

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)
Synthesis and Characterization of Binary Manganese (II) Copper (II) Hydrogenphosphate Hydrates ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)



T117208



สงวน
เลขทะเบียน 117208
วันเดือนปี 19 ก.ค. 2554

b. 12341605
i.

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis and Characterization of Binary Manganese (II) Copper (II)

Hydrogenphosphate Hydrates ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)





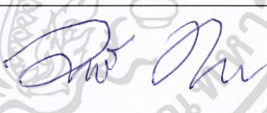
**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT OF
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY-ANALYTICAL INSTRUMENTATION
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

ACADEMIC YEAR 2010

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)	
นักศึกษา	รวิวรรณ	รัตนผล
	วชิราภรณ์	คำวงศา
	ศุรนิศย์	สามารถ
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์	
ปีการศึกษา	2553	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.มนตรี	ทองคำ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.บรรจง	บุญชม

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี
อุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ ประจำปีการศึกษา 2553

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.สมศักดิ์ วรรณกุลชัย	
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	
ดร.มนตรี ทองคำ	
ดร.บรรจง บุญชม	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทวิโลหะแมงกานีส(II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)	
นักศึกษา	นางสาว รวิวรรณ	รัตนผล
	นางสาว วชิราภรณ์	คำวงศา
	นางสาว สุรนิศย์	สามารถ
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์	
ปีการศึกษา	2553	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.มนตรี	ทองคำ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.บรรจง	บุญชม

บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อ $x=0.0, 0.5$ และ 1.0) โดยวิธีการตกตะกอนที่ง่ายและรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ได้ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของ $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) จะกลายเป็นสาร ทวิโลหะแมงกานีส(II) คอปเปอร์(II)ไพโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0, 2.0$)จากนั้นได้ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ และ $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$) ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ และ $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) และได้ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) สดุดท้ายสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ขึ้น ได้ทั้งหมดถูกรายงานในโครงการนี้เป็นครั้งแรก

คำสำคัญ: ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต, สังเคราะห์, ตรวจสอบเอกลักษณ์

Title	Synthesis and Characterization of Binary Manganese(II) Copper (II) Hydrogenphosphate Hydrates ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$)	
Students	Miss Rawiwan	Rattanapol
	Miss Wachiraporn	Khamwongsa
	Miss Suranit	Samart
Degree	Bachelor of Science	
Major	Industrial Chemistry – Analytical Instrumentation	
Academic Year	2010	
Advisor	Dr. Montree Thongkam	
Co-Advisor	Dr. Banjong Boonchom	

Abstract

This project studies on simple and rapid synthesis and characterization of binary Manganese(II) copper (II) hydrogen phosphate hydrate ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$, when $x = 0.0, 0.5$ and 1.0) at room temperature. Thermal behaviors of the studied materials are carried out by Differential Scanning Calorimetry analysis (DSC), which revealed calcined temperature of $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ to transform binary manganese(II) copper(II) pyrophosphate ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$, when $y = 0.0, 1.0, 2.0$). Then identify all chemical metal component analysis of synthetic substances ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ and $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$) are identified by absorption spectroscopy (AAS) technique. Structural synthetic substances ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ and $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$) are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. Morphologies of all samples are checked by Scanning electron microscopy (SEM). Finally, physical and chemical properties of all synthetic substances have been reported by the project for the first time.

Keywords : hydrogen phosphate hydrate, synthesis, characterization

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ดีด้วยความกรุณาจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.มนตรี ทองคำและดร.บรรจง บุญชม ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางแก้ไขโครงการพิเศษฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางแก้ไขปัญหาเกี่ยวกับเครื่องมือที่ใช้ในโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำรวมถึงแนวทางแก้ไขปัญหา

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น นักวิทยาศาสตร์สาขาวิชาเคมีที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์สาร

ขอขอบพระคุณ พี่นักศึกษาปริญญาโท-เอก ภาควิชาเทคโนโลยี ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะและชี้แนวทางในการแก้ไขปัญหา

ขอขอบพระคุณ ครอบครัวอันเป็นที่รักที่ให้โอกาสทางการศึกษาและเป็นกำลังใจเสมอมา

ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ พี่ๆ ที่คอยช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้กำลังใจเสมอมา

นางสาว รวิวรรณ	รัตนผล
นางสาว วชิราภรณ์	คำวงศา
นางสาว สุรณิษฐ์	สามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	3
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	4
2.1 Metal Phosphate	4
2.2 วิธีการสังเคราะห์	6
2.2.1 เทคนิคการตกตะกอน	6
2.2.2 การเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal)	9
2.2.3 เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)	11
2.2.4 การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel Process)	11
2.3 เอกลักษณะของสารและเทคนิคการตรวจสอบ	12
(Characteristic materials and Identification method)	
2.3.1 หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	12
2.3.2 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี	13
(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)	
2.3.3 หลักการวิเคราะห์รูปแบบการสั่น	14
และเอกลักษณะพื้นฐานของการสั่นของสาร	
2.3.3.1 รูปแบบการสั่นของน้ำและไฮโดรเจนฟอสเฟต	15
(Water and Hydrogenphosphate Vibration)	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2.2 รูปแบบการสั่นของไพโรฟอสเฟต (Pyrophosphate Vibration)	18
2.3.4 หลักการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร	19
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	26
3.1 บทนำ	26
3.2 อุปกรณ์และสารเคมี	27
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	27
3.2.2 สารเคมี	27
3.3 วิธีการสังเคราะห์	28
3.3.1 การเตรียมสารเคมี	28
3.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	28
3.3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย H_3PO_4	28
3.3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	29
3.3.2.3 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ด้วย $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29
3.3.2.4 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ด้วย KH_2PO_4	30
3.3.3 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30
3.3.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย H_3PO_4	30
3.3.4 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	31
3.3.4.1 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย H_3PO_4	31
3.3.4.2 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{1/2}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	31
3.3.4.3 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $\text{Mn}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32
3.3.4.4 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $\text{Mn}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ด้วย KH_2PO_4	32
3.3.5 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary pyrophosphate ($\text{M}_y\text{A}_{1-y}\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0)	33
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา	33
3.4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	33
3.4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะของสาร	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การวิเคราะห์รูปแบบการสั้นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล	34
3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา	34
บทที่ 4 ผลการทดลอง	37
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	37
4.2 วิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยวิธี AAS	42
4.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)	43
4.3.1 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั้นของโมเลกุล หรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR	44
4.3.2 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	49
4.4 ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน	59
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	63
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	63
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	63
5.2.1 สรุปผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของโลหะ	64
5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน	64
5.2.3 สรุปผลตรวจสอบรูปร่างสัณฐานวิทยา	64
5.2.4 สรุปผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	65
5.3 ข้อเสนอแนะ	65
เอกสารอ้างอิง	66
ภาคผนวก ก	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำภายในโครงสร้างของแข็ง (cm^{-1})	16
ตารางที่ 2.2 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไฮโดรเจนฟอสเฟต	17
ตารางที่ 2.3 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต	18
ตารางที่ 4.1 สารที่สังเคราะห์ได้	39
ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (เมื่อ $x = 0.0$ และ 1.0)	39
ตารางที่ 4.3 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (เมื่อ $x = 0.5$)	40
ตารางที่ 4.4 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต $\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y\text{P}_2\text{O}_7$ (เมื่อ $y = 0$ และ 2.0)	41
ตารางที่ 4.5 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต $\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y\text{P}_2\text{O}_7$ (เมื่อ $y = 1$)	42
ตารางที่ 4.6 สารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตฟอสเฟต $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จากสารตั้งต้น $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	42
ตารางที่ 4.7 ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของโลหะแมงกานีสและโลหะคอปเปอร์ ของสารทวิโลหะไพโร ฟอสเฟต ($\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y\text{P}_2\text{O}_7$)	43
ตารางที่ 4.8 สูตรทางเคมีของสารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตฟอสเฟต และไพโรฟอสเฟต	43
ตารางที่ 4.9 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	45
ตารางที่ 4.10 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้แหล่งฟอสฟอรัสที่แตกต่างกัน	45
ตารางที่ 4.11 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้แหล่งฟอสฟอรัสที่แตกต่างกัน	46
ตารางที่ 4.12 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	46
ตารางที่ 4.13 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อใช้แหล่งฟอสฟอรัสที่แตกต่างกัน	47
ตารางที่ 4.14 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร MnCuP_2O_7 เมื่อใช้แหล่งฟอสฟอรัสที่แตกต่างกัน	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการเชิงงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ตารางที่ 4.15 แสดงข้อมูลโดยสรุปที่ได้จากเทคนิค DSC ของ สารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II) 59
ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $Mn_xCu_{1-x}HPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.0$ และ 1.0)
- ตารางที่ 4.16 แสดงข้อมูลโดยสรุปที่ได้จากเทคนิค DSC ของ สารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ 62
(II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $Mn_xCu_{1-x}HPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.5$)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 FTIR Spectrum ของของสารประกอบ $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	5
รูปที่ 2.2 รูปลักษณะผลึกของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7
รูปที่ 2.3 รูปลักษณะผลึกของ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	8
รูปที่ 2.4 วัสดุที่ใช้ทำ autoclaves	10
รูปที่ 2.5 แสดงภาพ SEM ของ PCPH ที่กำลังขยาย 100 และ 20 ไมโครเมตร	11
รูปที่ 2.6 การเกิด โซล-เจล	12
รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	13
รูปที่ 2.8 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimeter)	13
รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง AAS	14
รูปที่ 2.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR)	15
รูปที่ 2.11 แสดง Vibration modes ของโมเลกุลน้ำ	16
รูปที่ 2.12 แสดง vibration modes ของ โมเลกุล Tetrahedral, XY_4	17
รูปที่ 2.13 พิกัดการสั่นของ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	18
รูปที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	20
รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	20
รูปที่ 2.16 ภาพ SEM ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	21
รูปที่ 2.17 ภาพ SEM ของ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	21
แผนภาพที่ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์สารตัวเดียว และการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร	35
แผนภาพที่ 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์สารทวิโลหะ และการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร	36
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน MnP_2O_7 ที่เตรียมได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ใช้แหล่งของฟอสฟอรัสเป็นกรด H_3PO_4	48
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnCuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง $[\text{A}] \text{g} \cdot \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และเผยแพร่โดยไม่หวังผลกำไร การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[B] g.CuSO₄·5H₂O_H₃PO₄, [C] g.CuSO₄·5H₂O_KH₂PO₄, [D] g.CuSO₄·5H₂O_NaH₂PO₄,
 [E] g.CuSO₄·5H₂O_Na₂HPO₄, [F] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_H₃PO₄,
 [G] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_KH₂PO₄, [H] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_NaH₂PO₄,
 [I] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_Na₂HPO₄

- รูปที่ 4.3** สเปกตรัม FTIR ของสาร Mn₂P₂O₇, Cu₂P₂O₇ และ MnCuP₂O₇ 49
 ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง [A] g.MnSO₄·H₂O_H₃PO₄,
 [B] g.CuSO₄·5H₂O_H₃PO₄, [C] g.CuSO₄·5H₂O_KH₂PO₄, [D] g.CuSO₄·5H₂O_NaH₂PO₄,
 [E] g.CuSO₄·5H₂O_Na₂HPO₄, [F] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_H₃PO₄,
 [G] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_KH₂PO₄, [H] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_NaH₂PO₄,
 [I] g.MnSO₄·H₂O+CuSO₄·5H₂O_Na₂HPO₄
- รูปที่ 4.4** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร MnHPO₄·3H₂O 50
 และอนุพันธ์ทางความร้อน Mn₂P₂O₇ ที่ได้จาก MnSO₄·H₂O
 โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H₃PO₄ ซึ่ง (A) เป็น MnHPO₄·H₂O และ (B) เป็น Mn₂P₂O₇
 ที่กำลังขยาย 2000 และ 1500 เท่า ตามลำดับ
- รูปที่ 4.5** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร CuHPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน Cu₂P₂O₇ 51
 ที่ได้จาก CuSO₄·5H₂O โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H₃PO₄ ซึ่ง (A) เป็น CuHPO₄·H₂O
 และ (B) เป็น Cu₂P₂O₇ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า
- รูปที่ 4.6** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร CuHPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน Cu₂P₂O₇ 52
 ที่ได้จาก CuSO₄·5H₂O โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ Na₂HPO₄·7H₂O ซึ่ง (A)
 เป็น CuHPO₄·H₂O และ (B) เป็น Cu₂P₂O₇ ที่กำลังขยาย 2000 และ 1500 เท่า ตามลำดับ
- รูปที่ 4.7** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร CuHPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน Cu₂P₂O₇ 53
 ที่ได้จาก CuSO₄·5H₂O โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ NaH₂PO₄·2H₂O ซึ่ง (A)
 เป็น CuHPO₄·H₂O และ (B) เป็น Cu₂P₂O₇ ที่กำลังขยาย 2000 และ 2500 เท่า ตามลำดับ
- รูปที่ 4.8** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร CuHPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน Cu₂P₂O₇ 54
 ที่ได้จาก CuSO₄·5H₂O โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ KH₂PO₄ ซึ่ง (A) เป็น CuHPO₄·H₂O
 และ (B) เป็น Cu₂P₂O₇ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า
- รูปที่ 4.9** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน 55
 MnCuP₂O₇ ที่ได้จาก MnSO₄·H₂O + CuSO₄·5H₂O โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H₃PO₄
 ซึ่ง (A) เป็น Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO₄·H₂O และ (B) เป็น MnCuP₂O₇ ที่กำลังขยาย 3000 เท่า
- รูปที่ 4.10** รูปสัณฐานวิทยา ของสาร Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO₄·H₂O และอนุพันธ์ทางความร้อน 56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

MnCuP_2O_7 ที่ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ซึ่ง (A) เป็น $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น MnCuP_2O_7 ที่กำลังขยาย 2500 เท่า

รูปที่ 4.11 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน 57

MnCuP_2O_7 ที่ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่ง (A) เป็น $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น MnCuP_2O_7 ที่กำลังขยาย 2500 เท่า

รูปที่ 4.12 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน 58

MnCuP_2O_7 ที่ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ KH_2PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น MnCuP_2O_7 ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

รูปที่ 4.13 เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} 60

ในแก๊ส N_2 ที่สังเคราะห์ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H_3PO_4

รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 61

ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง [A] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [B] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [C] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{KH}_2\text{PO}_4$, [D] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [E] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{Na}_2\text{HPO}_4$, [F] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [G] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{KH}_2\text{PO}_4$, [H] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [I] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{Na}_2\text{HPO}_4$

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

สารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตนั้นได้รับความสนใจและศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถนำมาใช้งานได้อย่างหลากหลาย สารในกลุ่มฟอสเฟตนั้นสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เป็นสารอาหารที่สำคัญอย่างหนึ่งของสิ่งมีชีวิต ทั้งยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆอีก เช่น วิทยาศาสตร์ชีวโมเลกุล เป็นตัวเร่งในเซลล์ เชื้อเพลิง สารซักล้าง สารเจือปนในอาหาร ทำสีเคลือบเซรามิกซ์ สีเคลือบพื้นผิวเหล็กกล้า ใช้ทำตัวแลกเปลี่ยนไอออน ตัวเร่งปฏิกิริยาและอื่นๆอีกมากมาย เห็นได้ชัดว่าสารในกลุ่มฟอสเฟตนี้เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง โดยเฉพาะด้านอุตสาหกรรมในยุคปัจจุบัน โดยพบว่าสารประกอบฟอสเฟตถูกแบ่งออกตามโครงสร้างหน่วยย่อยของฟอสเฟต คือ PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ และ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ เป็นต้น โดยสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงรูปโครงสร้างของหน่วยย่อยตามสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมตามความเสถียรซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารตั้งต้นแต่ละตัว ทำให้ความหลากหลายของการใช้งานของสารในกลุ่มฟอสเฟตเพิ่มสูงมากขึ้น ด้วยเหตุนี้เองที่ทำให้เกิดความสนใจในการสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตที่อยู่ในรูปแบบหนึ่งก่อน จากนั้นใช้ความร้อนในการทำให้สารกลุ่มที่สังเคราะห์ได้เกิดการสลายตัวกลายเป็นสารโลหะฟอสเฟตอีกรูปแบบหนึ่ง อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสารที่ใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะเป็นอันตรายต่อทั้งผู้ปฏิบัติงานและสิ่งแวดล้อม เมื่อได้รับสะสมในปริมาณมาก ดังนั้นเราจึงมุ่งค้นหาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบโลหะฟอสเฟตที่ทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว ไม่เป็นอันตราย และไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งในขณะเตรียมขณะนำไปใช้ และขณะเหลือจากการใช้งาน

โครงการพิเศษนี้ได้ทำการสังเคราะห์สาร แมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮดรต ($\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) และแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต ($\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) โดยโลหะที่ใช้ คือ Mn และ Cu ทั้งสองธาตุนี้มีความน่าสนใจอย่างยิ่ง เพราะมีความเสถียรและไม่ละลายในน้ำ จะสามารถพบเจอได้ในธรรมชาติร่วมกับธาตุอื่นๆหลายรูป ในการทดลองจะทำการสังเคราะห์โลหะฟอสเฟตแต่ละตัวก่อนซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากหลายๆเทคนิค ได้แก่ ไฮโดรเทอร์มัล โซล-เจล การตกตะกอน การตกตะกอนร่วม ฯลฯ แต่ในโครงการพิเศษนี้เลือกใช้เทคนิค การตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องในสภาวะ pH ที่เหมาะสม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็ว มีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเราจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวปรับค่าพีเอช (pH) ซึ่งในโครงการนี้ได้หาสภาวะ อุณหภูมิ และสัดส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารดังกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนพบว่า สารที่เตรียมได้คือกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) จะสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกลายเป็นสารกลุ่มไพโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) โดยจะตรวจสอบโดยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimetry, DSC) จากนั้นได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่เตรียมได้ทั้งหมดด้วยเทคนิคอะตอมมิก แอบซอร์พชัน สเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โลหะ(II)ไฮโดรเจนฟอสเฟต คือ แมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0)

1.2.2 ศึกษาพฤติกรรมทางด้านความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ ที่จะสลายตัวไปเป็นอนุพันธ์ทางความร้อน คือ แมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

1.2.3 ศึกษาคุณลักษณะของสารที่เตรียมได้ทั้งหมดรวมถึงอนุพันธ์ทางความร้อนของสาร ด้วยเทคนิคอะตอมมิก แอบซอร์พชัน สเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0)

1.3.2 ศึกษาพฤติกรรมทางด้านความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ ที่จะสลายตัวไปเป็นอนุพันธ์ทางความร้อน คือ แมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) โดยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

1.3.3 ศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ

- ศึกษาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของโลหะ ด้วยเทคนิค อะตอมมิก แอบซอร์พชัน สเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

- ตรวจสอบโหมดการสันของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด รวมถึงอนุพันธ์ทางความร้อนของสาร ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
- ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด รวมถึงอนุพันธ์ทางความร้อนของสาร ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy , SEM)

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	มี.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
1. ศึกษาหาข้อมูล ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	←→									
2. ออกแบบวิธีการทดลอง		←→								
3. ทำโครงงานบทที่ 1, 2 และ 3			←→							
4. ทดลองสังเคราะห์สาร					←→					
5. ตรวจสอบลักษณะต่างๆและศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน								←→		
6. วิเคราะห์ผลการทดลอง								←→		
7. สรุป และรายงานผล									←→	

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทราบสถานะที่เหมาะสมและใช้เวลาน้อยที่สุดในการสังเคราะห์สารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0)

1.5.2 ทราบพฤติกรรมทางด้านความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงอุณหภูมิที่มากที่สุดที่จะทำให้สารที่เราสังเคราะห์มาได้สลายตัวไปเป็นอนุพันธ์ของมัน คือ แมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไพโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0)

1.5.3 ทราบคุณลักษณะของสารที่เตรียมได้ทั้งหมดรวมถึงอนุพันธ์ทางความร้อนของสาร คือ ทราบถึงปริมาณของโลหะที่เป็นองค์ประกอบของสาร โหมดการสัน รวมถึงลักษณะรูปร่างสัณฐานวิทยาของสารที่เราสังเคราะห์ได้ด้วย

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

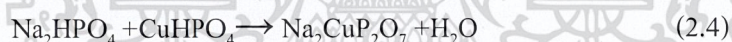
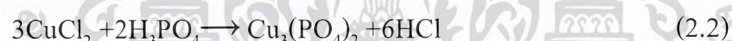
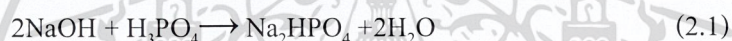
บทนี้กล่าวถึงประวัติและข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับโลหะฟอสเฟตรวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโลหะฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 Metal Phosphate

