

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ธาตุแอกติไนด์
และกลุ่มสารประกอบที่มีเฟรดอกซิลเป็นแกน



โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

ผพ. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ส 349 ก

ปีการศึกษา 2540

2540

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 32031

วัน, เดือน, ปี - 8 ก.พ. 2542

ขอสงวนสิทธิ์ในการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Complex Formation of Actinide Metal Ions and Pyridoxal Compounds



**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science
Department of Chemistry
Faculty of Science
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ธาตุแอกติไนด์
และกลุ่มสารประกอบที่มีเฟรดอกซัลเป็นแกน

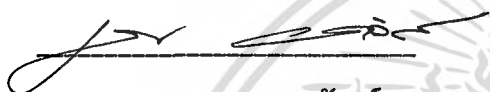
โดย นายสรณัญ โอมอภิญญาณ

นางสาวแสงโสม ศิริประภากิจ

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี

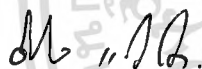
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้นับโครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.นงนุช เกตรานูวัฒน์)

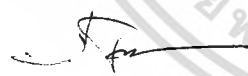
หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการโครงการพิเศษ



(ดร.อิทธิพล แจ่มชัด)

ประธานกรรมการ



(ดร.ตะวัน สุขน้อย)

กรรมการ

(ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างหมู่ธาตุแอกติไนด์ และกลุ่มสารประกอบที่มีไพริดอกซิลเป็นแกน
นักศึกษา	นายสรณยู โอมอภิญญาณ นางสาวแสงโสม ศิริประภากิจ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2540

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ เป็นการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างบิส(ไพริดอกซิลดีนไฮดราซีโน)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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title The Complex Formation of Actinide Metal Ions and
Pyridoxal Compounds

Name Mr. Saranyoo Omaphinyan
Miss Sangsom Siraprapakit

Special Project Advisor Asst. Dr. Prayong Doungdee

Department Chemistry

Academic Year 1997

Abstract

Stability constants and formation of complexes between Uranyl(II) and Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthlazine ; (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.

กิติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ที่กรุณาให้คำแนะนำทั้งทางด้านวิชาการ หลักการทำงาน และแนวทางการดำเนินชีวิต รวมทั้งให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษา และให้การสนับสนุนการดำเนินการจัดทำโครงการพิเศษนี้มาด้วยดีตลอด

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. อิทธิพล แจ่มชัด และ ดร. ตะวัน สุขน้อย ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องทดลอง และเจ้าหน้าที่ในภาควิชาทุกท่าน ที่ได้ให้ความสะดวกในการจัดทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อนทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ และช่วยให้การดำเนินงานครั้งนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

สรณ์ยู โอมอภิัญญาณ
แสงไสม ศิริประภากิจ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
สารบัญกราฟ	ฌ
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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 Chemistry of Uranyl Nitrate	28
2.10 Chemistry of DPDHP	29
2.11 โฟเทนซีอเมตริกไทเทรชัน	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 การแคลิเบรทอิเล็คโทรด	44
4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชันของ DPDHP	46
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ของ DPDH กับโลหะยูเรานิลในเทรต	54
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ แนวทางในการศึกษาต่อไป	63 64
เอกสารอ้างอิง	65
บรรณานุกรม	67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ในการแคลิเบรทอิลิคโทรด	81
ภาคผนวก จ ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิลิคโทรด	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
ภาคผนวก ซ แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต	113

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
ตารางที่ ข-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิลเลคโทรด	114
ตารางที่ ข-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำโปรโตเนชันของ DPDHP	115
ตารางที่ ข-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อทำโปรโตเนชัน ของ DPDHP	117
ตารางที่ ข-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่าง DPDHP กับโลหะยูรานิลไนเตรต	119

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$	59
รูปที่ 4-5	แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_4]^{2+}$	59
รูปที่ 4-6	แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_2]$	60
รูปที่ 4-7	แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_2(OH)_2]^{2-}$	60

สารบัญกราฟ

	หน้า
กราฟที่ 4-1 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำแคลิเบรทอิเลคโทรด	45
กราฟที่ 4-2 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำโปรโตเนชันของ DPDHP	51
กราฟที่ 4-3 แสดงข้อมูลของการไทเทรตย้อนกลับของการทำโปรโตเนชันของ DPDHP	52
กราฟที่ 4-4 แสดงการกระจายสปีชีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นระหว่างการโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน	53
กราฟที่ 4-5 แสดงข้อมูลของการไทเทรตระหว่างยูรานิลไนเตรดกับ DPDHP	61
กราฟที่ 4-6 แสดงการกระจายสปีชีส์ของ 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 ₅] 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น. อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงทำการศึกษากิจการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรเนียมไนเตรด ($UO_2(NO_3)_2$) ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายกับลิแกนด์ซึ่งเป็นสารกลุ่มไพริดอกซัล คือ Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine ; DPDHP เพื่อใช้เป็นแนวทางในการควบคุมสารกัมมันตรังสีที่แพร่กระจายอยู่ในสิ่งแวดล้อม และมีวัตถุประสงค์ที่จะหาค่าคงตัวเสถียรภาพ (K) ในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สปีซีส์ต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric titration) ในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรด-เบสของสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นที่อุณหภูมิ $37^\circ C$ ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตจะนำไปใส่ในโปรแกรม SUPERQUAD ซึ่งเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับลิแกนด์โดยเฉพาะ ผลที่ได้จากโปรแกรมบอกถึงค่าปริมาณสัมพันธ์ของสปีซีส์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ พร้อมทั้งคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสปีซีส์เหล่านั้นด้วย นอกจากนี้ยังแสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พีเอชต่างๆ ในรูปแบบของเส้นกราฟทำให้ทราบแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง รวมทั้งการกระจายปริมาณสารเชิงซ้อนแต่ละสปีซีส์เมื่อค่าความเป็นกรดเบสเปลี่ยนแปลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ธวัฒน์ชัย เกษสุรินทร์ชัย และอมร พรหมเภสัชสกุล¹ ศึกษาการหาค่าคงที่โปรโตเนชัน และดีโปรโตเนชันของน้ำ วิตามินบีหกไฮโดรคลอไรด์ และไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราซีน ในตัวทำละลายผสม น้ำและไดออกเซน ที่อัตราส่วน 100/0 , 80/20 , 60/40 และ 40/60 โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเตรชัน 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 ค่าที่ตำแหน่งฟีนอลิก ไฮโดรเจน และไพริดิเนียมไฮโดรเจน โดยค่าคงที่ Deprotonation ทั้ง 2 ค่า มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณไดออกเซนในตัวทำละลายผสมน้ำและไดออกเซนเพิ่มมากขึ้น และในกรณีของ PIH ซึ่งผลการคำนวณจะได้ว่า PIH จะมีค่าคงที่ Deprotonation 1 ค่า ซึ่งน่าจะเกิดจากฟีนอลิกไฮโดรเจน ก็มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไดออกเซนด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ PIH ยังสามารถคำนวณหาค่าคงที่ Protonation ได้อีก 1 ค่า ซึ่งน่าจะเกิดจากไพริดิเนียม-ไฮโดรเจน โดยมีแนวโน้มที่แตกต่างจากแนวโน้มของค่าคงที่ Deprotonation คือมีแนวโน้มมากขึ้นตามปริมาณไดออกเซน ที่เพิ่มมากขึ้น

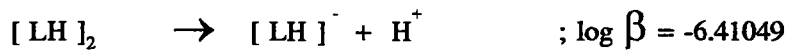
กิติกร ปัญญาเทียม และศศิธร เขี่ยมธนะมาศ² ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและการหาค่าคงที่เสถียรภาพในการเกิดระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราซีน (PIH) กับโลหะยูเรานิล [UO₂(II)] โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเตรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 2.0-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 M KNO₃ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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



และจากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -15.86356 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรตอนเนชันจากฟีนอลิกไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 8 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ค่าความเป็นเบสสูงๆ ปฏิริยาที่เกิดขึ้น ดังสมการคือ



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



บุญเลิศ อึ้งพงษ์พานิช และสุประภาดา ไชติมณี¹ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และการหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮโดรราเซน (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
$[\text{LH}_3]^+$	< 7.00	5.75
$[\text{LH}]^-$	> 4.00	-8.58
$[\text{CdLH}]^+$	> 6.30	-3.7569
$[\text{CoLH}]^+$	> 3.40	-3.4629
$[\text{CuLH}]^+$	> 4.20	-3.1888
$[\text{Fe(II)LH}]^+$	> 6.00	-4.5904
$[\text{Fe(III)LH}]^+$	> 3.40	-3.5812
$[\text{NiLH}]^+$	> 4.00	-3.4744
$[\text{ZnLH}]^+$	> 8.50	-4.3677
H_2O	< 6.60	-13.25

แนวโน้มเปอร์เซ็นต์ต่อสปีชีส์ $[\text{MLH}]^+$ จะมากขึ้น และเปอร์เซ็นต์ต่อสปีชีส์ $[\text{LH}]^-$ จะลดลง เมื่อความเข้มข้นของโลหะเพิ่มมากขึ้น

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

โปรแกรมคอมพิวเตอร์ MINQUAD ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสปีชีส์ในสารละลาย โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน จากการศึกษาของระบบของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนถูกตรวจสอบได้มีเพิ่มมากขึ้น จึงได้ทำการปรับปรุงเพื่อที่จะแก้ไขปัญหา

SUPERQUAD เป็นโปรแกรมใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้น มาจากคำว่า SUPERcede miniQUAD ซึ่งโปรแกรมนี้เกิดจาก MIQUV ผ่านโปรแกรม BETAREF โปรแกรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SUPERQUAD ใช้ในการหาค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) สามารถใช้ข้อมูลจากระบบทั้งหมดของ โฟเทนซีอเมตริกไทเทรชัน 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 นอกจากนี้ข้อเสียของการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากโฟเทนซีอเมตริกไทเทรชันด้วยคอมพิวเตอร์ก็คือ การใช้เครื่องมือที่ทำให้เบี่ยงเบนโดยระบบที่คลาดเคลื่อน เช่น ความเบี่ยงเบนที่เกิดจากการแคลิเบรทที่ไม่ถูกต้องของ Electrode ซึ่งเป็นการยากที่จะหาปริมาณความผิดพลาดจากการทดลอง แต่ก็มียุติที่ใช้ในการพิสูจน์ เช่น การใช้ข้อมูลจากเทคนิคสเปกโทรสโคปี

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)

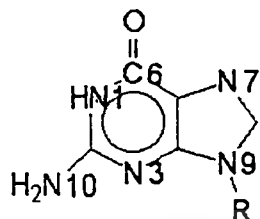
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ดวงดี^๑ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Micheal Cifola , Robert C. Taylor , Philippe 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ทำ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Metal	ความเข้มข้น, Molar	Log K_{f1}	Log K_{f2}
Cu^{2+}	3.0×10^{-3}	8.22	6.73
	4.0×10^{-3}	8.23	6.69
Be^{2+}	4.0×10^{-3}	7.80	6.69
	1.0×10^{-2}	7.86	6.72
UO_2^{2+}	1.7×10^{-3}	7.74	6.43
	4.3×10^{-3}	7.76	6.40
	1.0×10^{-2}	7.68	6.32
Co^{2+}	1.0×10^{-2}	5.40	4.11
Fe^{2+}	3.8×10^{-3}	5.07	3.6
Mn^{2+}	1.0×10^{-2}	4.18	3.07
Cd^{2+}	1.0×10^{-2}	3.83	2.76
Mg^{2+}	1.0×10^{-2}	3.63	2.54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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)

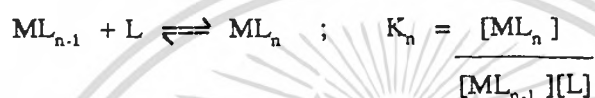
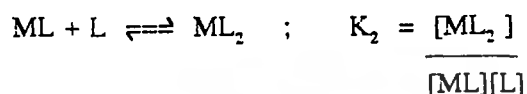
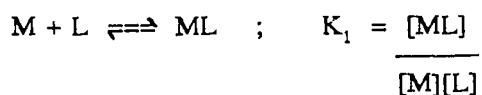
คือโมเลกุลที่เป็นกลางหรืออะตอมที่มีประจุลบ (Anion) ซึ่งจะมีคู่อิเล็กตรอนอิสระ เช่น NH_3 , Cl^- ลิแกนด์บางตัวอาจมีคู่อิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, ลบ หรือเป็นกลาง เช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,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

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 1 คู่ เรียกว่า โมโนเดนเทตลิแกนด์ (Monodentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 2 คู่ เรียกว่า ไบเดนเทตลิแกนด์ (Bidentate Ligand)

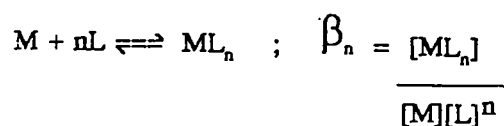
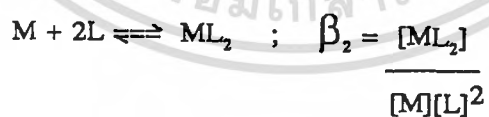
ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ โดยทั่วไปจะเรียกว่า โพลีเดนเทตลิแกนด์ (Polydentate Ligand)

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



2. ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant)

คือการหาค่าคงตัวทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา โดยจะแสดงได้ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงตัวทั้ง 2 แบบมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\beta_n = \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \dots \kappa_n$$

หมายเหตุ

M แทน อะตอมกลาง

L แทน ลิแกนด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 เป็นที่ทราบว่าธาตุกัมมันตรังสีมีความเป็นพิษสูงมาก 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 Cenfiguration	[Rn] 5f ³ 6d 7s ²
- ความหนาแน่น	19.05
- จุดหลอมเหลว	1132.4 ± 0.8 °C
- จุดเดือด	3818 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

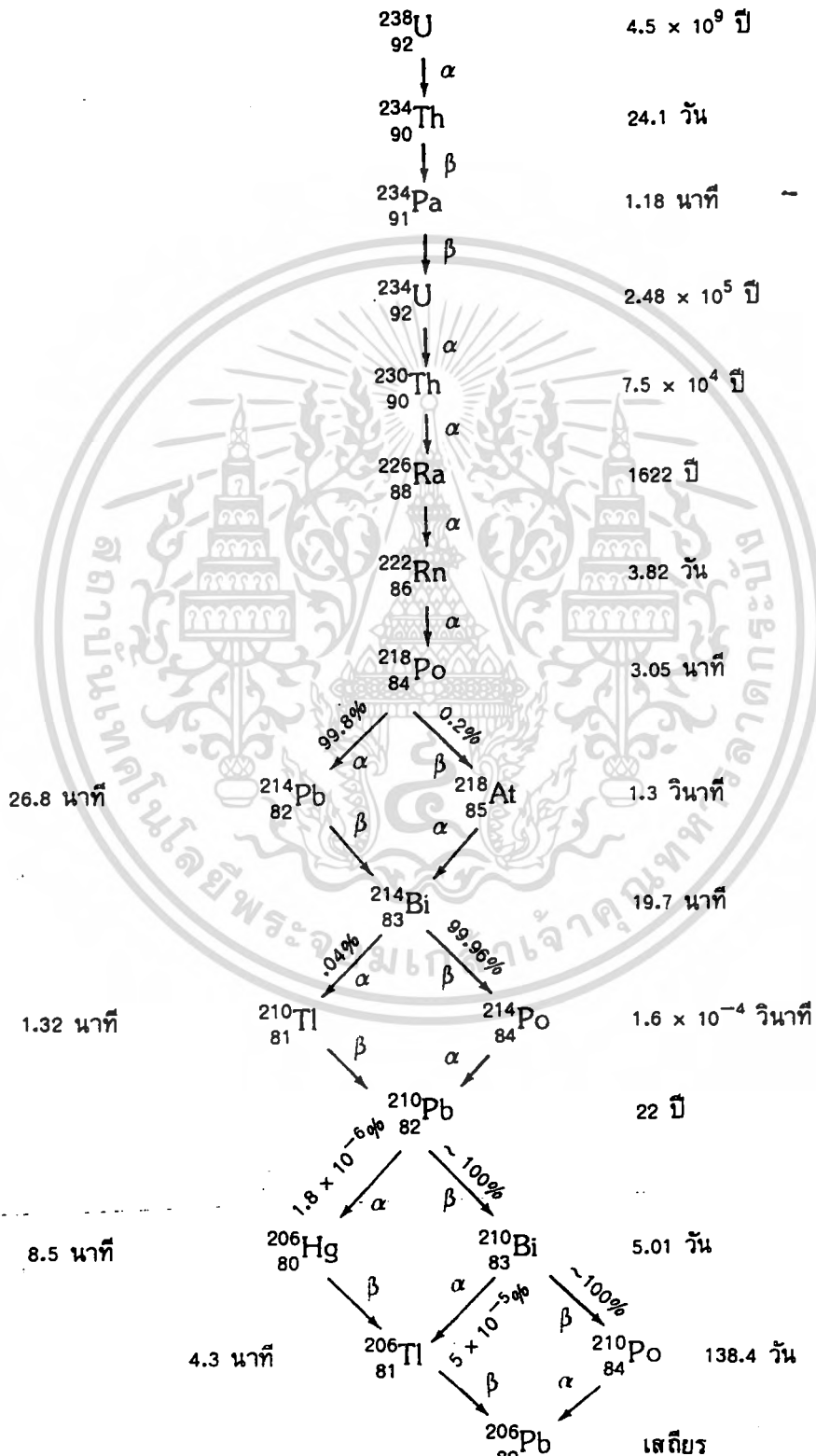
- ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 19.7 KJ/g.atom
- ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ 446.4 KJ/g.atom
- เอนทาลปีที่ 25 °C 6.3655 KJ/g.atom
- ความจุความร้อนที่ 25 °C 27.664 J/Kg.atom
- เอนโทรปีที่ 25 °C 50.170 ± 0.008 J/Kg.atom
- ค่าการนำความร้อน (70°C) 0.29 J/cm.s(K)
- ค่าการนำไฟฟ้า 2-4 x 10⁴ (Ω.cm)
- ค่าครึ่งชีวิต (half-life) ของ U-238 4.5 x 10⁹ปี
- 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

