

**แอมเปอร์โรเมตริกไทเทรชัน**  
**Amperometric Titration**

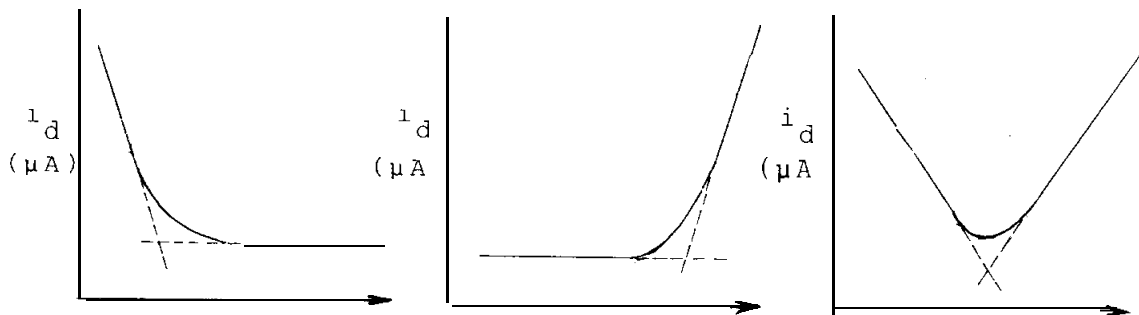
# บทที่ 10

## แอมเปอร์โรเมตริกไทเทรชัน (Amperometric Titration)

### หลักการ (Principle)

วิธีการของแอมเปอร์โรเมตริกเป็นการใช้วิธีของโพลาโรกราฟีรวมกับวิธีการทำ  
ติเตรตชันเพราะว่า  $i_d$  (diffusion current) เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของอ็อกซิเจนที่ไว (reactive  
ion)

ดังนั้นเมื่อทำการติเตรตสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณแล้ววัดค่า diffusion current  
ทุก ๆ ขณะทีไตเตรนต์ลงไปปริมาตรต่าง ๆ กันโดยวิธีการของโพลาโรกราฟีแล้วนำค่าต่าง ๆ  
ที่ได้มาสร้างกราฟของการติเตรตโดยวิธีคอนตักโตเมตริก เคอร์ฟจะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับ  
คุณสมบัติของสารตัวอย่าง, ไตเตรนต์และผลิตภัณฑ์ว่าเป็น active species หรือไม่ ดังแสดงใน  
รูปที่ 10.1

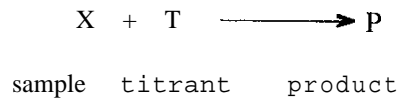


ปริมาตร ของไตเตรนต์ (มล.)

รูปที่ 10.1 แอมเปอร์โรเมตริกไทเทรชันเคอร์ฟ

- ก) สารตัวอย่าง active ไตเตรนต์ non-active
- ข) สารตัวอย่าง non-active ไตเตรนต์ active
- ค) สารตัวอย่าง และ ไตเตรนต์ active ทั้งคู่

รูปที่ 10.1 เป็นเคอร์ฟที่ได้จากการพิจารณาเฉพาะสารตัวอย่าง กับไตเตรนต์เท่านั้นจริง ๆ แล้วถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น active species ด้วยก็จะทำให้รูปร่างลักษณะของเคอร์ฟแตกต่างออกไปจากนี้ ซึ่งจะมีได้ทั้งหมด 8 รูปแบบดังปฏิกิริยา



### โอกาสที่จะเกิดเคอร์ฟลักษณะต่าง ๆ มีดังนี้

X = Active Species

0 = Non-active Species

type	X	T	P	type	X	T	P
1	0	0	0	5	0	x	0
2	x	0	0	6	0	x	x
3	x	x	0	7	0	0	x
4	x	x	x	8	x	0	x

