

โพลารोगราฟี
POLAROGRAPHY

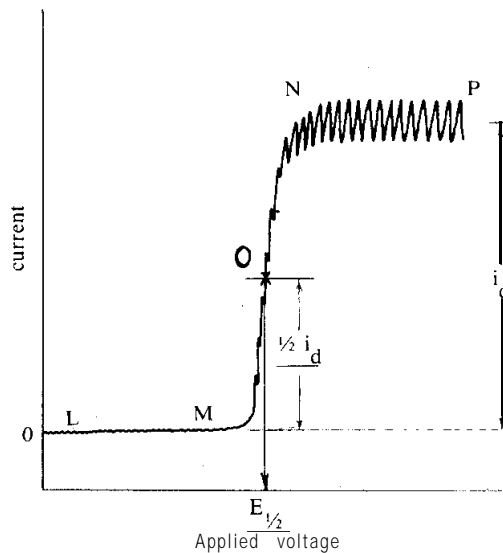
บทที่ 9

โพลารอกราฟี

(Polarography)

หลักการ (Principle)

ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current - voltage) สามารถทำให้เกิดเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่าวิธีโวลแทมเมตริก (Voltammetric method) ถ้าเป็นการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของกระแสกับศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วขั้วบอก (Indicator electrode) ชนิดไมโครอิเล็กโทรด (micro-electrode) ของขั้วปรอทหยด (dropping mercury electrode) และเป็นขั้วที่สามารถเกิดการโพลาริซ์ได้ง่าย (polarized electrode) เทคนิคและวิธีการนี้เรียกว่าโพลารอกราฟี (Polarography) วิธีการโพลารอกราฟีสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาปริมาณและคุณภาพของสารได้โดยการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดโพลาไรเซชันทุกขณะเปลี่ยนค่าความต่างศักย์ของเซลล์ที่ประกอบด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์นั้น ถ้าหากสร้างกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์กับค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะได้กราฟที่เรียกว่าโพลารแกรม (Polarogram) ดังแสดงในรูปที่ 9.1



รูปที่ 9.1 โพลารแกรม

กระแสที่มีอยู่จำนวนน้อยในตอนเริ่มต้นก่อนที่จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้ถึงค่า decomposition potential เรียกว่า residual current กระแสนี้สามารถเกิดขึ้นได้ถึงแม้ว่าในสารละลายจะไม่มีอ็อกซิเจนของสารที่ต้องการวิเคราะห์หรืออยู่เลยก็ตาม ทั้งนี้เพราะมันเกิดขึ้นเนื่องจากอ็อกซิเจนอื่น ๆ ที่มีอยู่เช่น ซัพพอร์ทอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) และดีโพลารไรเซอร์ (depolarizer) เป็นต้น เมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ถึงค่า decomposition potential กระแสไฟฟ้าเริ่มจะเกิดมากขึ้นเนื่องจากอ็อกซิเจนที่ต้องการวิเคราะห์เคลื่อนที่เข้าหาขั้วเกิดการโพลารไรซ์ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดโพลารไรซ์นี้จะมีขนาดน้อยเป็นไมโครแอมแปร์ แต่ขนาดของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะแปรผันกับความเข้มข้นของอ็อกซิเจนที่ต้องการวิเคราะห์ ขนาดของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสูงสุดเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้านั้นเรียกว่า limiting current ซึ่งเป็นกระแสไฟฟ้าที่รวมทั้งกระแสไฟฟ้าของ residual current, migration current และ adsorption current ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่าง limiting current กับ residual current คือ diffusion current (i_d) บนจุด 0 ของเคอร์ฟ (รูปที่ 9.1) เป็นจุดที่มีค่ากระแสไฟฟ้าเป็นครึ่งหนึ่งของ i_d ถ้าลากเส้นตรงจากจุด 0 ให้ขนานกับแกน Y มาตัดแกน X จุดตัดบนแกน X เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น (half-wave potential, $E_{1/2}$) โพลารโกราฟีที่มีคุณสมบัติที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบ คือ

1. ค่า $E_{1/2}$ ที่หาได้นั้นเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ของอ็อกซิเจนหรือสารที่ทำกรวิเคราะห์ซึ่งเป็นค่าคงที่เฉพาะของอ็อกซิเจนหนึ่ง ๆ อ็อกซิเจนหรือสารแต่ละตัวจะมีค่า $E_{1/2}$ ไม่เหมือนกัน ดังนั้นการทราบค่า $E_{1/2}$ สามารถทำให้วิเคราะห์ได้ว่าอ็อกซิเจนหรือสารนั้นคืออะไร ซึ่งเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางคุณภาพ (Qualitative analysis)

2. ตามที่กล่าวมาแล้วว่าค่า i_d ของการทำโพลารโกราฟีนั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ดังนั้นจึงนำ i_d มาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารซึ่งเป็นการวิเคราะห์ทางปริมาณ (Quantitative analysis) โดยที่การหาความเข้มข้นของสารละลายสามารถทำได้โดยการคำนวณ และจากการวัดค่าจากเคอร์ฟมาตรฐาน (Calibration curve)

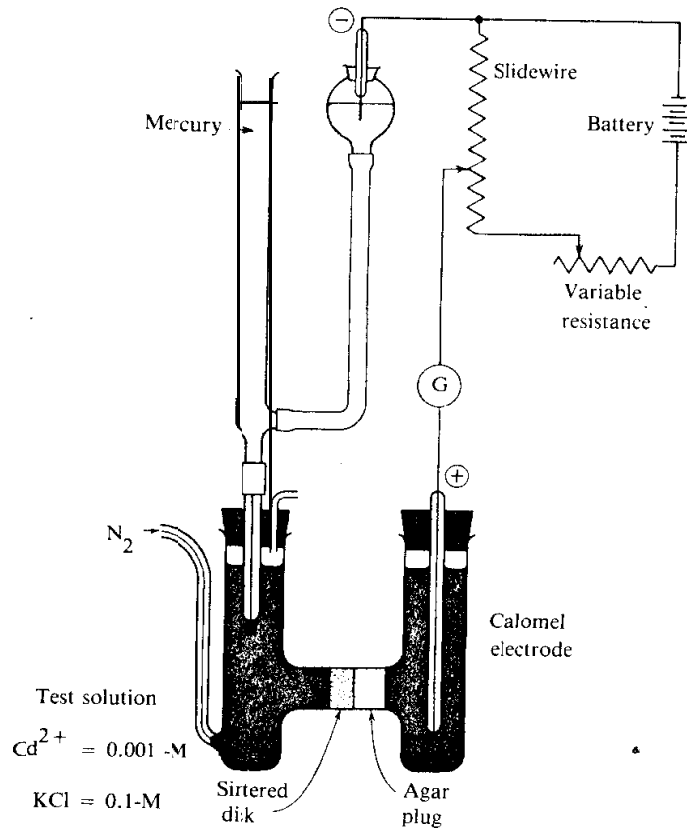
โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์โดยวิธีโพลารโกราฟีสามารถใช้ได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ของสารอินทรีย์แต่มักจะใช้กับอนินทรีย์มากกว่า เพราะทำการทดลองได้สะดวกไม่มีข้อยุ่งยากมากนักต่างกับการวิเคราะห์สารอินทรีย์ซึ่งยุ่งยากกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ($E_{1/2}$) ของสารอินทรีย์มักจะขึ้นอยู่กับความเป็นกรดและเบสของสารละลายและบัฟเฟอร์ที่ใช้

