

การวิเคราะห์โดยการแยก (Introduction to analytical separations)

By Supaporn Sangsrichan

1

Analytical separations

การศึกษาเทคนิคและวิธีการแยกสารมีความสำคัญทางเคมีวิเคราะห์

- สารตัวอย่างที่วิเคราะห์มักจะเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์ที่มีสิ่งเจือปนต่าง ๆ รวมอยู่ด้วย การวิเคราะห์จำเป็นต้องแยกสารที่เราสนใจออกจากสิ่งเจือปนก่อน เพื่อให้ผลการวิเคราะห์ไม่ถูกรบกวน
- การตรวจวัดบางเทคนิคที่มีความจำเพาะกับสารชนิดหนึ่ง อาจถูกรบกวนจากสารอื่นๆ (Interference) หรือเมทริกซ์ (Matrix) ทำให้ได้สัญญาณมากไปหรือน้อยไป จึงต้องแยกสารรบกวนออกจากระบบ

3

The Analytical Process Consists of seven unit processes

1

2

3

4

5

6

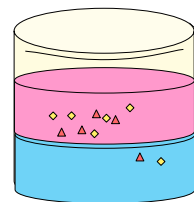
7

1. Consider the problem and decide on the objectives
2. Select procedure to achieve objectives
3. Sampling
4. Sample preparation
5. Separation and/or concentration
6. Measurement of target analytes
7. Evaluation of the data, have the objectives been met?

2

การแยก

- การแยกหรือการแบ่งส่วนของสารที่สนใจระหว่างเฟส สองเฟส โดยเฟสหนึ่งเป็นเฟสคงที่ (stationary phase) และอีกเฟสหนึ่งเคลื่อนที่ได้ (mobile phase)
- อัตราส่วนของการแพร่กระจายของตัวถูกละลายระหว่างเฟส 2 เฟส เรียกว่า สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) หรือ สัมประสิทธิ์การแบ่งส่วน (partition coefficient) แทนด้วย K_d



4

สัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient)

$$K_d = \frac{C_s}{C_m}$$

เมื่อ C_s = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสคงที่

C_m = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในเฟสเคลื่อนที่

5

ตารางที่ 1 ต่อ

ชนิดของเฟส	ชื่อกระบวนการวิเคราะห์	เฟสตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Liquid-Liquid	1.Extraction	สารละลาย	ของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายตัวอย่าง
	2.Paper Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในกระดาษ
	3.Thin - Layer Chromatography	สารละลาย	ตัวทำละลายที่อยู่ในช่องแข็งที่เป็นผงยึดอยู่บนแผ่นกระจก
Liquid - Gas	1.Distillation	ก๊าซ	ของเหลวที่เกิดจากการควบแน่น
	2.Gas - Liquid Chromatography	ก๊าซ	ตัวทำละลายที่ยึดอยู่กับช่องแข็งของแข็ง
Solid - Gas	1.Gas - Solid Chromatography	ก๊าซ	ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง

7

ตารางที่ 1 การแบ่งเทคนิคและวิธีการแยกตามชนิดของเฟส

ชนิดของเฟส	ชื่อกระบวนการวิเคราะห์	เฟสตัวอย่าง	เฟสอีกเฟสหนึ่ง
Solid-Liquid	1.Precipitation	1.สารละลาย	1. ของแข็ง คือตะกอนที่เกิดขึ้น
	2.Electrodeposition	2. สารละลาย	2. ของแข็ง คือโลหะที่เกาะที่ขั้ว
	3.Adsorption-Chromatography	3. สารละลาย	3. ตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง
	4.Thin - layer Chromatography	4. สารละลาย	4. ตัวดูดซับที่เป็นผงของแข็งยึดอยู่บนแผ่นกระจก
	5.Ion - exchange Chromatography	5. สารละลาย	5. ของแข็ง คือ เรซินสำหรับแลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุ

6

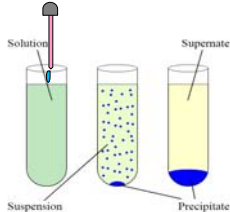
เทคนิคการแยกที่สำคัญ

1. การแยกโดยการตกตะกอน (Separation Precipitation)
2. การแยกโดยวิธีอิเล็กโตรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว
3. การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ (Separation by Volatilization) เช่น การกลายเป็นไอของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์
4. การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Separation by solvent extraction)
5. การแยกสารด้วยการทำโครมาโทกราฟี (Separation by Chromatography)

