

จากสมการที่ 4.30 ต้องแก้ไขความเข้มข้นของสารมาตรฐาน (C_s) และผลต่างของกระแส (Δi_d) ให้เป็นค่าที่ปริมาตร V_u

$$\therefore C_u = \frac{i_{d_u} C_{s \text{ (correct)}}}{\Delta i_{d \text{ (correct)}}} \quad \text{..... (4.31)}$$

$$C_{s \text{ (correct)}} = C_s \times \frac{V_s}{V_u} \quad \text{..... (4.32)}$$

$$\Delta i_{d \text{ (correct)}} = i_{d \text{ (correct)}} - i_{d_u} \quad \text{..... (4.33)}$$

เพราะว่า $i_{d \text{ (correct)}} = i_d \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right)$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta i_{d \text{ (correct)}} &= i_d \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) - i_{d_u} \\ &= i_d \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) - i_{d_u} \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) + i_{d_u} \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) - i_{d_u} \\ &= (i_d - i_{d_u}) \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) + i_{d_u} \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) - i_{d_u} \\ &= \Delta i_d \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) + i_{d_u} \left(\frac{V_s + V_u}{V_u} \right) - i_{d_u} \\ &= \frac{\Delta i_d (V_s + V_u) + i_{d_u} V_s}{V_u} \quad \text{..... (4.34)} \end{aligned}$$

แทนค่าสมการ (4.32) และ (4.34) ลงใน (4.31)

$$\therefore C_u = \frac{i_{d_u} \cdot C_s \cdot V_s}{[\Delta i_d (V_s + V_u) + i_{d_u} V_s]} \quad \text{..... (4.35)}$$

ความถูกต้องของวิธีนี้ขึ้นอยู่กับความถูกต้องของปริมาตรของสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานด้วย นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับค่า i_d จากกราฟ สารละลายมาตรฐานที่นำมาเติมต้องมีส่วนประกอบต่าง ๆ ของสารละลายเหมือนกับสารตัวอย่างคือมีความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เท่ากัน และเป็นชนิดเดียวกัน

นอกจากใช้วิธีการคำนวณในเทคนิคของการเติมสารมาตรฐานแล้ว ยังสามารถใช้เทคนิคของการสร้างกราฟได้ด้วย โดยการเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้น

ของสารตัวอย่างคงที่ แต่ให้เปลี่ยนความเข้มข้นของสารมาตรฐานต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปทำโพลารแกรมแล้ววัดค่ากระแสที่เกิดขึ้นจากโพลารแกรม นำค่ากระแสที่วัดได้ไปพลอตกราฟเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

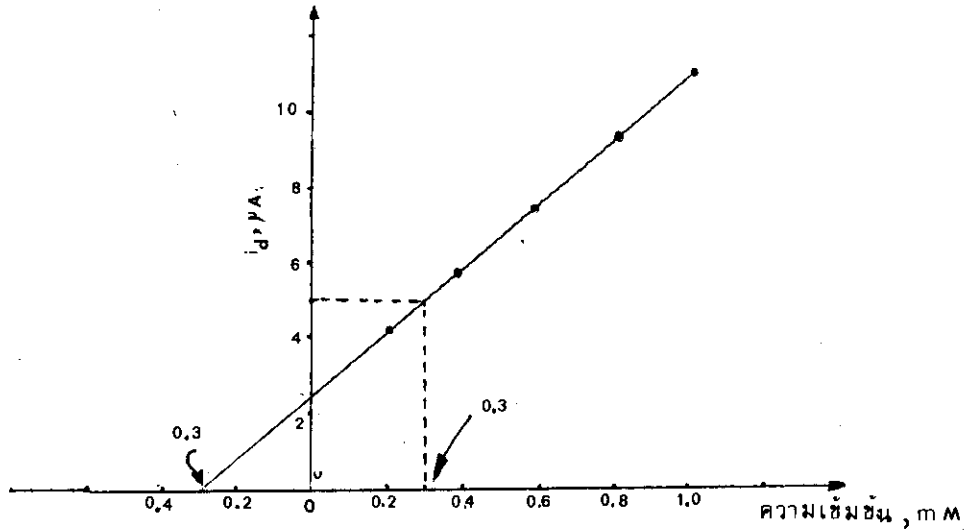
กราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรงจากกราฟเส้นตรงให้ต่อเส้นตรงไปตัดแกน x (แกนความเข้มข้นของสารมาตรฐาน) อ่านค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้จากจุดตัดของกราฟบนแกน x นั้นเอง หรือใช้วิธีหาความยาวของกระแส i_d ให้เป็น 2 เท่าของจุดตัดที่แกน y (เมื่อความเข้มข้นเป็น 0) แล้วลากให้ขนานกับแกน x มาตัดเคอร์ฟ จุดตัดคือ ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั่นเอง ดังแสดงในตัวอย่างที่ 4.5

ตัวอย่างที่ 4.5 สารตัวอย่าง Pb^{2+} ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณด้วยวิธีโพลารกราฟี โดยใช้เทคนิคของการเติมสารมาตรฐาน ดังนี้ นำสารตัวอย่าง Pb^{2+} มา 5 ลบ.ชม. หลาย ๆ ขวด แล้วเติมสารมาตรฐาน Pb^{2+} เข้มข้น 10.0 mM ปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 และ 5.0 ลบ.ชม. จากนั้นเจือจางสารละลายผสมด้วยอิเล็กโตรไลต์ ช่วยให้เป็น 50 ลบ.ชม. แล้วนำไปทำโพลารแกรมได้ข้อมูลดังนี้

ปริมาณสารมาตรฐาน Pb^{2+} ที่เติม (ลบ.ชม.)	เทียบเป็นความเข้มข้น mM	$i_d, \mu A$
0	0.00	2.50
1.0	0.20	4.15
2.0	0.40	5.75
3.0	0.60	7.40
4.0	0.80	9.10
5.0	1.00	10.85

จงหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} ในสารละลายตัวอย่างด้วยวิธีการสร้างกราฟ

วิธีทำ



จากกราฟ อ่านค่าความเข้มข้นของสารตัวอย่าง Pb^{2+} ได้เท่ากับ 0.30 mM
 ค่าความเข้มข้น 0.30 mM คือ ความเข้มข้นที่นำสารตัวอย่างมา 5 ลบ.ซม. แล้ว
 เจือจางเป็น 50 ลบ.ซม. นั่นคือความเข้มข้นของสารตัวอย่างเริ่มต้นจะเท่ากับ

$$\frac{0.30 \times 50}{5} = 3.0 \text{ mM}$$

ตัวอย่างที่ 4.6 สารตัวอย่างแร่ดีบุกหนัก 0.300 กรัม ถูกนำมาฟิวส์ (fused) กับ Na_2O_2 หลังจากนั้นละลายเป็น 250 ลบ.ซม. นำ 25 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างนี้มาทำการวิเคราะห์โดยวิธีโพลารอกราฟี ได้ค่ากระแส (i_d) เท่ากับ $24.9 \mu A$ จากนั้นเติม 5 ลบ.ซม. ของสารละลายมาตรฐานดีบุกที่เข้มข้น $6.0 \times 10^{-3} M$ แล้ววัดค่ากระแสได้ $28.3 \mu A$ จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของแร่ดีบุกในสารตัวอย่าง

วิธีทำ จากสมการที่ 4.35

$$C_u = \frac{i_{d_u} \cdot C_s V_s}{[\Delta i_d (V_s + V_u) + i_{d_u} \cdot V_s]}$$

$$= \frac{24.9 \times 6 \times 10^{-3} \times 5}{(28.3 - 24.9)(25 + 5) + 24.9 \times 5}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

สารละลายตัวอย่างมีทั้งหมด 250 ลบ.ซม.

$$\therefore \text{มีแร่ดีบุกทั้งหมดในสารตัวอย่าง} = 3.3 \times 10^{-3} \times \frac{250}{1000} \text{ โมล}$$

$$= 8.25 \times 10^{-4} \times 118.70 \text{ กรัม}$$

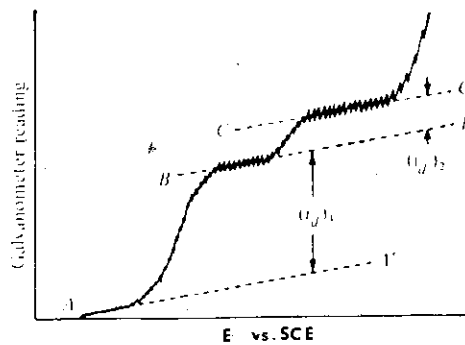
$$= 0.098 \text{ กรัม}$$

$$\text{แสดงว่ามีดีบุกในแร่} = \frac{0.098}{0.300} \times 100$$

$$= 32.7\%$$

ง. วิธีอินเทอร์นอลสแตนดาร์ด (Internal standard method หรือ Pilot ion method)

วิธีนี้ทำได้โดยเติมสารมาตรฐานชนิดอื่นที่ไม่ใช่สารตัวเดียวกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งเรียกว่า สารไพลอตลงในสารละลายมาตรฐานที่เป็นตัวเดียวกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เป็นตัวเดียวกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ ส่วนความเข้มข้นของสารไพลอตที่เติมต้องมีปริมาณและความเข้มข้นคงที่ เมื่อทำโพลารแกรมของสารละลายไพลอตผสมกับสารละลายมาตรฐานของตัวอย่างที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แล้วให้หาค่าอัตราส่วนของกระแสจากการแพร่ของสารไพลอตต่อสารมาตรฐานของตัวอย่าง โดยวัดค่า i_d และ i_s จากโพลารแกรม ดังแสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 โพลารแกรมของสารไพลอตผสมกับสารมาตรฐานของตัวอย่าง

i_{d1} = กระแสจากการแพร่ของสารละลายมาตรฐานตัวอย่าง

i_{d2} = กระแสจากการแพร่ของสารไพลอต

เมื่อได้ค่า i_{d_2}/i_{d_1} หลาย ๆ ค่าจากการทำโพลารแกรม ซึ่งค่านี้จะเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของตัวอย่างเนื่องจากสารไหลลดถูกเติมลงไปคงที่ จากนั้นให้ทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve) โดยการพลอตระหว่างค่า i_{d_2}/i_{d_1} เทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานตัวอย่าง ถ้ามีสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ก็ให้นำมาเติมสารไหลลดเท่ากับที่เติมในสารมาตรฐาน แล้วหาค่า i_{d_2}/i_{d_1} จากโพลารแกรมเช่นเดียวกัน แล้วนำมาอ่านค่าความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐานก็สามารถหาปริมาณของสารตัวอย่างได้

วิธีนี้ถูกนำมาใช้น้อยที่สุด เพราะว่าการเลือกสารไหลลดที่เหมาะสมนั้นทำได้ยาก สารที่จะนำมาใช้เป็นสารไหลลดได้นั้นต้องมีศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นต่างจากศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของสารมาตรฐาน ตัวอย่างหรือสารตัวอย่างอย่างน้อย 0.2 โวลต์ จึงจะทำให้เกิดกระแสจากการแพร่แยกออกจากกันอย่างเห็นได้ชัดเจนและทำได้ถูกต้อง สารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์วิธีนี้ได้ต้องมีสปีซีที่สนใจเพียงตัวเดียว ถ้าเป็นสารผสมไม่สามารถวิเคราะห์วิธีนี้ได้

นอกจากใช้วิธีทำกราฟมาตรฐานวิเคราะห์หาปริมาณสารตัวอย่างดังที่กล่าวมาแล้ว เราอาจใช้วิธีการคำนวณโดยการทำโพลารแกรมของสารไหลลดผสมกับสารมาตรฐานตัวอย่างเพียงครั้งเดียวก็พอ

จากสมการของอิลโควิก กระแสจากการแพร่ของสารตัวอย่างคำนวณได้ดังนี้

$$i_{d_1} = 607 n_1 D_1^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_1$$

กระแสจากการแพร่ของสารไหลลดคำนวณได้ดังนี้

$$i_{d_2} = 607 n_2 D_2^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_2$$

ให้ $I_1 = 607 n_1 D_1^{1/2}$

$$I_2 = 607 n_2 D_2^{1/2}$$

นำค่า i_{d_2} หารด้วย i_{d_1}

$$\therefore \frac{i_{d_2}}{i_{d_1}} = \frac{I_2 m^{2/3} t^{1/6} C_2}{I_1 m^{2/3} t^{1/6} C_1}$$

ในการทดลองค่า i_{d1} และ i_{d2} เกิดขึ้นที่สภาวะเดียวกัน ดังนั้น ค่า m^2 และ $t^{\frac{1}{6}}$ มีค่าเท่ากัน

$$\therefore \frac{i_{d2}}{i_{d1}} = \frac{I_2 C_2}{I_1 C_1} \quad \dots\dots (4.36)$$

การทดลองกระทำโดยเตรียมสารมาตรฐานตัวอย่างผสมกับสารไหลอดแล้วทำโพลาริแกรมวัดค่า i_{d1} และ i_{d2} จากนั้น แทนค่าลงในสมการที่ 4.36 ในเมื่อทราบความเข้มข้นของสารไหลอดและสารมาตรฐานตัวอย่าง ก็สามารถหาอัตราส่วนของ I_2/I_1 ได้ ต่อจากนั้นก็ให้ทำโพลาริแกรมของสารละลายตัวอย่างที่ต้องการหาปริมาณซึ่งผสมกับสารไหลอดที่ทราบความเข้มข้น แล้ววัดค่า i_{d1} และ i_{d2} จากนั้นนำไปแทนค่าในสมการที่ 4.36 โดยใช้ค่า I_2/I_1 ที่หาได้จากตอนต้น และแทนค่า C_2 ด้วยความเข้มข้นของสารไหลอด ก็สามารถคำนวณหาค่า C_1 ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ ในการวิเคราะห์แบบนี้สารไหลอดที่ใช้เติมลงในสารละลายมาตรฐานตัวอย่างและในสารละลายตัวอย่างไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากันก็ได้

