

รายงานการวิจัย

สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ธาตุแอกติไนด์

กับสารประกอบที่มีไพริดอกซาลเป็นแกน

Complex Formation of Actinide Group with Pyridoxal Base Compounds



T054628

RCH

TP

245

u4

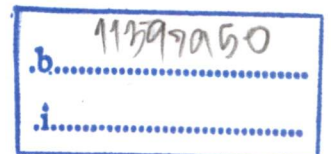
เลขหมู่..... ๒36๘๘

เลขทะเบียน..... 54628

วัน,เดือน,ปี 24 ส.ค. 2548

ดร. ประยงค์ ดวงดี

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2540



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างบิส(ไพริดอกซิลิดีนไฮดรอกซิโน)พทาลาซีน (DPDHP) และไอออนของโลหะยูเรานิล $[UO_2(II)]$ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วงพีเอช 2.0-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรต แล้วนำผลที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ทำให้คาดเดาถึงโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์ต่างๆ ได้แก่ LH_6 , $[LH_6^{2+}]$, $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$, $[(UO_2)_2LH_4]^{2+}$, $[(UO_2)_2LH_2]$, $[(UO_2)_2LH_2(OH)_2]^{2+}$ และ $[UO_2(OH)]^+$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (Log K) เท่ากับ 8.70, 4.20, 3.955, 7.525, > 7.740, 5.075 และ 9.320 ตามลำดับ โดยจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับยูเรานิลในช่วงพีเอชมากกว่า 3 ขึ้นไป

Abstract

Stability constants and formation of complexes between Uranyl(II) and Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine ; (DPDHP) were determined by using potentiometric titration at 37 degree celcius with ionic strength of 0.5 Molar Potassium Nitrate. The experiments were carried out in the pH range from 2.0 to 12.0 . Stability constants were calculated by using the computer program named "SUPERQUAD"

From the "SUPERQUAD" program, the following complex species were founded under the experimental conditions : LH_6 , $[LH_8^{2+}]$, $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$, $[(UO_2)_2LH_4]^{2+}$, $[(UO_2)_2LH_2]$, $[(UO_2)_2LH_2(OH)_2]^{2-}$ and $[UO_2(OH)]^+$ at the stability constants (Log K) of 8.70, 4.20, 3.955, 7.525, >7.740, 5.075 and 9.320 respectively. The complexes between Uranyl(II) and DPDHP were formed well at pH > 3.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณประจำปี 2540

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
สารบัญกราฟ	ณ
คำย่อและสัญลักษณ์ที่ใช้	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของปัญหาและวัตถุประสงค์	1
1.2 ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	12
2.1 ความรู้เกี่ยวกับสารเชิงซ้อน	12
2.2 ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) ของสารประกอบเชิงซ้อน	13
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับธาตุยูเรเนียม	16
2.4 การสลายตัวของยูเรเนียม	17
2.5 เกรดของยูเรเนียม	20
2.6 Highly Enriched Uranium	20
2.7 ประโยชน์ของพลังงานนิวเคลียร์และกัมมันตรังสี	22
2.8 เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 Chemistry of Uranyl Nitrate	28
2.10 Chemistry of DPDHP	29
2.11 โฟเทนซีออสเมตริกไทเทรชัน	30
2.12 หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD	35
2.13 หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION	36
บทที่ 3 การทดลอง	38
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	38
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	38
3.3 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง	39
3.4 วิธีการทดลอง	39
บทที่ 4 ผลการทดลอง	44
4.1 การแคลิเบรทอิเล็กโทรด	44
4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชันของ DPDHP	46
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ของ DPDH กับโลหะยูเรานิลไนเตรต	54
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	63
แนวทางในการศึกษาต่อไป	64
เอกสารอ้างอิง	65
บรรณานุกรม	67

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก	68
ภาคผนวก ก รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600	69
ภาคผนวก ข ความหมายของคำสั่งต่างๆที่ใช้ใน Sample Identification และ Comments	73
ภาคผนวก ค Data Input สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และโปรแกรม ELE	75
ภาคผนวก ง ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิลคโทรด	81
ภาคผนวก จ ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิลคโทรด	84
ภาคผนวก ฉ ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาหา STABILITY CONSTANT ของสาร ประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูราเนียม กับ DPDHP	86
ภาคผนวก ช ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับ การศึกษาหา STABILITY CONSTANT ของสารประกอบ เชิงซ้อนระหว่างโลหะยูราเนียม กับ DPDHP	90

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1-1 แสดงค่าคงตัวของสปีชีส์ต่างๆของ PIH และสารประกอบ เชิงซ้อนและช่วง pH ที่เกิด	4
ตารางที่ 1-2 แสดง Proton - Ligand Stability Constant ของลิแกนด์	8
ตารางที่ 1-3 แสดง Formation Constant ของ Metal - Ligand System	8
ตารางที่ 1-4 แสดง Stability Constant ของ Monobasic และ Dibasic Acids กับ Uranyl Nitrate	9
ตารางที่ 1-5 แสดง Stability Constant ของ Metal ต่าง ๆ กับ Glycine และ Aspartic Acids	10
ตารางที่ 1-6 แสดง Formation Constant ของ Metal Ions กับ Acetylacetonate Ion	11
ตารางที่ 4-1 สรุปค่าคงที่ของ Formation Constant ของการศึกษา การเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชันของ DPDHP	48
ตารางที่ 4-2 สรุปค่าคงที่ของ Formation Constant ของการหาค่าคงตัว เสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะยูรานิลไนเตรต	58

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1-1	Guanosine	7
รูปที่ 2-1	แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพล็กซ์กับโลหะ	13
รูปที่ 2-2	แสดงการปล่อยพลังงานนิวเคลียร์	27
รูปที่ 2-3	โครงสร้างของ DPDHP	29
รูปที่ 2-4	แสดง Combination Electrode	31
รูปที่ 3-1	แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	43
รูปที่ 4-1	แสดงสปีชีส์ LH_4^{2-} (Free Ligand)	49
รูปที่ 4-2	แสดงสปีชีส์ LH_6	49
รูปที่ 4-3	แสดงสปีชีส์ LH_8^{2+}	50
รูปที่ 4-4	แสดงสปีชีส์ $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_6]^{4+}$	59
รูปที่ 4-5	แสดงสปีชีส์ $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_4]^{2+}$	59
รูปที่ 4-6	แสดงสปีชีส์ $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_2]$	60
รูปที่ 4-7	แสดงสปีชีส์ $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_2(\text{OH})_2]^{2-}$	60

สารบัญญกราฟ

	หน้า
กราฟที่ 4-1 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำแคลิเบรทอิลเคโทรด	45
กราฟที่ 4-2 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำโปรโตเนชันของ DPDHP	51
กราฟที่ 4-3 แสดงข้อมูลของการไทเทรตย้อนกลับของการทำโปรโตเนชัน ของ DPDHP	52
กราฟที่ 4-4 แสดงการกระจายสปีซีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นระหว่าง การโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน	53
กราฟที่ 4-5 แสดงข้อมูลของการไทเทรตระหว่างยูรานิลไนเทรตกับ DPDHP	61
กราฟที่ 4-6 แสดงการกระจายสปีซีส์ของ Metal ที่เกิดขึ้นในการทดลอง	62

คำย่อและสัญลักษณ์ที่ใช้

DPDHP	=	Bis (pyridoxylidenehydrazino) phthalazine
H ₂ O	=	น้ำ
L	=	ลิแกนด์
M	=	โลหะ UO ₂
H ⁺ , H	=	โปรตอน
E	=	ค่าศักย์ไฟฟ้า
E ^o	=	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน
β	=	Stability Constant แบบรวม
K	=	Stability Constant แบบขั้น
M	=	ความเข้มข้นเป็น Molar
KJ	=	กิโลจูล
g	=	กรัม
cm	=	เซนติเมตร
kcal	=	กิโลแคลอรี
mol	=	โมล
mv	=	มิลลิโวลต์
ml	=	มิลลิลิตร
สปีชีส์ A	=	[LH ₆]
สปีชีส์ B	=	[LH ₈] ²⁺
สปีชีส์ C	=	[(UO ₂) ₂ LH ₆] ⁴⁺
สปีชีส์ D	=	[(UO ₂) ₂ LH ₄] ²⁺
สปีชีส์ E	=	[(UO ₂) ₂ LH ₂]
สปีชีส์ F	=	[(UO ₂) ₂ LH ₂ (OH) ₂] ²⁻
สปีชีส์ G	=	[UO ₂ (OH)] ⁺
สปีชีส์ H	=	H ₂ O

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของปัญหาและวัตถุประสงค์

ในปัจจุบันธาตุในกลุ่มโลหะแอกติไนด์ (Actinide) เช่น Uranium, Plutonium ได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวาง ยกตัวอย่างเช่น การนำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ การใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ การใช้หาอายุวัตถุโบราณ การหาปริมาณแร่ธาตุในพืช เป็นต้น

แต่การนำธาตุในกลุ่มโลหะแอกติไนด์มาใช้ประโยชน์ดังกล่าว อาจทำให้เกิดการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีแพร่กระจายเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตบนโลก

สำหรับมนุษย์โลหะแอกติไนด์ สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ 2 ทางสำคัญ คือ ทางห่วงโซ่อาหาร และทางการหายใจ ซึ่งสามารถเกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ได้

จากที่กล่าวมาข้างต้น ถึงแม้โลหะแอกติไนด์จะมีประโยชน์สูงแต่อันตรายก็มีมากเช่นเดียวกัน ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงทำการศึกษากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรเนียนิล ไนเตรต ($UO_2(NO_3)_2$) ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายกับลิแกนด์ซึ่งเป็นสารกลุ่มไพริดอกซัล คือ Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine ; DPDHP เพื่อให้เป็นแนวทางในการควบคุมสารกัมมันตรังสีที่แพร่กระจายอยู่ในสิ่งแวดล้อม และมีวัตถุประสงค์ที่จะหาค่าคงตัวเสถียรภาพ (K) ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สปีชีส์ต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric titration) ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรด-เบสของสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นที่อุณหภูมิ $37^\circ C$ ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตจะนำไปใส่ในโปรแกรม SUPERQUAD ซึ่งเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทนที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับลิแกนด์โดยเฉพาะ ผลที่ได้จากโปรแกรมบอกถึงค่าปริมาณสัมพันธ์ของสปีชีส์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ พร้อมทั้งคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสปีชีส์เหล่านั้นด้วย นอกจากนี้ยังแสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พีเอชต่างๆ ในรูปแบบของเส้นกราฟทำให้ทราบแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง รวมทั้งการกระจายปริมาณสารเชิงซ้อนแต่ละสปีชีส์เมื่อค่าความเป็นกรดเบสเปลี่ยนแปลงไป

1.2 ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

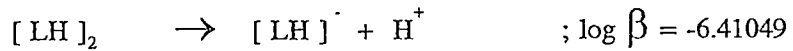
ธวัฒน์ชัย เกษสุรินทร์ชัย และอมร พรหมเภสัชสกุล¹ ศึกษาการหาค่าคงที่โปรโตเนชัน และดีโปรโตเนชันของน้ำ วิตามินบีหกไฮโดรคลอไรด์ และไฟริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน ในตัวทำละลายผสม น้ำและไดออกเซน ที่อัตราส่วน 100/0 , 80/20 , 60/40 และ 40/60 โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไตเตรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 2-12 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 M KNO₃ แล้ว จากการศึกษาพบว่า เมื่อปริมาณของไดออกเซนในตัวทำละลายผสมน้ำและไดออกเซนเพิ่มมากขึ้น จะมีผลทำให้การเกิดสปีชีส์ต่างๆ ของสารประกอบวิตามินบี 6 และ PIH มีแนวโน้มที่จะเกิดในช่วง pH ที่สูงขึ้น และค่าคงที่ Deprotonation ของน้ำ (แสดงในรูป Log K ซึ่งเป็นความหมายเดียวกับค่า pK_w เพียงต่างกันที่เครื่องหมาย) มีแนวโน้มลดลง ซึ่งหมายถึงน้ำแตกตัวให้โปรตอนได้น้อยลงเมื่อปริมาณไดออกเซนมากขึ้น ส่วนกรณีของสารประกอบวิตามินบี 6 จะมีค่าคงที่ Deprotonation 2 ค่าที่ตำแหน่งพีนอลิก ไฮโดรเจน และไฟริดิเนียมไฮโดรเจน โดยค่าคงที่ Deprotonation ทั้ง 2 ค่า มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณไดออกเซนในตัวทำละลายผสมน้ำและไดออกเซนเพิ่มมากขึ้น และในกรณีของ PIH ซึ่งผลการคำนวณจะได้ว่า PIH จะมีค่าคงที่ Deprotonation 1 ค่า ซึ่งน่าจะเกิดจากพีนอลิกไฮโดรเจน ก็มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไดออกเซนด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ PIH ยังสามารถคำนวณหาค่าคงที่ Protonation ได้อีก 1 ค่า ซึ่งน่าจะเกิดจากไฟริดิเนียมไฮโดรเจน โดยมีแนวโน้มที่แตกต่างจากแนวโน้มของค่าคงที่ Deprotonation คือมีแนวโน้มมากขึ้นตามปริมาณไดออกเซน ที่เพิ่มมากขึ้น

กิติกร ปัญญาเทียม และศศิธร เอี่ยมธนะมาศ² ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและการหาค่าคงที่เสถียรภาพในการเกิดระหว่าง ไฟริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน (PIH) กับโลหะยูเรานิล [UO₂(II)] โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไตเตรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 2.0-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 M KNO₃ จากการศึกษาได้ว่า

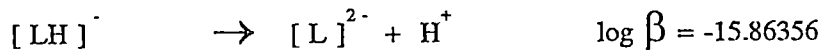
ขั้นแรกสมมุติให้ PIH ที่เป็นลิแกนด์อิสระ (Free Ligand) มีโครงสร้างเป็น LH₂ จากค่า log β ของการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน อาจพิจารณาได้ว่าค่า log β ที่เท่ากับ 3.94760 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดโปรโตเนชันที่ไนโตรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ตั้งแต่ 2-5 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



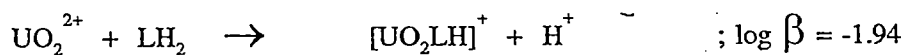
จากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -6.41049 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตเนชันที่ตำแหน่ง ฟีนอลิกไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 3.1 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ pH เท่ากับ 8 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังสมการคือ



และจากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -15.86356 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตเนชันจากฟีนอลิกไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 8 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ค่าความเป็นเบสสูงๆ ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น ดังสมการคือ



ซึ่งจากค่า $\log \beta$ ที่ได้นำไปเป็นค่าตั้งต้นในการศึกษาถึงสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ $\text{UO}_2(\text{II})$ ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ที่ 4-5 ปฏิกริยาที่เป็นไปได้ดังนี้



บุญเลิศ อึ้งพงษ์พานิช และสุประภาดา โชติมณี³ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และการหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิกโคตินอิลไฮดราซีน (PIH) กับไอออนของโลหะทรานสิชัน 7 ตัวคือ แคลเซียม(II) โคบอลต์(II) คอปเปอร์(II) เหล็ก(II) เหล็ก(III) นิกเกิล(II) และซิงค์(II) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 1.8-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงของไอออน 0.5 M KNO_3 จากการศึกษาได้ผลดังตารางที่ 1-1

ตารางที่ 1-1 แสดงค่าคงตัวของสปีชีส์ต่างๆของ PIH และสารประกอบเชิงซ้อนและช่วง pH ที่เกิด

สปีชีส์	ช่วง pH	ค่าคงตัวในการเกิด
$[LH_3]^+$	< 7.00	5.75
$[LH]^-$	> 4.00	-8.58
$[CdLH]^+$	> 6.30	-3.7569
$[CoLH]^+$	> 3.40	-3.4629
$[CuLH]^+$	> 4.20	-3.1888
$[Fe(II)LH]^+$	> 6.00	-4.5904
$[Fe(III)LH]^+$	> 3.40	-3.5812
$[NiLH]^+$	> 4.00	-3.4744
$[ZnLH]^+$	> 8.50	-4.3677
H_2O	< 6.60	-13.25

แนวโน้มเปอร์เซ็นต์ต่อสปีชีส์ $[MLH]^+$ จะมากขึ้น และเปอร์เซ็นต์ต่อสปีชีส์ $[LH]^-$ จะลดลง เมื่อความเข้มข้นของโลหะเพิ่มมากขึ้น

Peter Gans , Antonio Sabatini และ Alberto Vacca⁴ พัฒนาโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์แบบใหม่ เพื่อใช้ในการตรวจสอบค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยการทำให้ผลรวมกำลังสองผิดพลาดน้อยลงที่สุดด้วยการวัดศักย์ไฟฟ้า โปรแกรมจะทำการคำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ค่าที่ได้จากการคำนวณจะถูกส่งไปขั้นตอนต่อไป ซึ่งถูกใช้สำหรับการเลือกโครงสร้าง (MODEL)

โปรแกรมคอมพิวเตอร์ MINIQUAD ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสปีชีส์ในสารละลาย โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน จากการศึกษาของระบบของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนถูกตรวจสอบได้มีเพิ่มมากขึ้น จึงได้ทำการปรับปรุงเพื่อที่จะแก้ไขปัญหา

SUPERQUAD เป็นโปรแกรมใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้น มาจากคำว่า SUPERcede miniQUAD ซึ่งโปรแกรมนี้เกิดจาก MIQUV ผ่านโปรแกรม BETAREF โปรแกรม

SUPERQUAD ใช้ในการหาค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) สามารถใช้ข้อมูลจากระบบทั้งหมดของ โฟเทนซิออสเมตริกไทเทรชัน รวมทั้งการไทเทรต การอ่านค่าพีเอช หรือ มิลลิโวลต์ของอิเล็กโทรด สามารถหาความเข้มข้นของด่างที่เติม ความเข้มข้นของสารในบิวเรตต์ และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ นอกจากนี้ยังสามารถแสดงกราฟของการไทเทรตแต่ละชนิดได้

Lechoslaw Lomozik , Mariusz Jako'lski และ Anna Gasowska⁵ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายคือ การตรวจสอบองค์ประกอบของสปีชีส์ และเสถียรภาพของสปีชีส์นั้น ๆ แต่วิธีเหล่านี้มีขีดจำกัดที่ระดับความซับซ้อนของระบบที่ทำการศึกษา จุดสำคัญไม่เพียงแต่หาค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant , β) ของสปีชีส์ต่างๆเท่านั้น นอกจากนี้ยังใช้ตรวจสอบว่ามีสปีชีส์อะไรบ้างในสารละลาย โปรแกรมทั้งสาม (SCOGS , MINQUAD และ SUPERQUAD) จึงนิยมใช้ในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกันมาก

สิ่งจำเป็นสำหรับการเลือกโครงสร้าง (MODEL) ที่ถูกต้อง ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคือ ข้อมูลจากการทดลองที่ได้ ซึ่งแสดงให้เห็นได้ด้วยค่าเบี่ยงเบน และความถูกต้อง นอกจากนี้ข้อเสียของการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากโฟเทนซิออสเมตริกไทเทรชันด้วยคอมพิวเตอร์ก็คือ การใช้เครื่องมือที่ทำให้เบี่ยงเบนโดยระบบที่คลาดเคลื่อน เช่น ความเบี่ยงเบนที่เกิดจากการแคลิเบรทที่ไม่ถูกต้องของ Electrode ซึ่งเป็นการยากที่จะหาปริมาณความผิดพลาดจากการทดลอง แต่ก็มีวิธีที่ใช้ในการพิสูจน์ เช่น การใช้ข้อมูลจากเทคนิคสเปคโทรสโคปี

โดยทั่วไปเทคนิคคอมพิวเตอร์ใช้วิธี Nonlinear Least-Squares ซึ่งจะทำให้ผลรวมของผลต่างกำลังสอง (S) ระหว่างปริมาณที่วัดได้ (f_i^{obs}) และปริมาณที่คำนวณได้จากโมเดล (f_i^{calc}) มีค่าน้อยลง

$$S = \sum w_i (f_i^{obs} - f_i^{calc})^2$$

ซึ่ง n เป็นจำนวนที่วัด

w_i เป็นน้ำหนักทางสถิติของจำนวนที่ i

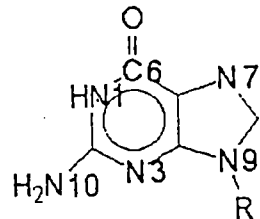
ใน SCOGS ปริมาณ f_j จะแสดงปริมาณที่ไทเทรตแต่ละจุดและ w_j เป็น All Set เท่ากับ 1 และพารามิเตอร์ที่หาได้คือ $\log \beta_j$ ($j = 1 \dots k$, k เป็นจำนวนของสปีชีส์)

MINIQUAD ใช้สมการชุดใหญ่กว่า (Unit Weights) แต่ก็ทำให้ผลรวมของกำลังสองของที่เหลือสำหรับ m ทั้งหมดใน Mass-Balance Equations มีค่าน้อยลง โดยที่ m เป็นจำนวนของจำนวนครั้งที่ไทเทรตต่อจำนวนของสารตั้งต้น พารามิเตอร์ที่หาได้คือ ความเข้มข้นที่ไม่รู้ค่า และค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน, β_j

SUPERQUAD ทำให้ผลรวมของกำลังสองของที่เหลือของศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ทั้งหมดมีค่าน้อยลง และประยุกต์ระบบของน้ำหนักซึ่งแปรผกผันกับตัวแปรที่ประมาณค่าได้ พารามิเตอร์ที่หาได้คือ β_j , ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน, จำนวนเริ่มต้นของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ผลจากการเปรียบเทียบการคำนวณโดยใช้โปรแกรมทั้งสาม ในระบบต่างๆ สรุปได้ว่า SUPERQUAD มีประสิทธิภาพดีที่สุด รองลงมาคือ SCOGS และสุดท้ายคือ MINIQUAD

ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี⁶ พบว่ากัวโนซีนมีตำแหน่ง N1 และ N7 สำหรับการเกิดพันธะกับกลุ่มไอออนโลหะ Co(II), Ni(II), Cu(II) และ Zn(II) ในขณะที่ pH ของสารละลายกัวโนซีนต่ำกว่า 7 จะมีโปรตอนจับอยู่ที่ตำแหน่ง N1 ทำให้พันธะระหว่างกลุ่มไอออนโลหะดังกล่าวกับกัวโนซีนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง N7 อย่างไรก็ตามเมื่อ pH เพิ่มขึ้นจนกระทั่งมากกว่า 7 โปรตอนที่จับอยู่ที่ตำแหน่ง N1 จะหลุดออก และมีแนวโน้มทำให้พันธะระหว่างกลุ่มไอออนโลหะกับกัวโนซีนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง N1 แทนค่า pH ที่ทำให้พันธะระหว่างไอออนโลหะกับตำแหน่ง N1 และ N7 ของกัวโนซีนเท่ากันพอดีเรียกว่า Crossover pH สำหรับไอออนโลหะ Co(II) และ Ni(II) มี Crossover pH ที่ 7.2 และ 7.81 ตามลำดับ Zn(II) มี Crossover pH ที่ 6.72 ในการทดลองนี้ไม่พบว่า มี Crossover pH เกิดขึ้นกับไอออนโลหะ Cu(II) เนื่องจากไอออนโลหะ Cu(II) ที่ pH สูงขึ้นจะเกิดการตกตะกอนก่อน



(R=Phosphate Group)

รูปที่ 1-1 Guanosine⁶

V. K. P. UNNY และ D. G. VARTAK⁷ ใช้เทคนิค Calvin - Bjerrum pH Titration ใช้ในการหา Proton Association Constant ของลิแกนด์ และหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Metal Chelates กับ Metal Ions (UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} และ Cd^{2+}) โดยมี Ionic Strength เท่ากับ 0.1 M ($NaClO_4$) ผลของ Proton - Ligand Constant ของลิแกนด์แสดงดังตารางที่ 1-2 ส่วนผลของ Formation Constant ของสารประกอบเชิงซ้อนแสดงดังตารางที่ 1-3

ตารางที่ 1-2 แสดง Proton - Ligand Stability Constant ของลิแกนด์

Ligand		Log pK_1^H	Log pK_2^H	Log pK_3^H
No.	Name			
1	2'-Hydroxyacetophenone	13.01	10.84	-
2	2'-Hydroxybenzophenone	12.77	10.74	-
3	2'-Hydroxy-5'-nitrobenzophenone	12.65	8.16	-
4	2'-Hydroxy-5'-bromobenzophenone	12.68	9.76	-
5	2'-Hydroxy-4'-methoxybenzophenone	12.70	10.70	-
6	2'-Hydroxy-5'-methylbenzophenone	12.84	10.97	-
7	2,4'-Dihydroxybenzophenone	13.41	12.86	8.45
8	2,4'-Dihydroxy-5'-nitrobenzophenone	13.13	10.92	7.38

ตารางที่ 1-3 แสดง Formation Constant ของ Metal - Ligand System

Cation	Constant	Ligand							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Cu^{2+}	Log K_1	-	-	-	-	-	-	11.45	-
UO_2^{2+}	Log K_1	9.33	9.17	6.75	8.06	9.13	9.39	11.04	9.70
	Log K_2	7.93	7.93	6.07	7.01	7.36	8.19	8.53	8.85
Co^{2+}	Log K_1	7.37	7.07	5.58	6.64	6.97	-	7.89	8.86
	Log K_2	-	-	-	-	-	-	-	7.58
Ni^{2+}	Log K_1	6.77	6.51	5.41	5.67	6.55	6.89	7.54	8.26
Mn^{2+}	Log K_1	5.90	5.80	4.77	5.09	5.66	6.28	7.51	7.19
Zn^{2+}	Log K_1	5.79	5.71	4.59	5.06	5.59	6.15	7.22	6.92
	Log K_2	-	-	3.93	-	-	-	-	-
Cd^{2+}	Log K_1	4.83	4.71	2.86	4.26	4.55	4.93	7.01	5.85

