

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 8

หัวข้อเนื้อหาประจำบท

สารเชิงซ้อน

ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

การตรวจหาจุดยุติ

การไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA

ขอบเขตของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. เพื่อให้ผู้เรียนทราบถึงความหมายและปฏิกิริยาของการเกิดสารเชิงซ้อน
2. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถอธิบายถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาของการเกิดสารเชิงซ้อนได้
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถเขียนเส้นโค้งของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนได้
4. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกถึงวิธีการไทเทรตและการตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนได้
5. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถบอกถึงวิธีการไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA ขอบเขตของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายทฤษฎีและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร วารสาร ตำรา และสื่ออื่นๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาปริมาณวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมการเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

บทที่ 8

การวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

ปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนที่มีประจุบวกกับโมเลกุลหรือไอออนที่สามารถให้คู่อิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นพันธะ ในบทนี้จะกล่าวถึงการเกิดสารเชิงซ้อนในลักษณะต่างๆ ซึ่งจะมีความแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับชนิดของประจุบวก และโมเลกุลหรือไอออนที่ให้คู่อิเล็กตรอน โดยสามารถพิจารณาได้จากค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งก็คือค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนนั่นเอง โดยอาจเกิดขึ้นในขั้นเดียวหรืออาจเกิดขึ้นผ่านหลายขั้นก็ได้ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาเชิงซ้อนนั้นๆ โดยค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันและสารผลิตภัณฑ์ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนอีกด้วย อาทิเช่น ค่า pH ของสารละลาย และ ไอออนรบกวนอื่นๆ เป็นต้น การศึกษาการเกิดและสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนจะทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นในแต่ละขั้นของปฏิกิริยาได้ ซึ่งมีความสำคัญในการหาปริมาณด้วยการไทเทรต สำหรับการหาปริมาณด้วยการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนนั้น การจุดสมมูลของการไทเทรตจากเส้นโค้งของการไทเทรตนั้น จะสามารถระบุได้หรือไม่นั้นก็มาจากปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งจะส่งผลทำให้เส้นโค้งของการไทเทรตมีความแตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงต้องทำความเข้าใจเกี่ยวกับการเกิดและปัจจัยต่างๆ ให้ครบถ้วน นอกจากการหาจุดสมมูลจากเส้นโค้งของการไทเทรตซึ่งเป็นการสร้างกราฟความสัมพันธ์ของปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน นอกจากนี้ยังสามารถบอกจุดสมมูลของปฏิกิริยาด้วยอินดิเคเตอร์ ซึ่งเป็นสารที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีเมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมมูล โดยรูปแบบการใช้งานอินดิเคเตอร์เหล่านี้ก็จะขึ้นอยู่กับสมบัติของอินดิเคเตอร์นั้นๆ และวิธีการไทเทรตที่นำมาใช้ โดยมีด้วยกันหลายวิธีได้แก่ การไทเทรตแบบทางตรง การไทเทรตแบบกลับ และการไทเทรตแบบแทนที่

สารเชิงซ้อน

สารเชิงซ้อน หมายถึงสารที่ประกอบด้วยอะตอม หรือไอออนส่วนใหญ่จะเป็นไอออนประจุบวกของโลหะทรานซิชัน ที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง(Central atom) ซึ่งจะเป็นตัวรับคู่อิเล็กตรอน และถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลที่ไม่มีประจุ เช่น $\text{NH}_3(\text{aq})$ และ H_2O หรือไอออนที่มีประจุลบ เช่น F^- OH^- NO_2^- และ PO_4^{3-} เป็นต้นซึ่งโมเลกุลหรือไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน เรียกว่าลิแกนด์(Ligand) โดยลิแกนด์สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่

ลิแกนด์ที่เป็นสารอนินทรีย์และลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์ หรือจำแนกตามจำนวนอะตอมใน โมเลกุลของลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนกับอะตอมกลาง ซึ่งแบ่งออกได้ดังนี้

1. ยูนิเดนเตตลิแกนด์ (unidentate ligand) หรือ โมโนเดนเตตลิแกนด์(monodentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้เพียง 1 คู่

2. พอลิเดนเตตลิแกนด์ (polydentate ligand) หรือ มัลติเดนเตตลิแกนด์ (Multidentate ligand) คือลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้มากกว่า 1 คู่ โดยสารเชิงซ้อนที่เกิดจากลิแกนด์ประเภทนี้เรียกว่า คีเลตคอมเพลกซ์ (Chelate complex) และเรียกลิแกนด์ว่า ตัวคีเลต (chelating agent)ซึ่งมีหลายชนิดดังนี้

2.1 ไบเดนเตตลิแกนด์ (bidentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้ 2 คู่

2.2 ไตรเดนเตตลิแกนด์ (tridentate or terdentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้ 3 คู่

2.3 ควอดริเดนเตตลิแกนด์ (quadridentate ligand) หรือเตตราเดนเตตลิแกนด์ (tetridentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้ 4 คู่

2.4 เพนทาเดนเตตลิแกนด์ (pentadentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้ 5 คู่

2.5 เฮกซะเดนเตตลิแกนด์ (hexadentate ligand) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนในการเกิดพันธะได้ 6 คู่

ตัวอย่างสารที่มีคุณสมบัติเป็นลิแกนด์แสดงในตารางที่ 8.1

ตารางที่ 8.1 สารที่มีคุณสมบัติเป็นลิแกนด์

ลิแกนด์	สูตร	ประจุ	ชนิดของลิแกนด์
ไอโอดีน	I^-	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
โบรมีน	Br^-	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
ไซโอไซนเนต	$S-CN^-$	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
คลอไรด์	Cl^-	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
ไนเตรต	$O-NO_2^-$	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
เอไซด์	$N-N_2^-$	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
ฟลูออไรด์	F^-	ประจุ -1	โมโนเดนเตต
ไฮดรอกไซด์	$O-H^-$	ประจุ -1	โมโนเดนเตต

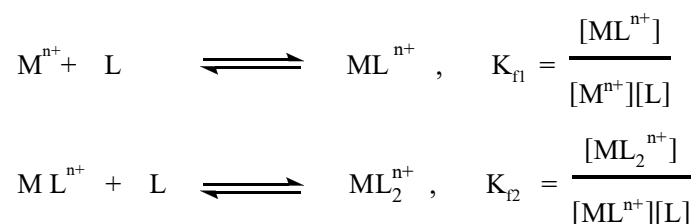
ตารางที่ 8.1 สารที่มีคุณสมบัติเป็นลิแกนด์ (ต่อ)

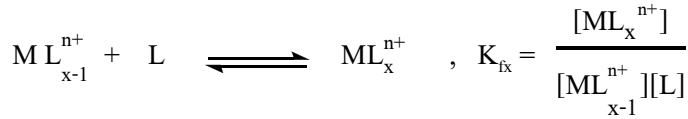
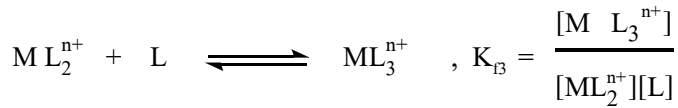
ลิแกนด์	สูตร	ประจุ	ชนิดของลิแกนด์
ออกซาเลต	$[O-C(=O)-C(=O)-O]^{2-}$	ประจุ -2	ไบเดนเทต
น้ำ	H-O-H	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต
ไนไตรต์	O-N-O ⁻	ประจุ -1	โมโนเดนเทต
ไอโซไซยาเนต	N=C=S ⁻	ประจุ -1	โมโนเดนเทต
พริดีน	C ₅ H ₅ N	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต
แอมโมเนีย	NH ₃	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต
เอทิลีน ไดเอมีน	en	ไม่มีประจุ	ไบเดนเทต
2,2'-ไบพริดีน	bipy	ไม่มีประจุ	ไบเดนเทต
1,10-ฟีแนนโทรอลีน	phen	ไม่มีประจุ	ไบเดนเทต
ไตรฟีนิลฟอสฟีน	PPh ₃	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต
ไซยาไนด์	CN ⁻	ประจุ -1	โมโนเดนเทต
ไดเอทิลีน ไตรเอมีน	C ₄ H ₁₃ N ₃	ไม่มีประจุ	ไตรเดนเทต
เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิเตต	(HOOC-CH ₂) ₂ N- (CH ₂) ₂ -N(CH ₂ -COOH) ₂	ประจุ -4	เฮกซะเดนเทต
ไตรอะซาไซโครโนแนน	(C ₂ H ₄) ₃ (NR) ₃	ไม่มีประจุ	ไตรเดนเทต
ไตรไซโครเฮกซิลฟอสฟีน	(C ₆ H ₁₁) ₃ P or (PCy ₃)	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต
ไตรเมทิลฟอสฟีน	PMe ₃	ไม่มีประจุ	โมโนเดนเทต

ที่มา: (ดัดแปลงจาก New world encyclopedia, 2017)

1. สารเชิงซ้อนที่เกิดจากยูนิเดนเทตลิแกนด์

ลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต จะเกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับไอออนของโลหะหลายตัว ดังตัวอย่างต่อไปนี้





โดยที่ M^{n+} คือไอออนของโลหะ

L คือ ลิแกนด์ชนิดยูนิเดนเทต

K_{f1} คือ ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนขั้นที่ 1

K_{f2} คือ ค่าคงที่ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ขั้นที่ 2

K_{f3} คือ ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ขั้นที่ 3

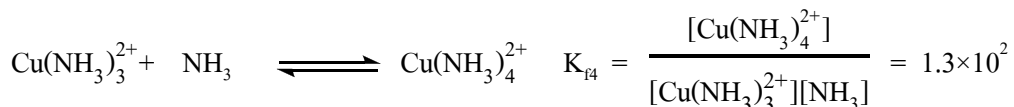
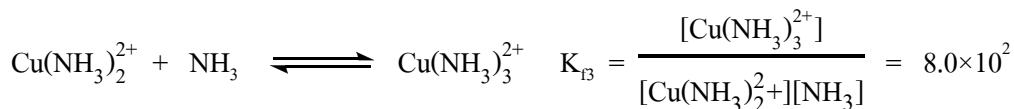
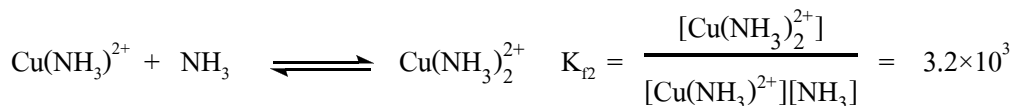
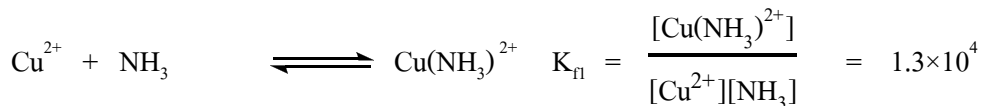
K_{fx} คือ ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ขั้นที่ x

K_f คือค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนรวม (Overall complex formation constant) ของไอออนเชิงซ้อน $M(L)^{n+}$ ซึ่งเกิดจาก M^{n+} จำนวน 1 โมล กับ L จำนวน x โมล ซึ่งค่า K_f สามารถคำนวณได้จากผลคูณของค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ในแต่ละขั้นที่เกิดขึ้นดังนี้

$$K_f = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times \dots \times K_{fx}$$

ตัวอย่างที่ 8.1 จงคำนวณค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ที่เกิดจาก Cu^{2+} จำนวน 1 โมล และ NH_3 จำนวน 4 โมล

วิธีทำ



$$K_f = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times K_{f4} = (1.3 \times 10^4) \times (3.2 \times 10^3) \times (8.0 \times 10^2) \times (1.3 \times 10^2) = 4.3 \times 10^{12}$$

ตัวอย่าง 8.2 จงคำนวณความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ที่สมดุลหลังจากเติม NH_3 ลงในสารละลาย Cu^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร และความเข้มข้นของ NH_3 ที่สมดุลเท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร

วิธีทำ ให้หาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ซึ่งได้แก่ Cu^{2+} ที่เหลือ $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ และ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และ Cu^{2+} เริ่มต้น

กำหนดให้ β_0 β_1 β_2 β_3 และ β_4 เป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของ Cu^{2+} ที่เหลือ $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ และ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ต่อความเข้มข้นของ Cu^{2+} เริ่มต้น จะได้ว่า

$$\beta_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = \beta_0 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \beta_1 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \beta_3 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{จะได้ว่า } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \beta_4 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$$

การคำนวณค่า β_0 β_1 β_2 β_3 และ β_4 โดยใช้สมการสมดุลมวลต่อไปนี

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (8.1)$$

การคำนวณค่า β_0 โดยแปลงเทอมต่างๆ ในสมการที่ 8.1 ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Cu}^{2+}]$ จะได้ว่า

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{\text{f1}}[\text{NH}_3][\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{\text{f2}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3] + \\ K_{\text{f3}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3] + K_{\text{f4}}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{\text{f1}}[\text{NH}_3][\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}[\text{NH}_3]^2[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + \\ K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}K_{\text{f3}}[\text{NH}_3]^3[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}K_{\text{f3}}K_{\text{f4}}[\text{NH}_3]^4[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} (1 + K_{\text{f1}}[\text{NH}_3] + K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}[\text{NH}_3]^2 + K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}K_{\text{f3}}[\text{NH}_3]^3 + \\ K_{\text{f1}}K_{\text{f2}}K_{\text{f3}}K_{\text{f4}}[\text{NH}_3]^4)$$

$$\beta_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} = \frac{1}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

การคำนวณค่า β_1 โดยแปลงเทอมต่างๆ ในสมการ (8.1) ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$ จะได้ว่า

$$\beta_1 = \frac{K_{f1}[\text{NH}_3]}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

การคำนวณค่า β_2 โดยแปลงเทอมต่างๆ ในสมการ (8.1) ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ จะได้ว่า

$$\beta_2 = \frac{K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

การคำนวณค่า β_3 ให้แปลงเทอมต่างๆ ในสมการ (8.1) ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$ จะได้ว่า

$$\beta_3 = \frac{K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

การคำนวณค่า β_4 ให้แปลงเทอมต่างๆ ในสมการ (8.1) ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ จะได้ว่า

$$\beta_4 = \frac{K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4}$$

ผลจากการคำนวณได้ว่า

$$\beta_0 = 2.1 \times 10^{-9} \quad \beta_1 = 2.8 \times 10^{-6} \quad \beta_2 = 9.0 \times 10^{-2} \quad \beta_3 = 7.1 \times 10^{-9} \quad \text{และ} \quad \beta_4 = 9.2 \times 10^{-1}$$

การคำนวณความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ที่สมดุล

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = \beta_0 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = 2.1 \times 10^{-9} \times 0.01 = 2.1 \times 10^{-11} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \beta_1 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = 2.8 \times 10^{-6} \times 0.01 = 2.8 \times 10^{-8} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = 9.0 \times 10^{-2} \times 0.01 = 9.0 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

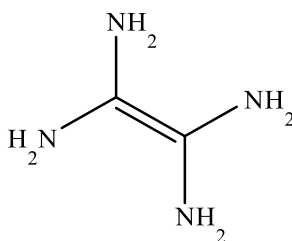
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \beta_3 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = 7.1 \times 10^{-9} \times 0.01 = 7.1 \times 10^{-11} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \beta_4 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = 9.2 \times 10^{-1} \times 0.01 = 9.2 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

2. สารเชิงซ้อนที่เกิดจากพอลิเดนเทรติแกนต์

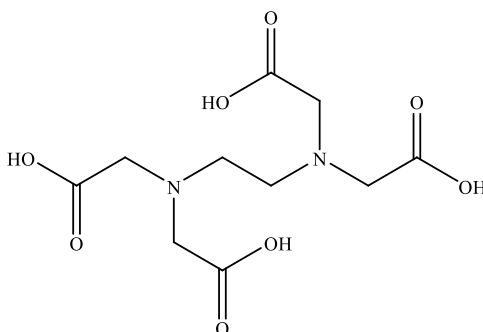
โดยจะกล่าวเฉพาะลิแกนด์ชนิดพอลิเดนเทรติแกนต์ที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาได้เพียงชั้นเดียวกับไอออนของโลหะเท่านั้น โดยตัวอย่างของลิแกนด์ชนิดนี้มีดังต่อไปนี้

2.1 เอทิลีนเตตระเอมีน (Ethylenetetraamine) มีสูตรโครงสร้างดังนี้

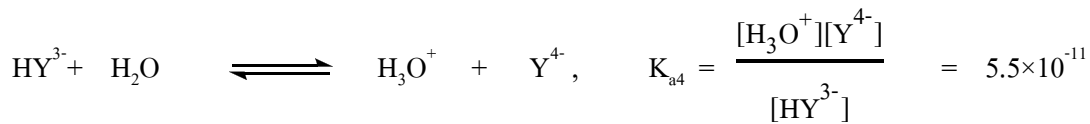
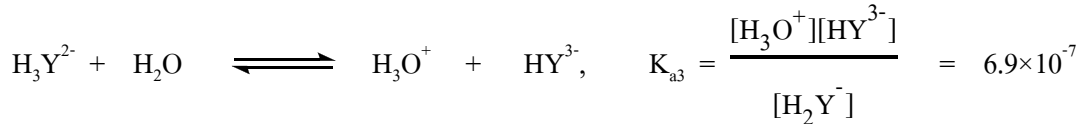
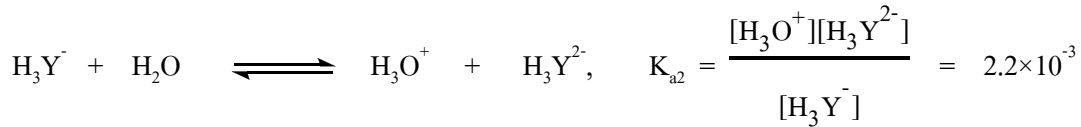
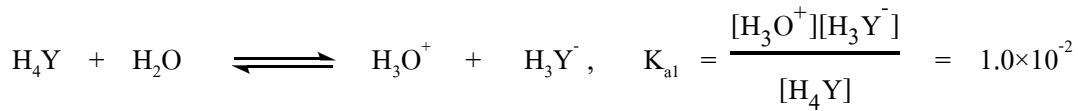


เอทิลีนเตตระเอมีนจะเกิดสารเชิงซ้อนได้กับ Cu^{2+} แล้วให้ผลผลิตอย่างเดียวคือ เอทิลีนเตตระเอมีนคอปเปอร์(II) ที่เกิดจาก 1 โมลของเอทิลีนเตตระเอมีนกับ 1 โมลของ Cu^{2+} ค่าคงที่ของการเกิดของสารเชิงซ้อนนี้มีค่าสูงเท่ากับ 2.5×10^{20} จึงเหมาะที่จะใช้ในการวิเคราะห์ Cu^{2+} โดยวิธีการไทเทรต นอกจากนี้ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนยังไม่ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ซึ่งจะมีความแตกต่างจากไอออนเชิงซ้อนที่เกิดจากการใช้ EDTA เป็นลิแกนด์ทำให้การไทเทรตมีความถูกต้องถึงแม้ว่าค่า pH ของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลงในขณะที่ทำการไทเทรต

2.2 เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (Ethylenediaminetetraacetic) หรือ EDTA สามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูงกับไอออนของโลหะมากกว่า 40 ชนิด สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนั้นจะเกิดจาก 1 โมลของโลหะ กับ 1 โมลของ EDTA ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดพอลิโปรติก มีสูตรโครงสร้างดังนี้



กำหนดให้ H_4Y เป็นสัญลักษณ์แทน EDTA เมื่อนำ H_4Y ไปละลายน้ำ กรด H_4Y จะแตกตัวดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ที่สมดุลจะได้ H_3Y^- H_2Y^{2-} HY^{3-} และ Y^{4-} เป็นผลิตภัณฑ์โดยที่จะมี H_4Y เหลืออยู่ด้วย โดยปริมาณของไอออนต่างๆ และ H_4Y ที่เหลืออยู่ จะมีมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย การคำนวณแสดงดังตัวอย่างที่ 8.3

ตัวอย่าง 8.3 จงพิสูจน์ว่า ความเข้มข้น H_3Y^- H_2Y^{2-} HY^{3-} Y^{4-} และ H_4Y ที่เหลือขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย

วิธีทำ

การหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ H_3Y^- H_2Y^{2-} HY^{3-} Y^{4-} และ H_4Y ที่เหลือ กับความเข้มข้นของ H_4Y เริ่มต้น

กำหนดให้ α_0 α_1 α_2 α_3 และ α_4 เป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของ H_4Y ที่เหลือ ต่อความเข้มข้นของ H_4Y เริ่มต้น จะได้ว่า

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \alpha_3 = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad \text{และ} \quad \alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

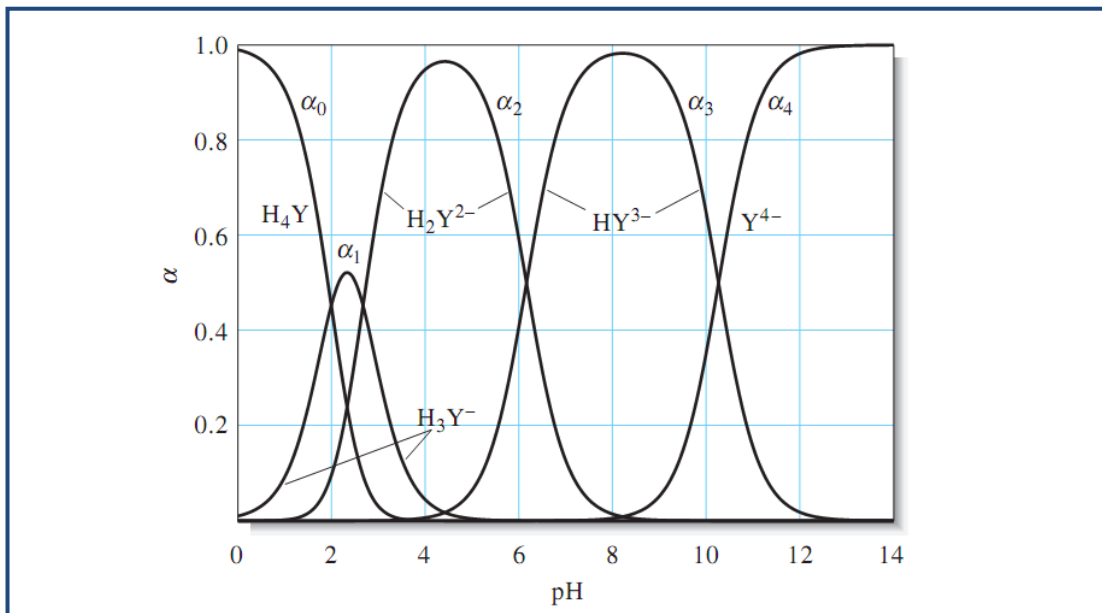
การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_0 α_1 α_2 α_3 และ α_4 กับค่า pH ของสารละลาย สมการสมดุลมวลจะได้ว่า

$$[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] \quad (8.2)$$

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_0 กับค่า pH ของสารละลาย ทำได้โดยแปลงเทอมในสมการ (8.2) ให้อยู่ในเทอมของ H_4Y

$$\begin{aligned}
[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}} &= [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{a1} + K_{a2} \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{a3} \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{a4} \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_2\text{O}^+]} \\
[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}} &= [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{a1} \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_2\text{O}^+]} + K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_2\text{O}^+]^2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3} \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_2\text{O}^+]^3} + \\
&\quad K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_2\text{O}^+]^4} \\
&= [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 + K_{a1}[\text{H}_2\text{O}^+]^3 + K_{a1} K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} \\
\alpha_0 &= \frac{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{H}_3\text{Y}^+]^4 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a1} K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}
\end{aligned}
\tag{8.3}$$