ตัวอย่างที่ 4.7 สารละลาย $PbCl_2$ เข้มข้น 4×10^{-4} M ให้โพลาริกราฟีกราฟสูง $1.74 \mu A$ ขณะที่สารละลาย $ZnCl_2$ เข้มข้น 3×10^{-4} M ให้โพลาริกราฟีกราฟสูง $1.04 \mu A$ เมื่อสารละลายทั้งสองผสมกันอยู่เพื่อให้มีสภาวะของการทดลองแบบเดียวกัน ถ้า 25 ลบ.ซม. ของ 6×10^{-4} M $PbCl_2$ ถูกเติมลงในสารละลายตัวอย่าง $ZnCl_2$ จำนวน 50 ลบ.ซม. ปรากฏว่าได้โพลาริกราฟีกราฟของ $ZnCl_2$ สูง $2.0 \mu A$ และโพลาริกราฟีกราฟของ $PbCl_2$ สูง $1.2 \mu A$ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ $ZnCl_2$

วิธีทำ จากสมการที่ 4.36 หาค่าอัตราส่วนระหว่าง $\frac{I_2}{I_1}$ จากสารไหลอด $PbCl_2$ กับสารมาตรฐาน $ZnCl_2$

$$\frac{1.74}{1.04} = \frac{I_2 \times 4 \times 10^{-4}}{I_1 \times 3 \times 10^{-4}}$$

$$\frac{I_2}{I_1} = 1.25$$

เมื่อนำ 25 ลบ.ซม. ของ $PbCl_2$ เข้มข้น 6×10^{-4} M ผสมกับ 50 ลบ.ซม. ของ $ZnCl_2$ จะทำให้ความเข้มข้นของ $PbCl_2$ ลดลงเหลือเท่ากับ 2×10^{-4} M

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการที่ 4.36

$$\frac{1.2}{2.0} = \frac{1.25 \times 2 \times 10^{-4}}{C_1}$$

$$C_1 = 4.17 \times 10^{-4} \text{ M}$$

ในเมื่อ C_1 คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างเมื่อผสมกับ PbCl_2 แล้ว ดังนั้น ต้องคำนวณย้อนกลับมาหาความเข้มข้นของ ZnCl_2 ในสารละลาย 50 ลบ.ซม.ใหม่ จึงจะได้คำตอบตามที่ต้องการ

$$\begin{aligned} \therefore \text{ความเข้มข้นของ } \text{ZnCl}_2 \text{ ในสารตัวอย่างเริ่มต้น} &= 4.17 \times 10^{-4} \times \frac{75}{50} \\ &= 6.25 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

การใช้วิธีโพลารोगราฟีวิเคราะห์สารอนินทรีย์

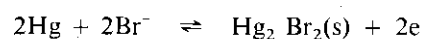
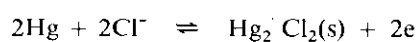
(Inorganic Polarographic Analysis)

วิธีโพลารोगราฟีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ได้เป็นอย่างดี ทั้งแคโทดไอออนและแอนไอออน ช่วงของความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ 10^{-4} ถึง 10^{-2} M ด้วยเทคนิคที่ดี และระมัดระวังเป็นพิเศษ สามารถทำให้ความผิดพลาดลดลงเหลือน้อยกว่า 0.1% ตามปกติความผิดพลาดจะเกิดขึ้นไม่เกิน 2%

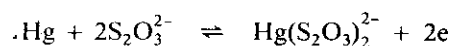
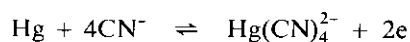
ก. การวิเคราะห์ไอออนของโลหะ (Determination of metal ions) แคโทดไอออนของสารอนินทรีย์ก็คือไอออนของโลหะ ไอออนของโลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วปรอทหยดได้ สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีโพลารोगราฟีทุกตัว ผลที่เกิดขึ้นคือได้โลหะที่มีเลขออกซิเดชันต่ำลงและเกิดเป็นอะมัลกัมกับปรอท เนื่องจากโลหะอัลคาไลและอัลคาไลเอิร์ธ สามารถถูกรีดิวซ์ที่ศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ ดังนั้น จึงใช้เกลือของโลหะเหล่านี้เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย แต่ถ้าต้องการวิเคราะห์โลหะเหล่านี้โดยการใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ ต้องใช้สารเตตระอัลทิลแอมโมเนียมเฮไลต์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย การวิเคราะห์จะให้ผลดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์ช่วย pH และสารคอมเพลกซิงเอเจนต์ เพราะสิ่งเหล่านี้มีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเคลื่อนที่ไปได้ เงื่อนไขและสภาวะของการทดลองมีได้หลายแบบแล้วแต่ชนิดของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์ เพื่อให้ได้โพลารोगราฟีกราฟที่เหมาะสม ไอออนบางชนิดอาจมีสภาวะของการทดลองที่เหมาะสมได้มากกว่า 1 แบบ แคโทดไอออนที่มีประจุบวกสอง เช่น แคดเมียม

โคบอลต์ ทองแดง ตะกั่ว แมงกานีส นิกเกิล ดีบุก และสังกะสี สามารถวิเคราะห์ได้หลายสภาวะ ทั้งกรณีที่ไม่ใช้สารคอมเพลกซิงเอเจนต์และกรณีที่ต้องใช้สารคอมเพลกซิงเอเจนต์ ไอออนของโลหะอัลคาไลเอิร์ธ เช่น แบริียม แคลเซียม แมกนีเซียม และสตรอนเชียม สารละลายจะต้องมีเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย และให้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง -2.0 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว ไอออนของโลหะพวก ซีเซียม ลิเทียม โพแทสเซียม รูบิเดียม และโซเดียม ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงในช่วงระหว่าง -2.1 ถึง -2.3 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัวและใช้อิเล็กโทรไลต์แอลกอฮอล์ เตตระอัลคิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ สำหรับแคโทดไอออนที่มีประจุบวกสาม เช่น อะลูมิเนียม โครเมียม บิสมัท ยูโรเพียม แกลเลียม ทอง อินเดียม เหล็ก ซาแมเรียม ยูเรเนียม วาเนเดียม และอิตเทอร์เบียม ก็ได้มีการค้นคว้าและวิจัยหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำโพลารोगราฟี่ และได้มีการรายงานเรื่องนี้ในหนังสือวารสารต่าง ๆ แล้ว สำหรับโลหะที่สามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายในสารละลายของน้ำ เช่น อะลูมิเนียม ทอเรียม และเซอร์โคเนียม ต้องทำการวิเคราะห์ในสารละลายที่ไม่ใช้น้ำ

ข. การวิเคราะห์แอนไอออนของสารอนินทรีย์ (Determination of inorganic anions) แอนไอออนของสารอนินทรีย์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือตกตะกอนกับปรอท สามารถวิเคราะห์โดยวิธีโพลารोगราฟี่ได้จากการศึกษาแโนดิกเวฟ ที่ขั้วปรอทหยดซึ่งใช้เป็นแอโนดจะทำให้แอนไอออนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและเกิดแโนดิกเวฟขึ้น ไอออนที่สามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้แก่ โครเมต ไฮโอเดต โมลิบเดต ซิลิไนต์ แทลลูไรต์ วานาเดต ซึ่งวิเคราะห์ได้ดีพอ ๆ กับแอนไอออน คลอไรด์ โบรไมด์ ไทโอไซยาเนต ไซยาไนต์ และไทโอซัลเฟต ตลอดจนรวมไปถึงคลอโรคอมเพลกซ์ของทั้งสแตน ดีบุก และโมลิบดินัม เป็นต้น ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วปรอทหยด ซึ่งใช้เป็นขั้วแอโนด คือ



สำหรับแอนไอออนบางตัวจะมีความประพฤติที่แตกต่างออกไปจากนี้ได้ เพราะผลที่ได้จากการออกซิไดซ์คือ คอมเพลกซ์ที่ละลายน้ำได้ เช่น

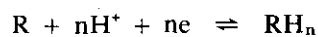


นอกจากนี้ วิธีการโพลารोगราฟียังสามารถใช้วิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในรูปของโมเลกุลที่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ด้วย เช่น การวิเคราะห์ก๊าซออกซิเจน (O₂) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) กำมะถัน (S) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ไฮดราซีน (H₂NNH₂) และกรดที่ไม่แตกตัว

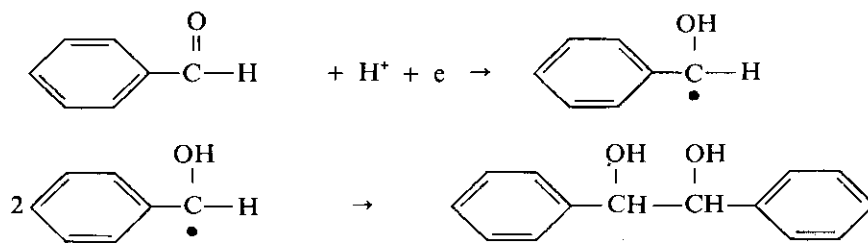
การใช้วิธีโพลารोगราฟิวิเคราะห์สารอินทรีย์ (Organic Polarographic Analysis)

สารอินทรีย์จะมีข้อแตกต่างจากสารอนินทรีย์ คือ ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่เกิดรีดักชันที่ขั้วปรอทหยาบจะเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ และมีการเกิดได้หลายขั้นทำให้ข้อมูลของโพลารोगราฟิที่เกี่ยวกับโมเลกุลของสารอินทรีย์วินิจฉัยได้ยาก การศึกษาโพลารोगราฟิตามทฤษฎีของสารอินทรีย์เป็นเรื่องที่ทำได้ยาก เพราะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีหลายแพกเตอร์ที่มีอิทธิพลต่อโพลารोगราม คือ ผลของ pH ผลของตัวทำละลาย และผลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว ดังนั้น เราจะนำผลของโพลารोगรามที่ได้จากการทดลองซึ่งเกิดขึ้นอย่างสัมพันธ์กับปริมาณตามความเข้มข้นมาใช้ในการวิเคราะห์โดยไม่กล่าวถึงทฤษฎี

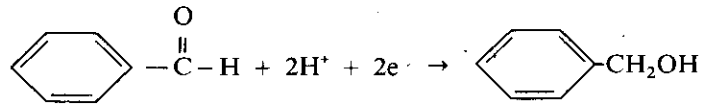
ก. ผลของ pH ต่อโพลารोगราม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วของสารอินทรีย์จะมีไฮโดรเจนไอออน เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยเสมอ ซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้



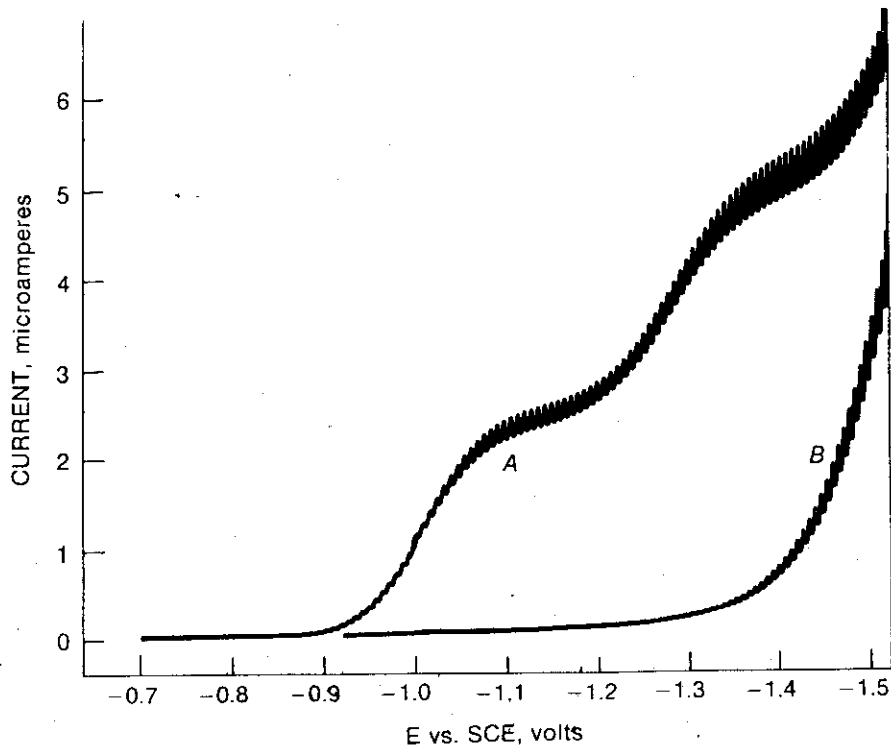
pH ของสารละลายจะมีผลต่อศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา คือ ถ้า pH ของสารละลายเปลี่ยนไปจะทำให้ค่า E_{1/2} และผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเปลี่ยนไปด้วย ตัวอย่างเช่น เบนซาลดีไฮด์เมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 2 จะปรากฏขึ้นที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.0 โวลต์ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันให้ free radical ที่สามารถไดเมอไรซ์เป็นไฮโดรเบนโซอิน



แต่ถ้ารีดิวซ์สารละลายเบนซาลดีไฮด์ที่ pH เป็นเบสสูงกว่า 11 จะปรากฏเวฟของการเกิดเบนซิลแอลกอฮอล์ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ -1.3 โวลต์



ถ้าให้ pH ของสารละลายอยู่ระหว่าง 2 ถึง 11 จะปรากฏเวฟขึ้น 2 เวฟ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาทั้งสองแบบที่ขั้วได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า pH มีผลต่อโพลารแกรมของสารอินทรีย์อย่างมาก ดังนั้น ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องบัฟเฟอร์สารละลายให้มี pH คงที่



รูปที่ 4.20 A. โพลารแกรมของสารละลาย 0.001 M เบนซาลดีไฮด์ในสารละลายเอเควีลที่มี 0.1 F ฟอสเฟต บัฟเฟอร์ให้มี pH = 2.75 ในสารละลายนี้ยังประกอบด้วย 0.002 เปอร์เซ็นต์ของ Triton x-100 ซึ่งใช้เป็นแมกซิมีซัปเพรสเซอร์ เคอร์ฟ B คือ เคอร์ฟของสารละลายแบลิ่งค์

ข. ผลของตัวทำละลายที่ใช้ต่อโพลารแกรม สารที่นำมาวิเคราะห์โดยวิธีโพลารกราฟีต้องเตรียมให้เป็นสารละลาย นอกจากตัวทำละลายน้ำแล้ว ยังสามารถใช้ตัวทำละลายผสมต่าง ๆ ที่มีอัตราส่วนผสมต่าง ๆ กันได้ เช่น ตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำกับไกลคอลไดออกเซน แอลกอฮอล์และกรดอะซิติก เป็นต้น หรืออาจใช้ตัวทำละลายที่ปราศจากน้ำ เช่น กรดแกลเซียลอะซิติก ฟอร์มาไมด์ และเอทิลีนไกลคอล เป็นต้น ในการทดลองควรใช้ตัวทำละลายชนิดเดียวกันโดยตลอด และมีอัตราส่วนผสมที่แน่นอน การใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันมีผลทำให้ได้โพลารแกรมที่แตกต่างกัน อิเล็กโทรไลต์ช่วยที่ใช้ในการวิเคราะห์นี้ส่วนใหญ่คือ เกลือของลิเทียมหรือเตตระอัลคิลแอมโมเนียม

