

การพัฒนาในเทคโนโลยีออนชิเล็กที่ฟิสิกส์โทรคแบบฟิล์มบาง



นายธนพล ชนบุญเกษม  
นาย สุวัฒน์ชัย การเนตร์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.พ. ปีการศึกษา 2539  
ศ 152 ก  
2539

เลขหน้.....

เลขทะเบียน..... 32013

วัน, เดือน, ปี..... 8 ก.พ. 2542

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**DEVELOPING THIN FILM NITRATE ION-SELECTIVE  
ELECTRODE**

MR.THANAPOL THANABOONKASEM

MR.SUWATCHAI KARNNET



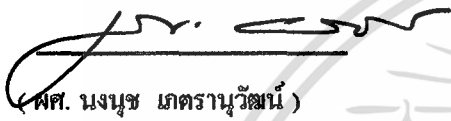
**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF  
SCIENCE**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ                    การพัฒนาในเทคโนโลยีอินเทอร์เน็ตแบบพิเศษบาง  
นักศึกษา                                        นายชนพล ขนบุญเกษม  
   นายสุวัฒน์ชัย การเนตร์  
ภาควิชา                                         เคมี  
อาจารย์                                        ผศ. ดร. เจริญชัย ไชยสิทธิ์  
   ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



( ผศ. นงนุช เกตรานูวัฒน์ )

หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ



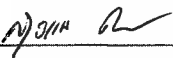
( รศ. อรุณี ทองศักดิ์ไพศาล )

กรรมการ



( ดร. ประสงค์ ทองดี )

กรรมการ



( ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์ )

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

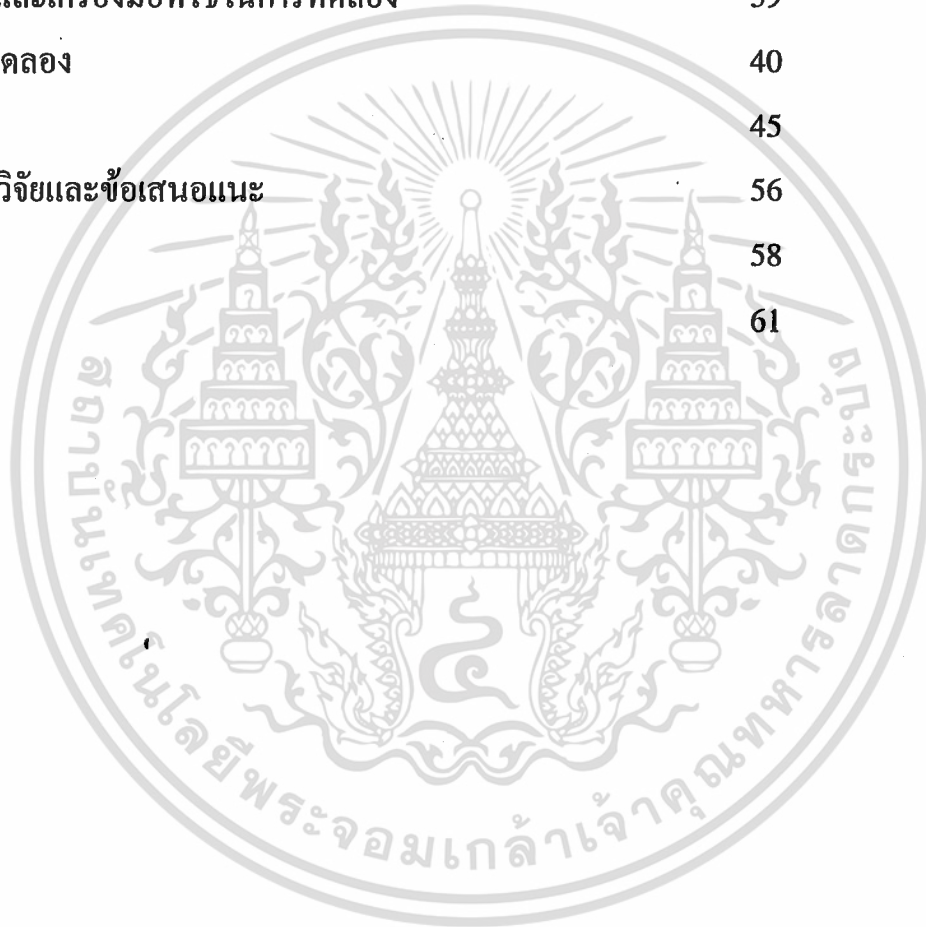
## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	ง
สารบัญรูปภาพ	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	3
-ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน	4
-เซลล์ไฟฟ้าเคมี	4
-สมการของเนิร์นสต์	6
-ศักย์ไฟฟ้าลดลง	8
-ผลของการเกิดโพลาไรเซชัน	8
1. การเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น	9
1.1 เกิดจากการแพร่กระจาย	10
1.2 แรงดึงดูดและผลักรันระหว่างประจุ	10
1.3 การคนสารละลาย	11
2. การเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัว	11
-สมบัติของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเมมเบรน	12
-หลักการการออกแบบไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด	12
-พอลิไวนิลคลอไรด์	16
-ไนเตรทไอออน	17
-โพเทนชิโอเมทรี	18
-ประเภทของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด	18
-อิเล็กโทรดแก้ว	19
-อิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	รับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

-อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง	26
-อิเล็กโทรดแบบไอออนเซอิม	33
-Coated wire ion selective electrode	34
-ข้าวอ้างอิง	35
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	39
3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	39
3.2 วิธีการทดลอง	40
บทที่ 4 ผลการวิจัย	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	56
ภาคผนวก	58
บรรณานุกรม	61



หัวข้อโครงการพิเศษ	การพัฒนาในเตรทไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดแบบฟิล์มบาง
นักศึกษา	นายชนพล ธนบุญเกษม นายสุวัฒน์ชัย การเนตร์
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์	ผศ. ดร. เจริญชัย ไชยสิทธิ์ ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์
ปีการศึกษา	2539

โครงการวิจัยพิเศษในเตรทไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดแบบฟิล์มบางโดยศึกษาถึงส่วนประกอบของเมมเบรน ความสามารถในการยึดติดของเมมเบรนกับแผ่นปรีนท์ ตลอดจนการตอบสนองต่อในเตรทไอออน นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบในเตรทไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดแบบฟิล์มบางที่สร้างขึ้นได้กับในเตรทไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดของบริษัท Metrohm AG จากการศึกษาพบว่า ส่วนประกอบที่เหมาะสมของเมมเบรนประกอบด้วย 2-nitrophenyl octyl ether 68% , tridodecylmethyl ammonium nitrate 2% และ PVC 30% ความสามารถในการตอบสนองต่อในเตรทนั้นสามารถที่จะตอบสนองได้ดี และจากการเปรียบเทียบกับไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรดของบริษัท Metrohm AG จะพบว่าได้ผลใกล้เคียงกัน และการยึดติดของเมมเบรนบนแผ่นปรีนท์ก็สามารถยึดติดได้ดี

โครงการนี้จะเป็นแนวทางสำหรับการสร้างอเล็กโทรดที่สะดวกในการใช้งานและมีราคา

ถูก

Special project title      Developing thin film nitrate ion selective electrode

Name                              Mr.Thanapol Thanaboonaksem  
    Mr. Suwatchai Karnnet

Special project Adviser      Ass.Pro.Dr. Pachernchai chaiyasith  
    Dr. Suwan                      chaiyasith

Department                      Chemistry

Academic                              1996

#### Abstract

In this special project thin film ion selective electrode were studied. The composition of membrane cocktail, adhesion ability of membrane on Cu - plated plastic and selectivity of membrane, comparison of thin film ISE and a commercial one was also studied. It was investigated that the suitable composition of membrane is 2-nitrophenyl octylether 68% , tridodecylammoniumnitrate 2% and PVC 30%. The adhesion of membrane were well. The selectivity of thin film were good responsibility to nitrate ion. Comparison of thin film ISE and a commercial one were well.

It is guideline for developing electrode for convenient using and low cost.

## กิติกรรมประกาศ

กราบขอบพระคุณ อาจารย์ เชนิชชัย ไชยสิทธิ์ และอาจารย์ สุวรรณ ไชยสิทธิ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ จนทำให้การดำเนินงานนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กราบขอบพระคุณอาจารย์ ประยงค์ ดวงดี และ อาจารย์ อรุณี คงศักดิ์ไพศาล ท่านประธาน และ คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ

กราบขอบพระคุณท่านเจ้าหน้าที่ในห้องปฏิบัติการที่ช่วยเหลือในการช่วยหาสาร และอุปกรณ์ในโครงการพิเศษต่างๆ

สุดท้ายนี้กราบพระคุณอาจารย์ เพื่อน พ่อแม่ พี่น้อง และ ผู้ร่วมงานทุกท่านที่ช่วยเหลือในการทำการทดลองครั้งนี้ให้การทดลองครั้งนี้ประสบความสำเร็จด้วยดี

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.10.1 อิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	24
ตารางที่ 2.10.2 อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง	28
ตารางที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าและlog activity ระหว่าง Metrohm AG กับ thin film	45
ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าและlog activity ที่วัดได้จาก Metrohm AG กับ thin film ในช่วงความเข้มข้น 0.1 - 0.00001 โมลาร์	46

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 รูปเซลล์ไฟฟ้าเคมี	5
รูปที่ 2.2 รูปแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-ศักย์ไฟฟ้า เมื่อเกิดโพลาไรเซชัน	8
รูปที่ 2.3 ลักษณะทั่วไปของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด	12
รูปที่ 2.6 รูปอิเล็กโทรดแก้ว	20
รูปที่ 2.7 รูปอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	23
รูปที่ 2.8 รูปอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง	27
รูปที่ 2.9 รูปอิเล็กโทรดที่ไวต่อก๊าซ	31
รูปที่ 2.10 รูปอิเล็กโทรดเอนไซม์	34
รูปที่ 2.11 รูปอิเล็กโทรด CWISE	35
รูปที่ 2.10.2 รูปขั้วไฮโดรเจน	37
รูปที่ 2.10.3 รูปขั้วเงิน-เงินคลอไรด์	38
รูปที่ 3.1 แสดงภาพของแผ่นปริ้นท์ที่ชุบน้ำยากัดปริ้นท์แล้ว	41
รูปที่ 3.2 แสดงภาพของแผ่นปริ้นท์ที่ชุบเงินแล้ว	41
รูปที่ 3.3 แสดงภาพของแผ่นปริ้นท์ที่ผ่านกรดไฮโดรคลอริกแล้ว	42
รูปที่ 3.4 แสดงภาพของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดแบบฟิล์มบาง	43
รูปที่ 3.5 แสดงภาพการทดสอบฟิล์มบางในสารละลายโซเดียมไนเตรท	44
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity ระหว่าง Metrohm AG กับ thin film	47
รูปที่ 4.2 แสดงกราฟการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ -log C ระหว่าง Metrohm AG กับ thin film	48
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity จาก Metrohm AG	49
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ -log C จาก Metrohm AG	50
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity จาก thin film	51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในการตรวจหาความเข้มข้นของไนเตรท (nitrate) ในปัจจุบันวิธีที่เรานิยมใช้กันก็คือ วิธีทางโฟโตเมทรี (photometry) ซึ่งในการหาด้วยวิธีทางโฟโตเมทรีนั้นเราจะต้องเสียค่าใช้จ่ายในการตรวจหาแพง เนื่องจากเครื่องมือมีราคาสูงและใช้ได้เฉพาะในห้องทดลองเท่านั้นเนื่องจากว่าเครื่องนั้นมีขนาดใหญ่ และ กินเวลานานในการตรวจหาความเข้มข้น

ต่อมาได้มีการนำวิธีทางโพเทนชิโอเมทรีมาใช้โดยใช้พวกไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ซึ่งไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดยังไม่มีความแม่นยำเพียงพอในการวัด และยังมีข้อจำกัดในการวัด นอกจากนี้ยังไม่สะดวกในการนำติดตัวไปใช้วัดนอกห้องปฏิบัติการด้วยเหตุนี้ จึงได้พัฒนาไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดแบบฟิล์มบางขึ้นมาใช้ในการวัดไนเตรทแทน ซึ่งจะสะดวกกว่าการใช้ไอออนซีเล็กโทรดในปัจจุบัน และยังมีราคาถูกกว่าอิเล็กโทรดที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

เนื่องจากว่าไนเตรทนั้นเราจะพบได้ในน้ำที่เราใช้อยู่ทุกวันซึ่งได้มาจากหลายแห่งด้วยกัน เช่น จากแบคทีเรียที่สามารถเปลี่ยน  $\text{NH}_3$  ซึ่งมีอยู่ทั่วไปให้กลายเป็น  $\text{NO}_2^-$  ซึ่งนอกจากที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติแล้วยังได้มาจากการใช้สอยน้ำของมนุษย์เองอีกด้วย เช่น ได้มาจากปุ๋ยไนโตรเจน ซึ่งสามารถที่จะไหลลงสู่ชั้นน้ำใต้ดินจากการชะของฝน หรือจากการรดน้ำ ซึ่งน้ำพวกนี้จะไหลลงไปสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ เนื่องจากว่าไนเตรทนั้นเป็นสารที่อันตรายต่อมนุษย์ เนื่องจากจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นไนไตรท์ได้ ซึ่งไนไตรท์นี่เองที่เป็นสารก่อมะเร็ง นอกจากนี้ไนเตรทยังทำให้เป็นโรค Methemoglobinemia ซึ่งเม็ดเลือดแดงจะไม่สามารถนำออกซิเจนไปเลี้ยงเซลล์ได้ ดังนั้นจึงได้มีการตั้งค่ามาตรฐานไว้สำหรับเป็นบรรทัดฐานเพื่อความปลอดภัยของมนุษย์โดยที่จากกฎหมายน้ำ

ประปาในประเทศไทยได้มีข้อกำหนดไว้ว่าห้ามไม่ให้มีไนเตรทเกินกว่า 10 มิลลิกรัมต่อ

ลิตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อพัฒนาเครื่องตรวจวัดในเครทไอออนในน้ำให้มีความสะดวกในการวัดให้ได้ผลเป็นที่ยอมรับได้
- 1.2.2 เพื่อพัฒนาเครื่องตรวจในเครทไอออนในน้ำให้มีราคาถูกลงและให้ผลการวัดเป็นที่ยอมรับได้

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.) หาความสามารถในการตรวจวัดในเครท ด้วยเครื่องวัดที่เตรียมได้
- 2.) สามารถบอกถึงปัจจัยที่ทำให้เครื่องวัดที่เตรียมได้ มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดได้มากที่สุด

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### ประวัติและความเป็นมา

ในปี 1875 ลอร์ด เคลวิน (Lord Kelvin) ได้กล่าวว่าแก้วสามารถนำไฟฟ้าได้ เมื่ออยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนในปี 1932 อาโนลด์ เบคมานน์ (Arnold Beckmann) ได้พัฒนาอิเล็กโทรดแก้ว และโวลต์มิเตอร์หลอดสูญญากาศที่ใช้กับไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดขึ้นมา

ต่อมาจนกระทั่งในปี 1937 คอลทอฟฟ์ (Kolthoff) และ แซนเดอร์ (Sanders) ได้ตีพิมพ์เรื่องใน Journal of the American Society โดยคอลทอฟฟ์และแซนเดอร์ได้อ่านงานของเทนเดอร์ลู (Tenderloo) ที่รายงานถึงการตอบสนองเนินสเทียชจากแผ่นของ  $BaSO_4$  และ  $CaF_2$  และต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของซิลเวอร์ฮาไลด์ โดยคอลทอฟฟ์และแซนเดอร์ได้สร้างเมมเบรน และแสดงผลของเมมเบรนที่ถูกวางอยู่ระหว่างสารละลายเงินซึ่งเป็นไปตามกฎของเนินส์ท ซึ่งขั้วอ้างอิงเป็นเงิน ต่อมาในปี 1949 พอร์เลย์ (George Perley) ได้ตีพิมพ์ลงใน Analytical Chemistry ในรายงานสัมมนาเกี่ยวกับความสัมพันธ์ขององค์ประกอบแก้วต่อ ค่า pH รวมถึงผลของสารที่รบกวนซึ่งได้เป็นประโยชน์ต่อการทำงานในสาขานี้ของคณะรุ่นหลังต่อไป แล้วในปี 1957 จอร์จ ไอเซนแมน (George Eisenmann) นักฟิสิกส์จาก สถาบัน Pennsylvania Neuropsychiatric ได้ตีพิมพ์ผลของการวิจัยถึงผลขององค์ประกอบแก้วต่อการเลือกตอบสนองสำหรับโซเดียม และ โพแทสเซียม

ไอเซนแมนต้องการทดลองสิ่งที่เขากำลังทำการวิจัยเกี่ยวกับถ่ายเทของแคทไอออนผ่านเซลล์เมมเบรน (cell membrane) เขาได้ใช้เมมเบรนที่มีองค์ประกอบ  $NaSi_{11-18}$  ซึ่งเคียวนี้แก้วชนิดนี้ได้เป็นไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่มีความว่องไวต่อโซเดียมไอออนที่ดีที่สุด เนื่องจากแก้วชนิดนี้จะมีจุดหลอมเหลวสูงยากต่อการใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีการเติมออกซิเดียม 18% เพื่อให้แก้วชนิดนี้มีจุดหลอมเหลวลดลง และยังสามารถยังใช้งานได้ง่ายขึ้น

สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณได้อีกวิธีหนึ่งและนอกจากนี้ยังเป็นพื้นฐานของการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemistry) ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยารีดอกซ์มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นเมื่อเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้องกัน การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณใช้ได้กว้างขวางกว่าวิธีการอื่นๆ เพราะธาตุหรือสารประกอบทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้

การแยกเขียนปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันจะแยกเขียนเป็น 2 ส่วน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละส่วนจะเรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา (half reaction) เมื่อนำแต่ละครึ่งปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริยา โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่รับในปฏิกิริยารีดักชันต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น



ปฏิกิริยานี้จะได้มาจากการรวมกันของครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe (II)



รวมกับครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดักชันของแมงกานेट



สมการออกซิเดชันของ Fe (II) ต้องเอา 5 คูณตลอด เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของปฏิกิริยารีดักชันแล้วจึงนำทั้งสองสมการมารวมกัน

## เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell)

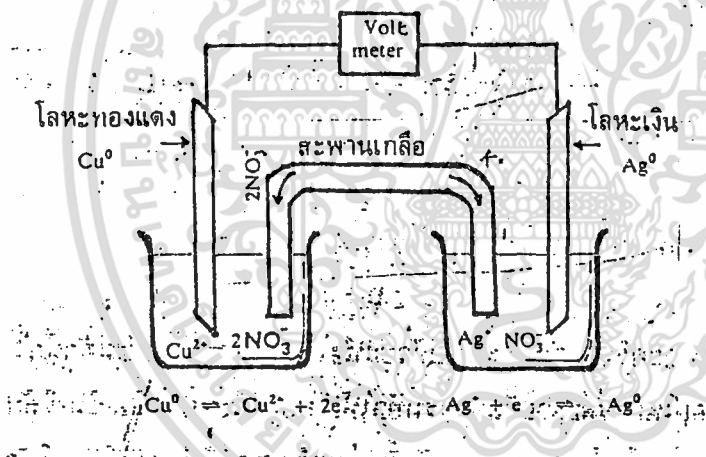
ถ้ามีสารละลายอยู่ 2 ชนิด ชนิดหนึ่งเป็นสารละลายประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์ เช่น  $\text{Ag}^+$  (สารละลาย  $\text{AgNO}_3$ ) อีกชนิดหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์อยู่ในรูปของโลหะ เช่น ทองแดง ( $\text{Cu}^0$ ) เมื่อจุ่มทองแดงลงในสารละลายซิลเวอร์ในเตรทจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ทำให้ได้โลหะเงิน ( $\text{Ag}^0$ ) และทองแดงไอออน ( $\text{Cu}^{2+}$ )

ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



การเกิดปฏิกิริยานี้ เราไม่สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ ไม่สามารถมองเห็นว่า มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น และไม่สามารถนำเอาผลของการเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนมาใช้ให้เป็นประโยชน์ได้ แต่ถ้าเรานำสารทั้งสองชนิดมาประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.1 จะปรากฏว่ามีการไหลของอิเล็กตรอนในวงจรไฟฟ้า เมื่อเกิดการไหลของอิเล็กตรอนก็จะทำให้มีกระแสไหลในวงจร ซึ่งเราสามารถนำเซลล์ไฟฟ้าเคมีมาศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของสารต่างๆ ได้



รูปที่ 2.1 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

เมื่อต่อเซลล์ไฟฟ้าเคมีครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จะเกิดมีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากโวลต์มิเตอร์ การไหลของกระแสเกิดขึ้นเนื่องจากโลหะทองแดงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ให้อิเล็กตรอนผ่านเส้นลวดไปยังขั้วของโลหะเงินที่จุ่มอยู่ในสารละลายของเงินไอออน เงินไอออนจะรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันให้โลหะเงินเกาะที่ขั้ว การเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วทั้งสองทำให้ไอออนในสารละลายทำให้ประจุไม่สมดุล ดังนั้นจึงเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์ในสะพานเกลือเพื่อทำให้ประจุสมดุลนั้นคือ ในส่วนของสารละลายทองแดงไอออนจะมี

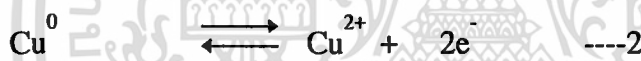
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีของไอออนเคลื่อนที่มา และในส่วนของสารละลายเงินไอออน จะมีโพแทสเซียมไอออนเคลื่อนที่มาเพื่อทำให้ประจุสมดุล ถ้าต่อเซลล์ไฟฟ้าครบวงจรแล้วพบว่าเกิดปฏิกิริยาและให้กระแสเกิดขึ้นเอง จะเรียกเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้ว่า กัลวานิกเซลล์ (galvanic cell) แต่ถ้าต้องให้ศักย์ไฟฟ้าจากภายนอกเพื่อทำให้มีกระแสเกิดขึ้นภายในเซลล์ได้ เราเรียกเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (Electrolytic cell) เมื่อพิจารณาเซลล์ไฟฟ้าเคมีต่างๆ ไป จะเห็นได้ชัดว่า เกิดขึ้นจากส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน ที่เรียกว่า ครึ่งเซลล์ (half cell) ครึ่งเซลล์หนึ่งทำหน้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือรับอิเล็กตรอน เรียกว่า แคโทด อีกครึ่งเซลล์หนึ่งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือให้อิเล็กตรอน เรียกว่า แอโนด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แคโทดหรือแอโนดเรียกว่าครึ่งปฏิกิริยา (half reaction)

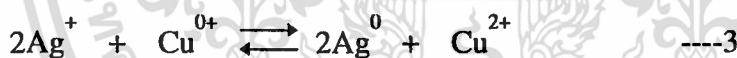
ปฏิกิริยาที่แคโทด



ปฏิกิริยาที่แอโนด



เมื่อรวมปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 จะได้ปฏิกิริยาที่ 3 คือ



สมการของเนิร์นสต์ ( Nernst Equation )

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วและของเซลล์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้นเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์เป็น 1 หน่วย แอคติวิตีซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^0$ ) ถ้าความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์เปลี่ยนไปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วหรือของเซลล์ก็จะมีค่าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนิร์นสต์ เนิร์นสต์เป็นคนคิดค้นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นในปี ค.ศ. 1889 พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E = E^0 - \frac{2.303RT \log i}{nF} \left| \frac{A_{ox}}{A_{red}} \right|$$

เมื่อ  $E$  = ศักย์ไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโวลต์

$E^0$  = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วมีหน่วยเป็นโวลต์

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = องศาสัมบูรณ์ (K)

$A_{ox}$  = ค่าความเข้มข้นเป็น โมลาร์ของตัวออกซิไดส์

$A_{red}$  = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

$n$  = จำนวนอิเล็กตรอน

$F$  = ค่าคงที่ของฟาราเดย์

ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  (  $298 \text{ K}$  ) แทนค่าคงที่ต่างๆ ในสมการของเนินส์จะได้  
สมการดังนี้

$$E = E^0 - \frac{0.059 \log \frac{A_{red}}{A_{ox}}}{n}$$

จากสมการเนินส์ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างๆกัน ได้

ในการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าอันหนึ่งเป็นเซลล์ที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่า ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ส่วนอีกครึ่งเซลล์หนึ่งจะประกอบด้วยสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์กับขั้วที่ไวต่อสารละลายนั้น ซึ่งเรียกว่า ขั้วทำงานหรือขั้วชี้บอก (indicator electrode) ลักษณะของขั้วอ้างอิงจะมีรูปร่างอย่างไรสามารถผลิตขึ้นได้ตามความเหมาะสมในการใช้งาน และจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ขั้วที่สามารถนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิงมีอยู่ไม่กี่ชนิด และแต่ละชนิดสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าได้ทุกวิธี จึงสามารถนำชนิดของขั้วอ้างอิงมากล่าวไว้รวมกันได้

### ศักย์ไฟฟ้าลดลง ( IR drop หรือ Ohmic Potential)

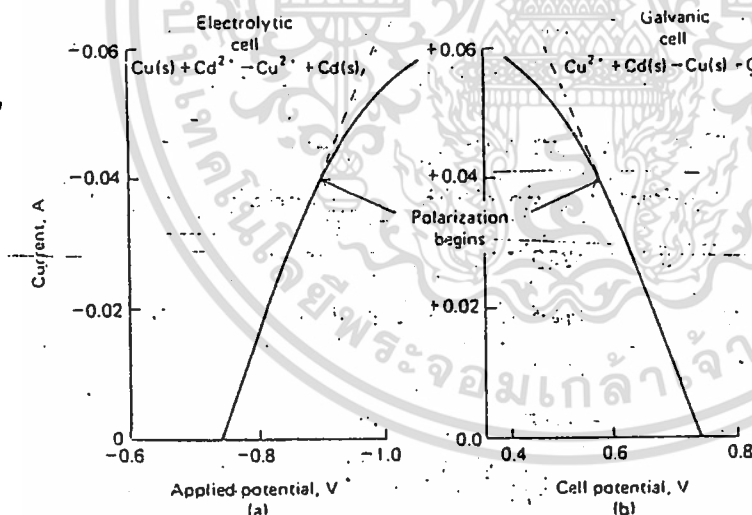
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระแสจะไหลผ่านในวงจรไฟฟ้าของเซลล์ได้เมื่อมีแรงเคลื่อนไฟฟ้า หรือความต่างศักย์ (driving force or potential) เกิดขึ้น ทำให้ไอออนสามารถเคลื่อนที่ไปยังขั้วได้ แรงนี้เป็นไปตามกฎของโอห์ม คือ มีค่าเท่ากับกระแสคูณกับความต้านทาน (IR) ซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าของโอห์ม หรือศักย์ไฟฟ้าลดลง ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีชนิดกัลวานิก พบว่า ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะลดลงเมื่อมีศักย์ไฟฟ้าของโอห์มเกิดขึ้นนั่นคือ

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} + E_i - IR \quad \text{----4}$$

แต่ถ้าเป็นเซลล์ชนิดอิเล็กโทรไลติก ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะเป็นลบมากขึ้นคือ ต้องให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซลล์มากกว่าปกติ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสได้ ผลของการเกิดโพลาริเซชัน (Polarization effect)

โพลาริเซชัน คือ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีแล้วมีผลทำให้ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เปลี่ยนไปมีค่าไม่เท่ากับค่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี การเกิดโพลาริเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization) และโพลาริเซชันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Kinetic polarization or



รูปที่ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้า เมื่อเกิดโพลาริเซชัน (overvoltage) ในช่วงที่กระแสภายในเซลล์ยังมีค่าน้อยๆ ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับศักย์ไฟฟ้ายังคงเป็นเส้นตรง แต่เมื่อกระแสมีค่ามากขึ้นจะมีผลทำให้เกิดปรากฏการณ์ของโพลาริเซชันขึ้น ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไม่สัมพันธ์กับกระแสแบบเป็นเส้นตรง ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2.2 ตรงส่วนบนของเคอร์ฟ ศักย์ไฟฟ้าจะเบนออกจากเส้นตรง

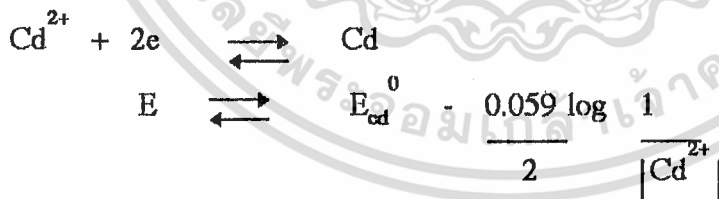
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ตามทฤษฎี แต่ถ้าเป็นเซลล์ชนิดกัลวานิกเซลล์ที่มีการเกิดโพลาริเซชัน เคอร์ฟจะเบนเข้าหาแกนของกระแส คือ ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีน้อยกว่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี

ในสภาวะของการเกิดโพลาริเซชันที่มีค่ามากจนทำให้กระแสไม่มีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้า สภาวะแบบนี้เรียกว่า มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอย่างสมบูรณ์ แฟกเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดโพลาริเซชัน คือ ขนาด รูปร่าง ส่วนประกอบของขั้ว ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ อัตราเร็วของการคนสารละลาย ขนาดของกระแส และสถานะทางกายภาพของสปีชีส์ต่างๆ ในสารละลาย อิทธิพลของแฟกเตอร์เหล่านี้ยากที่จะเข้าใจในการวิเคราะห์ทางปริมาณ แต่อย่างไรก็ตามถ้ามีการควบคุมสภาวะต่างๆ ให้คงที่ในการทดลอง การวิเคราะห์ทางปริมาณก็สามารถทำได้ เมื่อวิเคราะห์เทียบกับสารมาตรฐาน

1.) การเกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (concentration polarization)

เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ขั้วอย่างรวดเร็วและผันกลับได้ ความเข้มข้นของสปีชีส์ที่เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วจะสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าตามสมการของเนินส์ (Nernst equation) เช่น มีขั้วแคดเมียมจุ่มอยู่ในสารละลายของ Cd<sup>2+</sup> ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ศักย์ไฟฟ้า (E) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ Cd<sup>2+</sup> ในสารละลาย ถ้าศักย์ไฟฟ้าของขั้วทำให้แคดเมียมไอออนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าแคดเมียมไอออนจะกลายเป็นโลหะแคดเมียมเกาะที่ขั้ว ถ้าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว จะทำให้ไม่เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้น นั่นคือไม่เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่าโพลาริเซชัน แต่ตามความเป็นจริงแล้วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างความเข้มข้นของ Cd<sup>2+</sup> ที่ผิวของขั้วและในสารละลายไอออนในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจะเคลื่อนที่สู่ผิวของขั้วที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า แต่อัตราการเคลื่อนที่ที่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วจึงเป็นเหตุให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเกิดการ

ในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงกว่าจะเคลื่อนที่สู่ผิวของขั้วที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า แต่ อัตราการเคลื่อนที่ที่ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วจึงเป็นเหตุให้ศักย์ไฟฟ้าของขั้วเกิดการเปลี่ยนแปลงจากค่าทางทฤษฎี คือ จะน้อยลงถ้าเป็นกัลวานิกเซลล์ และมากขึ้นถ้าเป็น อิเล็กโทรไลติกเซลล์ วิธีลดการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้นสามารถทำได้ โดยทำให้อัตราการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายเข้าสู่ผิวของขั้วเพิ่มขึ้น หรือลด ความแตกต่างของความเข้มข้นที่ผิวของขั้วและ ในสารละลาย ซึ่งอาจทำได้โดยการคน สารละลายถ้าพิจารณาการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้ว พบว่าสามารถเกิดขึ้นได้ 3 แบบคือ

### 1.1) เกิดจากการแพร่กระจาย (diffusion)

ความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของไอออนแต่ละแห่งในสารละลาย จะเกิดการแพร่กระจายของไอออนจากความเข้มข้นสูงไปสู่ความเข้มข้นต่ำ อัตราเร็วของการแพร่กระจายจะขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นทั้งสองแห่ง

$$\text{อัตราเร็วของการแพร่กระจาย} = k([M^{n+}]_s - [M^{n+}]_E)$$

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

$[M^{n+}]_E$  คือ ความเข้มข้นของไอออนที่ขั้ว

k คือ ค่าคงที่

### 1.2) แรงดึงดูดและผลักรันระหว่างประจุ (Electrostatic force or repulsion)

แรงดึงดูดระหว่างประจุมีผลทำให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้ เช่นในสารละลายแคดเมียมซัลเฟตเมื่อ  $Cd^{2+}$  ถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะแคดเมียมเกาะที่ขั้วจะทำให้บริเวณรอบๆ ขั้วมีประจุลบมากกว่าประจุบวก ประจุลบของซัลเฟตจึงสามารถถึงประจุบวกเข้าหาขั้วได้ ในทางตรงกันข้ามถ้าขั้วแคดเมียมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะทำให้ที่ขั้วมีประจุบวกของแคดเมียมมากขึ้น จึงเกิดการผลักรันระหว่างประจุทำให้แคดเมียมไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้ แรงดึงดูดและแรงผลักรันระหว่างไอออนที่

สนใจในสารละลายที่บริเวณผิวของขั้วจะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่อมีอิเล็กโทรไลต์อยู่ในสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3) การคนสารละลาย (mechanical force or convection force)

การคนสารละลายเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าหาขั้วได้เร็วขึ้น ดังนั้น การคนสารละลายจึงเป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยลดการเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากความเข้มข้น

สิ่งที่มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่ของไอออนเข้าหาขั้วทั้ง 3 แบบคือ อุณหภูมิ ความหนาแน่นของสารละลาย และความแรงของไอออน

โพลาไรเซชันจะเกิดได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ

- ความเข้มข้นของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์
- ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมดในสารละลาย
- การคนสารละลาย
- ขนาดของขั้ว

### 2.) การเกิดโพลาไรเซชันเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Kinetic polarization or overvoltage)

ในบางครั้งศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่เซลล์ชนิดอิเล็กโทรไลต์มีค่ามากกว่าค่าที่ควรให้ตามทฤษฎีเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ หรือศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากกัลวานิกเซลล์น้อยกว่าค่าที่ควรได้ตามทฤษฎี ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันระหว่างค่าที่ได้ตามทฤษฎีและค่าที่ได้ตามความเป็นจริงนี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overvoltage)

ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวที่เกิดขึ้นในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีค่าน้อยอย่างไรขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของเซลล์และสิ่งต่างๆดังต่อไปนี้

- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้น
- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น
- ศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะแปรผันตามส่วนประกอบทางเคมีของขั้ว
- การเกิดศักย์ไฟฟ้าเกินตัวจะทำให้เกิดก๊าซขึ้นที่ขั้วเสมอ
- ขนาดของศักย์ไฟฟ้าเกินตัวขึ้นอยู่กับตัวแปรที่ไม่สามารถควบคุมได้หลายชนิดจึงไม่สามารถบ่งขนาดของศักย์ไฟฟ้าเกินตัวได้แน่นอน

### สมบัติของไอออนซีล็กทีฟอิเล็กโทรดเมมเบรน ( Ion-selective membranes)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

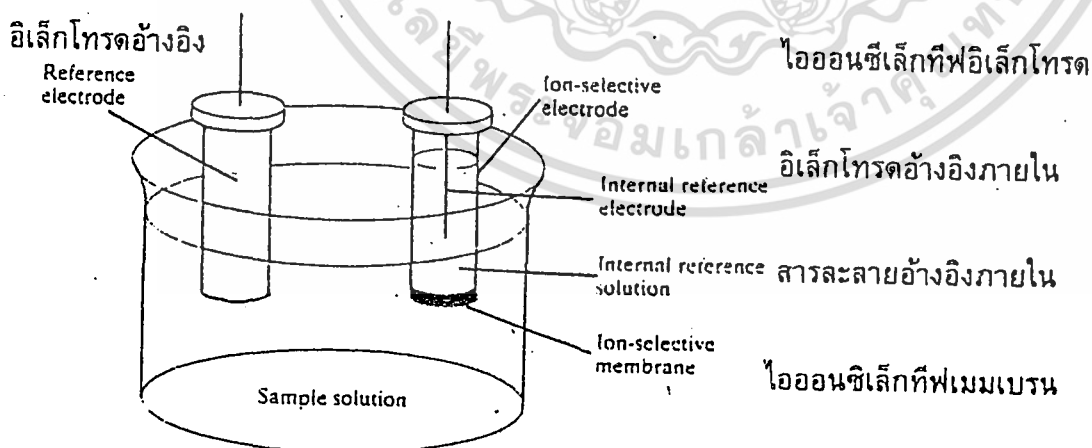
ไอออนซีเล็กทีฟโทรดเมมเบรนนั้นจะมีความว่องไว และ การเลือกตอบสนอง รวมทั้งสมบัติเหล่านี้ด้วย

