

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

พิธี-เมตริก เมมเบรน ในเทรต ไอออนอิเล็กทรอนิกส์  
อิเล็กทรอนิกส์



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปพ.

ช 6A6 พ

๒๕๓๙.

ปีการศึกษา

2539

เลขหม.....

เลขทะเบียน..... 32036

วัน, เดือน, ปี - 8 ก.พ. 2542

สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**THE PVC - MATRIX MEMBRANE NITRATE ION-SELECTIVE  
ELECTRODE**



**MR. TEERAWAT WATANAKUL**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**1996**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หัวข้อโครงการพิเศษ	พีวีซี-เมตริก เมมเบรน ในเทรต ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด
นักศึกษา	นายธีรวัฒน์ วัฒนกุล
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร. เผชญชัย ไชยสิทธิ์ ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์
ปีการศึกษา	2539

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการสร้างและทดสอบการใช้งานของในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ทางด้านการวิเคราะห์ โดยเตรียมเมมเบรนจากพีวีซี ซึ่งประกอบด้วย tridodecylmethylammonium nitrate ที่ไวต่อในเทรตไอออน โดยใช้ 2-nitrophenyl octyl ether เป็นพลาสติกไซเซออร์ และมี tetrahydrofuran เป็นตัวทำละลาย โดยใช้ Ag/AgCl เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน จากการทดสอบคุณสมบัติการใช้งานของอิเล็กโทรดได้แก่ ช่วงความเข้มข้นต่ำสุด เวลาการตอบสนองไอออนที่รบกวนและความแม่นยำของการวิเคราะห์ พบว่า ในเทรตไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด สามารถวัดความเข้มข้นของในเทรตไอออน ได้ต่ำสุด  $6.76 \times 10^{-5}$  โมล/ลิตร เวลาตอบสนอง 15 วินาที และมีค่าการเลือกตอบสนอง ( $K_{ij}$ ) 3.1 เมื่อมีไอโอไดด์เป็นไอออนรบกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



### กิติกรรมประกาศ

การทำโครงการพิเศษ เรื่อง พีวีซี-เมตริก ในเทรต ไอออน ซิลิเกตฟิอิลีกโทรด ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ผู้เสนอได้รับความกรุณาจากหลายฝ่าย ถ้าไม่มีบุคคลเหล่านี้ เป็นไปไม่ได้เลยที่โครงการพิเศษนี้จะสำเร็จไปได้ด้วยดี รายนามบุคคลดังกล่าวประกอบด้าย

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. ผศ.ดร. เษชญชัย ไชยสิทธิ์ | อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ |
| 2. ดร. สุวรรณ ไชยสิทธิ์     | อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ |
| 3. รศ. อรุณี คงศักดิ์ไพศาล  | คณะกรรมการโครงการพิเศษ       |
| 4. ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี     | คณะกรรมการโครงการพิเศษ       |

อนึ่งนอกจากบุคคลต่างๆที่ได้กล่าวมานั้น ยังมีบิดา มารดา ผู้ให้กำเนิดและส่งเสริมให้เล่าเรียนจนกระทั่งมีวันนี้ วันที่ประสบผลสำเร็จในการเล่าเรียน อาจารย์ วีรวัฒน์ มงคลอัสวรัตน์ คณบดีคณะวิทยาศาสตร์ อาจารย์ทุกท่านของภาควิชาเคมี รวมทั้งพนักงานห้องทดลอง พนักงานธุรการ และเพื่อนๆทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ทางผู้เสนอขอกราบขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

บทคัดย่อโครงการพิเศษภาษาไทย		ก
บทคัดย่อโครงการพิเศษภาษาอังกฤษ		ข
กิตติกรรมประกาศ		ค
สารบัญตาราง		ฅ
สารบัญรูป		ช
บทที่ 1	บทนำ	
	1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ	1
	1.2 ขอบเขตการวิจัย	2
	1.3 วัตถุประสงค์	2
บทที่ 2	ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	
	2.1 ความรู้เกี่ยวกับไนเตรดไอออน	3
	2.2 ออกซิเดชัน-รีดักชัน	4
	2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี	5
	2.4 เซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์	6
	2.5 สมการของเนิร์นสต์	7
	2.6 ขั้วอ้างอิง	8
	2.7 ความรู้เกี่ยวกับ PVC	12
	2.8 ไอออน ซิลิเกตที่ฟ อีเล็กโทรด	13
	2.9 ชนิดของ ISE	19
	2.10 การวิเคราะห์หาปริมาณด้วย ไอออนซิลิเกตที่ฟอีเล็กโทรด	28
	2.11 ข้อดีและข้อเสียของ ไอออนซิลิเกตที่ฟอีเล็กโทรด	29
บทที่ 3	การดำเนินการวิจัย	
	3.1 สารเคมี	30
	3.2 อุปกรณ์ที่ใช้	31
	3.3 การเตรียมเมมเบรน	32
	3.4 การนำ PVC - matrix membrane มาติดกับปลายปากกา	32
	3.5 การทำลวดอ้างอิงใช้ในไนเตรด ไอออนซิลิเกตที่ฟอีเล็กโทรด	33
	3.6 จัดการเตรียมสารละลายอ้างอิง	33
	3.7 การประกอบชิ้นส่วน ไนเตรด ไอออนซิลิเกตที่ฟ อีเล็กโทรด	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ ( ต่อ )

3.8	การเทียบมาตรฐานของ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	35
3.9	การศึกษาผลของไอออนชนิดอื่นๆที่ผลต่อค่า ความต่างศักย์ของ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	35
3.10	ผลของ pH ต่อ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	36
3.11	การศึกษาเวลาที่ตอบสนองของอิเล็กโทรด	36
3.12	การทำอิเล็กโทรดอ้างอิง	37
บทที่ 4 ผลการวิจัย		
4.1	การเตรียมเมมเบรน	38
4.2	การติดเมมเบรนเข้ากับปลายปากกา	40
4.3	การเทียบมาตรฐานสารละลายไซเดียมไนเตรด ด้วยอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้น	41
4.4	ผลการเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรด	41
4.5	ผลการหาเวลาที่ตอบสนอง	43
4.6	การศึกษาผลของไอออนที่รบกวนต่ออิเล็กโทรด	44
4.7	ผลของ pH	47
4.8	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 อาทิตย์	48
4.9	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดอ้างอิงที่สร้างขึ้น	49
บทที่ 5 สรุปผลโครงการพิเศษและข้อเสนอแนะ		
5.1	การศึกษาเกี่ยวกับ ค่าความชันและความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถ วิเคราะห์ได้ โดย Nitrate - ISE	50
5.2	การศึกษาผลของ pH ที่ไม่มีผลต่อค่าความต่างศักย์ของ Nitrate - ISE	52
5.3	เวลาที่ตอบสนองของอิเล็กโทรดเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยน ไป 5 เท่า	52
5.4	การศึกษาผลของไอออนที่รบกวน	55
5.5	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 สัปดาห์	63
5.6	ข้อเสนอแนะ	63
	ภาคผนวก	65
	เอกสารอ้างอิง	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	แสดงข้อผิดพลาดแต่ละชนิด	8
ตารางที่ 2.2	แสดงอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง	20
ตารางที่ 2.3	แสดงอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	21
ตารางที่ 4.1	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรด METROHM AG	41
ตารางที่ 4.2	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรด PVC SIAMVIC	42
ตารางที่ 4.3	การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรด PVC 258 RB	42
ตารางที่ 4.4	เวลาที่ตอบสนองของ METROHM AG	43
ตารางที่ 4.5	เวลาที่ตอบสนองของ PVC SIAMVIC	43
ตารางที่ 4.6	เวลาที่ตอบสนองของ PVC 258 RB	43
ตารางที่ 4.7	แสดงการรบกวนไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด METROHM AG	44
ตารางที่ 4.8	แสดงการรบกวนไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด PVC SIAMVIC	44
ตารางที่ 4.9	แสดงการรบกวนไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด PVC 258 RB	45
ตารางที่ 4.10	แสดง CI รบกวนต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรด	45
ตารางที่ 4.11	แสดง I <sup>-</sup> รบกวนต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรด	46
ตารางที่ 4.12	แสดง F <sup>-</sup> รบกวนต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรด	46
ตารางที่ 4.13	แสดง CN <sup>-</sup> รบกวนต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรด	47
ตารางที่ 4.14	แสดงผลของ pH ต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรดเมื่อ NaNO <sub>3</sub> 0.1 โมล / ลิตร	47
ตารางที่ 4.15	แสดงผลของ pH ต่อไอออนซิลิเกตที่ฟ อิเล็กโทรดเมื่อ NaNO <sub>3</sub> 0.001 โมล / ลิตร	48
ตารางที่ 4.16	แสดงการเทียบมาตรฐานในเทรตอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 สัปดาห์	48
ตารางที่ 4.17	แสดงผลของอิเล็กโทรดอ้างอิง Ag/AgCl	49
ตารางที่ 5.1	แสดงการศึกษาเกี่ยวกับค่าความชันและความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้	50
ตารางที่ 5.2	แสดงช่วง pH ที่อิเล็กโทรดสามารถวิเคราะห์ได้	52
ตารางที่ 5.3	แสดงการหาค่า K <sub>ij</sub>	55

๙๐

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	แสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมี	5
รูปที่ 2.2	แสดงขั้วคาโทด	9
รูปที่ 2.3	แสดงขั้วคาโทดที่ผลิตขึ้นจำหน่าย	10
รูปที่ 2.4	แสดงขั้วไฮโดรเจน	11
รูปที่ 2.5	แสดงขั้วเงิน-เงินคลอไรด์	12
รูปที่ 2.6	ลักษณะทั่วไปของไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด	13
รูปที่ 2.7	ลักษณะทั่วไปของอิเล็กโทรดแก้ว	16
รูปที่ 2.8	ลักษณะทั่วไปของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว	18
รูปที่ 2.9	ลักษณะทั่วไปของอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง	24
รูปที่ 2.10	แสดงลักษณะทั่วไปของขั้วเอนไซม์	27
รูปที่ 2.11	แสดงลักษณะทั่วไปของ coated wire ion selective electrode (CWISE)	27
รูปที่ 3.1	แสดงลักษณะการเตรียมเมมเบรน	32
รูปที่ 3.2	แสดงการเตรียมเมมเบรนมาติดส่วนปลายปากกา	32
รูปที่ 3.3	แสดงการ anodizing ลวดเงิน	33
รูปที่ 3.4	แสดงการประกอบชิ้นส่วนในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด	34
รูปที่ 3.5	แสดงขั้วอ้างอิง	36
รูปที่ 4.1	แสดงเมมเบรนที่เตรียมขึ้น	39
รูปที่ 4.2	แสดงการนำลวดที่ anodizing มาติดกับปลายปากกา	39
รูปที่ 4.3	แสดงการติดเมมเบรนเข้ากับปลายปากกา	40
รูปที่ 4.4	แสดงการวัดสารละลายโซเดียมในเทรตด้วยอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้น	41

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น โดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสปีชีส์หนึ่งไปอีกสปีชีส์หนึ่งซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ หรือ ออกซิเดชัน-รีดักชัน นั้นคือพื้นฐานของเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้โดยวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ภายใน เซลล์ไฟฟ้าเคมี ( Electrochemical cell ) ค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับ ปริมาณสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้แก่ กระแส (current) , ศักย์ไฟฟ้า (voltage) และความต้านทาน (resistance) เมื่อมีวิธีการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมี ที่สามารถวัดค่าทางไฟฟ้าต่าง ๆ นี้ได้ก็สามารถวิเคราะห์หาปริมาณได้ วิธีการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับวัดค่าทางไฟฟ้าได้หลายแบบจึงทำให้เกิดเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้หลายวิธี วิธีโพเทนชิโอเมตริกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งซึ่งจะวัด ศักย์ไฟฟ้าของขั้วซึ่งบอกที่ไวต่อสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ

ในช่วงระยะเวลา 20 ปีที่ผ่านมา ได้มีการพัฒนาและคิดค้นเมมเบรนที่ไม่ใช่แก้วชนิดต่างๆ ขึ้นมาเพื่อให้ได้ผลที่แสดงการเลือกที่ดี และมีความไวที่ดี ( good selectivity and sensitivity) เมมเบรนที่คิดค้นและพัฒนาขึ้นมีหลายชนิด และแต่ละชนิดก็สามารถผลิตขึ้นให้มีส่วนประกอบของ เมมเบรนต่างๆกันเพื่อให้เมมเบรนนั้นเลือกไวต่อไอออนได้แตกต่างกันเนื่องจากเมมเบรนชนิดเดียวกันสามารถไวต่อไอออนได้หลายตัว แต่ความไวนั้นแตกต่างกัน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จึงเนื่องมาจากไอออนที่ไวต่อเมมเบรนมากที่สุดนั่นเอง จะเรียกขั้วชนิดนี้ว่า ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด ( ion selective electrode )

ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดจัดเป็นเซนเซอร์เคมีชนิดหนึ่งที่ทำให้การตอบสนองต่อไอออนอิสระเฉพาะอย่างที่เป็นไปตามสมการของเนินสท์ได้ค้นพบครั้งแรกในปี 1906 โดย ครีเมอร์ (Cremer) ได้มีการค้นพบอิเล็กโทรดแก้วที่มีความไวต่อไฮโดรเจนไอออน จนกระทั่ง 1930 ได้พัฒนาเป็น พีเอช มิเตอร์ ส่วนที่ไม่ใช่แก้วเมมเบรน การแนะนำในปี 1935 โดย เทนดิลู (Tendeloo) ซึ่งใช้แผ่นบางๆ ของแบเรียมซัลเฟตและแคลเซียมฟลูออไรด์ ในการหาปริมาณไอออนต่างๆ ตัวอย่างการใช้เมมเบรนที่เตรียมจากของเหลวเพื่อหาไอออนลบได้ศึกษาโดยเกอทซี (Coetzee) และ ฟิชเชอร์ (Freiser) โดยใช้เมทิลไตรคาพริอัม โมเนียม (methyltricapry ammonium) เป็นเมมเบรน

การพัฒนาที่น่าสนใจอีกตัวหนึ่งคือ การใช้เมมเบรนที่เป็นของเหลว โดย ชาทเคย์ (Shatkey) และเพื่อนได้แสดงเมมเบรนที่เตรียมจากฟิวรีน ไตรฟลูโอโรอะซิโตน (trifluoroacetone) โดยใช้

ไม่ว่าการมีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไตรบิวทิลฟอสเฟต (tributylphosphate) เป็นพลาสติกไซเซอร์ เมมเบรนที่เตรียมได้สามารถตอบสนองกับ  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{NO}_3^-$  ได้เป็นอย่างดี

ซึ่งการวิจัยนี้จะทำการเตรียมเมมเบรนจาก พีวีซี สำหรับตรวจวัด ไนเตรตไอออนโดยทำจาก ปลอกปากกาหยีห่อ ซาгурะ พีจีบี

## 1.2 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาถึงการสร้าง อิเล็กโทรดอ้างอิง
2. เปรียบเทียบเมมเบรนที่ใช้สร้าง ไนเตรต-ไอออน ซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรดจากพีวีซี 2 ชนิด
3. ตรวจสอบผลของอุณหภูมิ อายุการใช้งาน ช่วงความเข้มข้นที่วัดได้ เวลาที่ตอบสนอง และผลของไอออนอื่นๆ ( $K_{ij}$ ) ที่มีผลต่อ ไนเตรตไอออน ซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด

## 1.3 วัตถุประสงค์

1. สร้างไนเตรต-ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรดโดยใช้ พีวีซี- เมตริก เมมเบรน ที่มีคุณสมบัติคงทน การตอบสนองไว และประสิทธิภาพเยี่ยม
2. เปรียบเทียบคุณสมบัติของพีวีซี 2ชนิดที่ใช้เตรียมเมมเบรนที่มีผลต่อคุณสมบัติไนเตรตไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด
3. สร้าง ไนเตรต -ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด ที่มีราคาถูกกว่าท้องตลาด
4. สร้างเทคโนโลยีขึ้นใช้เองภายในประเทศ เพื่อทดแทนการนำเข้าเทคโนโลยีจากต่างประเทศ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการเกี่ยวข้อง

#### 2.1 ความรู้เกี่ยวกับไนโตรเจนในอากาศ

ธาตุไนโตรเจนที่อยู่ในระบบนิเวศน้ำมีอยู่หลายรูป อาทิเช่น สารอินทรีย์ในรูปที่ละลายน้ำ รูปเป็นหยดของเหลวหรือรูปที่เป็นของแข็งแหล่งไนโตรเจนในน้ำส่วนใหญ่เกิดขึ้นมาจากจุลินทรีย์ทั้งพวกที่อาศัยได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนและสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน

ในบรรยากาศจะเป็นแหล่งใหญ่ของธาตุไนโตรเจนซึ่งมีถึง 78% แต่มันละลายน้ำได้น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ  $O_2$  และ  $CO_2$  ในระหว่างการเกิดฟ้าแลบ ฟ้าผ่า จะทำให้ไนโตรเจนเกิดการออกซิเดชันขึ้นได้สารประกอบ  $N_2O_2$  ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ  $H_2O$  และ  $HNO_3$  แล้วตกลงสู่พื้นโลกและแหล่งน้ำต่างๆ ดังนั้นไนโตรเจนในอากาศไม่สามารถถูกสิ่งมีชีวิตมาใช้ประโยชน์ได้โดยตรงจะมีเฉพาะพวก nitrogen fixing bacteria ( Rhizobium ซึ่งเกาะที่รากพืชตระกูลถั่วในดิน ) ที่สามารถดึงไนโตรเจนอิสระมาเกิดปฏิกิริยาได้  $NH_3$  ซึ่งพืชนำไปใช้ประโยชน์ได้

นอกจากนี้ยังมีแบคทีเรียที่สามารถเปลี่ยน  $NH_3$  ให้เป็น  $NO_2^-$  คือ Genus Nitrosomonas ส่วนพวกที่สามารถเปลี่ยน  $NO_2^-$  ให้เป็น  $NO_3^-$  คือ Genus Nitrobacter ซึ่งทำให้เกิดกระบวนการ Nitrification พวกสาหร่ายและพืชน้ำในแหล่งน้ำสามารถใช้แอมโมเนียมและไนเตรตได้โดยจะเปลี่ยนเป็น amines และ amino acid โดยเฉพาะอย่างยิ่ง aspartic และ glutamic acid ซึ่งจะกลายเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบไนโตรเจนอินทรีย์ อาทิเช่น amide ,pyrimidine และ purine ซึ่งสารประกอบไนโตรเจนอินทรีย์นี้จะแหล่งโปรตีนสำหรับผู้บริโภคอันดับแรก จากนั้นพวกสัตว์น้ำจะปล่อยเกลือแอมโมเนียมออกมา ซึ่งเกิดมาจากกระบวนการสลายโปรตีนภายใต้สภาวะไม่มีออกซิเจนในน้ำนั้น hypolimnion จะพบว่า  $NO_2^-$  และ  $NO_3^-$  จะถูกรีดิวซ์เปลี่ยนเป็น  $NH_3$  และ  $N_2$  กลับสู่บรรยากาศซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า Denitrification โดย denitrifying bacteria พวก Pseudomonas , Achromobacter Escherichia , Bacillus และ Micrococcus

ในการวิเคราะห์ไนโตรเจนอินทรีย์ในน้ำนั้นวิธีการวิเคราะห์ที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับรูปของไนโตรเจนอินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่จะมักสนใจต่อไนโตรเจนอินทรีย์ที่ละลายน้ำและไนโตรเจนอินทรีย์ที่เป็นอนุภาคตะกอน แต่การวิเคราะห์พวกไนโตรเจนอินทรีย์จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่สลับซับซ้อนตลอดจนวิธีค่อนข้างยุ่งยากอาทิเช่น Kjeldahl digestion method Ultraviolet radiation นักนิเวศวิทยาน้ำจืดมักจะสนใจต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณของพวกไนโตรเจนอินทรีย์ในรูปของสารประกอบไนเตรต

### ไนเตรตไอออน

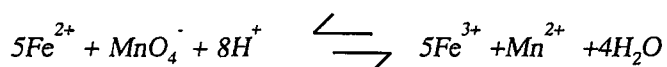
ปกติจะมีอยู่ในปริมาณค่อนข้างต่ำในน้ำธรรมชาติโดยปกติจะพบความเข้มข้นไนเตรตไนโตรเจนไม่เกิน 10 mg/l ในระหว่างช่วงเวลาที่มียผลผลิตอันดับแรกสูงถ้าความเข้มข้นของไนเตรตไนโตรเจนมากกว่า 20 mg/l จะเป็นอันตรายต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยน้ำนมวัยรุ่น โดยที่  $\text{NO}_3^-$  จะถูกรีดิวซ์ เป็น  $\text{NO}_2^-$  ในระบบการย่อยอาหาร แล้ว  $\text{NO}_2^-$  จะสามารถ ออกซิไดส์ hemoglobin เกิดเป็น Methemoglobinemia ( Bluebabies) ซึ่งจะไม่สามารถขนส่งออกซิเจนได้ ดังนั้นการศึกษาวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรตไนโตรเจนจึงมีความสำคัญ

เกณฑ์มาตรฐานน้ำประปาในประเทศไทยได้มีข้อกำหนดมิให้มี  $\text{NO}_3^-$  มีค่า เกิน 10 mg/l

### 2.2 ออกซิเดชัน - รีดักชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ ( redox ) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณได้อีกวิธีหนึ่งและนอกจากนี้ยังเป็นพื้นฐานของการศึกษาทางเคมีไฟฟ้า(Electrochemistry ) ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยารีดอกซ์มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น เมื่อเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าเข้ามาเกี่ยวข้อง สารประกอบทุกตัวสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้และเทคนิคต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการวิเคราะห์หาปริมาณจนทำให้เกิดวิชาเคมีขึ้นใหม่เรียกว่า การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าเคมี ( Electroanalytical Chemistry )

