

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์
และสังกะสีกับกลุ่มสารประกอบที่มีไพริดอกซิลเป็นแกน



นางสาวจริยาภรณ์ เสรีวิสุทธิพงศ์
นางสาวเจนจิรา เดชานุกฤษณะ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน...33486
วัน, เดือน, ปี...13 ส.ค. 2542

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2541

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Complex Formation of Cobalt and Zinc Ions with Pyridoxal Compounds



Miss Jariyaporn Sereewisuttipong

Miss Jenjira Dechaboonya

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science
Department of Chemistry
Faculty of Science

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์และสังกะสีกับ
กลุ่มสารประกอบที่มีไพริดอกซิลเป็นแกน


โดย นางสาวจริยาภรณ์ เสรีวิสุทธิพงศ์

นางสาวเจนจิรา เตชานุกญะ

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี

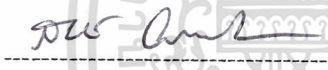
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.นนุช เกตรานุกัณณ์)

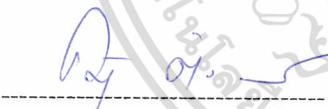
หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการโครงการพิเศษ




(ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

ประธานกรรมการ



(อ.คณิตา ตั้งคนานุรักษ์)

กรรมการ



(ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์และสังกะสีกับ กลุ่มสารประกอบที่มีไพริดอกซิลเป็นแกน
นักศึกษา	นางสาวจริยาภรณ์ เสรีวิสุทธิพงศ์ นางสาวเจนจิรา เตชานุกญะ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2541

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง บิส(ไพริดอกซิลดี นไฮดรอกซีโน)พทาลาซีน (DPDHP) กับไอออนของโลหะโคบอลต์ (Co(II)) และไอออนของโลหะสังกะสี (Zn(II)) โดยใช้เทคนิคโพเทนทิโอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วงพีเอช 2.0-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออนโพแทสเซียมไนเตรตเท่ากับ 0.5 โมลาร์ แล้วนำค่าคงตัวเสถียรภาพที่มาจากนวงวนโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ทำให้คาดคะเนถึงโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์ต่าง ๆ ได้

งานวิจัยนี้พบว่าโลหะโคบอลต์ และโลหะสังกะสีมีสปีชีส์เหมือนกัน ได้แก่ MLH_2 และ ML^2 ซึ่งโคบอลต์มีค่าคงตัวเสถียรภาพ (Log K) เท่ากับ 2.275 และ 2.53 ตามลำดับ โดยจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับโคบอลต์ในช่วงพีเอชมากกว่า 2.5 ขึ้นไป และสังกะสีมีค่าคงตัวเสถียรภาพ (Log K) เท่ากับ 2.35 และ 3.32 ตามลำดับ โดยจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับสังกะสีในช่วงพีเอชมากกว่า 2.4 ขึ้นไป นอกจากนี้การนำผลการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) และ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) เพื่อยืนยันว่าที่ช่วงพีเอชนี้ เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (Co(II)) และโลหะสังกะสี (Zn(II)) โดยเปรียบเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงเมื่อทำการวัดที่พีเอชต่าง ๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	The Complex Formation of Cobalt and Zinc Ions with Pyridoxal Compound
Name	Miss. Jariyaporn Sereewisuttipong Miss. Jenjira Dechaboonya
Special Project Advisor	Asst. Professor Prayong Doungdee
Department	Chemistry
Academic Year	1998

Abstract

This special project was studied the complex formation and stability constants of Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthlazine (DPDHP) with Co(II) and Zn(II) by using potentiometric titration in the pH range from 2.0 to 12.0 at 37° C with ionic strength of 0.5 Molar Potassium Nitrate. Then, calculated the stability constants with the computer program named " SUPERQUAD"

The results found that the complex species of Co (II) and Zn (II) is similar ; MLH_2 and ML^2 . The stability constants (Log K) of Co (II) are 2.275 and 2.53, respectively, which founded the complexes between Co (II) and DPDHP well at pH > 2.5. The stability constants (Log K) of Zn (II) are 2.35 and 3.32, respectively, which founded the complexes between Zn(II) and DPDHP well at pH > 2.4. In addition, the measured light absorption with UV-VIS spectrophotometer and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) confirm that the pH range of the metal Co (II),Zn (II) and DPDHP complexes are formed by comparing to the light absorption at various pH.

กิตติกรรมประกาศ

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

ขอกราบขอบพระคุณ ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ อ. คณิตา ตั้งคณานุรักษ์ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องทดลอง และเจ้าหน้าที่เนภาควิชาทุกท่าน ที่ได้ให้ความสะดวกในการจัดทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อนๆทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ และช่วยให้การดำเนินงานครั้งนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

จริยาภรณ์ เสรีวิสุทธิพงศ์
เจนจิรา เตชาบุญญะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
สารบัญกราฟ	ฅ
คำย่อและสัญลักษณ์ที่ใช้	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของปัญหาและวัตถุประสงค์	1
1.2 ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	9
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารเชิงซ้อน	9
2.2 ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) ของสารประกอบเชิงซ้อน	10
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโลหะสังกะสี (Zinc,Zn)	11
2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโลหะโคบอลต์ (Cobalt,Co)	13
2.5 เคมีของ DPDHP (Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthlazine)	14
2.6 โฟเทนซีโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)	15
2.7 การดูดกลืนแสงของสารในช่วงวิซิเบิล	20
2.8 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)	23
2.9 หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD (SUPER)	26
2.10 หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION (ELE)	27
บทที่ 3 การทดลอง	29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	29
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	29
3.3 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง	29
3.4 วิธีการทดลอง	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลอง	34
4.1 การแคลิเบรทอิเล็กโทรด (Electrode Calibration)	34
4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP	36
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ของ DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II)	44
4.4 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ของ DPDHP กับโลหะสังกะสี (II)	48
4.5 การศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงวิชิบิล	53
4.6 ผลการทดลองจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	66
แนวทางในการศึกษาต่อไป	68
เอกสารอ้างอิง	69
บรรณานุกรม	71
ภาคผนวก	72
ภาคผนวก ก รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600	73
ภาคผนวก ข ความหมายของคำสั่งต่างๆที่ใช้ใน Sample Identification และ Comment	77
ภาคผนวก ค Data Input สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และ โปรแกรม ELE	79
ภาคผนวก ง ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม ELE ในการ แคริ เบริทอิเล็กโทรด	84
ภาคผนวก จ ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการ แคลิเบรทอิเล็กโทรด	86
ภาคผนวก ฉ ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการ ศึกษาหา STABILITY CONSTANT ของสารประกอบ	
เชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์ กับ DPDHP	91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ข ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับ การศึกษาหา STABILITY CONSTANT ของสารประกอบ เชิงซ้อนระหว่างโคบอลต์ กับ DPDHP	95
ภาคผนวก ซ แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต	109



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1-1 แสดงค่าคงตัวของสปีชีส์ต่างๆ ของPIH และสารประกอบ เชิงซ้อนและช่วงpH	3
ตารางที่ 1-2 แสดง Proton – Ligand Stability Constant ของลิแกนด์	6
ตารางที่ 1-3 แสดง Formation Constant ของ Metal-ligand System	6
ตารางที่ 1-4 แสดง Stability Constant ของ Monobasic และ Dibasic Acid กับ Uranyl Nitrate	7
ตารางที่ 1-5 แสดง Stability Constant ของ Metal ต่างๆ กับ Glutamic และ Aspartic Acid	7
ตารางที่ 1-6 แสดงที่ Formation Constant ของ Metal Ions กับ Acetylacetonate Ion	8
ตารางที่ 2-1 Atomic and ionic properties of zinc	12
ตารางที่ 4-1 สรุปค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และ ดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP	38
ตารางที่ 4-2 สรุปค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II)	45
ตารางที่ 4-3 สรุปค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะสังกะสี (II)	49
ตารางที่ 4-4 แสดงค่า chemical shift ของสารประกอบกลุ่มไพริดอกซัล	59
ตารางที่ 4-5 แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP และสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับ สังกะสี (II)	60
ตารางที่ ข-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอเลคโทรด (ECAL)	110
ตารางที่ ข-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำโปรโตเนชัน DPDHP	112
ตารางที่ ข-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อทำโปรโตเนชัน DPDHP	115
ตารางที่ ข-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะโคบอลต์ กับ DPDHP	117
ตารางที่ ข-5 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะสังกะสี กับ DPDHP	119

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1-1 Guanosine	5
รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพล็กซ์กับโลหะ	9
รูปที่ 2-2 โครงสร้างของ DPDHP	14
รูปที่ 2-3 แสดง Combination Electrode	16
รูปที่ 2-4 แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลาย	21
รูปที่ 2-5 แสดงการจัดเรียงตัวของนิวคลีโอไทด์ที่เป็นแม่เหล็กในสารตัวอย่าง เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก B_0 จะมีการจัดตัวอยู่ 2 แบบ คือหันหัว ไปในแนวเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานต่ำ) และหันหัวไปตรงข้าม กับเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานสูง)	24
รูปที่ 2-6 แสดงถึงพลังงานที่แตกต่างกัน (ΔE) ระหว่างการจัดตัวของนิว คลีโอไทด์ทั้งสองแบบเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก	24
รูปที่ 2-7 แสดงถึงนิวคลีโอไทด์ที่อยู่ในสนามแม่เหล็กเกิดแทรนซิชันจากพลัง งานต่ำไปยังพลังงานสูงเมื่อผ่านความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสมเข้าไป	25
รูปที่ 3-1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	33
รูปที่ 4-1 แสดงสปีชีส์ LH_4 (Free Ligand)	39
รูปที่ 4-2 แสดงสปีชีส์ LH_6^{2+}	39
รูปที่ 4-3 แสดงสปีชีส์ LH_2^{2-}	40
รูปที่ 4-4 แสดงสปีชีส์ L^{4-}	40
รูปที่ 4-5 แสดงสปีชีส์ MLH_2	52
รูปที่ 4-6 แสดงสปีชีส์ ML^{2-}	52
รูปที่ 4-7 แสดงตำแหน่งต่างๆของ DPDHP	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญกราฟ

	หน้า	
กราฟที่ 4-1	แสดงข้อมูลการไทเทรตของการทำแคลิเบรทอิลิคไทรอด	35
กราฟที่ 4-2	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำโปรโตเนชัน DPDHP	41
กราฟที่ 4-3	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อทำโปรโตเนชัน DPDHP	42
กราฟที่ 4-4	แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีซีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นในการทดลอง	43
กราฟที่ 4-5	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะโคบอลต์กับ DPDHP	46
กราฟที่ 4-6	แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีซีส์ของโคบอลต์ ที่เกิดขึ้นในการทดลอง	47
กราฟที่ 4-7	แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะสังกะสีกับ DPDHP	50
กราฟที่ 4-8	แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีซีส์ของสังกะสี ที่เกิดขึ้นในการทดลอง	51
กราฟที่ 4-9	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ DPDHP ใน 0.5M KNO ₃ ที่พีเอชต่างๆ	55
กราฟที่ 4-10	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโคบอลต์(II) ใน 0.5M KNO ₃ ที่พีเอชต่างๆ	56
กราฟที่ 4-11	แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสี (II) ใน 0.5M KNO ₃ ที่พีเอชต่างๆ	57
กราฟที่ 4-12	แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP ที่พีเอชเท่ากับ 4.3	62
กราฟที่ 4-13	แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP ที่พีเอชเท่ากับ 1.4	63
กราฟที่ 4-14	แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP ที่พีเอชเท่ากับ 9.9	64
กราฟที่ 4-15	แสดงค่า chemical shift ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสี (II) ที่พีเอชเท่ากับ 1.4	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อและสัญลักษณ์ที่ใช้

DPDHP	=	Bis (pyridoxylidenehydrazino) phthazine
H ₂ O	=	น้ำ
L	=	ลิแกนด์
M	=	โลหะโคบอลต์และโลหะสังกะสี
H ⁺ , H	=	โปรตอน
E	=	ค่าศักย์ไฟฟ้า
E ⁰	=	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน
β	=	ค่าคงตัวเสถียรภาพแบบรวม
K	=	ค่าคงตัวเสถียรภาพแบบขั้น
M	=	ความเข้มข้นเป็นโมลาร์
KJ	=	กิโลจูล
g	=	กรัม
cm	=	เซนติเมตร
kcal	=	กิโลแคลอรี
mol	=	โมล
mv	=	มิลลิโวลต์
ml	=	มิลลิลิตร
Free ligand	=	[LH ₄]
สปีชีส์ A	=	[LH ₆ ²⁺]
สปีชีส์ B	=	[LH ₂ ²⁻]
สปีชีส์ C	=	[L ⁴⁻]
สปีชีส์ D	=	[MLH ₂]
สปีชีส์ E	=	[ML ²⁻]
สปีชีส์ F	=	H ₂ O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและวัตถุประสงค์

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาและการนำอัลลอยด์มาใช้ประโยชน์ของมากขึ้น ซึ่ง ดร.ประยงค์ ดวงดีพบว่าสารกลุ่มไพริดอกซัล คือ Bis(pyridoxylidenehydrazine) phthalazine; DPDHP สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็กได้ และเป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะระหว่างโลหะเหล็กกันเอง ดังนั้นเราจึงทำการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างสารกลุ่มไพริดอกซัล คือ DPDHP กับโลหะอื่นว่ามีสมบัติเดียวกับเหล็กหรือไม่ เพื่อให้เป็นแนวโน้มในการสังเคราะห์อัลลอยด์ระหว่างโลหะ 2 ชนิด

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะโคบอลต์ และ สังกะสี โดย DPDHP จะทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ เนื่องจากโคบอลต์มีสมบัติเป็น para-magnetic เช่นเดียวกับเหล็ก พบว่าอัลลอยด์ของโคบอลต์มีประโยชน์มากเทคนิคที่นำมาศึกษาคือ เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (potentiometric titration) โดยหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรด-เบสของสารละลายในสารประกอบเชิงซ้อนนั้นที่อุณหภูมิ 37°C มาประยุกต์กับข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตใช้ โปรแกรม SUPERQUAD ซึ่งเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรน ที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะกับลิแกนด์ ผลที่ได้จากโปรแกรมจะบอกถึงค่าปริมาณสัมพันธ์ของสปีชีส์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ พร้อมทั้งคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสปีชีส์ เหล่านั้นด้วย นอกจากนี้ยังแสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พีเอชต่าง ๆ ในรูปแบบของเส้นกราฟ ทำให้ทราบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นหรือลดลง รวมทั้งการกระจายปริมาณสารเชิงซ้อนแต่ละสปีชีส์ เมื่อค่าความเป็นกรดเบสเปลี่ยนแปลงไป และจะทำการศึกษาโครงสร้างของ DPDHP และสารเชิงซ้อนของ DPDHP โดยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ โดยใช้ Tetra methyl silane (TMS) เป็นสารอ้างอิง

ปัญหาที่สำคัญอย่างหนึ่งในการศึกษาด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ คือจะใช้กับสารที่มีสมบัติเป็น para-magnetic ไม่ได้ ในโครงการพิเศษนี้จึงใช้สังกะสีแทนโคบอลต์ ซึ่งสังกะสีมีสมบัติเป็น dia-magnetic และ โคบอลต์ กับ สังกะสี มีคุณสมบัติการเข้าทำปฏิกิริยาเคมีคล้ายกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กิติกร ปัญญาเทียม และศศิธร เอี่ยมธนะมาศ¹ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและการหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮโดรอาโซน (PIH) กับโลหะยูรานิล $[UO_2(II)]$ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 2.0-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน $0.5 M KNO_3$ จากการศึกษาพบว่า

ขั้นแรกสมมติให้ PIH ที่เป็นลิแกนด์อิสระ (Free Ligand) มีโครงสร้างเป็น LH_2 จากค่า $\log \beta$ (ค่าคงตัวเสถียรภาพ) ของการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน อาจพิจารณาได้ว่าค่า $\log \beta$ มีค่าเท่ากับ 3.94760 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดโปรโตเนชันไนโตรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ตั้งแต่ 2-5 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่(1)



จากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -6.41049 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตเนชันที่ตำแหน่ง ฟีนอลิกไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 3.1 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ pH เท่ากับ 8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่(2)



และจากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -15.86356 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตเนชันจากฟีนอลิกไฮโดรเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 8 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ค่าความเป็นเบสสูงๆ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังสมการที่(3)



ซึ่งจากค่า $\log \beta$ ที่ได้นำไปเป็นค่าตั้งต้นในการศึกษาถึงสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ $UO_2(II)$ ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ที่ 4-5 ปฏิกิริยาที่เป็นดังสมการที่(4)



บุญเลิศ อึ้งพงษ์พานิช และสุประภาดา โชติมณี² ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน และการหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮโดรอาโซน (PIH) กับไอออนของโลหะทรานซิชัน 7 ตัวคือ แคลเซียม(II) โคบอลต์(II) คอปเปอร์(II) เหล็ก(II) เหล็ก(III) นิกเกิล(II) และซิงค์(II) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วง pH ประมาณ 1.8-12.0 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงของไอออน $0.5 M KNO_3$ จากการศึกษาได้ผลดังตารางที่ 1-1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การเชิงในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปยังประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1-1 แสดงค่าคงตัวของสปีชีส์ต่างๆของ PIH และสารประกอบเชิงซ้อนและช่วง pH

สปีชีส์	ช่วงpH	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 $[\text{LH}]^+$ จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของโลหะเพิ่มมากขึ้น

Peter Gans , Antonio Sabatini และ Alberto Vacca³ พัฒนาโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์แบบใหม่ เพื่อใช้ในการตรวจสอบค่าคงตัวของสารประกอบเชิงซ้อน โดยการทำให้ผลรวมกำลังสองผิดพลาดน้อยลงที่สุดด้วยการวัดศักยภาพไฟฟ้า โปรแกรมจะทำการคำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือศักยภาพไฟฟ้ามาตรฐาน ค่าที่ได้จากการคำนวณจะถูกส่งไปขั้นตอนต่อไป ซึ่งถูกใช้สำหรับการเลือกโครงสร้าง (MODEL)

โปรแกรมคอมพิวเตอร์ MINQUAD ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณค่าคงตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของสปีชีส์ในสารละลาย โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากโพเทนชิออลเมตริกไทเทรชัน จากการที่ระบบของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนถูกตรวจสอบได้มีเพิ่มมากขึ้น จึงได้ทำการปรับปรุงเพื่อที่จะแก้ไขปัญหา

SUPERQUAD เป็น โปรแกรม ใหม่ ที่ถูกพัฒนาขึ้นมา จาก คำว่า SUPERcedeminiQUAD ซึ่งโปรแกรมนี้เกิดจาก MIQUV ผ่านโปรแกรม BETAREF

โปรแกรม SUPERQUAD ใช้ในการหาค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ใช้ข้อมูลจากระบบทั้งหมดของ โพเทนชิออลเมตริกไทเทรชัน รวมทั้งการไทเทรต การอ่านค่า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พีเอช หรือ มิลลิโวลต์ของอิเล็กโทรด สามารถหาความเข้มข้นของต่างที่เดิม ความเข้มข้นของสารในบิวเรตต์ และศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ นอกจากนี้ยังสามารถแสดงกราฟของการไทเทรตแต่ละชนิดได้

Lechoslaw Lomozik , Mariusz Jako' Iski และ Anna Gasowska⁴ ศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายคือ การตรวจสอบองค์ประกอบของสปีซีส์ และเสถียรภาพของสปีซีส์นั้นๆ แต่วิธีเหล่านี้มีขีดจำกัดที่ระดับความซับซ้อนของระบบที่ทำการศึกษา จุดสำคัญไม่เพียงแต่หาค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant , β) ของสปีซีส์ต่างๆ เท่านั้น นอกจากนี้ยังใช้ตรวจสอบว่ามีสปีซีส์อะไรบ้างในสารละลาย โปรแกรมทั้งสาม (SCOGS ,MINIQUAD และ SUPERQUAD) จึงนิยมใช้ในการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกันมาก

สิ่งจำเป็นสำหรับการเลือกโครงสร้าง (MODEL) ที่ถูกต้อง ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน คือ ข้อมูลจากการทดลองที่ได้ ซึ่งแสดงให้เห็นได้ด้วยค่าเบี่ยงเบน และความถูกต้อง นอกจากนี้ข้อเสียของการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากโพเทนชิออลเมตริกไทเทรชันด้วยคอมพิวเตอร์ก็คือ การใช้เครื่องมือที่ทำให้เบี่ยงเบนโดยระบบที่คลาดเคลื่อน เช่น ความเบี่ยงเบนที่เกิดจากการแคลิเบรทที่ไม่ถูกต้องของ Electrode ซึ่งเป็นการยากที่จะหาปริมาณความผิดพลาดจากการทดลอง แต่ก็มีวิธีที่ใช้ในการพิสูจน์ เช่น การใช้ข้อมูลจากเทคนิคสเปคโตรสโคปี

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

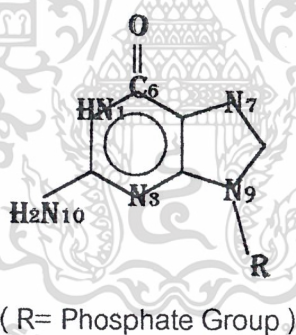
ใน SCOGS ปริมาณ f_i จะแสดงปริมาณที่ไทเทรตแต่ละจุดและ w_i เป็น All Set เท่ากับ 1 และพารามิเตอร์ที่หาได้คือ $\log \beta_j$ ($j = 1 \dots k$, เมื่อ k เป็นจำนวนของสปีซีส์) MINIQUAD ใช้สมการชุดใหญ่กว่า (Unit Weights) แต่ก็ทำให้ผลรวมของกำลังสองของที่เหลือสำหรับ m ทั้งหมดในสมการสมดุลมวลมีค่าน้อยลง โดยที่ m เป็นจำนวนของจำนวนครั้งที่ไทเทรตต่อจำนวนของสารตั้งต้น พารามิเตอร์ที่หาได้คือ ความเข้มข้นที่ไม่รู้ค่า และค่าคงที่ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน , β_j

เอกสารนี้เป็นเอกสารของกรมวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี การนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ผ่านการอนุมัติของกรมฯ จะถือว่าผิดกฎหมาย

พารามิเตอร์ที่หาได้คือ β_1 , ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน, จำนวนเริ่มต้นของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ผลจากการเปรียบเทียบการคำนวณโดยใช้โปรแกรมทั้งสาม ในระบบต่างๆ สรุปได้ว่า SUPERQUAD มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด รองลงมาคือ SCOGS และสุดท้ายคือ MINIQAD

ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี พบว่ากัวโนซีนมีตำแหน่ง N1 และ N7 (รูปที่ 1.1) 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 และมีแนวโน้มทำให้พันธะระหว่างไอออนโลหะกับตำแหน่ง N1 และ N7 ของกัวโนซีนเท่ากันพอดีเรียกว่า Crossover pH ที่ 7.2 และ 7.81 ตามลำดับ Zn(II) มี Crossover pH ที่ 6.72 ในการทดลองนี้ไม่พบว่ามี Crossover pH เกิดขึ้นกับไอออนโลหะ Cu(II) เนื่องจากไอออนโลหะ Cu(II) ที่ pH สูงขึ้นจะเกิดการตกตะกอนก่อน



รูปที่ 1-1 Guanosine

V.K.P. UNNY และ D.G.VARTAK⁶ ใช้เทคนิค Calvin – Bjerrum pH Titration ในการหา 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1-2 แสดง Proton – Ligand Stability Constant ของลิแกนด์

Ligand		Log pK_1^H	Log pK_2^H	Log K_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	7.39	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

เอกสารนี้เป็นเอกสาร Michael Cifola, Robert C. Taylor, Philippe S. Gentile และ A. V. Celiano ในการค้า
ไม่ว่ากรณีศึกษาโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric) ของ Chelates Formed โดยยูรานิลไดออกไซด์

(Uranyl Ion) กับอะมิโน (Amino), ไฮดรอกซี (Hydroxy) และเมอร์แคปโต (Mercapto) ซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1-4 และ 1-5

ตารางที่ 1-4 แสดง Stability Constant ของ Monobasic และ Dibasic Acid 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
Hydroxypropionic	3.25	2.88
Glycolic	2.97	2.40
Thioglylic	2.88	2.40

ตารางที่ 1-5 แสดง Stability Constant ของ Metal ต่างๆ กับ Glycine และ Aspartic Acid

Metal Ion	Glycine	Aspartic
	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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Reed M. Izatt , W Conard Femelius และ B. P. Block⁸ หาฟอรั่มเข้มข้น คอน-สแตนท์ (Formation Constant) ด้วยวิธีโพเทนซิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration) ของอะซิetylอะซิโตน (Acetylacetonate Ion) กับ แมกนีเซียม(II) (Mg^{2+}) ,เหล็ก (II)(Fe^{2+}) ,ยูเรเนียม(II)(UO_2^{2+}) ,โคบอลต์(II)(Co^{2+}) ,คอปเปอร์(II)(Cu^{2+}) ,แมงกานีส(II)(Mn^{2+}) และแคดเมียม(II)(Cd^{2+}) โดยมีไอออนิก สเทรนท์ (Ionic Strength) เท่ากับ 0.50 และได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1-6

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

Metal	ความเข้มข้น, Molar	Log K_{f1}	Log K_{f2}
Cu^{2+}	3.0×10^{-2}	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
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารเชิงซ้อน

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

1. อะตอมกลาง (Central Atom)

เป็นอะตอมของโลหะหรืออะตอมที่มีประจุบวก (Cation) ซึ่งจะรับคู่อิเล็กตรอนจากลิแกนด์ (Ligand) จำนวนพันธะที่เกิดขึ้นเรียกว่าโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (Coordination Number) ถ้าอะตอมกลางสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้โดยรับคู่อิเล็กตรอนเพียง 3 คู่จากลิแกนด์จะเรียกอะตอมนั้นว่ามี 3 โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์

2. ลิแกนด์ (Ligand)

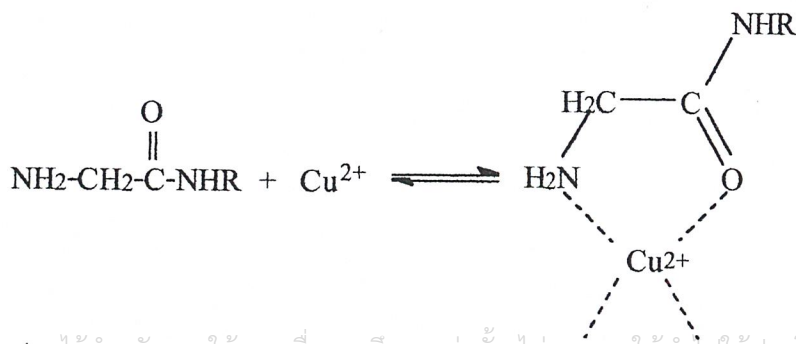
คือ โมเลกุลที่เป็นกลางหรืออะตอมที่มีประจุลบ (Anion) ซึ่งจะมีคู่อิเล็กตรอนอิสระเช่น NH_3 , Cl^- , ลิแกนด์บางตัวอาจมีคู่อิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, ประจุลบ, หรือเป็นกลาง เช่น $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]^-$,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

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 1 คู่ เรียก โมโนเดนเทตลิแกนด์ (Monodentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 2 คู่ เรียก ไบเดนเทตลิแกนด์ (Bidentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ โดยทั่วไปจะเรียก โพลีเดนเทตลิแกนด์ (Polydentate Ligand)

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับอาจารย์ใช้สอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพล็กซ์กับโลหะ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

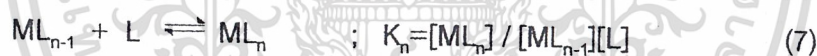
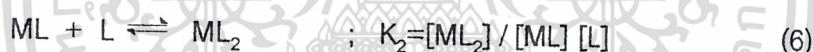
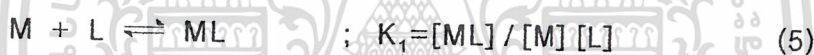
คือปฏิกิริยาการแทนที่ของกรดและเบส โดยลิแกนด์จะทำหน้าที่เป็นเบสคือให้คู่อิเล็กตรอน (ตามทฤษฎีของลิวอิส) และอะตอมกลางจะทำหน้าที่เป็นกรดคือรับคู่อิเล็กตรอน สารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้อย่างรวดเร็ว เรียกว่า เลบิลคอมเพล็กซ์ (Labile Complex) สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ช้ามาก ๆ เรียกว่า นอน-เลบิลคอมเพล็กซ์ (Non-labile Complex) หรือ อินเนทคอมเพล็กซ์ (Inert Complex)

2.2 ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) ของสารประกอบเชิงซ้อน

ค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นค่าที่แสดงถึงความอยู่ตัว (Stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ดังนั้นถ้ามีค่ามากแสดงว่าสารประกอบที่ได้จะมีความอยู่ตัวสูง (high Stability)

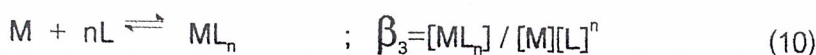
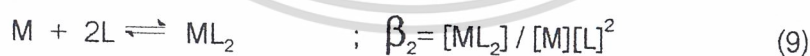
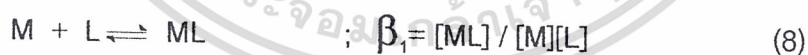
1. ค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant)

เนื่องจากสารเชิงซ้อนทุกตัวจะมีอะตอมกลางที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ในกรณีทีลิแกนด์เป็นชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบจะเกิดแบบขั้น (Stepwise) โดยจะแสดงดังสมการ (5) ถึง (7)



2. ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant)

คือการหาค่าคงตัวทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา โดยจะแสดงได้ดังสมการ (8) ถึง (10)



ค่าคงตัวทั้ง 2 แบบมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

หมายเหตุ : M แทน อะตอมกลาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

L แทน Ligand

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับธาตุสังกะสี(Zinc,Zn)

สังกะสีมีเลขอะตอม =30 น้ำหนักอะตอม = 65.38 สังกะสี เป็นโลหะทรานสิชันที่อยู่หมู่เดียวกับ แคดเมียม (Cd) กับปรอท (Hg)มี 15 ไอโซโทปที่รู้จักกัน แต่มีเพียง 5 ไอโซโทป ที่เสถียร ซึ่งมีมวลโมเลกุล 64, 66, 67, 68 และ 70 ประมาณครึ่งหนึ่งของ zinc จะเป็นไอโซโทปที่มีมวลโมเลกุล 64

สังกะสีสามารถติดไฟได้ยากแต่ถ้าติดไฟจะให้เปลวไฟสีฟ้า-เขียว และเมื่ออยู่ในสารละลายที่เป็นกรดสังกะสีจะทำปฏิกิริยาเกิดก๊าซไฮโดรเจนอิสระ ขณะที่สังกะสีผ่านเข้าไปในสารละลายสังกะสี (Zn) จะกลายเป็น Zn^{2+} ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้น ถ้าเป็นสังกะสีที่มีความบริสุทธิ์มาก แต่ถ้ามีสารเจือปนจำนวนเล็กน้อย เช่น นิกเกิล (Ni) หรือ แพลททินัม (Pt) จะทำให้การเกิดก๊าซไฮโดรเจนง่ายขึ้น และปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นด้วยการรวมกันของสังกะสีและกรดเจือจางมักนิยมใช้ผลิตไฮโดรเจนจำนวนเล็กน้อยในห้องทดลอง

สังกะสีสามารถละลายได้ในสารละลายแอลคาไลน์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อปล่อยไฮโดรเจนออกมา และก่อรูปเป็น $Zn(OH)_4^{2-}$ และ Zinc ยังสามารถละลายในสารละลายของแอมโมเนีย หรือ เกลือแอมโมเนีย นอกจากนี้ แอมโมเนีย (NH_3) สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับสังกะสีได้ เช่น $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ซึ่ง Zn^{2+} จะไม่มีสี โดยสมบัติของสังกะสีจะแสดงใน ตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 Atomic and ionic properties of zinc

Property	Value
Electronic configuration	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$
Ionization potentials	
1 st electron loss	9.39 eV
2 nd electron loss	17.9 eV
Ionic radius, Zn ²⁺	0.072 nm
Covalent radius (tetrahedral)	0.131 nm
Oxidation potentials	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-, E^0 = 0.76 \text{ V}$ $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-, E^0 = 1.22 \text{ V}$

สังกะสีบริสุทธิ์สามารถตีให้เป็นรูปร่าง และดึงเป็นเส้นได้ เพราะมีความเหนียว แต่ถ้ามีโลหะอื่นผสมจะทำให้เปราะ ความสามารถในการตีเป็นรูปร่างของสังกะสีบริสุทธิ์จะปรับปรุงได้โดยการให้ความร้อนแก่สังกะสีจนถึง 100 - 150°C

