

# *Coulometric Method*



# บทที่ 7

## วิธีวัดปริมาณไฟฟ้า

### Coulometric Method

#### หลักการ (Principle)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีคูลอมบ์ ใช้หลักที่ว่าปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (96,487 คูลอมบ์) ที่ผ่านลงไปโดยสารละลายจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันขึ้นที่ขั้ว โดยที่ปริมาณสารที่เกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับ 1 กรัมสมมูล การที่ผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเซลล์แล้วทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสสารที่สนใจวิเคราะห์หาปริมาณโดยตรงเรียกวิธีนี้ว่า primary coulometry ในกรณีที่ผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในเซลล์แล้วเกิดอิเล็กโทรลิซิสให้สารตัวหนึ่งที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารตัวที่สนใจทำให้วิเคราะห์หาปริมาณได้เรียกวิธีนี้ว่า secondary coulometry หรือ coulometric titration ในการวิเคราะห์สิ่งที่เป็นที่สุุดสำหรับวิธีนี้ก็คือการวัดปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองให้ได้ถูกต้อง ซึ่งทำได้โดยควบคุมให้กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในเซลล์คงที่ตลอดเวลาแล้วจับเวลาที่ใช้ในการผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในเซลล์ ปริมาณไฟฟ้าที่ใช้จะมีค่าเท่ากับกระแสไฟฟ้าคูณด้วยเวลา

$$Q = it \quad \text{—————} \quad 7.1$$

เมื่อทราบว่าปริมาณไฟฟ้า 96,487 คูลอมบ์ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สารจำนวน 1 กรัมสมมูล นั่นคือ .

$$\text{จำนวนกรัมสมมูล} = \frac{Q}{96,487} = \frac{it}{96,487} \quad \text{—————} \quad 7.2$$

$$\text{จำนวนกรัมสมมูล} = \frac{\text{น.น. สาร (กรัม)}}{\text{น้ำหนักสมมูล}} = \frac{N \times V}{1,000} \quad \text{—————} \quad 7.3$$

แทน (7.3) ลงใน (7.2)

$$\text{น.น.สาร (กรัม)} = \frac{i \times t \times \text{น้ำหนักสมมูล}}{96,487} \quad \text{--- 7.4}$$

ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างเป็นนอร์มอล

$$\frac{N \times V}{1,000} = \frac{i \times t}{96,487}$$

$$N = \frac{i \times t \times 1,000}{96,487 \times V} \quad \text{--- 7.5}$$

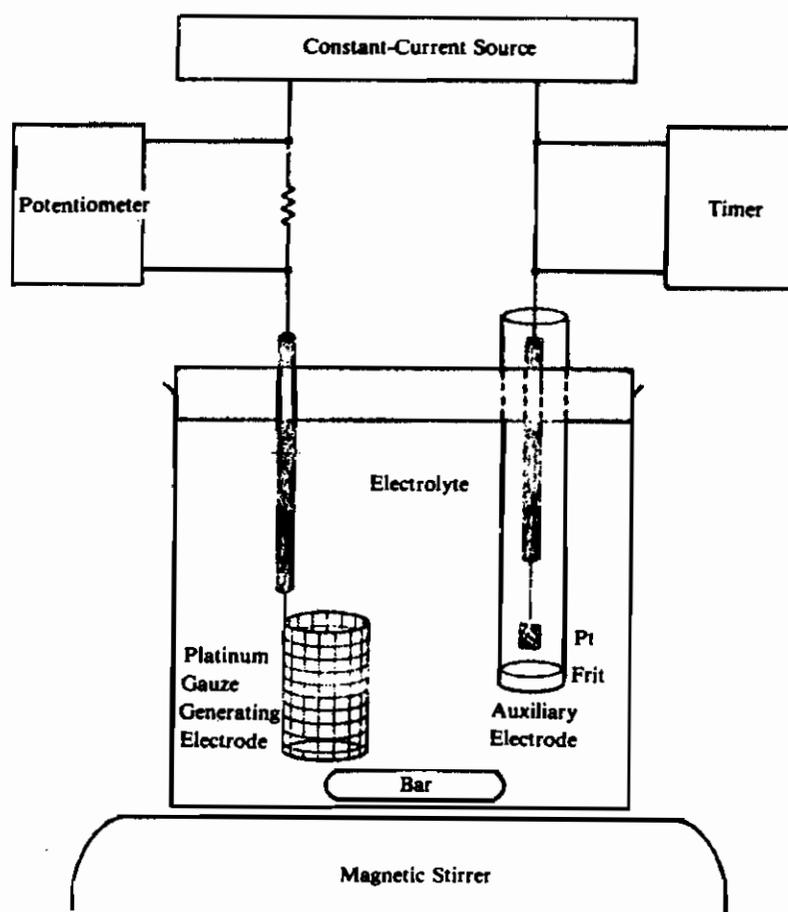
$i$  คือ กระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็นแอมแปร์ (ampere)

$t$  คือ เวลา มีหน่วยเป็นวินาที (second)

$Q$  คือ ปริมาณกระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (coulomb)

