

ตอนที่ 3

บทที่ 1

ทฤษฎีและหลักการ

1.1 บทนำ (Introduction)

การเริ่มการสอนวิทยาศาสตร์ในปัจจุบันเป็นการสนใจในเรื่องของกระบวนการพัฒนาแบบพัฒนาความคิดและการเขียนตำราสำหรับศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมกันอย่างมาก ทั้งนี้ทั้งนั้นก็มุ่งหวังที่จะให้การเรียนการสอนนั้นบรรลุผลตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ เพื่อให้ได้ประชากรที่มีคุณภาพที่จะช่วยในการพัฒนาประเทศให้ก้าวหน้าต่อไป การตื่นตัวในเรื่องการสอนบางครั้งจะเป็นการเพิ่มภาระแก่ครูผู้สอนทั้งในทางค่าแรงและทางค่าความคิดเป็นอย่างมากจนอาจปฏิบัติได้ไม่ครบถ้วน ทั้งนี้จึงได้มีแนวคิดที่จัดทำกรการวิจัยนี้ในลักษณะของคู่มือครูซึ่งจะเป็นแนวทางคร่าว ๆ แก่ครูผู้สอน และห้ามทบทวนประกอบเพื่อให้นักเรียนจะได้ศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมควบคู่ไปกับการสอนของครู

ความเป็นมาของอิเล็กโตรดเมมเบรนแข็ง (PVC matrix membrane electrode)

หลังจากที่ได้มีผู้สร้างอิเล็กโตรดชนิด (Liquid membrane electrode) แล้ว ได้มีการคิดแปลงเมมเบรนแข็งที่จะใช้กับ liquid membrane electrode นี้มากมาย แต่ยังมีข้อบกพร่องที่สำคัญคือสารที่เป็นตัวทำให้มีการแลกเปลี่ยนไอออน (Liquid ion-exchanger) สามารถซึมผ่านเมมเบรนแข็งออกมาได้เป็นผลให้ประสิทธิภาพของอิเล็กโตรดลดลง ต่อมา Shatkoy และผู้ร่วมงาน (1) ได้คิดค้นเมมเบรนแข็งในลักษณะของพลาสติกโคโยที่สารที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Liquid ion exchanger) ผสมอยู่ในเนื้อของเมมเบรนพลาสติกนั้น กล่าวคือเขาได้ใช้ thenoyltrifluoroacetone ใน tributyl phosphate เป็นสารที่แลกเปลี่ยนไอออนผสมในเมมเบรนแข็งของ Polyvinyl chloride เพื่อ

ใช้เป็นแผนเชื่อมสำหรับแลกเปลี่ยนเฉพาะกับเซลล์เชมมิชอน จากนั้นได้มีการศึกษาค้นคว้าแผนเชื่อมสำหรับแลกเปลี่ยนชนิดอื่น ๆ ในลักษณะเดียวกันเช่น Moody และบูรุมงาน (2, 3, 4) ได้เสนอการไหลสารที่แลกเปลี่ยนชนิดอื่นที่จะทำแผนเชื่อมสำหรับเซลล์เชมมิชอนในลักษณะเดียวกัน นอกจากนี้ Moody และบูรุมงาน (3, 4) ได้เสนอการสร้างแผนเชื่อมสำหรับในเตรต จากผลงานที่ Moody และบูรุมงานได้ศึกษาค้นคว้านี้ ผู้เขียนได้นำมาคิดแปลงเพื่อสามารถที่จะประสิทธิ์ไถ่จ่ายและประหยัด ซึ่งคุณสมบัติต่าง ๆ ของอิเล็กโทรดที่ดัดแปลงขึ้นใหม่นี้ได้แสดง เปรียบเทียบในตารางที่ 3.20

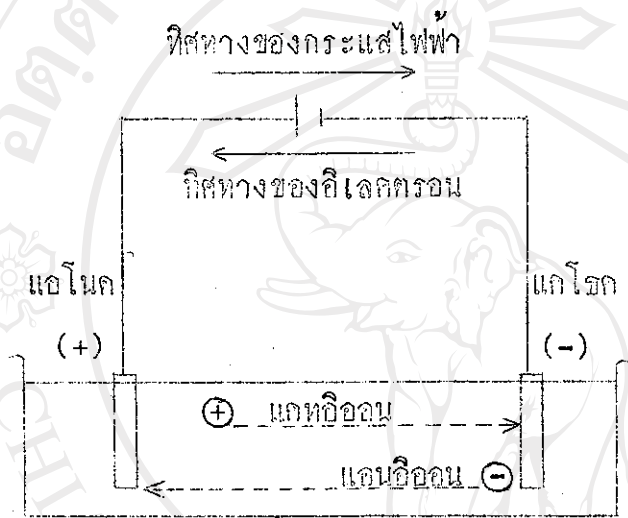
1.2 ทฤษฎีและหลักการ

1.2.1 หลักการเบื้องต้นของอิเล็กโทรดโลหะและอิเล็กโทรดแบบแผนเชื่อม (The basic principles of metallic and membrane electrode)

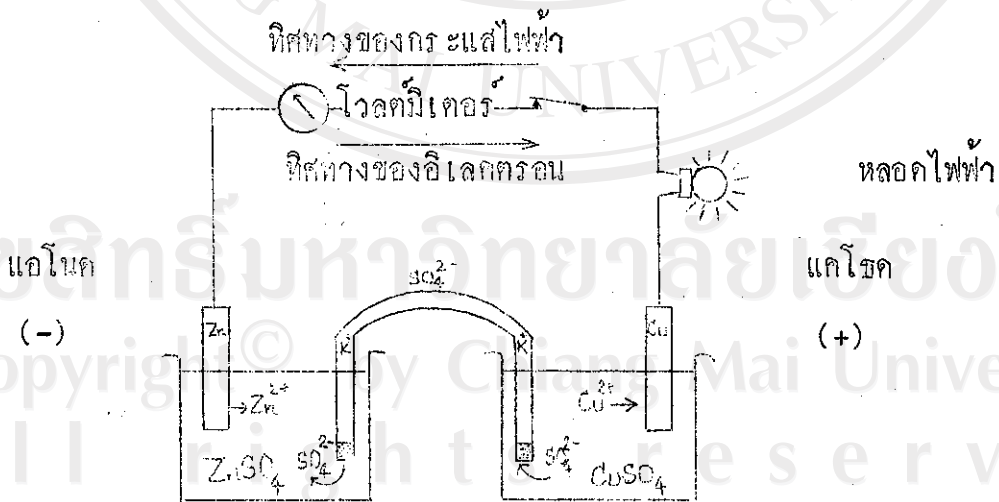
อิเล็กโทรดโลหะเป็นเส้นลวดหรือแผ่นโลหะที่จุ่มในสารละลายที่นำไฟฟ้าได้ เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ซึ่งอาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นเองแล้วให้กระแสไฟฟ้าออกมาเรียกว่า "โวลตาอิกหรือกัลวานิก" (Voltaic or Galvanic cell) ดังภาพที่ 1.1 ซึ่งจัดเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีหรืออาจจะคงขั้วกระแสไฟฟ้าเข้าสู่อิเล็กโทรดก่อนแล้วจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเรียกว่า "อิเล็กโทรลิติกเซลล์" (Electrolytic cell) ดังภาพที่ 1.1 ยกเว้นปรอทที่ใช้ในสภาพที่เป็นของเหลว การกำหนดชื่อทั้งสองของอิเล็กโทรดนั้น กำหนดจากการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ อิเล็กโทรดใดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) จัดเป็นแคโทด (cathode) และอิเล็กโทรดใดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) จัดเป็นแอโนด (anode) ในกรณีที่จะแยกออกเป็นขั้วบวก (+) หรือขั้วลบ (-) นั้น ใช้การพิจารณาถึงนี่คือ ในกรณีของอิเล็กโทรลิติกเซลล์ อิเล็กโทรดใดที่ต่อเข้ากับขั้วลบของเซลล์ไฟฟ้าจัดเป็นขั้วลบ "แคโทด" (cathode) ส่วน

อิเล็กโทรดที่ต่อเข้ากับขั้วบวกของเซลล์ไฟฟ้าจัดเป็นขั้วบวก "แอโนด" (anode) สำหรับเซลล์ไฟฟ้าเคมีโวลตาอิก หรือกัลวานิกเซลล์นั้น กำหนดเครื่องหมายของขั้วตรงกันข้าม

ภาพที่ 1.1



อิเล็กโทรไลติกเซลล์ (Electrolytic cell)



เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Galvanic cell)

อิเล็กโทรดแบบแผ่นเยื่อ ส่วนใหญ่เป็นอิเล็กโทรดที่ศึกษาเฉพาะ
ไอออน (Ion selective electrode) มีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 3 ส่วนคือ.-

1. แผ่นเยื่อที่เลือกตอบสนองเฉพาะไอออน (Ion selective membrane) เป็นส่วนที่มีสารซึ่งทำให้เกิดการเลือกตอบสนองเฉพาะไอออน (sensing element) แผ่นเยื่อจะติดอยู่ตรงส่วนปลายของตัวอิเล็กโทรด องค์ประกอบของสารที่ใช้ทำแผ่นเยื่อขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนที่จะศึกษาเช่น กรณีที่ใช้วัด pH จะใช้ glass membrane ที่มีแก้วซิลิเกตเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ผสมกับแคลเซียมออกไซด์ และโซเดียมออกไซด์ (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 12 : 1 : 4$) แต่กรณีที่จะศึกษาแคทไอออนหรือแอนไอออนตัวอื่นอาจใช้สารผสมในลักษณะแบบ Solid State membrane หรือ liquid membrane โดยองค์ประกอบเหล่านี้ต้องนำไฟฟ้าได้คือ

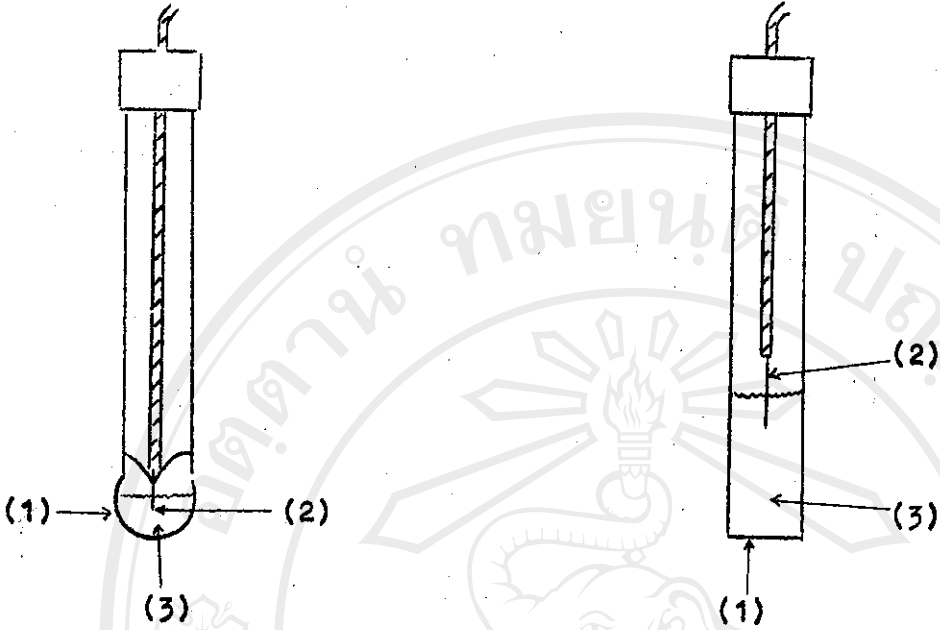
2. อิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน (Internal reference electrode)
ปกติใช้ silver/silver chloride electrode

3. สารละลายที่เติมภายใน (Internal filling solution)
เป็นสารละลายที่มีไอออนที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (reversible reaction) กับอิเล็กโทรดอ้างอิงที่อยู่ภายในตัวอิเล็กโทรดรวมทั้งไอออนที่สามารถทำให้เกิดผลต่อการทำงานของแผ่นเยื่อ

เมื่อเอาทั้งสามส่วนนี้ประกอบเข้าด้วยกันจะได้เป็นอิเล็กโทรดที่ใช้ศึกษาเฉพาะไอออน (Ion selective electrode) ดังภาพที่ 4.2

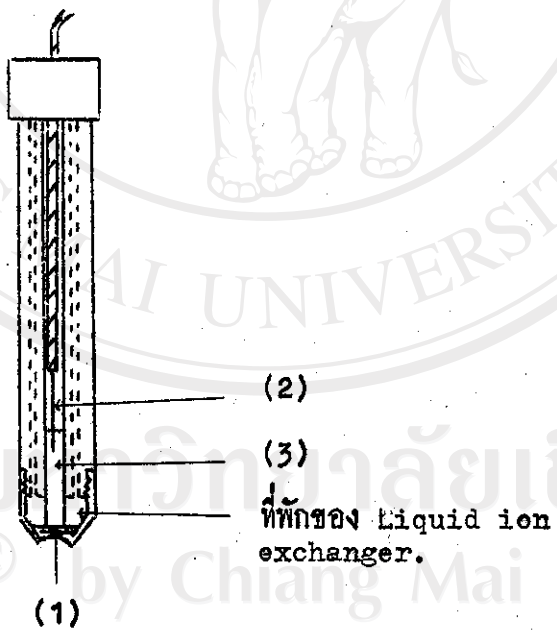
ศักย์ไฟฟ้าของ อิเล็กโทรดชนิดนี้เกิดจากผลรวมทางพีชคณิตของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดระหว่างอิเล็กโทรดอ้างอิงและสารละลายที่บรรจุภายในกับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดตรงผิวทั้งสองด้านของแผ่นเยื่อ เนื่องจากสารละลายที่บรรจุภายในมีความเข้มข้น

ภาพที่ 1.2



glass membrane electrode

Solid state membrane electrode



(2)

(3)

ที่ปกของ Liquid ion exchanger.

(1)

Liquid membrane electrode

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ของอิเล็กโทรดที่เป็นผลศักย์ไฟฟ้าที่อิเล็กโทรดอ้างอิงภายในกับศักย์ไฟฟ้าที่ผิวภายในของ
แผ่นเยื่อมีค่าคงที่ ดังนั้นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากอิเล็กโทรดเฉพาะอิเล็กโทรน (ISE)
จะแปรตามแอกทิวิตี้ (activity) ของอิเล็กโทรนที่จะศึกษาในสารละลายที่แสดงด้วยสมการ
ได้ดังนี้.-

$$\Delta E_{ISE} = (2t_{-}-1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_j \dots\dots\dots 1.2.1$$

$$\Delta E_{ISE} = (2t_{-}-1) \frac{RT}{nF} \ln a_2 - (2t_{-}-1) \frac{RT}{nF} \ln a_1 + E_j \dots\dots\dots 1.2.2$$

ΔE_{ISE} คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากอิเล็กโทรดเฉพาะอิเล็กโทรน

t_{-} คือ ความสามารถของแอนไอออนในสารละลายที่จะแลกเปลี่ยนบน
แผ่นเยื่อ (เมื่อแผ่นเยื่อมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะอิเล็กโทรน

$t_{-} = 0$ แต่ถ้าวางแผ่นเยื่อมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะแอนไอออน

$t_{-} = 1$)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) = 8.314 joule/degree
mole⁻¹

T คือ อุณหภูมิในหน่วยของสาล์มบอร์ °K ที่ 25° = 298 °K

n คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่เกิดในปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน
ของ 1 อิออน

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday's constant) = 96493
coulombs.

a_1 คือ แอกทิวิตี้ของอิออนในสารละลายที่วัด (ในกรณีนี้ $\approx c_1$)

a_2 คือ แอกทิวิตี้ของอิออนในสารละลายที่บรรจุภายในอิเล็กโทรด (ในกรณีนี้ $\approx c_2$)

E_j คือ Liquid junction potential

เนื่องจากแอกทิวิตี้ของอิออนในสารละลายภายใน (a_2) คงที่ และค่า E_j คงที่เพราะฉะนั้นจะได้

$$E_{ISE} = \text{constant} - (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

เมื่อแผ่นเปลือกคอมสทงเฉพาะแอนไอออน $t_- = 0$ ดังนั้น

$$E_{ISE} = \text{constant} + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

เมื่อแผ่นเปลือกคอมสทงเฉพาะแอนไอออน $t_- = 1$ ดังนั้น 1.2.3

$$E_{ISE} = \text{constant} - \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

1.2.2 ทฤษฎีความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดโลหะและอิเล็กโทรดแบบแผ่นเชื้อ ความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดโลหะ (6)

เมื่อจุ่มแท่งโลหะที่เป็นตัวนำไฟฟ้า 2 ชนิด ลงในสารละลายที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) หรือตัวรีดิวซ์ (reducing agent) จะเกิดการเปลี่ยนแปลงประจุของอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) หรือรีดักชัน (reduction) ตรงเมทอลลิกอิเล็กโทรดนั้น แต่ปกตินิยมคิดในทางรีดักชัน ดังนั้น



เนื่องจากโลหะแต่ละชนิดที่จุ่มในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนของมันนั้นมีความสามารถในการเกิดออกซิเดชันหรือรีดักชันได้ไม่เท่ากัน ทำให้มีศักย์ไฟฟ้าต่างกัน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นของอิเล็กโทรดโลหะแต่ละชนิดสามารถวัดหาได้โดยเปรียบเทียบกับไฮโดรเจนอิเล็กโทรดมาตรฐาน (Standard Hydrogen Electrode) ค่าที่วัดได้จะเป็นค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของแมทลลิกอิเล็กโทรดนั้น

สิ่งที่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแล้ว สิ่งที่มีอิทธิพลโดยตรงคือความเข้มข้นของไอออนของโลหะนั้น ดังแสดงได้โดยสมการ Nernst ดังนี้.-

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log [M] + 2.303 \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

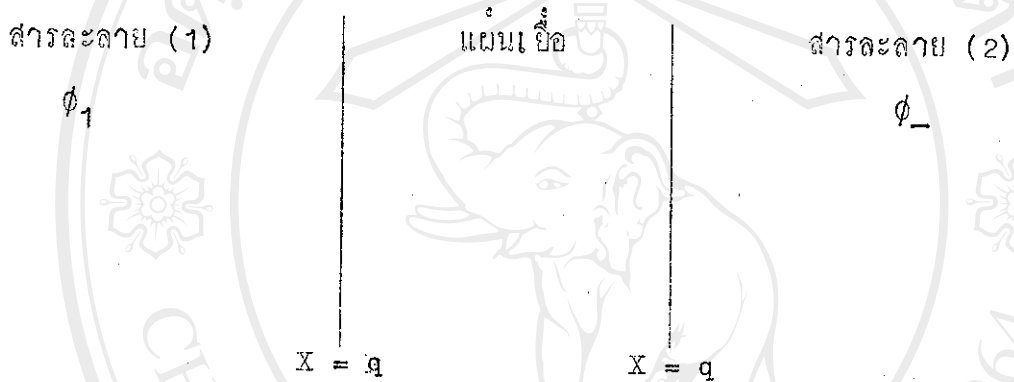
$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

เมื่อ $E_{M/M^{n+}}$ คือ ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะ M

$E_{M/M^{n+}}^{\circ}$ คือ ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะ M

ความต่างศักย์ของแผ่นเยื่อ (1) แผ่นเยื่อในกรณีนี้คือ แผ่นบาง ๆ ที่กันอยู่ระหว่างสารละลายทั้งสองด้าน ถ้าหากเป็นแผ่นเยื่อที่ยอมให้สิ่งต่าง ๆ ในสารละลายซึมผ่านไปมาได้ง่ายเรียกว่า "Permeable membrane" แต่ถ้าหากเป็นแผ่นเยื่อที่ยอมให้มี

ซีม่านไคเฉพาะตัวเรียกว่า "Semipermeable membrane" เนื่องจากความสามารถในการที่จะซีม่านของไอออนในสารละลายทั้งสองคั่นคั่นแผ่นเยื่อเกิดได้ไม่เท่ากันจึงเป็นเหตุให้ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดตรงสองคั่นของแผ่นเยื่อแตกต่างกันด้วย ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าทั้งสองคั่นนี้เรียกว่า "ศักย์ของแผ่นเยื่อ" (membrane potential), ϕ_M ของแสดงด้วยแผนภาพดังนี้



X คือ ระยะที่คั่นกัน (Co-ordinate distance) ระหว่างแผ่นเยื่อกับสารละลาย ϕ_1 , ϕ_2 คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากสารละลาย 1, 2 ตามลำดับ

$$\therefore \phi_M = \phi_2 - \phi_1$$

โดยปกติแล้ว ในกรณีของแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์จะทอ้งมีสารละลายที่มีความเข้มข้นที่อยู่ภายในอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นความต่างศักย์ไฟฟ้าของแผ่นเยื่อจะแปรตามศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากสารละลายที่อยู่ภายนอกแผ่นเยื่อ หรือกล่าวว่าจะแปรตามความเข้มข้นของไอออนที่มีในสารละลายที่อยู่นอกแผ่นเยื่อนั้น ดังแสดงในสมการที่ 1.2.1, 1.2.2, 1.2.3 (หน้า 66-67)

2.1.3 Selectivity constant (k_{ij}) (1.2.3)

โพลีอิเล็กโทรดที่ศึกษาเฉพาะไอออน (ISE) ไม่ได้ตอบสนองเฉพาะไอออนใดไอออนหนึ่งอย่างเดียว แต่อาจจะตอบสนองต่อไอออนตัวอื่นที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกันด้วย ไอออนประเภทนี้เรียกว่า interfering ions.

