

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

 **สำนักพิมพ์**
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2567

170.-

เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า / เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

1. เคมีวิเคราะห์ 2. เคมีไฟฟ้า

543

ISBN (e-book) 978-974-03-4297-7

สพจ. 481/7



assคณค่ววิชาการ สู้สังคม

Knowledge to All

www.cupress.chula.ac.th

สิทธิในการผลิตและพิมพ์หนังสือเล่มนี้เป็นของสำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยแต่ผู้เดียว
การผลิตและการลอกเลียนหนังสือเล่มนี้ไม่ว่ารูปแบบใดทั้งสิ้น
ต้องได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษรจากสำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จัดทำโดย สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ครั้งที่ 7 พ.ศ. 2567

www.cupress.chula.ac.th [CUB6702-006]

โทร. 0-2218-3562-3

บรรณาธิการอำนวยการ : ศาสตราจารย์ ดร.อรรักษ์ หาญสืบสาย นางอรทัย นันทนาคิตย

กองบรรณาธิการฝ่ายวิชาการ : ศาสตราจารย์กิตติคุณ ดร.ปิยนารถ บุนนาค

ศาสตราจารย์ นายแพทย์ชิษณุ พันธุ์เจริญ

รองศาสตราจารย์ ดร.พิมพ์พันธ์ เดชะคุปต์

รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธ์

ผู้ประสานงาน : วาสนา ชำเซ็น พิสูจน์อักษร : ทิพวรรณ โทละสุต

ออกแบบปกและรูปเล่ม : สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สั่งซื้อได้ที่

ศูนย์หนังสือแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถนนพญาไท เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

<http://www.chulabook.com>

โทร. 08-6323-3703-4

customer@cubook.chula.ac.th, info@cubook.chula.ac.th

Apps: CU-eBook Store

คำนำการพิมพ์ครั้งที่ 7

ตำรา “เคมีวิเคราะห์ทางไฟฟ้า” ได้รับการจัดพิมพ์เป็นครั้งที่ 7 ซึ่งมีทั้งรูปแบบเป็นเล่มและเป็น e-book โดยมิได้มีการแก้ไขปรับปรุงเนื้อหาจากการจัดพิมพ์ครั้งที่ 6 เมื่อปี 2561 ที่ได้มีการเรียบเรียงใหม่ทั้งเนื้อหาและรูปภาพทั้งหมด ทั้งนี้สาระรายละเอียดต่าง ๆ ยังมีความสมบูรณ์ครบถ้วนและทันต่อยุคสมัย ตั้งแต่หลักการพื้นฐานทางเคมีไฟฟ้าสู่การประยุกต์เป็นอุปกรณ์เครื่องมือการวิเคราะห์ รวมถึงการศึกษาวิจัยควบคู่กับเทคโนโลยีสมัยใหม่สู่ด้านการประดิษฐ์คิดค้นไบโอเซนเซอร์ อุปกรณ์ด้านชีวการแพทย์ และอื่น ๆ ตำรานี้จึงยังคงเหมาะสมอย่างยิ่งกับการศึกษาทั้งระดับปริญญาตรี เป็นตำราที่ปรับพื้นฐานความเข้าใจด้านเคมีไฟฟ้าสำหรับระดับบัณฑิตศึกษา รวมถึงผู้ที่ปฏิบัติงานเกี่ยวข้องกับงานเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

ศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

ธันวาคม 2566

คำนำการพิมพ์ครั้งที่ 1

ผู้เขียนได้เรียบเรียงตำราเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้านี้ขึ้นมาใหม่หมด จากเล่มเดิมซึ่งได้เคยเรียบเรียงไว้ตั้งแต่ปี 2525 โดยมีการปรับเนื้อหาให้กระชับ อ่านเข้าใจง่าย และมีสาระที่ปรับไปตามความเจริญก้าวหน้าของวิทยาการและเทคโนโลยีปัจจุบัน หลักการสำคัญทางเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำมาอธิบายเน้นเฉพาะส่วนที่เกี่ยวข้องกับเคมีวิเคราะห์ โดยแยกเป็นเทคนิควิธีวิเคราะห์ต่าง ๆ ดังที่ปรากฏตั้งแต่บทที่ 3 ถึงบทที่ 6 ตำรานี้จึงเหมาะกับการศึกษาด้านเคมีวิเคราะห์ระดับปริญญาตรี หรือเป็นตำราอ่านประกอบสำหรับระดับปริญญาโทและเอก อีกทั้งเป็นแนวหลักการในการช่วยทำความเข้าใจในผู้ปฏิบัติงานด้านเคมีวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้าด้วย

รองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญศรี ทองนพเนื้อ

มิถุนายน 2539

สารบัญ

คำนำการพิมพ์ครั้งที่ 6

คำนำการพิมพ์ครั้งที่ 1

1	บทนำ	1
1.1	เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	1
1.2	เทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า	4
1.3	การคัดเลือกเทคนิคการวิเคราะห์	4
2	หลักการของเคมีไฟฟ้าในการวิเคราะห์	7
2.1	เซลล์เคมีไฟฟ้า	7
2.1.1	ประเภทของเซลล์เคมีไฟฟ้า	9
2.1.2	บทบาทเซลล์เคมีไฟฟ้าในการวิเคราะห์	11
2.1.3	ข้อตกลงการเขียนเซลล์เคมีไฟฟ้า	15
2.2	ขั้วไฟฟ้า	16
2.3	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	17
2.3.1	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงปฐมภูมิ	18
2.3.2	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิ	20
2.4	ศักย์ขั้วไฟฟ้า (E)	24
2.4.1	สมการเนิร์นสต์	26
2.4.2	ศักย์มาตรฐานขั้วไฟฟ้า (E°)	31
2.4.3	ศักย์ฟอร์มอล ($E^{\circ'}$)	38
2.5	ศักย์เซลล์เคมีไฟฟ้า	40
2.5.1	ศักย์ไฟฟ้าทางอุณหพลศาสตร์ (E_{cell})	40
2.5.2	ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อสารละลาย (E_j)	43
2.5.3	ศักย์จากความต้านทานของวงจร (IR drop, IR)	46
2.5.4	ศักย์ที่เป็นผลจากการเกิดโพลาไรเซชัน (π)	47

3	โพเทนชิอเมตรี	51
3.1	หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตรี	51
3.2	ขั้วไฟฟ้าในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตรี	53
3.3	ขั้วไฟฟ้าขั้วบอกโลหะ	54
3.3.1	ขั้วไฟฟ้าชนิดที่หนึ่ง	54
3.3.2	ขั้วไฟฟ้าชนิดที่สอง	55
3.3.3	ขั้วไฟฟ้ารีดอกซ์	56
3.4	ขั้วไฟฟ้าขั้วบอกแบบเยื่อ	57
3.5	ขั้วไฟฟ้าแบบเยื่อเจาะจงไอออน	63
3.5.1	ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว	63
3.5.2	ขั้วไฟฟ้าเยื่อผลึก/เยื่อสถานะของแข็ง	71
3.5.3	ขั้วไฟฟ้าเยื่อของเหลว/เยื่อพอลิเมอร์	76
3.6	ระบบขั้วไฟฟ้าเจาะจงโมเลกุล	78
3.6.1	โพรบแก๊สเซนซิง	79
3.6.2	ไบโอเซนเซอร์	83
3.7	ขั้วไฟฟ้าขั้วบอกที่เป็นทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าเจาะจงไอออน	85
3.8	เครื่องมือสำหรับเทคนิคโพเทนชิอเมตรี	86
3.8.1	พีเอมิเตอร์	87
3.9	วิธีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิอเมตรี	90
3.10	การวิเคราะห์ด้วยวิธีวัดค่าศักย์โดยตรง	91
3.10.1	การวัดค่า pH สารละลาย	91
3.10.2	การวิเคราะห์ความเข้มข้นไอออนสารตัวอย่าง	97
3.11	โพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	100
3.11.1	อุปกรณ์การทำโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	102
3.11.2	วิธีการทำโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	102
3.11.3	โพเทนชิอเมตริกไทเทรชันในปฏิกิริยาวิเคราะห์ต่าง ๆ	105
3.12	ขั้วไฟฟ้ารวมจุลภาคในเทคนิคโพเทนชิอเมตรี	107
4	โวลแทมเมตรี	109
4.1	สัญญาณกระตุ้นและเทคนิคการวิเคราะห์โวลแทมเมตรี	111
4.2	เครื่องมือการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตรี	112
4.2.1	อุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้า	113
4.2.2	เซลล์โวลแทมเมตรี	113
4.2.3	ขั้วไฟฟ้าใช้งาน	115
4.3	กระแสในโวลแทมเมตรี	118
4.3.1	กระแสจากการอัดประจุ	118
4.3.2	กระแสตกค้าง	119
4.3.3	กระแสฟาราเดอิก	120
4.4	โวลแทมโมแกรม	123

