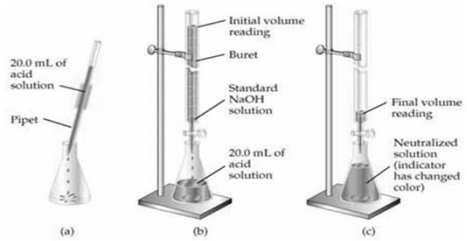
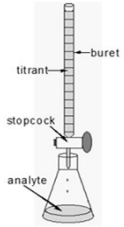
บทที่ 6
ปริมาตรการวิเคราะห์
(Volumetric Analysis)



วัตถุประสงค์

1. สารละลายมาตรฐานและการเตรียม
2. ขั้นตอนการไทเทรต
3. การคำนวณผลการไทเทรต



2

6.1 สารละลายมาตรฐาน (Standard Solution)

สารละลายมาตรฐาน คือ สารละลายที่ทราบความเข้มข้นที่ถูกต้องและแน่นอนมีวิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

1. วิธีตรง (direct Method)
2. วิธีอ้อม (Indirect Method) โดยชั่งมาหยาบ ๆ แล้วนำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอน กับสารละลายปฐมภูมิ เรียกวิธีนี้ว่า standardization

3

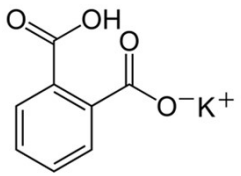
6.2 สารปฐมภูมิ (Primary standard substance)

1. ต้องมีความบริสุทธิ์สูง
2. ต้องเป็นสารที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะชั่ง
3. ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง
4. ต้องละลายได้ในสภาวะแวดล้อมที่ทำการทดลอง
5. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต้องเป็นอัตราส่วนของเลขลงตัวที่แน่นอน

4

ตัวอย่างที่ 6.1

จงคำนวณว่าต้องใช้สาร KPH (204.23 g/mol) กี่กรัม ในการเตรียมสารละลายเข้มข้น 0.0250 M จำนวน 250 มล.



KHP

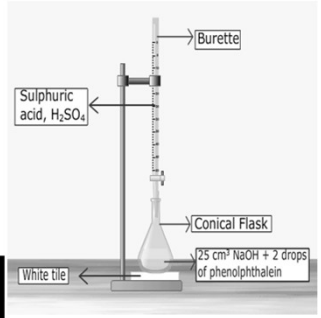
5

อุปกรณ์เครื่องแก้ว

https://www.sycamorelifesciences.com/argos-technologies-25-ml-serological-pipettes-sterile-bulk-packaging-case-of-150.html

https://sites.google.com/site/internationalgcsechemistry/year-10-topics/relative-formula-masses-molar-volumes-of-gases/03---concentration-and-volume

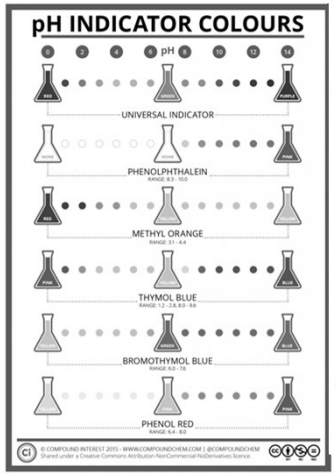
6

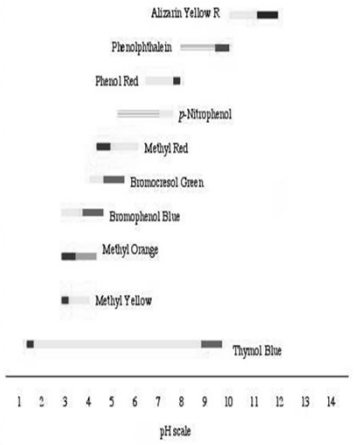


http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/laboratory-tutorials/volumetric-analysis