ในการทำ coulometric titration สามารถทำได้กับปฏิกิริยาทุกชนิดคือทั้งกรด-เบส การตกตะกอน การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ปฏิกิริยารีดอกซ์ และยังสามารถวิเคราะห์สารที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า  $1.0 \times 10^{-2} M$  ได้ นอกจากนี้วิธีคูลอมบ์ยังมีข้อดีเหนือกว่าวิธีอื่นๆ คือไม่จำเป็นต้องเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ใช้เป็นไทเทรนต์เพราะมันจะผลิตไทเทรนต์โดยอาศัยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วระหว่างสารที่ทำหน้าที่เป็น generating reagent กับขั้วใดขั้วหนึ่งของเซลล์ไฟฟ้า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าสารนั้นเป็นตัวออกซิไดส์หรือตัวรีดิวซ์ การใช้วิธีคูลอมบ์จึงทำให้สามารถไทเทรตปฏิกิริยาที่ต้องใช้ไทเทรนต์ที่ไม่อยู่ตัว (unstable) ได้เช่น  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$  และ  $Cu^+$  หรือสารที่ระเหิดได้เช่น  $Cl_2$ ,  $Br_2$  และ  $I_2$  เป็นต้น สารเหล่านี้เราไม่สามารถเตรียมขึ้นมาใช้เป็นไทเทรนต์โดยตรงได้ แต่อาศัยหลักของคูลอมบ์โดยเตรียมสารละลายที่สามารถ generate ให้ไอออนเหล่านี้ แล้วทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่ใส่ไว้ในเซลล์ด้วย เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าแล้วทำให้เกิดอิเล็กโทรลีสिसจะเกิดไทเทรนต์ที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณได้ทันทีถ้ามีการเติมอินดิเคเตอร์ลงไปในการละลายด้วย เราก็จะทราบได้ว่าไทเทรนต์ที่ถูก generate นั้น ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างพอดี จากนั้นให้หยุดปฏิกิริยาพร้อมกับจับเวลาที่ใช้ไปในการ generate ไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างนั้น จะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้ จากสมการที่ (7.4) หรือ (7.5)

เครื่องมือคูลอมบ์มิเตอร์ประกอบด้วย แบตเตอรี่ 45 โวลต์ แบบกระแสตรง มี variable resistor ที่สามารถปรับความต้านทานให้ได้กระแสตามต้องการ ขั้วที่ใช้คือแพลตินัม (Pt) ขั้วหนึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายโดยตรงซึ่งจะเป็นขั้วที่ generate ให้สารที่ต้องการ ส่วนอีกขั้วหนึ่งจุ่มอยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M KCl ซึ่งเชื่อมกับสารละลายในบีกเกอร์ ทาง sintered glass (ขั้วนี้จัดเป็น auxiliary electrode) เซลล์จะต้องต่อเข้ากับเครื่องวัดกระแส (ammeter) ขนาด 10 มิลลิแอมแปร์ ลักษณะของวงจรของเครื่องคูลอมบ์มิเตอร์แสดงไว้ในรูปที่ 7.1



รูปที่ 7.1 แผนภาพเครื่องคูลอมบ์มิเตอร์

ในการทำคูลอมบ์เมตริกไทเทรชัน ถ้ามีเครื่องมือที่ดีสามารถให้กระแสไฟฟ้าคงที่ได้ดี 100% (current efficiency 100%) และการจับเวลาสามารถทำได้แน่นอน พบว่าวิธีนี้ให้ผลถูกต้องสูงมาก

## การทดลองที่ 7.1

### การหาความเข้มข้นไอโอดีนไอโอดีนไอโอดีนโดยวิธีคูอมบ์

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์ ที่สามารถถูกไทเทรตกับไอโอดีนที่เป็นตัวออกซิไดส์ได้



สารละลายไอโอดีนที่เตรียมขึ้นโดยตรงจะมีคุณสมบัติที่ไม่เสถียร เพราะเป็นสารที่ระเหยได้ ดังนั้น ไอโอดีนที่จะนำมาทำปฏิกิริยากับไอโอดีนไอโอดีนสามารถนำมาจาก การ generate ให้ไอโอดีนที่ขั้วแอโนด ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันไอโอดีน



เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในเซลล์จันกระทั้งไอโอดีนทำปฏิกิริยากับไอโอดีนไอโอดีน ถ้าในสารละลาย เดิมอินดิเคเตอร์น้ำแป้งไว้ด้วยก็จะปรากฏสีน้ำเงินขึ้นทันที เพราะว่าไอโอดีนที่เกินจุดสมมูลเล็กน้อย จะเกิดคอมเพล็กซ์กับน้ำแป้งแสดงว่าถึงจุดยุติ เมื่อทราบกระแสไฟฟ้าและเวลาก็สามารถคำนวณหา ความเข้มข้นของไอโอดีนไอโอดีนได้

#### จุดประสงค์ของการทดลอง

1. ศึกษาเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีคูอมบ์
2. หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