Micheal Cifola , Robert C. Taylor , Philipe S. Gentile และ A. V. Celiano⁸ ศึกษา
Potentiometric ของ Chelates Formed โดย Uranyl Ion กับ Amino, Hydroxy และ Mercapto
ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1-4 และ 1-5

ตารางที่ 1-4 แสดง Stability Constant ของ Monobasic และ Dibasic Acids กับ
Uranyl Nitrate

Acid	Log K_1	Log K_2
Aspartic	8.00	-
Alanine	7.78	7.53
Glycine	7.53	7.15
Malic	5.50	3.63
Thiomalic	3.56	3.42
Hydroxypropinoic	3.25	2.88
Glycolic	2.97	2.40
Thioglycolic	2.88	2.40

ตารางที่ 1-5 แสดง Stability Constant ของ Metal ต่าง ๆ กับ Glycine และ Aspartic Acids

Metal Ion	Glycine	Aspartic Acids
	Log K_1	Log K_1
Cu(II)	8.62	8.57
UO ₂	7.53	8.00
Ni(II)	6.18	7.12
Zn(II)	5.52	5.90
Co(II)	5.23	5.64
Pb(II)	5.47	4.37
Mn(II)	3.44	2.43
Ag(II)	3.51	1.60

Reed M. Izatt , W Conard Fernelius และ B. P. Block⁹ หา Formation Constant ด้วยวิธี Potentiometric Titration ของ Acetylacetonate Ion กับ Mg²⁺, Fe²⁺, UO₂²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ และ Cd²⁺ โดยมี Ionic Strength เท่ากับ 0.50 และได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1-6

ตารางที่ 1-6 แสดง Formation Constant ของ Metal Ions กับ Acetylacetonate Ion

Metal	ความเข้มข้น, Molar	Log K_{f1}	Log K_{f2}
Cu ²⁺	3.0 x 10 ⁻³	8.22	6.73
	4.0 x 10 ⁻³	8.23	6.69
Be ²⁺	4.0 x 10 ⁻³	7.80	6.69
	1.0 x 10 ⁻²	7.86	6.72
UO ₂ ²⁺	1.7 x 10 ⁻³	7.74	6.43
	4.3 x 10 ⁻³	7.76	6.40
	1.0 x 10 ⁻²	7.68	6.32
Co ²⁺	1.0 x 10 ⁻²	5.40	4.11
Fe ²⁺	3.8 x 10 ⁻³	5.07	3.6
Mn ²⁺	1.0 x 10 ⁻²	4.18	3.07
Cd ²⁺	1.0 x 10 ⁻²	3.83	2.76
Mg ²⁺	1.0 x 10 ⁻²	3.63	2.54

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้เกี่ยวกับสารเชิงซ้อน

สารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compound) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า สารประกอบโคออร์ดิเนต (Coordination Compound) เป็นสารประกอบที่เกิดจากพันธะชนิดโควาเลนต์ (Covalent Bond) ซึ่งสารเชิงซ้อนจะประกอบด้วย

1. อะตอมกลาง (Central Atom)

เป็นอะตอมของโลหะหรืออะตอมที่มีประจุบวก (Cation) ซึ่งจะรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ (Ligand) จำนวนพันธะที่เกิดขึ้นเรียกว่า โคออดิเนชันนัมเบอร์ (Coordination Number) ถ้าอะตอมกลางสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้โดยรับคู่อิเล็กตรอนเพียง 3 คู่จากลิแกนด์ก็จะเรียกอะตอมนั้นว่ามี 3 โคออดิเนชันนัมเบอร์

2. ลิแกนด์ (Ligand)

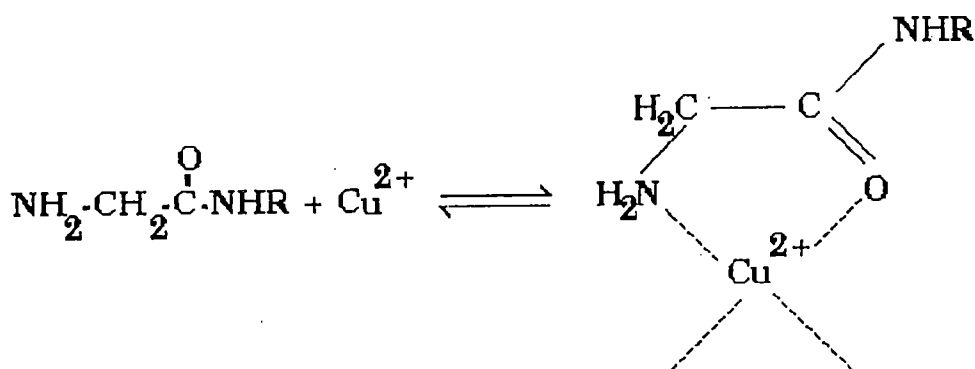
คือโมเลกุลที่เป็นกลางหรืออะตอมที่มีประจุลบ (Anion) ซึ่งจะมีคู่อิเล็กตรอนอิสระ เช่น NH_3 , Cl^- ลิแกนด์บางตัวอาจมีคู่อิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, ลบ หรือเป็นกลาง เช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 1 คู่ เรียกว่า โมโนเดนเตตลิแกนด์ (Monodentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 2 คู่ เรียกว่า ไบเดนเตตลิแกนด์ (Bidentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ โดยทั่วไปจะเรียกว่า โพลีเดนเตตลิแกนด์ (Polydentate Ligand)

ลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้วเกิดเป็นวง (Chelate Complex) เรียกลิแกนด์นั้นว่า ซีเลทิงเอเจนต์ (Chelating Agent) ดังตัวอย่างในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพล็กซ์กับโลหะ²

3. ปฏิริยาที่เกี่ยวข้อง

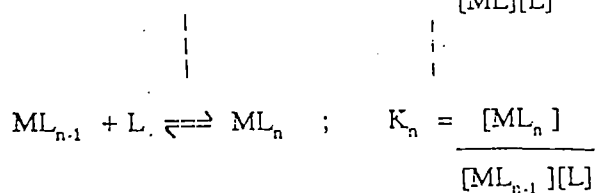
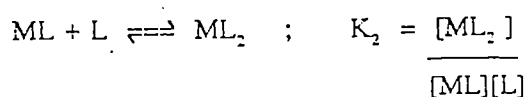
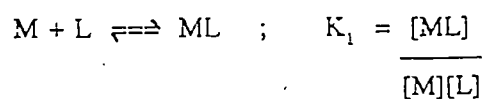
คือปฏิริยาการแทนที่ของกรดและเบส โดยลิแกนด์จะทำหน้าที่เป็นเบสคือให้คู่อิเลคตรอน (ตามทฤษฎีของลิวอิส) และอะตอมกลางจะทำหน้าที่เป็นกรดคือรับคู่อิเลคตรอน สารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิริยาการแทนที่ได้อย่างรวดเร็ว เรียกว่า ลาบิลคอมเพล็กซ์ (Labile Complex) สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดปฏิริยาการแทนที่ได้ช้ามากๆ เรียกว่า นอน-ลาบิลคอมเพล็กซ์ (Non-labile Complex) หรือ อินเนทคอมเพล็กซ์ (Inert Complex)

2.2 ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) ของสารประกอบเชิงซ้อน

ค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นค่าที่แสดงถึงความอยู่ตัว (Stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ดังนั้นถ้ามีค่ามาก แสดงว่าสารประกอบที่ได้จะมีความอยู่ตัวสูง (high Stability)

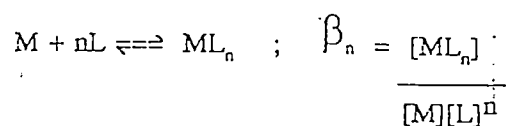
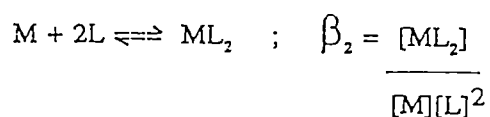
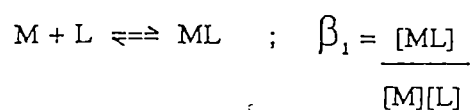
1. ค่าคงตัวของกาเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant)

เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนทุกตัวจะมีอะตอมกลางที่สามารถรับคู่อิเลคตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ในกรณีที่ลิแกนด์เป็นชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบก็จะเกิดเป็นแบบขั้น (Stepwise) โดยจะได้ดังสมการ



2. ค่าคงตัวของ การเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant)

คือการหาค่าคงตัวทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา โดยจะแสดงได้ดังสมการ



ค่าคงตัวทั้ง 2 แบบมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\beta_n = k_1 k_2 k_3 \dots k_n$$

หมายเหตุ

M แทน อะตอมกลาง

L แทน ลิแกนด์

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับธาตุยูเรเนียม (URANIUM)

ธาตุยูเรเนียมมักถูกพบอยู่ในรูปแร่ร่วมกับธาตุอื่น ๆ เช่น Uraninite, Pitchblend, Carnotite, Autunite, Uranophane และ Tobernite เมื่อนำแร่เหล่านี้มาถลุงแยกจะได้ยูเรเนียม ซึ่งสามารถทำให้เกิดเป็นไอโซโทป (Isotope) ที่เป็นกัมมันตรังสี (Radioactive) ได้ และนำมาใช้ประโยชน์มากมาย เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ ใช้ในงานวิจัยวิทยาศาสตร์ เป็นต้น แต่ในการนำธาตุกัมมันตรังสีมาใช้ประโยชน์ จะทำให้เกิดการกระจายของธาตุกัมมันตรังสีไปบนผิวโลก ทั้งในส่วนที่เป็นกากของเสียจากการใช้งานแล้ว (Radioactive waste) และส่วนที่กระจายออกมาเนื่องจากอุบัติเหตุ เช่น เหตุการณ์ที่โรงงานไฟฟ้าพลังงานนิวเคลียร์ระเบิดที่สหภาพโซเวียต การที่มีธาตุกัมมันตรังสีกระจายในบรรยากาศโลก ส่วนหนึ่งจะเข้าสู่ร่างกายสิ่งมีชีวิตโดยการหายใจเข้าไป อีกส่วนหนึ่งในบรรยากาศจะปลอมปนตกลงมากับน้ำในฝน ทำให้สะสมอยู่ในพื้นดินและมหาสมุทร พืชสามารถดูดธาตุกัมมันตรังสีเหล่านี้ได้ทางราก ส่วนสัตว์และมนุษย์นั้นได้รับเข้าไปพร้อมกับอาหาร และสามารถถ่ายทอดได้ทางห่วงโซ่อาหาร ซึ่งสามารถสะสมในร่างกายมนุษย์ได้ เป็นที่ทราบว่ายูเรเนียมมีความเป็นพิษสูงมาก เช่น สามารถทำให้เกิดมะเร็ง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการถ่ายทอดทางพันธุกรรม ทำให้เกิดการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ฯลฯ

ธาตุยูเรเนียมถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1789 โดยนักเคมีชาวเยอรมันชื่อ H. M. Klaproth ได้ตั้งชื่อธาตุยูเรเนียมตามชื่อดวงดาว "Uranus" และนักเคมีชาวฝรั่งเศสชื่อ Eugene Peligot สามารถสกัดธาตุยูเรเนียมบริสุทธิ์ได้เป็นคนแรกในปี ค.ศ. 1841

สมบัติและเรื่อนำรู้เกี่ยวกับธาตุมีดังนี้

- น้ำหนักอะตอม	238.07
- เลขอะตอม	92
- Electronic Configuration	[Rn] 5f ³ 6d 7s ²
- ความหนาแน่น	19.05
- จุดหลอมเหลว	1132.4 ± 0.8 °C
- จุดเดือด	3818 °C

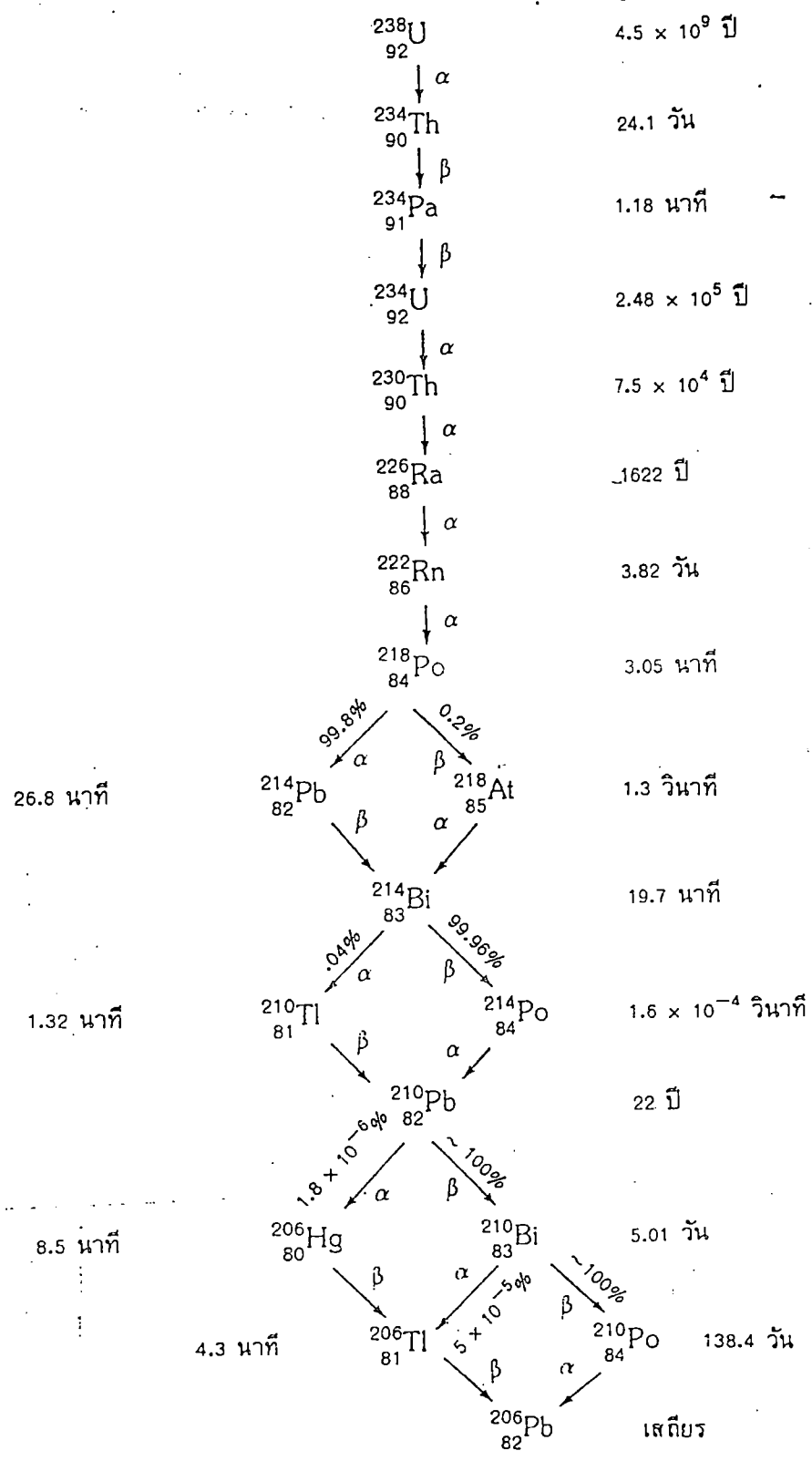
- ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 19.7 KJ/g.atom
- ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ 446.4 KJ/g.atom
- เอนทาลปีที่ 25 °C 6.3655 KJ/g.atom
- ความจุความร้อนที่ 25 °C 27.664 J/Kg.atom
- เอนโทรปีที่ 25 °C 50.170 ± 0.008 J/Kg.atom
- ค่าการนำความร้อน (70°C) 0.29 J/cm.s(K)
- ค่าการนำไฟฟ้า 2-4 x 10⁴ (Ω.cm)
- ค่าครึ่งชีวิต (half-life) ของ U-238 4.5 x 10⁹ ปี
- ดัดงอได้ง่าย มีความอ่อนกว่าเหล็ก และมีสมบัติ Paramagnetic เล็กน้อย
- ละลายในกรด แต่ไม่ทำปฏิกิริยากับ Alkalis
- มีความเป็นพิษสูง ทั้งทางด้านเคมี และด้านกัมมันตรังสี
- เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่ให้ความแรงรังสีต่ำ
- ปริมาณสูงสุดของ Uranium Compound ในอากาศที่อนุญาตให้มีได้ คือ 0.2 mg/m³
- ในตระกูลมีถึง 15 ไอโซโทป หนึ่งในไอโซโทป คือ ยูราเนียม-235 พบในธรรมชาติ ร้อยละ 0.72 โดยน้ำหนัก สามารถใช้เป็นวัสดุต้นพลังงานจากการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวทางนิวเคลียร์ ขณะที่ยูราเนียม-238 ซึ่งมีเกือบร้อยละ 99.3 ไม่สามารถเกิดได้ในสภาวะปกติ
- พบตามเปลือกโลก ประเมินว่ามี 4 ส่วนในล้านส่วน หรือ 1.8 กรัมต่อตัน
- มีปริมาณต่ำกว่าตะกั่วเล็กน้อย แต่สูงกว่าเงินและปรอทมาก

2.4 การสลายตัวของยูราเนียม

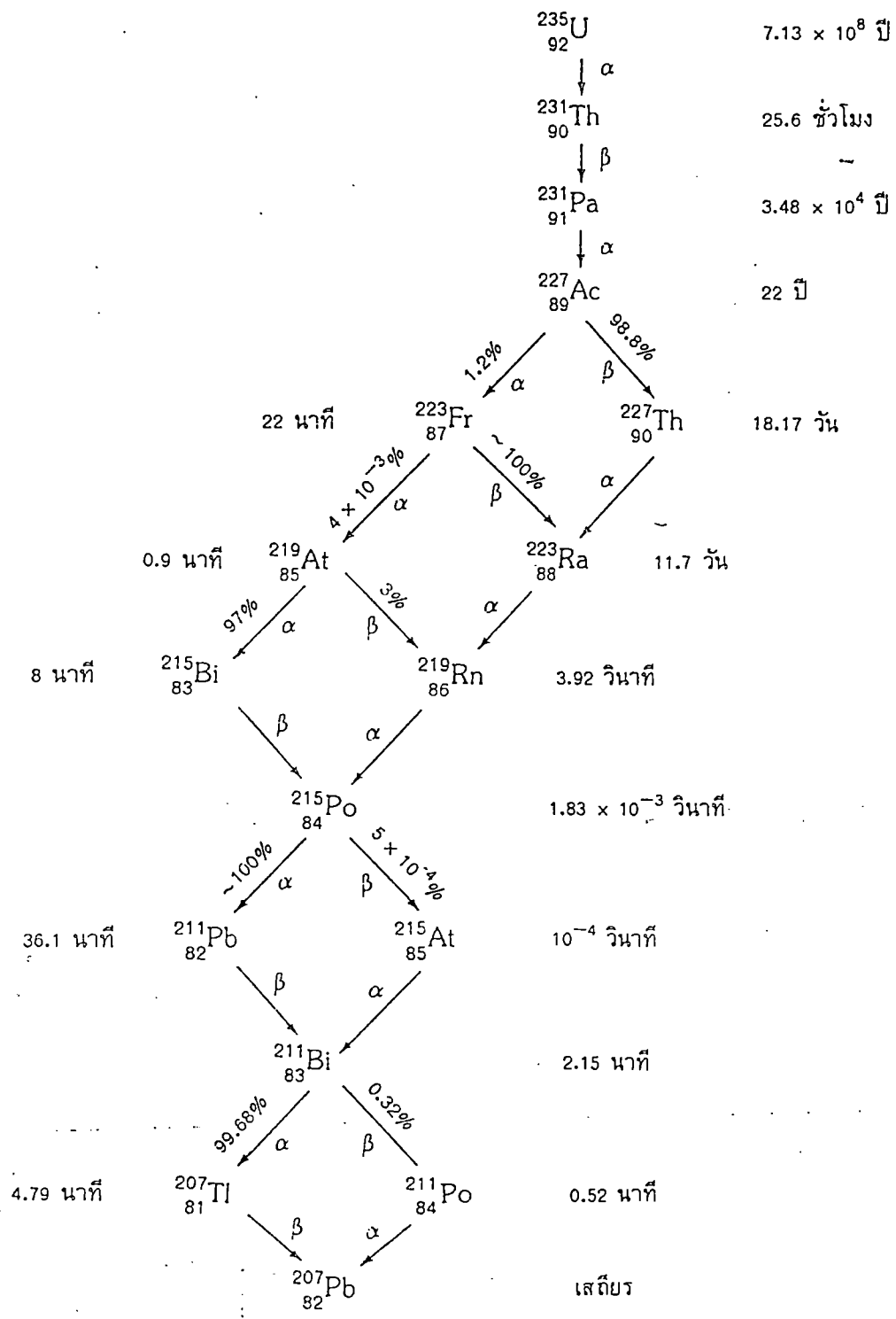
การสลายตัวของยูราเนียมในธรรมชาติ จะสลายสืบเนื่องกันจากธาตุหนึ่งไปเป็นอีกธาตุหนึ่งต่อเนื่องกันไปเป็นอนุกรม โดยแต่ละอนุกรมตั้งต้นด้วยไอโซโทปที่มีอายุยืนยาวมาก สลายตัวให้รังสีแอลฟา (α) หรือรังสีเบตา (β) เรื่อยไปแล้วลงท้ายด้วยไอโซโทปเสถียร คือ Pb ซึ่งมีเลขอะตอม 82 เมื่อมีการสลายให้รังสีแอลฟา ธาตุใหม่ที่ได้มีเลขอะตอมลดลง 2 หน่วย และเลขมวลลดลง 4 หน่วย และเมื่อมีการสลายให้รังสีเบตา ธาตุใหม่ที่ได้มีเลขอะตอมเพิ่มขึ้น 1 หน่วย แต่เลขมวลคงเดิม

อนุกรมของยูเรเนียม มีดังนี้

1. อนุกรมยูเรเนียม-เรเดียม¹⁰



2. อนุกรมทอเรียม¹⁰



2.5 เกรดของยูเรเนียม

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|-------------------|
| 1. Depleted Uranium | มีปริมาณของ ^{235}U | $< 0.72\%$ |
| 2. Natural Uranium | มีปริมาณของ ^{235}U | $= 0.72\%$ |
| 3. Low-enriched Uranium | มีปริมาณของ ^{235}U | $0.72\% < < 20\%$ |
| 4. Highly enriched Uranium | มีปริมาณของ ^{235}U | $> 20\%$ |
| 5. Weapon-grade Uranium | มีปริมาณของ ^{235}U | $> 90\%$ |

2.6 Highly Enriched Uranium¹¹

Highly Enriched Uranium คือ ยูเรเนียมที่มีปริมาณของไอโซโทปยูเรเนียม-235 สูง สมบัติและกระบวนการผลิต ของ *Highly Enriched Uranium*

Highly Enriched Uranium (HEU) มี 2 ลักษณะเด่น อย่างแรก คือ นิวเคลียส สามารถแตกเป็นส่วนหรือเกิด Fission เมื่อถูกยิงด้วยนิวตรอน แล้วจะคลายนิวตรอนใน ปริมาณที่มากกว่าที่ดูดกลืนเข้าไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่เพิ่มมากขึ้น และมีการปล่อย พลังงานออกมา อย่างที่สองคือ หายาก และราคาแพง ในการผลิตต้องใช้การลงทุนมหาศาล และเทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง แต่หลาย ๆ ประเทศในปัจจุบัน ก็ยังมีการผลิตอาวุธ นิวเคลียร์กันอยู่ ซึ่งปัญหาในการนำมาใช้ของอาวุธนิวเคลียร์ต่อผู้ผลิตและผู้ใช้มีมาก จึง พยายามที่จะควบคุมปัญหาเหล่านั้น

Uranium Isotopes

ไอโซโทปเป็นรูปแบบของธาตุซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมี และ ทางการกายภาพเกือบจะ เหมือนกัน แต่คุณสมบัติทางนิวเคลียร์แตกต่างกัน คุณสมบัติทางเคมีของธาตุถูกกำหนดโดย จำนวนของโปรตอน ประจุบวก ในนิวเคลียสของมัน และโดยจำนวนอิเล็กตรอน ประจุลบที่มี ไอโซโทปของธาตุมี นิวเคลียสซึ่งมี ปริมาณโปรตอนเท่ากันแต่ปริมาณนิวตรอนต่างกัน นิวตรอนไม่มีประจุไฟฟ้า และเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างอะตอมได้อย่างอิสระ สามารถทะลุ ทะลวงอะตอมของนิวเคลียสและสามารถทำให้นิวเคลียสเกิด Fission พร้อมกับปล่อย พลังงานจำนวนมากออกมา

ไอโซโทปส่วนมากเป็นกัมมันตรังสี ความเสถียรของไอโซโทปขึ้นอยู่กับค่าครึ่งชีวิต (Half - Life) ซึ่งเป็นเวลาที่ปริมาณของไอโซโทปลดลงครึ่งหนึ่งจนกระทั่งสลายไป ถ้าครึ่ง

ชีวิตเปลี่ยนแปลงได้ถึงร้อยล้านปี ไอโซโทปกัมมันตรังสีจะคายรังสี 3 ชนิด เมื่อถูกทำให้แตกสลายลง คือ อนุภาคแอลฟา มีประจุบวก ประกอบด้วยโปรตอนและนิวตรอน 2 ตัว (Helium-4 Nucleus) , อนุภาคเบต้า เป็น Energetic Electron ประจุลบ หรือเป็น Positron ประจุบวก และรังสีแกมมา ไม่มีประจุ มีอำนาจทะลุทะลวงสูง นอกจากนี้นิวตรอนและอนุภาคกึ่งอะตอมต่าง ๆ ก็ถูกปล่อยออกมาด้วย

Uranium (U) มีอิเล็กตรอน 92 ตัว และโปรตอน 92 ตัว (เลขอะตอม) มี 14 ไอโซโทป ในช่วง $^{227}\text{U} - ^{240}\text{U}$ (เลขมวล) พบ ^{235}U และ ^{238}U เป็นส่วนมาก ซึ่งเป็นไอโซโทปที่เสถียร มีค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 7 ร้อยล้านปี และ 4500 ล้านปี ตามลำดับ เป็นกัมมันตรังสีที่ไม่แข็งแรงและไม่สามารถสัมผัสได้ถ้าไม่มีเครื่องป้องกัน Uranium จะตรงข้ามกับ Plutonium ซึ่งไอโซโทปของมันจะคายรังสีพลังงานสูง

