

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5

เนื้อหาประจำบท

- ค่าคงที่ผลคูณการละลาย
- ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลาย
- ไทเทรนต์
- ข้อจำกัดในการไทเทรตแบบตกตะกอน
- กราฟของการไทเทรตแบบตกตะกอน
- การประยุกต์ใช้งาน

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

1. สามารถคำนวณค่าคงที่ผลคูณการละลายได้
2. สามารถบอกถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลายได้
3. สามารถอธิบายถึงสมบัติของไทเทรนต์ ข้อจำกัดในการไทเทรตแบบตกตะกอนและอินดิเคเตอร์ได้
4. สามารถบอกจุดยุติจากกราฟของการไทเทรตได้
5. สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการวิเคราะห์หาปริมาณตัวอย่างได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอนประจำบท

1. ให้ผู้เรียนศึกษาเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. ผู้สอนบรรยายภาคทฤษฎีประกอบการสอนในลักษณะโปรแกรมนำเสนอ
3. อภิปรายร่วมกันระหว่างผู้สอนกับผู้เรียน หลังการบรรยายทฤษฎีและสรุปสาระสำคัญ
4. มอบหมายให้ผู้เรียนค้นคว้าเพิ่มเติมจากเอกสาร ตำรา และสื่ออื่น ๆ
5. ให้ผู้เรียนทำคำถามท้ายบท

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์
2. โปรแกรมนำเสนอและอุปกรณ์ที่ใช้ในระบบการสื่อสาร
3. หนังสือ วารสาร และสื่ออิเล็กทรอนิกส์

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตพฤติกรรมนักเรียน การมีส่วนร่วมในการเรียน
2. สังเกตจากการซักถามและตอบปัญหาของผู้เรียน
3. ประเมินจากการทำคำถามท้ายบท

บทที่ 5

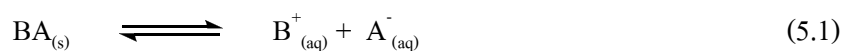
การไทเทรตแบบตกตะกอน

(Precipitation Titration)

การไทเทรตแบบตกตะกอนเป็นการไทเทรตที่อาศัยปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารที่มีการละลายต่ำหรือไม่ละลาย ซึ่งเรียกว่า ตะกอน โดยสามารถพิจารณาได้จากค่าคงที่ผลคูณการละลาย หรือเป็นค่าคงที่สมดุลของการละลายของตะกอน เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถของการเกิดตะกอน และการละลายได้ของตะกอน นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่ส่งผลต่อการละลายและการตกตะกอน ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ผลของการเกิดไอออนเชิงซ้อน ผลของไอออนร่วม อุณหภูมิของสารละลาย และชนิดของตัวทำละลาย เป็นต้น ในการวิเคราะห์ปริมาณด้วยการไทเทรตแบบตกตะกอนจะเป็นการคำนวณหาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์จากปริมาณของสารละลายมาตรฐาน ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารตัวอย่าง ณ จุดสมมูลของปฏิกิริยา ในการตรวจสอบจุดสมมูลนั้นสามารถทำได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ ซึ่งมีด้วยกันอยู่ 3 วิธี ได้แก่ วิธีของโมอร์ วิธีของโวลฮาร์ด และวิธีของฟาเจนส์ โดยแต่ละวิธีมีกลไกการเปลี่ยนแปลงของอินดิเคเตอร์ที่แตกต่างกัน จึงมีความจำเพาะเจาะจงกับการวิเคราะห์สารที่แตกต่างกัน

ค่าคงที่ผลคูณการละลาย

เมื่อนำเกลือ BA ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้น้อยไปละลายน้ำ พบว่าที่สภาวะสมดุลอัตราการเกิดตะกอนจะเท่ากับอัตราการละลายของตะกอน สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้ (ปิยะเนตร จันทร์ฉวีระติกุล, 2557 : 97)



จากสมการที่ 5.1 อัตราการละลายของเกลือจะเท่ากับอัตราการรวมตัวของไอออนระหว่าง B^+ กับ A^- จะทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล

$$\text{ที่สภาวะสมดุล} \quad K_{sp} = [B^+][A^-] \quad (5.2)$$

เมื่อ K_{sp} คือ ค่าคงที่ผลคูณของการละลาย (solubility product constant) ซึ่งเป็นค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิคงที่ และการละลาย (solubility) คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล

การละลายจะเกิดขึ้นได้มากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ ตัวทำละลายและสภาพการละลายได้ของตะกอนนั้นๆ ตัวอย่างเช่น อลูมิเนียมจะละลาย สภาพการเกิดไอออน เป็นต้น โดยค่า K_{sp} สามารถทำนายการเกิดตะกอนได้ดังนี้

1. ถ้าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่าน้อยกว่า K_{sp} แสดงว่าตะกอนยังไม่เกิด
2. ถ้าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่าเท่ากับ K_{sp} แสดงว่าสารละลายนั้นอิ่มตัวแต่ยังไม่เกิดตะกอน
3. ถ้าผลคูณของไอออนของสารละลายมีค่ามากกว่า K_{sp} แสดงว่าสารละลายนั้นอิ่มตัวยิ่งยวดและเกิดตะกอนขึ้น

