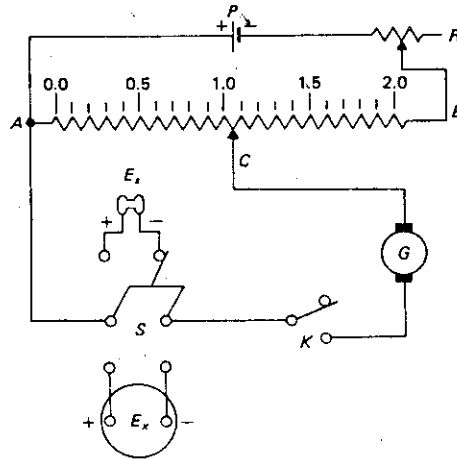


บทที่ 2

วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric Method)

เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของกัลวานิกเซลล์ขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของไอออนที่ไวต่อขั้วที่มีอยู่ในสารละลาย ดังนั้น การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารได้ ถ้าขั้วหนึ่งของเซลล์ที่นำมาใช้เป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ขั้วนั้นเรียกว่า ขั้วชี้บอก (Indicator electrode) หรือ ขั้วทำงาน (Working electrode) ส่วนอีกขั้วหนึ่ง ที่ถูกนำมาใช้ต้องเป็นขั้วที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เรียกว่า ขั้วอ้างอิง (reference electrode) นั่นคือ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้จะแปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอก หรือ ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ถ้าการวิเคราะห์กระทำโดยใช้โวลมิเตอร์ต่อเข้ากับวงจรไฟฟ้าของกัลวานิกเซลล์ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโดยตรงจะให้ผลไม่ถูกต้องนัก เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้มีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา ทั้งนี้ เพราะความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ในสารละลายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการให้และรับอิเล็กตรอนในกัลวานิกเซลล์ ดังนั้น การใช้โวลมิเตอร์แบบธรรมดาจึงไม่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ต้องการวิเคราะห์โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า โปเทนชิโอมิเตอร์ (Potentiometer) วงจรไฟฟ้าของเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.1 หลักในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าทำได้โดยอาศัยเซลล์มาตรฐานที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าแล้วต่อเข้าวงจรของเครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ และปรับความต้านทานจนไม่มีกระแสไหลในวงจร จะได้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐานสัมพันธ์กับความยาวของลวดต้านทาน ครั้นเมื่อต่อเซลล์ตัวอย่างเข้ากับวงจร

ของเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์บ้าง และปรับความต้านทานจนไม่มีกระแสไหลในวงจรอีก จะได้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่างสัมพันธ์กับความยาวของลวดต้านทานเช่นกัน จากค่าความยาวของลวดต้านทานที่วัดได้ทั้ง 2 ค่า และค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มาตรฐาน จะทำให้สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่างได้



รูปที่ 2.1 แผนภาพวงจรไฟฟ้าของเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์

ตามรูป P คือ แบตเตอรี่ที่ต่อเชื่อมกับความต้านทาน AB ที่สามารถปรับค่าได้ตามตำแหน่งต่าง ๆ ที่ C นั่นคือ ความต้านทาน R_{AC} ที่เกิดขึ้นจะแปรผันโดยตรงกับความยาว AC จากจุด C ต่อเชื่อมกับกัลวานอมิเตอร์ (G) และมี K เป็นสวิตช์ที่ทำให้ครบวงจร E_s และ E_t คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า (Unknown cell) และ เซลล์มาตรฐาน (Standard cell) ตามลำดับ

หลักการทํางานของเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ คือ เมื่อกระแส I ผ่านออกจากแบตเตอรี่ P มายังลวดความต้านทาน AB จะเกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นที่ลวดความต้านทาน AB คือ

$$E_{AB} = IR_{AB} \quad \dots\dots (2.1)$$

ความต้านทาน R_{AB} จะแปรผันโดยตรงกับความยาว AB

นั่นคือ $R_{AB} = kAB \quad \dots\dots (2.2)$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ที่คูณกับความยาวแล้วมีค่าเท่ากับความต้านทาน แทนสมการ (2.2) ลงใน (2.1)

$$E_{AB} = kIAB \quad \dots\dots (2.3)$$

ถ้าปรับความต้านทานของ AB มาอยู่ที่ C ในทำนองเดียวกัน จะได้

$$E_{AC} = IR_{AC} = kIAC \quad \dots\dots (2.4)$$

สมการ (2.4) หาดด้วยสมการ (2.3) จะได้

$$E_{AC} = E_{AB} \cdot \frac{AC}{AB} \quad \dots\dots (2.5)$$

เมื่อปิดวงจรที่ K ถ้า E_{AC} มีค่ามากกว่า E_x หรือ E , อิเล็กตรอนจะไหลจากขวามือไปซ้ายมือ แต่ถ้า E_{AC} น้อยกว่าอิเล็กตรอนจะไหลในทางตรงกันข้าม ถ้า E_{AC} มีค่าเท่ากับ E_x หรือ E , จะไม่มีกระแสไหลภายในวงจร (เข็มกัลวานอมิเตอร์ชี้ที่ศูนย์) ดังนั้น ถ้าต่อวงจรกับ E , แล้วเลื่อน AC จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ จะได้

$$E_x = E_{AC_s} \quad \dots\dots (2.6)$$

แทนค่า สมการ (2.5) ลงในสมการ (2.6)

$$E_x = E_{AC_s} = E_{AB} \frac{AC_s}{AB} \quad \dots\dots (2.7)$$

และถ้าต่อวงจรกับ E_x , แล้วเลื่อน AC จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ จะได้

$$E_x = E_{AC_x} \quad \dots\dots (2.8)$$

แทนค่า สมการ (2.5) ลงในสมการ (2.8)

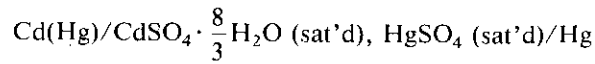
$$E_x = E_{AC_x} = E_{AB} \frac{AC_x}{AB} \quad \dots\dots (2.9)$$

สมการที่ (2.9) หาดด้วยสมการ (2.7) จะได้

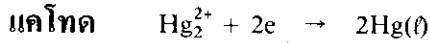
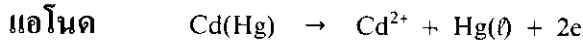
$$E_x = E_s \frac{AC_x}{AC_s} \quad \dots\dots (2.10)$$

เมื่อวัดค่าความยาวของ AC ที่ทำให้ไม่มีกระแสไหลในวงจร เมื่อต่อวงจรกับ $E_x (AC_x)$ กับเมื่อต่อวงจรกับ $E_s (AC_s)$ จะทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้า E_x ได้ตามสมการ (2.10) ค่า E_s เป็นค่าที่ทราบอยู่แล้วเนื่องจากเป็นเซลล์มาตรฐาน

เซลล์มาตรฐานที่ใช้กันมากที่สุด คือ เวสตันเซลล์ (Standard Weston Cell) ซึ่งมี ส่วนประกอบดังนี้



ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์นี้มีค่าเท่ากับ 1.0183 โวลต์ ที่ 25°C

เพื่อความสะดวกในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่าง สเกลของความยาว AB ควรวัดขนาดได้สัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้า ทำได้โดยแคลิเบรท (calibrate) จากเซลล์มาตรฐาน คือ เมื่อเริ่มต้นทราบค่า E_x มีค่าเท่ากับ 1.0183 โวลต์ ดังนั้น ควรตั้งความยาวของ AC_x ให้อ่านได้ 1.0183 หน่วย แล้วปรับความต้านทาน R (ดูรูปที่ 2.1) จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลในวงจร เมื่อนำเซลล์ตัวอย่างมาต่อให้ครบวงจรแทน E_x แล้วปรับความยาว AC จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ ค่าความยาวของ AC_x ที่อ่านได้ก็คือศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่างนั่นเอง

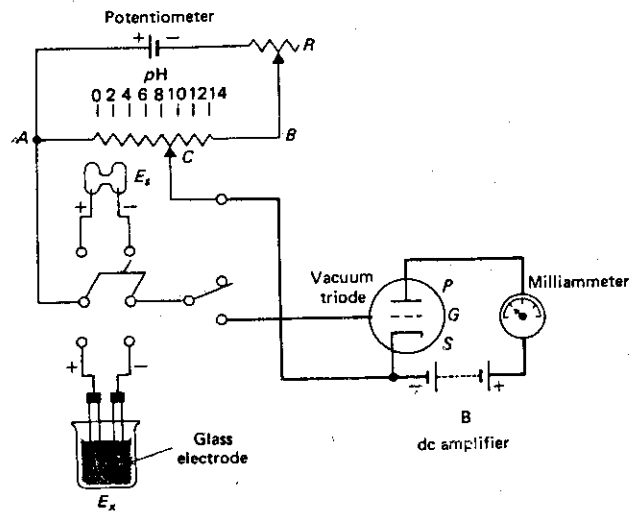
ความถูกต้องของการวัดศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ขึ้นอยู่กับความคงที่ในการให้กระแสของแบตเตอรี่ P และความยาว AB ที่จะทำให้วัดค่า AC ได้ถูกต้องหรือไม่ ความแน่นอนของเครื่องมือขึ้นอยู่กับความไวของกัลวานอมิเตอร์ ในการอ่านค่ากระแสและความต้านทานของวงจร เช่น สมมติว่ากัลวานอมิเตอร์และเซลล์มีความต้านทานรวมกัน 1,000 โอห์ม และความสามารถในการอ่านค่าของกัลวานอมิเตอร์มีค่าถึง $1\mu\text{A}(10^{-6}\text{ A})$ แสดงว่า ความต่างศักย์ที่สามารถวัดได้จะมีขนาดเพียง $10^{-6} \times 1000 = 10^{-3}$ โวลต์ หรือ 1 มิลลิโวลต์ นั่นคือ เครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์สามารถวัดค่าได้แน่นอนถึง 1 มิลลิโวลต์ และถ้าใช้กัลวานอมิเตอร์ที่สามารถอ่านค่าได้ละเอียดถึง 10^{-7} A เครื่องมือจะสามารถวัดค่าได้แน่นอนถึง 0.1 มิลลิโวลต์

เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์แบบที่กล่าวมาข้างต้นเป็นแบบธรรมดา สามารถสร้างขึ้นได้อย่างง่าย ๆ เหมาะสำหรับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่มีความต้านทานน้อยกว่า 10,000 โอห์ม ซึ่งไม่เหมาะสำหรับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ใช้ขั้วเมมเบรน เพราะ

เซลล์ชนิดนี้มีความต้านทานสูงมากในช่วง 50 ถึง 500 เมกะโอห์ม ถ้าต้องการให้ความแน่นอนของศักย์ไฟฟ้าอ่านได้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิโวลต์ กระแสที่ใช้ในวงจรต้องมีค่าเพียง 2×10^{-12} ถึง 2×10^{-13} A ซึ่งปริมาณกระแสที่น้อยมากขนาดนี้ แม้ว่าจะใช้เครื่องมือก็ลวานอมิเตอร์ชนิดพิเศษก็ไม่สามารถวัดค่าได้ ดังนั้น ต้องมีวงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ทำหน้าที่เป็นตัวขยายกระแสให้สูงขึ้น วงจรไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์สำหรับขยายกระแสได้ถูกพัฒนาจนกระทั่งสามารถใช้วัดกระแสที่มีค่าน้อยมาก ๆ เนื่องจากใช้เซลล์ที่มีความต้านทานสูง ๆ ได้ เช่น ใช้ขั้วกลาสเมมเบรนในการประกอบเซลล์เพื่อวัดค่า pH ของสารละลาย เครื่องมือนี้จึงมีชื่อเรียกเฉพาะว่า **พีเอชมิเตอร์ (pH meter)** สเกลที่ใช้อ่านค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ถูกแคลิเบรทให้อ่านเป็นค่า pH ได้โดยตรง เพราะ pH 1 หน่วย มีค่าเท่ากับ 59 มิลลิโวลต์ที่ 25°C (พิจารณาได้จากสมการที่ 2.45)

วงจรไฟฟ้าของเครื่องพีเอชมิเตอร์อย่างง่าย ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 ส่วนขยายกระแสให้แก่แอมมิเตอร์ คือ หลอดสูญญากาศ (Vacuum tube) ชนิด single triode หลอดไตรโอดตามที่แสดงในรูปที่ 2.2 ประกอบด้วยขั้ว 3 ชนิด คือ เฟลต P, กริด G และขั้วแคโทดที่ร้อน S เมื่อแคโทด S ถูกทำให้เป็นลบ เมื่อเทียบกับ เฟลต P โดยแบตเตอรี่ B (45 ถึง 90 โวลต์) อิเล็กตรอนจาก S จะถูกส่งต่อไปยังกริด G และ เฟลต P ขนาดของกระแสที่เกิดขึ้นนั้นจะมีค่ามากน้อยอย่างไรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแคโทด ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่แคโทดและที่สำคัญที่สุดคือ ความต่างศักย์ระหว่างกริดกับแคโทด นั่นคือ ความสามารถในการขยายกระแสของหลอดสูญญากาศจะขึ้นอยู่กับสภาวะที่เหมาะสมของหลอด (optimum conditions) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเพียงเล็กน้อยที่กริด จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสจากแคโทดไปยัง เฟลต ได้อย่างมาก ดังนี้ คือ ถ้ากริดถูกทำให้มีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น อิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดจะถูกผลัก การไหลของกระแสจะลดลง ในทางกลับกันถ้ากริดเป็นลบน้อยลง กระแสจะเกิดมากขึ้น ในการวัดค่า pH ของสารละลาย ต้องมีการตรวจสอบมิเตอร์ให้อ่านค่าได้ถูกต้อง โดยใช้สารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ เรียกว่า การ Standardize เครื่องมือเมื่อนำสารละลายบัฟเฟอร์มาประกอบเป็นเซลล์ คือ E_s ให้ปรับความยาว AC ให้อ่านค่าได้เท่ากับค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ จากนั้นปรับศักย์ไฟฟ้าของกริดจนกระทั่งไม่มีกระแสไหลในกัลวานอมิเตอร์ ถ้าต้องการให้ค่าที่อ่านได้ถูกต้องและแน่นอนยิ่งขึ้น ควรใช้สารละลายบัฟเฟอร์อีกชนิดหนึ่ง Standardize เครื่องมือโดยเมื่อประกอบเป็นเซลล์แล้วปรับความยาว AC

ให้อ่านค่าได้เท่ากับค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์นั้น ถ้าปรากฏว่า เข็มกัลวานอมิเตอร์ ไม่ชี้ที่ 0 ต้องปรับความต้านทาน R จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลในกัลวานอมิเตอร์ ในการวิเคราะห์ถ้าเป็นการวัดอย่างหยาบ ๆ สามารถใช้การ standardize เพียงครั้งเดียวก็พอ เมื่อนำสารละลายตัวอย่างมาประกอบเป็นเซลล์ E_x เพื่อวัดค่า pH จะพบว่า ความยาว AC ที่อ่านได้เมื่อทำให้ไม่มีกระแสไหลในกัลวานอมิเตอร์ ก็คือค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง นั้น นั่นเอง



รูปที่ 2.2 วงจรไฟฟ้าของเครื่องพีเอชมิเตอร์ (A potentiometer with a simple dc amplifier for null detection)

เครื่องพีเอชมิเตอร์ตามรูปที่ 2.2 เป็นแบบที่ต้องแคลิเบรท หรือ Standardize เครื่องด้วยสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ถึง 2 ครั้ง พบว่าจะมีเครื่องพีเอชมิเตอร์ที่ใช้วงจรอิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถอ่านค่า pH ได้โดยตรง พีเอชมิเตอร์ชนิดนี้มีวงจรไฟฟ้าส่วนขยายเช่นเดียวกับแบบแรกตามที่อยู่ทางด้านขวามือของรูปที่ 2.2 เมื่อสัญญาณของกระแสออกจากเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยขั้วแก้วและขั้วคาโลเมล จะเข้าสู่ส่วนขยาย คือ กริดและแคโทดโดยตรง แล้วส่งต่อไปยังมิเตอร์ ซึ่งเท่ากับมีผลทำให้มิเตอร์รับสัญญาณโดยตรงจากเซลล์ ดังนั้น ถ้าทำการแคลิเบรทมิเตอร์ให้สามารถอ่านเป็นค่า pH ได้ ก็จะทำให้การวัด pH ของสารละลายทำได้โดยตรง โดยไม่ต้องมีการ standardize เพราะว่าการไหลของกระแสระหว่างกริดและแคโทดมีความต้านทานสูง ดังนั้น กระแสที่ได้จากเซลล์ไม่ควรน้อยจนเกินไป กระแส

สามารถมีปริมาณน้อยได้ถึง $\sim 5 \times 10^{-11}$ แอมแปร์ โดยทั่วไปเครื่องพีเอซมิเตอร์แบบนี้ไม่เหมาะสำหรับการวัดค่า pH ที่ต้องการความถูกต้องสูง ๆ เพราะวงจรไฟฟ้าแบบนี้ไม่เสถียรเท่าที่ควร ถ้าต้องการให้อ่านค่า pH ได้ถูกต้องและเสถียรมาก ๆ และค่าที่อ่านได้มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง เครื่องมือต้องมีวงจรไฟฟ้าเพิ่มเติม โดยใช้หลักของ inverse feedback หรือ negative feedback เพื่อทำให้เข้าใจหลักการของ negative feedback เราต้องพิจารณาความประพฤติของส่วนขยายก่อนดังนี้ ในช่วงศักย์ไฟฟ้าจำนวนน้อย ๆ ปริมาณศักย์ไฟฟ้าที่ได้ออกมา (out put) ต้องแปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

$$E_o = nE_{in} \quad \dots\dots (2.11)$$

- E_o = ศักย์ไฟฟ้าที่ได้ออกมา (output voltage)
- E_{in} = ศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไป (input voltage)
- n = ค่าคงที่ที่เรียกว่า แפקเตอร์ส่วนขยาย (amplifier factor)