ในธรรมชาติ Uranium ประกอบด้วย ^{238}U 99.27% และ ^{235}U 0.72% , ^{235}U เหมือนกับ ^{239}Pu และ ^{241}Pu สามารถเกิด Fission เมื่อถูกยิงด้วยนิวตรอนพลังงานต่ำ จะปล่อยพลังงานความร้อนออกมาภายใต้สภาวะที่ควบคุมในถังปฏิกรณ์ความร้อน ในถังปฏิกรณ์ความร้อนปริมาณนิวตรอนจะถูกทำให้ลดลง โดยใช้วัสดุจำพวกกราไฟต์และน้ำ

สำหรับอาวุธนิวเคลียร์และเชื้อเพลิงเผาไหม้ในถังปฏิกรณ์นิวเคลียร์จำเป็นที่จะต้องเพิ่มความเข้มข้นของ ^{235}U กระบวนการที่รู้จักกันดีคือ “Enrichment” Low-enriched Uranium (LEU) ใช้เป็นเชื้อเพลิงทางการค้า โดยในถังปฏิกรณ์จะบรรจุ ^{235}U 2-6% สำหรับอาวุธนิวเคลียร์ความเข้มข้นของ ^{235}U เท่ากับ 90% และมากกว่า HEU ที่มีระดับความเข้มข้นเท่านี้บ่อยครั้งที่จะนำไปใช้เป็น “Weapon-Grade Uranium” ส่วน HEU ที่มีความเข้มข้นต่ำก็สามารถใช้ในอาวุธได้ แต่ต้องใช้ปริมาณของวัสดุเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาลูกโซ่ในอาวุธนิวเคลียร์ ไม่สามารถเกิดใน Depleted , Natural และ Low-Enriched Uranium Critical Mass ของ Uranium ที่สามารถปล่อยพลังงานสูงขึ้น สามารถสร้างได้จากวัสดุที่มีส่วนประกอบของ Fissile Isotope ^{235}U สูง ๆ ดังนั้น Uranium ความเข้มข้นสูงที่เผาไหม้ในถังปฏิกรณ์พลังงานนิวเคลียร์จะไม่มีค่า Military เครื่องป้องกัน 2 ชั้นและข้อกำหนดการป้องกันทางกายภาพ ถูกนำมาประยุกต์เพื่อใช้กับ Uranium เข้มข้น สำหรับ Uranium ที่เข้มข้นต่ำกว่า 20% จะใช้มาตรการที่ไม่เข้มงวดนัก ในทางตรงกันข้ามข้อกำหนด

แบบหนึ่งชั้น ถูกประยุกต์มาใช้กับ Plutonium เนื่องจาก Pu ใช้ในอาวุธนิวเคลียร์ที่มีไอโซโทปผสม

ถึงปฏิกรณ์เชื้อเพลิง HEU คุณภูมิสูง ที่สร้างขึ้นใน FRG , UK และ USA อยู่ในช่วงระงับการใช้ชั่วคราว HEU ถูกนำมาใช้ในถึงปฏิกรณ์ของเรือดำน้ำเท่านั้น ส่วนที่ใช้ในเตาแยกปรมาณู และใช้ในการวิจัยมีจำนวนเพียงเล็กน้อย ในช่วงกลางปี 1970 ถึงปฏิกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยรอบโลกมีจำนวนมากขึ้น ซึ่งได้มีการทำการเปลี่ยนแปลงการนำมาใช้งานของ Uranium ที่เข้มข้นต่ำกว่า 20% ในฝรั่งเศส และ USSR ได้มีการออกแบบให้ถึงปฏิกรณ์เรือดำน้ำไม่มีความจำเป็นต้องใช้ HEU

Enrichment Techniques

ในทุกวันนี้ เทคนิคในการแพร่ของก๊าซ และ Centrifuge Enrichment ครอบคลุมอุตสาหกรรม Enrichment ส่วน Aerodynamic Techniques มีใช้ในอาฟริกาใต้ และ Electromagnetic Separation Techniques ใช้ในประเทศอิรัก ในปีต่อมา ได้มีการพัฒนา Laser and Chemical Techniques ความหลากหลายของเทคนิคในการทำ Uranium เข้มข้น ได้กลายเป็นหนึ่งในปัญหาหลักในการตรวจสอบการลักลอบโปรแกรม Enrichment ในประเทศ เช่น อิรัก

2.7 ประโยชน์ของพลังงานนิวเคลียร์และกัมมันตรังสี

1. การใช้เป็นบ่อเกิดพลังงาน โดยพลังงานที่ได้ออกมามักอยู่ในรูปของความร้อน ซึ่งสามารถถ่ายเทออกไปสู่สิ่งอื่นได้ เช่น ไปทำให้น้ำร้อนเป็นไอน้ำขับเคลื่อนเครื่องกำเนิดไฟฟ้า ขั้วเคลื่อนเครื่องยนต์แทนน้ำมัน

2. ใช้ในทางการแพทย์ รังสีอัลฟา เบตา และแกมมา ที่ปลดปล่อยออกมาจากสารกัมมันตรังสีมีผลในทางการรักษาโรคบางอย่าง เช่น โรค มะเร็ง โรคเกี่ยวกับต่อมไทรอยด์

3. ใช้ในทางเกษตร ใช้สารกัมมันตรังสีในการตรวจหาแร่ธาตุในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น ราก ใบ เมล็ด กิ่ง ก้าน เป็นต้น

4. ใช้ในการถนอมอาหาร สามารถยืดอายุการสุกของผลไม้บางชนิด ระวังการออกของเมล็ดพืช หรือหัวพืชบางชนิด

5. ใช้ในทางอุตสาหกรรม ใช้เป็นเซ็นเซอร์ในเครื่องวัดอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ตรวจวัดการไหลของน้ำ วัดระดับของสิ่งของในถังทึบ วัดความหนาแน่นของของไหล ตรวจสอบรอยร้าวของเครื่องมือ
6. ใช้ในทางชีววิทยา ใช้ศึกษากระบวนการทางชีววิทยาที่เกิดในพืชและสัตว์
7. ใช้ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยาเคมี
8. ใช้หาอายุของแร่
9. หาอายุวัตถุโบราณ
10. ประโยชน์อื่น ๆ ใช้ในการทำอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น เครื่องตรวจควันไฟ เครื่องกำจัดไฟฟ้าสถิตย์ เครื่องวัดปริมาณกัมมันต์ในน้ำมัน สารเรืองแสงบนหน้าปัดนาฬิกา เป็นต้น

2.8 เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์

ถ้าเราสามารถบังคับอัตราของปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสได้ เราก็จะใช้ประโยชน์จากมันได้ เพราะเป็นที่ทราบกันอยู่แล้วว่าการแบ่งแยกนิวเคลียสเป็นบ่อเกิดของพลังงานอย่างหนึ่ง ที่วิตอยู่ของมนุษย์เราทุกวันนี้ต้องอาศัยพลังงานโดยรอบตัว แหล่งพลังงาน เช่น น้ำมันและถ่านหินสิ้นเปลืองไปอย่างรวดเร็ว และจะต้องหมดลงไปวันหนึ่ง ถ้าเราได้แหล่งพลังงานใหม่ เราก็จะอยู่ต่อไปอย่างสะดวกสบายได้อีกนาน

ปัญหาของการแบ่งแยกนิวเคลียสนั้นอยู่ที่ว่า เราต้องการให้ปฏิกิริยาลูกโซ่เกิดเรื่อยไปไม่ขาดระยะ แต่เราไม่ต้องการให้มันเกิดขึ้นมากเกินไป พลังงานที่ได้จากการแบ่งแยกนิวเคลียสก็ควรออกมาพอเหมาะที่จะนำไปใช้งานได้ต่อไป โดยปกตินิวตรอนเกิดขึ้น 2 หรือ 3 ตัวในการแบ่งแยกนิวเคลียสแต่ละครั้ง เราต้องการเพียง 1 ตัวเท่านั้นที่จะให้ไปทำปฏิกิริยากับนิวเคลียสของ ^{235}U หรือ ^{239}Pu เพื่อรักษาปฏิกิริยาลูกโซ่ให้สืบเนื่องเอาไว้ อีกประการหนึ่ง นิวตรอนที่ได้จากการแบ่งแยกนิวเคลียสเป็นนิวตรอนที่มีความเร็วและพลังงานสูง จำเป็นที่จะต้องลดพลังงานมาให้เป็นนิวตรอนช้าเพื่อให้นิวเคลียส ^{235}U รับเข้าไปได้โดยง่าย

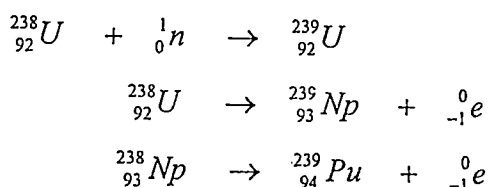
เฟมีรีซึ่งพบความสำเร็จในการลดความเร็วของนิวตรอน ได้พบความสำเร็จที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ สามารถบังคับปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสได้ใน ค.ศ. 1942 เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์เครื่องแรกสร้างขึ้นที่มหาวิทยาลัยชิคาโก เรียกว่า “อะตอมิกโพล์” เฟมีรีใช้

แท่งแกรไฟต์ก่อก้อนขึ้นมาเป็นกองใหญ่ เอายูเรเนียมใส่กล่องอะลูมิเนียมสอดใส่ในกองแกรไฟต์สลับเป็นชั้นกับแท่งแกรไฟต์ ยูเรเนียมทำหน้าที่เป็นสารที่ถูกแบ่งแยกนิวเคลียส เมื่อจุดปฏิกิริยาแบ่งแยกนิวเคลียสให้เริ่มขึ้นแล้ว ก็จะได้นิวตรอนที่มีความเร็วสูงออกมา แกรไฟต์ที่อยู่โดยรอบเป็นมอดเรเตอร์ (Moderator) มีหน้าที่ทำให้นิวตรอนช้าลง และยังเป็นฉากกั้นให้นิวตรอนกระทบแล่งสะท้อนไปมาไม่หนีหายนิวตรอนเร็วลดความเร็วจนเป็นนิวตรอนช้าเข้าทำปฏิกิริยากับยูเรเนียมต่อไป นอกจากนี้ ปริมาณนิวตรอนจะให้มีมากหรือน้อยยังบังคับได้ด้วยแท่งแคดเมียม โดยใส่แท่งแคดเมียมเข้าไปในไปในอะตอมิกไฟล์ คอยจับนิวตรอนที่มีมากเกินไปเป็นการบังคับอัตราของปฏิกิริยาลูกโซ่ ด้วยวิธีนี้จึงเท่ากับเราสามารถควบคุมปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียส เอาพลังงานจากการแบ่งแยกนิวเคลียสออกมาใช้ตามที่ต้องการ

เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์มีหลายชนิด แต่ทุกชนิดจะมีส่วนประกอบสำคัญดังต่อไปนี้

1. สารที่ถูกแบ่งแยกนิวเคลียส ซึ่งบางที่เรียกว่าเชื้อเพลิงปฏิกรณ์ อาจจะเป็นยูเรเนียมธรรมชาติ หรือยูเรเนียมที่ทำให้มีปริมาณ ^{235}U หรือ ^{239}Pu มาก โดยปกติเชื้อเพลิงมักใช้ในรูปของแผ่นโลหะเจืออะลูมิเนียม หรือ อาจใช้ยูเรเนียมออกไซด์
2. มอดเรเตอร์ มีหน้าที่ลดความเร็วและพลังงานของนิวตรอนให้มีพลังงานพอเหมาะที่จะใช้แบ่งแยกนิวเคลียสต่อไป สารที่ใช้เป็นมอดเรเตอร์มักได้แก่แกรไฟต์ ดิวเทอเรียมออกไซด์ (D_2O หรือ เฮวีวอเตอร์) และ น้ำ (H_2O)
3. แท่งควบคุม มีหน้าที่คอยลดจำนวนนิวตรอน บังคับอัตราของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปช้าหรือเร็ว ทำด้วยแคดเมียมหรือเหล็กกล้าเจือโบรอนซึ่งดูดกลืนนิวตรอนได้ดี ใส่แท่งควบคุมดังกล่าวนี้เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ ถ้าต้องการเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ก็เลื่อนแท่งควบคุมลงมาจากเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อปฏิกรณ์ดำเนินไปจนเห็นว่าได้นิวตรอนมากเกินไป ต้องการลดจำนวนนิวตรอนและลดอัตราของปฏิกิริยาก็เลื่อนแท่งควบคุมเข้าไปภายในเครื่องปฏิกรณ์ จนได้ความเข้มข้นของนิวตรอนพอเหมาะตามที่ต้องการ
4. สิ่งถ่ายเทความร้อนของปฏิกิริยาออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์ การแบ่งแยกนิวเคลียสให้ความร้อน และความร้อนนี้ต้องถูกระบายออกไป มิฉะนั้นจะสะสมไว้มากเกินไป จนถึงขีดอันตราย สารที่ใช้เป็นตัวระบายความร้อน ได้แก่ อากาศ น้ำ โลหะที่หลอมเหลว จัดให้สารเหล่านี้ผ่านเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์และพาความร้อนออกไป

นิวตรอนเสรี 2-3 ตัวที่ได้จากการแบ่งแยกนิวเคลียสแต่ละครั้ง ตัวหนึ่งจะต้องใช้ในการแบ่งแยกนิวเคลียสต่อไป เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ไม่ขาดสาย ส่วนที่เหลือ 1-2 ตัวนั้นรวมกับ ^{238}U ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับนิวตรอนช้า ^{238}U เกิดปฏิกิริยากับนิวตรอนเร็วได้ ^{239}U ซึ่งจะให้ ^{239}Pu ต่อไปดังนี้

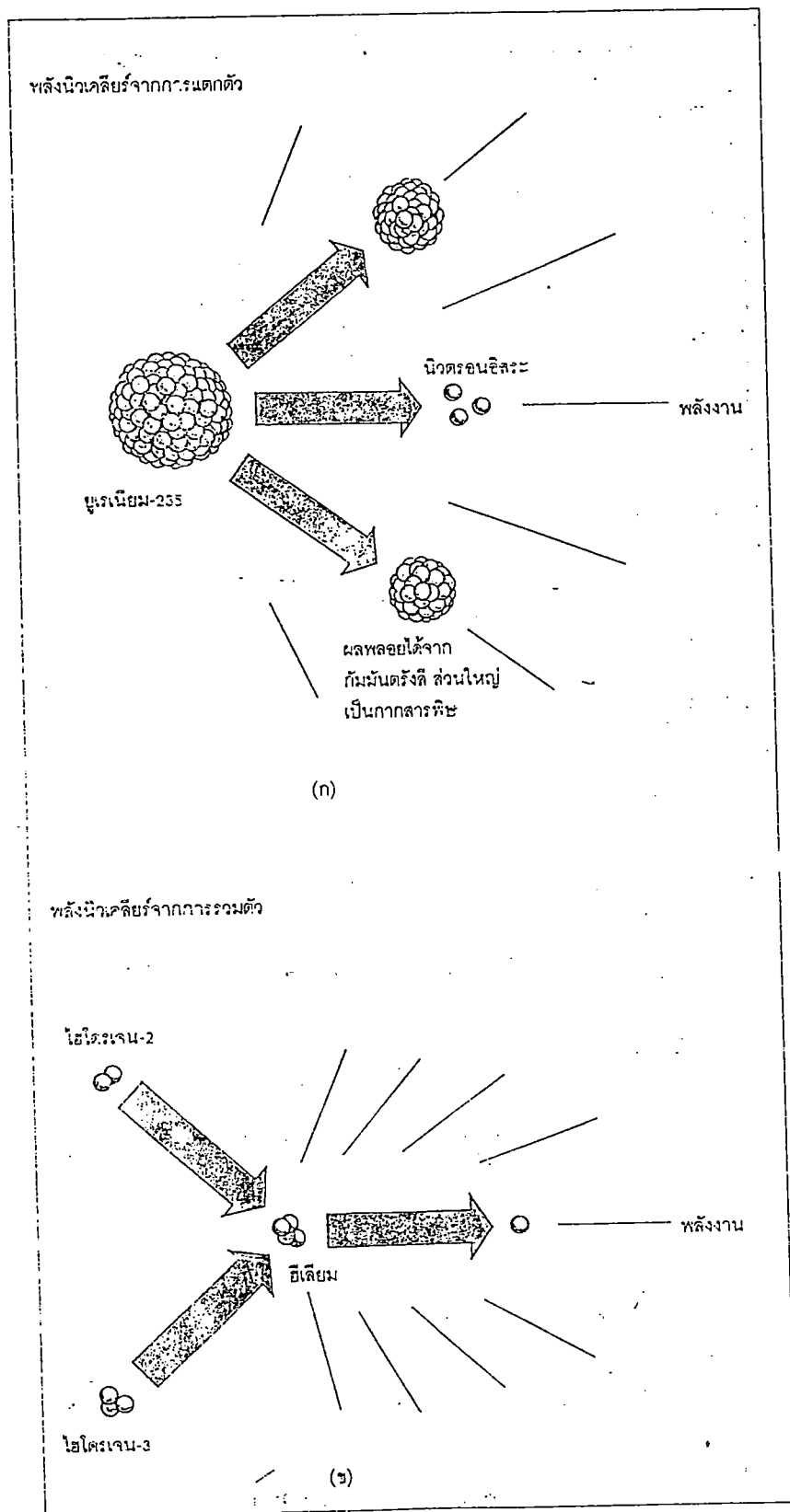


^{239}Pu เป็นสารที่ถูกแบ่งแยกนิวเคลียสเหมือนกัน ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ยูเรเนียมเป็นเชื้อเพลิงทำหน้าที่ผลิต ^{239}Pu ไปในตัว เครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถผลิต ^{239}Pu ไปในตัว เครื่องปฏิกรณ์ที่สามารถผลิต ^{239}Pu ขึ้นได้มากกว่าปริมาณ ^{235}U ที่สิ้นเปลืองไปเรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์ผลิตเชื้อเพลิง ^{239}Pu ที่นำไปใช้งานเป็นสารที่ถูกแบ่งแยกนิวเคลียสนั้นผลิตจากเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ เมื่อปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ดำเนินไปนานพอสมควร ก็นำเอาสารที่ได้ซึ่งมียูเรเนียมปนกับพลูโตเนียมและผลปฏิกิริยาการแบ่งแยกมาละลายในกรดแยกเอาพลูโตเนียมออกมาโดยวิธีเคมี

ข้อดีอย่างหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ผลิตเชื้อเพลิง คือสามารถใช้สารเชื้อเพลิงที่มีปริมาณยูเรเนียมต่ำมากได้ อย่างไรก็ตามมีปัญหาหลายประการเกี่ยวกับเครื่องปฏิกรณ์ผลิตเชื้อเพลิงในด้านการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์และวิธีการดำเนินการ โดยเฉพาะเครื่องประเภทที่ใช้โซเดียมเหลวเป็นการถ่ายเทความร้อน อัตราการให้ความร้อนและนิวตรอนก็สูงในเครื่องปฏิกรณ์นี้ การปฏิบัติกับพลูโตเนียมเป็นสิ่งที่จะต้องระมัดระวังเพราะพลูโตเนียมเป็นสารพิษร้ายแรง การสูดหายใจเอาพลูโตเนียมเข้าไปในปริมาณไมโครกรัมก็สามารถทำให้เป็นมะเร็งปอดได้ นอกจากนั้น ^{239}Pu มีครึ่งชีวิตถึง 24,400 ปี ถ้าเกิดอุบัติเหตุใดๆ ก็จะทำให้บริเวณนั้นมีพิษภัยไปนานมาก เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูชนิดใช้น้ำธรรมดาเป็น มอดเรเรเตอร์ ซึ่งเรียกว่าแบบ “สระว่ายน้ำ” ใช้กันแพร่หลายในหลายประเทศ เครื่องปฏิกรณ์แบบสระว่ายน้ำมีเชื้อเพลิงและศูนย์กลางของปฏิกรณ์จมอยู่ในบ่อน้ำลึก น้ำเป็นทั้งมอดเรเรเตอร์และสารระบายความร้อนในตัว

เนื่องจากเราได้นิวตรอนจากปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสในเครื่องปฏิกรณ์ จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นเครื่องทำปฏิกิริยานิวเคลียร์ที่อาศัยนิวตรอน เครื่องปฏิกรณ์เป็นเครื่องมือผลิตไอโซโทปกัมมันตรังสีที่สำคัญ เราสามารถเลือกใช้กระแสนิวตรอนให้มีความเข้มข้นที่ต้องการ ข้าง ๆ เครื่องปฏิกรณ์มีช่องให้สอดสิ่งตัวอย่างที่ต้องการให้ทำปฏิกิริยากับนิวตรอน เมื่อให้สิ่งตัวอย่างถูกนิวตรอนภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่นานพอสมควรแล้วก็นำเอาออกมา เครื่องปฏิกรณ์ที่ผลิตไอโซโทปกัมมันตรังสีเพื่อนำไปใช้ในการวิจัยและในกิจการต่างๆ เรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์วิจัย

เครื่องปฏิกรณ์บางชนิดมีจุดมุ่งหมายเอาพลังงานไปใช้โดยเฉพาะเช่น ทำไฟฟ้า เดินเครื่องยนต์ เครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้เรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์กำลัง



รูปที่ 2-2 แสดงการปล่อยพลังงานนิวเคลียร์²

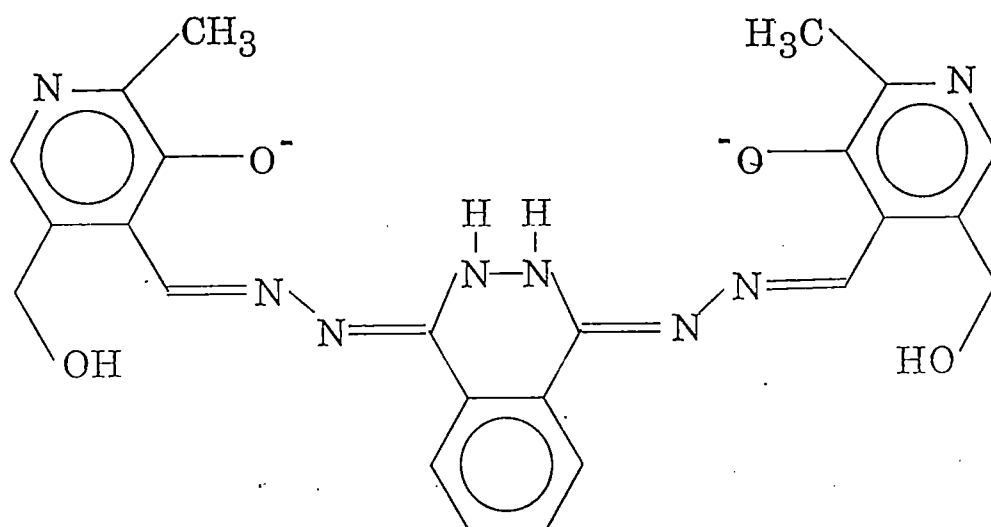
2.9 The Chemistry of Uranyl Nitrate

ยูเรเนียนิเตรต จะฟอร์มในลักษณะไฮเดรต ได้ 3 แบบซึ่งจะมีโมเลกุลของน้ำอยู่ 6 , 3 และ 2 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดเป็นโมโนไฮเดรตได้ เฮกซะไฮเดรตสามารถเกิดได้โดยการเกิดผลึกจากน้ำ หรือ สารละลายกรดไนตริกเจือจาง ส่วน ไตรไฮเดรตเกิดได้จาก Dehydration ของเฮกซะไฮเดรต บนกรดซัลฟิวริก 70% ในเดสิคเคเตอร์ โดยการเกิดผลึกจากกรดไนตริกเข้มข้น หรือ โดยการให้ความร้อนแก่ยูเรเนียนิเตรตเฮกซะไฮเดรต บนกรดซัลฟิวริก 80-97% หรือจากการเกิดผลึกจากไอของกรดไนตริก Marshall , Gill และ Secay ได้ ทำการทดลองระบบของยูเรเนียนิเตรตกับน้ำ .ความร้อนของสารละลายสำหรับไฮเดรตคำนวณได้เท่ากับ 5.48 , -1.16 และ -5.37 kcal/mol สำหรับเฮกซะ- , ไตร- และไดไฮเดรตตามลำดับ (สัดส่วนของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลาย เท่ากับ 1:180 mmol)

ไฮเดรตของยูเรเนียนิเตรต จะไม่ละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ , คลอโรฟอร์ม หรือ ไฮโดรคาร์บอนแต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ (แอลกอฮอล์ , อีเธอร์ , คีโตน เป็นต้น) ยูเรเนียนิเตรต สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน กับเกลือของ $MUO_2(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ด้วย แอมโมเนียม , โพแทสเซียม , รูบิเดียม , ซีเซียม และทอลเลียม สารประกอบเหล่านี้จะเตรียมได้โดยการละลาย ไนเตรตของแต่ละตัวในกรดไนตริกเข้มข้น และทำการระเหยสารละลายให้เป็นไอ คุณสมบัติในการละลายของ Alkali Double Nitrates ในกรดไนตริกเข้มข้น จะลดลงอย่างรวดเร็วตามลำดับจาก โพแทสเซียม , แอมโมเนียม , รูบิเดียม และซีเซียม Double Nitrates ของ ลิเทียม , โซเดียม และ โควาลেন্ট เมททอล ไม่สามารถเตรียมได้ตามวิธีนี้ ส่วนเกลือของสารประกอบเชิงซ้อนของ $M_2UO_2(NO_3)_4$ เกิดได้ด้วยโพแทสเซียม และ แอมโมเนียมแคทไอออน

