

## บทที่ 4

### โวลแทมเมตรี

### Voltammetry

โวลแทมเมตรี คือ วิธีการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าชนิดนอนโพเทนชิโอเมตริก (non-potentiometric electroanalysis) ที่หมายถึง กลุ่มของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า (current-voltage) โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุทำงาน (working electrode) ขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวเป็นตารางมิลลิเมตร และปราศจากการคนสารละลาย จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสขึ้นเนื่องจากเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ที่ขั้วทำงานขนาดเล็กลักษณะที่เปลี่ยนแปลงนี้แปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น จึงทำให้สามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้

ตามความเป็นจริงแล้ววิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า โวลแทมเมตรีได้ถูกนำมาใช้เรียกภายหลัง ในตอนเริ่มต้นนักวิทยาศาสตร์ได้รู้จักใช้เทคนิคและวิธีการที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้า ในชื่อที่เรียกว่า โพลารोगราฟี (polarography) ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1920 ต่อมาได้มีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ใหม่ ๆ ขึ้นอีกหลายวิธี โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเช่นกัน จึงได้รวมเรียกเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เหล่านี้ว่า โวลแทมเมตรี ซึ่งรากศัพท์มาจากคำว่า volt + ampere ดังนั้น วิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า โพลารोगราฟี จึงถูกนำมาจัดอยู่ในวิธีโวลแทมเมตรีภายหลัง วิธีโวลแทมเมตรีได้ถูกพัฒนาตลอดเวลา จนสามารถประยุกต์ใช้ได้ทั้งทางคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis) และทางปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งสรุปเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์ต่าง ๆ ได้ดังนี้ คือ

1. โพลารอกราฟี (Polarography)
2. โวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วของแข็ง (Voltammetry at solid electrode) แบ่งเป็น

2 ประเภท คือ

- ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่ง (Stationary electrodes)
  - ขั้วของแข็งที่หมุนได้ (Rotating electrode)
3. ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารอกราฟี (Differential pulse polarography)
  4. เอซีโพลารอกราฟี (AC polarography)
  5. ลิเนียร์สวEEPโพลารอกราฟี (Linear Sweep polarography)
  6. ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)
  7. แอนดิกสตรipping โวลแทมเมตรี (Anodic stripping Voltammetry)
  8. โครโนโพเทนชิโอเมตรี (Chronopotentiometry)

ตามที่กล่าวแล้วว่าวิธีโวลแทมเมตรี คือ วิธีวิเคราะห์ชนิดอนโพเทนชิโอเมตริก ซึ่งแสดงว่าเป็นวิธีวิเคราะห์ที่ใช้เซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดอิเล็กโทรไลติกเซลล์ โดยปกติการทำอิเล็กโทรไลซิสสารละลายโดยควบคุมศักย์ไฟฟ้า ถ้าใช้ขั้วที่มีขนาดใหญ่ทั้งสองขั้ว และมีการคนสารละลายตลอดเวลาในขณะที่ทำอิเล็กโทรไลซิส เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์จนกระทั่งถึงศักย์ไฟฟ้าสลายตัวพบว่ากระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าโดยไม่จำกัด ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ถ้าเปลี่ยนสภาวะของการทดลองมาใช้ขั้วทำงานขนาดเล็ก ส่วนขั้วอ้างอิงอีกขั้วหนึ่งเป็นขั้วขนาดใหญ่ โดยปราศจากการคนสารละลาย เมื่อทำการวิเคราะห์วิธีโวลแทมเมตรี พบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์และศักย์ไฟฟ้านั้นยังไม่ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว จะมีกระแสเกิดขึ้นจำนวนหนึ่งเรียกว่ากระแสตกค้าง (residual current) ซึ่งเกิดจากไอออนอื่นที่มีปนอยู่ในสารละลาย เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวของไอออน ไอออนนั้นจะเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิส โดยไอออนที่อยู่รอบ ๆ ขั้วทำงานจะค่อย ๆ ถูกรีดิวซ์ ทำให้ความเข้มข้นของไอออนรอบ ๆ ขั้วต่างจากความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดการแพร่กระจายของไอออนในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณรอบ ๆ ขั้วที่มีความเข้มข้นต่ำ ทำให้เกิดกระแสเนื่องจากการแพร่ (diffusion current,  $i_d$ ) เกิดขึ้น ซึ่งอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสที่เกิดขึ้น ดังนั้น ถ้าอัตราเร็วของการแพร่กระจายสูง กระแสเนื่องจากการแพร่ก็มีค่าสูงด้วย เนื่อง

จากอัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความเข้มข้นของไอออนในสารละลายกับความเข้มข้นของไอออนรอบ ๆ ขั้ว ดังนั้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์สูงพอที่ทำให้ไอออนรอบ ๆ ขั้วถูกรีดิวซ์ได้หมด (เข้าใกล้ 0) แสดงว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเพียงอย่างเดียว หรือแสดงได้ว่ากระแสจากการแพร่จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง ภายในอิเล็กโทรไลต์เซลล์นอกจากมีกระแสเนื่องจากการแพร่เกิดขึ้นแล้ว ยังมีกระแสเนื่องจากการพา (convection,  $i_c$ ) และกระแสเนื่องจากการไมเกรท (migration,  $i_m$ ) เกิดขึ้นอีกด้วย นั่นคือ

$$i = i_d + i_m + i_c \quad \dots\dots (4.1)$$

เนื่องจากการวิเคราะห์วิธีโวลแทมเมตรี คือ การศึกษาที่เกี่ยวกับกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ดังนั้น ต้องพยายามทำให้กระแสอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดให้น้อยที่สุดหรือไม่เกิดเลย กระแสเนื่องจากการพา ( $i_c$ ) เกิดขึ้นได้เมื่อมีการคนสารละลาย ดังนั้นถ้าสารละลายปราศจากการคนจะทำให้ไม่มีกระแสเนื่องจากการพาเกิดขึ้น ซึ่งได้เน้นไว้ในตอนต้นแล้วว่าวิธีโวลแทมเมตรีต้องใช้ขั้วทำงานขนาดเล็กและปราศจากการคนสารละลาย ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ของโวลแทมเมตรี คือ

$$i = i_d + i_m \quad \dots\dots (4.2)$$

กระแสเนื่องจากการไมเกรทเกิดขึ้นได้เพราะไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายถูกดึงเข้าหาขั้วเพื่อรับอิเล็กตรอนด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic attraction) หรือประจุ คือ ขั้วแคโทดจะดึงแคทไอออนเข้าหาขั้ว ส่วนขั้วแอโนดจะดึงแอนไอออนเข้าหาขั้วทำให้เกิดกระแสไมเกรทขึ้นขึ้น ปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและ

ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนนั้น ๆ กระแสไมเกรชันสามารถถูกทำให้ลดลงได้ โดยการเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วย เพื่อเป็นตัวกั้นกลางไม่ให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุขึ้น ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ช่วยจะถูกดึงเข้าหาขั้วแทน แต่ไอออนนั้นจะไม่ถูกรีดิวซ์หรือเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วเพราะศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วยังไม่สูงพอ จึงทำให้ไม่มีกระแสไมเกรชันเกิดขึ้น ดังนั้นสมการที่ 4.2 จึงได้

$$i = i_d \quad \dots\dots (4.3)$$

นั่นคือกระแสที่สนใจในวิธีโวลแทมเมตรี คือกระแสเนื่องจากการแพร่ ( $i_d$ ) ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราเร็วของการแพร่กระจาย อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายตามกฎของ Fick (Fick's Law) ดังนี้คือ

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots (4.4)$$

เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์ของการกระจาย, C คือ ความเข้มข้น, t คือ เวลา และ x คือ ระยะระหว่างไอออนในสารละลายที่กระจายสู่ผิวของขั้ว เมื่อพิจารณาได้ว่า อัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ก็แสดงว่ากระแสเนื่องจากการแพร่สัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้น ดังนี้

$$\begin{aligned} i_d &\propto C \\ i_d &= kC \end{aligned} \quad \dots\dots (4.5)$$

เนื่องจากขั้วทำงานมีขนาดเล็กกระแสเนื่องจากการแพร่ ( $i_d$ ) จึงมีขนาดเล็กมาก โดยปกติมีขนาดเพียง 3-10  $\mu A$  ต่อสารละลายที่เข้มข้น  $10^{-3} M$  ดังนั้น ในการทำอิเล็กโทรไลซิสด้วยวิธีโวลแทมเมตรีแต่ละครั้งจึงไม่มีผลทำให้ความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ทำให้การทดลองสามารถใช้สารละลายเดิมทำการวิเคราะห์ซ้ำใหม่ได้ ซึ่งแสดงได้ด้วยการคำนวณดังตัวอย่างที่ 4.1

**ตัวอย่างที่ 4.1** สารละลาย  $1.00 \times 10^{-3} M Zn^{2+}$  ให้กระแสจากการแพร่ เท่ากับ  $8.4 \mu A$  จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของ  $Zn^{2+}$  ที่ลดลง หลังจากปล่อยให้เกิดอิเล็กโทรไลซิสภายในเซลล์เป็นเวลา 8 นาที เมื่อสารละลายมีปริมาตรเท่ากับ 10.0 ลบ.ซม.

วิธีทำ

$$\begin{aligned} Q &= 8.0 \text{ นาที} \times 60 \frac{\text{วินาที}}{\text{นาที}} \times 8.4 \times 10^{-6} \text{ แอมแปร์} \\ &= 4.03 \times 10^{-3} \text{ คูลอมป์} \end{aligned}$$

$$\text{จำนวนมิลลิกรัมสมมูลของ Zn}^{2+} = \frac{4.03 \times 10^{-3}}{96,487} \times 10^3$$

$$= 4.18 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \text{จำนวนมิลลิโมลของ Zn}^{2+} = 4.18 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2}$$

$$= 2.09 \times 10^{-5}$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของ Zn}^{2+} \text{ ที่ลดลง} = \frac{2.09 \times 10^{-5}}{1.00 \times 10^{-3} \times 10} \times 100$$

$$= 0.21\%$$

เทคนิคต่าง ๆ ของวิธีโวลแทมเมตรีมีได้หลายชนิด เพราะมีวิธีการควบคุมขนาดของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์ตามระยะเวลา (voltage program) ได้หลายแบบต่าง ๆ กันดังแสดง

Name	Voltage sweep program	Sensitivity	$\Delta E_{1/2}$ for resolution	Current-voltage curve
(a) Classical or linear-scan polarography		$10^{-5} M$	0.2 V	
(b) Differential pulsed polarography		$10^{-8} M$	0.05 V	
(c) Rapid-scan polarography		$10^{-7} M$	0.05 V	
(d) Cyclic voltammetry				
(e) Alternating-current polarography		$10^{-6} M$	0.05 V	
(f) Stripping voltammetry		$10^{-9} M$	0.1 V	

รูปที่ 4.1 เทคนิคต่าง ๆ ของโวลแทมเมตรี

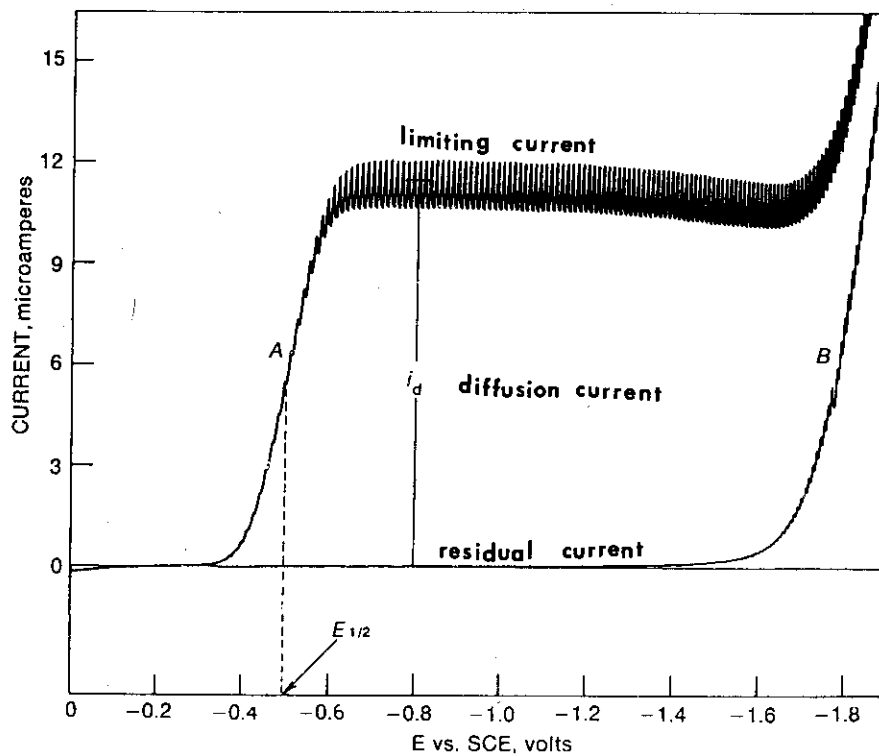
ในรูปที่ 4.1 ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นโดยไม่จำกัด คือ เทคนิคของโพลารโกราฟีจะมีเคอร์ฟของกระแส-ศักย์ไฟฟ้าเป็นรูปตัว S ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าสูงระยะเวลาหนึ่งและต่ำระยะเวลาหนึ่งสลับกันไปพร้อม ๆ กับการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในแต่ละช่วงด้วย จะเป็นเทคนิคของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารโกราฟี ให้เคอร์ฟของกระแส-ศักย์ไฟฟ้าเป็นฟีก เป็นต้น

เนื่องจากเทคนิคและวิธีการของโพลารโกราฟี เป็นวิธีแรกที่ถูกค้นพบขึ้น และยังคงเป็นวิธีที่ใช้ประโยชน์ได้ดีจนถึงปัจจุบัน การได้ศึกษาถึงทฤษฎี หลักการวิเคราะห์ และเทคนิคต่าง ๆ ของวิธีโพลารโกราฟี จึงเป็นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการเข้าใจเทคนิคและวิธีการอื่น ๆ ต่อไป ดังนั้น ในบทนี้จะขอกกล่าวถึงรายละเอียดเกี่ยวกับโพลารโกราฟีเป็นส่วนใหญ่ ส่วนเทคนิคอื่น ๆ จะขอกกล่าวเพียงสั้น ๆ พอเข้าใจ

### โพลารโกราฟี (Polarography)

วิธีโพลารโกราฟีได้ถูกค้นพบโดยนักเคมีชาวเชคโกสโลวาเกียชื่อ Joroslav Heyrovsky ในปี ค.ศ. 1920 โดยใช้ขั้วขนาดเล็ก คือ ขั้วปรอทหยด (dropping mercury electrode) การวิเคราะห์ด้วยวิธีโพลารโกราฟี สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุได้เกือบทุกชนิด ตลอดจนถึงการวิเคราะห์ฟังก์ชันนอลกรุปของสารอินทรีย์อีกหลายชนิด เพราะพฤติกรรมของโพลารโกราฟีสามารถให้ผลการทดลองของธาตุหรือสารแต่ละชนิดได้ไม่ซ้ำกัน ถ้าควบคุมสภาวะของการทดลองได้เหมาะสม สารละลายที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์วิธีโพลารโกราฟีส่วนใหญ่เป็นสารละลาย เอเควียส (aqueous) การใช้ตัวทำละลายชนิดอื่นอาจมีบ้างเท่าที่จำเป็น ซึ่งมีน้อยมากสำหรับการวิเคราะห์ทางปริมาณ ขนาดความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับใช้คือ  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-4}$  M ส่วนเทคนิคอื่น ๆ อาจทำได้ในช่วงความเข้มข้น ขนาด ppm หรือ ppb ขนาดของสารตัวอย่างที่นำมาใช้อย่างน้อยที่สุด คือ 1-2 ลบ.ชม. ความผิดพลาดสัมพัทธ์ที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วง 2 ถึง 3%