สังกะสีมีความหนาแน่น 7.13 เท่าของน้ำ และความต้านทานต่อไฟฟ้าที่ 20°C ประมาณ 4 เท่าของเงิน ซึ่งสังกะสีบริสุทธิ์จะไม่มีความเป็น ferromagnetic แต่เป็น dia-magnetic

ประโยชน์ของสังกะสีที่สำคัญคือการนำมาทำเป็น alloy และเคลือบบนโลหะอื่นเพื่อเป็นตัวป้องกัน เช่น เคลือบบนเหล็กเพื่อป้องกันการกัดกร่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับธาตุโคบอลต์ (Cobalt, Co)

โคบอลต์มีเลขอะตอม = 27 น้ำหนักอะตอม = 58.93 เป็นโลหะทรานซิชันที่อยู่หมู่เดียวกับโรเดียมและอิริเดียม และถ้าพิจารณาคาบเดียวกันจะอยู่ระหว่างเหล็กและนิกเกิลซึ่งอยู่คาบที่ 3

โคบอลต์และ alloy ของโคบอลต์จะต้านทานการสึกหรอและการกัดกร่อนในสภาวะที่อุณหภูมิสูง และเนื่องจากความเป็น paramagnetic ทำให้มีการประยุกต์ใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับแม่เหล็กด้วย ไอโซโทปของโคบอลต์ที่สำคัญคือ ^{60}Co ซึ่งนำมาใช้ทางด้านยา และอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย

โคบอลต์มีจุดหลอมเหลว = 1495°C จุดเดือด = 3100°C ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 20°C = $8.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ความสามารถในการต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 20°C = $6.24\text{ microhm}\cdot\text{cm}$ ความแข็ง = 225 ซึ่งโคบอลต์จะแข็งแต่เปราะกว่าเหล็ก ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลว = 259.4 J/g และความร้อนที่ใช้ในการกลายเป็นไอ = 6276 J/g

โคบอลต์เป็น para-magnetic ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอน เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ที่อุณหภูมิปกติผลึกของโคบอลต์จะเป็นแบบ hexagonal close-packed แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 417°C จะเป็นแบบ face-centered cubic

โคบอลต์จะไม่ทำปฏิกิริยา และเสถียรต่อออกซิเจนในอากาศ ไม่มีความร้อนแต่จะทำปฏิกิริยาได้ดีกับกรดซัลฟิวริก, ไฮโดรคลอริก, ไนตริก และช้ามากกับกรดไฮโดรฟลูออริก และ ฟอสฟอริก ส่วนเบสจะทำปฏิกิริยาได้ดีกับพวกแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โคบอลต์จะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนและโลหะ เช่น โบรอน, คาร์บอนเมื่อได้รับความร้อน

โคบอลต์มีเลขออกซิเดชันอยู่ระหว่าง -1 ถึง $+4$ แต่ส่วนมากจะพบ $+2$ และ $+3$ ซึ่งเลขออกซิเดชันที่สูงที่สุดของโคบอลต์ คือ $+4$ จะพบใน ซีเซียมเฮกซะฟลูออโรโคบอลเตท (cesiumhexafluorocobaltate (IV)) (Cs_2CoF_6) ส่วน cobalt (II) oxide (CoO) จะเกิดเมื่อให้ความร้อนกับโคบอลต์ในออกซิเจนที่ 1100°C และ cobalt (III) oxide (Co_2O_3) จะเกิดเมื่อให้ความร้อนกับสารประกอบโคบอลต์ที่อุณหภูมิต่ำในอากาศ

โคบอลต์มีเลขโคออดิเนชัน 6 คือสามารถสร้างพันธะกับโมเลกุลที่เป็นกลางและ anion ได้ 6 พันธะ ซึ่งพันธะระหว่างโคบอลต์กับอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนทั้ง 6 อะตอมจะทำให้โครงสร้างเป็นออกตะฮีดรัล (octahedral)

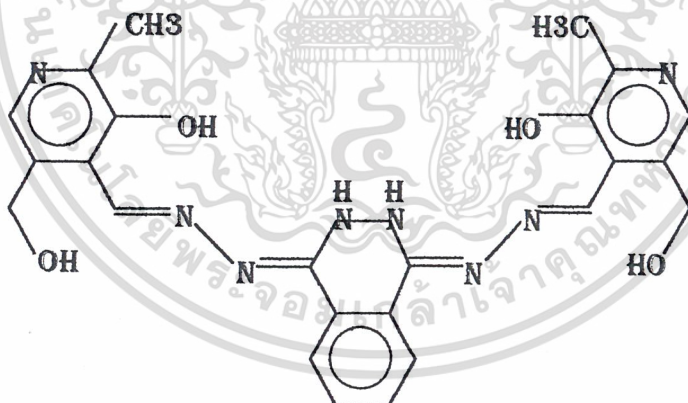
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประโยชน์ของโคบอลต์ คือ ในอุตสาหกรรมจะใช้โคบอลต์ออกไซด์เติมลงไป ระหว่างกระบวนการทำเซรามิกส์ เพื่อให้เป็นสีขาว ใช้เคลือบบนเหล็กกล้า และโคบอลต์พวก อารีซีเนท ฟอสเฟต และ อะลูมิเนท ใช้ในการผลิตสี ส่วนสารประกอบโคบอลต์อื่นยังใช้ทำหมึก พิมพ์ และสีย้อมสำหรับผ้า cotton ได้ด้วย

โคบอลต์ยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทางเคมีต่าง ๆ เช่น ไฮโดรจีเนชัน ดีไฮโดรจีเนชัน ฮาโลจีเนชัน และ อะมิเนชัน ส่วน ^{60}Co ยังใช้เป็นแหล่งรังสีแกมมาในการรักษา โรคมะเร็ง และใช้ในการฆ่าเชื้อโรคในอาหารด้วย

2.5 The Chemistry of DPDHP (Bis(pyridoxyldenehydrazino)phthlazine)

DPDHP เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ในการรักษาสภาพที่ร่างกายมีไอออนของโลหะเหล็กมากเกินไป (Iron Overload) ซึ่งมักมีสาเหตุมาจากการรักษาโรคเกี่ยวกับเลือด โดยอาศัยคุณสมบัติการจับกับไอออนของโลหะเหล็กเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน เพราะ DPDHP มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โครงสร้างคล้ายกำมูปู จึงนำมาศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะโคบอลต์ เนื่องจากโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่นี้จะมีโอกาสจับโลหะได้หลายตัวดังแสดงในรูปที่ 2-2



รูปที่ 2-2 โครงสร้างของ DPDHP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 โฟเทนซีอิมเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

วิธีโฟเทนซีอิมเมตริก (Potentiometric method)

วิธีโฟเทนซีอิมเมตริกคือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือกัลวานิกเซลล์ การใช้วิธีโฟเทนซีอิมเมตริกควบคุมกับเทคนิคของการไทเทรต เรียกว่าโฟเทนซีอิมเมตริกไทเทรชัน (potentiometric titration)

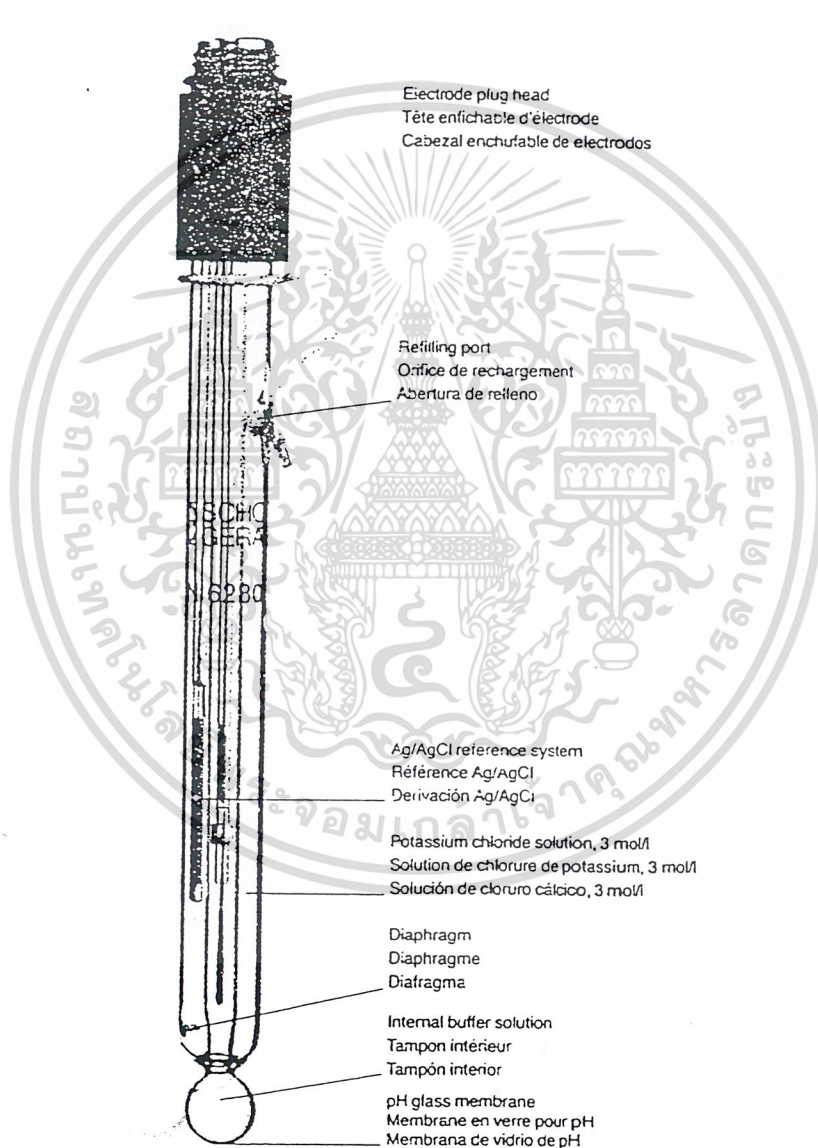
โฟเทนซีอิมเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคุมกับเทคนิคของการไทเทรต โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุกครั้งที่มีการเติมไทแทรนต์ (titrant) ลงไป แล้วนำข้อมูลที่วัดได้ อันประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ ปริมาณไทแทรนต์ที่เติมลงไปพร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่ใช้ทั้งหมด และชุดแบบจำลองค่าคงตัวของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน นำมาคำนวณโดยวิธีทางตัวเลข (numerical method) สามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพร้อมค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีหลักการกว้างๆที่จะอธิบายพร้อมโปรแกรม SUPERQUAD

การวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์แบบกัลวานิกเซลล์ จะขึ้นอยู่กับแอกทิวิตี (activity) ของไอออนที่ไวต่อขั้ว (electrode) และอยู่ในสารละลาย ดังนั้นจึงสามารถนำวิธีนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณสารได้ ถ้าขั้วของเซลล์ที่นำมาใช้เป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ จะเรียกขั้วนั้นว่า ขั้วชี้บอก (indicator electrode) หรือ ขั้วทำงาน (working electrode) ส่วนอิเล็กโทรดอีกอันที่นำมาใช้ ต้องเป็นอิเล็กโทรดที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เรียกว่าขั้วอ้างอิง (reference electrode) ดังนั้นจึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้แปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอก หรือแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย ขั้วชี้บอกโดยทั่วไปจะถูกออกแบบให้มีความไวกับไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งเฉพาะ มีชื่อเรียกทั่วไปว่า ไอออน ซีเลคทีฟ อิเล็กโทรด (ion selective electrode) สำหรับพีเอชอิเล็กโทรด (pH electrode) หรือ กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) จะถูกออกแบบให้มีความไวกับไฮโดรเจนไอออน (H^+) เท่านั้น ส่วนประกอบสำคัญสำหรับขั้วชนิดนี้คือ กลาสเมมเบรน (glass membrane) มีหน้าที่เป็น ผนังกั้นที่ยอมให้ไฮโดรเจนไอออนเพียงชนิดเดียวผ่านเข้าออก pH electrode

pH electrode โดยทั่วไปแล้วจะมีลักษณะดังรูปที่ 2-3 ซึ่งเป็น คอมบิเนชันอิเล็กโทรด (combination electrode) ประกอบด้วย ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งทำด้วย $Ag/AgCl$ จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl 3M สารละลายนี้จะเชื่อมต่อกับสารละลายภายในไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกที่ต้อการวัดโดยผ่านไดอะแฟรม(diaphragm) สำหรับขั้วชี้บอ (indicator electrode) จะประกอบด้วยหลอดแก้วที่แยกต่างหากกับขั้วอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งข้างในจะประกอบด้วยส่วนนำไฟฟ้าที่ทำด้วย Ag/AgCl เช่นกัน จุ่มอยู่ในกรดไฮโดรริก (HCl acid) สามารถเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้อการวัดโดยผ่าน glass membrane ซึ่ง membrane ชนิดนี้จะยอมให้ H^+ ผ่านเข้าออก ดังนั้น pH electrode จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างว่า กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2-3 แสดง Combination Electrode
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อจำกัดบางประการของ pH electrode ที่อาจมีผลต่อการวัดความเข้มข้นของ H^+

1. ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร (Asymmetry Potential) ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดค่าพีเอช (pH) มีสมบัติเหมือนกับสารละลายภายใน pH electrode ทุกอย่าง และผิวของ glass membrane ทั้งสองข้างมีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหมือนกัน ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้ควรมีค่าเท่ากับศูนย์ แต่จากการวัดค่าจริงๆ พบว่า ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (E^0) ไม่เป็นศูนย์ ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้นี้เรียกว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตร

glass electrode ที่มีอายุการใช้งานนานขึ้นพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรจะมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สมมาตรที่เกิดขึ้นนี้ สามารถขจัดได้ด้วยการคาลิเบรต (calibrate) โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH ที่แน่นอนหรือโดยวิธีแอซิด-เบสไทเทรชัน (acid-base titration) ก็ได้

2. ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ขั้ว glass ที่ใช้วัด pH ของสารละลาย ไม่ควรปล่อยให้ผิวของ glass membrane แห้ง ควรให้ถูกไฮเดรตตลอดเวลาด้วยสารละลายเกลือที่เป็นชนิดเดียวกันและมีความเข้มข้นเท่ากับสารละลายภายในเอง (ในกรณีนี้ จะเป็นสารละลาย KCl 3M) มิฉะนั้นจะทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายเกิดข้อผิดพลาดขึ้นได้

3. การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลาย (Variation in junction potential) ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลายอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่แน่นอน โดยอาจเปลี่ยนแปลงได้ถึง 0.01 หน่วยของ pH

4. ข้อผิดพลาดจากค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการวัดค่า pH ของสารละลายทุกครั้งต้องมีการทำอิเล็กโทรด คาลิเบรชัน (electrode calibration) ทุกครั้งด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ถ้าสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการทำ calibration มีค่า pH ผิดไป เนื่องจากเก็บรักษาไว้ไม่ดีทำให้ส่วนประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลง จะเป็นสาเหตุทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ผิดพลาดด้วย ดังนั้นเพื่อขจัดข้อบกพร่องชนิดนี้และในกรณีที่ต้องปรับไอออนิก สเทรNGTH (ionic strength) ของการทำ electrode calibration และ ionic strength ของสารละลายในขณะที่ทำการทดลองให้ใกล้เคียงกัน (ionic strength ที่แตกต่างกันมีผลต่อค่า pH และ electrode parameters ที่ได้ ออกมาแตกต่างกันด้วย) จึงทำ electrode calibration ด้วยวิธี acid-base titration ซึ่งเป็นการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (mv) โดยตรง และใช้ computer software คำนวณค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

E° , electrode slope และ ค่าความเข้มข้นของ acid หรือ base ค่าใดค่าหนึ่ง ค่าทั้งหมด เหล่านี้สามารถนำมาคำนวณย้อนกลับเป็นค่า pH ได้

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode Potential)

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการทำให้ประจุลบเคลื่อนที่มีระยะทางถึงอนันต์ หรือหมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุบวกจากจุดอนันต์ ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วนั้น ปกติจะไม่สามารถวัดค่าพลังงานนั้นได้โดยตรง แต่สามารถหาค่าความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้ โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่วัดที่อุณหภูมิ 25°C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกทิวิตีเรียกว่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (standard electrode potential, E°) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วจะเปลี่ยนค่าไปตามสมการของเนิสท์ (nernst equation) ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log [a^{\text{red}}/a^{\text{ox}}] \quad (12)$$

$$\text{โดย } a^{\text{red}} = \gamma^{\text{red}} [A^{\text{red}}] \quad (13)$$

$$a^{\text{ox}} = \gamma^{\text{ox}} [A^{\text{ox}}] \quad (14)$$

แทนค่า a ลงในสมการ (12) จะได้

$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log [\gamma^{\text{red}} A^{\text{red}} / \gamma^{\text{ox}} A^{\text{ox}}] \quad (15)$$

ปรกติในกรณีของไอออนชนิดเดียวกันค่า γ จะไม่ต่างกันมากดังนั้นถือว่า $\gamma_{\text{red}} = \gamma_{\text{ox}}$

จะได้

$$E = E^\circ - 2.303 [RT/nF] \log [A^{\text{red}}/A^{\text{ox}}] \quad (16)$$

เมื่อ $E =$ ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น E° ที่หา ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์ การทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

R = ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T = อุณหภูมิ (เคลวิน)

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ $96,500$ คูลอมบ์

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

$[A_{\text{red}}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

$[A_{\text{ox}}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดซ์

จากสมการของเนิสท์ ทำให้สามารถคำนวณหาค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มในสารละลายที่มีความเข้มข้นและอุณหภูมิต่างๆ กันและเมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ก็จะคำนวณได้จากสมการ

$$E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (17)$$

สำหรับ combination electrode ที่รวมเอา indicator electrode และ reference electrode เข้าด้วยกัน โดยให้ขั้วที่มี glass membrane เป็นขั้วแอโนด (anode) และขั้ว Ag/AgCl เป็นขั้วแคโทด (cathode) นั้นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในเซลล์จะมีค่าดังนี้คือ

$$E = E_{\text{ref}} - E_{\text{Ag/AgCl}} + E_1 + (V_2 - V_1) \quad (18)$$

โดย E_1 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างขั้ว E_{ref} กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

V_1 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง glass membrane กับสารละลาย H^+ ที่ต้องการวิเคราะห์

V_2 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง glass membrane กับสารละลาย H^+ ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เรียนการสอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 อยู่ในข่ายก๊อปปี้
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจาก E_{ref} , $E_{Ag/AgCl}$ และ E_j เป็นค่าคงที่ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง V_2 กับ V_1 และค่า V_2 กับ V_1 จะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย เพราะเกิดการแลกเปลี่ยน H ที่ผิวของ glass membrane ถ้าความต่างศักย์ไฟฟ้าของผิว glass membrane ทั้งสองข้างมีค่าน้อยจะได้ว่า

$$V_2 - V_1 = \text{constant} + 2.303 [RT/F] \log[1/H^+] \quad (19)$$

แทนค่าสมการ (16) ลงในสมการ (15) จะได้

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_j + \text{constant} + 2.303 [RT/F] \log [1/H^+] \quad (20)$$

จัดสมการใหม่ได้

$$E = k + 2.303 [RT/F] \times \text{pH} \quad (21)$$

ค่า k คือค่าคงที่ ที่สามารถคำนวณได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH แน่นนอน ในกรณีที่มีความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกทิวิตี ค่า pH จะเท่ากับศูนย์ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้ คือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) นั้นเอง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่อุณหภูมิใดๆ ก็ตาม จะมีค่าเท่ากันเสมอ (ในทางปฏิบัติจะอนุมานว่าค่า k ก็คือค่า E^0 ด้วย)

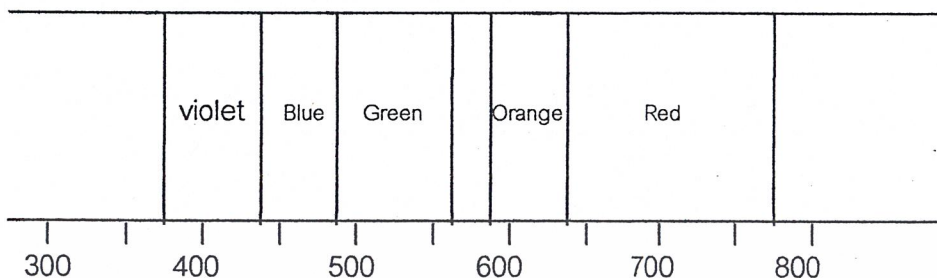
2.7 การดูกลิ่นแสงของสารในช่วงแสงวิชิเบิล

หลักสำคัญในเรื่องนี้คือ สารที่จะวิเคราะห์จะต้องมีสี หรือสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นแล้วทำให้เกิดสารที่มีสี ในทางทฤษฎี สารละลายที่มีสีที่ใช้ในการวิเคราะห์ควรมีสมบัติดังนี้

1. สีของสารควรมีความเข้มข้นมากพอที่จะวัดการดูดกลืนแสงได้ ถึงแม้สารนั้นจะประกอบด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์เป็นจำนวนเล็กน้อยก็ตาม
2. สีของสารที่อยู่ในสารละลายจะต้องอยู่ตัวไม่จางลงอย่างรวดเร็ว
3. สีของสารจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงหรือจางลงเมื่อ pH หรืออุณหภูมิของสารละลายเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย
4. สารรีเอเจนต์ที่ทำให้เกิดสีกับสารที่เราต้องการวิเคราะห์จะต้องไม่มีสี หรือไม่ดูดกลืนแสงที่มีช่วงคลื่นเดียวกับสารที่มีสีที่เกิดขึ้น
5. ปฏิกิริยาของรีเอเจนต์ที่ทำให้เกิดสารที่มีสีกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ จะต้องให้สารที่มีสีชนิดเดียวเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสงวิซิบิลประกอบด้วยช่วงคลื่นแคบๆ ของสเปกตรัมช่วงแสงที่มีสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งแต่ละช่วงคลื่นจะมีสีเฉพาะตัวสามารถมองเห็นด้วยตา ช่วงคลื่นดังกล่าวจะอยู่ในช่วงตั้งแต่ 380 nm (แสงสีม่วง) ถึง 780 nm (แสงสีแดง)



2.7.1 หลักทั่วไปของสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดการดูดกลืนแสงของสารที่ช่วงคลื่นค่าหนึ่งๆ ในเครื่องมือสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ จะประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

ก. แหล่งกำเนิดพลังงานแสง (radiation source) ซึ่งจะเป็นหลอดไฟที่มีฟิลาเมนต์เป็นโลหะทังสเตน (tungsten filament lamp) ส่งให้กำเนิดแสงในช่วงแสงวิซิบิล

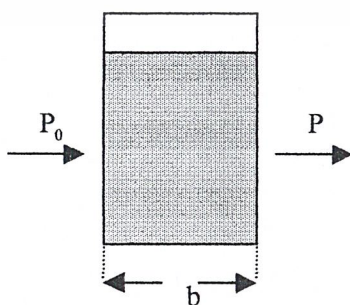
ข. หน่วยจำแนกช่วงคลื่นของแสง (monochromater) ประกอบด้วยปริซึม (prism) หรือเกรตติง (grating) ในบางชนิดอาจใช้แผ่นแก้วกรองแสง (glass filter)

ค. เซลล์สำหรับใส่สารละลาย (absorption cell)

ง. หน่วยตรวจวัด (detector) ใช้ photocell

2.7.2 กฎการดูดกลืนแสงของสารละลายของบูเกอร์และเบียร์ (Bouguer and Beer Law)

เมื่อผ่านลำแสงเข้าไปในเซลล์ที่บรรจุสารละลายจะเกิดการดูดกลืนขึ้นบางส่วนและพลังงานของแสงจะสูญเสียให้แก่สารละลายไปเป็นบางส่วน พลังงานที่ถูกถ่ายเทให้แก่สารซึ่งถูกแสงผ่าน จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้น และขึ้นอยู่กับช่วงคลื่นของลำแสงที่ผ่านด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2-4



รูปที่ 2-4 แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้ากำหนดให้ P_0 เป็นพลังงานของลำแสงที่ตกกระทบเซลล์สารละลาย

P เป็นพลังงานของลำแสงที่ออกจากเซลล์สารละลาย

พลังงานของลำแสงเป็นปริมาณที่วัด โดยให้แสงตกกระทบกับโฟโตเซลล์ในหน่วยตรวจวัด อัตราส่วน ระหว่างพลังงานของลำแสงที่ตกกระทบ และพลังงานของลำแสงหลังจากผ่านเซลล์ เรียกว่า ทรานสมิตแตน (transmittance, T) ซึ่งจะบอกมาในลักษณะร้อยละ (percent transmittance, % T) ก็ได้

$$T = P/P_0$$

ค่าของลอการิทึมฐานสิบของ $1/T$ คือ ค่าแอบซอร์เบ้นซ์ (absorbance) แทนด้วย A

$$A = \log 1/T = -\log T$$

ดังนั้น

$$A = \log P_0/P$$

ถ้ากำหนดให้ c = ความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงในสารละลาย

b = ความยาวของเซลล์ที่ลำแสงผ่าน

จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

ตาม Bouguer's law

$$\log P_0/P = k_1 b$$

ตาม Beer's law

$$\log P_0/P = k_2 c$$

k_1 เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสงในสารละลาย ช่วงคลื่นของแสงที่ผ่าน และความเข้มข้นของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสง

k_2 เป็นค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เป็นตัวดูดกลืนแสง ช่วงคลื่นของแสงที่ผ่าน และความยาวของเซลล์ที่ลำแสงผ่าน

จากกฎทั้งสองรวมกันจะได้กฎการดูดกลืนแสงของสารในสารละลายดังนี้

$$\log P_0/P = abc$$

$$A = abc$$

a เรียกว่า แอบซอร์ปติวิตี (absorptivity) ถ้า c มีหน่วยเป็นกรัมต่อลิตร แต่ถ้า c มีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร ค่าคงที่นี้จะถูกเรียกว่า โมลาร์แอบซอร์ปติวิตี (molar absorptivity) และมีหน่วยเป็น ลิตร โมล⁻¹ ซม.⁻¹ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีหรือ NMR เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก เทคนิคทางด้าน NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจาก NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียสตลอดจนสภาวะข้างเคียงรอบนิวเคลียสนั้นๆด้วยเทคนิค NMR เริ่มต้นเมื่อปี ค.ศ. 1946 โดยนักฟิสิกส์สองกลุ่มคือ Purcell, Torrey และ Pound ที่มหาวิทยาลัย Harvard กับ Bloch, Hansen และ Packard ที่มหาวิทยาลัย Stanford ซึ่งทั้ง Purcell และ Bloch ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์เมื่อปี ค.ศ. 1952 การประยุกต์ใช้ NMR ทางเคมีเริ่มต้นในปี ค.ศ. 1949 โดย Knight และการศึกษาอย่างเป็นระบบเริ่มในปี ค.ศ. 1953 โดย Meyer, Saika และ Gutowsky หลังจากนั้นปี ค.ศ. 1956 NMR เครื่องแรกก็เริ่มมีจำหน่ายในทางการค้า จากนั้นเป็นต้นมา เทคนิคทางด้าน NMR ก็ได้รับการพัฒนาอย่างไม่หยุดยั้งจนกลายมาเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่สำคัญอันหนึ่งในทางเคมี

2.8.1 หลักการ

นิวคลีไอ (nuclei) ของธาตุบางชนิดมีสมบัติของแม่เหล็ก เนื่องจากมีประจุและประพัตติตัวเหมือนกับมีการหมุนตลอดเวลา เราสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของนิวคลีไอเหล่านี้ได้เมื่อนำไปวางในสนามแม่เหล็ก (B_0) ตัวอย่างนิวคลีไอที่มีสมบัติแม่เหล็ก ได้แก่ นิวคลีไอ ^1H , ^{13}C เป็นต้น

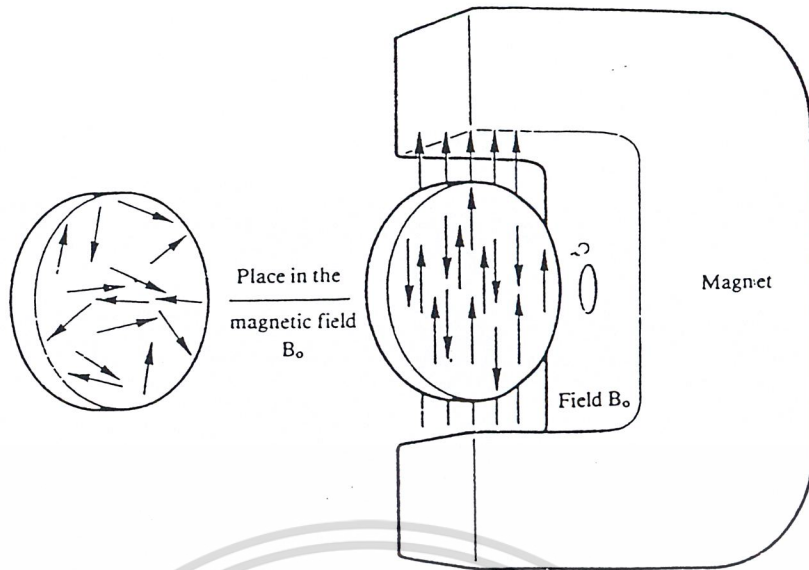
นิวคลีไอ ^1H , ^{13}C จะประพัตติตัวเหมือนกับเป็นแม่เหล็กอันเล็กๆในสนามแม่เหล็ก และจะจัดตัวอยู่ในแนวของเส้นแรงแม่เหล็ก แต่เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านควอนตัมของนิวคลีไอทำให้การจัดตัวนิวคลีไอ ^1H , ^{13}C อยู่ในลักษณะที่เป็นไปได้ 2 แบบ คือ จัดตัวตามทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก (พวกที่มีพลังงานต่ำ) หรือจัดตัวในทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก (พวกที่มีพลังงานสูง) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2-5

ความแตกต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่างการจัดตัวทั้งสองแบบของนิวคลีไอจะเป็นไปตามสมการ(22)

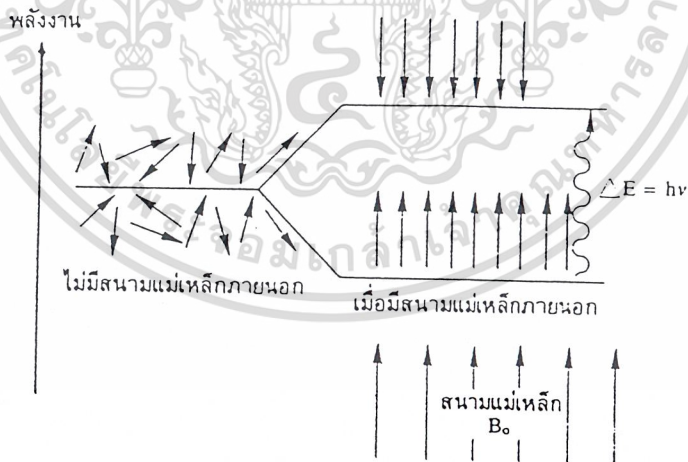
$$\Delta E = h\nu \quad (22)$$

ความสัมพันธ์ของพลังงานอันนี้แสดงไว้ในรูปที่ 2-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

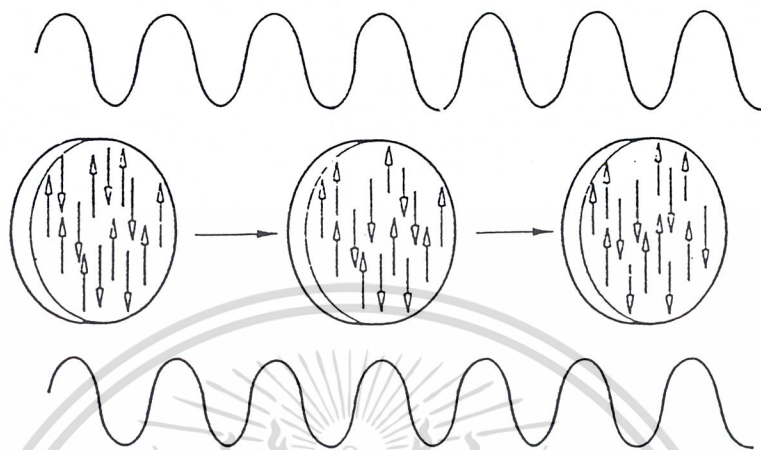


รูปที่ 2-5 แสดงการจัดเรียงตัวของนิวคลีไอที่เป็นแม่เหล็กในสารตัวอย่างเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก B_0 จะมีการจัดตัวอยู่ 2 แบบ คือหันหัวไปในแนวเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานต่ำ) และหันหัวไปในทิศตรงข้ามกับเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานสูง)



รูปที่ 2-6 แสดงถึงพลังงานที่แตกต่างกัน (ΔE) ระหว่างการจัดตัวของนิวคลีไอทั้งสองแบบเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยกตัวอย่างเช่น ถ้าหากสนามแม่เหล็กข้างนอกที่ใช้ (B_0) มีความแรง 2.35 เทสลา (T) ดังนั้น ΔE สำหรับนิวคลีไอ ^{13}C นั้นความแตกต่างของระดับพลังงาน (ΔE) จะเท่ากับ $1.7 \times 10^{-26} \text{ J}$ ซึ่งสอดคล้องกับความถี่ 25 MHz



