

2.1 ทฤษฎี และหลักการ

2.1.1 หลักการเบื้องต้นของ ion-selective electrode (The basic principles of ion-selective electrode) (2)

ISE ที่ใช้กันโดยทั่วไปนั้นส่วนใหญ่จะประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 3 ส่วนคือ

1. Ion-selective membrane ประกอบด้วย sensing element เพื่อนำไปติดเข้ากับตัว electrodes ตรงส่วนปลาย ส่วนใหญ่แล้วตัว electrode จะทำด้วย PVC หรือ plastic tube เป็นคน ion-selective membrane ส่วนใหญ่ทำจากส่วนผสมของแก้วต่างๆ กัน (special composition glass) ซึ่งใช้ในการวัด pH และ monovalents อื่นๆ หรือโดยการอัด crystalline mixture ของ inert matrix กับเกลือของโลหะที่ละลายได้น้อย (sparingly soluble) หรือโดยการอัดพวก monocrystal หรือเป็นชั้นของพวก ion exchanger เป็นต้น ซึ่งสารพวกนี้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี

2. Internal reference electrode อาจจะเป็น saturated calomel electrode (S.C.E.) หรือ Ag/AgCl ก็ได้ แต่โดยทั่วไปแล้วมักจะนิยม Ag/AgCl

3. Internal filling solution เป็นสารละลายที่อยู่ภายในตัว electrode ประกอบด้วยสารละลายของไอออนซึ่งอยู่ใน reversible equilibrium กับ internal reference electrode และถูกทำให้หุ้มตัวด้วย active material ที่ใช้ในการทำ membrane

เมื่อนำทั้ง 3 ส่วนที่กล่าวข้างต้นมาประกอบกันเข้าแล้วจะได้ ISE ดังรูปที่ 2.1 ศักดาไฟฟ้าที่วัดได้จาก ISE จะเป็นผลรวมทางพีชคณิตของความต่างศักย์

ของ internal reference electrode กับความต่างศักย์ที่ผิวในและผิวนอกของ membrane (internal and external membrane surface) ซึ่งความต่างศักย์ของ internal reference electrode และความต่างศักย์ที่ผิวในของ membrane จะมีค่าคงที่ระหว่างทำการวัด ความต่างศักย์ทั้ง 2 นี้จะรวมกันเป็นค่าคงที่ E' ตามสมการที่ 2.1.1 ถ้าค่าความต่างศักย์ของ ISE ให้เป็น E_{ISE} จะสามารถเขียนได้ดังนี้

$$E_{ISE} = E' + \frac{2.303RT}{Z_i F} \log a_i \quad (2.1.1)$$

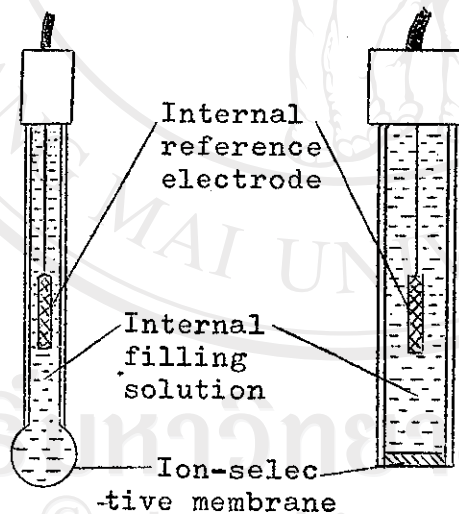
เมื่อ R = gas constant (8.314 joules/degree)

T = อุณหภูมิเป็นองศาสัมบูรณ์ (absolute temperature)

Z_i = ประจุของไอออน i

F = Faraday constant (96493 coulombs)

a_i = activity ของไอออน i



Glass electrode

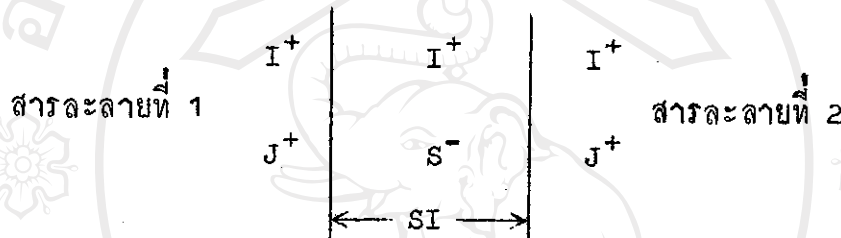
Ion-selective electrode

รูปที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบของ ion-selective electrode เปรียบเทียบกับ glass pH electrode (2)

2.1.2.2 Fixed charge ion-exchange membrane (Compact membranes with internal diffusion potential)

(1,2)

เนื่องจาก membrane ของ ISE แบ่งสารละลายออกเป็น 2 ส่วน สารละลายคานขามมือประกอบด้วยไอออน i และไอออน j ซึ่งมี activity เป็น $a_i(1)$ และ $a_j(1)$ ตามลำดับ ส่วนสารละลายที่อยู่คานขามมือก็ประกอบด้วยไอออนชนิดเดียวกันกับคานขามมือ และมี activity เป็น $a_i(2)$ และ $a_j(2)$ ตามลำดับ



ถ้า membrane นี้ selective ต่อไอออน i ซึ่งจะเคลื่อนที่ผ่าน membrane จากสารละลายที่มี activity สูง ($a_i(1)$) ไปสู่สารละลายที่มี activity ต่ำกว่า ($a_i(2)$) ส่วนไอออน j และไอออนอื่นๆ ไม่สามารถเคลื่อนผ่าน membrane ได้ ดังนั้นจะทำให้ความต่างศักย์ระหว่าง 2 สารละลายนี้มีค่าเพิ่มขึ้นดังสม-

การ 2.1.3

$$\Delta \phi_M = E_M = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)} \quad (2.1.3)$$

จากสมการ 2.1.3 ถ้าให้ $a_i(2)$ มีค่าคงที่สมการนี้สามารถเขียนได้เป็น

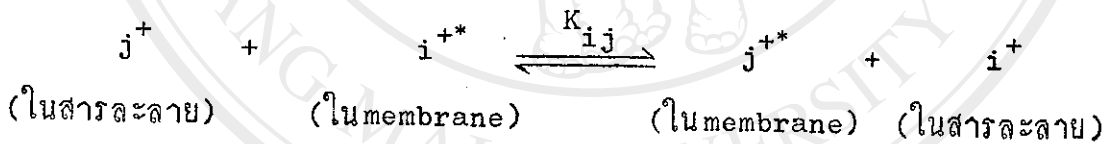
$$\Delta \phi_M = E_M = \text{const.} + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i(1) \quad (2.1.4)$$

จากสมการ 2.1.4 จะเห็นว่าค่าความต่างศักย์ของ membrane จะเป็น function กับ logarithm ของ activity ของไอออน i

กลไก (mechanism) ของ ion selectivity นั้นยังไม่เข้าใจกัน
 อย่างกว้างขวาง และทฤษฎีโดยทั่วไปยังไม่แพร่หลาย นอกจาก glass ion-selective
 electrodes ซึ่งศึกษาโดย Nicolsky et al., Doremus, Karrelman,
 Conti และ Eisenman , ion exchanger resin โดย Bose, Basu และ
 heterogeneous membrane โดย Buck, Pungor และผู้ร่วมงานเท่านั้น ความ
 คลายคลึงกันระหว่าง solid และ liquid ion exchangers นั้นได้อธิบายโดย
 Eisenman ซึ่งความต่างศักย์ของ glass membrane ที่แยกสารละลายที่มีส่วนประ
 กอบเหมือนกัน เช่นเดียวกับสมการ 2.1.3 สามารถเขียนได้เป็น

$$\Delta\phi_M = E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i(1) + (U_j^*/U_i^*)K_{ij}a_j(1)}{a_i(2) + (U_j^*/U_i^*)K_{ij}a_j(2)} \quad (2.1.5)$$

โดยที่ U_i^* และ U_j^* เป็นค่า mobilities ของไอออน i และ
 ไอออน j ตามลำดับซึ่ง membrane จะ selected ไอออน i เมื่อมีไอออน j อยู่
 ด้วยจะมีค่าเท่ากับ $(U_j^*/U_i^*)K_{ij}$ โดยที่ K_{ij} เป็น equilibrium constant สัม
 หรับปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง membrane กับสารละลาย



ค่า selectivity ขึ้นอยู่กับเทอม (U_j^*/U_i^*) และ K_{ij} จากสมการที่

2.1.5 สามารถเขียนได้เป็น

$$\Delta\phi_M = E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i(1) + K_{ij}^{Pot} a_j(1)}{a_i(2) + K_{ij}^{Pot} a_j(2)} \quad (2.1.6)$$

เมื่อ K_{ij}^{Pot} เป็น selectivity constant (หรือ selectivity
 ratio หรือ selectivity coefficient) ของ electrode สำหรับไอออน i
 เทียบกับไอออน j

สมการที่ 2.1.6 อาจเขียนได้อีกแบบหนึ่งเป็น

$$\Delta\phi_M = E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_j(1) + K_{ji}^{Pot} a_i(1)}{a_j(2) + K_{ji}^{Pot} a_i(2)} \quad (2.1.7)$$

เมื่อ $K_{ji}^{Pot} = \frac{1}{K_{ij}^{Pot}}$ (2.1.8)

สมการที่ 2.1.8 เป็นค่า selectivity constant สำหรับไอออน j เทียบกับไอออน i

สมการที่ 2.1.6 และ 2.1.7 เรียกว่า Nikolsky equation

ถ้า $a_i(1) \gg K_{ij}^{Pot} a_j(1)$

สมการที่ 2.1.6 จะเขียนได้เป็น

$$\Delta\phi_M = E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2) + K_{ij}^{Pot} a_j(2)} \quad (2.1.9)$$

