



เอกสารประกอบการสอน

รายวิชา เคมีวิเคราะห์ 2

เฉลิมพร ทองพูน

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏสุพรรณ

2561

เอกสารประกอบการสอน
รายวิชา เคมีวิเคราะห์ 2
(Analytical Chemistry II)

เฉลิมพร ทองพูน
วท.ด. (เภสัชศาสตร์)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม

2561

คำนำ

เอกสารประกอบการสอนรายวิชา เคมีวิเคราะห์ 2 รหัสวิชา วท.คม. 265 หรือ CHEM 265 เรียบเรียงขึ้น เพื่อใช้ประกอบการเรียนการสอนสำหรับนักศึกษาสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ประกอบด้วยเนื้อหาและสาระการเรียนรู้เป็นไปตามคำบรรยายรายวิชาของหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี หลักสูตรปรับปรุง พุทธศักราช 2555 เนื้อหาที่สำคัญประกอบด้วย ทฤษฎี หลักการเทคนิคการแยกทางเคมีวิเคราะห์ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การกลั่น การตกผลึกและตกตะกอน เทคนิคโครมาโทกราฟี เทคนิคอิเล็กโทรโฟรีซิส เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเบื้องต้นและหลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีเบื้องต้น แต่ละบทที่เรียบเรียงมีตัวอย่างและคำถามท้ายบท เพื่อให้นักศึกษาได้ฝึกทักษะการเรียนรู้และทำการแก้ไขปัญหาค้นคว้าทำให้เกิดความรู้และความเข้าใจที่กระจ่างมากยิ่งขึ้น

เอกสารประกอบการสอนเล่มนี้ เรียบเรียงขึ้นโดยอ้างอิงจากหนังสือ เอกสาร และตำราของผู้ทรงคุณวุฒิที่เรียบเรียงขึ้นทั้งในและต่างประเทศ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณท่านเจ้าของหนังสือ เอกสาร และตำรา ทุกเล่มที่ผู้เขียนได้นำมาใช้ประกอบการเรียบเรียงในครั้งนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัวที่ให้กำลังใจสนับสนุนมาโดยตลอด และขอขอบคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่เอื้ออำนวยความสะดวกในการจัดทำเอกสารนี้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเอกสารประกอบการสอนเล่มนี้ จะอำนวยประโยชน์ต่อการเรียนการสอน ทั้งนี้หากท่านใดที่ได้นำไปใช้ และมีข้อเสนอแนะ ผู้เขียนยินดีรับและขอขอบพระคุณในความอนุเคราะห์มา ณ โอกาสนี้ด้วย

เฉลิมพร ทองพูน

เมษายน 2561

สารบัญ

	หน้า
คำนำ	ก
สารบัญ	ข
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ณ
แผนบริหารการสอนประจำวิชา	๗
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 1	1
บทที่ 1 เทคนิคการแยก	3
1.1 หลักการพื้นฐานของกระบวนการแยก	3
1.2 การแยกโดยการตกผลึกและตกตะกอน	4
1.3 การแยกโดยการกลั่น	5
1.4 การสกัดด้วยตัวทำละลาย	9
1.5 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง	19
บทสรุป	22
คำถามท้ายบท	23
เอกสารอ้างอิง	24
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 2	25
บทที่ 2 พื้นฐานโครมาโทกราฟี	27
2.1 ชนิดของโครมาโทกราฟี	27
2.2 เพลนโครมาโทกราฟี	28
2.3 คอลัมน์โครมาโทกราฟี	35
บทสรุป	40
คำถามท้ายบท	41
เอกสารอ้างอิง	42
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3	43
บทที่ 3 แก๊สโครมาโทกราฟี	45
3.1 ทฤษฎีโครมาโทกราฟี	45
3.2 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	52

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การเลือกเฟสคงที่	67
3.4 การประยุกต์ใช้งาน	72
บทสรุป	76
คำถามท้ายบท	76
เอกสารอ้างอิง	78
 แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 4	 79
บทที่ 4 โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง	81
4.1 ชนิดของโครมาโทกราฟีเหลว	81
4.2 หลักการพื้นฐานทางโครมาโทกราฟีเหลว	91
4.3 ส่วนประกอบของโครมาโทกราฟีเหลวสมรรถนะสูง	92
4.4 การประยุกต์ใช้งาน	100
บทสรุป	101
คำถามท้ายบท	102
เอกสารอ้างอิง	104
 แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 5	 105
บทที่ 5 แคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	107
5.1 ความรู้เบื้องต้นของแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	107
5.2 เครื่องมือพื้นฐานของแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	108
5.3 หลักการแยกของแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	111
5.4 เทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	115
5.5 การนิตสารตัวอย่างของเทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโตรโฟรีซิส	125
บทสรุป	127
คำถามท้ายบท	127
เอกสารอ้างอิง	128

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 6	129
บทที่ 6 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	131
6.1 ประเภทของวิธีเคมีวิเคราะห์ทางไฟฟ้า	132
6.2 เครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	133
6.3 เทคนิควิธีทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	134
6.4 ข้อดีของไฟฟ้าเคมีวิเคราะห์	137
บทสรุป	138
คำถามท้ายบท	139
เอกสารอ้างอิง	140
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 7	141
บทที่ 7 โพลีเมอร์	143
7.1 หลักการของโพลีเมอร์	143
7.2 สมการของเนนสต์	144
7.3 อิเล็กโทรดที่ใช้ทางโพลีเมอร์	145
7.4 เครื่องมือในการทำโพลีเมอร์	154
7.5 การวิเคราะห์ทางโพลีเมอร์	155
7.6 การประยุกต์ใช้งาน	168
บทสรุป	169
คำถามท้ายบท	169
เอกสารอ้างอิง	170
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 8	171
บทที่ 8 โพลีโกราฟี	173
8.1 หลักการของโพลีโกราฟี	173
8.2 สมการของอิลโควิต	174
8.3 เครื่องมือโพลีโกราฟี	175
8.4 คลื่นออกซิเจน	177

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
8.5 โพลาริกราฟีแมกซิมา	177
8.6 วิธีวิเคราะห์ทางโพลาริกราฟี	179
8.7 การวิเคราะห์ทางโพลาริกราฟี	183
8.8 การประยุกต์ใช้งาน	188
บทสรุป	189
คำถามท้ายบท	189
เอกสารอ้างอิง	190
 แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 9	 191
บทที่ 9 แอมเพอโรเมตรี	193
9.1 หลักการของแอมเพอโรเมตรี	193
9.2 แอมเพอโรเมตริกไทเทรชัน	193
9.3 คลาร์กออกซิเจนอิเล็กโทรด	198
บทสรุป	200
คำถามท้ายบท	201
เอกสารอ้างอิง	202
 แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 10	 203
บทที่ 10 คูลอมเมตรี	205
10.1 หลักการของคูลอมเมตรี	205
10.2 กฎของฟาราเดย์	206
10.3 คูลอมเมตริกไทเทรชัน	207
บทสรุป	212
คำถามท้ายบท	213
เอกสารอ้างอิง	214

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 11	215
บทที่ 11 คอนดักโตเมตรี	217
11.1 หลักการของคอนดักโตเมตรี	217
11.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	219
11.3 วิธีวิเคราะห์ทางคอนดักโตเมตรี	221
11.4 การประยุกต์ใช้ประโยชน์	225
บทสรุป	226
คำถามท้ายบท	227
เอกสารอ้างอิง	228
 แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 12	 229
บทที่ 12 เทคนิคสเปกโทรสโกปีเบื้องต้น	231
12.1 สมบัติของแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	231
12.2 อันตรกิริยาระหว่างแสงกับสสาร	234
12.3 การดูดกลืนแสง	238
12.4 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ	245
12.5 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ	245
บทสรุป	252
คำถามท้ายบท	253
เอกสารอ้างอิง	255
บรรณานุกรม	256

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สัดส่วนของสารที่สกัดได้จากเครื่องมือ Craig	14
1.2 ชนิดของเฟสของแข็ง	21
3.1 แก๊สพาที่เหมาะสมสำหรับเครื่องตรวจวัดชนิดต่างๆ	54
3.2 คุณสมบัติของของแข็งรองรับ Chromosorb	58
3.3 ค่าคงที่แม็คเรโนลด์ของเฟสคงที่ของเหลวชนิดต่างๆ	70
4.1 เฟสคงที่สำหรับโครมาโทกราฟีของเหลว-ของแข็ง	83
4.2 ตัวอย่างของคอลัมน์ชนิดโครมาโทกราฟีของเหลว-ของแข็ง	84
4.3 อนุกรมอีลูโอโทรปิค สำหรับอะลูมินา	85
4.4 ตัวอย่างคอลัมน์สำหรับ โครมาโทกราฟีของเหลว-ของเหลว	86
4.5 เฟสคงที่ชนิดสารกึ่งแข็งสำหรับโครมาโทกราฟีแบบเอ็กซครูชัน	89
4.6 เฟสคงที่แบบแข็งสำหรับโครมาโทกราฟีแบบเอ็กซครูชัน	91
4.7 เฟสคงที่แบบนุ่มสำหรับโครมาโทกราฟีแบบเอ็กซครูชัน	91
4.8 เปรียบเทียบเครื่องตรวจวัดสัญญาณของโครมาโทกราฟีเหลว	99
5.1 ขีดจำกัดของการตรวจวัดของดีเทคเตอร์สำหรับแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์	110
5.2 ตัวอย่างของบัฟเฟอร์ และช่วงของพีเอช (pH) ที่ใช้งาน	113
5.3 ชนิดของการแยกโดยเทคนิคแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์	116
5.4 สารละลายบัฟเฟอร์ที่นิยมใช้ในเทคนิคแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์	118
5.5 สารเติมแต่งที่นิยมใช้ในเทคนิคแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์	119
6.1 เทคนิควิธีการทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	137
7.1 ตัวอย่างของอิเล็กโทรดเมมเบรนสถานะของแข็ง	150
7.2 ตัวอย่างของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	152
7.3 อิเล็กโทรด ISFETs	154
7.4 ตัวอย่างระบบอิเล็กโทรดสำหรับโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	163
8.1 สารละลายอิเล็กโตรไลต์เกือบหนืดในโพลาริกราฟี	177
8.2 หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์บางตัวที่ถูกรีดิวซ์ได้	188
10.1 ปฏิกริยาเคมีประเภทต่างๆ ของการวิเคราะห์สารโดยวิธีคูลอมเมตริกไทเทรชัน	210

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
12.1 หน่วยของความยาวคลื่นที่นิยมใช้ในช่วงต่างๆ ของสเปกตรัม	232
12.2 เทอม สัญลักษณ์และนิยามที่ใช้ในการวัดค่าการดูดกลืนแสง	241