**โพลารโกราฟี** เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์ในการทำโพลารโกราฟีเพิ่มขึ้นตลอดเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.1(a) จะพบความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้าเป็นรูปตัวเอส (S) เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์เป็นแกน x และค่ากระแสที่เกิดขึ้นเป็นแกน y เคอร์ฟที่ได้จากความสัมพันธ์นี้เรียกว่าโพลารโกราฟี มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.2 บางครั้งเรียกเคอร์ฟนี้ว่า โพลารโกราฟีฟีกเวฟ (polarographic wave)



รูปที่ 4.2 โพลารแกรม

### กระแสตกค้าง (Residual current)

ในสารละลายที่นำมาวิเคราะห์และสร้างโพลารแกรม จะต้องมียุติโวลต์ช่วย และสิ่งเจือปนอื่น ๆ ปนมาด้วยเสมอ เมื่อเริ่มให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์จะพบว่ามีการเสกเกิดขึ้นเล็กน้อยจำนวนหนึ่ง ซึ่งเป็นกระแสที่ไม่ต้องการเรียกว่ากระแสตกค้าง การเกิดกระแสตกค้างในการทำโพลารกราฟี เกิดขึ้นจาก 2 สาเหตุ คือ

1. เกิดจากการรีดิวซ์สิ่งเจือปนในสารละลาย เช่น ออกซิเจนและไฮดรอกซิลของโลหะหนักที่ละลายปนมากับน้ำกลั่น หรือมลทินที่ปนมากับอิเล็กโทรไลต์ช่วย โดยปกติความเข้มข้นของสิ่งเจือปนหรือตัวคอนทามิเนต (contaminate) มักมีไม่มาก จนสามารถทำให้เกิดเป็นคลื่นของกระแสได้ ลักษณะของกราฟที่ได้จึงเป็นเส้นกราฟนอนในช่วงแรก สารอิเล็กโทรไลต์ที่นำมาใช้ควรมีสสิ่งเจือปนที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไม่เกิน 0.001%

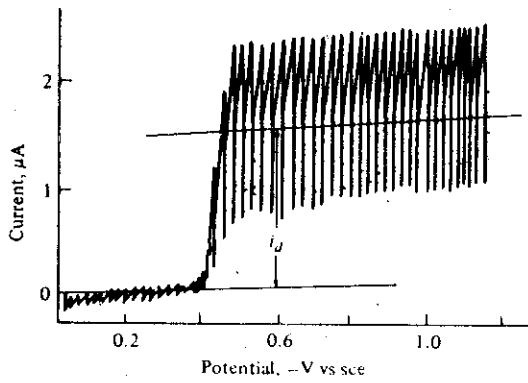
2. เกิดกระแสจากการอัดหรือการควบแน่น (charging or condenser) กระแสนี้เกิดขึ้นเนื่องจากเมื่อมีการไหลของอิเล็กตรอนจะทำให้หยดปรอทมีประจุเกิดขึ้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกมากกว่า  $-0.4$  โวลต์ (เมื่อเทียบกับขั้วคาโลเมลอิမ်ตัว, SCE) จะทำให้ที่ผิวหน้าของปรอทแต่ละหยด มีประจุเป็นลบ เมื่อแต่ละหยดของปรอทมีประจุเป็นลบและมีการหยดด้วยอัตราเร็วคงที่จึงทำให้เปรียบเสมือนกับการไหลของกระแสเกิดขึ้น แต่ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกน้อยกว่า  $-0.4$  โวลต์ หยดปรอทจะมีประจุเป็นบวกเมื่อเทียบกับสารละลาย ดังนั้น เมื่อมีการหยดปรอทเกิดขึ้นจะเปรียบเสมือนมีกระแสเกิดขึ้นเช่นเดียวกัน แต่เป็นกระแสในทางลบ และถ้าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์มีค่าเท่ากับ  $-0.4$  โวลต์ ผิวหน้าของปรอทจะไม่มีประจุเกิดขึ้น ทำให้ไม่มีกระแสตกค้างเกิดขึ้น แสดงว่าถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์  $-0.4$  โวลต์ จะทำให้ไม่มีกระแสตกค้าง เนื่องจากการอัดหรือการควบแน่นของประจุที่ขั้วปรอทหยดเกิดขึ้น

ความถูกต้องของวิธีโพลาริกราฟี ขึ้นอยู่กับขนาดของกระแสตกค้างด้วย การหักค่ากระแสตกค้างออกจากกระแสที่เกิดขึ้นทั้งหมด หรือกระแสจำกัด ในโพลาริแกรมให้ได้ผลถูกต้อง สามารถทำได้ 2 วิธี คือ

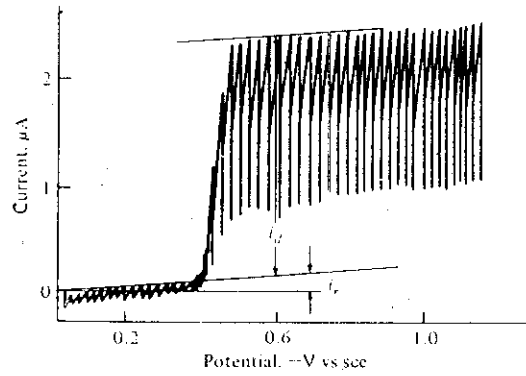
1. ทำโพลาริแกรมของสารละลายแบล็งค์ ทำให้ได้เคอร์ฟของสารละลายแบล็งค์ (เคอร์ฟ B ในรูปที่ 4.2) ผลต่างระหว่างกระแสที่เกิดขึ้นทั้งหมดกับกระแสตกค้าง คือ กระแสจากการแพร่ (i<sub>a</sub>) สารละลายที่ใช้ในการทำแบล็งค์ ต้องมีคุณสมบัติเหมือนกับสารละลายตัวอย่างทุกประการ ยกเว้นไม่มีสารตัวที่สนใจปนอยู่ด้วยเท่านั้น

2. โดยการประมาณค่าแนวโน้มที่เป็นไปได้ของการเกิดกระแสตกค้าง (extrapolation) ทำโดยการลากเส้นตรงให้สัมผัสกับเส้นกระแสตกค้างโดยเฉลี่ยให้อยู่ในช่วงกลางของกราฟพื้นเลื่อยหรือใช้ส่วนบนสุดของพื้นเลื่อยออกมาเป็นเส้นประมาณค่าของกระแสตกค้างและหากระแสจำกัดโดยเฉลี่ยจากช่วงกลางของกราฟพื้นเลื่อย หรือใช้ส่วนบนสุดของพื้นเลื่อยเช่นกัน กระแสจากการแพร่คือ ผลต่างระหว่างกระแสจำกัดกับกระแสตกค้าง ดังแสดงในรูปที่ 4.3





รูป a



รูป b

รูปที่ 4.3 การประมาณค่าแนวโน้มของกระแสตกค้าง

**กระแสจำกัด (limiting current)** ในการทำโพลารोगราฟี่ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกแก่เซลล์จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัว ไอออนรอบ ๆ ขั้วจะเริ่มเกิดอิเล็กโทรไลซิส ทำให้ความเข้มข้นของไอออนรอบ ๆ ขั้วลดต่ำลง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการแพร่ของไอออน และจึงทำให้เกิดกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ขึ้น กระแสจากการแพร่จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการแพร่ของไอออนสูงขึ้น ดังนั้น เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจนทำให้ความเข้มข้นของไอออนรอบ ๆ ผิวของขั้วลดต่ำลงเข้าใกล้ศูนย์ จะมีผลทำให้อัตราการแพร่เพิ่มขึ้นได้สูงสุด และคงที่อยู่เช่นนั้น ดังนั้น กระแสจากการแพร่ที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดให้คงที่ ถึงแม้ว่าจะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์อีก ก็ไม่ทำให้กระแสจากการแพร่เพิ่มสูงขึ้นได้ กระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คงที่เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าสูงพอเรียกว่า กระแสจำกัด (limiting current) กระแสจำกัดจึงเป็นกระแสที่เกิดขึ้นทั้งหมดภายในโพลารोगราฟี่เซลล์ซึ่งคือผลรวมระหว่างกระแสจากการแพร่และกระแสตกค้าง ตลอดจนกระแสอื่น ๆ ที่สามารถเกิดขึ้นได้ ในการทดลองทางโพลารोगราฟี่ สิ่งที่น่าสนใจคือกระแสจากการแพร่ ซึ่งหาได้จากนำกระแสที่เกิดจากสิ่งเจือปนที่ทำให้เกิดกระแสตกค้าง หักออกจากกระแสจำกัด

**กระแสจากการแพร่ (Diffusion current)** จากที่กล่าวมาแล้วในตอนต้น ๆ ทำให้รู้จักกระแสจากการแพร่มาแล้วว่าคืออะไร และเกิดขึ้นอย่างไร ซึ่งกระแสจากการแพร่นี้คือสิ่งสำคัญที่ใช้ศึกษาในโพลารोगราฟี่ กระแสที่เกิดจากการแพร่ของไอออนไปยังขั้วปรอท

หยดซึ่งเป็นขั้วโพลาร์ไรซ์ที่มีขนาดเล็ก จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและองค์ประกอบต่าง ๆ ของขั้วปรอทหยดที่เป็นตัวแปร เช่น น้ำหนักของหยดปรอท เวลาในการหยดของปรอท จำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาอิเล็กโตรไลซิส และสัมประสิทธิ์ของการแพร่กระจาย ในปี ค.ศ. 1934 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ D. Ilkovic ได้พบความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ในรูปของสมการง่าย ๆ คือ

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad \dots\dots (4.6.a)$$

สมการนี้เรียกว่า สมการอิลโควิก (Ilkovic equation) สมการนี้ใช้ได้เฉพาะการหาค่ากระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) จากการใช้ขั้วปรอทหยดที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กระแสจากการแพร่จะเพิ่มขึ้น กระแสจากการแพร่ที่คิดในสมการ 4.6.a นี้ วัดจากช่วงกลางของกราฟพื้นเลื่อยของกระแสตกค้างถึงช่วงกลางของกราฟพื้นเลื่อยของกระแสจำกัด ดังแสดงในรูปที่ 4.3(a) เมื่อ

- $i_d$  คือ ค่าเฉลี่ยของกระแสจากการแพร่ที่เกิดขึ้นในแต่ละหยดของปรอท มีหน่วยเป็นไมโครแอมแปร์
- 607 คือ ค่าคงที่ที่รวมค่า  $\pi$ , ค่าคงที่ของฟาราเดย์และความหนาแน่นของปรอท
- $n$  คือ ปริมาณไฟฟ้าเป็นฟาราเดย์ที่ใช้ต่อ 1 โมลของสารที่วิเคราะห์ หรือจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยา
- $D$  คือ สัมประสิทธิ์ของการกระจาย (diffusion coefficient) มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อวินาที
- $m$  คือ น้ำหนักของปรอทที่หยดออกจากแท่งคาปิลลารีในหนึ่งหน่วยเวลา มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อวินาที
- $t$  คือ เวลาเป็นวินาทีที่ทำให้ปรอทหยดออกจากคาปิลลารีได้ 1 หยด (drop time)
- $C$  คือ ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ มีหน่วยเป็นมิลลิโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรหรือมิลลิโมลาร์

แต่ถ้ากระแสจากการแพร่วัดได้จากส่วนบนสุดของกราฟพื้นเลื่อย ของกระแสตกค้างและกระแสจำกัดดังแสดงในรูป 4.3(b) พบว่า สมการอิลโควิกจะมีค่าดังนี้ คือ

$$i_d = 708 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad \text{..... (4.6.b)}$$

ถ้าในการทดลองสามารถควบคุมให้สภาวะต่าง ๆ คงที่ คือใช้ขั้วของการทดลองอันเดียว การหยุดของปรอทใช้เวลาเท่ากัน

ดังนั้น ผลคูณระหว่างค่า  $n, D, m, t$  จะมีค่าคงที่ คือ

$$i_d = kC \quad \text{..... (4.6.c)}$$

สมการที่ 4.6.c พิจารณาได้เหมือนกับสมการที่ 4.5 เมื่อ  $k$  คือ ค่าคงที่ แสดงว่าค่ากระแสจากการแพร่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายนั่นเอง

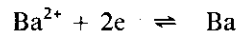
จากสมการที่ 4.6.a และ 4.6.b เราสามารถจัดประเภทขององค์ประกอบที่มีผลต่อกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ได้ 2 กลุ่ม คือ

1. ค่า  $m^{2/3} t^{1/6}$  ค่านี้เป็นส่วนที่เกี่ยวข้องกับขั้วปรอทหยุด จะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับว่าในหนึ่งหน่วยเวลา ปรอทสามารถหยุดได้หนักเท่าไร และเมื่อหยุดได้ 1 หยด จะใช้เวลานานเท่าไร ซึ่งค่าทั้งสองนี้ขึ้นอยู่กับขนาดและลักษณะของคาปิลลารีที่ทำให้ปรอทหยุด ถ้าในการทดลองใช้คาปิลลารีอันเดียวกันตลอดและใช้ความสูงของภาชนะบรรจุปรอทคงที่ ค่า  $m^{2/3} t^{1/6}$  ก็จะมีค่าคงที่ ซึ่งเรียกว่าค่าคงที่ของคาปิลลารี ความสูงของภาชนะบรรจุปรอทจะมีผลต่อเวลาที่ใช้ในการหยุดปรอท ดังนั้น ความสูงของภาชนะบรรจุปรอทย่อมมีผลต่อกระแสจากการแพร่ด้วย ซึ่งพบว่า กระแสจากการแพร่จะแปรผันโดยตรงกับรากที่สองของความสูงของภาชนะบรรจุปรอท

2. ค่า  $nCD^{1/2}$  ค่านี้มีผลเนื่องมาจากชนิดของสารละลาย ค่า  $C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่สนใจทำการวิเคราะห์ ค่า  $n$  จะมีค่าเท่าใดขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ทำการวิเคราะห์ และ  $D$  จะมีค่าเท่าใดขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ทำการวิเคราะห์ในสารละลายเช่นกัน

**ตัวอย่างที่ 4.2** สารละลายแบเรียมคลอไรด์เข้มข้น  $5 \times 10^{-4} M$  อยู่ในสารละลาย  $0.1 M (CH_3)_4NCl$  ถูกนำมาทำโพลารोगราฟีโดยใช้ขั้วคาไลเมลเป็นขั้วอ้างอิง ปรากฏว่าให้กระแสจากการแพร่ประมาณ  $4.0 \mu A$  เมื่อใช้อัตราเร็วของการหยุดของปรอทเท่ากับ 24 หยดต่อนาที และเมื่อเก็บปรอทมา 20 หยด ปรากฏว่าชั่งได้หนัก 0.0750 กรัม จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่กระจาย (Diffusion coefficient,  $D$ )

วิธีทำ



แสดงว่า  $n = 2$

$C = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  หรือ 0.5 มิลลิโมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร

$$t = \frac{60 \text{ วินาที}}{24 \text{ หยด}} = 2.5 \text{ วินาที/หยด}$$

$$\text{ปรอท 1 หยดหนัก} = \frac{0.0750 \text{ กรัม}}{20 \text{ หยด}} = 3.75 \text{ มิลลิกรัม/หยด}$$

$$\therefore m = 3.75 \frac{\text{มิลลิกรัม}}{\text{หยด}} \times 24 \frac{\text{หยด}}{\text{นาที}} \times \frac{1}{60} = 1.5 \text{ มิลลิกรัม/วินาที}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการของอิลโควิก

$$i_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C$$

$$4.0 = 607 \times 2 \times D^{\frac{1}{2}} \times (1.5)^{\frac{2}{3}} \times (2.5)^{\frac{1}{6}} \times 0.5$$

