

# Amperometric Titration

---

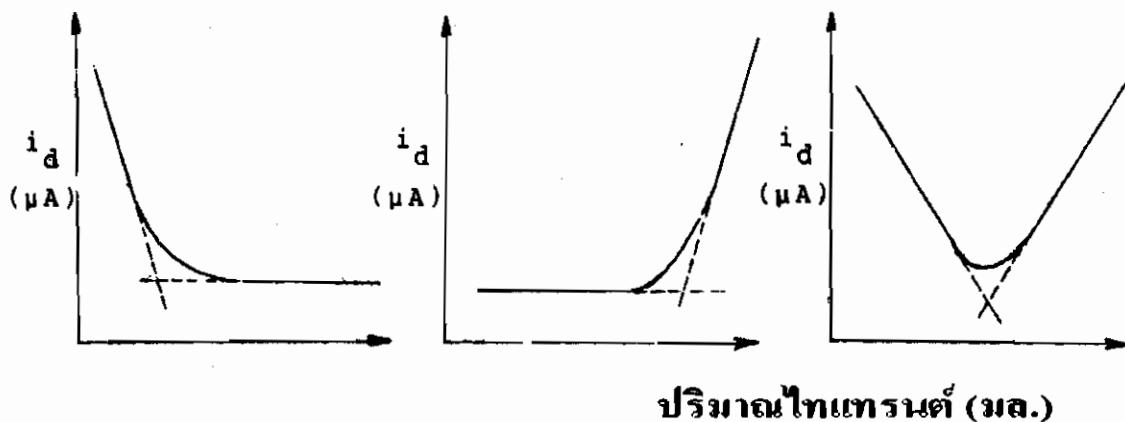
# บทที่ 10

## แอมเปอร์โรมิตริกไทเทรชัน

### Amperometric Titration

#### หลักการ(Principle)

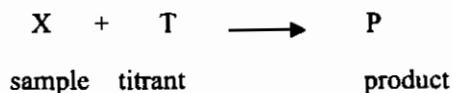
วิธีการแอมเปอร์โรมิตริกเป็นการใช้วิธีของโพลารอกราฟรวมกับวิธีการไทเทรต เพราะว่า  $i_d$  (diffusion current) เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของไออ่อนที่ไว (reactive ion) ดังนั้น เมื่อทำการไทเทรตสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณแล้ววัดค่า diffusion current โดยวิธีการของโพลารอกราฟ ทุกๆ ขณะที่เติมไทแทرنต์ลงไปปริมาณต่างๆ กันแล้วนำค่าต่างๆ ที่ได้มาสร้างเกอร์ฟของ การไทเทรต โดยวิธีแอมเปอร์โรมิตริกไทเทรชัน เกอร์ฟจะมีลักษณะอย่างไรขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารตัวอย่าง ไทแทرنต์และผลิตผลว่าเป็น active species หรือไม่ ดังรูปที่ 10.1



รูปที่ 10.1 แอมเปอร์โรมิตริกไทเทรชันเกอร์ฟ

- ก) สารตัวอย่าง active ไทแทرنต์ non-active
- ข) สารตัวอย่าง non-active ไทแทرنต์ active
- ค) สารตัวอย่างและไทแทرنต์ active ทั้งคู่

รูปที่ 10.1 เป็นเคอร์ฟที่ได้จากการพิจารณาเฉพาะสารตัวอย่างกับไทแทренท์เท่านั้น จริงๆ แล้วถ้าผลผลิตที่เกิดขึ้นเป็น active species คุณอาจจะให้รูปร่างลักษณะของเคอร์ฟแตกต่างออกไป ซึ่งจะมีได้ทั้งหมด 8 รูปแบบดังปฏิริยา



โอกาสที่จะเกิดเคอร์ฟลักษณะต่างๆ มีดังนี้

X = Active Species

O = Non-active Species

Type	X	T	P	Type	X	T	P
1	0	0	0	5	0	x	0
2	x	0	0	6	0	x	x
3	x	x	0	7	0	0	x
4	x	x	x	8	x	0	x

