

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 5

บทเรียนที่ 3.1 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจหลักการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกสมมูลของการละลาย
2. บอกวิธีวิเคราะห์โดยการตกตะกอน
3. บอกกระบวนการตกตะกอน
4. คำนวณการวิเคราะห์โดยการตกตะกอน

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

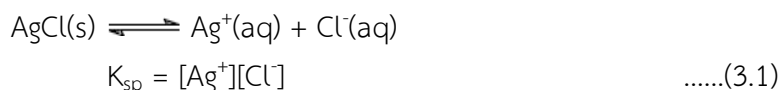
1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

หน่วยที่ 3 การวิเคราะห์โดยน้ำหนักและปริมาตรวิเคราะห์

บทเรียนที่ 3.1 การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก

3.1.1 สมดุลของการละลาย

เกลือไอออนที่ละลายน้ำได้น้อยจะเกิดสมดุลในสารละลายเป็นสมดุลไอออนที่อยู่ในวัฏภาคต่างกัน เกลือบางชนิดละลายน้ำได้น้อยมากจนอาจถือว่าไม่ละลาย เช่น AgCl , BaSO_4 และ Ag_2SO_4 ดังนั้น เมื่อ AgCl ละลายในน้ำจะยังมีตะกอน AgCl เหลืออยู่ และมี Ag^+ และ Cl^- ที่เกิดจากการละลายในปริมาณที่น้อยมาก ๆ



ค่าคงที่สมดุลของเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยใช้สัญลักษณ์ K_{sp} เรียกว่า “ค่าคงที่สมดุลของการละลาย” (solubility product constant) หรือเรียกว่า “ผลคูณการละลาย”

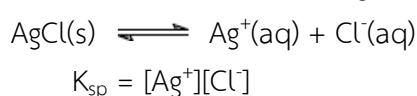
สภาพละลายได้ (solubility; s) เป็นการบอกปริมาณน้ำหนัก (กรัม) ที่ละลายของเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยในปริมาตรสารละลาย 1 L จึงมีหน่วยเป็น g/L โดยค่าสภาพละลายได้ใช้เปรียบเทียบกับค่าการละลายของเกลือประเภทเดียวกัน ที่มีอัตราส่วนจำนวนโมลของแคตไอออนต่อแอนไอออนเท่ากัน แต่ไม่สามารถบอกการละลายที่แท้จริงได้ ดังนั้น การบอกสภาพละลายได้ที่แท้จริง ต้องบอกในรูปของสภาพละลายได้ต่อโมล (molar solubility) กล่าวคือจำนวนโมลของเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยในปริมาตรสารละลาย 1 L จึงมีหน่วยเป็น mol/L

สารอนินทรีย์แต่ละชนิดมีสภาพละลายได้ต่อโมลในน้ำได้มากน้อยแตกต่างกัน จำแนกความสามารถในการละลายน้ำ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เกณฑ์การพิจารณาสภาพละลายได้

สภาพละลายได้	ปริมาณการละลาย
สารที่ละลายได้ดี (highly soluble)	มากกว่า 1.0 mol/L
สารที่ละลายได้ (soluble)	0.10-1.0 mol/L
สารที่ละลายได้ปานกลาง (moderately soluble)	0.01-0.10 mol/L
สารที่ไม่ละลาย (insoluble)	น้อยกว่า 0.001 mol/L

สภาพละลายได้ต่อโมล (ใช้สัญลักษณ์ s เช่นเดียวกับสภาพละลายได้ แต่บอกความสามารถละลายได้เป็น mol/L) เป็นความเข้มข้น (หน่วยโมลาร์) ของแคตไอออนและแอนไอออนที่แตกตัวได้ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ และค่า K_{sp} เป็นผลคูณความเข้มข้น (mol/L) ของไอออนทั้งสอง ดังนั้น ค่า K_{sp} และ s จึงสัมพันธ์กัน พิจารณา AgCl



ความเข้มข้น mol/L ของ Ag^+ เท่ากับความเข้มข้นโมลาร์ของ Cl^- (เนื่องจากจำนวนโมลเท่ากัน) ถ้าสมมติให้ความเข้มข้นโมลาร์เป็น s mol/L ดังนั้น

$$[Ag^+] = s \text{ mol/L และ } [Cl^-] = s \text{ mol/L}$$

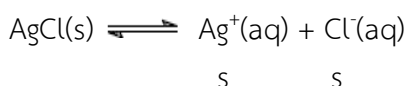
เมื่อแทนค่า $[Ag^+]$ และ $[Cl^-]$ จะได้สมการ K_{sp} ดังนี้

$$K_{sp} = (s)(s) = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{sp}}$$

ตัวอย่าง 3.1 จงเปรียบเทียบการละลายของเกลือ $AgCl$ กับ $AgSCN$ (กำหนด K_{sp} ของ $AgCl$ เท่ากับ 1.8×10^{-10} และ $AgSCN$ เท่ากับ 1.1×10^{-12})

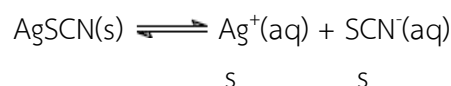
วิธีคิด



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.8 \times 10^{-10} = s^2$$

$$s = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_{sp} = [Ag^+][SCN^-]$$

$$1.1 \times 10^{-12} = s^2$$

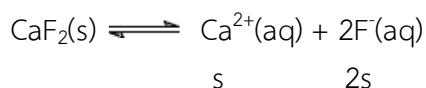
$$s = \sqrt{1.1 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

ดังนั้น จากค่าสภาพละลายได้ต่อโมล พบว่า $AgCl$ ละลายได้ดีกว่า $AgSCN$ ประมาณ 12 เท่า

การเปรียบเทียบการละลายของเกลือที่มีอัตราส่วนจำนวนโมลของแคตไอออนต่อแอนไอออนเท่ากัน เช่น 1:1 หรือ 2:2 เป็นต้น ค่าสภาพละลายได้ต่อโมลขึ้นอยู่กับค่า K_{sp} โดยเกลือที่มีค่า K_{sp} มากกว่าจะละลายได้ดีกว่า ส่วนเกลือที่มีอัตราส่วนจำนวนโมลของแคตไอออนต่อแอนไอออนไม่เท่ากัน เช่น 1:2, 1:3, 2:3 เป็นต้น จะไม่สามารถเปรียบเทียบค่าสภาพละลายได้จากค่า K_{sp} ได้โดยตรง ต้องคำนวณค่าสภาพละลายได้ (หน่วย g/L) มาเปรียบเทียบกัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 3.2 จงเปรียบเทียบความสามารถในการละลายของเกลือ CaF_2 กับ $BaCrO_4$ (กำหนด K_{sp} ของ CaF_2 เท่ากับ 4.0×10^{-11} และ $BaCrO_4$ เท่ากับ 1.2×10^{-10})

วิธีคิด คำนวณค่าสภาพละลายได้ (หน่วย g/L) ของเกลือทั้งสองชนิด ดังนี้



$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

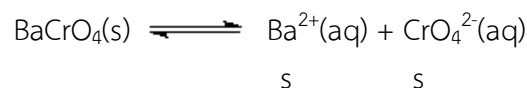
$$= (s)(2s)^2$$

$$= 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$= 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ค่าสภาพละลายได้ของ CaF_2 คือ $2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 78.08 \text{ g/mol} = 0.016 \text{ g/L}$



$$K_{sp} = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}]$$

$$1.2 \times 10^{-10} = s^2$$

$$s = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}}$$

$$= 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ค่าสภาพละลายได้ของ $BaCrO_4$ คือ $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 253.32 \text{ g/mol} = 0.0028 \text{ g/L}$

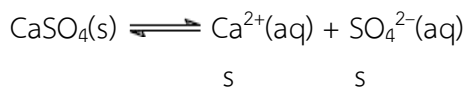
ดังนั้น จากค่าสภาพละลายได้ พบว่า CaF_2 ละลายได้ดีกว่า $BaCrO_4$ ประมาณ 6 เท่า

ตารางที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{sp} กับสภาพละลายได้ต่อโมล

สารไอออนิก	K_{sp}	สภาพละลายได้ (mol/L)		ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{sp} กับ s
		แคตไอออน	แอนไอออน	
KCl	$[K^+][Cl^-]$	s	s	$K_{sp} = s^2$; $s = (K_{sp})^{1/2}$
CaSO ₄	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2$; $s = (K_{sp})^{1/2}$
Na ₂ CO ₃	$[Na^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3$; $s = (K_{sp}/4)^{1/3}$
ZnBr ₂	$[Zn^{2+}][Br^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3$; $s = (K_{sp}/4)^{1/3}$
Fe(OH) ₃	$[Fe^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4$; $s = (K_{sp}/27)^{1/4}$
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$[Mg^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5$; $s = (K_{sp}/108)^{1/5}$

ตัวอย่าง 3.3 การละลายของ CaSO₄ ที่ 25°C เท่ากับ 0.21 g/100 mL จงคำนวณค่า K_{sp}

วิธีคิด



$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

คำนวณสภาพละลายได้ต่อโมลของ CaSO₄

$$s_{CaSO_4} = \left(\frac{0.21 \text{ g CaSO}_4}{0.100 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136.14 \text{ g CaSO}_4} \right) = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ดังนั้น $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= (1.5 \times 10^{-2})(1.5 \times 10^{-2}) \\ &= 2.2 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 3.4 การละลายของเงินคลอไรด์ (AgCl) ที่ 25°C มีค่าเท่ากับ 0.000190 g/100 mL จง

คำนวณหาค่า K_{sp}

วิธีคิด



คำนวณสภาพละลายได้ต่อโมลของ AgCl จากสภาพละลายได้ 0.000190 g/100 mL

$$s_{AgCl} = \left(\frac{0.000190 \text{ g AgCl}}{0.100 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol AgCl}}{143.32 \text{ g AgCl}} \right) = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

นั่นคือ $[Ag^+] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$[Cl^-] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

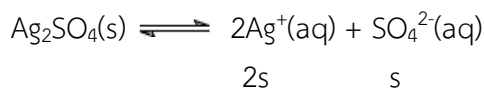
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

ดังนั้น $K_{sp} = (1.33 \times 10^{-5})(1.33 \times 10^{-5})$
 $= 1.77 \times 10^{-10}$

ตัวอย่าง 3.5 เกลือ Ag_2SO_4 มีสภาพละลายได้ต่อโมลเท่ากับ 1.5×10^{-2} mol/L ที่ 25°C จงคำนวณค่า

K_{sp}

วิธีคิด



จากสมการจะเห็นได้ว่า 1 mol ของ Ag_2SO_4 จะให้ Ag^+ 2 mol และ SO_4^{2-} 1 mol

ดังนั้น ถ้า Ag_2SO_4 1.5×10^{-2} mol/L ความเข้มข้นของแต่ละไอออนเป็น

$$[\text{Ag}^+] = 2(1.5 \times 10^{-2}) = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

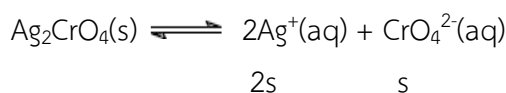
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$= (3.0 \times 10^{-2})^2(1.5 \times 10^{-2}) = 1.4 \times 10^{-5}$$

ตัวอย่าง 3.6 จงคำนวณสภาพละลายได้ของ Ag_2CrO_4 (331.73 g/mol) ในหน่วย g/100 mL ค่า K_{sp} ของ Ag_2CrO_4 เท่ากับ 1.1×10^{-12}

วิธีคิด



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12}$$

ดังนั้น $[\text{Ag}^+] = 2s$ mol/L และ $[\text{CrO}_4^{2-}] = s$ mol/L

$$K_{sp} = (2s)^2(s) = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$4s^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{4}}$$

$$= 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ที่ภาวะสมดุลของการละลาย Ag_2CrO_4

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6.5 \times 10^{-5} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \left(\frac{6.5 \times 10^{-5} \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{331.73 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \right)$$

$$= 0.22 \text{ g/100 mL}$$

ผลคูณของความเข้มข้นไอออน (ion concentration product; ICP หรือ Q) คือ ผลคูณระหว่างความเข้มข้นของไอออนที่เกิดจากการแตกตัว ณ ภาวะสมดุล เพื่อพิจารณาว่าความเข้มข้นของแต่ละไอออนในระบบสารละลาย ณ ภาวะสมดุลนั้น จะเกิดเป็นตะกอนหรือยังคงเป็นไอออนในสารละลาย ผลคูณของความเข้มข้นไอออนเปรียบเทียบกับค่า K_{sp} ดังนี้

$Q < K_{sp}$ สารละลายเป็นสารละลายไม่อิ่มตัว ไม่เกิดเป็นตะกอน

$Q = K_{sp}$ สารละลายเป็นสารละลายอิ่มตัว แต่ยังไม่เกิดเป็นตะกอน

$Q > K_{sp}$ สารละลายเป็นสารละลายเกินจุดอิ่มตัว เกิดเป็นตะกอน

ตัวอย่าง 3.7 เมื่อผสมสารละลาย BaCl_2 0.0040 mol/L ปริมาตร 200 mL กับสารละลาย K_2SO_4 0.0080 mol/L ปริมาตร 600 mL ตะกอน BaSO_4 จะเกิดขึ้นหรือไม่ เมื่อค่า K_{sp} ของ BaSO_4 เท่ากับ 1.1×10^{-10}

วิธีคิด จะตอบคำถามนี้ได้ ต้องคำนวณ Q เพื่อพิสูจน์ว่า Q มากกว่าหรือน้อยกว่า K_{sp}

ขั้นแรก ปฏิกิริยาตกตะกอน $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$

ปฏิกิริยาการละลาย $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

ตะกอน BaSO_4 จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ $Q > K_{sp}$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > 1.1 \times 10^{-10}$$

ขั้นที่สอง คำนวณความเข้มข้นต่อโมลของแต่ละไอออนที่เกิดจากการผสมในสารละลายรวม 800 mL

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0.0040 \text{ mol/L} \times 200 \text{ mL}}{800 \text{ mL}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.0080 \text{ mol/L} \times 600 \text{ mL}}{800 \text{ mL}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-3})(6.0 \times 10^{-3}) = 6.0 \times 10^{-6}$$

$$Q > K_{sp}$$

ดังนั้น เกิดตะกอนของ BaSO_4

ตัวอย่าง 3.8 จงคำนวณหาสภาพการละลาย (s) ของ AgCl เมื่อนำไปละลายในสารละลาย NaCl 0.010 mol/L (K_{sp} ของ $\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$)

วิธีคิด $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$1.8 \times 10^{-10} = s^2$$

$$s = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

เมื่อเติม 0.010 mol/L NaCl ลงไป ทำให้ $[\text{Cl}^-] = s + 0.010 \text{ mol/L}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$(s)(0.010 + s) = 1.8 \times 10^{-10}$$

เนื่องจากค่า K_{sp} มีค่าน้อยมาก ดังนั้น s มีค่าน้อยมากๆ เมื่อเทียบกับ 0.010 ดังนั้น

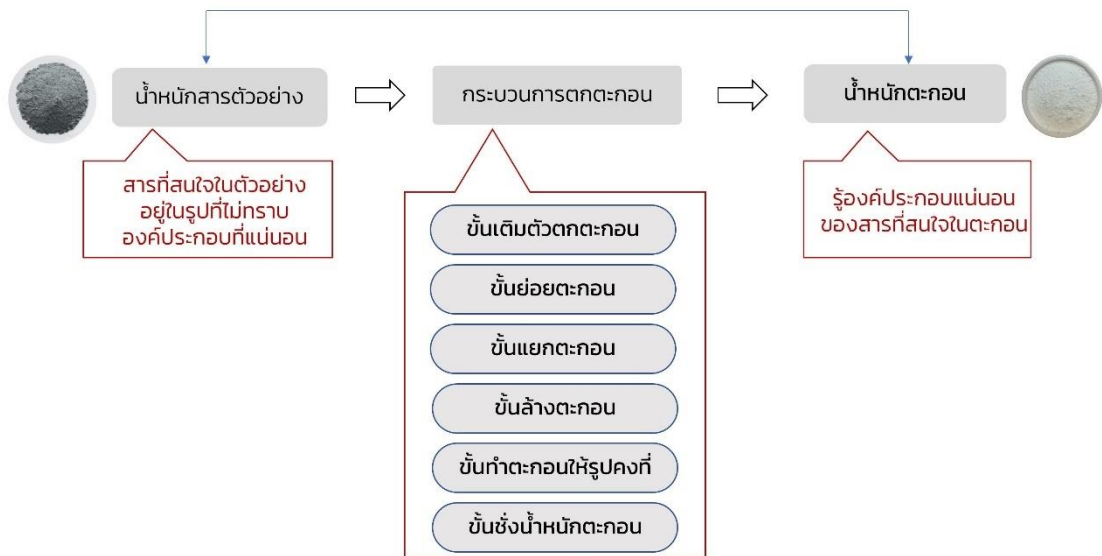
$$s(0.010) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$s = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