ค. ผลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่ขั้วเกือบทั้งหมดเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ จะมีสารอินทรีย์เพียง 2-3 ตัวเท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วแบบไม่ผันกลับจะมีผลทำให้กระบวนการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ผิวของขั้วเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และต้องให้พลังงานกระตุ้น เป็นผลทำให้ต้องเพิ่มศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์มากขึ้น นั่นคือค่า E_2 เป็นลบมากขึ้นและมีค่าไม่เท่ากับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ทำให้สมการ

$$E_{\text{applied}} = E_2' - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad \text{ไม่เป็นจริง}$$

นั่นคือ ไม่สามารถใช้สมการนี้ในปฏิกิริยาที่ไม่ผันกลับ แต่กระแสนจากการแพร่ยังคงแปรผันตามปริมาณของสาร และโพลารแกรมที่ได้ยังคงมีลักษณะเป็นตัว S สมการที่สามารถนำมาใช้ในการหาปริมาณของสารอินทรีย์คือ สมการของฮิลโควิกเท่านั้น

จะเห็นได้ว่าการทำโพลารกราฟีสารอินทรีย์นั้น ปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดขึ้นที่ฟังก์ชันนอลกรุปของสารอินทรีย์ ฟังก์ชันนอลกรุปของสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและนำมาประยุกต์ ใช้กับวิธีโพลารกราฟีได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ซึ่งกระแสนจากการแพร่ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันเหล่านั้นจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร

ตารางที่ 4.3 ฟังก์ชันนอลกรุปของสารอินทรีย์ที่เกิดปฏิกิริยาในโพลีโกราฟฟิกเซลล์

Functional Group	Class of Compounds	Exemplary Reaction
C-I C-Br	organic halides	
C=C	carbon-carbon double bond conjugated with another C=C bond or with an aromatic ring	
C≡C	phenyl-substituted acetylenes	
C=O	quinones	
	aldehydes, ketones	
C-OH	hydroquinones	
C-SH	mercaptans (thiols)	$\text{HS-CH}_2\text{COO}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{HgS-CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$
S-S	disulfides	$\text{H}_3\text{C}_2\text{-S-S-C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH}$
S=O	sulfoxides	$\text{H}_3\text{C-S(=O)-CH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C-S-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
O-O	peroxides, hydroperoxides	
N=O	nitro and nitroso compounds	
N=N	azo compounds	
C≡N	nitriles	$\text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CN} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{NH}_2$
C=N	imines, oximes	

สารประกอบอินทรีย์บางตัวที่สนใจนำมาวิเคราะห์ บางครั้งอาจไม่มีฟังก์ชันนอลกรุปที่สามารถรีดิวซ์ได้ที่ขั้ว แต่เรายังคงสามารถนำมาวิเคราะห์ได้ ทั้งนี้เพราะสามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์เหล่านี้ ให้สามารถทำการวิเคราะห์ได้ โดยวิธีการดังต่อไปนี้

ก. เติมหมู่ธาตุหรือฟังก์ชันนอลกรุปให้แก่สารอินทรีย์นั้น เช่น เบนซีน เป็นสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วได้ แต่ถ้าเปลี่ยนเบนซีนให้เป็นไนโตรเบนซีน หรือไดไนโตรเบนซีน ก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยวิธีโพลารोगราฟิ

ข. ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วได้

ค. การหาปริมาณรีเอเจนต์ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจ วิธีนี้ใช้สารที่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ขั้ว ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์ หลังจากนั้นใช้วิธีการของโพลารोगราฟิวิเคราะห์หาปริมาณสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาส่วนที่เหลือ โดยการคำนวณจะทำให้สามารถหาปริมาณของสารที่สนใจได้

ง. เปลี่ยนสารที่สนใจให้เป็นสารที่สามารถวิเคราะห์ได้ โดยการออกซิไดซ์สารที่สนใจให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถทำโพลารोगราฟิได้

นอกจากนี้ ยังมีสารประกอบอินทรีย์บางประเภทที่ไม่สามารถถูกรีดิวซ์ที่ขั้ว แต่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ที่ขั้วแทน สารประกอบประเภทนี้ใช้ขั้วปรอทหยดในการวิเคราะห์ไม่ได้ ต้องเปลี่ยนเป็นใช้ขั้วทองคำขาวหรือแพลตินัมแทน และใช้เป็นขั้วแอนออดทำให้เกิดแอโนดิกเวฟที่สัมพันธ์กับความเข้มข้น สารประกอบอินทรีย์ที่มีคุณสมบัติเช่นนี้คือ สารอินทรีย์ที่เป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งมีอยู่ไม่กี่ตัว ได้แก่ กรดแอสคอบิก ไฮโดรควิโนน กรดออกซาลิก และกรดฟอร์มิก เป็นต้น

โวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วของแข็ง (Voltammetry at solid electrodes)

การทำโวลแทมเมตรีโดยใช้ขั้วปรอทหยดที่เรียกว่า วิธีโพลารोगราฟิ นั้น ไม่สามารถใช้ได้ทุกสภาวะของการทดลอง มีข้อจำกัดอยู่ 2 ข้อที่ทำให้การวิเคราะห์ไม่สามารถใช้ขั้วปรอทหยดได้ คือ

1. ถ้าสารที่วิเคราะห์ต้องการศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.4 โวลต์ พบว่าขั้วปรอทหยดไม่สามารถใช้งานได้ เพราะที่ศักย์ไฟฟ้ามากกว่า +0.4 โวลต์ ปรอทสามารถถูก

ออกซิไดซ์ได้ หรืออาจจะถูกออกซิไดซ์ด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์เนื่องจากสารนั้นเป็น ตัวออกซิไดซ์ที่แรง

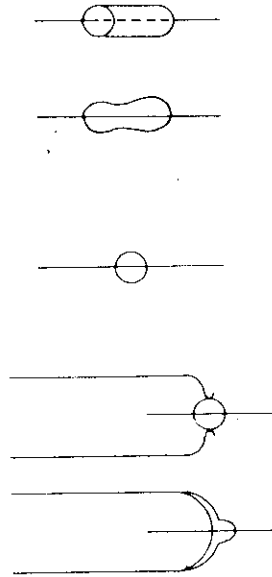
2. ขั้วปรอทหยดมีความไว (sensitive) ต่อสารละลายที่มีความเข้มข้นไม่น้อยไปกว่า 10^{-5} M ดังนั้น ถ้าความเข้มข้นต่ำกว่านี้จะไม่สามารถใช้ขั้วปรอทหยดได้ ทั้งนี้เพราะ กระแสจากการแพร่ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดพอ ๆ กับกระแสตกค้างทำให้การวัดค่ากระแสจากการแพร่มีโอกาสผิดพลาดได้มาก

ขั้วที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ในกรณีที่ขั้วปรอทหยดใช้งานไม่ได้ไม่ตีตามข้อ จำกัด 2 ข้อที่กล่าวมา คือ ขั้วของแข็งที่มีขนาดเล็กซึ่งทำจากแพลตินัม ทอง หรือแกรไฟต์ เป็นต้น ขั้วของแข็งขนาดเล็กที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถใช้งานได้ 2 สถานะ คือ ทำให้ ขั้วอยู่นิ่ง และทำให้ขั้วหมุนได้

ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่ง (Stationary electrode)

การใช้ขั้วของแข็งที่อยู่นิ่งมีข้อดี คือ ไม่เกิดกระแสเนื่องจากการสั่นสะเทือนและการคนสารละลาย (vibration and convection current) แต่มีข้อเสียคือ ผลการทดลองได้ค่าที่ไม่ซ้ำกัน คือ reproducibility ไม่ดี ขั้วของแข็งขนาดเล็กที่อยู่นิ่งนิยมใช้ในการวิเคราะห์สาร อินทรีย์ชนิดต่าง ๆ โดยใช้เป็นขั้วแอโนด และสารอนินทรีย์ที่เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรง การประยุกต์ที่สำคัญที่สุดของวิธีนี้คือใช้ในการวิเคราะห์หาออกซิเจนในน้ำ

การสร้างขั้ว (Electrode construction) ขั้วแพลตินัมขนาดเล็กเตรียมได้โดยทำให้ ลวดแพลตินัมขนาดเล็กติดกับหลอดแก้ว ซึ่งเป็นแก้วชนิดอ่อน ดังนี้ ตอนแรกใช้ลวดแพลตินัม ใส่ลงในคาปิลลารีที่เป็นแก้วชนิดอ่อน แล้วนำไปเผาไฟให้หลอม (อย่าให้ไฟแรงเกินไปจะทำให้ มีฟองอากาศในแก้วหรืออาจทำให้แพลตินัมละลาย) เมื่อแก้วถูกทำให้หลอมจะมีลักษณะ เป็นเม็ดแก้วกลมบนลวดแพลตินัม จากนั้นเอาไปต่อเชื่อมกับหลอดแก้วดังแสดงในรูปที่ 4.21 หลังจากเตรียมเสร็จแล้วให้ตัดลวดแพลตินัมให้มีขนาดพอเหมาะ และขัดให้เป็นมันและเงา สำหรับลวดแพลตินัมที่นำมาใช้อาจเป็นชนิดแบนเป็นแผ่นขนาดเล็ก (disk) หรือเป็นแบบกลม ก็ได้ แต่ที่นิยมใช้คือใช้ลักษณะที่เป็นแผ่นซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 0.25 ตารางเซนติเมตร จากนั้น ภายใหลอดแก้วให้บรรจุปรอทไว้แล้วต่อเชื่อมด้วยลวดตัวนำ นอกจากใช้ลวด แพลตินัมทำขั้วของแข็งขนาดเล็กแล้วอาจใช้ทองแดง แกรไฟต์ และกลาสซีคาร์บอน (glassy carbon) ทำก็ได้

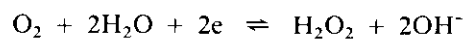


รูปที่ 4.21 เทคนิคในการทำให้ลวดแพลตินัมติดกับหลอดแก้ว

ขั้วของแข็งที่อยู่หนึ่งนี้ จะมีความประพจน์ในการให้ความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-
 ศักย์ไฟฟ้า แต่ละครั้งของการทดลองไม่เหมือนกัน เพราะที่ผิวของขั้วไม่ถูกทำให้ใหม่ได้
 ตลอดเวลาเช่นเดียวกับขั้วปรอทหยด ขั้วที่ถูกใช้งานไปแล้วย่อมมีการเกาะหรือการดึงดู
 ไอออนของโลหะที่ผิวของขั้ว หรืออาจจะเกิดออกไซด์ฟิล์มที่ผิวของขั้ว ทำให้กระบวนการที่เกิด
 ขึ้นที่ขั้วแตกต่างกันเมื่อเวลาผ่านไป ความประพจน์ของขั้วจะเป็นอย่างไร ขึ้นอยู่กับขั้วได้ถูก
 ใช้งานมาแล้วอย่างไรบ้าง

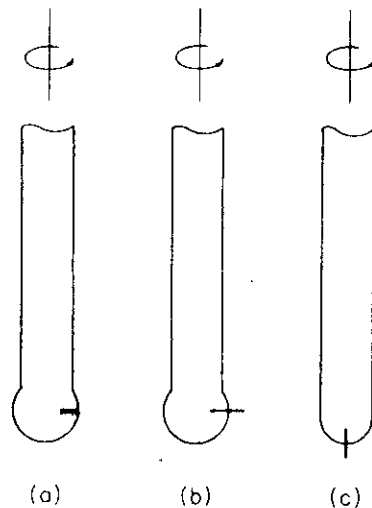
เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วของแข็งขนาดเล็กจนสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วได้ จะ
 ปรากฏว่ามีกระแสเริ่มต้นเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก และจะค่อย ๆ ลดลงจนถึงระดับคงที่เมื่อ
 เวลาผ่านไปหลายนาที กระแสเริ่มต้น (initial current) เกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างระหว่าง
 ความเข้มข้นของสารละลายที่ผิวของขั้วกับสารละลายที่อยู่ห่างจากขั้ว (bulk of solution)
 เมื่อความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลาย 2 แห่งคงที่ กระแสที่เกิดขึ้นก็จะมีค่าคงที่
 ซึ่งจะใช้เวลาประมาณ 2 ถึง 5 นาที กระแสที่เกิดขึ้นนี้จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสาร
 ละลาย ซึ่งเหมือนกับกระแสที่เกิดขึ้นจากการใช้ขั้วปรอทหยด

การใช้ขั้วของแข็งที่อยู่หนึ่งวิเคราะห์หาปริมาณของออกซิเจนในน้ำไฮโดรเจน เลือด และของเหลวต่าง ๆ เป็นวิธีการประยุกต์ใช้ขั้วของแข็งที่อยู่หนึ่งที่มีประโยชน์มากที่สุด ขั้วของแข็งขนาดเล็กซึ่งทำขึ้นโดยใช้แพลตินัม หรือทองติดกับหลอดช่วย (support rod) จะถูกนำมาหุ้มด้วยเมมเบรนที่ยอมให้ออกซิเจนผ่านได้ ซึ่งทำจากเตฟลอน (teflon) หรือโพลียูรีเทน (polyurethane) ทำให้ขั้วมีลักษณะเหมือนกับเป็นขั้วที่ไวต่อก๊าซ (gas-sensing electrode) แตกต่างกันคือ แทนที่จะใช้เมมเบรนหุ้มขั้วแก้วจะเปลี่ยนเป็นใช้เมมเบรนหุ้มขั้วแพลตินัมขนาดเล็กแทน สำหรับขั้วอ้างอิงให้ใช้ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์ (Ag/AgCl) ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ประมาณ -0.8 โวลต์ (เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว) จะทำให้ออกซิเจนเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของขั้วดังนี้