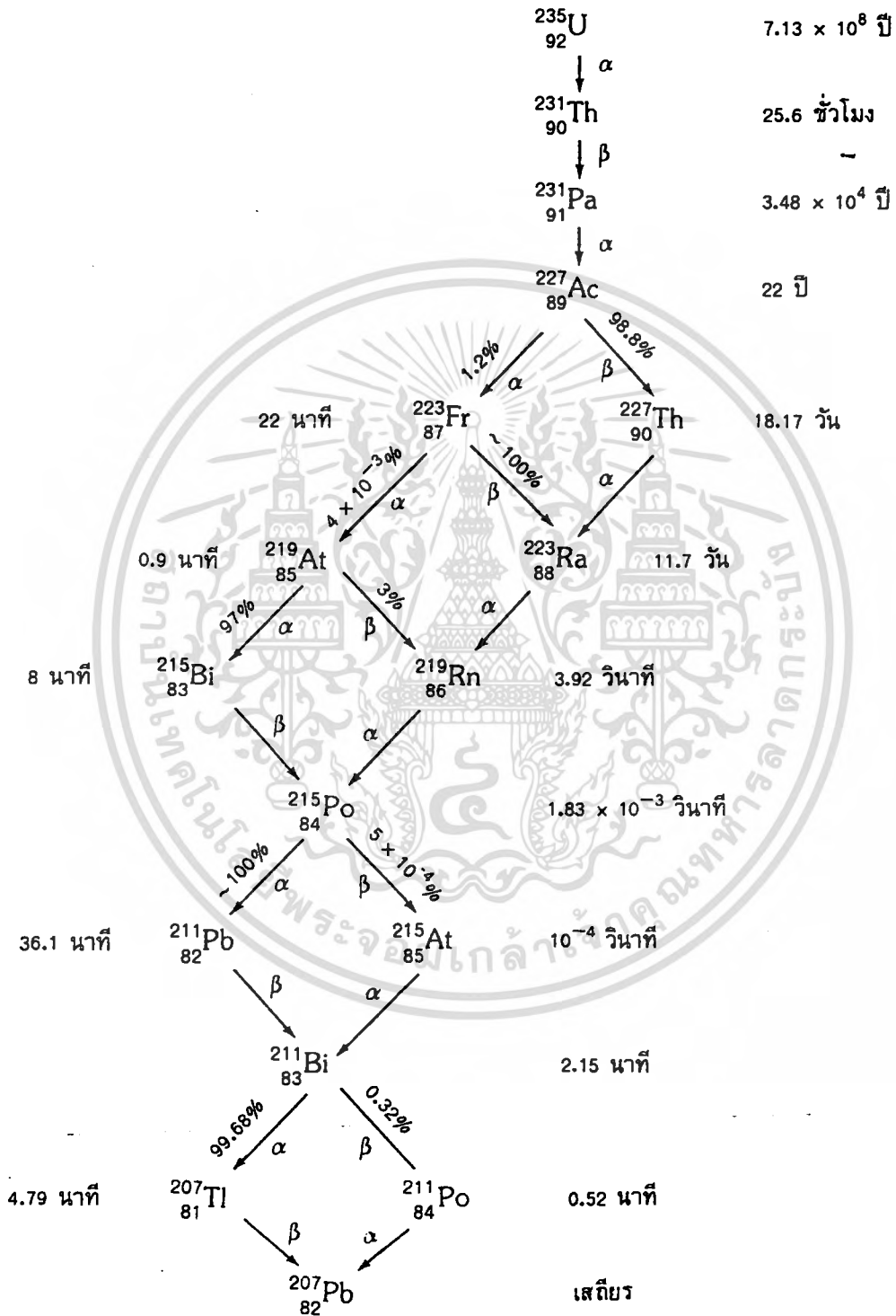
อนุกรมของยูเรเนียม มีดังนี้

1. อนุกรมยูเรเนียม-เรเดียม¹⁰



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. อนุกรมทอเรียม¹⁰



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 แล้วจะกลายเป็นนิวตรอนใน ปริมาณที่มากกว่าที่ดูดกลืนเข้าไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่เพิ่มมากขึ้น และมีการปล่อย พลังงานออกมา อย่างที่สองคือ หายาก และราคาแพง ในการผลิตต้องใช้การลงทุนมหาศาล และเทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง แต่หลาย ๆ ประเทศในปัจจุบัน ก็ยังมีการผลิตอาวุธ นิวเคลียร์กันอยู่ ซึ่งปัญหาในการนำมาใช้ของอาวุธนิวเคลียร์ต่อผู้ผลิตและผู้ใช้มีมาก จึง พยายามที่จะควบคุมปัญหาเหล่านั้น

Uranium Isotopes

ไอโซโทปเป็นรูปแบบของธาตุซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมี และ ทางกายภาพเกือบจะ เหมือนกัน แต่คุณสมบัติทางนิวเคลียร์แตกต่างกัน คุณสมบัติทางเคมีของธาตุถูกกำหนดโดย จำนวนของโปรตอน ประจุบวก ในนิวเคลียสของมัน และโดยจำนวนอิเล็กตรอน ประจุลบที่มี ไอโซโทปของธาตุมีนิวเคลียสซึ่งมีปริมาณโปรตอนเท่ากันแต่ปริมาณนิวตรอนต่างกัน นิวตรอนไม่มีประจุไฟฟ้า และเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างอะตอมได้อย่างอิสระ สามารถทะลุ ทะลวงอะตอมของนิวเคลียสและสามารถทำให้นิวเคลียสเกิด Fission พร้อมกับปล่อย พลังงานจำนวนมากออกมา

ไอโซโทปส่วนมากเป็นกัมมันตรังสี ความเสถียรของไอโซโทปขึ้นอยู่กับค่าครึ่งชีวิต (Half - Life) ซึ่งเป็นเวลาที่ปริมาณของไอโซโทปลดลงครึ่งหนึ่งจนกระทั่งสลายไป ถ้าครึ่ง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบหนึ่งชั้น ถูกประยุกต์มาใช้กับ Plutonium เนื่องจาก Pu ใช้ในอาวุธนิวเคลียร์ที่มีไอโซโทปผสม

ถึงปฏิกรณ์เชื้อเพลิง HEU อุณหภูมิสูง 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 ไปทำให้น้ำร้อนเป็นไอน้ำปั่นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า ขับเคลื่อนเครื่องยนต์แทนน้ำมัน

2. ใช้ในทางการแพทย์ รังสีอัลฟา เบตา และแกมมา ที่ปลดปล่อยออกมาจากสารกัมมันตรังสีมีผลในทางการแพทย์โรคบางอย่าง เช่น โรคมะเร็ง โรคเกี่ยวกับต่อมไทรอยด์

3. ใช้ในทางเกษตร ใช้สารกัมมันตรังสีในการตรวจหาแร่ธาตุในส่วนต่าง ๆ ของพืชเช่น ราก ใบ เมล็ด กิ่ง ก้าน เป็นต้น

4. ใช้ในการถนอมอาหาร สามารถยืดอายุการสุกของผลไม้บางชนิด ระวังการงอกของเมล็ดพืช หรือหัวพืชบางชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

2.8 เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์

ถ้าเราสามารถบังคับอัตราของปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสได้ เราก็จะใช้ประโยชน์จากมันได้ เพราะเป็นที่ทราบกันอยู่แล้วว่าการแบ่งแยกนิวเคลียสเป็นปฏิกิริยาของพลังงานอย่างหนึ่ง ชีวิตอยู่ของมนุษย์เราทุกวันนี้ต้องอาศัยพลังงานโดยรอบตัว แหล่งพลังงาน เช่น น้ำมันและถ่านหินสิ้นเปลืองไปอย่างรวดเร็ว และจะต้องหมดลงไปในวันหนึ่ง 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

เฟมรีซึ่งพบความสำเร็จในการลดความเร็วของนิวตรอน ได้พบความสำเร็จที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ สามารถบังคับปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสได้ใน ค.ศ. 1942 เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์เครื่องแรกสร้างขึ้นที่มหาวิทยาลัยชิคาโก เรียกว่า “อะตอมิกโพล” เฟมรีใช้ออกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

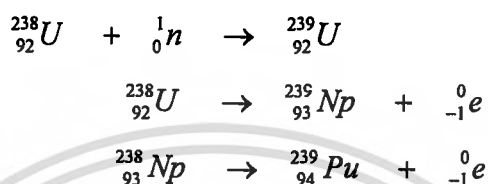
แท่งแกรไฟต์ก่อก้อนขึ้นมาเป็นกองใหญ่ เอายูเรเนียมใส่กล่องอะลูมิเนียมสอดใส่ในกองแกรไฟต์สลับเป็นชั้นกับแท่งแกรไฟต์ ยูเรเนียมทำหน้าที่เป็นสารที่ถูกแบ่งแยกนิวเคลียส เมื่อจุดปฏิกิริยาแบ่งแยกนิวเคลียสให้เริ่มขึ้นแล้ว ก็จะได้นิวตรอนที่มีความเร็วสูงออกมา แกรไฟต์ที่อยู่โดยรอบเป็นมอดเรเตอร์ (Moderator) มีหน้าที่ทำให้นิวตรอนช้าลง และยังเป็นฉากกั้นให้นิวตรอนกระทบแล่งสะท้อนไปมาไม่หนีหายนิวตรอนเร็วลดความเร็วจนเป็นนิวตรอนช้าเข้าทำปฏิกิริยากับยูเรเนียมต่อไป นอกจากนั้น ปริมาณนิวตรอนจะให้มากหรือน้อยยังบังคับได้ด้วยแท่งแคดเมียม โดยใส่แท่งแคดเมียมเข้าไปในไปในอะตอมิกไพล์ คอยจับนิวตรอนที่มีมากเกินไปเป็นการบังคับอัตราของปฏิกิริยาถูกใส่ 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 เมื่อปฏิกรณ์ดำเนินไปจนเห็นว่านิวตรอนมากเกินไป ต้องการลดจำนวนนิวตรอนและลดอัตราของปฏิกิริยาก็เลื่อนแท่งควบคุมเข้าไปภายในเครื่องปฏิกรณ์ จนได้ความเข้มข้นของนิวตรอนพอเหมาะตามที่ต้องการ
4. สิ่งถ่ายเทความร้อนของปฏิกิริยาออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์ การแบ่งแยกนิวเคลียสให้ความร้อน และความร้อนนี้ต้องถูกระบายออกไป มิฉะนั้นจะสะสมไว้มากเกินไป จนถึงขีดอันตราย สารที่ใช้เป็นตัวระบายความร้อน ได้แก่ อากาศ น้ำ โลหะที่หลอมเหลว จัดให้สารเหล่านี้ผ่านเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์และพาความร้อนออกไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 อัตราการให้ความร้อนและนิวตรอนกัมสูงในเครื่องปฏิกรณ์นี้ การปฏิบัติกับพลูโตเนียมเป็นสิ่งที่ต้องระมัดระวังเพราะพลูโตเนียมเป็นสารพิษร้ายแรง การสูดหายใจเอาพลูโตเนียมเข้าไปในปริมาณไมโครกรัมก็สามารถทำให้เป็นมะเร็งปอดได้ นอกจากนั้น ^{239}Pu มีครึ่งชีวิตถึง 24,400 ปี ถ้าเกิดอุบัติเหตุใดๆ ก็จะทำให้บริเวณนั้นมีพิษภัยไปนานมาก เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูชนิดใช้น้ำธรรมดาเป็น มอดเรเตอร์ ซึ่งเรียกว่าแบบ “สระว่ายน้ำ” ใช้กันแพร่หลายในหลายประเทศ เครื่องปฏิกรณ์แบบสระว่ายน้ำมีเชื้อเพลิงและศูนย์กลางของปฏิกรณ์จุ่มอยู่ในบ่อน้ำลึก น้ำเป็นทั้งมอดเรเตอร์และสารระบายความร้อนในตัว