- 1.) ความสามารถในการละลายต่ำ (*Minimal solubility*) คือสมบัติที่จำเป็นของตัวกลาง การเลือกตอบสนองไอออนคือความสามารถในการละลายของสารในเมมเบรนใน สารละลายที่วิเคราะห์ (โดยปกติจะเป็นน้ำ) จะต้องน้อยหรือ ไม่มีเลย
- 2.) การนำไฟฟ้าของเมมเบรน (*Electrical conductivity membrane*) ต้องแสดงการนำ ไฟฟ้าบ้าง แม้ว่าจะเล็กน้อยโดยทั่วไปการนำไฟฟ้าคือการเคลื่อนที่ของไอออน
- 3.) การเลือกตอบสนองต่อปฏิกิริยาในสารที่วิเคราะห์ (*Selective reactivity with the analyte*) คือ เมมเบรนหรือ ไอออนบางตัวที่อยู่ใน เมมเบรนต้องสามารถจับไอออน ที่เลือกตอบสนองในสารที่วิเคราะห์

### หลักและการออกแบบไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ( Ion selective electrodes )

การออกแบบเซลล์จะเป็น ในรูปด้านล่างนี้จะเป็นรูปของเซลล์เมมเบรนสำหรับ การหา  $A^{n+}$

รูปที่ 2.3 ลักษณะทั่วไปของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด



ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจะประกอบด้วยอิเล็กโทรดอ้างอิง และ ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดทั้งคู่จะจมอยู่ในสารละลายที่ใช้ทดสอบที่มีค่าแอกติวิตีของ  $A^{n+}$  เป็น  $a_1$  ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด จะถูกปิดปลายด้านหนึ่งของแก้ว และพลาสติก จะใส่สารละลายมาตรฐานภายใน (internal solution) มีค่าเป็น  $A^{n+}$  กับค่าแอกติวิตีของ  $a_2$

และจะนำอิเล็กโทรดที่ขั้วบอกร่วมอยู่ในสารละลายมาตรฐาน ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ขั้วบอกรจะแตกต่างกับอิเล็กโทรดอ้างอิง อิเล็กโทรดทั้ง 2 จะต่อเข้ากับ electronic voltmeter ที่มีความต้านภายในสูง

การเลือกตอบสนองของไอออนชนิดที่อิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับไอออนชนิดที่ฟิสิกส์เมมเบรนเมื่อ ไอออนชนิดที่อิเล็กโทรดจมลงไปในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนที่อิเล็กโทรดจะตอบสนอง ค่าศักย์ไฟฟ้าจะไหลผ่านไอออนชนิดที่ฟิสิกส์เมมเบรน โดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้นี้จะขึ้นอยู่กับแอกติวิตี ของไอออน ในสารละลายตัวอย่างและแอกติวิตีของไอออนในสารละลายอ้างอิงภายใน

$$E_m = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log a_i = E^0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log a_i + 2.303 RT \log a_j \text{ ---- (5)}$$

ในสมการข้างบนนี้

$E_m$  คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผ่านเมมเบรน ซึ่งสัมพันธ์กับอิเล็กโทรดที่อยู่ในสารละลายมาตรฐาน

$n$  คือ ประจุตอนแรก (ประจุบวก) บนไอออนที่ถูกวิเคราะห์

$a_i$  คือ แอกติวิตีของไอออนบนด้านสารตัวอย่างของเมมเบรน

$a_j$  คือ แอกติวิตีของไอออนในสารละลายอ้างอิงภายในที่อยู่อีกด้านหนึ่งของเมมเบรน

ความต่างศักย์ ( $E$ ) ถูกวัดโดย pH meter , digital voltmeter (DVM) , digital multimeter (DMM) หรือ เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้าที่มี high-input-impedance ชนิด อื่นๆ เป็นความแตกต่างทางศักย์ไฟฟ้าระหว่างศักย์ไฟฟ้าของ ไอออนชนิดที่ฟิสิกส์เมมเบรน ( $E_m$ )กับ ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดอ้างอิง ( $E_r$ )

$$E = E_m - E_r \text{ ----- (6)}$$

แทนค่า  $E_m$  จากสมการที่ 5 ลงในสมการที่ 6

$$E = \frac{2.303 RT}{nF} \log a_i - \frac{2.303 RT}{nF} \log a_j - E_r$$

$$E = \text{constant} - \frac{2.303 RT}{nF} \log a_i \text{ ----- (7)}$$

จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าจะเป็นฟังก์ชันกับค่าแอกติวิตี ( $a_i$ ) ของไอออนในสารละลายเมื่อวัดที่  $25^\circ\text{C}$   
สมการที่ 7 สามารถถูกเขียนใหม่ได้เป็น

$$E = \text{constant} + \frac{0.05917}{n} \log a_i \quad \text{-----}(8)$$

นักวิเคราะห์บางคนมักใช้หน่วยของ E เป็น mV มากกว่า V ถ้าแทนค่า R และ F ถูกแทนที่ในสมการ 3 และ E และ ค่าคงที่ที่ใช้ในรูป mV มากกว่า V สมการที่จะได้รับคือ

$$E = \text{constant} + \frac{0.1984 T}{z} \log a_i \quad \text{-----}(9)$$

ในการที่มีไอออนรบกวนอื่นๆ อยู่ในสารละลายที่มีไอออนที่สนใจอยู่ ไอออนชนิดเล็กที่พอเล็กโทรดก็จะสนองต่อไอออนเหล่านี้ด้วยเช่นกัน ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะเป็นดังนี้

$$E = \text{constant} + \frac{2.303 RT}{zF} \log (a_i + k_{ij} a_j^{2/a} + k_{ik} a_k^{2/b} + \dots) \quad \text{--}(10)$$

$k_{ij}$  และ  $k_{ik}$  คือ สัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง (selectivity coefficient) สำหรับไอออน j และ k ตามลำดับสัมพันธ์กัน

$a_j$  และ  $a_k$  คือ ค่าแอกติวิตีของไอออน j และ k ตามลำดับ

a คือ b คือ ประจุบนไอออน j และ k ตามลำดับ

วิธี

ของไอออนที่รบกวนแต่ละชนิดสามารถทำได้โดย เตรียมสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนที่สนใจที่ทราบค่าแอกติวิตี แล้วนำมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้า จากนั้นคำนวณหาค่าคงที่จากสมการที่ 7 จากนั้นเตรียมสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนที่สนใจที่ทราบค่าแอกติวิตี และไอออนที่รบกวน นำมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแทนค่าคงที่ และ ค่าศักย์ไฟฟ้า

ติ และไอออนที่รบกวน นำมาวัดค่าศักย์ไฟฟ้าแทนค่าคงที่ และ ค่าศักย์ไฟฟ้าลงใน สมการที่ 10 ก็จะสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนองของไอออนชนิด เล็กที่ฟิเล็กโทรดที่มีต่อไอออนรบกวนได้

เมื่อเราพิจารณาถึงเมมเบรนที่แบ่งสารละลายออกเป็น 2 ส่วน และเพื่อที่จะได้ ง่ายขึ้น เราจะคิดว่าผิวของเมมเบรนมีด้วยกัน 2 ด้าน ที่ถูกแบ่งด้วยเนื้อสารของเมมเบรน ตามปกติเราจะไม่รู้เกี่ยวกับไอออนที่ผิวของเมมเบรน โดยไอออนที่ผิวของเมมเบรนที่ สัมผัสกับสารละลายนั้นจะมีปริมาณไอออนที่ไม่แน่นอน โดยเราจะพิจารณาต่อไปว่า ผิวของเมมเบรนจะยอมให้ไอออนที่ต้องการเข้าหรือผ่านเข้าไปในชั้นผิวและแยกไอออน อื่นๆ ไว้ด้านนอกของผิว การผ่านจะเกิดผ่านระหว่างสารละลายกับผิวของเมมเบรน เมื่อเกิดพฤติกรรมเช่นนี้เราจะเรียกว่า perm-selective

จากที่ได้กล่าวมาแล้วในย่อหน้าที่แล้ว จะเป็นรูปแบบของเมมเบรนอย่างง่ายๆ แต่ถ้าจะให้ซับซ้อนขึ้นไปอีกก็จะเกี่ยวข้องกับ ประจุไอออน สัมประสิทธิ์แอกติวิตี และ อัตราการแพร่ของไอออน ค่าเหล่านี้จะมีผลต่อแรงเคลื่อนไฟฟ้าทั้งสิ้น

สารละลายที่สัมผัสกับผิวเช่น กรดไฮโดรคลอริก โปรตอนจะแยกจากคลอไรด์ที่ เป็นประจุลบ โดยจะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าข้ามผิวเมมเบรน การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของโปรตอน โดยเมื่อโปรตอนสูงขึ้นจะทำให้อัตราการแพร่ ผ่านผิวมากขึ้นมีผลทำให้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น และยังทำให้เกิดแอนไอออนที่ผิวของเมมเบ รนมากขึ้นเป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นด้วย ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะเป็นไปตามสมการของ เนินส์

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \text{ที่อุณหภูมิ } 25^{\circ}\text{C}$$

มีจุดที่น่าสนใจในอยู่ 2 จุดด้วยกัน

1.) จะมีผิวเมมเบรนอยู่ 2 ด้าน คิดเป็นผิวด้านนอกที่สัมผัสกับสารละลายตัวอย่างและ ผิวด้านในที่สัมผัสกับสารละลายมาตรฐาน โดยศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเมมเบรนจะเป็น ผลรวมของศักย์ไฟฟ้าทั้ง 2 ด้าน

2.) วงจรเคมีไฟฟ้าต้องสมดุล โดยจะแบ่งเป็นส่วนที่เป็นเมมเบรนกับส่วนที่เป็นสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลาย ดังเช่นในกรณี pH อิเล็กโทรด การเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนจะใช้ลิเทียมหรือ โซเดียมเป็นตัวเคลื่อนในแก้ว เนื่องจากลิเทียมกับโซเดียมเคลื่อนที่ได้น้อย ดังนั้น เพื่อที่จะทำให้เคลื่อนที่ได้ดีขึ้นจึงต้องทำให้ความต้านทานต่ำ โดยการทำให้เมมเบรนนั้นมีขนาดบางที่สุด

### พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC)

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีลักษณะสายโซ่ตรง การที่มีคลอรีน อะตอมในสายโซ่ทำให้มีสมบัติต่างจากพอลิเอทิลีนเนื่องจากมีแรงดึงระหว่างโมเลกุล มากขึ้น จึงทำให้เพิ่มความแข็งมากขึ้นเพราะมีสภาพขั้ว อุณหภูมิ ค่า  $T_g$  ประมาณ  $87^\circ\text{C}$  ค่า  $T_m$  ประมาณ  $212^\circ\text{C}$  แต่ถ้าใส่พลาสติกไซเซอร์จะทำให้  $T_g$  ลดลง ลักษณะการ เรียงตัวของคลอรีนมักจะเป็นแบบอะแทกติก ทำให้มีลักษณะเป็นผลึกต่ำมีค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกสูง ไม่ติดไฟ ทนต่อสารเคมี ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว ถ้าเผากับ Zn จะเกิดคลอริเนต คือ คลอรีนได้หลุดออกไป



น้ำหนักโมเลกุล  $M_w$  อยู่ในช่วง 100,000 - 200,000 ,  $M_n = 45,000\text{-}64,000$  PVC ปกติไม่มีสี นอกจากจะเติมสีลงไปและในกระบวนการแปรรูปซึ่งปกติใช้อุณหภูมิ ประมาณ  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  อาจทำให้เกิดการย่อยสลายได้โดยเกิดการขจัด HCl ออกไป แล้วจะทำให้ได้ polyene

สำหรับการใช้งาน PVC นำไปผลิตเป็นท่อน้ำ ผนังเทียม ฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า ขวด รองเท้า อุปกรณ์

### ไนเตรทไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปกติจะพบความเข้มข้นของไนเตรทไม่เกิน 10 มิลลิกรัม ต่อ ลิตร เนื่องจากในธรรมชาติมีแบคทีเรียที่คอยเปลี่ยนไนเตรทไปเป็นอาหารอยู่มากมายเช่นพวกสาหร่ายและพืชน้ำในแหล่งน้ำสามารถที่จะเปลี่ยนแอมโมเนีย และ ไนเตรทให้เป็น amines และ amino acid และนอกจากสาหร่ายและพืชน้ำแล้วยังมีพวกที่รีดิวซ์  $\text{NO}_2^-$  และ  $\text{NO}_3^-$  ให้กลายเป็น  $\text{NH}_3$  และ  $\text{N}_2$  ให้กลับสู่ธรรมชาติซึ่งจะทำให้เกิดความสมดุล แต่ว่าในการทำงานของมนุษย์นั้นได้ผลิตไนเตรทให้สูงขึ้น เช่นการทำกรเกษตร หรือว่าจากการทำกิจกรรมบางอย่างทำให้ไนเตรทนั้นสูงมากกว่า 20 มิลลิกรัม ต่อ ลิตร ซึ่งเป็นอันตรายต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนม โดยที่  $\text{NO}_3^-$  จะถูกรีดิวซ์ไปเป็น  $\text{NO}_2^-$  ในระบบการย่อยอาหาร แล้ว  $\text{NO}_2^-$  จะสามารถถูกออกซิไดส์ไปเป็น hemoglobin เกิดเป็น Methemoglobinemia ซึ่งจะทำให้การขนส่งออกซิเจนได้ ดังนั้นการศึกษาวិเคราะห์ที่ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรตจึงมีความสำคัญ



## โพเทนชิโอเมตริก

โพเทนชิโอเมตริก (potentiometric) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณสารในสารละลายซึ่งเราสามารถทำได้ทั้งโดยทางตรง และทางอ้อม จากการวัดค่าแรงเคลื่อนทางไฟฟ้าระหว่าง 2 อิเล็กโทรดซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลาย ค่าแรงเคลื่อนทางไฟฟ้า (emf) เราสามารถจะวัดในหน่วยของ volt หรือ millivolt อิเล็กโทรดซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) เราจะให้เป็นแคโทด และ อิเล็กโทรดที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) จะเป็นขั้วแอโนด (anode)

ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างอิเล็กโทรดจะเปลี่ยนไปการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย อิเล็กโทรดซึ่งค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปเป็นจะแปรผันไปตามความเข้มข้นของสารละลายซึ่งมักใช้ในการบอก เช่น ความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และถูกกำหนดให้เป็นขั้วชี้บอกในบางครั้ง ขั้วชี้บอกจะเป็นลวดโลหะที่เฉื่อย (inert-metal) เช่นลวดแพลตตินัม ค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ได้มาจะแสดงสมบัติของทั้งลักษณะเฉพาะตัวของคู่ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) และอัตราส่วนของปริมาณของออกซิแดนต์ (oxidant) และรีดักแตนต์ (reductant) ที่ละลายอยู่ มันจะตอบสนองการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นขององค์ประกอบของคู่ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ (electroactive redox couple )

ในกรณีที่ขั้วชี้บอกนี้ได้ตอบสนองต่อไอออนเพียงตัวเดียวในสารละลายเช่นแคลเซียมไอออน ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ซึ่งจะถูกเรียกว่าไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ion-selective electrode) โดยที่ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดมักใช้วิเคราะห์สารละลายตัวอย่างทั้งโดยทางตรงและโดยทางอ้อมที่ประกอบด้วยไอออนซึ่งอิเล็กโทรดเป็นการเลือกตอบสนอง

## ประเภทของ Ion-selective electrode

เมมเบรนอิเล็กโทรด (membrane electrode) ถูกแบ่งเป็น 2 ประเภท ซึ่งทั้ง 2 ประเภทนี้จะตอบสนองต่อไอออนและ ถูกใช้สำหรับหาค่าในการวิเคราะห์โมเลกุลซึ่งจะถูกเรียกว่าไอออนซีเล็กทีฟ (ion selective)

เมมเบรนอิเล็กโทรดที่แตกต่างกันถูกพัฒนาเพื่อการทำ ชนิดของโมเลกุลให้ได้ แน่นอน เช่น คาร์บอนไดออกไซด์, ไฮโดรเจนไซยาไนด์, glucose และ urea ซึ่งจะ แบ่งได้เป็น

### 1.) อีออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (ion selective electrode)

#### a.) เมมเบรนแบบผลึก (crystalline membrane)

1.a) แบบผลึกเดี่ยว (Single crystal) เช่น แลนทานัมฟลูออไรด์ ( $\text{LaF}_3$ )

2.a) แบบโพลีคริสตัลไลน์ (Polycrystalline, mixed crystal) เช่น ซิลเวอร์ ซัลไฟด์ ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

#### b.) เมมเบรนแบบไม่เป็นผลึก (non crystallin membrane)

1.b) แบบแก้ว (Glasses) เช่น แก้วซิลิเกต

2.b) แบบของเหลว (Liquids) เช่น ตัวแลกเปลี่ยนไอออนแบบของเหลว (liquid ion exchangers)

3.b) แบบของเหลวที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้เช่น PVC matrix

### 2.) โมเลกุลซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (Molecular selective electrodes)

a.) แบบที่ไวต่อก๊าซ (Gas-sensing probes) เช่น เมมเบรนที่ไม่ละลายในน้ำ (hydrophobic membrane)

b.) แบบเอนไซม์ (Enzyme substrate electrodes) เช่น เมมเบรนยูริเอสสำหรับ ใช้วัดยูเรียในเลือด (urease membrane for blood urea)