แผนภาพของวงจรไฟฟ้า negative feedback แสดงในรูปที่ 2.3 กระแส i ผ่านความต้านทานและมิลลิแอมมิเตอร์ที่ได้แคลิเบรทเป็นหน่วย pH แล้ว ถ้าให้ R คือ ความต้านทานรวมทั้งของวงจร input และ output ซึ่งมีผลทำให้เกิดศักย์ไฟฟาลดลง ($E = IR$) ที่มีทิศทางตรงกันข้ามกับศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์ (glass-calomel electrode system) ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปในส่วนขยาย (E_{in}) จะมีค่าดังนี้

$$E_{in} = E_s - E \quad \dots\dots (2.12)$$

E_s คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

ขนาดของศักย์ไฟฟ้า E ขึ้นอยู่กับค่าความต้านทาน R ซึ่งจะสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ออกมา (E_o) ดังนี้

$$\begin{aligned} E &= \frac{RE_o}{R + R_o} && \left(\text{ให้ } \beta = \frac{R}{R + R_o} \right) \\ &= \beta E_o && \dots\dots (2.13) \end{aligned}$$

R_o คือ ความต้านทานของแอมมิเตอร์รวมกับความต้านทานต่าง ๆ ในวงจร

แทนสมการ 2.13 ลงใน 2.12

$$E_{in} = E_s - \beta E_o \quad \dots\dots (2.14)$$

แทนสมการ 2.11 ลงใน 2.14

$$\frac{E_0}{n} = E_s - \beta E_0$$

$$\frac{E_0}{n} + \beta E_0 = E_s$$

$$E_0 = \frac{nE_s}{1 + \beta n} \quad \dots\dots (2.15)$$

ถ้าพยายามจัดให้ได้เงื่อนไข $\beta n \gg 1$ ดังนั้น

$$E_0 = \frac{E_s}{\beta} \quad \dots\dots (2.16)$$

เนื่องจากกระแส i ที่สามารถอ่านได้จากแอมมิเตอร์จะแปรผันกับ E_0 ดังนี้

$$i = \frac{E_0}{R + R_0} \quad \dots\dots (2.17)$$

แทนค่า สมการ 2.16 ลงใน 2.17

$$i = \frac{E_s}{\beta} \times \frac{1}{R + R_0}$$

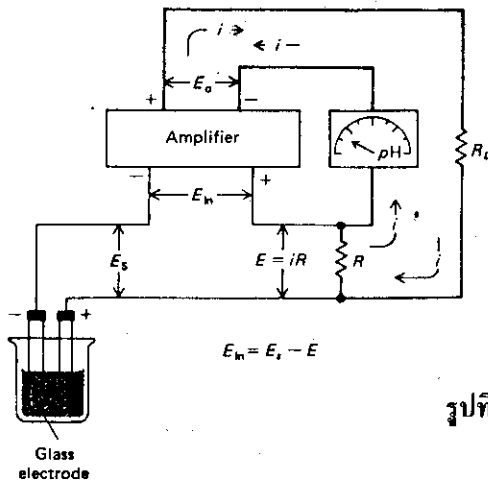
$$E_s = i\beta(R + R_0) \quad \dots\dots (2.18)$$

E_s คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ต้องการวัดค่า ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับค่า pH

ดังนั้น

$$\text{pH} = ki \quad \dots\dots (2.19)$$

k คือ ค่าคงที่ ที่ทำให้ pH สัมพันธ์โดยตรงกับกระแส i

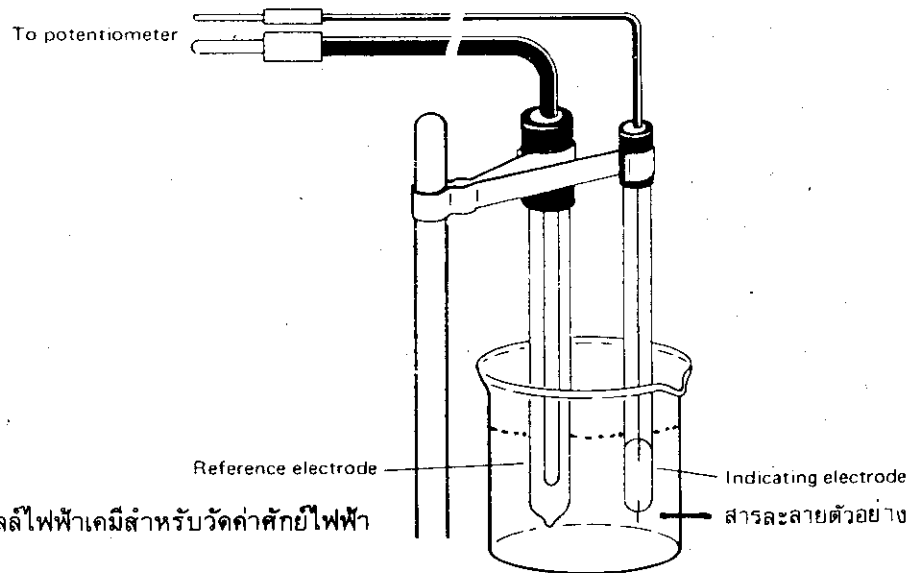


รูปที่ 2.3 Direct reading pH meter with negative feedback

เครื่องพีเอชมิเตอร์ที่กล่าวมาทั้งสองชนิดนี้ เป็นแบบที่ส่วนขยายต้องใช้ไฟ dc ซึ่งเป็นแบบที่สามารถผลิตได้ง่ายและมีราคาถูก แต่ความแน่นอนของการวัด มีค่าเพียง 0.05 ถึง 0.1 หน่วย pH เท่านั้น โดยทั่ว ๆ ไปเครื่องพีเอชมิเตอร์ที่ผลิตขึ้นใช้ ในปัจจุบันสามารถทำให้ส่วนขยายใช้ไฟ ac และทำให้มีความคงตัวสูง ความยุ่งยากในการเปลี่ยนสัญญาณจากเซลล์ที่เป็นไฟ dc ให้เป็นไฟ ac ก่อนเข้าเครื่องขยาย และเมื่อสัญญาณออกจากเครื่องขยายจะต้องเปลี่ยนไฟ ac ให้เป็น dc เพื่อเข้าเครื่องวัดอีกทีหนึ่งนั้น ทำให้ราคาในการผลิตสูงขึ้น แต่การวัดจะสะดวกมากกว่า

การแบ่งชนิดของขั้วชี้บอก

สารละลายที่ต้องการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าหรือ pH ต้องประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยมีขั้ว 2 ชนิด คือ ขั้วชี้บอกซึ่งไวต่อสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์และขั้วอ้างอิงซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ จากนั้น จึงนำขั้วของเซลล์ทั้งสองต่อเข้าเครื่องโพเทนชิโอเมตริกเพื่อวัดค่า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้นั้นขึ้นอยู่กับขั้วชี้บอกและความเข้มข้นของไอออนที่ไวต่อขั้วชี้บอก, ดังนั้น การศึกษาถึงชนิดของขั้วชี้บอกที่นำมาใช้ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของไอออนแต่ละชนิดจึงเป็นเรื่องสำคัญมาก ขั้วชี้บอกที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก แบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ ขั้วชี้บอกที่เป็นแท่งโลหะ และขั้วชี้บอกที่เป็น เมมเบรน



รูปที่ 2.4 เซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้า

1. **ขั้วชี้บอกที่เป็นโลหะ (Metallic Indicator electrode)** โลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผันกลับได้ สามารถนำมาใช้เป็นขั้วชี้บอกได้ ขั้วชี้บอกชนิดนี้สามารถแบ่งได้เป็นอีกหลายแบบตามลักษณะของขั้วและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนี้

แบบที่ 1 ขั้วชนิดนี้ประกอบด้วยแท่งโลหะที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่เป็นไอออนของโลหะนั้น โดยครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดผันกลับได้ระหว่างโลหะกับไอออนของโลหะนั้น เช่น Ag, Cu, Hg, Pb, Zn และ Cd ตัวอย่าง ถ้าต้องการวัดความเข้มข้นของสารละลาย Ag^+ ควรใช้แท่งเงินจุ่มในสารละลายเงินไนเตรต ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



จากสมการของเนินส์ท์

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \quad \dots\dots (2.21)$$

$$= 0.800 + 0.0591 \log [Ag^+] \quad \dots\dots (2.22)$$

เนื่องจาก Ag เป็นของแข็งจึงมีความเข้มข้น = 1 หน่วยแอกติวิตี ในการต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ถ้าต่อโดยให้ขั้วชี้บอกเป็นขั้วแคโทด และขั้วอ้างอิงเป็นขั้วแอโนด จากสมการที่ 1.4 จะได้

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad \dots\dots (2.23)$$

เนื่องจาก E_{ind}^0 , E_{ref} และ E_j มีค่าคงที่

ถ้าให้ $Q = E_{ind}^0 - E_{ref} + E_j$

จะได้ $E_{cell} = Q + 0.0591 \log [Ag^+] \quad \dots\dots (2.24)$

$$pAg = -\log[Ag^+] = \frac{Q - E_{cell}}{0.0591} \quad \dots\dots (2.25)$$

ถ้าการต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีใช้ขั้วชี้บอกเป็นขั้วแอโนด และขั้วอ้างอิงเป็นขั้วแคโทด จากสมการที่ 1.4 จะได้

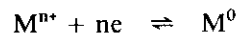
$$E_{cell} = E_{ref} - E_{ind} + E_j \quad \dots\dots (2.26)$$

ถ้าให้ $k = E_{ref} - E_{ind}^0 + E_j$

จะได้ $E_{cell} = k - 0.0591 \log [Ag^+] \quad \dots\dots (2.27)$

$$pAg = -\log[Ag^+] = \frac{E_{cell} - k}{0.0591} \quad \dots\dots (2.27)$$

สามารถพิจารณาศักย์ไฟฟ้าของขั้วช็อกสำหรับโลหะทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



เมื่อใช้ขั้วช็อกเป็นแคโทด จะได้

$$E_{\text{cell}} = Q + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]$$

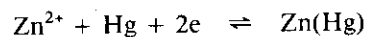
$$pM = -\log[M^{n+}] = \frac{Q - E_{\text{cell}}}{\frac{0.0591}{n}} \quad \dots\dots (2.28)$$

เมื่อใช้ขั้วช็อกเป็นแอโนด จะได้

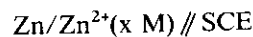
$$E_{\text{cell}} = k - \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}]$$

$$pM = -\log[M^{n+}] = \frac{E_{\text{cell}} - k}{\frac{0.0591}{n}} \quad \dots\dots (2.29)$$

การพิจารณาว่าควรใช้ขั้วใดเป็นขั้วแคโทดหรือแอโนดนั้น พิจารณาได้จากค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว ถ้าขั้วใดมีค่า E เป็นบวกมากกว่าต้องใช้ขั้วนั้นเป็นขั้วแคโทด ขั้วที่นำมาใช้เป็นขั้วช็อกได้ต้องมีคุณสมบัติที่สามารถให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายเดียวกันเท่า ๆ กัน หรือซ้ำ ๆ กันได้ทุกครั้งที่วัด มีแหล่งโลหะอีกหลายชนิด เช่น Fe, Ni, Co, Ti และ Cr ไม่สามารถนำมาใช้เป็นขั้วช็อกได้ เพราะค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากสารละลายเดียวกัน แต่แต่ละครั้งมีแนวโน้มจะไม่เท่ากัน ทั้งนี้ เนื่องจากเกิด crystal deformation หรือผลึกเกิดความเครียด (Strain) หรืออาจเกิดเป็นออกไซด์ของโลหะชั้นที่ผิว ขั้วที่เกิดจากอะมัลกัมก็สามารถจัดเป็นขั้วชนิดที่ 1 นี้ได้ เช่น ขั้วสังกะสีอะมัลกัม ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



ตัวอย่างที่ 2.1 จงคำนวณหา pZn ของสารละลายตัวอย่าง เมื่อนำมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วคาโลเมลได้ค่าเท่ากับ 1.150 โวลต์



วิธีทำ

$$E_{\text{SCE}} = 0.242 \text{ โวลต์}$$

สมมติว่า E_j เกิดขึ้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ จะได้

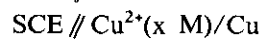
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} - \left(E_{\text{Zn}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$$

$$1.150 = 0.242 - (-0.763) + \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1.150 - 0.242 - 0.763$$

$$p\text{Zn} = 0.145 \times \frac{2}{0.0591} = 4.91$$

ตัวอย่างที่ 2.2 สารละลายทองแดงมีความเข้มข้นเท่าใด จึงจะทำให้เซลล์ต่อไปนี้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ 0.036 โวลต์



วิธีทำ สมมติว่า E_c เกิดขึ้นน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{SCE}}$$

$$= E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - E_{\text{SCE}}$$

$$\therefore 0.036 = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - 0.242$$

$$\frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.337 - 0.242 - 0.036$$

$$\log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.059 \times \frac{2}{0.0591}$$

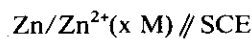
$$\log [\text{Cu}^{2+}] = -2$$

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

จากตัวอย่างที่ 2.1 และ 2.2 เป็นการคำนวณโดยไม่คำนึงถึงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากรอยต่อของสารละลาย (E_j) และศักย์ไฟฟ้าอื่น ๆ อีก เช่น ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว และศักย์ไฟฟ้านดลง ถ้าต้องการให้การคำนวณได้ผลถูกต้อง การทดลองต้องทำการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานก่อน เพื่อทำการคำนวณหาค่าคงที่ (Q หรือ k) ตามสมการที่ 2.28 หรือ 2.29 จากนั้น จึงนำสารละลายตัวอย่างมาประกอบเป็นเซลล์แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ

เซลล์บ้าง แล้วนำมาคำนวณหาความเข้มข้นตามสมการที่ 2.28 หรือ 2.29 เช่นกัน โดยใช้ค่า Q หรือ k ที่คำนวณได้จากสารละลายมาตรฐาน วิธีการหาค่า Q หรือ k ที่ได้ผลถูกต้องมากกว่านี้ คือ ทำการพลอตกราฟระหว่างค่า E_{cell} กับ $\log \frac{1}{[M^{n+}]}$ จะได้ intercept เมื่อ $\log \frac{1}{[M^{n+}]} = 0$ คือค่าคงที่ Q หรือ k และความชัน (slope) คือค่า $\frac{0.0591}{n}$

ตัวอย่างที่ 2.3 ในการวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของ Zn^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง โดยประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังนี้



เมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน Zn^{2+} เข้มข้น 0.010 M ปรากฏว่าวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้เท่ากับ 1.20 โวลต์ เมื่อนำสารละลายตัวอย่างมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าบ้าง ปรากฏว่าวัดได้ 1.28 โวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง

วิธีทำ จากเซลล์แสดงว่าขั้ว Zn ใช้เป็นขั้วแอโนด การคำนวณสามารถใช้สมการที่ 2.29 คือ

$$-\log[Zn^{2+}] = \frac{E_{\text{cell}} - k}{2 \cdot 0.0591}$$

$$\text{เมื่อ } [Zn^{2+}] = 0.010 \text{ M, } E_{\text{cell}} = 1.20 \text{ โวลต์}$$

$$\therefore -\log[1 \times 10^{-2}] = \frac{1.20 - k}{2 \cdot 0.0591}$$

$$0.0591 = 1.20 - k$$

$$k = 1.20 - 0.0591$$

$$= 1.14$$

เมื่อต้องการหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่วัด E_{cell} ได้เท่ากับ 1.28 โวลต์ สามารถคำนวณได้โดยใช้ค่า $k = 1.14$

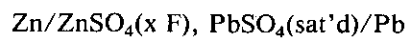
$$\therefore -\log[\text{Zn}^{2+}] = \frac{1.28 - 1.14}{\frac{0.0591}{2}}$$

$$-\log[\text{Zn}^{2+}] = 4.75$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}$$

การหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างตามแบบของตัวอย่างที่ 2.3 นี้ คือ การวิเคราะห์ที่เรียกว่า วิธีวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (Direct potentiometric method) ซึ่งจะได้กล่าวถึงรายละเอียดอีกครั้งหนึ่งในหัวข้อ การประยุกต์วิธีโพเทนชิโอเมตริกสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ

ตัวอย่างที่ 2.4 จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ต่อไปนี้

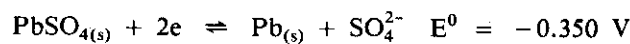


$$\text{เมื่อ } x = 5.00 \times 10^{-4} \text{ F}$$

- คำนวณโดยคิดจากความเข้มข้น
- คำนวณโดยคิดจากแอคติวิตี

วิธีทำ a) ในสารละลายที่เป็นกลางจะเกิด HSO_4^- ได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า $[\text{SO}_4^{2-}] = F_{\text{ZnSO}_4} = x = 5.00 \times 10^{-4} \text{ F}$

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทด คือ



$$\begin{aligned} E_{\text{Pb}} &= -0.350 - \frac{0.0591}{2} \log 5.00 \times 10^{-4} \\ &= -0.252 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แอโนด คือ



$$[\text{Zn}^{2+}] = F_{\text{ZnSO}_4} = 5.00 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}} &= -0.763 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{5.00 \times 10^{-4}} \\ &= -0.860 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{cell}} &= E_{\text{Pb}} - E_{\text{Zn}} \\
&= -0.252 - (-0.860) \\
&= 0.608 \text{ โวลต์}
\end{aligned}$$

b) สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ Zn^{2+} และ SO_4^{2-} ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \\
&= \frac{1}{2} [5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2 + 5.00 \times 10^{-4} \times (2)^2] \\
&= 2.00 \times 10^{-3}
\end{aligned}$$

จากสูตร

$$-\log f_A = \frac{0.5085 Z_A^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.3281 \alpha_A \sqrt{\mu}}$$

$$\alpha_A \text{ ของ } \text{Zn}^{2+} = 6.00$$

$$\alpha_A \text{ ของ } \text{SO}_4^{2-} = 4.00$$

$$\begin{aligned}
\therefore -\log f_{\text{Zn}^{2+}} &= \frac{0.5085(2)^2 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}}{1 + 0.3281 \times 6.0 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}} \\
&= 8.36 \times 10^{-2}
\end{aligned}$$

$$f_{\text{Zn}^{2+}} = 0.825$$

$$\begin{aligned}
-\log f_{\text{SO}_4^{2-}} &= \frac{0.5085(2)^2 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}}{1 + 0.3281 \times 4.0 \sqrt{2.00 \times 10^{-3}}} \\
&= 8.59 \times 10^{-2}
\end{aligned}$$

$$f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.820$$

นั่นคือ

$$\begin{aligned}
E_{\text{Pb}} &= -0.350 - \frac{0.059}{2} \log 0.820 \times 5.00 \times 10^{-4} \\
&= -0.250
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{Zn}} &= -0.763 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0.825 \times 5.00 \times 10^{-4}} \\
&= -0.863
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{cell}} &= -0.250 - (-0.863) \\
&= 0.613 \text{ โวลต์}
\end{aligned}$$