4.5	โพลารोगราฟีย์	126
4.5.1	โพลารแกรม	126
4.5.2	กระแสในโพลารोगราฟีย์	128
4.5.3	ผลของออกซิเจนต่อการวิเคราะห์โพลารोगราฟีย์	129
4.6	ไฮโดรไดนามิกโวลแทมเมตรี	130
4.6.1	ขั้วไฟฟ้าหมุนรอบตัว	131
4.7	แอมแปโรเมตรี	132
4.7.1	แอมแปโรเมตริกดีเทกเตอร์ของโครมาโทกราฟี	133
4.7.2	แอมแปโรเมตริกเซนเซอร์	134
4.7.3	แอมแปโรเมตริกไทเทรชัน	136
4.7.4	คาร์ล ฟิสเซอร์ไทเทรชัน	139
4.8	ไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV)	147
4.8.1	ส่วนประกอบในการทำไซคลิกโวลแทมเมตรี	148
4.8.2	รูปแบบการทำไซคลิกโวลแทมเมตรี	148
4.8.3	ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	148
4.8.4	การใช้ไซคลิกโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์	150
4.9	พัลส์โวลแทมเมตรี	151
4.9.1	ดีฟเฟอร์เรนเชียลพัลส์โวลแทมเมตรี	152
4.9.2	สแควร์เวฟโวลแทมเมตรี	154
4.9.3	การใช้เทคนิคพัลส์โวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์	155
4.10	สทริปปิงโวลแทมเมตรี	156
4.10.1	ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยสทริปปิงโวลแทมเมตรี	156
4.10.2	เทคนิคการทำสทริปปิงโวลแทมเมตรี	158
4.11	ขั้วไฟฟ้าจุลภาคในเทคนิคโวลแทมเมตรี	160
5	อิเล็กโทรแกรวิเมตรี	163
5.1	หลักการวิเคราะห์อิเล็กโทรแกรวิเมตรี	163
5.2	วิธีวิเคราะห์อิเล็กโทรแกรวิเมตรี	167
5.3	อิเล็กโทรแกรวิเมตรีแบบไม่ควบคุมศักย์ขั้วไฟฟ้า	167
5.4	อิเล็กโทรแกรวิเมตรีแบบควบคุมศักย์ขั้วไฟฟ้า	170
6	คูลอมเมตรี	175
6.1	กฎฟาราเดย์ในการแยกสลายสารด้วยไฟฟ้า	175
6.2	วิธีการวิเคราะห์คูลอมเมตรี	177
6.3	คูลอมเมตรีแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า	177
6.3.1	ส่วนประกอบในการทำคูลอมเมตรีแบบควบคุมศักย์ไฟฟ้า	177
6.3.2	การประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์	179
6.4	คูลอมเมตรีแบบควบคุมกระแส (คูลอมเมตริกไทเทรชัน)	180
6.4.1	ส่วนประกอบในการทำคูลอมเมตริกไทเทรชัน	181

6.4.2	อุปกรณ์การทำคอลอมเมตริกไทเทรชัน	181
6.4.3	การตัดสินใจยุติการทำคอลอมเมตริกไทเทรชัน	186
6.4.4	การประยุกต์ใช้คอลอมเมตริกไทเทรชัน	187
6.4.5	เปรียบเทียบคอลอมเมตริกไทเทรชันกับการทำโวลูเมตริกไทเทรชัน	188
ภาคผนวก		191
เอกสารอ้างอิง		201
บรรณานุกรม		203

บทนำ

เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

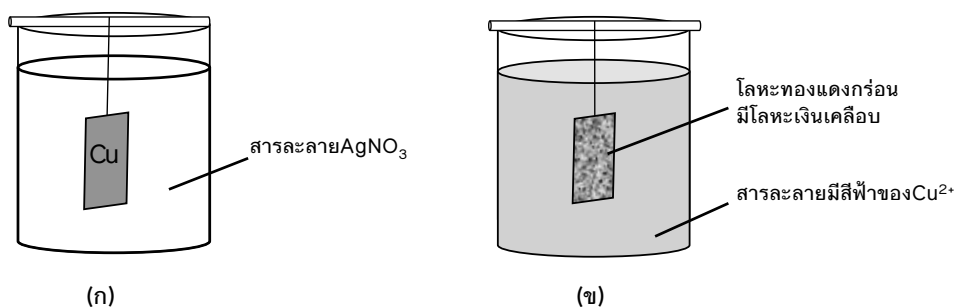
เป็นแขนงหนึ่งของเคมีที่ว่าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างค่าทางไฟฟ้า ในรูปของศักย์ไฟฟ้า กระแส หรือ ประจุไฟฟ้า กับค่าทางเคมีของสารในรูปความเข้มข้นหรือปริมาณ หลักการทางเคมีไฟฟ้าได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การแยกสลายสารด้วยไฟฟ้า การชุบหรือเคลือบโลหะด้วยวิธีทางไฟฟ้า การผลิตแบตเตอรี่ เซลล์พลังงานเชื้อเพลิง เซ็นเซอร์การวิเคราะห์ด้วยไฟฟ้า และการศึกษาค้นคว้าพฤติกรรมของสื่อประสาทในสิ่งมีชีวิต การประยุกต์ใช้เคมีไฟฟ้าเพื่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ¹ จัดเป็นประเภทหนึ่งของการทำเคมีวิเคราะห์ ที่เรียกว่า “เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า” (Electroanalytical Chemistry)

1.1 เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เป็นการวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ บนหลักการที่เกี่ยวกับการวัดค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง อันเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารนั้น หรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารอันเป็นผลจากการได้รับพลังงานไฟฟ้า

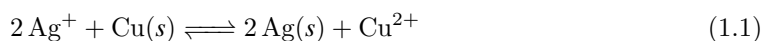
เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า มีพื้นฐานมาจากกระบวนการทางเคมีที่เกี่ยวกับการให้และการรับอิเล็กตรอนของสารที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปฏิกิริยารีดอกซ์ ดังนั้น ในปฏิกิริยารีดอกซ์ สารที่ทำปฏิกิริยา