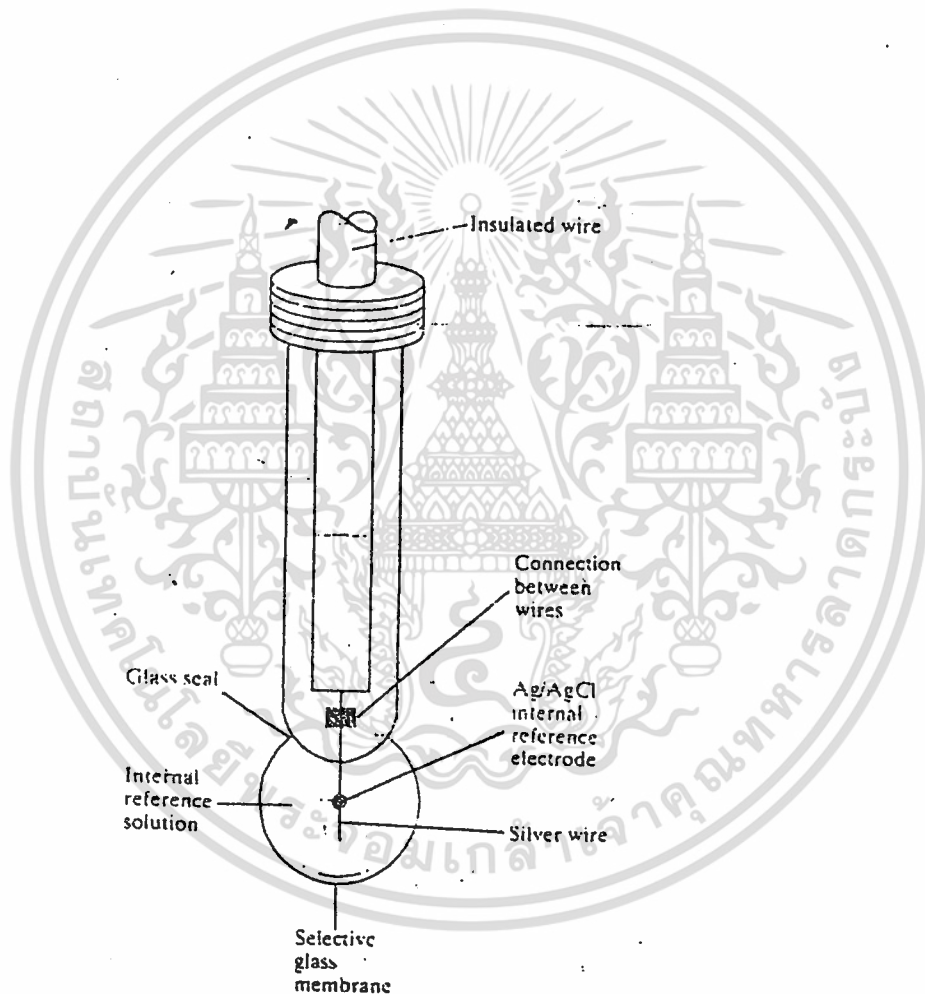
### อิเล็กโทรดแก้ว (Glass electrodes)

อิเล็กโทรดแก้วในทางการค้าที่ใช้วัดไอออนประจุ +1 นั้น จะใช้แก้วที่มีองค์ประกอบ  $\text{SiO}_2$  65% ,  $\text{Li}_2\text{O}$  28%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  4% และ  $\text{Cs}_2\text{O}$  3% ไอออนประจุ +1 ที่ให้การตอบสนองกับ glass electrode ได้แก่  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{NH}_4^+$  เป็นต้น อิเล็กโทรดชนิดนี้แทบจะไม่ตอบสนองต่อไอออนที่มีประจุ +2 และ +3 เลย เนื่องจาก ส่วนที่มีประจุ -1 ในโครงสร้างของแก้วซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีการตอบสนองสามารถเคลื่อนที่ได้ จึงไม่เกิดการรวมตัวเพื่อติดคู่กับไอออนประจุ+2 แต่เนื่องจาก ไฮโดรเจนไอออนจะมีการดึงดูดอย่างรุนแรงที่สุดกับส่วนที่มีประจุ -1 ของ อิเล็กโทรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก้ว การวัดไอออนประจุ +1 ชนิดอื่นๆ จะเกิดการผิดพลาดได้ในสารละลายที่เป็นกรด ดังนั้นเมื่อต้องการวัดปริมาณไอออนดังกล่าว จึงจำเป็นที่จะต้องมีการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกลางหรือเบสเพื่อขจัดปัญหาที่เกิดขึ้น

ส่วนประกอบที่สำคัญของอิเล็กโทรดแก้วได้แสดงได้ในรูปด้านบน และเพื่อให้ไฟฟ้าไหลในระบบได้ จึงต้องจุ่มอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน ที่ทำด้วยลวดเงินเคลือบ



รูปที่ 2.6 อิเล็กโทรดแก้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อไฮโดรเจนไอออนจะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นกรดเกลือ (HCl) เจือจางที่มีความเข้มข้นคงที่ ด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างเช่นอิเล็กโทรดแก้วที่ไวตั้งที่กล่าวมาแล้วว่า แก้วที่ใช้ทำเมมเบรนของอิเล็กโทรด จะมีองค์ประกอบหลักเป็น  $\text{SiO}_2$  (60 - 80%) เมื่อนำส่วนของเมมเบรนนี้จุ่มลงในน้ำก่อนการใช้งาน จะทำให้เกิดตำแหน่งตายตัวที่ประจุ -1 ในแก้ว ซึ่งเป็น  $-\text{SiO}^-$  ส่วน  $\text{Li}^+$  ขององค์ประกอบแก้ว จะมีอิสระในการเคลื่อนที่ภายในชั้นที่อิมมิดด้วยน้ำ และ จะแลกเปลี่ยนกับไฮโดรเจนไอออนในน้ำได้ดังสมการ



ดังนั้นผิวด้านนอกของอิเล็กโทรด วัด pH จะเปรียบเสมือนกับสารแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger) ที่จะแลกเปลี่ยนกับ  $\text{H}^+$  ได้ดีกว่า  $\text{Li}^+$  หรือ ไอออนบวกอื่นๆ

หลังจากที่นำอิเล็กโทรดแก้วที่ยังไม่ได้ใช้งาน ไปจุ่มลงในสารละลายน้ำเพื่อให้ผิวด้านนอกเกิดไฮเดรชัน และ เปลี่ยนชั้นแลกเปลี่ยนไอออนด้านนอกให้อยู่ในรูปไฮโดรเจนอิเล็กโทรด ก็พร้อมที่จะนำไปใช้งานเมื่อนำอิเล็กโทรดแก้วไปวัดความต่างศักย์ของสารละลายตัวอย่าง จะเกิดการสร้างศักย์ไฟฟ้าที่ผิวด้านนอกอย่างรวดเร็ว ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายตัวอย่าง ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่า ไฮโดรเจนไอออนบางส่วนจากสารละลายตัวอย่าง จะเข้าไปในชั้นของแก้วที่ถูกไฮเดรต ซึ่งมีแอกติวิตี (activity) ของไฮโดรเจนไอออนน้อยกว่าในสารละลาย ส่วนไอออนลบที่มีในสารละลายจะถูกผลักออกโดยหมู่  $-\text{SiO}^-$  ซึ่งเป็นส่วนที่เป็นลบ ทำให้ไม่สามารถเข้าไปในชั้นไฮเดรตที่ผิวเมมเบรนของแก้วได้แต่ไฮโดรเจนไอออนส่วนเกิน ก็ไม่สามารถจะผ่านเข้าไป ในชั้นของผิวแก้วเนื่องจากถูกผลักโดยประจุบวก ที่เกิดจากการสะสมตัวของไฮโดรเจนไอออน ที่เข้าไปอยู่ก่อนนี้เป็นต้นเหตุสำคัญของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของผิวเมมเบรนแก้วกับสารละลาย

เมื่อเปรียบเทียบรอยต่อระหว่างผิวเมมเบรนด้านในที่สัมผัสกับสารละลายอ้างอิง ภายในกับผิวเมมเบรนด้านนอกที่สัมผัสกับสารละลายตัวอย่าง จะพบว่าด้านนอกจะสภาพเป็นลบมากกว่าด้านใน ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของ  $H^+$  ในสารละลาย ตัวอย่างจะเจือจางกว่าสารละลายอ้างอิงภายใน ศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนเฉพาะเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายตัวอย่างเปลี่ยน

ในระหว่างการวัดความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดแก้วเทียบกับ อิเล็กโทรดอ้างอิง เช่น อิเล็กโทรดคาโลเมลล์อิ่มตัว (SCE) จะพบว่าจะมีกระแสไฟฟ้าปริมาณน้อยมาก จำนวนหนึ่งไหลผ่านเมมเบรน ซึ่งกระแสไฟฟ้าจำนวนนี้จะไหลผ่านไปได้ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ  $Li^+$  ที่องค์ประกอบของแก้วนั่นเอง โดยการเคลื่อนที่ของไอออนเหล่านี้จะเกิดในลักษณะส่งต่อกันคล้ายกับการล้มลงของตัวโดมิโน หรือ ลูกโบว์ลิ่งนั่นเอง

### อิเล็กโทรดเมมเบรนแบบของเหลว (Liquid membrane electrodes)

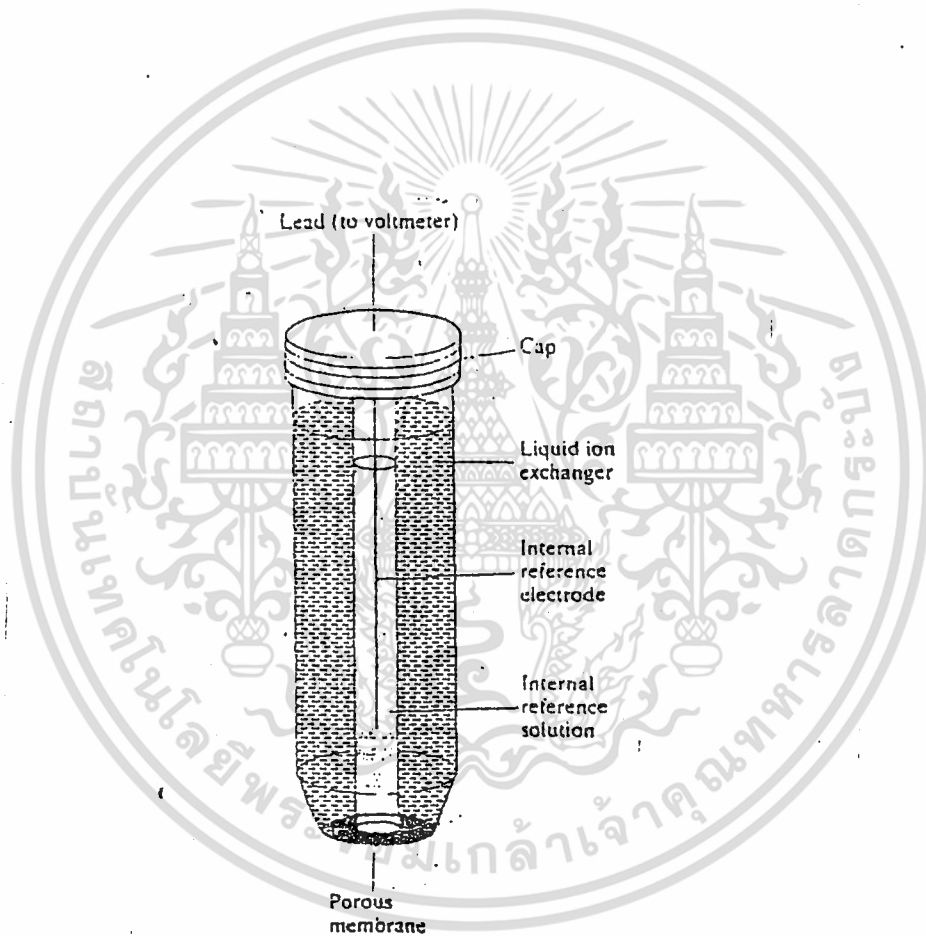
อิเล็กโทรดชนิดนี้ที่มีขายในท้องตลาดส่วนใหญ่ จะตอบสนองต่อไอออนประจุ +2 หรือ ไอออนลบบางตัว เช่น  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  และ  $ClO_4^-$  ความแตกต่างที่สำคัญระหว่างอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว กับอิเล็กโทรดแก้ว คือ ตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนองของเมมเบรน ของเหลวจะเคลื่อนที่ได้เพื่อไปจับกับไอออน ในขณะที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้ จะตรึงอยู่กับที่ในเมมเบรนแก้ว นี่เองที่เป็นเหตุให้ส่วนที่มีประจุ -1 ใน เมมเบรนของเหลวสามารถเคลื่อนที่ไปจับกับไอออนเช่น แคลเซียม ไอออนที่มีประจุ +2 ได้ที่ผิวด้านนอกของเมมเบรน เกิดเป็นไอออนที่เป็นกลาง แต่เนื่องจากส่วนที่ไวต่อการตอบสนองนี้จะดึงดูดกับ  $H^+$  ได้ดีกว่าไอออนบวกอื่นๆ ดังนั้นการวัดด้วยอิเล็กโทรดชนิดนี้ จึงต้องกระทำในสารละลายที่เป็นกรดอ่อนๆ หรือ เป็นเบสอ่อนๆ

จากรูปที่ 2.7 นี้ แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว ได้แลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับอิเล็กโทรดแก้ว ที่จะมีอิเล็กโทรดอ้างอิงภายในและสารละลายอ้างอิงภายในที่มีความเข้มข้นคงที่เช่นกันแต่ส่วนของเมมเบรนนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเป็นแผ่นพอลิเมอร์พูนบางๆ ที่อิมมัลด้วยตัวแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ

ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงรอยต่อระหว่างเมมเบรน กับสารละลาย จะเกิดในทำนองเดียวกันกับที่เกิดกับอิเล็กโทรดแก้ว คือว่า จะเกิดทั้งส่วนรอยต่อด้านนอกและด้านในของเมมเบรน แต่เนื่องจากสารละลายอ้างอิงภายในมีความเข้มข้นคงที่ ศักย์



รูปที่ 2.7 โครงสร้างและหลักการทำงานของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟฟ้าจึงไม่เปลี่ยนแปลงมีแต่ศักย์ไฟฟ้าด้านนอกเท่านั้น ที่จะเปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดกับไอออน A ที่อยู่ในสารละลายที่มีไอออน B (ประจุเท่ากับไอออน A) อยู่ด้วยมีค่าดังสมการ

$$E = K + \frac{2.303 RT}{z_A F} \log \left( a_A + \frac{u_B D_B}{u_A D_A} a_B \right)$$

เมื่อ  $u_B$  และ  $u_A$  เป็นค่าการเคลื่อนที่ (mobility) ของไอออนทั้งสองในเมมเบรน การเลือกตอบสนองของเมมเบรนชนิดนี้ จะขึ้นอยู่กับตัวแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวที่ใช้ ยิ่งความสามารถในการจับตัว ของสารแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนหนึ่งๆ มากกว่าไอออนอื่นๆ มากเท่าใด การเลือกตอบสนองยิ่งมีค่าสูงเท่านั้น นอกจากนั้น ตัวทำละลายอินทรีย์ ที่ใช้ละลายสารแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวยังมีผลต่อค่า  $D_A, D_B$  และ ค่าการเลือกตอบสนองอีกด้วย ชนิดของของเหลวแลกเปลี่ยนไอออน และค่าสัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง (selectivity coefficient) ต่อไอออนหลัก สำหรับอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลวชนิดต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.10.1

ตารางที่ 2.10.1 อิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว (R เป็นหมู่สารอินทรีย์ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนมากๆ)

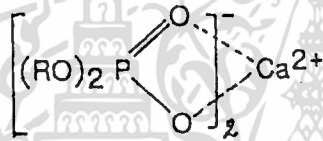
ไอออนที่วัด	ตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออน	สัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง	
$K^+$	valnomicin	$Na^+$	0.0001
$Ca^{2+}$	$(RO)_2POO^-$	$Na^+$	0.0016
		$Mg^{2+}, Ba^{2+}$	0.01
		$Sr^{2+}$	0.02
		$Zn^{2+}$	3.2
		$H^+$	$10^7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออนที่วัด	ตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออน	สัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง	
Ca <sup>2+</sup> และ Mg <sup>2+</sup>	(RO) <sub>2</sub> POO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	0.01
		Sr <sup>2+</sup>	0.54
		Ba <sup>2+</sup>	0.94
Cu <sup>2+</sup>	RSCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	0.00005
		Mg <sup>2+</sup>	0.001
		Ca <sup>2+</sup>	0.002
		Ni <sup>2+</sup>	0.01
		Zn <sup>2+</sup>	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		F <sup>-</sup>	0.00009
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00006
		PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.00003
		Cl <sup>-</sup> , Ac	0.006
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	0.02
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.06
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0002
		Br <sup>-</sup>	0.0006
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0015
		OH <sup>-</sup>	1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างของอิเล็กโทรดชนิดนี้ ที่จะแสดงให้เห็นถึง กลไกการทำงานของอิเล็กโทรดได้ดี คือ อิเล็กโทรดสำหรับการวัดปริมาณ  $\text{Ca}^{2+}$  ซึ่งปกติจะทำจา เรซินแลกเปลี่ยนไอออนประเภทฟอสเฟต ซึ่งจะจับกับ  $\text{Ca}^{2+}$  ได้ดีกว่า  $\text{Mg}^{2+}$  ตรงส่วนเมมเบรนของอิเล็กโทรดชนิดนี้ จะมีโมเลกุลของกรดฟอสฟอริกประเภทสายโซ่ยาว ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ โดยหันส่วนไฮโดรคาร์บอนเข้าด้านใน และส่วนหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว - POOH ออกทางด้านรอยต่อที่จะสัมผัสกับ สารละลายทั้งที่เป็นสารละลายอ้างอิงภายใน และสารละลายตัวอย่างภายนอก  $\text{Ca}^{2+}$  ในสารละลาย จะเข้าร่วมตัวกับหมู่ฟอสเฟต เกิดสารประกอบเป็นเกลือแคลเซียมหรือ แคลเซียมคีเลตดังนี้



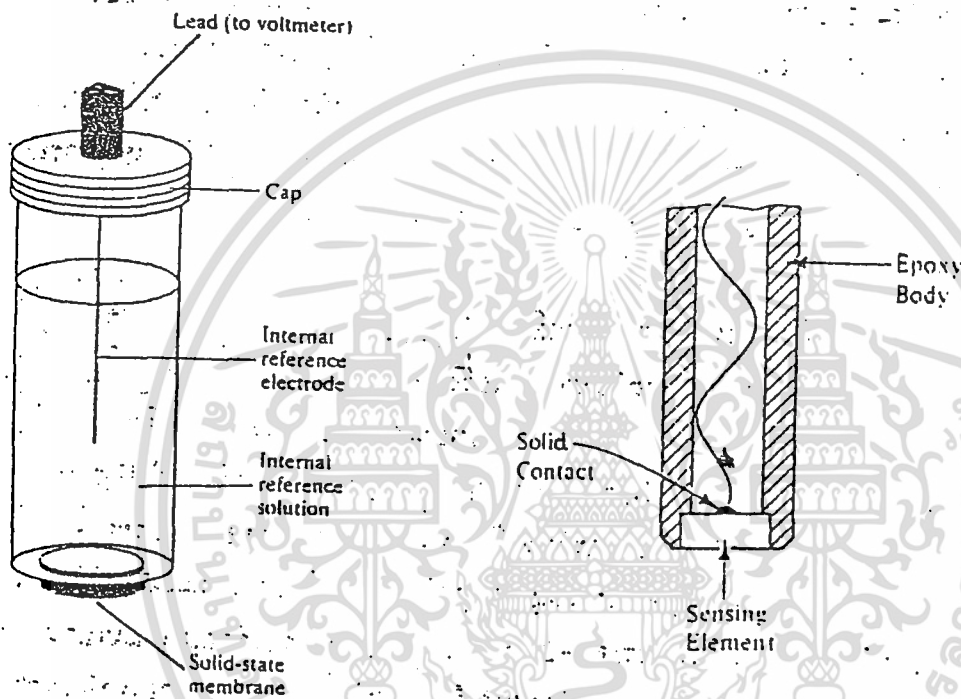
ถ้าสารละลายตัวอย่างมีความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  ต่ำ จะเกิดแนวโน้มที่  $\text{Ca}^{2+}$  จะเคลื่อนที่ของไอออนลบสารอินทรีย์  $(\text{RO})_2\text{POO}^-$  จะเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากขนาดใหญ่และการเกิดโซลเวชัน (ตัวทำละลายล้อมรอบ) ของกลุ่ม R อย่างรุนแรงโดยตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นด้านที่สัมผัสน้ำของเมมเบรน จะมีสภาพขั้วเป็นบวกเทียบกับด้านในของเมมเบรนที่เป็นสารอินทรีย์ เหตุการณ์เช่นเดียวกันที่ศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะเกิดขึ้นระหว่างเมมเบรน กับสารละลายอ้างอิงภายใน

### อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง (Solid-state membrane electrodes)

อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง มีโครงสร้างทั่วไปดังในรูปที่ 2.8 เป็นอิเล็กโทรดที่ผลิตขึ้นมา เพื่อวัตถุประสงค์หลักในการวัดความเข้มข้นของไอออน ที่มีประจุเดียว เช่น ฮาไลด์ไอออน (halide ion) หรือไอออนประจุบวก 2 บางตัวเช่น  $\text{Cu}^{2+}$  อิเล็กโทรดชนิดนี้จะคล้ายกับอิเล็กโทรดแก้ว ที่มีตำแหน่งที่จะตอบสนองกับไอออนตรงอยู่กับที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตายตัว ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปจับกับไอออนที่ต้องการวัดได้ ดังนั้นเพื่อที่จะวัดไอออนลบประจุ -1 ตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนองที่มีประจุ +1 เช่น



รูปที่ 2.8 อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง

$Ag^+$  จะถูกฝังอยู่ในเมมเบรนทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนอง

อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งสามารถเป็นผลึกเดี่ยว หรือผลึกที่ถูกอัดเป็นแผ่นบางๆ อิเล็กโทรดบางชนิดจะมีอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน พร้อมทั้งสารละลายอ้างอิง แต่

อิเล็กโทรดบางชนิดจะมีการเชื่อมต่อกันทางไฟฟ้า กับขั้วด้านในของเมมเบรน ชนิดของอิเล็กโทรดประเภทนี้ที่มีขายตามท้องตลาด ดูได้จากตารางที่ 2.10.2

ตารางที่ 2.10.2 แสดงอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งที่ใช้อยู่ทั่วไป

ไอออนที่วัด	ชนิดของเมมเบรน	ไอออนที่รบกวน
$F^-$	$LaF_3$	$OH^-$
$S^{2-}$	$Ag_2S$	$Hg^{2-}$
$Cl^-$	$AgCl-Ag_2S$	$Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-, NH_3^-$
$Br^-$	$AgBr-Ag_2S$	$I^-, S^{2-}, CN^-, NH_3^-$
$I^-$	$AgI-Ag_2S$	$S^{2-}, CN^-$
$SCN^-$	$AgSCN-Ag_2S$	$Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-, NH_3^-$
$Cd^{2+}$	$CdS-Ag_2S$	$Ag^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}$
$Cu^{2+}$	$CuS-Ag_2S$	$Ag^{2+}, Hg^{2+}$
$Pb^{2+}$	$PbS-Ag_2S$	$Ag^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}$

เมมเบรนแลนทานัมฟลูออไรด์ ( $LaF_3$ ) เป็น เมมเบรนแบบผลึกเดี่ยวเพียงชนิดเดียวที่ถูกใช้อย่างกว้างขวางในไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด เป็น ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่ใช้สำหรับวัดฟลูออไรด์ตัวเมมเบรนทำมาจากผลึกเดี่ยวของแลนทานัมฟลูออไรด์ กระบวนการนำไฟฟ้าของเมมเบรนชนิดนี้เกิดขึ้นเนื่องจาก ฟลูออไรด์ไอออนที่เป็นอไอออนในโครงผลึก มีขนาดไอออนเล็กที่สุดและมีประจุน้อยที่สุด จะเป็นตัวเคลื่อนที่นำไฟฟ้า โดยการเคลื่อนที่ของฟลูออไรด์ไอออนไปตามช่องว่างในโครงผลึกเดี่ยวซึ่งเป็นความผิดปกติของ โครงผลึกเดี่ยวซึ่งเกิดจากช่องว่างในผลึกเดี่ยวอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งหลายชนิด ช่องว่างในโครงสร้างเมมเบรนจำนวนมากมีขนาด, ประจุ และรูปร่างที่เหมาะสมแน่นอน ซึ่งฟลูออไรด์ไอออนมีขนาดเล็กเพียงพอที่จะเข้าไปอยู่ตามช่องว่างของโครงผลึกได้ โดยที่ไอออนลบอื่นๆเช่น  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  จะมีขนาดใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกินกว่าที่จะเข้าไปอยู่ในช่องว่างเหล่านี้ได้ แต่ถ้าเป็น  $\text{OH}^-$  ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกันกับขนาดของฟลูออไรด์ไอออนจึงเป็นไอออนที่จะรบกวนการวิเคราะห์ได้

ส่วนอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งที่ใช้กันมากที่สุดคือ จะเป็นอิเล็กโทรดที่ทำมาจาก  $\text{Ag}_2\text{S}$  ซึ่งทำได้โดยการอัดผง  $\text{Ag}_2\text{S}$  ด้วยเครื่องอัดแผ่น แบบที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR ภายในเมมเบรนชนิดนี้ ไอออนของเงินจะเป็นตัวที่เคลื่อนที่เพื่อนำไฟฟ้า อิเล็กโทรดชนิดนี้เหมาะสำหรับการวัดแอกติวิตีของ  $\text{Ag}^+$  เพราะว่า  $\text{Ag}_2\text{S}$  มีค่าการละลายต่ำและไม่เกิดปฏิกิริยาง่าย นอกจากนี้ อิเล็กโทรดชนิดนี้ยังสามารถใช้วัดปริมาณ  $\text{S}^{2-}$  ทั้งนี้เนื่องจากแอกติวิตีของ  $\text{S}^{2-}$  จะมีผลต่อแอกติวิตีของ  $\text{Ag}^+$  ตามความสัมพันธ์ของค่าผลคูณการละลายดังนี้

$$K_{sp} = (a_{\text{Ag}^+})^2 (a_{\text{S}^{2-}})$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \left| \frac{K_{sp}}{a_{\text{S}^{2-}}} \right|^{1/2}$$

อิเล็กโทรดที่เมมเบรนทำด้วย  $\text{Ag}_2\text{S}$  สามารถใช้วัดความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{S}^{2-}$  ได้ต่ำถึง  $10^{-8}$  โมลในสารละลายของเกลือธรรมดา อย่างไรก็ตามในสารละลายที่มีสารเชิงซ้อน สามารถวัดแอกติวิตีของ  $\text{Ag}^+$  ได้ต่ำถึง  $10^{-19}$  โมล

สำหรับอิเล็กโทรดที่เมมเบรน ทำด้วยซิลเวอร์เฮไลด์ ( $\text{AgX}$ ) ผสมอยู่กับ  $\text{Ag}_2\text{S}$  จะตอบสนองต่อไอออนเฮไลด์ ซึ่งเกลือซิลเวอร์เฮไลด์จะต้องละลายมากกว่า  $\text{Ag}_2\text{S}$  แต่ก็ไม่มากเกินไป จนทำให้แอกติวิตีของไอออนเฮไลด์ ที่มาจากการละลายมากกว่าที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง นอกจากนั้นอิเล็กโทรดที่เมมเบรนทำด้วยสารผสมระหว่าง  $\text{Ag}_2\text{S}$  มากพอที่จะให้มี  $\text{Ag}^+$  แต่อย่างไรก็ตามอาจจะหาแอกติวิตีของ  $\text{Ag}^+$

ได้จากแอกติวิตีของไอออนโลหะที่มีในสารตัวอย่าง ตัวอย่าง เช่น อิเล็กโทรดที่ใช้วัดปริมาณ  $Pb^{2+}$  จะมีเมมเบรนที่ทำด้วย PbS ผสมกับ  $Ag_2S$  และ PbS จะละลายมากกว่า  $Ag_2S$  ดังนั้น  $a_{Pb^{2+}}$  จะบอกถึง  $a_{S^{2-}}$  ได้จาก

$$K_{sp, PbS} = (a_{Pb^{2+}})(a_{S^{2-}})$$

$$a_{S^{2-}} = \frac{K_{sp, PbS}}{a_{Pb^{2+}}}$$

ในที่สุด จากค่า  $a_{S^{2-}}$  จะสามารถนำไปหา  $a_{Ag^+}$  ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} K_{sp, Ag_2S} &= (a_{Ag^+})^2 (a_{S^{2-}}) \\ a_{Ag^+} &= \left| \frac{K_{sp, Ag_2S}}{a_{S^{2-}}} \right|^{1/2} \\ &= \left| \frac{K_{sp, Ag_2S} \cdot a_{Pb^{2+}}}{K_{sp, PbS}} \right|^{1/2} \end{aligned}$$

เมื่อนำ  $a_{Ag^+}$  ไปแทนค่าในสมการเนินส์ทของ  $Ag^+$  จะได้

$$E = K + \frac{2.303 RT}{2F} \log a_{Pb^{2+}}$$

### อิเล็กโทรดที่ไวต่อก๊าซ (Gas-sensing electrode)

ดังที่แสดงในรูป 2.10.3 เป็นรูปที่แสดงส่วนประกอบของขั้วที่ไวต่อก๊าซ ขั้วเมมเบรน ขั้วอ้างอิง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะบรรจุอยู่ในภาชนะพลาสติกทรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบอกโดยมีเมมเบรนที่ยอมให้ก๊าซผ่านได้เป็นตัวกั้นระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารละลายที่มีก๊าซที่ต้องการวิเคราะห์ละลายอยู่ เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) เมื่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าไปในเมมเบรนจะถูกกลั่นให้เป็นก๊าซ

เมื่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่รูของเมมเบรนถูกกลั่นให้เป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่เป็นก๊าซนี้จะผ่านเข้าไปในสารละลายภายในแล้วละลายเป็นสารละลาย



รูปที่ 2.9 อิเล็กโทรดที่ไวต่อก๊าซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เมื่อ  $a_i$  คือ แอกติวิตีของ ไฮโดรเจนไอออนของสารละลายภายใน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะขึ้นอยู่กับแอกติวิตีของ ไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วซึ่งบอกเช่นกัน โดยที่ขั้วซึ่งบอกต้องไวต่อไฮโดรเจนไอออน จะได้สมการนี้คือ

$$-\log[\text{SO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ext}} = \frac{(E_{\text{obs}} - k)}{0.0591} + \log K_g$$

เมื่อ  $k$  และ  $K_g$  คงที่ แสดงว่า

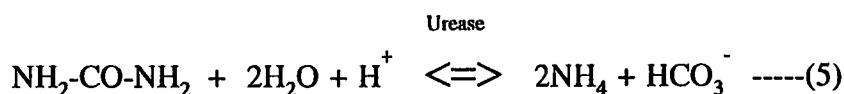
$$-\log [\text{SO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ext}} = \text{pSO}_2 = \frac{E_{\text{obs}} - K'}{0.0591}$$

(เมื่อ  $K' = k - 0.0591 \log K_g$ )

นั่นคือ ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์สามารถทำได้โดยวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เพื่อหาค่า  $K'$  หลังจากนั้นเมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างได้แล้ว ก็หามาถคำนวณย้อนกลับมาหาความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้เช่นเดียวกับการคำนวณ pH

### อิเล็กโทรดเอนไซม์ (Enzyme electrode)

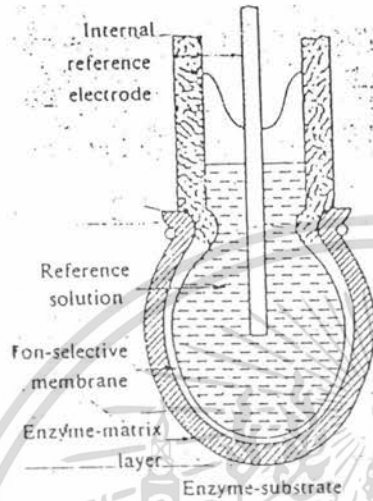
ใช้วัดความเข้มข้นของเอนไซม์ได้ โดยขั้วที่ใช้จะไวต่อเอนไซม์ซับสเตรด (enzyme substrates) เช่น ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ ซับสเตรตยูเรียเมื่อมีเอนไซม์ยูรีเอส (Urease)



ขั้วที่ใช้วัดสารละลายของเอนไซม์ เตรียมได้โดยใช้เอนไซม์ซับสเตรตยูเรีย ทำให้เป็นเจลแล้วฉาบที่ผิวของขั้วกลาสที่เป็นชนิดไวต่อแคทไอออน (cation-sensitive)

เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



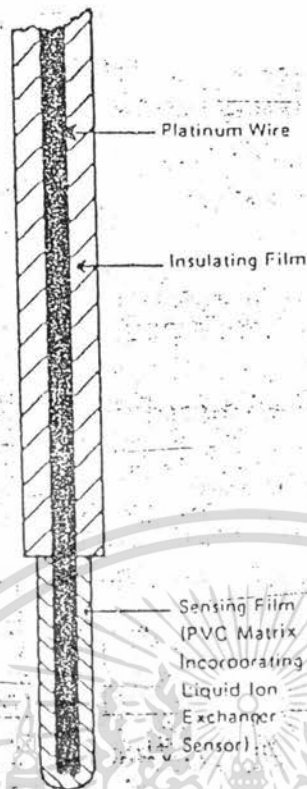
รูปที่ 2.10 แสดงอิเล็กโทรดเอนไซม์

เอนไซม์เกิดการแพร่กระจายไปที่ชั้นของเจลหรือชั้นที่มีเอนไซม์จับสเตรต จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามปฏิกิริยาที่ 5 ให้  $\text{NH}_4^+$  ซึ่งไวต่ออิเล็กโทรดแก้ว จึงทำให้สามารถวัดปริมาณ  $\text{NH}_4^+$  ที่เกิดขึ้นก็สัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของเอนไซม์ ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณเอนไซม์ได้โดยใช้ขั้วชนิดนี้นั่นเอง

### Coated wire ion selective electrode (CWISE)

อาศัยหลักการเดียวกับอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว กัด ส่วนประกอบของเมมเบรนจะมีของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ และมีสารที่ไวต่อการแลกเปลี่ยน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงอิเล็กโทรด CWISE

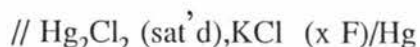
ไอออนกับสารที่สนใจละลายอยู่ โดยที่เมมเบรนนี้จะฉาบอยู่ที่ผิวของลวดตัวนำไฟฟ้า ซึ่งได้แก่ ลวดแพลตินัม หรือ ลวดทองแดง จึงเรียกขั้วชนิดนี้ว่า Coated wire ion selective electrode (CWISE) สารที่เป็นตัวช่วยให้ของเหลวและตัวแลกเปลี่ยนไอออนฉาบอยู่ที่ลวดตัวนำได้ คือ พลาสติกไซเซอร์ (plasticiser) พลาสติกไซเซอร์ที่นิยมใช้กันมากคือ โพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) ลักษณะของขั้วชนิดนี้แสดงไว้ในรูปด้านล่างนี้ ขั้วที่ใช้ PVC เป็นพลาสติกไซเซอร์มีชื่อเรียกเฉพาะว่า PVC matrix-membrane ion selective electrode ขั้ว CWISE ไม่เพียงแต่สามารถวิเคราะห์ไอออนต่างๆของสารอินทรีย์เท่านั้นยังสามารถใช้กับการวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ได้ด้วย ถ้าสามารถเลือกใช้ส่วนประกอบของเมมเบรนที่ไวต่อสารประกอบอินทรีย์ได้เหมาะสม นักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ทดลองวิจัย เพื่อหาส่วนประกอบของเมมเบรนสำหรับวิเคราะห์ไอออนหรือ สารประกอบต่างๆ

### ขั้วอ้างอิง (reference electrode)

ขั้วอ้างอิงที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้ามี 3 ชนิดคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้วคาโลเมล (Calomel electrode) ขั้วคาโลเมลที่ประกอบเป็นครึ่งเซลล์สามารถเขียนสัญลักษณ์ทั่วไปได้ดังนี้ คือ



$x$  คือ ความเข้มข้นของ KCl ในสารละลาย ถ้า  $x$  มีค่าเท่ากับ 1 ขั้วชนิดนี้เรียกว่า normal calomel electrode (NCE) ถ้าความเข้มข้นของ KCl มีค่าอิมิตัวในสารละลายเรียกขั้วชนิดนี้ว่า ขั้วคาโลเมลอิมิตัว (saturated calomel electrode, SCE)

ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นที่ขั้ว คือ



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ( $x \text{ F}$ ) ในสารละลาย ขั้วคาโลเมลที่ใช้มากที่สุดมีอยู่ 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ขั้วคาโลเมลที่ใช้มากที่สุด

ชื่อขั้ว	ความเข้มข้นของ		Reduction potential (V) v.s. standard hydrogen electrode
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	KCl	
Saturated	อิมิตัว	อิมิตัว	$+0.242 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25^\circ\text{C})$
Normal	อิมิตัว	1.0 F	$+0.280 - 2.4 \times 10^{-4} (t - 25^\circ\text{C})$
Decinormal	อิมิตัว	0.1 F	$+0.334 - 7 \times 10^{-4} (t - 25^\circ\text{C})$

จะเห็นได้ว่า ขั้วคาโลเมลแต่ละชนิดต้องมี  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  อิมิตัว ศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้น และอุณหภูมิ กอถัมภ์สุดท้ายแสดงการคำนวณศักย์ไฟฟ้า เมื่ออุณหภูมิไม่ใช่  $25^\circ\text{C}$

ขั้วคาโลเมลอิมิตัว(SCE) เป็นขั้วที่นิยมใช้กันมากที่สุดในการวิเคราะห์ . เพราะง่ายต่อการเตรียม ความเข้มข้นของ KCl ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะทำการวิเคราะห์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ขั้วไฮโดรเจน (hydrogen electrode)