ขั้วที่ใช้ในการทำโพลาริกราฟี

ในการต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีทุกชนิดขั้วที่ใช้จะต้องประกอบด้วยขั้วอ้างอิงกับขั้วชี้บอก ในโพลาริกราฟี-เซลล์ขั้วอ้างอิงที่ใช้เป็นขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ และไม่เกิดการโพลาริซ์ระหว่างการวิเคราะห์โดยปกติใช้เป็นขั้วแอโนดซึ่งเป็นขั้วที่มีขนาดใหญ่ (macro-electrode) ได้แก่ขั้วมาตรฐานคาลอเมลอิ่มตัว (Saturated Calomel Electrode, S.C.E.), Mercury-pool electrode และ mercurous sulphate electrode เป็นต้น ส่วนขั้วชี้บอกเป็นขั้วแคโทดต้องมีขนาดเล็ก (micro-electrode) และเกิดการโพลาริซ์ได้ดีได้แก่ลวดแพลตินัม หรือทองขนาดเล็กที่เป็นแท่งอยู่กับที่หรือหมุนได้ก็ได้ และขั้วปรอทหยด (dropping mercury electrode, D.M.E.) โดยปกตินิยมใช้ขั้วปรอทหยดมากกว่าเพราะมีข้อดีกว่าดังนี้คือ

1. ขั้วปรอทหยดสามารถทำให้ผิวของขั้วสะอาด, เรียบ และใหม่อยู่เสมอ ซึ่งจะทำให้การทดลองมี reproducibility ที่ดี
2. แต่ละหยดของปรอทไม่รบกวนการอิเล็กโตรลิซิส เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังคงเป็นไปทางเดียวกันตลอด
3. การที่ขั้วปรอทหยดมีการเปลี่ยนใหม่อยู่ตลอดเวลาจะทำให้ขั้วไม่ถูก contaminate จากการเกาะของโลหะ
4. ขบวนการอิเล็กโตรลิซิสที่เกิดขึ้นในโพลาริกราฟีเซลล์ให้ขนาดของกระแสไฟน้อยมากเป็นไมโครแอมป์ (microampere) ซึ่งเป็นผลทำให้ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยมากดังนั้นสามารถนำสารตัวอย่างนี้มาวิเคราะห์ซ้ำใหม่ได้หลาย ๆ ครั้ง
5. จะมี high hydrogen overvoltage ที่ผิวของปรอท ดังนั้นจึงสามารถให้ศักย์ไฟฟ้าลบได้มากกว่าขั้วโลหะชนิดอื่น ๆ จึงมีโอกาสใช้ในการวิเคราะห์ไอออนของโลหะได้หลาย ๆ ไอออน
6. ขั้วปรอทหยดจัดเป็น ideal polarized electrode

การทำการทดลองเพื่อสร้างโพลาริแกรมโดยใช้ขั้วปรอทหยด สามารถทำได้โดยต่อเครื่องมือดังแสดงในรูปที่ 9.2



รูปที่ 9.2 แผนภาพของเครื่องมือโพลารอกราฟี โดยการใช้ขั้วปรอทหยด

Diffusion current (i_d)

เป็นค่ากระแสไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายสามารถใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้ ความสัมพันธ์ระหว่างแฟกเตอร์ต่าง ๆ กับค่า i_d จากการใช้ขั้วปรอทหยดเป็นขั้วโพลารไรซ์นั้นถูกคิดค้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Ilkovic ในปี ค.ศ. 1934 ดังนี้

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad \dots 9.1$$

สมการนี้เรียกว่า **Ilkovic equation** เทอมต่าง ๆ มีความหมายดังนี้คือ

i_d = diffusion current มีหน่วยเป็นไมโครแอมแปร์

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของอ็อกซิเจนที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น อ็อกซิเจนของโลหะต่าง ๆ

D = ค่าคงที่ที่เรียกว่า diffusion coefficient มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อวินาที

C = ความเข้มข้นของอ็อกซิเจนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายมีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อลิตร

m = น้ำหนักของปรอทที่หยดจากแท่งแก้วกลวง (capillary tube) ในหนึ่งหน่วยเวลา มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อวินาที

t = เวลาเป็นวินาทีที่ปรอทหยดจากขั้วแคโทด 1 หยด

จากสมการของ Ilkovic จะเห็นได้ว่าถ้าควบคุมให้สภาวะต่าง ๆ คงที่และใช้ขั้วอันเดียวกัน ในลักษณะเดิมทุกอย่าง (identical condition) ค่า n , D , m และ t จะมีค่าคงที่ (K) นั่นคือค่า i_d จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอ็อกซิเจนตามกฎของฟิค (Fick's law) นั่นเอง

$$i_d = K \cdot C \quad \dots \dots (9.2)$$

ในการทดลองหาความเข้มข้นของสารละลายที่ไม่ทราบค่าสามารถทำได้โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานของอ็อกซิเจนที่ต้องการวิเคราะห์แล้วทำโพลารแกรม จากนั้นหาค่า i_d จากโพลารแกรมแล้วคำนวณหาค่า K จากสมการ (9.2) เมื่อทำการทดลองกับสารละลายที่ไม่ทราบค่าในลักษณะเช่นเดียวกันนี้เมื่อหาค่า i_d จากโพลารแกรมได้ก็สามารถคำนวณหาค่า C ได้ เป็นวิธีที่เรียกว่า Absolute method นอกจากนี้ยังสามารถหาความเข้มข้นได้โดยการทดลองด้วยวิธีที่เรียกว่า Standard addition โดยการนำโพลารแกรมของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์และโพลารแกรมของสารละลายมาตรฐานรวมกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์

$$C_{un} = \frac{c_s \quad \epsilon \quad i_{d1}}{(V_{un} + V_s) i_{d2} - V_{un} i_{d1}} \quad \dots \dots (9.3)$$