Selectivity constant เป็นค่าที่บอกถึงผลของการรบกวนของแก๊สไอออนหรือแอนไอออนที่มีต่อการตอบสนองของอิเล็กโทรดอาจจะเรียกว่า "Selectivity coefficient" หรือ "Selectivity ratio" ซึ่งเขียนในรูป k_{ij} โดย i แทนถึงไอออนที่กำลังศึกษา และ j แทนถึง interfering ions ผลของการ interfere ต่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากอิเล็กโทรดแสดงความสัมพันธ์ได้โดยสมการของ Nernst ดังนี้.-

กรณีทีอิเล็กโทรดศึกษาเฉพาะแก๊สไอออน

$$E_{ISE} = \text{constant} + 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \log a_i^{Z_i} + k_{ij}(a_j^{Z_j})^{Z_i/Z_j} \dots 1.2.4$$

กรณีทีอิเล็กโทรดศึกษาเฉพาะแอนไอออน

$$E_{ISE} = \text{constant} - 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \log a_i^{Z_i} + k_{ij}(a_j^{Z_j})^{Z_i/Z_j} \dots 1.2.5$$

เมื่อ k_{ij} คือ Selectivity ratio ของไอออน i ต่อไอออน j

Z_i, Z_j คือ ประจุของไอออน i และ j ตามลำดับ

วิธีการหาค่า k_{ij}

ค่า k_{ij} จะเป็นตัวบอกถึงความสามารถในการ interfere อันเกิดจาก interfering ion ต่ออิเล็กโทรดกล่าวคือ ถ้าหาก k_{ij} = 1 แสดงว่าอิเล็กโทรด

มีความสามารถในการเลือกของไอออน $i =$ ไอออน j ถ้าหาก $k_{ij} > 1$ แสดงว่าอิเล็กโทรดมีความสามารถในการเลือกของไอออน $j >$ ไอออน i ดังนั้นอิเล็กโทรดที่ดีควรมีค่า k_{ij} ค่ามาก ๆ วิธีการหาค่า k_{ij} ที่นิยมมีดังนี้.-

1. การที่ไอออน i และไอออน j แยกจากกัน (Selectivities in separate solutions of ion of interest and interfering ions)

วิธีนี้ Eisenman, Rudin และ Gasby(1) เสนอว่าเป็น selectivity ที่เกิดจากผลต่างของความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนในสารละลายของไอออน i และไอออน j ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน และมีประจุเท่ากัน แยกพิจารณาได้ 2 กรณีคือ

- เมื่อในสารละลายมีเฉพาะไอออน i ($a_j = 0$) จากสมการ 1.2.4

จะได้

$$E_1 = \text{constant} + 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \log a_i \dots\dots\dots 1.2.6$$

- เมื่อในสารละลายมีเฉพาะไอออน j ($a_i = 0$) จากสมการ 1.2.4

จะได้

$$E_2 = \text{constant} + 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \log k_{ij} \left(\frac{a_j^{Z_i}}{a_i^{Z_j}} \right)^{Z_i/Z_j} \dots\dots\dots 1.2.7$$

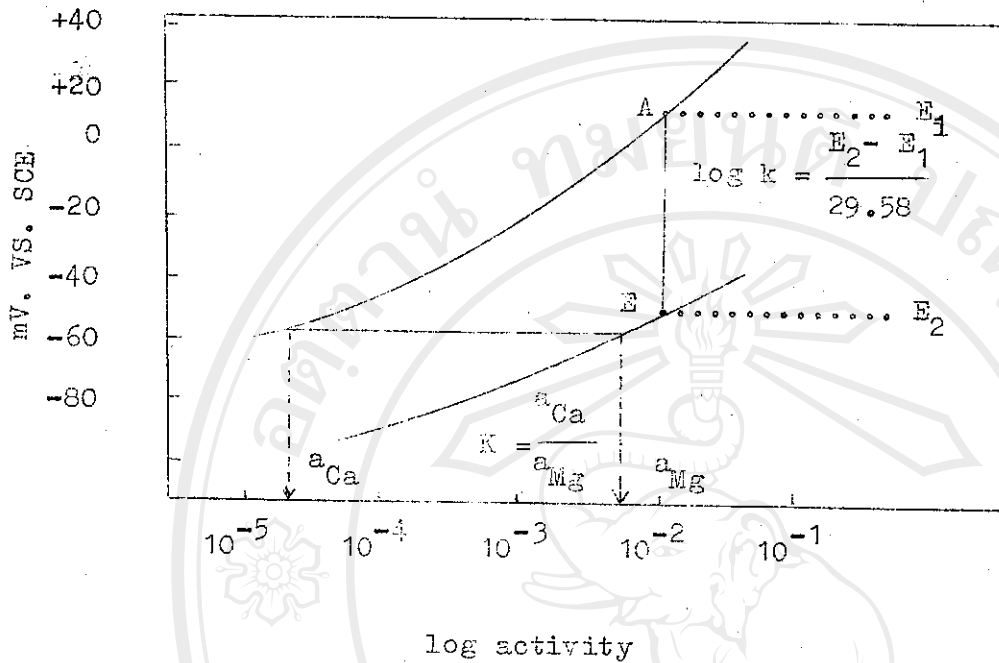
จากสมการ 1.2.6 และ 1.2.7 ถ้าหาก Z_i และ $Z_j = 1$ (monovalent) จะได้

$$\log k_{ij} = \frac{E_2 - E_1}{2.303 \frac{RT}{F}} \dots\dots\dots 1.2.8$$

จากสมการ 1.2.6 และ 1.2.7 ถ้าหาก Z_i และ $Z_j = 2$ (divalent) จะได้

$$\log k_{ij} = \frac{E_2 - E_1}{2.303 \frac{RT}{2F}} \dots\dots\dots 1.2.9$$

ดังแสดงในภาพที่ 1.3



ภาพที่ 1.3 Potential response of the PVC electrode to (A) calcium and (B) magnesium-ion activities in separate pure solutions (2)

๗. กรณีที่ไอออน i และไอออน j แยกจากกัน (Selectivities

in separate solutions of ion of interest and interfering ion)

เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ Rechitz และคณะ (1) ได้ชี้แจงว่า Selectivity constant

เป็นอัตราส่วนระหว่าง activity ของไอออน i ต่อไอออน j โดยคิดในแง่ที่ความต่าง

ศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนในสารละลายทั้งสองนั้นเท่ากัน ดังนั้นจากสมการ 2.1.6

และ 2.1.7 เมื่อ $E_1 = E_2$ จะได้

All rights reserved

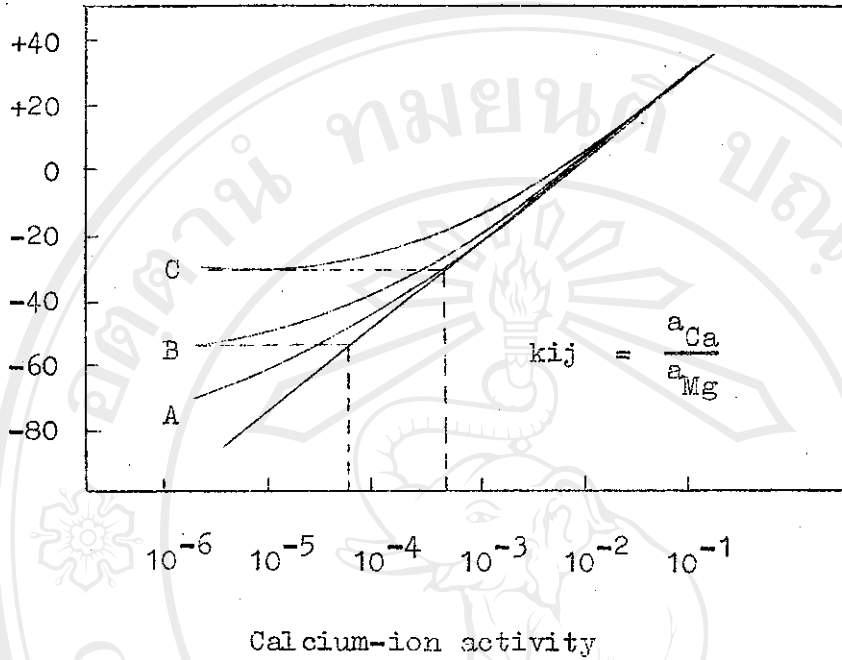
$$k_{ij} = \frac{a_i^{z_i}}{(a_j^{z_j})^{z_i/z_j}} \dots\dots\dots 1.2.10$$

การหาค่า selectivity constant ทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 แสดงดังภาพ 1.3

2. ในกรณีที่มีไอออน i และไอออน j อยู่รวมในสารละลายเดียวกัน

(Selectivities in mixed ion of interest and interfering ion solution) (2) วิธีนี้สามารถหา selectivity ได้โดยการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่มีค่า activity ของ interfering ion คงที่ แต่เปลี่ยนแปลง activity ของไอออนที่จะศึกษา จากนั้นหาค่า Selectivity constant ได้ทำนองเดียวกับวิธีที่ 2 ดังแสดงในภาพที่ 1.4

$$k_{ij} = \frac{a_i^{z_i}}{(a_j^{z_j})^{z_i/z_j}}$$



ภาพที่ 1.4 The effect of constant magnesium-ion concentration on the response of the P.V.C. electrode to varying calcium-ion activities : A, Ca^{2+} only ; B, 5.0×10^{-4} M. Mg^{2+} ; and C, 5.0×10^{-3} M. Mg^{2+}

1.2.4 คุณสมบัติของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน (Properties of ion Selective electrode) (7)

ในการใช้งานของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน (ISE) เราต้องคำนึงถึงคุณสมบัติในการใช้ดังนี้.-

1.2.4.1 ความถูกต้องของการวัดค่าความต่างศักย์ (Accuracy of measurement)

เนื่องจากความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จากอิเล็กโทรด จะแปรตาม log activity ของ ion โดยทางทฤษฎีสำหรับ monovalent ถ้าหาก activity ของไอออนเปลี่ยนไป 10 เท่า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงไป = 59.2 mv. และจะเปลี่ยนไป = 29.6 mv. สำหรับ divalent แต่ในทางปฏิบัติค่าที่ได้จะคลาดเคลื่อนไปซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้วัด, อิเล็กโทรดอ้างอิง, อุณหภูมิ, pH ของสารละลาย, ความผิดพลาดในความเข้มข้นของสารละลาย เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่คลาดเคลื่อนไป (ΔE) กับความเข้มข้นของสารละลายแสดงได้จากสมการของ Nernst ดังนี้.-

$$E = \text{constant} + \frac{RT}{Z_i F} \ln C_i \dots\dots\dots 1.2.11$$

differentiate สมการที่ 2.1.11 เทียบกับความเข้มข้น (C_i)

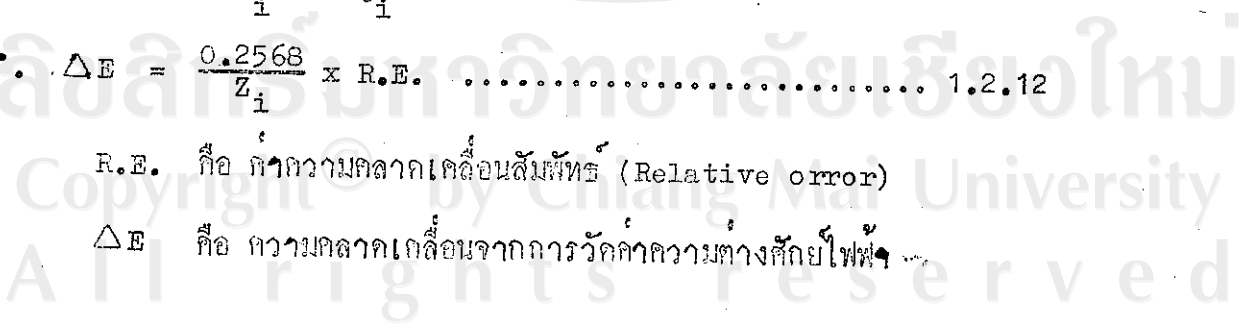
จะได้

$$\Delta E = \frac{0.2568}{Z_i} \times \frac{\Delta C_i}{C_i} \times 100 (\text{mv. ที่ } 25^\circ\text{C})$$

$$\therefore \Delta E = \frac{0.2568}{Z_i} \times \text{R.E.} \dots\dots\dots 1.2.12$$

R.E. คือ ค่าความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ (Relative error)

ΔE คือ ความคลาดเคลื่อนจากการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า



ความคลาดเคลื่อนนั้นนอกจากจะขึ้นอยู่กับเครื่องมือที่ใช้วัดแล้ว ยังขึ้นอยู่กับประจุของไอออน (z_i) ด้วย เปรียบเทียบได้จากตารางดังนี้ :-

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสัมพัทธ์ของความเข้มข้นอื่นเนื่องมาจากความผิดพลาดของค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของไอออนที่ประจุต่างกันที่ 25.0°C .

E (mV)	R.E. 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

จากตาราง จะเห็นว่าถ้าเครื่องมือไม่ดี วัด ΔE มาก จะทำให้ความคลาดเคลื่อนมากด้วย

1.2.4.2 ผลของอุณหภูมิ (Temperature effect) (7)

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน เป็นเรื่องที่ซับซ้อนมาก เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดอ้างอิง, liquid junction, อิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน, mobility ของไอออนในสารละลาย เป็นต้น หรือถ้าจะพิจารณาจากสมการของ Nernst จะพบว่าอุณหภูมิมีผลต่อ Slope ในกรณีที่เราเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่วัดได้ กับ \log ความเข้มข้นของไอออน

ดังนี้:-

$$E_{ISE} = \text{constant} + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log a_i$$

$$\text{Slope} = 2.303 \frac{RT}{z_i F}$$

เนื่องจาก R, z_i และ F เป็นค่าคงที่ ดังนั้น T หรืออุณหภูมิจะมีผลทำให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของ Slope ดังแสดงจากตาราง

ตารางที่ 1.2 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิต่อค่า Slope สำหรับอิเล็กโทรดประจุ + 1

อุณหภูมิ °C	Slope (mV/decade)
0	54.2
10	56.2
20	58.2
25	59.2
30	60.1
50	64.1
80	70.1

1.2.4.3 ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ (The lower limit of detection)

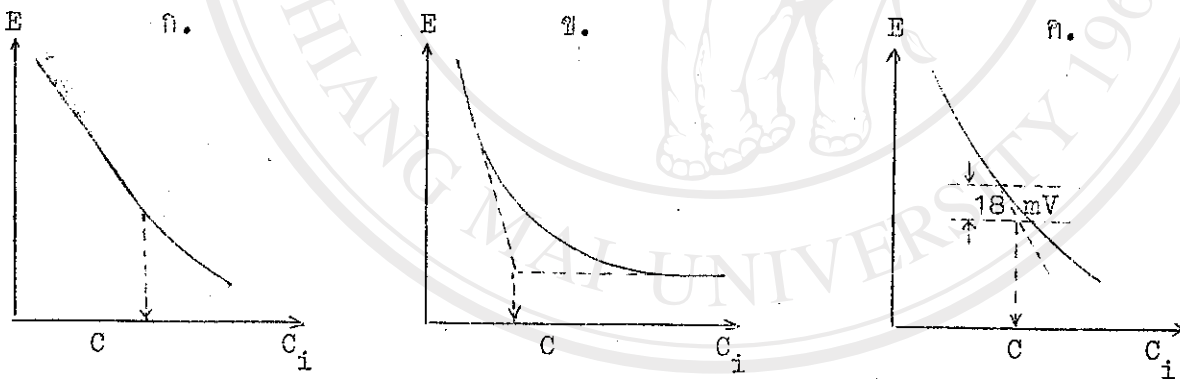
ความเข้มข้นต่ำสุดที่จะใช้อิเล็กโทรดเฉพาะอิเล็กโทรดทำการวิเคราะห์ได้

ขึ้นอยู่กับ การละลาย (solubility) ของ active material ที่ใช้ทำ membrane Pungor และผู้ร่วมงาน (8) ได้แสดงการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้จากค่าการละลายของ active material ที่ใช้ทำ membrane และต่อมา Covington ได้สร้างสูตรง่าย ๆ สำหรับใช้ในการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ดังนี้:-

$$C = (9.1 \times k_{sp})^{\frac{1}{2}}$$

C คือ ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้

Candian Liteanu และผู้ร่วมงานได้แบ่งการพิจารณาความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้เป็น 3 แบบ ดังภาพที่ 1.5



ภาพที่ 1.5 แสดงการหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้ง 3 แบบ
 แบบ ก. ถ้า C มีผลมาจากจุดที่ความต่างศักย์เริ่มเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรง
 แบบ ข. ถ้า C มีผลมาจากจุดตัดของเส้น Linear domain กับเส้น Background.
 แบบ ค. ถ้า C มีผลมาจากจุดที่ $E_{background} - E_{detn} = \frac{18}{Z_i} \text{ mV}$.

1.2.4.4 Response time (1, 4, 7) เป็นช่วงเวลาที่อิเล็กโตรดสามารถกลับเข้าสู่สภาวะที่คงที่หลังจากที่เริ่มจุ่มในสารละลาย response time อาจอธิบายได้ว่าเป็นช่วงเวลาที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโตรดต่างไปจากศักย์เฝ้าเมื่อเข้าสู่สภาวะที่คงที่ เท่ากับ 1 mV. Fleet และคณะ (1) ได้อธิบายว่า response time เป็นช่วงเวลาที่ศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโตรดเฉพาะชนิดนั้นที่ 95 % ของศักย์ไฟฟ้าในสภาวะที่คงที่ วิธีทำการหา response time ทำได้ 2 วิธี คือ:-

วิธีที่ 1 The immersion method เป็นการวัดค่าเวลาที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าจากอิเล็กโตรดเฉพาะชนิดหนึ่งค่าคงที่ $E_{(t)}$ หลังจากเริ่มจุ่มอิเล็กโตรดเฉพาะชนิดลงในสารละลายจนถึงสภาวะที่คงที่

วิธีที่ 2 The injection method เป็นการวัดค่าเวลาที่ทำให้ศักย์ไฟฟ้าจากอิเล็กโตรดเฉพาะชนิดหนึ่งค่าคงที่ $E_{(t)}$ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนในสารละลายที่ต้องการจะวัดอย่างรวดเร็ว โดยการฉีดสารละลายที่มีความเข้มข้นมาก ๆ ลงในสารละลายที่กำลังศึกษาอยู่

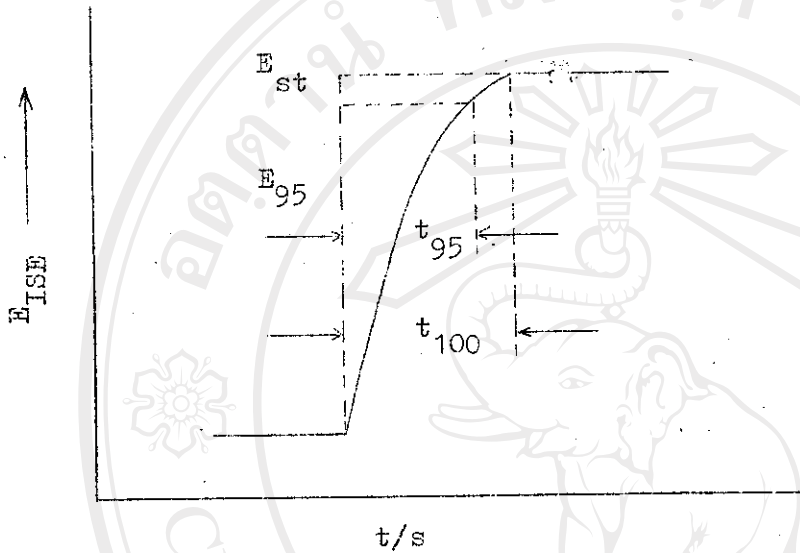
จากวิธีการหา response time ทั้งสองวิธีนี้ สามารถเขียนแทนด้วยสมการดังนี้:-

$$E_{(t)} = E_{st} + (E_i - E_{st}) \exp(-t/T) \dots\dots\dots 1.2.13$$

- E_i คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า เริ่มต้นของอิเล็กโตรดเฉพาะชนิด
- E_{st} คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ภายหลังจากเข้าสู่สภาวะสมดุล
- t คือ เวลาที่วัดได้
- T คือ relaxation time ของอิเล็กโตรดเฉพาะชนิด

ในวิธีที่ 2 นี้ จำเป็นต้องใช้ recorder เพื่อจะนำมาหา response time จะได้ผล

คิงภาพ



ภาพที่ 1.6 แสดงผลจาก potential time-profile โดยใช้ The injection method.

แรงแคตอร์ต่าง ๆ ที่มีผลต่อ response time (1, 4, 7, 8)

1. ชนิดของแผ่นเยื่อที่ใช้กับอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน โดยทั่วไปพบว่าแผ่นเยื่อชนิดที่เป็นของแข็ง (Solid state membrane) จะมี response time เร็วกว่า PVC matrix membrane และเร็วกว่าแบบ Liquid membrane กล่าวคืออิเล็กโทรดเฉพาะไอออนที่มีแผ่นเยื่อเป็นของแข็ง (Solid state membrane) ปกติจะมี response time 0.01 - 0.1 วินาที เช่น กรณีอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนที่ทำจากซิลเวอร์ซัลไฟด์ มี response time ค่อนข้างน้อยในราว 0.001 วินาที ส่วนในกรณี Liquid membrane จะมี response time ที่ช้ากว่า

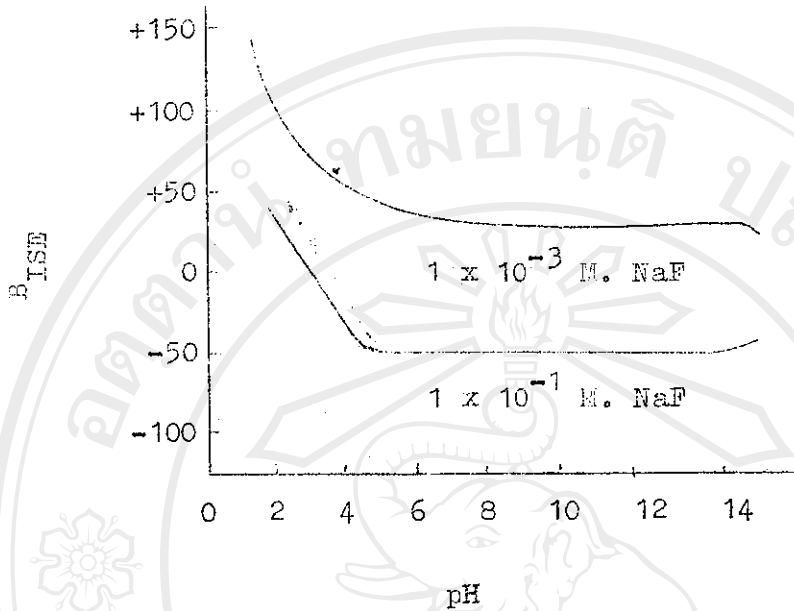
2. แอกติวิตีของไอออนในสารละลาย สารละลายที่มีแอกติวิตีของ

อิออนมาก หรือมีความเข้มข้นมาก จะมี response time ที่เร็วกว่าเมื่อมีแอกทิวิตี้ของ อิออนต่ำ หรือมีความเจือจางมาก

3. Interfering ion โดยทั่วไปแล้ว ถ้าสารละลายมีอิออน ที่เกิด interfere กับอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนนั้นด้วย จะเป็นผลให้ response time ช้าลง และ response time จะยิ่งช้าลงมาก เมื่อ interfering ion นั้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

1.2.4.5 ผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดเฉพาะ
อิออน (1, 2, 7, 8)

เนื่องจากอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนทุกชนิดจะเป็นอิเล็กโทรดที่ใช้งาน ได้ก็ในช่วง pH หนึ่ง ๆ เท่านั้น กล่าวคือ ในช่วง pH ที่เหมาะสมนี้ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ที่วัดได้จากอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนจะมีค่าที่ค่อนข้างคงที่ แต่ช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับ อิเล็กโทรดเฉพาะอิออนใด ๆ จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอิออนที่มีในสารละลายนั้นด้วย ดังนั้นก่อนจะใช้อิเล็กโทรดเฉพาะอิออน เราจำเป็นต้องศึกษาช่วง pH ที่เหมาะสมเสีย ก่อน ถึงภาพที่ 1.7