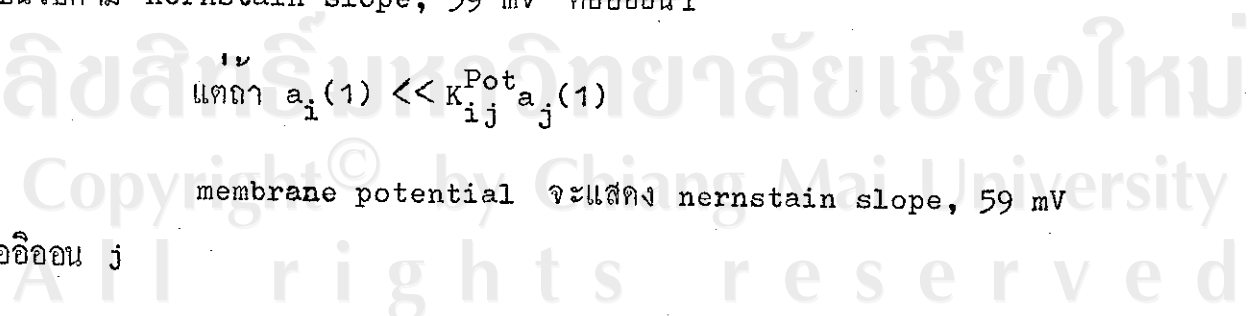
ดังนั้นที่ 25°C สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{d\Delta\phi_M}{d \log a_i(1)} = 2.3 \frac{RT}{F} = 59 \text{ mV} \quad (2.1.10)$$

จากสมการที่ 2.1.10 แสดงให้เห็นว่า membrane potential เป็นไปตาม nernstain slope, 59 mV ต่อไอออน i

แต่ถ้า $a_i(1) \ll K_{ij}^{Pot} a_j(1)$

membrane potential จะแสดง nernstain slope, 59 mV ต่อไอออน j



2.1.2.3 Solid-state membrane without inner diffusion potential (1)

ในกรณีนี้ electrochemical membrane ประกอบด้วยเกลือที่ละลายได้น้อยมากในน้ำ เช่น silver halide ซึ่ง membrane นี้แบ่งสารละลายที่มีไอออนชนิดเดียวกันออกจากกัน ความต่างศักย์ของ membrane ขึ้นกับ activity ของ anion ในสารละลายและ Ag^+ จะเป็น charge carrier ที่เกิดขึ้นใน membrane พฤติกรรม ของ membrane นี้สามารถพิจารณาได้จาก electrochemical membrane ที่ทำจากเกลือ BA ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายได้น้อยมากที่อยู่ระหว่างสารละลายทั้งสองที่มีความเข้มข้นต่างกัน คือ C_2 และ C_1 และเนื่องจาก activity ที่แตกต่างกันของ anion membrane potential จะสอดคล้องกับสถานะของสภาวะสมดุลที่เกิดขึ้นระหว่าง 2 สารละลายนั้น และเนื่องจากไม่มี mass transfer ใน membrane ไม่มี diffusion potential ดังนั้น equilibrium ที่ผิวทั้ง 2 ของ electrode จะเขียนได้ดังนี้

$$\left. \begin{aligned} \mu_B(1) &= \mu_B(p) \\ \mu_A(1) &= \mu_A(p) \end{aligned} \right\} (2.1.11)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_B^{\circ}(s) + RT \ln a_B(1) + F\phi(1) &= \mu_B^{\circ}(m) + F\phi(m) \\ \mu_A^{\circ}(s) + RT \ln a_A(1) - F\phi(1) &= \mu_A^{\circ}(m) - F\phi(m) \end{aligned} \right\} (2.1.12)$$

เมื่อ s = สารละลาย ; m = membrane

จากสมการ 2.1.12 ถ้าจัดเสียใหม่ จะได้สมการที่ 2.1.14

$$\text{เมื่อ } \mu_B^{\circ}(m) + \mu_A^{\circ}(m) = \mu_{BA}^{\circ} \quad (2.1.13)$$

$$\mu_{BA}^{\circ} - \mu_B^{\circ}(s) - \mu_A^{\circ}(s) = RT \ln a_B(1) a_A(1) = RT \ln K_{BA} \quad (2.1.14)$$

K_{BA} เป็น solubility product ของเกลือ BA

ใช้ relation ในทำนองเดียวกับ membrane ชนิดอื่นๆ และ -

$\phi(p) = \phi(q)$ (โดยไม่มี liquid junction potential ที่ผิวของ membrane)

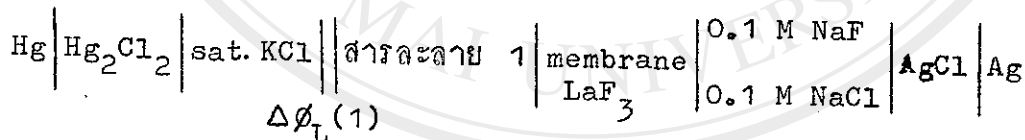
ดังนั้น $\Delta\phi_M$ สามารถเขียนได้เป็น

$$\Delta\phi_M = E_M = \phi(2) - \phi(1) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A(2)}{a_A(1)} \quad (2.1.15)$$

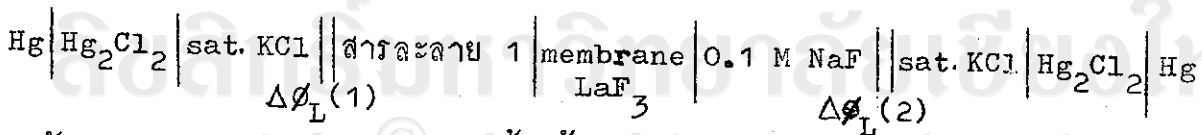
2.1.3 ความต่างศักย์ของ ion-selective electrode (1)

จากหลักการเบื้องต้นของ ion-selective electrode ที่กล่าวมาแล้วในข้อ 2.1.1 จะเห็นได้ว่าในการวัดความต่างศักย์จะต้องจุ่ม ISE ลงไปในสารละลายตัวอย่างพร้อมกับ reference electrode (S.C.E.) และภายใน ISE จะประกอบด้วย reference electrode อีกอันหนึ่งจุ่มอยู่ใน internal reference solution เพื่อทำให้เกิดความต่างศักย์ (potential difference) ขึ้น เช่น ในกรณีของ LaF_3 ion-selective electrode ที่ sensitive ต่อ fluoride ion เราสามารถเขียนเป็นแผนภาพได้ดังนี้คือ

cell 1



หรือ cell 2



ดังนั้น EMF ของ cell 1 จะเขียนได้ดังนี้

$$E = E_{AgCl, Ag} + \Delta\phi_M + \Delta\phi_L(1) - E_{Hg_2Cl_2, Hg(sat. KCl)} \quad (2.1.16)$$

EMF ของ cell 2 เขียนได้ดังนี้

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(\text{sat. KCl})} + \Delta\phi_L(2) + \Delta\phi_M + \Delta\phi_L(1) - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(\text{sat. KCl})}$$

$$= \Delta\phi_L(2) + \Delta\phi_M + \Delta\phi_L(1) \quad (2.1.17)$$

แต่จากค่า $\Delta\phi_M$ ของ LaF_3 electrode ขึ้นกับ activity ของ fluoride และ hydroxyl ions ตามสมการที่ 2.1.5 และ 2.1.6 ดังนั้น $\Delta\phi_M$ ของ LaF_3 electrode จะเขียนได้ดังนี้

$$\Delta\phi_M = E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_F(2) + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}(2)}{a_F(1) + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}(1)} \quad (2.1.18)$$

จะเห็นว่า $\Delta\phi_M$ มีเครื่องหมายตรงข้ามกับสมการที่ 2.1.5 เนื่องจากว่า electrode นี้ sensitive ต่อ anion

จากสมการที่ 2.1.16 และ 2.1.17 ถ้าส่วนประกอบของสารละลาย (1) เปลี่ยนแปลงไปจะทำให้ค่า E เปลี่ยนแปลงไปด้วย (E เป็น function ของ $a_F(1) + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}(1)$ และ $\Delta\phi_L(1)$) แต่จะไม่เปลี่ยนไปตามสารละลาย 2 (internal solution ของ ISE) หรือ internal reference electrode ถ้าวัดค่าต่างๆ แลรวมส่วนที่ไม่ขึ้นกับค่า E เป็นเทอมเดียวกันแล้วคือ E_0 ในกรณีของ cell (1) จะได้

$$E_0(1) = E_{\text{AgCl}, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln [a_F(2) + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}(2)] \quad (2.1.19)$$

สำหรับ cell 2

$$E_0(2) = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}(\text{sat. KCl})} + \Delta\phi_L(2) + \frac{RT}{F} \ln [a_F(2) + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}(2)] \quad (2.1.20)$$

ดังนั้นความต่างศักย์ของ ion-selective electrode สามารถเขียนได้เป็น

$$E_{\text{ISE}} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln [a_F + K_{F,OH}^{\text{Pot}} a_{OH}] \quad (2.1.21)$$

2.1.4 Selectivity constant (K_{ij}) (1,2)

ผลของ interfering ions ที่มีความต่างศักย์ของ ISE อาจเขียนอยู่ในรูปของ K_{ij} ซึ่งเรียกว่า selectivity constant ค่า K_{ij} นี้จะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของสารละลาย เช่นถ้าในสารละลายมี j เป็น interfering ion ค่าความต่างศักย์ของ ISE จะเขียนได้เป็น

$$E = E_0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \left[a_i + \sum_j K_{ij} a_i^{Z_i/Z_j} \right] \quad (2.1.22)$$