2.10 The Chemistry of DPDHP (Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthlazine)

DPDHP เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น เพื่อให้ประโยชน์ในทางการแพทย์ในการรักษาสภาพที่ร่างกายมีไอออนของโลหะเหล็กมากเกินไป (Iron Overload) ซึ่งมักมีสาเหตุมาจากการรักษาโรคเกี่ยวกับเลือด โดยอาศัยคุณสมบัติการจับกับไอออนของโลหะเหล็กเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เพราะ DPDHP มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โครงสร้างคล้ายกำมปู จึงนำมาศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะยูเรเนียม เนื่องจากโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่นี้จะมีโอกาสจับกับโลหะได้หลายตัว



รูปที่ 2-3 โครงสร้างของ DPDHP¹²

2.11 โฟเทนซีอิมเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

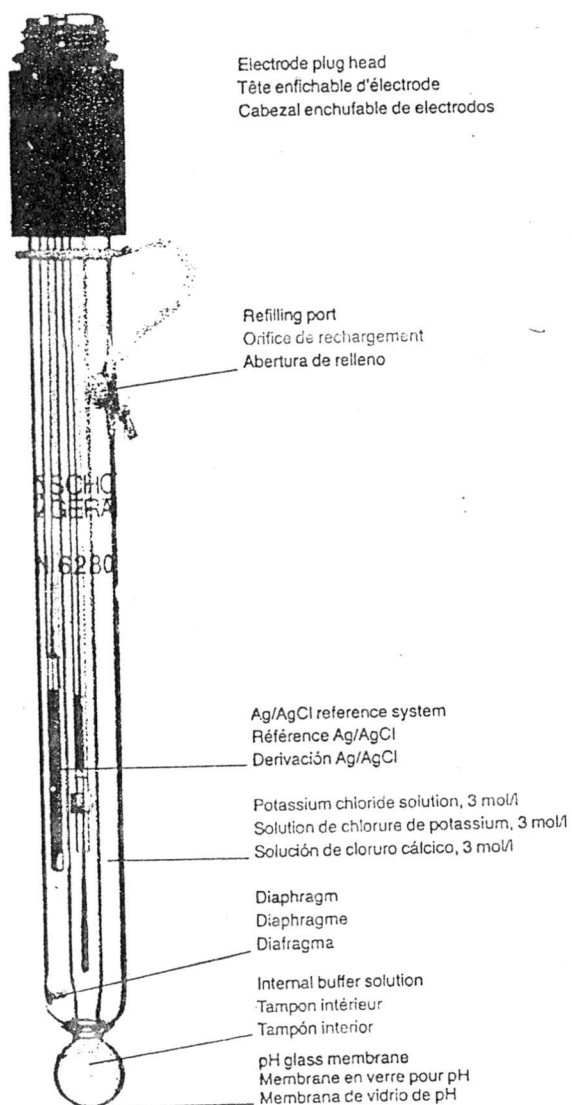
วิธีโฟเทนซีอิมเมตริก (Potentiometric)

วิธีโฟเทนซีอิมเมตริกคือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือกัลวานิกเซลล์ การใช้วิธีโฟเทนซีอิมเมตริกควบคู่กับเทคนิคการไทเทรต เรียกว่า โฟเทนซีอิมเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric titration)

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แบบกัลวานิกเซลล์ จะขึ้นอยู่กับแอกทิวิตี (Activity) ของไอออนที่ไวต่อขั้ว (Electrode) ที่มีอยู่ในสารละลาย ดังนั้นจึงสามารถนำวิธีวัดนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารได้ ถ้าขั้วของเซลล์ที่นำมาใช้ เป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการ วิเคราะห์หาปริมาณ จะเรียกขั้วนั้นว่า “ขั้วชี้บอก” (Indicator Electrode) หรือ “ขั้วทำงาน” (Working Electrode) ส่วนอิเล็กโทรดอีกอันที่นำมาใช้ ต้องเป็นอิเล็กโทรดที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายและต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เรียกว่า “ขั้วอ้างอิง” (Reference Electrode) ดังนั้นจึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้แปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอก หรือแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย นั่นเอง ขั้วชี้บอกโดยทั่วไปจะถูกออกแบบให้มีความไวกับไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะ มีชื่อเรียกทั่วไปว่า “ไอออนซีเลคทีฟอิเล็กโทรด” (Ion Selective Electrode) สำหรับพีเอชอิเล็กโทรด (pH Electrode) หรือ กลาสอิเล็กโทรด (Glass Electrode) จะถูกออกแบบให้มีความไวกับไอออน (H^+) เท่านั้น ส่วนประกอบสำคัญของขั้วชนิดนี้ก็คือ กลาสเมมเบรน (Glass Membrane) มีหน้าที่เป็น ผนังกั้นที่ยอมให้ไฮโดรเจนไอออนเพียงชนิดเดียวผ่านเข้าออก pH Electrode

pH Electrode โดยทั่วไปแล้วจะมีลักษณะดังรูปที่ 2-4 ซึ่งเป็นคอมบิเนชันอิเล็กโทรด (Combination Electrode) ประกอบด้วย ขั้วอ้างอิง (Reference Electrode) ซึ่งทำด้วย Ag/AgCl จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl 3M สารละลายนี้จะเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่านไดอะแฟรม (Diaphragm) สำหรับขั้วชี้บอก (Indicator Electrode) จะประกอบด้วยหลอดแก้วที่แยกต่างหากกับขั้วอ้างอิง (Reference Electrode) ซึ่งข้างในจะประกอบด้วยส่วนนำไฟฟ้าที่ทำด้วย Ag/AgCl เช่นกัน จุ่มอยู่ในกรดไฮโดรคลอริก (HCl Acid) สามารถเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่าน Glass Membrane ซึ่ง

Membrane ชนิดนี้จะยอมให้ H^+ ผ่านเข้าออก ดังนั้น pH Electrode จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างว่า กลาสอิเล็กโทรด (Glass Electrode)



รูปที่ 2-4 แสดง Combination Electrode²

ข้อจำกัดบางประการของ pH Electrode ที่อาจมีผลต่อการวัดความเข้มข้นของ H^+

1. ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร (Asymmetry Potential) ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดค่าพีเอช (pH) มีสมบัติเหมือนกับสารละลายภายใน pH Electrode ทุกอย่าง และผิวของ Glass Membrane ทั้งสองข้างก็มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหมือนกัน ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ควรมีค่าเท่ากับศูนย์ แต่จากการวัดค่าจริงๆ พบว่า ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (E^0) ไม่เป็นศูนย์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นี้ เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร

Glass Electrode ที่มีอายุการใช้งานนานขึ้นพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรจะมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรที่เกิดขึ้นนี้ สามารถขจัดได้ด้วยการแคลิเบรท (Calibrate) โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH ที่แน่นอนหรือโดยวิธี Acid-Base Titration ก็ได้

2. ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ขั้ว Glass ที่ใช้วัด pH ของสารละลาย ไม่ควรปล่อยให้ผิวของ Glass Membrane แห้ง ควรให้ถูกไฮเดรตตลอดเวลาด้วยสารละลายเกลือที่เป็นชนิดเดียวกัน และมีความเข้มข้นเท่ากับสารละลายภายในเอง (ในกรณีนี้ จะเป็นสารละลาย KCl 3 M) มิฉะนั้นจะทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายเกิดขึ้นผิดพลาดได้

3. แวเรียชัน อิน จังชัน โฟเทนเชียล (Variation in Junction Potential)

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลายอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่แน่นอน โดยอาจเปลี่ยนแปลงได้ถึง 0.01 หน่วยของ pH

4. ข้อผิดพลาดจากค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการวัดค่า pH ของสารละลายทุกครั้งต้องมีการทำแคลิเบรทอิเล็กโทรด (Electrode Calibrate) ทุกครั้งด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ถ้าสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการทำ Calibrate มีค่า pH ผิดไปเนื่องจากเก็บรักษาไว้ไม่ดีทำให้ส่วนประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลง ก็จะเป็นสาเหตุทำให้การวัด pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ผิดพลาดด้วย ดังนั้นเพื่อขจัดข้อบกพร่องชนิดนี้และในกรณีที่ต้องปรับความแรงไอออน (Ionic Strength) ของการทำ Electrode Calibrate และ Ionic Strength ของสารละลายในขณะที่ทำการทดลองให้ใกล้เคียงกัน (Ionic Strength ที่แตกต่างกันมีผลต่อค่า pH และ Electrode Parameters ที่ได้ออกมาแตกต่างกันด้วย) จึงทำ Electrode Calibrate ด้วยวิธี Acid-Base Titration ซึ่งเป็นการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (Mv) โดยตรง และใช้

Computer Software คำนวณค่า E° , Electrode Slope และค่าความเข้มข้นของ Acid หรือ Base ค่าใดค่าหนึ่ง ค่าทั้งหมดเหล่านี้สามารถนำมาคำนวณย้อนกลับเป็นค่า pH ได้

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode Potential)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าต้องใช้ในการทำให้ประจุเคลื่อนที่มีระยะทางถึงอนันต์ หรือหมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุออกจากจุดอนันต์ ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วนั้น ปกติจะไม่สามารถวัดค่าพลังงานนั้นได้โดยตรง แต่สามารถหาค่าความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้ โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดที่อุณหภูมิ 25°C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (Standard Electrode Potential , E°) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วก็จะเปลี่ยนค่าไปตามสมการของเนิสต์ (Nernst Equation) ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log[a^{red}/a^{ox}] \quad (2)$$

โดย $a^{red} = \gamma^{red}[A^{red}] \quad (3)$

$$a^{ox} = \gamma^{ox}[A^{ox}] \quad (4)$$

แทนค่า a ลงในสมการ (2) จะได้

$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log[\gamma^{red}A^{red}/\gamma^{ox}A^{ox}] \quad (5)$$

ปกติในกรณีของไอออนชนิดเดียวกันค่า γ จะไม่ต่างกันมากดังนั้นถ้า $\gamma^{red}A^{red} = \gamma^{ox}A^{ox}$ จะได้ว่า

$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log[A^{red}/A^{ox}] \quad (6)$$

เมื่อ $E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log[A^{red}/A^{ox}]$

E = ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

E° = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

R = ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314

T = อุณหภูมิ (เคลวิน)

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมป์

- n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา
 $[A^{red}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์
 $[A^{ox}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดซ์

จากสมการของเนิสท์ ทำให้สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มในสารละลายที่มีความเข้มข้น และอุณหภูมิต่าง ๆ กัน และเมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ก็จะคำนวณได้จากสมการ

$$E = E_{cathode} - E_{anode} \quad (7)$$

สำหรับ Combination Electrode ที่รวมเอา Indicator Electrode และ Reference Electrode เข้าด้วยกัน โดยให้ขั้วที่มี Glass Membrane เป็นขั้วแอโนด (Anode) และขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วแคโทด (Cathode) นั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์จะมีค่าดังนี้คือ

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_r + (V_2 - V_1) \quad (8)$$

โดย E_r = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างขั้ว E_{ref} กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

V_1 = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง Glass Membrane กับสารละลาย H^+ ที่ต้องการวิเคราะห์

V_2 = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง Glass Membrane กับสารละลาย H^+ ที่อยู่บนขั้วกลาส

เนื่องจาก E_{ref} , $E_{Ag/AgCl}$ และ E_r เป็นค่าคงที่ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าวระหว่าง V_2 กับ V_1 และค่า V_2 กับ V_1 จะมีค่าเท่าไรขึ้นกับ pH ของสารละลาย เพราะเกิดการแลกเปลี่ยน H^+ ที่ผิวของ Glass Membrane ถ้าความต่างศักย์ไฟฟ้าของผิว Glass Membrane ทั้ง 2 ข้างมีน้อย จะได้ว่า

$$V_2 - V_1 = \text{Constant} + 2.303 [RT/F] \text{Log}[1/H^+] \quad (9)$$

แทนค่าสมการ (9) ลงในสมการ (8) จะได้

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_r + \text{Constant} + 2.303[RT/F] \text{Log}[1/H^+] \quad (10)$$

จัดสมการใหม่ได้

$$E = k + 2.303[RT/F] \times \text{pH} \quad (11)$$

ค่า k คือ ค่าคงที่ ที่สามารถคำนวณได้จากการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH แน่นนอน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วย แอคติวิตี ค่า pH จะเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้ ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) นั่นเอง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่อุณหภูมิใดๆก็ตาม จะมีค่าเท่ากันเสมอ (ในทางปฏิบัติจะอนุมานว่าค่า k ก็คือค่า E° ด้วย)

โพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรต โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุกครั้งที่มีการเติมไทเทรนต์ (Titrant) ลงไป แล้วนำข้อมูลที่วัดได้ อันประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ ปริมาณไทเทรนต์ที่เติมลงไป พร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่ใช้ทั้งหมด และชุดแบบจำลองค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน นำมาคำนวณโดยวิธีนัมเมอริคอล (Numerical Method) ก็สามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพร้อมค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีหลักการกว้างๆที่จะอธิบายโปรแกรม SUPERQUAD ดังต่อไปนี้

2.12 หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD (SUPER)

โปรแกรม SUPERQUAD เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนามาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน โดยโปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้สามารถกำหนดตัวแปรเหล่านี้เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่าและให้โปรแกรมคำนวณค่าออกมา หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD มีดังนี้

สำหรับสปีชีส์ทางเคมี $A_a B_b \dots$ แต่ละตัวที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย จะมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\beta = [A_a B_b \dots] / [A]^a [B]^b \dots \quad (12)$$

เมื่อ $A, B =$ สารตั้งต้นสำหรับโปรแกรมนี้มีได้ไม่เกิน 4 ตัว

$[A], [B] =$ ความเข้มข้นทั้งหมดของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระแต่ละตัว

สมการสมดุลย์ของมวล (Mass-Balance Equation) ที่จะสอดคล้องกับสปีชีส์ทางเคมี และค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา จากสมการที่ (12) จะเป็น

$$T_A = [A] + \dots_k a_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (13)$$

$$T_B = [B] + \dots_k b_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (14)$$

$$\dots = \dots \quad (15)$$

T_A, T_B, \dots = ความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A, B... ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดยสมมติ
จำนวนสปีชีส์ที่มีทั้งหมดเท่ากับ k

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระ [A], [B]... อย่างน้อยหนึ่งตัวจะถูกวัดปริมาณโดยตรงโดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อสารนั้น (ในการทดลองนี้ใช้ pH อิเล็กโทรด วัด H^+ เพียงตัวเดียว) โดยวัดศักย์ไฟฟ้าทุกจุดของสมการ (14) ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ T_A, T_B, \dots อันเนื่องมาจากการไทเทรต

การแก้สมการที่ (14) โดยวิธี Numerical Method จะทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ต้องการ เช่น ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (β) หรือค่าความเข้มข้น T_A, T_B, \dots ได้

เนื่องจากสมการ (14) จะเป็นจริงก็ต่อเมื่อมีแบบจำลองของระบบสมดุลที่สมเหตุสมผล ซึ่งการคาดคะเนว่าในระบบปฏิกิริยาที่กำลังศึกษาอยู่จะมีสปีชีส์ใดในระบบสมดุลบ้างสามารถทำได้โดยทำการศึกษาปฏิกิริยานั้นอย่างลึกซึ้งเท่านั้น ในทางปฏิบัติทำได้โดยอาศัยการศึกษาที่ใกล้เคียงและอาศัยหลักการทางสถิติเข้าช่วย

2.13 หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION (ELE)

โปรแกรม ELE เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการทำ Electrode Calibration สมการหลักที่ใช้สำหรับโปรแกรมที่คิดสมการ Extended Nernst Equation ซึ่งมีดังนี้คือ

$$E = E^\circ + S_L \text{Log}[H^+] + A[H^+] + B[H^+] \quad (16)$$

- เมื่อ
- E = ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (มิลลิโวลต์)
 - E° = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วอิเล็กโทรด (มิลลิโวลต์)
 - S_L = ค่าความเข้มข้น (มีค่าเท่ากับ RT/nF)
 - A = ค่า Acid Correction Factor
 - B = ค่า Base Correction Factor

สำหรับการไทเทรตที่ยังอยู่ในช่วงเป็นกรด (Acid Range) และก่อนถึงจุดยุติ (End Point) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน $[H^+]$ คำนวณได้จาก

$$[H^+] = (C_A V_A - C_B V_B) / (V_A + V_B) \quad (17)$$

เมื่อผ่านจุดยุติ (End Point) ไปแล้วและอยู่ในช่วงเป็นด่าง $[H^+]$ คำนวณได้จาก

$$[H^+] = 10^{K_w} / [(C_B V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B)] \quad (18)$$

- เมื่อ V_A, V_B = ปริมาตรของกรดและเบสที่ใช้
 C_A, C_B = ความเข้มข้นของกรดและเบสที่ใช้
 K_w = ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำตามสมการ $H_2O = 2H^+ + O^-$ ซึ่งมีค่า $\text{Log}(K_w) = 14$ ที่ Standard State หรือ $K_w = 13.50$ ที่สาร KNO_3 0.15 M และอุณหภูมิ $37^\circ C$
 A, B = Acid Correction, Base Correction ในกรณีที่ Electrode ไม่เป็นลิแกนด์ตาม Nernst Equation

จากสมการ (4) ถึง (6) สามารถเขียนออกมาในรูปของฟังก์ชันได้ดังนี้

$$E = f(E^\circ, S_L, C_A, C_B, V_A, V_B, K_w) \quad (19)$$

ตัวแปรทั้งหมด 8 ตัวจากสมการ (7) มี E และ V_B ที่เราสามารถวัดได้ในขณะทำการไทเทรต C_A, C_B และ V_A เป็นค่าที่หาได้จากการเตรียมสารละลาย ดังนั้นทำให้เราสามารถคำนวณหาค่า E° และ K_w ได้ ในกรณีที่มิข้อมูลจากการไทเทรตมากพอ เราเพียงแต่วัดค่า E°, S_L, C_A, C_B และ K_w ได้ ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) เราจะใช้ Glass Electrode เป็นตัววัดเมื่อทำการไทเทรต ด้วยสารละลายเบส (เดิม V_B) ค่าความเข้มข้นของโปรตอน $[H^+]$ จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่า E ที่อ่านได้เปลี่ยนแปลง

ข้อดีของการใช้โปรแกรม ELE คือ ทำให้ได้ ค่า E° และ S_L อยู่ในเงื่อนไขที่ใกล้เคียงกับสภาวะการทดลองมากขึ้น (เช่น ค่าความแรงไอออน และอุณหภูมิ) และทำให้สามารถตรวจสอบความเข้มข้นของกรดหรือเบสตัวใดตัวหนึ่งได้ด้วย

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโปแทสเซียมไนเตรต ความเข้มข้น 0.5 M เกรดงานวิเคราะห์ , Fluka Chemicals
2. สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25 M เกรดงานวิเคราะห์ , Merck
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 M เกรดงานวิเคราะห์ , Fluka Chemicals
4. สารละลายยูเรานิลไนเตรต ความเข้มข้น 0.1 M
5. สารละลายบิส-ไฟรีดออกซิลดีนไฮดรอกซีในพทาเลซิน (DPDHP) เกรดงานวิเคราะห์
6. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.1 M
7. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน ความเข้มข้น 0.5 %
8. น้ำกลั่น เกรดงานวิเคราะห์ , องค์การแปดเตอรี่
9. ก๊าซไนโตรเจน เกรดงานวิเคราะห์ , TIG

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เทอร์โมมิเตอร์
2. ขวดสามคอ ขนาด 50 ml
3. ไมโครปิเปต ขนาด 0 - 50 ไมโครลิตร
4. เครื่องชั่งอย่างละเอียดแบบ 4 ตำแหน่ง
5. อ่างน้ำร้อนที่ควบคุมอุณหภูมิได้ พร้อมปั้มน้ำขนาดเล็ก
6. คอมพิวเตอร์รุ่น 486 DX - 33 พร้อมเครื่องพิมพ์แบบเข็ม
7. เครื่องกวนสารละลายโดยใช้แรงทางแม่เหล็ก พร้อมแท่งแม่เหล็ก
8. ถังก๊าซไนโตรเจน พร้อมมาตรวัดความดัน และวาล์วควบคุมความดัน
9. เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ พร้อมเครื่องวัดพีเอชและอิเล็กโทรดของ Schott

3.3 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโปแทสเซียมไนเตรต ความเข้มข้น 0.5 M

ชั่งผงโปแทสเซียมไนเตรต เกรดงานวิเคราะห์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 101.0 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 2 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร

2. สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25 M

นำกรดไนตริกเข้มข้น 69 % มาจำนวน 16.08 ml เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร

3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 M

ชั่งผงโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกรดงานวิเคราะห์ ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้ น้ำหนัก 10.0 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร

4. สารละลายยูรานิลไนเตรต ความเข้มข้น 0.1 M

ชั่งผงยูรานิลไนเตรต เกรดงานวิเคราะห์ ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 2.5481 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 ml ในขวดวัดปริมาตร

5. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ความเข้มข้น 0.1 M

ชั่งผงโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เกรดงานวิเคราะห์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 110° นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 2.0413 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 100 ml ในขวดวัดปริมาตร

3.4 วิธีการทดลอง

1. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

- ปิเปตสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.25 M จำนวน 25 ml ลงในขวดวัดปริมาตร ทำการไทเทรตด้วยสารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น 0.1 M โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

- ทำการทดลอง 2 ครั้ง

2. การแคลิเบรทอิเล็กโทรดเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ของอิเล็กโทรดที่ใช้

- ปิเปตสารละลายโปแทสเซียมไนเตรตเข้มข้น 0.5 M จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml

- ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก

- เปิดวาล์วให้ก๊าซไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบทั้งหมด รอให้ระบบสมดุลประมาณ 5 นาที

- ทำการไทเทรตโดยใช้โปรแกรม TR 600 เลือกคำสั่ง ecal และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้ผิดพลาด

SAMPLE IDENTIFICATION : e01a9701

COMMENTS : ves[wat=25.0,aco0=0.25,acv=2.0],
bur[bco1=-0.25],ele[eze1=-400.00]

- โปรแกรมจะทำการเติมกรดไนตริก 2 ml แล้วไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็น 4 ml เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์โดยอัตโนมัติ

โดยจากการทดลองนี้ สามารถคำนวณหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไนตริก และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้

3. การโปรโตเนชันของ DPDHP

- ปิเปตสารละลาย DPDHP จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml

- ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก

- เปิดวาล์วให้ก๊าซไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบทั้งหมด รอให้ระบบสมดุลประมาณ 5 นาที

- ทำการไทเทรตโดยใช้โปรแกรม TR 600 เลือกคำสั่ง atob และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9701

COMMENTS : ves[wat=25.0,aco0=0.25,acv=2.0,ilc1=0.1],
bur[bco1=-0.25],ele[eze1=-400.00]

Protonation of DPDHP

- โปรแกรมจะทำการไทเทรต สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึง pH ประมาณ 11.8 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์

- ทำการทดลองต่อโดยเลือกคำสั่ง btoa และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9702, from = h01a9701

COMMENTS : Protonation of DPDHP

4. การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP

- เติมสารละลายยูรานิลไนเตรตจำนวน 1 ml ลงในสารละลายที่ได้จากข้อ 3
- ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก

- เปิดวาล์วให้ก๊าซไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบทั้งหมด รอให้ระบบสมดุลประมาณ 5 นาที

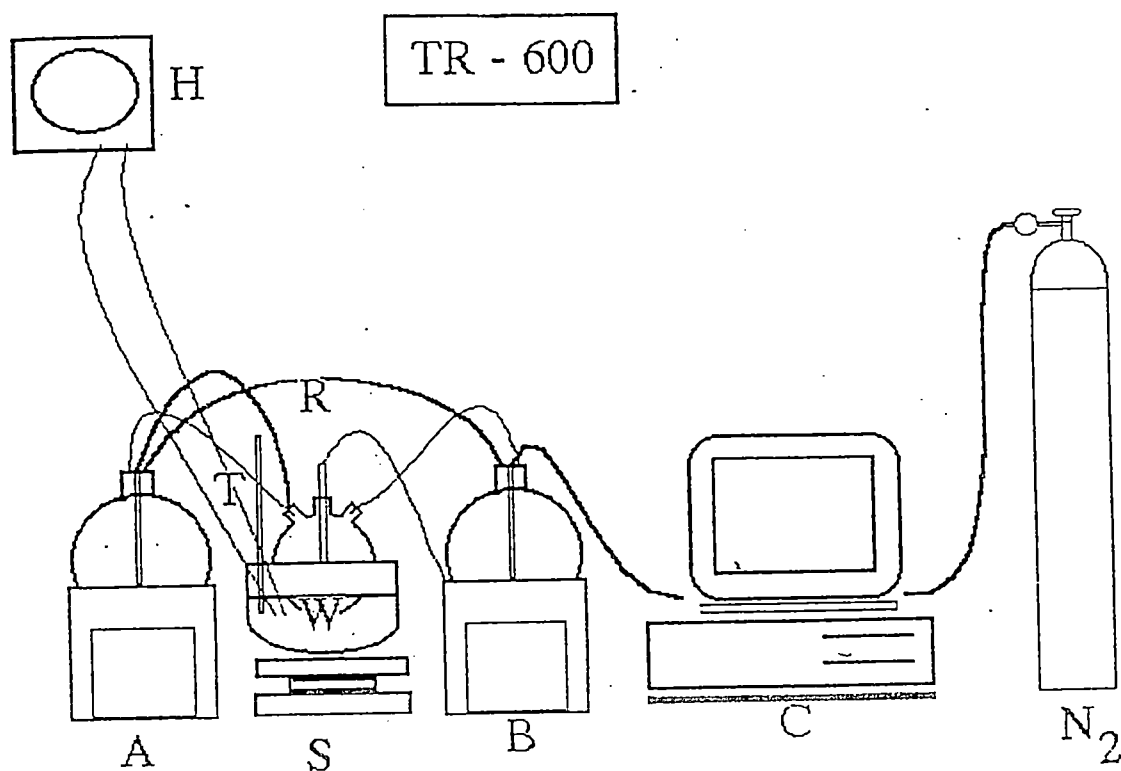
- ทำการไทเทรตโดยใช้โปรแกรม TR 600 เลือกคำสั่ง atob และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9703, from h01a9702