ตารางที่ 5.1 แสดงค่า K_{sp} ของเกลือบางชนิดที่ 25 องศาเซลเซียส

ชนิดของโลหะ	เกลือ	สูตรโมเลกุล	K_{sp}
อะลูมิเนียม	ไฮดรอกไซด์	$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}
	ฟอสเฟต	$AlPO_4$	9.84×10^{-21}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	$Al(C_9H_6NO)_3$	1.00×10^{-29}
แบเรียม	คาร์บอเนต	$BaCO_3$	2.58×10^{-9}
	Chromate	$Ba(CrO_4)_2$	1.17×10^{-10}
	Fluoride	BaF_2	1.84×10^{-7}
	ไฮดรอกไซด์	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	2.55×10^{-4}
	ออกซาเลต	BaC_2O_4	1.6×10^{-7}
	ฟอสเฟต	$Ba_3(PO_4)_2$	3.4×10^{-23}
	ซัลเฟต	$BaSO_4$	1.08×10^{-10}
	บิสมัท	ไฮดรอกไซด์	$Bi(OH)_3$
ฟอสเฟต		$BiPO_4$	1.3×10^{-23}
ซัลไฟด์		Bi_2S_3	1×10^{-97}
แคดเมียม	คาร์บอเนต	$CdCO_3$	1.0×10^{-12}
	ออกซาเลต	$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	1.42×10^{-8}
	ฟอสเฟต	$Cd_3(PO_4)_2$	2.53×10^{-33}
	ซัลไฟด์	CdS	8.0×10^{-27}

ตารางที่ 5.1 (ต่อ)

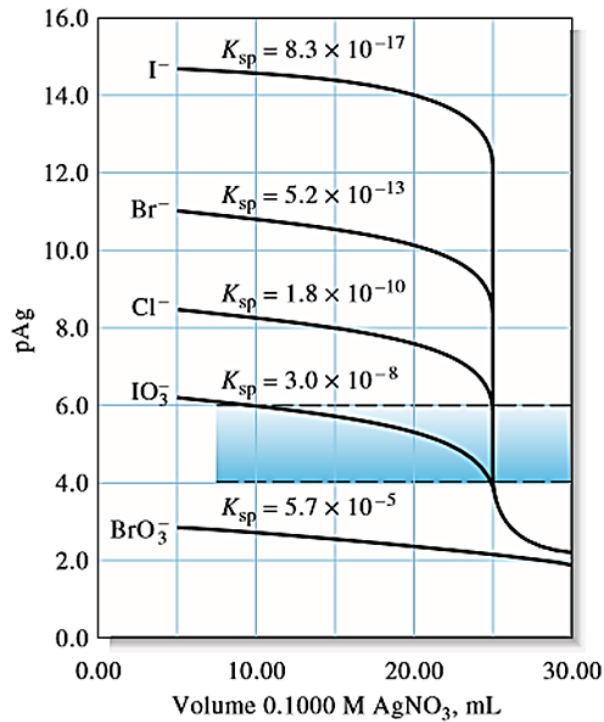
ชนิดของโลหะ	เกลือ	สูตรโมเลกุล	K_{sp}
แคลเซียม	คาร์บอเนต	CaCO_3	3.36×10^{-9}
	ออกซาเลต	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.32×10^{-9}
	โครเมต	CaCrO_4	7.1×10^{-4}
	ฟลูออไรด์	CaF_2	5.3×10^{-9}
	ไฮดรอกไซด์	Ca(OH)_2	5.5×10^{-6}
	ฟอสเฟต	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.07×10^{-29}
	ซัลเฟต	CaSO_4	4.93×10^{-5}
โครเมียม (III)	ฟลูออไรด์	CrF_3	6.6×10^{-11}
	ไฮดรอกไซด์	Cr(OH)_3	6.3×10^{-31}
ซีเรียม(III)	ไฮดรอกไซด์	Ce(OH)_3	1.6×10^{-20}
	ไอโอเดต	$\text{Ce(IO}_3)_3$	3.2×10^{-10}
	ออกซาเลต	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3.2×10^{-26}
โครเมียม(III)	ฟลูออไรด์	CrF_3	6.6×10^{-11}
	ไฮดรอกไซด์	Cr(OH)_3	6.3×10^{-31}
โคบอลต์(II)	คาร์บอเนต	CoCO_3	1.4×10^{-13}
	ไอโอเดต	$\text{Co(IO}_3)_2$	1.0×10^{-4}
	ฟอสเฟต	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	2.05×10^{-35}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	$\text{Co(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_2$	1.6×10^{-25}
โคบอลต์(III)	ไฮดรอกไซด์	Co(OH)_3	1.6×10^{-44}
คอปเปอร์(I)	โบรไมด์	CuBr	6.27×10^{-9}
	คลอไรด์	CuCl	1.72×10^{-7}
	ไซยาไนด์	CuCN	3.47×10^{-20}
	ไอไดด์	CuI	1.27×10^{-12}
	ซัลไฟด์	Cu_2S	2.5×10^{-4}
คอปเปอร์(II)	คาร์บอเนต	CuCO_3	1.4×10^{-10}

ตารางที่ 5.1 (ต่อ)