จากสมการ (8.3) พบว่า α_0 จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H_3O^+ หรือขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายและ $[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}} = \alpha_0 [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}$ ดังนั้น $[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เหลือ}}$ ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย แสดงดังรูปที่ 8.1



รูปที่ 8.1 ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ของ EDTA ที่ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย
ที่มา : (Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2013, p. 415)

จากรูป 8.1 ในช่วง pH 3–6 จะเห็นว่า EDTA อยู่ในรูปของ H_2Y^{2-} มากที่สุด ส่วนในช่วง pH 6–10 จะพบว่า EDTA อยู่ในรูปของ HY^{3-} มากที่สุด และในกรณีที่มี pH ของสารละลายสูงกว่า 10 จะพบ EDTA อยู่ในรูปของ Y^{4-} มากที่สุด

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_1 กับค่า pH ของสารละลายทำได้ โดยการแปลงเทอมในสมการที่ (8.2) ให้อยู่ในเทอมของ H_3Y^+ จะได้ว่า

$$\alpha_1 = \frac{[H_3O^+]^3 K_{a1}}{[H_3Y^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad (8.4)$$

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_2 กับค่า pH ของสารละลาย โดยการแปลงเทอมในสมการที่ (8.2) ให้อยู่ในเทอมของ H_4Y^{2-} จะได้ว่า

$$\alpha_2 = \frac{[H_3O^+]^3 K_{a1} K_{a2}}{[H_3Y^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad (8.5)$$

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_3 กับค่า pH ของสารละลายทำได้ โดยการแปลงเทอมในสมการ (11.2) ให้อยู่ในเทอมของ HY^{3-} จะได้ว่า

$$\alpha_3 = \frac{[H_3O^+]^3 K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H_3Y^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad (8.6)$$

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง α_4 กับค่า pH ของสารละลายทำได้ โดยการแปลงเทอมในสมการ (11.2) ให้อยู่ในเทอมของ Y^{4-} จะได้ว่า

$$\alpha_4 = \frac{[H_3O^+]^3 K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[H_3Y^+]^4 + K_{a1}[H_3O^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad (8.7)$$

จากสมการ 11.4 11.5 11.6 และ 11.7 จะพบว่า α_1 α_2 α_3 และ α_4 จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า $[H_3Y^+]$ $[H_2Y^{2-}]$ $[HY^{3-}]$ และ $[Y^{4-}]$ ต่างก็ขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย แสดงดังตารางที่ 8.2

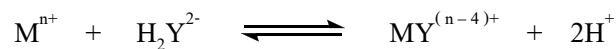
ตารางที่ 8.2 ค่า α_4 ของ EDTA ความเข้มข้น 0.10 โมลต่อลิตรที่ 20 องศาเซลเซียส

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30
11	0.81
12	0.98
13	1.00
14	1.00

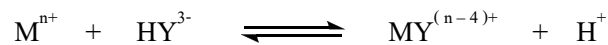
ที่มา : (Daniel, C. H., 2007, p. 233)

การเกิดไอออนเชิงซ้อนของ EDTA จะเกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับไอออนของโลหะ
ได้ที่ pH ต่างกันดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

ในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย เขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้



ในสารละลายที่เป็นกลาง หรือเป็นเบส เขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้



ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง EDTA กับ M^{n+} ชนิดต่างแสดงดังตารางที่ 8.3

ตารางที่ 8.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง EDTA กับ M^{n+}

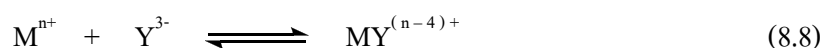
แคทไอออน	สูตร	K_f	$\log K_f$	แคทไอออน	สูตร	K_f	$\log K_f$
Al^{3+}	AlY^-	1.35×10^{16}	16.13	Mn^{2+}	MnY^{2-}	1.10×10^{14}	14.00
Bi^{3+}	BiY^-	1.00×10^{23}	23.00	Hg^{2+}	HgY^{2-}	6.30×10^{21}	21.08
Ba^{2+}	BaY^{2-}	5.8×10^7	7.76	Ni^{2+}	NiY^{2-}	4.16×10^{18}	18.62
Cd^{2+}	$Cd^{2+}Y^-$	2.9×10^{16}	16.46	Sc^{3+}	ScY^-	1.30×10^{23}	23.11
Ca^{+2}	CaY^{2-}	5.0×10^{10}	10.70	Ag^+	AgY^{3-}	2.09×10^7	7.32

ตารางที่ 8.3 แสดงค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่าง EDTA กับ M^{n+}

แคทไอออน	สูตร	K_f	$\log K_f$	แคทไอออน	สูตร	K_f	$\log K_f$
Co^{3+}	CoY^-	1.00×10^{36}	36.00	Th^{4+}	ThY	1.60×10^{23}	23.20
Cu^{2+}	CuY^{2-}	6.3×10^{18}	18.80	Ti^{3+}	TiY^-	2.00×10^{21}	21.30
Ga^{3+}	GaY^-	1.86×10^{20}	20.27	TiO^{2+}	$TiOY^{2-}$	2.00×10^{17}	17.30
In^{3+}	InY^-	8.91×10^{24}	24.95	V^{2+}	VY^{2-}	5.01×10^{12}	12.27
Fe^{2+}	FeY^{2-}	2.1×10^{14}	14.33	V^{3+}	VY^-	8.00×10^{25}	25.90
Fe^{3+}	FeY^-	1.3×10^{25}	25.1	VO^{2+}	VOY^{2-}	1.23×10^{18}	18.09
Pb^{2+}	PbY^{2-}	1.1×10^{18}	18.04	Y^{3+}	YY^-	6.3×10^{18}	18.80
Mg^{2+}	MgY^{2-}	4.9×10^8	8.69	Zn^{2+}	ZnY^{2-}	3.16×10^{16}	16.50
Co^{2+}	CoY^{2-}	2.0×10^{16}	16.31	Sr^{2+}	SrY^{2-}	4.26×10^8	8.63

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

ตารางที่ 8.3 เป็นตารางที่แสดงค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งเกิดขึ้นระหว่าง M^{n+} กับ EDTA ที่อยู่ในรูปของ Y^{4-} จึงเขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้



$$\text{และ } K_f = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (8.9)$$

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน

การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนของ $M^{(n-4)+}$ นั้น จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย และความเข้มข้นของลิแกนด์ชนิดอื่นๆ ที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับ M^{n+} ได้ดังนี้

1. ปัจจัยเนื่องจากค่า pH ของสารละลาย

$$\text{จาก } \alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

$$[Y^{4-}]_{\text{ที่สมดุล}} = \alpha_4 [H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}} \quad (8.10)$$

สมการที่ 8.7 แสดงให้เห็นว่า α_4 จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 11.2 ดังนั้นความเข้มข้นของ $[Y^{4-}]$ ที่สมดุลตามสมการ 8.10 จะมีค่าเพิ่มขึ้นถ้าค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เมื่อแทนค่า $[Y^{4-}]$ ที่สมดุลลงในสมการ 8.9 จะได้ว่า

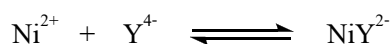
$$K_f = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \alpha_4 [H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

$$K_f' = K_f \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] [H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad (8.11)$$

เมื่อ K_f' คือค่าคงที่ความเสถียรตามสภาวะ (Conditional stability constant) จากสมการที่ 8.11 จะได้ว่าค่า K_f' ขึ้นอยู่กับ α_4 ดังนั้น ค่า K_f' ของปฏิกิริยาตามสมการ 11.8 จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย ดังที่กล่าวมา ทำให้ทราบว่าเมื่อต้องการให้ค่า K_f ของ $MY^{(n-4)+}$ มีความเสถียรสูง และไม่เกิดเปลี่ยนแปลงไปนั้น จำเป็นต้องควบคุมค่า pH ของสารละลายให้มีค่า pH ที่เหมาะสมด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ เช่น การไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ต้องทำการควบคุมค่า pH ของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 10 โดยอาศัยสารละลายบัฟเฟอร์ของ $NH_4Cl + NH_{3(aq)}$

ตัวอย่างที่ 8.4 จงคำนวณความเข้มข้นของ Ni^{2+} ที่สมดุล ของสารละลายผสมที่ประกอบด้วย EDTA เข้มข้น 1.0×10^{-2} โมล/ลิตร และ Ni^{2+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-4} โมล/ลิตร โดยควบคุมค่า pH = 6 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์

วิธีทำ ปฏิกิริยาการเกิดไอออนเชิงซ้อนระหว่าง Ni^{2+} กับ EDTA เป็นดังนี้



จะได้ว่า

$$K_f = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}}} [Y^{4-}] = \alpha_4 [H_4Y]_{\text{เริ่มต้น}}$$

$$K_f \alpha_4 = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

จากตารางที่ 8.3 ค่า K_f ของ EDTA ที่เกิดสารเชิงซ้อนกับ $\text{Ni}^{2+} = 4.16 \times 10^{18}$

$$\text{และค่า } [\text{NiY}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$K_f \alpha_4 = (4.16 \times 10^{18}) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 7.5 \times 10^{-13}$$

$$\text{แทนค่าลงในสมการ } 7.5 \times 10^{-13} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{[\text{Ni}^{2+}] 1.0 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{(1.0 \times 10^{-4})}{(1.0 \times 10^{-2}) \times (7.5 \times 10^{-13})} = 1.3 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ที่สมดุล}} = 1.3 \times 10^{-11} \text{ โมล/ลิตร}$$

2. ปัจจัยเนื่องจากลิแกนด์ชนิดอื่น

ลิแกนด์ชนิดอื่นที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนได้กับ M^{2+} จะมีผลทำให้ K_f ของปฏิกิริยา 8.8c เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Zn^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ก่อนการไทเทรตต้องเติมสารละลาย $\text{NH}_3(\text{aq})$ ลงในสารละลาย Zn^{2+} โดย $\text{NH}_3(\text{aq})$ มีสมบัติเป็นลิแกนด์เช่นกัน ซึ่งจะทำหน้าที่ขัดขวางไม่ให้ Zn^{2+} เกิดตะกอนกับ OH^- นอกจากนี้ยังมีส่วนทำให้ความเสถียรของ $\text{MY}^{(n-4)}$ เกิดการเปลี่ยนแปลงอีกด้วยซึ่งพิสูจน์ได้ดังต่อไปนี้

$$\text{คำนวณค่า } \beta \text{ ในที่นี้ } \beta = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

โดยการเขียนสมการสมดุลมวล เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า β กับความเข้มข้นของ $\text{NH}_3(\text{aq})$ ได้ดังนี้

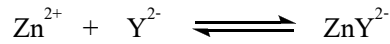
$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (8.12)$$

แปลงเทอมต่างๆทางขวามือของสมการ 8.12 ให้อยู่ในเทอมของ $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} &= [\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{f1}[\text{NH}_3][\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \\ &\quad + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} \\ &= [\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}(1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4) \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}} = \frac{1}{1 + K_{f1}[\text{NH}_3] + K_{f1}K_{f2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}[\text{NH}_3]^4} \quad (8.13)$$

จากสมการ (8.13) จะได้ว่าค่า β จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ จะพบว่าความเสถียรของ ZnY^{2-} เมื่อมี $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ เข้ามาเกี่ยวข้องจะส่งผลให้สารละลาย Zn^{2+} เกิดไอออนเชิงซ้อนกับ EDTA ได้ที่ค่า pH ประมาณ 10 โดยปฏิกิริยาเกิดได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาเขียนสมการหาค่าคงที่การเกิด ได้ดังนี้

$$K_f = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{2-}]} \quad (8.14)$$

