

บทที่ 5

แอมเปอโรเมตริกติเตรชัน (Amperometric Titration)

เนื่องด้วยผลของการวิเคราะห์วิธีโพลารอกราฟี คือ ความเข้มข้นของไอออนที่ไวต่อขั้ว เป็นสัดส่วนโดยตรงกับกระแสจากการแพร่ จึงทำให้สามารถประยุกต์วิธีโพลารอกราฟี หาจุดยุติของการติเตรตได้ โดยการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของโพลารอกราฟิกเซลล์ให้คงที่ แล้ววัดกระแสที่ได้จากสารละลายที่ถูกติเตรตนั้น ถ้าในสารละลายมีไอออนที่ไวต่อขั้วอย่างน้อยหนึ่งตัวจะพบว่ากระแสที่เกิดขึ้น จะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของไอออนที่ไวต่อขั้วในสารละลาย ซึ่งไอออนที่ไวนั้นจะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของติเตรนต์ที่เติม ดังนั้น ถ้าพลอตกราฟระหว่างปริมาณของติเตรนต์ที่เติมเทียบกับกระแสจากการแพร่ที่วัดได้จากสารละลาย ณ จุดต่าง ๆ ที่เติมติเตรนต์ลงไปติเตรตจะได้ติเตรชันเคอร์ฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงสองเส้นที่มีความชันต่างกัน จุดตัดของเส้นตรงทั้งสอง คือ จุดยุติของการติเตรต เทคนิคและวิธีการวิเคราะห์นี้เรียกว่า แอมเปอโรเมตริกติเตรชัน (Amperometric Titration) ลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จะมีความคล้ายคลึงกับการทำคอนดักโตเมตริกติเตรชัน การทำแอมเปอโรเมตริกติเตรชัน สามารถทำได้ 2 แบบ คือ แบบที่ 1 ใช้ขั้วทำงานเป็นขั้วขนาดเล็กที่สามารถเกิดการโพลาริซ์ได้ ส่วนขั้วอ้างอิงเป็นขั้วขนาดใหญ่ที่ไม่เกิดการโพลาริซ์ แบบที่ 2 ทั้งขั้วทำงานและขั้วอ้างอิงเป็นขั้วขนาดเล็กที่เกิดการโพลาริซ์ได้ทั้งสองขั้ว

วิธีแอมเปอโรเมตริกติเตรชันใช้ได้กับการวิเคราะห์ทางปริมาณเท่านั้น ไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการวิเคราะห์ทางคุณภาพ แต่วิธีการวิเคราะห์นี้ให้ผลของการวิเคราะห์ทางปริมาณได้ถูกต้องมากกว่าวิธีโพลารอกราฟีธรรมดา การวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะ

ของขั้ว (เช่น เวลาในการหยุดของปรอท และขนาดของหยุดปรอท) อิเล็กโทรไลต์ช่วย และอุณหภูมิ น้อยกว่าวิธีโพลาริกราฟีธรรมดา การทดลองไม่จำเป็นต้องหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด เพียงแต่ใช้วิธีควบคุมสภาวะต่าง ๆ ให้คงที่ตลอดการติเตอรเท่านั้นก็ทำให้ได้ผลถูกต้อง นอกจากนี้การวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีแอมเปอโรเมตริกติเตอรชัน ยังมีข้อดีอีกหลายข้อ เมื่อเทียบกับการวิเคราะห์แบบโพลาริกราฟีธรรมดา ดังต่อไปนี้

1. การวิเคราะห์สามารถทำได้อย่างรวดเร็ว เพียงแต่วัดกระแสที่เกิดขึ้นจากการติเตอรก่อน และหลังจุดสมมูลเพียง 3-4 ค่า เท่านั้น ก็ทำให้สามารถสร้างติเตอรชันเคอร์ฟที่สามารถหาจุดยุติได้

2. การวิเคราะห์ไม่ต้องใช้อินดิเคเตอร์ และไม่ต้องเสียเวลาในการติเตอรตรงช่วงใกล้ ๆ จุดยุติ เพราะช่วงใกล้ ๆ จุดยุติอาจเกิดการละลายของตะกอนที่เป็นผลผลิต หรือเกิดการไฮโดรไลซิสของผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำให้ช่วงใกล้จุดยุติได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งมน

3. สามารถใช้ในการวิเคราะห์สารละลายที่เจือจางมากกว่า $10^{-4} M$ ได้ดี และใช้ได้ทั้งการติเตอรแบบตกตะกอน แบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และแบบปฏิกิริยารีดอกซ์

4. เกือบต่าง ๆ ที่ปนอยู่ในสารละลาย ซึ่งสามารถให้กระแสได้บ้าง จะมีผลในการวิเคราะห์วิธีโพลาริกราฟีธรรมดา แต่ถ้าเกื่อนั้นไม่ทำปฏิกิริยากับติเตอรนต์จะทำให้ได้ผลของการวิเคราะห์ถูกต้อง เมื่อทำการวิเคราะห์วิธีแอมเปอโรเมตริกติเตอรชัน

5. เมื่อทำการวิเคราะห์วิธีโพลาริกราฟีธรรมดา สปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องเป็นสารที่มีความไวต่อขั้ว (electroactive species) แต่ถ้าทำการวิเคราะห์วิธีแอมเปอโรเมตริกติเตอรชัน สปีชีส์ที่สนใจไม่จำเป็นต้องไวต่อขั้ว ทั้งนี้เพราะอาจเลือกใช้ติเตอรนต์ หรือทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไวต่อขั้วขึ้นมาแทนได้

6. เครื่องมือที่ใช้ในโพลาริกราฟีธรรมดายุ่งยากกว่า เพราะต้องมีการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ส่วนวิธีแอมเปอโรเมตริกติเตอรชันจะให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์คงที่จึงสามารถใช้ Simple potentiometric device เท่านั้น

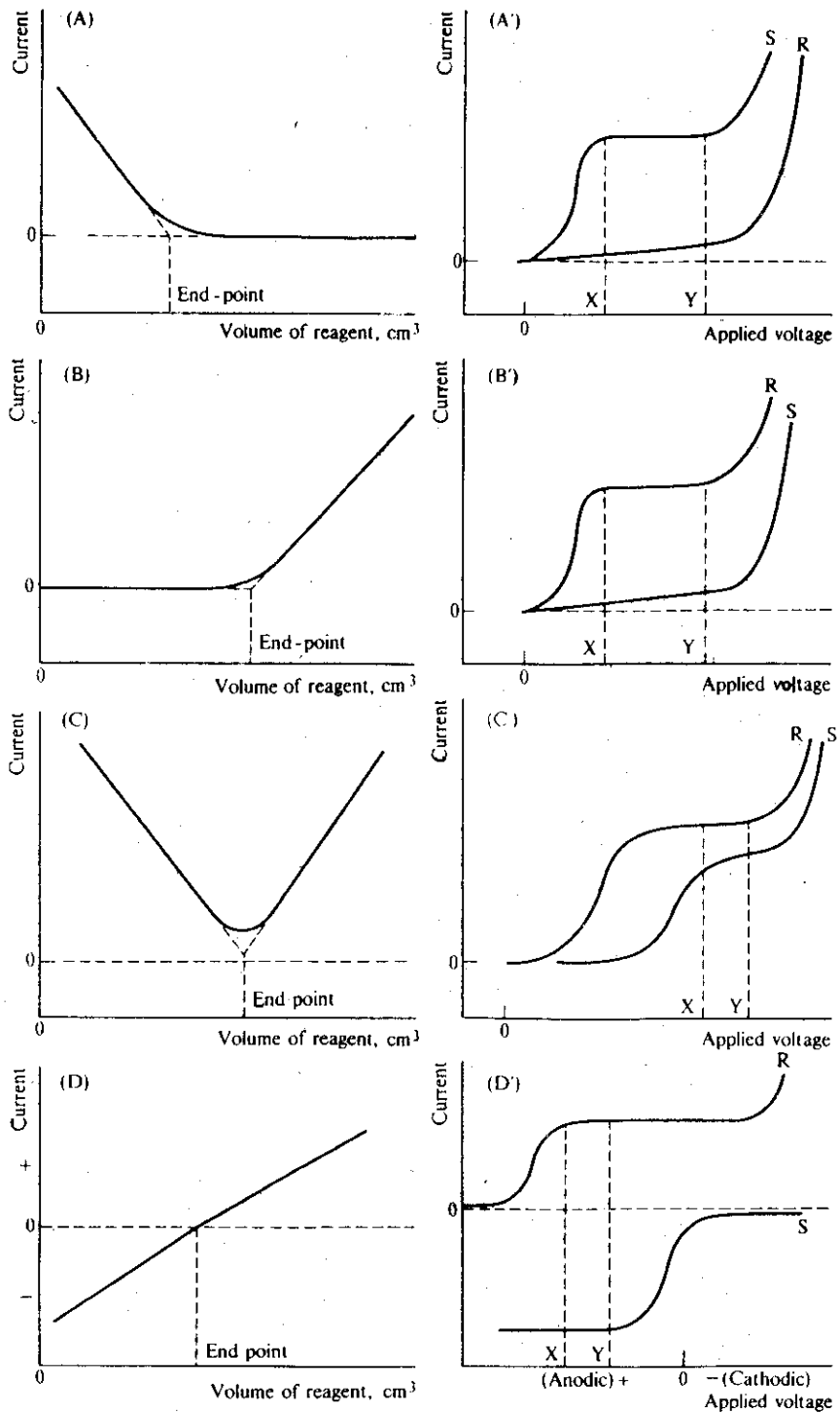
แอมเปอโรเมตริกติเตอรชันโดยใช้ขั้วโพลาริซซ์ขั้วเดียว

(Amperometric Titrations with one polarizable Electrode)

การทำแอมเปอโรเมตริกติเตอรชันด้วยขั้วโพลาริซซ์ขั้วเดียว มีเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เหมือนกับเทคนิคของโพลาริกราฟีธรรมดา ขั้วโพลาริซซ์ขนาดเล็กที่ใช้