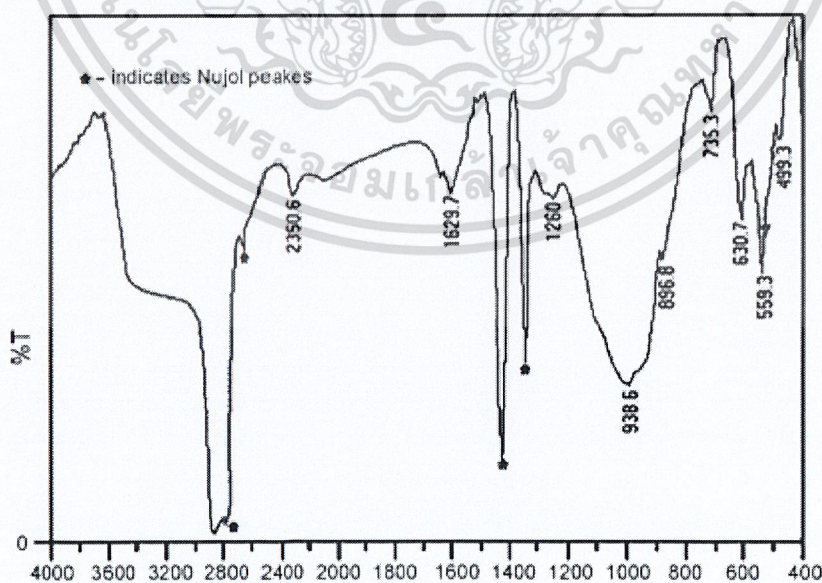
สารพวก Metal Phosphate มีอยู่มากมาย ซึ่งสารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตเป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย[1] เช่น เป็นสีเคลือบเซรามิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคลือบผิว โลหะกันการกัดกร่อน[2]และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม[3,4] การที่ฟอสเฟตจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ อัตราส่วนของฟอสฟอรัสต่อโลหะ ค่าพีเอช ชนิดของตัวรับค่าพีเอช รวมถึงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เรียกว่า แร่ฟอสเฟต และเกิดขึ้นจากฝีมือมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้นโดยหน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบคือออร์โทฟอสเฟต(Orthophosphate, PO_4^{3-}), ไฮโดรเจนฟอสเฟต (Hydrogenphosphate, HPO_4^{2-}), ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Dihydrogenphosphate, H_2PO_4^-), ไพโรฟอสเฟต(Pyrophosphate, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) และไซโคลเตตระฟอสเฟต (Cyclotetraphosphate, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) เป็นต้น สำหรับสารแร่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติจะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า “กระบวนการเฟอร์โรไลซิส (Ferrollysis process)” โดยเกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชัน ด้วยสภาวะความเป็นกรด เบส ระยะเวลา และอุณหภูมิที่เหมาะสม ส่วนใหญ่เกิดตะกอนโลหะฟอสเฟตที่มีความสามารถละลายน้ำได้น้อยมาก เช่น $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ/หรือ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ โดยจะเกิดจากการตกตะกอนระหว่างปุ๋ยฟอสเฟตที่มาจากการใส่ปุ๋ยของเกษตรกร และแร่ธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบภายในดินเองที่สภาวะที่เป็นกรดหรือเบสที่เหมาะสม เมื่อเกิดตะกอนแล้วทำให้ดินแข็ง เกิดภาวะเสื่อมโทรม ส่งผลให้พืชไม่สามารถดูดซับธาตุอาหารดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ได้

สำหรับสารโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากฝีมือมนุษย์นั้น มีทั้งการเตรียมสารที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติหรือเตรียมสารโลหะฟอสเฟตชนิดใหม่ ๆ ขึ้นมาเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ทั้งภาคการศึกษาและระดับภาคอุตสาหกรรมซึ่งถือว่าเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบตามที่ต้องการได้ ในปี 1978 G. Albery et al[5], ได้ทำการสังเคราะห์ผลึก $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยสังเคราะห์ขึ้นจาก macro-anions, $\text{Ti}_n(\text{PO}_4)_{2n}^{2-}$ (ซึ่งสามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ง่าย)ในขณะที่มีน้ำอยู่ระหว่างชั้นของ macro-anions ต่อมาในปี 1980 Abdelhamid Boudjada[6] ได้ทำการสังเคราะห์ Monophosphate hydrogen copper monohydrate ขึ้นจาก PO_4 แบบ เตตระไฮดรอล และ CuO , แบบออกตะไฮดรอลทำปฏิกิริยากันภายใต้ John-Teller effect ซึ่งจะเชื่อมโยงกันในรูปแบบสามมิติ ขึ้นอยู่กับระยะทางระหว่างไอออนระหว่าง Cu (II) และ O_2 ใน 1983 C.E. Bamberger et al.[7] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกของ ทอริยมฟอสเฟต, ยูเรเนียมฟอสเฟต และ เนปทียมฟอสเฟต ต่อมาในปี 2007 M.J. Mahesh et al [8] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึก $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ซึ่งโลหะฟอสเฟตดังกล่าวนี้ยังไม่มีการสังเคราะห์ขึ้นมาก่อน โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มัล ที่ภายใต้ความดันและอุณหภูมิปานกลางโดยในขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์โซเดียมฟอสเฟต(Na_2HPO_4) และ คอปเปอร์ฟอสเฟต (CuHPO_4) โดยการนำโซเดียมไฮดรอกไซด์(NaOH) และกรดฟอสฟอริก(H_3PO_4) มาผสมกันซึ่งในส่วนของคอปเปอร์ฟอสเฟต (CuHPO_4) ก็เช่นเดียวกันซึ่งสารตั้งต้นของคอปเปอร์ฟอสเฟต(CuHPO_4) คือคอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl_2) โดยปรับค่าพีเอช (pH)เป็น 3.86-4.16 และอุณหภูมิในการสังเคราะห์คือ 260°C และความดัน 40-100 bar ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นเวลา 15 วัน คือ



จากนั้นยังได้ทำการศึกษาต่อ โดยใช้ FTIR spectroscopy ได้ผลดังรูปที่ 2.1

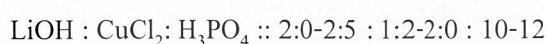


รูปที่ 2.1 FTIR Spectrum ของของสารประกอบ $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสเปกตรัมดังกล่าวอธิบายได้ว่าที่ 2350.6 cm^{-1} พบว่าเป็นช่วงการสั่นของ Cu-O -Cu และที่ 1629.7 cm^{-1} เป็นช่วงการสั่นของ Na-O $1260\text{--}499.3 \text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงการสั่นของ P-O -P และต่อมาในปี 2008 G.S Gopalakrishna และคณะ[9] ได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) โดยให้ค่าพีเอช (pH) อยู่ที่ 4.06–4.32 และมีอุณหภูมิ $260 \text{ }^\circ\text{C}$ แล้วปรับความดันเป็น 60–80 bar โดยให้

อัตราส่วนความเข้มข้นเป็นดังนี้



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์คือ



2.2 วิธีการสังเคราะห์

เทคนิคการเตรียมสารโลหะฟอสเฟตนั้นมีหลายเทคนิค อาทิเช่น หลักการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) หลักการเตรียมแบบสถานะของแข็ง (Solid state method) หลักการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-Gel method) หลักการเตรียมด้วยตัวกลาง (Media method) หลักการเตรียมแบบการตกตะกอน (precipitation method) และ หลักการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation method) จากหลักการเตรียมที่ต่างกัันนั้น พบว่าก่อให้เกิดสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ต้องการตัวหนึ่ง ๆ นั้นมีความแตกต่างกัน และยังพบว่าสภาวะตัวแปรการเตรียม เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเป็นกรดและเบส และสารตั้งต้น จะแตกต่างกันขึ้นกับเทคนิคของการเตรียม

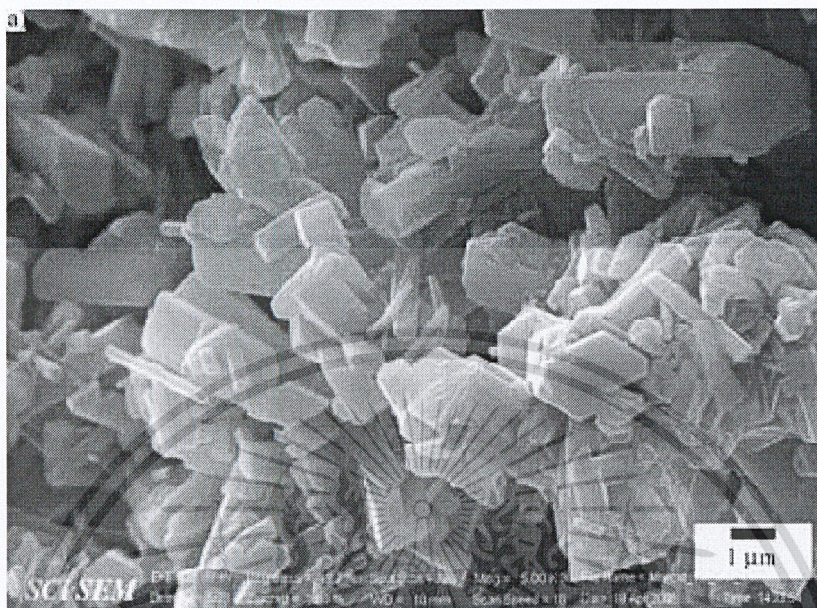
2.2.1 เทคนิคการตกตะกอน[10]

การเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation) เป็นกระบวนการที่ง่าย คือเตรียมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายความเข้มข้นตามที่ต้องการ จากนั้นหาสารที่ทำให้เกิดตะกอน ส่วนใหญ่ สารโลหะฟอสเฟตจะตกตะกอนในสภาพความกรด หรือเบสต่างกัน ดังนั้นตัวทำให้เกิดตะกอนจึงมัก เป็นสารที่เป็นกรดแก่หรือ เบสแก่ เช่น การเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ จากระบบสารตั้งต้น $0.1 \text{ M MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ที่ $\text{pH} = 7$ ด้วย 0.1 M NaOH

ตัวอย่าง การสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยวิธีการตกตะกอน[11] ทำการสังเคราะห์โดยใช้ Mn (c:complexometric), 99.99 %, Merck) 0.5 g. ละลายใน 1M กรดฟอสฟอริก (86.4%w/w H_3PO_4 ,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

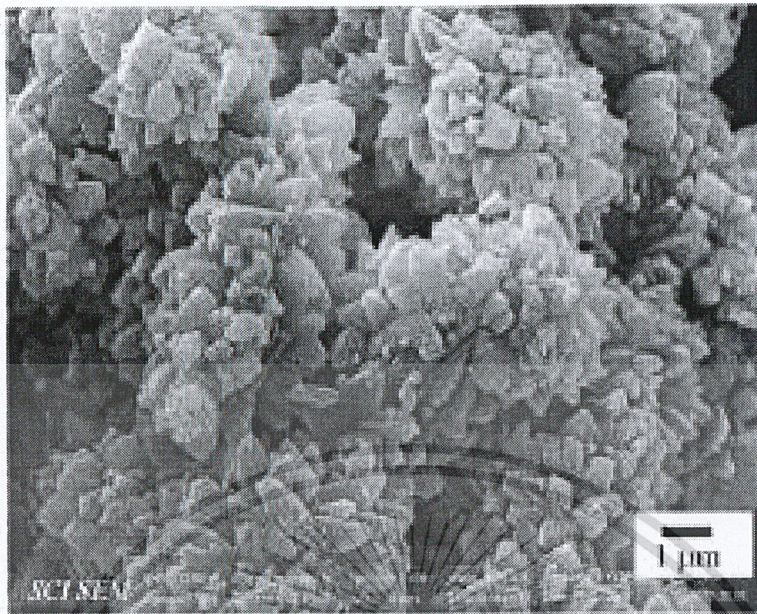
Merck) 5 mL. จากนั้นปั่นจนประมาณ 10 นาที จะได้ตะกอนสีเขียวเทา กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำแล้วอบในอากาศ



รูปที่ 2.2 รูปลักษณะผลึกของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]

ตัวอย่าง การสังเคราะห์ Nanocrystalline Manganese Pyrophosphate ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) โดยใช้วิธีตกตะกอน [12] ทำการสังเคราะห์โดยใช้ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, AR) 5 g. จากนั้นเติม HNO_3 3 mL. (Merck, AR) นำไปปั่นบน Hot Plate ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะได้ตะกอนสีเทาเขียว กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy ,SEM (LEO SEM VP1450) จะเป็นแบบโพลีฮีดรอน (Polyhedral grains) และมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งมีผลึกขนาดนาโนขนาดเล็ก (100–200 นาโนเมตร) และขนาดใหญ่ (200–500 นาโนเมตร) รวมกันอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 รูปลักษณะผลึกของ $Mn_2P_2O_7$ [12]

กระบวนการแยกเกิดขึ้นได้เมื่อมีการแพร่กระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส (Phase) ถ้ามีสาร 2 ชนิด ที่มีอัตราส่วนการแพร่กระจายระหว่างเฟสสองเฟสต่างกัน จะทำให้สามารถแยกสารทั้งสองชนิดออกจากกันได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าอัตราส่วนของการแพร่กระจายของ 103 เท่าจะสามารถแยกสารทั้งสองออกจากกันได้โดยทำการแยกเพียง ครั้งเดียว เช่น การตกตะกอน คลอไรด์ด้วยเงินไอออนสามารถแยกคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ออกจาก สารละลายที่มีไอออนอื่นๆ ปนอยู่ เช่น ไนเตรตไอออน (NO_3^-) เปอร์คลอเรตไอออน (ClO_4^-) ทั้งนี้ เพราะอัตราส่วนที่เกิดจากการแพร่กระจายของคลอไรด์ในเฟสที่เป็นของแข็ง ($AgCl$) ต่อเฟสที่เป็นของเหลว (สารละลาย คลอไรด์) มีค่ามากกว่า ในขณะที่ไอออนอื่นมีค่าน้อยมากเข้าใกล้ศูนย์ การแยกที่ทำได้อย่างสมบูรณ์ โดยใช้การแยกเพียงครั้งเดียว เรียกว่า Single-Stage Process ถ้า สารละลายแต่ละตัวมีค่าอัตราส่วนของการแพร่กระจายแตกต่างกันไม่มาก การแยกให้สมบูรณ์ สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการแยก หลายๆ ครั้ง เรียกว่า Multi-Stage Process กลไกที่เกิดขึ้น ในกระบวนการแยกคือเกิดการแบ่งส่วน ของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ดังนั้น เทคนิคการแยก นี้จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Fractionation Technique ซึ่งสามารถแบ่งได้อีกหลายแบบแล้วแต่ ชนิดของเฟสว่าเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ การแยกโดยวิธีตกตะกอนต้องอาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณ ของการ ละลายของตะกอนที่ต้องการแยกออกจากกัน ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายต่ำ สามารถตกตะกอนแยกออกมาได้ก่อนตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายสูง สามารถพิจารณาได้ว่า การตกตะกอนคือเทคนิคของการแยกเพราะไอออนที่สนใจซึ่งอยู่ในเฟสของเหลวจะถูกทำให้ กระจายมาอยู่ในเฟสของแข็งหรือตะกอนได้ โดยเพิ่มสารที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัว ตกตะกอน การแยกสามารถกระทำได้บริสุทธิ์มากขึ้นเรื่อยๆ ขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใช้ได้ไปใช้ประโยชน์ในการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลคูณของการละลายของตะกอนแต่ละชนิดที่จะเกิดขึ้นและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอน วิธีการแยกโดยการตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการแยกที่มีปริมาณมากๆ แต่มีข้อเสีย คือ มักเกิดปรากฏการณ์การปนเปื้อน (Contamination) ของตะกอนแบบ ตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ถึงแม้ว่า ไอออนที่รบกวน (Interference ion) จะมีปริมาณน้อยๆ ก็ตาม ทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ การตกตะกอนเพื่อแยกสารโดยตรงอาจทำให้ได้ตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์ จำเป็นต้องมีวิธีการช่วยทำให้ตะกอนที่ได้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัวตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

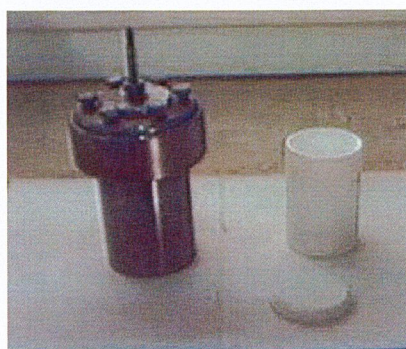
การตกตะกอนออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

แอนไอออนทั้งสามตัวนี้สามารถตกตะกอนกับแคตไอออนได้หลายตัว แต่เนื่องจากค่า ผลคูณของการละลายของตะกอนที่เกิดจากแอนไอออนเหล่านี้มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การควบคุม pH เพื่อให้มีความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ต่างๆ กันนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้การแยกเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นการตกตะกอนจึงต้องมีการแยกด้วยวิธีอื่นมาขึ้นหนึ่งก่อน ตัวอย่างเช่น การแยก แคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลนั้ เมื่อในสารละลายมีโลหะหนักปนอยู่ด้วย ขั้นตอนในการแยก คือ ต้องทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีอื่นออกไปก่อน จากนั้นจึงควบคุม pH ให้เหมาะสมที่จะทำให้สามารถแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลนั้ด้วยแอนไอออนออกซาเลต ในกรณีของฟอสเฟตก็เช่นกัน ต้องแยกโลหะหนักออกก่อน จากนั้นจึงทำการ ตกตะกอนแยกแมกนีเซียมออกจากอัลคาไลแคตไอออนได้โดยตกตะกอนเป็น $MgNH_4PO_4$ แล้วนำไปเผาให้ตะกอน $Mg_2P_2O_7$ จากนั้นจึงนำไปชั่ง สำหรับการตกตะกอนคาร์บอเนตนิยมทำการ ตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous Solution) โดยนำกรดไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายของแคตไอออนที่มี pH สูงแล้วนำไปอุ่นจะทำให้เกิดแอนไอออน คาร์บอเนตที่ตกตะกอนแคตไอออนได้

2.2.2 การเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal)[13]

การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) มีหลักการง่าย ๆ คือ การผสมสารตั้งต้นที่ประกอบไปด้วยสารโลหะ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารในกลุ่มโลหะออกไซด์ (Metal Oxide) สารแหล่งของฟอสเฟต ได้แก่ H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $NH_4H_2PO_4$ และ $(NH_4)_2HPO_4$ และสารสุดท้ายคือน้ำ โดยผสมตามสัดส่วนโมลของสาร ขึ้นอยู่กับสารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ จากนั้นบรรจุในอุปกรณ์ Autoclaves ที่ปิดสนิท นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสม พร้อมกำหนดระยะเวลา ผนั้ของ Autoclaves จะทำหน้าที่ปิดสนิทซึ่งต้องทนอุณหภูมิและความดันสูง นอกจากนี้วัสดุที่ใช้ทำ Autoclaves จะต้องมีความเฉื่อยคือไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายของเรา การปิดผนึก Autoclaves มีความสำคัญมากที่สุดคือต้องปิดให้สนิท[14]

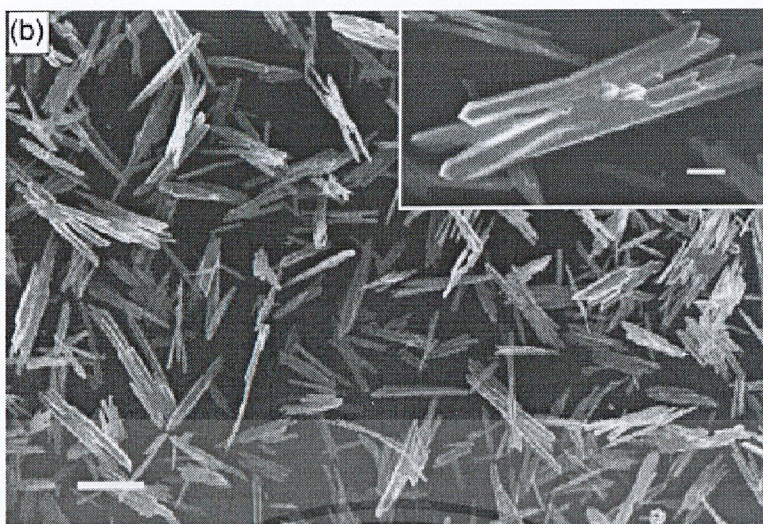
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 วัสดุที่ใช้ทำ Autoclaves[14]

การเตรียมวิธีนี้ต่างจากวิธีอื่นๆ คือ ใช้ความดันสูงมาก (ความดันสูงถึง 15 เมกะปาสคาล หรือประมาณ 150 เท่าของความดันบรรยากาศปกติ) อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 100-350 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่ากรรมวิธีการตกตะกอนและโซล-เจล และส่วนใหญ่ไม่จำเป็นต้องนำผลิตภัณฑ์ไปเผาเพื่อให้ได้ออกไซด์ที่ต้องการ การตกตะกอนวิธีนี้มีลักษณะเด่นพิเศษ คือ ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือเครื่อง Autoclaves มีราคาแพง จึงทำให้การวิเคราะห์นี้มีค่าใช้จ่ายในการเตรียมสูง ตัวอย่างการสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เช่น การสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]เตรียมจาก $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ผสมกับ KH_2PO_4 และน้ำลงใน Autoclaves โดยผสมตามสัดส่วน โมลของสาร จากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงพร้อมกำหนดระยะเวลาที่เหมาะสม

ตัวอย่างการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล คือการสังเคราะห์ผลึกขนาดเล็กของ Potassium Copper Phosphate Hydrate (PCPH) [16] โดยการไทเทรต $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.25 M กับ K_3PO_4 1 M ภายใต้การปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้สารละลายผสมกันได้ดีขึ้น จะเกิดของผสมสีฟ้าขุ่น เทของผสมใส่ลงใน Teflon line stainless steel ที่มีความจุ 60 mL. เติมน้ำลงไป 80% ของความจุของ Teflon line stainless steel (โดยใช้ปริมาณ เอทานอล ต่อ น้ำ เป็น 3 ต่อ 1) จากนั้นปิดฝืนิก Teflon line stainless steel จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้าให้ความร้อนที่ 180 องศา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยผลึก PCPH ที่ได้ นำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy ,SEM จะเห็นว่าผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีรูปร่างคล้ายไม้ขีดไฟ แสดงดังรูปที่ 2.5



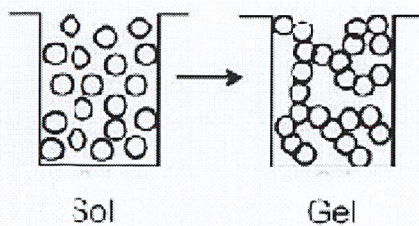
รูปที่ 2.5 แสดงภาพSEM ของ PCPH ที่กำลังขยาย 100 และ 20 ไมโครเมตร[16]