เมื่อให้พลังงานในช่วงความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสม

รูปที่ 2-7 แสดงถึงนิวคลีไอที่อยู่ในสนามแม่เหล็กเกิดแทรนซิชันจากพลังงานต่ำไปยังพลังงานสูงเมื่อผ่านความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสมเข้าไป

หากนำตัวอย่างที่มีนิวคลีไอ ^{13}C ไปวางในสนามแม่เหล็ก (ดังรูปที่ 2-7) แล้วให้พลังงานความถี่ในช่วงที่เหมาะสม จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของนิวคลีไอ นิวคลีไอในระดับพลังงานต่ำจะดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง (จัดอยู่ในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็ก) นิวคลีไอในระดับพลังงานสูงบางตัวจะถูกกระตุ้นให้คายพลังงานออกมาแล้วลงไปอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ (จัดตัวในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก) การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ $\Delta E = h\nu$ เรียกว่าเกิด “เรโซแนนซ์” ความแรงของสัญญาณ หรือความไวของสัญญาณ NMR ของแต่ละนิวคลีไอนี้มีความสัมพันธ์กับโมเมนต์แม่เหล็ก (μ) โมเมนต์แม่เหล็กของ ^{13}C มีค่าเพียงเศษหนึ่งส่วนสี่ของ ^1H เท่านั้น ดังนั้น นิวคลีไอนี้จึงตรวจสอบได้ยากกว่า

2.8.2 คาร์บอน-13 NMR

นิวคลีไอที่เกิดปรากฏการณ์ทาง NMR ได้จะต้องเป็นนิวคลีไอที่มีสปินควอนตัม

นับเบอร์ I มากกว่า 0 แต่สารประกอบอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่ประกอบด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า คาร์บอน-12 ซึ่งเป็นไอโซโทปที่มีมากที่สุด มี $I=0$ ดังนั้นจึงไม่มีสมบัติทาง NMR แต่นับว่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอโซตอปคาร์บอน-13 ซึ่งเป็นไอโซโทปที่มีปริมาณรองลงมา มีค่า $I=1/2$ จึงมีสมบัติ NMR แม้กระนั้น การศึกษา $^{13}\text{C-NMR}$ ก็เป็นเรื่องที่ทำได้ยาก โดยเฉพาะในสมัยก่อน ทั้งนี้เนื่องจากเหตุผล 2 ประการ คือ ประการแรก ปริมาณของ ^{13}C ที่มีอยู่ในธรรมชาติเพียง 1.1% ของทั้งหมดเท่านั้น ประการที่สอง ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (μ) ของ ^{13}C มีค่าน้อย ด้วยเหตุผล 2 ประการนี้จึงทำให้สัญญาณของ $^{13}\text{C-NMR}$ อ่อนกว่าของ $^1\text{H-NMR}$ ประมาณ 6000 เท่า

2.8.3 Chemical Shift ใน $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัม

โดยทั่วไปช่วง chemical shift ของ $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมจะอยู่ในช่วง 0-220 ppm จาก TMS ยกเว้นในกรณีที่คาร์บอนมีลักษณะพิเศษทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หรือสเตอริก อาจทำให้ค่า chemical shift อยู่นอกช่วง 0-220 ppm ได้

2.9 หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD (SUPER)

โปรแกรม SUPERQUAD เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนามาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน โดยโปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้สามารถกำหนดตัวแปรเหล่านี้เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่า และให้โปรแกรมคำนวณค่าออกมา หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD มีดังนี้

สำหรับสปีชีส์ทางเคมี $A_a B_b$ แต่ละตัวที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย จะมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\beta = [A_a B_b] / [A]^a [B]^b \dots \quad (23)$$

เมื่อ A, B = สารตั้งต้น (สำหรับโปรแกรมนี้มีได้ไม่เกิน 4 ตัว)

$[A], [B]$ = ความเข้มข้นทั้งหมดของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระแต่ละตัว

สมการสมดุลย์ของมวล (mass-balance equation) ที่จะสอดคล้องกับสปีชีส์ทางเคมี และค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา จากสมการที่ (23) จะเป็น

$$T_A = [A] + \dots_k a_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (24)$$

$$T_B = [B] + \dots_k b_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (25)$$

T_A, T_B = ความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A, B ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดย

สมมุติจำนวนสปีชีส์ที่มีทั้งหมดเท่ากับ k

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระ $[A], [B]$ อย่างน้อยหนึ่งตัวจะถูกวัดปริมาณโดยตรง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนการันการค่า โดยอิเล็กโทรดที่วัดต่อสารนั้นๆ (ในการทดลองนี้ใช้ pH อิเล็กโทรดวัด H^+ เพียงตัวเดียว) ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากมีการนำไปใช้

โดยวัดศักย์ไฟฟ้าทุกๆ จุดของสมการ (25) ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ T_A, T_B อันเนื่องมาจากการไทเทรต

การแก้สมการที่ (25) โดยวิธีทางตัวเลข (numerical method) จะทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ต้องการ เช่น ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (β) หรือค่าความเข้มข้น T_A, T_B ได้

เนื่องจากสมการ (25) จะเป็นจริงก็ต่อเมื่อมีแบบจำลองของระบบสมดุลที่สมเหตุสมผล ซึ่งการคาดคะเนว่าในระบบปฏิกิริยาที่กำลังศึกษาอยู่จะมีสปีชีส์ใดในระบบสมดุลบ้างสามารถทำได้โดยทำการศึกษากิจกรรมนั้นอย่างลึกซึ้งเท่านั้น ในทางปฏิบัติทำได้โดยอาศัยการศึกษาที่ใกล้เคียงและอาศัยหลักการทางสถิติเข้าช่วย

2.10 หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION (ELE)

โปรแกรม ELE เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการทำ Electrode Calibration สมการหลักที่ใช้สำหรับโปรแกรมที่คิดสมการ Extended Nernst Equation ซึ่งมีดังนี้คือ

$$E = E^\circ + S_L \log[H^+] + A[H^+] + B[H^+] \quad (26)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (มิลลิโวลต์)

E° = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วอิเล็กโทรด (มิลลิโวลต์)

S_L = ค่าความเข้มข้น (มีค่าเท่ากับ RT/nF)

A = ค่า Acid Correction Factor

B = ค่า Base Correction Factor

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

$$[H^+] = (C_A V_A - C_B V_B) / (V_A + V_B) \quad (27)$$

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

$$[H^+] = 10^{K_w} / [(C_B V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B)] \quad (28)$$

เมื่อ V_A, V_B = ปริมาตรของกรดและเบสที่ใช้

C_A, C_B = ความเข้มข้นของกรดและเบสที่ใช้

K_w = ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำตามสมการ $H_2O = 2H^+ + O^{2-}$ ซึ่งมีค่า $\log(K_w) = 14$ ที่ Standard State หรือ $K_w = 13.50$ ที่สาร KNO_3 0.15 M และอุณหภูมิ $37^\circ C$

A, B = Acid Correction, Base Correction ในกรณีนี้ Electrode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่เป็นลิขสิทธิ์ตาม Nernst Equation

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการ (14) ถึง (16) สามารถเขียนออกมาในรูปของฟังก์ชันได้ดังนี้

$$E = f(E^\circ, S_L, C_A, C_B, V_A, V_B, K_w) \quad (29)$$

ตัวแปรทั้งหมด 8 ตัวจากสมการ (12-25) มี E และ V_B ที่สามารถวัดได้ในขณะทำการไทเทรต C_A , C_B และ V_A เป็นค่าที่หาได้จากการเตรียมสารละลาย ดังนั้นทำให้สามารถคำนวณหาค่า E° , S_L , C_A , C_B และ K_w ได้ ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) จะใช้ 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) และทำให้สามารถตรวจสอบความเข้มข้นของกรด หรือเบสตัวใดตัวหนึ่งได้ด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโปแทสเซียมไนเตรต ความเข้มข้น 0.5 M เกรดงานวิเคราะห์ , Fluka Chemicals
2. สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25M เกรดงานวิเคราะห์ , Merck
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 M เกรดงานวิเคราะห์ , Fluka Chemicals
4. สารละลายสังกะสี ความเข้มข้น 0.1 M
5. สารละลายโคบอลต์ ความเข้มข้น 0.1 M
6. สารละลายบิส-ไพรี้ดออกซิลิดีนไฮดราซิโนพทาเลซิน (DPDHP) เกรดงานวิเคราะห์
7. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.1 M
8. สารละลายฟีนอล์ฟทาดีน ความเข้มข้น 0.5 %
9. น้ำกลั่น เกรดงานวิเคราะห์ , องค์การเบตเตอร์
10. ก๊าซไนโตรเจน เกรดงานวิเคราะห์ , TIG

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

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

3.3 การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโปแทสเซียมไนเตรต ความเข้มข้น 0.5 M

ซึ่งผงโปแทสเซียมไนเตรต เกรดงานวิเคราะห์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 120° C นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 101.0 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารปริมาตร 2 ลิตร ในขวดวัดปริมาตรการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25 M
นำกรดไนตริกเข้มข้น 69% มาจำนวน 16.08 ml เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.25 M
ชั่งผงโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกรดงานวิเคราะห์ ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 10.0 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร
4. สารละลายสังกะสี ความเข้มข้น 0.1 M
ชั่งผงสังกะสี เกรดงานวิเคราะห์ ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 0.3269 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50ml ในขวดวัดปริมาตร
5. สารละลายโคบอลต์ ความเข้มข้น 0.1 M
ชั่งผงโคบอลต์ เกรดงานวิเคราะห์ ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 0.2946 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 50ml ในขวดวัดปริมาตร
6. สารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ความเข้มข้น 0.1 M
ชั่งผงโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เกรดงานวิเคราะห์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 110° นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่องชั่งที่ละเอียดให้ได้น้ำหนัก 2.0413 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 100ml ในขวดวัดปริมาตร

3.4 วิธีการทดลอง

1. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
 - บีบเปิดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.25 M จำนวน 25 ml ลงในขวดวัดปริมาตร ทำการไทเทรตด้วยสารละลายโปแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น 0.1 M โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
 - ทำการทดลอง 2 ครั้ง
2. การแคลิเบรทอิเล็กโทรดเพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) ของอิเล็กโทรดที่ใช้
 - บีบเปิดสารละลายโปแทสเซียมไนเตรตเข้มข้น 0.5 M จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml
 - นำอิเล็กโทรด บิวเรตของสารละลายกรดไนตริกและบิวเรตของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า
 - ทำการไทเทรตโดยใช้โปรแกรม TR 600 (รูปที่ 3-1) เลือกคำสั่ง ecal และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลลัดครั้งที่มีการนำไปใช้

SAMPLE IDENTIFICATION : e01a9701
 COMMENTS : ves[wat=25.0,aco1=0.25,acv=2.0],
 bur[bco0=-0.25],ele[eze1=-400.00]
 test

- โปรแกรมจะทำการเติมกรดไนตริก 2 ml แล้วไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็น 4 ml เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์โดยอัตโนมัติจากการทดลองนี้ สามารถคำนวณหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไนตริก และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้

3. การโปรโตเนชันของ DPDHP

- บีบสารละลาย DPDHP จำนวน 25 ml ลงในขวดสามคอขนาด 50 ml
- นำอิเล็กโทรด บิวเรตของสารละลายกรดไนตริกและบิวเรตของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จุ่มลงในขวดสามคอ แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า

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

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9701
 COMMENTS : ves[wat=18.75,aco0=1.5625,acv=6.25,l1c1=0.1]
 Bur[bco0=-0.25],ele[eze0=446.15557]
 Protonation of DPDHP

- โปรแกรมจะทำการไทเทรต สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึง pH ประมาณ 11.8 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์
- ทำการทดลองต่อโดยเลือกคำสั่ง btoa และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ผิดพลาด

SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9702, from = h01a9701
 COMMENTS : Protonation of DRDHP

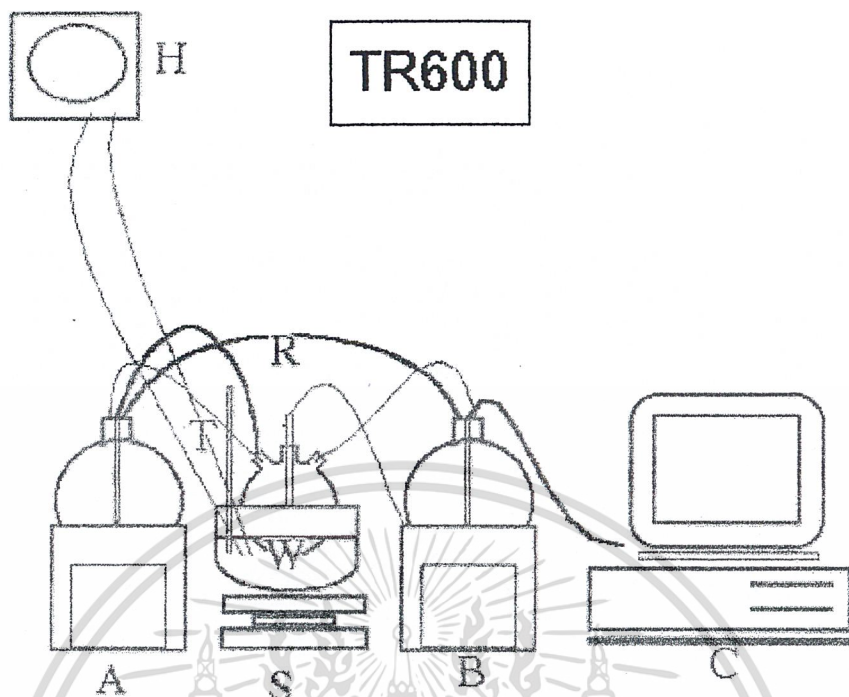
4. การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP

- เติมสารละลายโคบอลต์ จำนวน 1 ml ลงในสารละลายที่ได้จากข้อ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- นำอิเลคโทรด บิวเรตของสารละลายกรดไนตริกและบิวเรตของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จุ่มลงในขวดสามคอ แล้วววนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า
 - ทำการไทเทรตโดยใช้โปรแกรม TR 600 เลือกคำสั่ง atob และใส่ Sample Identification และ Comment ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดพลาด
 SAMPLE IDENTIFICATION : h01a9703, from h01a9702
 COMMENTS : ves[m1c0=0.1,m1v=0.1],
 Co(II) 0.1 M 1.0 ml + DPDHP
 - โปรแกรมจะทำการไทเทรต สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึง pH ประมาณ 11.8 เครื่องจะหยุดทำงานและพิมพ์กราฟของการไทเทรตออกมาทางเครื่องพิมพ์
 - หยุดการทำการทดลองต่อเติมสารละลายโคบอลต์ไทเทรตที่ 1 ml และใช้คำสั่ง atob สลับ btoa
5. ศึกษาโครงสร้าง DPDHP และโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสีที่ค่า pH ต่างกัน โดย ^{13}C NMR
 6. ศึกษาผลจากการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3-1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

หมายเหตุ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง

จากการทดลองและศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะโคบอลต์และโลหะสังกะสี กับ สารประกอบที่มีไพริดอกซัลเป็นแกน ได้ผลการทดลองต่อไปนี้

4.1 การแคลิเบรทอิเล็กโทรด (Electrode Calibration)

จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรดได้ข้อมูลต่างๆดังนี้

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

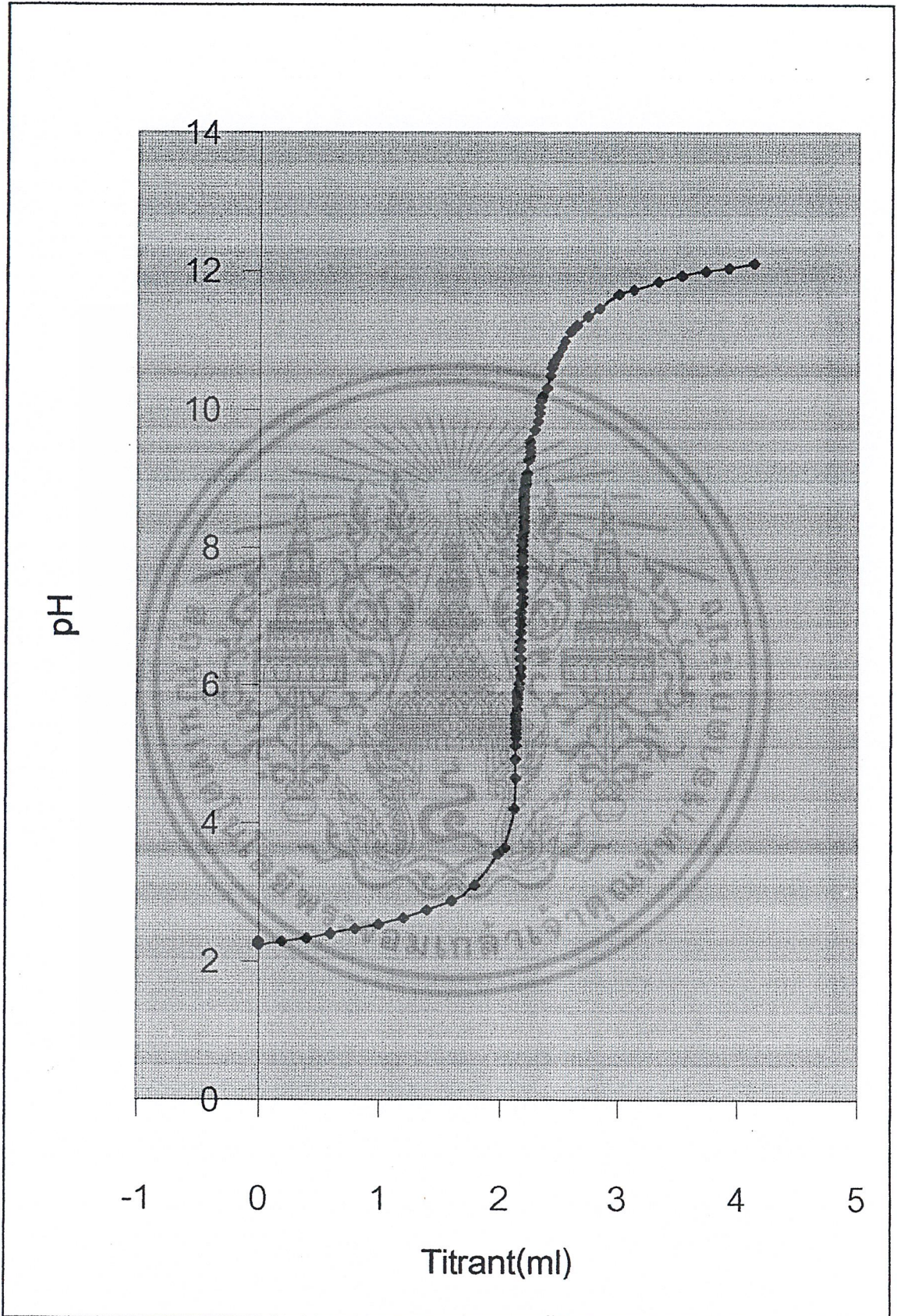
ดังแสดงในตารางที่ ๗-1 และ กราฟที่ 4-1 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก ง นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม ELE จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก จ ซึ่งผลจากการคำนวณมีดังนี้

1. ความเข้มข้นของสารละลายไนตริก = 0.26745 โมลาร์ (M)
2. ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) = 446.15557 มิลลิโวลต์

ทั้งนี้ต้องทราบความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ก่อน โดยทำการไทเทรตเพื่อเทียบมาตรฐานกับสารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP) ซึ่งจากการทดลองได้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เท่ากับ 0.2502 โมลาร์ (M)

ค่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไนตริก และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่คำนวณได้ จะถูกนำมาใช้ในตอนต่อไป

ภาพที่ 4-1 แสดงข้อมูลของการไทเทรตของการทำแคลิเบรตอิเลคโตรด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP

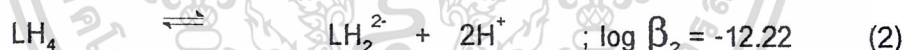
จากการไทเทรตทั้งไปและกลับเพื่อทำการศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และ ดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ของ DPDHP ได้ข้อมูลต่างๆดังนี้

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

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

จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จาก Output คือ

- จำนวนโมลของ DPDHP ใน 25 ml มีค่าเท่ากับ 0.01729 mmol ดังนั้นความเข้มข้นของ DPDHP มีค่าเท่ากับ $0.01729/25 = 0.000692$ โมลาร์
- ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant ; ค่า β) โดย DPDHP สามารถเกิดการรับโปรตอน (Protonation) ได้ดังสมการต่อไปนี้



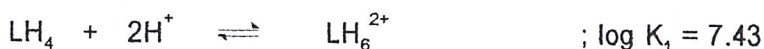
หมายเหตุ : ให้ LH_4 เป็นลิแกนด์อิสระเริ่มต้น (Free Ligand)

แต่ในการอธิบายการเกิดสปีชีส์แต่ละตัวนั้นจะใช้ค่าคงที่ของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant ; ค่า K) มาอธิบาย โดยนำสมการที่ 2 หักลบด้วยสมการที่ 3 จะสามารถหาค่าคงตัวของการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ได้ดังนี้



โดยจะได้ค่า $\log K_3 = -29.50 - (-12.22) = -17.28$

ดังนั้นจากการคำนวณ และกราฟที่ได้ ทำให้ทราบว่า DPDHP สามารถรับโปรตอนได้ 2 ตัว โดยจะเกิดในช่วง pH น้อยกว่า 3.5 ดังสมการดังต่อไปนี้



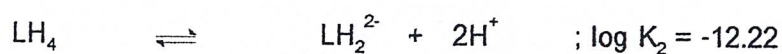
แต่เนื่องจากโครงสร้างของ DPDHP เป็นโครงสร้างแบบ Symmetry ค่า $\log K_1$ ที่

ได้เกิดจากโปรตอน 2 ตัว ค่า $\log K_1$ ที่ได้จึงต้องนำมาหาร 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_1$ ที่แท้จริง ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\log K_1 = 7.43/2 = 3.715$$

จากค่า $\log K_1$ ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลเก่า ๆ ที่ได้จากการศึกษาค่า Stability Constant พบว่าค่า $\log K_1$ ที่คำนวณได้นั้น ใกล้เคียงกับ Stability Constant ของ Protonation ที่ตำแหน่งของไนโตรเจน (N) บนหมู่ไพริดอกซิล

และDPDHP สามารถเกิดการปลดปล่อยโปรตอน (Deprotonation) ได้ 4 ตัว โดยโปรตอน 2 ตัวแรก จะถูกปลดปล่อยที่ช่วงพีเอชประมาณ 5-8 ดังสมการต่อไปนี้



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

$$\log K_2 = -12.22/2 = -6.11$$

จากค่า $\log K_2$ ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลเก่า ๆ ที่ได้จากการศึกษา Stability Constant พบว่าค่า $\log K_2$ ที่คำนวณได้นั้น ใกล้เคียงกับ Stability Constant ของ deprotonation ที่ตำแหน่งของฟีนอลิกไฮโดรเจนบนหมู่ไพริดอกซิล

และโปรตอนอีก 2 ตัว จะถูกปลดปล่อยที่พีเอชมากกว่า 8 ดังสมการต่อไปนี้

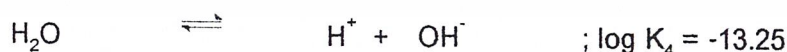


แต่เนื่องจากโครงสร้างของ DPDHP เป็นโครงสร้างที่ Symmetry ค่า $\log K_3$ ที่เกิดจากโปรตอน 2 ตัว ค่า $\log K_3$ ที่ได้ต้องนำมาหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_3$ ที่แท้จริง

$$\log K_3 = -17.28/2 = -8.64$$

จากค่า $\log K_3$ ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับข้อมูลเก่า ๆ ที่ได้จากการศึกษา Stability Constant พบว่าค่า $\log K_3$ ที่คำนวณได้นั้น ใกล้เคียงกับ Stability Constant ของ deprotonation ที่ตำแหน่งไฮดรอกซิลไฮโดรเจนบนหมู่ไพริดอกซิล

นอกจากนี้ในสถานะของการทดลอง ยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำได้ดังสมการต่อไปนี้



ตารางที่ 4-1 สรุปค่าคงตัวของการแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการ
ศึกษาการเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) และดีโปรโตเนชัน(Deprotonation) ของ DPDHP

สปีชีส์	Species Index (L ,H)	pH Range	Log K จากการ คำนวณ (Log K)/2
สปีชีส์ A	1 2	<3.5	3.715
สปีชีส์ B	1 -2	5-8	-6.11
สปีชีส์ C	1 -4	>8	-8.64
H ₂ O	0 -1		-13.25

หมายเหตุ : ให้ LH₄ เป็นลิแกนด์อิสระเริ่มต้น(Free Ligand)

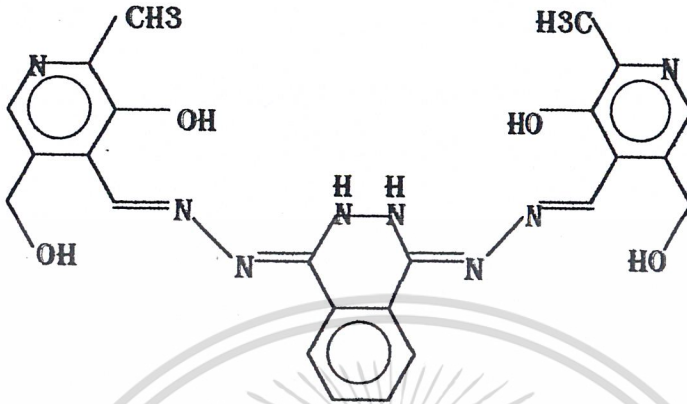
ค่า log K มีเครื่องหมายบวกลบหมายถึง Protonation Constant

ค่า log K มีเครื่องหมายลบหมายถึง Deprotonation Constant

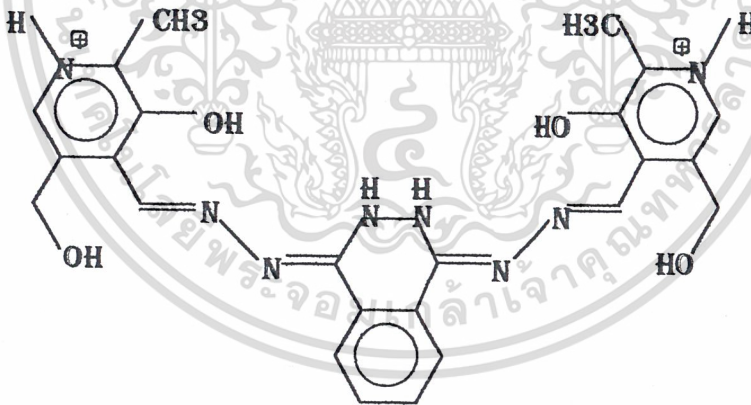
จำนวนโมล DPDHP และค่าคงตัวของการเกิดแบบรวมจะถูกนำมาใช้คำนวณใน
ตอนต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่างๆที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างเป็นดังนี้

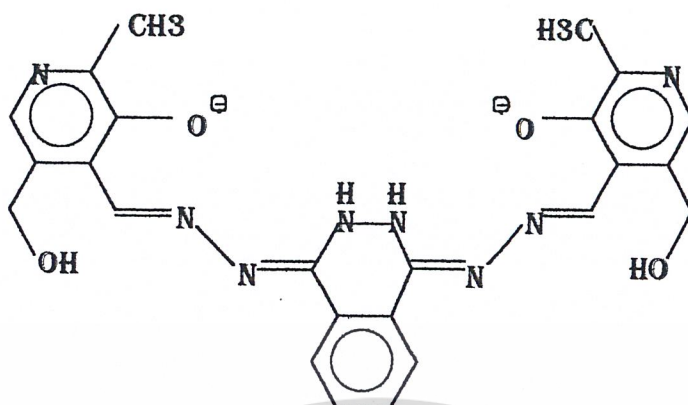
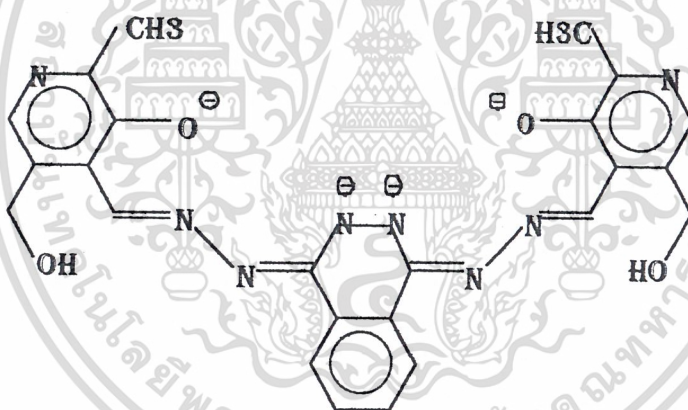


รูปที่ 4-1 แสดงสปีชีส์ LH_4 (Free ligand)



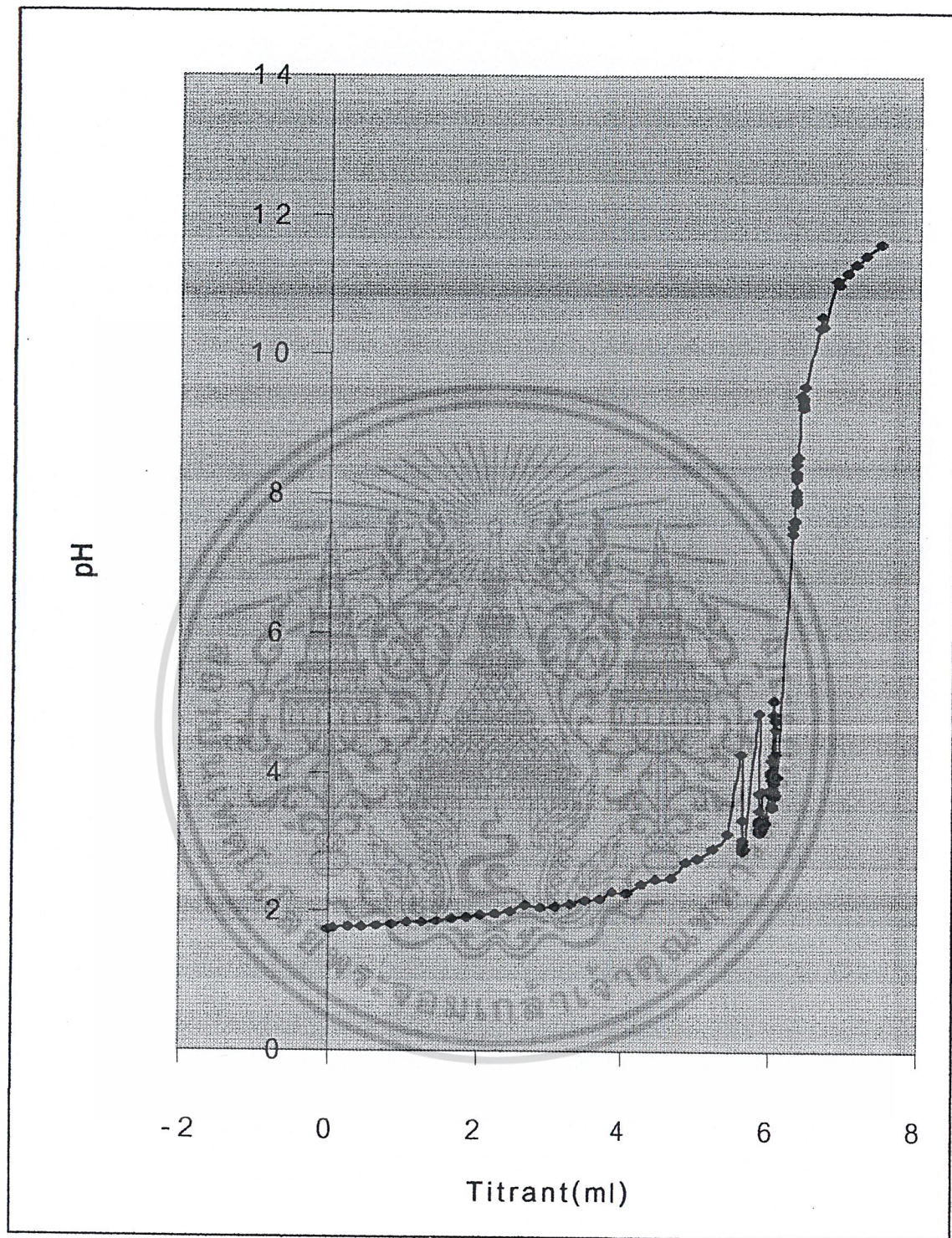
รูปที่ 4-2 แสดงสปีชีส์ LH_6^{2+}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4-3 แสดงลิกนด์ LH_2^{2-} รูปที่ 4-4 แสดงลิกนด์ L^{4-}