จุดยุติของการไตเตรตคือจุดที่เคอร์ฟมีการเปลี่ยนแปลงความชัน (slope) การหาจุดยุติทำได้โดยต่อเส้นตรงของเคอร์ฟก่อนและหลังจุดยุติให้มาตัดกัน (extrapolate) (ทำเช่นเดียวกับวิธีคอนดักโมเมตริก) ในการไตเตรตต้องเติมไตเตรนต์ลงในสารละลายทำให้ปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งทำให้การเปลี่ยนแปลงค่า diffusion current ไม่เป็นเส้นตรงเนื่องจากผลของการเจือจางของสารละลาย (dilution effect) ดังนั้นก่อนการสร้างไตเตรชันเคอร์ฟจะต้องมีการหาค่า diffusion current ที่ถูกต้องโดยการแก้ไขปริมาตรเสียก่อน จากสมการ

$$i_{\text{corrected}} = i_{\text{observed}} \left( \frac{V}{V_0} + \frac{V_0}{V} \right)$$

- $v$  = ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น
- $v$  = ปริมาตรของไตเตรนต์ที่เติมลงไป
- $i_{\text{corrected}}$  = ค่ากระแสที่ถูกต้อง
- $i_{\text{observed}}$  = ค่ากระแสที่วัดได้จากการทดลอง

วิธีการของแอมเปอร์โรเมตริกไตเตรชันจะให้ผลถูกต้องกว่าวิธีการโพลารोगราฟีเพราะว่าวิธีนี้ไม่ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของแท่งแก้วกลวง (capillary tube) ที่ใช้หยดปรอทและไม่ขึ้นกับซัพพอร์ทอิงอิเล็กโตรไลต์ (supporting electrolyte) อุณหภูมิจะไม่มีผลต่อการทดลอง ดังนั้นถ้ารักษาอุณหภูมิให้คงที่ ณ อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่งตลอดการทดลองก็จะให้ผลถูกต้องเช่นเดียวกัน วิธีการนี้สามารถใช้ได้กับสารละลายที่ไม่ reactive ในขณะที่วิธีของโพลารोगราฟีไม่สามารถใช้ได้ วิธีแอมเปอร์โรเมตริกสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า  $10^{-5}$  M และใช้ได้กับการติเตตชนิดแบบตกตะกอน แบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และแบบปฏิกิริยารีดอกซ์

## การทดลองที่ 10.1

การวิเคราะห์ตะกั่วด้วยไดโครเมตอิกอน โดยวิธีแอมเปอร์เมตริกไตเตรชัน

### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิคของการทดลองโดยวิธีแอมเปอร์โรเมตริก โดยใช้ขั้วปรอทหยด (Dropping Mercury Electrode)
2. เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตะกั่ว ( $Pb^{2+}$ )

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เหมือนกับทฤษฎีของโพลารोगราฟี่ และหลักการที่กล่าวมาในบทที่ 9

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องโพลารोगราฟี่
- โพลารोगราฟี่เซลล์รวมทั้งขั้วปรอทหยดและขั้วอ้างอิง SCE พร้อมทั้งสะพานอิกอน
- บีเปตขนาด 10 มล. 2 อัน
- บิวเรตขนาด 10 มล. 1 อัน
- ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. 2 ใบ
- ก๊าซไนโตรเจนพร้อมทั้งเครื่องมือในการผ่านกาซลงไปในสารละลาย

### สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลาย  $K_2Cr_2O_7$ , เข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 100 มล.
- 1.0 M HCl
- สารตัวอย่าง  $Pb(NO_3)_2$  (เข้มข้นประมาณ  $5 \times 10^{-2}$  M)
- สารละลายบัฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอะซิติก 0.3 โมลาร์ และโซเดียมอะซิเตต 0.3 โมลาร์ในปริมาตรทั้งหมด 250 มิลลิลิตร