ใช้วิธีการของล็อก (log) หาค่าเทอมยกกำลัง

$$(1.5)^{\frac{2}{3}} = 1.31$$

$$(2.5)^{\frac{1}{6}} = 1.165$$

$$\therefore D^{\frac{1}{2}} = \frac{4.0}{607 \times 2 \times 0.5 \times 1.31 \times 1.165} = 0.0043$$

$$D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ ตร.ซม./วินาที}$$

**การวัดกระแสจากการแพร่จากโพลารแกรม** ตามที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อกระแสจำกัด และกระแสตกค้างถึงการหาค่ากระแสจากการแพร่ คือ การหาค่ากระแสตกค้างออกจากกระแสจำกัด ซึ่งการหาค่ากระแสตกค้างทำได้ 2 วิธี คือ ทำโพลารแกรมของสารละลายแบลิ่งค์ ตามรูปที่ 4.2 หรือทำการประมาณค่าแนวโน้มของการเกิดกระแสตกค้างตามรูปที่ 4.3 ซึ่งค่ากระแสจากการแพร่ ก็คือระยะระหว่างค่ากระแสจำกัดกับกระแสตกค้างเนื่องจากการใช้ขั้วปรอทหยดมีผลทำให้กระแสที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นฟันเลื่อย ส่วนบนสุดของฟันเลื่อยเรียกว่า กระแสสูงสุด (maximum current) การพิจารณากระแสจำกัด หรือ

กระแสค้ำงนิยมใช้การพิจารณาจากค่าเฉลี่ยของการเกิดกระแส คือ ต้องใช้กระแสที่อยู่ระหว่างกลางของพื้นลือย

โพลารแกรมที่ได้จากการใช้ขั้วปรอทหยดมีลักษณะแกว่งไปแกว่งมา เป็นแบบพื้นลือยเนื่องจากการหยุดของปรอทตลอดเวลา เมื่อปรอทหยดแรกหยดออกไปจากปลายคาบิลลารี ที่ปลายคาบิลลารีก็เริ่มเกิดเป็นหยดปรอทขึ้นมาใหม่ และค่อย ๆ โตขึ้นทำให้กระแสจากการแพร่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุด เมื่อปรอทหยดออกจากคาบิลลารี กระแสจากการแพร่ก็จะลดลงทันที เนื่องจากขั้วได้หลุดออกไป แล้วกระแสก็จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอีก เพราะเริ่มมีขั้วของหยดปรอทเกิดขึ้นใหม่ แล้วก็จะลดลงอีก เมื่อปรอทได้หลุดออกจากคาบิลลารีจะเป็นแบบนี้ไปตลอด จึงทำให้โพลารแกรมที่ได้มีลักษณะเป็นแบบพื้นลือย

การวัดกระแสโดยใช้ส่วนบนสุดของกราฟพื้นลือยก็สามารถทำได้ แต่ไม่ค่อยนิยมกัน และการใช้กระแสจากส่วนบนสุดของกราฟพื้นลือยจะมีผลทำให้สมการอิลโควิกเปลี่ยนไปเป็นสมการที่ 4.6.b ดังที่กล่าวมา

**ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น** (Half-wave potential,  $E_{1/2}$ ) คือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วปรอทหยดที่ทำให้เกิดกระแสจากการแพร่ได้ครึ่งหนึ่งของที่ควรเกิดขึ้นได้ทั้งหมด คือ  $E = E_{1/2}$  เมื่อ  $i = i_d/2$  ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเป็นค่าที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนจะมีค่าคงที่สำหรับไอออนหนึ่ง ๆ จึงสามารถใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นแสดงเอกลักษณ์ของไอออนได้ สำหรับการวิเคราะห์ทางคุณภาพ (qualitative analysis) ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นจะมีค่าประมาณค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^0$ ) ของไอออนนั้น ๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการโพลารกราฟิกเวฟ (ดังจะกล่าวในหัวข้อต่อไป) ตารางที่ 4.1 คือ ตารางแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไอออนบางตัวในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ

ตารางที่ 4.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไอออนของโลหะบางตัวในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่าง ๆ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว<sup>a</sup>

Metal Ion <sup>b</sup>	Supporting Electrolyte Solution					
	1 F HNO <sub>3</sub>	1 F KCl	1 F NH <sub>3</sub> , 1 F NH <sub>4</sub> Cl	1 F KCN	0.05 F EDTA, 0.8 F CH <sub>3</sub> COONa pH 12	1 F NaOH
Cd(II)	-0.59	-0.64	-0.81	-1.18	-1.28	-0.78
Co(II)	—	-1.20	-1.29	-1.45	NR <sup>d</sup>	-1.46
Cu(II)	-0.01	+0.04; -0.22 <sup>c</sup>	-0.24; -0.51 <sup>c</sup>	NR <sup>d</sup>	-0.51	-0.41
Ni(II)	—	—	-1.10	-1.36	NR <sup>d</sup>	—
Pb(II)	-0.41	-0.44	—	-0.72	-1.32	-0.76
Tl(I)	-0.48	-0.48	-0.48	—	-0.60	-0.48
Zn(II)	-1.00	-1.00	-1.35	NR <sup>d</sup>	NR <sup>d</sup>	-1.53

<sup>a</sup> All half-wave potentials are quoted with respect to the saturated calomel reference electrode (SCE); data excerpted from L. Meites: *Polarographic Techniques*. Second edition, Wiley-Interscience, New York, 1965, pp. 615-670.

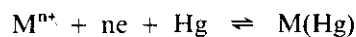
<sup>b</sup> All species are reduced to form a metal amalgam aside from exceptions noted for copper(II).

<sup>c</sup> Copper(II) gives two waves, corresponding to stepwise reduction to copper(I) and copper (0).

<sup>d</sup> No wave is observed before reduction of the supporting electrolyte-solvent system itself.

### สมการโพลารोगราฟิกเวฟ

สมการของครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วปรอทหยด คือ



$$E_{DME} = E_{DME}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{|M(Hg)|}{[M^{n+}]_E} \quad \dots\dots (4.7)$$

$[M^{n+}]_E$  คือ ความเข้มข้นของไอออนของโลหะ ที่ผิวของขั้วซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

ในการทำโพลารोगราฟี่ขั้วปรอทหยด ซึ่งเป็นขั้วทำงานขนาดเล็ก จะถูกใช้เป็นขั้วแคโทด เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังนั้น ขั้วอ้างอิงที่มีขนาดใหญ่จะถูกใช้เป็นขั้วแอโนด ถ้าขั้วอ้างอิงที่ใช้คือ ขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว (SCE) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่จำเป็นในการให้แก่โพลารोगราฟิกเซลล์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนของโลหะได้ คือ

$$E_{appl} = E_{DME} - E_{SCE} - IR \quad \dots\dots (4.8)$$

ในโพลารแกรมที่พบว่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าลดลง (IR drop) จะมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วทั้งสอง ดังนั้น เทอม IR จึงตัดทิ้งได้

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{appl}} &= E_{\text{DME}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(\text{Hg})]}{[M^{n+}]_E} - E_{\text{SCE}} \\ E_{\text{appl}} + E_{\text{SCE}} &= E_{\text{DME}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(\text{Hg})]}{[M^{n+}]_E} \end{aligned} \quad \text{..... (4.9)}$$

เนื่องจากอัตราเร็วของการแพร่กระจายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และไอออนรอบ ๆ ขั้วคือ

$$v_{M^{n+}} \propto ([M^{n+}]_s - [M^{n+}]_E) \quad \text{..... (4.10)}$$

$v_{M^{n+}}$  คือ อัตราเร็วของการแพร่กระจายของไอออนที่จะถูกรีดิวซ์

$[M^{n+}]_s$  คือ ความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลาย

กระแสที่เกิดขึ้นภายในโพลารแกรมฟิคเซลล์จะแปรผันโดยตรงกับอัตราเร็วของการแพร่กระจาย

$$\begin{aligned} \therefore i &\propto ([M^{n+}]_s - [M^{n+}]_E) \\ i &= k([M^{n+}]_s - [M^{n+}]_E) \end{aligned} \quad \text{..... (4.11)}$$

เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ จนกระทั่งไอออนรอบ ๆ ขั้วถูกรีดิวซ์ได้หมด คือความเข้มข้นของ  $[M^{n+}]_E = 0$  แสดงว่า อัตราเร็วของการแพร่กระจาย ตามสมการที่ 4.10 จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายเพียงอย่างเดียว

$$v_{M^{n+}} \propto [M^{n+}]_s \quad \text{..... (4.12)}$$

ในเมื่อความเข้มข้น  $[M^{n+}]_s$  ในสารละลายที่นำมาใช้มีค่าคงที่ แสดงว่าอัตราเร็วของการแพร่กระจายย่อมคงที่ ถึงแม้ว่าจะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์อีกก็ไม่ทำให้อัตราการแพร่กระจายเพิ่มขึ้นอีก มีผลทำให้กระแสที่เกิดขึ้นนี้คงที่ ซึ่งเรียกว่า กระแสจากการแพร่ ( $i_d$ )

$$\begin{aligned} \text{นั่นคือ} \quad i_d &\propto [M^{n+}]_s \\ \therefore i_d &= k \cdot [M^{n+}]_s \end{aligned} \quad \text{..... (4.13)}$$

สมการที่ (4.13) - (4.11)

$$i_d - i = k[M^{n+}]_E \quad \dots\dots (4.14)$$

$$\therefore [M^{n+}]_E = \frac{i_d - i}{k} \quad \dots\dots (4.15)$$

ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการรีดิวซ์ไอออนของโลหะที่ขั้วปรอท M(Hg) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกระแสที่เกิดขึ้น คือ ถ้ามีกระแสเกิดขึ้นมาก แสดงว่ามี M(Hg) เกิดขึ้นมาก นั่นคือ

$$i \propto [M(Hg)]$$

$$\therefore i = k'[M(Hg)] \quad \dots\dots (4.16)$$

$$[M(Hg)] \doteq \frac{i}{k'} \quad \dots\dots (4.17)$$

แทนค่าสมการที่ 4.15 และ 4.17 ลงในสมการที่ 4.9

$$E_{\text{appl}} + E_{\text{SCE}} = E_{\text{DME}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \cdot \frac{k}{k'} \quad \dots\dots (4.18)$$

หรือ

$$E_{\text{appl}} = E_{\text{DME}}^0 - E_{\text{SCE}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k}{k'} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad \dots\dots (4.19)$$

ตามความหมายของศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์แล้วทำให้กระแสเกิดขึ้นเป็นครึ่งหนึ่งของกระแสจากการแพร่ คือ

$$i = \frac{i_d}{2} \quad \dots\dots (4.20)$$

แทนค่า  $i = \frac{i_d}{2}$  ลงในสมการที่ 4.19 จะได้  $E_{\text{appl}}$  คือ  $E_1$

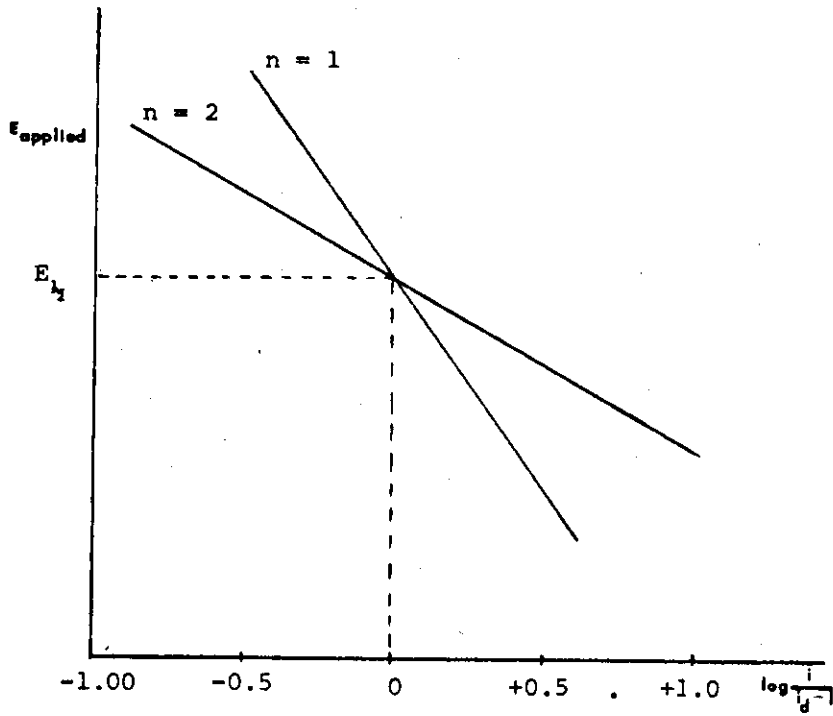
$$\therefore E_1 = E_{\text{DME}}^0 - E_{\text{SCE}}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k}{k'} \quad \dots\dots (4.21)$$

จากสมการที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าทุกเทอมที่อยู่ทางขวามือ เป็นค่าคงที่ จึงสรุปได้ว่า ค่า  $E_1$  คือ ค่าคงที่สำหรับไอออนชนิดหนึ่ง ๆ ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย และมีค่าสัมพันธ์กับค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเมื่อแทนค่าสมการ (4.21) ลงในสมการที่ 4.19 จะได้



$$E_{\text{appl}} = E_2 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad \dots\dots (4.22)$$

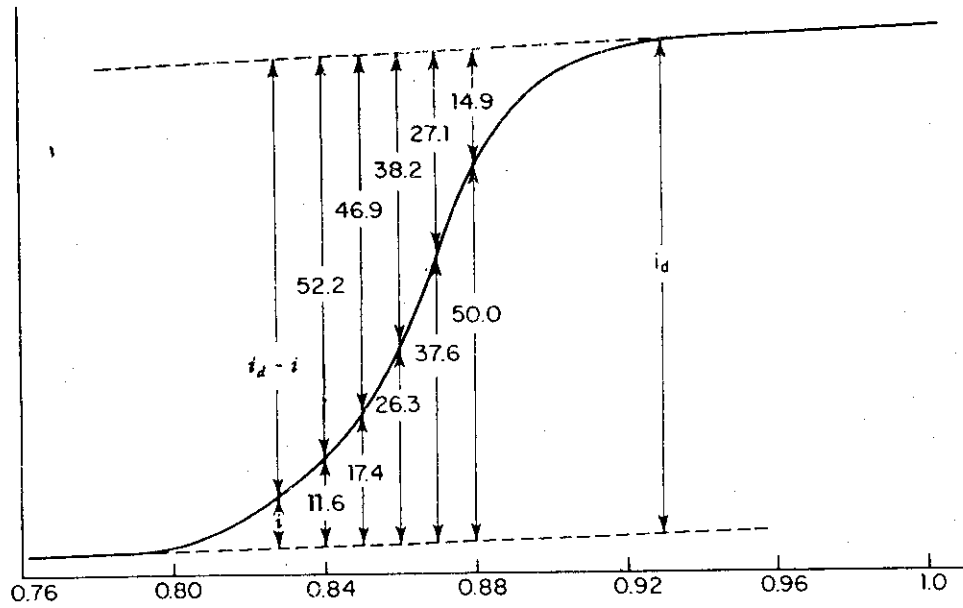
จากสมการที่ 4.22 ถ้าสร้างกราฟระหว่างค่า  $E_{\text{appl}}$  (เป็นแกน y) กับ  $\log \frac{i}{i_d - i}$  (เป็นแกน x) จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope) เท่ากับ  $-\frac{0.0591}{n}$  และ intercept เมื่อ  $\log \frac{i}{i_d - i} = 0$  มีค่าเท่ากับ  $E_2$  ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 กราฟเส้นตรงของการพลอตระหว่าง  $E_{\text{appl}}$  กับ  $\log \frac{i}{i_d - i}$