ขั้วไฮโดรเจนประกอบด้วยแผ่นแพลตตินัมที่สะอาดและฉาบไว้ด้วยผงแพลตตินัมอีกทีหนึ่ง(platinized platinum) อยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถควบคุมความดันได้ ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.10.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ขั้วไฮโดรเจนที่เป็นมาตรฐานต้องอิมมัวด้วยก๊าซไฮโดรเจนตลอดเวลา ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ และจุ่มอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 1 แอคติวิตีเรียกว่ามาตรฐานไฮโดรเจน (Standard hydrogen electrode, SHE) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์



รูปที่ 2.10.2 ขั้วไฮโดรเจน

### ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์ (Silver-silver chloride electrode)

ส่วนประกอบของขั้ว Ag-AgCl คล้ายคลึงกับขั้วคาโทดเมล คือประกอบด้วยสารละลายของ KCl ที่มี AgCl อยู่ เขียนสัญลักษณ์ ทิวไปของขั้วได้ ดังนี้



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



โดยปกติขั้วชนิดนี้เตรียมจาก KCl ที่อิ่มตัว ศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C มีค่าเท่ากับ +0.197 โวลต์ เมื่อจัดเทียบกับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน ขั้วเงิน - เงินคลอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.10.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	ผู้ผลิต
พอลิไวนิลคลอไรด์	บริษัท วินิลไทย
tetrahydrofuran	Fluka
2-nitrophenyloctylether	Fluka
tridodecylmethylammoniumnitrate	Fluka
กรดไฮโดรคลอริก	-
สารละลายโซเดียมคลอไรด์	-
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	-
ผงซิลเวอร์ไนเตรท	-
กรด ซัลฟูริก	-
สารละลายโปแตสเซียมคลอไรด์	-
น้ำปราศจากไอออน	-
น้ำยาคัดแผ่นปรินท์	-
แอมโมเนีย (NH <sub>4</sub> OH)	-
โซเดียมไทโอซัลเฟต	-
สีน้ำมัน	-
แผ่นปรินท์	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.2 เครื่องมือ

เครื่อง pH meter

ไนเตรทไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด (เครื่อง Metrohm AG)

เครื่องกวนแม่เหล็ก และ แท่งแม่เหล็ก

ขวดล้าง

ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร

บีกเกอร์ขนาดต่างๆ

### 3.2 วิธีการทดลอง

#### 3.2.1 การเตรียมสารละลายซุบเงิน

ซิงค์ไอเดียมไทโอซัลเฟตมา 43.4 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร เสร็จแล้ว ซิงค์ซิลเวอร์ไนเตรทมา 3.25 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ หลังจากนั้นซิงค์แอมโมเนียมา 31 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นให้มีปริมาตรครบ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร

#### 3.2.2 การกัดแผ่นปรินท์

นำแผ่นปรินท์ที่ได้มาทำการวาดลายให้ได้ตามที่ออกไว้ หลังจากนั้นนำสีน้ำมันมาทาตามลายที่ได้ออกแบบไว้ หลังจากนั้นนำแผ่นปรินท์มาใส่ในอ่างน้ำยากัดแผ่นปรินท์ รอจนกระทั่งทองแดงที่อยู่นอกลายที่ออกแบบไว้หลุดออกหมด แล้วจึงนำออกมาล้างน้ำสะอาด จะได้แผ่นปรินท์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงภาพของแผ่นปริ้นท์ที่ชุบน้ำยากัดปริ้นท์แล้ว

### 3.2.3. การชุบเงินลงบนแผ่นปริ้นท์

นำแผ่นปริ้นท์ที่ผ่านการชุบน้ำยากัดแผ่นปริ้นท์แล้วมาทำการล้างในกรดซัลฟูริกเข้มข้น เพื่อขจัดคราบไขมันที่เกาะอยู่บนแผ่นปริ้นท์ที่ออก หลังจากนั้นทำการจุ่มแผ่นปริ้นท์ลงในน้ำยาชุบเงินจนกระทั่ง เงินได้เกาะทั่วทองแดง เสร็จแล้วนำมาล้างด้วยน้ำสะอาด จะได้ผลดังรูปที่ 3.2

รูปที่ 3.2 แสดงภาพของแผ่นปริ้นท์ที่ชุบเงิน



### 3.2.4 การชุบซิลเวอร์คลอไรด์

นำแผ่นปริ้นท์ที่ผ่านการชุบเงินแล้ว มาทำการจุ่มกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจนกระทั่งแผ่นนั้นเกิดเป็นสีขาวขึ้นแล้วจึงนำไปล้างในน้ำสะอาด จะได้ผลดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผ่นปริ้นท์ที่ผ่านการชุบกรดไฮโดรคลอริกแล้ว

### 3.2.5 การสร้างไนเตรทไอออนซิลิเกตที่ฟิสิกส์โทรมเมมเบรน

ชั่ง 2-nitrophenyloctylether 0.2713 กรัม แล้วใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร หลังจากนั้นชั่ง tridodecylmethylammonium nitrate 0.0059 กรัม ใส่ในบีก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กเกอร์ หลังจากนั้นชั่ง PYC มา 0.0851 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ แล้วจะใส่ THF 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในบีกเกอร์

### 3.2.6 การเคลือบเมมเบรนลงบนแผ่นปริ้นท์

นำแผ่นปริ้นท์ที่ได้มาจากการชุบซิลเวอร์คลอไรด์แล้วมาทำการหดยคเมมเบรนลงบนแผ่นปริ้นท์ตามแบบที่กำหนดไว้ หลังจากหดยคเมมเบรนแล้วปล่อยให้แห้ง 1 วัน หลังจากนั้นจะนำไปแช่ในสารละลายโซเดียมไนเตรทเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 วัน ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงถึงไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดแบบฟิล์มบาง

3.2.7 การหาความสามารถของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดแบบฟิล์มบางในการตรวจหาความเข้มข้นของไนเตรทไอออน

- เตรียมความเข้มข้นของ  $\text{NaNO}_3$  ให้มีความเข้มข้น  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  และ  $10^{-5}$  โมลต่อ ลิตร

- วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ  $\text{NaNO}_3$  ที่ความเข้มข้น  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  และ  $10^{-5}$

โมลต่อ ลิตร จากไนเตรทไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดของ Metrohm AG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
- วัดค่าศักย์ไฟฟ้าของ  $\text{NaNO}_3$  ที่ความเข้มข้น  $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  และ  $10^{-5}$   
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมลต่อ ลิตร จากไนเตรทไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่เตรียมขึ้นมา

- ทำ calibration curve โดยการสร้างกราฟระหว่าง  $-\log$  ความเข้มข้น กับ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ หรือ ระหว่าง  $\log$  activity กับ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

- เตรียม  $\text{NaNO}_3$  ให้มีความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  โมลต่อลิตร

- วัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) โดยใช้ เครื่อง Metrohm AG กับ फिल्मบาง

- สร้างกราฟระหว่าง ศักย์ไฟฟ้า กับ  $-\log$  ความเข้มข้น หรือ  $\log$

activity

- ตรวจสอบค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ของ  $\text{NaNO}_3$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 3.5 วิธีการทดลองฟิล์มบางในสารละลายโซเดียมไนเตรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

การทดลองนี้แสดงถึงค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จาก Metrohm AG กับ thin film

**ตารางที่ 1** แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าและ log activity ที่วัดได้จาก Metrohm AG กับ thin film

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไนเตรด(C);molar	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จาก Metrohm AG (mv)	ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จาก thin film (mV)	สัมประสิทธิ์แอคติวิตี(F)	แอคติวิตี (C*F)	log (C*F)
0.1	-25.1	-36.5	0.76	0.076	-1.119
0.01	5.0	9.5	0.899	0.00899	-2.046
0.001	35.3	46.3	0.964	0.000964	-3.016
0.0001	67.2	72.2	1	0.0001	-4
0.00001	90.4	79.0	1	0.00001	-5

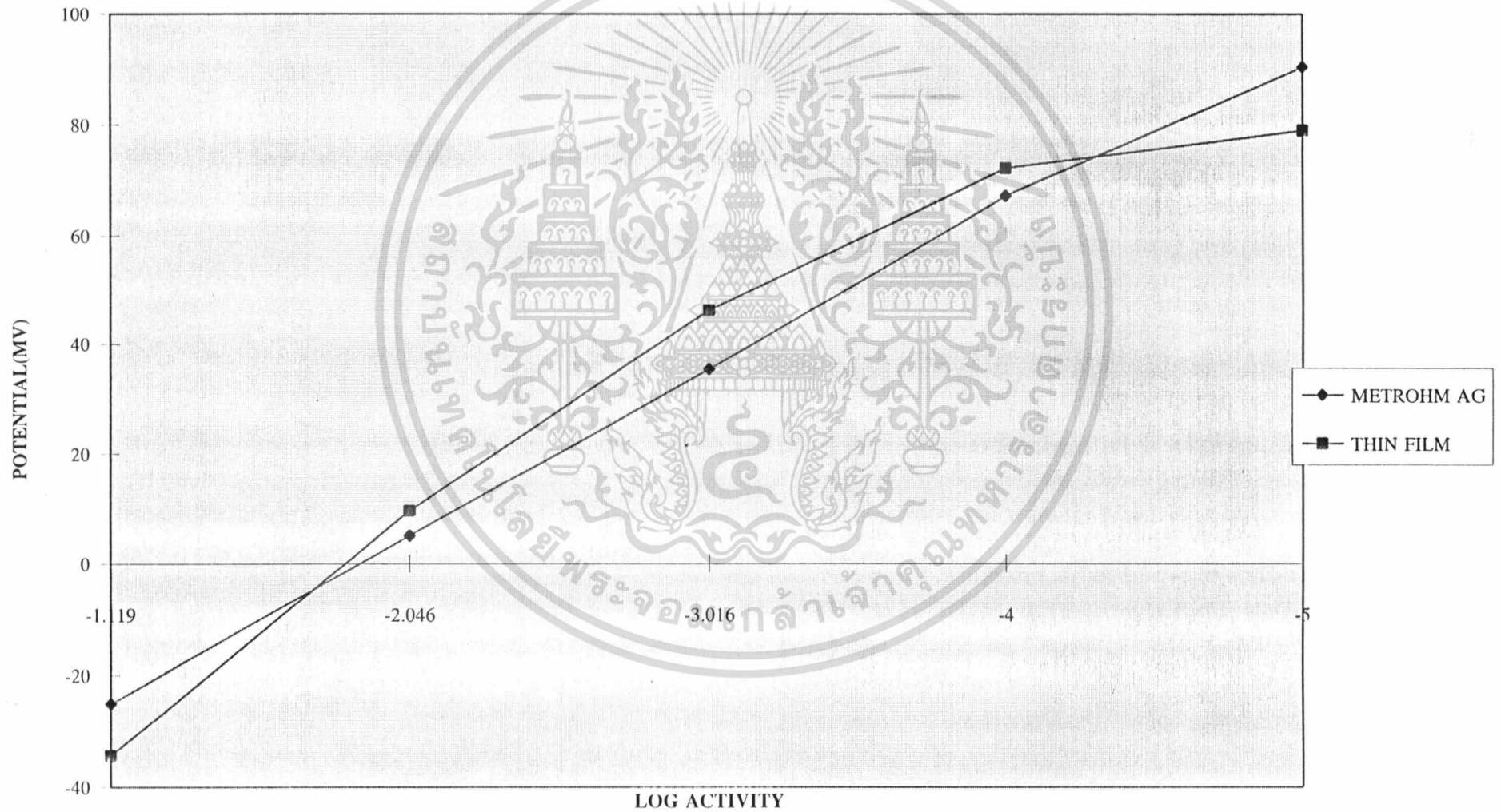
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

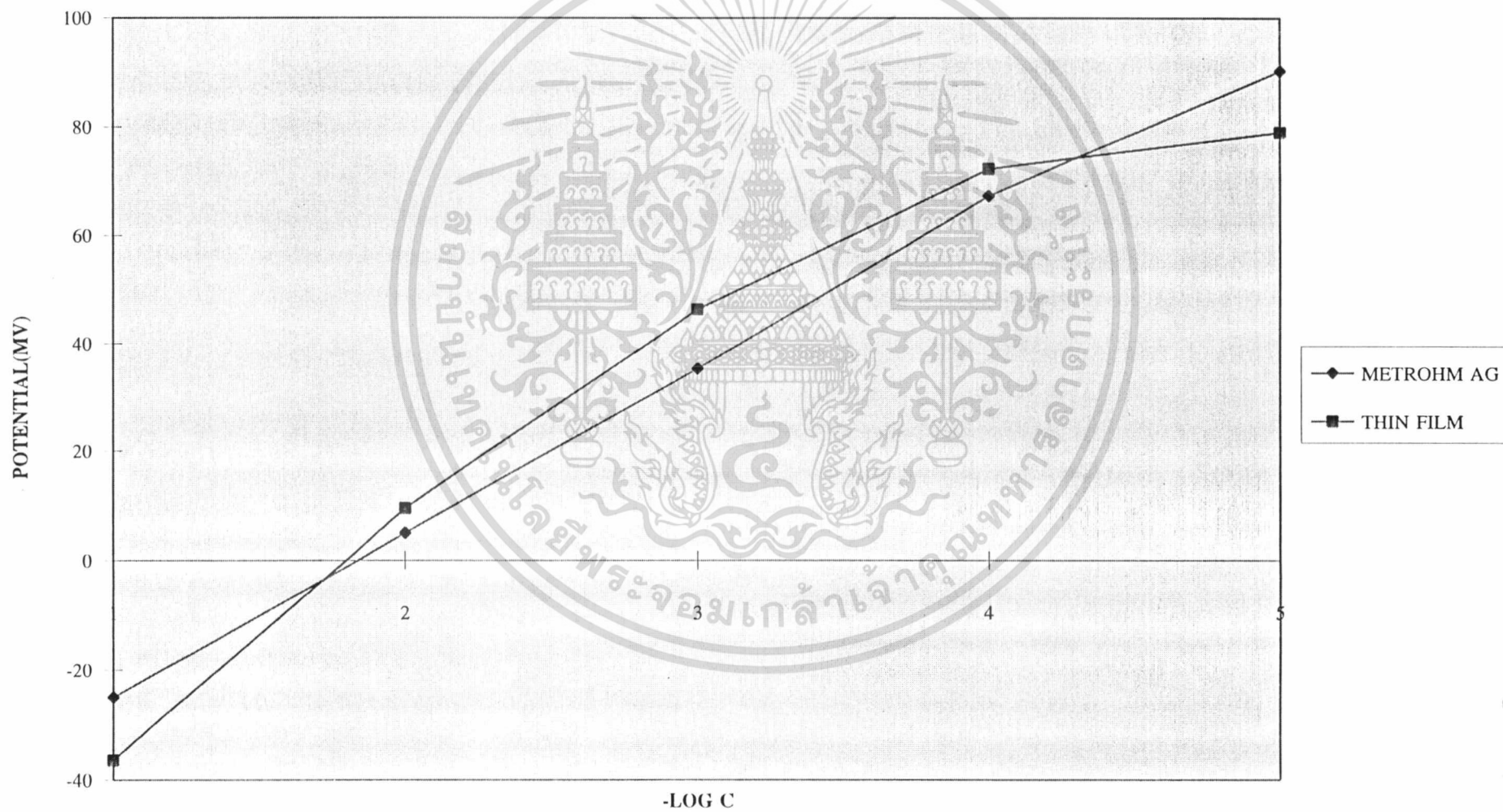
**ตารางที่ 2** แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าและ log activity ที่วัดได้จาก Metrohm AG กับ thin film ในช่วงความเข้มข้น 0.1 - 0.00001 โมลาร์

ความเข้มข้น (โมลาร์)	log C	ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จาก Metrohm AG (mV)	ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จาก thin film (mV)	สัมประสิทธิ์แอคติวิตี (f)	แอคติวิตี (f)	log (c × f)
0.1	-1	-25.1	-36.5	0.76	0.076	-1.12
0.08	-1.1	-22.5	-30.3	0.776	0.0621	-1.21
0.06	-1.22	-15.3	-21.1	0.792	0.0475	-1.32
0.04	-1.4	-10.1	-10.3	0.82457	0.033	-1.48
0.02	-1.7	1.7	3.4	0.8725	0.0175	-1.76
0.01	-2	5	9.5	0.899	0.009	-2.046
0.008	-2.1	10.7	15.6	0.8834	0.0071	-2.14
0.006	-2.22	18	27.1	0.8834	0.0054	-2.28
0.004	-2.4	24.2	30.3	0.8938	0.0038	-2.43
0.002	-2.7	30.4	45.7	0.93475	0.0019	-2.72
0.001	-3	35.3	46.3	0.964	0.00097	-3.01
0.0008	-3.1	39.8	46	1	0.0008	-3.1
0.0006	-3.22	45.4	55.3	1	0.0006	-3.22
0.0004	-3.4	56	67.4	1	0.0004	-3.4
0.0002	-3.7	62.1	72	1	0.0002	-3.7
0.0001	-4	67.2	72.2	1	0.0001	-4
0.00008	-4.1	73.5	72	1	0.00008	-4.1
0.00006	-4.22	88.7	77.1	1	0.00006	-4.22
0.00004	-4.4	88	77.3	1	0.00004	-4.4
0.00002	-4.7	90.1	78.9	1	0.00002	-4.7
0.00001	-4.5	90.4	79	1	0.00001	-5