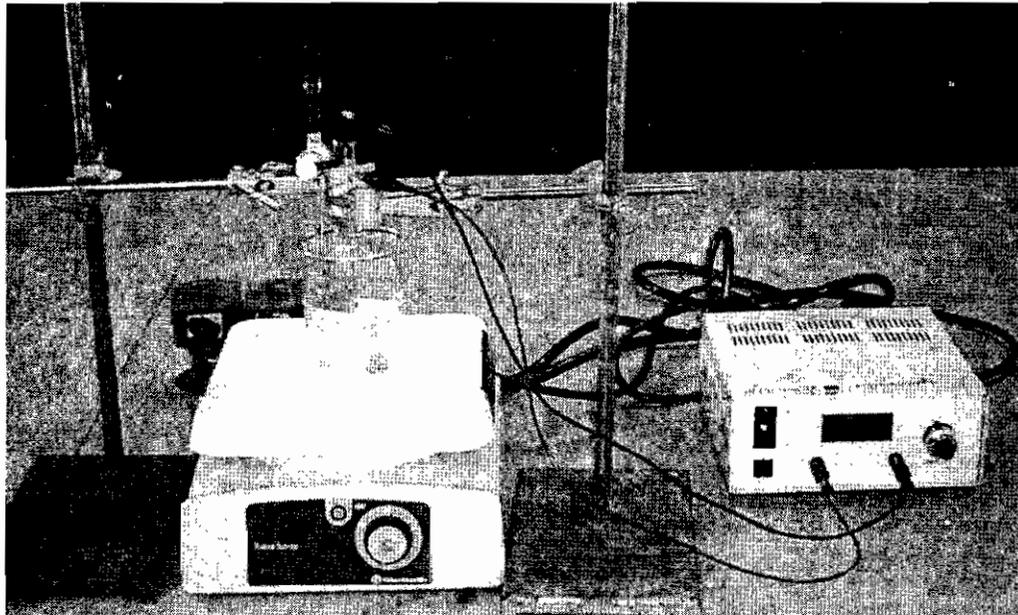
- ◆ เครื่องมือคูอมบ์มิเตอร์ พร้อมขั้วแพลตินัม 1 ชุด
- ◆ เครื่องคน พร้อมทั้งแท่งคนแม่เหล็ก
- ◆ ปิเปต ขนาด 5 มล. และ 10 มล. 2 อัน
- ◆ บีกเกอร์ ขนาด 250 มล. 3 ใบ
- ◆ นาฬิกาจับเวลา 1 เครื่อง

### สารละลายที่ต้องใช้

- ◇ M KCl สำหรับใช้ใน auxiliary electrode
- ◇ 0.1 M KI (ชั่ง KI หนัก 4.15 กรัม ทำให้เป็นสารละลายมีปริมาตร 250 มล.)
- ◇ น้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์
- ◇ สารละลายตัวอย่าง  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

### วิธีทดลอง

1. ตวงสารละลาย 0.1 M KI จำนวน 100 มล. ใส่ในบีกเกอร์ ขนาด 250 มล.
2. เติมน้ำแข็ง 2.00 มล. ลงในบีกเกอร์ ข้อ (1)
3. ปิเปิด สารละลายตัวอย่างโซเดียมไธโอซัลเฟต 2.00 มล. ใส่ในบีกเกอร์ ข้อ (1)
4. ถ้างัวทั้งสองด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด และเติม 0.1 M KCl ลงใน auxiliary electrode จนท่วมแผ่นแพลตินัม



รูปแสดงการต่อเครื่องมือ

5 ใส่แท่งคนแม่เหล็กลงในบีกเกอร์ และวางบนเครื่องคน (ขณะเกิดปฏิกิริยาและจับเวลาอยู่ ต้องคนสารละลายตลอดเวลา)

6 จุ่มขั้วทั้งสองลงในสารละลายตัวอย่าง

7 ต่อขั้วทั้งสองให้ครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 7.1

8 เปิดสวิตช์พร้อมเริ่มจับเวลา แล้วปรับให้กระแสไฟฟ้าอ่านได้ 8 มิลลิแอมป์อย่างรวดเร็ว ถ้ากระแสที่อ่านได้ไม่นิ่ง มีการแกว่ง ให้อ่านค่ากระแสทุกๆ 30 วินาที แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย จะได้ค่ากระแสที่นำไปใช้คำนวณ

9 ปิดสวิตช์ เมื่อเห็นสารละลายเป็นสีน้ำเงิน และบันทึกเวลาที่ใช้ในการทดลอง

10 ทำการทดลองใหม่อีกครั้ง โดยเติมสารละลายตัวอย่างโซเดียมไซโอซัลเฟตลงไปอีก 2.00 มล. พร้อมทั้งจับเวลาโดยไม่ต้องปรับปุ่มความต้านทานอีก ให้ทำการทดลอง 10 ครั้ง

11 จากข้อมูลที่ได้คำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไซโอซัลเฟต

### ตัวอย่างผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ (ยกตัวอย่างการคำนวณเพียง 2 ครั้ง)

1. เวลาที่ใช้ในการไทเทรต ครั้งที่ 1 เท่ากับ 6 นาที 32 วินาที

2. เวลาที่ใช้ในการไทเทรต ครั้งที่ 2 เท่ากับ 6 นาที 28 วินาที

#### คำนวณความเข้มข้นไซโอซัลเฟต ครั้งที่ 1

$$\begin{aligned}
 t &= (6 \times 60) + 32 = 392 \text{ วินาที} \\
 i &= 8 \times 10^{-3} \text{ แอมแปร์} \\
 \frac{N \times V}{1,000} &= \frac{i \times t}{96,487} \quad (V = 2.00 \text{ มล.}) \\
 \frac{N \times 2.00}{1,000} &= \frac{8 \times 10^{-3} \times 392}{96,487} \\
 N &= \frac{8 \times 392}{96,487 \times 2} = 0.01625
 \end{aligned}$$

คำนวณความเข้มข้นไฮโอซัลเฟต ครั้งที่ 2

$$\begin{aligned}
 t &= (6 \times 60) + 28 = 388 \text{ วินาที} \\
 I &= 8 \times 10^{-3} \text{ แอมแปร์} \\
 \frac{N \times V}{1,000} &= \frac{8 \times 10^{-3} \times 388}{96,487} \\
 N &= 0.01608
 \end{aligned}$$

ทำการคำนวณจนครบ 10 ค่า

$$\text{ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{0.01625 + 0.01608 + \dots (10 \text{ ค่า})}{10}$$

$$\text{ได้ค่าเฉลี่ย} = \bar{X}$$

คำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.)

รายงานความเข้มข้นของ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  เป็นค่า  $\bar{X} \pm \text{S.D.}$

$$\text{และคำนวณหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (\%RSD)} = \frac{\text{SD}}{\bar{X}} \times 100\%$$

## การทดลองที่ 7.2

### การหาความเข้มข้นของสารละลายเหล็ก

#### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สารละลายของ  $\text{Fe}^{2+}$  สามารถถูกไทเทรตได้ด้วยสารละลาย  $\text{Ce}^{4+}$



สำหรับ  $\text{Ce}^{4+}$  สามารถทำให้เกิดขึ้นภายในเซลล์ได้โดยทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $\text{Ce}^{3+}$  ขึ้นที่ขั้วแอโนด



สำหรับทฤษฎีที่เกี่ยวกับวิธีลอมบ์เหมือนกับที่กล่าวมาข้างต้น

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 7.1

#### สารละลายที่ใช้ในการทดลอง

- สารละลาย  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ที่อิ่มตัว
- 2.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- สารละลายตัวอย่าง iron (II) ammonium sulphate
- 1.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ใสใน auxiliary electrode
- อินดิเคเตอร์เฟอร์โรอิน (Ferrom)

### วิธีทดลอง

1. ตวงสารละลายอิมิตัวของ  $Ce^{IV}$  มา 50 มล. ใส่ลงในปิเกตอร์ ขนาด 250 มล.
2. เติม 2.5 M  $H_2SO_4$  2.0 มล.
3. ใสเปตสารละลายตัวอย่าง iron (II) ammonium sulphate solution มา 2.00 มล. และเติม 2 หยด ของอินดิเคเตอร์เฟอร์โรอิน
4. ดำเนินวิธีการทดลองแบบเดียวกับที่ทดลองที่ 7.1 แต่ปรับกระแสให้เป็น 20 มิลลิแอมแปร์
5. จับเวลาจนกระทั่งสีของอินดิเคเตอร์เปลี่ยนจากสีแดงเป็นน้ำเงิน
6. คำนวณความเข้มข้นของสารละลาย iron (II) ammonium sulphate เป็นนอร์มอล

### การทดลองที่ 7.3

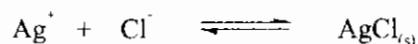
## การหาปริมาณคลอไรด์ในสารตัวอย่างโดยวิธี กลอมเมตริกไทเทรชัน

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าที่คงที่ลงไปในอิเล็กโทรไลติกเซลล์ที่มีขั้วเงินเป็นแอโนดขั้วเงินจะถูกออกซิไดส์เป็นเงินไอออน



เมื่อ  $\text{Ag}^+$  ถูกเงินเนอเรตในสารที่มีคลอไรด์ไอออน เงินไอออนจะทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออนเกิดเป็นตะกอนเงินคลอไรด์



ปริมาณของคลอไรด์ไอออนในสารละลายจะสัมพันธ์กับปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  ที่ถูกเงินเนอเรตออกมาจากขั้วปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  จะถูกเงินเนอเรตได้เท่าไรขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ใช้ ซึ่งปริมาณไฟฟ้า 1 ฟาราเดย์ (96,487 คูลอมบ์) สามารถทำให้  $\text{Ag}^+$  ถูกเงินเนอเรตได้ 1 กรัมสมมูล ถ้าสามารถควบคุมกระแสไฟฟ้าที่ใช้ให้คงที่และจับเวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดอิเล็กโทรลิซิสได้ถูกต้องแล้วก็สามารถหาปริมาณของ  $\text{Ag}^+$  ที่ถูกเงินเนอเรตและทำปฏิกิริยาพอดีกับคลอไรด์ไอออนได้