¹การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณหรือความเข้มข้นของสารที่มีในตัวอย่าง ส่วนการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative analysis) เป็นการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์หรือยืนยันสารตัวอย่าง โดยไม่ต้องคำนึงถึงปริมาณของสาร

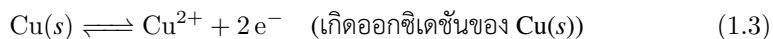
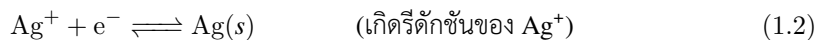


รูปที่ 1.1: การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อสารออกซิไดซ์และสารรีดิวซ์สัมผัสกันโดยตรงในภาชนะ (ก) เริ่มปฏิกิริยา (ข) ปฏิกิริยาสมดุล

กัน ต้องมีสารหนึ่งให้หรือคายอิเล็กตรอน เลขออกซิเดชันของสารเพิ่มขึ้น เรียกว่า สารนั้นถูกออกซิไดซ์ หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และอีกสารหนึ่งรับอิเล็กตรอน มีเลขออกซิเดชันของสารลดลง เรียกว่า สารนั้นถูกรีดิวซ์ หรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน² เช่น การแขวนโลหะทองแดง (Cu(s)) ในภาชนะที่มีสารละลายซิลเวอร์ไนเทรต (AgNO_3) ดังรูปที่ 1.1 (ก) เป็นการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างไอออนซิลเวอร์ (Ag^+) กับทองแดง (Cu(s)) ในสารละลายดังสมการ

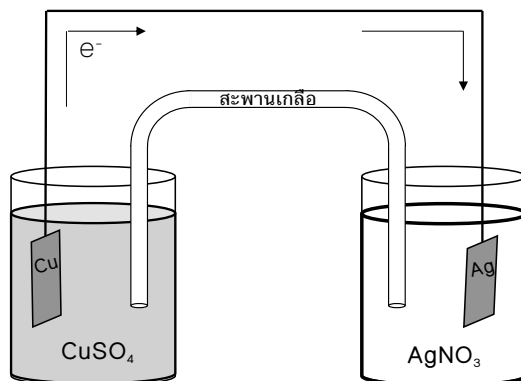


ในที่นี้ ทองแดง Cu(s) ถูกออกซิไดซ์โดยไอออนซิลเวอร์ (Ag^+) ขณะเดียวกัน Ag^+ ถูกรีดิวซ์โดย Cu(s) สามารถเขียนปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันแยกกันได้ดังนี้



ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนในสมการ (1.2) เท่ากับสมการ (1.3) และรวมทั้งสองสมการ ได้เป็นสมการ (1.1) เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงสมดุลของการให้และการรับอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 1.1 (ข) สังเกตได้จากโลหะทองแดงกร่อนลง มีซิลเวอร์หรือโลหะเงินเคลือบอยู่ และสารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้าของไอออนทองแดง (Cu^{2+})

²สารที่ถูกออกซิไดซ์ ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent or reductant) และสารที่ถูกรีดิวซ์ ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent or oxidant)



รูปที่ 1.2: การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่อจัดเป็นวงจรเคมีไฟฟ้า

ในปฏิกิริยาเดียวกันนี้ หากเป็นการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ดังรูปที่ 1.2 ต้องมีวงจรไฟฟ้า โดยใช้โลหะทองแดง (Cu) และโลหะเงิน (Ag) เป็นขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว แยกอยู่ในภาชนะที่มีสารละลาย CuSO_4 และ AgNO_3 ตามลำดับ มีสะพานเกลือ³ เชื่อมระหว่างสารละลายทั้งสอง และลดความต้านทานต่อเชื่อมระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองให้ครบวงจรไฟฟ้า ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันดำเนินไปเช่นเดียวกับที่แสดงข้างต้น แต่เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเส้นลวดจากด้านของสารละลาย CuSO_4 ไปยังด้านของสารละลาย AgNO_3 ซึ่งสามารถวัดค่าทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นได้ หากมีการนำอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้ามาต่อกลางเส้นลวด

จากวงจรการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าข้างต้น แสดงให้เห็นว่า เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าต้องมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญอย่างน้อย 3 ส่วนเสมอ ได้แก่ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ เป็นส่วนที่มีสารวิเคราะห์ในสารละลายที่ส่วนประกอบทางเคมีสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ ขั้วไฟฟ้า ซึ่งต้องมียอย่างน้อย 2 ขั้ว ในการทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า เชื่อมต่อระหว่างอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ อุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า ซึ่งอาจวัดค่าศักย์ไฟฟ้า เรียก โวลต์มิเตอร์ หรือวัดค่ากระแสไฟฟ้า เรียก แอมมิเตอร์