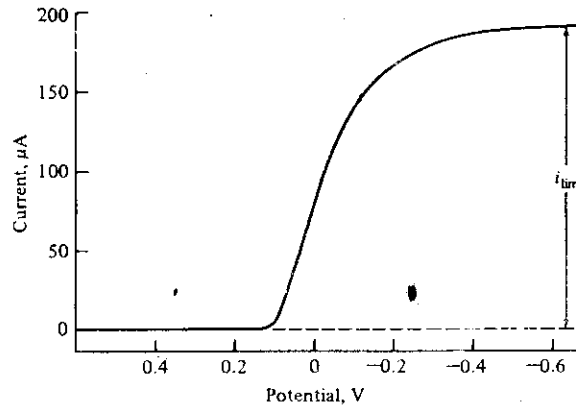
กระแสที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลาย
ขั้วของแข็งที่หมุนได้ (Rotating Electrode)

การประยุกต์วิธีโวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วของแข็งเกือบทั้งหมดจะใช้ขั้วของแข็งที่หมุนได้ อัตราเร็วของการหมุนของขั้วที่ใช้ต้องคงที่ไม่น้อยกว่า 600 รอบต่อนาที การหมุนต้องหมุนรอบแนวแกนตั้งฉากดังแสดงในรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 ขั้วของแข็งชนิดต่าง ๆ และแสดงวิธีการหมุนของขั้ว

เมื่อขั้วมีการหมุน พบว่าสปีชีส์ที่ไวต่อขั้วจะถูกทำให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วโดยการ
 คนสารละลายเนื่องจากการหมุนของขั้ว ดังนั้น กระแสที่เกิดขึ้นจึงเนื่องมาจากกระแสการพา
 (convection current) มากกว่ากระแสจากการแพร่ ลักษณะของโวลแทมโมแกรมที่ได้จะคล้าย
 กับของโพลารอแกรม ความสูงของคลื่นโวลแทมโมแกรม คือ กระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งเรียกว่า
 กระแสจำกัด i_{lim} (จะไม่เรียกกระแสจากการแพร่ i_d) ค่ากระแสจำกัด (i_{lim}) วัดได้จากกราฟ
 โดยหาค่ากระแสตกค้างออกดังแสดงในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 โวลแทมโมแกรมของสารละลาย 4.6 mM Hg(II) acetate ในสารละลายบัฟเฟอร์ Tris pH 7.5 โดยใช้ขั้วกลาสซีคาร์บอนที่หมุนได้เทียบกับขั้วคาโลเมอรัมตัว

ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดกระแสเป็นครึ่งหนึ่งของ i_{lim} เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น
 เช่นเดียวกับโพลารอกราฟิกระแสจำกัดที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์โดยตรงกับรากที่สองของอัตรา
 การหมุนของขั้ว ซึ่งความสัมพันธ์ยังขึ้นอยู่กับตัวแปรอีกหลายค่า ดังแสดงในสมการที่ 4.37

$$i_{lim} = 1.55 n F A D^{2/3} \omega^{1/6} \pi^{1/2} N^{1/2} C \quad \dots\dots (4.37)$$

- n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา
- F คือ เลขฟาราเดย์ (Faraday's number)
- A คือ พื้นที่ผิวของขั้ว
- D คือ สัมประสิทธิ์ของการแพร่
- ω คือ ความหนืดของตัวทำละลาย มีหน่วยเป็น cm^2/s

N คือ อัตราเร็วของการหมุนของขั้วจำนวนรอบต่อวินาที rev/s

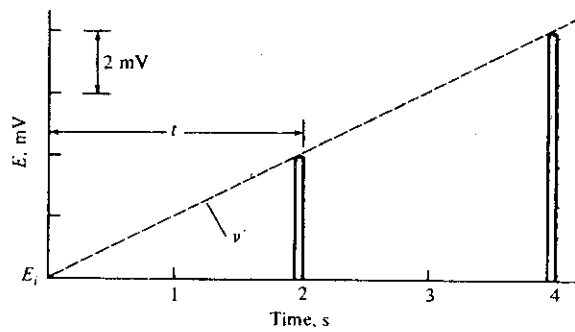
ขั้วของแข็งที่หมุนได้นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ และใช้เป็นขั้วชี้บอกในการทำแอมเพอโรเมตริกดิเรชัน

พัลส์และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี

(Pulse and Differential pulse polarography)

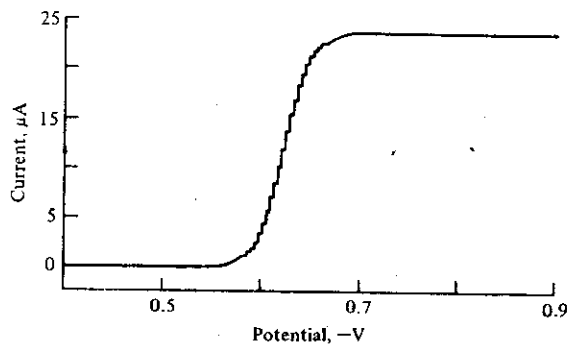
เนื่องด้วยวิธีโพลารกราฟีสามารถใช้วิเคราะห์สารละลายที่มีความเข้มข้นในช่วง 10^{-2} ถึง 10^{-5} M เท่านั้น สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำกว่านี้ ไม่สามารถวิเคราะห์ได้เพราะมีสัญญาณจากเสียง (noise) เกิดขึ้นมากเมื่อเทียบกับสัญญาณที่ได้รับ ตามปกติวิธีโพลารกราฟีมีสัญญาณจากเสียงเมื่อความเข้มข้นต่ำ ๆ เกิดขึ้นได้เพราะมีกระแสจากความจุเนื่องจากเกิดการชาร์จ (charging) ซึ่งทำให้เกิด double layer รอบ ๆ ขั้วชี้บอกอันเป็นเหตุทำให้เกิดเสียงขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงได้พยายามคิดค้นหาวิธีการวัดกระแสของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ ซึ่งโดยการใช้พัลส์ หรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ จะทำให้หากระแสที่ต้องการได้ เพราะวิธีการของพัลส์หรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์ สามารถขจัดกระแสจากความจุหรือเสียงได้ เนื่องจากการวัดกระแสที่เกิดจากไอออนที่สนใจจะรีบกระทำในช่วงเวลาเป็นมิลลิวินาที ก่อนที่จะมีการหยดของปรอท

โดยวิธีของพัลส์โพลารกราฟี การให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วปรอทหยดจะเป็นพัลส์ โดยจะให้เป็นเวลา 57 มิลลิวินาที ก่อนที่ปรอทจะหยดออกจากคาบิลลารี กระแสจากความจุหรือเสียงจะเกิดขึ้นในช่วงแรกของพัลส์ และจะค่อย ๆ ลดต่ำลงจนเป็นศูนย์เมื่อเวลาผ่านไป 40 มิลลิวินาที ดังนั้น การวัดกระแสฟาราเดย์อีก ที่เกิดจากสปีชีส์ที่สนใจจึงกระทำในช่วง 17 มิลลิวินาทีสุดท้ายของพัลส์ วิธีการนี้ต้องมีเครื่องมือสำหรับควบคุมการหยดของปรอทในช่วง 57 มิลลิวินาทีที่กำลังให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วปรอทหยด ปรอทจะต้องยังไม่หยดออกมาหลังจากที่วัดกระแสเสร็จแล้ว ปรอทจึงจะเกิดการหยดได้ ดังนั้น การควบคุมเวลาในการหยดของปรอทให้สัมพันธ์กับการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วจึงเป็นสิ่งสำคัญมาก พัลส์ของศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์เมื่อเทียบกับเวลามีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.24 ผู้วิเคราะห์สามารถควบคุมขนาดของพัลส์ได้โดยการควบคุมอัตราเร็วของการให้ศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) เมื่ออัตราเร็วในการสแกนเพิ่มขึ้นขนาดความยาวของพัลส์ (δ) ก็เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.24 โวลเตจโปรแกรมของพัลส์โพลารอกราฟี อัตราเร็วในการสแกน (scan rate; v) จะสัมพันธ์โดยตรงกับความชันของเคอร์ฟเส้นประ

พัลส์โพลารอแกรมที่ได้จากการวัดกระแสที่เกิดขึ้นระหว่าง 17 มิลลิวินาทีก่อนปรอทจะหยุดเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้ (อ่านจากเส้นประในรูปที่ 4.24) ทำได้โดยการวัดกระแสที่เกิดขึ้นระหว่างที่ให้พัลส์ของศักย์ไฟฟ้าแต่ละครั้งแล้วนำมาพลอตกราฟจะได้พัลส์โพลารอแกรมที่มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 พัลส์โพลารอแกรมของสารละลาย CdCl_2 เข้มข้น 1.2 mM ในสารละลาย 0.1 M KCl Scan rate, v ที่ใช้ = 2 mV/S และ $t = 2$ s ขั้วอ้างอิงคือขั้วคาโลเมลอิมตัว

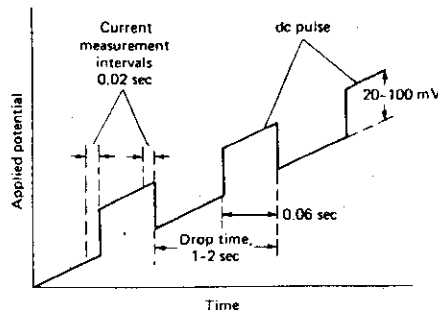
กระแสจากการแพร่ที่วัดจากพัลส์โพลารแกรมจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นดังแสดงในสมการที่ 4.38 ซึ่งเป็นสมการที่ใช้ได้สำหรับสารที่เกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ และในการประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ ต้องใช้เทคนิคของการเติมสารมาตรฐาน (standard addition technique)

$$i = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}\delta^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots (4.38)$$

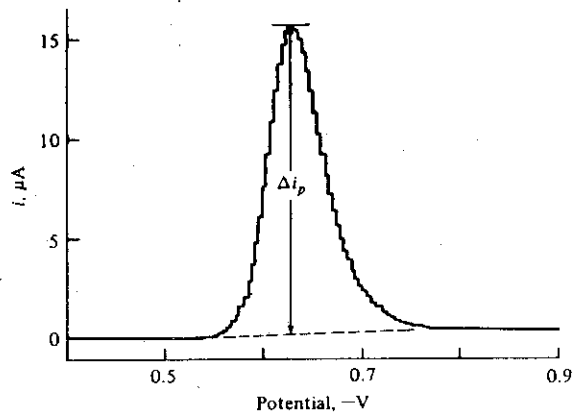
เมื่อ δ คือ ความยาวของพัลส์

โดยวิธีของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์จะมีพัลส์ของศักย์ไฟฟ้าที่มีขนาดสูงคงที่ ตามปกติจะมีขนาด 20 ถึง 100 มิลลิโวลต์ โดยแต่ละพัลส์จะใช้เวลาอย่างน้อย 57 มิลลิวินาที (~0.06 วินาที) ระหว่างหนึ่งหยดของปรอทเช่นกัน กระแสจะถูกวัดในช่วงระหว่าง 17 มิลลิวินาที (~0.02 วินาที) ก่อนที่จะให้พัลส์ของศักย์ไฟฟ้ากับช่วง 17 มิลลิวินาที (~0.02 วินาที) สุดท้ายของพัลส์ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ความแตกต่างระหว่างกระแสที่วัดได้จากช่วงศักย์ไฟฟ้าทั้งสองจะถูกนำมาพลอตกราฟเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกเซลล์ โพลารแกรมที่ได้ก็คืออนุพันธ์ครั้งแรกของโพลารแกรมตามปกตินั่นเอง ซึ่งมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.27 ความสูงของพีคคือ Δi_p จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย ตามสมการที่ 4.39

$$\Delta i_p = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}\delta^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{e^{(nF\Delta E/2RT)} - 1}{e^{(nFAE/2RT)} + 1} \right] \quad \dots\dots (4.39)$$



รูปที่ 4.26 โวลเตจโปรแกรมของดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี



รูปที่ 4.27 ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารแกรมของสารละลาย 1.2 mM CdCl₂ ใน 0.1 M KCl scan rate, $v = 2 \text{ mV/S}$, $t = 2 \text{ s}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ขั้วอ้างอิงคือคาโลเมลล์อิ่มตัว

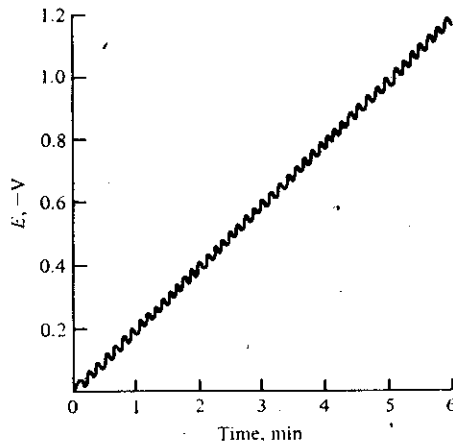
การวิเคราะห์ปริมาณโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟีสามารถทำได้โดยใช้วิธีเติมสารมาตรฐาน (standard addition technique) เช่นเดียวกับวิธีของพัลส์โพลารกราฟีโดยการเพิ่มขนาดของพัลส์ของศักย์ไฟฟ้า (เพิ่ม ΔE) จะทำให้วิธีการวิเคราะห์มีความไวสูงขึ้น (sensitivity สูงขึ้น) แต่ความสามารถในการแยกของพีคเมื่อมีสารหลายตัวผสมกันลดลง ถ้าการวิเคราะห์มีสปีชีส์ที่สนใจอยู่เพียงตัวเดียวในสารละลาย พัลส์ของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ควรมีขนาดระหว่าง 50–100 mV เพื่อให้มีความไวสูงที่สุด แต่ถ้ามีสปีชีส์ที่สนใจตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ขนาดของพัลส์ควรลดลงเหลือ 5–10 mV เพื่อให้การแยกดีขึ้น

วิธีของพัลส์และดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟียังคงเป็นเทคนิคและวิธีการที่ใช้ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC potential) ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของสารได้ในปริมาณน้อยกว่าที่วิธีโพลารกราฟีธรรมดากระทำได้ (ความเข้มข้นของสารละลายที่วิเคราะห์น้อยกว่า 10^{-4} M) วิธีการวิเคราะห์นี้ถูกเรียกว่าพัลส์ หรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารกราฟี เพราะใช้ช่วงทำงานเป็นช่วงปรอทหยุด ถ้าเปลี่ยนช่วงทำงานเป็นช่วงของแข็งที่อยู่หนึ่ง หรือช่วงของแข็งที่หมุนได้ก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้เช่นกัน แต่จะมีชื่อเรียกใหม่ว่าพัลส์โวลแทมเมตรี (Pulse Voltammetry) หรือดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี (Differential Pulse Voltammetry)