เมื่อ K_{ij} = selectivity ratio ของไอออน i ต่อไอออน j
 Z_i และ Z_j = ประจุของไอออน i และไอออน j ตามลำดับ
 E_0 = ศาสดังที่

interference ของไอออน j หาได้โดยผลคูณของ K_{ij} กับ a_j ยิ่งค่า K_{ij} มีค่าน้อยเท่าไร interference ก็จะมีน้อย ถ้า $K_{ij} = 1$ electrode จะ select ต่อไอออน i และไอออน j เท่ากัน สำหรับ electrode ที่ดีจะต้องมีค่า K_{ij} น้อยกว่า 5×10^{-3}

การหาค่า K_{ij} มีวิธีทำได้ 3 วิธีคือ

วิธีที่ 1 ในกรณีที่มีไอออน i และไอออน j ไม่ได้อยู่รวมกัน Eisenman, Rudin และ Casby (10) ได้อธิบายไว้ว่าเป็นผลต่างของความต่างศักย์ของ ISE ในสารละลายของไอออน i และไอออน j ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน โดยที่ไอออน i และไอออน j มีประจุเท่ากัน เมื่อในสารละลายมีแต่ไอออน i ($a_j = 0$) จากสมการ 2.1.22 จะได้

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i \quad (2.1.23)$$

และเมื่อในสารละลายมีแต่ไอออน j ($a_i = 0$) สมการ 2.1.22 จะเป็น

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{Z_j F} \ln K_{ij} a_j \quad (2.1.25)$$

จากสมการ 2.1.23 และ 2.1.24 ถ้า Z_i และ $Z_j = 1$ เป็น monovalent จะได้

$$\log K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{E_2 - E_1}{59.2} \quad (2.1.25)$$

เมื่อ E_1 และ E_2 มีหน่วยเป็น mV
วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ใช้น้อยมากในการหาค่า K_{ij}^{Pot}

วิธีที่ 2 ในกรณีเช่นเดียวกับวิธีที่ 1 ที่ไอออน i และไอออน j ไม่ได้รวมกัน Reznitz และผู้ร่วมงาน (10) ได้อธิบายว่าเป็นอัตราส่วนระหว่าง activity ของไอออน i ต่อ activity ของไอออน j เมื่อความต่างศักย์ของ ISE ในสารละลายทั้งสองนั้นเท่ากัน นั่นคือสมการ 2.1.23 และสมการ 2.1.24 เท่ากัน ($E_1 = E_2$) ดังนั้นจากสมการทั้งสองสมการจะได้

$$E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln K_{ij} a_j \quad (2.1.26)$$

$$K_{ij} = \frac{a_i}{a_j} \quad (2.1.27)$$

วิธีที่ 2 นี้ใช้น้อยมาก

วิธีที่ 3 ในกรณีที่ไอออน i และไอออน j อยู่รวมกัน ในกรณีนี้สมการที่ 2.1.23 จะเขียนได้เป็น

$$E^* = E_o + \frac{RT}{F} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j) \quad (2.1.28)$$

จากสมการ 2.1.23 และ 2.1.28 จะได้เป็นสมการที่ 2.1.29

$$E^* - E_1 = \frac{RT}{F} \ln [(a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j) / a_i] \quad (2.1.29)$$

จากสมการ 2.1.29 เมื่อจัดสมการใหม่จะได้เป็นสมการ 2.1.30

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \left[\left\{ \exp \left[(E^* - E_1) \left(\frac{RT}{F} \right) \right] a_i \right\} - a_i \right] / a_j \quad (2.1.30)$$

ปกติแล้วจะใช้วิธีการเขียนกราฟในการหา K_{ij} ได้ซึ่งสามารถทำได้ โดยการเติมปริมาณของอิออน j ปริมาณต่างๆ ลงไปในสารละลายของอิออน i ภายหลังจากเติมอิออน j ลงไปแล้ว จะวัดค่าความต่างศักย์ที่วัดได้เป็น E^{**} ดังนั้นจากสมการ 2.1.28 จะเขียนได้เป็นสมการที่ 2.1.31 สำหรับ E^{**}

$$E^{**} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_i + K_{ij}^{Pot} a_j^* \quad (2.1.31)$$

เมื่อรวมสมการที่ 2.1.23 และ 2.1.31 เข้าด้วยกันจะได้เป็นสมการที่ 2.1.32

$$\exp \left[\frac{(E^{**} - E_1)}{(RT/F)} \right] a_i - a_i^* = K_{ij}^{Pot} a_j^* \quad (2.1.32)$$

จากสมการ 2.1.32 เขียนกราฟระหว่าง a_j^* กับ $\log \frac{a_i - a_i^*}{a_j^*}$ จะได้ slope เป็น K_{ij}^{Pot} แต่โดยวิธีการไม่เหมาะสมสำหรับค่า K_{ij}^{Pot} ที่มีค่าน้อยๆ ในทำนองเดียวกันถ้าเราให้สารละลายที่มีอิออน j คงที่ และเติมสารละลายที่มีอิออน i ลงไปเป็นปริมาณต่างๆ กันแล้ว เมื่อรวมสมการที่ 2.1.28 และ 2.1.31 เข้าด้วยกันจะได้สมการที่ 2.1.33

$$- \exp \left[\frac{(E^{**} - E)}{RT/F} \right] a_i + a_i^* = K_{ij}^{Pot} \left\{ \exp \left[\frac{(E^{**} - E)}{RT/F} \right] a_j - a_j^* \right\} \quad (2.1.33)$$

ดังนั้นจากสมการที่ 2.1.33 จะหาค่า K_{ij}^{Pot} ได้จากกราฟหรือโดยวิธี

numerical method

2.1.5 คุณสมบัติของ ISE (Properties of ion-selective electrode)

คุณสมบัติในการใช้งานของ ISE นั้นแบ่งออกได้หลายประการคือ

2.1.5.1 ความถูกต้องของการวัดค่าความต่างศักย์ (accuracy of measurement) (2,3,4)

เนื่องจากความต่างศักย์ของ ISE เป็น function กับ logarithm ของ activity ซึ่งจะเป็นตัวจำกัดค่า accuracy ของการวัด ตามหลักการแล้ว activity ของอิเล็กตรอนที่ต่อกรวัดเปลี่ยนแปลงไป 10 เท่า ความต่างศักย์ของ electrode จะเปลี่ยนแปลงไป 59.2 mV (กรณี univalent ion) และ 29.6 mV (กรณี divalent ion) ที่ 25.0°C แต่โดยทั่วไปแล้วพบว่ามักไม่เป็นตามนี้เพราะขึ้นอยู่กับ

- ก. electrode ที่ใช้ในการวัด
- ข. reference electrode
- ค. liquid junction potential
- ง. system ที่ใช้ในการวัด เช่น recorder, อุณหภูมิ, ความผิดพลาดจากความเข้มข้นของสารละลาย เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของ electrode ที่คลาดเคลื่อนไป (ΔE) กับความเข้มข้นของสารละลาย (c_i) เขียนแสดงได้โดย Nernst equation ดังนี้

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \ln c_i r_i \quad (2.1.34)$$

differentiate สมการที่ 2.1.34 เทียบกับ c_i (ความเข้มข้น) จะได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{0.2568 \Delta c_i \times 100}{Z_i c_i} \quad (\text{mV ที่ } 25.0^\circ\text{C}) \\ &= \frac{0.2568 RE}{Z_i} \quad (2.1.35) \end{aligned}$$

เมื่อ RE เป็นเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (% relative error) ของความเข้มข้น ถ้าในการวัดความต่างศักย์มีความคลาดเคลื่อน (error)

ไป จะทำให้ RE ผิดพลาดไปซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ของความเข้มข้น เนื่องมาจากความผิดพลาดของค่าความต่างศักย์ที่ 25.0 °C

ΔE (mV)	RE สำหรับไอออนที่มีประจุ Z_i		
	1	2	3
10	38.92	77.85	116.77
1	3.89	7.79	11.68
0.1	0.39	0.78	1.17
0.01	0.04	0.08	0.12

จากสมการที่ 2.1.34 เห็นได้ว่า sensitivity ของการวัด activity จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นนั่นคือ เมื่อ slope ของกราฟเพิ่มขึ้น และพบว่า RE จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า Z_i มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ sensitivity มีค่าลดลง

2.1.5.2 ผลของอุณหภูมิ (Temperature effect) (2,3)

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความต่างศักย์ของ ISE เป็นเรื่องที่ซับซ้อนมาก เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อความต่างศักย์ของ reference electrode, liquid junction, ion-selective membrane, internal reference electrode และ activity ของไอออนในสารละลาย ดังนั้นในการวัดค่าความต่างศักย์ของ ISE เพื่อให้เป็นไปตาม Nernst equation ดังสมการที่ 2.1.34 อุณหภูมิจะต้องคงที่ ณ อุณหภูมิใด - อุณหภูมิหนึ่งซึ่งอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปของ ISE อธิบายได้โดยการ differentiate สมการที่ 2.1.29 เทียบกับอุณหภูมิจะได้ผลดังสมการต่อไปนี้

$$(dE/dT)_{th} = (dE_o/dT)_{th} + (0.19841/Z_i) \log a_i + (0.19841/Z_i) (d \log a_i/dT)$$