โลหะ	เกลือ	สูตร	K_{sp}
	โครเมต	CuCrO_4	3.6×10^{-6}
	ไอโอเดต	$\text{Cu(IO}_3)_2$	6.94×10^{-8}
	ไฮดรอกไซด์	Cu(OH)_2	2.2×10^{-20}
	ออกซาเลต	CuC_2O_4	4.43×10^{-10}
	ฟอสเฟต	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	1.40×10^{-37}
	8-ไฮดรอกซีควิโนเลต	$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	2.0×10^{-30}
	ซัลไฟด์	CuS	6.3×10^{-36}
ไอเอิร์น(II)	คาร์บอเนต	FeCO_3	3.13×10^{-11}
	ไฮดรอกไซด์	Fe(OH)_2	4.87×10^{-17}
	ออกซาเลต	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.2×10^{-7}
	ซัลไฟด์	FeS	6.3×10^{-18}
ไอเอิร์น(III)	ไฮดรอกไซด์	Fe(OH)_3	2.79×10^{-39}
	ฟอสเฟต	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.91×10^{-16}

ที่มา : ดัดแปลงจาก Brian, M.T. (2013 : 272)

ในกรณีที่ใช้ AgNO_3 ที่มีความเข้มข้นเท่ากันเพื่อทำการไทเทรตเฮไลด์ไอออน 5 ชนิด คือ I^- Br^- Cl^- IO_3^- และ BrO_3^- ปฏิกิริยาที่สามารถสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนที่สุดคือ การตกตะกอน AgI เนื่องจากมีค่า K_{sp} น้อยที่สุด ในขณะที่ BrIO_3^- สังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ยากเพราะการเปลี่ยนแปลงที่จุดยุติแคบ ดังภาพประกอบที่ 5.1

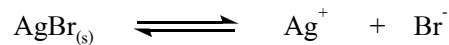


ภาพประกอบที่ 5.1 ผลของค่า K_{sp} ที่มีต่อกราฟการไทเทรตเมื่อใช้ไทเทรนต์ความเข้มข้นเท่ากัน
ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 410)

ตัวอย่างที่ 5.1 เกลือ AgBr 0.00015 กรัม ละลายได้ในน้ำ 1 ลิตร ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จงคำนวณค่า K_{sp} ของ AgBr ($m_w = 188$ กรัมต่อโมล)

วิธีทำ จำนวนโมลของ $\text{AgBr} = \frac{0.00015}{188} = 8.0 \times 10^{-7}$

เกลือ AgBr ละลายน้ำจะให้ Ag^+ 1 โมล และ Br^- 1 โมล



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \\ &= (8.0 \times 10^{-7})(8.0 \times 10^{-7}) \\ &= 6.4 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

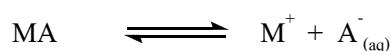
ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลาย

การละลายของตะกอนสามารถเกิดขึ้นได้ โดยเกี่ยวข้องกับปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้
(ศศิธร แทนทอง, 2542 : 220-222)

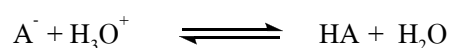
1. ผลของความเป็นกรด-เบส

กรณีที่ไอออนบวกเป็นกรดอ่อนหรือไอออนลบเป็นเบสอ่อน pH ของสารละลายจึงจะมีผลต่อการละลาย พิจารณาได้ดังนี้

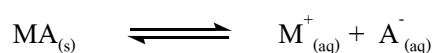
เกลือ MA แยกตัวได้ดังนี้



เมื่อ A^- เป็นไอออนลบของเบสอ่อน



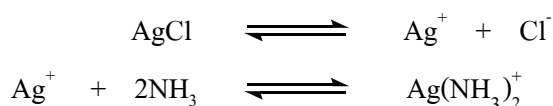
ดังนั้น เมื่อความเป็นกรดเพิ่มขึ้น A^- จะเข้าทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น MA ก็จะละลายได้มากขึ้น ส่วนกรณีที่ M^+ เป็นไอออนบวกของกรดอ่อนนั้น พิจารณาดังนี้



2. ผลของการเกิดไอออนเชิงซ้อน (effect of complex ion formation)

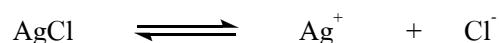
ในสารละลายที่มีไอออนเชิงซ้อน ตัวอย่างเช่น NH_3 สามารถรวมกับไอออนบวก ทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตละลายได้เนื่องจากสมดุลถูกลบกวาน ซึ่งการละลายของเกลือจะเพิ่มขึ้น ถ้าประจุลบหรือประจุบวกของเกลือเกิดไอออนเชิงซ้อนได้กับไอออนหรือโมเลกุลอื่น ๆ ที่เรียกว่า ลิแกนด์ (ligand)

ตัวอย่างที่ 5.2 สารละลายเกลือ AgCl ที่มี $\text{NH}_3(\text{aq})$ อยู่ในสารละลาย การละลายของเกลือ AgCl เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ag^+ ที่ได้จากการละลายของ AgCl จะทำปฏิกิริยากับ $\text{NH}_3(\text{aq})$ เกิดเป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ดังปฏิกิริยา



3. ผลของไอออนร่วม (effect of common ions)

ในสารละลายที่ประกอบไปด้วยไอออนร่วมของตะกอนจะทำให้การละลายของตะกอนนั้นเกิดขึ้นน้อย เช่น เกลือ AgCl ไอออนร่วมก็คือ Cl^- และ Ag^+ ที่มาจาก KCl และ AgNO_3 เป็นต้น การละลายของเกลือ AgCl จะลดลงถ้ามีไอออนร่วมอยู่ด้วย กล่าวคือ ถ้าในสารละลายมีเกลือ AgCl ละลายอยู่จนอิ่มตัวแล้วค่า K_{sp} ของ AgCl = 1.8×10^{-10}



