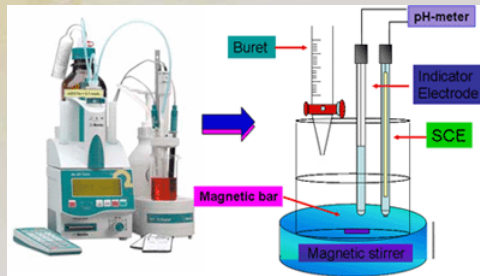


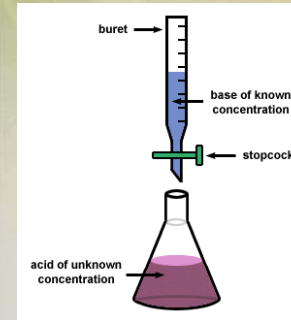
บทที่ 6

ปริมาตรการวิเคราะห์ (Volumetric Analysis)



หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

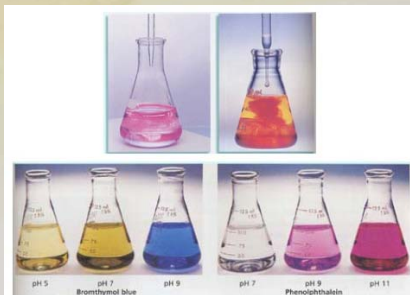
- ◆ สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)
- ◆ การไทเทรต (Titration)
- ◆ อินดิเคเตอร์ (Indicator)



2

หลักทั่วไปเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

- ☞ จุดยุติ (End point)
- ☞ จุดสมมูล (Equivalent point)
- ☞ การเทียบสารละลายมาตรฐาน (Standardization)



3

$$X = \frac{\text{จำนวนของโมลของไทเตรนที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

$$= \frac{C_t V_t}{C_s V_s} \quad (6.1)$$

4

$$C_s = \frac{C_s^0 V_s}{V_s + V_t} \quad (6.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^0 V_t}{V_s + V_t} \quad (6.3)$$

5

$$X = \frac{C_t}{C_s}$$

ถ้าการไตเตรตยังไม่ถึงจุดสมมูล $X < 1$

ที่จุดสมมูล $X = 1$

ถ้าเกินจุดสมมูล $X > 1$

6

6.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard solution)

สารละลายมาตรฐาน คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอนมีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

1. วิธีตรง (direct Method)
2. วิธีอ้อม (Indirect Method)

7

ตัวอย่างที่ 6.1

จงอธิบายการเตรียมสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 ที่มีความเข้มข้น 0.1000 M (169.9 g/mol; %assay 99.8) จำนวน 500.00 มิลลิลิตรต้องชั่งมากี่กรัม

ตัวอย่างที่ 6.2

จงอธิบายการเตรียมสารละลายมาตรฐาน Na_2CO_3 (105.99 g/mol; %assay 98.0) ที่มีความเข้มข้น 1.02×10^{-3} M จำนวน 100.00 มิลลิลิตร

8

ตัวอย่างที่ 6.3

✿ จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ปิเปตสารละลาย NaOH 10.00 ลบ.ซม. ไปไทเทรตกับสารละลาย KHP เข้มข้น 0.9985 M ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 5.25 ลบ.ซม.

✿ จากนั้น นำสารละลาย NaOH ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCL 10.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 9.53 mL จงหาความเข้มข้นของสารละลาย HCL

9

ตัวอย่างที่ 6.4

การเตรียมสารละลายมาตรฐาน H_2SO_4 โดยการทำให้เจือจางจากสารมาตรฐานเข้มข้น

จงหาปริมาตรของ 0.2963 M H_2SO_4 ที่ต้องการใช้เตรียม 250.00 ลบ.ซม. ของ 0.1000 M H_2SO_4

10

ตัวอย่างที่ 6.5

จงคำนวณปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้เตรียมเป็นสารละลาย 0.25 ลบ.ดม. โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.150 M จากขวดบรรจุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ดังนี้

สูตรโมเลกุล = HNO_3
น้ำหนักโมเลกุล = 63.01
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 68.00 %
ความหนาแน่น = 1.51 กรัมต่อลบ.ซม.