โดยการใช้เครื่องมือ Digital Chloridometer (SEARLE Buchler Instruments) จะสามารถหาจุดยุติของ  $\text{Ag}^+$  ที่ถูกเงินเนอเรตและทำปฏิกิริยาพอดีกับ  $\text{Cl}^-$  ได้ หลังจากทีคลอไรด์ถูกทำปฏิกิริยาหมดขั้วเงินก็จะหยุดเงินเนอเรตให้  $\text{Ag}^+$  (เครื่องหยุดทำงาน) ค่าที่อ่านได้จากมิเตอร์ของเครื่องจะแสดงเป็นปริมาณของคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลายในหน่วยของ "mcq/l" เมื่อทำการเตรียมสารละลายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์ ตามคู่มือของเครื่องโดยเฉพาะคือ ภายในอิเล็กโทรไลติกเซลล์แต่ละอันจะต้องประกอบด้วย สารละลายผสมของกรด  $\text{HNO}_3 + \text{HOAc}$  จำนวน 5 มล. สารละลายเจลาติน 0.62% 5 หยด และสารละลายคลอไรด์ไอออน 100  $\mu\text{l}$  เมื่อใช้ HI range แต่ถ้าใช้ LO range ต้องใช้สารละลายคลอไรด์ไอออน 10  $\mu\text{l}$  ถ้าต้องการใช้ขนาดของสารละลายคลอไรด์ไอออนเป็นขนาดอื่น สามารถแก้ค่าที่อ่านได้ให้เป็นค่า "mcq/l" โดยใช้สูตร

$$C = \text{Reading} \frac{(S^*)}{\text{Sample Size}} \quad \text{————— (1)}$$

C = ความเข้มข้นที่ถูกต้อง (meq/l)

Reading = ค่าที่ปรากฏบนมิเตอร์ของเครื่อง (meq/l)

S\* = แฟกเตอร์ในการเปลี่ยนค่า

S\* = 0.1 เมื่อใช้ HI range

S\* = 0.01 เมื่อใช้ LO range

Sample size = ปริมาตรของสารละลายคลอไรด์ไอออนที่ใช้ (มล.)

### จุดประสงค์ของการทดลอง

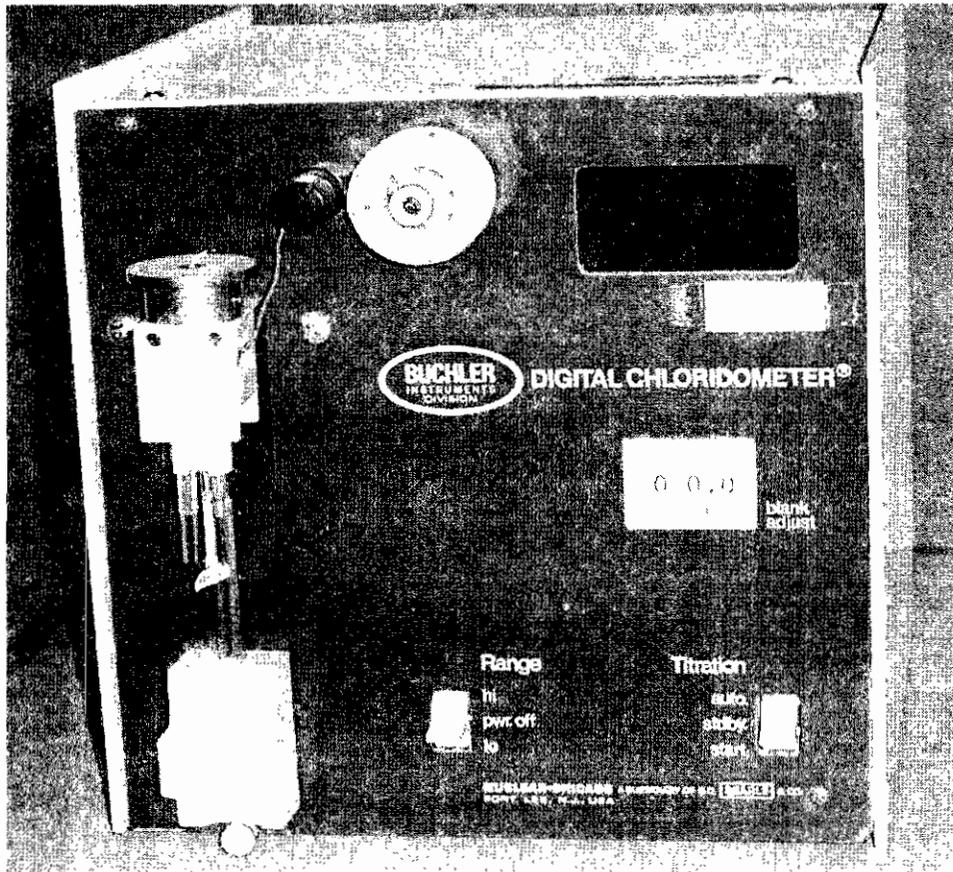
1. หาปริมาณคลอไรด์ในสารตัวอย่างที่มีคลอไรด์ เช่น ผงเกลือแร่ น้ำเกลือแร่ น้ำปลา และอื่น ๆ โดยวิธีคูลอมบ์เมตริกไทเทรชัน

### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่อง digital Chloridometer SEARLE Buchler Instruments ดังแสดงในรูปที่ 7.2
2. vial
3. ปิเปต
4. ขวดวัดปริมาตรขนาด 10, 50, 250 และ 1000 มล.

