียบเทียบกับค่า F มาตรฐาน ดังแสดงในตารางที่ 2.3 (F_{table})

ถ้า $F_{cal} > F_{table}$ ผลการทดลองทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ถ้า $F_{cal} < F_{table}$ ผลการทดลองทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงค่า F_{table} ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

V_2	V_1								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.4	19.4	19.4	19.4
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
7	4.74	4.36	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98

ที่มา: (ภาควิชาสถิติ คณะพาณิชยศาสตร์และการบัญชี, 2544 : 410-411)

ตัวอย่างที่ 2.7 ในการวิเคราะห์หาโพแทสเซียมในตัวอย่างดินชุดเดียวกันโดย 2 วิธี ให้ผลการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

วิธีที่ 1: 105, 110, 107, 112, 104, 108, 111 และ 107 mg/kg

วิธีที่ 2: 110, 111, 109, 108, 109, 110 และ 107 mg/kg

ทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันในทางสถิติหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

วิธีทำ

วิธีที่ 1 (mg/kg)			วิธีที่ 2 (mg/kg)		
$(X_i)_1$	$(X_i)_1 - \bar{X}_1$	$[(X_i)_1 - \bar{X}_1]^2$	$(X_i)_2$	$(X_i)_2 - \bar{X}_2$	$[(X_i)_2 - \bar{X}_2]^2$
105	-3.0	9.0	110	1.0	1.0
110	2.0	4.0	111	2.0	4.0
107	-1.0	1.0	109	0.0	0.0
112	4.0	16.0	108	-1.0	1.0
104	-4.0	16.0	109	0.0	0.0
108	0.0	0.0	110	0.0	0.0
111	3.0	9.0	107	-2.0	4.0
107	-1.0	1.0			
864		56.0	764		11.0

$$\bar{X}_1 = 108$$

$$\bar{X}_2 = 109$$

$$S_1^2 = \frac{56.0}{8-1} = 8.00$$

$$S_2^2 = \frac{11.0}{7-1} = 1.83$$

ดังนั้นจะได้ $F_{cal} = \frac{8.00}{1.83} = 4.37$

จากตารางที่ 2.3 $V_1 = 8-1 = 7, V_2 = 7-1 = 6$

จะได้ค่า $F_{table} = 4.21$

ดังนั้น $F_{cal} > F_{table}$ ผลการทดลองทั้งสองวิธีมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

2.7.2.2 การทดสอบ t-test

t-test เป็นการทดสอบที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบผลการทดลองสองวิธี และมีประโยชน์มากสำหรับใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นมาด้วยวิธีมาตรฐาน หรือวิธีที่มีมาก่อนแล้ว เพื่อดูว่าผลการทดลองที่มาจากวิธีที่พัฒนาขึ้นมา มีความถูกต้อง น่าเชื่อถือหรือไม่ เมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐานที่ได้รับการยอมรับ ค่า t ที่ได้จากการคำนวณจากผลการทดลองทั้งสองวิธี จะเรียกว่า t_{cal} เมื่อได้ค่า t_{cal} ก็จะนำมาเปรียบเทียบกับค่า t ในตารางที่ 2.4 (t_{table}) ถ้าค่า $t_{cal} < t_{table}$ แสดงว่าผลการทดลองไม่มีความแตกต่างกันอย่าง

มีนัยสำคัญ แต่ถ้าวัดค่า $t_{cal} > t_{table}$ แสดงว่าผลการทดลองมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามจะไม่สามารถให้คำตอบได้ว่าผลการทดลองจากทั้งสองวิธีเหมือนกันหรือไม่

ตารางที่ 2.4 ค่า t_{table} ที่ระดับความเชื่อมั่นต่าง ๆ

Degree of freedom	80 %	90 %	95 %	99 %	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.46	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
α	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 54-55)

การทดสอบ t-test แบ่งออกเป็น 3 กรณี คือ

(1) การทดสอบที่ทราบผลการวิเคราะห์ที่เป็นค่าจริง หรือเป็นค่าที่ยอมรับ

ใช้ในกรณีที่ต้องการเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองกับ

ค่าจริง ว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญหรือไม่ โดยคำนวณดังนี้

$$\pm t = (\bar{X} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{S.D}$$

โดยที่ μ = ค่าจริง หรือผลการวิเคราะห์ที่ยอมรับโดยทั่วไป

\bar{X} = ค่าเฉลี่ยผลการวิเคราะห์ N ครั้ง

และ Degree of freedom = $N - 1$

ตัวอย่างที่ 2.8 ในการวิเคราะห์หาเหล็กในตัวอย่างอาหารเสริมเม็ดชนิดหนึ่งโดยวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ได้ผลการทดลอง คือ 11.1, 9.9, 10.5, 10.7, 11.0 mg/tablet ถ้าในตัวอย่างนี้มีค่ารับรองปริมาณเหล็กอยู่ที่ 11.0 mg/tablet วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \bar{X} &= \frac{(11.1 + 9.9 + 10.5 + 10.7 + 11.0)}{5} \\ &= 10.6 \text{ mg/tablet} \end{aligned}$$

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{(11.1 - 10.6)^2 + (9.9 - 10.6)^2 + (10.5 - 10.6)^2 + (10.7 - 10.6)^2 + (11.0 - 10.6)^2}{5 - 1}}$$

$$= 0.24$$

$$\pm t = (10.6 - 11.0) \frac{\sqrt{5}}{0.24}$$

$$= 3.73$$

$$\therefore t_{\text{cal}} = 3.73$$

ค่า t_{table} จากตารางที่ 2.4 เท่ากับ 2.13 ($N = 5$, Degree of freedom = $5 - 1 = 4$)

ดังนั้น จะได้ว่า $t_{\text{cal}} > t_{\text{table}}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ผลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับค่าที่รับรองไว้

(2) การทดสอบวิธีวิเคราะห์สองวิธีในตัวอย่างเดียวกัน

ใช้ในกรณีที่ต้องการทดสอบผลการวิเคราะห์จากตัวอย่างเดียวกัน โดยวิธี 2 วิธี ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นวิธีที่สนใจทดสอบกับวิธีที่นำมาเปรียบเทียบเป็นวิธีมาตรฐานที่ยอมรับโดยทั่วไป แต่ทั้ง 2 วิธีจะไม่ทราบค่าจริง การคำนวณดังสูตรต่อไปนี้

$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานรวมของทั้งสองวิธี: } S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_1 - \bar{X})^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (X_2 - \bar{X})^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$$\text{หรือ } S^2 = \frac{S_1^2(N_1 - 1) + S_2^2(N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}$$

$$\text{คำนวณค่า t: } \pm t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

$$\text{Degree of freedom} = N_1 + N_2 - 2$$

ตัวอย่างที่ 2.9 ในการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณทองแดงในตัวอย่างแหล่งน้ำแห่งหนึ่ง โดยวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่และวิธีมาตรฐานทางสเปกโทรสโกปี ได้ผลดังต่อไปนี้

วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ : 120, 115, 121, 116, 105, 119 และ 102 ppb

วิธีมาตรฐานทางสเปกโทรสโกปี : 112, 110, 118, 113, 102, 117 และ 100 ppb

จากผลที่ได้ 2 วิธีนี้ให้ผลที่แตกต่างกันหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

วิธีทำ

วิธีที่พัฒนาขึ้น (ppb)			วิธีมาตรฐาน (ppb)		
$(X_i)_1$	$(X_i)_1 - \bar{X}_1$	$[(X_i)_1 - \bar{X}_1]^2$	$(X_i)_2$	$(X_i)_2 - \bar{X}_2$	$[(X_i)_2 - \bar{X}_2]^2$
120	6	36	112	2	4
115	1	1	110	0	0
121	7	49	118	8	64
116	2	4	113	3	9
105	-9	81	102	-8	64
119	5	25	117	7	49
102	-12	144	100	-10	100
798		340	772		290

$$\bar{X}_1 = 114$$

$$\bar{X}_2 = 110$$

$$S_1^2 = \frac{340}{7-1} = 56.7$$

$$S_2^2 = \frac{290}{7-1} = 48.3 \quad ; \quad (S_1^2 > S_2^2)$$

$$\text{ดังนั้นจะได้ } F_{\text{cal}} = \frac{56.7}{48.3} = 1.17$$

จากตารางที่ 2.3 $V_1 = 7-1 = 6$, $V_2 = 7-1 = 6$ จะได้ค่า $F_{\text{table}} = 4.28 \quad \therefore F_{\text{cal}} < F_{\text{table}}$

หาค่า S_p :
$$S_p = \sqrt{\frac{340 + 290}{7 + 7 - 2}} = 7.25$$

หาค่า t_{cal} :
$$\pm t = \frac{114 - 110}{7.25} \sqrt{\frac{7 \times 7}{7 + 7}} = 1.03$$

Degree of freedom = $7 + 7 - 2 = 12$

ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%, $t_{table} = 2.18$ $\therefore t_{cal} < t_{table}$

จากค่า F_{cal} และ t_{cal} ที่ได้มีค่าน้อยกว่าค่าในตาราง สรุปได้ว่าผลการทดลองทั้งสองวิธี ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

(3) การทดสอบวิธีวิเคราะห์สองวิธีในตัวอย่างที่แตกต่างกันหลายชนิด

การทดสอบในกรณีนี้จะทำในตัวอย่างที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันไป หลาย ๆ ตัวอย่าง แต่ทำการวิเคราะห์โดยสองวิธีควบคู่กันไป แล้วนำผลที่ได้มาหาความแตกต่างทางสถิติ

จากสูตร
$$\pm t = \frac{\bar{D}}{S_d} \sqrt{N}$$

เมื่อ
$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{N - 1}}$$

D_i = ความแตกต่างของผลการทดลองโดยวิธีวิเคราะห์ทั้งสอง ต่อสาร ตัวอย่างแต่ละสาร (คิดเครื่องหมายบวกลบด้วย)

\bar{D} = เป็นค่าเฉลี่ยของ D_i (คิดเครื่องหมายบวกลบ)

ตัวอย่างที่ 2.10 ในการวิเคราะห์หาปริมาณแคดเมียม (Cd) ในตัวอย่างแหล่งน้ำ 6 แห่ง โดยวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่และวิธีมาตรฐานที่ยอมรับโดยทั่วไป ได้ผลดังต่อไปนี้

วิธีที่พัฒนา : 100, 80, 95, 120, 87 และ 110 ppb

วิธีมาตรฐาน : 104, 83, 92, 118, 85 และ 111 ppb

จากผลที่ได้ 2 วิธีนี้ให้ผลที่แตกต่างกันหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

วิธีทำ

น้ำตัวอย่าง	วิธีที่พัฒนา (ppb)	วิธีมาตรฐาน (ppb)	D_i	$D_i - \bar{D}$	$(D_i - \bar{D})^2$
1	100	104	-4	-5	25
2	80	83	-3	-4	16
3	95	92	3	2	4
4	120	118	2	1	1
5	87	85	2	1	1
6	110	111	1	0	0
sum			= 1	$\sum(D_i - \bar{D})^2$	= 47

$$\bar{D} = \frac{1}{6} = 0.17 \quad S_d = \sqrt{\frac{47}{6-1}} = 3.07$$

$$t = \frac{0.17}{3.07} \sqrt{6} = 0.136 \quad \therefore t_{cal} = 0.136$$

ค่า t_{table} จากตารางที่ 2.4 เท่ากับ 2.01 (N = 6, Degree of freedom = 6 - 1 = 5)

ดังนั้น จะได้ว่า $t_{cal} < t_{table}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% วิธีที่พัฒนาขึ้นมาให้ผลที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับวิธีมาตรฐาน

2.8 ขีดจำกัดของการตรวจวัด

ความไว (Sensitivity) หรือความสามารถของวิธีวิเคราะห์ในการตรวจวัดสารในปริมาณน้อย ๆ นิยมบอกเป็นค่าขีดจำกัดของการตรวจวัด หรือ Limit of detection (LOD) หรือ Detection limit (ธีรศักดิ์ โรจนธรา, 2553 : 294) LOD หมายถึง ค่าความเข้มข้นของตัวอย่างที่น้อยที่สุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยสารนั้น ๆ หรือหมายถึง ความเข้มข้นของตัวอย่างที่น้อยที่สุดที่สามารถให้สัญญาณจากการตรวจวัด ในการหาขีดจำกัดของการตรวจวัดจะอาศัยค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเข้ามาช่วย โดยทั่วไปสามารถหา LOD ได้ 2 กรณี คือ

2.8.1 กรณีที่แบลงค์ (Blank) มีสัญญาณปรากฏ สามารถหาค่า LOD ได้ 2 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 $LOD = \text{ค่าเฉลี่ยของ Blank} + 3 (\text{SD ของ Blank})$

ตัวอย่างที่ 2.11 การตรวจวัดฟอสเฟตในดินด้วยวิธีโมลิบดีนัมบลู (Molybdenum blue method) สามารถวัดค่าการดูดกลืนแสงของ Blank 5 ครั้ง ได้เท่ากับ 0.002, 0.007, 0.005, 0.003 และ 0.004 และที่ความเข้มข้นของฟอสเฟต 1 ppm วัดค่าการดูดกลืนแสงได้ 0.850

วิธีทำ หาค่าเฉลี่ยของ Blank:

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \frac{(0.002 + 0.007 + 0.005 + 0.003 + 0.004)}{5} \\ &= 0.0042 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{หาค่า S.D ของ Blank: } SD &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{X})^2}{N-1}} \\ &= 0.0019 \end{aligned}$$

$$LOD = 0.0042 + 3(0.0019)$$

$$= 0.0099$$

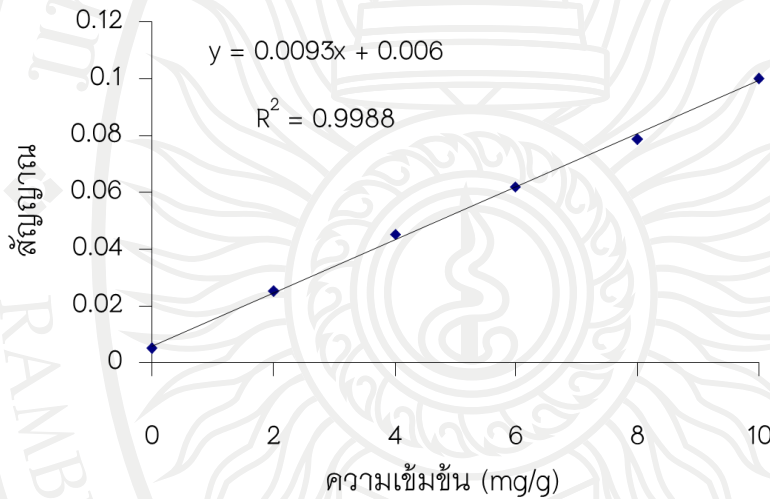
จะเห็นว่า ขีดจำกัดของการตรวจวัดมีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 0.0099 สามารถนำไปหาค่าความเข้มข้นจากค่าการดูดกลืนแสง 0.850 ซึ่งวัดจากสารละลายมาตรฐานฟอสเฟต 1 ppm ดังนั้น ค่าการดูดกลืนแสง 0.0099 จะวัดได้จากสารละลายมาตรฐานฟอสเฟต $\frac{0.0099 \times 1}{0.850} = 0.012 \text{ ppm}$ ซึ่งจะได้ค่า LOD ของการวิเคราะห์เท่ากับ 0.012 ppm นั้นเอง

วิธีที่ 2 ให้นำสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ โดยใช้ช่วงความเข้มข้นต่ำที่สุดเท่าที่จะสามารถวัดได้มาทำการวัดสัญญาณ จากนั้นนำผลการวัดสัญญาณไปเขียนกราฟมาตรฐาน แล้วหาค่า LOD ได้จาก

$$LOD = Y_{intercept} + 3 (SD \text{ ของ Blank})$$

SD ของ Blank = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Blank ที่ทำการวัดสัญญาณอย่างน้อย 3 ซ้ำ

ตัวอย่างที่ 2.12 การหาค่า LOD ของวิธีการวิเคราะห์สารชนิดหนึ่ง ให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Blank เท่ากับ ± 0.0017 และได้กราฟมาตรฐานดังนี้



วิธีทำ จากกราฟ $Y_{intercept} = 0.006$

SD ของ Blank = 0.0017

ดังนั้นจะได้ $LOD = 0.006 + (3 \times 0.0017) = 0.011$

แสดงว่าวิธีนี้มีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ค่าสัญญาณเท่ากับ 0.011 สามารถนำไปหาค่าความเข้มข้นจากกราฟได้ดังนี้

จากสมการ $y = 0.0093x + 0.006 \quad : y = 0.011$

$$\therefore x = 0.54$$

แสดงว่าวิธีนี้มีขีดจำกัดในการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 0.54 mg/g

2.8.2 กรณีที่แบลนค์ (Blank) ไม่มีสัญญาณปรากฏ ส่วนใหญ่มักจะใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นน้อยที่สุดที่สามารถวัดได้ มาทำการวัดสัญญาณหลาย ๆ ซ้ำ อย่างน้อย 7 ซ้ำ แล้วคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) และคำนวณ LOD จาก 3 เท่าของ SD ($LOD = 3 \times SD$)

2.9 การใช้สถิติร่วมกับโปรแกรม Excel ในการวิเคราะห์ข้อมูล

ปัจจุบันการใช้คอมพิวเตอร์และโปรแกรมสำเร็จรูปเข้ามามีบทบาทในการทำงานเป็นอย่างมาก ทำให้การคำนวณและการวิเคราะห์ข้อมูลทำได้ง่ายขึ้น สะดวก แม่นยำและรวดเร็ว ตัวอย่างโปรแกรม เช่น Excel และ Origin เป็นต้น ในบทนี้จะขอยกตัวอย่างการใช้โปรแกรม Excel 2010 อย่างง่ายสำหรับการคำนวณค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยขั้นตอนการทำงานหรือคำสั่งจะคล้าย ๆ กับ Excel เวอร์ชันหรือรุ่นอื่น ๆ ส่วนการทดสอบ F-test และ t-test รูปแบบคำสั่งต่าง ๆ จะแตกต่างกันไปในแต่ละเวอร์ชันของโปรแกรม Excel จึงไม่ขอกล่าวไว้ในที่นี้

2.9.1 การหาค่าเฉลี่ย

กรอกข้อมูลลงในตาราง และลากคลุมชุดข้อมูลที่ต้องการหาค่าเฉลี่ย จากนั้นไปคลิกตรงสัญลักษณ์หรือคำสั่ง Σ ผลรวมอัตโนมัติ ตรงแถบเมนู เลือกคำสั่ง ค่าเฉลี่ย แสดงการทำงานดังภาพที่ 2.3 (ก) และจะได้ค่าจากการคำนวณออกมาดังภาพที่ 2.3 (ข)

ครั้งที่	ppm
1	101
2	105
3	98
4	102
5	103
6	99
7	104
8	100
9	102
10	104

ค่าเฉลี่ย

ก

ครั้งที่	ppm
1	101
2	105
3	98
4	102
5	103
6	99
7	104
8	100
9	102
10	104

ค่าเฉลี่ย

101.8

ข

ภาพที่ 2.3 (ก) การลากคลุมชุดข้อมูล (ข) ค่าเฉลี่ยที่คำนวณออกมาได้

2.9.2 การหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

กรอกข้อมูลลงในตาราง และทำตามขั้นตอนดังภาพที่ 2.4 (ก - ค)

1. คลิกช่องว่างที่ต้องการแสดงค่า

2. เลือกฟังก์ชันเพิ่มเติม...

ก

ครั้งที่	ppm
1	101
2	105
3	98
4	102
5	103
6	99
7	104
8	100
9	102
10	104
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	

ปรากฏเมนูนี้

เลือกคำสั่ง STDEV

ข

ครั้งที่	ppm
1	101
2	105
3	98
4	102
5	103
6	99
7	104
8	100
9	102
10	104
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	=

ภาพที่ 2.4 ขั้นตอนการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

STDEV

ครั้งที่	ppm
1	101
2	105
3	98
4	102
5	103
6	99
7	104
8	100
9	102
10	104

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน B2:B11

ปรากฏเมนูนี้

ขอเขตข้อมูลที่ต้องการคือ B2:B11

1. เขียนคำสั่งขอบเขตข้อมูลที่ต้องการคำนวณ

2. คลิก **ตกลง** ค่าก็จะปรากฏตรงช่อง B12

ค

ภาพที่ 2.4 ขั้นตอนการหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ต่อ)

การใช้โปรแกรม Excel จะช่วยลดความยุ่งยาก ทำได้รวดเร็ว แม่นยำกว่าการใช้เครื่องคิดเลขเพียงอย่างเดียว แต่ข้อควรระวังคือ ถ้ามีการป้อนตัวเลขหรือคำสั่งผิดพลาดไป ก็จะได้ข้อมูลรายงานผิดพลาด ในปัจจุบันความก้าวหน้าในเรื่องของโปรแกรมเปลี่ยนแปลงไปอย่างรวดเร็ว แต่ละเวอร์ชันของโปรแกรมจะมีคำสั่งที่คล้าย ๆ กัน ดังนั้นก่อนที่จะใช้โปรแกรมรุ่นไหน ก็ควรศึกษาให้เข้าใจในหลักการทำงานให้ดีเสียก่อน เพื่อป้องกันข้อผิดพลาดจากขั้นตอนการวิเคราะห์และประเมินผล ซึ่งอาจจะสร้างความเข้าใจผิดทำให้ต้องเสียเวลามาทำการทดลองใหม่ ทั้งที่ผลการทดลองทั้งหมดถูกต้องแล้ว

2.10 สรุป

สถิติเป็นความรู้สาขาหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการวิเคราะห์ทางเคมี การใช้สถิติอย่างถูกต้อง จะช่วยยืนยันความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ เพื่อให้เกิดความน่าเชื่อถือในการรายงานผลต่อสาธารณชน ดังนั้น หลักทางสถิติที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์จึงมีความจำเป็นที่ต้องทำการ ศึกษาควบคู่กันไปกับการเรียนรู้เทคนิคเคมีวิเคราะห์ต่าง ๆ ด้วย เช่น การใช้เลขนัยสำคัญอย่างถูกต้องหลักเกณฑ์ จะช่วยทำให้การรายงานผลเกี่ยวกับตัวเลขหลังจากทำการวิเคราะห์มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น หรือการใช้สถิติเข้ามาช่วยในการตัดสินใจว่าวิธีหรือเทคนิคที่พัฒนามาขึ้นมาเทียบกับวิธีที่มีอยู่ก่อนแล้ว วิธีไหนมีความถูกต้องหรือน่าเชื่อถือมากกว่ากัน เป็นต้น ซึ่งถ้านักเคมีใช้ประโยชน์จากสถิติไม่ได้ ผลการวิเคราะห์ที่ได้มาคงจะนำไปใช้ประโยชน์ได้ไม่เต็มที่นัก ขาดความน่าเชื่อถือ หรือขาดการยืนยันผลที่ได้มานั่นเอง และแม้ว่าในปัจจุบันจะมีโปรแกรมต่าง ๆ หรือคอมพิวเตอร์เข้ามาช่วยในการคำนวณ การคิดวิเคราะห์ผลที่เป็นตัวเลขให้มีความสะดวกและง่ายมากยิ่งขึ้น แต่ถ้านักวิเคราะห์ขาดความรู้หรือไม่มีความรู้ทางด้านสถิติอยู่เลย ย่อมมีความเสี่ยงที่จะเกิดการวิเคราะห์ผลที่ผิดพลาดได้โดยง่าย ดังนั้น ความรู้พื้นฐานทางด้านสถิติจึงเป็นสิ่งที่ขาดไม่ได้เลยในการวิเคราะห์ทางเคมี

แบบฝึกหัดบทที่ 2

- จงหาจำนวนเลขนัยสำคัญต่อไปนี้
 - 0.000100
 - 001.0200
 - 1.50×10^2
 - 510.0
 - 30.004
- จงคำนวณข้อมูลต่อไปนี้โดยคิดเลขนัยสำคัญ
 - $1.00 + 0.5 + 0.0100$
 - $05.00 - 1.000 - 2.0$
 - $50.00 \times 2.0 \div 4.000$
 - $11.00 + 5.555$
 - $2.0 + 5.452$
 - $2.0 + 5.4500$
 - $\text{Log}(1.50 \times 10^2)$
- จงบอกสาเหตุของความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นได้ในขณะที่ทำการวิเคราะห์ทางเคมีมาอย่างน้อย 2 สาเหตุ
- จงบอกวิธีการลดความคลาดเคลื่อนแบบ Determinate หรือ Systematic
- ในการวิเคราะห์หาแคดเมียมด้วยเทคนิคใหม่ในตัวอย่างที่รู้ปริมาณแคดเมียมเท่ากับ 1.10 ppm ได้ทำการทดลอง 5 ซ้ำ ได้ผลเป็นดังนี้ 1.05, 1.10, 1.07, 1.06 และ 1.09 ppm จงหาปริมาณเฉลี่ยของแคดเมียมที่วัดได้ และความผิดพลาดสัมพัทธ์ในหน่วยร้อยละหรือเปอร์เซ็นต์ (%)
- ถ้าผลการทดลองที่ได้มีค่าหนึ่งที่ผิดปกติ นักศึกษาจึงได้นำค่านั้นมาคำนวณหาค่า Q (Q_{cal}) แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Q มาตรฐาน (Q_{crit}) ปรากฏว่าได้ $Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$ นักศึกษาจะสามารถตัดข้อมูลที่ผิดปกตินั้นทิ้งได้หรือไม่ เพราะเหตุใด
- ในการวิเคราะห์หาปริมาณวิตามินซีในตัวอย่างยาเม็ดวิตามินซีอมเล่น โดยเทคนิคการไทเทรต ได้ผลดังนี้ 82, 85, 78, 90, 86 และ 88 มิลลิกรัม/เม็ด จงทดสอบว่ามีค่าใดที่ควรตัดทิ้งที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

8. ตัวอย่างกาแฟสำเร็จรูปชนิดหนึ่งมีปริมาณคาเฟอีนอยู่ที่ 10.5 % (w/w) แต่เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ให้ผลการวิเคราะห์ 6 ครั้ง คือ 9.9, 10.4, 10.7, 10.8, 10.6 และ 10.1 % (w/w) วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ความถูกต้องหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%
9. ผลการวิเคราะห์หาคาเฟอีนในตัวอย่างชา โดยวิธีที่มาตรฐานกับวิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ได้ผลดังนี้
- วิธีมาตรฐาน (%w/w) : 5.2, 4.9, 4.8, 5.3 และ 5.1
วิธีที่พัฒนาใหม่ (%w/w) : 5.0, 4.9, 4.7, 4.8 และ 4.6
- 9.1 จงแสดงวิธีคำนวณหาค่าเฉลี่ย ความแปรปรวน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) ของทั้งสองวิธี
- 9.2 ผลที่ได้จากทั้ง 2 วิธีนี้ให้ผลที่แตกต่างกันหรือไม่ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%
10. การตรวจวัดสารชนิดหนึ่งด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปี วัดค่าการดูดกลืนแสงของ Blank 7 ครั้ง ได้เท่ากับ 0.005, 0.004, 0.007, 0.005, 0.003, 0.008 และ 0.004 เทคนิคนี้มีค่าขีดต่ำสุดของการตรวจวัดที่ค่าการดูดกลืนแสงเท่าไร

เอกสารอ้างอิง

- ชุติมา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ธิดาเดี่ยว มยุรีสุวรรณต์. (2553). **สถิติสำหรับวิศวกรรมและวิทยาศาสตร์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : ศูนย์ผลิตตำราเรียนมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- ธีรศักดิ์ โรจนธारा. (2553). **พื้นฐานการคำนวณในงานวิเคราะห์เชิงปริมาณ**. พิมพ์ครั้งที่ 2. นครปฐม : โรงพิมพ์เพชรเกษมการพิมพ์.
- ภาควิชาสถิติ คณะพาณิชยศาสตร์และการบัญชี. (2544). **หลักสถิติ**. พิมพ์ครั้งที่ 7. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ : การกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 5th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 3 การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์

- 3.1 การคำนวณมวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร
- 3.2 ปริมาณสารในหน่วยโมล
- 3.3 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย
- 3.4 การคำนวณในการเตรียมสารละลาย
- 3.5 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยปริมาตร
- 3.6 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 3.7 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายหลักการการคำนวณพื้นฐานในทางเคมีวิเคราะห์ได้
2. แสดงการใช้หน่วยต่าง ๆ ในเรื่องปริมาณและความเข้มข้นของสารได้อย่างถูกต้อง
3. คำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ได้
4. รายงานผลการคำนวณได้อย่างถูกต้อง

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 3 เรื่อง การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์มาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนะนำแนวความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการคำนวณทางคณิตศาสตร์
3. อธิบายและฝึกให้นักศึกษาคำนวณค่าต่าง ๆ ทางเคมีวิเคราะห์ ให้เห็นขั้นตอนอย่างชัดเจน
4. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
5. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน
6. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาแบบฝึกหัดทำเองเพิ่มเติม แล้วเขียนส่งเป็นการบ้าน
7. ให้นักศึกษาทำแบบทดสอบย่อยหลังเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 3 เรื่อง การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 3

การวัดและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบ การทำโจทย์หน้าชั้นเรียน และซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 3

การคำนวณเบื้องต้นทางเคมีวิเคราะห์

ในการทดลองหรือการวิเคราะห์ทางเคมีในตัวอย่างใด ๆ นอกจากหลักสถิติจะเข้ามามีส่วนในการประเมินผลแล้ว การคำนวณทางเคมีพื้นฐานต่าง ๆ ก็มีความจำเป็นด้วยตั้งแต่กระบวนการเตรียมสารไปจนถึงการคำนวณผลลัพธ์ที่ได้ออกมา ดังนั้น นักเคมีวิเคราะห์ต้องมีความเข้าใจและมีความละเอียดรอบคอบในขั้นตอนการคำนวณก่อนที่จะเริ่มต้นเตรียมสารใด ๆ และการคำนวณผลที่ได้ออกมาหลังจากทำการวิเคราะห์เสร็จสิ้น เพื่อไม่ให้เกิดข้อผิดพลาดในการรายงาน หรือสรุปผลการวิเคราะห์ที่ผิดไปจากผลที่ควรจะได้จริง ในบทนี้จึงได้นำเสนอการคำนวณพื้นฐานทางเคมี ปริมาณสารในหน่วยโมล หน่วยของความเข้มข้นของสารละลาย การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับปริมาตรวิเคราะห์ และการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมี เช่น การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการทดลอง การคำนวณผลที่ได้จากการทดลอง และการคำนวณหาปริมาณสารต่าง ๆ ในตัวอย่าง เป็นต้น

3.1 การคำนวณมวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร

การคำนวณทางเคมีทั่วไป จะต้องเข้าใจในเรื่องของ มวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร ซึ่งจะอธิบายโดยพื้นฐานดังต่อไปนี้

3.1.1 มวลอะตอม

อะตอมคือ หน่วยพื้นฐานของสาร ประกอบด้วยอนุภาคพื้นฐาน 3 ชนิด คือ อิเล็กตรอน (e^-) โปรตอน (p) และนิวตรอน โปรตอน และนิวตรอน มีมวลใกล้เคียงกัน คือ 1.66×10^{-24} g ในขณะที่อิเล็กตรอนมีมวล 9.10×10^{-28} g ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าโปรตอน และนิวตรอนประมาณ 10,000 เท่า ดังนั้น มวลของอะตอมจึงขึ้นอยู่กับมวลของโปรตอน และนิวตรอนเป็นหลัก มวลอะตอมของธาตุใด ๆ คือ จำนวนตัวเลขซึ่งบอกถึงน้ำหนักเฉลี่ยของอะตอมของธาตุนั้น ๆ เทียบกับ $\frac{1}{12}$ ของ ^{12}C คำนวณได้ดังนี้

$$\text{มวลอะตอม} = \frac{\text{มวล 1 อะตอม}}{\frac{1}{12} \text{ของมวล } ^{12}\text{C 1 อะตอม}}$$

$$\text{มวล 1 อะตอม} = \text{มวลอะตอม} \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

ตัวอย่างเช่น จากการทดลองพบว่าฮีเลียม (He) มีมวลเป็น 4 เท่าของ $\frac{1}{12}$ ของ ^{12}C

1 อะตอม จึงถือว่า He มีมวลอะตอมเท่ากับ 4 หรือ 4 amu (Atomic mass unit) ($1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$) ดังนั้น He 1 อะตอม มีมวลเท่ากับ $4 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$ หรือ $6.64 \times 10^{-24} \text{ g}$

เนื่องจากธาตุหลายชนิด มวลของแต่ละอะตอมจะมีค่าไม่เท่ากัน ดังนั้นเมื่อกล่าวถึงมวลอะตอมของธาตุ จึงต้องหามวลอะตอมเฉลี่ยมาใช้อ้างอิง และมวลอะตอมเฉลี่ยจะมีค่าใกล้เคียงกับมวลของไอโซโทปที่มีเปอร์เซ็นต์มากที่สุดในธรรมชาติ คำนวณได้ดังนี้

$$\text{มวลอะตอมเฉลี่ย} = \frac{\sum (\% \text{ ในธรรมชาติ} \times \text{มวล})}{100}$$

ตัวอย่างที่ 3.1 ธาตุ A 1 อะตอมมีมวล $2.656 \times 10^{-23} \text{ g}$ ถ้าวธาตุ A จะมีมวลอะตอมเท่าใด

วิธีทำ

$$\text{มวล 1 อะตอม} = \text{มวลอะตอม} \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$2.656 \times 10^{-23} \text{ g} = \text{มวลอะตอม} \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลอะตอม} &= \frac{2.656 \times 10^{-23} \text{ g}}{1.66 \times 10^{-24} \text{ g}} \\ &= 16 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.2 ธาตุ B มี 3 ไอโซโทป ดังนี้

ไอโซโทป	มวล	% ในธรรมชาติ
1	1	80
2	2	15
3	3	5

จงหาอะตอมเฉลี่ยของธาตุ B

วิธีทำ

$$\text{มวลอะตอมเฉลี่ย} = \frac{[(80 \times 1) + (15 \times 2) + (5 \times 3)]}{100} = 1.25$$

3.1.2 มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร

โมเลกุลเกิดจากอะตอมตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไปมารวมกัน ดังนั้นมวลโมเลกุลจึงเท่ากับมวลอะตอมของธาตุเหล่านั้น สารบางชนิดไม่ได้รวมตัวกันในรูปโมเลกุลแต่รวมตัวกันเป็นสารประกอบไอออนิกจะเรียกน้ำหนักตามสูตรแทนน้ำหนักมวลโมเลกุล ตัวอย่างการหาน้ำหนักมวลโมเลกุล ดังนี้

$$\text{NO} \text{ 1 โมเลกุล มีมวล} = 14 + 16 = 30 \quad (\text{มวลอะตอมของ N} = 14, \text{ O} = 16)$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 1 โมเลกุล มีมวล} = (1 \times 2) + 16 = 18 \quad (\text{มวลอะตอมของ H} = 1)$$

ตัวอย่างที่ 3.3 จงหามวลโมเลกุลของสารดังต่อไปนี้ CH_3COOH , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NaCl และ NH_4OH (มวลอะตอมของ C = 12, Na = 23, N = 14, O = 16, H = 1, Cl = 35.5)

วิธีทำ $\text{CH}_3\text{COOH} = (2 \times 12) + (4 \times 1) + (16 \times 2) = 60$

$$\text{NaOH} = 23 + 16 + 1 = 40$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (2 \times 12) + (6 \times 1) + 16 = 46$$

$$\text{NH}_4\text{OH} = 14 + (5 \times 1) + 16 = 35$$

$$\text{NaCl} = 23 + 35.5 = 58.5$$

3.2 ปริมาณสารในหน่วยโมล

โมล หรือ Mole หรือ mol เป็นหน่วยที่ใช้บอกปริมาณสาร ทั้งในรูปของอนุภาค โมเลกุล อะตอม หรือไอออน ความหมายของปริมาณสาร 1 mol แสดงดังภาพที่ 3.1 และการคำนวณหาปริมาณโมลสารหนึ่งสามารถทำได้ 2 วิธี คือ วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์ และวิธีการใช้สูตร โดยสูตรการคำนวณดังนี้

$$n = \frac{g}{Mw} = \frac{N}{6.02 \times 10^{23}} = \frac{V}{22.4}$$

โดยที่ $n =$ จำนวนโมลสาร (mol)

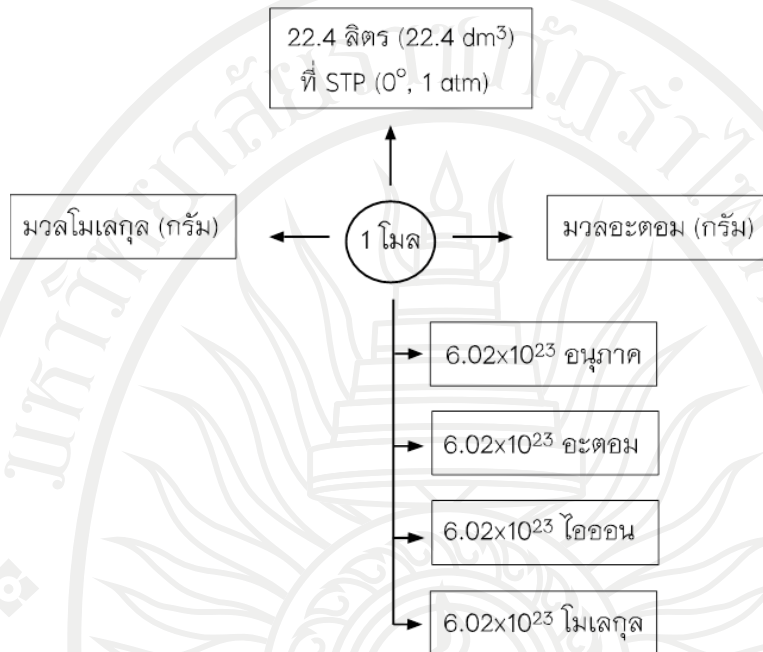
$g =$ น้ำหนักสารในหน่วยกรัม (g)

$Mw =$ มวลอะตอม, โมเลกุลของสาร (g/mol)

$N =$ จำนวนอะตอม, โมเลกุล

$V =$ ปริมาตรแก๊สในหน่วยลิตร (dm^3)

1 ลิตร (1 L หรือ 1 dm^3) = 1000 มิลลิลิตร (1000 mL หรือ 1000 cm^3)



ภาพที่ 3.1 ปริมาณสาร 1 mol

ตัวอย่างที่ 3.4 แก๊สมีเทน (CH_4) 1.5 mol จะมีมวลกี่ g

วิธีทำ แก๊ส CH_4 มีมวลโมเลกุลเท่ากับ $12 + 4(1) = 16 \text{ g/mol}$

(1) วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

แก๊สมีเทน (CH_4) 1 mol มีมวลเท่ากับ 16 g

แก๊สมีเทน (CH_4) 1.5 mol จะมีมวลเท่ากับ $\frac{16 \times 1.5}{1} = 24 \text{ g}$

(2) วิธีการใช้สูตร

$$n = \frac{g}{M_w}$$

$$1.5 \text{ mol} = \frac{g}{16 \text{ g/mol}}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ตัวอย่างที่ 3.5 แก๊สโพรเพน (C_3H_8) จำนวน 22 g ที่ STP จะมีปริมาตรกี่ dm^3

วิธีทำ แก๊ส C_3H_8 มีมวลโมเลกุลเท่ากับ $3(12) + 8(1) = 44 \text{ g/mol}$

(1) วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

แก๊สโพรเพน (C_3H_8) 44 g มีจำนวนโมลเท่ากับ 1 mol

แก๊สโพรเพน (C_3H_8) 22 g จะมีจำนวนโมลเท่ากับ $\frac{22 \times 1}{44} = 0.5 \text{ mol}$

แก๊ส 1 mol มีปริมาตร 22.4 dm^3 ที่ STP (0°C , 1 atm)

แก๊ส 0.5 mol มีปริมาตร $\frac{0.5 \times 22.4}{1} = 11.2 \text{ dm}^3$

(2) วิธีการใช้สูตร

$$\begin{aligned} \frac{g}{Mw} &= \frac{V}{22.4} \\ \frac{22 \text{ g}}{44 \text{ g}} &= \frac{V}{22.4 \text{ dm}^3} \\ \text{ดังนั้น} \quad V &= \frac{22 \text{ g} \times 22.4 \text{ dm}^3}{44 \text{ g}} \\ &= 11.2 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.6 แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ปริมาตร 56000 cm^3 ที่ STP จะมีกี่โมเลกุล

วิธีทำ แก๊ส NO_2 1 mol มีปริมาตร 22.4 dm^3 หรือ 22400 cm^3 ที่ STP

(1) วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

แก๊ส NO_2 22.4 dm^3 มีจำนวนโมลเท่ากับ 1 mol

แก๊ส NO_2 56000 cm^3 หรือ 56 dm^3 จะมีจำนวนโมลเท่ากับ $\frac{56 \times 1}{22.4} = 2.5 \text{ mol}$

แก๊ส 1 mol มีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล

แก๊ส 2.5 mol จะมีจำนวนโมเลกุลเท่ากับ $\frac{2.5 \times 6.02 \times 10^{23}}{1} = 1.505 \times 10^{24}$ โมเลกุล

(2) วิธีการใช้สูตร

$$\begin{aligned} \frac{V}{22.4} &= \frac{N}{6.02 \times 10^{23}} \\ \frac{56}{22.4} &= \frac{N}{6.02 \times 10^{23}} \\ \text{ดังนั้น} \quad N &= \frac{56 \times 6.02 \times 10^{23}}{22.4} \\ &= 1.505 \times 10^{24} \text{ โมเลกุล} \end{aligned}$$

3.3 หน่วยความเข้มข้นของสารละลาย

สารละลาย เป็นสารเนื้อเดียวที่เกิดจากสารหลายอย่างมาผสมกัน สารที่มีปริมาณมากจะเป็นตัวทำละลายและสารที่มีปริมาณน้อยกว่าจะเป็นตัวถูกละลาย โดยที่ตัวถูกละลายอาจจะเป็นของแข็ง หรือของเหลว ซึ่งจะมีปริมาณต่าง ๆ กันไป การระบุปริมาณสารที่ถูกละลายมักจะรายงานเป็นหน่วยความเข้มข้นที่ขึ้นอยู่กับงานที่ทำการวิเคราะห์ หน่วยความเข้มข้นที่ใช้ในงานด้านเคมีวิเคราะห์มีดังนี้

3.3.1 หน่วยร้อยละหรือเปอร์เซ็นต์ (%) แบ่งได้เป็น 3 แบบย่อย ๆ คือ

3.3.1.1 ร้อยละโดยมวลต่อมวล (ร้อยละโดยมวล, %w/w) เป็นหน่วยที่บอกมวลตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลาย 100 หน่วยมวลเดียวกัน เช่น สารละลาย NaCl ร้อยละ 20 โดยมวล (20 %w/w) หมายความว่า มี NaCl 20 g ละลายในสารละลาย NaCl 100 g หรือมี NaCl 20 kg ละลายในสารละลาย NaCl 100 kg สูตรการคำนวณร้อยละโดยมวลเป็นดังนี้

$$\text{ร้อยละโดยมวล} = \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{มวลของสารละลาย}} \times 100$$

ตัวอย่างที่ 3.7 ถ้าละลายน้ำตาลกลูโคส 30 g ในน้ำกลั่น 150 g จงหาว่าสารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นในหน่วยร้อยละโดยมวลเท่าใด

วิธีทำ

$$\text{ร้อยละโดยมวล} = \frac{30 \text{ g}}{30 \text{ g} + 150 \text{ g}} \times 100$$

$$= \frac{30 \text{ g}}{180 \text{ g}} \times 100 = 16.67 \%$$

ดังนั้น สารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นร้อยละ 16.67 โดยมวลหรือ 16.67 %(w/w)

3.3.1.2 ร้อยละโดยปริมาตรต่อปริมาตร (ร้อยละโดยปริมาตร, %v/v) เป็นหน่วยที่บอกปริมาตรตัวถูกละลายที่มีในสารละลาย 100 หน่วยปริมาตรเดียวกัน เช่น สารละลาย HCl 37.5 % โดยปริมาตร หมายความว่า มี HCl 37.5 cm³ ละลายในสารละลาย HCl 100 cm³ หรือ มี HCl 37.5 dm³ ละลายในสารละลาย HCl 100 dm³ สูตรการคำนวณร้อยละโดยปริมาตรเป็นดังนี้

$$\text{ร้อยละโดยปริมาตร} = \frac{\text{ปริมาตรของตัวถูกละลาย}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย}} \times 100$$

ตัวอย่างที่ 3.8 สารละลาย HCl เข้มข้น 5% โดยปริมาตรต่อปริมาตร จำนวน 250 cm³ จะมี HCl ปริมาตรเท่าใด

$$\text{วิธีทำ} \quad \text{ร้อยละโดยปริมาตร} = \frac{\text{ปริมาตร HCl}}{250 \text{ cm}^3} \times 100 = 5\%$$

$$\text{ปริมาตร HCl} = \frac{5}{100} \times 250 \text{ cm}^3 = 12.5 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น สารละลายที่ได้จะมีความเข้มข้นร้อยละ 12.5 โดยปริมาตร หรือ 12.5 % (v/v)

3.3.1.3 ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร (%w/v) เป็นหน่วยที่บอกบอกมวลตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลาย 100 หน่วยปริมาตร เช่น สารละลายกลูโคส 5 % โดยมวลต่อปริมาตร หมายความว่า มี กลูโคส 5 g ละลายในสารละลายกลูโคส 100 cm³ หรือ มีกลูโคส 5 kg ละลายในสารละลายกลูโคส 100 dm³ สูตรการคำนวณร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรเป็นดังนี้

$$\text{ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร} = \frac{\text{มวลของตัวถูกละลาย}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย}} \times 100$$

ตัวอย่างที่ 3.9 เตรียมสารละลาย NaOH 10 g ให้มีความเข้มข้น 20% โดยมวล/ปริมาตร จะได้สารละลายกี่ cm^3

วิธีทำ ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร = $\frac{10 \text{ g}}{\text{ปริมาตรสารละลาย}} \times 100 = 20\%$

$$\text{ปริมาตรสารละลาย} = \frac{10 \text{ g}}{20 \text{ g} / \text{cm}^3} \times 100 = 50 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น จะสามารถเตรียมสารละลาย NaOH ได้ 50 cm^3

3.3.2 เศษส่วนโมลและร้อยละโดยโมล

เศษส่วนโมล (Mole fraction) คือ จำนวนโมลของตัวถูกละลายต่อจำนวนโมลทั้งหมดของสารละลาย ซึ่งผลรวมของเศษส่วนโมลทั้งหมดในสารละลายจะต้องเท่ากับ 1 เสมอ

$$\text{เศษส่วนโมล} = \frac{X_i}{X_{\text{sol}}}$$

โดยที่ X_i = โมลของตัวถูกละลาย และ X_{sol} = โมลทั้งหมดของสารละลาย

ร้อยละโดยโมล (Mole percent) คือ จำนวนโมลของตัวถูกละลายใน 100 โมลของสารละลาย

$$\text{ร้อยละโดยโมล} = \frac{X_i}{X_{\text{sol}}} \times 100$$

ตัวอย่างที่ 3.10 จงคำนวณหาเศษส่วนโมลและร้อยละโดยโมลของเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) และน้ำใน สารละลายที่ประกอบไปด้วยเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 15 g และน้ำ 60 g

วิธีทำ มวลโมเลกุลของ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2(12) + 6(1) + 16 = 46 \text{ g/mol}$

$$\therefore \text{หาจำนวนโมลของ } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{15}{46} = 0.33 \text{ mol}$$

$$\text{มวลโมเลกุลของ } \text{H}_2\text{O} = 2(1) + 16 = 18 \text{ g/mol}$$

$$\therefore \text{หาจำนวนโมลของ } \text{H}_2\text{O} = \frac{60}{18} = 3.33 \text{ mol}$$

$$\text{เศษส่วนโมลของ } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{0.33}{0.33 + 3.33} = 0.09$$

$$\text{เศษส่วนโมลของ } \text{H}_2\text{O} = \frac{3.33}{0.33 + 3.33} = 0.91$$

∴ ผลรวมของเศษส่วนโมลทั้งหมดในสารละลายจะต้องเท่ากับ $0.09 + 0.91 = 1$

$$\begin{aligned}\text{ร้อยละโดยโมลของ } C_2H_5OH &= 0.09 \times 100 \\ &= 9 \%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{ร้อยละโดยโมลของ } H_2O &= 0.91 \times 100 \\ &= 91 \%\end{aligned}$$

3.3.3 โมลาริตี

โมลาริตี (Molarity) หรือ โมลาร์ (Molar) คือ หน่วยที่บอกจำนวนโมลตัวถูกละลายที่มีในสารละลาย 1 ลิตร (mol/dm^3 หรือ mol/L) สำหรับหน่วยตามระบบเอสไอ (SI) ใช้โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (mol/dm^3) ใช้สัญลักษณ์ M ตัวอย่างเช่น สารละลาย NaOH เข้มข้น 1 M หมายความว่า มี NaOH 1 mol ละลายอยู่ในสารละลายนี้ 1 dm^3

$$\text{โมลาร์ (Molar)} = \frac{\text{จำนวนโมลของตัวถูกละลาย}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย 1 ลิตร}}$$

ตัวอย่างที่ 3.11 เมื่อนำน้ำตาลกลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) 60 g มาละลายน้ำจนได้สารละลายที่มีปริมาตร 250 cm^3 จงหาว่าสารละลายนี้มีความเข้มข้นกี่โมลาร์

วิธีทำ น้ำตาลกลูโคสมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 180 g/mol

$$\text{น้ำตาลกลูโคส } 60 \text{ g} \text{ คิดเป็นจำนวนโมลเท่ากับ } \frac{60}{180} = 0.33 \text{ mol}$$

$$\text{คิดเป็นโมลาร์} = 0.33 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{250 \text{ cm}^3} = 1.3 \text{ mol/dm}^3$$

ตัวอย่างที่ 3.12 เมื่อนำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) 2 g ละลายในน้ำ 500 cm^3 จะได้สารละลายที่มีความเข้มข้นกี่โมลาร์ ($K = 39$, $Mn = 55$, $O = 16$)

วิธีทำ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 158 g/mol

$$\text{โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต } 2 \text{ g} \text{ คิดเป็นจำนวนโมลเท่ากับ } \frac{2}{158} = 0.0127 \text{ mol}$$

$$\text{คิดเป็นโมลาร์} = 0.0127 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3} = 0.0254 \text{ mol/dm}^3$$

3.3.4 โมแลลิตี

โมแลลิตี (Molality) หรือ โมแลล (Molal) คือ หน่วยที่บอกจำนวนโมลตัวถูกละลายที่มีอยู่ในตัวทำละลาย 1 kg มีหน่วยเป็นโมลต่อกิโลกรัม (mol/kg) ใช้สัญลักษณ์ m ตัวอย่างเช่น สารละลายน้ำตาลซูโครส 1 m หมายความว่าในตัวทำละลาย 1 kg จะมีน้ำตาลซูโครสละลายอยู่ 1 mol

$$\text{โมแลล (Molal)} = \frac{\text{จำนวนโมลของตัวถูกละลาย}}{\text{ตัวทำละลาย 1 กิโลกรัม}}$$

ตัวอย่างที่ 3.13 จะต้องใช้น้ำกี่ kg ในการละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หนัก 200 g เพื่อให้ได้สารละลายเข้มข้น 0.25 m

วิธีทำ โซเดียมคลอไรด์ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.5 g/mol

$$\text{โซเดียมคลอไรด์ 200 g คิดเป็นจำนวนโมลได้เท่ากับ } \frac{200}{58.5} = 3.42 \text{ mol}$$

ต้องการสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.25 m ในปริมาณน้ำ X กิโลกรัม จะได้ว่า

$$0.25 \text{ m} = \frac{3.42 \text{ mol}}{X \text{ kg}} \times 1 \text{ kg}$$

$$X = 12.48 \text{ kg}$$

ดังนั้น จะต้องใช้น้ำ 12.48 kg เพื่อให้ได้สารละลาย NaCl เข้มข้น 0.25 m

ตัวอย่างที่ 3.14 กรดเปอร์คลอริก (HClO_4) ความเข้มข้น 5 mol/dm³ มีความหนาแน่น 1.54 g/cm³ จงหาความเข้มข้นในหน่วยโมแลล

วิธีทำ กรดเปอร์คลอริก 5 mol/dm³ มีความหนาแน่น 1.54 g/cm³ หมายถึง กรดเปอร์คลอริก 1 cm³ หนัก 1.54 g ดังนั้น กรดเปอร์คลอริก 1000 cm³ จะหนัก 1540 g

กรดเปอร์คลอริก 5 mol จะหนักเท่ากับ $5 \times 100.5 = 502.5 \text{ g}$ (มวลโมเลกุลของ HClO_4 เท่ากับ 100.5 g)

$$\text{ดังนั้น คิดเป็นน้ำหนักของน้ำ (น้ำเป็นตัวทำละลาย)} = 1540 - 502.5 = 1037.5 \text{ g}$$

จะได้น้ำ 1037.5 g มีกรดเปอร์คลอริก 5 mol

$$\text{ดังนั้น ถ้าน้ำ 1000 g จะมีกรดเปอร์คลอริก } \frac{5 \times 1000}{1037.5} = 4.82 \text{ mol}$$

ความเข้มข้นในหน่วยโมแลลจึงเท่ากับ 4.82 mol/kg หรือ 4.82 m

3.3.5 ฟอर्मอลิตี

ฟอर्मอลิตี (Formality) หรือ ฟอर्मอล (Formal) หมายถึง จำนวนน้ำหนักกรัม สูตรของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลายปริมาตร 1 dm³ ใช้สัญลักษณ์หน่วยเป็น F เช่น สารละลายเกลือ NaCl 1 F คือนำ NaCl 58.5 g ทำให้เป็นสารละลาย 1 ลิตร

$$\text{ฟอर्मอล (F)} = \frac{\text{จำนวนน้ำหนักกรัมสูตร}}{\text{สารละลาย 1 ลิตร}}$$

ตัวอย่างที่ 3.15 จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นฟอर्मอลของสารละลาย 3.5 g ของเมทานอล ในน้ำ 2 dm³

วิธีทำ

กรด CH₃OH มีมวลโมเลกุล = 32 g/mol

$$\text{ความเข้มข้น} = \frac{3.5}{32} \times \frac{1}{2} = 0.0547 \text{ F}$$

3.3.6 นอร์มอลิตี

นอร์มอลิตี (Normality) หรือ นอร์มอล (Normal) หมายถึง จำนวนกรัมสมมูลของตัวถูกละลายที่มีอยู่ในสารละลาย 1 ลิตร มีหน่วยเป็น กรัมสมมูลต่อลิตร ใช้สัญลักษณ์หน่วยเป็น N

$$\text{นอร์มอล} = \frac{\text{จำนวนกรัมสมมูล}}{\text{สารละลาย 1 ลิตร}}$$

$$\text{น้ำหนักกรัมสมมูล} = \frac{\text{น้ำหนักสาร}}{\text{น้ำหนักสมมูล}}$$

$$\text{น้ำหนักสมมูล} = \frac{\text{น้ำหนักเชิงโมเลกุล}}{\text{จำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยาใน 1 โมเลกุล}}$$

โดยที่น้ำหนักเชิงโมเลกุล คือ น้ำหนักสูตร หรือมวลโมเลกุลในหน่วย g/mol และจำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยาของสารขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา และส่วนของโมเลกุลหรือไอออนที่เกิดปฏิกิริยา เช่น ถ้าเป็นปฏิกิริยากรด-เบส จำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยาเท่ากับจำนวน H⁺ ที่กรดสามารถให้ได้ หรือเบสสามารถรับได้ ถ้าเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยาเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ตัวรีดิวซ์ สามารถให้ได้ หรือตัวออกซิไดซ์สามารถรับได้ เป็นต้น สารชนิดเดียวกันถ้าเกิดปฏิกิริยาต่างกันอาจมีจำนวนหน่วยปฏิกิริยาไม่เท่ากันก็

ได้ การกำหนดความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยนอร์มอลจึงต้องทราบปฏิกิริยาของสารนั้น เมื่อนำไปใช้จึงจะสามารถเตรียมสารละลายนั้นได้

$$\text{จะได้ว่า นอร์มอล (N)} = \frac{\text{น้ำหนักสาร} \times \text{จำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยาใน 1 โมเลกุล}}{\text{น้ำหนักเชิงโมเลกุล} \times \text{สารละลาย 1 ลิตร}}$$

ตัวอย่างที่ 3.16 จงหาความเข้มข้นเป็นนอร์มอลของสารละลายที่ประกอบไปด้วย $K_2Cr_2O_7$ จำนวน 2 g ปริมาตร 2 dm^3 เพื่อใช้ในการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

วิธีทำ จากโจทย์ น้ำหนักสาร = 2 g

$$\text{จำนวนหน่วยที่เข้าทำปฏิกิริยา} = 6$$

$$\text{น้ำหนักเชิงโมเลกุล} = 294.2$$

$$\text{ปริมาตรสารละลาย} = 2 \text{ dm}^3$$

$$\text{ดังนั้น จะได้ว่า ความเข้มข้น} = \frac{2 \times 6}{294.2} \times \frac{1}{2} = 0.0204 \text{ N}$$

3.3.7 ส่วนในล้านส่วน พีพีเอ็ม และส่วนในพันล้านส่วน พีพีบี

3.3.7.1 ส่วนในล้านส่วน พีพีเอ็ม (Parts per million, ppm) คือ ความเข้มข้นในหน่วยที่คำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{ppm} = \frac{\text{น้ำหนักตัวถูกละลาย}}{\text{น้ำหนักสารละลาย}} \times 10^6$$

หน่วยของน้ำหนักทั้งตัวถูกละลาย และสารละลายจะต้องเป็นหน่วยเดียวกัน ในกรณีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ppm} = \frac{\text{น้ำหนักตัวถูกละลาย (mg)}}{\text{ปริมาตรสารละลาย (dm}^3\text{)}}$$

หน่วยนี้นิยมใช้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ เช่น ความเข้มข้นของธาตุอาหารในดิน ความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในน้ำ เป็นต้น

3.3.7.2 ส่วนในพันล้านส่วน พีพีบี (Parts per billion, ppb) จะระบุหรือคำนวณในทำนองเดียวกับหน่วย ppm เพียงแต่เปลี่ยนตัวเลขที่ใช้คูณจาก 10^6 ให้เป็น 10^9 ในระบบอเมริกันหรือ 10^{12} ในระบบอังกฤษ

ตัวอย่างที่ 3.17 จงคำนวณหาความเข้มข้นในหน่วย ppm และ ppb ของ PO_4^{3-} ในสารละลายที่

ประกอบด้วย K_2HPO_4 0.1450 g ปริมาตร 500 cm^3 (K = 39, P = 31, O = 16, H = 1)

วิธีทำ น้ำหนักของ K_2HPO_4 174 g มี PO_4^{3-} หนัก 95 g

$$\text{น้ำหนักของ } \text{K}_2\text{HPO}_4 \text{ 0.1450 g มี } \text{PO}_4^{3-} \text{ หนัก } \frac{0.1450\text{g} \times 95\text{g}}{174\text{g}} = 0.0792\text{ g}$$

แสดงว่าในน้ำ 500 cm^3 หรือ 0.5 dm^3 มี PO_4^{3-} หนัก 0.0792 g หรือ 79.2 mg

$$\text{ดังนั้น ความเข้มข้นในหน่วย ppm ของ } \text{PO}_4^{3-} = \frac{79.2\text{ mg}}{0.5\text{ dm}^3} \times 1\text{ dm}^3 = 158.4\text{ ppm}$$

$$\text{และความเข้มข้นในหน่วย ppb ของ } \text{PO}_4^{3-} = \frac{79.2\text{ mg}}{0.5\text{ dm}^3} \times 10^3\text{ dm}^3 = 158400\text{ ppb}$$

3.3.8 ไทเทออร์

หน่วยไทเทออร์ (Titer) หรือแทนด้วยตัว T นิยมใช้กับงานไทเทรตที่ทำเป็นงานประจำเพื่อความรวดเร็วในการคำนวณ

ไทเทออร์ = น้ำหนักของสารในหน่วย mg ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไทเทรนต์ 1 cm^3

$$\text{ไทเทออร์} = \frac{\text{น้ำหนักของสาร}}{\text{ปริมาตรของสารละลาย}}$$

เช่น สารละลาย $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ มี T = 1.267 mg Fe แสดงว่า $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ แต่ละ cm^3 จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ Fe 1.267 mg

3.4 การคำนวณในการเตรียมสารละลาย

ก่อนที่จะนำสารไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคใด ๆ นั้น การเตรียมสารเคมี สารตัวอย่าง อาจจะต้องเตรียมจากสารที่เป็นของแข็ง ของเหลว และสารละลาย ซึ่งการคำนวณน้ำหนักสาร ปริมาตรสาร หรือการเจือจางสารเป็นสิ่งที่ต้องระวังและให้ความสำคัญมาก เพราะถ้าการคำนวณการเตรียมสารละลายมีข้อผิดพลาด นั่นก็หมายความว่าผลการวิเคราะห์ที่ได้ออกมาไม่มีความถูกต้อง หรืออาจจะทำให้ไม่ได้ผลการวิเคราะห์เลยก็เป็นได้ ดังนั้นผู้ทำการทดลองจะต้องมีความรอบคอบและใส่ใจในการเตรียมสารให้มีทั้งความถูกต้องและเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์

3.4.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

การเตรียมสารละลายมาตรฐานสามารถเตรียมได้จากสารที่เป็นของแข็งและของเหลว รายละเอียดดังหัวข้อที่ 3.4.1.1 และ 3.4.1.2

3.4.1.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานจากสารที่เป็นของแข็ง

การเตรียมสารจากของแข็ง จะต้องทำการชั่งสารที่ต้องการตามค่าน้ำหนักที่ได้จากการคำนวณ การเลือกความละเอียดของเครื่องชั่งก็จะขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การวิเคราะห์ เช่น ถ้าเป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ต้องชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง เป็นต้น จากนั้นนำสารที่ชั่งไปละลายน้ำหรือตัวทำละลายให้ได้ปริมาตรที่ต้องการ วิธีการคำนวณต้องทราบข้อมูลของสารที่จะเตรียม เช่น สูตรโมเลกุล มวลโมเลกุล ความบริสุทธิ์ของสาร เป็นต้น

ตัวอย่างที่ 3.18 ในการเตรียมสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.1 mol/dm^3 จำนวน 0.5 dm^3 ต้องใช้ NaCl กี่ g (Na = 23, Cl = 35.5)