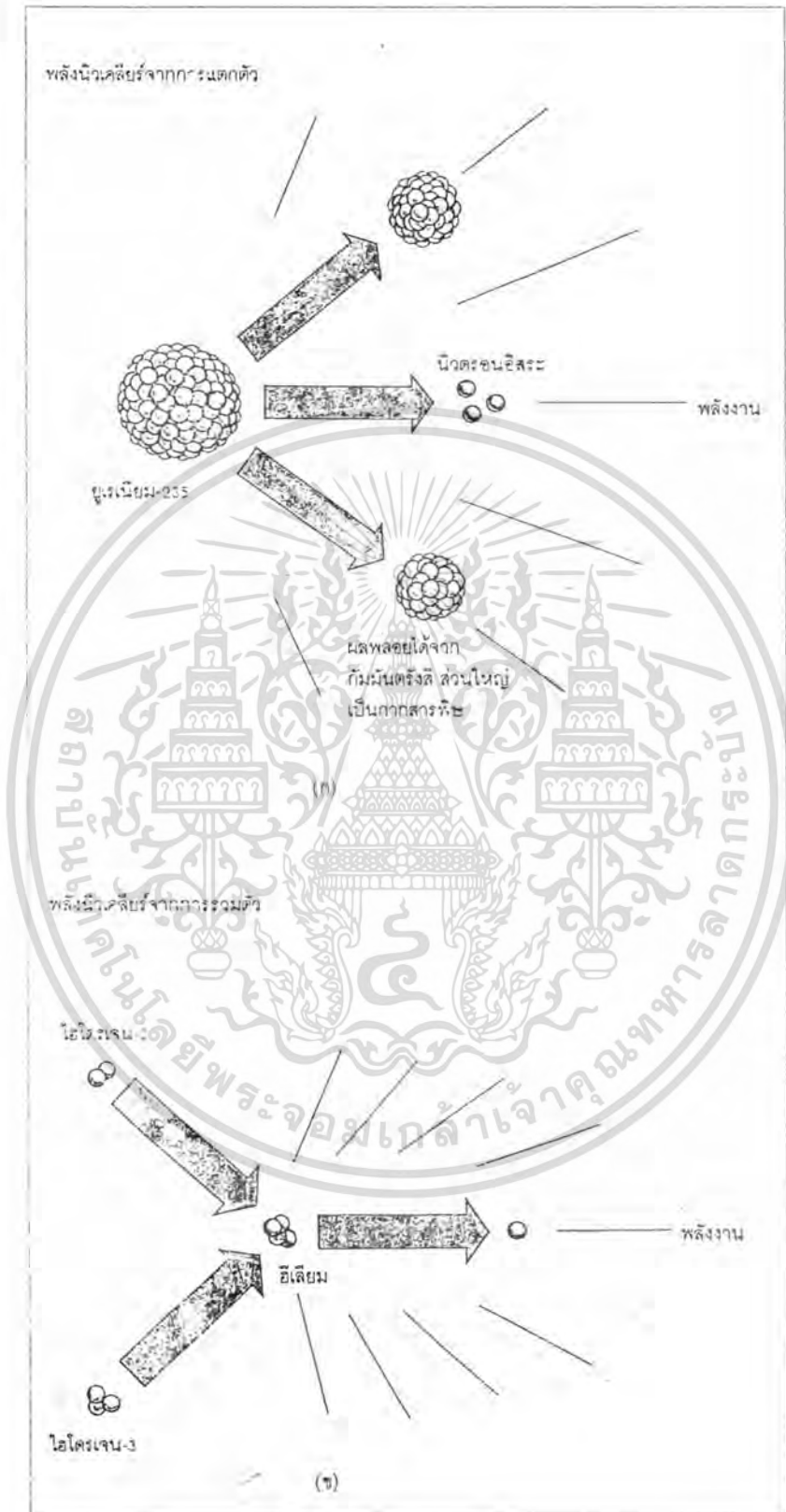
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากเราได้นิวตรอนจากปฏิกิริยาการแบ่งแยกนิวเคลียสในเครื่องปฏิกรณ์ จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นเครื่องทำปฏิกิริยานิวเคลียร์ที่อาศัยนิวตรอน เครื่องปฏิกรณ์เป็นเครื่องมือผลิตไอโซโทปกัมมันตรังสีที่สำคัญ เราสามารถเลือกใช้กระแสนิวตรอนให้มีความเข้มข้นที่ต้องการ ช่าง ๆ เครื่องปฏิกรณ์มีช่องให้สอดสิ่งตัวอย่างที่ต้องการให้ทำปฏิกิริยากับนิวตรอน เมื่อให้สิ่งตัวอย่างถูกนิวตรอนภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่นานพอสมควรแล้วก็นำเอาออกมา เครื่องปฏิกรณ์ที่ผลิตไอโซโทปกัมมันตรังสีเพื่อนำไปใช้ในการวิจัยและในกิจการต่างๆ เรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์วิจัย

เครื่องปฏิกรณ์บางชนิดมีจุดมุ่งหมายเอาพลังงานไปใช้โดยเฉพาะเช่น ทำไฟฟ้า เดินเครื่องยนต์ เครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้เรียกว่า เครื่องปฏิกรณ์กำลัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2-2 แสดงการปล่อยพลังงานนิวเคลียร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

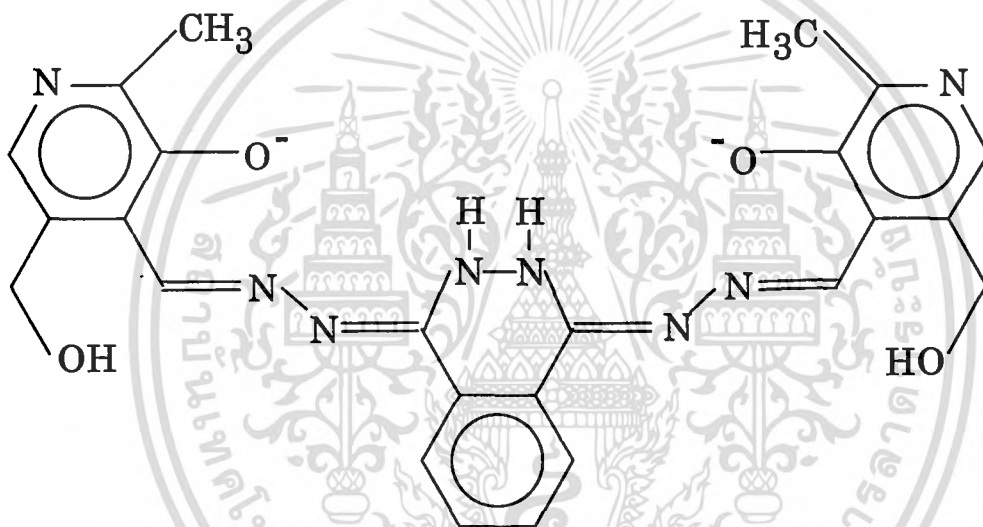
2.9 The Chemistry of Uranyl Nitrate

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

ไฮเดรตของยูรานิลไนเตรต จะไม่ละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ , คลอโรฟอร์ม หรือ ไฮโดรคาร์บอนแต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ (แอลกอฮอล์ , อีเธอร์ , คีโตน เป็นต้น) ยูรานิลไนเตรต 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 ไควนเลนต์ เมททอล ไม่สามารถเตรียมได้ตามวิธีนี้ ส่วนเกลือของสารประกอบเชิงซ้อนของ $M_2UO_2(NO_3)_4$ เกิดได้ด้วยโพแทสเซียม และ แอมโมเนียมแคโทไอออน

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

DPDHP เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ในการรักษาสภาพที่ร่างกายมีไอออนของโลหะเหล็กมากเกินไป (Iron Overload) ซึ่งมักมีสาเหตุมาจากการรักษาโรคเกี่ยวกับเลือด โดยอาศัยคุณสมบัติการจับกับไอออนของโลหะเหล็กเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เพราะ DPDHP มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โครงสร้างคล้ายกำมปู จึงนำมาศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะยูเรเนียม เนื่องจากโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่จึงมีโอกาสจับกับโลหะได้หลายตัว



รูปที่ 2-3 โครงสร้างของ DPDHP¹²

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.11 โฟเทนซีอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

วิธีโฟเทนซีอเมตริก (Potentiometric)

วิธีโฟเทนซีอเมตริกคือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือกัลวานิกเซลล์ การใช้วิธีโฟเทนซีอเมตริกควบคู่กับเทคนิคการไทเทรต เรียกว่า โฟเทนซีอเมตริกไทเทรชัน (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 “ไอออนซีเลกทีฟอิเล็กโทรด” (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 ซึ่งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



รูปที่ 2-4 แสดง Combination Electrode^๕

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ควรให้ถูกไฮเดรทตลอดเวลาด้วยสารละลายเกลือที่เป็นชนิดเดียวกัน และมีความเข้มข้นเท่ากับสารละลายภายในเอง (ในกรณีนี้ จะเป็นสารละลาย KCl 3 M) มิฉะนั้นจะทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายเกิดขึ้นผิดพลาดได้

3. แวเรียชัน อิน จังก์ชัน โปเทนเชียล (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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode Potential)

ค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้ประจุลบเคลื่อนที่มีระยะทางถึงอนันต์ หรือหมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุบวกจากจุดอนันต์ ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วนั้น ปกติจะไม่สามารถวัดค่าพลังงานนั้นได้โดยตรง แต่สามารถหาค่าความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้ โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดที่อุณหภูมิ 25°C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกติวิตี เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (Standard Electrode Potential, E°) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วก็จะเปลี่ยนค่าไปตามสมการของเนิสท์ (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 จะไม่ต่างกันมากดังนั้นถือว่า $\gamma^{red} A^{red} = \gamma^{ox} A^{ox}$ จะได้

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อให้นักศึกษาได้ศึกษาและนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 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 ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

โพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรต โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุกครั้งที่มีการเติมไทแทรนต์ (Titrant) ลงไป แล้วนำข้อมูลที่วัดได้ อันประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ ปริมาณไทแทรนต์ที่เติมลงไป พร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่ใช้ทั้งหมด และชุดแบบจำลองค่าคงตัวของสารประกอบเชิงซ้อน นำมาคำนวณโดยวิธีนัมเมอริคอล (Numerical Method) ก็สามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพร้อมค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีหลักการกว้างๆที่จะอธิบายโปรแกรม SUPERQUAD ดังต่อไปนี้

2.12 หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD (SUPER)

โปรแกรม SUPERQUAD เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนามาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน โดยโปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้สามารถกำหนดตัวแปรเหล่านี้เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่าและให้โปรแกรมคำนวณค่าออกมา หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD มีดังนี้

สำหรับสปีชีส์ทางเคมี A, B, \dots แต่ละตัวที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย จะมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\beta = [A_x B_y \dots] / [A]^x [B]^y \dots \quad (12)$$

เมื่อ $A, B =$ สารตั้งต้นสำหรับโปรแกรมนี้มีได้ไม่เกิน 4 ตัว

$[A], [B] =$ ความเข้มข้นทั้งหมดของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระแต่ละตัว

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

T_A, T_B, \dots = ความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A, B... ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา โดยสมมุติจำนวนสปีชีส์ที่มีทั้งหมดเท่ากับ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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 $H_2O = 2H^+ + O^{2-}$
 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 ไม่

เป็นลิแกนด์ตาม 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 ในกรณีที่มีข้อมูลจากการไทเทรตมากพอ เราเพียงแต่วัดค่า E°, S_L, C_A, C_B และ K_w ได้ ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) เราจะใช้ Glass Electrode เป็นตัววัดเมื่อทำการไทเทรต ด้วยสารละลายเบส (เติม 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. สารละลายยูรานิลไนเตรต ความเข้มข้น 0.1 M
5. สารละลายบิส-ไฟรีดอกซิลิตินไฮดราซีนพทาเลชั่น (DPDHP) เกรดงานวิเคราะห์
6. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.1 M
7. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน ความเข้มข้น 0.5 %
8. น้ำกลั่น เกรดงานวิเคราะห์ , องค์การเบตเตอร์
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 พร้อมปั๊มน้ำขนาดเล็ก
6. คอมพิวเตอร์รุ่น 486 DX - 33 พร้อมเครื่องพิมพ์แบบเข็ม
7. เครื่องกวนสารละลายโดยใช้แรงทางแม่เหล็ก พร้อมแท่งแม่เหล็ก
8. ถังก๊าซไนโตรเจน พร้อมมาตรวัดความดัน และวาล์วควบคุมความดัน
9. เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ พร้อมเครื่องวัดพีเอชและอิเล็กโทรดของ Schott

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้ น้ำหนัก 2.5481 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50 ml ในขวดวัดปริมาตร

5. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ความเข้มข้น 0.1 M

ชั่งผงโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เกรดงานวิเคราะห์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 110° นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้ น้ำหนัก 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. การแคลิเบรทอิลเลคโทรดเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) ของอิลเลคโทรดที่ใช้

- ปิเปตสารละลายโปแทสเซียมไนเตรตเข้มข้น 0.5 M จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml
- ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ท่อน้ำก๊าซไนโตรเจน และอิลเลคโทรด 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 และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิลเลคโทรดที่ใช้

3. การโปรโตเนชันของ DPDHP

- ปิเปตสารละลาย DPDHP จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml
- ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ท่อน้ำก๊าซไนโตรเจน และอิลเลคโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก
- เปิดวาล์วให้ก๊าซไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบทั้งหมด รอให้ระบบสมดุลประมาณ 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9701

COMMENTS : ves[wat=25.0,aco0=0.25,acv=2.0,11c1=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 ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดพลาด

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9702, from = h01a9701

COMMENTS : Protonation of DPDHP

4. การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP

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

- เปิดวาล์วให้ก๊าซไนโตรเจนไหลเข้าสู่ระบบทั้งหมด รอให้ระบบสมดุลประมาณ 5 นาที

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

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9703, from h01a9702

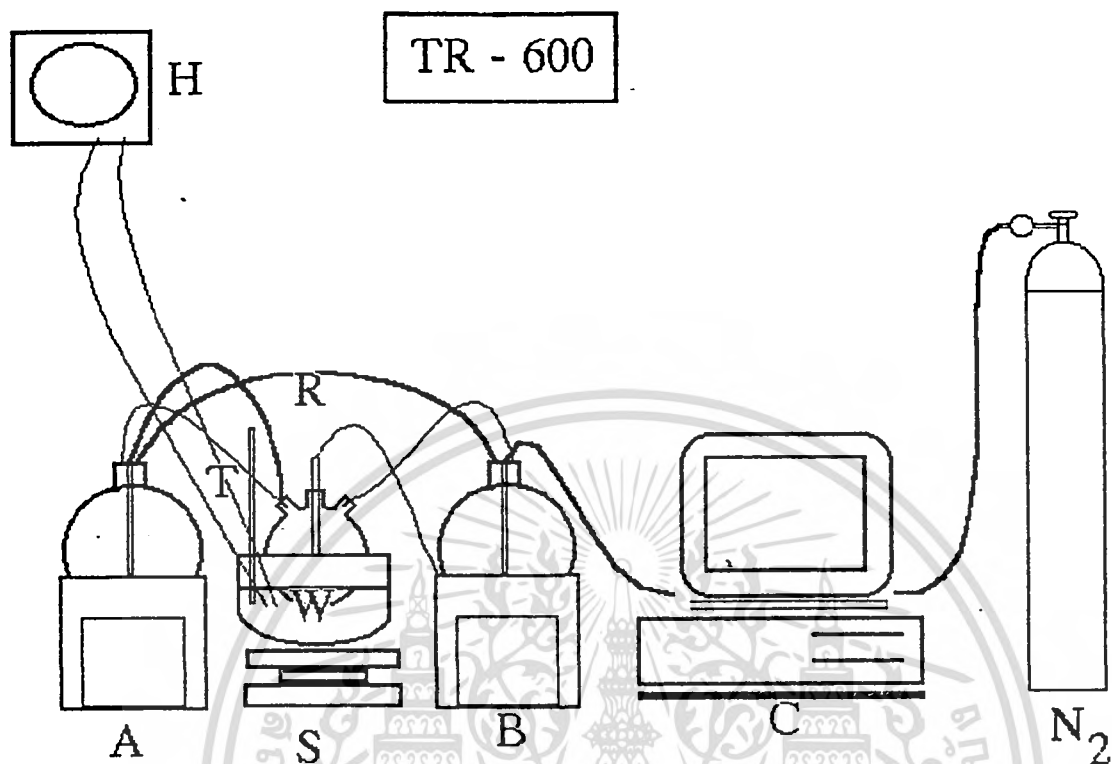
COMMENTS : ves[m1c0=0.1,m1v=1.0],

UO₂(II) 0.1 M 1.0 ml + DPDHP

- โปรแกรมจะทำการไทเทรต สารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์จนถึง pH ประมาณ 11.8 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์
- ทำการทดลองต่อโดยเติมสารละลายยูรานิลไนเตรดทีละ 1 ml และใช้คำสั่ง atob สลับกับ btoa



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 8-1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง^๒

หมายเหตุ

- H บั๊มน้ำและอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ
 R อิเล็กโทรด
 T เทอร์โมมิเตอร์
 W อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ
 A ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุกรดเป็นไทแทนต์
 S เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก
 B ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุเบสเป็นไทแทนต์
 C คอมพิวเตอร์
 N₂ ก๊าซไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง

จากการทดลองและศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรเนียม กับ สารประกอบที่มีฟิรดอกซิลเป็นแกน ได้ผลการทดลองต่อไปนี้

4.1 การแคลิเบรทอิเล็กโทรด (Electrode Calibration)

จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรดได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

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

ดังแสดงในตารางที่ ข-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

4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation)

ของ DPDHP

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

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

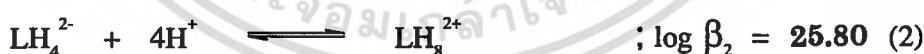
ดังแสดงใน ตารางที่ ๗-2 และ ๗-3 และ กราฟที่ 4-2 และ 4-3 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก ข นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก ข ซึ่งผลจากการคำนวณ จะได้กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆ ดังแสดงในกราฟที่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