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

เมื่อเติม KCl ลงไปจะทำให้ปริมาณของ Cl^- เพิ่มขึ้น จึงทำให้ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ มีค่ามากกว่าค่า K_{sp} และสมดุลของปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยเกิดปฏิกิริยาจากขวาไปซ้ายเพื่อให้ Ag^+ รวมตัวกับ Cl^- เกิดเป็นตะกอน AgCl เพิ่มมากขึ้น และทำให้ปริมาณของ Ag^+ กับของ Cl^- ลดลงจนกระทั่ง $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}$ ปฏิกิริยาจึงจะเข้าสู่สมดุลใหม่อีกครั้งหนึ่ง

4. ผลของอุณหภูมิ

อุณหภูมิมิผลต่อการละลายของเกลือ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการละลายของเกลือก็เพิ่มขึ้นตาม เช่น เกลือ PbCl_2 ($K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-5}$) ที่อุณหภูมิห้องละลายได้เล็กน้อย และสามารถละลายได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามยังมีเกลือบางชนิดที่การละลายจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เช่น การละลายของเกลือ MgNH_4PO_4

5. ผลของตัวทำละลาย

การละลายของเกลือจะละลายได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือ และตัวทำละลายตามตัวอย่าง เช่น เกลืออนินทรีย์ (CaSO_4) จะละลายได้ดีในน้ำและจะละลายได้น้อยลงในตัวทำละลายที่มีแอลกอฮอล์ผสมอยู่ด้วย

ตัวอย่างที่ 5.3 ถ้าทำการผสมสารละลาย AgNO_3 ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร กับสารละลาย NaCl ความเข้มข้น 0.0001 โมล/ลิตร ที่มีปริมาตร 10 มิลลิลิตร จะเกิดตะกอนขึ้นหรือไม่ (คงที่คือ ปกติค่า K_{sp} , 2558 : 238)

$$\text{กำหนดให้ค่า } K_{sp} \text{ ของ } \text{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$$

วิธีทำ เมื่อนำสารละลาย AgNO_3 และสารละลาย NaCl มาผสมกัน ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองจะลดลงจากเดิม และคำนวณความเข้มข้นได้ใหม่ดังนี้

$$[\text{AgNO}_3] = [\text{Ag}^+] = \frac{10 \times 10^{-3}}{20} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = \frac{10 \times 0.0001}{20} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ โมล/ลิตร}$$

$$\begin{aligned} \text{ผลคูณของไอออน} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (5.0 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-5}) \\ &= 2.5 \times 10^{-7} \text{ โมล}^2/(\text{ลิตร})^2 \end{aligned}$$

จากการคำนวณ ผลคูณของความเข้มข้นไอออนของสารละลายจะสูงกว่าค่า K_{sp} ดังนั้นเมื่อนำสารละลายทั้งสองนี้มาผสมกันจะทำให้สามารถเกิดตะกอนของ AgCl ได้

ไทแทนต์

สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณพวกเฮไลด์ (halide) ไทแทนต์ที่นิยมใช้ คือ AgNO_3 ซึ่งเป็นสารบริสุทธิ์และเป็นสารมาตรฐานปฐมภูมิที่มีราคาค่อนข้างแพง ข้อควรระวังในการเตรียมสารละลาย AgNO_3 และการเก็บรักษา คือ ควรเตรียมและเก็บสารละลายในขวดสีชา เนื่องจาก AgNO_3 สลายตัวได้ง่าย (นงนิตย์ มรกต, 2541 : 134)

ข้อจำกัดในการไทเทรตแบบตกตะกอน

สำหรับการไทเทรตแบบตกตะกอนอาจเกิดความคลาดเคลื่อนจากปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้ (สรวุฒิ สมนาม, 2557 : 275-278)

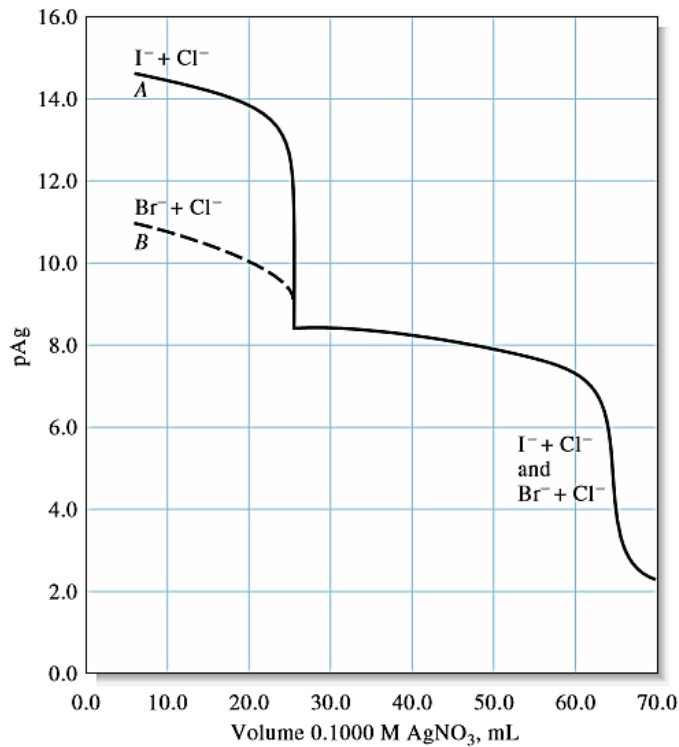
1. ตะกอนที่เกิดขึ้นมักจะเกิดการดูดซับ (adsorption) กับไอออนที่ใช้เป็นไทแทนต์ จึงทำให้การไทเทรตด้วยวิธีการนี้ได้ผลไม่ถูกต้อง เพราะจะใช้ปริมาณของไทแทนต์มากกว่าความเป็นจริง