ภาพที่ 1.7 The effect of pH on the potential of the Orion Research Lanthanum fluoride-electrode in NaF solution of various concentration. The potential change with pH in the acidic region is cause by the formation of HF_2^- (1)

1.2.4.6 ผลของ ionic strength (μ) ต่อความถ่วงสัมพัทธ์ของอิเล็กโตรไลต์ไอออน (3, 9, 10)

เนื่องจากแอกทิวิตีของไอออนสัมพันธ์กับความเข้มข้น ดังนี้:-

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i$$

a_i คือ แอกทิวิตีของไอออน i

c_i คือ ความเข้มข้นของไอออน i

γ_i คือ แอคติวิตีโคเอฟิเชียนต์ (activity coefficient) ของ
ไอออน i ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ Debye Huckel
ดังนี้:-

$$\log \gamma_i = \frac{-0.5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots 1.2.14$$

z_i คือ ค่าประจุของไอออน i

μ คือ ionic strength ของสารละลาย ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \dots\dots\dots 1.2.15$$

c_i คือ ความเข้มข้นของแต่ละไอออนในสารละลาย

z_i คือ ค่าประจุของแต่ละไอออนในสารละลาย

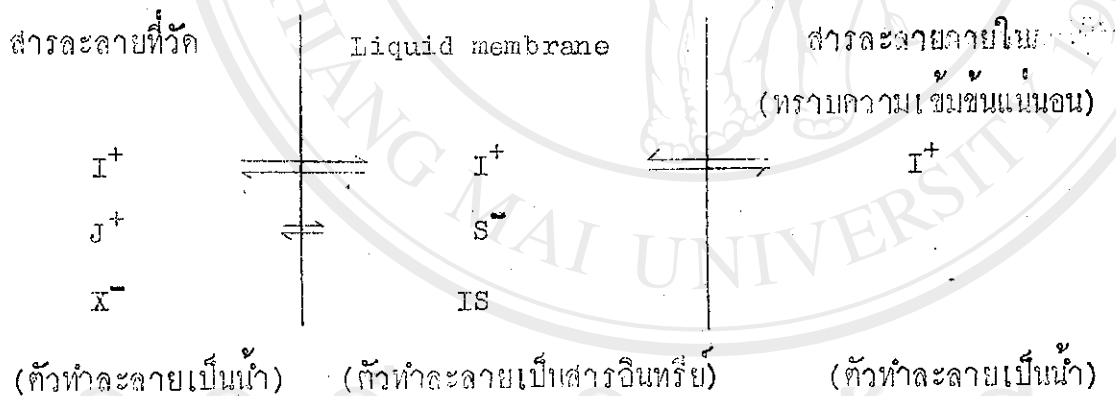
จากสมการที่ 2.1.11 จะเห็นว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของอิเล็ก-
โทรดเฉพาะไอออนที่วัดได้จะแปรตามแอคติวิตีของไอออนในสารละลาย ซึ่งจะสัมพันธ์กับค่า
ionic strength ของสารละลายนั้นด้วย ดังนั้นในการวิเคราะห์ทางเคมีโดยใช้อิเล็ก-
โทรดเฉพาะไอออน ในกรณีสารละลายที่ไม่ทราบค่า μ หรือมีค่า μ ไม่ใกล้เคียงกันก็แก้
ไขได้โดยการเติม inert electrolyte ที่ไม่ interfere ต่ออิเล็กโทรด-
เฉพาะไอออนนั้น เพื่อควบคุมให้มีค่า μ คงที่

1.2.5 ชนิดของ Liquid membrane electrode (1, 2, 3, 4, 9)

Liquid membrane มีองค์ประกอบที่สำคัญอยู่ 2 ส่วน ส่วนแรก
เป็นตัวทำละลาย (Solvent) ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นสารอินทรีย์ที่ inert, ระเหยได้
ยาก และไม่ละลายในน้ำ ส่วนที่สองเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรือ active

substance ซึ่งมีคุณสมบัติละลายน้ำได้น้อย และมี Selectivity ต่อไอออนที่ต้องการวัดสูงและมีอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนได้เร็ว Liquid membrane electrode แบ่งออกได้ 2 ชนิด คือ:-

ก. ชนิดที่ Liquid ion exchanger อยู่ในลักษณะที่เป็นของเหลว ขบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของแผ่นเยื่อเกิดขึ้นได้ เนื่องจากตัว Liquid ion exchanger รวมกับ Chelate site หรือ ion site ที่มีประจุตรงข้ามกันเกิดเป็นโมเลกุลเป็นกลางที่ไม่แตกตัว มีขนาดพอเหมาะที่จะเข้าไปอยู่ในแผ่นเยื่อหรือสามารถเคลื่อนที่อยู่ในตัวทำละลายที่เป็นอินทรีย์ได้อย่างอิสระ และเมื่อจุ่มอิเล็กโทรดนี้ลงในสารละลายที่ต้องการจะหาปริมาณไอออน จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันขึ้น ทำให้เกิดความต่างศักย์ระหว่างสองด้านของแผ่นเยื่อ ดังภาพ



I^+ เป็นไอออนที่ต้องการจะวัด

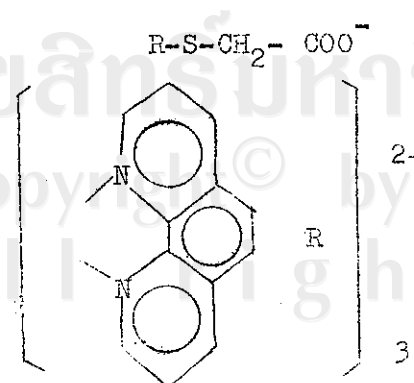
S^- เป็น ion site หรือ chelate site ที่มีประจุลบ (ตรงข้ามกับไอออนที่จะวัดปริมาณ) เคลื่อนที่เฉพาะภายในแผ่นเยื่อ ไม่สามารถออกมาในสารละลายภายนอกและภายในได้

IS เป็น complexed หรือ Liquid ion exchanger

J^+ เป็น interfering ion ที่อาจเกิดการแลกเปลี่ยนกับ I^+ ได้บ้าง
 X^- เป็นแอนไอออนในสารละลายที่ไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปในแผ่นเยื่อได้

ion site หรือ Chelate site ที่ใช้จะขึ้นอยู่กับไอออนที่จะศึกษา โดยปกติแล้วถ้าจะแลกเปลี่ยนแคทไอออนมักใช้ diester ของ phosphoric acid $(RO)_2 PO_2^-$ หรือพวก organic acetate $R-S-CH_2COO^-$ ส่วนกรณีของแอนไอออนมักใช้ chelate site เป็นพวก positive chelate complex ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 1.3 สารที่ใช้ทำ Liquid membrane

ไอออนที่ศึกษา	Exchange site	Selectivity constant
Ca^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$ ($R = C_8H_{17} - C_{16}H_{33}$)	$Zn^{2+} = 3.2$ $Fe^{2+} = 0.80$ $Pb^{2+} = 0.63$ $Cu^{2+} = 0.27$ $Mg^{2+} = 0.01$ $Ba^{2+} = 0.01$
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	$(RO)_2PO_2^-$	$Zn^{2+} = 3.5$ $Fe^{2+} = 3.5$ $Cu^{2+} = 3.1$ $Mg^{2+} = 1.0$
Cu^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	$Fe^{2+} = 1.4 \times 10^2$ $Ni^{2+} = 1 \times 10^{-2}$ $Mg^{2+} = 1 \times 10^{-3}$ $Na^+, K^+ = 5 \times 10^{-4}$
Pb^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	$Cu^{2+} = 2.6$ $Fe^{2+} = 0.08$ $Ni^{2+} = 0.007$ $Ng^{2+} = 0.008$
NO_3^-		$ClO_4^- = 1 \times 10^3$ $I^- = 20$ $ClO_3^- = 2$ $Cl^-, OAc^- = 6 \times 10^{-3}$
	หรือ $Ni(O-phen)_3^{2+}$	

๗. ชนิดที่ Liquid ion exchanger อยู่ในลักษณะที่เป็นของแข็ง
วิธีนี้ใช้ตัว ion-exchanger ปริมาณเล็กน้อยผสมรวมกับสารละลายของ PVC ใน
tetrahydrofuran หรือ ตัวทำละลายสารอินทรีย์อื่นที่เหมาะสม เช่น Cyclohexa-
none แล้วทำให้เป็นแผ่นเยื่อ แผ่นเยื่อที่ได้นี้สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนที่เหมาะสมตรงผิว
แผ่นเยื่อทั้งสองด้าน ประสิทธิภาพของแผ่นเยื่อชนิดนี้ขึ้นอยู่กับความบางและขนาดพื้นผิวหน้าตัด
ของแผ่นเยื่อ กล่าวคือ ถ้ากว้างและบางจะมี response time เร็ว แต่มีผลเสียต่อแรง
กดกันและการกวนสารละลาย และมีอายุการใช้งานต่ำกว่าแบบแรก

วัสดุและวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุและวิธีการทดลอง

2.1.1 วัสดุ วัสดุที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้แบ่งออกได้ 3 ประเภท คือ

2.1.1.1 สารเคมี ได้แก่

- Ammonia solution, NH_3 aq, 25 % NH_3 , SP-gr. 0.912, laboratory grade, May & Baker Ltd.
- Hydrochloric acid, HCl , laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Calcium chloride, CaCl_2 , analytical grade, BDH chemical Ltd.
- * - Mercury, Hg , pure grade, Merck, Darmstadt
- Mercuric nitrate, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Nitric acid, HNO_3 , laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Polyvinyl chloride.
- Potassium nitrate, KNO_3 , laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Silver nitrate, AgNO_3 , laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Sodium chlorate, NaClO_3 , laboratory grade, BDH chemical Ltd.

- Sodium chloride, NaCl, laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Sodium hydroxide, NaOH, analytical grade, Merok, Darmstadt.
- Sodium iodide, NaI, laboratory grade, BDH chemical Ltd.
- Sodium nitrate, NaNO₃, analytical grade, BDH chemical Ltd.
- Tetrahydrofuran, laboratory grade.
- สารละลายมาตรฐาน CaCl₂, ความเข้มข้น 0.1000 ± 0.0005 M. ที่ 25°C. Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- สารละลายมาตรฐาน NaNO₃, ความเข้มข้น 0.1000 ± 0.0005 M. ที่ 25°C. Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A.
- น้ำกลั่นที่กำจัดไอออนแล้ว (Deionized-distilled water) เป็นน้ำที่กลั่น 2 ครั้ง แล้วผ่าน mixed bed resin เพื่อกำจัด cation และ anion แต่ไม่ได้ผ่าน inert gas หรือต้มเพื่อไล่ CO₂ มี Specific conductivity เท่ากับ 0.84 μs ที่ 25°C. และมี pH เท่ากับ 6.75
- น้ำกลั่นสองครั้ง (double-distilled water)

2.1.1.2 เครื่องมือ

- pH-meter, type PHM 51, Radiometer, Copenhagen.
- Servograph pen drive R.E. 310, type 51, Radiometer, Copenhagen.
- Magnetic Stirrer, Pyromag-stirr S, Cenco instrumentation NU. N.Y., U.S.A.
- Magnetic stirring bars, Teflon^(R) coated, 2 x 0.8 cm., Cenco instrumentation, NU. N.Y., U.S.A.
- Syringe ขนาด 1 ml., Hamilton company, Inc., Whilter, California.
- Thermometer ขนาด 0 - 40° C., accuracy ± 0.1 °C.
- Saturated calomel electrode K 401 ของ Radiometer.
- Calcium Ion Activity Electrode แบบ liquid-membrane, model Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A. (92-20)
- Nitrate Ion Activity Electrode แบบ liquid-membrane, model Orion Research Inc., Cambridge, U.S.A. (92-07)
- Water bath.

2.1.1.3 วัสดุอื่น ๆ

- Liquid ion exchanger สำหรับ Calcium ของบริษัท Orion Research Inc., U.S.A.

- Liquid ion exchanger สำหรับ Nitrate ของบริษัท Corning, U.S.A.
- Platinum wire ยาว 1 นิ้ว
- Silver metal wire, Ag, S.W.G. 16, เส้นผ่าศูนย์กลาง 1.63 มิลลิเมตร, BDH chemical Ltd.
- สายไฟฟ้า (Shielded cable)
- ทิวปากกาหลอดขึ้นของบริษัท BIG, KEN, Rfc.

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 , NaCl , CaCl_2 ที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร (2, 3, 4, 11)

ละลาย NaNO_3 หนัก 8.4990 กรัม ด้วยน้ำกลั่นจนได้สารละลาย NaNO_3 100 ml. ใน volumetric flask ซึ่งจะมี NaNO_3 ชั้น 1.0 โมลต่อลิตร สำหรับ NaCl และ CaCl_2 ก็เตรียมได้ทำนองเดียวกันของ NaNO_3

2.2.2 เตรียมสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ชั้น 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-7} โมลต่อลิตร

ใช้ pipette ดูดสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ชั้น 1.0 โมลต่อลิตร มา 25, 15, 7.5 ml. ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นสองครั้ง จนมีปริมาตร 250 ml. ใน volumetric flask ซึ่งจะทำให้ได้ความเข้มข้นของ NaNO_3 เท่ากับ 1.0×10^{-1} , 6.0×10^{-2} , 3.0×10^{-2} โมลต่อลิตร ตามลำดับ จากนั้นดูดสารละลายที่ได้มาอย่างละ 25 ml. ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นสองครั้งจนมีปริมาตร 250 ml. ใน Volumetric flask จะได้ความเข้มข้นของ NaNO_3 เท่ากับ 1.0×10^{-2} , 6.0×10^{-3} , 3.0×10^{-3}

โมลต่อลิตร ตามลำดับจนถึง 1.0×10^{-7} โมลต่อลิตร โดยวิธี Ten-fold dilution

2.2.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน CaCl_2 ชั้น $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-7}$ โมลต่อลิตร โดย Control ionic strength เท่า 0.3 ด้วย NaCl

ถูกสารละลายมาตรฐาน CaCl_2 ชั้น 1.0 โมลต่อลิตรมา 25 ml. ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นสองครั้งจนมีปริมาตร 250 ml. ใน Volumetric flask จะทำให้ได้ความเข้มข้นของ CaCl_2 เท่ากับ 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร และมี total ionic strength เท่ากับ 0.3 จากนั้นถูกสารละลายที่ได้ 25 ml. เติมสารละลายมาตรฐานของ NaCl 1.0 โมลต่อลิตร 67.5 ml. แล้วทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นสองครั้งจนปริมาตร 250 ml. ใน Volumetric flask จะทำให้ได้ความเข้มข้นของ CaCl_2 เท่ากับ 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตร และมี total ionic strength เท่ากับ 0.3 และโดยวิธี tenfold dilution โดยเติม NaCl 1.0 โมลต่อลิตร 75 ml. จะได้สารละลายมาตรฐานของ CaCl_2 ชั้น $1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-7}$ โมลต่อลิตร ที่มี total ionic strength 0.3 ตามลำดับ สำหรับสารละลายมาตรฐานของ CaCl_2 $6.0 \times 10^{-2} - 6.0 \times 10^{-6}$ โมลต่อลิตร และ $3.0 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-6}$ โมลต่อลิตร ที่มี total ionic strength เท่ากับ 0.3 ก็เตรียมได้ในทำนองเดียวกัน

2.2.4 เตรียมสารละลายมาตรฐาน $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ชั้น 1.0×10^{-7} โมลต่อลิตร

ละลาย $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ หนัก 32.4626 กรัม ด้วยน้ำกลั่นสองครั้ง จนได้สารละลาย $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 100 ml. ใน volumetric flask ซึ่งจะมี $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ชั้น 1.0 โมลต่อลิตร ถูกสารละลายที่ได้นี้มา 25, 15, 7.5 ml. ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นสองครั้ง จนมีปริมาตร 250 ml. ใน volumetric flask จะทำให้ได้ความเข้มข้นของ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ เท่ากับ 1.0×10^{-1} , 6.0×10^{-2} และ 3.0×10^{-2} โมลต่อลิตรตามลำดับ

แล้วทำให้เจือจางโดยวิธี ten fold dilution จนได้สารละลายมาตรฐานของ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ เท่ากับ 6.0×10^{-6} , 3.0×10^{-6} และ 1.0×10^{-7} โมลต่อลิตร โดยทำนองเดียวกัน

(หมายเหตุ * น้ำกลั่นสองครั้งที่ใช้การปรับให้ pH = 1.2 โดยใช้กรด

HNO_3)

2.2.5 สร้าง PVC matrix membrane electrode (1, 2, 3, 4, 10)

ก. การทำ PVC matrix membrane ใช้ผง PVC (polyvinyl chloride) 0.20 กรัม ละลายใน tetrahydrofuran 6.0 มล. จากนั้นค่อย ๆ เติม Liquid ion exchanger ลงไปที่ละน้อยประมาณ 0.50 กรัม คนจนรวมเป็นเนื้อเดียวกัน (ในการนี้ใช้ไอเลคโตรไลต์เฉพาะที่คิดเขียน ใช้ Liquid ion exchanger ของบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. และของไอเลคโตรไลต์เฉพาะในเตรคที่ใช้ของบริษัท Corning, U.S.A.) แล้วเทส่วนผสมลงในเบ้า (ซึ่งใช้กระบอกลูกแก้วที่สะอาด ปลายเปิด 2 ด้าน วางบนแผ่นกระจกที่สะอาด) ใช้กระดาษกรองวางปิดไว้ตอนบนและปิดทับด้วยแผ่นกระจกอีกครึ่งหนึ่ง ทิ้งไว้ประมาณ 2 วัน (เริ่มคนสารละลายที่เทในเบ้าควรรอ 4 มม. เมื่อแห้งแล้วจะเหลือบางเพียง 1 มม.) ค่อย ๆ แกะกระบอกลูกแก้วออกจากแผ่นกระจก ถ้าหากของแข็งที่ได้ยังไม่แห้งให้หงายกระบอกลูกแก้วทิ้งไว้อีก 1 วัน (ควรระวังไม่ให้เลอะเบ้าที่ผิวแผ่นเยื่อ) จากนั้นใช้ที่เจาะรูเจาะรูหรือกรรไกรตัดแผ่นเยื่อให้ได้ขนาดพอดีกับปลายปากกาที่นำมาทำเป็นไอเลคโตรไลต์

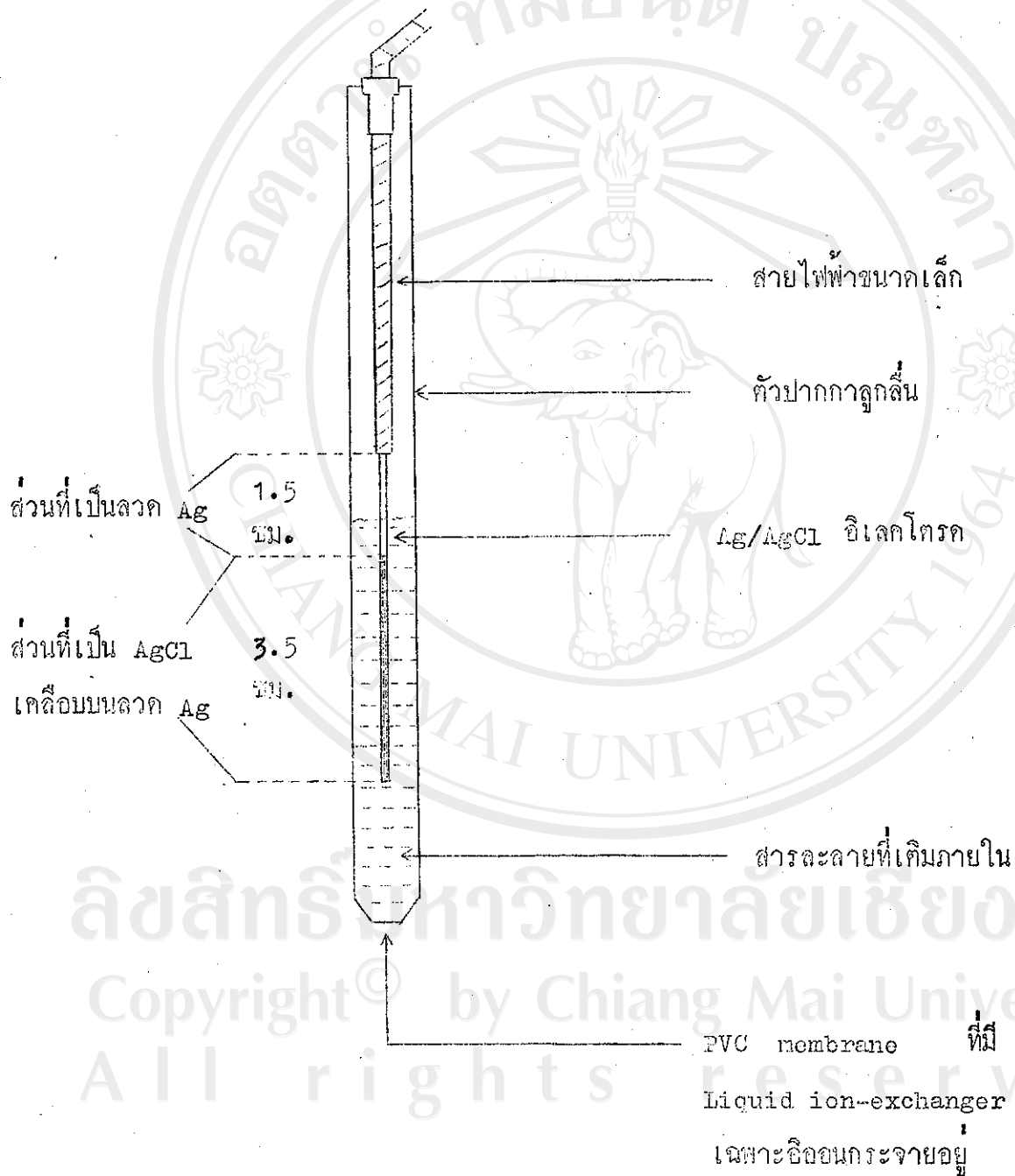
ข. การทำตัวไอเลคโตรไลต์ นำปลายปากกาลูกดิ่งที่ไร้มลทินแล้ว (แบบสีทึบแสง) ล้างให้สะอาด จากนั้นใช้เดือยฉุดตัดตรงส่วนปลายปากกาที่เป็นพลาสติกขัดด้วยกระดาษทรายจนผิวเรียบ เอาสารละลาย PVC ใน tetrahydrofurn ทาตรงขอบรอยตัด

