แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3

เนื้อหาประจำบท

คุณลักษณะของการไทเทรต

จุดสมมูล จุดยุติ และการหาจุดยุติ

สารละลายมาตรฐาน

หลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการวัดปริมาตร

ชนิดของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในวิธีปริมาตรวิเคราะห์

ชนิดของการไทเทรตและการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. สามารถอธิบายคุณลักษณะของการไทเทรตได้
2. สามารถอธิบายและบอกจุดสมมูล จุดยุติ ของการไทเทรตได้
3. สามารถเลือกใช้สารละลายมาตรฐานได้อย่างถูกต้อง
4. สามารถอธิบายหลักการและทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการวัดปริมาตรได้
5. สามารถบอกชนิดและเขียนปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในวิธีปริมาตรวิเคราะห์ได้
6. สามารถปฏิบัติการไทเทรตและการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบสื่อการสอน
3. หลังการบรรยายทฤษฎี อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร ตำรา และสื่ออื่น ๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากกความตั้งใจ การซักถาม และตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

.

บทที่ 3
การวิเคราะห์โดยปริมาตร
(Volumetric Analysis)

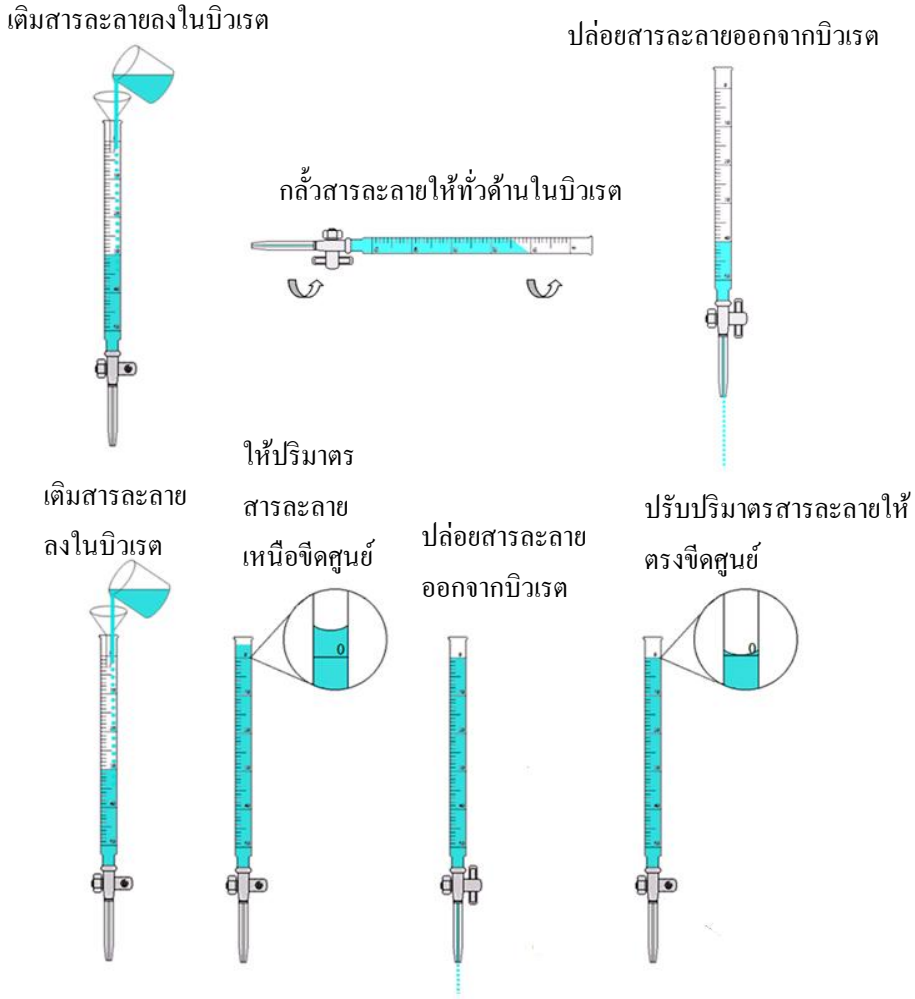
การวิเคราะห์โดยปริมาตรเป็นการวิเคราห์เชิงปริมาณโดยการวัดปริมาตร ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้มากในการหาปริมาณของสารต่าง ๆ เช่น กรด เบส โลหะ ไอออนต่าง ๆ สารออกซิแดนท์ สารรีดักแตนท์ และสารอื่น ๆ ซึ่งเทคนิคที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายสำหรับการวิเคราะห์โดยปริมาตร คือ การไทเทรต (titration) โดยการนำสารละลายตัวอย่างมาทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน แล้ววัดปริมาตรของสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารสะลายตัวอย่าง การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ใช้อุปกรณ์เครื่องแก้วพื้นฐานทั่วไป และให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องและความแม่นยำสูง และใช้เวลาในการวิเคราะห์เร็ว ในบทนี้จะกล่าวถึง คุณลักษณะของการไทเทรต จุดสมมูล จุดยุติ และการหาจุดยุติ สารละลายมาตรฐาน หลักการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ ชนิดของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในวิธีปริมาตรวิเคราะห์ และชนิดของการไทเทรตและการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์ ซึ่งการวิเคราะห์โดยปริมาตรนิยมใช้ในการหาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ในงานประจำมากกว่าการวิเคราะห์โดยน้ำหนัก เนื่องจากในกระบวนการวิเคราะห์สามารถทำได้อย่างรวดเร็วและสะดวกกว่า แต่อาจจะมีความถูกต้องและความแม่นยำน้อยกว่าการวิเคราะห์โดยน้ำหนักบ้างเล็กน้อย นอกจากนี้การวิเคราะห์โดยปริมาตรยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางในงานวิเคราะห์ทางด้านเคมี อุตสาหกรรม การเกษตร เภสัชกรรม สิ่งแวดล้อม เป็นต้น