ที่ค่า pH = 10

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

ซึ่งจะได้ว่า $[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}$ และ $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = \beta[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}}$

แทนค่า $[\text{Y}^{4-}]$ และ $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$ ลงในสมการ (8.14) จะได้ดังนี้

$$K_f = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{\beta [\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} \alpha_4 [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

$$K_f = K_f \alpha_4 \beta = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} \alpha_4 [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}}$$

K_f' คือค่าคงที่การเกิดตามสภาวะของ ZnY^{2-} ซึ่งค่านี้จะขึ้นอยู่กับค่า β และ α_4 แสดงให้เห็นว่าค่า K_f' ของ ZnY^{2-} จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ และค่า pH ของสารละลาย ตัวอย่างที่ 8.5 จงคำนวณความเข้มข้นของ Zn^{2+} ที่สมดุลของสารละลายผสมของสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 1.0×10^{-2} โมล/ลิตร สารละลาย Zn^{2+} ความเข้มข้น 1.0×10^{-4} โมล/ลิตร และ $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร และสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH เท่ากับ 9

$$\text{วิธีทำ จากสมการ } K_f' = K_f \alpha_4 \beta = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{เริ่มต้น}}} \quad (8.15)$$

$$\text{เมื่อ } K_f = 3.2 \times 10^{16} \text{ และค่า } \alpha_4 \text{ ที่ pH เท่ากับ 9 มีค่า} = 5.2 \times 10^2$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{ที่เริ่มต้น}} &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ โมล/ลิตร} \\ [\text{ZnY}^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร} \\ \beta &= 8.0 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่าในสมการ 8.15 } [\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เริ่มต้น}} &= \frac{1.0 \times 10^{-4}}{(3.2 \times 10^{16})(5.2 \times 10^2)(8.0 \times 10^{-6})(1.0 \times 10^{-2})} \\ &= 1.33 \times 10^{-12} \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{เมื่อ } \beta = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เริ่มต้น}}}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = (8.0 \times 10^{-6})(1.33 \times 10^{-12}) = 1.06 \times 10^{-17} \text{ โมล/ลิตร}$$

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน คือ การไทเทรตระหว่างไอออนกับลิแกนด์ แล้วให้ผลิตภัณฑ์ เป็นสารเชิงซ้อนที่ละลายได้ ซึ่งการไทเทรตแบบนี้จะได้ผลการทดลองที่ดี เมื่อสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแตกตัวของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น จึงต้องเลือกตัวไทเทรต อินดิเคเตอร์ และสภาวะขณะทำการไทเทรต ให้เหมาะสมกับไอออนที่นำมาวิเคราะห์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

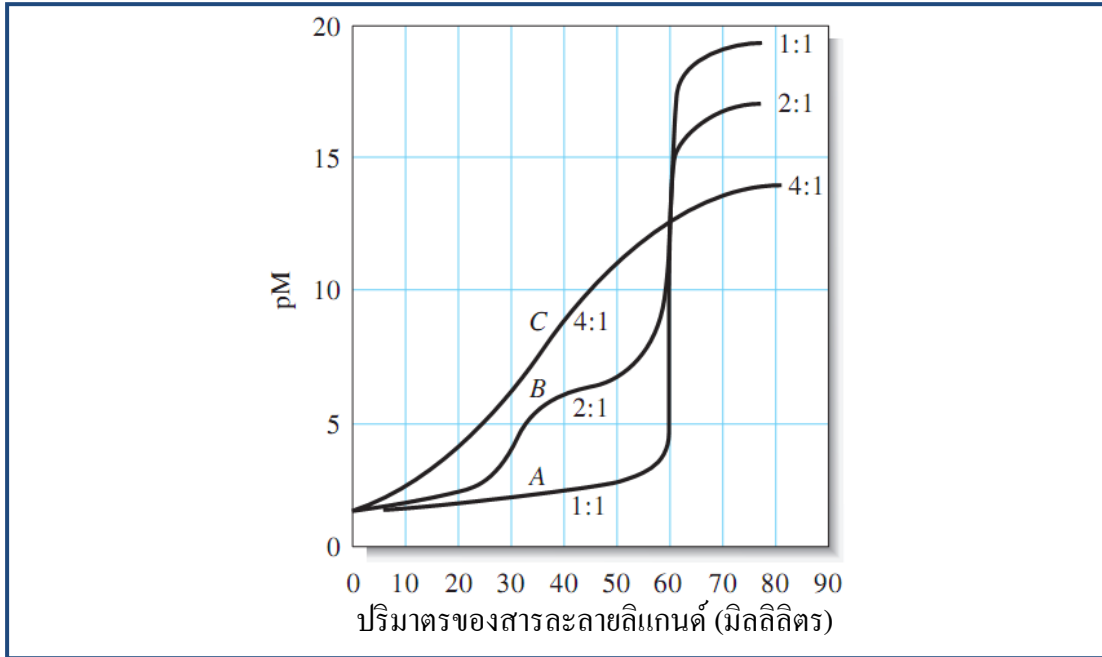
1. ไทเทรนต์

การเลือกตัวไทเทรตในการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนนั้น นิยมเลือกลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตมากกว่าลิแกนด์แบบโมนเดนเทต เนื่องจากเหตุผลดังต่อไปนี้

1. สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่วิเคราะห์กับลิแกนด์แบบมัลติเดนเทต จะมีความเสถียรสูงมากกว่าสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่วิเคราะห์กับลิแกนด์โมนเดนเทต เช่น K_f ของ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 4.25 \times 10^8$ ส่วน K_f ของ $\text{ZnY}^{2-} = 3.2 \times 10^{16}$ เป็นต้น

2. การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารที่วิเคราะห์กับลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตมักจะมีเพียงปฏิกิริยาเดียว จึงให้ผลผลิตที่แน่นอนเพียงตัวเดียว

3. การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารที่วิเคราะห์กับลิแกนด์แบบโมนเดนเทตมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายขั้นตอน จึงให้ผลผลิตไอออนเชิงซ้อนหลายตัว ซึ่งแต่ละตัวมีค่า K_f ใกล้เคียงกันมาก ตัวอย่างเส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบต่างๆ จะได้เส้นโค้งของการไทเทรต แสดงดังรูปที่ 8.2



รูปที่ 8.2 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบต่างๆ

- (A) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบมัลติเดนเทต
- (B) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบไบเดนเทต
- (C) ไทเทรตด้วยลิแกนด์แบบโมนเดนเทต

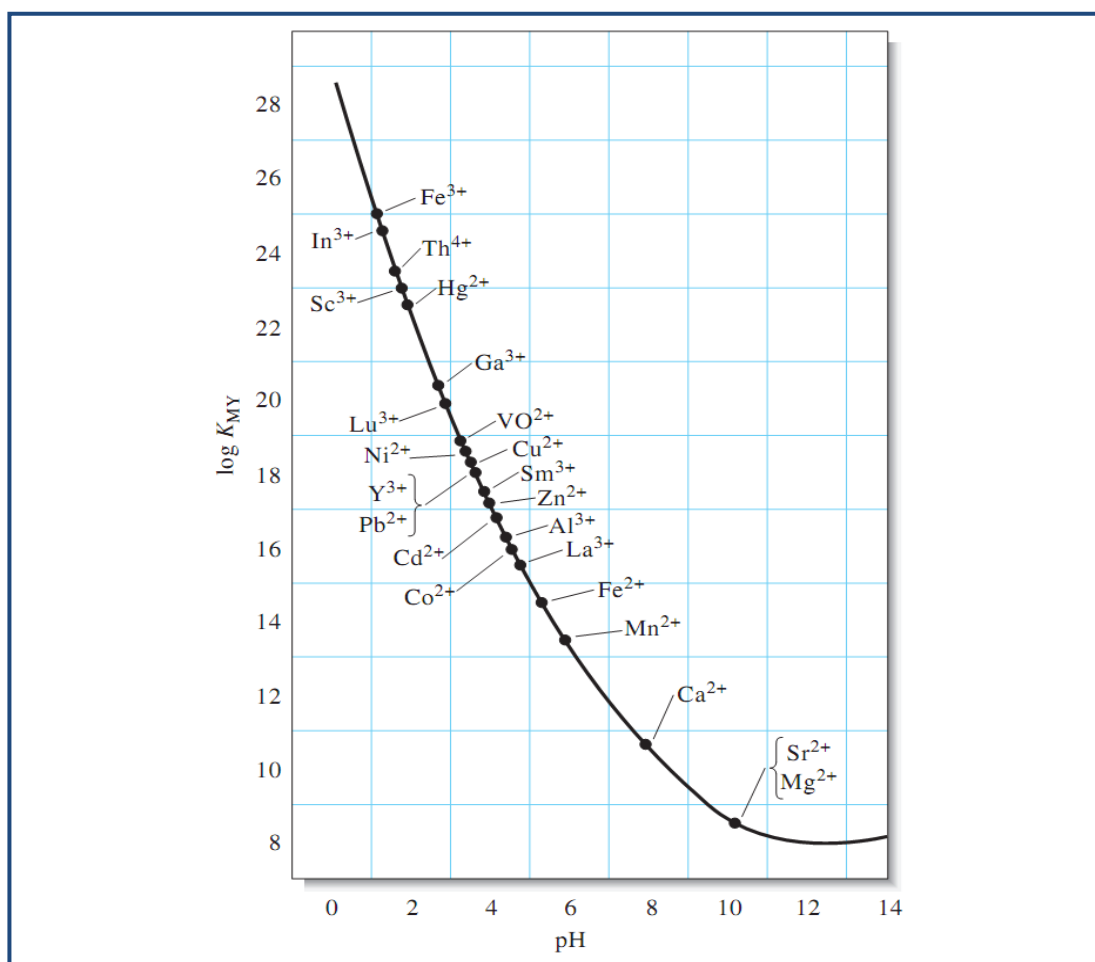
ที่มา : (Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R., 2013, p. 406)

จากรูปที่ 8.2 เส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบ โมนเดนเทต จะได้เส้นโค้งที่มีความชันต่ำ ทำให้การหาจุดยุติจากเส้นโค้งของการไทเทรตทำได้ยาก หลังการไทเทรตจะให้ผลิตภัณฑ์ไอออนเชิงซ้อน 4 ตัว ที่มีค่า K_f ใกล้เคียงกัน การไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบมัลติเดนเทตจะได้เส้นโค้งของการไทเทรตที่มีความชันของเส้นโค้งสูง จึงสามารถหาจุดยุติของการไทเทรตจากเส้นโค้งได้ง่าย ในกรณีที่ทำการศึกษาการไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบไบเดนเทตเส้นโค้งของการไทเทรตจะมีช่วงความชันของเส้นโค้ง 2 ตำแหน่ง แสดงให้เห็นว่ามีจุดยุติของการไทเทรตเกิดขึ้น 2 จุด โดยจุดยุติแรกเกิดจากการที่สารละลาย M จำนวน 1 โมลทำปฏิกิริยากับลิแกนด์จำนวน 1 โมล ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ML และจุดยุติที่สองเกิดจากสารละลาย ML ที่เกิดขึ้นจำนวน 1 โมล ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์จำนวน 1 โมล ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น ML_2 การไทเทรตสารละลาย M ด้วยลิแกนด์แบบไบเดนเทตแล้วปรากฏจุดยุติ 2 จุดนั้นจะเกิดขึ้นได้เมื่อค่า K_{f1} และค่า K_{f2} ของสารเชิงซ้อนมีค่าที่แตกต่างกันมาก ลิแกนด์ที่นิยมนำมาใช้ในการไทเทรตมีดังต่อไปนี้

1.1 เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (EDTA) ถูกใช้เป็นตัวไทเทรต ตั้งแต่ปี ค.ศ.1947 และในปัจจุบันก็ยังนิยมใช้ EDTA เป็นตัวไทเทรตอยู่ ทั้งนี้เพราะมีเหตุผลหลายประการดังต่อไปนี้