COMMENTS : ves[m1c0=0.1,m1v=1.0],
UO₂(II) 0.1 M 1.0 ml + DPDHP

- โปรแกรมจะทำการไทเทรต สารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์จนถึง pH ประมาณ 11.8 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์

- ทำการทดลองต่อโดยเติมสารละลายยูรานิลไนเตรดที่ละ 1 ml และใช้คำสั่ง atob สลับกับ btoa



รูปที่ 3-1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง²

หมายเหตุ

- | | |
|----------------|--|
| H | ปั้มน้ำและอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ |
| R | อิเล็กทรอนิกส์ |
| T | เทอร์โมมิเตอร์ |
| W | อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ |
| A | ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุกรดเป็นไทแทนต์ |
| S | เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก |
| B | ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุเบสเป็นไทแทนต์ |
| C | คอมพิวเตอร์ |
| N ₂ | ก๊าซไนโตรเจน |

บทที่ 4

ผลการทดลอง

จากการทดลองและศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรเนียม กับ สารประกอบที่มีฟิรดอกซิลเป็นแกน ได้ผลการทดลองต่อไปนี้

4.1 การแคลิเบรทอิเล็กโทรด (Electrode Calibration)

จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรดได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

- ปริมาตรของไทแทรนต์ (Titrant) ที่เติมลงไป
- ค่าพีเอช (pH)
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารละลายที่วัดได้ในแต่ละจุดของการไทเทรต

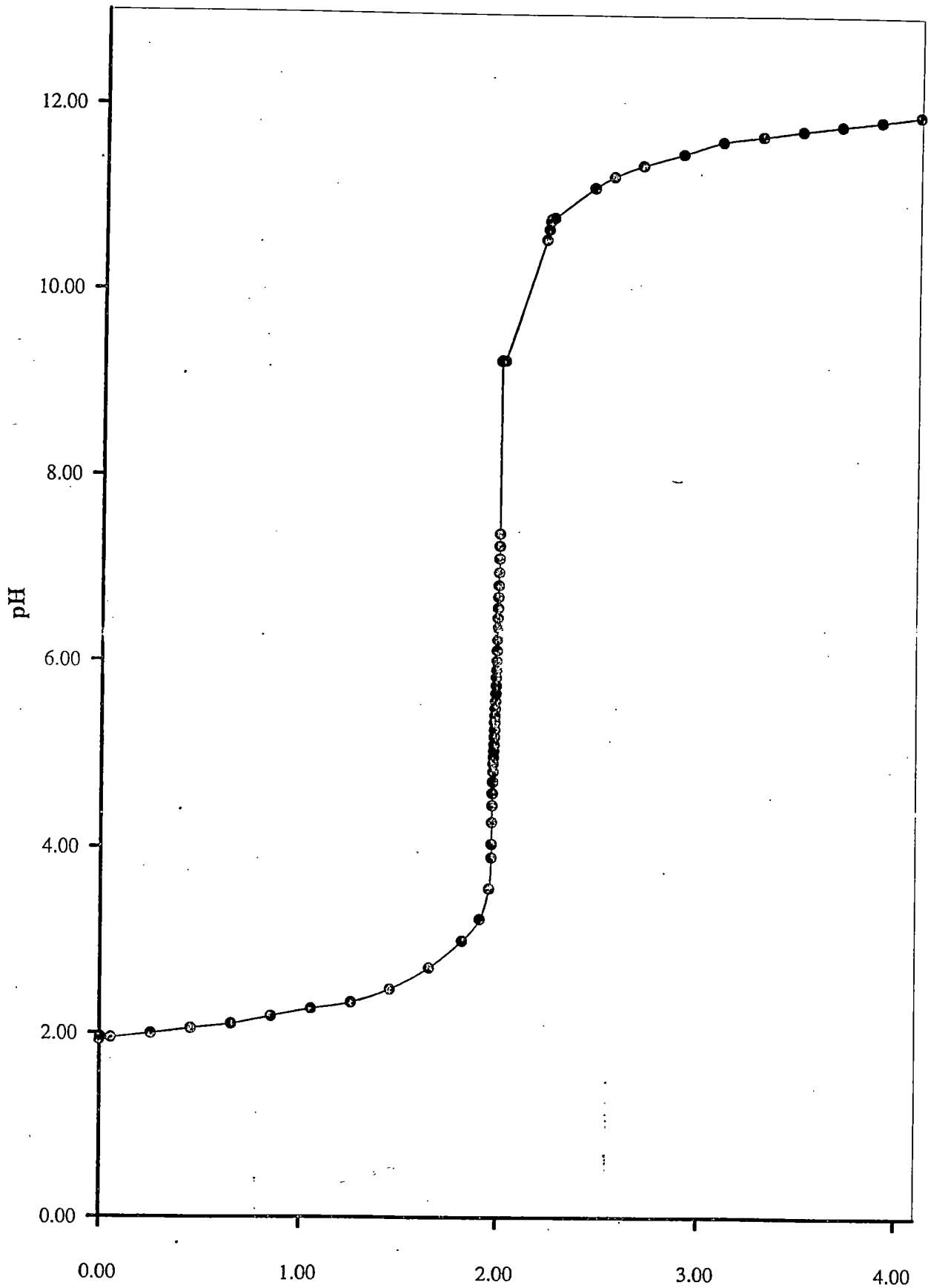
ดังแสดงในตารางที่ ๗-1 และ กราฟที่ 4-1 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมา แปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก ง นำ Input ที่ได้มา คำนวณโดยใช้โปรแกรม ELE จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก จ ซึ่งผลจากการคำนวณ มีดังนี้

1. ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก = 0.24679 โมลาร์ (M)
2. ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) = 496.69755 มิลลิโวลต์

ทั้งนี้ต้องทราบความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ก่อน โดยทำการไทเทรตเพื่อเทียบมาตรฐานกับสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ซึ่งจากการทดลองได้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เท่ากับ 0.24618 โมลาร์ (M)

ค่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่คำนวณได้ จะถูกนำมาใช้คำนวณในตอนต่อไป

กราฟที่ 4-1 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำแคลิเบรทอิเลคโทรด



4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP

จากการไทเทรตทั้งไปและกลับเพื่อทำการศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP ได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

- ปริมาตรของไทเทรนต์ (Titrant) ที่เติมลงไป
- ค่าพีเอช (pH)
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารละลายที่วัดได้ในแต่ละจุดของการไทเทรต

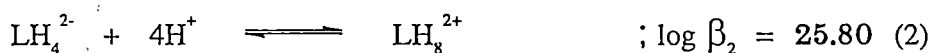
ดังแสดงใน ตารางที่ ๗-2 และ ๗-3 และ กราฟที่ 4-2 และ 4-3 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก ฉ นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก ข ซึ่งผลจากการคำนวณ จะได้กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆ ดังแสดงในกราฟที่ 4-4

จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จาก Output คือ

- จำนวนโมลของ DPDHP ใน 25 ml มีค่าเท่ากับ 0.03655 mmol ดังนั้น

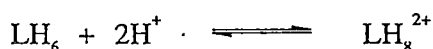
ความเข้มข้นของ DPDHP มีค่าเท่ากับ $\frac{0.03655}{25} = 0.001462$ โมลาร์

- ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant ; ค่า β) โดย DPDHP สามารถเกิดการรับโปรตอน (Protonation) ได้ตั้งสมการต่อไปนี้



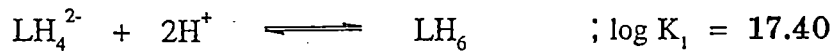
หมายเหตุ : ให้ LH_4^{2-} เป็นลิแกนด์อิสระเริ่มต้น (Free Ligand)

แต่ในการอธิบายการเกิดสปีชีส์แต่ละตัวนั้นจะใช้ค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant ; ค่า K) มาอธิบาย โดยนำสมการที่ 2 หักลบด้วยสมการที่ 1 จะสามารถหาค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ได้ดังนี้



โดยจะได้ค่า $\log K_2 = 25.80 - 17.40 = 8.40$

ดังนั้นจากการคำนวณ และกราฟที่ได้ ทำให้ทราบว่า DPDHP สามารถรับโปรตอน ได้ 2 ตัว โดยจะเกิดที่ช่วง pH เท่ากับ 2.6 - 10.4 ตั้งสมการต่อไปนี้

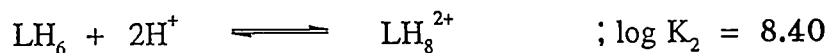


แต่เนื่องจากโครงสร้างของ DPDHP เป็นโครงสร้างแบบ Symmetry ค่า $\log K_1$ ที่ได้เกิดจากโปรตอน 2 ตัว ค่า $\log K_1$ ที่ได้จึงต้องนำมาหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_1$ ที่แท้จริง

$$\log K_1 = \frac{17.40}{2} = 8.70$$

จากค่า $\log K_1$ ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลเก่า ๆ ที่ได้จากการศึกษา Stability Constant พบว่าค่า $\log K_1$ ที่คำนวณได้นั้น ใกล้เคียงกับ Stability Constant ของ Protonation ที่ตำแหน่งของออกซิเจน (O) บนหมู่ไพริดอกซัล

และ DPDHP สามารถรับโปรตอนได้อีก 2 ตัว โดยจะเกิดในช่วง pH น้อยกว่า 1.6 ถึง 6.4 ดังสมการต่อไปนี้



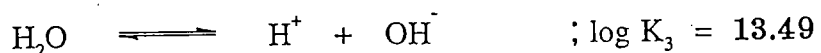
แต่เนื่องจากโครงสร้างของ DPDHP เป็นโครงสร้างที่ Symmetry ค่า $\log K_2$ ที่ได้เกิดจากโปรตอน 2 ตัว ค่า $\log K_2$ ที่ได้จึงต้องนำมาหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_2$ ที่แท้จริง

$$\log K_2 = \frac{8.40}{2} = 4.20$$

จากค่า $\log K_2$ ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลเก่า ๆ ที่ได้จากการศึกษา Stability Constant พบว่าค่า $\log K_2$ ที่คำนวณได้นั้น ใกล้เคียงกับ Stability Constant ของ Protonation ที่ตำแหน่งของไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซัล

สำหรับการทดลองเพื่อศึกษาการเกิด Protonation และ Deprotonation จะเห็นว่าเกิด แต่ Protonation เท่านั้น เนื่องจากเมื่อนำ DPDHP มาละลาย จะละลายได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด แต่เมื่อเป็นเบสมากขึ้น DPDHP จะละลายได้ลดลง หรือไม่ละลายเลย ซึ่งแสดงถึงการไม่เกิด Deprotonation ขึ้น

นอกจากนี้ในสภาวะของการทดลอง ยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำได้ดังสมการต่อไปนี้



ตารางที่ 4-1 สรุปค่าคงตัวของ การเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของ การศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP

สปีชีส์	Species Index (L, H)	pH Range	Log K จากการคำนวณ (Log K) / 2	Log K จาก Reference
สปีชีส์ A [LH ₆]	1 2	2.6 - 10.4	8.70	7.96 ± 0.07 ^a 7.44 ± 0.14 ^a 8.47 ± 0.04 ^b
สปีชีส์ B [LH ₈] ²⁺	1 4	1.6 - 6.4	4.20	4.63 ± 0.05 ^a 4.54 ± 0.07 ^a 4.59 ± 0.04 ^b
H ₂ O	0 -1		13.49	13.38 ^c

หมายเหตุ : ให้ LH₄²⁺ เป็นลิแกนด์อิสระเริ่มต้น (Free Ligand)

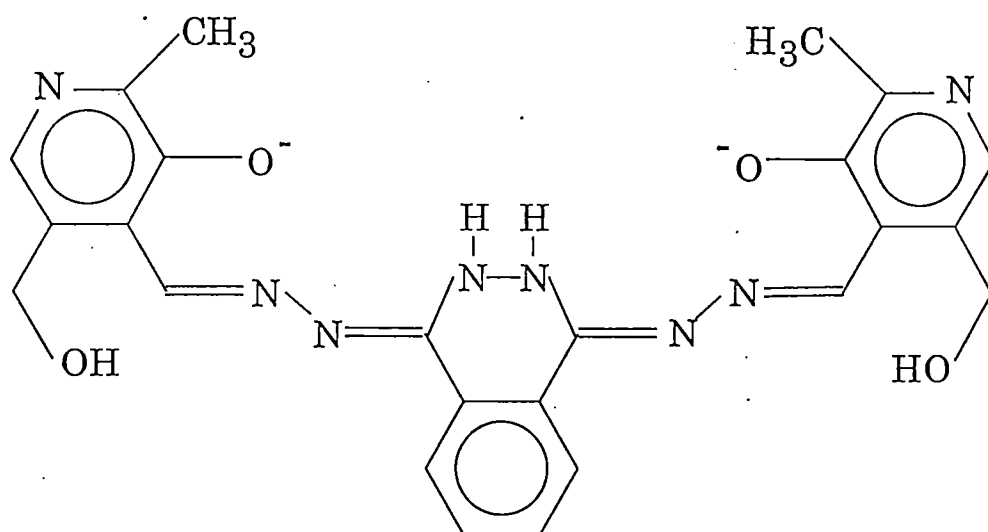
a = Ref. 13

b = Ref. 14

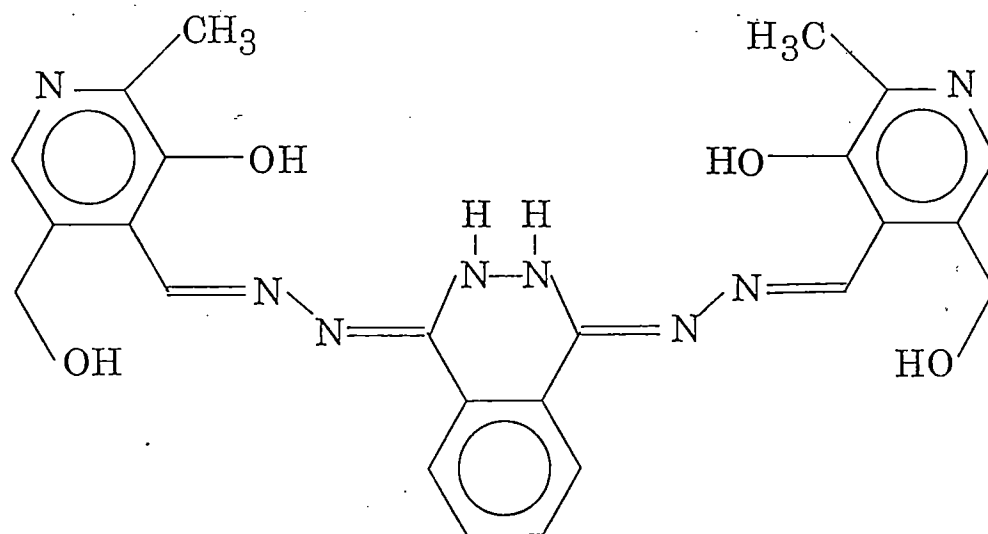
c = Ref. 15

จำนวนโมลของ DPDHP และค่าคงตัวของ การเกิดแบบรวม จะถูกนำมาใช้คำนวณ ในตอนต่อไป

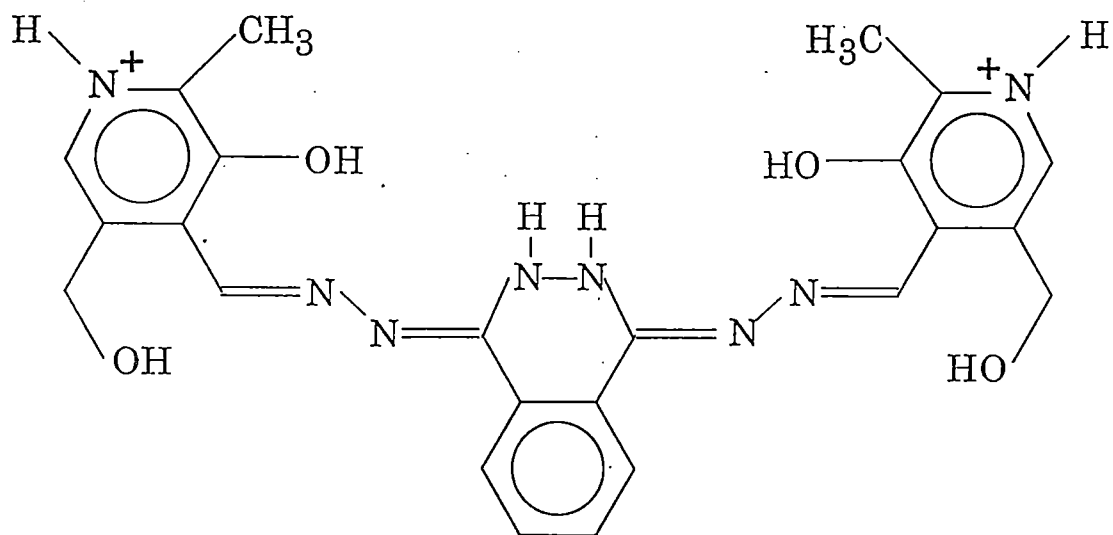
จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่าง ๆ ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นดังนี้



รูปที่ 4-1 แสดงสปีชีส์ LH_4^{2-} (Free Ligand)

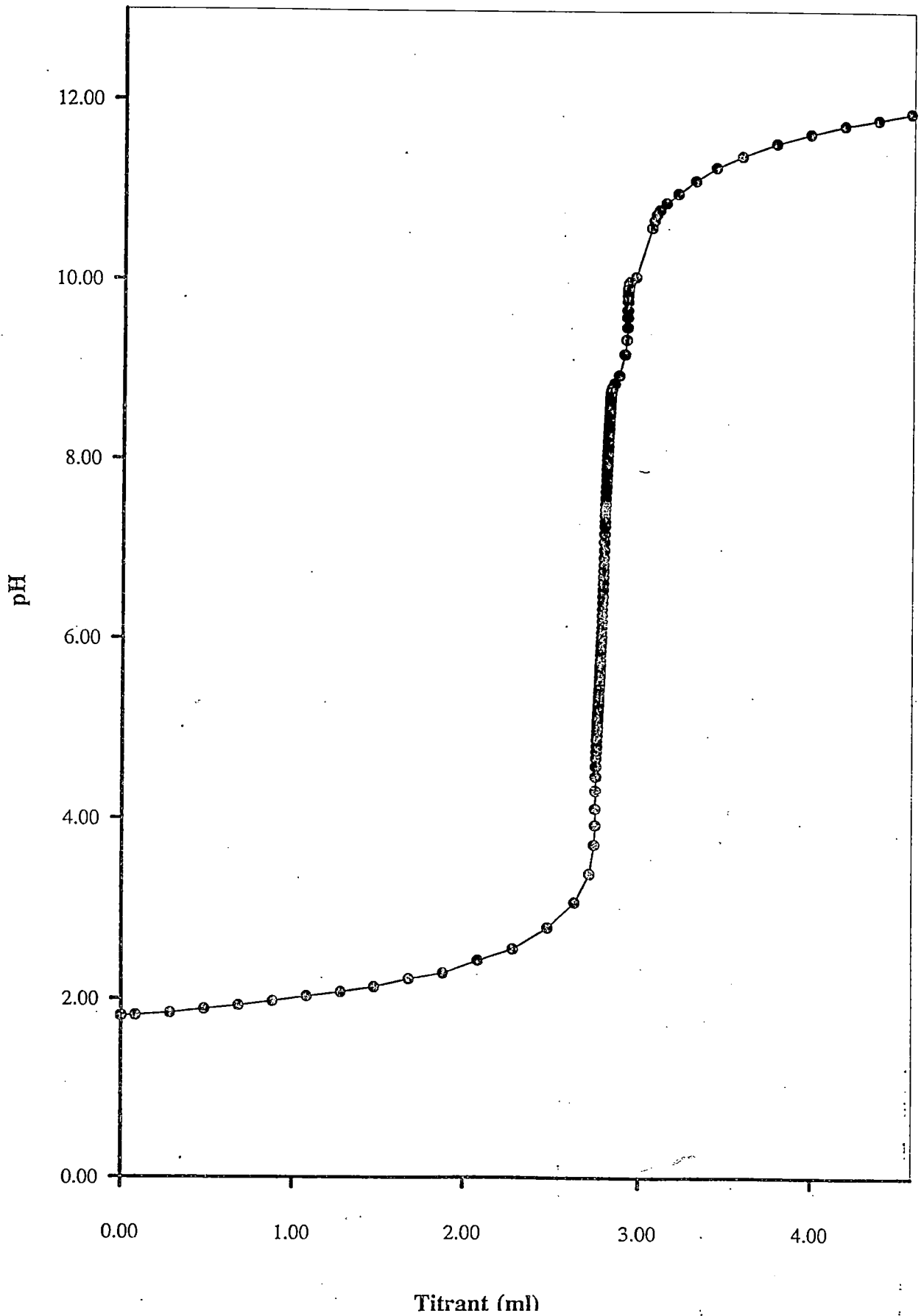


รูปที่ 4-2 แสดงสปีชีส์ LH_6

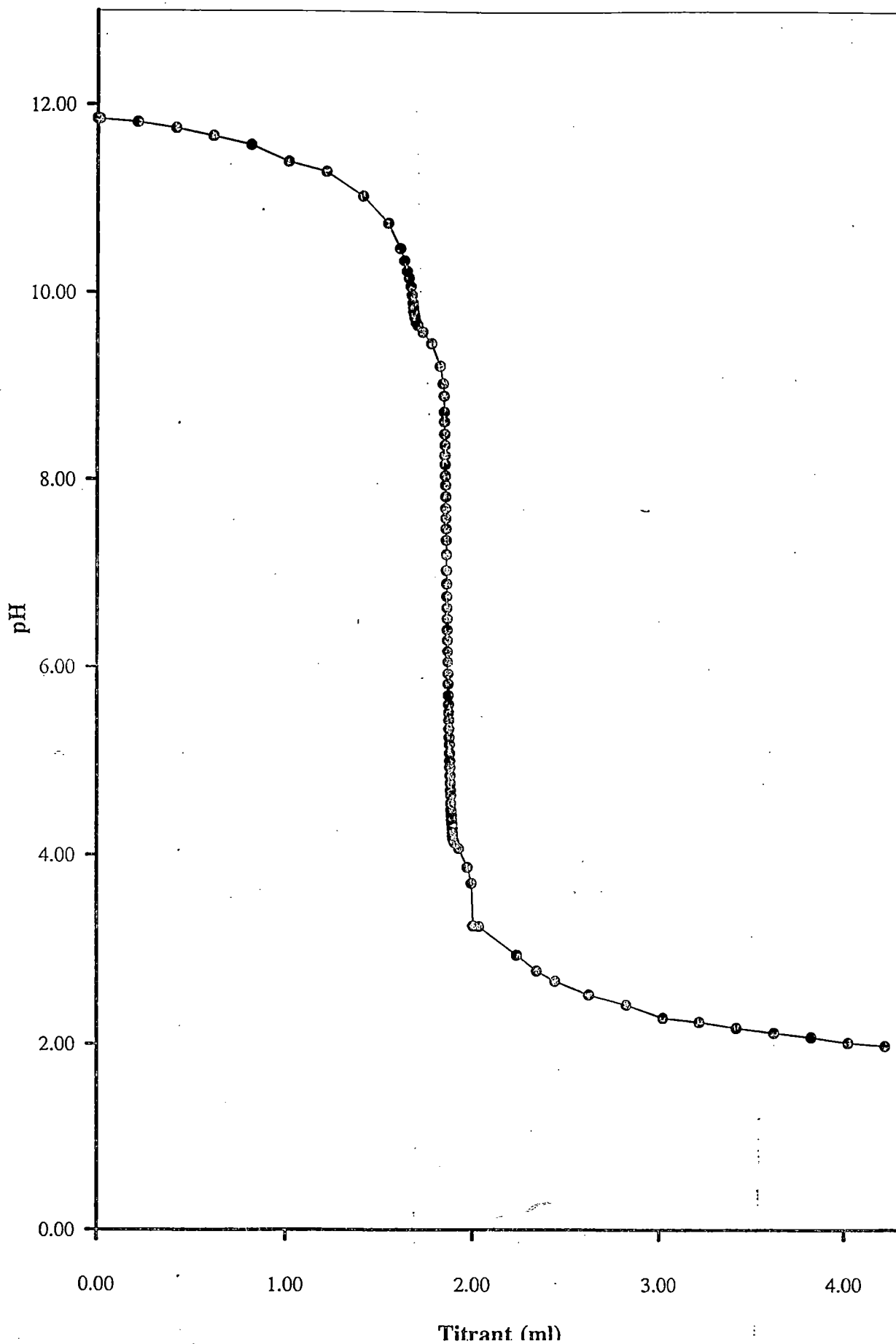


รูปที่ 4-3 แสดงสปีชีส์ LH₈²⁺

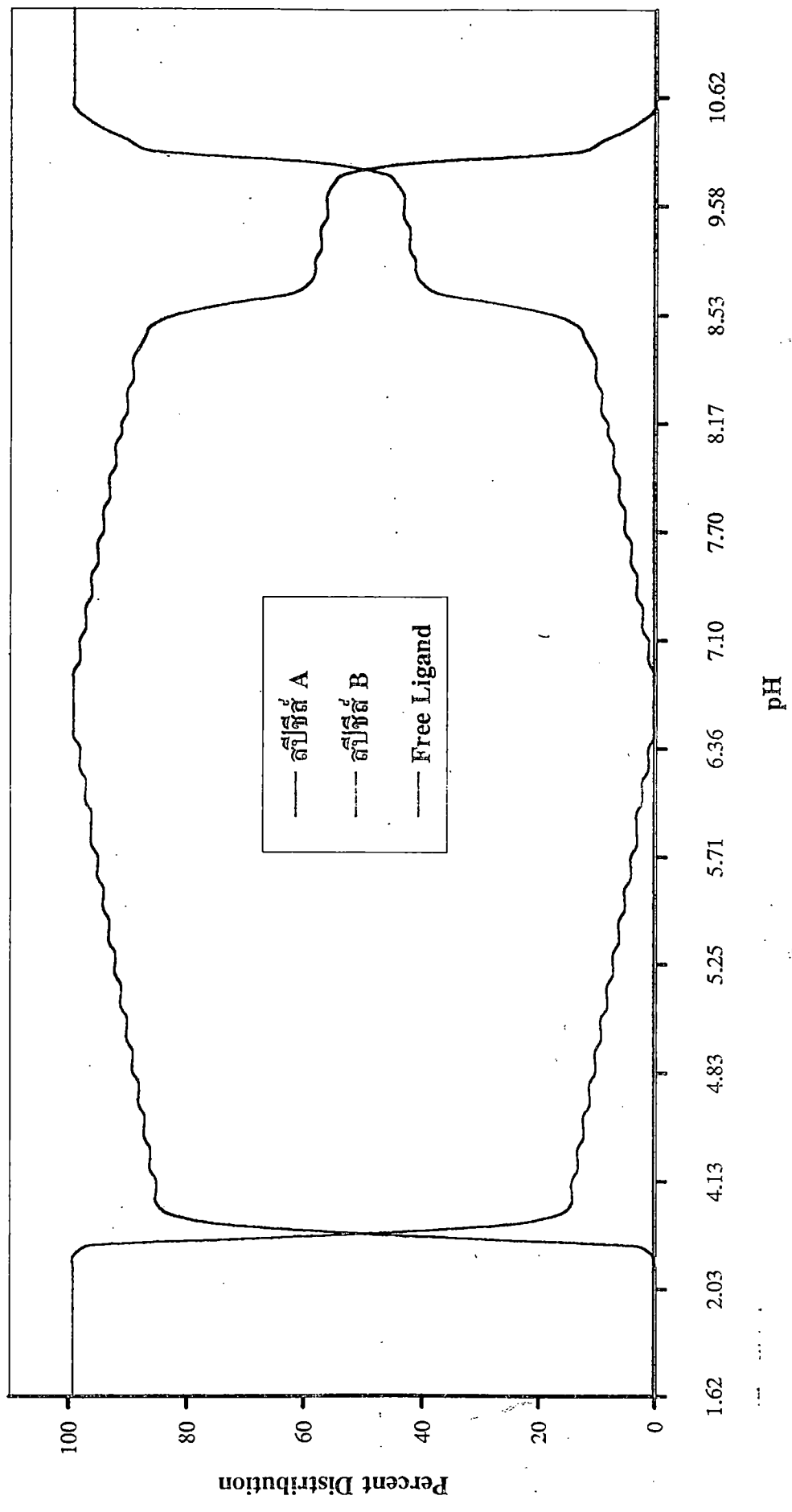
กราฟที่ 4-2 แสดงข้อมูลการไทเทรตของการทำโปรตีนชั้นของ DPDHP