### สารเคมีที่ต้องใช้

1. concentrated HNO<sub>3</sub>
2. concentrated acetic acid
3. NaCl
4. เจลาติน
5. สารตัวอย่าง ผงเกลือแร่ หรืออื่น ๆ



รูปที่ 7.2 เครื่อง digital Chloridometer SFARLE Buchler Instruments

### วิธีทดลอง

1. เตรียมสารละลายผสมของกรดไนตริกและกรดอะซิติก โดยตวงน้ำกลั่นประมาณ 180 มล. ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มล. และไปเติมกรดไนตริกเข้มข้น 1.3 มล. ใส่ลงไปให้เข้ากัน จากนั้นไปเติมกรดอะซิติกเข้มข้น จำนวน 20.0 มล. ใส่ลงไปอีก เขย่าให้เข้ากันแล้วจึงอาจให้พอดีสีดัดยน้ำกลั่น

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ 1000 ppm จำนวน 1000 มล. โดยชั่ง NaCl ที่อบแห้งแล้วมา 1.642 กรัม นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นจนละลายหมด ถ่ายสารละลายลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มล. แล้วจึงจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนพอดีสีด

3. เตรียมสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ไอออน 100 ppm จำนวน 250 มล. โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ 1000 ppm จำนวน 25.0 มล. ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 มล. แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

4. เตรียมสารละลายเจลาติน 0.62 % (w/v) 100 มล. โดยชั่งเจลาตินซึ่งประกอบด้วยเจลาติน : ไธมอลบลู : ไธมอล = 60 : 1:1 จำนวน 0.62 กรัม นำไปละลายด้วยน้ำร้อนจนละลายหมด (ใช้ประมาณ 80 - 90 มล.) ตั้งสารละลายทิ้งไว้ให้เย็นเท่าอุณหภูมิห้อง ถ่ายสารละลายที่เย็นลงในขวดวัดปริมาตร 100 มล. และเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

5. เตรียมสารละลายตัวอย่างคลอไรด์จำนวน 50 มล. ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของแข็งให้ชั่งมา 0.1 - 0.3 กรัม อย่างละเอียดย ละลายด้วยน้ำกลั่นจำนวนเล็กน้อยจนละลายหมด ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. และเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวให้ปิเปตสารตัวอย่างนั้นจำนวน 5.0 มล. ถ่ายลงสู่ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มล. และเจือจางสารละลายด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด

6. เตรียมสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ไอออนที่มีความเข้มข้นต่างๆ กัน โดยปิเปตสารละลายมาตรฐานของคลอไรด์ 100 ppm ที่เตรียมไว้ในข้อ 3. ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มล. จำนวน 8 ใบ โดยมีปริมาณต่าง ๆ กันดังนี้ คือ 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70 และ 90 ppm ตามลำดับ

7. เตรียมสารละลายผสมของสารละลายเกลือแร่และสารละลายมาตรฐานคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยปิเปตสารละลายตัวอย่างเกลือแร่ที่เตรียมไว้ในข้อ 5 ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มล. จำนวน 6 ใบ ในปริมาณที่เท่ากัน คือ 3 มล. ตามด้วยสารละลายมาตรฐานคลอไรด์เข้มข้น 100 ppm จำนวนต่างๆ กัน คือ 0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 และ 20.0 มล. ตามลำดับ เขย่าสารละลายให้เข้ากันและเจือจางสารละลายเหล่านี้ด้วยน้ำกลั่นจนถึงขีด สารละลายทั้ง 6 ขวด จะมีปริมาณคลอไรด์ต่าง ๆ กันดังนี้คือ  $x$ ,  $x + 10$ ,  $x + 20$ ,  $x + 40$ ,  $x + 60$  และ  $x + 80$  ppm ตามลำดับ เมื่อ  $x$  หมายถึงความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลายตัวอย่างเกลือแร่ปริมาตร 25 มล.

8. เตรียม vial ที่แห้งและสะอาด 10 ใบ พร้อมทั้งปิเปตสารละลายกรดที่เตรียมไว้ในข้อ 1 ลงไป 5 มล. ตามด้วยสารละลาย 0.62% เจลาติน 5 หยด เขย่าสารละลายให้เข้ากัน

9. เตรียม vial ที่แห้งและสะอาดอีก 9 ใบ พร้อมทั้งปิเปตสารละลายผสมของกรดลง  
ไป 5 มล. ตามด้วย 5 หยดของสารละลาย 0.62% เจลาติน และ 1 มล. ของสารละลายแต่ละขวดที่เตรียม  
ไว้ในข้อ 6. ลงไปใน vial แต่ละใบ ส่วน vial ใบสุดท้ายให้ปิเปต 1 มล. ของสารละลายตัวอย่างเกลือแร่  
ลงไป เขย่าสารละลายทุก vial ให้เข้ากัน