จะเห็นว่า AgCl ละลายได้ $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ในสารละลายที่มีไอออนร่วม ซึ่งลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายของ AgCl ในน้ำมีค่าเท่ากับ $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

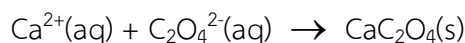
3.1.2 วิธีวิเคราะห์โดยการตกตะกอน

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักวิธีตกตะกอนเป็นการทำให้เกิดตะกอนของสารที่สนใจที่อยู่ในสารตัวอย่าง ตะกอนจะรวมตัวและตกลงด้วยแรงโน้มถ่วงของโลก แล้วจึงทำการแยกตะกอนออกจากสารละลายด้วยการกรอง ตะกอนที่เกิดขึ้นอาจจำเป็นต้องเปลี่ยนรูปให้อยู่ในรูปของสารประกอบที่ทราบองค์ประกอบแน่นอน แล้วจึงนำไปชั่งน้ำหนัก กรอบแนวคิดการวิเคราะห์โดยน้ำหนักวิธีตกตะกอนแสดงได้ดังภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 กรอบแนวคิดการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก, โดยผู้แต่ง, 2563

ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมในน้ำโดยการตกตะกอน เป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับการยอมรับเป็นวิธีมาตรฐาน AOAC Method 920.199 โดยวิธีใช้กรดออกซาลิก (oxalic acid, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ที่มากเกินไป เติมน้ำในตัวอย่างเกิดตะกอนเป็นแคลเซียมออกซาลेट (CaC_2O_4) ดังสมการ



ทำการแยกตะกอน CaC_2O_4 ที่เกิดขึ้นด้วยครุชชีเบิลกรอง (crucible filter) ทำให้แห้งแล้วเผาเปลี่ยนรูปให้เป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ดังสมการ



เมื่อครุชชีเบิลกรองเย็นที่อุณหภูมิห้อง จึงนำครุชชีเบิลกรองพร้อมตะกอนไปชั่งน้ำหนัก น้ำหนักของตะกอน CaO ที่ได้สามารถคำนวณปริมาณ Ca^{2+} ในตัวอย่างน้ำโดยอาศัยหลักปริมาณสัมพันธ์

สมบัติสารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน (precipitating agent หรือ precipitant) ควรจะมีสภาพจำเพาะ (specificity) หรืออย่างน้อยควรมีสภาพคัดเลือก (selectivity) กับสารที่สนใจ

- สภาพจำเพาะ คือ สารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอนที่มีสภาพจำเพาะกับอนุมูลใดอนุมูลหนึ่งทางเคมีเท่านั้น เช่น ไดเมทิลไกลออกซิม (dimethylglyoxime; DMG) มีสภาพจำเพาะกับ Ni^{2+} เท่านั้น
- สภาพคัดเลือก คือ สารที่ใช้เป็นตัวตกตะกอนที่มีสภาพจำเพาะกับอนุมูลกลุ่มหนึ่งทางเคมีซึ่งจะไม่จำเพาะกับไอออนใดไอออนหนึ่ง เช่น AgNO_3 เป็นตัวตกตะกอนที่สามารถเกิดตะกอนกับ Cl^- , Br^- , I^- และ SCN^-

การวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนประกอบด้วยขั้นตอนหลายขั้นตอน อาจพอสรุปได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน

ขั้นตอน	รายละเอียด
ขั้นเตรียมตัวอย่าง (sample preparation)	กรณีตัวอย่างที่อยู่ในรูป (form) ที่ไม่สามารถทำการตกตะกอนได้โดยตรงจึงต้องทำการเตรียมตัวอย่างก่อน เช่น การบด การแยกขนาด การกรอง และการละลาย เป็นต้น
การชั่งตัวอย่าง (weighing)	กรณีตัวอย่างของแข็ง ควรชั่งน้ำหนักให้พอเหมาะสำหรับการตกตะกอน หรือในกรณีตัวอย่างของเหลวหรือสารละลายต้องตวงให้มีปริมาตรที่เพียงพอ
การละลายตัวอย่าง (dissolution)	กรณีตัวอย่างของแข็ง ตัวทำละลายที่นิยมใช้มักเลือกที่มีความแรงน้อยไปมาก เช่น น้ำ กรด เบส และตัวทำละลายเฉพาะ เป็นต้น ขั้นตอนนี้เพื่อให้สารที่สนใจในตัวอย่างละลายออกมาอยู่ในรูปของไอออนในสารละลายหรืออยู่ในรูปที่สามารถจะเกิดตะกอนกับตัวตกตะกอนได้
การตกตะกอน (precipitation)	ขั้นเติมตัวตกตะกอนลงในสารละลายเพื่อให้ตกตะกอนกับสารที่สนใจรวมตัวเกิดเป็นตะกอน
การย่อยตะกอน (digestion)	ขั้นตอนช่วยให้ทำให้ตะกอนมีการรวมตัวกัน ทำให้ขนาดหรือกลุ่มก้อนของตะกอนใหญ่ขึ้น การย่อยตะกอนอาจเป็นการให้ความร้อนแก่สารละลายที่เกิดตะกอน หรือตั้งทิ้งค้างคืนไว้ที่อุณหภูมิห้อง
การกรอง (filtration)	การแยกตะกอนออกจากสารละลาย นิยมใช้วิธีการกรองด้วยกระดาษกรอง หรือวัสดุที่เหมาะสมกับขนาดอนุภาคของตะกอน เช่น ซินเตอร์กลาสครูซิเบิล (sintered glass crucible) ใช้กรองตะกอนละเอียดของ AgCl หรือพอร์ซเลนฟิลเตอร์ครูซิเบิล (porcelain filter crucible) ใช้กรองตะกอน CaC_2O_4 หรือกระดาษกรองแบบเผาแล้วไม่มีเถ้า (ashless filter paper) ใช้กรองตะกอนที่มีขนาดใหญ่ เช่น ตะกอน BaSO_4 และ Fe_2O_3
การล้างตะกอน (washing)	การกำจัดสารเจือปน (impurity) หรือสารปนเปื้อน (contaminant) ที่เหลือค้างหรือติดกับผิวตะกอน การล้างต้องไม่ทำให้เกิดการสูญเสียของตะกอน ของเหลวที่ใช้ล้างตะกอนต้องไม่ทำปฏิกิริยากับตะกอน วิธีอย่างง่ายควรใช้น้ำเย็นหรือน้ำผสมเอทานอล
การทำตะกอนให้แห้งหรือการเผา (drying หรือ ignition) หรือ การเปลี่ยนรูปตะกอน	การนำตะกอนที่ผ่านล้างตะกอน มาให้ความร้อนเพื่อให้ตะกอนแห้งจนกระทั่งมีน้ำหนักคงที่ ที่อุณหภูมิประมาณ $110\text{-}120^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง ซึ่งจะทำให้น้ำหรือตัวทำละลายระเหยออกจากตะกอนได้ทั้งหมด แต่ในกรณีที่ตะกอนอยู่ในรูปผลึกที่ไม่เสถียร การให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิสูง เช่น การเผาด้วยเปลวไฟหรือเตาเผาอุณหภูมิสูง เป็นการเปลี่ยนตะกอนให้อยู่ในรูปที่มีองค์ประกอบแน่นอน เรียกว่า รูปตะกอนที่ชั่ง (weighing precipitate form) เช่น $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ต้องเผาที่อุณหภูมิสูง ($>800^\circ\text{C}$) เพื่อเปลี่ยนรูปตะกอนให้อยู่ในรูปที่เสถียร คือ CaO
การชั่งน้ำหนักตะกอน (weighing)	การนำตะกอนที่ได้ไปชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความละเอียดสูง ในบางกรณีอาจจำเป็นต้องทำให้แห้งซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จนน้ำหนักของตะกอนคงที่
การคำนวณ (calculation)	การนำน้ำหนักตะกอนที่ได้คำนวณปริมาณของอนุมูลสารที่สนใจต่อน้ำหนักสารตัวอย่าง โดยกรณีที่รูปตะกอนที่ชั่งกับอนุมูลสารที่สนใจไม่ได้เป็นอนุมูลเดียวกันต้องพิจารณาตัวแปรโดยน้ำหนัก (gravimetric factor)

3.1.3 กระบวนการตกตะกอน

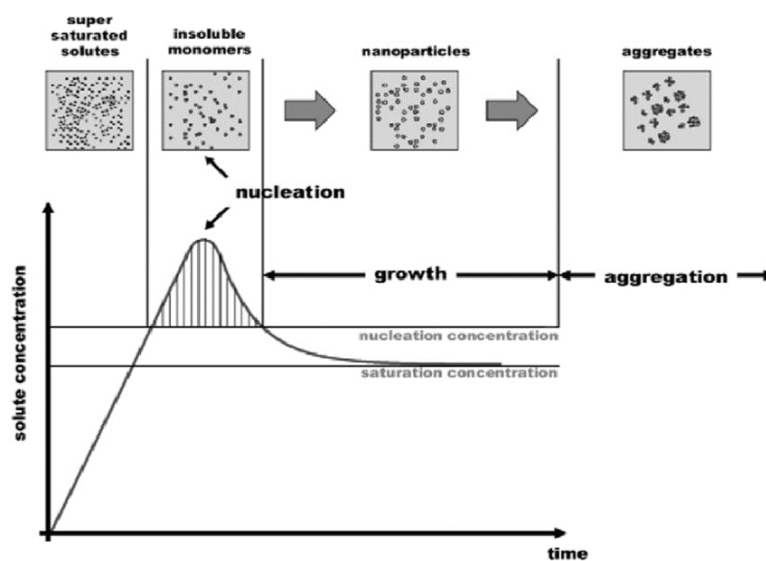
การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเติมตัวตะกอน (precipitant) ลงในสารละลายแล้วทำให้สารละลายนั้นกลายเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) กล่าวคือ สารละลายที่เกิดจากตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลวจนกระทั่งความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมีค่ามากกว่าความเข้มข้นของสารนั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุล

การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้จากสองกระบวนการ คือ การเกิดนิวคลีโอซัน (nucleation) และการเติบโตของอนุภาค (particle growth) โดยพอสรุปได้ดังนี้

1) นิวคลีโอซัน เป็นกระบวนการแรกของการเริ่มเกิดอนุภาคเล็ก ๆ ที่เกิดจากการรวมตัวของไอออน หรือโมเลกุลจำนวนน้อย ๆ จำนวนหนึ่งๆ ที่เรียกว่า นิวคลีโอ (nuclei) รวมตัวเป็นของแข็งที่เสถียร

2) การเติบโตของอนุภาค เป็นขั้นหลังจากนิวคลีโอที่เกิดขึ้นจะเติบโตต่อไปได้ขนาดใหญ่ขึ้นเป็นอนุภาคคอลลอยด์ (colloidal) ซึ่งการเติบโตของนิวคลีโอเนื่องมาจากแคตไอออนหรือแอนไอออนของตะกอนที่อยู่ในสารละลายเข้ารวมตัวกับนิวคลีโอที่ผิวด้วยพันธะทางเคมีในทุกทิศทาง เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว อนุภาคนั้นจะเติบโตขึ้นเป็นตะกอน

กระบวนการการเกิดนิวคลีโอซันและการเติบโตของอนุภาค แสดงได้ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 แนวทางการเกิดนิวคลีโอซันและการเติบโตของอนุภาค. ที่มาจาก A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis. by Qiang, C., Junshuai, L., & Yongfeng, L., 2015, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 48, (doi: 10.1088/0022-3727/48/42/424005).

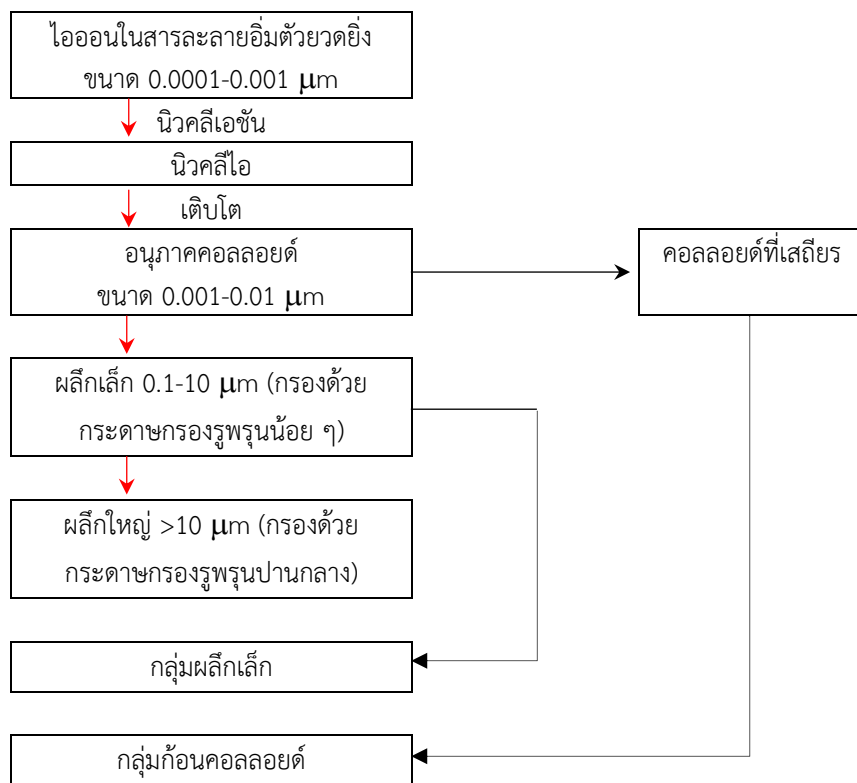
โดยกระบวนการเกิดเป็นตะกอนจะเป็นไปได้ 2 ทาง แสดงดังภาพที่ 3.3 กล่าวคือ เมื่อสารละลายเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วหมดความเป็นสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด อนุภาคคอลลอยด์จะคงตัวอยู่ในสารละลายเป็นคอลลอยด์ที่เสถียร และถ้าให้เวลาและสภาวะที่เหมาะสม คอลลอยด์ที่เสถียรจะกลายเป็นกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ (colloidal aggregate) แต่ถ้าหลังจากเกิดอนุภาคคอลลอยด์แล้วสารละลายยังคงเป็นสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดอยู่ อีก อนุภาคคอลลอยด์จะโตขึ้นเป็นผลึกขนาดเล็กเรียกว่า ผลึกเล็ก (fine crystal) ถ้าสารละลายยังคงอิ่มตัวยิ่งยวดอยู่ อีก ผลึกเหล่านี้จะโตขึ้น

เป็นผลึกใหญ่ (coarse crystal) แต่ถ้าสารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวด้วยผลึกขนาดเล็กจะรวมตัวได้เป็นกลุ่มผลึกเล็ก (crystalline aggregate) จะเห็นได้ว่าผลลัพธ์ของตะกอนจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นกับระดับขั้นการอิ่มตัวด้วย (degree of supersaturation) มากน้อยเพียงใดและยังขึ้นอยู่กับสมบัติของตะกอนเอง ตะกอนที่เกิดนิวคลีเอชันได้อย่างรวดเร็ว จะทำให้สารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวด้วย เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้ว ดังนั้นตะกอนที่ได้จึงเป็นพวกกลุ่มก้อนของคอลลอยด์ สรุปได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นมี 3 ชนิด คือ