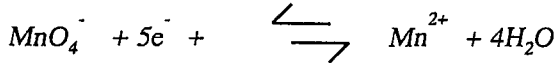
การแยกเขียนปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันออกจากกัน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละส่วนจะเรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา ( half reaction ) เมื่อนำแต่ละครึ่งปฏิกิริยามารวมกันจะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่รับในปฏิกิริยารีดักชันต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น



ปฏิกิริยานี้จะได้มาจากการรวมกันของครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Fe (II)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบทใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

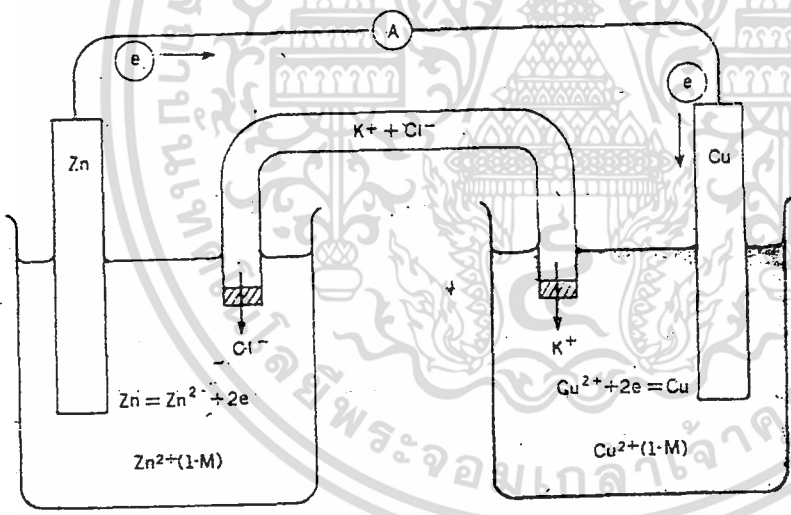
รวมกับครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยารีดักชันของแมงกานิต



สมการออกซิเดชันของ Fe (II) ต้องเอา 5 คูณตลอด เพื่อให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับของปฏิกิริยารีดักชันแล้วจึงนำทั้งสองสมการมารวมกัน

### 2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

ถ้าเรานำสารละลายมา 2 ชนิด เข้าทำปฏิกิริยากันโดยตัวหนึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ อีกตัวหนึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ภายในสารละลายที่สารสองตัวนั้นทำปฏิกิริยากันจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ถ้าเรานำสารละลายนั้นมาทำเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยทำให้ครบวงจร จะพบว่ามีการไหลของกระแสไฟฟ้าไหลผ่านกัลวานอมิเตอร์ที่เราสามารถมองเห็นและอ่านค่าได้



รูปที่ 2.1 แสดงเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ส่วนประกอบตามรูปเรียกว่าเซลล์ซึ่งประกอบด้วยครึ่งเซลล์ของ Zn และครึ่งเซลล์ ของ Cu เชื่อมกับสะพานเกลือ (salt bridge) ขั้วที่จุ่มอยู่สารละลาย Zn เรียกว่า

แอโนด (anode) ขั้วที่จุ่มในสารละลาย Cu เรียกว่า แคโทด (cathode)

แคโทด หมายถึง ขั้วปฏิกิริยารีดักชัน

แอโนด หมายถึง ขั้วปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน่วยที่แสดงลักษณะการไหลของกระแสไฟฟ้ามีอยู่ 3 ระบบคือ

1. แอมแปร์ ( A ) เป็นหน่วยกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากจำนวนอิเล็กตรอนที่ผ่านจุดๆหนึ่งภายในหนึ่งหน่วยเวลา

2. โวลต์ ( V ) เป็นหน่วยที่แสดงการไหลของกระแสไฟฟ้าซึ่งรู้จักกันดีในความหมายของศักย์ไฟฟ้าหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้า

3. โอห์ม (ohm ) คือหน่วยความต้านทานการไหลของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำ

หน่วยทั้งสามมีความสัมพันธ์ตามสูตร  $E = IR$

เมื่อ  $E =$  ความต่างศักย์ที่มีหน่วยเป็น โวลต์

$I =$  กระแสไฟฟ้าที่มีหน่วยเป็น แอมแปร์

$R =$  ความต้านทานที่มีหน่วยเป็น โอห์ม

## 2.4 เซลล์และศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

ในการเขียนเซลล์ไฟฟ้าเคมี ถ้าเขียนให้เป็นรูปของเซลล์ จะทำให้ยุ่งยากและเสียเวลาเราสามารถเขียนสัญลักษณ์แทนเซลล์ไฟฟ้าเคมีและสามารถอธิบายความหมายของเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้นได้อย่างดี การเขียนสัญลักษณ์เขียนได้ดังนี้

*left electrode | left electrolyte // right electrolyte | right electrode*

ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มีค่าเท่ากับผลบวกของศักย์ไฟฟ้าทุกชนิดที่เกิดขึ้นภายในเซลล์

$$E_{cell} = E_c + E_a + E_j$$

เมื่อ  $E_a =$  ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนด

$E_c =$  ศักย์ไฟฟ้าของขั้วแคโทด

$E_j =$  ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย

$I =$  เส้นตั้ง 1 จัด เป็นเส้นที่แสดงถึงส่วนที่ผิวของขั้วสัมผัสกับสารละลาย

อิเล็กโทรไลต์

$|| =$  เส้นตั้ง 2 จัดเป็นเส้นที่แสดงถึงส่วนที่อิเล็กโทรไลต์ทั้งสองของแต่ละขั้ว

สัมผัสกัน โดยมีเมมเบรนบางๆหรือมีสะพานเกลือเป็นตัวเชื่อม

ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองในเซลล์ไฟฟ้าเคมีสัมผัสกันโดยใช้เมมเบรนบางๆเป็นตัวเชื่อมแล้ว พบว่าค่า  $E_j$  จะมีค่าสูง การใช้สะพานเกลือซึ่งอ้อมตัวด้วยอิเล็กโทรไลต์จะช่วยลดค่า

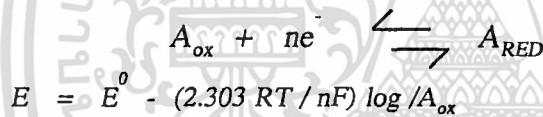
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$E_j$  แต่อย่างไรก็ตามค่า  $E_j$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นจึงไม่มีผลในการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์มากนักเราจึงสามารถตัดค่า  $E_j$  ออกจากการคำนวณได้ในการคำนวณขั้นต้น

สมมติว่าเรามีสารละลายของกรดเกลือกับน้ำส้มผสมกัน โดยมีแผ่นเมมเบรนบางๆที่สามารถให้ไอออนผ่านได้กันไว้

## 2.5 สมการของเนิร์นสต์ ( Nernst's Equation )

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วและของเซลล์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้นเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์เป็น 1 หน่วยแอกติวิตีซึ่งเรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ( $E^0$ ) ถ้าความเข้มข้นของตัวออกซิไดส์และตัวรีดิวซ์เปลี่ยนไปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วหรือของเซลล์ก็จะมีค่าเปลี่ยนไป นั่นคือค่าศักย์ไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการของเนิร์นสต์ เนิร์นสต์เป็นผู้คิดค้นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นในปี ค. ศ. 1889 พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น



- เมื่อ  $E$  = ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็น โวลต์  
 $E^0$  = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วมีหน่วยเป็น โวลต์  
 $R$  = ค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ  $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $T$  = องศาสัมบูรณ์ ( K ) มีค่าเท่ากับ  $273.15 + ^\circ\text{C}$   
 $n$  = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา  
 $F$  = ค่าคงที่ของฟาราเดย์มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์  
 $A_{ox}$  = ค่าความเข้มข้นเป็น โมลาร์ของตัวออกซิไดส์  
 $A_{RED}$  = ความเข้มข้นเป็น โมลาร์ของตัวรีดิวซ์

ที่อุณหภูมิ  $25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$  และแทนค่าคงที่ต่างๆในสมการของเนิร์นสต์จะได้สมการดังนี้

$$E = E^0 - (0.059/n) \log A_{RED}/A_{ox}$$

จากสมการของเนิร์นสต์ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มอยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างๆกันได้

ในการสร้างเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพื่อการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ครึ่งเซลล์ไฟฟ้าอันหนึ่งเป็นเซลล์ที่ทราบค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนแล้ว ซึ่งเรียกว่าขั้วอ้างอิง (reference electrode) งานการคำนวณว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

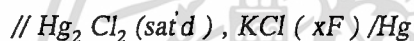
ส่วนอีกครึ่งเซลล์หนึ่งจะประกอบด้วยสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์กับขั้วที่ไวต่อสารละลายนั้น ซึ่งเรียกว่า ขั้วทำงานหรือขั้วชี้บอก ( working electrode or indicator electrode ) ลักษณะของขั้วอ้างอิงจะมีรูปร่างอย่างไรสามารถผลิตขึ้นได้ตามความเหมาะสมในการใช้งาน และจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ขั้วที่สามารถนำมาใช้เป็นขั้วอ้างอิงมีอยู่ไม่กี่ชนิด และแต่ละชนิดสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าได้ทุกวิธี จึงสามารถนำชนิดของขั้วอ้างอิงมากล่าวไว้รวมกันได้

## 2.6 ขั้วอ้างอิง ( Reference electrode )

ขั้วอ้างอิงที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า มี 3 ชนิด คือ

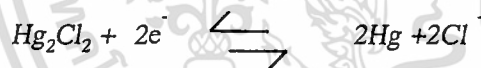
### 2.6.1. ขั้วคาโลเมต ( Calomel electrode )

เขียนสัญลักษณ์ทั่วไปได้ดังนี้ คือ



x คือ ความเข้มข้นของ KCl ในสารละลาย ถ้า x มีค่าเท่ากับ 1 ขั้วชนิดนี้เรียกว่า normal calomel electrode (NCE) ถ้าความเข้มข้นของ KCl มีค่าอิ่มตัวในสารละลายเรียกขั้วชนิดนี้ว่าขั้วคาโลเมตอิ่มตัว ( Saturated calomel electrode , SCE )

ปฏิกิริยา รีดักชันที่เกิดขึ้น คือ



ศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของคลอไรด์ ( xF ) ในสารละลายขั้วคาโลเมตที่ใช้มากที่สุดมี 3 ชนิด ดังแสดงในตาราง

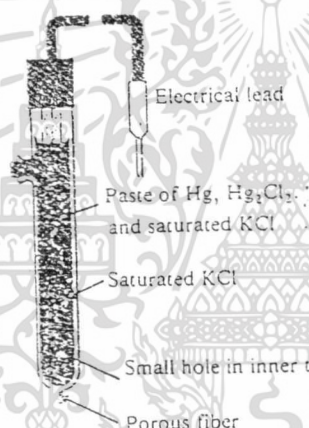
Name	Concentration of		Reduction potential ( V ) vs. standard hydrogen electrode
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KCl	
Saturated	Saturated	Saturated	+0.242 - 7.6 * 10 <sup>-4</sup> ( t - 25 <sup>0</sup> C )
Normal	Saturated	1.0F	+0.280 - 2.4 * 10 <sup>-4</sup> ( t - 25 <sup>0</sup> C )
Decinormal	Saturated	0.1 F	+0.334 - 7 * 10 <sup>-5</sup> ( t - 25 <sup>0</sup> C )

ตารางที่ 2.1 แสดงขั้วคาโลเมตแต่ละชนิด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะสังเกตได้ว่า ขั้วคาโลเมลแต่ละชนิดต้องมี  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  อิมตัวศักย์ไฟฟ้าของขั้วขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ KCl และอุณหภูมิ คอลัมน์สุดท้ายแสดงการคำนวณศักย์ไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิไม่ใช่  $25^\circ\text{C}$  ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิ  $30^\circ\text{C}$  จะคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว normal calomel electrode ได้เท่ากับ

$$+0.280 - 2.4 \times 10^{-4} (30-25) = 0.279 \text{ โวลต์}$$

ขั้วคาโลเมลอิมตัว (SCE) เป็นขั้วที่นิยมใช้กันมากที่สุดในการวิเคราะห์ เพราะง่ายต่อการเตรียม ความเข้มข้นของ KCl ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขณะทำการวิเคราะห์ การสร้างขั้วคาโลเมลอิมตัวแบบต่างๆ ได้แสดงไว้ดังรูปข้างล่างนี้

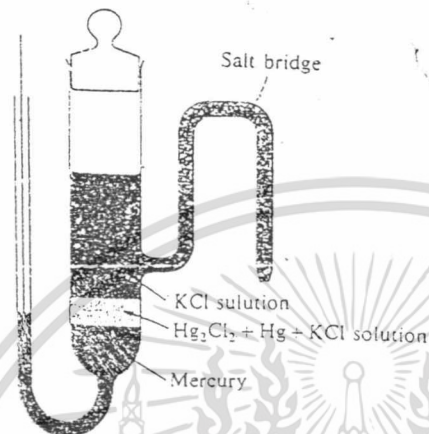


รูปที่ 2.2 แสดงขั้วคาโลเมล

มีสะพานเกลือที่บรรจุด้วยสารละลาย KCl อิมตัวเป็นตัวเชื่อมระหว่างครึ่งเซลล์ของคาโลเมลกับครึ่งเซลล์ของสารตัวอย่างที่ปลายหลอดแก้วของสะพานเกลือจะมีแผ่นแก้วพรุนกันไม่ให้สารละลายตัวอย่างที่อยู่ข้างนอกกับ KCl ไหลมาผสมกัน หรืออาจจะใช้ 3% ของวุ้นที่มี KCl อิมตัวบรรจุในหลอดแก้วแล้วปล่อยให้แข็งตัวเป็นสะพานเกลือก็ได้

เนื่องจากขั้วคาโลเมลอิมตัวเป็นที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าทุกแบบดังนั้น จึงมีผู้ผลิตขั้วคาโลเมลอิมตัวเพื่อให้สะดวกในการใช้งานขึ้นจำหน่าย ซึ่งสามารถซื้อหามาใช้งานได้โดยไม่ต้องเตรียมขึ้นเอง ลักษณะของขั้วคาโลเมลที่ผลิตขึ้นมาจำหน่ายมีรูปร่างดังรูปหน้าถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



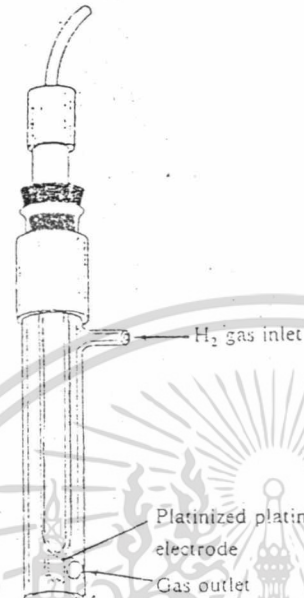
รูปที่ 2.3 แสดงขั้วคาโลเมตที่ผลิตขึ้นจำหน่าย

ประกอบด้วยหลอดแก้วยาว 5 ถึง 15 เซนติเมตร มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5- 1 เซนติเมตร ผสม Hg กับ  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  กับ KCl อิ่มตัวให้เข้ากันบรรจุในหลอดภายใน ที่บรรจุอยู่ในหลอดที่ใหญ่กว่าอีกทีหนึ่ง หลอดใหญ่จะมี KCl ที่อิ่มตัวบรรจุอยู่ และมีรูเล็กๆ ปิดด้วย porous fiber เพื่อให้สัมผัสกับสารละลายของอีกครึ่งเซลล์หนึ่งได้ ขั้วชนิดนี้มีความต้านทานสูงมากถึง 2,000- 3,000 โอห์ม

#### 2.6.2. ขั้วไฮโดรเจน (Hydrogen electrode)

ขั้วไฮโดรเจนประกอบด้วยแผ่นแพลตตินัมที่สะอาดและฉาบไว้ด้วยผงแพลตตินัมอีกทีหนึ่ง (platinized platinum) อยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถควบคุมความดันได้ ดังรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดงขั้วไฮโดรเจน

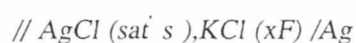
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วคือ



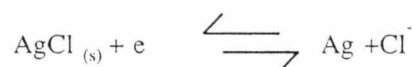
ขั้วไฮโดรเจนที่เป็นมาตรฐานต้องอิมมัวด้วยก๊าซไฮโดรเจนตลอดเวลา ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ และจุ่มอยู่ในสารละลายกรดเกลือเข้มข้น 1 แอคติวิตีเรียกว่า ขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน ( Standard Hydrogen electrode, SCE ) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.00 โวลต์ ในการวิเคราะห์ไม่ค่อยนิยมใช้ขั้วไฮโดรเจนเป็นขั้วอ้างอิงเท่าใดนัก เพราะยุ่งยากในการควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจน ความสำคัญของขั้วไฮโดรเจน คือ ใช้สำหรับตรวจสอบความถูกต้อง ของขั้วอ้างอิง และขั้วชี้บอกที่ใช้ในงานวิเคราะห์

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

ส่วนประกอบของขั้ว Ag / AgCl คล้ายคลึงกับขั้วคาโลเมล คือ ประกอบด้วยสารละลายของ KCl ที่มี AgCl อิมมัวอยู่เขียนสัญลักษณ์ทั่วไปของขั้วได้ ดังนี้



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยปกติขั้วชนิดนี้เตรียมจาก KCl ที่อิ่มตัวด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $25^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ +0.197 โวลต์ เมื่อวัดเทียบกับขั้วมาตรฐานไฮโดรเจน

ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์สามารถสร้างได้ง่ายๆตามทีแสดงในรูป



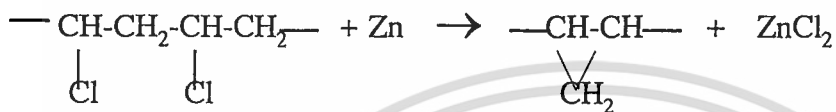
รูปที่ 2.5 แสดงขั้วเงิน-เงินคลอไรด์

โดยใช้หลอดแก้วที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 ซม. ในชั้นของวุ้น (agar) อิ่มตัวด้วย KCl วางไว้เหนือ disk หรือ porous plug เพื่อกันไม่ให้สารละลายในขั้วไหลออกมา ชั้นของวุ้นหรือ agar plug เตรียมได้โดยใช้ agar 5 กรัม ใส่ในน้ำ 100 ลบ.ซม. ต้มจนเดือด เติม KCl 35 กรัม เมื่อสารละลายยังอุ่นอยู่ให้เทลงในหลอดแก้ว แล้วทำให้เย็น วุ้นจะแข็งตัวและมีความต้านทานต่ำ ถัดจากชั้นของ agar plug ให้เติมของแข็ง KCl แล้วตามด้วยสารละลายของ KCl อิ่มตัว และ 1 F  $\text{AgNO}_3$  1-2 หยด ใช้ลวดเงินจุ่มในสารละลายเพื่อเป็นตัวนำไฟฟ้า

## 2.7 ความรู้เกี่ยวกับ PVC

PVC เป็นเทอร์โมพลาสติกมีลักษณะสายโซ่ตรง การที่มีคลอรีนอะตอมในสายโซ่ทำให้มีสมบัติต่างไปจากโพลีเอทิลีนเนื่องจากมีแรงดึงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น จึงทำให้เพิ่มความแข็งแรงมากขึ้น เพราะมีสภาพขั้ว อุณหภูมิ  $T_g$  ประมาณ  $87^{\circ}\text{C}$   $T_m$  ประมาณ  $212^{\circ}\text{C}$  ความหนาแน่น  $1.406\text{ g/cm}^3$  แต่ถ้าใส่พลาสติกไซเซอร์จะทำให้  $T_g$  ลดลง ลักษณะการเรียงตัวของคลอรีนมักจะเป็นเอกลักษณ์เป็นเอกลักษณ์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาดテナไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบอะแทกติก ทำให้มีลักษณะความเป็นผลึกต่ำ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ไม่ติดไฟ ทนต่อสารเคมี ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว ถ้าเผากับ Zn จะเกิดคลอริเนต คือขจัดคลอรีนออกไป

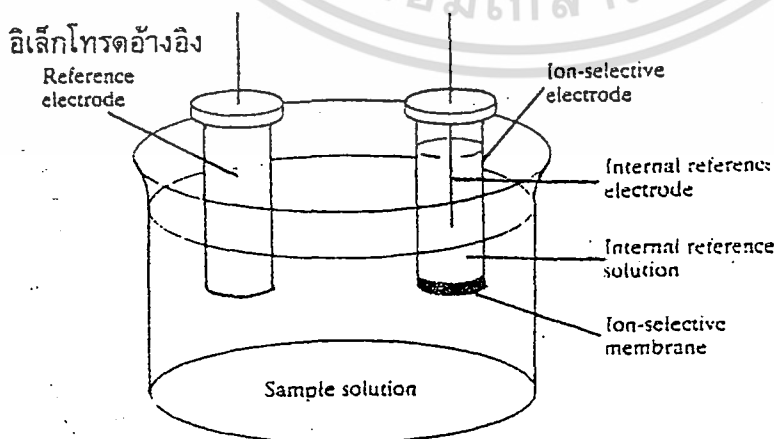


น้ำหนักโมเลกุล  $M_w$  อยู่ในช่วง 100,000-200,000 ,  $M_n = 45,000-64,000$  PVC ที่ได้ปกติไม่มีสี นอกจากจะเติมสีลงไปและในกระบวนการแปรรูปซึ่งปกติใช้อุณหภูมิประมาณ 150-200<sup>o</sup> C อาจทำให้เกิดการย่อยสลายได้โดยเกิดการขจัด HCl ออกไปแล้วจะได้ polyene