เป็นขั้วทำงาน ได้แก่ ขั้วปรอทหยด ขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่ง และขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ การเลือกใช้ขั้วทำงานนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ต้องการวัดกระแส ขั้วปรอทหยดใช้ได้กับไอออนที่สามารถถูกรีดิวซ์ในช่วงศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ (ต้องมีค่าน้อยกว่า 0.4 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว) ส่วนขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่งและหมุนได้ ใช้ในการวิเคราะห์สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น Br^- , Ag^+ และ Fe^{3+} ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์เป็นบวก ปกติจะนิยมใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้มากกว่าขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่งเพราะการใช้ขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่งจะทำให้กระแสจากการแพร่คงที่ได้ช้ามาก แต่ถ้าใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ที่มีความเร็วคงที่จะทำให้การแพร่ถึงสมดุลเร็วขึ้น ความเร็วที่ใช้ในการหมุนขั้วแพลตินัมควรมีค่าประมาณ 600 รอบต่อนาที โดยปกติไม่สามารถนำขั้วแพลตินัมมาใช้กับวิธีโพลารอกราฟีได้ เพราะกระแสที่ได้จากการอิเล็กโทรไลซิสแต่ละครั้งในสารละลายชนิดเดียวกันมีค่าไม่เท่ากัน (reproducibility ไม่ดี) แต่สามารถนำมาใช้ได้ดีกับวิธีของแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน เพราะวิธีการนี้มิได้สนใจกระแสที่เกิดขึ้นโดยตรง แต่สนใจการเปลี่ยนแปลงของกระแสเมื่อเติมดิเทรนต์ลงไป ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้สามารถใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีแอมเปอโรเมตริกดิเทรชันได้ดีกว่าขั้วปรอทหยด เพราะมีกระแสเกิดขึ้นได้มากกว่า 20 เท่า ซึ่งทำให้สามารถใช้วิเคราะห์สารละลายที่เจือจางมาก ๆ ได้ (เจือจางมากกว่า 10^{-4} M)

การทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชันสามารถให้ดิเทรชันเคอร์ฟหลายแบบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ถูกดิเทรต และสารที่ใช้เป็นดิเทรนต์ สมมติว่าสารที่ถูกดิเทรตคือ S และสารที่ใช้เป็นดิเทรนต์ (Titrating reagent) คือ R ลักษณะดิเทรชันเคอร์ฟสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ ดังแสดงในรูป 5.1 เมื่อศักย์ไฟฟ้าระหว่างค่า X และ Y ค่าใดค่าหนึ่งคือศักย์ไฟฟ้าที่เลือกใช้ในการทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน ดิเทรชันเคอร์ฟที่ได้ตามรูป 5.1 (A) เกิดขึ้นเนื่องจากสารตัวอย่าง S ไวต่อขั้ว แต่ดิเทรนต์ R ไม่ไวต่อขั้ว ณ ศักย์ไฟฟ้าในช่วง X ถึง Y ดิเทรชันเคอร์ฟที่ได้ตามรูป 5.1 (B) แสดงว่า สารตัวอย่าง S ไม่ไวต่อขั้ว แต่ดิเทรนต์ R ไวต่อขั้ว ส่วนเคอร์ฟในรูปที่ 5.1 (C) แสดงว่าสารตัวอย่าง S และดิเทรนต์ R ไวต่อขั้ว และทั้ง S กับ R เกิดปฏิกิริยารีดักชันให้กระแสแคโทดิกเหมือนกัน แต่ถ้า S กับ R ให้กระแสต่างกัน คือ กระแสที่เกิดจาก S เป็นกระแสแอโนดิก ส่วนกระแสจาก R เป็นกระแสแคโทดิกจะได้เคอร์ฟดังแสดงในรูปที่ 5.1 (D) ซึ่งจุดยุติก็คือ จุดที่ไม่มีกระแสเกิดขึ้นนั่นเอง

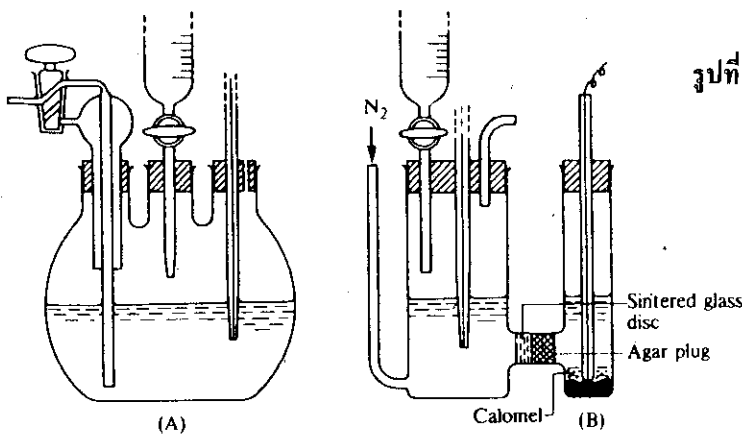


รูปที่ 5.1 ดิเตอร์ชันเคอร์ฟของการทำแอมเปโรเมตริกดิเตอร์ชัน สารที่มีคุณสมบัติต่าง ๆ กัน โดยใช้ขั้วโพลาริซ์เพียงขั้วเดียวเป็นขั้วทำงาน

การทำแอมเปโรเมตริกติเตรชันโดยใช้ขั้วปรอทหยด

(Amperometric titration with the dropping mercury electrode)

เซลล์ที่ใช้สำหรับทำแอมเปโรเมตริกติเตรชันโดยใช้ขั้วปรอทหยดชนิดที่ราคาไม่แพงมากนักก็มีลักษณะดังแสดงในรูป 5.2 เซลล์ต้องถูกทำให้ปิดสนิทได้ และมีช่องสำหรับใส่บิวเรต ขั้วปรอทหยดและที่ใส่ออกซิเจนออกจากสารละลาย บิวเรตที่ใช้ควรเป็นชนิดไมโครบิวเรตที่อ่านได้ละเอียดถึง 0.01 ลบ.ซม. ใช้สะพานเกลืออะการ์ (agar) ซึ่งเตรียมโดยใช้เจลาติน 3% ทำให้อิ่มตัวด้วยเกลือโพแทสเซียม เช่น KCl , KNO_3 เป็นตัวเชื่อมระหว่างสารละลายตัวอย่างที่จะถูกติเตรตกับขั้วอ้างอิงคาโลเมลล์อิ่มตัวดังแสดงในรูป 5.2 (B) สำหรับรูปที่ 5.2 (A) ไม่ได้แสดงการต่อเชื่อมระหว่างสารละลายที่จะถูกติเตรตกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว ซึ่งจะทำให้ได้เมื่อขวดแก้วต้องมีคอที่ 4 เพิ่มขึ้นอีกอันหนึ่ง

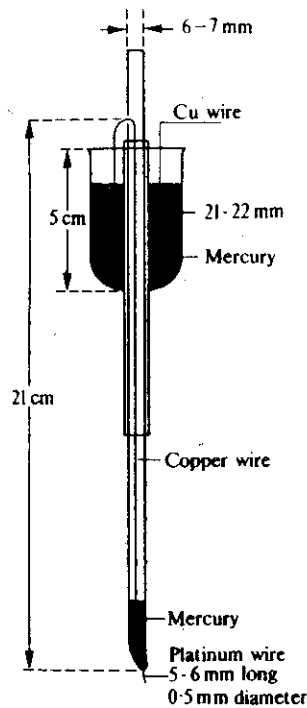


รูปที่ 5.2 เซลล์สำหรับทำแอมเปโรเมตริกติเตรชัน โดยใช้ขั้วปรอทหยด

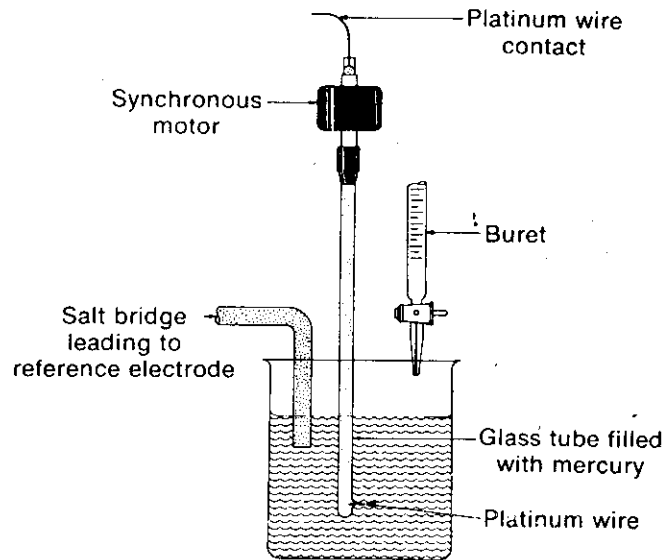
ลักษณะเซลล์สำหรับทำแอมเปโรเมตริกติเตรชัน ตามรูปที่ 5.2 (B) เป็นแบบ H-cell ซึ่งคิดโดย Lingane และ Laitinen ดีแตรนด์ที่ใส่ในบิวเรตควรมีความเข้มข้นมากกว่าสารละลายที่ทำการวิเคราะห์ 10 ถึง 20 เท่า ถ้าสารที่ถูกติเตรตเป็นตัวที่ไวต่อขั้วในสารละลาย จำเป็นต้องเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วยด้วย เพื่อป้องกันการเกิดกระแสจากการไมเกรท (migration current) แต่ถ้าสารละลายที่ถูกติเตรตไม่ไวต่อขั้ว ส่วนดีแตรนด์เป็นตัวที่ไวต่อขั้วแทนในสารละลายตัวอย่างที่ถูกติเตรตไม่จำเป็นต้องเติมอิเล็กโทรไลต์ช่วยเข้าไปอีก เพราะสารตัวอย่างจะทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ช่วยแทน เมื่อดีแตรนด์ที่เติมลงมาถูกวัดกระแส

การทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชันโดยใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ขนาดเล็ก
 (Amperometric titration with the rotating platinum micro - electrode)

ในกรณีที่ขั้วปรอทหยดไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่า 0.4 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วคาโลเมอรัมตัว จะต้องใช้ขั้วแพลตินัมแทน และควรเป็นขั้วแพลตินัมชนิดที่หมุนได้จะดีกว่าแพลตินัมที่อยู่นิ่ง เพราะกระแสที่ได้จากขั้วแพลตินัมที่อยู่นิ่งนั้นคงที่ได้ช้ากว่า ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ควรมีอัตราเร็วในการหมุน 600 รอบต่อนาที การสร้างขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ขนาดเล็ก ซึ่งทำได้ง่าย สามารถทำได้ดังนี้ คือ ใช้ลวดแพลตินัมยาวประมาณ 5 มิลลิเมตร มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 มิลลิเมตร ทำให้ติดกับหลอดแก้วที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6-7 มิลลิเมตร จากนั้นทำให้เกิดการต่อเชื่อมกันทางไฟฟ้าโดยใช้ปรอทบรรจุในหลอดแก้ว แล้วใช้ลวดทองแดงจุ่มในปรอท อีกปลายข้างหนึ่งของลวดทองแดงจุ่มอยู่ในอ่างปรอท ซึ่งอ่างนั้นสามารถสวมหลอดแก้วแล้วทำให้หมุนได้จากอ่างปรอทจะมีลวดทองแดงที่สามารถต่อเข้ากับเครื่องมือที่ให้ศักย์ไฟฟ้า (Source of applied Voltage) ดังแสดงในรูปที่ 5.3 เมื่อเตรียมขั้วแพลตินัมที่หมุนได้เสร็จแล้ว สามารถนำมาประกอบเป็นเซลล์เพื่อทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชันได้ ดังแสดงในรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.3 ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ขนาดเล็ก



รูปที่ 5.4 เซลล์สำหรับทำแอมเปอโรเมตริกติเตรชันโดยใช้ขั้วแพลตตินัมที่หมุนได้ขนาดเล็ก

