

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexometric titration)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธีวัดปริมาณสาร เทคนิคนี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ (metal ion) กับลิแกนด์ (ligand) แล้วได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไอออนเชิงซ้อน (complex ion) ซึ่งสามารถละลายน้ำได้ดี การไทเทรตแบบนี้จะให้ผลดีเมื่อ สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง และเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแตกตัวได้อีก ควรเลือกใช้ลิแกนด์ , อินดิเคเตอร์ และควบคุมสภาวะให้เหมาะสมกับไอออนของโลหะที่นำมาวิเคราะห์

วิธีนี้จะใช้ EDTA ไทเทรตกับไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ โลหะจะต้องเกิดปฏิกิริยากับ EDTA ได้สมบูรณ์และรวดเร็ว การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ควรเลือกใช้ อินดิเคเตอร์ ที่เหมาะสมเพื่อกำหนดจุดยุติได้ง่าย ปกติแล้วการวิเคราะห์วิธีนี้ควรควบคุมความเป็นกรด-เบส ของสารละลาย และควรเติมสารที่ช่วยให้เกิดสารเชิงซ้อนได้ดี ( Auxillary Complexing Agent) เพื่อป้องกันการตกตะกอนของ  $M(OH)_x$

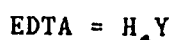
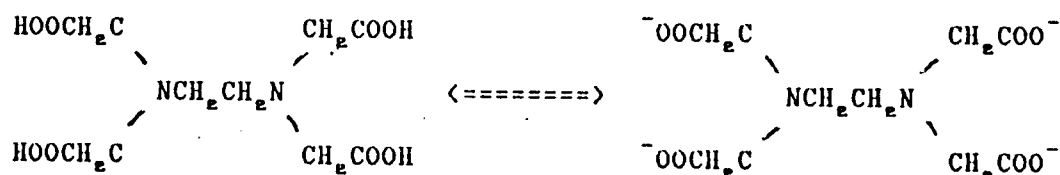
#### หลักการในการทำไทเทรต

##### 1.) การเลือกไทเทรนต์ ในการไทเทรตไอออนเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดไอออนเชิงซ้อนคือ การไทเทรตระหว่าง ไอออนกับลิแกนด์ แล้วให้ผลผลิตเป็นไอออนเชิงซ้อนที่ละลายได้ซึ่งการไทเทรตแบบนี้จะให้ผลการทดลองที่ดีเมื่อไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง และเพื่อเป็นการป้องกันไม่ให้เกิดการแตกตัวของไอออนเชิงซ้อนอีกเราจึงต้องเลือกอินดิเคเตอร์ ตลอดจน ควบคุมสภาวะขณะทำการไทเทรตให้เหมาะสมกับไอออนที่นำมาวิเคราะห์

##### 2.) การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์

ในการไทเทรตปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ กับลิแกนด์แล้วได้สารเชิงซ้อนนั้น ลิแกนด์ที่ใช้ได้ผลดีคือ polydentate ligands ซึ่งจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในสัดส่วน 1:1 ได้แก่พวก เอมีน หรือ กรดอะมิโนคาร์บอกซิลิก เช่น EDTA มีสูตรโครงสร้างดังนี้



สารประกอบ EDTA จัดเป็น hexadentate ligands คือมี โฟเท็นเซิล ไซต์ (potential site) 6 แห่ง ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดพันธะโคออร์ดิเนตควาเลนซ์ ในโครงสร้างของสารเชิงซ้อน

### 3.) EDTA

EDTA เป็นลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้หลายชนิด แต่ถ้าสารละลายตัวอย่างมี  $\text{H}^+$  ผสมกันอยู่มาก อาจทำให้วิเคราะห์โลหะตัวใดตัวหนึ่งได้ยากกว่าคือการวิเคราะห์จะมีความจำเพาะต่ำ

Schwarzenbach กับ Ackerman ได้เป็นผู้ริเริ่มใช้ EDTA เป็นไทเทรตตั้งแต่ ค.ศ. 1947 ปัจจุบันยังนิยมใช้ EDTA เป็นไทเทรตอยู่