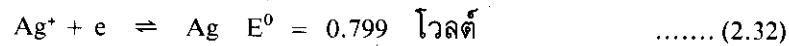
แบบที่ 2 คือ ขั้วขั้วบอกที่ประกอบด้วยแท่งโลหะที่ฉาบด้วยเกลือที่ละลายน้ำยากของโลหะนั้น ขั้วชนิดนี้สามารถใช้วัดความเข้มข้นของแอนไอออนที่สามารถเกิดเป็นเกลือที่ละลายน้ำยากกับไอออนของโลหะนั้น เพื่อให้การวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง สารละลายของแอนไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ต้องอิ่มตัวด้วยเกลือที่ละลายน้ำยากของไอออนนั้นเช่นกัน ตัวอย่างขั้วชนิดนี้ คือ Ag/AgCl ซึ่งสามารถใช้หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างคลอไรด์ไอออนได้

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - 0.0591 \log[\text{Cl}^-] \quad \text{..... (2.31)}$$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 2.30 เกิดจากปฏิกิริยาข้างล่างนี้ 2 ปฏิกิริยารวมกัน



จากสมการ (2.32)

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= 0.799 + 0.0591 \log K_{\text{SP}} - 0.0591 \log[\text{Cl}^-]$$

$$\therefore E_{\text{Ag}} = 0.222 - 0.0591 \log[\text{Cl}^-] \quad \text{..... (2.34)}$$

จากสมการที่ 2.31 และ 2.34 ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากความเข้มข้นของ $[\text{Cl}^-]$ ค่าเดียวกันย่อมมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

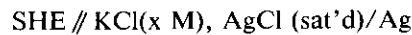
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}}$$

หรือสรุปได้ว่า

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 = 0.222 \text{ โวลต์}$$

ถ้าในสารละลายคลอไรด์ที่ต้องการวิเคราะห์มีแอนไอออนตัวอื่นที่สามารถเกิดเป็นเกลือที่ละลายน้ำยากกับเงินไอออนด้วย จะพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นั้นผิดพลาด ปริมาณของคลอไรด์ไอออนที่คำนวณได้ก็ผิดพลาดด้วย

ตัวอย่างที่ 2.5 จงคำนวณหาความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนจากเซลล์ที่วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ 0.248 โวลต์ เมื่อประกอบเป็นเซลล์ดังนี้



วิธีทำ สมมติว่าไม่คำนึงถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากรอยต่อของสารละลาย ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว และ IR drop นั่นคือ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - E_{\text{SHE}}$$

$$E_{\text{SHE}} = 0$$

$$0.248 = 0.222 - 0.0591 \log[\text{Cl}^-]$$

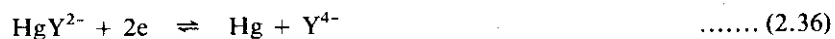
$$\log[\text{Cl}^-] = -0.44$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.36 \text{ โมล/ลบ.ตม.}$$

แบบที่ 3 คือ ขั้วขั้วออกที่ประกอบด้วยโลหะที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ ขั้วชนิดนี้ใช้สำหรับการทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชันแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ตัวคอมเพลกซิงเอเจนต์ที่นำมาใช้เป็นดิเทรนต์สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับไอออนของโลหะที่ใช้เป็นขั้ว ตัวอย่างขั้วชนิดนี้คือ ขั้วปรอท ขั้วปรอทนี้จะถูกทำให้สัมผัสกับสารละลายไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณโดยที่ในสารละลายนี้ต้องมีสารประกอบเชิงซ้อนของปรอทกับดิเทรนต์จำนวนหนึ่ง (มีความเข้มข้นน้อย ๆ) ผสมอยู่ด้วยดิเทรนต์ซึ่งเป็นคอมเพลกซิงเอเจนต์ตัวที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) ครึ่งเซลล์ที่เกิดขึ้นเขียนสัญลักษณ์ได้ ดังนี้

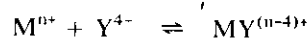


ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



$$E_{\text{HgY}^{2-}} = E_{\text{HgY}^{2-}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]} \dots\dots (2.37)$$

จากปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน



$$K_f = \frac{|MY^{(n-4)+}|}{|M^{n+}| |Y^{4-}|}$$

$$|Y^{4-}| = \frac{|MY^{(n-4)+}|}{K_f |M^{n+}|}$$

แทนค่าสมการ $|Y^{4-}|$ ลงในสมการ (2.37)

$$E_{HgY^{2-}} = E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{|MY^{(n-4)+}|}{K_f |M^{n+}| |HgY^{2-}|} \quad \dots\dots (2.38)$$

เนื่องจากคอมเพล็กซ์ HgY^{2-} เสถียรมาก ($K_f = 6.3 \times 10^{21}$) ดังนั้น ความเข้มข้นที่ใส่ลงไปจำนวนน้อย ๆ จึงค่อนข้างคงที่ ถึงแม้ว่าจะมีการเติม Y^{4-} เพิ่มขึ้นอีกจำนวนหนึ่งก็ตาม นั่นคือ HgY^{2-} คงที่ และ K_f ก็คือ ค่าคงที่ ดังนั้นจะได้

$$E_{HgY^{2-}} = k - \frac{0.0591}{2} \log \frac{|MY^{(n-4)+}|}{|M^{n+}|} \quad \dots\dots (2.39)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ที่เท่ากับ $E_{HgY^{2-}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{K_f |HgY^{2-}|}$

ตามสมการที่ 2.39 จะเห็นได้ว่า ค่าศักย์ไฟฟ้านั้น ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ $|MY^{(n-4)+}|/|M^{n+}|$ การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยใช้ขั้วชนิดนี้มีข้อแม้ยู่ที่ว่า HgY^{2-} ต้องเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรมากกว่า $MY^{(n-4)+}$

ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์



ในสารละลายที่ประกอบเป็นเซลล์นี้ถูกทำให้มีฤทธิ์เป็นเบส

วิธีทำ ในสารละลายที่เป็นเบส Ca^{2+} สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ได้หมด นั่นคือ

$$|CaY^{2-}| = 5.0 \times 10^{-4} F$$

$$|Ca^{2+}| = 0.1 - 5.0 \times 10^{-4} \approx 0.1 F$$

$$|HgY^{2-}| = 7.24 \times 10^{-4} F$$

กำหนดให้

$$E_{\text{HgY}^{2-}}^0 = 0.211 \text{ โวลต์}$$

$$K_{f\text{CaY}^{2-}} = 5.0 \times 10^{10}$$

คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดจากสมการที่ 2.38

$$\begin{aligned} E_{\text{HgY}^{2-}} &= E_{\text{HgY}^{2-}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_f [\text{Ca}^{2+}] [\text{HgY}^{2-}]} \\ &= 0.211 - \frac{0.059}{2} \log \frac{5.0 \times 10^{-4}}{5.0 \times 10^{10} \times 0.1 \times 7.24 \times 10^{-4}} \\ &= 0.211 - \frac{0.059}{2} \log 1.38 \times 10^{-10} \\ &= 0.211 + 0.291 \\ &= 0.502 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

ขั้วแคโทดคือ SCE ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่เท่ากับ 0.242

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{cell}} &= 0.242 - 0.502 \\ &= -0.260 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

แบบที่ 4 เรียกว่า ขั้วรีดอกซ์ (Redox electrode) ใช้สำหรับสารละลายที่มีตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์อยู่ในสภาพที่เป็นไอออนทั้งสองตัว โลหะที่นำมาใช้เป็นขั้วชนิดนี้ได้คือ โลหะเฉื่อย ได้แก่ ทอง, แพลตินัม และคาร์บอน ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ในสารละลาย ตัวอย่างเช่น ใช้ขั้วแพลตินัมจุ่มอยู่ในสารละลายที่ประกอบด้วย Fe^{2+} และ Fe^{3+}

ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ตามสมการของเนินสต์

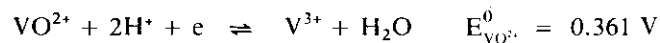
$$E = E^0 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

ขั้วแพลตินัมไม่เหมาะสำหรับงานวิเคราะห์สารละลายของไอออนที่มีกำลังในการรีดิวซ์สูง ๆ เช่น โครเมียม (III) ดิเดเนียม (III) และ วานาเดียม (II) เพราะแพลตินัมจะเป็นตัวเร่งให้ตัวรีดิวซ์เหล่านี้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน กับไฮโดรเจนไอออนที่ผิวของแพลตินัม

ตัวอย่างที่ 2.7 จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

Pt/VO²⁺(0.250 M), V³⁺(0.100 M), H⁺(1.00 × 10⁻³ M)//Ti³⁺(0.100 M), Ti⁺(0.0500 M)/Pt

กำหนดให้



วิธีทำ $E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

$$= \left[E_{\text{Ti}^{3+}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{|\text{Ti}^+|}{|\text{Ti}^{3+}|} \right] - \left[E_{\text{VO}^{2+}}^0 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{|\text{V}^{3+}|}{|\text{VO}^{2+}| |\text{H}^+|^2} \right]$$

$$= \left[1.25 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.0500}{0.100} \right] - \left[0.361 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{0.100}{(0.250)(1.00 \times 10^{-3})^2} \right]$$

$$= 1.259 - 0.0306$$

$$= 1.23 \text{ V}$$

2. ขั้วขั้วบอกที่เป็นเมมเบรน (Membrane electrode) ขั้วเมมเบรนเป็นขั้วที่ได้พัฒนาขึ้นเพื่อทำให้การวิเคราะห์ใช้ได้กว้างขวางขึ้นและสามารถวิเคราะห์ไอออนได้หลายชนิด ขั้วเมมเบรนบางชนิดที่ผลิตขึ้นมาสามารถใช้ได้ดีกับไอออนแต่ละตัวไม่เหมือนกัน ดังนั้น จึงมีชื่อเรียกเฉพาะว่า Ion selective electrode ขั้วเมมเบรนที่ถูกค้นพบขึ้นก่อน คือ ขั้วที่ใช้กลาสเมมเบรนซึ่งไวต่อไฮโดรเจนไอออนและยอมให้ไฮโดรเจนไอออนผ่านเมมเบรนได้เพียงอย่างเดียว ขั้วชนิดนี้มีไว้สำหรับวัด pH ของสารละลายเท่านั้น มีชื่อเรียกทั่วไปว่า ขั้วกลาสสำหรับวัด pH (Glass electrode for pH measurement) นอกจากนี้ ยังได้ค้นพบกลาสเมมเบรนชนิดอื่น ๆ อีกที่ยอมให้ไอออนอื่นนอกเหนือจาก H⁺ ผ่านได้ นั่นคือ ถ้าพิจารณาประเภทของขั้วเมมเบรน สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

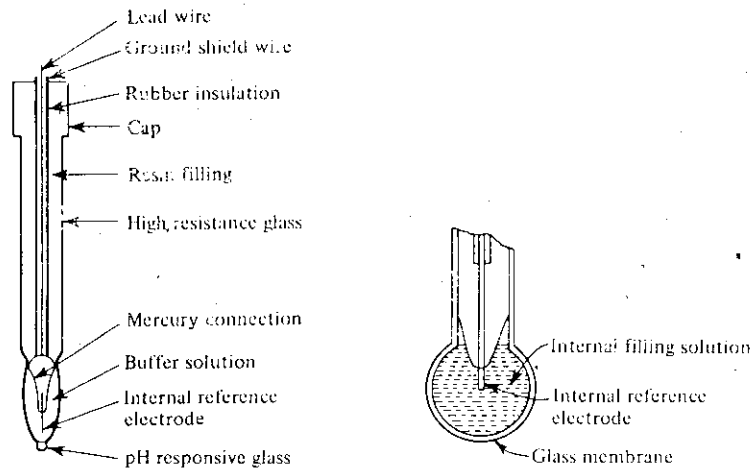
2.1 ขั้วกลาสเมมเบรน (Glass membrane electrode) ขั้วที่ใช้กลาสเมมเบรนมี 2 ชนิด คือ ชนิดที่วัดเฉพาะไฮโดรเจนไอออน ที่เรียกว่า Glass electrode for pH measurement และขั้วกลาสเมมเบรนที่สามารถวัดไอออนอื่น ๆ นอกเหนือจากไฮโดรเจนไอออน

2.2 Ion selective electrode ขั้วชนิดนี้สามารถแบ่งออกได้อีกหลายแบบ ตามชนิดของเมมเบรนที่ใช้ ดังนี้คือ

- Liquid membrane electrode
- Solid-state or precipitate electrode
- Gas-sensing membrane electrode
- Enzyme electrode
- Coated wire ion selective electrode

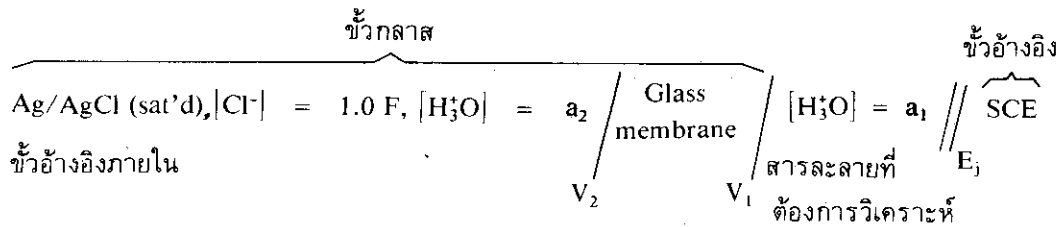
ขั้วกลาสสำหรับวัด pH (Glass electrode for pH measurement)

ขั้วกลาสที่ใช้วัด pH ของสารละลายมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่บรรจุอยู่ภายใน คือ กรดเกลือ (HCl) และมีขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิงภายใน เพื่อให้สามารถต่อเซลล์ได้ครบวงจร ศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ HCl ที่อยู่ภายนอก โดยมีกลาสเมมเบรนเป็นตัวกั้นระหว่างสารละลาย HCl ภายนอกและภายใน



รูปที่ 2.5 ขั้วกลาสสำหรับวัด pH

เมื่อต้องการวัด pH ของสารละลายต้องใช้ขั้วกลาสเป็นขั้วชี้บอก และขั้วควาโลเมล อิมิตัวเป็นขั้วอ้างอิง จุ่มลงในสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH แล้วต่อเข้าเครื่อง pH meter หรือ โฟเทนซิโอมิเตอร์ สัญลักษณ์ที่เขียนแทนเซลล์ที่ต้องการวัดค่า pH เขียนได้ ดังนี้



จากสัญลักษณ์ของเซลล์ข้างต้น แสดงว่า ใช้ขั้วอ้างอิง SCE เป็นขั้วแคโทด ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์มีค่าดังนี้

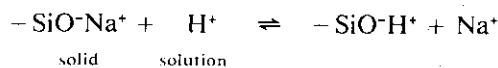
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Ag/AgCl}} + E_j + (V_2 - V_1) \quad \dots\dots (2.40)$$

E_j คือ ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างขั้ว SCE กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

V_1 คือ ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างกลาสเมมเบรนกับสารละลาย $[\text{H}_3\text{O}]$ ที่ต้องการวิเคราะห์ (a_1)

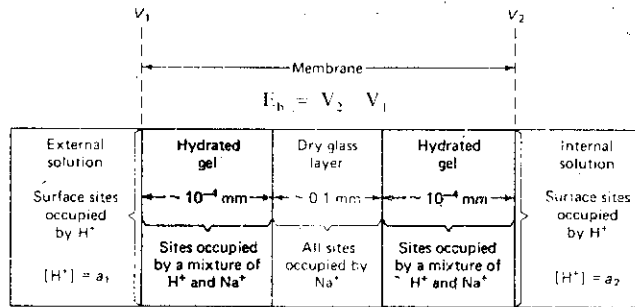
V_2 คือ ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างกลาสเมมเบรนกับสารละลาย $[\text{H}_3\text{O}]$ ที่อยู่ในขั้วกลาส (a_2)

เนื่องจาก E_{SCE} , $E_{\text{Ag/AgCl}}$ และ E_j เป็นค่าคงที่ ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ระหว่าง V_2 กับ V_1 ค่า V_2 กับ V_1 จะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย เพราะเกิดการแลกเปลี่ยน H^+ ที่ผิวของกลาสเมมเบรน โดยทั่วไปกลาสเมมเบรนจะประกอบด้วย Na_2O และ SiO_2 ซึ่งที่ผิวของกลาสจะประกอบด้วยซิลิเกต-กรุป (silicate group) ที่รวมกับโซเดียมไอออน ($-\text{SiO}^-\text{Na}^+$) เมื่อนำขั้วกลาสเมมเบรนมาแช่ในสารละลาย จะทำให้ผิวของเมมเบรนถูกไฮเดรต (hydrated) เมื่อขั้วถูกไฮเดรตแล้วสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na^+ กับ H^+ ขึ้น



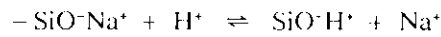
ไอออนอื่น ๆ ก็สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับ Na^+ ได้เช่นกัน แต่เนื่องจากการแลกเปลี่ยนกับ H^+ มีค่าสมมูลของปฏิกิริยาสูงมากจึงทำให้ที่ผิวของกลาสอยู่ในรูปของกรดซิลิซิก (silicic acid) เกือบทั้งหมด นอกเสียจากว่า ในสารละลายจะมีฤทธิ์เป็นเบสที่มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนต่ำ นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้า V_1 จะเกิดขึ้นเนื่องจากการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนไอออนในสารละลายกับไอออนที่ผิวของกลาสเมมเบรนที่ถูกไฮเดรต

ในทำนองเดียวกัน กลาสเมมเบรนด้านในที่สัมผัสกับสารละลายภายในจะเกิด ศักย์ไฟฟ้า V_2 ขึ้น แสดงว่าที่ผิวทั้งสองด้านของกลาสเมมเบรนจะเกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้น ซึ่ง ความต่างศักย์ระหว่าง V_2 กับ V_1 นี้ เรียกว่า Boundary potential (E_b)