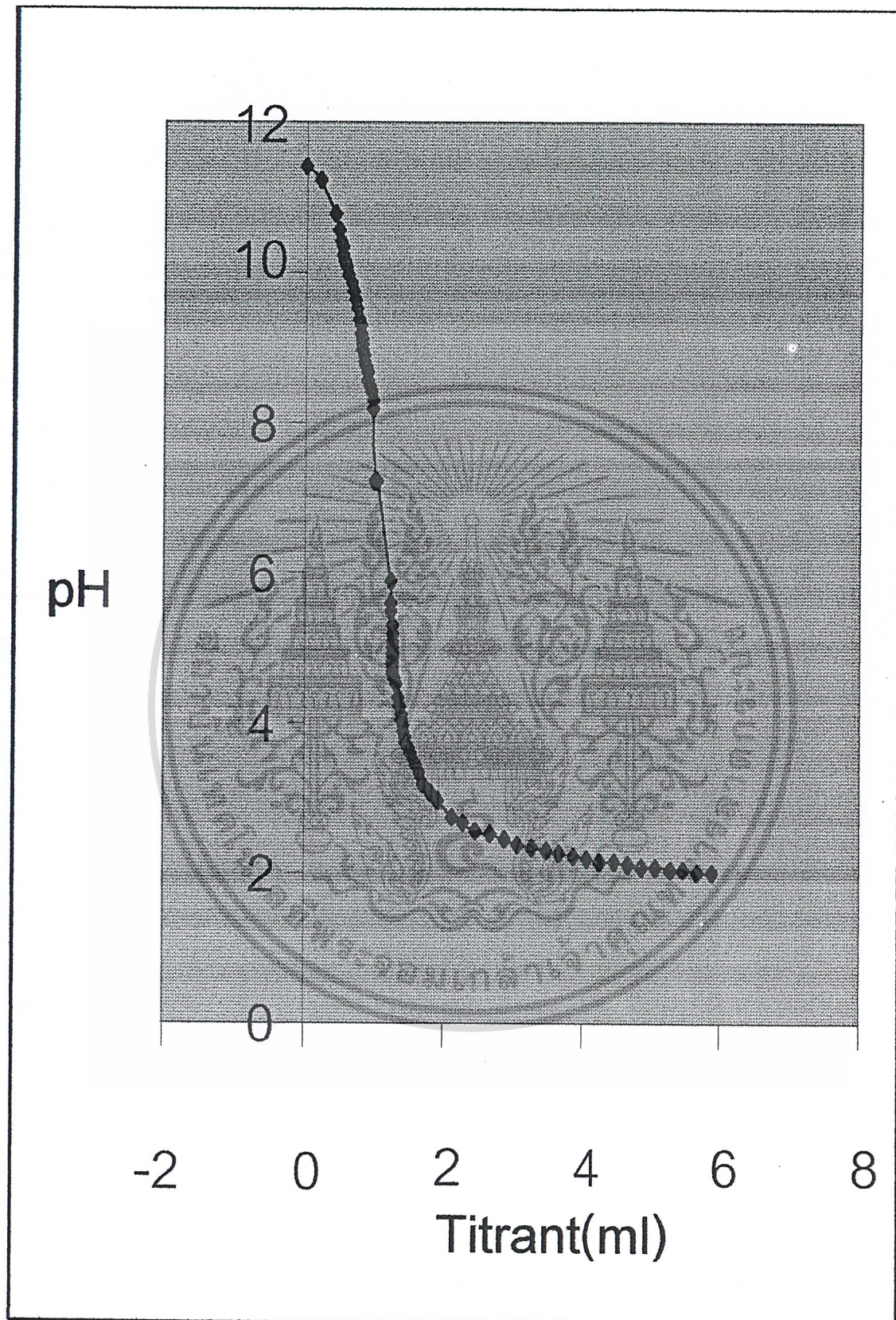
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อหาโปรตอนชั้น DPDHP



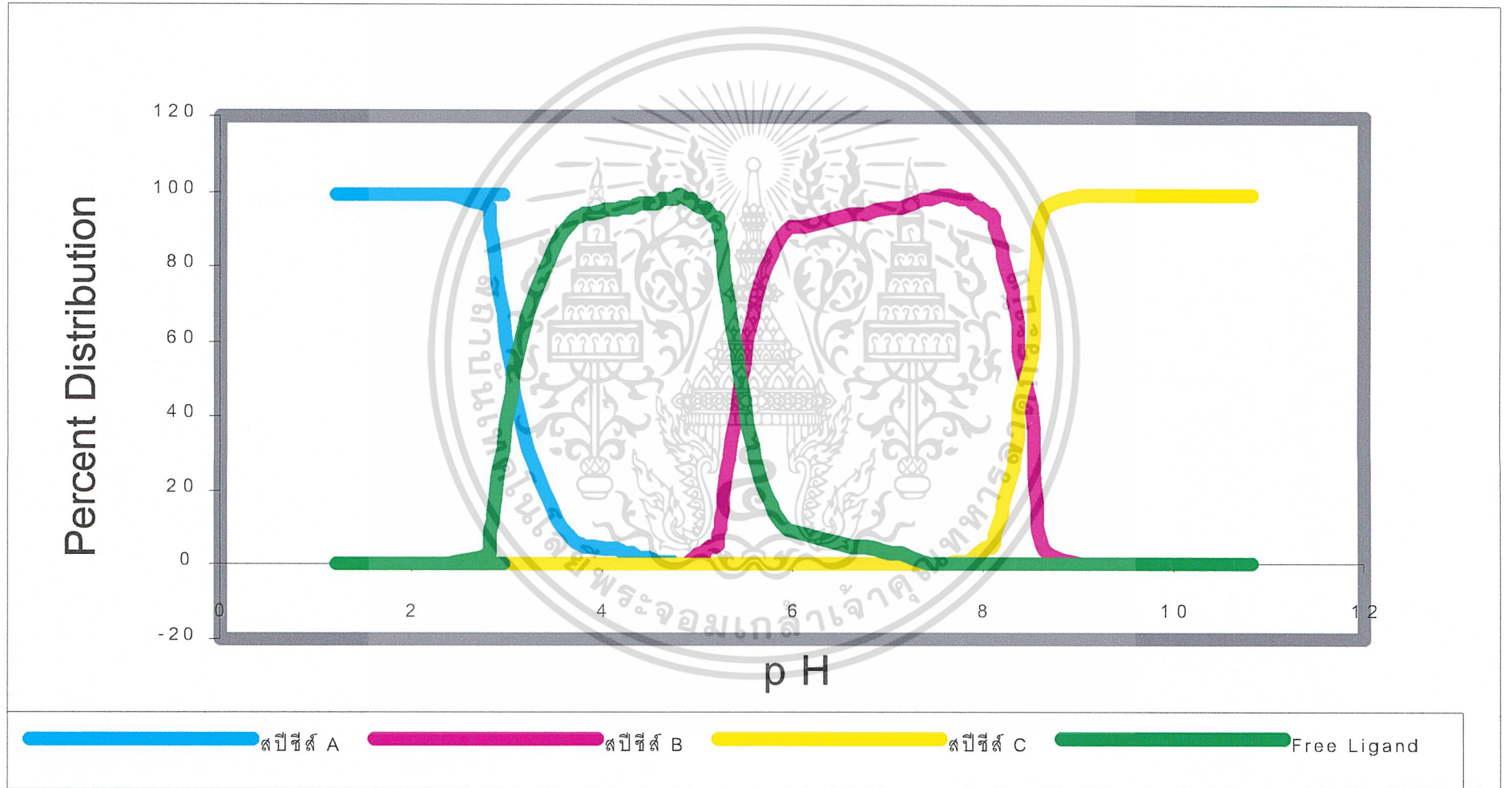
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อหาโปรโตเนชั่นของ DPDHP



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-4 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของDPDHP ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



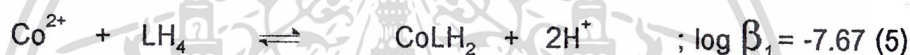
4.3 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II)

จากการไทเทรตระหว่าง DPDHP กับ โลหะโคบอลต์ ได้ข้อมูลต่างๆดังนี้

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

ดังแสดงใน ตารางที่ ๔-4 และ กราฟที่ 4-5 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลงข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input ดังแสดงในภาคผนวก ฉ นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD จะได้ Output ดังแสดงในภาคผนวก ช ซึ่งผลจากการคำนวณ จะได้กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ดังแสดงในกราฟ 4-6

จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จาก Output คือ ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant) โดย DPDHP สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะโคบอลต์ (II) ดังสมการดังนี้



จากสมการทั้งหมดสามารถอธิบายการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะโคบอลต์ (II) กับ DPDHP ได้ดังนี้

(5)-(2)

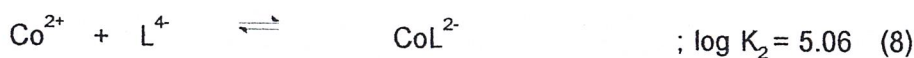


จากสมการจะเห็นว่า ลิแกนด์สามารถจับกับโลหะโคบอลต์ (II) ได้ 1 ตัว โดยเกิดการเสียโปรตอน 2 ตัว (deprotonation) โดยค่า $\log K_1$ จะเท่ากับ 4.55 และจากกราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 2.5-8.2 และจะมีปริมาณมากที่สุด (93 %) ในช่วง pH 7.4 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า $\log K_1$ ที่ได้ต้องหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_1$ ที่แท้จริง

$$\log K_1 = 4.55/2 = 2.275$$

จากข้อมูลต่าง ๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า โลหะโคบอลต์ (II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิกโดยเสียโปรตอน 2 ตัว

(6)-(3)



จากสมการจะเห็นได้ว่าลิแกนด์ สามารถจับกับโลหะโคบอลต์ (II) ได้ 1 ตัว โดย

เกิดการเสียโปรตอน 4 ตัว (deprotonation) โดยค่า $\log K_2$ จะเท่ากับ 5.06 และจากกราฟ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การกระจายตัวของสปีชีส์ทำให้ทราบว่า สปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH >7.3 และมีปริมาณมากที่สุด (95%) ในช่วง pH 8.3 จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า โลหะโคบอลต์ (II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิก และจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์โดยเสียโปรตอน 4 ตัว ดังนั้นค่า Log K ของพันธะระหว่างโคบอลต์กับไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์เท่ากับ $5.06 - 4.55 = 0.51$ เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบSymmetry ค่า Log K ที่ได้ต้องหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า log K ที่แท้จริง

$$\text{Log K} = 0.51/2 = 0.255$$

และในสภาวะของการทดลองยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำดังสมการต่อไปนี้

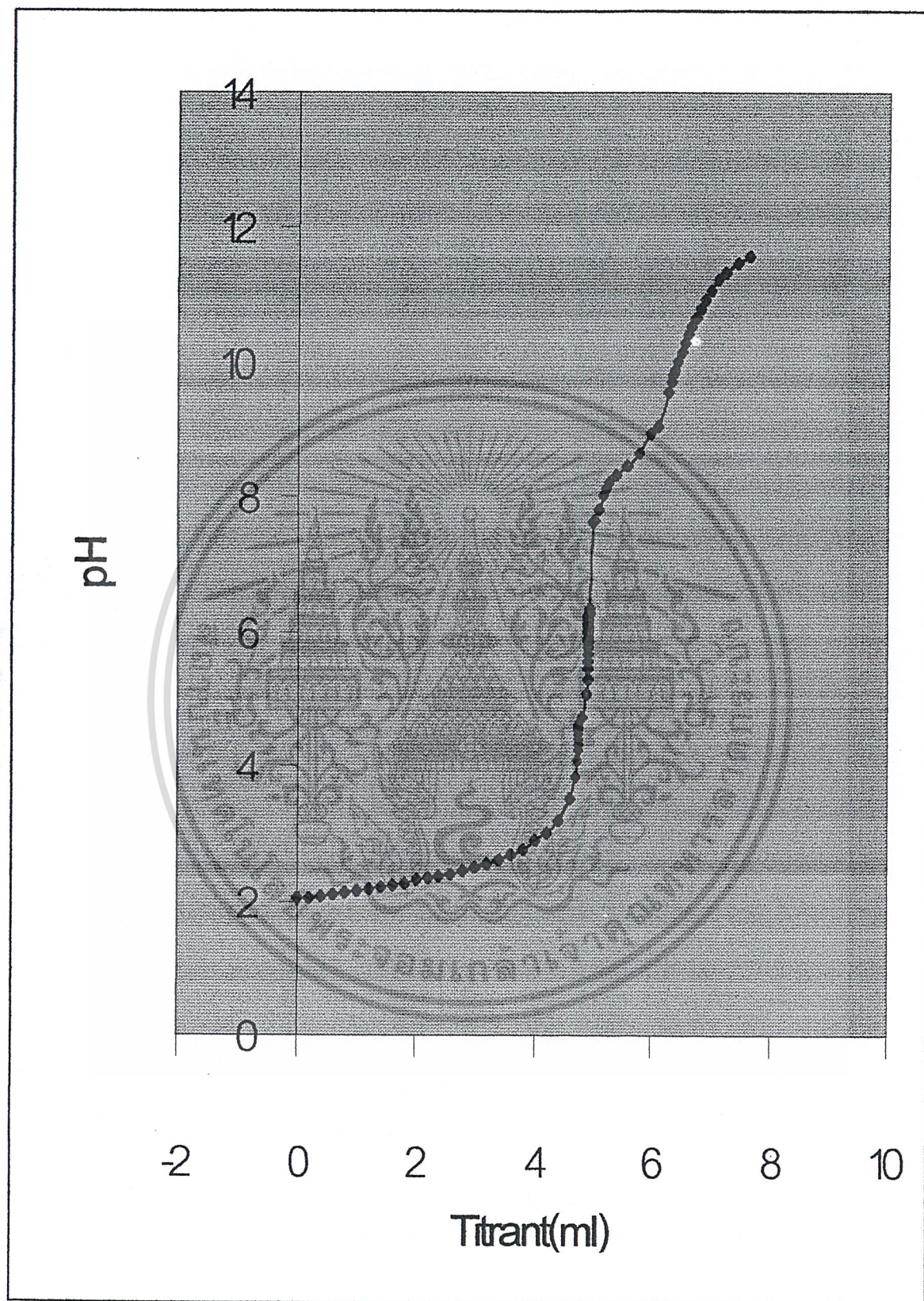


ตารางที่ 4-2 สรุปค่าคงตัวการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II)

สปีชีส์	Species Index (M,L,H)	PH Range	Log K จากการคำนวณ (Log K) / 2
สปีชีส์ D CoLH_2	1 1 -2	2.5-8.2	2.275
สปีชีส์ E CoL^{2-}	1 1 -4	>7.3	ตำแหน่ง Co-O-phenolic 2.275 ตำแหน่ง Co-N-Azide 0.255
สปีชีส์ F H_2O	0 0 -1	-	-13.25

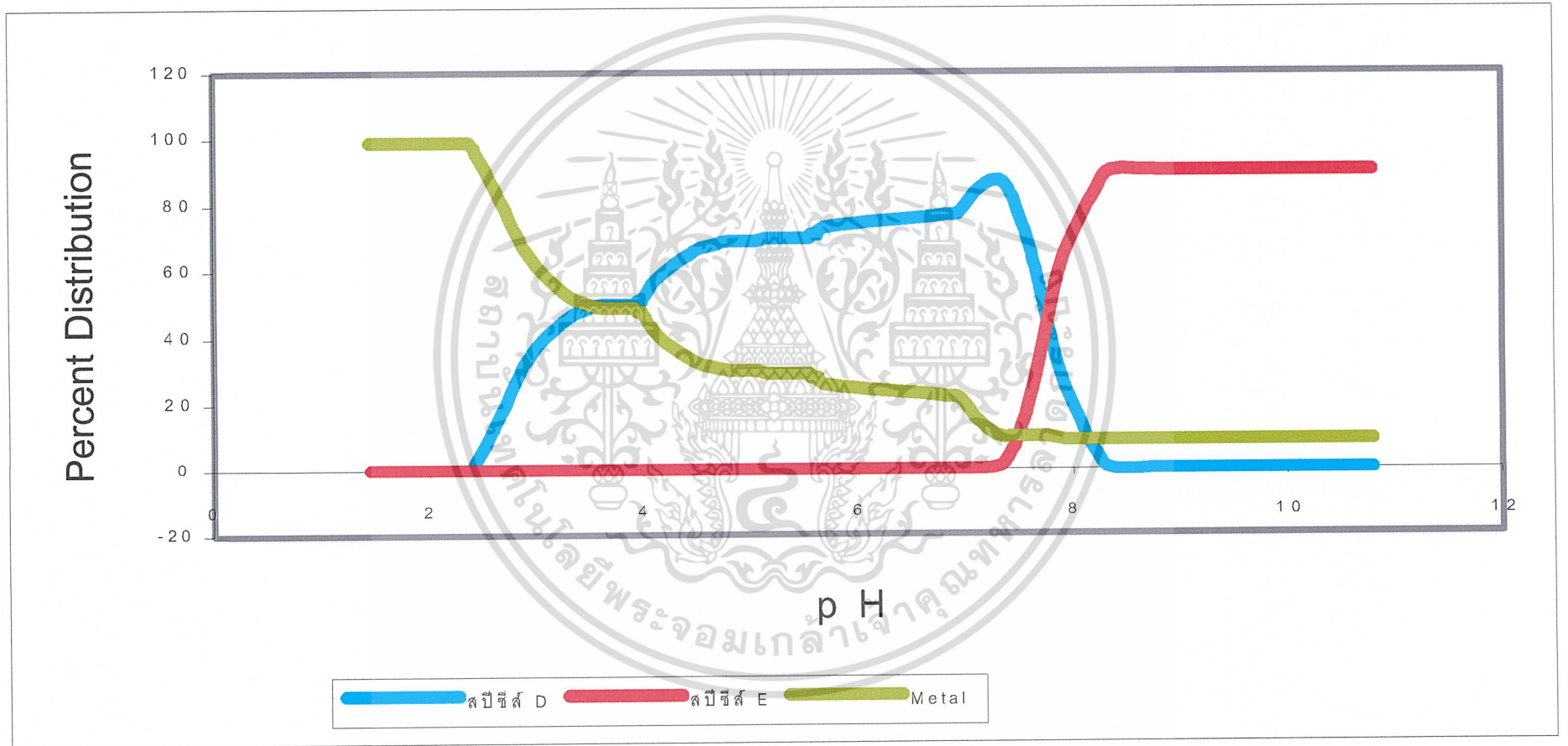
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-5 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะโคบอลต์กับ DPDHP



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-6 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของโคบอลต์ที่เกิดขึ้นในการทดลอง



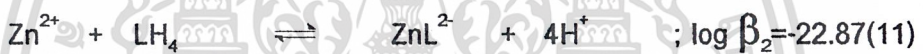
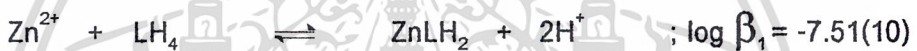
4.4 การหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับ โลหะสังกะสี (II)

จากการไทเทรตระหว่าง DPDHP กับ โลหะโคบอลต์ ได้ข้อมูลต่าง ๆ ดังนี้

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

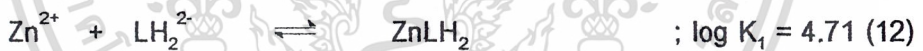
ดังแสดงใน ตารางที่ ๗-5 และ กราฟที่ 4-7 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตมาแปลง ข้อมูลข้อมูลโดยใช้โปรแกรม DCO ได้เป็น Input นำ Input ที่ได้มาคำนวณโดยใช้ โปรแกรม SUPERQUAD จะได้ Output ออกมาซึ่งผลจากการคำนวณ จะได้กราฟการ กระจายตัวของสปีชีส์ต่าง ๆ ดังแสดงในกราฟ 4-8

จากการคำนวณ ข้อมูลที่ได้จาก Output คือ ค่าคงตัวของการเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant) โดย DPDHP สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ สังกะสี (II) ดังสมการดังนี้



จากสมการทั้งหมดสามารถอธิบายการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โลหะ สังกะสี (II) กับ DPDHP ได้ดังนี้

(10)-(2)

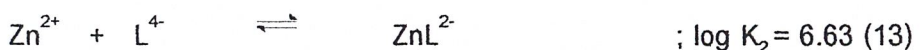


จากสมการจะเห็นว่า ลิแกนด์สามารถจับกับโลหะสังกะสี (II) ได้ 1 ตัว โดยเกิด การเสียโปรตอน 2 ตัว (deprotonation) โดยค่า $\log K_1$ จะเท่ากับ 4.71 และจากกราฟการ กระจายตัวของสปีชีส์ ทำให้ทราบว่าสปีชีส์นี้เกิดในช่วง pH 2.4-8.1 และจะมีปริมาณมาก ที่สุด (95 %) ในช่วง pH 6 เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า $\log K_1$ ที่ได้ต้อง หารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า $\log K_1$ ที่แท้จริง

$$\log K_1 = 4.71/2 = 2.35$$

จากข้อมูลต่าง ๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า โลหะสังกะสี (II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิกโดยเสียโปรตอน 2 ตัว

(11)-(3)



จากสมการจะเห็นได้ว่าลิแกนด์ สามารถจับกับโลหะสังกะสี (II) ได้ 1 ตัว โดยเกิด การเสียโปรตอน 4 ตัว (deprotonation) โดยค่า $\log K_2$ จะเท่ากับ 6.63 และจากกราฟ การ

เอกสารนี้เป็นเอกสารของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายตัวของสปีชีส์ทำให้ทราบว่า สปีชีส์นี้เกิดในช่วง $\text{pH} > 6$ และมีปริมาณมากที่สุด (100%) ในช่วง $\text{pH} 8.4$ จากข้อมูลต่างๆ ทำให้คาดเดาได้ว่า โลหะสังกะสี (II) สามารถจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่ฟีนอลิก และจับกับลิแกนด์ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์โดยเสียโปรตอน 4 ตัว ดังนั้นค่า Log K ของพันธะระหว่างสังกะสีกับไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์เท่ากับ $6.63 - 4.71 = 1.92$ เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบ Symmetry ค่า Log K ที่ได้ต้องหารด้วย 2 เพื่อให้ได้ค่า log K ที่แท้จริง

$$\text{Log K} = 1.92/2 = 0.96$$

และในสภาวะของการทดลองยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำดังสมการต่อไปนี้

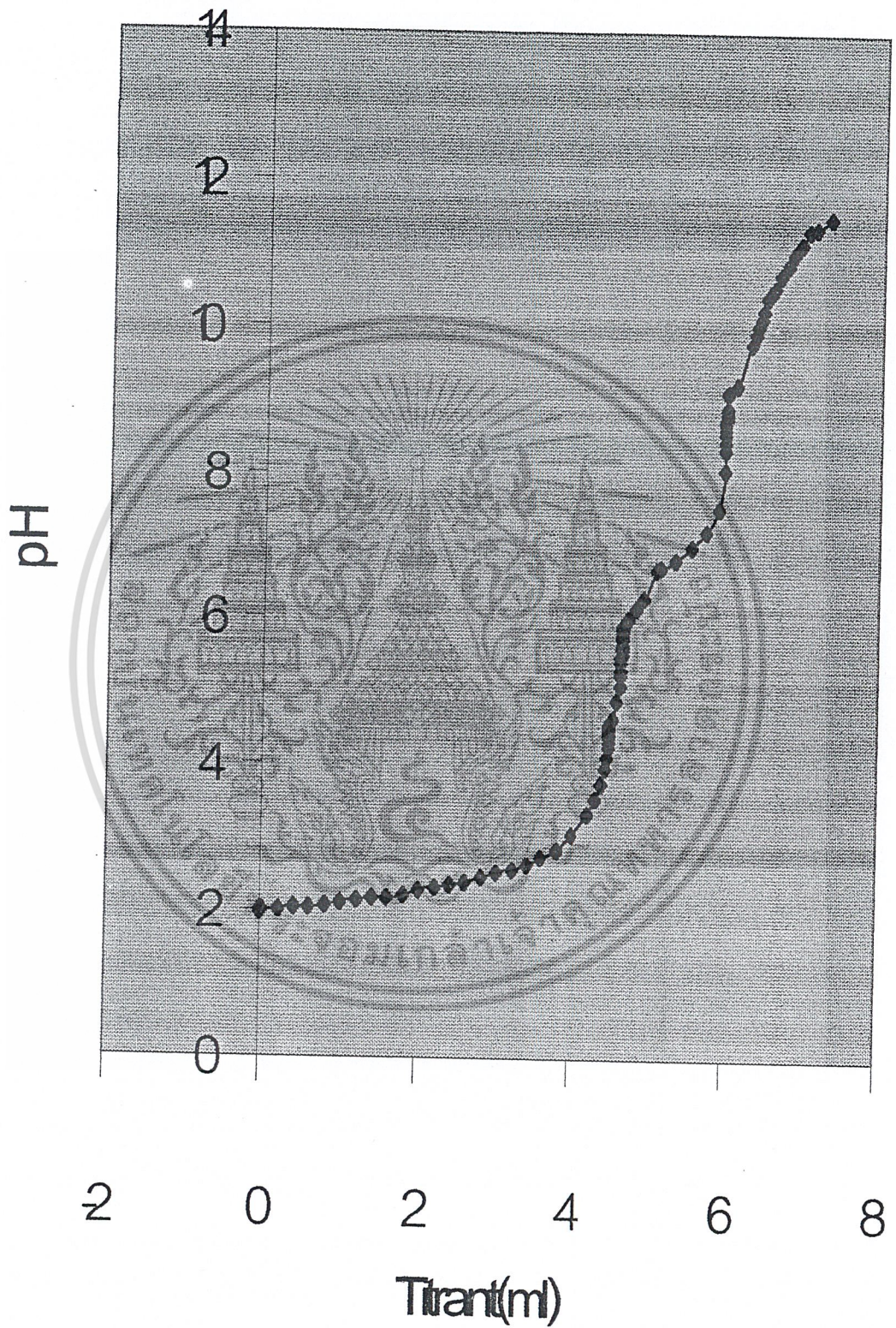


ตารางที่ 4-3 สรุปค่าคงตัวการเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant) ของการหาค่าคงตัวเสถียรภาพและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับโลหะสังกะสี (II)

สปีชีส์	Species Index (M,L,H)	PH Range	Log K จากการคำนวณ (Log K) / 2
สปีชีส์ D ZnLH_2	1 1 -2	2.4-8.1	2.35
สปีชีส์ E ZnL^{2-}	1 1 -4	>6	ตำแหน่ง Zn-O-phenolic 2.35 ตำแหน่ง Zn-N-Azide 0.96
สปีชีส์ F H_2O	0 0 -1	-	-13.25

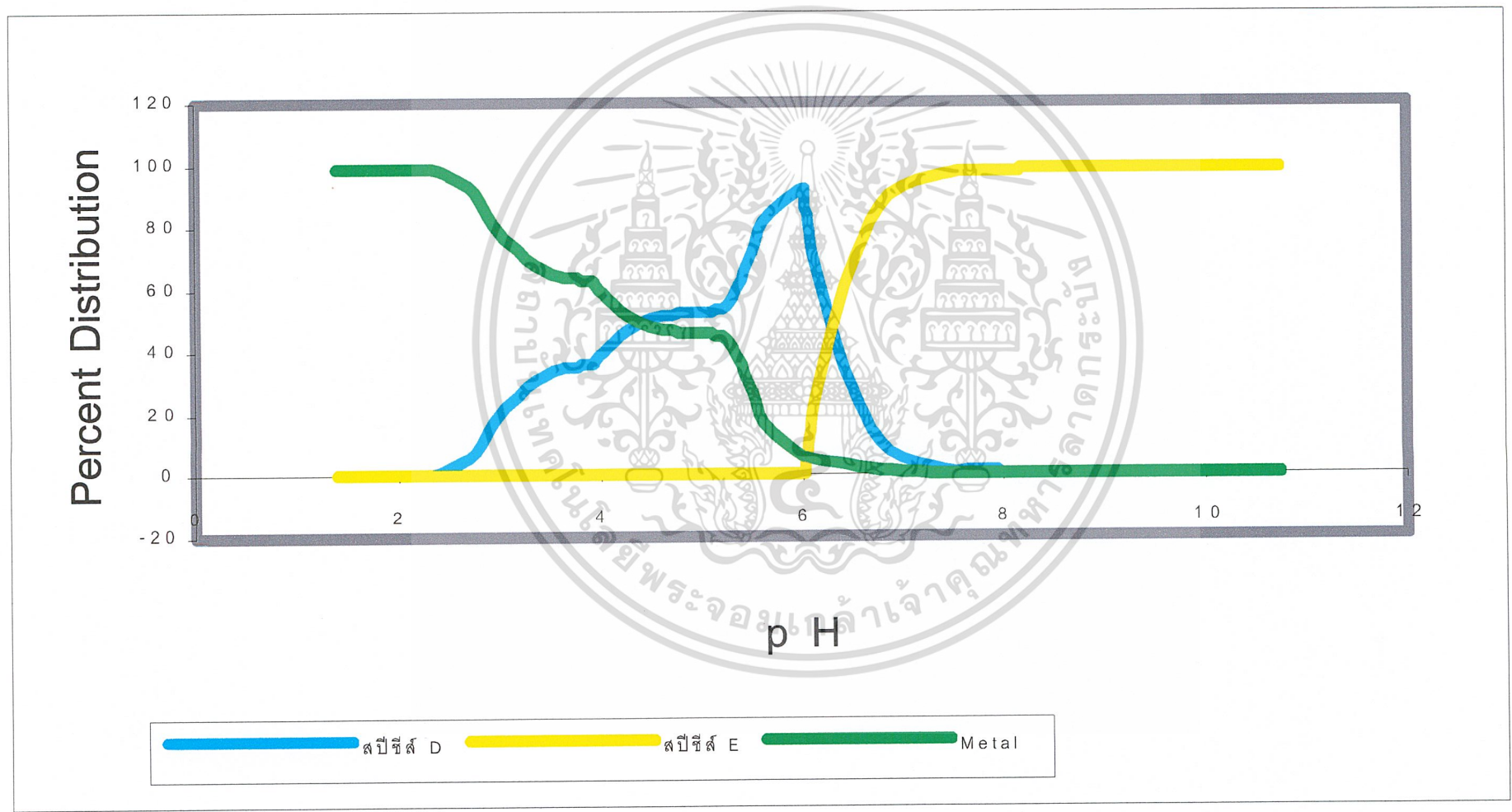
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-7 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะสังกะสีกับ DPDHP

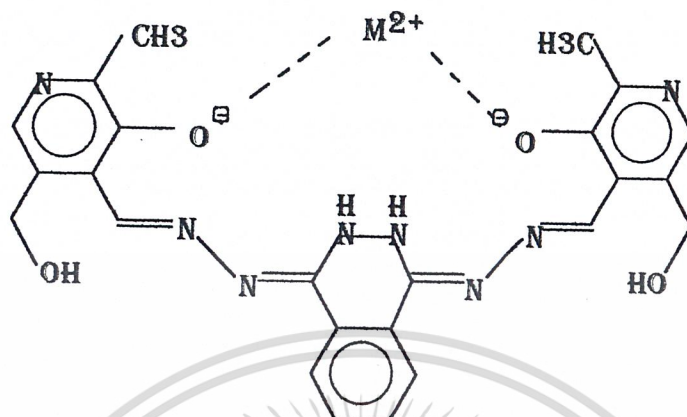


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และขอสงวนสิทธิ์ในข้อมูลและเนื้อหาทั้งหมด ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

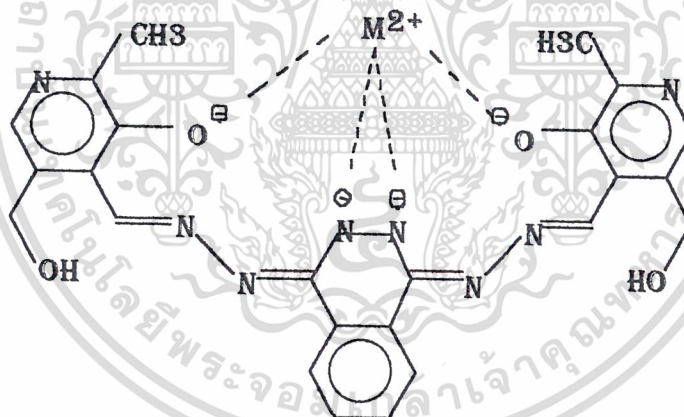
กราฟที่ 4-8 แสดงข้อมูลการกระจายตัวของสปีชีส์ของสังกะสีที่เกิดขึ้นในการทดลอง



จากข้อมูลที่ได้ สปีชีส์ต่างๆที่คาดว่าจะเกิดขึ้นมีโครงสร้างดังนี้
 หมายเหตุ : ให้ M^{2+} หมายถึง Co^{2+} และ Zn^{2+}