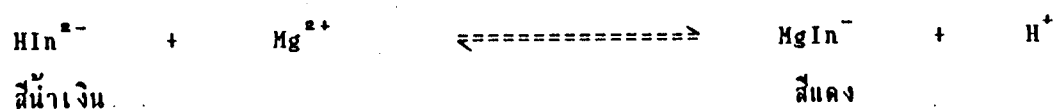
ตาราง 2.1 แสดงค่า  $K_f$  ของสารเชิงซ้อนที่เกิดจาก EDTA กับไอออนของโลหะบางชนิด

| แคตไอออน         | $K_{f, \text{max}}$  | แคตไอออน         | $K_{f, \text{max}}$  |
|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| $\text{Ag}^+$    | $2.1 \times 10^7$    | $\text{Cu}^{2+}$ | $6.3 \times 10^{18}$ |
| $\text{Mg}^{2+}$ | $4.9 \times 10^8$    | $\text{Zn}^{2+}$ | $3.2 \times 10^{16}$ |
| $\text{Ca}^{2+}$ | $5.0 \times 10^{10}$ | $\text{Cd}^{2+}$ | $2.9 \times 10^{16}$ |
| $\text{Sr}^{2+}$ | $4.3 \times 10^8$    | $\text{Hg}^{2+}$ | $6.3 \times 10^{21}$ |
| $\text{Ba}^{2+}$ | $5.8 \times 10^7$    | $\text{Pb}^{2+}$ | $1.1 \times 10^{18}$ |
| $\text{Mn}^{2+}$ | $6.2 \times 10^{13}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $1.3 \times 10^{16}$ |
| $\text{Fe}^{2+}$ | $2.1 \times 10^{14}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $1.3 \times 10^{25}$ |
| $\text{Co}^{2+}$ | $2.0 \times 10^{16}$ | $\text{V}^{3+}$  | $7.9 \times 10^{25}$ |
| $\text{Ni}^{2+}$ | $4.2 \times 10^{18}$ | $\text{Th}^{4+}$ | $1.6 \times 10^{23}$ |

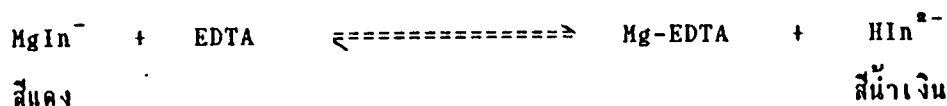
#### 4.) การตรวจสอบจุดยุติ และการเลือกใช้อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตโดยใช้ EDTA

การใช้ EDTA ไทเทรตหาประมาณสารมีข้อดีหลายประการและที่สำคัญประการหนึ่งคือ สามารถเลือกใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้หลายชนิด ในการตรวจสอบจุดยุติของการวิเคราะห์อินดิเคเตอร์ที่สำคัญ ส่วนใหญ่เป็นพวกสีอ่อนประเภทสารอินทรีย์ และสามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะและเปลี่ยนแปลงสีได้ชัดเจน อินดิเคเตอร์ประเภทนี้เรียกว่า *metachromatic indicator* ปกติแล้วอินดิเคเตอร์จะมีสมบัติเป็นกรดอ่อนและแตกตัวได้ในช่วง pH ต่าง ๆ กัน คล้ายกับปฏิกิริยากรด-เบส

ในการไทเทรตระหว่างโลหะของ แคลเซียมและแมกนีเซียม กับ EDTA นิยมใช้ Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ ในการไทเทรตควรปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 8-10 จะทำให้ Eriochrome Black-T ( $\text{HIn}^{2-}$ ) มีสีน้ำเงิน เช่น การไทเทรต แมกนีเซียม กับ EDTA ที่ pH 10



#### ปฏิกิริยาที่จุดยุติ



Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้กันมากในการไทเทรตในระบบนี้เนื่องจากสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้หลายชนิด (มากกว่า 24 ชนิด) ในการไทเทรต  $\text{H}^{2+}$  กับ EDTA โดยใช้ Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ แต่มีข้อจำกัด คือ อินดิเคเตอร์สลายตัวง่ายเมื่อเตรียมอยู่ในรูปของสารละลาย