## วิธีทดลอง

1. ปิเปตสารละลายตัวอย่าง  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  10 มล. ใส่ลงในโพลารोगราฟิเซลล์ เดิม 15 มล. ของอะซีเตตบัฟเฟอร์
2. ปิดเซลล์ด้วยจุกยางที่มีช่องว่างสำหรับใส่ DME, บิวเรต และท่อนำก๊าซไนโตรเจน
3. ก่อนที่จะใส่ DME ลงในสารละลายต้องปรับระดับของส่วนที่เก็บปรอทให้ได้พอเหมาะที่จะทำให้ปรอทหยุดโดยใช้เวลา 3-5 วินาที ต่อหนึ่งหยด แล้วจึงใส่ลงในสารละลาย
4. ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงในโพลารोगราฟิเซลล์เป็นเวลา 2-5 นาทีหลังจากนั้นยกท่อนำก๊าซไนโตรเจนให้อยู่เหนือสารละลาย เพื่อให้แน่ใจว่าบวมตัวของสารละลายในเซลล์ยังคงเป็นบรรยากาศของไนโตรเจน
5. เปิดเครื่องทำโพลารแกรมสำหรับสารละลายของ  $\text{Pb}^{2+}$  ในช่วงศักย์ไฟฟ้า +0.4 ถึง -1.2 โวลต์ บันทึกกระแสที่อ่านได้ที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่า 0.0 และ -0.6 โวลต์
6. เติมสารละลายไตโครเมตจากบิวเรต 1 มล. แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจน 1-2 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนที่อาจเข้ามากับสารละลายไตโครเมต
7. วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่จุดที่มีศักย์ไฟฟ้า 0.0 และ -0.6 โวลต์ เช่นเดียวกันกับข้อ 5
8. ดำเนินการทดลองแบบนี้ต่อไปเรื่อย ๆ โดยเติมไตเตรนต์ไตโครเมต ครั้งละ 1 มล. จนได้ปริมาตร 10 มล. หรือจนกระทั่งกระแสที่อ่านได้ตกสเกล
9. ล้างโพลารोगราฟิเซลล์และแท่งแก้วลงด้วยสารละลาย 1 M HCl จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง
10. ทำการทดลองซ้ำใหม่อีกครั้งแบบเดียวกันถ้ามีเวลาพอเพื่อความแน่นอนของผลการทดลอง

## การวิเคราะห์ข้อมูล

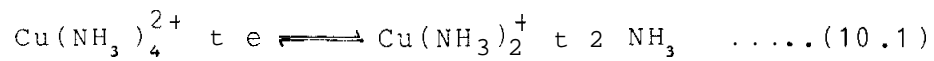
จากค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.0 และ -0.6 โวลต์ ให้เขียนกราฟระหว่างค่า  $i_d$  corrected กับปริมาตรของไตเตรนต์ที่เติมลงไปในขณะที่วัดค่ากระแสที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.0 และ -0.6 โวลต์ จากไตเตรชันเคอร์ฟทั้งสองให้หาจุดยุติและคำนวณความเข้มข้นของ  $\text{Pb}^{2+}$  ในสารละลาย จากการหาความเข้มข้นจากเคอร์ฟทั้งสองท่านคิดว่าเคอร์ฟของศักย์ไฟฟ้าใด (0.0 หรือ -0.6 โวลต์) ให้คำตอบได้ถูกต้องกว่าเพราะเหตุใด และท่านสามารถเลือกศักย์ไฟฟ้าอื่น ๆ ในการไตเตรตได้อีกหรือไม่ เพราะเหตุใด จงอธิบาย

## การทดลองที่ 10.2

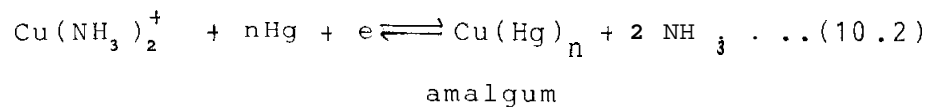
การดีเทรตสารละลายตัวอย่างทองแดงด้วย  $\alpha$  - Benzoin Oxime

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สารละลายทองแดงในแอมโมเนียจะให้ Polarographic wave ได้ 2 ค่า ช่วงแรกคือช่วงของการเกิดปฏิกิริยา

