แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6

เนื้อหาประจำบท

สารประกอบเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA กับโลหะไอออน

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วย EDTA

ไทแทรนต์

การประยุกต์ใช้งาน

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. สามารถอธิบายการเกิดสารเชิงซ้อนและสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA กับไอออนโลหะได้
2. สามารถอธิบายถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาของการเกิดสารเชิงซ้อนได้
3. มีความรู้ความเข้าใจในการไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA
4. สามารถบอกถึงวิธีการไทเทรตและการตรวหาจุดยุติของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนได้
5. สามารถเลือกใช้ไทแทรนต์ได้อย่างเหมาะสมและนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณตัวอย่างได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. บรรยายภาคทฤษฎีประกอบสื่อการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอ
3. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลักการบรรยายทฤษฎีและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร ตำรา และสื่ออื่น ๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

บทที่ 6
การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
(Complex Formation Titration)

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ได้เช่นเดียวกับการไทเทรตกรด-เบส หรือการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้เกิดขึ้นได้เนื่องจากไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์เกิดปฏิกิริยากับลิแกนด์แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อใช้อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมก็สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงของสารที่จุดยุติได้ ซึ่งในการไทเทรตนั้นต้องอาศัยปัจจัยในอย่างเพื่อให้ไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์สามารถจับกับลิแกนด์ได้ ปัจจัยที่สำคัญในการไทเทรตนี้คือ การควบคุมความเป็นกรด-เบสของสารละลาย โดยในการไทเทรตแต่ละครั้งต้องมีการใช้สารละลายบัฟเฟอร์เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงของ pH นอกจากการควบคุม pH แล้ว การเลือกใช้ไทแทรนต์ที่เหมาะสมกับไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ก็ส่งผลให้การทดลองมีความถูกต้องและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านปริมาณวิเคราะห์ได้

สารประกอบเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (coordination compound หรือ complex compound) ประกอบด้วยอะตอมกลางหรือไอออน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนต์ (ligand) ซึ่งเป็นสารที่ให้คู่อิเล็กตรอน เกิดพันธะแบบโคออดิเนตโควาเลนท์ขึ้น โดยลิแกนด์เป็นสารที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electrons) อยู่ด้วย ไอออนอะตอมกลางส่วนใหญ่เป็นโลหะไอออน ตัวอย่างสารเชิงซ้อน เช่น $ZnCl_4^{2-}$ และ $Fe(CN)_6^{3-}$ (เกตุ กรุดพันธ์, 2534 : 210)

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA กับโลหะไอออน

กรดเอธิลีนไดเอมีนเททระอะซิติก (ethylenediaminetetraacetic acid) หรือ อีดีทีเอ (EDTA) มีลักษณะโครงสร้างดังภาพประกอบที่ 6.1เป็นกรดเททราโปรติก มีโปรตอนที่สามารถถูกแทนที่ได้ด้วยไอออนของโลหะ 4 ตัว EDTA เป็นสารที่ละลายน้ำได้น้อย ส่วนใหญ่แล้ว EDTA จะอยู่ในรูปของเกลือจึงสามารถละลายน้ำได้ดี โดย EDTA สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนบวกของโลหะได้ทุกชนิดที่สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ด้วยอัตราส่วนในการทำปฏิกิริยา 1:1 เสมอ ไม่ว่าไอออนบวกนั้นจะมีประจุเท่าใด ลักษณะของโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะกับ

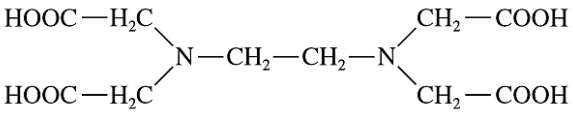
EDTA แสดงดังภาพประกอบที่ 6.2 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้ (มุกดา จิรภูมิมินทร์, 2534 : 170-171)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย

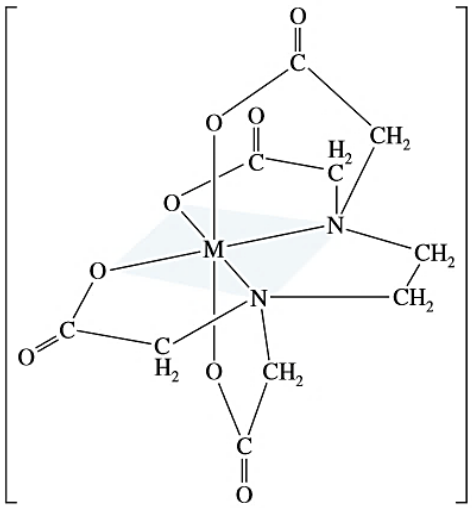
$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + 2H^+$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นกลาง หรือเป็นเบส