ตามที่กล่าวมาแล้วว่า ค่า  $E_2$  เป็นค่าคงที่สำหรับไอออนชนิดหนึ่ง ๆ ในสารละลายชนิดหนึ่ง ๆ นั้น ทำให้สามารถนำค่า  $E_2$  มาแสดงเอกลักษณ์ของสารได้ คือ สามารถใช้ค่า  $E_2$  วิเคราะห์ทางคุณภาพได้ แต่อย่างไรก็ตาม อาจเกิดปัญหาได้บ้าง เพราะว่ามีไอออนหลายตัวที่มีค่า  $E_2$  ใกล้เคียงกัน อาจต้องใช้คุณสมบัติอื่น ๆ หรือปฏิกิริยาทางเคมีเข้าช่วยในการตัดสินใจว่าไอออนที่วิเคราะห์นั้นคือไอออนชนิดใด

ตัวอย่างที่ 4.3 สารละลายของแคดเมียมถูกนำมาทำโพลารแกรมได้กราฟดังแสดงในรูปข้างล่างนี้ ให้หาค่า  $n$  และ  $E_2$  โดยการสร้างกราฟเส้นตรง

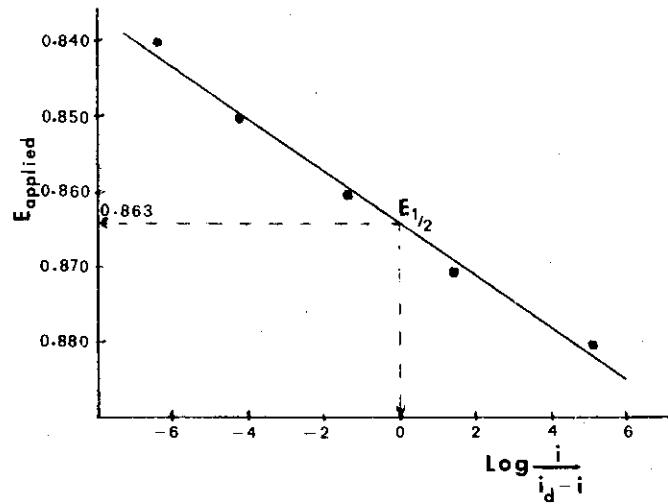


โพลารแกรมของสารละลายแคดเมียม

วิธีทำ จากโพลารแกรมที่ได้สามารถวัดค่า  $i_d$  และ  $i$  ที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ทำให้ได้ข้อมูลดังนี้

$E_{\text{appl}}$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\log \frac{i}{i_d - i}$
-0.840	$\frac{11.6}{52.2}$	-0.6532
-0.850	$\frac{17.4}{46.9}$	-0.4306
-0.860	$\frac{26.3}{38.2}$	-0.1621
-0.870	$\frac{37.6}{27.1}$	+0.1422
-0.880	$\frac{50.0}{14.9}$	+0.5258

นำค่านี้มาสร้างกราฟได้ดังนี้



จากกราฟ อ่านค่า  $E_{\text{appl}}$  เมื่อ  $\log \frac{i}{i_d - i} = 0$

ได้เท่ากับ  $-0.863$  โวลต์

$$\therefore E_{1/2} = -0.863 \text{ โวลต์}$$

ค่า  $E_{1/2}$  ที่อ่านได้นี้ เป็นค่าที่วัดเทียบกับขั้วคาโลเมลอิ่มตัว

$$\begin{aligned} \therefore E_{1/2} \text{ เมื่อไม่เทียบกับขั้วคาโลเมล} &= -0.863 - (-0.246) \\ &= -0.62 \text{ โวลต์} \end{aligned}$$

จากกราฟหาความชันได้  $= 0.034$

$$\therefore \frac{0.0591}{n} = 0.034$$

$$n = 1.74$$

$$n \cong 2$$

ตัวอย่างที่ 4.4 ในการทำโพลารोगราฟี่สารละลาย  $4.20 \text{ mM}$  ในเตรตในตัวทำละลาย ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (dimethylformamide) ที่  $25^\circ \text{C}$  ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางข้างล่างนี้ สำหรับเวลาหยุดของปรอทที่ใช้ในการทดลอง คือ 10 หยด ใช้เวลา 34.9 วินาที และ 20 หยด

มีน้ำหนัก 0.1296 กรัม ขนาดของกระแสจากการแพร่ ( $i_d$ ) ที่วัดได้ มีค่าเท่ากับ  $14.25 \mu\text{A}$  เมื่อกระแสทุกชนิดวัดจากส่วนบนของกราฟพื้นเลื่อย จงหาค่า  $E_1$ ,  $n$  และ  $D$  ของไนเตรตในตัวอย่างละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์

E vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> (0.010 M), V	i, $\mu\text{A}$
-2.400	1.00
-2.420	2.28
-2.440	3.50
-2.460	6.00
-2.480	9.00
-2.500	11.17

วิธีทำ ขั้นแรกให้คำนวณหาข้อมูลสำหรับพลอตกราฟเพื่อหาค่า  $E_1$  และค่า  $n$  เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทดลองคือ  $25^\circ\text{C}$  จากสมการที่ 4.22

$$E_{\text{app1}} = E_1 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

เทอม  $\frac{i}{i_d - i}$  สามารถคำนวณหาค่าที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ได้

เมื่อ  $E = -2.400$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{1.00}{14.25 - 1.00} = 0.0755$$

เมื่อ  $E = -2.420$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{2.28}{14.25 - 2.28} = 0.190$$

เมื่อ  $E = -2.440$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{3.50}{14.25 - 3.50} = 0.325$$

เมื่อ  $E = -2.460$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{6.00}{14.25 - 3.50} = 0.727$$

เมื่อ  $E = -2.480$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{9.00}{14.25 - 3.50} = 1.71$$

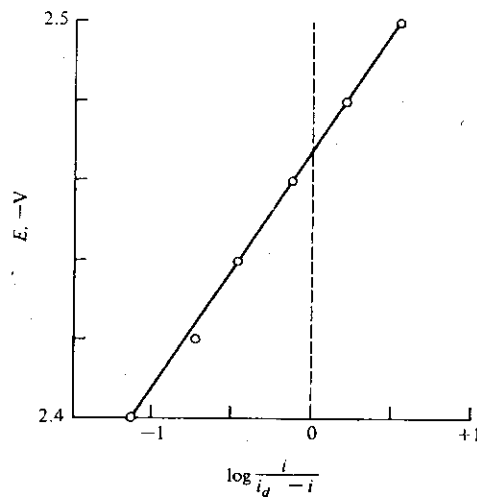
เมื่อ  $E = -2.500$ ;

$$\frac{i}{i_d - i} = \frac{11.17}{14.25 - 11.17} = 3.63$$

นั่นคือ จะได้ตารางข้อมูลสำหรับพลอตกราฟดังนี้

$E(-V)$	$\log \frac{i}{i_d - i}$
2.400	-1.122
2.420	-0.721
2.440	-0.488
2.460	-0.138
2.480	+0.233
2.500	+0.560

เมื่อนำมาพลอตกราฟจะได้กราฟดังรูปข้างล่างนี้



จากกราฟเส้นตรงที่ได้ค่า E เมื่อ  $\log \frac{i}{i_d - i}$  มีค่า = 0 ได้ค่าเท่ากับ -2.466 โวลต์  
เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgNO<sub>3</sub>

$$\therefore E_1 = -2.466 \text{ โวลต์ vs. Ag/AgNO}_3$$

จากกราฟ เพื่อความสะดวกให้พิจารณาจุด 2 จุดที่ -2.400 โวลต์ และ -2.500 โวลต์ สามารถคำนวณหาค่าความชันได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{slope} &= \frac{-2.500 - (-2.400)}{0.560 - (+1.122)} = -\frac{0.100}{1.1682} \\ &= -0.0594 \end{aligned}$$

ในเมื่อ  $\text{slope} = \frac{-0.0591}{n}$

$$\therefore -\frac{0.0591}{n} = -0.0594$$

$$n = 1$$

เพราะว่ากระแสต่าง ๆ วัดจากส่วนบนของกราฟพื้นเลื่อย ดังนั้น การคำนวณ  
หาค่า D จากสมการอิลโควิกจึงต้องใช้สมการที่ 4.6.b คือ

$$i_d = 708 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C$$

เมื่อ  $t = \frac{34.95}{10 \text{ drops}} = 3.49 \text{ s/drop}$

$$m = \frac{129.6 \text{ mg}}{20 \text{ drops}} \times \frac{1 \text{ drop}}{3.49 \text{ s}} = 1.86 \text{ mg/s}$$

นั่นคือ  $t^{\frac{1}{6}} = (3.49)^{\frac{1}{6}} = 1.23 \text{ s}^{\frac{1}{6}}$

$$m^{\frac{2}{3}} = (1.86)^{\frac{2}{3}} = 1.51 \text{ (mg/s)}^{\frac{2}{3}}$$

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการอิลโควิก

$$14.25 = 708(1) (D^{\frac{1}{2}}) (1.51) (1.23) (4.20)$$

$$D^{\frac{1}{2}} = 2.58 \times 10^{-3}$$

$$D = 6.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

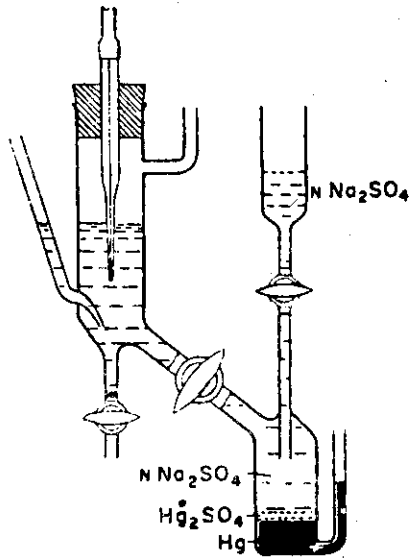
## เครื่องมือสำหรับทำโพลารोगราฟี่

เครื่องมือในการทำโพลารोगราฟี่แบ่งเป็นส่วนสำคัญ ๆ ได้ 2 ส่วน คือ ส่วนที่ทำหน้าที่เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิส เรียกว่า โพลารोगราฟี่กเซลล์ และส่วนของวงจรไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์และอ่านค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากเซลล์ ซึ่งแต่ละส่วนมีรายละเอียดดังนี้

1. โพลารोगราฟี่กเซลล์ (Polarographic cell) ประกอบด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์ อิเล็กโทรไลต์ช่วย (supporting electrolyte) ระบบขจัดออกซิเจนออกจากสารละลาย และขั้ว 2 ขั้ว ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย ขั้วหนึ่งคือขั้วทำงานซึ่งใช้ขั้วปรอทหยด อีกขั้วหนึ่งคือขั้วอ้างอิง ซึ่งมีขนาดใหญ่และไม่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า ขณะบันทึกโพลารแกรม ซึ่งมีได้หลายชนิด เช่น ขั้วคาโลเมลล์อิมมัว, ขั้วเมอร์คิวรีฟูส เมื่อนำส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์มาประกอบเป็นโพลารोगราฟี่กเซลล์ สามารถประกอบเป็นเซลล์ที่มีรูปร่างและขนาดได้ต่าง ๆ กัน แล้วแต่ปริมาณของสารตัวอย่างและสภาวะของการทดลองที่ต้องการ ดังนั้น รูปร่างของโพลารोगราฟี่กเซลล์จึงมีหลายแบบ บางแบบอาจมีชื่อเรียกโดยเฉพาะ ดังจะขอยกตัวอย่างบางแบบเท่านั้น

แบบที่ 1 เป็นเซลล์ที่ใช้ขั้วอ้างอิงแยกออกจากสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วคงที่ โดยไม่อาศัยสะพานเกลือ (salt-bridge) เซลล์ชนิดนี้มีชื่อเรียกว่า Kalousek vessel มีรูปร่างลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.5 ลักษณะเซลล์ประกอบด้วย 2 ส่วน ส่วนซ้ายมือบรรจุสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ และมีขั้วปรอทหยดเสียบอยู่โดยจุ่มในสารละลาย พร้อมกับมีท่อนำก๊าซเพื่อไล่ออกซิเจนด้วย

อีกส่วนหนึ่งจะเป็นหลอดแก้วเช่นกันโดยต่อเชื่อมกับหลอดแก้วที่มีจุดปิดเปิดสำหรับเป็นขั้วอ้างอิง ซึ่งใช้ได้ทั้งเมอร์คิวรีซัลเฟตและคาโลเมลล์อิมมัว เตรียมได้โดยเติมปรอทลงในหลอดทางขวามือก่อนแล้วจึงเติม  $Hg_2SO_4$  และสารละลาย  $Na_2SO_4$  ทางหลอดบนด้านขวามือจนสารละลาย  $Na_2SO_4$  อยู่สูงกว่าระดับของสารละลายด้านซ้ายมือ ในขณะที่เติมสารละลายต่าง ๆ ลงในหลอดแก้ว จะต้องปิดจุกที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างหลอดแก้วทางขวามือและซ้ายมือ จะเปิดจุกแก้วเมื่อเริ่มทำอิเล็กโทรไลซิส และเมื่อทำอิเล็กโทรไลซิสเสร็จแล้ว จะต้องปิดจุกทุกครั้ง เพื่อป้องกันการผสมกันระหว่างสารละลายทั้งสอง เซลล์ชนิดนี้สามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีปริมาตรต่าง ๆ กัน โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดของหลอดแก้วด้านซ้ายมือ



รูปที่ 4.5 Kalousek cell โดยใช้เมอร์คิวรัสซัลเฟตเป็นขั้วอ้างอิง

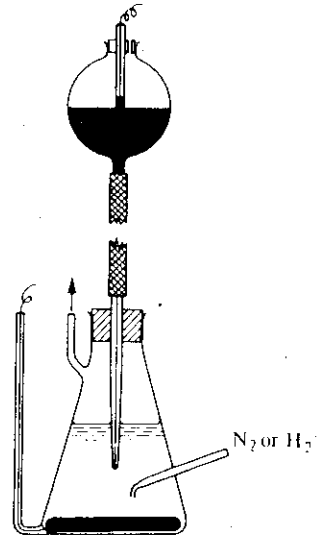
แบบที่ 2 ใช้ขั้วเมอร์คิวรีซัลเฟตเป็นขั้วอ้างอิงเตรียมโดยใช้บีกเกอร์ที่มีขนาด 3-20 ลบ.ซม. ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5-4.0 ซม. จะใช้ขนาดใหญ่นี้อีกก็ได้ ถ้าสารละลายมีปริมาณมาก บรรจุปรอทในบีกเกอร์เป็นเมอร์คิวรีซัลเฟตให้สูง 5 มิลลิเมตร แล้วต่อเชื่อมเมอร์คิวรีซัลเฟตกับเครื่องมือโดยใช้ลวดแพลตินัมเป็นสื่อไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 4.6 เมื่อมีอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้น ผลที่ได้จากการอิเล็กโทรไลต์ที่ขั้วปรอทหยุดซึ่งเป็นอะมัลกัมจะหยดลงมารวมกับเมอร์คิวรีซัลเฟต ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเมอร์คิวรีซัลเฟตเปลี่ยนแปลงได้บ้าง นับเป็นข้อเสียของเซลล์ชนิดนี้ แต่อาจแก้ไขได้โดยใช้กรวยเล็ก ๆ ใส่ไว้ในเซลล์ เพื่อรองรับหยดของปรอทที่ตกลงมา



รูปที่ 4.6 โพลาริกราฟีเซลล์อย่างง่ายชนิดใช้ขั้วเมอร์คิวรีซัลเฟตเป็นขั้วอ้างอิง

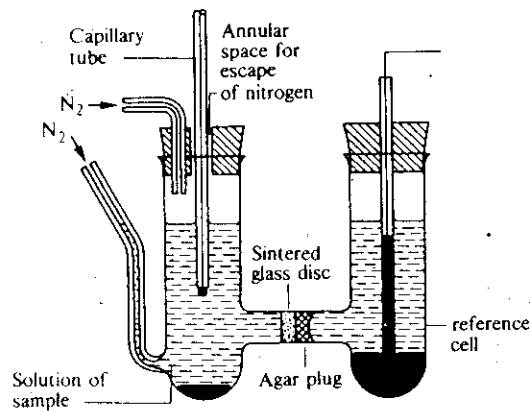


เซลล์แบบนี้นอกจากจะใช้ทำด้วยบีกเกอร์แล้ว บางทีอาจทำให้มีลักษณะคล้ายขวดรูปกรวยที่มีหลอดนำก๊าซไว้สำหรับไล่ออกซิเจนในสารละลายดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งมีชื่อเรียกโดยเฉพาะว่า conical cell