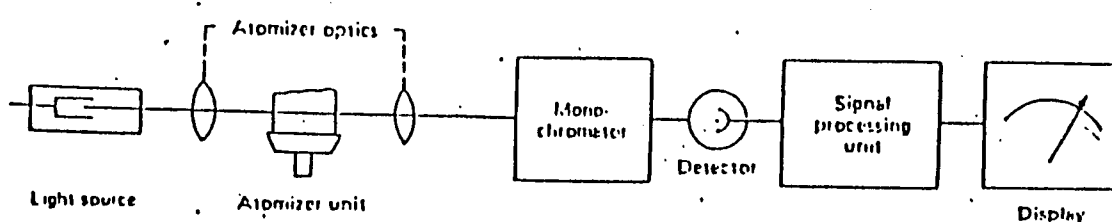
ตารางที่ 2.2 การใช้ Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ไทเทรต  $\text{H}^{2+}$  กับ EDTA

| ไอออนของโลหะ                                                                     | สภาวะของการทดลอง                        |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ | pH 10                                   |
| $\text{Ca}^{2+}$                                                                 | pH 10 (มี $\text{Mg}^{2+}$ )            |
| rare earth                                                                       | pH 8-9, tartate                         |
| $\text{Sc}^{3+}$                                                                 | pH 7-8, tartate                         |
| $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ag}^+$    | pH 10, ใช้ $\text{Mg}^{2+}$ เป็นไทแทนท์ |
| $\text{Cu}^{2+}$ และ rare earth                                                  | สำหรับการไทเทรตย้อนกลับ                 |

## 2.2 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

เทคนิคทาง AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง โดยวิเคราะห์ธาตุในเชิงปริมาณ วิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมมากวิธีหนึ่ง เพราะเป็นเทคนิคที่ ให้ความเที่ยงตรง ความแม่นยำ มีสภาพไวสูง และเป็นเทคนิคที่เฉพาะดีมาก ประกอบกับค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ก็ไม่สูงนัก ดังนั้นห้องปฏิบัติการ วิเคราะห์ที่กักสมัย โดยทั่วไปจะมีเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีติดเครื่องอยู่ด้วยเสมอ ความสามารถของการวิเคราะห์นี้สูงมาก เพราะสามารถใช้วิเคราะห์ธาตุต่างๆ ได้ถึง 67 ธาตุ ซึ่งนับว่ามากพอสมควรสำหรับเครื่องมือเพียงอย่างเดียวทำให้การใช้งานเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

✓ เทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟที่เหมาะสม สารตัวอย่างจะต้องเป็นสารละลายที่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว ไม่มีสารแขวนลอยอยู่ ตัวทำละลายจะเป็นน้ำหรือ สารอินทรีย์ก็ได้



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างส่วนประกอบของเครื่อง AAS

1. แหล่งกำเนิดแสง (light source) แหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นชนิด ไลน์-เรดิเอชัน-ไลท์ (line-radiation light) อะตอมมิกแอบซอร์พชันนิยมใช้มากคือ hollow cathode lamp

2. ส่วนที่ทำให้เกิดอะตอมอิสระ (atomizer unit) จะประกอบด้วยนิวบิลด์เซอร์ (nebulizer) และเบิร์เนอร์ (burner) ในอะตอมมิกแอบซอร์พชันที่นิยมใช้กันมากคือแบบ ลามินา-ฟลว์ (laminar-flow)

3. ส่วนที่กั้นน้ำที่แยกแสง (monochromator) ที่ใช้ในอะตอมมิกแอบซอร์พชันเป็นแบบ เกรตติง (grating) โดยทั่วไปมีประมาณ 500-3000 ช่องต่อมิลลิเมตร

4. ส่วนที่ทำหน้าที่รับสัญญาณ (detector) ส่วนใหญ่เป็นหลอดมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube) จะทำหน้าที่ขยายสัญญาณที่ได้รับได้

5. ส่วนอ่านสัญญาณ (read out) สัญญาณไฟฟ้าจากหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ จะถูก แปลเป็นการกระดิกของเข็มบนหน้าปัดหรืออ่านออกมาเป็นตัวเลข (digital display) อาจจะอ่านเป็นค่า แอบซอร์พชันหรือความเข้มอื่น