ใช้ชั้นจับแผ่นเยื่อหุ้มกับปากกาหมุนให้รอบเพื่อคืบให้สนิท วางทิ้งไว้ให้แห้งประมาณ 2 - 3 ชั่วโมง (ระวังอย่าให้สารละลาย PVC ใน tetrahydrofuran และทรงผิวแผ่นเยื่อ)

ภายในอิเล็กโทรดมีอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งใช้สายไฟฟ้าต่อกับลวด Ag แล้วทำอิเล็กโทรดลิธิสตรงส่วนปลายของ Ag อีกด้านหนึ่งให้เป็น AgCl โดยใช้สารละลาย 0.1 โมลต่อลิตร NaCl ที่ไตรเทรกจนได้ pH ประมาณ 11 - 12 ด้วย NaOH (หรือจะใช้ 0.1 โมลต่อลิตร HCl อย่างเดียวกันก็ได้) ประมาณให้ส่วนที่จะทำอิเล็กโทรดลิธิสเป็น AgCl เป็น 2 ใน 3 ส่วนของลวด Ag ทั้งหมด การทำอิเล็กโทรดลิธิสใช้ลวด Pt เป็น cathode และลวด Ag เป็น anode ในเวลาประมาณ 30 นาที ลวด Ag ที่จะนำมาทำอิเล็กโทรดลิธิสเป็น AgCl นั้น จะต้องล้างด้วยกรด HNO_3 เข้มข้น และล้างด้วยน้ำกลั่นสองครั้งที่กำจัดออกแล้วอีกครั้งหนึ่งให้สะอาด (จะเกิด AgCl เกลือบตรงส่วนปลายของ Ag มีลักษณะเป็นสีเทาเข้ม)

ค. สารละลายที่เติมภายใน (internal filling solution)
ในกรณีของอิเล็กโทรดเฉพาะกัลเนียม ใช้ CaCl_2 0.1 โมลต่อลิตร ส่วนของอิเล็กโทรดเฉพาะไนเตรกใช้ส่วนผสมของ NaCl 0.1 โมลต่อลิตร กับ NaNO_3 0.1 โมลต่อลิตร อัตราส่วน 1 : 1 (สารละลายในตัวอิเล็กโทรดนี้ไม่ควรเติมมากนัก ประมาณเพียงท่วมตรงส่วน Ag/AgCl) ดังแสดงในภาพที่ 2.1

ภาพที่ 2.1 ลักษณะทั่วไปของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดอน

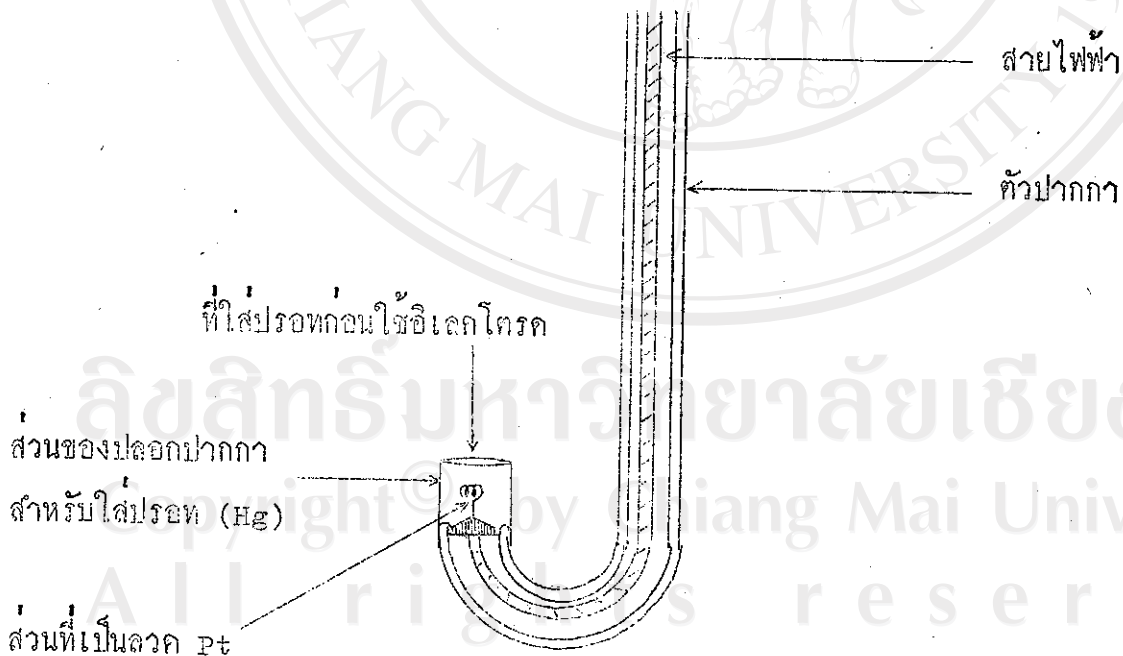


ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

2.2.6 การสร้าง Mercury-J-type electrode. (5, 12)

นำตัวปากกาถูกค้นรูปตัว J ของบริษัท KEN ที่ใช้หมกแล้ว นำเลื่อยฉลุตัดตรงปลายทั้ง 2 ด้าน จะได้ตัวปากการูปตัว J ที่กลางตลอด. จากนั้นใช้ลวด Pt ขดให้เป็นวง แล้วต่อปลายอีกด้านหนึ่งด้วยสายไฟขนาดเล็ก ใช้ araldite rapid/adhesive ผสมกับ araldite rapid/hardness อย่างละเท่า ๆ กัน ทำเป็นตัวเชื่อมให้ส่วนของ Pt ตัวกับปลายคานกลางของรูปตัว J ดังภาพที่ 2.2

ภาพที่ 2.2 ลักษณะทั่วไปของ Mercury-J-type electrode.



2.2.7 การศึกษาคุณสมบัติของอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับในเทรคและคัลเซียม และ Mercury-J-type electrode

ก. การหา Slope ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ และ % actual Slope

นำสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ที่มีความเข้มข้น 1.0×10^{-1} โมล-ลิตร ถึง 1.0×10^{-7} โมล-ลิตร ในข้อ 2.2.2 มาวัดค่าความต่างศักย์ด้วยอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับในเทรคที่สร้างขึ้น และเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับในเทรค (ชนิด Liquid membrane electrode) ที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. model 92-07 เทียบกับ saturated calomel electrode, model K 401 ของ Radiometer โดยใช้ pH-meter, type, PHM 51, Radiometer, Copenhagen จากนั้นนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ไปเขียนกราฟเทียบกับ Nitrate ion activity บนกระดาษกราฟ semilog 6-8 cycles เป็นกราฟเส้นตรง แล้วคำนวณหาค่า Slope ของกราฟในช่วงที่เป็นเส้นตรงจากค่า Slope ที่ได้นำไปคำนวณหา % actual Slope ได้จากสมการ

$$\% \text{ actual Slope} = \frac{100 \times \text{Slope ที่วัดได้}}{2.303 \cdot \frac{RT}{Z_i F}} \quad \text{--- 2.1}$$

$$\text{หรือ } \% \text{ actual Slope} = \frac{\text{Slope ที่วัดได้}}{\text{Slope ตามทฤษฎี}} \times 100$$

เมื่อ X คือค่า Slope ที่ได้จากกราฟในช่วงที่เป็นเส้นตรง

ถ้า % actual Slope จะแสดงถึงประสิทธิภาพการใช้งานของอิเล็กโทรดาคือเพียงไร ความปกติ ถ้า % actual Slope ค่ากว่า 85 % ไม่นิยมใช้อิเล็กโทรดนั้นในการวิเคราะห์ต่อไป

สำหรับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้ ทาได้จากกราฟแต่ละเส้น ในช่วงที่ความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรก ไม่เปลี่ยนแปลงไปตาม activity ของ Nitrate ions.

สำหรับอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับกัลเลียม และของ Mercury-J-type electrode ศึกษาได้พ่วงเดียวกัน

ข. การศึกษายลของ pH ที่มีต่อความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรกกับกัลเลียม และของ Mercury-J-type electrode.

นำสารละลายมาตรฐานของ NaNO_3 ชั้น 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร และ 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร มาปรับค่า pH โดยใช้ HCl และ NaOH ให้ได้ค่า pH ต่าง ๆ กัน จากนั้นนำสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ที่ปรับค่า pH แล้วไปวัดค่าความต่างศักย์ด้วยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรกที่สร้างขึ้นและเปรียบเทียบกับที่ซื้อมาจาก Orion Research Inc., U.S.A. model 92-07 เทียบกับอิเล็กโทรดอ้างอิงที่ใช้แบบ Saturated calomel electrode model K401 ของ Radiometer จากค่าความต่างศักย์ที่ได้นำไปเขียนกราฟเปรียบเทียบกับ pH ที่เปลี่ยนแปลงไป

สำหรับอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับกัลเลียมและ Mercury-J-type electrode ก็สามารศึกษาค่าได้ในพ่วงเดียวกัน และสำหรับ Mercury-J-type electrode ควรใช้กรด HNO_3 และ NH_3 25 % เป็นตัวปรับ pH

ค. การศึกษาค่า response time ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนของไนเตรกและกัลเลียม กับ Mercury-J-type electrode.

การศึกษาค่า response time ในกรณีนี้ใช้วิธี The injection method

โดยนำสารละลายมาตรฐานของ NaNO_3 ชั้น 1.0×10^{-5} โมลต่อลิตร 10 มล. มาวัด
ค่าความต่างศักย์ด้วยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดที่สร้างขึ้นเปรียบเทียบกับอิเล็ก-
โทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A.

เทียบกับ saturated calomel electrode model โดยใช้ pH-meter, PHM 51
ซึ่งต่อเข้ากับ servograph pen drive R.E. 310 type 51 ที่ตั้ง full scale
chart speed 10 วินาที/1/เซนติเมตร จากนั้นฉีดสารละลายมาตรฐานของ NaNO_3
ชั้น 1.0×10^{-5} โมลต่อลิตร 1.0 มล. ลงไปอย่างรวดเร็วในขณะที่คนสารละลายอยู่ตลอด
เวลาด้วยอัตราเร็วที่คงที่ จะได้ potential time profile เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยน
จาก 1.0×10^{-5} ไปเป็น 1.0×10^{-4} โมลต่อลิตร ต่อจากนั้นก็ทำทำนองเดียวกันโดย
ฉีดสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 1.0×10^{-2} และ 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร ครั้งละ
1 มล. ลงในสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ชั้น 1.0×10^{-4} และ 1.0×10^{-3}
โมลต่อลิตร 10 มล. ตามลำดับ จาก potential-time profile ที่ได้ทั้งหมดนำมาหา
ค่า E_{95} ซึ่งจะหาค่า t_{95} ได้

สำหรับอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนของคลอรีนเชื่อมกับ Mercury-J-type elec-
trode ทำการศึกษาได้ในทำนองเดียวกัน

1. การศึกษาผลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์
ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดกับคลอรีน และ Mercury-
J-type electrode.

ในที่นี้ศึกษาเป็นไอออนที่สนใจ (ion of interest) กับไอออนที่ทอง
การศึกษา การรบกวน (interfering ions) อยู่รวมกันและแบ่งการศึกษาเป็น 2 กรณี
คือ :-

1. โดยแปรความเข้มข้นของอิออนที่สนใจ แต่ให้ความเข้มข้นของอิออนที่ศึกษาการรบกวนคงที่ ทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ขึ้น ตั้งแต่ 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร ถึง 1.0×10^{-7} โมลต่อลิตร ภาวอย่างละ 10 มล. แล้วเติมอิออนที่ต้องการศึกษาการ interfere ขึ้น 1.0×10^{-2} โมลต่อลิตรลงไป 10 มล. นำของผสมนี้ไปวัดค่าความต่างศักย์ด้วยอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนสำหรับในเทรคที่สร้างขึ้นเอง เปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ Saturated calomel electrode model K 401 โดยใช้ pH-meter, PHM 51 นำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้นี้ไปเขียนกราฟเส้นตรงเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 จากกราฟ นำค่าที่ได้อ่านหาค่า selectivity coefficient (k_{ij}^{pot}) จากสมการที่ 1.2.10

สำหรับอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนของคัลเซียมและ Mercury-J-type electrode นั้น สามารถศึกษาได้ทำนองเดียวกัน

2. โดยให้ความเข้มข้นของอิออนที่สนใจคงที่ แต่แปรความเข้มข้นของอิออนที่ศึกษา interfere ทำได้โดยนำสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 ขึ้น 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตรมาครั้งละ 10 มล. แล้วเติมอิออนที่ต้องการศึกษาการ interfere ขึ้น ตั้งแต่ 1.0 โมลต่อลิตร ถึง 1.0×10^{-5} โมลต่อลิตร แล้ววัดค่าความต่างศักย์ด้วยอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนสำหรับในเทรคที่สร้างขึ้นเอง เปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ Saturated calomel electrode model K 401 โดยใช้ pH-meter, PHM 51 นำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้นี้ไปเขียนกราฟเทียบกับความเข้มข้นของอิออนที่จะศึกษา interfere ในกระดาษ Semilog 6-8 cycles และในทำนองเดียวกันเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 เป็น 1×10^{-2} และ 1×10^{-3} ตามลำดับ ผลที่ได้จะแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิด interfere

จาก interfering ions ท่อความเข้มข้นของอิออนที่สนใจ

สำหรับอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนของคลอรีน และ Mercury-J-type electrode นั้น สามารถศึกษาได้ห่านองเดียวกัน

จ. การนำอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนที่สร้างขึ้นไปใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์

ปกติสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในทางปริมาณวิเคราะห์ได้อย่างดี กล่าวคือนำสารละลายที่ทองการจะหาปริมาณของอิออนที่ต้องความวักความต่ากักยโดยใช้อิเล็กโทรดเฉพาะอิออนที่สร้างขึ้นเปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ Saturated calomel electrode model K 401 นำค่าความต่ากักยที่ได้ไปเทียบกับ calibration curve ก็จะหาความเข้มข้นของอิออนในสารละลายนั้นได้ ในกรณีนี้ใช้อิเล็กโทรดเฉพาะอิออนของไนเตรกที่สร้างขึ้นวัดหาปริมาณไนเตรกที่มีในน้ำของบริษัทต่าง ๆ ในเมืองเชียงใหม่เปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนของไนเตรกของ Orion Research Inc., U.S.A. ตามรูปที่ 3.1, 3.2

ฉ. การหาค่าเปอร์เซนต์ recovery และ accuracy

เป็นการศึกษาเพื่อหาค่าความถูกต้องของการวิเคราะห์ทำได้โดยดูสารละลายที่เตรียมขึ้นที่ทราบปริมาณของไนเตรก 61.18, 50.39, 59.62, 58.86 และ 58.12 ppm. แล้วเติมสารละลายมาตรฐานของ NaNO_3 (ของบริษัท Orion Research Inc., U.S.A.) มีความเข้มข้น 81.58, 161.04, 238.46, 313.92 และ 387.50 ppm. ตามลำดับ แล้วนำไปวัดค่าความต่ากักยโดยเปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะอิออนสำหรับไนเตรกที่สร้างขึ้นเองกับของ Orion Research Inc., U.S.A. เทียบกับ Saturated calomel electrode model K401 แล้วนำค่าความต่ากักยที่ได้

เทียบหาปริมาณไนเตรดจาก Calibration curve จากปริมาณไนเตรดที่วิเคราะห์ได้ และปริมาณไนเตรดตามทฤษฎีนำไปคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์ recovery ได้ตามสมการที่ 2.2

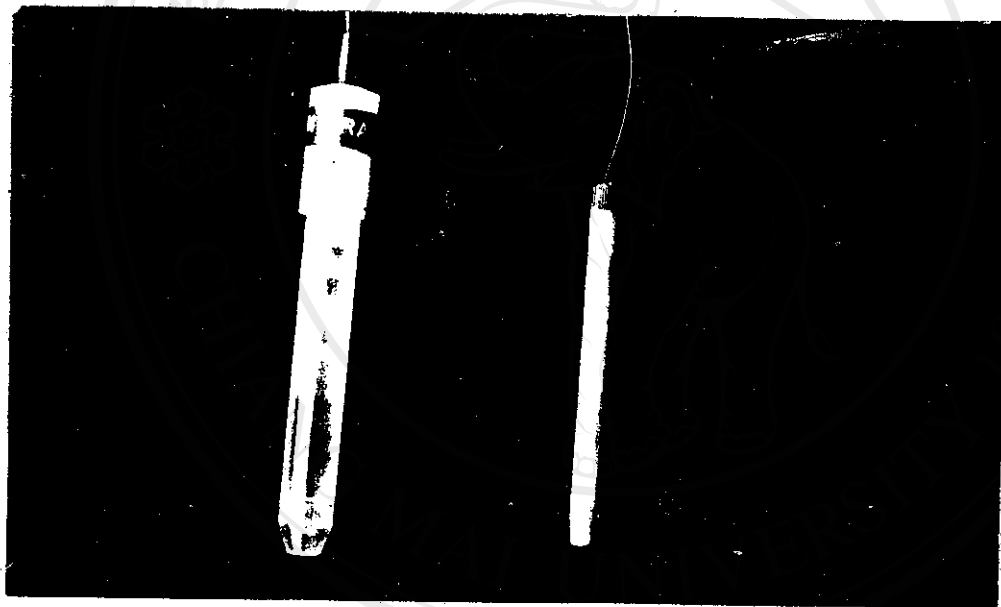
$$\% \text{ recovery} = \frac{\text{ปริมาณไนเตรดที่วิเคราะห์ได้}}{\text{ปริมาณไนเตรดตามทฤษฎี}} \times 100 \quad \text{--- 2.2}$$

สำหรับในกรณีของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับกัลเลียมและ Mercury-J-type electrode ก็ศึกษาได้ทำนองเดียวกัน

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ลักษณะภายนอกของอิเล็กโทรดเมทาอะไอออนสำหรับไนเตรต
กับคัลเซียมและ Mercury-J-type electrode.

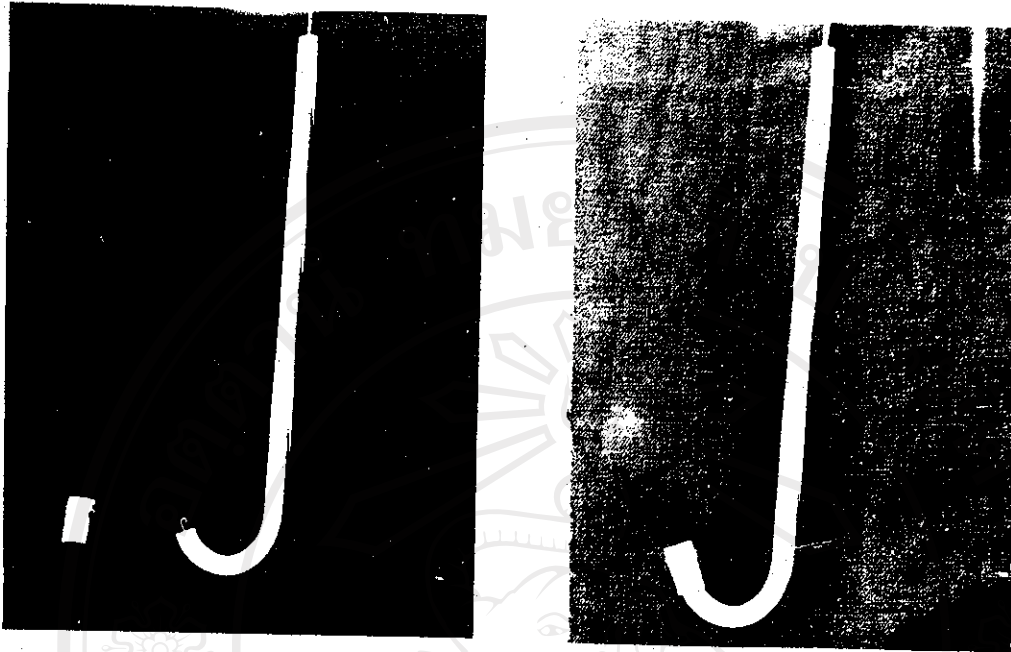
จากการทดลองตามข้อ 2.2.5 และ 2.2.6 เมื่อนำส่วน
ต่าง ๆ ที่สร้างขึ้นประกอบกันเข้าเป็น electrode จะมีลักษณะภายนอก ดังรูป



ภาพที่ 3.1 แสดงลักษณะภายนอกของ PVC matrix membrane electrode.

จากภาพ 3.1 จะเห็นว่าขนาดของอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นเล็กกว่าของ
Orion Research Inc., U.S.A. มาก และทรงส่วนหัวของอิเล็กโทรดของ
Orion Research Inc., U.S.A. มีลักษณะบุ๋มเข้าไป จึงมักเกิดปัญหาเกี่ยวกับ
ฟองอากาศไปเกาะตรงแผ่นเยื่อ เป็นผลให้การวัดความต่างศักย์ชักข้อ แต่ทรง
ส่วนหัวของอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นคือคล้ายแผ่นเยื่อเป็นผิวเรียบ ปัญหาที่จะเกิดจากการ

เกาะของห้องอากาศคนอยดง



ภาพที่ 3.2 แสดงลักษณะภายนอกของ Mercury-J-type electrode.