คุณลักษณะของการไทเทรต

การไทเทรต (titration) เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือสารละลายตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐาน (standard solution) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดยทั่วไปนิยมให้สารละลายมาตรฐานอยู่ในบิวเรตและเรียกสารละลายนี้ว่า ไทแทรนต์ (titrant) ส่วนสารละลายที่อยู่ในขวดรูปชมพู่เรียกว่า ไทแทรนด์ (titrand) ในขณะที่ทำการไทเทรตให้ใช้นิ้วมือข้างซ้ายจับก็อกปิดเปิดของบิวเรต โดยบิวเรตจะถูกยึดไว้ด้วยแคลมป์จับและขาตั้ง และใช้มือขวาจับขวดรูปชมพู่ ก่อนทำการไทเทรตให้อ่านปริมาตรของสารละลายภายในบิวเรตต์ ปริมาตรที่อ่านได้นี้เป็นปริมาตรเริ่มต้น เปิดก็อกบิวเรตปล่อยให้สารละลายไหลออกจากบิวเรตโดยการใช้นิ้วมือข้างซ้าย ลงในขวดรูปชมพู่ที่ทำการเขย่าตลอดเวลา เมื่อใกล้ถึงจุดยุติให้ปล่อยสารละลายไหลช้า ๆ ที่ละหยด พร้อมกับ

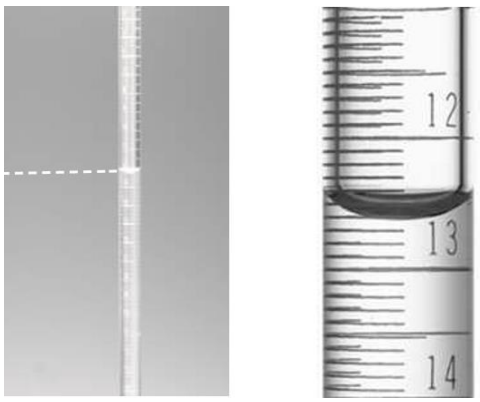
ฉีดน้ำล้างสารละลายที่ติดตามคอขวดรูปชมพู่ให้ไหลลงไปรวมกัน ทำการไทเทรตต่อไปจนกระทั่งถึงจุดยุติ แล้วอ่านปริมาตรของสารละลายในบิวเรต ซึ่งเป็นปริมาตรสุดท้ายของสารละลายที่ใช้ในการไทเทรต ผลต่างของปริมาตรทั้งสองก็คือ ปริมาตรของสารละลายทั้งหมดที่ใช้ในการไทเทรต การจับบิวเรตขณะทำการไทเทรตแสดงดังภาพประกอบที่ 3.1 สำหรับการเตรียมบิวเรตก่อนจะนำมาใช้งานจะต้องทำการตรวจสอบความสมบูรณ์เรียบร้อยก่อน เช่น ปลายบิวเรตอุดตัน แตกร้าวหรือไม่ ก็อกปิดเปิดทำงานได้ปกติไม่มีสารละลายรั่วซึมออกมา เป็นต้น โดยขั้นตอนการทำความสะอาดบิวเรตก่อนนำมาใช้งานแสดงดังภาพประกอบที่ 3.2 และวิธีการอ่านปริมาตรสารละลายในบิวเรตให้ได้ปริมาตรที่ถูกต้องยิ่งขึ้น ทำได้โดยตัดกระดาษสีขาวให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า และนำกระดาษสีดำรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้ามาปิดทับตรงกลาง ใช้กระดาษนี้ไปทาบกับบิวเรตและให้ส่วนโค้งต่ำสุดของสารละลายภายในบิวเรตทับกับขีดสีดำของกระดาษแล้วจึงอ่านปริมาตร แสดงดังภาพประกอบที่ 3.3 (ชูติมา ศรีวิบลูย์, 2549 : 117)

ภาพประกอบที่ 3.1 ตัวอย่างการจับบิวเรตขณะทำการไทเทรต
ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 42)