11

เราต้องการเตรียม HNO_3 0.150 M จำนวน 250 ลบ.ซม. แสดงว่าต้องใช้เนื้อกรด 0.150×0.250 ลิตร = โมล
 \therefore ปริมาณกรดเกลือที่ใช้ $0.150 \times 63.01 =$ กรัม

HNO_3 68.0 กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 100 กรัม
กรด HNO_3 กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น = กรัม

12

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า
กรด HNO₃ เข้มข้นหนัก 1.51 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

กรดเกลือเข้มข้น กรัม จะมีปริมาตร =
= ลบ.ซม.

∴ นำกรด HNO₃ เข้มข้นปริมาตร ลบ.ซม. เตรียมให้ได้
สารละลาย 0.25 ลบ.ดม.จะได้ HCl ที่มีความเข้มข้น 0.150 M

13

การคำนวณหาปริมาณกรดเกลืออีกแบบหนึ่ง คือ

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องการเตรียม
สารละลาย 1 ลิตร

M = ความเข้มข้น โมลต่อลบ.ดม. (molarity)
0.15 M

M' = น้ำหนักโมเลกุล

P = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของ HNO₃

14

D = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น 1.51 กรัม
ต่อลบ.ซม.

=
= ลบ.ซม.

15

6.3 สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (Primary standard substance)

1. ต้องไม่เป็นสารที่ยากต่อการทำให้บริสุทธิ์ ทำให้แห้ง
ได้ง่าย และสามารถเก็บได้ในสภาวะที่คงความบริสุทธิ์
ได้ตลอดไป

16

2. ต้องมีความบริสุทธิ์สูง เช่น 98.55 % หากมีมลทินอยู่ต้องไม่ทำปฏิกิริยาร่วมด้วยในการวิเคราะห์
3. ต้องเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง เช่น ดูดความชื้น ดูดออกซิไดซ์ด้วยอากาศ

17

6.4 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า

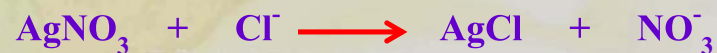
(Visual method หรือ Chemical indicator method)

- 1.1 ไตเตรนทร์ หน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น KMnO_4
- 1.2 อินดิเคเตอร์ กรดเบส (acid – base indicators, HIn)
- 1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator)
- 1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป

18

1.5 สังเกตการหายไปของสารละลายที่ถูกไตเตรต

1.6 สังเกตการตกตะกอน เช่น Ag^+

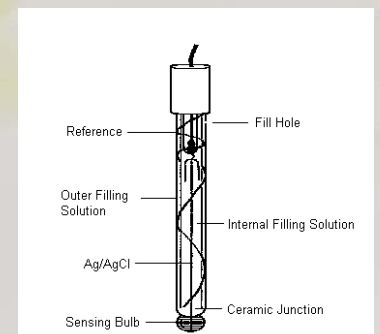


19

2. วิธีเชิงไฟฟ้า

พีเอชมิเตอร์ (pH meter)