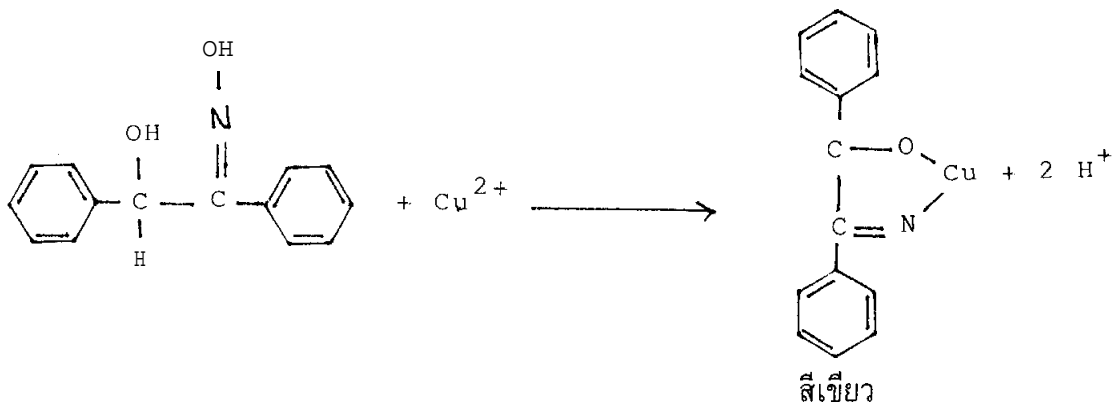


ช่วงที่ 2 เกิดปฏิกิริยา



ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของปฏิกิริยาทั้งสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแอมโมเนีย ค่า  $E_{1/2}$  จะมีค่าเป็นลบมากเมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียมีค่าสูง

ทองแดงไอออนสามารถตกตะกอนกับ  $\alpha$  - benzoin oxime ในสารละลายที่เป็นเบส ได้ตะกอนที่มีสีเขียวมะกอก



ตะกอนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความบริสุทธิ์มากทำให้แห้งได้ง่ายซึ่งสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทางกราวิเมตริกได้ แต่มีปัญหาในการกรองเพราะกรองได้ช้ามากดังนั้นวิธีการของแอมเปอร์โรเมตริกจึงให้ประโยชน์ได้ดีกว่า เพราะไม่ต้องใช้เทคนิคของการกรอง เนื่องจาก  $\alpha$  - Benzoin oxime สามารถถูกรีดิวซ์ที่ขั้วปรอทหยดได้ด้วย ดังนั้นไทเตรชันแคธโรดจึงมีลักษณะรูปร่างเป็นรูปตัววี (V) ถ้าเลือกศักย์ไฟฟ้าในขณะที่ทำไทเตรชันที่เหมาะสม

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เหมือนกับการทดลองที่ 10.1

### สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- 1 M HCl
- $\alpha$  - Benzoin oxime เข้มข้น 0.01 M (ละลายใน 50% เอทานอล) จำนวน 100 มล.
- สารละลายบัฟเฟอร์ แอมโมเนีย - แอมโมเนียมไนเตรดเข้มข้นอย่างละ 0.3 โมลาร์
- สารละลายตัวอย่างทองแดงไนเตรดเข้มข้น ประมาณ  $5 \times 10^{-3}$  M

### วิธีทดลอง

1. เปิดสารละลายตัวอย่างมา 10 มล. ใส่ในโพลารोगราฟิเคเซลล์ เดิม 10 มล. ของสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนีย
2. ปิดโพลารोगราฟิเคเซลล์ด้วยจุกยางที่มีช่องว่างสำหรับใส่ DME, บิวเรต และท่อนำก๊าซไนโตรเจน
3. ผ่านก๊าซไนโตรเจนประมาณ 2-5 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย
4. เปิดเครื่องทำโพลารแกรมโดยใช้ช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.00 ถึง - 1.0 โวลต์ เมื่อเทียบกับ SCE
5. วัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ เมื่อเติมไทเตรนต์  $\alpha$  - Benzoin oxime ครั้งละ 1 มล. บันทึกผลที่ได้ตั้งตารางทดลอง



ปริมาตรไตเตรนต์ (มล.)	$i_d$ (-0.3 โวลต์)	$i_d$ (-0.65 โวลต์)	$i_d$ (-1.0 โวลต์)
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

6. ทำการติเตรตโดยเติมไตเตรนต์ครั้งละ 1 มล. จนกระทั่งได้ปริมาตรของไตเตรนต์เป็น 10 มล. และในแต่ละครั้งที่เติมไตเตรนต์ต้องผ่านก๊าซไนโตรเจนอีก 1-2 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนที่อาจติดมากับไตเตรนต์

7. ล้างแท่งแก้วกลวงด้วย 1 M HCl แล้วตามด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง

8. ทำการทดลองซ้ำใหม่ถ้ามีเวลาเพียงพอ

### การวิเคราะห์ข้อมูล

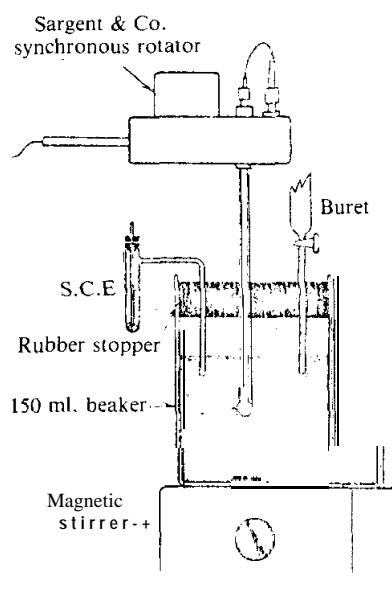
สร้างไตเตรชันเคอร์ฟระหว่างค่า  $i_d$  ที่วัดได้ที่ศักย์ไฟฟ้าแต่ละค่ากับปริมาตรของไตเตรนต์ที่เติมลงไปบนกระดาษกราฟโดยแยกแต่ละรูปออกจากกัน จากไตเตรชันเคอร์ฟแต่ละรูปให้หาจุดยุติของการติเตรตแล้วคำนวณหาความเข้มข้นของทองแดงในสารละลาย ผลที่ได้จากกราฟทั้งหมด 3 มีค่าเท่ากันหรือไม่ และปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดที่ศักย์ไฟฟ้าทั้ง 3 ค่า (-0.3, -0.65, 1.0 โวลต์) เป็นอย่างไร อธิบาย

### การทดลองที่ 10.3

การทำแอมเปอร์โรเมตริกไตเตรชันโดยใช้ขั้วแพลตินัมหมุน (rotating platinum)

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎีทั่ว ๆ ไปเกี่ยวกับการไตเตรตและไตเตรชันแคโทดเหมือนกับที่กล่าวมาในหลัก การข้างต้น เหตุผลที่ต้องเลือกใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้แทนขั้วปรอทหยดเพราะว่าขั้วปรอทหยด สามารถใช้ได้กับอ็อกซิเจนที่สามารถถูกรีดิวซ์ในช่วงศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ (-) ในกรณีที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก ไม่สามารถใช้ขั้วปรอทหยดได้ เพราะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปรอท สำหรับขั้วแพลตินัม สามารถใช้ได้ถึงศักย์ไฟฟ้า +1.1 โวลต์ ในการใช้ขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่งจะมีปัญหาที่ค่า diffusion current คงที่ได้ช้ามากแต่ถ้าขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ที่ความเร็วคงที่จะทำให้เพิ่มความไวในการแพร่ ให้ถึงสมดุลเร็วขึ้น ทำให้ได้ค่า diffusion current ที่คงที่ได้รวดเร็ว ขั้วแพลตินัมที่ใช้ไม่สามารถให้ ค่า diffusion current ที่ช้า ๆ กันได้ในแต่ละวันที่ทำการทดลอง reproducibility ไม่ดี ดังนั้นจึงไม่ เหมาะสมที่จะใช้ขั้วแพลตินัมในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีโพลารोगราฟิ ก แต่สามารถนำมาใช้ ได้ดีในวิธีการของแอมเปอร์โรเมตริก ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ให้กระแสได้มากกว่าขั้วปรอทหยด ถึง 20 เท่า ดังนั้นจึงสามารถใช้ได้ดีกับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ (มากกว่า  $10^{-4}$  M) เพื่อให้ การทดลองได้ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับปริมาตรของไตเตรตโดยให้หมุนประมาณ 600 รอบต่อนาที ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ต้องมีขนาดเล็กชนิดไมโครอิเล็กโตรด เตรียมขึ้นได้โดย ใช้ลวดแพลตินัมสั้น ๆ ตัดไว้ที่ข้างหลอดแก้วซึ่งภายในบรรจุปรอทไว้เป็นตัวเชื่อมนำไฟฟ้า ให้ครบวงจรระหว่างขั้วแพลตินัมกับเครื่องมือโพลารोगราฟิ หลอดแก้วถูกยึดไว้กับเครื่องหมุน ที่ควบคุมความเร็วในการหมุนได้ ลักษณะการต่อเครื่องมือเพื่อทำแอมเปอร์โรเมตริกไตเตรชันแสดง ไว้ในรูปที่ 10.2