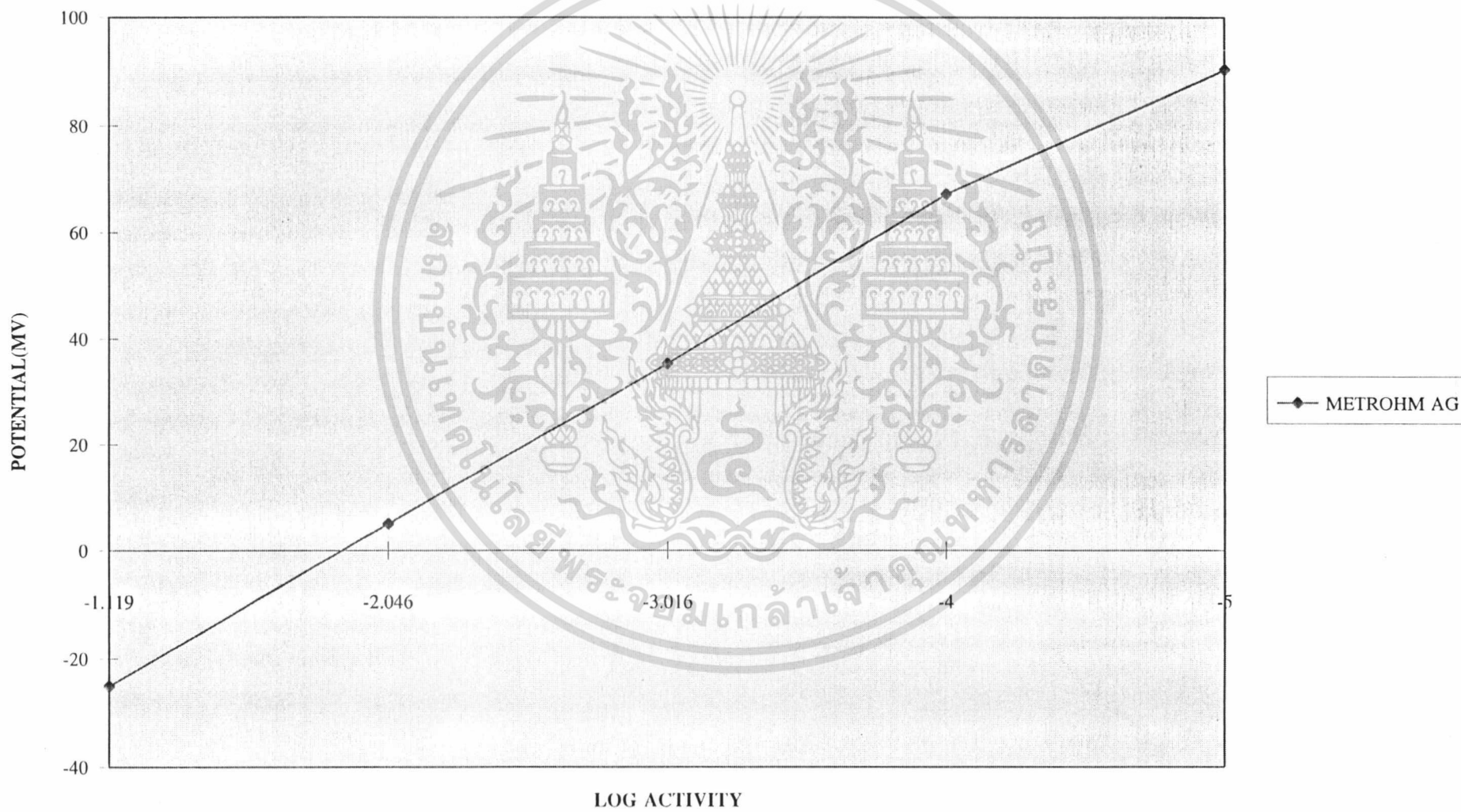
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

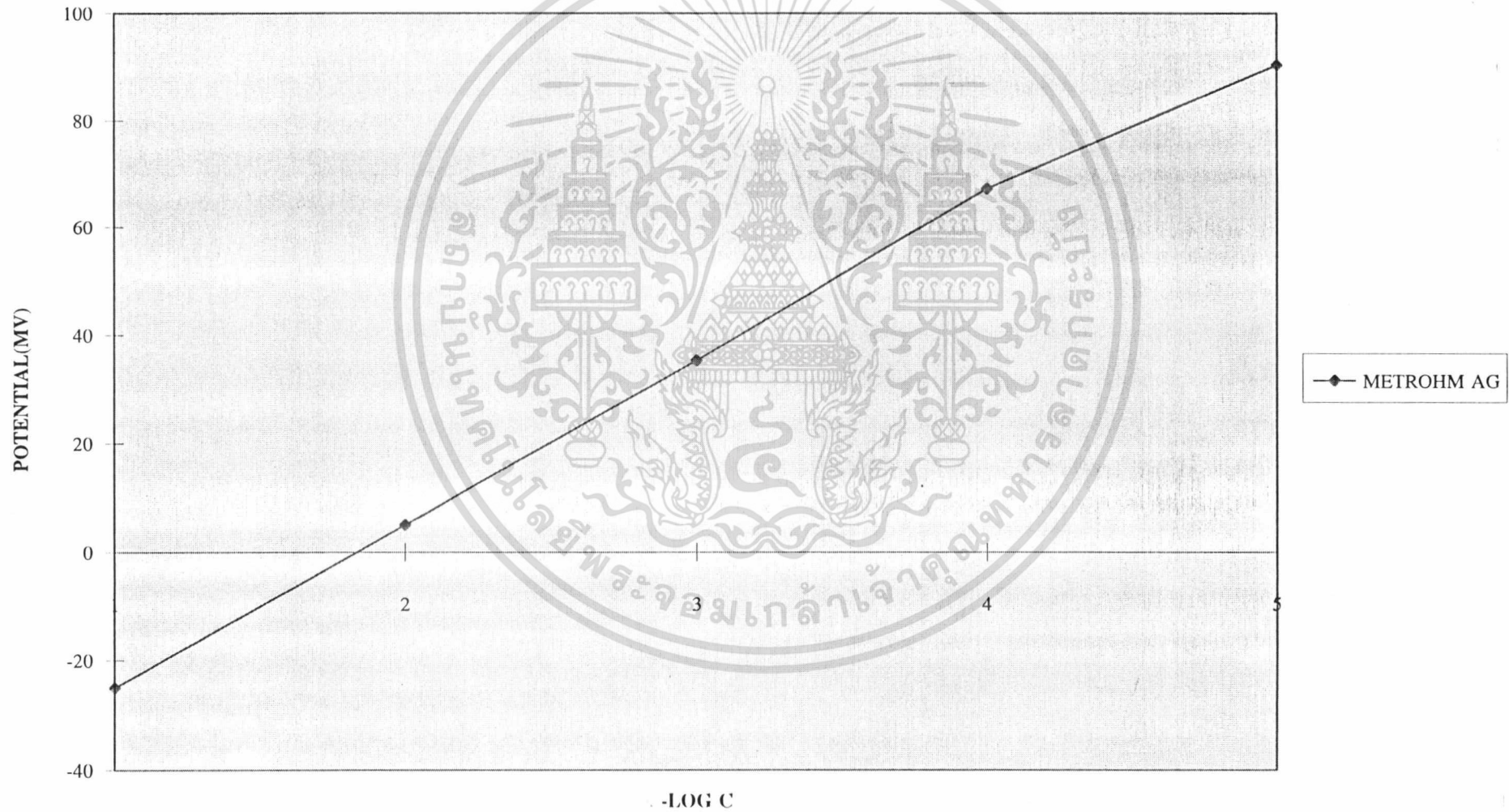
กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity ระหว่าง metrohm ag กับ thin film



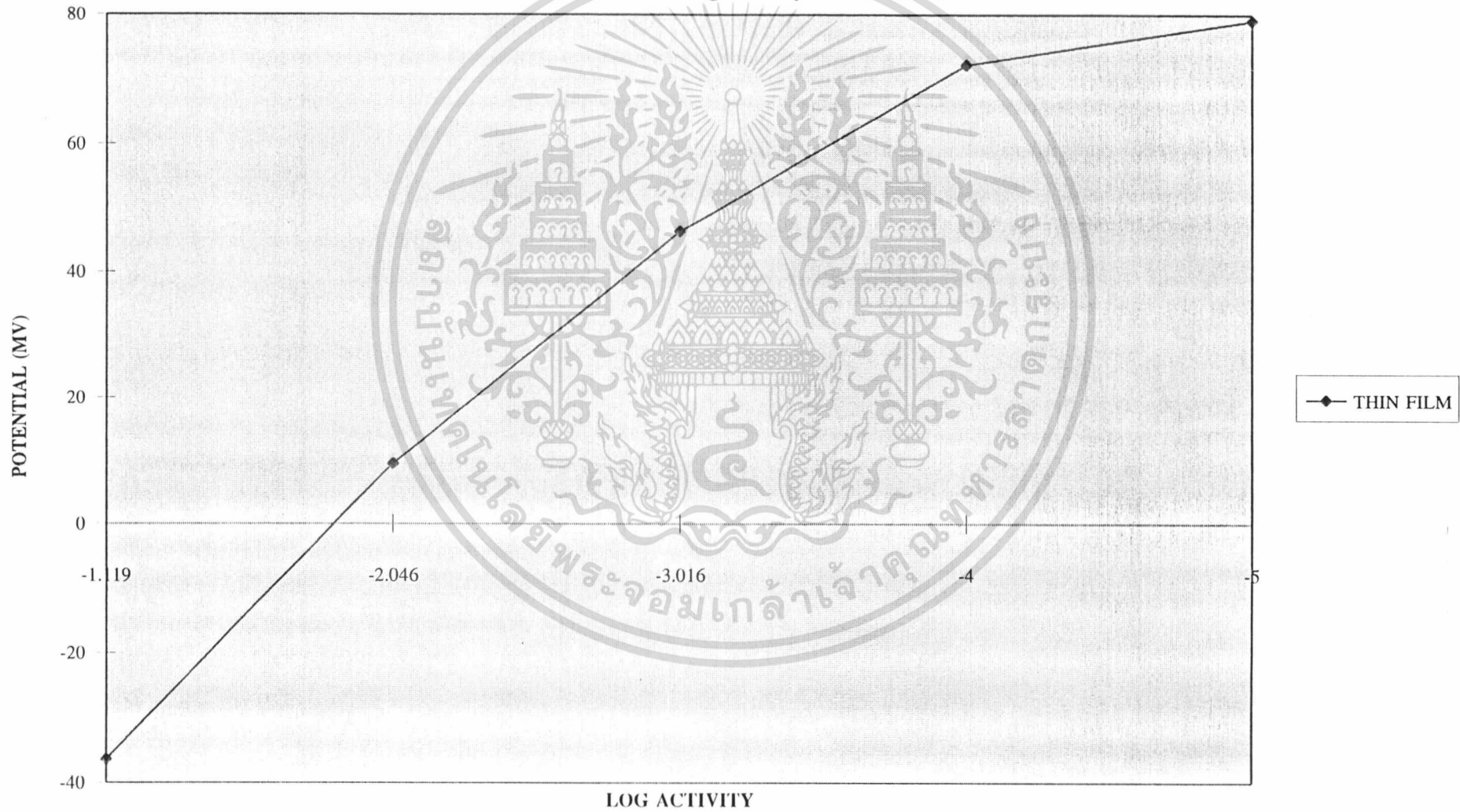
กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $-\log$  ระหว่าง metrohm ag กับ thin film

กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity ที่วัดได้จากmetrohm ag

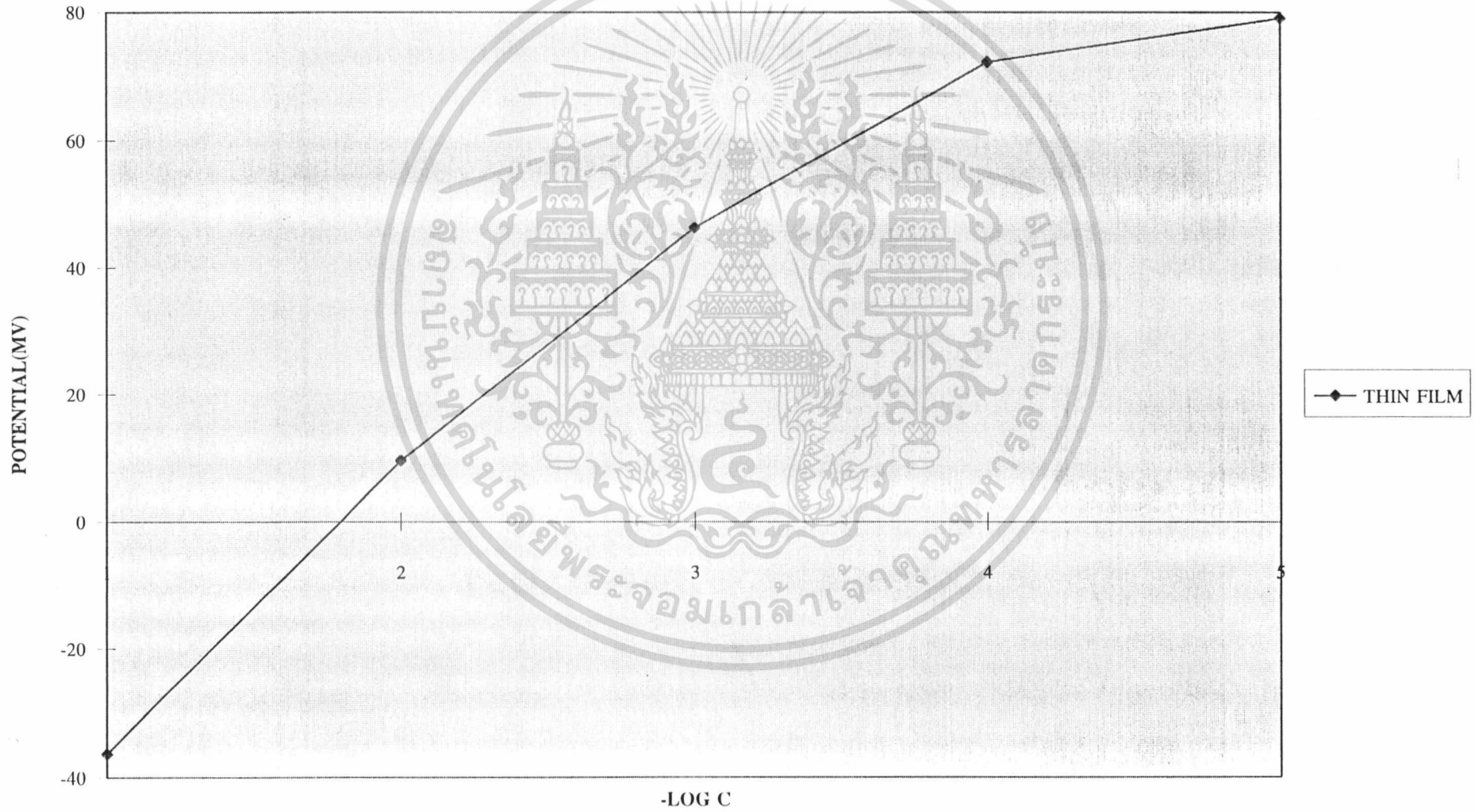


กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $-\log c$  ที่วัดได้จากmetrohm ag

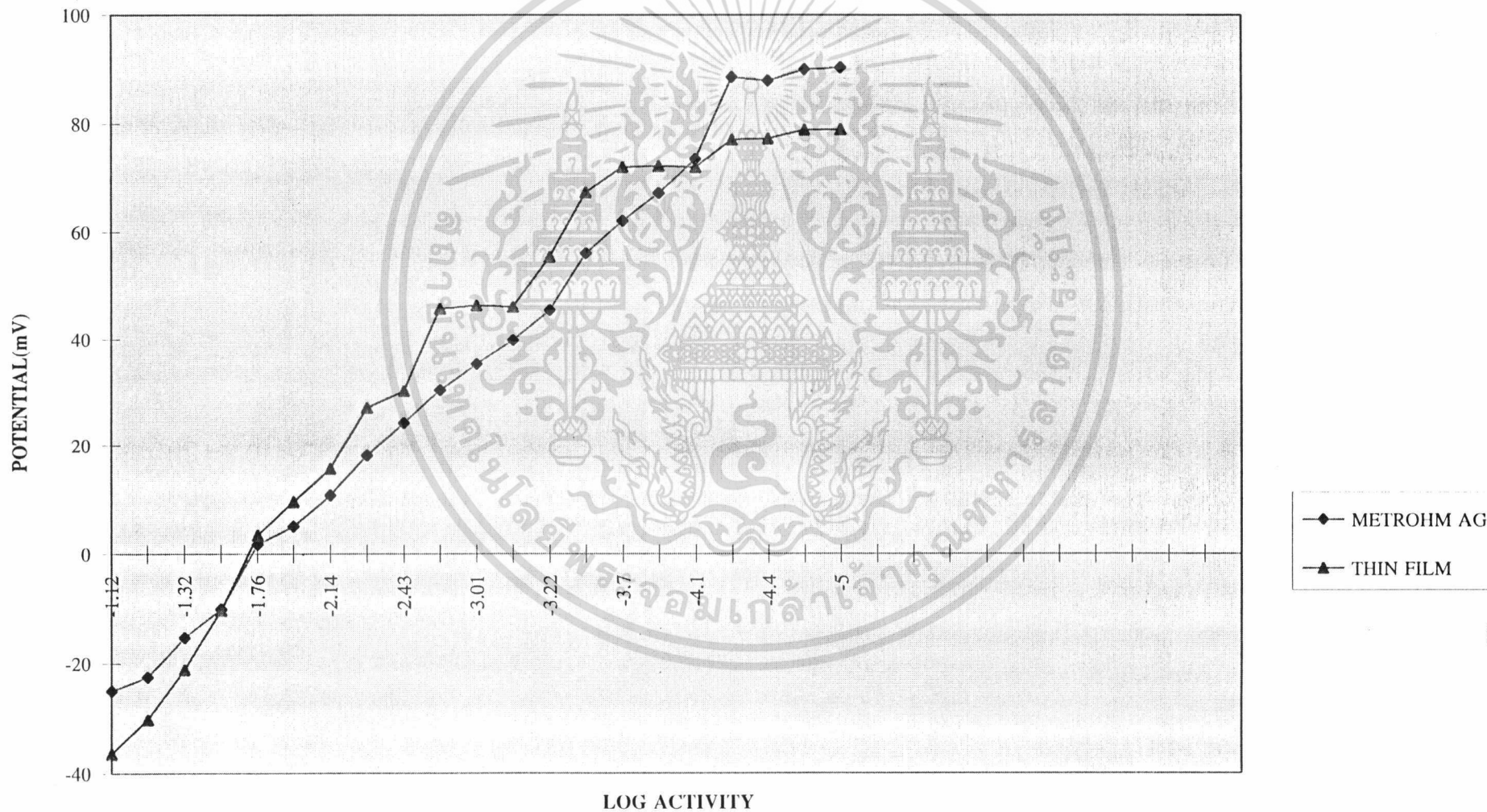
กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity ที่วัดได้จาก thin film