2.2.3 เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)[17]

เป็นการนำสารโลหะมากกว่าสองชนิด เข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตติสภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary Metal Phosphates) หลักการเหมือนกับการตกตะกอนแบบธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะ สองชนิด แล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสเฟต แล้วปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อให้เกิดตะกอนขึ้น ตัวอย่างเช่น การเตรียม $Mn_{1-x}Mg_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ [18] จากระบบสารตั้งต้น $0.1 \text{ M MnCl}_2 \cdot 4H_2O + 0.1 \text{ M MgCl}_2 \cdot 6H_2O + 0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ที่ $\text{pH}=7$ ด้วย 0.1 M NaOH โดยสัดส่วน x เปลี่ยนแปลงตามสูตรสารทวิโลหะฟอสเฟตตามที่ต้องการ

2.2.4 การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel Process)[19]

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลเป็นกระบวนการผลิตที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกส์และแก้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล



รูปที่ 2.6 การเกิดโซล-เจล[19]

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), Water condensation, และ Alcohol condensation มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ การควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็นโซลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น Fiber, Aerogel, Xerogel, Powder และ Coating film เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆต่อไป

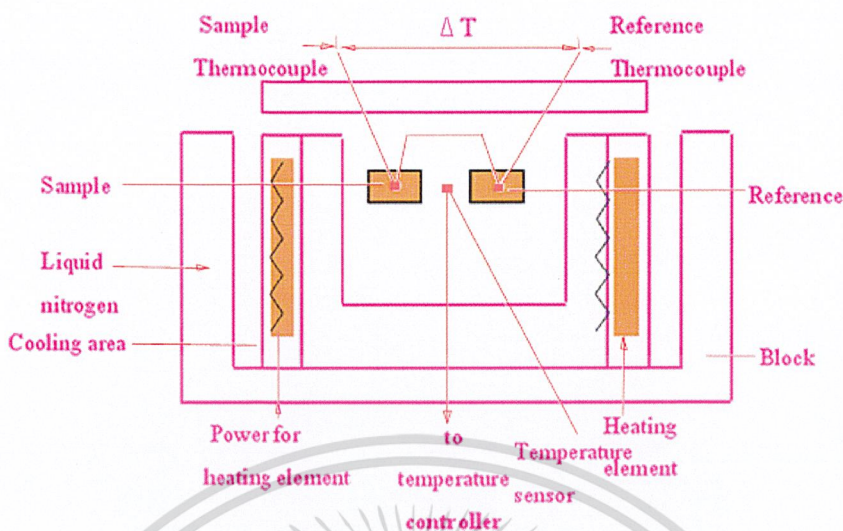
2.3 เอกลักษณะของสารและเทคนิคการตรวจสอบ (Characteristic materials and Identification method)

2.3.1 หลักการวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร[20]

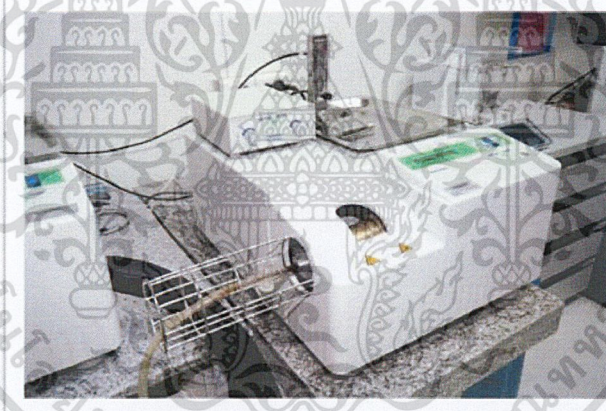
การวิเคราะห์เชิงความร้อนเป็นกลุ่มเทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีเพื่อติดตามพฤติกรรมของตัวอย่างเมื่อเวลาหรืออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป ด้วยการควบคุมจากโปรแกรมอุณหภูมิ โปรแกรมอุณหภูมิอาจเกี่ยวกับการทำให้ร้อนขึ้นหรือการทำให้เย็นลงในอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิกงที่ หรือเรียกว่า “อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกงที่” สมบัติเชิงความร้อนของสารกลุ่ม $MHPO_4 \cdot nH_2O$ เมื่อ M คือ แมงกานีส (Mn) และ คอปเปอร์ (Cu) สามารถศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนโดยวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อน Differential Scanning Calorimetry, DSC)

DSC เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาปริมาณความร้อน และการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ แต่ DSC เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมาก DSC มีหลักการทำงาน คือ สารตัวอย่าง และ สารอ้างอิงที่เชื่อมต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่บรรจุในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก (ทองแดง หรือ แกรไฟต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C) จะถูกให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในตัวอย่างจะถูกตรวจวัด และแปลผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) [20]



รูปที่ 2.8 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimeter) [21]

2.3.2 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) [22]

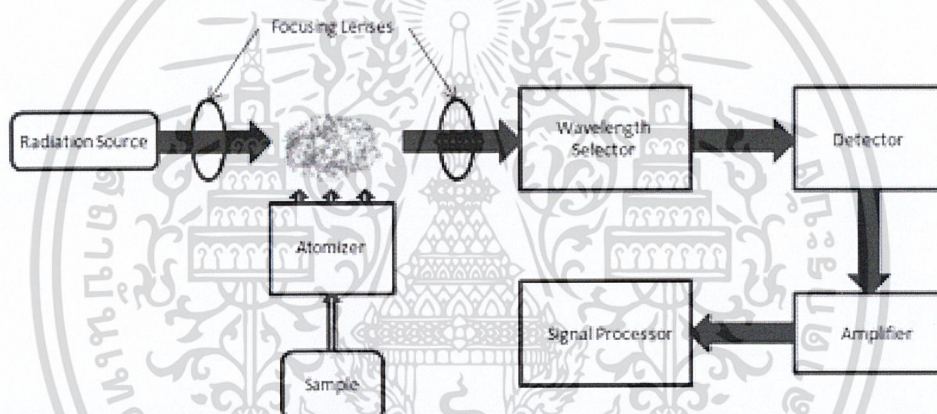
ในการศึกษาด้านเคมีวิเคราะห์ สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic Absorption Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะในตัวอย่างต่างๆ เช่น วิเคราะห์หาปริมาณ โลหะตะกั่วที่เจือปนอยู่ในหม้อก๋วยเตี๋ยว วิเคราะห์หาปริมาณเงินหรือทองคำที่เจืออยู่ในสินแร่ เป็นต้น ซึ่งเทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะได้มากถึง 70 ธาตุด้วยกัน ระดับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (Part Per Million, หนึ่งในล้านส่วน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการอย่างง่ายของเทคนิคนี้คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ภายในอะตอมเมื่อได้รับพลังงานจะดูดกลืนพลังงาน และเปลี่ยนวงโคจร ไปอยู่ในวงโคจรใหม่ที่ระดับพลังงานสูงชันกว่าเดิมในเวลาเพียงชั่วครู่ ซึ่งพลังงานที่ให้กับอะตอมจะใช้พลังงานแสงที่มีความจำเพาะกับธาตุแต่ละชนิด โดยค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะ เมื่อโลหะมีความเข้มข้นมากจะดูดกลืนพลังงานแสงได้มาก ในทางตรงข้ามหากโลหะมีปริมาณน้อยก็จะดูดกลืนพลังงานแสงได้น้อยซึ่งเป็นไปตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law)[23]

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = abc \quad (2.8)$$

เมื่อ A = absorbance
 a = molar absorptivity or extinction coefficient ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
 b = path length of the sample (cm)
 c = concentration of the compound in solution (mol L^{-1})



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง AAS[24]

ในการวิเคราะห์จะต้องเปลี่ยนรูปของโลหะที่ปนอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ให้กลายเป็นอะตอมโดยใช้พลังงานจากเปลวไฟด้วยส่วนสร้างอะตอม (Atomizer) อะตอมที่เกิดขึ้นจะดูดกลืนพลังงานแสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดแสง (Radiation Source) หลังจากนั้นแสงที่ผ่านการดูดกลืนแล้วจะถูกเลือกเฉพาะความยาวคลื่นที่จำเพาะกับธาตุแต่ละชนิด และถูกตรวจวัดด้วยดีเทคเตอร์ (Detector) เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า จากนั้นเข้าไปที่หน่วยขยายสัญญาณ (Amplifier) สิ้นสุดกระบวนการด้วยการประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ (Signal Processor)

2.3.3 หลักการวิเคราะห์รูปแบบการสั่นและเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

ฟูเรียร์ทรานซ็องฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมทรี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)[25]

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared, IR) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาข้อมูลทางโครงสร้างของสารประกอบ ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือ แก๊ส จะเอกลักษณะเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ข้อมูลที่เกิดจากการสั่น (Vibration) และการหมุน (Rotation) ของโมเลกุลเมื่อได้รับรังสีอินฟราเรด โมเลกุลจะประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี ซึ่งโดยปกติแล้วอะตอมจะมีการเคลื่อนไหวหรือสั่น (Vibrate) อยู่ตลอดเวลา การสั่นแบบพื้นฐานของพันธะเคมีมีอยู่ 2 แบบ คือ การยืดหด (Stretching) และการโค้งงอ (Bending)

หลักการของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จะเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารตัวอย่าง โดยพลังงานในช่วงอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงอินฟราเรดใกล้ ช่วงอินฟราเรดกลาง ช่วงอินฟราเรดไกล

สำหรับช่วงอินฟราเรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์พื้นฐานการสั่นของสารโดยทั่วไป มักจะเป็นอินฟราเรดกลาง ที่มีความยาวคลื่นระหว่าง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ โดยพันธะเคมีแต่ละชนิดจะมีพลังงานการสั่นของพันธะที่แตกต่างกันไป ทำให้สามารถจำแนกชนิดของหมู่ฟังก์ชันในองค์ประกอบของสารนั้นๆ ได้ ดังนั้นเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จึงได้รับการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น มีทั้งแบบลำแสงเดี่ยว (Single Beam) และแบบลำแสงคู่ (Double Beam) เพื่อใช้วิเคราะห์สารที่สนใจทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ



รูปที่ 2.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR) [26]

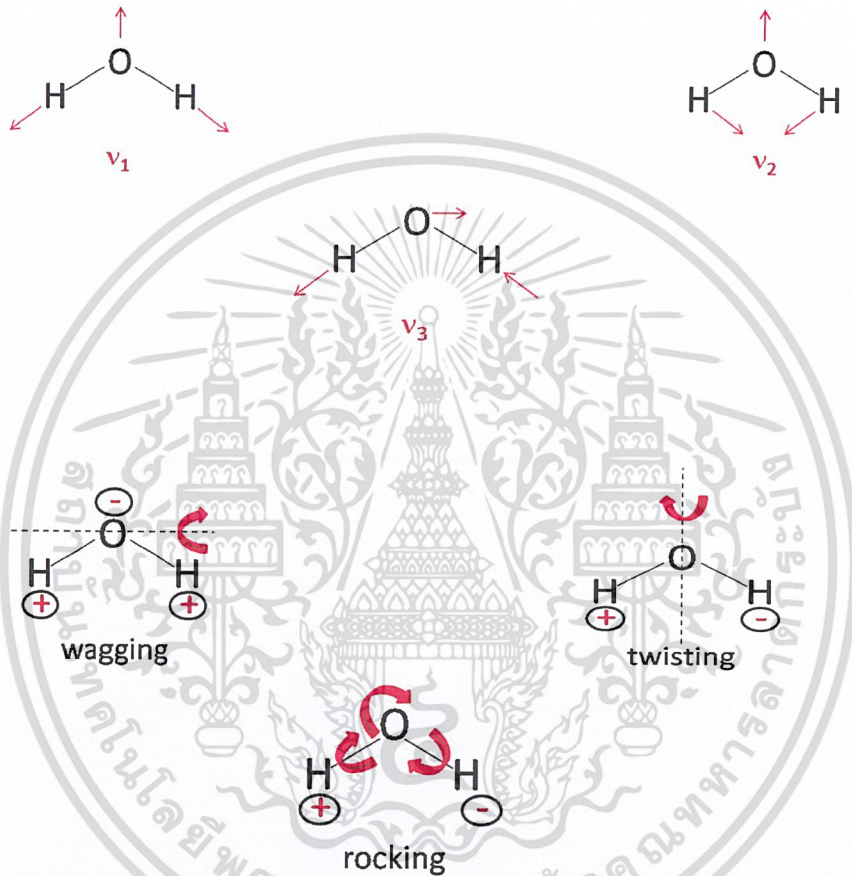
สำหรับรูปแบบการสั่นของสารที่สังเคราะห์ขึ้นที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR นี้แบ่งรูปแบบการสั่นออกเป็นสองรูปแบบ คือ

2.3.3.1 รูปแบบการสั่นของน้ำและไฮโดรเจนฟอสเฟต (Water and Hydrogenphosphate Vibration)[27]

โมเลกุลของน้ำที่อยู่ในผลึกเมื่อดูดซับรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ แล้วจะเกิดการสั่นของพันธะ ซึ่งน้ำประกอบด้วย 3 อะตอมจะมีรูปแบบการสั่นทั้งหมด $3N - 6$

เอกสาร 3(3) 6=3 รูปแบบ คือ การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (Symmetric stretching : ν_1) การสั่นไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบยืดหดไม่สมมาตร (Asymmetric stretching : V_3) และการสั่นแบบโค้งงอ หรือการผิดรูป (Deformation) เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ 2 อันที่เรียกว่า Scissoring (V_2) แล้วยังมี การหมุนที่ถูกขัดขวาง (Hindered rotation) หรือที่เรียกว่า “ไลเบรชัน (Libration)” เกิดจากการหมุน แบบกลับไปกลับมา (Rotational oscillations) ของโมเลกุลน้ำซึ่งเกิดอันตรกิริยากับอะตอมข้างเคียง แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับทิศทางของแกนหมุนหลัก ได้แก่ Rocking(R_x), Wagging(R_y) และ Twisting(R_z) ซึ่งรูปและแถบการสั่นของรูปแบบต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.11 และ ตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.11 แสดง Vibration modes ของโมเลกุลน้ำ[28]

ตารางที่ 2.1 แสดงแถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำภายในโครงสร้างของแข็ง (cm^{-1}) [29]

Solid hydrate	H ₂ O	HOD	D ₂ O
Stretching modes (V)	3600-3000	2600-2300	2650-2300
Bending modes (δ)	1660-1590	1460-1400	1225-1175
Librations (ρ)	900-350	900-260	680-260
Translatory modes (T)	350-100	-	330-95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับ โมเลกุลของ ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ซึ่งมีจำนวนอะตอมทั้งหมด 6 อะตอมทำให้มีจำนวนรูปแบบการสั่นทั้งหมด $3(6)-6 = 12$ รูปแบบ แต่เกิดการซ้อนทับกันบ้างจึงเหลือรูปแบบหลักๆที่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนอยู่ 6 รูปแบบด้วยกัน [16] ซึ่งแสดงดัง ตารางที่ 2.2 อีกทั้ง โมเลกุลของไฮโดรเจนฟอสเฟตมีการจัดเรียงลักษณะโมเลกุลเป็นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral, XY_4) จึงมี Vibration Modes ดังแสดงในรูปที่ 2.12

ตารางที่ 2.2 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไฮโดรเจนฟอสเฟต

รูปแบบการสั่น	แถบของการสั่น (cm^{-1})
$\text{V}_{\text{as}}(\text{P-O})$	1076
$\text{V}_{\text{s}}(\text{P-O})$	989
$\text{V}(\text{P-OH})$	846
$\delta(\text{O-P-O})$	582
$\delta(\text{O-P-O})$	536
$\rho(\text{P-O}_3)$	395



รูปที่ 2.12 แสดง vibration modes ของ โมเลกุล Tetrahedral, XY_4 [30]

2.3.2.2 รูปแบบการสั่นของไพโรฟอสเฟต (Pyrophosphate Vibration)

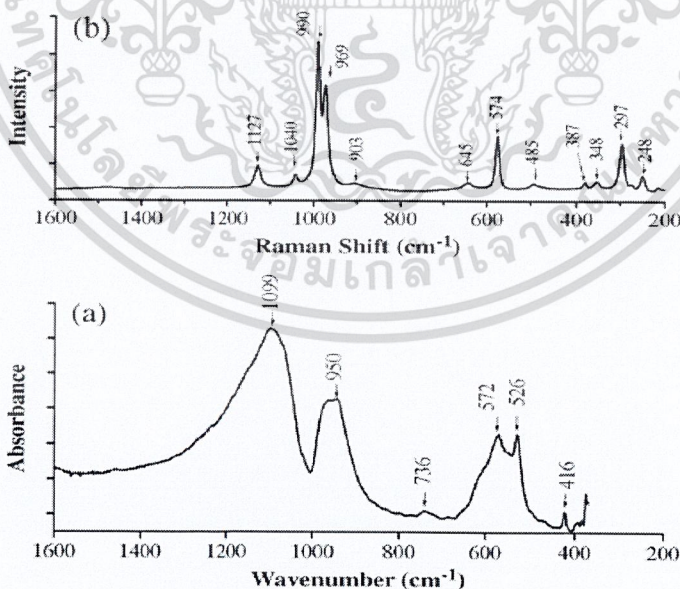
ไพโรฟอสเฟต ($P_2O_7^{4-}$) มีรูปแบบของการสั่นทั้งหมด $3(9) - 6 = 21$ รูปแบบและเกิดการซ้อนทับเช่นกัน ทำให้สังเกตแถบการสั่นหลักๆ ได้ 6 รูปแบบแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต

รูปแบบการสั่น	แถบการสั่น (cm-1)
Vas (PO3)	1108 s
Vs (PO3)	1050 s
Vas (POP)	970 vs
Vs (POP)	763 m
δ (PO3)	580 s
δ (POP)	557 vs

โดยที่ vs คือ very strong as คือ asymmetry
 s คือ strong s คือ symmetry
 m คือ medium

ตัวอย่างแสดงฟลักการสั่นของ $Mn_2P_2O_7$ [12]



รูปที่ 2.13 ฟลักการสั่นของ $Mn_2P_2O_7$ [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

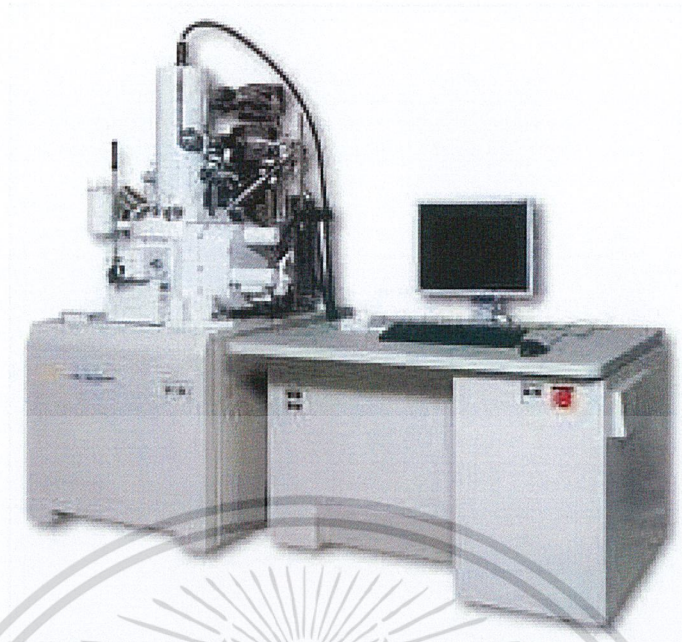
การก่อตัวของผลึกนาโนของ $Mn_2P_2O_7$ [12] จะใช้ข้อมูลที่ได้จาก FTIR and FT-Raman spectra ในการยืนยัน ซึ่งจะทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมของ $Mn_2P_2O_7$ จากทั้งสองเทคนิคโดยผลที่ได้ค่อนข้างคล้ายกันแต่มีบางแถบที่มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ส่วน FTIR สเปกตรัมมีความคล้ายคลึงกัน ($M = Cu, Cd, Fe, Mn, Ni$) แถบที่ได้จาก FTIR และ FT-Raman bands มีช่วงที่มีการสั่นที่เป็นเอกลักษณ์นั้นคือ $P_2O_7^{4-}$ แอนไอออน ซึ่งจะปรากฏในช่วง $1250-950\text{ cm}^{-1}$, ช่วงการสั่นของ PO_2 แบบสมมาตร สังเกตได้จากช่วง 1127 และ 1040 cm^{-1} ส่วนการสั่นแบบอสมมาตรสังเกตในช่วง 1090 cm^{-1} ซึ่งข้อมูลที่ได้จากทั้ง XRD data , FTIR และ FT-Raman สามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นคือแมงกานีสไฟโรฟอสเฟต ($Mn_2P_2O_7$)