$$M^{n+} + HY^{3-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + H^+$$



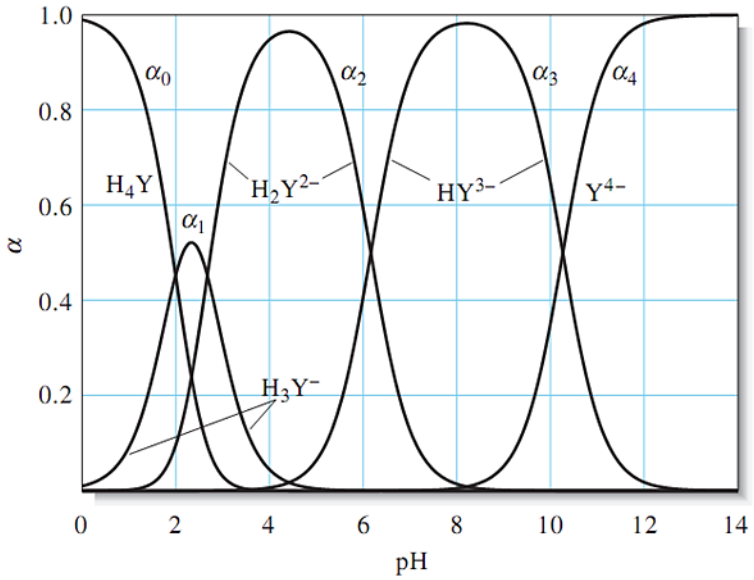
ภาพประกอบที่ 6.1 สูตรโครงสร้างของ EDTA



ภาพประกอบที่ 6.2 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-EDTA

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 417)

โดยองค์ประกอบต่างๆ ของ EDTA ที่ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ดังแสดงในภาพประกอบที่ 6.3 จะเห็นว่า ในช่วง pH 3 – 6 EDTA อยู่ในรูปของ H_2Y^{2-} มากที่สุด ส่วนในช่วง pH 6 – 10 พบว่า EDTA อยู่ในรูปของ HY^{3-}มากที่สุด และในกรณีที่ pH ของสารละลายสูงกว่า 10 จะพบ EDTA อยู่ในรูปของ Y^{4-}มากที่สุด



ภาพประกอบที่ 6.3 องค์ประกอบของ EDTA ในสารละลายที่ pH ต่าง ๆ

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 415)

สำหรับค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะไอออนกับ EDTA มีค่าดังแสดงในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะไอออนกับ EDTA

ไอออนบวก	K_{MY}	log K_{MY}	ไอออนบวก	K_{MY}	log K_{MY}
Al^{3+}	1.35×10^{16}	16.13	Mn^{2+}	1.10×10^{14}	14.00
Bi^{3+}	1.00×10^{23}	23.00	Hg^{2+}	6.30×10^{21}	21.08
Ba^{2+}	5.8×10^{7}	7.76	Ni^{2+}	4.16×10^{18}	18.62
Cd^{2+}	2.9×10^{16}	16.46	Sc^{3+}	1.30×10^{23}	23.11
Ca^{+2}	5.0×10^{10}	10.70	Ag^{+}	2.09×10^{7}	7.32

ตารางที่ 6.1 (ต่อ)

ไอออนบวก	K_{MY}	log K_{MY}	ไอออนบวก	K_{MY}	log K_{MY}
Co^{3+}	$1.00x10^{36}$	36.00	Th^{4+}	$1.60x10^{23}$	23.20
Cu^{2+}	$6.3x10^{18}$	18.80	Ti^{3+}	$2.00x10^{21}$	21.30
Ga^{3+}	$1.86x10^{20}$	20.27	TiO^{2+}	$2.00x10^{17}$	17.30
In^{3+}	$8.91x10^{24}$	24.95	V^{2+}	$5.01x10^{12}$	12.27
Fe^{2+}	$2.1x10^{14}$	14.33	V^{3+}	$8.00x10^{25}$	25.90
Fe^{3+}	$1.3x10^{25}$	25.1	VO^{2+}	$1.23x10^{18}$	18.09
Pb^{2+}	$1.1x10^{18}$	18.04	Y^{3+}	$6.3x10^{18}$	18.80
Mg^{2+}	$4.9x10^{8}$	8.69	Zn^{2+}	$3.16x10^{16}$	16.50
Co^{2+}	$2.0x10^{16}$	16.31	Sr^{2+}	$4.26x10^{8}$	8.63

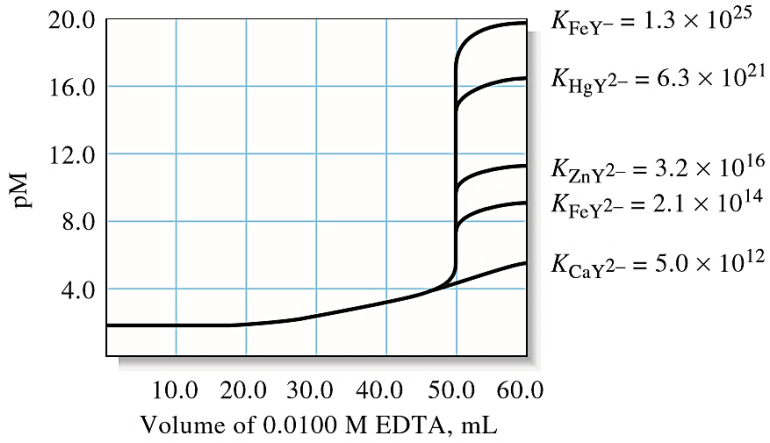
ที่มา: ดัดแปลงจาก Christain, G.D. (2004 : 807)