รูปที่ 2.6 รูปแสดงโครงสร้างของกลาสเมมเบรนที่ถูกไฮเดรต

ในเมื่อศักย์ไฟฟ้า V_1 และ V_2 เกิดขึ้นได้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา



จึงแสดงได้ว่า ศักย์ไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของไฮโดรเจนไอออนตามหลักของ เทอร์โมไดนามิกส์ นั่นคือ

$$V_1 = J_1 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a'_1}{a_1} \quad \dots\dots (2.41)$$

$$V_2 = J_2 - \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a'_2}{a_2} \quad \dots\dots (2.42)$$

a_1 และ a_2 คือความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายภายนอกและ ภายใน ตามลำดับ

a'_1 และ a'_2 คือ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในชั้นของไฮเดรตเจลที่ผิวของ กลาสแต่ละข้าง

ถ้าผิวของกลาสทั้งสองข้างมีขนาดเท่ากัน จะได้ $a'_1 = a'_2$ นั่นคือ

$$E_b = V_2 - V_1 = J_2 - J_1 + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{a_2}{a_1}$$

เพราะว่า J_1 , J_2 และ a_2 มีค่าคงที่ นั่นคือ

$$E_b = V_2 - V_1 = \text{constant} + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_1} \quad \dots\dots (2.43)$$

แทนค่าสมการ (2.43) ลงในสมการ (2.40)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Ag/AgCl}} + E_j + \text{constant} + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_1}$$

ค่า E_{SCE} , $E_{\text{Ag/AgCl}}$ และ E_j เป็นค่าคงที่ ซึ่งรวมกันเท่ากับ k

ดังนั้น
$$E_{\text{cell}} = k + \frac{2.303 RT}{F} \log \frac{1}{a_1}$$

ในเมื่อ $\frac{2.303 RT}{F} = 0.0591$ และ $\log \frac{1}{a_1} = \text{pH}$ ของสารละลายที่อยู่ภายนอก

$$\therefore E_{\text{cell}} = k + 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (2.44)$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - k}{0.0591} \quad \dots\dots (2.45)$$

ค่า k คือ ค่าคงที่ที่สามารถคำนวณได้จากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH ที่แน่นอน

$$k = E_{\text{cell}(\text{std})} - 0.0591 \text{ pH}(\text{std}) \quad \dots\dots (2.46)$$

แทนค่า k ลงในสมการที่ (2.45) เพื่อหาค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง (unknown)

$$\text{pH}(\text{unk}) = \text{pH}(\text{std}) + \frac{E_{\text{cell}(\text{unk})} - E_{\text{cell}(\text{std})}}{0.0591} \quad \dots\dots (2.47)$$

การพิจารณาสูตรเพื่อคำนวณหาค่า pH จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตามสมการต่าง ๆ ข้างบนนี้ พิจารณาจากการใช้ขั้ว SCE เป็นแคโทดและขั้วกลาสเมมเบรนเป็นแอโนด แต่ถ้าพิจารณาในทางกลับกันคือให้ SCE เป็นขั้วแอโนด และขั้วกลาสเป็นขั้วแคโทดจะได้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag/AgCl}} - E_{\text{SCE}} + E_j + (V_1 - V_2)$$

ในทำนองเดียวกันกับสมการที่ (2.43) จะได้

$$V_1 - V_2 = \text{constant} + \frac{2.303 RT}{F} \log a_1$$

ซึ่งทำให้สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ได้ดังนี้

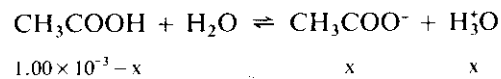
$$E_{\text{cell}} = Q - 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (2.48)$$

ดังนั้น ในการคำนวณจะใช้สมการที่ (2.44) หรือ (2.48) ต้องขึ้นอยู่กับว่า การทดลองนั้นใช้ขั้วชนิดใดเป็นแคโทดหรือแอโนด ซึ่งโดยปกติแล้วในการวัด pH ของสารละลาย จะใช้ขั้ว SCE เป็นแคโทด จึงจะทำให้เซลล์เกิดเป็นเซลล์ชนิดกัลวานิก นั่นคือ ในการคำนวณทั่วไปเกี่ยวกับการวัดค่า pH ของสารละลาย จะใช้สมการที่ (2.45) และ (2.47)

ตัวอย่างที่ 2.8 ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH 4.01 โดยใช้ขั้วกลาสและขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว ปรากฏว่าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ 0.814 โวลต์ ที่ 25°C ถ้าใช้ขั้วชนิดเติมจุ่มในสารละลาย 1.00×10^{-3} M ของกรดอะซิติก จงคำนวณหาว่าจะวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่าใด

$$(\text{สมมติว่า } a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]) \quad K_{\text{กรดอะซิติก}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

วิธีทำ ในตอนเริ่มต้นควรคำนวณหาค่า pH ของสารละลาย 1.00×10^{-3} M ของกรดอะซิติก ก่อน



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(1.00 \times 10^{-3} - x)}$$

$$x = 1.32 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 1.32 \times 10^{-4}$$

$$= 4 - \log 1.32$$

$$= 4 - 0.12$$

$$= 3.88$$

จากสมการที่ (2.47)

$$\text{pH}_{(\text{unk})} = \text{pH}_{(\text{std})} + \frac{E_{\text{cell}(\text{unk})} - E_{\text{cell}(\text{std})}}{0.0591}$$

$$3.88 = 4.01 + \frac{E_{\text{cell}(\text{unk})} - 0.814}{0.0591}$$

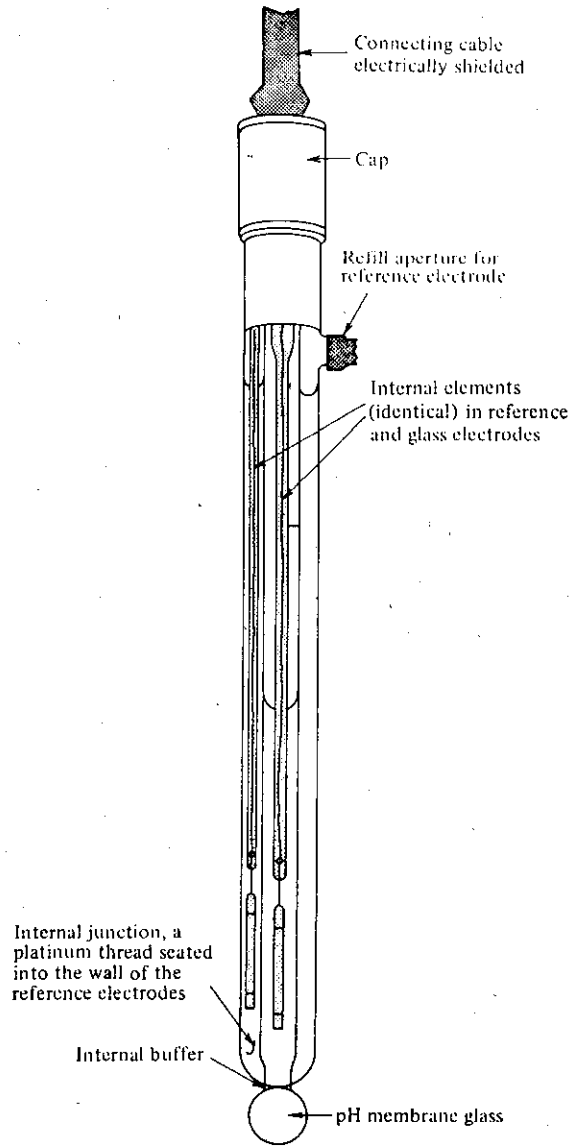
$$(3.88 - 4.01)0.0591 = E_{\text{cell}(\text{unk})} - 0.814$$

$$-0.008 = E_{\text{cell}(\text{unk})} - 0.814$$

$$E_{\text{cell}(\text{unk})} = 0.814 - 0.008$$

$$= 0.806 \text{ โวลต์}$$

ชั้วกลาสที่นำมาใช้ในการวัดค่า pH ของสารละลาย สามารถรับความรู้สึกต่อสารละลายได้ไว และเปลี่ยนแปลง pH ได้อย่างรวดเร็ว เพื่อปรับค่าให้อ่านได้ถูกต้อง เมื่อสารละลายเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ ถ้าสารละลายไม่ใช่สารละลายบัฟเฟอร์ชั้วจะรับความรู้สึกต่อค่า pH นั้นได้ช้า ต้องให้เวลานานพอสมควรจึงจะอ่านค่า pH ได้ถูกต้อง เมื่อต้องการนำชั้วมาใช้วัดค่า pH แต่ละครั้งต้องล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง แล้วล้างตามด้วยสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH (rinse) จากนั้น จึงค่อยอ่านค่า pH เมื่อชั้วกลาสจุ่มอยู่ในสารละลายจนเข็มที่มีเตอร์คงที่ สารละลายที่ไม่มีคุณสมบัติเป็นสารบัฟเฟอร์เมื่อต้องการวัด pH ควรทำการคนสารละลายนั้นแรง ๆ ชั้วกลาสสำหรับวัดค่า pH สามารถนำมาใช้ได้สะดวก มีสิ่งรบกวนน้อยกว่าการใช้ชั้วชนิดอื่น ๆ และมีราคาไม่แพง สารประเภทที่เป็นตัวออกซิไดซ์หรือตัวรีดิวซ์ โปรตีน และก๊าซ ไม่สามารถรบกวนการวัดค่า pH โดยใช้ชั้วกลาสได้ ในทางอุตสาหกรรม การผลิตชั้วเพื่อใช้ในการวัดค่า pH ของสารละลาย เขาได้นำชั้วชั้วบอกและชั้วอ้างอิงมาบรรจุอยู่ในหลอดแก้วเดียวกัน ทำให้มีลักษณะเหมือนเป็นชั้วอันเดียวกัน เรียกว่า combination electrode มีรูปร่างลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.7 เมื่อต้องการวัด pH ของสารละลาย สามารถทำได้โดยใช้ชั้วชนิดนี้จุ่มลงในสารละลายแล้วต่อเข้ากับเครื่องพีเอชมิเตอร์

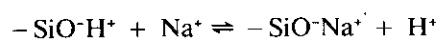


รูปที่ 2.7 Combination pH/reference electrode

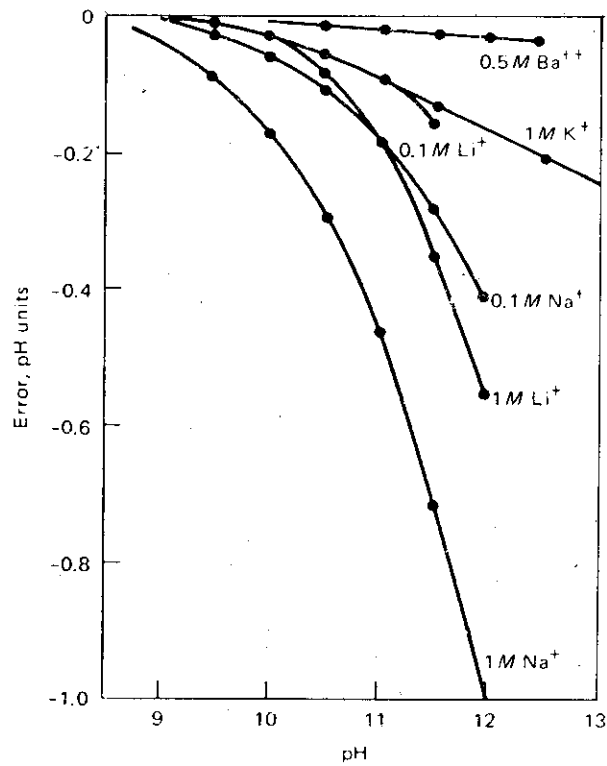
การใช้ขั้วกลาสสำหรับวัดค่า pH ของสารละลาย มิใช่ว่าจะได้ผลถูกต้องเสมอไป อาจมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้ ดังต่อไปนี้คือ

1. ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร (Asymmetry Potential) ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH มีคุณสมบัติเหมือนกับสารละลายภายในขั้วกลาสทุกอย่าง และผิวของกลาส เมมเบรนทั้งสองข้างก็มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหมือนกัน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ควรมีค่าเท่ากับศูนย์ แต่จากการวัดค่าจริง ๆ พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ไม่เป็นศูนย์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร (asymmetry potential) ซึ่งมักจะเกิดขึ้นทุกครั้งที่มีการทดลอง เมื่อขั้วกลาสมีอายุการใช้งานนานขึ้นพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรจะมีค่ามากขึ้น สาเหตุของการเกิดศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรนั้น ยังเป็นเรื่องที่สงสัยกันอยู่ว่าเกิดจากอะไรบ้าง แต่สิ่งที่มีผลอย่างแน่นอนไม่ต้องสงสัย ก็คือ คุณสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างผิวทั้งสองด้านของกลาสเมมเบรน ซึ่งเกิดขึ้นจากการผลิต และขณะใช้ขั้วกลาสจุ่มในสารละลายเพื่อวัดค่า อาจจะทำให้เกิด mechanical และ chemical attacktion ขึ้น หรืออาจจะเกิดคอนทามิเนชัน (contamination) เนื่องจากผิวของกลาสเมมเบรนด้านนอกมีกรีสฟิล์ม (grease films) หรือสารตัวอื่นที่สามารถถูกดูดซับไว้ที่ผิวของกลาสเมมเบรนได้ แต่อย่างไรก็ตามผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรที่เกิดขึ้นนี้ สามารถขจัดได้โดยการทำความสะอาดผิวโดยใช้สารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ที่ทราบค่า pH ที่แน่นอน

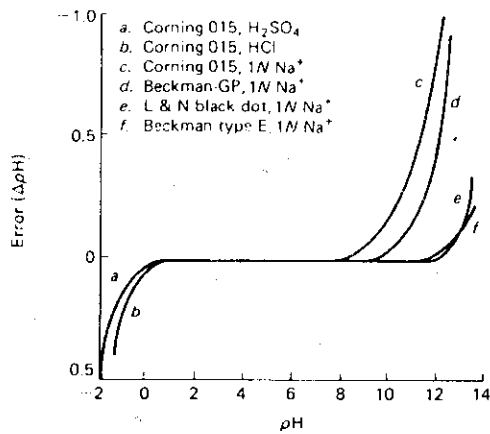
2. Alkali error เป็นข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นเนื่องจากกลาสเมมเบรนที่ใช้มีความว่องไวต่อแคทไอออนอื่น ๆ นอกเหนือจากไฮโดรเจนไอออนได้ด้วย เมื่อความเข้มข้นของ H^+ ในสารละลายมีค่าต่ำ แทนที่จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง H^+ ในสารละลายกับ Na^+ ในไฮเดรตเจล กลับกลายเป็นว่าเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง Na^+ ในสารละลายกับ H^+ ในไฮเดรตเจลขึ้นแทน ดังนี้



ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างผิวของกลาสเมมเบรนกับสารละลายจึงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของแอกติวิตีของไฮเดียมไอออน (a_{Na^+}/a_{H^+}) แทน ข้อผิดพลาดนี้จะเกิดขึ้นในทางลบคือ pH ที่วัดได้จะน้อยกว่าความเป็นจริง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และ 2.9 ในสารละลายที่มี Na^+ ปนอยู่ จะมีผลทำให้เกิดข้อผิดพลาดที่เรียกว่า alkali error ได้ดีที่สุด



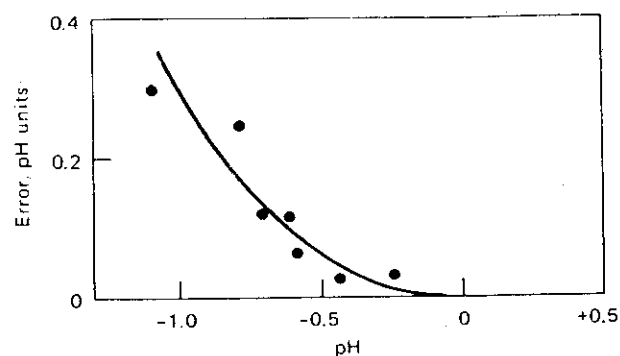
รูปที่ 2.8 ข้อผิดพลาดของการใช้ขั้วกลาสวัดค่า pH ของสารละลายที่เป็นเบสแก่ที่ประกอบด้วยแคทไอออนต่าง ๆ



รูปที่ 2.9 acid error และ alkali error ที่เกิดขึ้น โดยใช้ขั้วกลาสของบริษัทต่าง ๆ ที่ 25°C

ตามรูปที่ 2.9 เคอร์ฟของ alkali error คือ เคอร์ฟ c, d, e และ f ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ Na^+ เท่ากับ 1 M เมื่อเพิ่ม pH ให้แก่สารละลาย alkali error ก็จะมีมากขึ้น ข้อผิดพลาดของการเกิด alkali error จะตัดทิ้งได้เมื่อ pH ของสารละลายมีค่าน้อยกว่า 9 เพราะที่ pH น้อยกว่า 9 H^+ สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนกับ Na^+ ในไฮเดรตเจลได้ดีกว่าที่ Na^+ ในสารละลายจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับไฮโดรเจนไอออนในไฮเดรตเจล การแก้ไข alkali error ที่เกิดขึ้นจาก Na^+ สามารถทำได้โดยใช้กลาสเมมเบรนที่มี Li_2O เป็นองค์ประกอบแทน Na_2O ซึ่งจะทำให้สามารถวัดค่า pH ได้เต็มช่วง 0-14 ช่วงชนิดนี้ เรียกว่า ขั้วกลาสลิเทียม (lithium glass electrode) ๔

3. Acid error ตามรูปที่ 2.9 เคอร์ฟที่แสดงข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจาก acid error คือ เคอร์ฟ a และ b ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นนั้นวัดได้มากกว่าความเป็นจริงซึ่งเกิดในทางตรงกันข้ามกับ alkali error ในสารละลายที่มี pH น้อยกว่า 1 หรือมี H^+ มาก ๆ พบว่าข้อผิดพลาดของ pH ที่วัดได้จะสูงขึ้น เมื่อ pH ต่ำลง รูปที่ 2.10 แสดงข้อผิดพลาดที่เกิดจาก acid error ของสารละลายกรดเกลือเมื่อสารละลายมี pH น้อยกว่า 1 สาเหตุของข้อผิดพลาดที่เกิดจาก acid error ยังไม่เป็นที่เข้าใจแจ่มชัดนัก ได้แต่เข้าใจว่า เนื่องมาจากแอกติวิตีของน้ำ เพราะในสารละลายที่มีกรดเข้มข้นอยู่มาก ๆ จะทำให้แอกติวิตีของน้ำมีค่าน้อยกว่า 1 จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าไม่เป็นไปตามสมการของเนินสท์