1) กลุ่มก้อนคอลลอยด์ (colloidal aggregate) เป็นลักษณะที่เกิดจากการรวมตัวของคอลลอยด์ที่เสถียร ลักษณะของตะกอนชนิดนี้จะเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดโซล (sol) ตะกอนที่ได้เรียกว่า ตะกอนเคอร์ดี (curdy) แต่ถ้าอนุภาคของตะกอนเป็นชนิดเจล (gel) เรียกว่า ตะกอนเจลาติน (gelatin)

2) กลุ่มผลึกเล็ก (crystalline aggregate) เป็นลักษณะตะกอนที่เกิดจากการรวมตัวของผลึกเล็กเมื่อสารละลายหมดความเป็นสารละลายอิ่มตัวด้วย

3) ผลึกใหญ่ (coarse crystal) เป็นลักษณะตะกอนที่เกิดจากการรวมตัวของผลึกเล็กในสถานะที่สารละลายยังคงความเป็นสารละลายอิ่มตัวด้วย



ภาพที่ 3.3 แผนผังแสดงกระบวนการเกิดตะกอน. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 169) โดย วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

อนุภาคของตะกอนที่ผ่านกระบวนการตกตะกอนจะมีขนาดแตกต่างกัน ตะกอนที่มีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตา (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10^{-7} ถึง 10^{-4} cm) เรียกว่า สารแขวนลอยแบบคอลลอยด์ (colloidal suspension) ซึ่งอนุภาคคอลลอยด์ไม่มีแนวโน้มที่จะรวมตัว

เป็นตะกอนแยกออกมาจากสารละลาย ส่วนอนุภาคอีกประเภทหนึ่งเรียกว่า สารแขวนลอยแบบผลึก (crystalline suspension) อนุภาคชนิดนี้จะมีขนาดใหญ่ระดับมิลลิเมตรหรือใหญ่กว่า และมีแนวโน้มที่จะรวมตัวกันเป็นตะกอนแยกออกจากสารละลาย แม้ว่าการเกิดเป็นตะกอนของสารได้เป็นที่ทราบกันมานานแล้ว แต่กลไกการเกิดตะกอนยังไม่อาจทราบได้อย่างชัดเจนนัก

ขนาดอนุภาคของตะกอนขึ้นอยู่กับปัจจัยหลาย ๆ ประการ เช่น สภาพละลายได้ของตะกอน อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย และอัตราเร็วในการกวนหรือผสมสารละลาย เป็นต้น ปัจจัยเหล่านี้เมื่อพิจารณาเป็นปัจจัยรวมของระบบสารละลาย เรียกว่า การอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์ (relative supersaturation; RSS) ซึ่งแสดงดังสมการ (3.2)

$$RSS = \frac{Q - s}{s} \quad \text{.....(3.2)}$$

เมื่อ Q = ความเข้มข้นต่อโมล (molar concentration) ของตัวละลาย

s = สภาพละลายได้ต่อโมล (molar solubility) ของตัวละลายที่ภาวะสมดุล

จากสมการ (3.2) เทอม $Q-s$ วัดการอิ่มตัววยดยิ่งของตัวละลาย (solute's supersaturation) ถ้าค่าการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์มีค่ามาก จะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสเอชสูง ก่อให้เกิดเป็นตะกอนขนาดเล็ก ๆ จำนวนมาก แต่ถ้าการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์มีค่าน้อย ตะกอนจะเกิดต่อไปโดยการเติบโตของอนุภาคมากกว่าการเกิดนิวเคลียสเอชทำให้ได้ตะกอนขนาดใหญ่ขึ้น

วอน ไวมาร์น (Von Weimarn, 1906) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของตะกอนกับอัตราเร็วในการเกิดตะกอน ดังสมการ (3.3) โดยพบว่าขนาดอนุภาคของตะกอนแปรผกผันกับการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์ของสารละลายในการตกตะกอน กล่าวคือ ถ้าสารละลายมีค่าการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์มาก ตะกอนที่ได้จะมีขนาดเล็ก แต่ถ้าค่าการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์มีค่าน้อย ตะกอนที่ได้จะมีขนาดใหญ่

$$\text{ขนาดตะกอน} \propto \frac{1}{RSS} \quad \text{.....(3.3)}$$

จากสมการ (3.3) ถ้าต้องการให้ตะกอนมีขนาดใหญ่ต้องทำให้การอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์มีค่าน้อย เมื่ออัตราเร็วการตกตะกอนช้า ๆ จะได้ตะกอนที่มีขนาดใหญ่ เพราะจะเกิดนิวเคลียสเอชจำนวนน้อย และจะเติบโตขึ้นอย่างช้า ๆ กลายเป็นผลึกใหญ่ แต่ถ้าอัตราส่วน $(Q-s)/s$ มีค่ามาก อัตราเร็วการตกตะกอนจะเร็ว ซึ่งจะได้ตะกอนมีขนาดเล็กเนื่องจากเกิดนิวเคลียสเอชอย่างรวดเร็วทำให้ได้นิวเคลียสเอชจำนวนมาก ทำให้ได้ตะกอนที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์ จากสมการ (3.1) สามารถลดขนาดของการอิ่มตัววยดยิ่งสัมพัทธ์ได้โดย

(1) การลดความเข้มข้นของตัวละลาย (Q) ซึ่งทำได้โดยการใช้สารละลายตัวอย่างที่เจือจาง การเติมตัวตกตะกอนอย่างช้า ๆ และการกวนอย่างทั่วถึง

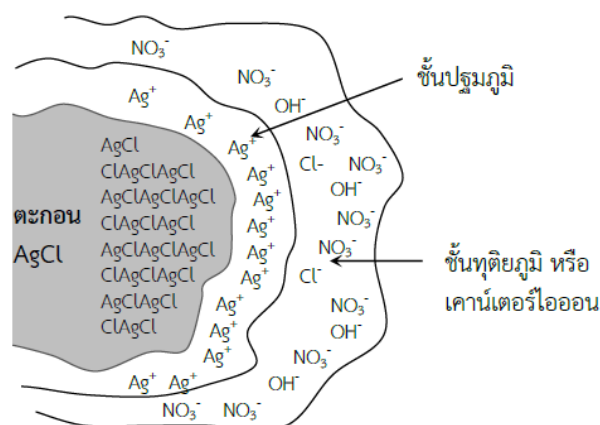
(2) การเพิ่มสภาพละลายได้ของตะกอน (s) โดยทั่วไป การเพิ่มสภาพละลายได้ของตะกอนทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิ และการปรับค่า pH ของสารละลาย

การปนเปื้อนของตะกอนเกิดจากสารปนเปื้อน (contaminant) หรือสารเจือปน (impurity) อาจเกิดขึ้นได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การปนเปื้อนของตะกอน

ประเภทการปนเปื้อน	สาเหตุ	รูปแบบการเกิด
การปนเปื้อนโดยการตกตะกอนจริง	ผลคูณของความเข้มข้นระหว่างสารปนเปื้อนกับตัวตกตะกอน มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} ของตะกอน	1) สารปนเปื้อนตกตะกอนพร้อม ๆ กับตะกอนที่ต้องการ 2) สารปนเปื้อนตกตะกอนภายหลัง (post-precipitation)
การปนเปื้อนโดยการตกตะกอนร่วม (co-precipitation)	สารปนเปื้อนที่ละลายอยู่เข้ามา รวมกันกับตะกอนที่ต้องการ ในขณะที่ทำการตกตะกอน	1) การดูดซับที่ผิว (surface adsorption) 2) การกัก (occlusion) 3) อินคลูชัน (inclusion)

• การดูดซับที่ผิวจะมีการดูดซับไอออนที่ผิวของตะกอน ปกติในชั้นปฐมภูมิ (primary layer) ไอออนที่ถูกดูดซับจะเป็นแลตทิซไอออน (lattice ion) หรือไอออนร่วม (common ion) ของตะกอน ที่มีมากเกินพอ เช่น ในการตกตะกอน Cl^- ด้วยสารละลาย $AgNO_3$ ที่มากเกินพอจะได้ตะกอน $AgCl$ แล้ว Ag^+ ที่มีมากในสารละลายจะถูกดูดซับในชั้นปฐมภูมิของตะกอน $AgCl$ (Ag^+ เป็นชั้นปฐมภูมิ) ดังภาพที่ 3.4 และในชั้นต่อไปจะมีไอออนที่มีประจุตรงข้ามมาดูดซับ เรียกว่า เคาน์เตอร์ไอออน (counter ion) หรือชั้นทุติยภูมิ (secondary layer) ในกรณีนี้คือ NO_3^- (ซึ่งเป็นไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับ Ag^+ ที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นปฐมภูมิ)



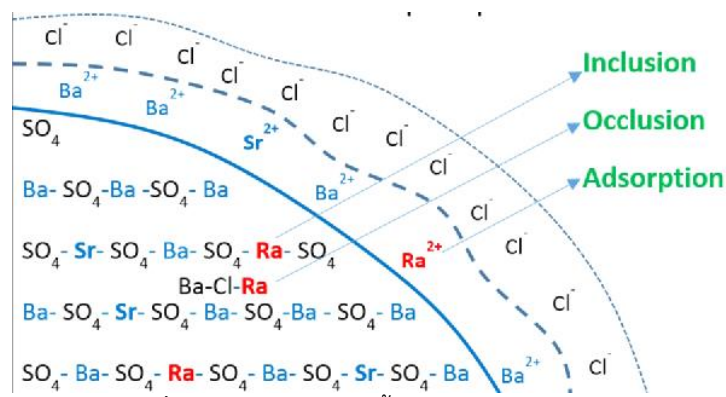
ภาพที่ 3.4 การดูดซับที่ผิวตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์. ที่มาจาก เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ (หน้า 172) โดย วรวิทย์ จันทรสุวรรณ, 2563, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ตารางที่ 3.5 ข้อแตกต่างระหว่างไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นปฐมภูมิกับเคาน์เตอร์ไอออน

ไอออนที่ถูกดูดซับในชั้นปฐมภูมิ	เคาน์เตอร์ไอออน
- แลตทิซไอออนที่มีอยู่มากเกินพอในสารละลาย	- ไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับไอออนในชั้นปฐมภูมิ
- ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยพันธะทางเคมี (chemical bond)	- ยึดเหนี่ยวกับตะกอนด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction)
- ติดแน่นกับผิวของตะกอน	- เกาะที่พื้นผิวของตะกอนอย่างหลวม ๆ

- การกัก (occlusion) เป็นการตกตะกอนร่วมแบบจับไอออนอื่นไว้ในโครงผลึก การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนถูกกักอยู่ภายในผลึกของตะกอนในระหว่างการตกตะกอน เนื่องจากภายในโครงสร้างผลึกมีโพรงจำนวนมาก ผลึกโตเร็วเกินไป หรือตกตะกอนเร็วเกินไป เช่น ในการตกตะกอน BaSO_4 โดยการเติม BaCl_2 อย่างช้า ๆ ลงในสารละลายตัวอย่างที่มี SO_4^{2-} ระหว่างการตกตะกอนที่มี SO_4^{2-} มากเกินไปพอ SO_4^{2-} จะถูกดูดซับไว้ในชั้นปฐมภูมิของตะกอน ส่วนแคตไอออนไอออนอาจเป็น Na^+ ดังนั้น Na_2SO_4 จะถูกดูดซับบนผิวของตะกอน แต่เมื่อเติม BaCl_2 ลงไปอีก Na^+ ที่ยึดเหนี่ยวกับ SO_4^{2-} อย่างหลวม ๆ จะถูกแทนที่ด้วย Ba^{2+} และทำให้ผลึก BaSO_4 โตขึ้นเรื่อย ๆ บน Na_2SO_4 ดังนั้น Na_2SO_4 จึงเป็นสารปนเปื้อนที่ถูกจับไว้ในผลึก สารปนเปื้อนที่ถูกกักไว้ในผลึกนี้กำจัดออกได้ยาก การย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้บ้าง ส่วนการล้างตะกอนจะไม่สามารถกำจัดสารปนเปื้อนชนิดนี้ได้ แต่การตกตะกอนซ้ำ (reprecipitation) โดยการละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่อีกครั้งหนึ่งเป็นวิธีที่ช่วยทำให้ได้ตะกอนบริสุทธิ์ขึ้น

- อินคลูชัน (inclusion) เป็นการตกตะกอนร่วมที่ขนาดและประจุของสารปนเปื้อนเหมือนหรือคล้ายกับตัวตกตะกอน จึงทำให้เกิดสารที่มีสูตรโครงสร้างผลึกเหมือนกัน ซึ่งเรียกว่า ไอโซมอร์สฟัส (isomorphous) สารปนเปื้อนจะเข้าไปแทนสารที่สนใจในโครงผลึก ซึ่งการตกตะกอนร่วมที่แบบนี้ไม่สามารถล้างออกได้ ต้องทำการละลายและตกตะกอนซ้ำอีกครั้ง



ภาพที่ 3.5 ลักษณะการปนเปื้อนโดยการตกตะกอนร่วม

การวิเคราะห์โดยการทำให้เกิดตะกอนจะใช้ตัวตกตะกอนทั้งที่เป็นสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ การเลือกตัวตกตะกอนขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่สนใจ สารปนเปื้อน และปัจจัยของการตกตะกอนต่าง ๆ

1) ตัวตกตะกอนประเภทสารอนินทรีย์ (inorganic precipitant) สารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน มักจะใช้ทำให้เกิดตะกอนกับธาตุในรูปของเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยมาก หรือไฮดรอกไซด์ (hydrous oxide) ตัวตกตะกอนอนินทรีย์ที่นิยมใช้ในการตกตะกอน แสดงดังตารางที่ 3.6 ข้อดีที่สำคัญของตะกอนที่เกิดจากตัวตกตะกอนประเภทสารอนินทรีย์ คือ มีสภาพละลายได้ต่ำ แต่ข้อด้อยของตัวตกตะกอนประเภทสารอนินทรีย์ คือ มีสภาพจำเพาะกับสารที่สนใจค่อนข้างต่ำ

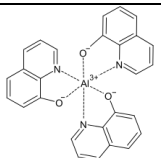
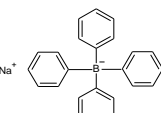
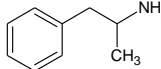
ตารางที่ 3.6 ตัวอย่างสารประกอบอนินทรีย์ที่ใช้เป็นตัวตกตะกอน

ตัวตกตะกอนอนินทรีย์	สารที่สนใจ	รูปของตะกอน	รูปที่ใช้หาน้ำหนัก
NH ₃	Be ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ²⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺	M(OH) _x ⁽ⁿ⁾ (x=2, 3)	BeO, Al ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , In ₂ O ₃
H ₂ S	Zn ²⁺ , Ge ²⁺ As ³⁺ , Sb ²⁺ Hg ²⁺	ZnS, GeS As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ HgS	ZnO, GeO ₂ As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ HgS
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺	NH ₄ MPO ₄ ⁽ⁿ⁾	M ₂ P ₂ O ₇ ⁽ⁿ⁾
H ₂ SO ₄	Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺	BaSO ₄ , PbSO ₄ , SrSO ₄	BaSO ₄ , PbSO ₄ , SrSO ₄
AgNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻	AgX (X= Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻)	AgCl, AgBr, AgI, AgCN
HCl	Ag ⁺ , Hg ²⁺	AgCl, Hg ₂ Cl ₂	AgCl, Hg ₂ Cl ₂
(NH ₄) ₂ CrO ₄	Ba ²⁺	BaCrO ₄	BaCrO ₄
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ หรือ CaO
K ₂ CrO ₄	Pb ²⁺	PbCrO ₄	PbCrO ₄
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄
SCN ⁻	SO ₂ /CuSO ₄	CuSCN	CuSCN
ClO ₃ ⁻	FeSO ₄ /AgNO ₃	AgCl	AgCl