กราฟที่ 4-3 แสดงข้อมูลการไทเทรตย้อนกลับ
ของการทำโปรตีนชั้นของDPDHP



ภาพที่ 4-4 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



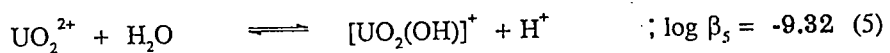
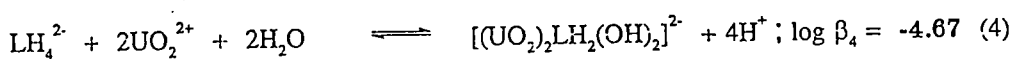
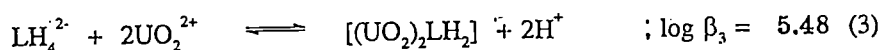
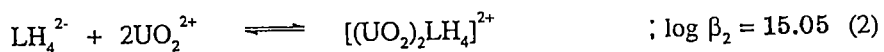
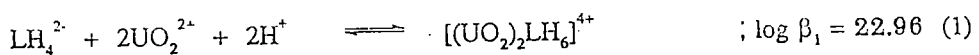
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะยูรานิลไนเตรต

จากการไทเทรตระหว่าง DPDHP กับโลหะยูรานิลไนเตรต ได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

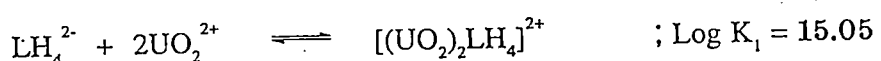
- ปริมาตรของไทเทรนต์ (Titrant) ที่เติมลงไป
- ค่าพีเอช (pH)
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารละลายที่วัดได้ในแต่ละจุดของการไทเทรต

ดังแสดงใน ตารางที่ ๗-4 และ กราฟที่ 4-5 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก จ นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก ข ซึ่งผลจากการคำนวณ จะได้กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆดังแสดงใน กราฟที่ 4-6

จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จาก Output คือ ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant) โดย DPDHP สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับยูรานิลไนเตรตในอัตราส่วน 2:1 เนื่องจาก DPDHP มีโครงสร้างขนาดใหญ่และ Symmetry สามารถจับ UO_2^{2+} ได้ทีละ 2 ตัว ซึ่งสมการที่ได้มีดังนี้



จากสมการทั้งหมดสามารถอธิบายการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูรานิล (II) กับ DPDHP ได้ดังนี้



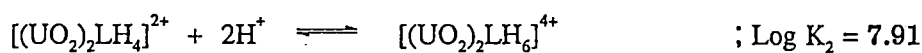
จากสมการจะเห็นว่า ลิแกนด์สามารถจับกับโลหะยูรานิล(II) ได้ทีละ 2 ตัวโดยไม่เกิดการรับและเสียโปรตอนเลย ซึ่งจะได้ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Log K_1) เท่ากับ 15.05 และจาก

กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 3.6 - 5.1 และจะมีปริมาณมากที่สุด (ประมาณ 50 %) ที่ pH 4.6 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า $\text{Log } K_1$ ที่ได้จึงต้องหารสองเพื่อให้ได้ค่า $\text{Log } K_1$ ที่แท้จริง

$$\text{Log } K_1 = \frac{15.05}{2} = 7.525$$

จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่าโลหะยูเรเนียม(II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิกโดยไม่รับหรือเสียโปรตอนเลย

(1) - (2) จะได้สมการดังนี้



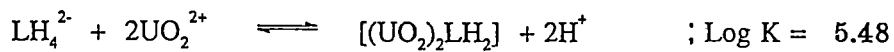
จากสมการจะเห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น สามารถทำให้เกิดการรับโปรตอน 2 ตัว (Protonation) โดยจะได้ค่า $\text{Log } K_2$ เท่ากับ 7.91 และจากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 3.3 - 4.6 และจะมีปริมาณมากที่สุด (20%) ในช่วง pH 3.9 - 4.0 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า $\text{Log } K_2$ ที่ได้จึงต้องหารสอง เพื่อให้ได้ค่า $\text{Log } K_2$ ที่แท้จริง

$$\text{Log } K_2 = \frac{7.91}{2} = 3.955$$

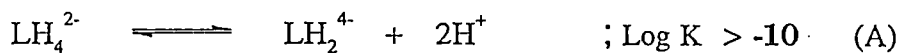
จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการรับโปรตอน 2 ตัว ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซัลเนื่องจาก

1. ค่า $\text{Log } K_2$ ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่า $\text{Log } K$ ที่เกิดจาก Protonation ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซัล (จากตอนที่ 2) แต่ค่าที่ได้เบี่ยงเบนไปเล็กน้อย เนื่องจากผลของโลหะยูเรเนียม(II) ที่มาจับกับลิแกนด์

2. ที่สภาวะเป็นกรดมากๆ (pH ประมาณ 3) โปรตอนจะสามารถจับกับไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซัลได้ แต่ไม่เสถียรนักจึงเกิดในช่วง pH แคบๆ

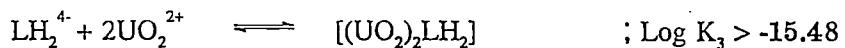


สมการที่ 3 แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยเกิดผ่าน 2 ขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นแรกเกิดจากการเสียโปรตอน 2 ตัวและขั้นที่ 2 เกิดจากลิแกนด์จับกับโลหะยูเรานิล(III) ดังนั้นค่า Log K ที่เกิดจากลิแกนด์จับกับโลหะยูเรานิล(III) สามารถหาได้จากการนำค่า Log K จากสมการที่ 3 ลบด้วยค่า Log K จากการเสียโปรตอน 2 ตัว (Deprotonation) ของลิแกนด์ (สมการ A)



ซึ่งแสดงการเสียโปรตอน 2 ตัวของลิแกนด์ (Deprotonation) ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พthalate ซึ่งโดยค่า Log K จะมีค่า > 10 (Ref. 6 และ 7) แต่สปีชีส์นี้ไม่สามารถพบในการทดลองตอนที่ 2 เนื่องจากสปีชีส์นี้ไม่เกิดในช่วง pH ที่ทำการทดลอง (2.0 - 12.0) และเป็นตำแหน่งที่พันธะมีความแข็งแรงมาก การเกิด Deprotonation จึงเกิดได้ยาก แต่สามารถพบในการทดลองตอนที่ 3 นี้ได้เนื่องจากโลหะยูเรานิล(III) มีประจุมากกว่าโปรตอน จึงสามารถทำให้โปรตอนตรงตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พthalate หลุดได้ในช่วง pH ที่ทำการทดลอง

(3) - (A) จะได้สมการดังนี้



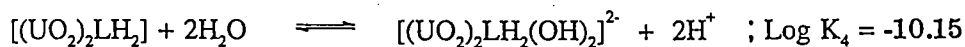
โดยค่า $\text{Log } K_3 > \{ (-10) - (5.48) \} = -15.48$

จากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 4.2 - 6.0 และจะมีปริมาณมากที่สุด (ประมาณ 40%) ที่ pH 4.8 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า Log K_3 ที่ได้จึงต้องหารสองเพื่อให้ได้ค่า Log K_3 ที่แท้จริง

$$\text{Log } K_3 > \frac{-15.48}{2} > -7.74$$

จากข้อมูลต่างๆทำให้คาดเดาได้ว่า สปีชีส์นี้เกิดโดยผ่าน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกโลหะยูเรานิล(III) ทำให้โปรตอน 2 ตัวที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พthalate หลุดออกไป และขั้นที่ 2 โลหะยูเรานิล(III) เกิดพันธะกับลิแกนด์ตรงตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิก และตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซัล

(4) - (3) จะได้สมการดังนี้

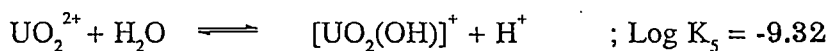


จากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH > 4.6 และจะเริ่มมีปริมาณมากที่สุด (ประมาณ 70%) ที่ pH 5.8 ซึ่งเกิดโดย OH⁻ มาจับกับ UO₂²⁺ ที่เกิด Complex กับ DPDHP เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า Log K₄ ที่ได้จึงต้องหาร 2 เพื่อให้ได้ค่า Log K₄ ที่แท้จริง

$$\text{Log } K_4 = \frac{-10.15}{2} = -5.075$$

จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า OH⁻ ที่มาจับกับ UO₂²⁺ นั้นเป็น OH⁻ ของน้ำ เนื่องจากที่ pH มากขึ้น H₂O สามารถแตกตัวให้ OH⁻ มาจับกับ UO₂²⁺ ที่เกิด Complex กับ DPDHP และโปรตอนที่หลุดออกมาก็คือโปรตอนจากน้ำนั่นเอง

นอกจากนี้ในสถานะของการทดลองมีปริมาณของ UO₂²⁺ อยู่มาก ทำให้มี UO₂²⁺ เหลือสามารถจับกับน้ำได้ซึ่งสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH > 7.4 ดังสมการนี้



และในสถานะของการทดลองยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำได้ดังสมการต่อไปนี้

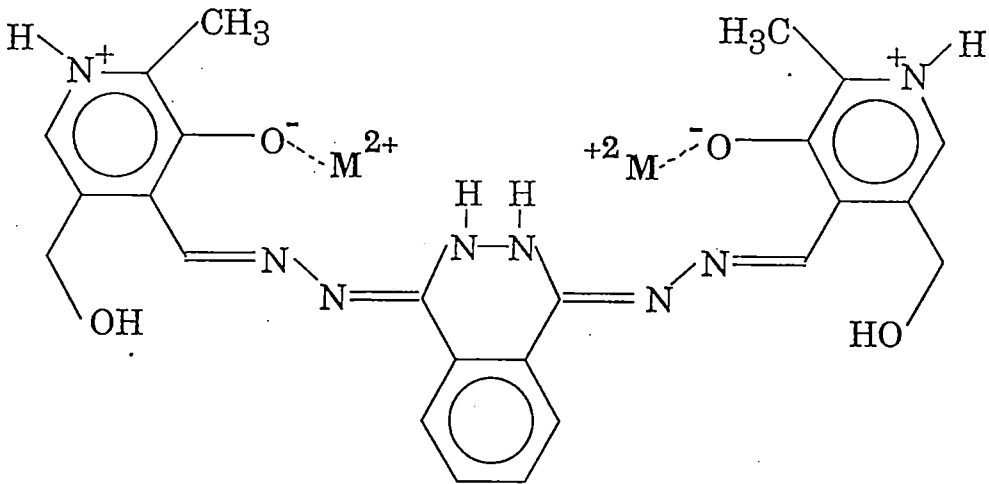


ตารางที่ 4-2 สรุปค่าคงตัวของกาเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของ
การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP
กับโลหะยูเรเนียนิโนเทรต

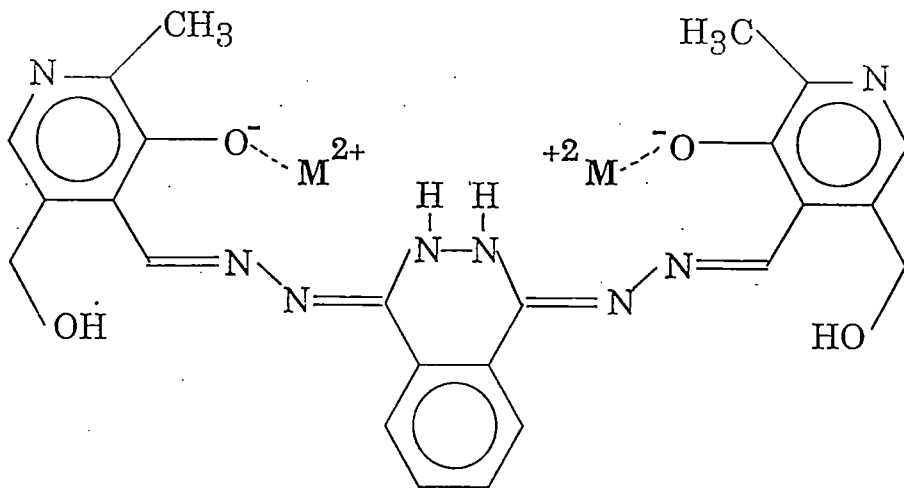
สปีชีส์	Species Index (M, L, H)	pH Range	Log K จากการคำนวณ (Log K) / 2
สปีชีส์ C $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_6]^{4+}$	2 1 2	3.3 - 4.6	3.955
สปีชีส์ D $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_4]^{2+}$	2 1 0	3.6 - 5.1	7.525
สปีชีส์ E $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_2]$	2 1 -2	4.2 - 6.0	> -7.740
สปีชีส์ F $[(\text{UO}_2)_2\text{LH}_2(\text{OH})_2]^{2-}$	2 1 -4	> 4.6	-5.075
สปีชีส์ G $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$	1 0 -1	> 7.4	-9.320
สปีชีส์ H H_2O	0 0 -1	-	-13.20

จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่าง ๆ ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นดังนี้

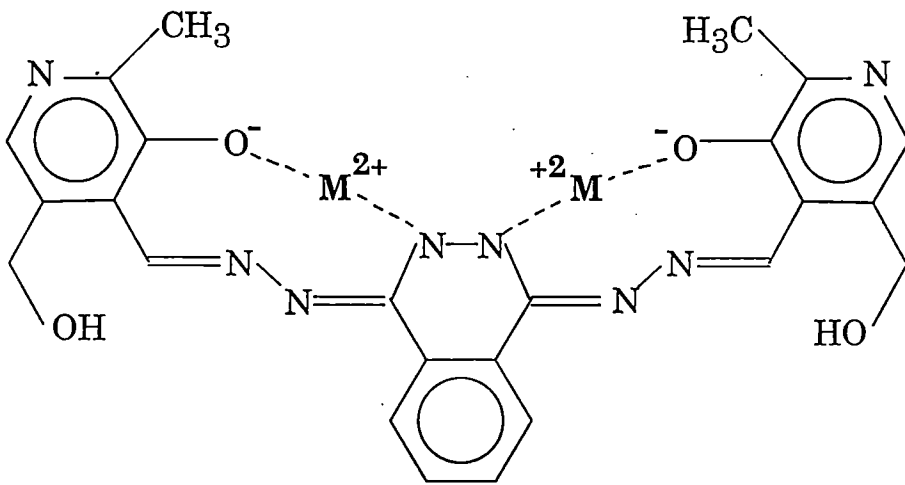
หมายเหตุ : ให้ M^{2+} หมายถึง UO_2^{2+}



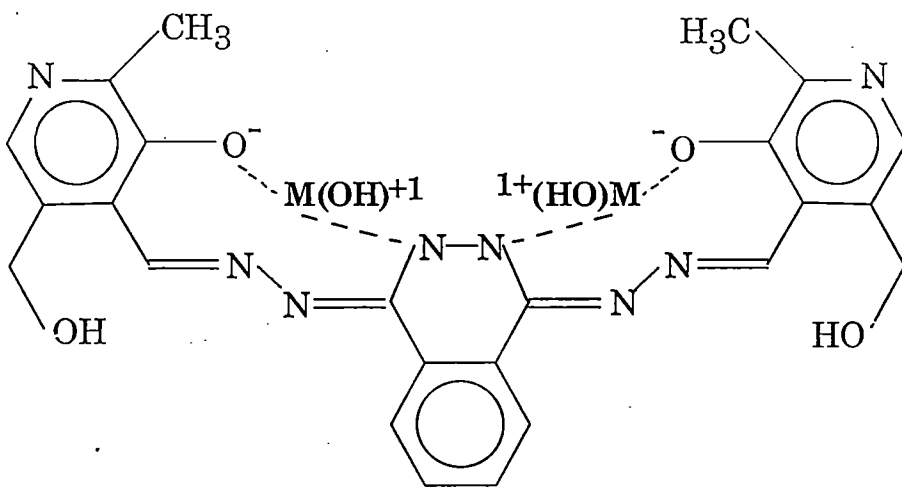
รูปที่ 4-4 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$



รูปที่ 4-5 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_4]^{2+}$

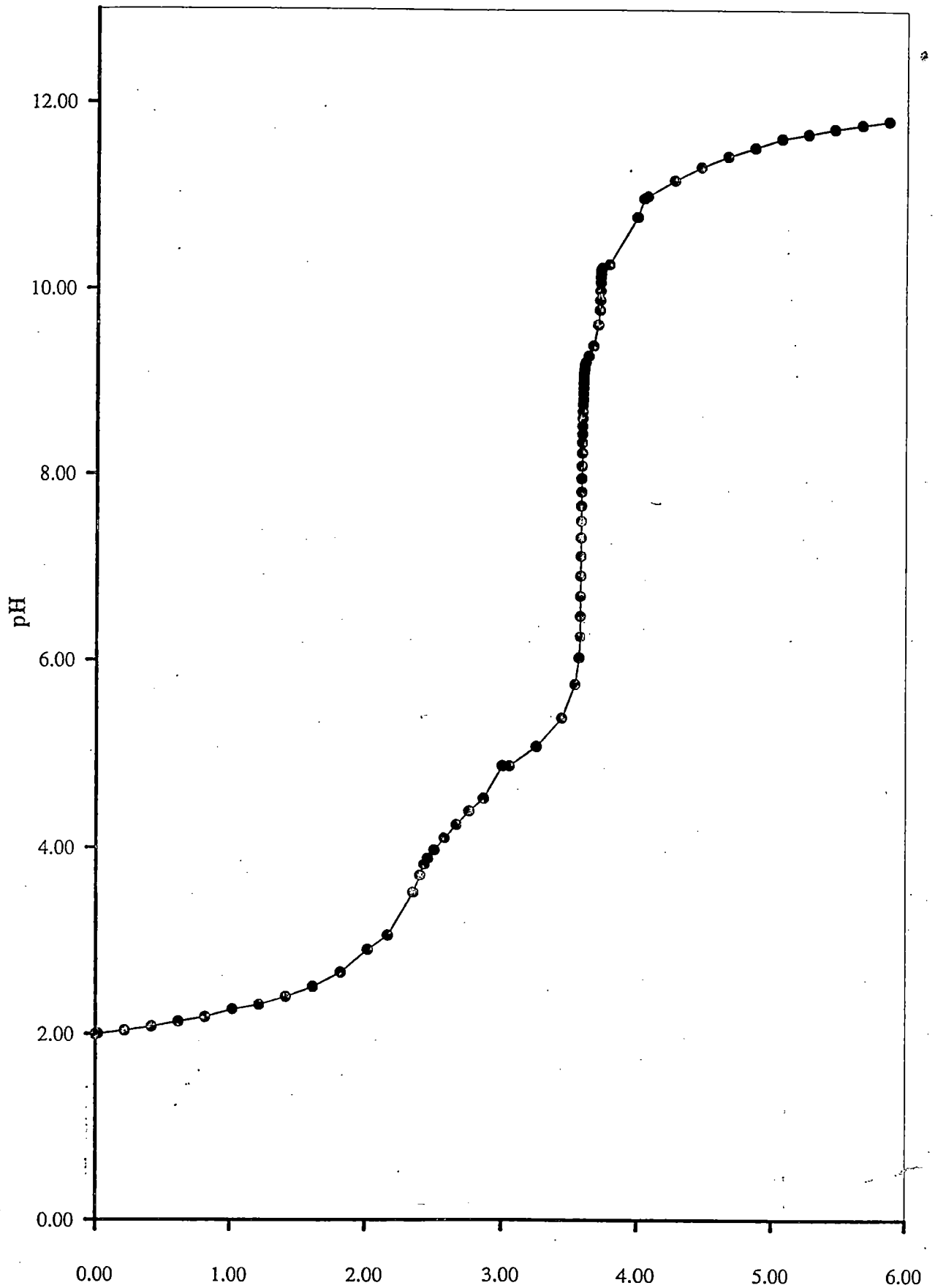


รูปที่ 4-6 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_2]$

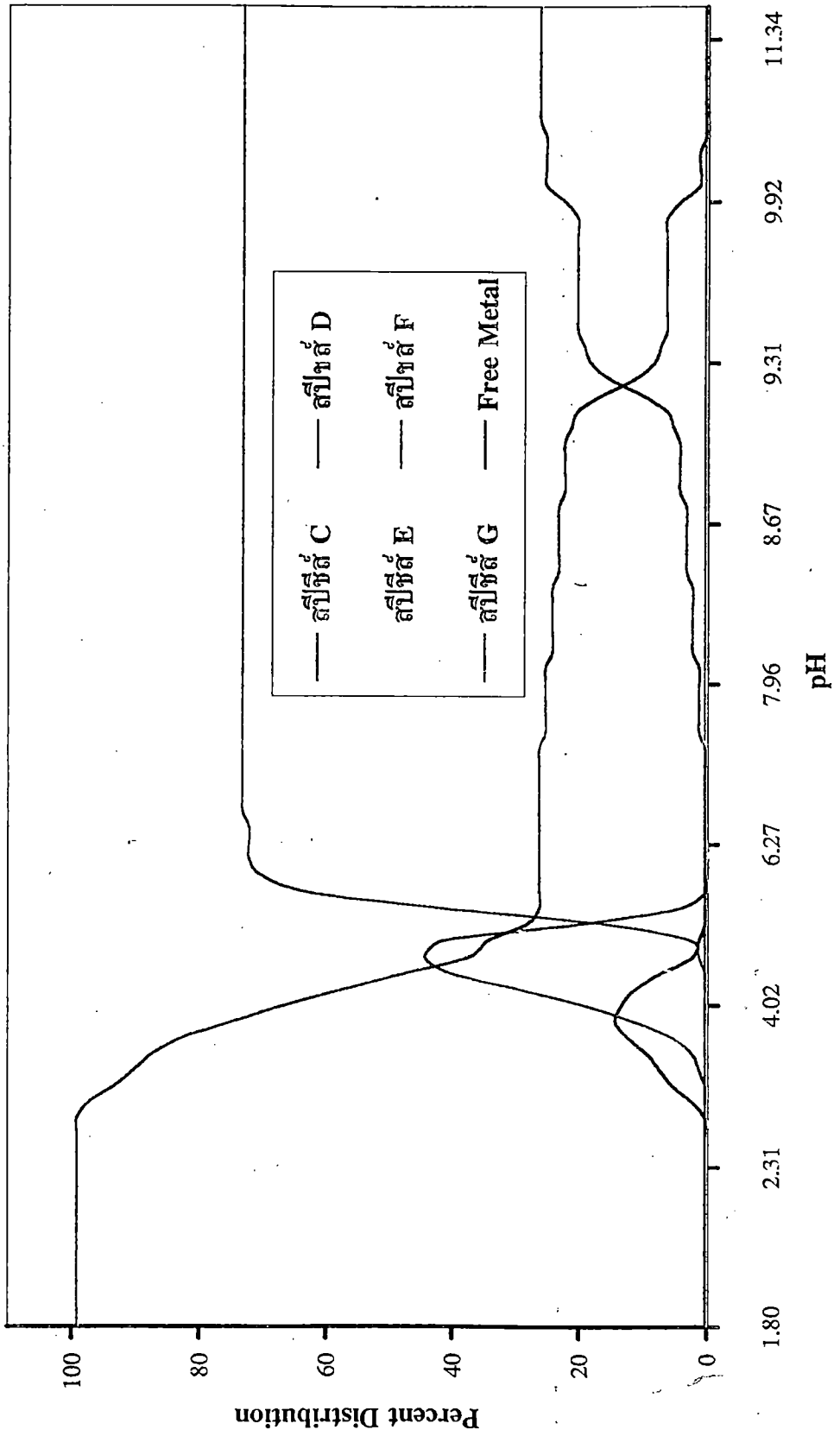


รูปที่ 4-7 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_2(OH)_2]^{2-}$

กราฟที่ 4-5 แสดงข้อมูลการไทเทรตระหว่างยูรานิลไนเตรดกับ DPDHP



กราฟที่ 4-8 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของ Metal ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนแนะ

จากผลการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Bis(pyridoxylidenehydrazino) phthalazine หรือ DPDHP กับโลหะยูเรานิล (III) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน และควบคุมสภาวะการทดลองให้มีความแรงไอออนของโพแทสเซียมในเตรต เท่ากับ 0.5 M ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ทำให้ทราบว่า DPDHP สามารถเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) ได้สปีชีส์ $[LH_0]$ และ $[LH_2^{2+}]$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log K) เท่ากับ 8.70 และ 4.20 โดยจะเกิดได้ดีในช่วง pH เท่ากับ 2.6 - 10.4 และ 1.6 - 6.4 ตามลำดับ

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะยูเรานิล (III) สามารถเกิดสปีชีส์ต่างๆ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log K) และช่วง pH ที่เกิดสปีชีส์เหล่านี้ ดังที่แสดงในตารางที่ 4-2

สรุปได้ว่า Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine หรือ DPDHP เป็นสารในกลุ่มไพริดอกซัล มีโครงสร้างขนาดใหญ่คล้ายกำมปู และเป็นแบบ symmetry ทำให้สามารถใช้จับโลหะยูเรานิล (III) ได้ในอัตราส่วนของ DPDHP : โลหะยูเรานิล (III) เท่ากับ 1: 2 โดยจะต้องมีการควบคุม pH ให้เหมาะสม (ที่ pH มากกว่า 3) เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมี 3 สปีชีส์ดังนี้ $[(UO_2)_2LH_0]^{2+}$, $[(UO_2)_2LH_2]$ และ $[(UO_2)_2LH_2(OH)_2]^{2-}$ โดยมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log K) เท่ากับ 7.525, >7.74 และ -5.075 ตามลำดับ แต่ละสปีชีส์จะเกิดได้ดีในช่วง pH 3.6 - 5.1, 4.2 - 6.0 และมากกว่า 4.6 ตามลำดับ นอกจากนี้การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรานิล(III) กับ DPDHP สามารถทำให้เกิดการรับโปรตอน (Protonation) ได้สปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_0]^{4+}$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log K) เท่ากับ 3.955 และเกิดได้ดีในช่วง pH 3.3 - 4.6 และที่ปริมาณของโลหะยูเรานิล (III) มากจะเกิดสปีชีส์ $[UO_2(OH)]^+$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (log K) เท่ากับ -9.32 เกิดได้ดีในช่วง pH มากกว่า 7.4

แนวทางในการศึกษาต่อไป

1. ทดลองศึกษาปฏิกิริยาระหว่างโลหะอื่นๆในหมู่แอกติไนด์ กับ DPDHP เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในการกำจัดธาตุหนูนี้
2. ทดลองศึกษาปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์อื่นๆ ที่เป็นสารในกลุ่มไพริดอกซัล กับธาตุในหมู่ แอกติไนด์ เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในการกำจัดธาตุหนูนี้
3. ทดลองเหมือนโครงการพิเศษนี้ แต่เปลี่ยนแปลงปริมาณของโลหะยูเรานิล (III) หรือ DPDHP ดูว่ามีผลอย่างไร

โดยการทดลอง ควรควบคุมสภาวะการทดลอง แต่ละชุดให้ใกล้เคียงกันมากที่สุด เพื่อให้ผลการศึกษาถูกต้อง และสามารถนำไปใช้และอ้างอิงได้ เพื่อประโยชน์ในการศึกษาต่อไปในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

1. ธวัชมนชัย เกษสุรินทร์ชัย และ อมร พรหมเมษฐ์สกุล, “การศึกษาค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับไอออนในเซชันของไพริดอกซ์ไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2536.
2. กิติกร ปัญญาเทียม และ ศศิธร เอี่ยมธนะมาศ, “สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูรานิล และไพริดอกซ์ไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2537
3. บุญเลิศ อึ้งพงษ์พานิช และ สุประภาดา ไชติมณี, “สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชัน กับไพริดอกซ์ไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2538.
4. Gans, P., Sabatini, A. and Vacca, A. “SUPERQUAD : An Improved General Program for Computation of Formation Constant from Potentiometric Data” J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985) : 1195-1200.
5. Lomozik, L., Jaskolski, M. and Gasowska, A. “Comparative Analysis of the Performance of the Computer Program SCOGS, MINQUAD, and SUPERQUAD in Studies of Complex - Formation Equilibria” Journal of Chemical Education 72(1995) : 27-30.
6. Doungdee, P. “Complex Formation of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with Guanosine” วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. (2538) : 80-87.
7. Unny, V. K. P. and Vartak, D. G. “Potentiometric & Infrared Studies on 2'-Hydroxybenzophenone Oxime, Its Derivatives & Their Metal Chelates” Indian Journal of Chemistry 21A(1982) : 493-497.

8. Cifola, M., Taylor, R. C., Gentile, P. S. and Celiano, A. V. "Coordination Compounds. III Chelate Compound of the Uranyl Ion with Hydroxy, Mercapto, and Amino Acids" J. Am. Chem. Soc. 66(1962) : 790-791
9. Izatt, R. M., Fernelius, W. C. and Block, B. P. "Studies on Coordination Compounds. XIII Formation Constant of Bivalent Metal Ions with the Acetylacetonate Ion" J. Am. Chem. Soc. 59(1955) : 80-84.
10. กฤษณา ชุติมา หลักเคมีทั่วไปเล่ม 2 , หน้า 697 - 733 , กรุงเทพฯ, 2536.
11. Albright, D., Berkhout, F. and Walker, W. "Characteristics of highly enriched uranium and plutonium and their production process" World Inventory of plutonium and highly enriched uranium. (1992) : 9-11.
12. Sarel, S., Bauminger, E. R., Williams, R. J. P. and Huges, N. P. "A Novel Ferromagnetic Inorganic-Organic Host-Guest System. Synthesis of Crystalline Small Magnetite Particles Complexed with Bis(pyridoxylidenehydrazino) phthalazine (DPDHP) at Ambient Temperature and Natural pH." Inorganic Chemistry, 28(1998) : 4183-4187.
13. Doungdee, P., Sarel, S., Wongvisetsirikul, N. and Avramovici Grisaru, S. "Iron Chelates of the Pyridoxal 2-Pyridyl Hydrazone Class. Part 4. ¹ pK_a Values of the Chelators and their Relevance to Biological Properties." J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) : 319 - 323.
14. Dubois, J.E., Fakhrayan, H., Doucet, J.P. and Hage Chahine, J.M. Inorg. Chem. 31(1990):853
15. May, P.M., Murray, K. and Williams, D.R. Talanta 32(1985):483

บรรณานุกรม

1. Bulman, R.A. Chemistry of Plutonium and the Transuranics in the Biophere, pp. 39-73, Oxfordshire, England.
2. Katz, J. J. and Seaborg, G. T. The Chemistry of the Actinide Elements, pp.145-147, New York.
3. Inorganic Chemistry, 1989, 28, 4183-4186.
4. <http://www.cst.lanl.gov/CST/imagemap/periodic/92.html>, "Uranium".
5. McGlynn, S. P., Smith, J. K. and Nelly, W. C. "Electronic Structure, Spectra, and Magnetic Properties of Oxycations. III. Ligation Effects on the Infrared Spectrum of the Uranyl Ion" The Journal of Chemical Physics 35(1961) : 105-116.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600

โปรแกรม TR600 เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมเครื่องไทเทรตอัตโนมัติของ Schott ซึ่งใช้ในการควบคุมการปล่อยสารละลายของเครื่องไทเทรต , การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรด รวมทั้งการเชื่อมต่อและส่งผ่านข้อมูลกับคอมพิวเตอร์ ซึ่งรายละเอียดการใช้โปรแกรม TR600 สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากคู่มือการใช้เครื่องมือไทเทรตอัตโนมัติ

สำหรับการไทเทรตด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ ได้มีโปรแกรมย่อยเพื่อช่วยการควบคุมการไทเทรตให้เป็นไปตามต้องการ โดยแต่ละโปรแกรมมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

โปรแกรม ECAL

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลไปคำนวณทำ Electrode Calibration ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังต่อไปนี้

Initialize

Parameter

Work Graphic

Dose 2.000 ml. (01/A)

Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH

Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV

WHILE (pH <= 12.0000)

Titrate from Burette (01/C)

Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH

Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV

ENDWHILE

online Graphics pH vs ml

Documentation

End of Method

โปรแกรม ATOB

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุล ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพกรดให้ไปเป็นด่างที่ pH ประมาณ 12.0 ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังนี้

```

Initialize
Parameter
Work Graphic
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV
WHILE (pH <= 12.0000)
    Titrate from Burette (01/C)
    Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
    Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV
ENDWHILE
online Graphics pH vs ml
Documentation
End of Method

```

โปรแกรม BTOA

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุล ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพด่างให้ไปกรดที่ pH ประมาณ 12.0 ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังนี้

```

Initialize
Parameter
Work Graphic
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV

```

WHILE (pH <= 2.0000)

 Titrant from Burette (01/A)

 Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH

 Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV

ENDWHILE

online Graphics pH vs ml

Documentation

End of Method

โปรแกรม FILLA

ใช้ในการเติมสารละลายกรดไนตริก ปริมาตร 2.000 มิลลิลิตร

Initialize

Dose 2.000 ml. (01/A)

End of Method

โปรแกรม FILLB

ใช้ในการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 2.000 มิลลิลิตร

Initialize

Dose 2.000 ml. (01/A)

End of Method

ทุกโปรแกรมจะตั้งค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากัน ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

Titration Parameter

Points for final value	:	0
Points for delay	:	0
Sum of differences	:	1.000
Slope of value	:	0.500

Difference of averages	:	0.100
Linear step value	:	0.200
Smallest step	:	0.001
Largest step	:	0.100
Dynamic curve shape	:	0.150
Dynamic curve ship	:	0.850
Dynamic titration	:	on
Electrode efficiency	:	0.980
Electrode offset [pH]	:	0.330
Temperature	:	37.000

ภาคผนวก ข
ความหมายของคำสั่งต่างๆที่ใช้ใน
Sample Identification และ Comments

ใน sample name documentation และ comments documentation ข้างบนจำนวนทั้งหมด 4 บรรทัด จะเป็นกลุ่มคำสั่งที่จะช่วยเปลี่ยนข้อมูลของโปรแกรม TR600 โดยโปรแกรม DCO ให้เป็น input สำหรับโปรแกรม ELE เพื่อคำนวณหา electrode parameters ต่อไป ความหมายของคำสั่งต่างๆดังนี้

1) e01a9801 เป็นชื่อ input ไฟล์ของข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตชุดนี้ สำหรับโปรแกรม ELE จะต้องเป็นอักษรภาษาอังกฤษและตัวเลขรวมกันครบ 8 ตัวพอดี ดังตัวอย่าง

e	คือ	electrode
01	หมายถึง	วันที่ 1
a	หมายถึง	เดือน มกราคม
98	หมายถึง	ปี 1998
01	หมายถึง	ข้อมูลชุดที่ 1 (ในกรณีข้อมูลชุดต่อไปก็จะเป็น 01,02,...)

2) ves[wat=25.0,aco1=0.25,acv=2.0],

ves[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวกับสารละลายใน titration vessel มีดังต่อไปนี้

wat=25.0 หมายถึง ปริมาตรสารตั้งต้น คือ สารละลาย KNO_3 0.5 M จำนวน 25 ml

aco1=0.25 หมายถึง ความเข้มข้นของกรด HNO_3 เป็นโมลาร์ ที่มีใน titration vessel

acv=2.0 หมายถึง ปริมาตรกรดที่เติมใน titration vessel

aco1 เลข 1 จะเป็น running key (RK) ของตัวแปรใน input ของโปรแกรม ELE ซึ่ง จะหมายถึงความเข้มข้นของกรดไนตริก (HNO_3) จะถูกคำนวณใหม่พร้อมกับตัวแปรอื่นเพื่อ

ให้ได้ค่าถูกต้อง และละเอียด ถ้าใช้เลข 0 แทนหมายถึง ความเข้มข้นของกรด HNO_3 จะถูกกำหนดให้คงที่เป็น 0.25 ตลอดการคำนวณ

3) bur[bco0=-0.25],

bur[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลายใน buret ซึ่งมีดังต่อไปนี้

bco0=-0.25 หมายถึง ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เครื่องหมาย - หมายถึง base , ส่วน bco0 เลข 0 คือ running key (RK)

4) ele[eze1=400.0]

ele[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับ electrode ซึ่งมีดังต่อไปนี้

eze1 = 400.0 หมายถึง ค่าที่ได้อัดตั้งต้นสำหรับ E° เลข 1 คือ running key (RK)

(eze1 แทนที่จะเป็น eze0 เพราะเราต้องการคำนวณหาค่า E° นั้นเอง)

ใน sample name .documentation และ comments documentation พิมพ์คำสั่งแค่บรรทัดที่ 1 (ข้อความ h01a9802, from=h01a9802) บรรทัดอื่นปล่อยให้ว่าง โปรแกรม DCO ที่ใช้ภายหลังจะสร้าง input file สำหรับโปรแกรม SUPER คือ ไฟล์ h01a9802 โดยจะใช้ข้อมูลต่อเนื่องมาจากชุดแรกคือไฟล์ h01a9801 โดยอัตโนมัติ

ภาคผนวก ค

Data Input สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และ โปรแกรม ELE

รูปแบบมาตรฐานสำหรับการใส่ข้อมูล

Running Key	=	RK
Reactant Index	=	RI
Total Amount of Reactant (mmol)	=	TMMOL
Reactant Concentration (M)	=	CONC.
Error in Reading Volume of Burette	=	ERR.
Error in Millivolt	=	Emv.
Slope Factor	=	SI

COLUMN

MENU

1. [Name 80 col.]
2. [No. of loop] [Print Mode] [No. of Reactants] [Det Reactant]
3. [Name of Reactants]
-
4. [Working Temp.] [Initial Voltage] [Final Voltage]
5. [log K] [No. of Reactant] [No. of Ligand] [RK]
- ...
6. Blank Line
7. [Control No.] [RI] [TMMOL] [CONC.] [RK of TMMOL] [RK of CONC.]
- ...
8. Blank Line
9. [Control No.] [RI] [Initial Volume (ml)] [ERR.]
10. [Control No.] [Control No.] [RI] [E°] [Emv] [RK of E°] [SI Factor]
11. Blank Line
12. [RK of Point] [Titrant Volume] [Reading Voltage (mv)] [Point No.]

13. Blank Line

14. Options

โดยรูปแบบของการใส่ข้อมูล เพื่อนำไปคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD และ ELE ในบางรายการอาจมีข้อมูลมากกว่า 1 ได้ เช่น

รายการที่ 3 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 4 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนสารตั้งต้นแต่ละตัว

รายการที่ 5 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 18 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าคงตัวเสถียรภาพของสารเชิงซ้อนแต่ละตัวที่กำหนดไว้

รายการที่ 7 : สามารถมีจำนวนข้อมูลได้เท่ากับตัวแสดงรายละเอียดของสารตั้งต้นแต่ละชนิดในการไทเทรต

รายการที่ 12 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 401 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าของข้อมูลการไทเทรตแต่ละชุด

รายละเอียดของการจัดรูปแบบของข้อมูลในแต่ละรายการมีดังนี้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	ความหมาย
1	1 - 80	String [80]	Filename (ชื่อชุดข้อมูล)
2	1 - 5	INT	No. of Loops (จำนวนรอบสูงสุดในการทำงาน)
	6 - 10	INT	Print Mode (ตัวเลขควบคุมการพิมพ์) ได้แก่
			1 คือ พิมพ์เฉพาะผลการทดลอง
			2 คือ พล็อตค่า Residuals
3 คือ พล็อตค่าความเข้มข้น			
11-15	INT	INT	5 คือ พิมพ์เคอร์ฟของการไทเทรต
			6 คือ พิมพ์ตารางค่า Residuals ในหน่วย emf
			7 คือ พิมพ์ตารางค่าความเข้มข้นในหน่วย โมลต่อลิตร
			8 คือ พิมพ์ข้อมูลพิเศษของค่า chisquare
			9 คือ พิมพ์ตารางของความเข้มข้นรวมและ ความเข้มข้นอิสระ
16-20	INT	INT	ถ้ากำหนด IPRIN เป็น 9 เครื่องจะทำงานให้ ตั้งแต่ที่ 1-9
			No. of Reactant (จำนวนสารตั้งต้นทั้งหมดใน ระบบ)
3	1 - 12	String [12]	Det Reaction (การเลือกความสำคัญของ ข้อมูล)
			0 คือ ความสำคัญขึ้นอยู่กับข้อมูลที่ได้จาก การทดลอง
4	1 - 10	Float - 10.6	Working Temp.
	11 - 15	Float - 10.6	Under Voltage Range
	16 - 20	Float - 10.6	Lower Voltage Range
3	1 - 12	String [12]	No. of Reactants (ชื่อของสารตั้งต้นแต่ละตัว)

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบกรรจองเนื้อที่	ความหมาย
5	1 - 10 11 - 15 16 - 20 21 - 25 26 - 30	Float - 10.6 INT INT INT INT	ค่าลอการิทึมฐาน 10 ของค่าคงตัวเสถียรภาพ Coefficient-ตัวเลขที่แสดงถึงสัมประสิทธิ์ ปริมาณสัมพันธ์ของแต่ละปีชีส์ที่เกิดขึ้น Running Key (RK) โดยที่ -1 คือ ไม่ต้องสนใจค่า $\log K$ นั้น 0 คือ ให้ค่า $\log K$ นั้นคงที่ตลอด 1 คือ ให้คำนวณค่า $\log K$ นั้นใหม่
6			เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูล เกี่ยวกับค่าคงที่การรวมตัว
7	3 5 6 - 15 16 - 25 26 - 30 31 - 35	INT INT Float - 10.6 Float - 10.6 INT INT	Control No. ตัวเลขควบคุมการพิมพ์สำหรับ การพล็อตการกระจายของแต่ละปีชีส์ 0 คือ ไม่ต้องพล็อต 1 คือ พล็อตค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้น ของปีชีส์กับความเข้มข้นรวมสำหรับ ความเข้มข้นอิสระจะปรากฏในรูป * Reactant Index (RI) ดัชนีของสารตั้งต้นจาก ข้อมูลที่ได้ไว้ในรายการที่ 3 เช่น 1. สำหรับสารตั้งต้นตัวแรก 2. สำหรับสารตั้งต้นตัวที่สอง ฯลฯ TMMOL ปริมาณรวมเป็นปริมาณของสารตั้ง ต้นแต่ละตัวในขวดก้นกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการ ไทเทรตของโปรแกรม ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในบิวเรต (Molar) Running Key of TMMOL Running Key of CONC.

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อที่	ความหมาย
8	.		เว้นหนึ่งบรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับสารตั้งต้น
9	1 - 5 6 - 15 16 - 25	INT Float - 10.6 Float - 10.6	Control No. Initial Volume ของการไทเทรตแต่ละครั้ง Error in Reading Volume of Burette
10	1 3 . 5 6 - 15 16 - 25 26 - 30 31 - 40	INT INT INT Float - 10.6 Float - 10.6 INT Float - 10.6	Control No. ชนิดของอิเล็กโทรด 0 คือ ค่าอ่านเป็น mV 1 คือ ค่าอ่านเป็น pH Control No. จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายใน ระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้ 0 คือ มีการถ่ายอิเล็กตรอนจำนวน 1 อิเล็กตรอน Reactant Index ดัชนีของสารตั้งต้นที่มีผลต่อ อิเล็กโทรด ในที่นี้คือ โปรตอน E ^o ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (mV) Error in Millivolt Running Key ในการควบคุมค่า E ^o Slope Factor
11			เว้นหนึ่งบรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับอิเล็กโทรด
12	1 . 1 - 10 11 - 20	INT Float - 10.4 Float - 10.4	Running Key of Point ตัวเลขการนำข้อมูลไป คำนวณ 0 คือ นำค่านี้ไปคำนวณ 1 คือ ไม่นำจุดนั้นไปคำนวณ Titrant Volume (ml) Reading Voltage ค่า mV หรือ pH ที่อ่านได้ จากอิเล็กโทรดในการไทเทรตแต่ละจุด

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการลงเนื้อหา	ความหมาย
13			เว้นหนึ่งบรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูล สำหรับการไทเทรตแต่ละครั้ง
14			ข้อมูลการไทเทรตครั้งต่อไป (ทำซ้ำตั้งแต่ รายการที่ 7 - 13) หรือเว้นบรรทัดเพื่อแสดงจุด สิ้นสุดการใส่ข้อมูลในการคำนวณโดยใช้ โปรแกรม

ภาคผนวก ง

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิลเลคโทรด

e07j9701 ecal____.001

99 5 1 3

proton

37.00 400.00 300.00 .002

-13.25 -1 0

1 1 .25000 -2.4938 0 1

0 27.00000 2.00000

0 0 0 496.35268 .10000 1 .000

0	.0000	389.5370	1
0	.0010	387.8238	2
0	.0042	388.1922	3
0	.0554	388.0080	4
0	.2554	385.3370	5
0	.4554	382.2607	6
0	.6554	379.1476	7
0	.8554	374.1740	8
0	1.0554	368.7029	9
0	1.2554	364.7977	10
0	1.4554	355.7346	11
0	1.6554	342.0295	12
0	1.8226	324.0139	13
0	1.9105	305.6299	14
0	1.9566	289.2722	15
0	1.9669	268.9355	16
0	1.9680	256.6119	17
0	1.9690	244.1594	18
0	1.9700	234.4700	19

0	1.9710	226.9175	20
0	1.9720	219.6413	21
0	1.9730	213.5071	22
0	1.9740	208.6440	23
0	1.9750	204.8125	24
0	1.9760	200.7046	25
0	1.9770	196.0073	26
0	1.9780	191.3836	27
0	1.9790	186.2442	28
0	1.9800	181.9153	29
0	1.9810	177.7338	30
0	1.9820	173.1654	31
0	1.9830	168.1918	32
0	1.9840	163.0155	33
0	1.9850	157.9682	34
0	1.9860	152.6998	35
0	1.9870	147.9472	36
0	1.9880	141.7394	37
0	1.9890	134.3526	38
0	1.9900	127.4080	39
0	1.9910	120.1317	40
0	1.9920	113.5370	41
0	1.9930	107.2371	42
0	1.9940	99.7766	43
0	1.9950	91.6346	44
0	1.9960	82.9215	45
0	1.9970	74.0427	46
0	1.9980	66.1033	47
0	1.9990	57.5744	48
0	2.0000	-51.8271	49
0	2.0010	-51.9192	50
0	2.0153	-53.0061	51
0	2.2153	-133.9474	52
0	2.2272	-139.6210	53

0	2.2340 -143.4525	54
0	2.2385 -145.0736	55
0	2.2532 -146.0314	56
0	2.4532 -165.6497	57
0	2.5500 -173.3496	58
0	2.6927 -180.5153	59

ภาคผนวก จ

ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิเล็กโทรด

ELECTRODE FITTING PROGRAMME

V. 2.0, WINTER 1994

DEPT. OF INDUSTRIAL CHEMISTRY

WRITTEN BY DR. P. DOUNGDEE

KMIT LADKRABANG, BANGKOK 10520

CONVERGENCE SATISFY AFTER 1 LOOPS

PARAMETERS CHANGE NOT MORE THAN .10 %

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS :

CHI-SQR = 1.55711

PARAMETERS AND STANDARD DEV

PARAMETERS	496.35	-.24938
DEVIATION	.38072	.57037E-03
% DEVIATION	.76704E-01	-.22872
DEPENDENCIES	.29170	.29170

CORRELATION COEFFICIENTS :

A 1 1.0000

A 2 -.48252 1.0000

DEGREES OF FREEDOM = 12

FINAL LAMBDA = .20000E-04

POINTS	EXP. MV	CAL. MV	RESIDUAL	PH
1	389.54	389.75	-21000	1.7358
2	387.82	389.73	-1.9089	1.7636
3	388.19	389.69	-1.4946	1.7577
4	388.01	388.94	-.93538	1.7607
5	385.34	385.85	-.51691	1.8041
6	382.26	382.41	-.15364	1.8540
7	379.15	378.53	.62034	1.9046
8	374.17	374.05	.12588	1.9855
9	368.70	368.75	-.46076E-01	2.0744
10	364.80	362.24	2.5591	2.1378
11	355.73	353.76	1.9787	2.2851
12	342.03	341.48	.55137	2.5078
13	324.01	323.94	.78688E-01	2.8006
14	305.63	306.28	-.64860	3.0993

THE LAST RESULT OF CALCULATION

CONCENTRATION OF ACID	=	.25000	SETRUN = 0
CONCENTRATION OF BASE	=	-.24938	SETRUN = 1
FINAL VALUE OF EZER	=	496.35268	SETRUN = 1
FINAL VALUE OF SLOP	=	61.53664	SETRUN = 0
OR CORRECTED FACTER	=	1.00000	
FINAL VALUE OF WCON	=	-13.25000	SETRUN = 0
INITIAL VOLUME	=	27.00000	
WORKING TEMPERATURE	=	37.00000	
TOTAL NO. OF PARAMETERS WERE FITED	=	2	