วิธีทำ สารละลาย 1 dm^3 มีเนื้อสาร NaCl 0.1 mol

$$\text{สารละลาย } 0.5 \text{ dm}^3 \text{ มีเนื้อสาร NaCl } \frac{0.5 \times 0.1}{1} = 0.05 \text{ mol}$$

ซึ่งจะคิดเป็นกรัมของเนื้อสาร NaCl เท่ากับ $0.05 \text{ mol} \times 58.5 \text{ g/mol} = 2.925 \text{ g}$

ดังนั้น ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย NaCl เข้มข้น 0.1 mol/dm^3 จำนวน 0.5 dm^3 ต้องใช้ NaCl 2.925 g

ตัวอย่างที่ 3.19 จงแสดงวิธีการเตรียมสารละลายมาตรฐานกรดแอสคอร์บิก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 100 ppm ปริมาตร 250 cm^3

วิธีทำ ต้องการเตรียมสารละลาย $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 100 ppm นั่นคือ ในสารละลาย 1 dm^3 มีเนื้อสาร $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 100 mg

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 250 cm^3 หรือ 0.25 dm^3 จะต้องใช้ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ หนัก

$$\frac{100 \times 0.25}{1} = 25 \text{ mg}$$

ดังนั้น ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานกรดแอสคอร์บิก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 100 ppm จะต้องชั่ง $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ มา 25 mg ละลายในน้ำและปรับปริมาตรน้ำจนได้ปริมาตร 250 cm^3

3.4.1.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐานจากสารที่เป็นของเหลว

ในกรณีที่สารที่ต้องการเตรียมเป็นของเหลวหรือสารละลาย การคำนวณจะต้องทราบข้อมูลเบื้องต้นของสารนั้น ๆ โดยอาจจะใช้ข้อมูลจากฉลากข้างขวด หรือความเข้มข้นของสารที่ระบุไว้ข้างขวดสาร วิธีการเตรียมศึกษาได้จากตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.20 จงหาความเข้มข้นของ HCl ในหน่วย mol/dm³ จากขวดสาร HCl ที่มีข้อมูลฉลากข้างขวดสารดังนี้ HCl 37% โดยมวล ความหนาแน่นเท่ากับ 1.5 g/cm³ และมวลโมเลกุลของ HCl เท่ากับ 36.5 g/mol

วิธีทำ การคำนวณทำได้ 2 วิธี คือการเทียบบัญญัติไตรยางค์และการใช้สูตร

(1) วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

จากข้อมูลที่ระบุข้างขวด ความหนาแน่นของ HCl เท่ากับ 1.5 g/cm³
สารละลาย 1.5 g จะมีปริมาตรเท่ากับ 1 cm³

สารละลาย 100 g จะมีปริมาตรเท่ากับ $\frac{100 \times 1}{1.5} = 66.67 \text{ cm}^3$

จากข้างขวดระบุ HCl 37% โดยมวล จะได้ว่า สารละลาย 100 g หรือ 66.67 cm³ มีเนื้อสาร 37 g

มวลโมเลกุลของ HCl เท่ากับ 36.5 g/mol จะคิดเป็นจำนวนโมลเท่ากับ

$$\frac{37 \text{ g}}{36.5 \text{ g/mol}} = 1.014 \text{ mol}$$

ดังนั้น สารละลาย 1000 cm³ จะคิดเป็นจำนวนโมล = $\frac{1.014 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{66.67 \text{ cm}^3} = 15.21 \text{ mol}$

หรือจะได้ว่า HCl ขวดนี้มีความเข้มข้นเท่ากับ 15.21 mol/dm³

(2) วิธีการใช้สูตร

$$C = \frac{10\%D}{Mw}$$

โดยที่ C = ความเข้มข้นของสารในหน่วย mol/dm³

% = ร้อยละโดยมวล

D = ความหนาแน่นของสาร

Mw = มวลโมเลกุลของสาร (g/mol)

แทนค่าลงไปในสูตรจะได้
$$C = \frac{10 \times 37 \times 1.5}{36.5} = 15.21 \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น HCl ขวดนี้มีความเข้มข้นเท่ากับ 15.21 mol/dm^3

ตัวอย่างที่ 3.21 จงเตรียมสารละลาย 1.0 mol/dm^3 HCl ปริมาตร 100.00 cm^3 จากขวดสารละลาย HCl ในตัวอย่างที่ 3.20

วิธีทำ จากขวดสาร HCl ขวดนี้มีความเข้มข้นของ HCl เท่ากับ 15.21 mol/dm^3

(1) วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

ต้องการเตรียมสารละลาย 1.0 mol/dm^3 HCl ปริมาตร 100.00 cm^3

สารละลาย 1000 cm^3 มีเนื้อสาร 1.0 mol

สารละลาย 100 cm^3 มีเนื้อสาร
$$\frac{1.0 \times 100}{1000} = 0.1 \text{ mol}$$

นั่นคือ ต้องการเตรียมเนื้อสาร HCl 0.1 mol จาก 15.21 mol/dm^3

เนื้อสาร HCl 15.21 mol มาจากสารละลาย 1000 cm^3

เนื้อสาร HCl 0.1 mol มาจากสารละลาย
$$\frac{0.1 \times 1000}{15.21} = 6.57 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ต้องใช้ 15.21 mol/dm^3 HCl จากขวดสาร 6.57 cm^3 เติมน้ำลงไปและปรับปริมาตรน้ำจนได้ปริมาตร 100.00 cm^3

(2) วิธีการใช้สูตร

ใช้หลักการที่ว่า ในการเตรียมสารละลายหรือการเจือจางสารละลาย สารละลายที่ได้ใหม่จะมีเนื้อสารหรือจำนวนโมลสารเท่ากับสารตั้งต้นที่แบ่งมาเตรียมสารละลาย นั้น ๆ

จำนวนสารที่แบ่งมา = จำนวนสารที่เจือจาง

$$\frac{C_1 V_1}{1000} = \frac{C_2 V_2}{1000} \quad \text{จะได้เป็น} \quad C_1 V_1 = C_2 V_2$$

โดยที่ $C_1 = 15.21 \text{ mol/dm}^3$ $V_1 =$ ปริมาตรสารที่ต้องแบ่งออกมา (cm^3)

$C_2 = 1.0 \text{ mol/dm}^3$ $V_2 =$ ปริมาตรสารที่ต้องการเตรียม = 100.00 cm^3

แทนค่า $15.21 \text{ mol/dm}^3 \times V_2 = 1.0 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3$

$$V_2 = \frac{1.0 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3}{15.21 \text{ mol/dm}^3} = 6.57 \text{ cm}^3$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ดังนั้น ต้องใช้ 15.21 mol/dm^3 HCl จากขวดสาร 6.57 cm^3 เติมน้ำลงในน้ำและปรับปริมาตรน้ำจนได้ปริมาตร 100.00 cm^3

จะเห็นว่าในการเจือจางสารละลาย การคำนวณการเตรียมสารโดยใช้สูตรจะสะดวกและรวดเร็วกว่าการใช้วิธีเทียบบัญญัติไตรยางค์

ตัวอย่างที่ 3.22 ต้องการเตรียมสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.2 mol/dm^3 ปริมาตร 500 cm^3 จากสารละลายเข้มข้น 1.5 mol/dm^3 จะต้องใช้สารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 1.5 mol/dm^3 นี้ ปริมาตรเท่าใดเพื่อนำมาเจือจางให้เป็น 500 cm^3

วิธีทำ จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$

$$1.5 \text{ mol/dm}^3 \times V_2 = 0.2 \text{ mol/dm}^3 \times 500 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{0.2 \text{ mol/dm}^3 \times 500 \text{ cm}^3}{1.5 \text{ mol/dm}^3} = 66.67 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ต้องใช้สารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 1.5 mol/dm^3 นี้ ปริมาตร 66.67 cm^3 เติมน้ำลงในน้ำและปรับปริมาตรน้ำจนได้ปริมาตร 500 cm^3

3.4.2 การเตรียมสารละลายผสม

ในการเตรียมสารละลายที่ประกอบไปด้วยสาร 2 ชนิดขึ้นไปที่ไม่ทำปฏิกิริยากัน การคำนวณศึกษาได้จากตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 3.23 จงแสดงวิธีการคำนวณการเตรียมสารละลายกรดผสม HCl กับ CH_3COOH โดยให้ความเข้มข้นสุดท้ายของ HCl เท่ากับ 0.5 mol/dm^3 และ CH_3COOH เท่ากับ 1.0 mol/dm^3 ปริมาตรสารละลายที่เตรียมเท่ากับ 100.00 cm^3 (เตรียมจาก HCl เข้มข้น 12 mol/dm^3 , CH_3COOH เข้มข้น 14 mol/dm^3)

วิธีทำ จากสูตร $C_1V_1 = C_2V_2$

ในกรณี HCl: $12 \text{ mol/dm}^3 \times V_2 = 0.5 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3$

$$V_2 = \frac{0.5 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3}{12 \text{ mol/dm}^3} = 4.17 \text{ cm}^3$$

$$\text{ในกรณี } \text{CH}_3\text{COOH}: 14 \text{ mol/dm}^3 \times V_2 = 1.0 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = \frac{1.0 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3}{14 \text{ mol/dm}^3} = 7.14 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ต้องใช้สารละลาย HCl เข้มข้น 12 mol/dm^3 ปริมาตร 4.17 cm^3 และ CH_3COOH เข้มข้น 14 mol/dm^3 ปริมาตร 7.14 cm^3 เติมน้ำลงในน้ำและปรับปริมาตรน้ำจนได้ปริมาตร 100.00 cm^3

3.4.3 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์มี 2 ชนิด คือ สารละลายบัฟเฟอร์กรด (Acidic buffer solution) ในสารละลายประกอบไปด้วยกรดอ่อนและเกลือของกรดอ่อนนั้น อีกชนิดหนึ่งคือ สารละลายบัฟเฟอร์เบส (Alkaline buffer solution) ในสารละลายประกอบไปด้วยเบสอ่อนและเกลือของเบสอ่อนนั้น สารละลายบัฟเฟอร์จะทำหน้าที่ได้ดีเพียงใดขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของความเข้มข้นของกรดอ่อนและเกลือของมัน หรือความเข้มข้นของเบสอ่อนและเกลือของมัน (โดย สารละลายบัฟเฟอร์ที่ทำหน้าที่รักษาสภาพ pH ได้ดีที่สุด คือ ที่อัตราส่วนกรดต่อเกลือ) หรือ เบสต่อเกลือเป็น 1:1 (ซัยวัฒน์ เจนวนิชย์, 2531 : 170)

การคำนวณหาค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์กรดและเบส สมการที่ใช้คำนวณมีดังต่อไปนี้

$$\text{ในกรณีบัฟเฟอร์กรด: } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{กรด}]}{[\text{เกลือ}]} ; \text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{ในกรณีบัฟเฟอร์เบส: } \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{เบส}]}{[\text{เกลือ}]} ; \text{pK}_b = -\log K_b$$

ตัวอย่างที่ 3.24 จงหาค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ 0.75 dm^3 ที่ประกอบด้วย CH_3COOH 0.5 mol/dm^3 (กำหนด $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) และ CH_3COONa 0.5 mol/dm^3

วิธีทำ จากสูตร
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{กรด}]}{[\text{เกลือ}]} ; \text{pK}_a = -\log K_a$$

แทนค่า
$$\text{pH} = \text{p}(1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{[0.5]}{[0.5]}$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log [1]$$

$$\text{pH} = 4.745 + 0 = 4.745$$

ตัวอย่างที่ 3.25 จงหาค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ 500 cm³ ที่ประกอบด้วย NH₄OH 0.2 mol/dm³ (กำหนด K_b = 1.81 × 10⁻⁵) และ NH₄Cl 0.1 mol/dm³

วิธีทำ จากสูตร
$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{เบส}]}{[\text{เกลือ}]} ; pK_b = -\log K_b$$

แทนค่า
$$\begin{aligned} pOH &= p(1.81 \times 10^{-5}) + \log \frac{[0.2]}{[0.1]} \\ &= -\log(1.81 \times 10^{-5}) + \log \frac{[0.2]}{[0.1]} \\ &= -\log(1.81 \times 10^{-5}) + \log [2] \\ &= 4.74 + 0.3010 \end{aligned}$$

$$pOH = 5.04$$

จาก
$$pH + pOH = 14$$

ดังนั้น
$$pH = 14 - pOH$$

$$= 14 - 5.04$$

$$pH = 8.96$$

3.5 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยปริมาตร

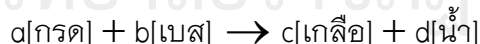
ในการวิเคราะห์โดยปริมาตรหรือการวิเคราะห์โดยการไทเทรต (รายละเอียดแสดงในบทที่ 5) จะอาศัยหลักปริมาณสารสัมพันธ์ เป็นการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับปริมาณของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เมื่อสารทำปฏิกิริยาพอดีกันแล้ว จำนวนโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันจะพอดีกันตามสัดส่วนมวลสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณสารที่ต้องการใช้ในปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นได้

การคำนวณเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์ จะอาศัยในกรณีที่สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาพอดีกัน ปริมาณสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากจำนวนโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันตามสมการเคมีที่ดุลแล้ว

เมื่อ n = จำนวนโมลสารต่าง ๆ ที่เข้าทำปฏิกิริยา

$$\text{จะได้ว่า } n_1 = n_2 = n_3 = \dots = n_n$$

ตัวอย่าง การไทเทรตกรด-เบส



$$\frac{1}{a} n_{\text{กรด}} = \frac{1}{b} n_{\text{เบส}} = \frac{1}{c} n_{\text{เกลือ}} = \frac{1}{d} n_{\text{น้ำ}}$$

(1) ในกรณีที่ต้องการทราบความเข้มข้นของกรดที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับเบส จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} n_{\text{กรด}} &= \frac{1}{b} n_{\text{เบส}} \\ b \times n_{\text{กรด}} &= a \times n_{\text{เบส}} \\ b \times C_{\text{กรด}} \times V_{\text{กรด}} &= a \times C_{\text{เบส}} \times V_{\text{เบส}} \\ C_{\text{กรด}} &= \frac{a \times C_{\text{เบส}} \times V_{\text{เบส}}}{b \times V_{\text{กรด}}} \end{aligned}$$

(2) ในกรณีที่ต้องการทราบความเข้มข้นของเกลือที่เกิดขึ้น อาจหาได้จากจำนวนโมลของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งที่ทราบข้อมูล เช่น ถ้าทราบจำนวนโมลของกรด

$$\begin{aligned} n_{\text{กรด}} &= \frac{1}{c} n_{\text{เกลือ}} \\ c \times n_{\text{กรด}} &= a \times n_{\text{เกลือ}} \\ c \times C_{\text{กรด}} \times V_{\text{กรด}} &= a \times C_{\text{เกลือ}} \times V_{\text{เกลือ}} \\ C_{\text{เกลือ}} &= \frac{c \times C_{\text{กรด}} \times V_{\text{กรด}}}{a \times V_{\text{เกลือ}}} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 3.26 จงหาความเข้มข้นของ NaOH (ในหน่วย mol/dm³) ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ KHP 0.7549 g โดยที่ใช้ปริมาตร NaOH เท่ากับ 40.50 cm³ (มวลโมเลกุลของ KHP เท่ากับ 204.2 g/mol)

วิธีทำ

วิธีที่ 1: จากโจทย์ปริมาณ KHP ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH เท่ากับ 0.7549 g

$$\text{คิดเป็นจำนวนโมลคือ } n = \frac{g}{M_w} = \frac{0.7549}{204.2} = 0.0037 \text{ mol}$$

จากปฏิกิริยา KHP 1 mol ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 1 mol

ดังนั้น KHP 0.0037 mol ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 0.0037 mol

คิดเป็นความเข้มข้นของ NaOH ในหน่วย mol/dm³ คือ $C = \frac{0.0037 \times 1000}{40.50} = 0.09 \text{ mol/dm}^3$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

$$\text{วิธีที่ 2: จากสูตร } \frac{1}{a} n_{\text{กรด}} = \frac{1}{b} n_{\text{เบส}} \text{ และ } n = \frac{g}{M_w} = \frac{CV}{1000}$$

$$\text{จะได้ } n_{\text{KHP}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{g_{\text{KHP}}}{M_w} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

$$\frac{0.7549}{204.2} = \frac{C_{\text{NaOH}} 40.50}{1000}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{0.7549 \times 1000}{204.2 \times 40.50} = 0.09 \text{ mol/dm}^3$$

3.6 การคำนวณในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

การคำนวณในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก จะต้องทราบน้ำหนักของสารตัวอย่างเริ่มต้นที่นำมาวิเคราะห์ และน้ำหนักที่แน่นอนของตะกอนที่สนใจที่ได้หลังจากการวิเคราะห์ (ศิริพร จันทรศิริ, 2547 : 143) การคำนวณทำได้ดังต่อไปนี้

$$\text{ร้อยละของสารที่สนใจในตัวอย่าง (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักของสารที่สนใจ}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} \times 100$$

$$\text{น้ำหนักของสารที่สนใจ} = \text{น้ำหนักของตะกอน} \times \text{กราวิเมตริกแฟกเตอร์}$$

$$\text{กราวิเมตริกแฟกเตอร์} = \frac{a}{b} \times \frac{\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารที่สนใจ}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของตะกอน}}$$

โดยที่ a และ b คือตัวเลขลงตัวค่าน้อยที่สุด ที่ทำให้จำนวนโมลของสารที่สนใจเท่ากัน ทั้งเศษและส่วน

กราวิเมตริกแฟกเตอร์ คือ จำนวนกรัมของสารที่สนใจที่สามารถทำปฏิกิริยาสมมูลกับ 1 g ของตะกอนที่นำไปซึ่ง

ตัวอย่างที่ 3.27 การคำนวณหาน้ำหนักและร้อยละของ Fe ในสารตัวอย่างเหล็ก 0.60 g

เมื่อนำไปทำการวิเคราะห์โดยตกตะกอนได้ตะกอนของ Fe_2O_3 หนัก 0.32 g

$$\text{วิธีทำ} \quad \text{กราวิเมตริกแฟกเตอร์} = \frac{2}{1} \times \frac{55.8}{159.6} = 0.699$$

$$\text{น้ำหนักของสารที่สนใจ} = 0.32 \times 0.699 = 0.224 \text{ g}$$

$$\text{ร้อยละของสารที่สนใจในตัวอย่าง (\%)} = \frac{0.224}{0.60} \times 100 = 37.3 \%$$

3.7 สรุป

การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ นักเคมีจำเป็นต้องมีความรู้พื้นฐานการคำนวณทางด้านเคมีทั่วไป ต้องเข้าใจในเรื่องของมวลอะตอม มวลโมเลกุล และน้ำหนักสูตร ซึ่งจะเป็นพื้นฐานในการคำนวณปริมาณสารในหน่วยโมลทั้งในรูปของอนุภาค โมเลกุล อะตอมหรือไอออน เป็นต้น ซึ่งวิธีการคำนวณมักจะใช้สองวิธีหลัก ๆ คือ การเทียบบัญญัติไตรยางศ์ และการใช้สูตร โดยแต่ละวิธีก็จะมีคามยากง่ายขึ้นอยู่กับความถนัดของผู้ทำการวิเคราะห์เอง หลักการคำนวณพื้นฐานทางเคมีจะเป็นประโยชน์ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับงานเคมีวิเคราะห์ ใช้ในการเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการทดลอง ซึ่งการจะใช้หน่วยความเข้มข้นใดก็จะขึ้นอยู่กับงานที่ทำการวิเคราะห์นั้น เช่น ในการวิเคราะห์โดยปริมาตรจะต้องอาศัยการคำนวณโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน แล้วอาจคิดออกมาเป็นความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ หรือในหน่วยร้อยละตามวัตถุประสงค์ที่ต้องการ หรือในงานวิเคราะห์โดยน้ำหนักมักจะคำนวณหาสารที่สนใจในตัวอย่างในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก โดยที่ก่อนการทดลองต้องทราบน้ำหนักที่แน่นอนของตัวอย่าง เป็นต้น จะเห็นว่าการคำนวณทางเคมีพื้นฐานและทางสถิติมีความสำคัญมากต่องานสาขาเคมีวิเคราะห์ตั้งแต่เริ่มกระบวนการเตรียมสารไปจนถึงการสรุปและประเมินผล ดังนั้น นักเคมีวิเคราะห์จึงควรให้ความสำคัญกับการคำนวณควบคู่ไปกับการเรียนรู้เทคนิคต่าง ๆ ทางด้านเคมีวิเคราะห์พร้อมกันไปด้วย

แบบฝึกหัดบทที่ 3

- จงหามวลโมเลกุลของสารดังต่อไปนี้
 - $K_2Cr_2O_7$
 - NaH_2PO_4
 - $C_6H_{11}O_6$
 - $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
 - $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
- จงคำนวณหาจำนวนโมลของสารต่อไปนี้
 - $NaOH$ 2.5 g
 - กรด H_3PO_4 เข้มข้น 0.25 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3
 - $FeCl_3$ 0.75 g
 - แก๊ส O_2 9.03×10^{23} โมเลกุล
- ถ้าต้องการเตรียมสารละลายซูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) เข้มข้น 35 % w/w จำนวน 2.0 kg จะต้องใช้น้ำและซูโครสหนักอย่างละกี่ g
- เกลือ A หนัก 5 g ละลายน้ำจนมีปริมาตรครบ 250 cm^3 สารละลายเกลือ A นี้เข้มข้นกี่โมลาร์ ถ้าเกลือ A มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 65 g/mol
- จะต้องใช้น้ำกี่ kg ในการละลาย KCl หนัก 186.25 g เพื่อให้ได้สารละลายเข้มข้น 0.2 m
- จงคำนวณหาอนุโมลลิติชของสารละลายกรด H_2SO_4 ซึ่งมีกรด H_2SO_4 หนัก 49 g ละลายอยู่ในสารละลาย 5.0 dm^3
- วิตามินซี ($C_6H_8O_6$) 0.5 mol/dm^3 มีความเข้มข้นเท่ากับกี่ ppm
- ถ้าต้องการสารละลาย $AgNO_3$ เข้มข้น 0.2000 mol/dm^3 ปริมาตร 250.00 cm^3 จะต้องชั่งสาร $AgNO_3$ มากี่ g
- จงแสดงการคำนวณการเตรียมสารละลาย PO_4^{3-} ที่ความเข้มข้น 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm ปริมาตร 25.00 cm^3 จากความเข้มข้น PO_4^{3-} เริ่มต้น 100 ppm
- ถ้าต้องการสารละลายบัฟเฟอร์กรด pH 4.6 โดยเตรียมจาก CH_3COOH และ CH_3COONa จะต้องใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของ $[CH_3COOH] / [CH_3COONa]$ เท่าไร ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

11. ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดอะซิติกในตัวอย่างน้ำส้มสายชูชนิดหนึ่งจากห้องตลาด โดยวิธีการไทเทรตด้วย NaOH เข้มข้น 0.2 mol/dm^3 ให้ผลการทดลองดังนี้

ครั้งที่	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (cm^3)
1	14.80
2	15.00
3	14.90

ปริมาตรตัวอย่างน้ำส้มสายชูที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 20.00 cm^3 จงหาความเข้มข้นของกรดอะซิติกในตัวอย่างน้ำส้มสายชู

12. จงคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนัก (%w/w) ของเหล็ก ซึ่งอยู่ในตัวอย่างยาบำรุงเลือดหนัก 1.5002 g จากการวิเคราะห์โดยน้ำหนักแบบตกตะกอนได้ตะกอนเหล็ก Fe_2O_3 หนัก 0.6511 g

เอกสารอ้างอิง

ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. (2531). **เคมีคำนวณและเทคนิคการทำโจทย์**. กรุงเทพฯ :
สำนักพิมพ์ไอเดียนสไตร์.

ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ : ภารกิจการ
ผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 4

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 4 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

- 4.1 การวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน
- 4.2 สมบัติของตะกอนและรีเอเจนต์ในงานการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 4.3 ขนาดอนุภาคของตะกอน
- 4.4 กลไกของการตกตะกอนของสารไอออนิก
- 4.5 การเกิดตะกอนแบบคอลลอยด์
- 4.6 การตกตะกอนร่วม
- 4.7 การทำให้การตกตะกอนร่วมลดน้อยลง
- 4.8 การกรอง ล้างและการทำตะกอนให้แห้ง
- 4.9 การคำนวณการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
- 4.10 การประยุกต์ใช้ในงาน
- 4.11 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายหลักการของการวิเคราะห์โดยน้ำหนักได้
2. อธิบายวิธีการวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนได้
3. ชี้แจงกลไกของการตกตะกอนแบบต่าง ๆ ได้
4. คำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนักได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 4 เรื่อง การวิเคราะห์โดยน้ำหนักมาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนะนำแนวความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
3. อธิบายขั้นตอนการวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน กลไกของการตกตะกอนแบบต่าง ๆ
4. อธิบายและแสดงวิธีทำเกี่ยวกับการคำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

5. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
6. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน
7. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก แล้วเขียนส่งเป็นการบ้าน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 4 เรื่อง การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 4

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบ การทำโจทย์หน้าชั้นเรียน และซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลการสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

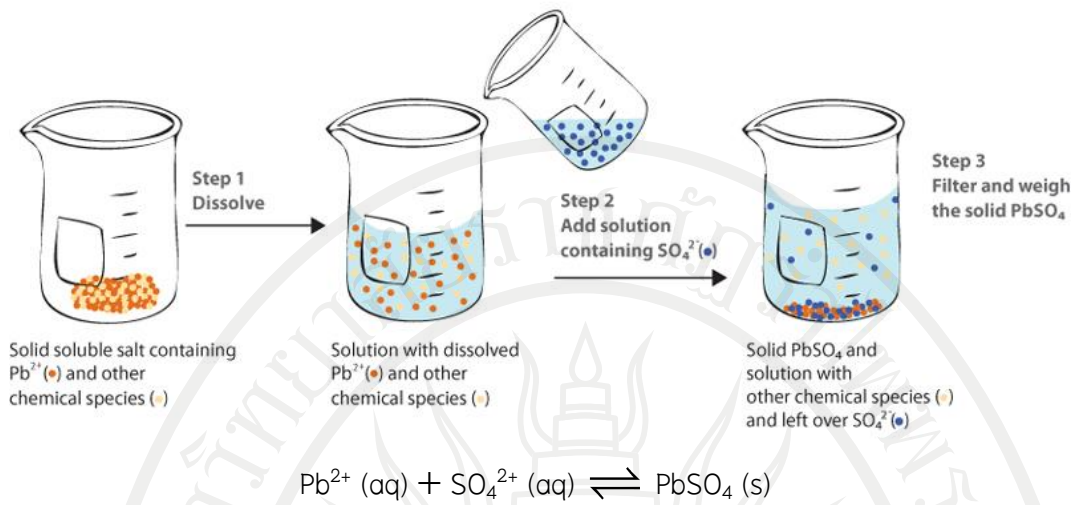
บทที่ 4

การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (Gravimetric analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยการวัดปริมาณสารที่สนใจในรูปของของแข็งที่ได้จากวิธีการต่าง ๆ ซึ่งจะอาศัยเทคนิคการชั่งสารที่ถูกต้องและแม่นยำ สารที่ได้ต้องเป็นของแข็งบริสุทธิ์ มีแต่สารที่สนใจหรือมีสารปนเปื้อนน้อยที่สุด เพื่อลดความคลาดเคลื่อนของข้อมูลที่ได้ การวิเคราะห์โดยน้ำหนักทำได้ 2 วิธี ได้แก่

1. วิธีการระเหย (Volatilization method) จะใช้ได้กับเฉพาะสารที่สามารถกลายเป็นไอหรือแก๊สเท่านั้น การวิเคราะห์ทางตรงจะทำได้โดยนำสารที่สนใจวิเคราะห์มาทำให้กลายเป็นไอด้วยการให้ความร้อนหรือเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม จากนั้นทำการตรวจ วัดไอของสารที่ต้องการ ส่วนในการวิเคราะห์ทางอ้อมจะทำได้โดยการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เหลือหลังจากผ่านกระบวนการทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์ระเหยกลายเป็นไอออกจากสารตัวอย่าง เช่น การหาปริมาณน้ำในแบเรียมคลอไรด์ ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ทำได้โดยการให้ความร้อนกับสารจนน้ำระเหยออกจนหมด จากนั้นก็นำมาชั่งน้ำหนัก จะทำให้ทราบน้ำหนักของน้ำที่หายไป (ศิริพร จันทร์ศิริ, 2547 : 117)

2. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) วิธีนี้จะใช้สารตัวอื่น หรือใช้รีเอเจนต์เป็นตัวตกตะกอนเพื่อตกตะกอนสารที่สนใจวิเคราะห์ให้ออกมาในรูปของของแข็งที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อย ยกตัวอย่างเช่น การหาปริมาณตะกั่ว (Pb^{2+}) โดยการตกตะกอนในรูปของตะกั่ว(II)ซัลเฟต (PbSO_4) โดยการเติมสารละลายซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่มากเกินพอลงไป ในสารละลายตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยสารตัวอื่น ๆ ตะกอนของตะกั่ว(II)ซัลเฟตจะถูกแยกออกจากสารละลายด้วยการกรอง ล้างให้สะอาด แล้วนำไปชั่งหามวลของตะกั่ว(II)ซัลเฟตในสารตัวอย่างได้ สมการการเกิดปฏิกิริยา และขั้นตอนการเกิดตะกอน แสดงดังภาพที่ 4.1 ในการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก วิธีการตกตะกอนจะเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดในห้องปฏิบัติการทั่วไป ดังนั้น ในบทนี้จะขอกล่าวถึงเพียงการวิเคราะห์โดยน้ำหนักด้วยวิธีตกตะกอนเท่านั้น



ภาพที่ 4.1 การวิเคราะห์หาตะกั่วในตัวอย่างโดยวิธีการตกตะกอนในรูปของตะกั่ว(II)ซัลเฟตด้วยสารละลายซัลเฟต

ที่มา: (The ChemCollective, 2016)

4.1 การวิเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน

การวิเคราะห์โดยเทคนิคการตกตะกอน สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุเพราะสามารถเลือกใช้ตัวตกตะกอนได้ทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ กระบวนการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารที่สนใจโดยการตกตะกอนมีขั้นตอนโดยทั่วไป สรุปได้ดังนี้

4.1.1 ชั่งสารตัวอย่าง และทำการละลายสารตัวอย่างโดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสม

4.1.2 การตกตะกอนสารที่สนใจวิเคราะห์ออกจากสารละลาย จะต้องเลือกสารที่ใช้สำหรับตกตะกอนสารที่สนใจให้เหมาะสม

4.1.3 การแยกตะกอนที่ได้ออกมาจากสารละลายโดยการกรอง และล้างตะกอน เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ ออกจากตะกอน

4.1.4 การกำจัดตัวทำละลายออกจากตะกอน หรือการทำให้ตะกอนแห้งโดยการให้ความร้อนที่เหมาะสม

4.1.5 ชั่งน้ำหนักของตะกอนที่ได้ โดยการชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด

4.1.6 การคำนวณหาความเข้มข้นของสารที่สนใจ เป็นเปอร์เซ็นต์ของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง และหาค่าเฉลี่ยที่ได้เมื่อทำการทดลองมากกว่า 1 ครั้ง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

การวิเคราะห์โดยการตกตะกอน จะต้องใช้ความระมัดระวัง ละเอียด รอบคอบ และมีความถูกต้องทุกขั้นตอน สารที่ใช้ในการตกตะกอนจะต้องเหมาะสม เพื่อให้ได้ตะกอนของสารที่สนใจจริง ๆ และน้ำหนักของสารที่ซึ่งได้ต้องมาจากตะกอนสารที่สนใจวิเคราะห์เท่านั้น โดยรายละเอียดของแต่ละขั้นตอนได้กล่าวไว้ในหัวข้อต่าง ๆ ในบทนี้

4.2 สมบัติของตะกอนและรีเอเจนต์ในงานการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

เทคนิคการวิเคราะห์โดยการตกตะกอนสามารถเลือกใช้รีเอเจนต์ หรือตัวตกตะกอน (Precipitating reagent) ได้ทั้งสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ (ตัวอย่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์ แสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2) แต่รีเอเจนต์ที่เลือกมานั้นจะต้องทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้น แล้วทำให้เกิดตะกอนที่เหมาะสม ตะกอนที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์โดยน้ำหนักควรมีสมบัติดังนี้

4.2.1 ตะกอนที่เกิดขึ้นต้องมีค่าการละลายต่ำ เพื่อที่จะไม่เกิดการสูญเสียไปในระหว่างขั้นตอนการเกิดตะกอน หรือเกิดการสูญเสียน้อยที่สุดจนสามารถตัดทิ้งได้

4.2.2 ตะกอนที่ได้สามารถแยกออกจากสารละลายโดยการกรองได้ง่าย ขนาดอนุภาคต้องที่มีขนาดใหญ่ จะทำให้ตะกอนถูกกรองออกจากสารละลายได้ง่ายกว่าตะกอนขนาดเล็กหรือตะกอนมีลักษณะเป็นวุ้น ซึ่งจะเทออกจากภาชนะได้ลำบาก และทำการกรองทำได้ช้า

4.2.3 ตะกอนที่ได้ควรมีความบริสุทธิ์สูง ไม่ควรมีสารปนเปื้อนตกตะกอนร่วมด้วย

4.2.4 ตะกอนควรเป็นสารที่เสถียร และมีองค์ประกอบที่แน่นอนหลังจากที่ทำให้แห้ง และจะต้องไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะทำให้แห้งหรือขั้นตอนการเผาตะกอน

4.2.5 มวลของตะกอนที่เกิดขึ้นควรมีน้ำหนักสูตรสูง หรือมากกว่ามวลสารที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อที่จะได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องขึ้น เช่น การหาปริมาณของโคบอลต์ โดยใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำให้ตกตะกอนคือ 1-ไนโตรโซ-2-แนฟธอล จะได้ตะกอนของ $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีมวลหนักประมาณ 10 เท่าของโคบอลต์

ตารางที่ 4.1 ตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำให้เกิดตะกอน (Organic precipitating reagent)

รีเอเจนต์	ไอออนต่าง ๆ ที่สามารถตกตะกอน
8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (8-Hydroxyquinoline)	เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนได้มากกว่า 20 ชนิด เช่น Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} และ Pb^{2+} เป็นต้น
ไดเมทิลไกลอกซิม (Dimethylglyoxime)	เกิดสารเชิงซ้อนเฉพาะเจาะจงกับไอออน Ni^{2+} และ Pd^{2+}
1-ไนโตรโซ-2-แนฟโธล (1-Nitroso-2-naphthol)	Fe^{3+} , Co^{2+} , Pd^{2+} และ Zr^{4+}
คอปเฟอร์รอน (Cupferron)	ตกตะกอนในสารละลายกรดเจือจางกับไอออนโลหะหนักจำนวนมาก เช่น Fe^{3+} , VO_2^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} และ Sn^{4+}
โซเดียมเตตระฟีนิลบอเรต (Sodium tetraphenylborate)	ตกตะกอนคล้ายเกลือกับไอออนบวก เช่น NH_4^+ , K^+ , Ag^+ และ Cs^+ เป็นต้น
เตตระฟีนิลอาร์โซเนียมคลอไรด์ (Tetraphenylarsonium chloride)	ตกตะกอนคล้ายเกลือกับไอออนลบ เช่น $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^{2-} และ ClO_4^- เป็นต้น
ไนตรอน (Nitron)	NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- และ WO_4^-

ที่มา: (ศิริพร จันทศิริ, 2547 : 132)

ตารางที่ 4.2 ตัวอย่างสารประกอบอนินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวทำให้เกิดตะกอน (Inorganic precipitating reagent)

รีเอเจนต์	ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์	ตะกอนที่ได้จาก กระบวนการ	รูปของสารที่นำไปซึ่ง
NH ₃	Fe	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
	Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
H ₂ S	Zn	ZnS	ZnO
	Ge	GeS	GeO ₂
	As	As ₂ S ₃	As ₂ O ₃
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
	Al	AlPO ₄	AlPO ₄
	Zn	ZnNH ₄ PO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇
H ₂ C ₂ O ₄	Ca	CaC ₂ O ₄	CaO
H ₂ SO ₄	Ba	BaSO ₄	BaSO ₄
HCl	Ag	AgCl	AgCl
HClO ₄	Nb	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
	Si	SiO ₂	SiO ₂
AgNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	AgCl, AgBr, AgI	AgCl, AgBr, AgI
HNO ₃	Sn	SnO ₂	SnO ₂
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇

ที่มา: (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546 : 113)

4.3 ขนาดอนุภาคของตะกอน

วอน ไวมาร์น (Von Weimarn) ได้กล่าวไว้ว่า ขนาดอนุภาคของตะกอนจะมีค่าผกผันกับค่าการอิ่มตัววดยิ่งสัมพัทธ์ของสารละลายในกระบวนการตกตะกอน (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546 : 103) โดยความอิ่มตัววดยิ่งสัมพัทธ์ของสารละลายมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลายและการละลายของตะกอน ดังนี้

$$\text{การอิ่มตัววดยิ่งสัมพัทธ์ (Relative supersaturation)} = \frac{Q - S}{S}$$

Q = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลายอิ่มตัววดยิ่งก่อนการตกตะกอน

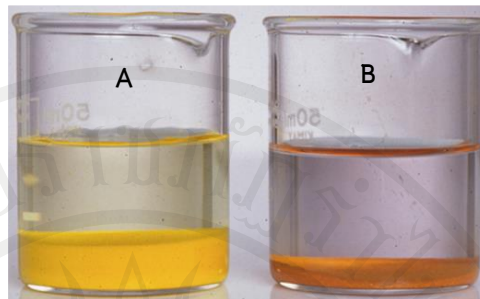
S = ค่าการละลายของตะกอนในหน่วยโมลาร์ที่ภาวะสมดุล

ถ้าค่าการอิ่มตัววดยิ่งสัมพัทธ์หรือ อัตราส่วนของ $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าสูง อัตราการตกตะกอนจะเร็ว ได้ตะกอนมีขนาดเล็ก เกิดลักษณะอนุภาคแบบคอลลอยด์ อนุภาคจะกระจายในสารละลาย มีลักษณะขุ่น ตะกอนลักษณะนี้จะมีพื้นที่ผิวมาก มีโอกาสดูดซับสิ่งเจือปนได้มาก

ถ้าค่าการอิ่มตัววดยิ่งสัมพัทธ์หรือ อัตราส่วนของ $\frac{Q - S}{S}$ มีค่าต่ำ อัตราการตกตะกอนจะช้า ได้ตะกอนมีขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวน้อย โอกาสที่จะดูดซับสิ่งเจือปนก็มีน้อย ดังนั้นในงานด้านปริมาณวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน จึงต้องพยายามให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ กรองและล้างได้ นั่นคือจะต้องทำให้สภาวะการทดลองมีค่า Q ต่ำ แต่ค่า S สูง อาจทำได้ดังนี้

การทำให้ค่า Q ต่ำ อาจตกตะกอนในสภาวะที่สารละลายเจือจาง และค่อย ๆ เติมสารที่เป็นตัวตกตะกอนลงไปอย่างช้า ๆ คนสม่ำเสมอ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการอิ่มตัววดยิ่งในบริเวณใดบริเวณหนึ่ง

การทำให้ค่า S สูง ควรตกตะกอนในสารละลายที่ร้อน การตกตะกอนอาจจะเกิดได้ในขณะร้อนและจะค่อย ๆ ตกตะกอนได้มากขึ้นเมื่อสารละลายเย็นลง ซึ่งอัตราการตะกอนที่ช้าจะทำให้ได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ และในบางกรณี การละลายของตะกอนในสารละลายที่เป็นกรดจะละลายได้ดีกว่าในสารละลายที่เป็นกลาง ดังนั้นเมื่อทำการตกตะกอนให้สมบูรณ์ในสารละลายที่เป็นกรด และทำสารละลายให้เป็นกลาง จะได้ตะกอนที่มีค่าการละลายต่ำ สามารถกรองตะกอนออกมาได้ ตัวอย่างการตกตะกอนของ Pb^{2+} ในรูป $PbCrO_4$ แสดงดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 การตกตะกอนของ Pb^{2+} ในรูป $PbCrO_4$ โดยการเติม $KCrO_4$; บีกเกอร์ A เติม $KCrO_4$ อย่างรวดเร็วจะได้อนุภาคตะกอนขนาดเล็ก ส่วนบีกเกอร์ B ค่อย ๆ เติม $KCrO_4$ จะได้อนุภาคตะกอนขนาดใหญ่และหนากว่า

ที่มา: (Harvey, D., 2014)

4.4 กลไกของการตกตะกอนของสารไอออนิก

การตกตะกอนทางเคมีของสารที่เป็นเนื้อเดียวกัน จะพิจารณาจากกลไกการตกตะกอนของสารไอออนิก ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารละลายจากที่ไม่เสถียร จนเข้าสู่สถานะเสถียร หรือภาวะสมดุลระหว่างของแข็ง และของเหลวที่เรียกว่าสภาวะสารละลายอิ่มตัวด้วยดี โดยมีขั้นตอนดังนี้

4.4.1 สารละลายอิ่มตัวด้วยดี (Supersaturation) คือ สารละลายที่เกิดจากตะกอนละลาย จนกระทั่งความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมีค่ามากกว่าความเข้มข้นของสารนั้นในภาวะสมดุล

4.4.2 การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) คือ ขั้นตอนที่เกิดนิวเคลียสของอนุภาคที่เล็กที่สุดของตะกอน หรือช่วงที่เกิดการรวมตัวของไอออนจำนวนน้อยที่สุด ที่ทำให้อนุภาคอยู่ในสถานะของแข็งที่เสถียร เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่า นิวคลีไอ (Nuclei หรือ Nucleus) ซึ่งการเกิดขั้นนี้จะได้เองจากสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วยดี

4.4.3 การเจริญเติบโตเป็นผลึก (Crystal growth) ขั้นตอนนี้จะได้อนุภาคของตะกอนใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งเกิดการเกาะของไอออนที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนตรงพื้นผิวนิวคลีไอ ทำให้ขนาดตะกอนจากนิวเคลียสกลายเป็นอนุภาคคอลลอยด์ จากนั้นก็จะเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่กว่าแยกตัวออกจากสารละลาย ซึ่งการเกิดตะกอนของสารไอออนิกจะมีช่วงการขยายของตะกอนนานกว่าตะกอนแบบคอลลอยด์

4.5 การเกิดตะกอนแบบคอลลอยด์

คอลลอยด์มีอนุภาคขนาดเล็ก อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยอยู่ในสารละลายและสามารถรอดผ่านกระดาษกรองชนิดธรรมดาได้ ดังนั้นอนุภาคเหล่านี้จะไม่สามารถตกตะกอนโดยอาศัยแรงโน้มถ่วงได้ แต่การที่จะทำให้อนุภาคคอลลอยด์ตกตะกอนได้ ต้องทำให้มีการเกาะรวมตัวเป็นกลุ่ม (Coagulation) และทำให้อนุภาคเป็นกลางทางไฟฟ้า เพื่อที่แต่ละอนุภาคจะเข้าใกล้กันจนเกิดการรวมตัวกันได้ ผลจากการเกาะและรวมกันจะทำให้เกิดเป็นตะกอนที่กรองและแยกออก มาวิเคราะห์ได้

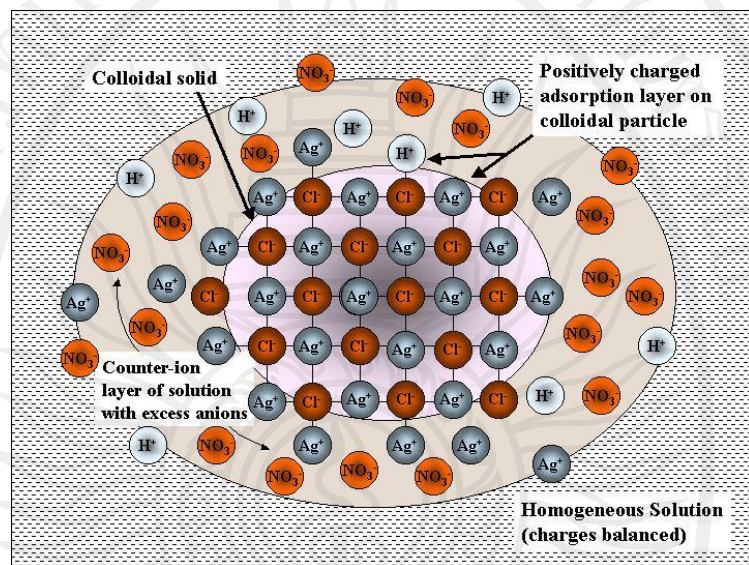
4.5.1 การตกตะกอนของอนุภาคคอลลอยด์

การที่อนุภาคคอลลอยด์จะเป็นกลางทางไฟฟ้าได้นั้น จะต้องมีไอออนเข้ามาดูดซับบนอนุภาคสองชั้น เรียกชั้นของไอออนเหล่านี้ว่า ชั้นไอออนคู่ (Electric double layer) โดยไอออนชั้นแรก (Primary adsorbed ion) จะถูกดูดซับด้วยไอออนที่เป็นส่วนหนึ่งของอนุภาคคอลลอยด์ ซึ่งยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะทางเคมี เรียงต่อกันเป็นโครงสร้างทางเคมี ปลายสุดของพันธะจะเป็นไอออนโดดเดี่ยว มีผลทำให้ไอออนชั้นแรกของอนุภาคตะกอนมีประจุ ดังนั้นไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนชั้นแรกก็就会被ดึงดูดเข้ามาจับด้วยแรงทางไฟฟ้า เรียกไอออนที่เข้ามาชั้นที่สองนี้ว่า เคาน์เตอร์ไอออน (Counter ion) จึงทำให้ตะกอนสุดท้ายที่ได้เป็นกลางทางไฟฟ้า

ในทางปฏิบัติการทำให้อนุภาคคอลลอยด์รวมตัวกัน หรือเป็นกลางทางไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการทำสารละลายให้ร้อนแล้วคนสารตลอดเวลา ความร้อนจะช่วยให้การดูดซับของไอออนบนอนุภาคลดลง ความหนาของชั้นไอออนคู่จะลดลง อนุภาคจึงมีโอกาสที่จะเข้าใกล้กันมากขึ้น และการที่อุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานจลน์ของอนุภาคจะเพิ่มขึ้น ทำให้เอาชนะแรงผลักระหว่างประจุหรือขณะแนวกันของชั้นดูดซับ ทั้งสองเพื่อที่อนุภาคจะได้รวมตัวกันได้

ตัวอย่างการหาปริมาณคลอไรด์ (Cl^-) โดยวิธีตกตะกอนด้วยการใช้สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) เป็นตัวตกตะกอน ในช่วงแรกที่เริ่มเติม AgNO_3 จะเกิดอนุภาคของซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) โดยที่ AgCl ที่เกิดขึ้นจะดูดซับ Cl^- ที่ยังเหลืออยู่ในสารละลายไว้เป็นไอออนชั้นแรก ประจุลบของ Cl^- ที่อยู่บนชั้นดูดซับนี้จะชักนำให้เกิดชั้นที่สองของประจุชนิดตรงข้ามเกิดเป็นชั้นเคาน์เตอร์ไอออนขึ้นเพื่อทำให้อนุภาคของ AgCl มีประจุสุทธิสุดท้ายเป็นศูนย์ จากการที่เกิดอนุภาคสองชั้นนี้ทำให้เกิดแรงผลักต่อประจุนั้น ๆ ทำให้อนุภาคคอลลอยด์ AgCl มีลักษณะแขวนลอยอยู่ในสารละลายโดยไม่รวมตัวกันตกตะกอน แต่เมื่อมีการเติม AgNO_3 ลงไปมากเกินไป จำนวนประจุต่ออนุภาคในชั้นของชั้นดูดซับชั้นแรกจะลดลงเพราะ Cl^- ในชั้นดูดซับนี้ลดลง เกิดแรงผลักดันอันเนื่องมาจากชั้นดูดซับทั้งสองลดลง เมื่อใกล้เข้าสู่สมดุล

การรวมตัวของอนุภาคคอลลอยด์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ชั้นดูดซับทั้งสองจะแคบลงจนถึงจุดที่อนุภาคคอลลอยด์แต่ละอันเข้าใกล้กันจนเกิดการรวมตัวกันได้ ภาพที่ 4.3 คือตัวอย่างการเกิดอนุภาค คอลลอยด์ AgCl เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ลงไปในสารละลาย AgNO₃ ที่มากเกินไปพอจะเกิดอนุภาคของ AgCl ในสถานะของแข็ง (s) และ Ag⁺ ที่มากเกินไปพอจะจับอยู่รอบ ๆ AgCl (s) เป็นไอออนชั้นแรก ([AgCl:Ag]⁺) และมีไอออนชั้นที่สองส่วนใหญ่ คือ NO₃⁻



ภาพที่ 4.3 อนุภาคคอลลอยด์ AgCl เมื่อ HCl ถูกเติมลงไป ใน AgNO₃ ที่มากเกินไปพอ
ที่มา: (Texas A&M University, 2014)

4.5.2 ความเสถียรของอนุภาคคอลลอยด์

เมื่อนำตะกอนที่เกิดจากการรวมตัวของอนุภาคคอลลอยด์ไปกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น น้ำจะไปทำให้ชั้นแคตไอออนไฮดรอกไซด์ออกจนกระทั่งแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคของคอลลอยด์ต่าง ๆ ลดลง เนื่องจากแรงดึงดูดของไฮโดรเจนไอออน (H⁺) ในน้ำ จนทำให้อนุภาคกลับไปอยู่ในสภาพคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่ในสารละลาย เรียกการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวว่า เพปติเซชัน (Peptization)

Coagulation



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

นอกจากสาเหตุดังกล่าวข้างต้นแล้ว อนุภาคคอลลอยด์จะมีความเสถียรอยู่ได้โดยไม่ตกตะกอน หรือแยกออกมานั้น อาจมาจากการที่อนุภาคคอลลอยด์มีขนาดเล็กมากจนไม่มีแรงโน้มถ่วงมากพอที่จะแยกออกมาเหมือนสารแขวนลอย

4.6 การตกตะกอนร่วม

การตกตะกอนทุกครั้งย่อมมีโอกาสที่จะเกิดสิ่งปนเปื้อนหรือสารอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลายเข้ามาตกตะกอนร่วมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงทำให้ตะกอนที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่ถึง 100 % การตกตะกอนร่วมแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ

4.6.1 การตกตะกอนร่วมที่มีสารเจือปนแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

ในการเกิดผลึกของตะกอน ในขั้นตอนที่ไอออนเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึก อาจจะมีไอออนอื่น ๆ ที่นอกเหนือจากไอออนที่ศึกษา ที่จะสามารถแทรกเข้าไปในแลตทิซผลึกได้ และอาจทำให้เกิดการตกตะกอนร่วมได้ เช่น NaCl KCl KBr และ KI สารทั้งสี่ชนิดมีโครงสร้างแลตทิซผลึกคล้ายกัน หรือไอออนที่มีประจุเท่ากันและเส้นผ่านศูนย์กลางไอออนใกล้เคียงกัน จะมีโอกาสเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของกันและกันได้ ทำให้ไอออนทั้งสองจะเป็นตัวรบกวนซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น K^+ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกับ NH_4^+ ถ้าในระบบมีไอออนทั้งสองตัว ก็จะทำให้เกิดการตกตะกอนร่วม เกิดการปนเปื้อนแบบเกิดผลึกผสม เป็นต้น

4.6.2 การตกตะกอนร่วมแบบ Occlusions

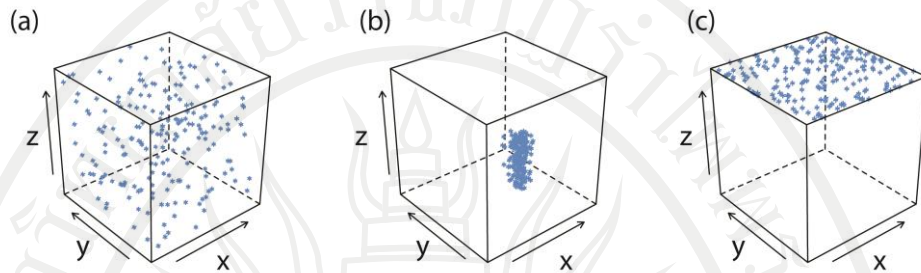
ถ้าการตกตะกอนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และตะกอนมีการขยายตัว หรือพอกพูนอย่างรวดเร็ว สิ่งเจือปนหรือตัวทำละลายอาจถูกดักจับ และถูกขุดตันอยู่ในตะกอน ซึ่งสิ่งเจือปนนี้จะทำการขจัดออกยาก ดังนั้นการล้างตะกอนจะไม่สามารถขจัดสิ่งเจือปนแบบนี้ การแก้ไขที่ดีที่สุดคือ การย่อยตะกอนหลังการตกตะกอน หรือการตกตะกอนซ้ำ โดยการละลายตะกอนและทำการตกตะกอนใหม่ เป็นต้น

4.6.3 การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับบนพื้นผิวของตะกอน

การตกตะกอนร่วมแบบนี้ สารเจือปนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตะกอน ดังนั้นถ้าตะกอนมีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก จึงมีโอกาสเกิดการดูดซับของสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวได้มาก เช่น การตกตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) โดยการเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) เป็นตัวตกตะกอน หลังการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์แล้ว ผิวของตะกอน $BaSO_4$ จะมีแนวโน้มดูดซับเอา Ba^{2+} ที่เติมลงไปมากเกินไปไว้ในชั้นแรกและเกิดเป็นประจุบวกชักนำให้ไอออนลบต่าง ๆ ในสารละลายมาดูดซับบนชั้นแคตไอออนต่อจากชั้นแรก มีผลทำให้จำนวนประจุบนชั้น ทั้งสองเท่ากัน อนุภาคตะกอน $BaSO_4$ จึงมีแนวโน้มดูดซับเอา $BaCl_2$ ไว้บนผิว

อนุภาคตะกอนได้ การแก้ปัญหาการตกตะกอนร่วมแบบนี้สามารถแก้ปัญหาได้โดยการล้างตะกอน

การตกตะกอนร่วมทั้ง 3 แบบ ที่กล่าวมาข้างต้น แสดงภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 การปนเปื้อนในการตกตะกอน โดยให้กล่องสี่เหลี่ยมแทนตะกอน และจุด คือสิ่งปนเปื้อน (a) การตกตะกอนร่วมที่มีสารเจือปนแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก (b) การตกตะกอนร่วมแบบ Occlusions และ (c) การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับบนผิวของตะกอน
ที่มา: (Harvey, D., 2014)

4.7 การทำให้การตกตะกอนร่วมลดน้อยลง

จากปัญหาการตกตะกอนร่วมจากสารอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งทำให้ตะกอนที่ได้มีสารเจือปนร่วมอยู่ด้วย ปัญหาดังกล่าวจะเกิดขึ้นมากกับผลึกที่มีขนาดเล็ก ดังนั้นถ้าการตกตะกอนได้ผลึกที่มีขนาดใหญ่ ตกผลึกสมบูรณ์ก็จะช่วยลดปัญหานี้ได้ ในทางปฏิบัติจึงได้พยายามให้การตกตะกอนสมบูรณ์ที่สุด โดยอาจทำได้ดังต่อไปนี้

4.7.1 ควรตกตะกอนในสารละลายที่เจือจาง

การตกตะกอนในสารละลายที่เจือจาง จะทำให้อัตราการเกิดตะกอนช้าลง ลดการปนเปื้อน หรือการตกตะกอนร่วมกับสารอื่น ๆ ลงได้ อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นที่เหมาะสมยังคงต้องขึ้นอยู่กับการละลายของตะกอน ถ้าตะกอนที่มีค่าการละลายสูงก็ต้องใช้ความเข้มข้นในการตกตะกอนสูง

4.7.2 เติมสารละลายที่เป็นตัวทำให้ตกตะกอนอย่างช้า ๆ

เมื่อทำการเติมตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ จะเป็นการทำให้ค่าการอิ่มตัวด้วยวัดยิ่งต่ำลง ลดอัตราเร็วของการตกตะกอนได้

4.7.3 ต้องคนสารละลายผสมให้เข้ากันอย่างดี

การที่คนสารละลายให้สม่ำเสมอ ให้ทั่วถึงก็จะเป็นการช่วยทำให้ค่าการอิ่มตัวด้วยวัดยิ่งคงที่ตลอดทุกส่วนของสารละลาย ตะกอนจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้มากที่สุด

4.7.4 ทำสารละลายให้มีอุณหภูมิสูง

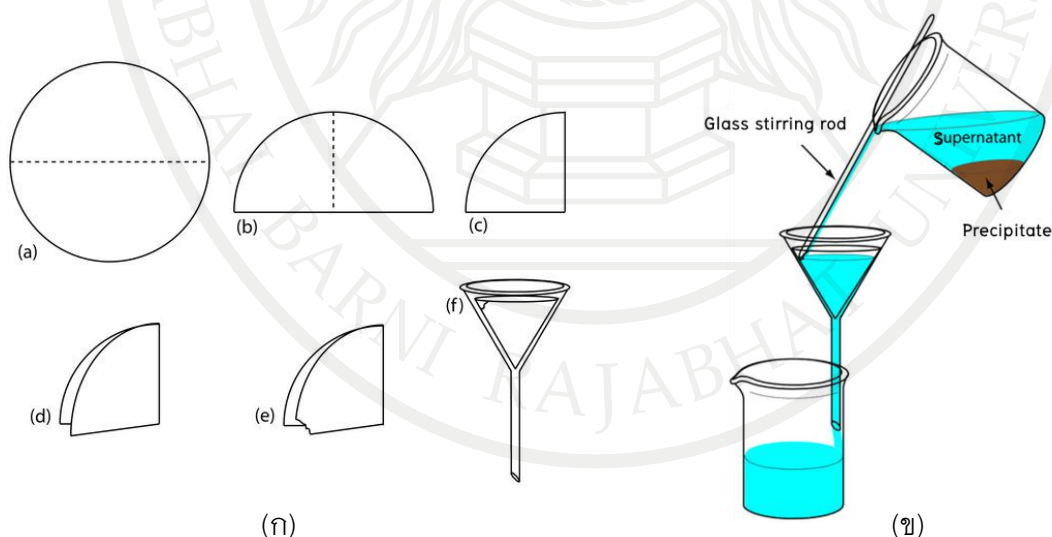
การตกตะกอนในขณะที่สารละลายร้อนจะช่วยให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น อุณหภูมิสูงจะช่วยลดการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนที่ผิวของตะกอน จึงช่วยลดการตกตะกอนรวมแบบดูดซับบนพื้นผิวของตะกอนได้

4.7.5 ทิ้งสารละลายไว้ระยะเวลาหนึ่งหลังจากเกิดตะกอนแล้ว

เมื่อเกิดตะกอนแล้ว ควรปล่อยให้สารละลายไว้สักระยะเวลาหนึ่ง เพื่อให้ส่วนที่เป็นของแข็งของตะกอนอยู่ในสมดุลกับสารละลายที่เหลือหลังการตกตะกอน วิธีการนี้เรียกว่า การไดเจสท์ (Digestion) มวลอนุภาคของตะกอนจะได้ขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กละลายกลับเข้าไปอยู่ในสารละลาย แล้วกลับออกมาตกตะกอนใหม่ได้อนุภาคที่ใหญ่กว่าเดิม

4.8 การกรอง ล้างและการทำตะกอนให้แห้ง

หลังจากได้ตะกอนที่ตกสมบูรณ์แล้ว ขั้นตอนต่อไปก็คือ การกรอง การล้างและทำตะกอนให้แห้ง โดยการกรองตะกอนและวิธีการทำตะกอนให้แห้ง จะเลือกกระดาษกรองที่เหมาะสม เช่น การกรองตะกอนของเหล็กในรูป $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ต้องใช้กระดาษกรองชนิดหยาบที่เผาแล้วไม่เกิดเถ้า (Ashless) แล้ววางบนครุชีเบิลที่ทนความร้อนได้มากกว่า 500°C เพื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 500°C ให้ได้ตะกอนในรูปของ Fe_2O_3 เป็นต้น ในกรณีที่เป็นกรองตะกอนโดยใช้กรวยกรองธรรมดา การพับกระดาษกรองและการกรองแสดงดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 (ก) การพับกระดาษกรองสำหรับกรองตะกอนโดยทั่วไป (ข) การกรองตะกอน
ที่มา: (Harvey, D., 2014)

เมื่อทำการกรองตะกอนแล้วจะทำการล้างตะกอน โดยการล้างตะกอนมีจุดประสงค์หลัก ๆ ดังนี้

4.8.1 เพื่อลดการละลายของตะกอนกลับไปสู่สารละลายให้น้อยที่สุด

4.8.2 เพื่อลดการแตกสลายของตะกอนกลับไปอยู่ในอนุภาคที่มีขนาดเล็กหรืออนุภาคของคอลลอยด์ ซึ่งสามารถผ่านกระดาษกรองหรือสารกรองชนิดอื่นได้

4.8.3 เพื่อลดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอันเนื่องมาจากสารละลายที่ตะกอนนั้นสัมผัส

ในขั้นตอนก่อนซึ่งตะกอนที่ได้ จะต้องทำตะกอนให้แห้งจนน้ำหนักของตะกอนคงที่ เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง และแม่นยำ ส่วนใหญ่การทำตะกอนให้แห้งจะมีวัตถุประสงค์ 2 ประการคือ ประการที่ 1 ให้ความร้อนหรือเผาตะกอนเพื่อให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน ตะกอนมีความเสถียร และประการที่ 2 ให้ความร้อนหรือเผาตะกอนเพื่อเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของตะกอนให้อยู่ในรูปของสารที่ต้องการชั่งน้ำหนัก เป็นต้น

4.9 การคำนวณการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

รายละเอียด หรือสูตรการคำนวณการวิเคราะห์โดยน้ำหนักได้แสดงไว้ในบทที่ 3 (หัวข้อที่ 3.6) ดังนั้นในบทนี้จะขอยกตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติมดังนี้

ตัวอย่างที่ 4.1 ในการทดลองหาปริมาณของซัลเฟตโดยวิธีการตกตะกอนในรูปของแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) ใช้ตัวอย่างสาร Na_2SO_4 หนัก 0.30 g หลังการตกตะกอนด้วย $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ได้ตะกอนหนัก 0.4011 g จงคำนวณหาน้ำหนักและร้อยละของซัลเฟต

$$\begin{aligned} \text{วิธีทำ} \quad \text{กราวิเมตริกแฟกเตอร์} &= \frac{1}{1} \times \frac{96}{137} \\ &= 0.701 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของซัลเฟต} &= 0.4011 \times 0.701 \\ &= 0.281 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของซัลเฟตในตัวอย่าง} &= \frac{0.281}{0.30} \times 100 \\ &= 93.67 \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 4.2 นำตัวอย่างเกลือผสมหนัก 0.1530 g ที่ประกอบไปด้วย NaCl และ KCl มาตกตะกอนกับสารละลาย AgNO_3 ได้ตะกอน AgCl หนัก 0.3210 g จงคำนวณหาร้อยละของ KCl ในตัวอย่างเกลือผสม