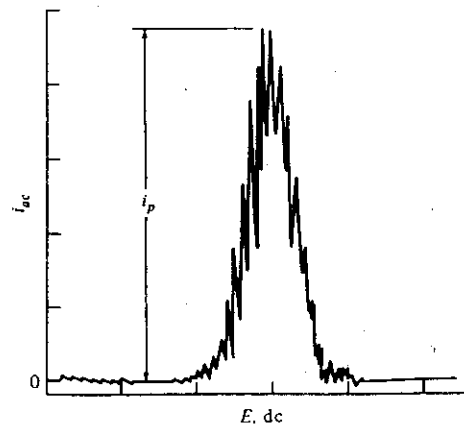
เอซี โพลารกราฟี (AC Polarography)

การใช้ศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ (AC potential) ในการทำโพลารกราฟี ก็เป็นที่

นิยมกันอย่างกว้างขวางเช่นกัน โวลเตจโปรแกรมในการทำเอซีโพลารोगราฟมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.28 แอมพลิจูด (amplitude) ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับที่ให้ความมีค่าอยู่ระหว่าง 10 ถึง 50 มิลลิโวลต์ ความถี่ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับควรอยู่ระหว่าง 10 ถึง 100 Hz เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับแก่เซลล์ก็จะมีผลทำให้เกิดกระแสสลับขึ้นในเซลล์เช่นกัน กระแสสลับที่เกิดขึ้นจะถูกวัดและนำมาพลอตกราฟเทียบกับศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC potential) สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ จะให้เอซีโพลารोगราฟมีลักษณะเหมือนกับเป็นกราฟอนุพันธ์ครั้งแรกของโพลารोगราฟธรรมดา ดังแสดงในรูปที่ 4.29



รูปที่ 4.28 โวลเตจโปรแกรมของเอซีโพลารोगราฟ



รูปที่ 4.29 เอซีโพลารोगราฟของสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้

ความสูงของพีค i_p จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสปีชีส์ที่วิเคราะห์ และเป็นสัดส่วนกับรากที่สองของความถี่ (frequency) ดังแสดงในสมการที่ 4.40

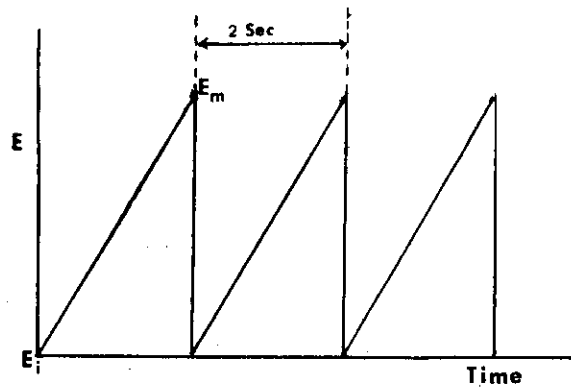
$$i_p = \frac{2.5 n^2 F^2}{4 RT} A D^{1/2} \Delta E N^{1/2} C \quad \dots\dots (4.40)$$

เมื่อ ΔE คือ แอลพลิจูดของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับและ N คือ ความถี่ของกระแสสลับมีหน่วยเป็นเฮิรตซ์ (Hz)

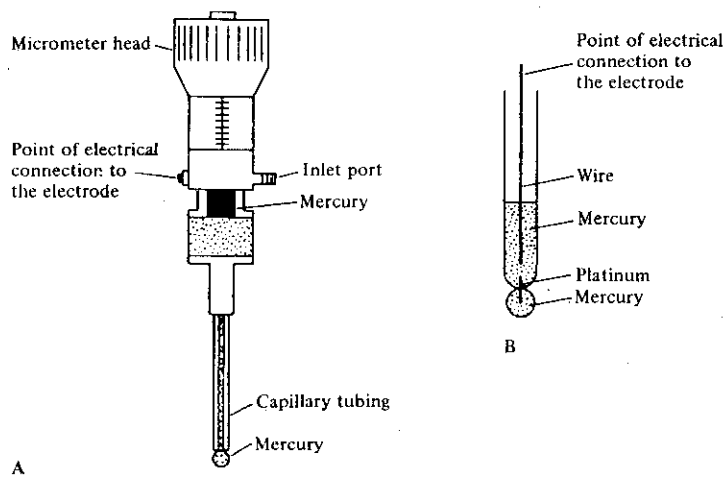
ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่สมบูรณ์ พบว่าความสูงของพีคจะสั้นลง แต่ความกว้างของพีคจะมากขึ้น ความกว้างของพีคตรงที่มีความสูงครึ่งหนึ่งสำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จะมีค่าเท่ากับ $90/n$ มิลลิโวลต์ เพราะว่ามีหลายกรณีที่มีการผันกลับของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์หรือไม่นั้น ขึ้นอยู่กับความถี่ของศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับที่ให้แก่เซลล์ด้วย ดังนั้น จึงเป็นไปได้ที่จะศึกษา kinetic ของปฏิกิริยาจากเอซีโพลารोगราม ข้อเสียของวิธีนี้ คือ เครื่องมือยุ่งยากและซับซ้อนกว่าวิธีอื่น ๆ

ลิเนียร์สวีปโพลารोगราฟี (Linear sweep polarography)

วิธีลิเนียร์สวีปโพลารोगราฟี บางทีเรียกว่า Rapid Scan (หรือ oscillography) polarography โวลเตจโปรแกรมที่ให้แก่เซลล์มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมดังแสดงในรูปที่ 4.30 ศักย์ไฟฟ้าที่ให้จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นถึง 0.5 โวลต์ ภายใน 2 วินาที แล้วจะลดลงเท่ากับศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นทันที หลังจากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นถึง 0.5 โวลต์ อีกภายในเวลา 2 วินาที แสดงว่าการสแกนโวลเตจนี้ต้องเป็นไปอย่างรวดเร็ว (rapid scan) โวลเตจโปรแกรมต้องสแกนในช่วงเวลาที่ปรอทยังไม่หยดออกจากคาบิลลารี เมื่อใช้ขั้วปรอทหยด (life time ของหยดปรอทมีค่าประมาณ 6–10 วินาที) หรืออาจใช้ขั้วที่มีลักษณะเป็นหยดปรอทแขวนอยู่แทนก็ได้ เรียกว่า ขั้วปรอทหยดแขวน (Hanging mercury drop electrode, hdme) ซึ่งมีลักษณะเป็นหยดแขวนอยู่ที่ปลายคาบิลลารีหรือที่ลวดแพลตตินัม ดังแสดงในรูปที่ 4.31 การวัดกระแสที่เกิดขึ้นต้องกระทำอย่างรวดเร็วภายในเวลา 2 วินาทีที่มีการสแกนโวลเตจ



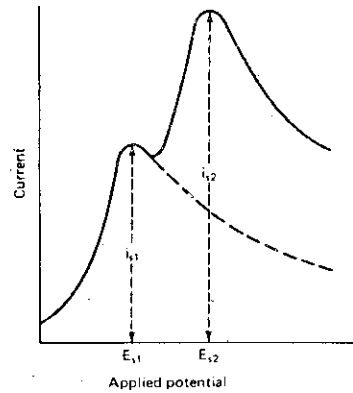
รูปที่ 4.30 โวลเตจโปรแกรมในการทำ Rapid-scan polarography



รูปที่ 4.31 ขั้วปรอทหยดแขวน (hanging mercury drop electrode, hdme)

การสแกนโวลเตจโดยใช้ขั้วปรอทหยด (dme) หรือขั้วปรอทหยดแขวน (hdme) เป็นขั้วทำงานหรือขั้วซึ่งบอกแล้ววัดกระแสที่เกิดขึ้น จะเรียกวีธีวิเคราะห์ว่า ลิเนียร์สวิตโพลาโรกราฟี แต่ถ้าเปลี่ยนจากขั้วปรอทมาเป็นขั้วแพลตินัม ทอง หรือคาร์บอนที่มีขนาดเล็กแทน จะเรียกวีธีวิเคราะห์ว่าลิเนียร์สวิตโวลแทมเมตรี สำหรับโพลาโรแกรมที่ได้จะมีลักษณะ

เป็นฟีกหรือมีส่วนยอด กระแสที่เกิดขึ้นคือกระแสที่วัดได้จากส่วนยอดของฟีกถึงฐานดังแสดง
 ในรูปที่ 4.32 ในกรณีที่สารละลายมีสปีชีส์ที่ไวต่อขั้วมากกว่า 1 ชนิด ฟีกที่ปรากฏในโพลลา-
 โรแกรมก็จะเกิดขึ้นได้ตามจำนวนของสปีชีส์ ถ้าสปีชีส์ทั้งสองมีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นต่าง
 กันมากพอ (อย่างน้อย 0.50 โวลต์) ดังแสดงในรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.32 ลิเนียร์สวีกโพลารแกรมของสารละลายผสม 2 ชนิด

ค่ากระแสที่วัดได้จากฟีก เรียกว่า i_p ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นและ
 ราบที่สองของอัตราเร็วของการสแกนโวลเตจ ตามสมการที่ 4.41 เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
 นั้นสามารถผันกลับได้

$$i_p = 2.27 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (4.41)$$

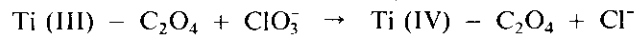
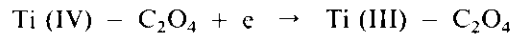
เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวของขั้ว มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตร

v คือ อัตราเร็วของการสแกนโวลเตจมีหน่วยเป็นโวลต์ต่อวินาที

ส่วนเทอมอื่น ๆ มีความหมายเดียวกับเทอมต่าง ๆ ในสมการอิลโควิก

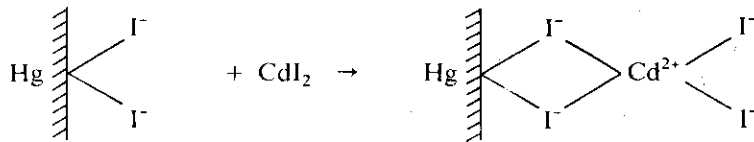
วิธีของลิเนียร์สวีกโพลารกราฟี มีความไวสูงมาก กระแสที่วัดได้จะมีค่ามาก
 กว่ากระแสจากการแพร่และในขณะเดียวกันกระแสตกค้าง (residual current) จะมีค่าลดลง
 ซึ่งทำให้การวิเคราะห์มีความไวสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ การวิเคราะห์หาปริมาณสามารถ
 ใช้ได้กับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ถึง 10^{-7} M และมีข้อดีกว่าวิธีโพลารกราฟีธรรมดา
 คือ ไม่จำเป็นต้องไล่ออกซิเจนออกจากสารละลาย สำหรับการวิเคราะห์ไอออนบางตัวที่

สามารถเลือกสภาวะของการทดลองและตัวกลางของสารละลายได้เหมาะสม พบว่าสามารถวิเคราะห์สารละลายได้เจือจางถึง $10^{-8} - 10^{-11}$ M ทั้งนี้ เพราะสารอิเล็กโทรไลต์ที่เติมลงไปเป็นตัวกลาง (medium) ของสารละลาย สามารถทำให้เกิด Catalytic waves หรือ adsorptive waves ที่มีความไวสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์ไอออน Ti(IV) ควรใช้สารผสมของ $H_2C_2O_4 - H_2SO_4 - KClO_3$ เป็นตัวกลาง ซึ่งจะทำให้เกิด Catalytic wave ขึ้น ดังมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้



เวฟที่เกิดขึ้นคือ ตะกั่วไลติกเวฟที่เกิดที่ศักย์ไฟฟ้า -0.34 โวลต์ การวิเคราะห์สามารถทำได้กับสารละลายที่เจือจางถึง 10^{-9} M

ถ้าต้องการวิเคราะห์ Cd^{2+} หรือ Pb^{2+} ต้องทำให้ไอออนทั้งสองเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ที่สามารถดูดซับที่ผิวของขั้วปรอทได้ซึ่งทำให้เกิดเวฟที่เรียกว่า adsorptive wave ตัวกลางที่ทำให้ไอออน Cd^{2+} และ Pb^{2+} เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ดูดซับที่ผิวได้ เช่น KI

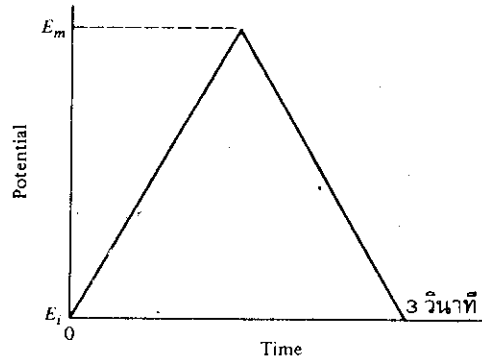


การวิเคราะห์นี้สามารถทำได้กับสารละลายที่เจือจางถึง 10^{-8} M

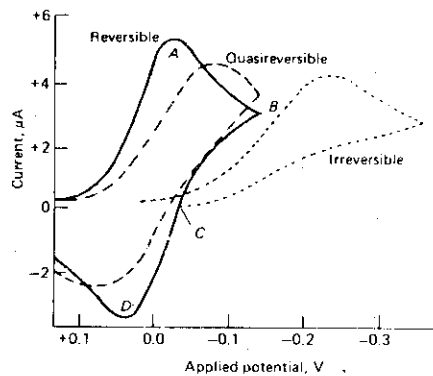
ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

เครื่องมือและเทคนิคต่าง ๆ ของการทำไซคลิกโวลแทมเมตรีเหมือนกับลิเนียร์สวิตช์โพลารोगราฟี โวลเทจโปรแกรมมีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมเช่นกัน แต่แตกต่างจากสามเหลี่ยมของลิเนียร์สวิตช์โพลารोगราฟี คือเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นศักย์ไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนถึงมากที่สุด จากนั้นจะค่อย ๆ ลดต่ำลงด้วยอัตราเร็วที่เท่ากัน โวลเทจโปรแกรมที่ได้จึงมีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมหน้าจั่วซึ่งจะใช้เวลาในการสแกนทั้งหมด 3 วินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.33 เมื่อเริ่มสแกนโวลเทจก็เริ่มมีกระแสเกิดขึ้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (ถึงยอดของสามเหลี่ยม) ก็จะมีกระแสเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นสูงสุดมีลักษณะเป็นพีก และเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมกระแสก็จะค่อย ๆ ลดลงจนถึงต่ำสุดเพราะเกิดปฏิกิริยาในทิศทางตรงกันข้าม (ผันกลับได้) มีลักษณะเป็นพีกอีกเช่นกัน แต่กลับทิศทางกับ