รูปที่ 4.7 Conical cell

แบบที่ 3 ต่อเป็นรูปตัว H เป็นแบบที่นิยมกันมากที่สุดดังแสดงในรูปที่ 4.8 เรียกว่า H-cell หลอดแก้วทางซ้ายมือจะบรรจุสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ โดยมีแท่งแก้วสำหรับทำให้เกิดปรอทหยดจมอยู่ในสารละลายและมีท่อผ่านก๊าซไนโตรเจน เพื่อไล่ออกซิเจนออกจากสารละลาย หลอดแก้วทางขวามือเป็นส่วนของขั้วอ้างอิงคาโลเมล บรรจุสารละลายที่ทำให้เกิดเป็นขั้วคาโลเมลอิ่มตัว หลอดแก้วทางด้านขวามือและซ้ายมือเชื่อมติดกันด้วยหลอดแก้วอีกอันหนึ่ง เพื่อให้ขั้วทั้งสองต่อเชื่อมกันครบวงจรโดยใช้แผ่นแก้วพรุน (sintered glass disc) เป็นตัวกั้นไม่ให้สารละลายตัวอย่างและสารละลายในขั้วคาโลเมลอิ่มตัวมาผสมกัน และมี 4% ของวุ้น (agar) ที่อิ่มตัวด้วย KCl เป็นสะพานเกลือ การใช้เซลล์ชนิดนี้ต้องมีสารละลายในหลอดแก้วอยู่ตลอดเวลา มิฉะนั้นจะทำให้สะพานเกลือแห้งและแตกร้าว ทำให้การวิเคราะห์ได้ผลไม่ดี ถ้าเลิกทำการทดลองควรใส่น้ำกลั่น หรือสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อิ่มตัวทิ้งไว้และต้องไม่ลืมเทปรอทออกจากเซลล์ให้หมดก่อนที่จะตั้งเซลล์ทิ้งไว้ค้างคืน เพราะปรอทจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศเป็นเกลือเมอร์คิวรัสเกาะที่ผนังของเซลล์ซึ่งทำให้มีผลต่อการวิเคราะห์ในครั้งต่อไป



รูปที่ 4.8 โพลารोगราฟิคเซลล์ชนิด H-cell

นอกจากเซลล์ทั้ง 3 แบบที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีเซลล์รูปร่างลักษณะแบบอื่น ๆ อีก แต่หลักการทั่ว ๆ ไปในการประกอบเซลล์จะเหมือนกัน เซลล์บางชนิดออกแบบให้อยู่ภายในอ่างน้ำหรือหลอดบรรจุน้ำเพื่อทำให้สามารถควบคุมอุณหภูมิของเซลล์ขณะทำการทดลองได้

ไม่ว่าโพลารोगราฟิคเซลล์จะเป็นแบบใด พบว่ามีส่วนประกอบที่สำคัญนอกเหนือจากสารละลายตัวอย่างและขั้วอ้างอิง คือ ขั้วปรอทหยดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ซึ่งทั้งสองสิ่งนี้มีผลต่อการทำโพลารोगราฟิ จึงขอนำรายละเอียดและความสำคัญของสิ่งทั้งสองมากล่าวไว้ในตอนของโพลารोगราฟิเซลล์นี้

### ขั้วปรอทหยด (Dropping mercury electrode, DME)

ขั้วปรอทหยด เตรียมได้โดยใช้หลอดแก้วที่มีรูเล็ก ๆ ที่เรียกว่า คาปิลลารี (capillary) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 0.05 – 0.08 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 6-7 มิลลิเมตร และมีความยาว 5-9 เซนติเมตร นำแท่งคาปิลลารีต่อกับภาชนะบรรจุปรอท (mercury reservoir) โดยใช้สายยางหรือท่อพลาสติกเป็นตัวเชื่อม ตำแหน่งความสูงของภาชนะบรรจุปรอทจะมีความสำคัญต่อความเร็วของการหยดปรอท เพราะความสูงของภาชนะบรรจุปรอทจะทำให้เกิดแรงดันทำให้ปรอทหยดออกจากคาปิลลารีได้ ถ้าอยู่สูงจะทำให้ปรอทหยดได้เร็วกว่าเมื่ออยู่ต่ำ ควรปรับความสูงให้เหมาะสมโดยให้ปรอทใช้เวลา 3-5 วินาที

ต่อ 1 หยด เวลาใช้ต้องตั้งให้ตรงในแนวตั้งฉาก ถ้าขาดความระมัดระวังอาจทำให้เกิดปัญหา คือ เวลาที่ใช้ในแต่ละหยดไม่เท่ากันและอาจมีขนาดไม่เท่ากันด้วย การระมัดระวังรักษาอย่างดี คาปิลลารีสามารถใช้ได้หลายเดือนหรืออาจเป็นปี การบำรุงรักษาช่วยให้สะอาด เป็นสิ่งจำเป็นมากที่ปลายคาปิลลารีที่จุ่มอยู่ในสารละลาย ต้องสะอาดและปราศจากสารที่เกาะติดที่ผิวแก้ว เพราะจะทำให้หยดปรอทไม่สม่ำเสมอ ถ้าสารเข้าไปในปลายหลอดคาปิลลารีและเกาะติดที่ผิวแก้วจะต้องนำมาทำความสะอาดก่อนที่จะนำไปใช้ การเก็บรักษาแท่งคาปิลลารีเมื่อทำการทดลองเสร็จ มักจะเป็นปัญหาสำหรับผู้ทดลองเสมอ ๆ วิธีการเก็บคือ เมื่อทำการทดลองเสร็จให้ล้างปลายคาปิลลารีด้วยน้ำกลั่น และปรับระดับของภาชนะบรรจุปรอทให้ต่ำลงจนกระทั่งปรอทไม่ไหลออกจากปลายคาปิลลารี เพราะไม่มีแรงกดดัน แซ่ปลายคาปิลลารีไว้ในน้ำกลั่นทิ้งไว้ หลังจากนั้นถ้าต้องการใช้ซ้ำทำการทดลองในวันต่อไป ให้ปรับระดับภาชนะบรรจุปรอทให้สูงขึ้นตามความเหมาะสม แล้วล้างปลายคาปิลลารีใน 50% กรดไนตริก แล้วตามด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง จากนั้นจึงนำไปใช้ในการทดลองได้

ข้อควรระวังของหัวปรอทหยดเป็นหัวที่มีคุณสมบัติเด่นเฉพาะตัวหลายประการ จึงทำให้การวิเคราะห์วิธีโพลารोगราฟีได้ผลดีมากกว่าการใช้หัวขนาดเล็กชนิดอื่น ข้อดีของหัวปรอทหยดมีดังต่อไปนี้ คือ

1. ผิวของหัวปรอทถูกทำให้ใหม่ตลอดเวลา และมีผิวหน้าที่เรียบสะอาดทำให้ปราศจากการรบกวนจากการเกาะของโลหะที่ผิวของหัว ทำให้เคอร์พของกระแส-ศักย์ไฟฟ้า มีลักษณะที่เหมือนกันทุก ๆ ครั้งที่มีการทดลองซ้ำใหม่ คือการทดลองมี reproducibility ที่ดี

2. แต่ละหยดของปรอทถูกทำให้มีขนาดและคุณลักษณะเหมือนกันทุกประการ ดังนั้น ค่าเฉลี่ยของกระแสที่วัดได้จากแต่ละหยดของปรอท จึงมีความถูกต้องแม่นยำดีทุกค่าของศักย์ไฟฟ้าที่ให้ และกระแสที่ได้จากการแพร่จะคงที่ได้ทันที เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าสูงพอ

3. ปรอทสามารถเกิดอะมัลกัมกับโลหะได้หลายชนิด ทำให้สามารถวิเคราะห์ไอออนของโลหะได้หลายตัว ถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบสูงถึง  $-2$  โวลต์ เมื่อใช้หัวคาโลเมลเป็นหัวอ้างอิง ซึ่งถ้าใช้หัวแพลตินัมขนาดเล็กไม่สามารถทำได้ เพราะปฏิกิริยารีดักชันที่หัวเมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง  $-2$  โวลต์ จะมีผลทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่หัวด้วย หรือกล่าวได้ว่าหัวปรอทหยดมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวในการเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูง

4. ขั้วปรอทหยดทำหน้าที่ได้ใกล้เคียงกับขั้วโพลารไรซ์ในอุดมคติ (ideally polarized electrode) คือ ที่ขั้วปรอทหยดจะไม่มีกระแสตรงรอยต่อระหว่างขั้วกับสารละลาย เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเข้าไปได้หลายค่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามศักย์ไฟฟ้าที่ให้จากภายนอกเท่านั้น

5. เนื่องจากขั้วปรอทหยดมีขนาดเล็กมาก จึงสามารถทำการอิเล็กโทรไลซิสในสารละลายที่มีปริมาณน้อย ๆ ได้ และเนื่องจากขนาดของกระแสที่เกิดขึ้นที่ขั้วเล็ก ๆ นี้ มีปริมาณน้อยมากเป็นไมโครแอมแปร์ จึงมีผลทำให้ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก (ดังแสดงวิธีการคำนวณมาแล้วในตัวอย่างที่ 4.1) ทำให้สามารถนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ซ้ำใหม่ได้หลาย ๆ ครั้ง

6. ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมในการใช้ขั้วปรอทหยดทำโพลาริกราฟีมีค่ากว้างมาก คือ ตั้งแต่  $-2.8$  ถึง  $+0.3$  โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว ทำให้วิเคราะห์ไอออนของโลหะได้หลายตัวทั้งในตัวทำละลายของน้ำ และตัวทำละลายที่เหมาะสมชนิดอื่น ความเข้มข้นที่เหมาะสมในการวิเคราะห์อยู่ในช่วง  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-4}$  โมลาร์ ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นมีเพียง 2-3% เท่านั้น

ข้อเสียของการใช้ขั้วปรอทหยด คือ ปรอทสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย ซึ่งเป็นคุณสมบัติอันหนึ่งที่ทำให้ไม่สามารถใช้ปรอทเป็นแอโนดได้ ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกมากกว่า  $+0.4$  โวลต์ (โดยเทียบกับขั้วอ้างอิง SCE) เพราะจะทำให้ปรอทถูกออกซิไดซ์เป็น  $Hg(I)$  ดังนั้น วิธีการของโพลาริกราฟีจึงไม่สามารถใช้กับสารที่ต้องการศักย์ไฟฟ้าในการเกิดรีดักชันมากกว่า  $+0.4$  โวลต์ สามารถใช้ได้ดีกับสารที่เป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า  $+0.4$  โวลต์ ในกรณีที่ต้องทำอิเล็กโทรไลซิสที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่า  $+0.4$  โวลต์ สามารถทำได้โดยใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ ซึ่งเป็นขั้วที่มีศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของออกซิเจนค่อนข้างสูง แต่ขั้วแพลตินัมหมุนจะให้โพลารแกรมที่มีความแม่นยำน้อยกว่าขั้วปรอทหยด จึงทำให้ขั้วชนิดแพลตินัมหมุนใช้ได้ดีในการทำแอมเปอร์โวลเมตริกิตีเตรชันเท่านั้น

ปรอทที่นำมาใช้ทำขั้วปรอทหยด ต้องมีความบริสุทธิ์สูง เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้อง ปรอทที่ใช้แล้วสามารถนำมาใช้ได้อีก ถ้านำมาทำให้บริสุทธิ์ขึ้น ซึ่งทำได้โดยรวบรวมปรอทที่ใช้แล้วใส่ขวดไว้ (ปรอทที่ใช้แล้วจะอยู่ในรูปของอะมัลกัม) เมื่อได้ปริมาณมากพอให้เติมกรดไนตริกเข้มข้น 4 โมลาร์ และกรดเกลือเข้มข้น 0.1 โมลาร์ คนปรอท

กับสารละลายกรดให้ทั่ว เพื่อให้กรดละลายโลหะที่ติดมากับปรอทให้หมด หลังจากนั้นล้างปรอทด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วทำให้แห้ง เก็บไว้ในขวดที่มีฝาปิดสนิทเพื่อรอการนำมาใช้ ถ้าการล้างแบบธรรมดายังไม่ปรากฏว่ามีโลหะติดปนมาด้วยให้ใช้วิธีกลั่น

### อิเล็กโทรไลต์ช่วย (Supporting electrolyte)

ในกระบวนการทำโพลารोगราฟีจำเป็นต้องควบคุมสถานะของสารละลายให้เกิดกระแสจากการแพร่เพียงอย่างเดียว ซึ่งสามารถทำได้โดยเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีความเข้มข้นสูง ๆ เพราะอิเล็กโทรไลต์ช่วยสามารถทำให้แรงที่เกิดจากการดึงดูดกันและผลักกันระหว่างขั้วกับไอออนของโลหะในสารละลายลดลง ทำให้ไม่เกิดกระแสไมเกรชัน การขจัดกระแสไมเกรชันให้หมดไปได้นั้นต้องใช้ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ช่วยสูงมากกว่าความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ 50 ถึง 100 เท่า ถ้าความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ไม่สูงพอ ทำให้กระแสไมเกรชันไม่สามารถถูกขจัดให้หมดไปได้ ซึ่งจะทำให้กระแสจำกัดในโพลารोगราฟิเคเซลล์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่ากระแสจำกัดของตะกั่วไอออนที่เข้มข้น  $9.5 \times 10^{-4}$  M จะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ช่วยโพแทสเซียมไนเตรต เมื่อความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ช่วยเพิ่มถึง 0.10 M พบว่ากระแสจำกัดจะคงที่ คือ กระแสจำกัดจะเกิดขึ้นเนื่องจากกระแสจากการแพร่อย่างเดียว ไม่มีกระแสไมเกรชันเกิดขึ้นด้วยเลย กระแสจำกัดจะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ช่วยเมื่อไม่มีกระแสไมเกรชันเกิดขึ้น

ตารางที่ 4.2 ผลของอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่มีต่อกระแสจำกัดที่เกิดขึ้นในโพลารोगราฟิเคเซลล์ของตะกั่วไอออนเข้มข้น  $9.5 \times 10^{-4}$  M

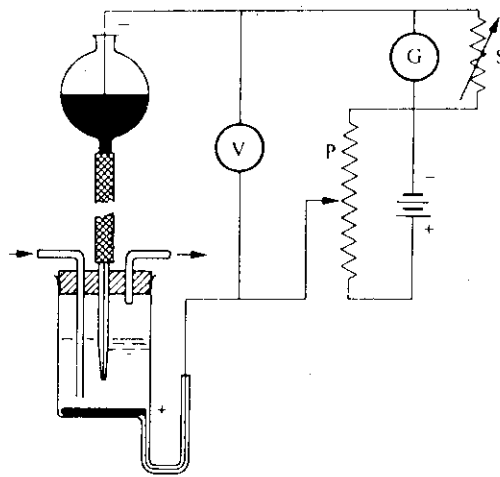
ความเข้มข้นของ $\text{KNO}_3$ (M)	กระแสจำกัด ( $\mu\text{A}$ )
0	17.6
0.0001	16.2
0.001	12.0
0.005	9.8
0.10	8.45
1.00	8.45

อิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เติมลงในสารละลาย เพื่อทำการวิเคราะห์โดยวิธีโพลารोगราฟี นั้น นอกจากใช้เป็นตัวช่วยให้ไม่เกิดกระแสไมเกรชันแล้ว ยังสามารถใช้เป็นตัวช่วยลดความต้านทานของเซลล์ และในบางครั้งยังสามารถใช้ปรับสภาพกรด-เบสของสารละลาย ให้เหมาะสมในการวิเคราะห์ได้ด้วย คือ เป็นสารละลายบัฟเฟอร์

อิเล็กโทรไลต์ช่วยมีอยู่หลายชนิด ชนิดที่นำมาใช้จะมีส่วนประกอบอย่างไรนั้น ขึ้นอยู่กับไอออนที่ต้องการวิเคราะห์และประโยชน์ที่จะนำไปใช้ เช่น บางที่ใช้กรด HCl, HNO<sub>3</sub> หรือ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ซึ่งสามารถทำให้สารละลายมี pH ตามต้องการได้ บางที่ใช้สารจำพวก คาร์เตรต, ซิเตรต, โซเดียมไนต์, แอมโมเนีย, ฟลูออไรด์ และ EDTA เป็นต้น สารพวกนี้นอกจากเป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยแล้ว ยังทำให้ไอออนที่ต้องการวิเคราะห์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความคงตัวสูง ทำให้การรีดักชันต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบมากขึ้น และทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเคลื่อนจากที่เดิม ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางคุณภาพมากขึ้น

## 2. ส่วนของเครื่องมือวัดค่าทางไฟฟ้า (Electrical apparatus)

เครื่องมือวัดค่าไฟฟ้าของโพลารोगราฟี มีวงจรไฟฟ้าง่าย ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 P คือ โปเทนชิโอมิเตอร์ที่มีช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -3 ถึง 3 โวลต์ ซึ่งเป็นตัวควบคุมศักย์ไฟฟ้า ที่ให้แก่เซลล์โดยค้อย ๆ เพิ่มทีละเล็กทีละน้อย ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์นี้ต้องอ่านค่าได้ละเอียด ถึง  $\pm 0.01$  โวลต์จึงจะทำให้วัดค่ากระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ได้ในช่วง 0.01 ถึง 100 ไมโครแอมแปร์ และวัดได้ถูกต้องจริง  $\pm 0.01$  ไมโครแอมแปร์ S คือ ชนัท (Shunt) ซึ่งทำหน้าที่ปรับสภาพของกัลวานอมิเตอร์ G ให้มีความไวเหมาะสมตามขนาดของกระแสที่เกิดขึ้นจากโพลารोगราฟีเซลล์ ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่วิเคราะห์ ถ้าความเข้มข้นสูง กระแสที่เกิดขึ้นจะมีค่ามาก ถ้าความเข้มข้นต่ำกระแสจะมีค่าน้อย และกระแสนี้ก็จะมีเพิ่มขึ้นอีกเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์



รูปที่ 4.9 วงจรไฟฟ้าของโพลารोगราฟิ

สรุปได้ว่า วงจรไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางโพลารोगราฟิต้องประกอบด้วย ส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ

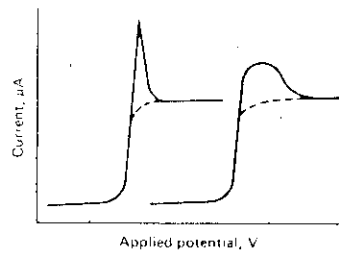
- ก. ส่วนที่ให้ศักย์ไฟฟ้าแก่โพลารोगราฟิเซลล์ ซึ่งก็คือกระแสตรงจากแบตเตอรี่ ที่มีช่วงศักย์ไฟฟ้าจาก 0 ถึง  $\pm 2$  หรือ 3 โวลต์
- ข. ส่วนที่ใช้สำหรับวัดกระแสที่เกิดขึ้นจากโพลารोगราฟิเซลล์ ซึ่งตามปกติจะมีค่าน้อยกว่า 50 ไมโครแอมแปร์

ปัญหาในการทำโพลารोगรามอยู่ที่การควบคุมสภาวะของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ถ้าสภาวะของการทดลองไม่ดีพอ อาจทำให้เกิดกระแสแมกซิม่า และคลื่นออกซิเจนที่ไม่ต้องการได้ ดังนั้น จึงมีความจำเป็นที่ต้องศึกษาหาสาเหตุของการเกิดและวิธีการลดสิ่งทั้งสองที่เกิดขึ้นด้วย

**กระแสแมกซิม่า (current maxima)**

กระแสแมกซิม่าเกิดจากการเปลี่ยนแปลงกระแสที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งอย่างมาก ทำให้กระแสที่เกิดขึ้นมีค่ามากกว่ากระแสจากการแพร่ กระแสแมกซิม่าที่เกิดขึ้นอาจมีค่าสูงเป็น 2-3 เท่าของกระแสจากการแพร่ก็ได้ และอาจมีลักษณะแหลมหรือมนก็ได้ ซึ่งทำให้

รูปร่างของโพลารแกรมมีลักษณะผิดปกติ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 เมื่อเกิดกระแสแมกซิมาขึ้นจะทำให้ไม่สามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ( $E_{1/2}$ ) จากโพลารแกรมได้ การวิเคราะห์ควรรักษาทางขจัดกระแสแมกซิมา การเกิดกระแสแมกซิมายังเป็นเรื่องที่น่าสนใจไม่สมบูรณ์ เข้าใจกันเพียงว่าเป็นผลเนื่องมาจากเกิดการคนสารละลายรอบ ๆ ขั้วระหว่างการวิเคราะห์ ซึ่งเกิดขึ้นได้เมื่อมีการหยุดของปรอท ทำให้สารละลายถูกกระทบกระเทือนไม่อยู่นิ่งเหมือนกับมีการคนสารละลายเกิดขึ้น หรือเกิดการดูดซับไอออนที่ผิวของขั้ว เพราะมีแรงดึงดูดเนื่องจากประจุสูง ทำให้มีสารที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันมากเกินไป กระแสจึงเกิดได้มากกว่าปกติ เพราะกระแสไม่เกิดเนื่องจากการแพร่เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.10 แสดงโพลารแกรมของการเกิดกระแสแมกซิมา

จากการทดลองพบว่า ความสูงของกระแสแมกซิมาขึ้นอยู่กับสภาวะของการทดลอง ดังนี้

1. เวลาการหยุดของปรอท ถ้าระยะเวลาในการหยุดของปรอทไม่เหมาะสมสามารถทำให้เกิดกระแสแมกซิมาได้ พบว่าถ้ามีการปรับระยะเวลาในการหยุดของปรอทให้เป็นไปอย่างช้า ๆ คือให้น้อยกว่า 0.5 มิลลิวินาที จะทำให้ไม่มีกระแสแมกซิมาเกิดขึ้น
2. สารที่ผิวมีความไว (surface active) สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อมีอยู่ในสารละลายที่ทำการวิเคราะห์เพียงเล็กน้อยประมาณ 0.005% จะสามารถกำจัดกระแสแมกซิมาได้ สารพวกนี้เรียกว่า แมกซิมีซัซเพรสเซอร์ (maximum-suppressor) ตัวอย่างเช่น เจลาติน เมทิลเรด และไตรตันเอกซ์ 100 (triton x-100) ในการทดลองต้องระมัดระวังไม่ให้ใช้สารนี้มากเกินไป เพราะจะทำให้ลดกระแสจากการแพร่ได้ด้วย

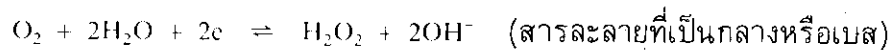


3. สารละลายตัวอย่างควรทำให้เจือจางมาก ๆ ก่อนนำมาวิเคราะห์ เพราะการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเมื่อสารละลายตัวอย่างเข้มข้นและมีแมกนีเซียมซับเพรสเซอร์ปนอยู่ด้วยจะคลาดเคลื่อนได้

4. ควรเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วยให้มีความเข้มข้นมาก ๆ จากการทดลองพบว่าถ้าอิเล็กโทรไลต์ช่วยที่เจือจางมาก ๆ โอกาสเกิดกระแสแมกนีเซียจะมีค่ามาก

**คลื่นออกซิเจน (Oxygen wave)** ถ้ามีออกซิเจนละลายอยู่ในสารละลายที่ทำការวิเคราะห์ พบว่าออกซิเจนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วปรอทหยดได้ 2 ขั้นตอน ทำให้มีคลื่นเนื่องจากออกซิเจนอยู่ 2 คลื่น ตำแหน่งของคลื่นจะอยู่ ณ ที่ใดขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ถ้าสารละลายมีฤทธิ์เป็นเบสช่วงที่เกิดคลื่นจะอยู่ที่ศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าสารละลายที่เป็นกลางหรือกรด ความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายที่อิ่มตัวด้วยอากาศ ณ อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ  $2.5 \times 10^{-4}$  M

ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นที่ขั้วซึ่งทำให้เกิดคลื่นครั้งแรก คือ

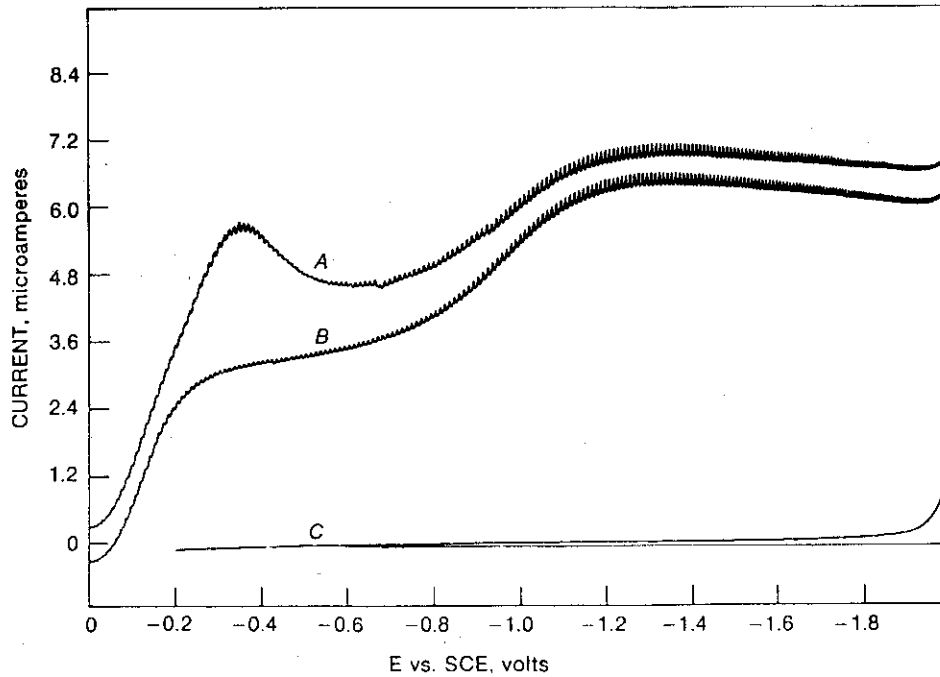


ปฏิกิริยารีดักชันที่ทำให้เกิดคลื่นครั้งที่สอง คือ



เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแสดงว่าต้องมีกระแสเกิดขึ้นนั่นเอง กระแสที่เกิดขึ้นนี้จัดเป็นกระแสแมกนีเซียอย่างหนึ่ง ซึ่งเกิดเนื่องจากการรีดิวซ์ออกซิเจน จึงมีชื่อเรียกเฉพาะว่าคลื่นออกซิเจน ถ้าทำโพลารแกรมสารละลาย 0.05 FKCl ที่มีออกซิเจนละลายอยู่จนอิ่มตัวจะได้โพลารแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.11 สำหรับเคอร์ฟ A นี้มีโพลารแกรมที่ผิดปกติเนื่องจากเกิดคลื่นออกซิเจนและกระแสแมกนีเซียรวมกัน ถ้าขจัดกระแสแมกนีเซียโดยการเติมแมกนีเซียมซับเพรสเซอร์ เมทิลเรดจำนวนเล็กน้อยลงไป (ไม่เกิน 0.005%) จะได้โพลารแกรมตามเคอร์ฟ B ซึ่งเป็นโพลารแกรมที่ผิดปกติ เนื่องจากการเกิดคลื่นออกซิเจนเพียงอย่างเดียว กราฟที่ได้ทั้งเคอร์ฟ A และ B จะแสดงช่วงความชันของเคอร์ฟ 2 แห่ง ทั้งนี้เพราะว่าเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน 2 ขั้นตอน ตามสมการข้างบนนี้นั่นเอง ถ้า

ในการทำโพลารแกรมได้ขจัดออกซิเจนออกจากสารละลายให้หมด ซึ่งทำได้โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงให้ผ่านเป็นฟอง (bubbling) ในสารละลายเป็นเวลา 10 ถึง 15 นาที ก่อนทำโพลารแกรม และในระหว่างทำโพลารแกรมบริเวณเหนือสารละลายต้องเต็มไปด้วยบรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อป้องกันอากาศที่มีออกซิเจนถูกดูดกลืนกลับเข้าไปในสารละลายใหม่ จะปรากฏว่าโพลารแกรมที่ได้มีลักษณะตามเคอร์ฟ C ซึ่งเป็นโพลารแกรมที่ดีปราศจากการเกิดกระแสแมกซิมาและคลื่นออกซิเจน



รูปที่ 4.11 โพลารแกรมของสารละลาย 0.05 F KCl

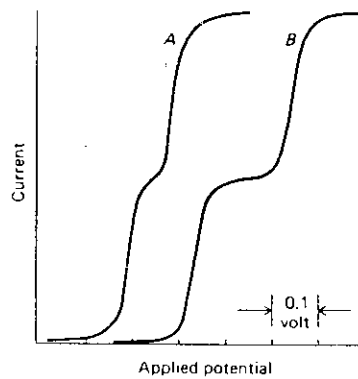
เคอร์ฟ A สารละลายอิ่มตัวด้วยออกซิเจนหรืออากาศ

เคอร์ฟ B สารละลายถูกเติมเมทิลเรดประมาณ 0.005% และยังคงอิ่มตัวด้วยออกซิเจน

เคอร์ฟ C สารละลายถูกเติมเมทิลเรดและทำให้ปราศจากออกซิเจน

**โพลารแกรมของสารผสม (Polarogram for Mixtures of Reactants)** สารละลายที่ประกอบด้วยไอออนที่ไวต่อขั้วมากกว่าหนึ่งชนิดสามารถนำมาวิเคราะห์ทางโพลารกราฟี

ได้ ถ้าไอออนเหล่านั้นมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นในสภาวะเดียวกันแตกต่างกัน ไอออนที่มีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นลบน้อยกว่าจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วปรอทหยดได้ก่อน หลังจากนั้นไอออนตัวที่สองจึงจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เกิดโพลารแกรมฟิสิกเวฟเป็น 2 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.12 เวฟของไอออนทั้งสองจะแยกออกจากกันได้ชัดเจน เมื่อศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไอออนทั้งสองต่างกันอย่างน้อย 0.2 โวลต์ เมื่อไอออนนั้นต้องใช้อิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา 2 ตัว และต่างกันอย่างน้อย 0.3 โวลต์ เมื่อไอออนนั้นต้องใช้อิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา 1 ตัว