การที่ส่วนประกอบหลักของการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า จำเป็นต้องมีอุปกรณ์เครื่องมือทั้งขั้วไฟฟ้าและอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า การทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า จึงถูกจัดเป็นวิธีหนึ่งของการทำเคมีวิเคราะห์แบบใช้เครื่องมือ⁴ อย่างไรก็ตาม เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้ามีข้อแตกต่างที่ดีกว่าเคมีวิเคราะห์แบบใช้เครื่องมือวิธีอื่นหลายประการ

³รายละเอียดสะพานเกลือ ดูหัวข้อ 2.4.2 ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลาย

⁴เคมีวิเคราะห์ แบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 วิธี คือ วิเคราะห์วิเคราะห์แบบคลาสสิก หรือแบบไม่ใช้เครื่องมือ (Classical or Non-instrumental Methods) ได้แก่ การวิเคราะห์โดยวัดปริมาตร หรือการทำไทเทรชัน (Volumetric titration) และการวิเคราะห์โดยชั่งน้ำหนัก (Gravimetric analysis) กับวิธีการวิเคราะห์แบบใช้เครื่องมือ (Instrumental Methods) ได้แก่ การวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับแสง (Spectroscopy) การวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis) และการวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับการแยก (Separation)

กล่าวคือ เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้ามีขีดความสามารถของการวิเคราะห์สูง วิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ ได้ รวมทั้งยังสามารถประยุกต์ย่อบส่วนของอุปกรณ์เพื่อใช้ในร่างกายสิ่งมีชีวิตและใช้ทางการแพทย์ได้

1.2 เทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เทคนิคการวิเคราะห์โดยหลักการเคมีไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับค่าทางไฟฟ้า 2 ลักษณะ คือ ค่าทางไฟฟ้า (ศักย์หรือกระแส) ที่ให้เข้าไปในวงจรที่มีสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา และค่าทางไฟฟ้าที่วัด ซึ่งเป็นผลลัพธ์จากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารตัวอย่าง โดยค่าทางไฟฟ้าที่วัดได้ มีความสัมพันธ์กับปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตัวอย่างนั้น ความแตกต่างของค่าทางไฟฟ้าที่ให้และค่าทางไฟฟ้าที่วัด ทำให้เกิดเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่มีชื่อเรียกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1.1 เช่น วัดค่าศักย์ไฟฟ้า เรียกชื่อเทคนิคการวิเคราะห์ว่า โฟเทนซิอเมตรี หรือวัดค่ากระแส เรียกชื่อเทคนิคการวิเคราะห์ว่า แอมแปโรเมตรี โดยรายละเอียดของแต่ละเทคนิคการวิเคราะห์ในตารางที่ 1.1 ได้ครอบคลุมอยู่ในบทที่ 3 ถึงบทที่ 6 ของตำราฯ นี้ ทั้งนี้ เฉพาะอิเล็กโทรเกรวิเมตรี (บทที่ 5) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เดียวในเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าที่ไม่วัดค่าทางไฟฟ้า แต่หามวลหรือน้ำหนักสุดท้ายเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากการให้ค่าทางไฟฟ้า

ตารางที่ 1.1: เทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

เทคนิคการวิเคราะห์	สัญญาณไฟฟ้าที่ให้	ค่าทางไฟฟ้าที่วัด
โฟเทนซิอเมตรี	กระแสหยุดไหล (กระแส = 0)	ศักย์
แอมแปโรเมตรี	ศักย์คงที่	กระแส
โวลแทมเมตรี	ศักย์	กระแส
คูโลมเมตรี	กระแสหรือศักย์	ปริมาณไฟฟ้า
อิเล็กโทรเกรวิเมตรี	กระแสหรือศักย์	น้ำหนักของสาร

1.3 การคัดเลือกเทคนิคการวิเคราะห์

การวิเคราะห์หาปริมาณสารหนึ่ง ๆ มักมีเทคนิควิธีการวิเคราะห์ได้มากกว่า 1 วิธี โดยทั่วไปในแต่ละเทคนิคการวิเคราะห์ที่สามารถใช้วิเคราะห์สารเดียวกัน มักมีวิธีการทำ เครื่องมือที่ต้องใช้ ตลอดจนการอธิบายผลการวิเคราะห์ที่ไม่เหมือนกัน ยกตัวอย่าง เช่น เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าสามารถให้ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารใน

สถานะออกซิเดชันที่ต่างกัน เช่น Fe^{2+} และ Fe^{3+} ในสารละลายเดียวกัน แต่หากเป็นวิธีการวิเคราะห์อื่นได้ผลการวิเคราะห์เป็นผลรวมของเหล็ก

ดังนั้น การที่จะคัดเลือกวิธีวิเคราะห์ที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ตัวอย่างหนึ่ง ๆ นอกจากต้องมีความรู้ ความเข้าใจในหลักการและวิธีการของเทคนิคการวิเคราะห์ต่าง ๆ แล้ว ยังควรมีหลักการพิจารณาตัวอย่างที่วิเคราะห์ เพื่อให้สามารถเลือกใช้เทคนิคการวิเคราะห์ที่เหมาะสม และคุ้มค่ากับสภาพตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์นั้นมากที่สุด สำหรับข้อควรพิจารณาในตัวอย่างที่วิเคราะห์ ได้แก่