2.3.4 หลักการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

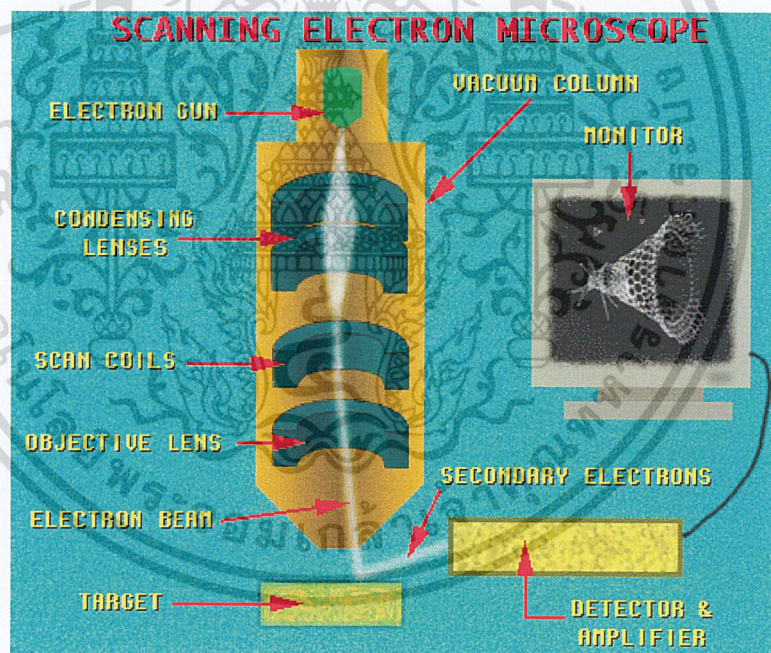
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)[30]

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นที่สารตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย



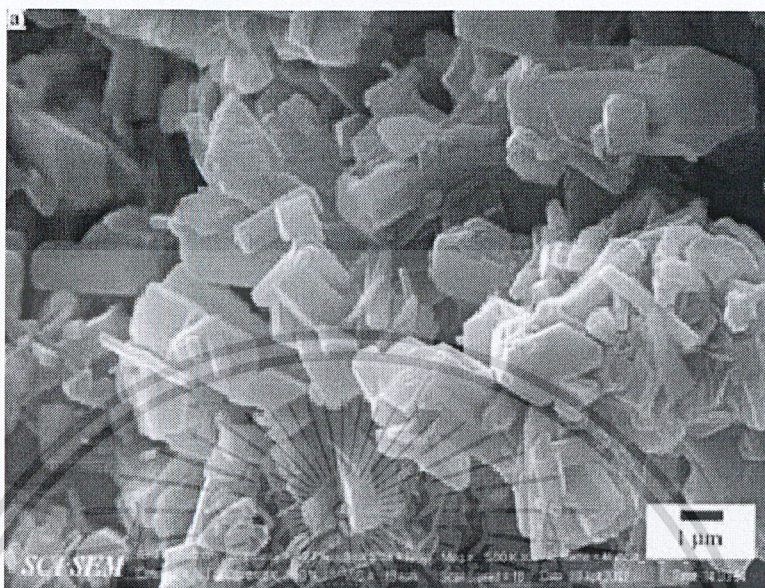
รูปที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [26]



รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

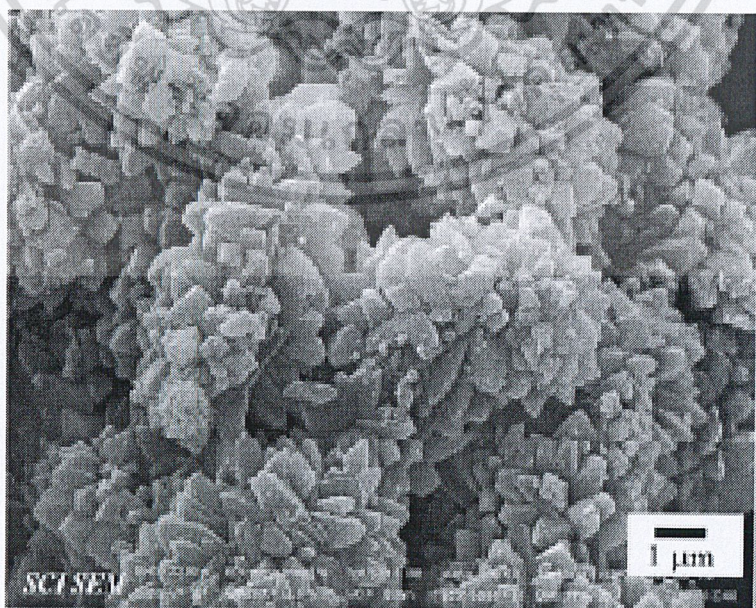
ตัวอย่างรูป SEM ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]



รูปที่ 2.16 ภาพ SEM ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]

ภาพ SEM นี้ได้จากการสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยวิธีการตกตะกอน สังเคราะห์ได้จาก Mn(c) และ 1 Mol H_3PO_4 ที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลาประมาณ 10 นาที ก็จะเกิดตะกอนของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ขึ้น

ตัวอย่างรูป SEM ของ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12]



รูปที่ 2.17 ภาพ SEM ของ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพ SEM นี้ได้จากการสังเคราะห์ $Mn_2P_2O_7$ [12] โดยสังเคราะห์ได้จาก $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck,AR) 5 กรัม ผสมกับ 86.4 % H_3PO_4 (Fluka,AR) จากนั้นเติม HNO_3 (Merck,AR) 3 mL ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นำตะกอนไปเผาที่ 800 K นาน 3 ชั่วโมง

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

J.G. Rabatin et al.ปี 1996 [32] ศึกษาการสลายตัวของแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) จากเทอร์โมแกรมที่ได้ อธิบายได้ว่า $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ นั้นเริ่มเกิดการสูญเสียโมเลกุลน้ำสองโมเลกุลแรกที่อุณหภูมิ 135 °C และสูญเสียอีกหนึ่งโมเลกุลต่อมาที่อุณหภูมิประมาณ 430 °C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวได้ดังสมการ



Hans E. and Lundager Madsen[33] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดผลึกของ คอปเปอร์(II) ฟอสเฟต โดยผสมสารละลายของคอปเปอร์(II)ไนเตรตกับแอมโมเนียมฟอสเฟต และบันทึกค่า pH ตั้งแต่เริ่มต้น พร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิที่ 37 °C ผลคือได้ตะกอนของผลิตภัณฑ์ 3 ตัว ได้แก่ $CuNH_4PO_4$, $CuHPO_4 \cdot H_2O$ และ Cu_2OHPO_4 โดยสองตัวแรกนั้นผลึกเป็นสเฟียรูไลต์ ส่วนตัวหลังสุดเป็นผลึกเดี่ยว โดยพบว่าอัตราการเติบโตของผลึกนั้นเป็นฟังก์ชันของการอิมมัลชันที่ยืดที่ถูกลำดับจากค่าที่บันทึกไว้ ซึ่งค่าอัตราการเติบโตของผลึกนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$R = KS^{1/3} (c_{Cu} - c_{Cu,eq})^{2/3} (\ln \beta)^{1/6} \exp[-(4\lambda^2 \alpha^2 / 3k^2 T^2 \ln \beta)] \quad (2.18)$$

เมื่อ S คือ การอิมมัลชันที่ยืดต่อไอออน

α คือ รากที่สามของปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยสูตรในผลึก

K คือ ค่าคงที่อัตรา

λ คือ พลังงานอิสระที่ขอบผลึก

D.Bradova [34] และคณะเดิมศึกษาการสลายตัวของ $CuHPO_4 \cdot H_2O$ ภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มัลกับไอโซบาริกและใช้ Crucible ชนิดต่างๆกันอีกเช่นกัน (Labyrinth Crucible : curve 1, covered crucible : curve 2, uncover crucible : curve 3, Multiplate Sample Holder : curve

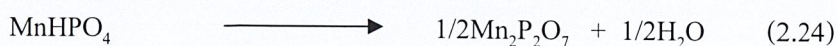
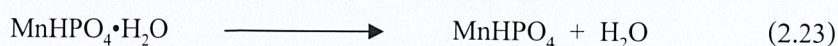
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นชอบใจในการนำเอกสารนี้ไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4) ซึ่ง D.Bradowa สรุปว่าการสลายตัวของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ นั้นเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เกิดการสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 145°C และเกิดการสูญเสียน้ำในขั้นที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 230°C และเมื่อใช้ Crucible ต่างกันก็ส่งผลให้กราฟเกิดการเลื่อนเปลี่ยนตำแหน่งของอุณหภูมิไปด้วย โดยกราฟที่ใช้ Labyrinth Crucible ซึ่งเกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำน้อยที่สุดจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ Multiplate Sample Holder ที่เกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำมากที่สุด

M.J. Mahesh et al.[8] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึก $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ซึ่งโลหะฟอสเฟตดังกล่าวนี้ยังไม่มี การสังเคราะห์ขึ้นมาก่อน โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มัล ที่ภายใต้ความดันและอุณหภูมิปานกลาง โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์โซเดียมฟอสเฟต (Na_2HPO_4) และ คอปเปอร์ฟอสเฟต (CuHPO_4) โดยการนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) มาผสมกันซึ่งใน ส่วนของคอปเปอร์ฟอสเฟต (CuHPO_4) ก็เช่นเดียวกันซึ่งสารตั้งต้นของคอปเปอร์ฟอสเฟต (CuHPO_4) คือคอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl_2) โดยปรับค่าพีเอช (pH) เป็น 3.86-4.16 และอุณหภูมิในการสังเคราะห์คือ 260°C และความดัน 40-100 bar ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นเวลา 15 วัน คือ



Banjong Boonchom et al.[35] สังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ง่ายและรวดเร็ว โดยใช้แมงกานีส(c:complexometric,99.99% Merck) และกรดฟอสฟอริก(86.4%,Merck) เริ่มจากละลายแมงกานีส 0.5 กรัม ใน 1 M. กรดฟอสฟอริก 5 มิลลิลิตร ปั่นกวนและกรองตะกอนแบบลดความดัน ล้างน้ำและทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณหภูมิ 773 K พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ซับซ้อนและได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ สรุปการสลายตัวของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ นั้นเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนที่ 403-593 K และ 593-693 K ซึ่งแสดงขั้นตอนการการสลายตัวได้ดังสมการ



Banjong Boonchom et al.[36] สังเคราะห์ $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ง่ายและรวดเร็ว โดยใช้กรดฟอสฟอริก แมงกานีสและนิกเกิลคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการเชิงงานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปแจ้งไปยังหน่วยงานที่ดำเนินการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ซับซ้อนและได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น $MnNiP_2O_7$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $MnNiP_2O_7$ นี้มีลักษณะที่คล้ายกันกับ $MHPO_4 \cdot H_2O$ และ $M_2P_2O_7$ (เมื่อ M คือ Mn และ Ni) $Mn_{0.5}Ni_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ ที่สังเคราะห์ได้และ $MnNiP_2O_7$ ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการใช้เป็นปุ๋ยที่มีอนุภาคขนาดเล็กสามารถให้ธาตุฟอสฟอรัสออกมาทีละน้อยและเป็นเวลานาน หรืออาจใช้เป็น ผงสี ส่วนประกอบที่ป้องกันการกัดกร่อนรวมถึงการประยุกต์ใช้อื่นๆที่ต้องการความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

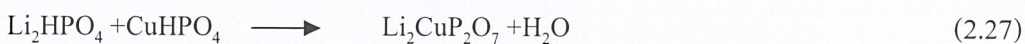
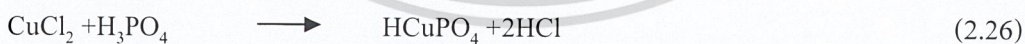
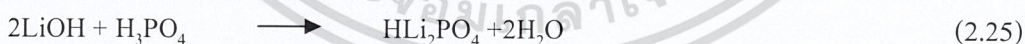
Banjong Boonchom et al.[37] สังเคราะห์ $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ง่ายและรวดเร็ว โดยใช้กรดฟอสฟอริก แมงกานีสและโคบอลต์คาร์บอเนต ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ซับซ้อนและได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น $MnCoP_4O_{12}$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $MnCoP_4O_{12}$ นี้มีลักษณะที่คล้ายกันกับ $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ และ $M_2P_4O_{12}$ (เมื่อ M คือ Mn และ Co) $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ที่สังเคราะห์ได้และ $MnCoP_4O_{12}$ ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการใช้เป็นปุ๋ยที่มีอนุภาคขนาดเล็กสามารถให้ธาตุฟอสฟอรัสออกมาทีละน้อยและเป็นเวลานาน หรืออาจใช้เป็น ผงสี ส่วนประกอบที่ป้องกันการกัดกร่อนรวมถึงการประยุกต์ใช้อื่นๆที่ต้องการความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

G.S Gopalakrishna et al.[9] ได้ทำการสังเคราะห์ $Li_2CuP_2O_7$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) โดยให้ค่าพีเอช (pH) อยู่ที่ 4.06–4.32 และมีอุณหภูมิ 260 °C แล้วปรับความดันเป็น 60–80 bar โดยให้

อัตราส่วนความเข้มข้นเป็นดังนี้

$LiOH : CuCl_2 : H_3PO_4 :: 2:0-2:5 : 1:2-2:0 : 10-12$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์คือ



Jiasheng Xu และคณะ (2010) [38] ทำการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กของโพแทสเซียมคอปเปอร์ฟอสเฟตไฮเดรต $[CuK(PO_4)_2 \cdot H_2O]$ และลูซิเบียส $[CuK(PO_4)_2 \cdot H_2O]$ โดยวิธีการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยสารละลายน้ำภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal) ซึ่งผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากกระบวนการนี้ สามารถตรวจวัดได้ด้วยการทำปฏิกิริยากับตัวกลาง (ในสารละลายผสมเอทานอลกับน้ำ) ซึ่งโมเลกุลของเอทานอลจะแสดงพฤติกรรมเหมือนสวิตช์ คือ เมื่อเติมเอทานอลลงไป ในอัตราส่วนปริมาตรเอทานอล ต่อ น้ำ เท่ากับ 3:1 จะได้ผลิตภัณฑ์คือ โพแทสเซียมคอปเปอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปอร์ฟอสเฟตไฮเดรต แต่ถ้าไม่เติมเอทานอลจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น จุดจีเบียส ดังนั้นผลที่ได้จากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า การเตรียมสารด้วยระบบที่มีตัวกลาง 2 ชนิด ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันของผลึกอนินทรีย์ขนาดเล็กด้วยวิธีการเตรียมที่ง่ายภายใต้การตกตะกอนของสารละลายอิมตัวยิ่งยวด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 บทนำ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมทั้งไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะการเตรียมสาร สำหรับสารที่สนใจศึกษา ได้แก่ สารทวิโลหะ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (Binary metal (II) hydrogen phosphate hydrates, $M_{1-x}A_x \text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) โดยงานวิจัยนี้พยายามเตรียมสารจากโลหะแมงกานีสและคอปเปอร์ ($M = \text{Mn}$, $A = \text{Cu}$) จะได้เป็น $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x \text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นพบว่าสารในกลุ่มนี้ สามารถสลายตัวไปเป็น สารกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไพโรฟอสเฟต (binary pyrophosphates, $M_{2-y}A_y \text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) คือ $\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y \text{P}_2\text{O}_7$ ที่สภาวะอุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการสลายตัวทางความร้อนจากสารกลุ่ม ทวิโลหะ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ไปเป็น สารกลุ่ม ทวิโลหะ(II) ไพโรฟอสเฟต อีกทั้งยังได้นำเสนอการศึกษาสมการการคำนวณหาพลังงานทางความร้อนที่ส่งผลต่อการสลายพันธะเคมีภายในโมเลกุลของสารไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต เพื่อใช้ระบุหรือจำแนกกลไกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนในแต่ละขั้นตอนที่เกิดขึ้นสำหรับสารแต่ละตัว ซึ่งจากข้อมูลจะนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์สารกลุ่มทวิโลหะ(II) ไพโรฟอสเฟตอีกวิธี โดยการเตรียมทั้งหมดในงานวิจัยนี้จะทำการทดลองอย่างละ 3 ซ้ำ

จากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด 6 ตัว จะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ เรียงลำดับ คือ โดยสารกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต 3 ตัว จะนำไปศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อใช้ข้อมูลสำหรับระบุอุณหภูมิสูงสุดเพื่อนำสารดังกล่าวไปเผาให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่มไพโรฟอสเฟตอีก 3 ตัว เมื่อได้สารครบ 6 ตัวแล้ว ค่อยนำสารทั้งหมดไปศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ต่อไป เริ่มต้นจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้งหมด คือ ตรวจสอบปริมาณน้ำในโครงสร้าง ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่กล่าวมาข้างต้น จากนั้น นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล โดยสาร 2 กลุ่มนี้ จะมีรูปแบบการสั่นพันธะของแอนไอออน HPO_4^{2-} และ H_2O สำหรับสารกลุ่ม $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x \text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ และแอนไอออน $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ สำหรับกลุ่ม $\text{Mn}_{2-y}\text{Cu}_y \text{P}_2\text{O}_7$ ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (Vibrational Spectroscopy; Fourier Transform Infrared, FTIR) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 อุปกรณ์และสารเคมี

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ชุดเครื่องแก้ว
2. โถดูดความชื้น (Desicator)
3. Hot plate stirrer, Heidolph MR 3001
4. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Sartorius), Scaltec SBC -31
5. pH meter (Metrom)
6. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Suction pump), B'U'CHI Type B – 169
7. Oven (Fisher Scientific)
8. เตาเผา (Furnace), Isotemp Muffle furnace, Fisher Scientific
9. Scanning electron microscope (SEM), LEO SEM VPI450
10. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Spectrum GX, Perkin-Elmer
11. Differential scanning calorimetry (DSC), A Perkin Elmer Diamond
12. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), AA-680 ของบริษัท Shimadzu

3.2.2 สารเคมี

1. คอปเปอร์ซัลเฟต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Ajax Finechem Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
2. แมงกานีสซัลเฟต ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Merck KGaA, Germany
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ RANKEM ประเทศอินเดีย
4. ออโทฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความบริสุทธิ์ 85 เปอร์เซ็นต์ 85 %w/w เกรดวิเคราะห์ CARLO ERBA ประเทศฝรั่งเศส
5. โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Carlo ERBA ประเทศอิตาลี
6. โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Carlo ERBA ประเทศอิตาลี
7. โพแทสเซียมไดฟอสเฟต (KH_2PO_4) ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ Ajax Finechem Ltd. ประเทศนิวซีแลนด์
8. อะซีโตน ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์ เกรดวิเคราะห์ RCL Labscan Limited ประเทศ

ไทย เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. โพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) spectroscopy grade

10. น้ำกลั่น (Distilled water)

3.3 วิธีการสังเคราะห์

การสังเคราะห์สารจะเน้นกระบวนการที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ก่อให้เกิดอันตราย โดยจะแบ่งการสังเคราะห์ออกเป็นสองกลุ่ม คือ กลุ่ม Binary metal (II) hydrogen phosphate hydrates ($M_{1-x}A_x \text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) และกลุ่ม binary pyrophosphates ($M_{2-y}A_y\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) เมื่อ $M = \text{Mn}$, $A = \text{Cu}$ โดยมีกระบวนการดังต่อไปนี้

3.3.1 การเตรียมสารเคมี

- การเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 3.0 M ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

ชั่งเม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จำนวน 30.0000 กรัม ละลายเม็ดโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำกลั่น จนได้ปริมาตร 250 มิลลิลิตร

3.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 177.528 g/mol)

การสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ นั้นสามารถเตรียมได้ 4 วิธี โดยเราจะเปลี่ยนกรดที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น กรดที่ใช้คือ H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ KH_2PO_4

3.3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 177.528 g/mol) ด้วย H_3PO_4

ปฏิกิริยาเคมี



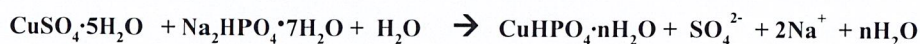
กระบวนการ

1. ชั่งสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249.68 g/mol) 2.4968 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL
2. ปิเปิดน้ำกลั่น 25 mL ใส่ลงในสารข้อ 1 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
3. ปิเปิดกรดฟอสฟอริก 85% ปริมาตร 1 mL ใส่บีกเกอร์สารละลายในข้อ 2
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมบันทึกวजनกระทั่งได้สารละลาย pH ประมาณ 6-7
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 177.528 g/mol) ด้วย $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ปฏิกิริยาเคมี

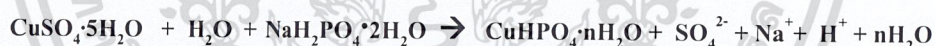


วิธีการ

1. ชั่งสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249.68 g/mol) 2.4968 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL
2. ชั่ง $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (269.07 g/mol) 2.6907 g ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 25 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมบันทึกจนกระทั่งได้สารละลาย pH ประมาณ 6 - 7
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาทีแล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.2.3 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 177.528 g/mol) ด้วย $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ปฏิกิริยาเคมี



วิธีการ

1. ชั่งสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249.68 g/mol) 2.4968 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL
2. ชั่ง $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (156.01 g/mol) 1.5601 g ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 25 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมบันทึกจนกระทั่งได้สารละลาย pH ประมาณ 6 - 7
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาทีแล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.2.4 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 177.528 g/mol) ด้วย KH_2PO_4

ปฏิกิริยาเคมี



วิธีการ

1. ชั่งสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249.68 g/mol) 2.4968 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL
2. ชั่ง KH_2PO_4 (136.09 g/mol) 1.3609 g ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 25 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมปั่นจนจนกระทั่งได้สารละลาย pH ประมาณ 6 - 7
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.3 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 169.928 g/mol)

การสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ นั้นสามารถเตรียมได้ 1 วิธี โดยเราจะใช้กรดที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น คือ H_3PO_4

3.3.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MW 169.928 g/mol) ด้วย H_3PO_4

ปฏิกิริยาเคมี



กระบวนการ

1. ชั่งสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (169.02 g/mol) 1.6902 g ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL
2. ปิเปิดน้ำกลั่น 25 mL ใส่ลงในสารข้อ 1 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
3. ปิเปิดกรดฟอสฟอริก 85% ปริมาตร 1 mL ใส่บีกเกอร์สารละลายในข้อ 2
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมปั่นจนจนกระทั่งได้สารละลาย pH ประมาณ 6 - 7
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