8

1. การแยกโดยการตกตะกอน (Separation by Precipitation)

- อาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณการละลายของตะกอน K_{sp}
 - ถ้า $K_{sp1} < K_{sp2}$ ตะกอนสาร 1 ตกตะกอนก่อนสาร 2
 - K_{sp} ของตะกอนต่างกันมากและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอนต่างกัน ได้สารบริสุทธิ์
- การตกตะกอนสารโดยตรง อาจทำให้ตะกอนไม่บริสุทธิ์ เพื่อให้ตะกอนบริสุทธิ์ **ต้องควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตะกอนที่เหมาะสม**



9

ตัวอย่าง

ก. การตกตะกอน OH^-

$$K_{sp} = [\text{แอนไอออน}][\text{แคตไอออน}]$$

- ปริมาณของตัวตกตะกอน $[\text{OH}^-]$ ในสารละลาย สามารถควบคุมได้ด้วยสารบัฟเฟอร์
- ไอออนของโลหะต่าง ๆ สามารถตกตะกอนแยกออกจากกันได้ เพราะมีค่า K_{sp} ต่างกัน

การหาค่า pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโลหะไฮดรอกไซด์ สามารถหาได้เมื่อทราบค่าผลคูณการละลาย (K_{sp})

11

1. วิธีควบคุม pH

เพื่อแยกแคตไอออนด้วยการตกตะกอนกับแอนไอออนของไฮดรอกไซด์ (OH^-), ซัลไฟด์ (S^{2-}) ออกซาเลต ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-})

- ❖ โดยควบคุม pH ของสารละลาย มีผลต่อความเข้มข้นของแอนไอออน
- ❖ ถ้าค่าผลคูณการละลายของโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูป OH^- , S^{2-} ฯลฯ มีค่าต่างกันจะทำให้สามารถตกตะกอนไอออนของโลหะแยกจากกันได้
- ❖ การควบคุม pH ทำให้ความเข้มข้นของตัวตกตะกอนหรือแอนไอออนเหมาะสมในการตกตะกอนกับไอออนของโลหะต่าง ๆ ได้

10

ตัวอย่าง 1 สมมติว่าต้องการตกตะกอนไอออนของ Fe^{3+} ออกจากสารละลาย โดยตกตะกอนในรูป $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ เมื่อ $[\text{Fe}^{3+}] = 0.010 \text{ M}$ สารละลายควรมีค่า pH เท่าไร Fe^{3+} จึงเริ่มตกตะกอนได้และเมื่อการตกสมบูรณ์ (ต้องมี Fe^{3+} เหลือ $< 0.1 \text{ mg/100 ml}$) pH ควรมีค่าเท่าไร เมื่อ K_{sp} ของ $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4.5 \times 10^{-37}$

12

เมื่อตกตะกอนสมบูรณ์ $[\text{Fe}^{3+}]$ เหลือ 0.1 mg/100 mL (AW $\text{Fe}^{3+} = 56$)



13

การแยกเกิดได้ดีขึ้น

- การเติมคอมเพลกซิงเอเจนต์ ช่วยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไอออน

$$\text{M}^{n+} + n(\text{OH}^-) \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_n$$

↓ complexing reagent

Product ↓

- การเปลี่ยนออกซิเดชันสเตทของโลหะ เพื่อไม่ให้เกิดการตกตะกอน n ↓ ตกตะกอนยาก



15

ตัวอย่าง 2 การแยกด้วยการควบคุม pH

สารละลายผสมของ 0.1 M Fe^{3+} และ 0.1 M Mg^{2+} สามารถแยกจากกันได้ด้วยการควบคุม $[\text{OH}^-]$

K_{sp} ของ $\text{Fe}(\text{OH})_3 = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$
 K_{sp} ของ $\text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$
 จากค่า K_{sp} **Fe^{3+} จะตกตะกอนก่อน Mg^{2+}**