⁽ⁿ⁾M = ไอออนโลหะ

2) ตัวตกตะกอนประเภทสารอินทรีย์ (organic precipitant) สารอินทรีย์หลายชนิดสามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนสำหรับสารอนินทรีย์ ดังตารางที่ 3.7 สารอินทรีย์บางชนิดมีความจำเพาะสูงกว่าตัวตกตะกอนอนินทรีย์ โดยเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบคล้ายเกลือที่มีสภาพละลายได้ต่ำ ดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.7 ตัวตกตะกอนประเภทสารอินทรีย์

ตัวตกตะกอน	สูตรโครงสร้าง	สมบัติการตกตะกอน
8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (8-hydroxyquinoline หรือ oxime)		สามารถเกิดคีเลตกับไอออนโลหะได้หลายชนิด
โดเมทิลไกลออกซิม (DMG)		เป็นตัวตกตะกอนประเภทสารอินทรีย์ที่มีสภาพจำเพาะกับ Ni ²⁺ ในสารละลายที่เป็นเบสอ่อน ๆ เท่านั้น
โซเดียมเตตระฟีนีลโบเรต (sodium tetraphenylborate, C ₆ H ₅) ₄ B ⁻ Na ⁺)		ในสารละลายที่เป็นกรดสามารถใช้เป็นตัวตกตะกอนแคตไอออน เช่น โพแทสเซียม (K ⁺) และแอมโมเนียม (NH ₄ ⁺) ได้ดี
เบนซีดรีน (benzedrine)		สามารถตกตะกอน SO ₄ ²⁻ ในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย ได้เป็นตะกอน C ₁₂ H ₁₂ N ₂ H ₂ SO ₄

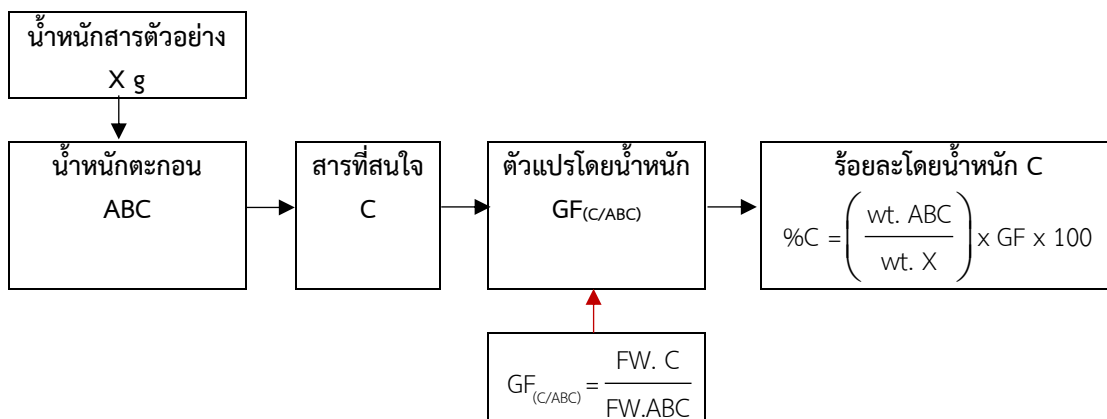
ตารางที่ 3.8 ตัวตกตะกอนประเภทสารอินทรีย์สำหรับการตกตะกอนไอออนอนินทรีย์

สารที่สนใจ	ตัวตกตะกอน	สูตรโครงสร้างของตัวตกตะกอน	รูปของตะกอน	รูปที่ใช้หาน้ำหนัก
Ni ²⁺	โดเมทิลไกลออกซิม		Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂
Fe ³⁺	คัพเฟอร์รอน ⁽ⁿ⁾ (cupferron)		Fe(C ₆ H ₅ N ₂ O ₂) ₃	Fe ₂ O ₃
Cu ²⁺	คิวปรอน ^(u) (cupron)		CuC ₁₄ H ₁₁ O ₂ N	CuC ₁₄ H ₁₁ O ₂ N
Co ²⁺	1-ไนโตรโซ-2-แนฟทอล (1-nitroso-2-naphthol)		Co(C ₁₀ H ₆ O ₂ N) ₃	Co หรือ CoSO ₄
K ⁺	โซเดียมเทตระฟีนิล บอเรต		K[B(C ₆ H ₅) ₄]	K[B(C ₆ H ₅) ₄]
NO ₃ ⁻	ไนทรอน ⁽ⁿ⁾ (nitron)		C ₂₀ H ₁₆ N ₄ HNO ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ HNO ₃

⁽ⁿ⁾cupferron = *N*-1-Naphthyl-*N*-nitrosohydroxylamine ammonium salt, ^(u)cupron = 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanone oxime, ⁽ⁿ⁾nitron = 1,4-Diphenyl-endoanilino-dihydrotriazole

3.1.4 การคำนวณการวิเคราะห์โดยการตกตะกอน

เมื่อดำเนินการตามขั้นตอนจนได้ตะกอนที่ได้อยู่ในรูปที่ทราบองค์ประกอบแน่นอน น้ำหนักของตะกอนที่ชั่งได้นั้นไม่ได้เป็นน้ำหนักของสารที่สนใจทั้งหมด เช่น ถ้าต้องการหาปริมาณไอออน SO₄²⁻ โดยการตกตะกอนเป็น Ag₂SO₄ น้ำหนักของตะกอน Ag₂SO₄ ไม่ได้เป็นน้ำหนักของไอออน SO₄²⁻ ทั้งหมด แต่ไอออน SO₄²⁻ เป็นเพียงองค์ประกอบหนึ่งของตะกอน Ag₂SO₄ เท่านั้น แนวคิดการคำนวณ ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 กรอบแนวคิดการคำนวณโดยการตกตะกอน

การคำนวณปริมาณสารที่สนใจมักคำนวณเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก สมมติตะกอนที่ได้อยู่รูปของตะกอน ABC แต่ต้องการหาปริมาณสารที่สนใจ C เท่านั้น ร้อยละโดยน้ำหนักของอนุมูล C (%C) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของอนุมูล C} = \frac{\text{น้ำหนักของอนุมูล C}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง}} \times 100 \quad \text{.....(3.4)}$$

แต่เนื่องจากตะกอน ABC ที่เกิดขึ้นนั้นไม่ได้มีเพียงอนุมูล C เท่านั้น แต่อนุมูล C มีความสัมพันธ์กับตะกอน ABC ตามอัตราส่วนองค์ประกอบธาตุในโมเลกุลหรือสารประกอบ โดยอนุมูล C เป็นองค์ประกอบของตะกอน ABC ดังนั้นในการหาน้ำหนักของอนุมูล C จะต้องคำนวณอัตราส่วนโดยน้ำหนักสูตร (formula weight; FW.) ในสูตรเคมีของตะกอน ABC ซึ่งเรียกว่า ตัวแปรโดยน้ำหนัก (gravimetric factor; GF) ดังนี้

$$GF_{(C/ABC)} = \frac{FW. C}{FW. ABC} \quad \text{.....(3.5)}$$

ดังนั้น ร้อยละโดยน้ำหนักของอนุมูล C ในสารตัวอย่าง คำนวณได้จากสมการ

$$\% C = \frac{\text{น้ำหนักของตะกอน ABC}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง}} \times GF_{(C/ABC)} \times 100 \quad \text{.....(3.6)}$$

ตัวแปรโดยน้ำหนักเป็นอัตราส่วนของน้ำหนักตามสูตรของสารที่สนใจ (อาจเป็นธาตุหรือไอออน) ต่อน้ำหนักตามสูตรเคมีของตะกอนนั้น ๆ แต่ในการคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักจะต้องพิจารณาจำนวนอนุมูลที่สนใจในสูตรเคมีของตะกอน ซึ่งตัวแปรโดยน้ำหนักคำนวณได้จากอัตราส่วนอย่างง่าย เช่น ตัวแปรโดยน้ำหนักของอนุมูลซัลเฟอร์ (S) ในตะกอน $BaSO_4$ เขียนได้ดังนี้

$$GF_{(S/BaSO_4)} = \frac{FW. S}{FW. BaSO_4} = \frac{32.06 \text{ g/mol}}{233.39 \text{ g/mol}}$$

ถ้าอนุมูลที่สนใจเป็นแบเรียม (Ba) การคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักจะทำได้เช่นเดียวกับ S เนื่องจากอัตราส่วน Ba ในสูตรเคมี $BaSO_4$ เป็น 1:1 ดังนั้น

$$GF_{(Ba/BaSO_4)} = \frac{FW. Ba}{FW. BaSO_4} = \frac{137.33 \text{ g/mol}}{233.39 \text{ g/mol}}$$

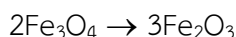
ในทำนองเดียวกัน ถ้าอนุมูลที่สนใจเป็นออกซิเจน (O) การคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักจะทำได้เช่นเดียวกัน แต่ต่างกันที่จำนวนอะตอมของ O ในสูตรเคมีมีอยู่ 4 อะตอม ดังนั้น ตัวแปรโดยน้ำหนักของอนุมูล O ในตะกอน $BaSO_4$ เขียนได้ดังนี้

$$GF_{(O/BaSO_4)} = \frac{4 \times FW. O}{FW. BaSO_4} = \frac{4 \times 16.00 \text{ g/mol}}{233.39 \text{ g/mol}}$$

การคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักอาจจะคำนวณโดยอาศัยความสัมพันธ์เชิงโมลของสารที่สนใจกับตะกอน เช่น S ในตะกอน BaSO₄

$$GF_{(S/BaSO_4)} = \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{233.39 \text{ g/mol}} \times \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol BaSO}_4} \times \frac{32.06 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} = 0.1374$$

ในกรณีที่สูตรเคมีสารที่สนใจไม่แสดงความสัมพันธ์ตามอัตราส่วนโดยตรงกับสูตรเคมีของตะกอน การคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักจะต้องพิจารณาในรูปปฏิกิริยาที่ดุลอะตอมของธาตุหลักให้เท่ากัน เช่น Fe₃O₄ ในตะกอน Fe₂O₃



$$GF_{(Fe_3O_4/Fe_2O_3)} = \frac{1 \text{ mol Fe}_2O_3}{159.69 \text{ g/mol}} \times \frac{2 \text{ mol Fe}_3O_4}{3 \text{ mol Fe}_2O_3} \times \frac{231.54 \text{ g Fe}_3O_4}{1 \text{ mol Fe}_3O_4} = 0.9662$$

ตัวแปรโดยน้ำหนักของอนุภาคที่สนใจต่อตะกอน แสดงอัตราส่วนและรูปแบบตัวแปรโดยน้ำหนักในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 ตัวแปรโดยน้ำหนักของอนุภาคที่สนใจต่อสูตรเคมีของตะกอน

อนุภาคที่สนใจ	สูตรเคมีของตะกอน	อัตราส่วนโดยโมล	รูปแบบ GF	GF
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	1 : 1	$\frac{FW \text{ SO}_4^-}{FW \text{ BaSO}_4}$	$\frac{96.06}{233.39} = 0.4116$
S	BaSO ₄	1 : 1	$\frac{FW \text{ S}}{FW \text{ BaSO}_4}$	$\frac{32.06}{233.39} = 0.1373$
Fe	Fe ₂ O ₃	2 : 1	$\frac{2xFW \text{ Fe}}{FW \text{ Fe}_2O_3}$	$\frac{2x55.84}{159.69} = 0.6993$
Fe	Fe ₃ O ₄	3 : 1	$\frac{3xFW \text{ Fe}}{FW \text{ Fe}_3O_4}$	$\frac{3x55.84}{231.53} = 0.7235$
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	3 : 2	$\frac{3xFW \text{ Fe}_2O_3}{2xFW \text{ Fe}_3O_4}$	$\frac{3x159.69}{2x231.53} = 1.0346$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	2 : 1	$\frac{2xFW \text{ MgO}}{FW \text{ Mg}_2P_2O_7}$	$\frac{2x40.30}{222.55} = 0.3622$
Mn	Mn ₃ O ₄	3 : 1	$\frac{3xFW \text{ Mn}}{FW \text{ Mn}_3O_4}$	$\frac{2x54.94}{228.81} = 0.7203$
Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	3 : 2	$\frac{3xFW \text{ Mn}_2O_3}{2xFW \text{ Mn}_3O_4}$	$\frac{3x157.87}{2x228.81} = 1.0349$

ตัวอย่าง 3.9 คำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักต่อไปนี้1) ตะกั่ว (Pb) ในตะกอน $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ วิธีคิด อัตราส่วน Pb : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ เป็น 1:1

$$GF_{(\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{\text{FW. Pb}}{\text{FW. Pb}(\text{NO}_3)_2} = \frac{207.20 \text{ g/mol}}{331.21 \text{ g/mol}} = 0.62558$$

2) แมกนีเซียม (Mg) ในตะกอน $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ วิธีคิด อัตราส่วน Mg : $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เป็น 2:1

$$GF_{(\text{Mg}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \text{ FW. Mg}}{\text{FW. Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{2 \times 24.30 \text{ g/mol}}{222.55 \text{ g/mol}} = 0.2184$$

ตัวอย่าง 3.10 คำนวณตัวแปรโดยน้ำหนักต่อไปนี้1) FeO ในตะกอน Fe_2O_3 วิธีคิด เนื่องจาก $2\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$$GF_{(\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \text{ FW. FeO}}{\text{FW. Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 71.84 \text{ g/mol}}{159.69 \text{ g/mol}} = 0.8997$$

2) P_2O_5 ในตะกอน $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ วิธีคิด เนื่องจาก $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$GF_{(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{\text{FW. P}_2\text{O}_5}{\text{FW. Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{141.94 \text{ g/mol}}{222.55 \text{ g/mol}} = 0.63779$$

3) Bi_2S_3 ในตะกอน BaSO_4 วิธีคิด เนื่องจาก $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow 3\text{BaSO}_4$

$$GF_{(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BaSO}_4)} = \frac{\text{FW. Bi}_2\text{S}_3}{3 \times \text{FW. BaSO}_4} = \frac{514.16 \text{ g/mol}}{3 \times 233.39 \text{ g/mol}} = 0.73434$$

ตัวอย่างแสดงการคำนวณปริมาณสารที่สนใจโดยวิธีตกตะกอน ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่าง 3.11 การวิเคราะห์โดยตกตะกอนอะลูมิเนียม โดยใช้ตัวอย่างผสมที่มี $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ น้หนัก 1.20 g ตกตะกอนในรูป $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 1000°C จนได้ตะกอน Al_2O_3 อย่างสมบูรณ์ที่หนัก 0.1798 g จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ Al ในตัวอย่างผสม

วิธีคิด เนื่องจาก $2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

$$GF_{(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \times \text{FW. Al}}{\text{FW. Al}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 26.98 \text{ g/mol}}{101.96 \text{ g/mol}} = 0.5292$$

$$\% \text{Al} = \frac{\text{wt. Al}_2\text{O}_3}{\text{wt. sample}} \times GF_{(\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3)} \times 100$$

$$= \frac{0.1798 \text{ g}}{1.20 \text{ g}} \times 0.5292 \times 100 = 7.93\%$$

ตัวอย่าง 3.12 นำโลหะผสมหนัก 1.5523 g ละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกจนละลายจนหมด เจือจางด้วยน้ำกลั่น ทำการตกตะกอนเป็นไฮดรอกไซด์ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ โดยการเติม NH_3 เมื่อกรองและล้างตะกอน แล้วเผาที่อุณหภูมิสูง พบว่าได้ตะกอนในรูป Fe_2O_3 หนักเท่ากับ 0.8405 g จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนัก Fe และ FeO ในตัวอย่าง

วิธีคิด เนื่องจาก $2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$$GF_{(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \text{ FW. Fe}}{\text{FW. Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 55.84 \text{ g/mol}}{159.69 \text{ g/mol}} = 0.6994$$

$$\begin{aligned} \% \text{Fe} &= \frac{0.8405 \text{ g}}{1.5523 \text{ g}} \times 0.6994 \times 100 \\ &= 37.87\% \end{aligned}$$