7

The Colours & Chemistry of pH Indicators





http://www.compoundchem.com/2014/04/04/the-colours-chemistry-of-ph-indicators/

8

ตัวอย่างที่ 6.2

จงหาความเข้มข้นของสาร Na_2CO_3 ชั่งมา 0.5778 กรัม เตรียมในปริมาตร 250 mL (105.99 g/mol; %assay 99.8)

ตัวอย่างที่ 6.3

จงอธิบายการเตรียมสาร Na_2CO_3 เข้มข้น 1.5 mM 50.00 มิลลิลิตรจากสารละลายข้างบน

9

ตัวอย่างที่ 6.4

จงคำนวณปริมาตรของกรดไนตริกเข้มข้นที่ใช้เตรียมเป็นสารละลาย 0.50 ลบ.ดม.โดยมีความเข้มข้นประมาณ 0.100 M

จากขวดบรรจุสารเคมีกรดเกลือเข้มข้น จะบอกค่าต่าง ๆ ดังนี้

น้ำหนักโมเลกุล = 63.01

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 68.00 %

ความหนาแน่น = 1.51 กรัมต่อลบ.ซม.

10

เราต้องการเตรียม HNO_3 0.100 M จำนวน 500 ลบ.ซม.

แสดงว่าต้องใช้เนื้อกรด 0.100 x 0.50 ลิตร = A โมล

∴ ปริมาณกรดเกลือที่ใช้ A x 63.01 = B กรัม

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก = 68.00 % (w/w)

HNO_3 68.0 กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือ 100 กรัม

กรด HNO_3 B กรัม อยู่ในสารละลายกรดเกลือ C กรัม

11

จากค่าความหนาแน่นแสดงว่า

กรด HNO_3 เข้มข้นหนัก 1.51 กรัม จะมีปริมาตร 1.00 ลบ.ซม.

กรดเกลือเข้มข้น C กรัม จะมีปริมาตร = $\frac{C \times 1.00}{1.51}$

= D ลบ.ซม.

∴ นำกรด HNO_3 เข้มข้นปริมาตร D ลบ.ซม. เตรียมให้ได้สารละลาย 0.50 ลบ.ดม.จะได้ HCl ที่มีความเข้มข้น 0.100 M

12

การคำนวณหาปริมาณกรดเกลืออีกแบบหนึ่ง คือ

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

V = ปริมาตรของกรดเข้มข้นที่ต้องการเตรียม

M = ความเข้มข้น โมลต่อลบ.ดม. 0.100 M

M′ = น้ำหนักโมเลกุล

P = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HNO_3

D = ความหนาแน่นของ HCl เข้มข้น 1.51 กรัมต่อลบ.ซม.

13

$$V = \frac{MM' \times 100}{Pd}$$

$$= \frac{(63.01)(0.100) \times 100}{(68.00)(1.51)}$$

= ..... ลบ.ซม./ 1.00 ลิตร

= ..... ลบ.ซม./ 0.50 ลิตร

14

ข้อจำกัดในการวิเคราะห์แบบปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดอย่างสมบูรณ์
2. จุดยุติที่มองเห็นต้องปรากฏนานอย่างน้อย 30 วินาที
3. ปฏิกิริยาต้องสามารถดุลสมการได้และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง
4. จุดยุติต้องได้ใกล้เคียงกับจุดสมมูล

15

6.3 การหาจุดยุติ (Detection of end point)

1. วิธีสังเกตด้วยตาเปล่า
(Visual method หรือChemical indicator method)

1.1 ไตแตรนท์ หน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์ เช่น $KMnO_4$

1.2 อินดิเคเตอร์ กรด-เบส (acid – base indicators, HIn)

1.3 รีดอกซ์อินดิเคเตอร์ (redox indicator)