สมมติให้เหลือ ≤ 1 ppt ของ 0.10 M Fe^{3+} ในสารละลาย

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{left}} \leq (1/1000) \times 0.10 \leq 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$

$2 \times 10^{-39} = 1.0 \times 10^{-4} \times [\text{OH}^-]^3$

$[\text{OH}^-]_{\text{min}} = 3 \times 10^{-12}$

pH_{min} =

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ จะเริ่มตกตะกอนเมื่อ

$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$

$7.1 \times 10^{-12} = 0.1 [\text{OH}^-]^2$

$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$

pH_{max} =

ต้องควบคุมความเข้มข้น $[\text{OH}^-]$ ให้อยู่ระหว่าง 3×10^{-12} และ $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ หรือควบคุม pH

14

ข. การตกตะกอนซัลไฟด์ (S^{2-})

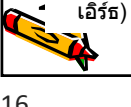
การควบคุม pH เป็นการควบคุมความเข้มข้นของ S^{2-} เพราะ H_2S เป็นกรดอ่อนดังสมการ

$$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- \quad K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \quad K = K_1 K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

ไอออนของโลหะทุกตัว (ยกเว้นโลหะอัลคาไลและอัลคาไลน์เอิร์ธ) สามารถตกตะกอนกับ S^{2-} ไอออนได้



16

การตกตะกอนโลหะซัลไฟด์

โดยเติมสารไทโออะเซตาไมด์ CH_3CSNH_2 ลงในสารละลายของโลหะแล้วอุ่น จะเกิด H_2S ที่ตกตะกอนได้ (สารละลายเนื้อเดียวกัน)

ถ้าใช้ $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$ ตกตะกอน

$$K = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K \cdot 0.1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[\text{S}^{2-}] \propto \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

17

2. วิธีเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

แบ่งได้เป็น 2 ประเภท

ก) ตัวตกตะกอนอนินทรีย์

แอนไอออนของสารอนินทรีย์ ได้แก่ Cl^- , SO_4^{2-}

ซึ่ง Cl^- สามารถตกตะกอนได้กับ Ag^+ และซัลเฟต SO_4^{2-} สามารถตกตะกอนได้กับไอออนของแบเรียม ตะกั่ว และสทรอนเชียม

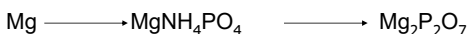
การตกตะกอน อนินทรีย์ไม่ยุ่งยากในการควบคุม pH แต่การวิเคราะห์มีไม่กี่ชนิด

19

ค. การตกตะกอนออกซาเลต ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และคาร์บอเนต (CO_3^{2-})

แอนไอออนเหล่านี้ตกตะกอนกับแคตไอออนได้ทุกตัว ค่า K_{sp} ใกล้เคียงกัน การควบคุม pH ยังไม่เพียงพอ ดังนั้นการตกตะกอนต้องผ่านวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน เช่น

- แยก Ca^{2+} โดยตกตะกอนกับออกซาเลตจากนั้นจึงแยก Mg^{2+} ออกจากโลหะอัลคาไลน์โดยตกตะกอนกับฟอสเฟต



- การตกตะกอนคาร์บอเนตนิยมตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยการเติมไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายแคตไอออน แล้วนำไปอุ่น



18

ข. ตัวตกตะกอนอินทรีย์

สามารถใช้เป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์ ตัวตกตะกอนและรีเอเจนต์ในการเกิดสี สารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติตกตะกอนกับไอออนของโลหะมีหลายชนิด

สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

- ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นเกลือ
- ให้ตะกอนที่มีคุณสมบัติเป็นสารประกอบเชิงซ้อน

20

2. การแยกโดยวิธีอิเล็กโทรไลซิสให้เกาะที่ขั้ว

เนื่องจากโลหะมีค่าศักย์ไฟฟ้า สลายตัวต่างกันจึงสามารถใช้วิธีควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วทำให้เกิดการแยกได้

ตามทฤษฎีถ้าต้องการแยกให้สมบูรณ์ค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะทั้งสอง ต้องต่างกันอย่างน้อย **0.25 โวลต์**

$$(E_{\text{cell}} = E_c - E_a)$$

แต่ในทางปฏิบัติต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่างกันถึง **0.4 โวลต์** จึงสามารถแยกได้อย่างสมบูรณ์