ภาพประกอบที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมบิวเรต

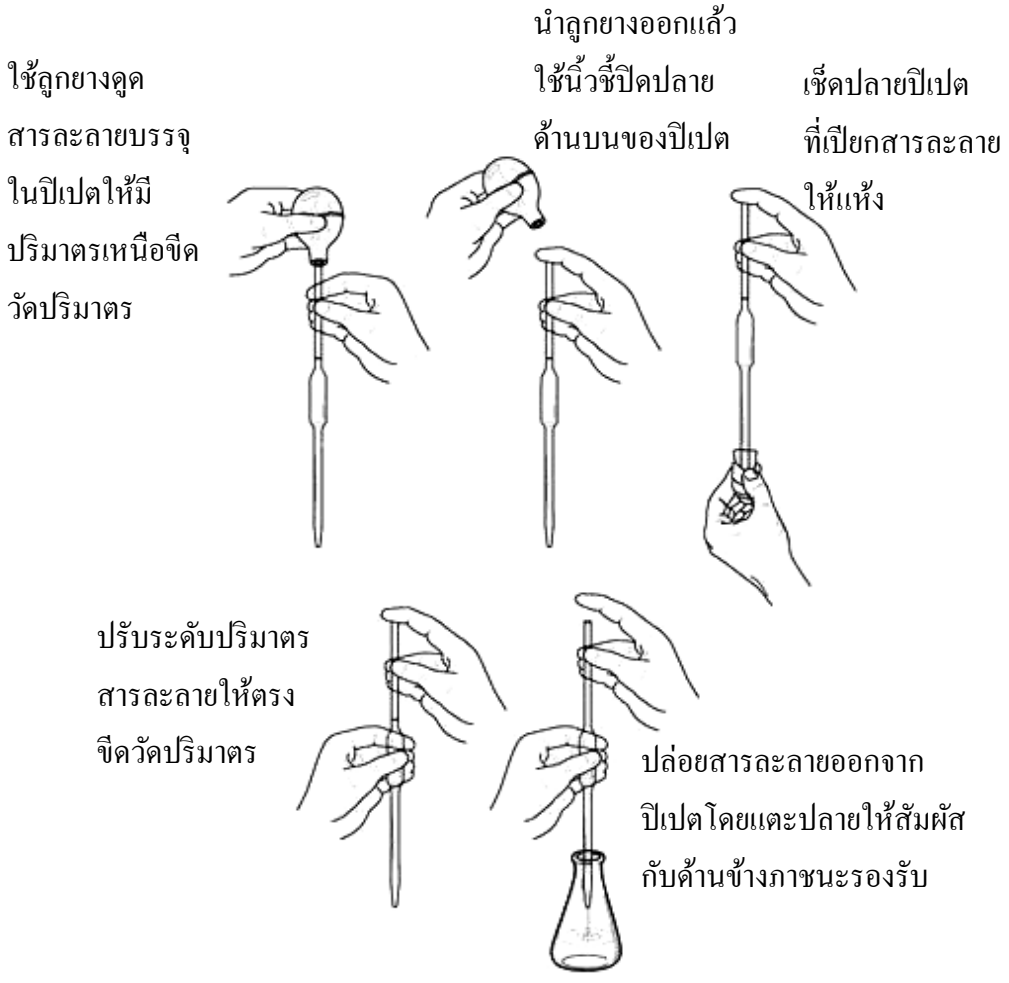
ที่มา : คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ์ (2558 : 54)



ภาพประกอบที่ 3.3 การอ่านปริมาตรของสารละลายในบิวเรต

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 39)

การใช้ปิเปต (pipette) เป็นเครื่องแก้ววัดปริมาตรที่ใช้สำหรับถ่ายเทสารละลายจากภาชนะหนึ่งไปยังภาชนะอื่น เช่น การดูดสารละลายจากขวดวัดปริมาตรด้วยปิเปตและปล่อยสารละลายจากปิเปตลงในบีกเกอร์ เป็นต้น การใช้ปิเปตดูดสารละลายให้จุ่มปิเปตลงในสารละลายแล้วดูดสารละลายด้วยลูกยางเพียงเล็กน้อย กลั้วสารละลายให้เปียกทั่วภายในปิเปต เพื่อเป็นการล้างปิเปตด้วยสารละลาย ปล่อยสารละลายที่ใช้กลั้วทิ้งไป ทำการดูดสารละลายขึ้นมาตามปิเปตใหม่จนสารละลายอยู่เกินขีดวัดปริมาตรใช้นิ้วชี้อุดปลายด้านบนของปิเปต เพื่อไม่ให้สารละลายไหลออก นำปิเปตออกจากสารละลายพร้อมกับเช็ดด้วยกระดาษทิชชูตรงบริเวณ ส่วนปลายที่เปียกสารละลายให้แห้ง ปรับปริมาตรของสารละลายให้ลดลงถึงขีดวัดปริมาต หรือปริมาตรที่ต้องการ วิธีการใช้งานปิเปตแสดงดังภาพประกอบที่ 3.4 (พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒนกุล, 2551 : 56-57)



ภาพประกอบที่ 3.4 วิธีการใช้งานปิเปต
ที่มา : คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ์ (2558 : 51)

จุดสมมูล จุดยุติ และการหาจุดยุติ

จุดสมมูล (equivalence point) คือ จุดที่สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างทำปฏิกิริยาพอดีกัน โดยจุดสมมูลส่วนใหญ่แล้วถ้าสังเกตด้วยตาเปล่าจะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของสาร ส่วนจุดยุติ (end point) คือ จุดที่อินดิเคเตอร์เกิดการเปลี่ยนสี ซึ่งเป็นจุดที่จะยุติการไทเทรต หากเลือกใช้อินดิเคเตอร์ได้เหมาะสม จุดยุติควรจะใกล้เคียงหรือเป็นจุดเดียวกับจุดสมมูล ดังนั้นการเลือกใช้อินดิเคเตอร์ให้เหมาะสมเป็นสิ่งสำคัญที่จะมีผลต่อความถูกต้องของการไทเทรต ในทางปฏิบัติถือว่าจุดยุติเป็นจุดเดียวกันกับจุดสมมูล ปริมาตรที่แตกต่างกันระหว่างจุดยุติจากจุดสมมูลเรียกว่า ความผิดพลาดของไทเทรต (titration error) ซึ่งค่านี้สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 (ประสิทธิ์ มุกดา, 2547 : 41)

$$\%\text{titration error} = (V_{endpt} - V_{eqpt})/V_{endp}t \times 100\% \qquad (3.1)$$

เมื่อ V_{endpt} คือ ปริมาตรที่ใช้เมื่อถึงจุดยุติ ส่วน V_{eqpt} คือปริมาตรที่ใช้เมื่อถึงจุดสมมูล

การหาจุดยุติ สามารถทำได้โดยการอาศัยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น (reactant) หรือ สารผลิตภัณฑ์ (product) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งการหาจุดยุติสามารถทำได้ 2 วิธี ดังนี้ (ชูติมา ศรีวิบลูย์, 2556 : 277-279)