จุดบุศของการไททรต คือจุดที่เคอร์ฟมีการเปลี่ยนแปลงความชัน (slope) การหาจุดบุศทำได้โดยต้องเส้นตรงของเคอร์ฟก่อนและหลังจุดบุศให้มาตัดกัน (extrapolate) (ทำเช่นเดียวกับวิธีคอนคักโกรเมตريك) ในการไทแทรนต้องเติมไทแท-ren ลงในสารละลายทำให้ปริมาตรของสารละลายเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งทำให้การเปลี่ยนแปลงค่า diffusion current ไม่เป็นเส้นตรงเนื่องจากผลของการเจือจางของสารละลาย (dilution effect) ดังนั้นก่อนการสร้างไทแทรันเคอร์ฟจะต้องมีการหาค่า diffusion current ที่ถูกต้องโดยการแก้ไขปริมาตรเสียก่อน จากสมการ

$$i_{\text{corrected}} = i_{\text{observed}} \left( \frac{V + v}{V} \right)$$

V = ปริมาตรสารละลายเริ่มต้น

v = ปริมาตรของไทแท-ren ที่เติมลงไป

i<sub>corrected</sub> = ค่ากระแสที่ถูกต้อง

วิธีการของแอนเปอร์โรมetric ไทรเทรชันให้ผลลูกต้องกว่าวิธีการโพล่าโรกราฟิ เพราฯว่าวิธีนี้ไม่ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของแท่งแก้วกลวง (capillary tube) ที่ใช้หยอดproto และไม่ขึ้น กับซัพพอทดิงอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) อุณหภูมิจะไม่มีผลต่อการทดลอง ดังนั้นถ้า รักษาอุณหภูมิให้คงที่ ๆ อุณหภูมิใดอุณหภูมินี่ตลอดการทดลองก็จะให้ผลลูกต้องเช่นเดียวกัน วิธีการนี้สามารถใช้ได้กับสารละลายที่ไม่ reactive ในขณะที่วิธีของโพล่าโรกราฟิไม่สามารถใช้ได้ วิธีแอนเปอร์โรมetricสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า  $10^{-5}$  M และใช้ได้กับการ ไทรเทรตแบบตกละกอน แบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และแบบปฏิกิริยาเรียกออกซ์

## ค่าคงอย่างที่ 10.1

# การไฟเกรตตะกั่วด้วยไฮโคลเมตไอก้อน โดยวิธี แอมเปอร์โรมทริกไฟเกรชัน

## กฎปฏิที่เกี่ยวข้อง

เหมือนกับทฤษฎีของโพลาโรกราฟ และหลักการที่กล่าวมาในบทที่ 9

## จุดประสงค์ของการทดลอง

- เพื่อศึกษาเทคนิคของการทดลองโดยวิธีแอมเปอร์โรมทริก โดยใช้ขั้วprotothodium (Dropping Mercury Electrode)
- เพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายนะกั่ว ( $Pb^{2+}$ )

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องมือโพลาโรกราฟ
- โพลาโรกราฟิกเซลล์รวมทั้งขั้วprotothodium และขั้วอ้างอิง SCE พร้อมหัวสะพานไอก้อน
- ปีเปต ขนาด 10 มล. 2 อัน
- บีเวริต ขนาด 10 มล. 1 อัน
- ขวดคัปปริมาตร ขนาด 100 มล. 2 ใบ
- ก้านไม้ไครเรนพร้อมหัวเครื่องมือในการผ่านก้าชลงไปในสารละลายนะกั่ว

## สารละลายนะกั่วในการทดลอง

- สารละลายนะกั่ว  $K_2Cr_2O_7$  เข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 100 มล.
- 1.0 M HCl
- สารตัวอย่าง  $Pb(NO_3)_2$  (เข้มข้นประมาณ  $5 \times 10^{-2}$  M)
- สารละลายน้ำฟเฟอร์ที่ประกอบด้วยกรดอะซิติก 0.3 โมลาร์ และโซเดียมอะซิตेट 0.3 โมลาร์ในปริมาตรทั้งหมด 250 มิลลิลิตร