- ข้อมูลตัวอย่างและสารที่ต้องวิเคราะห์
- ระดับความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ที่ต้องการ
- จำนวนตัวอย่าง
- ข้อจำกัดด้านค่าใช้จ่ายและเวลา

ข้อมูลตัวอย่างและสารที่ต้องวิเคราะห์

นักวิเคราะห์ควรรวบรวมข้อมูลของตัวอย่างที่ต้องวิเคราะห์ให้มากที่สุด เช่น สถานะตัวอย่างเป็นของเหลว ของแข็ง หรือแก๊ส สารที่ต้องการวิเคราะห์ เป็นส่วนประกอบหลักในตัวอย่าง หรือเป็นส่วนน้อย หรือเป็นเพียงสิ่งปะปนมา ทั้งนี้ เพื่อใช้วางแผนทางการเตรียมตัวอย่างก่อนนำไปวิเคราะห์ และเพื่อเลือกระดับความไวของวิธีวิเคราะห์ที่จะใช้

ระดับความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ที่ต้องการ

เป็นหัวใจสำคัญในการเลือกวิธีและเทคนิคการวิเคราะห์ที่เหมาะสม เช่น ในการวิเคราะห์หาการปะปนของโลหะหนัก เป็นการวิเคราะห์สารในปริมาณที่น้อยมาก แต่ต้องการความถูกต้องสูง วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้ ควรเป็นเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ซึ่งมีขีดความสามารถการวิเคราะห์สูง โดยเทคนิคการวิเคราะห์ที่เลือก ควรพิจารณาถึงสภาพตัวอย่างกับชนิดของโลหะ ฯลฯ

จำนวนตัวอย่าง

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีจำนวนมาก มีข้อดีที่สามารถทดลองทำตามวิธีการวิเคราะห์ที่คาดว่าจะเลือกใช้ ก่อนทำการวิเคราะห์ทุกตัวอย่าง ทั้งนี้ ควรคำนึงเลือกวิธีการวิเคราะห์ที่ได้รวดเร็วหรือทำพร้อมกันหลายตัวอย่างได้ แต่หากจำนวนตัวอย่างมีค่อนข้างจำกัด ควรเลือกเทคนิคการวิเคราะห์ที่นักวิเคราะห์มีทักษะในการวิเคราะห์ เพื่อมั่นใจว่าไม่เกิดความสูญเสียขึ้น

ข้อจำกัดด้านค่าใช้จ่ายและเวลา

เป็นตัวกำหนดสำคัญในการวางแผนการและขั้นตอนตลอดจนวิธีวิเคราะห์ที่เลือก ซึ่งควรพิจารณาไปพร้อมกับข้อมูลต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น

สำหรับเทคนิคเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ซึ่งเป็นรายละเอียดในตำรานี้ ได้สอดแทรกการเปรียบเทียบในแต่ละวิธี เพื่อให้ให้นักวิเคราะห์หรือผู้ที่กำลังศึกษาการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ใช้เป็นแนวทางหนึ่งในการคัดเลือกวิธีวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้องเหมาะสม

หลักการของเคมีไฟฟ้าในการวิเคราะห์

การที่ส่วนประกอบหลักของการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า ต้องมีอย่างน้อย 3 ส่วน คือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้ว และอุปกรณ์วัดค่าทางไฟฟ้า ดังได้กล่าวในบทที่ 1 นั้น เมื่อขั้วไฟฟ้าอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เรียกเป็น “เซลล์เคมีไฟฟ้า” ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญที่เชื่อมโยงระหว่างพื้นฐานทฤษฎีเคมีและเคมีไฟฟ้าในการทำให้เกิดเป็นเทคนิคต่าง ๆ ของการทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า

2.1 เซลล์เคมีไฟฟ้า

ในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้าหนึ่ง ๆ ต้องประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วทำหน้าที่เป็นตัวนำในการรับหรือให้อิเล็กตรอน ปฏิบัติการรับอิเล็กตรอน หรือการให้อิเล็กตรอนของแต่ละขั้วไฟฟ้า เรียกว่า “ครึ่งปฏิกิริยา (half reaction)” ขั้วไฟฟ้า 1 ขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เรียกเป็น “ครึ่งเซลล์ (half-cell)” โดยครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้น (คาย/ให้อิเล็กตรอน) ขั้วไฟฟ้าเป็น “ขั้วแอโนด” ขั้วไฟฟ้าของอีกครึ่งเซลล์ที่มีปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้น (รับอิเล็กตรอน) เป็น “ขั้วแคโทด”

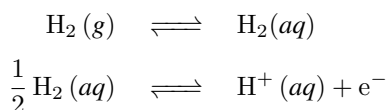
การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้า

ในเซลล์เคมีไฟฟ้า ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดอาจอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เดียวกัน หรือต่างกัน ทำให้มีการจัดเซลล์เคมีไฟฟ้าเป็นแบบไม่มีรอยต่อสารละลาย (Cells without liquid junction) และแบบมีรอยต่อสารละลาย (Cell with liquid junction)