1. EDTA เป็นลิแกนด์แบบมัลติเดนเทต ที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนได้กับไอออนของโลหะที่มีประจุ 2+ และ 3+ ซึ่งจะมีความเสถียรสูงและละลายน้ำได้ดีนอกจากนี้ยังเกิดสารเชิงซ้อนกับโลหะที่มีประจุ 1+ บางตัว เช่น Ag^+ โดยสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะเกิดจาก EDTA จำนวน 1 โมล กับไอออนของโลหะจำนวน 1 โมล

2. สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่าง EDTA กับไอออนของโลหะแต่ละตัวนั้น จะมีความเสถียรที่ต่างกัน เมื่อค่า pH ของสารละลายต่างกัน ทำให้สามารถวิเคราะห์ไอออนของโลหะเหล่านั้นได้ โดยการควบคุมค่า pH ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์ให้มี pH ที่เหมาะสมก่อนนำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA นอกจากนี้เรายังสามารถวิเคราะห์ไอออนของโลหะบางชนิดที่ปะปนอยู่กับไอออนของโลหะอื่นๆ ได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 8.3



รูปที่ 8.3 ค่า pH ของการเกิดสารเชิงซ้อนของEDTAกับไอออนโลหะชนิดต่างๆ

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

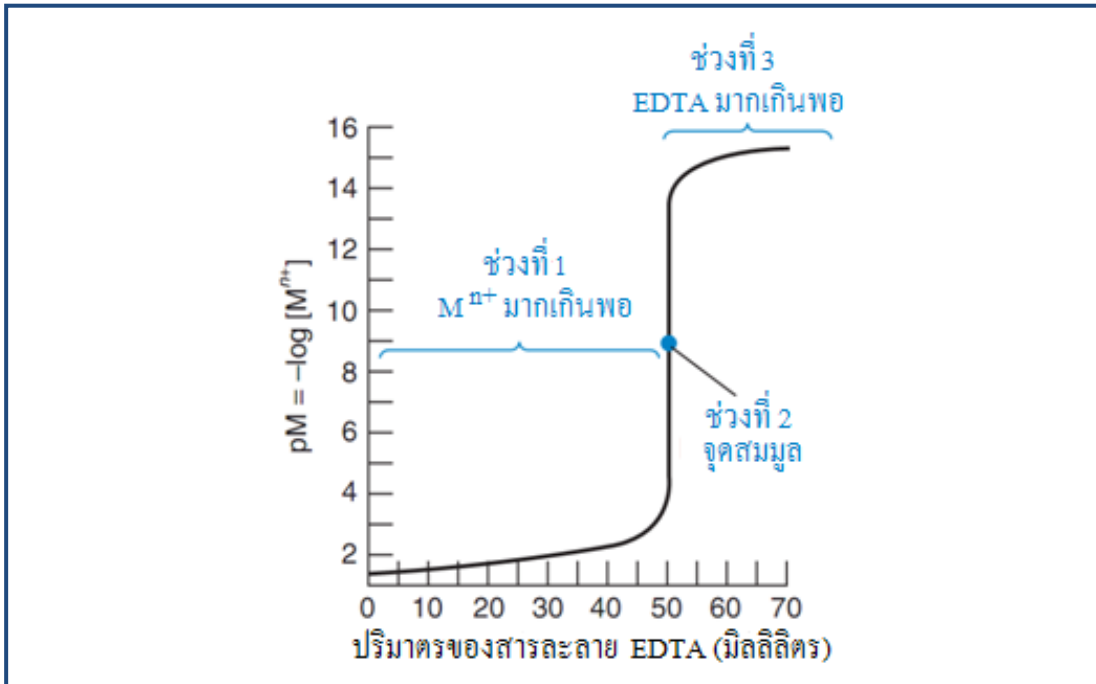
3. ปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA เกิดได้อย่างรวดเร็ว
4. การไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA นั้น สามารถใช้อินดิเคเตอร์ในการตรวจหาจุดยุติได้ และจะให้ผลการทดลองที่ดี
5. การไทเทรตด้วยสารละลาย EDTA สามารถวิเคราะห์ปริมาณไอออนของโลหะในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ ได้
6. สารละลาย EDTA ที่เตรียมได้จากเกลือไดโซเดียมของ EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) จะมีค่า pH ประมาณ 4-5 สามารถเก็บไว้ใช้งานได้นาน โดยเก็บไว้ในขวดพลาสติกแทนขวดแก้ว เนื่องจากโลหะที่เป็นองค์ประกอบของแก้วอาจจะหลุดออกจากผิวแก้วแล้วเกิดปฏิกิริยากับ EDTA ได้

1.2 เอทิลีนไกลคอลเตตระอะซีติก (EGTA) เป็นลิแกนด์แบบมีลติเดนเทตสามารถเกิดสารเชิงซ้อนกับ Ca^{2+} ได้ ซึ่งมีค่า K_f ของ Ca-EGTA เท่ากับ 1.0×10^{11} และเกิดสารเชิงซ้อนกับ Mg^{2+} ซึ่งมีค่า K_f ของ Mg-EGTA เท่ากับ 1.0×10^5 ดังนั้นจึงสามารถใช้ EGTA เป็นตัวไทเทรตในการวิเคราะห์ Ca^{2+} ที่มี Mg^{2+} เกือบอยู่ได้ โดยที่ Mg^{2+} จะไม่รบกวนการเกิดสารเชิงซ้อนของ Ca^{2+}

1.3 พอลิเอมีน (Polyamines) พอลิเอมีนเป็นสารอินทรีย์ที่มีหมู่เอมีนตั้งแต่สองหมู่ขึ้นไป อาทิเช่น เอทิลีนไดเอมีน (DETA) ไดเอทิลีนไดเอมีน (Dien) เตตระเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (TMED) ไตรเอทิลเอทิลีนเตตระเอมีน (TETA หรือ Trien) 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน และ ไตรอะมิโนไตรเอทิลเอมีน ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับไอออนของ Ni^{2+} Zn^{2+} และ Cu^{2+} โดยที่มีความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่ต่างกัน โดย Trien และ Tetren สามารถใช้เป็นตัวไทเทรตในการไทเทรตสารละลาย Ni^{2+} Zn^{2+} และ Cu^{2+} ได้ และให้ผลการวิเคราะห์ที่ดี

2. เส้นโค้งของไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

เส้นโค้งของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน เกิดจากการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า pM โดยที่ค่า pM มีค่าเท่ากับ $-\log [M^{n+}]$ เทียบกับปริมาตรของตัวไทเทรต เช่นในการไทเทรตสารละลาย M^{n+} ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ที่มีความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร ด้วยสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.05 โมล/ลิตร เมื่อนำค่า pM ที่คำนวณได้ในแต่ละขั้นในขณะที่ทำการไทเทรต และปริมาตรของ EDTA ที่ใช้เป็นตัวไทเทรต นำไปสร้างกราฟจะได้เส้นโค้งของการไทเทรต ดังแสดงในรูปที่ 8.4



รูปที่ 8.4 เส้นโค้งของการไทเทรตไอออนโลหะด้วยสารละลาย EDTA

ที่มา : (Daniel, C. H., 2007, p. 235)

ตัวอย่างการคำนวณค่า pM ในแต่ละปริมาตรของ EDTA ที่เติมลงไปในขณะที่ทำการไทเทรต มีวิธีการคำนวณดังต่อไปนี้

ตัวอย่างที่ 8.6 ไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ในสารละลายที่มีค่า pH = 10 จงคำนวณค่า pCa ของการไทเทรตเมื่อทำการเติมสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตรดังต่อไปนี้

ก. 0.00 มิลลิลิตร ข. 25.00 มิลลิลิตร ค. 50.00 มิลลิลิตร ง. 60.00 มิลลิลิตร

วิธีทำ ก. เมื่อไม่มีการเติม EDTA (0.00 มิลลิลิตร) ซึ่งเป็นการคำนวณค่า pCa ก่อนทำการไทเทรต โดยที่สารละลายจะมีเพียง Ca^{2+} เท่านั้น สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$= -\log(0.01)$$

$$= 20$$

ข. เมื่อเติมสารละลาย EDTA ปริมาตร 25.00 mL ซึ่งเป็นการคำนวณค่า pCa ก่อนถึงจุดสมมูล โดยที่สารละลายในขณะนี้ยังคงมี Ca^{2+} เหลืออยู่ สามารถคำนวณได้จาก $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}}$

$$\text{โดยที่ } [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่ทำปฏิกิริยากับ EDTA}}$$

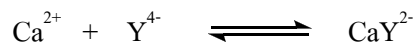
$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{เริ่มต้น}} = \frac{50.00 \times 0.0100}{(50.00 + 25.00)} = \frac{0.500}{75.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่ทำปฏิกิริยา}} = [\text{EDTA}]_{\text{ที่เติม}} \\ = \frac{25.00 \times 0.0100}{(50.00 + 25.00)} = \frac{0.250}{75.00} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่เหลือ}} = \left(\frac{0.500}{75.00} - \frac{0.250}{75.00} \right) = \frac{0.250}{75.00} \text{ โมล/ลิตร} \\ = 3.3 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\text{pCa} = -\log(3.3 \times 10^{-3}) = 2.48$$

ค. เมื่อเติมสารละลาย EDTA ปริมาตร 50.00 มิลลิลิตรซึ่งเป็นการคำนวณค่า pCa ที่จุดสมมูลโดยเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ca^{2+} กับ Y^{4-}



$$K_f' = K_f \alpha_4 = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_4\text{Y}]}$$

$$\text{และที่จุดสมมูล } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_2\text{Y}]$$

แทนค่า $K_f = 5.0 \times 10^{10}$ $\alpha_4 = 0.35$ และ $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{H}_4\text{Y}]$ ลงในสมการ

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 5.0 \times 10^{10} \times 0.35$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{50.00 \times 0.0100}{(50.00 + 50.00)} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ที่ตกตัว}}$$

$[Ca^{2+}]_{\text{ที่แตกตัว}}$ มีค่าน้อยมากเพราะ $K_f CaY^{2-}$ มีค่าค่อนข้างสูง

$$[CaY^{2-}] = 0.005 \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\frac{0.00500}{[Ca^{2+}]^2} = 1.65 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 5.7 \times 10^{-7} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$pCa = -\log(5.7 \times 10^{-7}) = 6.25$$

ง. เมื่อเติมสารละลาย EDTA ปริมาตร 60.00 มิลลิลิตรซึ่งเป็นการคำนวณค่า pCa ที่เลยจุดสมมูลและที่จุดนี้จะมี EDTA เหลืออยู่และ CaY^{2-} ที่เกิดขึ้นจนถึงจุดสมมูล ซึ่งสามารถคำนวณความเข้มข้นของ Ca^{2+} ได้ดังนี้

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{+2}][H_4Y]} = K_f \alpha_4 = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\text{ในที่นี้ } [CaY^{2-}] = \frac{50.00 \times 0.0100}{(50.00 + 60.00)} - [Ca^{+2}]_{\text{ที่แตกตัว}} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned} [H_4Y] &= [H_4Y]_{\text{ที่เหลือ}} + [Ca^{+2}]_{\text{ที่แตกตัว}} \\ &= \frac{(60.00 - 50.00) \times 0.0100}{(50.00 + 60.00)} = 9.1 \times 10^{-4} \text{ โมล/ลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{จะได้ว่า } \frac{4.5 \times 10^{-4}}{[Ca^{+2}] \times (9.1 \times 10^{-4})} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{+2}] = 2.85 \times 10^{-10} \text{ โมล/ลิตร}$$