จากตารางที่ 6.1 เขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$M^{n+} + Y^{3-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$$

และ $$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

ถ้าค่า K_{MY} มีค่ามากแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับ EDTA สามารถเกิดขึ้นได้ดี ซึ่งกราฟของการไทเทรตระหว่างสารที่มีค่า K_{MY} มาก จะได้กราฟที่ลักษณะของเส้นโค้งมีความชันมากและมีช่วงการเปลี่ยนแปลงชัดเจน ดังแสดงในภาพประกอบที่ 6.4 เป็นการไทเทรตระหว่างโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ด้วย EDTA ความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร



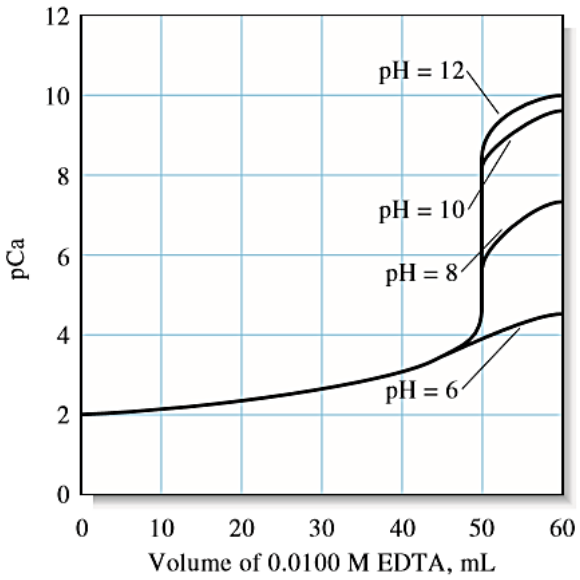
ภาพประกอบที่ 6.4 การไทเทรตระหว่างโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ ที่มีความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ด้วย EDTA ความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร (pH เท่ากับ 6.0)
ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 426)

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ดังต่อไปนี้ (ปิยะเนตร จันทร์ถิระติกุล, 2557 : 115-116)

1. ผลของ pH ของสารละลาย

ในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะไอออนกับ EDTA ต้องทำการควบคุม pH ของสารละลายให้เหมาะสม ด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ เนื่องจาก pH ของสารละลายมีผลต่อความชันของกราฟของการไทเทรต ดังแสดงในภาพประกอบที่ 7.5



ภาพประกอบที่ 6.5 ผลของ pH ของสารละลายต่อการไทเทรตระหว่างสารละลาย Ca^{2+} ความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร ด้วย EDTA ความเข้มข้น 0.0100 โมลต่อลิตร

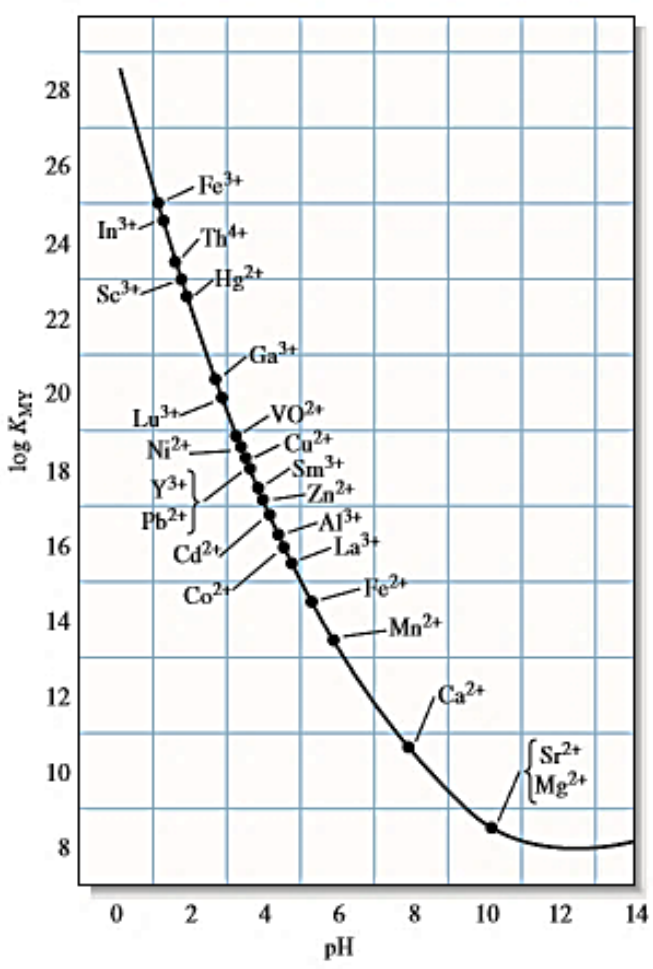
ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 426)