วิธีทำ จากโจทย์ เกลือผสม $\text{NaCl} + \text{KCl} = 0.1530 \text{ g}$

ให้น้ำหนัก NaCl แทนด้วย S_{NaCl} และ KCl แทนด้วย S_{KCl} นั่นคือ $0.1530 - S_{\text{KCl}} = S_{\text{NaCl}}$

ในกรณีของ NaCl; น้ำหนักตะกอน AgCl ที่มาจาก NaCl $= S_{\text{NaCl}} \times \frac{143.3}{58.5} = 2.45 (S_{\text{NaCl}})$

ในกรณีของ KCl; น้ำหนักตะกอน AgCl ที่มาจาก KCl $= S_{\text{KCl}} \times \frac{143.3}{74.5} = 1.92 (S_{\text{KCl}})$

\therefore น้ำหนักตะกอน AgCl ทั้งหมด $= 0.3210 = 2.45(S_{\text{NaCl}}) + 1.92(S_{\text{KCl}})$

$$0.3210 = 2.45(0.1530 - S_{\text{KCl}}) + 1.92(S_{\text{KCl}}); \quad 0.1530 - S_{\text{KCl}} = S_{\text{NaCl}}$$

$$0.53(S_{\text{KCl}}) = 0.0538$$

$$\text{ดังนั้น } S_{\text{KCl}} = 0.1016 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ร้อยละของ KCl ในตัวอย่าง} &= \frac{0.1016}{0.1530} \times 100 \\ &= 66.40 \end{aligned}$$

4.10 การประยุกต์ใช้งาน

เทคนิคการวิเคราะห์โดยน้ำหนักสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณสำหรับการวิเคราะห์เกี่ยวกับไอออนลบและไอออนบวกของสารอินทรีย์ สารอินทรีย์ โดยเฉพาะการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพ ซึ่งไม่จำเป็นต้องมีการตรวจวัดปริมาณสัญญาณของสารที่สนใจ เป็นเพียงการสังเกตตะกอนที่เกิดขึ้นเท่านั้น (รายละเอียดกล่าวไว้ในบทที่ 10)

ในปัจจุบันการวิเคราะห์โดยน้ำหนักได้ถูกแทนที่ด้วยเทคนิค และเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีที่มีความถูกต้อง แม่นยำ และสะดวกมากกว่า แต่ก็ยังมีการประยุกต์ใช้ในการทำคุณภาพวิเคราะห์ของสารอินทรีย์ โดยการใช้ตัวตกตะกอนที่จำเพาะเจาะจงกับหมู่ฟังก์ชัน เพื่อพิสูจน์หาหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่างในขั้นต้น ในส่วนของการทำปริมาณวิเคราะห์สารอินทรีย์ ยังคงมีการประยุกต์ใช้ในทางเภสัชกรรม และอาหาร เป็นต้น

4.11 สรุป

การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เป็นเทคนิคการวัดปริมาณสารในรูปของของแข็งที่ต้องอาศัย การชั่งสารที่ถูกต้องและแม่นยำ วิธีการตกตะกอนด้วยรีเอเจนต์ที่ทำให้ตกตะกอนจะเป็นวิธีที่ นิยมใช้ในการหาปริมาณสารที่สนใจในตัวอย่างไม่ให้ออกมาในรูปของตะกอนของแข็งที่ไม่ละลาย น้ำ หรือละลายน้ำได้น้อย โดยวิธีการตกตะกอนจะต้องระวังในเรื่องการตกตะกอนร่วมจากสาร ตัวอื่น ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง ดังนั้นการเลือกรีเอเจนต์ หรือตัวตกตะกอนจึงมีความสำคัญมากใน เทคนิคนี้ หรือบางครั้งอาจจำเป็นต้องกำจัดสิ่งปนเปื้อนนั้น ๆ ออกไปก่อน และเมื่อได้ตะกอน ของสารที่ต้องการออกมาแล้ว ขั้นตอนการล้างตะกอนก็ถือว่าเป็นขั้นตอนสำคัญอีกขั้นตอนหนึ่ง ที่ผู้ทำการวิเคราะห์ต้องระวังในเรื่องของการละลายกลับคืนของตะกอน ผู้วิเคราะห์ต้องเข้าใจ ในลักษณะธรรมชาติของตะกอนที่ได้ว่าเป็นตะกอนชนิดใดเพื่อลดปัญหาการสูญเสียตะกอนไปสู่ สารละลาย ตะกอนที่ได้สุดท้ายก่อนทำการชั่งก็ต้องทำให้แห้งจนน้ำหนักของตะกอนคงที่ เพื่อ คำนวณหาปริมาณและรายงานผลของปริมาณให้มีความถูกต้องมากที่สุด อย่างไรก็ตาม เทคนิคการตกตะกอนแบบเก่าได้รับความนิยมน้อยลง ปัจจุบันได้มีการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ หรือเทคนิคใหม่ ๆ เข้ามาช่วยในการหาปริมาณสารได้ง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งให้ทั้งความถูกต้อง แม่นยำ และความง่ายในการทำการวิเคราะห์เมื่อเทียบกับเทคนิคแบบเดิม

แบบฝึกหัดบทที่ 4

1. การวิเคราะห์โดยน้ำหนักทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
2. ขนาดอนุภาคของตะกอนขึ้นอยู่กับปัจจัยใดบ้าง
3. จงอธิบายกลไกของการตกตะกอนของสารไอออนิก
4. ในการวิเคราะห์โดยน้ำหนักแบบตกตะกอน สมบัติที่ดีของตะกอนที่ได้ควรเป็นอย่างไร
จงอธิบาย
5. การตกตะกอนร่วมแบ่งออกเป็นกี่แบบ อะไรบ้าง
6. จงบอกวิธีที่ทำให้การตกตะกอนร่วมลดลง
7. การล้างตะกอนมีวัตถุประสงค์เพื่ออะไร
8. การพับกระดาษกรองสำหรับการกรองมีกี่วิธี และแต่ละวิธีมีวัตถุประสงค์ต่างกันอย่างไร
9. จงยกตัวอย่างงานวิจัยที่มีการใช้เทคนิคการตกตะกอน
10. นำตัวอย่างเกลือแกงหนัก 0.0851 g มาตกตะกอนกับสารละลาย AgNO_3 ได้ตะกอน AgCl หนัก 0.3210 g จงคำนวณหาร้อยละของคลอไรด์ในตัวอย่างเกลือ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

เอกสารอ้างอิง

- ศิริพร จันทระคีรี. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ :
 ภารกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.
ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). **เคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่ง
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Harvey, D. (2014). **Precipitation Gravimetry**. (Online). Available :
 http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/08_Gravimetric_Methods/8B_Precipitation_Gravimetry. 9 February 2014.
- Texas A&M University. (2014). **Gravimetric analysis**. (Online). Available :
 <http://www.chem.tamu.edu/class/majors/tutorialnotefiles/gravimetric.htm>.
 11 February 2014.
- The ChemCollective. (2014). **Experiment 1 – Gravimetric Analysis**. (Online). Available :
 <http://www.chemcollective.org/chem/ubc/exp01/>. 10 February 2014.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 5 การวิเคราะห์โดยปริมาตร

- 5.1 หลักการทั่วไปในการวิเคราะห์โดยปริมาตร
- 5.2 สารละลายมาตรฐาน
- 5.3 การไทเทรตและประเภทของการไทเทรต
- 5.4 การหาจุดยุติและการเลือกอินดิเคเตอร์
- 5.5 เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ
- 5.6 การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรต
- 5.7 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายหลักการของปริมาตรวิเคราะห์และเทคนิคการไทเทรตได้
2. ชี้แจงการไทเทรตประเภทต่าง ๆ ได้
3. เตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการไทเทรตได้
4. เลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการหาจุดยุติในการไทเทรตได้
5. คำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โดยเทคนิคการไทเทรตได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 5 เรื่อง การวิเคราะห์โดยปริมาตรมาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนวแนวความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์ และการไทเทรต
3. อธิบายขั้นตอนการวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรต
4. อธิบายและแสดงวิธีทำเกี่ยวกับการคำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรต
5. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
6. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน

7. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์ แล้วเขียนส่งเป็นการบ้าน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 5 เรื่อง การวิเคราะห์โดยปริมาตร
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 5

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบ การทำโจทย์หน้าชั้นเรียน และซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 5

การวิเคราะห์โดยปริมาตร

การวิเคราะห์โดยปริมาตร (Volumetric analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณสาร โดยอาศัยเทคนิคการไทเทรต (Titration) เป็นวิธีที่นำตัวอย่างมาเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสารละลาย หรือสกัดสารที่ต้องการทราบปริมาณออกมาจากวัตถุหนึ่ง ๆ ให้มาอยู่ในรูปของสารละลาย แล้วนำสารละลายที่ได้ไปทำปฏิกิริยาเคมีกับสารละลายที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน หรือที่เรียกว่า สารละลายมาตรฐาน (Standard solution) ซึ่งส่วนใหญ่จะบรรจุไว้ในบิวเรต และเรียก สารละลายที่อยู่ในบิวเรตว่า ไทแทรนต์ (Titrant) ส่วนสารละลายตัวอย่างจะบรรจุลงในขวด รูปชมพู่เรียกว่า ไทแทรนด์ (Titrand) ในบางกรณีอาจต้องบรรจุสารละลายมาตรฐานไว้ในขวด รูปชมพู่ และสารละลายตัวอย่างไว้ในบิวเรต เช่น การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งต้องบรรจุ NaOH ในบิวเรตเพื่อป้องกันการสัมผัสกับอากาศ เป็นต้น

ในการวิเคราะห์แบบวัดปริมาตร ปฏิกิริยาที่เหมาะสมควรเป็นปฏิกิริยาที่ทราบสมการเคมีของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแน่นอน ปฏิกิริยาจะต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว บ่งชี้จุดสมมูลได้ มีความเฉพาะเจาะจงต่อสารที่ต้องการวิเคราะห์สูง และไม่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นเทคนิค ปริมาตรวิเคราะห์จึงสามารถทำได้รวดเร็วและได้ผลถูกต้อง อีกทั้งไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ หรือเครื่องมือให้ยุ่งยาก จึงทำให้เทคนิคนี้เป็นประโยชน์อย่างมากในงานทางด้านเคมีวิเคราะห์

5.1 หลักการทั่วไปในการวิเคราะห์โดยปริมาตร

การวิเคราะห์โดยปริมาตรมีหลักการทั่ว ๆ ไป สรุปได้ดังนี้

5.1.1 สารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมีความเข้มข้นเกินไป เนื่องจากเทคนิคนี้วัดปริมาณสารใน สารละลายที่ระดับปริมาตรเท่ากับลูกบาศก์เซนติเมตรขึ้นไป ซึ่งถ้าปริมาณสารมีน้อยเกินไป ก็มี โอกาสทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของค่าที่ได้สูง

5.1.2 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ไม่ควรมากจนทำให้ไทแทรนต์ที่ใช้มีปริมาณมากจนเกิน ปริมาณที่มีอยู่ในบิวเรต

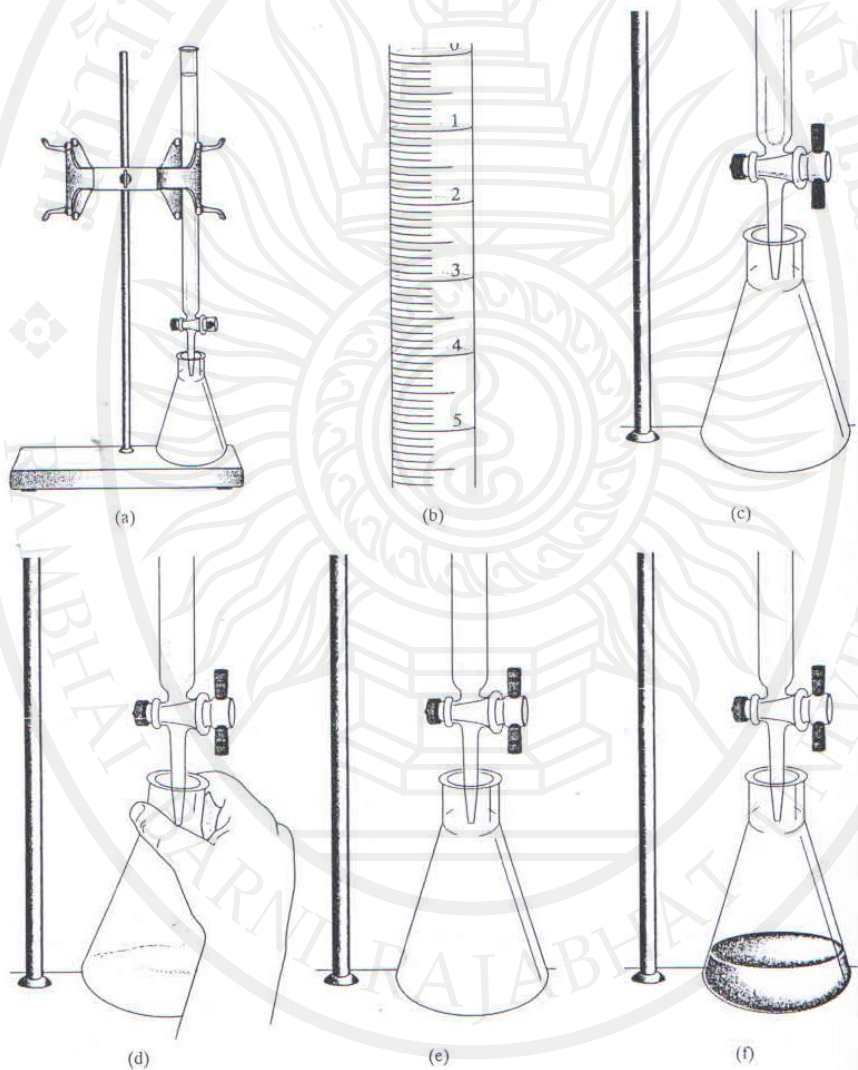
5.1.3 ปริมาณ หรือความเข้มข้นของไทแทรนต์ที่ใช้ไม่ควรน้อยหรือมากเกินไป

5.1.4 โดยปกติแล้ววิธีการที่ใช้ไทเทรต ควรเป็นวิธีที่สามารถให้จุดยุติได้โดยตรง แต่ถ้า ปฏิกิริยาเกิดช้ามาก หรือหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ ควรใช้วิธีการไทเทรตย้อนกลับ

5.1.5 ควรทำอินดิเคเตอร์แบลงค์ โดยเฉพาะในกรณีที่สารละลายตัวอย่างมีสี เพื่อลดความผิดพลาดในการดูสีของสารที่จุดยุติ

5.1.6 ในการหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน และการวิเคราะห์ผลสารตัวอย่างควรทำให้ได้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันมากที่สุด หรือทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

5.1.7 การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ ต้องเลือกให้มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยาเคมีนั้น ๆ โดยมีการเปลี่ยนแปลงสีที่ชัดเจน หรือต้องให้จุดยุติใกล้เคียงกับจุดสมมูลของปฏิกิริยามากที่สุด กระบวนการไทเทรตโดยทั่วไป แสดงได้ดังภาพที่ 5.1



ภาพที่ 5.1 กระบวนการไทเทรต (a) จัดเตรียมเครื่องมือ (b) ลักษณะขีดบอกระดับปริมาตรบนบิวเรต (c) บรรจุสารละลายตัวอย่างลงในขวดรูปชมพู่และเตรียมการไทเทรต (d) ระหว่างทำการไทเทรต (e) จุดยุติ (f) จุดที่เลยจุดยุติ

ที่มา: (Skoog, D.A. and other, 2000 : 248)

5.2 สารละลายมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐาน (Standard solution) คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ใช้สำหรับทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่าง วิธีเตรียมสารละลายมาตรฐานเตรียมได้ 2 วิธี ดังนี้

5.2.1 วิธีเตรียมโดยตรง

การเตรียมโดยตรง (Direct method) ทำการเตรียมโดยการชั่งน้ำหนักของสารอย่างถูกต้องจากเครื่องชั่งอย่างละเอียด ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้เครื่องชั่งถึง 4 ตำแหน่ง แล้วนำสารไปละลายให้ได้ปริมาตรที่แน่นอน โดยใช้ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ซึ่งจากน้ำหนักสารที่ชั่งและปริมาตรที่ได้ค่าแน่นอน ก็จะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่ถูกต้องได้ ซึ่งจะเรียกว่า สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (Primary standard solution)

สารที่ใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ต้องมีคุณสมบัติเป็นสารปฐมภูมิ (Primary standard substance) คือสารที่สามารถชั่งน้ำหนักได้แน่นอน และเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนได้ (ซุติมา ศรีวิบูลย์, 2539 : 238) ซึ่งคุณสมบัติของสารปฐมภูมิมีดังต่อไปนี้

- 5.2.1.1 ต้องเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถเก็บไว้ได้ในสภาวะที่คงความบริสุทธิ์ได้ตลอดไป
- 5.2.1.2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างชั่งสาร เช่น ไม่ทำปฏิกิริยากับ O_2 หรือ CO_2 ในอากาศและไม่ดูดความชื้น
- 5.2.1.3 เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อให้เกิดข้อผิดพลาดในการชั่งน้อยที่สุด
- 5.2.1.4 ควรเป็นสารที่หาง่ายและราคาถูก
- 5.2.1.5 ต้องเป็นสารประกอบที่สามารถละลายได้ในสภาวะที่ทำการทดลองนั้น
- 5.2.1.6 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับสารละลายมาตรฐาน ต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

ตัวอย่างที่ 5.1 จงเตรียมสารละลายมาตรฐาน 0.0100 mol/dm^3 NaCl ปริมาตร 250.00 cm^3
(มวลโมเลกุลของ NaCl เท่ากับ 58.5 g/mol)

วิธีทำ เริ่มต้นต้องคำนวณว่าต้องชั่งสารมาตรฐาน NaCl กี่ g

$$\text{จาก } n = \frac{g}{M_w} = \frac{CV}{1000}$$

โดยที่ n = จำนวนโมลสาร (mol)

g = น้ำหนักของสารที่ต้องชั่ง (g)

M_w = มวลโมเลกุล (g/mol)

C = ความเข้มข้นของสารละลายที่ต้องการเตรียม (mol/dm^3)

V = ปริมาตรของสารละลายที่ต้องการเตรียม (cm^3)

$$\text{แทนค่า } \frac{g}{58.5 \text{ g/mol}} = \frac{0.0100 \text{ mol/dm}^3 \times 250.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$g = 0.1462 \text{ g}$$

นั่นคือ ต้องชั่งสาร NaCl มา 0.1462 g แล้วนำมาละลายให้ได้ปริมาตร 250.00 cm^3
ด้วยขวดวัดปริมาตร

ตัวอย่างที่ 5.2 จงแสดงวิธีการเตรียมสารละลายมาตรฐานปฏิกษุมิโพแทสเซียมไฮโดรเจน-
พทาเลต ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ หรือ KHP) 0.1000 mol/dm^3 NaCl ปริมาตร 100.00 cm^3

วิธีทำ เริ่มต้นต้องคำนวณว่าต้องชั่งสาร KHP กี่ g

$$\text{จาก } n = \frac{g}{M_w} = \frac{CV}{1000}$$

$$\text{แทนค่า } \frac{g}{204.22 \text{ g/mol}} = \frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 100.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$g = 2.0422 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องชั่งสาร KHP มา 2.0422 g แล้วนำมาละลายให้ได้ปริมาตร 100.00 cm^3
ด้วยขวดวัดปริมาตร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

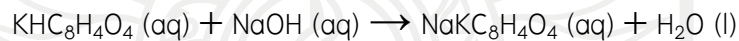
5.2.2 วิธีเตรียมโดยอ้อม

การเตรียมทางอ้อม (Indirect method) ใช้ในกรณีที่สารไม่สามารถเตรียมให้ได้ ความเข้มข้นที่แน่นอนโดยตรง อาจเนื่องมาจากสารมีการดูดความชื้น หรือเกิดปฏิกิริยากับอากาศ ซึ่งวิธีการเตรียมจะทำการชั่งสารอย่างคร่าว ๆ โดยชั่งด้วยเครื่องชั่งเพียง 2 หรือ 3 ตำแหน่ง แล้วนำมาละลาย ซึ่งสารละลายที่เตรียมได้จะนำมาทำการเทียบหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนและเตรียมโดยวิธีตรง) และคำนวณความเข้มข้นที่ถูกต้องของสารละลายมาตรฐานนี้ ซึ่งจะเรียกว่า สารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ (Secondary standard solution)

ตัวอย่างที่ 5.3 จงหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH โดยการเทียบหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KHP ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, น้ำหนักที่ใช้เท่ากับ 0.7546 g) ทำการไทเทรต 3 ซ้ำ ซึ่งใช้ปริมาตร NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 40.50 cm^3

วิธีทำ

สมการปฏิกิริยาการไทเทรต



$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= n_{\text{KHP}} \\ \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{1000} &= \frac{g_{\text{KHP}}}{Mw_{\text{KHP}}} \\ \frac{C_{\text{NaOH}} \times 40.50 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} &= \frac{0.7546 \text{ g}}{204.22 \text{ g/mol}} \\ C_{\text{NaOH}} &= 0.0912 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH เท่ากับ 0.0912 mol/dm^3

ตัวอย่างที่ 5.4 ในการเทียบหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl ด้วยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) หนัก 0.2000 g ทำการไทเทรต 3 ซ้ำ ซึ่งใช้ปริมาตร HCl เฉลี่ยเท่ากับ 20.40 cm^3 จงหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl

วิธีทำ สมการปฏิกิริยาการไทเทรต



$$n_{\text{HCl}} = 2 \times n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$\frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{1000} = 2 \times \frac{g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{Mw_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$\frac{C_{\text{HCl}} \times 20.40 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 2 \times \frac{0.2000 \text{ mol} / \text{dm}^3}{106 \text{ g} / \text{mol}}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0.1850 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

ดังนั้น ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย HCl เท่ากับ 0.1850 mol/dm^3

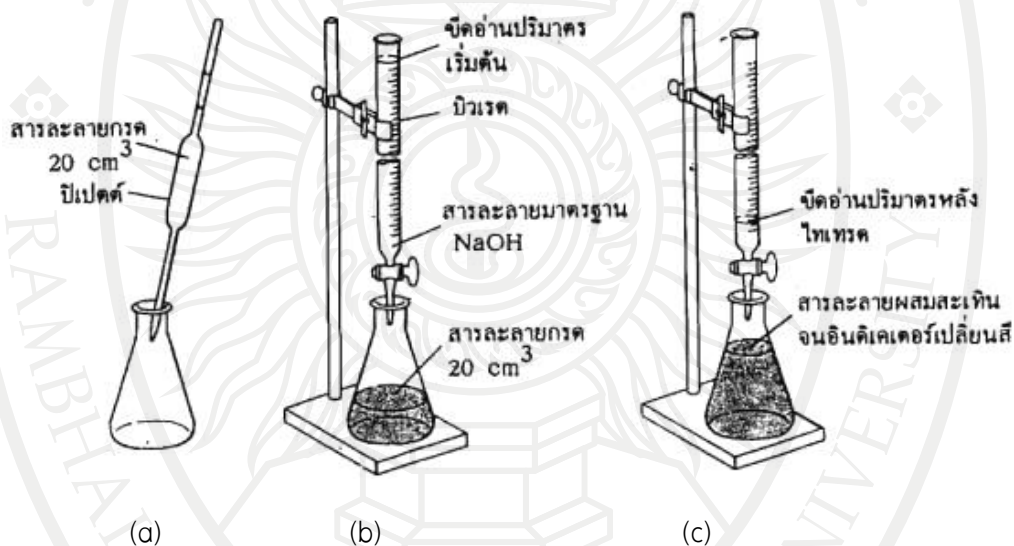
5.3 การไทเทรตและประเภทของการไทเทรต

การไทเทรต (Titration) คือ วิธีการทางปริมาณวิเคราะห์ ใช้ในการหาปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายอื่นซึ่งทราบปริมาตร แต่ยังไม่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน เพื่อนำค่าปริมาตรที่ได้มาคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายอื่น

สำหรับการไทเทรตทุกชนิด จุดที่สารละลายมาตรฐานทำปฏิกิริยาพอดีกันกับสารละลายตัวอย่าง เรียกว่า จุดสมมูล (Equivalent point) ส่วนจุดที่อินดิเคเตอร์ (Indicator) เปลี่ยนสี จะเรียกว่า จุดยุติ (End point) ซึ่งเป็นจุดที่จะยุติการไทเทรต ในการไทเทรตจะต้องใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้จุดยุติตรงกับจุดสมมูลหรือใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด เพราะถ้าใช้อินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสมอาจจะทำให้จุดยุติอยู่ห่างจากจุดสมมูลมาก ทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนได้ การไทเทรตอาจแบ่งได้เป็น 4 ประเภท ดังนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

5.3.1 การไทเทรตกรด-เบส (Acid-base titration) เป็นกระบวนการหาปริมาณสารของกรด หรือเบส โดยอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลายกรดและเบสที่เข้าทำปฏิกิริยากันพอดี และทำการคำนวณหาความเข้มข้นหรือปริมาณของสารตัวอย่างกรดหรือเบสดังกล่าวได้ วิธีการไทเทรตกรด-เบส โดยทั่วไปคือ นำสารละลายกรด หรือเบสตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ มาทำการไทเทรตกับสารละลายเบส หรือกรดมาตรฐานที่ทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอน ยกตัวอย่างเช่น ถ้าสารละลายตัวอย่างเป็นสารละลายกรด ต้องใช้สารละลายมาตรฐานที่เป็นเบส และอินดิเคเตอร์ที่ใช้จะเป็นอินดิเคเตอร์วัดค่า pH ทั่ว ๆ ไป จากนั้นทำการบันทึกปริมาตรของสารละลายมาตรฐานเบสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกัน แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณของสารกรดตัวอย่างต่อไป (รายละเอียดการไทเทรตกรด-เบส แสดงในบทที่ 6) ตัวอย่างการใช้ประโยชน์เทคนิคไทเทรตกรด-เบส แสดงดังภาพที่ 5.2



ภาพที่ 5.2 การไทเทรตกรดด้วยเบส NaOH (a) พิเปตสารละลายกรดลงในขวดรูปชมพู่ (b) ไทเทรตสารละลายกรดด้วยเบส NaOH จากบิวเรต (c) สารละลายเปลี่ยนสี ณ จุดยุติที่มา: (สำนักงานส่งเสริมการศึกษานอกระบบและการศึกษาตามอัธยาศัย, 2559)

5.3.2 การไทเทรตแบบตกตะกอน (Precipitation titration) ส่วนใหญ่เป็นการหาปริมาณของสารโดยอาศัยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) เป็นสารละลายมาตรฐาน เพื่อหาปริมาณของสารอื่นที่สามารถเกิดตะกอนกับ Ag^+ ที่ละลายในน้ำได้ยาก หรือเรียกเทคนิคนี้ว่า อาร์เจนติเมตรี (Argentimetry) ตัวอย่างการไทเทรตแบบตกตะกอน เช่น การหาปริมาณคลอไรด์ (รายละเอียดการไทเทรตแบบตกตะกอน แสดงในบทที่ 7)

5.3.3 การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox titration) สารที่ใช้ในการวิเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยส่วนใหญ่ไม่จำเป็นต้องใช้อินดิเคเตอร์ เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาสารละลายจะเปลี่ยนสีได้เอง เช่น การหาปริมาณเหล็กในตัวอย่างยาเม็ดบำรุงโลหิตด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) โดยที่สารละลาย KMnO_4 ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวไทเทรนต์และอินดิเคเตอร์ เป็นต้น (รายละเอียดการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ แสดงในบทที่ 8)

5.3.4 การไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน (Complexometric titration) ในระหว่างปฏิกิริยาจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) ขึ้น สารที่ใช้เป็นตัวไทเทรนต์ในการไทเทรตมักจะเป็นกรดเอทิลีนไดเอมีนเตตระเรอซีติก (Ethylene diamine tetracetic acid, EDTA) โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้จะเป็น Eriochrome black T ตัวอย่างเช่น การหาความกระด้างของน้ำ (รายละเอียดการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน แสดงในบทที่ 9)

5.4 การหาจุดยุติและการเลือกอินดิเคเตอร์

การหาจุดยุติและการเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ถือเป็นสิ่งสำคัญสำหรับเทคนิคการไทเทรต ผลการวิเคราะห์จะถูกต้องที่สุดเมื่อเลือกอินดิเคเตอร์ที่ให้จุดยุติใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด โดยส่วนใหญ่สามารถหาจุดยุติ ได้ 2 วิธีดังนี้

5.4.1 วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า (Visual method หรือ Chemical indicator methods) วิธีนี้ทำได้ง่ายโดยการสังเกตสีของสารละลายที่เปลี่ยนแปลง แต่เกิดความผิดพลาดจากตัวผู้ทำการทดลองได้สูง เพราะเป็นการใช้ประสาทสัมผัสการมองของแต่ละบุคคล ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่ใช้ควรให้เห็นการเปลี่ยนแปลงสีอย่างชัดเจน เพื่อลดความผิดพลาดของการมองเห็นของผู้ทำการทดลอง ตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่ใช้การสังเกตด้วยตา มีดังต่อไปนี้

5.4.1.1 อินดิเคเตอร์กรด-เบส (Acid-base indicator, HIn) ส่วนใหญ่จะเป็นสารกรดอินทรีย์หรือเบสอินทรีย์ ซึ่งตัวอินดิเคเตอร์เองอาจจะมีหรือไม่มีสีก็ได้ อินดิเคเตอร์กรด-เบสที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาการไทเทรตจะต้องมีค่า pH ที่จุดกึ่งกลางช่วงการเปลี่ยนสีใกล้เคียงหรือเท่ากับ pH ที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา นอกจากนี้ การเลือกใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบส ต้องพิจารณาสีที่ปรากฏจะต้องมีความเข้มมากพอที่จะมองเห็นการเปลี่ยนสีได้ง่าย ตัวอย่างอินดิเคเตอร์กรด-เบส เช่น ไทมอลบลู เมธิลเรด และฟีนอล์ฟทาลีน เป็นต้น

5.4.1.2 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (Redox indicator) เป็นอินดิเคเตอร์สารประกอบอินทรีย์พวกลิขัยอม ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ มีการให้และรับอิเล็กตรอน ซึ่งจะให้สีต่าง ๆ กัน หรือให้สีเปลี่ยนไปเมื่อถูกออกซิไดส์ หรือถูกรีดิวซ์ เมื่อปฏิกิริยาการวิเคราะห์เกิดสมบูรณ์

แล้ว ไทแทนต์ที่เกินมากก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ และเห็นการเปลี่ยนแปลงสีเกิดขึ้น ตัวอย่างรีดอกซ์อินดิเคเตอร์ เช่น สารประกอบเชิงซ้อน 1,10-ฟีแนนโทรลีนเหล็ก (II) หรือ เฟอร์ไรต์อื่น เป็นต้น

5.4.1.3 ไทแทนต์ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ในตัวเอง (Self indicator) เป็นไทแทนต์ที่มีสีเข้ม เช่น สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) จะให้สีม่วงเข้มเมื่ออยู่ในสารละลายกรด หรืออยู่ในรูปที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Mn^{7+}) แต่เมื่ออยู่ในสภาพที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Mn^{2+}) สีม่วงจะหายไป กลายเป็นสารละลายไม่มีสี ดังนั้นเมื่อใช้ KMnO_4 เป็นตัวไทแทนต์ หลังจากปฏิกิริยาสมบูรณ์แล้ว สารละลาย KMnO_4 ที่เกินมากก็จะปรากฏให้เห็นสีม่วงจาง ๆ เกิดในสารละลาย ซึ่งคือจุดยุติ

5.4.1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป เช่น วิธีของไวลฮาร์ด ที่ใช้สำหรับหาปริมาณของเงินโดยมีสารละลายของไซยาไนด์เป็นไทแทนต์ (SCN^-) และใช้เกลือเฟอร์ริกเป็นอินดิเคเตอร์ (Fe^{3+}) เมื่อปฏิกิริยาระหว่างไอออนเงิน (Ag^+) ตกตะกอนกับ SCN^- ได้ AgSCN สมบูรณ์แล้ว SCN^- ที่เกินมากจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} ได้เป็นสารประกอบ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ซึ่งเป็นสารละลายสีแดงเลือดนก คือถึงจุดยุติแล้วนั่นเอง

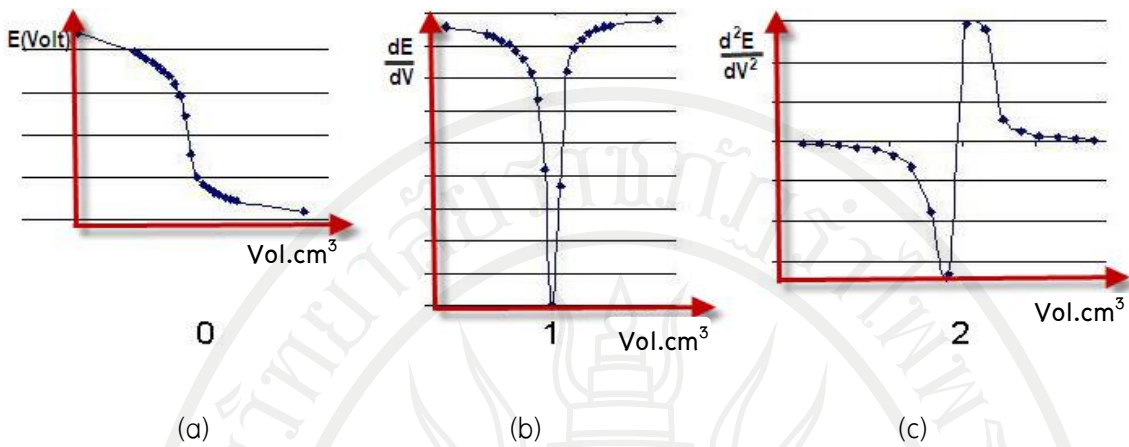
5.4.1.5 สังเกตการหายไปของสีของสารละลายที่ถูกไทเทรต ใช้ในปฏิกิริยาที่สารละลายที่นำมาวิเคราะห์มีสี แต่เมื่อทำการไทเทรตกับตัวไทแทนต์แล้วสีของสารละลายจางหายไป จุดยุติคือจุดที่สีของสารละลายจางหายไปทั้งหมด

นอกจากที่กล่าวมาเบื้องต้นนี้ การสังเกตจุดยุติด้วยตาเปล่า ยังอาศัยการสังเกตจากการเกิดตะกอนที่เกิดขึ้น ตะกอนที่ให้สีต่างกัน และการตกตะกอนหมดจากส่วนใส ๆ เป็นต้น

5.4.2 วิธีการเชิงไฟฟ้า (Electrical methods) เป็นการหาจุดยุติโดยใช้เทคนิคทางไฟฟ้า อาศัยการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าในระหว่างการไทเทรต แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างคุณสมบัติทางไฟฟ้ากับจำนวนของไทแทนต์ที่เติมลงไป จุดสมมูลจะเป็นช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว เราจึงสามารถหาจุดยุติจากกราฟได้ เทคนิคทางไฟฟ้าที่ช่วยในการหาจุดยุติ คือ

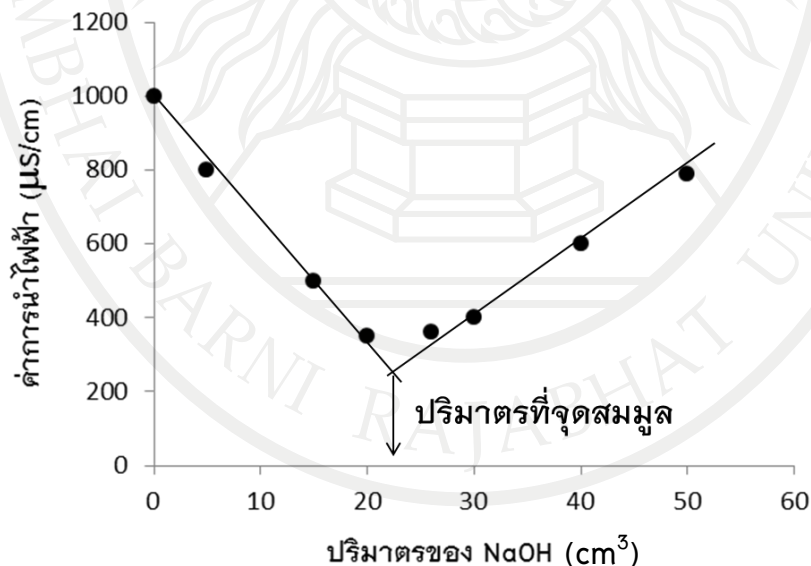
5.4.2.1 โปเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) เป็นการพล็อตกราฟระหว่างแรงเคลื่อนไฟฟ้า หรือค่าความต่างศักย์ของสารละลายที่ทำกรวิเคราะห์ กับปริมาตรตัวไทแทนต์ที่เติมลงไป ตัวอย่างกราฟดังภาพที่ 5.3

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



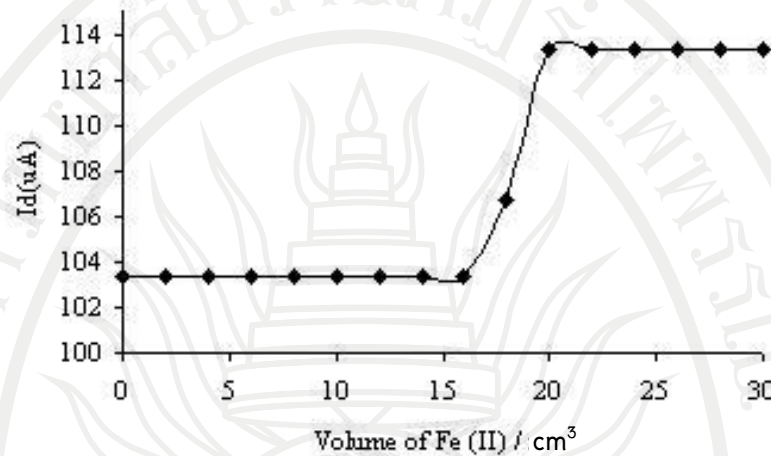
ภาพที่ 5.3 กราฟโพเทนซีโอเมตริกไทเทรชัน; (a): การพล็อตกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์ของ (E) กับปริมาตรตัวไทเทรนต์, (b): First, (c): Second derivative titration curve ที่มา: (Wikipedia, 2014)

5.4.2.2 คอนดักโตเมตรี (Conductometry) เป็นการพล็อตกราฟระหว่างค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ กับปริมาตรตัวไทเทรนต์ที่เติมลงไป ตัวอย่างกราฟแสดงดังภาพที่ 5.4



ภาพที่ 5.4 กราฟคอนดักโตเมตริกไทเทรชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างค่าการนำไฟฟ้ากับปริมาตรตัวไทเทรนต์

5.4.2.3 แอมเพอร์โรเมตรี (Amperometry) เป็นการพล็อตกราฟระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าของสารละลายที่ทำการศึกษา กับปริมาตรตัวไทเทรนต์ที่เติมลงไป ตัวอย่างกราฟแสดงดังภาพที่ 5.5

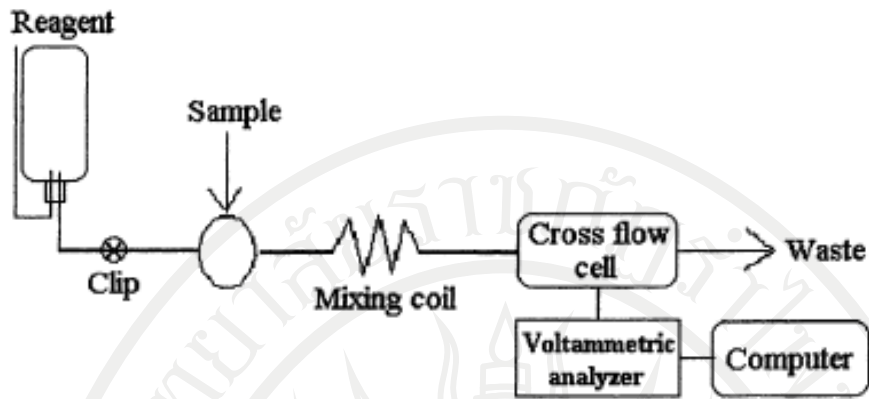


ภาพที่ 5.5 กราฟแอมเพอร์โรเมตริกไทเทรชันแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับปริมาตรตัวไทเทรนต์
ที่มา: (TutorVista, 2014)

5.5 เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ

การไทเทรตโดยวิธีดั้งเดิมจะดูจุดยุติและอ่านค่าปริมาตรของสารที่นำมาไทเทรตด้วยตาเปล่า จึงมีโอกาสเกิดความคลาดเคลื่อนได้สูงมาก ดังนั้น จึงมีการพัฒนาเครื่องมือที่ทำให้การไทเทรตได้ผลที่ถูกต้องและแม่นยำมากยิ่งขึ้น อีกทั้งช่วยประหยัดสารเคมี สะดวกต่อผู้ใช้งาน และลดความผิดพลาดจากการดูสีอินดิเคเตอร์อีกด้วย

ตัวอย่างระบบไทเทรตอัตโนมัติอย่างง่าย แสดงดังภาพที่ 5.6 โดยจะอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลกช่วยในการทำให้สารละลายหรือตัวไทเทรนต์ไหลด้วยอัตราการไหลคงที่ ถ้าเป็นปฏิกิริยากรด-เบส จะใช้ pH-meter ในการติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น แล้วบันทึกสัญญาณด้วยตัวบันทึกสัญญาณหรือใช้คอมพิวเตอร์ โดยจะรายงานผลในรูปของกราฟที่พล็อตระหว่างค่า pH กับเวลา จากนั้นก็นำกราฟไปหาจุดสมมูลได้



ภาพที่ 5.6 ตัวอย่างระบบไทเทรตอัตโนมัติอย่างง่าย

ที่มา: (Jakmune, J. and Grudpan, K., 2001 : 300)

ในปัจจุบันมีเครื่องไทเทรตอัตโนมัติที่ทันสมัยมากขึ้น ตัวอย่างดังภาพที่ 5.7 ข้อดีของเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ คือ ตัวเครื่องสามารถตั้งค่าให้หยดตัวไทเทรนต์ลงในสารละลายได้โดยอัตโนมัติ จากนั้นเครื่องจะหาจุดยุติจากกราฟ และนำปริมาตรตัวไทเทรนต์ที่ใช้มาคำนวณผลในหน่วยตามที่ต้องการ ดังนั้นจึงสามารถหาปริมาณสาร หรือความเข้มข้นของสารได้ แต่หากต้องการให้เครื่องคำนวณโดยใช้ค่าแฟคเตอร์ (Factor) ที่ต้องการก็สามารถป้อนค่าแฟคเตอร์ต่าง ๆ นั้นได้



ภาพที่ 5.7 ตัวอย่างเครื่องไทเทรตอัตโนมัติที่ทันสมัยในปัจจุบัน

ที่มา: (Metrohm, 2016)

5.6 การคำนวณเกี่ยวกับการไทเทรต

การวิเคราะห์โดยการไทเทรต จะอาศัยหลักปริมาณสารสัมพันธ์ดังที่กล่าวไว้แล้วในบทที่ 3 เมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาพอดีกัน ปริมาณสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาจะสามารถคำนวณได้จากจำนวนโมลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันตามสมการเคมี ดังนั้น จำเป็นต้องทราบปริมาณและความเข้มข้นที่แน่นอนของตัวไทเทรนต์ที่ใช้ไปและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องสามารถเขียนสมการทางเคมีได้ และทราบอัตราส่วนที่ทำปฏิกิริยากันของสารที่ถูกไทเทรต (Titrand) กับตัวไทเทรนต์ (Titrant)



Moles of titrant = Moles of titrand

$$\frac{C_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}}}{1000} = \frac{C_{\text{titrand}} V_{\text{titrand}}}{1000}$$

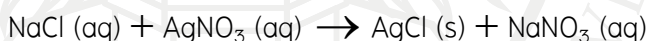
หรือ $C_{\text{titrant}} V_{\text{titrant}} = C_{\text{titrand}} V_{\text{titrand}}$

โดยที่ C = ความเข้มข้น, V = ปริมาตร

ในบทนี้จะยกตัวอย่างการคำนวณเพิ่มเติมจากที่กล่าวไว้ในบทที่ 3

ตัวอย่างที่ 5.5 ตัวอย่างเกลือแกงไม่บริสุทธิ์หนัก 0.4130 g นำมาไทเทรตกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ใช้ปริมาตร AgNO_3 ไปเท่ากับ 40.50 cm^3 จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCl ในตัวอย่างเกลือแกง

วิธีทำ



$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{AgNO}_3}$$

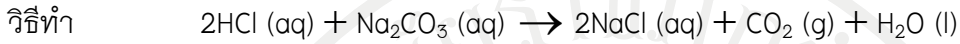
$$\frac{g_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{1000}$$

$$\frac{g_{\text{NaCl}}}{58.5 \text{ g/mol}} = \frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 40.50 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$g_{\text{NaCl}} = 0.2369 \text{ g}$$

$$\therefore \text{เปอร์เซ็นต์ของ NaCl} = \frac{0.2369 \text{ g}}{0.4130 \text{ g}} \times 100 = 57.36 \%$$

ตัวอย่างที่ 5.6 จงคำนวณหาปริมาตรของ 0.1050 mol/dm^3 HCl ที่ต้องใช้ในการไทเทรตกับ สารตัวอย่างโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ไม่บริสุทธิ์หนัก 0.0564 g โดยมี Na_2CO_3 ในตัวอย่าง คิดเป็นร้อยละ 85



เนื่องจากสารตัวอย่างมี Na_2CO_3 คิดเป็นร้อยละ 85 หมายความว่า สารตัวอย่างหนัก 100 g จะมี Na_2CO_3 85 g

$$\text{ดังนั้นสารตัวอย่างหนัก } 0.0564 \text{ g} \text{ จะมี } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ หนัก } \frac{0.0564 \times 85}{100} = 0.04794 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}^+} = 2 \times n_{\text{CO}_3^{2-}}$$

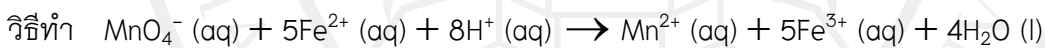
$$\frac{C_{\text{H}^+} V_{\text{H}^+}}{1000} = 2 \times \frac{g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{Mw_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$\frac{0.1050 \text{ mol/dm}^3 \times V_{\text{H}^+}}{1000 \text{ cm}^3} = 2 \times \frac{0.04794 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}}$$

$$V_{\text{H}^+} = 8.61 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ปริมาตรของ 0.1050 mol/dm^3 HCl ที่ต้องใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 8.61 cm^3

ตัวอย่างที่ 5.7 จงหาปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) เข้มข้น 0.1005 mol/dm^3 ที่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างแร่เหล็ก 0.2433 g ที่มี Fe_2O_3 อยู่ 42.6% (w/w)



เนื่องจากสารตัวอย่างมี Fe_2O_3 ร้อยละ 42.6 หมายความว่าสารตัวอย่างหนัก 100 g จะมี Fe_2O_3 42.6 g

$$\text{ดังนั้นสารตัวอย่างหนัก } 0.2433 \text{ g} \text{ จะมี } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ หนัก } \frac{0.2433 \times 46.2}{100} = 0.1124 \text{ g}$$

$$\text{และคิดเป็นโมลของ } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ได้เท่ากับ } \frac{0.1124}{159.69} = 7.04 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ถ้า Fe_2O_3 1 mol มี Fe^{3+} 2 mol
 ดังนั้น Fe_2O_3 7.04×10^{-4} mol มี Fe^{3+} $2 \times 7.04 \times 10^{-4} = 14.08 \times 10^{-4}$ mol

ซึ่ง $\text{mol Fe}^{3+} = \text{mol Fe}^{2+}$;

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \times n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$14.08 \times 10^{-4} = 5 \times \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1000}$$

$$14.08 \times 10^{-4} = 5 \times \frac{0.1005 \times V_{\text{MnO}_4^-}}{1000}$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = 2.80 \text{ cm}^3$$

ดังนั้น ปริมาตรของ $0.1005 \text{ mol/dm}^3 \text{ KMnO}_4$ ที่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างแร่เท่ากับ 2.80 cm^3

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

5.7 สรุป

การไทเทรตเป็นเทคนิคการวิเคราะห์โดยปริมาตรที่เปลี่ยนตัวอย่างให้มาอยู่ในรูปของสารละลาย แล้วหาปริมาณสารโดยอาศัยหลักการการทำปฏิกิริยาพอดีกันระหว่างโมลของสารที่สนใจกับตัวไทเทรนต์ การไทเทรตแบ่งออกเป็น 4 ประเภทหลัก ๆ คือ การไทเทรตกรด-เบส การไทเทรตแบบตกตะกอน การไทเทรตปฏิกิริยารีดอกซ์ และการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งเทคนิคการไทเทรตโดยส่วนใหญ่จะบรรจุสารละลายตัวอย่างลงไปในช่วงรูปขมพู่ และบรรจุสารละลายมาตรฐานหรือตัวไทเทรนต์ลงในบิวเรต แล้วใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมเป็นตัวบอกจุดยุติ ซึ่งปฏิกิริยาที่ใช้เทคนิคการไทเทรตจะต้องเกิดขึ้นได้เร็ว และสารที่สนใจไม่ควรมีความเข้มข้นในระดับที่ต่ำเกินไป สารละลายมาตรฐานที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูงและมีการเตรียมด้วยขั้นตอนที่ถูกต้อง สามารถหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนได้ ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเครื่องไทเทรตอัตโนมัติขึ้นมาเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับผู้ที่ต้องการงานที่รวดเร็ว ให้การไทเทรตมีความสะดวกมากยิ่งขึ้น สามารถหาค่าจุดยุติได้แม่นยำมากขึ้นแล้วคำนวณผลออกมาได้โดยระบบโปรแกรมของเครื่อง แต่อย่างไรก็ตามราคาของเครื่องยังค่อนข้างสูง ดังนั้น ในระดับการวิเคราะห์ขั้นพื้นฐานเพื่อการเรียนรู้ การใช้อุปกรณ์ เครื่องมือพื้นฐานจึงน่าจะเป็นทางเลือกที่ดีกว่า

แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. จงยกตัวอย่างเงื่อนไขที่จะทำให้การวิเคราะห์โดยวิธีวัดปริมาตรได้ผลดีมา 3 ข้อ
2. จุดสมมูลและจุดยุติ เหมือนหรือต่างกันอย่างไร
3. จงยกตัวอย่างการหาจุดยุติสำหรับปฏิกิริยาใด ๆ มา 2 ตัวอย่าง
4. จงบอกหลักการที่สำคัญต่อการเลือกอินดิเคเตอร์สำหรับเทคนิคการไทเทรตมา 3 ข้อ
5. จงบอกประโยชน์ของเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ
6. จงคำนวณหาปริมาณน้ำกลั่นที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายมาตรฐาน KHP หนัก 2.2245 g ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 mol/dm³
7. จะต้องใช้สารละลาย NaCl เข้มข้น 0.1000 mol/dm³ กี่ cm³ ในการไทเทรตกับสารละลาย AgNO₃ หนัก 0.8 g ในน้ำ 500 cm³
8. ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของวิตามินซีในตัวอย่างน้ำผลไม้ชนิดหนึ่ง (ปริมาตรตัวอย่างน้ำผลไม้เริ่มต้นที่ใช้เท่ากับ 25.00 cm³ และเจือจางด้วยน้ำเปล่าจนได้ปริมาตร 100.00 cm³) โดยวิธีการไทเทรตด้วย NaOH เข้มข้น 0.05 mol/dm³ ให้ผลการทดลองดังนี้

ครั้งที่	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (cm ³)
1	5.20
2	5.10
3	5.30

จงแสดงวิธีการคำนวณหาความเข้มข้นของวิตามินซีในตัวอย่างเริ่มต้นที่ได้มาในหน่วย %w/v

9. ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดอะซิติกในตัวอย่างน้ำส้มสายชูชนิดหนึ่ง โดยวิธีการไทเทรตด้วย NaOH เข้มข้น 0.2 mol/dm³ ให้ผลการทดลองดังนี้

ครั้งที่	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (cm ³)
1	14.80
2	15.00
3	14.90

ปริมาตรตัวอย่างน้ำส้มสายชูที่ใช้เท่ากับ 20.00 cm³ มาจากการเจือจาง 10 เท่าจากตัวอย่างเริ่มต้นที่ได้มาจงแสดงวิธีการคำนวณหาความเข้มข้นของกรดอะซิติกในตัวอย่างน้ำส้มสายชูเริ่มต้นที่ได้มาในหน่วยโมลาร์

10. การวิเคราะห์หาปริมาณเหล็กในตัวอย่างยาเม็ดบำรุงโลหิต ตัวอย่างน้ำหนักยาที่ใช้เท่ากับ 0.0400 g เตรียมเป็นสารละลาย 150 cm³ แล้วนำมาปิเปตใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 25 cm³ ผลการไทเทรตใช้ปริมาตรของ 0.2003 mol/dm³ KMnO₄ เท่ากับ 10.50 cm³ (มวลโมเลกุลของเหล็กเท่ากับ 56 g/mol) ในตัวอย่างยามีเหล็กร้อยละโดยมวลเท่าไร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

เอกสารอ้างอิง

- ชุติมา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- สำนักงานส่งเสริมการศึกษานอกระบบและการศึกษาตามอัธยาศัย. (2559). **การไทเทรตกรด-เบส**. (ออนไลน์). จาก :
http://ebook.nfe.go.th/nfe_ebook/data_o_ebook/html/023/187.htm.
17 กันยายน 2559.
- Jakmune, J., and Grudpan, K. (2001, December). Flow injection amperometry for the determination of iodate in iodized table salt. **Analytica Chimica Acta**, 438, 299–304.
- Metrohm. (2016). **Titration**. (Online). Available :
<http://www.metrohm.com/en-us/products-overview/titration/>. 29 February 2016.
- Skoog, D.A. and other. (2000). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 7th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.
- TutorVista. (2014). **Amperometric Titration**. (Online). Available :
<http://chemistry.tutorvista.com/analytical-chemistry/amperometry.html>.
19 February 2014.
- Wikipedia. (2014). **Potentiometric titration**. (Online). Available :
http://en.wikipedia.org/wiki/Potentiometric_titration. 18 February 2014.