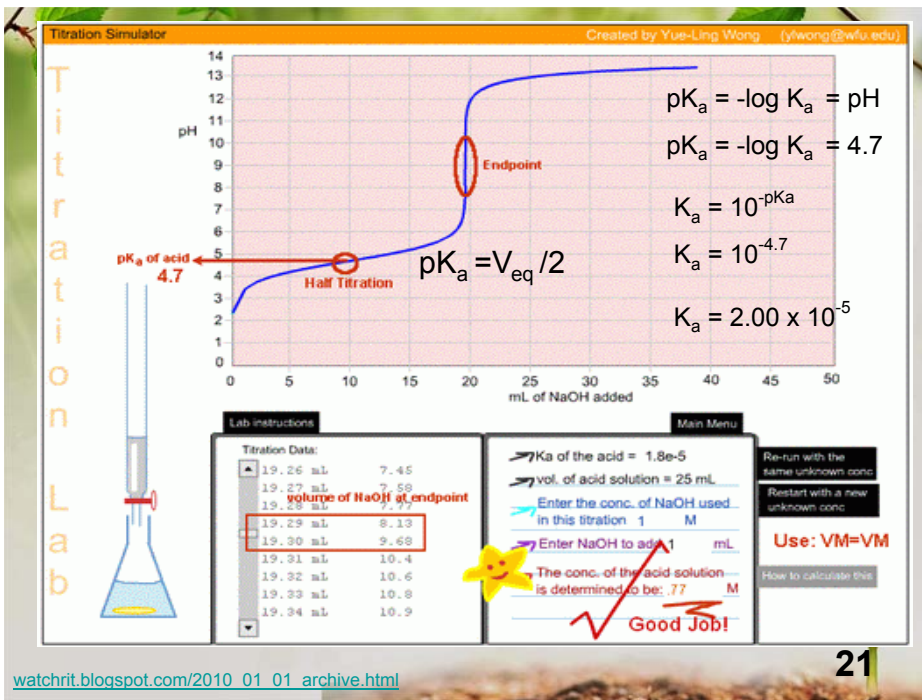
โดยมีส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน ได้แก่ probe หรือ อิเล็กโทรด และ เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า



<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/pH/ionselective.html>

<http://glasswarechemical.com/category/equipment/>

20



21

อินดิเคเตอร์ (indicators)

- อินดิเคเตอร์ที่เป็นกรดอ่อน (HIn)

$$H_2O + HIn \rightleftharpoons H_3O^+ + In$$

(acid color) (base color)
- อินดิเคเตอร์ที่เป็นเบสอ่อน (In)

$$H_2O + In \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$$

(base color) (acid color)

22

ค่าคงที่ของสมดุล

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_{I_a}$$

$$\frac{[InH^+][OH^-]}{[In]} = K_{I_b}$$

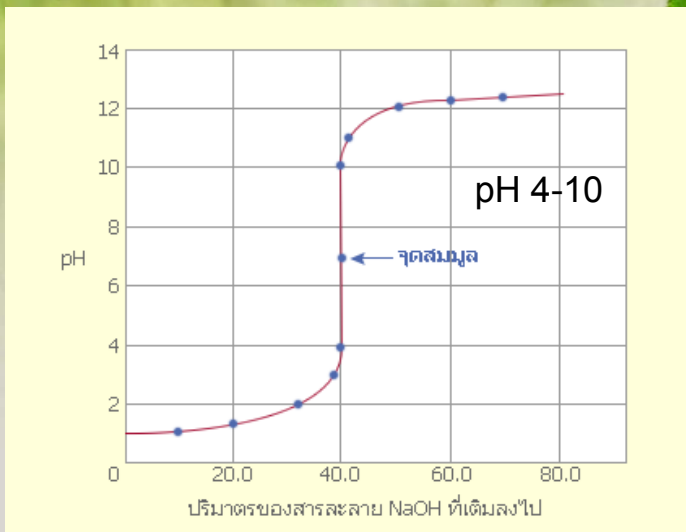
23

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \geq \frac{10}{1} \text{ basic color}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} \leq \frac{1}{10} \text{ acid color}$$