เทคนิคและวิธีการวิเคราะห์

ไม่ว่าจะใช้ขั้วแพลตตินัมที่หมุนได้ หรือขั้วปรอทหยดการวิเคราะห์ก็จะมีเทคนิคและวิธีการเหมือนกัน โดยมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

1. เลือกดิแตรนต์ที่เหมาะสมแล้วเตรียมเป็นสารละลายให้ได้ความเข้มข้นที่แน่นอน โดยให้มีความเข้มข้นมากกว่าสารละลายตัวอย่าง 10-20 เท่า
2. นำสารละลายตัวอย่างและดิแตรนต์มาทำโพลารแกรม เพื่อหาคักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการติเตรต จะได้โพลารแกรมดังแสดงในรูปที่ 5.1 (A', B', C' และ D') ในเมื่อ S คือสารตัวอย่าง และ R คือ ดิแตรนต์
3. เลือกศักย์ไฟฟ้าที่อยู่ระหว่างค่า X กับ Y ค่าใดค่าหนึ่งตามรูปที่ 5.1 แล้วให้ใช้ค่านั้นตลอดการติเตรต
4. บีบสารตัวอย่างใส่ในติเตรชันเซลล์
5. ปล่อยออกซิเจนออกจากสารละลายโดยผ่านก๊าซไนโตรเจนที่บริสุทธิ์เป็นเวลา 15 นาที

6. เมื่อต่อเซลล์ครบวงจรแล้วให้วัดค่ากระแสที่เกิดขึ้นโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เลือกแล้วจากข้อ 3. จะได้ค่ากระแสเมื่อยังไม่เติมดิเตรนต์.

7. เติมดิเตรนต์ไปจำนวนหนึ่ง (อาจเป็น 0.5 หรือ 1.0 ลบ.ซม.) แล้วผ่านก๊าซไนโตรเจนอีก 2 นาที เพื่อให้ไล่ออกซิเจนที่ติดมากับดิเตรนต์จำนวนน้อยที่เติมลงไป จึงใช้เวลาเพียงเล็กน้อย

8. วัดกระแสที่เกิดขึ้นโดยใช้ศักย์ไฟฟ้าเท่าเดิม

9. เติมดิเตรนต์ต่อไปอีก แล้วทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 7 และ 8 วัดค่ากระแสที่เกิดขึ้น

10. จากข้อมูลที่ได้ทั้งหมด เมื่อนำมาพลอตกราฟโดยให้ปริมาณของดิเตรนต์ที่เติมเป็นแกน X และค่ากระแสที่วัดได้เป็นแกน Y จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงสองเส้นตัดกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.1 (A, B, C และ D) จุดตัดของเส้นตรงทั้งสอง คือ จุดยุติของการดิเตรต

จากการทดลองจะเห็นได้ว่า ค่ากระแสที่วัดได้แต่ละครั้งเมื่อเติมดิเตรนต์ลงไปนั้น เป็นกระแสที่ได้จากสารละลายที่มีปริมาณไม่เท่ากัน ปริมาณของสารละลายจะเปลี่ยนไปตามปริมาณของดิเตรนต์ที่เติม ดังนั้น ค่ากระแสที่วัดได้จะต้องมีการแก้ไขปริมาณให้เป็นค่ากระแสที่วัดได้จากสารละลายที่มีปริมาณเท่ากันตลอดเสียก่อน แล้วจึงนำไปพลอตกราฟ การแก้ไขค่ากระแสให้ถูกต้องคำนวณได้จากสมการที่ 5.1 คือ

$$i_d (\text{correct}) = i_d (\text{observe}) \left[\frac{V_S + V_R}{V_S} \right] \quad \dots\dots (5.1)$$

V_S = ปริมาณของสารตัวอย่างเริ่มต้น

V_R = ปริมาณของดิเตรนต์ที่เติม

การทำแอมเปอโรเมตริกดิเตรชันสารอนินทรีย์

(Amperometric titration of inorganic species)

การทำแอมเปอโรเมตริกดิเตรชันสามารถใช้ได้กับสารอินทรีย์ที่สามารถเกิด

ปฏิกิริยา การตกตะกอน เกิดสารประกอบเชิงซ้อน และเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 การทำแอมเปโรเมตริกติเตรชันสารอนินทรีย์^a

Species Determined	Titrant and Conditions	Polarizable Electrode and Potential versus SCE	Shape of Titration Curve ^b
(a) Precipitation titrations			
Ag ⁺	KI in neutral medium	rotating Pt at 0 v	A
Ba ²⁺	K ₂ CrO ₄	dropping Hg at -1.0 v	B
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻	AgNO ₃ in 1 F HNO ₃	rotating Pt at 0 v	B
K ⁺	add excess B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻ ; back-titrate with AgNO ₃ at pH 5	dropping Hg at 0 v	B
Mg ²⁺	8-hydroxyquinoline in NH ₃ -NH ₄ Cl buffer	dropping Hg at -1.7 v	B
MoO ₄ ²⁻	Pb(NO ₃) ₂ at pH 8	dropping Hg at -0.8 v	C
Pd ²⁺	dimethylglyoxime at pH 5	dropping Hg at 0 v	A
SO ₄ ²⁻	Pb(NO ₃) ₂ in neutral ethanol-water mixture	dropping Hg at -0.7 v	B
WO ₄ ²⁻	8-hydroxyquinoline in acetic acid-acetate buffer	dropping Hg at -1.4 v	B
Zn ²⁺	K ₄ Fe(CN) ₆ in 0.2 F H ₂ SO ₄	rotating Pt at +0.7 v	D
(b) Complexometric titrations			
Bi ³⁺	EDTA in dilute HNO ₃	dropping Hg at -0.18 v	A
Cd ²⁺	EDTA in neutral medium	dropping Hg at -0.80 v	A
F ⁻	Fe ³⁺ in neutral ethanolic NaCl solution	dropping Hg at 0 v	B
In ³⁺	EDTA in weakly acidic medium	dropping Hg at -0.90 v	A
Tl ³⁺	EDTA in pH 2 medium	rotating Pt at 0 v	A
(c) Redox titrations			
HAsO ₂ , HSbO ₂	KBrO ₃ in 1 F HCl and 0.05 F KBr	rotating Pt at 0 v	B
Au ³⁺	hydroquinone in 1 F H ₂ SO ₄	rotating Pt at +1.0 v	D
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Fe ²⁺ in 1 F H ₂ SO ₄	rotating Pt at +0.8 v	D
I ₂	S ₂ O ₃ ²⁻ in neutral medium	rotating Pt at 0 v	A

^a Information excerpted from an article by J. Doležal and J. Zýka: Amperometric titrations. In F. J. Welcher, ed.: *Standard Methods of Chemical Analysis*. Sixth edition, Volume III-A, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1966, pp. 377-403.

^b Letter designations refer to the shapes of the titration curves shown in Figure 13-9.

ตัวอย่างที่ 5.1 สารตัวอย่างตะกั่วถูกดิเทรตที่ศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์เทียบกับขั้ว SCE ด้วยกรดซัลฟูริก จงหาค่าความเข้มข้นของ Pb^{2+} ควรมีค่าอย่างน้อยเท่าใด จึงจะทำให้ 50% ของการดิเทรตนั้น ทำให้ตะกอน $PbSO_4$ ละลายได้ไม่เกิน 1% ของความเข้มข้นเริ่มต้น $K_{sp} PbSO_4 = 1.3 \times 10^{-8}$

วิธีทำ สมมติให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $Pb^{2+} = C$ M และไม่คำนึงถึงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเมื่อทำการดิเทรต นั่นคือ เมื่อทำการดิเทรตได้ 50% จะมีความเข้มข้นของ Pb^{2+} เหลือ $= \frac{C}{2}$ M แต่ $PbSO_4$ ละลายกลับมาได้ 1% แสดงว่าจะมี Pb^{2+} เพิ่มขึ้นในสารละลาย จากการละลายของตะกอน $PbSO_4 = \frac{C}{100}$ M

$$\begin{aligned} \therefore [Pb^{2+}] &= \frac{C}{2} + \frac{C}{100} \text{ M} \\ &\approx \frac{C}{2} \text{ M} \end{aligned}$$

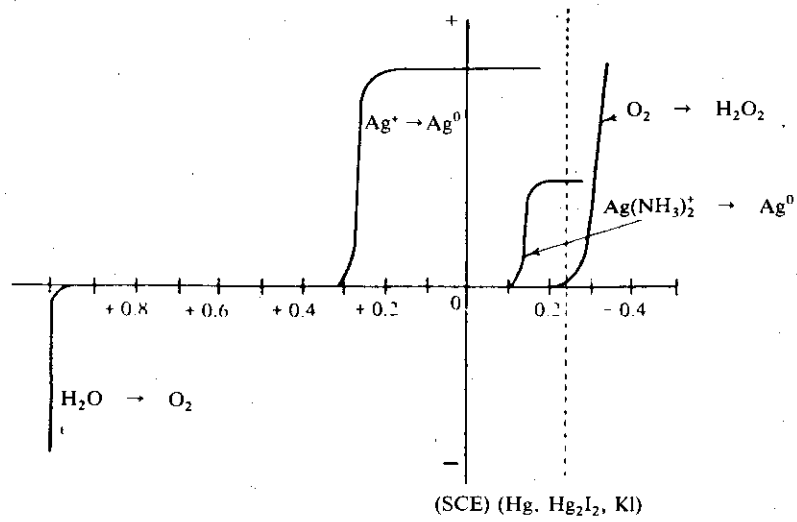
ในสารละลายจะมี SO_4 จากการแตกตัวเท่ากับ $\frac{C}{100}$ M เช่นกัน

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] \\ 1.3 \times 10^{-8} &= \left[\frac{C}{2} \right] \left[\frac{C}{100} \right] \\ \frac{C^2}{200} &= 1.3 \times 10^{-8} \\ \therefore C &= 1.6 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

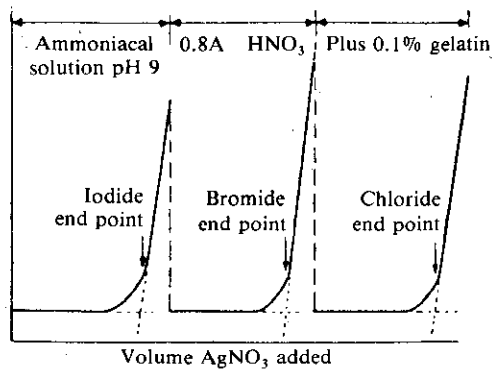
นั่นคือ สารละลาย Pb^{2+} ควรเข้มข้นอย่างน้อย 1.6×10^{-3} M