จากกราฟจะเห็นได้ว่าความกว้างและความชันของกราฟขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่นำมาไทเทรต ซึ่งจากกราฟ pH ของสารละลายที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 8-12 สำหรับค่า pH ที่ต่ำสุดที่เหมาะสมในการไทเทรตโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ ด้วยสารละลาย EDTA แสดงในภาพประกอบที่ 7.6 ซึ่งสามารถจำแนกโลหะไอออนได้ 3 ชนิด ดังนี้

1. โลหะไอออนที่มีค่า log K_{MY} อยู่ในช่วง 8-11 เป็นโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท pH ของสารละลายที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตอยู่ในช่วงเป็นเบส

2. โลหะไอออนที่มีค่า log K_{MY} อยู่ในช่วง 15-18 ส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานสิชันประเภทไดเวเลนต์ไอออนแรเอิร์ทและอะลูมิเนียมไอออน pH ของสารละลายที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตอยู่ในช่วง 4-7

3. โลหะไอออนที่มีค่า log K_{MY} มากกว่า 20 เป็นโลหะไตรเวเลนต์และเททระเวเลนต์ pH ของสารละลายที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตอยู่ในช่วง pH ต่ำกว่า 4



ภาพประกอบที่ 6.6 กราฟแสดง pH ต่ำสุดที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ กับ EDTA

ที่มา : Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2013 : 427)

2. ผลของลิแกนด์ชนิดอื่น

ลิแกนด์อื่นที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้ มีผลทำให้ค่า K_{MY} เปลี่ยนแปลงไป เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Zn^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ก่อนการไทเทรตต้องเติมสารละลาย $NH_{3(aq)}$ ลงในสารละลาย Zn^{2+} โดย $NH_{3(aq)}$ มีสมบัติเป็นลิแกนด์เช่นเดียวกัน ซึ่งจะทำหน้าที่ขัดขวางไม่ให้ Zn^{2+} เกิดตะกอนกับ OH^- และทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของ Zn^{2+} กับ EDTA มีความเสถียรขึ้นด้วย (Ham R. C. Denney & Nes M. J. K Thomas, 2000 : 53)

อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตด้วย EDTA

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้ โดยเมื่อรวมตัวกับโลหะไอออนแล้วอินดิเคเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงของสีอย่างชัดเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังนี้ (วรรณา กาญจนมยูร, 2551 : 55-59)

$$M + In \rightleftharpoons M\text{-}In$$

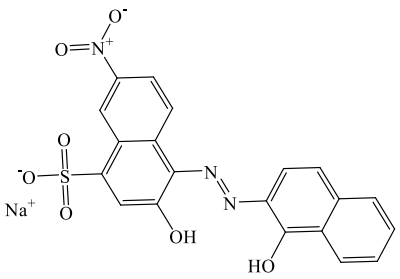
$$M\text{-}In + EDTA \rightleftharpoons M\text{-}EDTA + In$$

เมื่อ M เป็นโลหะไอออน และ In เป็นอิดิเคเตอร์

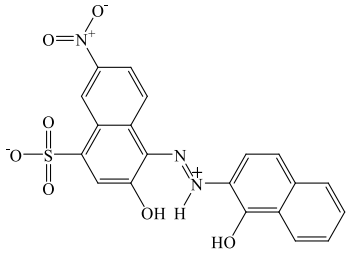
จากปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับอินดิเคเตอร์ สารประกอบเชิงซ้อน M-In จะมีความเสถียรน้อยกว่า M-EDTA และการเปลี่ยนสีจาก M-In ไปเป็น M-EDTA ต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเห็นการเปลี่ยนที่ชัดเจน อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีหลายชนิดดังนี้

1. อิริโอโครมแบลคที

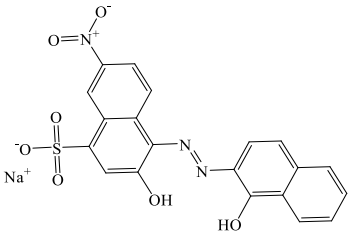
อิริโอโครมแบลคที (eriochrome black T) ชื่อย่อคือ อิริโอ-ที (Erio–T) เป็นอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้มากที่สุด ช่วง pH ที่เหมาะกับการใช้งานอยู่ในช่วง pH 7-11 สามารถละลายได้ดีในน้ำ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