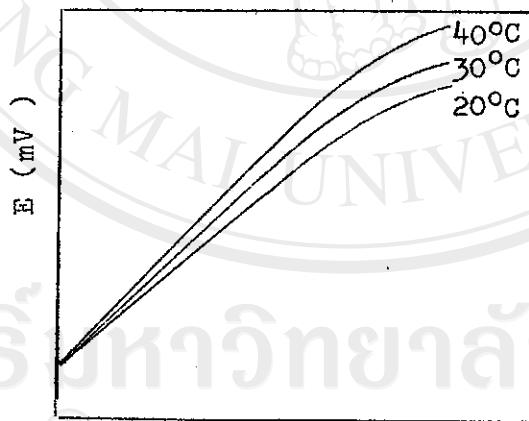
(2.1.36)

$(dE/dT)_{th}$ เป็นผลของอุณหภูมิทั้งหมด เมื่ออุณหภูมิของ ISE เปลี่ยนแปลงไปเมื่อจุ่ม electrode นั้นลงในสารละลาย

$(dE_0/dT)_{th}$ เป็นสัมประสิทธิ์อุณหภูมิมาตรฐาน (standard temperature coefficient) ของ ISE ซึ่งขึ้นอยู่กับ การออกแบบของ electrode ที่ผลิตออกมา

$(0.19841/Z_i) \log a_i$ เป็น temperature coefficient slope ของ Nernst equation ซึ่งใช้ในการแก้ temperature slope ที่เปลี่ยนไปของความสัมพันธ์ระหว่าง $\log a_i$ กับ E ของ Nernst equation

$(0.19841/Z_i)(d \log a_i/dT)$ เป็นเทอมของสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของสารละลาย (solution temperature coefficient term) ซึ่ง activity coefficient จะมีผลต่อ activity ของไอออนนั้นๆ ค่า activity coefficient ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารละลาย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า activity coefficient เพิ่มขึ้นทำให้ค่า activity ของไอออนในสารละลายเพิ่มขึ้นซึ่งจะมีผลต่อ sensitivity ของ electrode ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดง response ของ Orion liquid membrane perchlorate selective electrode ต่อ perchlorate activity ที่อุณหภูมิต่างๆ (3)

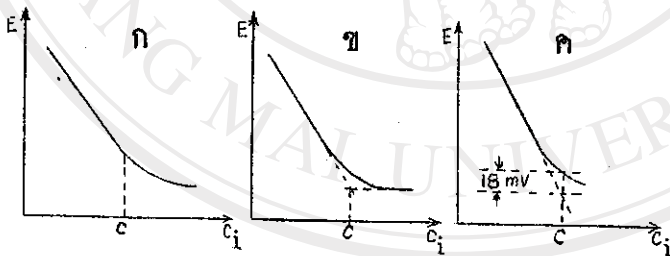
2.1.5.3 ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (The lower limit of detection) (2)

ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับ การละลายของ active substance ที่ใช้ทำ membrane Pungor และผู้ร่วมงาน (5,6) ได้ แสดงการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้จาก การละลายของ active substance ที่ใช้ทำ membrane ซึ่งต่อมา Covington (7) ได้สร้างสูตรง่ายๆ สำหรับใช้ในการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ดังนี้

$$c = (9.1 \times K_{sp})^{1/2} \quad (2.1.37)$$

c = ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้

ค่า c สำหรับ AgI, AgBr และ AgCl ที่คำนวณได้คือ 3.8×10^{-8} M, 2.7×10^{-6} M และ 3.8×10^{-5} M ตามลำดับ จากการทดลองสามารถพิจารณาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ เป็น 3 แบบโดย Candin Liteanu และผู้ร่วมงาน (8) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้ง 3 แบบ

แบบ ก. ค่า c พิจารณาจากจุดที่ความต่างศักย์เริ่มเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรง

แบบ ข. ค่า c พิจารณาจากจุดตัดของเส้น linear domain กับเส้น background.

แบบ ค. ค่า c พิจารณาจากจุดที่ $E_{background} - E_{det} = \frac{18}{Z_i} \text{ mV}$

2.1.5.4 Response time (1,2,8)

Rechnitz และรวมงาน (2) ได้ศึกษา response time ของ heterogeneous membrane electrode นอกจากนั้น Pungor และ Toth (2) ได้ใช้วิธีการที่ต่ำกว่า ส่วน response time ของ solid-state electrode ได้ศึกษาโดย Rechnitz และ Fleet (2) จากการศึกษทั้ง 3 คณะพบว่า response time จะอยู่ระหว่าง 1-10 วินาที อาจแบ่งวิธีการหาค่า response time ออกเป็น 2 วิธี (1) คือ

วิธีที่ 1 เรียกว่า immersion method โดยการวัดเวลาที่ขึ้นกับความต่างศักย์ของ ISE ($E(t)$) หลังจากจุ่ม ISE ลงไปในสารละลายที่จะทำการวัดจากจุดเริ่มต้นจนถึงสภาวะสมดุล

วิธีที่ 2 เรียกว่า injection method อาศัยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่ต้องการวัดอย่างรวดเร็ว โดยการฉีดสารละลายที่มีความเข้มข้นมากๆ ลงไปในสารละลายที่กำลังศึกษาอยู่

จากการหาค่า response time โดยวิธีทั้ง 2 นั้นสามารถเขียนแทนโดยสมการ 2.1.38

$$E(t) = E_{st} + (E_i - E_{st}) \exp(-t/\tau) \quad (2.1.38)$$

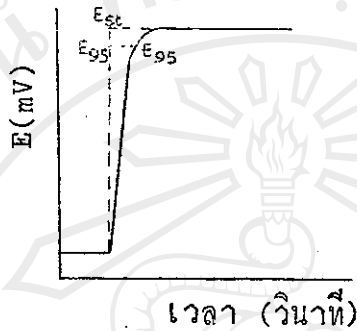
เมื่อ E_i เป็นความต่างศักย์เริ่มต้นของ ISE

E_{st} เป็นความต่างศักย์สุดท้าย ภายหลังจากถึง steady state หรือถึงสภาวะสมดุล

τ เป็น relaxation time ของ ISE

Rechnitz และรวมงานได้อธิบายว่า response time เป็นระยะเวลาที่ค่าความต่างศักย์ของ ISE เปลี่ยนไปครึ่งหนึ่งของ $E_i - E_{st}$ ($E(t_{1/2})$) ซึ่งถ้าเป็นจริงตามสมการที่ 2.1.38 แล้วค่า $t_{1/2} = 0.7\tau$

แต่จากการศึกษาของ Fleet และผู้ร่วมงานได้อธิบายว่า response time เป็นระยะเวลาที่ความต่างศักย์ของ ISE ถึงที่ 95% ของสภาวะสมดุลซึ่ง $t_{95} \approx 3\tau$ ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 Potential-time profile ของ calcium ISE ภายหลังจากเปลี่ยนแปลง Ca^{2+} activity ไป 10 เท่า

นอกจากนี้แล้ว response time ยังอาจอธิบายได้ว่าเป็นระยะเวลาที่ความต่างศักย์เปลี่ยนไป 1 mV จากสภาวะสมดุล (1)

แพ็คเกจต่างๆ ที่มีผลต่อ response time (11)

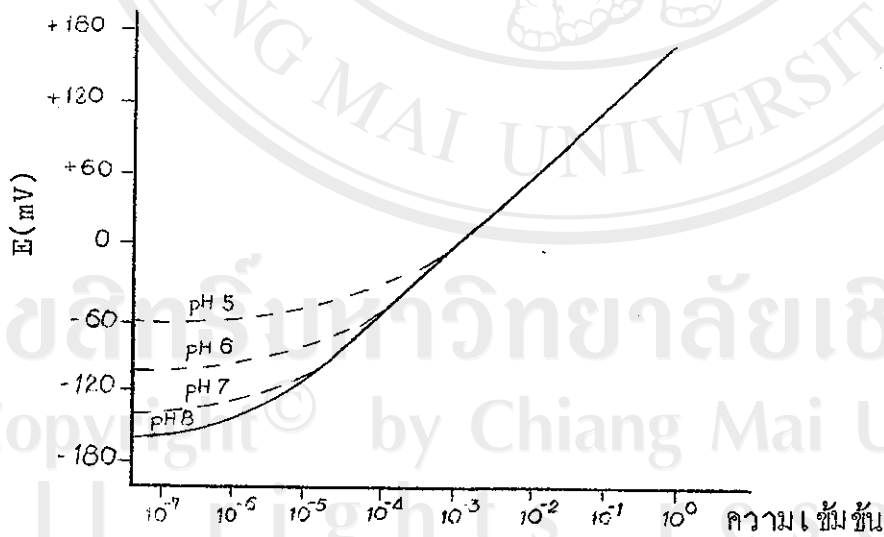
ก) ชนิดของ membrane ที่ใช้ในการศึกษา โดยทั่วไปพบว่า solid-state membrane มี response time เร็วกว่า PVC membrane และเร็วกว่า liquid membrane แพ็คเกจที่สำคัญเกี่ยวกับชนิดของ membrane ได้แก่ electrical reversibility ของกลไกของปฏิกิริยาที่ผิวของ membrane และส่วนผสมของ polymers ที่เกี่ยวข้องกับขนาดของ species ใน membrane

ข) อัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลง ion activity ถ้าอัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลง ion activity เร็วจะทำให้ response time เร็ว นอกจากนี้แล้วพบว่าในสารละลายที่มี ion activity ต่ำ ค่า response time จะมาก

ค) สารละลายที่มี interference ในสารละลายที่มี interference จะมีผลต่อ response time ของ ISE มาก ถ้ามี interfering ion ขนาดใหญ่จะทำให้ response time มาก

2.1.5.5 ผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ ISE (3)