1.4 การเกิดสารประกอบที่ละลายได้และมีสีต่างออกไป

16

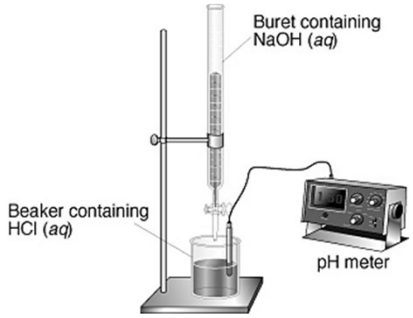
1.5 สังเกตการหายไปของสารละลายที่ถูกไตเตรต

1.6 สังเกตการตกตะกอน เช่น Ag^+

$$AgNO_3 + Cl^- \longrightarrow AgCl + NO^-_3$$

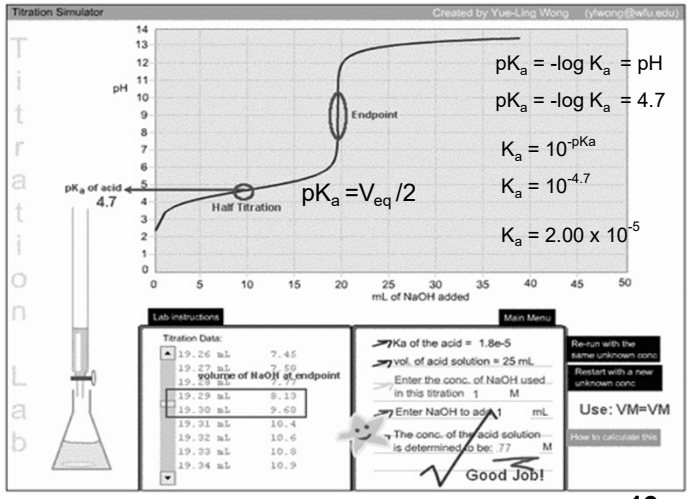
17

2. วิธีเชิงไฟฟ้า



https://sites.google.com/site/internationalgcsechemistry/year-10-topics/relative-formula-masses-molar-volumes-of-gases/03---concentration-and-volume

18



watchrit.blogspot.com/2010_01_01_archive.html

19

6.4 การแบ่งชนิดของปริมาตรวิเคราะห์

1. ปฏิกิริยาการไทเทรท กรด-เบส
   (Acid-Base titration)
2. ปฏิกิริยาไทเทรทแบบรีดอกซ์
   (oxidation –reaction หรือ redox titration)
3. ปฏิกิริยาการไทเทรทแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation titration)
4. ปฏิกิริยาการไทเทรทแบบตกตะกอน
   (Precipitation titration)

20

ประเภทของการไทเทรต

แบ่งตามชนิดของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

1. การไทเทรตระหว่างกรดและเบส (Acid-base titration)

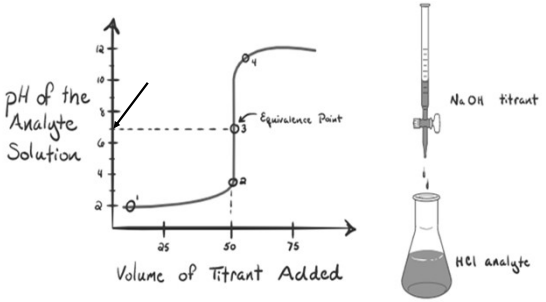
$$HClO + H_2O \rightleftharpoons ClO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons HO^- + HN_4^+$$