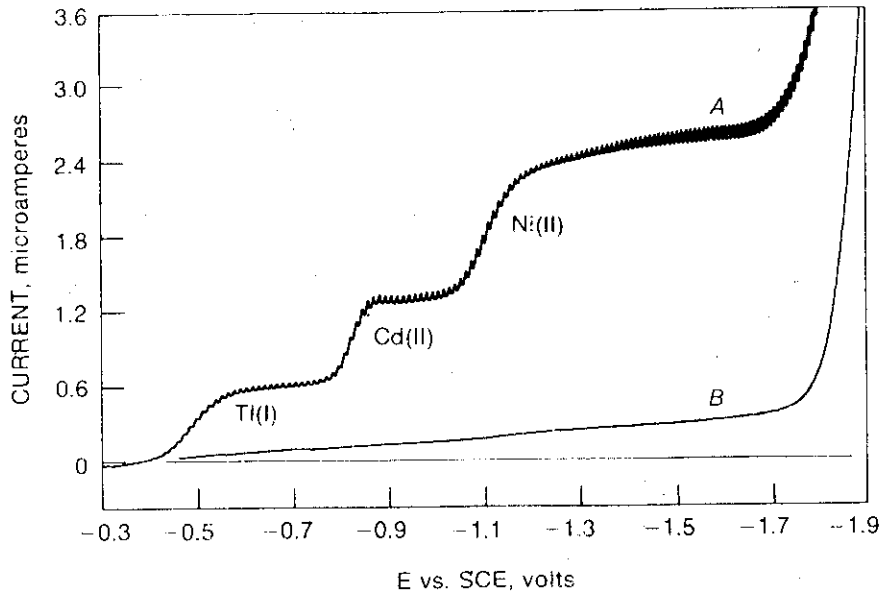
รูปที่ 4.12 โพลารแกรมของสารผสม 2 ชนิด

เคอร์ฟ A เมื่อไอออนทั้งสองชนิดมีค่า  $E_{1/2}$  ต่างกัน 0.1 โวลต์

เคอร์ฟ B เมื่อไอออนทั้งสองชนิดมีค่า  $E_{1/2}$  ต่างกัน 0.2 โวลต์

ตามรูปที่ 4.13 คือโพลารแกรมของสารละลายผสมของแทลเลียมไอออนแคดเมียมไอออน และนิกเกิลไอออน ซึ่งในสารละลายนี้ประกอบด้วยบัพเฟอร์ แอมโมเนีย-แอมโมเนียมคลอไรด์ จากตารางที่ 4.1 ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไอออนเหล่านี้เรียงตามลำดับดังนี้คือ  $-0.48$ ,  $-0.81$  และ  $-1.10$  โวลต์ เปรียบเทียบกับขั้วคาโทดลิเธียม จะเห็นได้ว่าแทลเลียมไอออนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยรับอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว และมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นต่างจากแคดเมียมไอออนเกิน 0.3 โวลต์ ส่วนแคดเมียมไอออนซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยรับอิเล็กตรอน 2 ตัว และมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นต่างจากนิกเกิลไอออนเกิน 0.2 โวลต์

จึงทำให้ไอออนทั้งสามตัวแยกออกจากกันได้ชัดเจน พิจารณาจากโพลารแกรมตามรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าโพลารแกรมประกอบด้วยคลื่น 3 คลื่น แต่อย่างไรก็ตาม โพลารแกรมอาจจะไม่แสดงเป็นคลื่น 3 คลื่น ที่เห็นได้ชัดก็ได้ ถ้าความเข้มข้นของไอออนทั้งสามไม่เหมาะสม เช่น ถ้าในสารผสมมีแคดเมียมไอออนอยู่น้อยมาก แต่มีแทลเลียมไอออนและนิกเกิลไอออนอยู่มาก โพลารแกรมที่ได้ก็จะไม่เห็นคลื่นของแคดเมียมชัดเจน จะเห็นเป็นลักษณะที่ราบสูง (plateau) ที่มีความชันน้อย ๆ



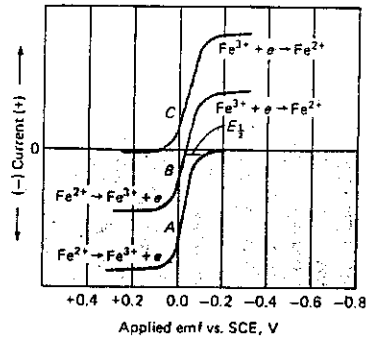
รูปที่ 4.13 คอร์ฟ A คือโพลารแกรมของสารละลายผสมของ Tl(I) Cd(II) และ Ni(II) ซึ่งไอออนแต่ละตัวมีความเข้มข้น  $1.00 \times 10^{-4}$  M และประกอบด้วยสารบัฟเฟอร์ 1F แอมโมเนีย และ 1 F แอมโมเนียมคลอไรด์ ซึ่งเติม 0.0002% เมทิลเรดเป็นแมกซ์ิมัมซับเพรสเซอร์ คอร์ฟ B คือคอร์ฟกระแสตกค้างของสารละลายอิเล็กโตรไลต์เพียงอย่างเดียว

### แอนอดิกเวฟและเวฟผสมของแอนอดิกกับแคโทดิก

(Anodic Waves and Mixed Anodic-Cathodic Waves)

วิธีการโพลารกราฟีที่กล่าวมาทั้งหมดในตอนต้น พิจารณาจากการเกิดรีดอกซ์

ของไอออนที่ขั้วปรอทหยาบ ทำให้เกิดโพลารोगราฟิควิถีที่เรียกว่า แคโทดิกเวฟ แต่ถ้ามีสารที่สามารถเกิดออกซิเดชันที่ขั้วปรอทหยาบได้ก็จะทำให้เกิดโพลารोगราฟิควิถีที่เรียกว่า แอโนดิกเวฟได้เช่นกันซึ่งกล่าวได้ว่าวิธีโพลารोगราฟิสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสารที่เป็นตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันที่สามารถเกิดที่ขั้วปรอทหยาบมีช่วงแคบมากทำให้การเกิดแอโนดิกเวฟในโพลารोगราฟิมีได้สำหรับสารเพียงไม่กี่ตัว โพลารोगราฟิควิถีชนิดแอโนดิกเวฟจะมีลักษณะเหมือนกับแคโทดิกเวฟแต่เครื่องหมายของกระแสจะกลับกัน คือ กระแสที่เกิดจากแคโทดิกเวฟจะมีเครื่องหมายเป็น + แต่กระแสที่เกิดจากแอโนดิกเวฟจะมีเครื่องหมายเป็น - สำหรับไอออนของโลหะบางตัวที่สามารถอยู่ในรูปของไอออนได้ทั้งกรณีที่เป็นตัวออกซิไดซ์และกรณีที่เป็นตัวรีดิวซ์ โลหะชนิดนี้สามารถให้ทั้งแอโนดิกเวฟและแคโทดิกเวฟได้ ตัวอย่างเช่น เฟอร์รัสและเฟอร์ริก ( $Fe^{2+} =$  reducing form ;  $Fe^{3+} =$  oxidizing form) ตามรูปที่ 4.14 เคอร์ฟ A คือแอโนดิกเวฟซึ่งเกิดจาก  $Fe^{2+}$  ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น  $Fe^{3+}$  (ในสารละลายมีซิเตรตไอออนเป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย) กระแสจากการแพร่มีค่าประมาณ +0.1 โวลต์ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ  $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้เป็นลบมากขึ้น กระแสแอโนดิกจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้ถึง -0.02 โวลต์ กระแสแอโนดิกจะมีค่าลดลงเป็นศูนย์ เพราะ  $Fe^{2+}$  หยุดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากไป เคอร์ฟ C คือแคโทดิกเวฟเกิดเนื่องจาก  $Fe^{3+}$  ถูกรีดิวซ์ครึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ  $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้เป็นลบมากขึ้น กระแสแคโทดิกจะมีค่าเพิ่มขึ้น กระแสจะเพิ่มขึ้นจนคงที่ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบถึง -0.02 โวลต์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเกิดออกซิเดชันของ  $Fe^{2+}$  และรีดักชันของ  $Fe^{3+}$  สามารถผันกลับไปกลับมาได้ที่ขั้วปรอทหยาบ ดังนั้น ถ้าในสารละลายมี  $Fe^{3+}$  และ  $Fe^{2+}$  ผสมกันอยู่ในปริมาณที่เท่ากัน (จำนวนกรัมสมมูลเท่ากัน) โพลารोगราฟิควิถีที่ได้จะมีลักษณะดังแสดงในเคอร์ฟ B ส่วนของเคอร์ฟที่มีกระแสเป็น - (ต่ำกว่า 0) คือกระแสที่เกิดจากการออกซิไดซ์  $Fe^{2+}$  ส่วนของเคอร์ฟที่มีกระแสเป็น + (มากกว่า 0) คือกระแสที่เกิดจากการรีดิวซ์  $Fe^{3+}$  ตรงช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้กระแสเป็น 0 หรือหยุดเกิดปฏิกิริยา คือศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ( $E_{1/2}$ ) ของปฏิกิริยาทั้งสองของเหล็กนั่นเอง ดังนั้นเคอร์ฟ B ก็คือเวฟผสมของแอโนดิกและแคโทดิกเวฟนั่นเอง



รูปที่ 4.14 โพลารอกราฟีของสารละลาย  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในตัวกลางซีเตรต  
 เคอร์ฟ A แอนโอดิกเวฟของสารละลาย  $Fe^{2+}$  เข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  M  
 เคอร์ฟ B แอนโอดิก-แคโทดิกเวฟของสารละลายผสม  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  เข้มข้นอย่างละ  
 $0.5 \times 10^{-3}$  M  
 เคอร์ฟ C แคโทดิกเวฟของสารละลาย  $Fe^{3+}$  เข้มข้น  $1 \times 10^{-3}$  M

### การประยุกต์วิธีโพลารอกราฟีสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical Application of polarography)

วิธีโพลารอกราฟีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้ง 2 แบบ คือ การวิเคราะห์ทางคุณภาพ (Qualitative Analysis) และการวิเคราะห์ทางปริมาณ (Quantitative Analysis) และใช้ได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

1. การวิเคราะห์ทางคุณภาพ (Qualitative Analysis) การใช้วิธีโพลารอกราฟีวิเคราะห์ทางคุณภาพสามารถแบ่งประเภทของการวิเคราะห์ได้อีก 2 แบบ คือ การวิเคราะห์เพื่อให้ทราบว่าไอออนหรือสารประกอบที่สนใจคืออะไร และการวิเคราะห์เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา เมื่อทราบว่าสารที่นำมาวิเคราะห์คืออะไร เช่น หาค่าคงที่ของการแตกตัวและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เป็นต้น

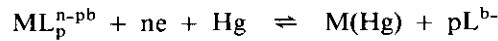
ก. การวิเคราะห์หาชนิดของไอออน ตามที่กล่าวมาแล้วว่าค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเป็นค่าคงที่เฉพาะไอออนหนึ่ง ๆ ที่สภาวะของการทดลองที่ควบคุมแล้ว ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่า  $E_{1/2}$  แสดงเอกลักษณ์ของไอออนนั้น ๆ ได้ว่าคืออะไร ในสภาวะของการทดลองที่

แตกต่างกันของไอออนชนิดเดียวกัน เช่น ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยคนละชนิด จะมีผลทำให้ค่า  $E_2$  ของไอออนนั้นแตกต่างกัน ดังนั้น ในการวิเคราะห์เพื่อหาว่าไอออนนั้นคืออะไรรวทำการวิเคราะห์หาค่า  $E_2$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยหลาย ๆ ชนิด จึงจะทำให้สามารถตัดสินใจได้ถูกต้องขึ้น เพราะอาจมีไอออนบางตัวมีค่า  $E_2$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกันใกล้เคียงกันได้ เช่น ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย NaOH 1 โมลาร์ พบว่าค่า  $E_2$  ของ  $Pb^{2+}$  กับ  $Cd^{2+}$  ใกล้เคียงกันมาก คือ เท่ากับ  $-0.76$  กับ  $-0.78$  ตามลำดับ ถ้าทำการวิเคราะห์ในสารละลาย 1 โมลาร์ NaOH เพียงอย่างเดียวอาจทำให้บอกชนิดของไอออนผิดพลาดได้ แต่ถ้าทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมโดยทำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วยอีกชนิดหนึ่ง เช่น KCl หรือ  $HNO_3$  จะช่วยทำให้ตัดสินใจได้ว่าไอออนนั้นคือ  $Pb^{2+}$  หรือ  $Cd^{2+}$  เป็นต้น โดยปกติค่า  $E_2$  ของไอออนแต่ละชนิดในอิเล็กโทรไลต์ช่วยแต่ละชนิด จะมีแสดงไว้เป็นตารางในหนังสือหรือคู่มือที่ใช้ทางโพลารोगราฟี ดังเช่นที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 นั่นคือ การวิเคราะห์หาชนิดของไอออนสามารถทำได้โดยทำโพลารोगราฟีของสารตัวอย่างแล้ววัดค่า  $E_2$  จากนั้นนำมาเทียบกับค่า  $E_2$  ในตารางก็สามารถบอกได้ว่าไอออนที่สนใจนั้นคือไอออนใด

#### ข. การหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนของโลหะในโพลารोगราฟีเซลล์จะมีผลทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของไอออนนั้นเพิ่มขึ้น คือ ปฏิกริยารีดักชันสามารถเกิดได้ยากขึ้น พิจารณาได้จากตารางที่ 4.1 ในการทำโพลารोगราฟีทองแดงไอออน พบว่าถ้าทำในสารละลาย 1 F  $HNO_3$  จะมีค่า  $E_2$  เพียง  $-0.01$  โวลต์ แต่ถ้าทำในสารละลายที่มี 0.05 F EDTA และ 0.8 F  $CH_3COONa$  จะมีค่า  $E_2$  เป็นลบมากขึ้นถึง  $-0.41$  โวลต์ แสดงว่าการเกิดปฏิกริยารีดักชันสามารถเกิดได้ยากขึ้น ค่า  $E_2$  จะเป็นค่าลบมากขึ้น เมื่อคอมเพลกซ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรสูงขึ้น (stability constant สูงขึ้น) ซึ่งความเสถียรของคอมเพลกซ์นอกจากจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของการเกิดคอมเพลกซ์ (complex formation constant) โดยตรงแล้วยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคอมเพลกซ์เชิงเอเจนต์หรือลิแกนด์ด้วย จากการเคลื่อนที่ของค่า  $E_2$  เมื่อเกิดคอมเพลกซ์ขึ้นทำให้สามารถคำนวณหาได้ทั้งสูตรของคอมเพลกซ์และค่าคงที่ของการเกิดคอมเพลกซ์

พิจารณาไอออนของโลหะ  $M^{n+}$  ที่สามารถเกิดคอมเพล็กซ์กับลิแกนด์  $L^{b-}$  เป็นสูตร  $ML_p^{n-pb}$  ซึ่ง  $p$  คือจำนวนลิแกนด์ที่ใช้ในการเกิดคอมเพล็กซ์ ปฏิกริยารีดักชันที่เกิดขึ้นที่ขั้วปรอทหยด คือ



$$(E)_c = (E_{DME}^0)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(Hg)]}{[ML_p^{n-pb}]} \quad \dots\dots (4.23)$$

ห้อย  $c$  แทนด้วยการเกิดปฏิกริยารีดักชันของสารคอมเพล็กซ์

จากค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนรวมทุกขั้น,  $\beta_p$  (คือ  $K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \dots K_{fp}$ )

$$\beta_p = \frac{[ML_p^{n-pb}]}{[M^{n+}][L^{b-}]^p}$$

$$\therefore [ML_p^{n-pb}] = [M^{n+}][L^{b-}]^p \beta_p \quad \dots\dots (4.24)$$

แทนค่าสมการ 4.24 ลงใน 4.23

$$(E)_c = (E_{DME}^0)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(Hg)]}{[M^{n+}][L^{b-}]^p \beta_p}$$

$$(E)_c = (E_{DMC}^0)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(Hg)]}{[M^{n+}]} + \frac{0.0591}{n} \log \beta_p + \frac{0.0591}{n} \log [L^{b-}]^p$$

เปรียบเทียบเทอม  $(E)_c = (E_{DME}^0)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M(Hg)]}{[M^{n+}]}$  จะเหมือนกับ

สมการที่ 4.7 ดังนั้น ด้วยวิธีการเดียวกัน (ตั้งแต่สมการที่ 4.7 ถึง 4.22) จะได้

$$(E_{appl})_c = (E_2)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} + \frac{0.0591}{n} \log \beta_p + \frac{0.0591}{n} \log [L^{b-}]^p \quad \dots\dots (4.25)$$