รูปที่ 2.10 Acid error ของสารละลายกรดเกลือที่มี pH น้อยกว่า 1

4. Dehydration ขั้วกลาสที่ใช้วัด pH ของสารละลาย ไม่ควรปล่อยให้แห้ง ผิวของกลาสเมมเบรนต้องถูกไฮเดรตตลอดเวลา มิฉะนั้น จะทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้

5. Variation in junction potential ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลาย อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้บ้าง ทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่แน่นอน โดยปกติจะเปลี่ยนแปลงได้ 0.01 หน่วยของ pH จึงทำให้การวัด pH ของสารละลายชนิดเดียวกันได้ค่าที่แตกต่างกัน

6. ข้อผิดพลาดจากค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการวัดค่า pH ของสารละลายทุกครั้ง ต้องมีการแคลิเบรทขั้วกลาสและเครื่อง pH meter ทุกครั้ง ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ถ้าสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการแคลิเบรทมีค่า pH ผิดไป เนื่องจากเก็บรักษาไว้ไม่ดีทำให้ส่วนประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลง ก็จะเป็นสาเหตุทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ผิดพลาดด้วย

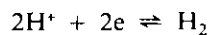
ขั้วชนิดอื่น ๆ ที่ใช้วัด pH

การวัด pH ของสารละลาย นอกจากจะใช้ขั้วกลาสเมมเบรนแล้ว ยังสามารถใช้ขั้วที่เป็นแท่งโลหะได้อีกหลายแบบ ซึ่งจะขอนำมากล่าวรายละเอียดต่อเนื่องจากการใช้ขั้วกลาสเมมเบรนสำหรับวัด pH เพื่อจะได้เปรียบเทียบผลของการคำนวณด้วย ไม่ว่าจะใช้ขั้วชนิดใดวัดค่า pH ของสารละลาย จะพบว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้นั้นแปรผันโดยตรงกับค่า pH เมื่อใช้ขั้วอ้างอิงเป็นขั้วแคโทด ตามสมการที่ (2.44) ดังนี้ คือ

$$E_{\text{cell}} = k + 0.0591 \text{ pH}$$

ขั้วที่สามารถใช้วัดค่า pH ของสารละลายนอกเหนือจากขั้วกลาส ได้แก่

ก. ขั้วไฮโดรเจน ขั้วไฮโดรเจนจะไวต่อ H^+ ของสารละลายด้วย เพราะเกิดปฏิกิริยา



การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์คำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= E_{\text{SCE}} - \left(E_{\text{H}_2}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \right) + E_j \\ &= k + 0.0591 \text{ pH} \end{aligned}$$

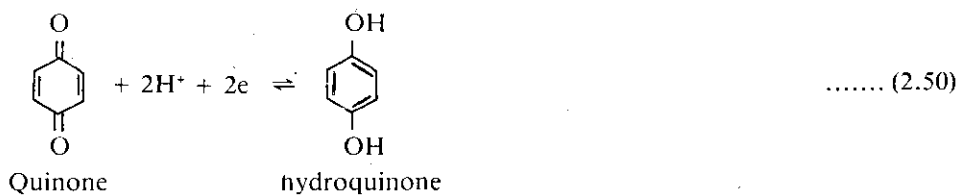
ในการทดลองต้องควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจนให้มีค่าเท่ากับ 1 บรรยากาศ ในการวิเคราะห์ทั่วไปไม่นิยมใช้ขั้วชนิดนี้ เพราะไม่สะดวกในการควบคุมความดันก๊าซ และยุ่งยากในการสร้างขั้ว ก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง และแพลตตินัมที่ใช้ต้อง ฉาบผิวด้วยแพลตตินัมแบล็ค (Pt black)

ข. ขั้วควินไฮโดรอน (Quinhydrone electrode). ส่วนประกอบของขั้วชนิดนี้ คือ สารละลายของควินไฮโดรอนที่มีแท่งแพลตตินัมจุ่มอยู่เป็นสื่อไฟฟ้า สารละลายควินไฮโดรอน เตรียมได้จากการผสมควิโนน กับไฮโดรควิโนน ที่มีจำนวนโมลเท่ากันหรือใช้ของแข็ง ควินไฮโดรอนเตรียมเป็นสารละลายแยกก็ได้

ในสารละลายของควินไฮโดรอนจะเกิดสมดุล ดังนี้



เมื่อใช้ขั้วควินไฮโดรอนจุ่มในสารละลายของกรด จะเกิดปฏิกิริยา ดังนี้



นั่นคือ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ขั้วควินไฮโดรอนจะขึ้นอยู่กับ H^+ ตามสมการของ เนินส์ท์

$$E_{\text{QH}} = E_{\text{QH}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{Q}]}{[\text{Q}][\text{H}^+]^2} \quad \dots\dots (2.51)$$

ในเมื่อสารละลายของควินไฮโดรอนเตรียมจากการใช้ควิโนนและไฮโดรควิโนน เท่ากัน ดังนั้นอัตราส่วนของ $[\text{H}_2\text{Q}] : [\text{Q}] = 1 : 1$ นั่นคือ

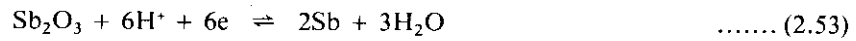
$$E_{\text{QH}} = E_{\text{QH}}^0 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots (2.52)$$

ถ้านำขั้วควินไฮโดรอนวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายคู่กับขั้วอ้างอิงคาโลเมลลิ้มตัว โดยใช้ขั้วคาโลเมลเป็นแคโทด จะได้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ในรูปสมการเดียวกับการใช้ขั้ว กลาสหรือขั้วไฮโดรเจนเช่นกัน คือ

$$E_{\text{cell}} = k + 0.0591 \text{ pH}$$

ขั้วควินไฮโดรเจนไม่เหมาะสำหรับสารละลายที่มี pH สูงกว่า 9 เพราะไฮโดรควิโนมีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนที่สามารถถูกทำให้สะเทินได้ด้วยสารละลายของเบส

ก. ขั้วแอนติโมนี (antimony electrode) ขั้วชนิดนี้ใช้แท่งโลหะของพลวงฉาบด้วยออกไซด์ของพลวง (Sb, Sb₂O₃) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไวต่อ H⁺ ดังนี้



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วคำนวณตามสมการของเนิร์นสต์ได้ดังนี้

$$E_{\text{Sb}} = E_{\text{Sb}}^0 - \frac{0.0591}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^6} \quad \dots\dots (2.54)$$

เมื่อ Sb และ Sb₂O₃ เป็นของแข็งจึงมีแอกติวิตีเป็น 1

ถ้าใช้ขั้วแอนติโมนีเป็นขั้วแอโนดวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายคู่กับขั้วคาโลเมลเป็นแคโทด จะได้สมการในการคำนวณเช่นเดียวกับขั้วกลาส คือ

$$E_{\text{cell}} = k + 0.0591 \text{ pH}$$

ขั้วแอนติโมนีไม่เหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารละลายต่อไปนี้

- สารละลายที่มีตัวออกซิไดซ์อย่างแรงและสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนปนอยู่

- สารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 3 เพราะจะทำให้ Sb₂O₃ ละลายได้

- สารละลายที่มีโลหะที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะโนเบิล (Noble-metal) มากกว่าแอนติโมนี

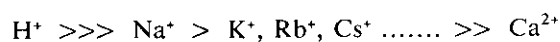
โลหะทรานซิชันที่มีคุณสมบัติคล้ายกับแอนติโมนี คือ เกิดสมดุลระหว่างโลหะกับโลหะออกไซด์ ที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนไอออน สามารถใช้ทำเป็นขั้วในการวิเคราะห์หา pH ของสารละลายได้ เช่น แมงกานีส ทังสเตน โมลิบดีนัม โปรท และเจอร์มาเนียม แต่การใช้ขั้วเหล่านี้ ยังไม่มีข้อมูลรายงานมากนัก

ขั้วกลาสเมมเบรนสำหรับวิเคราะห์แคทไอออนตัวอื่น ๆ

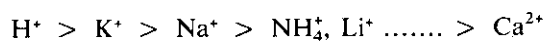
เนื่องจากมีการเกิด alkali error ในการใช้ขั้วกลาส จึงทำให้เป็นข้อคิดที่จะศึกษาและค้นคว้าหาส่วนประกอบของกลาสเมมเบรนที่ไวต่อแคทไอออนตัวอื่น ๆ บ้าง การพัฒนาส่วนประกอบของเมมเบรนเพื่อเพิ่มความสามารถให้แคทไอออนอื่นนอกจาก H⁺ เกิดการ

แลกเปลี่ยนไอออนกับกลาสเมมเบรนได้กระทำจนสามารถจัดแบ่งกลาสเมมเบรนได้เป็น 3 แบบ คือ

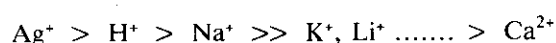
ก. pH type ลักษณะของขั้วแบบนี้ก็คือ ขั้วสำหรับวัด pH นั้นเอง ความสามารถในการเลือกไวต่อไอออนของเมมเบรน (selectivity order) เรียงตามลำดับ ดังนี้



ข. Cation-sensitive type ขั้วชนิดนี้จะเลือกไวต่อไอออนที่เป็นชนิดโมโนวาเลนต์-แคทไอออน (monovalent cation) โดยเรียงตามลำดับได้ดังนี้



ค. Sodium – sensitive type ความสามารถในการเลือกไวต่อไอออนของขั้วชนิดนี้ เรียงตามลำดับได้ดังนี้



ขั้วทั้ง 3 แบบไวต่อ H^+ แต่ 2 ชนิดหลังมีความไวต่อ H^+ น้อยกว่าชนิดแรก ในการนำขั้วทั้ง 3 แบบนี้มาวิเคราะห์แคทไอออนต่าง ๆ ควรทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นเบสหรือมี pH สูง ๆ เพื่อทำให้มี H^+ ต่ำมาก ๆ เพื่อที่ไอออนอื่น ๆ จะได้ไวต่อขั้วแทน H^+ และในการวิเคราะห์สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ จะต้องไม่มีไอออนที่ไวต่อขั้วสูงกว่าไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ปนอยู่ด้วย เช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์ Na^+ โดยใช้ขั้วชนิดที่ 2 ในสารละลายต้องมีฤทธิ์เป็นเบส และไม่มี K^+ ปนอยู่เลย จึงจะทำการวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง

การศึกษาเพื่อพัฒนาส่วนประกอบของกลาสเมมเบรนให้เหมาะสมสำหรับใช้ในการวิเคราะห์แคทไอออนต่าง ๆ โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกได้กระทำกันต่อมาเรื่อย ๆ จนถึงปัจจุบัน และจะยังคงดำเนินต่อไปอีกในอนาคต ปัจจุบันกลาส เมมเบรนได้พัฒนาจนสามารถวัดความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายได้โดยตรง (direct potentiometric measurement) เช่น Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ และ Ag^+ เป็นต้น กลาสเมมเบรนบางชนิดสามารถเลือกวัดเฉพาะไอออนใดไอออนหนึ่งได้ (selective) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ค่าคงที่ของการเลือก (selectivity constant, K) ที่แสดงในตาราง คือ อัตราส่วนของความเข้มข้นของไอออนที่สนใจต่อไอออนที่รบกวนที่ทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ เมมเบรน

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงคุณสมบัติของขั้วกลาสที่ไวต่อแคทไอออนชนิดต่าง ๆ

Principal Cation to be Measured	Glass Composition	Selectivity Characteristics	Remarks
Li ⁺	15Li ₂ O 25Al ₂ O ₃ 60SiO ₂	$K_{Li^+/Na^+} \approx 3$, $K_{Li^+/K^+} > 1000$	Best for Li ⁺ in presence of H ⁺ and Na ⁺
Na ⁺	11Na ₂ O 18Al ₂ O ₃ 71SiO ₂	$K_{Na^+/K^+} \approx 2800$ at pH 11 $K_{Na^+/K^+} \approx 300$ at pH 7	Nernst type of response to $\sim 10^{-5} M Na^+$
	10.4Li ₂ O 22.6Al ₂ O ₃ 67SiO ₂	$K_{Na^+/K^+} \approx 10^5$	Highly Na ⁺ selective, but very time-dependent
K ⁺	27Na ₂ O 5Al ₂ O ₃ 68SiO ₂	$K_{K^+/Na^+} \approx 20$	Nernst type of response to $< 10^{-4} M K^+$
Ag ⁺	28.8Na ₂ O 19.1Al ₂ O ₃ 52.1SiO ₂	$K_{Ag^+/H^+} \approx 10^5$	Highly sensitive and selective to Ag ⁺ , but poor stability
	11Na ₂ O 18Al ₂ O ₃ 71SiO ₂	$K_{Ag^+/Na^+} > 1000$	Less selective for Ag ⁺ but more reliable

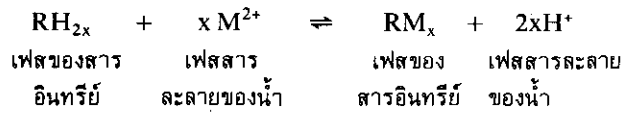
"Reprinted from *Chemical & Engineering News*, Vol. 45, June 12, 1967, page 149. Copyright 1967 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Ion Selective Electrode (ISE)

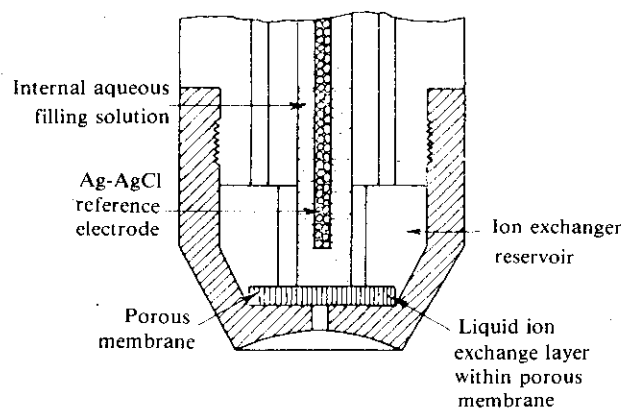
ในช่วงระยะเวลา 20 ปีที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาและคิดค้นเมมเบรนที่ไม่ใช่กลาสชนิดต่าง ๆ ขึ้นเพื่อให้ได้ผลที่แสดงการเลือกที่ดี และมีความไวที่ดี (good selectivity and sensitivity) เมมเบรนที่คิดค้นและพัฒนาขึ้นมีหลายชนิด และแต่ละชนิดก็สามารถผลิตขึ้นให้มีส่วนประกอบของเมมเบรนต่าง ๆ กัน เพื่อให้เมมเบรนนั้นเลือกไวต่อไอออนได้แตกต่างกัน เนื่องจากเมมเบรนชนิดเดียวกันสามารถไวต่อไอออนได้หลายตัว แต่ความไวนั้นแตกต่างกัน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จึงเนื่องมาจากไอออนที่ไวต่อเมมเบรนมากที่สุดนั่นเอง การเรียกชื่อขั้วชนิดนี้จึงต้องใช้คำว่า ion selective electrode แทนที่จะใช้คำว่า specific-ion electrode ขั้ว ion selective electrode สามารถแบ่งได้ตามชนิดและหน้าที่ของเมมเบรน ดังนี้

1. ขั้วเมมเบรนของเหลว (Liquid membrane electrode) ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเกิดขึ้นเนื่องจากของเหลวที่อยู่ผิวของเมมเบรนไวต่อ (response) ไอออนในสารละลาย ของเหลว

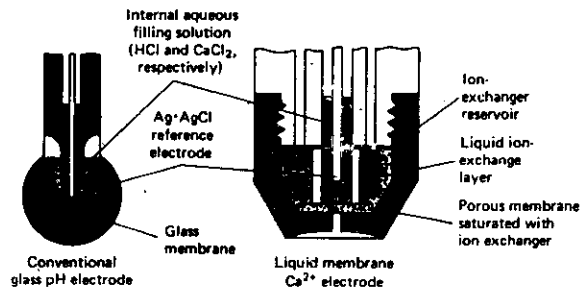
ที่อยู่ผิวของเมมเบรนจะเป็นชนิดที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ (immiscible liquid) และไวต่อไอออนชนิดหนึ่ง ๆ ได้โดยเฉพาะ ของเหลวที่ใช้คือสารอินทรีย์ที่ไม่ระเหยและประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันนอลต่าง ๆ ซึ่งมีทั้งที่อยู่ในรูปของกรดและเบส จึงทำให้สามารถวิเคราะห์แคตไอออนชนิดที่เป็นโพลีวาเลนซ์ (Polyvalence) ได้ดีพอ ๆ กับการวิเคราะห์แอนไอออน เมื่อของเหลวที่เป็นสารอินทรีย์สัมผัสกับสารละลายของน้ำที่ต้องการวิเคราะห์ จะเกิดการแลกเปลี่ยนของไอออน ทำให้เกิดสมดุลของปฏิกิริยาขึ้น ดังนี้



ขั้วเมมเบรนที่เป็นของเหลวนี้ สามารถประกอบขึ้นได้โดยมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.11 เมมเบรนที่เป็นรู (porous) จะเต็มไปด้วยของเหลวที่เป็นสารอินทรีย์ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ หลอดแก้วภายในบรรจุด้วยสารละลายของน้ำที่ประกอบด้วย MCl_2 เมื่อ M^{2+} คือ แคตไอออนชนิดเดียวกับที่ต้องการวิเคราะห์และสารละลายนี้อิ่มตัวด้วย $AgCl$ ทำให้เกิดขั้วอ้างอิง $Ag/AgCl$ ขึ้นภายใน เมื่อใช้ลวดเงินต่อเชื่อมให้ครบวงจร เมื่อเปรียบเทียบส่วนประกอบต่าง ๆ ของขั้วเมมเบรนของเหลวกับขั้วกลาส พบว่าจะมีส่วนประกอบของขั้วคล้ายกัน ต่างกันที่ส่วนประกอบของเมมเบรน ดังแสดงในรูปที่ 2.12

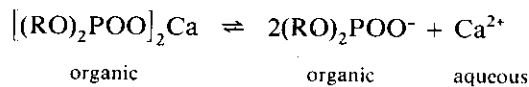


รูปที่ 2.11 ขั้วเมมเบรนของเหลว (liquid membrane electrode)



รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบขั้วเมมเบรนของเหลวกับขั้วกลาส (Courtesy of Orion Research, Inc. Cambridge, MA.)