21

Titration of a strong acid with a strong base

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

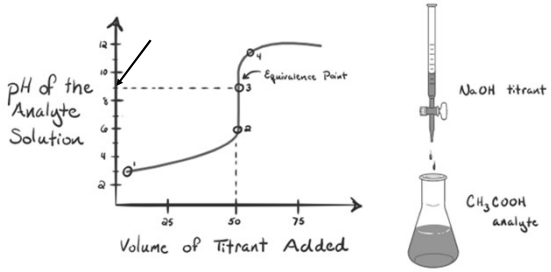


https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves

22

Titration of weak acid and a strong base

$$HC_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

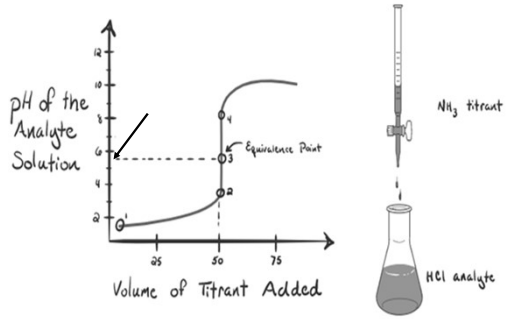


https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves

23

Titration of weak base and a strong acid

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O$$

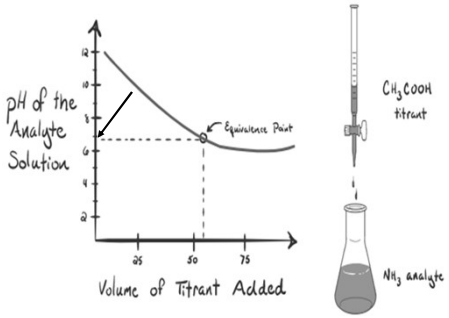


https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves

24

Titration of weak acid and weak base

$$NH_4OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$



https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves

25

2. การไทเทรตแบบออกซิเดชัน – รีดักชัน (Oxidation – reduction titration)

ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาคือ ออกซิเดชัน – รีดักชัน

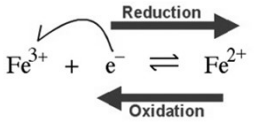
- Oxidation คือ การให้อิเล็กตรอน

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

- Reduction คือ การรับอิเล็กตรอน

$$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

26

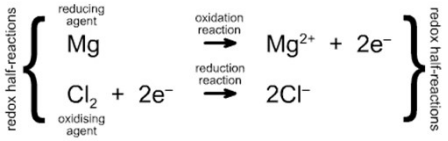


Full Reaction Equation

$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$

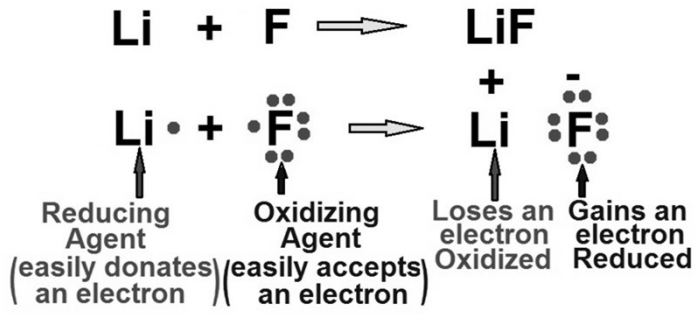
Ionic Reaction

$Mg + Cl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$



https://www.meta-synthesis.com/webbook/15_redox/redox.php

27



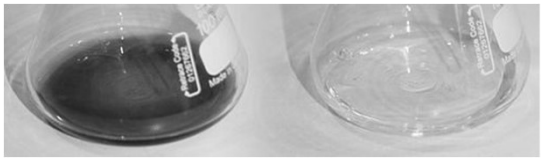
http://www.ilectureonline.com/lectures/subject/CHEMISTRY/12/98