ในเมื่อสารละลายที่นำมาวิเคราะห์ทั้งสองกรณี (เมื่อไม่มีการเกิดคอมเพล็กซ์ และมีการเกิดคอมเพล็กซ์) มีความเข้มข้นของ  $M^{n+}$  เท่ากัน และให้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากัน การเกิดกระแสจะมีค่าเท่ากันเพียงแต่ค่า  $E_2$  นั้นเคลื่อนที่ไป ดังนั้น สมการที่ 4.22 จะเท่ากับ 4.25



$$E_{appl} = (E_{appl})_c$$

$$\therefore E_1 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} = (E_1)_c - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} + \frac{0.0591}{n} \log \beta_p + \frac{0.0591}{n} p \log [L^{b-}]$$

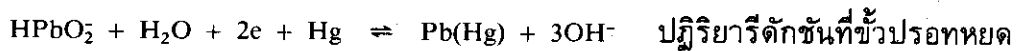
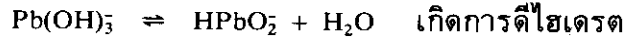
$$\therefore (E_1)_c - E_1 = -\frac{0.0591}{n} \log \beta_p - \frac{0.0591}{n} p \log [L^{b-}] \dots\dots (4.26)$$

จากสมการที่ 4.26 เมื่อทำการทดลองวัดค่า  $E_1$  ของสารละลายเมื่อยังไม่เติมลิแกนด์ ( $L^{b-}$ ) และวัดค่า  $(E_1)_c$  เมื่อเติมลิแกนด์ ( $L^{b-}$ ) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากนั้นพลอตกราฟระหว่างค่า  $(E_1)_c$  เทียบกับค่า  $\log [L^{b-}]$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีค่าความชัน (slope)  $= -\frac{0.0591 p}{n}$

ตัวอย่างในรูปที่ 4.15 แสดงการพลอตระหว่าง  $(E_1)_c$  ของ  $Pb(OH)_3$  กับล็อกความเข้มข้นของ  $[OH^-]$  ความชันจากกราฟอ่านค่าได้เท่ากับ  $-0.083$

$$\therefore \text{slope} = \frac{-0.0591 p}{n} = -0.083$$

เนื่องจาก  $Pb(OH)_3$  สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วปรอทหยดได้ดังนี้



แสดงว่า มีอิเล็กตรอนถ่ายเทในปฏิกิริยาเท่ากับ 2 หรือ  $n = 2$

$$\therefore \frac{-0.0591 p}{2} = -0.083$$

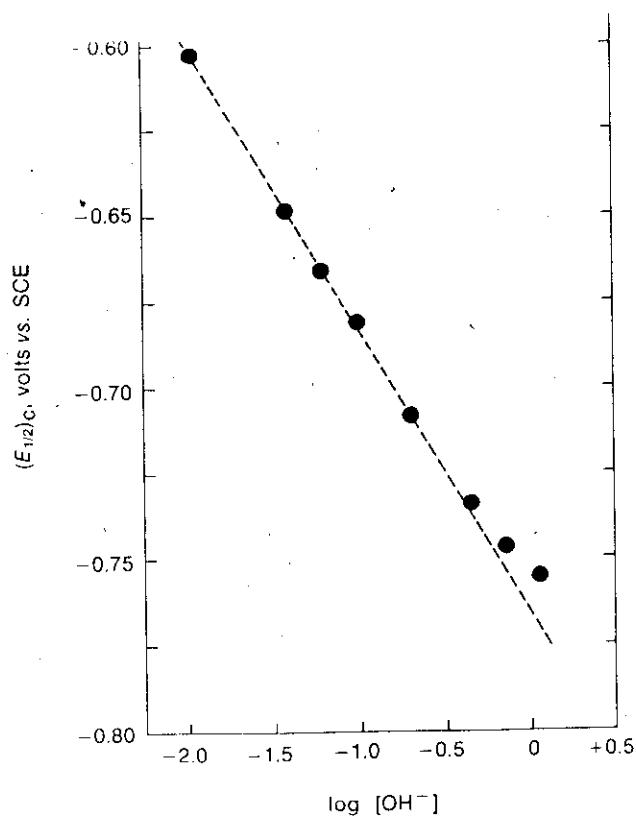
$$p = \frac{0.083 \times 2}{0.0591} = 2.8$$

$$= 3$$

จากความชันของกราฟ เมื่อทราบจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาสามารถหาจำนวนลิแกนด์ที่ใช้ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ เมื่อทราบค่า  $p$  แล้วสามารถคำนวณหาค่า  $\beta_p$  จากสมการที่ 4.26 ได้ พบว่า  $(E_1)_c$  มีค่า  $= -0.68$  โวลต์ เมื่อ  $\log [OH^-]$  มีค่า  $= -1.00$

(อ่านค่าจากกราฟในรูปที่ 4.15) และค่า  $E_1$  ของ  $Pb^{2+}$  จากตารางที่ 4.1 มีค่า = -0.41 โวลต์

$$\begin{aligned} \therefore (E_2)_c - E_1 &= -\frac{0.0591}{n} \log \beta_3 - \frac{0.0591 \times 3}{n} \log [OH^-] \\ -0.68 - (-0.41) &= -\frac{0.0591}{2} \log \beta_3 - \frac{0.0591 \times 3}{2} (-1.00) \\ \therefore \beta_3 &= 1.6 \times 10^{12} \end{aligned}$$



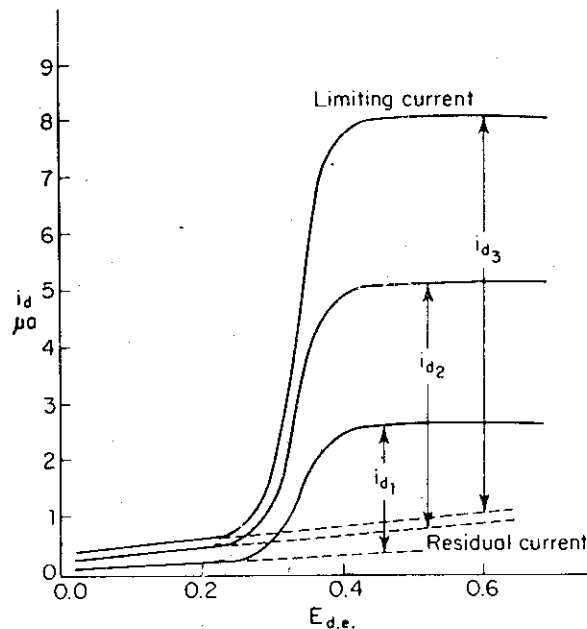
รูปที่ 4.15 กราฟของการพลอตศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของคอมเพล็กซ์  $Pb(OH)_3^-$  เทียบกับ  $\log [OH^-]$   
(ข้อมูลนี้ได้จากการทดลอง)

## 2. การวิเคราะห์ทางปริมาณ (Quantitative Analysis)

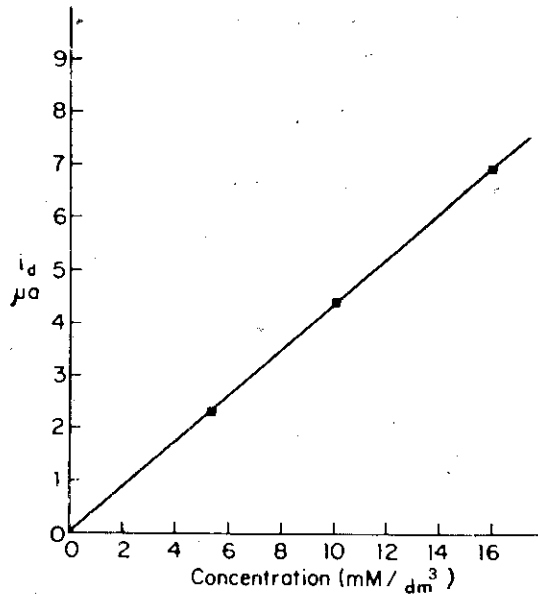
วิธีโพลารอกราฟีถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณมากกว่าการวิเคราะห์คุณภาพ การทำโพลารแกรมของสารตัวอย่างเพียงอย่างเดียว ยังไม่สามารถบอกได้ว่าสารตัวอย่างนั้นมีปริมาณอยู่เท่าไร การวิเคราะห์ต้องทำโพลารแกรมสารตัวอย่างเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ซึ่งสามารถทำได้ 4 วิธี คือ

### ก. วิธีทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

วิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างชนิดเดียวกันหลาย ๆ ชุด โดยการใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน 3-4 ชุด ทำโพลารแกรมแล้ววัดค่า  $i_d$  ของสารมาตรฐานแต่ละชุดแล้วนำมาสร้างกราฟมาตรฐาน โดยการพลอตระหว่างค่ากระแส  $i_d$  กับความเข้มข้น ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17



รูปที่ 4.16 โพลารอกราฟิกเวฟของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.17 กราฟมาตรฐานระหว่างค่า  $i_d$  กับความเข้มข้น

เมื่อทำโพลารแกรมของสารตัวอย่างแล้ววัดค่า  $i_d$  สามารถนำค่า  $i_d$  มาอ่านความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้จากกราฟมาตรฐานที่เตรียมขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.17 การวิเคราะห์โดยวิธีนี้จะได้ผลถูกต้อง เมื่อการทำโพลารแกรมของสารละลายแต่ละชุดกระทำในสภาวะเดียวกันตลอด สภาวะที่ต้องควบคุมให้เหมือนกันได้แก่ ความดันของปรอทหรือระดับความสูงของภาชนะที่บรรจุปรอท ขนาดของคาปิลลารี อุณหภูมิของเซลล์และส่วนประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน

ข. วิธีสัมบูรณ์ (Absolute method) วิเคราะห์ได้โดยการทำโพลารแกรมของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน และโพลารแกรมของสารตัวอย่างโดยให้สภาวะของการทดลองของสารละลายทั้งสองเหมือนกันทุกประการ วัดค่า  $i_d$  ของสารละลายทั้งสองจากโพลารแกรมที่ได้

จากความเข้มข้นและค่า  $i_d$  ของสารละลายมาตรฐานจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ในสมการของฮิลโควิกได้จากสมการที่ 4.6.c

$$i_d = kc$$

$$k = \frac{i_d}{C_s}$$

เมื่อได้ค่า  $k$  ที่เป็นค่าคงที่ของสมการสามารถนำไปแทนค่าในการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง เพราะค่า  $k$  นี้จะคงที่สำหรับสารตัวอย่างด้วย ถ้าการทดลองควบคุมสภาวะการทดลองเช่นเดียวกันทุกประการ

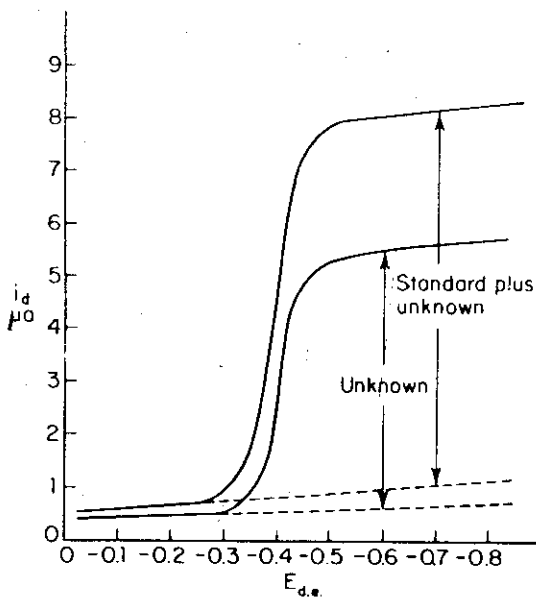
$$C_{unk} = \frac{i_{dunk}}{k}$$

หรือ  $C_{unk} = C_s \times \frac{i_{dunk}}{i_d}$

วิธีสัมบูรณ์นี้เกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้ง่ายเพราะค่าคงที่  $k$  เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายชนิด เช่น อุณหภูมิ ขนาดของหยดปรอท เวลาที่ใช้ในการหยดปรอทและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย ตลอดจนความไวของกัลวานอมิเตอร์ที่ใช้วัดค่ากระแส  $i_d$  ถ้าผู้ทดลองขาดความระมัดระวังในสิ่งเหล่านี้ผลการทดลองที่ได้ก็จะไม่ถูกต้อง ดังนั้นวิธีนี้จึงไม่ค่อยนิยมใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณเท่าใดนัก แต่วิธีนี้มีข้อดีที่ว่าใช้สารมาตรฐานเพียงตัวเดียวทำให้การทดลองง่ายขึ้น

ค. โดยวิธีเติมสารมาตรฐาน (Standard addition method)

เมื่อมีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เพียง 2-3 ชุติ วิธีเติมสารมาตรฐานจะเป็นวิธีที่สะดวกที่สุด ในการวิเคราะห์ต้องทำโพลาโรแกรม 2 อัน คือ ของสารตัวอย่างและของสารตัวอย่างผสมสารมาตรฐานที่เป็นสารตัวเดียวกับสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 โพลาโรแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์โดยวิธีเติมสารมาตรฐาน

ผลต่างของค่า  $i_d$  ของโพลาริแกรมทั้งสองคือค่า  $i_d$  ของสารมาตรฐาน

( $\Delta i_d$ )

$$i_{d_{unk}} = kC_{unk} \quad \dots\dots (4.27)$$

$$i_{d_{std}} = kC_{std} \quad \dots\dots (4.28)$$

เพราะว่า  $i_{d_{std}} = \Delta i_d$

$$\therefore \Delta i_d = kC_{std} \quad \dots\dots (4.29)$$

สมการที่ 4.27 ทหารด้วย 4.29 แล้วย้ายข้าง

$$\frac{i_{d_{unk}}}{\Delta i_d} = \frac{C_{unk}}{C_{std}}$$

$$\therefore C_{unk} = \frac{i_{d_{unk}} \cdot C_{std}}{\Delta i_d} \quad \dots\dots (4.30)$$

ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่คำนวณได้จากสมการที่ 4.30 จะถูกต้องต่อเมื่อในการวิเคราะห์ทำการเติมสารมาตรฐานแล้วไม่ทำให้ปริมาตรของสารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลง นั่นคือสารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานควรมีความเข้มข้นมาก ๆ เพื่อให้เติมสารนี้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น และ  $C_{std}$  ที่ใช้ในการคำนวณในสมการที่ 4.30 ต้องเป็นความเข้มข้นที่คำนวณใหม่ว่าถ้าเติมสารละลายมาตรฐานลงในสารตัวอย่างจะให้ความเข้มข้นของสารมาตรฐานเป็นเท่าใด แต่ถ้าสารมาตรฐานที่เติมในสารตัวอย่างมีปริมาตรมากจนทำให้ผลทางการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเป็นต้องแก้ไขค่ากระแสให้ถูกต้องก่อน ซึ่งจะทำให้ได้สูตรในการคำนวณดังแสดงต่อไปนี้

ให้  $V_s$  คือ ปริมาตรของสารมาตรฐานที่เติมลงในสารตัวอย่าง

$V_u$  คือ ปริมาตรเริ่มต้นของสารตัวอย่าง

$\Delta i_d$  คือ ผลต่างของกระแสที่คำนวณโดยแก้ปริมาตรแล้ว

$i_{d_u}$  คือ กระแสจากการแพร่ของสารตัวอย่างเพียงอย่างเดียว วัดได้จากโพลาริกราฟีกวเฟ

$i_d$  คือ กระแสรวมของสารมาตรฐาน กับสารตัวอย่างที่วัดได้จากโพลาริกราฟีกวเฟ

$C_s$  คือ ความเข้มข้นของสารมาตรฐานเริ่มต้น

$C_u$  คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเริ่มต้น