

การทำเงินไนเตรต จากของเหลือทิ้งในห้องปฏิบัติการ

วารุมาลย์ ภาสุกรานิช

สืบเนื่องมาจากการสะสมของสารเคมีที่เป็นของทิ้งจากห้องปฏิบัติการโดยเฉพาะห้องปฏิบัติการของนักศึกษาในมหาวิทยาลัยหรือในสถานศึกษาต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าปริมาณการใช้ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ทั้งการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณมีมาก ผลิตภัณฑ์ (product) สุดท้ายที่ได้มักจะเป็นเกลือซิลเวอร์ที่ไม่ละลาย เช่น ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) เป็นต้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีการที่จะนำซิลเวอร์ (เงิน) หรือซิลเวอร์ไนเตรตกลับคืนมาจากสารที่ทิ้งในห้องปฏิบัติการด้วยเหตุผลที่เกี่ยวกับการกำจัดมลภาวะทางเคมีประการหนึ่ง และอีกประการหนึ่งเนื่องจากซิลเวอร์ไนเตรตซึ่งเป็นสารเริ่มต้น (starting material) ที่นิยมใช้กันมากมีราคาแพง คือประมาณ 20,000 บาทต่อปอนด์ ถ้าเราสามารถเปลี่ยนสารเคมีในรูปของทิ้งให้กลับมาอยู่ในรูปสารตั้งต้นได้อีกก็จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

วิธีการเปลี่ยนสารประกอบซิลเวอร์ให้เป็นโลหะซิลเวอร์ และเปลี่ยนซิลเวอร์ที่ได้ให้เป็นซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้กันมีหลายวิธี ตัวอย่าง

เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) การแยกด้วยไฟฟ้า (electrolysis) การรีดิวซ์ (reduction) ด้วยสารรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้ยังมีการเตรียมเป็นเกลือไซยาไนด์ (cyanide) ที่อันตราย หรือการเตรียมเป็นสารละลายแอมโมเนียของซิลเวอร์ซึ่งอาจจะระเบิดได้ง่าย เป็นต้น แต่ในที่นี้เราจะกล่าวถึงวิธีที่สำคัญเพียง 2-3 วิธีเท่านั้น ได้แก่

1. การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange) เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากวิธีหนึ่งเพราะวิธีการง่ายและไม่สิ้นเปลือง สามารถเปลี่ยนเกลือซิลเวอร์คลอไรด์ให้เป็นซิลเวอร์ไนเตรตโดยตรง เปอร์เซ็นต์ผลที่ได้ประมาณ 87-91%

วิธีการทำโดยเติมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ลงไปในเกลือซิลเวอร์คลอไรด์ เพื่อให้แน่ใจว่าซิลเวอร์ตกตะกอนเป็นซิลเวอร์คลอไรด์อย่างสมบูรณ์ ให้ความร้อนที่ 100°C . จนกระทั่งตะกอนเป็นสีขาว ทิ้งให้เย็น เทของเหลวส่วนบนทิ้งไป กรองตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ด้วยกรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) ถ่ายตะกอนใส่ปิกเกอร์ (beaker) เติมสารละลายแอมโมเนีย 25% จนกระทั่งตะกอนละลายหมด เพื่อที่จะให้สารละลายปราศจากคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ผ่านสารละลายลงในคอลัมน์แลกเปลี่ยนแอนไอออน

