



**SPECIATION OF VANADIUM CATIONS IN SULFURIC ACID  
BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHIC AND  
CYCLIC VOLTAMMETRIC TECHNIQUES**

**BUABARN POONPERM**

**With compliments**  
*Faculty of Graduate Studies*  
**MAHIDOL UNIVERSITY**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF CHEMISTRY  
(APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC CHEMISTRY)  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY**

**1998**

**ISBN 974-589-424-9**

**COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

Copyright by Mahidol University

3836494 SCAI/M : สาขาวิชา : เคมีวิเคราะห์ และเคมีอินทรีย์ประยุกต์ : วท.ม.

บัณฑิต พูลเพิ่ม : การจำแนกชนิดของวานาเดียมไอออนบวกในกรดซัลฟิวริกโดยเทคนิค  
คิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟี่ และเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Speciation of Vanadium  
Cations in Sulfuric Acid by Differential Pulse Polarographic and Cyclic Voltammetric  
Techniques) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : วรศ วีระชัย, Dr.rer.nat., ประพิณ วิไลรัตน์,  
Ph.D., ยูวดี เชี่ยววัฒนา, Ph.D. 206 หน้า. ISBN 974-589-424-9

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาเทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟี่และเทคนิคไซคลิก  
โวลแทมเมทรีสำหรับการวิเคราะห์วานาเดียมในสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยเทคนิคคิฟเฟอเรน  
เชียลพัลส์ โพลารोगราฟี่ได้ทำการหาค่าเหมาะที่สุดของตัวแปรเวลาที่มีผลต่อค่ากระแสที่วัดได้  
โดยวิธีหาค่าเหมาะที่สุดแบบซิมเพลกซ์สามารถวัดกระแสที่เกิดจากการรีดักชันของไอออน  
วานาเดียมในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6 โมลาร์ได้เพิ่มขึ้นเป็น 3 เท่าและ ใช้เป็นค่าตัวแปรของ  
เทคนิคคิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โพลารोगราฟี่ในการวิเคราะห์ไอออนวานาเดียม นอกจากนี้ได้มีการ  
ศึกษาผลการดูดซับของสารตั้งต้นในการวัดกระแสที่เกิดจากการรีดักชันซึ่งจะมีผลต่อการ  
วิเคราะห์ปริมาณของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

สารละลายกรดซัลฟิวริกและสารละลายอะซีเตทบัฟเฟอร์ได้นำมาใช้เป็นสารละลายเสริม  
ในการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของไอออนวานาเดียม โดยในสารละลายกรดซัลฟิวริกที่มีความ  
เข้มข้นต่ำ (0.001-0.05 โมลาร์) สามารถวิเคราะห์ปริมาณของไอออนวานาเดียม (III) แยกออกจาก  
สัญญาณของไอออนวานาเดียม (V และ IV) ได้แต่จะมีการรบกวนของกรดที่เพิ่มขึ้นในระบบ  
ขณะที่วัดสัญญาณ สำหรับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 6 โมลาร์ใช้เป็นสารละลายเสริมในการวิเคราะห์  
ปริมาณรวมไอออนวานาเดียมโดยมีผลกระทบจากการละลายน้อยที่สุด และในสารละลายกรดนี้  
สามารถตรวจวัดความไวในการวิเคราะห์ที่เป็นสัดส่วนระหว่างอัตราส่วนโมลของวานาเดียม(V)  
และ วานาเดียม(IV) ได้ซึ่งมีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์อัตราส่วนของสารทั้งสองในตัวอย่าง

สารละลายอะซีเตทบัฟเฟอร์ผสมอิดีทีเอ สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณรวมของไอออน  
วานาเดียมได้โดยสัญญาณที่วัดได้ของสารประกอบวานาเดียม-อิดีทีเอ ทั้งหมดเกิดที่ตำแหน่ง และ  
ความไวในการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งได้มีการศึกษาอิทธิพลของพีเอช, ความเข้มข้นของ  
บัฟเฟอร์, ความเข้มข้นของอิดีทีเอ, ปริมาณกรดที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและในสารละลายมาตรฐาน  
และสารรบกวนที่มีต่อการวิเคราะห์ก่อนที่นำมาประยุกต์ใช้วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของ  
วานาเดียมในตัวอย่างที่ได้จากการทำอิเล็กโตรลิซิสสารละลายวานาเดียม

3836494 SCAI/M : MAJOR : APPLIED ANALYTICAL AND INORGANIC  
CHEMISTRY : M.Sc.

KEY WORD : VANADIUM / SIMPLEX OPTIMIZATION/ DIFFERENTIAL  
PULSE POLAROGRAPHY / CYCLIC VOLTAMMETRY

BUABARN POONPERM : SPECIATION OF VANADIUM  
CATIONS IN SULFURIC ACID BY DIFFERENTIAL PULSE  
POLAROGRAPHIC AND CYCLIC VOLTAMMETRIC TECHNIQUES. THESIS  
ADVISOR : WARET VEERASAI Dr.rer.nat., PRAPIN WILAIRAT Ph.D.,  
JUWADEE SHIOWATANA Ph.D. 206 p. ISBN 974-589-424-9

Differential pulse polarographic and cyclic voltammetric techniques for the study of vanadium ions and their complexes in sulfuric acid were developed. The optimum condition for the differential pulse polarographic technique, the transient  $t$ -parameters,  $t_{meas}$ ,  $t_{pulse}$  and  $t_{step}$ , was determined by using the simplex optimization method. The reduction current of vanadium ions in 6 M sulfuric acid was enhanced 3 times from the default condition, while maintaining good linearity. The irreversible behavior and the weak adsorption phenomena of vanadium species on HMDE surface were investigated by cyclic voltammetric technique.

Various concentrations of sulfuric acid and acetate buffer solutions were selected for the determination of vanadium ions in sulfuric acid. The DP signal of vanadium(III) cation in low concentration of sulfuric acid was well separated from the signals of higher oxidation species but peak current and peak potential were affected by the acid content. Six molar sulfuric acid was used as the supporting electrolyte for determining total vanadium concentration. The dependence of sensitivity on the mole ratio of vanadium species was observed, which was applied for determining ratio of dioxovanadium(V) and oxovanadium(IV) in sample. EDTA in acetate buffer was also used as supporting electrolyte for analysis of total concentration, in which equal sensitivity of both vanadium(V) and vanadium(IV) species was observed. The influence of pH, buffer concentration, EDTA concentration, acid content in standard vanadium solution and interferent metal ions have been studied. Finally, the optimal analytical procedures were applied for speciation studies of vanadium cationic species and their electrolytic products.