28

แบ่งตามลักษณะการไทเทรต

1. Direct titration

Iodimetry $2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$

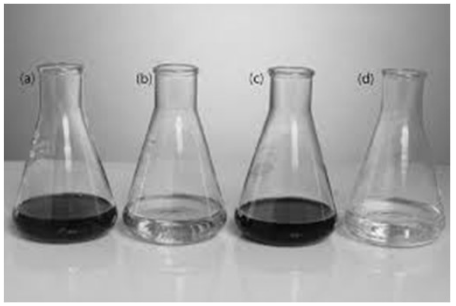


http://en.wikipedia.org/wiki/Iodometry

29

2. Indirect titration or Replacement titration

Iodometry ; $I_2 \longrightarrow I^- + I_2 \longrightarrow I^-_3$

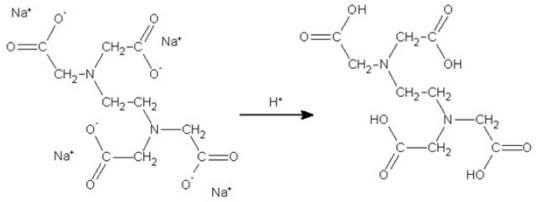


http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/09_Titrimetric_Methods/9D_Redox_Titrations

30

3. การไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex metric titration)

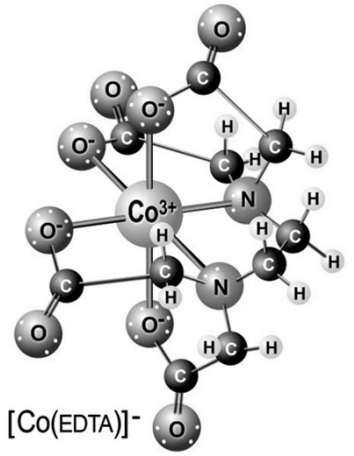
$M^{(+n)}$ (Metal) + $:L^{(-p)}$ (Ligand) $\rightleftharpoons$ $[M:L]^{(+n-p)}$ (Metal-Ligand Complex)



https://www.youtube.com/watch?v=vcN-I₄U-ᵣw

http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/synthesis_of_edta.htm

31



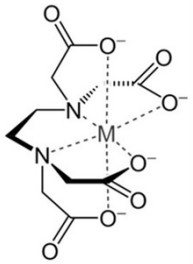
https://www.dlt.ncssm.edu/tiger/chem8.htm

32

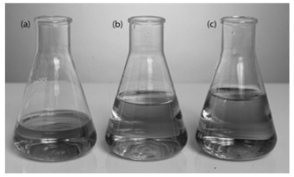
$Na_4Y + FeCl_3 \longrightarrow NaFeY + 3NaCl$ $Na_4Y + MgCl_2 \longrightarrow Na_2MgY + 2\ NaCl$

(Y = EDTA anion)

$Ca^{2+} + EDTA \longrightarrow [Ca\text{-}EDTA]^{2+}$



Mg^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+},Mn^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+},Al^{3+},Y^{3+}, La^{3+}



kku.ac.th Answers.com wiki Cyberclass Chemguide

4. การไทเทรตแบบเกิดตะกอน (Precipitation titration)

1. **Mohr 's Method : color precipitate**
2. **Volhard 's Method : water soluble complex**
3. **Fajan 's Method : Adsorption Indicator Method**

Mohr 's Method

ปริมาณ chloride

chromate ion เป็นอินดิเคเตอร์

จุดยุติจะเกิดตะกอนสีแดงอิฐของ silver chromate

pH 7-10

Titration Reaction :

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$; $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-5}$ M

ตะกอนขาว

Detection Reaction at End Point :

$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$

$K_{sp} = 8.4 \times 10^{-5}$ M

Volhard's Method

ทางตรงไทเทรต thiocyanate

ทางอ้อม(indirect titration) :

***ferric alum* เป็น indicator**

จุดยุติจะให้ สารละลายสีแดง ของ สารประกอบเชิงซ้อน ferric thiocyanate,

$Fe(SCN)^{2+}$

Volhard's Method

Titration Reaction :

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}$ *white ppt*

Back Titration :

$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN_{(s)}$ *white ppt*

Detection Reaction at End Point :