## วิธีการทดลอง

1. ปีเปตสารละลายน้ำข่องบ่าง  $Pb(NO_3)_2$  10 มล. ใส่ลงในโพลาร์โกราฟิกเซลล์เติม 15 มล. ของอะซิเตอบนไฟฟอร์
2. ปีดเซลล์ด้วยจากยางที่ช่องว่างสำหรับใส่ DME, บิวเร็ต และท่อน้ำก๊าซในไตรเจน
3. ก่อนที่จะใส่ DME ลงในสารละลายน้ำข่องปรับระดับของส่วนที่เก็บปะอหให้ได้พอดีกันที่จะทำให้ปะอหหดโดยใช้เวลา 3-5 วินาที ต่อหนึ่งหด แล้วจึงใส่ลงในสารละลายน้ำ
4. ผ่านก๊าซในไตรเจนลงในโพลาร์โกราฟิกเซลล์เป็นเวลา 2-5 นาทีหลังจากนั้นยกท่อน้ำก๊าซในไตรเจนให้อุ่นเพื่อสารละลายน้ำ เพื่อให้แน่ใจว่าบนผิวของสารละลายน้ำจะเป็นบริษักาศของไตรเจน
5. เปิดเครื่องทำโพลาร์โกรัมสำหรับสารละลายน้ำของ  $Pb^{2+}$  ในช่วงศักย์ไฟฟ้า +0.4 ถึง -1.2 โวลต์ ยังทึกระแทกที่อ่านได้ที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่า 0.0 และ -0.6 โวลต์
6. เติมสารละลายน้ำโดยรเมดจากบิวเร็ต 1 มล. แล้วผ่านก๊าซในไตรเจน 1-2 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนที่อาจเข้ามายากับสารละลายน้ำโดยรเมด
7. วัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่จุดที่มีศักย์ไฟฟ้า 0.0 และ -0.8 โวลต์ เช่นเดียวกับข้อ 5
8. ดำเนินการทดลองแบบนี้ต่อไปเรื่อยๆ โดยการเติมไทรแพรนต์โดยรเมด ครั้งละ 1 มล. จนได้ปริมาตร 10 มล. หรือจนกระทั่งกระแสที่อ่านได้ตกต่ำลง
9. ล้างโพลาร์โกราฟิกเซลล์และแห้งแก้วกลวงด้วยสารละลายน้ำ 1 M HCl จากนั้นล้างด้วยน้ำก๊าซเหลาฯ ครั้ง
10. ทำการทดลองซ้ำใหม่อีกครั้งแบบเดียวกันถ้ามีเวลาพอเพื่อความแน่นอนของผลการทดลอง

## การวิเคราะห์ข้อมูล

จากค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.0 และ -0.6 โวลต์ ให้เขียนกราฟระหว่างค่า  $i_{\text{g}}$  corrected กับปริมาตรของไทรแพรนต์ที่เติมลงไปในขณะที่วัดกระแสที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.0 และ -0.6 โวลต์ จากไทรแพรนท์สองให้หาจุดบุคคลและคำนวณความเข้มข้นของ  $Pb^{2+}$  ในสารละลายน้ำ จากการหาความเข้มข้นจากเควอร์ฟทั้งสองท่านคิดว่าเควอร์ฟของศักย์ไฟฟ้าได้ ( $0.0$  หรือ  $-0.6$  โวลต์) ให้คำตอบได้ถูกต้องกว่าเพราเหตุใด และท่านสามารถเลือกศักย์ไฟฟ้าอื่นๆ ในการไทรแพรนต์ได้อีกหรือไม่ เพราเหตุใด งอธิบาย

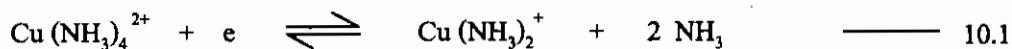
## บทที่ 10.2

### การไฟเกรตสารละลายน้ำของทองแดงด้วย

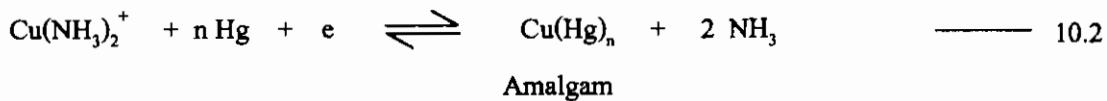
#### $\alpha$ - Benzoin Oxime

##### ทฤษฎีเกี่ยวข้อง

สารละลายน้ำของทองแดงในแอมโมเนียจะให้ Polarographic wave ได้ 2 ค่า ช่วงแรกคือช่วงของการเกิดปฏิกิริยา



##### ช่วงที่ 2 เกิดปฏิกิริยา



ศักย์ไฟฟ้าครึ่งลิ่นของปฏิกิริยาทั้งสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแอมโมเนีย ค่า  $E_{1/2}$  จะมีค่าเป็นลบมากเมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียมนิ่มค่าสูง

ทองแดงไออกอนสามารถทดสอบกับ  $\alpha$ -benzoin oxime ในสารละลายน้ำที่เป็นเบสได้ด้วยที่มีสีเขียวมะกอก