เนื่องจาก $2\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$$GF_{(\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \text{ FW. FeO}}{\text{FW. Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 71.84 \text{ g/mol}}{159.69 \text{ g/mol}} = 0.8997$$

$$\begin{aligned} \% \text{FeO} &= \frac{0.8405 \text{ g}}{1.5523 \text{ g}} \times 0.8997 \times 100 \\ &= 48.71\% \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 3.13 ตัวอย่างแร่หินที่มีแมงกานีส (Mn) เป็นองค์ประกอบ ทำการตกตะกอนเป็น Mn_3O_4 โดยนำตัวอย่างแร่หนัก 1.52 g เมื่อตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ พบว่าได้ตะกอน Mn_3O_4 หนัก 0.1260 g จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ Mn และ Mn_2O_3

วิธีคิด คำนวณ GF ของ Mn และ Mn_2O_3 ในตะกอน Mn_3O_4

$$GF_{(\text{Mn}/\text{Mn}_3\text{O}_4)} = \frac{3 \times \text{FW. Mn}}{\text{FW. Mn}_3\text{O}_4} = \frac{3 \times 54.94 \text{ g/mol}}{228.81 \text{ g/mol}} = 0.7203$$

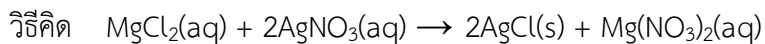
$$\begin{aligned} \% \text{Mn} &= \frac{0.1260 \text{ g}}{1.52 \text{ g}} \times 0.7203 \times 100 \\ &= 5.97\% \end{aligned}$$

เนื่องจาก $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$

$$GF_{(\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4)} = \frac{3 \times \text{FW. Mn}_2\text{O}_3}{2 \times \text{FW. Mn}_3\text{O}_4} = \frac{3 \times 157.87 \text{ g/mol}}{2 \times 228.81 \text{ g/mol}} = 1.0349$$

$$\begin{aligned} \% \text{Mn}_2\text{O}_3 &= \frac{0.1260 \text{ g}}{1.52 \text{ g}} \times 1.0349 \times 100 \\ &= 8.58\% \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 3.14 สารผสมชนิดหนึ่งที่มี MgCl_2 และ KNO_3 ผสมอยู่รวมกัน นำมา 0.7209 g ละลายน้ำ แล้วทำการตกตะกอนด้วยสารละลาย AgNO_3 พบว่าเกิดตะกอน AgCl อย่างสมบูรณ์หนัก 1.032 g จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนัก MgCl_2 ในตัวอย่าง



คำนวณจำนวนโมล AgCl ที่เกิดขึ้น

$$\text{mol AgCl} = 1.032 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{143.32 \text{ g}} = 7.201 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

คำนวณจำนวนโมล MgCl_2 จากปริมาณสัมพันธ์

$$\begin{aligned} \text{mol MgCl}_2 &= \left(\frac{1}{2} \right) \text{mol AgCl} \\ &= \left(\frac{1}{2} \right) \times 7.201 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 3.600 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

คำนวณน้ำหนัก MgCl_2

$$\text{Wt. MgCl}_2 = (3.600 \times 10^{-3} \text{ mol})(95.20 \text{ g/mol}) = 0.3427 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \% \text{MgCl}_2 &= \frac{0.3427 \text{ g}}{0.7209 \text{ g}} \times 100 \\ &= 47.54\% \end{aligned}$$

สรุปท้ายบทเรียน

การวิเคราะห์โดยน้ำหนักโดยวิธีตกตะกอนเป็นวิธีการวิเคราะห์แบบดั้งเดิมและค่าใช้จ่ายน้อย โดยอาศัยการเกิดเป็นตะกอนระหว่างสารที่สนใจกับตัวตกตะกอน โดยตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นของแข็งที่เสถียร มีองค์ประกอบแน่นอน กระบวนการตกตะกอนมีขั้นตอนหลายขั้นตอน ในแต่ละขั้นอาจเป็นสาเหตุของความคลาดเคลื่อนได้ทั้งทางลบ เช่น การตกตะกอนไม่สมบูรณ์ ตะกอนมีขนาดเล็กมาก ตะกอนลอดผ่านกระดาษกรอง หรือคลาดเคลื่อนทางบวก เช่น การทำตะกอนให้แห้งไม่สมบูรณ์ทำให้ได้น้ำหนักตะกอนมากกว่าความจริง เป็นต้น การเลือกตัวตกตะกอนอาจจำแนกตามประเภท ได้แก่ ตัวตกตะกอนอินทรีย์ และตัวตกตะกอน อนินทรีย์ โดยสมบัติของตัวตกตะกอนกับไอออนสารที่สนใจพิจารณาจากสมบัติสภาพจำเพาะ ซึ่งมีความจำเพาะกับอนุมูลใดอนุมูลหนึ่งโดยเฉพาะเจาะจง และสภาพคัดเลือก ซึ่งมีความจำเพาะกับอนุมูลกลุ่มใดกลุ่มหนึ่ง การคำนวณน้ำหนักของอนุมูลสารที่สนใจในตะกอนต้องพิจารณาจากตัวแปรโดยน้ำหนักที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนและคำนวณปริมาณสารที่สนใจตามหลักปริมาณสัมพันธ์

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 3.1
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

1. จงคำนวณค่า K_{sp} จากการละลายของ $PbCl_2$ ที่ $25^{\circ}C$ เท่ากับ 0.025 g/L (K_{sp} ของ $PbCl_2=1.60 \times 10^{-5}$)
2. จงเปรียบเทียบการละลายของเกลือ $Mg(OH)_2$ กับ $MgCO_3$ (กำหนด K_{sp} ของ $Mg(OH)_2$ เท่ากับ 1.8×10^{-11} และ $MgCO_3$ เท่ากับ 1.0×10^{-5})
3. ผสมสารละลาย $Pb(NO_3)_2$ 0.0030 mol/L ปริมาตร 300 mL กับ สารละลาย Na_2SO_4 0.0040 mol/L ปริมาตร 200 mL จะเกิดตะกอนของ $PbSO_4$ หรือไม่ (K_{sp} ของ $PbSO_4=1.7 \times 10^{-8}$)
4. เมื่อผสมสารละลาย $Ce(NO_3)_3$ $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ปริมาตร 500 mL ลงในสารละลาย KIO_3 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ปริมาตร 250 mL จะเกิดเป็นตะกอน $Ce(IO_3)_3$ ขึ้นหรือไม่ ($K_{sp}=1.9 \times 10^{-10}$)
5. จงคำนวณตัวแปรโดยน้ำหนัก ต่อไปนี้
 - ก) CuS ในตะกอน $CuSO_4$
 - ข) PbO ในตะกอน $PbCl_2$
 - ค) Pt ในตะกอน K_2PtCl_6
6. จงคำนวณน้ำหนักของโซเดียม (Na) และร้อยละโดยน้ำหนักที่มีอยู่ใน Na_2SO_4 10.00 g
7. คำนวณสภาพละลายได้ของ $Mg(OH)_2$ ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 12.0 และ 9.0 เมื่อ K_{sp} ของ $Mg(OH)_2$ เท่ากับ 1.8×10^{-11} ที่ $25^{\circ}C$
8. สารละลาย $Mg(NO_3)_2$ เข้มข้น 0.0010 mol/L ปริมาตร 150.0 mL ถ้าต้องการให้เกิดตะกอน MgF โดยทำปฏิกิริยากับสารละลาย NaF เข้มข้น 0.010 mol/L จงคำนวณจะต้องใช้ปริมาตรของสารละลาย NaF อย่างน้อยกี่ mL ที่จะทำให้เกิดตะกอน MgF_2 ขึ้น ($K_{sp}=6.4 \times 10^{-9}$)

เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- พรพรรณ อุตมกาญจนนันท์, และสุชาดา จุณนุวัฒน์กุล. (2560). *เคมีปริมาณวิเคราะห์ : เทคนิคและการทดลอง*. (พิมพ์ครั้งที่ 2). สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศุภชัย ไข่เทียมวงศ์. (2546). *เคมีวิเคราะห์*. (พิมพ์ครั้งที่ 6). สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Chang, R., & Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Education.
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). Wiley & Sons.
- Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). *Principles and Practice of Analytical Chemistry* (5th ed.). Blackwell Science.
- Giinzler, H., & William, A. (2001). *Handbook of Analytical Techniques*. Wiley-VCH.
- Ham, B.M., & Ma-Ham, A. (2016). *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons.
- Harris, D.C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
- Hefter, G. (2018). A simple gravimetric method for the determination of perchlorate. *Monatsh. Chem.* 149, 323-326. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2102-x>
- Li, Y., et al. (2002). Study of the uncertainty in gravimetric analysis of the Ba ion. *Accred. Qual. Assur.* 7, 115-120. <https://doi.org/10.1007/s00769-002-0442-6>
- Qiang, C., Junshuai, L., & Yongfeng, L. (2015). A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, p. 1-26.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 6

บทเรียนที่ 3.2 ปริมาตรวิเคราะห์

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจหลักการวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรต

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกวิธีวิเคราะห์โดยการไทเทรต
2. บอกสารละลายมาตรฐาน
3. อธิบายประเภทการไทเทรต
4. คำนวณเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. หนังสือ เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ. สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2563.
2. เอกสาร powerpoint
3. http://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=6385
4. <http://facebook.com/chemographics>
5. <http://slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

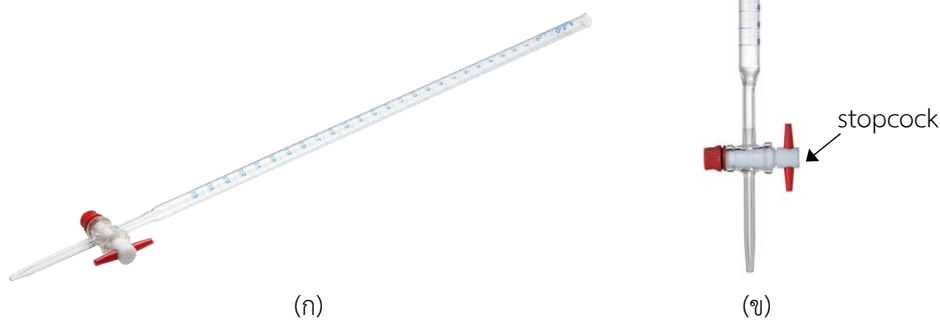
หน่วยที่ 3 การวิเคราะห์โดยน้ำหนักและปริมาตรวิเคราะห์

บทเรียนที่ 3.2 ปริมาตรวิเคราะห์

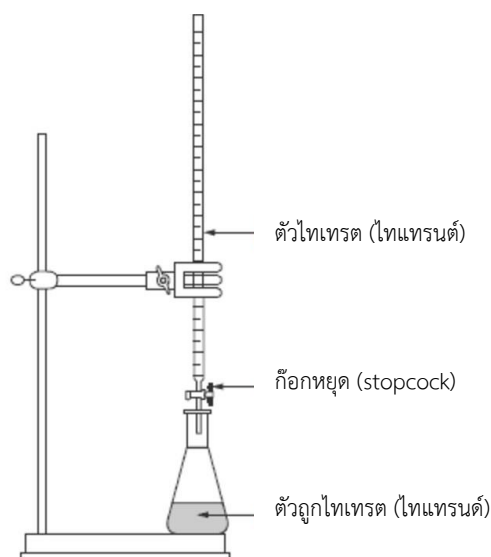
3.2.1 วิธีวิเคราะห์โดยการไทเทรต

ปริมาตรวิเคราะห์ (volumetric method) จัดเป็นวิธีการวิเคราะห์แบบแผนเดิมอีกวิธีหนึ่งที่อาศัยการทำปฏิกิริยากันอย่างสมมูลระหว่างสารที่สนใจกับตัวทำปฏิกิริยา โดยหลักจะอาศัยการวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรต หรือเรียกว่า วิธีไททริเมตรี (titrimetry) เป็นเทคนิคการวัดประเภทหนึ่งทางเคมีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย มีความแม่นยำและความเที่ยงสูง รวดเร็วและอุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพง ปัจจุบันวิธีมาตรฐานหลาย ๆ วิธียังเลือกใช้วิธีการไทเทรต เช่น การวิเคราะห์ความกระด้างรวมในน้ำตามวิธีมาตรฐาน AWWA (Methods: 2340, 2017) หรือวิธีมาตรฐาน ASTM E1028-98 สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเหล็กรวมในแร่ เป็นต้น

หลักการวิเคราะห์โดยการไทเทรตจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่สนใจกับสารละลายที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน เรียกว่า สารละลายมาตรฐาน (standard solution) โดยอุปกรณ์สำหรับการไทเทรตแสดงดังภาพที่ 3.7 โดยมีบิวเรต (buret) เป็นอุปกรณ์วัดปริมาตรที่มีก๊อกหยุด (stop-cock) เพื่อใช้เปิด-ปิดและบังคับปริมาณการไหลของสารละลาย โดยสารละลายที่บรรจุในบิวเรต เรียกว่า ตัวไทเทรต หรือ ไทแทรนด์ (titrant) ส่วนสารละลายที่อยู่ในขวดรูปชมพู่ เรียกว่า ตัวถูกไทเทรต หรือ ไทแทรนด์ (titrand)

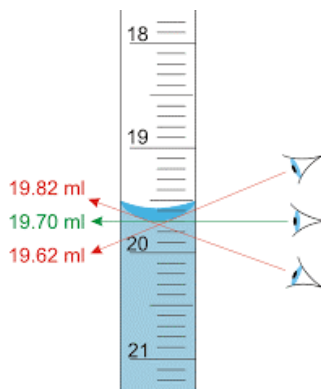


ภาพที่ 3.7 บิวเรต



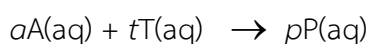
ภาพที่ 3.8 อุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์โดยการไทเทรต

การไทเทรต (titration) คือ กระบวนการให้สารละลายที่อยู่ในบิวเรต (ตัวไทเทรต) ค่อย ๆ หยดลงจากบิวเรตลงในขวดรูปชมพู่อย่างช้า ๆ โดยการหมุนเปิดก๊อกหยุด จนกระทั่งสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลง เช่น การเปลี่ยนสีของสารละลายจากสีหนึ่งเป็นอีกสีหนึ่ง จึงปิดก๊อกหยุดทันที แล้ววัดปริมาตรตัวไทเทรตที่ใช้ในการไทเทรต การวัดสเกลบนบิวเรต ควรให้อยู่ในระดับสายตาและถือส่วนโค้งที่ต่ำที่สุดเป็นเกณฑ์ในการอ่านปริมาตรในกรณีที่เป็นสารละลายใส



ภาพที่ 3.9 ระดับสายตาการวัดสเกลบนบิวเรต

พิจารณาปฏิกิริยาการไทเทรตระหว่างสารที่สนใจ A กับตัวไทเทรต T โดยสมมติปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



จากปฏิกิริยาพิจารณาได้ว่า จุดสมมูล (equivalent point) ของปฏิกิริยา คือ จำนวนโมลของตัวไทเทรต T จำนวน t โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับสารที่สนใจ A จำนวน a โมล

จุดสมมูล คือ จุดทางทฤษฎีที่จำนวนโมลของตัวไทเทรตและสารที่สนใจทำปฏิกิริยากันพอดีตามปริมาณสัมพันธ์ จุดสมมูลไม่สามารถหาได้จากการทดลอง ในการไทเทรตโดยส่วนใหญ่ไม่สามารถสังเกตจุดสมมูลของปฏิกิริยาได้ด้วยตาเปล่า ดังนั้นจึงมีการเติมสารอินดิเคเตอร์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้ในสถานะที่เปลี่ยนแปลงไปของปฏิกิริยาที่จุดสมมูล โดยอินดิเคเตอร์เปลี่ยนแปลงจากสีหนึ่งเป็นอีกสีหนึ่งเรียกว่า จุดยุติ (end point) การเปลี่ยนสีจึงเป็นสัญญาณให้ทราบว่าปฏิกิริยาได้เกิดสมบูรณ์ และต้องหยุดการไทเทรตทันที ในการไทเทรตจะประมาณว่าจุดยุติใกล้เคียงกับจุดสมมูลมากที่สุด แต่ความเป็นจริงแล้วจุดยุติมักเป็นจุดที่เกินจุดสมมูลเสมอ และยังสามารถเกิดความคลาดเคลื่อนทางบวกได้มากขึ้นเนื่องจากการสังเกตสีของผู้ทดลอง