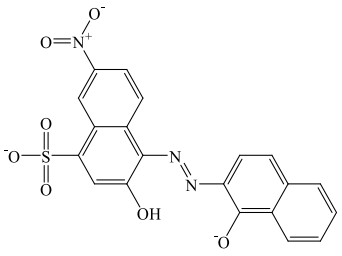
การเปลี่ยนแปลงสีของ Erio-T ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย เช่น สีของอิริโอที ที่ค่า pH < 6.3 จะมีสีแดง ที่ค่า pH อยู่ในช่วง 6.3– 11 จะมีสีฟ้า และเมื่อค่า pH > 11.5 จะมีสีส้ม โดยสาเหตุที่ Erio-T แสดงสีที่แตกต่างกันเกิดจากการแตกตัวของอิริโอที ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันดังนี้



pH < 6.3



pH 6.3 – 11

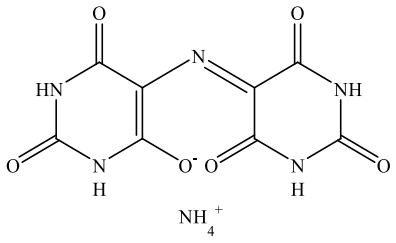


pH > 11.5

Erio-T สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายชนิดได้แก่ Ca^{2+} Mg^{2+} Cd^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Fe^{3+} และ Al^{3+} สำหรับข้อเสียของ Erio-T คือ สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย ดังนั้นควรเตรียมใหม่ทุกครั้งก่อนการนำไปใช้เป็นอิดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรต

2. เมอร์เรกไซด์

เมอร์เรกไซด์ (murexide) เป็นเกลือแอมโมเนียมของกรดโพพิวเรท สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้เนื่องจากเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้หลายชนิด สูตรโครงสร้างของเมอร์เรกไซด์ เป็นดังนี้



เมอร์เรกไซด์สามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะไอออนที่มีความเสถียรสูง และแสดงสีที่แตกต่างกัน โดยขึ้นอยู่กับโลหะไอออน เช่น Cu Ni Co Ca และกลุ่มธาตุโลหะหายาก (Rare earth) เช่น เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Cu^{2+} จะมีสีส้ม เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ni^{2+} และ Co^{2+} จะมีสีเหลือง และ เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ca^{2+} จะมีสีแดง

3. โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต

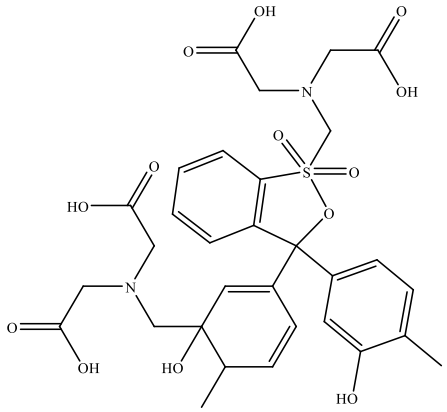
โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต (potassium thiocyanate) มีชื่อย่อคือ KSCN เป็นอินดิเคเตอร์ ที่นิยมใช้ในการไทเทรตระหว่างสารละลาย Fe^{3+} กับ สารละลายมาตรฐาน EDTA โดยต้องควบคุมค่า pH ของสารละลายให้เท่ากับ 3 ซึ่งก่อนการไทเทรตสารละลายจะมีสีแดงของ $Fe(SCN)^{2+}$ ที่เกิดจาก SCN^- ซึ่งมาจาก KSCN และทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} หลังการไทเทรตสารละลายด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA สารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นไม่มีสี เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ระหว่าง EDTA กับ $Fe(SCN)^{2+}$ แสดงดังปฏิกิริยา

$$Fe(SCN)^{2+} + EDTA \rightleftharpoons Fe^{3+}\text{-}EDTA + SCN^{-}$$

(สีแดง) (ไม่มีสี) (ไม่มีสี)

4. ไซลีนอลออเรนจ์

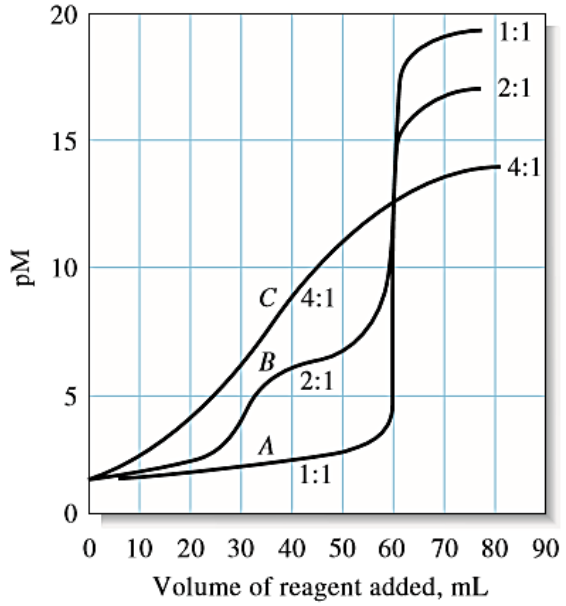
ไซลีนอลออเรนจ์ (xylenol orange) เป็นอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมกับการไทเทรตสารละลายที่มีคุณสมบัติเป็นกรดเท่านั้น มีสูตรโครงสร้างดังนี้



เช่น การไทเทรตสารละลายของโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA จะต้องมีการควบคุมค่า pH ของสารละลาย เช่น การไทเทรตสารละลาย Bi^{2+} ค่า pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 1–2 และการไทเทรต Pb^{2+} Hg^{2+} และ Zn^{2+} ค่า pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 5–6 เป็นต้น

ไทแทรนต์

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนิยมเลือกลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตมากกว่าลิแกนด์แบบโมโนเดนเทต เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตจะมีความเสถียรสูงกว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์แบบโมโนเดนเทต สำหรับปฏิกิริยาระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตมักจะเกิดเพียงปฏิกิริยาเดียว จึงได้สารผลิตภัณฑ์ที่แน่นอนเพียงตัวเดียว ส่วนปฏิกิริยาระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับลิแกนด์แบบโมโนเดนเทต ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีหลายขั้นตอน จึงได้สารผลิตภัณฑ์หลายตัว ตัวอย่างกราฟของการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบต่าง ๆ จะได้เส้นโค้งของกราฟจากการไทเทรต ดังแสดงดังภาพประกอบที่ 6.7
(สราวุฒิ สมนาม, 2557 : 243)



ภาพประกอบที่ 6.7 กราฟของการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบต่าง ๆ

(A) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบมัลติเดนเทต

(B) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบไบเดนเทต

(C) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบโมโนเดนเทต

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 406)

จากกราฟจะเห็นว่าการไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบไบเดนเทตและมัลติเดนเทตจะได้กราฟที่เส้นโค้งมีความชันมากกว่าการไทเทรตแบบโมโนเดนเทต ซึ่งความชันของกราฟแสดงถึงการสังเกตจุดยุติของปฏิกิริยา คือ กราฟที่มีความชันสูงจะแสดงจุดยุติที่ชัดเจนสังเกตเห็นได้ง่าย ส่วนกราฟที่มีความชันต่ำจะสังเกตจุดยุติและการเปลี่ยนแปลงได้ยาก

การประยุกต์ในงานด้านเคมีวิเคราะห์

เนื่องจาก EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้เกือบทุกชนิด และยังสามารถควบคุมให้ EDTA เกิดสารประกอบเชิงซ้อนเฉพาะเจาะจงกับโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ได้ โดยการควบคุม pH ของสารละลายและความเข้มข้นของ auxiliary agent จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลาย โดยสามารถแบ่งตามวิธีการไทเทรตได้ดังนี้ (ชูติมา ศรีวิบูลย์, 2556 : 678-679)

1. การไทเทรตแบบทางตรง

การไทเทรตแบบทางตรง EDTA สามารถทำการไทเทรตได้โดยกับโลหะประมาณ 36 ชนิด เช่น การวิเคราะห์หา Ca^{2+} และ Mg^{2+} โดยใช้ Erio–T เป็นอินดิเคเตอร์ และควบคุม pH ของสารละลายให้อยู่ในสภาวะเบส อย่างไรก็ตามการไทเทรตแบบทางตรงไม่สามารถวิเคราะห์ได้ หากปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับ EDTA เกิดช้า หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ หรือ โลหะที่ต้องการวิเคราะห์ไม่สามารถละลายได้ในสภาวะที่ต้องการไทเทรตได้

ตัวอย่างที่ 6.1 จงคำนวณหาความกระด้างในหน่วย ppm เมื่อนำตัวอย่างน้ำดื่ม 100.00 ml มาเติมสารละลายบัฟเฟอร์ และปรับ pH ของสารละลายเป็น 10 ใช้ calmagite เป็นอินดิเคเตอร์ และทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มีความข้มข้น 0.005 M ใช้ EDTA ไป 21.50 ml (ความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1.00 g/ml)

วิธีทำ จำนวน Ca^{2+} = 0.005M x 21.50 ml x 1 m.mol Ca^{2+}/1 m.mol EDTA

= 0.11 m.mol Ca^{2+}

จำนวน $CaCO_3$ = 0.11 m.mol Ca^{2+} x 1 m.mol $CaCO_3$/1 m.mol Ca^{2+}

น้ำหนัก $CaCO_3$ = 0.11 m.mol $CaCO_3$ x 100.1 mg/m.mol $CaCO_3$

= 11.01

ppm $CaCO_3$ = 11.01 mg $CaCO_3$/100.0 ml x 1000 ml/ 1 L

= 110.1 mg/L

2. การไทเทรตแบบย้อนกลับ

การไทเทรตแบบย้อนกลับ เหมาะสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะที่ไม่สามารถทำการไทเทรตแบบตรงกับ EDTA ได้ ซึ่งวิธีการไทเทรตแบบนี้ทำได้โดยการเติมสารละลาย EDTA ที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนและมีปริมาณมากเกินพอ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ หลังจากนั้นทำการไทเทรตหาปริมาณ EDTA ที่เหลืออยู่ด้วยโลหะไอออนชนิดอื่น เช่น Mg^{2+} โดยจะใช้ Erio-T เป็นอินดิเคเตอร์ แต่ความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับ EDTA จะต้องมีค่าสูงกว่าความเสถียรของ Mg-EDTA ไม่อย่างนั้น Mg^{2+} ที่เป็นตัวไทเทรตจะเข้าไปแทนที่โลหะไอออน ในสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์กับ EDTA

