หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 5

การวิเคราะห์หาปริมาณของน้ำโดยคาร์ล ฟิชเชอร์รีเอเยนต์

การวิเคราะห์หาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างต่าง ๆ สามารถหาได้ด้วยวิธีการต่าง ๆ หลายวิธีทั้งทางฟิสิกส์และเคมี[51]

ก. ทางฟิสิกส์ ส่วนมากใช้วิธีการนำตัวอย่างไปอบในตู้อบจนมีน้ำหนักคงที่ หรือโดยทำการดูดน้ำออกจากตัวอย่างโดยใช้สารเคมีบางชนิด เช่น ซิลิกาเจล แคลเซียมคลอไรด์หรือทำการวัดคุณสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของตัวอย่าง เช่น วัดค่าการเป็นสื่อนำไฟฟ้า วัดค่าคงที่ของไดอิเล็กทริก วัดการดูดซึมแสงอินฟาเรด ค่ารีแฟรคทีฟอินเด็กซ์

ข. ทางเคมี โดยอาศัยปฏิกิริยากับทางเคมีเพื่อให้เกิดการไฮโดรไลซีสระหว่างตัวอย่างกับสารรีเอเย่นต์บางชนิด เช่น ให้ทำปฏิกิริยากับ โลหะโซเดียม อะซิติกแอนไฮไดรด์ อะเซติลคลอไรด์

ค. โดยการกลั่นโดยทำตัวอย่างให้เป็น azeotropic mixture แล้วจึงทำการกลั่น

ต่อมาในปี 1935 คาร์ล ฟิชเชอร์ ได้แนะนำวิธีการหาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่าง ซึ่งทำให้สะดวก รวดเร็ว และได้ค่าออกมาแน่นอน[52] วิธีนี้เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายทั่วไปในชื่อของการวิเคราะห์หาปริมาณของน้ำด้วยวิธีของคาร์ลฟิชเชอร์ หรือการวิเคราะห์ปริมาณของน้ำด้วยคาร์ลฟิชเชอร์รีเอเย่นต์[53]

ในตัวอย่างที่มีลักษณะใส ไม่มีสี หรือมีสีเพียงเล็กน้อย เมื่อนำมาทำการวิเคราะห์หาปริมาณของน้ำโดยใช้คาร์ลฟิชเชอร์รีเอเย่นต์ จุดสมมูลย์ของการไตเตรทจะสังเกตได้จากการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองอ่อนจางๆ ไปเป็นสีน้ำตาลแดง[54] แต่สำหรับตัวอย่างที่มีสีเข้ม การดูจุดสมมูลย์จะสังเกตุได้ยาก จึงมีวิธีการที่นำมาใช้เรียกว่า Karl Fisher Electrometric Titration[55] ซึ่งอาศัยเครื่องมือทางไฟฟ้ามาเป็นเครื่องบ่งชี้จุด

สมมูลย์ของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ ที่ใช้มากคือวิธี Dead Stop โดยมีหลักการว่า ในขณะที่มีอีเล็กโทรดซึ่งเป็นทองคำขาว 2 ชิ้นจุ่มอยู่ในน้ำยาที่จะไตเตรทและปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปประมาณ 50 มิลลิโวลท์ จะเกิดการโพลาไรส์ที่อีเล็กโทรดขึ้น ทำให้ไม่มีกระแสไฟฟ้าผ่าน แต่เมื่อไตเตรทด้วยคาร์ลฟิชเชอร์รีเอเย่นต์จนเกินจุดสมมูลย์ จะเกิดการดีโพลาไรส์และกระแสไฟฟ้าจะเริ่มไหล ทำให้เข็มของกัลวานอมิเตอร์กระดิกไป ซึ่งอาศัยหลักการดังกล่าวเครื่องมือวัด pH ที่มีสะเกลมิลลิโวลท์ก็สามารถนำมาใช้จับจุดสมมูลย์ได้โดยนำเครื่องโพลาไรเซอร์มาร่วมในการใช้งาน ได้มีการประดิษฐ์เครื่องมือเพื่ออำนวยความสะดวกในการใช้ เช่น เครื่อง Automatic Dead-Stop End-Point Titrations[51]