สำหรับการเปลี่ยน Liquid ion exchanger ใหม่ ในกรณีที่เกิด
การวัดค่าความต้งศักย์ของอิเล็กโทรดคลากเคลื่อน (% actual slope ค่ากว่า
85 %) ของ Orion Research Inc., U.S.A. สามารถถอดส่วนหัวออก เปลี่ยน
แผ่นเยื่อแล้วฉีด Liquid ion exchanger ลงไปใหม่ ซึ่งจะใช้ครั้งละประมาณ
2 มล. แต่ในกรณีของอิเล็กโทรดที่ทำขึ้นแผ่นเยื่อที่ใช้เล็กมาก จึงทำให้เสีย
ค่าใช้จ่ายเกี่ยวกับค่า Liquid ion exchanger ลดลงไปมาก

การศึกษาคุณสมบัติของอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับไนเตรทกับคัลเซียม และ

Mercury-J-type electrode

ในการศึกษาคุณสมบัติเกี่ยวกับการไว้งานของอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับไนเตรทกับคัลเซียม ได้ศึกษาเปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. สำหรับ Mercury-J-type electrode ที่ศึกษาเฉพาะอันที่สร้างขึ้นอย่างเดี่ยว ผลการศึกษาคุณสมบัติของของอิเล็กโทรดแบ่งออกได้ดังนี้ :-

3.2.1 การศึกษาเกี่ยวกับค่า Slope, เปอร์เซ็นต์ actual slope และความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้

อิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับไนเตรท ได้ผลการทดลองดังแสดงใน
 ภาาที่ 3.1 และภาพที่ 3.3 และ 3.4

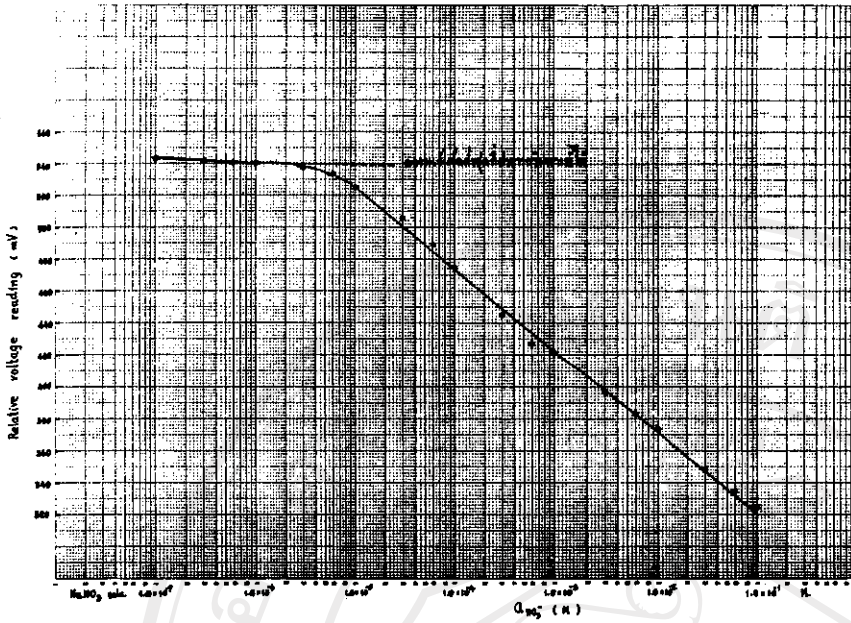
อิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับคัลเซียม ได้ผลการทดลองดังแสดงใน
 ภาาที่ 3.2 และภาพที่ 3.5 และภาพที่ 3.6

Mercury-J-type electrode ได้ผลการทดลองดังแสดงใน
 ภาาที่ 3.3 และภาพที่ 3.7

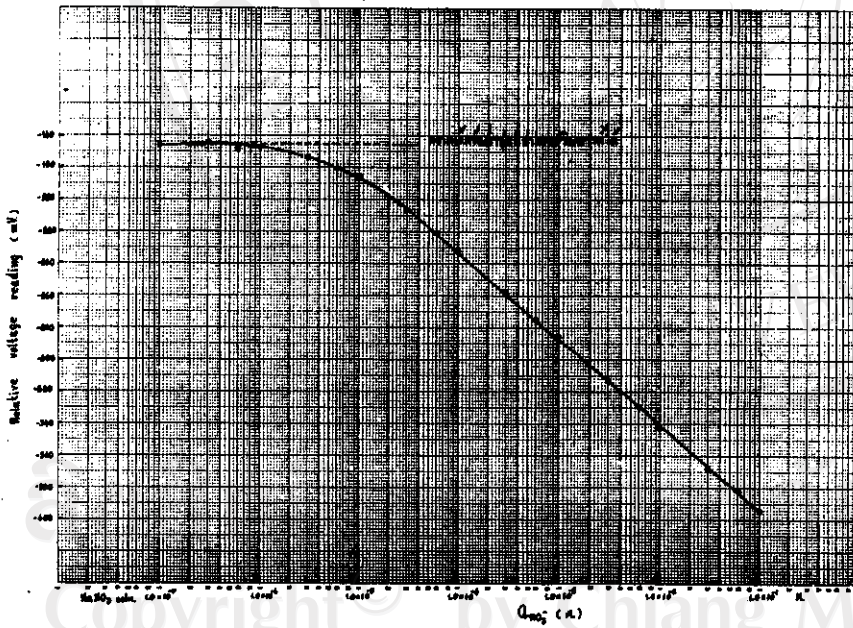
Slope	-51.0	-54.0 mV/ decade.
	86.2	91.2 %
% actual Slope		

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 เทียบกับค่า relative voltage reading (mv) (ที่อุณหภูมิของ 22.7 - 23.3 °C.)

ความเข้มข้นของ Nitrate โมลต่อลิตร	Total ionic Strength (M) โมลต่อลิตร	Activity coef-ficient ของ Nitrate ($\gamma_{\text{NO}_3^-}$)	Activity ของ Nitrate, ($a_{\text{NO}_3^-}$) โมลต่อลิตร ³	Relative voltage reading (mV)	
				Orion 92-07	ค่า % ที่ตรงกัน
1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.75	0.075	325.0	-394.3
3.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.84	0.025	348.3	-368.7
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.90	9×10^{-3}	374.0	-342.8
3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.94	2.82×10^{-3}	397.0	-313.5
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.96	9.60×10^{-4}	421.3	-286.3
3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.98	2.94×10^{-4}	445.0	-258.7
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.99	9.90×10^{-5}	474.7	-232.5
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.99	2.97×10^{-5}	506.0	-207.3
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.00	1.00×10^{-5}	525.0	-185.8
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	1.00	3.00×10^{-6}	537.7	-174.3
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	1.00	1.00×10^{-6}	540.3	-167.3
3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	1.00	3.00×10^{-7}	541.7	-164.7
1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	1.00	1.00×10^{-7}	543.7	-166.3
Slope				-51.0	-54.0 mV/-decade.
% actual Slope				86.2	91.2 %



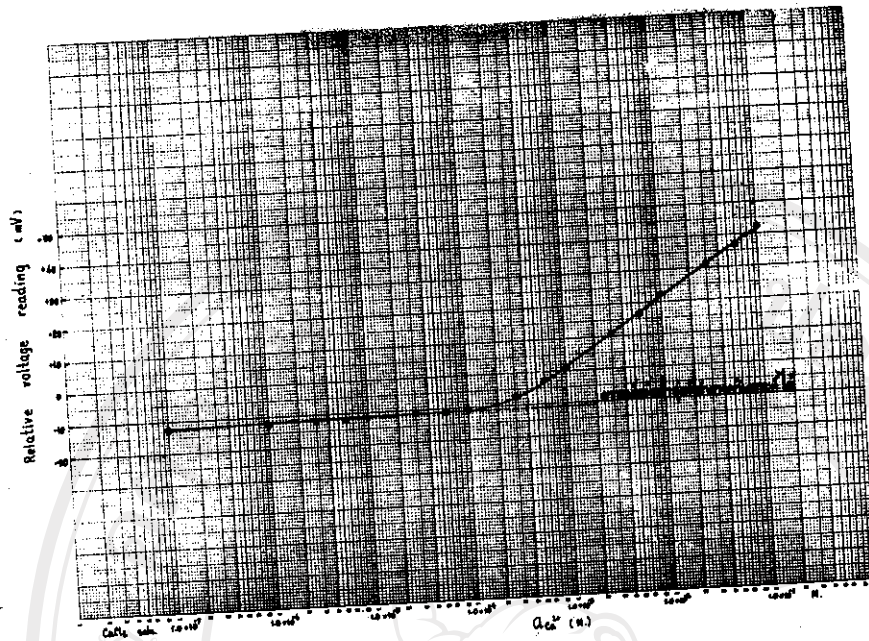
ภาพที่ 3.3 แสดง Calibration curve ของ Nitrate Liquid membrane ISE (Orion 92-07)



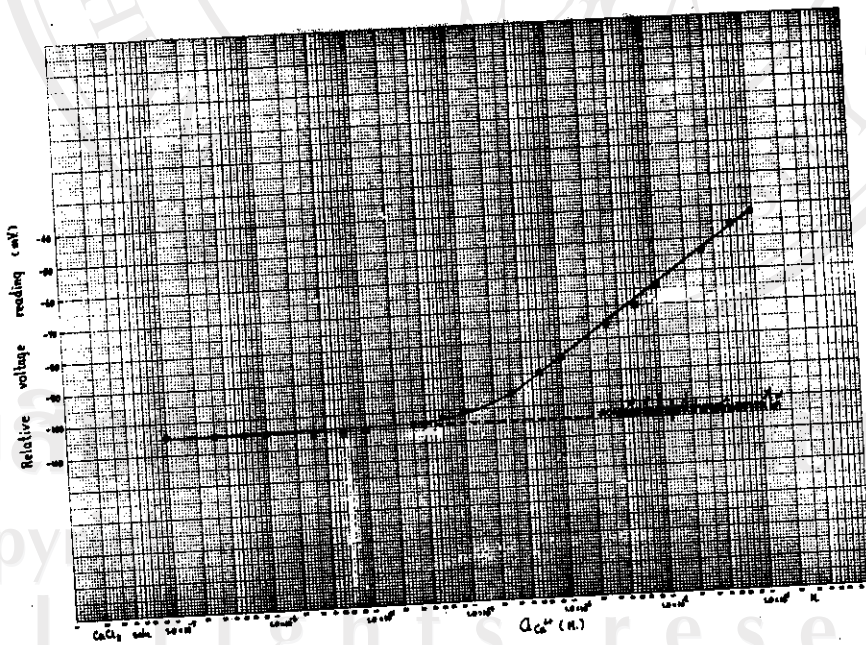
ภาพที่ 3.4 แสดง Calibration curve ของ Nitrate PVC matrix membrane ISE (ที่สร้างขึ้น)

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายมาตรฐาน CaCl_2 เปรียบเทียบค่า relative voltage reading (mV) ระหว่าง ISE ของ ORION กับช่องที่สร้างขึ้น (Control ionic strength เท่ากับ 0.1 โมลลิตริล ด้วย NaCl) ที่ $22.5 \pm 0.2^\circ \text{C}$.

ความเข้มข้นของ CaCl_2 โมลลิตริล	ความเข้มข้นของ Calcium โมลลิตริล	Ca^{2+} activity Coefficient ($\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$)	Ca^{2+} activity โมลลิตริล	เปรียบเทียบแบบค่า	
				voltage reading Orion (92-20)	Rel. voltage reading (mV) ที่สร้างขึ้น
1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.72	0.072	42.0	-42.2
3.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.72	0.22	31.5	-53.5
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	0.72	7.2×10^{-3}	22.3	-64.2
3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.72	2.2×10^{-3}	10.8	-75.5
1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.72	7.2×10^{-4}	0.7	-85.2
3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.72	2.2×10^{-4}	-8.5	-95.8
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.72	7.2×10^{-5}	-11.2	-100.5
3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.72	2.2×10^{-5}	-10.8	-104.0
1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	0.72	7.2×10^{-6}	-11.2	-105.0
3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	0.72	2.2×10^{-6}	-12.2	-105.5
1.0×10^{-6}	1.0×10^{-6}	0.72	7.2×10^{-7}	-12.5	-104.8
3.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	0.72	2.2×10^{-7}	-	-104.8
1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}	0.72	7.2×10^{-8}	-12.5	-104.5
Slope				23	24 mV/decade.
% actual Slope				77.7	81.1 %



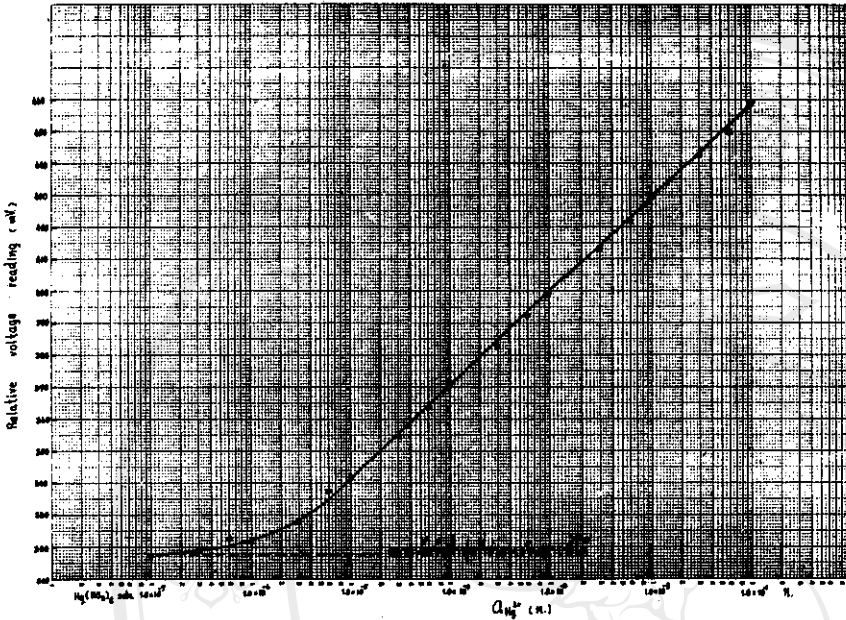
ภาพที่ 3.5 แสดง Calibration curve ของ Calcium Liquid membrane ISE (Orion 92-20)



ภาพที่ 3.6 แสดง Calibration curve ของ Calcium PVC membrane ISE (ที่สร้างขึ้น)

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าความเข้มข้น และ ion activity ของสารละลายปรอทรูปาน $Hg(NO_3)_2$ และค่า relative voltage reading (mV) ๑๗๗ Mercury-J-type electrode.

ความเข้มข้น Hg^{2+} ๑๗๗ $Hg(NO_3)_2$ โมลลิตาร์	Total ionic Strength (M)	Hg^{2+} activity coefficient ($\gamma_{Hg^{2+}}$)	Hg^{2+} activity $a_{Ca^{2+}}$ โมลลิตาร์	Rel. voltage reading(mV) ๑๗๗ Hg-J-type electrode.
1.0×10^{-1}	3.0×10^{-1}	0.19	1.9×10^{-2}	459.2
3.0×10^{-2}	9.0×10^{-2}	0.34	1.0×10^{-2}	442.3
1.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	0.50	5.0×10^{-3}	429.0
3.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}	0.66	2.0×10^{-3}	413.3
1.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	0.78	7.8×10^{-4}	399.2
3.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	0.87	2.6×10^{-4}	382.5
1.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.92	9.2×10^{-5}	371.0
3.0×10^{-5}	9.0×10^{-5}	0.96	2.9×10^{-5}	354.7
1.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	0.97	9.7×10^{-6}	341.7
3.0×10^{-6}	9.0×10^{-6}	0.99	3.0×10^{-6}	327.8
1.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	0.99	1.0×10^{-6}	321.7
3.0×10^{-7}	9.0×10^{-7}	1.00	3.0×10^{-7}	318.7
1.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}	1.00	1.0×10^{-7}	317.0
Slope				29.0 mV/decade
% actual Slope				99.7 %



ภาพที่ 3.7 แสดง calibration curve ของ Mercury-J-type electrode. (ที่สร้างขึ้น)

จากการศึกษาเกี่ยวกับค่า Slope และ % actual Slope ของ Calibration curve ของอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับในเทรคกับคัลเซียม และ Mercury-J-type electrode (ดังตารางที่ 3.1 - 3.3) พบว่าทั้งที่สร้างขึ้นเองและที่ซื้อจาก Orion Research Inc., ได้ผลใกล้เคียงกัน โดยเฉพาะของ Mercury-J-type electrode ให้ผลการทดลองเกี่ยวกับค่า Slope และ % actual Slope ของ Calibration curve ใกล้เคียงกับทฤษฎี (ดูตารางที่ 3.3)

จากผลของ Slope และ % actual Slope ที่ได้จากอิเล็กโทรดเฉพาะอ็อนสำหรับคัลเซียมทั้งที่สร้างขึ้นและที่ซื้อจาก Orion Research Inc., ได้ค่าค่ามาก และ % actual Slope มากกว่า 85 % ทั้งนี้ เป็นผลเนื่องจาก

สารที่ใช้ control ionic strength ก็คือ NaCl ใช้ Laboratory grade
จึงอาจมีไอออนอื่นที่สามารถทำให้เกิด interfere กับอิเล็กโทรดทั้งสองนี้ จึงเป็นผล
ทำให้ได้ค่า Slope และ % actual Slope ค่ากว่าทฤษฎีมาก

จากผลเกี่ยวกับความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ (ดังแสดง
ในภาพ 3.3 ถึง 3.6) จะเห็นว่าผลที่ได้ใกล้เคียงกันทั้งอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นเองและที่ซื้อ
จากบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. ส่วนของ Mercury-J-type
electrode นั้น ความเข้มข้นต่ำสุดต่ำมาก (ดังภาพที่ 3.7)

3.2.2 การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรด
เฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดกับคัลเซียม และ Mercury-J-
type electrode.

อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรด ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพ
ที่ 3.8, 3.9 และตารางที่ 3.4

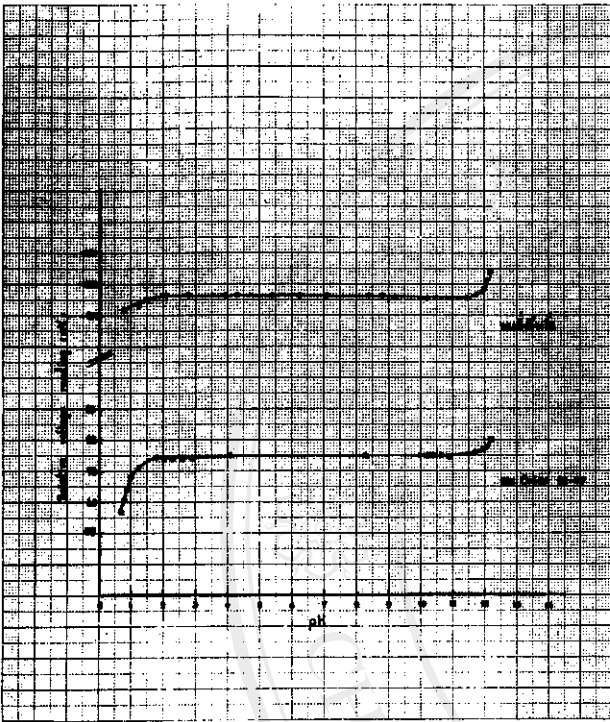
ตารางที่ 3.4 แสดงผลเปรียบเทียบช่วง pH ที่ใช้ศึกษาได้ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะ-
ไอออนสำหรับไนเตรดที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92-07

ความเข้มข้นของ Nitrate โมลกลิตร	ช่วง pH ที่ค่าความต่างศักย์คงที่	
	Orion 92-07	ที่สร้างขึ้น
1.0×10^{-1}	1.5 — 11.8	1.2 — 11.7
1.0×10^{-3}	1.7 — 11.7	1.5 — 11.7

อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับคลอรีน ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพ
ที่ 3.10, 3.11 และตารางที่ 3.5

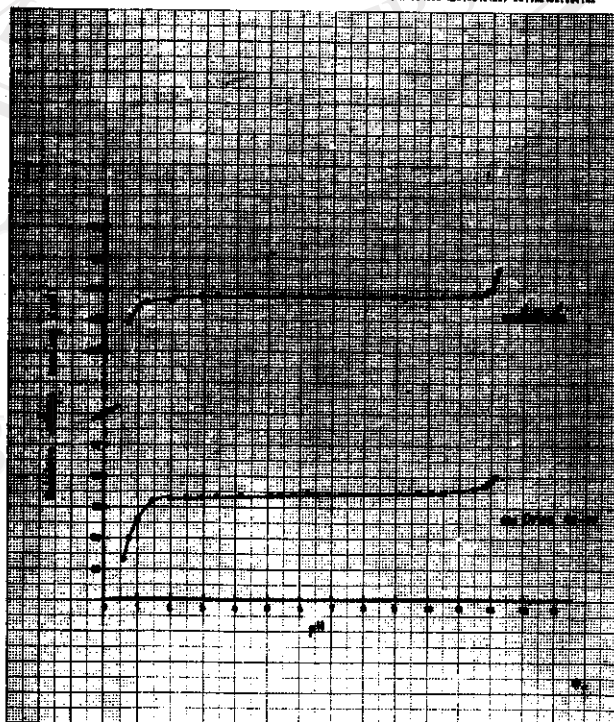
ตารางที่ 3.5 แสดงผลเปรียบเทียบช่วง pH ที่ใช้ศึกษาได้ก็ระหว่างอิเล็กโทรด
เฉพาะไอออนสำหรับคลอรีนที่สร้างขึ้น กับของ Orion 92-20.