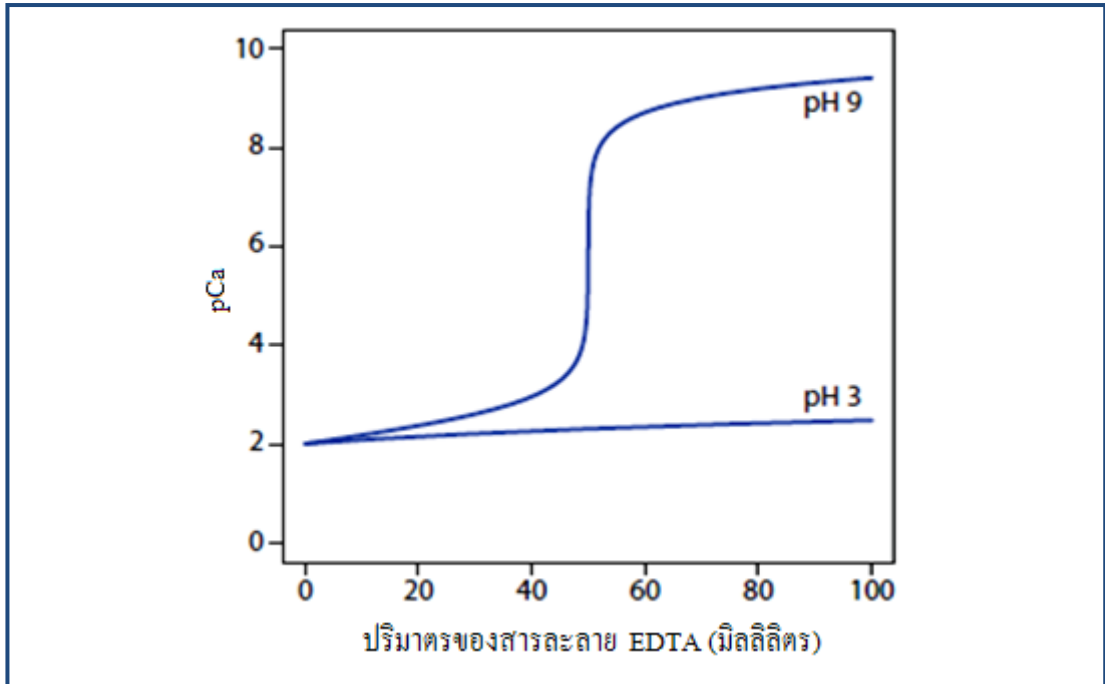
$$pCa = -\log(2.85 \times 10^{-10}) = 9.54$$

ปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อเส้นโค้งของการไทเทรต ได้แก่ค่า pH ของสารละลาย และลิแกนด์ตัวอื่นที่มีอยู่ในสารละลายขณะทำการไทเทรต ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อช่วงของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น และความชันของเส้นโค้งของการไทเทรต

3. ผลของค่า pH ของสารละลาย

การไทเทรตระหว่างสารละลายไอออนของโลหะใดๆ ด้วย EDTA นั้นต้องควบคุมสารละลายที่นำมาไทเทรตให้มีค่า pH ที่เหมาะสม เนื่องจากพบว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลง

ความเข้มข้น และความชันของเส้นโค้งนั้นจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ด้วย EDTA ที่ค่า pH 3 และ 9 จะได้เส้นโค้งของการไทเทรตดังรูปที่ 8.5



รูปที่ 8.5 ผลของ pH ต่อการไทเทรตสารละลาย Ca^{2+} ด้วย EDTA ที่ค่า pH 3 และ 9

ที่มา : (Davis ChemWiki, 2015)

จากรูปที่ 8.5 พบว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น และความชันของเส้นโค้งนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายที่นำมาไทเทรต โดยที่สารละลายที่นำมาไทเทรตถ้ามี pH สูงก็จะให้เส้นโค้งที่มีช่วงของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่กว้าง และมีความชันสูงตามไปด้วย เพราะความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย สำหรับการไทเทรตของสารคู่นี้ ถ้าจะไทเทรตให้ได้ผลดี และสามารถหาจุดยุติจากเส้นโค้งของการไทเทรตได้นั้น pH ของสารละลายที่นำมาไทเทรตควรจะอยู่ในช่วง 8–12 ยกเว้นในบางกรณี ถ้าความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA มีค่าสูงมากสามารถที่จะทำการไทเทรตไอออนของโลหะบางตัวได้กับ EDTA ในสารละลายที่มีค่า pH ต่ำหรือสูงได้ เช่น สามารถทำการไทเทรตสารละลาย Fe^{3+} ด้วย EDTA ได้ ที่ค่า pH ต่างๆ โดยผลการทดลองแทบจะไม่แตกต่างกัน

4. ผลการรบกวนของลิแกนด์อื่น

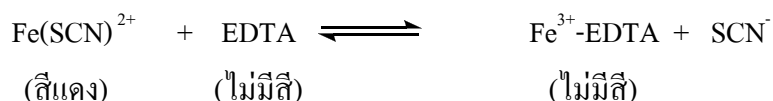
การไทเทรตระหว่างสารละลายไอออนของโลหะหนัก เช่น Zn^{2+} และ Cd^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA นั้น จะจำเป็นต้องเติมลิแกนด์ตัวอื่นลงไปในการไทเทรตของไอออนเหล่านั้น เมื่อป้องกันไม่ให้ไอออนเกิดตะกอนก่อนที่จะทำการไทเทรตกับ EDTA เช่น ในการไทเทรตสารละลาย Zn^{2+} ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA ต้องเติม $NH_{3(aq)}$ ซึ่งเป็นลิแกนด์อื่น และ NH_4Cl ที่มีปริมาณมากๆ ลงในสารละลายของ Zn^{2+} ป้องกันไม่ให้เกิดเป็นตะกอนของ $Zn(OH)_2$ เนื่องจากจะเกิดเป็นสารเชิงซ้อนของ $Zn(NH_3)_4^{2+}$ นอกจากนี้ $NH_{3(aq)}$ ยังมีผลต่อช่วงของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น และความชันของเส้นโค้งด้วย

การตรวจหาจุดยุติ

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน มีวิธีหาจุดยุติได้ 2 วิธี ได้แก่ การใช้เครื่องมือ เช่น เครื่องวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย และการใช้อินดิเคเตอร์ ซึ่งในที่นี้จะกล่าวเฉพาะวิธีการใช้อินดิเคเตอร์เท่านั้น การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนจะใช้อินดิเคเตอร์ซึ่งเป็นสารที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีได้กับไอออนของโลหะ จึงเรียกอินดิเคเตอร์ชนิดนี้ว่า อินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก (Metallochromic indicator) การเปลี่ยนสีที่จุดยุติของอินดิเคเตอร์ชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของอินดิเคเตอร์โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. โปแทสเซียมไทโอไซยาเนต

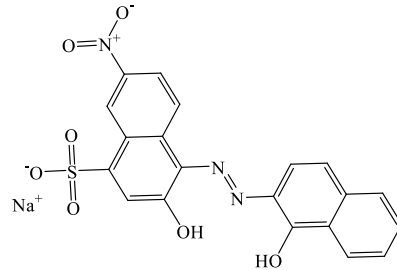
โปแทสเซียมไทโอไซยาเนต (Potassium thiocyanate) สูตรทางเคมีคือ KSCN เป็นอินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก ใช้ในการไทเทรตระหว่างสารละลาย Fe^{3+} กับ สารละลายมาตรฐาน EDTA โดยควบคุมค่า pH ของสารละลาย ให้เท่ากับ 3 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ โดยสารละลายก่อนการไทเทรตจะมีสีแดงของ $Fe(SCN)^{2+}$ ที่เกิดจาก SCN^- ซึ่งมาจาก KSCN และไม่มีสีทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} หลังการไทเทรตสารละลายด้วย สารละลายมาตรฐาน EDTA จนกระทั่งถึงจุดยุติ สารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นไม่มีสี เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ระหว่าง EDTA ที่ใช้เป็นตัวไทเทรตกับ $Fe(SCN)^{2+}$ แล้วให้ทำให้เกิดเป็นสารละลายที่ไม่มีสี ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



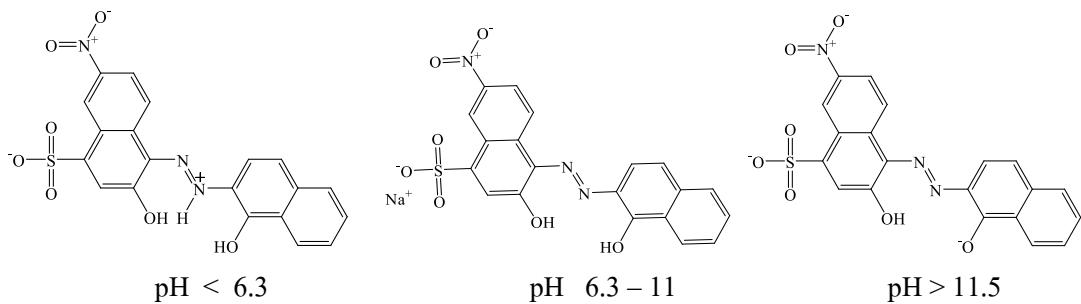
ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้เนื่องจาก K_f ของ $Fe^{3+}-EDTA$ มีค่าสูงกว่า K_f ของ $Fe(SCN)^{2+}$

2. อิริโอโครมแบลคที

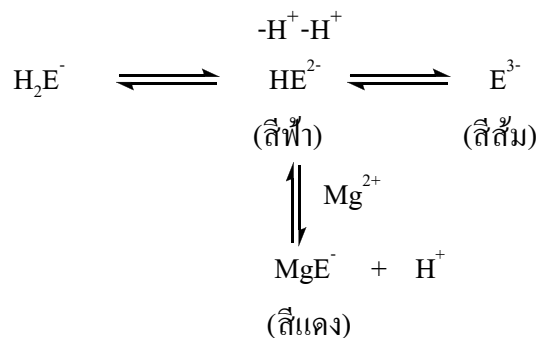
อิริโอโครมแบลคที(Eriochrome Black T) หรือโซโลโครมแบลคที (Solochrome-Black T) มีชื่อย่อคืออิริโอ-ที (Erio-T) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



Erio-T จะให้สีแตกต่างกันในสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน เช่น สีของอิริโอที ที่ค่า pH < 6.3 จะมีสีแดง สำหรับที่ค่า pH อยู่ในช่วง 6.3– 11 จะมีสีฟ้าและเมื่อค่า pH > 11.5 จะมีสีส้ม เกิดจากการแตกตัวของอิริโอทีซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นดังนี้



ตัวอย่างการใช้อิริโอ-ทีเป็นอินดิเคเตอร์ ได้แก่การไตเตรตระหว่างสารละลาย Mg^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ในสารละลายที่มีควมคุมค่า pH ให้เท่ากับ 10 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ โดยสารละลายก่อนการไทเทรตจะประกอบด้วย Mg^{2+} อิริโอ-ที และสารละลายบัฟเฟอร์ ที่มีค่า pH เท่ากับ 10 สารละลายจะมีสีแดงของ MgE^- ซึ่งเป็นสีของสารเชิงซ้อนที่เกิดจาก Mg^{2+} ทำปฏิกิริยากับอิริโอ-ที ที่อยู่ในรูปของ HE^{2-} โดยเกิดจากปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



ด้วยเหตุนี้สารละลายก่อนการไทเทรตจึงมีสีแดงของ MgE^- และภายหลังการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA จนกระทั่งถึงจุดยุติ ซึ่งที่จุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีฟ้าของ HE^{2-} การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เกิดจากการที่ EDTA เข้าทำปฏิกิริยาแบบแทนที่กับ MgE^- การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน โดยใช้อินดิเคเตอร์แบบเมทัล-โลโครมิก จะให้ผลการทดลองที่ดีหรือไม่นั้น จำเป็นต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่อไปนี้

1. ต้องพิจารณาถึงความเสถียรของสารเชิงซ้อน ที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับอินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก

2. การไทเทรตระหว่างสารละลาย Mg^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ในสารละลายที่มีค่า pH ต่ำกว่า 10 เมื่อใช้อิรีโอ-ที เป็นอินดิเคเตอร์พบว่าความเสถียรของ MgE^- จะมีค่าต่ำโดยจะมีผลทำให้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เกิดขึ้นได้เร็วกว่าที่ควรจะเป็น

3. การไทเทรตระหว่างสารละลาย Mg^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ในสารละลายที่มี pH สูงกว่า 10 เมื่อใช้อิรีโอ-ทีเป็นอินดิเคเตอร์พบว่าความเสถียรของ MgE^- จะมีค่าสูง โดยจะมีผลทำให้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เกิดขึ้นได้ช้ากว่าที่ควรจะเป็น

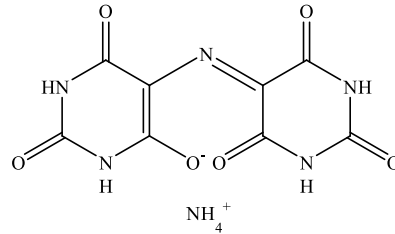
4. การไทเทรตระหว่างสารละลาย Ca^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ในสารละลายที่มีค่า pH เท่ากับ 10 จะไม่เหมาะที่จะใช้อิรีโอ-ทีเป็นอินดิเคเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากความเสถียรของ CaE^- มีค่าต่ำเกินไป จึงทำให้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เกิดได้เร็วกว่าที่ควรจะเป็นมาก ทำให้ผลการทดลองผิดพลาดเป็นอย่างมาก ดังนั้นในการไทเทรต ควรเลือกใช้อินดิเคเตอร์ตัวอื่นแทนการใช้ อิรีโอ-ที หรืออาจทำได้โดยการเติมสารละลาย Mg^{2+} ที่ทราบปริมาณเพียงเล็กน้อยเติมลงไปนในสารละลาย Ca^{2+} จะช่วยทำให้ได้ผลการทดลองที่ดีขึ้น

5. ความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ที่ใช้เป็นตัวไทเทรต (ML) จะต้องมีค่าเสถียรสูงกว่าไอออนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับอินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก (MIn) โดยที่ค่า K_f ของ ML จะต้องมีค่ามากกว่า K_f ของ MIn 10 เท่า

การเตรียมอิรีโอ-ที เพื่อใช้ในการทดลองมีวิธีเตรียมโดยการใช้อิรีโอ-ที น้ำหนัก 1 กรัม และเกลือ NaCl น้ำหนัก 100 กรัม นำสารทั้งสองชนิดมาบดผสมให้ละเอียด และรวมเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปเก็บไว้ในขวดที่มีฝาปิดสนิท ในการไทเทรตแต่ละครั้งจะใช้สารผสมประมาณ 0.2–0.4 กรัม

3. แอมโมเนียมโพพิวเรท

แอมโมเนียมโพพิวเรท (Ammonium purpurate) หรือเมอร์เรกไซค์ (Murexide) สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิกได้ ซึ่งสูตรโครงสร้างของเมอร์เรกไซค์ เป็นดังนี้



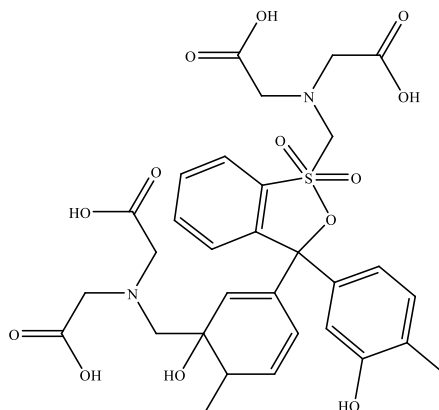
ในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 9 พบว่าสารละลายเมอร์เรกไซค์จะมีสีแดงปนม่วงของ H_4D^{2-} และในสารละลายที่มี pH สารละลายเมอร์เรกไซค์จะมีสีม่วงของ H_3D^{2-} และในสารละลายที่มี pH สูงกว่า 11 สารละลายเมอร์เรกไซค์จะมีสีฟ้าปนม่วงหรือฟ้าของ H_2D^{3-} เมอร์เรกไซค์สามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูง และมีสีต่างๆ กัน ขึ้นอยู่กับไอออนของโลหะต่างๆ เช่น Cu Ni Co Ca และกลุ่มธาตุโลหะหายาก (Rare earth) เช่น Cu^{2+} เมอร์เรกไซค์จะมีสีส้ม Ni^{2+} เมอร์เรกไซค์ และ Co^{2+} เมอร์เรกไซค์จะมีสีเหลือง และ Ca^{2+} เมอร์เรกไซค์จะมีสีแดง ในสารละลายที่มีสภาพเป็นเบส สีของสารเชิงซ้อนเหล่านี้จะมีสีที่แตกต่างไป ถ้าค่า pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงไป ตัวอย่างการใช้เมอร์เรกไซค์เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตมีดังต่อไปนี้

1. การไทเทรตระหว่างสารละลาย Ca^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มีสารละลายบัฟเฟอร์ที่ระดับค่า pH เท่ากับ 11 พบว่าที่จุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีฟ้าปนม่วง
2. การไทเทรตระหว่างสารละลาย Ni^{2+} กับสารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มีสารละลายบัฟเฟอร์ที่ระดับค่า pH เท่ากับ 10 หรือ 11 พบว่าที่จุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีฟ้าปนม่วง

การเตรียมเมอร์เรกไซค์ไว้ใช้ในการทดลอง มีวิธีเตรียมได้โดยใช้เมอร์เรกไซค์หนัก 1 กรัมผสมกับเกลือ โซเดียมคลอไรด์ที่บริสุทธิ์จำนวน 100 กรัม แล้วนำสารทั้งสองมาบดให้ละเอียดผสมสารทั้งสองให้เป็นเนื้อเดียวกัน ในการไทเทรตแต่ละครั้งจะใช้สารผสมนี้ประมาณ 0.2 – 0.4 กรัม

4. ไซลีนอลออเรนจ์

ไซลีนอลออเรนจ์ (Xylenol Orange) มีสูตรโครงสร้างดังนี้



ไซลีนอลออเรนจ์ใช้เป็นอินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก ใช้ได้เฉพาะในสารละลายที่มีสภาพเป็นกรดเท่านั้น เช่น การไทเทรตสารละลายของไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA เมื่อใช้ไซลีนอลออเรนจ์เป็นอินดิเคเตอร์ และจะต้องมีการควบคุมค่า pH ของสารละลายให้แตกต่างกัน เช่น การไทเทรตสารละลาย Bi^{2+} ค่า pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 1–2 การไทเทรต Th และ Sc ค่า pH ของสารละลายมีค่าประมาณ 3 และการไทเทรต Pb^{2+} Hg^{2+} และ Zn^{2+} ค่า pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 5–6 การเตรียมสารละลายไซลีนอลออเรนจ์สามารถเตรียมได้โดยนำไซลีนอลออเรนจ์จำนวน 0.1 กรัม ไปละลายในตัวทำละลายผสมที่ประกอบด้วยน้ำปริมาตร 50 มิลลิลิตร และแอลกอฮอล์ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

การไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA

การไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะนั้น มีวิธีการทำได้หลายวิธี โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การไทเทรตแบบทางตรง

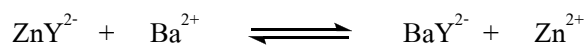
การไทเทรตแบบทางตรง (Direct titration) วิธีการไทเทรตแบบนี้เหมาะสำหรับใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ไอออนของโลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถจะหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ เช่น สามารถทำการวิเคราะห์ Ca^{2+} Mg^{2+} และ Zn^{2+} ด้วยการไทเทรตสารละลายเหล่านี้กับสารละลายมาตรฐาน EDTA โดยใช้อินดิเคเตอร์แบบเมทัลโลโครมิก โดยจะต้องมีการปรับสภาพสารละลายให้มีค่า pH ที่เหมาะสมก่อน

2. การไทเทรตแบบกลับ

วิธีการไทเทรตแบบกลับ (Back titration) มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับ EDTA แล้วให้สารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูงมากๆ ซึ่งวิธีการไทเทรตแบบนี้ทำได้โดยการเติมสารละลาย EDTA ที่ทราบปริมาตรที่แน่นอน และมีปริมาณมากเกินไปเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของไอออนของโลหะ หลังจากนั้นทำการไทเทรตหาปริมาณ EDTA ที่เหลืออยู่ด้วยไอออนของโลหะชนิดอื่น เช่น Mg^{2+} โดยจะใช้ Erio-T เป็นอินดิเคเตอร์ ทั้งนี้ความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะกับ EDTA จะต้องมีความสูงกว่าความเสถียรของ Mg -EDTA ไมเช่นนั้น Mg^{2+} ที่เป็นตัวไทเทรตจะเข้าไปแทนที่ไอออนของโลหะในสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะที่จะวิเคราะห์กับ EDTA

3. การไทเทรตแบบแทนที่

การไทเทรตแบบแทนที่ (Replacement titration) วิธีการไทเทรตแบบนี้จะทำได้โดยการเติมสารเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ไว้กับไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ จำนวนเล็กน้อยลงในสารละลายไอออนโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ถ้าความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่าง EDTA กับไอออนของโลหะที่ทำการวิเคราะห์มีค่าสูงกว่าความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่าง EDTA กับไอออนของโลหะที่มาจากไอออนเชิงซ้อนที่เติมลงในสารละลาย เช่น ในการวิเคราะห์สารละลาย Ba^{2+} จะทำได้โดยการเติมสารเชิงซ้อนของ ZnY^{2-} กับ Ba^{2+} ทั้งนี้เพราะ K_f ของ ZnY^{2-} ต่ำกว่า K_f ของ BaY^{2-} ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการดังนี้



หลังจากการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จะได้ Zn^{2+} เป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นเมื่อนำสารละลายนี้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน EDTA โดยมี Erio-T เป็นอินดิเคเตอร์ EDTA ก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} แล้วได้เป็น ZnY^{2-} กลับมาใหม่ โดย ZnY^{2-} ที่เกิดขึ้นใหม่นี้ก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Ba^{2+} ไปเรื่อยๆ จนกว่า Ba^{2+} ที่มีอยู่ในสารละลายจะหมดไป

การที่จะเลือกวิธีการไทเทรตแบบกลับ หรือวิธีการไทเทรตแบบแทนที่ แทนการไทเทรตแบบทางตรงนั้น จะเลือกใช้ก็ต่อเมื่อการไทเทรตแบบทางตรงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากการไทเทรตทั้งสองแบบนี้หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้น้อย หรือในบางกรณีการไทเทรตจะทำให้เกิดตะกอนที่เกิดจากไอออนของโลหะบางชนิดทำปฏิกิริยากับ OH^- เกิดเป็นตะกอนไฮดรอกไซด์ที่มีปนเปื้อนอยู่ในสารละลาย การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนของไอออนโลหะต่างๆ แสดงในตารางที่ 8.4

ตารางที่ 8.4 การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนของไอออนโลหะต่างๆ

อินดิเคเตอร์	การไทเทรตแบบทางตรง	การไทเทรตแบบกลับ	การไทเทรตแบบแทนที่
อิริโอ-ที	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
เมอร์เรกไซค์	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
ไพโรคาทิกอล	Al Cd Co Cu Ga Fe	Al Ga In Fe Ni Pd	
ไวโอเลต	Pb Mg Mn Ni Th Ti	Th Zn	

ที่มา : (คัดแปลงจาก Daniel, C. H., 2007, p. 245)

ขอบเขตของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนที่เกี่ยวข้องกับ EDTA นั้นมีขอบเขตจำกัด ทั้งนี้เนื่องจาก EDTA เป็นลิแกนด์ที่เกิดสารเชิงซ้อนได้กับไอออนของโลหะมากกว่า 40 ตัว การวิเคราะห์จึงเกิดความยุ่งยาก ดังนั้นในการวิเคราะห์ไอออนใดๆ ในสารละลายตัวอย่างที่อาจจะมีไอออนอื่นปะปนอยู่จะทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ เมื่อต้องการใช้ EDTA เป็นตัวไทเทรต และต้องการผลการไทเทรตที่มีความถูกต้อง ก่อนทำการไทเทรตสารละลายตัวอย่างจะต้องดำเนินการดังนี้

1. การควบคุมค่า pH ของสารละลาย

การไทเทรตจะต้องทำการควบคุม pH ของสารละลายให้เหมาะสมด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะมีค่าที่แตกต่างกัน เมื่อสารละลายมีค่า pH ต่างกัน เช่น ที่ pH ประมาณ 10 หรือสูงกว่าพบว่าทั้ง Ca^{2+} Zn^{2+} และ Fe^{3+} ต่างก็สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพสูงกับ EDTA ดังนั้นที่ค่า pH ดังกล่าวจะไม่สามารถวิเคราะห์ไอออนตัวหนึ่งตัวใดได้ และถ้าใช้ EDTA ทำการไทเทรตที่ pH 4-6 จะพบว่าความเสถียรของ Ca^{2+} -EDTA จะลดลงดังนั้นจึงสามารถที่จะวิเคราะห์ Fe^{3+} และ Zn^{2+} ได้ที่ pH ในช่วงนี้ โดยที่ Ca^{2+} จะไม่รบกวนการวิเคราะห์ และเมื่อไทเทรตสารละลายผสมนี้กับ EDTA ที่ค่า pH ของสารละลายอยู่ในช่วง 2-3 พบว่าความเสถียรของ Zn^{2+} -EDTA ลดลง ดังนั้นจึงสามารถที่จะวิเคราะห์ Fe^{3+} ได้ที่ pH ในช่วงนี้ โดยที่ Zn^{2+} และ Ca^{2+} จะไม่รบกวนการวิเคราะห์

2. การใช้มาสก์กิงเอเจนต์

มาสก์กิงเอเจนต์ (Masking agent) คือสารที่ทำหน้าที่บดบังตัวรบกวนการวิเคราะห์ วิธีการบดบังตัวรบกวนนั้นมีอยู่หลายแบบดังต่อไปนี้

1. การวิเคราะห์ Mg^{2+} โดยวิธีการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนด้วยสารละลาย สารละลายมาตรฐาน EDTA ถ้าสารละลายที่นำมาวิเคราะห์มีไอออนของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ ตัวอื่นๆ ปะปนอยู่ในสารละลาย ไอออนเหล่านี้จะมีการรบกวนทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ ดังนั้นก่อนนำสารละลายมาทำการไทเทรต จะต้องทำการเติมเกลือ $(NH_4)_3CO_3$ ลงในสารละลาย โดยเกลือ $(NH_4)_3CO_3$ จะเกิดตะกอนกับไอออนของอัลคาไลน์เอิร์ธ เมื่อกรองตะกอนออกแล้ว สารละลายที่เหลือสามารถนำไปไทเทรตเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของ Mg^{2+} ต่อไปได้

2. มาสก์กิงเอเจนต์จะรวมตัวกับตัวรบกวน แล้วเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูง เช่น ในการวิเคราะห์ Mg^{2+} ถ้าสารละลายที่นำมาวิเคราะห์มี Ni^{2+} ปะปนอยู่ด้วยให้เติม สารละลาย KCN ลงไปในสารละลายที่นำมาวิเคราะห์ก่อน แล้วจึงนำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA โดย CN^- จะทำหน้าที่เป็นมาสก์กิงเอเจนต์ซึ่งจะจับกับ Ni^{2+} อยู่ในรูปของสารเชิงซ้อน $Ni(CN)_4^{2-}$ ที่มีความเสถียรสูงมาก Ni^{2+} ที่อยู่ในรูปของ $Ni(CN)_4^{2-}$ จึงไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้ ดังนั้นหลังจากการจับสารรบกวนไว้แล้ว ก็สามารถนำสารละลายนั้นไปไทเทรตกับ สารละลาย EDTA ได้

3. มาสก์กิงเอเจนต์อาจจะเป็นตัวออกซิไดซ์ หรือตัวรีดิวซ์ เมื่อเติมลงในสารละลาย จะเข้าทำปฏิกิริยารีดอกซ์กับสารรบกวน และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสาร รบกวน เช่น ในการวิเคราะห์ Zn^{2+} ถ้าสารละลายที่นำมาวิเคราะห์มี Ni^{2+} และ Cu^{2+} ปะปนอยู่ด้วย ก็ให้เติมสารละลาย $S_2O_3^{2-}$ ลงไปในสารละลายที่นำมาวิเคราะห์ก่อนแล้วจึงนำไปไทเทรตกับ EDTA ซึ่ง $S_2O_3^{2-}$ จะปรีรีดิวซ์ Ni^{2+} และ Cu^{2+} ให้กลายเป็น Ni^0 และ Cu^0 ตามลำดับ ซึ่งทั้ง Ni^0 และ Cu^0 จะไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้กับ EDTA

สรุป

สารเชิงซ้อน หมายถึงสารที่ประกอบด้วยอะตอมหรือไอออนที่ทำหน้าที่เป็นอะตอม กลาง ซึ่งเป็นตัวรับคู่อิเล็กตรอน และถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลที่ไม่มีประจุ หรือ ไอออนที่มีประจุลบ โดยโมเลกุล หรือ ไอออนเหล่านี้จะทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอน เรียกว่าลิแกนด์การเกิดสารเชิงซ้อนได้ดี หรือไม่นั้น จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละคู่อะตอมกลาง กับลิแกนด์ ปัจจัยที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนได้แก่ ค่า pH ของสารละลาย และ ความเข้มข้นของลิแกนด์ชนิดอื่นๆ ที่สามารถเกิดไอออนเชิงซ้อนกับไอออนที่สนใจวิเคราะห์

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน คือ การไทเทรตระหว่างไอออนกับลิแกนด์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารเชิงซ้อนที่ละลายได้ ซึ่งการไทเทรตแบบนี้จะให้ผลการทดลองที่ดีเมื่อสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแตกตัวของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น จึงต้องเลือกตัวไทเทรต อินดิเคเตอร์ และสภาวะในขณะที่ทำการไทเทรต ให้เหมาะสมกับไอออนที่นำมาวิเคราะห์ การหาจุดยุติของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน โดยใช้ อินดิเคเตอร์นั้น จะอาศัยสมบัติของอินดิเคเตอร์ที่เป็นสารที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีได้กับไอออนของโลหะ โดยการเปลี่ยนสีที่จุดยุติของอินดิเคเตอร์จะขึ้นอยู่กับชนิดของอินดิเคเตอร์

การไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA เป็นสารละลายมาตรฐานนิยมใช้ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะ เนื่องจาก EDTA สามารถเกิดสารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรสูงกับไอออนของโลหะมากกว่า 40 ชนิด ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

1. การไทเทรตแบบทางตรง เป็นวิธีการไทเทรตที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ไอออนของโลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างรวดเร็ว

2. การไทเทรตแบบกลับ เป็นวิธีการไทเทรตที่ใช้วิเคราะห์ไอออนของโลหะที่เกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับ EDTA ที่มีความเสถียรสูงมากๆ โดยการเติมสารละลาย EDTA ในปริมาณมากเกินไป แล้วทำการไทเทรตหาปริมาณ EDTA ที่เหลือด้วยไอออนของโลหะชนิดอื่น

3. การไทเทรตแบบแทนที่ วิธีการนี้จะทำได้โดยการเติมสารเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ให้กับไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ที่เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับ EDTA

การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนกับ EDTA มีข้อจำกัดหลายประการเนื่องจาก EDTA เป็นลิแกนด์ที่เกิดสารเชิงซ้อนได้กับไอออนของโลหะหลายชนิด การวิเคราะห์จะยุ่งยากในกรณีที่สารละลายตัวอย่างมีไอออนอื่นปะปนอยู่ ดังนั้นเพื่อให้การเกิดสารเชิงซ้อนของโลหะแต่ละชนิดกับ EDTA มีความจำเพาะมากขึ้น จำทำได้โดยการควบคุมค่า pH ของสารละลายให้เหมาะสมเนื่องจากความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะแตกต่างกัน หรือทำโดยการเติมมาสก์กิงเอเจนต์ ซึ่งจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ไอออนอื่นเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับ EDTA

คำถามท้ายบท

1. จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้
 - 1.1 สารเชิงซ้อน
 - 1.2 ลิแกนด์
 - 1.3 คีเลตคอมเพลกซ์
 - 1.4 มาสก์กิงเอเจนต์

2. สารละลาย Zn^{2+} ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 250 มิลลิลิตรเติมด้วยสารละลาย NH_3 จนถึงสมดุล โดยความเข้มข้นของ NH_3 ที่สมดุลเท่ากับ 0.01 โมล/ลิตร จงคำนวณความเข้มข้นของไอออนต่างๆสารละลายที่สมดุลนี้
3. บัญญัติบ้างที่มีผลต่อค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน และแต่ละบัญญัติมีผลอย่างไร
4. นำสารตัวอย่างหนัก 0.9850 กรัมมาวิเคราะห์หา NaCN โดยนำมาละลายน้ำแล้วเติมด้วยแอมโมเนียเข้มข้น และ KI ปริมาณเล็กน้อย แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้น 0.998 โมล/ลิตร ที่จุดยุติใช้ปริมาตรของ $AgNO_3$ เท่ากับ 24.32 มิลลิลิตร จงคำนวณหาร้อยละของ NaCN ในสารตัวอย่าง
5. จงคำนวณหาร้อยละขององค์ประกอบของ EDTA ที่อยู่ในรูป Y^{4-} เมื่อค่า pH ของสารละลายเท่ากับ 11.0
6. แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์หนัก 0.5056 กรัม นำมาละลายในกรดเจือจางแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลาย EDTA ที่จุดยุติพบว่าใช้สารละลาย EDTA เท่ากับ 29.09 มิลลิลิตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA
7. จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงของสีของอริโอโครมเบลคที ที่ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตหาปริมาณไอออนของ Mg^{2+} ด้วยลิแกนด์ EDTA
8. จงอธิบายวิธีการไทเทรตแบบกลับของการไทเทรตที่ใช้สารละลาย EDTA ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะ
9. จงสร้างเส้นโค้งของการไทเทรตสารละลาย $MgSO_4$ ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 25.0 มิลลิลิตร ด้วยสารละลาย EDTA ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร โดยควบคุมค่า pH ให้เท่ากับ 10 ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ (กำหนดให้ $K_{MgY^{2-}} = 4.9 \times 10^8$)
10. จงอธิบายถึงข้อจำกัดของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนด้วยสารละลาย EDTA

เอกสารอ้างอิง

- Brian, M.T. (2013). **Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria**. United States: John Wiley & Sons, Inc
- Daniel, C. H. (2007). **Quantitative Chemistry Analysis** 7th edition. New York : W.H. Freeman and Company.
- Davis ChemWiki. **Complexation Titrations**. (Online). Retrieved July 15, 2015 from http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/09_Titrimetric_Methods/9C_Complexation_Titrations
- Christian, G. D (2004). **Analytical Chemistry** 6th edition. United States: John Wiley & Sons, Inc.
- Harvey, D. (2004). **Modern Analytical Chemistry** 1st edition. North America: McGraw-Hill.
- Kenkel, J. V. (2003). **Analytical Chemistry for Technicians** 3rd edition. United States: CRC Press LLC.
- New world encyclopedia. **Ligand**. (Online) Retrieved January 30, 2017 from <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ligand>.
- 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.