ส่วนหนึ่งของเหลวที่อยู่ผิวของเมมเบรนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนคือ aliphatic diester ของกรดฟอสฟอริกที่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นโพลาร์ ความยาวของเซน (chain) ของ aliphatic group ในเอสเทอร์ประมาณ 8-16 เซน ไดเอสเทอร์จะประกอบด้วยโปรตอนเพียงตัวเดียว ดังนั้น 2 โมเลกุลของของเหลวจะแลกเปลี่ยนไอออนที่สนใจที่เป็นไดวาเลนซ์แคทไอออนได้หนึ่งตัว (ในที่นี้ คือแคลเซียม) สารละลายที่อยู่ภายในขั้ว คือสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นคงที่ ซึ่งสัมผัสกับเมมเบรนด้านใน มี Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิงภายในจุ่มอยู่ในสารละลาย CaCl₂ สมดุลของการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้นดังนี้

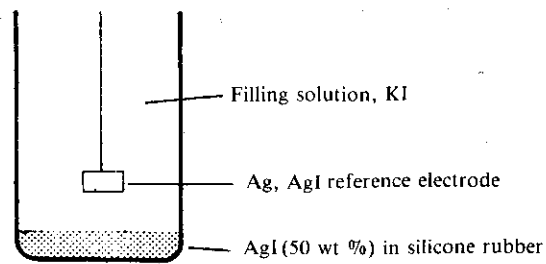


เมื่อมีการแลกเปลี่ยนไอออนที่เมมเบรนจะเกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นเช่นเดียวกับกลาสเมมเบรน ด้วยวิธีเดียวกันกับการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วกลาส จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ Ca²⁺ ในสารละลายกับค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เช่นเดียวกับสมการที่ 2.44 คือ

$$E_{cell} = k + \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Ca^{2+}]} \quad \dots\dots (2.55)$$

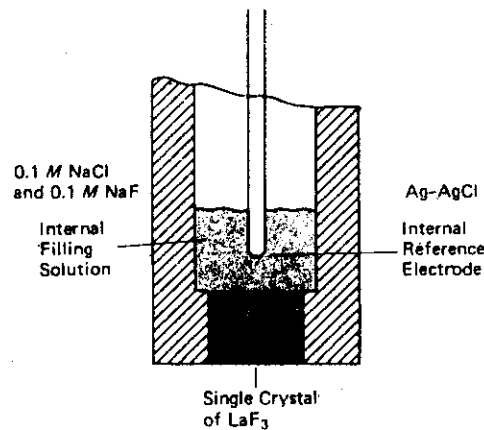
2. Solid-state and precipitate electrode เมื่อได้มีการพัฒนาขั้วเมมเบรนชนิดต่าง ๆ ต่อมาเรื่อย ๆ จึงพบว่า เมมเบรนชนิดที่เป็นของแข็งก็สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรือไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ได้เช่นกัน และส่วนใหญ่จะเลือกไวต่อแอนไอออนซึ่งตรงข้ามกับกลาสเมมเบรน

ขั้วที่เรียกว่า precipitate electrode มีส่วนประกอบดังแสดงในรูปที่ 2.13 ขั้วชนิดนี้เหมาะสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณเฮไลต์ เช่น ไอโอดีน โบรไมด์ และคลอไรด์ และสามารถวิเคราะห์ซัลไฟด์ได้ด้วย ความไวของขั้วชนิดนี้ขึ้นอยู่กับค่าการละลายของตะกอนที่เกิดขึ้นที่เมมเบรน AgI เป็นตะกอนที่ละลายน้ำยากละลายได้เพียง 10^{-8} M ดังนั้น การวัดความเข้มข้นของไอโอดีนจึงสามารถวัดได้ต่ำถึง 10^{-7} M ส่วนการละลายของ AgCl มีค่าประมาณ 10^{-5} M ดังนั้น ความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องเข้มข้นกว่าไอโอดีนถึง 1,000 เท่า



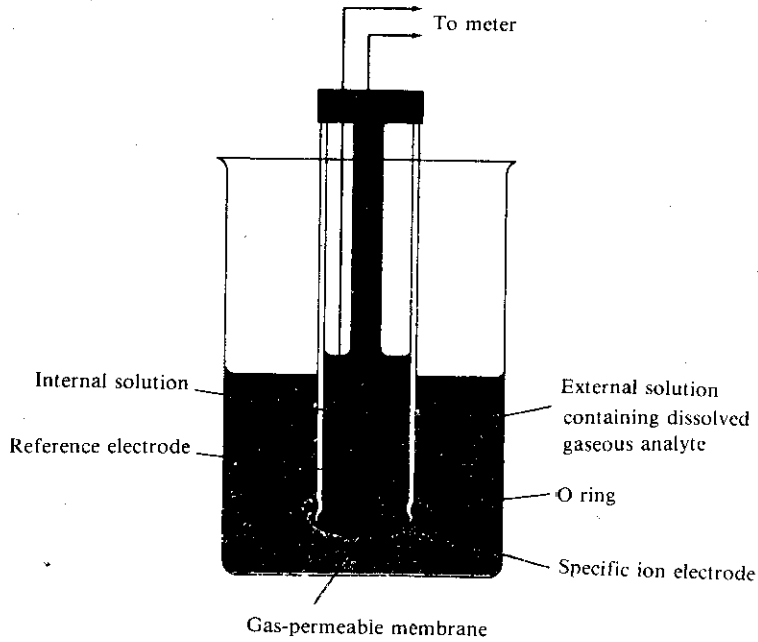
รูปที่ 2.13 precipitate-impregnated membrane electrode

สำหรับขั้ว Solid-state electrode ที่ประสบความสำเร็จในการใช้งานมากที่สุด คือ ขั้วที่ไวต่อฟลูออไรด์ (fluoride electrode) เมมเบรนประกอบด้วย ผลึกของ lanthanum fluoride ที่มี europium (II) ปนอยู่เล็กน้อยเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า ขั้วชนิดนี้มีความไวต่อไอออนฟลูออไรด์มาก ซึ่งไวมากกว่าไอออนอื่น เช่น Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- และ SO_4^{2-} ถึง 1,000 เท่า และมากกว่า OH^- อย่างน้อย 10 เท่า pH ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ฟลูออไรด์ คือ 4 ถึง 9 ส่วนประกอบของขั้วชนิดนี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.14

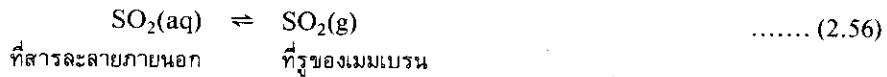


รูปที่ 2.14 Solid-state fluoride electrode

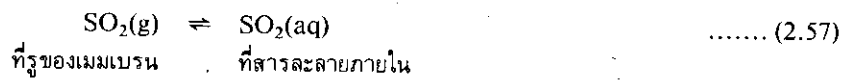
3. ขั้วที่ไวต่อก๊าซ (Gas-sensing electrode) รูปที่ 2.15 คือ รูปแสดงส่วนประกอบของขั้วที่ไวต่อก๊าซ ขั้วเมมเบรน ขั้วอ้างอิง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะบรรจุอยู่ในภาชนะพลาสติกทรงกระบอกโดยมีเมมเบรนที่ยอมให้ก๊าซผ่านได้เป็นตัวกั้นระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารละลายที่มีก๊าซที่ต้องการวิเคราะห์ละลายอยู่ เช่น SO_2 เมื่อ SO_2 จากสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าไปในเมมเบรนจะถูกกลั่นให้เป็นก๊าซ



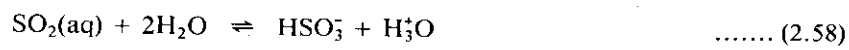
รูปที่ 2.15 ขั้วที่ไวต่อก๊าซ



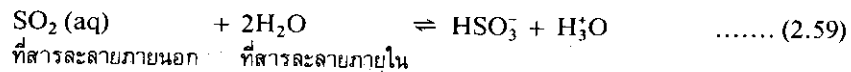
เมื่อ SO_2 ที่รูของเมมเบรนถูกกลั่นให้เป็นก๊าซ SO_2 ที่เป็นก๊าซนี้จะผ่านเข้าไปในสารละลายภายในแล้วละลายเป็นสารละลาย



ปฏิกิริยาทั้งสองนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ 2-3 วินาที จนถึง 2-3 นาที ที่สารละลายภายในสามารถเกิดสมดุลของปฏิกิริยาขึ้นดังนี้



เมื่อรวมปฏิกิริยา 2.56, 2.57 และ 2.58 เข้าด้วยกัน จะได้



สมดุลของปฏิกิริยา คือ

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}}} \quad \dots\dots (2.60)$$

ถ้าเตรียมสารละลายภายในให้มี HSO_3^- เข้มข้นไว้มาก ๆ แสดงว่าเมื่อเกิด HSO_3^- จากปฏิกิริยาที่ไม่ทำให้ HSO_3^- ของสารละลายภายในเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นได้ นั่นคือ

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}}} = K[\text{HSO}_3^-] = K_g \quad \dots\dots (2.61)$$

$$\therefore a_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_g[\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}}$$

เมื่อ a_1 คือ แอคติวิตีของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายภายใน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะขึ้นอยู่กับแอคติวิตีของไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วขั้วบอกเช่นกัน โดยที่ขั้วขั้วบอกต้องไวต่อไฮโดรเจนไอออน จากการใช้หลักและวิธีการเดียวกับการคำนวณตามสมการที่ (2.45) จะได้

$$-\log a_1 = \frac{E_{\text{obs}} - k}{0.0591} \quad \dots\dots (2.62)$$

$$\therefore -\log K_g[\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}} = \frac{E_{\text{obs}} - k}{0.0591}$$

$$-\log [\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}} = \frac{E_{\text{obs}} - k}{0.0591} + \log K_g$$

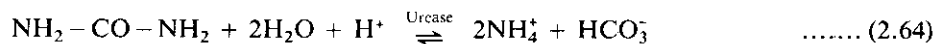
เมื่อ k และ K_g คงที่ แสดงว่า

$$-\log [\text{SO}_2(\text{aq})]_{\text{ext}} = p \text{SO}_2 = \frac{E_{\text{obs}} - K'}{0.0591} \quad \dots\dots (2.63)$$

(เมื่อ $K' = k - 0.0591 \log K_g$)

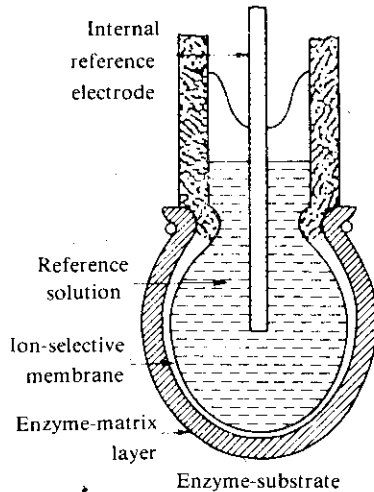
นั่นคือ ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของก๊าซ SO_2 สามารถทำได้โดยวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน SO_2 เพื่อหาค่า K' หลังจากนั้น เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างได้แล้ว ก็สามารถคำนวณย้อนกลับมาหาความเข้มข้นของ SO_2 ได้เช่นเดียวกับการคำนวณ pH

4. **ขั้วเอนไซม์ (Enzyme electrode)** ใช้วัดความเข้มข้นของเอนไซม์ได้ โดยขั้วที่ใช้จะไวต่อเอนไซม์ซับสเตรต (enzyme substrates) เช่น ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซับสเตรตยูเรียเมื่อมีเอนไซม์ยูริเอส (Urease)



ขั้วที่ใช้วัดสารละลายของเอนไซม์ เตรียมได้โดยใช้เอนไซม์ซับสเตรตยูเรีย ทำให้เป็นเจลแล้วฉาบที่ผิวของขั้วกลาสที่เป็นชนิด cation-sensitive เมื่อเอนไซม์เกิดการแพร่

กระจายไปที่ชั้นของเจลหรือชั้นที่มีเอนไซม์จับสเตรต จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามปฏิกิริยาที่ (2.64) ให้ NH_4^+ ซึ่งไวต่อขั้วกลาส จึงทำให้สามารถวัดปริมาณ NH_4^+ ที่เกิดขึ้นได้ และปริมาณของ NH_4^+ ที่เกิดขึ้นก็สัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของเอนไซม์ ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณเอนไซม์ได้โดยใช้ขั้วชนิดนี้นั่นเอง

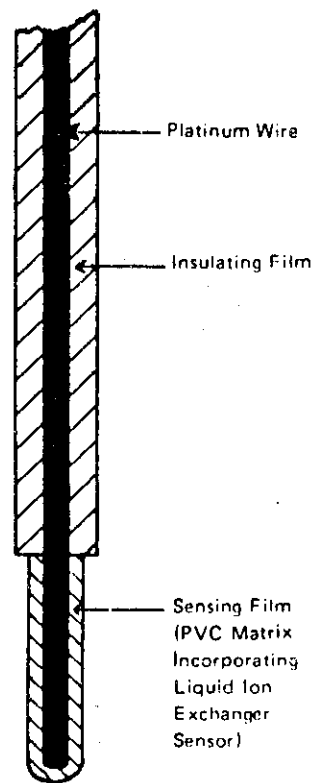


รูปที่ 2.16 ขั้วเอนไซม์ (Enzyme electrode)

ตารางที่ 2.2 ขั้ว ISE ที่ผลิตขึ้นทางการค้าบางชนิด

Electrode Designated For	Type	pH Range	Principal Interferences
Ammonia	Permeable membrane		Volatile amines
Bromide	Solid state	0-14	CN^- , I^- , S^{2-}
Cadmium	Solid state	1-14	Ag^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+}
Calcium	Liquid ion exchanger	5.5-11	Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}
Chloride	Solid state	0-14	S^{2-} , Br^- , I^- , CN^-
Chloride	Liquid ion exchanger	2-10	I^- , NO_3^- , Br^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^-
Cupric	Solid state	0-14	S^{2-} , Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+}
Cyanide	Solid state	0-14	S^{2-} , I^-
Fluoride	Solid state	0-8.5	OH^-
Fluoroborate	Liquid ion exchanger	2-12	NO_3^- , Br^- , OAc^-
Iodide	Solid state	0-14	S^{2-}
Lead	Solid state	2-14	Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} ; high levels of Cd^{2+} , Fe^{3+}
Nitrate	Liquid ion exchanger	2-12	ClO_4^- , I^- , Br^- , NO_2^- , Cl^-
Perchlorate	Liquid ion exchanger	4-10	I^- , NO_3^- , Br^-
pH (H^+)	Glass	0-14	Na^+ at high pH
Potassium	Liquid ion exchanger		Cs^+ , NH_4^+ , H^+ , Ag^+

5. Coated wire ion selective electrode (CWISE) โดยอาศัยหลักการเดียวกับ liquid membrane electrode คือ ส่วนประกอบของเมมเบรนจะมีของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ และมีสารที่ไวต่อการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารที่สนใจละลายอยู่ โดยที่เมมเบรนนี้จะฉาบอยู่ที่ผิวของลวดตัวนำไฟฟ้า ซึ่งได้แก่ ลวดแพลตินัม หรือ ลวดทองแดง จึงเรียกขั้วชนิดนี้ว่า Coated wire ion selective electrode (CWISE) สารที่เป็นตัวช่วยให้ของเหลวและตัวแลกเปลี่ยนไอออนฉาบอยู่ที่ลวดตัวนำได้ คือ พลาสติกไซเซออร์ (plasticizer) พลาสติกไซเซออร์ที่นิยมใช้กันมาก คือ โพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) ลักษณะของขั้วชนิดนี้แสดงไว้ในรูปที่ 2.17 ขั้วที่ใช้ PVC เป็นพลาสติกไซเซออร์มีชื่อเรียกเฉพาะว่า PVC matrix-membrane ion selective electrode



รูปที่ 2.7 PVC matrix-membrane coated wire ion selective electrode

ขั้ว CWISE ไม่เพียงแต่สามารถวิเคราะห์ไอออนต่าง ๆ ของสารอนินทรีย์เท่านั้น ยังสามารถใช้กับการวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ได้ด้วย ถ้าสามารถเลือกใช้ส่วนประกอบของเมมเบรนที่ไวต่อสารประกอบอินทรีย์ได้เหมาะสม นักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้พยายามทดลองวิจัย เพื่อหาส่วนประกอบของเมมเบรนสำหรับวิเคราะห์ไอออนหรือสารประกอบต่าง ๆ ตารางที่ 2.3 เป็นเพียงส่วนหนึ่งที่แสดงถึงขั้ว CWISE ชนิดที่ใช้ PVC เป็นพลาสติกไฮเซออร์ และมีส่วนประกอบของเมมเบรนต่าง ๆ กัน ซึ่งได้ทำการทดลองและวิจัยจนได้ผลแล้ว แต่ยังมีได้ผลิตขึ้นเป็นทางการค้า

ตารางที่ 2.3 PVC matrix-membrane coated wire ion selective electrode

ชนิดของขั้ว	ส่วนประกอบของเมมเบรน	Linear response range (M)	pH range	Response (mV)
Calcium	Various di-and mono-esters of phosphoric acid di(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl-phosphonate	$\sim 10^{-5}$ to 10^{-2}	~ 4-9	~ 30
Potassium	- Valinomycin + dipentylphthalate	10^{-5} to 10^{-1}	2-10	57
	- Valinomycin + di-(2-ethylhexyl)2-ethylhexylphosphonate	10^{-4} to 10^{-1}	5-10	51
Perchlorate	1 : 10 Phenanthroline iron (II) perchlorate + p-nitrocymene	10^{-3} to $\sim 10^{-1}$	-	~ 75
Chloride		10^{-4} to 10^{-1}	-	55-60
Iodide		10^{-4} to 10^{-1}	-	55-60
Bromide	Aliquot 336S in decan-1-ol shaken	10^{-3} to 10^{-1}	-	50-59
Acetate	with aqueous solution of	10^{-3} to 10^{-1}	-	50-59
Benzoate	appropriate sodium salt	10^{-3} to 10^{-1}	-	50-59
Salicylate		10^{-3} to 10^{-1}	-	50-59
Phenylalanine		2.5×10^{-3} to 10^{-1}	-	52-54

ปัจจุบันการวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางมาก เพราะสามารถผลิตขั้ว ISE ที่สามารถใช้งานได้อย่างเหมาะสมสำหรับงานวิเคราะห์แต่ละอย่างโดยเฉพาะ แต่อย่างไรก็ตาม ขั้ว ISE ก็มีทั้งข้อดีและข้อเสีย ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ค่าที่ขั้ววัดได้ คือ แอคติวิตีไม่ใช่ความเข้มข้น สามารถคำนวณย้อนกลับเพื่อหาความเข้มข้นได้เมื่อทราบค่าความแรงของไอออน (ionic strength)
2. การวัดโดยใช้ขั้วชนิดนี้ เกิดได้เมื่อสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในรูปของไอออน ดังนั้น ข้อผิดพลาดของการวัดจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกิดการโปรโตเนต (protonate) เข้ามารบกวน
3. ไม่สามารถขจัดสิ่งรบกวนที่มีความไวต่อขั้วได้ เพราะขั้วไม่ได้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์เพียงไอออนเดียว
4. ขั้วที่มีลักษณะขุ่น หรือมีสีจะทำให้การวิเคราะห์ไม่ได้ผล
5. ในสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ต้องให้เวลาในการเกิดสมดุลอย่างน้อย 1 นาทีแล้วจึงค่อยวัดค่า
6. ค่าที่วัดได้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย เพราะตามสมการของเนิร์นสต์ที่เกี่ยวข้องกับการวัดจะมีเทอม $\frac{RT}{nF}$ อยู่ด้วย
7. สารละลายที่มีปริมาณน้อย ๆ ขนาด 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถนำมาวิเคราะห์ได้
8. สารละลายตัวอย่างไม่ถูกทำลาย
9. ต้องทำการแคลิเบรทเครื่องมือและขั้วทุกครั้งที่วัดค่า

การประยุกต์วิธีโพเทนชิโอเมตรีสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ

จากหลักและวิธีการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าดังที่กล่าวมาข้างต้น สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์หาปริมาณของสารละลายที่ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้ 2 วิธี คือ วิธีวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรงและวิธีโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชัน

1. วิธีวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยตรง (Direct potentiometric measurement) การวิเคราะห์ทำได้โดยเลือกขั้วซึ่งบอกที่เหมาะสมวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนเทียบกับขั้วอ้างอิง จากนั้นใช้ขั้วชุดเดิมจุ่มในสารละลายตัวอย่างที่ต้องการหาความเข้มข้นและวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในทำนองเดียวกัน จากค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้ ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้ 3 วิธี คือ

ก. วิธีแคลิเบรทซ์ (Electrode calibration method) วิธีการนี้สามารถทำได้โดยใช้สารละลายมาตรฐานเพียงตัวเดียว เพื่อหาค่าคงที่ k ในสมการที่ 2.29 หรือ 2.45 คือ

$$pM = \frac{E_{cell} - k}{0.0591/n}$$

หรือ
$$pH = \frac{E_{cell} - k}{0.0591}$$

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดโดยเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย ดังนั้น เมื่อเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นของ M ที่แน่นอน แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าจะทำให้สามารถคำนวณหาค่า k ได้ จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้า จากค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ตัวอย่างที่วัดได้ และค่า k ที่คำนวณได้จากสารละลายมาตรฐาน จะทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้ แต่อย่างไรก็ตาม ต้องใช้สมมติฐานที่ว่า ค่า k จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงขณะทำการทดลอง การทดลองควรทำการแคลิเบรทซ์ในเวลาเดียวกับการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่าง ไม่ควรแคลิเบรทซ์ไว้ก่อนนาน ๆ เพราะค่า k อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ สำหรับการวิเคราะห์ที่กินเวลานาน ๆ เมื่อเสร็จสิ้นการวิเคราะห์แล้ว ควรแคลิเบรทซ์ซ้ำใหม่อีกครั้ง

การทดลองโดยวิธีนี้มีข้อดีคือ ทำได้ง่าย สะดวกและรวดเร็ว แต่มีข้อเสีย คือ

- ถ้าสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานมีส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ไม่เหมือนกัน จะมีผลทำให้ค่า k ของสารละลายมาตรฐานไม่เท่ากับของสารละลายตัวอย่าง
- ถ้าสารละลายตัวอย่างมีไอออนอื่นที่ไวต่อขั้วรบกวนด้วย จะมีผลทำให้วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ผิดพลาด
- ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ คือ ค่าแอกติวิตีไม่ใช่ความเข้มข้น ดังนั้น ถ้าต้องการให้การคำนวณได้ผลถูกต้อง ในการคำนวณหาค่า k ควรใช้แอกติวิตีของสารละลายมาตรฐานแทนค่าด้วย
- สาเหตุที่ทำให้การทดลองได้ค่าไม่ถูกต้องอีกอันหนึ่งคือ การเกิดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย ซึ่งไม่สามารถคำนวณหาค่าที่แน่นอนของค่าศักย์ไฟฟ้านี้ได้

ตัวอย่างที่ 2.9 ในการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลาย Ca^{2+} โดยใช้ขั้วเมมเบรนของเหลวเป็นแอโนด ปรากฏว่าวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน Ca^{2+} เข้มข้น 0.010 M ได้เท่ากับ 0.250 โวลต์ เมื่อนำสารละลายตัวอย่างมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าโดยใช้ขั้วชนิดเดียวกัน พบว่าได้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.271 โวลต์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Ca^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง
วิธีทำ จากสมการที่ 2.29

$$\begin{aligned} \text{pCa} &= \frac{E_{\text{cell}} - k}{\frac{0.059}{2}} \\ -\log 0.010 &= \frac{0.250 - k}{\frac{0.059}{2}} \\ k &= 0.250 - 0.059 \\ &= 0.191 \end{aligned}$$

เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างได้เท่ากับ 0.271 โวลต์

$$\begin{aligned} \therefore \text{pCa} &= \frac{0.271 - 0.191}{\frac{0.059}{2}} \\ &= 2.71 \\ -\log[\text{Ca}^{2+}] &= 2.71 \\ [\text{Ca}^{2+}] &= 1.95 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 2.10 เซลล์ไฟฟ้าประกอบด้วย

Reference electrode/Solution, $\text{H}_2(1 \text{ atm})/\text{Pt}$

ถูกนำมาวิเคราะห์หา pH ของสารละลายตัวอย่างโดยทำการวิเคราะห์ 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นที่ 1 ใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่ทราบค่า pH เท่ากับ 9.19 ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีวัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ -0.824 โวลต์

ขั้นที่ 2 ใช้สารละลายตัวอย่าง (unknown) ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแทน แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้เท่ากับ -0.786 โวลต์

จงคำนวณหา pH ของสารละลายตัวอย่าง

วิธีทำ
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

$$= \left[E_{\text{H}_2}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} \right] - E_{\text{ref}} + E_j$$

$E_{\text{H}_2}^0$, E_j และ E_{ref} มีค่าคงที่ ให้ $E_{\text{H}_2}^0 - E_{\text{ref}} + E_j = Q$ นั่นคือ

$$E_{\text{cell}} = Q - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$-0.824 = Q - 0.0591 \log \frac{1}{10^{-9.19}}$$

$$\therefore Q = -0.824 + 0.0591(9.19)$$

$$= -0.282$$

เมื่อวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างได้เท่ากับ -0.786 แสดงว่า

$$-0.786 = -0.282 - 0.0591 \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{0.786 - 0.282}{0.059} = 8.55$$

การแก้ปัญหาไอโทย์ จากตัวอย่างที่ 2.10 นอกจากจะทำการคำนวณตามที่แสดงข้างต้นนี้แล้ว อาจคำนวณได้โดยการใช้สูตร ซึ่งสูตรที่ใช้มีอยู่ 2 สูตร คือสมการที่ 2.44 และ 2.45

$$E_{\text{cell}} = k + 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (1)$$

$$E_{\text{cell}} = Q - 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (2)$$

จะใช้สูตรใดนั้น ต้องมีกฎเกณฑ์ดังนี้ คือ

ใช้สูตรที่ 1 เมื่อขั้วอ้างอิงถูกใช้เป็นแคโทด ขั้วชี้บอกเป็นแอโนด และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดค่าได้เป็น +

ใช้สูตรที่ 2 เมื่อขั้วอ้างอิงถูกใช้เป็นแอโนด ขั้วชี้บอกเป็นแคโทด และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์วัดค่าได้เป็น -

แสดงว่า การคำนวณโดยใช้สูตรต้องใช้สูตรที่ 2 จะเห็นได้ว่าการแก้ปัญหา
 โจทย์ อาจเกิดการสับสนในการใช้สูตรทั้ง 2 แบบนี้ ดังนั้น วิธีการแก้ปัญหาโจทย์ควรทำ
 ในลักษณะที่แสดงในวิธีทำของตัวอย่างที่ 2.10

ข. **วิธีเพิ่มสารมาตรฐาน** (Standard addition method) การวิเคราะห์วิธีนี้ทำได้
 โดยวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างก่อน แล้วเติมสารละลายมาตรฐานปริมาณน้อย ๆ
 โดยทราบความเข้มข้นและปริมาตรที่เติมลงไปแล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า การวิเคราะห์แบบนี้
 ต้องใช้สมมติฐานที่ว่าเมื่อเติมสารละลายมาตรฐานลงไปในสารละลายตัวอย่างแล้วจะไม่ทำ
 ให้ความแรงของไอออนเปลี่ยนแปลง

ถ้าวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายตัวอย่างได้เท่ากับ E_1 และศักย์ไฟฟ้าของสาร
 ละลายมาตรฐานผสมกับสารละลายตัวอย่างได้เท่ากับ E_2 และสารตัวอย่างมีประจุเท่ากับ z
 จากสมการที่ (2.29) เมื่อใช้ขั้วขั้วบอกเป็นแอโนด จะได้ว่า

$$-\log C_x = \frac{E_1 - k}{0.0591} \quad \dots\dots (2.65)$$

เมื่อ C_x คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์

ถ้าให้ V_x คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้น C_s ที่ใช้เติมลง
 ไปในสารละลายตัวอย่างที่มีปริมาตร V_x นั่นคือ ความเข้มข้นของไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ใน
 สารละลายเมื่อเติมสารละลายมาตรฐานลงไปมีค่าเท่ากับ $\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$

$$\therefore -\log\left(\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}\right) = \frac{E_2 - k}{0.0591} \quad \dots\dots (2.66)$$

จากสมการที่ (2.65) และ (2.66) สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ C_x ได้ดังนี้
 จากสมการที่ (2.65)

$$C_x = 10^{-(E_1 - k/0.0591)} \quad \dots\dots (2.67)$$

จากสมการที่ (2.66)

$$\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} = 10^{-(E_2 - k/0.0591)} \quad \dots\dots (2.68)$$

$$C_x V_x = 10^{-(E_2 - k/0.0591)}(V_x + V_s) - C_s V_s \quad \dots\dots (2.69)$$

สมการที่ (2.67) คูณด้วย $V_x + V_s$

$$C_x(V_x + V_s) = 10^{-(E_1 - k/0.059)}(V_x + V_s) \quad \dots\dots (2.70)$$

นำสมการที่ (2.69) หักออกจากสมการที่ (2.70)

$$\therefore C_x V_s = [10^{-(E_1 - k/0.059)} - 10^{-(E_2 - k/0.059)}](V_x + V_s) + C_s V_s$$

จัดรูปสมการใหม่ได้เป็นดังนี้

$$\therefore C_x V_s = 10^{-(E_1 - k/0.059)} [1 - 10^{-\Delta E/0.059}] (V_x + V_s) + C_s V_s \quad \dots\dots (2.71)$$

เมื่อ ΔE คือ $E_2 - E_1$

แทนค่าสมการ (2.67) ลงใน (2.71)

$$C_x V_s = C_x (V_x + V_s) [1 - 10^{-\Delta E/0.059}] + C_s V_s$$

ย้ายข้าง

$$C_x V_s - C_x (V_x + V_s) [1 - 10^{-\Delta E/0.059}] = C_s V_s$$

$$C_x [V_s - (V_x + V_s) + (V_x + V_s) 10^{-\Delta E/0.059}] = C_s V_s$$

$$C_x [(V_x + V_s) 10^{-\Delta E/0.059} - V_x] = C_s V_s$$

นำค่า $(V_x + V_s)$ ทหารทั้ง 2 ข้าง

$$C_x \left[10^{-\Delta E/0.059} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right] = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$\therefore C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left[10^{-\Delta E/0.059} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1} \quad \dots\dots (2.72)$$

ถ้าไอออนที่ทำปฏิกิริยาเป็นชนิดที่มีประจุ $+n$ จะได้

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left[10^{-n\Delta E/0.059} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1} \quad \dots\dots (2.73)$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาจากสมการที่ (2.28) เมื่อใช้ขั้วชี้บอกเป็นแคโทด เราก็สามารถจัดรูปสมการ (2.73) ใหม่ได้เป็น

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left[10^{n\Delta E/0.059} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1}$$

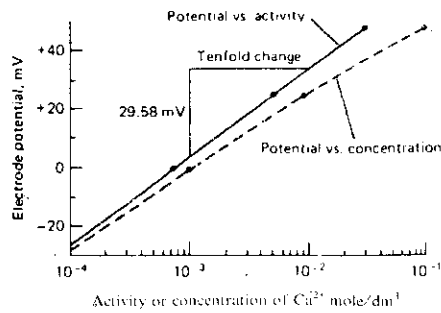
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การที่จะใช้ความสัมพันธ์ของสมการใดเพื่อการคำนวณนั้น จะต้องมีการพิจารณาจากค่าผลต่างระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าทั้งสอง คือค่า ΔE นั้นเอง

ตัวอย่างที่ 2.11 สารละลายตัวอย่างกรดจำนวน 25 ลบ.ซม. วัดค่าศักย์ไฟฟ้าได้ 0.118 โวลต์ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐานของกรดชนิดเดียวกันที่เข้มข้น 1×10^{-3} M จำนวน 5 ลบ.ซม. ลงในสารละลายตัวอย่าง 25 ลบ.ซม. แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า ปรากฏว่าวัดได้เท่ากับ 0.121 โวลต์ จงคำนวณหา pH ของสารละลายตัวอย่าง (เมื่อกำหนดให้ขั้วชี้บอกเป็นแอนอด)

วิธีทำ จากสมการที่ 2.72

$$\begin{aligned}
 C_x &= \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left[10^{-\Delta E/0.059} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1} \\
 &= \frac{1 \times 10^{-3} \times 5}{30} \left[0.889 - \frac{25}{30} \right]^{-1} \\
 &= \frac{5 \times 10^{-3}}{30} \times \frac{30}{1.67} \\
 &= 2.99 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 \therefore \text{pH} &= -\log 2.99 \times 10^{-3} \\
 &= 2.52
 \end{aligned}$$

ก. วิธีทำแคลิเบรชันเคอร์ฟ (Calibration Curve method) การวิเคราะห์โดยวิธีสร้างแคลิเบรชันเคอร์ฟ เป็นวิธีที่วิธีหนึ่ง ซึ่งทำได้โดยพลอตกราฟระหว่างค่าล็อก ความเข้มข้นของไอออนที่วัดต่อขั้วหรือ pM เทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่วัดได้นั้นขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของไอออน แต่สิ่งที่ต้องการหาคือความเข้มข้นของไอออน ดังนั้น เพื่อให้ไม่ให้เกิดการทดลองผิดพลาดเนื่องจากการเทียบความเข้มข้นจากกราฟ สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างควรมีความแรงของไอออนเท่ากัน เพื่อให้เคอร์ฟที่ได้จากการพลอตแอกติวิตีกับศักย์ไฟฟ้า และความเข้มข้นกับศักย์ไฟฟ้า มีลักษณะเหมือนกัน สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างที่มีความแรงของไอออนเท่ากัน สามารถเตรียมขึ้นโดยทำให้มีส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์คล้ายคลึงกันมากที่สุด คือ เติมอิเล็กโทรไลต์เฉื่อยให้มากเกินพอและเท่ากันลงในสารละลายทุกตัวที่ต้องทำการทดลองวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ซึ่งทำให้สัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าคงที่ ถ้าการทดลองทำโดยมิได้ควบคุมความแรงไอออน จะทำให้แอกติวิตีของสารละลายขึ้นอยู่กับปริมาณของไอออนที่นำมาวิเคราะห์เพียงอย่างเดียว ซึ่งจะพบว่า ลักษณะเคอร์ฟที่ได้จากการพลอตกราฟของความเข้มข้นและแอกติวิตีมีความแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 แคลิเบรชันเคอร์ฟของแคลเซียมไอออน

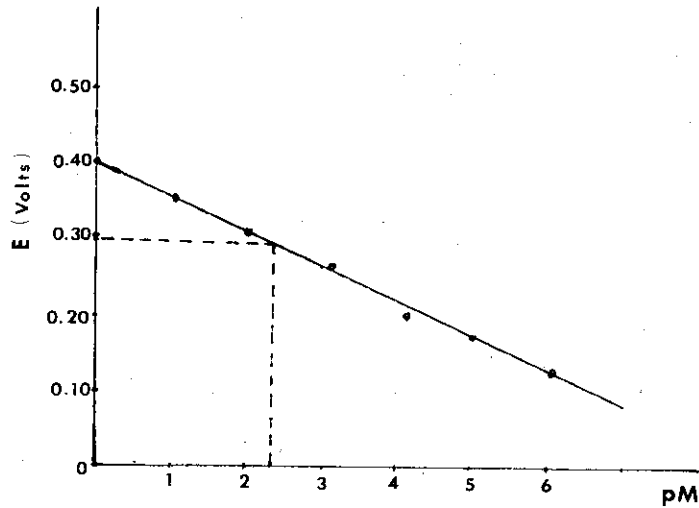
อิเล็กโทรไลต์เฉื่อยที่ใช้สำหรับเติมลงในสารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่าง มีได้หลายชนิดขึ้นอยู่กับว่า ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายคืออะไร ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของฟลูออไรด์ในน้ำ ควรทำให้สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างประกอบด้วย NaCl เข้มข้น 1 : 1 และเติมอะซิเตตบัฟเฟอร์ (acetate buffer) กับซิเตรตบัฟเฟอร์ (citrate buffer) ปริมาณที่เท่ากันลงไปด้วย จะทำให้สามารถวิเคราะห์ฟลูออไรด์ไอออนที่เจือจางได้ถึง 1 ppm โดยมีความไม่แน่นอนเพียง 5%