ในการวัดจุดสมมูลย์ของปฏิกิริยานั้น ฟิชเชอร์เชื่อว่า 1 โมเลกุลของไอโอดีนจะสมมูลย์กับ 2 โมเลกุลของน้ำตามสมการ[54]

$$I_2 + SO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ HI + H_2SO_4$$

ต่อมาในปี 1939 สมิธและเพื่อน[54] ได้แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมี น้ำ ไอโอดีน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จะเป็น[52]

$$I_2 + SO_2 + 3\ C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons 2\ C_5H_5N{\cdot}HI + C_5H_5N\begin{matrix}SO_2\\|\\O\end{matrix}$$

และเมื่อมี เมธานอลอยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะต่อไปเป็น[52]

$$C_5H_5N\begin{matrix}SO_2\\|\\O\end{matrix} + CH_3OH \qquad C_5H_5N\begin{matrix}H\\\\SO_4CH_3\end{matrix}$$

การเตรียมน้ำยาคาร์ลฟิชเชอร์นั้น อาศัยกรรมวิธีตามรายงานของฟิชเชอร์มาจนถึงทุกวันนี้ เพียงแต่มีการดัดแปลงเพื่อให้รีเอเย่นต์มีความคงตัวดีขึ้นเมื่อเก็บไว้ใน[54] จากปฏิกิริยาสารละลายที่เป็นรีเอเย่นต์จะประกอบด้วย เมธานอล ไพรีดีน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และ ไอโอดีน แต่สารประกอบดังกล่าวสลายตัวง่าย จึงควรเตรียมเป็นสารละลาย 2 ชนิด และนำมาผสมกันเมื่อต้องการใช้ สารละลายดังกล่าวมีสูตร ดังนี้[55]

สารละลาย ก. ประกอบด้วย	เมธานอล	460 ซีซี
	ไอโอดีน	84 กรัม
สารละลาย ข. ประกอบด้วย	ไพรีดีน	270 ซีซี
	เมธานอล	200 ซีซี
	ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	64 กรัม

เมื่อผสมอย่างละเท่ากัน รีเอเย่นต์ที่ได้ 1 ซีซี จะพอดีกับ น้ำ 3 มก. โดยการเปลี่ยนจากเมธานอลเป็น 2-เมท็อกซีเอธานอล (2-methoxyethanol) สารประกอบที่ได้จะคงตัวดี เรียกสารประกอบนี้ว่า Stabilized Karl Fisher Reagent มีสูตรดังนี้[55]

ไอโอดีน	135 กรัม
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	70 กรัม
ไพรีดีน	425 ซีซี
2-เมท็อกซีเอธานอล	425 ซีซี

สารประกอบใหม่นี้ 1 ซีซี จะสมมูลย์พอดีกับ น้ำ 6 มก.

วิธีของคาร์ลฟิชเชอร์ นำมาใช้ประโยชน์ในการหาปริมาณของน้ำโดยตรงใน[52]

1. สารประกอบอนินทรีย์ จำพวกเกลือ ออกไซด์ๆ รวมทั้งสารประกอบซึ่งมีน้ำรวมอยู่ในสภาวะปรกติ เช่นสารประกอบที่มีน้ำผลึก

2. เมธานอล เอธานอล และ อัลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กชนิดอื่น ๆ ไกลคอล กลีเซอรีน กรดคาร์บอริก อีเทอร์ ไฮโดรคาร์บอน น้ำมัน ไข คาร์โบไฮเดรท สารอินทรีย์อีกมากชนิด และตัวทำละลาย

3. ผลิตภัณฑ์บางชนิดที่ผลิตขึ้น เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง แร่ธาตุ สารที่ใช้ในการก่อสร้าง สิ่งทอ สารเคลือบ กระดาษ และอาหาร