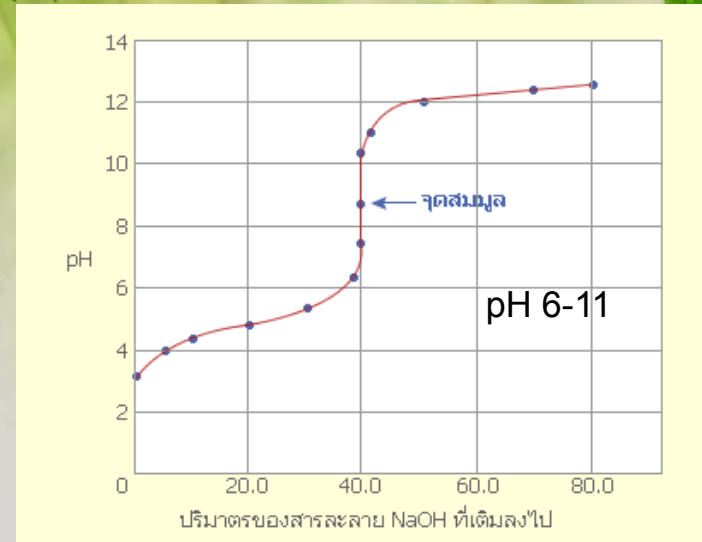
24

HCl - NaOH



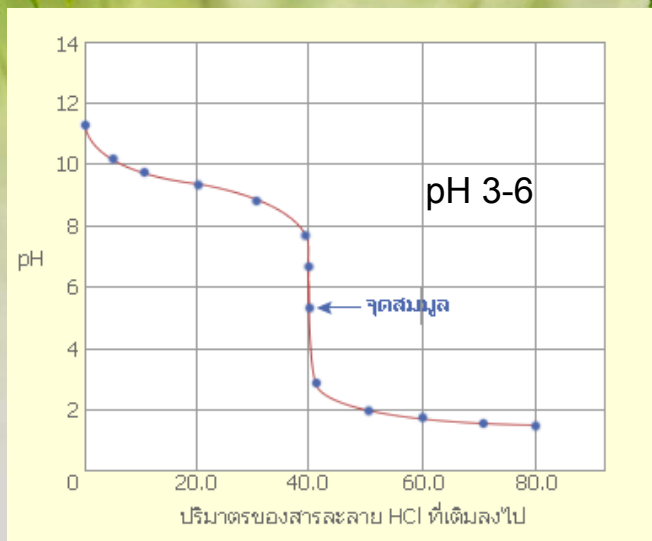
25

CH₃COOH - NaOH



26

HCl-NH₃



27

Indicator	pH range	Color change
Alizarin yellow R	10 - 12	Yellow to Violet
Thymolphthalein	9.3 - 10.5	Colorless to Blue
Phenolphthalein	8.2 - 10.0	Colorless to Red
Thymol blue (base range)	8.0 - 9.6	Yellow to Blue
Phenol red	6.8 - 8.4	Yellow to Red
Bromthymol blue	6.0 - 7.6	Yellow to Blue
Chlorphenol red	5.2 - 6.8	Yellow to Red
Bromcresol green	3.8 - 5.4	Yellow to Blue
Methyl orange	3.1 - 4.4	Red to Yellow-orange
Bromphenol blue	2.8 - 4.0	Yellow to Blue-violet
Thymol blue (acid range)	1.2 - 2.8	Red to Yellow
Methyl violet	0.0 - 1.6	Yellow to Violet

28

6.5 การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาวิเคราะห์



1. ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง กรดกับเบส
2. ปฏิกิริยาการตกตะกอน (precipitation reaction)
3. ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex formation reaction)
4. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชัน (oxidation -reaction หรือ redox reaction)

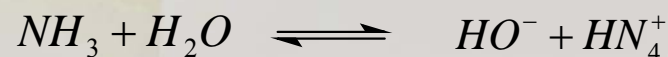


29

ประเภทของการไทเทรต

แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

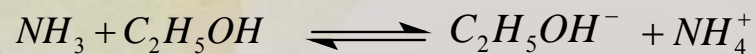
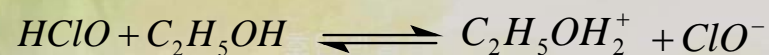
1. การไทเทรตระหว่างกรดและเบส (Acid-base titration)



30

สารละลาย แบบแอมฟิโปรติก (amphiprotic)

Methanol, ethanol, acetic acid

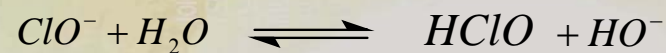


31

ค่าคงที่ของคู่กรด-เบส



$$K_a = \frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]}$$



$$K_b = \frac{[OH^-][HClO]}{[ClO^-]}$$

32

$$K_a K_b = K_w$$

$$K_a K_b = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]} \frac{[OH^-][HClO]}{[ClO^-]} = K_w$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