ในการวัดค่าความต่างศักย์ของ ISE ในสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างๆ ก็จะต้องควบคุม pH ให้อยู่ที่ค่าใดค่าหนึ่งซึ่งอยู่ในช่วงที่ค่าความต่างศักย์ของ ISE นั้นไม่เปลี่ยนแปลงไปตาม pH เช่นในการวัดค่าความต่างศักย์ของ fluoride ISE ในสารละลายมาตรฐาน fluoride ต้องควบคุม pH ให้อยู่ที่ประมาณ 5.3 โดยใช้ TISAB (total ionic strength adjustment buffer) เพราะถ้า pH ต่ำ H^+ จะรวมตัวกับ F^- เป็น HF และ HF_2^- ซึ่งจะไม่ response ต่อ fluoride ISE แต่ถ้าค่า pH ของสารละลายสูงมากเกินไป จะมี OH^- มากซึ่งจะไปรบกวนทำให้ค่าความต่างศักย์ของ fluoride ISE เปลี่ยนแปลงไป หรือในกรณีของ sodium ISE ก็เช่นเดียวกัน ต้องควบคุม pH ให้อยู่ในช่วงใดช่วงหนึ่งที่มีค่าความต่างศักย์ไม่เปลี่ยนแปลงตาม pH ถ้าไม่ควบคุม pH แล้วจะทำให้ค่าความต่างศักย์เปลี่ยนแปลงไปดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของ sodium ISE

2.1.5.6 ผลของ ionic strength (μ) ต่อความต่างศักย์ของ ISE (3)

ในการวัดค่าความต่างศักย์ของ ISE ในสารละลายต่างๆ ที่มีค่า μ ไม่เท่ากันจะทำให้ความต่างศักย์ที่วัดได้นี้อาจผิดพลาดไป ทั้งนี้เนื่องจากค่า μ มีผลต่อค่า activity coefficient และค่า activity ของไอออนในสารละลายดังสมการที่ 2.1.1 และสมการที่ 2.1.39

$$a_i = c_i \cdot r_i \quad (2.1.39)$$

ดังนั้นในการวิเคราะห์ทางเคมีโดยใช้ ISE ถ้าในสารละลายมีค่า μ ไม่ใกล้เคียงกันหรือไม่เท่ากับสารละลายมาตรฐานจะแก้ไขได้โดยการเติม indifferent electrolyte ที่ไม่ interfere ไอออนที่เราทำการวิเคราะห์ลงไปให้มากขึ้นพอโดยทราบความเข้มข้นแล้วเติม electrolyte ชนิดเดียวกันให้มีความเข้มข้นเท่ากันลงในสารละลายมาตรฐานที่จะนำไปทำ calibration curve เช่นในการหาปริมาณของ fluoride โดยใช้ fluoride ISE ต้องควบคุม μ ของสารละลายโดยใช้ TISAB มี μ เท่ากับ 1.75

2.1.6 การจำแนกชนิดของ ISE (2,13)

ในการจำแนกชนิดของ ISE นั้นไม่อาจแบ่งได้แน่นอน ในที่นี้จะจำแนกชนิดของ ISE ตามลักษณะและคุณสมบัติทางกายภาพออกเป็น 4 ชนิดใหญ่ๆ ดังนี้คือ

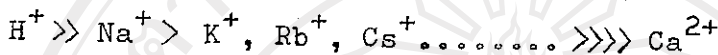
2.1.6.1 Solid membrane electrode สามารถแบ่งออกไปได้หลายแบบ

ก. Glass electrode

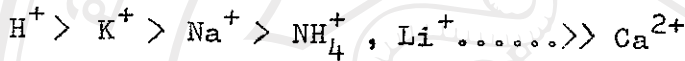
เป็น electrode ชนิดแรกที่ใช้ในการวัด pH โดยที่ electrode นี้

จะ sensitive ต่อ H^+ activity และในขณะเดียวกันก็จะ response ต่อ alkali metal ions ด้วย ส่วนประกอบของแก้วที่ใช้ในการทำ membrane จะเป็นสิ่งที่พิจารณาว่า electrode ที่สร้างขึ้นมานั้นจะ selective ต่อไอออนใด ซึ่ง Rechnitz (13) ได้แบ่ง glass membrane electrode ออกเป็น 3 พวกตามคุณสมบัติในการที่ selectivity ต่อไอออนดังนี้

พวกที่ 1 pH type มี selectivity order ดังต่อไปนี้

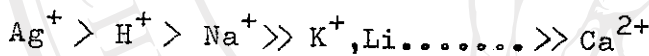


พวกที่ 2 Cation sensitive type มี selectivity order ดังต่อไปนี้



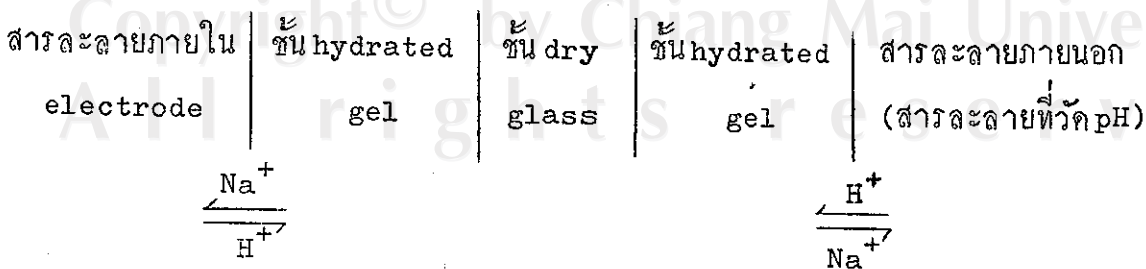
selectivity ของ electrode ที่วัด K^+ มากกว่า Na^+ ประมาณ 10 เท่า electrode ชนิดนี้ สามารถที่จะใช้ในการหาปริมาณของ NH_4^+ ได้

พวกที่ 3 "Sodium"-sensitive type มี selectivity order ดังต่อไปนี้

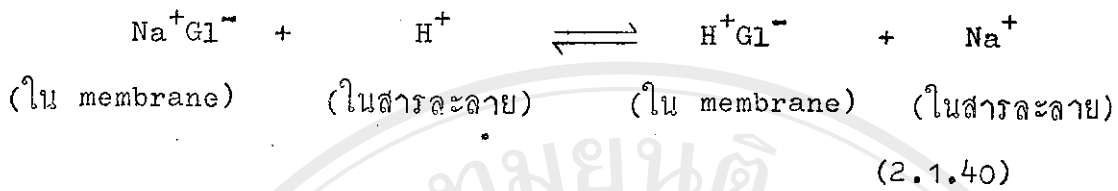


electrode ประเภทนี้จะ sensitive ต่อ Na^+ มากกว่า K^+ ประมาณ 500 ถึง 1,000 เท่า เมื่อไม่มี Ag^+ และควบคุมสารละลายให้มีความเข้มข้นของ H^+ คงที่ - ตลอดเวลา

สำหรับกลไกของ selective response ของ glass membrane electrode นั้นยังไม่เป็นที่เข้าใจกันดีนัก (14) แต่พอจะเขียนเป็นแผนภาพได้ในกรณี glass membrane electrode ที่ selective ต่อ H^+ ดังนี้



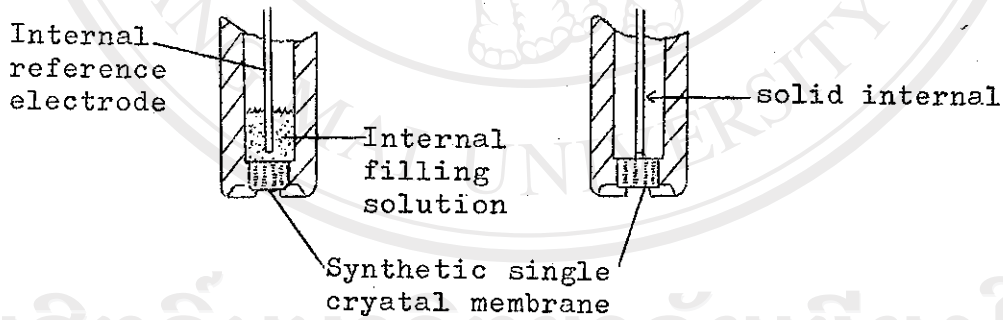
จากแผนภาพในหน้าที่ 29 อาจเขียนได้เป็นสมการที่ 2.1.40



ในขบวนการข้างบนนี้ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น แต่มีการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na^+ ในชั้นของ hydrated gel และ H^+ ในสารละลายที่ solid-liquid interface เท่านั้น สำหรับภายในชั้นของ dry glass นั้น H^+ ไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านไปได้ แต่การที่วัดค่าความต่างศักย์ได้เนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านซึ่งเกิดขึ้นจาก Na^+ ที่เคลื่อนที่ในที่ว่างของ lattice defect หรือ void ของ crystal lattice ลักษณะของ glass membrane electrode ดังแสดงในรูปที่

2.1

ข. Crystalline electrodes ลักษณะของ crystalline electrodes โดยทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 2.6 แบ่งออกได้หลายชนิดดังนี้

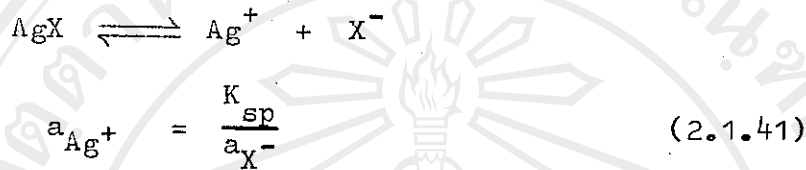


รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะของ crystalline electrode (Ag_2S)