พิกแรก ซึ่งมีลักษณะที่สมมาตรกันดังแสดงในรูปที่ 4.34 แต่ถ้าปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้จะไม่เกิดพิก เมื่อสแกนให้ศักย์ไฟฟ้าลดลง และถ้าปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะพิกที่เกิดขึ้นจะไม่สมมาตรกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.34 (เคอร์ฟเส้นประ)

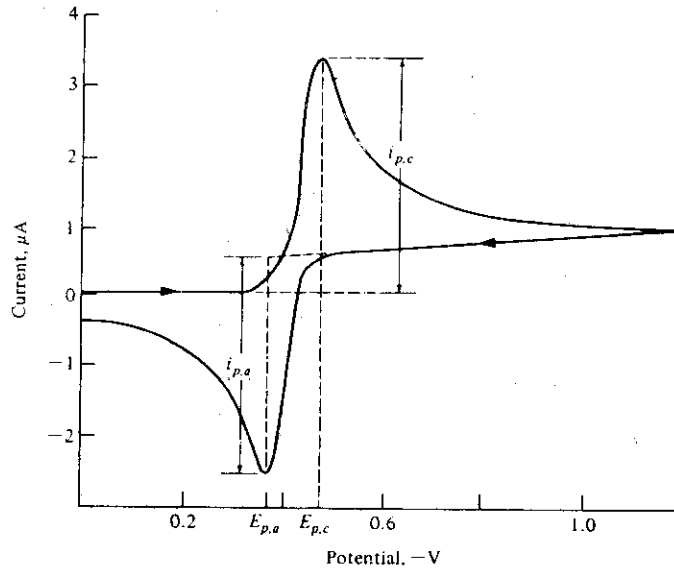


รูปที่ 4.33 โวลเตจโปรแกรมของไซคลิกโวลแทมเมตรี



รูปที่ 4.34 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

ตามรูปที่ 4.34 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยาต่าง ๆ เคอร์ฟเส้นที่บี คือ เคอร์ฟของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ พีก A คือ แคโทดิกเวฟของปฏิกิริยาซึ่งมีลักษณะเหมือนกับพีกที่เกิดขึ้นในลิเธียมสวิตช์โพลารोगราฟิ ความสูงของพีก คือกระแสที่เกิดขึ้น เรียกว่า $i_{p,c}$ (Cathodic current) เมื่อศักย์ไฟฟ้าถึงค่าที่ทำให้ปฏิกิริยาเริ่มผันกลับ (จุด B) กระแสยังคงมีค่าเป็น + อยู่ เพราะยังมีกระแสเนื่องจากการแพร่ในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของการวิเคราะห์เกิดขึ้น เมื่อลดศักย์ไฟฟ้าลง (ทำให้ศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ น้อยลง) จนถึงจุด C ซึ่งเป็นจุดที่ไม่มีปฏิกิริยาจึงทำให้กระแสมีค่า = 0 เมื่อศักย์ไฟฟ้าลดลงต่อไปอีก (ให้เป็นลบน้อยลง ซึ่งหมายถึงเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้น) จะมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น กระแสเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น จนกระทั่งความเข้มข้นรอบ ๆ ขั้วของไอออนที่โวลต์ลงเป็นศูนย์ ซึ่งทำให้เกิดกระแสจากปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดทำให้เกิดเป็นพีก D ขึ้นเรียกว่า แอโนดิกเวฟ ความสูงของพีก คือ กระแสที่เกิดขึ้นเรียกว่า $i_{p,a}$ (anodic current) สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่างพีก A และพีก D เท่ากับ $2 \times 0.0282/n$ โวลต์ กระแส i_p ที่วัดได้จากแคโทดิกเวฟและแอโนดิกเวฟจะมีขนาดเท่ากัน ($i_{p,c} = i_{p,a}$) ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นและรากที่สองของอัตราเร็วในการสแกนโวลต์จเช่นเดียวกับสมการที่ 4.41-ของวิธีลิเธียมสวิตช์โพลารोगราฟิ การวัดค่ากระแส $i_{p,c}$ และ $i_{p,a}$ ที่เกิดขึ้นจากไซคลิกโวลแทมโมแกรมสามารถทำได้โดยต่อเส้นฐาน (Base line) ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาแต่ละชนิดโดยการประมาณค่าแนวโน้มที่เป็นไปได้ (extrapolated) แล้ววัดระยะระหว่างส่วนยอดของพีกถึงฐาน ดังแสดงในรูปที่ 4.35 สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ไม่สมบูรณ์ (เคอร์ฟเส้นประเข้มในรูปที่ 4.34) และปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (เคอร์ฟเส้นประจางในรูปที่ 4.34) สามารถทำการวิเคราะห์ได้จากการวัดค่ากระแส $i_{p,c}$ เท่านั้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อโวลแทมโมแกรม จึงทำให้วิธีการของไซคลิกโวลแทมเมตรี กลายเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษากลไกของปฏิกิริยาและอัตราเร็วในขบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ซึ่งใช้เป็นประโยชน์อย่างมากในปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์ ตามปกติขั้วที่นิยมใช้ในวิธีนี้คือขั้วแพลตินัมขนาดเล็กและไม่จำเป็นต้องหล่อออกซิเจนออกจากสารละลาย การวิเคราะห์หาปริมาณสามารถใช้ได้ทั้งวิธีการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve method) และวิธีการเติมสารมาตรฐาน (Standard addition method)



รูปที่ 4.35 แสดงการวัดค่า $i_{p,c}$ และ $i_{p,a}$ จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสาร 0.72 mM flavin adenine dinucleotide ที่ pH 8.2

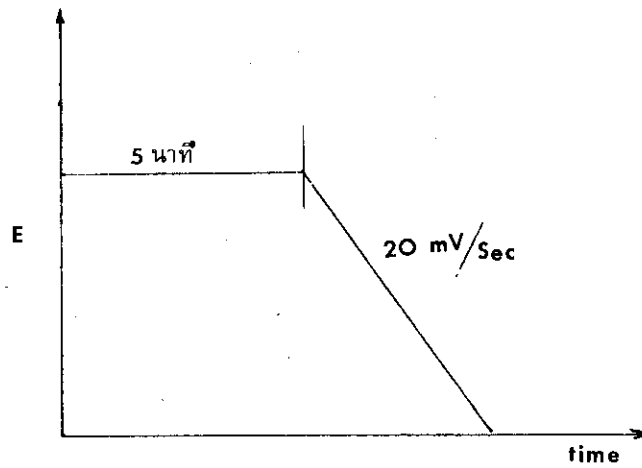
แอนโอดิกสตรippingโวลแทมเมตรี (Anodic stripping Voltammetry)

แอนโอดิกสตรippingโวลแทมเมตรี หรือโพลารอกราฟี เป็นวิธีที่ดีมากสำหรับการวิเคราะห์สารละลายไอออนของโลหะที่เจือจางมาก ๆ ในช่วง 10^{-5} ถึง 10^{-10} M ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีโพลารอกราฟีธรรมดา ถ้าใช้ทำงานที่ใช้คือขั้วปรอทหยดแขวน (hdme) หรือขั้วของแข็งที่หุ้มด้วยปรอทจะเรียกวิธีการวิเคราะห์ว่า แอนโอดิกสตรippingโพลารอกราฟี แต่ถ้าใช้ขั้วของแข็งขนาดเล็ก เช่น ขั้วแพลตินัม เป็นขั้วทำงานจะเรียกวิธีการวิเคราะห์ว่า แอนโอดิกสตรippingโวลแทมเมตรี สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ไม่สามารถใช้ขั้วปรอทหยดได้ (dme) เทคนิคในการวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเรียกว่า Electrodeposition step ซึ่งทำให้ไอออนของโลหะในสารละลาย ถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะเกาะที่ขั้วทำงาน $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของโลหะที่ขั้วเพิ่มขึ้น บางครั้งเรียกขั้นตอนนี้ว่า Concentration step ถ้าขั้วทำงานเป็นขั้วของแข็ง ก็คือการทำให้ขั้วถูกเพลตติ้ง (plating) ด้วยโลหะ ถ้าขั้วทำงานเป็นขั้วปรอทหยดแขวนจะทำให้เกิดปรอทอะมัลกัมที่ขั้ว ขั้นตอนนี้จะต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วทำงานคงที่เป็นเวลานานประมาณ 10 ถึง 60 นาที ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลาย

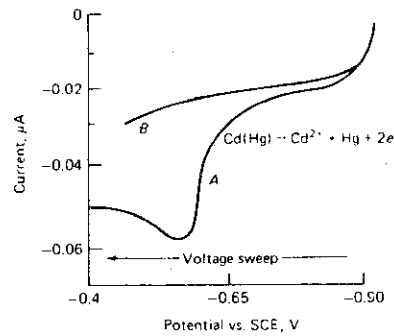
ถ้าสารละลายเจือจางมากจะใช้เวลานาน เพื่อทำให้ความเข้มข้นของโลหะที่ขั้วมีค่าสูง ตามปกติสารละลายที่เจือจางประมาณ 10^{-7} M จะใช้เวลา 5 นาที ถ้าเจือจางประมาณ 10^{-8} M จะใช้เวลา 15 นาที ถ้าเจือจางถึง 10^{-9} M จะใช้เวลานานถึง 60 นาที ช่วงเวลาที่ใช้ในการทำอิเล็กโทรไลซิสนี้มีผลทำให้ความไวของวิธีเพิ่มขึ้น สารละลายที่เจือจางมากและใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสน้อย ก็มีผลทำให้วิธีการวิเคราะห์มีความไวน้อยกว่า หรือวิเคราะห์ได้เร็วกว่าเมื่อใช้เวลาในการทำอิเล็กโทรไลซิสนานขึ้น เพื่อให้การทำอิเล็กโทรไลซิสเกิดขึ้นได้ดี และสมบูรณ์เร็วขึ้นต้องมีการคนสารละลายในขั้นตอนนี้ด้วย

ขั้นที่สองเรียกว่า สตรีปปิง (stripping) ขั้วตอนนี้จะค่อย ๆ ลดศักย์ไฟฟ้า (ทำให้เป็นลบน้อยลง) จนทำให้โลหะที่เกาะที่ขั้วสามารถถูกออกซิไดซ์ทำให้ได้ลักษณะของโวลเตจโปรแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.36 เมื่อทำให้อัตราเร็วในการสแกนโวลเตจคงที่ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที กระแสจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้านลดลง กระแสจะเพิ่มขึ้นจนถึงสูงสุดเมื่อโลหะที่ขั้วถูกออกซิไดซ์หมด ทำให้เกิดพีกของกระแสเกิดขึ้นเรียกว่า สตรีปปิงพีก มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.37 สตรีปปิงพีกที่เกิดขึ้นจะสัมพันธ์กับปริมาณของโลหะที่เกาะที่ขั้ว ซึ่งโลหะที่เกาะที่ขั้วสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลาย ดังนั้น ความสูงของสตรีปปิงพีก จึงสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของไอออนของโลหะในสารละลายนั่นเอง

เนื่องด้วยในขณะที่ทำขั้นตอนอิเล็กโทรไลซิสต้องมีการคนสารละลายด้วย ดังนั้น ขั้วปรอทหยดแขวนที่นำมาใช้ต้องแข็งแรงเพียงพอที่จะไม่ถูกทำให้หลุดออกจากปลายคาบิลลารี ขณะคนสารละลาย ดังนั้น ขั้วปรอทหยดแขวนจึงถูกทำให้เป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ ของปรอทที่ขั้วแทน (mercury thin-film electrode) ซึ่งเตรียมได้โดยใช้ขั้วกลาสซีคาร์บอนจุ่มในสารละลาย $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ แล้วทำอิเล็กโทรไลซิสให้เกิดเฟลตึงเป็นแผ่นปรอทบาง ๆ ที่ขั้วกลาสซีคาร์บอน ซึ่งการทำขั้วนี้สามารถทำควบคู่ไปในการทดลองโดยเติม $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ลงในสารละลายตัวอย่าง ปรอทจะถูกรีดิวซ์ก่อนแล้วเกิดเป็นแผ่นฟิล์มของปรอทหุ้มขั้วกลาสซีคาร์บอนที่สามารถใช้งานได้เหมือนกับเป็นขั้วปรอทหยดแขวน หลังจากนั้นไอออนของโลหะจึงจะถูกรีดิวซ์เกิดเป็นโลหะเกาะที่ขั้ว



รูปที่ 4.36 โวลเตจโปรแกรมในการทำแอนดิกสตริบิงโวลแทมเมตรี

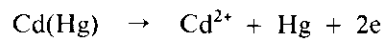


รูปที่ 4.37 แอนดิกสตริบิงโวลแทมโมแกรม

เคอร์ฟ A คือ พิกของกระแสจากการเกิดแอนดิกสตริบิงของสารละลายแคดเมียมเข้มข้น 1×10^{-8} M
 เคอร์ฟ B คือ เคอร์ฟของกระแสตกค้างของสารละลายแบลิ่งค์

ในการให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เพื่อทำให้ไอออนของโลหะถูกรีดิวซ์แล้วเกาะที่ขั้วในขั้นแรกนั้น ต้องให้สูงกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสลายตัวหรือศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของโลหะนั้น ตามปกติจะให้สูงกว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นอีกประมาณ $\frac{1}{2}$ เท่าของศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์สารละลายไอออนของแคดเมียมเข้มข้น 1×10^{-8} M จะให้ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ

-0.9 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัวสำหรับการทำอิเล็กโทรไลซิสขั้นแรก ซึ่งมากกว่า ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น (-0.6 โวลต์) เท่ากับ -0.3 โวลต์ หลังจากทำอิเล็กโทรไลซิสได้ 15 นาที ให้หยุดคนสารละลายเป็นเวลา 30 วินาที ให้ลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็ว 21 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จะทำให้เกิดกระแสแอนดิกอย่างรวดเร็วที่ประมาณ -0.65 โวลต์ เพราะเกิดปฏิกิริยา