สำหรับการใช้งาน PVC นำไปผลิตเป็นท่อน้ำ, ผนังเทียม, ฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า, ขวดรองเท้า, อุปกรณ์ทางการแพทย์, อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ และอื่นๆ และถ้าเติมพลาสติกไซเซอรัตี้ๆ ทำเป็นโฟม ใช้เป็นเบาะรถยนต์ เก้าอี้นุ่ม ที่นอนได้ด้วย

## 2.8 Ion selective electrode( ISE )

ISE เป็นอุปกรณ์ชิ้นหนึ่งที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ปริมาณไอออนในสารละลายโดยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี ซึ่งเป็นการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรด 2 ตัว ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย ISE จะตอบสนองเฉพาะต่อไอออนบางชนิดเท่านั้นที่มีอยู่ในสารละลาย ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดส่วนมาก จะมีลักษณะทั่วไปดังรูป



เอกสารนี้เป็นเอกสารรูป 2.6 ลักษณะทั่วไปของไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอิเล็กโทรดประกอบด้วย อิเล็กโทรดอ้างอิงภายในที่จุ่มอยู่ในสารละลายอ้างอิงภายใน ที่บรรจุอยู่ในภาชนะทรงกระบอกทำด้วยวัสดุจำพวกพลาสติกหรือแก้ว ที่ด้านล่างเป็นส่วนไอออนซีเล็กทีฟเมมเบรน โดยที่ลักษณะธรรมชาติของเมมเบรน จะขึ้นอยู่กับชนิดของ ISE การเลือกตอบสนองของ ISE ต่อไอออนชนิดต่างๆ เป็นผลมาจากไอออนซีเล็กทีฟเมมเบรน เมื่อจุ่ม ISE ลงในสารละลายที่มีไอออนที่อิเล็กโทรดตอบสนองได้จะเกิดศักย์ไฟฟ้าคร่อมไอออนซีเล็กทีฟเมมเบรน ศักย์ไฟฟ้านี้ จะขึ้นกับค่า

แอกติวิตีของไอออนในสารละลายตัวอย่างและแอกติวิตีของไอออนที่อยู่ในสารละลายอ้างอิงภายใน ดังสมการ

$$E_m = \frac{2.303RT}{zF} \log a_i - \frac{2.303RT}{zF} \log a_j - \frac{2.303RT}{zF} \log a_j \quad (1)$$

โดยที่  $E_m$  เป็นศักย์ไฟฟ้าคร่อมเมมเบรนเทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน  
 $z$  เป็นประจุของไอออนที่ต้องการวิเคราะห์  
 $a_i$  เป็นแอกติวิตีของสารละลายตัวอย่าง  
 $a_j$  เป็นแอกติวิตีของสารละลายอ้างอิงภายใน

ความต่างศักย์ที่วัดได้ด้วยอุปกรณ์ ไม่ว่าจะเป็นเครื่องพีเอชมิเตอร์ ดิจิตอลโวลต์มิเตอร์ (DVM) ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (DMM) หรือเครื่องมือวัดความต่างศักย์ ที่มีค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) สูง จะเป็นความแตกต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าของ ISE กับของอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน ( $E_r$ )

$$\text{ดังนั้น} \quad E = E_m - E_r \quad (2)$$

$$\begin{aligned} E_m &= \frac{2.303RT}{zF} \log a_i - \frac{2.303RT}{zF} \log a_j - E_r \\ &= K + \frac{2.303RT}{zF} \log a_i \end{aligned} \quad (3)$$

เมื่อ  $K$  เป็นค่าคงที่

จากสมการที่ 3 นี้จะเห็นได้ว่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะสัมพันธ์กับค่าแอกติวิตีของไอออนในสารตัวอย่าง อิเล็กโทรดใดก็ตามที่ให้ผลตอบสนองสอดคล้องกับสมการที่ 3 เรียกว่า มีพฤติกรรมแบบเนินส์ท (Nernstian behavior) ซึ่งที่ 25°C สมการที่ 3 จะเปลี่ยนใหม่ได้เป็น

$$E = K + \frac{0.059}{z_i} \log a_i \quad (4)$$

จากสมการนี้ ถ้าแอกติวิตี ของไอออนที่มีประจุ +1 หรือ -1 เปลี่ยนไป 10 เท่า จะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนไป 0.05917 V ที่ 25°C แต่ถ้าเป็นไอออนที่มีประจุ +2 หรือ -2 การเปลี่ยนแปลงแอกติวิตีดังกล่าว จะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ เปลี่ยนไปเพียง 0.02959 V หรือ 29.59 mV เท่านั้น และสมการนี้เป็นสมการที่เขียนขึ้นมาบนสมมติฐานที่ว่าอิเล็กโทรดจะตอบสนองเฉพาะต่อไอออน i เท่านั้นแต่ ISE ทั่วไปมักจะตอบสนองต่อไอออนชนิดอื่นๆ ได้เช่นเดียวกัน ดังนั้น ถ้ามีไอออนอื่นๆ รวมกับไอออน i อยู่ในสารละลาย ความต่างศักย์ที่ได้จะขึ้นกับสมการดังนี้

$$E = K + \frac{2.303RT}{zF} \log (a_i + k_{i,j} a_j^{z/a} + k_{i,k} a_k^{z/b} + \dots) \quad (5)$$

โดยที่ค่า  $k_{i,j}$  และ  $k_{i,k}$  เป็นค่าคงที่ ที่เรียกว่า สัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง (selectivity) ต่อไอออน j และ k เทียบกับไอออน i ค่าสัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนองจะบอกถึงการตอบสนองเปรียบเทียบของอิเล็กโทรด ที่มีค่าต่อไอออนรบกวนลดลง ค่าสัมประสิทธิ์ การเลือกตอบสนองก็จะลดลงด้วย ส่วนค่า a และ b ในสมการที่ 5 ก็คือค่าแรงประจุของไอออน j และ k ตามลำดับนั่นเอง

## 2.9 ชนิดของ ISE

เราสามารถแบ่งได้ตามชนิดและหน้าที่ของเมมเบรน ดังนี้

ก. อิเล็กโทรดแก้ว ( glass electrode )

ในทางปฏิบัติ อิเล็กโทรดชนิดนี้ ใช้วัดไอออนประจุ +1 เช่น  $H^+$ ,  $Na^+$  เป็นต้น

ข. อิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว ( liquid membrane electrode )

เป็นอิเล็กโทรด สำหรับวัดไอออนลบประจุ +2 ส่วนใหญ่ แต่สามารถ ใช้วัดไอออนประจุ-1 บางตัว

ค. อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง ( solid membrane electrode )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นอิเล็กโทรดสำหรับวัดไอออนลบประจุ -1 ส่วนใหญ่ แต่สามารถใช้วัดไอออนประจุ +2 บางตัวได้

ง. อิเล็กโทรดที่ไวต่อก๊าซ ( Gas - sensing electrode )

เป็นอิเล็กโทรด สำหรับวัดสารละลายที่มีก๊าซที่ต้องการวิเคราะห์ละลายอยู่ เช่น  $\text{SO}_2$

จ. อิเล็กโทรดเอนไซม์ (enzyme electrode )

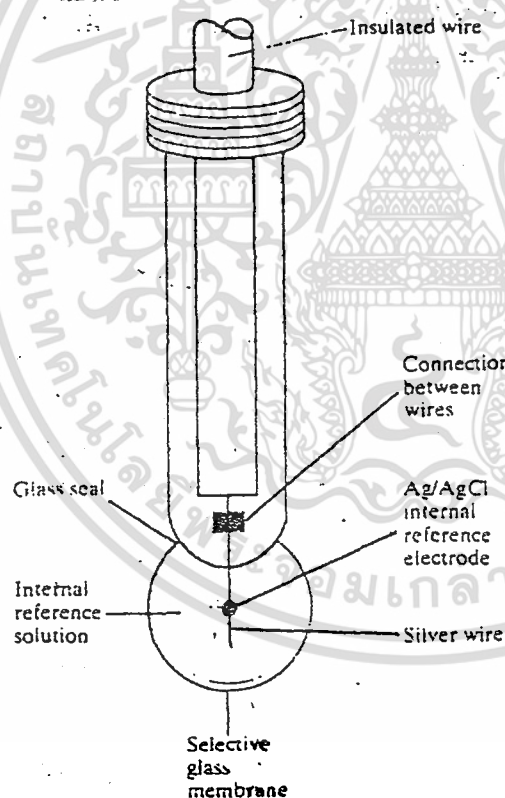
เป็นอิเล็กโทรด ที่สามารถใช้วัดความเข้มข้นของเอนไซม์ได้

ฉ. Coated wire ion selective electrode (cwise)

อาศัยหลักการเดียวกับ liquid membrane electrode

รายละเอียดและการทำงานของอิเล็กโทรดประเภทต่างๆ ดังกล่าวอาจจะสรุป ได้ดังต่อไปนี้

ก. อิเล็กโทรดแก้ว



รูปที่ 2.7 ลักษณะของอิเล็กโทรดแก้ว

อิเล็กโทรดแก้วทางการค้าที่ใช้วัดไอออนประจุ+1 นั้นจะใช้แก้วที่มีองค์ประกอบเป็น

$\text{SiO}_2$  65 % ,  $\text{Li}_2\text{O}$  28% ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  4% และ  $\text{Cs}_2\text{O}$  3% ไอออนประจุ+1 ที่ให้การตอบสนองกับอิเล็ก

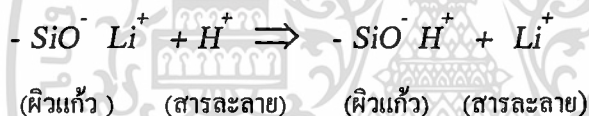
โทรดแก้ว ได้แก่  $\text{H}^+$  ,  $\text{Li}^+$  ,  $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  ,  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{NH}_4^+$  เป็นต้น อิเล็กโทรดชนิดนี้แทบจะไม่ตอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สนองต่อไอออนที่มีประจุ+2 และ+3 เลย เนื่องจากส่วนที่มีประจุ -1ในโครงสร้างของแก้วซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีการตอบสนองไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ จึงไม่เกิดการรวมตัวเพื่อดึงดูดกับไอออนประจุ +2 แต่เนื่องจาก H<sup>+</sup> จะมีการดึงดูดอย่างรุนแรงที่สุดกับส่วนที่มีประจุ-1 ของอเล็กโทรดแก้ว การวัด ไอออนประจุ+1 ชนิดอื่นๆจะเกิดการผิดพลาดได้ในสารละลายที่เป็นกรด ดังนั้นเมื่อต้องการวัด ปริมาณไอออนดังกล่าวจึงจำเป็นที่จะต้องมีการปรับ pH ของสารละลายให้เป็นกลางหรือเบสเพื่อ ขจัดปัญหาที่เกิดขึ้น

ส่วนประกอบที่สำคัญของอเล็กโทรดแก้วได้แสดงไว้ดังรูป และเพื่อให้ไฟฟ้าไหลใน ระบบได้ จึงต้องจุ่มอเล็กโทรดอ้างอิงภายใน ที่ทำด้วยลวดเงินเคลือบด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ ลงใน สารละลายอเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างเช่นอเล็กโทรดแก้วที่ไวต่อ H<sup>+</sup> จะใช้อเล็กโทรไลต์เป็นกรดเกลือ เจือจางที่มีความเข้มข้นที่ดังที่กล่าวมาแล้วว่า แก้วที่ใช้ทำเมมเบรนของอเล็กโทรด จะมีองค์ ประกอบหลักเป็น SiO<sub>2</sub> (60-80 %) เมื่อนำส่วนของเมมเบรนนี้จุ่มลงในน้ำก่อนการใช้งาน จะทำ ให้เกิดตำแหน่งตายตัวที่ประจุ-1 ในแก้ว ซึ่งเป็น -SiO<sup>-</sup> ส่วน Li<sup>+</sup> ขององค์ประกอบแก้ว จะมี อิสระในการเคลื่อนที่ภายในชั้นที่อ้อมตัวด้วยน้ำ และจะแลกเปลี่ยนกับ H<sup>+</sup> ในน้ำได้ดังสมการ



ดังนั้นผิวด้านนอกของอเล็กโทรดวัด pH จะเปรียบเสมือนกับสารแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger) ที่จะแลกเปลี่ยนกับ H<sup>+</sup> ได้ดีกว่า Li<sup>+</sup> หรือไอออนบวกอื่นๆ

หลังจากที่นำอเล็กโทรดแก้วที่ยังไม่ได้ใช้งาน ไปจุ่มลงในสารละลายน้ำเพื่อให้ผิวด้านนอก เกิดไฮเดรชัน และเปลี่ยนชั้นแลกเปลี่ยนไอออนด้านนอก ให้อยู่ในรูปไฮโดรเจน อเล็กโทรดนั้น ก็พร้อมที่จะนำไปใช้งาน เมื่อนำอเล็กโทรดแก้วไปวัดความต่างศักย์ของสารละลายตัวอย่าง จะเกิด การสร้างศักย์ไฟฟ้าที่ผิวด้านนอกอย่างรวดเร็ว ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นฟังก์ชันกับ ความเข้มข้น ของไฮโดรเจนไอออนในสารละลายตัวอย่างที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าไฮโดรเจนไอออนบางส่วนจากสาร ละลายตัวอย่าง จะเข้าไปในชั้นของแก้วที่ถูกไฮเดรต ซึ่งมีแอกติวิตีของไฮโดรเจนน้อยกว่าในสาร ละลาย ส่วนไอออนลบที่มีในสารละลายจะถูกผลักออกโดยหมู่ -SiO<sup>-</sup> ซึ่งเป็นส่วนที่เป็นลบ ทำให้ ไม่สามารถเข้าไป ในชั้นไฮเดรตที่ผิว เมมเบรนแก้วได้ แต่ไฮโดรเจนไอออนส่วนเกิน ก็ไม่สามารถ จะผ่านเข้าไป ในชั้นของผิวแก้วเนื่องจากถูกผลักโดยประจุบวกที่เกิดจากการสะสมตัวของ ไฮโดรเจนไอออน ที่เข้าไปอยู่ก่อน นี่เป็นต้นเหตุสำคัญของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของผิวเมมเบรนแก้วกับสารละลาย เมื่อเปรียบเทียบรอยต่อระหว่างผิวเมมเบรนด้านในที่สัมผัส กับสาร ละลายตัวอย่างจะพบว่าด้านนอกจะมีสภาพเป็นลบมากกว่าด้านใน ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของ

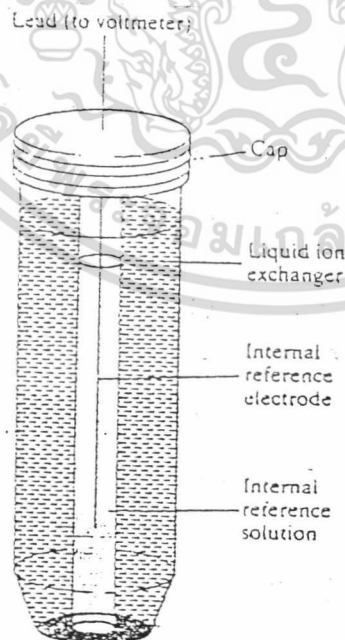
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$H^+$  ในสารละลายตัวอย่างจะเจือจางกว่าสารละลายอ้างอิงภายใน ศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายตัวอย่างเปลี่ยน

ในระหว่างการวัดความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดแก้ว เทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงเช่นอิเล็กโทรดคลอไรด์อิ่มตัว จะพบว่าจะมีกระแสไฟฟ้าปริมาณน้อยมาก จำนวนหนึ่งไหลผ่านเมมเบรน ซึ่งกระแสไฟฟ้าจำนวนนี้จะไหลผ่านไปได้ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของ  $Li^+$  ที่องค์ประกอบของแก้วนั่นเอง โดยการเคลื่อนที่ของไอออนเหล่านี้ จะเกิดในลักษณะส่งต่อกันคล้ายกับการลี้มลงของตัวโดมิโน หรือลูกโบว์ลิ่งนั่นเอง

#### ข. อิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว

อิเล็กโทรดชนิดนี้ ที่มีขายในท้องตลาดส่วนใหญ่จะให้การตอบสนองต่อไอออนประจุ +2 หรือไอออนลบบางตัว เช่น  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  และ  $ClO_4^-$  ความแตกต่างที่สำคัญระหว่างอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว กับอิเล็กโทรดเมมเบรนแก้ว คือ ตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนองของเมมเบรนของเหลวจะเคลื่อนที่ได้เพื่อไปจับกับไอออน ในขณะที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้จะตรึงอยู่กับที่ในเมมเบรนแก้ว นั่นที่เป็นเหตุให้ส่วนที่มีประจุ -1 ในเมมเบรนของเหลว สามารถเคลื่อนที่ไปจับกับไอออนเช่น แคลเซียมไอออนที่มีประจุ +2 ได้ที่ผิวด้านนอกของเมมเบรน เกิดเป็นสปีชีส์ที่เป็นกลางแต่เนื่องจากส่วนที่ไวต่อการตอบสนองนี้จะดึงดูดกับ  $H^+$  ได้ดีกว่าไอออนบวกอื่นๆ ดังนั้นการวัดด้วยอิเล็กโทรดชนิดนี้ จึงต้องกระทำในสารละลายที่เป็นกรดอ่อนๆ หรือเป็นเบสอ่อนๆ



รูปที่ 2.8 ลักษณะทั่วไปของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

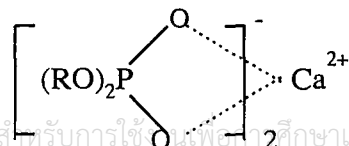
รูปจะแสดงส่วนประกอบที่สำคัญของอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลว ชนิดแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับอิเล็กโทรดแก้วที่จะมีอิเล็กโทรดอ้างอิงภายในและสารละลายอ้างอิงภายในที่มีความเข้มข้นคงที่เช่นกัน แต่ส่วนของเมมเบรนนั้น จะเป็นแผ่นพอลิเมอร์อินทรีย์พอรุนบางๆ ที่อึดด้วยสารแลกเปลี่ยนไอออนของเหลว ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงรอยต่อระหว่างเมมเบรนกับสารละลาย จะเกิดในทำนองเดียวกันกับที่เกิดกับอิเล็กโทรดเมมเบรนแก้ว กล่าวคือจะเกิดทั้งส่วนรอยต่อด้านนอก และด้านในของเมมเบรน แต่เนื่องจากสารละลายอ้างอิงภายในมีความเข้มข้นคงที่ ศักย์ไฟฟ้าจึงไม่เปลี่ยนแปลงมีแต่ศักย์ไฟฟ้าด้านนอกเท่านั้น ที่จะเปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับไอออน A อยู่ในสารละลายที่มีไอออน B (ประจุเท่ากับไอออน A) อยู่ด้วยมีค่าดังสมการ

$$E = K + \frac{2.303RT}{Z_A F} \log [ a_A + \frac{(u_B D_B)}{U_A D_A} a_B ]$$

เมื่อ  $U_A$  และ  $U_B$  เป็นค่าการเคลื่อนที่ (mobility) ของไอออนทั้งสองในเมมเบรน

การเลือกตอบสนองของเมมเบรนชนิดนี้ จะขึ้นอยู่กับสารแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวที่ใช้ ยิ่งความสามารถในการจับตัว ของสารแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนหนึ่งๆมากกว่าไอออนอื่นๆมากเท่าใด การเลือกตอบสนองยิ่งมีค่าสูงเท่านั้น นอกจากนั้น ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ละลายสารแลกเปลี่ยนไอออนของเหลวยังมีผลต่อค่า  $D_A$   $D_B$  และค่าการเลือกตอบสนองอีกด้วย ชนิดของของเหลวแลกเปลี่ยนไอออน และค่าสัมประสิทธิ์ การเลือกตอบสนองต่อไอออนหลัก สำหรับอิเล็กโทรดเมมเบรนของเหลวชนิดต่างๆ แสดงไว้ในตาราง

ตัวอย่างของอิเล็กโทรดชนิดนี้ ที่จะแสดงให้เห็นถึง กลไกการทำงานของอิเล็กโทรดได้คือ อิเล็กโทรดสำหรับวัดปริมาณ  $Ca^{2+}$  ซึ่งปกติจะทำจาก เรซินแลกเปลี่ยนไอออนประเภทฟอสเฟต ซึ่งจะจับกับ  $Ca^{2+}$  ได้ดีกว่า  $Mg^{2+}$  ตรงส่วนเมมเบรนของอิเล็กโทรดชนิดนี้จะมีโมเลกุลของกรดฟอสฟอริกประเภทสายโซ่ยาว ละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ โดยหันส่วนไฮโดรคาร์บอนเข้าด้านใน และส่วนหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว -POOH ออกทางด้านรอยต่อที่จะสัมผัสกับสารละลายทั้งที่เป็นสารละลายอ้างอิงภายในและสารละลายตัวอย่างภายนอก  $Ca^{2+}$  ในสารละลาย จะเข้าร่วมตัวกับหมู่ฟอสเฟตเกิด สารประกอบเป็นเกลือแคลเซียมหรือแคลเซียมคีเลตดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าสารละลายตัวอย่างมีความเข้มข้นของ  $\text{Ca}^{2+}$  ต่ำจะเกิดแนวโน้มน้ำที่  $\text{Ca}^{2+}$  จะเคลื่อนที่จากผิวเมมเบรน ไปยังสารละลายตัวอย่าง ส่วนการเคลื่อนที่ของไอออนลบอินทรีย์  $(\text{RO})_2\text{POO}^-$  จะเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากขนาดใหญ่และการเกิดโซลเวชัน (ตัวทำละลายล้อมรอบ) ของกลุ่ม R อย่างรุนแรงโดยตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นด้านที่สัมผัสน้ำของเมมเบรนจะมีสภาพขั้วเป็นบวก เทียบกับด้านในของเมมเบรนที่เป็นสารอินทรีย์เหตุการณ์เช่นเดียวกันที่ศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะเกิดขึ้นระหว่างเมมเบรน กับ สารละลายอ้างอิงภายใน