1. การสั่งเกตด้วยตาเปล่า (visual observetion) โดยทั่วไปแล้วการหาจุดยุติของการไทเทรตนิยมสังเกตด้วยตาเปล่า ซึ่งอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายที่เกิดขึ้นใกล้จุดสมมูลของการไทเทรต การเปลี่ยนสีของสารละลายเกิดจากการเติมอินดิเคเตอร์โดยจะเกิดปฏิกิริยาเฉพาะซึ่งอินดิเคเตอร์ที่เติมลงไปจะมีสมบัติต่างกัน ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่ใช้ในการไทเทรต สามารถแบ่งอินดิเคเตอร์ได้ตามชนิดของปฏิกิริยาดังนี้

อินดิเคเตอร์กรด-เบส เป็นกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ซึ่งจะมีสีต่างกันเมื่ออยู่ในรูปกรดและเบสเขียนปฏิกิริยาทั่วไปได้ดังนี้

$$\underset{\text{รูปกรด}}{Hln} \longrightarrow \underset{\text{รูปเบส}}{H^+ + ln^-}$$

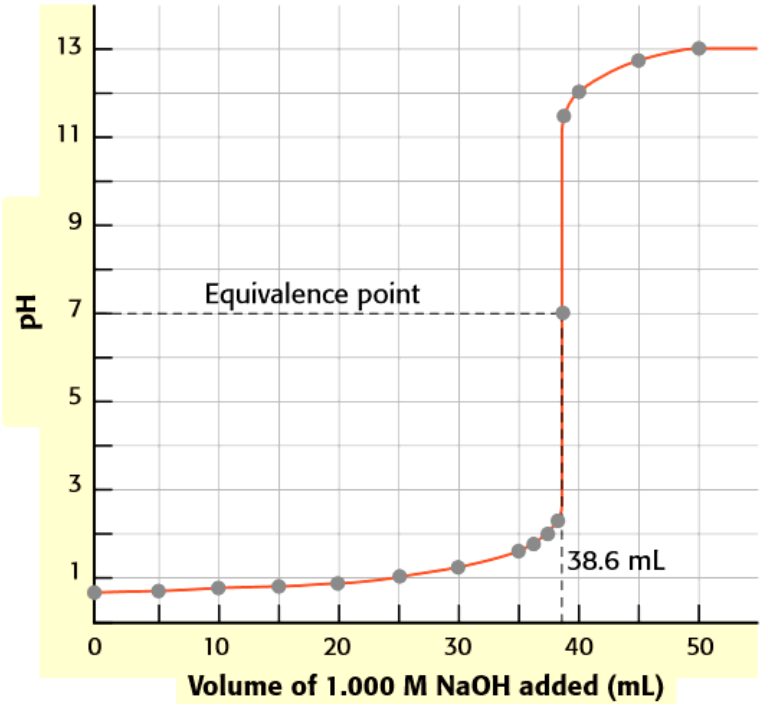
อินดิเคเตอร์ประเภทนี้ต้องเป็นกรดหรือเบสที่อ่อนกว่าไทแทรนต์ นั่นคืออินดิเคเตอร์ต้องไม่ทำปฏิกิริยากับไทแทรนต์ จนกว่าปฏิกิริยาที่ต้องการเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว การเลือกใช้อินดิเคเตอร์ขึ้นกับ pH ของสารละลายที่จุดสมมูลของปฏิกิริยา เช่น ในการไทเทรตที่จุดสมมูลมี pH เท่ากับ 8

อินดิเคเตอร์ที่เลือกใช้ควรมีช่วงการเปลี่ยนสีที่ pH ประมาณหรือใกล้เคียง 8 เช่น ฟีนอฟทาลีน ที่เปลี่ยนสีในช่วง 8.3 -10.0 เป็นต้น ตัวอย่างการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์แสดงดังภาพประกอบที่ 3.5

ภาพประกอบที่ 3.5 การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ในสภาวะที่ค่า pH แตกต่างกัน

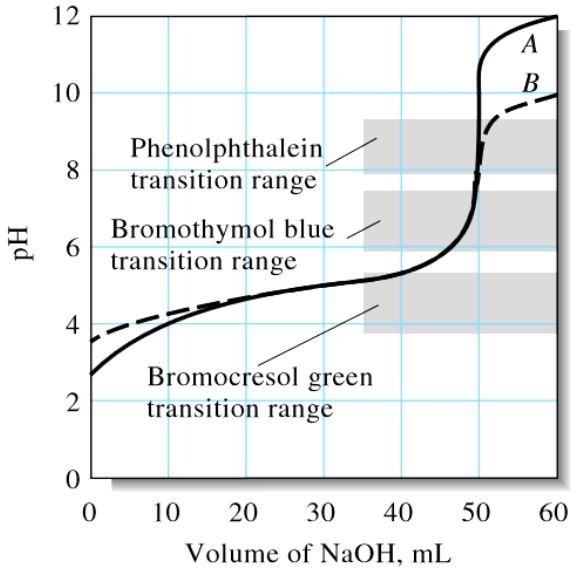
ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 42)

2. การใช้เครื่องมือในการหาจุดยุติ ในบางครั้งการวิเคราะห์โดยการไทเทรตไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ ดั้งนั้นการใช้เครื่องมือหาจุดยุติโดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือของสารผลิตภัณฑ์ แล้วนำผลการไทเทรตที่ได้ไปเขียนกราฟเทียบกับปริมาตรของไทแทรนต์จะทำให้ทราบจุดยุติได้ชัดเจน สำหรับคุณสมบัติทางฟิสิกส์ที่ใช้ในการหาจุดยุติของการไทเทรต ได้แก่ คุณสมบัติการดูดกลืนแสง และคุณสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น และตัวอย่างกราฟแสดงจุดสมมูลของปฏิกิริยาของการไทเทรตระหว่างกรดแก่กับเบสแก่แสดงดังภาพประกอบที่ 3.6 และอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่แสดงดังภาพประกอบที่ 3.7