- C_{un} คือความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์
- C_s คือความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน
- i_{d_1} คือ diffusion current ของสารตัวอย่าง
- i_{d_2} คือ diffusion current ของสารตัวอย่างรวมกับสารละลายมาตรฐาน
- V_{un} คือปริมาตรของสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์
- V_s คือปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน

Half - wave potential ($E_{1/2}$)

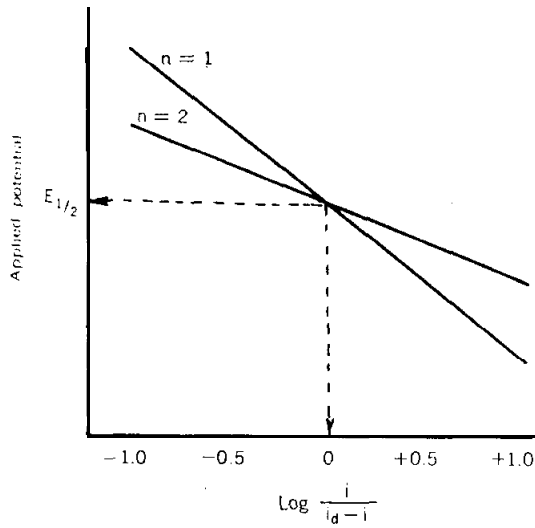
ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้เกิด diffusion current ครึ่งหนึ่ง ($i = i_{d/2}$) เรียกว่า

ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น (half - wave potential) มีสัญลักษณ์เป็น $E_{1/2}$ ซึ่งค่านี้มีค่าโดยประมาณเท่ากับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอ็อกไซด์ของโลหะนั้น ๆ ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า ณ จุดใด ๆ บนโพลารแกรม ยังคงเป็นไปตามสมการของเนินส์ท์ คือ

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{i}{(i_d - i)} \dots \dots (9.4)$$

เราสามารถใช้กระแสแทนความเข้มข้นของอ็อกไซด์ได้เพราะกระแสมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น (นักศึกษาจะได้เรียนอย่างละเอียดถึงที่มาของสมการที่ (9.4) นี้ ในภาคบรรยาย)

E คือศักย์ไฟฟ้า ณ จุดใด ๆ บนโพลารแกรมที่ทำให้เกิดกระแส i ถ้ามีการสร้างกราฟโดยการเขียนกราฟ ระหว่างว่า E กับค่า $\log \frac{i}{(i_d - i)}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มี slope เท่ากับ $-\frac{0.059}{n}$ ดังแสดงในรูปที่ 9.3



รูปที่ 9.3 กราฟของการพลอตระหว่างค่า E กับค่า $\log \frac{i}{(i_d - i)}$

การหาค่า $E_{1/2}$ จากกราฟที่สร้างได้ในรูปที่ 9.3 ทำได้โดยการหาค่า E ณ จุดที่ $\frac{i}{i_d - i}$ มีค่า = 1 ซึ่งจะทำให้เทอม $\log \frac{i}{i_d - i}$ มีค่าเท่ากับ 0 นั่นคือศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ก็คือ

ค่า $E_{1/2}$ นั้นเอง ค่า $E_{1/2}$ เป็นค่าเฉพาะของอ็อกซิดันหนึ่ง ๆ ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่าสารตัวอย่างที่มีอยู่คืออะไร โดยดูจากค่า $E_{1/2}$ แต่อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจเกิดปัญหาได้เพราะว่าอ็อกซิดันที่มีค่า $E_{1/2}$ ใกล้เคียงกันมีหลายตัว อาจต้องใช้คุณสมบัติหรือปฏิกิริยาทางเคมีช่วยการชี้บอกว่าสารนั้นคืออะไร

การทดลองที่ 9.1

การทดลองโพลารอกราฟี

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิคและวิธีการใช้เครื่องมือโพลารอกราฟี
2. เพื่อพิสูจน์ว่าสมการของ Ilkovic และสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเป็นจริง
3. เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างแคดเมียมกับตะกั่วในสารละลายผสม

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือโพลารอกราฟี และคู่มือการใช้ (นักศึกษาต้องทำความเข้าใจเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือจากคู่มือก่อนทำการทดลอง ถ้ามีปัญหาหรือสงสัยให้ถามอาจารย์ผู้ควบคุม)
- โพลารอกราฟิกเซลล์ที่ใช้ขั้วปรอทหยด (D.M.E.) เป็นขั้วชี้บอก
- นาฬิกาจับเวลา
- ก๊าซไนโตรเจน เพื่อใช้ไล่ออกซิเจนในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์
- ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100 มล. 6 ใบ
- บีเปตขนาด 1, 5, 10 และ 15 มล. อย่างละ 1 อัน
- ลูยกยาดูดสารละลาย

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- Triton X • 100 เข้มข้น 0.2% (ใช้ทำหน้าที่เป็น maximum suppressor)
- สารละลายมาตรฐาน CdCl_2 0.02 M จำนวน 100 มล.
- HCl 0.2 M ใช้เป็น supporting electrolyte
- สารละลายตัวอย่างผสมของ Cd^{2+} กับ Pb^{2+}

วิธีทดลอง

อาจารย์ผู้ควบคุมจะเป็นผู้สาธิตการใช้เครื่องมือ เมื่อนักศึกษาเตรียมสารละลายต่าง ๆ เรียบร้อยแล้ว หลังจากนั้นให้นักศึกษาดำเนินขั้นตอนในการทดลองดังต่อไปนี้

1. บีบเปิด 0.02 M CdCl_2 จำนวน 5.00 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. เติม 1 มล. ของ 0.2% Triton X-100 แล้วเจือจางให้พอดีขีดโดยใช้ 0.2 M HCl สารละลายที่เตรียมได้จะมีความเข้มข้นของ $\text{Cd}^{2+} = 0.001 \text{ M}$

2. ใส่สารละลายนี้ในโพลารोगราฟิกลเซลล์ ปรับการหยุดของปรอทให้ไหลลงมาประมาณ 3 - 5 วินาทีต่อ 1 หยด โดยปรับระดับความสูงของที่เก็บปรอท (Hg - reservoir) แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปใ้ในสารละลายช้า ๆ เป็นเวลา 3 - 5 นาที เพื่อทำการไล่ออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย

3. ทำโพลารोगรามโดยเปิดเครื่องมือให้ศักย์ไฟฟ้ามีค่าตั้งแต่ -0.1 ถึง -1.2 โวลต์ โดยใช้ S.C.E. เป็นขั้วอ้างอิง ในขณะที่เครื่องมือกำลังทำงานอยู่ให้ใช้นาฬิกาจับเวลาจับเวลาการหยุดของปรอท 10 หยด ดูว่าใช้เวลากี่วินาทีเพื่อหาค่า t

4. ดำเนินวิธีการทดลองแบบเดียวกับข้อ (1) - (3) แต่เปลี่ยนเป็นบีบเปิดสารละลาย CdCl_2 0.02 M มาจำนวน 10 มล. ซึ่งสารละลายนี้จะมีความเข้มข้นของ CdCl_2 เท่ากับ 0.002 M

5. ดำเนินวิธีการทดลองแบบเดียวกันกับข้อ (1) - (3) แต่เปลี่ยนเป็นบีบเปิดสารละลาย CdCl_2 0.02 M มาจำนวน 15 มล. ซึ่งสารละลายนี้จะมีความเข้มข้นของ CdCl_2 เท่ากับ 0.003 M

6. บีบเปิดสารละลายตัวอย่าง (สารผสมของ Cd^{2+} กับ Pb^{2+}) มา 10 มล. ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. เติม 1 มล. ของ 0.2% Triton - X 100 แล้วเจือจางให้มีปริมาตรของ 100 มล. ด้วย 0.2 M HCl แล้วดำเนินวิธีการทดลองแบบเดียวกับข้อ (2) และ (3)

7. ทำการทดลองเพื่อหาน้ำหนักของปรอทที่หยุดจากแท่งแก้วกลวงในหนึ่งหน่วยเวลา (m) โดยใช้บีกเกอร์ขนาด 50 มล. ใส่ 0.2 M HCl ประมาณ 40 มล. จุ่มขั้วปรอทหยุดลงใ้ในสารละลายในบีกเกอร์ ให้ความสูงของปรอทอยู่ในระดับเดียวกับที่ทำการทดลองข้างต้น เริ่มจับเวลาเมื่อปรอทหยุดแรกเริ่มหยุด ใช้เวลาประมาณ 5 นาที หลังจากนั้นเก็บหยุดของปรอทที่หยุดลงในสารละลาย 0.2M HCl ออก แล้วทำให้แห้งด้วยอะซิโตน นำไปชั่งหาน้ำหนักอย่างละเอียด จากเวลาที่ใช้และน้ำหนักที่ชั่งได้ ก็สามารถหาค่า m และ t ได้

การวิเคราะห์ข้อมูล

1. การพิสูจน์ว่าสมการของ Ilkovic เป็นจริง

จากสมการ Ilkovic (9.1)

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

เพราะว่าค่า 607, n และ D เป็นค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วปรอท เมื่อย้ายข้างสมการจะได้

$$\frac{i_d}{c m^{2/3} t^{1/6}} = 607 n D^{1/2} = I \quad \dots \quad (9.5)$$

ค่า $607 n D^{1/2}$ เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความเข้มข้นซึ่งเรียกว่า diffusion current constant ให้สัญลักษณ์เป็น I

โพลารแกรมที่ได้จากการทดลองสามารถหาค่า i_d ได้ เมื่อเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย Cd^{2+} (0.001, 0.002 M และ 0.003M) กับค่า i_d ถ้าได้กราฟเส้นตรง แสดงว่าสมการของ Ilkovic นั้นเป็นจริง สามารถตรวจสอบดูได้ว่าถูกต้องและใช้ได้กับทุกความเข้มข้นหรือไม่โดยคำนวณหาค่า I จากสมการที่ (9.5) ค่า I ที่คำนวณได้จากความเข้มข้นทั้งสามจะต้องมีค่าเท่ากัน วิธีการทดสอบจากการสร้างกราฟและการคำนวณจะชี้ให้เห็นว่าสมการของ Ilkovic ถูกต้องและเป็นจริง

2. การพิสูจน์ว่าสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเป็นจริง

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วปรอทหยุดกับกระแสที่เกิดขึ้นได้คือ

จากสมการที่ 9.4

$$E = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{i_d - i_l}$$

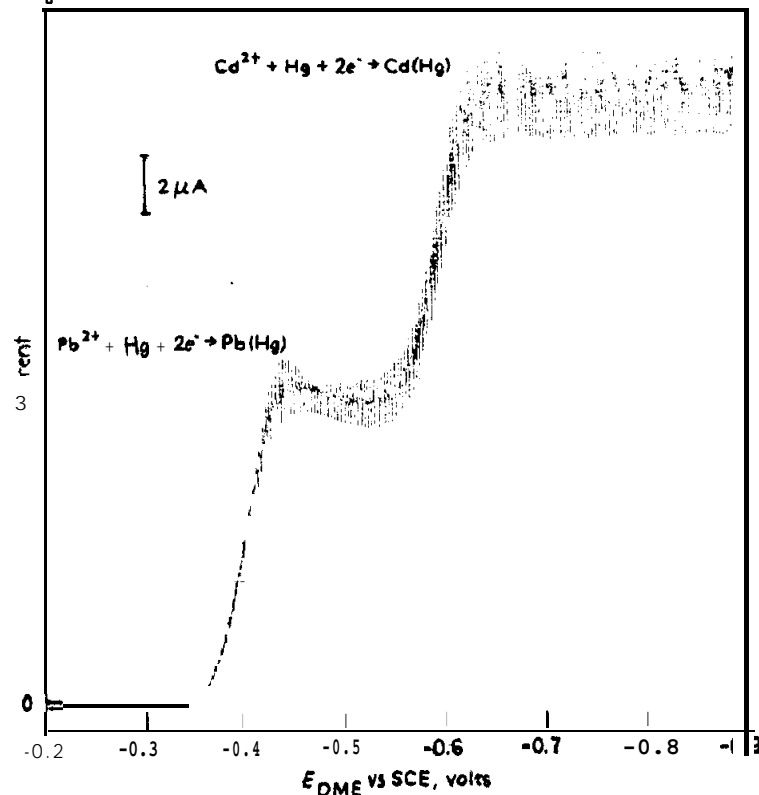
สมการนี้เป็นสมการของเส้นตรง ($y = mx + c$) ดังนั้นถ้าเขียนกราฟระหว่างค่า E กับ $\log \frac{i}{i_d - i}$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรงและมี slope เท่ากับ $-\frac{0.059}{n}$ และที่จุดที่ i มีค่าเท่ากับ $\frac{i_d}{2}$ จะทำให้ $\log \frac{i}{i_d - i}$ มีค่าเท่ากับ 0

$$\therefore E = E_{1/2}$$

จากโพลารแกรมของสารละลายมาตรฐาน 0.001 M CdCl_2 ให้เลือกค่า i_d และ E บนโพลารแกรม 4 - 5 จุด แล้วนำมาสร้างกราฟโดยเขียนกราฟระหว่าง E กับ $\log \frac{i}{i_d - i}$ ถ้ากราฟที่ได้เป็นเส้นตรงมี slope เท่ากับ $-\frac{0.059}{n}$ และตรงจุดที่ค่า $\log \frac{i}{i_d - i}$ เท่ากับ 0 มีค่า E เท่ากับ $E_{1/2}$ แล้วแสดงว่าสมการที่ (9.4) ถูกต้องและเป็นจริง