แต่ในสารประกอบบางประเภท เช่น สารประกอบที่มีอะตอมของกำมะถันอยู่ในโมเลกุล และสารประกอบไนโตรเจน ต้องมีการดัดแปลงวิธีวิเคราะห์ ส่วนสารบางประเภท เช่น กรดแอสกอบิก สารประกอบพวกควีโนน กรดเปอร์ออกซีคาร์บอกซิลิก ไดอาซิลเปอร์ออกไซด์ ไม่สามารถใช้รีเอเย่นต์ ชนิดนี้เพื่อหาปริมาณของน้ำ[51] สาเหตุที่สารประกอบบางประเภทไม่สามารถใช้รีเอเย่นต์ชนิดนี้เนื่องจาก[50]

1. ทำลายไอโอดีน เช่น พวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนต
2. รวมตัวเกิดเมธิลเอสเธอร์ เช่น พวกกรดที่ถูกเอสเธอร์ริฟิเคชั่นได้ง่าย
3. รวมตัวเกิดเป็นอาเซทัลหรือคีทัล เช่น พวกอัลดีไฮด์และคีโตน
4. ดึงอะตอมของไอโอดีนเข้าไปรวมในโมเลกุล เช่น สารประกอบที่ไม่อิ่มตัว

การ์ลฟิชเชอร์เอเย่นต์อย่างธรรมดาจะสลายตัวง่ายในอุณหภูมิห้องหรือเนื่องจากถูกแสงสว่าง ดังนั้นจึงมีการเตรียมโดยแยกเป็น 2 สารละลาย และนำมาผสมกันเมื่อจะใช้ พบว่าในรีเอเย่นต์อย่างธรรมดาเมื่อนำมาผสมกันและเก็บอย่างดีป้องกันมิให้ถูกแสงและความร้อน ถ้ารีเอเย่นต์ 1 ซีซี สมมูลย์กับน้ำ ประมาณ 5 มก. จะสลายตัวเหลือสมมูลย์ระหว่าง 3 ถึง 4 มก. ภายในเวลา 30 วัน[51] สำหรับรีเอเย่นต์ชนิดที่ดัดแปลงแล้วคือชนิดที่มีขายในท้องตลาดซึ่งได้รับการรับรองจากเภสัชตำรับ เมื่อเก็บไว้ ณ อุณหภูมิ 25° เซลเซียส จะมีอัตราการสลายตัวเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ต่อเดือน

การวิเคราะห์มาตรฐานของการ์ลฟิชเชอร์รีเอเย่นต์ จำเป็นที่จะต้องทำก่อนการใช้ เพราะรีเอเย่นต์ที่เก็บไว้ หรือที่บรรจุอยู่ในเครื่องมือ จะสลายตัวไปเรื่อย ๆ การตรวจสอบอย่างง่าย ๆ ทำได้โดยใช้น้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอล วิธีนี้ฟิชเชอร์เป็นผู้แนะนำเอง[51] ทำโดย

1. ชั่งน้ำบริสุทธิ์จำนวน 2-3 กรัม ให้ทราบน้ำหนักที่แน่นอน ในขวดแก้ววัดปริมาตรที่อบแห้งชนิดจุกแก้วขนาด 1,000 มล.

2. เติมเมธานอลปราศจากน้ำจนปริมาตรครบ 1,000 มล. เป็นน้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอล

3. ปิเปตเมธานอลปราศจากน้ำที่นำมาใช้เตรียมน้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอลมาจำนวน 10 มล. นำมาไตเตรท จดจำนวนรีเอเย่นต์ที่ใช้

4. ทำการไตเตรท 10 มล. ของน้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอล จดจำนวนรีเอเย่นต์ที่ใช้

5. คำนวณค่าสมมูลย์ของรีเอเย่นต์ได้จากสมการ

$$ส. = \frac{10น}{ร}$$

ส คือ จำนวน มก. ของน้ำที่สมมูลย์กับ 1 มล. ของฟิชเชอร์รีเอเย่นต์

น คือ จำนวน กรัม ของน้ำที่ชั่งมาเตรียมน้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอล

ร คือ จำนวน มล.ของฟิชเชอร์รีเอเย่นต์ที่ใช้ไปจริง คือ จำนวนที่ใช้ไตเตรทน้ำยามาตรฐานของน้ำในเมธานอล ลบด้วย จำนวนที่ใช้ไตเตรทเมธานอล