2. การไทเทรตที่เกิดตะกอนที่มีค่า K_{sp} มาก จะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้น สามารถละลาย กลับไปอยู่ในรูปไอออนได้ จึงทำให้การไทเทรตเกิดความผิดพลาด และจากการศึกษาพบว่าการ ไทเทรตที่จะให้ผลที่ดี ตะกอนที่เกิดขึ้นควรมีค่า K_{sp} ต่ำกว่า 1.0×10^{-8}

3. การตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบตกตะกอน นิยมใช้เครื่องมือแทนการใช้ อินดิเคเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมกับการไทเทรตแบบนี้มีให้เลือกจำกัด

กราฟของการไทเทรตแบบตกตะกอน

กราฟของการไทเทรตแบบตกตะกอน สามารถสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาตรของไทแทรนด์ (แกน x) และ ให้แกน y เป็นค่า $-\log$ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่นำมา ไทเทรต โดยความชันของกราฟขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่นำมาไทเทรตและค่า K_{sp} ของเกลือที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ของการไทเทรตนั้น ๆ อีกด้วย เช่น การไทเทรตสารละลาย Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- และ BrO_3^- ที่มีความเข้มข้นเท่ากันด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 จะให้ผลิตภัณฑ์ เป็น AgCl , AgBr , AgI , AgIO_3 และ AgBrO_3 ที่มีค่า K_{sp} แตกต่างกัน ลักษณะของกราฟของการ ไทเทรตไอออนต่างชนิดกัน ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 แสดงดังภาพประกอบที่ 5.2 (นินนาท์ จันทรสุรีย์, 2546 : 93)



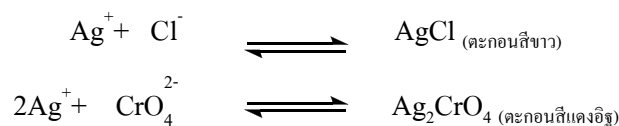
ภาพประกอบที่ 5.2 กราฟของการไทเทรตสารละลายไอออนชนิดต่าง ๆ ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3

ที่มา : Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2013 : 411)

การประยุกต์ในงานด้านเคมีวิเคราะห์

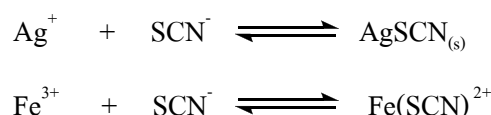
การประยุกต์ใช้งานด้านการวิเคราะห์หาปริมาณตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ด้วยการไทเทรตแบบตกตะกอน สามารถทำได้ 3 วิธี โดยแต่ละวิธีมีข้อจำกัดและมีความจำเพาะกับตัวอย่างที่แตกต่างกัน ดังนี้ (ศุภชัย ไซเทียมวงศ์, 2537 : 148-157; สุรางค์ อนุกุล, 2542 : 105-107)

1. วิธีของโมฮร์ (Mohr's method) เป็นวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- ในตัวอย่าง โดยการทำให้ตัวอย่างอยู่ในรูปของสารละลาย จากนั้นทำการไทเทรตสารละลายตัวอย่างที่มี Cl^- ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ag^+ และใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ ในช่วงก่อนถึงจุดยุติ สารละลายมาตรฐาน Ag^+ ที่เติมลงไปจะเข้าทำปฏิกิริยากับ Cl^- ที่มีอยู่ในสารละลายแล้วเกิดตะกอนสีขาวของ AgCl เมื่อไม่มี Cl^- เหลืออยู่ในสารละลาย Ag^+ ที่เติมลงไปจะเข้าทำปฏิกิริยากับ CrO_4^{2-} ที่เป็นอินดิเคเตอร์แล้วเกิดตะกอนสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ในการไทเทรตด้วยวิธีนี้พบว่า Ag^+ จะทำปฏิกิริยากับ Cl^- ก่อนเสมอ เนื่องจากการละลายของตะกอน AgCl มีค่าน้อยกว่าการละลายของตะกอน Ag_2CrO_4 มากจึงทำให้ Cl^- เกิดตะกอนได้ก่อนกับ Ag^+ ส่วน CrO_4^{2-} ที่ทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์จะเกิดตะกอนกับ Ag^+ ได้หลังจากที่สารละลายที่นำมาไทเทรตนั้นไม่มี Cl^- เหลืออยู่ การที่จะเกิดตะกอน Ag_2CrO_4 ทันทีที่ Cl^- หหมดแล้ว หรือจะเกิดตะกอนของ Ag_2CrO_4 ก่อนที่ Cl^- จะหมดนั้น จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ที่เติมลงไปในการไทเทรตก่อนนำไปไทเทรต เช่น ในการไทเทรตสารละลายที่มี Cl^- เข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ที่มีปริมาตร 40.00 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายมาตรฐาน Ag^+ ความเข้มข้น 0.10 โมล/ลิตร ควรจะมีความเข้มข้นของ CrO_4^{2-} น้อยกว่า 6.0×10^{-3} โมล/ลิตร จึงจะทำให้ได้ผลการไทเทรตที่ถูกต้อง