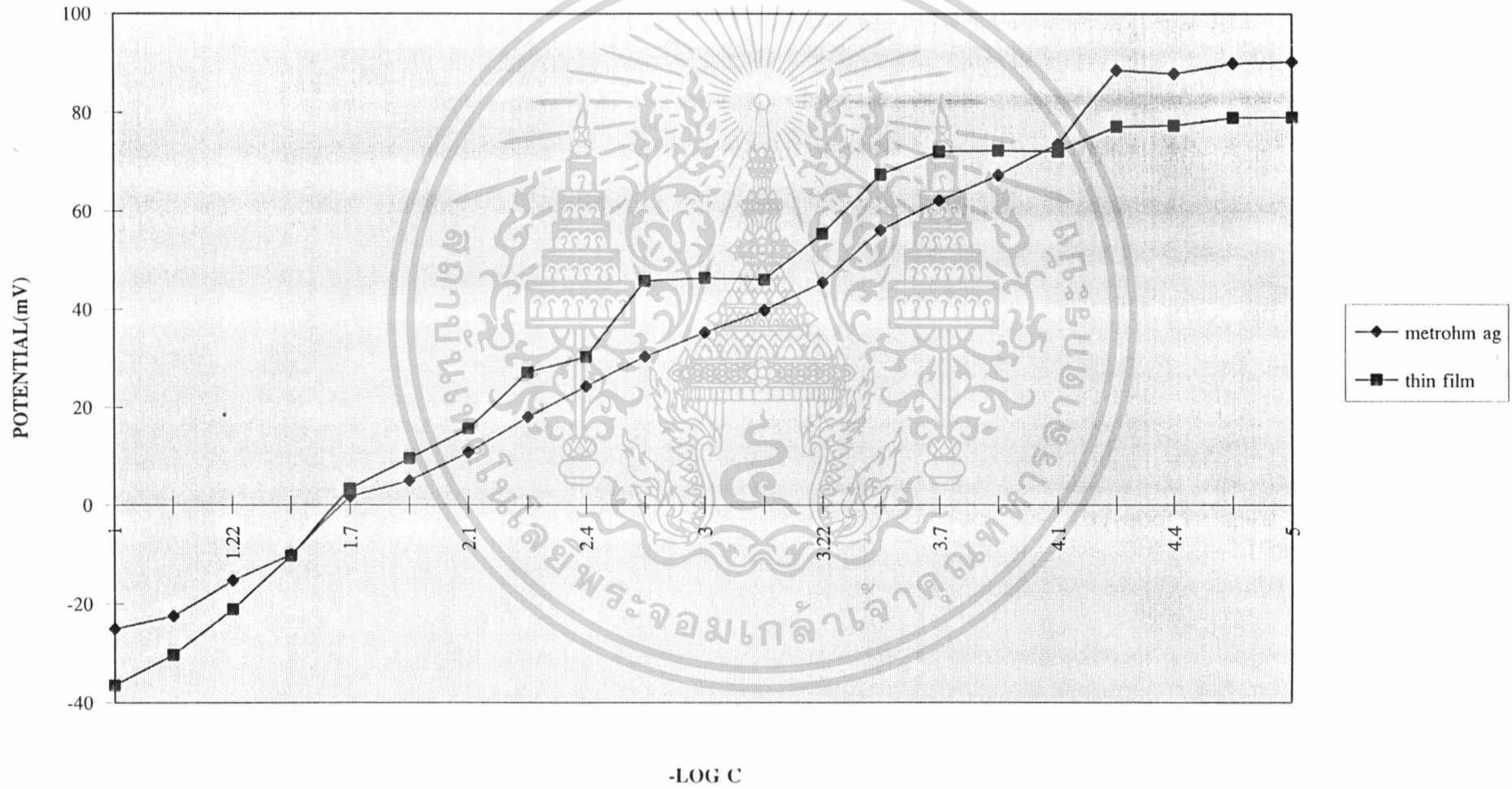
กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้ากับ-log c ที่วัดได้จาก thinfilm



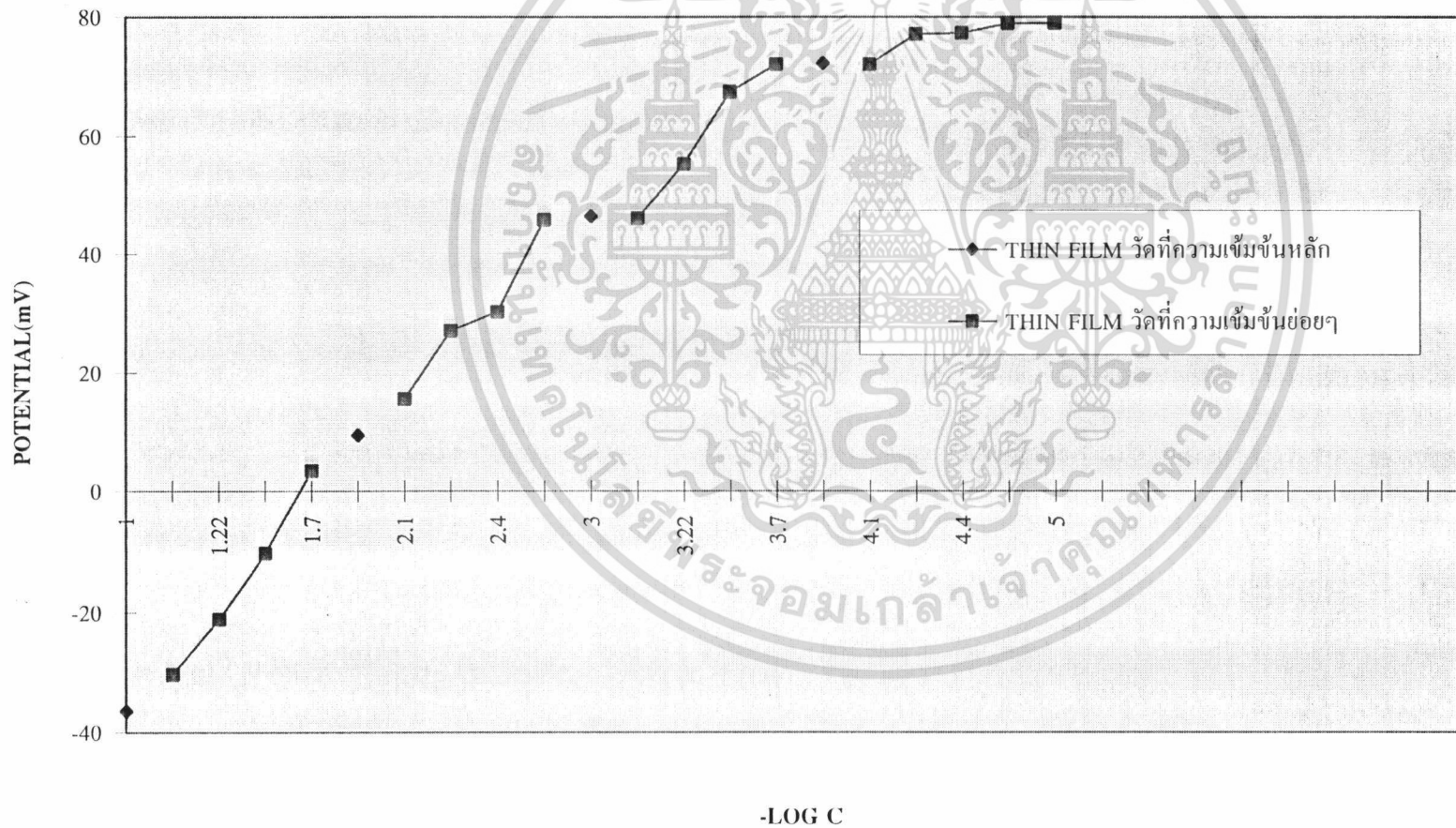
กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ log activity ที่วัดได้จาก metrohm ag กับ thin film



กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้ากับ  $-\log c$  ที่วัดได้จาก metrohm ag กับ thin film



กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากthin filmอันเดียวกันที่ความเข้มข้นช่วง 0.1-0.00001โมลาร์



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

โครงการพิเศษที่ทำขึ้นนี้จะทำเกี่ยวกับไนเตรทไฮออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด โดยที่โครงการพิเศษนี้จะเป็นการหาว่าเมมเบรนที่ใช้ในการหาไนเตรทสามารถที่จะใช้งานกับอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นมาได้หรือไม่ เพื่อที่จะได้นำเอาไนเตรทไฮออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดนั้นมาพัฒนาต่อไป ให้สามารถนำอิเล็กโทรดที่ต้องการไปใช้งานได้สะดวกขึ้น

โดยในโครงการนี้จะนำแผ่นปรินท์มาใช้ในการทำเป็นอิเล็กโทรด โดยที่จะนำเอาแผ่นปรินท์ที่ต้องการมาทำการกัดเพื่อเอาทองแดงส่วนที่ไม่ต้องการออก โดยจะเหลือส่วนที่ต้องการไว้ใช้สำหรับนำไฟฟ้าไว้ และนำไปชุบเงิน และ ชุบคลอไรด์เพื่อให้เป็นซิลเวอร์คลอไรด์ต่อไป โดยที่ใช้ทองแดงเนื่องจากว่าทองแดงเป็นตัวนำไฟฟ้า และสามารถที่จะนำไปชุบผิวเงิน

โดยในโครงการนี้เราจะศึกษาว่าเมมเบรนจะสามารถนำไปหาค่าความเข้มข้นของไนเตรทได้หรือไม่ โดยที่เราจะนำอิเล็กโทรดที่ได้เคลือบเมมเบรนแล้วไปจุ่มหาความเข้มข้นของไนเตรทจากสารละลายโซเดียมไนเตรทโดยดูค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้

จากการทดลองพบว่าอิเล็กโทรดจะสามารถวัดความเข้มข้นของโซเดียมไนเตรทให้อยู่ในช่วงเส้นตรงได้โดยที่จะอยู่ในช่วง  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  โมลต่อลิตร แสดงว่าเมมเบรนที่ใช้ในนั้นสามารถที่ใช้นั้นมีช่วงของการตอบสนองอยู่ในช่วงนี้เท่านั้น ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากกว่านี้จะไม่สามารถที่จะวัดความเข้มข้นได้ โดยเมื่อเรานำไปเทียบกับขั้วไนเตรทไฮออนซีเล็กทีฟ(เครื่อง Metrohm AG ) โดยเทียบจากกราฟของ  $-\log$  ความเข้มข้น กับ ศักย์ไฟฟ้า จะเห็นว่ามียกขบวนของกราฟเหมือนกัน ซึ่งแสดงถึงว่าสามารถใช้วัดความเข้มข้นของไนเตรทได้เช่นเดียวกัน

### ข้อเสนอแนะ

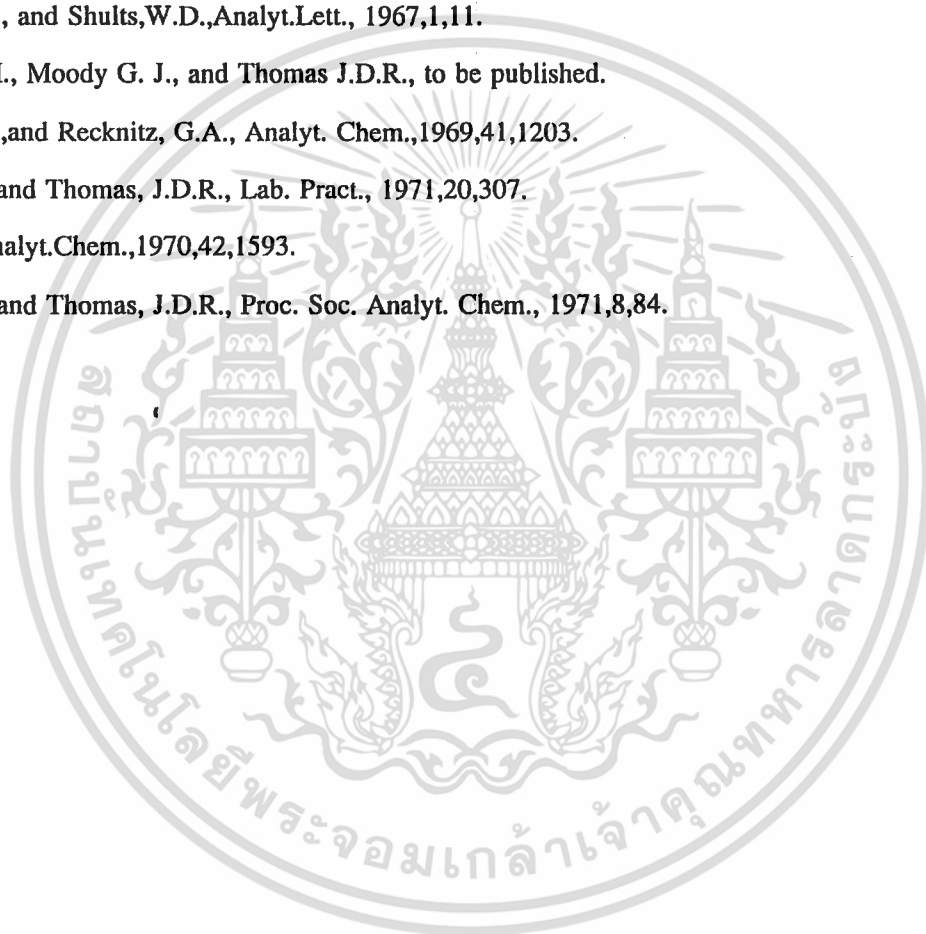
- 1.) ในการเคลือบเมมเบรนลงบนอิเล็กโทรดนั้นจะต้องระวังไม่ให้มีฟองอากาศอยู่ในเมมเบรนเนื่องจากว่า อาจจะไปรบกวนการนำไอออนของเมมเบรนไปยังซีลเวอร์คลอไรด์ ( $\text{AgCl}$ ) ที่เคลือบอยู่ได้
- 2.) พยายามอย่าให้มีสารอินปนเปื้อนอยู่ในเมมเบรนเพราะอาจทำให้ไปทำปฏิกิริยากับเมมเบรน ทำให้ไม่สามารถวัดค่าการนำไฟฟ้าได้
- 3.) ในการชุบด้วยสารละลายชุบเงินเพื่อเคลือบผิวทองแดงนั้นอย่าใช้เวลานานมากเกินไป เพราะจะทำให้ทองแดงที่ติดกับแผ่นปรินท์นั้นลอกออกมาจากแผ่นปรินท์ด้วย
- 4.) ความผิดพลาดที่อาจจะเกิดขึ้นได้ในการวัด โดยที่วัดไม่ได้ผลตามที่ต้องการอาจจะเนื่องจากว่า การยึดติดกันของเมมเบรนกับแผ่นปรินท์นั้นอาจจะไม่ดีทำให้การนำไอออนจากเมมเบรนไปยังซีลเวอร์นั้นเป็นไปได้ไม่ดีนัก

## เอกสารอ้างอิง

1. ชูติมา เลิศวชนะกุล เคมีวิเคราะห์ 1 มหาวิทยาลัยรามคำแหง หมายเลขการพิมพ์ พ.ศ. 2532
2. รัชชัย ศรีวิบูลย์ เคมีวิเคราะห์ 2 มหาวิทยาลัยรามคำแหง หมายเลขการพิมพ์ พ.ศ. 2535
3. Moody, G.J., and Thomas, J. D. R., Selective Ion Sensitive Electrodes, Merrow Publishing Company, Watford, 1971
4. Martin S. Frant , Analyst , History of the Early Commercialization of Ion-Selective Electrode ;November 1994, Vol 119, p.2293-2301
5. Frank Zuther, Karl Cammann, Sensor and Actuators, Temperature compensation for a nitrate sensor 1994 , 18 - 19 p. 353-355
6. Oien, A., and Selmer-Olsen,A.R., Analyst,1969,94,888
7. Mahendrappa, M.K., Soil Sci.,1969,108,132.
8. Orion Research Inc., Applications Bulletin, 1969, No. 6.
9. Milham,P.J.,Award,A.S.,Paull,R.E., and Bull, J.H., Analyst, 1970,95,751.
10. Shaw,E.C., and Wiley,P.,Calif. Agric.,1969,5,11.
11. Keeney,D.R., Byrnes,B.H., and Gertson, J.J.,Analyst,1970,95,383.
12. Bunton,N.G., and Crosby, N.T., Wat. Treat. Examination, 1969,18,338.
13. Langmuir, D.,and Jacobson, R.Y.,Envir. Sci. Technol., 1970,4,834.
14. Electronic Instruments Ltd., Application Notes, May,1970.
15. Paul, J.L., and Carlson,R.M.,J. Agric. Fd Chem., 1969,17,1284.
16. Voogt,Von P.,Dddd . Lebensmitt Rdsch., 1969,65,196.
17. Baker,A.S., and Smith,R.,J.Agric. Fd Chem., 1969, No.7.
18. Orion Research Inc., Applications Bulletin, 1969,No. 7
19. Manahan, S.E., Appl. Microbiol.,1969,18,479.
20. DiGregario,J.S.,and Morris,M.D.,Analyt. Chem., 1970,42,94.
21. Knoeck,J.,Ibid., 1969,41,2069.
22. DiMartini,R., Ibid.,1970,42,1102.
23. Gehring, D.G., Dippel, W.A., and Boucher, R.S., Ibid., 1970,42,1686.
24. Milham, P.J., Analyst, 1970,95,758.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

25. Ross, J. W., in Durst, R.A., Editor, Ion-Selective Electrodes, National Bureau of Standards, Special Publication No. 314, Washington, 1969.
26. U.S. Patent 3,483,112, 1969.
27. British Patent 1,197,264, 1970.
28. Coetzee, C. J., and Frieser, H., *Analyt. Chem.*, 1968, 40, 2071.
29. Coetzee, C. J., and Frieser, H., *Ibid.*, 1969, 41, 1128.
30. Dobbstein, T.N., and Diehl, H., *Talanta*, 1969, 16, 1341.
31. Moody, G.J., Oke, R.B., and Thomas, J.D.R., *Analyst*, 1970, 95, 910.
32. Potterton, S.S., and Shults, W.D., *Analyt. Lett.*, 1967, 1, 11.
33. Griffiyhs, G.H., Moody G. J., and Thomas J.D.R., to be published.
34. Srinivason, K., and Recknitz, G.A., *Analyt. Chem.*, 1969, 41, 1203.
35. Moody, G.J., and Thomas, J.D.R., *Lab. Pract.*, 1971, 20, 307.
36. Kubota, H., *Analyt. Chem.*, 1970, 42, 1593.
37. Moody, G.J., and Thomas, J.D.R., *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, 1971, 8, 84.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าสัมประสิทธิ์กิจกรรมในตภาพ

Activity Coefficient for Ion at 25 °C

Ion	Activity Coefficient at Indicated Ionic Strength					
	$\infty_A, A^\circ$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.01
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	6	0.965	0.929	0.907	0.84	0.80
Na <sup>+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , OAc <sup>-</sup>	4-4.5	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.5	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCOO <sup>-</sup>	3	0.964	0.925	0.899	0.80	0.76
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.5	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	8	0.872	0.755	0.690	0.52	0.45
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Phthalate <sup>2-</sup>	6	0.870	0.749	0.675	0.48	0.40
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup>	5	0.868	0.744	0.670	0.46	0.38
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.5	0.868	0.742	0.665	0.46	0.37
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.0	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	9	0.738	0.540	0.440	0.24	0.18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	4	0.725	0.500	0.400	0.16	0.095
Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	11	0.588	0.350	0.255	0.10	0.065
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	5	0.570	0.310	0.200	0.048	0.021

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้