$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$ *red solution*

37

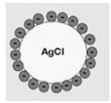
Fajan's Method

or Adsorption Indicator Method

fluorescein : dichlorofluorescein เป็นอินดิเคเตอร์

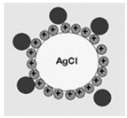
แตกตัวจะได้ไอออน Fl^- จะมีสีเขียวเหลือง

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$



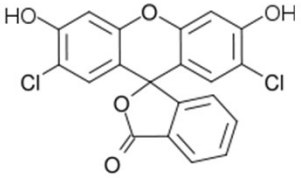
$AgCl + Ag^+ + In^- \longrightarrow AgCl{:}Ag^+In^-$

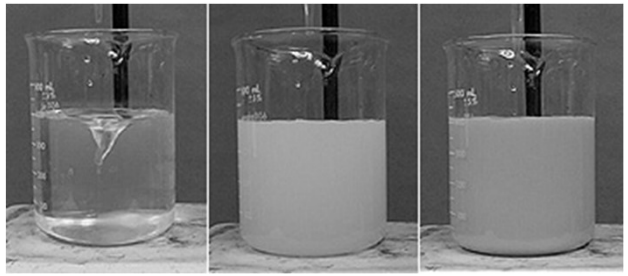
In^- : dichlorofluorescein



38

dichlorofluorescein





https://campusvirtual.univalle.edu.co/moodle/mod/forum/discuss.php?d=45472&parent=90571

39

การคำนวณ

$$X = \frac{\text{จำนวนของโมลของไตแตรนท์ที่เติม}}{\text{จำนวนโมลของสารตัวอย่าง}}$$

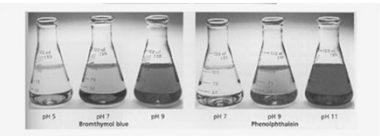
$$= \frac{C_t^\circ V_t}{C_s^\circ V_s} \qquad (6.1)$$

$$C_s = \frac{C_s^\circ V_s}{V_s + V_t} \qquad (6.2)$$

$$C_t = \frac{C_t^\circ V_t}{V_s + V_t} \qquad (6.3)$$

40

$$X = \frac{C_t}{C_s}$$



ถ้าการไตเตรตยังไม่ถึงจุดสมดุล $X < 1$

ที่จุดสมดุล $X = 1$

ถ้าเกินจุดสมดุล $X > 1$

41

เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไตเตรต คือ 100(X-1)

$$\%\text{titration error} = \left[\frac{C_t}{C_s}\right] \times 100$$

42

ตัวอย่างที่ 6.6

จงหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ปิเปตมา 10.00 ลบ.ซม. ไปไทเทรตกับสารละลาย KHP เข้มข้น 1.00 M ได้ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 8.50 ลบ.ซม.

จากนั้น นำสารละลาย NaOH ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย HCl 10.00 mL ซึ่งใช้สารละลาย NaOH เฉลี่ยเท่ากับ 12.10 mL จงหาความเข้มข้นของสารละลาย HCl

43

ขั้นตอนในการคำนวณมีดังนี้

A + B ⟶ Products

ขั้นที่ 1 **mol A = mol B**

$$V_A M_A = V_B M_B$$

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

44

$$aA + bB \longrightarrow \text{Products}$$

$$\frac{M_B V_B}{b} = \frac{M_a V_a}{a}$$

$$aM_B V_B = bM_A V_A$$

45

$$aA + bB \longrightarrow \text{Products}$$

$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$R = \frac{b}{a}$$

$$NaOH + HCl \longrightarrow H_2O + NaCl$$

$$R = \frac{1}{1}$$

46

ขั้นที่ 2

$$NaOH + CH_3COOH \longrightarrow H_2O + CH_3COONa$$

$$[NaOH] = [CH_3COOH]$$

$$MV_{NaOH} = MV_{CH_3COOH}$$

$$2\,AgNO_3 + BaCl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Ba(NO_3)_2$$

$$\frac{[AgNO_3]}{2} = \frac{[BaCl_2]}{1}$$

47

$$IO_3^- + I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{(MV)_A}{a} = \frac{(MV)_B}{b}$$

$$\frac{(CV)_{IO_3^-}}{1} = \frac{(CV)_{S_2O_3^{2-}}}{6}$$

48

ขั้นที่ 3 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไตเตรต (B)