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 6 กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส

- 6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับกรด-เบส
- 6.2 การแตกตัวของน้ำ
- 6.3 การแตกตัวของกรดและเบส
- 6.4 การคำนวณ pH และ pOH
- 6.5 กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน
- 6.6 ปฏิกริยาสะเทินระหว่างกรดและเบส
- 6.7 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส
- 6.8 สารละลายบัฟเฟอร์
- 6.9 อินดิเคเตอร์กรด-เบส
- 6.10 การไทเทรตกรด-เบส และกราฟการไทเทรตแบบต่าง ๆ
- 6.11 แผนภาพการไทเทรตโดยการคำนวณ
- 6.12 ประโยชน์ของการไทเทรตกรด-เบส
- 6.13 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายเกี่ยวกับทฤษฎีกรด-เบส และปฏิกริยาเกี่ยวกับกรด-เบสได้
2. คำนวณหาค่า pH และ pOH ได้
3. อธิบายระบบบัฟเฟอร์กรดและเบสได้
4. เลือกใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบสได้
5. คำนวณเกี่ยวกับการไทเทรตกรด-เบสได้
6. เขียนแผนภาพการไทเทรตจากการคำนวณได้
7. แสดงการใช้ประโยชน์จากการไทเทรตกรด-เบสได้

กิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 6 เรื่อง กรด-เบสและการไทเทรตมาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย แนะนำแนวความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับกรดและเบส
3. ผู้สอนอธิบายเกี่ยวกับปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเบส และเรื่องต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง
4. อธิบายความรู้และขั้นตอนในการไทเทรตกรด-เบส
5. อธิบายและแสดงวิธีทำเกี่ยวกับการคำนวณค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตกรด-เบส
6. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
7. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน
8. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับการไทเทรตและการใช้ประโยชน์ แล้วอภิปรายร่วมกันในชั้นเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 6 เรื่อง กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 6

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการตอบ การทำโจทย์หน้าชั้นเรียน และซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

บทที่ 6

กรด-เบสและการไทเทรตกรด-เบส

ในชีวิตประจำวันของคนส่วนใหญ่จะต้องสัมผัสกับสารจำพวกกรดและเบสมากมายทั้งที่เป็นอาหาร เครื่องดื่ม ยา เครื่องสำอาง ผลิตภัณฑ์ซักล้าง และสารปรุงรสต่าง ๆ ซึ่งสารเหล่านั้นจะมีความเป็นกรด-เบสแตกต่างกันออกไป โดยที่คุณสมบัติของกรดและเบสสรุปได้ดังตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 คุณสมบัติของกรดและเบส

สมบัติ	สารละลายกรด	สารละลายเบส
รสชาติ	รสเปรี้ยว	รสฝาด
กระดาษลิตมัส	น้ำเงิน → แดง	แดง → น้ำเงิน
สารละลายฟีนอล์ฟทาเลอิน	ไม่เปลี่ยนสี	เปลี่ยนเป็นสีแดง
การทำปฏิกิริยากับหินปูนหรือเปลือกไข่	เกิดแก๊ส CO ₂ เช่น $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	ไม่เกิด
การทำปฏิกิริยากับโลหะ	ทำปฏิกิริยากับโลหะ Mg, Zn, Al เกิดแก๊ส H ₂ $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$	ทำปฏิกิริยากับโลหะ Al เกิดแก๊ส H ₂ $2\text{Al} + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlO}_3 + 3\text{H}_2$
การทำปฏิกิริยากับ NH ₄ NO ₃	ไม่ทำปฏิกิริยา	เกิดแก๊ส NH ₃
การทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช น้ำมันสัตว์	ไม่ทำปฏิกิริยา	เกิดสบู่

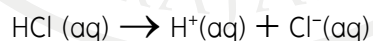
ในการหาความเข้มข้น หรือปริมาณความเป็นกรดและเบสในสารตัวอย่าง เทคนิคที่ง่ายที่สุด คือ การไทเทรตกรด-เบส เป็นกระบวนการหาปริมาณกรดหรือเบส โดยวิธีใช้สารละลายมาตรฐานกรดหรือเบสที่ทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอน มาทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่กรดและเบสเข้าทำปฏิกิริยากันพอดีกัน ในการไทเทรตกรด-เบส จะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นในสารละลาย ซึ่งค่า pH ของสารละลายสามารถหาได้ เช่น การใช้เครื่องมือที่เรียกว่า pH-meter หรือคำนวณจากปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรต เป็นต้น

6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นเกี่ยวกับกรด-เบส

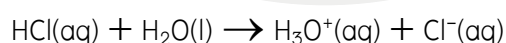
ทฤษฎีกรด-เบส (Acid-base theory) เป็นทฤษฎีที่ว่าด้วยนิยาม หรือคำจำกัดความ (Definition) ของสารเคมีที่มีสมบัติเป็นกรดและเบส มีอยู่หลายทฤษฎี เช่น ลาวัวลีเออร์ (Antoine Laurent Lavoisier) นักเคมีชาวฝรั่งเศส เป็นคนแรกที่ให้นิยามคำว่ากรดไว้ว่า กรดคือสารประกอบที่มีออกซิเจน เพราะออกซิเจนเป็นสาระสำคัญในการสันดาป เมื่อธาตุเกิดการสันดาปกับออกซิเจนแล้ว นำสารที่ได้มาละลายน้ำจะมีฤทธิ์เป็นกรด ต่อมานักเคมีชาวอังกฤษ เซอร์เดวี (Sir Humphry Davy) ได้สาธิตการรวมกันของ H_2 กับ Cl_2 ได้แก๊ส HCl เมื่อละลายน้ำจะได้กรดทั้ง ๆ ที่ไม่มีออกซิเจนอยู่เลย จึงสรุปไว้ว่า กรดได้แก่ สารประกอบที่มีไฮโดรเจน (ชูดิมา ครีวีบูลย์, 2539 : 271) อย่างไรก็ตาม ทฤษฎีที่เป็นที่ยอมรับและกล่าวถึงในปัจจุบัน คือ อาร์รีเนียส (Svante August Arrhenius) บรอนสเตด-ลาวรี (Brønsted-Lowry) และลิวอิส (Lewis) เป็นต้น

6.1.1 ทฤษฎีกรด-เบสของอาร์รีเนียส (Svante August Arrhenius theory) นักเคมีชาวสวีเดนได้เสนอทฤษฎีกรด-เบสไว้ดังนี้

กรด คือ สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวทำให้โปรตอน (H^+) หรือ ไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) เช่น HCl เป็นกรดตามนิยามของอาร์รีเนียส เพราะเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ H^+ ได้ดังสมการ



หรือ



เบส คือ สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวทำให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เช่น NaOH เป็นเบสตามนิยามของอาร์รีเนียส เพราะเมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- ได้ดังสมการ



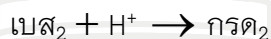
อย่างไรก็ตาม ทฤษฎีกรด-เบส ของอาร์รีเนียสพบปัญหาอยู่หลายประการ เช่น สารที่เป็นกรดหรือเบสตามทฤษฎีนี้จะต้องละลายน้ำ ซึ่งในความเป็นจริงมีสารหลายชนิดที่ไม่ละลายน้ำ จึงทำให้ทฤษฎีนี้อธิบายไม่ได้ และในกรณีแอมโมเนีย (NH_3) ไม่มี OH^- จึงไม่จัดว่าเป็นเบสตามทฤษฎีนี้ แต่ในความเป็นจริง เมื่อนำ NH_3 มาละลายน้ำแล้วจะให้หมู่ OH^- เป็นต้น

6.1.2 ทฤษฎีกรด-เบสของบรอนสเตด-ลาวรี (Brønsted- Lowry theory) นักเคมีชาวเดนมาร์ก โยฮันเนส นิโคลัส บรอนสเตด (Johannes Nicolaus Brønsted) และนักเคมีชาวอังกฤษ ทอมัส มาร์ติน ลาวรี (Thomas Martin Lowry) ได้ให้คำจำกัดความของกรด-เบส ไว้ดังนี้

กรด คือ สารที่ให้โปรตอน (proton donor) แก่เบส



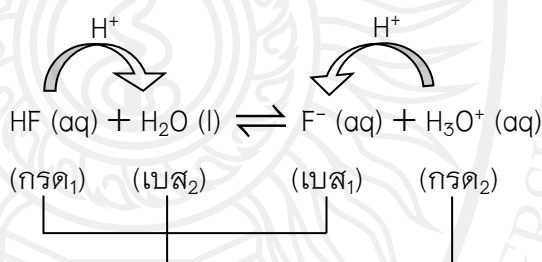
เบส คือ สารที่รับโปรตอน (Proton acceptor) จากกรด



ดังนั้นจะได้ว่า

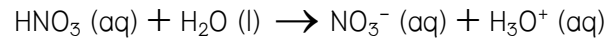


ตัวอย่างเช่น การแตกตัวในน้ำของกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เกิดสมดุลขึ้นดังสมการ



ในทิศทางไปข้างหน้า H_2O ทำหน้าที่เป็นเบส เนื่องจากรับ H^+ มาจากกรด HF และ HF ทำหน้าที่เป็นกรด เพื่อเกิดปฏิกิริยาให้ได้ F^- และ H_3O^+ และเมื่อพิจารณาในทิศทางย้อนกลับ F^- ทำหน้าที่เป็นเบส เนื่องจากรับ H^+ มาจาก H_3O^+ ที่ทำหน้าที่เป็นกรด เพื่อเกิดปฏิกิริยาให้ได้ HF และ H_2O

กรดและเบสที่จำนวน H^+ ต่างกัน 1 ตัว จะเรียกรวมกันว่าเป็นคู่กรด-เบส (Conjugate pair) ซึ่งกันและกัน จากตัวอย่างข้างต้นจึงกล่าวได้ว่า F^- จะเป็นคู่เบสของกรด HF หรือ H_3O^+ จะเป็นคู่กรดของ H_2O เป็นต้น ในกรณีของ H_2O สามารถทำหน้าที่ให้และรับ H^+ ได้ หรือเป็นได้ทั้งกรดและเบส เรียกสารที่มีสมบัติลักษณะนี้ว่า แอมโฟเทอริกหรือแอมฟิโปรติก (Amphoteric หรือ Amphiprotic substance) เช่น



(กรด₁) (เบส₂) (เบส₁) (กรด₂)



(เบส₁) (กรด₂) (กรด₁) (เบส₂)

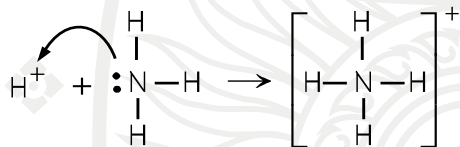
อย่างไรก็ตาม ทฤษฎีกรด-เบสของบรอนสเตด-ลาวรี ยังมีข้อจำกัดคือ สามารถใช้ได้กับสารที่ให้และรับ H⁺ ได้เท่านั้น หรือต้องมี H⁺ อยู่ในโมเลกุล ทำให้ทฤษฎีนี้อธิบายสารบางชนิดไม่ได้ เช่น BF₃ ไม่มี H⁺ อยู่ในโมเลกุล แต่มีสมบัติเป็นกรด เป็นต้น

6.2.3 ทฤษฎีกรด-เบสของลิวอิส นักเคมีชาวอเมริกัน กิลเบิร์ต นิวตัน ลิวอิส (Gilbert Newton Lewis) ได้เสนอนิยามของกรด-เบส คือ

กรด คือ สารที่รับคู่อิเล็กตรอน (Electron pair acceptor)

เบส คือ สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน (Electron pair donor)

เช่น



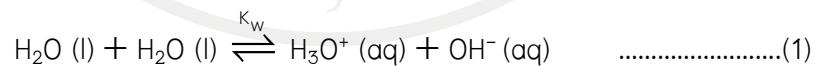
โดย NH₃ เป็นเบส ให้คู่อิเล็กตรอนแก่ H⁺ และ H⁺ เป็นกรด คือรับคู่อิเล็กตรอนมาจาก NH₃ จากนิยามกรด-เบสที่ได้กล่าวมาทั้งหมดสามารถสรุปความหมายของกรด-เบส ได้ดังนี้

กรด คือ สารที่สามารถให้ H⁺ หรือ รับคู่อิเล็กตรอนได้

เบส คือ สารที่สามารถรับ H⁺ หรือ ให้คู่อิเล็กตรอนได้

6.2 การแตกตัวของน้ำ

น้ำบริสุทธิ์มีสมบัติเป็นกลาง เป็นได้ทั้งกรดและเบส (Amphoteric หรือ Amphiprotic substance) เพราะสามารถแตกตัวให้ไฮโดรเนียมไอออน (H₃O⁺) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ในปริมาณที่เท่ากัน ดังสมการที่ (1)



$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] ; K_w = \text{ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ}$$

เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 25 °C K_w มีค่าเท่ากับ 1×10⁻¹⁴

ดังนั้น $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ และจากสมการ (6.1) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ จะได้ว่า น้ำบริสุทธิ์มีสภาพเป็นกลาง

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

สารละลายจะเป็นกรดเมื่อ $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

สารละลายจะเป็นเบสเมื่อ $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

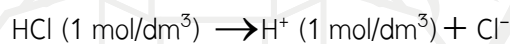
6.3 การแตกตัวของกรดและเบส

กรดและเบสเมื่อละลายในน้ำ หรือตัวทำละลายอื่น ๆ จะเกิดการแตกตัวแตกต่างกันไป กรดแก่จะสามารถแตกตัวในน้ำให้ H^+ ได้มากกว่ากรดอ่อน เช่นเดียวกับเบสแก่จะรับ H^+ ได้มากกว่าเบสอ่อน แต่ในกรณีที่ตัวทำละลายไม่ใช่ น้ำ การแตกตัวของกรดและเบสจะขึ้นอยู่กับตัวทำละลายนั้น ๆ

ในกรณีที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย สามารถให้ความหมายของกรดแก่และเบสแก่ กับกรดอ่อนและเบสอ่อน ได้ดังนี้

6.3.1 กรดแก่และเบสแก่

กรดแก่ หมายถึง กรดที่สามารถแตกตัวได้หมด 100 % เช่น กรด HCl จะแตกตัวให้ H^+ 100% ดังนั้น ถ้ามีกรด HCl เข้มข้น 1 mol/dm^3 จะแตกตัวให้ H^+ 1 mol/dm^3 เป็นต้น



เบสแก่ หมายถึง เบสที่สามารถรับ H^+ ได้ 100 % หรือ แตกตัวให้ OH^- ได้ 100 % เช่น เบส NaOH เข้มข้น 1 mol/dm^3 จะแตกตัวให้ OH^- 1 mol/dm^3 เป็นต้น



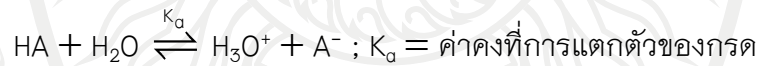
ตัวอย่างสารละลายกรดแก่และเบสแก่บางชนิดในน้ำ แสดงดังตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 สารละลายกรดแก่และเบสแก่บางชนิดในน้ำ

กรดแก่		เบสแก่	
สูตร	ชื่อ	สูตร	ชื่อ
HClO ₄	กรดเปอร์คลอริก	LiOH	ลิเทียมไฮดรอกไซด์
HCl	กรดไฮโดรคลอริก	NaOH	โซเดียมไฮดรอกไซด์
H ₂ SO ₄	กรดซัลฟูริก	KOH	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
HNO ₃	กรดไนตริก	RbOH	รูบิเดียมไฮดรอกไซด์
HI	กรดไฮโดรไอโอดิก	CsOH	ซีเซียมไฮดรอกไซด์
HBr	กรดไฮโดรโบรมิก	Ca(OH) ₂	แคลเซียมไฮดรอกไซด์
		Sr(OH) ₂	สตรอนเทียมไฮดรอกไซด์
		Ba(OH) ₂	แบเรียมไฮดรอกไซด์

6.3.2 กรดอ่อนและเบสอ่อน

กรดอ่อน หมายถึง กรดที่สามารถแตกตัวได้บางส่วน เช่น CH₃COOH, HCN, HF, H₂CO₃, H₃PO₄, H₂S และ H₂SO₃ เป็นต้น กรดอ่อน (HA) เมื่อละลายน้ำจะเกิดสมดุลของปฏิกิริยา ดังนี้



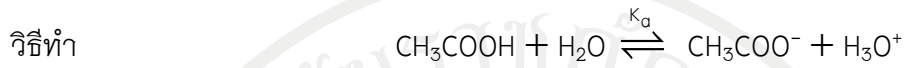
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA] - [H_3O^+]}; C_{HA} = [HA] - [H_3O^+]$$

ถ้า $[H_3O^+] = [A^-] \ll [HA]$ ดังนั้น $C_{HA} \approx [HA]$

จะได้
$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}}$$

สามารถหาค่าความเข้มข้นของกรดที่แตกตัวได้จาก $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_{HA}}$

ตัวอย่างที่ 6.1 จงหาค่าความเข้มข้นของโปรตอน (H^+) ที่แตกตัวมาจากการละลายกรด CH_3COOH เข้มข้น 0.2 mol/dm^3 ในน้ำ (K_a ของ CH_3COOH เท่ากับ 1.8×10^{-5})



จาก
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_{CH_3COOH}}$$

จะได้ $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = x$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times (0.2 - x)}$$

ในกรณีที่ค่า $K_a \ll 0.2 \text{ mol/dm}^3$ ค่า x จะมีค่าน้อยมาก สามารถตัดทิ้งได้

ดังนั้น
$$[H_3O^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.2} = 0.0019 \text{ mol/dm}^3$$

เบสอ่อน หมายถึง เบสที่สามารถแตกตัวได้บางส่วน เช่น NH_3 , CH_3NH_2 , $Al(OH)_3$ และ $Mg(OH)_3$ เป็นต้น เบสอ่อน (B) เมื่อละลายน้ำจะเกิดสมดุลของปฏิกิริยา ดังนี้



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[BOH] - [OH^-]} ; C_B = [B] - [OH^-]$$

ถ้า $[BH^+] = [OH^-] \ll [B]$ ดังนั้น $C_B \approx [B]$

จะได้
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B}$$

สามารถหาค่าความเข้มข้นของเบสที่แตกตัวได้จาก $[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_B}$

ตัวอย่างที่ 6.2 ถ้าละลาย NH_3 0.1 mol/dm^3 ในน้ำ จะหาค่าความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์-ไอออน (OH^-) ที่แตกตัวออกมาได้เท่าไร (K_b ของ NH_3 เท่ากับ 1.8×10^{-5})



จาก
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [\text{NH}_3]}$$

จะได้ $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times (0.1 - x)}$$

ในกรณีที่ค่า $K_b \ll 0.1 \text{ mol/dm}^3$ ค่า x จะมีค่าน้อยมาก สามารถตัดทิ้งได้

ดังนั้น
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times (0.1)} = 0.0013 \text{ mol/dm}^3$$

6.4 การคำนวณ pH และ pOH

สารละลายกรดหรือเบสที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ส่วนใหญ่ที่ทำการศึกษามีความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือ H^+ อยู่ในช่วง 10 ถึง $10^{-14} \text{ mol/dm}^3$ หรือเพื่อความสะดวกจึงแสดงในรูปของฟังก์ชันลอการิทึม และกำหนดเป็นค่า pH (Potential of hydrogen ion) ซึ่งมีสูตรดังนี้

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ หรือ } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

หรือสามารถเขียนในรูปของค่า pOH คือ $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

สำหรับน้ำบริสุทธิ์ที่ 25°C จะมี $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ คือมีค่า pH และ pOH เท่ากับ 7 แสดงการคำนวณค่า pH ดังนี้

$$\text{pH} = -\log (10^{-7}) = -(-7) = 7$$

$$\text{pOH} = -\log (10^{-7}) = -(-7) = 7$$

และจาก $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ จะได้ว่า $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 7 + 7 = 14$

6.4.1 การหา pH, pOH ของกรดแก่และเบสแก่

กรดแก่จะแตกตัวให้โปรตอน (H^+) 100 % หรือเกือบ 100 % ในกรณีของกรด H_2SO_4 (แตกตัวครั้งที่ 1; $H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$ ประมาณ 98 %) ดังนั้น ในการคำนวณหาค่า pH สามารถคำนวณจากความเข้มข้นทั้งหมดของโปรตอน [H^+] ที่มีอยู่ได้เลย

ตัวอย่างที่ 6.3 จงคำนวณ [H_3O^+], [OH^-], pH และ pOH ของสารละลาย HCl เข้มข้น 0.050 mol/dm³

วิธีทำ $[H_3O^+] = [HCl] = 0.050 \text{ mol/dm}^3$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{[0.050]} = 2 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

$$pH = -\log (0.050) = 1.3$$

$$pOH = -\log (2 \times 10^{-13}) = 12.7$$

จะเห็นว่า สามารถหาค่า pOH จากสารละลายกรดได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่าง $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ หรือ $pH + pOH = 14$

ในกรณีของเบสแก่จะแตกตัวให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) 100 % เช่นเดียวกัน ดังนั้น ในการคำนวณหาค่า pOH สามารถคำนวณจากความเข้มข้นทั้งหมดของไฮดรอกไซด์ไอออน [OH^-] ที่มีอยู่ได้เลย

ตัวอย่างที่ 6.4 จงคำนวณ [H_3O^+], [OH^-], pH และ pOH ของสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.020 mol/dm³

วิธีทำ $[OH^-] = [NaOH] = 0.020 \text{ mol/dm}^3$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[0.020]} = 5 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$$

$$pOH = -\log (0.020) = 1.7$$

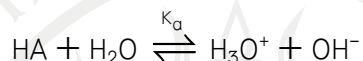
$$pH = -\log (5 \times 10^{-13}) = 12.3$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ในกรณีเบสก็เช่นเดียวกัน สามารถหาค่า pH จากสารละลายเบสได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่าง $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ หรือ $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

6.4.2 การหา pH, pOH ของกรดอ่อนและเบสอ่อน

จากหัวข้อ 6.3.2 กรดอ่อนจะแตกตัวได้บางส่วน เมื่อกรดอ่อน (HA) ละลายน้ำ จะเกิดสมดุลของปฏิกิริยา ดังนี้



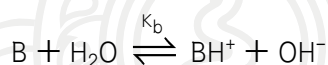
ดังนั้น ก่อนที่จะทำการหาค่า pH ของกรดอ่อน จะคำนวณหาความเข้มข้นของ H_3O^+ ที่แตกตัวได้จาก

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\log(\sqrt{K_a \times C_{\text{HA}}})$$

ถ้าการแตกตัวของกรดอ่อนมีค่าน้อยมาก (K_a มีค่าน้อยมาก ๆ) จะได้ $C_{\text{HA}} \approx [\text{HA}]$

ในกรณีของเบสอ่อนก็เช่นเดียวกับกรดอ่อนคือ จะแตกตัวได้บางส่วน เมื่อเบสอ่อน (B) ละลายน้ำจะเกิดสมดุลของปฏิกิริยา ดังนี้



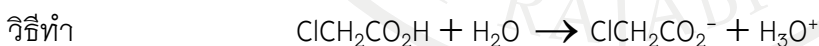
ดังนั้น ก่อนที่จะทำการหาค่า pOH ของเบสอ่อน จะคำนวณหาความเข้มข้นของ OH^- ที่แตกตัวได้จาก

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_{\text{B}}}$$

$$\text{pOH} = -\log(\sqrt{K_b \times C_{\text{B}}})$$

ถ้าการแตกตัวของเบสอ่อนมีค่าน้อยมาก (K_b มีค่าน้อยมาก ๆ) จะได้ $C_{\text{B}} \approx [\text{B}]$

ตัวอย่างที่ 6.5 จงคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH และ pOH ของสารละลายโคลโรอะซิติกเอซิด ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) 0.01 mol/dm^3 (K_a ของ $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ เท่ากับ 1.36×10^{-3})



จาก $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{HA}}}$

แทนค่า $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.36 \times 10^{-3} \times 0.01} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{3.7 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

คำนวณหาค่า $\text{pH} = -\log(3.7 \times 10^{-3}) = 2.4$

$$\text{pOH} = -\log(2.7 \times 10^{-12}) = 11.6$$

ตัวอย่างที่ 6.6 จงคำนวณ $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH และ pOH ของสารละลายไตรเมทิลเอมีน $((\text{CH}_3)_3\text{N})$ 0.05 mol/dm^3 (K_b ของ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ เท่ากับ 6.5×10^{-5})



จาก $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_B}$

แทนค่า $[\text{OH}^-] = \sqrt{6.5 \times 10^{-5} \times 0.05} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

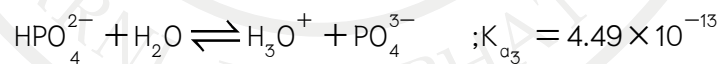
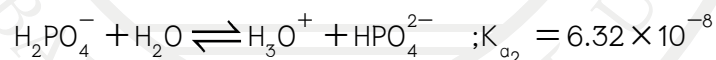
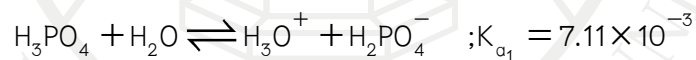
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-3}} = 5.6 \times 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

คำนวณหาค่า $\text{pOH} = -\log(1.8 \times 10^{-3}) = 2.7$

$$\text{pH} = -\log(5.6 \times 10^{-12}) = 11.3$$

6.5 กรดและเบสชนิดหลายโปรตอน

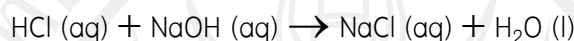
สารละลายกรดและเบสบางตัวสามารถให้และรับโปรตอนได้มากกว่า 1 โปรตอน ตัวอย่างสารละลายกรด เช่น H_2SO_4 , H_3CO_3 และ H_3PO_4 และสารละลายเบส เช่น $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ เป็นต้น สามารถเขียนสมการการแตกตัวของกรด H_3PO_4 ได้ดังนี้



จะเห็นว่าค่าการแตกตัวของกรดจะลดลงหรือน้อยมากในการแตกตัวครั้งที่ 2 และ ครั้งที่ 3 ($K_{a_1} \gg K_{a_2} > K_{a_3}$)

6.6 ปฏิกริยาสะเทินระหว่างกรดและเบส

ปฏิกริยาการสะเทิน (Neutralization) คือ ปฏิกริยาระหว่างกรดและเบส โดยจำนวนโมลของ H^+ จากกรด (ในรูป H_3O^+) ทำปฏิกริยาพอดีกับจำนวนโมลของ OH^- จากเบส เกิดผลิตภัณฑ์คือ เกลือและน้ำ คำว่าการสะเทิน ยังหมายถึงการทำให้เป็นกลาง หรือ pH เท่ากับ 7 เช่น ปฏิกริยาระหว่างสารละลายกรด HCl กับ NaOH จะได้ผลิตภัณฑ์คือ เกลือ NaCl และน้ำ pH ของสารละลายเท่ากับ 7 หรือมีสภาพเป็นกลาง



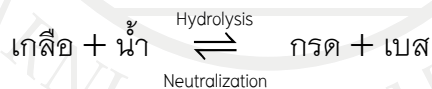
ในปฏิกริยาที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Non-aqueous) มีความเป็นไปได้น้อยที่จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ อย่างไรก็ตาม กรดทำปฏิกริยากับเบสจะมีการให้โปรตอนเสมอ (ตามทฤษฎีกรด-เบส ของบรอนสเตด-ลาวรี) ตัวอย่างปฏิกริยาสะเทินที่เป็นได้ตามนิยามกรด-เบสที่แตกต่างกัน และไม่มีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์



ปฏิกริยาสะเทินเป็นทั้งปฏิกริยาคายความร้อน และดูดความร้อน ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาระหว่าง NaOH กับ HCl เป็นปฏิกริยาคายความร้อน ส่วนปฏิกริยาระหว่าง $NaHCO_3$ กับ CH_3COOH เป็นปฏิกริยาดูดความร้อน เป็นต้น

6.7 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส

ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส หมายถึง ปฏิกริยาของสารกับน้ำ แล้วทำให้สารละลายมี pH เปลี่ยนแปลงไปทำให้ได้สารละลายที่มีสมบัติเป็นกรด เบส หรือกลาง ซึ่งจัดเป็นปฏิกริยาผันกลับของปฏิกริยาสะเทินที่เกิดขึ้นจากกรดที่ทำปฏิกริยากับเบส ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ดังนี้



ไฮโดรไลซิสของเกลือ คือ ปฏิกริยาระหว่างเกลือหรือไอออนจากเกลือกับน้ำ แล้วเกิด H_3O^+ หรือ OH^- ทำให้สารละลายที่ได้มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส โดยจะแบ่งเกลือตามลักษณะการไฮโดรไลซิสได้ ดังตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 ชนิดของเกลือและไอออนที่เกิดไฮโดรไลซิส

ชนิดของเกลือ	ไอออนที่เกิดไฮโดรไลซิส	pH
กรดแก่-เบสแก่	-	7
กรดอ่อน-เบสแก่	ไอออนลบ	> 7
กรดแก่-เบสอ่อน	ไอออนบวก	< 7
กรดอ่อน-เบสอ่อน	ไอออนบวกและลบ	
	$K_a = K_b$	7
	$K_a > K_b$	< 7
	$K_a < K_b$	> 7

ตัวอย่างไฮโดรไลซิสของเกลือบางชนิด

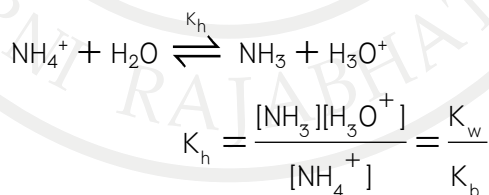
CH₃COONa: เกลือที่มาจากกรดอ่อน (CH₃COOH) และเบสแก่ (NaOH)

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

ดังนั้น สามารถคำนวณ pH ของเกลือได้จาก $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a}}$

เมื่อ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log[\text{OH}^-])$$

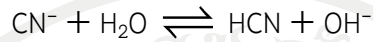
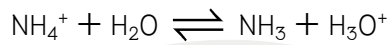
NH₄Cl: เกลือที่มาจากกรดแก่ (HCl) และเบสอ่อน (NH₃)

ดังนั้น สามารถคำนวณ pH ของเกลือได้จาก $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w [\text{NH}_4^+]}{K_b}}$

เมื่อ $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

NH_4CN : เกลือที่มาจากกรดอ่อน (HCN) และเบสอ่อน (NH_3)



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a \times K_b}$$

ตัวอย่างที่ 6.7 จงคำนวณหา $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ และ pH ของสารละลายเกลืออะซิเตท (CH_3COONa) 0.100 mol/dm^3 (K_a ของ CH_3COOH เท่ากับ 1.8×10^{-5})

วิธีทำ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_h} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

$$\text{จาก } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a}}$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14} \times 0.100}{1.8 \times 10^{-5}}} = 7.53 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{7.53 \times 10^{-6}} = 1.33 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.33 \times 10^{-9}) = 8.88$$

6.8 สารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์ คือ สารละลายที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลง pH ได้ ค่า pH ของสารละลายจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเจือจางหรือทำให้เข้มข้นขึ้น หรือเมื่อมีการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ปริมาณหนึ่ง (จำนวนเล็กน้อย) ลงไปในสารละลาย อย่างไรก็ตาม ถ้ามีการเติมกรดแก่หรือเบสแก่ลงไปปริมาณที่มาก จะทำให้ความเป็นบัฟเฟอร์เสียไปหรือค่า pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงได้ ดังนั้น การเปลี่ยนแปลง pH จะขึ้นอยู่กับค่าความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ (Buffer capacity; β) ซึ่งหมายถึง จำนวนโมลของกรดแก่หรือเบสแก่ที่เติมลงในสารละลายบัฟเฟอร์ 1 ลิตร แล้วทำให้ pH เปลี่ยนแปลง 1 หน่วย และความจุของสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของกรดอ่อนต่อเกลือของกรดอ่อน และความเข้มข้นรวมของสารละลาย (คิริพร จันทรศิริ, 2547 : 172) สารละลายบัฟเฟอร์แบ่งออกได้เป็น บัฟเฟอร์กรดและบัฟเฟอร์เบส

6.8.1 บัฟเฟอร์กรด ประกอบด้วยกรดอ่อนกับเกลือของกรดอ่อน เช่น สารละลาย บัฟเฟอร์ที่ประกอบไปด้วยกรด CH_3COOH กับเกลือ CH_3COO^- (ค่า $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$)

การหาค่า pH สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของค่า K_a



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

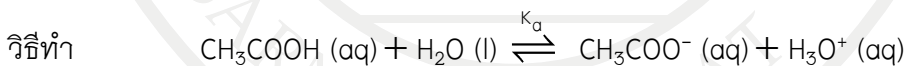
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

หรือใช้สมการของเฮนเดอร์สัน-เฮสเซนบอส (Henderson-Hasselbalch equation) (Oxtoby, D.W., Nachtrieb, N.H. and Freeman, W.A., 1994 : 337)

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad \text{หรือ} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

ตัวอย่างที่ 6.8 สารละลายบัฟเฟอร์ประกอบไปด้วย CH_3COOH เข้มข้นเท่ากับ 0.200 mol/dm^3 กับ CH_3COONa เข้มข้นเท่ากับ 0.200 mol/dm^3 โดยมีปริมาตรอย่างละ 10.0 cm^3 (K_a ของ CH_3COOH เท่ากับ 1.8×10^{-5})

- จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์
- จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 1.0 cm^3 0.100 mol/dm^3 HCl
- จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 2.0 cm^3 0.100 mol/dm^3 NaOH



ก. หาค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

$$\text{จาก} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{acid}]}{[\text{salt}]}$$

$$= -\log K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log \frac{[0.200]}{[0.200]}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

$$= 4.74 - \log(1)$$

$$= 4.74 - 0$$

$$\therefore \text{pH} = 4.74$$

ข. จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 1.0 cm^3 0.100 mol/dm^3 HCl
เมื่อเติมกรด HCl ลงไปในสารละลาย จะเกิดการเพิ่ม H_3O^+ ทำให้ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
เพิ่มขึ้น และ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ลดลง



หาความเข้มข้นของ CH_3COOH ที่เพิ่มขึ้น

$$\begin{aligned} \text{โมล } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่เพิ่มขึ้น} &= \text{โมล } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ เริ่มต้น} + \text{โมล } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ ที่เติม} \\ &= \left(\frac{0.200 \times 10.0}{1000} \right) + \left(\frac{0.100 \times 1.0}{1000} \right) \\ &= 0.002 + 0.0001 \\ &= 0.0021 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้น } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่เพิ่มขึ้น} &= \left(\frac{0.0021 \times 1000}{21.0} \right) \\ &= 0.1 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

หาความเข้มข้นของ CH_3COO^- ที่ลดลง

$$\begin{aligned} \text{โมล } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ ที่เหลือ} &= \text{โมล } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ เริ่มต้น} - \text{โมล } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ ที่ใช้ไป} \\ &= \left(\frac{0.200 \times 10.0}{1000} \right) - \left(\frac{0.100 \times 1.0}{1000} \right) \\ &= 0.002 - 0.0001 \\ &= 0.0019 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้น } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ ที่เหลือ} &= \left(\frac{0.0019 \times 1000}{21.0} \right) \\ &= 0.090 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้น สามารถคำนวณหาค่า pH ได้ ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.74 - \log \frac{[0.1]}{[0.09]} \\ &= 4.74 - 0.046 \\ \text{pH} &= 4.69 \end{aligned}$$

ค. จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 2.0 cm^3 0.100 mol/dm^3

NaOH

เมื่อเติมกรด NaOH ลงไปในสารละลาย จะเกิดการเพิ่ม OH^- ทำให้ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ลดลง และ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ เพิ่มขึ้น



หาความเข้มข้นของ CH_3COOH ที่ลดลง

$$\begin{aligned} \text{โมล } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่เหลือ} &= \text{โมล } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ เริ่มต้น} - \text{โมล } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่ใช้ไป} \\ &= \left(\frac{0.200 \times 10.0}{1000} \right) - \left(\frac{0.100 \times 2.0}{1000} \right) \\ &= 0.002 - 0.0002 \\ &= 0.0018 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้น } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่เหลือ} &= \left(\frac{0.0018 \times 1000}{22} \right) \\ &= 0.082 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

หาความเข้มข้นของ CH_3COO^- ที่เพิ่มขึ้น

$$\begin{aligned} \text{โมล } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ ที่เพิ่มขึ้น} &= \text{โมล } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ เริ่มต้น} + \text{โมล } \text{OH}^- \text{ ที่เติม} \\ &= \left(\frac{0.200 \times 10.0}{1000} \right) + \left(\frac{0.100 \times 2.0}{1000} \right) \\ &= 0.002 + 0.0002 \\ &= 0.0022 \text{ mol} \end{aligned}$$

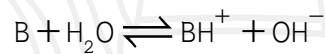
$$\begin{aligned} \text{ความเข้มข้น } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ ที่เพิ่มขึ้น} &= \left(\frac{0.0022 \times 1000}{22} \right) \\ &= 0.1 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้น สามารถคำนวณหาค่า pH ได้ ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.74 - \log \frac{[0.082]}{[0.1]} \\ &= 4.74 + 0.086 \\ \text{pH} &= 4.83 \end{aligned}$$

6.8.2 บัฟเฟอร์เบส ประกอบด้วยเบสอ่อนกับเกลือของเบสอ่อน เช่น สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบไปด้วยเบส NH_3 กับเกลือ NH_4^+ (ค่า $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)

การหาค่า pOH สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ของค่า K_b



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

หรือใช้สมการของเฮนเดอร์สัน-เฮสเซนบอส (Henderson-Hasselbalch equation)

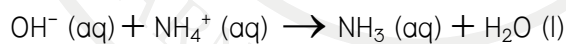
$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$
 หรือ $\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]}$

กลไกในการรักษาสภาพ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์

ในกรณีที่มีการเติมกรดลงในบัฟเฟอร์เบส จะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้



ในกรณีที่มีการเติมเบสลงในบัฟเฟอร์เบส จะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้



ตัวอย่างที่ 6.9 จงหาน้ำหนักของ NH_4Cl ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 ปริมาตร 250 cm^3 กำหนดให้ สารละลาย NH_4OH ที่ใช้ เข้มข้น 0.50 mol/dm^3 และ K_b ของ NH_3 เท่ากับ 1.8×10^{-5}

วิธีทำ จากค่า $\text{pH} = 10$ คิดเป็นค่า $\text{pOH} = 14 - 10 = 4$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

$$4 = 4.74 - \log \frac{[0.50]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

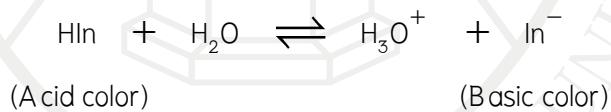
$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.091 \text{ mol / dm}^3$$

มวลโมเลกุลของ NH_4Cl เท่ากับ 53.49 g/mol

$$\text{จะได้ น้ำหนัก (g) ของ } \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{0.091 \times 250}{1000} \times 53.39 = 1.21 \text{ g}$$

6.9 อินดิเคเตอร์กรด-เบส

อินดิเคเตอร์กรด-เบส คือ สารที่ใช้บอกความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ส่วนใหญ่จะเป็นสารกรดอินทรีย์หรือเบสอินทรีย์ อินดิเคเตอร์บางตัวอาจมีสี บางตัวก็ไม่มีสี โมเลกุลของสารเหล่านี้จะรวมตัวกับโปรตอน (H^+ หรือ H_3O^+) หรือแตกตัวให้โปรตอน แล้วทำให้โครงสร้างภายในโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป ทำให้เกิดสารที่มีสีแตกต่างไปจากเดิม (ศุภชัย ใช้เทียบวงศ์, 2546 : 162) โดยการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์สามารถพิจารณาได้จากสมการต่อไปนี้

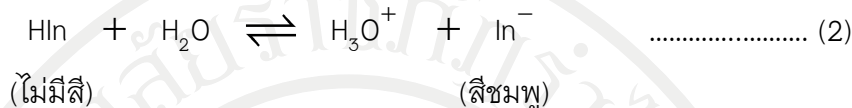


เมื่อ HIn คือ สัญลักษณ์ของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปกรด

In^- คือ สัญลักษณ์ของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปเบส

HIn และ In^- จะให้สีที่แตกต่างกัน สีของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปของ HIn เรียกว่า รูปสีในกรด (Acid color) ส่วนสีที่อยู่ในรูป In^- เรียกว่า รูปสีในเบส (Basic color) ดังนั้น ในสารละลายที่มีค่า $[\text{H}_3\text{O}^+]$ สูง อินดิเคเตอร์ก็จะอยู่ในรูปสีในกรด หรือ HIn เป็นส่วนมาก แต่ถ้าในสารละลายมีค่า $[\text{OH}^-]$ สูง อินดิเคเตอร์ก็จะอยู่ในรูปสีในเบส หรือ In^- เป็นส่วนมาก อยู่ในรูป HIn เป็นส่วนน้อย ตัวอย่างเช่น ฟีนอล์ฟทาลีน ถ้ามี H_3O^+ มาก หรือสารละลายเป็นกรด ก็จะรวมกับ In^- ได้เป็น HIn ได้มาก จะเห็นสารละลายใสไม่มีสี แต่ถ้าอยู่ในสารละลายที่มี OH^- มาก หรือสารละลายเป็นเบส OH^- จะทำปฏิกิริยากับ H_3O^+ ทำให้ความเข้มข้นของ H_3O^+ ลดลง ซึ่งจะมี

ผลทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ In^- มากขึ้น จึงเห็นสารละลายในรูปของ In^- คือ เห็นเป็นสีชมพู แสดงดังสมการที่ (2) ตัวอย่างของอินดิเคเตอร์อื่น ๆ และช่วง pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสี (pH range transition) แสดงดังตารางที่ 6.4

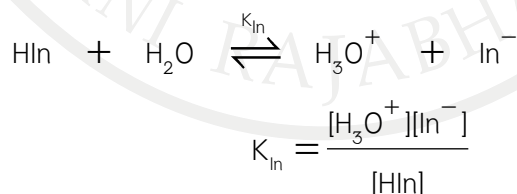


ตารางที่ 6.4 อินดิเคเตอร์บางชนิดสำหรับกรด-เบส และช่วง pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสี

อินดิเคเตอร์	ช่วง pH ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสี	pK_{In}
	รูปกรด - รูปเบส	
Methyl violet (เมทิลไวโอเลต)	(Yellow) 0.0 – 1.6 (Blue)	0.8
Thymol blue (ไทมอลบลู)	(Red) 1.2 – 2.8 (Yellow)	1.5
Methyl yellow (เมทิลเยลโล)	(Red) 2.9 – 4.0 (Yellow)	3.3
Methyl orange (เมทิลออเรนจ์)	(Red) 3.1 – 4.4 (Yellow–orange)	3.7
Bromphenol blue (บรอมฟินอลบลู)	(Yellow) 3.0 – 4.6 (Blue)	3.8
Bromcresol green (บรอมครีซอลกรีน)	(Yellow) 4.0 – 5.4 (Blue)	4.7
Methyl red (เมทิลเรด)	(Red) 4.2 – 6.2 (Yellow)	5.1
Bromthymol blue (บรอมไทมอลบลู)	(Yellow) 6.0 – 7.6 (Blue)	7.0
Natural red (เนเจอร์อลเรด)	(Yellow) 6.8 – 8.4 (Red)	7.6
Phenolphthalein (ฟีนอล์ฟทาลีน)	(Colorless) 8.2 – 10.0 (Red)	9.4
Thymolphthalein (ไทมอล์ฟทาลีน)	(Colorless) 9.3 – 10.5 (Blue)	9.9
Alizarin yellow R (อะลิซารีนเยลโล)	(Yellow) 10 – 12 (Red)	11.0

ที่มา: (High school chemistry guide, 2016)

จากตารางที่ 6.4 ค่า pK_{In} คือค่า pH ของอินดิเคเตอร์ ซึ่งหามาจากความสัมพันธ์ดังนี้



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยสุราษฎร์ธานี

$$\text{pK}_{\text{In}} = \text{pH} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

ถ้า $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$ หรือ $[\text{In}^-] \geq [\text{HIn}] 10$ เท่า จะเห็นเฉพาะสีของ In^- นั่นคือ

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log 10 = \text{pK}_{\text{In}} + 1$$

ถ้า $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}$ หรือ $[\text{In}^-] \leq [\text{HIn}] 10$ เท่า จะเห็นเฉพาะสีของ HIn นั่นคือ

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} - \log 10 = \text{pK}_{\text{In}} - 1$$

ดังนั้น จะได้ช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ = $\text{pK}_{\text{In}} \pm 1$ ซึ่งค่าที่ได้จากการคำนวณเป็นค่าโดยประมาณเท่านั้น (ศิริพร จันทศิริ, 2547 : 216)

6.10 การไทเทรตกรด-เบส และกราฟการไทเทรตแบบต่าง ๆ

การไทเทรตกรด-เบส คือ วิธีวิเคราะห์หาปริมาณสารที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบส โดยนำสารละลายกรดที่ปริมาตรค่าหนึ่ง (Titrand; ไม่ทราบความเข้มข้น) มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานเบสแก่ (Titrant: ทราบความเข้มข้นแน่นอน) หรือนำสารละลายเบสที่ปริมาตรค่าหนึ่ง (Titrand; ไม่ทราบความเข้มข้น) มาไทเทรตกับ Titrant ที่เป็นสารละลายมาตรฐานกรดแก่ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดยอาศัยหลักปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralization) ระหว่างกรดและเบส โดยจำนวนโมลของ H^+ จากกรด (ในรูป H_3O^+) ทำปฏิกิริยาพอดีกับจำนวนโมลของ OH^- จากเบส เกิดผลิตภัณฑ์ คือ เกลือและน้ำ ที่จุดยุติจะทำให้ทราบปริมาตรของตัวไทเทรนต์ (Titrant) ที่ใช้ไป จึงสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของกรดหรือเบสตัวอย่างได้ ดังสมการนี้

$$aC_{\text{titrant}} bV_{\text{titrant}} = cC_{\text{titrand}} dV_{\text{titrand}}$$

โดยที่ a, b, c และ d คือสัดส่วนโมลที่ทำปฏิกิริยา

การหาจุดยุติในการไทเทรตกรด-เบส สามารถทำได้หลายวิธี เช่น

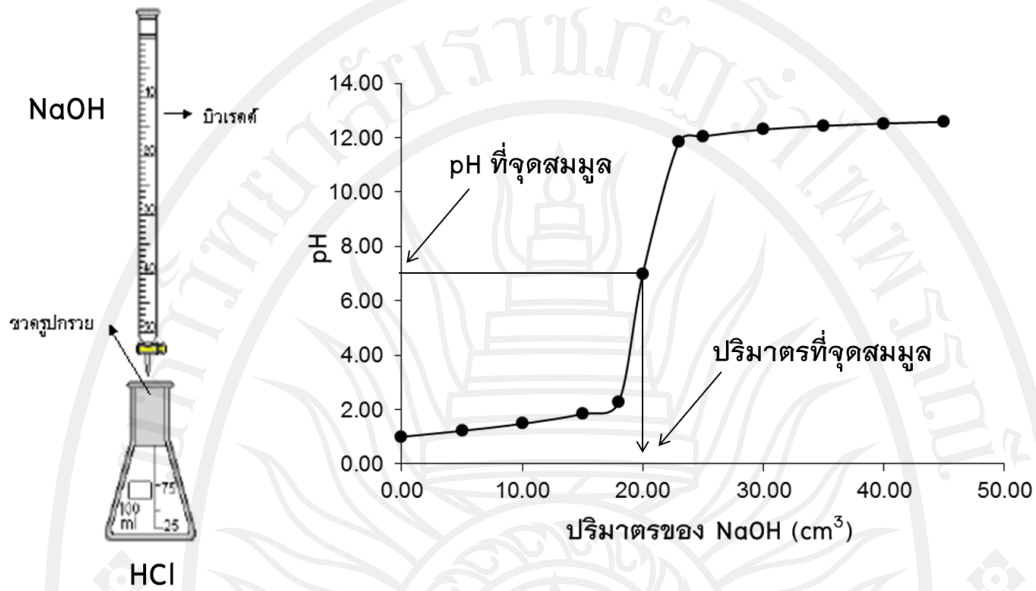
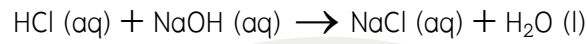
6.10.1 การใช้เครื่องมือ

เครื่องมือที่นำมาใช้ในการหาจุดยุติของการไทเทรตกรด-เบส มีอยู่หลายชนิด เช่น เครื่องวัด pH (pH-meter) เครื่องมือวัดค่าการนำไฟฟ้าและเครื่องวัดแสง เป็นต้น

6.10.1.1 การไทเทรตกรด-เบส โดยใช้เครื่องวัด pH

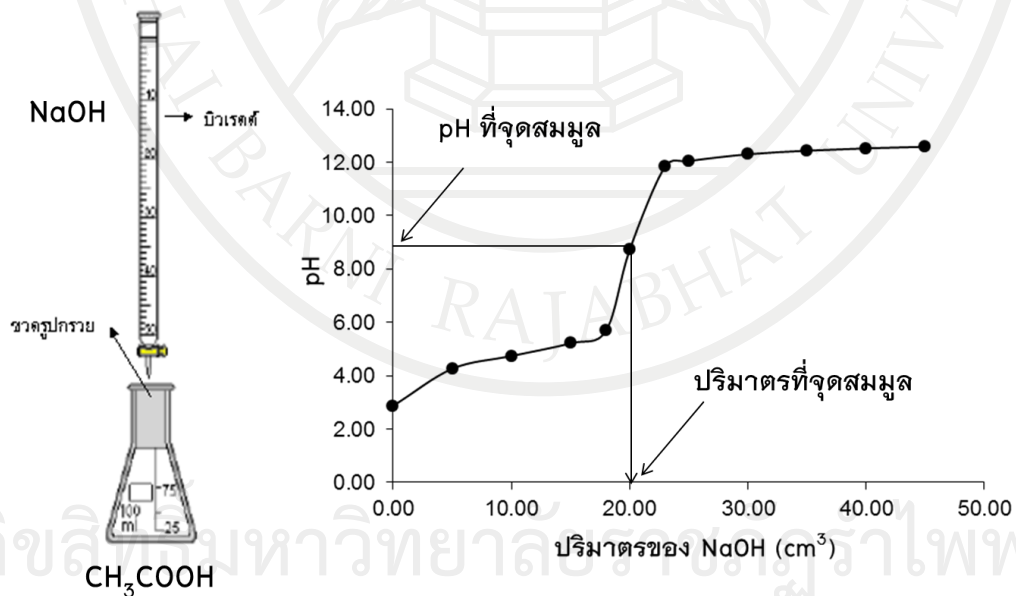
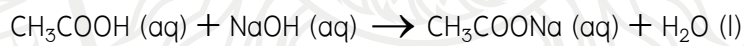
เครื่องวัด pH จะให้ค่า pH ที่ปริมาตรไทเทรนต์ค่าต่าง ๆ ที่ปล่อยลงไป ในสารละลายไทเทรนต์เมื่อนำค่า pH มาพล็อตกราฟกับปริมาตรของไทเทรนต์ จะได้กราฟความสัมพันธ์ที่สามารถหาค่า pH ที่จุดยุติ และปริมาตรของไทเทรนต์ที่จุดยุติได้ ตัวอย่างกราฟการไทเทรตกรด-เบสต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 6.1-6.3

กราฟการไทเทรตกรดแก่-เบสแก่ (pH ที่จุดสมมูลเท่ากับ 7)



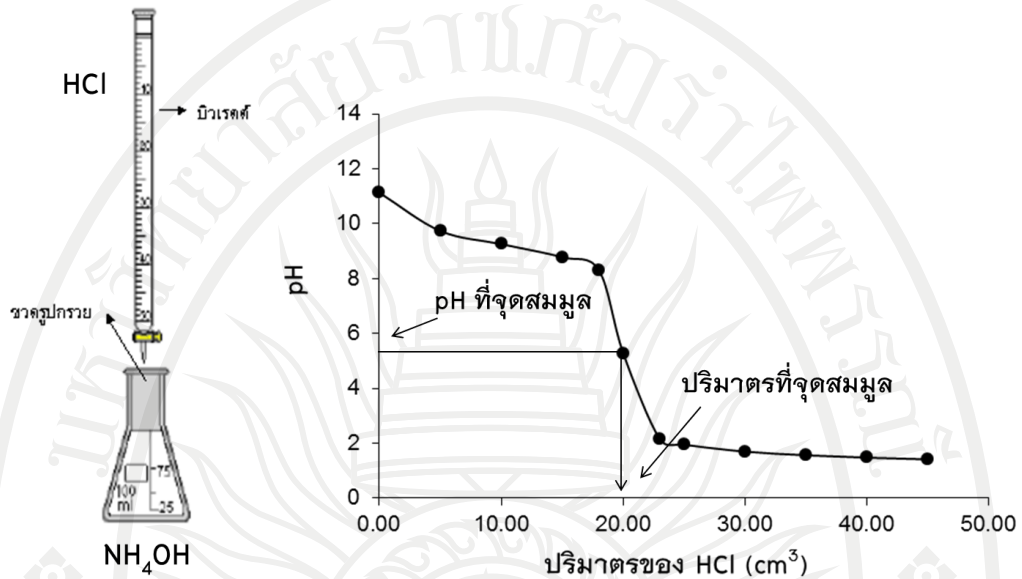
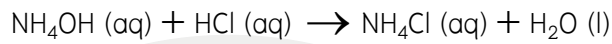
ภาพที่ 6.1 การไทเทรตกรดแก่-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH

กราฟการไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ (pH ที่จุดสมมูลมากกว่า 7)



ภาพที่ 6.2 การไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH

กราฟการไทเทรตเบสอ่อน-กรดแก่ (pH ที่จุดสมมูลจะน้อยกว่า 7)

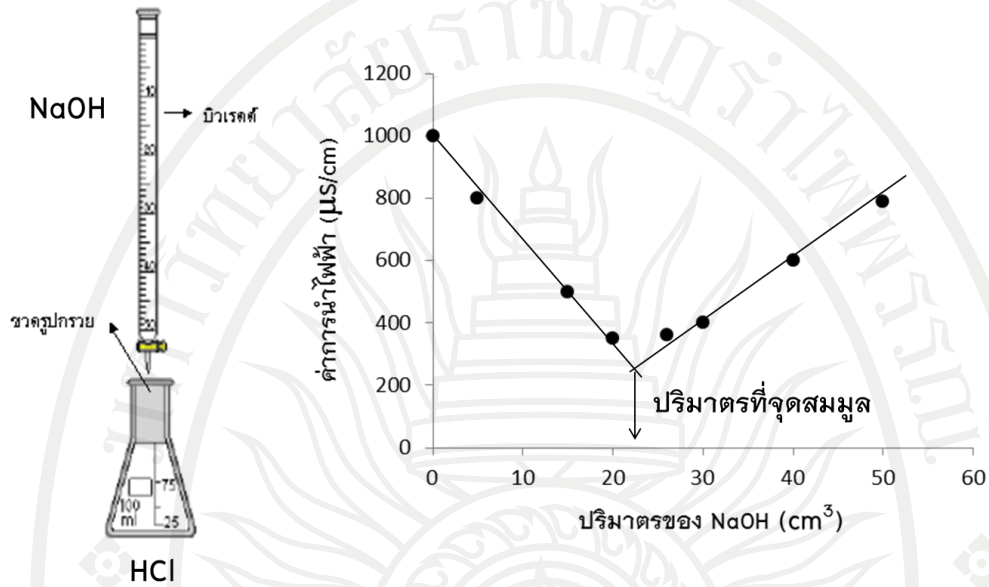
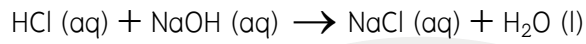


ภาพที่ 6.3 การไทเทรตเบสอ่อน-กรดแก่ โดยใช้เครื่องวัด pH

6.10.1.2 การไทเทรตกรด-เบส โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า

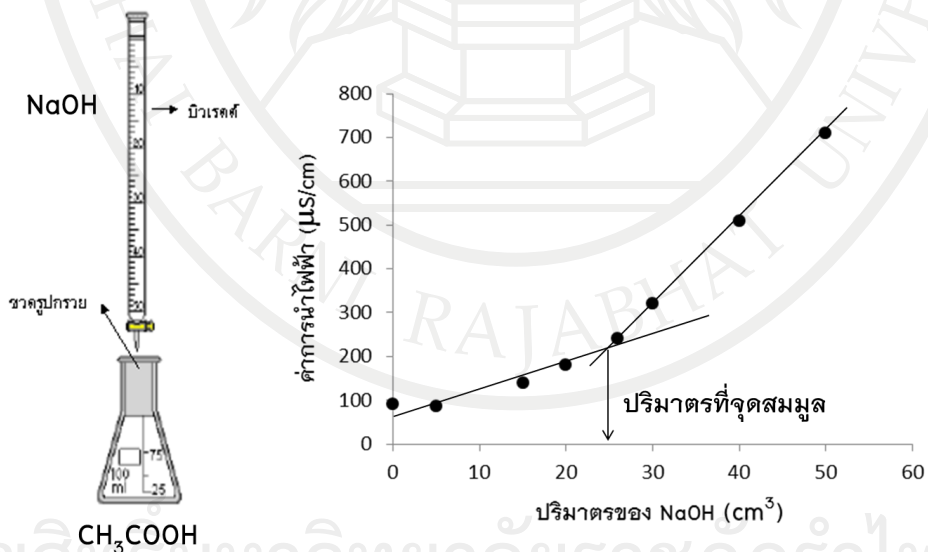
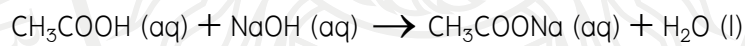
เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ปริมาตรไทเทรนต์ค่าต่าง ๆ ที่ปล่อยลงไปในการละลายไทเทรนต์ เมื่อนำค่าการนำไฟฟ้ามาพล็อตกราฟกับปริมาตรของไทเทรนต์ จะได้กราฟลักษณะรูปตัววี (V) และหาปริมาตรของไทเทรนต์ที่จุดยุติได้ ตัวอย่างกราฟการไทเทรตกรด-เบสต่าง ๆ แสดงได้ดังภาพที่ 6.4 และ 6.5

กราฟการไทเทรตกรดแก่-เบสแก่



ภาพที่ 6.4 การไทเทรตกรดแก่-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า

กราฟการไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่



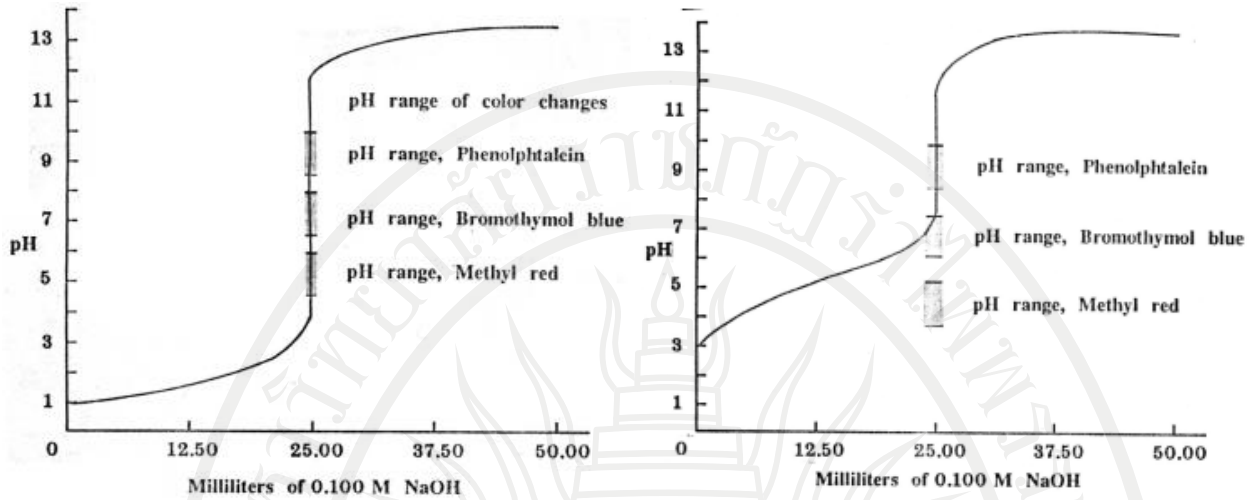
ภาพที่ 6.5 การไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า

6.10.2 การใช้อินดิเคเตอร์

จุดสมมูล (Equivalent point) คือจุดที่สารละลายมาตรฐานทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายตัวอย่าง ส่วนจุดยุติ (End point) คือจุดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสี ดังนั้นอินดิเคเตอร์ที่ช่วยบอกจุดยุติในสารละลายกรด-เบส จะต้องเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้จุดยุติที่มีค่า pH ที่จุดกึ่งกลางช่วงการเปลี่ยนสีใกล้เคียง หรือตรงกับจุดสมมูลของปฏิกิริยามากที่สุด นอกจากนี้ การเลือกใช้อินดิเคเตอร์กรด-เบส ต้องพิจารณาสีที่ปรากฏจะต้องมีความเข้มมากพอที่จะมองเห็นได้ง่าย หรือเห็นการเปลี่ยนสีได้ชัดเจน เพราะถ้าใช้อินดิเคเตอร์ไม่เหมาะสม อาจจะทำให้จุดยุติอยู่ห่างจากจุดสมมูลมาก ทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อนได้ ตัวอย่างอินดิเคเตอร์ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 6.9

การเลือกอินดิเคเตอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาระหว่างกรดกับเบส เพราะที่จุดสมมูลของแต่ละปฏิกิริยานั้น มีค่า pH ที่ต่างกันซึ่งช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จะเกิดขึ้นในช่วง 2 หน่วย pH ตัวอย่างการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่ pH ของสารละลายผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการไทเทรต เมื่อถึงจุดสมมูลมีค่าใกล้เคียง 7 ก็ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่มีช่วง pH ของการเปลี่ยนสีใกล้เคียงกับ 7 เช่น บรอมไธมอลบลู จะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงิน ในช่วง pH 6.0-7.6 เป็นต้น

กราฟของการไทเทรตจะช่วยในการเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ดี เพราะกราฟจะแสดงค่า pH ของสารละลายขณะไทเทรต ตั้งแต่ก่อนจุดสมมูล ที่จุดสมมูล และหลังจุดสมมูล จุดที่ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงมาก ซึ่งเป็นจุดสมมูลนั้นจะช่วยบอกช่วง pH ของอินดิเคเตอร์ที่จะเลือกใช้ได้ ตัวอย่างกราฟที่ช่วยในการพิจารณาเลือกอินดิเคเตอร์ แสดงดังภาพที่ 6.6



(ก)

(ข)

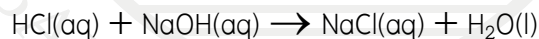
ภาพที่ 6.6 (ก) การไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสแก่ (ข) การไทเทรตระหว่างกรดอ่อนกับเบสแก่

ที่มา: (สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้, 2557)

6.11 แผนภาพการไทเทรตโดยการคำนวณ

เมื่อรู้ความเข้มข้นของสารละลายกรดและเบส สามารถสร้างแผนภาพการไทเทรตได้ โดยการคำนวณหาค่า pH ที่ปริมาตรต่าง ๆ ของตัวไทเทรนต์ แล้วนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และปริมาตรของไทเทรนต์

6.11.1 การสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดแก่และเบสแก่ ตัวอย่างได้ดังนี้
การไทเทรต 0.1000 mol/dm^3 HCl ปริมาตร 20.00 cm^3 ด้วย 0.1000 mol/dm^3 NaOH



ที่จุดเริ่มต้น ปริมาตร NaOH = 0.00 cm^3

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log [0.1000] \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ที่ปริมาตร NaOH = 10.00 cm³

HCl จะทำปฏิกิริยากับ NaOH ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เกลือ NaCl กับน้ำ ดังนั้น
จำนวนโมลของ HCl จะลดลง (NaOH ทำปฏิกิริยาหมด)

โมล HCl ที่เหลือ = โมล HCl เริ่มต้น - โมล HCl ที่ใช้ไป

$$= \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 10.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= 0.002 - 0.001$$

$$= 0.001 \text{ mol}$$

คิดเป็นความเข้มข้นของ HCl = $\frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{30.00 \text{ cm}^3} = 0.033 \text{ mol / dm}^3$

ดังนั้น pH = $-\log [0.033] = 1.48$

หมายเหตุ ที่ปริมาตรอื่น ๆ NaOH ก่อนจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดัง
ตารางที่ 6.5

ที่ปริมาตร NaOH = 20.00 cm³

HCl จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH จุดนี้คือจุดสมมูล ซึ่งที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรด
แก่-เบสแก่ pH = 7

ที่ปริมาตร NaOH = 30.00 cm³

หลังจุดสมมูล จะคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH ที่เหลือ

โมล NaOH ที่เหลือ = โมล NaOH สุดท้าย - โมล NaOH ที่จุดสมมูล

$$= \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 30.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= 0.003 - 0.002$$

$$= 0.001 \text{ mol}$$

คิดเป็นความเข้มข้นของ NaOH = $\frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{50.00 \text{ cm}^3} = 0.02 \text{ mol / dm}^3$

$$\text{pOH} = -\log [0.02] = 1.70$$

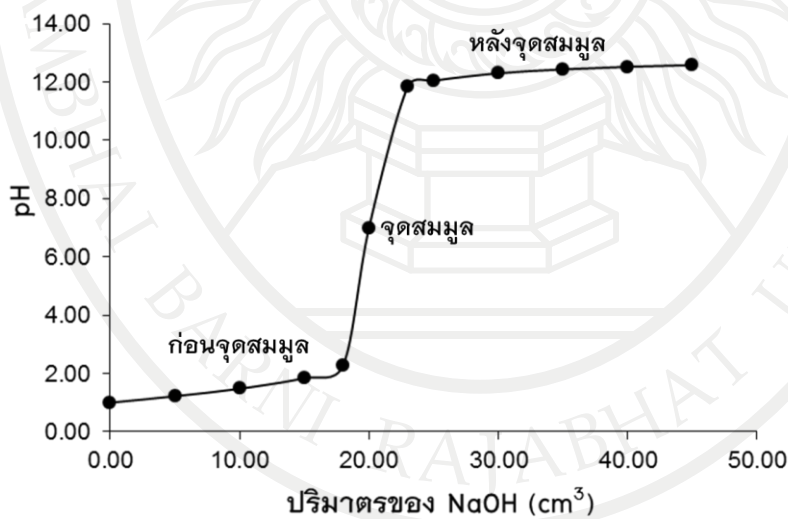
ดังนั้น $\text{pH} = 14 - 1.70 = 12.30$

หมายเหตุ ที่ปริมาตร NaOH อื่น ๆ หลังจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดังตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 ค่า pH ที่ปริมาตร NaOH ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ

ปริมาตร NaOH (cm ³)	pH	ปริมาตร NaOH (cm ³)	pH
0.00	1.00	22.00	11.84
5.00	1.22	25.00	12.05
10.00	1.48	30.00	12.30
15.00	1.85	35.00	12.44
18.00	2.28	40.00	12.52
20.00	7.00	45.00	12.59

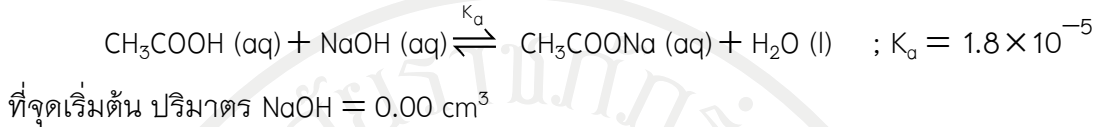
จากตารางสามารถสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่ ได้ดังภาพที่ 6.7



ภาพที่ 6.7 แผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดแก่-เบสแก่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

6.11.2 การสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดอ่อนและเบสแก่ ตัวอย่างเช่น
การไทเทรต $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$ ปริมาตร 20.00 cm^3 ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$



การหาค่า pH ของกรดอ่อน $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ที่ใช้ในการคำนวณจะต้องคิดค่า K_a ด้วย เนื่องจาก
กรดอ่อนแตกตัวได้บางส่วน ($[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COOH}]$) จะได้ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times C_{\text{HA}}}$

$$\text{ดังนั้น } \text{pH} = -\log(\sqrt{K_a \times C_{\text{HA}}}) = -\log(1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$

ที่ปริมาตร $\text{NaOH} = 10.00 \text{ cm}^3$

CH_3COOH จะทำปฏิกิริยากับ NaOH ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เกลือ CH_3COONa กับน้ำ ดังนั้น
ในช่วงต้นจะเกิดระบบบัฟเฟอร์กรดขึ้น คือ มีจำนวนโมลของกรดอ่อน CH_3COOH เหลือในระบบ
(NaOH ทำปฏิกิริยาหมด) และเกลือของกรดอ่อน CH_3COONa เกิดขึ้น การคำนวณหาค่า pH

อาจจะใช้สมการของเฮนเดอร์สัน-เฮสเซนบอส $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$

โมล CH_3COOH ที่เหลือ = โมล CH_3COOH เริ่มต้น - โมล CH_3COOH ที่ใช้ไป

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 10.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) \\ &= 0.002 - 0.001 \\ &= 0.001 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{คิดเป็นความเข้มข้นของ } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ ที่เหลือ} = \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{30.00 \text{ cm}^3}$$

$$= 0.033 \text{ mol/dm}^3$$

ความเข้มข้นของ CH_3COONa ที่เกิดขึ้น = ความเข้มข้นของ CH_3COOH ที่ใช้ไป

$$= \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{30.00 \text{ cm}^3}$$

$$= 0.033 \text{ mol/dm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \text{pH} &= \text{p}K_a - \log \frac{[0.033]}{[0.033]} \\ &= -\log (1.8 \times 10^{-5}) - \log (1) \\ &= 4.74 \end{aligned}$$

หมายเหตุ ที่ปริมาตรอื่น ๆ ของ NaOH ก่อนจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดังตารางที่ 6.6

ที่ปริมาตร NaOH = 20.00 cm³

CH₃COOH จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH จุดนี้คือจุดสมมูล ซึ่งที่จุดสมมูลของการไทเทรตกรดอ่อน-เบสแก่ pH > 7 การหาค่า pH จะหาความเข้มข้นของ OH⁻ จากเกลือของกรดอ่อนที่เกิดการไฮโดรไลซิส ดังนั้นสามารถคำนวณ pH ของเกลือได้ดังนี้

$$\text{หาจำนวนโมลของ CH}_3\text{COONa ที่เกิดขึ้น} = \frac{0.001 \text{ mol / dm}^3 \times 20 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 0.002 \text{ mol}$$

$$\text{คิดเป็นความเข้มข้นของ CH}_3\text{COONa ที่เกิดขึ้น} = \frac{0.002 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{40.00 \text{ cm}^3} = 0.05 \text{ mol/dm}^3$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{K_w [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_a}} \\ &= \sqrt{\frac{10^{-14} [0.05]}{1.8 \times 10^{-5}}} \\ &= \sqrt{2.78 \times 10^{-11}} \end{aligned}$$