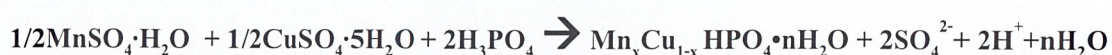
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$

การสังเคราะห์ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$ นั้นสามารถเตรียมได้ 4 วิธี โดยเราจะเปลี่ยนกรดที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น กรดที่ใช้คือ H_3PO_4 , $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ และ KH_2PO_4

3.3.4.1 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$ ด้วย H_3PO_4

ปฏิกิริยาเคมี

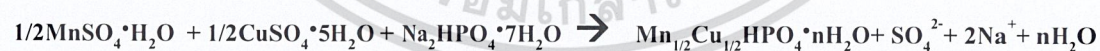


กระบวนการ

1. ชั่งสาร $MnSO_4 \cdot H_2O$ (169.02 g/mol) 1.6902 g. และ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (249.68 g/mol) 2.4968 g. ใส่บีกเกอร์ 250 mL
2. ปิเปิดน้ำกลั่น 50 mL ใส่ลงในสารข้อ 1 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
3. ปิเปิดกรดฟอสฟอริก 85% ปริมาตร 1.0 mL ใส่บีกเกอร์สารละลายในข้อ 2
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมปั่นกวนจนกระทั่งสารละลายจะมี pH = 6
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
6. นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.4.2 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$ ด้วย $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$

ปฏิกิริยาเคมี



วิธีการ

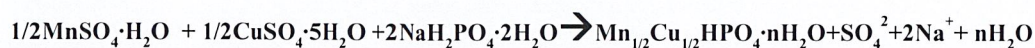
1. ชั่งสาร $MnSO_4 \cdot H_2O$ (169.02 g/mol) 1.6902 g. และ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (249.68 g/mol) 2.4968 g. ใส่บีกเกอร์ 250 mL
2. ชั่ง $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (269.07 g/mol) 2.6907 g ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
3. ปิเปิดน้ำกลั่น 50 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
4. ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมปั่นกวนจนกระทั่งได้สารละลาย pH = 6
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.4.3 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $Mn_{1/2}Cu_{1/2}HPO_4 \cdot nH_2O$ ด้วย $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

ปฏิกิริยาเคมี

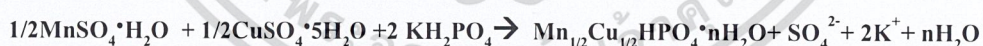


วิธีการ

- ชั่งสาร $MnSO_4 \cdot H_2O$ (169.02 g/mol) 1.6902 g. และ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (249.68 g/mol) 2.4968 g. ใส่บีกเกอร์ 250 mL
- ชั่ง $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (156.01 g/mol) 3.1202 g. ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
- ปิเปตน้ำกลั่น 50 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
- ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมบันทึกวजनกระทั่งได้สารละลาย pH = 6
- ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
- นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.4.4 กระบวนการสังเคราะห์สารทวิโลหะ $Mn_{1/2}Cu_{1/2}HPO_4 \cdot nH_2O$ ด้วย KH_2PO_4

ปฏิกิริยาเคมี



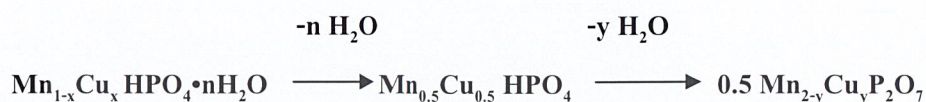
วิธีการ

- ชั่งสาร $MnSO_4 \cdot H_2O$ (169.02 g/mol) 1.6902 g. และ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (249.68 g/mol) 2.4968 g. ใส่บีกเกอร์ 250 mL
- ชั่ง KH_2PO_4 (136.09 g/mol) 2.7218 g. ใส่บีกเกอร์ในข้อ 1
- ปิเปตน้ำกลั่น 50 mL ใส่ลงในสารข้อ 2 คนจนกระทั่งของแข็งละลายหมด
- ค่อย ๆ ปรับ pH ด้วย NaOH 3.0 M พร้อมบันทึกวजनกระทั่งได้สารละลาย pH = 6
- ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 60 นาที แล้วนำไปกรองแยกตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จากนั้นล้างด้วยอะซิโตน
- นำตะกอนที่ได้วางไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นเก็บตะกอนเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.5 การสังเคราะห์สารกลุ่ม Binary pyrophosphate ($M_{2-y}A_yP_2O_7$ เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0)

จากข้อมูลการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA ทำให้ได้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา สาร $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) ให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ (เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) คือ $700^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชม. โดยมีกลไกการสลายตัวทางความร้อนดังนี้ ปฏิบัติการทั่วไป



กระบวนการ

1. ชั่งสารกลุ่ม $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) ประมาณ 2 กรัม (ให้รู้ น้ำหนักที่แน่นอนทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่แห้งสนิท ปราศจากความชื้น และทราบน้ำหนักที่แน่นอนแล้ว
2. นำถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่บรรจุสารจากข้อ 1 ไปเผาที่อุณหภูมิ $700^\circ C$ แบบสัมผัส อากาศ ในเตาเผาเป็นเวลา 3 ชม.
3. เมื่อเผาเสร็จ รอจนอุณหภูมิของสารเย็นลงแล้วจึงนำออกจากเตาเผา
4. ชั่งน้ำหนักของสารที่หายไป เพื่อนำไปคำนวณหาโมเลกุลของน้ำและเกลือที่เหลืออยู่
5. บรรจุสารใส่ขวดแก้วหรือถุงพลาสติกแล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปศึกษา สมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไป

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา

3.4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

ทดลองด้วยเครื่อง DSC ยี่ห้อ A Perkin Elmer Pyris One สภาวะการวิเคราะห์ในสภาพแก๊ส ไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL min^{-1} อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ ช่วง อุณหภูมิคือ $30-550^\circ C$

3.4.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะของสาร

นำสารทั้ง กลุ่ม $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ และกลุ่ม $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ ที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณ ของโลหะต่างๆในตัวอย่าง ระดับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (part per million, หนึ่งในล้านส่วน) โดยใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ด้วยเครื่อง AA-680 ของบริษัท Shimadzu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

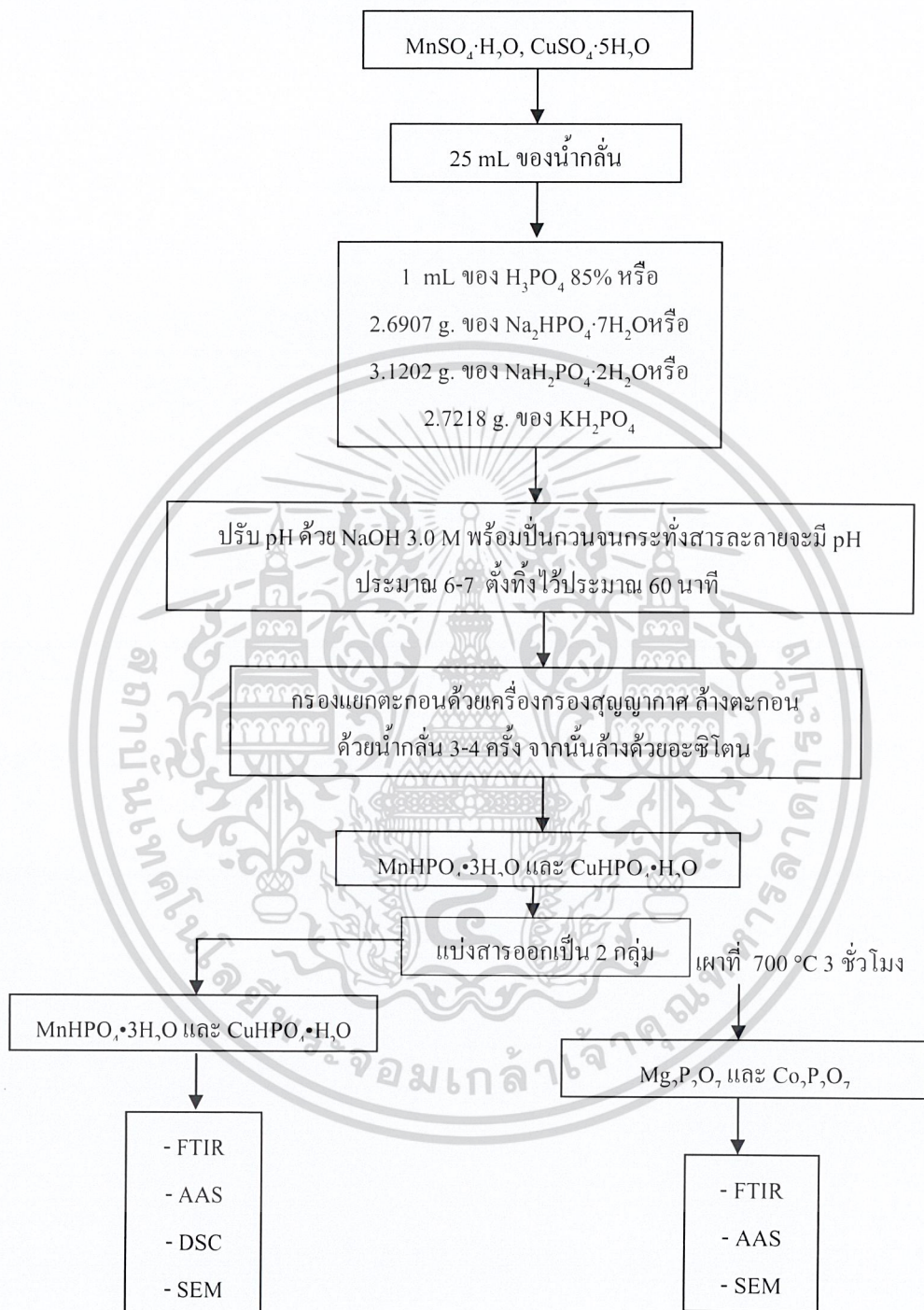
3.4.3 การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล

นำสารทั้ง กลุ่ม $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ และกลุ่ม $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ ที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมการสั่นด้วยเครื่อง FTIR spectrum GX Perkin-Elmer Spectrophotometer โดยใช้เทคนิค KBr-pellet มีขั้นตอนดังนี้ ใส่นำสารตัวอย่างลงในครกบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ในอัตราส่วน sample : KBr เป็น 1 :10 แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วย Hand press จากนั้นใส่ลงใน disc holder และทำการบันทึกสเปกตรัมการสั่น โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือบันทึกความยาวคลื่น(Wave number) ในช่วง $4000-370\text{ cm}^{-1}$ จำนวนครั้งในการรัน (Scan Number) เท่ากับ 4 และ Resolution : 4 cm^{-1}

3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

นำสารที่ได้ทั้ง 6 ตัวที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้ มาตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยการเคลือบทอง แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วย SEM using LEO SEM VP1450 และ LEO SEM VP1455

แผนภาพ 3.1 แผนภาพการสังเคราะห์สารตัวเดียวและการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 แผนภาพการสังเคราะห์สารทวิโลหะและการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

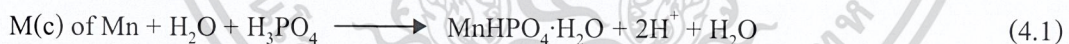
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการสังเคราะห์สารทวิโลหะแมงกานีสคอปเปอร์ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (Binary metal Manganese Copper hydrogen phosphate hydrate) $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0 โดยวิธีการตกตะกอนที่ง่ายและรวดเร็ว และได้ศึกษาอนุพันธ์ทางความร้อน จากนั้นนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ เช่น องค์ประกอบทางเคมี (Chemical Component) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical Properties) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยา (Morphology) โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

จากการเตรียมสารสำหรับงานวิจัยนี้ ได้เตรียมสารในกลุ่ม ทวิโลหะแมงกานีสคอปเปอร์ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (Binary metal Manganese Copper Hydrogen Phosphate Hydrate) ที่มีสูตรเคมีทั่วไป คือ $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0 โดยเตรียมขึ้นจากสารตั้งต้นกลุ่มโลหะซัลเฟตทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสจากแหล่งของฟอสเฟตต่างๆ ได้แก่ H_3PO_4 , $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ และ KH_2PO_4 ในสภาวะอุณหภูมิห้อง ในเวลาที่รวดเร็วประมาณ 10 นาที แสดงตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้แหล่งของฟอสเฟตเป็น H_3PO_4 ดังนี้



สำหรับโครงการพิเศษนี้ ทำการเตรียมสารทั้งหมด 9 ตัว คือ โดยได้ทำการสังเคราะห์โลหะตัวเดียวไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต คือ $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ (จากสารตั้งต้น คือ $MnSO_4 \cdot H_2O$) และ $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (จากสารตั้งต้น คือ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) และสารทวิโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต คือ $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ (จากสารตั้งต้น คือ $MnSO_4 \cdot H_2O$ กับ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ซึ่งสารตั้งต้นจะทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสจากแหล่งต่างๆ ได้แก่ H_3PO_4 , $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ และ KH_2PO_4 สามารถคำนวณร้อยละผลผลิตได้ดังตัวอย่างด้านล่างนี้ และสรุปผลที่ได้ดังตารางที่ 4.2 ตารางที่ 4.3

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้

การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



จากสมการ 1 โมล 1 โมล

$$\text{meq MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{meq MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{\text{g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Mw MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{g MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Mw MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} \text{g MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O (ตามทฤษฎี)} &= \frac{\text{g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Mw MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \times \text{MwMgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ &= \frac{1.6904}{169.02} \times 204.9634 \\ &= 2.0496 \\ \text{ร้อยละผลผลิต} &= \frac{\text{g MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O (ซึ่งจริง)}}{\text{Mw MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O (ทฤษฎี)}} \times 100 \% \\ &= \frac{W_2}{W_3} \times 100 \% \\ &= \frac{1.9973}{2.0496} \times 100 \% \\ &= 96.47 \% \end{aligned}$$

หมายเหตุ : สำหรับสารที่ใช้สารตั้งต้นตัวอื่นก็สามารถคำนวณได้ในแบบเดียวกันแสดงผลไว้ในตารางที่ 4.2 ตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 สารที่สังเคราะห์ได้

หมายเลข	ชื่อสาร	สารตั้งต้นที่ใช้		แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	ค่า n ที่คำนวณได้
		Mn	Cu		
1	$\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	H_3PO_4	3.17
2	$\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	1.39
3	$\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.13
4	$\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.21
5	$\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	0.91
6	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	0.90
7	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.93
8	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.05
9	$\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	0.87

จากตารางที่ 4.1 จะพบว่าค่า n ที่ได้ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ มีค่าประมาณ 3, ค่า n ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ มีค่าประมาณ 1, และค่า n ของ $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ มีค่าประมาณ 1 ดังนั้นจึงสามารถระบุค่า n ในสูตรทางเคมีได้ดังนี้ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ตารางที่ 4.2 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (เมื่อ $x = 0.0$ และ 1.0)

ชื่อสาร	สารตั้งต้นที่ใช้	แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	นน.สารตั้งต้น (g.)	นน.สารที่ได้จากการทดลอง (g.)	นน.สารที่ได้จากทฤษฎี (g.)	ร้อยละผลผลิต (%)
$\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	MnSO_4	H_3PO_4	1.6904	1.9973	2.0496	97.45
$\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	2.4902	1.6742	1.7752	94.31
		$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.4965	1.7098	1.7752	96.31
		$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.4997	1.7573	1.7752	98.99
		KH_2PO_4	2.4973	1.6857	1.7752	94.5

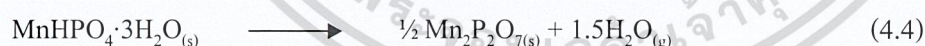
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต

$Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.5$)

ชื่อสาร	สารตั้งต้นที่ใช้	แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	น.สารตั้งต้น (g.)		น.สารที่ได้จากการทดลอง (g.)	น.สารที่ได้จากทฤษฎี (g.)	ร้อยละผลผลิต (%)
			$MnSO_4 \cdot H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$			
$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	H_3PO_4	1.6925	2.4955	3.3501	3.4652	96.67
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	1.6919	2.4987	3.2287	3.4652	93.17
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1.6920	2.4972	3.3146	3.4652	95.65
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	KH_2PO_4	1.6907	2.4982	3.3516	3.4652	96.72

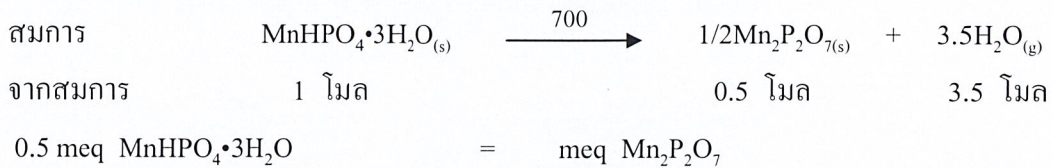
สำหรับสารอีกกลุ่มที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของสารในกลุ่มทวิโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต (Binary Metal Hydrogen Phosphate Hydrate) คือ $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ 1.0) ที่สภาวะอุณหภูมิ $700^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชม. โดยจะสลายตัวเป็นสาร $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ (เมื่อ $y = 0.0, 1.0$ และ 2.0) เรียกว่า ทวิโลหะไพโรฟอสเฟต (Binary pyrophosphates) ปฏิกิริยารวมทั่วไปของการสลายตัวทางความร้อน คือ



สำหรับสารในกลุ่มโลหะไพโรฟอสเฟตนี้ ทำการสังเคราะห์ได้ทั้งหมด 9 ตัว ที่ได้จากการเผาสาร $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $CuHPO_4 \cdot H_2O$ และ $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ ซึ่งสามารถคำนวณร้อยละผลผลิตได้ดังตัวอย่างด้านล่างนี้ และสรุปผลที่ได้ดังตารางที่ 4.4 ตารางที่ 4.5

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้ แสดงดังนี้

การคำนวณร้อยละผลผลิตของ $Mn_2P_2O_7$ เเผาที่ $700\text{ }^{\circ}C$



$$0.5 \times \frac{\text{g ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O}{Mw \text{ ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O} = \frac{\text{g ของ } Mn_2P_2O_7}{Mw \text{ ของ } Mn_2P_2O_7}$$

$$\text{g } Mn_2P_2O_7 \text{ (ตามทฤษฎี)} = 0.5 \times \frac{\text{g ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O}{Mw \text{ ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O} \times Mw \text{ } Mn_2P_2O_7$$

$$= 0.5 \times \frac{1.0010}{204.9634} \times 283.8196$$

$$= 0.6955 \text{ g.}$$

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{g. ของ } Mn_2P_2O_7 \text{ (ซึ่งจริง)}}{\text{g. ของ } Mn_2P_2O_7 \text{ (ทฤษฎี)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{W_2}{W_3} \times 100 \%$$

$$= \frac{0.6831}{0.6934} \times 100 \% = 98.51 \%$$

หมายเหตุ : สำหรับสารที่ใช้สารตั้งต้นตัวอื่นก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันแสดงผลไว้ในตารางที่ 4.4 และ ตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไพโรฟอสเฟต $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ (เมื่อ $y = 0$ และ 2.0)

ชื่อสาร	สารตั้งต้นที่ใช้	แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	นน.สารก่อนเผา (g.)	นน.สารที่ได้จากการทดลอง (g.)	นน.สารที่ได้จากทฤษฎี(g.)	ร้อยละผลผลิต(%)
$Mn_2P_2O_7$	$MnSO_4 \cdot H_2O$	H_3PO_4	1.0010	0.6831	0.6934	98.51
$Cu_2P_2O_7$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	H_3PO_4	1.0063	0.8212	0.8532	96.25
		$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	1.0043	0.8405	0.8515	98.71
		$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1.0005	0.8306	0.8483	97.91
		KH_2PO_4	1.0068	0.8522	0.8536	99.83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ร้อยละผลผลิตของสารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไฟโรฟอสเฟต $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ (เมื่อ $y = 1$)

ชื่อสาร	สารตั้งต้นที่ใช้	แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	นน.สารก่อนเผา (g.)	นน.สารที่ได้จากการทดลอง (g.)	นน.สารที่ได้จากทฤษฎี (g.)	ร้อยละผลผลิต (%)
$MnCuP_2O_7$	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	H_3PO_4	1.0006	0.8531	0.8444	100
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	1.0063	0.8559	0.8492	100
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1.0080	0.8464	0.8506	99.67
	$MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	KH_2PO_4	1.0011	0.8567	0.8448	100

4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารด้วยวิธี AAS

หลังจากที่เราสังเคราะห์สารเรียบร้อยแล้วจากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด ได้ถูกนำมาตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมต่าง ๆ คือ การวิเคราะห์ปริมาณโลหะ ด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) เพื่อตรวจหาปริมาณโลหะแมงกานีสและโลหะคอปเปอร์ที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงผล ดังตารางที่ 4.6 และตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.6 สารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟต $Mn_{1-x}Cu_x HPO_4 \cdot nH_2O$ จากสารตั้งต้น $MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$

แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	องค์ประกอบทางเคมี						
	% Mn		%Cu		Mn Atom/formular	Cu Atom/formular	Mn+Cu Atom/formular
	Obs.	Theo.	Obs.	Theo.			
H_3PO_4	12.74	11.81	14.39	16.04	0.54	0.45	0.99
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	12.91	11.81	14.26	16.04	0.55	0.44	0.99
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	12.19	11.81	15.96	16.04	0.52	0.50	1.02
KH_2PO_4	13.31	11.81	15.36	16.04	0.56	0.48	1.04

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของโลหะแมงกานีสและโลหะคอปเปอร์ของสารทวิโลหะไฟโรฟอสเฟต ($Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$)

แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	% Mn		%Cu		Mn Atom/formular	Cu Atom/formular	Mn+Cu Atom/formular
	Obs.	Theo.	Obs.	Theo.			
H_3PO_4	35.14	18.78	42.31	21.73	0.94	0.97	1.91
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	35.85	18.78	43.71	21.73	0.95	1.01	1.96
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	42.84	18.78	46.29	21.73	1.14	1.07	2.21
KH_2PO_4	38.96	18.78	41.51	21.73	1.04	0.96	2.00

จากตารางสามารถระบุได้ว่าสารทั้ง 8 ตัว มีสูตรทางเคมีของสารทวิโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตและไฟโรฟอสเฟตที่แน่นอน ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีอะตอมมิกแอพซอร์พชัน (AAS) ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 สูตรทางเคมีของสารทวิโลหะแมงกานีส (II) คอปเปอร์ (II) ไฮโดรเจนฟอสเฟต และไฟโรฟอสเฟต

สารที่เราสังเคราะห์ได้	แหล่งของฟอสเฟตที่ใช้	สูตรทางเคมี (Observe)
$Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$	H_3PO_4	$Mn_{0.54}Cu_{0.45}HPO_4 \cdot H_2O$
$Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	$Mn_{0.55}Cu_{0.44}HPO_4 \cdot H_2O$
$Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$Mn_{0.52}Cu_{0.50}HPO_4 \cdot H_2O$
$Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$	KH_2PO_4	$Mn_{0.56}Cu_{0.48}HPO_4 \cdot H_2O$
$Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$	H_3PO_4	$Mn_{0.94}Cu_{0.97}P_2O_7$
$Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	$Mn_{0.95}Cu_{1.01}P_2O_7$
$Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$Mn_{1.14}Cu_{1.07}P_2O_7$
$Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$	KH_2PO_4	$Mn_{1.04}Cu_{0.96}P_2O_7$

จากตารางที่ 4.8 จะสังเกตเห็นว่า สูตรทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกับสูตรทางทฤษฎีที่กำหนดไว้คือ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ สำหรับสารทวิโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮดรต และ $MnCuP_2O_7$ สำหรับสารทวิโลหะไฟโรฟอสเฟต

4.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่างๆ (Characteristic materials and Identification method)

ลำดับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทั้ง 6 ตัว คือ ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR และสุดท้ายตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1 ผลการตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR

ผลการบันทึกสเปกตรัม FTIR ของสารไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต แสดงในรูปที่ 4.1 สำหรับสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน MnP_2O_7 แสดงในรูปที่ 4.2 สำหรับสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ตามลำดับ และแสดงในรูปที่ 4.3 สำหรับสาร $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ MnCuP_2O_7 ตามลำดับ แบ่งการจำแนกรูปแบบการสั่นออกเป็น 3 พื้นฐานการสั่น คือ สารกลุ่มไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ประกอบด้วยหน่วยย่อยการสั่น 2 แบบ คือ HPO_4^- แอนไอออน และโมเลกุลน้ำ (H_2O) รูปแบบการสั่นพื้นฐานของหน่วยย่อย HPO_4^{2-} แอนไอออนจะแสดงเอกลักษณ์การสั่นที่ตำแหน่ง 300-500, 700-900, 1160-900, 840-930, 1000-1200, 2300-2400, 2800-3120, และ 3200-3500 cm^{-1} แจกชนิดแถบการสั่นคือ $\delta(\text{PO}_3)$, $\gamma(\text{POH})$, $\delta(\text{POH})$, $\nu(\text{PO}_2(\text{OH}))$, $\nu(\text{PO}_3)$, B band ($\nu_{\text{OH}} \text{HPO}_4^{2-}$), A band ($\nu_{\text{OH}} \text{HPO}_4^{2-}$) และ ν_{OH} (ν_1 and $\nu_3 \text{H}_2\text{O}$) ตามลำดับ ในขณะที่รูปแบบการสั่นของโมเลกุลน้ำ (H_2O) จะแสดงเอกลักษณ์การสั่น 3 รูปแบบ คือ การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (ν_1), การสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร (ν_3) และการสั่นแบบโค้งงอ (ν_2) โดยจะพบแถบการสั่นในช่วง 3100-3146, 3200-3400 และ 1590-1700 cm^{-1} สำหรับแถบการสั่นและการจำแนกระบุพิกของสารกลุ่มนี้ แสดงไว้ในตารางที่ 4.9 ถึงตารางที่ 4.11

สำหรับรูปแบบการสั่นของสารไฮโดรเจนฟอสเฟตที่มีหน่วยย่อยโครงสร้าง เป็น $[\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$ แอนไอออน จะประกอบไปด้วยรูปแบบการสั่น P-O stretching m ที่ปรากฏในช่วง 1150-960 cm^{-1} แถบการสั่นปรากฏในช่วง 1350-1220, 1150-1100, 1080-950, and 780-400 cm^{-1} จำแนกเป็นรูปแบบการสั่นของ $\nu_{\text{as}}\text{OPO}$, $\nu_{\text{s}}\text{OPO}$, $\nu_{\text{as}}\text{POP}$, and $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ ตามลำดับ การปรากฏพิกคู่ที่ประมาณ 720 (ca. 734 and 717 cm^{-1}) and 1280 (ca. 1306 and 1269 cm^{-1}) cm^{-1} เป็นเอกลักษณ์การสั่นของ $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ ที่ใช้ระบุเป็นโครงสร้างแบบวงของแอนไอออน ไพโรฟอสเฟต $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ สำหรับโลหะชนิดต่าง ๆ แถบการสั่นและการจำแนกรูปแบบการสั่นของสารกลุ่มนี้ แสดงไว้ในตารางที่ 4.12 ถึงตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.9 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$	
2466	B band
2292	B band
1693	$\text{V}_2(\text{H}_2\text{O})$ or C band
1637	C band
1223	$\text{V}(\text{PO}_3)$
1149	$\text{V}(\text{PO}_3)$
1057	$\text{V}(\text{PO}_3)$
1002	$\text{V}(\text{PO}_3)$
891	$\gamma(\text{POH})$

ตารางที่ 4.10 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้แหล่งฟอสเฟตที่แตกต่างกัน

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -- H_3PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -- KH_2PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -- Na_2HPO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -- NaH_2PO_4	
1646	1647	1636	1646	$\text{V}_2(\text{H}_2\text{O})$ or C band
1256	1248	1248	1256	$\text{V}(\text{PO}_3)$
1153	1152	1152	1153	$\text{V}(\text{PO}_3)$
1061	1055	1055	1042	$\text{V}(\text{PO}_3)$
996	995	983	996	$\delta(\text{POH})$
921	923	-	-	$\delta(\text{POH})$
865	-	874	865	$\text{V}(\text{PO}_2(\text{OH}))$
717	-	-	717	$\gamma(\text{POH})$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ เมื่อใช้แหล่งฟอสเฟตที่แตกต่างกัน

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$				Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร	ระบบการเตรียมสาร	ระบบการเตรียมสาร	ระบบการเตรียมสาร	
$MnSO_4 \cdot H_2O +$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - H_3PO_4	$MnSO_4 \cdot H_2O +$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - KH_2PO_4	$MnSO_4 \cdot H_2O +$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - Na_2HPO_4	$MnSO_4 \cdot H_2O +$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - NaH_2PO_4	
1637	1637	1647	1637	$V_2(H_2O)$ or C band
1247	1242	-	1242	$V(PO_3)$
1144	1149	-	1149	$V(PO_3)$
1051	1057	1057	1066	$V(PO_3)$
996	993	993	993	$\delta(POH)$
893	-	-	901	$\delta(POH)$

ตารางที่ 4.12 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $Mn_2P_2O_7$

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $Mn_2P_2O_7$	Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร $MnSO_4 \cdot H_2O - H_3PO_4$	
1094	$V_{as} PO_3$
966	$V_{sym} PO_3$
578	δPO_3 & ρPO_3
523	δPO_3 & ρPO_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

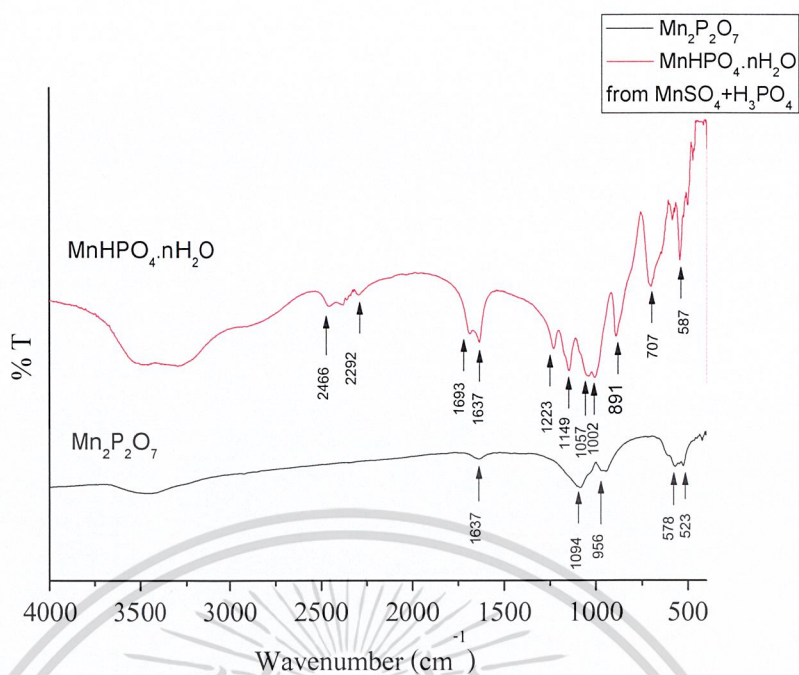
ตารางที่ 4.13 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ เมื่อใช้แหล่งฟอสเฟตที่แตกต่างกัน

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$				Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - H_3PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - KH_2PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Na_2HPO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - NaH_2PO_4	
1153	1152	1152	1153	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
1061	1055	1055	1042	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
996	995	983	996	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
921	923	-	-	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
717	-	-	717	$\nu_s \text{P-O-P}$
633	644	632	633	δPO_3 & ρPO_3
599	560	560	559	δPO_3 & ρPO_3

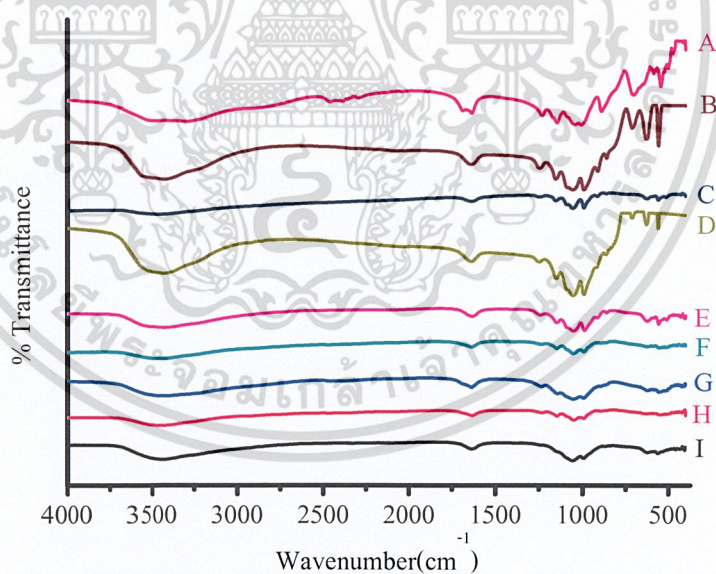
ตารางที่ 4.14 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร MnCuP_2O_7 เมื่อใช้แหล่งฟอสเฟตที่แตกต่างกัน

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$				Possible assignment
ระบบการเตรียมสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - H_3PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - KH_2PO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Na_2HPO_4	ระบบการเตรียมสาร $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - NaH_2PO_4	
1098	1075	1094	1075	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
-	983	993	1038	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
958	-	956	-	$\nu_{\text{asym}} \text{PO}_3$
-	-	643	624	δPO_3 & ρPO_3
578	572	569	569	δPO_3 & ρPO_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



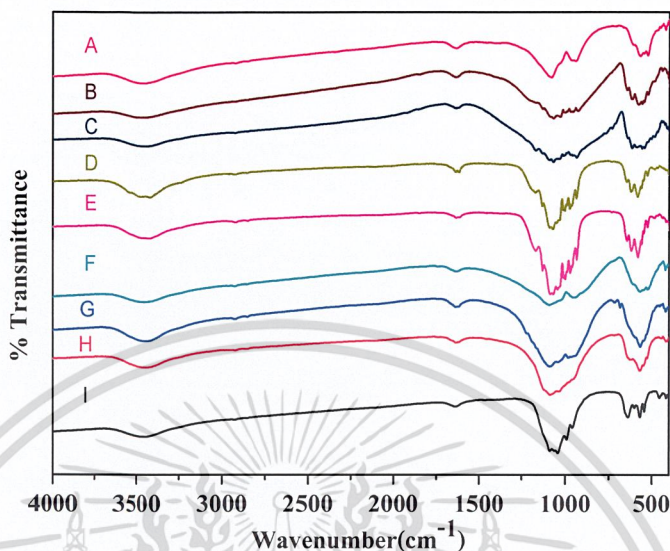
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่เตรียมได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ใช้แหล่งของฟอสเฟตคือกรด ฟอสฟอริก (H_3PO_4)



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnCuHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง [A] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [B] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [C] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{KH}_2\text{PO}_4$, [D] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [E] g. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{Na}_2\text{HPO}_4$, [F] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{+} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{H}_3\text{PO}_4$, [G] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{+} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{KH}_2\text{PO}_4$, [H] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{+} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [I] g. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{+} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{--} \text{Na}_2\text{HPO}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม FTIR ของสารที่สังเคราะห์ได้รวมทั้งหมด 9 ตัว พบว่ามีแถบการสั่นของ Hydrogen Phosphate Anion กับน้ำ เหมือนกันกับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น



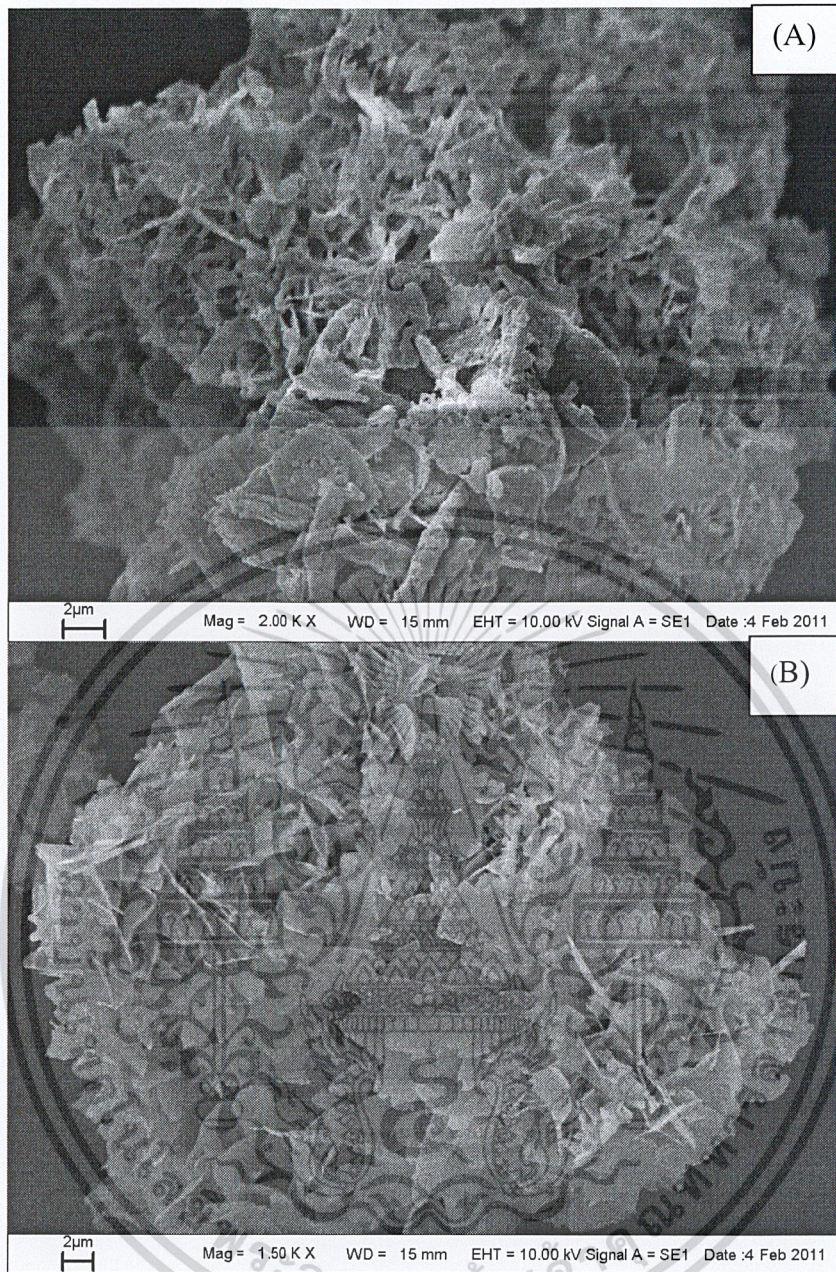
รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของสาร $Mn_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $MnCuP_2O_7$ ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง [A] g. $MnSO_4 \cdot H_2O$ _ H_3PO_4 , [B] g. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ H_3PO_4 , [C] g. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ KH_2PO_4 , [D] g. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ NaH_2PO_4 , [E] g. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ Na_2HPO_4 , [F] g. $MnSO_4 \cdot H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ H_3PO_4 , [G] g. $MnSO_4 \cdot H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ KH_2PO_4 , [H] g. $MnSO_4 \cdot H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ NaH_2PO_4 , [I] g. $MnSO_4 \cdot H_2O$ + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ _ Na_2HPO_4

จากรูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัม FTIR ของสารที่สังเคราะห์ได้รวมทั้งหมด 9 ตัว พบว่ามีแถบการสั่นของสารไพโรฟอสเฟต เหมือนกันกับที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น

4.3.2 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การตรวจสอบพฤติกรรมทางสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมขึ้นได้และอนุพันธ์ทางความร้อนของสารทั้งหมดแสดงดังภาพในรูปที่ 4.4-4.12

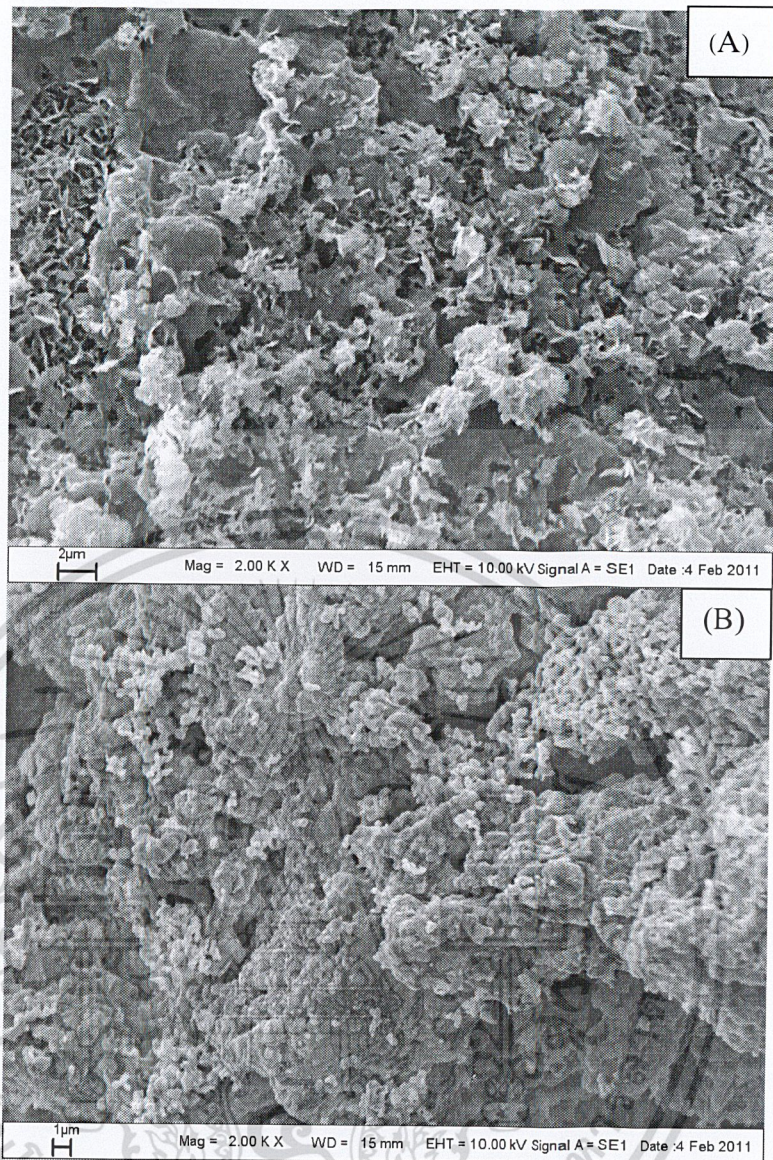
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H_3PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่กำลังขยาย 2000 และ 1500 เท่า ตามลำดับ