ฟังก์ชันของกระแสที่เกิดขึ้นมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.37 กระแสที่เกิดขึ้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นในช่วง 10^{-6} ถึง 10^{-9} M ดังนั้น ในช่วงความเข้มข้นของสารละลายนี้ สามารถวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้ด้วยวิธีทำกราฟมาตรฐาน และวิธีการเติมสารละลายมาตรฐานด้วยความระมัดระวังและเทคนิคที่ดีในการวิเคราะห์ พบว่า วิธีนี้มีความไม่แน่นอนเกิดขึ้นเพียง 2% สารละลายผสมของโลหะหลายตัวสามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้โดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้แกขั้วในการทำอิเล็กโทรไลซิสให้โลหะเกาะที่ขั้ว

ถ้าในสารละลายตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์สามารถถูกออกซิไดซ์ในขั้นแรก แล้วเกิดเป็นสารประกอบที่สามารถเกาะที่ขั้วทำงานได้ หลังจากนั้นเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วคงที่แล้วทำให้สารที่เกาะที่ขั้วเกิดปฏิกิริยารีดักชันให้กระแสแคโทดิกเกิดขึ้น การวิเคราะห์เช่นนี้จะเรียกว่าแคโทดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี ซึ่งเป็นวิธีการที่เกิดตรงข้ามกับแอนดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี ดังนั้น การใช้เทคนิคของสตริบปีงจึงสามารถใช้ได้ทั้งการเกิดกระแสแคโทดิกและแอนดิก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารที่นำมาวิเคราะห์

โครโนโพเทนชิโอเมตรี (Chronopotentiometry)

โครโนโพเทนชิโอเมตรี คือ เทคนิคของการวิเคราะห์ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำงานเมื่อเทียบกับเวลาระหว่างการเกิดอิเล็กโทรไลซิสโดยควบคุมกระแสในเซลล์ให้คงที่ เมื่อมีการควบคุมกระแสในเซลล์ให้คงที่พบว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไอออนที่ไวต่อขั้ว (Electroactive species) จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง-ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วทำงานอย่างรวดเร็ว เวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจากค่าหนึ่งไปยังอีกค่าหนึ่งจะมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายระยะเวลาที่เรียกว่าทรานซิชัน-ไทม์ (transition time; τ) ซึ่งมีหน่วยเป็นวินาที คือ เวลาที่วัดเมื่อไอออนในสารละลายเริ่มถูก

รีดิวซ์จนถึงถูกรีดิวซ์หมด สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้สมบูรณ์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะมีความสัมพันธ์กับเวลาที่ 25°C ตามสมการที่ 4.42 และมีโครโนโพเทนซิโอแกรมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาดังแสดงในรูปที่ 4.38

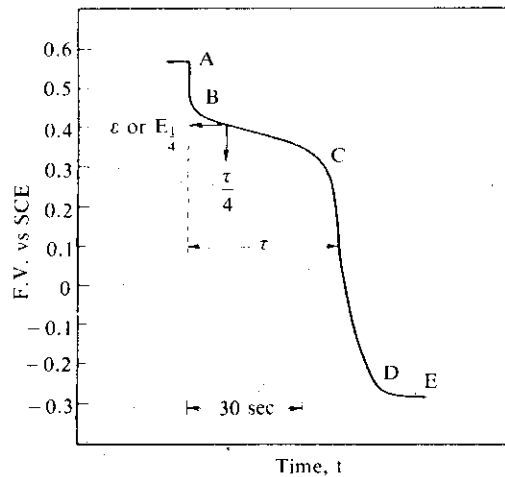
$$E = \varepsilon - \frac{0.0591}{n} \log \frac{t^{\frac{1}{2}}}{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots (4.42)$$

เมื่อ ε คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมือนกับค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น และมีค่าเกือบเท่ากับ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของไอออนที่ถูกรีดิวซ์ที่ขั้ว ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาที่มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{4}$ ของทรานซิชันไทม์ ($\frac{\tau}{4}$)

Sand ได้เป็นผู้แสดงให้เห็นว่าทรานซิชันไทม์มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นดังนี้

$$\frac{1}{\tau^{\frac{1}{2}}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n F A D^{\frac{1}{2}} C}{2i} \quad \dots\dots (4.43)$$

เมื่อ i คือ กระแสที่คงที่ภายในเซลล์มีหน่วยเป็นแอมแปร์



รูปที่ 4.38 โครโนโพเทนซิโอแกรมของสารละลาย Fe^{2+} เข้มข้น 0.0250 M มี 1 M HCl เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วย ใช้กระแสคงที่ 2.79×10^{-4} แอมแปร์ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 25°C

เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่กระจาย, D ในสมการที่ 4.43 เป็นค่าที่ไม่สามารถทราบได้ในการทดลอง ดังนั้น ในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างสามารถทำได้โดยเทียบกับสารละลายมาตรฐาน ถ้ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หลายตัวผสมกันในสารละลายตัวอย่างก็สามารถวิเคราะห์โดยวิธีโครโนโพเทนซิอเมตรีได้เช่นกัน เพราะโครโนโพเทนซิอแกรมสามารถให้ทรานซิชันใหม่ได้หลายค่าตามจำนวนของสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลาย ทรานซิชันใหม่ของไอออนตัวแรกที่ถูกรีดิวซ์ คือ

$$\tau_1^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n_1 F A D_1^{\frac{1}{2}} C_1}{2i} \quad \dots\dots (4.44)$$

สำหรับทรานซิชันใหม่ของสปีชีส์ที่ถูกรีดิวซ์ทีหลัง คือ

$$(\tau_1 - \tau_2)^{\frac{1}{2}} - \tau_1^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n_2 F A D_2^{\frac{1}{2}} C_2}{2i} \quad \dots\dots (4.45)$$

ในกรณีที่สารละลายมีสปีชีส์ที่สนใจเพียงชนิดเดียว แต่สปีชีส์นั้นสามารถถูกรีดิวซ์ได้หลายขั้นตอน โดยแต่ละขั้นมีอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการรีดิวซ์เป็น n_1 และ n_2 ตามลำดับ แสดงว่าในสารละลายนั้นมี $C_1 = C_2$ และ $D_1 = D_2$ เราจะได้อัตราส่วนของทรานซิชันใหม่ที่เกิดจากการรีดิวซ์ 2 ขั้นตอนนี้ขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนในปฏิกิริยาเท่านั้น ดังแสดงในสมการที่ 4.46

$$\frac{(\tau_1 + \tau_2)}{\tau_1} = \frac{(n_1 + n_2)^2}{n_1^2} \quad \dots\dots (4.46)$$

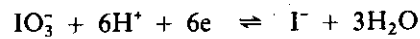
หรือ
$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \quad \dots\dots (4.47)$$

หลักการวิเคราะห์โดยวิธีโครโนโพเทนซิอเมตรีมีวิธีการเหมือนกับวิธีดี.ซี. (D.C.) โพลารोगราฟิธรรมดา ขั้วทำงานที่นิยมใช้ได้แก่ ขั้วเมอร์คิวรีพูล หรืออาจเป็นพวกขั้วปรอทหยดแขวน หรือแผ่นแพลตินัม (platinum disc) ขนาดเล็ก ๆ ที่ติดอยู่ที่หลอดแก้วก็ได้ ขั้วอ้างอิงอาจใช้ขั้วคาโลเมลอิ่มตัว หรือ Ag/AgCl ก่อนเริ่มการทดลองต้องผ่านก๊าซไนโตรเจนเพื่อไล่ออกซิเจนก่อนเช่นเดียวกับวิธีโพลารोगราฟิ

แบบฝึกหัดบทที่ 4

1. จงอธิบายถึงองค์ประกอบที่มีผลต่อกระแสจำกัดในโพลารोगราฟี
2. จงให้ความหมายของคำว่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่น (Half-Wave potential) กระแสจากการแพร่ (diffusion current) ขั้วปรอทหยด (DME) และกระแสตกค้าง (residual current)
3. ทำไมการทำโพลารोगราฟีจึงต้องใช้อิเล็กโทรไลต์ช่วย
4. จงอธิบายข้อดีของการใช้ขั้วปรอทหยด
5. จงอธิบายถึงหลักการของการวิเคราะห์วิธีแอนโอดิกสตริบปีงโวลแทมเมตรี และเปรียบเทียบกับวิธีโพลารोगราฟีธรรมดา ว่าวิธีใดมีความไวมากกว่ากัน
6. ปรอท 20 หยด หนัก 0.1320 กรัม เวลาที่ใช้ในการหยด 1 หยด เท่ากับ 4.94 วินาที จงคำนวณหาอัตราเร็วในการหยดของปรอทจากแท่งคาปิลลารีเป็นมิลลิกรัมต่อวินาที
ตอบ 1.34 mg/s
7. โพลารोगรามของ 1.25 m M Zn^{2+} ให้ค่ากระแสจากการแพร่เท่ากับ 7.12 ไมโครแอมแปร์ ขั้วคาปิลลารีมีคุณลักษณะ ดังนี้คือ ให้ $t = 3.47$ วินาที และ $m = 1.42$ มิลลิกรัม/วินาที จงคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการแพร่, D
ตอบ $6.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
8. สารละลาย CdCl_2 เข้มข้น $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ใน 0.1 M KNO_3 ให้กระแสจากการแพร่ 25.0 ไมโครแอมแปร์ เวลาที่ใช้ในการหยดปรอทเท่ากับ 15 หยดต่อนาที และปรอท 25 หยด หนักเท่ากับ 100 มิลลิกรัม จงคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (D) ของสารละลาย Cd^{2+}
ตอบ $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$
9. สารประกอบอินทรีย์ถูกรีดิวซ์ในการทำโพลารोगราฟี พบว่าเมื่อสารประกอบอินทรีย์ เข้มข้น $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ จะให้กระแสจากการแพร่ 20.4 ไมโครแอมแปร์ เมื่อคาปิลลารีมีอัตราเร็วในการหยดของปรอทเท่ากับ 3.4 มิลลิกรัมต่อวินาที เวลาในการหยด 1 หยด เท่ากับ 2.7 วินาที ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่มีค่าเท่ากับ $0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ จงคำนวณหาค่า n ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบอินทรีย์นี้
ตอบ 21

10. ไอโอดेटไอออนถูกรีดิวซ์ด้วย 6 อิเล็กตรอน ที่ขั้วปรอทหยดดังนี้



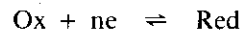
เมื่อสารละลายที่นำมาทำโพลารोगราฟิมีความเข้มข้นของ KIO_3 เท่ากับ $1.41 \times 10^{-3} \text{ F}$ และ 0.1 F HClO_4 โดยใช้ขั้วปรอทหยดที่มีเวลาในการหยดปรอท 1 หยด เท่ากับ 2.18 วินาที และอัตราเร็วในการหยดเท่ากับ 2.67 มิลลิกรัม/วินาที ให้กระแสจากการแพร่ 37.1 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาสัมประสิทธิ์ของการกระจาย, D ของ ไอโอดेटในสารละลาย 0.1 F HClO_4

11. เมื่อเก็บปรอทที่หยดจากคาปิลลารีเป็นเวลา 100 นาที จะได้ปรอทหนัก 0.196 กรัม เวลาที่ใช้ในการหยดปรอท 10 หยด เท่ากับ 43.2 วินาที เมื่อใช้ขั้วปรอทหยดนี้กับสารละลาย $1.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ ปรากฏว่าวัดกระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 8.76 ไมโครแอมแปร์ แต่เมื่อเปลี่ยนเป็นขั้วที่ใช้เวลาในการหยด 6.13 วินาที ต่อ 1 หยด และมีอัตราเร็วในการหยด 3.85 มิลลิกรัม/วินาที วัดกระแสการแพร่ของสารละลายตัวอย่าง Pb^{2+} ปรากฏว่าได้กระแสเท่ากับ 16.31 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} ในสารตัวอย่าง
12. ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ของออกซิเจนในสารละลายเอเคเวียสมีค่าเท่ากับ $2.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ เมื่อใช้ขั้วปรอทหยดที่ใช้มี $m^{2/3}t^{1/6}$ เท่ากับ $1.86 \text{ mg}^{2/3}\text{s}^{1/6}$ และวัดค่ากระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 2.3 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของออกซิเจนในน้ำ
13. ไอออนของโลหะถูกรีดิวซ์ในโพลารोगราฟิเซลล์ ใช้กระแสจากการแพร่ 10 ไมโครแอมแปร์ กระแสต่อไปนี้วัดได้จากศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ดังนี้

$E_r \text{ (V)}$	$i \text{ (}\mu\text{A)}$
-0.444	1.0
-0.465	2.0
-0.489	4.0
-0.511	6.0
-0.535	8.0
-0.556	9.0

จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นและค่า n

14. ข้อมูลต่อไปนี้วัดเมื่ออุณหภูมิ 25° C ของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้



ซึ่งมีกระแสจากการแพร่เท่ากับ 10.0 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของปฏิกิริยา และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

$E, -V \text{ vs SCE}$	$i, \mu A$
0.600	0.91
0.612	2.01
0.620	3.20
0.627	4.44
0.639	6.66
0.650	8.25

ตอบ $E_1 = -0.630 \text{ V}$

$n = 2$

15. จงหาค่าคงที่ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออน Cu^{2+} และ A^{3-} เมื่อทำการวิเคราะห์โดยใช้ขั้วปรอทหยด เมื่อรีดิวซ์ทองแดงให้เป็นอะมัลกัม พบว่าถ้าใช้สารละลาย Cu^{2+} เข้มข้น $1.00 \times 10^{-4} \text{ F}$ ที่มี 0.100 F KNO_3 และ A^{3-} เข้มข้นต่าง ๆ กัน จะได้ข้อมูลดังต่อไปนี้

ความเข้มข้นของ $\text{A}^{3-} (\text{F})$	$E_1 \text{ vs SCE}$
0.00	+0.020
1.00×10^{-3}	-0.382
3.80×10^{-3}	-0.404
8.30×10^{-3}	-0.413
1.20×10^{-2}	-0.416