- ค่าคงตัวของกาการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant ; ค่า β) โดย DPDHP สามารถเกิดการรับโปรตอน (Protonation) ได้ดังสมการต่อไปนี้



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

แต่ในการอธิบายการเกิดสปีชีส์แต่ละตัวนั้นจะใช้ค่าคงตัวของกาการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant ; ค่า K) มาอธิบาย โดยนำสมการที่ 2 หักลบด้วยสมการที่ 1 จะสามารถหาค่าคงตัวของกาการเกิดแบบขั้น (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 ดังสมการต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

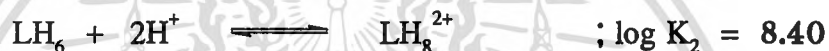


แต่เนื่องจากโครงสร้างของ DPDHP เป็นโครงสร้างแบบ Symmetry ค่า $\log K_1$ ที่ได้เกิดจากโปรตอน 2 ตัว ค่า $\log K_1$ ที่ได้จึงต้องนำมาหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_1$ ที่แท้จริง

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

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 โดยจะเกิดที่ช่วง 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 จะเห็นว่าเกิดแต่ Protonation เท่านั้น เนื่องจากเมื่อนำ DPDHP มาละลาย จะละลายได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด แต่เมื่อเป็นเบสมากขึ้น DPDHP จะละลายได้ลดลง หรือไม่ละลายเลย ซึ่งแสดงถึงการไม่เกิด Deprotonation ขึ้น

นอกจากนี้ในสภาวะของการทดลอง ยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำได้ดังสมการต่อไปนี้



ตารางที่ 4-1 สรุปค่าคงตัวของกาเกิดแบบขั้น (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

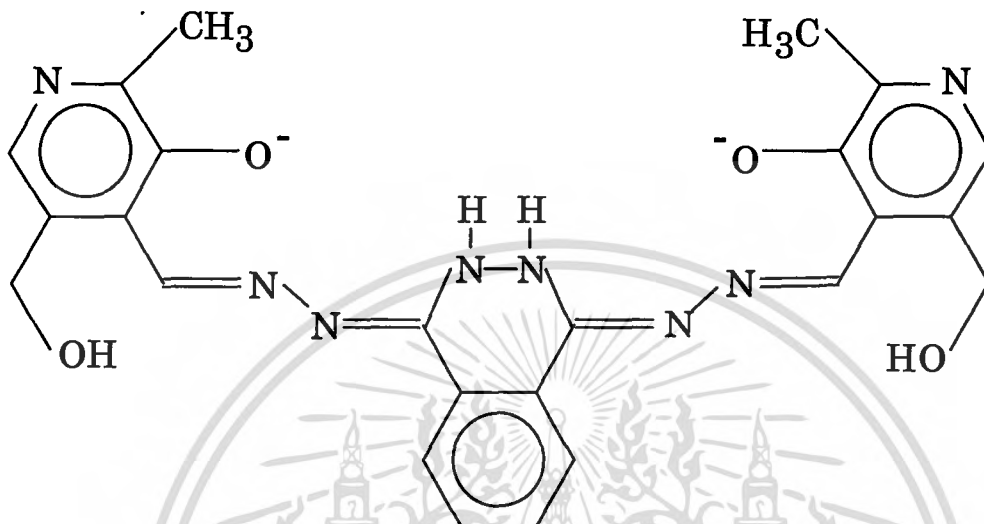
b = Ref. 14

c = Ref. 15

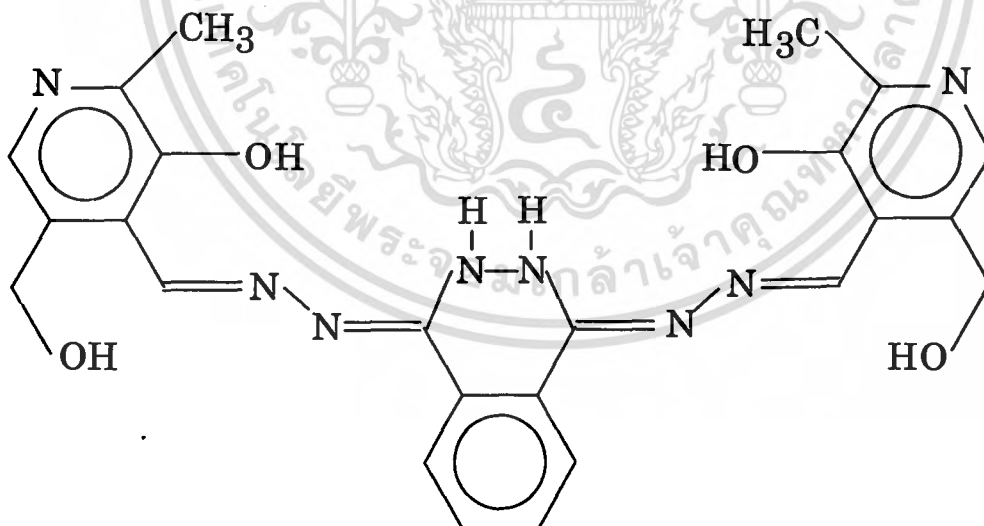
จำนวนโมลของ DPDHP และค่าคงตัวของกาเกิดแบบรวม จะถูกนำมาใช้คำนวณ ในตอนต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่าง ๆ ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นดังนี้

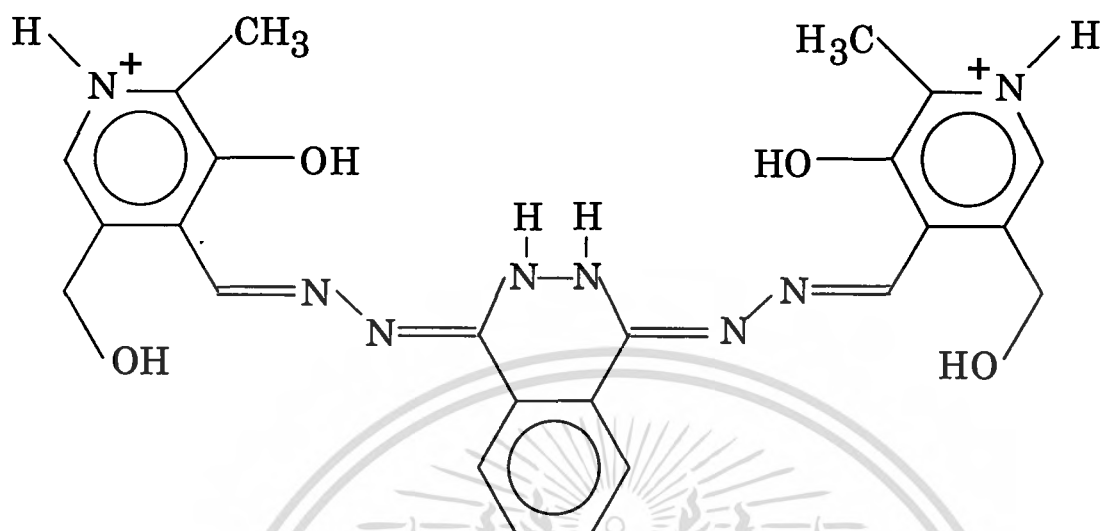


รูปที่ 4-1 แสดงสปีชีส์ LH_4^{2-} (Free Ligand)



รูปที่ 4-2 แสดงสปีชีส์ LH_6

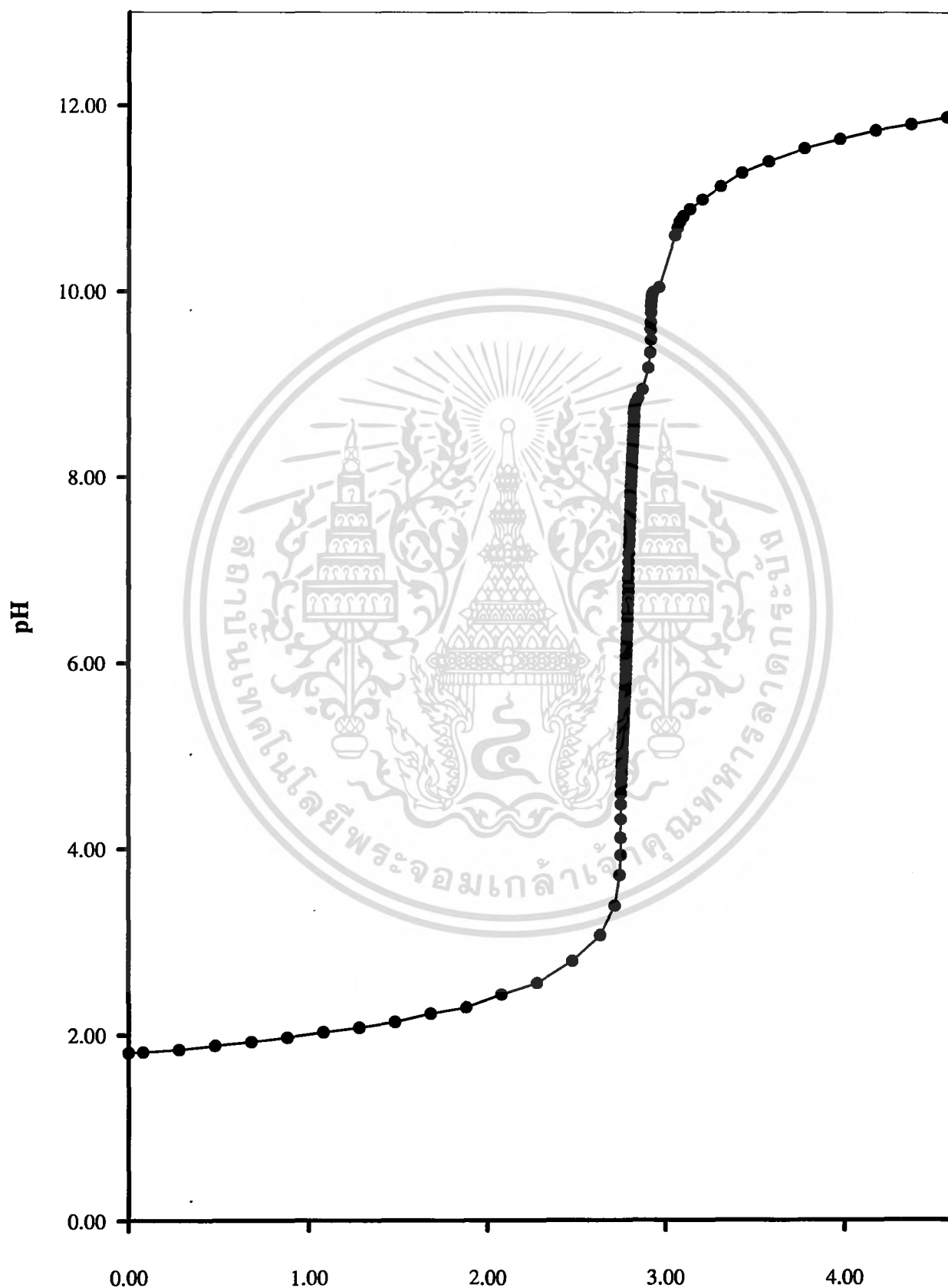
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-3 แสดงสปีชีส์ LH_8^{2+}

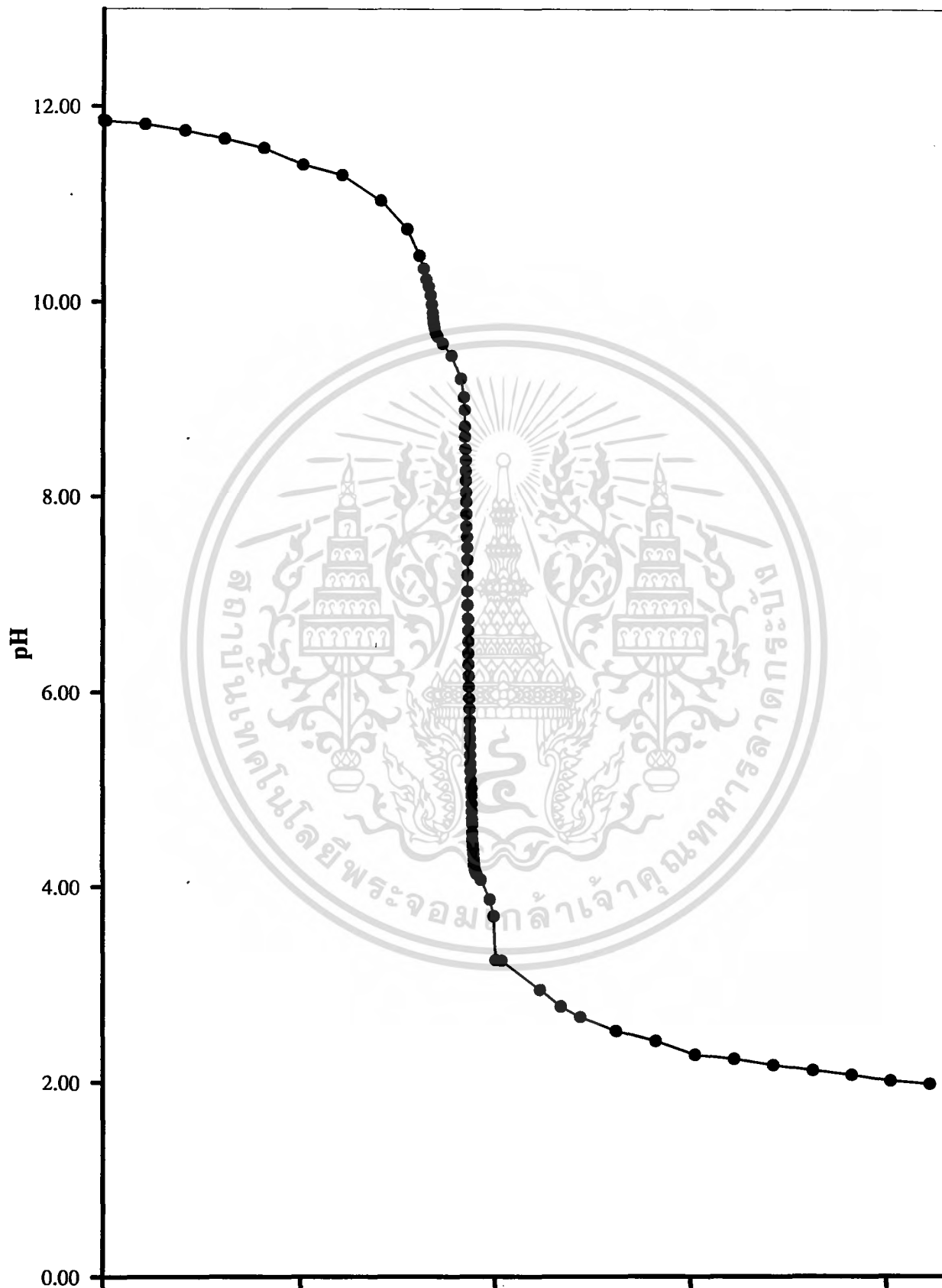
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-2 แสดงข้อมูลการไทเทรตของการทำโปรตีนชั้นของ DPDHP