ภาพประกอบที่ 3.6 กราฟการไทเทรตระหว่าง 1.00M NaOH กับ HCl

ที่มา : Myers, T.R., Oldham, K.B. & Tocci, S. (2006 : 569)



ภาพประกอบที่ 3.7 อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตกรดแก่กับเบสแก่

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 335)

สารละลายมาตรฐาน

สารละลายมาตรฐาน (standard solution) คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นและองค์ประกอบที่แน่นอนเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยสารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรตควรมีสมบัติดังนี้ (ประสิทธิ์ มุกดา, 2547 : 40-41; อภิชัย ศิวประภากร, 2551 : 53)

1. มีความเสถียรสูง ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ
2. ทำปฏิกิริยากับสารละลายตัวอย่างได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์
3. ทำปฏิกิริยาจำเพาะเจาะจง (selective) กับสารละลายตัวอย่าง
4. ทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย
5. ละลายได้ดีในระบบการวิเคราะห์
6. มีความบริสุทธิ์สูง (99.5%) ขึ้นไป
7. ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบในโมเลกุลและไม่ดูดความชื้น

สารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการไทเทรตมี 2 ชนิด ได้แก่ สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ และสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ การเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นที่ถูกต้องแน่นอน เพื่อใช้สำหรับทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างสามารถทำได้ 2 วิธีดังนี้ (ธนากร เปลื้องกลาง, 2550 : 109)

1. วิธีตรงหรือเรียกว่าการเตรียมสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ โดยเตรียมจากการชั่งสารที่จะใช้ทำเป็นสารละลายมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์ให้ได้น้ำหนักและปริมาตรที่แน่นอนอย่างละเอียด จากนั้นละลายในตัวทำละลายให้มีปริมาตรตามที่ต้องการพอดีในขวดวัดปริมาตร ซึ่งเครื่องแก้วหรือเครื่องมือที่ใช้ควรเป็นชนิด Class A ที่ผ่านการสอบเทียบแล้วจากนั้นจึงคำนวณค่าความเข้มข้นที่แน่นอนจากการชั่งน้ำหนักที่ได้และจากปริมาตรที่เตรียมขึ้น ซึ่งคุณสมบัติของสารละลายมาตรฐานปฐมภูมินั้นจะต้องเตรียมจากสารที่มีความบริสุทธิ์สูงหากเป็นไปได้ควรสอบกลับได้ถึงหน่วย SI และเมื่อเตรียมเป็นสารละลายแล้วจะได้สารที่มีความเสถียรสูงเก็บรักษาได้นานโดยที่ความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลง

2. วิธีอ้อมหรือเรียกว่าการเตรียมสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิ โดยการเตรียมสารละลายอย่างหยาบ ๆ ซึ่งไม่สามารถชั่งและเตรียมให้ได้ความเข้มข้นที่แน่นอนได้ทันที สามารถหาความเข้มข้นที่แน่นอนได้โดยนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ หรือเรียกว่าเป็นการเทียบค่าความเข้มข้น (standardize) กับสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิมักมีระดับความบริสุทธิ์หรือเสถียรภาพต่ำกว่าสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ

หลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการวัดปริมาตร

การไทเทรตเป็นวิธีพื้นฐานในการหาปริมาณโดยการวัดปริมาตรและอาศัยพื้นฐานของปฏิกิริยาเกี่ยวกับ ปริมาณสัมพันธ์ ปริมาณที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน และความสามารถในการหาจุดสมมูลได้อย่างเหมาะสม ซึ่งในการวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยการวัดปริมาตร มีหลักในการปฏิบัติดังนี้ (ชูติมา ศรีวิบลูย์, 2549 : 121)

1. ไทแทรนต์ที่ใช้ไม่ควรมีปริมาณน้อยเกินไป เพราะอาจมีความคลาดเคลื่อนจากการอ่านบิวเรต

2. ตัวอย่างไม่ควรมีปริมาณน้อยเกินไป เพราะโอกาสจะเกิดความคลาดเคลื่อนจากการชั่งมีสูง

3. ตัวอย่างไม่ควรมีปริมาณมากเกินไป จนเกินปริมาณไทแทรนต์ที่มีอยู่ในบิวเรต ทำให้ต้องเติม ไทแทรนต์ลงในบิวเรตอีก ซึ่งเป็นการไม่สะดวกและอาจก่อให้เกิดข้อผิดพลาดจากการอ่านปริมาตรได้

4. ความเข้มข้นของไทแทรนต์ควรเหมาะสม เมื่อนำไปไทเทรตกับตัวอย่าง ปริมาตรที่ใช้ไม่ควรมากหรือน้อยเกินไป

5. การหาจุดยุติควรได้จากการทำไทเทรตโดยตรง ในกรณีหาอินดิเคเตอร์เหมาะสมไม่ได้หรือปฏิกิริยาเกิดช้ามาก อาจใช้วิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration)

6. ควรทำอินดิเคเตอร์แบล็งค์ (indicator blank) ด้วยแล้วนำปริมาตรของแบล็งค์ไปลบออกจากปริมาตรไทแทรนต์ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวอย่าง แต่ถ้าวิธีการที่ใช้หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานเป็นวิธีการเดียวกับที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ความผิดพลาดจากการใช้อินดิเคเตอร์ที่เกิดขึ้นในการไทเทรตจะหักลบกันพอดี กรณีนี้ไม่ต้องทำอินดิเคเตอร์แบล็งค์