3 การกำหนดหาความเข้มข้นของสารผสม Cd^{2+} กับ Pb^{2+}

โพลารแกรมของสารละลายผสมของ Cd^{2+} กับ Pb^{2+} จะมีลักษณะดังที่แสดงในรูปที่ 9.4 Pb^{2+} จะถูกรีดิวซ์ก่อน เพราะมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่ำกว่า



การคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลายโดยวิธีโพลารอกราฟีสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับข้อมูลที่ได้จากวิธีการทดลอง

3.1) การคำนวณหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} เนื่องจากในการทดลองไม่ได้ใช้สารละลายมาตรฐาน Pb^{2+} ทำโพลารแกรม ดังนั้นจึงต้องใช้วิธี absolute method ในการหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} คือวัดค่า i_d ของ Pb^{2+} จากกราฟแล้วนำไปแทนค่าในสมการของ Ilkovic สมการที่ (9.1) สำหรับค่าคงที่ diffusion current constant (I) ของ Pb^{2+} มีค่าเท่ากับ 3.99 ส่วนค่า m และ t ได้จากการทดลอง

$$C = \frac{i_d}{I m^{2/3} t^{1/6}}$$

3.2) การคำนวณหาความเข้มข้นของ Cd^{2+} สามารถคำนวณได้จากวิธี absolute method เช่นเดียวกับของ Pb^{2+} หรือคำนวณโดยเทียบกับสารละลายมาตรฐานที่ใช้ทำการทดลองซึ่งสามารถทำได้ 2 วิธีคือ

ก. วัดค่า i_d จากโพลารแกรมของสารละลายมาตรฐาน Cd^{2+} ที่เข้มข้น 0.001, 0.002 และ 0.003 M แล้วนำมาสร้างกราฟระหว่างค่า i_d กับความเข้มข้น เรียกว่า Calibration curve จากนั้นวัดค่า i_d ของ Cd^{2+} จากโพลารแกรมของสารละลายตัวอย่างนำมาอ่านเทียบหาความเข้มข้นจากกราฟได้.

ข. เลือกโพลารแกรมของสารละลายมาตรฐาน Cd^{2+} ที่มีความเข้มข้น 0.002 M วัดค่า i_d คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย Cd^{2+} จากสมการ

$$C_x = C_{std} \frac{i_{dx}}{i_{dstd}} \dots\dots (9.6)$$

C_x = ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า

C_{std} = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

i_{dx} = ค่า diffusion current ของสารละลายตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า

i_{dstd} = ค่า diffusion current สารละลายมาตรฐาน

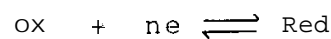
การคำนวณโดยวิธีนี้ควรเลือกใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นใกล้เคียงกับสารละลายตัวอย่าง

การทดลองที่ 9.2

การใช้วิธีโพลารोगราฟี่หาสูตรและค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (K_f)

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

วิธีการของโพลารोगราฟี่สามารถศึกษาสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนได้ เพราะว่าค่า $E_{1/2}$ ของอ็อกซิดอนของโลหะจะมีค่าเปลี่ยนไปเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน การเปลี่ยนค่าของ $E_{1/2}$ จะแปรผันตามความเข้มข้นของ complexing agent เมื่อวัดค่า $E_{1/2}$ ที่มีค่าเปลี่ยนไปจะทำให้สามารถคำนวณหาสูตรโมเลกุลและ stability constant ของสารประกอบเชิงซ้อนได้



จากสมการของเนินสต์

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \dots \dots (9.7)$$

ให้ X คือ complexing agent ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ox ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตรเป็น Ox X_p



นั่นคือ

$$K = \frac{[\text{Ox X}_p]}{[\text{Ox}][\text{X}]^p} \quad \dots \dots (9.8)$$

แทนค่า Ox ในสมการ (9.8) ลงใน (9.7)

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox X}_p]}{K[\text{X}]^p[\text{Red}]} \quad \dots \dots (9.9)$$

จากความหมายของ $E_{1/2}$ ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อ [Ox] ถูกรีดิวซ์ไปได้ครึ่งหนึ่ง

$$[Ox] = [Red]$$

แทนค่าลงในสมการ (9.7) จะได้ว่า

$$E_{1/2} \text{ (simple ion)} = E^{\circ} \quad \dots \dots (9.10)$$

เมื่อ Ox X_p ถูกรีดิวซ์ แสดงว่า $E_{1/2}$ คือศักย์ไฟฟ้า ณ จุดที่ $[Ox] = [Red]$

แทนค่าลงใน (9.9)

$$E_{1/2} \text{ (complex ion)} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{K[X]^p} \quad \dots \dots (9.11)$$

(9.10) - (9.11)

$$E_{1/2} \text{ (simple ion)} - E_{1/2} \text{ (complex ion)} = \frac{0.059}{n} \log K[X]^p \quad \dots \dots (9.12)$$

ในการทำการทดลองให้ทำโพลารแกรมของสารละลายของไอออนของโลหะเพียงอย่างเดียวเพื่อหาค่า $E_{1/2}$ จากนั้นใช้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความเข้มข้นของไอออนของโลหะคงที่แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ complexing agent โดยความเข้มข้นของ complexing agent ที่ใช้ต้องมากพอที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้หมด (เช่นความเข้มข้นของ X มีค่า เป็น 20 เท่าของไอออนของโลหะหรือมากกว่า) โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ X แล้วทำการทดลองเพื่อสร้างโพลารแกรมเพื่อหาค่า $E_{1/2}$ ของ Complex ion เมื่อสร้างกราฟระหว่างค่า $E_{1/2}$ ของ complex ion กับค่า $\log [X]$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรง (ตามสมการที่ (9.11)) โดยมี slope เท่ากับ $\frac{0.059}{n}$ จาก slope ที่ได้สามารถคำนวณหาค่า p ได้ เมื่อทราบค่า $E_{1/2}$ ของ simple ion และ complex ion ที่มีความเข้มข้นของ complexing agent เท่ากับ X แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ (9.12) ก็สามารถคำนวณหาค่า K_f ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 9.1

สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลาย $K_2 C_2 O_4$ เข้มข้น 1.0 M จำนวน 100 มล. (ถูกทำให้สะเทินด้วย KOH โดยใช้อินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน)
- $Pb(NO_3)_2$ เข้มข้น 0.020 M จำนวน 100 มล.
- KNO_3 เข้มข้น 1.0 M

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อหาค่าว่าสารประกอบเชิงซ้อนของ $Pb(C_2 O_4)_p$ มีสูตรอย่างไร
2. เพื่อหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $Pb(C_2 O_4)_p$

วิธีทดลอง

1. ปิเปตสารละลาย $Pb(NO_3)_2$ จำนวน 2 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. จำนวน 5 ใบ
2. ในแต่ละขวดวัดปริมาตรข้อ (1) เติมสารละลายต่าง ๆ ดังนี้

<u>ขวดวัดปริมาตร</u>	<u>สารละลายที่เติม</u>
1	10 มล. ของ 1.0 M KNO_3
2	10 มล. ของ 1.0 M $K_2 C_2 O_4$
3	20 มล. ของ 1.0 M $K_2 C_2 O_4$
4	40 มล. ของ 1.0 M $K_2 C_2 O_4$
5	80 มล. ของ 1.0 M $K_2 C_2 O_4$

เจือจางสารละลายแต่ละขวดให้มีปริมาตร 100 มล. ด้วยน้ำกลั่นแล้วเขย่าแรง ๆ (ถ้ามีตะกอนเกิดขึ้นควรปรึกษากับอาจารย์ผู้ควบคุม)

3. ก่อนลงมือใช้เครื่องมือต้องให้อาจารย์ผู้ควบคุม อธิบายและสาธิตวิธีใช้อุปกรณ์ การทดลอง

4. เทสารละลายแต่ละขวดลงในโพลารोगราฟิเคเซลล์ ผ่านภาชนะในโตรเจน 3 - 5 นาที เพื่อไล่ก๊าซออกซิเจนที่อยู่ในสารละลาย

5. บันทึกโพลารोगรามในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 โวลต์ เมื่อใช้ S.C.E. เป็นขั้วอ้างอิง การเริ่มต้นต้องทำให้ได้ถูกต้อง โพลารोगรามต้องเริ่มที่ -0.2 โวลต์พอดีจึงจะทำให้ค่า $E_{1/2}$ ที่ได้จากโพลารोगรามเป็นค่าที่ถูกต้องซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นมากเพราะค่า $E_{1/2}$ นี้จะเกี่ยวข้องในการ คำนวณ

6. ทำการทดลองจนได้โพลารोगรามของสารละลายทั้งหมด

การวิเคราะห์ข้อมูล

1. นำค่า $E_{1/2}$ ที่อ่านได้จากโพลารोगรามของสารละลายขวดที่ 2 - 5 มาเขียนกราฟกับ ค่า $\log [C_2 O_4^{2-}]$ แล้วคำนวณหาค่า P จาก slope

$$\text{slope} = \frac{0.059}{n} P$$

2. จากกราฟที่ได้ในข้อ (1) ให้หาว่าที่ความเข้มข้นของ $[C_2 O_4^{2-}]$ เท่ากับ 1.0M จะมีค่า $E_{1/2}$ (complex ion) เท่ากับเท่าใด

3. จากโพลารोगรามของสารละลายขวดที่ 1 หาค่า $E_{1/2}$ (simple ion) และแทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ 9.12 เพื่อหาค่า K_f

$$E_{1/2}(\text{simple ion}) - E_{1/2}(\text{complex ion}) = \frac{0.059}{n} \log K_f (x=1.0 M)$$

ข้อควรปฏิบัติ

เมื่อเสร็จการทดลองให้เทปรอทจากเซลล์ลงในบีกเกอร์ที่เตรียมไว้ให้ห้ามเททิ้งลงในอ่างน้ำ ทิ้งเป็นอันตราย เพราะปรอทเป็นโลหะที่ระเหยได้ และไอของปรอทเป็นพิษจึงควรระมัดระวังในการใช้เป็นพิเศษ

- การทดลองที่ 9.3 การหาปริมาณของแคดเมียมและโคบอลต์ในสารละลายผสมโดยวิธีโพลารोगราฟี่

จุดประสงค์ของการทดลอง

1. ศึกษาวิธีใช้เครื่องมือโพลารोगราฟี่หือ Sargent-Welch Polarography รุ่น XVI
2. ศึกษาโพลารोगรามของสารละลายอีเลคโตรไลต์
3. ศึกษาผลของออกซิเจนที่มีต่อโพลารोगรามของสารละลายอีเลคโตรไลต์
4. หาปริมาณของแคดเมียมและโคบอลต์ในสารละลายผสม

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. Dropping Mercury electrode
2. Electrolytic cell
3. เครื่องโพลารोगราฟี่ของ Sargent-Welch รุ่น XVI
4. ขวดวัดปริมาตร
5. บีเปต

สารเคมีที่ต้องใช้ในการทดลอง

1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
2. CdCl_2
3. KCl
4. gelatin
5. Mercury

วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลายต่อไปนี้
 - 1.1 0.002 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ บีเปตสารละลายของ 0.02 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (ที่เตรียมไว้ให้) มา 2.5 มล. แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 25.0 มล. ในขวดวัดปริมาตร
 - 1.2 0.002 M CdCl_2 บีเปตสารละลายของ 0.02 M CdCl_2 มา 2.5 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 25.0 มล. ในขวดวัดปริมาตร
2. เตรียมอีเลคโตรไลต์ติกเซลล์ โดยนำเซลล์ที่บรรจุปรอทอยู่แล้วนั้นไปล้างด้วยน้ำกลั่นโดยฉีดน้ำกลั่นไปรอบ ๆ ภายในเซลล์ แล้วค่อย ๆ ดูดเอาน้ำล้างออกจนเกือบหมดโดยใช้หลอดหยด (Dropper) ทำความสะอาดซ้ำอีกโดยฉีดน้ำกลั่นรอบ ๆ ภายในเซลล์

และใช้หลอดหยดดูดทั้งอีกเช่นเดียวกัน (สำหรับตอน 2 นี้ นักศึกษาจะต้องทำทุกครั้งเมื่อต้องการจะเปลี่ยนสารละลายใหม่)