10. เตรียม vial ที่แห้งและสะอาดอีก 10 ใบ พร้อมทั้งปิเปตสารละลายผสมของกรดลง  
ไป 5 มล. ตามด้วย 5 หยดของสารละลาย 0.62% เจลาติน และ 1 มล. ของสารละลาย แต่ละขวดที่เตรียม  
ไว้ในข้อ 7. ลงไปใน vial แต่ละใบเรียงตามลำดับ เขย่าสารละลายให้เข้ากัน

11. เตรียม vial ที่สะอาดและแห้งมาอีก 8 ใบ พร้อมทั้งปิเปตสารละลายผสมของกรด  
ลงไป 5 มล. ตามด้วย 5 หยดของสารละลาย 0.62% เจลาติน และ 1 มล. ของสารละลายตัวอย่างเกลือ  
แร่ลงไป ใน vial แต่ละใบเขย่าสารละลายให้เข้ากัน

12. เบิกยาคัดขั้วจากเจ้าหน้าที่ นำมาตัดขั้วทั้ง 4 ของเครื่อง digital chloridometer  
(SEARLE) ให้สะอาดปราศจากออกไซด์ ล้างขั้วพร้อมแท่งคนให้สะอาดและซับให้แห้ง ก่อนทำการ  
ทดลองเสียบปลั๊กเครื่องมือพร้อมปรับปุ่ม Range ไปที่ "HI" ปุ่ม Titration ไปที่ standby และปรับตัว  
เลขตรง blank adjust ไปที่ 00.00 คูรูปที่ 7.2 ประกอบ

13. นำ vial ใบที่หนึ่งที่บรรจุสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 8 มาวางลงบนที่ตั้ง vial ของ  
เครื่อง ค่อย ๆ เลื่อนที่ตั้ง vial ขึ้นไปจนกระทั่งขั้วทั้ง 4 พร้อมทั้งคนจุ่มอยู่ในสารละลาย ใช้นิ้วมือกด  
ปุ่ม Titration ไปที่ start นาน 10 วินาที ที่คนจะเริ่มคนสารละลาย เอานิ้วมือออก ตัวเลขจะเริ่ม  
ปรากฏบนจอของเครื่อง รอจนกระทั่งตัวเลขที่ปรากฏคงที่ บันทึกค่าที่ได้ เลื่อนที่ตั้ง vial ลงพร้อม  
ทั้งล้างขั้วทั้ง 4 และที่คนให้สะอาดและซับให้แห้ง ทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกันกับสารละลายที่  
เหลือใน vial อีก 8 ใบ

14. ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 13 กับสารละลายใน vial ที่เตรียมไว้ในข้อ 9, 10  
และ 11 ตามลำดับ บันทึกผลการทดลองที่ได้ทั้งหมด

## การวิเคราะห์ข้อมูล

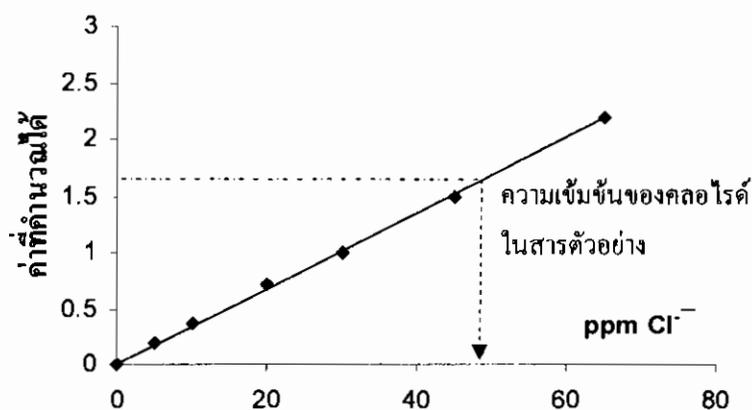
1. หาค่าเฉลี่ยของข้อมูลที่วัดได้ของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 8 ( $\bar{X}$ ) (ข้อมูลที่นำมาใช้ให้เฉพาะค่าที่ 3-10 ส่วนค่าที่ 1 และ 2 ให้ตัดทิ้งไป) ดังสมการ

$$\bar{X} = \frac{X_3 + X_4 + \dots + X_{10}}{8}$$

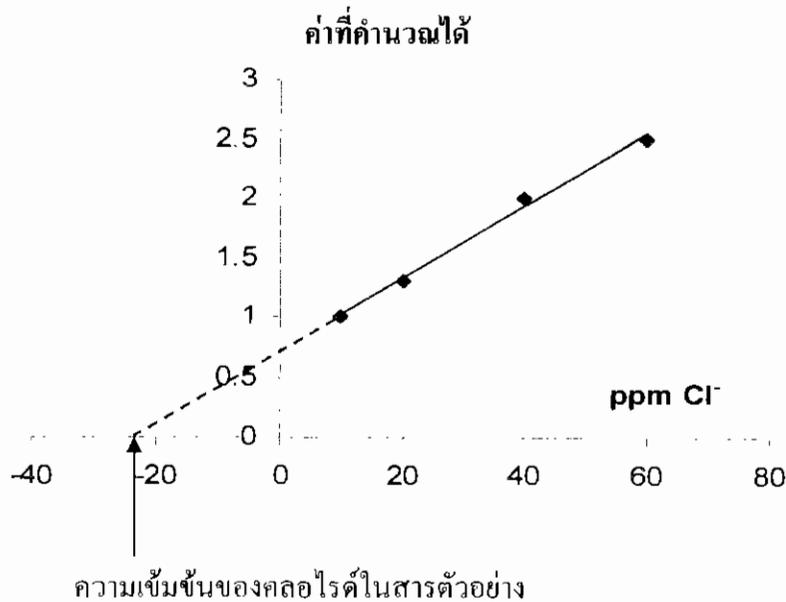
2. หาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $s_{bl}$ ) ของสารละลายที่วัดได้จากข้อ 8 จากสมการ