ซึ่งอยู่ในรูปไนเตรต (NO_3^-) [ขั้นที่ 1-รูปที่ 1] สารละลายที่ผ่านออกมา (effluent) จากคอลัมน์ที่หนึ่งจะผ่านต่อไปยังคอลัมน์ที่สองซึ่งเป็นตัวแลกเปลี่ยนแคตไอออนในรูปไฮโดรเจนไอออน (H^+) เป็นผลให้ไอออนเชิงซ้อนซิลเวอร์แอมมิน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ถูกจับไว้ในเรซิน อัตราการไหล (flow rate) ที่ใช้ประมาณ 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที จากนั้นชะ (elute) ด้วยกรดไนตริก (0.5 M HNO_3) [ขั้นที่ 2-รูปที่ 1] สารละลายที่ผ่านออกมาจะถูกส่งผ่านไปยังคอลัมน์ที่สามซึ่งเป็นตัวแลกเปลี่ยนแคตไอออนในรูปแอมโมเนียม (NH_4^+) ซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) จะถูกจับไว้ในคอลัมน์ขณะที่แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) ซึ่งถูกแทนที่จะผ่านออกมาก่อนแยกออกไปต่างหาก ล้างคอลัมน์ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (deionized water) เพื่อกำจัดไอออนที่หลงเหลืออยู่ตามผนังคอลัมน์ จากนั้นชะซิลเวอร์อีกครั้งด้วยกรดไนตริก 0.5 M [ขั้นที่ 3-รูปที่ 1] ระเหยสารละลายที่ได้จนน้ำแห้งเหลือแต่เกลือไว้ในปิกเกอร์ หลอมเกลือที่ได้ที่ $280-300^\circ\text{C}$. จนกระทั่งควันทิ้งน้ำตาลหมดไป ทำให้เย็น เติมน้ำแล้วระเหยอีกครั้งเหมือนอย่างควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้เกิดผลึก วิธีการนี้แม้จะง่ายและสะดวก แต่เสียเวลาในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนมาก

ตารางเปรียบเทียบข้างล่างนี้

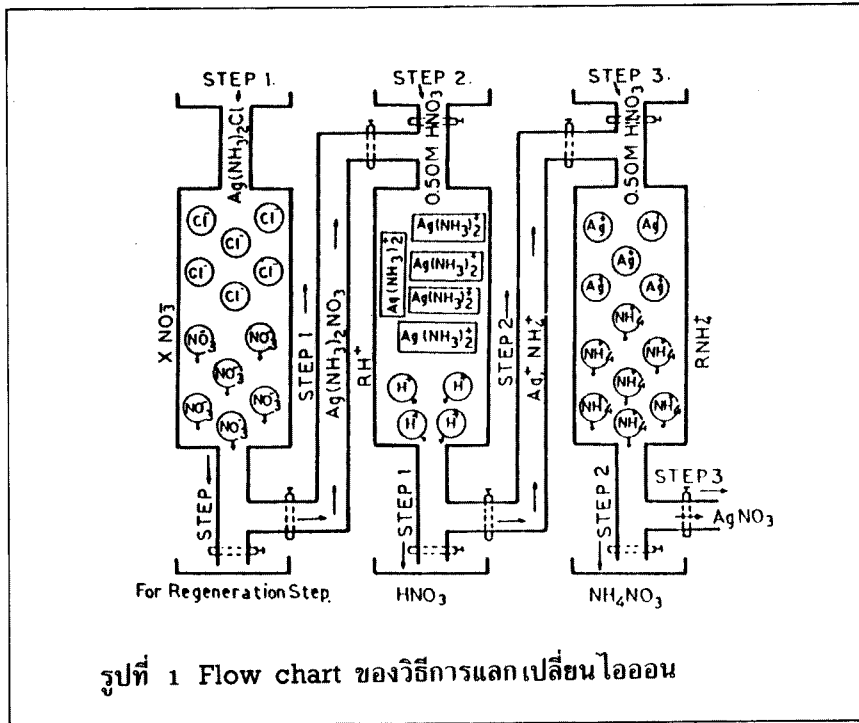
สูตรที่ใช้ในทางการค้า	สูตรที่ใช้แทน
KCN 37 กรัม/ลิตร	KCN 50 กรัม/ลิตร
AgCN 25 กรัม/ลิตร	AgCl 27 กรัม/ลิตร
K ₂ CO ₃ 25 กรัม/ลิตร	K ₂ CO ₃ 25 กรัม/ลิตร

วิธีการทำโดยละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์ลงในน้ำ 500 มิลลิลิตร เติมนิลเวอร์คลอไรด์ลงไปพร้อมกับคน เมื่อซิลเวอร์คลอไรด์ละลายหมดแล้วจึงเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะได้สารละลายไซลีเหลืองผ่านกระดาษ 0.5 A ประมาณ 10 นาที โลหะซิลเวอร์จะไปจับที่ขั้วแคโทด

วิธีนี้แม้จะง่ายแต่ก็เสียเวลา เมื่อโลหะจับที่แผ่นขั้วแคโทดหนาพอสมควรจะต้องนำไปชุดออกและทำความสะอาดขั้วใหม่ทุกครั้ง นอกจากนี้ถ้ามีสิ่งเจือปน (impurity) ที่เป็นโลหะซึ่งมีค่าศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ใกล้เคียงกับของซิลเวอร์ ก็อาจจะปนมากับซิลเวอร์ด้วย

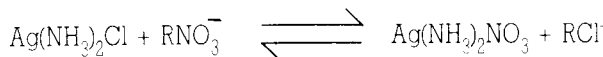
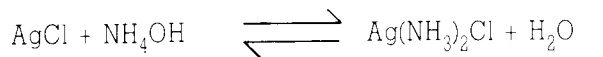
3. การรีดิวซ์ (Reduction) เป็นวิธีการที่ใช้กันมากในปัจจุบัน เป็นการรีดิวซ์ซิลเวอร์ไอออน (Ag⁺) ด้วยสารรีดิวซ์ (reducing agents) ชนิดต่าง ๆ เช่น โซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH₄) ฟอรัมาลิน (formalin) หรือแอลดีไฮด์ (aldehydes) อื่น ๆ รวมทั้งใช้โลหะต่าง ๆ เช่น สังกะสี (Zn) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) และทองแดง (Cu) เป็นต้น วิธีการรีดิวซ์มักจะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ สูงประมาณ 99% ในที่นี้จะขอกล่าวถึง 2-3 ตัวอย่าง

3.1 การรีดิวซ์ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH₄) ซึ่งสามารถรีดิวซ์ซิลเวอร์คลอไรด์ ได้ทั้งในรูปของแข็งหรือเป็นสารละลายแอมโมเนีย วิธีหลังทำได้โดยใช้ซิลเวอร์คลอไรด์ 1 กรัมละลายในแอมโมเนียเข้มข้น 25 มิลลิลิตร เจือจางสารละลายที่ได้ด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมน้ำ NaBH₄ 0.15 กรัม พร้อมทั้งคนอย่างรวดเร็วจะได้ตะกอนเป็นก้อนสีดำทันทีที่ทิ้งให้เย็นจะได้ผลิตภัณฑ์เงินขนาดเล็ก กรองล้าง

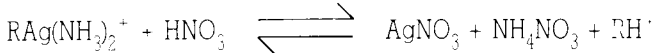
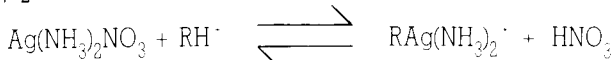


รูปที่ 1 Flow chart ของวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

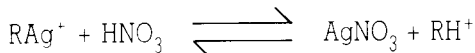
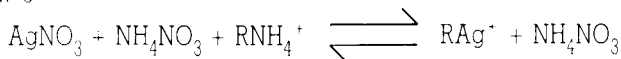
ขั้นที่ 1



ขั้นที่ 2



ขั้นที่ 3



2. การแยกด้วยไฟฟ้า (Electrolysis หรือ Silver electrodeposition)