3. เติมสารละลาย 1 M KCl ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25.0 มล. ประมาณ $\frac{3}{4}$ หยด 0.2% เจลาติน⁽¹⁾ ลงไป 1 หยด และปรับให้สารละลายถึงขีดโดยใช้ 1 M KCl ผสมสารละลายให้เข้ากันดี และถ่ายลงสู่อิเล็กโตรไลติกเซลล์ ที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว จุ่ม dropping mercury electrode ลงไปในเซลล์ปรับระดับของ Mercury pool ให้อยู่ในระดับที่สูงพอควร พร้อมทั้งตรวจดูว่ามีปรอทหยดลงมาจากปลายของ dropping mercury electrode หรือไม่ ต่อวงจรของเครื่องให้เรียบร้อยพร้อมที่จะทำงานได้

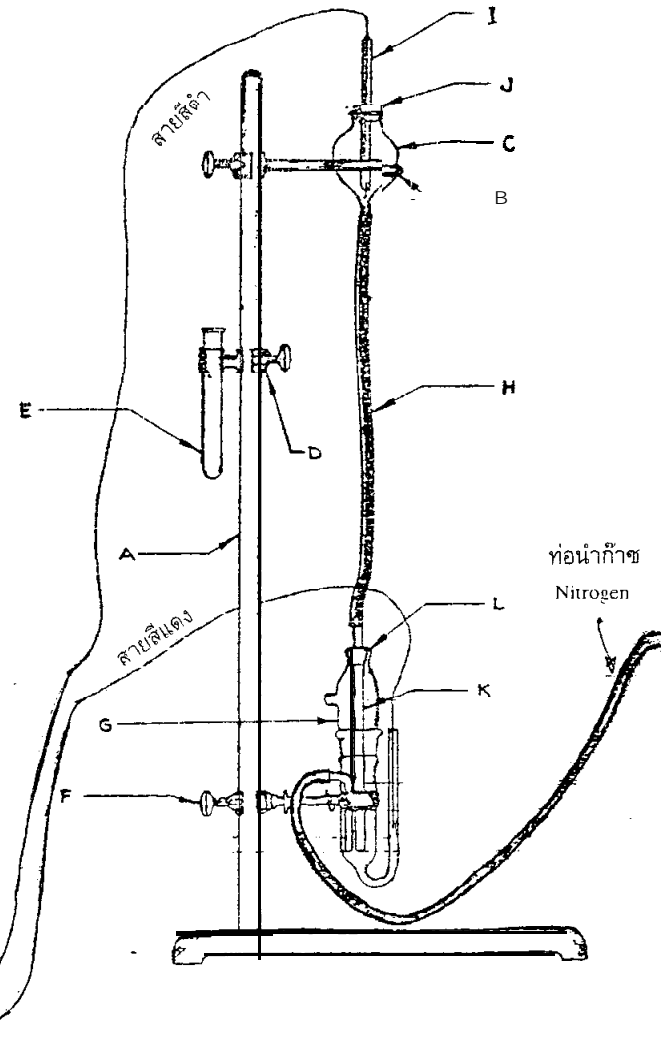
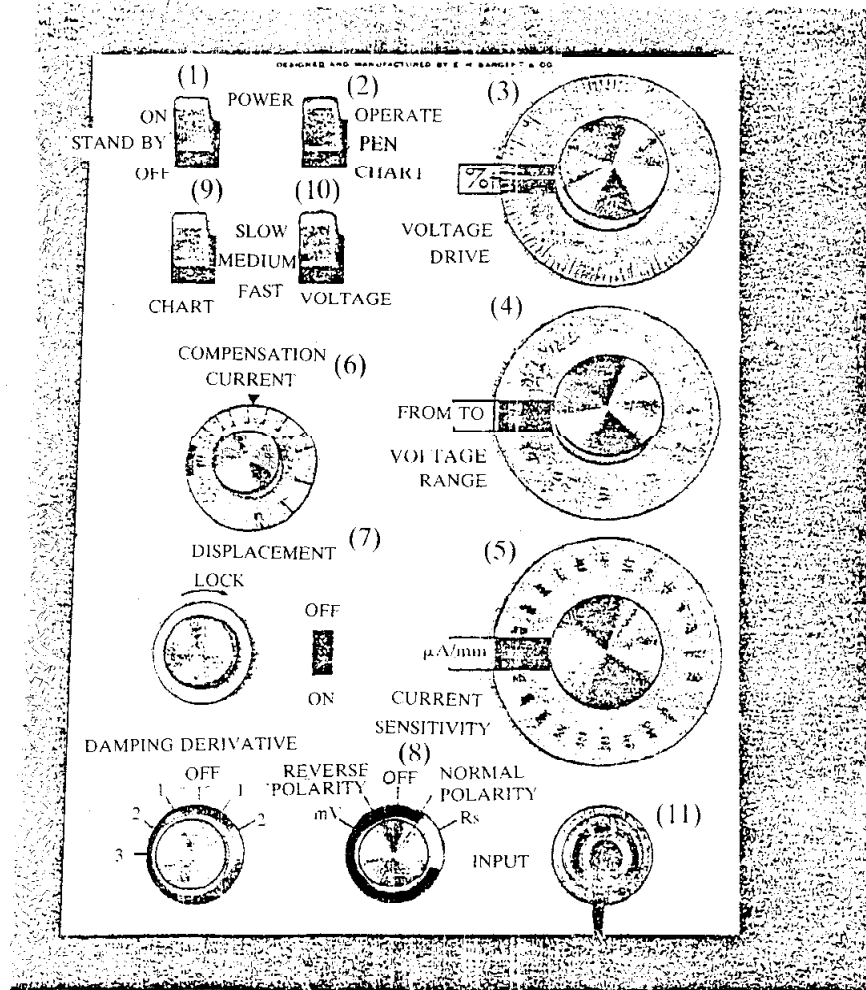
4. เสียบปลั๊กและเปิดสวิทช์บนเครื่องมาที่ Stand By (ไฟจะติดและเครื่องพร้อมที่จะทำงาน) ให้ดูรูปที่ 9.5 ประกอบ ปรับปุ่ม (2) มาอยู่ที่ Pen, ปุ่ม voltage drive (3) มาอยู่ที่ 0% ปุ่ม voltage range (4) มาอยู่ที่ (0)–(– 2) โวลต์ ปุ่ม current sensitivity (5) มาอยู่ที่ 0.040 $\mu\text{A}/\text{mm}$ ปุ่ม compensation current (6) อยู่ที่ 0.7, ปรับสวิทช์ของ displacement (7) มาที่ on เลื่อนปุ่ม Damping derivative (12) มาที่ OFF ปรับปุ่มที่ (8) มาที่ Normal Polarity ปรับปุ่มที่ (9) และ (10) มายัง slow