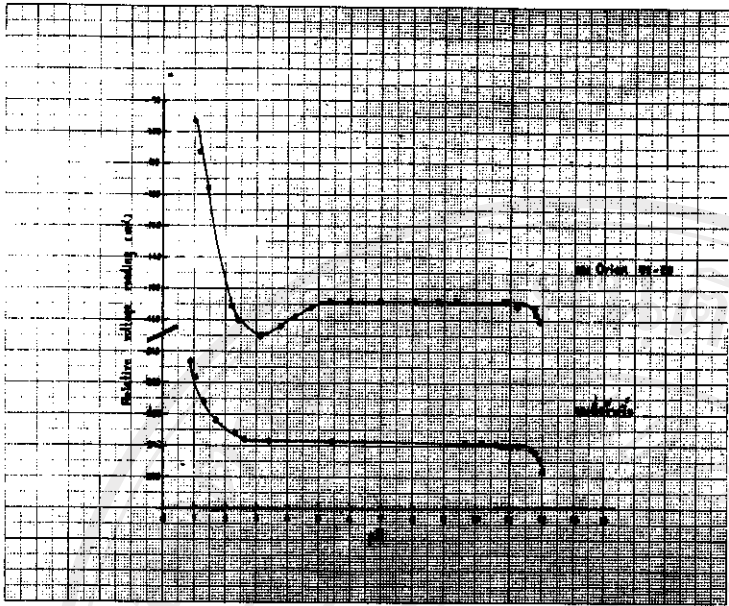
ความเข้มข้นของ Calcium โมลต่อลิตร	ช่วง pH ที่ค่าความตึงศักย์คงที่	
	Orion 92-20	ที่สร้างขึ้น
1.0×10^{-1}	5.0 — 11.5	2.5 — 11.5
1.0×10^{-3}	3.6 — 10.5	3.5 — 11.5



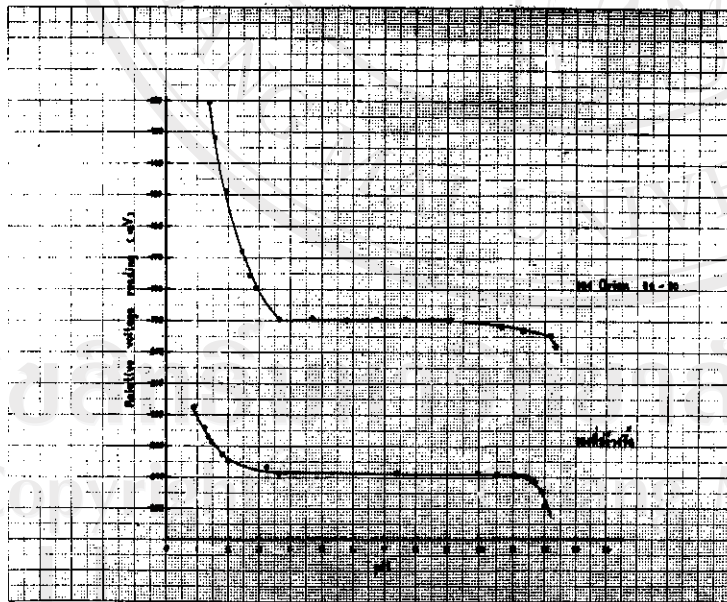
ภาพที่ 3.8. เปรียบเทียบผล
ของ pH คอตา
ความต่างศักย์
ระหว่างอิเล็กโทรด
เฉพาะไอออนสำหรับ
ไนเตรคของที่สร้าง
ขึ้นกับของ Orion
92 - 07 (เมื่อ
ใช้สารละลายมาทร-
ฐานของ NaNO_3 ชัน
 1.0×10^{-1} โมล-
ลิตกร)

ภาพที่ 3.9. เปรียบเทียบผลของ
pH คอตาความต่าง
ศักย์ระหว่างอิเล็กโทรด
เฉพาะไอออนสำหรับ-
ไนเตรคของที่สร้างขึ้น
กับของ Orion 92-07
(เมื่อใช้สารละลายมาทร-
ฐานของ NaNO_3 ชัน
 1.0×10^{-3} โมลลิตกร)





ภาพที่ 3.10. เปรียบเทียบผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะ-
อ็อน สำหรับคัลเซียมของที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92 - 20
(เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานของ CaCl_2 ชั้น 1.0×10^{-1} โมลต่อ-
ลิตร)

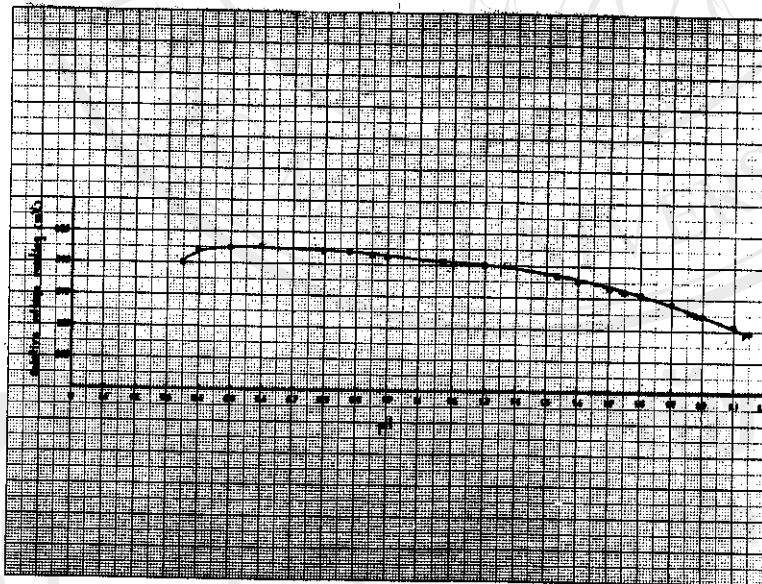


ภาพที่ 3.11. เปรียบเทียบผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะ-
อ็อนสำหรับคัลเซียมของที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92 - 20 (เมื่อใช้
สารละลายมาตรฐานของ CaCl_2 ชั้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร)

Mercury-J-type electrode โคมถาวรทดลองตั้งแสดงใน
 รูปที่ 3.12 และตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงช่วง pH ที่ใช้ศึกษาได้ของ Mercury-J-type electrode

ความเข้มข้นของ Mercury โมลต่อลิตร	ช่วง pH ที่ค่าความต่างศักย์คงที่
1.0×10^{-3}	0.4 — 1.6



ภาพที่ 3.12 แสดงช่วง pH ที่ค่าความต่างศักย์ของ Mercury-J-type electrode.
 (เมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ชั้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลิตร)

จากการศึกษาเกี่ยวกับผลของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรด ตามตารางที่ 3.4 และภาพที่ 3.8, 3.9 พบว่าผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นมากับที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. มีค่าใกล้เคียงกัน ผลที่ได้สอดคล้องกับการวิจัยของ J.E.W. DAVIES, G.J. MOODY and J.D.R. THOMAS (4) และพบว่าเมื่อความเข้มข้นของไนเตรดไอออนมากขึ้น pH จะมีผลต่อความต่างศักย์น้อยลง

สำหรับของ pH ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนของคลอไรด์ ตามตารางที่ 3.5 และภาพที่ 3.10, 3.11 พบว่าผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นกับที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. จะมีค่าต่างกันเล็กน้อย แต่ผลนี้สอดคล้องกับการวิจัยของ G.J. MOODY, R.B. OKE and J.D. R. THOMAS (2) กล่าวคือ กรณีอิเล็กโทรดของ Orion Research Inc., U.S.A. นี้พบว่าเมื่อใช้สารละลายมาตรฐาน CaCl_2 ชั้น 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร ปรากฏว่าในช่วง $\text{pH} \approx 2 - 4$ ค่าความต่างศักย์จะลงไปมาก ทั้งนี้เนื่องจากผลของการ interfere อันเนื่องมาจาก H^+ เพราะค่า Selectivity coefficient ($K_{\text{Ca}^{2+}, \text{H}^+} = 10^7$) ดังนั้น เมื่ออยู่ในสถานที่ที่เป็นกรดมากจะมีผลของการ interfere จาก H^+ ได้มาก แต่สำหรับของอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นไม่เกิดผลดังกล่าวมากนัก จึงเป็นผลให้สามารถใช้ช่วง pH ที่ต่ำกว่าของ Orion.

ส่วน Mercury-J-type electrode นั้น จากการศึกษามลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์ ดังตารางที่ 3.6 และภาพที่ 3.12 พบว่าผลของ pH ต่อค่าความต่างศักย์จะมีมาก และช่วงที่จะใช้ศึกษาได้ดีในกรณี pH ค่า ๆ และช่วงแคบ ดังนั้นในการจะศึกษาโดยใช้อิเล็กโทรดชนิดนี้ควรปรับ pH ในช่วง 0.5 — 1.6

ดังนั้น จากผลการทดลองที่กล่าวมาแล้วจะแสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดเฉพาะ
ชนิดหนึ่งจะใช้ได้ผลดีในช่วง pH หนึ่งเท่านั้น และยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอิออน
ที่ต้องการหาปริมาณด้วย

3.2.3 การศึกษาเกี่ยวกับ response time (t_{95})

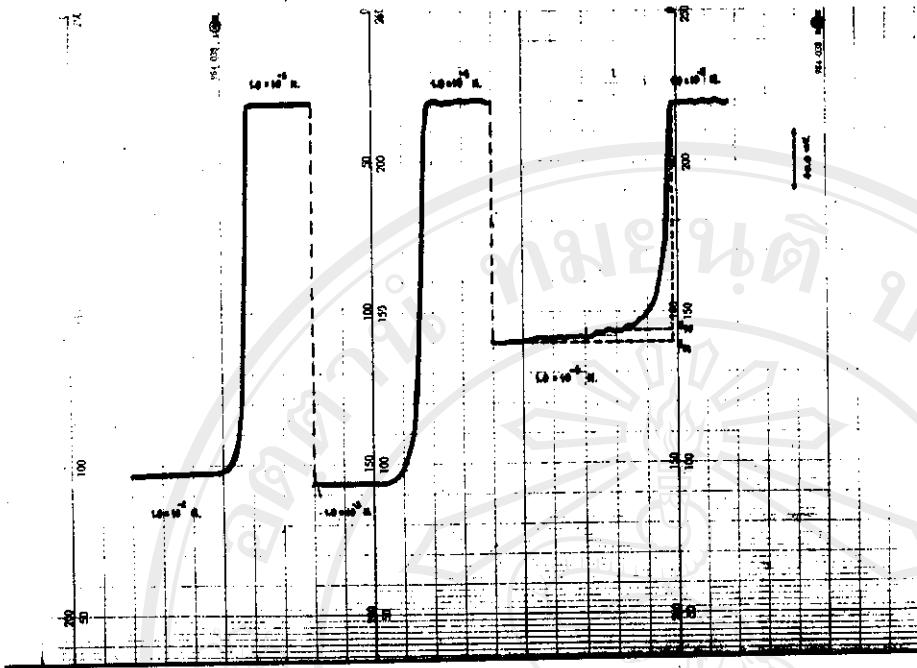
จากการศึกษาเกี่ยวกับ response time ของอิเล็กโทรดเฉพาะ-
ชนิดของไนเตรทกับคัลเซียม และ Mercury-J-type electrode ซึ่งได้เปรียบ
เทียบกับของที่ซื้อจาก Orion Research Inc., U.S.A. (ยกเว้นของ Mercury-
J-type electrode) ซึ่งจากผลการทดลองแยกกล่าวได้ดังนี้:-

อิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับไนเตรท การหาค่า response time
(t_{95}) ในสารละลายมาตรฐาน NaNO_3 เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไป 10 เท่า ก็
การทดลองตามข้อ 2.2.7 (ค.) ได้ผลแสดงในภาพที่ 3.13, 3.14 และในตารางที่
3.7

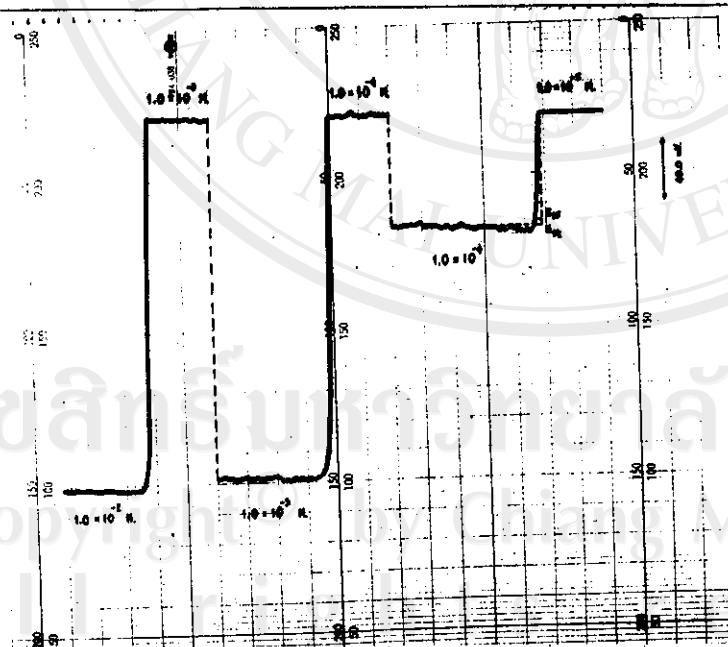
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved



ภาพที่ 3.13 แสดง Potential-time profile ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเกรกของ Orion 92 - 07 เมื่อความเข้มข้นของ Nitrate เปลี่ยนไป 10 เท่า.



ภาพที่ 3.14 แสดง Potential-time profile ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเกรกที่สร้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Nitrate เปลี่ยนไป 10 เท่า.

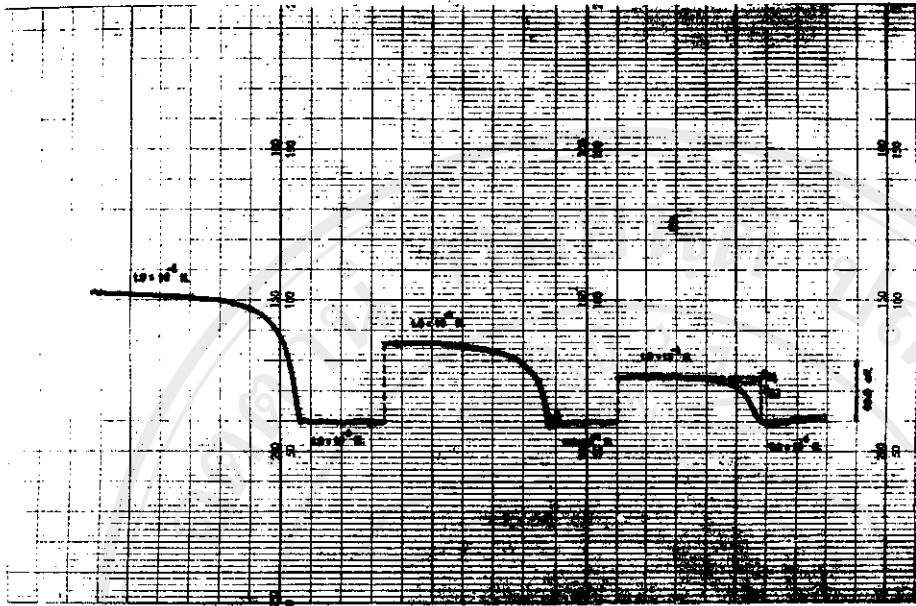
ตารางที่ 3.7 แสดงผลเปรียบเทียบค่า response time (t_{95}) ระหว่างอิเล็ก-
โทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92-07
ในสารละลายมาตรฐาน NaNO_3

ความเข้มข้นของ Nitrate โมลต่อลิตร	Response time (t_{95}) (วินาที)	
	Orion 92-07	ที่สร้างขึ้น
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	28.0 ± 0.5	3.0 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	7.0 ± 0.5	3.0 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2}$	4.0 ± 0.5	2.5 ± 0.5

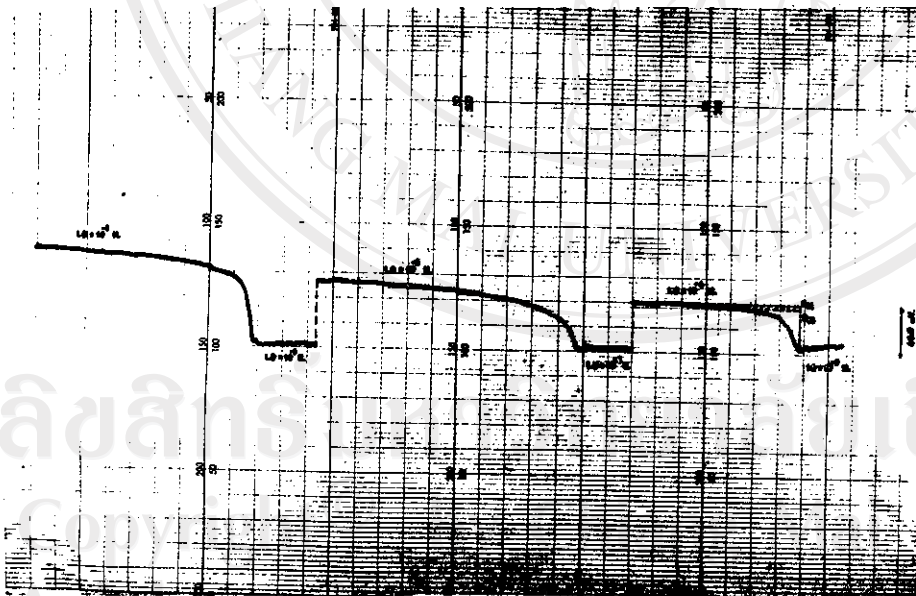
อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับคลอไรด์ การหาค่า response time
(t_{95}) ของอิเล็กโทรดในสารละลายมาตรฐาน CaCl_2 เมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น
ไป 10 เท่า โดยสังเขปตารางที่ 3.8 และภาพที่ 3.15, 3.16

ตารางที่ 3.8 แสดงผลเปรียบเทียบค่า response time (t_{95}) ระหว่างอิเล็ก-
โทรดเฉพาะถิออนสำหรับค่าเทียบที่สว่างขึ้นกับของ Orion 92-20
ในสารละลายมาตรฐาน CaCl_2

ความเข้มข้นของ Calcium โมลต่อลิตร	Response time (t_{95}) (วินาที)	
	Orion 92-20	ที่สว่างขึ้น
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	18.5 ± 0.5	33.5 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	28.5 ± 0.5	58.5 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2}$	26.5 ± 0.5	45.0 ± 0.5



ภาพที่ 3.15 แสดง Potential-time profile ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับคัลเซียมของ Orion 92 - 20 เมื่อความเข้มข้นของ Calcium เปลี่ยนไป 10 เท่า

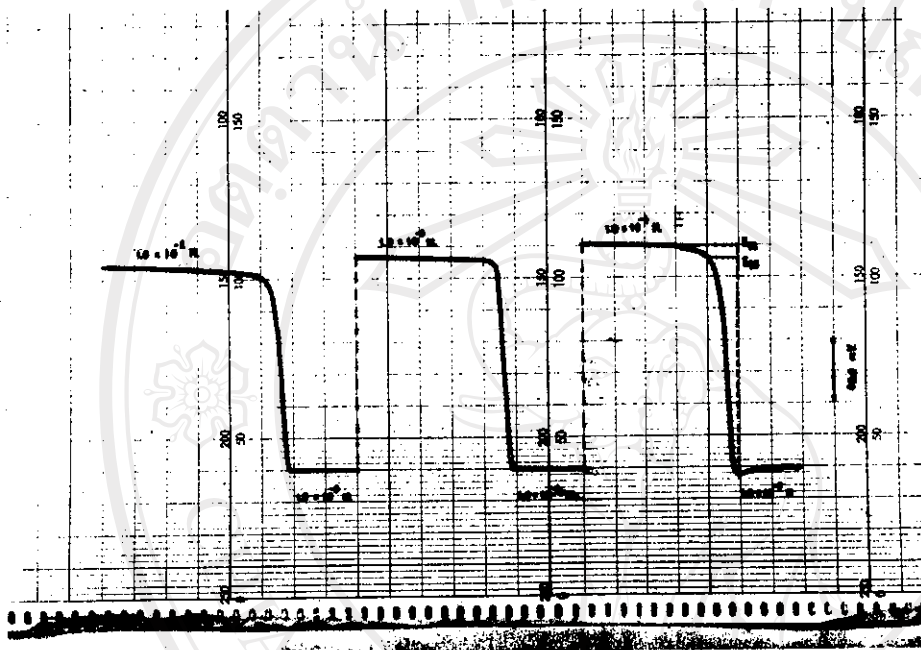


ภาพที่ 3.16 แสดง Potential-time profile ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับ คัลเซียมที่สร้างขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ Calcium เปลี่ยนไป 10 เท่า

Mercury-J-type electrode การหา response time (t_{95})
ของ Mercury-J-type electrode เมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนไป 10 เท่า โดยตั้ง
ตารางที่ 3.9 และภาพที่ 3.17

ตารางที่ 3.9 แสดงผลของ response time (t_{95}) ของ Mercury-J-type-
electrode ที่สร้างขึ้น ในสารละลายมาตรฐาน $Hg(NO_3)_2$

ความเข้มข้นของ Mercury โมลต่อลิตร	Response time (t_{95}) (วินาที)
$1.0 \times 10^{-5} \rightarrow 1.0 \times 10^{-4}$	9.5 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-4} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3}$	4.5 ± 0.5
$1.0 \times 10^{-3} \rightarrow 1.0 \times 10^{-2}$	8.5 ± 0.5



ภาพที่ 3.17 แสดง Potential-time profile ของ Mercury-J-type electrode ที่สร้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไป 10 เท่า

จากผลการศึกษา response time (t_{95}) ในกรณีของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรด พบว่า response time (t_{95}) จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไป ดังกล่าวแล้วในการทดลองที่ 2.2.7 (ค.) และพบว่าอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นนี้มี response time ที่เรียกว่าแบบของ Orion 92 - 07. ซึ่งเป็นตามทฤษฎีเกี่ยวกับ response time ของพวก membrane electrode ส่วนอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับคลอไรด์และ Mercury-J-type electrode ได้ผลที่คลาดเคลื่อนไปจากที่ควร ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากอัตราเร็วในการฉีกสารเข้าไป

ในกรณี noise ที่เกิดขึ้น potential-time profile นั้น พบว่า เนื่องจากสารละลายที่วัดมีความเข้มข้นมากขึ้น ผลของ noise จะลดลง ผลที่น่าสนใจ คือ กรณีของ Mercury-J-type electrode ถูกรบกวนจาก noise น้อยมาก ทั้งนี้ เป็นเพราะลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาของอิเล็กโทรดกับไอออนในสารละลายสามารถ เกิดได้โดยตรง จะทำให้ช่วยลดอัตราการเกิด noise ได้

ตัวอย่างไรก็ตามผลของการศึกษา response time (t_{95}) ของ อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดและคลอไรด์เมื่อเทียบกับผลสอดคล้องกับการวิจัยของ G.J. MOODY และคณะ (2) กับ J.E.W. DAVIES และคณะ (4)

3.2.4 การศึกษามวลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดและ Mercury-J-type electrode.

อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรด การศึกษามวลของ interfering ions ที่มีต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92-07 ศึกษาใน 2 กรณี

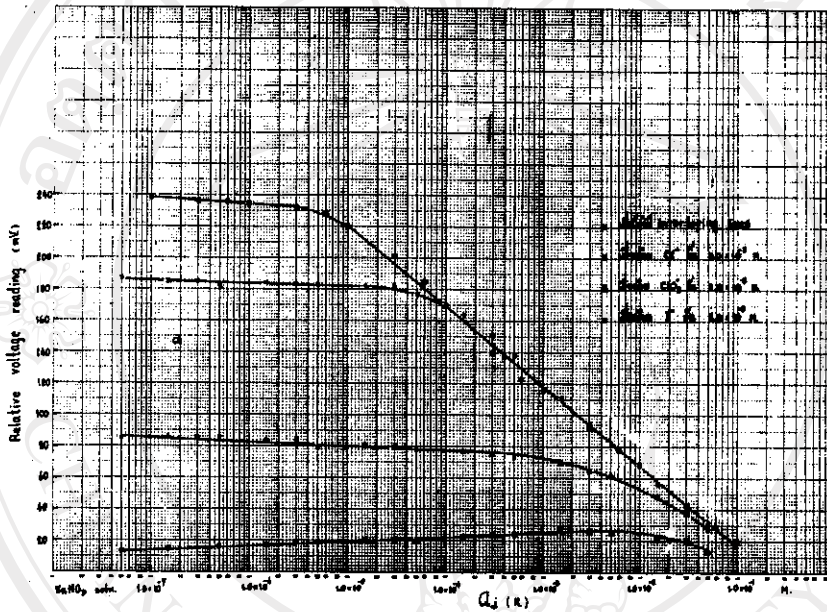
ก. โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนเตรด แต่ให้ความเข้มข้นของ interfering ions คงที่ เปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นกับของ Orion 92-07 ดังตารางที่ 3.10 และภาพที่ 3.18, 3.19

ข. โดยการให้ความเข้มข้นของไนเตรดคงที่ แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ของ interfering ions เปรียบเทียบระหว่างอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นกับของ Orion Research Inc., ดังตารางที่ 3.11, 3.12, 3.13 และภาพที่ 3.20, 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 และ 3.25

Mercury-J-type electrode

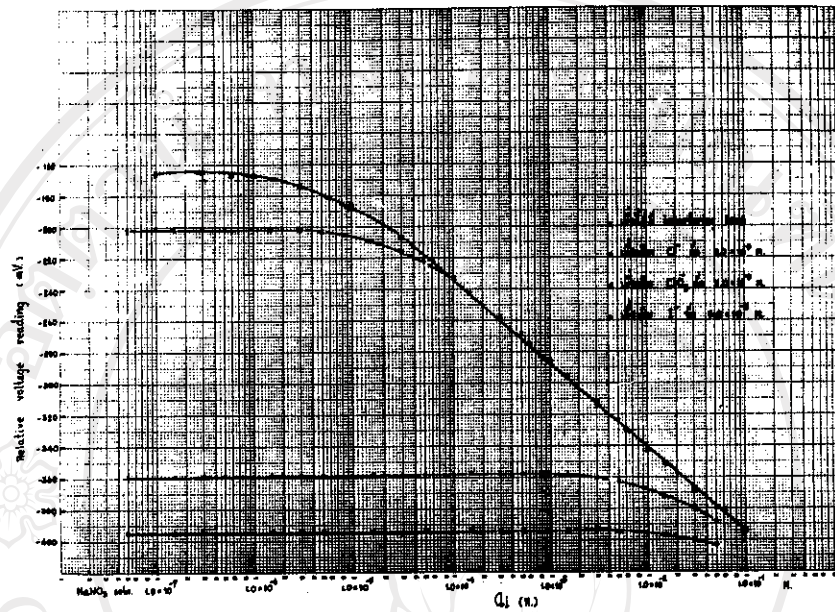
ศึกษาในทำนองเดียวกัน ได้ผลดังตาราง

ที่ 3.14 และภาพที่ 3.26



ภาพที่ 3.18 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่าง ๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนไนเตรต ของ Orion Research Inc., เมื่อให้ความเข้มข้นของ interfering ions = 5.0×10^{-3} โมลต่อลิตร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 3.19 แสดงผลของ interfering ions ชนิดต่าง ๆ ต่อค่าความต่างศักย์ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรต ที่สร้างขึ้น เมื่อให้ความเข้มข้นของ interfering ions = 5.0×10^{-3} โมลต่อลิตร.