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ผลของ pH ต่อการตกตะกอนแยกโลหะ Cu(II) Cd(II) และ Zn(II)	5
1.2	อุปกรณ์การกลั่นธรรมดา	6
1.3	กราฟแสดงผลของความดันต่อจุดเดือดของสารสองชนิด	6
1.4	ชุดอุปกรณ์การกลั่นภายใต้ภาวะลดความดัน	7
1.5	อุปกรณ์การกลั่นลำดับส่วนและคอลัมน์ลำดับส่วนชนิดต่างๆ	8
1.6	ส่วนประกอบของหอกลั่น	8
1.7	การกระจายตัวของ HB ระหว่างสองเฟส	9
1.8	ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งของการสกัดได้และปริมาณการสกัดได้	12
1.9	ชุดการสกัดของ Craig และการทำงาน	13
1.10	สัดส่วนการกระจายตัวของสารเมื่อสกัดด้วยเครื่องมือของ Craig	15
1.11	อุปกรณ์การสกัดแบบต่อเนื่อง	17
1.12	อุปกรณ์การสกัดของแข็งชุด soxhlet	17
1.13	แผนภาพแสดงสมดุลที่เกิดขึ้นในการสกัดโลหะ	18
1.14	คอลัมน์การสกัดด้วยเฟสของแข็ง	19
1.15	ชุดอุปกรณ์การสกัดด้วยเฟสของแข็ง	20
2.1	ชนิดของโครมาโทกราฟี	28
2.2	การแยกสารด้วยเฟลนโครมาโทกราฟี	28
2.3	การทดสอบการกระจายตัวของสารกับตัวทำละลาย	30
2.4	การวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีกระดาษ	31
2.5	การดีวิไลปแบบไหลขึ้นและไหลลง	32
2.6	การดีวิไลปแบบสองทิศทาง	33
2.7	การเคลือบทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี	34
2.8	การแยกสารสองชนิดออกจากกันด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี	36
3.1	โครมาโทแกรมของการแยกสารผสม	45
3.2	ความสัมพันธ์ของสมการแวนดีมเตออร์	52
3.3	ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	53
3.4	ระบบนำเข้าตัวอย่างแบบฉีด	55
3.5	ไพโรไลเซอร์ (pyrolyzer)	56

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.6	ระบบนำเข้าตัวอย่างแบบ Head space	56
3.7	ปฏิกิริยาการดีแอกติเวทด้วยการโซลนาโนเซชัน	59
3.8	ความสัมพันธ์ของเวลารีเทนชันกับปริมาณเฟสของเหลว	60
3.9	การแยกสารผสมที่มีจุดเดือดต่างกัน	61
3.10	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบเฟลมิโออานโนเซชัน	62
3.11	เครื่องตรวจวัดสัญญาณค่าการนำความร้อน	63
3.12	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบอีเล็กตรอนแคปเจอร์	64
3.13	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบเฟลมิโพลีเมทริก	65
3.14	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี	66
4.1	แผนผังการเลือกชนิดของโครมาโทกราฟีเหลวในการวิเคราะห์ตัวอย่าง	81
4.2	การยืดเหนียวของไฮโครควิโนนด้วยเฟสคงที่ซิลิกา	82
4.3	ชนิดของอนุภาคที่ใช้ในโครมาโทกราฟีของเหลว-ของแข็ง	83
4.4	โครงสร้างของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน	87
4.5	โครงสร้างเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก	87
4.6	โครมาโทกราฟีแบบเอ็กซ์คลูชัน	90
4.7	ความสัมพันธ์ของสมการแวนดีมเตอร์สำหรับโครมาโทกราฟีเหลว	92
4.8	ส่วนประกอบของโครมาโทกราฟีเหลวสมรรถนะสูง	92
4.9	ปั๊มแบบรีซิโพรเคติง	94
4.10	ปั๊มแบบไฮดรันติก	94
4.11	ระบบนำเข้าตัวอย่างแบบลูบวาล์ว	95
4.12	เครื่องตรวจวัดสัญญาณดรรชนีหักเห	96
4.13	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบดูดกลืนแสง	97
4.14	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบไดโอดอาร์เรย์	98
4.15	เครื่องตรวจวัดสัญญาณแบบฟลูออเรสเซนซ์	98
5.1	อีเล็กโทรเฟอโรแกรม	108
5.2	แผนภาพส่วนประกอบของเครื่องแคพิลลารีอีเล็กโทรโฟรีซิส	108
5.3	ส่วนประกอบของท่อแคพิลลารี	109
5.4	การเพิ่มระยะทางที่ให้แสงผ่าน a) bubbled capillary และ b) Z-bend capillary	110

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
5.5	ผิวภายในของหลอดแคพิลลารีแสดงการแตกตัวของหมู่ไฮโดรเจน	111
5.6	แสดงรอยต่อของของเหลว (Double layer)	112
5.7	การไหลแบบอิเล็กทรอนิกส์ไมติก	112
5.8	การเคลื่อนที่ของของเหลว 1) เทคนิคแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์ไมติก 2) เทคนิคโครมาโทกราฟี	114
5.9	ผลรวมการเคลื่อนที่ของไอออนบวกและไอออนลบ	115
5.10	การเคลื่อนที่ของสารในการแยกแบบแคพิลลารีไอออนอิเล็กทรอนิกส์	117
5.11	ลักษณะของไมเซลล์	119
5.12	การแยกของเทคนิค MEKC	121
5.13	ผลการแยกสารที่ไม่มีประจุโดยเทคนิค MEKC	121
5.14	การแยกอีแนนทิโอเมอร์โดยไซโคลเดกซ์ทริน / อิเล็กโตรโครมาโทกราฟี	122
5.15	โครงสร้างของไซโคลเดกซ์ทริน	122
5.16	การแยกโปรตีนผสมด้วยแคพิลลารีไอออนอิเล็กทรอนิกส์	124
5.17	การฉีดตัวอย่างของเทคนิคแคพิลลารีอิเล็กทรอนิกส์	126
6.1	แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้าอย่างง่าย	133
7.1	แผนภาพการวิเคราะห์ทางโพเทนชิอเมตรี	143
7.2	แผนภาพ (ก) คาโลเมลอิเล็กโทรด (ข) ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์อิเล็กโทรด	147
7.3	แผนภาพอิเล็กโทรดเจาะจงไอออน	151
7.4	แผนภาพอิเล็กโทรดเจาะจงโมเลกุล (ก) อิเล็กโทรดไวต่อวัดก๊าซ และ (ข) เอนไซม์อิเล็กโทรด	153
7.5	อุปกรณ์ในการทำโพเทนชิอเมตรี	155
7.6	แผนภาพแสดง (ก) การพล็อตกราฟโดยวิธีเส้นกราฟมาตรฐาน (ข) การพล็อตกราฟวิธีเติมสารมาตรฐาน	161
7.7	เครื่องมือสำหรับโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	164
7.8	กราฟการไทเทรต (ก) การพล็อตแบบทั่วไป (ข) การพล็อตอนุพันธ์อันดับที่หนึ่ง และ (ค) การพล็อตอนุพันธ์อันดับที่สอง	167
7.9	กราฟการพล็อตของแกรน	168

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
8.1	โพลาริแกรมทั่วไป 173
8.2	ส่วนประกอบของเครื่องโพลาริกราฟ 176
8.3	โพลาริแกรมของการรีดักชันออกซิเจนในสารละลาย 0.1 โมลาร์ KCl ที่อิ่มตัวด้วยอากาศ เส้นกราฟล่างสารละลายปราศจากออกซิเจน 178
8.4	โพลาริกราฟิกแมกซิมา เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าหยดปรอท (----) กระแสปกติ (____) กระแสแสดงซิกมา 179
8.5	โพลาริกราฟิกแบบดั้งเดิม 180
8.6	สัญญาณกระตุ้นและโพลาริแกรมจากวิธีต่างๆ 182
8.7	โพลาริแกรมชนิดไฟฟ้ากระแสตรงของสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่าง 184
8.8	(ก) โพลาริแกรมสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่าง และ (ข) เส้นกราฟมาตรฐาน 185
8.9	เส้นกราฟการเติมสารมาตรฐานทั่วไป 186
9.1	การจัดเครื่องมือสำหรับแอมเพอโรเมตริกไทเทรชัน 194
9.2	กราฟแอมเพอโรเมตริกไทเทรชัน 196
9.3	กราฟการไทเทรตของไบแอมเพอโรเมตริกไทเทรชัน 198
9.4	คลาร์ก ออกซิเจนอิเล็กโทรด 199
10.1	เซลล์ไฟฟ้าที่ใช้สำหรับงานวิเคราะห์สารโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ 208
10.2	แผนภาพเครื่องคาร์ลพิชเซอร์ไทเทรเตอร์ 211
11.1	เซลล์นำไฟฟ้าที่ใช้งานทั่วไป 2 แบบ A เป็นเซลล์แบบจุ่ม (Dip Cell) 219
11.2	แสดงผังไฟฟ้าของเครื่องวัดการนำไฟฟ้าแบบง่าย 220
11.3	(ก) กราฟไทเทรชันระหว่าง 0.001 M HCl 25.00 cm ³ กับ 0.01 M NaOH 5.00 cm ³ (ข) กราฟไทเทรชันระหว่าง 0.001 M HOAc 25.00 cm ³ กับ 0.01 M NaOH 5.00 cm ³ 223
11.4	เส้นกราฟคอนดักโตเมตริกไทเทรชันของปฏิกิริยาสะเทินประเภทต่างๆ 224
12.1	ทิศทางการเคลื่อนที่ของแสงโดยมีสนามแม่ไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กมีทิศทางตั้งฉากกัน 232
12.2	การเปลี่ยนความยาวคลื่นเมื่อแสงผ่านตัวกลางต่างๆ 233
12.3	ช่วงของสเปกตรัมแม่เหล็กไฟฟ้า 235
12.4	กระบวนการคายพลังงานหรือเคมีลูมิเนสเซนส์ 236
12.5	กระบวนการการดูดกลืนแสง 237

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
12.6	กระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี
12.7	ลำแสงผ่านสารละลายที่ดูดกลืนแสงได้
12.8	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่าการส่องผ่าน
12.9	การสูญเสียของแสงที่เกิดจากการสะท้อนและการกระเจิง
12.10	ผลของแสงเชิงซ้อน (polychromatic radiation) ต่อกฎของเบียร์
12.11	ผลการเบี่ยงเบนออกกฎของเบียร์ที่ระดับต่างๆ ของแสงนอก
12.12	กราฟมาตรฐานที่ได้จากการเตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 5.00, 10.00 , 15.00 และ 25.00 mM ตามลำดับ
12.13	กราฟเส้นตรงที่ได้จากการเตรียมสารด้วยเทคนิค standard addition method
12.14	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสารละลายผสม 2 ชนิด และของสารละลายเดี่ยวแต่ละชนิด

แผนบริหารการสอนประจำวิชา

รายวิชาและจำนวนหน่วยกิต

วท.คม. 265 เคมีวิเคราะห์ 2

(CHEM 265 Analytical Chemistry II)