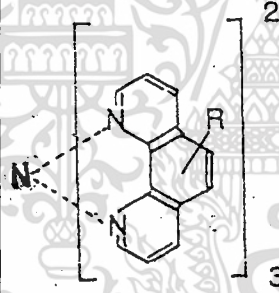
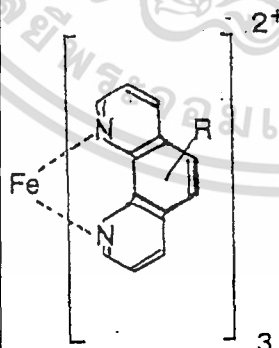
#### ก. อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง

เป็นอิเล็กโทรดที่ผลิตขึ้นมา เพื่อวัตถุประสงค์หลักในการวัดความเข้มข้นของไอออนธาตุเดี่ยว เช่น เฮไลด์ไอออน หรือไอออนบวกประจุ +2 บางตัวเช่น  $\text{Cu}^{2+}$  อิเล็กโทรดชนิดนี้จะคล้ายกับอิเล็กโทรดแก้วที่มีตำแหน่งที่จะตอบสนองกับไอออนตรงอยู่ที่ตายตัว ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปจับกับไอออนที่ต้องการวัดได้ ดังนั้นเพื่อที่จะวัดไอออนลบประจุลบประจุ -1 ตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนองที่มีประจุ +1 เช่น  $\text{Ag}^+$  ถูกฝังอยู่ในเมมเบรนและในกรณีที่จะวัดไอออนบวกประจุบวก +2 ไอออนลบประจุ -2 เช่น  $\text{S}^{2-}$  จะต้องเรียงตัวอยู่ในเมมเบรน ทำหน้าที่เป็นตำแหน่งที่ไวต่อการตอบสนอง ชนิดของอิเล็กโทรดประเภทนี้ที่มีขายในท้องตลาดแสดงไว้ในตาราง

ไอออนที่วัด	ชนิดของเมมเบรน	ไอออนที่รบกวน
$\text{F}^-$	$\text{LaF}_3$	$\text{OH}^-$
$\text{S}^{2-}, \text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3$
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3$
$\text{I}^-$	$\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}, \text{CN}^-$
$\text{SCN}^-$	$\text{AgSCN}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdS}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}-\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

ตารางที่ 2.2 แสดงอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออนที่วัด	ตำแหน่งแลกเปลี่ยนไอออน	สัมประสิทธิ์การเลือกตอบสนอง
K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup>	valinomycin	Na <sup>+</sup> 0.0001
	(RO) <sub>2</sub> POO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> 0.0016 Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> 0.01 Sr <sup>2+</sup> 0.02 Zn <sup>2+</sup> 3.2 H <sup>+</sup> 10 <sup>7</sup>
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> 0.0005 Mg <sup>2+</sup> 0.001 Ca <sup>2+</sup> 0.002
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Ni <sup>2+</sup> 0.01 Zn <sup>2+</sup> 0.03
		F <sup>-</sup> 0.0009 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 0.0006 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 0.0003 Cl <sup>-</sup> , Ac <sup>-</sup> 0.006 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> 0.02 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 0.06 Br <sup>-</sup> 0.9 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 I <sup>-</sup> 0.012

ตารางที่ 2.3 แสดงอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบที่สำคัญ ที่มีในอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง ได้แสดงดังรูป ส่วนที่ให้ความไวในการวัดจะเป็นของแข็งที่นำไฟฟ้าได้ซึ่งอาจจะเห็นผลึกเดี่ยวหรือผลึกอัดแผ่นบางๆ อิเล็กโทรดบางชนิดจะมีอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน พร้อมทั้งสารละลายอ้างอิงแต่อิเล็กโทรดบางชนิดก็จะมีแต่การเชื่อมต่อทางไฟฟ้ากับผิวด้านในของเมมเบรน อิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งแบบที่พบมากที่สุดจะทำมาจากเมมเบรนของแข็งที่ทำด้วย  $Ag_2S$  ซึ่งทำได้โดยการอัดผง  $Ag_2S$  ด้วยเครื่องอัดแผ่นแบบที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR ภายในเมมเบรนชนิดนี้ ไอออนของเงินจะเป็นตัวที่เคลื่อนที่เพื่อนำไฟฟ้า อิเล็กโทรดชนิดนี้เหมาะสำหรับการวัดแอกติวิตีเพราะว่า  $Ag_2S$  มีค่าการละลายต่ำและไม่เกิดปฏิกิริยาข้าง นอกจากนี้อิเล็กโทรดชนิดนี้ยังสามารถใช้วัดปริมาณ  $S^{2-}$  ทั้งนี้เนื่องจากแอกติวิตีของ  $S^{2-}$  จะมีผลต่อแอกติวิตีของ  $Ag^+$  ตามความสัมพันธ์ของค่าผลคูณการละลายดังนี้

$$K_{sp} = (aAg^+)^2 (aS^{2-})$$

$$aAg^+ = \left[ \frac{K_{sp}^{1/2}}{aS^{2-}} \right]$$

อิเล็กโทรดที่เมมเบรนทำด้วย  $Ag_2S$  สามารถใช้วัดความเข้มข้นของ  $Ag^+$  และ  $S^{2-}$  ได้ต่ำถึง  $10^{-8}$  M ในสารละลายของกรดเกลือธรรมดา อย่างไรก็ตามในสารละลายที่มีสารเชิงซ้อนสามารถวัดแอกติวิตีของ  $Ag^+$  ได้ต่ำถึง  $10^{-2}$  M เช่นเดียวกับที่สามารถวัด  $S^{2-}$  ในสารละลาย  $H_2S$  ได้ต่ำถึง  $10^{-19}$  M

สำหรับอิเล็กโทรดที่เมมเบรนทำด้วยซิลเวอร์เฮไลด์ ( $AgX$ ) ผสมอยู่กับ  $Ag_2S$  จะตอบสนองต่อไอออนเฮไลด์ ( $X^-$ ) ซึ่งเกลือซิลเวอร์เฮไลด์จะต้องละลายมากกว่า  $Ag_2S$  แต่ก็ไม่มากเกินไป จนทำให้แอกติวิตีของไอออนเฮไลด์ที่มาจากการละลายมากกว่าที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง นอกจากนั้นอิเล็กโทรดที่เมมเบรนทำด้วยสารผสมระหว่าง  $Ag_2S$  กับโลหะซัลไฟด์ชนิดอื่น ยังจะให้การตอบสนองต่อไอออนของโลหะที่เป็นตะกอนซัลไฟด์ด้วย แต่เมมเบรนที่เตรียมนั้นต้องมี  $Ag_2S$  มากพอที่จะให้มี  $Ag^+$  ในการนำไฟฟ้าผ่านเมมเบรนและทำหน้าที่เป็นเครื่องตรวจวัด  $Ag^+$  แต่อย่างไรก็ตามอาจจะหาแอกติวิตีของ  $Ag^+$  ได้จากแอกติวิตีของไอออนโลหะที่มีในสารตัวอย่าง ตัวอย่างเช่นอิเล็กโทรดที่ใช้วัดปริมาณ  $PbS$  ผสมกับ  $Ag_2S$  และ  $PbS$  จะละลายมากกว่า  $Ag_2S$  ดังนั้น  $aPb^{2+}$  จะบอกถึง  $aS^{2-}$  ได้จาก

$$K_{sp,PbS} = (aPb^{2+})(aS^{2-})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$aS^{2-} = \left[ \frac{K_{sp,PbS}}{aPb^{2+}} \right]$$

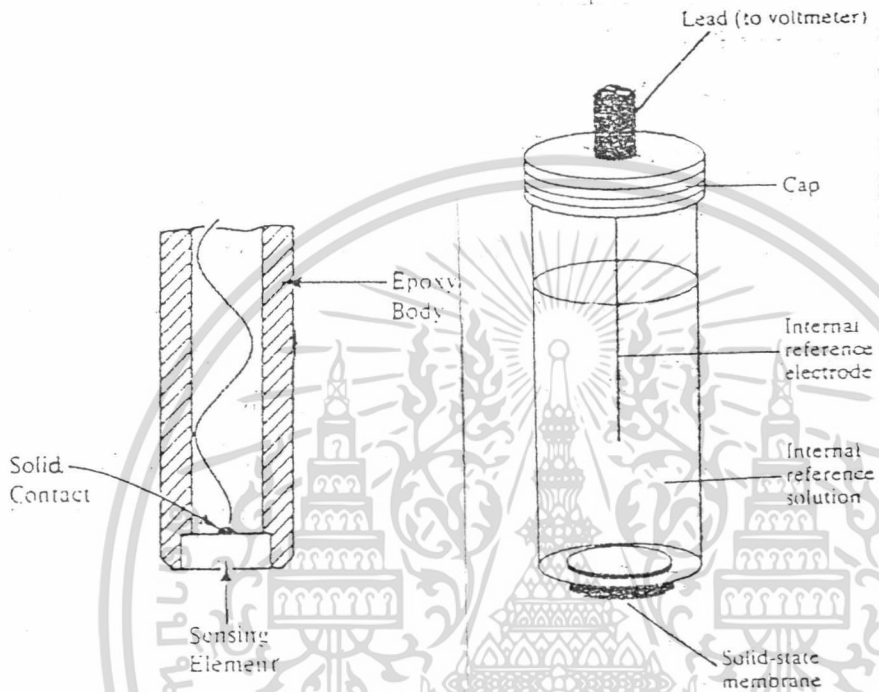
ในที่สุดจากค่า  $aS^{2-}$  จะสามารถนำไปหา  $aAg^+$  ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} K_{sp,Ag_2S} &= (aAg^+)^2 (aS^{2-}) \\ aAg^+ &= \left[ \frac{K_{sp,Ag_2S}^{1/2}}{aS^{2-}} \right] \\ &= \left[ \frac{K_{sp,Ag_2S} \cdot aPb^{2+}}{K_{sp,PbS}} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

เมื่อนำ  $aAg^+$  ไปแทนค่าในสมการเนิร์นสต์ของ  $Ag^+$  จะได้

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

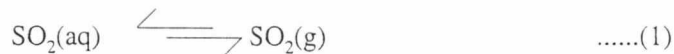
สำหรับอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็งชนิดที่เมมเบรนทำด้วยผลึกเดียวกัน อิเล็กโทรดที่รู้จักกันเป็นอย่างดีคือ ฟลูออไรด์อิเล็กโทรด ซึ่งตัวเมมเบรนทำจากผลึกเดี่ยวของแลนทานัมฟลูออไรด์ ( $LaF_3$ ) กลไกของการนำไฟฟ้าของเมมเบรนชนิดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากฟลูออไรด์ไอออนซึ่งเป็นไอออนในโครงผลึก มีขนาดไอออนเล็กที่สุดและมีประจุน้อยที่สุด จะเป็นตัวเคลื่อนที่นำไฟฟ้า โดยการเคลื่อนที่นั้นเกิดจากความผิดปกติของโครงผลึก ทำให้เกิดช่องว่างที่จะทำให้  $F^-$  เคลื่อนที่ไปตามช่องว่างต่างๆ เหล่านี้ได้ และช่องว่างเหล่านี้ก็จะมีขนาดพอที่จะบรรจุ  $F^-$  ลงไปได้ โดยที่ไอออนลบอื่นๆ เช่น  $Cl^-$ ,  $Br^-$  และ  $I^-$  จะมีขนาดใหญ่เกินกว่าที่จะเข้าไปอยู่ในช่องว่างเหล่านี้ได้ แต่  $OH^-$  ซึ่งมีขนาดพอๆ กับ  $O^{2-}$  จะมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของ  $F^-$  จึงเป็นไอออนที่จะรบกวนการวิเคราะห์ได้



รูปที่ 2.9 อิเล็กโทรดทั่วไปของอิเล็กโทรดเมมเบรนของแข็ง

ง. ขั้วที่ไวต่อก๊าซ (Gas-sensing electrode )

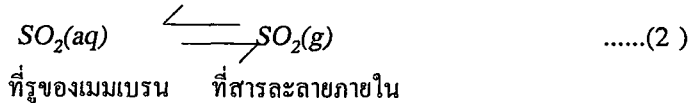
รูปข้างล่างแสดงส่วนประกอบของขั้วที่ไวต่อก๊าซ ขั้วเมมเบรน ขั้วอ้างอิง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะบรรจุอยู่ในภาชนะพลาสติกทรงกระบอกโดยมีเมมเบรนที่ยอมให้ก๊าซผ่านได้เป็นตัวกั้นระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารละลายที่มีก๊าซที่ต้องการวิเคราะห์ละลายอยู่ เช่น  $\text{SO}_2$  เมื่อ  $\text{SO}_2$  จากสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าไปในเมมเบรนจะถูกกั่นให้เป็นก๊าซ



ที่สารละลายภายนอก ที่รูของเมมเบรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

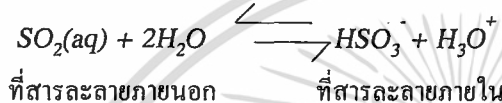
เมื่อ  $\text{SO}_2$  ที่รูของเมมเบรนถูกกลั่นให้เป็นก๊าซ  $\text{SO}_2$  ที่เป็นก๊าซนี้จะผ่านเข้าไปในสารละลายภายใน แล้วละลายเป็นสารละลาย



ปฏิกิริยาทั้งสองนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ 2-3 วินาที จนถึง 2-3 นาที ที่สารละลายภายในสามารถเกิด สมดุลของปฏิกิริยาขึ้นดังนี้



เมื่อรวมปฏิกิริยา 1,2,3เข้าด้วยกัน จะได้



สมดุลของปฏิกิริยา คือ

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} \quad \text{.....(4)}$$

ext

ถ้าเตรียมสารละลายภายในให้มี  $\text{HSO}_3^-$  เข้มข้นไว้มากๆ แสดงว่าเมื่อเกิด  $\text{HSO}_3^-$  จากปฏิกิริยาก็สามารถทำให้  $\text{HSO}_3^-$  ของสารละลายภายในเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นได้ นั่นคือ

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} = K \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} = K_g \quad \text{.....(5)}$$

เพราะฉะนั้น  $a_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]} = K_g \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{aq})]}$

เมื่อ  $a_r$  คือ แอคติวิตีของไฮโดรเจนไอออนของสารละลายภายใน ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ขึ้นอยู่กับแอคติวิตีของไฮโดรเจนไอออนที่ขั้วขั้วบอกเช่นกัน โดยที่ขั้วขั้วบอกต้องไวต่อไฮโดรเจนไอออน จากการใช้หลักและวิธีการเดียวกับการคำนวณตามสมการ

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cell}} - k}{0.059}$$

จะได้  $-\log a_r = \frac{E_{\text{obs}} - k}{0.0591}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพราะฉะนั้น

$$-\log K_g \left| \text{SO}_{2(\text{aq})} \right|_{\text{ext}} = \frac{E_{\text{obs}} - k}{0.0591}$$

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

เมื่อ  $K$  และ  $K_g$  คงที่ แสดงว่า

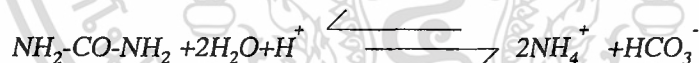
$$-\log K_g \left| \text{SO}_{2(\text{aq})} \right|_{\text{ext}} = p\text{SO}_2 = \frac{E_{\text{obs}} - k'}{0.0591} \quad \dots(6)$$

( เมื่อ  $k' = k - 0.0591 \log K_g$  )

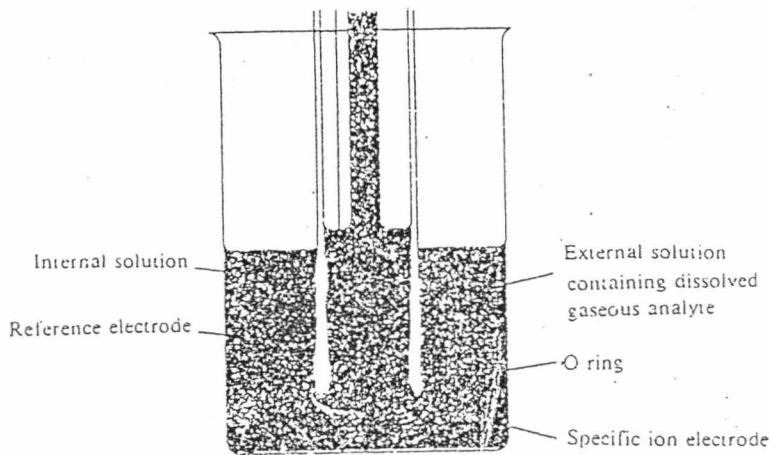
นั่นคือ ถ้าต้องการหาความเข้มข้นของก๊าซ  $\text{SO}_2$  สามารถทำได้โดยวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน  $\text{SO}_2$  เพื่อหาค่า  $k'$  หลังจากนั้น เมื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายก็สามารถคำนวณย้อนกลับมาหาความเข้มข้นของ  $\text{SO}_2$  ได้เช่นเดียวกับการคำนวณ pH

#### ฉ. ขั้วเอนไซม์ ( Enzyme electrode )

ใช้วัดความเข้มข้นของเอนไซม์โดยขั้วที่ใช้จะวัดต่อเอนไซม์ซับสเตรต (enzyme substrates) เช่น ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซับสเตรตยูเรียเมื่อมีเอนไซม์ยูรีเอส ( urease )

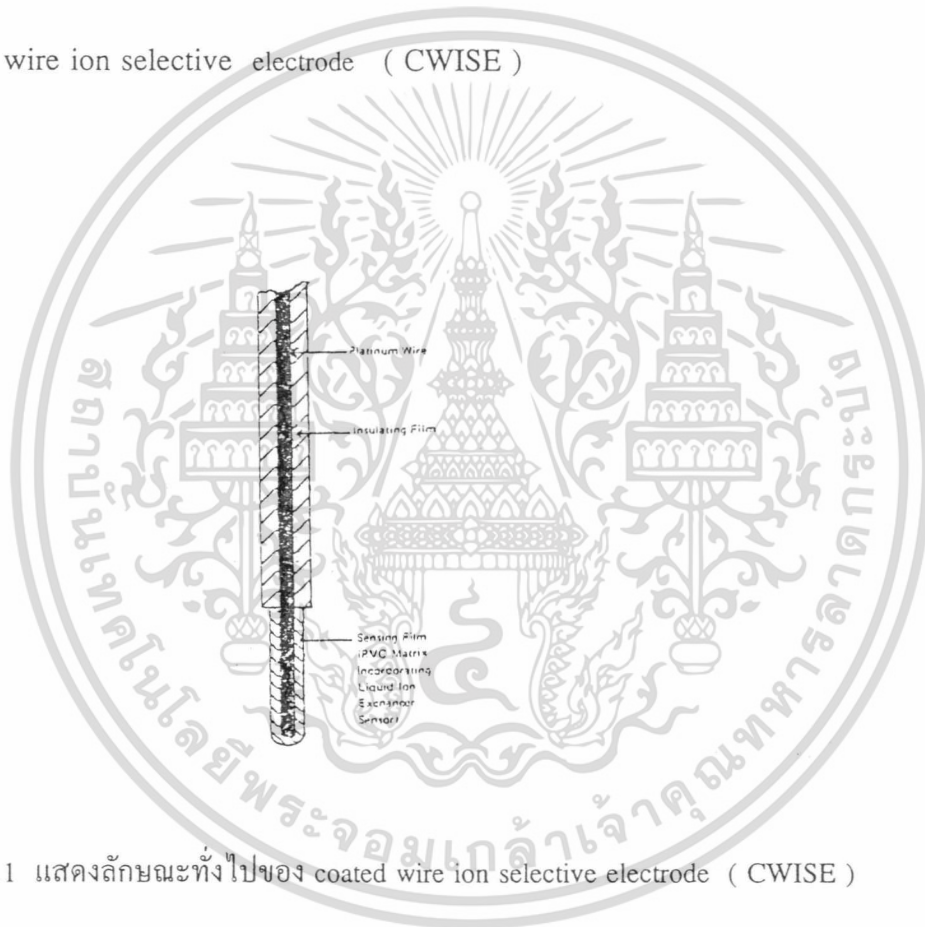


ขั้วที่ใช้วัดสารละลายของเอนไซม์ เตรียมได้โดยใช้เอนไซม์ซับสเตรตยูเรียทำให้เป็นเจลแล้วฉาบที่ผิวของขั้วแก้วที่เป็นชนิด cation- sensitive เมื่อเอนไซม์เกิดการแพร่กระจายไปที่ขั้วของเจลหรือชั้นที่มีเอนไซม์ซับสเตรต จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสตามปฏิกิริยา จะให้  $\text{NH}_4^+$  ซึ่งวัดต่อขั้วกลาส จึงทำให้สามารถวัดปริมาณ  $\text{NH}_4^+$  ที่เกิดขึ้นก็สัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของเอนไซม์ ได้โดยใช้ขั้วชนิดนี้นั่นเอง



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะทั่วไปของขั้วไอออนจำเพาะ

ซ. coated wire ion selective electrode ( CWISE )



รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะทั่วไปของ coated wire ion selective electrode ( CWISE )

โดยอาศัยหลักการเดียวกับ liquid membrane electrode คือ ส่วนประกอบของเมมเบรนจะมีของเหลวที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำ และมีสารที่ไวต่อการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารที่สนใจละลายอยู่โดยที่เมมเบรนนี้จะจับอยู่ที่ลวดตัวนำได้ คือพลาสติกไซเซออร์ ( plasticizer ) พลาสติกไซเซออร์ที่นิยมใช้กันมาก คือ โพลีไวนิลคลอไรด์ ( PVC ) ลักษณะของขั้วชนิดนี้แสดงได้ในรูปขั้วที่ใช้ PVC เป็นพลาสติกไซเซออร์มีชื่อเรียกเฉพาะว่า pvc-matrix membrane ion selective electrode ขั้ว CWISE ไม่เพียงแต่สามารถวิเคราะห์ไอออนต่างๆของสารอนินทรีย์ เท่านั้นยังสามารถใช้กับการวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ได้ด้วย ถ้าสามารถเลือกใช้สารประกอบของเมมเบรนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รณที่ไวต่อสารประกอบอินทรีย์ได้เหมาะสม นักวิทยาศาสตร์หลายท่าน ได้พยายามทดลองและวิจัยจนได้ผลแล้ว แต่ยังมีได้ผลิตเป็นทางการค้า

## 2.10 การวิเคราะห์ปริมาณด้วย ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด

การวิเคราะห์ทางปริมาณส่วนใหญ่ทางโพเทนชิโอเมตรีนั้น จะเป็นการใช้ ISE วัดโดยใช้ร่วมกับอิเล็กโทรดอ้างอิงที่เหมาะสมเช่น SCE แล้วหาปริมาณของสปีชีส์ที่ทำให้การตอบสนองกับ ISE โดยใช้กราฟมาตรฐานหรือ อ่านค่า  $pI$  ของไอออน  $I$  โดยตรงจากเครื่องวัด ( $pI$  meter ) หรืออาจจะหาโดยวิธีการเติมสารมาตรฐาน (standard addition ) กราฟที่ได้จากการพล็อตความต่างศักย์ที่วัดได้กับค่า  $\log$  ของแอกติวิตีของไอออนที่อิเล็กโทรดตอบสนองจะเป็นเส้นตรงตามสมการ

$$E = K + \frac{0.0592}{Z_i} \log a_i$$

แต่เนื่องจากสารละลายที่ทำการวิเคราะห์มักจะมีค่าความเข้มข้นค่อนข้างต่ำ ทำให้ค่าแอกติวิตีของไอออนมีค่าใกล้เคียงกับค่าความเข้มข้นของไอออนนั้นๆ ทำให้การพล็อตกราฟมาตรฐานโดยทั่วไป ในทางปฏิบัติเป็นการพล็อตระหว่าง  $\log$  ของความเข้มข้นของไอออน กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากอิเล็กโทรด และกราฟที่ได้ค่อนข้างจะเป็นเส้นตรง

ในกรณีที่การวิเคราะห์จะกระทำโดย การอ่านค่าโดยตรงจากเครื่องวัดที่เป็นแบบ  $pI$  มิเตอร์ จำเป็นจะต้องมีสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นสองค่า โดยที่ค่าหนึ่งต่ำกว่าค่าที่ควรจะเป็นของสารตัวอย่าง และอีกค่าหนึ่งจะต้องสูงกว่า ในการวัดนั้น จะใช้สารละลายมาตรฐานของไอออนที่สนใจ มาปรับค่าของเครื่องวัดให้อ่านค่าได้ สอดคล้องกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทั้งสองดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามในการวัดโดยวิธีนี้หรือการสร้างกราฟมาตรฐานผู้ทดลองต้องมั่นใจว่าสารละลายทั้งหลายที่ทำการวัด จะต้องมีสารที่ระบกวกรวิเคราะห์ ในปริมาณที่เท่ากัน และการกระทำเช่นนั้นเป็นสิ่งที่ทำได้ยากมากในทางปฏิบัติ ส่วนใหญ่เนื่องจากสารตัวอย่างจริงๆ นั้นมักจะไม่มีความบริสุทธิ์ถึงชนิดและปริมาณของสารที่ระบกวกรที่แท้จริง ดังนั้นในทางปฏิบัติเทคนิคการเติมสารมาตรฐาน ( standard addition technique ) จึงเป็นวิธีที่จะแก้ไขปัญหาลักษณะนี้ได้ ซึ่งจะใช้การคำนวณโดยการเติมสารละลายมาตรฐานของไอออนที่สนใจเพียงครั้งเดียว ทำการวัดความต่างศักย์ของสารละลายตัวอย่างก่อน และหลังจากเติมสารมาตรฐานทำให้ได้สมการดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. ก่อนการเติมสารมาตรฐาน

$$E_1 = K + \frac{0.059}{Z} \log C_{unk} \quad \dots\dots 1$$

เมื่อ  $C_{unk}$  เป็นความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างที่มีปริมาตร  $V \text{ cm}^3$

ข. เมื่อเติมสารมาตรฐานเข้มข้น  $C_s$  ปริมาตร  $V \text{ cm}^3$  ลงไป

$$E_2 = K + \frac{0.059}{Z} \log \left| \frac{VC_{unk} + vC_s}{V + v} \right| \quad \dots\dots 2$$

นำสมการที่ 2 ลบด้วยสมการที่ 1 จะได้

$$E_2 - E_1 = E = \frac{0.059}{Z} \log \left| \frac{VC_{unk} + vC_s}{(V + v)C_{unk}} \right| \quad \dots\dots 3$$

สมการที่ 3 นี้ จะสามารถใช้ในการคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างได้

## 2.11 ข้อดีและข้อเสียของ ISE

ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ค่าที่วัดได้ คือแอกติวิตีไม่ใช่ความเข้มข้น สามารถคำนวณย้อนกลับเพื่อหาความเข้มข้น ได้เมื่อทราบค่าความแรงของไอออน ( ionic strength )
2. การวัดโดยใช้ขั้วชนิดนี้ เกิดได้เมื่อ สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในรูปของไอออน ดังนั้นข้อผิดพลาดของการวัดจะเกิดขึ้น ได้เมื่อมีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือเกิดการโปรโตเนท ( protonate ) เข้ามารบกวน
3. ไม่สามารถขจัดสิ่งรบกวนที่มีความไวต่อขั้วได้ เพราะขั้วไม่ได้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์เพียง ไอออนเดียว
4. ขั้วที่มีลักษณะขุ่นหรือมีสีจะทำให้การวิเคราะห์ไม่ได้ผล
5. ในสารละลายที่เจือจางมากๆ ต้องให้เวลาในการเกิดสมดุลอย่างน้อย 1 นาที แล้วจึงค่อยวัดค่า
6. ค่าที่วัดได้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย เพราะตามสมการของเนิร์นสต์ที่เกี่ยวข้องกับการวัดจะมีเทอม  $RT/nF$  อยู่ด้วย
7. สารละลายที่มีปริมาตรน้อยๆ ขนาด 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถนำมาวิเคราะห์ได้
8. สารละลายตัวอย่างไม่ถูกทำลาย
9. ต้องทำการแคลิเบรทเครื่องมือและขั้วทุกครั้งที่ยัดค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### การดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

เรซิน PVC 2ชนิด รหัสการค้า SIAMVIC และ 258 RB

Tetrahydrofuran

2- Nitrophenyl octyl ether

Tridodecylmethyl ammomiun nitrate

กรดไฮโดรคลอริก

สารละลายโซเดียมคลอไรด์

สารละลายโซเดียมไนเตรด

สารละลายโซเดียมไซยาไนด์

สารละลายโซเดียมไอโอไดด์

สารละลายโซเดียมฟลูออไรด์

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

กรดซัลฟูริก

สารละลาย ซิลเวอร์ไนเตรด

สารละลายโปตัสเซียมคลอไรด์

น้ำที่ไม่มีประจุไอออน

สารละลาย agar

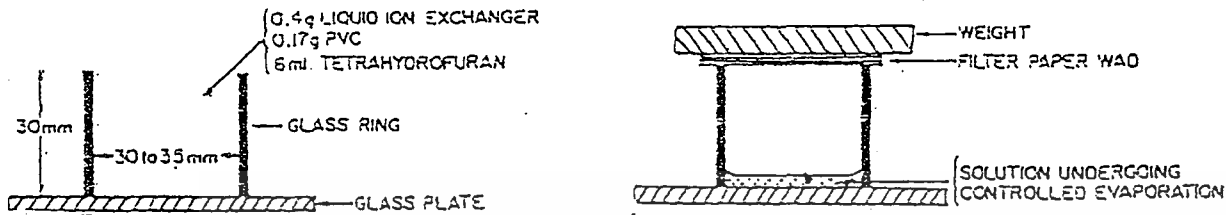
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้

- ปลอกปากกาอีห้อ ซาถูระ พิจิปี
- งานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9 เซนติเมตร
- โลหะพลาทินัม
- ลวดเงิน
- นาฬิกาจับเวลา
- pH meter
- เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้ากระแสตรง
- ขั้วอ้างอิงใช้ Ag/AgCl อิเล็กโทรด
- สายไฟ
- อุปกรณ์สำหรับบัดกรี
- เครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวน
- ขวดวัดปริมาตร 100, 250, 500, 1000 cm<sup>3</sup>
- บีกเกอร์ 10, 50, 100, 500 cm<sup>3</sup>
- ปีเปต 10, 50 cm<sup>3</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 การเตรียมเมมเบรน



รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะการเตรียมเมมเบรน

1. นำ liquid ion exchange, ผง PVC, พลาสติกไซเซออร์ ผสมกับ THF 18 ml

ตามสูตร

2. เทสารละลายในงานเพาะเชื้อ ปิดด้วยกระดาษ
3. ปล่อยให้ตัวทำละลาย ระเหยหมดประมาณ 1 วัน
4. เมื่อแห้งแล้วจะได้เมมเบรนตามต้องการ

### 3.4 การนำ PVC matrix membrane มาติดส่วนปลายของปากกา



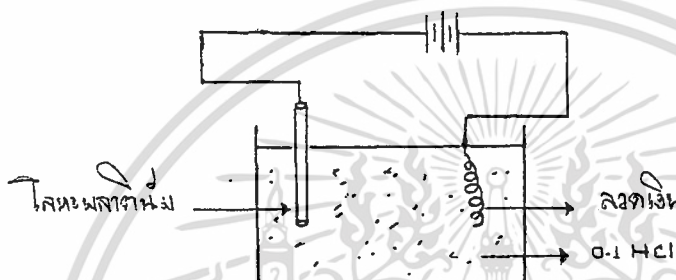
รูปที่ 3.2 แสดงการติดเมมเบรนเข้ากับปลายปากกา

1. ขัดส่วนปลายด้านที่จะติดกับ PVC membrane ให้เรียบ
2. ตัด PVC membrane ที่มีขนาดเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของปากกา
3. นำ PVC membrane ที่ตัดปลายมาประกบเข้ากับปลายปากกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การทำลวดอ้างอิงใช้ใน ไนเตรตไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด

เตรียมได้โดยการ anodizing ลวดเงิน ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง 0.1 โมล/ ลิตร ดังรูปข้างล่างนี้



รูปที่ 3.3 แสดงการ anodizing ลวดเงิน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ cathode :  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

anode :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

วิธีทดลอง

อุณหภูมิที่ใช้ 20-25 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นกระแส 10-20  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

ศักย์ไฟฟ้า 0-50 โวลต์ เวลาที่ใช้ 1 นาที

1. จัดเตรียมอุปกรณ์ ดังรูป
2. ปรับอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้า และ ความหนาแน่นกระแส
3. ทำความสะอาดลวดเงิน
4. ดำเนินการ anodizing

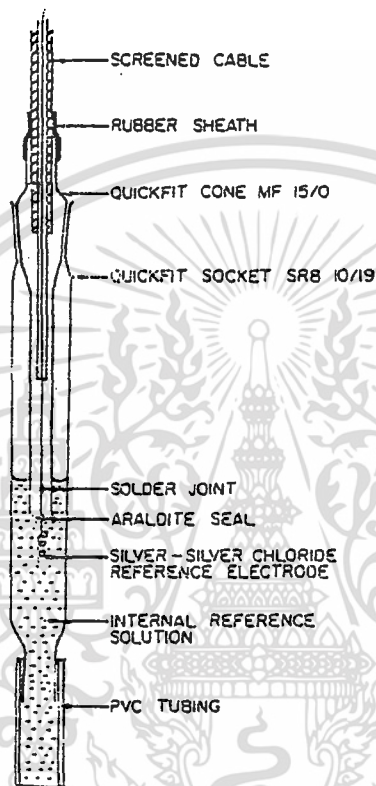
### 3.6 จัดเตรียมสารละลายอ้างอิง

สารละลายอ้างอิงภายใน ใช้ 0.1 โมล/ ลิตร โซเดียมคลอไรด์ และ 0.1 โมล/ลิตร โซเดียมไนเตรต ผสมกันด้วยอัตราส่วน 1 : 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.7 การประกอบชิ้นส่วนของ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

1. นำปลอกปากกาที่ติด PVC membrane แล้วมาประกอบชิ้นส่วน
2. สารละลายอ้างอิงใช้ 1:1 โซเดียมคลอไรด์กับโซเดียมไนเตรต
3. ประกอบชิ้นส่วนดังรูป



รูปที่ 3.4 แสดงการประกอบชิ้นส่วนไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

เมื่อประกอบชิ้นส่วนเรียบร้อยแล้ว Electrode membrane ควรจุ่มอยู่ใน 0.1 โมล/ลิตร ของโซเดียมไนเตรตอย่างน้อย 1 วัน

### 3.8 การเทียบมาตรฐานของ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

#### วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายโซเดียมไนเตรดที่ความเข้มข้น 0.1 , 0.01 , 0.001 , 0.0001 , 0.00001 โมล/ลิตร
2. นำ PVC nitrate electrode และขั้วอ้างอิง ( Ag/ AgCl ) ประกอบเข้ากับเครื่องวัด ความต่างศักย์ไฟฟ้า หรือ เครื่อง pH meter
3. จุ่ม ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด และขั้วอ้างอิง ( Ag/ AgCl ) กับสารละลายโซเดียมไนเตรด 0.1 , 0.01 , 0.001 , 0.0001 , 0.00001 โมล/ลิตร วัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า
4. เขียนกราฟระหว่าง ความต่างศักย์ กับ log แอคติวิตี  $\text{NO}_3^-$

### 3.9 การศึกษาผลของไอออนชนิดอื่นที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ ไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

#### กรณีที่ 1

ทำได้โดยให้ความเข้มข้นของไนเตรดคงที่ แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนที่รบกวนลงไปทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐานโซเดียมไนเตรดความเข้มข้นหนึ่งมาเติมไอออนที่รบกวนด้วยความเข้มข้น จากนั้นนำไปวัดค่าความต่างศักย์เทียบกับ อิเล็กโทรดภายนอก ( Ag/ AgCl )

#### กรณีที่ 2

ทำได้โดยให้ความเข้มข้นของไอออนรบกวนคงที่ แต่จะเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไนเตรด จากนั้นนำไปวัดค่าความต่างศักย์เทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงภายนอก ( Ag/ AgCl )

### 3.10 การศึกษาผลของpH ต่อ โนเทรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

นำ โนเทรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นไปวัดค่าความต่างศักย์ในสารละลายมาตรฐานโซเดียมโนเทรตเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตรที่ทำการปรับพีเอชแล้วตั้งแต่ 1-14 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดซัลฟูริกเทียบกับขั้วอ้างอิงภายนอก( Ag/ AgCl )

### 3.11 การศึกษาเวลาที่ตอบสนองของ โนเทรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

การศึกษาทำได้โดยจับเวลาที่ความต่างศักย์ของ โนเทรต - ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ที่เปลี่ยนจากจุดสมดุลเดิมไปสู่สมดุลใหม่ เมื่อทำให้ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเปลี่ยนไป 5 เท่า

### 3.12 การทำอิเล็กโทรดอ้างอิง

ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์( silver-silver chloride electrode )จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl ที่มี AgCl อิ่มตัว



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



ขั้วเงิน-เงินคลอไรด์

รูปที่ 3.5 แสดงขั้วอ้างอิง Ag/AgCl

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตรียม agar plug โดยใช้ agar 5 กรัม ใส่ในน้ำ 100 cm<sup>3</sup> ต้มจนเดือด เติม KCl 35 กรัม เมื่อสารละลายยังอุ่นอยู่ให้เทลงในหลอดแก้ว แล้วทำให้เย็น ฐานจะแข็งตัวมีความต้านทานต่ำ ถัดจากชั้นของ agar plug ให้เติมของแข็ง Super Pure KCl อิมตัว และ 1F AgNO<sub>3</sub> 1-2 หยด ใช้ลวดเงินจุ่มในสารละลายเพื่อเป็นตัวนำไฟฟ้า ดังรูป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

#### 4.1 การเตรียมเมมเบรน

สูตรที่ใช้เตรียมเมมเบรน:

2%	tridodecylmethyl ammonium nitrate
28.25 %	PVC powder
69.75 %	2- nitrophenyl octyl ether ( 2-NPOE )

ใช้ PVC รหัสการค้า SIAMVIC

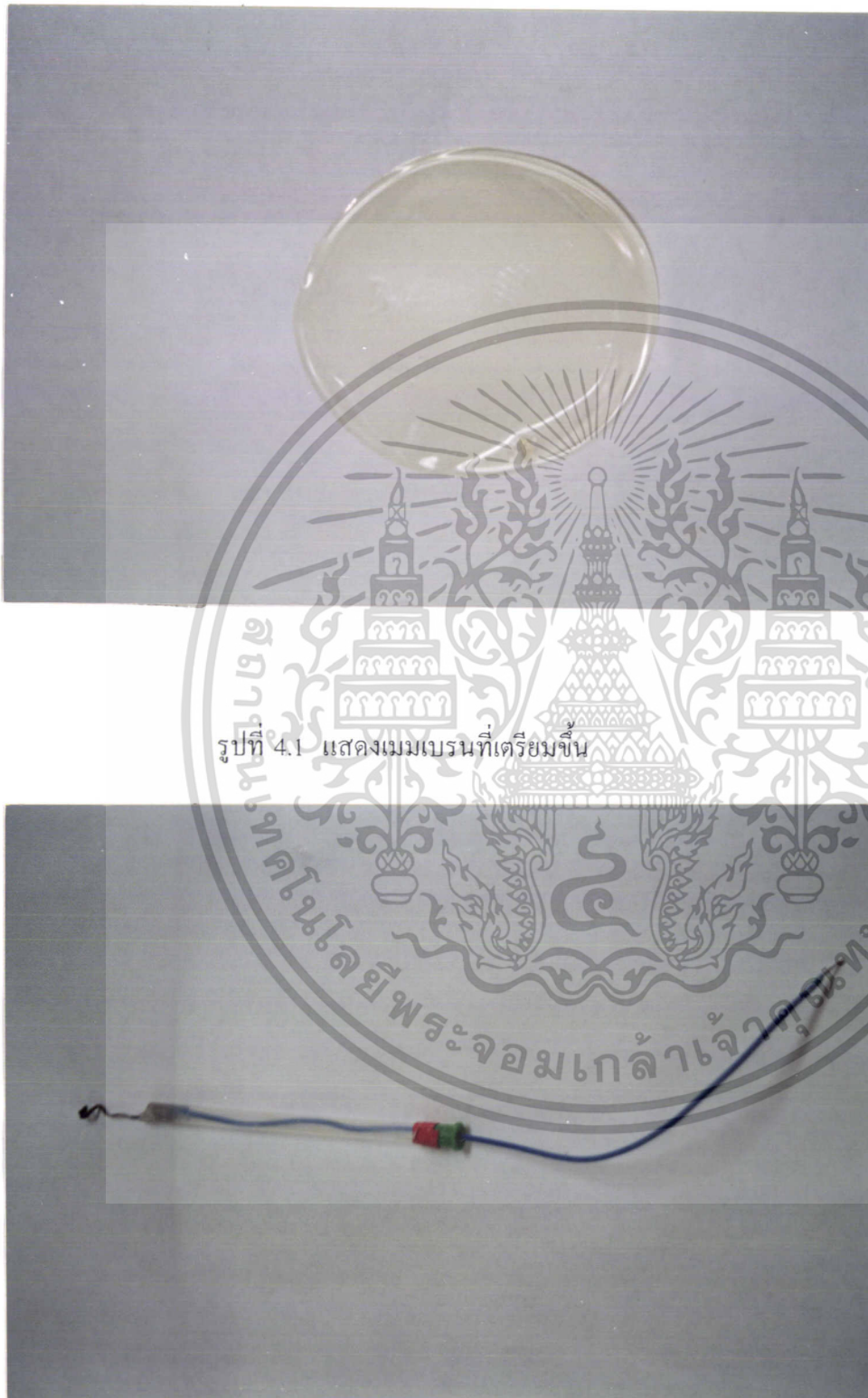
2-NPOE	=	1.6296	กรัม
tridodecylmethyl ammonium nitrate	=	0.0307	กรัม
PVC powder	=	0.5521	กรัม

ใช้ PVC รหัสการค้า 258 RB

2-NPOE	=	1.6277	กรัม
tridodecylmethyl ammonium nitrate	=	0.0354	กรัม
PVC powder	=	0.5108	กรัม