ตอบ $\text{CuA}^-, K_f = 5.1 \times 10^{16}$

16. ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของ Ni^{2+} ในสารละลาย 0.10 F NaClO_4 มีค่าเท่ากับ -1.02 โวลต์ (VS, SCE) ถ้าในสารละลายมี 0.01 F NaClO_4 และ $0.100 \text{ F Ethylenediamine}$ จะทำให้

Ni^{2+} มีค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นเท่ากับ -1.60 โวลต์ จงคำนวณหาค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ (K_f)

17. ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของการรีดิวซ์ Pb^{2+} ไปเป็นอะมัลกัมในสารละลาย 1 F KNO_3 มีค่าเท่ากับ -0.405 โวลต์ จงหาค่าศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นของสารละลาย $1.00 \times 10^{-4} \text{ F Pb}^{2+}$ ใน 1 F KNO_3 ที่มี $1.00 \times 10^{-2} \text{ M Y}^{4-}$ อยู่ด้วย (Y^{4-} คือแอนไอออนของ EDTA ซึ่งมีค่า $K_f \text{ PbY}^{2-}$ เท่ากับ 1.1×10^{18})

ตอบ -0.878

18. ข้อมูลในการทำโพลารोगราฟี่ต่อไปนี้ได้จากสารละลาย Cd^{2+} เข้มข้น $1.00 \times 10^{-4} \text{ F}$ ที่มี 0.100 F KNO_3 เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยและมีแอนไอออน X^{2-} เข้มข้นต่าง ๆ กัน

ความเข้มข้นของ X^{2-} (F)	$E_{1/2}$ vs SCE
0.00	-0.586
1.00×10^{-3}	-0.719
3.00×10^{-3}	-0.743
1.00×10^{-2}	-0.778
3.00×10^{-2}	-0.805

จงหาสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออน Cd^{2+} และ X^{2-} และหาค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วย (K_f)

ตอบ CdX_2^{2-} , $K_f = 3.2 \times 10^{10}$

19. ข้อมูลข้างล่างนี้ได้จากการทำโพลารोगราฟี่สารละลาย Cd^{2+} ที่อุณหภูมิ 25°C ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย 0.1 M KCl และ 0.005% เจลาติน ข้อมูลวัดเมื่อมีศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.00 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว กัลวานอมิเตอร์มีความไว $0.0055 \mu\text{A}/\text{mm}$ ขั้วปรอทหยดมีค่า $t = 2.47$ วินาที, $m = 3.30$ มิลลิกรัม/วินาที

Cd^{2+} (mM)

i_d mm

(วัด i_d เป็นความยาวมิลลิเมตรจากโพลารोगราม)

0.00

4.5

0.20

11.0

0.50	21.0
1.00	37.5
1.50	54.0
2.00	70.5
2.50	86.5

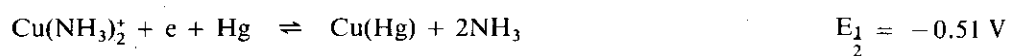
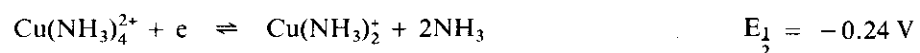
ให้สร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) โดยพลอตระหว่างความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม กับกระแสที่วัดได้จากโพลารแกรม จากกราฟมาตรฐานให้หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างเมื่อสารตัวอย่างให้กระแส i_d ที่มีความยาว 39.5 มิลลิเมตร

ตอบ $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

20. สารละลายตัวอย่างแคดเมียม 25.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ชนิดเดียวกับโจทช์ข้อ 19 ให้กระแสที่มีความยาว 39.5 มิลลิเมตร จากนั้นเติมสารละลายมาตรฐาน Cd^{2+} เข้มข้น 0.0120 M จำนวน 50 cm^3 ลงในสารละลายตัวอย่าง ปรากฏว่าวัดกระแสที่เกิดขึ้นจากสารละลายผสมทั้งสองได้เท่ากับ 99 มิลลิเมตร จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างแคดเมียม

ตอบ $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

21. ในสารละลายบัฟเฟอร์ประกอบด้วย 1 F NH_3 และ 1 F NH_4Cl มี Cu^{2+} ผสมอยู่ จึงทำให้เกิด $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น สามารถถูกรีดิวซ์ที่ขั้วปรอทหยดเป็นขั้นดังนี้



(ค่า E_1 วัดเทียบกับขั้ว SCE)

เมื่อเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นของ Cu^{2+} ต่าง ๆ กัน และวัดกระแสจากการแพร่จากโพลารแกรมที่ศักย์ไฟฟ้า -0.7 โวลต์ เทียบกับขั้ว SCE ปรากฏว่าได้ข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้นของ Cu^{2+} mM/dm ³	กระแส i_d μA
0	0.18
0.489	3.24
0.990	6.55
1.97	13.18
3.83	25.2
8.43	56.0

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ไม่ทราบความเข้มข้นของ Cu^{2+} มาวัดค่ากระแส i_d ปรากฏว่าวัดได้ 7.49 ไมโครแอมแปร์ จึงคำนวณหาความเข้มข้นของ Cu^{2+} ในสารตัวอย่างเป็นโมลาร์

22. สารตัวอย่างประกอบด้วย As (III) หนัก 0.2 กรัม สามารถให้กระแสเนื่องจากการรีดิวซ์ As (III) 41.7 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเตรียมสารละลายมาตรฐาน As (III) เข้มข้น 150, 250, 350 และ 500 มิลลิกรัม จะให้กระแสที่มีความสูง 19.3, 32.1, 45.0 และ 64.3 ไมโครแอมแปร์ตามลำดับ เมื่อใช้สภาวะการทดลองเดียวกันกับสารตัวอย่าง จึงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ As (III) ในสารตัวอย่าง
23. กระแสจากการแพร่ของสารตัวอย่าง Pb^{2+} มีค่าเท่ากับ 5.60 ไมโครแอมแปร์ เมื่อนำ $1.00 \times 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$ จำนวน 1 ลบ.ซม. เติมลงในสารละลายตัวอย่าง 10.0 ลบ.ซม. ปรากฏว่าวัดกระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 12.2 ไมโครแอมแปร์ จึงคำนวณหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง
24. สารละลายตัวอย่าง Zn^{2+} ให้กระแสจากการแพร่ในการทำโพลารอกราฟี 5.00 ไมโครแอมแปร์ ถ้านำสารละลายมาตรฐาน Zn^{2+} เข้มข้น 0.0010 M จำนวน 5.00 ลบ.ซม. เติมลงในสารตัวอย่าง 10.00 ลบ.ซม. (จากตัวอย่างเดิม) ปรากฏว่าวัดกระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 12.00 ไมโครแอมแปร์ จึงหาความเข้มข้นของ Zn^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง
25. จงคำนวณความเข้มข้นของ Ni^{2+} เป็นมิลลิกรัมต่อ ลบ.คม. เมื่อได้ข้อมูลจากการทำโพลารอกราฟี ดังนี้

<u>Solution</u>	<u>Current at -1.1 V, μA</u>
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.2 F NaCl เจือจางเป็น 50.0 ลบ.ซม.	8.4
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.2 F NaCl ผสมกับ 10.0 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างนิกเกิล แล้ว เจือจางเป็น 50.0 ลบ.ซม.	46.3
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.2 F NaCl, 10.0 ลบ.ซม. สารตัวอย่างนิกเกิล และ 5.00 ลบ.ซม. ของ $2.30 \times 10^{-2} \text{ M Ni}^{2+}$ เจือจางเป็น 50.0 ลบ.ซม.	68.4

26. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Pb^{2+} เป็นมิลลิกรัมต่อ ลบ.ดม. เมื่อได้ข้อมูลในการวิเคราะห์ดังนี้

<u>Solution</u>	<u>Current at -0.65 V μA</u>
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.40 F KNO_3 เจือจางให้เป็น 50.0 ลบ.ซม.	12.4
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.40 F KNO_3 และ 10.0 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างตะกั่ว แล้ว เจือจางเป็น 50.0 ลบ.ซม.	58.9
- 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.40 F KNO_3 และ 10.0 ลบ.ซม. ของสารตัวอย่างตะกั่ว และ 5.0 ลบ.ซม. ของ $1.7 \times 10^{-3} \text{ F Pb}^{2+}$ แล้วเจือจางให้เป็น 50.0 ลบ.ซม.	81.5

ตอบ 362 มิลลิกรัม Pb^{2+} /ลบ.ดม.

27. สารละลายตัวอย่าง Cu^{2+} ให้กระแสจากการทำ ดี.ซี. โพลาริแกรม เท่ากับ 12.3 ไมโครแอมแปร์ เมื่อเติมสารละลายมาตรฐาน Cu^{2+} เข้มข้น $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ จำนวน 0.100 ลบ.ซม. ลงในสารละลายตัวอย่าง 5.00 ลบ.ซม. ปรากฏว่าวัดกระแสได้ 28.2 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาความเข้มข้น Cu^{2+} ในสารละลายตัวอย่าง

ตอบ $4.49 \times 10^{-5} \text{ M}$

28. โดยวิธีการเติมสารละลายมาตรฐาน นำสารตัวอย่างตะกั่วจำนวน 5.00 ลบ.ซม. มาเจือจางเป็น 25.0 ลบ.ซม. แล้วทำโพลารแกรม วัดกระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 0.40 ไมโครแอมแปร์ จากนั้นนำสารตัวอย่างตะกั่วชนิดเดิมมาอีก 5.00 ลบ.ซม. ผสมกับสารละลายมาตรฐานตะกั่วเข้มข้น 0.00100 M จำนวน 10.0 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้เป็น 25.0 ลบ.ซม. นำมาทำโพลารแกรม วัดกระแสจากการแพร่ได้เท่ากับ 2.00 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างตะกั่ว

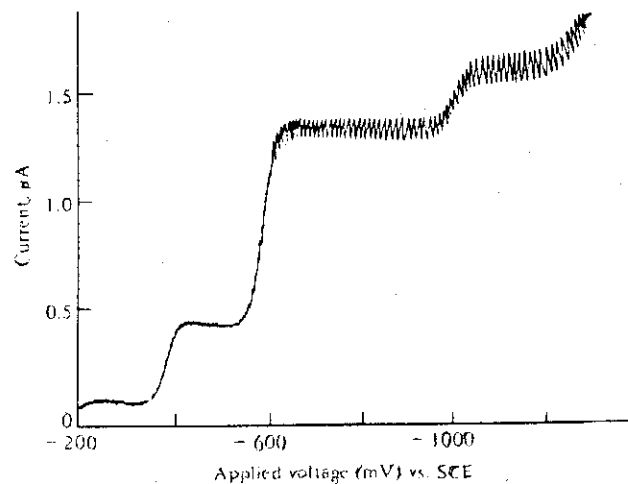
ตอบ 5.0×10^{-4} M

29. ใช้เทคนิคของการเติมสารมาตรฐาน วิเคราะห์หาค่าความเข้มข้นของ Cd^{2+} โดยใช้วิธีโพลารกราฟี จากข้อมูลที่ได้ในการวิเคราะห์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Cd^{2+} ในสารตัวอย่าง

ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติม mM	กระแสจากการแพร่ μA
0	3.8
1.20	5.5
2.50	7.2
4.04	9.5
6.00	12.2
7.50	14.3

ตอบ 2.63 mM

30. โพลารแกรมของสารตัวอย่างแสดงดังรูปข้างล่างนี้ เกิดจากไอออนของโลหะ 3 ชนิด

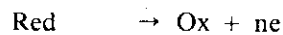


ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช่วย 0.1 M HCl ชนิดหนึ่งเป็นของสารมาตรฐาน Cd^{2+} เข้มข้น 2.00×10^{-4} M ให้หาว่าไอออนของโลหะอีก 2 ชนิด คืออะไร และคำนวณความเข้มข้นของไอออนของโลหะทั้ง 2 นั้น

ตอบ $\text{Pb}^{2+} 0.77 \times 10^{-4}$ M

$\text{Zn}^{2+} 0.67 \times 10^{-4}$ M

31. อัตราส่วนค่าคงที่ของกระแสจากการแพร่ (Diffusion current constant (I)) ของแคดเมียมต่อตะกั่วมีค่าเท่ากับ 0.924 เมื่อทำโพลารแกรมของสารตัวอย่างตะกั่วโดยใช้แคดเมียมเข้มข้น 0.0014 M ปรากฏว่าได้กระแสจากการแพร่ของตะกั่วเท่ากับ 4.40 ไมโครแอมแปร์ ของแคดเมียมเท่ากับ 6.20 ไมโครแอมแปร์ จงคำนวณหาความเข้มข้นของตะกั่วในสารตัวอย่าง
32. ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากแอนโอดิกเวฟในการทำโพลารกราฟีที่ 25°C ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



<u>E, (V) vs SCE</u>	<u>log[($i_d - i$)/i]</u>
0.100	-1.00
0.120	-0.759
0.140	-0.516
0.160	-0.278
0.180	-0.040
0.200	+0.200
0.220	+0.440

จงหาว่าปฏิกริยาที่เกิดขึ้นผันกลับได้หรือไม่

ตอบ ไม่ได้

33. ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากการทำ เอ.ซี. โพลารกราฟีของสารละลายมาตรฐาน Cd^{2+} จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Cd^{2+} ในสารตัวอย่าง

ความเข้มข้น Cd^{2+} (mM)	Peak current, μA
0.50	1.20
1.00	2.42
2.00	4.86
3.00	7.28
3.75	4.11
Sample	4.73

34. วิธีดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารอกราฟี ถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้เทคนิคของการเติมสารมาตรฐาน (Standard addition technique) ในการวิเคราะห์หาปริมาณในโตรเบนซีน ได้ข้อมูลดังนี้

สารมาตรฐานในโตรเบนซีนที่เติม mM	$i_p, \mu A$
0	2.51
0.100	4.16
0.200	5.75
0.300	7.42
0.400	9.10

จงคำนวณหาปริมาณในโตรเบนซีนในสารตัวอย่าง

ตอบ 0.160 mM

35. ในการทำลิเนียร์สวEEP โวลแทมเมตรี โดยใช้ขั้วแพลตินัมแบบแผ่น ให้พีคของกระแสเท่ากับ 25.4 ไมโครแอมแปร์ เมื่อใช้อัตราเร็วในการสแกน 0.250 โวลต์/วินาที จงคำนวณหาพีคของกระแสเมื่อใช้อัตราเร็วในการสแกน (Scan rate) เท่ากับ 50.0 โวลต์/วินาที