3 (3-0-6)

คำอธิบายรายวิชา

ทฤษฎี หลักการเทคนิคการแยกทางเคมีวิเคราะห์ เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลาย การกลั่น การตกผลึก เทคนิคโครมาโทกราฟี เทคนิคอิเล็กโทรโฟรีซิส หลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณ การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีเบื้องต้นและเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเบื้องต้น

วัตถุประสงค์รายวิชา

1. เพื่อให้ผู้เรียนมีความรู้ ความเข้าใจในทฤษฎี เนื้อหาที่เป็นพื้นฐานความรู้เกี่ยวกับการวิเคราะห์ทางเคมีทางด้านเทคนิคการแยกสาร เทคนิคโครมาโทกราฟี เทคนิคอิเล็กโทรโฟรีซิส เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และเทคนิคสเปกโทรสโกปีเบื้องต้น
2. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถ คิดวิเคราะห์ และสามารถเชื่อมโยงเนื้อหาในรายวิชาได้
3. เพื่อให้ผู้เรียนสามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นฐานในการศึกษาระดับสูงได้

เนื้อหา

บทที่ 1 เทคนิคการแยก

3 คาบ

- 1.1 หลักการพื้นฐานของกระบวนการแยก
- 1.2 การแยกโดยการตกผลึกและตกตะกอน
- 1.3 การกลั่น
- 1.4 การสกัดด้วยตัวทำละลาย
- 1.5 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

บทที่ 2 พื้นฐานโครมาโทกราฟี

3 คาบ

- 2.1 ชนิดของโครมาโทกราฟี
- 2.2 เฟลนโครมาโทกราฟี
- 2.3 คอลัมน์โครมาโทกราฟี
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 3 แก๊สโครมาโทกราฟี

3 คาบ

- 3.1 หลักการพื้นฐานโครมาโทกราฟี
- 3.2 ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 3.3 การเลือกเฟสคงที่
- 3.4 การประยุกต์ใช้งาน
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 4 โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

6 คาบ

- 4.1 ชนิดของโครมาโทกราฟีเหลว
- 4.2 หลักการพื้นฐานทางโครมาโทกราฟีเหลว
- 4.3 ส่วนประกอบของโครมาโทกราฟีเหลวสมรรถนะสูง
- 4.4 การประยุกต์ใช้งาน
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 5 แคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส

6 คาบ

- 5.1 ความรู้เบื้องต้นของแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส
- 5.2 เครื่องมือพื้นฐานของแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส
- 5.3 หลักการแยกของแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส

5.4 เทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส

5.5 การฉีดสารตัวอย่างของเทคนิคแคปิลลารีอิเล็กโทรโฟรีซิส

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

บทที่ 6 การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

3 คาบ

6.1 ประเภทของวิธีเคมีวิเคราะห์ทางไฟฟ้า

6.2 เครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

6.3 เทคนิควิธีทางเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

6.4 ข้อดีของไฟฟ้าเคมีวิเคราะห์

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

บทที่ 7 โฟเทนซิมเมตรี

3 คาบ

7.1 หลักการของโฟเทนซิมเมตรี

7.2 สมการของเนิร์นสต์

7.3 อิเล็กโทรดที่ใช้ทางโฟเทนซิมเมตรี

7.4 เครื่องมือในการทำโฟเทนซิมเมตรี

7.5 การวิเคราะห์ทางโฟเทนซิมเมตรี

7.6 การประยุกต์ใช้งาน

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

บทที่ 8 โพลาริกราฟี

6 คาบ

8.1 หลักการของโพลาริกราฟี

8.2 สมการของอิลโควิต

8.3 เครื่องมือโพลาริกราฟี

8.4 คลื่นออกซิเจน

- 8.5 โพลาริกราฟีแมกซิมา
- 8.6 วิธีวิเคราะห์ทางโพลาริกราฟี
- 8.7 การวิเคราะห์ทางโพลาริกราฟี
- 8.8 การประยุกต์ใช้งาน
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 9 แอมเพอโรเมตรี

3 คาบ

- 9.1 หลักการของแอมเพอโรเมตรี
- 9.2 แอมเพอโรเมตริกไทเทรชัน
- 9.3 คลาร์กออกซิเจนอิเล็กโทรด
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 10 คูลอมเมตรี

3 คาบ

- 10.1 หลักการของคูลอมเมตรี
- 10.2 กฎของฟาราเดย์
- 10.3 คูลอมเมตริกไทเทรชัน
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 11 คอนดักโตเมตรี

3 คาบ

- 11.1 หลักการของคอนดักโตเมตรี
- 11.2 เครื่องมือและอุปกรณ์
- 11.3 วิธีวิเคราะห์ทางคอนดักโตเมตรี
- 11.4 การประยุกต์ใช้ประโยชน์
- บทสรุป
- คำถามท้ายบท
- เอกสารอ้างอิง

บทที่ 12 เทคนิคสเปกโทรสโกปีเบื้องต้น

3 คาบ

12.1 สมบัติของแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

12.2 อันตรกิริยาระหว่างแสงกับสสาร

12.3 การดูดกลืนแสง

12.4 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

12.5 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. บรรยาย อภิปราย และซักถามระหว่างการเรียนเป็นรายบุคคล ในเนื้อหาตามตำรา และเอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีวิเคราะห์ 2 รวมไปถึงข้อมูลจากฐานข้อมูล อินเทอร์เน็ต วารสารและงานวิจัย
2. ศึกษาแผนภาพ สไลด์ชั่วคราว และเครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีในห้องปฏิบัติการ
3. แบ่งกลุ่มนักศึกษาเพื่อศึกษา ทำความเข้าใจในเนื้อหาที่กำหนด แล้วนำมาอภิปรายหน้าชั้นเรียน นักศึกษาฝึกตั้งคำถามและอธิบายคำตอบ
4. จัดกลุ่มนักศึกษาที่เรียนรู้เร็วเพื่อช่วยเหลือนักศึกษาที่เรียนรู้ช้า
5. มอบหมายงานให้นักศึกษาได้ค้นคว้าหาข้อมูลเพิ่มเติมเป็นการบ้าน
6. จัดเวลาให้นักศึกษาได้ซักถามในห้องเรียนและนอกเวลาเรียน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอน
2. แผนภาพองค์ประกอบเครื่องมือวิเคราะห์ทางเคมีและสเปกโตริต์
3. โปรแกรมสำเร็จรูปและคอมพิวเตอร์
4. ฐานข้อมูลทางวิชาการ
5. อินเทอร์เน็ต
6. สไลด์ชั่วคราวและถาวร
7. เครื่องมือวิเคราะห์โครมาโทกราฟีและเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

การวัดและการประเมินผล

การวัดผล

1. สอบกลางภาค	40 คะแนน
2. สอบปลายภาค	30 คะแนน
3. รายงานการศึกษาค้นคว้าด้วยตนเองหรืองานที่ได้รับมอบหมาย	10 คะแนน
4. ความใส่ใจและการมีส่วนร่วมในชั้นเรียน	10 คะแนน
5. การบูรณาการความรู้ระหว่างการเรียน การสอนและการวิจัย	10 คะแนน

การประเมินผล

คะแนนระหว่าง	80 – 100	ได้ระดับ	A
คะแนนระหว่าง	75 – 79	ได้ระดับ	B ⁺
คะแนนระหว่าง	70 – 74	ได้ระดับ	B
คะแนนระหว่าง	65 – 69	ได้ระดับ	C ⁺
คะแนนระหว่าง	60 – 64	ได้ระดับ	C
คะแนนระหว่าง	55 – 59	ได้ระดับ	D ⁺
คะแนนระหว่าง	50 – 54	ได้ระดับ	D
คะแนนระหว่าง	0 – 49	ได้ระดับ	F

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 1

เนื้อหาประจำบท

บทที่ 1 เทคนิคการแยก

- 1.1 หลักการพื้นฐานของกระบวนการแยก
- 1.2 การตกลูกและการตตะกอน
- 1.3 การกลั่น
- 1.4 การสกัดด้วยตัวทำละลาย
- 1.5 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง

บทสรุป

คำถามท้ายบท

เอกสารอ้างอิง

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อเรียนจบบทนี้แล้ว นักศึกษาจะมีความสามารถในเรื่องต่อไปนี้

1. อธิบายความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคการแยกในทางเคมีวิเคราะห์
2. อธิบายหลักการของการแยกทางเคมี เช่น การตกลูก การเกิดตะกอน การกลั่นและการสกัด

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. บรรยาย อภิปราย และซักถามระหว่างการเรียนเป็นรายบุคคล ในหัวข้อพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคการแยกในทางเคมีวิเคราะห์
2. แบ่งกลุ่มนักศึกษา มอบหมายงานให้ค้นคว้าทำความเข้าใจในเนื้อหาที่เรียน และตอบคำถามท้ายบทที่ทำการบ้าน
3. มอบหมายงานให้นักศึกษาได้ค้นคว้าหาข้อมูลเพิ่มเติมด้วยตนเองเป็นการบ้าน

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอน
2. โปรแกรมสำเร็จรูปและคอมพิวเตอร์
3. อินเทอร์เน็ต

การวัดและการประเมินผล

1. ตรวจสอบการเข้าชั้นเรียนและความสนใจในการฟังคำบรรยาย
2. การซักถามระหว่างเรียน
3. การอภิปรายหน้าชั้นเรียน
4. สังเกตทักษะการเรียนรู้ในระหว่างการทำกิจกรรมกลุ่ม
5. ตรวจรายงานและการบ้าน
6. สอบเก็บคะแนน

บทที่ 1

เทคนิคการแยก

(Separation Techniques)

1.1 หลักการพื้นฐานของกระบวนการแยก

กระบวนการแยกเป็นการเตรียมตัวอย่างให้บริสุทธิ์ โดยทำการแยกสารที่ต้องการวิเคราะห์ (analyte) ออกจากสารรบกวน (interference) หรือทำการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างออกจากกัน เพื่อช่วยให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบแต่ละชนิดได้ กระบวนการแยกมีความสำคัญในการเตรียมตัวอย่าง ทั้งในเชิงของคุณภาพวิเคราะห์และการทำปริมาณวิเคราะห์

หลักการของการแยกจะเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของสารระหว่างสองเฟส เช่น ระหว่างเฟสที่เป็นของเหลวและเฟสที่เป็นแก๊ส (liquid-gas phase) เฟสของแข็งและเฟสของเหลว (solid-liquid phase) หรือเฟสของเหลวและของเหลว (liquid-liquid phase) โดยอาศัยการทำให้เกิดสถานะสมดุลของการกระจายตัว และมีภาวะที่ใช้ในการควบคุมให้เกิดการแยก เช่น อุณหภูมิ ตัวทำละลาย ความเข้มข้นของสารละลายและความเป็นกรด เบส เป็นต้น