ภาคผนวก จ

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่า
 STABILITY CONSTANT ของสารประกอบเชิงซ้อน
 ระหว่างโลหะยูเรเนียม กับ DPDHP

h07j9703 atob____.002

99 5 3 3

metall

ligand1

proton

37.00 560.00 -510.00 9999.000

17.40 0 1 2 0

25.80 0 1 4 0

22.00 2 1 2 1

15.00 2 1 0 1

5.00 2 1 -2 1

-5.00 2 1 -4 1

-10.00 1 0 -1 1

-13.25 0 0 -1 1

1 1 .10000 .00000 0 0

1 2 .03655 .00000 0 0

1 3 .66359 -.24938 1 0

0 34.80380 .00200

0 0 3 496.35270 5.00000 0 1.000

0 .0000 385.5212 1

0 .0010 385.3554 2

0 .0179 385.3738 3

0 .2179 383.3107 4

0 .4179 380.5660 5

0 .6179 377.4713 6

0	.8179	374.3029	7
0	1.0179	369.3661	8
0	1.2179	366.1056	9
0	1.4179	361.2241	10
0	1.6179	354.4636	11
0	1.8179	345.5295	12
0	2.0179	330.8849	13
0	2.1644	320.8087	14
0	2.3506	291.6669	15
0	2.4012	281.6459	16
0	2.4305	274.6276	17
0	2.4553	270.7776	18
0	2.5027	265.5645	19
0	2.5782	257.3119	20
0	2.6651	248.8568	21
0	2.7608	240.2358	22
0	2.8656	231.7806	23
0	3.0019	211.7019	24
0	3.0515	211.5913	25
0	3.2515	198.4572	26
0	3.4426	179.9995	27
0	3.5434	157.7287	28
0	3.5732	139.2341	29
0	3.5799	124.2027	30
0	3.5809	110.7002	31
0	3.5819	97.8425	32
0	3.5829	84.4505	33
0	3.5839	72.0532	34
0	3.5849	60.3744	35
0	3.5859	49.9850	36
0	3.5869	40.3693	37
0	3.5879	31.4905	38
0	3.5889	23.0537	39
0	3.5899	14.7459	40

0	3.5909	6.7512	41
0	3.5919	.5066	42
0	3.5929	-4.9828	43
0	3.5939	-9.9933	44
0	3.5949	-14.7643	45
0	3.5959	-19.1301	46
0	3.5969	-23.3853	47
0	3.5979	-26.8116	48
0	3.5989	-30.5694	49
0	3.5999	-33.9036	50
0	3.6009	-37.1641	51
0	3.6019	-39.5220	52
0	3.6029	-41.7877	53
0	3.6039	-43.5930	54
0	3.6050	-45.3982	55
0	3.6065	-47.0561	56
0	3.6089	-48.3824	57
0	3.6153	-49.9850	58
0	3.6370	-54.3876	59
0	3.6720	-61.8665	60
0	3.7072	-76.7874	61
0	3.7193	-85.9794	62
0	3.7234	-92.8136	63
0	3.7249	-98.7267	64
0	3.7259	-103.0556	65
0	3.7269	-106.5555	66
0	3.7279	-108.5818	67
0	3.7289	-109.8713	68
0	3.7308	-110.9397	69
0	3.7378	-111.9897	70
0	3.7888	-114.3476	71
0	3.9888	-145.2209	72
0	4.0375	-156.8261	73
0	4.0617	-158.3919	74

0	4.2617 -168.7997	75
0	4.4617 -177.3101	76
0	4.6617 -184.1811	77
0	4.8617 -189.7442	78
0	5.0617 -195.1968	79
0	5.2617 -198.3283	80
0	5.4617 -201.7730	81
0	5.6617 -204.4440	82
0	5.8617 -207.0598	83

ภาคผนวก ข

ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษ
หา STABILITY CONSTANT ของสารประกอบเชิงซ้อน
ระหว่างโลหะยูราเนียม กับ DPDHP

SUPERQUAD PROGRAM

V 2.0 Winter 1994 adopt from V 1984A

by Dr. P. Doungdee KMITL

h07j9703 atob____.002

MAXIT	IPRIN	MODE	TOL	ACCM	RELAC
99	5	3	.10E-03	.10E-74	.298023E-07

REACTANT 1- metal1

REACTANT 2- ligand1

REACTANT 3- proton

THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 37.00 DEGREES CENTIGRADE

THE TITRATIONS ARE IN RANGE 560.0 TO -510.0 (IN MV)

THE SD-LIMITS = 9999.00

	FORMATION CONSTANTS	LOG BETAS	REFINEMENT KEYS	STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS
A	2.5119E 17	17.4000	0	0 1 2
B	6.3096E 25	25.8000	0	0 1 4
C	1.0000E 22	22.0000	1	2 1 2
D	1.0000E 15	15.0000	1	2 1 0
E	1.0000E 5	5.0000	1	2 1 -2
F	1.0000E -5	-5.0000	1	2 1 -4
G	1.0000E-10	-10.0000	1	1 0 -1

H .5623E-13 -13.2500 1 0 0 -1

6 FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED

SLOPE = 61.53891

CURVE 1 INITIAL VOLUME 34.80

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO OF MILLIMOLES	TITRANT MOLES/LITRE	STANDARD POTENTIAL MILLIVOLTS	ELECTRODE ERROR
metall	.10000	.00000		NO ELECTRODE
ligand1	.03655	.00000		NO ELECTRODE
proton	.66359	-.24938	496.35270	5.00000

POINT	TITRE	-LOG 3	E.M.F.	WEIGHT
1	.000	1.801	385.52	.04
2	.001	1.804	385.36	.04
3	.018	1.803	385.37	.04
4	.218	1.837	383.31	.04
5	.418	1.882	380.57	.04
6	.618	1.932	377.47	.04
7	.818	1.983	374.30	.04
8	1.018	2.064	369.37	.04
9	1.218	2.116	366.11	.04
10	1.418	2.196	361.22	.04
11	1.618	2.306	354.46	.04
12	1.818	2.451	345.53	.04
13	2.018	2.689	330.88	.04
14	2.164	2.853	320.81	.04
15	2.351	3.326	291.67	.04
16	2.401	3.489	281.65	.04
17	2.431	3.603	274.63	.04
18	2.455	3.666	270.78	.04
19	2.503	3.750	265.56	.04

20	3.002	4.626	211.70	.04
21	3.002	4.626	211.70	.04
22	3.002	4.626	211.70	.04
23	3.052	4.627	211.59	.04
24	3.002	4.626	211.70	.04
25	3.052	4.627	211.59	.04
26	3.252	4.841	198.46	.04
27	3.443	5.141	180.00	.04
28	3.543	5.503	157.73	.04
29	3.573	5.803	139.23	.04
30	3.580	6.047	124.20	.04
31	3.581	6.267	110.70	.04
32	3.582	6.476	97.84	.04
33	3.583	6.693	84.45	.04
34	3.584	6.895	72.05	.04
35	3.585	7.085	60.37	.04
36	3.586	7.253	49.99	.04
37	3.587	7.410	40.37	.04
38	3.588	7.554	31.49	.04
39	3.589	7.691	23.05	.04
40	3.590	7.826	14.75	.04
41	3.591	7.956	6.75	.04
42	3.592	8.057	.51	.04
43	3.593	8.147	-4.98	.04
44	3.594	8.228	-9.99	.04
45	3.595	8.306	-14.76	.04
46	3.596	8.377	-19.13	.04
47	3.597	8.446	-23.39	.04
48	3.598	8.501	-26.81	.04
49	3.599	8.562	-30.57	.04
50	3.600	8.617	-33.90	.04
51	3.601	8.670	-37.16	.04
52	3.602	8.708	-39.52	.04
53	3.603	8.745	-41.79	.04

54	3.604	8.774	-43.59	.04
55	3.605	8.803	-45.40	.04
56	3.607	8.830	-47.06	.04
57	3.609	8.852	-48.38	.04
58	3.615	8.878	-49.99	.04
59	3.637	8.949	-54.39	.04
60	3.672	9.071	-61.87	.04
61	3.707	9.313	-76.79	.04
62	3.719	9.463	-85.98	.04
63	3.723	9.574	-92.81	.04
64	3.725	9.670	-98.73	.04
65	3.726	9.740	-103.06	.04
66	3.727	9.797	-106.56	.04
67	3.728	9.830	-108.58	.04
68	3.729	9.851	-109.87	.04
69	3.731	9.868	-110.94	.04
70	3.738	9.885	-111.99	.04
71	3.789	9.924	-114.35	.04
72	3.989	10.425	-145.22	.04
73	4.038	10.614	-156.83	.04
74	4.062	10.640	-158.39	.04
75	4.262	10.809	-168.80	.04
76	4.462	10.947	-177.31	.04
77	4.662	11.059	-184.18	.04
78	4.862	11.149	-189.74	.04
79	5.062	11.238	-195.20	.04
80	5.262	11.288	-198.33	.04
81	5.462	11.344	-201.77	.04
82	5.662	11.388	-204.44	.04
83	5.862	11.430	-207.06	.04

83 DATA POINTS IN CURVE 1

83 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN CORRESPONDING TO 1 TITRATION CURVES

1 SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED

	CURVE	VALUE
TOT MMOLES	proton 1	6.6359E-01

ITERATION 1 SIGMA= 24.84969 SUM OF SQUARES = 4.6931E+04

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 8.6356E-02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944

100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 17

ITERATION 2 SIGMA= 23.15975 SUM OF SQUARES = 4.0764E+04

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 1.7271E-01

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944

100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 19

ITERATION 3 SIGMA= 22.67271 SUM OF SQUARES = 3.9068E+04

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 1.7271E-01

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944

100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 17

ITERATION 4 SIGMA= 17.90488 SUM OF SQUARES = 2.4364E+04

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 8.6356E-02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 5 SIGMA= 11.61078 SUM OF SQUARES = 1.0246E+04

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 8.6356E-02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019

CURVE 1 TOT MMOLES proton 6.6359E-01 -3822 6.3822E-01 .1944
 100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 28

ITERATION 6 SIGMA= 9.81626 SUM OF SQUARES = 7.3233E+03
 MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 4.3178E-02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 7 SIGMA= 6.65210 SUM OF SQUARES = 3.3630E+03

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 8 SIGMA= 6.17705 SUM OF SQUARES = 2.8999E+03

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911

BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

100 ITERATIONS,IN CCFR AT POINT 16

ITERATION 9 SIGMA= 6.00758 SUM OF SQUARES = 2.7429E+03

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 16

100 ITERATIONS IN CCFR AT POINT 42

ITERATION 10 SIGMA= 5.76580 SUM OF SQUARES = 2.5266E+03

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 11 SIGMA= 3.10570 SUM OF SQUARES = 7.3305E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944

h07j9703 atob____.002

11 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 16.76

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 1.7139

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION	
BETA A CONSTANT	2.51189E 17		17.40000		0 1 2
BETA B CONSTANT	6.30957E 25		25.80000		0 1 4
BETA C REFINED	9.97866E 22	.9945	22.99907	EXCESSIVE	2 1 2
BETA D REFINED	8.86267E 14	.7507	14.94756	.60319	2 1 0
BETA E REFINED	4.04572E 5	.7375	5.60700	.58094	2 1 -2
BETA F REFINED	1.17669E -5	.7542	-4.92934	.60938	2 1 -4
BETA G REFINED	4.70351E-10	.0985	-9.32758	.04503	1 0 -1
BETA H REFINED	6.30840E-14	.0775	-13.20008	.03504	0 0 -1

	CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES proton	1	.66359	.74763	.00006

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1	2	3	4	5	6	
2	-.07					
3	.23	.33				
4	.21	.35	.94			
5	.00	.02	-.02	.05		
6	.00	.00	.00	-.01	-.33	
7	.00	-.04	.04	-.10	-.54	.08

REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM THE CALCULATED TITRATION CURVES

ITERATION 1 SIGMA= 1.38890 SUM OF SQUARES = 1.4661E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-.3822	6.3822E-01	.1944
CURVE 1 TOT MMOLES proton	7.4763E-01	-.0022	7.4747E-01	.0035

ITERATION 2 SIGMA= 1.32149 SUM OF SQUARES = 1.3272E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019

CURVE 1 TOT MMOLES proton 6.6359E-01 -3822 6.3822E-01 .1944

ITERATION 3 SIGMA= 1.31702 SUM OF SQUARES = 1.3183E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 4 SIGMA= 1.31558 SUM OF SQUARES = 1.3154E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

ITERATION 5 SIGMA= 1.31528 SUM OF SQUARES = 1.3148E+02

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA C	1.0000E 22	78.3235	7.9324E 23	170.9911
BETA D	1.0000E 15	9.5097	1.0510E 16	10.4051
BETA E	1.0000E 5	13.0862	1.4086E 6	19.2960
BETA F	1.0000E -5	14.4194	1.5419E -4	13.9515
BETA G	1.0000E-10	60.5517	6.1552E -9	21.1851
BETA H	.5623E-13	1.2489	1.2647E-13	1.2019
CURVE 1 TOT MMOLES proton	6.6359E-01	-3822	6.3822E-01	.1944

h07j9703 atob____.002

5 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 12.13

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 1.3153

VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION	
BETA A CONSTANT	2.51189E 17		17.40000	0 1 2
BETA B CONSTANT	6.30957E 25		25.80000	0 1 4
BETA C REFINED	9.97866E 22	.9945	22.99907	EXCESSIVE 2 1 2
BETA D REFINED	8.86267E 14	.7507	14.94756	.60319 2 1 0
BETA E REFINED	4.04572E 5	.7375	5.60700	.58094 2 1 -2
BETA F REFINED	1.17669E -5	.7542	-4.92934	.60938 2 1 -4
BETA G REFINED	4.70351E-10	.0985	-9.32758	.04503 1 0 -1
BETA H REFINED	6.30840E-14	.0775	-13.20008	.03504 0 0 -1

	CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES	proton 1	.74763	.74729	.00014

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

	1	2	3	4	5	6
1						
2	-.05					
3	.20	.32				
4	.17	.41	.85			
5	.00	.04	-.04	.06		
6	.00	.00	.00	-.01	-.32	
7	.00	-.08	.09	-.13	-.50	.05

RESIDUALS PLOTS - UNITS OF SD 1.3153

-3 -2 -1 0 1 2 3

+++++

1 +	+	+	3 +	+	+	+
2 +	+	+	3 +	+	+	+
3 +	+	+	3 +	+	+	+
4 +	+	+	3 +	+	+	+
5 +	+	+	3 +	+	+	+
6 +	+	+	3 +	+	+	+
7 +	+	+	3 +	+	+	+
8 +	+	+	3 +	+	+	+
9 +	+	+	3 +	+	+	+
10 +	+	+	3 +	+	+	+
11 +	+	+	3 +	+	+	+
12 +	+	+	3 +	+	+	+
13 +	+	3	+	+	+	+
14 +	+	+	3	+	+	+
15 +	+	+	3 +	+	+	+
16 +	+	+	+3	+	+	+
17 +	+	+	3+	+	+	+
18 +	+	+	3	+	+	+
19 +	+	+	+3	+	+	+
20 +	+	+	+3	+	+	+
21 +	+	+	+3	+	+	+
22 +	+	+	3	+	+	+
23 +	+	+	+3	+	+	+
24 +	+	+	3	+	+	+
25 +	+	+	3	+	+	+
26 +	+	+	+ 3	+	+	+
27 +	+	+	+ 3	+	+	+
28 +	+	+	3+	+	+	+
29 +	+	+	+3	+	+	+
30 +	+	+	+3	+	+	+
31 +	+	+	3	+	+	+
32 +	+	+	3	+	+	+
33 +	+	+	3+	+	+	+
34 +	+	+	+ 3	+	+	+

35 +	+	+	+ 3	+	+	+
36 +	+	+	+ 3	+	+	+
37 +	+	+	+ 3+	+	+	+
38 +	+	+	+ +3	+	+	+
39 +	+	+	+ +3	+	+	+
40 +	+	+	+ +3	+	+	+
41 +	+	+	+ 3+	+	+	+
42 +	+	+	+ 3 +	+	+	+
43 +	+	+	+ 3 +	+	+	+
44 +	+	+	+ 3 +	+	+	+
45 +	+	+	+ 3 +	+	+	+
46 +	+	+	3+	+	+	+
47 +	+	+	3 +	+	+	+
48 +	+	+	3 +	+	+	+
49 +	+	+	3 +	+	+	+
50 +	+	+3	+	+	+	+
51 +	+	3	+	+	+	+
52 +	+	3 +	+	+	+	+
53 +	+	3 +	+	+	+	+
54 +	+	3 +	+	+	+	+
55 +	+	3 +	+	+	+	+
56 +	+	3 +	+	+	+	+
57 +	+	3+	+	+	+	+
58 +	+	+	3 +	+	+	+
59 +	+	+	+	+ 3	+	+
60 +	+	+	+	+	+	3
61 +	+	+	+	+	+	3
62 +	+	+	+	+	+	3 +
63 +	+	+	+	+	3	+
64 +	+	+	+	+ 3	+	+
65 +	+	+	+ 3	+	+	+
66 +	+	+	+ 3	+	+	+
67 +	+	+	3 +	+	+	+
68 +	+	+	3 +	+	+	+

69 +	+	+	3 +	+	+	+
70 +	+	+	3 +	+	+	+
71 +	+	+	+	+ 3	+	+
72 +	+	+	+	3	+	+
73 +	+	+	3 +	+	+	+
74 +	+	+	3 +	+	+	+
75 +	+	+	3 +	+	+	+
76 +	+	+	3 +	+	+	+
77 +	+	+	3 +	+	+	+
78 +	+	+ 3	+	+	+	+
79 +	+	+3	+	+	+	+
80 +	+	+ 3	+	+	+	+
81 +	+	+3	+	+	+	+
82 +	+	+3	+	+	+	+
83 +	+	+3	+	+	+	+

+++++

h07j9703 atob____.002

CURVE 1

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF metal1

0 50 100
 + + + + + + + + + +

+++++

1.8 +	*
1.8 +	*
1.8 +	*
1.8 +	*
1.9 +	*
1.9 +	*
2.0 +	*
2.1 +	*
2.1 +	*
2.2 +	*

2.3 +					*	
2.5 +					*	
2.7 +					*	
2.9 +					*	
3.3 + C					* +	
3.5 + C					* +	
3.6 +D C					* +	
3.7 +D C					* +	
3.8 + D C				*	+	
3.9 + DC				*	+	
4.0 + C D			*		+	
4.2 +E C D			*		+	
4.3 + EC D *					+	
4.6 +FC E * D					+	
4.6 +CF E * D					+	
4.8 + F D * E					+	
5.1 + D E* F					+	
5.5 + E * F					+	
5.8 + E * F					+	
6.0 +E * F					+	
6.3 + * F					+	
6.5 + * F					+	
6.7 + * F					+	
6.9 + * F					+	
7.1 + * F					+	
7.3 + * F					+	
7.4 +G * F					+	
7.6 +G * F					+	
7.7 +G * F					+	
7.8 +G * F					+	
8.0 +G * F					+	
8.1 +G * F					+	
8.1 +G * F					+	
8.2 + G * F					+	

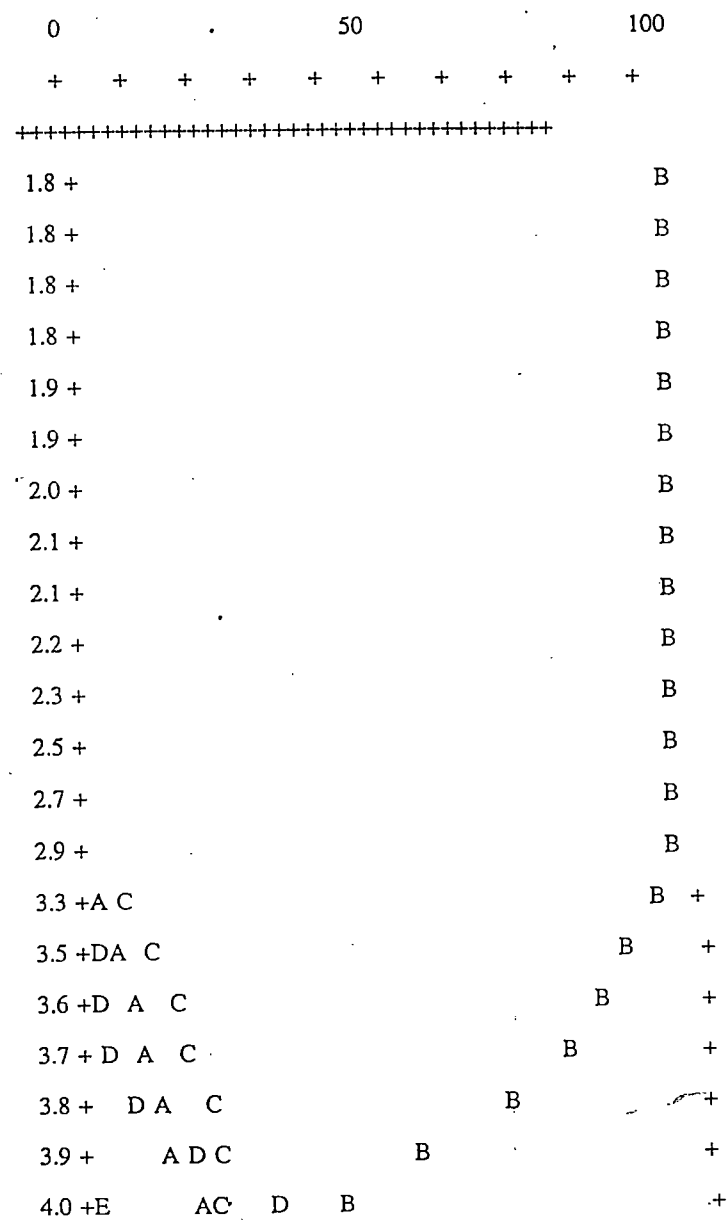
8.3 + G	*	F	+
8.4 + G	*	F	+
8.4 + G	*	F	+
8.5 + G	*	F	+
8.6 + G	*	F	+
8.6 + G	*	F	+
8.7 + G	*	F	+
8.7 + G	*	F	+
8.7 + G	*	F	+
8.8 + G	*	F	+
8.8 + G	*	F	+
8.8 + G	*	F	+
8.9 + G	*	F	+
8.9 + G	*	F	+
8.9 + G	*	F	+
9.1 +	* G	F	+
9.3 +	* G	F	+
9.5 +	* G	F	+
9.6 +	* G	F	+
9.7 +	* G	F	+
9.7 +	* G	F	+
9.8 +	* G	F	+
9.8 +	* G	F	+
9.9 +	* G	F	+
9.9 +	* G	F	+
9.9 +	* G	F	+
9.9 +	* G	F	+
10.4 +*	G	F	+
10.6 +*	G	F	+
10.6 +*	G	F	+
10.8 +*	G	F	+
10.9 +	G	F	+
11.1 +	G	F	+
11.1 +	G	F	+

11.2 +	G	F	+
11.3 +	G	F	+
11.3 +	G	F	+
11.4 +	G	F	+
11.4 +	G	F	+

h07j9703 atob____.002

CURVE 1

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF ligand1



4.2 +E	C A B	D		+
4.3 +	E C A		D	+
4.6 +FBC	A E		D	+
4.6 +BF	A	E	D	+
4.8 +A	F D	E		+
5.1 +	D	E	F	+
5.5 +	E		F	+
5.8 +E				F+
6.0 +E				F+
6.3 +				F
6.5 +				F
6.7 +				F
6.9 +				F
7.1 +				F
7.3 +				F
7.4 +				F
7.6 +				F
7.7 +				F
7.8 +				F
8.0 +				F
8.1 +				F
8.1 +				F
8.2 +				F
8.3 +				F
8.4 +				F
8.4 +				F
8.5 +				F
8.6 +				F
8.6 +				F
8.7 +				F
8.7 +				F
8.7 +				F
8.8 +				F
8.8 +				F

8.8 +	F
8.9 +	F
8.9 +	F
8.9 +	F
9.1 +	F
9.3 +	F
9.5 +	F
9.6 +	F
9.7 +	F
9.7 +	F
9.8 +	F
9.8 +	F
9.9 +	F
9.9 +	F
9.9 +	F
9.9 +	F
10.4 +	F
10.6 +	F
10.6 +	F
10.8 +	F
10.9 +	F
11.1 +	F
11.1 +	F
11.2 +	F
11.3 +	F
11.3 +	F
11.4 +	F
11.4 +	F

h07j9703 atob____.002

CURVE 1

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF proton

0

50

100

```

+ + + + + + + + + +
+++++
1.8+      B                *      +
1.8+      B                *      +
1.8+      B                *      +
1.8+      B                *      +
1.9+      B                *      +
1.9+      B                *      +
2.0+      B                *      +
2.1+      B                *      +
2.1+      B                *      +
2.2+      B                *      +
2.3+      B                *      +
2.5+      *                *      +
2.7+      *                B      +
2.9+      *                B      +
3.3+C *                    B      +
3.5+A C *                    B      +
3.6+A C*                    B      +
3.7+A *C                    B      +
3.8+ * C                    B      +
3.9+ * A C                    B      +
4.0+ * A C                    B      +
4.2+ * C A                    B      +
4.3+ * C A B                    +
4.6+                                F
4.6+      F                                E
4.8+      F E                                +
5.1+      E                                F      +
5.5+ E                                F      +
5.8+E                                F+
6.0+                                F
6.3+                                F
6.5+                                F

```

6.7 +	F
6.9 +	F
7.1 +	F
7.3 +	F
7.4 +	F
7.6 +	F+
7.7 +G	F+
7.8 +G	F+
8.0 +G	F+
8.1 +G	F+
8.1 +G	F+
8.2 +G	F+
8.3 +G	F+
8.4 +G	F+
8.4 +G	F+
8.5 +G	F+
8.6 + G	F+
8.6 + G	F+
8.7 + G	F+
8.7 + G	F+
8.7 + G	F+
8.8 + G	F+
8.8 + G	F +
8.8 +HG	F +
8.9 +HG	F +
8.9 +H G	F +
8.9 +H G	F +
9.1 + H G	F +
9.3 + H G	F +
9.5 + H G	F +
9.6 + H G	F +
9.7 + H G	F +
9.7 + H G	F +
9.8 + H G	F +

9.8 +	HG			F	+
9.9 +	HG			F	+
9.9 +	HG			F	+
9.9 +	HG			F	+
9.9 +	GH			F	+
10.4 +	G	H		F	+
10.6 +	G	H		F	+
10.6 +	G	H		F	+
10.8 +	G		H		+
10.9 +	G		F	H	+
11.1 +	G		F	H	+
11.1 +	G		F	H	+
11.2 +	G		F	H	+
11.3 +	G		F	H	+
11.3 +	G		F	H	+
11.4 +	G		F	H	+
11.4 +	G		F	H	+

Stop - Program terminated.