รูปที่ 4-5 แสดงสปีชีส์ MLH_2



รูปที่ 4-6 แสดงสปีชีส์ ML_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิชิเบิล

ผลการทดลองจากกราฟวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิชิเบิลจะแสดงในกราฟที่ 4-9 ถึงกราฟที่ 4-10 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่างการใช้เทคนิค โฟเทนซิโอมेटริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration) ที่ใช้โปรแกรม SUPERQUAD ในการคำนวณ กับเทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิชิเบิลนั้น เทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิชิเบิลสามารถสนับสนุนการเกิดสปีชีส์ต่างๆที่เกิดขึ้นจากการคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ในเทคนิค โฟเทนซิโอมेटริกไทเทรชันได้ดังนี้

1. จากกราฟที่ 4-9 ซึ่งแสดงค่าการดูดกลืนแสงของ DPDHP ใน 0.5 M KNO_3 ที่พีเอชต่างๆ จะเห็นว่ามีเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น แต่จะเห็นได้ไม่ชัด เนื่องจาก DPDHP จะดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงยูวี ซึ่งการทดลองนี้ทำการทดลองในช่วงแสงวิชิเบิล และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับกราฟที่ 4-4 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ของ DPDHP ที่เกิดขึ้นให้ผลดังนี้

- ที่พีเอช 1.34 จะเป็นผลของการเกิดสปีชีส์ LH_6^{2+} (รูปที่ 4-2)
- ที่พีเอช 2.6 ถึง 4.8 เป็นผลของการเกิดสปีชีส์ LH_4 (Free ligand) (รูปที่ 4-1)
- ที่พีเอช 5.74 จะเห็นว่าฟีกกว้างขึ้น ซึ่งเป็นผลของการเกิดสปีชีส์ LH_2^{2-} (รูปที่ 4-3)
- ที่พีเอช 8.1 ถึง 11.2 เป็นผลของการเกิดสปีชีส์ L^{4-} (รูปที่ 4-4)

2. จากกราฟที่ 4-10 ซึ่งแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP และโคบอลต์ (II) ใน 0.5 M KNO_3 ที่พีเอชต่างๆ ซึ่งจะเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ชัดมาก เนื่องจากโคบอลต์(II) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^7 คือมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเหลืออยู่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลจากอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีอยู่ในโครงสร้างนั่นเอง และเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟที่ 4-6 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง โคบอลต์ (II) และ DPDHP ที่เกิดขึ้น ให้ผลดังนี้

- ที่พีเอช 1.6 เป็นฟีกของโคบอลต์ (II)
- ที่พีเอช 2.5 ถึง 7.8 จะเป็นฟีกของสปีชีส์ MLH_2 (รูปที่ 4-5) จะเห็นว่าฟีกสูงชันเรื่อยๆ จนถึงพีเอช 4.5 ซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสงที่ 470 นาโนเมตร แต่ที่พีเอช 5.4 ถึง 7.8 ฟีกลดต่ำลงทั้งๆที่ควรจะสูงขึ้น เป็นผลมาจากการที่มีตะกอนเกิดขึ้น
- ที่พีเอช 8.7 ถึง 11.4 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเนื่องจากผลของสปีชีส์ ML^{2-} (รูปที่ 4-6) ซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสงที่ 550 นาโนเมตร

3. จากกราฟที่ 4-11 ซึ่งแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP และ สังกะสี(II) ใน 0.5 M KNO_3 ที่พีเอชต่างๆ จะเห็นว่ามีเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น แต่ไม่ชัด เนื่องจาก สังกะสี(II) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^{10} ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเหลืออยู่เลย ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจึงไม่ได้มีผลจากสังกะสี(II) แต่มีผลมาจากอิเล็กตรอนในวงไพริดอกัล

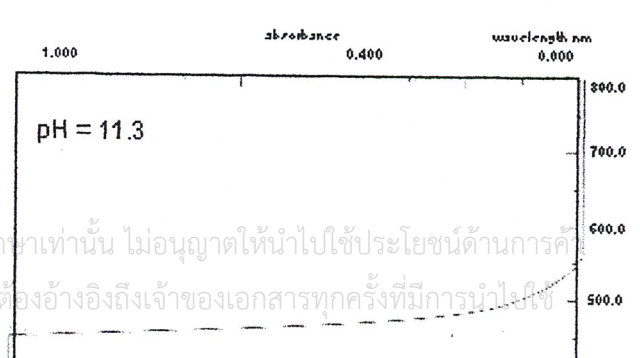
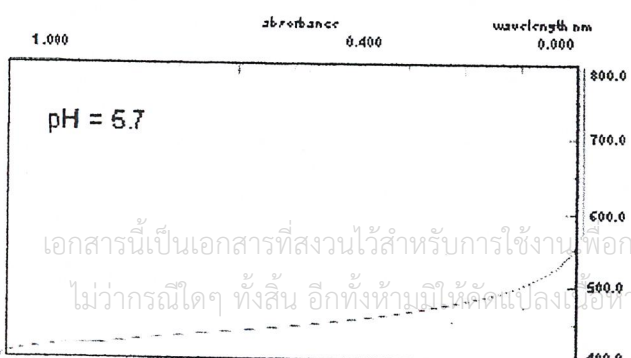
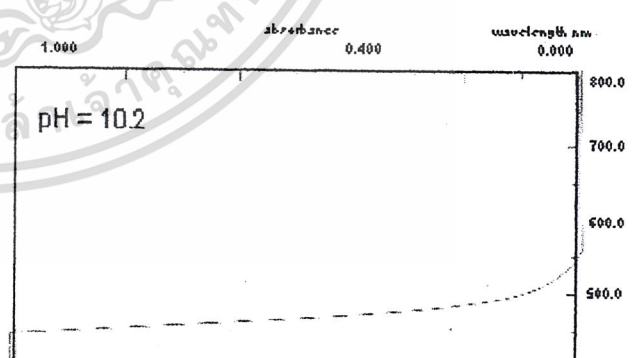
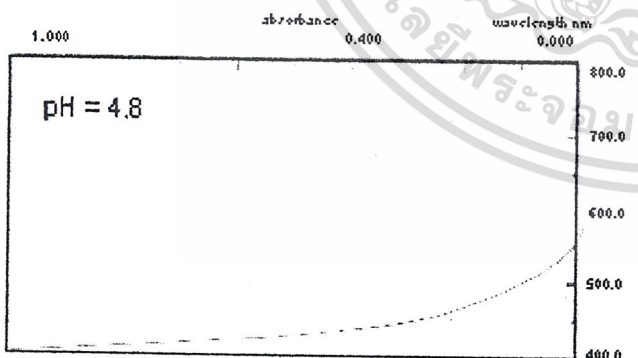
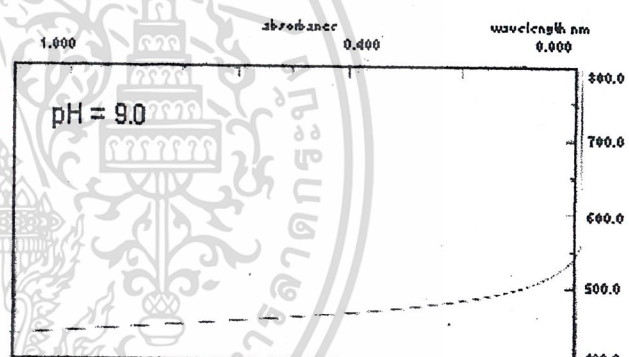
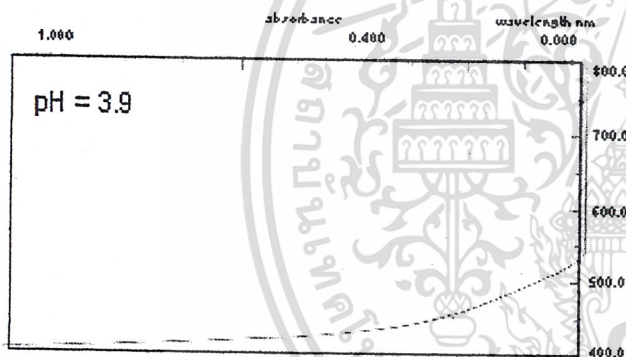
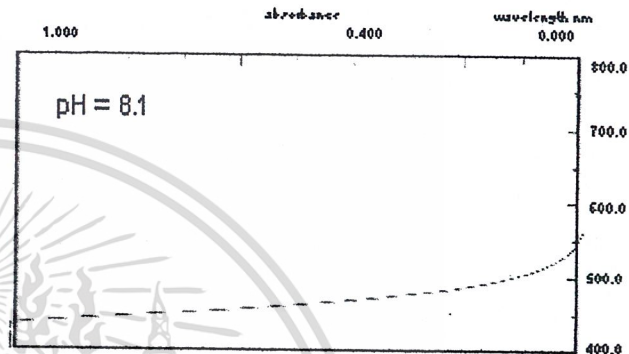
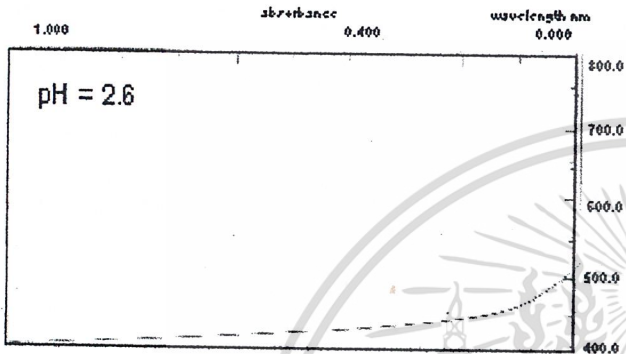
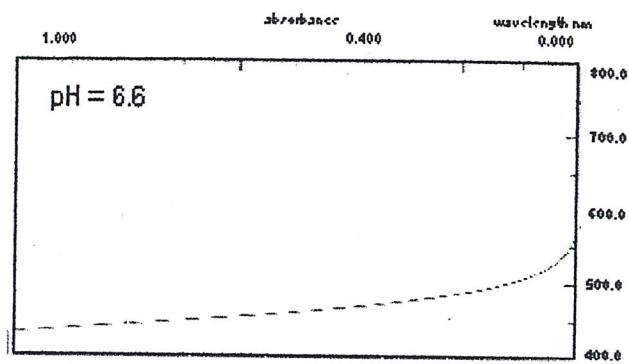
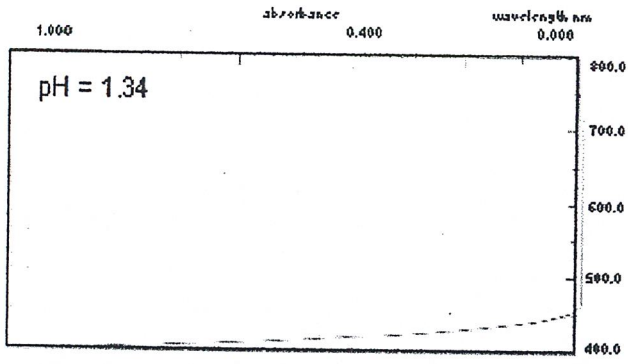
ไม่วากรัมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งหากนำไปใช้

(Pyridoxal ring) ของ DPDHP ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจะคล้ายกับการดูดกลืนแสงของ DPDHP และเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟที่ 4-8 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของสปีซีส์ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง สังกะสี(II) และ DPDHP ให้ผลดังนี้

- ที่พีเอช 1.6 และ 2.5 เป็นผลของสังกะสี (II)
- ที่พีเอช 3.8 ถึง 6.0 เป็นผลของสปีซีส์ MLH_2 (รูปที่ 4-5) ซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสงที่ 460 นาโนเมตร
- ที่พีเอช 7.1 ถึง 11.3 เป็นผลของสปีซีส์ ML^{2-} (รูปที่ 4-6) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลจาก N ของหมู่เอไซด์ (azide group) ดึงอิเล็กตรอน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในวงไพริดอกซัล

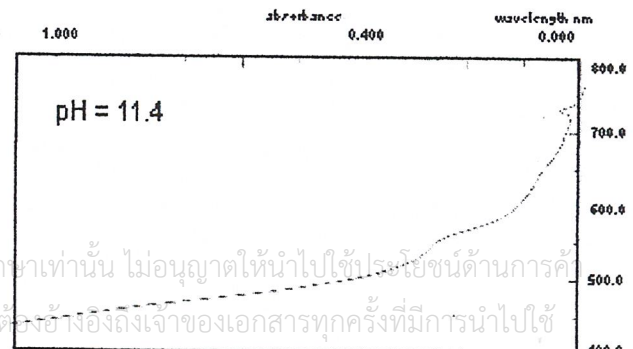
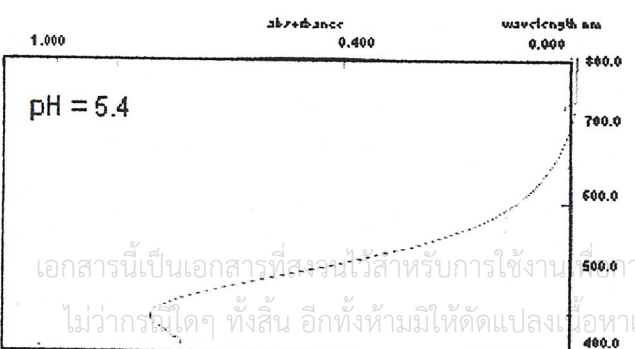
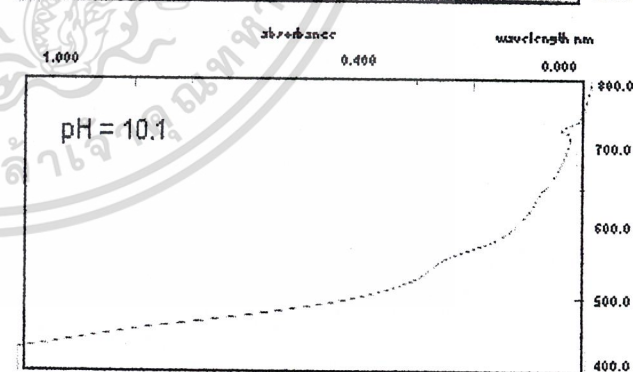
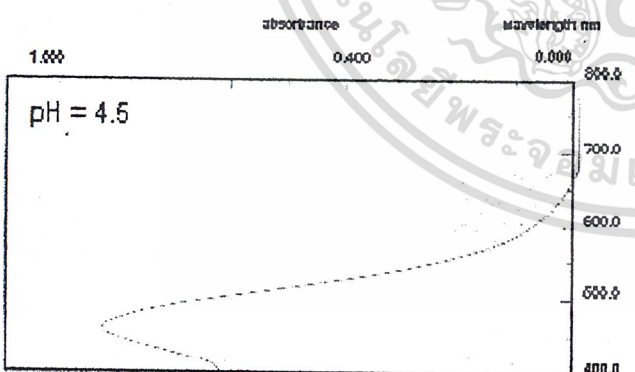
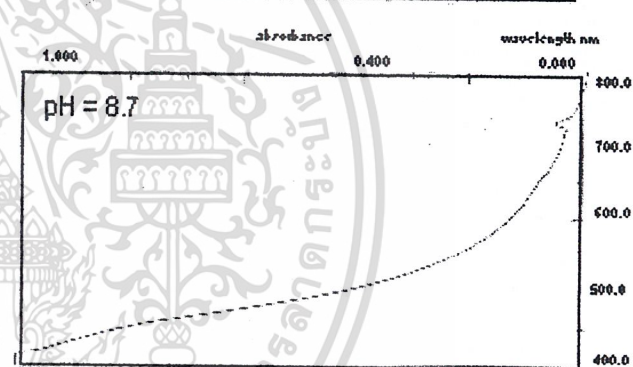
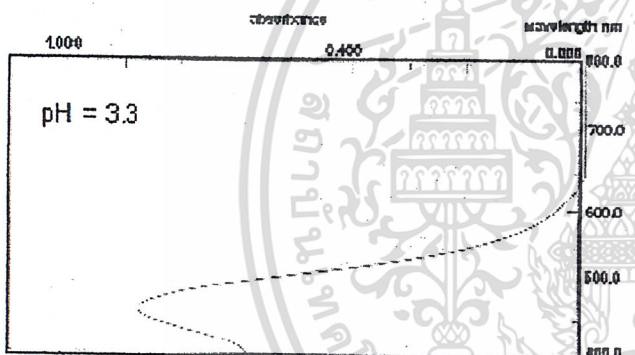
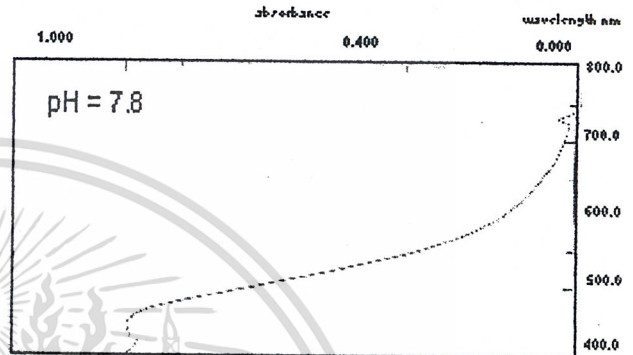
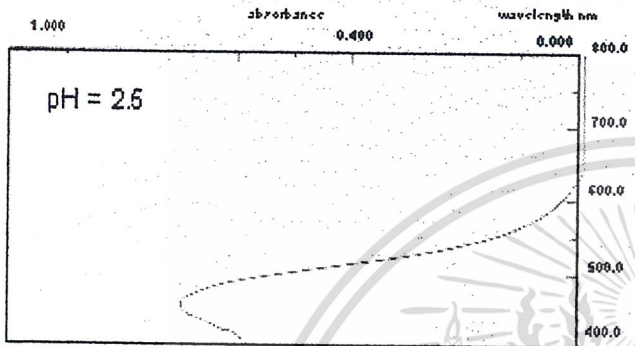
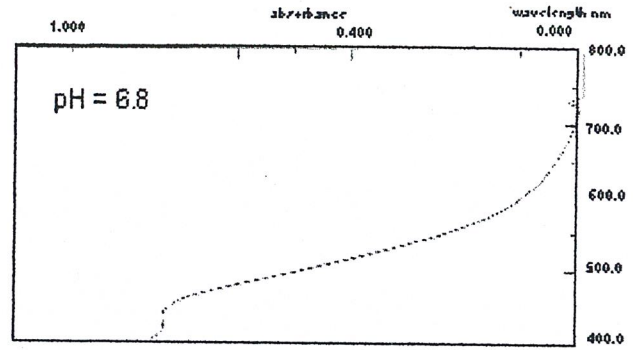
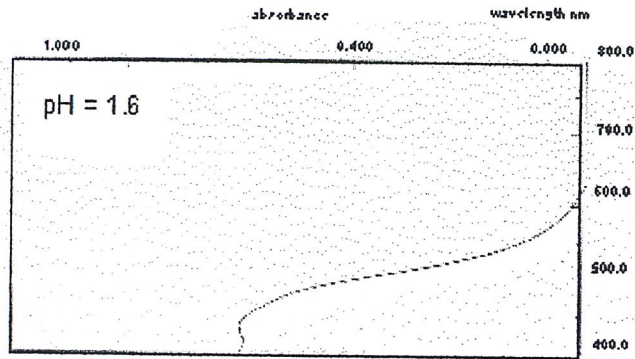


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



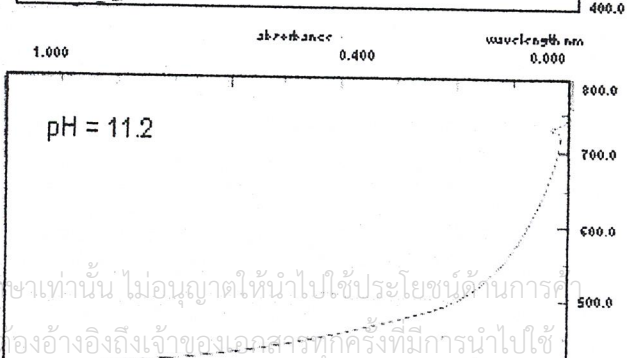
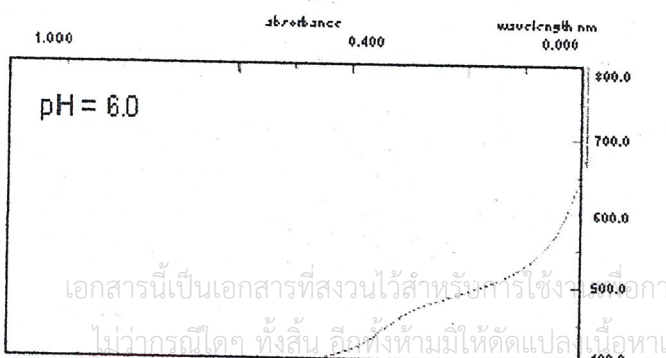
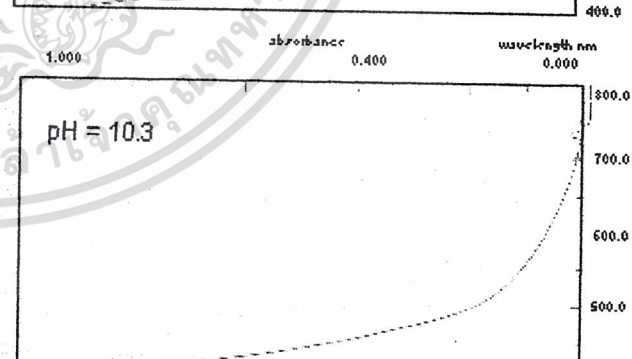
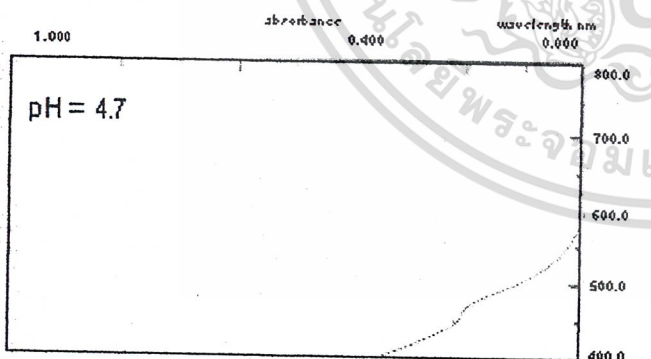
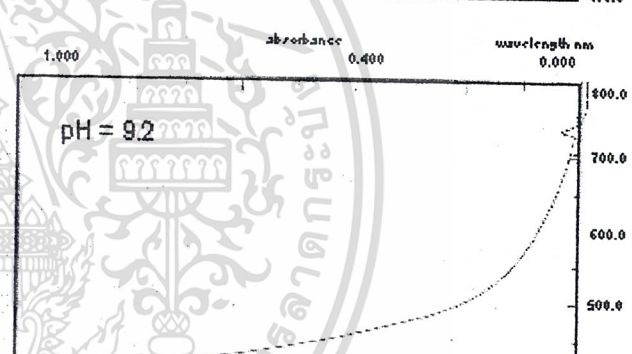
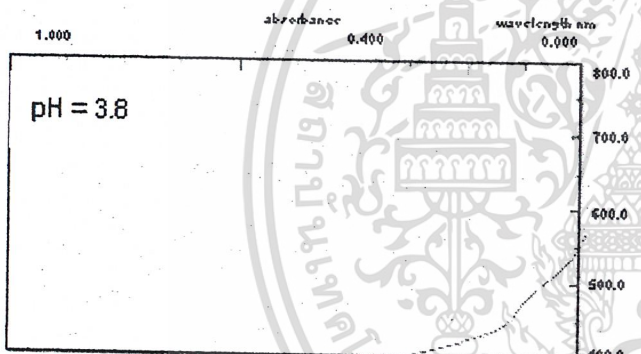
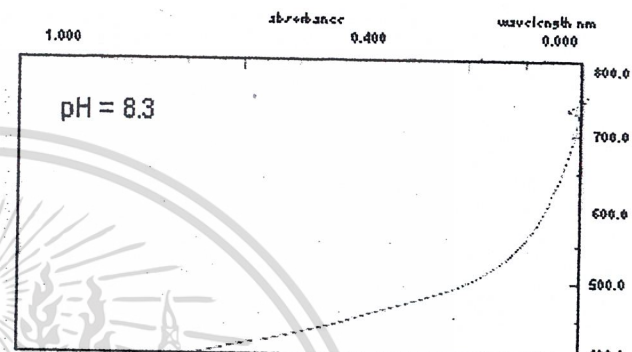
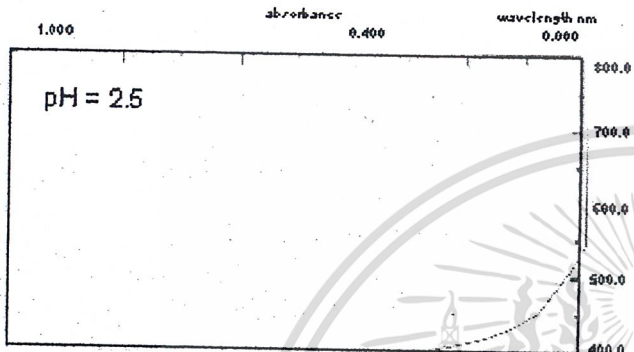
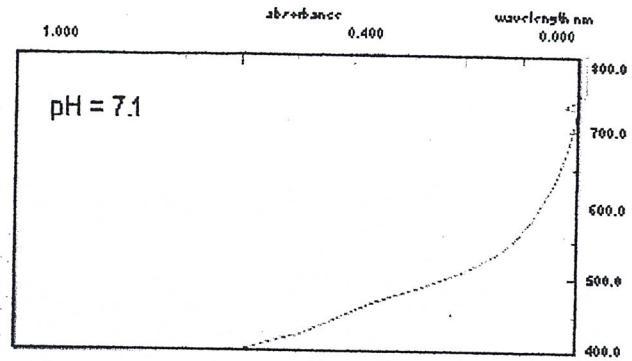
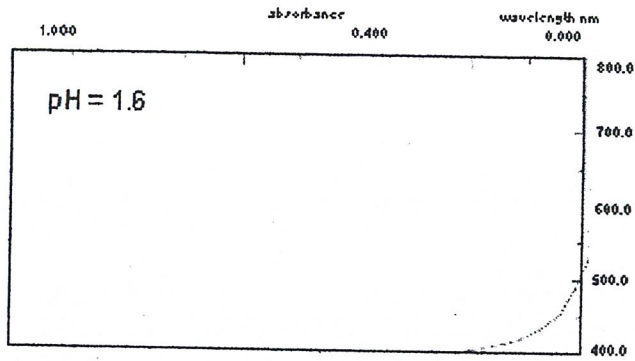
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-9 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ DPDHP ใน 0.5M KNO₃ ที่ pH ค่าต่างๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานทางการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-10 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโคบอลต์(II) ใน 0.5M KNO_3 ที่ pH ต่างๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ลีต้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-11 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสี(II) ใน 0.5M KNO_3 ที่ pH ค่าต่างๆ

4.6 ผลการทดลองจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)

จากค่าการวัดค่า chemical shift ของ DPDHP ที่พีเอช 4.3 ดังกราฟที่ 4-12 สามารถกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนบนหมู่ไพริดอกซิลได้โดยเทียบกับค่า chemical shift ของสารกลุ่มไพริดอกซิลที่มีอยู่แล้วจากข้อมูลดังตารางที่ 4-3 ส่วนการวัดค่า chemical shift ของ DPDHP ที่สภาวะเป็นกรดมาก ๆ (พีเอชประมาณ 1.4) ดังกราฟที่ 4-13 และที่สภาวะเป็นเบส (พีเอชประมาณ 9.9) ดังกราฟที่ 4-14 ไม่สามารถกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนได้ทุกตัวเพราะเกิดการรบกวนเป็นจำนวนมากดังตารางที่ 4-4 มีเพียงบางตำแหน่งเท่านั้นที่สามารถยืนยันได้ว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง คือ ตำแหน่งคาร์บอน 6 และ 7 แต่จากค่า chemical shift ที่มีอยู่ดังตารางที่ 4-3 สามารถบอกได้ว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ตำแหน่ง N¹ ก่อน O¹ แน่นนอนเพราะ

- N¹ เป็นสมาชิกของวงไพริดอกซิล ดังนั้นเมื่อเกิด Protonation หรือ Deprotonation ปรากฏว่าอิเล็กตรอนทุกตัวในวงไพริดอกซิล shift หด
- ถ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ O¹ อิเล็กตรอนในวงไพริดอกซิลไม่ควรเปลี่ยนแปลงมากเพราะ O¹ ไม่ใช่สมาชิกของวงไพริดอกซิล

ส่วนผลการทดลองจากการวัดค่า chemical shift ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะสังกะสี (II) ที่พีเอช 1.4 ดังกราฟที่ 4-15 ไม่สามารถกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนได้ทุกตำแหน่งเพราะเกิดการรบกวนมาก สามารถยืนยันได้เพียงบางตำแหน่งเท่านั้นว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง คือ C⁶ และ C⁷

ตารางที่ 4-4 แสดงค่า Chemical Shift ของสารประกอบกลุ่มไพริดอกซัล

pH	1.1	2.07	Δ_1	3.5	Δ_2	11.98	Δ_3
C ¹	139.981	-	-	148.214	8.233	-	-
C ²	125.706	125.613	0.093	132.959	7.253	134.112	8.406
C ³	138.185	138.218	0.033	146.445	8.260	-	-
C ⁴	149.214	149.515	0.301	159.171	9.957	-	-
C ⁵	144.200	144.300	0.100	152.875	8.675	-	-
C ⁶	14.462	14.575	0.113	23.090	8.628	-	-
C ⁷	70.011	70.067	0.056	78.518	8.507	-	-
C ⁸	98.700	98.793	0.093	107.314	8.614	126.140	27.44

$$\Delta_1 = \text{pH } 2.07 - \text{pH } 1.1$$

$$\Delta_2 = \text{pH } 3.50 - \text{pH } 1.1$$

$$\Delta_3 = \text{pH } 11.98 - \text{pH } 1.1$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4-5 แสดงค่า Chemical Shift ของDPDHP และสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับสังกะสี (II)

pH	DPDHP					DPDHP+Zn			
	4.3	9.9	Δ_1	1.4	Δ_2	1.4	Δ_3	13.3	Δ_4
C ¹	136.7	134.4	-2.3	-	-	-	-	-	-
C ²	134.9	131.3	-3.6	-	-	-	-	-	-
C ³	135.8	132.1	-3.7	-	-	-	-	-	-
C ⁴	153.2	150.6	-2.6	-	-	-	-	-	-
C ⁵	147.0	146.5	-0.5	-	-	-	-	-	-
C ⁶	19.2	20.1	0.9	16.0	3.2	14.5	-1.5	24.8	8.8
C ⁷	60.7	59.2	-1.5	58.7	2.0	58.8	0.1	-	-
C ⁸	126.4	122.3	-4.1	-	-	-	-	-	-