2. วิธีของโวลฮาร์ด (Volhard's method) เป็นวิธีที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ Ag^+ โดยการนำสารละลายตัวอย่างที่มี Ag^+ มาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน KSCN โดยใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ก่อนถึงจุดยุติ SCN^- จะทำปฏิกิริยากับ Ag^+ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีขาวของ AgSCN และที่จุดยุติ SCN^- จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ที่มีสีแดงดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การไทเทรตโดยวิธีของโวลฮาร์ด ยังมีข้อผิดพลาดเล็กน้อย คือ การใช้ SCN^- ที่มีปริมาณมากกว่าความเป็นจริง และไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ มีสีแดงเข้มมากเกินไปทำให้สามารถมองเห็นสีของไอออนเชิงซ้อนนี้ได้ชัดเจน

สำหรับการนำวิธีนี้มาวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- สามารถทำได้โดยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ ซึ่งทำได้โดยเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงไปให้มากเกินไปเพื่อให้ Cl^- ตกตะกอนเป็น AgCl ให้หมด หลังจากนั้นไทเทรตสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงไปที่มากเกินไปด้วยสารละลาย KSCN โดยมี Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ แต่ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะน้อยกว่าความเป็นจริงเนื่องจากวิธีนี้มีข้อผิดพลาดที่เกิดจากปริมาณของ SCN^- ที่ใช้เป็นไทเทรนต์ในการวิเคราะห์ Ag^+ จะถูกใช้ไปมากกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้เพราะตะกอน AgCl ที่เป็นผลิตภัณฑ์จะเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่กับ SCN^- ได้อีก ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

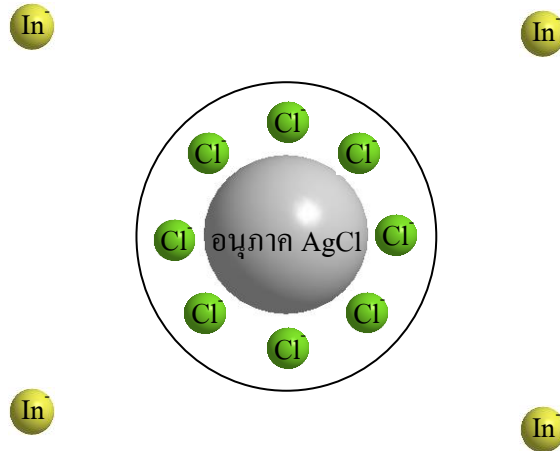


การที่เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้น เนื่องจากตะกอนของ AgCl จะละลายได้ดีกว่าตะกอนของ AgSCN การหลีกเลี่ยงไม่ให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำได้วิธี 2 วิธีคือ

1. การเติมสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลใหญ่ เช่น ไนโตรเบนซีน Nitrobenzene ซึ่งทำหน้าที่ห่อหุ้มตะกอนของ AgCl ไว้ ป้องกันไม่ให้ตะกอนไปทำปฏิกิริยากับ SCN^- ได้อีก
2. การกรองตะกอน AgCl ออกก่อน แล้วจึงทำการไทเทรต Ag^+ ด้วย SCN^- ซึ่งการวิเคราะห์ Br^- และ I^- โดยวิธีของโวลฮาร์ด ไม่จำเป็นต้องเติม Nitrobenzene เพราะตะกอนของ AgBr ($K_{sp} = 5.2 \times 10^{-13}$) และ AgI ($K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17}$) มีค่าการละลายที่ต่ำกว่าตะกอนของ AgSCN จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ระหว่าง AgBr หรือ AgI กับ SCN^- ได้

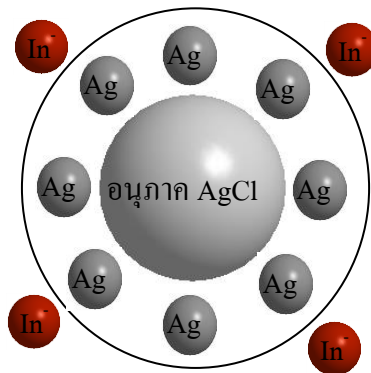
3. วิธีของฟาเจนส์ (Fejan's method) หรือวิธีแอดซอร์พชันอินดิเคเตอร์ (adsorption indicator) เป็นวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่าง ๆ ได้หลายชนิด โดยการไทเทรตสารละลายของไอออนต่างๆ ด้วยสารละลายมาตรฐานที่เกิดตะกอนได้กับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ โดยมีอินดิเคเตอร์ดูดซับทำหน้าที่เป็นอินดิเคเตอร์

สำหรับการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ดูดซับนี้เกิดจากประจุลบของอินดิเคเตอร์ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน จึงเรียกอินดิเคเตอร์ประเภทนี้ว่า อินดิเคเตอร์ดูดซับ เช่น การไทเทรตสารละลายที่มี Cl^- ด้วยสารละลายมาตรฐาน AgNO_3 โดยใช้ฟลูออเรสซิน (fluorescein) เป็นอินดิเคเตอร์ดูดซับ โดยที่จุดก่อนถึงจุดยุติจะเกิดอนุภาคของตะกอนที่มีประจุลบ ซึ่งเกิดจากตะกอน AgCl จะดูดซับ Cl^- ที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลาย โดยดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน ทำให้อนุภาคของตะกอนที่มีประจุลบจะผลักไอออน In^- สารละลายจะมีสีเหลืองปนเขียว แสดงดังภาพประกอบที่ 5.3