ตะกอนเป็นสารประกอบชิงช้อนที่มีความบริสุทธิ์มากทำให้แห้งได้ง่ายซึ่งสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ แต่มีปัญหาในการกรอง เพราะกรองได้ช้ามากดังนั้นวิธีการของแอมเปอร์โรมेटริกจึงใช้ประโยชน์ได้ดีกว่า เพราะไม่ต้องใช้เทคนิคของการกรอง เนื่องจาก  $\alpha$ -Benzoin oxime สามารถถูกดูดซึมน้ำได้ด้วย ดังนั้นไฟเกรตชันเคอร์ฟจึงมีลักษณะรูปร่างเป็นรูปตัววี (V) ถ้าเลือกศักย์ไฟฟ้าในขณะทำไฟเกรตชันที่เหมาะสม

## จุดประสงค์ของการทดลอง

- เพื่อศึกษาการใช้เทคนิคแอมเปอร์โรมетริกไทเทอร์ชันในการวิเคราะห์หาปริมาณ
- เพื่ohaปริมาณทองแดงโดยการไทเทรตด้วย  $\alpha$ -Benzoin oxime

## อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เหมือนกับการทดลองที่ 10.1

## สารละลายน้ำที่ใช้ในการทดลอง

- 1M HCl
- $\alpha$ -Benzoin oxime เข้มข้น 0.01 M (ละลายน้ำ 50% เอทานอล) จำนวน 100 มล.
- สารละลายน้ำฟเฟอร์ แอมโมเนีย – แอมโมเนียมไนเตรตเข้มข้นอย่างละ 0.3 มอล์
- สารละลายน้ำดูดซึมทองแดง ในเตรตเข้มข้น ประมาณ  $5 \times 10^{-3}$  M

## วิธีการทดลอง

- ปั๊บสารละลายน้ำดูดซึม 10 มล. ใส่ในโพลาโรกราฟิกเซลล์ เติม 10 มล. ของสารละลายน้ำฟเฟอร์ แอมโมเนีย
- ปั๊บโพลาโรกราฟิกเซลล์ด้วยจุกยางที่มีช่องว่างสำหรับใส่ DME, บิวเร็ต และห้องสำหรับกําชในไตรเจน
- ผ่านกําชในไตรเจนประมาณ 2-5 นาที เพื่อได้ออกซิเจนที่ละลายน้ำออก
- ปิดเครื่องทำโพลาโรแกรมโดยใช้ช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.00 ถึง -1.0 โวลต์ เมื่อเทียบกับ SCE
- วัดค่ากระแสไฟฟ้าต่างๆ เมื่อเติมไทเทรนต์  $\alpha$ -Benzoin oxime ครั้งละ 1 มล. บันทึกผลที่ได้ดังตารางทดลอง

ปริมาตรไทเทนต์ (มล.)	$i_d$ (-0.3 โวลต์)	$i_d$ (-0.65 โวลต์)	$i_d$ (-1.0 โวลต์)
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

6. ทำการไทเทรตโดยเติมไทเทนต์ครั้งละ 1 มล. จนกว่าทั้งได้ปริมาตรของไทเทนต์เป็น 10 มล. และในแต่ละครั้งที่เติมไทเทนต์ต้องผ่านก๊าซในไตรเจนอีก 1-2 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนที่อาจดิบมา跟ไทเทนต์

7. ล้างแท่งแก้วกลวงด้วย 1 M HCl แล้วตามด้วยน้ำก่อนลายๆ ครั้ง

8. ทำการทดลองข้ามใหม่ถ้ามีเวลาเพียงพอ

### การวิเคราะห์ข้อมูล

สร้างไทเทรชันเคอร์ฟระหว่างค่า  $i_d$  ที่วัดได้ที่ศักยไฟฟ้าแต่ละค่ากับปริมาตรของไทเทนต์ที่เติมลงไปบนกราฟโดยแยกแต่ละรูปออกจากกัน จากไทเทรชัน เคอร์ฟแต่ละรูปให้หาจุดยุติของการไทเทรต แล้วคำนวณหาความเข้มข้นของทองแดงในสารละลายน ผลที่ได้จากการทั้งหมด 3 รูปมีค่าเท่ากันหรือไม่ และปฏิกริยาเรติกชันที่เกิดที่ศักยไฟฟ้าทั้ง 3 ค่า (-0.3, -0.65, 1.0 โวลต์) เป็นอย่างไรของเชิงเส้น