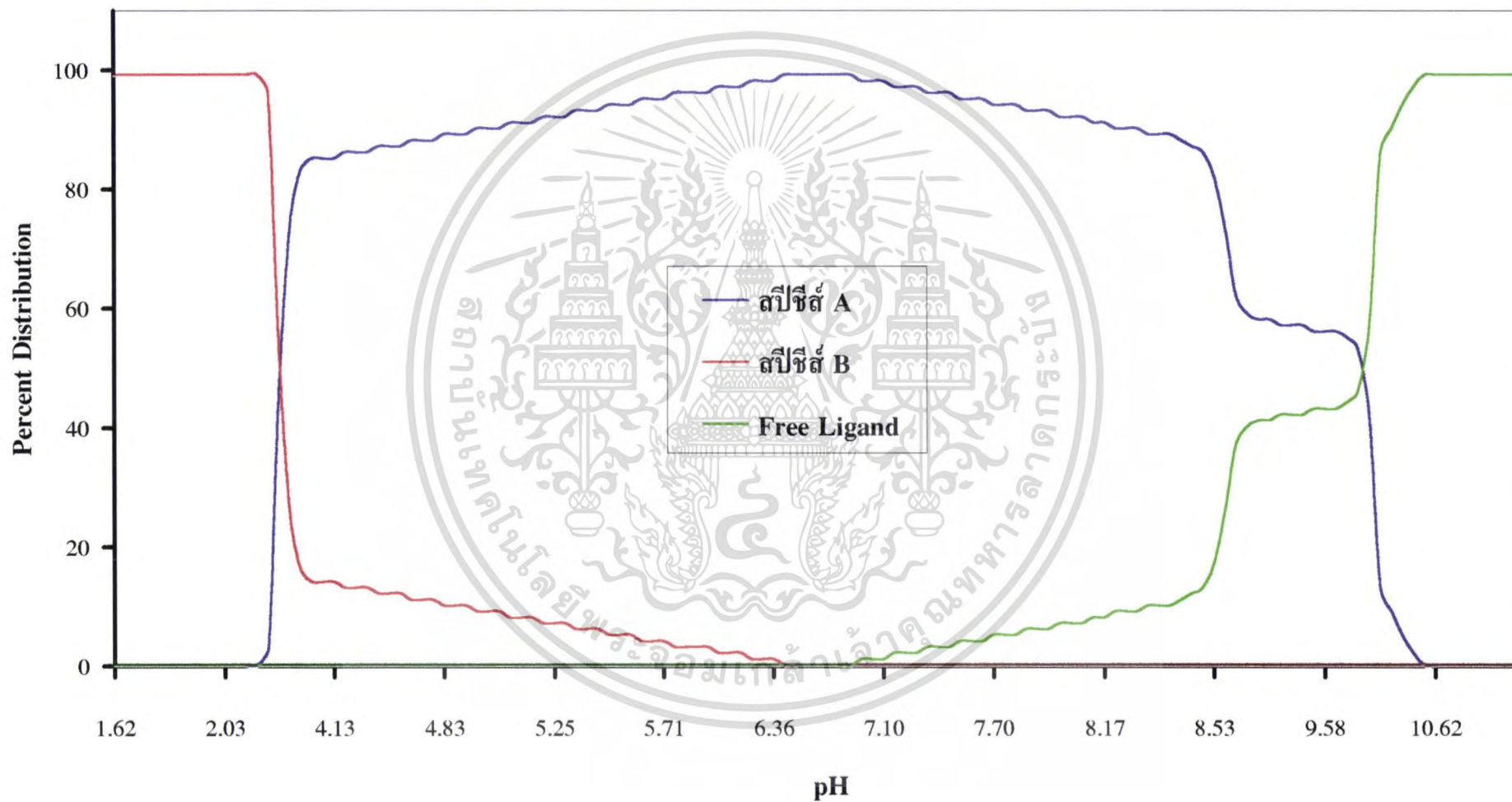
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อ **Titrant (ml)** หรือถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-3 แสดงข้อมูลการไทเทรตย้อนกลับ
ของการทำโปรตีนชั้นของDPDHP



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา **Titrant (ml)** ถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-4 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



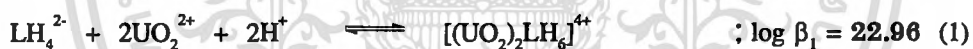
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะยูเรานิลในเทรต

จากการไทเทรตระหว่าง DPDHP กับโลหะยูเรานิลในเทรต ได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

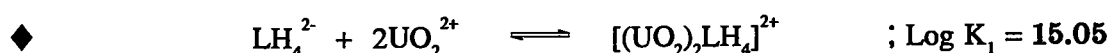
- ปริมาตรของไทเทรนต์ (Titrant) ที่เติมลงไป
- ค่าพีเอช (pH)
- ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของสารละลายที่วัดได้ในแต่ละจุดของการไทเทรต

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 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับยูเรานิลในเทรตในอัตราส่วน 2:1 เนื่องจาก DPDHP มีโครงสร้างขนาดใหญ่และ Symmetry สามารถจับ UO_2^{2+} ได้ทีละ 2 ตัว ซึ่งสมการที่ได้มีดังนี้



จากสมการทั้งหมดสามารถอธิบายการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรานิล (III) กับ DPDHP ได้ดังนี้



จากสมการจะเห็นว่า ลิแกนด์สามารถจับกับโลหะยูเรานิล(III) ได้ทีละ 2 ตัวโดยไม่เกิดการรับและเสียโปรตอนเลย ซึ่งจะได้ค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K_1$) เท่ากับ 15.05 และจาก

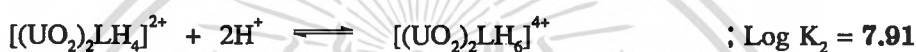
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ทำให้คาดเดาได้ว่าโลหะยูเรานิล(II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิกโดยไม่รับหรือเสียโปรตอนเลย

◆ (1) - (2) จะได้สมการดังนี้



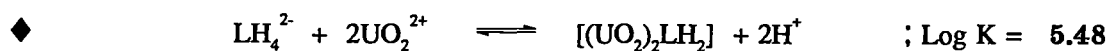
จากสมการจะเห็นว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น สามารถทำให้เกิดการรับโปรตอน 2 ตัว (Protonation) โดยจะได้ค่า $\text{Log } K_2$ เท่ากับ 7.91 และจากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 3.3 - 4.6 และจะมีปริมาณมากที่สุด (20%) ในช่วง pH 3.9 - 4.0 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry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

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

จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการรับโปรตอน 2 ตัว ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซิลเนื่องจาก

1.ค่า $\text{Log } K_2$ ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่า $\text{Log } K$ ที่เกิดจาก Protonation ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซิล (จากตอนที่ 2) แต่ค่าที่ได้เบี่ยงเบนไปเล็กน้อย เนื่องจากผลของโลหะยูเรานิล(III) ที่มาจับกับลิแกนด์

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

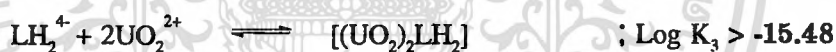


สมการที่ 3 แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยเกิดผ่าน 2 ขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นแรกเกิดจากการเสียโปรตอน 2 ตัวและขั้นที่ 2 เกิดจากลิแกนด์จับกับโลหะยูเรานิล(II) ดังนั้นค่า Log K ที่เกิดจากลิแกนด์จับกับโลหะยูเรานิล(II) สามารถหาได้จากการนำค่า Log K จากสมการที่ 3 ลบด้วยค่า Log K จากการเสียโปรตอน 2 ตัว (Deprotonation)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



ซึ่งแสดงการเสียโปรตอน 2 ตัวของลิแกนด์ (Deprotonation) ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พทาลาซีน โดยค่า Log K จะมีค่า > 10 (Ref. 6 และ 7) แต่สปีชีส์นี้ไม่สามารถพบในการทดลองตอนที่ 2 เนื่องจากสปีชีส์นี้ไม่เกิดในช่วง pH ที่ทำการทดลอง (2.0 - 12.0) และเป็นตำแหน่งที่พันธะมีความแข็งแรงมาก การเกิด Deprotonation จึงเกิดได้ยาก แต่สามารถพบในการทดลองตอนที่ 3 นี้ได้เนื่องจากโลหะยูเรานิล(II) มีประจุมากกว่าโปรตอน จึงสามารถทำให้โปรตอนตรงตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พทาลาซีนหลุดได้ในช่วง 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 K₃ ที่ได้จึงต้องหารสองเพื่อให้ได้ค่า Log K₃ ที่แท้จริง

$$\text{Log K}_3 > \frac{-15.48}{2} > -7.74$$

จากข้อมูลต่างๆทำให้คาดเดาได้ว่า สปีชีส์นี้เกิดโดยผ่าน 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกโลหะยูเรานิล(II) ทำให้โปรตอน 2 ตัวที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่พทาลาซีนหลุดออกไป และขั้นที่ 2 โลหะยูเรานิล(II) 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 และโปรตอนที่ถูกปล่อยออกมาก็คือโปรตอนจากน้ำนั่นเอง

- ◆ นอกจากนี้ในสภาวะของการทดลองมีปริมาณของ UO₂²⁺ อยู่มาก ทำให้มี UO₂²⁺ เหลือสามารถจับกับน้ำได้ซึ่งสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH > 7.4 ดังสมการนี้



- ◆ และในสภาวะของการทดลองยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำได้ดังสมการต่อไปนี้



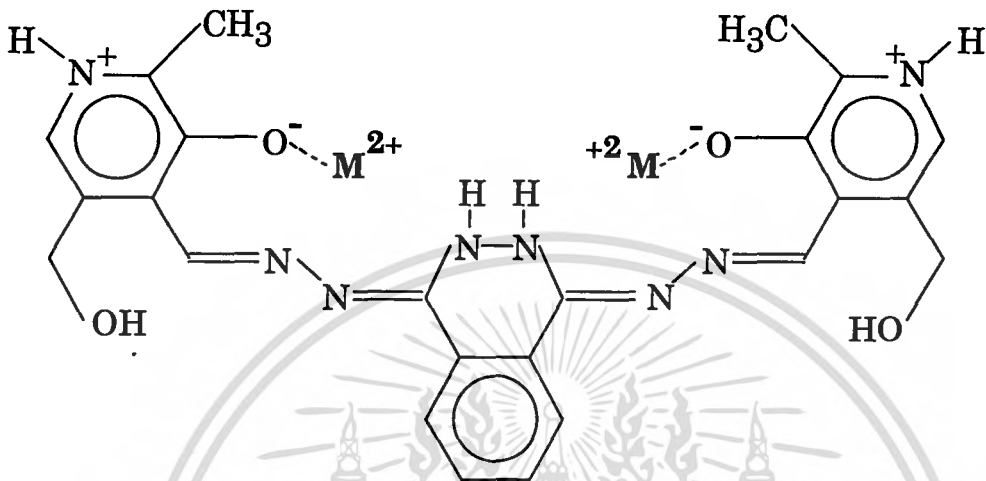
ตารางที่ 4-2 สรุปค่าคงตัวของกาเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของ
การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP
กับโลหะยูเรเนียมไนเตรต

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

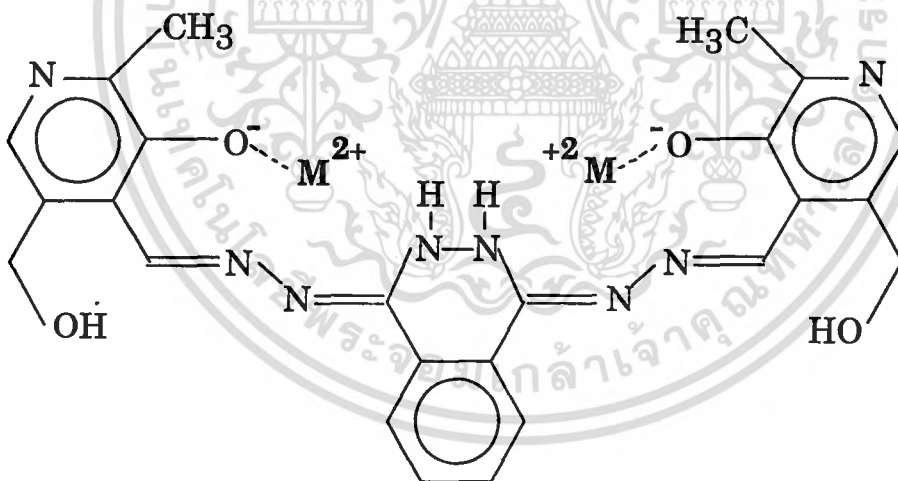
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่าง ๆ ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นดังนี้

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

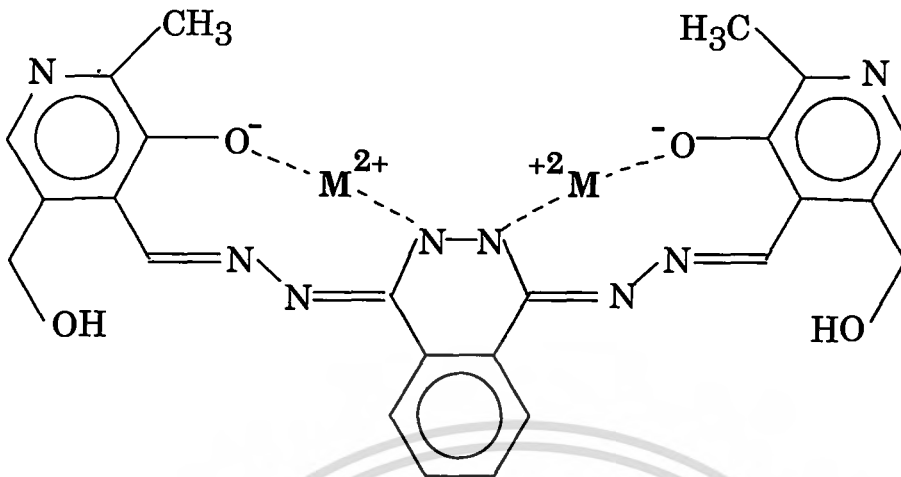


รูปที่ 4-4 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$

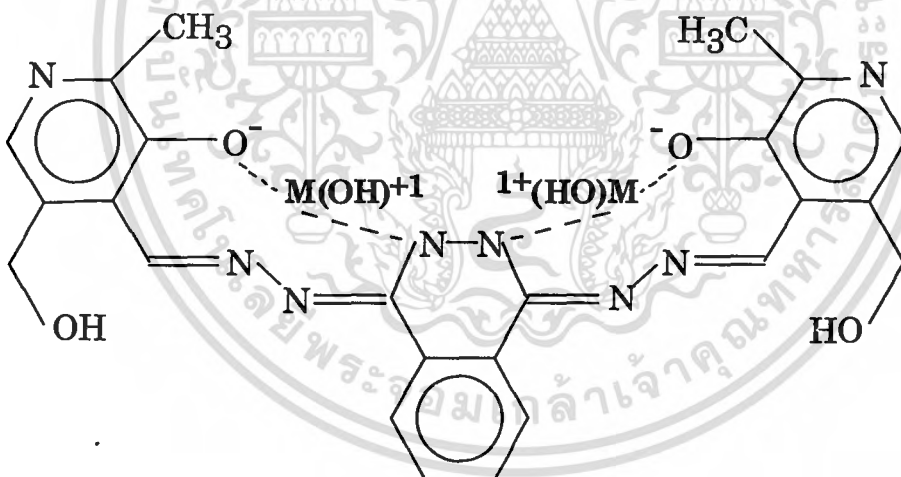


รูปที่ 4-5 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_4]^{2+}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