จะได้ $\text{pOH} = 5.28$

และ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

$$= 14 - 5.28$$

$$\text{pH} = 8.72$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ที่ปริมาตร NaOH = 30.00 cm³

หลังจุดสมมูล จะคำนวณหาความเข้มข้นของ NaOH ที่เหลือ

โมล NaOH ที่เหลือ = โมล NaOH สุดท้าย - โมล NaOH ที่จุดสมมูล

$$= \left(\frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 30.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol/dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right)$$

$$= 0.003 - 0.002$$

$$= 0.001 \text{ mol}$$

$$\text{คิดเป็นความเข้มข้นของ NaOH} = \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{50.00 \text{ cm}^3} = 0.02 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log [0.02] = 1.70$$

ดังนั้น $\text{pH} = 14 - 1.70$

$$= 12.30$$

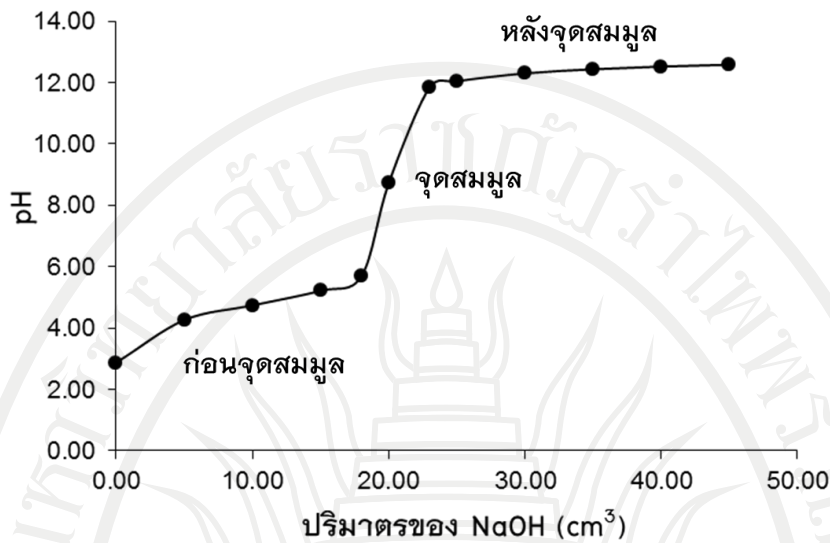
หมายเหตุ ที่ปริมาตร NaOH อื่น ๆ หลังจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดังตารางที่ 6.6

ตารางที่ 6.6 ค่า pH ที่ปริมาตร NaOH ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ

ปริมาตร NaOH (cm ³)	pH	ปริมาตร NaOH (cm ³)	pH
0.00	2.87	22.00	11.84
5.00	4.26	25.00	12.05
10.00	4.74	30.00	12.30
15.00	5.22	35.00	12.44
18.00	5.69	40.00	12.52
20.00	8.72	45.00	12.59

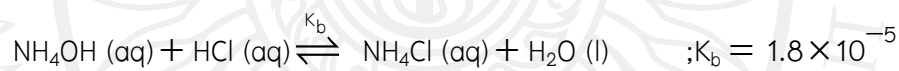
จากตารางสามารถสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่ ได้ดังภาพที่ 6.8

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



ภาพที่ 6.8 แผนภาพการไทเทรตระหว่างกรดอ่อน-เบสแก่

6.11.3 การสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างเบสอ่อนและกรดแก่ ตัวอย่างเช่น การไทเทรต $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ ปริมาตร 20.00 cm^3 ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$



ที่จุดเริ่มต้น ปริมาตร HCl = 0.00 cm^3

การหาค่า pH หรือ pOH ของเบสอ่อน $[\text{OH}^-]$ ที่ใช้ในการคำนวณจะต้องคิดค่า K_b ด้วย เนื่องจากเบสอ่อนแตกตัวได้บางส่วน ($[\text{OH}^-] \neq [\text{NH}_4\text{OH}]$) จะได้ $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C_B}$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \text{pOH} &= -\log(\sqrt{K_b \times C_B}) \\ &= -\log(1.34 \times 10^{-3}) \\ &= 2.87 \\ \text{pH} &= 14 - 2.87 \\ &= 11.13 \end{aligned}$$

ที่ปริมาตร HCl = 10.00 cm³

NH₄OH จะทำปฏิกิริยากับ HCl ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เกลือ NH₄Cl กับน้ำ ดังนั้น ในช่วงต้น จะเกิดระบบบัฟเฟอร์เบสขึ้น คือ มีจำนวนโมลของเบสอ่อน NH₄OH เหลือในระบบ (HCl ทำปฏิกิริยาหมด) และเกลือของเบสอ่อน NH₄Cl เกิดขึ้น การคำนวณหาค่า pOH อาจจะใช้สมการของ เฮนเดอร์สัน-เฮสเซนบอช (Henderson - Hasselbalch equation)

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

โมล NH₄OH ที่เหลือ = โมล NH₄OH เริ่มต้น - โมล NH₄OH ที่ใช้ไป

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 10.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) \\ &= 0.002 - 0.001 \\ &= 0.001 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นความเข้มข้นของ NH}_4\text{OH ที่เหลือ} &= \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{30.00 \text{ cm}^3} \\ &= 0.033 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ NH₄Cl ที่เกิดขึ้น = ความเข้มข้นของ NH₄OH ที่ใช้ไป

$$\begin{aligned} &= \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{30.00 \text{ cm}^3} \\ &= 0.033 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{pK}_b - \log \frac{[0.033]}{[0.033]} \\ &= -\log (1.8 \times 10^{-5}) - \log (1) \\ &= 4.74 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \text{pH} &= 14 - 4.74 \\ &= 9.26 \end{aligned}$$

หมายเหตุ ที่ปริมาตรอื่น ๆ ของ HCl ก่อนจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดังตาราง ที่ 6.7

ที่ปริมาตร HCl = 20.00 cm³

NH₄OH จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ HCl จุดนี้คือจุดสมมูล ซึ่งที่จุดสมมูลของการไทเทรตเบสอ่อน-กรดแก่ pH < 7 การหาค่า pH จะหาความเข้มข้นของ H₃O⁺ จากเกลือของเบสอ่อนที่เกิดการไฮโดรไลซิส ดังนั้นสามารถคำนวณ pH ของเกลือได้ดังนี้

$$\text{หาจำนวนโมลของ NH}_4\text{Cl ที่เกิดขึ้น} = \frac{0.001 \text{ mol / dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 0.002 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นความเข้มข้นของ NH}_4\text{Cl ที่เกิดขึ้น} &= \frac{0.002 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{40.00 \text{ cm}^3} \\ &= 0.05 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\frac{K_w [\text{NH}_4^+]}{K_b}} \\ &= \sqrt{\frac{10^{-14} [0.05]}{1.8 \times 10^{-5}}} \\ &= \sqrt{2.78 \times 10^{-11}} \\ \text{pH} &= 5.28 \end{aligned}$$

ที่ปริมาตร HCl = 30.00 cm³

หลังจุดสมมูล จะคำนวณหาความเข้มข้นของ HCl ที่เหลือ

โมล HCl ที่เหลือ = โมล HCl สุดท้าย - โมล HCl ที่จุดสมมูล

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 30.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) - \left(\frac{0.1000 \text{ mol / dm}^3 \times 20.00 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) \\ &= 0.003 - 0.002 \\ &= 0.001 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นความเข้มข้นของ HCl} &= \frac{0.001 \text{ mol} \times 1000 \text{ cm}^3}{50.00 \text{ cm}^3} \\ &= 0.02 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log [0.02]$$

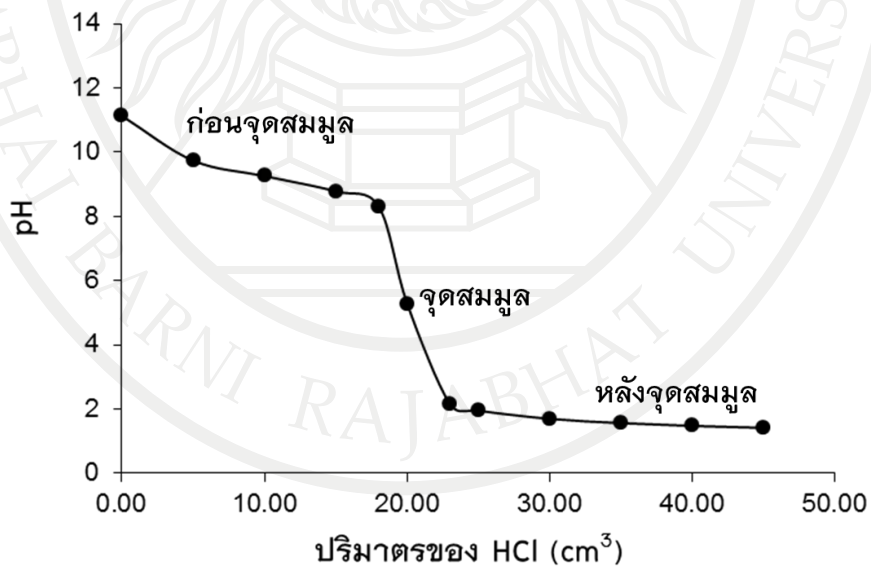
$$= 1.70$$

หมายเหตุ ที่ปริมาตร HCl อื่น ๆ หลังจุดสมมูลคิดได้ทำนองเดียวกัน แสดงค่าดังตารางที่ 6.7

ตารางที่ 6.7 ค่า pH ที่ปริมาตร HCl ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณ

ปริมาตร HCl (cm ³)	pH	ปริมาตร HCl (cm ³)	pH
0.00	11.13	22.00	2.16
5.00	9.74	25.00	1.95
10.00	9.26	30.00	1.70
15.00	8.78	35.00	1.56
18.00	8.31	40.00	1.48
20.00	5.28	45.00	1.41

จากตารางสามารถสร้างแผนภาพการไทเทรตระหว่างเบสอ่อน-กรดแก่ ได้ดังภาพที่ 6.9



ภาพที่ 6.9 แผนภาพการไทเทรตระหว่างเบสอ่อน-กรดแก่

6.12 ประโยชน์ของการไทเทรตกรด-เบส

ตัวอย่างประโยชน์ของการไทเทรตกรด-เบส เช่น

6.12.1 การทำมาตรฐานกรด-เบส เช่น การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ NaOH ด้วยสารละลาย KHP ที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน

6.12.2 การวิเคราะห์หากรดตัวอย่าง เช่น การหาปริมาณกรดอะซิติก (CH_3COOH) ในตัวอย่างน้ำส้มสายชู หรือการหาปริมาณกรดแอสคอร์บิก (วิตามินซี) ในตัวอย่างผลไม้

6.12.3 การวิเคราะห์หาปริมาณเบสตัวอย่าง เช่น การหาปริมาณแคลเซียม-คาร์บอเนต (CaCO_3) ในยาลดกรด

6.13 สรุป

การไทเทรตกรด-เบส คือ กระบวนการหาปริมาณกรดหรือเบส โดยวิธีใช้สารละลายมาตรฐานกรดหรือเบสที่ทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอน ให้ทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจในตัวอย่าง โดยอาศัยหลักปฏิกิริยาการสะเทินระหว่างกรดและเบส โดยจำนวนโมลของ H^+ จากกรดทำปฏิกิริยาพอดีกับจำนวนโมลของ OH^- จากเบส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือและน้ำ ที่จุดยุติจะทำให้ทราบปริมาตรของตัวไทแทรนด์ที่ใช้ไป จึงสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของกรดหรือเบสในตัวอย่างได้ และในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นในสารละลาย ซึ่งค่า pH ของสารละลายสามารถติดตามได้โดยการใช้เครื่อง pH-meter หรือคำนวณจากความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการไทเทรต จึงสามารถสร้างแผนภาพการไทเทรตได้ โดยพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และปริมาตรของไทแทรนด์ แล้วนำกราฟที่ได้มาหาจุดสมมูล ซึ่งกราฟของการไทเทรตจะช่วยให้การเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ อินดิเคเตอร์กรด-เบสส่วนใหญ่จะเป็นสารกรดอินทรีย์หรือเบสอินทรีย์ อินดิเคเตอร์บางตัวอาจมีสี บางตัวก็ไม่มีสี เมื่อรวมตัวกับ H^+ หรือแตกตัวให้ H^+ แล้วจะทำให้เกิดสารที่มีสีแตกต่างไปจากเดิมโดยทั่วไปแล้วเทคนิคการไทเทรตกรด-เบส เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวกสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณกรดหรือเบสในตัวอย่าง แต่ผู้ทำการวิเคราะห์ควรจะต้องมีความรู้พื้นฐานในเรื่องของกรด-เบสมาก่อน เพื่อให้การวิเคราะห์ดำเนินไปด้วยขั้นตอนที่ถูกต้อง

แบบฝึกหัดบทที่ 6

- จงคำนวณหาค่า $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH และ pOH ของสารละลายต่อไปนี้
 - $0.015 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$
 - $0.05 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 - $0.08 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCN}$ ($K_a = 4 \times 10^{-10}$)
- จงคำนวณหาค่า pH ของเกลือ $0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONH}_4$
(K_a ของ $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$, K_b ของ $\text{NH}_3 = 1.8 \times 10^{-5}$)
- จงแสดงวิธีการคำนวณเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.00 และ 10.00
- สารละลายบัฟเฟอร์ประกอบด้วย $0.200 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ กับ $0.200 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ และมีปริมาตรอย่างละ 10.0 cm^3 (K_b ของ NH_4OH เท่ากับ 1.8×10^{-5})
 - จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์
 - จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 1.0 cm^3 $0.100 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$
 - จงคำนวณ pH ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากเติม 1.0 cm^3 $0.100 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$
- จงหาปริมาตรสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.1 mol/dm^3 ที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยาสะเทินกับกรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.1 mol/dm^3 จำนวน 50 cm^3 ที่ผสมกับกรด HCl เข้มข้น 0.01 mol/dm^3 จำนวน 40 cm^3
- การไทเทรตเบสอ่อนด้วยกรดแก่โดยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี (Potentiometry) ลักษณะกราฟที่ได้ควรจะเป็นลักษณะใด (วาดรูปกราฟ ระบุชื่อแกน x และ y และช่วง pH ที่น่าจะเป็นจุดสมมูล)
- การไทเทรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่โดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า ลักษณะกราฟที่ได้ควรจะเป็นลักษณะใด (วาดรูปกราฟ ระบุชื่อแกน x และ y และช่วง pH ที่น่าจะเป็นจุดสมมูล)
- จงหา pH ของการไทเทรตกรด H_2SO_4 เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ปริมาตร 10.00 cm^3 ด้วย NaOH เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ที่สภาวะต่าง ๆ ดังนี้
 - เริ่มต้นที่ยังไม่ได้ปล่อย NaOH จากบิวเรต
 - ที่ปริมาตร NaOH 10.00 cm^3
 - ที่ปริมาตร NaOH 20.00 cm^3
 - ที่ปริมาตร NaOH 30.00 cm^3

9. น้ำส้มสายชูตัวอย่างปริมาตร 25.00 cm^3 นำไปไทเทรตด้วยสารละลาย 0.2550 mol/dm^3 NaOH ใช้ปริมาตร NaOH ไป 31.75 cm^3 จงคำนวณ %w/v ของกรดอะซิติก (CH_3COOH) ในน้ำส้มสายชู
10. การวิเคราะห์หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ในยาลดกรดชนิดหนึ่ง ซึ่งได้เตรียมโดยละลายยาลดกรด 1.25 g ในน้ำ 20.00 cm^3 เติมกรด HCl 0.5 mol/dm^3 ลงไป 30.00 cm^3 แล้วนำไปกรอง แบ่งสารละลายที่กรองมา 10.00 cm^3 นำไปไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH 0.1 mol/dm^3 ปริมาตร 10.00 cm^3 จงหาร้อยละโดยมวลของ CaCO_3 ในยาลดกรดนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

เอกสารอ้างอิง

- ชุตินา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ : การกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). **เคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2557). **การไทเทรตกรด-เบส (Acid-base titration)**. (ออนไลน์). จาก : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/acid-base/C11-1.HTM>. 16 มีนาคม 2557.
- High school chemistry guide. (2016). **Color Change of Indicator in Acidic and Basic Solutions**. (Online). Available : <http://highschoolchemistryguide.com/color-change-of-indicator-in-acidic-and-basic-solutions/>. 10 March 2016.
- Oxtoby, D.W., Nachtrieb, N.H. and Freeman, W.A. (1994). **Chemistry Science of Change**. 2nd ed.. USA : Saunders College Publishing.

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 7

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 7 การไทเทรตแบบตกตะกอน

- 7.1 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน
- 7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกราฟของการไทเทรต
- 7.3 กราฟการไทเทรตสารละลายผสม
- 7.4 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน
- 7.5 การประยุกต์ใช้การไทเทรตแบบตกตะกอน
- 7.6 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายเกี่ยวกับกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนแบบต่าง ๆ ได้
2. บอกและอธิบายปัจจัยที่มีผลต่อกราฟการไทเทรตได้
3. สร้างกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนได้
4. อธิบายเกี่ยวกับกราฟการไทเทรตของสารละลายผสมได้
5. บอกชนิดและอธิบายเกี่ยวกับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบตกตะกอนได้
6. ยกตัวอย่างงานทางด้านเทคนิคการไทเทรตแบบตกตะกอนได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 7 เรื่อง การไทเทรตแบบตกตะกอนมาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย ทบทวนความรู้เกี่ยวกับการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก
3. ผู้สอนบรรยาย แนะนำแนวความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการไทเทรตแบบตกตะกอน
4. อธิบายและแสดงวิธีทำเกี่ยวกับการคำนวณค่าต่าง ๆ เพื่อสร้างกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอนแบบต่าง ๆ
5. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับประโยชน์ของการไทเทรตแบบตกตะกอน

6. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถาม
7. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำแบบฝึกหัดท้ายบทในคาบเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 7 เรื่อง การไทเทรตแบบตกตะกอน
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 7

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำโจทย์ตัวอย่างและแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลการสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 7

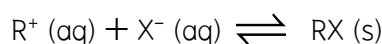
การไทเทรตแบบตกตะกอน

การไทเทรตแบบตกตะกอนส่วนใหญ่จะเกี่ยวกับการตกตะกอนสารพวกฮาโลเจน (Halogens) และไทโอไซยาเนต (Thiocyanate) เพื่อหาปริมาณโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างไอออนเงินกับสารกลุ่มนี้ แล้วได้เกลือของเงินที่ละลายน้ำได้ยาก วิธีนี้เรียกว่า อาร์เจนติเมตริ (Argentometry) สารหรือไอออนส่วนใหญ่ที่นิยมหาปริมาณด้วยวิธีนี้ เช่น คลอไรด์ (Cl^-), โบรไมด์ (Br^-) ไอโอไดด์ (I^-) และไทโอไซยาเนต (SCN^-) เป็นต้น หรือถ้าต้องการหาปริมาณไอออนเงิน (Ag^+) สามารถทำได้โดยเปลี่ยนมาใช้ตัวตกตะกอนเป็นสารละลายมาตรฐานของไอออนที่กล่าวมานี้ อย่างไรก็ตาม วิธีการไทเทรตแบบตกตะกอนนี้ใช้ได้กับสารเพียงไม่กี่ตัว เพราะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ยาก และถ้าสารละลายเจือจางมากไปเกิดการเกิดปฏิกิริยาจะช้า ซึ่งไม่เหมาะสมกับเทคนิคการไทเทรต อีกหนึ่งเหตุผลที่สำคัญคือจะมีการตกตะกอนร่วมที่มักเกิดขึ้นในหลาย ๆ ปฏิกิริยา ตัวอย่างธาตุที่หาปริมาณโดยวิธีวิเคราะห์โดยน้ำหนักได้ แต่ไม่สามารถวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรตได้ คือ สังกะสี (Zn) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) แมกนีเซียม (Mg) เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) และทองแดง (Cu) เป็นต้น (ซุติมา ศรีวิบูลย์, 2539 : 425)

7.1 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการตกตะกอน

กราฟที่ได้จากการไทเทรตปฏิกิริยาการตกตะกอน จะสร้างโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างค่า pR ($-\log [R^+]$, $R =$ ไทเทรนต์) หรือ pX ($-\log [X^-]$, $X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) เป็นแกน y และปริมาตรตัวไทเทรนต์ (R^+) เป็นแกน x ประโยชน์ของการสร้างกราฟ คือ ทำให้สามารถเลือกอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ และใช้ศึกษาหาจุดสมมูลของการไทเทรตได้ ซึ่งการสร้างกราฟจะมีลักษณะคล้าย ๆ กับการสร้างกราฟในการไทเทรตกรด-เบส โดยอาศัยการคำนวณและหลักการค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) ของตะกอน

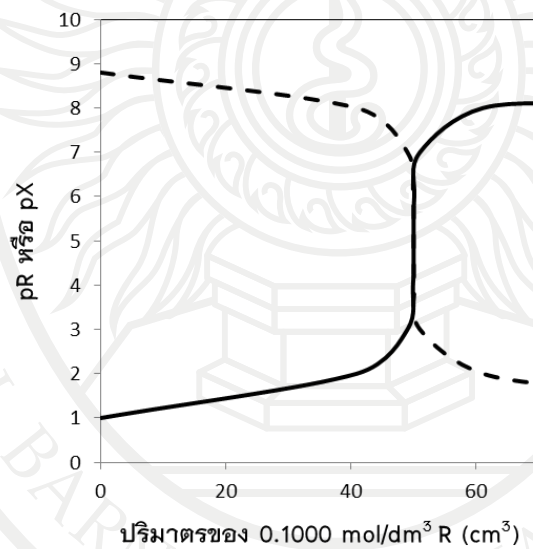
ปฏิกิริยาทั่วไปที่เกิดขึ้นสำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน ดังนี้



ถ้าทำการไทเทรตสารละลาย X เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย R เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ที่ปริมาตรต่าง ๆ ($K_{sp} = 1.00 \times 10^{-10}$) ได้ผลแสดงดังตารางที่ 7.1 และได้กราฟดังภาพที่ 7.1 (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 165)

ตารางที่ 7.1 การเปลี่ยนแปลงของตัวไทเทรนต์ (R) และสารละลายตัวอย่าง (X) ระหว่างการไทเทรต

ปริมาตร R (cm ³)	[R ⁺]	[X ⁻]	pR	pX
0.00	-	1.00×10^{-1}	-	1.00
40.90	40.9	1.00×10^{-2}	8.00	2.00
49.00	8.1	1.00×10^{-3}	7.00	3.00
49.90	0.9	1.00×10^{-4}	6.00	4.00
50.00	0.1	1.00×10^{-5}	5.00	5.00
50.10	0.1	1.00×10^{-6}	4.00	6.00
51.00	0.9	1.00×10^{-7}	3.00	7.00
61.10	10.1	1.00×10^{-8}	2.00	8.00



ภาพที่ 7.1 การไทเทรตแบบตกตะกอนของสารละลายตัวอย่าง X เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย R เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ในบทนี้จะขอยกตัวอย่างการสร้างกราฟการไทเทรตคลอไรด์ไอออน (Cl^-) (คู่มือใช้เทียบวงศ์, 2546 : 120-125) และโบรไมด์ไอออน (Br^-) (ศิริพร จันทศิริ, 2547 : 241) ด้วยสารละลายซิลเวอร์ไอออน (ไอออนเงิน) ซึ่งการคำนวณจะทำ 3 ช่วงของการไทเทรต คือ ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล ที่จุดสมมูล และช่วงหลังจุดสมมูล

ตัวอย่างที่ 7.1 จงสร้างกราฟการไทเทรต 0.1000 mol/dm^3 NaCl ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.1000 mol/dm^3 AgNO_3

วิธีทำ เขียนปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl} (\text{s})$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.82 \times 10^{-10}$$

ที่จุดเริ่มต้น: $\text{AgNO}_3 = 0.00 \text{ cm}^3$

$$[\text{Ag}^+] = 0$$

$$p[\text{Ag}^+] = -\log[0] = \text{หาค่าไม่ได้}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1000 \text{ mol/dm}^3$$

$$p[\text{Cl}^-] = -\log[0.1000] = 1.000$$

ที่ก่อนจุดสมมูล: $\text{AgNO}_3 = 10.00 \text{ cm}^3$

ช่วงก่อนจุดสมมูล AgNO_3 ที่เติมลงมาถูกทำปฏิกิริยากับ NaCl หมดไป ได้ตะกอน AgCl แต่ NaCl ยังเหลืออยู่ในระบบ และมี Cl^- อีกส่วนจากตะกอน AgCl ที่สามารถละลายได้เล็กน้อย ดังนั้น การคำนวณความเข้มข้นของ Cl^- ทำได้ดังนี้

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{ที่เหลือ}} + [\text{Cl}^-]_{\text{ที่มาจาก การแตกตัวของตะกอน AgCl}}$$

โดยที่ $[\text{Cl}^-]$ ที่มาจากการแตกตัวของตะกอน AgCl จะเท่ากับ $[\text{Ag}^+]$ ที่มีอยู่ในสารละลาย

$$[\text{Cl}^-] = ([\text{Cl}^-]_{\text{เริ่มต้น}} - [\text{Cl}^-]_{\text{ที่ใช้}}) + [\text{Ag}^+]$$

$$= \left\{ \left(\frac{0.1000 \times 50.00}{1000} - \frac{0.1000 \times 10.00}{1000} \right) \times \frac{1000}{50.00 + 10.00} \right\} + [\text{Ag}^+]$$

$$= 6.67 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^+]$$

เนื่องจากการแตกตัวหรือค่าการละลายของตะกอนมีค่าต่ำ ($K_{\text{sp}} = 1.82 \times 10^{-10}$)

จึงสมมติให้ $[\text{Ag}^+] \ll 6.67 \times 10^{-2}$

จะได้ $[\text{Cl}^-] = 6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

จาก $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.82 \times 10^{-10}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{6.67 \times 10^{-2}} = 2.73 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } [Ag^+] &= 2.73 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 & p[Ag^+] &= -\log [2.73 \times 10^{-9}] = 8.57 \\ [Cl^-] &= 6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 & p[Cl^-] &= -\log [6.67 \times 10^{-2}] = 1.17 \end{aligned}$$

ที่ก่อนจุดสมมูล: $AgNO_3 = 49.95 \text{ cm}^3$

ช่วงใกล้ถึงจุดสมมูล จะเหลือ NaCl อยู่ในระบบเล็กน้อย

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= ([Cl^-]_{\text{เริ่มต้น}} - [Cl^-]_{\text{ที่ใช้}}) + [Ag^+] \\ &= \left\{ \left(\frac{0.1000 \times 50.00}{1000} - \frac{0.1000 \times 49.95}{1000} \right) \times \frac{1000}{50.00 + 49.95} \right\} + [Ag^+] \\ &= 5.00 \times 10^{-5} + [Ag^+] \end{aligned}$$

เนื่องจากการแตกตัวหรือค่าการละลายของตะกอนมีค่าต่ำ ($K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$)

จึงสมมติให้ $[Ag^+] \ll 5.00 \times 10^{-5}$ (ถ้าไม่ต้องการผลละเอียดมากนัก)

จะได้ $[Cl^-] = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

จาก $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{5.00 \times 10^{-5}} = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น $[Ag^+] = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ $p[Ag^+] = -\log [3.64 \times 10^{-6}] = 5.44$

$[Cl^-] = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ $p[Cl^-] = -\log [5.00 \times 10^{-5}] = 4.30$

ที่จุดสมมูล: $AgNO_3 = 50.00 \text{ cm}^3$

ที่จุดสมมูลสารละลาย NaCl จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ $AgNO_3$ เกิดเป็นตะกอน AgCl ที่ละลายน้ำหรือแตกตัวได้เล็กน้อยให้ Ag^+ กับ Cl^- ในจำนวนโมลที่เท่า ๆ กัน ดังนั้น $[Ag^+] = [Cl^-]$

การคำนวณจะอาศัยค่า K_{sp} ดังนี้

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82 \times 10^{-10}; [Ag^+] = [Cl^-] = x$$

$$x^2 = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.34 \times 10^{-5}$$

ดังนั้น $[Ag^+] = [Cl^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

$$p[Ag^+] = p[Cl^-] = -\log [1.34 \times 10^{-5}] = 4.87$$

ที่หลังจุดสมมูล: $\text{AgNO}_3 = 52.20 \text{ cm}^3$

หลังจุดสมมูลจะเหลือ AgNO_3 ที่เติมไปมากเกินพอในสารละลาย การคำนวณจะหา $[\text{Ag}^+]$ ที่มีในสารละลาย โดยที่ $[\text{Ag}^+]$ ที่มาจากการแตกตัวของตะกอน AgCl จะเท่ากับ $[\text{Cl}^-]$ ที่มีอยู่ในสารละลาย

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{ที่เหลือ}} + [\text{Ag}^+]_{\text{จากการแตกตัวของ AgCl}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \left\{ \left(\frac{0.1000 \times 52.50}{1000} - \frac{0.1000 \times 50.00}{1000} \right) \times \frac{1000}{50.00 + 52.50} \right\} + [\text{Cl}^-]$$

$$= 2.44 \times 10^{-3} + [\text{Cl}^-]$$

เนื่องจากการแตกตัวหรือค่าการละลายของตะกอนมีค่าต่ำ ($K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$)

จึงสมมติให้ $[\text{Cl}^-] \ll 2.44 \times 10^{-3}$

และ $[\text{Ag}^+] = 2.44 \times 10^{-3}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{2.44 \times 10^{-3}} = 7.46 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น $[\text{Ag}^+] = 2.44 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ $p[\text{Ag}^+] = -\log [2.44 \times 10^{-3}] = 2.62$

$[\text{Cl}^-] = 7.46 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ $p[\text{Cl}^-] = -\log [7.46 \times 10^{-8}] = 7.12$

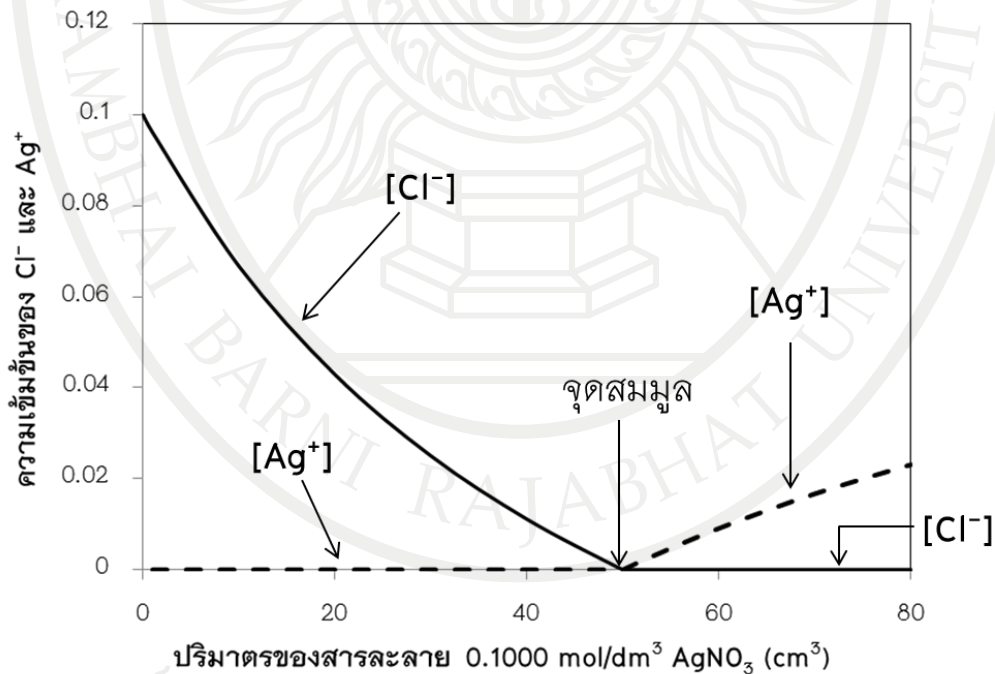
ที่ $[\text{Ag}^+]$ และ $[\text{Cl}^-]$ ของจุดอื่น ๆ ทั้งช่วงก่อนจุดสมมูล และหลังจุดสมมูลสามารถคำนวณได้เช่นเดียวกัน ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 7.2 และเขียนกราฟได้ดังภาพที่ 7.2 และ 7.3

ตารางที่ 7.2 ค่า $[\text{Ag}^+]$ และ $[\text{Cl}^-]$ จากการคำนวณที่ AgNO_3 ปริมาตรต่าง ๆ

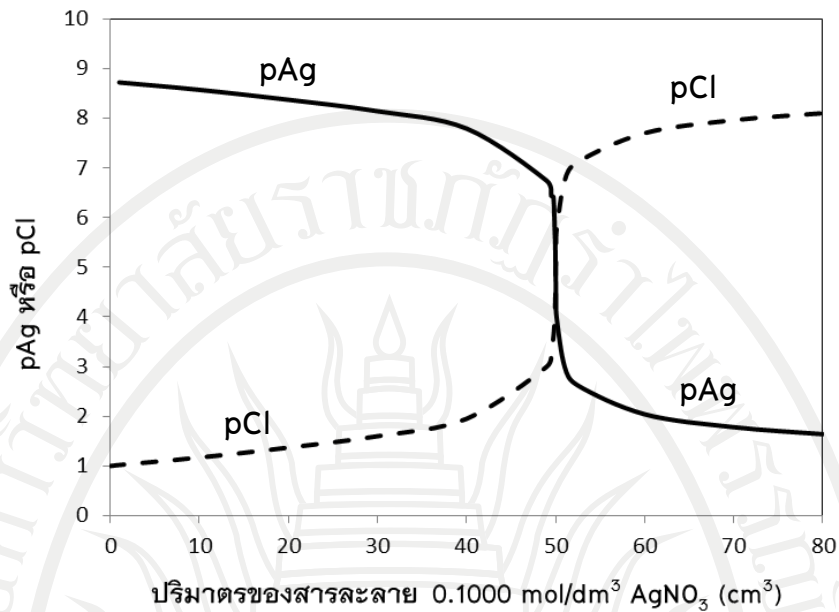
ปริมาตร AgNO_3 (cm^3)	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{Cl}^-]$	pAg	pCl
0.00	-	0.1000	-	1.00
1.00	1.89×10^{-9}	9.61×10^{-2}	8.72	1.02
10.00	2.73×10^{-9}	6.67×10^{-2}	8.57	1.17
20.00	4.24×10^{-9}	4.20×10^{-2}	8.37	1.37
30.00	7.28×10^{-9}	2.50×10^{-2}	8.14	1.60
40.00	1.64×10^{-8}	1.11×10^{-2}	7.79	1.95
49.00	1.80×10^{-7}	1.01×10^{-3}	6.74	3.00
49.50	3.62×10^{-7}	5.03×10^{-4}	6.44	3.30

ตารางที่ 7.2 ค่า $[Ag^+]$ และ $[Cl^-]$ จากการคำนวณที่ $AgNO_3$ ปริมาตรต่าง ๆ (ต่อ)

ปริมาตร $AgNO_3$ (cm^3)	$[Ag^+]$, mol/dm^3	$[Cl^-]$, mol/dm^3	pAg	pCl
49.75	7.62×10^{-7}	2.51×10^{-4}	6.41	3.60
49.90	1.82×10^{-6}	1.00×10^{-4}	5.74	4.00
49.95	3.41×10^{-6}	5.34×10^{-5}	5.47	4.27
50.00	1.35×10^{-5}	1.35×10^{-5}	4.87	4.87
50.05	5.33×10^{-5}	3.41×10^{-6}	4.27	5.47
50.10	1.02×10^{-4}	1.78×10^{-6}	3.99	5.75
51.00	9.90×10^{-4}	1.84×10^{-7}	3.00	6.74
52.50	2.44×10^{-3}	7.46×10^{-8}	2.62	7.12
60.00	9.09×10^{-3}	2.00×10^{-8}	2.04	7.70
70.00	1.67×10^{-2}	1.09×10^{-8}	1.78	7.96
80.00	2.31×10^{-2}	7.88×10^{-9}	1.64	8.10



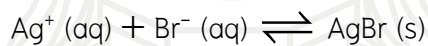
ภาพที่ 7.2 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระหว่างการไทเทรตของ 0.1000 mol/dm^3 $NaCl$ ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.1000 mol/dm^3 $AgNO_3$



ภาพที่ 7.3 การไทเทรตของ 0.1000 mol/dm^3 NaCl ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.1000 mol/dm^3 AgNO_3 โดยแสดงค่า pAg และ pCl กับปริมาตรของสารละลาย AgNO_3

ตัวอย่างที่ 7.2 การไทเทรต 0.005 mol/dm^3 NaBr ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.01 mol/dm^3 AgNO_3 จงคำนวณค่าเปลี่ยนแปลง pAg ที่ 5.00 , 25.00 และ 30.00 cm^3 (K_{sp} ของ $\text{AgBr} = 5.2 \times 10^{-13}$)

วิธีทำ



ที่ 5.00 cm^3 :

$$[\text{Br}^-]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{(0.005 \times 50.00) - (0.01 \times 5.00)}{1000} \times \frac{1000}{50.00 + 5.00}$$

$$= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Br}^-]} = \frac{5.2 \times 10^{-13}}{3.64 \times 10^{-3}} = 1.43 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pAg} = -\log[1.43 \times 10^{-10}] = 9.84$$

ที่ 25.00 cm³:

จุดนี้คือ จุดสมมูล [Br⁻] ทำปฏิกิริยาพอดีกับ [Ag⁺]

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+]^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{5.2 \times 10^{-13}} = 7.21 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$pAg = -\log[7.21 \times 10^{-7}] = 6.14$$

ที่ 30.00 cm³: หลังจุดสมมูล [Br⁻] << [Ag⁺] และ [Ag⁺] มาจากที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามากกว่าที่ได้จากการแตกตัวมาจากตะกอน AgBr

$$[Ag^+]_{\text{ที่เหลือ}} = \frac{(0.01 \times 30.00) - (0.005 \times 50.00)}{1000} \times \frac{1000}{50.00 + 30.00}$$

$$= 6.25 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$pAg = -\log[6.25 \times 10^{-4}] = 3.20$$

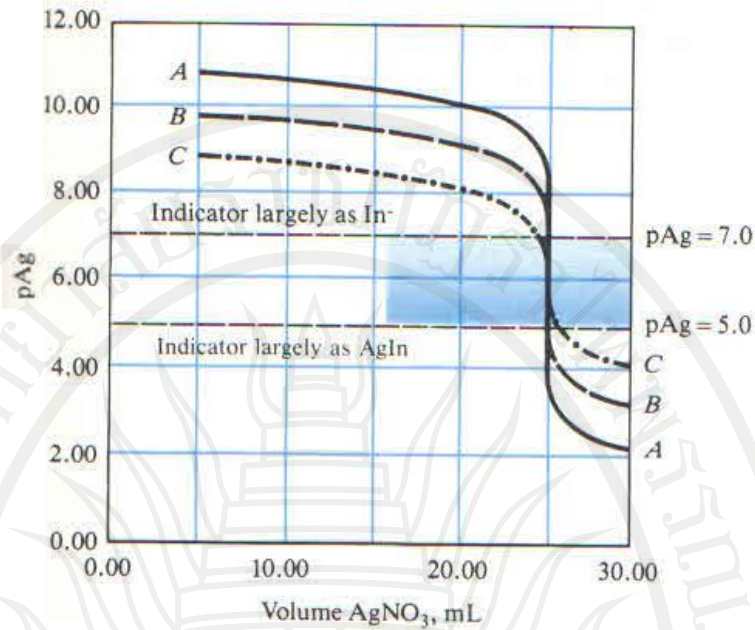
7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกราฟของการไทเทรต

ลักษณะกราฟของการไทเทรต จะช่วยในการหาจุดยุติของการไทเทรตแบบใช้อินดิเคเตอร์ได้ ดังนั้นกราฟที่ได้ออกมาจะต้องได้บริเวณที่ใกล้เคียงจุดสมมูลมีค่าการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน และเป็นช่วงที่ยาวมากพอ ซึ่งจะทำให้ง่ายต่อการหาจุดยุติ

ปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อลักษณะกราฟการไทเทรตมีดังนี้

7.2.1 ความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

ความเข้มข้นสารตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรต จะมีผลต่อความชันของกราฟช่วงจุดสมมูล ดังตัวอย่างภาพที่ 7.4 การไทเทรตสารละลาย NaBr ด้วยสารละลาย AgNO₃ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยให้ pAg เป็นแกน y และปริมาตรของ AgNO₃ เป็นแกน x ซึ่งจะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงค่า pAg จะเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันในบริเวณใกล้จุดสมมูล และจะเห็นการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนมาก ถ้าความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยากันมีความเข้มข้นมากขึ้น การหาจุดยุติก็จะง่ายขึ้นด้วย เช่น กราฟ 7.4 (A) การไทเทรตสารละลาย NaBr ความเข้มข้น 0.0500 mol/dm³ ด้วย 0.1000 mol/dm³ AgNO₃ จะให้กราฟที่มีความชันที่บริเวณจุดสมมูลมากกว่ากราฟ 7.4 (C) ที่เป็นการไทเทรตสารละลาย NaBr ความเข้มข้น 0.000500 mol/dm³ ด้วย 0.001000 mol/dm³ AgNO₃ เป็นต้น

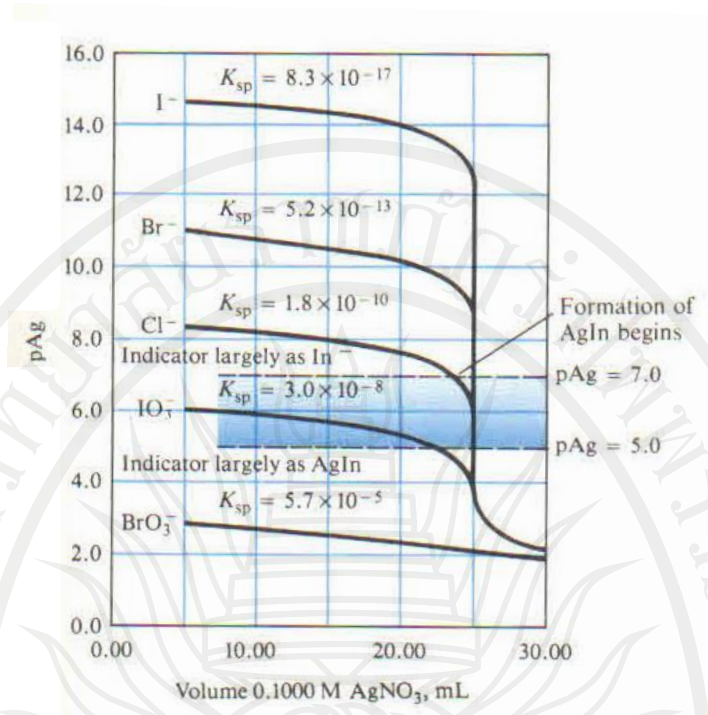


ภาพที่ 7.4 ผลของความเข้มข้นของสารในการไทเทรต NaBr ด้วยสารละลาย AgNO_3 : A, 50.00 mL ของ 0.0500 mol/dm^3 NaBr ด้วย 0.1000 mol/dm^3 AgNO_3 ; B, 50.00 cm³ ของ 0.00500 mol/dm^3 NaBr ด้วย 0.01000 mol/dm^3 AgNO_3 ; C, 50.00 cm³ ของ $0.000500 \text{ mol/dm}^3$ NaBr ด้วย $0.001000 \text{ mol/dm}^3$ AgNO_3

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 169)

7.2.2 ผลของค่า K_{sp} ของตะกอนที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

ค่า K_{sp} คือค่าคงที่ของการละลาย หรือค่าที่บ่งบอกค่าการละลายของตะกอนที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ถ้าค่า K_{sp} มากจะแสดงถึงตะกอนที่เกิดขึ้นสามารถละลายกลับไปเป็นสารละลายได้มาก แต่ถ้าค่าการละลายต่ำ (K_{sp} น้อย) ตะกอนที่เกิดขึ้นจะกลับไปละลายได้น้อย หรือการเกิดปฏิกิริยาการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เร็วและเกิดสมบรูณ์นั่นเอง ซึ่งจะทำให้บริเวณจุดสมมูลเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ผลของค่า K_{sp} ที่มีผลต่อช่วงการเปลี่ยนแปลงบริเวณจุดสมมูลของกราฟการไทเทรตของแอนไอออนต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 7.5



ภาพที่ 7.5 ผลของค่า K_{sp} ของตะกอนที่เป็นผลิตภัณฑ์ของการไทเทรตสารละลายตัวอย่างต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.0500 mol/dm^3 ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ AgNO}_3$ ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 171)

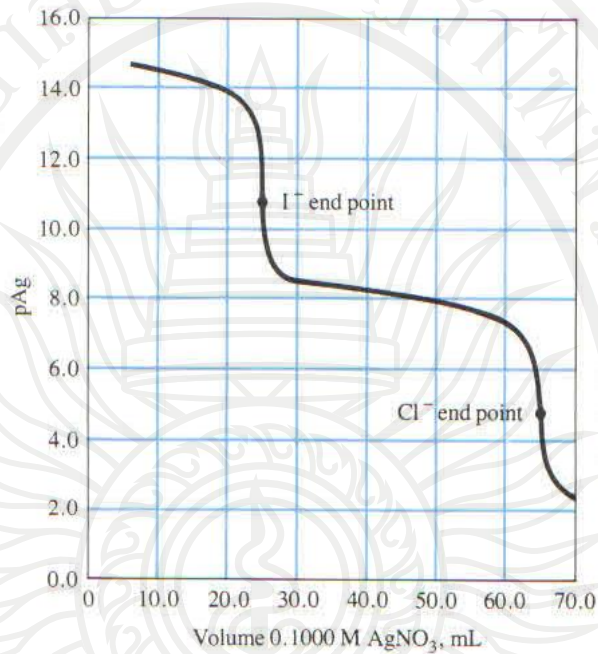
7.2.3 การดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) ไอออนบนตะกอน จะทำให้กราฟที่ได้ผิดแปลกไปจากกราฟที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งเป็นการคำนวณทางทฤษฎีเสมือนว่าไม่มีสิ่งรบกวนใด ๆ ดังนั้นถ้าการไทเทรตมีการดูดซับไอออนบนตะกอน จะสังเกตได้ตรงบริเวณจุดสมมูลจะมีความชันน้อยกว่ากราฟที่ได้จากการคำนวณ

7.3 กราฟการไทเทรตสารละลายผสม

กราฟการไทเทรตสารละลายผสม จะเกิดจุดที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วมากกว่าหนึ่งจุด เช่น การไทเทรตสารละลายผสมปริมาตร 50.00 cm^3 ของ $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ I}^-$ กับ $0.0800 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$ จะได้กราฟที่มีความชันที่ชัดเจนสองช่วง (ค่า pAg เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว) แสดงดังภาพที่ 7.6 ซึ่งจุดความชันแรกจะเป็นจุดสมมูลของ I^- เพราะค่าการละลายของ AgI ($K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$) มีค่าน้อยกว่าการละลายของ AgCl ($K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$) มาก ๆ ดังนั้น ช่วงแรกของการไทเทรตด้วย AgNO_3 จะเกิดการตกตะกอนของ AgI อย่างเดียวก่อนจนถึงจุดสมมูล (ค่า pAg เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว) จากนั้น Cl^- ในสารละลายจะเริ่ม

ตกตะกอน ในขณะที่ I^- จะเหลืออยู่ในสารละลายน้อยมาก ๆ ค่า pAg จะกลับมาเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จนเมื่อไทเทรตด้วย $AgNO_3$ ต่อไปอีก ค่า pAg กลับมาเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วอีกครั้ง จุดนี้ก็คือจุดสมมูลของ Cl^- นั่นเอง

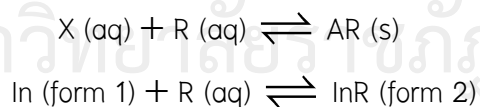


ภาพที่ 7.6 การไทเทรตสารละลายผสมปริมาตร 50.00 cm^3 ที่ประกอบด้วย I^- เข้มข้น 0.0500 mol/dm^3 กับ Cl^- เข้มข้น 0.0800 mol/dm^3

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 172)

7.4 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอน

อินดิเคเตอร์สำหรับปฏิกิริยาการไทเทรตแบบตกตะกอน การพิจารณาเลือกใช้จะคล้าย ๆ กับการไทเทรตกรด-เบส อินดิเคเตอร์ควรเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดที่จุดยุติ เช่น ไทเทรตสารตัวอย่าง X ด้วยตัวไทเทรนต์ R โดยใช้อินดิเคเตอร์ In เมื่อ X ถูกไทเทรตจนหมดแล้ว อินดิเคเตอร์ In จะเข้าจับหรือทำปฏิกิริยากับ R ทันที และเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2539 : 437) แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

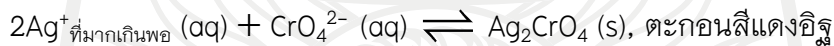
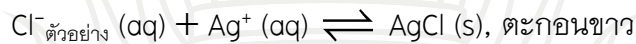


ในกรณีนี้แสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อถึงจุดสมมูลสำคัญ คือ อินดิเคเตอร์ต้องมีความจำเพาะเจาะจงกับสารตัวไทเทรนต์ ไม่ใช่สารตัวอย่าง และในรูป In (form 1) ควรจะให้ความแตกต่างอย่างชัดเจนกับในรูป InR (form 2) ช่วยให้การสังเกตจุดยุติได้ง่าย เพื่อลดความคลาดเคลื่อนของผลที่จะได้

อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ในการไทเทรตแบบตกตะกอนมี 3 ชนิด ดังนี้

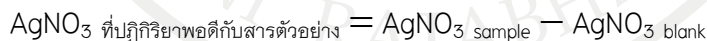
7.4.1 อินดิเคเตอร์ที่เกิดตะกอนที่มีสี

อินดิเคเตอร์ที่เกิดตะกอนที่มีสี ได้แก่ วิธีของโมฮอร์ (Mohr's method) ซึ่งมีประโยชน์มากในการใช้ปริมาณของคลอไรด์ (Cl^-) ด้วยตัวไทเทรนต์ซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) โดยใช้อินดิเคเตอร์เป็นโครเมตไอออน (CrO_4^{2-}) ที่จุดยุติ Ag^+ ที่เกินมาจะเข้าทำปฏิกิริยากับ CrO_4^{2-} เกิดเป็นตะกอน Ag_2CrO_4 มีสีแดงอิฐ เขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

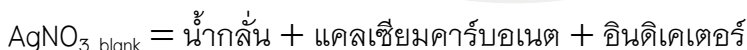


ที่จุดสมมูล CrO_4^{2-} ในสารละลายจะตกตะกอนทันทีกับ Ag^+ ที่เกินมา แต่เนื่องจากต้องเติม CrO_4^{2-} ลงไปในสารละลายก่อนทำการไทเทรตในปริมาณที่ค่อนข้างสูง จึงทำให้สีของ CrO_4^{2-} รบกวนการดูสีที่จุดยุติ ซึ่งถ้าใช้ CrO_4^{2-} น้อยเกินไปก็จะทำให้ใช้ Ag^+ ในการไทเทรตมากกว่าความเป็นจริง ดังนั้นในการแก้ปัญหาของวิธีโมฮอร์ คือ การทำอินดิเคเตอร์-แบลนด์ (Indicator blank) ซึ่งทำได้ 2 วิธี (คู่มือฯ ใช้เทียมวงค์, 2546 : 135-136)

วิธีที่ 1: ทำการไทเทรตสารละลายแบลนด์ โดยใช้น้ำกลั่นแทนสารละลายตัวอย่างในปริมาตรที่ใกล้เคียงกับสารละลายตัวอย่าง และเติมแคลเซียมคาร์บอเนตลงไปให้ใกล้เคียงกับตะกอนที่เกิดขึ้นในการไทเทรตสารละลายตัวอย่าง เมื่อถึงจุดยุติ ทั้งสองกรณีต้องได้สีของตะกอนใกล้เคียงกัน ดังนั้น ปริมาตรของ AgNO_3 ที่ใช้ไปในการไทเทรตสารละลายตัวอย่างและสารละลายแบลนด์ เมื่อนำมาหักลบกันก็จะได้ปริมาตรของ AgNO_3 ที่ใช้ไปในการทำปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่าง



โดยที่ $\text{AgNO}_3 \text{ sample} = \text{สารละลายตัวอย่าง} + \text{อินดิเคเตอร์}$

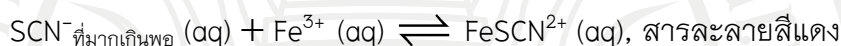
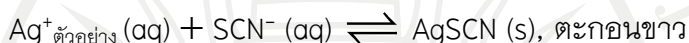


วิธีที่ 2: ทำการไทเทรตหาความเข้มข้นของสารละลาย AgNO_3 ที่ใช้ด้วยสารละลายมาตรฐาน Cl^- ที่มีความเข้มข้นใกล้เคียงกับ Cl^- ในสารละลายตัวอย่าง จากนั้นก็นำสารละลาย AgNO_3 นั้นมาไทเทรตสารละลายตัวอย่างจนได้สีของตะกอนใกล้เคียงกัน ซึ่งวิธีนี้ควรทำในเวลาใกล้เคียงกัน

นอกจากการแก้ปัญหาก็กล่าวมานี้ วิธีของโมธอร์ยังต้องระวังเรื่องความเป็นกรด-เบสของสารละลาย เพราะถ้าเป็นกรดมากไปรูปของโครเมตไอออนจะเปลี่ยนไป หรือถ้าเป็นเบสมากไป Ag^+ จะตกตะกอนกับ OH^- ได้เป็น AgO (ตะกอนสีดำ) ดังนั้น การหาปริมาณ Cl^- โดยวิธีของโมธอร์ สารละลายควรมีสภาวะเป็นกลางหรือเบสอ่อน ๆ (pH 7-10)

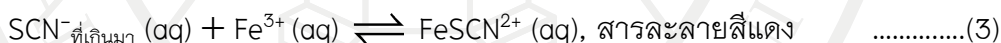
7.4.2 อินดิเคเตอร์ที่เกิดสารเชิงซ้อนที่มีสี

อินดิเคเตอร์ที่เกิดสารเชิงซ้อนที่มีสี ได้แก่ วิธีของโวลฮาร์ด (Volhard's method) วิธีนี้จะให้สารละลายมาตรฐานไทโอไซยาเนตไอออน (SCN^-) เป็นตัวไทเทรนต์ เพื่อหาปริมาณ Ag^+ และอินดิเคเตอร์คือ เหล็ก (III) (Fe^{3+}) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยามีดังนี้



สารละลายที่นำมาไทเทรตต้องมีสภาวะเป็นกรด เนื่องจากสารละลายที่เป็นเบส Fe^{3+} จะตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ได้

ประโยชน์ของการใช้วิธีโวลฮาร์ด คือ สามารถใช้ในการหาปริมาณสารกลุ่มเฮไลต์ได้ ตัวอย่างเช่น ต้องการหาปริมาณ Cl^- ก็นำสารละลายตัวอย่างมาเติมสารละลาย AgNO_3 ให้มากเกินไป ดังสมการที่ (1) จากนั้นนำไปไทเทรตหา Ag^+ ที่เหลือด้วย SCN^- ดังสมการที่ (2) โดยใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ดังสมการที่ (3) เรียกการไทเทรตแบบนี้ว่า การไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration)

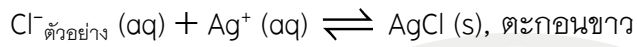
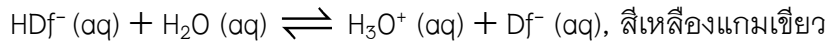


7.4.3 อินดิเคเตอร์แบบดูดซับ

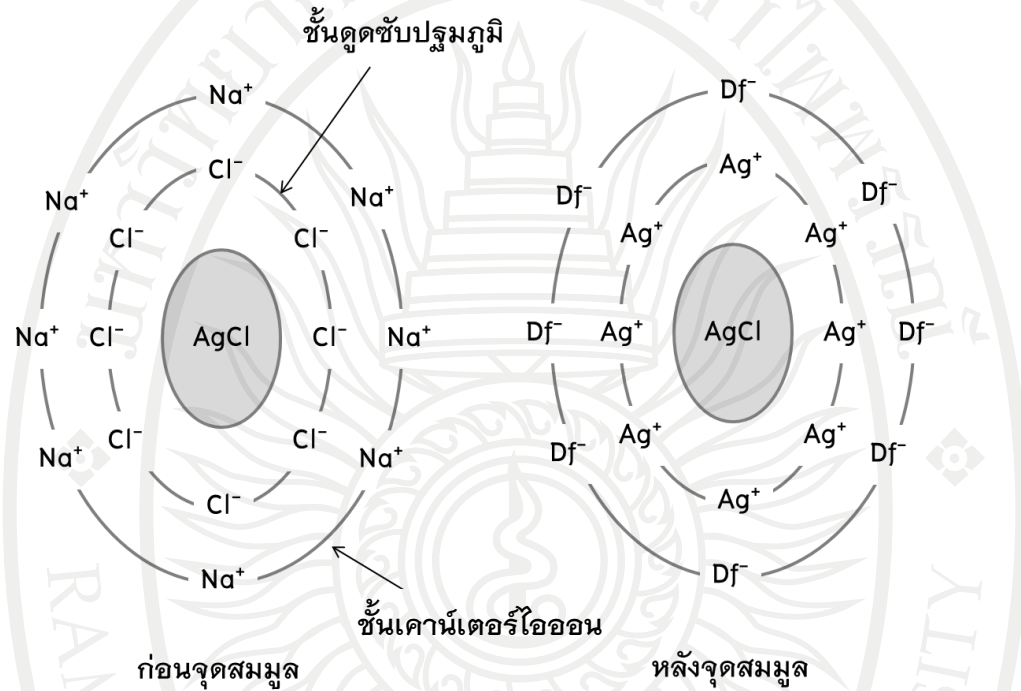
อินดิเคเตอร์แบบดูดซับ (Adsorption indicator) ได้แก่ วิธีของฟาแจน (Fajan's method) จะเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติดูดซับบนพื้นผิวของตะกอนในการไทเทรตแบบตกตะกอนได้ แล้วจะทำให้ตะกอนมีการเปลี่ยนสี เช่น ฟลูออเรสซิน (Fluorescein) อนุพันธ์ของสารประกอบฟลูออเรสซิน (Dichlorofluorescein) และ สารโรดามีน (Rhodamine) เป็นต้น

Dichlorofluorescein (Hdf) เป็นอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้กันมากในการหาปริมาณ Cl^- ด้วยวิธีของฟาแจน โดยการไทเทรตกับ AgNO_3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



และการดูดซับของ Dichlorofluorescein แสดงได้ดังภาพที่ 7.7



ภาพที่ 7.7 การไทเทรต NaCl ด้วย AgNO₃ โดยใช้ Dichlorofluorescein เป็นอินดิเคเตอร์

การใช้อินดิเคเตอร์แบบดูดซับจะได้ผลดี ควรมีสมบัติของตะกอนและอินดิเคเตอร์ ดังนี้

7.4.3.1 ตะกอนที่เกิดขึ้นควรกระจายเป็นลักษณะคอลลอยด์ ไม่จับตัวเป็นก้อน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้อินดิเคเตอร์เข้ามาดูดซับได้

7.4.3.2 ตะกอนที่เกิดขึ้นจะต้องดูดซับไอออนที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนได้ดีกว่าอินดิเคเตอร์ เพื่อป้องกันไม่ให้อินดิเคเตอร์ถูกดูดซับด้วยตะกอนก่อนถึงจุดสมมูล

7.4.3.3 อินดิเคเตอร์ต้องถูกดูดซับได้ดีบนชั้นเคาน์เตอร์ไอออนที่อยู่ในชั้นดูดซับปฐมภูมิ ตัวอย่างดังภาพที่ 7.7 Df⁻ จะถูกดูดซับบนชั้นของ Ag⁺ ที่เป็นชั้นปฐมภูมิ และค่าการละลายของ AgDf ต้องมีค่าต่ำ

7.4.3.4 ความเป็นกรด-เบสของสารละลายต้องเหมาะสม เช่น Df⁻ จะแตกตัวอยู่ในรูปไอออนลบได้ดีในสภาวะความเป็นกรด เป็นต้น

7.5 การประยุกต์ใช้การไทเทรตแบบตกตะกอน

ส่วนใหญ่จะใช้สารละลาย AgNO_3 เป็นตัวไทเทรนต์ เพราะเกิดเกลือของไอออนเงินที่ละลายน้ำได้ยาก ดังนั้น การประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นการหาปริมาณสารโดยอาศัยซิลเวอร์ไอออน หรือที่เรียกว่า อาร์เจนติเมตรี (Argentimetry) ดังตารางที่ 7.3 ส่วนการหาปริมาณสารโดยการไทเทรตแบบตกตะกอนที่ใช้สารที่ไม่ใช่ AgNO_3 แสดงดังตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้วิธีการไทเทรตแบบตกตะกอนด้วยซิลเวอร์ไอออน

สารตัวอย่าง	การหาจุดยุติ
AsO_4^{2-} , Br^- , I^- , CNO^- , SCN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^-	Volhard
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} , NCN^{2-}	Volhard
BH_4^-	Modified Volhard
Epoxide	Volhard
K^+	Modified Volhard
Br^- , Cl^-	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s})$, สีแดง
Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-} , $\text{V}(\text{OH})_4^+$, Fatty acid, Mercaptans	Adsorption inficator electroanalytical
Zn^{2+}	Modified Volhard
F^-	Modified Volhard

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 176)

ตารางที่ 7.4 การไทเทรตแบบตกตะกอนที่ใช้สารที่ไม่ใช่ AgNO_3 เป็นไทแทรนด์

สารที่ต้องการวิเคราะห์	สารที่ทำปฏิกิริยา	ผลิตภัณฑ์	อินดิเคเตอร์ที่ใช้
Zn^{2+}	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Diphenylamine
SO_4^{2-}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbSO_4	Erythrosine B
MoO_4^{2-}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PbMoO_4	Eosin A
PO_4^{3-}	$\text{Pb}(\text{AcO})_2$	$\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2$	Dibromofluorescein
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Pb}(\text{AcO})_2$	PbC_2O_4	Fluorescein
F^-	$\text{Th}(\text{NO}_3)_2$	ThF_4	Alizarin red
Cl^- , Br^-	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2	Bromphenol blue

ที่มา: (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546 : 146)

7.6 สรุป

การไทเทรตแบบตกตะกอนเป็นการหาปริมาณสารที่อาศัยเทคนิคของการตกตะกอน สารที่สนใจวิเคราะห์ร่วมกับวิธีปริมาตรวิเคราะห์ โดยทั่วไปจะทำการไทเทรตด้วยสารละลาย AgNO_3 ซึ่ง AgNO_3 สามารถตกตะกอนได้กับสารกลุ่มเฮไลต์และไฮโอไซยานเนต เกิดเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ยาก จุดสมมูลของการไทเทรตสามารถหาได้จากกราฟการไทเทรต หรือใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ประโยชน์ของกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการตกตะกอน จะช่วยในการติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวอย่างหรือตัวไทแทรนด์ขณะทำการไทเทรตได้ และสามารถใช้ในการวิเคราะห์หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ในการสร้างกราฟการไทเทรตจากการคำนวณโดยอาศัยค่าคงที่ของการละลาย (K_{sp}) จะช่วยในการเปรียบเทียบผลกับกราฟที่มาจาก การทดลองจริง เพื่อดูว่าในการทดลองมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นหรือไม่ กราฟการไทเทรตที่ดีจะต้องมีช่วงจุดสมมูลที่มีค่าการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนและเป็นช่วงที่ยาวมากพอ ซึ่งจะทำให้ง่ายต่อการหาจุดยุติ ในการทดลองจริงมีหลายปัจจัยที่จะส่งผลต่อกราฟการไทเทรต เช่น ความเข้มข้นของสาร และค่า K_{sp} เป็นต้น ซึ่งปัจจัยดังกล่าวจะมีผลต่อช่วงความชันหรือช่วงของจุดสมมูล และถ้าในสารละลายตัวอย่างประกอบไปด้วยไอออนมากกว่า 2 ชนิด กราฟที่ได้ก็จะปรากฏช่วงความชันมากกว่าหนึ่งช่วงตามจำนวนชนิดของไอออนที่มีอยู่ในกรณีที่มีความเข้มข้นของสารมากเพียงพอ ในส่วนของการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมในเทคนิคการไทเทรตแบบตกตะกอน จะช่วยลดความผิดพลาดของค่าที่วัดได้ อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ในการไทเทรต คือ อินดิเคเตอร์ตามวิธีของโมฮร์ โวลฮาร์ด และฟาเจน ส่วนใหญ่จะใช้ประโยชน์

จากทั้งสามวิธีในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่งน้ำ หรือตัวอย่างเกลือ นอกจากนี้ ประโยชน์ของการไทเทรตแบบตกตะกอนยังใช้ในการหาปริมาณคลอไรด์ โบรไมด์ และไอโอดีนในตัวอย่งน้ำทะเลพร้อมกันในเวลาเดียวกัน และใช้หาปริมาณซิลเวอร์ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ เป็นต้น



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. การไทเทรตแบบตกตะกอน สวอนใหญ่ นิยมใช้สารไตเป็นสารละลายมาตรฐาน และ จงยกตัวอย่างไอออนหรือสารที่จะสามารถนำมาวิเคราะห์เชิงปริมาณไตด้วยวิธีนี้
2. การไทเทรต 0.05 mol/dm^3 NaBr ปริมาตร 20.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.10 mol/dm^3 AgNO_3 จงคำนวณค่าเปลี่ยนแปลง pAg ที่ 5.00 , 10.00 และ 20.00 cm^3 (K_{sp} ของ $\text{AgBr} = 5.2 \times 10^{-13}$)
3. จงสร้างกราฟการไทเทรต 0.1000 mol/dm^3 KCl ปริมาตร 25.00 cm^3 ด้วยสารละลาย 0.1000 mol/dm^3 AgNO_3
4. ในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำแห่งหนึ่งปริมาตร 50.00 cm^3 โดยวิธีโมร์ (Mohr's method) ใช้สารละลาย AgNO_3 เข้มข้น 0.1000 mol/dm^3 ในการไทเทรตไป 15.50 cm^3 จงคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่างน้ำในหน่วย mol/dm^3
5. การไทเทรตแบบตกตะกอนเพื่อหาปริมาณคลอไรด์ด้วยวิธีโวลฮาร์ด จะอาศัยการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration) จงอธิบายหลักการมาพอสังเขป
6. จงยกตัวอย่างปัจจัยที่มีผลต่อกราฟการไทเทรตแบบตกตะกอน
7. จงวาดกราฟการไทเทรตสารละลายตัวอย่างที่ประกอบไปด้วย Br^- และ Cl^- ด้วยสารละลาย AgNO_3 พร้อมบรรยายละเอียดต่าง ๆ ในกราฟ
8. การแก้ปัญหาเรื่องการรบกวนจากสีของอินดิเคเตอร์ในวิธีโมร์ คืออะไร จงอธิบาย
9. การใช้อินดิเคเตอร์แบบดูดซับจะได้ผลดี ควรมีสมบัติของตะกอนและอินดิเคเตอร์อย่างไร
10. จงยกตัวอย่างการนำเทคนิคการไทเทรตแบบตกตะกอนไปใช้ประโยชน์

เอกสารอ้างอิง

ชุตินา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์
มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ :
ภารกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.

ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). **เคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990). **Analytical Chemistry:
An Introduction**. 5th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 8

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 8 ปฏิกริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกริยารีดอกซ์

- 8.1 ทบทวนเกี่ยวกับปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.2 การดุลสมการรีดอกซ์
- 8.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี
- 8.4 สมการของเนินสต์
- 8.5 การไทเทรตของปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.6 กราฟการไทเทรตของปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.7 อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตแบบปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.8 การหาปริมาณของสารโดยอาศัยปฏิกริยารีดอกซ์
- 8.9 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายเกี่ยวกับปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีได้
2. แสดงการดุลสมการรีดอกซ์และนำไปใช้ในการคำนวณในสมการรีดอกซ์ได้
3. คำนวณเกี่ยวกับเซลล์ไฟฟ้าได้
4. สร้างกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกริยารีดอกซ์ได้
5. อธิบายเกี่ยวกับกราฟการไทเทรตปฏิกริยารีดอกซ์ได้
6. บอกชนิดและอธิบายเกี่ยวกับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบปฏิกริยารีดอกซ์ได้
7. คำนวณหาปริมาณของสารโดยอาศัยปฏิกริยารีดอกซ์ได้

กิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 8 เรื่องปฏิกิริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์มาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย ทบทวนความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเบื้องต้น
3. ผู้สอนบรรยาย และให้ความรู้เกี่ยวกับเซลล์ไฟฟ้าเคมี พร้อมกับยกตัวอย่างภาพประกอบจากสื่อในเว็บไซต์ทั่วไป
4. อธิบายและแสดงวิธีทำเกี่ยวกับการคำนวณค่าต่าง ๆ เพื่อสร้างกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ และให้นักศึกษาลองทำตัวอย่างในเอกสารประกอบการสอน
5. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับประโยชน์ของการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์
6. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถามในชั้นเรียน
7. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำโจทย์การบ้านและนำมาส่งในชั้นเรียน

สื่อการเรียนรู้การสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 8 เรื่องปฏิกิริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 8

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการทำโจทย์ตัวอย่างและแบบฝึกหัดของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลการสอบของนักศึกษา

บทที่ 8

ปฏิกิริยารีดอกซ์และการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เป็นปฏิกิริยาความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและพลังงานไฟฟ้า ซึ่งกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีจะเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปยังสารหนึ่ง โดยที่将有สารหนึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน และอีกสารหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาเคมีก็จะสามารถทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าได้ จะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้อีกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ และในทำนองกลับกันพลังงานไฟฟ้าก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เช่นกัน ปฏิกิริยารีดอกซ์จะประกอบไปด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน เกิดควบคู่กันเสมอ จากความรู้เรื่องปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการไทเทรต คือสารละลายหรือตัวอย่างที่ทำการศึกษาจะต้องมีสมบัติการให้และรับอิเล็กตรอนได้ หรือถ้าสารนั้นไม่มีสมบัติดังกล่าว ก็ต้องทำการเปลี่ยนสารนั้น ๆ ให้อยู่ในรูปที่ให้หรือรับอิเล็กตรอนได้ก่อนที่จะใช้ในการไทเทรต และในการหาจุดยุติส่วนใหญ่จะไม่มีการใช้อินดิเคเตอร์ เพราะตัวไทเทรนต์มักจะทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ด้วยตัวมันเอง เช่น สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวไทเทรนต์และอินดิเคเตอร์ในการหาปริมาณเหล็กด้วยเทคนิคการไทเทรต เป็นต้น หลังจากทำการไทเทรตสามารถสร้างกราฟการไทเทรตได้เช่นเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส โดยการเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายกับปริมาตรของตัวไทเทรนต์ แล้วหาจุดสมมูลจากช่วงความชันของกราฟได้

ในบทนี้จะกล่าวถึงพื้นฐานของปฏิกิริยารีดอกซ์ การดุลสมการรีดอกซ์ เซลล์ไฟฟ้า กัลวานิก เซลล์ไฟฟ้าอิเล็กโทรไลติก เพื่อเชื่อมโยงไปสู่การประยุกต์ใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์กับเทคนิคการไทเทรตเพื่อหาปริมาณสารที่สนใจ

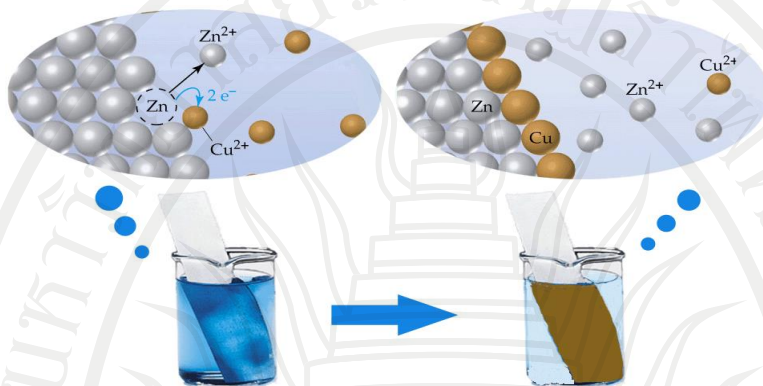
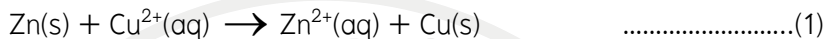
8.1 ทบทวนเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์

ก่อนที่จะทำการศึกษาเกี่ยวกับการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ ในหัวข้อนี้จะขอแนะนำ เสนอนิยามศัพท์ และความหมายที่สำคัญที่เกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ มีดังต่อไปนี้

8.1.1 ความหมายของปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction reaction)

ปฏิกิริยารีดอกซ์ คือ ปฏิกิริยาที่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารตั้งต้น โดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดจากสารตั้งต้นชนิดหนึ่งสูญเสียอิเล็กตรอน และสารตั้งต้นอีก

ชนิดหนึ่งจะรับอิเล็กตรอนนั้น ตัวอย่างเช่น การนำโลหะสังกะสี (Zn) จุ่มลงไปในสารละลายของทองแดง (Cu²⁺) ดังภาพที่ 8.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการที่ (1)



ภาพที่ 8.1 การนำโลหะสังกะสี (Zn) จุ่มลงไปในสารละลายของทองแดง (Cu²⁺)
ที่มา: (สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้, 2557)

8.1.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน จากสมการที่ (1) Zn ให้อิเล็กตรอนแล้วกลายเป็น Zn²⁺ ดังสมการที่ (2)



ถ้าพิจารณาเลขออกซิเดชันของ Zn เมื่อให้อิเล็กตรอนแล้ว Zn จะมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น +2 ดังนั้น ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชัน และเรียกสารที่สูญเสียอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น (Zn) นี้ว่า ตัวรีดิวส์ (Reducing agent) หรือตัวถูกออกซิไดส์

ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) คือ ปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน จากสมการที่ (1) Cu²⁺ รับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นอะตอมของ Cu(s) ดังสมการที่ (3)



Cu²⁺ เมื่อรับอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันลดลงจาก +2 เป็น 0 ปฏิกิริยารีดักชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการลดลงของเลขออกซิเดชัน เรียกสารที่รับอิเล็กตรอนและมีเลขออกซิเดชันลดลง (Cu²⁺) นี้ว่า ตัวออกซิไดส์ (Oxidising agent) หรือตัวถูกรีดิวส์

เมื่อรวมปฏิกิริยา (2) และ (3) ก็จะได้ปฏิกิริยาดังสมการที่ (1) นั่นเอง

8.1.3 เลขออกซิเดชัน

เลขออกซิเดชัน (Oxidation number) คือ ตัวเลขที่แสดงถึงประจุไฟฟ้าจริง หรือ ประจุเสมือนของอะตอม โดยคิดจากจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้หรือรับหรือใช้ร่วมกับอะตอมของ ธาตุตามเกณฑ์ที่กำหนดขึ้น สรุปหลักเกณฑ์ในการกำหนดเลขออกซิเดชันดังต่อไปนี้

8.1.3.1 ธาตุอิสระทุกตัว จะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 0 เช่น Na, Mg, Zn, H₂, S₈ ทุกตัวมีเลขออกซิเดชันเป็น 0

8.1.3.2 ธาตุไฮโดรเจนส่วนมากมีเลขออกซิเดชันเป็น +1

8.1.3.3 ธาตุออกซิเจนส่วนมากมีเลขออกซิเดชันเป็น -2

8.1.3.4 ธาตุหมู่ IA, IIA และหมู่ IIIA จะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1, +2 และ +3 ตามลำดับ

8.1.3.5 เลขออกซิเดชันของไอออนใด ๆ ปกติจะมีค่าเท่ากับประจุของไอออน นั้น ๆ เช่น Cu²⁺ มีเลขออกซิเดชัน เป็น +2

8.1.3.6 สารประกอบใด ๆ ผลรวมของเลขออกซิเดชันจะต้องเป็นศูนย์เสมอ เช่น H₂O, NH₃ มีผลรวมของเลขออกซิเดชันเท่ากับ 0

8.1.3.7 ธาตุแทรนซิชันส่วนใหญ่มีเลขออกซิเดชันได้มากกว่า 1 ค่า เช่น เหล็ก (Fe) ถ้าในกรณี FeO, Fe มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +2 และถ้า Fe₂O₃, Fe มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +3

8.1.3.8 ธาตุอโลหะในสารประกอบต่าง ๆ ส่วนมากมักมีเลขออกซิเดชันหลาย ค่าตัวอย่างสารประกอบของคลอรีน (Cl) ดังต่อไปนี้

HCl มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ -1

HClO มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +1

HClO₂ มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +3

HClO₃ มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +5

HClO₄ มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ +7

ตัวอย่างเลขออกซิเดชันของธาตุบางชนิด แสดงดังภาพที่ 8.2

		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> H +1 -1 </div>																8A
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	He	
Li +1	Be +2											B +3	C +4 +2 -4	N +5 +4 +3 +2 +1 -3	O -1 -2	F -1	Ne	
Na +1	Mg +2											Al +3	Si +4 -4	P +5 +3 -3	S +6 +4 +2 -2	Cl +7 +5 +3 +1 -1	Ar	
		3B	4B	5B	6B	7B	8B				1B	2B						
K +1	Ca +2	Sc +3	Ti +4 +3 +2	V +5 +4 +3 +2	Cr +6 +3 +2	Mn +7 +4 +3 +2	Fe +3 +2	Co +3 +2	Ni +2	Cu +2 +1	Zn +2	Ga +3	Ge +4 -4	As +5 +3 -3	Se +6 +4 -2	Br +5 +1 -1	Kr +4 +2	
Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr +4	Nb +5 +3	Mo +6 +4 +3	Tc +7 +6 +4	Ru +8 +6 +4 +2	Rh +4 +3 +2	Pd +4 +2	Ag +1	Cd +2	In +3	Sn +4 +2	Sb +5 +3 -3	Te +6 +4 -2	I +7 +5 +1 -1	Xe +6 +4 +2	
Cs +1	Ba +2	La +3	Hf +4	Ta +5	W +6 +4	Re +7 +6 +4	Os +8 +4	Ir +4 +3	Pt +4 +2	Au +3 +1	Hg +2 +1	Tl +3 +1	Pb +4 +2	Bi +5 +3	Po +2	At -1	Rn	

ภาพที่ 8.2 ตัวอย่างเลขออกซิเดชันของธาตุบางชนิด

ที่มา: (ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์, 2531 : 196)

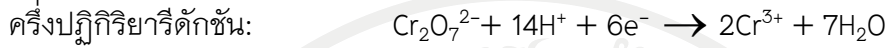
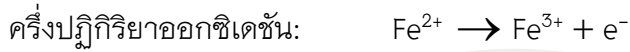
8.2 การดุลสมการรีดอกซ์

ก่อนที่จะทำการคำนวณเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ จะต้องมีการดุลสมการทางเคมีที่เกิดขึ้น วิธีการดุลสมการรีดอกซ์มีหลายวิธี ดังต่อไปนี้

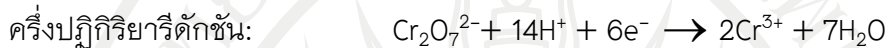
8.2.1 การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้เลขออกซิเดชัน ทำได้ตามขั้นตอนดังตัวอย่างต่อไปนี้

8.2.1.1 หาเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นของตัวรีดิวส์ และเลขออกซิเดชันที่ลดลงของตัวออกซิไดส์ ให้พิจารณาอะตอมในสารตั้งต้นที่เปลี่ยนเลขออกซิเดชัน ถ้ามีหลายตัวให้เอาจำนวนอะตอมคูณเลขออกซิเดชันเฉพาะตัวที่เปลี่ยนนั้นด้วย และหากอะตอมในผลิตภัณฑ์ที่เปลี่ยนเลขออกซิเดชันมีหลายตัว ให้เอาจำนวนอะตอมนั้นคูณทั้งเลขออกซิเดชันทั้งที่เพิ่มและลดด้วย

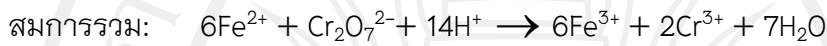
8.2.2.4 ดุลประจุไฟฟ้าทั้งปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน



8.2.2.5 ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่ให้และรับของทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันเท่ากัน



8.2.2.6 รวมสมการรีดักชันและออกซิเดชันเข้าด้วยกัน



ในกรณีที่เป็นสารละลายเบส ให้บวก OH^- เข้าทั้งสองข้างของสมการรวม และการตรวจสอบว่าสมการรีดักชัน ได้ดุลถูกต้องหรือไม่นั้น ให้หาค่าเลขออกซิเดชันที่เพิ่มรวมและเลขออกซิเดชันที่ลดรวม ถ้าเลขออกซิเดชันรวมที่เพิ่มเท่ากับเลขออกซิเดชันรวมที่ลด แสดงว่าสมการดุลถูกต้องแล้ว

8.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) คือ เครื่องมือ หรืออุปกรณ์ทางเคมีที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเป็นเคมี เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) และเซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) เซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไปจะประกอบไปด้วย ส่วนที่เป็นขั้วไฟฟ้า และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

8.3.1 ส่วนประกอบของเซลล์ไฟฟ้าเคมี

8.3.1.1 ขั้วไฟฟ้า (Electrode) มี 2 ชนิด ได้แก่

(1) ขั้วว่องไว (Active electrode) จะเป็นขั้วโลหะทั่วไป เช่น Zn, Cu, Pb ข้อเสียของการใช้ขั้วโลหะ คืออาจจะมีส่วนร่วมในเกิดปฏิกิริยาได้ด้วย

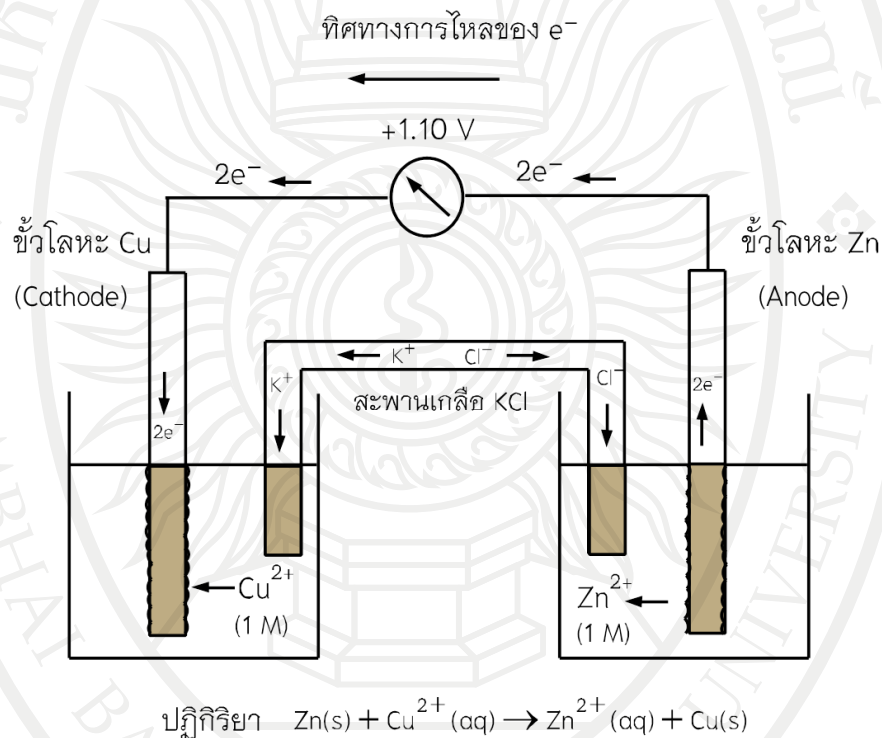
(2) ขั้วเฉื่อย (Inert electrode) คือ ขั้วที่ไม่มีส่วนร่วมใด ๆ ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น Pt, C (แกรไฟต์)

ในเซลล์ไฟฟ้าปกติจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วแอโนด (Anode) คือขั้วที่เกิดออกซิเดชัน และขั้วแคโทด (Cathode) คือ ขั้วที่เกิดรีดักชัน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

8.3.1.2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) คือ สารที่มีสถานะเป็นของเหลว นำไฟฟ้าได้ เพราะมีไอออนเคลื่อนที่ไปมาอยู่ในสารละลาย สารละลายอิเล็กโทรไลต์มี 2 ชนิดคือ สารประกอบไอออนิกหลอมเหลว เช่น NaCl หลอมเหลว และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น สารละลายกรด เบส และเกลือ

8.3.2 เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) หรือเซลล์โวลตาอิก (Voltaic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า เกิดจากสารเคมีทำปฏิกิริยากันในเซลล์ แล้วเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นได้เอง เช่น ถ่านไฟฉาย เซลล์แอลคาไลน์ เซลล์ปรอท เซลล์เงิน และแบตเตอรี่ เป็นต้น ตัวอย่างการต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์กัลวานิก แสดงดังภาพที่ 8.3



ภาพที่ 8.3 การต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์กัลวานิก

ที่มา: (นิภัทร เปี่ยมอรุณ, 2557 : 188)

จากภาพที่ 8.3 อธิบายได้ว่า $Cu^{2+}(aq)$ สามารถรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่า $Zn^{2+}(aq)$



ขั้วนี้เกิดออกซิเดชัน มีการให้ e^- เรียกว่าเป็น ขั้วแอโนด ซึ่งถือเป็นขั้วไฟฟ้าลบ

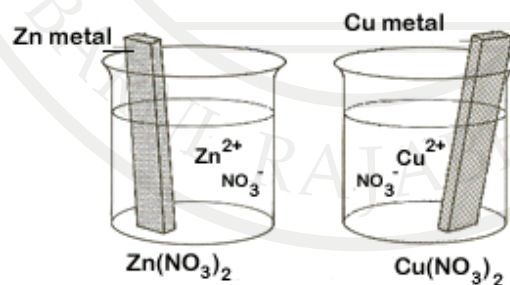
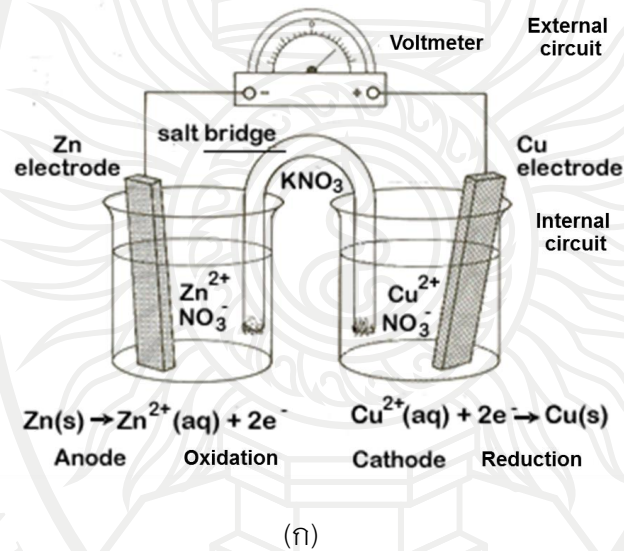
ขั้ว Cu(s) จะเกิดปฏิกิริยา $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

ขั้วนี้เกิดรีดักชัน มีการรับ e^- เรียกเป็น ขั้วแคโทด ซึ่งถือเป็นขั้วไฟฟ้าบวก

การวิ่งอิเล็กตรอนจะวิ่งจากขั้ว Zn(s) ไปหาขั้ว Cu(s) และมีกระแสไฟฟ้าวิ่งสวนทางกลับจากขั้ว Cu(s) ไปขั้ว Zn(s) (กระแสจะไหลจากขั้วบวกไปหาขั้วลบเสมอ)

8.3.2.1 เครื่องเซลล์

ครึ่งเซลล์ (Half cell) หมายถึง ระบบที่มีสารจุ่มอยู่ในไอออนของสารนั้น ตัวอย่างเช่น ถ้าแบ่งครึ่งเซลล์ไฟฟ้าเคมีของ Zn-Cu ภาพที่ 8.4 (ก) จะได้สองครึ่งเซลล์ดังภาพที่ 8.4 (ข) คือ ครึ่งเซลล์ของ Zn เรียกครึ่งเซลล์แอโนด และครึ่งเซลล์ของ Cu เรียกครึ่งเซลล์แคโทด



ภาพที่ 8.4 (ก) เซลล์ไฟฟ้าเคมีของ Zn-Cu (ข) ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าของ Zn และ Cu
ที่มา: (Harvey, D., 2016)

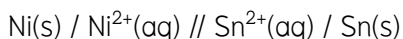
8.3.2.2 การเขียนแผนภาพแสดงเซลล์กัลวานิก

แผนภาพเซลล์กัลวานิก คือ สัญลักษณ์แสดงเซลล์เคมีไฟฟ้าอย่างย่อ จะแสดงกลุ่มสัญลักษณ์ที่แสดงเซลล์กัลวานิกหนึ่ง ๆ เพื่อให้สะดวก กระชับในการบอกให้ทราบถึงชนิดของครึ่งเซลล์ องค์ประกอบของแต่ละครึ่งเซลล์ และขั้วไฟฟ้าของเซลล์ หลักการเขียนแผนภาพแสดงเซลล์กัลวานิก มีดังต่อไปนี้

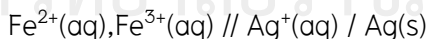
- เขียนครึ่งเซลล์ออกซิเดชัน (ขั้วแอโนด) ไว้ทางซ้าย และครึ่งเซลล์รีดักชัน (ขั้วแคโทด) ไว้ทางขวา
 - ใช้เครื่องหมาย “ // ” แทนสะพานเกลือ และเขียนกั้นระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง
 - ครึ่งเซลล์ออกซิเดชัน ให้เขียนขั้วแอโนดไว้ทางซ้ายสุดแล้ว ตามด้วยไอออนในสารละลายโดยมีเครื่องหมาย “ / ” คั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออน เช่น $\text{Zn(s)} / \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
 - ครึ่งเซลล์รีดักชัน ซึ่งอยู่ทางขวาของสะพานไอออน ให้เขียนไอออนในสารละลายก่อน แล้วคั่นด้วยเครื่องหมาย / แล้วตามด้วยขั้วแคโทดซึ่งอยู่ขวาสุด เช่น $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu(s)}$
 - สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วยโลหะกับแก๊ส (ควรระบุความดันของแก๊ส) ให้เขียนเครื่องหมาย / คั่นระหว่างโลหะกับแก๊ส และระหว่างแก๊สกับไอออนก็ใช้เครื่องหมาย “ / ” คั่นเช่นเดียวกัน เช่น $\text{Pt(s)} / \text{H}_2(\text{g}) / \text{H}^+(\text{aq})$ (ถ้าเกิดออกซิเดชัน) หรือ $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}) / \text{Pt(s)}$ (ถ้าเกิดรีดักชัน) หรือ $\text{Pt(s)} / \text{H}_2(1 \text{ atm}) / \text{H}^+(1 \text{ mol/dm}^3)$ เมื่อต้องการระบุความดันของแก๊ส และความเข้มข้นของสารละลาย
 - ถ้าจะระบุความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย หรือระบุสถานะของสารให้เขียนไว้ในวงเล็บ ถ้าเป็นแก๊สให้ระบุความดันของแก๊สในวงเล็บด้วย
 - ถ้าครึ่งเซลล์ใดมีสารซึ่งอยู่ในสถานะเดียวกันมากกว่า 1 ชนิดให้ใช้เครื่องหมาย “ , ” คั่นระหว่างสารสถานะเดียวกัน เช่น $\text{Pt(s)} / \text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- ตัวอย่างการเขียนแผนภาพเซลล์ เช่น จากภาพ 8.3 เขียนแผนภาพเซลล์ได้ดังนี้



จากปฏิกิริยา $\text{Ni(s)} + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn(s)}$ เขียนได้



จากปฏิกิริยา $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$ เขียนได้



จากปฏิกิริยา $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2$ เขียนได้



8.3.2.3 สะพานเกลือ

สะพานเกลือ (Salt bridge) จะทำหน้าที่รักษาสสมดุลระหว่างไอออนบวกกับไอออนลบในครึ่งเซลล์ทั้งสอง ป้องกันการสะสมประจุในครึ่งเซลล์ทั้งสอง ลักษณะของสะพานเกลือจะเป็นรูปตัวยู อาจทำจากหลอดแก้วที่อยู่ในบรรจุสารละลายของเกลือที่อิมิตัวผสมกับวุ้น ปลายทั้งสองข้างปิดด้วยล้าลีหรือใยแก้ว เกลือที่จะใช้ทำสะพานไอออนจะต้องมีสมบัติดังนี้

1. ละลายน้ำได้ดี และแตกตัวได้ 100% (อิเล็กโทรไลต์แก่)
2. ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารใด ๆ ที่อยู่ภายในครึ่งเซลล์ทั้งสอง
3. ไอออนบวกและไอออนลบที่ได้จากการแตกตัวจะต้องเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่า ๆ กัน

เท่า ๆ กัน

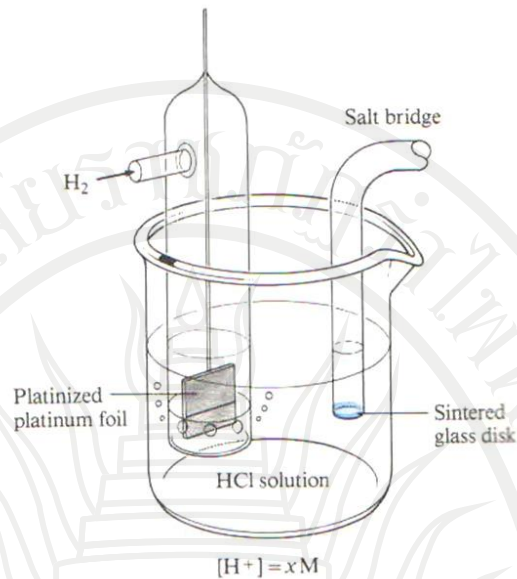
ตัวอย่างเกลือที่นิยมใช้ คือ KNO_3 , NH_4NO_3 , KCl , NH_4Cl และ K_2SO_4 เป็นต้น สำหรับเซลล์กัลวานิกบางชนิดจะใช้แผ่นรูพรุนบาง ๆ (Porous disk) คั่นอยู่ระหว่างสารละลายของครึ่งเซลล์ทั้งสอง แทนสะพานเกลือเพื่อทำหน้าที่คูลประจุป้องกันไม่ให้เกิดการสะสมประจุ โดยไอออนที่ทำให้เกิดการสะสมประจุในสารละลายของครึ่งเซลล์หนึ่งจะเคลื่อนที่ผ่านรูเล็กของแผ่นรูพรุนบาง ๆ ไปยังสารละลายอีกครึ่งเซลล์หนึ่งได้

8.3.2.4 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของครึ่งเซลล์ (Cell potential and standard electrode potential)

เมื่อนำครึ่งเซลล์ต่างชนิดกันมาต่อกันเป็นเซลล์กัลวานิก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า ความต่างศักย์ที่วัดได้ คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (Cell potential, E_{cell}) มีหน่วยเป็นโวลต์ (V)

การหาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งเซลล์มาตรฐาน (Standard electrode potential, E^0) หาโดยตรงไม่ได้ จะต้องมีขั้วไฟฟ้ามาเปรียบเทียบกับ (Reference electrode) เช่น โลหะตะกั่ว และแก๊ส H_2 แล้วกำหนดให้ศักย์ของครึ่งเซลล์เปรียบเทียบกับศูนย์ แต่โดยทั่วไปไม่นิยมใช้โลหะเป็นขั้วไฟฟ้าเปรียบเทียบ เนื่องจากควบคุมความบริสุทธิ์ยาก จึงหันมาให้ใช้แก๊ส H_2 เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานแทน เรียกว่า ขั้วไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard hydrogen electrode, SHE) แสดงดังภาพที่ 8.5

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



ภาพที่ 8.5 ขั้วไฟฟ้าแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas electrode)

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 268)

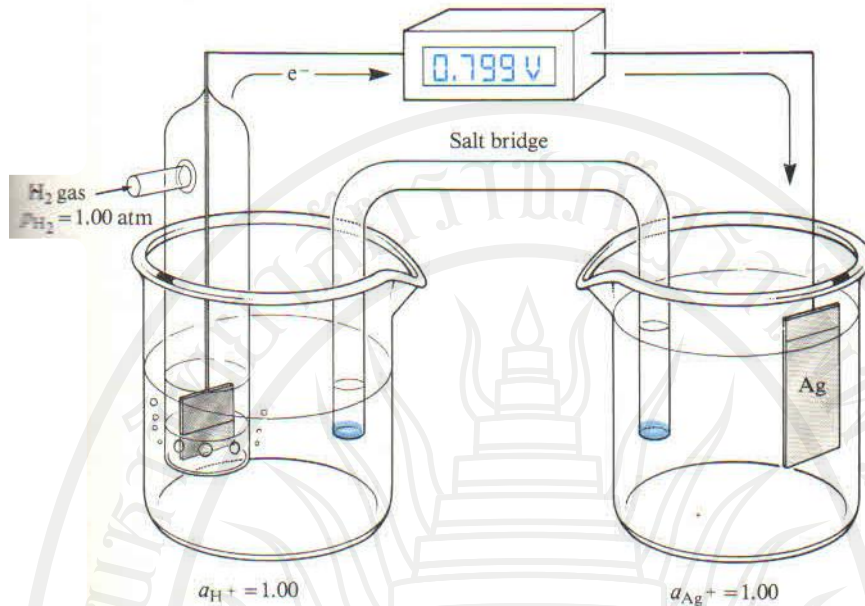
ดังนั้น เมื่อต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ (E^0) ทำโดยต่อเซลล์ที่ต้องการทราบนั้นกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน $[Pt/H_2 (1 \text{ atm}) / H^+ (1 \text{ mol/dm}^3)]$ ซึ่งจะกำหนดให้ศักย์ของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจนเท่ากับศูนย์ และคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้ดังนี้

$$E_{\text{cell}}^0 = E_X^0 - E_{H_2}^0 ; \quad X = \text{สารหรือขั้วไฟฟ้าที่ต้องการหาศักย์ไฟฟ้า}$$

$$E_{H_2}^0 = \text{ศักย์ของครึ่งเซลล์ไฮโดรเจน} = 0$$

ครึ่งเซลล์ใดที่รับอิเล็กตรอนได้ดีกว่าไฮโดรเจนให้มีค่า E^0 เป็นบวก (+) ส่วนครึ่งเซลล์ใดที่รับอิเล็กตรอนได้น้อยกว่าไฮโดรเจนให้มีค่า E^0 เป็นลบ (-)

ตัวอย่างการต่อขั้วโลหะเงินกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน แสดงดังภาพที่ 8.6



ภาพที่ 8.6 การต่อขั้วโลหะเงินกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน
ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 269)

จากภาพที่ 8.6 อ่านค่า E°_{Cell} จากโวลต์มิเตอร์ได้ +0.799 โวลต์ ซึ่งสามารถแสดงการคำนวณหา E°_{Ag} ได้ดังนี้

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Ag}} - E^\circ_{\text{H}_2}$$

$$+0.799 = E^\circ_{\text{Ag}} - 0.00$$

ดังนั้น $E^\circ_{\text{Ag}} = +0.799$ โวลต์

จากหลักการต่อขั้วไฟฟ้าในเซลล์เคมีไฟฟ้าด้วยวิธีการดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของขั้วไฟฟ้าได้จากการทดลอง ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารบางชนิดแสดงดังตารางที่ 8.1 ซึ่งจากตาราง E° ของครึ่งเซลล์ที่มีค่ามาก จะสามารถแย่งชิงหรือรับอิเล็กตรอนได้ดีกว่าครึ่งเซลล์ที่มีค่า E° น้อยกว่าเสมอ ดังนั้นหากต่อครึ่งเซลล์ 2 ตัวเข้าด้วยกัน ตัวที่มีค่า E° มากกว่าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และตัวที่ E° น้อยกว่าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเสมอ

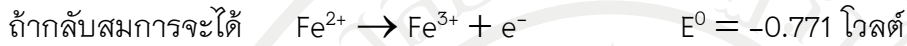
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

ตารางที่ 8.1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารบางชนิด

การรับ e ⁻	ครึ่งปฏิกิริยา	E ⁰ (โวลต์), at 25 °C	การให้ e ⁻
มากที่สุด	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.510	น้อยที่สุด
	$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455	
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.359	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.330	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	
	$\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.087	
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.799	
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771	
	$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.615	
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.521	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.337	
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{s})$	+0.153	
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000	
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126	
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.250	
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403	
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440	
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.744	
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763	
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.180	
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.662	
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.363	
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.714	
น้อยที่สุด	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.045	มากที่สุด

ที่มา: (สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้, 2559)

จากตาราง 8.1 จะพิจารณาตามความสามารถในการรับอิเล็กตรอน จึงถือเป็น E^0 ของปฏิกิริยารีดักชัน (E_r^0) แต่ถ้ากลับสมการ E^0 จะกลับค่าจาก + เป็น - หรือกลับจาก - เป็น + เช่น



ค่า E^0 ที่ได้มาใหม่นี้จะเป็น E^0 ของครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (E_{ox}^0) อย่างไรก็ตาม ค่า E^0 จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลายและความดันที่เปลี่ยน

การคำนวณหาค่า E^0 ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีใด ๆ ทำได้โดยนำครึ่งเซลล์ 2 ตัวนั้นมาต่อกันเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี แล้วหาค่า E^0 จาก

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{redaction}}^0 - E_{\text{oxidation}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$$

ตัวอย่างที่ 8.1 จงหาค่า E^0 ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี $\text{Zn (s)} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd (s)}$

วิธีทำ จากตารางที่ 8.1 $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn (s)} \quad : E^0 = -0.763 \text{ โวลต์}$



จาก $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$

จะได้ $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = (-0.403) - (-0.763) = +0.360 \text{ โวลต์}$

ค่า E^0 ของเซลล์ยังสามารถใช้ในการตรวจสอบว่า ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีใดเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ คือ ถ้าค่า E^0 มีค่าเป็นบวก (+) แสดงว่า ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเองได้ แต่หากค่า E^0 มีค่าเป็นลบ (-) แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเองไม่ได้

ตัวอย่างที่ 8.2 ปฏิกริยาตามแผนภาพเซลล์ต่อไปนี้ จะเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ (ใช้ค่า E^0 จากตารางที่ 8.1 ในการพิจารณา)

วิธีทำ ก. $\text{Ag(s)} / \text{Ag}^+(\text{aq}) // \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cd(s)}$

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Ag}}^0 = (-0.403) - (0.799) = -1.202 \text{ โวลต์}$$

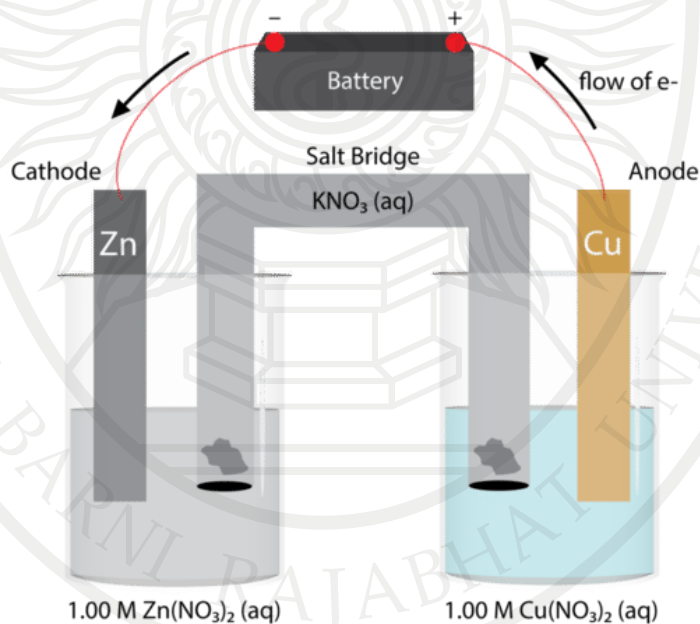
E^0 มีค่าเป็นลบ (-) เกิดขึ้นเองไม่ได้

ข. $\text{Mg(s)} / \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) // \text{Cd}^{3+}(\text{aq}) / \text{Cd(s)}$

$$E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{Cd}}^0 - E_{\text{Mg}}^0 = (-0.403) - (-2.363) = +2.766 \text{ โวลต์}$$

E^0 มีค่าเป็นบวก (+) เกิดขึ้นเองได้

8.3.3 เซลล์อิเล็กโทรไลติก (Electrolytic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานเคมี เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์ แล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น เช่น เซลล์แยกน้ำด้วยไฟฟ้า การชุบโลหะด้วยไฟฟ้า เป็นต้น ตัวอย่างการต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์อิเล็กโทรไลติก แสดงดังภาพที่ 8.7

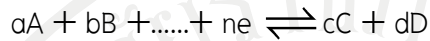


ภาพที่ 8.7 การต่อวงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์อิเล็กโทรไลติก

ที่มา: (CK-12, 2016)

8.4 สมการของเนินสต์

การหาค่า E_{cell} ณ สภาวะอื่นที่ไม่ใช่สภาวะมาตรฐาน จะใช้สมการของเนินสต์ (Nernst equation) เข้ามาช่วยในการคำนวณหาค่าดังนี้



$$E = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$E = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

โดยที่ E = ศักย์ไฟฟ้าแบบรีดักชัน หน่วย โวลต์

E_{cell}^0 = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานแบบรีดักชัน หน่วย โวลต์

R = ค่าคงตัวของแก๊ส เท่ากับ $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

n = จำนวนอิเล็กตรอนในครึ่งปฏิกิริยาครึ่งเซลล์

F = ค่าฟาราเดย์ เท่ากับ 96485 คูลอมป์

a = แอคติวิตีของสารแต่ละตัวในปฏิกิริยา ซึ่งที่สารละลายเจือจางค่าแอคติวิตีของสารต่าง ๆ ในสารละลายจะมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นในหน่วยโมลาริตี

$[A], [B], [C], [D]$ + ความเข้มข้นของสาร A, B, C, D ในหน่วยโมลาริตี

ตัวอย่างการเขียนสมการเนินสต์ของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ ดังนี้

$$E = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

ตัวอย่างที่ 8.3 จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแท่ง Cu จุ่มอยู่ในสารละลาย CuSO_4 เข้มข้น 0.01 mol/dm^3

กำหนดให้ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}); E_{\text{cell}}^0 = +0.337$ โวลต์

วิธีทำ $E = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$

$$E = +0.337 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[0.01]}$$

$$E = +0.278 \text{ โวลต์}$$

8.5 การไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์

การไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ จะทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมตัวไทเทรนต์ลงไปที่ปริมาตรต่าง ๆ และทำการสร้างกราฟการไทเทรตเพื่อหาจุดที่สารตัวอย่างทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวไทเทรนต์ หรือเพื่อหาจุดสมมูล ซึ่ง ณ จุด ไต ๆ ที่เติมตัวไทเทรนต์ลงไปที่ค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบ (E_{system}) จะเปลี่ยนแปลงไปตามการไทเทรตหรือปริมาตรตัวไทเทรนต์ที่เติม และเมื่อตัวไทเทรนต์จะทำปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่างจนเข้าสู่สมมูลค่า E_{cell} จะเท่ากับ 0 ในคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาในระบบ ณ จุด ไต ๆ สามารถทำได้ ดังนี้

ก่อนจุดสมมูล คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบจากครึ่งปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ยังเหลืออยู่ในปฏิกิริยา

จุดสมมูล คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบจากครึ่งปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง และตัวไทเทรนต์

$$E_{\text{cell}} = 0, \quad E_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}} = E_{\text{sample}} = E_{\text{titrant}} = E_{\text{system}}$$

หลังจุดสมมูล คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบจากครึ่งปฏิกิริยาของตัวไทเทรนต์ที่เกินมาในปฏิกิริยา

กราฟการไทเทรตที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎี สามารถนำมาศึกษาหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ โดยอินดิเคเตอร์เหมาะสมกับปฏิกิริยาใด ๆ ต้องมีคุณสมบัติที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้ในช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้ามากที่สุดของการไทเทรตปฏิกิริยานั้น

8.6 กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์

กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยารีดอกซ์ จะพล็อตระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบที่ปริมาตรไทเทรนต์ค่าต่าง ๆ ลักษณะของกราฟที่ได้จะขึ้นอยู่กับสมบัติ หรือธรรมชาติของสารหรือตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์ที่นำมาไทเทรต ความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวส์ และความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งความสมบูรณ์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ สามารถวัดได้จากความแตกต่างของค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานระหว่างสารตัวอย่างและตัวไทเทรนต์ ซึ่งควรจะมีค่ามากกว่า 0.2 โวลต์ขึ้นไป ที่จุดสมมูลของการไทเทรตจึงจะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจน ตัวอย่างการสร้างกราฟของการไทเทรต แสดงดังตัวอย่างที่ 8.4 (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2535 : 565-568)

ตัวอย่างที่ 8.4 จงสร้างกราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่าง $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ปริมาตร 50.00 cm^3 ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$ โดยที่ในสารละลายมี $1.0 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

วิธีทำ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

ครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = +0.68 \text{ โวลต์ ใน } 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} \quad E^0 = +1.44 \text{ โวลต์ ใน } 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

ณ จุดเริ่มต้น ยังไม่มีการเติม Ce^{4+} ลงในสารละลายของ Fe^{2+} ดังนั้นจะยังไม่มี Fe^{3+} เกิดขึ้น จึงไม่สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าได้ ณ จุดเริ่มต้น

ก่อนจุดสมมูล เมื่อเติม Ce^{4+} จำนวน 5.00 cm^3 ลงในสารละลายของ Fe^{2+}

จะได้ $[\text{Ce}^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [\text{Ce}^{4+}]$; Ce^{4+} จะเกิดปฏิกิริยากับ Fe^{2+} จนหมด แต่ระบบ

เข้าสู่สมดุล จึงยังมี Ce^{4+} ในระบบ แต่น้อยมาก

$$[\text{Ce}^{3+}] = 0.009 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5.00 \times 0.1000}{55.00} - [\text{Ce}^{4+}]$$

$$= 0.009 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(50.00 \times 0.0500) - (5.00 \times 0.1000)}{55.00} + [\text{Ce}^{4+}]$$

$$= 0.036 \text{ mol/dm}^3$$

คำนวณหา E ของระบบ จากครึ่งปฏิกิริยารีดักชันใดอันหนึ่ง ดังนี้

$$E = E_{\text{Ce}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \dots\dots\dots(1)$$

$$E = E_{\text{Fe}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \dots\dots\dots(2)$$

แต่เนื่องจากไม่ทราบ $[\text{Ce}^{4+}]$ สมการที่ (2) จึงง่ายต่อการคำนวณมากกว่า

$$E = 0.68 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[0.036]}{[0.009]}$$

$$E = +0.64 \text{ โวลต์}$$

ที่ปริมาตรอื่น ๆ ของ Ce^{4+} ที่เติม ก่อนจุดสมมูลคิดได้ในทำนองเดียวกัน แสดงดังตารางที่ 8.2

ณ จุดสมมูล เมื่อเติม Ce^{4+} จำนวน 25.00 cm^3 ลงในสารละลายของ Fe^{2+}

$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ และ $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่จุดสมมูล จากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วได้ ดังสมการที่ 3

$$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0}{2}$$

$$= \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ โวลต์}$$

หลังจุดสมมูล เมื่อเติม Ce^{4+} จำนวน 25.10 cm^3 ลงในสารละลายของ Fe^{2+}

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}]; \text{ ในสารละลายจะมี } \text{Ce}^{4+} \text{ มากเกินพอ } \text{Fe}^{2+} \text{ จะถูก}$$

ทำปฏิกิริยาจนหมด แต่ระบบเข้าสู่สมดุล จึงยังมี Fe^{2+} ในระบบ แต่น้อยมาก

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.033 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.10} - [\text{Fe}^{2+}]$$

$$= 0.033 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{(25.10 \times 0.1000) - (50.00 \times 0.0500)}{75.10} + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$= 0.0001 \text{ mol/dm}^3$$

คำนวณหา E ของระบบ สามารถคำนวณจากครึ่งปฏิกิริยา (1) และ (2) ได้เช่นกัน แต่เนื่องจากไม่ทราบ $[\text{Fe}^{2+}]$ สมการที่ (1) จึงง่ายต่อการคำนวณมากกว่า

$$E = +1.44 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[0.033]}{[0.0001]}$$

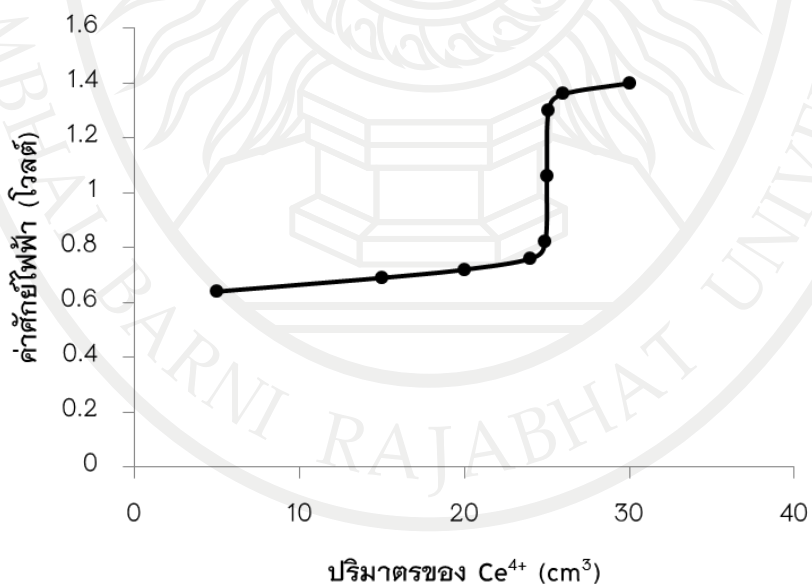
$$E = +1.30 \text{ โวลต์}$$

ที่ปริมาตรอื่น ๆ ของ Ce^{4+} ที่เติม หลังจุดสมมูล คิดได้ในทำนองเดียวกัน แสดงดังตารางที่ 8.2

ตารางที่ 8.2 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วในการไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่าง $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$

ปริมาตรของ 0.100 mol/dm^3 ของ Ce^{4+}	E (vs. SHE), โวลต์
5.00	0.64
15.00	0.69
20.00	0.72
24.00	0.76
24.90	0.82
25.00	1.06
25.10	1.30
26.00	1.36
30.00	1.40

จากตารางที่ 8.2 สามารถนำไปเขียนกราฟการไทเทรตได้ดังภาพที่ 8.8



ภาพที่ 8.8 การไทเทรตของปฏิกิริยาระหว่าง $0.0500 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ ด้วย $0.1000 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$

ส่วนการไทเทรตสารละลายผสม กราฟของการไทเทรตจะมีช่วงการเปลี่ยนแปลง ศักย์ไฟฟ้าอย่างรวดเร็วสองช่วง ซึ่งถ้าความแตกต่างกันของศักย์ไฟฟ้าที่มาจากสารที่ผสมกันมีค่าต่างกันมากกว่า 0.2 โวลต์ ช่วงความชันของกราฟทั้งสองช่วงก็จะเห็นได้ชัดเจนแยกกันได้จากกราฟ

8.7 อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์

การหาจุดสมมูลของปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การวัดค่าศักย์ไฟฟ้า แล้วนำไปเขียนกราฟการไทเทรต และการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารในปฏิกิริยาการไทเทรต ซึ่งวิธีสังเกตสีทำได้สองแบบ ดังนี้

8.7.1 สังเกตสีของตัวไทแทรนต์ หรือการใช้ตัวไทแทรนต์เป็นอินดิเคเตอร์ด้วยตัวของมันเอง (Self indicator) ลักษณะไทแทรนต์ที่ใช้จะมีสีเข้ม เมื่อถึงจุดสมมูลหรือจุดยุติ จะเห็นการเปลี่ยนสีอย่างชัดเจน เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) มีสีม่วงเข้ม ถ้าละลายให้เจือจางจะได้สีชมพู แต่เมื่อเกิดการรีดิวส์ KMnO_4 จาก Mn^{7+} จะกลายเป็น Mn^{2+} ที่ไม่มีสี ดังนั้นเมื่อทำการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารละลายตัวอย่างด้วย KMnO_4 ขณะที่เติม KMnO_4 ลงไปในสารละลายตัวอย่าง (ไม่มีสี) ตัวไทแทรนต์ Mn^{7+} (สีม่วง) จะถูกรีดิวส์เป็น Mn^{2+} (ไม่มีสี) และเมื่อถึงจุดยุติ สารตัวอย่างจะถูกทำปฏิกิริยาจนหมด ตัวไทแทรนต์ Mn^{7+} (สีม่วง) ที่หยดเกินลงมาจะทำให้สารละลายปรากฏสีชมพูขึ้นจาง ๆ

8.7.2 อินดิเคเตอร์เฉพาะ (Specific indicator) คืออินดิเคเตอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเฉพาะกับสาร หรือไอออนตัวใดตัวหนึ่งเท่านั้น แล้วให้สีที่สังเกตเห็นได้ และมักจะให้สีที่คงที่ไม่เปลี่ยนแปลง เช่น การไทเทรตสารรีดิวส์ด้วยไอโอดีน มีน้ำแป้งเป็นอินดิเคเตอร์ โดยแป้งจะเกิดสารเชิงซ้อนกับไอโอดีน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดย้อนกลับ จะให้สารละลายเป็นสีน้ำเงินเข้มที่สังเกตเห็นได้ชัดเจน เทคนิคการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาของไอโอดีนแบ่งได้เป็น 2 แบบ ดังนี้ (ศิริพร จันทรศิริ, 2547 : 310)

8.7.2.1 เทคนิคไอโอดิเมตรี (Iodimetry) เป็นการไทเทรตโดยใช้สารละลายไอโอดีนเป็นไทแทรนต์ เพื่อหาปริมาณสารตัวอย่าง โดยที่สารตัวอย่างจะมีสมบัติเป็นตัวรีดิวส์

8.7.2.2 เทคนิคไอโอดิเมตรี (Iodometry) เป็นการไทเทรตแบบอ้อม ซึ่งสารตัวอย่างจะเป็นตัวออกซิไดส์ ไอโอดัด (I^-) เป็นตัวรีดิวส์ โดยเติมลงไปในการละลายตัวอย่าง ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาผลิตไอโอดีนออกมา แล้วทำการไทเทรตหาปริมาณไอโอดีนที่ปล่อยออกมา โดยใช้สารละลายมาตรฐานของตัวรีดิวส์ เช่น โซลิวชันเฟต

อีกตัวอย่างหนึ่งของอินดิเคเตอร์ คือ โพแทสเซียมไซโอไซยาเนต (KSCN) เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตหาปริมาณ Fe^{3+} ด้วย Ti^{3+} จะเปลี่ยนจากสีแดงของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ เป็นไม่มีสี เพราะ Fe^{3+} ถูกรีดิวซ์ด้วย Ti^{3+} จนกลายเป็น Fe^{2+} ทั้งหมด

8.7.3 อินดิเคเตอร์ที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดส์ อินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะให้สีเปลี่ยนไปตามค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบที่เกิดขึ้นในกระบวนการไทเทรต ดังตารางที่ 8.3

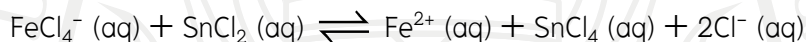
ตารางที่ 8.3 ออกซิเดชัน-รีดักชันอินดิเคเตอร์บางชนิด

อินดิเคเตอร์	สีที่สังเกตเห็น		ศักย์ที่เปลี่ยนแปลง (โวลต์)	สภาวะ
	ออกซิไดส์	รีดิวซ์		
5-Nitro-1, 10-phenanthroline iron(II) complex	น้ำเงินจาง	ม่วง-แดง	+1.25	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
2,3'-Diphenylamine dicarboxylic acid	น้ำเงิน-ม่วง	ไม่มีสี	+1.12	7-10 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
1,10-Phenanthroline iron(II) complex	น้ำเงินจาง	แดง	+1.11	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Erioglaucin A	น้ำเงิน-แดง	เหลือง-เขียว	+0.98	0.5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄
Diphenylamine sulfonic acid	แดง-ม่วง	ไม่มีสี	+0.85	Dilute acid
Diphenylamine	ม่วง	ไม่มีสี	+0.76	Dilute acid
p-Ethoxychrysoidine	เหลือง	แดง	+0.76	Dilute acid
Methylene blue	น้ำเงิน	ไม่มีสี	+0.53	1 mol/dm ³ acid
Indigo tetrasulfonate	น้ำเงิน	ไม่มีสี	+0.36	1 mol/dm ³ acid
Phenosafranine	แดง	ไม่มีสี	+0.28	1 mol/dm ³ acid

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 302)

8.8 การหาปริมาณของสารโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์

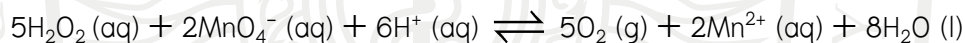
การวิเคราะห์หาปริมาณโดยการไทเทรต เพื่อที่จะได้ผลที่ถูกต้องสิ่งที่สำคัญคือ การรู้จุดยุติ เพื่อหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม ความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นในเทคนิคที่เลือกมา เพื่อที่จะลดความผิดพลาดนั้น ๆ เป็นต้น ส่วนสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ แต่ถ้าไม่มีสมบัติดังกล่าว สารนั้นก็ต้องสามารถเปลี่ยนมาเป็นรูปของตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ได้จึงจะสามารถหาปริมาณโดยการไทเทรตแบบรีดอกซ์ได้ ตัวอย่างการหาปริมาณสารตัวอย่างโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น การไทเทรตตัวอย่างเหล็กโดยใช้ KMnO_4 เป็นตัวไทเทรนต์ ซึ่งเหล็กจะอยู่ในรูป Fe_2O_3 หรือ Fe_3O_4 เมื่อละลายในกรด HCl เข้มข้น จะได้สารละลายสีเหลืองของ FeCl_4^- ก่อนไทเทรตต้องเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของ Fe^{2+} โดยใช้ SnCl_2 ดังปฏิกิริยา ดังนี้



จากนั้น ไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 ดังปฏิกิริยา ดังนี้



อีกตัวอย่างหนึ่งคือ การหาปริมาณ H_2O_2 ด้วย KMnO_4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



8.9 สรุป

ความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเบื้องต้น ไม่ว่าจะเป็นการดุลสมการรีดอกซ์ เซลล์ไฟฟ้าเคมี และการคำนวณเกี่ยวกับเซลล์ไฟฟ้าเคมี สามารถนำไปประยุกต์ใช้ร่วมกับวิธีการไทเทรตสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารทางเคมีได้ โดยที่สารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ได้นั้นจะต้องมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ หรือถ้าไม่มีสมบัติดังกล่าว สารนั้นจะต้องสามารถเปลี่ยนมาเป็นรูปของตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวส์ได้ จึงจะสามารถหาปริมาณโดยการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ในระหว่างการไทเทรตค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบจะเปลี่ยนแปลงไปตามตัวไทเทรนต์ที่เติมลงไป จะทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าเมื่อเติมตัวไทเทรนต์ลงไปทีละปริมาตรต่าง ๆ ตัวไทเทรนต์จะทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจในตัวอย่างจนเข้าสู่สมดุล จึงสามารถสร้างกราฟการไทเทรตได้เช่นเดียวกับกราฟไทเทรตกรด-เบส โดยการเขียนกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายกับปริมาตรของตัวไทเทรนต์ แล้วหาจุดสมมูลจากช่วงความชันของกราฟได้ ส่วนใหญ่ในการไทเทรตแบบรีดอกซ์จะไม่ใช้อินดิเคเตอร์ เพราะตัวไทเทรนต์ที่ใช้มักจะทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ด้วยตัวมันเอง ลักษณะตัวไทเทรนต์ชนิดนี้จะมีสีเข้ม เมื่อถึงจุดยุติจะเห็นการเปลี่ยนสีอย่างชัดเจน ดังนั้นต้องเข้าใจในความรู้พื้นฐานทางด้าน

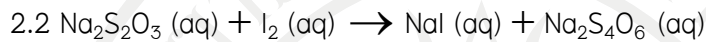
เคมีไฟฟ้า เพื่อช่วยในการพิจารณาเลือกใช้เทคนิคการไทเทรตได้ถูกต้องกับสารที่สนใจที่จะวิเคราะห์ เพราะถ้าปฏิกิริยาของสารที่สนใจศึกษามีสมบัติเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ เทคนิคการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ก็จะเป็นทางเลือกหนึ่งในการนำไปใช้ในการวิเคราะห์สารนั้น ๆ ได้