นอกจากนี้การทำแอมเปอร์โวลเมตริกดิเทรตชั้นสารประกอบอนินทรีย์ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการดิเทรตสารผสมบางชนิดได้ เช่น การดิเทรตสารละลายผสมของ ไอโอดีน ไบรไมด์ และคลอไรด์ ด้วย เงินไอออนโดยใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ ในสารละลายตัวอย่างที่มี $0.1 - 0.3$ N NH_3 ผสมอยู่ด้วย พบว่าจะมีเพียง AgI เท่านั้นที่สามารถตกตะกอน

ได้ เมื่อเติมดิเตรนต์ Ag^+ ลงไป ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วขั้วบอก คือ เกิดรีดักชันสารประกอบเชิงซ้อนเงินไดอะมีน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วต้องสูงพอที่จะทำให้เงินไดอะมีนเกิดรีดักชันได้ แต่ต้องไม่สูงจนทำให้เกิดรีดักชันออกซิเจนในสารละลาย การเลือกศักย์ไฟฟ้าที่จะนำมาใช้ในการติเตรตหาได้จากการทำเคอร์ฟของกระแสศักย์ไฟฟ้าของเงินไดอะมีน และของออกซิเจนเทียบกันดังแสดงในรูปที่ 5.5 ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ไม่ควรเป็นลบมากกว่า -2.3 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัวเมื่อเลือกศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมได้แล้ว ทำการติเตรตสารละลายตัวอย่างผสมของไอโอไดต์ โบรไมต์ และคลอไรด์ ใน 0.3N NH_3 ด้วยเงินไอออน พบว่าจะมี AgI ตกตะกอนเพียงอย่างเดียว และยังไม่มีการเกิดรีดักชันเมื่อเติม Ag^+ เกินจุดสมมูลของ I^- จะมีกระแสเกิดขึ้นเนื่องจาก Ag^+ ที่เกินจุดสมมูล จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแอมโมเนีย เป็น $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ แล้วถูกรีดักชันที่ขั้วทำงานและเป็นเหตุให้ Ag^+ ไม่ตกตะกอน กับ Br^- และ Cl^- ด้วย หลังจากหาจุดยุติของไอโอไดต์ได้แล้วให้นำสารตัวอย่างมาทำให้เป็นกรดด้วย 0.8N HNO_3 แล้วทำการติเตรตต่อ พบว่า โบรไมต์จะตกตะกอนกับเงินไอออนก่อนจนกระทั่งถูกติเตรตหมด จะเริ่มมีกระแสเกิดขึ้นเนื่องจากดิเตรนต์ Ag^+ ที่เติม เกินจุดสมมูลของโบรไมต์ คลอไรด์ที่มีอยู่จะไม่รบกวนการหาจุดสมมูลของโบรไมต์ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าเงินไอออนที่เติมเกินจุดสมมูลของโบรไมต์ ถึงแม้ว่าจะตกตะกอนกับคลอไรด์ได้ ตะกอนของเงินคลอไรด์ที่เกิดขึ้นในสารละลายที่มีคลอไรด์อยู่มากเกินพอก็ยังจะสามารถให้กระแสแคโทดิกได้ ดังนั้น ปริมาณกระแสที่เกินจุดสมมูลของโบรไมต์ ก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามปริมาณของ AgCl ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมดิเตรนต์ต่อไป ทำให้หาจุดสมมูลของการติเตรตได้ การหาจุดสมมูลของคลอไรด์ทำได้โดย เติมนิเตรตลงในสารละลายตัวอย่าง เกล็ดจะไปกด (suppress) ไม่ให้เกิดกระแสเนื่องจาก AgCl การติเตรตก็ดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ โดยไม่มีกระแสเกิดขึ้น เมื่อถึงจุดสมมูลของคลอไรด์ แล้วเติมดิเตรนต์ Ag^+ เกินจุดสมมูลต่อไปอีก จะทำให้เกิดกระแสเนื่องจาก Ag^+ เกิดขึ้น ทำให้ได้ติเตรชันเคอร์ฟของไอออนทั้งสามในสารละลายผสมดังแสดงในรูปที่ 5.6



รูปที่ 5.5 เคอร์ฟของกระแส - ศักย์ไฟฟ้าของเงินไอออน เงินไดอะมีน และออกซิเจน โดยใช้ขั้วแพลตินัมขนาดเล็กที่หมุนได้



รูปที่ 5.6 ตีเตรชันเคอร์ฟของการตีเตรตสารละลายผสมของไอโอไดต์ โบรไมด์ และคลอไรด์ ด้วยเงินไอออน

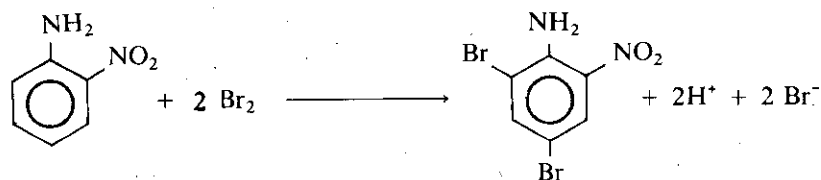
การทำแอมเปโรเมตริกดิเทรชันสารประกอบอินทรีย์

(Amperometric titration of organic compound)

มีสารอินทรีย์หลายกลุ่มที่สามารถทำแอมเปโรเมตริกดิเทรชันได้ ทั้งนี้เพราะสามารถเลือกใช้ดิเทรนต์ที่ไวต่อขั้วได้ โดยที่สารอินทรีย์นั้นไม่ต้องเป็นสารที่ไวต่อขั้ว ดังนั้นลักษณะเคอร์ฟที่ได้จากการดิเทรต จึงมีลักษณะตามรูปที่ 5.1 (B)

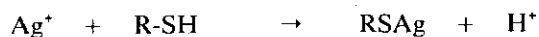
สารอินทรีย์พวกอัลดีไฮด์ (aldehydes) คีโตน (ketones) เป็นสารที่มีหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) เมื่ออยู่ในตัวกลางกรดเกลือสามารถถูกดิเทรตกับ 2, 4 dinitrophenyl hydrazine ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากันที่คาร์บอนิลกรุ๊ปทำให้ได้ไฮดราโซน (hydrazone) ภายใต้สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมเฉพาะดิเทรนต์เท่านั้น จะถูกรีดิวซ์ที่ขั้วปรอทหยุด

สารอินทรีย์พวก อนิลีน หรืออนุพันธ์ของมัน หรือ bromination of phenol หรือสารประกอบที่มี $C = C$ ที่อยู่ในตัวกลางกรดเกลือ เมื่อนำมาดิเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $KBrO_3 - KBr$ จะทำให้เกิดโบรมไมด์ขึ้น สารละลาย $KBrO_3 - KBr$ เมื่ออยู่ในกรดจะให้โบรมีน โบรมีนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง ดังนี้



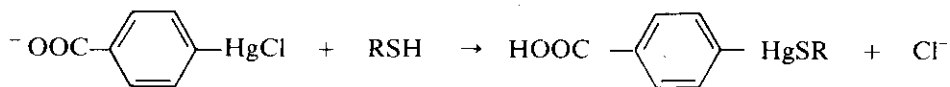
เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ ขั้วแพลตินัมจะให้กระแสเนื่องจากโบรมีนที่มากเกินไปจากการทำปฏิกิริยา

การประยุกต์วิธีแอมเปโรเมตริกดิเทรชันสำหรับสารอินทรีย์ที่มีประโยชน์มากที่สุด และให้ผลที่มีความถูกต้องสูง คือ การวิเคราะห์สารประกอบที่มีหมู่ $-SH$ เช่น กรดอะมิโน (amino acid) เปปไทด์ (peptides) และโปรตีนต่าง ๆ ดิเทรนต์ที่ใช้ คือ เงินไอออน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



โดยการใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ ในช่วงของการดิเทรตก่อนถึงจุดสมมูลกระแสจะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อเกินจุดสมมูลกระแสจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามปริมาณของดิเทรนต์ Ag^+

ที่เพิ่มขึ้น การใช้ Ag^+ เป็นติเตรนต์มักมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้มาก เนื่องจาก Ag^+ สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ที่มีปนอยู่ในสารตัวอย่างได้ ดังนั้น ควรใช้ติเตรนต์ที่สามารถให้ผลดีกว่า คือ Sodium p-chloro mercuribenzoate ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาเฉพาะสารประกอบที่มีหมู่ $-SH$ เท่านั้น

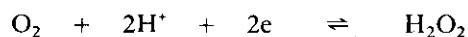


ทั้งติเตรนต์และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ไวต่อข้อผิดพลาด ควรให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วเท่าที่ทำให้ติเตรนต์ถูกรีดิวซ์ได้เพียงอย่างเดียว

การทำแอมเปอร์เมตริกติเตรชันหาออกซิเจนในระบบชีววิทยา

(Amperometric titration of oxygen in biological system)

ได้มีการพัฒนาวิธีแอมเปอร์เมตริกติเตรชันอย่างมาก เพื่อให้สามารถหาปริมาณออกซิเจนในเลือดและในของเหลวของสิ่งมีชีวิต ตลอดจนในก๊าซ โดยปกติขั้วปรอทหยดก็สามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ เพราะไวต่อออกซิเจนเช่นกันแต่ได้ผลไม่ดีนักเพราะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ชั้น คือ $O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$ และ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ ขั้วที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง และผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษสำหรับการวิเคราะห์นี้เท่านั้น คือ ขั้วของคลาร์ก (Clark electrode) ซึ่งประกอบด้วยขั้วแพลตินัม ซึ่งใช้เป็นแคโทดหุ้มด้วยเมมเบรนที่ยอมให้ออกซิเจนผ่านได้ (oxygen - permeable membrane) ที่เป็นสารจำพวก polyethylene, Mylar หรือ Teflon ขั้วชนิดนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันออกซิเจนที่ขั้วเพียงชั้นเดียว คือ

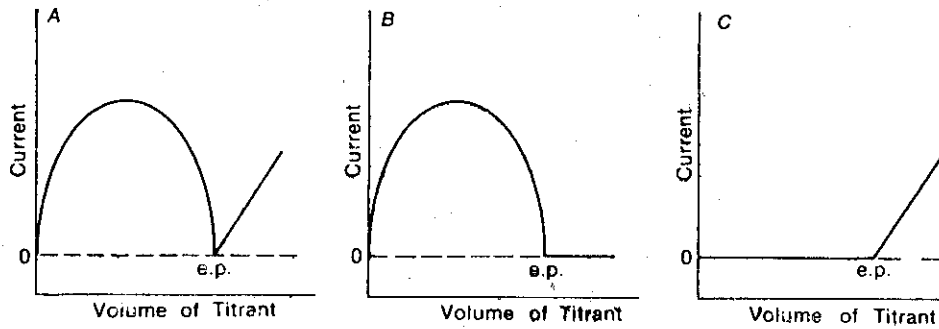


ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นที่ขั้วได้เมื่อสารละลายมีสภาพเป็นกรดจนถึงค่อนข้างเป็นกลาง ศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วประมาณ -0.5 ถึง -0.6 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง $Ag/AgCl$

แอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชันโดยใช้ขั้วโพลาริซซ์สองขั้ว