วิธีการไทเทรต แม้ว่าจะมีวิธีที่ไม่ยุ่งยากและอุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อนเท่าใดนัก อย่างไรก็ตาม เพื่อให้การวิเคราะห์ให้ผลที่ถูกต้อง ผู้ทดลองควรปฏิบัติทั้งส่วนการเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีอย่างเคร่งครัด ขั้นตอนในการปฏิบัติพอสรุปได้ดังนี้

- 1) ล้างบิวเรตให้สะอาด ด้วยสารทำความสะอาด และน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง
- 2) บรรจุสารละลายเพียงเล็กน้อย เพื่อตรวจสอบการรั่วซึมบริเวณก๊อกหยุด หากมีการรั่วซึมควรแก้ไขหรือเปลี่ยนบิวเรต
- 3) ชะล้าง (rinse) บิวเรตด้วยตัวไทเทรตที่ใช้ในการไทเทรต ประมาณ 5-10 mL แล้วไขให้สารละลายไหลออกทางปลายบิวเรต

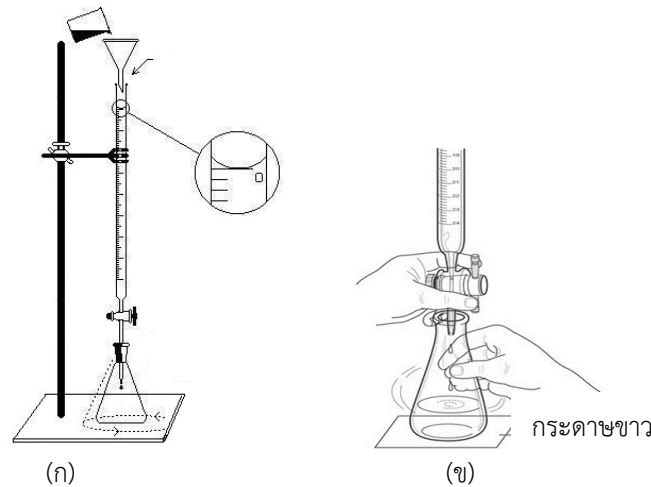
4) เทสารละลายลงในบิวเรตโดยผ่านทางกรวยกรอง ให้มีปริมาตรเหนือขีดศูนย์เล็กน้อย เอากรวยออกแล้วเปิดก๊อกให้สารละลายไหลออกทางปลายบิวเรต เพื่อปรับให้ปริมาตรของสารละลายอยู่ที่ขีดศูนย์พอดี ดังภาพที่ 3.10(ก) การปรับปริมาตรควรทำในระดับสายตา (ที่บริเวณปลายบิวเรตจะต้องไม่มีฟองอากาศ หากมีฟองอากาศจะต้องเปิดก๊อกหยุดให้สารละลายไล่ฟองอากาศออกไปจนหมด)

5) การจับบิวเรตและจับขวดรูปชมพู่ขณะไทเทรต ใช้มือจับก๊อกหยุดเพื่อเปิดก๊อกให้สารละลายไหล และมีอีกข้างใช้นิ้วโป้ง นิ้วชี้และนิ้วกลางจับคอขวดรูปชมพู่อย่างหลวม ๆ พร้อมเขย่าขวดแบบวงกลมตลอดเวลา ดังภาพที่ 3.10(ข)

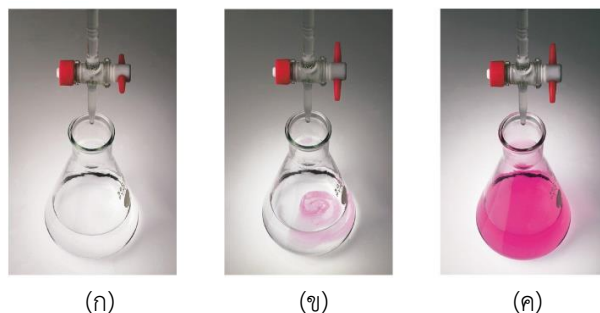
6) ค่อย ๆ หมุนปิดก๊อกหยุดเมื่อใกล้ถึงจุดยุติเพื่อให้สารละลายไหลออกมาทีละหยด เพื่อไม่ให้เกินจุดยุติ และต้องปิดก๊อกหยุดทันทีเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ เอาขวดรูปชมพู่แต่ที่ปลายบิวเรตแล้วใช้น้ำกลั่นฉีดรอบขวดรูปชมพู่ ในกรณีที่ไทเทรตจะเกือบหมดบิวเรตแต่ยังไม่ถึงจุดยุติ อย่าปล่อยให้สารละลายเลยขีดบอกปริมาตรสุดท้ายลงมา จะไม่ทราบปริมาตรที่แน่นอนได้

7) การไทเทรตต้องทำอย่างน้อย 2-3 ครั้ง ถ้าการทดลองสองครั้ง ปริมาตรแตกต่างกันไม่เกิน 0.20 mL แต่ถ้าปริมาตรที่ไทเทรตสองครั้งต่างกันมากกว่า 0.20 mL ให้ทำไทเทรตครั้งที่ 3 แล้วหาค่าเฉลี่ย

ภาพที่ 3.11 แสดงตัวอย่างการไทเทรตสารละลายกรดด้วยสารละลายมาตรฐานที่เป็นเบส โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ สารละลายก่อนไทเทรตเป็นสารละลายใส ขณะไทเทรตจะเริ่มสังเกตเห็นสีของสารละลายเป็นสีชมพูบริเวณที่ตัวไทเทรตหยดลงไป เนื่องจากบริเวณนั้นเกิดปฏิกิริยาระหว่างและเมื่อเขย่าสีชมพูหายไป (ภาพ ข) และเมื่อถึงจุดยุติสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอย่างถาวร



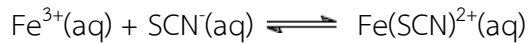
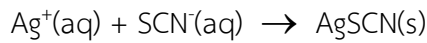
ภาพที่ 3.10 การไทเทรต (ก) บรรจุสารละลาย และ (ข) ลักษณะการจับก๊อกหยุดและการกวนสารละลาย



ภาพที่ 3.11 สีของสารละลาย (ก) ก่อนไทเทรตสารละลายใส (ข) ขณะไทเทรต และ (ค) จุดยุติ สารละลายเปลี่ยนสีอย่างถาวร

สีให้เห็นได้ เช่น เฟอร์โรอิน (ferroin) ในสารละลาย H_2SO_4 1 mol/L รูปรีดิวซ์เป็นสารละลายสีแดง ส่วนรูปออกซิไดส์เป็นสีน้ำเงินอ่อน

1.4) อินดิเคเตอร์ที่ทำให้เกิดสารประกอบที่ละลายในน้ำได้และมีสีต่างออกไป เช่น วิธีของโวลฮาร์ด ที่ใช้สำหรับหาปริมาณของเงินโดยมีสารละลายของไทโอไซยาเนต (SCN^-) เป็นตัวไทเทรต และเกลือเฟอร์ริก (Fe^{3+}) เป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อ Ag^+ ตกเป็นตะกอน AgSCN อย่างสมบูรณ์ SCN^- ที่เติมลงไปอีกเล็กน้อยจะเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ Fe^{3+} เกิดเป็น $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ซึ่งทำให้สารละลายมีสีแดงเลือดนก แสดงว่าถึงจุดยุติ

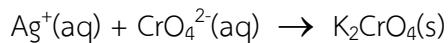


สีแดงเลือดนก

1.5) อินดิเคเตอร์ที่ทำให้เกิดตะกอนชนิดที่สองที่มีสีต่างจากตะกอนจากสารที่สนใจ วิเคราะห์ ตัวอย่างการใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ เช่น K_2CrO_4 ใช้ในวิธีการของโมร์ (Mohr's method) ในการวิเคราะห์คลอไรด์ไอออน (Cl^-) เมื่อ Cl^- เกิดตะกอนกับตัวไทเทรต Ag^+ จนหมดเกิดเป็นตะกอนขาว K_2CrO_4 จะทำปฏิกิริยากับ Ag^+ ที่มากเกินไปเพียงเล็กน้อย เกิดเป็นตะกอนสีแดงเข้มของ Ag_2CrO_4



ตะกอนขาว



ตะกอนสีแดงเข้ม

1.6) อินดิเคเตอร์แบบดูดซับ (adsorption indicator) อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ใช้ในวิธีการไทเทรตที่เกิดตะกอน ที่จุดยุติตะกอนที่เกิดขึ้นสามารถดูดซับอินดิเคเตอร์ได้ดีและมีสีที่ต่างจากตะกอนเมื่อยังไม่มีการดูดซับ เช่น วิธีของโวลฮาร์ด (Volhard's method)

2) วิธีเชิงไฟฟ้า วิธีการนี้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าระหว่างการไทเทรต แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้กับปริมาตรของตัวไทเทรตที่เติมลงไป

2.1) โพลเทนซีอเมตรี (potentiometry) เป็นวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารที่สนใจ โดยเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม ในช่วงใกล้จุดสมมูล ศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปเล็กน้อย

2.2) คอนดักโตเมตรี (conductometry) เป็นวิธีการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารละลายที่ต้องการหาปริมาณ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวไทเทรตที่เติมลงไป

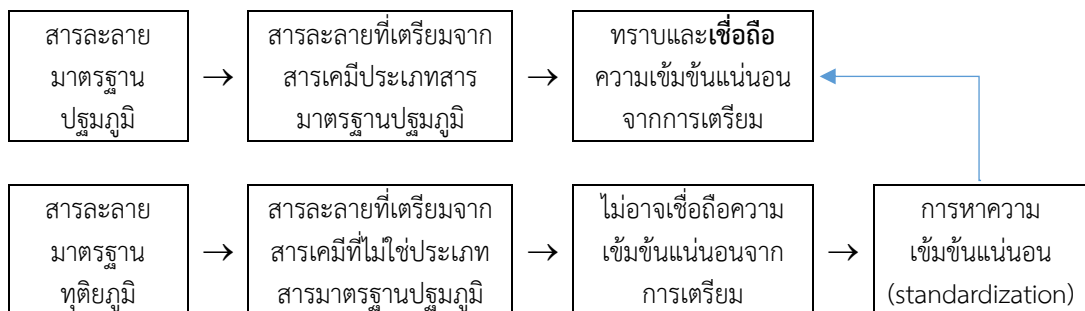
2.3) แอมเพโรเมตรี (amperometry) เป็นวิธีการวัดกระแสไฟฟ้าที่ผ่านโพลาริกราฟิเคชันเซลล์ เมื่อเติมตัวไทเทรตลงไปปริมาณต่าง ๆ กัน

2.4) คูลอมเมตรี (coulometry) เป็นวิธีการวัดปริมาณประจุไฟฟ้าที่ใช้ทำให้เกิดปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลซิสในเซลล์อิเล็กโทรไลต์โดยสมบูรณ์ หรือปริมาณไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นตัวไทเทรต จากกระแสไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอดีที่จุดสมมูลจะสามารถคำนวณปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ไปซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณสารที่สนใจ

3.2.2 สารละลายมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐาน (standard solution) คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน หลังจากการนำสารเคมีมาเตรียมเป็นสารละลาย

สารละลายมาตรฐานมีความสำคัญต่อวิธีการไทเทรตเป็นอย่างมาก อาจกล่าวได้ว่าความผิดพลาดจากวิธีการไทเทรตยังอาจเล็กน้อยเมื่อเทียบกับความไม่ถูกต้องของความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรต กรอบแนวคิดของสารละลายมาตรฐานแสดงดังภาพที่ 3.12



ภาพที่ 3.12 กรอบแนวคิดของสารละลายมาตรฐาน

จากภาพที่ 3.12 สารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรตแบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามสมบัติสารเคมีที่ใช้เป็นตัวเตรียมสารละลาย คือ สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ (primary standard) และสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ (secondary standard)

1) สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ คือ สารละลายที่เตรียมจากสารเคมีประเภทสารมาตรฐานปฐมภูมิ โดยทั่วไปสมบัติของสารมาตรฐานปฐมภูมิดังนี้

- มีความบริสุทธิ์สูง (99.9%) หรือต้องเป็นสารที่ง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์
- มีความเสถียรในบรรยากาศ
- ต้องไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติบางประการ ขณะชั่งน้ำหนักหรือการเตรียม เช่น ไม่ดูดความชื้น ไม่ถูกออกซิไดส์ด้วยอากาศได้ง่าย
- ละลายได้ง่ายในตัวทำละลายที่ใช้ในการไทเทรต
- ควรมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งจะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนได้น้อยจากการชั่งปริมาณน้อย ๆ

การเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ทำได้โดยชั่งสารมาตรฐานปฐมภูมิด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าที่มีความละเอียดสูง (ทศนิยม 4 ตำแหน่งหรือ 5 ตำแหน่ง) หรือวัดปริมาตรสารเคมีที่เป็นของเหลวด้วยปิเปต การเจือจางและการปรับปริมาตรต้องทำในภาชนะที่กำหนดปริมาตรที่แน่นอน เช่น ขวดกำหนดปริมาตร ความเข้มข้นที่ได้จากการเตรียมถือได้ว่าเท่ากับค่าความเข้มข้นจากการคำนวณ มีสารเคมีจำนวนไม่มากนักที่มีสมบัติดังกล่าวข้างต้น ดังนั้นจึงทำให้มีสารมาตรฐานปฐมภูมิจำนวนน้อยที่จำหน่ายทั่วไปและราคาค่อนข้างแพง ตัวอย่างสารมาตรฐานปฐมภูมิ เช่น

ตารางที่ 3.11 สารมาตรฐานปฐมภูมิ

ชื่อสาร	สูตรเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)
โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate)	Na ₂ CO ₃	105.99
โพแทสเซียมไฮโดรเจน พทาเลต (potassium hydrogen phthalate)	C ₈ H ₅ KO ₄	204.22
โพแทสเซียมไฮโดรเจนไอโอเดต (potassium hydrogen iodate)	KH(IO ₃) ₂	389.91
โพแทสเซียมไอโอเดต (potassium iodate)	KIO ₃	214.00
โพแทสเซียมไดโครเมต (potassium dichromate)	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.18
โซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride)	NaCl	58.44

2) สารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ คือ สารละลายที่เตรียมจากสารเคมีที่ไม่ใช่สารมาตรฐานปฐมภูมิ สารเคมีประเภทนี้มีความบริสุทธิ์ไม่สูงมากนักและอาจมีสมบัติข้อต่ออย่างประการ เช่น ดูดความชื้นง่าย มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ที่จะทำให้ความเข้มข้นที่ได้จากเตรียมสารละลายไม่ใช่เป็นความเข้มข้นแน่นอน (ความเข้มข้นของสารละลายที่เตรียมได้ไม่เท่ากับค่าความเข้มข้นจากคำนวณ)

การเตรียมสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ อาจไม่ต้องคำนึงถึงความแม่นยำมากที่สุดได้ โดยใช้เครื่องมือหรืออุปกรณ์อย่างหยาบ ๆ ในการเตรียม เช่น อาจใช้เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง กระจกตวง และเตรียมในบีกเกอร์โดยประมาณปริมาตรรวม แล้วต้องหาค่าความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ ที่เรียกว่า การหาค่าความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายทุติยภูมิ (standardization) โดยอาศัยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่ทราบค่าความเข้มข้นแน่นอน

ตารางที่ 3.12 การหาค่าความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายทุติยภูมิ

สารละลายทุติยภูมิ	สารมาตรฐานปฐมภูมิที่ใช้ในการหาค่าความเข้มข้นแน่นอน	ปฏิกิริยาการหาค่าความเข้มข้นแน่นอน
เบส (base)	KHP, C ₈ H ₅ KO ₄	$C_8H_5KO_4 + OH^- \rightarrow K^+ + C_8H_4O_4^{2-} + H_2O$
	C ₆ H ₅ COOH	$C_6H_5COOH + OH^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$
	KH(IO ₃) ₂	$KH(IO_3)_2 + OH^- \rightarrow K^+ + 2IO_3^- + H_2O$
กรด (acid)	Na ₂ CO ₃	$Na_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2Na^+ + 2H_2O$
	Na ₂ B ₄ O ₇	$Na_2B_4O_7 + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2Na^+$
	TRIS	$(HOCH_2)_3CNH_2 + 2H^+ \rightarrow (HOCH_2)_3CNH_3^+ + H_2O$
ไอโอดีน (I ₂)	Ascorbic acid	$C_6H_8O_6 + I_2 + 2H_2O \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H_3O^+$
EDTA	CaCO ₃ (pH 13)	$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow CaEDTA^{2-}$

3.2.3 ประเภทการไทเทรต

การแบ่งประเภทการไทเทรตตามปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องของสารที่สนใจกับตัวไทเทรต แบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

ตารางที่ 3.13 การแบ่งประเภทการไทเทรต

ประเภทการไทเทรต	คำอธิบาย	ตัวอย่างปฏิกิริยา
การไทเทรตโดยตรง	สารที่สนใจทำปฏิกิริยากับตัวไทเทรตได้โดยตรง	$aA + tT \rightarrow pP$
การไทเทรตโดยอ้อม	สารที่สนใจไม่สามารถทำปฏิกิริยากับตัวไทเทรตได้โดยตรง วิธี : สารที่สนใจทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ที่มีปริมาณมากเกินไปเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ใหม่อย่างสมบูรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับตัวไทเทรต	$aA + bB_{(excess)} \rightarrow c_1C$ $c_2C + tT \rightarrow pP$
การไทเทรตย้อนกลับ	สารที่สนใจไม่สามารถทำปฏิกิริยากับตัวไทเทรตได้โดยตรง วิธี : สารที่สนใจทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ที่มีปริมาณมากเกินไป สารอื่นที่เหลือสามารถทำปฏิกิริยากับตัวไทเทรต	$aA + b_1B_{(excess)} \rightarrow cC$ $b_2B_{(ที่เหลือ)} + tT \rightarrow pP$

1) การไทเทรตโดยตรง (direct titration)

การไทเทรตโดยตรง คือ การไทเทรตโดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนกับสารละลายตัวอย่างที่ต้องการหาสารที่สนใจ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวไทเทรตกับสารที่สนใจเกิดขึ้นโดยตรง

การคำนวณความเข้มข้นหรือปริมาณสารที่สนใจสามารถคำนวณได้จากปริมาตรของตัวไทเทรตอาศัยปริมาณสัมพันธ์ สมมติเมื่อสารที่สนใจ A (สารถูกไทเทรต) และ T เป็นตัวไทเทรต



ตัวไทเทรต T จำนวน t โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารที่สนใจ A จำนวน a โมล ความเข้มข้นหรือปริมาณของสาร A คำนวณได้จากจำนวนโมลของตัวไทเทรต T ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกัน ดังนี้

$$\text{mmol A} = \left(\frac{a}{t} \right) \text{mmol T} \quad \dots\dots(3.7)$$

2) การไทเทรตโดยอ้อม (indirect titration)

การไทเทรตโดยอ้อม คือ การไทเทรตที่ไม่สามารถทำการไทเทรตโดยตรงได้ เนื่องจากไม่สามารถหาตัวไทเทรตหรืออินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ หรือปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้ามาก หรือเกิดปฏิกิริยารบกวน โดยการไทเทรตโดยอ้อมจะเป็นการทำให้สารที่สนใจเกิดปฏิกิริยากับสารชนิดหนึ่งที่มีปริมาณมากเกินไป (excess) เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งเสียก่อน แล้วจึงไทเทรตสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นด้วยตัวไทเทรต

สมมติเมื่อ A เป็นสารที่สนใจในตัวอย่าง ซึ่งไม่สามารถไทเทรตโดยตรงกับสารมาตรฐานใด ๆ ได้ จึงให้สาร A ทำปฏิกิริยากับสาร B ที่มีปริมาณมากเกินไป เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ C ขึ้น ดังปฏิกิริยา



สารผลิตภัณฑ์ C ที่เกิดขึ้น สามารถไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน B ดังสมการ



เมื่อการไทเทรตเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ปริมาณของตัวไทเทรตที่ใช้เป็นตามปริมาณสัมพันธ์กับสารผลิตภัณฑ์ C โดยปริมาณสารผลิตภัณฑ์ C เป็นตามปริมาณสัมพันธ์ของปฏิกิริยาระหว่าง A และ B ดังนั้นในการคำนวณการไทเทรตประเภทนี้จะต้องพิจารณาปฏิกิริยาในการไทเทรตแล้วคำนวณปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่สนใจในตัวอย่างตามปริมาณสัมพันธ์ของแต่ละสมการ

$$\text{mmol C} = \left(\frac{c_2}{t} \right) \text{mmol T} \quad \text{.....(3.10)}$$

โดยจำนวนโมลของ C ที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับจำนวนโมลของสารที่สนใจ A ในสารตัวอย่าง ดังนี้

$$\text{mmol A} = \left(\frac{a}{c_1} \right) \text{mmol C} \quad \text{.....(3.11)}$$

$$\text{mmol A} = \left(\frac{a}{c_1} \right) \left(\frac{c_2}{t} \right) \text{mmol T} \quad \text{.....(3.12)}$$

3) การไทเทรตย้อนกลับ (back titration)

การไทเทรตย้อนกลับ คือ การไทเทรตที่ไม่สามารถทำการไทเทรตโดยตรงได้ เช่นเดียวกับการไทเทรตโดยอ้อม เนื่องจากไม่สามารถหาตัวไทเทรตหรือหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ หรือปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้า เป็นต้น การไทเทรตย้อนกลับจะทำให้สารที่สนใจเกิดปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐานชนิดหนึ่งที่ทำทราบความเข้มข้นและปริมาณแน่นอนโดยเติมไปในปริมาณที่มากเกินไป จากนั้นไทเทรตหาปริมาณที่เหลือของสารที่เติมจากการทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจกับตัวไทเทรต

สมมติ A เป็นสารที่สนใจในตัวอย่าง โดยไม่สามารถไทเทรตโดยตรงกับสารมาตรฐานใด ๆ ได้ และ B คือ สารละลายมาตรฐานที่เติมมากเกินไปเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับ A



เมื่อเกิดปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ หาปริมาณสาร B ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับ A โดยนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานอีกชนิดหนึ่ง (T) ดังสมการ



จำนวนโมลของสาร A ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐาน B หาได้จากผลต่างระหว่างจำนวนโมลของสารละลายมาตรฐาน B ที่เติมลงไปทั้งหมดกับจำนวนโมลของสารละลายมาตรฐาน B

ที่เหลือ (จำนวนโมลของสารละลายมาตรฐาน B ที่เหลือสัมพันธ์กับจำนวน โมลของตัวไทเทรตที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับ)

ในการคำนวณการไทเทรตประเภทนี้จะต้องพิจารณาปฏิกิริยาในการไทเทรตแล้วคำนวณ ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่สนใจในตัวอย่างตามปริมาณสัมพันธ์ของแต่ละสมการ

$$\text{mmol } B_{(\text{ที่เหลือ})} = \left(\frac{b_2}{t} \right) \text{mmol } T \quad \text{.....(3.15)}$$

โดยจำนวนโมลของ A จะเท่ากับจำนวนโมลของ $B_{(\text{เติม})}$ - จำนวนโมลของ $B_{(\text{ที่เหลือ})}$ ดังนั้น

$$\text{mmol } A = \left(\frac{a}{b_1} \right) (\text{mmol } B_{(\text{เติม})} - \text{mmol } B_{(\text{ที่เหลือ})}) \quad \text{.....(3.16)}$$

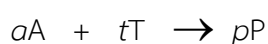
$$\text{mmol } A = \left(\frac{a}{b_1} \right) \left[\text{mmol } B_{(\text{เติม})} - \left(\frac{b_2}{t} \right) \text{mmol } T \right] \quad \text{.....(3.17)}$$

$$\text{mmol } A = \left(\frac{a}{b_1} \right) \text{mmol } B_{(\text{เติม})} - \left(\frac{a}{b_1} \right) \left(\frac{b_2}{t} \right) \text{mmol } T \quad \text{.....(3.18)}$$

3.2.4 การคำนวณเกี่ยวกับปริมาตรวิเคราะห์

3.2.4.1 เทคนิคการคำนวณวิธีการไทเทรต

การคำนวณเกี่ยวกับวิธีการไทเทรตอาศัยหลักปริมาณสัมพันธ์ตามปฏิกิริยาที่สมมูลกัน การคำนวณปริมาณในหน่วยโมลาร์ เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากการเตรียมสารละลายในหน่วยโมลาร์ สามารถทำได้ง่าย ซึ่งเป็นปริมาณของจำนวนโมลต่อหน่วยปริมาตร (ไม่คำนึงถึงความว่องไวของ ไอออน) โดยการคำนวณผลจากการไทเทรตจะต้องทราบความเข้มข้นแน่นอนของตัวไทเทรต และ ปริมาตรตัวไทเทรตที่ใช้ ถึงจะคำนวณความเข้มข้นของสารที่สนใจได้ ดังปฏิกิริยา เมื่อ A เป็นสารถูก ไทเทรต (สารที่สนใจ) และ T เป็นตัวไทเทรต



จากสมการ จุดสมมูลของปฏิกิริยาเมื่อสารที่สนใจ A จำนวน a โมลที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับตัว ไทเทรต T จำนวน t โมล อัตราส่วนจำนวนโมลสาร A และ T ที่เข้าทำปฏิกิริยากัน เขียนได้ดังนี้

$$\frac{\text{mmol } A}{a} = \frac{\text{mmol } T}{t} \quad \text{.....(3.19)}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารที่สนใจ A ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวไทเทรต T คำนวณได้จาก จำนวนโมลที่เข้าทำปฏิกิริยาพอดีกัน ได้ดังนี้

$$\text{mmol } A = \left(\frac{a}{t} \right) \text{mmol } T \quad \text{.....(3.20)}$$

เมื่อ $\left(\frac{a}{t} \right)$ = อัตราส่วนจำนวนโมล (stoichiometric ratio)

ถ้าสมมติในการทดลองทราบความเข้มข้นโมลาร์ของตัวไทเทรต T (M_T) และปริมาตรของตัว ไทเทรต T (V_T) จำนวนมิลลิโมลของตัวไทเทรตที่ใช้ในการไทเทรตที่จุดยุติ เป็นดังนี้

$$\text{mmol T} = M_T V_T \quad \text{.....(3.21)}$$

mmol ของสารที่สนใจ A หาได้จากสมการ (3.20) ดังนี้

$$\text{mmol A} = \left(\frac{a}{t} \right) M_T V_T \quad \text{.....(3.22)}$$

จากสมการ (3.22) เมื่อทราบปริมาตรของสารที่สนใจ A สามารถคำนวณความเข้มข้นของสารที่สนใจ A ดังนี้

$$M_A V_A = \left(\frac{a}{t} \right) M_T V_T \quad \text{.....(3.23)}$$

$$M_A = \left(\frac{a}{t} \right) \left(\frac{\text{mmol T}}{V_A} \right) \quad \text{.....(3.24)}$$

น้ำหนักของสารที่สนใจ A (หน่วย mg) สามารถคำนวณได้ เมื่อทราบมวลต่อโมลของสารที่สนใจ A

$$\text{mg A} = (\text{mmol A})(\text{FW.A}) = \left(\frac{a}{t} \right) (M_T V_T)(\text{FW.A}) \quad \text{.....(3.25)}$$

ร้อยละโดยน้ำหนักของสารที่สนใจ A คำนวณได้จาก

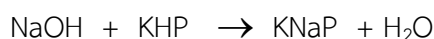
$$\%A = \frac{\text{mg A}}{\text{mg sample}} \times 100 \quad \text{.....(3.26)}$$

3.2.4.2 การคำนวณความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ

เนื่องจากสารละลายทุติยภูมิเป็นสารละลายที่เราไม่อาจทราบความเข้มข้นแน่นอนได้ ก่อนที่เราจะนำไปใช้เป็นสารละลายมาตรฐานในวิธีการไทเทรตเราจำเป็นต้องการหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ ซึ่งเรียกว่า สแตนด์ดาร์ดไดเซชัน (standardization)

วิธีหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายทุติยภูมิ อาศัยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน แล้วคำนวณความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายทุติยภูมิจากปริมาณสัมพันธ์

ตัวอย่างการหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย NaOH ซึ่งเป็นสารทุติยภูมิ โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ดังสมการ



จากปริมาณสัมพันธ์อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง NaOH ต่อ KHP เป็น 1:1 ดังนั้น

$$\text{mmol NaOH} = \text{mmol KHP}$$

จำนวน mmol KHP อาจคำนวณได้ 2 แนวทางดังนี้

$$\text{ถ้าใช้ของแข็ง} \quad \text{mmol KHP} = \frac{\text{mg KHP}}{\text{MW. KHP}} \quad \text{.....(3.27)}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg KHP}}{(\text{MW. KHP})(V_{\text{NaOH}})} \quad \text{.....(3.28)}$$

ถ้าใช้สารละลาย $\text{mmol KHP} = M_{\text{KHP}}V_{\text{KHP}} \quad \text{.....(3.29)}$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{KHP}} V_{\text{KHP}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad \text{.....(3.30)}$$

แนวทางการคำนวณหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายทุติยภูมิ แสดงได้ดังตัวอย่าง 3.14-3.16

ตัวอย่าง 3.15 สารละลาย HCl ปริมาตร 25.00 mL ไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน Ba(OH)_2 ความเข้มข้น 0.1045 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรของสารละลาย Ba(OH)_2 เท่ากับ 12.84 mL จงคำนวณความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย HCl

วิธีคิด ปฏิกิริยา $\text{Ba(OH)}_2(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\text{mmol HCl} = \left(\frac{2}{1} \right) \text{mmol Ba(OH)}_2$$

$$M_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} = \left(\frac{2}{1} \right) M_{\text{Ba(OH)}_2} V_{\text{Ba(OH)}_2}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{2 \times M_{\text{Ba(OH)}_2} V_{\text{Ba(OH)}_2}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{2 \times 0.1045 \text{ mol/L} \times 12.84 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}}$$

$$= 0.1043 \text{ mol/L}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลาย HCl เท่ากับ 0.1043 mol/L

ตัวอย่าง 3.16 การหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย NaOH โดยการไทเทรตกับสารมาตรฐานปฐมภูมิ KHP หนัก 1.2502 g (204.22 g/mol) ที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย NaOH เท่ากับ 15.48 mL จงคำนวณความเข้มข้นของสารละลาย NaOH

วิธีคิด จากปฏิกิริยา $\text{NaOH} + \text{KHP} \rightarrow \text{KNaP} + \text{H}_2\text{O}$

$$\text{mmol NaOH} = \text{mmol KHP}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg KHP}}{(\text{MW. KHP})(V_{\text{NaOH}})}$$

$$= \frac{1.2502 \times 10^3 \text{ mg KHP}}{(204.22 \text{ g KHP/mol})(15.48 \text{ mL})}$$

$$= 1.055 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ตัวอย่าง 3.17 สารละลาย KMnO_4 เป็นสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ ทำการหาความเข้มข้นแน่นอน โดยนำ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134.00 g/mol) น้ำหนัก 0.1006 g มาละลายในน้ำแล้วไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรของสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 19.95 mL จงคำนวณความเข้มข้นแน่นอนของสารละลาย KMnO_4

วิธีคิด ปฏิกิริยา $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

$$\text{mmol KMnO}_4 = \left(\frac{2}{5}\right) \text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = \left(\frac{2}{5}\right) \left(\frac{\text{mg}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{\text{MW}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}\right)$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \times \text{mg}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \times \text{MW}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}$$

$$\begin{aligned} M_{\text{KMnO}_4} &= \frac{(2)(0.1006 \times 10^3 \text{ mg})}{(5)(134.00 \text{ g/mol})(19.95 \text{ mL})} \\ &= 0.01505 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 0.01505 mol/L