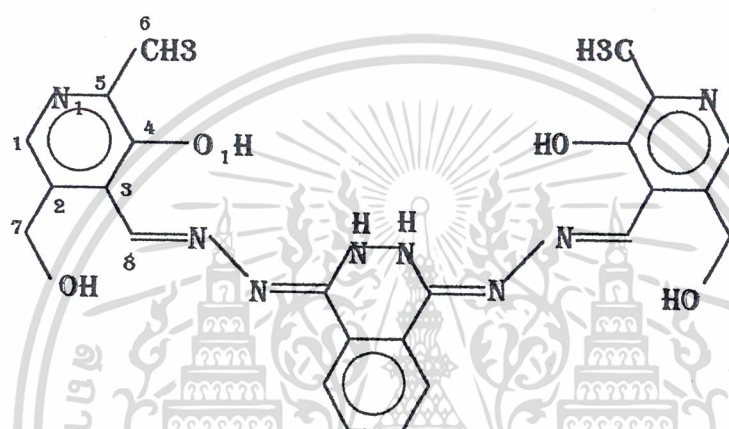
Δ_1 = DPDHP pH 9.9-pH 4.3

Δ_2 = DPDHP pH 1.4-pH 4.3

Δ_3 = DPDHP+Zn pH 1.4-DPDHP pH 1.4

Δ_4 = DPDHP+Zn pH 13.3-DPDHP pH 1.4

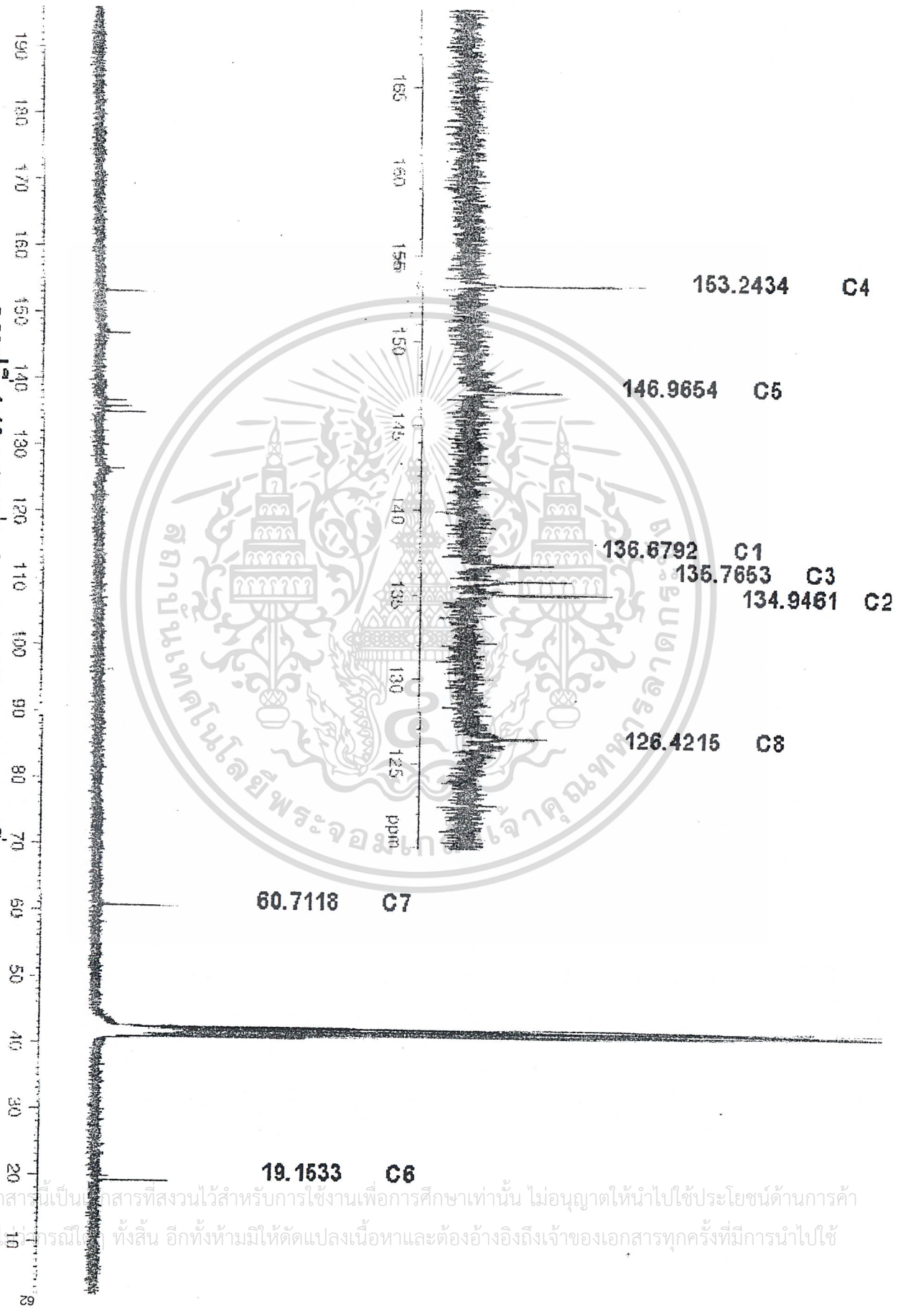
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-7 แสดงตำแหน่งต่างๆของ DPDHP

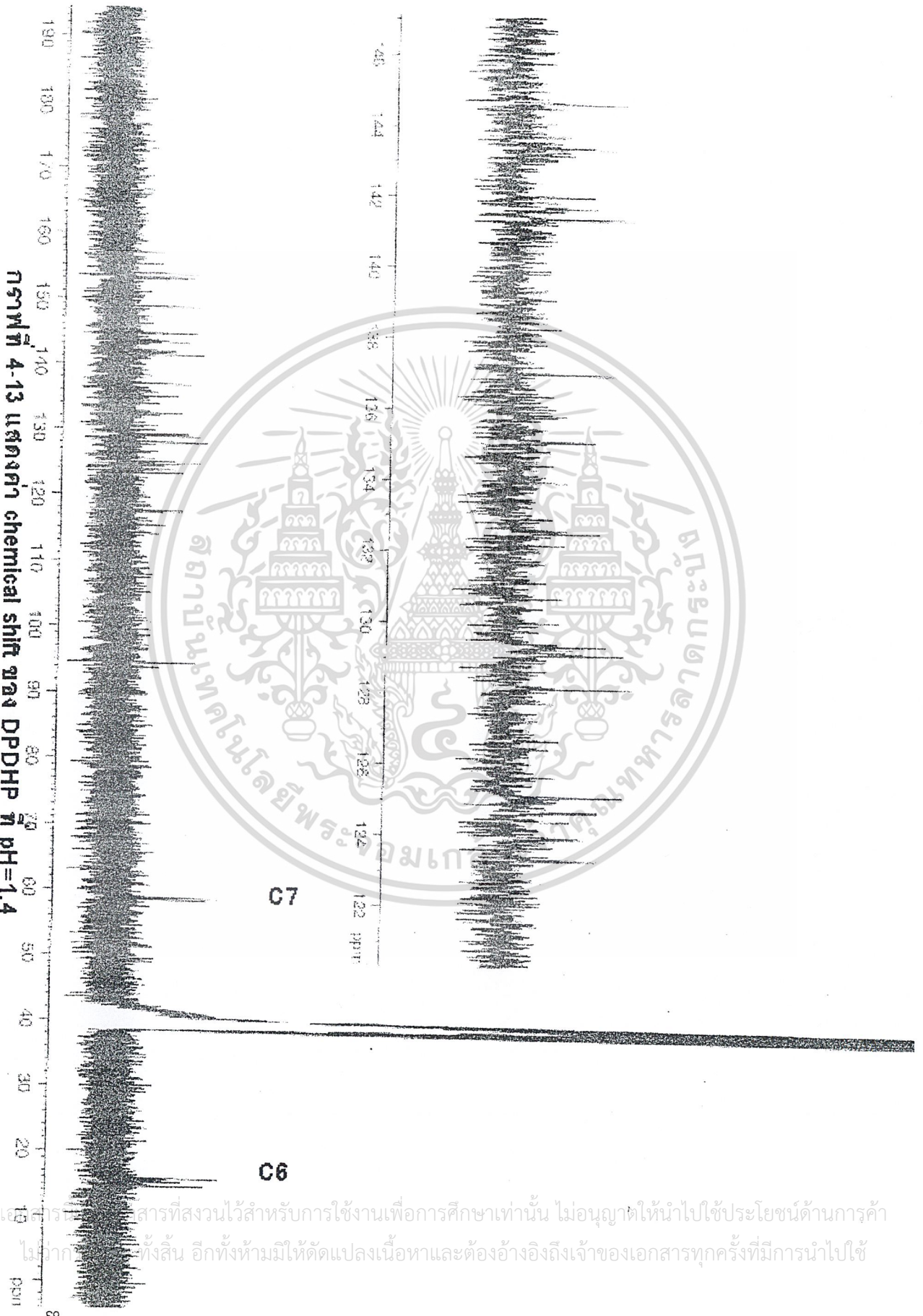
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-12 แสดงค่า chemical shift ของDPDHP ที่ pH=4.3



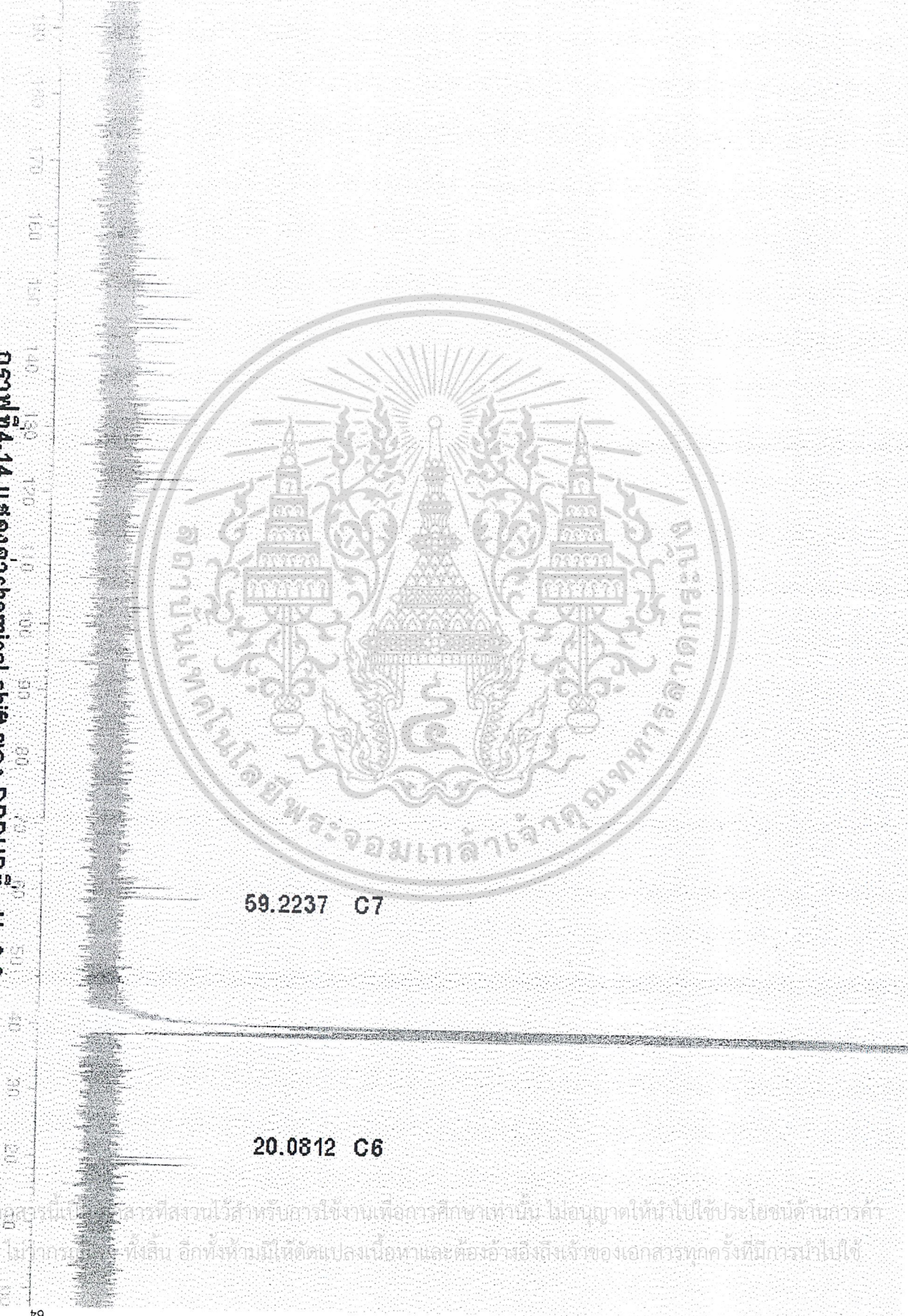
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
โดยไม่ได้รับอนุญาตทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-13 แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP ที่ pH=1.4



เอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่าในรูปแบบใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กราฟที่ 4-14 แสดงค่า chemical shift ของ DPDHP ที่ pH=9.9

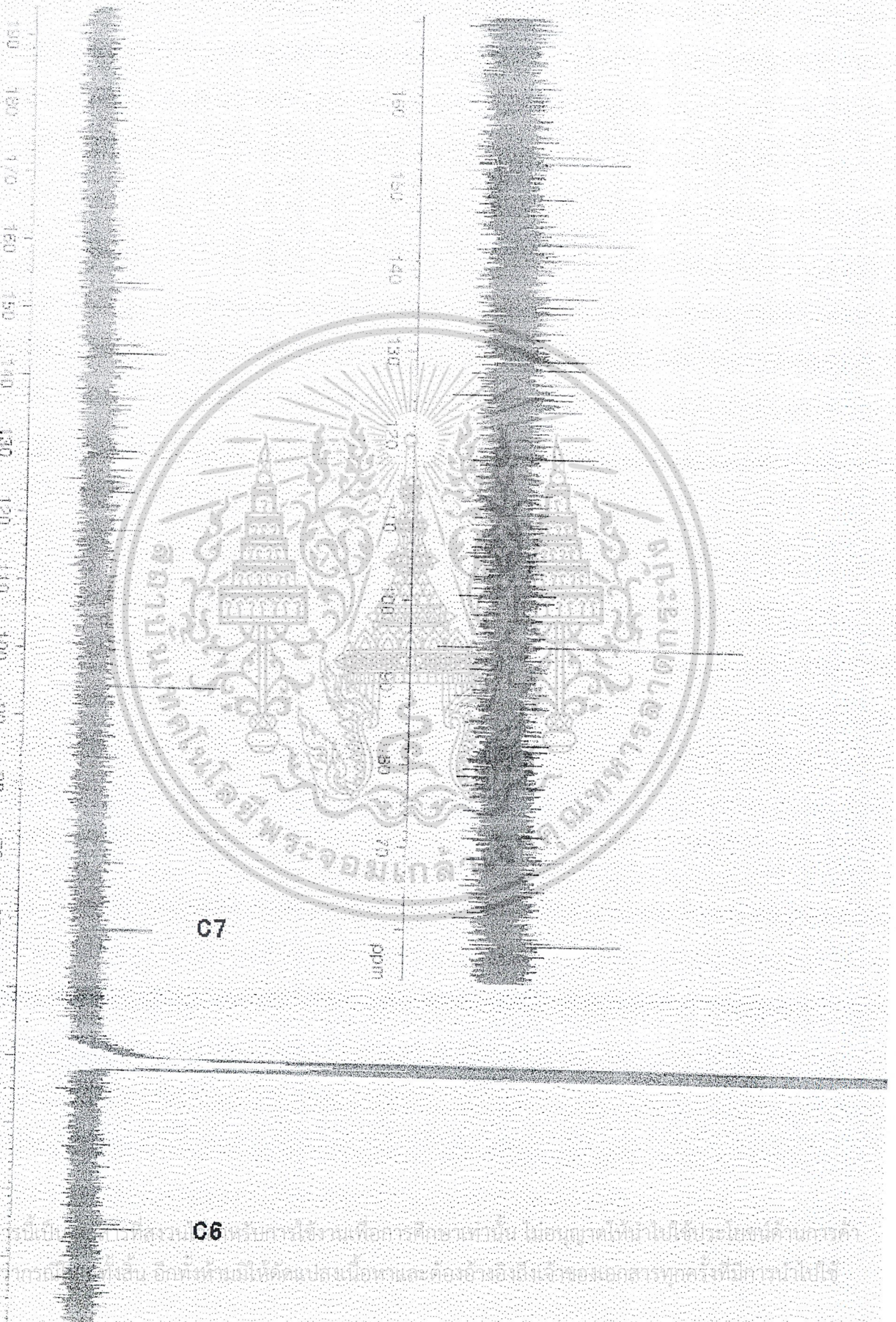


59.2237 C7

20.0812 C6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ในทางใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ 4-15 แสดงการ shift ของ complex ของ DPDHP กับ Zinc ที่ pH 1.4



C6

C7

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจาก
มหาวิทยาลัยฯ หากมีข้อสงสัย กรุณาติดต่อฝ่ายบริหารและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Bis(pyridoxylidenehydrazino) phthalazine หรือ DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II) และ สังกะสี(II) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชันและควบคุมสภาวะการทดลองให้มีความแรงไอออนของโพแทสเซียมไนเตรต เท่ากับ 0.5 M ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD ทำให้ทราบว่า DPDHP สามารถเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) ได้สปีชีส์ $[LH_6^{2+}]$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) เท่ากับ 3.715 โดยเกิดได้ดีในช่วง pH น้อยกว่า 3.5 และเกิดดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) ได้สปีชีส์ $[LH_2^{2+}]$ และ $[L^4]$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) เท่ากับ -6.11 และ -8.64 โดยจะเกิดได้ดีในช่วง pH เท่ากับ 5-8 และ มากกว่า 8 ตามลำดับ

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะโคบอลต์ (II) และ สังกะสี (II) สามารถเกิดสปีชีส์ต่าง ๆ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) และช่วง pH ที่สปีชีส์เหล่านี้ ดังแสดงในตารางที่ 4-2 และ ตารางที่ 4-3

สรุปได้ว่า Bis(pyridoxylidenehydrazino)phthalazine หรือ DPDHP เป็นสารในกลุ่มไพริดอกซัล มีโครงสร้างขนาดใหญ่คล้ายกำมปู และเป็นแบบ Symmetry ทำให้สามารถใช้จับโลหะโคบอลต์ (II) และโลหะสังกะสี (II) ในอัตราส่วนของ DPDHP : โลหะโคบอลต์ (II) และโลหะสังกะสี (II) เท่ากับ 1 : 1 โดยจะต้องมีการควบคุม pH ที่เหมาะสม ซึ่งพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นของโลหะทั้งสองมี 2 สปีชีส์เหมือนกัน คือ MLH_2 และ ML^{2+} โดยสารประกอบของโคบอลต์มีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่พีนอลิก เท่ากับ 2.275 และค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์ เท่ากับ 0.255 แต่สปีชีส์จะเกิดได้ดีในช่วง pH 2.5-8.2 และมากกว่า 7.3 ตามลำดับ และสารประกอบของสังกะสีมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) ที่ตำแหน่งออกซิเจน (O) บนหมู่พีนอลิก เท่ากับ 2.35 และค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log K$) ที่ตำแหน่งไนโตรเจน (N) บนหมู่เอไซด์เท่ากับ 0.76 แต่สปีชีส์จะเกิดได้ดีในช่วง pH 2.4-8.1 และมากกว่า 6 ตามลำดับ

และจากผลการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร พบว่ากราฟของค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบระหว่าง DPDHP และสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับ โคบอลต์ (II) และสารประกอบเชิงซ้อนของ DPDHP กับสังกะสี (II) ที่พีเอชใกล้เคียงกันนั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าที่พีเอชนั้น ๆ ได้เกิดสปีชีส์ใหม่ขึ้นเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม SUPERQUAD เช่นนั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับ โคบอลต์ (II) ของ สปีชีส์ MLH_2 มีค่าเท่ากับ 470 นาโนเมตร และของสปีชีส์ ML^{2-} มีค่าเท่ากับ 550 นาโนเมตร และ ค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสี (II) ของสปีชีส์ MLH_2 มีค่าเท่ากับ 460 นาโนเมตร ส่วนค่าการดูดกลืนแสงของสปีชีส์ ML^{2-} ของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับสังกะสี (II) จะไม่สามารถวัดได้เพราะเป็นการกระทำของหมู่เอไซด์ (Azide Group) ซึ่งสารประกอบเอไซด์นี้จะดูดกลืนแสงในช่วง UV แต่ในช่วงวิสิเบิล (Visible) จะไม่มีการดูดกลืนแสง ประกอบกับสังกะสี (II) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ d^{10} คือไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวในโครงสร้างเลย ทำให้ไม่มีผลจากสังกะสี (II) แต่สปีชีส์ ML^{2-} ของโคบอลต์ (II) นั้นจะมีผลจากโคบอลต์ (II) ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^7 ทำให้มีการดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีในโครงสร้างของโคบอลต์ (II) ทั้ง ๆ ที่เป็นการกระทำของหมู่เอไซด์ (Azide Group) เช่นเดียวกัน

และจากการวัดค่า Chemical Shift ของ DPDHP จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สรุปได้ว่าการ Protonation และ Deprotonation จะเกิดที่วงไพริดอกซัลก่อนโดยเกิดที่ตำแหน่ง N^1 ก่อน O^1

จากข้อมูลที่ได้ในการทดลองนี้ไม่สามารถบอกตำแหน่งที่มีการเปลี่ยนแปลงแน่นอนได้ จึงเป็นแนวทางในการศึกษาต่อไป

แนวทางในการศึกษาต่อไป

1. ทำการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง DPDHP กับโลหะโคบอลต์ และโลหะสังกะสีโดยวิธีการตกผลึก
2. ทดลองศึกษาผลของ NMR ของสารประกอบเชิงซ้อนนี้โดยเปลี่ยนองค์ประกอบต่าง ๆ เช่น band width
3. ทดลองศึกษาผลของ NMR ของสารประกอบเชิงซ้อนนี้โดยเปลี่ยนตัวทำละลาย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. กิติกร ปัญญาเทียม และ ศศิธร เอี่ยมชนะมาศ, "สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียม และไพริดอกซิลไอโซนิโคติโนอิลไฮดราซีน" วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรีภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปี การศึกษา 2537.
2. บุญเลิศ อึ้งพงศ์พานิช และ สุประภาดา โชติมณี, "สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชัน กับไพริดอกซิลไอโซนิโคติโนอิลไฮดราซีน" วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรีภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2538.
3. 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
4. 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", J. Chem. Ed. 72(1995) : 27-30.
5. Doungdee, P. "Complex Formation of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with Guanosine", วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. (2538) : 80-87
6. 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) : 498-497.
7. Cifola, M., Taylor, R. C., Gentile, P. S. and Celiano, A. V. "Coordination Compound of the Uranyl Ion with Hydroxy, Mercapto, and Amino Acid" ,J.Am.Chem.Soc. 66(1962) :790-791
8. Izatt, R. M., Fernnelius,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
9. กฤษณา ชูติมา หลักเคมีทั่วไปเล่ม 2 , หน้า 679-733 , กรุงเทพฯ , 2536
10. Serel, S., Bauminger, E. R., Williams, R.J.P. andd Huges, N.P."A Novel Ferromagnetic Inorganic-Organic Host-Guest System. Synthesis of Crystalline Small Magnetite Particles Complexed with Bis(pyridoxylidenehydrazino) Phalazine

(DPDHP) at Ambient Temperature and Natural pH." Inorganic Chemistry, 28 (1998) : 4183-4187

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

12. Dubois, J.E., Farhayan, H., Doucet, J.P. and Hugué Chahine, J.M. Inorg. Chem., 31(1990):853

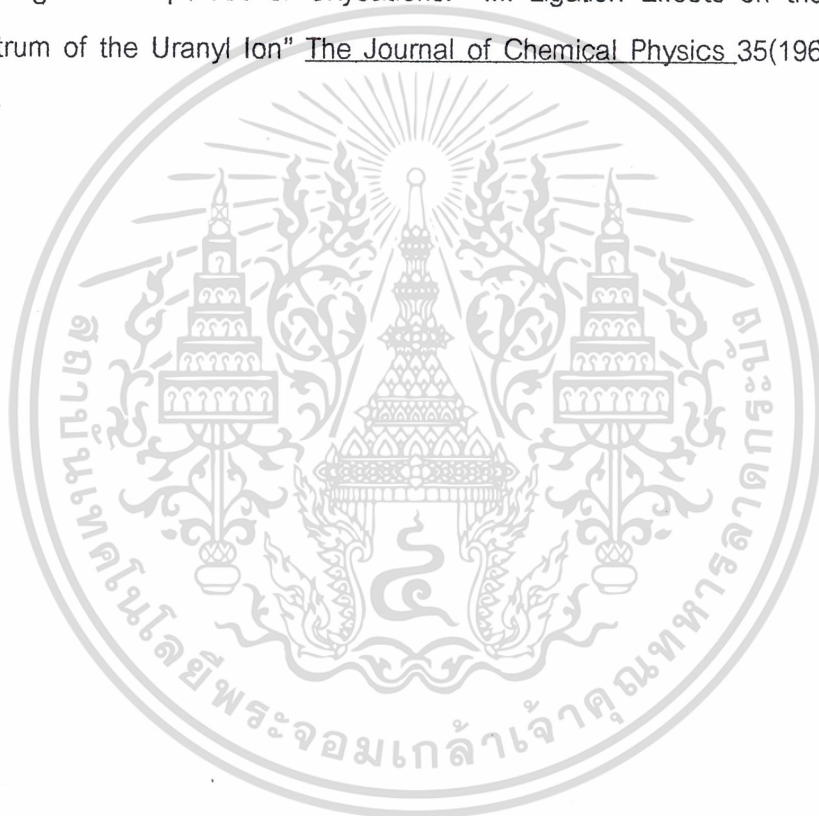
13. May, P.M., Marray, K. and Williams, D.R., Talanta 32(1985):483



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

1. Bulman, R.A. Chemistry of Plutonium and the Transuranics in the Biopher, 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. <http://www.cst.lanl.gov/CST/imagemap/periodic/92.html>, "Uranium".
4. 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
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600

โปรแกรม TR600 เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมเครื่องไทเทรตอัตโนมัติของ Schott ซึ่งใช้ในการควบคุมการปล่อยสารละลายของเครื่องไทเทรต การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรด รวมทั้งการเชื่อมต่อและการส่งผ่านข้อมูลกับคอมพิวเตอร์ ซึ่งรายละเอียดการใช้โปรแกรม TR600 สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากคู่มือการใช้เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ

สำหรับการไทเทรตด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ ได้มีโปรแกรมย่อยเพื่อควบคุมการไทเทรตให้เป็นไปตามต้องการ โดยแต่ละโปรแกรมมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