รูปที่ 10:2 แสดงการต่อเครื่องมือทำแอมเปอร์โรเมตริก ไตเตรชันโดยใช้ขั้วแพลตินัมหมุน

### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิคและวิธีการใช้ขั้วแพลตินัมหมุนในการทำแอมเปอร์โรเมตริกไตเตรชัน
2. หาความเข้มข้นของสารละลาย  $Fe^{2+}$

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องคนพร้อมแท่งคนแม่เหล็ก
- เครื่องมือโพลารोगราฟี
- ขั้วแพลตินัมหมุนที่ต่อเข้ากับเครื่องหมุนที่ควบคุมความเร็วได้
- ขั้วอ้างอิง SCE
- บีกเกอร์ขนาด 150 มล. ที่มีจุกยางปิดและจุกยางมีช่องว่างสำหรับใส่ขั้วแพลตินัมหมุน, SCE และบิวเรต ดังแสดงในรูปที่ 10.2
- บีเปตขนาด 20 มล. 2 อัน

- บิวเรตขนาด 50 มล. 1 อัน
- ลูกยางดูดสารละลาย 1 ลูก

### สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- กรดซัลฟูริกเข้มข้น ( $H_2SO_4$  conc.)
- สารละลายมาตรฐานซีลิกแอมโมเนียมซัลเฟต 0.1 M จำนวน 100 มล.
- สารละลายตัวอย่างเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟตใน 1 M  $H_2SO_4$
- กรดไนตริกเข้มข้น ( $HNO_3$  conc.)

### วิธีทดลอง

1. ล้างขั้วแพลตินัมโดยจุ่มลงในกรดไนตริกที่ร้อน และล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น ขั้ว SCE ต้องทำความสะอาดโดยล้างด้วยน้ำกลั่นเช่นกัน ใส่ขั้วทั้งสองลงในช่องของจุกยางที่จะนำไปใช้ปิดบีกเกอร์ที่ใส่สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

2. เปิดสารละลายตัวอย่าง  $Fe^{2+}$  20 มล. ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 150 มล. เจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งเมื่อปิดปากบีกเกอร์แล้วขั้วทั้งสองจุ่มได้ระดับสารละลายพอดี แล้วเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 มล.

3. วางบีกเกอร์ที่ใส่สารละลายลงบนเครื่องคน ปิดปากบีกเกอร์ด้วยจุกยางที่ใส่ขั้วทั้งสองไว้แล้ว ให้ขั้วทั้งสองจุ่มอยู่ได้ระดับสารละลายพอดี

4. ต่อขั้วทั้งสองเข้ากับเครื่องมือโพลารोगราฟ

5. ใส่บิวเรตลงในช่องว่างของจุกยาง โดยที่บิวเรตบรรจุสารละลายมาตรฐานซีลิกซัลเฟต

6. เปิดเครื่องคนที่ต่อกับขั้วแพลตินัมโดยปรับความเร็วให้ขั้วแพลตินัมหมุนได้ 600 รอบต่อนาที (ต่อเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 10.2)

7. เปิดสวิชเครื่องโพลารोगราฟ แล้วหมุนปุ่มปรับศักย์ไฟฟ้าให้ได้ค่า +0.9 โวลต์ ปรับกัลวานอมิเตอร์ให้เข็มชี้ที่จุดต่ำสุด โดยปรับปุ่มตัวคูณค่ากระแสไฟฟ้า

8. ทำการติเตรตโดยเติมไตเตรนต์ครั้งละ 1 มล. คนสารละลายโดยใช้แท่งคนแม่เหล็ก เมื่อสารละลายทำปฏิกิริยากันเรียบร้อยแล้วให้ปิดเครื่องคน แล้วอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า +0.9 โวลต์ ทุก ๆ ขณะที่ทำการติเตรตบันทึกข้อมูล

9. จากข้อมูลให้สร้างไครเตอริอัม จากนี้คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย  
ตัวอย่าง  $\text{Fe}^{2+}$