7. ควรทำการทดลองให้ได้ผลใกล้เคียงกันมากที่สุดอย่างน้อย 3 ค่า แล้วคำนวณผลที่ได้ตามหลักสถิติ

ชนิดของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในวิธีปริมาตรวิเคราะห์

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นสำหรับการวิเคราะห์โดยปริมาตรมีหลายประเภทขึ้นอยู่กับชนิดของการไทเทรต ซึ่งสามารถจำแนกได้ดังนี้

1. แบ่งตามการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน สามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ดังนี้ (นงนิตย์ มรกต, 2541 : 98)

1.1 ประเภทที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่มีการรวมตัวกับไอออนต่าง ๆ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของไอออนที่ทำปฏิกิริยากัน

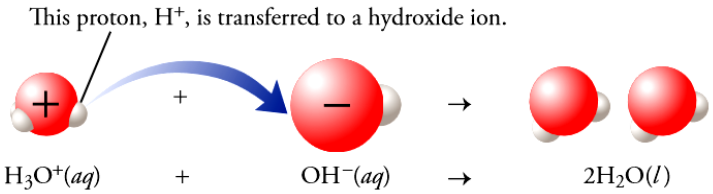
1.2 ประเภทที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือเรียกสั้น ๆ ว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาที่มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยสารที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน ส่วนสารที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน

2. แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ สามารถแบ่งได้ 4 ประเภท ดังนี้

2.1 ปฏิกิริยากรด-เบส

การไทเทรตด้วยปฏิกิริยากรด-เบส (acid-base titration หรือ neutralization titration) สามารถใช้ในการหาปริมาณได้กับสารที่มีคุณสมบัติเป็นกรด-เบส ทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานกรดแก่หรือเบสแก่ สามารถเขียนปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 3.2 และภาพประกอบที่ 3.8

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad (3.2)$$



ภาพประกอบที่ 3.8 ปฏิกิริยากรด-เบส

ที่มา : Bishop, M. (n.d. : 182)

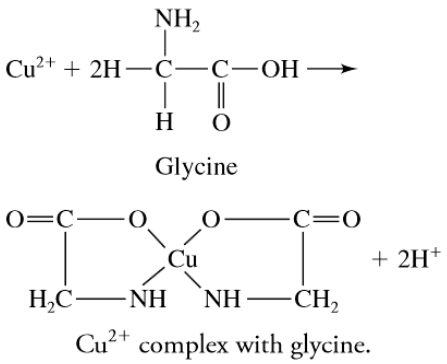
2.2 ปฏิกิริยาการตกตะกอน

การไทเทรตแบบตกตะกอน (Precipitation titration) เมื่อไทแทรนต์ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์ในตัวอย่าง เกิดเป็นตะกอนที่มีค่าการละลายต่ำ เช่น การไทเทรตระหว่างสารละลาย NaCl กับสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$ จะเกิดตะกอนสีขาวของ AgCl ที่มีค่าการละลายต่ำ ดังสมการที่ 3.3

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \longrightarrow AgCl(s) \qquad (3.3)$$

2.3 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การไทเทรตด้วยปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexometric titration หรือ complex-formation titration) เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะ ซึ่งเป็นสารที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรและละลายน้ำได้ดี เช่น การไทเทรตระหว่าง Ca^{2+} กับ EDTA ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังภาพประกอบที่ 3.9

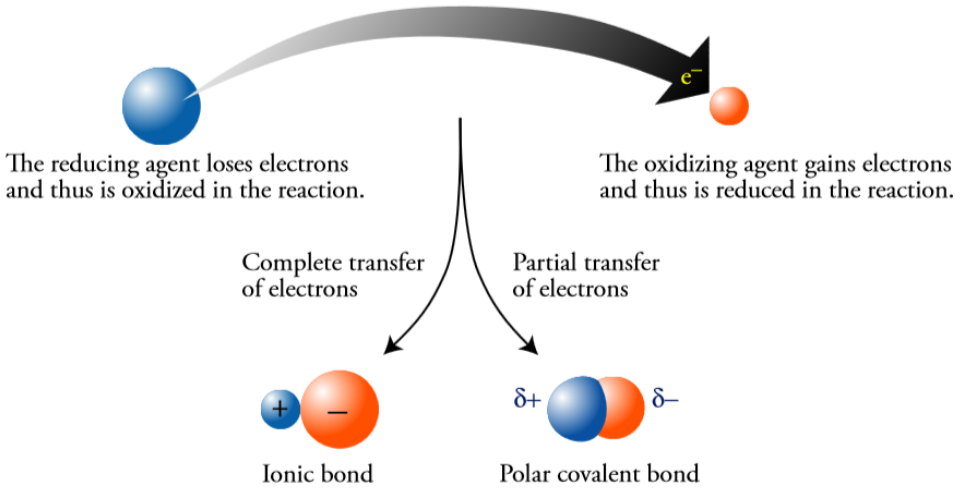


ภาพประกอบที่ 3.9 สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} กับ ไกลซีน

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 401)

2.4 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์

การไทเทรตของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ (Oxidation-reduction titration หรือ Redox titration) จะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนของสารที่ต้องการวิเคราะห์กับไทแทรนต์ สารที่นิยมนำมาใช้เป็นไทแทรนต์ เช่น $KMnO_4$ หรือ $Na_2S_2O_3$ เป็นต้น ตัวอย่างปฏิกิริยารีดอกซ์แสดงดังภาพประกอบที่ 3.10