โปรแกรม ECAL

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลไปคำนวณทำ Electrode calibration ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังต่อไปนี้

```

Initialize
Parameter
Work Graphic
Dose 2.000 ml. (01/A)
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV
WHILE (pH <= 12.0000)
    Titrate from Burette (01/C)
    Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
    Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV
ENDWHILE
Online Graphics pH vs ml
Documentation
End of Method
  
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โปรแกรม ATOB

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุล ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้นี้ จะทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพกรดให้ไปเป็นด่างที่ 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)

 Titrant 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 ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้นี้ จะทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพด่างให้ไปเป็นกรดที่ 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)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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
Difference of averages	:	0.100
Linear step value	:	0.200

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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) e01a9901 เป็นชื่อ input ไฟล์ของข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตชุดนี้ สำหรับโปรแกรมELE จะต้องเป็นอักษรภาษาอังกฤษและตัวเลขรวมกันครบ 8 ตัวพอดี ดังตัวอย่าง

e คือ electrode
 01 หมายถึง วันที่
 a หมายถึง เดือน มกราคม
 99 หมายถึง ปี 1999
 01 หมายถึง ข้อมูลชุดที่ 1 (ในกรณีมีข้อมูลชุดต่อไปก็จะเป็น 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) จะถูกคำนวณใหม่พร้อมกับตัวแปรอื่นเพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง และละเอียด ถ้าใช้เลข 0 แทนหมายถึง ความเข้มข้นของกรด HNO_3 จะถูกกำหนดให้คงที่เป็น 0.25 ตลอดการคำนวณ

3) bur[bco0=-0.25],

bur[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลายใน buret ซึ่งมีดังต่อไปนี้ การคำนวณค่า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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^0 เลข 1 คือ running key(RK)
 (eze1 แทนที่จะเป็น eze0 เพราะเราต้องคำนวณหาค่า E^0 นั้นเอง)

ใน sample name documentation และ comments documentation พิมพ์คำสั่งแค่ บรรทัดที่ 1 (ข้อความ h01a9902, from=h01a9901) บรรทัดอื่นปล่อยให้ว่าง โปรแกรม DCO ที่ใช้ ภายหลังจะสร้าง input file สำหรับโปรแกรม SUPER คือ ไฟล์ h01a9902 โดยจะใช้ข้อมูลต่อเนื่อง มาจากชุดแรกคือไฟล์ h01a9901 โดยอัตโนมัติ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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] [E⁰] [Emv] [RK of E⁰] [SI Factor]
11. Blank Line
12. [RK of Point] [Titrant Volume] [Reading Voltage (mv)] [Point No.]
-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 13. Blank Line
 ไม่วากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายละเอียดของการจัดรูปแบบของข้อมูลในแต่ละรายการมีดังนี้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อที่	ความหมาย	
1	1 - 80	String [80]	Filename (ชื่อชุดข้อมูล)	
2	1-5	INT	No. of Loops (จำนวนรอบสูงสุดในการทำงาน)	
	6-10	INT	Plint Mode (ตัวเลขควบคุมการพิมพ์) ได้แก่ 1 คือ พิมพ์เฉพาะผลการทดลอง 2 คือ พล็อตค่า Residuals 3 คือ พล็อตค่าความเข้มข้น 5 คือ พิมพ์เคอร์ฟของการไทเทรต 6 คือ พิมพ์ตารางค่า Residuals ในหน่วย emf 7 คือ พิมพ์ตารางค่าความเข้มข้นในหน่วยโมลต่อลิตร 8 คือ พิมพ์ข้อมูลพิเศษของค่า chisquare 9 คือ พิมพ์ตารางของความเข้มข้นรวมและความเข้มข้นอิสระ	
		11-15	INT	ถ้ากำหนด IPRIN เป็น 9 เครื่องจะทำงานให้ตั้งแต่ที่ 1-9
		16-20	INT	No. of Reactant (จำนวนสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบ) 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	
5	1-10	Float - 10.6	ค่าลอการิทึมฐาน 10 ของค่าคงตัวเสถียรภาพ	
	11-15	INT	Coefficient-ตัวเลขที่แสดงถึงสัมประสิทธิ์	
	16-20	INT	ปริมาณสัมพันธของแต่ละสปีชีส์ที่เกิดขึ้น	
	21-25	INT		
	26-30	INT	Running Key (RK) โดยที่ -1 คือ ไม่ต้องสนใจค่า log k นั้น 0 คือ ให้ค่า log k นั้นคงที่ตลอด 1 คือ ให้ค่านวนค่า log k นั้นใหม่	
6			เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่ของการรวมตัว	

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อที่	ความหมาย
7	3	INT	Control No. ตัวเลขควบคุมการพิมพ์สำหรับการพล็อตการกระจายของแต่ละปีซีส์ 0 คือ ไม่ต้องพล็อต 1 คือ พล็อตค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของปีซีส์กับความเข้มข้นรวมสำหรับความเข้มข้นอิสระจะปรากฏในรูป *
	5	INT	Reactant Index (RI) ดัชนีของสารตั้งต้นจากข้อมูลที่ให้ไว้ในรายการที่ 3 เช่น 1. สำหรับสารตั้งต้นตัวแรก 2. สำหรับสารตั้งต้นตัวที่สอง ฯลฯ
	6 - 15	Float - 10.6	TMMOL ปริมาณรวมเป็นปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวในขวดก้นกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการไทเทรตของโปรแกรม
	16 - 25	Float - 10.6	ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในบิวเรต (Molar)
	26 - 30	INT	Running Key of TMMOL
	31 - 35	INT	Running Key of CONC.
8			เว้น 1 บรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับสารตั้งต้น
9	1 - 5	INT	Control No.
	6 - 15	Float - 10.6	Initial Volume ของการไทเทรตแต่ละครั้ง
	16 - 25	Float - 10.6	Error in Reading Volume of Burette
10	1	INT	Control No. ชนิดของอิเล็กโทรด 0 คือ ค่าอ่านเป็น mV 1 คือ ค่าอ่านเป็น pH
	3	INT	Control No. จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายในระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้ 0 คือ มีการถ่ายอิเล็กตรอนจำนวน 1 อิเล็กตรอน
	5	INT	Reactant Index ดัชนีของสารตั้งต้นที่มีผลต่ออิเล็กโทรด ในที่นี้คือ โปรตอน
	6 - 15	Float - 10.6	E^0 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (mV)
	16 - 25	Float - 10.6	Error in Millivolt
	26 - 30	INT	Running Key ในการควบคุมค่า E^0
	31 - 40	Float - 10.6	Slope Factor

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อที่	ความหมาย
11			เว้น 1 บรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับอิเล็กโทรด
12	1	INT	Running Key of Point ตัวเลขการนำข้อมูลไปคำนวณ 0 คือ นำค่านี้ไปคำนวณ 1 คือ ไม่นำจุดนั้นไปคำนวณ
	1 - 10	Float - 10.4	Titrant Volume (ml)
	11 - 20	Float - 10.4	Reading Voltage ค่า mV หรือ pH ที่อ่านได้จากอิเล็กโทรดในการไทเทรตแต่ละจุด
13			เว้น 1 บรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลสำหรับการไทเทรตแต่ละครั้ง
14			ข้อมูลการไทเทรตครั้งต่อไป (ทำซ้ำตั้งแต่รายการที่ 7 - 13) หรือเว้น 1 บรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดการใส่ข้อมูลในการคำนวณโดยใช้โปรแกรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคริเบรทอิเล็กทรอนิกส์

e22a9903 ecal____.002

99 2 1 3

proton

37.00 400.00 150.00 .002

-13.25 -1 0

11 .25000 -25000 1 0

0 27.00000 2.00000

0 0 400.00000 .10000 1 .000

0 .0000 342.0848 1

0 .0010 343.6137 2

0 .0025 343.6690 3

0 .2025 340.9980 4

0 .4025 338.1980 5

0 .6025 334.9743 6

0 .8025 331.0875 7

0 1.0025 326.2428 8

0 1.2025 321.1034 9

0 1.4025 314.7482 10

0 1.6025 305.0036 11

0 1.8025 292.8458 12

0 1.9890 254.9541 13

0 2.0415 258.0856 14

0 2.1214 219.8070 15

0 2.1323 194.2757 16

0 2.1333 177.4759 17

0 2.1343 167.8049 18

0 2.1353 162.1129 19

0 2.1363 157.7287 20

0 2.1373 153.9893 21

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าในรูปแบบใดก็ตาม หากมีให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	2.1383	150.7288	22
0	2.1393	147.9104	23
0	2.1403	144.6867	24
0	2.1413	142.0157	25
0	2.1423	137.3000	26
0	2.1433	133.6342	27
0	2.1443	131.2027	28
0	2.1453	129.0658	29
0	2.1463	127.1316	30
0	2.1475	125.3632	31
0	2.1490	123.7975	32
0	2.1516	121.6238	33
0	2.1563	118.8791	34
0	2.1631	114.4028	35
0	2.1696	107.6424	36
0	2.1727	100.3477	37
0	2.1737	91.9846	38
0	2.1747	84.5426	39
0	2.1757	77.2295	40
0	2.1767	69.5664	41
0	2.1777	63.3586	42
0	2.1787	57.5744	43
0	2.1797	51.9008	44
0	2.1807	45.0851	45
0	2.1817	39.2457	46
0	2.1827	33.5536	47
0	2.1837	28.1195	48
0	2.1847	22.9800	49
0	2.1857	17.9327	50
0	2.1867	12.8301	51
0	2.1877	8.1144	52
0	2.1887	3.4355	53
0	2.1897	-1.1513	54
0	2.1907	-5.6460	55

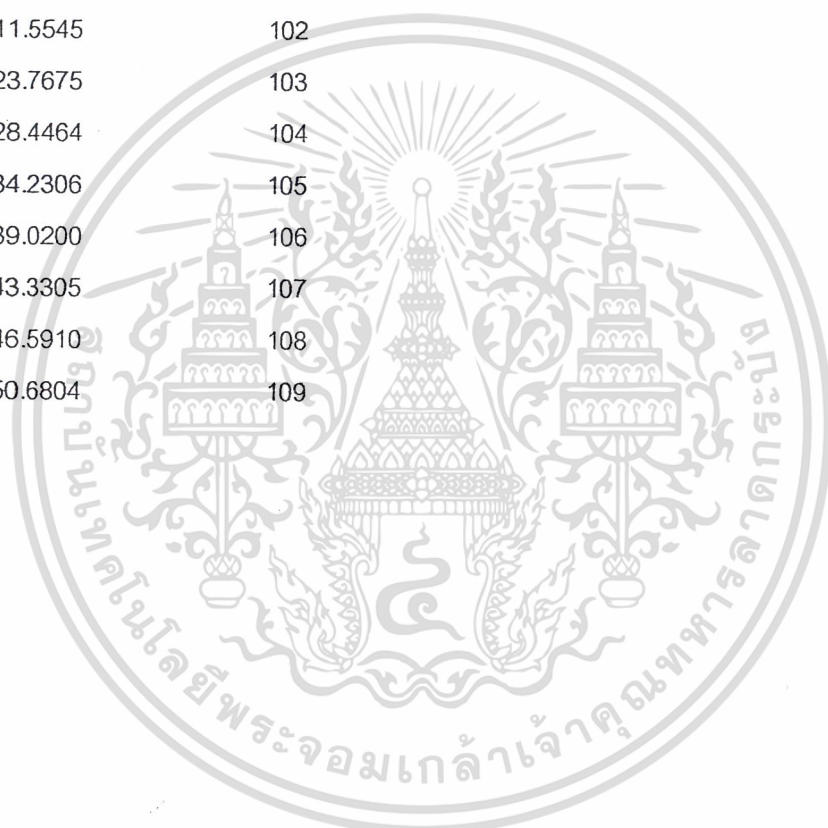


เอกสาร 2.1917-10.0670 สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0	2.1927	-14.1012	57
0	2.1937	-18.0617	58
0	2.1947	-22.4274	59
0	2.1957	-26.1116	60
0	2.1967	-29.9431	61
0	2.1977	-33.7747	62
0	2.1987	-36.7957	63
0	2.1997	-39.9641	64
0	2.2007	-42.8562	65
0	2.2017	-45.5824	66
0	2.2027	-47.9772	67
0	2.2037	-50.2061	68
0	2.2047	-52.3797	69
0	2.2057	-54.4797	70
0	2.2067	-56.4508	71
0	2.2078	-58.1823	72
0	2.2092	-59.9507	73
0	2.2113	-61.6454	74
0	2.2152	-63.4138	75
0	2.2271	-69.4006	76
0	2.2420	-79.9558	77
0	2.2460	-83.3636	78
0	2.2493	-87.3978	79
0	2.2523	-91.9662	80
0	2.2538	-94.9320	81
0	2.2548	-95.5951	82
0	2.2574	-96.1662	83
0	2.2928	-107.9187	84
0	2.3145	-115.1765	85
0	2.3268	-123.2448	86
0	2.3346	-127.7211	87
0	2.3393	-131.2948	88
0	2.3421	-132.1974	89
0	2.3547	-136.5631	90

เอกสาร 2.3913-144.0788 อนุญาตให้สงวนไว้สำหรับภายในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0 2.4240 -154.0077	92
0 2.4387 -160.2339	93
0 2.4506 -164.3602	94
0 2.4614 -167.4549	95
0 2.4818 -172.2444	96
0 2.5172 -178.2127	97
0 2.5528 -183.5732	98
0 2.6025 -190.7389	99
0 2.6550 -196.1546	100
0 2.7409 -204.7940	101
0 2.8397 -211.5545	102
0 3.0025 -223.7675	103
0 3.1351 -228.4464	104
0 3.3351 -234.2306	105
0 3.5351 -239.0200	106
0 3.7351 -243.3305	107
0 3.9351 -246.5910	108
0 4.1351 -250.6804	109



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม ELE ในการแคลิเบรทอิเล็กโทรด

ELECTRODE FITTING PROGRAMME

V. 2.0, WINTER 1994

DEPT. OF INDUSTRIAL CHEMISTRY

WRITTEN BY DR. P. DOUNGDEE

KMIT LADKRABANG, BANGKOK 10520

CONVERGENCE SATISFY AFTER 6 LOOPS
 PARAMETERS CHANGE NOT MORE THAN .10 %

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS :

CHI-SQR = 41.52708

PARAMETERS AND STANDARD DEV

PARAMETERS	446.16	.53490
DEVIATION	.97149E-06	.19808E-10
% DEVIATION	.21775E-06	.37032E-08
DEPENDENCIES	-.19048E+13	-.19048E+13

CORRELATION COEFFICIENTS :

A 1 1.0000

A 2 -.19491E-12 1.0000

DEGREES OF FREEDOM = 20

FINAL LAMBDA = $2.0000E+12$ หรือการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

POINTS	EXP. MV	CAL. MV	RESIDUAL	PH
1	342.08	341.35	.73192	1.6912
2	343.61	341.34	2.2743	1.6664
3	343.67	341.32	2.3498	1.6655
4	341.00	338.50	2.5020	1.7089
5	338.20	335.39	2.8102	1.7544
6	334.97	331.92	3.0498	1.8067
7	331.09	328.01	3.0813	1.8699
8	326.24	323.48	2.7583	1.9486
9	321.10	318.12	2.9790	2.0322
10	314.75	311.52	3.2286	2.1354
11	305.00	302.87	2.1312	2.2938
12	292.85	290.24	2.6087	2.4914
13	254.95	268.53	-13.575	3.1071
14	258.09	257.02	1.0614	3.0562
15	219.81	211.91	7.8941	3.6783
16	194.28	187.46	6.8201	4.0932
17	177.48	183.51	-6.0329	4.3662
18	167.80	178.88	-11.072	4.5233
19	162.11	173.27	-11.157	4.6158
20	157.73	166.17	-8.4386	4.6871
21	153.99	156.47	-2.4762	4.7478
22	150.73	141.08	9.6463	4.8008

THE LAST RESULT OF CALCULATION

CONCENTRATION OF ACID = .26745 SETRUN = 1

CONCENTRATION OF BASE = -.25000 SETRUN = 0

FINAL VALUE OF EZER = 446.15557 SETRUN = 1

FINAL VALUE OF SLOP = 61.53664 SETRUN = 0

OR CORRECTED FACTER ไว้สำหรับ 1.00000 งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่าง INPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่า
 STABILITY CONSTANT ของสารประกอบเชิงซ้อน
 ระหว่างโคบอลต์ กับ DPDHP

c22a9903 atob____.002

99 3 3 3

metal1

ligand1

proton

	37.00	400.00	-400.00	9999.000	
	7.43	0	1	2	0
	-12.22	0	1	-2	0
	-29.50	0	1	-4	0
	-9.00	1	1	-2	1
	-24.00	1	1	-4	1
	-13.25	0	0	-1	0
11	.11000	.00000	0	0	0
12	.01300	.00000	2	0	0
13	1.07608	-.25000	0	0	0
0	40.51190	.00200			
0 0 3	446.15560	5.00000	4	1.000	

0	.0000	357.1899	1
0	.0010	357.1162	2
0	.0142	357.1162	3
0	.2142	356.1583	4
0	.4142	354.9057	5
0	.6142	353.5426	6
0	.8142	352.1610	7
0	1.0142	350.0610	8
0	1.2142	348.9005	9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0 1.4142 347.2610	10
0 1.6142 345.5479	11
0 1.8142 343.6505	12
0 2.0142 341.2558	13
0 2.2142 339.4690	14
0 2.4142 337.3875	15
0 2.6142 334.8822	16
0 2.8142 332.3586	17
0 3.0142 328.8770	18
0 3.2142 326.1507	19
0 3.4142 322.6508	20
0 3.6142 317.7877	21
0 3.8142 312.9982	22
0 4.0142 305.2983	23
0 4.2142 298.5378	24
0 4.4142 286.3616	25
0 4.6142 266.0987	26
0 4.7109 246.0752	27
0 4.7451 231.3938	28
0 4.7551 222.5702	29
0 4.7588 216.9334	30
0 4.7603 212.3834	31
0 4.7613 208.0730	32
0 4.7623 205.4019	33
0 4.7633 203.6519	34
0 4.7644 202.4546	35
0 4.7666 201.3678	36
0 4.7745 200.2809	37
0 4.8325 192.6363	38
0 4.9117 171.3049	39
0 4.9337 158.0603	40
0 4.9404 149.3288	41
0 4.9424 142.0341	42
0 4.9434 135.6052	43
0 4.9444 130.1158	44



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0 4.9454 125.4001	45
0 4.9464 121.7159	46
0 4.9474 118.4001	47
0 4.9484 115.7660	48
0 4.9494 113.3160	49
0 4.9504 111.1423	50
0 4.9514 109.1160	51
0 4.9524 107.2739	52
0 4.9536 105.5055	53
0 4.9552 103.8292	54
0 4.9579 102.0793	55
0 4.9635 100.2372	56
0 4.9790 97.3635	57
0 5.0176 20.1616	58
0 5.0186 19.7195	59
0 5.0355 17.6564	60
0 5.1217 6.8986	61
0 5.1950 -5.0565	62
0 5.2389 -11.0249	63
0 5.2932 -15.6670	64
0 5.4096 -22.5011	65
0 5.6096 -31.5273	66
0 5.8096 -41.4377	67
0 6.0096 -59.3244	68
0 6.1177 -67.4480	69
0 6.3018 -98.2293	70
0 6.3453 -107.8634	71
0 6.3736 -112.9107	72
0 6.4060 -117.8291	73
0 6.4600 -125.5474	74
0 6.5177 -134.0395	75
0 6.5679 -141.4078	76
0 6.6235 -150.0656	77
0 6.6733 -155.2419	78
0 6.7515 -164.6734	79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0 6.8212 -172.9259	80
0 6.8951 -179.8338	81
0 6.9955 -187.7179	82
0 7.1340 -198.3651	83
0 7.2641 -204.2046	84
0 7.4641 -211.6466	85
0 7.6641 -217.8913	86



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ตัวอย่าง OUTPUT ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่า
STABILITY CONSTANT ของสารประกอบเชิงซ้อน
ระหว่างโคบอลต์ กับ DPDHP

SUPERQUAD PROGRAM

V 2.0 Winter 1994 adopt from V 1984A

by Dr. P. Doungdee KMITL

c22a9903 atob____.002

MAXIT	IPRIN	MODE	TOL	ACCM	RELAC
99	3	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 400.0 TO -400.0 (IN MV)

THE SD-LIMITS = 9999.00

FORMATION	LOG	REFINEMENT	STOICHIOMETRIC
CONSTANTS	BETAS	KEYS	COEFFICIENTS
A	2.6915E 7	7.4300	0 1 2
B	.6026E-12	-12.2200	0 1 -2
C	.3162E-29	-29.5000	0 1 -4
D	1.0000E -9	-9.0000	1 1 -2
E	1.0000E-24	-24.0000	1 1 -4
F	.5623E-13	-13.2500	0 0 -1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2 FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED

SLOPE = 61.53891

2 SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED

CURVE VALUE

TOT MMOLES ligand1 1 1.3000E-02

EZERO proton 1 4.4616E+02

c22a9903 atob____.002

16 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 19.30

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

SIGMA = 8.6115

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION
BETA A CONSTANT	2.69153E-7		7.43000	0 1 2
BETA B CONSTANT	.60256E-12		-12.22000	0 1 -2
BETA C CONSTANT	.31623E-29		-29.50000	0 1 -4
BETA D REFINED	2.13502E-8	.8160	-7.67060	.73516 1 1 -2
BETA E REFINED	1.49970E-25	2.0470	-24.82400	EXCESSIVE 1 1 -4
BETA F CONSTANT	.56234E-13		-13.25000	0 0 -1

CURVE INITIAL VALUE FINAL VALUE STD DEV

TOT MMOLES ligand1 1 .01300 .10877 .00570

EZERO proton 1 446.15560 491.06768 6.91144

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1 2 3

2 .60

3 -.06 -.42

เอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM THE CALCULATED TITRATION CURVES

c22a9903 atob____.002

1 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 18.00

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

SIGMA = 8.5950

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION	
BETA A CONSTANT	2.69153E 7		-7.43000		0 1 2
BETA B CONSTANT	.60256E-12		-12.22000		0 1 -2
BETA C CONSTANT	.31623E-29		-29.50000		0 1 -4
BETA D REFINED	2.13687E -8	.8138	-7.67022	.73002	1 1 -2
BETA E REFINED	1.45958E-25	2.0473	-24.83577	EXCESSIVE	1 1 -4
BETA F CONSTANT	.56234E-13		-13.25000		0 0 -1

CURVE	INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
-------	---------------	-------------	---------

TOT MMOLES	ligand1	1	.10877	.10913	.00553
EZERO	proton	1	491.06768	490.93958	6.89493

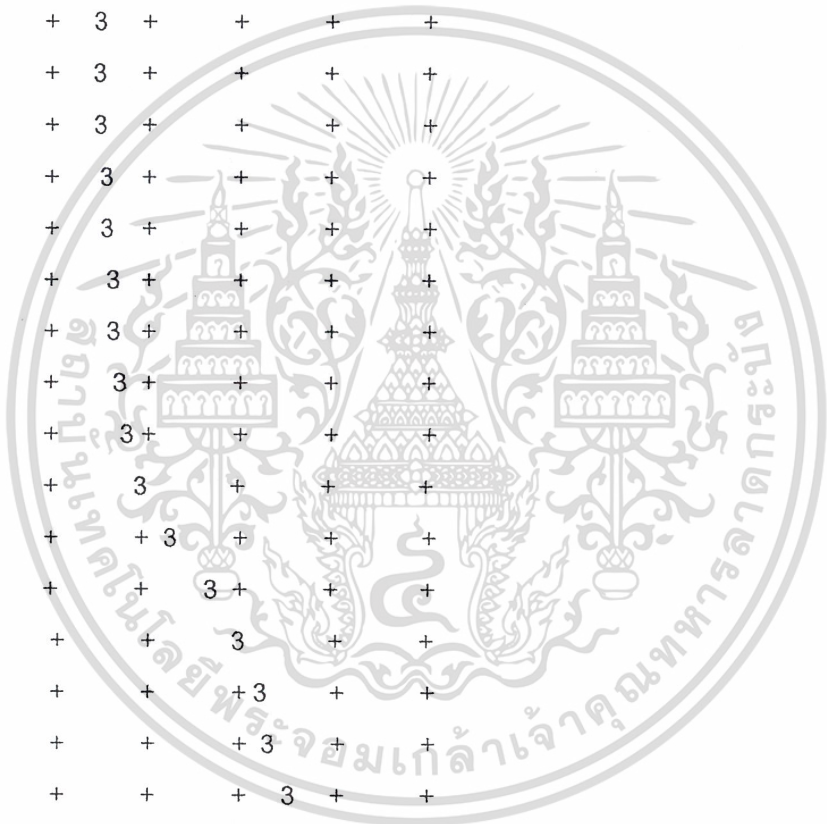
CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1	2	3	
2	.60		
3	-.05	-.42	
4	-.65	-.41	-.27

RESIDUALS PLOTS - UNITS OF SD 8.5950

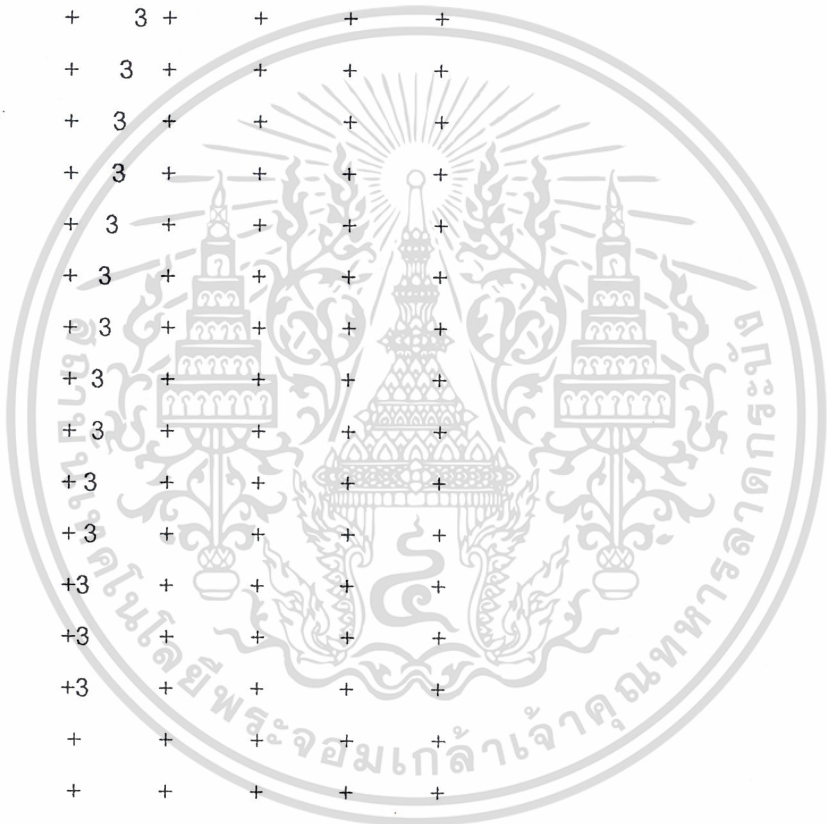
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	-3	-2	-1	0	1	2	3
+++++							
1+		+	+	3	+	+	+
2+		+	+	3	+	+	+
3+		+	+	3	+	+	+
4+		+	+	3	+	+	+
5+		+	+	3	+	+	+
6+		+	+	3	+	+	+
7+		+	+	3	+	+	+
8+		+	+	3	+	+	+
9+		+	+	3	+	+	+
10+		+	+	3	+	+	+
11+		+	+	3	+	+	+
12+		+	+	3	+	+	+
13+		+	+	3	+	+	+
14+		+	+	3	+	+	+
15+		+	+	3	+	+	+
16+		+	+	3	+	+	+
17+		+	+	3	+	+	+
18+		+	+	3	+	+	+
19+		+	+	3	+	+	+
20+		+	+	3	+	+	+
21+		+	+	3	+	+	+
22+		+	+	3	+	+	+
23+		+	+	3	+	+	+
24+		+	+	3	+	+	+
25+		+	+	3	+	+	+
26+		+	+	3	+	+	+
27+		+	+	3	+	+	+
28+		+	+	3	+	+	+
29+		+	+	3	+	+	+
30+		+	+	3	+	+	+
31+		+	+	3	+	+	+
32+		+	+	3	+	+	+



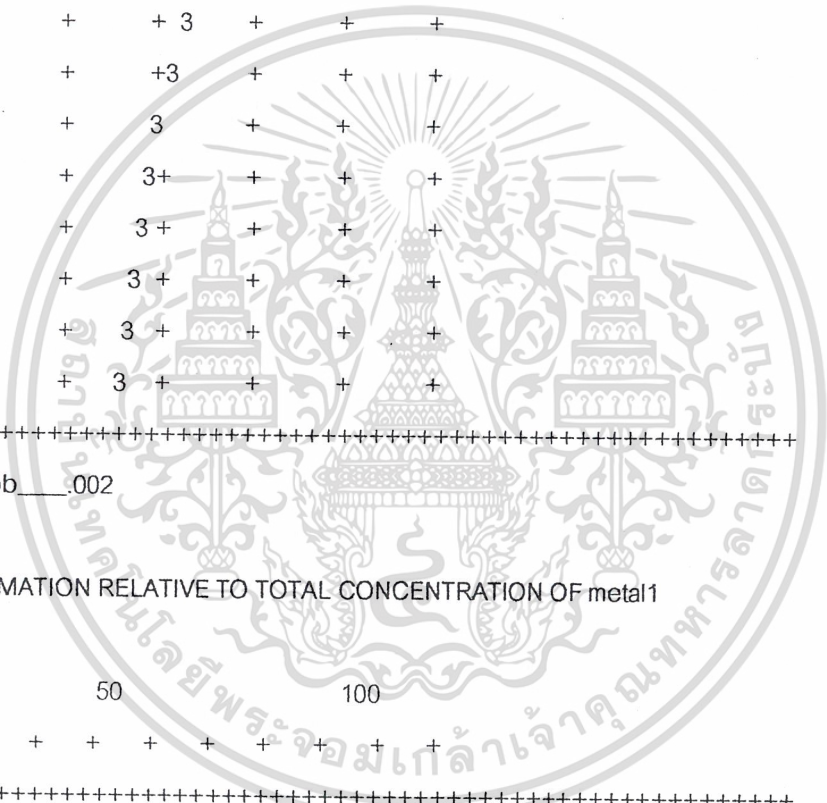
๓๓. นี่เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ 3 ใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

34	+	+	+	3+	+	+
35	+	+	+	3+	+	+
36	+	+	+	3+	+	+
37	+	+	+	3+	+	+
38	+	+	+	3+	+	+
39	+	+	+	3	+	+
40	+	+	+	3	+	+
41	+	+	+	3	+	+
42	+	+	+	3+	+	+
43	+	+	+	3+	+	+
44	+	+	+	3	+	+
45	+	+	+	3	+	+
46	+	+	+	3	+	+
47	+	+	+	3	+	+
48	+	+	+	3	+	+
49	+	+	+	3	+	+
50	+	+	+	3	+	+
51	+	+	+	3	+	+
52	+	+	+	3	+	+
53	+	+	+	3	+	+
54	+	+	+	3	+	+
55	+	+	+	3	+	+
56	+	+	+	3	+	+
57	+	+	+	3	+	+
58	+	3	+	+	+	+
59	+	3	+	+	+	+
60	+	3	+	+	+	+
61	+	3	+	+	+	+
62	+	+	+	3	+	+
63	+	+	+	3+	+	+
64	+	+	+	3+	+	+
65	+	+	+	3	+	+
66	+	+	+	3	+	+
67	+	+	+	3	+	+



68 + เป็นเอกสารที่สวนไว้ 3 บวก + ใช้งาน + การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

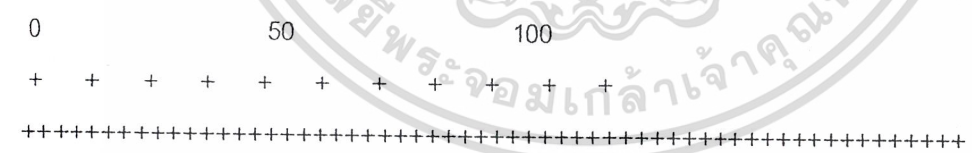
69 +	+	+	+	+3	+	+
70 +	+	+	+	+3	+	+
71 +	+	+	+	3	+	+
72 +	+	+	+	3	+	+
73 +	+	+	+	3+	+	+
74 +	+	+	+	3+	+	+
75 +	+	+	+	3 +	+	+
76 +	+	+	+	3 +	+	+
77 +	+	+	+	3 +	+	+
78 +	+	+	+	3 +	+	+
79 +	+	+	+	3 +	+	+
80 +	+	+	+	+3	+	+
81 +	+	+	+	3	+	+
82 +	+	+	+	3+	+	+
83 +	+	+	+	3+	+	+
84 +	+	+	+	3 +	+	+
85 +	+	+	+	3 +	+	+
86 +	+	+	+	3 +	+	+



+++++
c22a9903 atob____002

CURVE 1

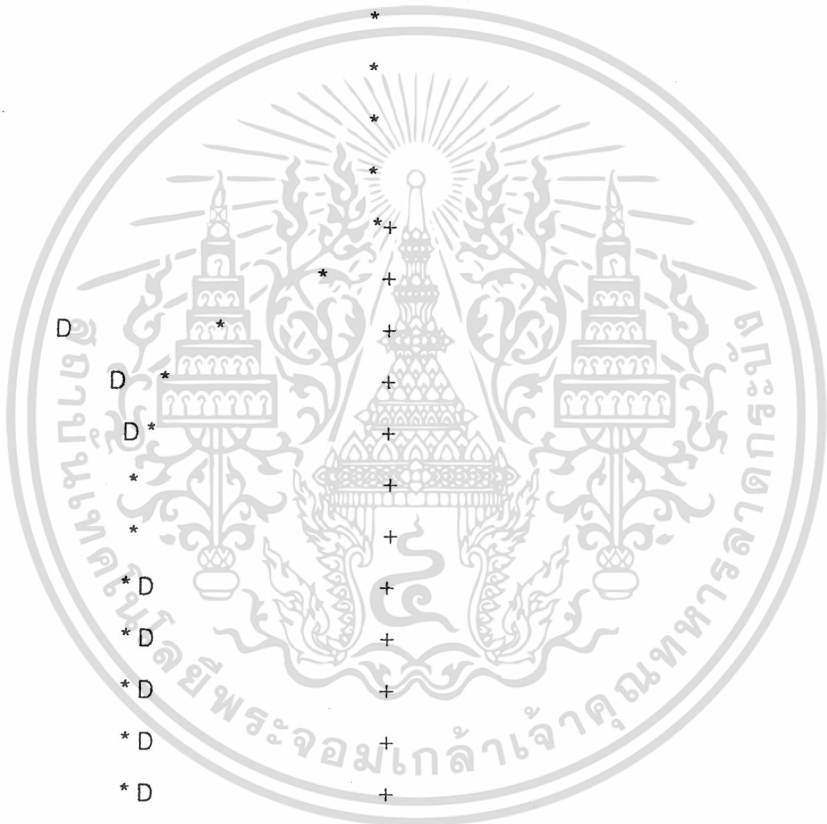
PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF metal1



- 1.4 + *
- 1.4 + *
- 1.4 + *
- 1.5 + *
- 1.5 + *
- 1.5 + *
- 1.5 + *
- 1.6 + *

เอ1.6 +นี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.6 +			*
1.6 +			*
1.7 +			*
1.7 +			*
1.7 +			*
1.8 +			*
1.8 +			*
1.8 +			*
1.9 +			*
2.0 +			*
2.0 +			*
2.1 +			*
2.2 +			*
2.3 +			*
2.4 +D			*
2.6 +	D		*
2.9 +	D	*	+
3.3 +	D	*	+
3.5 +	D	*	+
3.6 +	*		+
3.7 +	*		+
3.8 +	*D		+
3.9 +	*D		+
3.9 +	*D		+
3.9 +	*D		+
4.0 +	*D		+
4.0 +	*D		+
4.0 +	*D		+
4.1 +	*	D	+
4.5 +	*	D	+
4.7 +	*	D	+
4.8 +	*	D	+
4.9 +	*	D	+
5.0 +	*	D	+



เอ 5.1+ นี้เป็นเอกสาร*ที่สงวนไว้สำหรับ D ารใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 +		* A	+
2.3 +	A	*	+
2.4 +D	A		* +
2.6 +	D		* +
2.9 +		D *	+
3.3 +B		*	+
3.5 +B		*D	+
3.6 +B		* D	+
3.7 +B		* D	+
3.8 +B		* D	+
3.9 +B		* D	+
3.9 +B		* D	+
3.9 +B		* D	+
4.0 +B		* D	+
4.0 +B		* D	+
4.0 +B		* D	+
4.1 +B		D	+
4.5 +B	*	D	+
4.7 +B	*	D	+
4.8 +B	*	D	+
4.9 +B	*	D	+
5.0 +B	*	D	+
5.1 +B	*	D	+
5.2 +B	*	D	+
5.3 +B	*	D	+
5.3 +B	*	D	+
5.4 +B	*	D	+
5.4 +B	*	D	+
5.4 +B	*	D	+
5.5 +B	*	D	+
5.5 +B	*	D	+
5.5 +B	*	D	+
5.6 +B	*	D	+
5.6 +B	*	D	+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกา D ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.7 + B	*	D	+
6.9 + B	*	D	+
6.9 + B	*	D	+
7.0 + B	*	D	+
7.1 +	*B	D	+
7.3 +E	B	D	+
7.4 +	E B	D	+
7.5 +C	B E	D	+
7.6 +C	B E	D	+
7.8 + CB	E		+
7.9 +BC	D	E	+
8.2 + DC		E	+
8.3 + C		E	+
8.8 + C		E	+
9.0 + C		E	+
9.1 + C		E	+
9.2 + C		E	+
9.3 + C		E	+
9.4 + C		E	+
9.5 + C		E	+
9.7 + C		E	+
9.8 + C		E	+
9.9 + C		E	+
10.1 + C		E	+
10.2 + C		E	+
10.3 + C		E	+
10.5 + C		E	+
10.6 + C		E	+
10.7 + C		E	+
10.8 + C		E	+

c22a9903 atob____.002

CURVE 1

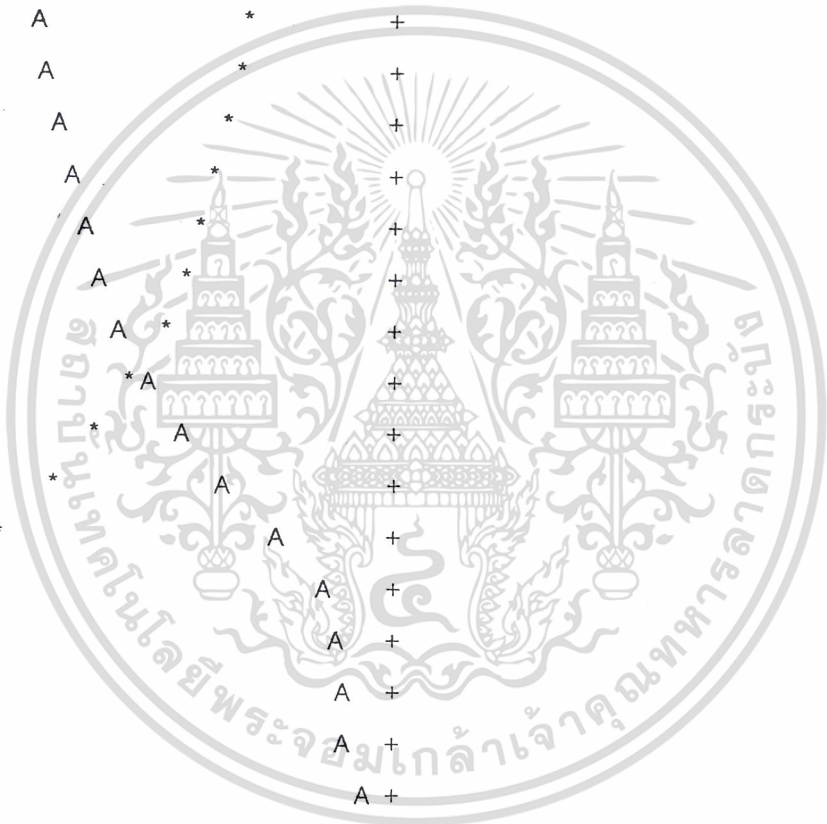
PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF proton

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งาน 100% ของการศึกษานี้ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

+ + + + + + + + + + +

+++++

| | | | |
|---------|---|---|----|
| 1.4 + | A | * | + |
| 1.4 + | A | * | + |
| 1.4 + | A | * | + |
| 1.5 + | A | * | + |
| 1.5 + | A | * | + |
| 1.5 + | A | * | + |
| 1.5 + | A | * | + |
| 1.6 + | A | * | + |
| 1.6 + | A | * | + |
| 1.6 + | A | * | + |
| 1.6 + | A | * | + |
| 1.7 + | A | * | + |
| 1.7 + | A | * | + |
| 1.7 + | A | * | + |
| 1.8 + | A | * | + |
| 1.8 + | A | * | + |