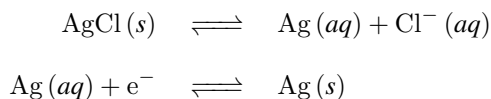
การจัดเซลล์แบบไม่มีรอยต่อสารละลาย

ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วในเซลล์เคมีไฟฟ้าอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดเดียวกัน ดังรูปที่ 2.1 (ก) โลหะแพลทินัม (Pt) และโลหะเงิน (Ag) เป็นขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วในสารละลายกรด 0.01 M HCl ที่อิ่มตัวด้วย AgCl และมีท่อผ่าน H_2 เข้ามาในสารละลายทางโลหะแพลทินัมตลอดเวลา¹ เซลล์เคมีไฟฟ้านี้ มีปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2 ที่ขั้วไฟฟ้าด้านซ้าย (แอโนด) และปฏิกิริยารีดักชันของ AgCl ที่ขั้วไฟฟ้าด้านขวา (แคโทด) ดังนี้

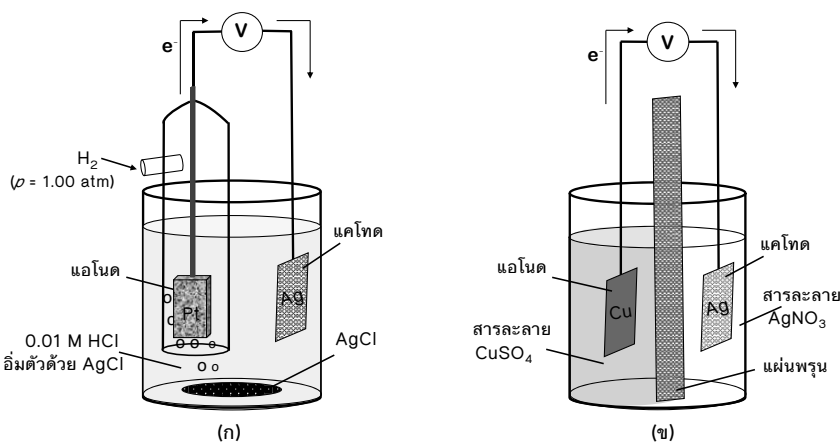
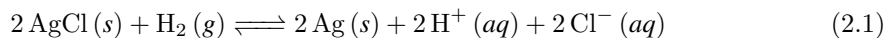
ครึ่งปฏิกิริยาด้านแอโนด



ครึ่งปฏิกิริยาด้านแคโทด



รวมครึ่งปฏิกิริยาทั้งสอง และดุลสมการ ได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ดังนี้



รูปที่ 2.1: การจัดเซลล์เคมีไฟฟ้า (ก) แบบไม่มีรอยต่อสารละลาย (ข) แบบมีรอยต่อสารละลาย

¹รายละเอียดเพิ่มเติม ดูหัวข้อ 2.3.1 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงปฐมภูมิ

การจัดเซลล์แบบมีรอยต่อสารละลาย

แต่ละขั้วไฟฟ้าในเซลล์เคมีไฟฟ้าอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เหมือนกัน โดยอาจต่างกันที่ชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ หรือที่ความเข้มข้น หรือต่างทั้งชนิดกับความเข้มข้นของแต่ละสารอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ต้องแยกแต่ละครึ่งเซลล์ออกจากกัน ดังรูปที่ 2.1 (ข) ขั้วทองแดง (Cu) อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ CuSO_4 และขั้วโลหะเงิน (Ag) อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ AgNO_3 จึงต้องใช้แผ่นพรุกันระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง โดยอิเล็กตรอนเคลื่อนผ่านแผ่นพรุนี้ได้ การจัดเซลล์ตามรูปที่ 2.1(ข) มีปัญหาเรื่องศักย์ที่รอยต่อสารละลาย ซึ่งทำให้การใช้สะพานเกลือ² ดังรูปที่ 1.2

2.1.1 ประเภทของเซลล์เคมีไฟฟ้า

เซลล์เคมีไฟฟ้าแบ่งตามลักษณะการให้พลังงานไฟฟ้า หรือการใช้พลังงานไฟฟ้า ได้เป็น 2 ประเภท คือ เซลล์แกลวานิก หรือเซลล์โวลตาอิก และเซลล์อิเล็กโทรไลต์