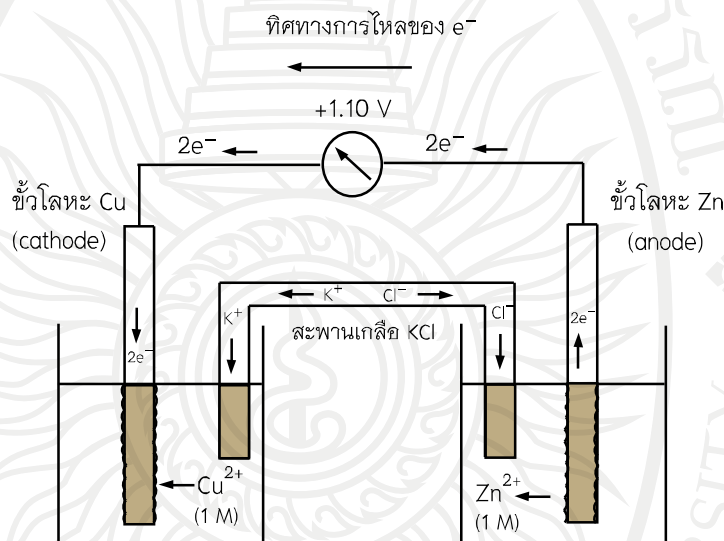
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. ปฏิกิริยารีดอกซ์แตกต่างจากปฏิกิริยาเคมีทั่วไปอย่างไร จงอธิบาย
2. จงดุลสมการต่อไปนี้ พร้อมทั้งตรวจสอบว่าเป็นสมการรีดอกซ์หรือไม่

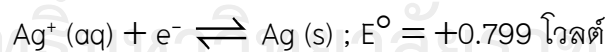


จากภาพที่กำหนด จงตอบคำถามข้อที่ 3-6



3. จากรูปคือเซลล์เคมีไฟฟ้าประเภทใด
4. จงเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว Anode และ Cathode
5. จงเขียนแผนภาพเซลล์เคมีไฟฟ้า
6. จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้า (E_{cell}^0) ของเซลล์เคมีไฟฟ้า กำหนดให้ $E_{\text{Cu}}^0 = +0.34$ โวลต์ และ $E_{\text{Zn}}^0 = -0.76$ โวลต์
7. จงคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของครึ่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแท่ง Ag จุ่มอยู่ในสารละลาย Ag^+ เข้มข้น 0.01 mol/dm^3

ข้อมูลเพิ่มเติม: สมการเนินสต์, $E = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{product}]}{[\text{reactant}]}$



ลิขสิทธิ์ © วิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

8. จงอธิบายการทำงานของ Self-Indicator สำหรับการไทเทรตในปฏิกิริยารีดอกซ์
9. จงยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์เฉพาะ หรือ Specific indicator สำหรับการไทเทรตในปฏิกิริยารีดอกซ์
10. จงยกตัวอย่างงานด้านปริมาณวิเคราะห์ที่อาศัยเทคนิคการไทเทรตแบบปฏิกิริยารีดอกซ์



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

เอกสารอ้างอิง

- ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. (2531). **เคมีคำนวณและเทคนิคการทำโจทย์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์.
- ชุดิมา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- นิภัทร เปี่ยมอรุณ. (2557). **เอกสารประกอบการสอน รายวิชาเคมี 2**. จันทบุรี: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี.
- ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : การกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.
- สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2557). **บทที่ 1 ไฟฟ้าเคมี**. (ออนไลน์). จาก : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/electrochem01.htm>. 30 เมษายน 2557.
- สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2559). **ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน**. (ออนไลน์). จาก : http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/electrode_potential.htm. 11 มีนาคม 2559.
- CK-12. (2016). **Electrolysis**. (Online). Available : <http://www.ck12.org/user:ZGVzdGljaGVAdWdhLmVkdQ../book/CK-12-Chemistry-Intermediate/section/22.3/>. 4 March 2016.
- Harvey, D. (2016). **Electrochemical Cells**. (Online). Available : http://chemwiki.ucdavis.edu/Under_Construction/Core_Construction/Chemistry_30/Electrochemistry/2.2_Electrochemical_Cells. 4 March 2016.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 5th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 9

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 9 การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

- 9.1 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.2 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.3 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.4 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์
- 9.5 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอนินทรีย์
- 9.6 ผลของ pH กับส่วนประกอบของสารละลายอิตีทีเอ
- 9.7 การสร้างกราฟของการไทเทรตโดยใช้อิตีทีเอ
- 9.8 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วยอิตีทีเอ
- 9.9 เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอิตีทีเอ
- 9.10 ความสามารถเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
- 9.11 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายเกี่ยวกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้
2. สร้างกราฟการไทเทรตสำหรับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้ลิแกนด์แบบต่าง ๆ ได้
3. ชี้แจงความแตกต่างของลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ที่นำมาใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้
4. อธิบายเกี่ยวกับกราฟการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้
5. บอกชนิดและอธิบายเกี่ยวกับอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้
6. อธิบายเทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้

กิจกรรมการเรียนรู้การสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 9 เรื่อง การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย ทบทวนความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
3. ผู้สอนบรรยาย และให้ความรู้เกี่ยวกับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ที่นำมาใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
4. อธิบายและแสดงวิธีการสร้างกราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
5. ให้นักศึกษาค้นคว้าหาความรู้เพิ่มเติมเกี่ยวกับประโยชน์ของการไทเทรตแบบการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
6. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถามในชั้นเรียน
7. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อทำโจทย์การบ้านและนำมาส่งในชั้นเรียน

สื่อการเรียนรู้การสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 9 เรื่อง การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
2. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 9

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการผลการตอบคำถามในชั้นเรียนของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

บทที่ 9

การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

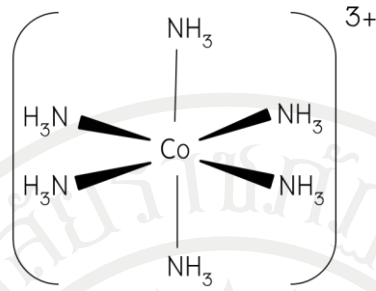
การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complexometric titration) เป็นการหาปริมาณของไอออนของโลหะ โดยอาศัยค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) และการใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม สารหรือลิแกนด์ (Ligand) ที่ใช้ในการไทเทรตจะเป็นสารที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว มักจะใช้กรดเอทิลีนไดอะมีนเตตระเรซิติก (Ethylene diamine tetracetic acid, EDTA) และอินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือ Eriochrome black T เป็นต้น ในส่วนของกราฟการไทเทรต จะสร้างโดยการพล็อตกราฟระหว่าง p-function ของโลหะเป็นแกน y กับจำนวนไทเทรนต์ ลิแกนด์ที่เติมลงไปเป็นแกน x กราฟที่ได้จึงมีลักษณะไม่ต่างจากการไทเทรตแบบต่าง ๆ ที่กล่าวมาในบทก่อนหน้านี้ ดังนั้น ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนลิแกนด์ที่ใช้ในการไทเทรต โดยจะเน้นกล่าวถึงวิธีที่เอที่นิยมใช้โดยทั่วไป อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม และเทคนิคการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบต่าง ๆ

9.1 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compound) เกิดจากไอออนของโลหะ (ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะแทรนซิชัน) สร้างพันธะโคออร์ดิเนตโควาเลนต์ (Coordinate covalent) กับกลุ่มของโมเลกุลหรือไอออนที่ล้อมรอบ เรียกโมเลกุลหรือไอออนที่ล้อมรอบไอออนของโลหะที่อยู่ตรงกลาง (Central metal ion) ว่า ลิแกนด์ เรียกอะตอมที่อยู่ในโมเลกุล หรือไอออนของลิแกนด์ที่ยึดโดยตรงกับไอออนของโลหะว่าอะตอมผู้ให้ (Donor atom) และเรียกจำนวนรวมของอะตอมผู้ให้ว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination number) ของโลหะ (คักดา ไตรคักดี, 2541 : 1) หรือกล่าวได้ว่า อะตอมกลางจะทำตัวเป็น Lewis acid และลิแกนด์จะเป็น Lewis base ซึ่งจะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมกลาง

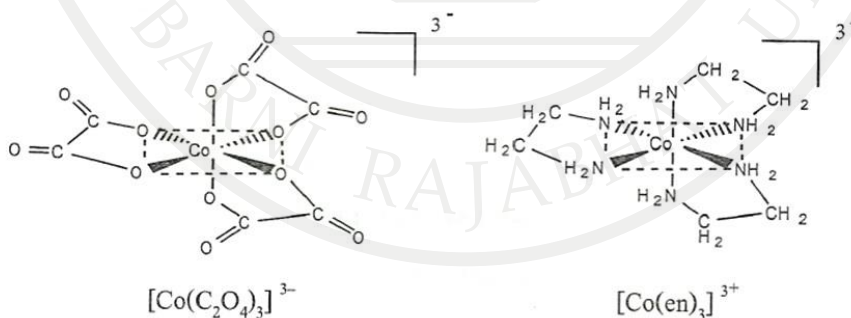
ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อน เช่น Co^{3+} ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ NH_3 จำนวน 6 โมเลกุล แสดงดังภาพที่ 9.1

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



ภาพที่ 9.1 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Co^{3+} และ NH_3

ลิแกนด์ที่ทำให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนมีหลายชนิด อาจเป็นไอออนลบ หรือ โมเลกุล ลิแกนด์ที่มีอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนเพียง 1 อะตอม (1 คู่อิเล็กตรอน) เรียกว่า ลิแกนด์ โมโนเดนเทต (Monodentate ligand) สำหรับลิแกนด์ที่มีอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอนมากกว่า 1 อะตอม เรียกว่า ลิแกนด์พอลิเดนเทต (Polydentate ligand) ซึ่งแบ่งย่อยเป็นชนิดต่าง ๆ ตาม จำนวนอะตอมผู้ให้อิเล็กตรอน เช่น ถ้าให้ 2 คู่อิเล็กตรอน จะเรียกว่า ลิแกนด์ไบเดนเทต (Bidentate ligand) และถ้าให้ 3 คู่อิเล็กตรอน เรียกว่า ลิแกนด์ไตรเดนเทต (Tridentate ligand) เป็นต้น นอกจากนี้ Polydentate ligand บางชนิดทำหน้าที่คีเลต คือ สร้างพันธะกับโลหะแล้วทำให้เกิด วงแหวน (Ring) หรือสร้างพันธะครอบอะตอมกลางคล้ายกำมปู เช่น ออกซาเลต (Oxalate ion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) และเอทิลีนไดเอมีน (Ethylenediamine, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) เป็นลิแกนด์ ชนิด Bidentate เกิดสารเชิงซ้อนที่ลิแกนด์มีโครงสร้างเป็นวง อาจเป็นวงห้าเหลี่ยมหรือ หกเหลี่ยม (ภาพที่ 9.2) เรียกลิแกนด์เหล่านี้ว่า คีเลตลิแกนด์ (Chelate ligand) หรือเรียกสารพวกนี้ว่า Chelating agent (สุธาทิพย์ ศิริไพศาลพิพัฒน์, 2550 : 4) ซึ่งส่วนใหญ่สารพวกนี้จะเป็นพวกสารอินทรีย์ (Organic compound)



(ก) สารเชิงซ้อนออกซาเลต

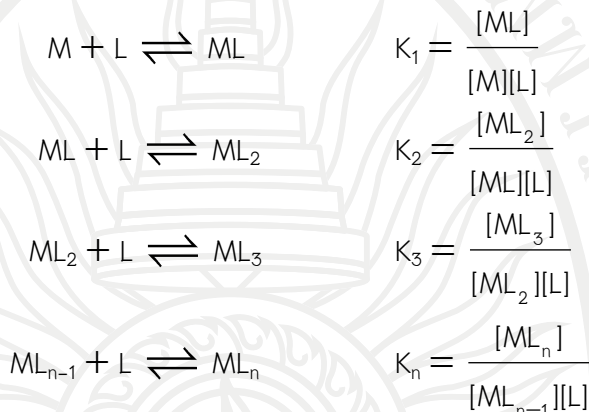
(ข) สารเชิงซ้อนเอทิลีนไดเอมีน

ภาพที่ 9.2 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนออกซาเลตและสารเชิงซ้อนเอทิลีนไดเอมีน

ที่มา: (สุธาทิพย์ ศิริไพศาลพิพัฒน์, 2550 : 4)

9.2 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation constant, K_f) จะบอกถึงความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน พิจารณาได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ (M) กับลิแกนด์ (L) ถ้าค่า K_f มีค่าสูง ก็แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนมีความเสถียรมาก สมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยทั่วไป สามารถเขียนขึ้นของการเกิดปฏิกิริยา และค่าคงที่ได้ ดังต่อไปนี้ (ชุตินา ศรีวิบูลย์, 2539 : 463)

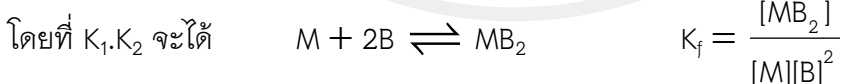
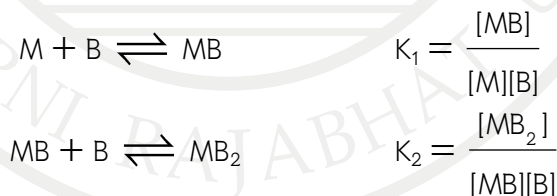


ตัวอย่างในการไทเทรตที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบคีเลต ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนอาจพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ M ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 และลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546 : 255-256)

ลิแกนด์เตตระเดนเทต (D):



ลิแกนด์ไบเดนเทต (B):



ลิแกนด์โมโนเดนเทต (A):



9.3 กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

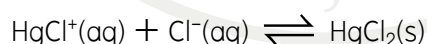
กราฟการไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สร้างโดยการพล็อตระหว่าง pM หรือค่า $-\log [M]$ เป็นแกน y กับปริมาตรของลิแกนด์ที่เติมลงไปเป็นแกน x กราฟการไทเทรตจะช่วยให้การหาลิแกนด์ที่เหมาะสม ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะที่สนใจได้ และสามารถหาจุดยุติได้ง่าย

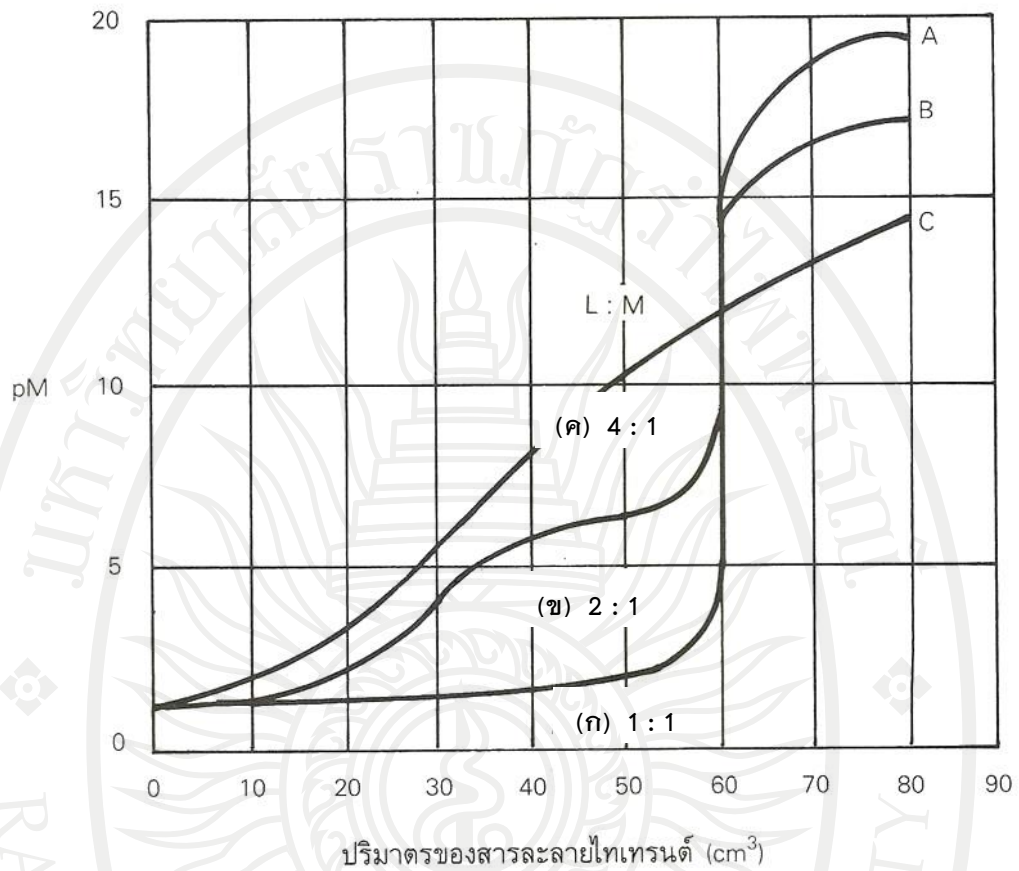
ตัวอย่างการสร้างกราฟจากไอออนของโลหะ M ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 แสดงดังภาพที่ 9.3 ทำนายได้ว่า กราฟที่มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่า pM อย่างฉับพลันช่วงกว้างช่วงเดียว แสดงว่าเป็นกราฟการไทเทรตระหว่างโลหะไอออนกับลิแกนด์ที่ทำปฏิกิริยาด้วยอัตราส่วนลิแกนด์ต่อไอออนของโลหะเท่ากับ 1:1 (ภาพที่ 9.3ก) แต่ถ้าได้กราฟที่มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่า pM อย่างฉับพลันหลายช่วง แสดงว่าเป็นกราฟการไทเทรตระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ที่ทำปฏิกิริยาด้วยอัตราส่วน ลิแกนด์:ไอออนของโลหะเท่ากับ 2:1 (ภาพที่ 9.3ข) หรือ 4:1 (ภาพที่ 9.3ค) เป็นต้น

9.4 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์

ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเป็นลิแกนด์โมโนเดนเทต ทำให้เกิดปฏิกิริยาหลายขั้นในการไทเทรต ซึ่งการไทเทรตที่มีการเกิดปฏิกิริยาหลายขั้น จะทำให้หาจุดสมมูลได้ยาก เห็นช่วงความชันไม่ชัดเจน (ดังภาพที่ 9.3ค) ในการไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์ที่นิยมใช้กัน คือ การไทเทรตหาปริมาณ Cl^- , Br^- หรือ I^- โดยใช้สารละลายเมอร์คิวรีไนเตรต ($Hg(NO_3)_2$) เป็นลิแกนด์ และใช้โซเดียมไนโตรพรัสไซด์ ($Na_2Fe(CN)_5NO$) หรือไดฟีนิลคาร์บาไซน ($C_6H_5(NH_2)CoN_2C_6H_5$) เป็นอินดิเคเตอร์ นอกจากนี้ยังมีการหาปริมาณไซยาไนด์ (CN^-) ด้วย $AgNO_3$ โดยมี I^- เป็นอินดิเคเตอร์

ตัวอย่างปฏิกิริยาการไทเทรตหาปริมาณ Cl^- โดยใช้ $Hg(NO_3)_2$ เป็นตัวไทแทรนต์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ดังนี้





ภาพที่ 9.3 กราฟการไทเทรตของปฏิกิริยาที่เกิดสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะ M ที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 กับลิแกนด์ (L) ชนิดต่าง ๆ: (ก) การไทเทรตระหว่างโลหะ M กับลิแกนด์ Tetradentate (D); (ข) การไทเทรตระหว่างโลหะ M กับลิแกนด์ Bidentate (B); (ค) การไทเทรตระหว่างโลหะ M กับลิแกนด์ Monodentate (A)

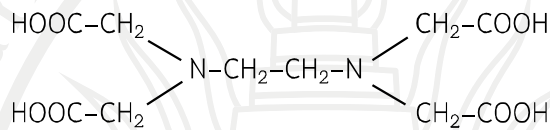
ที่มา: (ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์, 2546 : 256)

9.5 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์

ลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเทตจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งนิยมนำมาใช้ในการไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อน เพราะจากความชันของกราฟ (ภาพที่ 9.3ก) การหาจุดสมมูลทำได้ง่าย ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่เป็นโพลีเดนเทตลิแกนด์ เช่น Nitrilotriacetic acid (NTA, Titriplex I; $(\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{N}$), Ethylenediaminetetraacetic acid (อีดีทีเอ, Titriplex II; $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{COOH})_2$), Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate (Titriplex III;

$(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{COOH)}_2^{2-} \cdot 2\text{Na}^+$ เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้มากที่สุดคือ อีดีทีเอ มีสัญลักษณ์ย่อเป็น H_4Y

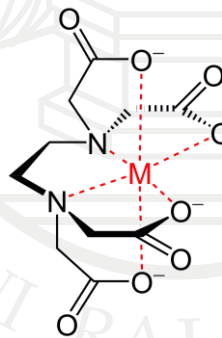
อีดีทีเอเป็นสารประเภทกรดอะมิโนชนิด Tertiary amine ที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน สามารถเกิดสารเชิงซ้อนแบบคีเลตที่เสถียรกับไอออนของโลหะหลายชนิด โครงสร้างของอีดีทีเอ แสดงได้ดังภาพที่ 9.4 สมบัติที่ดีของอีดีทีเอในการเป็นตัวไทเทรนต์ สำหรับการไทเทรตสารเชิงซ้อน สรุปลงได้ดังนี้



ภาพที่ 9.4 สูตรโครงสร้างของสารอีดีทีเอ

9.5.1 อีดีทีเอเป็น Polydentate ligand ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหลายชนิดได้ในอัตราส่วน 1:1 ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของความชัดเจนในการไทเทรต จึงหาจุดสมมูลได้ง่าย

9.5.2 เมื่ออีดีทีเอทำปฏิกิริยากับโลหะจะเกิดเป็นวงห้าเหลี่ยมที่เสถียรมาก แสดงโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอีดีทีเอและโลหะ ดังภาพที่ 9.5



ภาพที่ 9.5 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับอีดีทีเอ

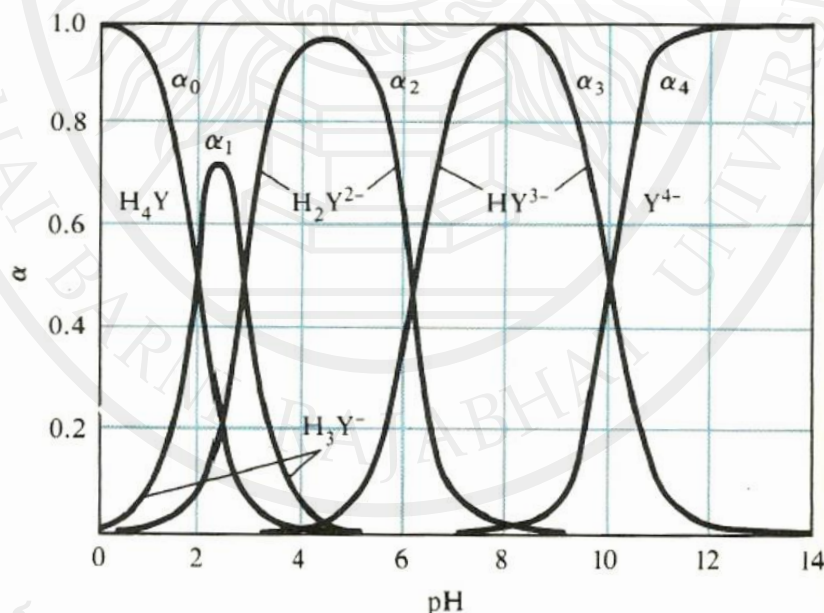
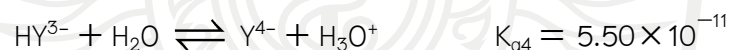
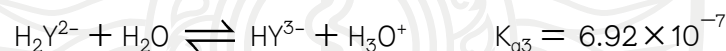
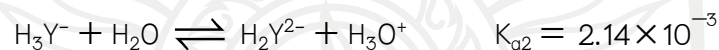
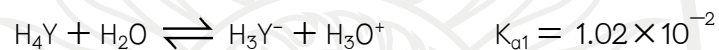
ที่มา: (Wikimedia common, 2014)

9.5.3 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะชนิดต่าง ๆ กับอีดีทีเอมีค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสูง เช่น Ca^{2+} กับอีดีทีเอ มีค่า $K_f = 5 \times 10^{10}$ และ Zn^{2+} กับอีดีทีเอมีค่า $K_f = 3.2 \times 10^{16}$ เป็นต้น

9.5.4 การเตรียมสารละลายอีดีทีเอทำได้ง่าย โดยเตรียมจากเกลือไดโซเดียมของอีดีทีเอ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, มวลโมเลกุล = 372.24) ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงและราคาถูก

9.6 ผลของ pH กับส่วนประกอบของสารละลายอีดีทีเอ

อีดีทีเอมีคุณสมบัติเป็นกรดเทตระโปรติก (Tetraprotic acid) แตกตัวให้ H_3O^+ ได้ 4 ครั้ง ในสารละลายน้ำของอีดีทีเอจะมีสปีชีส์ทั้งหมด 5 ชนิด คือ H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} และ Y^{4-} ซึ่งปริมาณสัดส่วนแต่ละสปีชีส์ของอีดีทีเอจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ดังภาพที่ 9.6 ปฏิริยาการแตกตัวของอีดีทีเอ แสดงได้ดังนี้ (ศิริพร จันทศิริ, 2547 : 259)



ภาพที่ 9.6 ส่วนประกอบของสารละลายอีดีทีเอแต่ละสปีชีส์ที่ขึ้นอยู่กับ pH

ที่มา: (SkooG, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 238)

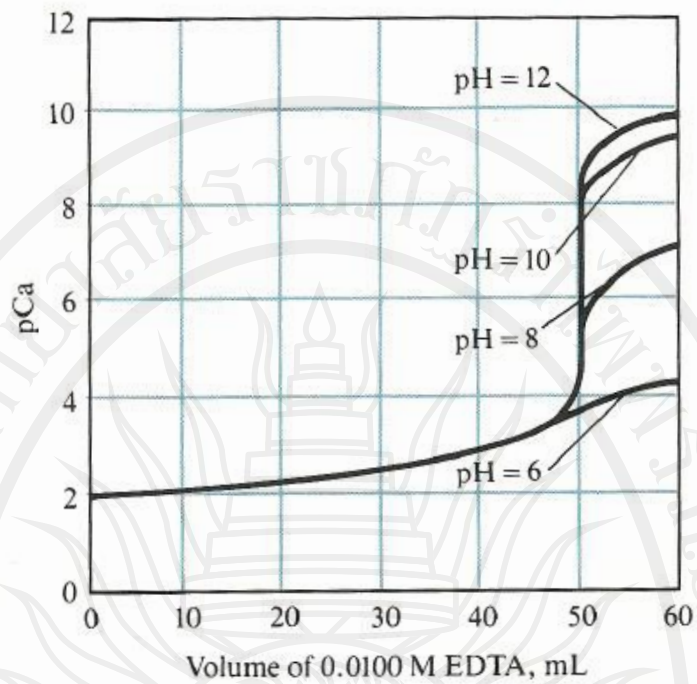
จากภาพที่ 9.6 α (แกน y) คือ จำนวนสัดส่วนของ H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} และ Y^{4-} ในสารละลาย จะแสดงให้เห็นว่าในช่วงที่ pH เป็นกรดมาก ๆ ($pH < 3$) ส่วนใหญ่จะเป็นสปีชีส์ของ H_4Y และ H_3Y^- ในช่วง pH 3–6 สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ H_2Y^{2-} ส่วนช่วง pH 7–9 จะเป็น HY^{3-} ที่เด่น และที่ $pH > 10$ ส่วนใหญ่คือ Y^{4-} ดังนั้น อีดีทีเอสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะโดยไม่เกี่ยวข้องกับประจุของโลหะ แต่จะให้ความเสถียรของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ต่างกันในสภาวะที่มีสารละลาย pH ต่างกัน เช่น หากสารละลายมีค่า pH ต่ำมาก ๆ จะมีผลทำให้สารประกอบเชิงซ้อนมีความเสถียรน้อยลง เนื่องจากความเข้มข้นของ H^+ มีมาก แต่อย่างไรก็ตาม สารประกอบเชิงซ้อนจากโลหะต่างชนิดกัน ก็จะทำให้ความเสถียรที่ค่า pH ต่างกัน ดังนั้นเมื่อใช้อีดีทีเอเป็นไทเทรนต์ในการไทเทรตต้องทำการควบคุม pH ให้เหมาะสมกับชนิดของโลหะนั้น ๆ

9.7 การสร้างกราฟของการไทเทรตโดยใช้อีดีทีเอ

การสร้างกราฟการไทเทรตสำหรับไอออนของโลหะกับอีดีทีเอจะมีลักษณะคล้ายกับการสร้างกราฟการไทเทรตกรด-เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอน กราฟการไทเทรตนอกจากจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและค่า K_f แล้วยังขึ้นอยู่กับค่า pH และความเข้มข้นของตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย (Auxiliary complexing agent)

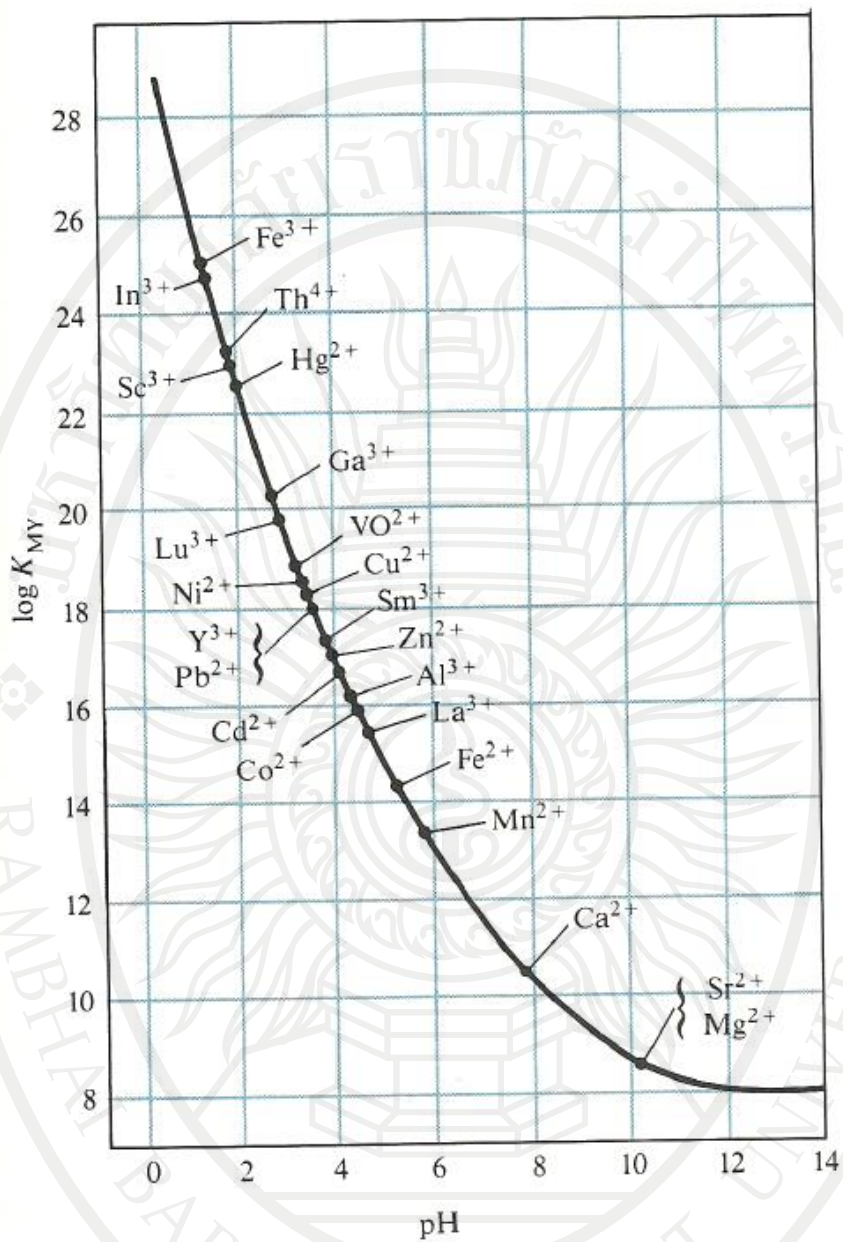
9.7.1 ผลของ pH ที่มีต่อการกราฟการไทเทรต

การสร้างกราฟการไทเทรตที่มีผลของ pH เข้ามาเกี่ยวข้อง จำเป็นต้องทำในสารละลายที่มีค่า pH ที่เหมาะสม ตัวอย่างดังภาพที่ 9.7 กราฟการไทเทรตของสารละลายแคลเซียม (Ca^{2+}) ด้วยสารละลายอีดีทีเอที่สภาวะค่า pH ต่าง ๆ จะเห็นว่ายิ่งค่า pH สูงขึ้น จะให้กราฟที่มีช่วงความชันชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับที่สภาวะค่า pH ต่ำ ๆ และภาพที่ 9.8 แสดงให้เห็นค่า pH ที่ต่ำที่สุดที่ไอออนของโลหะต่าง ๆ สามารถที่จะนำมาไทเทรตกับสารละลายอีดีทีเอได้ ซึ่งจะเห็นว่าโลหะกลุ่มที่มีประจุ +2 ส่วนใหญ่จะเหมาะกับค่า pH สูง ๆ ส่วนพวกกลุ่มโลหะประจุ +3 และ +4 จะเหมาะกับค่า pH ต่ำ ๆ



ภาพที่ 9.7 ผลของ pH ที่มีต่อการไทเทรต Ca^{2+} ด้วยอีดีทีเอ
ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 247)

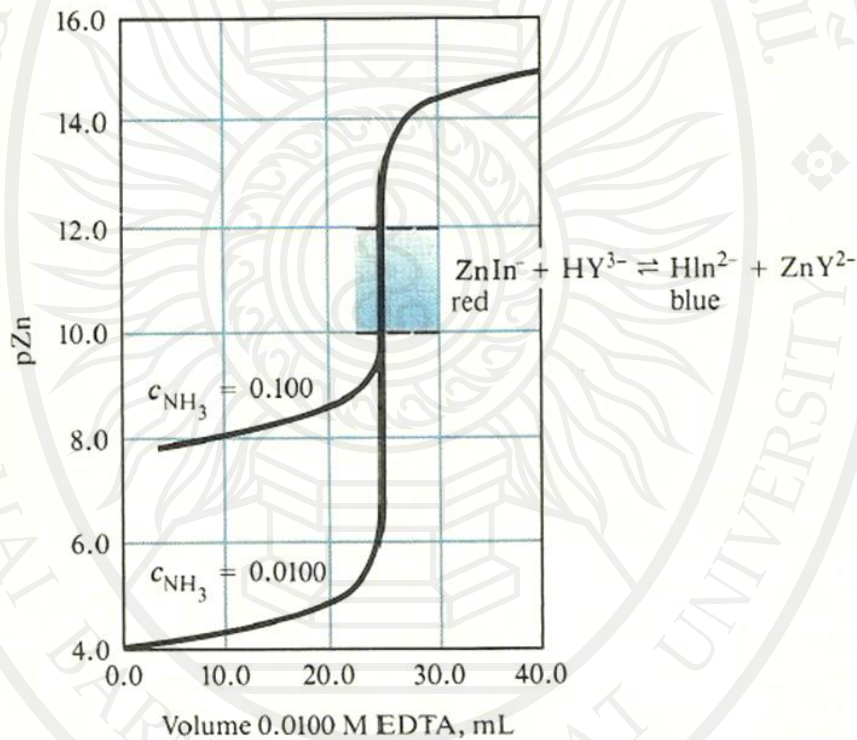
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



ภาพที่ 9.8 ค่า pH ต่ำสุดที่สามารถไทเทรตไอออนของโลหะต่าง ๆ ด้วยอีดีทีเอ
ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 249)

9.7.2 ผลความเข้มข้นของตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย

การไทเทรตโลหะบางชนิดด้วยอีดีทีเอบางครั้งต้องเติมรีเอเจนต์ที่สามารถทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วยขึ้นก่อน หรือเติมตัวช่วยลงไปป้องกันไม่ให้โลหะที่สนใจเกิดตกตะกอนไฮดรอกไซด์ไอออน ตัวอย่างเช่น ในการไทเทรตหาปริมาณ Zn ต้องทำในสภาวะที่มีปริมาณ NH_3 และ NH_4Cl อยู่สูง เพื่อป้องกันไม่ให้ Zn ตกตะกอนเป็น $\text{Zn}(\text{OH})_2$ โดยที่ Zn จะเกิดสารเชิงซ้อนกับ NH_3 เป็นคอมเพลกซ์ที่อยู่ตัว แล้วจึงจะถูกไทเทรตด้วยอีดีทีเอแต่อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของ NH_3 จะมีผลต่อช่วงความชันของกราฟด้วย คือ ที่ความเข้มข้นของ NH_3 น้อยที่สุดจะให้ช่วงความชันของการเปลี่ยนแปลง pZn (แกน y) มากกว่าที่ความเข้มข้นของ NH_3 สูง ๆ แสดงดังภาพที่ 9.9

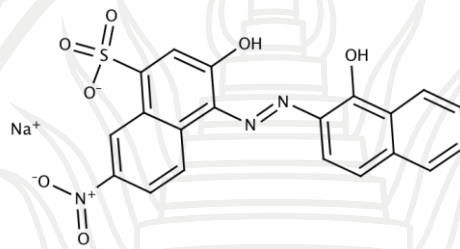


ภาพที่ 9.9 ผลของความเข้มข้นของ NH_3 ที่มีต่อช่วงความชันของการเปลี่ยนแปลงค่า pZn ในการไทเทรต Zn^{2+} ด้วยอีดีทีเอ

ที่มา: (Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., 1990 : 250)

9.8 อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วยอีดีทีเอ

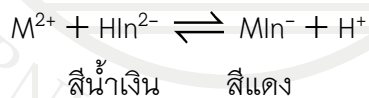
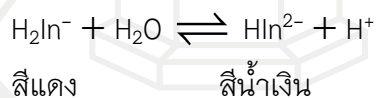
อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตโลหะด้วยอีดีทีเอจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทสีอ่อน มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อน สามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออนบวกได้ โดยอินดิเคเตอร์ที่นิยมมากที่สุดคือ อีริโอโครมแบล็คที (Eriochrome black T) มีสูตรโครงสร้างดังภาพที่ 9.10 เขียนย่อเป็นสัญลักษณ์ H_2In^- (สีแดง, pH ช่วงกรด) และ HIn^{2-} (สีน้ำเงิน, pH ช่วงเบส)



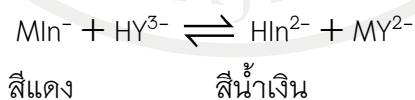
ภาพที่ 9.10 สูตรโครงสร้างของอีริโอโครมแบล็คที
ที่มา: (Glenthams Life Sciences, 2014)

ตัวอย่างการใช้อีริโอโครมแบล็คทีในการไทเทรตโลหะ (M^{2+}) ในสถานะที่สารละลายมี pH มากกว่า 7 อธิบายได้ ดังต่อไปนี้

เริ่มต้นการไทเทรต เมื่อหยดอีริโอโครมแบล็คทีลงในสารละลาย อีริโอโครมแบล็คทีจะเข้าจับกับไอออนบวกของโลหะ (M^{2+}) เกิดปฏิกิริยาดังนี้



เมื่อทำการไทเทรตด้วยอีดีทีเอ (pH > 7: HY^{3-}) บริเวณใกล้จุดสมมูล เกิดปฏิกิริยาดังนี้



จากปฏิกิริยาทั้งหมด จะทำให้เห็นว่าสารที่จะใช้อินดิเคเตอร์ในการไทเทรตสารเชิงซ้อนให้ได้ผลดี สารเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะกับอินดิเคเตอร์ (MIn^-) จะต้องอยู่ตัวน้อยกว่าสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะกับอีดีทีเอ (MY^{2-}) เพื่อให้เห็นจุดยุติชัดเจน

นอกจากอีรีโอโครมแบล็คทีแล้ว ในการไทเทรตด้วยอีดีทีเอยังมีอินดิเคเตอร์ชนิดอื่นอีก เช่น แคลมะกัท (Calmagite) และแคลคอน (Calcon) เป็นต้น

9.9 เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอีดีทีเอ

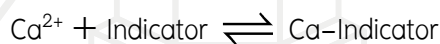
การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วยอีดีทีเอสำหรับการหาปริมาณของ ไอออนของโลหะ มีวิธีไทเทรตอยู่ 4 วิธีที่สำคัญ ดังนี้

9.9.1 การไทเทรตโดยตรง

วิธีการไทเทรตโดยตรง (Direct titration) คือ การไทเทรตสารละลายตัวอย่าง ด้วยสารละลาย อีดีทีเอโดยตรง โดยที่สารละลายตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยไอออนของโลหะ ที่สนใจ จะต้องเตรียมในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH ที่เหมาะสม ระหว่างการไทเทรตไอออนของโลหะจะต้องเกิดปฏิกิริยากับอีดีทีเอได้รวดเร็ว และอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการบอกจุดยุติก็ต้องเหมาะสม สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนเมื่อถึงจุดสมมูล ตัวอย่างไอออนของโลหะที่ทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยตรง เช่น Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} และ Al^{3+} เป็นต้น

อย่างไรก็ตามวิธีการไทเทรตโดยตรงมีข้อเสีย เช่น ไอออนของโลหะอื่น ๆ ที่ไม่ใช่โลหะที่สนใจที่เจือปนอยู่ในตัวอย่างมักจะรบกวนการวิเคราะห์โดยการขัดขวางการทำงานของอินดิเคเตอร์ วิธีแก้ไข คือ การเติมมาสกกิงเอเจนต์ (Masking agent) เข้าไปจับไอออนรบกวนต่าง ๆ ไว้ เป็นต้น

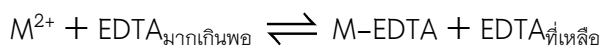
ตัวอย่างปฏิกิริยาการไทเทรต Ca^{2+} ด้วยอีดีทีเอโดยวิธีการไทเทรตโดยตรง

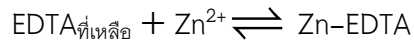


9.9.2 การไทเทรตแบบกลับ

วิธีการไทเทรตแบบกลับ (Back titration) คือ การเติมสารละลายมาตรฐานอีดีทีเอที่มากเกินไปในสารละลายตัวอย่าง เมื่อไอออนของโลหะในสารละลายถูกไทเทรตด้วยอีดีทีเอจนหมดแล้วอีดีทีเอที่เหลือจากปฏิกิริยาในสารละลาย ก็จะนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของไอออนโลหะที่เหมาะสม เช่น Zn^{2+} หรือ Mg^{2+} วิธีการไทเทรตย้อนกลับจะช่วยแก้ปัญหาในการหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ในการไทเทรตแบบตรง และแก้ปัญหาการหาปริมาณไอออนที่ทำปฏิกิริยากับอีดีทีเอได้ช้า

ตัวอย่างปฏิกิริยาการไทเทรต M^{2+} ด้วยอีดีทีเอโดยวิธีการไทเทรตแบบกลับ



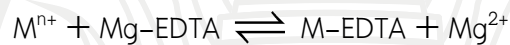


ดังนั้น ปริมาณ Zn^{2+} ที่ใช้ไปจะเท่ากับอีดีทีเอที่เหลือ ซึ่งจะหาอีดีทีเอที่ใช้ไปในการไทเทรต M^{2+} ได้

9.9.3 การไทเทรตแบบแทนที่

วิธีการไทเทรตแบบแทนที่ (Substitution titration) เป็นการแก้ปัญหาเกี่ยวกับไอออนของโลหะที่ไม่ทำปฏิกิริยากับอินดิเคเตอร์ หรือทำได้ไม่ดี แต่ไอออนของโลหะชนิดเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับอีดีทีเอได้ดีกว่าไอออนของโลหะ Ca^{2+} หรือ Mg^{2+} ตัวอย่างการไทเทรตแบบแทนที่ เช่น การไทเทรตไอออนของโลหะ M^{n+} ด้วย Mg-EDTA

เติมสารละลาย Mg-EDTA ลงในสารละลายตัวอย่างที่มีไอออนของโลหะ M^{n+}



เมื่อถึงจุดสมมูลแล้ว Mg^{2+} จะถูกไทเทรตด้วยอีดีทีเอ ดังนั้นปริมาณของ Mg^{2+} ที่ใช้ในการไทเทรตจะเท่ากับปริมาณ M^{n+} นั้นเอง

9.9.4 การไทเทรตด้วยเบส

วิธีการไทเทรตด้วยเบส (Alkalimetric titration) คือเทคนิคที่อาศัยการไทเทรต H^+ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะ M^{n+} กับอีดีทีเอด้วยเบส NaOH ซึ่งวิธีนี้จะไม่ทำในสารละลายบัฟเฟอร์



โดยที่ปริมาณของ H^+ ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับ M^{n+} ที่มีอยู่

9.10 ความสามารถเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

เนื่องจากอีดีทีเอสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้หลายตัว ดังนั้นถ้าสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ประกอบไปด้วยไอออนที่ผสมอยู่หลายตัว จึงต้องพิจารณาความสามารถในการเลือกไอออน หรือหาวิธีการไทเทรตเฉพาะไอออนตัวที่สนใจเท่านั้น เช่น

9.10.1 แยกเอาสารที่ไม่ต้องการออกไปก่อนทำการไทเทรต เพื่อที่ระหว่างการไทเทรตจะได้ไม่ถูกรบกวน วิธีการแยกเอาสารที่ไม่ต้องการออก หรือเอาเฉพาะสารที่ต้องการไว้ เช่น วิธีการตกตะกอน การสกัด และโครมาโทกราฟี เป็นต้น แต่ในการแยกบางครั้งมีหลายขั้นตอน จึงทำให้เกิดความยุ่งยากได้

9.10.2 การควบคุมสภาวะความเป็นกรด-เบส โลหะแต่ละตัวมีความเสถียรในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับอีดีทีเอได้ต่างกัน ใน pH ที่ต่างกัน พิจารณาได้จากค่า pH ต่ำสุดที่สามารถไทเทรตไอออนของโลหะต่าง ๆ ด้วยอีดีทีเอ (ภาพที่ 9.8) ดังนั้นการควบคุม pH ก็จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะที่สนใจได้

9.10.3 การเติมมาสกกิงเอเจนต์ (Masking agent) เข้าไปจับไอออนรบกวนต่าง ๆ ทำให้ไอออนเหล่านั้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากับอีดีทีเอหรือสารอินดิเคเตอร์ ตัวอย่าง Masking agent เช่น CN^- (ใช้สำหรับจับพวก Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ และ Pt ได้), Triethanolamine (ใช้สำหรับไทเทรต Ni ในตัวอย่างที่มีพวกโลหะ Al, Fe, และ Mn ปนอยู่) และ F^- (ใช้สำหรับไทเทรต Zn ในสารละลายแอมโมเนียที่มีพวกโลหะ Al ปนอยู่) เป็นต้น

9.11 สรุป

การไทเทรตแบบปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เป็นการหาปริมาณของไอออนของโลหะ โดยนำมาทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ซึ่งส่วนใหญ่มักจะใช้กรดอีดีทีเอโดยมีอีรีโอโครมแบล็คที่เป็นอินดิเคเตอร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูง ในส่วนของกราฟการไทเทรต จะสร้างโดยการพล็อตกราฟระหว่าง p-function ของโลหะเป็นแกน y กับจำนวนไทแทรนด์ ลิแกนด์ที่เติมลงไปเป็นแกน x กราฟที่ได้จึงมีลักษณะคล้ายกับการสร้างกราฟการไทเทรตกรด-เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอนที่ได้กล่าวมาแล้วในบทก่อนหน้านี้ ลักษณะของกราฟการไทเทรตที่ได้ นอกจากจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้ว ยังขึ้นอยู่กับค่า pH และความเข้มข้นของตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วยอีกด้วย วิธีการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ด้วยอีดีทีเอที่นิยมใช้สำหรับการหาปริมาณของไอออนของโลหะ เช่น การไทเทรตโดยตรงหาปริมาณไอออนของโลหะพวกประจุ +2 โดยเฉพาะ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ซึ่งเป็นไอออนที่ใช้บอกความกระด้างของน้ำได้ โดยคำนวณออกมาเป็นมิลลิกรัมของ CaCO_3 เป็นต้น ดังนั้นจะเห็นว่าการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างกว้างขวางในการหาปริมาณไอออนของโลหะในตัวอย่างต่าง ๆ ได้

แบบฝึกหัดบทที่ 9

1. จงอธิบายการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมาพอสังเขป
2. เพราะเหตุใดการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่นิยมใช้สารอินทรีย์มากกว่าสารอนินทรีย์เป็นตัวไทเทรนต์
3. จงบอกข้อดีของการใช้อิทธิเอเป็นไทเทรนต์ในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
4. ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_f) มีผลต่อกราฟการไทเทรตอย่างไร
5. จงวาดกราฟการไทเทรตอย่างง่ายของไอออน Ca^{2+} และ Mg^{2+} ด้วยอิทธิเอที่ pH 10
6. จงอธิบายผลของ pH กับสปีชีส์ของอิทธิเอที่ pH ต่าง ๆ ของสารละลาย
7. จงเขียนปฏิกิริยาการไทเทรต Mg^{2+} แบบตรงด้วยอิทธิเอโดยมีอีริโอโครมแบล็คที่เป็นอินดิเคเตอร์
8. จงอธิบายการไทเทรตแบบกลับในการหาปริมาณ Ca^{2+} ด้วยอิทธิเอ
9. ส่วนใหญ่การหาความกระด้างของน้ำเป็นการหาปริมาณของไอออนของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} จงอธิบายการหาความกระด้างของน้ำ โดยใช้เทคนิคการไทเทรตแบบตรง
10. จงอธิบายขั้นตอนการไทเทรตหาปริมาณไอออนบวกในสารละลายที่ประกอบด้วย Mg^{2+} , Zn^{2+} และ Cu^{2+}

เอกสารอ้างอิง

- ชุตินา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ศักดิ์ดา ไตรศักดิ์. (2541). **เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น**. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ : โครงการตำราคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ : ภารกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). **เคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุชาติพิทย์ ศิริไพศาลพิพัฒน์. (2550). **เคมีโคออร์ดิเนชัน**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ ไอ.เอส.พรินติ้ง เฮาส์.
- Glenthams Life Sciences. (2014). **Eriochrome Black T**. (Online). Available : <http://www.glenthams.com/en/products/product/GT2024/>. 24 May 2014.
- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 5th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.
- Wikimedia Commons. (2014). **Metal-EDTA**. (Online). Available : <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.png>. 22 May 2014.

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 10

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 10 คุณภาพวิเคราะห์

- 10.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ
- 10.2 เทคนิคที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ
- 10.3 การวิเคราะห์ไอออนลบ
- 10.4 การวิเคราะห์ไอออนบวก
- 10.5 สรุป

จุดประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อได้ศึกษาบทเรียนนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายเกี่ยวกับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้
2. วางแผนการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพได้
3. อธิบายหลักการวิเคราะห์ไอออนลบในสารตัวอย่างได้
4. อธิบายหลักการวิเคราะห์ไอออนบวกในสารตัวอย่างได้
5. ชี้แจงและวิเคราะห์ผลที่มาจากการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้
6. แสดงการนำหลักการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ไอออนลบและไอออนบวกไปใช้ในรายวิชาปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ 1 ได้

กิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ผู้สอนให้นักศึกษาอ่านเอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 10 เรื่อง คุณภาพวิเคราะห์มาก่อนเข้าเรียน
2. ผู้สอนบรรยาย ทบทวนความรู้เกี่ยวกับหลักการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ
3. ผู้สอนอธิบายวิธีการวิเคราะห์ไอออนลบจากสารตัวอย่าง
4. ผู้สอนอธิบายวิธีการวิเคราะห์ไอออนบวกจากสารตัวอย่าง
5. ให้นักศึกษาค้นหาข้อมูลเกี่ยวกับเทคนิคในคุณภาพวิเคราะห์จากแหล่งเรียนรู้ต่าง ๆ
6. เปิดโอกาสให้นักศึกษาได้อภิปรายและซักถามในชั้นเรียน
7. ให้นักศึกษารวมกลุ่มเพื่อฝึกวางแผนการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและนำมาส่งในชั้นเรียน
8. จัดการทดสอบย่อยหลังเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์ 1 บทที่ 10 เรื่อง คุณภาพวิเคราะห์
2. ภาพแผนผัง หรือรูปแบบการวิเคราะห์ไอออนลบและไอออนบวก
3. โปรแกรมพาวเวอร์พอยนต์สรุปเนื้อหาสำคัญของแต่ละหัวข้อในบทที่ 10

การวัดผลและประเมินผล

1. สังเกตจากการซักถามของนักศึกษา
2. ประเมินจากการฝึกวางแผน และการนำไปปรับใช้ในวิชาปฏิบัติการของนักศึกษา
3. ประเมินจากผลทดสอบของนักศึกษา

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บทที่ 10

คุณภาพวิเคราะห์

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ หรือคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) เป็นการวิเคราะห์หาค่าประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยจะอาศัยทั้งสมบัติทางกายภาพและทางเคมี เช่น สังเกตได้จากการทดลองโดยตรงจากการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างและรีเอเจนต์ต่าง ๆ ซึ่งผลของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสี เกิดแก๊ส กลิ่น หรือเกิดตะกอนขึ้น เป็นต้น ในการทดสอบเชิงคุณภาพบางครั้งอาจต้องใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ หรือเทคนิคที่ยุ่ยากมากขึ้นในการสังเกตสมบัติบางประการของสารตัวอย่าง ดังนั้นการเลือกวิธีการใด ๆ มาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ จึงต้องพิจารณาสมบัติของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ปริมาณสารตัวอย่างที่มีอยู่ และความพร้อมของเครื่องมือ

ในเอกสารประกอบการสอนบทนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของไอออนลบ และไอออนบวกทั่ว ๆ ไป โดยเทคนิคการทดสอบอย่างง่าย พร้อมสรุปขั้นตอนการทดสอบในรูปแบบของตารางและแผนผัง

10.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

ในหัวข้อนี้จะนำเสนออุปกรณ์และเครื่องมือที่สำคัญที่ใช้ในการทดลองเชิงคุณภาพวิเคราะห์ ดังต่อไปนี้

10.1.1 หลอดทดลอง (Test tube) การวิเคราะห์เชิงคุณภาพมักจะใช้หลอดทดลองขนาดเล็กสำหรับบรรจุสาร เพื่อนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ เช่น ทดสอบการละลายของสารตัวอย่าง มักจะบรรจุสารขนาดเท่ากับหัวไม้ขีดไฟลงไปหลอดทดลอง แล้วเติมน้ำหรือรีเอเจนต์ที่ต้องการทดสอบการละลายลงไป เป็นต้น

10.1.2 แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod) แท่งแก้วปลายมนใช้สำหรับช่วยในการละลายสารตัวอย่าง หรือถ่ายเทสารละลายลงในภาชนะ

10.1.3 หลอดหยด (Dropper) ใช้สำหรับหยดสารหนึ่งลงไปอีกสารหนึ่ง หรือบางครั้งถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลว หลอดหยดก็จะเป็นอุปกรณ์ช่วยในการบรรจุสารตัวอย่างลงในหลอดทดลอง ซึ่งจำนวนหยดจะประมาณปริมาตรสารละลายตัวอย่างได้คร่าว ๆ เช่น ถ้าหลอดหยดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.5 มิลลิเมตร หยดสาร 1 หยด จะมีปริมาตรประมาณ 0.05 cm^3 อย่างไรก็ตามจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นและแรงตึงผิวของสารละลายนั้น ๆ ด้วย (พิทยา สีสด,

2544 : 197) การใช้หลอดหยดต้องระวังขณะที่หยดสารชนิดหนึ่งลงไปใต้อาหารชนิดหนึ่ง ต้องอย่าให้สัมผัสกันเพื่อป้องกันการปนเปื้อน

10.1.4 ขวดฉีดน้ำกลั่น (Wash bottle) คือ ขวดที่ใช้ฉีดน้ำออกมาได้ผ่านทางปลายด้านบนที่มีขนาดเล็กคล้ายหัวฉีด ใช้เพื่อล้างทำความสะอาดเครื่องแก้ว เช่น หลอดทดลอง ขวดก้นกลม ขวดรูปชมพู่ ฯลฯ ในขั้นตอนสุดท้าย ก่อนนำเครื่องแก้วไปผึ่งแห้ง หรือใช้ในการล้างสาร ตะกอน แต่ต้องระวังอย่าให้สัมผัสโดนสาร วัสดุที่ใช้ทำขวดฉีดน้ำกลั่นจะใช้พลาสติกชนิดโพลีเอทิลีน ซึ่งมีคุณสมบัติยืดหยุ่น ทนต่อสารอินทรีย์หรือตัวทำละลาย และมีท่อบรรจุภายใน เพื่อจุ่มลงในตัวละลายหรือน้ำกลั่นในแนวตั้งอยู่ด้วย ในห้องปฏิบัติการบางครั้งอาจพบว่า มีการบรรจุตัวทำละลายพื้นฐานในขวดน้ำกลั่นด้วย ข้อควรระวัง ถ้าบรรจุสารละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำควรเขียนป้ายชื่อติดไว้ด้วยทุกครั้ง

10.1.5 เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เป็นเครื่องมือใช้แยกตัวอย่างของเหลวออกจากของแข็งอนุภาคขนาดเล็ก หรือแยกตะกอนออกจากสารละลาย หรือใช้เพื่อแยกของเหลวหลาย ๆ ชนิดที่มีความถ่วงจำเพาะต่างกันให้เกิดการแยกชั้น โดยอาศัยแรงเหวี่ยงหนีจุดศูนย์กลางซึ่งเกิดจากการหมุนด้วยความเร็วสูง ทำให้ตะกอนจะลงไปอัดแน่นที่ก้นหลอด และการปั่นแยกตะกอน จะต้องใช้เวลานานพอเพียงที่อนุภาคขนาดเล็กจะนอนกันหมด จะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนตะกอน (Pellet) และส่วนของเหลว ข้อควรจำ จะต้องใส่หลอดในเครื่องเหวี่ยงให้สมดุลกันเสมอ ปริมาณสารที่ใส่ในหลอดต้องใกล้เคียงกันในตำแหน่งตรงข้ามกัน

10.1.6 อ่างน้ำร้อน (Water bath) ใช้สำหรับให้ความร้อนแก่หลอดทดลอง ปัจจุบันอ่างน้ำร้อนมักใช้ในการช่วยควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาด้วย

10.2 เทคนิคที่เกี่ยวข้องในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

เทคนิคทั่วไปที่ใช้ในงานวิเคราะห์เชิงคุณภาพ มีดังต่อไปนี้

10.2.1 การวิเคราะห์ความเป็นกรด-เบส

การทดสอบความเป็นกรด-เบส จะใช้กระดาษลิตมัสวางบนกระดาษฟิลา แล้วใช้แท่งแก้วแตะสารละลายที่ต้องการทดสอบ แล้วนำมาแตะที่กระดาษลิตมัส แต่ถ้าสารตัวอย่างหรือสารที่ต้องการวัดเป็นแก๊ส จะทำโดยการใส่กระดาษลิตมัสอ้อมที่ปากหลอดทดลอง ถ้าสารกระดาษลิตมัสเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงแสดงว่าเป็นกรด ถ้าเปลี่ยนจากแดงเป็นน้ำเงินแสดงว่าเป็นเบส

10.2.2 การเติมรีเอเจนต์

การเติมรีเอเจนต์ต้องเติมตามที่วิธีทดสอบกำหนดไว้ เพื่อไม่ทำให้ผลการทดลองผิดพลาด และข้อควรระวังถ้ารีเอเจนต์มีสีอาจต้องใช้ในการสังเกตการเปลี่ยนแปลงให้ละเอียดขึ้น

10.2.3 การตกตะกอน

การตกตะกอนสาร ทำได้โดยการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอนลงไปในสารละลายตัวอย่าง แต่ต้องเติมลงไปช้า ๆ และทำการคนอย่างสม่ำเสมอ ถ้าเป็นการทดสอบอย่างง่ายเพื่อดูว่าตะกอนเกิดขึ้นหรือไม่ สามารถเติมสารที่ทำให้ตกตะกอนลงไปจนแน่ใจว่าตะกอนเกิดขึ้นแล้ว หรือจนแน่ใจว่าไม่มีตะกอนเกิดขึ้นก็หยุดการเติม แต่ถ้าต้องการตะกอนที่สมบูรณ์ ต้องสังเกตว่าการเกิดตะกอนไม่เกิดขึ้นแล้ว หรือสารละลายขุ่น ก็ถือว่ามีการตกตะกอนสมบูรณ์แล้ว

10.2.4 การแยกของเหลวออกจากตะกอน

เมื่อทำให้ตะกอนกับของเหลวแยกชั้นกัน จะสามารถทำการแยกของเหลวออกจากตะกอนได้โดยการรินออก หรือใช้หลอดดูดสารดูดออก

10.2.5 การล้างตะกอน

ขั้นตอนการล้างตะกอน จะทำเพื่อล้างสิ่งปนเปื้อนออกจากตะกอน หรือเพื่อช่วยป้องกันการละลายกลับของตะกอน ปกติจะใช้น้ำกลั่น (บางครั้งต้องทำให้เย็นก่อน) ล้างด้วยปริมาตรเล็กน้อย คนตะกอน และนำไปเข้าเครื่องเหวี่ยง แยกของเหลวออกจากตะกอนโดยการรินออก หรือใช้หลอดดูดสารดูดออก อาจทำการล้างตะกอน 2-3 ครั้ง ในกรณีที่ตะกอนสามารถละลายน้ำได้ ก็ต้องใช้สารละลายอื่น ๆ ในการล้างตะกอนแทน

10.2.6 การให้ความร้อนแก่สารละลาย

โดยทั่วไปจะนำหลอดทดลองไปอุ่นในอ่างน้ำร้อนที่มีน้ำร้อนบรรจุอยู่ จะไม่ทำการให้ความร้อนแก่หลอดทดลองโดยตรง เพื่อป้องกันอันตรายจากความร้อนที่อาจจะมากเกินไปจนสารละลายเดือดพุ่งออกมาได้