ภาพประกอบที่ 5.3 การผลึกไอออน In^- ของตะกอน AgCl ที่มีประจุลบเนื่องจากการดูดซับ Cl^-
ที่มา : คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ (2558 : 259)

ที่จุดยุติจะเกิดอนุภาคของตะกอนที่มีประจุบวก ซึ่งเกิดจากตะกอน AgCl ไปดูดซับ Ag^+ โดยเป็นส่วนที่เกินมาจากไทแทนต์มาอยู่ที่ผิวของตะกอนดังภาพประกอบที่ 5.4

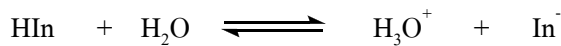


ภาพประกอบที่ 5.4 การดูดซับไอออน In^- ของตะกอน AgCl ที่มีประจุบวกเนื่องจากการดูดซับ Ag^+
ที่มา : คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ (2558 : 260)

อนุภาคของตะกอนที่มีประจุบวกจะดูดซับประจุลบของอินดิเคเตอร์ทันทีที่เกิดอนุภาคนี้อขึ้น โดยจุดยุติจะสังเกตได้จากการเปลี่ยนสีของตะกอน

ปัจจัยที่มีผลต่อการไทเทรตโดยวิธีของฟาเจนส์ มีดังนี้

1. ขนาดของตะกอน การเห็นสีของอินดิเคเตอร์ที่ผิวของอนุภาคจะมองเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้น ถ้าขนาดของตะกอนที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก เพราะตะกอนยังมีขนาดเล็กยังมีพื้นที่ผิวมาก และจะดูดซับประจุลบของอินดิเคเตอร์ได้ดี นอกจากนี้อนุภาคขนาดเล็กยังแขวนลอยได้ดีกว่าอนุภาคขนาดใหญ่จึงทำให้สังเกตสีได้ชัดเจนยิ่งขึ้น
2. การดูดซับระหว่างตะกอนกับประจุบวก (Ag^+) หรือประจุลบ (Cl^-) ของตะกอนที่อยู่ในสารละลาย และการดูดซับระหว่างอนุภาคตะกอนที่มีประจุบวกกับประจุลบของอินดิเคเตอร์ จะต้องเกิดได้ดี และมีแรงดูดซับสูง
3. การละลายของอนุภาคของตะกอนที่ดูดซับอินดิเคเตอร์จะต้องละลายได้น้อยกว่าการละลายของ Ag^+ และอินดิเคเตอร์
4. ความเป็นกรด-เบส ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์จะต้องทำการปรับให้เหมาะสม เนื่องจากอินดิเคเตอร์ดูดซับเป็นสารอินทรีย์ และมีสมบัติเป็นกรด-เบส จึงสามารถแตกตัวได้ในน้ำได้ ดังปฏิกิริยา



ซึ่งทิศทางการเกิดของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลาย และค่า K_a ของอินดิเคเตอร์ดูดซับ ดังนั้นในการไทเทรตโดยวิธีของฟาเจนส์ จำเป็นต้องเลือกอินดิเคเตอร์ให้เหมาะสมกับค่า pH ของสารละลายที่นำมาวิเคราะห์

อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้ในการไทเทรตด้วยวิธีของฟาเจนส์ แสดงในตารางที่ 6.2

ตารางที่ 5.2 อินดิเคเตอร์จุดจบที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่าง ๆ

ชนิดของอินดิเคเตอร์	การไทเทรต	สถานะ
Fluorescein	Cl^- กับ Ag^+	pH 7-8
Dichlorofluorescein	Cl^- กับ Ag^+	pH 4
Bromcresol green	Br^- I^- SCN^- กับ Ag^+	pH 4-5
Eosin	SCN^- กับ Ag^+	pH 2
Methyl violet	Ag^+ กับ Cl^-	สารละลายสภาพเป็นกรด
Rhodamine 6 G	Ag^+ กับ Br^-	HNO_3 ($\leq 0.3 \text{ M}$)
Thorin	SO_4^{2-} กับ Ba^{2+}	pH 1.5-3.5
Bromphenol blue	Hg^{2+} กับ Cl^-	สารละลาย 0.1 M
Orthochrome T	Pb^{2+} กับ CrO_4^{2-}	สารละลายเป็นกลาง 0.2 M

ที่มา : ดัดแปลงจาก Christian, G.D. (2004 : 351)