กระบวนการแยกมีหลายวิธี มีหลักการแตกต่างกัน ดังนี้

วิธีการแยก	หลักการ
การตกผลึกและตกตะกอน (crystallization and precipitation)	อาศัยการละลายได้ที่แตกต่างกัน
การกลั่น (distillation)	อาศัยการระเหยที่แตกต่างกันโดยมีจุดเดือดต่างกัน
การสกัด (extraction)	การกระจายตัวระหว่างเฟสสองเฟสที่แตกต่างกัน
เทคนิคโครมาโทกราฟี (chromatography)	
- คอลัมน์โครมาโทกราฟี	การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสในคอลัมน์
- โครมาโทกราฟีกระดาษ	การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสบนกระดาษ
- ทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี	การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสบนแผ่น
- แก๊สโครมาโทกราฟี	การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสที่เป็นแก๊สกับเฟสที่เป็นของเหลวหรือของแข็ง
- โครมาโทกราฟีเหลวสมรรถนะสูง	การกระจายตัวของสารระหว่างเฟสที่บรรจุในคอลัมน์กับเฟสของเหลว
- ไอออนโครมาโทกราฟี	การแลกเปลี่ยนประจุของไอออน

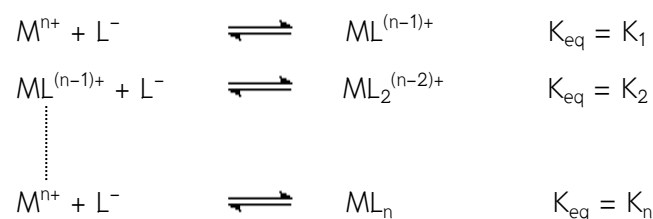
1.2 การตกผลึกและการตกตะกอน

1.2.1 การตกผลึก (crystallization)

การตกผลึกเป็นการทำให้สารบริสุทธิ์ โดยอาศัยการเปลี่ยนสถานะของตัวอย่างในสารละลายให้อยู่ในรูปของแข็ง การตกผลึกทำได้โดยทำให้สารละลายมีความเข้มข้นอิ่มตัว ซึ่งอาศัยการระเหยตัวทำละลายที่มีปริมาณมากออกไป เมื่อสารมีความเข้มข้นขึ้น ทำการกรองสารละลายขณะร้อนเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ละลายออกไป จากนั้นปล่อยให้เย็น สารจะตกผลึกออกมา ลักษณะผลึกที่ได้มีความบริสุทธิ์ สามารถแยกผลึกออกมาได้โดยการกรอง ผลึกที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไป วิธีการแยกโดยการตกผลึกอาจมีการสูญเสียสาร เพราะผลอันเนื่องมาจากการละลายสาร

1.2.2 การตกตะกอน (precipitation)

การตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอน (precipitating agent) ที่เหมาะสมลงไป ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนตที่ละลายได้น้อยซึ่งจะตกตะกอนออกมา การแยกสารด้วยวิธีการตกตะกอนส่วนใหญ่จะใช้ในการแยกโลหะออกจากกัน เช่น ในการตกตะกอนโลหะไอออน (M^{n+}) สมดุลที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

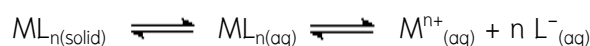


โดย $K_1, K_2, \dots, K_n$ เป็นค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบ

M^{n+} แทนโลหะไอออนและ L แทนลิแกนด์ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการรวมได้ดังนี้



การตกตะกอนจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการละลายของ ML_n ถึงจุดอิ่มตัว ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับค่าคงที่ของการละลายได้ (K_{sp})



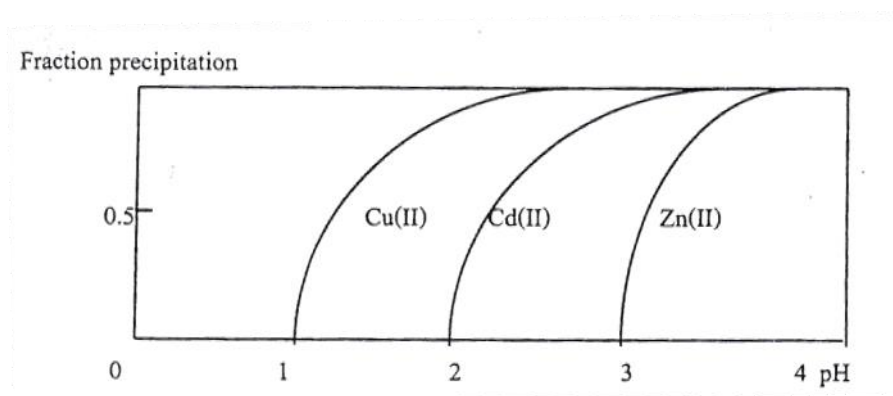
$$K_{sp} = [M^{n+}][L^-]^n \quad \text{-----}(1.1)$$

ซึ่ง L^- เกิดจากการแตกตัวของลิแกนด์ที่เป็นกรดอ่อน $HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad \text{-----}(1.2)$$

ดังนั้น
$$K_{sp} = \frac{[M^{n+}]K_a^n[HL]^n}{[H^+]^n} \quad \text{-----}(1.3)$$

จากสมการ จะเห็นว่าค่า pH หรือความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน $[H^+]$ มีผลต่อการตกตะกอนของสาร ซึ่ง Flagg เป็นผู้ค้นพบและแสดงให้เห็นว่าในการแยก Cu(II) Cd(II) และ Zn(II) ออกจากกันโดยการตกตะกอนด้วยกรดควิโนลีน (quinoline acid) ถ้าทำการปรับ pH ให้เหมาะสมจะสามารถแยกโลหะแต่ละตัวออกจากกันได้ดังในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ผลของ pH ต่อการตกตะกอนแยกโลหะ Cu(II) Cd(II) และ Zn(II) ด้วยกรดควิโนลีน

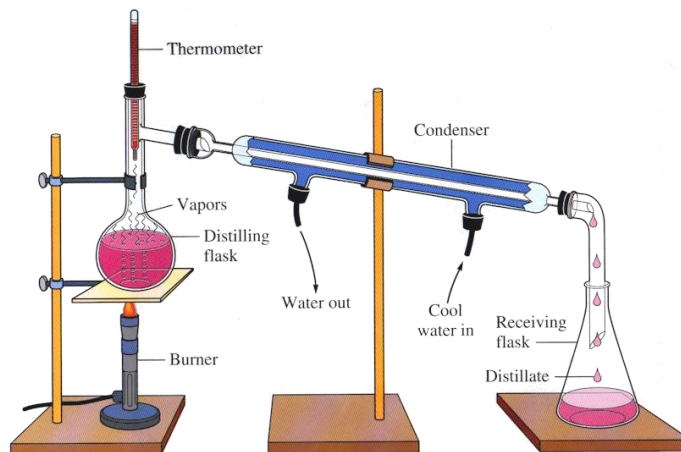
ลิแกนด์ ที่นิยมนำมาใช้ในการตกตะกอนโลหะไอออนส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ เนื่องจากมีความไวและความจำเพาะเจาะจงสูง ตัวอย่างของสารอินทรีย์ที่ใช้มากได้แก่ 8-hydroxyquinoline, 1,10-phenanthroline, diethyl dithio carbamate, ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) และ β -diketone เป็นต้น

1.3 การกลั่น (distillation)

การกลั่นเป็นการแยกของเหลวผสมออกจากกันตามคุณสมบัติการระเหยได้ที่แตกต่างกัน ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำจะระเหยกลายเป็นไอออกมาก่อน หลังจากนั้นของเหลวที่มีจุดเดือดสูงกว่าถัดมาจึงจะระเหยกลายเป็นไอออกมาตามลำดับ ทำให้สามารถแยกของเหลวออกจากกันได้

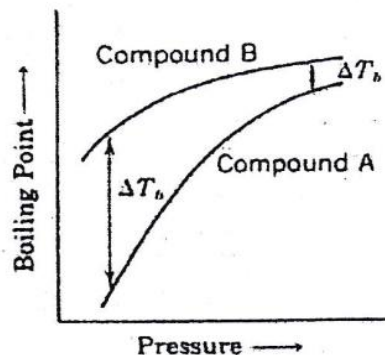
การกลั่นมีหลายวิธี ได้แก่

1.3.1 การกลั่นธรรมดา (simple distillation) การกลั่นธรรมดาเป็นเทคนิคอย่างง่ายสำหรับการกลั่นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำจะระเหยกลายเป็นไอก่อนแล้วแยกออกมาโดยการควบแน่น การกลั่นแบบธรรมดาเหมาะสำหรับการแยกสารที่มีจุดเดือดต่างกัน

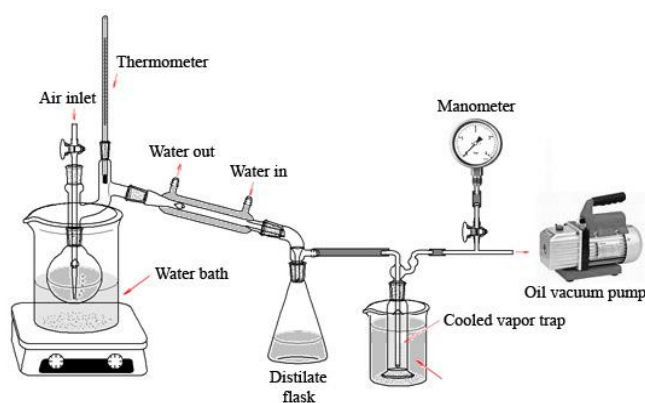


รูปที่ 1.2 อุปกรณ์การกลั่นธรรมดา

1.3.2 การกลั่นภายใต้ภาวะลดความดัน (vacuum distillation) สารบางชนิดจะเกิดการสลายตัวที่จุดเดือด ดังนั้นการป้องกันการสลายตัวจึงต้องใช้ภาวะลดความดัน เพื่อให้สารเกิดการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือด นอกจากนี้การกลั่นแบบนี้ยังนิยมใช้กับการแยกสารที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน ดังแสดงในกราฟรูปที่ 1.3 สาร A และ B มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน แต่เมื่อความดันลดลง สารทั้งสองจะมีจุดเดือดต่างกันมาก ทำให้สามารถกลั่นแยกออกจากกันได้ดี ส่วนประกอบของอุปกรณ์ แสดงในรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.3 กราฟแสดงผลของความดันต่อจุดเดือดของสารสองชนิด