ภาพประกอบที่ 3.10 ปฏิกิริยารีดอกซ์

ที่มา : Bishop, M. (n.d. : 211)

ชนิดของการไทเทรตและการคำนวณทางปริมาตรวิเคราะห์

ชนิดของการไทเทรตสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ การไทเทรตแบบโดยตรง (direct titration) การไทเทรตแบบโดยอ้อม (indirect titration) และการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) ซึ่งการไทเทรตแต่ละแบบมีการคำนวณที่เกี่ยวข้องดังนี้ (ปิยะเนตร จันทร์ถิระติกุล, 2557 : 72-75)

1. การไทเทรตแบบโดยตรง

การไทเทรตแบบโดยตรง เป็นวิธีที่ไทแทรนต์ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์โดยตรง โดยนำสารละลายตัวอย่าง (A) ที่ทราบปริมาตรไปไทเทรตมาทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐาน (B) ซึ่งทำหน้าที่เป็นไทแทรนต์ และมีอินดิเคเตอร์สำหรับบ่งบอกจุดยุติ ดังปฏิกิริยา

$$A + B \longrightarrow P$$

2. ไทเทรตแบบโดยอ้อม

การไทเทรตแบบโดยอ้อม เป็นวิธีที่ใช้ปฏิกิริยาเบื้องต้นโดยสารที่ต้องการวิเคราะห์ (A) ที่ทราบปริมาตร มาทำปฏิกิริยากับสารละลายชนิดหนึ่ง (B) ที่ทราบปริมาณมากเกินพอ เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ (C) หลังจากนั้น ทำการไทเทรตผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลายมาตรฐาน (D) ซึ่งทำหน้าที่เป็นไทแทรนต์และมีอินดิเคเตอร์สำหรับบ่งบอกจุดยุติ ดังปฏิกิริยา

$$A + B \text{ (มากเกินพอ)} \longrightarrow C$$
$$C + D \text{ (ไทแทรนต์)} \longrightarrow P$$

3. การไทเทรตแบบย้อนกลับ

การไทเทรตแบบย้อนกลับ นี้จะใช้ในกรณีที่ไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติหรือไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ การไทเทรตแบบย้อนกลับ ทำได้โดยนำสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ (A) ที่ทราบปริมาตร มาทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐานชนิดที่ 1 (B) ที่ทราบทั้งปริมาตรและความเข้มข้น โดยเติมลงไปให้มากเกินพอ สารละลายมาตรฐานนี้ส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์จนหมด จากนั้นทำการไทเทรตส่วนที่เหลือของสารละลายมาตรฐานนี้กับสารละลายมาตรฐานชนิดที่ 2 (C) จะทำให้ทราบปริมาณของสารละลายมาตรฐานชนิดที่ 1 ที่เหลืออยู่ จำนวนโมลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (A) ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายมาตรฐานชนิดที่ 1 (B) หาได้จากจำนวนโมลของสารละลายมาตรฐาน B ที่เติมลงไปลบด้วยจำนวนโมลของสารละลายมาตรฐาน B ที่เหลือ ดังปฏิกิริยา

$$A + B \text{ (มากเกินพอ)} \longrightarrow \text{product}$$
$$B \text{ (ที่เหลือ)} + C \text{ (ไทแทรนต์)} \longrightarrow \text{product}$$

ตัวอย่างที่ 3.1 ในการหาปริมาณของ $NaHCO_3$ โดยชั่งตัวอย่างมา 0.512 g ละลายตัวอย่างแล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน H_2SO_4 เข้มข้น 0.1000 M พบว่าที่จุดยุติใช้สารละลายมาตรฐานไป 10.20 mL จงคำนวณหาร้อยละของ $NaHCO_3$ ที่มีในตัวอย่าง (MW $NaHCO_3$ = 84)
ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

$$2\,NaHCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

จากปฏิกิริยาพบว่า $NaHCO_3$ ทำปฏิกิริยากับ H_2SO_4 ในอัตราส่วน 2:1
ดังนั้นจำนวนโมลของ H_2SO_4 ที่ทำปฏิกิริยากับ $NaHCO_3$ ในตัวอย่าง

$= (0.1000 \times 10.20)/1000 = 0.00102$ mol

ดังนั้นจำนวนโมลของ $NaHCO_3$ ในตัวอย่าง $= 0.00102 \times 2$ M $= 0.00204$ mol

คิดเป็นกรัมได้ $= 0.00204 \times 84 = 0.17$ g

ดังนั้นตัวอย่าง 0.512 g ประกอบด้วย $NaHCO_3$ 0.17 g

ตัวอย่าง 100 g ประกอบด้วย $NaHCO_3 = (0.17 \times 100)/ 0.512 = 33.20$

ดังนั้นตัวอย่างนี้มีความบริสุทธิ์ 33.20%

ตัวอย่างที่ 3.2 จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย $BaCl_2$ ในหน่วยโมลาร์ โดยการไทเทรตกับ Na_2SO_4 0.5000 g ที่มีความบริสุทธิ์ 95% พบว่าที่จุดยุติใช้สารละลาย $BaCl_2$ ไป 40.0 mL

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

เนื่องจากของแข็ง Na_2SO_4 มีความบริสุทธิ์ 95% ดังนั้นถ้าชั่งตัวอย่าง 0.5000 g จะมี Na_2SO_4

$= (0.5 \times 95) /100 = 0.475$ g

จำนวนโมลของสาร $= 0.475/142 = 0.00334$ mol

จากปฏิกิริยาพบว่า Ba^{2+} เกิดปฏิกิริยากับ SO_4^{2-} ด้วยอัตราส่วน 1:1
ดังนั้นจำนวนโมลของ $BaCl_2$ ที่ทำปฏิกิริยาจึงเท่ากับ 0.00334 mol
ในสารละลาย $BaCl_2$ ปริมาตร 40 mL มีเนื้อสาร 0.00334 mol
ในสารละลาย $BaCl_2$ ปริมาตร 1000 mL มีเนื้อสาร $(0.00334 \times 1000)/40 = 0.0835$

ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลาย $BaCl_2$ เท่ากับ 0.0835 M

สรุป

การวิเคราะห์โดยปริมาตร เป็นวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการวัดปริมาตรของสารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานที่ทำปฏิกิริยาพอดีกัน ซึ่งจุดที่สารทำปฏิกิริยาพอดีกันเรียกว่า จุดสมมูล โดยปกติแล้วจุดสมมูลจะไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ดังนั้นจึงมีการเติมอินดิเคเตอร์ลงไปเพื่อให้สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเมื่อสารทำปฏิกิริยาพอดีกัน โดยสังเกตุจากการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์และเรียกจุดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสีว่า จุดยุติ สำหรับสารมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์มี 2 ชนิด คือ สารมาตรฐานปฐมภูมิ เป็นสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นและองค์ประกอบที่แน่นอน และสารมาตรฐานทุติยภูมิ เป็นสารละลายมาตรฐานที่ก่อนนำไปใช้ในการไทเทรตต้องทำการหาความเข้มข้นที่แน่นอน โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิก่อนส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์โดยปริมาตรสามารถแบ่งเป็น 4 ชนิด คือ ปฏิกิริยากรด-เบส ปฏิกิริยาการตกตะกอน ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งการไทเทรตนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ การไทเทรตแบบตรง เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยให้สารตัวอย่างทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารละลายมาตรฐาน การไทเทรตแบบอ้อม เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยการเติมสารที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนลงไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างในปริมาณมากเกินพอ จากนั้นไทเทรตหาปริมาณที่เหลือของสารที่เติมลงไปด้วยสารละลายมาตรฐาน และ การไทเทรตแบบย้อนกลับ นี้จะใช้ในกรณีที่ไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติหรือไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้

คำถามท้ายบทที่ 3

1. Titrant กับ Titrand คืออะไร และเกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์โดยปริมาตรอย่างไรอธิบาย
2. จงบอกความแตกต่างของจุดสมมูลกับจุดยุติ
3. สารละลายมาตรฐานปฐมภูมิและสารละลายมาตรฐานทุติยภูมิมีคุณสมบัติแตกต่างกันอย่างไร
4. จงอธิบายหลักการวิเคราะห์โดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์มาพอสังเขป
5. ให้ยกตัวอย่างการไทเทรตแบบตกตะกอนอย่างน้อย 2 ตัวอย่าง
6. การไทเทรตแบบโดยตรงกับการไทเทรตแบบอ้อมแตกต่างกันอย่างไร
7. การไทเทรตแบบย้อนกลับควรเลือกวิธีนี้วิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างในกรณีเช่นใด
8. ในการหาปริมาณคลอไรด์ในตัวอย่าง (ในหน่วย %w/w) โดยนำสารตัวอย่าง 0.485 g มาไทเทรตด้วย สารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรต เข้มข้น 0.1060 M ปริมาตร 37.8 mL
9. จงหาปริมาณ H_2S ในหน่วย mg/L ในตัวอย่างน้ำกร่อย 100 mL โดยนำน้ำตัวอย่างมาไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.0131 M ปริมาตร 8.75 mL
10. วิตามินซี ($C_6H_8O_6$) ทำปฏิกิริยากับไตรไอโอไดด์ (I_3^-) เกิดปฏิกิริยาดังสมการ

    $C_6H_8O_6 + I_3^- \longrightarrow C_6H_6O_6 + 3I^- + 2H^+$

    จงคำนวณหาความเข้มข้นของวิตามินซี (ในหน่วย %w/w) ในตัวอย่างยา 0.4242 g โดยในการไทเทรต ใช้สารละลายไตรไอโอไดด์ (I_3^-) 0.038 M ปริมาตร 31.63 mL

เอกสารอ้างอิง

คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ์. (2558). **ปริมาณวิเคราะห์**. อยุธยา : มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา.

ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2549). **คู่มือเคมีวิเคราะห์ 1**. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

._____. (2556). **เคมีวิเคราะห์ 1**. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

ธนากร เปลื้องกลาง. (2550). **เคมีวิเคราะห์**. นครราชสีมา : มหาวิทยาลัยราชภัฏนครราชสีมา.

นงนิตย์ มรกต. (2541). **เคมีวิเคราะห์**. มหาสารคาม : มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.

ปิยะเนตร จันทร์ถิระติกุล. (2557). **การวิเคราะห์ทางเคมีเชิงปริมาณ**. มหาสารคาม : ตักสิลาการพิมพ์.

ประสิทธิ์ มุกดา. (2547). **เคมีวิเคราะห์**. บุรีรัมย์ : มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์.

พรพรรณ อุดมกาญจนนันท์ และสุชาดา จูอนุวัฒนกุล. (2551). **เคมีปริมาณวิเคราะห์ : เทคนิคและการทดลอง**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

อภิชัย ศิวประภากร. (2551). **เคมีวิเคราะห์**. อุบลราชธานี : มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี.

Bishop, M. (n.d.). **An Introduction to Chemistry**. n.p.

Myers, T.R., Oldham, K.B. & Tocci, S. (2006). **Chemistry**. United States of America : Holt.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013). **Fundamentals of Analytical Chemistry 9th edition**. United States: Cengage Learning Brooks/Cole.