ตารางที่ 3.10 เปรียบเทียบค่า relative voltage reading ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดในตระกูลของที่สร้างขึ้น
 กับของบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. โดยมีความเข้มข้น interfering ions (Chloride,
 Chlorate, Iodide) ดังที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของ NaNO_3 โมลต่อลิตร	Rel. voltage reading (mV) Orion 92-07			Rel. voltage reading (mV) ของที่สร้างขึ้น		
	Chloride	Chlorate	Iodide	Chloride	Chlorate	Iodide
5.0×10^{-2}	337.0	333.3	318.7	-360.7	-388.0	-402.5
1.5×10^{-2}	361.7	353.0	325.8	-352.3	-371.5	-396.5
5.0×10^{-3}	386.5	367.7	330.0	-324.2	-362.0	-394.5
1.5×10^{-3}	416.7	375.0	234.0	-295.7	-358.3	-393.7
5.0×10^{-4}	444.8	378.0	329.3	-268.3	-357.3	-393.3
1.5×10^{-4}	469.3	382.0	327.3	-242.3	-357.0	-393.2
5.0×10^{-5}	482.2	383.0	325.3	-222.0	-357.0	-392.8
1.5×10^{-5}	487.5	386.7	326.0	-209.3	-357.5	-393.3
5.0×10^{-6}	488.0	384.5	324.0	-203.7	-357.3	-393.3
1.5×10^{-6}	489.7	387.3	322.3	-201.7	-358.0	-394.0
5.0×10^{-7}	487.3	388.2	321.3	-201.0	-358.3	-394.7
1.5×10^{-7}	490.3	387.8	318.8	-201.8	-359.2	-394.3
5.0×10^{-8}	492.3	388.0	318.8	-202.7	-359.0	-394.2

ตารางที่ 3.11 แสดงค่าเปรียบเทียบของ Relative voltage reading (mV) ของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับไมเกรตที่ต่างชนิดกันของ Orion Research Inc., U.S.A. โดยให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่ แต่เปลี่ยน-แปลงความเข้มข้นของ Chloride (Cl⁻) (โดยการ pipet solution ที่มี interfere ion ที่ concentrate ต่าง ๆ ที่ลงใน NaNO₃ 1.0 x 10⁻¹ โมลลิตร ที่มีปริมาตรเท่ากัน)

ความเข้มข้นของ Cl ⁻ โมลลิตร	Rel. voltage reading จาก Orion		Rel. voltage reading จาก ISE ที่ต่างชนิดกัน
	NaNO ₃ = 5x10 ⁻²	NaNO ₃ = 5x10 ⁻³	
5.0 x 10 ⁻¹	40.7	86.3	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -368.5 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -321.2
5.0 x 10 ⁻²	36.2	87.0	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -379.5 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -282.2
5.0 x 10 ⁻³	35.2	86.7	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -380.8 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -277.3
5.0 x 10 ⁻⁴	34.7	87.2	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -380.3 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -275.0
5.0 x 10 ⁻⁵	32.0	87.0	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -380.3 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -273.7
5.0 x 10 ⁻⁶	32.0	86.8	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² -380.5 NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ -273.7

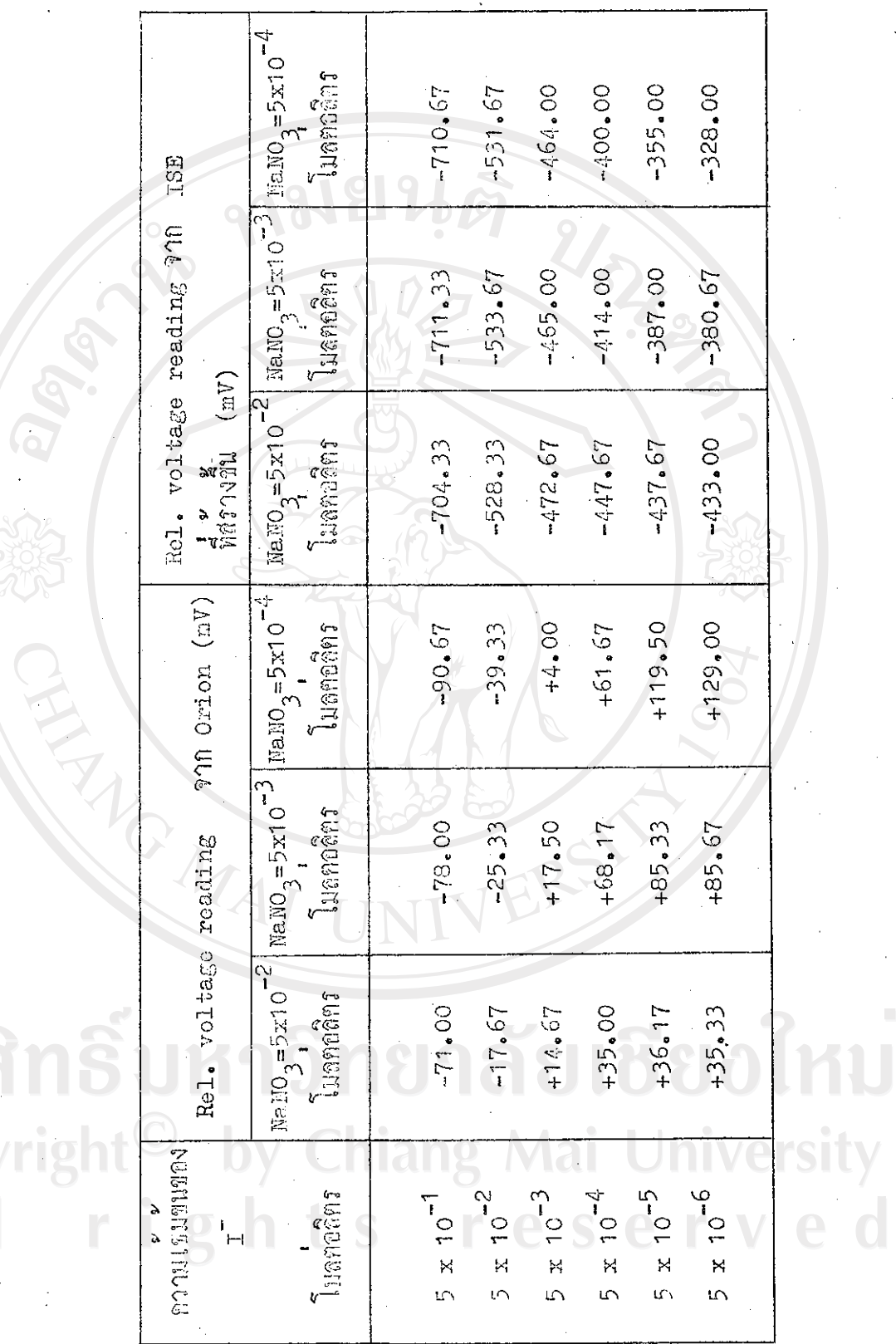
ตารางที่ 3.12 แสดงค่าเปรียบเทียบของ Relative voltage reading (mV) ของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับ
 ในกรณีที่สร้างขึ้นกับของ Orion Research Inc., U.S.A. โดยให้ความเข้มข้นของ Nitrate
 ที่ แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Chlorate (ClO_3^-)

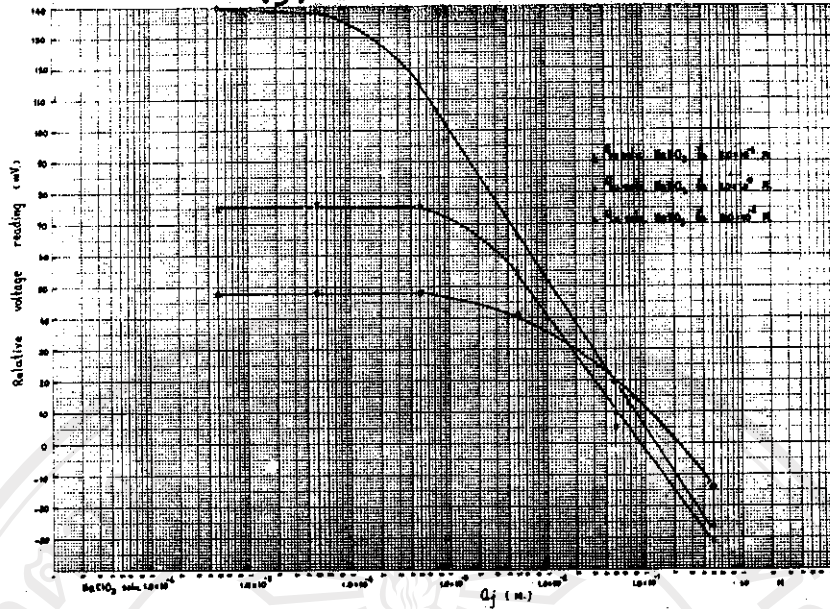
ความเข้มข้นของ ClO_3^- โมลต่อลิตร	Rel. voltage reading จาก Orion (mV)			Rel. voltage reading จาก ISE ที่สร้างขึ้น		
	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-2}$ โมลต่อลิตร	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-3}$ โมลต่อลิตร	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-4}$ โมลต่อลิตร	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-2}$ โมลต่อลิตร	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-3}$ โมลต่อลิตร	$\text{NaNO}_3 = 5 \times 10^{-4}$ โมลต่อลิตร
5×10^{-1}	-10.83	-31.00	-26.17	-456.67	-459.50	-453.83
5×10^{-2}	+19.50	+5.33	+10.00	-413.50	-413.00	-406.50
5×10^{-3}	+41.00	+54.17	+66.67	-384.50	-363.88	-353.16
5×10^{-4}	+47.83	+75.67	+115.67	-379.67	-338.00	-302.66
5×10^{-5}	+48.00	+76.17	+139.00	-379.00	-331.83	-280.73
5×10^{-6}	+47.83	+74.67	+142.00	-378.83	-330.83	-274.83

Copyright © by Chang Mai University
 All rights reserved

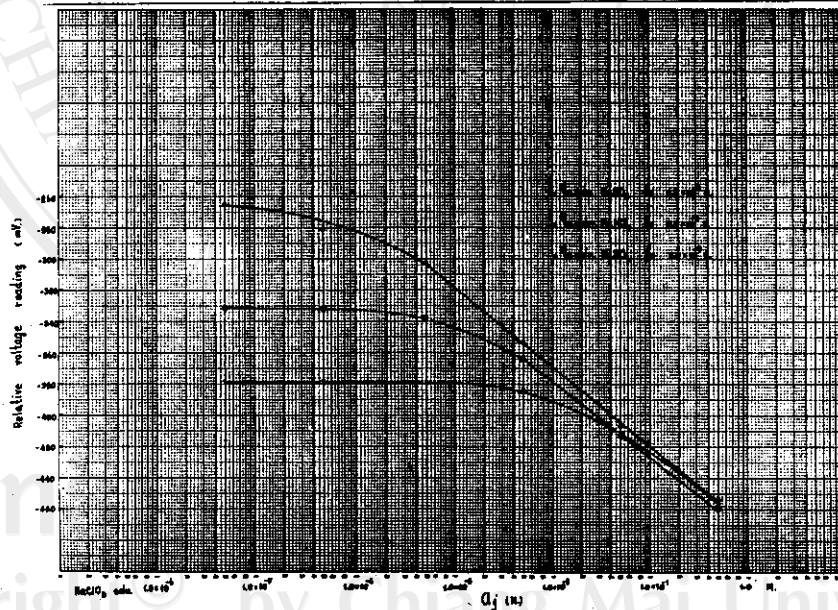
ตารางที่ 3.13 แสดงค่าเปรียบเทียบของ Relative voltage reading (mv) ของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับ
ไนเตรตที่สร้างขึ้นกับของ Orion Research Inc., U.S.A. โดยให้ความเข้มข้นของ Nitrate
คงที่ แต่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Iodide (I⁻)

ความเข้มข้นของ I ⁻	Rel. voltage reading จาก Orion (mv)		Rel. voltage reading จาก ISE ที่สร้างขึ้น (mv)	
	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² โมลลิตร	NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ โมลลิตร	NaNO ₃ = 5x10 ⁻² โมลลิตร	NaNO ₃ = 5x10 ⁻³ โมลลิตร
5 x 10 ⁻¹	-71.00	-78.00	-704.33	-711.33
5 x 10 ⁻²	-17.67	-25.33	-528.33	-533.67
5 x 10 ⁻³	+14.67	+17.50	-472.67	-465.00
5 x 10 ⁻⁴	+35.00	+68.17	-447.67	-414.00
5 x 10 ⁻⁵	+36.17	+85.33	-437.67	-387.00
5 x 10 ⁻⁶	+35.33	+85.67	-433.00	-380.67

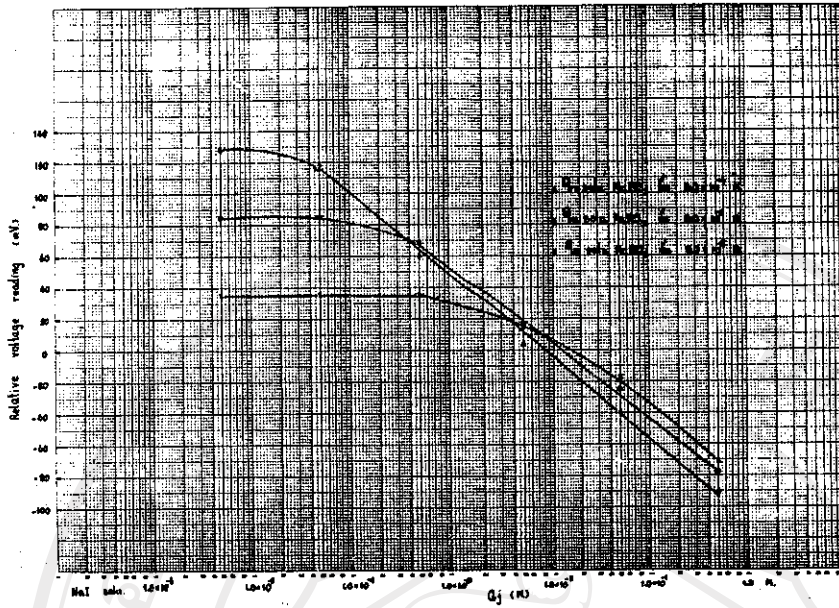




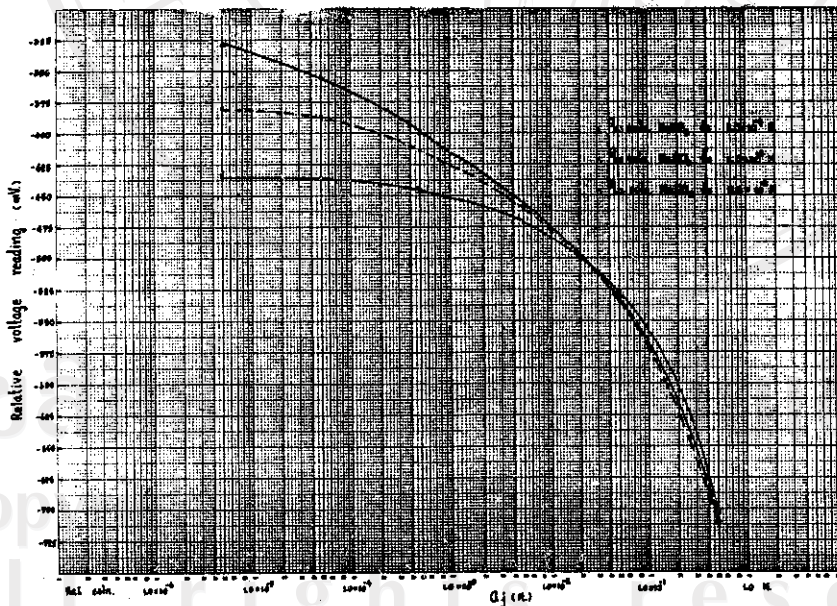
ภาพที่ 3.20 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะ
ไอออนสำหรับไนเตรค ของ Orion 92 - 07 เมื่อให้ความเข้มข้นของ
Nitrate คงที่ = 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ
 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร และเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Chlorate



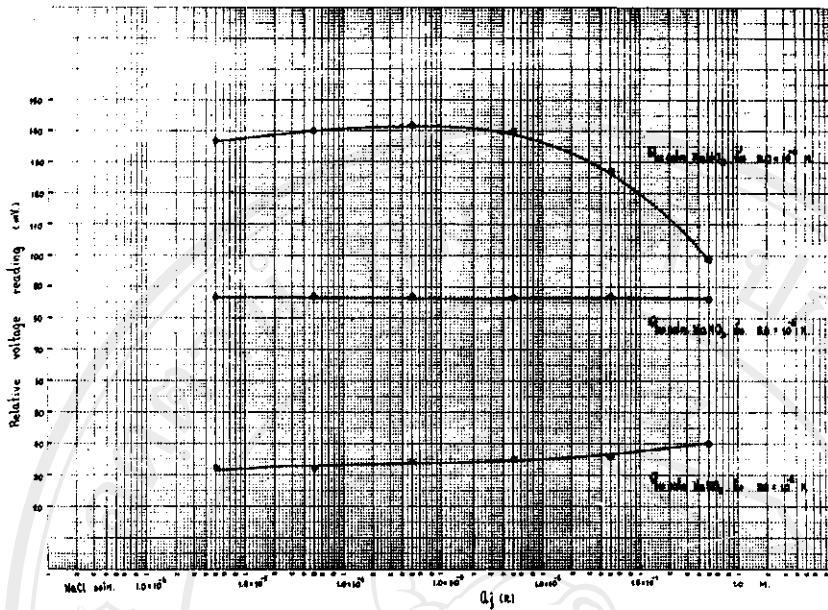
ภาพที่ 3.21 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะ
ไอออนสำหรับไนเตรคที่สร้างขึ้นเมื่อให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่ =
 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร และเปลี่ยน-
แปลงความเข้มข้นของ Chlorate (ClO_3^-)



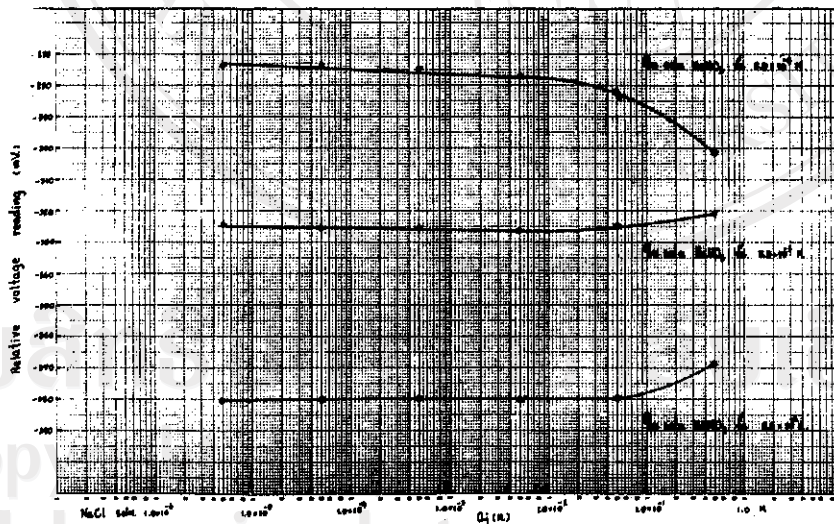
ภาพที่ 3.22 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเครื่อง ของ Orion 92 - 07 เมื่อให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่ = 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Iodide (I^-)



ภาพที่ 3.23 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเครื่องที่สร้างขึ้น เมื่อให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่ เท่ากับ 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Iodide (I^-)



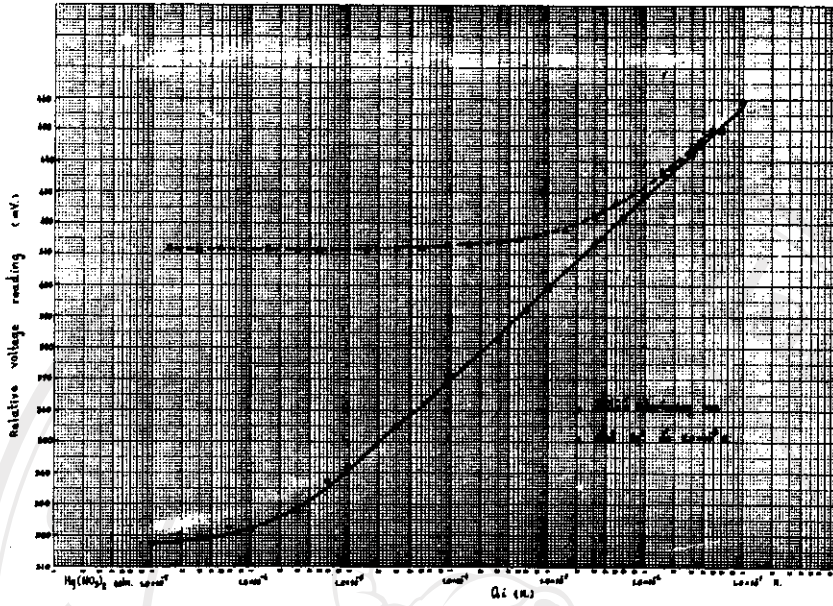
ภาพที่ 3.24 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเทรค ของ Orion 92 - 07 เมื่อให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่ = 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Chloride (Cl^-)



ภาพที่ 3.25 เปรียบเทียบผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดยอิเล็กโทรดเฉพาะไอออน สำหรับในเทรคที่สร้างขึ้น เมื่อให้ความเข้มข้นของ Nitrate คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-2} , 5.0×10^{-3} และ 5.0×10^{-4} โมลต่อลิตร โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ Chloride (Cl^-)

ตารางที่ 3.14 แสดง relative voltage reading (mV) ของ Mercury-J-type electrode ที่วางขึ้นเพื่อมีความเข้มข้นของ interfering ion (Silver) คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของ Mercury โมลต่อลิตร	relative voltage reading (mV)
5.0×10^{-2}	455.5
3.0×10^{-2}	450.0
1.5×10^{-2}	439.5
5.0×10^{-3}	428.5
3.0×10^{-3}	425.0
1.5×10^{-3}	420.0
5.0×10^{-4}	417.0
3.0×10^{-4}	416.5
1.0×10^{-4}	416.0
5.0×10^{-5}	414.5
3.0×10^{-5}	414.5
1.5×10^{-5}	414.5
5.0×10^{-6}	414.0
3.0×10^{-6}	414.0
1.5×10^{-6}	414.5
5.0×10^{-7}	414.5
3.0×10^{-7}	414.0
1.5×10^{-7}	414.5
5.0×10^{-8}	414.5



ภาพที่ 3.26 แสดงผลของ interfering ion ที่ศึกษาโดย Mercury-J-type electrode ที่สร้างขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ interference ion เท่ากับ 5.0×10^{-3} โมลต่อลิตร.