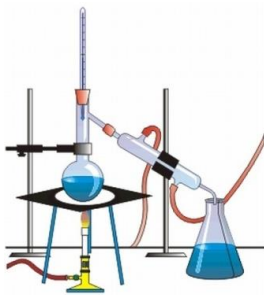


รูปที่ 1.4 ชุดอุปกรณ์การกลั่นภายใต้ภาวะลดความดัน

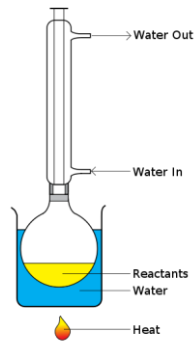
1.3.3 การกลั่นลำดับส่วน (fractional distillation) ใช้ในการกลั่นของเหลวผสมที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันและมีองค์ประกอบหลายชนิด ส่วนประกอบของการกลั่นจะเพิ่มคอลัมน์ลำดับส่วน (fractionation column) มาต่อจากขวดก้นกลมก่อนเข้าคอลัมน์ควบแน่นดังแสดงในรูปที่ 1.5 คอลัมน์ลำดับส่วนมีหลายแบบโดยภายในมีสิ่งกีดขวางเพื่อให้ของเหลวที่กลายเป็นไอเกิดการกระทบกับสิ่งกีดขวาง ทำให้พลังงานลดลงเกิดการควบแน่นลงมาและสวนทางกับไอของสารที่ลอยขึ้นไปใหม่เกิดการถ่ายเทความร้อน ทำให้เกิดความสมดุลขึ้นระหว่างไอและของเหลว โดยของเหลวที่กลายเป็นไอดี้ง่ายกว่าจะแยกออกไปก่อน

การกลั่นลำดับส่วนได้พัฒนามาใช้ในอุตสาหกรรม เช่น การกลั่นแยกน้ำมันดิบหรือการกลั่นแยกสารละลายอินทรีย์ผสม โดยทำเป็นหอกกลั่นซึ่งภายในแบ่งเป็นชั้นๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.6 สารผสมใส่ไว้ในกระเปาะเมื่อให้ความร้อน ไอของสารจะผ่านขึ้นไปยังเพลตต่างๆ เมื่อเกิดการควบแน่นจะไหลลงมาสวนทางกับไอของสารที่ระเหยขึ้นไป โดยจะเกิดสมดุลขึ้นระหว่างไอของสารและของเหลวที่ควบแน่นลงมาในแต่ละเพลตและถ่ายความร้อนแก่กัน สารที่มีจุดเดือดต่างกันจะสามารถแยกออกได้ในแต่ละส่วนของหอกกลั่น สารที่มีจุดเดือดต่ำสุดจะออกในส่วนบนของหอกกลั่น

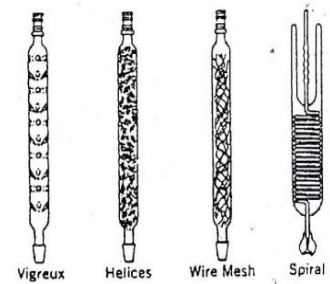
1.3.4 การกลั่นด้วยไอน้ำ (steam distillation) การกลั่นด้วยไอน้ำเหมาะในการกลั่นแยกสารที่มีคุณสมบัติกลายเป็นไอดี้ง่ายหรือสารที่สลายตัวได้ง่าย โดยอาศัยความดันไอของไอน้ำ ทำให้ความดันภายในของระบบเพิ่มขึ้น จึงทำให้สารเกิดการระเหยง่ายขึ้น เช่น การกลั่นแอมโมเนียออกจากสารละลายผสมที่เป็นเบส นอกจากนี้ยังนิยมใช้ในการกลั่นน้ำมันหอมระเหย



Simple distillation apparatus

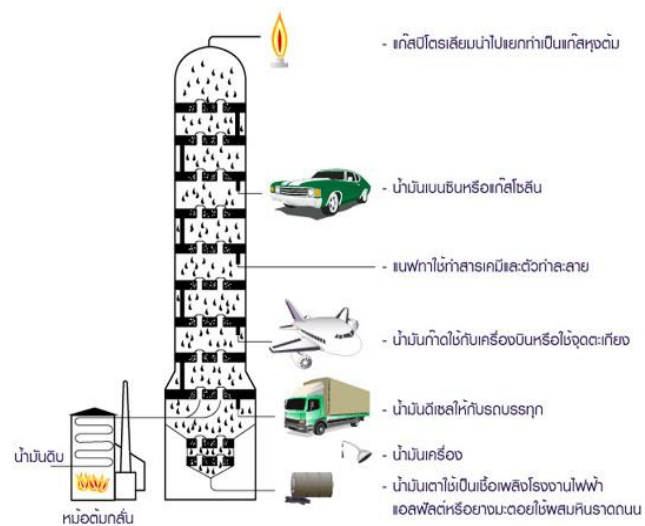


Reflux extraction apparatus



Columns

รูปที่ 1.5 อุปกรณ์การกลั่นลำดับส่วนและคอลัมน์ลำดับส่วนชนิดต่างๆ

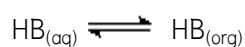


รูปที่ 1.6 ส่วนประกอบของหอกลั่น

1.4 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)

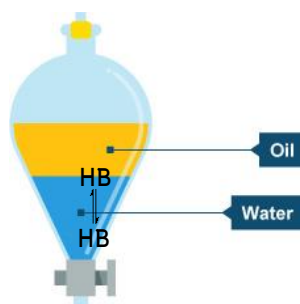
1.4.1 การสกัดของเหลว (liquid liquid extraction) การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นวิธีแยกสารซึ่งอาศัยการกระจายตัวระหว่างเฟสน้ำและเฟสของสารอินทรีย์ อุปกรณ์ในการสกัดคือกรวยสกัด (separating funnel) สารละลายตัวอย่างจะใส่ในกรวยสกัด เติมตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดลงไป เขย่าจนเกิดการกระจายตัวระหว่างสองเฟสดังแสดงในรูปที่ 1.7 จากนั้นแยกสองเฟสออกจากกัน

กฎการกระจายตัว (phase distribution law) กล่าวว่า เมื่อสารอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างเฟสทั้งสอง อัตราส่วนความเข้มข้นของสารในสองเฟสมีค่าคงที่เสมอ



$$K_D = \frac{[\text{HB}]_{(\text{org})}}{[\text{HB}]_{(\text{aq})}} \quad \text{-----}(1.4)$$

K_D = สัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient)

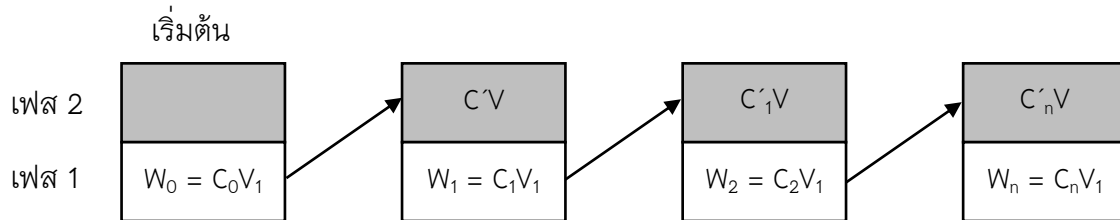


รูปที่ 1.7 การกระจายตัวของ HB ระหว่างสองเฟส

การเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดอาศัยหลักการละลายที่เหมือนกัน (like dissolves like) ถ้าสารที่ต้องการสกัดมีความเป็นขั้วจะเลือกตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วหรือสารที่จะสกัดเป็นสารไม่มีขั้วจะเลือกตัวทำละลายแบบไม่มีขั้ว การพิจารณาจะดูที่ค่าไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงแสดงว่ามีความเป็นขั้วมาก

ในการสกัดสารอาจสกัดเพียงครั้งเดียวหรือหลายครั้ง ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่จะสกัดและตัวทำละลาย

การคำนวณหาปริมาณสารที่ได้จากการสกัด เมื่อ W_0 เป็นน้ำหนักเริ่มต้นของสารที่จะสกัด ซึ่งละลายอยู่ในสารละลายปริมาตร V_1 และถูกสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดที่สองปริมาตร V



$$\text{เริ่มต้น} \quad W_0 = C_1V_1 + C'V \quad \text{-----}(1.5)$$

$$K_D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{C'}{C_1} \quad \text{-----}(1.6)$$

จากสมการ (1.6) เขียนใหม่ได้ว่า

$$W_0 = C_1V_1 + K_D C_1V = C_1(V_1 + K_D V) \quad \text{-----}(1.7)$$

จาก $W_1 = C_1V_1$ แทนค่า C_1 เข้าไปจะได้ว่า

$$W_1 = \frac{W_0 V_1}{V_1 + K_D V} \quad \text{-----}(1.8)$$

เมื่อทำการสกัดสองครั้ง

$$W_1 = C_2V_1 + C'_1V = C_2V_1 + K_D C_2V \quad \text{-----}(1.9)$$

$$C_2 = \frac{W_1}{V_1 + K_D V}$$

$$\text{จาก } W_2 = C_2V_1 \text{ ดังนั้น } W_2 = \frac{W_1 V_1}{V_1 + K_D V} \quad \text{-----}(1.10)$$

แทนค่า W_1 จาก (1.8) ลงใน (1.10) จะได้ว่า

$$W_2 = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + K_D V} \right]^2 \quad \text{-----}(1.11)$$

ดังนั้น ถ้าทำการสกัด n ครั้ง จะได้ว่า

$$W_n = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + K_D V} \right]^n \quad \text{-----}(1.12)$$

โดย W_n = น้ำหนักของสารที่เหลือหลังจากสกัดไป n ครั้ง

W_0 = น้ำหนักของสารเริ่มต้น

V_1 = ปริมาตรของสารละลายเริ่มต้น

V = ปริมาตรของตัวทำละลายที่นำมาสกัด

ตัวอย่างที่ 1.1 ในการสกัดสารละลายน้ำ 500 มิลลิลิตร ที่มีสารหนัก 4 กรัม ด้วยไดเอทิลอีเธอร์ จำนวน 500 มิลลิลิตร จงคำนวณร้อยละของสารที่สกัดได้และถ้าเปลี่ยนเป็นการใช้ไดเอทิลอีเธอร์ จำนวน 250 มิลลิลิตร สกัด 2 ครั้งแทน จะได้ร้อยละของการสกัดเป็นเท่าไร โดยมีค่า K_D เท่ากับ 3.0

วิธีทำ ในการสกัด 1 ครั้งด้วยตัวทำละลาย 500 มิลลิลิตร

$$\text{จากสมการ} \quad W_1 = W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + K_D V} \right]^1$$

$$\text{แทนค่าลงไปจะได้ว่า} \quad W_1 = 4 \left[\frac{500}{500 + 3 \times 500} \right]^1 = 1$$