ใช้เวลาเตรียมประมาณ 1 วัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

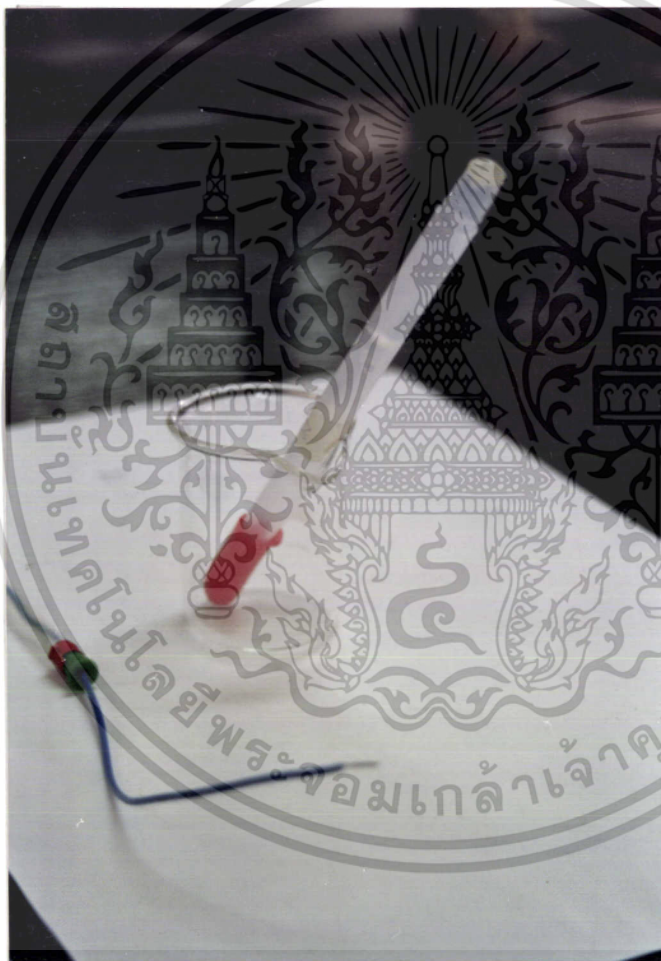


รูปที่ 4.1 แสดงเมมเบรนที่เตรียมขึ้น

#### รูปที่ 4.2 การนำลวดที่ anodizing มาติดที่ป้ายปากกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การติดเมมเบรนเข้ากับปลายปากกา



รูปที่ 4.3 แสดงการติดเมมเบรนเข้ากับปลายปากกา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 การเทียบมาตรฐานสารละลายโซเดียมไนเตรดด้วย อิเล็กโทรดที่สร้างขึ้น



รูปที่ 4.4 แสดงการวัดสารละลายด้วยอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้น

### 4.4 ผลการเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรด

ความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไนเตรด ( C ) ( โมล/ ลิตร )	ความต่างศักย์ ( mV )	ความต่าง ศักย์เฉลี่ย (mV )	สัมประ สิทธิ์แอคติ วิตี ( F )	C*F	log แอคติวิตี
0.1	-57.7,-58.9,-59.8	-58.8	0.76	0.0760	-1.19
0.01	-10.4,-11.3,-11.6	-11.1	0.899	0.00899	-2.046
0.001	29.5,29.3,29.3	29.37	0.964	0.000964	-3.016
0.0001	52.8,52.2,52.5	52.4	1	0.0001	-4
0.00001	52.5,52.5, 52.0	52.34	1	0.00001	-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของ บริษัท อิมเมทโรห์เมตริกซ์ จำกัด (มหาชน) ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไนเตรด ( C ) ( โมล / ลิตร )	ความต่างศักย์ ( mV )	ความต่าง ศักย์เฉลี่ย (mV )	สัมประสิทธิ์ แอกติวิตี ( f )	C*F	log แอกติวิตี
0.1	-31.5,-31.5,-31.7	-31.57	0.76	0.0760	-1.19
0.01	19.8,19.0,19.8	19.53	0.899	0.00899	-2.046
0.001	66.2,66.3,66.2	66.23	0.964	0.000964	-3.016
0.0001	118.0,117.0,118.2	117.73	1	0.0001	-4
0.00001	145.3,144, 147	145.43	1	0.00001	-5

ตารางที่ 4.2 การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดจาก PVC SIAMVIC

ความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไนเตรด ( C ) ( โมล/ลิตร )	ความต่างศักย์ ( mV )	ความต่าง ศักย์เฉลี่ย (mV )	สัมประสิทธิ์ แอกติวิตี ( F )	C*F	log แอกติวิตี
0.1	-41.9,-43.5,-43.6	-43.0	0.76	0.0760	-1.19
0.01	5.2,10.3,11.2	10.23	0.899	0.00899	-2.046
0.001	79,81.9,82	80.97	0.964	0.000964	-3.016
0.0001	144.8,145,147	145.60	1	0.0001	-4
0.00001	215,218,220	217.67	1	0.00001	-5

ตารางที่ 4.3 การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดจาก PVC 258 RB

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5 ผลการหาเวลาที่ตอบสนอง

	ความต่างศักย์ก่อนเติม (mv)	ความต่างศักย์หลังเติม ( mv )	เวลาที่อิเล็กโทรดคงที่ ( วินาที )
NaNO <sub>3</sub> 0.1 โมล/ลิตร จำนวน 30 ml	-53.4	-	15
เติมน้ำลงไป 100 ml	-52.2	-25.3	25
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-25.3	-13.0	38
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-13.0	5.2	47

ตารางที่ 4.4 เวลาที่ตอบสนองของอิเล็กโทรด METROHM AG

	ความต่างศักย์ก่อนเติม (mv)	ความต่างศักย์หลังเติม ( mv )	เวลาที่อิเล็กโทรดคงที่ ( วินาที )
NaNO <sub>3</sub> 0.1 โมล/ลิตร 30 ml	-32.2	-	15
เติมน้ำลงไป 100 ml	-33	-59.2	60
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-59.2	-58.2	15
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-58.2	-51.4	8

ตารางที่ 4.5 เวลาตอบสนองของอิเล็กโทรด PVC SIAMVIC

	ความต่างศักย์ก่อนเติม (mV)	ความต่างศักย์หลังเติม ( mV )	เวลาที่อิเล็กโทรดคงที่ ( วินาที )
NaNO <sub>3</sub> 0.1 M 30 ml	-42.0	-	15
เติมน้ำลงไป 100 ml	-43.5	-53.0	10
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-53.0	-48.8	8
เติมน้ำลงไปอีก 100 ml	-48.8	-43.0	8

ตารางที่ 4.6 เวลาที่ตอบสนองของอิเล็กโทรด 258 RB

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.6 การศึกษาผลของไอออนที่รบกวนต่ออิเล็กโทรด

กรณีที่ 1 สารละลายโซเดียมไนเตรดคงที่ 0.0001 โมล/ลิตร ไอออนรบกวนคงที่

ไอออนที่รบกวน ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร 20 cm <sup>3</sup>	ความต่างศักย์ก่อนเติม ( mV )	ความต่างศักย์หลังเติม ( mV )
Cl <sup>-</sup>	22	22
F <sup>-</sup>	22	7.2
I <sup>-</sup>	21.5	-180
CN <sup>-</sup>	21.5	-115

ตาราง ที่ 4.7 แสดงการรบกวนของไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด Metrohm AG

ไอออนที่รบกวน ความเข้มข้น 0.1 โมล /ลิตร 20 cm <sup>3</sup>	ความต่างศักย์ก่อนเติม ( mV )	ความต่างศักย์หลังเติม ( mV )
Cl <sup>-</sup>	66.2	90
F <sup>-</sup>	66.4	83
I <sup>-</sup>	66.3	-87.5
CN <sup>-</sup>	66.4	86.9

ตารางที่ 4.8 แสดงการรบกวนของไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด PVC SIAMVIC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออนที่รบกวน ความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร 20 cm <sup>3</sup>	ความต่างศักย์ก่อนเดิม ( mV )	ความต่างศักย์หลังเดิม ( mV )
Cl <sup>-</sup>	82	110.9
F <sup>-</sup>	78	111.2
I <sup>-</sup>	80	-54.8
CN <sup>-</sup>	80	86.9

ตารางที่ 4.9 แสดงการรบกวนของไอออนต่างๆ ของอิเล็กโทรด PVC 258 RB

กรณีที่ 2 สารละลายโซเดียมไนเตรดไม่คงที่ ไอออนรบกวนคงที่  
น้ำ NaCl ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จำนวน 10 ml

ความเข้มข้น NaNO <sub>3</sub> โมล/ลิตร	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
Metrohm AG ความต่างศักย์ ( mV )	-38	-5.9	-35.7	15	37.1
SIAMVIC ความต่างศักย์ ( mV )	-16.5	37.8	90	132	149
258 RB ความต่างศักย์ ( mV )	-442.3	-373.5	-313	-257	-230

ตารางที่ 4.10 แสดง Cl<sup>-</sup> รบกวนต่อไอออนซีลีเนียมที่อิเล็กโทรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลาย NaI ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร จำนวน 10 ml

ความเข้มข้น $\text{NaNO}_3$ (โมล/ลิตร)	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
Metrohm AG ความต่างศักย์ (mV)	-126.5	-126.5	846	879	-185.1
SIAMVIC ความต่างศักย์ (mV)	-22.5	-13.5	-10.9	-9.4	8.3
258 RB ความต่างศักย์ (mV)	-387.5	-383	-389.4	-394.4	-399.5

ตารางที่ 4.11 แสดง  $\text{I}^-$  ที่רבקוןไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

สารละลาย NaF ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร 10 ml

ความเข้มข้น $\text{NaNO}_3$ (โมล/ลิตร)	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
Metrohm AG ความต่างศักย์ (mV)	-28.9	5.0	38.3	39	42.5
SIAMVIC ความต่างศักย์ (mV)	-28	29.2	82.4	134.9	144
258 RB ความต่างศักย์ (mV)	-392	-348	-299.6	-256	-262

ตารางที่ 4.12 แสดง  $\text{F}^-$  ที่רבקוןไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลาย NaCN ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร 10 ml

ความเข้มข้น $\text{NaNO}_3$ (โมล/ลิตร)	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
Metrohm AG ความต่างศักย์ (mV)	-33.5	-44.5	-69.5	-47.8	53.3
SIAMVIC ความต่างศักย์ (mV)	7.6	48.6	97.5	141.5	156
258 RB ความต่างศักย์ (mV)	-402.3	-362.5	-318	-285.9	-275

ตารางที่ 4.13 แสดง CN ที่รบกวนไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด

#### 4.7 ศึกษาผลของ pH

pH	1	2	4	5	7	8	10	12	13
Metrohm AG ความต่างศักย์ (mV)	-62.5	-58	-59.1	-60	-56.9	-57.3	-57.2	-59.2	-58.3
SIAMVIC ความต่างศักย์ (mV)	-57.6	-29.7	-31.7	-32.2	-32.7	-32.8	-32.5	-10	-40.2
258 RB ความต่างศักย์ (mV)	-44.9	-41.1	-40.3	-41.6	-39.0	-39.8	-42.0	-40.5	-42.0

ตารางที่ 4.14 แสดงผลของ pH ต่อไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเมื่อ  $\text{NaNO}_3$  0.1 โมล/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

pH	1	2	4	5	7	8	10	12	13
Metrohm AGความต่าง ศักย์ (mV)	52.3	52.6	51.8	50	52.4	53	52.3	52.2	70
SIAMVIC ความต่างศักย์ (mV)	130.5	117.8	116.5	115	118.2	119.1	118.2	118	104
258 RB ความต่างศักย์ (mV)	112.3	146	148.1	146.2	145.2	146.2	146.3	147.2	153.2

ตารางที่ 4.15 แสดงผลของ pH ต่อไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดเมื่อ  $\text{NaNO}_3$  0.001 โมล / ลิตร

#### 4.8 การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 อาทิตย์

ความเข้มข้น $\text{NaNO}_3$ โมล/ลิตร	ความต่างศักย์ (mv ) ของ SIAMVIC	ความต่างศักย์ (mv ) ของ 258 RB
0.1	-35	-44
0.01	25	11.5
0.001	68	78.9
0.0001	121	146
0.00001	148	218

ตารางที่ 4.16 แสดงการเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 สัปดาห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.9 การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดอ้างอิงที่สร้างขึ้น

ทำการสร้างอิเล็กโทรดอ้างอิง 2 อัน

	ความต่างศักย์ (mv) คงที่
1. อิเล็กโทรดอ้างอิงอันที่ 1	-117.0
2. อิเล็กโทรดอ้างอิงอันที่ 2	-136.8

ตารางที่ 4.17 แสดงผลของอิเล็กโทรดอ้างอิง Ag/AgCl

หมายเหตุ

การวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าจะต่อขั้วอ้างอิง Ag/AgCl กับ ในเทรต ไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรดสลับขั้วกันทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นเมื่อความเข้มข้นน้อยลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลโครงการพิเศษ และข้อเสนอแนะ

ขนาดของไนเตรตไอออนซีเล็กทีฟอีเล็กโทรดที่สร้างขึ้นจะมีขนาดเล็กกว่า ที่ซื้อมาจึงสามารถใช้วัดสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ นอกจากนี้แล้วตัวอีเล็กโทรดที่สร้างขึ้นยังทำจากวัสดุเหลือใช้ที่ไม่มีประโยชน์ ซึ่งสามารถทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายต่างๆ ได้มาก และยังต้านทานกรด และเบส ได้ดี

#### 5.1 การศึกษาเกี่ยวกับค่าความชัน และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์

จากการเทียบมาตรฐานอีเล็กโทรดที่สร้างขึ้น แล้วนำมาเขียนกราฟที่ 5.1 จะ ได้ข้อมูลดังตาราง

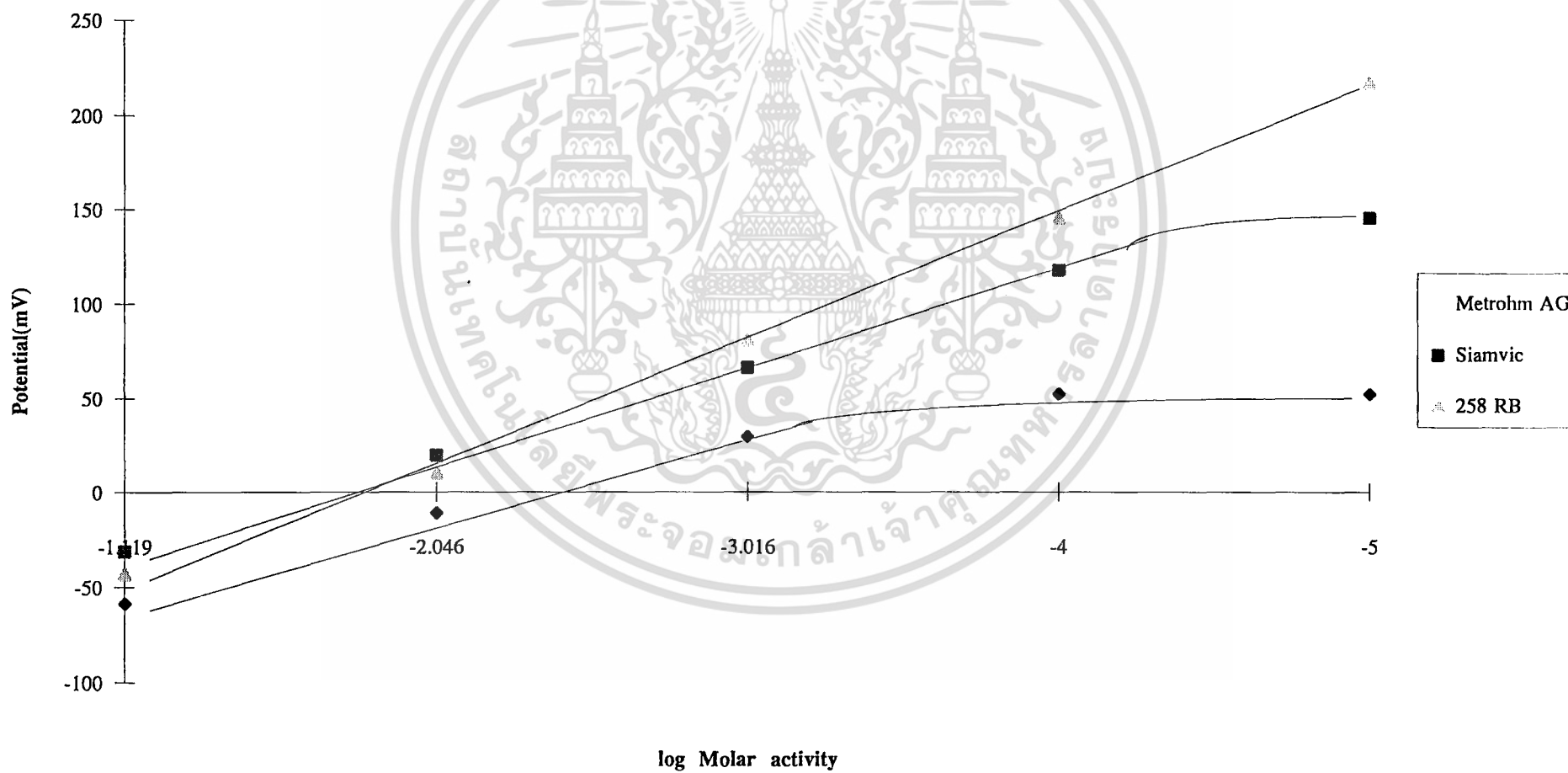
ชนิดของอีเล็กโทรด	ความชัน	ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (โมล/ลิตร)
METROHM AG	38.46	0.0000148
SIAMVIC	45	0.0000676
258 RB	44.78	0.000435

ตารางที่ 5.1 แสดงการศึกษาเกี่ยวกับค่าความชัน และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์

จากกราฟ 5.1 ช่วงที่ความต่างศักย์เป็นเส้นตรงลากมาตัดกับกับแกนเอ็กซ์จะได้ความเข้มข้นที่ต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ด้วยอีเล็กโทรดที่สร้างขึ้น พบว่าอีเล็กโทรดที่เตรียมแบบรอนจากพีวีซีจะวิเคราะห์ความเข้มข้นได้ต่ำสุดถึง 0.0000676 โมล/ลิตร และ 0.000435 โมล/ลิตร และของ METROHM AG วิเคราะห์ได้ 0.0000148 โมล/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 5.1 การเทียบมาตรฐานของไนเตรตไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด



## 5.2 การศึกษาผลของpH ที่ไม่มีผลต่อค่าความต่างศักย์ของไนเตรต ไอออนซีเล็กทีฟ อิเล็กโทรด

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟดังแสดงในกราฟที่ 5.2,5.3

ความเข้มข้นของไซเดียม ไนเตรต (โมล/ลิตร)	ชนิดของอิเล็กโทรด	ช่วงpHที่ความต่างศักย์คงที่
0.1	METROHM AG	2-13
	SIAMVIC	2-11
	258 RB	2-12
0.0001	METROHM AG	1-13
	SIAMVIC	3-10
	258 RB	3-9

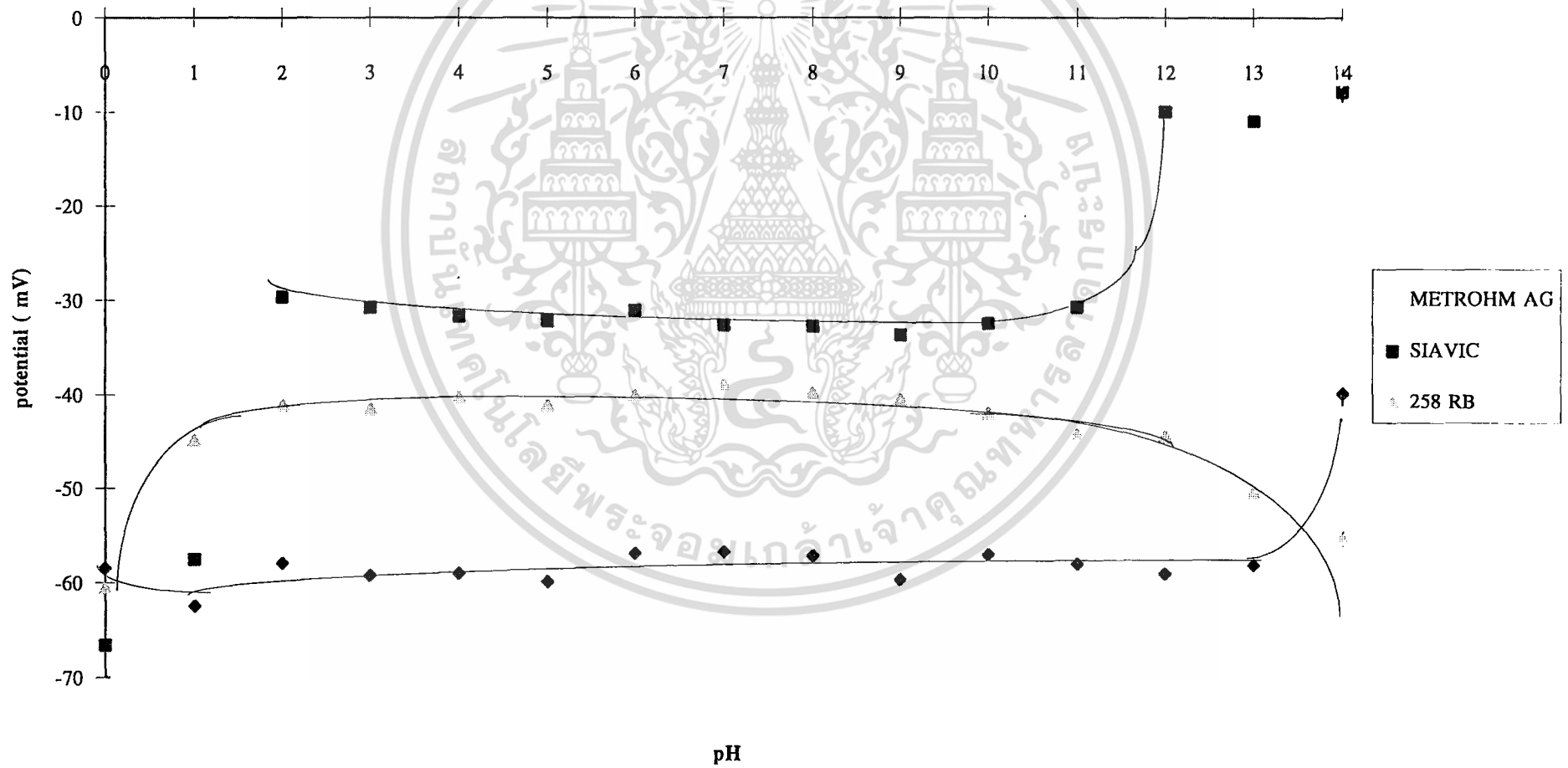
ตารางที่ 5.2 แสดงช่วง pH ที่อิเล็กโทรดสามารถวิเคราะห์ได้ พบว่าอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นสามารถวิเคราะห์ได้ pH ช่วงกว้างและเมื่อความเข้มข้นpH จะส่งผลน้อยทำให้วัดได้ช่วงกว้างขึ้น