การวิเคราะห์มาตรฐานของรีเอเย่นต์นี้สามารถทำได้โดยวิธีอื่น เช่น การไตเตรทโดยตรงกับน้ำบริสุทธิ์ หรือกับสารที่มีน้ำผลึกที่คงที่ เช่น โซเดียมตราเตรทไดไฮเดรท [51,52]

ในการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในตัวอย่างนั้น ถ้าตัวอย่างเป็นสารละลายก็ไม่ค่อยมีปัญหา เราคำนึงแต่ว่าตัวอย่างดังกล่าวไม่มีสารที่ควรมารบกวนการวิเคราะห์[55] แต่ถ้าตัวอย่างที่เป็นของแข็งซึ่งจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายควรจะต้องพิจารณาสารที่นำมาใช้เป็นอย่างมาก [52] มีข้อแนะนำการเลือกใช้ตัวทำละลายดังนี้[52,55]

1. ตัวทำละลายต้องรวมเข้ากับรีเอเย่นต์ได้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. ตัวทำละลายควรจะละลายตัวอย่างได้หมด
3. ตัวทำละลายจะต้องสะกัดเอาน้ำออกมาจากตัวอย่างได้ทั้งหมด
4. ตัวทำละลายจะต้องไม่รบกวนการวิเคราะห์
5. ตัวทำละลายจะต้องเป็นสารที่สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ด้วยตนเอง เพื่อประโยชน์ในการวัดกระแสที่จุดสมมูลย์

6. ตัวทำละลายจะต้องพยายามใช้ชนิดที่มีปริมาณน้ำปนอยู่น้อยที่สุด

7. ต้องเก็บตัวทำละลายในภาชนะที่สามารถป้องกันการผ่านเข้าออกของไอน้ำ ตัวทำละลายที่เหมาะสม คือ เมธานอล และ ไพรีดีน ซึ่งใช้ในจำนวนที่พอเหมาะและในการวิเคราะห์จำเป็นต้องหาปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในตัวทำละลาย โดยการไตเตรทตัวทำละลายจำนวนเท่ากับที่ใช้ในการละลายตัวอย่างกับรีเอเย่นต์ และนำไปหักจากจำนวนที่ใช้ในการไตเตรทตัวอย่างก็จะได้ปริมาตรจริงของเอเย่นต์ ที่ทำปฏิกิริยากับน้ำในตัวอย่าง

สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีสารที่ไม่ถูกตัวทำละลายละลาย มีข้อแนะนำว่าต้องบดตัวอย่างให้ละเอียดก่อน และนำมาผสมกับตัวทำละลาย ขณะทำการไตเตรทต้องใช้ตัวคนทำการกนสารละลายให้ส่วนที่ไม่ละลายอยู่ในลักษณะแขวนตะกอน เมื่อถึงจุดสมมูลย์จะต้องรอจนได้จุดสมมูลย์ที่คงที่จริง ๆ คือทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นสมบูรณ์จริง ปกติจะทิ้งไว้นานประมาณ 15 นาที และจุดสมมูลย์ไม่เปลี่ยน[51]

ข้อแนะนำในการไตเตรทด้วยพิชเชอร์รีเอเย่นต์[51,52,54]

1. ภาชนะที่ใช้ต้องอบแห้งปราศจากน้ำ เป็นภาชนะแก้วจุกและรอยต่อเป็นแก้ว
2. รีเอเย่นต์ที่ใช้ต้องหาค่าสมมูลย์ก่อนทำการใช้ และเก็บรีเอเย่นต์ที่ใช้อย่าให้ถูกแสงและเก็บในที่เย็น
3. เมธานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลายต้องใหม่ และอย่าเปิดทิ้งให้สัมผัสกับอากาศโดยตรง
4. สถานที่ทำการทดลองการจะมีความชื้นไม่สูง
5. วิธีที่สะดวกที่สุดคือทำการไตเตรทโดยใช้บิวเรตอัตตโนมัติ
6. การกวนหรือคนสารตัวอย่างควรใช้ระบบแม่เหล็กไฟฟ้า
7. เครื่องมือที่ใช้ถ้ามีส่วนที่เป็นพลาสติก จะต้องเป็นโพลีเอธิลีนเท่านั้น วาล์วที่ใช้ควรเป็นชนิด all-glass sleeve-type solenoid valve
8. การไตเตรทต้องทำแบบ ระบบปิด และมีการป้องกันมิให้มีความชื้นเข้าสู่ระบบโดยมีหลอดบรรจุสารดูดความชื้น เช่น แคลเซี่ยมซัลเฟต แคลเซี่ยมกลอไรด์ฯ ติดอยู่ในระบบ