ดังนั้นจะมีสารเหลือจากการสกัด 1 กรัมหรือถูกสกัดไปได้ $= 4 - 1 = 3$ กรัม

$$\text{คิดเป็นร้อยละของการสกัดได้} = \frac{3 \times 100}{4} = 75$$

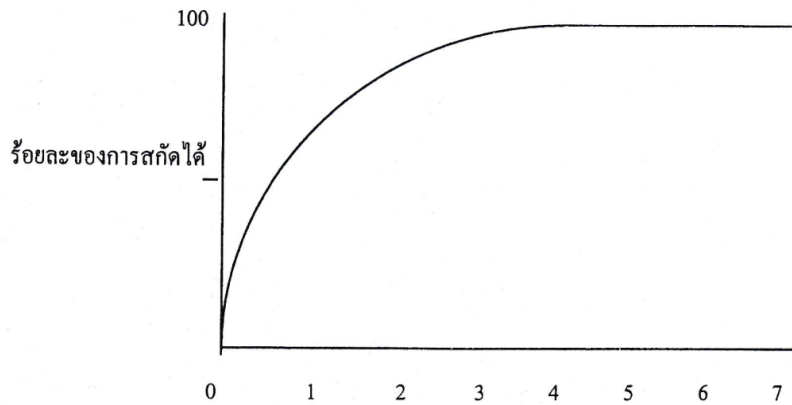
ถ้าใช้ตัวทำละลายเป็น 250 มิลลิลิตรและทำการสกัด 2 ครั้ง

$$\begin{aligned} W_2 &= W_0 \left[\frac{V_1}{V_1 + K_D V} \right]^2 \\ &= 0.64 \end{aligned}$$

ดังนั้นจะถูกสกัดไป $= 3.36$ กรัม

$$\text{ร้อยละของการสกัดได้} = \frac{3.36 \times 100}{4} = 84$$

ดังนั้นจะเห็นว่าการสกัดสาร ถ้าเลือกใช้ตัวทำละลายปริมาณน้อยแต่สกัดหลายครั้งจะให้การสกัดดีกว่าใช้ปริมาณมากแต่สกัดครั้งเดียว



รูปที่ 1.8 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนครั้งของการสกัดได้และปริมาณการสกัดได้

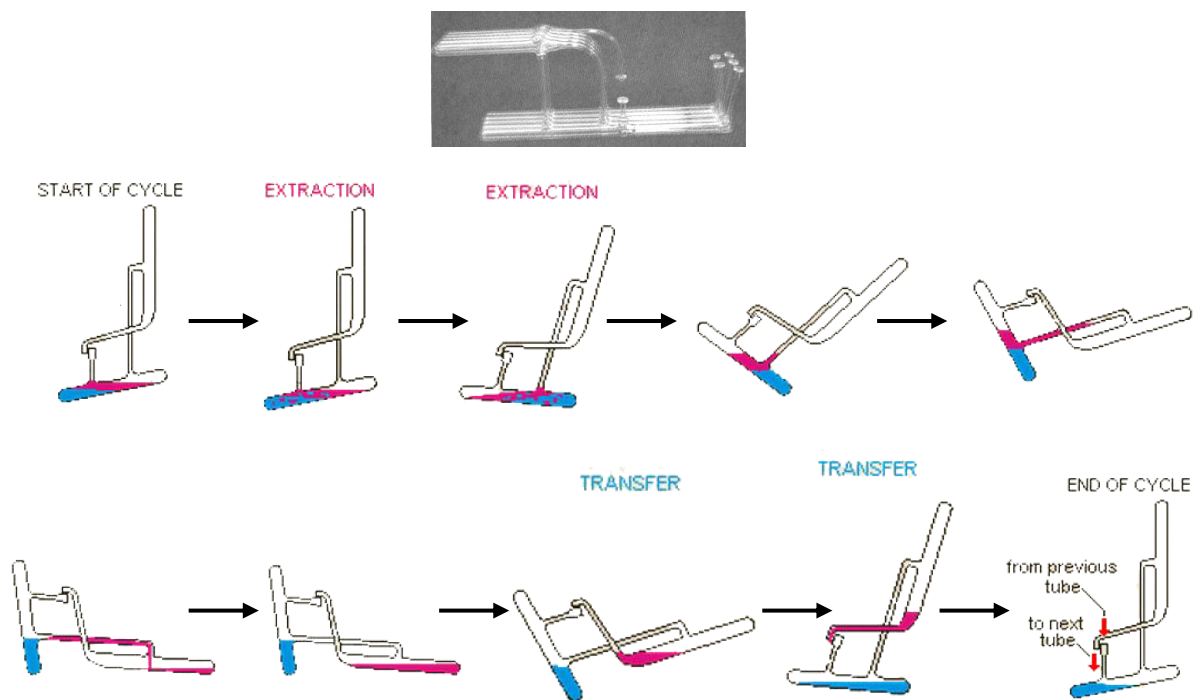
รูปที่ 1.8 แสดงให้เห็นถึงปริมาณสารที่สกัดได้จะขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งของการสกัดและเมื่อทำการสกัดไปได้สามครั้ง ปริมาณที่สกัดได้จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

หลักในการเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัด คือ ต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวสูงสำหรับสารที่ต้องการและต่ำสำหรับสารปนเปื้อนอื่นๆ ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายเริ่มต้น ไม่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการสกัด เพื่อให้แยกชั้นได้ดี มีความเป็นพิษน้อย และไม่ติดไฟได้ง่าย นอกจากนี้หลังจากทำการสกัดแล้วจะต้องแยกออกจากสารที่ต้องการได้ด้วยวิธีง่ายๆ และไม่เกิดอิมัลชันถาวรในการสกัด ในการสกัดมักเกิดอิมัลชันขึ้นระหว่างน้ำกับตัวทำละลาย การแก้ไขการเกิดอิมัลชันสามารถทำได้ดังนี้

- ก. เป่าด้วยอากาศหรือแก๊สไนโตรเจนเบาๆ บนผิวของตัวทำละลาย
- ข. เติมแอลกอฮอล์ 2-3 หยดแล้วแกว่งเบาๆ
- ค. เติมเกลือ เช่น NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 หรือ K_2SO_4 ลงไป เพื่อให้การละลายสารในชั้นน้ำต่ำลง วิธีนี้เรียกว่า salting out effect
- ง. นำไปเข้าเครื่องเหวี่ยง (centrifuge) วิธีนี้จะทำให้ปริมาณสารที่ได้น้อยกว่าความจริง

ในการสกัดสารพบว่า pH จะมีผลต่อการสกัดสารพวกกรดและเบส โดยขึ้นกับชนิดของสาร ดังนั้นในการสกัดสารต้องคำนึงถึงภาวะของความเป็นกรดเบสด้วย

1.4.2 การสกัดหลายครั้ง (multiple extraction) ในการสกัดสารเพียงตัวเดียวสามารถใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายหนึ่งตัว แต่เมื่อมีสารสองชนิด ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีต่างกัน ดังนั้นทำให้ไม่สามารถสกัดสารออกมาได้ง่าย แต่ถ้าสารทั้งสองมีลักษณะคล้ายกันแต่มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวต่างกัน สารจะถูกสกัดได้เพียงบางส่วนเท่านั้นในการสกัดหนึ่งครั้ง สารตัวหนึ่งอาจสกัดได้มากในตัวทำละลายหนึ่ง ขณะที่สารอีกตัวจะถูกสกัดได้ดีในตัวทำละลายตัวอื่น ดังนั้นการที่จะสกัดได้สมบูรณ์ต้องทำการสกัดหลายๆ ครั้ง Lyman Craig จึงได้ประดิษฐ์อุปกรณ์ในการสกัด ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 1.9 โดยจะต่อกันเป็นอนุกรม ซึ่งตัวทำละลายจากตัวที่หนึ่งจะไหลผ่านเข้าตัวที่สองและตัวที่สองเข้าตัวที่สามตามลำดับ



รูปที่ 1.9 ชุดการสกัดของ Craig และการทำงาน

ในการสกัดสารตัวอย่างซึ่งละลายในตัวทำละลายชนิดที่หนึ่งที่มีความหนาแน่นมาก จะใส่เข้าไปที่ A โดยปริมาณเท่ากับขนาดของกระเปาะ B จากนั้นเติมตัวทำละลายชนิดที่สองลงไปซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่า เขย่าปล่อยให้สารเกิดการสมดุลแล้วตะแคงเครื่องมือทำมุมตั้งฉาก ตัวทำละลายชนิดที่สองที่เบากว่าก็จะไหลไปตามท่อ C เข้าสู่กระเปาะ D และเมื่อตั้งเครื่องมือกลับมา ตัวทำละลายชนิดที่สองจากกระเปาะ D ก็ จะไหลเข้า A ของชุดที่สอง สารจะถูกสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดที่สองเข้าตัวที่หนึ่งอีก ทำการสกัดเช่นเดิมไปเรื่อยๆ โดยเครื่องมืออาจต่อกันเป็นร้อยตัว

การสกัดสารที่ละลายในตัวทำละลายชนิดที่หนึ่ง ($K_0 = 1$) ซึ่งมีความหนาแน่นมากเมื่อใส่ลงไปเครื่องมือตัวที่หนึ่ง จากนั้นเติมตัวทำละลายตัวที่สองที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าลงไปซึ่งจะอยู่ชั้นบน (ปริมาตรของตัวทำละลายทั้งสองชนิดเท่ากัน) เมื่อเขย่าให้เกิดสมดุล ปล่อยให้แยกชั้น สารตัวอย่างจะถูกสกัดเข้าสู่เฟสบนครึ่งหนึ่งและเหลือในเฟสล่างอีกครึ่งหนึ่ง ถ้ายตัวทำละลายเฟสบนเข้าเครื่องมือตัวที่สอง ส่วนตัวแรกจะเติมตัวทำละลายชนิดที่สองลงไปใหม่ เขย่าให้เกิดสมดุล สารจะถูกสกัดไปในเฟสบนอีกครั้งหนึ่งและสารจะเหลือในเฟสล่างลดลงไปอีกครึ่งหนึ่งเมื่อทำการสกัดไปเรื่อยๆ สารจะถูกสกัดไปที่ละครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 1.10

$$\text{ให้ } p = \text{อัตราส่วนของสารที่อยู่ในตัวทำละลายชนิดที่หนึ่ง} = \frac{C_1 V_1}{C_1 V_1 + C_2 V_2}$$

$$q = \text{อัตราส่วนของสารที่อยู่ในตัวทำละลายชนิดที่สอง} = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1 + C_2 V_2}$$

$$\text{ซึ่ง } K_D = \frac{C_1}{C_2} \text{ แทนค่าลงใน } p \text{ และ } q \text{ จะได้ว่า}$$

$$p = \frac{K_D V_1}{K_D V_1 + V_2} \quad \text{-----(1.13)}$$

$$q = \frac{V_2}{K_D V_1 + V_2} \quad \text{-----(1.14)}$$

ตารางที่ 1.1 สัดส่วนของสารที่สกัดได้จากเครื่องมือ Craig

จำนวนครั้ง ของการสกัด	เครื่องมือตัวที่							
	1	2	3	4	5	6	7	8
เริ่มต้น	1							
1	1	1						
2	1	2	1					
3	1	3	3	1				
4	1	4	6	4	1			
5	1	5	10	10	5	1		
6	1	6	15	20	15	6	1	
7	1	7	21	35	35	21	7	1