เซลล์แกลวานิก หรือเซลล์โวลตาอิก

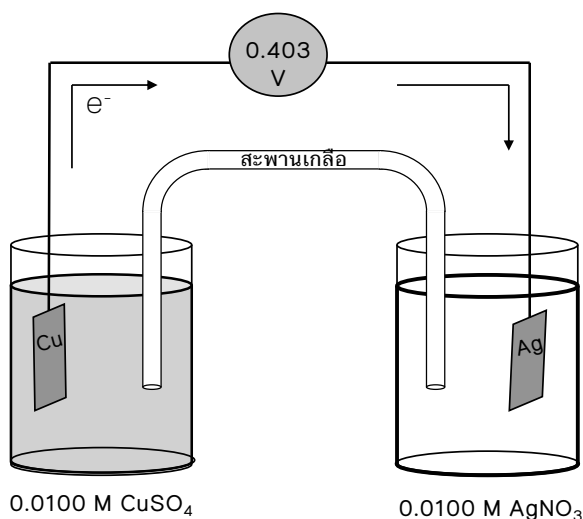
เป็นเซลล์ที่ให้พลังงานไฟฟ้า จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ มีการไหลของอิเล็กตรอนผ่านตัวนำไฟฟ้าภายนอกจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด พลังงานไฟฟ้าที่เกิดขึ้น แสดงที่โวลต์มิเตอร์ในค่าศักย์ไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.2³ เซลล์แกลวานิกที่เป็นที่คุ้นเคย ได้แก่ แบตเตอรี่ ซึ่งเป็นที่สะสมพลังงานไฟฟ้าไว้ เมื่อนำไปใช้งาน พลังงานไฟฟ้าถูกปล่อยออกมา ทำให้ไฟฉายส่องสว่าง สำหรับการหาเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า การจัดเซลล์แกลวานิกถูกใช้ในเทคนิคการวิเคราะห์โพเทนชิอเมตรี ซึ่งแสดงรายละเอียดในบทที่ 3

เซลล์อิเล็กโทรไลต์

เป็นเซลล์ที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกที่มากพอในการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี การดำเนินปฏิกิริยาขึ้นกับพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงไม่ต่อเนื่องสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตาม เซลล์อิเล็กโทรไลต์กำหนดความต้องการของการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้จากการให้พลังงานไฟฟ้า ทำให้ใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ได้หลากหลาย ทั้งการสังเคราะห์หรือแยกโลหะ ตลอดจนการเคลือบโลหะเงินหรือทอง

²รายละเอียดสะพานเกลือ ดู หัวข้อ 2.5.2 ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อสารละลาย

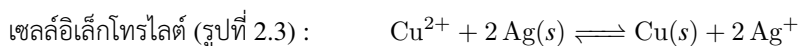
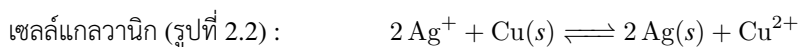
³รูปที่ 2.2 โวลต์มิเตอร์มีความต้านทานสูงมาก เมื่อต่อเชื่อมในเซลล์จะสกัดกั้นการไหลของอิเล็กตรอน ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จึงเป็นค่าที่บอกแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาขณะที่วัดค่า หากต้องการให้ปฏิกิริยาดำเนินจนถึงสมดุล ต้องนำโวลต์มิเตอร์ออก และต่อด้วยลวดความต้านทานต่ำแทน ซึ่งที่สมดุลของปฏิกิริยา ค่าศักย์ไฟฟ้ากลายเป็นศูนย์



รูปที่ 2.2: เซลล์กัลวานิก

การทำเคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าที่ไม่ใช่เทคนิคโพเทนชิอเมตรี เป็นการวิเคราะห์ที่จัดเซลล์แบบอิเล็กโทรไลต์ทั้งหมด ได้แก่ โวลแทมเมตรี อิเล็กโทรแกรวิเมตรี และคูลอมเมตรี ซึ่งแสดงรายละเอียดในบทที่ 4 ถึงบทที่ 6 ตามลำดับ

การให้พลังงานไฟฟ้าเข้าไปในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้า เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีต้องให้ในปริมาณที่มากเกินไป ตัวอย่างเช่น จากเซลล์กัลวานิกในรูปที่ 2.2 หากต้องการปรับให้เป็นเซลล์อิเล็กโทรไลต์ดังรูปที่ 2.3 ต้องต่อแหล่งพลังงานไฟฟ้าที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.430 V เข้าไปในวงจร มีผลทำให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนกลับทิศทาง โดยขั้วทองแดง (Cu) รับอิเล็กตรอนจากแหล่งพลังงานไฟฟ้า เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เป็นขั้วแคโทด ส่วนขั้วโลหะเงิน (Ag) ให้อิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นขั้วแอโนด⁴ เขียนการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



การกลับไปมาได้ของการเกิดปฏิกิริยาที่เซลล์ เมื่อการไหลของกระแสกลับทิศทาง ดังที่แสดงนี้ เป็นลักษณะของ**เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบผันกลับได้ (reversible cell)** สำหรับ**เซลล์เคมีไฟฟ้าแบบไม่ผันกลับ (irre-**

⁴ขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นขั้วแอโนด และขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เป็นขั้วแคโทด เซลล์กัลวานิกมีขั้วแอโนดเป็นขั้วลบ (-) และขั้วแคโทดเป็นขั้วบวก (+) แต่เซลล์อิเล็กโทรไลต์มีขั้วแอโนดเป็นขั้วบวก (+) และขั้วแคโทดเป็นขั้วลบ (-)