## การทำแอมเปอร์โรมทริกไทยเทรชันโดยใช้

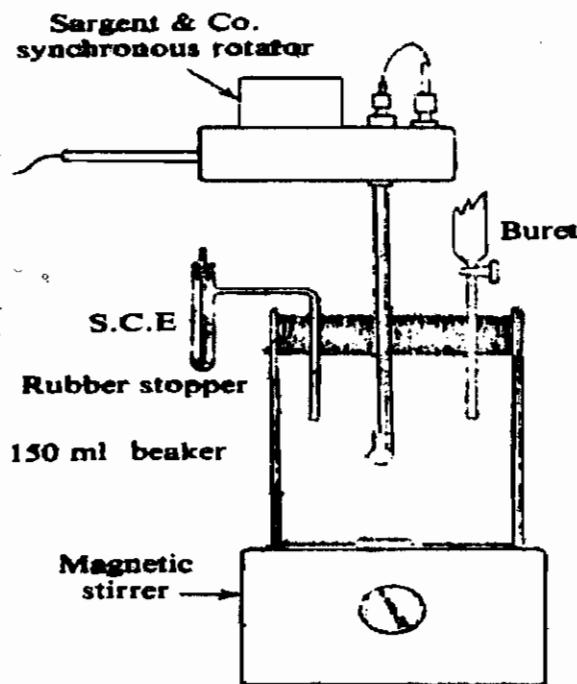
### ขั้วแพลตินัมหมุน (rotating platinum)

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ทฤษฎีทั่วๆ ไปเกี่ยวกับการไทยเทรดและไทยเทรชันเครอร์ฟเหมือนกับที่กล่าวมาในหลักการข้างต้น เหตุผลที่ต้องเลือกใช้ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้แทนขั้วprotothod เพราะว่าขั้วprotothodสามารถใช้ได้ดีกับไออกอนที่สามารถถูกรีดิวซ์ในช่วงสักปีไฟฟ้าเป็นลบ (-) ในกรณีที่สักปีไฟฟ้าเป็นบวกไม่สามารถใช้ขั้วprotothodได้ เพราะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของprotothod สำหรับขั้วแพลตินัมสามารถใช้ได้ดีถึงสักปีไฟฟ้า +1.1 โวลต์ ในกรณีใช้ขั้วแพลตินัมที่อยู่ในโซนปั๊มหมาห์ค่า diffusion current คงที่ได้ช้านานแต่ถ้าขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ที่ความเร็วที่คงที่จะทำให้เพิ่มความเร็วในการแพร่ให้ถึงสมดุลเร็วขึ้น จะทำให้ได้ค่า diffusion current ที่คงที่ได้รวดเร็ว ขั้วแพลตินัมที่ใช้ไม่สามารถให้ค่า diffusion current ที่ซ้ำๆ กันได้ในแต่ละวันที่ทำการทดลอง (reproducibility ไม่ดี) ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ขั้วแพลตินัมในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีโพลาโรกราฟี แต่สามารถนำมาใช้ได้ในวิธีการแอมเปอร์โรมทริก ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ให้กระแสได้มากกว่าขั้วprotothodถึง 20 เท่า ดังนั้นจึงสามารถใช้ได้กับสารละลายที่เชื้อจางมากๆ (มากกว่า  $10^{-4}$  M) เพื่อให้การทดลองได้ความแม่นยำ ระหว่างกระแสกับปริมาตรของไทยเทรนต์โดยให้มีการหมุนประมาณ 600 รอบต่อนาที ขั้วแพลตินัมที่หมุนได้ต้องมีขนาดเดียวกันคือไม่ใหญ่หรือเล็กไป远 หรือยิ่งขึ้นได้โดยใช้ลวดแพลตินัมสันๆ ติดไว้ที่ข้างหลอดแก้วซึ่งภายในบรรจุprotothodไว้เป็นตัวเชื่อมนำไฟฟ้าให้ครบวงจรระหว่างขั้วแพลตินัมกับเครื่องมือโพลาโรกราฟี หลอดแก้วถูกเชื่อมต่อไปกับเครื่องหมุนที่ควบคุมความเร็วในการหมุนได้ ลักษณะการต่อเครื่องมือเพื่อทำแอมเปอร์โรมทริกไทยเทรชันแสดงไว้ในรูปที่ 10.2

#### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาเทคนิคและวิธีการใช้ขั้วแพลตินัมหมุนในการทำแอมเปอร์โรมทริกไทยเทรชัน
2. หาความเข้มข้นของสารละลาย  $\text{Fe}^{2+}$



รูปที่ 10.2 แสดงการต่อเครื่องมือทำเอนเพอร์โรมetriก์ให้เทรชันโดยใช้ขั้วแพลตินัมหมุน

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องคนพรมแห้งคนแม่เหล็ก
- เครื่องมือโพลาโรกราฟี
- ขั้วแพลตินัมหมุนที่ต่อเข้ากับเครื่องหมุนที่ควบคุมความเร็วได้
- ขั้วอ้างอิง SCE
- บิกเกอร์ขนาด 150 มล. ที่มีจุกยางปิดและจุกยางมีช่องว่างสำหรับใส่ขั้วแพลตินัมหมุน SCE และบิวเร็ต ดังรูป 10.2
- ปีเปต ขนาด 20 มล. 2 อัน
- บิวเร็ต ขนาด 50 มล. 1 อัน
- จุกยางดูดสารละลาย 1 อัน

## สารละลายน้ำในการทดสอบ

- กรดซัลฟูริกเข้มข้น ( $H_2SO_4$  conc.)
- สารละลายน้ำตรารูนซีริกแอมโนเนียมซัลเฟต 0.1 M จำนวน 100 มล.
- สารละลายน้ำตัวอย่างเฟอร์รัสแอมโนเนียมซัลเฟตใน 1 M  $H_2SO_4$
- กรดไนโตริกเข้มข้น ( $HNO_3$ , conc)

## วิธีการทดสอบ

1. ล้างข้อวัสดุติดน้ำโดยบุ่มลงในกรดไนโตริกที่ร้อน และล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นข้าว SCE ต้องทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นเช่นกัน ใส่ข้อวัสดุสองลงในช่องของจุกยางที่จะนำไปใช้ปิดบีกเกอร์ที่ใส่สารละลายน้ำที่ต้องการวิเคราะห์
2. ปีเปตสารละลายน้ำตัวอย่าง  $Fe^{2+}$  20 มล. ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 150 มล. เจือจางสารละลายน้ำกลั่นจนกระหงเมื่อปิดปากบีกเกอร์แล้วข้อวัสดุสองถุงให้ระดับสารละลายน้ำดี แล้วเดิมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 10 มล.
3. วางบีกเกอร์ที่ใส่สารละลายน้ำลงบนเครื่องคน ปิดปากบีกเกอร์ด้วยจุกยางที่ใส่ข้อวัสดุไว้แล้ว ให้ข้อวัสดุสองถุงอยู่ใต้ระดับสารละลายน้ำดี
4. ต่อข้อวัสดุสองเข้ากับเครื่องมือโพลาโรกราฟ
5. ใส่บิวเร็ตลงในช่องว่างของจุกยาง โดยที่บิวเร็ตบรรจุสารละลายน้ำตรารูนซีริกซัลเฟต
6. เปิดเครื่องคนที่ต่อ กับข้อวัสดุติดน้ำโดยปรับความเร็วให้ข้อวัสดุน้ำหมุนได้ 600 รอบต่อนาที (ต่อเครื่องมือดังแสดงในรูป 10.2)
7. เปิดสวิตช์โพลาโรกราฟ แล้วหมุนปุ่มปรับศักย์ไฟฟ้าให้ได้ค่า +0.9 โวลต์ ปรับกัลวนอมิเตอร์ให้เข็มชี้ที่จุดต่ำสุด โดยปรับปุ่มด้วยค่ากระแสไฟฟ้า

8. ทำการ ไทเทรตโดยใช้ไทแทرنต์ครั้งละ 1 มล. คนสารละลายโดยใช้แท่งคน  
แม่เหล็กเมื่อสารละลายทำปฏิกิริยาดันเรียบร้อยแล้วให้ปิดเครื่องคน แล้วอ่านค่ากราฟไฟฟ้าที่  
ศักยไฟฟ้า +0.9 ทุกๆ ขณะที่ทำการ ไทเทรต บันทึกข้อมูล

9. จากข้อมูลให้สร้าง ไทเทรชันเคอร์ฟ จากนั้นคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย  
ตัวอย่าง  $\text{Fe}^{2+}$