เป็นวิธีหนึ่งที่น่าิยมใช้กันมากในการเปลี่ยนซิลเวอร์คลอไรด์ให้เป็นโลหะซิลเวอร์ อาศัยหลักการง่าย ๆ ใช้กระแสไฟฟ้าตรงจากแบตเตอรี่ธรรมดาซึ่งมีแวนิแอค (variac) ปรับ และวัดกระแสโดยแอมมิเตอร์ (ammeter) 0-5 A การทดลองจะได้ผลดีถ้าคนสารละลายด้วยเครื่องคนแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) และผ่านกระแสประมาณ 0.5 A ในกรณีที่จะแยกโลหะซิลเวอร์ออกจากสารละลายเกลือ

ซิลเวอร์ ขั้วแคโทด (cathode) เป็นแผ่นเหล็กหรือทองแดง (หรืออาจใช้คาร์บอนหรือไทเทเนียมก็ได้) ส่วนขั้วแอโนด (anode) ทำด้วยแผ่นเหล็กเคลือบเงิน

การเตรียมสารละลายที่จะแยกใช้ครั้งละ 500 มิลลิลิตร ปกติในทางการค้า (commercial) จะใช้ซิลเวอร์ไซยาไนด์ (AgCN) เป็นส่วนผสมแต่ในที่นี้เราใช้ซิลเวอร์คลอไรด์จำนวนที่สมมูลกันแทน แล้วใช้โพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN) ให้มากพอที่จะเปลี่ยนซิลเวอร์คลอไรด์เป็นซิลเวอร์ไซยาไนด์ ดัง

ด้วยน้ำ อะซิโตน (acetone) แล้วทำให้แห้ง ผลได้เท่ากับ 99%

3.2 การรีดิวซ์ด้วยฟอर्मัลดีไฮด์ (CH₂O) ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.82 กรัม ในน้ำ 25 มิลลิลิตร เติมหิลเวอร์-คลอไรด์ที่บดละเอียดเป็นผงลงไปพร้อมทั้งคนอย่างรวดเร็ว จากนั้นเติม 37% ฟอर्मาลิน 0.6 มิลลิลิตรจากไปเปต (pipet) ที่มีขีดบอกปริมาตร จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนขึ้นทันที ของผสมกลายเป็นสีดำ ปิดปิกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกา และคนต่อหลังจากนั้น 10 นาที อุณหภูมิ 60-70° ซ. คนของผสมต่อให้ครบ 1 ชั่วโมง โลหะซิลเวอร์จะตกลงมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ วาว ของเหลวข้างบนใสไม่มีสี กรองด้วยแก้วกรองแบบมีรูพรุน (sintered glass) ล้างด้วยน้ำ อะซิโตน ทิ้งให้แห้งในอากาศ 15-20 นาที ผลได้เท่ากับ 99%

3.3 การรีดิวซ์ด้วยโลหะผงสังกะสี (Zn powder) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.7 กรัม ในน้ำ 50 มิลลิลิตร เติมหิลเวอร์คลอไรด์ 1 กรัม แล้วคนสารละลายอย่างรวดเร็ว จากนั้นเติมผงสังกะสี 0.3 กรัม ปิดด้วยกระจกนาฬิกา และอุ่นให้ร้อน 70-80° ซ. ของผสมจะเปลี่ยนเป็นสีเทาดำ คนและอุ่นต่ออีก 40 นาที กรองผงเงินสีเทาบนที่กรองแบบมีรูพรุนล้างด้วย 1:3 ไฮโดรคลอริกหลายครั้ง ตามด้วยน้ำอะซิโตน แล้วทำให้แห้ง ผลได้ 99% ปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการต่อไปนี้

ที่ซัดเป็นเกลียว 7 กรัม และสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 50 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นร้อนผสมเล็กน้อย คนของผสมอย่างรวดเร็ว ผงโลหะซิลเวอร์จะตกลงมาภายใน 5-10 นาที สารละลายจะเป็นสีน้ำเงินตั้งสารละลายไว้ให้ตะกอนนอนกัน (decantation) กรองและล้างจนสารละลายปราศจากสีด้วยน้ำกลั่นและตะกอนซิลเวอร์สะอาด