1) Silver halide crystalline electrode (1,2,14)

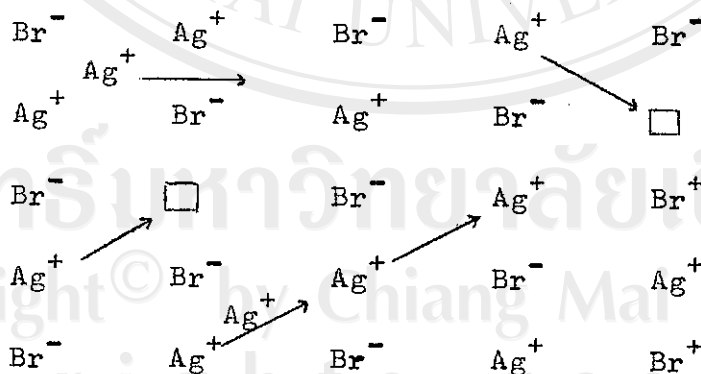
ชนิดนี้มี membrane ที่เป็นเม็ดกลมซึ่งประกอบด้วย fused AgCl และ fused AgBr ใช้สำหรับหาปริมาณของ Cl^- และ Br^- คุณสมบัติ

ของ electrode ชนิดนี้จะขึ้นกับวิธีการเตรียมและความดันที่ใช้ในการอัด membrane สำหรับ membrane ของ electrode ที่เตรียมขึ้นมาจะมีข้อเสียหลายประการ เช่น อาจเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อแสง และมีความต้านทานสูงทำให้การนำไฟฟ้าไม่ดี ถ้าความต่างศักย์ของ electrode เมื่อใช้ในการหาปริมาณของ halide ion activity พิจารณาได้จากสมการต่อไปนี้



$$E_{\text{ISE}} = E_o - \frac{RT}{Z_i F} \ln a_{\text{X}^-} \quad (2.1.42)$$

สำหรับกลไกที่เกิดขึ้นใน membrane ยังไม่เป็นที่ทราบกันดีนัก แต่ได้มีผู้พยายามอธิบายโดยใช้ Frenkel mechanism (1) ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งอธิบายว่า Ag^+ ที่มีอยู่ใน membrane จะเป็นตัวนำกระแสไฟฟ้าได้เพียงตัวเดียวเท่านั้น สำหรับ halide ions ที่มีการแลกเปลี่ยนกันที่ solid-liquid interface นั้นจะไม่สามารถนำไฟฟ้าผ่าน membrane ไปได้ โดยการศึกษาโดยวิธี radioactive tracer พบว่า halide ions ไม่สามารถแพร่ผ่าน membrane ไปได้เช่นเดียวกับในกรณีของ glass membrane electrode



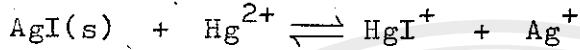
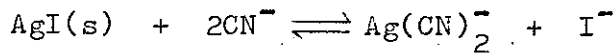
รูปที่ 2.7 แสดง Frenkel's scheme สำหรับการเคลื่อนที่ของ Ag^+ ใน AgBr crystal lattice (\square = ที่ว่าง หรือ void)

จากรูปที่ 2.7 จะเห็นได้ว่า Ag^+ สามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากเกิด lattice defect มีการเคลื่อนที่ของ Ag^+ ที่อยู่ข้างเคียงไปยังที่ว่าง การที่ไอออนเคลื่อนที่จากที่ว่างหนึ่งไปยังที่ว่างอีกอันหนึ่งได้ จะขึ้นกับขนาด รูปร่าง และการกระจายของประจุ ซึ่งจะต้องมีขนาดใกล้เคียง หรือเท่ากันจึงจะเกิดการนำไฟฟ้าได้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าไอออนทุกชนิดไม่สามารถที่จะนำไฟฟ้าได้ใน membrane ชนิดใดชนิดหนึ่ง (15)

2. Ag_2S - AgX halide electrode (1,2,14)

halide electrodes ที่กล่าวไว้ตามข้อ 1: มีข้อเสียหลายประการ ดังนั้นจึงมีการนำเอา AgX ไปผสมกับ Ag_2S โดยที่ Ag_2S ทำหน้าที่เป็น inert matrix มี AgX ทำหน้าที่เป็น active substance โดยมี Ag^+ เป็น species ที่เคลื่อนที่ได้ (mobile species) ใน membrane ซึ่งมี sulphide และ halide เป็นแหล่งที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน การที่ใช้ Ag_2S เป็น inert matrix เนื่องจากมีค่าการละลายต่ำ มีการนำไฟฟ้าสูง และลดผลของแสงลงทำให้ mechanical properties ของ membrane ดีขึ้น นอกจากนี้ Ag_2S matrix จะทำหน้าที่เป็น diffusion barrier และทำให้เกิดสภาวะสมดุลที่ผิวของ electrode ได้เร็ว

ในการสร้าง membrane ชนิดนี้โดยการผสม AgX กับ Ag_2S แล้วนำไปอัดด้วยความดันที่เหมาะสมพบว่าจะเกิด Ag_3SI และ Ag_3SBr ในกรณีที่ halide เป็น I^- และ Br^- ตามลำดับ การผสม AgX กับ Ag_2S ช่วยให้การนำไฟฟ้าใน membrane เพิ่มมากขึ้นกว่าการใช้ AgX หรือ Ag_2S อัดเป็น membrane เพียงอย่างเดียว กลไกที่เกิดขึ้นภายใน membrane เกี่ยวกับการนำไฟฟ้าอธิบายได้เช่นเดียวกับกลไกภายใน membrane ของ halide electrode ในข้อ 1. ในการหาปริมาณของ CN^- , Hg^{2+} ก็สามารถจะหาได้โดย electrode ชนิดนี้โดยอาศัยสมการการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นมาซึ่งเขียนได้ดังนี้

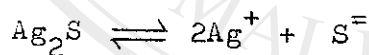


อาจหาปริมาณ I^- และ Ag^+ ได้โดยใช้ $\text{AgI-Ag}_2\text{S}$ เป็น membrane แต่ในการวัดนี้จะมีข้อเสียเกิดขึ้นคือ membrane จะบางลงเรื่อยๆ เพราะ membrane มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาดังแสดงข้างต้น ทำให้ค่า selectivity เสียไป

3: Sulphide ISE ทำด้วย Ag_2S (1,2)

นอกจากคุณสมบัติทางกายภาพของ Ag_2S ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงและมีค่า K_{sp} ต่ำ ($K_{sp} = 1.6 \times 10^{-49}$) แล้วยังสามารถทนทานต่อออกซิไดซิง และรีดิวซิงเอเจนต์ ได้ดี และสามารถเกิดสภาวะสมดุลได้เร็ว เมื่อใช้ Ag_2S เป็น membrane พบว่า Ag^+ จะเป็นไอออนที่เคลื่อนที่และมี S^{2-} เป็น anionic site ที่คงที่ ดังนั้นในกรณีนี้ electrode ที่ทำขึ้นมาจะมีความสัมพันธ์กับ Ag^+ activity ค่าความต่างศักย์ที่วัดจะเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้

$$E_{\text{ISE}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (2.1.43)$$



$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}} \quad (2.1.44)$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \left\{ \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})}{a_{\text{S}^{2-}}} \right\}^{1/2} \quad (2.1.45)$$

แทนค่าสมการที่ 2.1.45 ลงในสมการที่ 2.1.43 จะได้ความต่างศักย์ของ electrode ที่มีต่อ S^{2-} activity ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ S^{2-} 10^{-2} - 10^{-8} M ตามสมการที่ 2.1.46 ซึ่งจะให้ความ slope เท่ากับ 29.6 mV ที่ 25.0°C ในกรณีที่ pH ต่ำๆ H^+ จะรวมตัวกับ S^{2-} เป็น HS^- และ H_2S ขึ้นทำให้ค่า

$$E_{ISE} = E'_0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{S^{2-}} \quad (2.1.46)$$

activity ของ S^{2-} ลดลง electrode ชนิดนี้จะถูก interfered ได้โดย Ag^+ และ Hg^{2+} โดยการเกิดเป็น mercury sulphide

4. Mixed silver sulphide-metal sulphide electrode membrane

ชนิดนี้เตรียมได้โดยการผสม Ag_2S และ metal sulphide เช่น CuS , PbS , ZnS และ CdS เข้าด้วยกันเป็นแบบ homogeneous การที่ผสม Ag_2S กับ active substance เนื่องจากพวก metal sulphide ที่กล่าวนั้นมีค่า K_{sp} สูงกว่า Ag_2S และเพื่อทำให้ membrane ที่มีความแข็งแรง และลดความต้านทานของ membrane ซึ่งในกรณีนี้ทั้งไอออนของโลหะและ Ag^+ เป็นไอออนที่เคลื่อนที่ และ S^{2-} เป็น site ที่คงที่ ดังนั้นอาจพิจารณาความต่างศักย์ของ electrode ได้ดังต่อไปนี้

$$a_{Ag^+}^2 a_{S^{2-}} = K_{sp}(Ag_2S) \quad (2.1.47)$$

$$a_{M^{2+}} a_{S^{2-}} = K_{sp}(MS) \quad (2.1.48)$$

จากสมการที่ 2.1.47 และสมการที่ 2.1.48 จะได้สมการที่ 2.1.49

$$a_{Ag^+} = \left\{ \frac{K_{sp}(Ag_2S)}{K_{sp}(MS)} \cdot a_{M^{2+}} \right\}^{1/2} \quad (2.1.49)$$