5. นับจำนวนหยดที่หยดปรอทหลุดออกจากปลายของ dropping mercury electrode ลงไปในสารละลายของ 1 M KCl ต่อ 10 วินาที ทำซ้ำอีก 2 ครั้ง และหาค่าเฉลี่ยโดยคำนวณออกมาในหน่วย หยด/วินาที

6. เลื่อนปุ่มที่ 1 ไปที่ on และปรับปลายปากกาบนเครื่องบันทึกให้เรียบร้อย พร้อมทั้งปรับ base line ให้เหมาะสมโดยใช้ปุ่ม (7) โดยคลาย lock เสียก่อน เมื่อปรับเส้นฐานได้ที่แล้ว ให้ lock ตามเดิม (ลองหมุนปุ่มที่ (3) ไปเรื่อย ๆ จาก 0–100% สังเกตดูว่าการเคลื่อนที่ของปากกาได้โพลาริแกรมบนกระดาษบันทึกดีหรือยัง ถ้าไม่เหมาะสมให้ปรับปุ่มที่ (5) และ (6) จนกระทั่งได้โพลาริแกรมบนกระดาษอย่างเหมาะสม หมุนปุ่มที่ (2) มายัง operate ปากกาจะเริ่มเคลื่อนที่และบันทึกโพลาริแกรมของสารละลายที่ศึกษา

นักศึกษาจะสังเกตเห็นว่าปุ่มที่ 3 จะค่อย ๆ เคลื่อนที่ในอัตราเร็ว 10% ต่อนาที และกระดาษของเครื่องบันทึกจะมีอัตราเร็วการเคลื่อนที่ 1 นิ้วต่อนาที เมื่อปุ่มที่ 3 เคลื่อนมาถึง 100% ให้หมุนปุ่ม 2 กลับมายังตำแหน่ง pen ทันที ยกปากกาขึ้น

(1) สารละลาย 0.2% (น้ำหนัก/ปริมาตร) เตรียมโดยชั่งเจลาตินหนัก 0.20 กรัม ละลายในน้ำกลั่นที่ร้อนจนละลายหมด ตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เย็นเท่าอุณหภูมิห้อง ถ่ายสารละลายสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด (ควรเก็บสารละลายนี้ไว้ในตู้เย็นเมื่อทำการทดลองเสร็จ)



รูปที่ 9.5 เครื่องโพลาร์กราฟี Sargent-Welch รุ่น XVI

7. ผ่านก๊าซไนโตรเจนจากถังบรรจุลงไปในสารละลายในอัตราความเร็วที่เหมาะสม นานประมาณ 10 นาที พร้อมกับบันทึกโพลารแกรมของสารละลายบนกระดาษช่วงเดียวกับที่บันทึกโพลารแกรมที่ได้ในข้อ 6 โดยให้จุดเริ่มต้นอยู่ที่เดียวกัน แล้วทำความสะอาดเซลล์เช่นเดียวกับข้อ 2

8. ปิเปตสารละลายของ 0.0020 M CdCl_2 มา 2.0 มล. ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มล. หยด 0.2% เจลาตินลงไป 3 หยด เติม 1 M KCl ลงไปจนถึงขีด ผสมสารละลายให้เข้ากัน แล้วถ่ายสารละลายนี้ลงสู่เซลล์ที่ทำความสะอาดแล้ว ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายประมาณ 10 นาที และบันทึกโพลารแกรมออกมาบนกระดาษช่วงเดียวกับที่ทดลองข้อ 6 และ 7

9. ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 8 แต่ใช้ 2.0 มล. ของ 0.002 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ แทน

10. ปิเปตสารละลายผสมของแคดเมียมและโคบอลต์ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มล. จำนวน 5 มล. หยด 0.2% เจลาติน 5 หยด และเติม 1 M KCl ลงไปจนถึงขีด ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารละลายนาน 10 นาที บันทึกโพลารแกรม (อาจทำในกระดาษช่วงเดียวกันกับช่วงแรก ๆ ถ้ายังมีที่ว่างเหลืออยู่)

11. หลังจากทำการทดลองเสร็จแล้วให้ปรับปุ่ม (1) มายัง off ปุ่ม (3) มาที่ 0% ปุ่ม (4), (5), (6), (7) และ (8) มาที่ off แล้วถอดปุ่ม (11) ออกจากเครื่อง ทำความสะอาดเซลล์; dropping mercury electrode และขั้ว Anode พร้อมทั้งเลื่อน mercury pool มาที่ยังระดับเดิม และนำ dropping mercury electrode เก็บในหลอดเก็บ คลุมเครื่องให้เรียบร้อย

การวิเคราะห์ข้อมูล

1. เปรียบเทียบโพลารแกรมที่ได้จากการทดลองข้อ 6 และ 7 และอธิบายว่าเหตุใดโพลารแกรมที่ได้จึงต่างกัน

2. จากการทดลองข้อ 8 และ 9 ให้วัดค่า i_d จากโพลารแกรมของแคดเมียมและโคบอลต์ แล้วคำนวณหาค่าคงที่ K จากสมการ Ilkovic

$$i_d = KC$$

เมื่อ

i_d = กระแสจากการแพร่ (ไมโครแอมแปร์)

K = $607 \text{ nD}^{1/2} \text{m}^{3/4} \text{t}^{1/4}$ (ค่าคงที่)

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (มิลลิโมลาร์)

3. จากการทดลองข้อ 10 ให้หาค่า i_d ของแคดเมียมและโคบอลต์จากโพลารแกรม และคำนวณหาความเข้มข้นของไอออนทั้งสองในสารละลายผสมจากสูตร $i_d = KC$ เมื่อทราบค่า K ของไอออนทั้งสองแล้วจากการคำนวณในข้อ 2

คำถาม

1. ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ($E_{1/2}$) ของ Cd^{2+} และ Co^{2+} มีค่าแตกต่างกันอย่างไร
2. เวลาที่ปรอทหลุดออกจากขั้วซีบอกมีผลอย่างไรบ้างต่อโพลารแกรมที่ศึกษา
3. 0.2% gelatin ทำหน้าที่อย่างไร
4. Mercury pool ทำหน้าที่เป็นขั้วอะไร จะใช้ขั้วชนิดอื่นแทนได้หรือไม่
5. ก๊าซไนโตรเจนทำหน้าที่อะไร
6. ปริมาณของโคบอลต์และแคดเมียมที่คำนวณหาได้โดยเทคนิคนี้ได้ผลถูกต้องดีหรือไม่