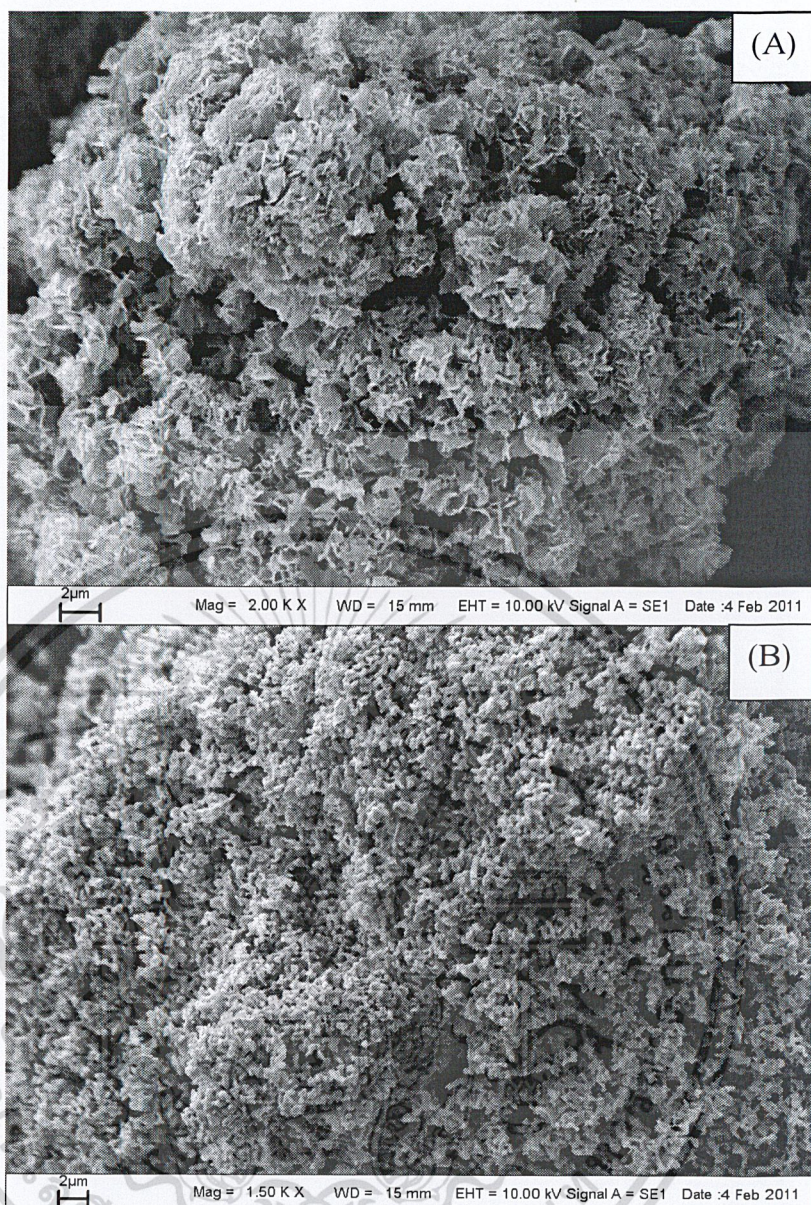
รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) จะมีลักษณะอนุภาคเป็นแผ่น ผิวเรียบ เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเดียว ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (B) แสดงลักษณะมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กและใหญ่ มีรูปร่างไม่แน่นอนมีลักษณะคล้ายแผ่น มีรูพรุนเล็กน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้ จาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H_3PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

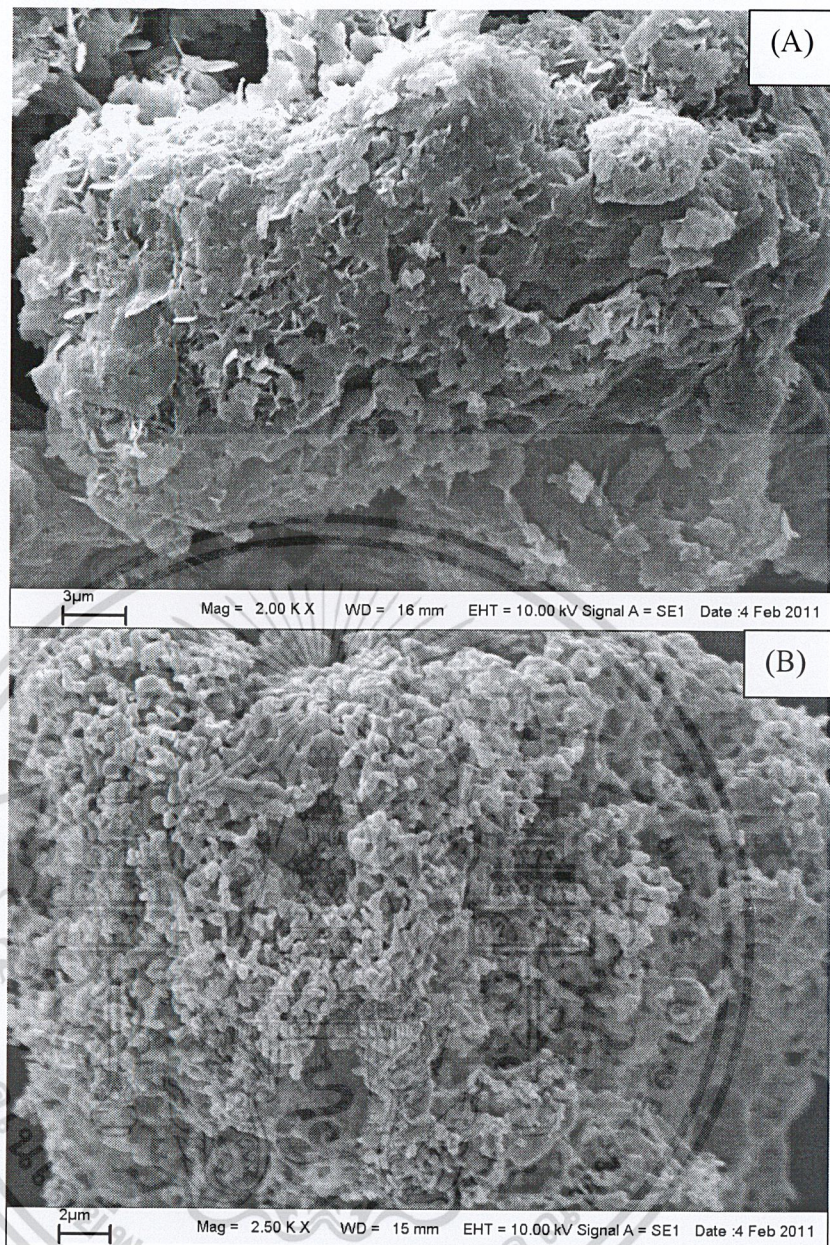
รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ซึ่งจะมีขนาดอนุภาคเล็ก มีรูปร่างไม่แน่นอนกระจายอยู่บนอนุภาคขนาดใหญ่ กระจายทั่วบนพื้นผิว ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อน คือ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (B) แสดงลักษณะมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กและใหญ่ พื้นผิวขรุขระ มีรูพรุนเล็กน้อย



รูปที่ 4.6 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้ จาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ซึ่ง (A) เป็น $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่กำลังขยาย 2000 และ 1500 เท่า ตามลำดับ

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ แสดงลักษณะมีลักษณะของอนุภาคเป็นแผ่นบางคล้ายผลึก รวมตัวกันเป็นอนุภาคหนาแน่น ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (B) มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กกระจายอย่างสม่ำเสมอ มีรูพรุนทั่ว พื้นผิว

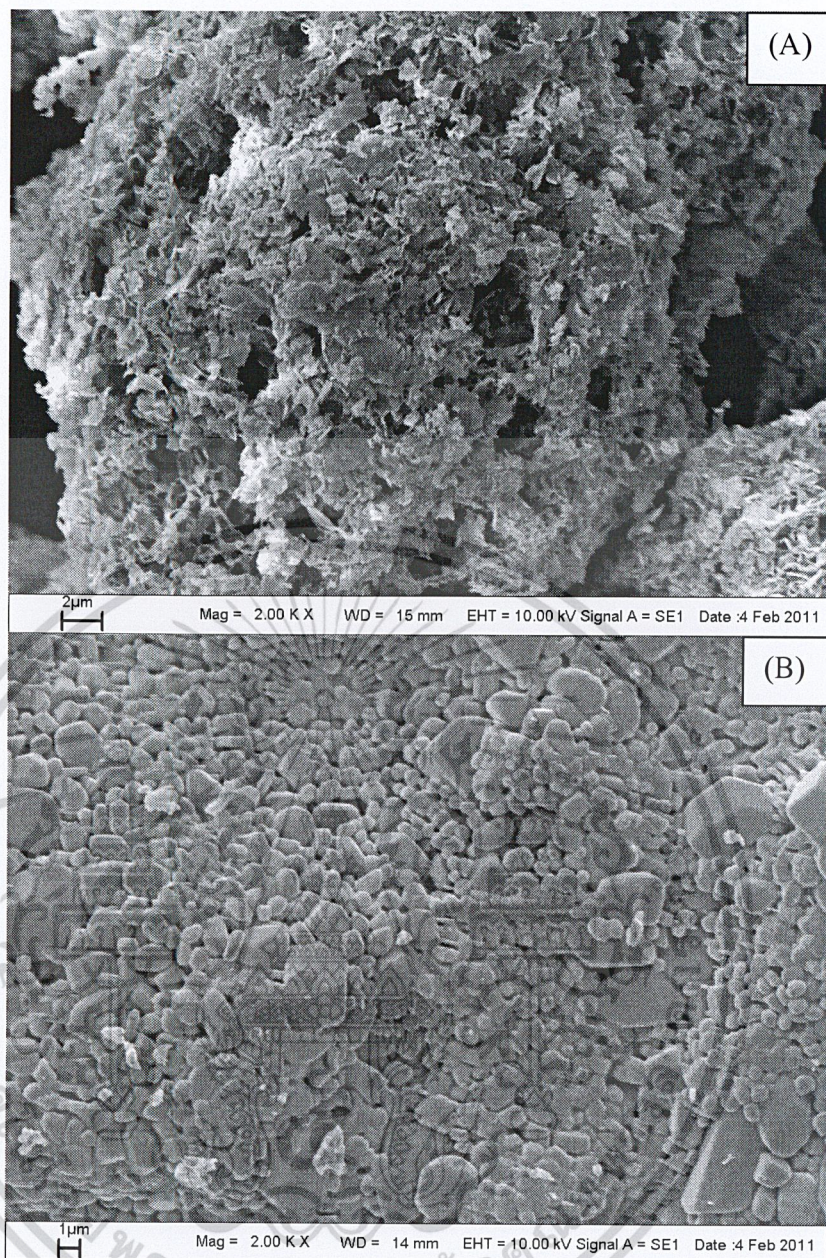
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้ จาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่ง (A) เป็น $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่กำลังขยาย 2000 และ 2500 เท่า ตามลำดับ

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีลักษณะของอนุภาคเป็นแผ่นบาง ขนาดใกล้เคียงกัน รวมตัวกันเป็นอนุภาคเกาะเป็นก้อน อย่างหนาแน่น ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อน คือ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (B) จะแสดงลักษณะมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กกระจายอย่างสม่ำเสมอ คล้ายฟองน้ำ มีรูพรุน เกาะกันหนาแน่น

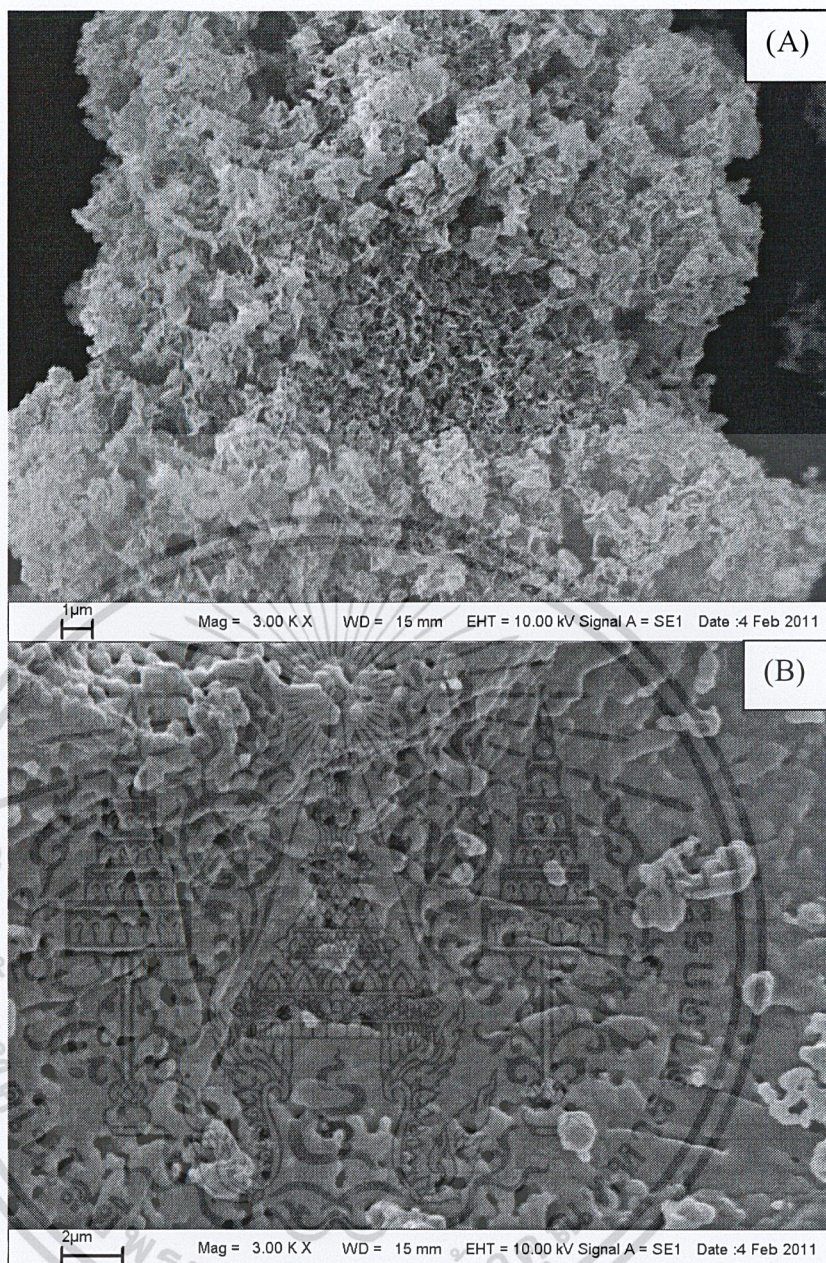
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่ได้ จาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ KH_2PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ (B) เป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ KH_2PO_4 แสดงลักษณะมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กเป็นแผ่น มีขนาดแตกต่างกัน มีรูพรุน เกาะกันหนาแน่น ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (B) จะมีลักษณะผิวเรียบ มีรูปร่างไม่แน่นอน มีขนาดอนุภาคทั้งเล็กและใหญ่ กระจายอยู่จำนวนมากบนพื้นผิว

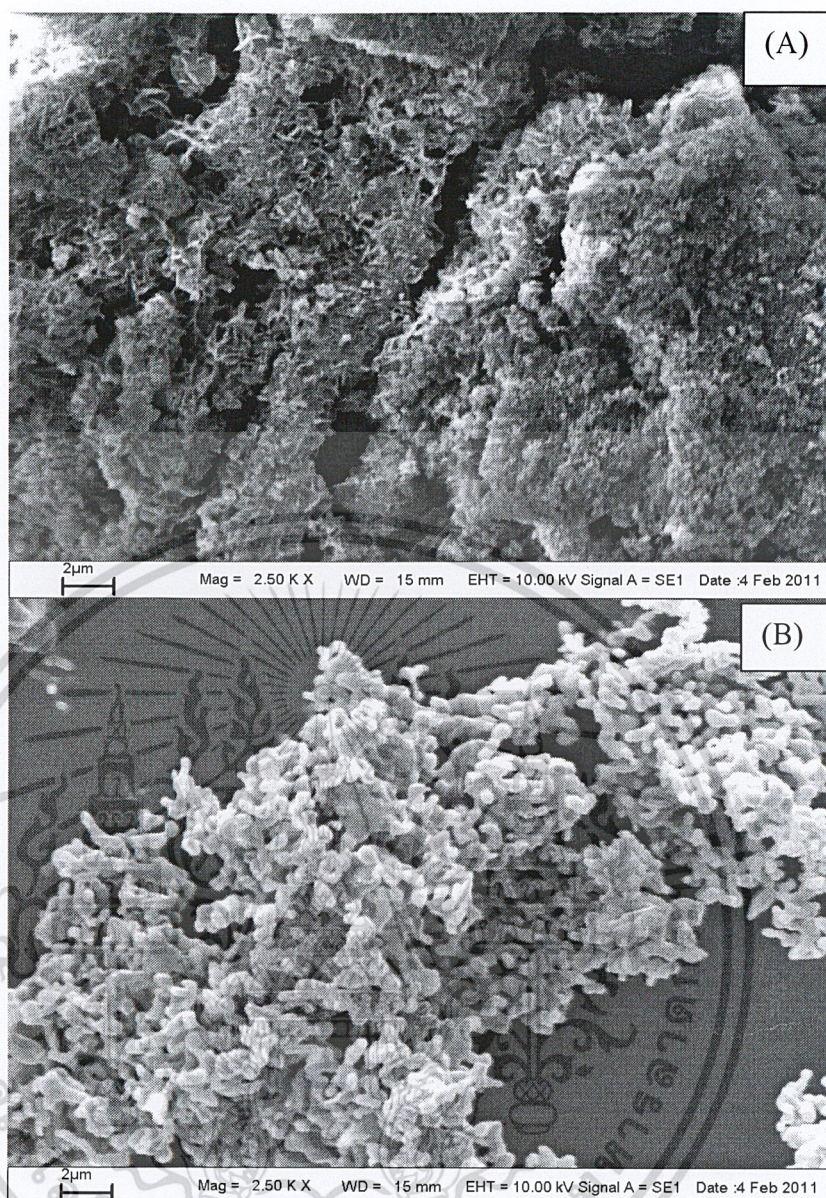
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCuP_2O_7$ ที่ได้จาก $MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H_3PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และ (B) เป็น $MnCuP_2O_7$ ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ และ กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) จะมีขนาดอนุภาคเล็กเป็นผงละเอียด เกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มใหญ่ ลักษณะคล้ายเห็ดหูหนูขาว ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $MnCuP_2O_7$ (B) แสดงลักษณะมีการจับกันเป็นชั้นของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มาก พื้นผิวเรียบ มีรูพรุนเล็กน้อย

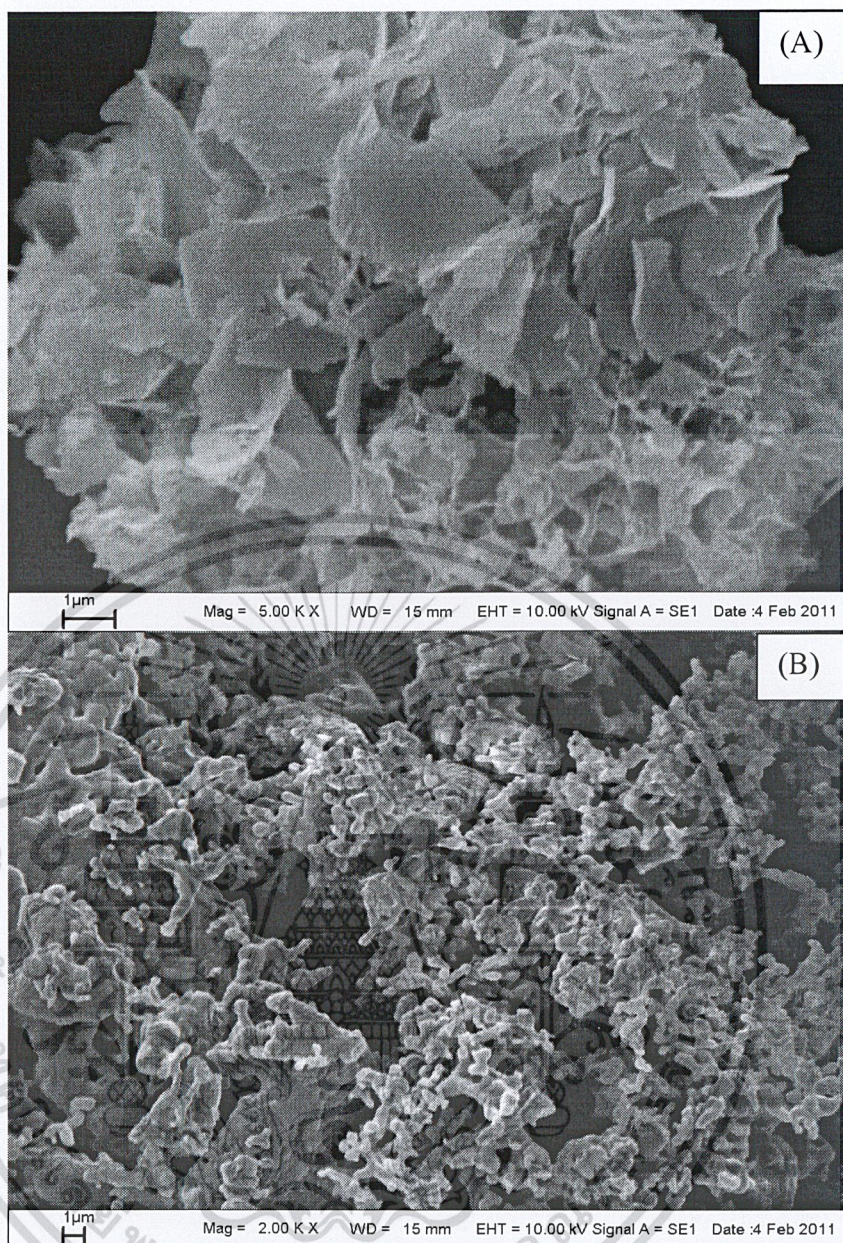
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCuP_2O_7$ ที่ได้จาก $MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ ซึ่ง (A) เป็น $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และ (B) เป็น $MnCuP_2O_7$ ที่กำลังขยาย 2500 เท่า

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ และ $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ จะมีขนาดอนุภาคเล็กเป็นผงละเอียด รูปร่างไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มใหญ่ ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $MnCuP_2O_7$, (B) แสดงลักษณะมีการจับกันคล้ายเขากวาง เกาะกลุ่มกันอย่างไม่เป็นระเบียบ พื้นผิวเรียบ