| 1.8 + | A | * | + |
| 1.9 + | A | * | + |
| 2.0 + | * | A | + |
| 2.0 + | * | A | + |
| 2.1 + | * | A | + |
| 2.2 + | * | A | + |
| 2.3 + | * | A | + |
| 2.4 + | * | A | + |
| 2.6 +B | | | D |
| 2.9 +B | | | D+ |
| 3.3 +B | | | D+ |
| 3.5 + B | | | D+ |
| 3.6 + B | | | D+ |
| 3.7 + B | | | D+ |
| 3.8 + B | | | D+ |
| 3.9 + B | | | D+ |



เอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | |
|--------------|-----|
| 3.9 + B | D + |
| 4.0 + B | D + |
| 4.0 + B | D + |
| 4.0 + B | D + |
| 4.1 + B | D + |
| 4.5 + B | D + |
| 4.7 + B | D + |
| 4.8 + B | D + |
| 4.9 + B | D + |
| 5.0 + B | D + |
| 5.1 + B | D + |
| 5.2 + B | D + |
| 5.3 + B | D + |
| 5.3 + B | D + |
| 5.4 + B | D + |
| 5.4 + B | D + |
| 5.4 + B | D + |
| 5.5 + B | D + |
| 5.5 + B | D + |
| 5.5 + B | D + |
| 5.6 + B | D + |
| 5.6 + B | D + |
| 5.6 + B | D + |
| 5.7 + B | D + |
| 6.9 + B | D + |
| 6.9 + B | D + |
| 7.0 + B | D + |
| 7.1 + B | D + |
| 7.3 + E B | D + |
| 7.4 + C BE | D + |
| 7.5 + C B E | D + |
| 7.6 + CB E D | + |
| 7.8 + BC D E | + |
| 7.9 + B C D | E + |



เอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| | | |
|------------|---|---|
| 8.3 + F C | E | + |
| 8.8 + C F | E | + |
| 9.0 + C F | E | + |
| 9.1 + C F | E | + |
| 9.2 + C F | E | + |
| 9.3 + C F | E | + |
| 9.4 + C F | E | + |
| 9.5 + C F | E | + |
| 9.7 + C F | E | + |
| 9.8 + C F | E | + |
| 9.9 + C F | E | + |
| 10.1 + C F | E | + |
| 10.2 + C F | E | + |
| 10.3 + C F | E | + |
| 10.5 + C F | E | + |
| 10.6 + C F | E | + |
| 10.7 + C F | E | + |
| 10.8 + C F | E | + |

Stop - Program terminated.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ช-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำการแคลิเบรทอิเล็กโทรด (ECAL)

| No. | ml | pH | mV | No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|-----|--------|--------|----------|
| 1 | 0 | 2.2876 | 342.0848 | 31 | 2.1475 | 5.871 | 125.3632 |
| 2 | 0.001 | 2.2617 | 343.6137 | 32 | 2.149 | 5.8979 | 123.7975 |
| 3 | 0.0025 | 2.261 | 343.669 | 33 | 2.1516 | 5.9296 | 121.6238 |
| 4 | 0.2025 | 2.305 | 340.998 | 34 | 2.1563 | 5.9745 | 118.8791 |
| 5 | 0.4025 | 2.3499 | 338.198 | 35 | 2.1631 | 6.0411 | 114.4028 |
| 6 | 0.6025 | 2.4031 | 334.9743 | 36 | 2.1696 | 6.145 | 107.6424 |
| 7 | 0.8025 | 2.4672 | 331.0875 | 37 | 2.1727 | 6.2519 | 100.3477 |
| 8 | 1.0025 | 2.5494 | 326.2428 | 38 | 2.1737 | 6.3905 | 91.9846 |
| 9 | 1.2025 | 2.6303 | 321.1034 | 39 | 2.1747 | 6.5194 | 84.5426 |
| 10 | 1.4025 | 2.7357 | 314.7482 | 40 | 2.1757 | 6.6395 | 77.2295 |
| 11 | 1.6025 | 2.8881 | 305.0036 | 41 | 2.1767 | 6.7677 | 69.5664 |
| 12 | 1.8025 | 3.0976 | 292.8458 | 42 | 2.1777 | 6.8783 | 63.3586 |
| 13 | 1.989 | 3.5527 | 254.9541 | 43 | 2.1787 | 6.9742 | 57.5744 |
| 14 | 2.0415 | 3.6496 | 258.0856 | 44 | 2.1797 | 7.0695 | 51.9008 |
| 15 | 2.1214 | 4.2064 | 219.807 | 45 | 2.1807 | 7.1764 | 45.0851 |
| 16 | 2.1323 | 4.648 | 194.2757 | 46 | 2.1817 | 7.2784 | 39.2457 |
| 17 | 2.1333 | 4.9348 | 177.4759 | 47 | 2.1827 | 7.3737 | 33.5536 |
| 18 | 2.1343 | 5.137 | 167.8049 | 48 | 2.1837 | 7.4647 | 28.1195 |
| 19 | 2.1353 | 5.2448 | 162.1129 | 49 | 2.1847 | 7.5515 | 22.98 |
| 20 | 2.1363 | 5.3212 | 157.7287 | 50 | 2.1857 | 7.6355 | 17.9327 |
| 21 | 2.1373 | 5.3869 | 153.9893 | 51 | 2.1867 | 7.7207 | 12.8301 |
| 22 | 2.1383 | 5.4434 | 150.7288 | 52 | 2.1877 | 7.801 | 8.1144 |
| 23 | 2.1393 | 5.4929 | 147.9104 | 53 | 2.1887 | 7.8771 | 3.4355 |
| 24 | 2.1403 | 5.5454 | 144.6867 | 54 | 2.1897 | 7.9547 | -1.1513 |
| 25 | 2.1413 | 5.5921 | 142.0157 | 55 | 2.1907 | 8.0304 | -5.646 |
| 26 | 2.1423 | 5.6428 | 137.3 | 56 | 2.1917 | 8.1025 | -10.067 |
| 27 | 2.1433 | 5.7299 | 133.6342 | 57 | 2.1927 | 8.1737 | -14.1012 |
| 28 | 2.1443 | 5.772 | 131.2027 | 58 | 2.1937 | 8.2378 | -18.0617 |
| 29 | 2.1453 | 5.809 | 129.0658 | 59 | 2.1947 | 8.3084 | -22.4274 |
| 30 | 2.1463 | 5.8401 | 127.1316 | 60 | 2.1957 | 8.3719 | -26.1116 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 61 | 2.1967 | 8.4308 | -29.9431 |
| 62 | 2.1977 | 8.5011 | -33.7747 |
| 63 | 2.1987 | 8.5539 | -36.7957 |
| 64 | 2.1997 | 8.6052 | -39.9641 |
| 65 | 2.2007 | 8.6547 | -42.8562 |
| 67 | 2.2017 | 8.7021 | -45.5824 |
| 68 | 2.2027 | 8.7427 | -47.9772 |
| 69 | 2.2037 | 8.7799 | -50.2061 |
| 70 | 2.2047 | 8.8163 | -52.3797 |
| 71 | 2.2057 | 8.8523 | -54.4797 |
| 72 | 2.2067 | 8.8844 | -56.4508 |
| 73 | 2.2078 | 8.915 | -58.1823 |
| 74 | 2.2092 | 8.944 | -59.9507 |
| 75 | 2.2113 | 8.973 | -61.6454 |
| 76 | 2.2152 | 8.9986 | -63.4138 |
| 77 | 2.2271 | 9.0658 | -69.4006 |
| 78 | 2.242 | 9.2671 | -79.9558 |
| 79 | 2.246 | 9.3285 | -83.3636 |
| 80 | 2.2493 | 9.3823 | -87.3978 |
| 81 | 2.2523 | 9.4592 | -91.9662 |
| 82 | 2.2538 | 9.524 | -94.932 |
| 83 | 2.2548 | 9.5423 | -95.5951 |
| 84 | 2.2574 | 9.5506 | -96.1662 |
| 85 | 2.2928 | 9.706 | -107.919 |
| 86 | 2.3145 | 9.8456 | -115.177 |
| 87 | 2.3268 | 9.9528 | -123.245 |
| 88 | 2.3346 | 10.0484 | -127.721 |
| 89 | 2.3393 | 10.13 | -131.295 |
| 90 | 2.3421 | 10.1477 | -132.197 |
| 91 | 2.3547 | 10.1868 | -136.563 |
| 92 | 2.3913 | 10.3093 | -144.079 |

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 93 | 2.424 | 10.4953 | -154.008 |
| 94 | 2.4387 | 10.5915 | -160.234 |
| 95 | 2.4506 | 10.6749 | -164.36 |
| 96 | 2.4614 | 10.7243 | -167.455 |
| 97 | 2.4818 | 10.7891 | -172.244 |
| 98 | 2.5172 | 10.9009 | -178.213 |
| 99 | 2.5528 | 10.991 | -183.573 |
| 100 | 2.6025 | 11.1123 | -190.739 |
| 101 | 2.655 | 11.2045 | -196.155 |
| 102 | 2.7409 | 11.3419 | -204.794 |
| 103 | 2.8397 | 11.4553 | -211.555 |
| 104 | 3.0025 | 11.6694 | -223.768 |
| 105 | 3.1351 | 11.7366 | -228.446 |
| 106 | 3.3351 | 11.8398 | -234.231 |
| 107 | 3.5351 | 11.9186 | -239.02 |
| 108 | 3.7351 | 11.9916 | -243.331 |
| 109 | 3.9351 | 12.045 | -246.591 |
| 110 | 4.1351 | 12.1138 | -250.68 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๒-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อหาโปรตีนชั้น DPDHP

| No. | ml | pH | mV | No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|-----|--------|--------|----------|
| 1 | 0 | 1.7326 | 375.2792 | 31 | 5.6225 | 4.2824 | 243.22 |
| 2 | 0.001 | 1.7348 | 375.3529 | 32 | 5.6358 | 3.3365 | 281.5354 |
| 3 | 0.065 | 1.747 | 374.9292 | 33 | 5.6368 | 3.0439 | 299.2563 |
| 4 | 0.265 | 1.7635 | 373.916 | 34 | 5.6378 | 2.9281 | 304.5062 |
| 5 | 0.465 | 1.7806 | 372.9766 | 35 | 5.6388 | 2.8948 | 305.5378 |
| 6 | 0.665 | 1.7956 | 372.1108 | 36 | 5.6398 | 2.8851 | 306.2746 |
| 7 | 0.865 | 1.8169 | 370.6003 | 37 | 5.6463 | 2.9926 | 301.7799 |
| 8 | 1.065 | 1.8389 | 369.4398 | 38 | 5.6493 | 2.9119 | 301.4852 |
| 9 | 1.265 | 1.8521 | 368.6292 | 39 | 5.6507 | 2.9107 | 305.1693 |
| 10 | 1.465 | 1.8689 | 367.6898 | 40 | 5.8507 | 4.8679 | 203.394 |
| 11 | 1.665 | 1.8893 | 366.4188 | 41 | 5.8572 | 3.7232 | 266.3013 |
| 12 | 1.865 | 1.9199 | 364.6872 | 42 | 5.8582 | 3.324 | 283.0459 |
| 13 | 2.065 | 1.9501 | 362.8083 | 43 | 5.8592 | 3.3145 | 278.3486 |
| 14 | 2.265 | 1.9654 | 361.8872 | 44 | 5.8661 | 3.4752 | 268.5487 |
| 15 | 2.465 | 1.9996 | 360.2478 | 45 | 5.8679 | 3.2824 | 283.1564 |
| 16 | 2.665 | 2.0937 | 356.9873 | 46 | 5.8689 | 3.1984 | 287.7801 |
| 17 | 2.865 | 2.0527 | 357.1715 | 47 | 5.8699 | 3.1612 | 288.6458 |
| 18 | 3.065 | 2.0818 | 355.2925 | 48 | 5.8709 | 3.1453 | 290.6353 |
| 19 | 3.265 | 2.1056 | 353.4689 | 49 | 5.8741 | 3.2763 | 281.5906 |
| 20 | 3.465 | 2.174 | 350.9268 | 50 | 5.8751 | 3.2003 | 288.3695 |
| 21 | 3.665 | 2.1865 | 349.2137 | 51 | 5.8761 | 3.1581 | 288.7563 |
| 22 | 3.865 | 2.2849 | 344.0558 | 52 | 5.8771 | 3.1703 | 285.2564 |
| 23 | 4.065 | 2.2699 | 344.3137 | 53 | 5.8818 | 3.2931 | 279.988 |
| 24 | 4.265 | 2.4037 | 338.9348 | 54 | 5.8833 | 3.1832 | 289.1432 |
| 25 | 4.465 | 2.4623 | 334.9559 | 55 | 5.8843 | 3.1563 | 289.659 |
| 26 | 4.665 | 2.4941 | 332.5796 | 56 | 5.8857 | 3.1627 | 288.8485 |
| 27 | 4.865 | 2.7183 | 322.0244 | 57 | 5.9061 | 3.7427 | 259.9093 |
| 28 | 5.0335 | 2.773 | 315.9087 | 58 | 5.9074 | 3.3365 | 281.4249 |
| 29 | 5.2335 | 2.9257 | 311.5614 | 59 | 5.9084 | 3.2342 | 285.8643 |
| 30 | 5.4335 | 3.1334 | 298.2799 | 60 | 5.9094 | 3.2024 | 287.08 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|
| 61 | 5.9105 | 3.192 | 287.4117 |
| 62 | 5.9174 | 3.3792 | 268.8618 |
| 63 | 5.9188 | 3.3322 | 280.2459 |
| 64 | 5.9198 | 3.2534 | 284.8696 |
| 65 | 5.9208 | 3.2681 | 282.1801 |
| 67 | 5.9244 | 3.2409 | 285.1643 |
| 68 | 5.934 | 3.3175 | 276.8196 |
| 69 | 5.9429 | 3.2995 | 282.2169 |
| 70 | 6.0123 | 3.9843 | 228.4464 |
| 71 | 6.0188 | 4.0304 | 239.7753 |
| 72 | 6.0294 | 4.1813 | 225.4622 |
| 73 | 6.0331 | 3.9241 | 243.4963 |
| 74 | 6.0341 | 3.7946 | 246.1857 |
| 75 | 6.0351 | 3.6825 | 261.0882 |
| 76 | 6.0361 | 3.546 | 267.2961 |
| 77 | 6.0371 | 3.5029 | 268.8065 |
| 78 | 6.0381 | 3.5066 | 267.4803 |
| 79 | 6.0666 | 5.0469 | 166.4786 |
| 80 | 6.0676 | 4.8496 | 201.552 |
| 81 | 6.0686 | 4.2537 | 232.6832 |
| 82 | 6.0696 | 3.8744 | 249.3357 |
| 83 | 6.0706 | 3.7427 | 255.4146 |
| 84 | 6.0716 | 3.692 | 257.6619 |
| 85 | 6.0726 | 3.6654 | 259.4672 |
| 86 | 6.0741 | 3.7055 | 252.9462 |
| 87 | 6.0756 | 3.6978 | 257.2014 |
| 88 | 6.093 | 4.6315 | 182.3943 |
| 89 | 6.094 | 4.7674 | 202.1599 |
| 90 | 6.095 | 4.2803 | 229.2017 |
| 91 | 6.096 | 3.9654 | 244.2884 |
| 92 | 6.097 | 3.955 | 235.4464 |

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 93 | 6.103 | 3.959 | 240.4568 |
| 94 | 6.303 | 7.553 | 19.7932 |
| 95 | 6.3056 | 7.538 | 28.5984 |
| 96 | 6.3201 | 7.4388 | 28.8379 |
| 97 | 6.3313 | 7.6416 | 16.459 |
| 98 | 6.3339 | 7.6251 | 21.2485 |
| 99 | 6.3464 | 7.9956 | -3.9513 |
| 100 | 6.3476 | 7.947 | 1.7408 |
| 101 | 6.3486 | 7.9024 | 0.4513 |
| 102 | 6.3496 | 7.9455 | 1.225 |
| 103 | 6.3506 | 7.9336 | 1.0592 |
| 104 | 6.3555 | 8.0545 | -11.817 |
| 105 | 6.3571 | 8.2369 | -18.559 |
| 106 | 6.3581 | 8.265 | -19.2774 |
| 107 | 6.3594 | 8.29 | -20.3827 |
| 108 | 6.3618 | 8.3288 | -24.38 |
| 109 | 6.3649 | 8.4464 | -33.2957 |
| 110 | 6.3659 | 8.5222 | -35.322 |
| 111 | 6.3669 | 8.5463 | -35.7089 |
| 112 | 6.3686 | 8.55 | -35.8194 |
| 113 | 6.4318 | 9.4424 | -88.061 |
| 114 | 6.4356 | 9.3105 | -82.5163 |
| 115 | 6.4366 | 9.2903 | -79.4032 |
| 116 | 6.4388 | 9.2592 | -81.061 |
| 117 | 6.4426 | 9.301 | -81.1716 |
| 118 | 6.4481 | 9.3624 | -86.0163 |
| 119 | 6.4535 | 9.4006 | -88.1347 |
| 120 | 6.4641 | 9.5564 | -99.003 |
| 121 | 6.4677 | 9.5582 | -96.8661 |
| 122 | 6.6677 | 10.4003 | -147.413 |
| 123 | 6.6908 | 10.5619 | -155.389 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 124 | 6.7016 | 10.4217 | -148.168 |
| 125 | 6.7059 | 10.4262 | -149.016 |
| 126 | 6.8878 | 11.0744 | -184.844 |
| 127 | 6.9175 | 11.0292 | -183.5 |
| 128 | 7.024 | 11.1868 | -194.865 |
| 129 | 7.1351 | 11.3206 | -202.491 |
| 130 | 7.2865 | 11.44 | -209.289 |
| 131 | 7.4865 | 11.6089 | -219.752 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตย้อนกลับเพื่อหาโปรโตเนชั่นของ DPDHP

| No. | ml | pH | mV | No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|-----|--------|--------|----------|
| 1 | 0 | 11.3987 | -207.428 | 31 | 0.9863 | 8.1908 | -12.9775 |
| 2 | 0.001 | 11.3933 | -207.097 | 32 | 1.0038 | 7.2256 | 44.3667 |
| 3 | 0.0165 | 11.3936 | -207.097 | 33 | 1.0048 | 7.2222 | 44.514 |
| 4 | 0.2165 | 11.2164 | -195.639 | 34 | 1.0373 | 7.21 | 45.3798 |
| 5 | 0.4165 | 10.7821 | -168.818 | 35 | 1.2373 | 5.882 | 129.3053 |
| 6 | 0.479 | 10.5539 | -155.002 | 36 | 1.249 | 5.5933 | 145.8657 |
| 7 | 0.5077 | 10.4036 | -146.437 | 37 | 1.2506 | 5.4638 | 153.1051 |
| 8 | 0.5244 | 10.3169 | -140.929 | 38 | 1.2516 | 5.3087 | 162.4997 |
| 9 | 0.5413 | 10.2323 | -135.918 | 39 | 1.2526 | 5.1871 | 169.1312 |
| 10 | 0.5592 | 10.1535 | -131.534 | 40 | 1.2536 | 5.0915 | 174.8049 |
| 11 | 0.5809 | 10.0829 | -127.316 | 41 | 1.2546 | 4.9959 | 179.9443 |
| 12 | 0.615 | 9.9809 | -121.292 | 42 | 1.2556 | 4.9379 | 183.389 |
| 13 | 0.6537 | 9.8563 | -113.519 | 43 | 1.2566 | 4.8805 | 186.3732 |
| 14 | 0.6883 | 9.7302 | -105.966 | 44 | 1.2576 | 4.8456 | 188.4731 |
| 15 | 0.717 | 9.6233 | -99.4082 | 45 | 1.2586 | 4.8096 | 190.7942 |
| 16 | 0.7448 | 9.5029 | -92.0767 | 46 | 1.2596 | 4.7616 | 193.7231 |
| 17 | 0.767 | 9.3817 | -84.5426 | 47 | 1.2606 | 4.7287 | 195.3625 |
| 18 | 0.7827 | 9.2836 | -78.7769 | 48 | 1.2617 | 4.7042 | 196.8546 |
| 19 | 0.7955 | 9.2008 | -73.7664 | 49 | 1.2636 | 4.6819 | 198.0704 |
| 20 | 0.8077 | 9.1147 | -68.5164 | 50 | 1.2686 | 4.6495 | 200.0414 |
| 21 | 0.8184 | 9.0383 | -64.1138 | 51 | 1.2807 | 4.6077 | 202.7677 |
| 22 | 0.8289 | 8.9699 | -59.9139 | 52 | 1.3118 | 4.5149 | 208.7177 |
| 23 | 0.8409 | 8.8969 | -55.5481 | 53 | 1.3506 | 4.334 | 219.8255 |
| 24 | 0.8542 | 8.8203 | -50.9613 | 54 | 1.3705 | 4.2244 | 226.2359 |
| 25 | 0.8687 | 8.7506 | -46.7614 | 55 | 1.386 | 4.1257 | 232.7569 |
| 26 | 0.8877 | 8.6553 | -40.7193 | 56 | 1.3985 | 4.039 | 237.6016 |
| 27 | 0.9055 | 8.5658 | -35.5615 | 57 | 1.4094 | 3.9724 | 241.4147 |
| 28 | 0.9232 | 8.4837 | -30.6431 | 58 | 1.4226 | 3.904 | 245.4305 |
| 29 | 0.9432 | 8.3954 | -25.3563 | 59 | 1.4395 | 3.8185 | 250.2567 |
| 30 | 0.9648 | 8.2998 | -19.3695 | 60 | 1.4571 | 3.7543 | 254.3093 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|
| 61 | 1.4858 | 3.6764 | 259.0251 |
| 62 | 1.5305 | 3.5766 | 264.9566 |
| 63 | 1.5904 | 3.4321 | 273.946 |
| 64 | 1.6438 | 3.3298 | 279.9512 |
| 65 | 1.7192 | 3.2003 | 287.7616 |
| 67 | 1.8081 | 3.0698 | 295.3142 |
| 68 | 1.9207 | 2.955 | 302.351 |
| 69 | 2.1149 | 2.7311 | 315.5771 |
| 70 | 2.2765 | 2.6493 | 320.4402 |
| 71 | 2.4765 | 2.5689 | 325.2849 |
| 72 | 2.6765 | 2.5002 | 329.356 |
| 73 | 2.8765 | 2.4425 | 332.9296 |
| 74 | 3.0765 | 2.3701 | 337.1296 |
| 75 | 3.2765 | 2.3298 | 339.6348 |
| 76 | 3.4765 | 2.2901 | 342.0295 |
| 77 | 3.6765 | 2.2522 | 344.2585 |
| 78 | 3.8765 | 2.2192 | 346.2847 |
| 79 | 4.0765 | 2.1816 | 348.4584 |
| 80 | 4.2765 | 2.1581 | 349.9873 |
| 81 | 4.4765 | 2.1328 | 351.4426 |
| 82 | 4.6765 | 2.1074 | 352.9715 |
| 83 | 4.8765 | 2.086 | 354.261 |
| 84 | 5.0765 | 2.0601 | 355.8083 |
| 85 | 5.2765 | 2.0417 | 356.9504 |
| 86 | 5.4765 | 2.0253 | 358.0004 |
| 87 | 5.6765 | 2.0075 | 359.0135 |
| 88 | 5.8765 | 1.9892 | 360.1188 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ซ-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะโคบอลต์กับ DPDHP

| No. | ml | pH | mV | No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|-----|--------|--------|----------|
| 1 | 0 | 2.0323 | 357.1899 | 31 | 4.7603 | 4.418 | 212.3834 |
| 2 | 0.001 | 2.0384 | 357.1162 | 32 | 4.7613 | 4.4889 | 208.073 |
| 3 | 0.0142 | 2.0378 | 357.1162 | 33 | 4.7623 | 4.5414 | 205.4019 |
| 4 | 0.2142 | 2.0534 | 356.1583 | 34 | 4.7633 | 4.5744 | 203.6519 |
| 5 | 0.4142 | 2.0741 | 354.9057 | 35 | 4.7644 | 4.5964 | 202.4546 |
| 6 | 0.6142 | 2.0967 | 353.5426 | 36 | 4.7666 | 4.6153 | 201.3678 |
| 7 | 0.8142 | 2.1196 | 352.161 | 37 | 4.7745 | 4.6334 | 200.2809 |
| 8 | 1.0142 | 2.1548 | 350.061 | 38 | 4.8325 | 4.7409 | 192.6363 |
| 9 | 1.2142 | 2.1734 | 348.9005 | 39 | 4.9117 | 5.086 | 171.3049 |
| 10 | 1.4142 | 2.2009 | 347.261 | 40 | 4.9337 | 5.2983 | 158.0603 |
| 11 | 1.6142 | 2.229 | 345.5479 | 41 | 4.9404 | 5.444 | 149.3288 |
| 12 | 1.8142 | 2.2577 | 343.6505 | 42 | 4.9424 | 5.5665 | 142.0341 |
| 13 | 2.0142 | 2.3004 | 341.2558 | 43 | 4.9434 | 5.6779 | 135.6052 |
| 14 | 2.2142 | 2.3304 | 339.469 | 44 | 4.9444 | 5.7739 | 130.1158 |
| 15 | 2.4142 | 2.3631 | 337.3875 | 45 | 4.9454 | 5.8563 | 125.4001 |
| 16 | 2.6142 | 2.4043 | 334.8822 | 46 | 4.9464 | 5.9232 | 121.7159 |
| 17 | 2.8142 | 2.4471 | 332.3586 | 47 | 4.9474 | 5.9791 | 118.4001 |
| 18 | 3.0142 | 2.5063 | 328.877 | 48 | 4.9484 | 6.0265 | 115.766 |
| 19 | 3.2142 | 2.5463 | 326.1507 | 49 | 4.9494 | 6.068 | 113.316 |
| 20 | 3.4142 | 2.6077 | 322.6508 | 50 | 4.9504 | 6.1049 | 111.1423 |
| 21 | 3.6142 | 2.689 | 317.7877 | 51 | 4.9514 | 6.1401 | 109.116 |
| 22 | 3.8142 | 2.7678 | 312.9982 | 52 | 4.9524 | 6.1703 | 107.2739 |
| 23 | 4.0142 | 2.8973 | 305.2983 | 53 | 4.9536 | 6.2002 | 105.5055 |
| 24 | 4.2142 | 3.0048 | 298.5378 | 54 | 4.9552 | 6.2286 | 103.8292 |
| 25 | 4.4142 | 3.203 | 286.3616 | 55 | 4.9579 | 6.258 | 102.0793 |
| 26 | 4.6142 | 3.5277 | 266.0987 | 56 | 4.9635 | 6.2888 | 100.2372 |
| 27 | 4.7109 | 3.8417 | 246.0752 | 57 | 4.979 | 6.3352 | 97.3635 |
| 28 | 4.7451 | 4.093 | 231.3938 | 58 | 5.0176 | 7.6239 | 20.1616 |
| 29 | 4.7551 | 4.2357 | 222.5702 | 59 | 5.0186 | 7.6291 | 19.7195 |
| 30 | 4.7588 | 4.331 | 216.9334 | 60 | 5.0355 | 7.6587 | 17.6564 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 61 | 5.1217 | 7.827 | 6.8986 |
| 62 | 5.195 | 8.0286 | -5.0565 |
| 63 | 5.2389 | 8.1333 | -11.0249 |
| 64 | 5.2932 | 8.2112 | -15.667 |
| 65 | 5.4096 | 8.3245 | -22.5011 |
| 67 | 5.6096 | 8.4748 | -31.5273 |
| 68 | 5.8096 | 8.6422 | -41.4377 |
| 69 | 6.0096 | 8.9437 | -59.3244 |
| 70 | 6.1177 | 9.0579 | -67.448 |
| 71 | 6.3018 | 9.5671 | -98.2293 |
| 72 | 6.3453 | 9.7274 | -107.863 |
| 73 | 6.3736 | 9.8227 | -112.911 |
| 74 | 6.406 | 9.9003 | -117.829 |
| 75 | 6.46 | 10.024 | -125.547 |
| 76 | 6.5177 | 10.1691 | -134.04 |
| 77 | 6.5679 | 10.287 | -141.408 |
| 78 | 6.6235 | 10.4275 | -150.066 |
| 79 | 6.6733 | 10.5206 | -155.242 |
| 80 | 6.7515 | 10.6785 | -164.673 |
| 81 | 6.8212 | 10.8138 | -172.926 |
| 82 | 6.8951 | 10.9308 | -179.834 |
| 83 | 6.9955 | 11.0591 | -187.718 |
| 84 | 7.134 | 11.2436 | -198.365 |
| 85 | 7.2641 | 11.3404 | -204.205 |
| 86 | 7.4641 | 11.4641 | -211.647 |
| 87 | 7.6641 | 11.5695 | -217.891 |
| 88 | 7.6641 | 11.5695 | -217.891 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๕-5 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่างโลหะสังกะสีกับ DPDHP

| No. | ml | pH | mV | No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|--------|----------|-----|--------|--------|----------|
| 1 | 0 | 1.9849 | 360.1925 | 31 | 4.4957 | 4.3814 | 214.7045 |
| 2 | 0.001 | 1.9889 | 360.1004 | 32 | 4.4979 | 4.4376 | 211.6098 |
| 3 | 0.0263 | 1.9901 | 359.9714 | 33 | 4.4994 | 4.4755 | 209.4361 |
| 4 | 0.2263 | 2.0078 | 358.903 | 34 | 4.501 | 4.5081 | 207.5572 |
| 5 | 0.4263 | 2.0295 | 357.6504 | 35 | 4.5032 | 4.5381 | 205.6967 |
| 6 | 0.6263 | 2.0567 | 355.9926 | 36 | 4.5072 | 4.5707 | 203.7993 |
| 7 | 0.8263 | 2.0787 | 354.6294 | 37 | 4.5158 | 4.6065 | 201.6809 |
| 8 | 1.0263 | 2.1126 | 352.5663 | 38 | 4.5394 | 4.656 | 198.5125 |
| 9 | 1.2263 | 2.137 | 351.0373 | 39 | 4.6053 | 4.8847 | 183.5732 |
| 10 | 1.4263 | 2.1639 | 349.5084 | 40 | 4.6362 | 5.1108 | 169.8681 |
| 11 | 1.6263 | 2.1981 | 347.4637 | 41 | 4.6463 | 5.2363 | 162.6839 |
| 12 | 1.8263 | 2.2305 | 345.3821 | 42 | 4.6509 | 5.3282 | 157.0656 |
| 13 | 2.0263 | 2.2733 | 342.8953 | 43 | 4.6531 | 5.411 | 152.313 |
| 14 | 2.2263 | 2.3185 | 340.2058 | 44 | 4.6541 | 5.4776 | 148.4446 |
| 15 | 2.4263 | 2.3447 | 338.6032 | 45 | 4.6551 | 5.5356 | 145.1288 |
| 16 | 2.6263 | 2.3967 | 335.2875 | 46 | 4.6561 | 5.5909 | 141.8499 |
| 17 | 2.8263 | 2.4458 | 332.3954 | 47 | 4.6571 | 5.6379 | 139.1236 |
| 18 | 3.0263 | 2.5179 | 328.1954 | 48 | 4.6581 | 5.6807 | 136.6552 |
| 19 | 3.2263 | 2.5668 | 325.0455 | 49 | 4.6591 | 5.7192 | 134.371 |
| 20 | 3.4263 | 2.6395 | 320.6245 | 50 | 4.6601 | 5.7552 | 132.2895 |
| 21 | 3.6263 | 2.758 | 313.5324 | 51 | 4.6611 | 5.7867 | 130.4658 |
| 22 | 3.8263 | 2.8566 | 307.2878 | 52 | 4.6622 | 5.8157 | 128.6974 |
| 23 | 4.0263 | 3.0478 | 295.9037 | 53 | 4.6637 | 5.8441 | 127.0211 |
| 24 | 4.2263 | 3.3518 | 276.4512 | 54 | 4.6661 | 5.8713 | 125.3817 |
| 25 | 4.3331 | 3.5469 | 265.804 | 55 | 4.6713 | 5.9024 | 123.5396 |
| 26 | 4.4141 | 3.7745 | 250.9567 | 56 | 4.6849 | 5.94 | 121.3291 |
| 27 | 4.4566 | 3.9577 | 239.4805 | 57 | 4.7285 | 6.0087 | 117.1291 |
| 28 | 4.4789 | 4.1297 | 229.4043 | 58 | 4.8296 | 6.1624 | 107.9003 |
| 29 | 4.4882 | 4.2439 | 222.736 | 59 | 4.9364 | 6.29 | 100.1635 |
| 30 | 4.4928 | 4.3221 | 218.2044 | 60 | 5.0894 | 6.6938 | 76.1611 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

| No. | ml | pH | mV |
|-----|--------|---------|----------|
| 91 | 6.7594 | 10.8813 | -176.813 |
| 92 | 6.8335 | 11.0093 | -184.936 |
| 93 | 6.9216 | 11.1376 | -192.084 |
| 94 | 7.0354 | 11.3398 | -204.591 |
| 95 | 7.1198 | 11.3768 | -206.489 |
| 96 | 7.3198 | 11.5127 | -214.852 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้