$$s_{bl} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad \text{เมื่อ } N = 8$$

3. หักค่าที่วัดได้ของข้อมูลของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 9 ด้วยค่า  $\bar{X}$  ที่คำนวณได้ในข้อ 1 คำนวณหาปริมาณคลอไรด์ที่ถูกต้อง โดยใช้สูตรในสมการที่ (1) นำข้อมูลที่ได้ออกไปสร้างกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่คำนวณได้ (แกน Y) กับค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนในแต่ละ vial (แกน X) ควรจะได้กราฟเส้นตรง (ให้ใช้วิธีการ Fitting the least squares line ในการลากเส้นตรง) จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้ของสารละลายตัวอย่างมาเทียบหาความเข้มข้นจากกราฟเส้นตรงที่สร้างได้ดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



4. หักค่าที่วัดได้ของข้อมูลของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 10 ด้วยค่า  $\bar{X}$  ที่คำนวณได้ในข้อ 1 จำนวนหาปริมาณคลอไรด์ที่ถูกต้อง โดยใช้สูตรในสมการที่ (1) นำข้อมูลที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่คำนวณได้ (แกน Y) กับค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมาตรฐานในแต่ละ vial (แกน X) จะได้กราฟเส้นตรงดังรูป จากนั้นให้ต่อกราฟเส้นตรงไปตัดแกน X (ตามรูปคือเส้นประ) ความเข้มข้นที่อ่านได้บนจุดตัดแกน X คือความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างนั่นเอง



5. กำหนดค่าความเข้มข้นต่ำสุด (detection Limit) ของคลอไรด์ที่วิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องมือนี้ จากสูตร

$$C = \frac{D - \bar{X}}{m} \quad \dots(2)$$

$$\text{และ } D = \bar{X} + 3s_{bl} \quad \dots(3)$$

$$\text{และ } m = \frac{\bar{S} - \bar{X}}{C} \quad \dots(4)$$

เมื่อ

C = ความเข้มข้นต่ำสุดของคลอไรด์ที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องมือนี้

D = ค่าสัญญาณต่ำสุดที่เครื่องสามารถตอบสนองได้เมื่อไม่มีคลอไรด์

$\bar{S}$  = ค่าสัญญาณต่ำสุดที่เครื่องสามารถตอบสนองได้เมื่อมีคลอไรด์ไอออนเข้มข้น C

**หมายเหตุ** ในการแทนค่า C และ  $\bar{S}$  นั้น ให้ใช้ค่าที่วัดได้ ( $\bar{S}$ ) ของข้อมูลของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 9 ที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน (C) 50 ppm.

6. หักค่าที่วัดได้ของข้อมูลของสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 11 ด้วยค่า  $\bar{X}$  ที่คำนวณได้ในข้อ 1 นำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณคลอไรด์ที่ถูกต้อง โดยใช้สูตรในสมการที่ (1)

จากนั้นคำนวณหาค่าเฉลี่ย ( $\bar{X}_1$ ) ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $s_1$ ) และค่าความแม่นยำของการทดลอง โดยมีขอบเขตความเชื่อมั่น 95% โดยใช้สูตร

$$\mu = \bar{X}_1 \pm \frac{ts_1}{\sqrt{N}}$$

และหาค่าสัมประสิทธิ์ของการแปรผัน (coefficient of variation) โดยใช้สูตร

$$C.V. = \frac{s_1 \times 100}{\bar{X}_1}$$

### คำถาม

1. ปริมาณคลอไรด์ไอออนที่หาได้จากทั้งสามวิธีมีค่าอย่างไร
2. ท่านคิดว่าหลักการนี้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์ปริมาณโซเดียมและโลหะอื่น ๆ ในสารตัวอย่างอื่น ๆ ได้หรือไม่ จงอธิบาย
3. ค่าความเข้มข้นต่ำสุดของคลอไรด์ที่เครื่องมือวิเคราะห์ได้มีค่าเท่าใด และผลการทดลองที่ได้มีความแม่นยำดีหรือไม่
4. หลักการทำงานของเครื่องมือนี้ ในการวิเคราะห์หาปริมาณคลอไรด์เป็นอย่างไร
5. หน้าที่ของสารละลายผสมของกรดไนตริกและกรดอะซิติกคืออะไร และสารละลายเจลาตินทำหน้าที่อะไร