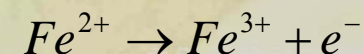
จงหาค่า K_b ของสาร KCN เมื่อค่า $K_a = 2.10 \times 10^{-9}$

33

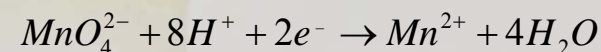
2. การไทเทรตแบบออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – reduction titration)

ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ ออกซิเดชัน – รีดักชัน

- Oxidation คือ การให้อิเล็กตรอน

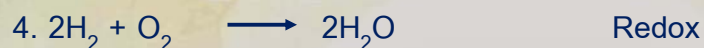
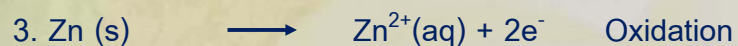
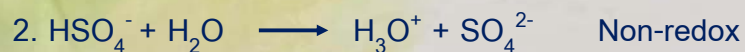
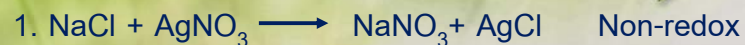


- Reduction คือ การรับอิเล็กตรอน



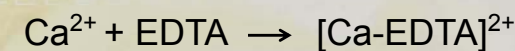
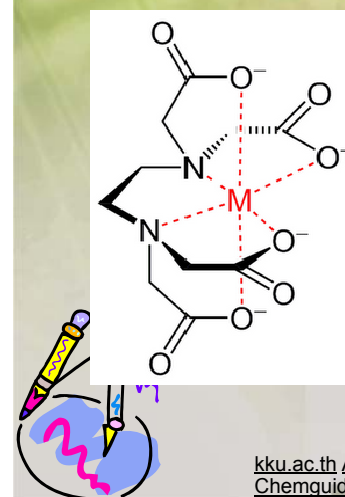
34

ตัวอย่างปฏิกิริยา redox



35

3. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex metric titration)



Complexometric Titration

36

4. การไทเทรตแบบเกิดตะกอน (Precipitation titration)

แบ่งตามชนิดของอินดิเคเตอร์ที่ใช้ ดังนี้

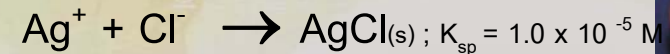
1. Mohr 's Method วิธีนี้มี color precipitate เกิดขึ้น ณ จุดยุติของการไทเทรต
2. Volhard 's Method ตรวจหาจุดยุติโดยสังเกตการเกิดสีของ water soluble complex
3. Fajan 's Method หรือ Adsorption Indicator Method ตรวจหาจุดยุติโดยสังเกตสีที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการดูดซับ (adsorb) สีของอินดิเคเตอร์บนตะกอน

37

Mohr 's Method

นิยมใช้ในการไทเทรตหาปริมาณ chloride โดยใช้ chromate ion เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติจะเกิดตะกอนสีแดงอิฐของ silver chromate ที่ pH ของสารละลายที่เหมาะสมในช่วงเป็นกลาง (pH 7-10)

Titration Reaction :



ตะกอนขาว

Detection Reaction at End Point :



38

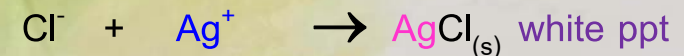
Volhard's Method

สามารถไทเทรตโดยตรงด้วย standard solution ของ thiocyanate ในสารละลายกรดไนตริก และทางอ้อม (indirect titration) โดยใช้ ferric alum เป็นอินดิเคเตอร์ในสารละลายกรดไนตริกพบว่าจุดยุติจะให้สารละลายสีแดง ของสารประกอบเชิงซ้อน ferric thiocyanate, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

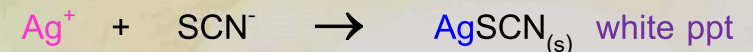
39

Volhard's Method

Titration Reaction :



Back Titration :



Detection Reaction at End Point :