ตัวอย่างที่ 2.12 ขั้วเมมเบรนที่ไวต่อไอออน Mg^{2+} ได้ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณ Mg^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง โดยวิธีทำแคลิเบรชันเคอร์ฟจากการเตรียมสารละลายมาตรฐาน Mg^{2+} หลาย ๆ ความเข้มข้นโดยให้ความแรงของไอออนเท่ากัน แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้า ปรากฏว่าได้ข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้นของ Mg^{2+} (M)	pM	ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (โวลต์)
1.00	0.00	0.400
1.00×10^{-1}	1.00	0.358
1.00×10^{-2}	2.00	0.315
1.00×10^{-3}	3.00	0.275
1.00×10^{-4}	4.00	0.210
1.00×10^{-5}	5.00	0.172
1.00×10^{-6}	6.00	0.131

เมื่อนำสารละลายตัวอย่าง Mg^{2+} ที่มีความแรงของไอออนเท่ากับสารละลายมาตรฐาน มาวัดค่าศักย์ไฟฟ้า ปรากฏว่าวัดได้เท่ากับ 0.295 โวลต์ จงหาความเข้มข้นของ Mg^{2+} ในสารละลายตัวอย่างจากแคลิเบรชันเคอร์ฟ

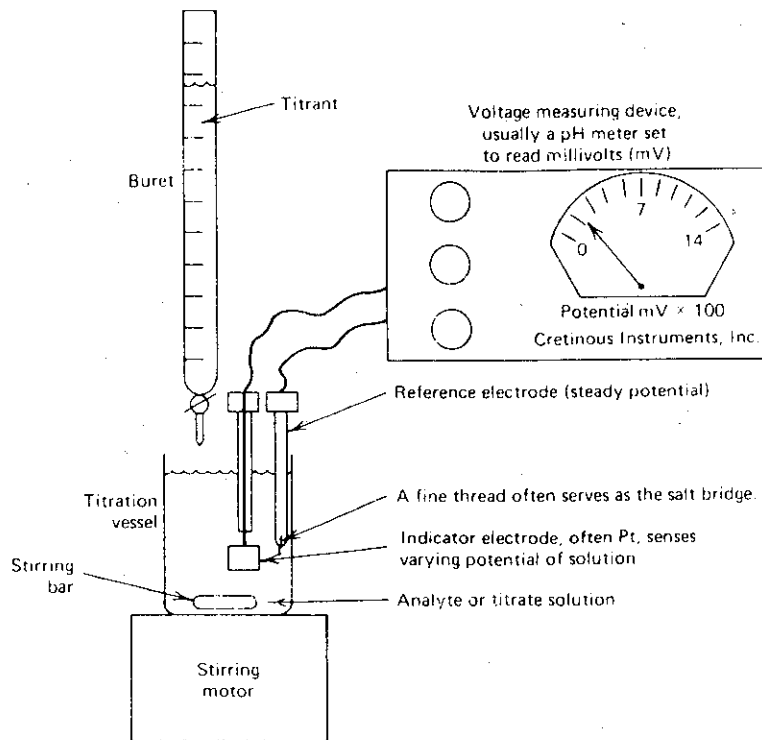
วิธีทำ จากข้อมูลสร้างแคลิเบรชันเคอร์ฟได้ดังนี้



จากกราฟค่าศักย์ไฟฟ้ามีค่า = 0.295 เมื่อมีค่า pM = 2.4

\therefore ความเข้มข้น Mg^{2+} = 3.98×10^{-3} M

2. โปเทนชิโอเมตริกติเตรชัน (Potentiometric titration) คือ วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคของการติเตรต โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกติเตรตทุก ๆ ครั้งที่มีการเติมดิเตรนตลงไปแล้วนำมาสร้างกราฟ โดยให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้เป็นแกน Y และปริมาณดิเตรนตที่เติมเป็นแกน X ซึ่งทำให้ได้กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับปริมาณดิเตรนตที่เรียกว่า ติเตรชันเคอร์ฟ (titration curve) จากติเตรชันเคอร์ฟสามารถหาจุดยุติของการติเตรตได้ การวิเคราะห์ทำได้โดยเลือกใช้ขั้วขั้วบอกที่เหมาะสม ประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยใช้ขั้วคาโลเมลเป็นขั้วอ้างอิง การติดตั้งเครื่องมือเพื่อการวิเคราะห์ทำดังแสดงในรูปที่ 2.19



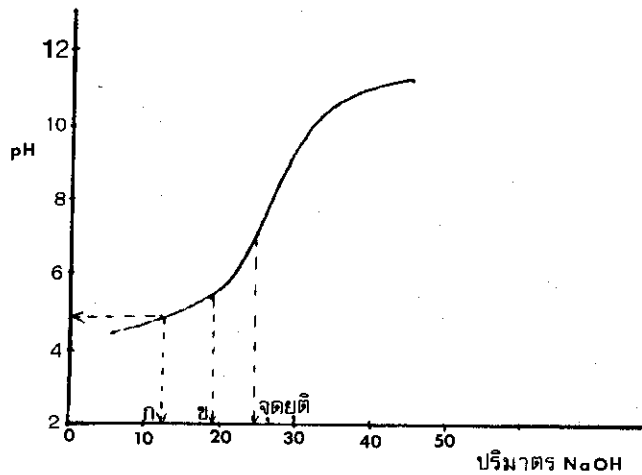
รูปที่ 2.19 แสดงการประกอบเครื่องมือเพื่อทำโพเทนชิโอเมตริกติเตรชัน

การวิเคราะห์โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริกติเตรชันให้ผลถูกต้องมากกว่าการใช้อินดิเคเตอร์ (Visual indicator) และใช้ได้กับสารละลายที่เจือจางมากกว่าด้วย และสามารถวิเคราะห์ได้กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการติเตรตทุกชนิด คือ

- ปฏิกิริยากรด-เบส (acid-base reaction)
- ปฏิกิริยาการตกตะกอน (Precipitation reaction)
- ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexometric reaction)
- ปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction)

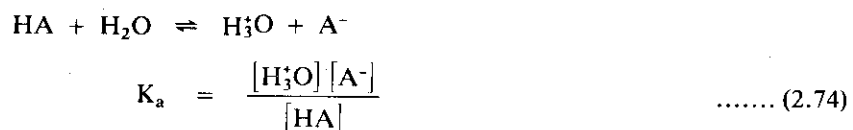
ก. โพเทนชิโอเมตริกติเตรชันปฏิกิริยากรด-เบส ในปฏิกิริยากรด-เบส สิ่งเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา คือ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน หรือไฮดรอกไซด์ไอออน ($[H_3O^+]$) ซึ่งกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลง pH ขึ้นในสารละลายที่ถูก

ดิเตรต จึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า pH titration ขั้วชี้บอกที่ใช้จะต้องไวต่อไฮโดรเจนไอออน โดยทั่วไปนิยมใช้ขวดกลาส ดิเตรชันเคอร์ฟสร้างได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง pH ของสารละลายกับปริมาณของดิเตรนต์ที่เติม ดิเตรชันเคอร์ฟที่ได้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ดิเตรชันเคอร์ฟของการทำโพเทนซีโอเมตริกดิเตรชันปฏิกิริยากรด-เบส

การทำโพเทนซีโอเมตริกดิเตรชันปฏิกิริยากรด-เบส มีประโยชน์มากสำหรับการวิเคราะห์ปฏิกิริยากรด-เบสที่มีตะกอนและมีสีเข้ามาเกี่ยวข้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้ได้ดีกับการดิเตรตสารละลายผสมของกรดหรือกรดที่เป็นโพลีโปรติก นอกจากนี้วิธีการทำโพเทนซีโอเมตริกดิเตรชันปฏิกิริยากรด-เบส ยังทำให้สามารถหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหรือเบส (dissociation constant) จากดิเตรชันเคอร์ฟได้ด้วย ซึ่งสามารถใช้จุดใดจุดหนึ่งบนเคอร์ฟก็ได้ แต่วิธีการหาที่สะดวกที่สุดควรใช้จุดกึ่งกลางของการสะเทิน (half neutralization) เพราะที่จุดนี้ค่า pH ที่อ่านได้มีค่าเท่ากับ pK_a ซึ่งพิจารณาได้ดังตัวอย่างเช่น กรดอ่อน HA เมื่อถูกดิเตรตไปครึ่งหนึ่ง หมายความว่า มีปริมาณ $[HA]$ เหลืออยู่เท่ากับ $[A^-]$ ที่เกิดขึ้น



เมื่อทำการไตเตรตได้ครึ่งหนึ่ง จะมี $[HA] = [A^-]$

$$\therefore K_a = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH \quad \dots\dots (2.75)$$

การพิจารณาตามสมการที่ 2.75 นั้น ต้องใช้สมมติฐานที่ว่า กรด HA แยกตัวได้น้อยมาก ดังนั้น ถ้า K_a ของกรด HA มีค่ามากกว่า 10^{-4} และความเข้มข้นสูงกว่า 0.01 M จะพบว่า $[HA]$ ไม่เท่ากับ $[A^-]$ การคำนวณต้องคำนึงถึงการแตกตัวของกรดด้วย ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$K_a = \frac{[H_3O^+](F_A + [H_3O^+])}{F_{HA} - [H_3O^+]} \quad \dots\dots (2.76)^{(1)}$$

$[H_3O^+]$ สามารถอ่านได้จากกราฟ F_A และ F_{HA} คือ ความเข้มข้นของเกลือที่เกิดจากการไตเตรต และกรดที่เหลืออยู่ตามลำดับ สมการที่ 2.76 ใช้ได้กับการคำนวณหา K_a จากกราฟทุก ๆ จุดก่อนถึงจุดยุติ

ตัวอย่างที่ 2.13 จากการทำโพเทนชิโอเมตริกไตเตรชัน สารละลายกรดอ่อน HA เข้มข้น 0.10 M จำนวน 25 ลบ.ซม. ซึ่งเจือจางเป็น 100 ลบ.ซม. ด้วยสารละลายมาตรฐาน NaOH เข้มข้น 0.10 M แล้วนำมาสร้างไตเตรชันเคอร์ฟ ได้เคอร์ฟดังแสดงในรูปที่ 2.20 จงหาค่า K_a ของกรด HA จากไตเตรชันเคอร์ฟ

วิธีทำ ก. พิจารณาจากจุดกึ่งกลางของการไตเตรต (จุด ก.) ที่จุดกึ่งกลางของการไตเตรต คือ จุดที่ใช้ปริมาตรของ NaOH ไปเท่ากับ 12.50 ลบ.ซม. เมื่ออ่านค่า pH ที่จุดเมื่อใช้ NaOH ไตเตรตไปเท่ากับ 12.50 ลบ.ซม. จากกราฟพบว่าสารละลายมี pH = 4.8

เพราะว่า $pH = pK_a$ ที่จุดกึ่งกลางของการไตเตรต

$$\therefore pK_a = 4.8$$

$$K_a = 1.5 \times 10^{-5}$$

⁽¹⁾ ดูรายละเอียดที่มาของสมการ 2.76 ได้จากหนังสือ รศ.ชุตินา ศรีวิบูลย์ (เลิศชนะกุล) เคมีวิเคราะห์ 1 (CH 233) หมายเลขการพิมพ์ 3264 มหาวิทยาลัยรามคำแหง หน้า 302

ข. พิจารณา ณ จุดใด ๆ บนเคอร์ฟก่อนถึงจุดยุติ (จุด ข.) ณ จุด ข. สารละลาย มี $\text{pH} = 5.3$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.0 \times 10^{-6}$$

ติแตรนต์ NaOH ที่เติมลงไป = 19.0 ลบ.ซม.

$$\therefore F_{\text{NaA}} = \frac{19 \times 0.10}{119} = 1.6 \times 10^{-2}$$

$$F_{\text{HA}} = \frac{25 \times 0.10 - 19 \times 0.10}{119} = 5.0 \times 10^{-3}$$

แทนค่า H_3O^+ , F_{NaA} , F_{HA} ลงในสมการที่ 2.76

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{5.0 \times 10^{-6}(1.6 \times 10^{-2} + 5.0 \times 10^{-6})}{(5.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-6})} \\ &= 1.6 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

การทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชันปฏิกิริยากรด-เบส สามารถทำได้ทั้งในสารละลายของน้ำ (aqueous solution) และสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ (non-aqueous solution) การดิเทรตในสารละลายของน้ำสามารถทำได้ดีเมื่อค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดหรือเบสมีค่ามากกว่า 10^{-8} ในกรณีที่ค่าคงที่ของการแตกตัวมีค่าน้อยกว่า 10^{-8} ควรทำการดิเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำจึงจะได้ผลดี ตัวอย่างเช่น ในสารละลายของอะนีนีนในน้ำ มีค่า $K_b = 10^{-10}$ นับว่าเป็นเบสอ่อนมาก ไม่สามารถทำการดิเทรตในสารละลายของน้ำได้ แต่ถ้าอะนีนีนละลายในกรดกลูเซียมอะซิติก พบว่าสามารถทำการดิเทรตกับกรดเปอร์คลอริกได้ สำหรับการดิเทรตในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำสามารถใช้ขั้วกลาส-ขั้วคาโลเมลในการวัดค่า pH ของสารละลายได้เช่นเดียวกัน ตามปกติขั้วที่ใช้ต้องแช่ไว้ในน้ำตลอดเวลา ในขณะที่ไม่ได้ทำการทดลอง ทั้งนี้ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดกลาสเมมเบรนแห้งและ KCl ในสะพานเกลือตกตะกอนและเมื่อต้องการวัดค่า pH ของสารละลายต้อง standardize เครื่องมือด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ของน้ำก่อน ดังนั้น ค่าสเกล pH ที่อ่านได้จะเป็นของสารละลายของน้ำ ซึ่งสเกล pH นี้ จะใช้ไม่ได้กับสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ pH ของสารละลายที่ไม่ใช้น้ำอาจอยู่นอกสเกล pH ที่ standardize แล้วได้ จึงควรใช้สเกลมิลลิโวลต์ ในการวัดสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ

ตัวอย่างที่ 2.14 30.0 ลบ.ซม.ของ 0.100 M HCl ถูกนำมาเจือจางเป็น 100 ลบ.ซม. แล้ว
 ตีเตรตกับ 0.100 M NaOH

a) จงคำนวณหา pH ของสารละลาย เมื่อเติมดิเตรนต์ 0.00, 10.0, 15.0, 29.0,
 29.9, 30.0, 30.1, 31.0 และ 40.0 ลบ.ซม.

b) คำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ในการทำโพเทนชิโอเมตริกตีเตรชัน โดย
 ใช้ขั้วไฮโดรเจนและขั้วคาโลเมลล์อมตัว ณ จุดที่เติมดิเตรนต์ในข้อ a

c) สร้างกราฟของการตีเตรตโดยพลอตระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับปริมาตร
 ดิเตรนต์ที่เติม

วิธีทำ การคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ให้คำนวณจากสมการ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{H}_2} \quad \dots\dots (a)$$

โดยให้ถือว่า ค่า E_{H_2} น้อยมาก จนสามารถตัดทิ้งได้
 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฮโดรเจนจะขึ้นอยู่กับ pH ดังนี้

$$E_{\text{H}_2} = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$= 0.00 - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\therefore E_{\text{H}_2} = -0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (b)$$

แทนค่าสมการ (b) ลงใน (a)

$$E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \text{ pH} \quad \dots\dots (c)$$

การคำนวณ pH ที่จุดต่าง ๆ เมื่อเติมดิเตรนต์ลงไป สามารถคำนวณหาค่าศักย์
 ไฟฟ้าได้ตามสมการ (c)

ปริมาตรดิเตรนต์ ที่เติม (ลบ.ซม.)	การคำนวณ
0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \times 30}{100} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{pH} = 1.52$ $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 1.52 = 0.332 \text{ โวลต์}$

ปริมาตรไตเตรนต์ ที่เติม (ลบ.ซม.)	การคำนวณ
10	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \times 30 - 0.1 \times 10}{110} = 1.82 \times 10^{-2} \text{ M}$ <p>pH = 1.74</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 1.74 = 0.345 \text{ โวลต์}$
15	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \times 30 - 0.1 \times 15}{115} = 1.30 \times 10^{-2}$ <p>pH = 1.89</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 1.89 = 0.354 \text{ โวลต์}$
29.0	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \times 30 - 0.1 \times 29}{129} = 7.75 \times 10^{-4}$ <p>pH = 3.11</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 3.11 = 0.426 \text{ โวลต์}$
29.9	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \times 30 - 0.1 \times 29.9}{129.9} = 7.69 \times 10^{-5}$ <p>pH = 4.11</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 4.11 = 0.485 \text{ โวลต์}$
30.0	<p>ที่จุดสมมูลจะมี $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$</p> <p>pH = 7</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 7 = 0.656 \text{ โวลต์}$
30.1	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times 30.1 - 0.1 \times 30}{130.1} = 7.68 \times 10^{-5}$ <p>pOH = 4.11</p> <p>pH = 9.89</p> $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 9.89 = 0.826 \text{ โวลต์}$

ปริมาตรติเตรนต์ ที่เติม (ลบ.ซม.)	การคำนวณ
31.0	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times 31 - 0.1 \times 30}{131} = 7.63 \times 10^{-4}$ $\text{pOH} = 3.12$ $\text{pH} = 10.88$ $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 10.88 = 0.885 \text{ โวลต์}$
40.0	$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times 40 - 0.1 \times 30}{140} = 7.1 \times 10^{-3}$ $\text{pOH} = 2.15$ $\text{pH} = 11.85$ $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \times 11.85 = 0.942 \text{ โวลต์}$

สรุปกราฟที่ได้จากการติเตรตจะมีลักษณะดังรูปข้างล่างนี้