เครื่องมือสกัด	ตัวที่หนึ่ง	ตัวที่สอง	ตัวที่สาม	ตัวที่สี่	ตัวที่ห้า
เริ่มต้น	1/2 1/2				
สกัดหนึ่งครั้ง	1/4 1/4	1/4 1/4			
สกัดสองครั้ง	1/8 1/8	1/4 1/4	1/8 1/8		
สกัดสามครั้ง	1/16 1/16	3/16 3/16	3/16 3/16	1/16 1/16	
สกัดสี่ครั้ง	1/32 1/32	1/8 1/8	3/16 3/16	1/8 1/8	1/32 1/32

รูปที่ 1.10 สัดส่วนการกระจายตัวของสารเมื่อสกัดด้วยเครื่องมือของ Craig

โดย $K_D = 1$ และ $V_1 = V_2$

สัดส่วนของสารที่สกัดได้พบว่า มีความสัมพันธ์เป็นแบบอนุกรมของไบโนเมียล (binomial series) ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ดังสมการ 1.15

$$(p + q)^n = p^n + np^{n-1}q + \frac{n(n-1)p^{n-2}q^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)p^{n-3}q^3}{3!} + \dots + q^n \quad \text{-----(1.15)}$$

ตัวอย่างที่ 1.2 จงคำนวณการกระจายของสารหลังจากผ่านการสกัดด้วยชุดเครื่องมือของ Craig สามครั้ง โดยปริมาตรเริ่มต้นเท่ากับ 2 ml และตัวทำละลายชนิดที่สองมีปริมาตร 4 ml ขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวเท่ากับ 3.0

วิธีทำ จากสมการ (1.13) และ (1.14)

$$p = \frac{K_D V_1}{K_D V_1 + V_2} = \frac{3.0 \times 2}{(3.0 \times 2) + 4} = \frac{6}{10}$$

$$q = \frac{V_2}{K_D V_1 + V_2} = \frac{4}{(3.0 \times 2) + 4} = \frac{4}{10}$$

$$\begin{aligned} \text{และ } n = 3 \quad (p + q)^3 &= (6/10)^3 + 3(6/10)^2(4/10) + 3(6/10)(4/10)^2 + (4/10)^3 \\ &= \frac{216}{1000} + \frac{432}{1000} + \frac{288}{1000} + \frac{64}{1000} \end{aligned}$$

จะพบว่าการสกัดของชุดที่ 1 ประกอบด้วยสาร = 21.6%

การสกัดของชุดที่ 2 ประกอบด้วยสาร = 43.2%

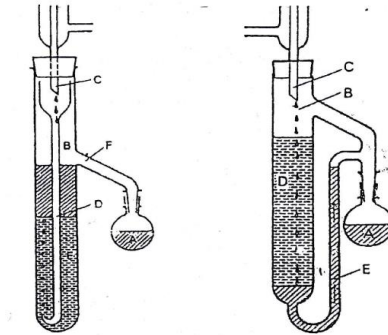
การสกัดของชุดที่ 3 ประกอบด้วยสาร = 28.8%

การสกัดของชุดที่ 4 ประกอบด้วยสาร = 6.4%

1.4.3 การสกัดแบบต่อเนื่อง (continuous extraction)

ในกรณีสารมีค่า $K_D < 1$ การสกัดจะต้องทำหลายครั้งเพื่อแยกสารให้สมบูรณ์ ดังนั้น การสกัดแบบต่อเนื่องจะช่วยลดการสกัดหลายครั้งได้ อุปกรณ์ในการสกัดต่อเนื่องดังแสดงในรูป 1.11 ซึ่งมีสองแบบ คือ กรณีตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดมีความหนาแน่นน้อยกว่าสารละลายตัวอย่าง อุปกรณ์จะเป็นแบบ (ก) ซึ่งตัวทำละลายจะใส่ในขวดก้นกลม เมื่อได้รับความร้อนจะกลายเป็นไอและระเหยไปตามแขน F เข้าสู่คอนเดนเซอร์ เมื่อเกิดการควบแน่นของเหลวจะไหลลงมาตามท่อ D ซึ่งหย่อนอยู่ในหลอด E หยดของเหลวของตัวทำละลายซึ่งเบาที่จะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายตัวอย่างขึ้นไปโดยพาสารที่จะสกัดไปด้วย เมื่อระดับของตัวทำละลายสูงกว่าแขน F ก็ไหลเข้าขวดก้นกลม การสกัดจะทำต่อเนื่องไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเสร็จสิ้น สารจะถูกสกัดเข้าสู่ตัวทำละลาย แยกตัวทำละลายออกได้โดยการกลั่น ในกรณีที่ตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดมีความหนาแน่นน้อยกว่าสารละลายตัวอย่าง อุปกรณ์ดังในรูป (ข) โดยตัวทำละลายจะใส่ไว้ในขวดก้นกลม เมื่อได้รับความร้อนและระเหยกลายเป็นไอเข้าสู่คอนเดนเซอร์ เกิดการควบแน่นกลายเป็น

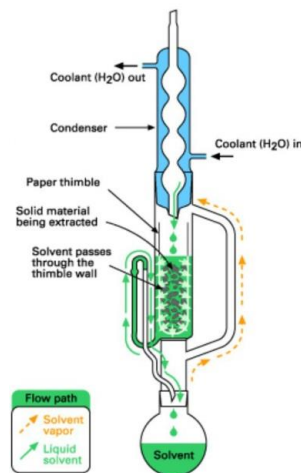
หยดของเหลวลงมา เนื่องจากตัวทำละลายมีความหนาแน่นมากจะไหลผ่านสารละลายตัวอย่างลงสู่ตอนล่าง เมื่อระดับของตัวทำละลายมากขึ้นและสูงกว่าระดับแขนของท่อ E ก็จะมีไหลเข้าสู่ขวดกักเก็บ



(ก) ตัวทำละลายมีความหนาแน่นน้อย (ข) ตัวทำละลายที่มีความหนาแน่นมาก

รูปที่ 1.11 อุปกรณ์การสกัดแบบต่อเนื่อง

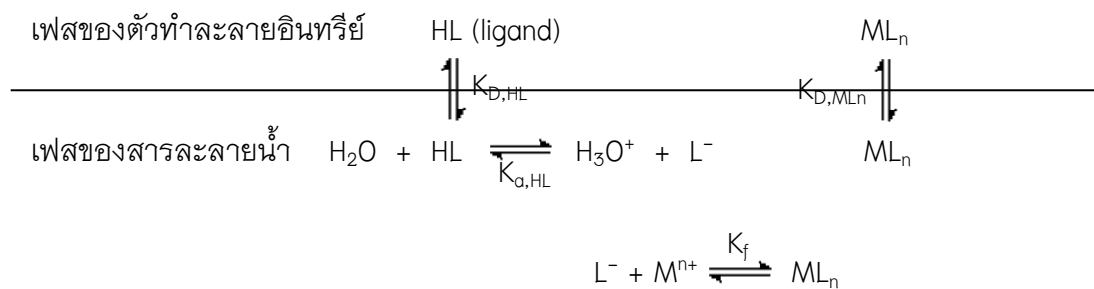
1.4.4 การสกัดของแข็ง (solid liquid extraction) การสกัดตัวอย่างที่เป็นของแข็งต้องใช้เวลานานและอาศัยความร้อนช่วยในการสกัดด้วย อุปกรณ์ในการสกัดเรียกว่า soxhlet ดังแสดงในรูปที่ 1.12 โดยตัวอย่างที่เป็นของแข็งหลังจากบดให้มีขนาดสม่ำเสมอแล้วนำมาใส่ใน thimble E ซึ่งทำด้วยกระดาษกรองและวางเข้าไปใน A ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดจะใส่ในขวดกักเก็บ B ด้านบนสุดจะต่อกับคอนเดนเซอร์ D เมื่อให้ความร้อนตัวทำละลายในขวดกักเก็บจะกลายเป็นไอระเหยขึ้นไป ผ่านไปยังท่อ C และควบแน่นที่คอนเดนเซอร์ไหลลงมาท่วม thimble E เมื่อปริมาณมากจนถึงระดับแขนของไซฟอน (siphon) F ก็จะมีไหลลงสู่ขวดกักเก็บและพาส่วนที่สกัดได้จากตัวอย่างลงมารวมในขวดกักเก็บ การสกัดจะดำเนินเป็นเวลาหลายชั่วโมงขึ้นอยู่กับตัวอย่าง จนกระทั่งสิ้นสุด แยกตัวทำละลายออกไปโดยการกลั่น



รูปที่ 1.12 อุปกรณ์การสกัดของแข็งชุด soxhlet

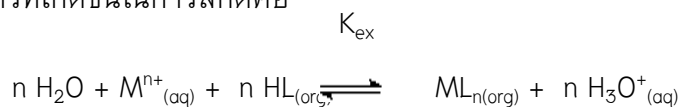
1.4.5 การสกัดโลหะ (metal extraction)

การสกัดโลหะอาศัยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่มีประจุกับลิแกนด์ โดยสารประกอบที่เกิดขึ้นจะละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ ตัวอย่างของลิแกนด์ที่ใช้ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ คือ 8-hydroxyquinoline, diethyldithiocarbamate sodium salt หรือ dimethylglyoxime เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังในแผนภาพรูปที่ 1.13



รูปที่ 1.13 แผนภาพแสดงสมดุลที่เกิดขึ้นในการสกัดโลหะ

สมการที่เกิดขึ้นในการสกัดคือ



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MLn}(\text{org})][\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^n}{[\text{M}^{\text{n}+}_{(\text{aq})}][\text{HL}(\text{org})]^n} \text{-----}(1.16)$$

$$K_{ex} = \text{สัมประสิทธิ์การสกัด (extraction coefficient)}$$

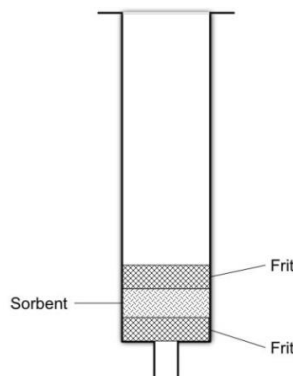
K_a = ค่าคงที่ในการแตกตัว (association constant)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{[L^-(aq)] [H_3O^+(aq)]}{[HL(aq)]} \\
 K_{D,ML} &= \frac{[ML_n(org)]}{[ML_n(aq)]} \\
 K_{D,HL} &= \frac{[HL_n(org)]}{[HL_n(aq)]} \\
 \text{ดังนั้น} \quad K_{ex} &= \frac{K_a^n K_{D,ML} K_{f,ML}}{K_{D,HL}^n}
 \end{aligned}$$

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก แต่ข้อเสียคือการเกิดอิมัลชัน (emulsion) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการสกัดสารลดลง

1.5 การสกัดด้วยเฟสของแข็ง (solid phase extraction, SPE)