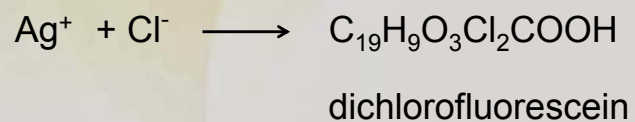


40

Fajan's Method

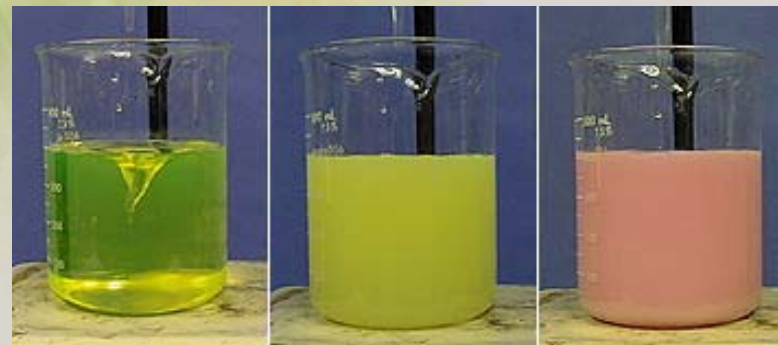
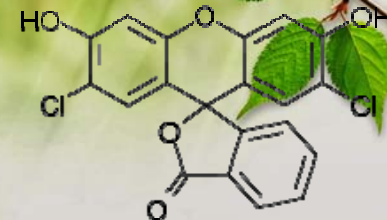
or Adsorption Indicator Method

การหาปริมาณ halides โดยใช้ "สีอินทรีย์(organic dye)" เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น fluorescein หรือ dichlorofluorescein แตกตัวได้ (ionized form) ของกรดอ่อนพวกนี้ (FI⁻) จะมีสีเขียวเหลือง



41

dichlorofluorescein

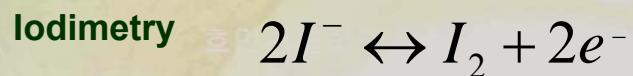


42

<https://campusvirtual.univalle.edu.co/moodle/mod/forum/discuss.php?d=45472&parent=90571>

แบ่งตามลักษณะการไทเทรต

1. การไทเทรตโดยตรง (Direct titration)
2. การไทเทรตโดยอ้อม (Indirect titration หรือ Replacement titration)



43

<http://en.wikipedia.org/wiki/Iodometry>

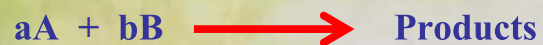
Iodometry ; $\text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_3^-$



44

http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2_0/09_Titrimetric_Methods/9D_Redox_Titrations

การคำนวณในหน่วยโมลาลิตีและฟอร์แมลิตี



$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$R = \frac{b}{a}$$

45



$$(MV)_{\text{NaOH}} = (MV)_{\text{HCl}}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{(MV)_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

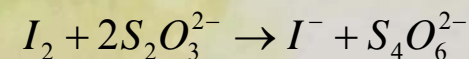
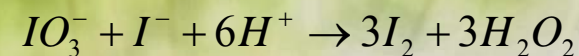


46

ตัวอย่างที่ 6.6

สารปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP; M.W. = 204.2 g/mol) จำนวน 0.2500 กรัม นำมาละลายน้ำแล้วไปไทเทรตกับสารละลาย NaOH ซึ่งใช้ไปเท่ากับ 15.50 ลบ.ซม. จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH

47



$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$\frac{(CV)_{\text{IO}_3^-}}{1} = \frac{(CV)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

48

ขั้นตอนในการคำนวณมีดังนี้

ขั้นที่ 1 จำนวนโมลของสาร A

$$\text{no. mol A} = V_A M_A$$

ขั้นที่ 2 จำนวนโมลของสาร B

$$\begin{aligned} \text{no. mol B} &= A \cdot R \\ &= V_A M_A R = V_A M_A \cdot \frac{b}{a} \end{aligned}$$

หรือ

$$\frac{V_B M_B}{b} = \frac{V_A M_A}{a}$$

49

ขั้นที่ 3 จำนวนหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเตรต (B)

$$B(g) = (\text{no mol}_B) (MW_B) = V_A M_A R (MW_B)$$

ขั้นที่ 4 จำนวนหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไทเตรต (B)

$$\%B = \frac{g B}{g \text{ Sample}} \times 100 \quad (6.4)$$

50

สรุป $B(g) = V_A M_A R (MW_B) (\text{mol})$

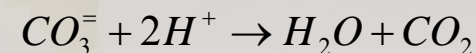
$$\%B = \frac{V_A M_A R (MW_B)}{g \text{ Sample}} \times 100 \quad (6.5)$$

51

ตัวอย่างที่ 6.7

สารตัวอย่าง NaHCO_3 หนัก 0.4675 กรัม เมื่อละลายแล้วนำไปไทเทรตกับกรดเกลือ ปรากฏว่าใช้กรดเกลือเท่ากับ 40.72 ลบ.ซม. $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

ซึ่งกรดเกลือหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับ 0.1876 กรัม Na_2CO_3 โดยใช้ HCl เท่ากับ 37.86 ลบ.ซม. จงหาเปอร์เซ็นต์ของ NaHCO_3



52

การคำนวณในหน่วยนอร์แมลลิตี

$$\text{no. eq. wt.} = N \times V \text{ (dm}^3\text{)}$$

$$\text{no. meq. wt.} = N \times V \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$V_A N_A = V_B N_B$$

53

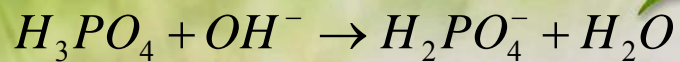
กรณีที่ 1 ปฏิกริยาเป็นกรด-เบส

$$\text{eq. wt.} = \frac{\text{form. wt.}}{\text{no. of } H^+}$$

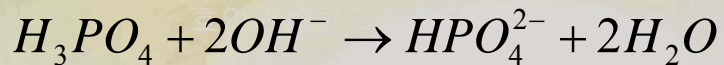


$$\text{eq. wt. NaOH} = \frac{\text{from. wt. NaOH}}{1}$$

54



$$\text{eq. wt. H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{from. wt. H}_3\text{PO}_4}{1}$$



$$\text{eq. wt. H}_3\text{PO}_4 = \frac{\text{from. wt. H}_3\text{PO}_4}{2}$$

55

กรณีที่ 2 ปฏิกริยาเกิดตะกอนและสารประกอบเชิงซ้อน

$$\text{eq. wt.} = \frac{\text{form. wt.}}{\text{cation charge}}$$

56

สาร	น้ำหนักสมมูล
1. Ag ⁺
2. AgNO ₃
3. Ag ₂ SO ₄
4. BaCl ₂ ·2H ₂ O

การแสดนคาร์ไดซ์สารละลาย Na₂S₂O₃

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{[S_2O_3^{2-}]}{6} = \frac{[IO_3^-]}{1}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{6[IO_3^-]}{1}$$

กรณีที่ 3 การไทเทรตย้อนกลับ (Back Titration)

$$A + B \rightarrow products + excess A$$

$$C + excess A \rightarrow products$$

$$[(V_A N_A) - (V_C N_C)](eq.wt.B) = mg_B$$

จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ **A** ที่ทำปฏิกิริยากับ **B** การคำนวณโดยลบจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ **A** ที่มากเกินไปด้วยจำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ **A** ที่เติมลงไปทั้งหมด

ตัวอย่างที่ 6.8

สาร Na₂C₂O₄ น้หนัก 0.1429 กรัม เมื่อละลายน้ำและเติมกรดซัลฟูริกแล้วนำไปไทเทรตด้วย 22.56 ลบ.ซม. ของ KMnO₄ ปรากฏว่าเกินจุดยุติ จึงนำมาไทเทรตย้อนกลับด้วย 0.1032 N ของกรดออกซาลิก (H₂C₂O₄) ใช้ปริมาตรไปเท่ากับ 1.74 ลบ.ซม. จงหาความเข้มข้นของ KMnO₄ เป็นนอร์มอร์

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$



จบการบรรยาย

บทที่ 6

ปริมาณการวิเคราะห์