ตัวอย่างที่ 6.2 สารละลายตัวอย่างประกอบด้วย Hg^{2+} ปริมาตร 25.00 ml นำมาเติม EDTA 0.05 M ปริมาตร 10.00 ml ปรับ pH ของสารละลายเป็น 10 และใช้ Erio–T เป็นอินดิเคเตอร์ แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย Mg^{2+} 0.01 M ปริมาตรที่ใช้ 24.50 ml จงคำนวณหา molarity ของ Hg^{2+}

วิธีทำ ทั้ง Hg^{2+} และ Mg^{2+} ทำปฏิกิริยากับ EDTA ในอัตราส่วนแบบ 1 : 1

จำนวน EDTA ทั้งหมด = 0.05 M x 10.00 ml = 0.05 m.mol

จำนวน EDTA ที่เหลือ = (0.01 M x 24.50) Mg^{2+} x 1 m.mol EDTA/1 m.mol Mg^{2+}

= 0.245 m.mol

จำนวน EDTA ที่ทำปฏิกิริยากับ Hg^{2+} = 0.05 – 0.245 = 0.195 m.mol

จำนวน Hg^{2+} = 0.195 m.mol EDTA x 1 m.mol Hg^{2+}/1 m.mol EDTA

= 0.195 m.mol

ดังนั้น ความเข้มข้นของ Hg^{2+} = 0.195 m.mol Hg^{2+} / 25.00 ml

= 7.8×10^{-3} M

3. การไทเทรตแบบแทนที่

การไทเทรตแบบแทนที่ เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่หาอินดเคเตอร์ที่เหมาะสมกับโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ไม่ได้หรือหาได้ยาก วิธีการไทเทรตแบบนี้ทำได้โดยการเติมสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ได้กับโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ จำนวนเล็กน้อยลงในสารละลายโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น ในการวิเคราะห์สารละลาย Ba^{2+} จะทำได้โดยการเติมสารประกอบเชิงซ้อนของ ZnY^{2-} กับ Ba^{2+} ทั้งนี้เพราะ K_f ของ ZnY^{2-} ต่ำกว่า K_f ของ BaY^{2-} ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้

$$ZnY^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaY^{2-} + Zn^{2+}$$

เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้ Zn^{2+} เป็นผลิตภัณฑ์ และนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน EDTA โดยมี Erio–T เป็นอินดิเคเตอร์ EDTA จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} ได้ ZnY^{-2} กลับมาใหม่ โดย ZnY^{2-} ที่เกิดขึ้นใหม่นี้ก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Ba^{+2} ไปเรื่อยๆ จนกว่า Ba^{2+} ที่มีอยู่ในสารละลายจะหมดไป

ตัวอย่างที่ 6.3 การวิเคราะห์หาปริมาณ Bi ในสารตัวอย่าง โดยชั่งสารตัวอย่างมา 0.5100 g ทำการแยก Bi ออกจากสารตัวอย่าง โดยนำมาละลายในกรดไนตริก และ เติม MgY^{2-} ลงไปมากเกินพอ หลังจากนั้นทำการปรับ pH ของสารละลายเป็น 10 ใช้ Erio-T เป็นอินดิเคเตอร์ แล้วนำไปไทเทรตกับ EDTA 0.05 M ปริมาตรที่ใช้ 21.50 ml จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Bi ในหน่วย ppm ที่พบในสารตัวอย่าง (มวลโมเลกุลของ Bi = 208.98 mg/m.mol)

วิธีทำ $Bi^{3+} + EDTA \longrightarrow Bi\text{-}EDTA + Mg^{2+}$

$Mg^{2+} + EDTA \longrightarrow Mg\text{-}EDTA$

1 mol Bi = 1 mol Mg^{2+} = 1 mol EDTA

m.mol Bi = 0.05 M x 21.50 ml x m.mol EDTA x 1 mol Bi/ 1 mol EDTA

= 1.075 m.mol

mg Bi = 1.075 m.mol x 208.98 mg/ 1 m.mol = 224.65 mg

ppm Bi = 224.65 mg/0.5100g x 1000 g = 4.41×10^5 ppm

การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะได้อย่างกว้างขว้าง ซึ่งจากการนำไปประยุกตืใช้ในการไทเทรตทั้ง 3 วิธี สามารถสรุปโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม และวิธีการไทเทรต ได้ดังแสดงในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 6.2 การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออนชนิดต่าง ๆ