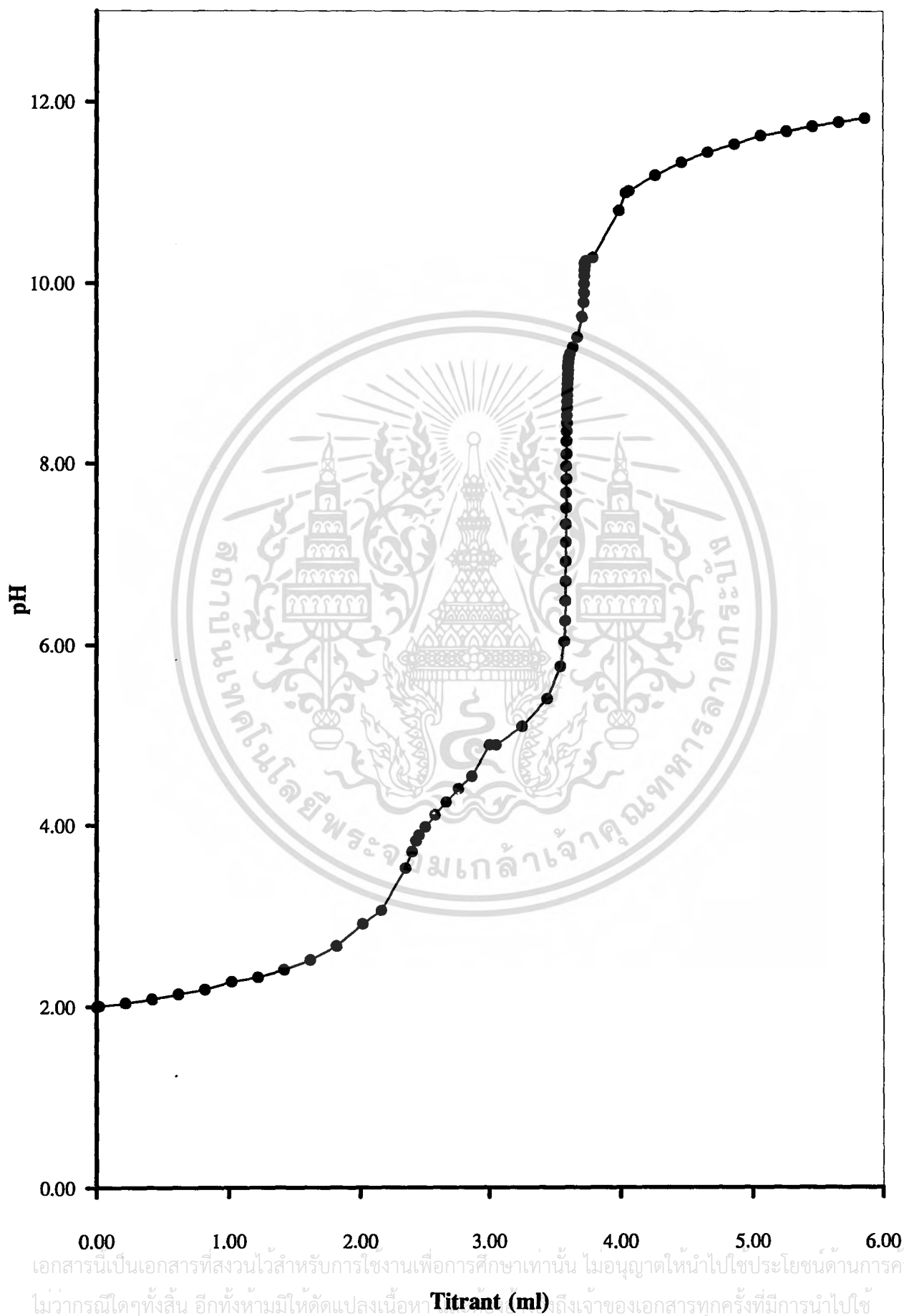
รูปที่ 4-6 แสดงสปีชีส์ $[(UO_2)_2LH_2]$



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

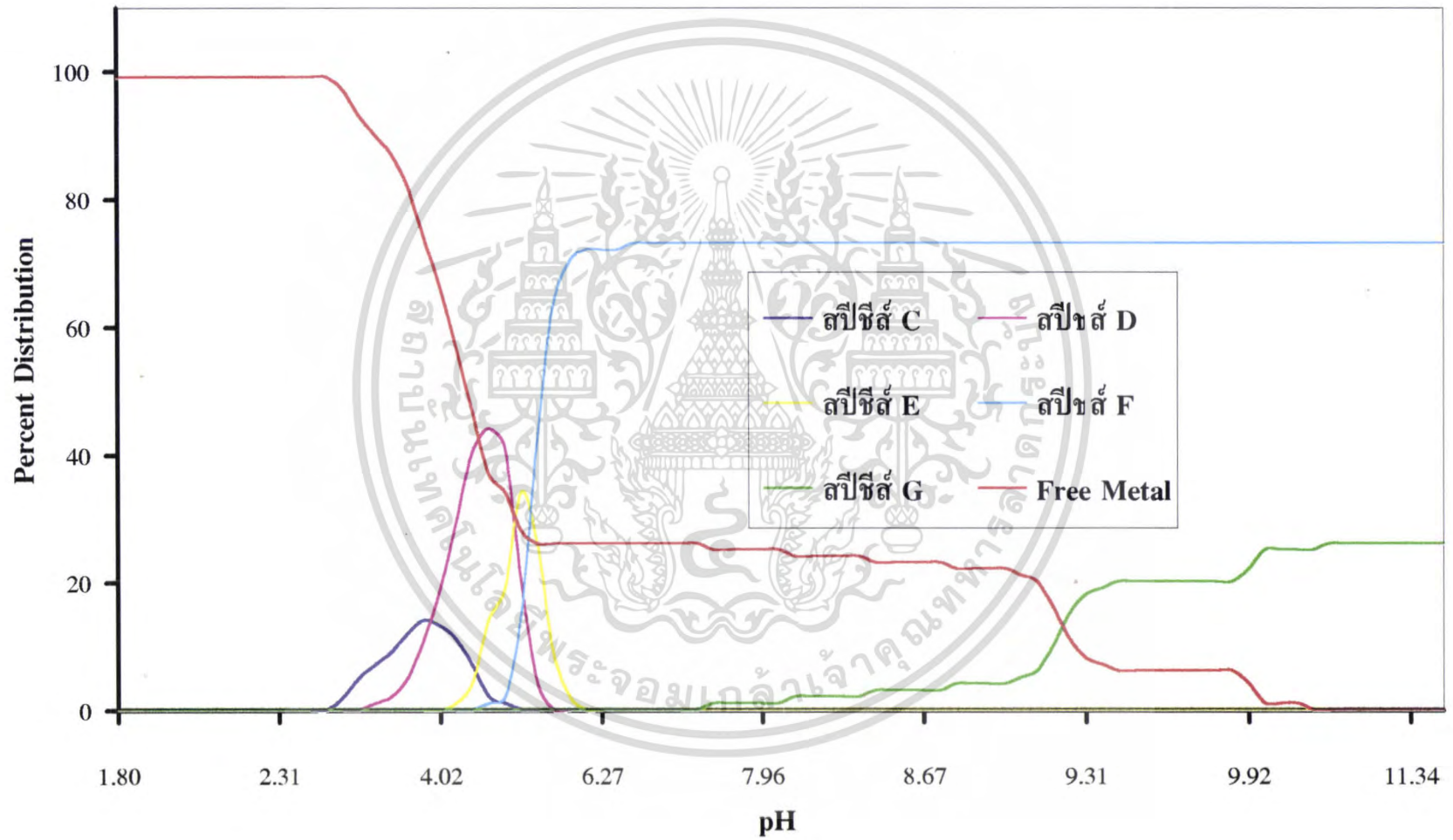
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-5 แสดงข้อมูลการไทเทรตระหว่างยูรานิลไนเตรดกับ DPDHP



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา **Titrant (ml)** ถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-6 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของ Metal ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Bis(pyridoxylidenehydrazino) phthalazine หรือ DPDHP กับโลหะยูเรานิล (III) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน และควบคุมสภาวะการทดลองให้มีความแรงไอออนของโพแทสเซียมไนเตรต เท่ากับ 0.5 M ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ทำให้ทราบว่า DPDHP สามารถเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) ได้สปีชีส์ $[LH_6]$ และ $[LH_6^{2+}]$ 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 มีโครงสร้างขนาดใหญ่คล้ายกำมู และเป็นแบบ symmetry ทำให้สามารถใช้จับโลหะยูเรานิล (III) ได้ในอัตราส่วนของ DPDHP : โลหะยูเรานิล (III) เท่ากับ 1: 2 โดยจะต้องมีการควบคุม pH ให้เหมาะสม (ที่ pH มากกว่า 3) เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมี 3 สปีชีส์ดังนี้ $[(UO_2)_2LH_6]^{2+}$, $[(UO_2)_2LH_6]$ และ $[(UO_2)_2LH_6(OH)_2]^{2-}$ 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 $[(UO_2)_2LH_6]^{4+}$ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แนวทางในการศึกษาต่อไป

1. ทดลองศึกษาปฏิกิริยาระหว่างโลหะอื่นๆในหมู่แอกติไนต์ กับ DPDHP เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในการกำจัดธาตุหนูนี้
2. ทดลองศึกษาปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์อื่นๆ ที่เป็นสารในกลุ่มไพริดอกซัล กับธาตุในหมู่ แอกติไนต์ เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในการกำจัดธาตุหนูนี้
3. ทดลองเหมือนโครงการงานพิเศษนี้ แต่เปลี่ยนแปลงปริมาณของโลหะยูเรเนียม (III) หรือ DPDHP ดูว่ามีผลอย่างไร

โดยการทดลอง ควรควบคุมสภาวะการทดลอง แต่ละชุดให้ใกล้เคียงกันมากที่สุด เพื่อให้ผลการศึกษาถูกต้อง และสามารถนำไปใช้และอ้างอิงได้ เพื่อประโยชน์ในการศึกษาต่อไปในอนาคต



เอกสารอ้างอิง

1. ธวัชมนชัย เกษสุรินทร์ชัย และ อมร พรหมเมษฐ์สกุล, “การศึกษาค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์ สำหรับไอออโนเซชันของไพริดอกซ์ไฮโดรคลอไรด์ไอโซนิกโคติโนอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2536.

2. กิติกร ปัญญาเทียม และ ศศิธร เอี่ยมธนะมาศ, “สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียม และไพริดอกซ์ไฮโดรคลอไรด์ไอโซนิกโคติโนอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2537

3. บุญเลิศ อึ้งพงษ์พานิช และ สุประภาดา ไชติมณี, “สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานส์ซัน กับไพริดอกซ์ไฮโดรคลอไรด์ไอโซนิกโคติโนอิลไฮดราโซน” 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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ชูติมา 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.

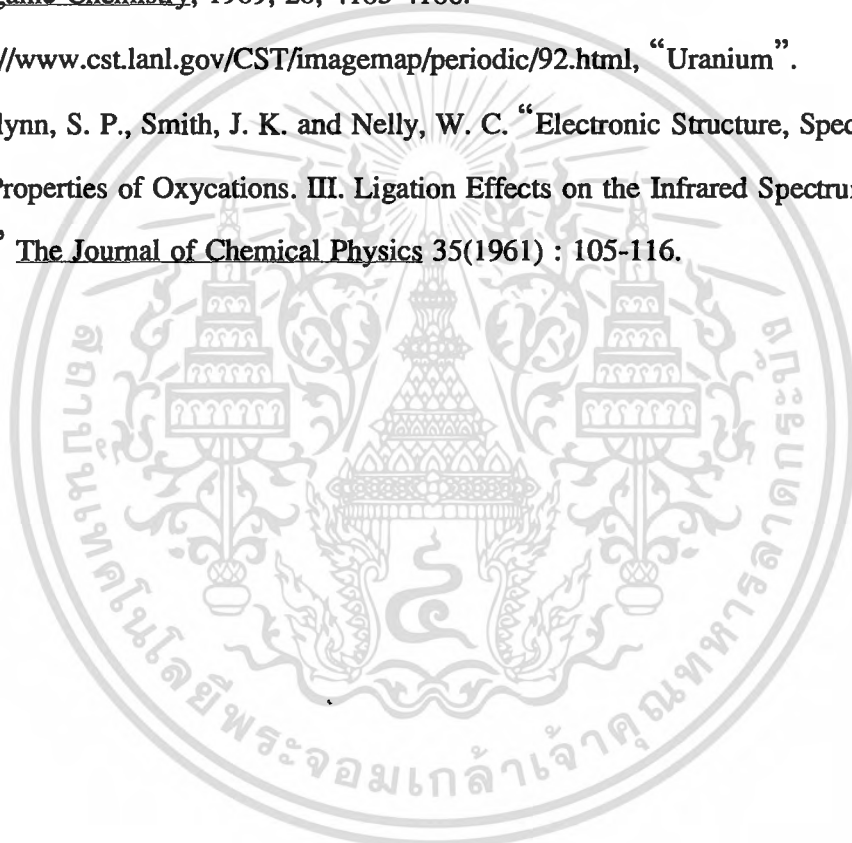
13. Doungdee, P., Sarel, S., Wongvisetsirikul, N. and Avramovici Grisaru, S. "Iron Chelates of the Pyridoxal 2-Pyridyl Hydrazone Class. Part 4. ¹ pK_a Values of the Chelators and their Relevance to Biological Properties." J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) : 319 - 323.

14. Dubois, J.E., Fakhrayan, H., Doucet, J.P. and Hage Chahine, J.M. Inog. 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.





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600

โปรแกรม TR600 เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมเครื่องไทเทรตอัตโนมัติของ Schott ซึ่งใช้ในการควบคุมการปล่อยสารละลายของเครื่องไทเทรต , การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรด รวมทั้งการเชื่อมต่อและส่งผ่านข้อมูลกับคอมพิวเตอร์ ซึ่งรายละเอียดการใช้โปรแกรม TR600 สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากคู่มือการใช้เครื่องมือไทเทรตอัตโนมัติ

สำหรับการไทเทรตด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ ได้มีโปรแกรมย่อยเพื่อช่วยการควบคุมการไทเทรตให้เป็นไปตามต้องการ โดยแต่ละโปรแกรมมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

โปรแกรม ECAL

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลไปคำนวณค่า 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
  
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

WHILE (pH <= 2.0000)
 Titrate 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

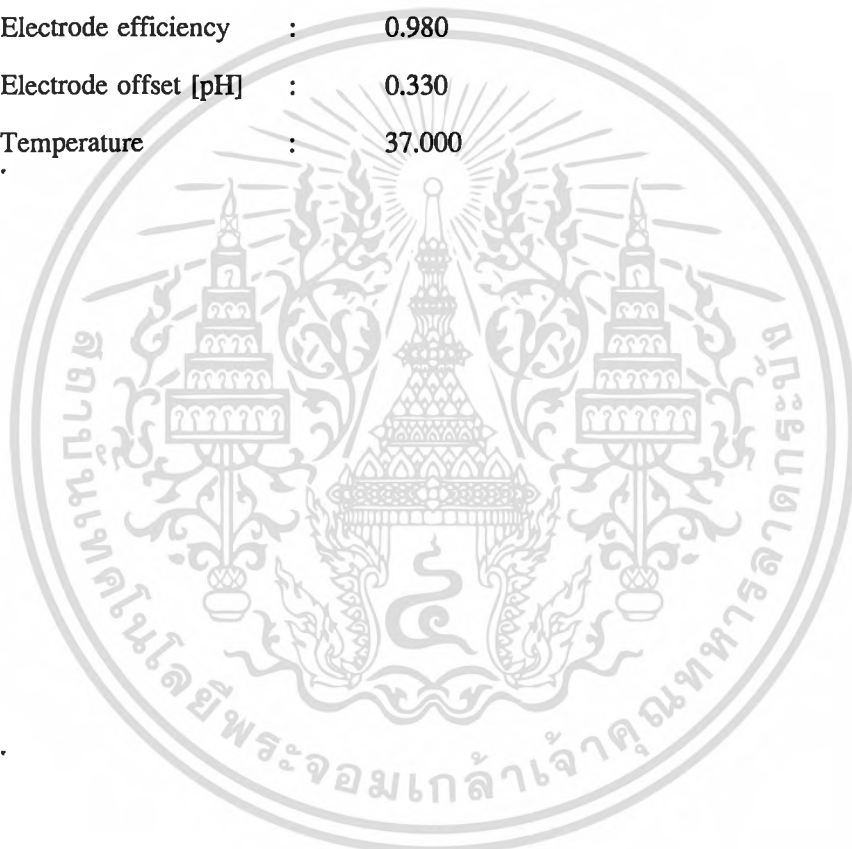
ทุกโปรแกรมจะตั้งค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากัน ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

Titration Parameter

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 จะต้องเป็นอักขรภาษาอังกฤษและตัวเลขรวมกันครบ 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 กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลายใน 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 ซึ่งจะหมายถึงความเข้มข้นของกรดไนตริก (HNO_3) จะถูกคำนวณใหม่พร้อมกับตัวแปรอื่นเพื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ค่าที่เดาตั้งต้นสำหรับ E° เลข 1 คือ running key (RK)

(eze1 แทนที่จะเป็น eze0 เพราะเราต้องการคำนวณหาค่า E° นั้นเอง)

ใน sample name documentation และ comments documentation พิมพ์คำสั่งแคบรทัดที่ 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.]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

...