(Amperometric titration with two polarizable Electrodes)

เซลล์ที่ใช้ในการติเตรตแบบนี้ต้องประกอบด้วยขั้วขนาดเล็กที่เกิดการโพลาริซซ์ได้ และอยู่หนึ่งทั้งสองขั้ว ซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายตัวอย่างที่มีการคณอย่างสม่ำเสมอตลอดเวลา วิธีการวิเคราะห์แบบนี้ มีชื่อเรียกเฉพาะอีกอย่างหนึ่งว่า ไบแอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชัน (Biamperometric Titration) ตามปกติขั้วขนาดเล็กทั้งสองทำจากแผ่นแพลตินัมเล็ก ๆ ที่มีพื้นที่ 0.1 ถึง 2 ตารางเซนติเมตร ซึ่งจะต้องมีขนาดสมมาตรกัน ศักย์ไฟฟ้าที่ให้ระหว่างขั้วขนาดเล็กทั้งสองควรมีค่าน้อยระหว่าง 0.1 ถึง 0.2 โวลต์ การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคของไบแอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชัน สามารถใช้ได้เฉพาะการติเตรตที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เท่านั้น และต้องเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ปฏิกิริยาจะเกิดกับสารตัวอย่าง หรือติเตรนต์เพียงสารใดสารหนึ่งก็ได้ หรือเกิดกับสารทั้งสองก็ได้ กระแสที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามปริมาณของติเตรนต์ที่เติม จุดยุติ คือ จุดที่ไม่มีกระแสเกิดขึ้นหรือมีกระแสต่ำสุด ซึ่งหาได้จากติเตรชันเคอร์ฟตรงช่วงที่มีลักษณะเป็นรูปตัว V ลักษณะของติเตรชันเคอร์ฟมีได้ 3 แบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง และติเตรนต์ดังแสดงในรูปที่ 5.7 ตามความเป็นจริงวิธีการติเตรตแบบนี้ได้ถูกค้นพบและใช้กันมานานแล้ว ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1900 ก่อนพบเทคนิคและวิธีการที่เรียกว่า แอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชัน โดยในสมัยนั้นมีชื่อเรียกว่า dead stop end point ต่อจากนั้นอีก 30 ปี เมื่อมีวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า แอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชันเกิดขึ้น จึงได้นำเทคนิคและวิธีการนี้มาจัดไว้ในเทคนิคของการวิเคราะห์วิธีไบแอมเปอร์โอมเมตริกติเตรชัน ทำให้วิธีการนี้กลับมาเป็นที่นิยมกันมากขึ้น และบางที่ยังคงใช้ชื่อเรียกวิธีการวิเคราะห์ว่า dead stop end point ตามเดิม



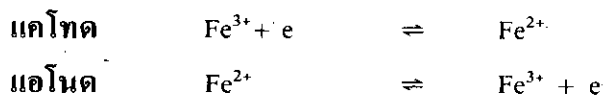
รูปที่ 5.7 ศิเตรชันเคอร์ฟของการทำไบแอมเปโรเมตริกศิเตรชัน

เคอร์ฟ A คือ ทั้งสารตัวอย่างและดิเตรนต์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันที่ผันกลับได้

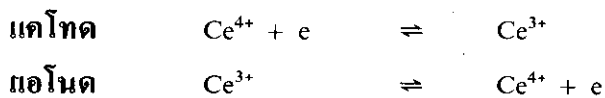
เคอร์ฟ B คือ สารตัวอย่างเพียงอย่างเดียวที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันที่ผันกลับได้

เคอร์ฟ C คือ ดิเตรนต์เพียงอย่างเดียวที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันที่ผันกลับได้

ก. ระบบของปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันที่ผันกลับได้ทั้งสารตัวอย่างและดิเตรนต์ ได้แก่ ปฏิกิริยาการศิเตรตระหว่าง Fe^{2+} กับ Ce^{4+} ในสารละลายกรดซัลฟูริก การวิเคราะห์ทำได้โดยทำให้ขั้วขนาดเล็กทั้งสองมีความต่างศักย์ประมาณ 200 มิลลิโวลต์ เมื่อกระแสที่เป็นบวก (positive current) หมายถึง กระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดรีดักชันที่ขั้วแคโทด และกระแสที่เป็นลบ (negative current) หมายถึง กระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด ในเมื่อขั้วทั้งสองขั้วที่ใช้สามารถเกิดโพลาริไซส์ได้ทั้งสองขั้ว แสดงว่าสามารถเกิดกระแสที่เป็นบวก และเป็นลบได้ทั้งสองชนิด ขึ้นอยู่กับว่าในสารละลายมีไอออนชนิดใด ในกรณีที่สารละลายประกอบด้วย $Fe(II)$ และ $Fe(III)$ จะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วดังนี้



และถ้าสารละลายประกอบด้วย $Ce(III)$ และ $Ce(IV)$ จะเกิดปฏิกิริยาที่ขั้ว ดังนี้



กระแสที่เกิดขึ้นจะเป็นชนิดใดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลาย และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุทั้งสอง

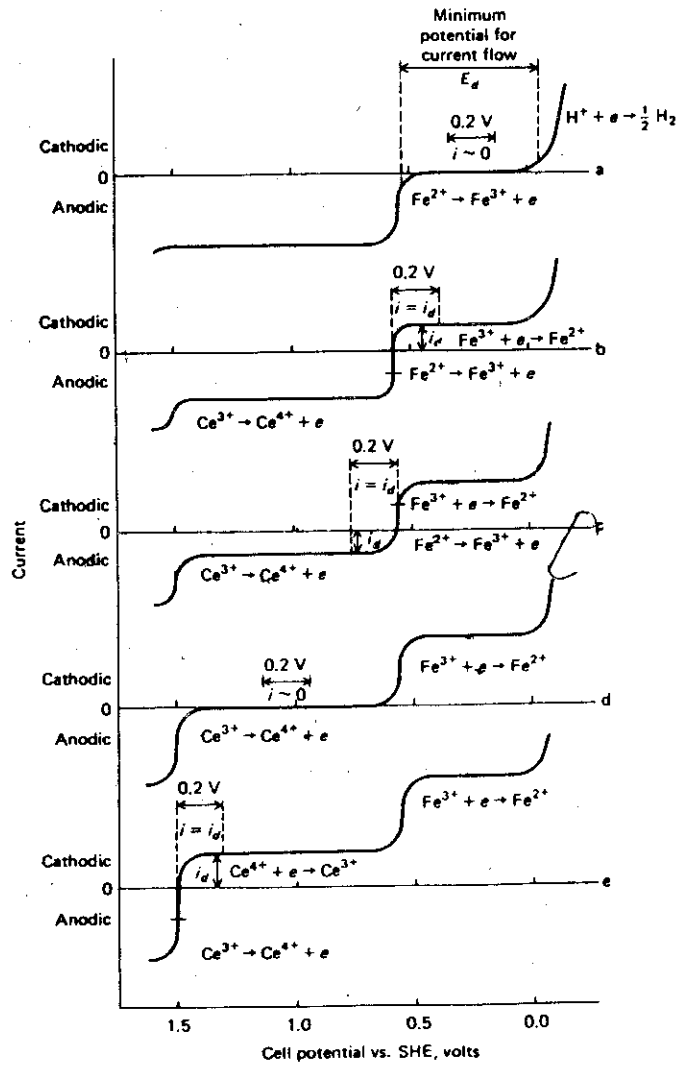
ตามรูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส - ศักย์ไฟฟ้าของการติเตลดสารละลาย Fe^{2+} ด้วย Ce^{4+} ณ จุดที่เติมปริมาณติเตลดต่าง ๆ กันและแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุทั้งสอง ซึ่งมีความต่างศักย์ 0.2 โวลต์ หรือ 200 มิลลิโวลต์ สำหรับช่วง 0.2 โวลต์ของศักย์ไฟฟ้าที่ให้นั้นจะเคลื่อนไปตามจุดต่าง ๆ ที่เติมติเตลด ดังนี้ คือ ที่จุดเริ่มต้นยังไม่เติมติเตลด จะใช้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด - แอโนด เป็น 0.1 - 0.3 โวลต์ ที่จุดเมื่อเติมติเตลดได้ครึ่งหนึ่งของจุดสมมูลใช้ 0.4-0.6 โวลต์ ที่จุดเมื่อเติมติเตลดเกินครึ่งหนึ่งของจุดสมมูลใช้ 0.6-0.8 โวลต์ ที่จุดสมมูลใช้ 0.9-1.1 โวลต์ ที่จุดเติมติเตลดเกินจุดสมมูลใช้ 1.3 - 1.5 โวลต์ เมื่อเลือกศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการวัดกระแสที่เกิดขึ้นได้แล้วสามารถพิจารณาติเตลดชั้นแคอ์พท์ที่เกิดขึ้นตามรูปที่ 5.7 A ได้ดังนี้

จากเคอ์ฟ a ในรูปที่ 5.8 คือจุดเริ่มต้นของการติเตลดเมื่อยังไม่มีการเติมติเตลด พบว่า ในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เลือกใช้ของขั้ว แคโทด - แอโนด เป็น 0.1 - 0.3 โวลต์นั้น ไม่มีกระแสแคโทดิกเกิดขึ้นเลย แสดงว่าที่จุดเริ่มต้นมีกระแสเท่ากับศูนย์

จากเคอ์ฟ b ในรูปที่ 5.8 คือ จุดเมื่อเติมติเตลด Ce^{4+} ลงไป 1 ส่วนใน 3 ส่วน หรือทุก ๆ จุดที่เติมติเตลดยังไม่ถึงจุดกึ่งกลางของจุดสมมูลให้เลื่อนศักย์ไฟฟ้ามาใช้ที่ 0.4 - 0.6 โวลต์ จะมีกระแสแคโทดิกเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ เท่านั้น และกระแสนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมติเตลดเพิ่มขึ้น เมื่อเติมติเตลดเพิ่มขึ้นถึงจุดกึ่งกลางของจุดสมมูล พบว่า ปริมาณ Fe^{3+} ที่เกิดขึ้นจะเท่ากับปริมาณของ Fe^{2+} ที่เหลืออยู่ ดังนั้น กระแสแคโทดิกที่เกิดขึ้นจะเท่ากับกระแสแอโนดิก ณ จุดนี้จะวัดกระแสที่เกิดขึ้นชนิดใดก็ได้ ซึ่งจะได้กระแสสูงสุด ตามรูปที่ 5.7 A