3.2.4.3 การคำนวณวิธีการไทเทรต

การคำนวณปริมาณสารที่สนใจโดยวิธีการไทเทรตอาศัยหลักปริมาณสัมพันธ์ตามปฏิกิริยาที่สมดุลกัน โดยวิธีการคำนวณจะต้องพิจารณาจากประเภทการไทเทรต เช่น การไทเทรตโดยตรง การไทเทรตโดยอ้อม และการไทเทรตย้อนกลับ ซึ่งในแต่ละประเภทจะมีเทคนิคการคำนวณตามปริมาณสัมพันธ์เช่นเดียวกัน แต่ที่แตกต่างกันคือจะมีขั้นตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากจำนวนปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการไทเทรต ดังนี้

1) การไทเทรตโดยตรง จะมีขั้นตอนการคำนวณขั้นเดียว คือ จำนวนโมลของสารที่สนใจทำปฏิกิริยาสมดุลกับสารละลายมาตรฐาน (ตัวอย่าง 3.16-3.18)

2) การไทเทรตโดยอ้อม จะมีขั้นตอนการคำนวณสองขั้น คือ
ขั้นแรก จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของสารที่สนใจกับสารชนิดอื่นที่มากเกินไปทำปฏิกิริยาสมดุลกับสารละลายมาตรฐาน
ขั้นที่สอง จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับสารที่สนใจตามปริมาณสัมพันธ์

3) การไทเทรตย้อนกลับ จะมีขั้นตอนการคำนวณสองขั้น คือ
ขั้นแรก จำนวนโมลของสารชนิดอื่นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของสารที่สนใจทำปฏิกิริยาสมดุลกับสารละลายมาตรฐาน
ขั้นที่สอง จำนวนโมลของสารชนิดอื่นที่ใช้ทำปฏิกิริยาของสารที่สนใจสัมพันธ์กับสารที่สนใจตามปริมาณสัมพันธ์

ตัวอย่าง 3.18 นำน้ำตัวอย่างปริมาตร 25.00 mL เพื่อทำการหาความกระด้างรวม (ในรูป CaCO_3) โดยวิธีไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน EDTA พบว่าเมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01085 mol/L ที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย EDTA เท่ากับ 18.25 mL จงคำนวณความกระด้างรวม (ในรูป ppm as CaCO_3)

วิธีทำ ปฏิกิริยา $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA} \rightarrow [\text{Ca-EDTA}]$ โดยอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:1

$$\text{mmol CaCO}_3 = \text{mmol EDTA}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol CaCO}_3 &= 0.01085 \text{ mol/L} \times 18.25 \text{ mL} \\ &= 0.1980 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\text{mg}_{\text{CaCO}_3}}{\text{MW}_{\text{CaCO}_3}} \right) = 0.1980 \text{ mmol}$$

$$\text{mg}_{\text{CaCO}_3} = 0.1980 \text{ mmol} \times 100.09 \text{ g/mol} = 19.82 \text{ mg}$$

คำนวณปริมาณ CaCO_3 ในน้ำปริมาตร 1000 mL จะได้

$$\text{ppm as CaCO}_3 = \frac{19.82 \text{ mg} \times 1000 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} = 792.76 \text{ ppm}$$

ดังนั้น ความกระด้างรวมเท่ากับ 792.76 ppm as CaCO_3

ตัวอย่าง 3.19 แร่ธรรมชาติที่ผ่านการบดละเอียดและคัดแยกขนาดน้ำหนัก 1.0034 g ละลายในกรดไนตริกแล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KMnO_4 ความเข้มข้น 0.01522 mol/L พบว่าที่จุดยุติปริมาตรของสารละลาย KMnO_4 ที่ใช้ไปเท่ากับ 22.35 mL จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ Fe (กำหนดน้ำหนักอะตอม Fe เท่ากับ 55.84 g/mol)

วิธีทำ ปฏิกิริยา $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{mmol Fe}^{2+} = \left(\frac{5}{1} \right) \text{mmol KMnO}_4$$

$$\frac{\text{mg}_{\text{Fe}^{2+}}}{\text{MW}_{\text{Fe}^{2+}}} = \left(\frac{5}{1} \right) M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}$$

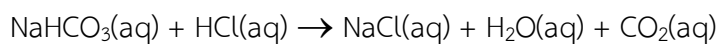
$$\text{mg}_{\text{Fe}^{2+}} = \left(\frac{5}{1} \right) M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \times \text{MW}_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$= (5)(0.01522 \text{ mol/L})(22.35 \text{ mL})(55.84 \text{ g/mol})$$

$$= 94.97 \text{ mg}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{94.97 \text{ mg}}{1.0034 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 = 9.465\%$$

ตัวอย่าง 3.20 สารผสมอาหารชนิดหนึ่งที่มีผงฟู (โซดาแอซ ; NaHCO_3) ผสมอยู่ นำมาชั่งน้ำหนัก 0.5564 g ละลายในน้ำจนหมด แล้วไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน HCl 0.09762 mol/L โดยใช้เมทิลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย HCl เท่ากับ 32.15 mL



จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ NaHCO_3 ในสารตัวอย่าง

วิธีคิด การคำนวณปริมาณเป็นร้อยละของ NaHCO_3 โดยการไทเทรตกับสารละลาย HCl ดังสมการ

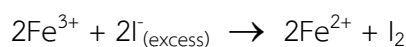
$$\text{mmol NaHCO}_3 = \text{mmol HCl}$$

$$\frac{\text{mg}_{\text{NaHCO}_3}}{\text{MW}_{\text{NaHCO}_3}} = M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

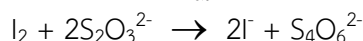
$$\begin{aligned} \text{mg}_{\text{NaHCO}_3} &= (M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) \times \text{MW}_{\text{NaHCO}_3} \\ &= (0.09762 \text{ mol/L})(32.15 \text{ mL})(84.01 \text{ g/mol}) \\ &= 263.7 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad \% \text{NaHCO}_3 &= \frac{263.7 \text{ mg}}{0.5564 \times 10^3 \text{ mg}} \times 100 \\ &= 47.39\% \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 3.21 การหาปริมาณ Fe (สารที่สนใจ) ในตัวอย่างแร่เหล็ก โดยนำแร่เหล็กหนัก 0.7500 g นำมาละลายในกรด ออกซิไดส์เป็น Fe^{3+} แล้วเติม KI ที่มากเกินไป ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังนี้



จากนั้นนำไปไทเทรตกับสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เข้มข้น 0.0750 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 28.50 mL ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



จงคำนวณ %Fe ในแร่เหล็กตัวอย่าง

วิธีคิด เนื่องจากการไทเทรตนี้เป็นการไทเทรตโดยอ้อม การคำนวณต้องพิจารณาปฏิกิริยาการไทเทรตและปฏิกิริยาขั้นแรกควบคู่กัน ดังนี้

$$\text{mmol I}_2 = \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\text{mmol Fe}^{3+} = \left(\frac{2}{1}\right) \text{mmol I}_2$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{mmol Fe}^{3+} = \left(\frac{2}{1}\right) \left(\frac{1}{2}\right) \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

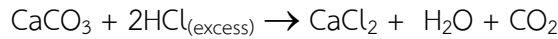
$$\text{mmol Fe}^{3+} = \text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\frac{\text{mg}_{\text{Fe}^{3+}}}{\text{MW}_{\text{Fe}^{3+}}} = M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

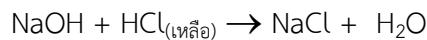
$$\text{mg}_{\text{Fe}^{3+}} = (M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) \times \text{MW}_{\text{Fe}^{3+}}$$

$$\begin{aligned} \text{mg}_{\text{Fe}^{3+}} &= (0.0750 \text{ mol/L})(28.50 \text{ mL})(55.84 \text{ g/mol}) \\ &= 1.19 \times 10^2 \text{ mg} \\ \% \text{Fe} &= \left(\frac{1.19 \times 10^2 \text{ mg}}{0.7500 \times 10^3 \text{ mg}} \right) \times 100 = 15.9\% \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 3.22 สารตัวอย่างที่มี CaCO_3 (100.09 g/mol) น้หนัก 0.2719 g นำมาละลายในสารละลาย HCl 0.2254 mol/L ปริมาตร 20.00 mL เมื่อให้เกิดปฏิกิริยา ดังสมการ



จากนั้นไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH เข้มข้น 0.1041 mol/L พบว่าจุดยุติใช้ปริมาตรของสารละลาย NaOH เท่ากับ 12.39 mL ดังสมการ



จงคำนวณ % CaCO_3 ในสารตัวอย่าง

วิธีคิด

$$\begin{aligned} \text{mmol HCl}_{(\text{เหลือ})} &= \text{mmol NaOH} \\ &= (0.1041 \text{ mol/L})(12.39 \text{ mL}) = 1.290 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol HCl}_{(\text{ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา})} &= \text{mmol HCl}_{(\text{เดิม})} - \text{mmol HCl}_{(\text{เหลือ})} \\ &= (0.2254 \text{ mol/L})(20.00 \text{ mL}) - 1.290 \text{ mmol} \\ &= 3.218 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mmol CaCO}_3 &= \left(\frac{1}{2} \right) \text{mmol HCl}_{(\text{ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา})} = \left(\frac{1}{2} \right) (3.218 \text{ mmol}) \\ &= 1.609 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{mg CaCO}_3 = (1.609 \text{ mmol})(100.09 \text{ g/mol}) = 161.0 \text{ mg}$$

$$\% \text{CaCO}_3 = \left(\frac{161.0 \text{ mg}}{271.9 \text{ mg}} \right) \times 100 = 59.21\%$$

สรุปท้ายบทเรียน

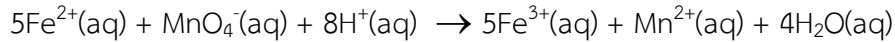
การวิเคราะห์โดยการไทเทรตเป็นวิธีวิเคราะห์แบบดั้งเดิม โดยการวัดปริมาตรของสารละลายที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนที่ใช้ทำปฏิกิริยากับสารละลายอีกชนิดหนึ่ง และคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาพอดีกันตามปริมาณสัมพันธ์ จุดสมมูล คือจุดทางทฤษฎีที่สารทั้งสองทำปฏิกิริยาพอดีกัน และจุดยุติ คือจุดที่ทำให้อินดิเคเตอร์เปลี่ยนจากสีหนึ่งเป็นอีกสีหนึ่ง การไทเทรตแบ่งตามประเภทการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวไทเทรตกับสารละลายตัวอย่างได้ 3 ประเภท ได้แก่ การไทเทรตโดยตรง การไทเทรตโดยอ้อม และการไทเทรตย้อนกลับ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน เรียกว่า สารละลายมาตรฐาน ซึ่งแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ และสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ ซึ่งไม่อาจนำมาเตรียมเพื่อใช้เป็นสารมาตรฐานได้โดยตรง แต่สามารถหาความเข้มข้นแน่นอนของสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ซึ่งเรียกวธีนี้ว่า การหาความเข้มข้นแน่นอน การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับการไทเทรตอาศัยปริมาณสัมพันธ์

กิจกรรม

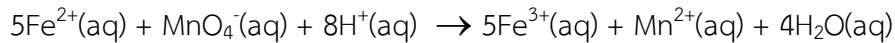
ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 3.2
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

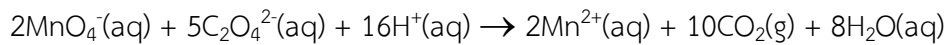
1. สารตัวอย่างที่มีเหล็กผสมหนัก 5.0452 g ละลายในสารละลายกรดจนสมบูรณ์ นำมาไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 0.01064 mol/L และที่จุดยุติใช้ปริมาตรของสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 20.45 mL จงคำนวณร้อยละโดยน้ำหนัก Fe (55.84 g/mol)



2. นำโลหะเหล็ก (Fe, 55.84 g/mol) 1.000 g ละลายด้วยกรดไนตริก แล้วนำมาไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 0.0225 mol/L พบว่าจุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 34.58 mL จงคำนวณ %Fe ในสารตัวอย่าง และคำนวณปริมาณ Fe ในหน่วย mg/kg



3. สารตัวอย่างที่มี $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134.00 g/mol) ผสมอยู่ น้ำหนัก 0.5024 g ทำการละลายและไทเทรตกับสารละลาย KMnO_4 เข้มข้น 0.0100 mol/L ดังสมการ

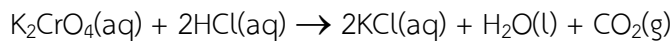


ที่จุดยุติใช้ปริมาตรสารละลาย KMnO_4 เท่ากับ 18.55 mL จงคำนวณว่าในสารตัวอย่างมี $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ อยู่เท่าใด

4. เมื่อนำตัวอย่างปุ๋ยที่มี $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132.14 g/mol) หนัก 1.000 g ผสมกับสารละลาย KOH 0.200 mol/L ปริมาตร 25.00 mL (มากเกินไป) แล้วกลั่นด้วยไอน้ำเพื่อให้เกิดแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) โดยกักเก็บแก๊ส NH_3 ไว้ในสารละลายกรดบอริก แล้วไทเทรตกับสารละลาย HCl 0.100 mol/L พบว่าที่จุดยุติใช้ปริมาตร HCl ไปเท่ากับ 28.70 mL จงคำนวณ %w/w NH_3 ในสารตัวอย่าง



5. เมื่อนำโพแทสเซียมโครเมต (K_2CrO_4 , 138.20 g/mol) หนัก 100 mg ละลายในน้ำปริมาตร 25.00 mL ใส่ในรูปขมพูแล้วไทเทรตกับสารละลาย HCl 0.100 mol/L ดังปฏิกิริยา



ที่จุดยุติจะต้องใช้สารละลาย HCl กี่ mL

เอกสารอ้างอิง

- ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). *เคมีวิเคราะห์ 1*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- พรพรรณ อุตมกาญจนนันท์, และสุชาดา จุณวิวัฒน์กุล. (2560). *เคมีปริมาณวิเคราะห์ : เทคนิคและการทดลอง*. (พิมพ์ครั้งที่ 2). สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2563. *เคมีวิเคราะห์: หลักการและเทคนิคการคำนวณเชิงปริมาณ*. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศุภชัย ใช้เทียมวงศ์. (2546). *เคมีวิเคราะห์*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Acid-Base Direct Titration Calculations Tutorial*. (n.d.).
<https://www.usetute.com.au/titrcalc.html>
- Back Titration or Indirect Titration Tutorial*. (n.d.).
<https://www.usetute.com.au/titrcalc.html>
- Belle-Oudry, D. (2008). Quantitative analysis of sulfate in water by indirect EDTA titration. *J. Chem. Edu.*, 85(9). p. 1269-1270.
- Chang, R., & Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill Education.
- Choudhary, A. (2017, January 1). *Different types of titrations*. Pharmaguideline.
<https://www.pharmaguideline.com/2017/01/different-types-of-titrations.html>
- Christian, G.D., Dasgupta, P.K., & Schug, K.A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. <https://chem.libretexts.org/>
- Helmenstine, A.M. (2020, February 4). *What Is a Primary Standard in Chemistry?*. ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/definition-of-primary-standard-and-examples-605556>
- Helmenstine, T. (2020, January 24). *Acids and bases: titration example problem*. ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/acids-and-bases-titration-example-problem-609598>
- Jacobsen, J.J., Jetzer, K.H., & Patani, N. (1995). Titration techniques. *J. Chem. Edu.* 72(7) p. 612-613.
- Madhusa. (2017, November 7). *Difference between primary and secondary standard solution*. Pediaa. <https://pediaa.com/difference-between-primary-and-secondary-standard-solution/>
- Meier, L. (2020, May 18). *What to consider during back-titration*. Metrohm. <https://metrohm.blog/2020/05/18/back-titration/>
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (9th ed.). Brooks/Cole Publishing.
- Titration*. (n.d.). <https://courses.lumenlearning.com/cheminter/chapter/titration>
- Truong, N. (n.d.). *Using back titration as a time-saving technique*. Machinerylubrication. <https://www.machinerylubrication.com/Read/1139/back-titration-oil-analysis>