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 : สามารถมีจำนวนข้อมูลได้เท่ากับจำนวนตัวแสดงรายละเอียดของสารตั้งต้นแต่ละชนิดในการไทเทรต

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 5 คือ พิมพ์เคอร์ฟของการไทเทรต 6 คือ พิมพ์ตารางค่า Residuals ในหน่วย emf 7 คือ พิมพ์ตารางค่าความเข้มข้นในหน่วย โมลต่อลิตร 8 คือ พิมพ์ข้อมูลพิเศษของค่า χ^2 9 คือ พิมพ์ตารางของความเข้มข้นรวมและความเข้มข้นอิสระ
	11-15	INT	ถ้ากำหนด IPRIN เป็น 9 เครื่องจะทำงานให้ตั้งแต่ที่ 1-9
	16-20	INT	No. of Reactant (จำนวนสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบ)
		INT	Det Reaction (การเลือกความสำคัญของข้อมูล) 0 คือ ความสำคัญขึ้นอยู่กับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง 1 คือ ข้อมูลทุกตัวสำคัญเท่ากันหมด
3	1 - 12	String [12]	No. of Reactants (ชื่อของสารตั้งต้นแต่ละตัว)
4	1 - 10	Float - 10.6	Working Temp.
	11 - 15	Float - 10.6	Under Voltage Range
	16 - 20	Float - 10.6	Lower Voltage Range

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	ความหมาย
5	1 - 10	Float - 10.6	ค่าลอการิทึมฐาน 10 ของค่าคงตัวเสถียรภาพ Coefficient-ตัวเลขที่แสดงถึงสัมประสิทธิ์ ปริมาณสัมพันธ์ของแต่ละปีซีส์ที่เกิดขึ้น Running Key (RK) โดยที่ -1 คือ ไม่ต้องสนใจค่า log K นั้น 0 คือ ให้ค่า log K นั้นคงที่ตลอด 1 คือ ให้คำนวณค่า log K นั้นใหม่
	11 - 15	INT	
	16 - 20	INT	
	21 - 25	INT	
	26 - 30	INT	
6			เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูล เกี่ยวกับค่าคงที่การรวมตัว
7	3	INT	Control No. ตัวเลขควบคุมการพิมพ์สำหรับ การปลดการกระจายของแต่ละปีซีส์ 0 คือ ไม่ต้องปลด 1 คือ ปลดค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้น ของปีซีส์นี้กับความเข้มข้นรวมสำหรับ ความเข้มข้นอิสระจะปรากฏในรูป * Reactant Index (RI) ดัชนีของสารตั้งต้นจาก ข้อมูลที่ได้ไว้ในรายการที่ 3 เช่น 1. สำหรับสารตั้งต้นตัวแรก 2. สำหรับสารตั้งต้นตัวที่สอง ฯลฯ
	5	INT	
	6 - 15	Float - 10.6	
	16 - 25	Float - 10.6	
	26 - 30	INT	
	31 - 35	INT	Running Key of CONC.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	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. จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายในระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้ 0 คือ มีการถ่ายอิเล็กตรอนจำนวน 1 อิเล็กตรอน Reactant Index ดัชนีของสารตั้งต้นที่มีผลต่ออิเล็กโทรด ในที่นี้คือ โปรตอน E° ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (mV) Error in Millivolt Running Key ในการควบคุมค่า E° Slope Factor
11			เว้นหนึ่งบรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับอิเล็กโทรด
12	1 1 - 10 11 - 20	INT Float - 10.4 Float - 10.4	Running Key of Point ตัวเลขการนำข้อมูลไปคำนวณ 0 คือ นำค่านี้ไปคำนวณ 1 คือ ไม่นำจุดนั้นไปคำนวณ Titrant Volume (ml) Reading Voltage ค่า mV หรือ pH ที่อ่านได้จากอิเล็กโทรดในการไทเทรตแต่ละจุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	ความหมาย
13			เว้นหนึ่งบรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูล สำหรับการไต่เทรตแต่ละครั้ง
14			ข้อมูลการไต่เทรตครั้งต่อไป (ทำซ้ำตั้งแต่ รายการที่ 7 - 13) หรือเว้นบรรทัดเพื่อแสดงจุด สิ้นสุดการใส่ข้อมูลในการคำนวณโดยใช้ โปรแกรม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิเลคโทรด

e07j9701 ecal____.001

99 5 1 3

proton

37.00 400.00 300.00 .002

-13.25 -1 0

1 1 .25000 -.24938 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิเล็กโทรด

ELECTRODE FITTING PROGRAME

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาหา
STABILITY CONSTANT ของสารประกอบเชิงซ้อน
ระหว่างโลหะยูเรเนียม กับ DPDHP

h07j9703 atob____.002

99 5 3 3

metal1

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ช

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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
metal1	.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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CURVE 1 TOT MMOLES proton 6.6359E-01 -3.822 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	-3.822	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	-3.822	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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1	2	3	4	5	6	
2	-.07					
3	.23	.33				
4	.21	.35	.54			
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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CURVE 1 TOT MMOLES proton 6.6359E-01 -3.822 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	-3.822	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	-3.822	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	-3.822	6.3822E-01	.1944

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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	
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

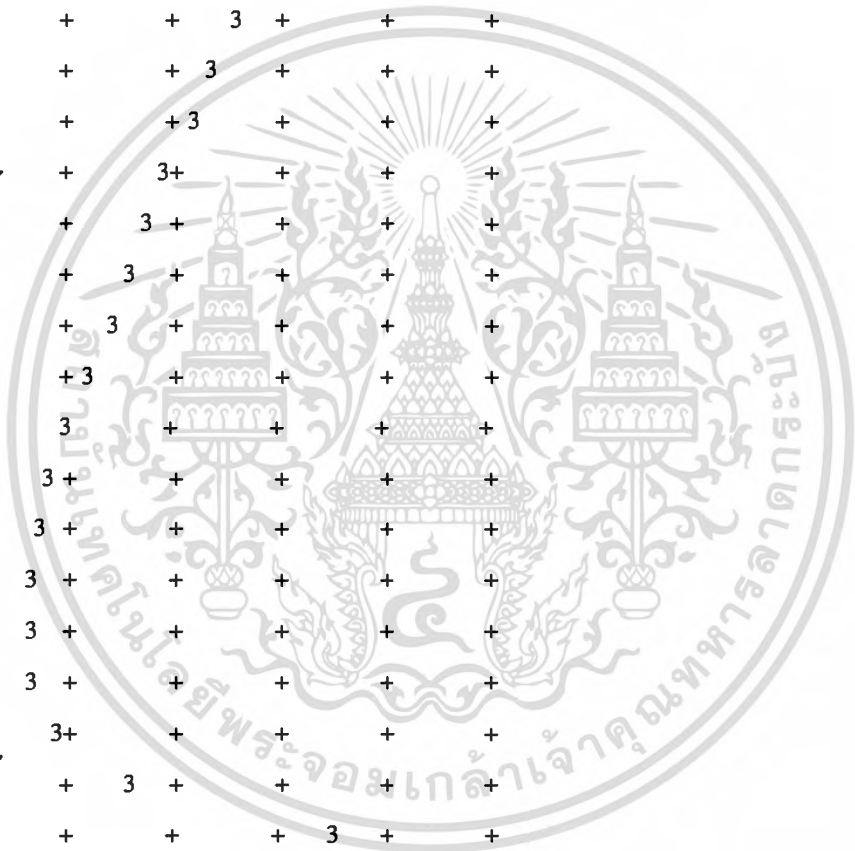
+++++

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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	+	+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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	+	+	+



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 +	*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 + D C			* +
4.0 + C D			* +
4.2 +E C D			* +
4.3 + E C		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	+ +

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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	+

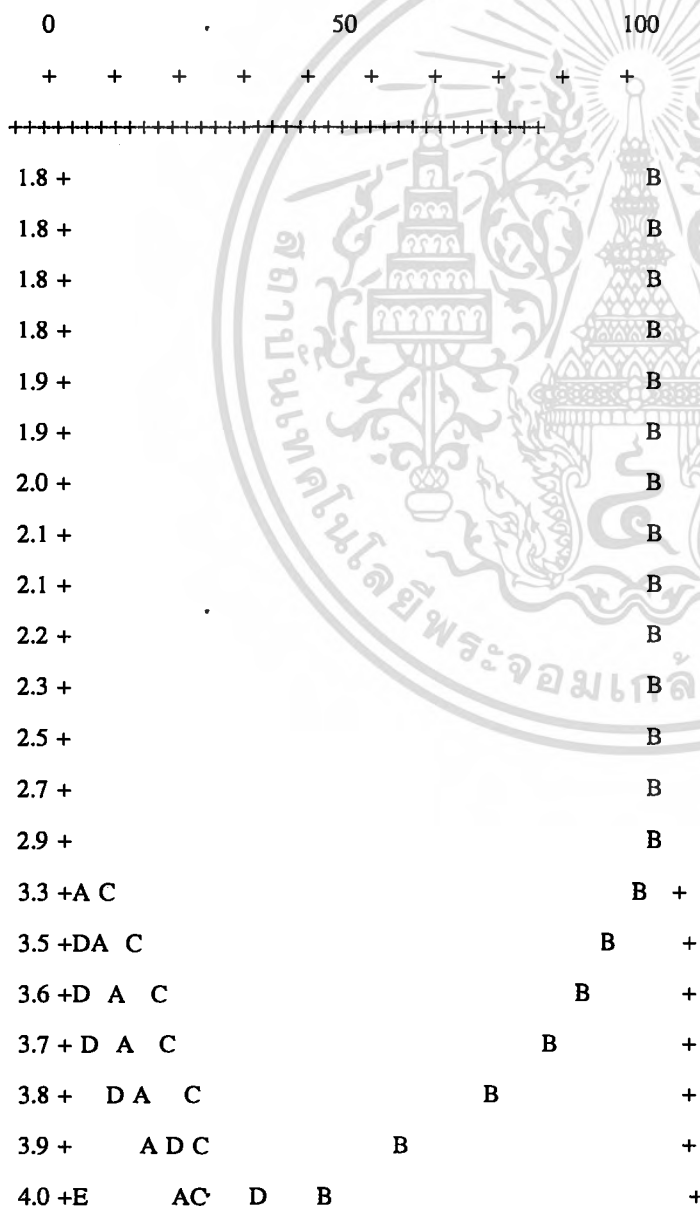
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

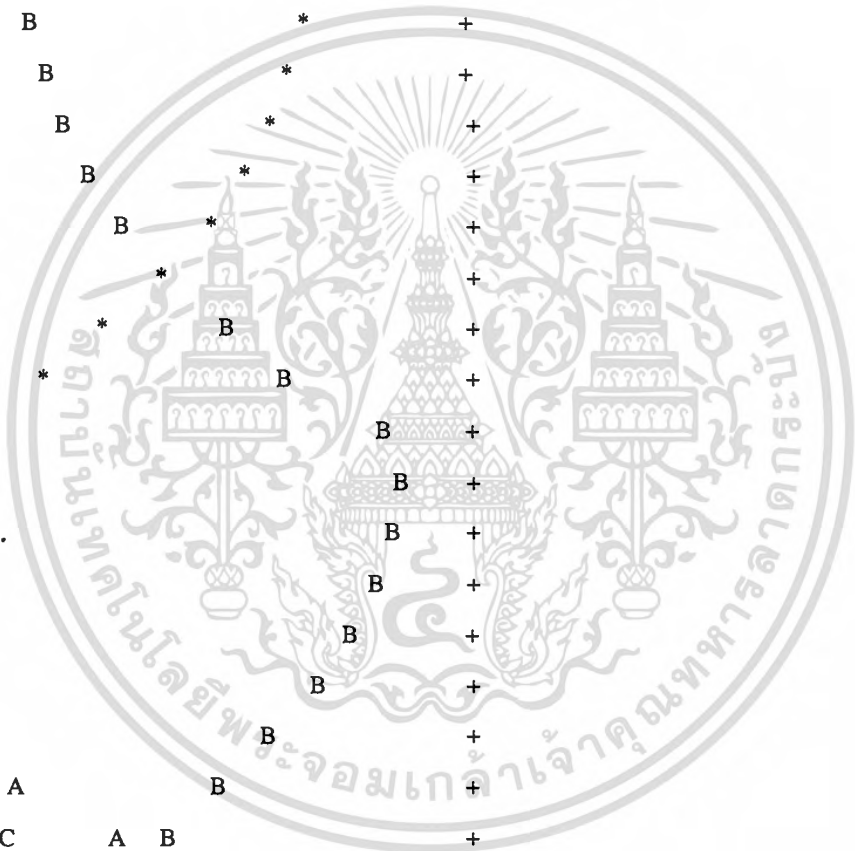
0

50

100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
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 +		*								+
2.9 +		*								+
3.3 +C		*								+
3.5 +A C		*								+
3.6 + A C*										+
3.7 + A *C										+
3.8 + * C										+
3.9 + * A C										+
4.0 + * A C										+
4.2 + * C A										+
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



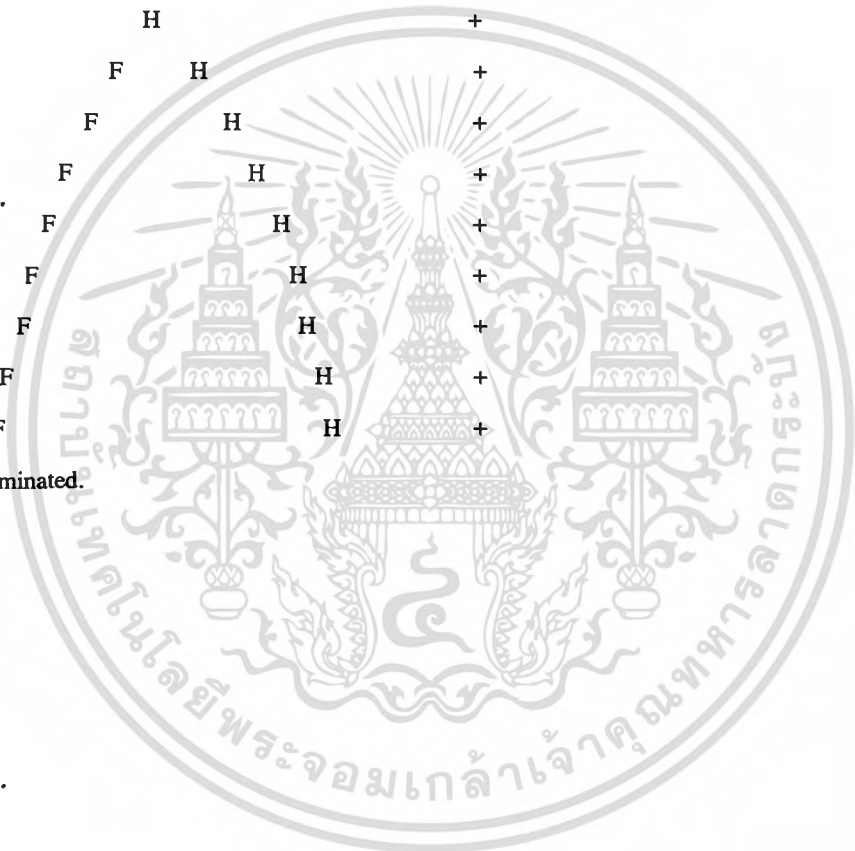
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 +

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9.8 +	H G			F	+
9.9 +	H G			F	+
9.9 +	H G			F	+
9.9 +	HG			F	+
9.9 +	G H			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.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรด (ECAL)