เทคนิคการสกัดด้วยเฟสของแข็งเริ่มพัฒนามาเพื่อใช้แทนการสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งวิธีนี้จะช่วยลดปริมาณการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ อุปกรณ์การสกัดด้วยเฟสของแข็ง ประกอบด้วยคอลัมน์ซึ่งทำด้วยพอลิโพรพิลีนดังแสดงในรูปที่ 1.14



รูปที่ 1.14 คอลัมน์การสกัดด้วยเฟสของแข็ง

เฟสของแข็งที่บรรจุในคอลัมน์มีหลายชนิด ซึ่งการเลือกเฟสของแข็งจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่างที่จะสกัด ตัวอย่างของเฟสของแข็งดังแสดงในตารางที่ 1.2 จุดประสงค์ในการใช้งานของเฟสของแข็ง สามารถทำได้สามแบบคือ

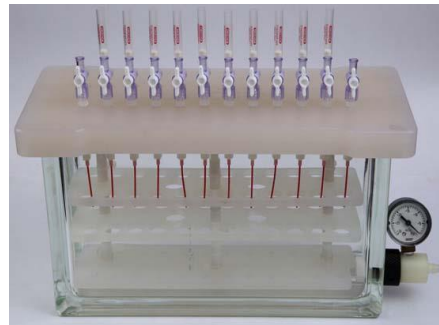
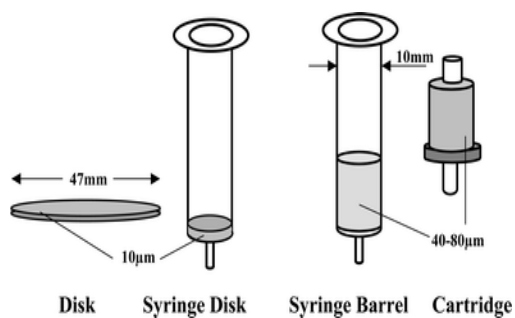
ก. การทำความสะอาดตัวอย่าง (sample cleanup) สารตัวอย่างจะถูกจับไว้ด้วยสารดูดซับหรือเฟสของแข็ง โดยสิ่งปนเปื้อนจะผ่านออกไปจากคอลัมน์ จากนั้นเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมในการชะตัวอย่างออกจากคอลัมน์ ถ้าตัวอย่างมีความเป็นขั้วมากกว่าสิ่งปนเปื้อนจะเลือกเฟสของแข็งแบบนอร์มัลเฟส (normal phase) สารตัวอย่างจะดูดซับไว้ด้วยเฟสของแข็ง ขณะที่สิ่งปนเปื้อนจะผ่านออกไป จากนั้นเลือกตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วค่อนข้างสูงในการชะสารตัวอย่าง

ในกรณีที่สารตัวอย่างมีความเป็นขั้วน้อยกว่าสิ่งปนเปื้อน เฟสของแข็งที่ใช้จะเลือกแบบรีเวอร์สเฟส (reversed phase) ตัวอย่างจะดูดซับไว้ด้วยเฟสของแข็ง ขณะที่สิ่งปนเปื้อนผ่านคอลัมน์ออกไป ตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการชะตัวอย่างจะมีความเป็นขั้วน้อย ในกรณีการแยกสารตัวอย่างตามขนาดโมเลกุล จะเลือกเฟสของแข็งแบบไซส์เอ็กсклюชัน (size exclusion) หรือกรณีแยกสารตัวอย่างที่มีประจุ สามารถเลือกเฟสของแข็งแบบแลกเปลี่ยนไอออนก็ได้

ข. การเพิ่มความเข้มข้น (sample enrichment) ในกรณีที่สารที่จะวิเคราะห์มีปริมาณน้อยมากในสารละลายตัวอย่าง การเพิ่มความเข้มข้นทำได้โดยผ่านสารละลายตัวอย่างปริมาณมากลงไป สารตัวอย่างจะดูดซับด้วยเฟสของแข็ง จากนั้นชะด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมในปริมาตรเพียงเล็กน้อย เช่น 2–3 มิลลิลิตร ก็จะเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้ การเลือกเฟสของแข็งขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง

ค. การกำจัดเมทริกซ์ (matrix removal) เฟสของแข็งจะดูดซับเมทริกซ์ไว้ ขณะที่ตัวอย่างจะผ่านออกจากคอลัมน์

การใช้งานสำหรับเฟสของแข็งทุกครั้งจะต้องมีการปรับสภาวะ (condition) ก่อนเสมอ การปรับสภาวะคอลัมน์ทำได้โดยผ่านตัวทำละลายที่เหมาะสมลงไปก่อน ตัวอย่างของตัวทำละลายที่ใช้ในการปรับสภาวะ เช่น เมทานอล เฮกเซนหรือคลอโรฟอร์ม ขึ้นอยู่กับชนิดของเฟสของแข็ง เพื่อทำความสะอาดและโซลเวทหมู่ฟังก์ชัน (solvate the functional group) ของเฟสของแข็ง แล้วจึงผ่านสารละลายที่ต้องการสกัดลงไป เฟสของแข็งในการสกัดมี 3 แบบ คือ แบบแผ่น (disk) แบบคาร์ทริดจ์ (cartridge) และแบบไซริงก์ (syringe) ดังแสดงในรูปที่ 1.15 พร้อมชุดอุปกรณ์การสกัดซึ่งต่อกับปั๊มสุญญากาศ



รูปที่ 1.15 ชุดอุปกรณ์การสกัดด้วยเฟสของแข็ง

ตารางที่ 1.2 ชนิดของเฟสของแข็ง

	เฟสของแข็ง	โครงสร้าง
Reversed phase	octadecyl, C18	$-(CH_2)_{17}CH_3$
	octyl, C8	$-(CH_2)_7CH_3$
	phenyl	$-(CH_2CH_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_5)$
Normal phase	cyano (CN)	$-(CH_2)_3CN$
	amino (NH ₂)	$-(CH_2)_3NH_2$
Adsorption	kiesel guhr	$-SiOH$
	silica gel	$-SiOH$
Adsorption	florisil	Mg_2SiO_3
	alumina	Al_2O_3
Ion exchange	amino (NH ₂)	$-(CH_2)_3NH_2$
	quaternary amine	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$
	carboxylic acid	$-(CH_2)_2COOH$
	aromatic sulfonic acid	$-(CH_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3H$
Size exclusion	sephadex G-25	dextran

ตัวอย่างในการใช้เฟสของแข็งในการทำความสะอาดสารตัวอย่าง หลังจากปรับสภาวะคอลัมน์แล้ว ผ่านสารละลายตัวอย่างลงไปทันที จากนั้นล้างสิ่งปนเปื้อนออกจากคอลัมน์ด้วยตัวทำละลายสำหรับล้าง ที่ไว้ให้แห้งหรือเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจน หลังจากนั้นจึงจะตัวอย่างออกจากคอลัมน์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม

บทสรุป

วิธีการแยกเป็นวิธีการทำให้สารบริสุทธิ์ ซึ่งในการวิเคราะห์หาปริมาณสารทางเคมีส่วนใหญ่ใช้วิธีการวิเคราะห์สารตัวอย่างหรือสารที่สนใจในตัวอย่างที่ไม่บริสุทธิ์ มีสิ่งเจือปนต่างๆ ที่อาจรบกวนการวิเคราะห์ได้ ซึ่งการวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยตรงนั้นเป็นไปได้ยาก เพราะอาจมีสิ่งรบกวนต่างๆ ปะปนอยู่กับสารที่สนใจ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีการแยกสารที่สนใจออกจากสิ่งรบกวนเหล่านั้นเสียก่อน วิธีการแยกสารให้บริสุทธิ์สามารถทำได้หลายวิธีเช่น การกลั่น การตกผลึก การตกตะกอน และการสกัด เป็นต้น

คำถามท้ายบท

1. การแยกสารด้วยวิธีการกลั่น มีหลักการอย่างไร
2. การกลั่นภายใต้สภาวะลดความดัน ต่างจากการกลั่นด้วยไอน้ำอย่างไรและการกลั่นแต่ละแบบเหมาะสำหรับการแยกสารประเภทใดบ้าง
3. การเลือกตัวทำละลายในการสกัดสาร มีหลักการอย่างไรบ้าง
4. สารผสมสองชนิดซึ่งมีค่า K_D ใกล้เคียงกันจะทำการแยกออกจากกันด้วยวิธีการสกัดได้อย่างไร จึงจะเหมาะสมและแยกจากกันค่อนข้างสมบูรณ์ อธิบาย
5. เมื่อตัวอย่างเป็นของแข็ง จะทำการสกัดด้วยวิธีใดจึงจะเหมาะสมและสะดวกที่สุด
6. การแยกสารตัวอย่างที่มีความเป็นขั้วสูงกว่าสิ่งปนเปื้อนออกจากกัน ท่านคิดว่าควรเลือกเฟสของแข็งแบบใดจึงจะเหมาะสมและมีวิธีการสกัดอย่างไร
7. โบรมีน (Br_2) 3.96 มิลลิกรัม ละลายในน้ำจำนวน 50 มิลลิลิตร เมื่อนำมาสกัดด้วยคาร์บอนเตตราคลอไรด์จำนวน 10 มิลลิลิตร จงคำนวณปริมาณโบรมีนที่มีในแต่ละเฟส ซึ่งโบรมีนมีค่า K_D เท่ากับ 27 ที่ 25°C (ตอบ ในชั้นน้ำ 0.62 มิลลิกรัมและในชั้นสารละลายอินทรีย์ 3.341 มิลลิกรัม)
8. ค่า K_D สำหรับโครเมียมคลอไรด์ระหว่างเฟส HCl และเฟสของคลอโรฟอร์มมีค่า 2.3 เมื่อนำโครเมียมคลอไรด์เข้มข้น $5.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ซึ่งละลายใน 3M HCl จำนวน 150 มิลลิลิตร มาสกัดด้วยคลอโรฟอร์มจำนวน 5.00 มิลลิลิตร จะต้องทำการสกัดกี่ครั้งจึงจะได้ร้อยละของการสกัดเท่ากับ 99.5%

เอกสารอ้างอิง

- ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร.(2547). **การควบคุมคุณภาพยา 2**. เล่มที่ 1 พิมพ์ครั้งที่ 1 คณะเภสัชศาสตร์ และโรงพิมพ์มหาวิทยาลัยศิลปากร มหาวิทยาลัยศิลปากร นครปฐม.
- วรรณ กาญจนมยุร. (2551). **หลักทางเคมีวิเคราะห์**. พิมพ์ครั้งที่ 1 โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น.
- Harris, D.C. (2003). **Quantitative Chemical Analysis**. 6th ed. W.H. Freeman and Company, New York.
- Morison, G.H. and H. Freiser. (1965), **Solvent Extraction in Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc.,
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). **Principles of Instrumental Analysis**, 5th ed.: Harcourt Brace & Company, Inc. United States of America
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2013). **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9th ed. United States of America : Mary Finch.