21

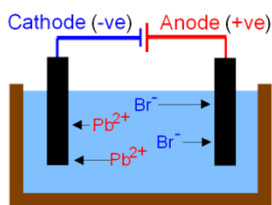
ตารางที่ 2 ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของโลหะบางตัวเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นไซยาไนด์ไอออน

โลหะ	ค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของสารละลาย 0.1 M ไอออนของโลหะ (โวลต์)	ศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะไซยาไนด์เข้มข้น 0.1 M เมื่อมี KCN มากเกินพอ		
		0.2 M	0.4 M	1 M
Zn	+0.79	+1.03	+1.18	+1.23
Cd	+0.44	+0.71	+0.87	+0.90
Cu	-0.31	+0.61	+0.96	+0.17

23

Electrolysis of Lead Bromide.

Lead bromide must be heated until it is molten before it will conduct electricity. Electrolysis separates the molten ionic compound into its elements.

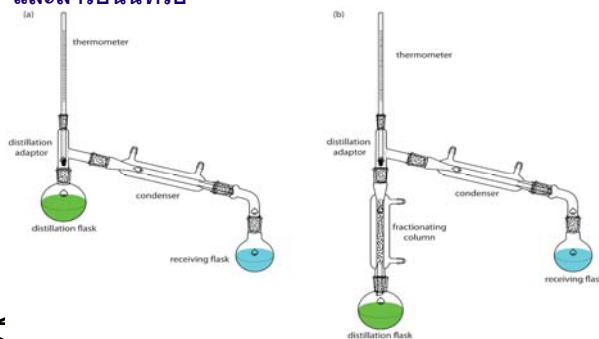


<http://www.gcscience.com/ex5.htm>

22

22

3. การแยกโดยการทำให้กลายเป็นไอ (Separation by Volatilization) เช่น การกลายเป็นไอของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

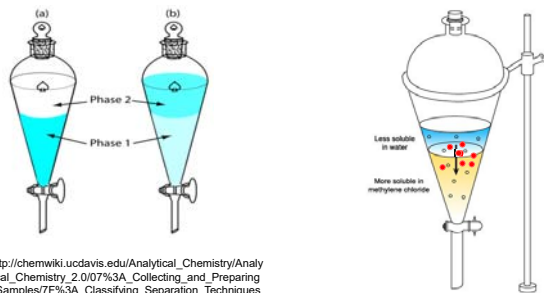


<http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/12590/Figure7.18.jpg>

24

24

4. การแยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Separation by solvent extraction)



http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/07%3A_Collecting_and_Preparing_Samples/7F%3A_Classifying_Separation_Techniques

<http://www.fashion-writings.com/what-solvents-could-used-successful-extraction/>

25

25

จำแนกประเภทตามชนิดของแรงระหว่างโมเลกุลของสารกับเฟสคงที่ได้ดังนี้

1. โครมาโทกราฟีแบบแบ่งส่วน (Partition chromatography)
2. โครมาโทกราฟีแบบดูดซับ (Adsorption chromatography)
3. โครมาโทกราฟีแบบแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange chromatography)
4. โครมาโทกราฟีแบบแยกตามขนาดโมเลกุล (Molecular sieve chromatography)
5. โครมาโทกราฟีแบบแยกตามความจำเพาะ (Affinity chromatography)

เพิ่มเติม

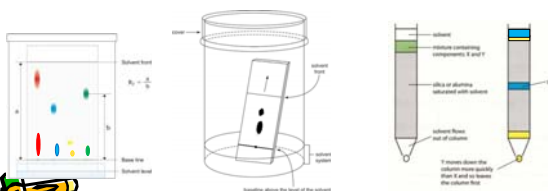
<http://www.kentchemistry.com/links/Matter/separation.htm>

27

27

5. การแยกสารด้วยการทำโครมาโทกราฟี (Separation by Chromatography)

1. โครมาโทกราฟีแบบกระดาษ (Paper chromatography)
2. โครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง (Thin layer chromatography)
3. โครมาโทกราฟีแบบคอลัมน์ (Column chromatography)



<http://perso.numericable.fr/vincent.hedberg/analytical/analytical.htm>

26

26