จากเคอ์ฟ c ในรูปที่ 5.8 เมื่อเติมติเตลด Ce^{4+} ไป 2 ส่วนใน 3 ส่วน หรือทุก ๆ จุดที่เติมติเตลดเกิดจุดกึ่งกลาง แต่ยังไม่ถึงจุดสมมูลให้เลื่อนศักย์ไฟฟ้ามาใช้ที่ 0.6 - 0.8 โวลต์ ซึ่งในช่วงศักย์ไฟฟ้านี้จะเกิดกระแสแอโนดิกของปฏิกิริยา $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ ขึ้นเท่านั้น กระแสนี้จะลดลงเมื่อเติมติเตลดเพิ่มขึ้น เพราะปริมาณ Fe^{2+} จะถูกติเตลด ช่วงนี้จึงเป็นการวัดกระแสแอโนดิกที่เกิดขึ้น กระแสนี้จะลดลงจนเป็น 0 เมื่อ Fe^{2+} ถูกติเตลดหมด หรือถึงจุดสมมูล ทำให้ลักษณะกราฟที่ได้ก่อนถึงจุดสมมูลมีรูปร่างเหมือนกับระฆัง

คำว่า โดยมีจุดสูงสุด คือ จุดกึ่งกลางของการติเตอรต



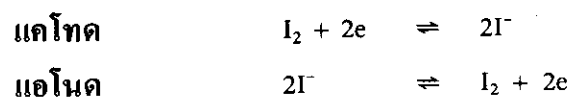
รูปที่ 5.8 เคอร์ฟ กระแส - ศักย์ไฟฟ้า ของการติเตอรต Fe^{2+} ด้วย Ce^{4+} ที่จุดต่าง ๆ

- เมื่อยังไม่เติมติเตอรต
- เมื่อเติมติเตอรตไป 1 ส่วนใน 3 ส่วน
- เมื่อเติมติเตอรตไป 2 ส่วนใน 3 ส่วน
- เมื่อเติมติเตอรตพอดีจุดสมมูล
- เมื่อเติมติเตอรตเกินจุดสมมูล

จากเคอร์ฟ d ในรูปที่ 5.8 คือ เมื่อติเตอร์ตถึงจุดสมมูลพอดีให้เลือกใช้ศักย์ไฟฟ้าเป็น 0.9 - 1.1 โวลต์ พบว่าจะไม่มีกระแสเกิดขึ้น เพราะว่า Fe^{2+} ถูกทำปฏิกิริยาหมดไป และในขณะเดียวกันดิแคเตรนต์ Ce^{4+} ก็ถูกเติมไปพอดีไม่มีมากเกินไปในสารละลาย

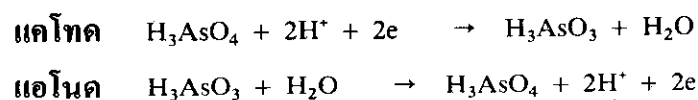
จากเคอร์ฟ e ในรูปที่ 5.8 คือ เมื่อเติมดิแคเตรนต์เกินจุดสมมูล และใช้ศักย์ไฟฟ้าเป็น 1.3 - 1.5 โวลต์ พบว่า Ce^{4+} ที่เติมลงมาจะถูกรีดิวซ์ให้กระแสแคโทดิกเกิดขึ้น กระแสนี้จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเติมดิแคเตรนต์เพิ่มขึ้นอีกเพราะเกิดปฏิกิริยา $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ทำให้ได้ดิเตรชันเคอร์ฟดังแสดงในรูปที่ 5.7 A

ข. ระบบของการติเตอร์ตที่มีสารตัวอย่าง สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับได้เพียงอย่างเดียว ตัวอย่างเช่น การติเตอร์ตไอโอดีนด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตสารละลายไอโอดีนสามารถให้กระแสแคโทดิก และแอนโนดิกที่ขั้วโพลาริไรซ์ทั้งสองได้ดังนี้



เมื่อทำการติเตอร์ตก่อนถึงจุดสมมูล จะได้ดิเตรชันเคอร์ฟเป็นรูประฆังคว่ำเช่นเดียวกับการติเตอร์ต Fe^{2+} ด้วย Ce^{4+} เช่นกัน เมื่อเติมดิแคเตรนต์เกินจุดสมมูลจะไม่มีกระแสเกิดขึ้น เพราะโซเดียมไทโอซัลเฟตไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันที่ผันกลับได้ ทำให้ได้เคอร์ฟดังแสดงในรูปที่ 5.7 B

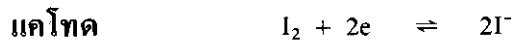
ค. ระบบของการติเตอร์ตที่มีดิแคเตรนต์สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้เพียงอย่างเดียว เช่น การติเตอร์ตสารละลาย As^{3+} ด้วย I_2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันของระบบ $As^{3+} - As^{5+}$ ที่อยู่ในรูปของ $H_3AsO_3 - H_3AsO_4$ จะเกิดได้ช้ามากที่ขั้ว (จึงเปรียบเสมือนเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้)



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วนี้สามารถเกิดได้เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าหลายสิบลีโวลต์และเกิดได้ช้ามาก ในกรณีที่ให้ศักย์ไฟฟ้าเพียง 0.1 โวลต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะน้อยมาก เนื่องจากเกิด Kinetic polarization เท่านั้น จึงไม่มีผลทำให้มีกระแสเกิดขึ้น

เมื่อเติมดิเตรนต์ไอโอไดน์ลงในสารละลาย H_3AsO_3 ยังไม่ถึงจุดสมมูล ในสารละลายจะประกอบด้วย H_3AsO_3 ที่เหลือและ H_3AsO_4 กับ I^- ที่เกิดขึ้น เนื่องจาก H_3AsO_4 และ H_3AsO_3 ไม่ให้กระแสและ I^- สามารถให้กระแสแอนอดิกเท่านั้น ดังนั้น การเติมไอโอไดน์เพื่อทำการดิเตรตแต่ยังไม่ถึงจุดสมมูลและวัดค่ากระแสแคโทดิกจึงมีค่ากระแสเท่ากับศูนย์ กราฟที่ได้จึงมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 5.7 (c) คือ ก่อนถึงจุดสมมูลกระแสที่วัดได้มีค่าเท่ากับศูนย์

เมื่อเติมดิเตรนต์เกินจุดสมมูล จะมีกระแสแคโทดิกเนื่องจากเกิดรีดักชันไอโอไดน์เกิดขึ้น ปริมาณกระแสจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณไอโอไดน์ที่เติมลงไป



นอกจากใช้วิธีไบแอมเปอโรเมตริกดิเตรชันกับปฏิกิริยาของการดิเตรตแบบรีดอกซ์แล้ว ยังสามารถนำวิธีการนี้มาประยุกต์ใช้กับการดิเตรตแบบตกตะกอนได้ด้วย ซึ่งปฏิกิริยาของการดิเตรตนั้นต้องเกี่ยวข้องกับตกตะกอนของเกลือเงิน เช่น การดิเตรตเงินไอออนด้วยสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ไอออน กระแสที่เกิดขึ้นจะแปรผันกับปริมาณความเข้มข้นของเงินไอออน ซึ่งให้กระแสที่ผันกลับที่ชั่วขณะ



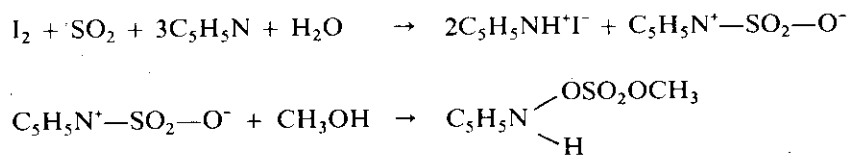
ก่อนทำการดิเตรตสารละลายจะมี Ag^+ อยู่ปริมาณมากทำให้กระแสแคโทดิกมีค่าสูง หลังจากเริ่มทำการดิเตรตปริมาณ Ag^+ ลดลงกระแสแคโทดิกก็จะลดลงด้วยและจะลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งเป็นศูนย์ที่จุดสมมูล

จะเห็นว่าวิธีไบแอมเปอโรเมตริกดิเตรชันได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ไอออนต่าง ๆ ไม่มากนัก มีการดิเตรตไม่กี่ระบบเท่านั้นที่สามารถทำการวิเคราะห์โดยวิธีนี้ ข้อมูลของการวิเคราะห์วิธีนี้ที่มีการพิมพ์เผยแพร่ส่วนใหญ่เป็นการดิเตรตที่เกี่ยวข้องกับไอโอไดน์ โบรมีน ดิเตเนียม และซีเรียม แต่พบว่าวิธีไบแอมเปอโรเมตริกดิเตรชันสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างต่าง ๆ ซึ่งเป็นเทคนิคและวิธีการที่สำคัญ และได้ประโยชน์มากที่สุด

การหาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างโดยวิธีไบแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน

การวิเคราะห์ทั่ว ๆ ไปที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย เราสนใจปริมาณของสารที่มีอยู่ในสารละลายของน้ำ ในทางตรงกันข้ามเราอาจสนใจ ปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในสารตัวอย่างก็ได้ เช่น ในสารประกอบอินทรีย์บางชนิดที่ไม่ต้องการให้มีน้ำปนอยู่เพราะอาจมีผลต่อปฏิกิริยา หรือในทางเภสัชกรรม เราสนใจปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในยา เพราะน้ำที่มีอยู่ในยาอาจมีผลต่อความคงตัวของยา และการออกฤทธิ์ของยา ดังนั้น ปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างจึงเป็นที่น่าสนใจเช่นกัน วิธีวิเคราะห์หาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างที่นิยมกันมากที่สุด คือ วิธีของคาร์ล ฟิชเชอร์ โดยใช้คาร์ลฟิชเชอร์ รีเอเจนต์ดิเทรตกับสารตัวอย่าง แล้วหาจุดยุติของการดิเทรต โดยวิธีที่เรียกว่า dead stop end point หรือไบแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ โดยใช้คาร์ลฟิชเชอร์รีเอเจนต์ และเทคนิคของไบแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน มีชื่อเรียกเฉพาะว่า Karl Fisher Electrometric titration method เครื่องมือที่ใช้ในการดิเทรตและวัดกระแส ซึ่งออกแบบเพื่อใช้ในการวิเคราะห์วิธีนี้โดยเฉพาะ มีชื่อเรียกว่า Fisher Titrimeter ซึ่งทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และใช้สารตัวอย่างเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

คาร์ลฟิชเชอร์ รีเอเจนต์ คือ สารผสมระหว่างไอโอดีนซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไพริดีน ในตัวทำละลายเมทานอลที่ปราศจากน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อนำคาร์ลฟิชเชอร์รีเอเจนต์มาดิเทรตกับน้ำ คือ



ปฏิกิริยาแรกเกิดขึ้นเนื่องจาก ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยไอโอดีน โดยใช้น้ำ 1 โมลต่อไอโอดีน และซัลเฟอร์ไดออกไซด์อย่างละ 1 โมล จากนั้น ไพริดีนซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแรกจะเกิดการรวมตัวกับเมทานอลได้ ไพริดีนเมทิลซัลเฟตสรุปได้ว่า ไอโอดีน 1 โมล จะทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำ 1 โมล

วิธีเตรียมคาร์ลฟิชเชอร์ รีเอเจนต์ สามารถทำได้ดังนี้ คือ ชั่งไอโอดีน 133 กรัม ละลายในไพริดีนที่บริสุทธิ์ปราศจากน้ำจำนวน 425 ลบ.ซม. ในขวดที่แห้ง และมีฝาปิด

เติมเมทานอล หรือ 2-methoxyethanol จำนวน 425 ลบ.ซม. ลงในขวดนี้ นำขวดที่มีสารผสมต่าง ๆ นี้แช่ในอ่างน้ำแข็งค่อย ๆ เติมซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ปราศจากน้ำทีละน้อย ๆ ลงไปผสมในขวดขณะแช่แข็งอยู่ จะได้ คาร์ลพิชเซอร์ รีเอเจนต์ตามต้องการ รีเอเจนต์นี้นอกจากเตรียมขึ้นใช้เองได้แล้ว ยังมีขายเป็นรีเอเจนต์เฉพาะทางการค้าสามารถหาซื้อมาใช้ได้เลย โดยทั่วไปอัตราส่วนของ ไอโอดีนต่อไพริดีนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ควรมีค่าเท่ากับ 1 : 10 : 3

วิธีการวิเคราะห์ เมื่อต้องการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง โดยวิธีไบแอมเปโรเมตริกดิเทรชัน โดยใช้ขั้วแพลตินัมขนาดเล็ก 2 ขั้ว จะมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

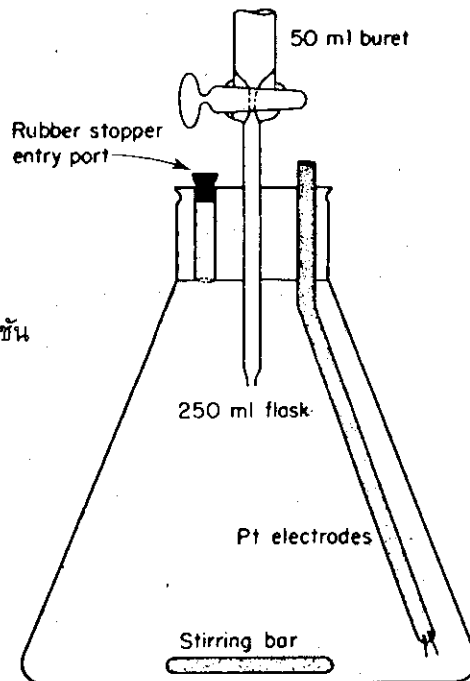
1. เตรียมสารละลายที่ต้องใช้ในการวิเคราะห์ดังนี้

ก. คาร์ลพิชเซอร์ รีเอเจนต์

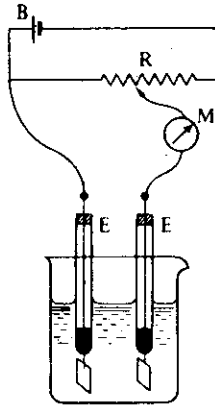
ข. เมทานอลที่บริสุทธิ์ปราศจากน้ำ

ค. น้ำกลั่นบริสุทธิ์เติมลงในเมทานอล โดยให้ทราบปริมาณแน่นอนเพื่อใช้เป็นสารละลายมาตรฐานของน้ำ

2. เตรียมเซลล์สำหรับการดิเทรตดังแสดงในรูปที่ 5.9 และต่อวงจรทางไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 5.10



รูปที่ 5.9 เซลล์สำหรับทำไบแอมเปโรเมตริกดิเทรชัน



รูปที่ 5.10 วงจรไฟฟ้าสำหรับทำไบแอมเปโรเมตริกดิเทรชัน

3. หามาตรฐานของคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ เพื่อให้ทราบว่คาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ 1 ลบ.ซม. สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำที่กรั้ม ทำโดยบีเปตเมทานอลที่บริสุทธิ์ ปราศจากน้ำจำนวน 25 ลบ.ซม. ใส่ลงในเซลล์ และเติมคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ลงไป 25 ลบ.ซม. (ใช้บีเปต) สารละลายควรเป็นสีน้ำตาลแดง ถ้าเป็นสีเหลืองให้เติมคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ลงไปอีกต่อเซลล์เข้ากับเครื่องวัดค่าไฟฟ้า

4. ปรับเครื่องวัดไฟฟ้าจนกระทั่งเข็มกัลวานอมิเตอร์ออกจากสเกล ดิเทรต สารละลายด้วยสารละลายมาตรฐานของน้ำในเมทานอล จนกระทั่งเห็นเข็มของกัลวานอมิเตอร์แกว่งอย่างรวดเร็วมาชี้ที่ศูนย์ การดิเทรตขั้นนี้เป็นขั้นตอนในการขจัดน้ำที่มีติดอยู่ที่ผิวของภาชนะและขั้ว ทำการดิเทรตแบบนี้ซ้ำ 2-3 ครั้ง จนได้ค่าคงที่

5. เติมสารละลายมาตรฐานของน้ำในเมทานอลลงในเซลล์อันเดิมจำนวน 25 ลบ.ซม. เติมคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ ให้มากเกินไปอีก (ให้ทราบปริมาณแน่นอน) ดิเทรตคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐานของน้ำอีกครั้ง จาก ปริมาณของคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ที่ใช้และปริมาณของสารละลายมาตรฐานของน้ำที่ใช้ ทั้งหมด (25 ลบ.ซม. + ปริมาตรที่อ่านได้จากบิวเรต) สามารถคำนวณหาไตเตอร์ของ คาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ได้ดังนี้

- สมมติให้สารละลายมาตรฐานของน้ำในเมทานอลมีน้ำอยู่ W กรัม ในสารละลายมาตรฐานของน้ำ 1 ลบ.ซม.

$$\text{Water factor (W)} = \frac{\text{grams of water weighed}}{\text{Volume of Standard water solution (cm}^3\text{)}} \dots\dots (5.2)$$

- ให้สารละลายมาตรฐานของน้ำที่ใช้ในการติเตรตเท่ากับ 3C ลบ.ซม.

∴ ปริมาตรทั้งหมดของสารละลายมาตรฐานของน้ำ = 25 + 3C ลบ.ซม. นั่นคือ ปริมาณของน้ำมาตรฐานทั้งหมดที่ใช้มีค่าเท่ากับ W (25 + 3C) กรัม

- ถ้าฟิชเซอร์รีเอเจนต์ที่เติมลงไปมีค่าเท่ากับ Y ลบ.ซม.

$$\therefore \text{ไตเตอร์ของฟิชเซอร์รีเอเจนต์} = \frac{W(25 + 3C)}{Y} \text{ กรัมของน้ำ/ลบ.ซม.}$$

จากการทดลองตามข้อ 3, 4 และ 5 เป็นการหามาตรฐานของคาร์ลฟิชเซอร์รีเอเจนต์

6. เมื่อต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่างให้ดำเนินวิธีทดลองแบบเดียวกัน แต่เปลี่ยนจากเติมสารละลายมาตรฐานของน้ำ 25 ลบ.ซม. ในข้อ 5 มาเติมสารละลายตัวอย่างแทน จากข้อมูลที่ได้ และค่าไตเตอร์ของฟิชเซอร์รีเอเจนต์จะทำให้คำนวณหาปริมาณของน้ำในสารตัวอย่างเป็นกรัมได้ดังนี้

- สมมติให้ใช้สารละลายมาตรฐานของน้ำติเตรตคาร์ลฟิชเซอร์รีเอเจนต์ที่มากเกินไปเท่ากับ V ลบ.ซม.

∴ ปริมาณของน้ำมาตรฐานที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับคาร์ลฟิชเซอร์รีเอเจนต์ที่มากเกินไป = $W \times V$ กรัมของน้ำ

ในเมื่อเติมคาร์ลฟิชเซอร์รีเอเจนต์ ให้มากเกินไป = Y ลบ.ซม. และคาร์ลฟิชเซอร์มีไตเตอร์ จากการทดลองข้อ 5 เท่ากับ = $\frac{W(25 + 3C)}{Y}$ กรัมของน้ำ/ลบ.ซม.

∴ ปริมาณคาร์ลฟิชเซอร์รีเอเจนต์ที่เติมลงไปจะสมมูลกับน้ำเท่ากับ

$$= \frac{W(25 + 3C) \times Y}{Y} \text{ กรัมของน้ำ}$$

$$= W(25 + 3C)$$

∴ ปริมาณของน้ำในสารตัวอย่าง

$$\begin{aligned} &= W(25 + 3C) - WV \quad \text{กรัมของน้ำ/ปริมาตรของสารตัวอย่าง} \\ &= W(25 + 3C - V) \quad \dots\dots (5.3) \end{aligned}$$

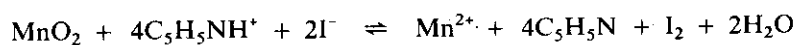
- เมื่อ W คือ จำนวนกรัมของน้ำที่อยู่ในสารละลายมาตรฐานของน้ำ 1 ลบ.ซม.
25 คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานของน้ำที่เติมลงในขวดคอน
หามาตรฐานของคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์
3C คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานของน้ำที่ใช้ในการติเตรตคอน
หามาตรฐานของคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์
V คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานของน้ำที่ใช้ในการติเตรตสาร
ตัวอย่างของน้ำ

สูตรที่ 5.3 สามารถใช้ได้เมื่อการติเตรตคอนทำการหามาตรฐานของคาร์ลฟีชเชอร์
รีเอเจนต์ และติเตรตสารตัวอย่างใช้ปริมาตรของคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ที่มากเกินไปเท่ากัน
(ในการทดลองนี้ใช้เท่ากับ Y ลบ.ซม.)

สารบวกรวณวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ

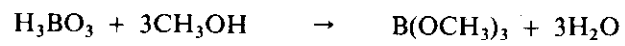
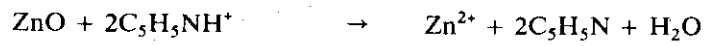
การวิเคราะห์หาปริมาณน้ำโดยใช้คาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ มีการบวกรวณจาก
สารต่าง ๆ ดังนี้

ก. สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น โครเมต (CrO_4^{2-}) ไดโครเมต ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) สาร
ประกอบของทองแดง หรือเหล็ก และออกไซด์ หรือเปอร์ออกไซด์ของโลหะสามารถเกิด
ปฏิกิริยากับคาร์ลฟีชเชอร์ รีเอเจนต์ได้ดังนี้



ข. สารที่เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น ไทโอซัลเฟต เกลือของดีบุก และซัลไฟด์
สามารถทำปฏิกิริยากับไอโอดีนในคาร์ลฟีชเชอร์รีเอเจนต์

ค. สารต่าง ๆ ที่ทำปฏิกิริยากับคาร์ลฟีชเชอร์แล้วให้ H_2O เช่น เหล็กออกไซด์
เกลือของกรด และ บอเรต



ง. เกลือของกรดอ่อนออกซี (Salt of weak Oxy-acids) เช่น NaHCO_3 สามารถเกิดปฏิกิริยากับไพรีดีนได้



แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. จงเปรียบเทียบวิธีการทำแอมเปโรเมตริกดิเทรชันกับการทำโพเทนชิโอเมตริกดิเทรชัน
2. สารละลาย 0.001 M Pb^{2+} สามารถถูกดิเทรตด้วยไดโครเมตไอออนที่ศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัวได้หรือไม่ (ทั้ง Pb^{2+} และ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ สามารถถูกรีดิวซ์ที่ขั้ว) ถ้าต้องการให้การละลายของตะกอน PbCr_2O_7 มีค่าไม่เกิน 0.75% เมื่อทำการดิเทรตไปได้ 60%
 $(K_{sp} \text{ PbCr}_2\text{O}_7 = 2 \times 10^{-16})$
3. สาร X, Y และ Z สามารถถูกรีดิวซ์ได้ที่ขั้วปรอทหยดและให้ศักย์ไฟฟ้าครึ่งคลื่นที่ -0.20 -1.20 และ -0.80 โวลต์ตามลำดับ K_{sp} ของ $\text{XZ} = 10^{-12}$ $\text{YZ} = 10^{-16}$ จงวาดดิเทรชันเคอร์ฟที่ได้จากการดิเทรต
 - a) สารละลาย X ด้วยสารละลาย Z ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.50 โวลต์
 - b) สารละลาย X ด้วยสารละลาย Z ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์
 - c) สารละลายผสมของ 0.0010 M ของ X กับ 0.0020 M ของ Y ด้วยสารละลาย Z ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.0 โวลต์
4. จงวาดลักษณะดิเทรชันเคอร์ฟ ที่ท่านคิดว่าจะเกิดขึ้นในการทำแอมเปโรเมตริกดิเทรชันด้วยขั้วปรอทหยดของสารต่อไปนี้
 - a) ดิเทรต SO_4^{2-} ด้วยสารละลายมาตรฐาน $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.2 โวลต์ (vs. SCE)
 - b) สารผสมของ Pb^{2+} และ Ba^{2+} ถูกดิเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานโครเมตที่ศักย์ไฟฟ้า -1.2 โวลต์
 $(K_{sp} \text{ BaCrO}_4 \sim 10^{-10}$ และ $K_{sp} \text{ PbCrO}_4 \sim 10^{-14})$
 - c) ดิเทรต Ni^{2+} ด้วยไดเมทิลไกลออกซิมที่ศักย์ไฟฟ้า -1.85 โวลต์
 (ไดเมทิลไกลออกซิมสามารถถูกรีดิวซ์ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.85 โวลต์)
5. ทองแดงไอออนสามารถตกตะกอนกับแอลฟา - เบนโซอินออกซิมในสารละลายแอมโมเนีย $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย 0.05 M NH_3 และ $0.1\text{ M NH}_4\text{Cl}$ ถูกรีดิวซ์เป็นขั้นได้ (stepwise) แล้วให้โพลารोगราฟิคว่ฟที่มี E_1 เท่ากับ -0.2 และ -0.5 โวลต์ (vs. SCE) ส่วนแอลฟาเบนโซอินออกซิมให้โพลารोगราฟิคว่ฟที่

มี $E_2 = -1.6$ โวลต์ (vs. SCE) จงทำนายลักษณะของดิเทรชันเคอร์ฟที่ได้เมื่อให้ ศักย์ไฟฟ้าแกเซลล์ -0.8 โวลต์ (vs. SCE) ในการทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน และ ถ้าเปลี่ยนศักย์ไฟฟ้าเป็น -1.7 โวลต์ ดิเทรชันเคอร์ฟมีลักษณะอย่างไร ถ้าในสารละลายมี Ni^{2+} และ Zn^{2+} ผสมอยู่ด้วยในการดิเทรตควรเลือกศักย์ไฟฟ้าเท่าใด

ตอบ ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.8 โวลต์มีลักษณะเป็นรูปตัว L

ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.7 โวลต์ มีลักษณะเป็นรูปตัว V

ศักย์ไฟฟ้าที่เลือกคือ -0.8 โวลต์

6. ข้อมูลข้างล่างนี้ได้จากการทำแอมเปอโรเมตริกดิเทรชันของ 50.0 ลบ.ชม. Fe^{2+} ด้วย 0.100 M Ce^{4+} ที่ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ Fe^{2+} ไวต่อขั้วเพียงอย่างเดียว



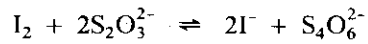
จงคำนวณหาความเข้มข้นของ Fe^{2+} ในสารตัวอย่างเริ่มต้น

ปริมาณของ Ce^{4+} (ลบ.ชม.)	กระแสแอโนดิก (μa)
0	29.2
0.5	23.4
1.0	17.8
1.5	12.2
2.0	6.5
2.5	1.5
3.0	0.7
3.5	0.5
4.0	0.3
5.0	-0.1

ตอบ 5.02×10^{-3} M.

7. ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากการทำไบแอมเปอโรเมตริกดิเทรชัน สารละลาย I_2 จำนวน 50.0 ลบ.ชม. ด้วย 0.112 M $Na_2S_2O_3$ จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีน

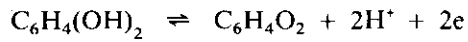
ในสารละลายตัวอย่างเริ่มต้น



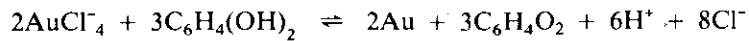
ปริมาณไทโอซัลเฟต ลบ.ชม.	กระแส μa
1.00	11.0
1.50	11.5
2.00	11.0
2.50	9.0
2.90	6.3
3.10	3.7
3.20	2.1
3.50	0.4
4.00	0.3
4.50	0.3
5.00	0.3
6.00	0.3

ตอบ $3.68 \times 10^{-3} \text{ M}$

8. แร่ทองคำถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีแอมเปอโรเมตริกดิเรชัน ด้วยการดิเรตกับไฮโดรควิโนน ดังนี้ นำสารตัวอย่างมา 100 กรัม ทำให้ละลายตัวด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น แล้วทำให้ระเหยจนแห้ง จากนั้นใช้กรดกัดทองละลายของแข็งแล้วต้มไล่กรดไนตริกด้วยการเติมกรดเกลือลงไปอีก จากนั้นเติม 1 F H_2SO_4 200 ลบ.ชม. ลงไปในสารละลายของทองคำทำให้ได้ $AuCl_4^-$ จากนั้นถ่ายสารละลายลงในดิเรชันเซลล์ โดยการใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ และขั้วคาโบลเมอรัมตัว แล้วให้ศักย์ไฟฟ้า +1.0 โวลต์ และทำการดิเรตที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ ด้วย 0.002500 F ของสารละลายไฮโดรควิโนนใน 1 F H_2SO_4 ปรากฏว่าได้กระแสจากการแพร่เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา



ในเมื่อมีปฏิกิริยาของการติเตลด ดังนี้



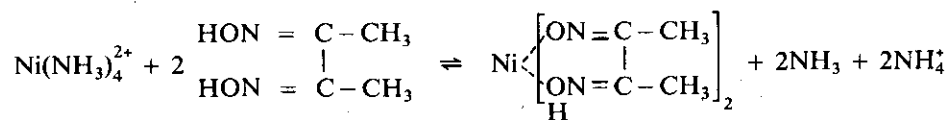
ข้อมูลที่ได้จากการติเตลด คือ

ปริมาณของสารละลายไอโคโรควิโนนที่เติม	กระแสจากการแพร่
ลบ.ชม.	μa
0	2.1
1.00	2.1
2.00	2.1
3.00	2.0
4.00	2.1
5.00	2.2
5.50	2.1
6.00	2.1
6.50	4.4
7.00	10.1
7.50	18.4
8.00	27.1
9.00	43.6
10.00	60.3

จงหาเปอร์เซ็นต์ของทองคำในสารตัวอย่างแร่ทองคำ

ตอบ $2.15 \times 10^{-3}\%$

9. นิกเกิลในตัวกลางแอมโมเนีย ถูกติเตลดด้วยสารละลายมาตรฐานไดเมทิลไกลออกซิม (dimethylglyoxime) ที่ละลายในเอทานอล ทำให้เกิดตะกอนขึ้นดังนี้



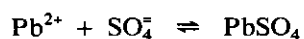
เมื่อนำสารละลายตัวอย่างนิกเกิลที่ประกอบด้วย NH_3 0.5 F และ NH_4Cl 0.1 F มาจำนวน 50.00 ลบ.ซม. ใส่ลงในโพลารोगราฟิเซลล์ แล้วปรับให้ขั้วปรอทหดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.85 โวลต์ เทียบกับขั้วคาโลเมลล์อิ่มตัว ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้ทั้งสารประกอบ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ และนิกเกิลไดเมทิลไกลออกซิมคอมเพลกซ์สามารถถูกรีดิวซ์ได้ เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานไดเมทิลไกลออกซิมที่เข้มข้น 0.1076 F ใน 96% เอทานอล ใส่ลงในไมโครบิวเรตแล้วทำการติเตรต จากนั้นอ่านค่ากระแสที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ หลังจากปฏิกิริยาการตกตะกอนถึงสมดุล ทำให้ได้ข้อมูลจากการติเตรตดังนี้

ปริมาณของไดเมทิลไกลออกซิม ลบ.ซม.	กระแสจากการแพร่ μa
0	18.30
1.00	13.96
2.00	9.66
3.00	5.52
3.20	4.58
3.40	3.64
3.80	2.01
3.90	1.64
4.00	1.50
4.10	2.82
4.20	3.56
4.30	6.44

จงสร้างติเตรชันแควอร์ฟและหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนิกเกิล

ตอบ 4.30×10^{-3} M

10. สมมติว่าท่านต้องการทำแอมเปอโรเมตริกติเตรชันสารละลายของ Pb^{2+} โดยการติเตรตกับ SO_4^{2-} ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



เมื่อนำสารละลาย Pb^{2+} ที่ประกอบด้วย 0.00500 F $Pb(NO_3)_2$ และ 1 F KNO_3 มา 50.00 ลบ.ซม. ตีเตรตกับ 0.500 F K_2SO_4 ใน 1 F KNO_3 ศักย์ไฟฟ้าของขั้วปรอทหยดที่ให้คือ -0.70 โวลต์ (vs. SCE) เมื่อใช้เวลาในการหยดของปรอทเท่ากับ 3.96 วินาที ต่อหยด และอัตราเร็วในการหยด 1.98 มิลลิกรัมต่อวินาที ถ้าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (D) ของ Pb^{2+} ใน 1 F KNO_3 มีค่าเท่ากับ 1.90×10^{-5} cm^2/sec และค่าผลคูณของการละลายของ $PbSO_4 = 1.6 \times 10^{-8}$ จงคำนวณหาค่ากระแสจากการแพร่ที่วัดได้ เป็นไมโครแอมแปร์ ณ จุดสมมูลของการตีเตรต

ตอบ 1.34 μa