## 5.3 เวลาที่ตอบสนองของอิเล็กโทรดเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไป 5 เท่า

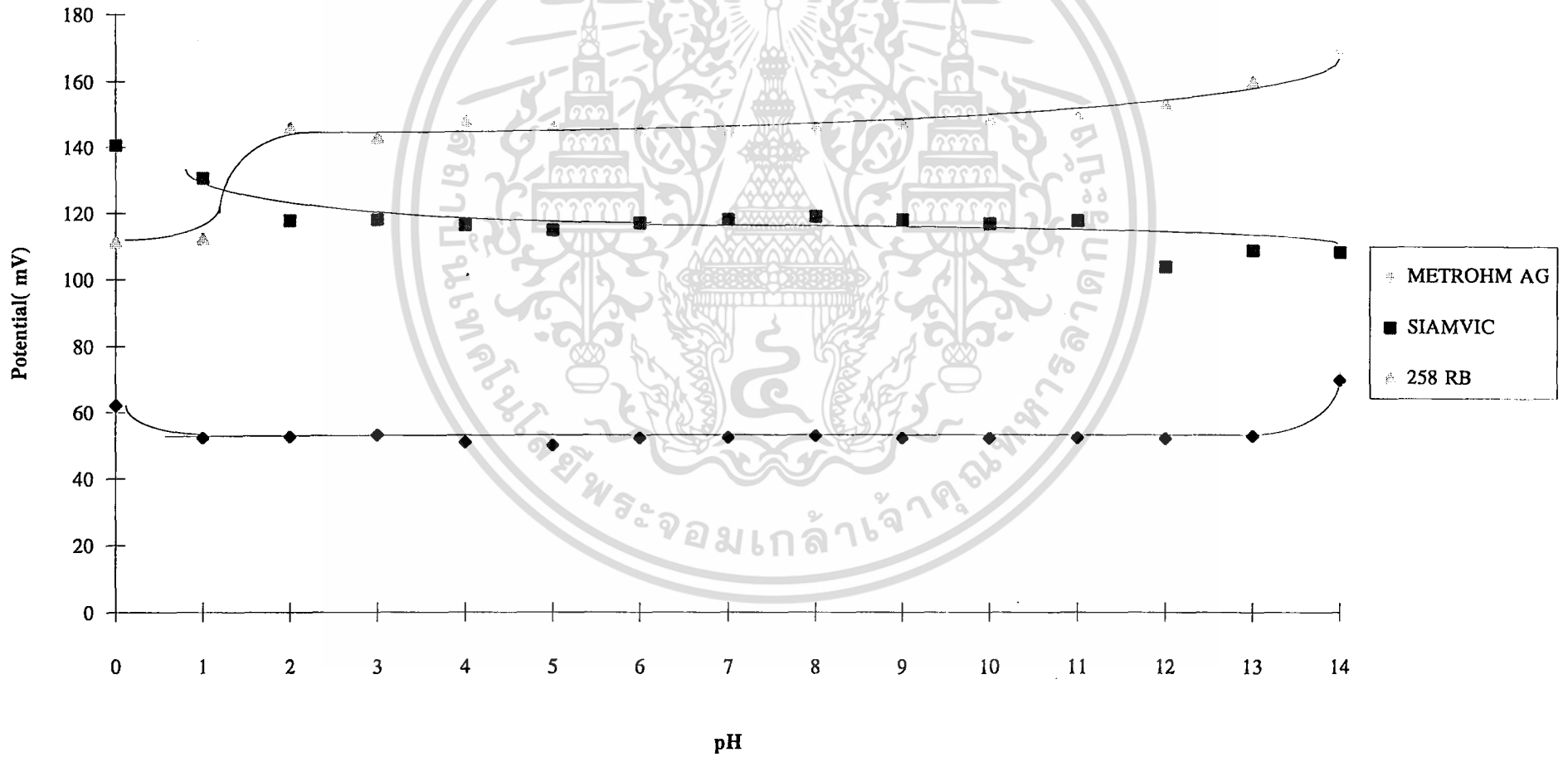
ดังแสดงในตาราง

พบว่า สามารถให้การตอบสนองที่ค่อนข้างช้าเพราะ เมมเบรนที่ใช้แลกเปลี่ยนไนเตรตไอออน เข้าสู่สมดุลช้า

กราฟที่ 5.2 กราฟแสดงผลของ pH ต่อในเทอร์ตไฮออกอนซิลเล็กทีฟอเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด  
เมื่อความเข้มข้น  $\text{NaNO}_3$  0.1 โมล/ ลิตร



กราฟที่ 5.3 กราฟแสดงผลของ pH ต่อในเทรตไฮออกอนซิลเล็กที่ฟิเล็กโทรด ทั้ง 3ชนิด  
เมื่อความเข้มข้น  $\text{NaNO}_3$  0.0001 โมล/ลิตร



## 5.4 การศึกษาผลของไอออนที่รบกวน

กรณีที่ 1 ความเข้มข้นของไนเตรดไม่คงที่ ไอออนรบกวนคงที่

การหาค่า selectivity constant ( $K_{ij}$ )

$$K_{ij} = a_i/a_j$$

เมื่อ  $a_i$  = แอคติวิตีของไนเตรดไอออน

$a_j$  = แอคติวิตีของไอออนรบกวน

เมื่อความเข้มข้นน้อย แอคติวิตีจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้น

ไอออนที่รบกวน	$K_{ij}$		
	METROHM AG	SIAMVIC	258 RB
0.01 โมล/ลิตร จำนวน 20 มิลลิลิตร			
$I^-$	0.000150	3.1	0.001
$F^-$	0.008	3.57	0.046
$CN^-$	0.028	8.8	4.6
$Cl^-$	0.089	6.87	4

ตารางที่ 5.3 แสดงการหาค่า  $K_{ij}$

จากการคำนวณตามกราฟที่ 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 ได้ผลตามตารางข้างบน พบว่า

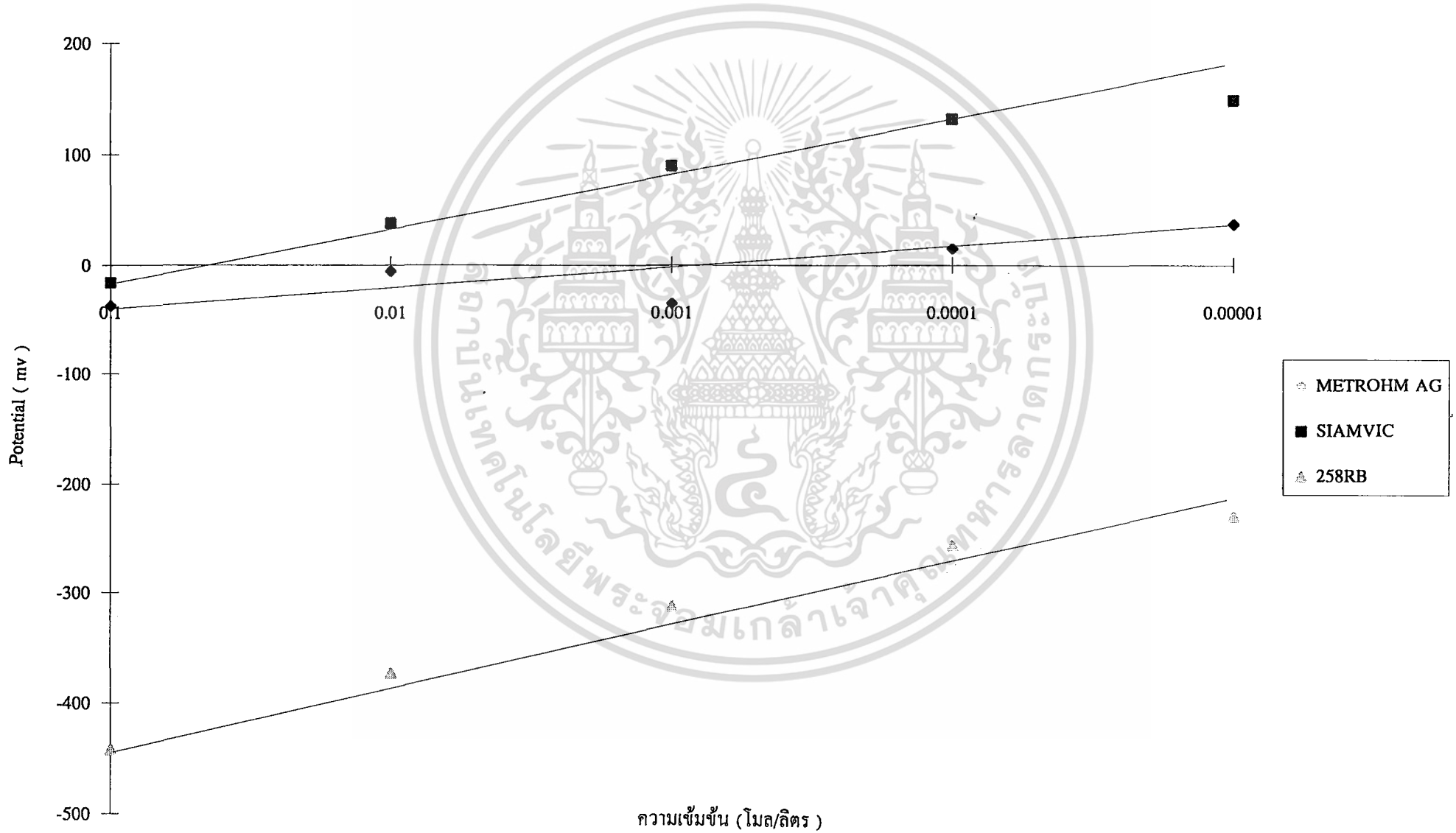
$Cl^-$  จะรบกวนต่อ SIAMVIC มากที่สุด รองลงมาคือ 258 RB น้อยที่สุด METROHM AG

$I^-$  จะรบกวนต่อ SIAMVIC มากที่สุด รองลงมาคือ 258 RB น้อยที่สุด METROHM AG

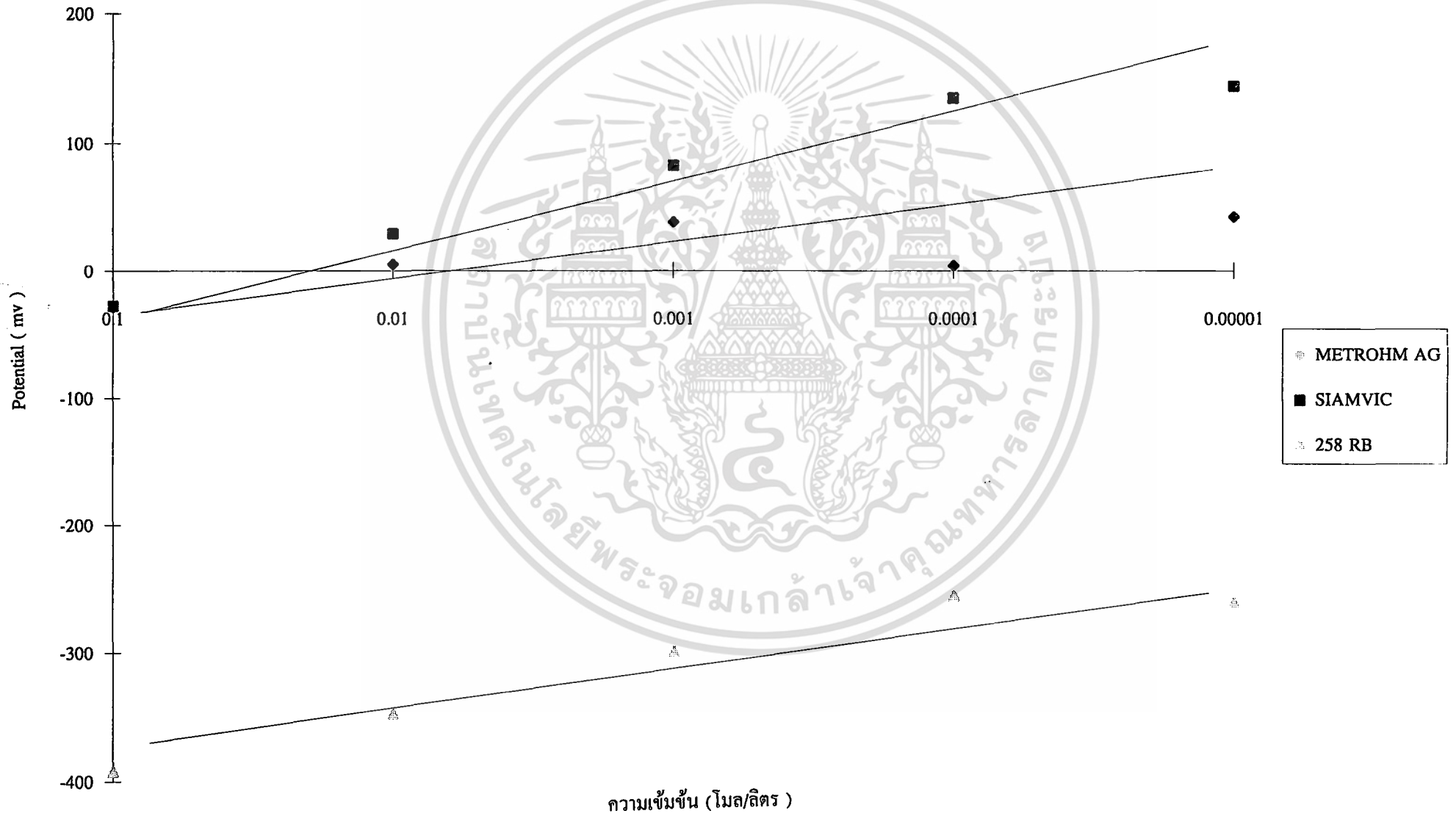
$F^-$  จะรบกวนต่อ SIAMVIC มากที่สุด รองลงมาคือ METROHM AG น้อยที่สุด 258 RB

$CN^-$  จะรบกวนต่อ SIAMVIC มากที่สุด รองลงมาคือ 258 RB น้อยที่สุด METROHM AG

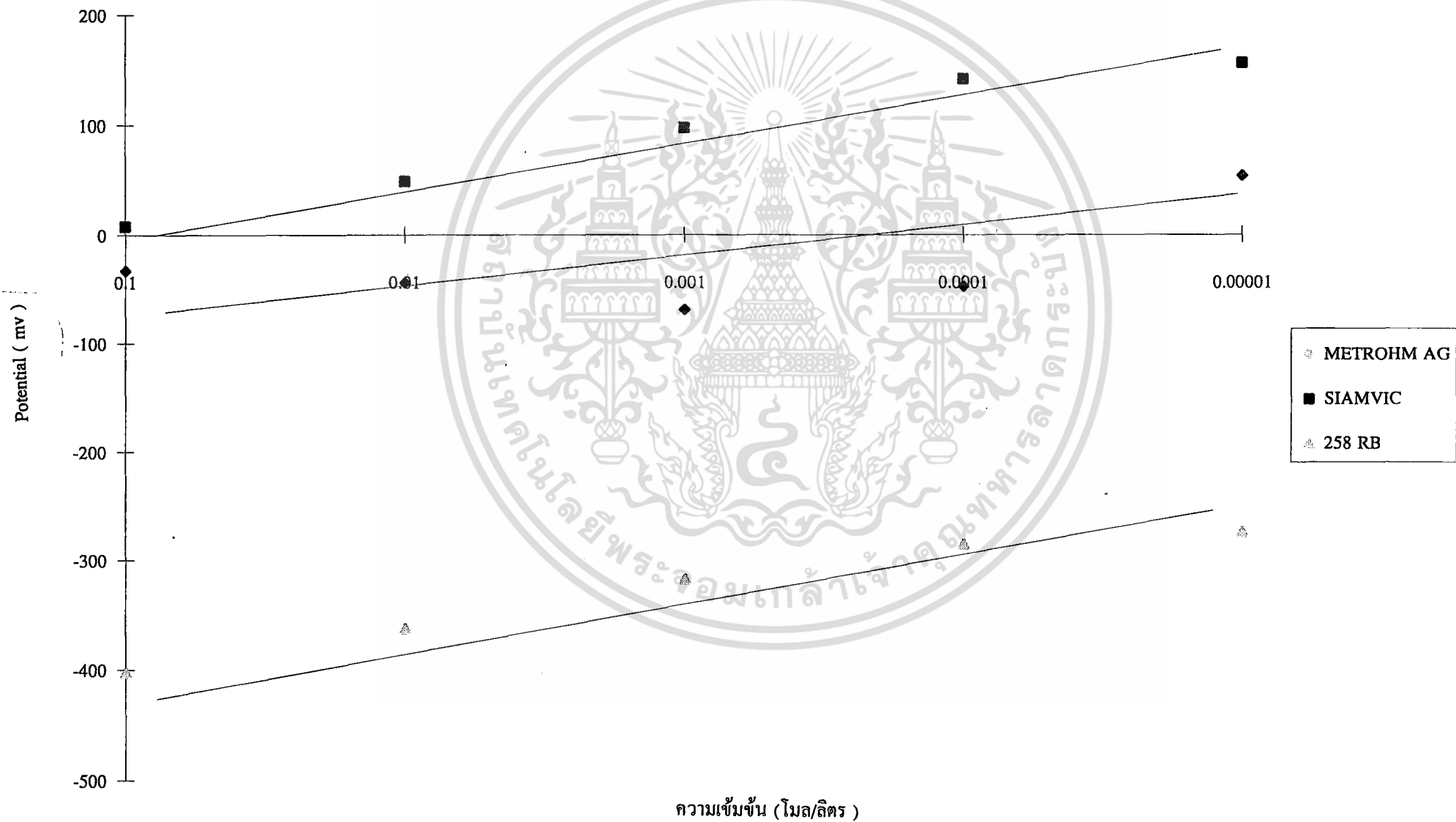
กราฟที่ 5.4 กราฟแสดงผลของ  $Cl^-$  ต่อ ในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด



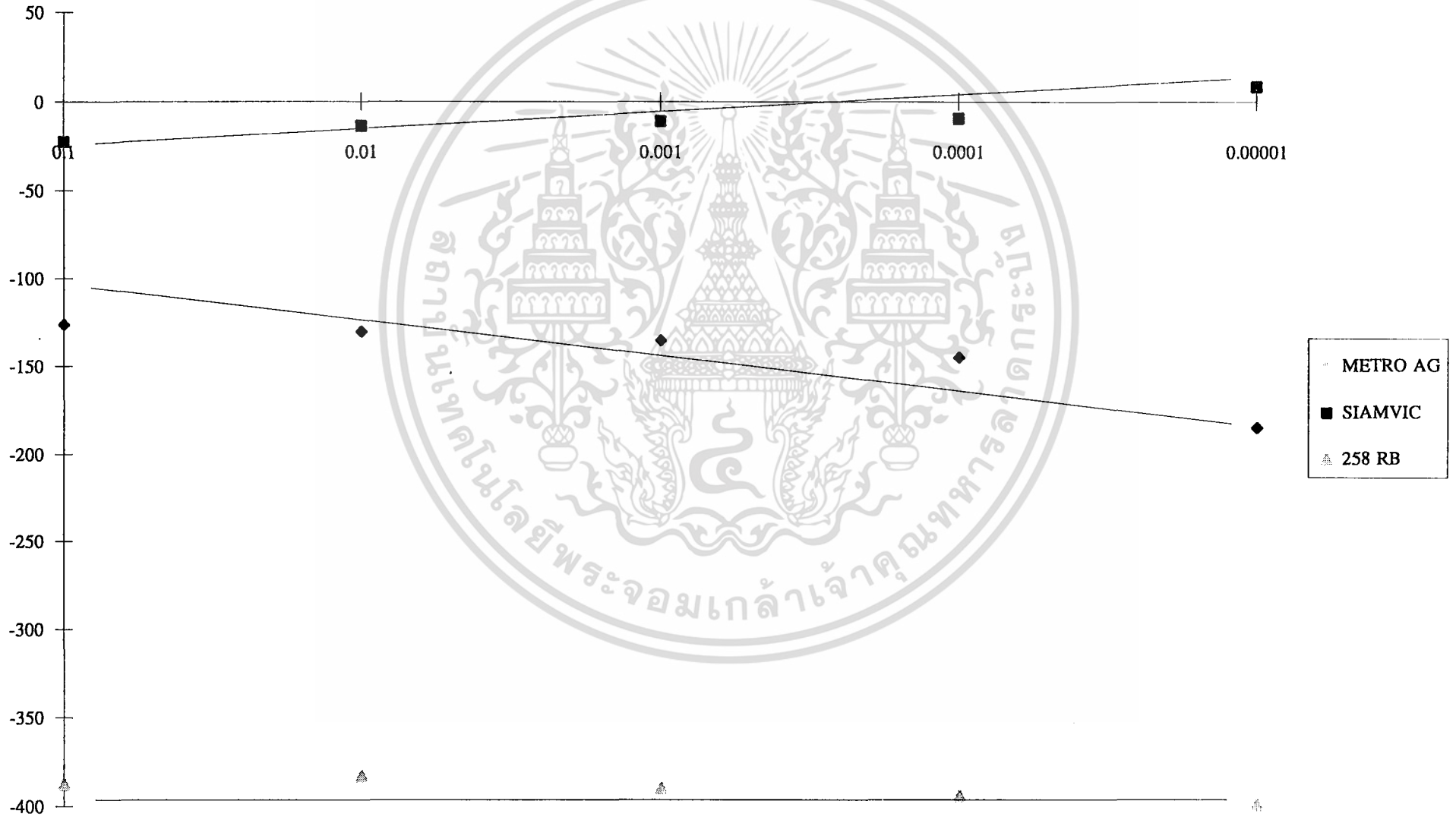
กราฟที่ 5.5 กราฟแสดงผลของ  $F^-$  ต่อ ในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอิเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด



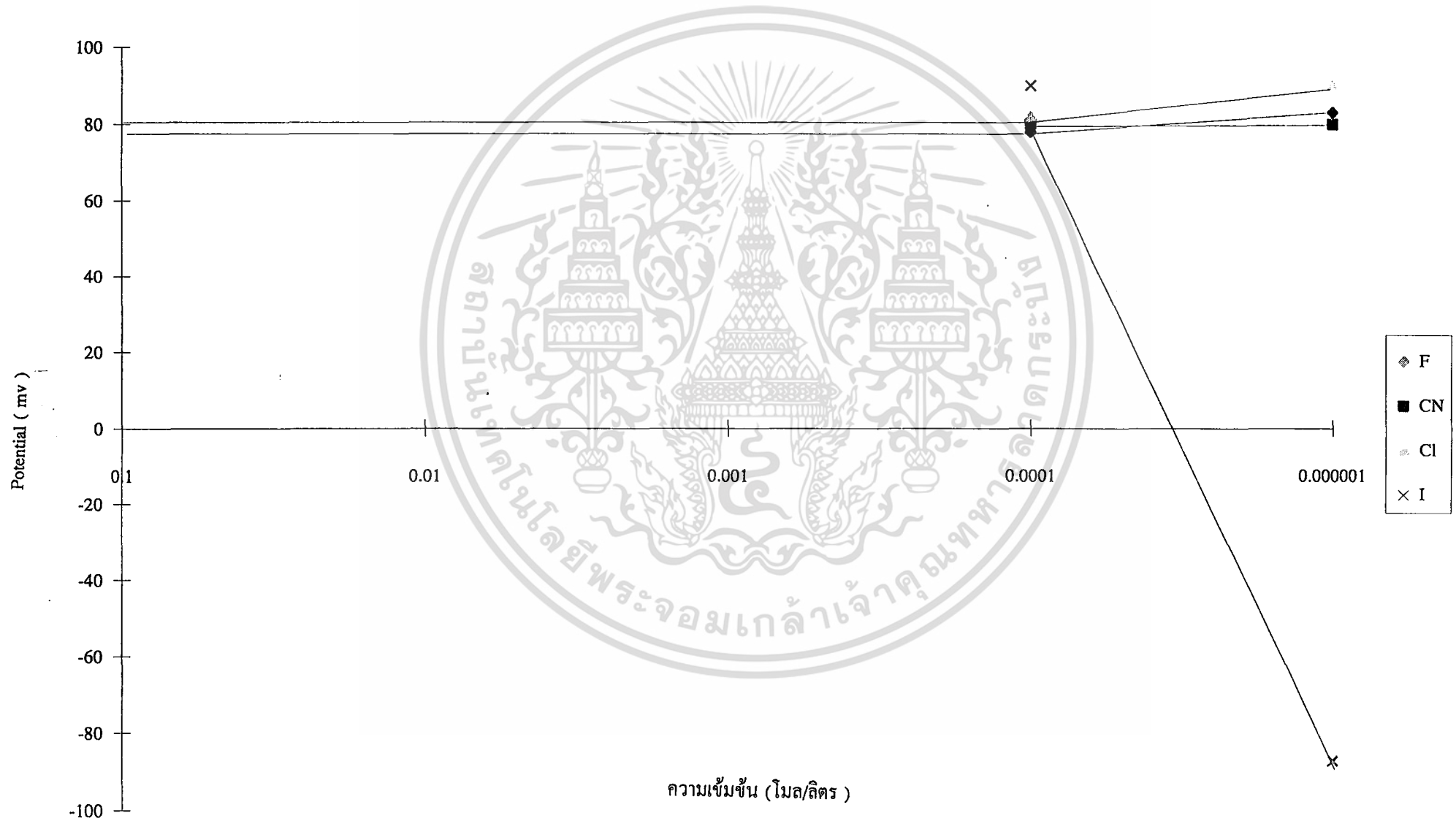
กราฟที่ 5.6 กราฟแสดงผลของ I ต่อ ในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด



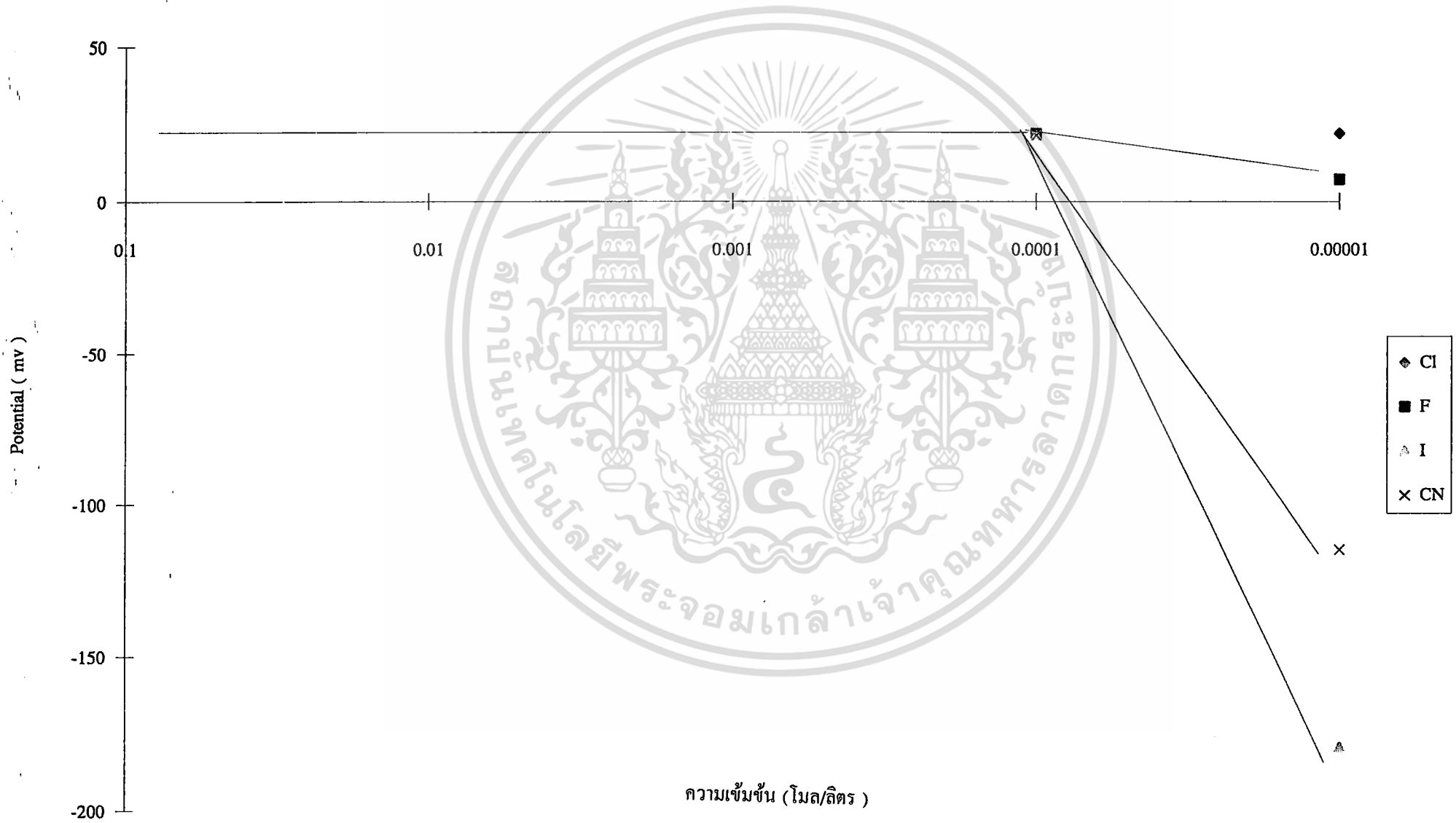
กราฟที่ 5.7 กราฟแสดงผลของ CN ต่อ ในเทรตไอออนซีเล็กทีฟอเล็กโทรด ทั้ง 3 ชนิด



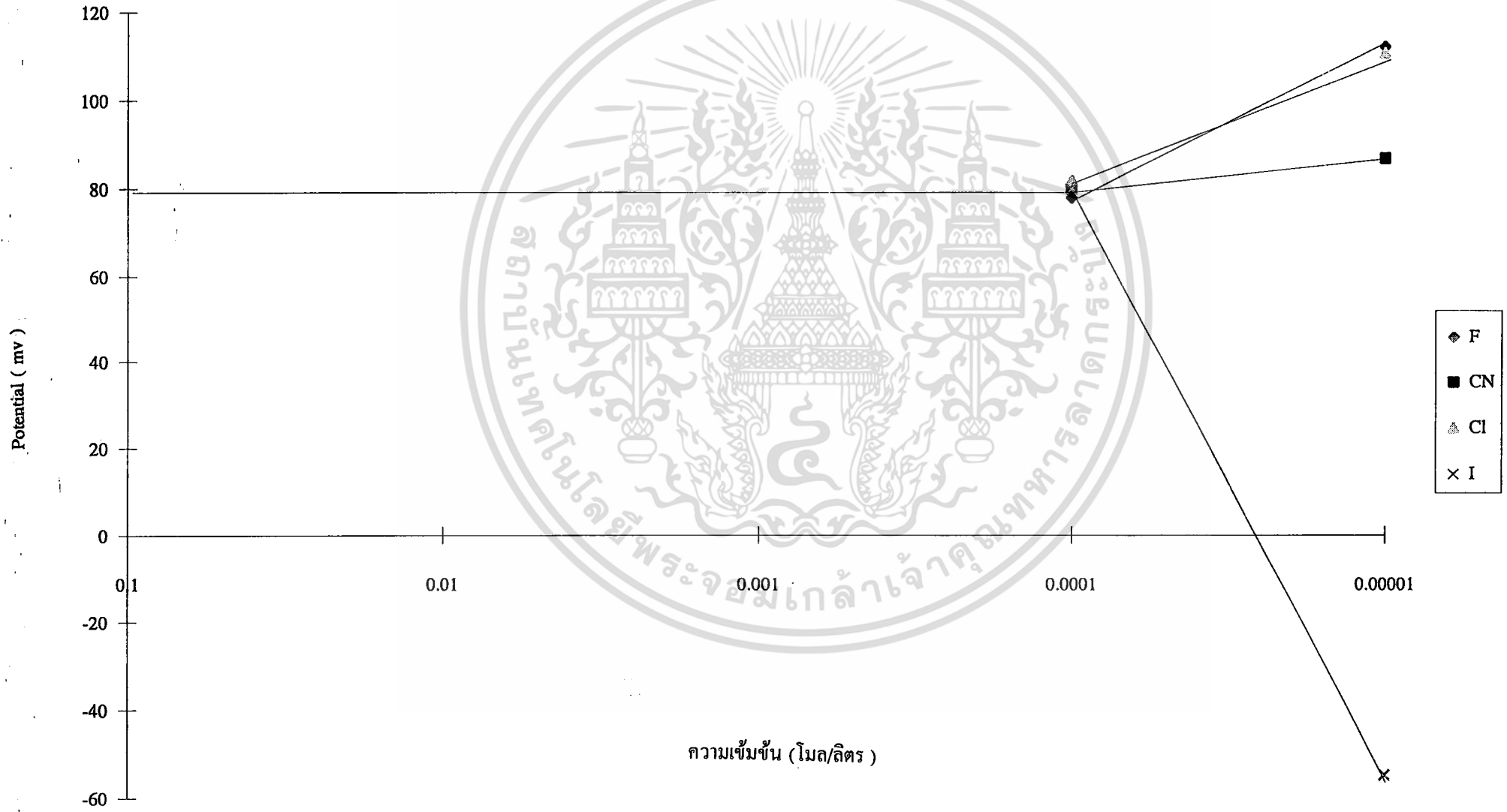
กราฟที่ 5.8 กราฟแสดงผลของไอออนชนิดต่างๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของไมโทคอนเดรีย  
ซีเล็กโทรด อิเล็กโทรด ชนิด SIAMVIC



กราฟที่ 5.9 กราฟแสดงผลของไอออนชนิดต่างๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของไนเทรต ไอออน ซิลิเกต ไทรด์ อิเล็กโทรด ชนิด METROHM AG



กราฟที่ 5.10 กราฟแสดงผลของไอออนชนิดต่างๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของไมโทคอนเดรีย ไอออนซีลีเนียม อิเล็กโทรด ชนิด 258 RB



## กรณีที่ 2 ความเข้มข้นของไนเตรดคั่งที่ และไอออนที่รบกวนคั่งที่

จากกราฟ 5.8, 5.9, 5.10 พบว่า

I<sup>-</sup> จะรบกวนต่อไนเตรต อิเล็กโทรดมากที่สุด รองลงมาคือ Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> ตามลำดับ และที่น้อยที่สุดคือ CN<sup>-</sup>

### 5.5 การเทียบมาตรฐานอิเล็กโทรดหลังใช้งาน 2 สัปดาห์

จากกราฟที่ 5.11 ไนเตรตไอออน ซิเล็กทีฟอิเล็กโทรด ที่สร้างขึ้น ยังสามารถใช้งานได้ดี ทั้ง SIAMVIC และ 258 RB

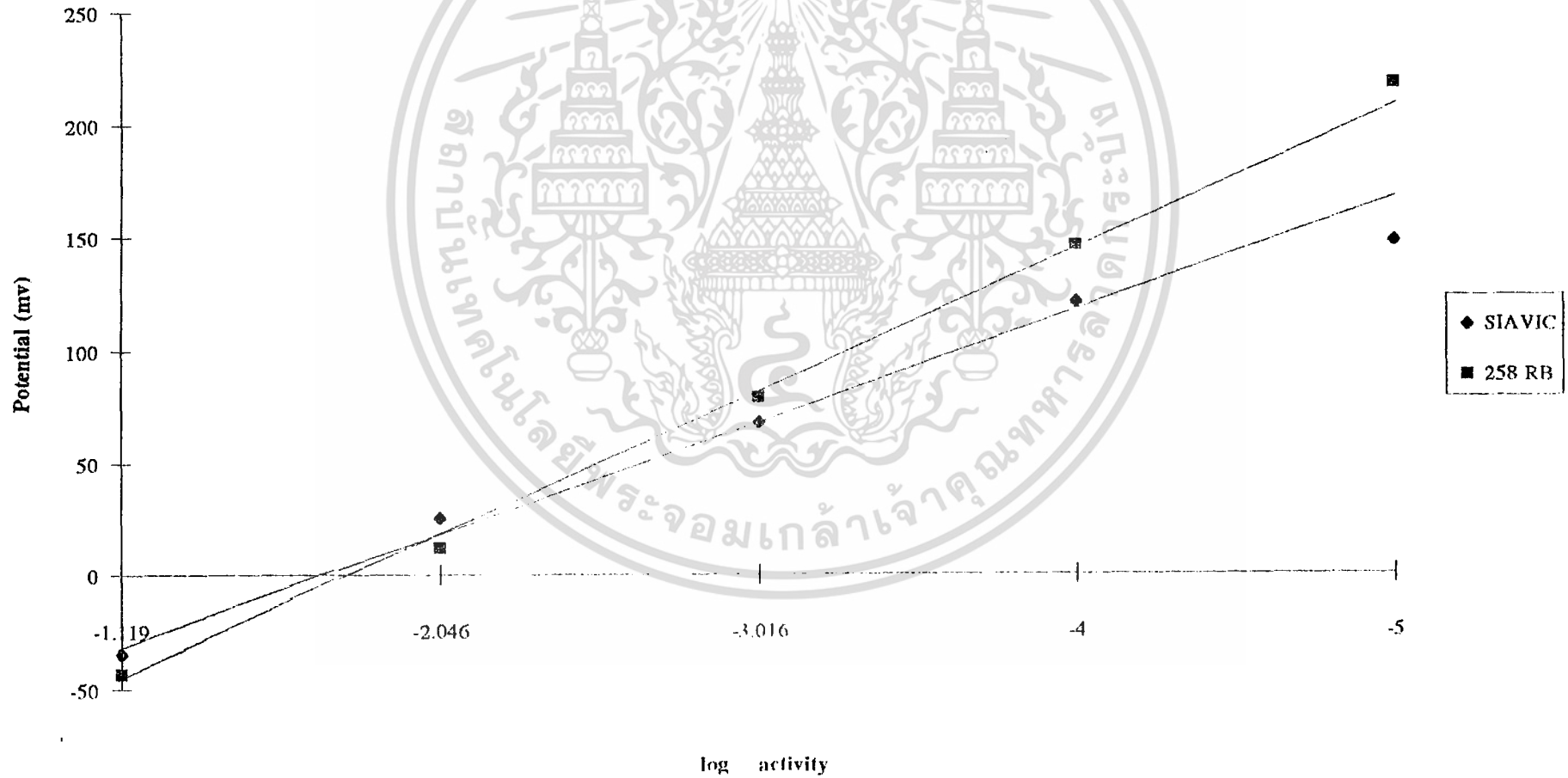
การที่ผลการทดสอบคุณสมบัติ ไนเตรตไอออนซิเล็กทีฟ อิเล็กโทรดมีคุณสมบัติต่าง ๆ กัน เนื่องจากลักษณะการเตรียมเมมเบรน น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ พีวีซี สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนต่างกัน ดังนั้นในการหาปริมาณด้วยไนเตรตไอออน ด้วยทีฟอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้น จึงต้องมีการเทียบมาตรฐานทุกครั้ง เพื่อความถูกต้อง

### 5.6 ข้อเสนอแนะ

1. การวัดค่าความต่างศักย์ของสารละลายควรให้ตัวแปรต่างๆคงที่เช่น ระยะห่างของขั้วอ้างอิงกับขั้วไอออนซิเล็กทีฟอิเล็กโทรด, ความยาวของสายไฟที่ใช้ควรยาวเท่ากัน
2. การวัดค่าความต่างศักย์ของสารละลายควรกวนสารละลายระหว่างการวัดเสมอด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก
3. การบันทึกค่าความต่างศักย์ควรให้ถึงจุดสมดุลก่อน คือมีค่าความต่างศักย์คงที่
4. ควรเทียบมาตรฐานเครื่องมือและขั้วไนเตรตไอออนซิเล็กทีฟอิเล็กโทรดทุกครั้งที่ทำ การหาปริมาณไนเตรตไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 5.11 การเทียบมาตรฐานในเทอร์ตไอออนเซิลิกที่ฟิเดิลโทรดหลังจากใช้งาน 2 สัปดาห์



**ภาคผนวก**  
**ค่าสัมประสิทธิ์กัมมันตภาพ**

Activity Coefficient for Ion at 25 °C

Ion	Activity Coefficient at Indicated Ionic Strength					
	$\alpha_{A,A^\circ}$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.01
$H_3O^+$	9	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
$Li^+, C_6H_5COO^-$	6	0.965	0.929	0.907	0.84	0.80
$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, OAc^-$	4-4.5	0.964	0.928	0.902	0.82	0.78
$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-$	3.5	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCOO^-$	3	0.964	0.925	0.899	0.80	0.76
$Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$	2.5	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75
$Mg^{2+}, Be^{2+}$	8	0.872	0.755	0.690	0.52	0.45
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Phthalate^{2-}$	6	0.870	0.749	0.675	0.48	0.40
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}$	5	0.868	0.744	0.670	0.46	0.38
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}$	4.5	0.868	0.742	0.665	0.46	0.37
$Hg^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	4.0	0.867	0.740	0.660	0.44	0.36
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	9	0.738	0.540	0.440	0.24	0.18
$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$	4	0.725	0.500	0.400	0.16	0.095
$Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$	11	0.588	0.350	0.255	0.10	0.065
$Fe(CN)_6^{4-}$	5	0.570	0.310	0.200	0.048	0.021

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

1. ชุตินา เลิศวชวณะกุล เคมีวิเคราะห์ 1 มหาวิทยาลัยรามคำแหง หมายเลขการพิมพ์ พ.ศ. 2532
2. ธวัชชัย 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. Bremner, J.M., Bundy, L.G., and Agarwal, A.S., Analyt. Lett., 1968, 1, 837.
5. Myers, R. J., and Paul, E.A., Can. J. Soil Sci., 1968, 48, 369
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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

23. Gehring, D.G., Dippel, W.A., and Boucher, R.S., *Ibid.*, 1970,42,1686.
24. Milham, P.J., *Analyst*, 1970,95,758.
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