$B\,(g) = (\text{no mol}_B)(MW_B) = V_A M_A R(MW_B)$

ขั้นที่ 4 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารที่ถูกไตเตรต (B)

$$\%B = \frac{g\ B}{g\ \text{Sample}} \times 100$$

49

สรุป $B(g) = V_A M_A R(MW_B)\ (mol)$

$$\%B = \frac{V_A M_A R(MW_B)}{g\ \text{Sample}} \times 100$$

50

ตัวอย่างที่ 6.4

ก) การเตรียมสารมาตรฐาน $AgNO_3$ (MW = 169.87 g/mol, %assay = 99.0) โดยชั่ง $AgNO_3$ อย่างละเอียดมา 1.0245 กรัม ละลายในขวดปริมาตร ขนาด 500.00 ลบ. ซม. จนสารละลายพอดีขีด จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$

ข) นำสารละลาย $BaCl_2$ มา 10.00 มล. ไทเทรตกับ $AgNO_3$ ใช้ $AgNO_3$ เท่ากับ 5.60 มล. จงหาความเข้มข้นของสารละลาย $BaCl_2$

51

วิธีทำ

จำนวนโมลของ $AgNO_3$ ที่ใช้เตรียม $= \frac{\text{น้ำหนักที่ชั่ง}}{MW}$

$$= \frac{1.0245}{169.87}$$

= ……..mol/500 mL

52

ความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ $= \frac{1.0245}{169.87} \times \frac{1000}{500}$

= ..... mol/L

= ..... M

53

การสแตนดาร์ไดซ์สารละลาย $KMnO_4$

$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

$$\frac{[MnO_4^-]}{2} = \frac{[C_2O_4^-]}{5}$$

$$\frac{MV_{MnO_4^-}}{2} = \frac{MV_{C_2O_4^-}}{5}$$

54

การหาปริมาณ Fe^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง

$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

$$\frac{\text{จำนวนโมลของ } Fe^{2+}}{\text{จำนวนโมลของ } MnO_4^-} = \frac{5}{1}$$

$$(MV)_{Fe^{2+}} = 5(MV)_{MnO_4^-}$$

55

ตัวอย่างที่ 6.5 จงหาปริมาณเหล็กในน้ำตัวอย่าง

- เตรียมสารละลาย $KMnO_4$ (158.034 g/mol) ต้องการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.510 M ต้องชั่งสารมากี่กรัม
- ปิเปตต์น้ำบาดาลมา 25.00 มล. ไทเทรตกับสารละลาย $KMnO_4$ ปริมาตรเท่ากับ 10.25 มล. ในน้ำบาดาลมีเหล็ก (26 g/atom) กี่กรัม

56

การหาปริมาณ $CuSO_4$ ในสารละลายตัวอย่าง

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{\text{จำนวนโมล } Cu^{2+}}{\text{จำนวนโมล } S_2O_3^{2-}} = 1$$

$$M_{Cu^{2+}} = \frac{V(S_2O_3^{2-}) \times M(S_2O_3^{2-})}{10.00}$$

57

ตัวอย่างที่ 6.6 จงหาปริมาณทองแดงในนมตัวอย่าง

- เตรียมสารละลาย $Na_2S_2O_3$ (158.11 g/mol) %assay = 99.4% ต้องการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.0400 M ต้องชั่งสารมากี่กรัม

- ปิเปตต์นมมา 10.00 มล. ไทเทรตกับสารละลาย $Na_2S_2O_3$ 10.27 มล. จงหาความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์ในนม

58