No.	ml	pH	mV	No.	ml	pH	mV
1	0.0000	1.9322	389.5370	34	1.9850	5.7453	157.9682
2	0.0010	1.9481	387.8238	35	1.9860	5.8351	152.6998
3	0.0042	1.9560	388.1922	36	1.9870	5.9127	147.9472
4	0.0554	1.9524	388.0080	37	1.9880	6.0092	141.7394
5	0.2554	1.9967	385.3370	38	1.9890	6.1237	134.3526
6	0.4554	2.0504	382.2607	39	1.9900	6.2419	127.4080
7	0.6554	2.1005	379.1476	40	1.9910	6.3674	120.1317
8	0.8554	2.1854	374.1740	41	1.9920	6.4719	113.5370
9	1.0554	2.2713	368.7029	42	1.9930	6.5809	107.2371
10	1.2554	2.3412	364.7977	43	1.9940	6.6998	99.7766
11	1.4554	2.4820	355.7346	44	1.9950	6.8268	91.6346
12	1.6554	2.7074	342.0295	45	1.9960	6.9673	82.9215
13	1.8226	2.9967	324.0139	46	1.9970	7.1176	74.0427
14	1.9105	3.2303	305.6299	47	1.9980	7.2563	66.1033
15	1.9566	3.5623	289.2722	48	1.9990	7.3891	57.5744
16	1.9669	3.8986	268.9355	49	2.0000	9.2456	-51.8271
17	1.9680	4.0440	256.6119	50	2.0010	9.2514	-51.9192
18	1.9690	4.2795	244.1594	51	2.0153	9.2523	-53.0061
19	1.9700	4.4609	234.4700	52	2.2153	10.5653	-133.9470
20	1.9710	4.5916	226.9175	53	2.2272	10.6784	-139.6210
21	1.9720	4.7132	219.6413	54	2.2340	10.7636	-143.4530
22	1.9730	4.8222	213.5071	55	2.2385	10.7892	-145.0740
23	1.9740	4.9084	208.6440	56	2.2532	10.8021	-146.0310
24	1.9750	4.9783	204.8125	57	2.4532	11.1264	-165.6500
25	1.9760	5.0437	200.7046	58	2.5500	11.2477	-173.3500
26	1.9770	5.1121	196.0073	59	2.6927	11.3723	-180.5150
27	1.9780	5.1934	191.3836	60	2.8927	11.5024	-188.1780
28	1.9790	5.2694	186.2442	61	3.0927	11.6396	-196.2470
29	1.9800	5.3510	181.9153	62	3.2927	11.7019	-200.1700
30	1.9810	5.4215	177.7338	63	3.4927	11.7633	-203.8180
31	1.9820	5.4957	173.1654	64	3.6927	11.8167	-207.0050
32	1.9830	5.5742	168.1918	65	3.8927	11.8705	-210.4860
33	1.9840	5.6594	163.0155	66	4.0927	11.9303	-213.8020

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อหาโปรโตเนชันของ DPDHP

No.	ml	pH	mV	No.	ml	pH	mV
1	0.0000	1.8085	396.8869	38	2.7718	5.3558	181.9706
2	0.0010	1.8104	396.8684	39	2.7728	5.4041	179.3180
3	0.0816	1.8131	396.6658	40	2.7738	5.4517	176.2048
4	0.2816	1.8412	394.7132	41	2.7748	5.5012	173.5522
5	0.4816	1.8824	392.3369	42	2.7758	5.5412	170.7523
6	0.6816	1.9228	389.8133	43	2.7768	5.5892	168.2654
7	0.8816	1.9719	386.8659	44	2.7778	5.6313	165.4102
8	1.0816	2.0260	383.6238	45	2.7788	5.6704	163.1260
9	1.2816	2.0742	380.6397	46	2.7798	5.7196	160.0313
10	1.4816	2.1335	376.9555	47	2.7808	5.7718	156.8445
11	1.6816	2.2233	371.6503	48	2.7818	5.8259	153.7130
12	1.8816	2.2890	367.3766	49	2.7828	5.8693	150.7472
13	2.0816	2.4276	359.4004	50	2.7838	5.9322	147.2288
14	2.2816	2.5568	351.2584	51	2.7848	5.9734	144.8157
15	2.4816	2.7923	336.6875	52	2.7858	6.0254	141.4815
16	2.6381	3.0733	319.4824	53	2.7868	6.0825	138.1289
17	2.7212	3.3910	299.2010	54	2.7878	6.1393	134.4632
18	2.7480	3.7144	277.3539	55	2.7888	6.2010	130.7606
19	2.7528	3.9298	265.5645	56	2.7898	6.2731	126.5238
20	2.7538	4.1142	254.0330	57	2.7908	6.3345	122.5264
21	2.7548	4.3134	242.4095	58	2.7918	6.4090	118.1423
22	2.7558	4.4713	233.9543	59	2.7928	6.4826	113.7212
23	2.7568	4.5843	227.4885	60	2.7938	6.5562	109.3739
24	2.7578	4.6753	222.6254	61	2.7948	6.6292	104.8424
25	2.7588	4.7492	218.2413	62	2.7958	6.6955	100.7898
26	2.7598	4.8100	214.5755	63	2.7968	6.7682	96.5162
27	2.7608	4.8763	210.8729	64	2.7978	6.8341	92.5925
28	2.7618	4.9295	207.6861	65	2.7988	6.9117	87.4162
29	2.7628	4.9826	204.7019	66	2.7998	6.9963	82.5716
30	2.7638	5.0214	202.5651	67	2.8008	7.0877	76.7506
31	2.7648	5.0715	199.3415	68	2.8018	7.1790	71.4822
32	2.7658	5.1066	197.2415	69	2.8028	7.2642	66.8586
33	2.7668	5.1500	194.7915	70	2.8038	7.3195	63.2849
34	2.7678	5.1891	192.2126	71	2.8048	7.3864	59.3797
35	2.7688	5.2321	189.7258	72	2.8058	7.4481	55.7139
36	2.7698	5.2718	187.1837	73	2.8068	7.5125	51.7166
37	2.7708	5.3189	184.3837	74	2.8078	7.5773	47.5719

(ต่อ)

No.	ml	pH	mV
75	2.8088	7.6472	43.5930
76	2.8098	7.7111	39.7062
77	2.8108	7.7767	35.9299
78	2.8118	7.8341	32.3747
79	2.8128	7.8952	28.8747
80	2.8138	7.9444	25.9642
81	2.8148	7.9994	22.4643
82	2.8158	8.0534	19.2406
83	2.8168	8.1029	16.2933
84	2.8178	8.1567	13.0696
85	2.8188	8.2092	10.0302
86	2.8198	8.2569	7.0276
87	2.8208	8.3088	4.1723
88	2.8218	8.3488	-1.6671
89	2.8228	8.3955	-1.2987
90	2.8238	8.4407	-3.8592
91	2.8248	8.4859	-6.6960
92	2.8258	8.5315	-9.3486
93	2.8268	8.5736	-11.8170
94	2.8278	8.6167	-14.4512
95	2.8288	8.6530	-16.5512
96	2.8298	8.6900	-18.6143
97	2.8308	8.7159	-20.1432
98	2.8323	8.7434	-21.8932
99	2.8348	8.7743	-23.6248
100	2.8394	8.8051	-25.7616
101	2.8509	8.8503	-28.4510
102	2.8766	8.9383	-34.9720
103	2.9082	9.1750	-49.9114
104	2.9180	9.3390	-59.6376
105	2.9209	9.4762	-67.5401
106	2.9219	9.5898	-74.0243
107	2.9229	9.6713	-79.4768
108	2.9239	9.7724	-84.9110
109	2.9249	9.8390	-88.4478
110	2.9259	9.8916	-91.1188
111	2.9269	9.9221	-93.0162

No.	ml	pH	mV
112	2.9281	9.9459	-94.4162
113	2.9304	9.9716	-95.5767
114	2.9358	9.9899	-97.0135
115	2.9678	10.0443	-100.8082
116	3.0581	10.5980	-133.9474
117	3.0713	10.6799	-139.5289
118	3.0843	10.7462	-142.8078
119	3.1017	10.7993	-146.0683
120	3.1392	10.8760	-150.2682
121	3.2076	10.9823	-157.1392
122	3.3108	11.1280	-166.0734
123	3.4300	11.2721	-174.4733
124	3.5804	11.3958	-181.8600
125	3.7804	11.5354	-190.0942
126	3.9804	11.6362	-196.0810
127	4.1804	11.7278	-201.7730
128	4.3804	11.7917	-205.7703
129	4.5804	11.8656	-209.7861

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภควัฒน์เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อทำโปรไตเนชันของ DPDHP

No.	ml	pH	mV	No.	ml	pH	mV
1	0.0000	11.8552	-208.9572	34	1.8495	8.2559	10.1223
2	0.0010	11.8479	-208.4229	35	1.8505	8.1613	16.3301
3	0.0111	11.8485	-208.4966	36	1.8515	8.0394	23.3485
4	0.2111	11.8112	-206.2861	37	1.8525	7.9423	29.1326
5	0.4111	11.7498	-202.3809	38	1.8535	7.8189	36.8510
6	0.6111	11.6674	-197.4073	39	1.8545	7.6924	44.0351
7	0.8111	11.5727	-191.6231	40	1.8555	7.5877	50.4271
8	1.0111	11.3958	-181.2153	41	1.8565	7.4768	57.3718
9	1.2111	11.2917	-174.5838	42	1.8575	7.3531	65.4217
10	1.4111	11.0308	-158.4655	43	1.8585	7.1988	75.1111
11	1.5454	10.7419	-140.5605	44	1.8595	7.0312	84.6347
12	1.6088	10.4740	-124.9580	45	1.8605	6.8903	92.9609
13	1.6318	10.3418	-116.8344	46	1.8615	6.7532	100.9556
14	1.6463	10.2321	-109.6134	47	1.8625	6.6323	108.1213
15	1.6559	10.1597	-106.0213	48	1.8635	6.5177	115.3239
16	1.6656	10.0699	-99.7030	49	1.8645	6.3992	122.2133
17	1.6727	9.9777	-94.2504	50	1.8655	6.2877	128.8632
18	1.6770	9.8916	-89.3136	51	1.8665	6.1707	136.0658
19	1.6792	9.8399	-86.7162	52	1.8675	6.0571	142.8262
20	1.6810	9.8015	-84.4505	53	1.8685	5.9331	150.6735
21	1.6830	9.7743	-82.8847	54	1.8695	5.8219	157.1761
22	1.6870	9.7358	-80.1584	55	1.8705	5.7031	163.9181
23	1.6937	9.6842	-77.5242	56	1.8715	5.6069	169.5365
24	1.7031	9.6478	-75.2032	57	1.8725	5.5174	174.7312
25	1.7294	9.5788	-71.1690	58	1.8735	5.4374	179.9811
26	1.7764	9.4533	-62.1244	59	1.8745	5.3442	185.3416
27	1.8222	9.2123	-47.2772	60	1.8755	5.2538	190.4810
28	1.8388	9.0232	-35.9299	61	1.8765	5.1814	195.2152
29	1.8440	8.8894	-26.6458	62	1.8775	5.0871	201.1099
30	1.8455	8.7187	-17.4169	63	1.8785	5.0089	205.2177
31	1.8465	8.6154	-10.9512	64	1.8795	4.9362	209.8414
32	1.8475	8.4862	-3.3065	65	1.8805	4.8491	215.1834
33	1.8485	8.3674	3.2881	66	1.8815	4.7676	220.0281

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่น ๆ
 ไม่ควรตีพิมพ์หรือเผยแพร่ข้อมูลนี้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ต่อ)

No.	ml	pH	mV
67	1.8825	4.6900	224.2465
68	1.8835	4.6411	227.4885
69	1.8845	4.5532	232.9595
70	1.8855	4.4811	236.5885
71	1.8865	4.4438	238.5411
72	1.8875	4.4194	239.7569
73	1.8892	4.3791	242.9252
74	1.8909	4.3372	245.5226
75	1.8925	4.2789	249.0410
76	1.8935	4.2370	251.0488
77	1.8945	4.2062	253.3883
78	1.8957	4.1811	254.3093
79	1.8978	4.1610	255.3225
80	1.9045	4.1323	257.6619
81	1.9270	4.0721	261.8435
82	1.9727	3.8699	275.2723
83	1.9942	3.7010	283.5985
84	2.0033	3.2486	310.0693
85	2.0043	3.2523	309.9588
86	2.0328	3.2425	310.6035
87	2.2328	2.9399	329.6139
88	2.3402	2.7700	339.2296
89	2.4408	2.6631	345.5663
90	2.6234	2.5187	354.2978
91	2.8234	2.4169	360.4872
92	3.0234	2.2771	368.6845
93	3.2234	2.2334	371.4477
94	3.4234	2.1717	375.2055
95	3.6234	2.1191	378.3923
96	3.8234	2.0706	381.1739
97	4.0234	2.0104	384.7844
98	4.2234	1.9786	386.7738

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกข้อมูล และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๗-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างยูรานิลไนเตรดกับ DPDHP

No.	ml	pH	mV	No.	ml	pH	mV
1	0.0000	1.9948	385.5212	34	3.5839	7.1304	72.0532
2	0.0010	2.0000	385.3554	35	3.5849	7.3283	60.3744
3	0.0179	2.0025	385.3738	36	3.5859	7.5070	49.9850
4	0.2179	2.0355	383.3107	37	3.5869	7.6717	40.3693
5	0.4179	2.0782	380.5660	38	3.5879	7.8219	31.4905
6	0.6179	2.1301	377.4713	39	3.5889	7.9661	23.0537
7	0.8179	2.1815	374.3029	40	3.5899	8.0980	14.7459
8	1.0179	2.2679	369.3661	41	3.5909	8.2398	6.7512
9	1.2179	2.3155	366.1056	42	3.5919	8.3506	0.5066
10	1.4179	2.4008	361.2241	43	3.5929	8.4444	-4.9828
11	1.6179	2.5074	354.4636	44	3.5939	8.5293	-9.9933
12	1.8179	2.6589	345.5295	45	3.5949	8.6112	-14.7643
13	2.0179	2.9050	330.8849	46	3.5959	8.6836	-19.1301
14	2.1644	3.0587	320.8087	47	3.5969	8.7590	-23.3853
15	2.3506	3.5238	291.6669	48	3.5979	8.8161	-26.8116
16	2.4012	3.7059	281.6459	49	3.5989	8.8781	-30.5694
17	2.4305	3.8238	274.6276	50	3.5999	8.9349	-33.9036
18	2.4553	3.8885	270.7776	51	3.6009	8.9890	-37.1641
19	2.5027	3.9792	265.5645	52	3.6019	9.0336	-39.5220
20	2.5782	4.1109	257.3119	53	3.6029	9.0724	-41.7877
21	2.6651	4.2529	248.8568	54	3.6039	9.1038	-43.5930
22	2.7608	4.4001	240.2358	55	3.6050	9.1332	-45.3982
23	2.8656	4.5354	231.7806	56	3.6065	9.1622	-47.0561
24	3.0019	4.8809	211.7019	57	3.6089	9.1860	-48.3824
25	3.0515	4.8812	211.5913	58	3.6153	9.2141	-49.9850
26	3.2515	5.0874	198.4572	59	3.6370	9.2834	-54.3876
27	3.4426	5.3891	179.9995	60	3.6720	9.3949	-61.8665
28	3.5434	5.7474	157.7287	61	3.7072	9.6231	-76.7874
29	3.5732	6.0351	139.2341	62	3.7193	9.7840	-85.9794
30	3.5799	6.2605	124.2027	63	3.7234	9.8909	-92.8136
31	3.5809	6.4820	110.7002	64	3.7249	9.9917	-98.7267
32	3.5819	6.6991	97.8425	65	3.7259	10.0818	-103.0556
33	3.5829	6.9172	84.4505	66	3.7269	10.1390	-106.5555

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ต่อ)

No.	ml	pH	mV
67	3.7279	10.1839	-108.5818
68	3.7289	10.2058	-109.8713
69	3.7308	10.2236	-110.9397
70	3.7378	10.2410	-111.9897
71	3.7888	10.2770	-114.3476
72	3.9888	10.7898	-145.2209
73	4.0375	10.9890	-156.8261
74	4.0617	11.0107	-158.3919
75	4.2617	11.1829	-168.7997
76	4.4617	11.3259	-177.3101
77	4.6617	11.4401	-184.1811
78	4.8617	11.5324	-189.7442
79	5.0617	11.6273	-195.1968
80	5.2617	11.6771	-198.3283
81	5.4617	11.7330	-201.7730
82	5.6617	11.7791	-204.4440
83	5.8617	11.8216	-207.0598

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้