อินดิเคเตอร์	การไทเทรต แบบทางตรง	การไทเทรต แบบย้อนกลับ	การไทเทรต แบบแทนที่
Erio–T	Ba Ca In Pb Mg Mn Sr Zn	Al Bi Ca Co Ga Fe Pb Mn Hg Ni Pd	Au Ca Cu Pb Hg Pd Tl
Murexide	Ca Co Cu Ni Cd Cu In Sc Zn	Ca Ga Bi Co Cu Ga Fe Pb Ni Sc Zn	Au Pd Ag Al Ca Co Ga In Fe Pb Mg Mn Hg Ni V Zn
Pyrocatechol violet	Al Cd Co Cu Ga Fe Pb Mg Mn Ni Th Ti	Al Ga In Fe Ni Pd Th Zn	

ที่มา : ดัดแปลงจาก Daniel, C.H. (2007 : 245)

สรุป

สารประกอบเชิงซ้อนเป็นสารที่ประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง เพื่อรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ ซึ่งสารที่นิยมใช้เป็นลิแกนด์ คือ EDTA โดยส่วนใหญ่แล้ว EDTA จะทำปฏิกิริยากับโลหะไอออนในอัตราส่วน 1 : 1 การที่ลิแกนด์จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้ดีหรือไม่นั้นขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้แก่ ค่า pH ของสารละลาย และ ความเข้มข้นของลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ ที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ ในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายได้ ซึ่งการไทเทรตแบบนี้จะให้ผลการทดลองที่ถูกต้อง เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเลือกอินดิเคเตอร์ ไทแทรนต์ และสภาวะในการไทเทรตให้เหมาะสมกับโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ โดยใช้อินดิเคเตอร์ในการหาจุดยุติการของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และอาศัยสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่เป็นสารที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีได้กับโลหะไอออน ซึ่งการเปลี่ยนสีที่จุดยุติของอินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับชนิดของอินดิเคเตอร์ การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะได้มากกว่า 40 ชนิด ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีไม่ว่าจะเป็นการไทเทรตแบบทางตรง การไทเทรตแบบย้อนกลับ และการไทเทรตแบบแทนที่

คำถามท้ายบทที่ 6

1. จงอธิบายลักษณะการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน
2. ทำไม EDTA จึงสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะไอออนได้เกือบทุกชนิด
3. ปัจจัยใดบ้างที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จงอธิบาย
4. จงยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน พร้อมบอกสภาวะการทำงานที่เหมาะสม
5. ไทแทรนต์สำหรับการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ดีควรมีลักษณะอย่างไร
6. จงบอกความแตกต่างระหว่างการไทเทรตแบบทางตรง การไทเทรตแบบย้อนกลับ และการไทเทรตแบบแทนที่ พร้องยกตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการวิเคราะห์
7. คุณสมบัติของลิแกนด์ที่ดีควรมีลักษณะอย่างไร อธิบาย
8. จงคำนวณหาความกระด้างในหน่วยโมลาร์ เมื่อนำตัวอย่างน้ำดื่ม 50.00 ml มาเติมสารละลายบัฟเฟอร์ และปรับ pH ของสารละลายเป็น 10 ใช้ calmagite เป็นอินดิเคเตอร์ และทำการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มีความข้มข้น 0.02 M ใช้ EDTA ไป 10.50 ml (ความหนาแน่นของน้ำเท่ากับ 1.00 g/ml)
9. จงคำนวณหา ppm ของ Hg^{2+} ชั่งตัวอย่างประกอบด้วย Hg^{2+} 0.5 g ละลายและปรับปริมาตรเป็น 25.00 ml นำมาเติม EDTA 0.05 M ปริมาตร 10.00 ml ปรับ pH ของสารละลายเป็น 10 และใช้ Erio–T เป็นอินดิเคเตอร์ แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย Mg^{2+} 0.01 M ปริมาตรที่ใช้ 25.00 ml
10. จงอธิบายการควบคุมให้การไทเทรตเลือกไทเทรตเฉพาะโลหะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์สามารถควบคุมได้อย่างไร

เอกสารอ้างอิง

เกตุ กรุดพันธ์. (2534). **เคมีวิเคราะห์ชั้นสูง**. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

ชูติมา ศรีวิบูลย์. (2556). **เคมีวิเคราะห์ 1**. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

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

มุกดา จิรภูมิมินทร์. (2534**). เคมีวิเคราะห์ปริมาณ**. กรุงเทพฯ : ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรมการเกษตรแห่งชาติ.

วรรณา กาญจนมยูร. (2551). **หลักทางเคมีวิเคราะห์**. ขอนแก่น : มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

สราวุฒิ สมนาม. (2557). **เคมีวิเคราะห์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

Christian, G.D. (2004). **Analytical Chemistry 6th edition**. United States: John Wiley & Son.

Ham R.C. Denney & Nes M.J.K Thomas. (2000). **Quantitative Chemical Analysis 6th edition** . Singapore : Addison Wesley Longman Singapore. Inc.

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.