สรุป

ความสามารถในการละลายของเกลือขึ้นอยู่กับค่าคงที่ผลคูณของการละลายและปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ ผลของความเป็นกรด-เบส ผลของการเกิดไอออนเชิงซ้อน ผลของไอออนร่วม อุณหภูมิขณะที่จะละลาย และตัวทำละลายสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาจะเกิดตะกอนได้หรือไม่ สามารถพิจารณาค่าคงที่ผลคูณการละลายในการไทเทรตแบบตกตะกอนเป็นวิธีการที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสาร โดยอาศัยการไทเทรตและการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับไทเทรนต์ และได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นตะกอน ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์หาปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้โดยการชั่งน้ำหนักตะกอนที่เกิดขึ้น หรือการหาปริมาณโดยวิธีปริมาตรวิเคราะห์ การไทเทรตแบบตกตะกอนมีข้อจำกัดหลายประการ ได้แก่ การดูดซับของไอออนที่ใช้เป็นไทเทรนต์ การละลายกลับของตะกอนที่เป็นผลผลิต และ อินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม เป็นต้น การหาจุดยุติด้วยวิธีอินดิเคเตอร์สามารถทำได้ 3 วิธี ได้แก่ วิธีของโมธอร์ เป็นวิธีการไทเทรตเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ Cl^- ด้วยการไทเทรตสารตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐาน Ag^+ และใช้ K_2CrO_4 เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ สารละลาย Ag^+ ที่มากเกินไป จะเข้าทำปฏิกิริยากับ CrO_4^{2-} แล้วให้ตะกอนสีแดงอิฐของ Ag_2CrO_4 วิธีของไวลฮาร์ต เป็นวิธีการไทเทรตเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณ Ag^+ ด้วยสารละลายมาตรฐาน KSCN และใช้ Fe^{3+} เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติ SCN^- จะเข้าทำปฏิกิริยากับ Fe^{3+} แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็นไอออนเชิงซ้อนของ $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ที่มีสีแดง และวิธีของฟาเจนส์ หรือวิธีแอดซอร์พชันอินดิเคเตอร์ เป็นวิธีการไทเทรตที่ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนชนิดต่าง ๆ ด้วยสารละลายมาตรฐานที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนที่นำมาวิเคราะห์แล้วเกิดเป็นตะกอน ที่จุดยุติอินดิเคเตอร์จะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอน และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์

คำถามท้ายบทที่ 5

1. pAg กับ pCl มีความหมายว่าอย่างไร จงอธิบาย
2. จงบอกปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการละลายของตะกอน
3. จงบอกถึงปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะเส้นโค้งของการไทเทรตแบบตกตะกอน
4. จงอธิบายถึงวิธีการตรวจหาจุดยุติของการไทเทรตแบบตกตะกอนสามารถทำได้กี่วิธี อะไรบ้าง
5. เพราะเหตุใดในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีของไวลฮาร์ตจึงมีหลายขั้นตอนกว่าการวิเคราะห์หาปริมาณของโบรไมด์
6. จงอธิบายการไทเทรตแบบตกตะกอนโดยวิธีฟาเจนส์ ดังต่อไปนี้
 - 6.1 หลักการของการไทเทรตแบบตกตะกอน โดยวิธีฟาเจนส์
 - 6.2 ผลของ pH ต่อการไทเทรต
 - 6.3 การเกิดสีของอินดิเคเตอร์
7. จงบอกคุณสมบัติของอินดิเคเตอร์และตะกอนที่เหมาะสมในการไทเทรตแบบตกตะกอน
8. เกลือ AgCl 0.005 กรัม ละลายได้ในน้ำ 1 ลิตร ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จงคำนวณค่า K_{sp} ของ AgCl
9. สารละลายตัวอย่าง NaCl 0.5540 กรัม ละลายในน้ำ 100 มิลลิลิตร บีเปตมา 25 มิลลิลิตร ทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน AgCl ความเข้มข้น 0.1 M ใช้ไป 12.23 มิลลิลิตร จงคำนวณหาปริมาณของคลอไรด์ในตัวอย่างในหน่วยของร้อยละ
10. จงสร้างกราฟที่พลอตระหว่าง pAg กับ pCl และ pAg กับ pCrO₄ ในการไทเทรตแบบตกตะกอน พร้อมทั้งแสดงให้เห็นความแตกต่างของกราฟทั้งสอง

เอกสารอ้างอิง

- คงศักดิ์ ปัตตาฤทธิ. (2558). **ปริมาณวิเคราะห์**. อรุณา : มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา.
- นงนิตย์ มรกต. (2541). **เคมีวิเคราะห์**. มหาสารคาม : มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
- นินนาท จันทร์สุรย์. (2546). **เคมีวิเคราะห์พื้นฐาน**. สงขลา : มหาวิทยาลัยทักษิณ.
- ปิยะเนตร จันทร์ดิระติกุล. (2557). **การวิเคราะห์ทางเคมีเชิงปริมาณ**. มหาสารคาม :
ดักสิลาการพิมพ์.
- ศุภชัย ไข่เที่ยงวงศ์. (2537). **ปฏิบัติการเคมีวิเคราะห์ปริมาณ**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่ง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศศิธร แทนทอง. (2542). **เคมีวิเคราะห์ 1**. เพชรบูรณ์ : มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์.
- สุรงค์ อนุกุล. (2542). **ปฏิบัติการเคมีคุณภาพวิเคราะห์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย.
- สราวุฒิ สมนาม. (2557). **เคมีวิเคราะห์**. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Brian, M.T. (2013). **Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria**. United States:
John Wiley & Sons, Inc.
- Christian, G. D. (2004). **Analytical Chemistry 6th edition**. United States: John Wiley & Sons,
Inc.
- Pietrzyk, D.J., Frank, C.W. (1979). **Analytical Chemistry 2rd edition**. United States :Academic
press.
- 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.