10.2.7 การระเหยสารละลาย

การระเหยสารละลายจะใช้ถ้วยระเหย (Evaporating dish) และให้ความร้อนจากเปลวไฟโดยตรง (ภาพที่ 10.1) เมื่อสารละลายเหลือในถ้วยเล็กน้อย ให้ใช้คีบคีบยกถ้วยระเหยออกจากไฟมาตั้งทิ้งไว้ สารละลายจะระเหยต่อไปจนหมด ไม่ควรให้ความร้อนจนสารละลายแห้ง เพราะจะทำให้ตะกอนที่ต้องการไหม้ไปด้วย

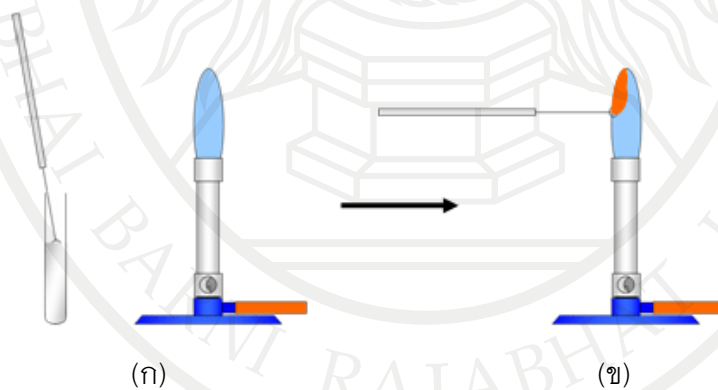


ภาพที่ 10.1 การระเหยสารละลายด้วยถ้วยระเหย

ที่มา: (Pothikul, T., 2557)

10.2.8 การทำ Flame test

การทดสอบดูสีเปลวไฟจากการเผาตะกอนหรือสารละลาย จะใช้ตะเกียง
 บุนเสนที่ปรับให้ได้เปลวไฟสีน้ำเงิน ในกรณีที่ต้องการทดสอบสารละลายจะใช้ลวดนิโครมที่ทำ
 ให้สะอาดโดยการจุ่มลงไปในกรดไนตริกเข้มข้นและลนด้วยเปลวไฟ แล้วนำมาจุ่มสารตัวอย่าง
 แล้วแห้วไปในเปลวไฟ (ภาพที่ 10.2) สังเกตสีของเปลวไฟ ซึ่งจะเกิดขึ้นในเวลาสั้น ๆ ข้อควร
 ระวัง อย่าทิ้งไว้ในเปลวไฟจนลวดแดง



ภาพที่ 10.2 การทำ Flame test

ที่มา: (BBC, 2557)

10.3 การวิเคราะห์ไอออนลบ

ไอออนลบ (Anion) คือ ไอออนที่มีประจุลบ มีทั้งที่เป็นอะตอมเดี่ยว และอนุมูล เช่น F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} และ NO_3^- เป็นต้น การวิเคราะห์ไอออนลบจะใช้หลักการทางคุณภาพวิเคราะห์ มาช่วยในการจำแนกไอออนลบชนิดต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง ไอออนลบทั่วไปที่สนใจในการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ ซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ฟอสเฟตไอออน (PO_4^{3-}) คลอไรด์ไอออน (Cl^-) โบรไมด์ไอออน (Br^-) ไอโอดิด์ไอออน (I^-) และไนเตรตไอออน (NO_3^-) เป็นต้น

10.3.1 หลักการทั่วไปในการจำแนกชนิดของไอออนลบ

10.3.1.1 ไอออนลบที่ตกตะกอนกับไอออนบวก ไอออนลบแต่ละชนิดจะมีความสามารถในการตกตะกอนกับไอออนบวก หรือไอออนบวกได้แตกต่างกัน เช่น คลอไรด์ไอออน (Cl^-) จะตกตะกอนกับซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) ได้ตะกอนสีขาวขุ่น ดังสมการที่ (1) ในขณะที่ไนเตรตไอออน (NO_3^-) จะไม่ตกตะกอนกับ Ag^+ การจัดไอออนลบเป็นกลุ่มต่าง ๆ ตามปฏิกิริยาการตกตะกอนกับไอออนบวก แสดงดังตารางที่ 10.1



ตารางที่ 10.1 การจัดกลุ่มไอออนลบตามปฏิกิริยาการตกตะกอนกับไอออนบวก

ชื่อกลุ่ม	การตกตะกอน	ชนิดของไอออนลบ	ตัวอย่างสมการปฏิกิริยา
ซัลเฟต	ตกตะกอนกับ Ba^{2+} ในสารละลายเบสเจือจาง	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} , BO_3^{2-} , SiO_3^{2-}	$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons BaSO_4(s)$ $Ba^{2+}(aq) + AsO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ba_3(AsO_4)_2(s)$ $Ba^{2+}(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ba_3(PO_4)_2(s)$
เฮไลด์	ตกตะกอนกับ Ag^+ ในสารละลายกรด	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$ $Ag^+(aq) + Br^-(aq) \rightleftharpoons AgBr(s)$
ไนเตรต	ไม่ตกตะกอนกับ Ba^{2+} และ Ag^+	NO_3^- , NO_2^-	-

10.3.1.2 ไอออนลบที่ทำปฏิกิริยากับกรดแล้วเกิดแก๊ส เช่น คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) ซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) หรือไนเตรตไอออน (NO_3^-) เป็นต้น

10.3.1.3 ไอออนลบที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดส์ ตัวรีดิวส์ ตัวอย่างไอออนลบที่เป็นตัวรีดิวส์ เช่น โบรไมด์ไอออน (Br^-) ไอโอดีนไอออน (I^-) และซัลไฟด์ไอออน (S^{2-}) เป็นต้น ไอออนเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์ เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ในสารละลายกรดได้

10.3.2 การแบ่งกลุ่มไอออนลบ

การแบ่งกลุ่มไอออนลบ ถ้าแบ่งตามการตกตะกอนกับแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) และซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ดังตารางที่ 10.1 หรือถ้าแบ่งโดยอาศัยการละลายของเกลือแคลเซียม แบเรียม แคลเซียมและเงิน จะแบ่งได้เป็น 5 กลุ่ม ดังตารางที่ 10.2

ตารางที่ 10.2 การจัดกลุ่มไอออนลบโดยอาศัยการละลายของเกลือแคลเซียม แบเรียม แคลเซียมและเงิน

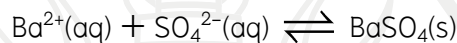
กลุ่ม	การละลาย	ชนิดของไอออนลบ
1	ไอออนลบกลุ่มนี้เมื่อเกิดเป็นเกลือแคลเซียมแล้วจะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นต่างเล็กน้อย	F^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-}
2	ไอออนลบกลุ่มนี้เมื่อเกิดเป็นเกลือแคลเซียมแล้วสามารถละลายได้ แต่ถ้าเกิดเกลือแบเรียมจะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นต่างเล็กน้อย	SO_4^{2-}
3	ไอออนลบที่เมื่อเกิดเป็นเกลือแคลเซียมและแบเรียมแล้วสามารถละลายได้ แต่ถ้าเกิดเกลือแคลเซียมจะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นต่างเล็กน้อย	S^{2-}
4	ไอออนลบที่เมื่อเกิดเป็นเกลือแคลเซียม แบเรียมและแคลเซียมแล้วสามารถละลายได้ แต่ถ้าเกิดเกลือเงินจะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นกรดไนตริกเจือจาง	Cl^- , Br^- , I^-
5	ไอออนลบกลุ่มนี้เมื่อเกิดเป็นเกลือแคลเซียม แบเรียม แคลเซียม และเงิน แล้วสามารถละลายได้ในน้ำหรือกรด	NO_3^- , NO_2^- , BO_3^{2-}

10.3.3 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับไอออนลบ

ในหัวข้อนี้จะนำเสนอปฏิกิริยาที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ไอออนลบในห้องปฏิบัติการทั่วไป

10.3.3.1 ซัลเฟตไอออน

ซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) สามารถตกตะกอนได้กับสารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl_2) หรือแบเรียมไนเตรต ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ได้เป็นตะกอนสีขาวขุ่นของแบเรียมซัลเฟต ดังปฏิกิริยานี้

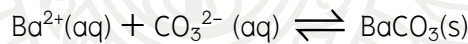


ซึ่งตะกอนของ BaSO_4 จะไม่ละลายในกรด HNO_3 เจือจาง หรือ HCl เจือจาง นอกจากนี้ SO_4^{2-} จะสามารถตกตะกอนได้กับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ได้ตะกอนสีขาวขุ่น ดังปฏิกิริยานี้

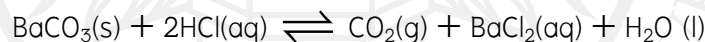


10.3.3.2 คาร์บอเนตไอออน

คาร์บอเนตไอออน (CO_3^{2-}) จะทำปฏิกิริยากับ Ba^{2+} ได้เช่นกัน และได้ตะกอนสีขาวขุ่นของแบเรียมคาร์บอเนต ดังปฏิกิริยานี้



แต่ตะกอนของ BaCO_3 จะละลายได้ในกรด HCl เจือจาง และให้ฟองแก๊ส CO_2 การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CO_3^{2-} กับกรด HCl แสดงดังต่อไปนี้

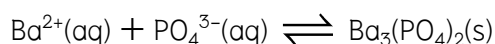


และ CO_3^{2-} ก็สามารถตกตะกอนได้กับสารละลาย AgNO_3 ได้ตะกอนสีขาวขุ่นของ Ag_2CO_3 ด้วย

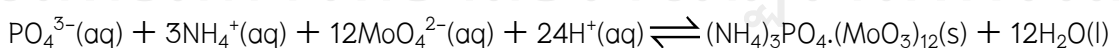
ในการเกิดเกลือแคลเซียมของคาร์บอเนต (CaCO_3) เกลือที่ได้จะไม่ละลายในสารละลายที่เป็นด่าง แต่สามารถละลายได้ในกรดคาร์บอนิก (H_2CO_3) และกรด HCl

10.3.3.3 ฟอสเฟตไอออน

ฟอสเฟตไอออน (PO_4^{3-}) สามารถเกิดปฏิกิริยากับ Ba^{2+} ได้ในสารละลายแอมโมเนียเจือจาง และได้ตะกอนสีขาวของแบเรียมฟอสเฟต ดังปฏิกิริยานี้

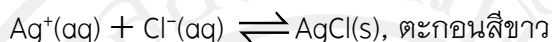


และ PO_4^{3-} ยังสามารถตกตะกอนได้กับสารละลายแอมโมเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) ในกรด ได้เป็นตะกอนสีเหลืองของ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_{12}$ ได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



10.3.3.4 คลอไรด์ไอออน โบรไมด์ไอออน และไอโอดีนไอออน

คลอไรด์ไอออน (Cl^-) โบรไมด์ไอออน (Br^-) และไอโอดีนไอออน (I^-) เป็นไอออนลบที่สามารถตกตะกอนกับ Ag^+ ได้สี่ของตะกอนที่ต่างกันออกไป และตะกอนจะไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในกรด แสดงปฏิกิริยาการเกิดตะกอนของไอออนกลุ่มนี้ ดังนี้



นอกจากนี้ Cl^- , Br^- และ I^- สามารถถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ในกรด และในน้ำคลอรีน ได้เป็น Cl_2 , Br_2 และ I_2 ตามลำดับ แสดงการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



Cl_2 , Br_2 และ I_2 จะให้สีที่แตกต่างกันในตัวทำละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) หรือไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) คือ Cl_2 จะไม่ให้สี Br_2 จะให้สีเหลืองในชั้นของ CCl_4 หรือ CH_2Cl_2 และ I_2 จะให้สีม่วงในชั้นของ CCl_4 หรือ CH_2Cl_2

10.3.3.5 ไนเตรตไอออน

ไนเตรตไอออน (NO_3^-) จะไม่ตกตะกอนกับแคลเซียม แบเรียม แคลเดียม และเงิน NO_3^- เป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีในสารละลายกรด สามารถทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวส์อื่น ๆ ได้ เช่น NO_3^- สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) ในสารละลายกรด H_2SO_4 ได้สารประกอบเชิงซ้อนสีน้ำตาลของ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ เป็นต้น

10.3.4 วิธีและขั้นตอนการวิเคราะห์ไอออนลบในตัวอย่าง

วิธีและขั้นตอนการวิเคราะห์ไอออนลบในตัวอย่าง โดยทั่วไปทำได้ดังนี้

ขั้นที่ 1: สังเกตสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่าง เช่น สถานะ ลักษณะผลึก หรือของเหลว สี และกลิ่น เป็นต้น

ขั้นที่ 2: หาตัวทำละลายที่เหมาะสม ปกติจะใช้ตัวอย่างประมาณเท่าหัวไม้ขีดไฟ ทดสอบการละลายโดยใช้น้ำ และทำที่อุณหภูมิห้อง ถ้าไม่ละลายให้นำไปต้มให้ร้อนก่อน ถ้าไม่ละลายถึงจะเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายอื่น ๆ ลำดับทั่วไปของการทดสอบการละลายด้วยตัวทำละลายต่าง ๆ เป็นดังนี้

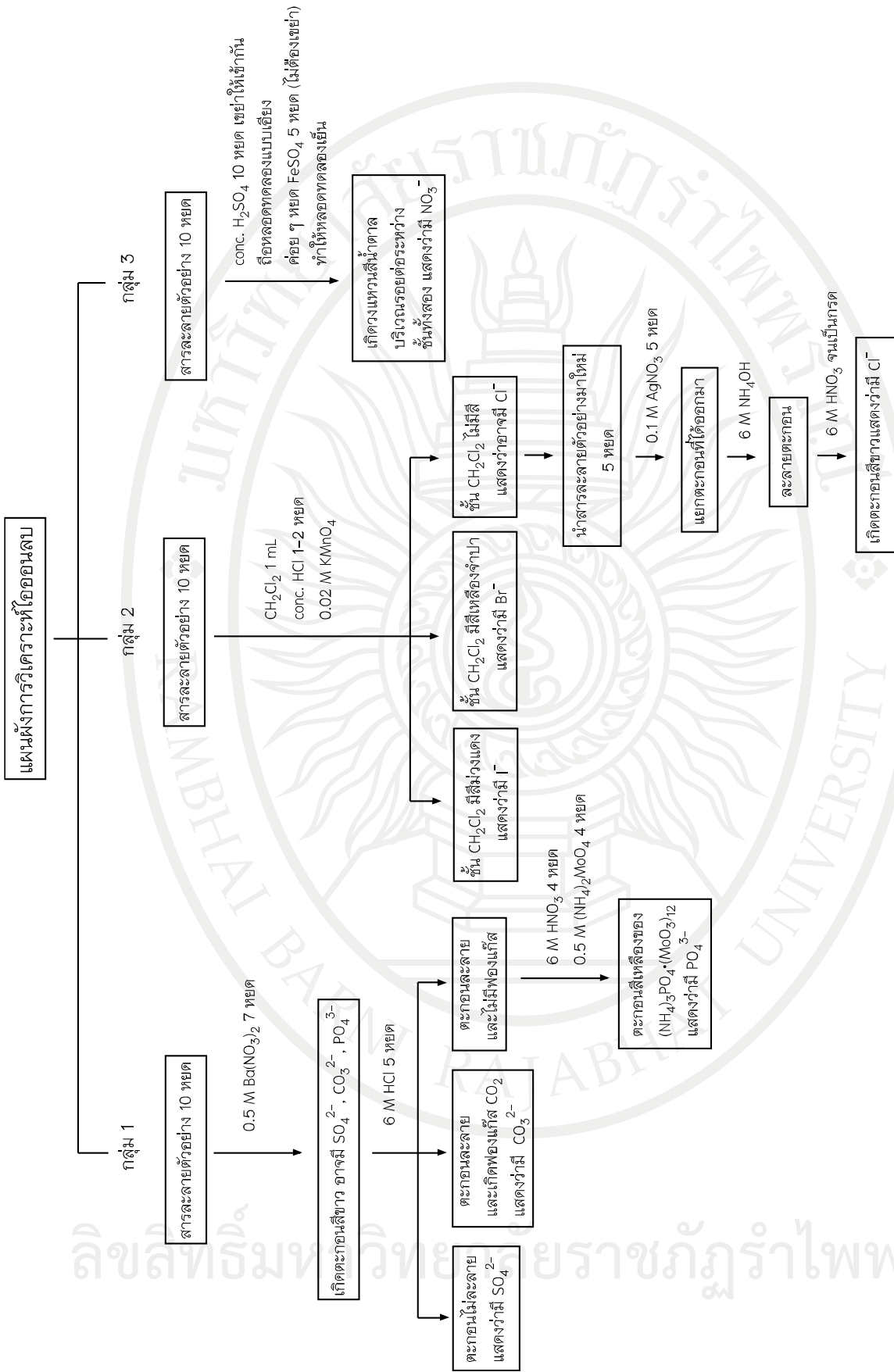
น้ำ → HCl เจือจาง → HCl เข้มข้น → HNO₃ เข้มข้น → aqua regia

* aqua regia คือ HCl เข้มข้น : HNO₃ เข้มข้น (1:3)

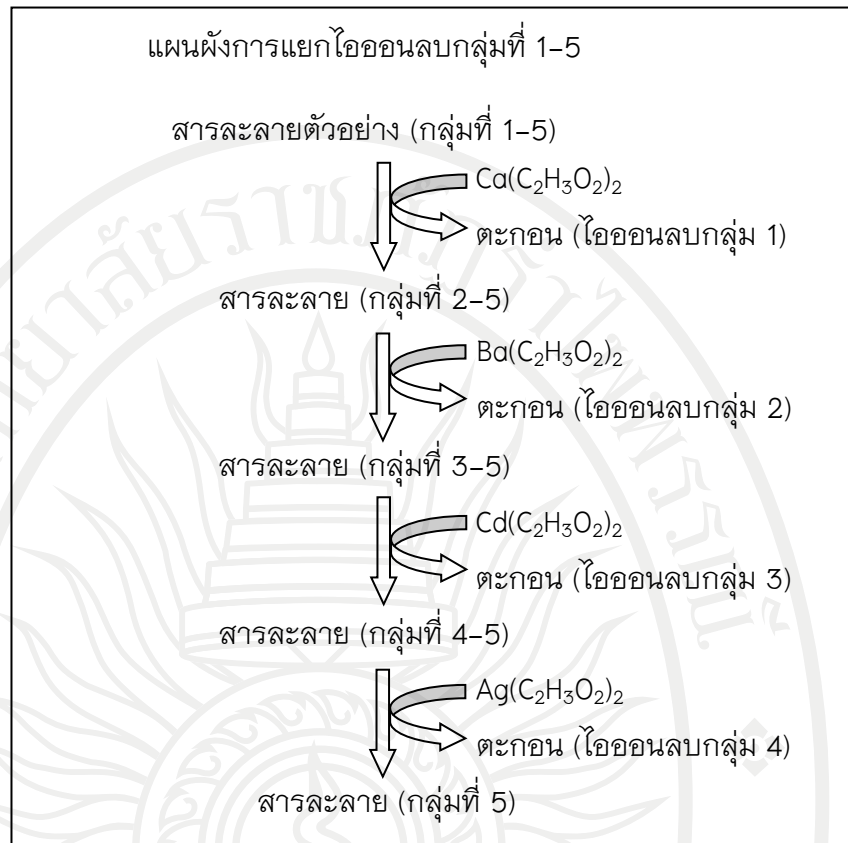
ขั้นที่ 3: การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ สำหรับตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ทำโดยละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมในขั้นที่ 2 ให้ใช้ปริมาตรน้อยที่สุด เพื่อให้ตัวอย่างมีความเข้มข้นมากที่สุด

ขั้นที่ 4: การวิเคราะห์ไอออนลบ ให้ทำตามขั้นตอน โดยแบ่งตัวอย่างมาทดสอบในแต่ละขั้นตอน ในขั้นตอนนี้จะนำเสนอขั้นตอน สรุปในรูปแบบของแผนผัง โดยจะนำเสนอ 2 รูปแบบ แบบที่ 1 (ตารางที่ 10.1) แบ่งกลุ่มไอออนลบเป็น 3 กลุ่ม ตามความสามารถในการตกตะกอนกับไอออนบวก ดังภาพที่ 10.3 และแบบที่ 2 (ตารางที่ 10.2) แบ่งไอออนลบเป็น 5 กลุ่ม โดยอาศัยการละลายของเกลือแคลเซียม แบริียม แคดเมียมและเงินไอออน ดังภาพที่ 10.4

โดยจากภาพที่ 10.4 ถ้าต้องการทราบว่าไอออนลบตัวไหนบ้างภายในแต่ละกลุ่มสามารถทำได้ตามขั้นตอนในภาพที่ 10.3 เช่น ถ้าต้องการทราบว่าไอออน CO_3^{2-} และ PO_4^{3-} อยู่ในตะกอนกลุ่มที่ 1 หรือไม่ ก็สามารถแบ่งตะกอนมาทดสอบ โดยการหยดกรด HCl ลงไปละลายตะกอน ถ้าเกิดฟองแก๊ส แสดงว่ามี CO_3^{2-} แต่ถ้าไม่เกิดฟองแก๊ส แล้วเมื่อหยดกรดไนตริกกับ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ลงไปได้ตะกอนสีเหลือง แสดงว่ามี PO_4^{3-} เป็นต้น



ภาพที่ 10.3 การวิเคราะห์ไอออนลบโดยแบ่งเป็น 3 กลุ่ม



ภาพที่ 10.4 การแยกไอออนลบโดยแบ่งเป็น 5 กลุ่ม

10.4 การวิเคราะห์ไอออนบวก

ไอออนบวก (Cation) คือ ไอออนที่มีประจุบวก ไอออนบวกมีหลายชนิด จึงได้มีการจัดกลุ่มโดยอาศัยสมบัติการตกตะกอนของไอออนบวกนั้น ๆ ด้วยสารที่ทำให้ตกตะกอนที่เหมาะสม ดังตารางที่ 10.3

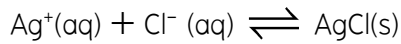
10.4.1 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับไอออนบวก

ปฏิกริยาที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับไอออนบวกแต่ละกลุ่ม ที่ห้องปฏิบัติการส่วนใหญ่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ มีดังต่อไปนี้

10.4.1.1 ไอออนบวกหมู่ I

ไอออนบวกหมู่ I ได้แก่ Ag⁺, Hg²⁺ และ Pb²⁺ หมู่นี้สามารถตกตะกอนกับกรด HCl เจือจางได้เกลือ AgCl, HgCl₂ และ PbCl₂ ลักษณะตะกอนที่ได้มีสีขาวและไม่ละลายในน้ำเย็น ยกตัวอย่างการตกตะกอนของ Ag⁺ มีดังต่อไปนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี



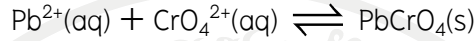
ซึ่ง AgCl จะไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในแอมโมเนีย ดังปฏิกิริยานี้



ตารางที่ 10.3 การจัดแยกไอออนบวกออกเป็น 5 กลุ่ม

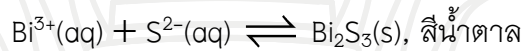
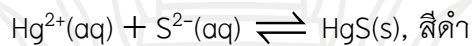
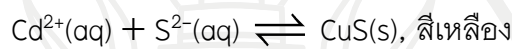
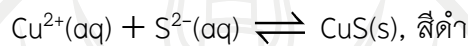
กลุ่มที่	การตกตะกอน	ชนิดของไอออนบวก	ตะกอนและสีของตะกอน
I	ตกตะกอนในรูปเกลือ คลอไรด์ในสารละลาย กรด HCl เจือจาง	Ag ⁺ Hg ²⁺ Pb ²⁺	AgCl, สีขาว Hg ₂ Cl ₂ , สีขาว PbCl ₂ , สีขาว
II	ตกตะกอนในรูปเกลือ ซัลไฟด์ ในสารละลายที่ เป็นกรด	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺ Bi ³⁺ As ³⁺ Sb ³⁺ Sn ²⁺	CuS, สีดำ CdS, สีเหลือง PbS, สีดำ HgS, สีดำ Bi ₂ S ₃ , สีน้ำตาล As ₂ S ₃ , สีเหลือง Sb ₂ S ₃ , สีส้ม SnS, สีเหลือง
III	ตกตะกอนในรูปเกลือ ซัลไฟด์หรือไฮดรอกไซด์ ในสารละลายที่เป็นเบส	Ni ²⁺ Co ²⁺ Zn ²⁺ Fe ³⁺	NiS, สีดำ CoS, สีดำ ZnS, สีขาว Fe(OH) ₃ , สีน้ำตาลแดง
IV	ตกตะกอนในรูปเกลือ คาร์บอเนต ในสารละลาย (NH ₄) ₂ CO ₃ กับ NH ₃	Ba ²⁺ Ca ²⁺ Mg ³⁺	BaCO ₃ , สีขาว CaCO ₃ , สีขาว MgCO ₃ , สีขาว
V	กลุ่มนี้จะไม่ตกตะกอนกับ รีเอเจนต์ใด ๆ ใน 4 กลุ่ม แรก	Na ⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺	-

ในส่วนของ Pb^{2+} ยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมโครเมต (K_2CrO_4) ได้ตะกอนสีเหลืองของเลดโครเมต ($PbCrO_4$) ดังปฏิกิริยานี้

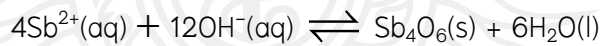
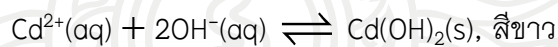
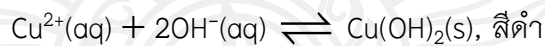


10.4.1.2 ไอออนบวกหมู่ II

ไอออนบวกหมู่ II ได้แก่ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} และ Sn^{2+} เป็นต้น หมู่นี้สามารถตกตะกอนได้กับ H_2S ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น

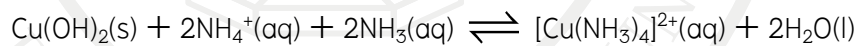
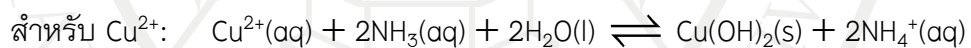


และส่วนใหญ่ตกตะกอนกับสารละลาย $NaOH$ ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น

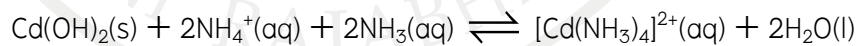
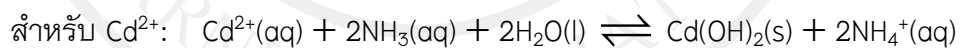


(ตะกอนสีขาว)

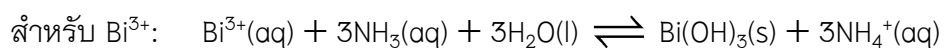
ตัวอย่างการอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีในการแยก Cu^{2+} , Cd^{2+} และ Bi^{3+} ออกจากกันได้ คือ การทำปฏิกิริยากับ NH_3 ที่มากเกินไป ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



(สีฟ้า)



(ใสไม่มีสี)

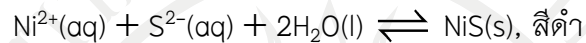


(ตะกอนสีขาวไม่ละลายใน NH_3)

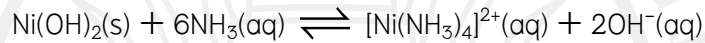
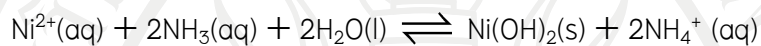
10.4.1.3 ไอออนบวกหมู่ III

ไอออนบวกหมู่ III เช่น Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} และ Fe^{3+} เป็นต้น หมู่นี้จะตกตะกอนกับซัลไฟด์และไฮดรอกไซด์ ในสารละลายต่าง โดยจะให้สีของตะกอนแตกต่างกันออกไป ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง เช่น

การตกตะกอน Ni^{2+} ในสารละลาย H_2S

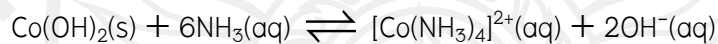


และการตกตะกอน Ni^{2+} ในสารละลาย NH_3



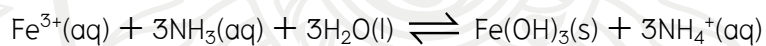
(สารละลายสีเขียว)

การตกตะกอน Co^{2+} ในสารละลาย NaOH



(สารละลายสีชมพู)

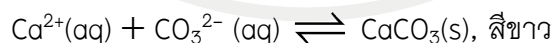
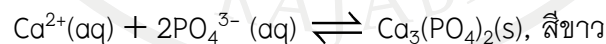
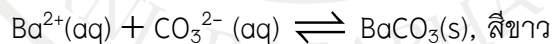
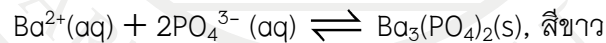
การตกตะกอนของ Fe^{3+} ใน NH_3



(ตะกอนสีน้ำตาลแดง)

10.4.1.4 ไอออนบวกหมู่ IV

ไอออนบวกหมู่ IV ได้แก่ Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} และ Mg^{2+} ไอออนเหล่านี้สามารถตกตะกอนกับฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ได้ ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง เช่น



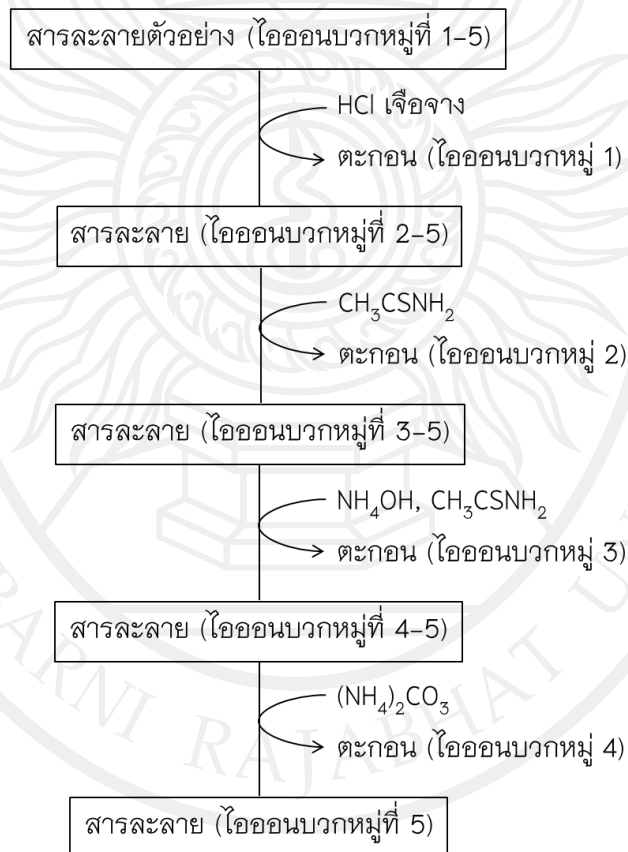
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

10.4.1.5 ไอออนบวกหมู่ V

ไอออนบวกหมู่ V ได้แก่ Na^+ , K^+ และ NH_4^+ จะไม่ตกตะกอนกับรีเอเจนต์ใด ๆ การทดสอบไอออนกลุ่มนี้ จะใช้ทำให้เกิดสีในเปลวไฟ (Flame test) เช่น ถ้ามี Na^+ จะให้เปลวไฟสีเหลือง เป็นต้น ส่วนการทดสอบ NH_4^+ จะทดสอบโดยการทำปฏิกิริยากับ NaOH แล้วนำไปอุ่น จะเกิดแก๊ส NH_3 การสังเกตทำโดยใช้กระดาษลิตมัสสีแดงที่ทำให้ขึ้นอังกที่ปากหลอดทดลอง ถ้ากระดาษลิตมัสเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ก็แสดงว่าตัวอย่างน่าจะมี NH_4^+ นั้นเอง

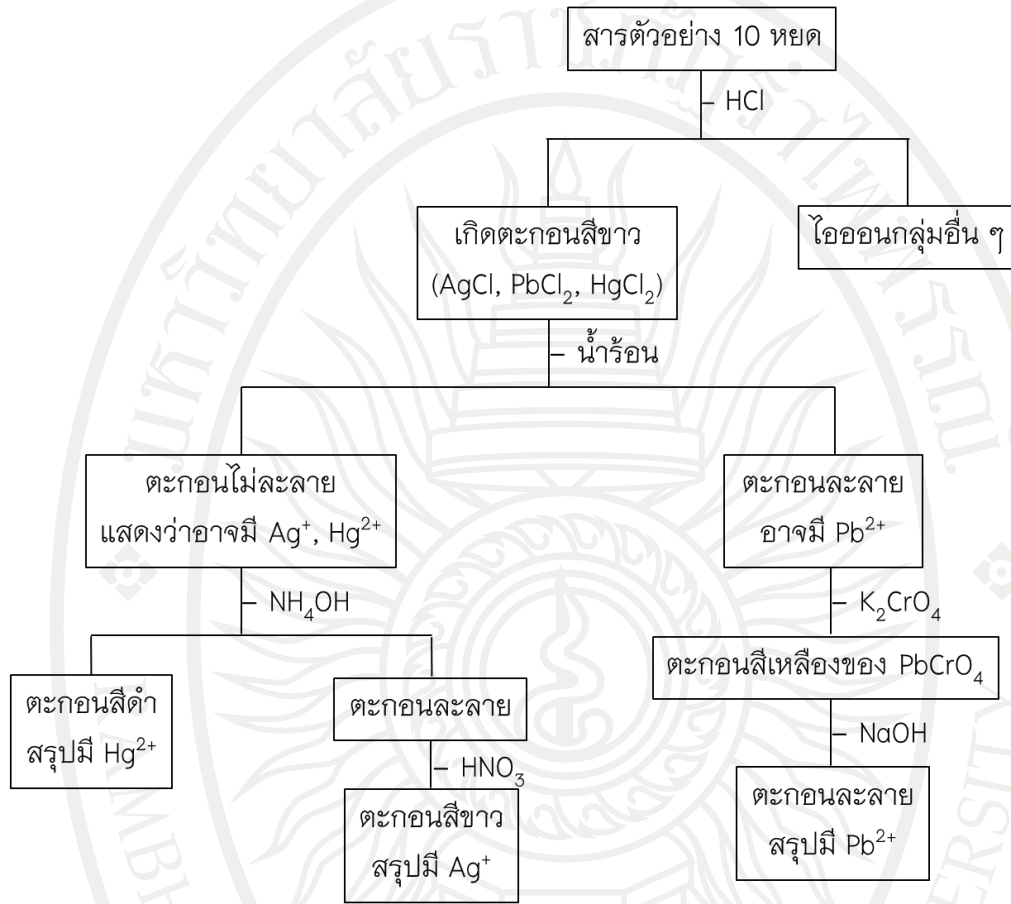
10.4.2 วิธีและขั้นตอนการวิเคราะห์ไอออนบวกในตัวอย่าง

โดยทั่วไปวิธีและขั้นตอนการวิเคราะห์ไอออนบวกในตัวอย่าง ขั้นตอนที่ 1-3 เหมือนกับในการวิเคราะห์ไอออนลบ ส่วนในขั้นที่ 4 จะสรุปในรูปแบบของแผนผังการทดสอบไอออนบวก ดังภาพที่ 10.5

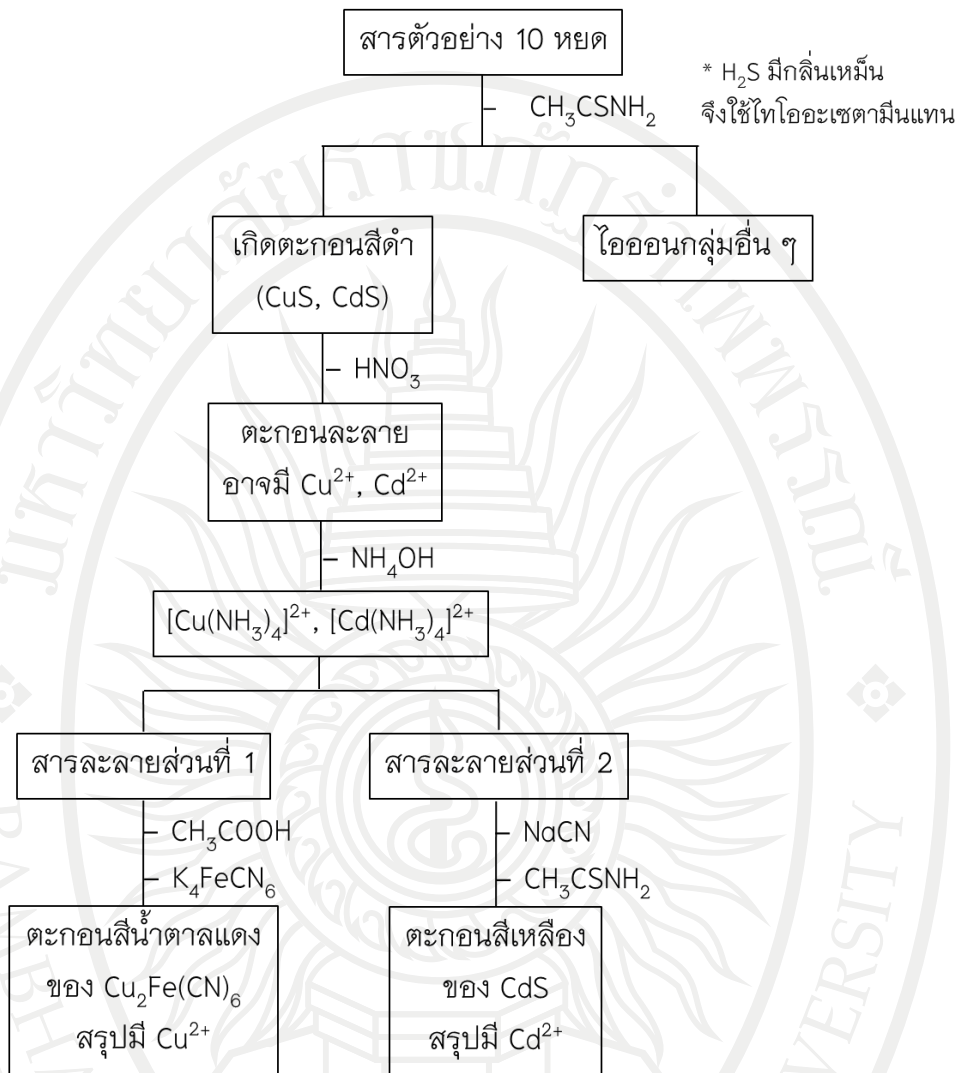


ภาพที่ 10.5 การแยกไอออนบวกกลุ่มที่ 1-5

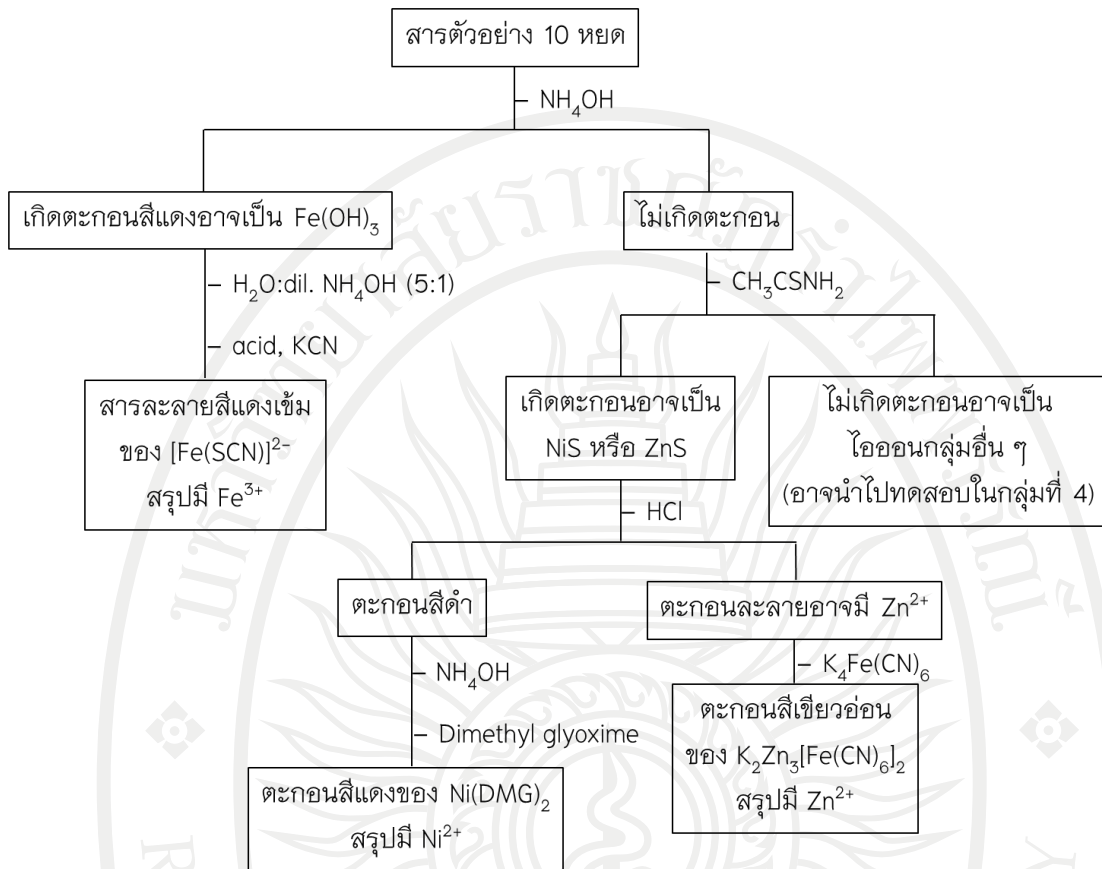
และในแต่ละกลุ่มสรุปการทดสอบดังภาพที่ 10.6 – 10.10



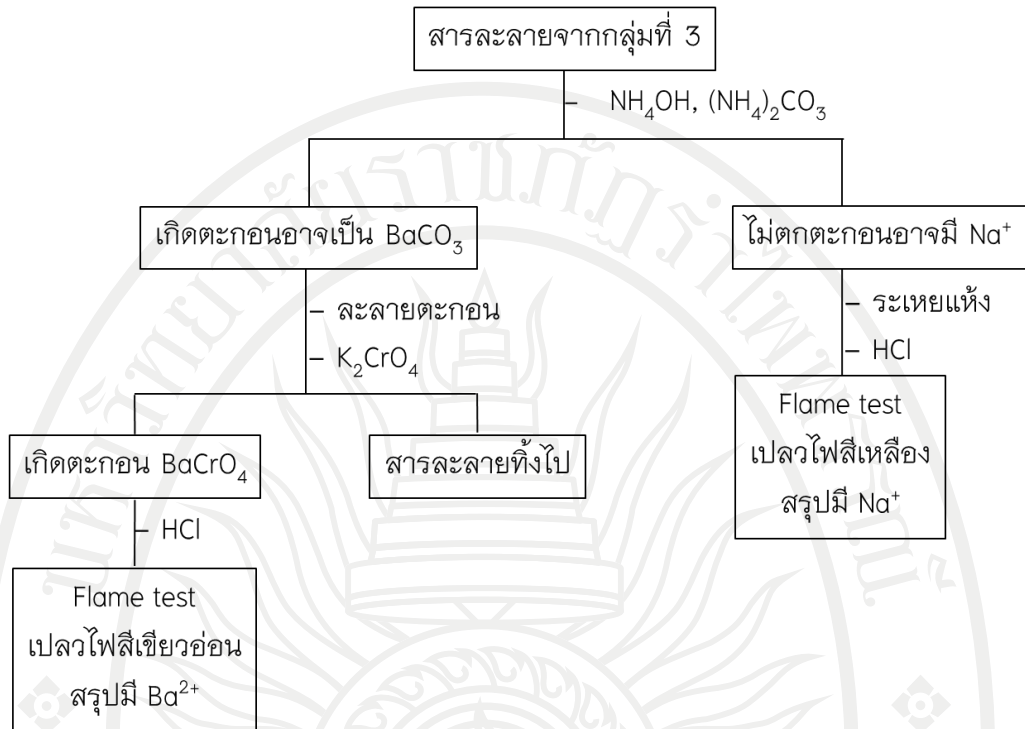
ภาพที่ 10.6 แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 1: Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺



ภาพที่ 10.7 แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 2: Cu^{2+} และ Cd^{2+}

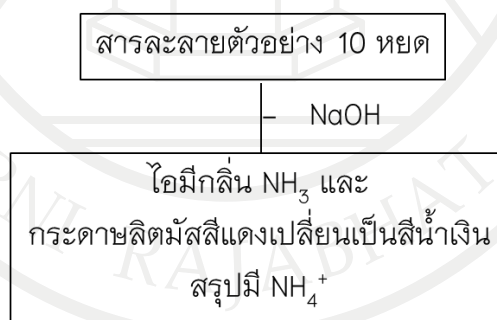


ภาพที่ 10.8 แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 3: Ni^{2+} , Zn^{2+} และ Fe^{3+}



ภาพที่ 10.9 แผนผังการวิเคราะห์ไอออนบวกกลุ่มที่ 4 (Ba^{2+}) และกลุ่มที่ 5 (Na^+ และ NH_4^+)

โดยทั่วไปมักจะทำการทดสอบกลุ่มที่ 1-3 โดยนำสารละลายที่แยกจากตะกอนในการทดสอบกลุ่มที่ 3 มาทำการทดสอบในกลุ่มที่ 4 และ 5

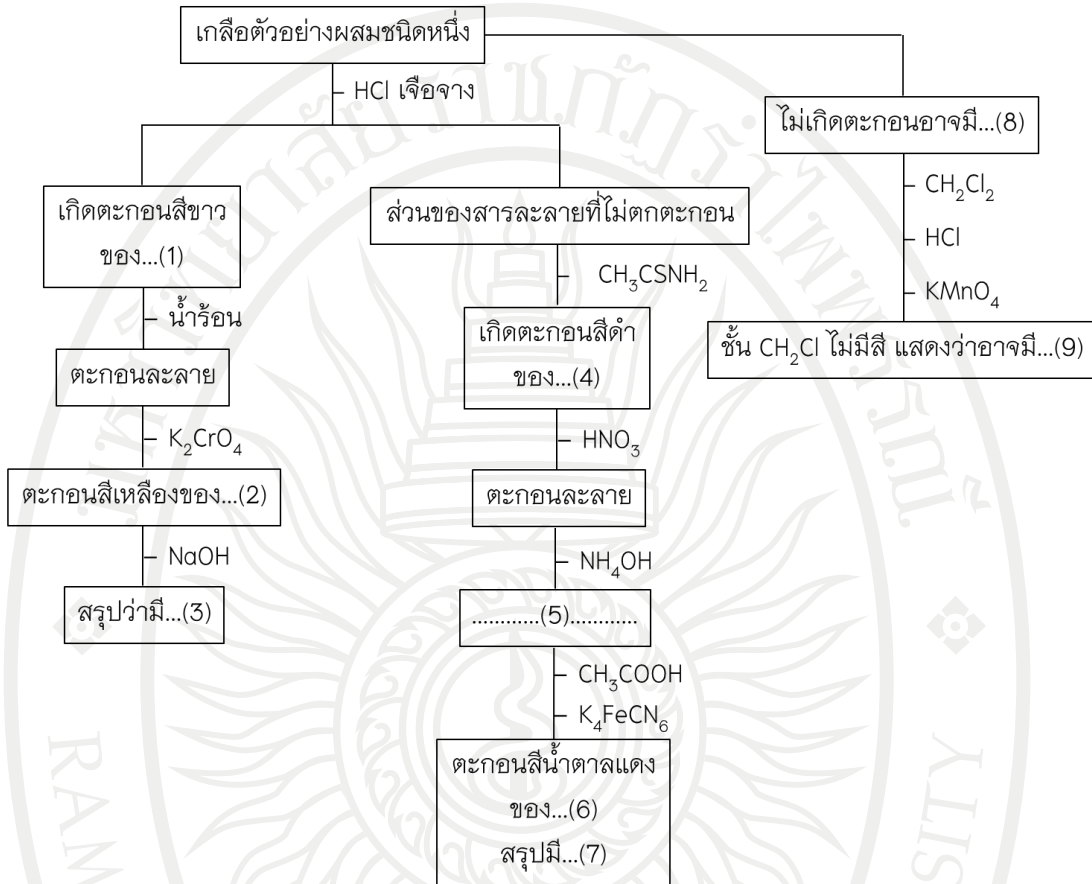


ภาพที่ 10.10 การทดสอบ NH_4^+

10.5 สรุป

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพเป็นการวิเคราะห์หาองค์ประกอบ โครงสร้าง และชนิดของสารที่สนใจ ซึ่งการเลือกวิธีการใด ๆ มาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ จะต้องพิจารณาสมบัติของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ปริมาณสารตัวอย่างที่มีอยู่ และความพร้อมของอุปกรณ์ เครื่องมือที่มีอยู่ด้วย ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของไอออนลบและไอออนบวกทั่ว ๆ ไป เทคนิคที่ใช้ในการทดสอบจะทำได้ด้วยวิธีอย่างง่าย ไม่ยุ่งยาก เช่น การทดสอบความเป็นกรด-เบส การตกตะกอน การเกิดปฏิกิริยาเฉพาะกับรีเอเจนต์ต่าง ๆ และการเกิดสีของเปลวไฟที่ต่างกัน เป็นต้น ขั้นตอนการวิเคราะห์ไอออนลบและไอออนบวก ส่วนใหญ่จะมีการจัดกลุ่มโดยอาศัยสมบัติการตกตะกอนของไอออนนั้น ๆ ด้วยสารที่ทำให้ตกตะกอนที่เหมาะสม แล้วทดสอบต่อด้วยการละลายของตะกอน หรือรีเอเจนต์ที่มีความจำเพาะต่อไอออนนั้น ๆ ซึ่งก็จะทำให้ระบุชนิดของไอออนที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ โดยที่การทดสอบแยกไอออนลบจะอาศัยการตกตะกอนด้วยไอออนบวกที่แตกต่างกัน ในทำนองเดียวกันกับการทดสอบแยกไอออนบวกก็จะอาศัยการตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่ทำให้เกิดตะกอนของเกลือที่แตกต่างกัน โดยทั่ว ๆ ไป มักจะนำเสนอวิธีและขั้นตอนการทดสอบในรูปแบบของแผนผังการวิเคราะห์รวมและแยกเป็นกลุ่ม ๆ เพื่อง่ายต่อการปฏิบัติในการทดสอบ

แบบฝึกหัดบทที่ 10



จากแผนผังข้างต้น จงตอบคำถามข้อที่ 1.-7. ต่อไปนี้

1. ตะกอนสีขาว (1) มีสูตรเคมีเป็นอย่างไร
2. ตะกอนสีเหลือง (2) มีสูตรเคมีเป็นอย่างไร
3. สรุปว่าเป็นไอออน (3) อะไร
4. ตะกอนสีดำ (4) มีสูตรเคมีเป็นอย่างไร
5. สารละลายที่ได้ (5) มีสูตรเคมีอย่างไร
6. ตะกอนสีน้ำตาลแดง (6) มีสูตรเคมีเป็นอย่างไร
7. สรุปว่าเป็นไอออน (7) อะไร
8. สารตัวอย่างไม่ตกตะกอน (8) กับ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ แสดงว่าอาจมีไอออนชนิดใด
9. สรุปว่าเป็นไอออน (9) อะไร
10. ถ้าสารตัวอย่างไม่ตกตะกอนกับรีเอเจนต์อะไรเลย อาจสรุปได้ว่าสารตัวอย่างประกอบไปด้วยไอออนอะไรบ้าง

เอกสารอ้างอิง

พิทยา สีสด. (2546). **ปฏิบัติการเคมี 2**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์
มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

BBC. (2014). **Flame tests**. (Online). Available :

[http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_ocr_gateway/periodic_table/
group1rev3.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_ocr_gateway/periodic_table/group1rev3.shtml). 9 May 2014.

Pothikul, T. (2557). **การแยกสารโดยวิธีอย่างง่าย**. (ออนไลน์). จาก :

http://at-separation.blogspot.com/2012_12_01_archive.html. 9 พฤษภาคม 2557.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

บรรณานุกรม

- เกตุ กรุดพันธ์. (2534). **เคมีวิเคราะห์ขั้นสูง เล่ม 1** ปรัชญาธรรมชาติของเคมีวิเคราะห์. เชียงใหม่ : โครงการตำราและเอกสารประกอบการเรียน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- จรรยา จักรมณี. (2549). **เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า**. เชียงใหม่ : เอกสารคำสอน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. (2531). **เคมีคำนวณและเทคนิคการทำโจทย์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์.
- ชุตินา ศรีวิบูลย์. (2539). **เคมีวิเคราะห์ 1**. พิมพ์ครั้งที่ 11. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- ธิดาเดียว มยุรีสุวรรณ. (2553). **สถิติสำหรับวิศวกรรมและวิทยาศาสตร์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : ศูนย์ผลิตตำราเรียนมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- ธีรศักดิ์ ไรจนธารา. (2553). **พื้นฐานการคำนวณในงานวิเคราะห์เชิงปริมาณ**. พิมพ์ครั้งที่ 2. นครปฐม : โรงพิมพ์เพชรเกษมการพิมพ์.
- นิภัทร เปี่ยมอรุณ. (2557). **เอกสารประกอบการสอน รายวิชาเคมี 2**. จันทบุรี: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี.
- ภาควิชาสถิติ คณะพาณิชยศาสตร์และการบัญชี. (2544). **หลักสถิติ**. พิมพ์ครั้งที่ 7. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- พิทยา สีสด. (2546). **ปฏิบัติการเคมี 2**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- แมน อมรสิทธิ์ และคณะ. (2555). **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศักดิ์ ไตรศักดิ์. (2541). **เคมีโคออร์ดิเนชันเบื้องต้น**. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ : โครงการตำราคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร-ลาดกระบัง.
- ศิริพร จันทศิริ. (2547). **เคมีวิเคราะห์ (การวิเคราะห์เชิงปริมาณ)**. กรุงเทพฯ : การกิจการผลิตเอกสารและตำรา กลุ่มงานบริการการศึกษา มหาวิทยาลัยทักษิณ.

ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). **เคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2557). **การไทเทรตกรด-เบส (Acid-base titration)**.
(ออนไลน์). จาก : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/acid-base/C11-1.HTM>.
16 มีนาคม 2557.

สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2557). **บทที่ 1 ไฟฟ้าเคมี**. (ออนไลน์). จาก :
<http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/electrochem01.htm>.
30 เมษายน 2557.

สถาบันนวัตกรรมการเรียนรู้. (2559). **ศักย์ไฟฟ้าอิเล็กโทรดมาตรฐาน**. (ออนไลน์). จาก :
http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/electrode_potential.htm.
11 มีนาคม 2559.

สุชาติพิทย์ ศิริไพศาลพัฒน์. (2550). **เคมีโคออร์ดิเนชัน**. กรุงเทพฯ :
สำนักพิมพ์ โอ.เอส.พรินติ้ง เฮาส์.

สำนักงานส่งเสริมการศึกษานอกระบบและการศึกษาตามอัธยาศัย. (2559). **การไทเทรต
กรด-เบส**. (ออนไลน์). จาก :
http://ebook.nfe.go.th/nfe_ebook/data_o_ebook/html/023/187.htm.
17 กันยายน 2559.

BBC. (2014). **Flame tests**. (Online). Available :
[http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_ocr_gateway/periodic_table/
group1rev3.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_ocr_gateway/periodic_table/group1rev3.shtml). 9 May 2014.

CK-12. (2016). **Electrolysis**. (Online). Available :
[http://www.ck12.org/user:ZGVzdGljaGVAdWdhLmVkdQ../book/CK-12-Chemistry-
Intermediate/section/22.3/](http://www.ck12.org/user:ZGVzdGljaGVAdWdhLmVkdQ../book/CK-12-Chemistry-Intermediate/section/22.3/). 4 March 2016.

Earth System Research Laboratory. (2016). **Gas chromatography**. (Online). Available :
http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/behind_the_scenes/meas_analyzers.html.
16 February 2016.

Glenthams Life Sciences. (2014). **Eriochrome Black T**. (Online). Available :
<http://www.glenthams.com/en/products/product/GT2024/>. 24 May 2014.

- Harvey, D. (2014). **Precipitation Gravimetry**. (Online). Available :
http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/08_Gravimetric_Methods/8B_Precipitation_Gravimetry. 9 February 2014.
- Harvey, D. (2016). **Electrochemical Cells**. (Online). Available :
http://chemwiki.ucdavis.edu/Under_Construction/Core_Construction/Chemistry_30/Electrochemistry/2.2_Electrochemical_Cells. 4 March 2016.
- High school chemistry guide. (2016). **Color Change of Indicator in Acidic and Basic Solutions**. (Online). Available : <http://highschoolchemistryguide.com/color-change-of-indicator-in-acidic-and-basic-solutions/>. 10 March 2016.
- Jakmunee, J., and Grudpan, K. (2001, December). Flow injection amperometry for the determination of iodate in iodized table salt. **Analytica Chimica Acta**, 438, 299–304.
- Metrohm. (2016). **Titration**. (Online). Available :
<http://www.metrohm.com/en-us/products-overview/titration/>. 29 February 2016.
- Moonrungsee, N. (2012). **Flow Systems for Determination of Some Plant Nutrients in Soil and Evaluation of Inhibitory Activity of Some Enzymes by Substances from Plant**. Doctor of Philosophy Chemistry), Chiang Mai University.
- New Mexico State University. (2016). **Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)**. (Online). Available : <http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/AAS1.html>. 16 February 2016.
- Oxtoby, D.W., Nachtrieb, N.H. and Freeman, W.A. (1994). **Chemistry Science of Change**. 2nd ed.. USA : Saunders College Publishing.
- Pothikul, T. (2557). **การแยกสารโดยวิธีอย่างง่าย**. (ออนไลน์). จาก :
http://at-separation.blogspot.com/2012_12_01_archive.html. 9 พฤษภาคม 2557.
- Ruzicka, J., and Hansen, E.H. (1975, February). Flow injection analysis: Part I. a new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, 78, 145–157.
- Ruzicka, J., and Marshall, G.D. (1990, March). Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. **Analytica Chimica Acta**, 237, 329–343.

- Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J. (1990). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 5th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.
- Skoog, D.A. and other. (2000). **Analytical Chemistry: An Introduction**. 7th ed.. Philadelphia : Saunders College Publishing.
- Texas A&M University. (2014). **Gravimetric analysis**. (Online). Available : <http://www.chem.tamu.edu/class/majors/tutorialnotefiles/gravimetric.htm>. 11 February 2014.
- The ChemCollective. (2014). **Experiment 1 – Gravimetric Analysis**. (Online). Available : <http://www.chemcollective.org/chem/ubc/exp01/>. 10 February 2014.
- TutorVista. (2014). **Amperometric Titration**. (Online). Available : <http://chemistry.tutorvista.com/analytical-chemistry/amperometry.html>. 19 February 2014.
- Vo, K. (2016). **Spectrophotometry**. (Online). Available : http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry. 15 February 2016.
- Wikimedia Commons. (2014). **Metal-EDTA**. (Online). Available : <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metal-EDTA.png>. 22 May 2014.
- Wikipedia. (2014). **Potentiometric titration**. (Online). Available : http://en.wikipedia.org/wiki/Potentiometric_titration. 18 February 2014.

ภาคผนวก

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 2

- 1.1) 3 1.2) 5 1.3) 3 1.4) 4 1.5) 5
- 2.1) 2 2.2) 2.0 2.3) 25 2.4) 16.56 2.5) 7.5 2.6) 7.4
2.7) 2.176
5. ค่าเฉลี่ย 1.07 ppm, ความผิดพลาดสัมพัทธ์ 2.73 %
7. ทุกข้อมูลตัดทิ้งไม่ได้ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
8. วิธีที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ให้ความถูกต้องที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
- 9.1 ค่าเฉลี่ย วิธีมาตรฐาน 5.1 % (w/w), วิธีที่พัฒนาใหม่ 4.8 % (w/w)
ความแปรปรวน วิธีมาตรฐาน 0.045, วิธีที่พัฒนาใหม่ 0.025
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน วิธีมาตรฐาน 0.21, วิธีที่พัฒนาใหม่ 0.16
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (%RSD) วิธีมาตรฐาน 4.2 %,
วิธีที่พัฒนาใหม่ 3.3 %
9.2 ทั้งสองวิธีไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %
10. ค่าขีดต่ำสุดของการตรวจวัดที่ค่าการดูดกลืนแสง 0.010

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 3

- 1.1 294 1.2 120 1.3 179 1.4 244 1.5 392
- 2.1 0.0625 mol 2.2 0.0125 mol
2.3 0.0046 mol 2.4 1.5 mol
3. จะต้องใช้น้ำ 1,300 g และซูโครส 700 g
4. 0.31 mol/dm³
5. 12.5 kg
6. 0.2 N
7. 88,000 ppm
8. 8.5000 กรัม
9. ต้องทำการตรวจสอบละลาย 100 ppm PO₄³⁻ มา 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 และ 2.50 cm³ เพื่อเตรียมความเข้มข้นที่ 1, 2, 4, 6, 8, 10 ppm ตามลำดับ และปริมาตรด้วยน้ำจนได้ปริมาตร 25.00 cm³

10. $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.716$

11. 0.149 mol/dm^3

12. 30.4 \% (w/w)

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 4

10. 93.4 \% (w/w)

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 5

6. 109 cm^3

7. 47 cm^3

8. 0.183 \% w/v

9. 1.49 mol/dm^3

10. ร้อยละ 18.48

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 6

1. ก. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.015 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{OH}^-] = 6.667 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$,

$\text{pH} = 1.82$ และ $\text{pOH} = 12.18$

ข. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.10 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-13} \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 1$ และ $\text{pOH} = 13$

ค. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.7 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{OH}^-] = 1.77 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 5.25$ และ

$\text{pOH} = 8.75$

2. $\text{pH} = 7$

4. ก. $\text{pH} = 9.26$

ข. $\text{pH} = 9.21$

ค. $\text{pH} = 9.30$

5. 14 cm^3

8. ก. $\text{pH} = 0.7$

ข. $\text{pH} = 1.6$

ค. $\text{pH} = 7$

ง. $\text{pH} = 12.4$

9. 1.94 \% w/w

10. 80 \% w/w

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 7

2. $pAg = 10.58, 6.14$ และ 1.6 ที่ปริมาตร $5.00, 10.00$ และ 20.00 cm^3 ตามลำดับ
 4. 0.031 mol/dm^3

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 8

2. 2.1) $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ เป็นสมการรีดอกซ์
 2.2) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ เป็นสมการรีดอกซ์
 3. เซลล์กัลวานิก
 4. anode: $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{s}) + 2\text{e}^-$
 cathode: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$
 5. $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq})//\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$
 6. 1.1 โวลต์
 7. 0.681 โวลต์

เฉลยแบบฝึกหัดบทที่ 10

1. PbCl_2
2. PbCrO_4
3. Pb^{2+}
4. CuS
5. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6. $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
7. Cu^{2+}
8. $\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ 9. Cl^-