แต่ electrode ชนิดนี้จะ selective ต่อ Ag^+ ดังนั้นจากสมการที่ 2.1.43 แทนค่าสมการ 2.1.49 ลงไปจะได้

$$\begin{aligned} E_{ISE} &= E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp}(Ag_2S)}{K_{sp}(MS)} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \\ &= E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \end{aligned} \quad (2.1.50)$$

การที่ membrane ชนิดนี้จะมี selectivity ต่อ M^{2+} ในสารละลาย

ตามสมการ 2.1.50 ต่อเมื่อ

- (1) ค่า K_{sp} ของ MS ต้องสูงกว่าของ Ag_2S
- (2) ค่าการละลายของ MS ต้องน้อยกว่าความเข้มข้นของ M^{2+}
- (3) ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนระหว่าง MS และ Ag_2S ต้องเร็วมาก

membrane ชนิดนี้มีกลไกเกี่ยวกับการนำไฟฟ้าที่ยังอธิบายไม่ได้แน่นอน และ sensitivity ของ membrane ต่อ M^{2+} จะลดลงในสารละลายที่เป็นกรด เนื่องจากเกิด H_2S ขึ้นมา (2)

5. Fluoride electrode (1,2,14)

membrane ของ electrode ชนิดนี้ประกอบด้วย single crystal ของ LaF_3 หรือ CaF_2 หรือ rare-earth crystal ซึ่งพวกนี้จะมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ และมีความต้านทานสูง แต่อาจทำให้ความต้านทานลดลงได้ โดยการผสมผลึกของ divalent cation เช่น Eu^{2+} ลงไป สำหรับ membrane ที่ทำด้วย LaF_3 นั้นจะ selective ต่อ F^- ได้ดี มี interfering ion เพียงตัวเดียวเท่านั้นคือ OH^- และจะต้องมีความเข้มข้นมากกว่า F^- ถึง 10 เท่า จึงจะ interfere แต่ถ้ามembrane ทำด้วย CaF_2 แล้ว การใช้งานจะไม่ดีทั้งนี้เนื่องจาก CaF_2 เป็นสารที่ดูดความชื้น ในการวัดค่าความตางศักย์ของ LaF_3 membrane electrode จะเขียนแทนโดยสมการที่ 2.1.51

$$E_{ISE} = E'' - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} \quad (2.1.51)$$

electrode ชนิดนี้ยังสามารถใช้ในการวัด La^{3+} activity ในสารละลายที่ไม่มี F^- อยู่ด้วยได้ ซึ่ง F^- activity ที่ผิว electrode สามารถหาได้จาก K_{sp} ของ LaF_3 ($K_{sp}(LaF_3) = a_{La^{3+}} \cdot a_{F^-}^3$) ค่าความตางศักย์ของ electrode สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2.1.52

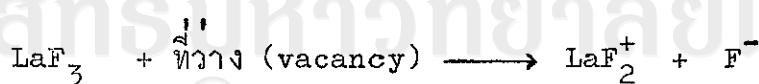
$$E_{ISE} = E' + \frac{RT}{3F} \ln a_{La^{3+}} \quad (2.1.52)$$

ถ้า plot ค่าความต่างศักย์เทียบกับความเข้มข้นจะได้กราฟเป็นเส้นตรง ซึ่งอยู่ในช่วงความเข้มข้น $10^0 - 5 \times 10^{-5}$ M และความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้อยู่ ในช่วง $10^{-6} - 10^{-7}$ M ซึ่งถูกจำกัดโดยค่าการละลายของ LaF_3 ใน membrane โดย La^{3+} จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเสถียรภาพสูงกับ F^- ถ้าต้องการลดจุดความเข้มข้นต่ำสุดที่วิเคราะห์ได้ลงไปอีก ก็ทำได้โดยการเติม citrate หรือ EDTA ลงไป จะได้ F^- ออกมาดังสมการ



ในการใช้ electrode ชนิดนี้วัด F^- ต้องกำจัด Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+} ออกก่อนทั้งนี้เนื่องจากสารพวกนี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้กับ F^- ซึ่งกำจัดได้ โดยการเติม TISAB ลงไป

กลไกที่เกิดขึ้นใน membrane ชนิดนี้อธิบายได้โดย lattice defect conduction mechanism ซึ่งไอออนที่เคลื่อนที่ไปจะเคลื่อนที่เข้าไปในตำแหน่งที่ว่างของ lattice defect ที่อยู่ข้างเคียงในทำนองเดียวกับกรณีของ halide electrode ในข้อ 1 ดังสมการ



ซึ่งไอออนที่มีขนาด รูปร่าง และการกระจายของประจุแตกต่างกันนั้นจึงจะเคลื่อนที่เข้าไปในที่ว่างได้ ส่วนกลไกที่ OH^- จะ interfere นั้นไม่สามารถอธิบายให้ละเอียดได้แต่

Frant และ Ross(2) ได้เสนอแนะว่า OH^- อาจทะลุทะลวงผ่าน crystal lattice

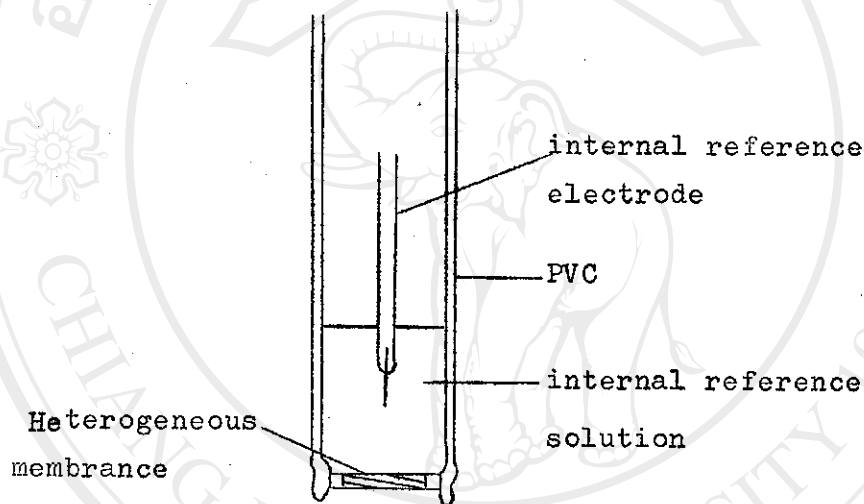
ไป นอกจากนั้น Butler (2) ได้เสนอขึ้นมาอีก โดยอธิบายว่าเป็นการเกิด $\text{La}(\text{OH})_3$ ขึ้นที่ผิวของ electrode แล้วปล่อย F^- ออกมา นอกจากนี้แล้วในการศึกษา electrode ชนิดนี้ ถ้าทำในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรดแล้ว จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน HF_2^- และ H_2F^+ ขึ้นมาด้วย ซึ่งไม่สามารถ response ต่อ fluoride ISE ได้

2.1.6.2 Heterogeneous membrane electrode (2,12)

membrane ของ electrode ชนิดนี้ประกอบด้วย active material ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายได้น้อย เช่น ตะกอน chelate ของเกลือโลหะ และ ion exchanger ซึ่งกระจุกกระจายอยู่ใน inert matrix ที่มีคุณสมบัติแข็งแรง ยืดหยุ่น และไม่มีรู หรือ รอยร้าว ในปัจจุบันสารที่ใช้เป็น inert matrix ที่ใช้กันมากได้แก่พวก silicone rubber นอกจากนี้ยังอาจใช้ polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene, paraffin wax และ collodion ได้ด้วย

การสร้าง heterogeneous membrane electrode ในตอนแรกนั้น ส่วนใหญ่ใช้ paraffin wax และ collodion เป็น inert matrix ต่อมา Pungor (12) ได้เตรียม membrane ชนิดนี้ขึ้นมาโดยใช้เกลือของ silver ซึ่งละลายได้น้อยมากเป็น active material กระจุกกระจายอยู่ใน polysiloxane (16,17) membrane ที่ทำไ้มีความหนา 0.3-0.5 มิลลิเมตร จากนั้นนำเอามาทำเป็นแผ่นกลมแล้วนำเอามาติดที่ปลายของหลอด PVC หรือ acrylic ที่ภายในบรรจุด้วย internal filling solution และมี internal reference electrode จุ่มอยู่ (ดูรูปที่ 2.8) ก่อนที่จะใช้ electrode ชนิดนี้ในการหาปริมาณสารจะต้องนำไป

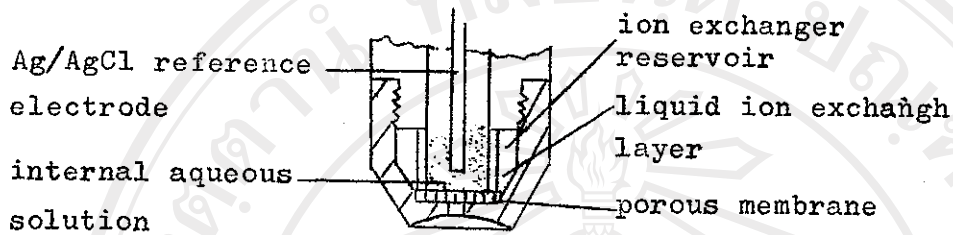
จุ่มในสารละลายที่มีไอออนที่จะวัดหลายชั่วโมงก่อนที่จะทำการวัด สำหรับคุณสมบัติและการนำไฟฟ้าของ membrane ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ inert material ต่อ active material (ปกติใช้ silicone rubber ต่อ active material 1:1) ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ และกลไกที่เกิดขึ้นเกี่ยวกับการนำไฟฟ้า อธิบายได้ในทำนองเดียวกับของ halide electrode ในข้อ 1 membrane electrode ประเภทนี้ได้ใช้ในการวิเคราะห์ Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} และ F^- เป็นต้น



รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะ heterogeneous membrane electrode

2.1.6.3 Liquid membrane electrode (3)

electrode ชนิดนี้มี sensing element หรือ ion exchanger ละลายอยู่ในชั้นของตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งอยู่ระหว่างสารละลายตัวอย่างและ internal filling solution ดังแสดงในรูปที่ 2.9

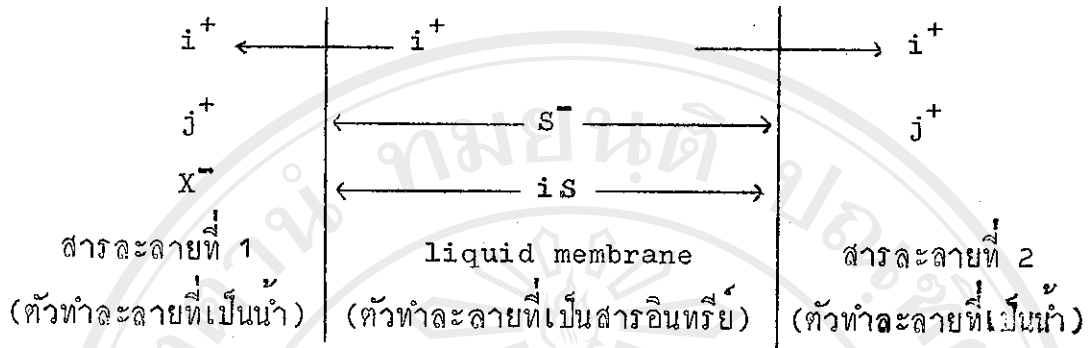


รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะของ liquid ion-exchange membrane selective electrode

ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ที่ใช้ในการละลาย ion-exchanger จะต้องมีคุณสมบัติที่ละลายน้ำได้น้อย มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีความดันไอต่ำ และมีความหนืดสูง สำหรับ active material หรือ ion-exchanger ต้องละลายน้ำได้น้อย และมี selectivity ต่อไอออนที่ต้องการวัดสูง และมีอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนได้เร็ว

กลไกของการเกิดความต่างศักย์ที่ membrane อธิบายได้ดังนี้ คือภายใน liquid membrane ซึ่งเป็นสารพวก hydrophobic นั้นจะมี liquid ion-exchanger รวมอยู่กับ chelate site หรือ ion site ของมัน ที่มีประจุตรงข้ามกัน (isx) ซึ่ง ion-exchanger นี้จะอยู่ใน membrane ได้ก็ต่อเมื่อมันรวมกับ ion site ที่มีประจุตรงข้ามเกิดเป็นโมเลกุลที่เป็นกลางไม่แตกตัว ที่สามารถเคลื่อนที่ในชั้นของตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ ได้อย่างอิสระ เมื่อจุ่ม electrode นี้ลงในสารละลายที่ต้องการหาปริมาณจะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นมาระหว่างผิวของ liquid membrane ที่สัมผัสอยู่กับสารละลาย 1 และ 2 ดัง

แสดงในแผนภาพต่อไปนี้



เมื่อ S^- เป็น ion site ที่มีประจุเป็นลบเคลื่อนที่อยู่ใน membrane ไม่สามารถเคลื่อนที่ออกมาในสารละลาย 1 และ 2 ได้

iS เป็น liquid ion-exchanger

i^+ เป็นไอออนที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้

j^+ เป็น interfering ion ที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้

X^- เป็นไอออนที่มีประจุลบ เคลื่อนที่เข้าไปใน membrane ไม่ได้

ค่า selectivity ของ membrane ชนิดนี้ขึ้นอยู่กับ selectivity ของขบวนการแลกเปลี่ยนไอออน หรือขึ้นอยู่กับการรวมตัวของ ion-exchanger กับไอออนที่ต้องการหาปริมาณเป็นส่วนใหญ่

สารที่ใช้ในการทำ liquid membrane ชนิดนี้มีหลายแบบ

ก. diester ของ phosphoric acid

ข. พวก $R-S-CH_2COO^-$ (organic acetate) ที่มี S^- เป็น ionic site อยู่ด้วยซึ่งจะ selective ต่อไอออนหนัก เช่น Cu^{2+} , Pb^{2+} เป็นต้น

ค. พวก positive chelate complex ซึ่งจะใช้เป็น anion selective electrode โดยใช้พวกสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นประจุบวกของโลหะทรานซิชัน

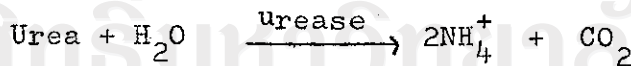
2.1.6.4 Membrane-covered electrodes (2)

electrode ชนิดนี้ อาศัยหลักการในการสร้างโดยมีการปกคลุมชั้นของ sensing element ด้วยชั้นที่เรียกว่า auxillary layer เพื่อป้องกัน interfering ion ที่จะมาถึงผิวของ sensing element หรือทำปฏิกิริยากับไอออนที่จะวิเคราะห์แล้วเกิดเป็น ionic species อื่นซึ่งจะตรวจสอบได้โดย electrode แบบนี้ซึ่งเรียกว่า membrane-covered electrode หรือ diffusion electrode อาจแบ่ง electrode ชนิดนี้ออกเป็น 2 พวก คือ

ก. Permeable membrane ตัวอย่างเช่น enzyme electrode

โดยที่ sensing element ถูกปกคลุมด้วยชั้นที่เรียกว่า immobilised polymeric gel ใช้ในการหา substrate ซึ่งแพร่ผ่านชั้นของ gel และทำปฏิกิริยากับ enzyme ซึ่งอยู่ในชั้นนี้ได้โดยที่ substrate $\xrightarrow{\text{enzyme}}$ I (product) product I ที่เกิดขึ้นจะตรวจสอบได้โดย ISE

Guilbaute และผู้ร่วมงาน (2) ได้สร้าง electrode ชนิดนี้เพื่อใช้ในการหาความเข้มข้นของ urea โดยปกคลุม cationic glass electrode ซึ่งจะ sensitive ต่อ NH_4^+ ด้วย immobilised enzyme urease เมื่อมี NH_4^+ เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยา hydrolysis อาจใช้ electrode แบบนี้หาปริมาณ urea ได้ดังสมการ



ข. Semipermeable membrane

โดยที่ sensing element ถูกปกคลุมด้วย membrane บางๆ เช่น rubber, polyethylene หรือสารพวกพลาสติกอื่นๆ สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ เช่น

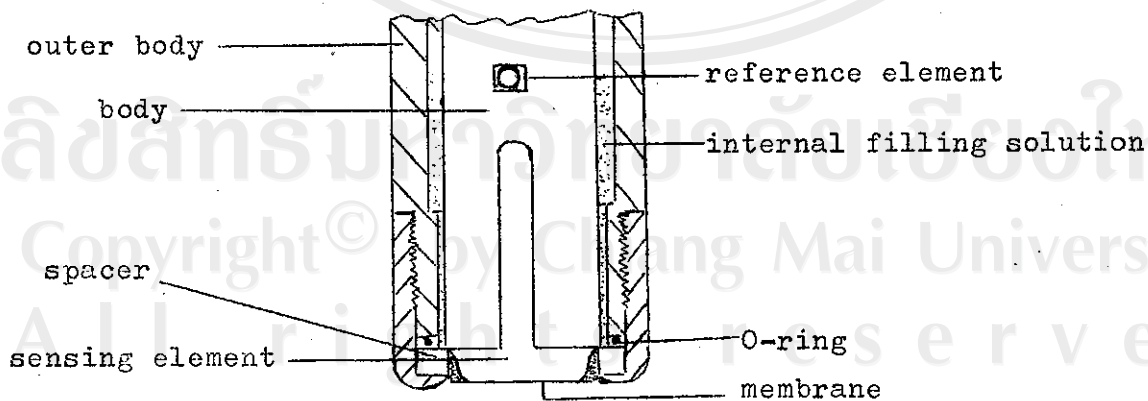
พวกคอลลอยด์ อีออน ทำละลาย ไม่สามารถซึมผ่าน membrane นี้ได้ในขณะที่ก๊าซ และสารที่ระเหยได้สามารถแพร่ผ่านได้ในระหว่าง sensing element และ membrane นี้นั้นบางๆ ของ electrolyte ซึ่งก๊าซสามารถละลายได้ และจะตรวจสอบได้

สารที่ใช้ทำ membrane จะต้องเลือกโดยคำนึงถึงคุณสมบัติของการซึมผ่านเข้าไปของก๊าซต่างๆ ที่ต้องการหาปริมาณ และคุณสมบัติในด้านความคงทนควย

response time ขึ้นอยู่กับความต้านทานของสารที่ใช้ทำเป็น semi-permeable membrane และชั้นของ electrolyte และชั้นกับอัตราการดูดและปล่อยของก๊าซด้วย ตัวอย่าง Ammonia electrode ซึ่งสร้างโดย Orion Research Inc., U.S.A. ดังแสดงในรูปที่ 2.10 sensing electrode ที่ใช้คือ pH electrode โดยปกคลุมด้วย gas permeable membrane อัมโมเนียในสารละลายตัวอย่าง แพร่ผ่าน membrane เข้าไปในชั้นของ electrolyte ซึ่งอัมโมเนียละลายในชั้นของ electrolyte ดังสมการ



OH⁻ ที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจสอบได้โดย sensor



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะ membrane-covered sensor สำหรับหาปริมาณ NH₃