การหาค่า Selectivity coefficient. จากวิธีการหาค่า

Selectivity coefficient ตามข้อ 1.2.3 ในกรณีที่มีไอออนที่สนใจและไอออนที่จะศึกษาการ interference อยู่รวมในสารละลายเกิดขึ้น ดังนั้นจากการทดลองของ interfering ions. คอยสังเกตโคจรเฉพาะไอออนสำหรับ

ในเทรค ดังภาพที่ 3.18 สามารถหาค่า Selectivity coefficient (K_{ij}) ได้ดังตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3.15 แสดงผลเปรียบเทียบค่า selectivity coefficient (Kij) ที่ทดลองถึงภาพ 3.18 และ 3.19 ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับในเครื่องที่สร้างขึ้นมาของ Orion Research Inc., U.S.A.

Interfer- ing ions	ความเข้มข้น ของ inter- fering ions โมลตลิตกร	ความเข้มข้น ของ NO ₃ ⁻ ที่ อ่านได้จาก ของ Orion	ความเข้มข้น ของ NO ₃ ⁻ ที่ อ่านได้จากที่ สร้างขึ้นมา	ค่า Selectivity coefficient ที่พบได้		ค่า Selectivity coef- ficient จากทฤษฎี (6)	
				Orion 92-07	ค่า สร้างขึ้นมา	Orion 92-07	PVC matrix membrane.
Cl ⁻	5.0 x 10 ⁻³	5.0 x 10 ⁻⁵	2.5 x 10 ⁻⁵	1.0 x 10 ⁻²	5.0 x 10 ⁻³	6.0 x 10 ⁻³	5.0 x 10 ⁻³
ClO ₃ ⁻	5.0 x 10 ⁻³	8.0 x 10 ⁻³	2.0 x 10 ⁻²	1.6	4	2	1.66
I ⁻	5.0 x 10 ⁻³	6.0 x 10 ⁻²	9.0 x 10 ⁻²	12	18	20	17

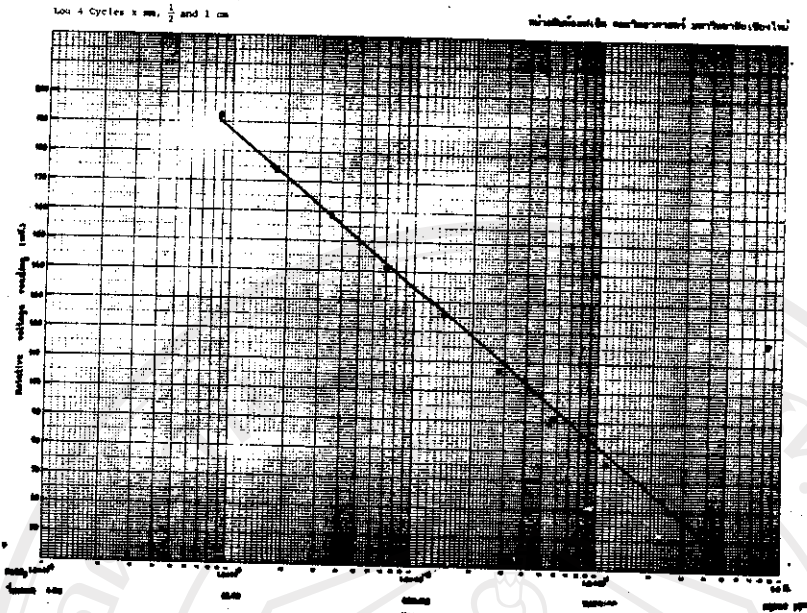
จากผลการทดลองเกี่ยวกับ interfering ions ที่กล่าวมาข้างต้น
ในกรณีของอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนของไนเตรดที่สร้างขึ้น จะได้ผลของ Selectivity
coefficient ที่สอดคล้องกับการวิจัยของ J.E.W. DAVIES และคณะ (4)
สำหรับในกรณีของ Mercury-J-type electrode ก็ศึกษาได้ทำนองเดียวกัน

3.2.5 การนำอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรดกับคัลเซียม และ
Mercury-J-type electrode ที่สร้างขึ้นไปใช้ประโยชน์

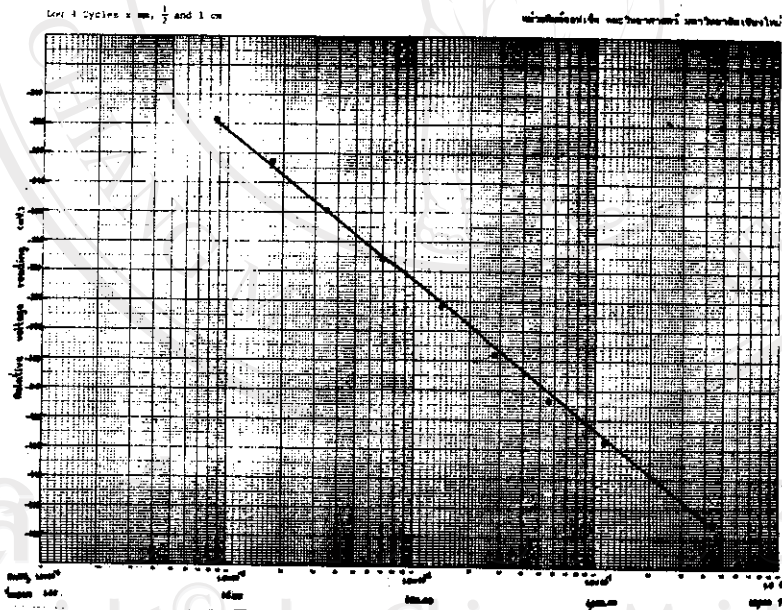
อิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรด นำอิเล็กโทรดที่สร้างขึ้นศึกษา
หาปริมาณของไนเตรดในปุ๋ยของบริษัทต่าง ๆ ที่มีขายในตลาดคนกรเชียงใหม่ เปรียบเทียบ
กับอิเล็กโทรดที่ซื้อมาจากบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. ดังผลแสดงใน
ตารางที่ 3.16, 3.17 และภาพที่ 3.27, 3.28

ตารางที่ 3.16 เปรียบเทียบ relative voltage reading (mV) ระหว่างอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับไนเตรท
ของที่สร้างขึ้นมาของ Orion Research Inc., U.S.A.

ปริมาณของ Nitrate (ppm)	ความเข้มข้นของ Nitrate โมลต่อลิตร	relative voltage reading (mV)	
		Orion 92-07	ที่สร้างขึ้นมา
27685.00	4.46×10^{-1}	50.0	-455.0
13842.50	2.23×10^{-1}	64.0	-441.0
6921.25	1.12×10^{-1}	76.0	-427.5
3460.62	5.58×10^{-2}	91.0	-413.5
1730.31	2.79×10^{-2}	107.0	-398.0
865.16	1.40×10^{-2}	126.0	-382.0
432.58	6.98×10^{-3}	141.0	-365.5
216.29	3.50×10^{-3}	159.5	-349.0
108.14	1.74×10^{-3}	174.5	-333.0
54.07	8.72×10^{-4}	192.0	-318.5



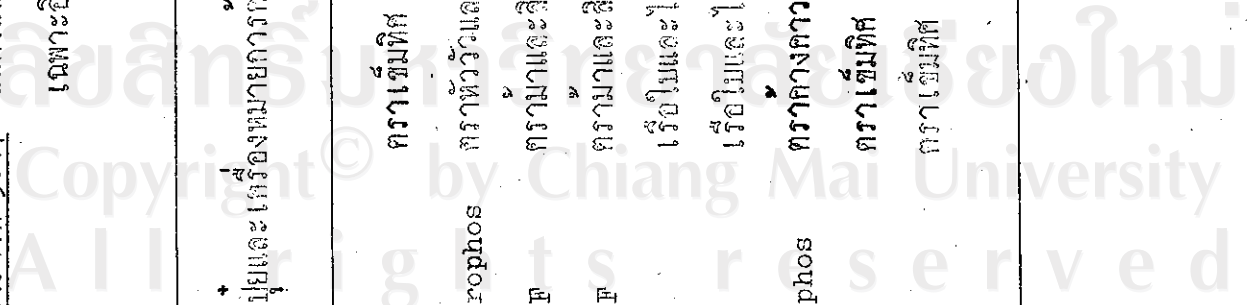
ภาพที่ 3.27 แสดง Calibration curve เพื่อใช้หาปริมาณของไนเตรทที่มีในปุ๋ย โดย อิเล็กโตรดเฉพาะอ็อกไซด์สำหรับไนเตรท ของ Orion Research Inc., U.S.A.



ภาพที่ 3.28 แสดง Calibration curve เพื่อใช้หาปริมาณของไนเตรทที่มีในปุ๋ย โดย อิเล็กโตรดเฉพาะอ็อกไซด์สำหรับไนเตรท ที่สร้างขึ้น

ตารางที่ 3.17 แสดงผลเปรียบเทียบปริมาณ Nitrate ที่ศึกษาได้จากหน่วยจำหน่ายในเมืองเชียงใหม่ โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีและเครื่องหมายการกาเฉพาะอินออนสำหรับในเครื่องที่ต่างกัน กับของ Orion Research Inc., U.S.A.

ชื่อปุ๋ยและเครื่องหมายการค้า	อัตราส่วนของ N : P : K	Rel. voltage reading (mv)		ปริมาณของ Nitrate ที่วัดได้ (ppm)	
		Orion 92-07	ที่ต่างชน	Orion 92-07	ที่ต่างชน
CKS ตราเข็มทิศ	13 13 21	175.00	-330.00	105.5	88.7
Metrophos ตราหัววัวและก้นโค	13 13 21	58.00	-441.00	17052.2	13517.7
EASF ตราหมาและสิงโต	13 13 21	57.50	-443.00	17352.2	14881.9
EASF ตราหมาและสิงโต	12 12 17	56.00	-439.00	18416.3	12277.6
เรือใบและไว้ง	16 16 16	53.00	-441.00	20462.6	13517.7
เรือใบและไว้ง	15 15 15	53.00	-441.50	20462.6	13951.8
ตราคางคก	15 15 15	50.00	-443.00	24183.1	14881.9
CKS ตราเข็มทิศ	15 15 15	168.00	-364.00	142.6	412.4
CKS ตราเข็มทิศ	12 24 12	178.00	-335.00	93.0	111.6



จากการวัดหาปริมาณไนเตรคในปุ๋ยจะพบแนวโน้มในการผลิตของแต่ละบริษัท กล่าวคือ ถ้าพิจารณาอัตราส่วนของไนโตรเจนทั้งหมดในปุ๋ยแล้ว จะอยู่ในอัตราส่วนระหว่าง 12 - 16 ส่วน แต่เมื่อวัดหาปริมาณไนเตรคปรากฏว่ามีความแตกต่างกันมาก เช่น ในกลุ่มของ CKS คราเอี่ยมทิส จะมีปริมาณไนเตรคน้อยมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากจะมีไนโตรเจนที่อยู่ในรูปแอมโมเนีย เป็นส่วนใหญ่ สำหรับกลุ่มของตราเรือใบและไวคิง จะมีไนเตรคมากแสดงว่าไนโตรเจนในปุ๋ยส่วนใหญ่อยู่ในรูปของไนเตรค

กรณีการวัดเปรียบเทียบจากอิเล็กโตรดเฉพาะไอออนสำหรับไนเตรคที่สร้างขึ้นกับของ Orion Research Inc., U.S.A. มีแนวโน้มส่วนใหญ่ที่คล่องจองกัน แต่บางครั้งจะต่างกันมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก interfering ions. ที่มีในปุ๋ย เช่น Cl^- , PO_4^{3-} ฯลฯ interfering ions. เหล่านี้จะมีผลต่อการ interfere กับอิเล็กโตรดทั้งสองชนิดไม่เท่ากัน ดังแสดงผลจากการทดลองที่ 3.2.4 ในตารางที่ 3.10, 3.13 และภาพที่ 3.18, 3.25

ตารางที่ 3.18 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ Nitrate โดยใช้วิธีเดกโทมรอกเฉพาะวิธีอนสำหรับ-
 ในเขตของ Orion Research Inc., U.S.A.

Nitrate เริ่มต้น (ppm)	Nitrate ที่เคมลงไป (ppm)	Nitrate รวมตามทฤษฎี (ppm)	Nitrate ที่วิเคราะห์ได้ (ppm)	% recovery
61.18	81.58	142.76	148.80	104.23
60.39	161.04	221.43	248.00	112.00
59.62	238.46	298.08	322.40	108.16
เฉลี่ย				108.1

ตารางที่ 3.19 แสดงเปอร์เซ็นต์ recovery ของการวิเคราะห์ Nitrate โดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีไอออนสำหรับในกรณี
ที่ต่าง ๆ

Nitrate เริ่มต้น (ppm)	Nitrate ที่เติมลงไป (ppm)	Nitrate รวมตาม- ทฤษฎี (ppm)	Nitrate ที่วิเคราะห์ (ppm)	% recovery
60.79	121.58	182.37	179.8	98.6
59.62	238.49	298.11	310.0	104.0
58.50	350.99	409.50	434.0	106.0
57.41	459.32	516.73	558.0	108.0
56.37	563.71	620.08	651.0	105.0
53.92	833.06	886.98	899.0	101.4
51.67	1033.42	1085.09	1178.0	108.6
เฉลี่ย				104.5

จากค่าเปอร์เซ็นต์ recovery ที่ได้ในตารางที่ 3.18, 3.19 แสดงว่าอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดอนสำหรับบันเธรคที่สร้างขึ้นสามารถให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง (มีเปอร์เซ็นต์ error เท่ากับ 4.50) สามารถนำไปวิเคราะห์หาปริมาณไนเธรคในสารตัวอย่างได้

ประโยชน์ของการใช้อิเล็กโทรดเฉพาะชนิดอนสำหรับกัลเลียม และ Mercury-J-type electrode ก็สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในทางคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ได้ทำนองเดียวกัน ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าเปอร์เซ็นต์ recovery ของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดอนสำหรับกัลเลียม มีค่า 93.22 % (ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ error เท่ากับ 6.78 %) ส่วนของ Mercury-J-type electrode มีเปอร์เซ็นต์ recovery เท่ากับ 111.90 % ปกติไม่ควรใช้ในทางการวิเคราะห์ แต่กรณีนำไปใช้ประกอบการเรียนการสอนก็สามารถใช้ได้

3.3 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดสำหรับไนเตรดและคลอไรด์เข้มข้น กับ Mercury-J-type electrode สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างสะดวก รวดเร็ว และใหม่ในการทดลอง มี accuracy และ sensitive พอสมควร ราคาในการสร้างค่าและใช้วัสดุที่หาได้ง่ายจึงสร้างขึ้นใช้ได้ในห้องปฏิบัติการได้อย่างสะดวก และจากการศึกษาการใช้งานของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดที่สร้างขึ้นเปรียบเทียบกับของ Orion Research Inc., U.S.A. สรุปผลได้ดังตารางที่ 3.20

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตารางที่ 3.20 แสดงผลเปรียบเทียบคุณสมบัติและการใช้งานของอิเล็กโทรดเฉพาะชนิดที่สร้างขึ้นมาที่ติดจากบริษัท Orion Research Inc., U.S.A. ยกเว้น Mercury-J-type electrode.

คุณสมบัติเฉพาะของ ISE	ISE ผลิตภัณฑ์ Orion Research Inc., U.S.A.		ที่สร้างที่		Mercury-J-type electrode.
	Nitrate ISE Model 92-07	Calcium ISE Model 92-07	Nitrate ISE	Calcium ISE	
1. Slope	-51.00	23.00	-54.00	24.00	29.5
2. % actual Slope	86.15	77.70	91.22	81.08	99.66
3. ความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้	1.0×10^{-7} M.	1.0×10^{-4} M.	3.0×10^{-7} M.	3.0×10^{-5} M.	2.0×10^{-7} M.
4. ช่วง pH ที่ใช้ได้	1.5 - 11.8 $(1.0 \times 10^{-1}$ M. NO_3^-)	5.0 - 11.5 $(1.0 \times 10^{-1}$ M. Ca^{2+})	1.2 - 11.7 $(1.0 \times 10^{-1}$ M. NO_3^-)	2.5 - 11.5 $(1.0 \times 10^{-1}$ M. Ca^{2+})	-
5. % recovery	1.7 - 11.7 $(1.0 \times 10^{-3}$ M. NO_3^-)	3.6 - 10.5 $(1.0 \times 10^{-3}$ M. Ca^{2+})	1.5 - 11.7 $(1.0 \times 10^{-3}$ M. NO_3^-)	3.5 - 11.5 $(1.0 \times 10^{-3}$ M. Ca^{2+})	0.4 - 1.6 $(1.0 \times 10^{-3}$ M. Hg^{2+})
	108.13	91.09	104.50	93.22	111.90

คุณสมบัติเฉพาะของ ISE	ISE ผลิตโดยบริษัท Orion Research Inc., U.S.A.		ISE ที่ส่งมา		Mercury-J-type electrode.
	Nitrate ISE Model 92-07	Calcium ISE Model 92-07	Nitrate ISE	Calcium ISE	
6. response time (วินาที)					
($1.0 \times 10^{-5} \rightarrow$ 1.0×10^{-4} M.)	28.0 ± 0.5	18.5 ± 0.5	3.0 ± 0.5	33.5 ± 0.5	9.5 ± 0.5
($1.0 \times 10^{-4} \rightarrow$ 1.0×10^{-3} M.)	7.0 ± 0.5	28.5 ± 0.5	3.0 ± 0.5	58.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5
($1.0 \times 10^{-3} \rightarrow$ 1.0×10^{-2} M.)	4.0 ± 0.5	26.5 ± 0.5	2.5 ± 0.5	45.0 ± 0.5	8.5 ± 0.5
7. Interfering ions.	I^- ClO_3^- Cl^-	(ไม่ได้ศึกษา)	I^- ClO_3^- Cl^-	(ไม่ได้ศึกษา)	Ag
8. ขนาดของ ISE	15 มม.	15 มม.	11 มม.	11 มม.	18 มม.
ความยาว (มม.)					
เส้นผ่าศูนย์กลาง (มม.)	2 มม.	2 มม.	0.9 มม.	0.9 มม.	0.9 มม.
9. ปริมาณของสารตัวอย่าง (มด.)	10	10	5	5	60

3.4 ข้อเสนอแนะในการสร้างอิเล็กโทรดเฉพาะไอออนสำหรับในเทรคกับคัลเซียม และ Mercury-J-type electrode เพื่อให้ได้ผลดี

3.4.1 แผนเยื่อที่หุ้มขึ้นเมื่อสกัดเมงออกเพื่อใช้กับอิเล็กโทรดแล้วส่วนที่เหลื้ควรเก็บไว้ในสารละลายที่มีไอออนชนิดเดียวกัน เช่น PVC matrix membrane สำหรับในเทรคควรเก็บไว้ในสารละลายของ NaNO_3 ความเข้มข้นเท่ากับ 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร และ PVC matrix membrane สำหรับคัลเซียมควรเก็บไว้ในสารละลายของ CaCl_2 ความเข้มข้นเท่ากับ 1.0×10^{-1} โมลต่อลิตร เพื่อป้องกันการระเหยของส่วนที่เป็น exchanger site ซึ่งถ้าระเหยออกไปมากจะทำให้ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนของแผนเยื่อลดต่ำลงทุกขณะ

3.4.2 ถ้าอิเล็กโทรดที่ทำจากแก้วปากกาถูกล้าง ควรใช้ชนิดสีทึบแสงเพื่อลดอันเนื่องมาจากแสงที่มีต่ออิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน (internal reference electrode) และควรใช้แก้วปากกาที่จะทำให้มีพื้นที่ที่จะติดแผนเยื่อได้กว้าง เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายกับผิวแผนเยื่อเกิดได้ดี และจะทำให้ response time เร็วมากขึ้น (8)

3.4.3 การทำอิเล็กโทรดอ้างอิงภายใน (internal reference electrode) Ag/AgCl ควรใช้วิธีการอิเล็กโทรลิซิส ลวค Ag ในสารละลายของ NaCl ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ที่ใดเทรคกับ NaOH จนมี pH 11 - 12 เพราะจะทำให้เกิดการเคลือบของ AgCl บนลวค Ag ได้อย่างช้าและสม่ำเสมอกว่ากรณีใช้สารละลายของ HCl ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร เป็นผลทำให้อิเล็กโทรดอ้างอิงที่ได้มี current efficiency สูง

3.4.4 ตัวอิเล็กโทรดของ Mercury-J-type electrode ที่ทำจากปากกาถูกเปลี่ยนรูปตัว J ของบริษัท KENT ควรจะตัดทอนส่วนปลายรูปตัว J ให้สั้นลงเพื่อจะทำให้โคสส่วนของ Mercury reservoir ดำลง เป็นผลให้ใช้ปริมาณของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ลดลงด้วย



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved