

## การวิเคราะห์โดยการแยก (Introduction to analytical separations)

By Supaporn Sangsrichan

1

## สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient)

$$Kd = \frac{C_s}{C_m}$$

เมื่อ  $C_s$  = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสคงที่

$C_m$  = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสเคลื่อนที่

4

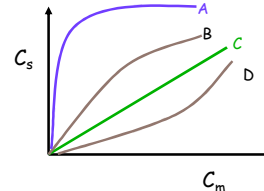
## Analytical separations

- โดยทั่วไปสารตัวอย่างที่เราวิเคราะห์มักจะเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์ มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ รวมอยู่ด้วย
- การวิเคราะห์จำเป็นต้องแยกสารที่เราสนใจออกจากสิ่งเจือปนก่อน เพื่อให้ผลการวิเคราะห์ไม่ถูกรบกวน การตรวจวัดบางเทคนิคที่มีความจำเพาะกับสารชนิดหนึ่ง อาจถูกรบกวนจากสารอื่นๆ (Interference) หรือเมทริกซ์ (Matrix) ทำให้ได้สัญญาณมากไปหรือน้อยไป จึงต้องแยกสารรบกวนออกจากระบบ
- การศึกษาเทคนิคและวิธีการแยกสารจึงจำเป็นสำหรับทางเคมีวิเคราะห์

2

## ความสัมพันธ์ระหว่าง $C_s$ , $C_m$

- ในอุดมคติความสัมพันธ์ระหว่าง  $C_s$ ,  $C_m$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับทุก ๆ ความเข้มข้นแต่ในกรณีทั่วไป  $C_s$ ,  $C_m$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงเฉพาะช่วงระหว่างความเข้มข้นหนึ่ง ๆ เท่านั้น
- ความสัมพันธ์ระหว่าง  $C_s$ ,  $C_m$  จะให้เคอร์ฟที่ต่างกันแล้วแต่ชนิดของตัวถูกละลายและเฟสทั้งสอง ดังรูป



5

## การแยก

- การแยก หรือการแบ่งส่วนของสารที่สนใจระหว่างเฟส สองเฟส โดยเฟสหนึ่งเป็นเฟสคงที่ (stationary phase) และอีกเฟสหนึ่งเคลื่อนที่ได้ (mobile phase)
- อัตราส่วนของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟส 2 เฟส เรียกว่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) หรือสัมประสิทธิ์การแบ่งส่วน (partition coefficient) แทนด้วย  $Kd$

3

- กราฟ C เกิดสมดุล ทำให้การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสทั้ง 2 เท่ากัน
- กราฟ B สารชอบกระจายตัวในเฟสคงที่มากกว่าเฟสเคลื่อนที่ เช่น กรณีนีโรดแตกตัวในน้ำมากกว่าเบนซีน
- กราฟ D ชอบกระจายตัวในเฟสเคลื่อนที่มากกว่าเฟสคงที่ ใช้น้ำเป็นเฟสเคลื่อนที่ และเบนซีนเป็นเฟสคงที่
- กราฟ A เกิดมาจากตัวถูกละลายกระจายตัวในเฟสคงที่ได้จำกัด โดยที่ความเข้มข้นสูงขึ้นความเข้มข้นในเฟสคงที่จะคงที่

6

## ตารางที่ 1 การแบ่งเทคนิคและวิธีการแยกตามชนิดของเฟส

ชนิดของเฟส	ชื่อกระบวนการวิเคราะห์	เฟสสารตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Solid-Liquid	1.Precipitation	1.สารละลาย	1. ของแข็ง คือตะกอนที่เกิดขึ้น
	2.Electrodeposition	2. สารละลาย	2. ของแข็ง คือโลหะที่เกาะที่ขั้ว
	3.Adsorption-Chromatography	3. สารละลาย	3. ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง
	4.Thin - layer Chromatography	4. สารละลาย	4. ตัวดูดซับที่เป็นผงของแข็งยึดอยู่บนแผ่นกระดาษ
	5.Ion - exchange Chromatography	5. สารละลาย	5. ของแข็ง คือ เรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุ

## 1. การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)

- อาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณการละลายของตะกอน  $K_{sp}$ 
  - ตะกอนสาร 1 ตกตะกอนก่อนสาร 2 ถ้า  $K_{sp1} < K_{sp2}$
  - $K_{sp}$  ของตะกอนต่างกันมากและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอนต่างกัน สารบริสุทธิ์
- การตกตะกอนสารโดยตรง อาจทำให้ตะกอนไม่บริสุทธิ์ เพื่อให้ตะกอนบริสุทธิ์ **ควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตะกอนที่เฉพาะเจาะจง**

10

## ตารางที่ 1 ต่อ

ชนิดของเฟส	ชื่อกระบวนการวิเคราะห์	เฟสตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Liquid-Liquid	1.Extraction	สารละลาย	ของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายตัวอย่าง
	2.Paper Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในกระดาษ
	3.Thin - Layer Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในของแข็งที่เป็นผงยึดอยู่บนแผ่นกระดาษ
Liquid - Gas	1.Distillation	ก๊าซ	ของเหลวที่เกิดจากการควบแน่น
	2.Gas - Liquid Chromatography	ก๊าซ	ตัวทำละลายที่ยึดอยู่กับของแข็งช่วย
Solid - Gas	1.Gas - Solid Chromatography	ก๊าซ	ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง

## 1. วิธีควบคุม pH

การแยกแคทไอออนด้วยการตกตะกอนกับแอนไอออนจำพวกไฮดรอกไซด์, ซัลไฟด์ ออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

- ❖ การควบคุมความเข้มข้นของ  $H^+$  หรือ pH ของสารละลาย จึงมีผลต่อความเข้มข้นของแอนไอออน
- ❖ ถ้าค่าผลคูณการละลายของโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูป  $OH^-$ ,  $S^{2-}$  ฯลฯ มีค่าต่างกัน จะทำให้สามารถตกตะกอนแยกไอออนของโลหะได้ต่างกัน
- ❖ การควบคุม pH ทำให้ความเข้มข้นของตัวตกตะกอนหรือแอนไอออนให้เหมาะสมในการตกตะกอนกับไอออนของโลหะต่าง ๆ ได้

11

## เทคนิคการแยกที่สำคัญ

- การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)
- การแยกโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว
- การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ (Separation by Volatilization) เช่น การกลายเป็นไอของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์
- การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Separation by solvent extraction)
- การแยกสารด้วยการทำโครมาโทกราฟี (Separation by Chromatography)

9

## ก. การตกตะกอน $OH^-$


- การตกตะกอน  $OH^-$  ( $K_{sp} = [แอนไอออน][แคทไอออน]$  ที่ตกตะกอน)
- ปริมาณของตัวตกตะกอน  $[OH^-]$  ในสารละลาย สามารถควบคุมได้ด้วยสารบัฟเฟอร์
- ไอออนของโลหะต่าง ๆ สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้ เพราะมีค่า  $K_{sp}$  ต่างกัน

การคำนวณหาค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ต่างๆ สามารถหาได้ เมื่อเรารู้ค่าผลคูณการละลาย ( $K_{sp}$ )

12

1. สมมติว่าต้องการตกตะกอนไฮดรอกไซด์ของ  $Fe^{3+}$  ออกจากสารละลาย โดยตกตะกอนในรูป  $(Fe(OH)_3)$  เมื่อ  $[Fe^{3+}] = 0.010 M$ . สารละลายควรมีค่า pH เท่าไร  $Fe^{3+}$  จึงเริ่มตกตะกอนได้และค่าที่ต้องการตกตะกอน (ต้องมี  $Fe^{3+}$  เหลือ  $< 0.1 mg/100 ml$ ) ต้องใช้ pH เท่าไร เมื่อ  $K_{sp}$  ของ  $Fe(OH)_3 = 4.5 \times 10^{-37}$

$\rightleftharpoons$




### การแยกเกิดได้ดีขึ้น

- การเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ ช่วยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออน

$$M^{n+} + n(OH^-) \rightleftharpoons M(OH)_n$$


↓ complexing reagent  
Product ↓

- การเปลี่ยนออกซิเดชันสเตทของโลหะเพื่อไม่ให้เกิดการตกตะกอน  $n$  | ตกตะกอนยาก



16

เมื่อตกตะกอนสมบูรณ์  $[Fe^{3+}]$  เหลือ  $0.1 mg/100 ml$ . (MW.  $Fe^{3+} = 56$ )



### ข. การตกตะกอนซัลไฟด์ ( $S^{2-}$ )

การควบคุม pH เป็นการควบคุมความเข้มข้นของ  $S^{2-}$  เพราะ  $H_2S$  เป็นกรดอ่อนดังสมการ


$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \quad K_1 = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \quad K_2 = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$


---


$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \quad K = K_1 K_2 = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2S]}$$

ไอออนของโลหะทุกตัว (ยกเว้นโลหะอัลคาไลและอัลคาไลเอิร์ท) สามารถตกตะกอนกับ  $S^{2-}$  ไอออนได้



17

### ตัวอย่างการแยกด้วยการควบคุม pH

$0.1 M Fe^{3+}$  และ  $0.1 M Mg^{2+}$  สามารถแยกจากกันได้ด้วยการควบคุม  $[OH^-]$

$K_{sp}$  ของ  $Fe(OH)_3 = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$   
 $K_{sp}$  ของ  $Mg(OH)_2 = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$   
 จากค่า  $K_{sp}$   $Fe^{3+}$  จะตกตะกอนก่อน  $Mg^{2+}$

สมมติให้เหลือ $\leq 1 ppt$ ของ $0.10 M Fe^{3+}$ ในสารละลาย $[Fe^{3+}]_{left} \leq (1/1000) \times 0.10 \leq 1.0 \times 10^{-4} M$ $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$ $2 \times 10^{-39} = 1.0 \times 10^{-4} \times [OH^-]^3$ $[OH^-]_{min} = 3 \times 10^{-12}$ <b><math>pH_{min} = 2.5</math></b>	$Mg(OH)_2$ จะเริ่มตกตะกอนเมื่อ $K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$ $7.1 \times 10^{-12} = 0.1 [OH^-]^2$ $[OH^-]_{max} = 8 \times 10^{-6} M$ <b><math>pH_{max} = 8.9</math></b>
--	---

ต้องรักษา  $[OH^-]$  ให้อยู่ระหว่าง  $3 \times 10^{-12}$  และ  $8 \times 10^{-6} M$  หรือ  $pH$  2.5 - 8.9


### การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์

ควรทำในสารละลายเนื้อเดียวกัน โดยเติมสารไทโออะเซตามิด์  $CH_3CSNH_2$  ลงในสารละลายของโลหะ แล้วอุ่น จะเกิด  $H_2S$  ที่ตกตะกอนได้

เช่น  $[H_2S] = 0.1 M$

$$K = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2S]} \quad [S^{2-}] = \frac{K[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K \times 0.1}{[H_3O^+]^2}$$

$$[S^{2-}] \propto \frac{1}{[H_3O^+]^2}$$


18

**ค. การตกตะกอนออกซาเลต ( $C_2O_4^{2-}$ ) ฟอสเฟต ( $PO_4^{2-}$ ) และคาร์บอเนต ( $CO_3^{2-}$ )**

แอนไอออนเหล่านี้ตกตะกอนกับแคทไอออนได้ทุกตัว ค่าผลคูณไอออนละลายไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การควบคุม pH ยังไม่เพียงพอ ดังนั้นการตกตะกอนต้องผ่านวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน

- การตกตะกอนออกซาเลตแยกโลหะออกไปก่อนแล้วจึงทำการตกตะกอนโดยการควบคุม pH เช่น แยก  $Ca^{2+}$  ออกด้วยแอนไอออนออกซาเลตจากนั้นแยก  $Mg^{2+}$  ออกจากโลหะอัลคาไลน์ด้วยแอนไอออนฟอสเฟต

$$Mg \longrightarrow MgNH_4PO_4 \longrightarrow Mg_2P_2O_7$$

- ตะกอนคาร์บอเนตนิยมตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยการเติมไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายแคทไอออน แล้วนำไปลั่น

$$Cl_3CCOOH + 2OH^- \longrightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$$

**2. การแยกโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว**

เนื่องจากโลหะมีค่าศักย์ไฟฟ้า สลายตัวต่างกันจึงสามารถใช้วิธีควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วทำให้เกิดการแยกได้

ตามทฤษฎีถ้าต้องการแยกให้สมบูรณ์ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะทั้งสอง ต้องต่างกันอย่างน้อย **0.25 โวลต์**

$$(E_{cell} = E_c - E_a)$$

แต่ในทางปฏิบัติต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่างกันถึง **0.4 โวลต์** จึงสามารถแยกได้อย่างสมบูรณ์

**2. วิธีเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง**

แบ่งได้เป็น 2 ประเภท

**ก) ตัวตกตะกอนอนินทรีย์**  
แอนไอออนของสารอนินทรีย์ ได้แก่  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$

ซึ่ง  $Cl^-$  สามารถตกตะกอนได้กับ  $Ag^+$  และซัลเฟต  $SO_4^{2-}$  สามารถตกตะกอนได้กับไอออนของแบเรียม ตะกั่ว และสทอนเซียม

การตกตะกอน อนินทรีย์นี้ไม่ยุ่งยากในการควบคุม pH แต่การวิเคราะห์หมีไม่กี่ชนิด

ในกรณีที่โลหะ 2 ชนิด มีค่าศักย์ไฟฟ้าต่างกันน้อยมาก

- ต้องใช่วิธีหนึ่งมาช่วยทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าตัวใดตัวหนึ่งเปลี่ยนแปลงคือ การเติม complexing reagent ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนการเกิดอิเล็กโทรไลซิส ต้องใช้ศักย์สูงขึ้น ความแตกต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าของโลหะทั้งสองมากขึ้นจึงสามารถแยกได้อย่างสมบูรณ์

**ข. ตัวตกตะกอนอินทรีย์**

สามารถใช้เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์ ตัวตกตะกอนและรีเอเจนต์ในการเกิดสารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติตกตะกอนกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด

สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

- ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นเกลือ
- ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

**ตารางที่ 2** ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของโลหะบางตัวเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นโซลยาในดีไอออน

โลหะ	ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวเองสารละลาย 0.1 M ไอออนของโลหะ (โวลต์)	ศักย์ไฟฟ้าสลายตัวเองของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะโซลยาในดีไอออน 0.1 M เมื่อมี KCN มากเกินพอ		
		0.2 M	0.4 M	1 M
Zn	+0.79	+1.03	+1.18	+1.23
Cd	+0.44	+0.71	+0.87	+0.90
Cu	-0.31	+0.61	+0.96	+0.17