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองแบ่งไว้เป็น 3 ส่วนคือ

1. บิวเรตอัตโนมัติ
2. ขวดบรรจุน้ำยาคาร์ล ฟิชเชอร์
3. โวล์ทมิเตอร์ และอีเล็กโทรด

ในการใช้ทดลองเครื่องมือทั้งหมดเป็น วงจรปิด ภายในวงจรจะมีการบรรจุแคลเซียมคลอไรด์สำหรับดูดความชื้นที่อาจจะหลงเข้าในวงจร เมื่อเริ่มที่ทำการทดลองต้องเตรียมเครื่องมือและใส่สารดูดความชื้นจากวงจรและจากขวดที่จะใช้บรรจุน้ำยาคาร์ล ฟิชเชอร์ โดยทิ้งไว้ประมาณ 2 วัน การทดลองนำในห้องปรับอากาศซึ่งมีปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 55 % เมื่อเริ่มทำการทดลองบรรจุน้ำยาคาร์ล ฟิชเชอร์ ลงในขวดบรรจุน้ำยาจะถูกดูดออกจากขวดบรรจุโดยเครื่องมือเข้าสู่ตัวบิวเรต ขนาด 25 มล. โดยบิวเรตจะปล่อยน้ำยาออกมาครั้งละ 0.01 มล.

เริ่มทำการทดลองหลังจากเตรียมเครื่องมือเรียบร้อยโดยการหาจุดสมมูลย์ของการทำปฏิกิริยา โดยทำการไตเตรทรีเอเย่นต์กับเมธานอลปราศจากน้ำ 10 มล.บรรจุในภาชนะไตเตรทขนาด 25 มล.และจุ่มอีเล็กโทรดลงในสารละลาย เพื่อที่จะดูการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า ทำการไตเตรทด้วยรีเอเย่นต์อย่างช้า ๆ พร้อมทั้งกวนสารละลายด้วยแกนกวนของเครื่องมือตลอดเวลา สังเกตสีของสารละลายที่เปลี่ยนไปและดูจากมิเตอร์ว่ามีกระแสเริ่มไหล อ่านค่าว่าเป็นค่าเท่าใดจากนั้นก็ตั้งเครื่องมือให้ทำการไตเตรทตัวอย่างต่าง ๆ และให้บิวเรตหยุดการจ่ายรีเอเย่นต์ที่ค่าที่ตั้งไว้

ตัวอย่างที่นำมาหาปริมาณความชื้นเป็นผงยา ดังนั้นขณะทำการไตเตรทต้องกวนในผงยาที่ไม่ละลายอยู่ในสภาวะแขวนตะกอนในเมธานอลปราศจากน้ำ 10 มล. และขณะเดียวกันตั้งเครื่องมือให้ทำการจ่ายรีเอเย่นต์ออกมาได้อีก ในกรณีที่มีอณูของน้ำจากผงยาละลายเข้ามาสู่สารละลายซึ่งจะทำให้ค่าไม่เท่ากับจุดที่ตั้งเครื่องมือไว้

ในการทำการทดลอง เนื่องจากวงจรของเครื่องมือเป็นวงจรปิด และมีสารดูดความชื้นและภายในห้องที่ทำการทดลอง มีความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 55 % ปริมาตรของ

i 17099481

อากาศเหนือภาชนะไทเตรทมีจำนวนไม่มากที่จะมีผลต่อการทดลอง คู่มือจึงระบุว่าไม่มีความจำเป็นที่ต้องไล่อากาศเหนือภาชนะด้วยกาซไนโตรเจนแห้ง [52]