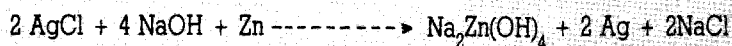
โลหะซิลเวอร์ที่ได้จากวิธีการข้างบนนำมาเติมน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร ตามด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 40 มิลลิลิตรซัก ๆ กรองสารละลายที่ได้แล้วระเหยให้ปริมาณน้อยลงด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) จะได้ผลิตภัณฑ์สีขาว กรองและตกผลึกอีกครั้ง (recrystallize) โดยละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กรองแล้ววัดปริมาตรด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนอีกครั้งจะได้ผลึกซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO₃) หลังจากกรองล้างด้วยเอทานอล 30 มิลลิลิตร ทำให้แห้งในเดซิเคเตอร์ (desiccator) เปอร์เซนต์ที่ได้กลับคืนมา (% recovery) ประมาณ 80-85%

วิธีของธอมัสใช้เวลาสั้นเพียง 30 นาที ตั้งแต่เริ่มจากซิลเวอร์คลอไรด์จนได้ซิลเวอร์ไนเตรต ทั้งนี้เพราะใช้เครื่องระเหยแบบหมุนโดยลดความดัน จึงเป็นข้อได้เปรียบวิธีอื่น นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ใช้ได้กับสารประกอบซิลเวอร์ของแข็งที่ละลายในแอมโมเนียได้ เช่น ซิลเวอร์โบรไมด์ (AgBr) ซิลเวอร์คาร์บอเนต (Ag₂CO₃) ซิลเวอร์ออกไซด์ (Ag₂O) หรือ

ห้องปฏิบัติการ ชนิดของเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่มีอยู่ นอกจากจะเป็นการช่วยกันกำจัดมลภาวะทางเคมีแล้วยังเป็นการประหยัดงบประมาณทางอ้อมอีกประการหนึ่งด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Murphy, JA ; Ackerman, AH and Heeren, JK. Recovery of silver from and some uses for waste silver chloride, **Journal of Chemical Education** 1991, vol. 68, no.7, p. 602-604.
2. Ollard, EA ; Smith, EB. **Handbook of Industrial Electroplating** 3rd ed. New York : American Elsevier Publishing Co. Inc. 1964.
3. Rawat, JP ; Kamoopuri, S. Iqbal M. Recovery of silver from laboratory wastes. **Journal of Chemical Education**. 1986, vol.63, no.6, p. 537-538.
4. Thomas, Nicholas C. Rerovering silver nitrate from silver nitrate from silver chloride residues in about thirty minutes. **Journal of Chemical Education**. 1990, vol.67, no.9, p. 794.



วิธีการเปลี่ยนซิลเวอร์คลอไรด์ให้เป็นซิลเวอร์ไนเตรตในเวลาสั้น

นิโคลัส ซี ธอมัส (Nicholas C. Thomas) ได้เสนอวิธีที่ง่ายและรวดเร็วที่จะใช้ในห้องปฏิบัติการทั่วไปโดยเสียเวลาประมาณ 30 นาที นั่นคือการรีดิวซ์ด้วยโลหะทองแดง (Cu) ในแอมโมเนียเข้มข้น วิธีการโดยซังซิลเวอร์คลอไรด์ 25 กรัม เติมหะทองแดง

ซิลเวอร์ซัลเฟต (Ag₂SO₄) เป็นต้น จากวิธีการต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมานี้ จะเห็นได้ว่าในห้องปฏิบัติการต่าง ๆ ที่มีเกลือซิลเวอร์เหลือเป็นของทิ้งอยู่และเป็นภาระที่จะต้องกำจัดทิ้ง ท่านสามารถที่จะเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของซิลเวอร์ไนเตรตหรือโลหะซิลเวอร์ซึ่งจะนำไปใช้เป็นประโยชน์ต่อไปได้ ส่วนการจะใช้วิธีใดก็ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของแต่ละ