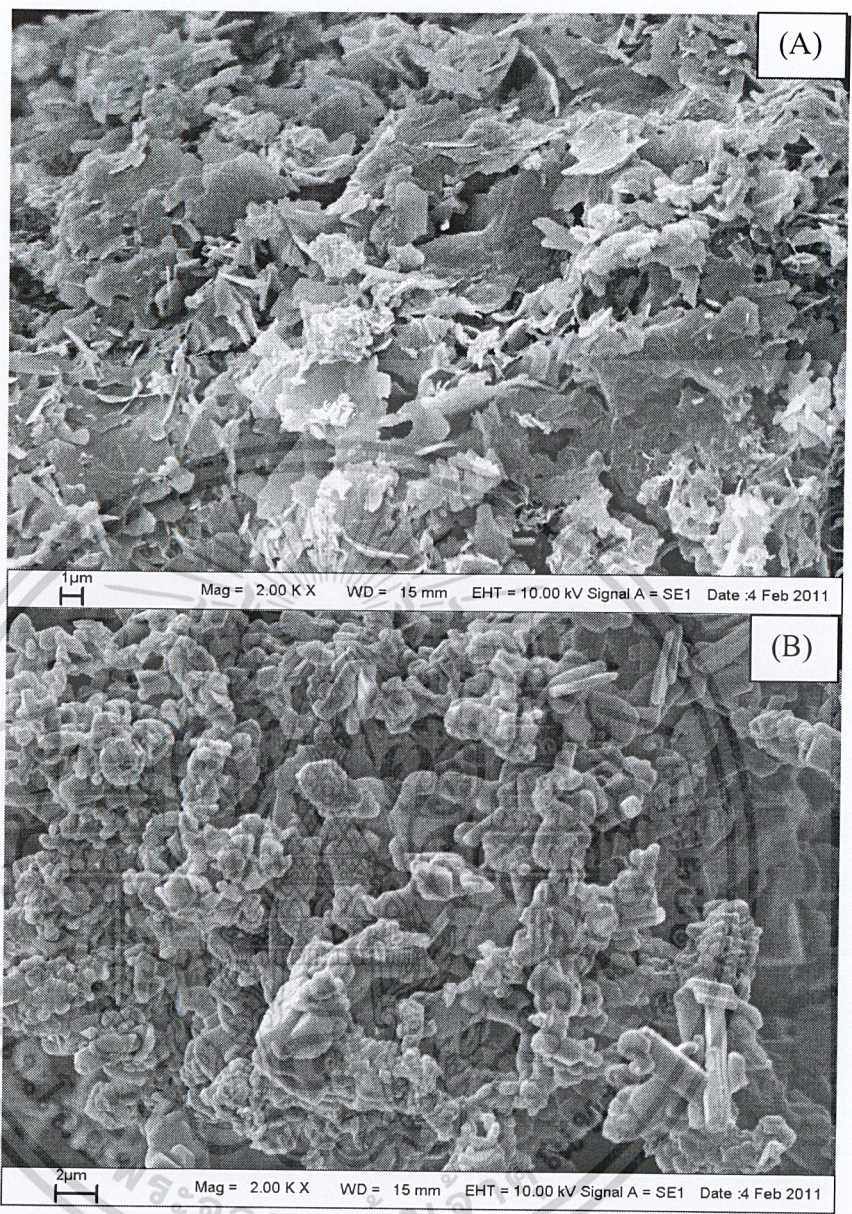
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCuP_2O_7$ ที่ได้จาก $MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ซึ่ง (A) เป็น $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และ (B) เป็น $MnCuP_2O_7$ ที่กำลังขยาย 2500 เท่า

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ และ $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ จะมีขนาดอนุภาคเล็กเป็นแผ่น รูปร่างไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มใหญ่ ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $MnCuP_2O_7$ (B) แสดงลักษณะมีการจับกันคล้ายเขากวาง เกาะกลุ่มกันอย่างไม่เป็นระเบียบ พื้นผิวเรียบ กระจายอยู่ทั่วพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 รูปสัณฐานวิทยา ของสาร $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และอนุพันธ์ทางความร้อน $MnCuP_2O_7$ ที่ได้จาก $MnSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ KH_2PO_4 ซึ่ง (A) เป็น $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และ (B) เป็น $MnCuP_2O_7$ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

รูปร่างสัณฐานวิทยา ของ $MnCuHPO_4 \cdot H_2O$ (A) ที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะเป็น $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ และ K_2HPO_4 จะมีขนาดอนุภาคเป็นแผ่นหลากหลายขนาด รูปร่างไม่แน่นอน กระจายอยู่ทั่วไปบนพื้นผิว ในขณะที่รูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุพันธ์ทางความร้อนคือ $MnCuP_2O_7$, (B) แสดงลักษณะมีรูปร่างของอนุภาคไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันอย่างไม่เป็นระเบียบ พื้นผิวเรียบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

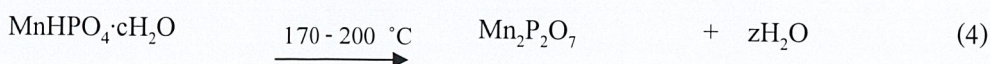
4.4 ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน

สารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด 9 ตัวถูกตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning, DSC) ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min⁻¹ ในแก๊ส N₂ โดยแสดงผลดังนี้

ตารางที่ 4.15 แสดงข้อมูลโดยสรุปที่ได้จากเทคนิค DSC ของ สารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต Mn_xCu_{1-x}HPO₄·nH₂O (เมื่อ x = 0.0 และ 1.0)

สารที่สังเคราะห์ได้	แหล่งของกรดที่ใช้	ข้อมูล								
		ขั้นตอนการสลายตัว	อุณหภูมิการสลายตัว(°C)				ค่าเอนทัลปี (ΔH, J/g)			
			ขั้นที่ 1	ขั้นที่ 2	ขั้นที่ 3	ขั้นที่ 4	ขั้นที่ 1	ขั้นที่ 2	ขั้นที่ 3	ขั้นที่ 4
MnHPO ₄ ·3H ₂ O	H ₃ PO ₄	3	100.06	143.06	169.91	178.23	85.55	-13.56	203.9	81.34
CuHPO ₄ ·H ₂ O	H ₃ PO ₄	2	189.75	451.66	-	-	70.14	-38.72	-	-
CuHPO ₄ ·H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	2	167.39	529.23	-	-	107.50	41.43	-	-
CuHPO ₄ ·H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	2	132.46	439.45	-	-	101.80	-26.66	-	-
CuHPO ₄ ·H ₂ O	KH ₂ PO ₄	2	183.05	486.35	-	-	49.03	43.51	-	-

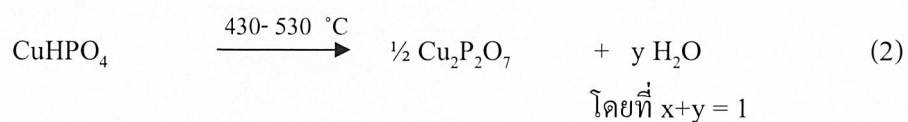
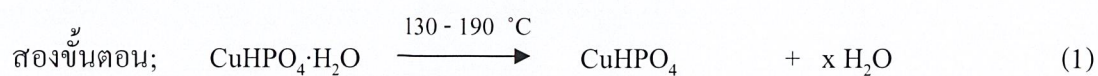
ขั้นตอนการสลายตัวของ MnHPO₄·3H₂O ที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถสรุปได้ดังสมการต่อไปนี้



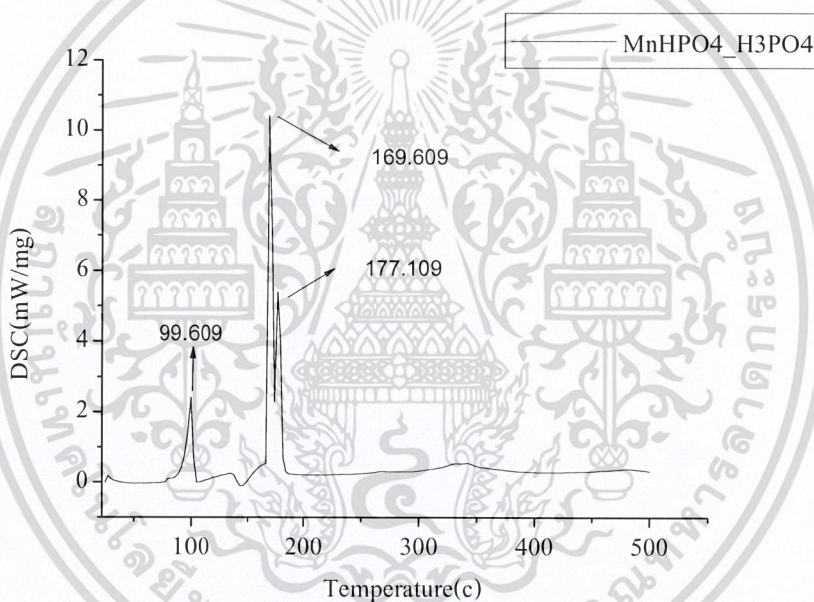
$$\text{โดยที่ } w+x+y+z = 3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

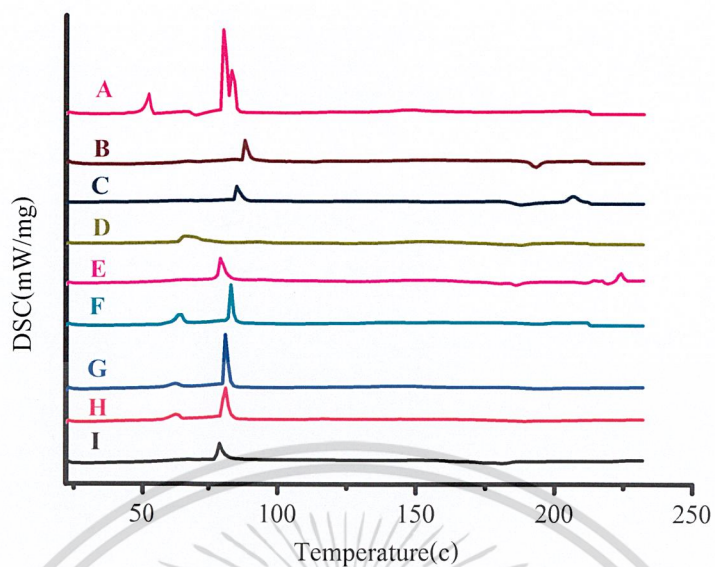
ขั้นตอนการสลายตัวของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 4 ตัวนั้นสามารถสรุปได้ดังสมการต่อไปนี้



สำหรับเทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่สังเคราะห์ได้ตัว ดังแสดงในรูปที่ 4.13 และ เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ดังแสดงรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.13 เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K min^{-1} ในแก๊ส N_2 ที่สังเคราะห์ได้จาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของฟอสเฟตคือ H_3PO_4

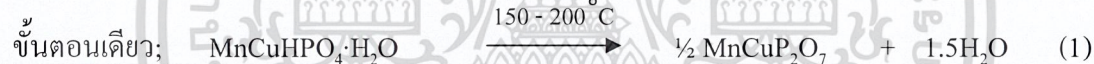


รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่แสดงการเปรียบเทียบของการเปลี่ยนแปลงฟอสเฟตระหว่าง [A] $\text{g.MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, [B] $\text{g.CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, [C] $\text{g.CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$, [D] $\text{g.CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [E] $\text{g.CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$, [F] $\text{g.MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, [G] $\text{g.MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$, [H] $\text{g.MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$, [I] $\text{g.MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$

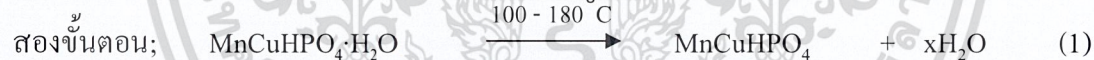
ตารางที่ 4.16 แสดงข้อมูลโดยสรุปที่ได้จากเทคนิค DSC ของ สารแมงกานีส (II)คอปเปอร์ (II)ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต $Mn_xCu_{1-x}HPO_4 \cdot nH_2O$ (เมื่อ $x = 0.5$)

สารที่สังเคราะห์ได้	แหล่งของกรดที่ใช้	ข้อมูล								
		ขั้นตอนการสลายตัว	อุณหภูมิการสลายตัว(°C)				ค่าเอนทัลปี (ΔH , J/g)			
			ขั้นที่ 1	ขั้นที่ 2	ขั้นที่ 3	ขั้นที่ 4	ขั้นที่ 1	ขั้นที่ 2	ขั้นที่ 3	ขั้นที่ 4
$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$	H_3PO_4	2	128.70	176.55	-	-	51.01	108.70	-	-
$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	1	166.54	-	-	-	77.29	-	-	-
$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2	125.47	171.31	-	-	27.27	109.5	-	-
$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot nH_2O$	KH_2PO_4	2	124.93	171.45	-	-	20.53	161.2	-	-

ขั้นตอนการสลายตัวของ $MnCuHPO_4 \cdot H_2O$ ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 4 ตัวนั้นสามารถสรุปได้ตั้งสมการต่อไปนี้



หรือ



โดยที่ $x+y=1$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthesis Results)

จากการสังเคราะห์โลหะไฮดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต สามชนิด คือ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยใช้แหล่งของแมงกานีสจาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และแหล่งของคอปเปอร์จาก $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ทำปฏิกิริยาแหล่งของกรดฟอสฟอรัส ได้แก่ กรดฟอสฟอริกเข้มข้น (H_3PO_4), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ KH_2PO_4 และใช้ 3.0 โมลาร์ NaOH เป็นสารช่วยตกตะกอนที่ค่าพีเอชอยู่ระหว่าง 6 - 7 และทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งถือว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 700°C เพื่อให้สารโลหะไฮดรเจนฟอสเฟตไฮเดรตที่สังเคราะห์ได้เกิดการสลายตัวกลายเป็นสารโลหะฟอสเฟตอีกกลุ่มหนึ่ง คือ โลหะไพโรฟอสเฟต ($\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7$, เมื่อ A คือ Mn หรือ Cu) ทำให้สามารถได้สารโลหะฟอสเฟตถึง 2 กลุ่ม ซึ่งสารโลหะฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 กลุ่มนี้อาจจะนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้เป็นปุ๋ยที่มีอนุภาคขนาดเล็ก หรืออาจใช้เป็นผงสี ส่วนประกอบที่ป้องกันการกัดกร่อนรวมถึงการประยุกต์ใช้อื่นๆ ในขั้นตอนการสังเคราะห์นั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่ไม่รุนแรง จึงไม่เป็นอันตรายขณะสังเคราะห์ ซึ่งร้อยละผลผลิตของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnCuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ อยู่ที่ประมาณ 90% ขึ้นไป ส่วนสารกลุ่ม $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ MnCuP_2O_7 มีร้อยละผลผลิตอยู่ที่ประมาณ 50-90% ซึ่งถือว่ามีความเหมาะสม จึงเหมาะที่จะนำเทคนิคนี้ไปใช้เตรียมสารข้างต้นในระดับอุตสาหกรรมในอนาคตต่อไป

5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารทั้ง 6 ชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นได้เรียงลำดับการวิเคราะห์คือ เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของโลหะด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) จากนั้นตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) และตรวจสอบรูปร่างสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และสุดท้ายตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (DSC) ผลที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.1 สรุปผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของโลหะ

เทคนิค AAS ถูกใช้เพื่อตรวจหาปริมาณโลหะแมงกานีสและโลหะคอปเปอร์ที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารที่สังเคราะห์ได้คือ $0.38 \leq x \leq 0.65$ สำหรับสาร $Mn_{1-x}Cu_xHPO_4 \cdot H_2O$ และ $0.32 \leq y \leq 0.54$ สำหรับสาร $Mn_{2-y}Cu_yP_2O_7$ สังเกตเห็นได้ว่า สูตรทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกับสูตรทางทฤษฎีที่กำหนดไว้คือ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ สำหรับสารทวิโลหะไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต และ $MnCuP_2O_7$ สำหรับสารทวิโลหะไพโรฟอสเฟต

5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน

สารประกอบที่เตรียมขึ้นได้ 6 ชนิด 2 กลุ่ม คือ $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $CuHPO_4 \cdot H_2O$ และ $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ และอีกกลุ่มคือ $Mn_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $MnCuP_2O_7$ เอกลักษณะการสั่นของสารประกอบไปด้วยหน่วยย่อย คือ HPO_4^- แอนไอออน และโมเลกุลน้ำ (H_2O) เอกลักษณะที่บ่งบอกชัดเจนของหน่วยย่อย HPO_4^- แอนไอออน คือ การมีรูปแบบการสั่นที่ตำแหน่ง 300-500, 700-900, 1160-900, 840-930, 1000-1200, 2300-2400, 2800-3120, และ 3200-3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นชนิดแถบการสั่นของชนิดแถบการสั่นคือ $\delta(PO_3)$, $\gamma(POH)$, $\delta(POH)$, $\nu(PO_2(OH))$, $\nu(PO_3)$, B band ($\nu_{OH} HPO_4^{2-}$), A band ($\nu_{OH} HPO_4^{2-}$) และ ν_{OH} (ν_1 and $\nu_3 H_2O$) ตามลำดับ และต้องมีรูปแบบการสั่นของโมเลกุลน้ำที่ประกอบด้วย 3 รูปแบบ คือ การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (ν_1), การสั่นแบบยืดหดแบบอสมมาตร (ν_3) และการสั่นแบบโค้งงอ (ν_2) โดยจะพบแถบการสั่นในช่วง 3100-3146, 3200-3400 และ 1590-1700 cm^{-1} ตามลำดับ และสำหรับสารกลุ่มที่สองคือ $Mn_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $MnCuP_2O_7$ จะมีเอกลักษณะการสั่นของหน่วยย่อยของ $[P_2O_7]^{2-}$ แอนไอออน จะประกอบไปด้วยรูปแบบการสั่น P-O stretching m ที่ปรากฏในช่วง 1150-960 cm^{-1} แถบการสั่นปรากฏที่ช่วง 1350-1220, 1150-1100, 1080-950, and 780-400 cm^{-1} จำนวนเป็นรูปแบบการสั่นของ $\nu_{as}OPO^-$, ν_sOPO^- , $\nu_{as}POP$, and ν_sPOP ตามลำดับ จะปรากฏพีกคู่ที่ประมาณ 720 (ca. 734 and 717 cm^{-1}) and 1280 (ca. 1306 and 1269 cm^{-1}) cm^{-1} เป็นเอกลักษณะการสั่นของ ν_sPOP ที่ใช้ระบุเป็นโครงสร้างแบบวงของแอนไอออน ไพโรฟอสเฟต $[P_2O_7]^{4-}$

5.2.3 สรุปผลตรวจสอบรูปร่างพื้นฐานวิทยา

สำหรับผลการวิเคราะห์พื้นฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 1500-3000 เท่า พบว่า สารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีขนาดอนุภาคใหญ่และเล็กปะปนกันไป มีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนบ้างบางจุด มีพื้นผิวขรุขระ ไม่มีรูปแบบพื้นฐานที่แน่นอน โดยสาเหตุน่าจะเนื่องจากเทคนิคการเตรียมที่ใช้ระยะเวลาในการปั่นกวนไม่เท่ากัน ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาค และยังมีลักษณะต่างกันอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.4 สรุปผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

สารสามชนิด คือ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnCuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีสูตรคล้าย ๆ กัน ทำให้พฤติกรรมทางความร้อนและกลไกการสลายตัวของความร้อนมีลักษณะคล้ายกัน กล่าวคือ สาร $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ มีขั้นการสลายตัวไปเป็น $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 4 ขั้นตอน เนื่องจากมี $3\text{H}_2\text{O}$ ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 90-200 °C สาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีขั้นการสลายตัวไปเป็น $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ สองขั้นตอน คือ ขั้นแรกในช่วงอุณหภูมิประมาณ 130-190 °C และขั้นที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 430-530 °C ส่วนสาร $\text{MnCuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ มีขั้นการสลายตัวไปเป็น MnCuP_2O_7 สองขั้นตอน คือ ขั้นแรกในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100-180 °C และขั้นที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 180-200 °C ซึ่งการสลายตัวของความร้อนที่เกิดขึ้น 2 ขั้นตอนนี้ อธิบายได้ว่าในขั้นตอนแรกเกิดการสูญเสียน้ำภายในโครงสร้างที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration reaction)” และในขั้นที่สองเกิดการสูญเสียน้ำเนื่องจากการสลายตัวของไฮโดรเจนฟอสเฟตแอนไฮไดรต์แล้วเกิดการควบรวมโมเลกุลของฟอสเฟต ที่เรียกว่า “Deprotonated Hydrogen Phosphate reaction and Polycondensation reaction”

5.3 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารขึ้น 2 กลุ่มๆ ละ 3 ตัว ได้แก่ $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnCuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และสารอนุพันธ์ทางความร้อน $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ และ MnCuP_2O_7 โดยมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. การเตรียมสารควรใช้อุปกรณ์ที่มีมาตรฐาน เพื่อป้องกันความผิดพลาดที่จะเกิดขึ้นกับสารที่เตรียมได้
2. ออกแบบการทดลองในการเตรียมสารหลายๆวิธี เป็นการเพิ่มแนวทางการเตรียมสารเพื่อให้ได้สารตรงตามที่เราต้องการมากที่สุดและประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายในการลองผิดลองถูก
3. สารตั้งต้นและแหล่งของฟอสเฟตที่นำมาใช้เตรียมสารมีผลต่อสารที่เตรียมได้เป็นอย่างมาก ควรจะศึกษาก่อนสั่งซื้อหรือเลือกใช้เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีราคาค่อนข้างสูง ถ้าสั่งซื้อแล้วเตรียมสารไม่ได้จะเป็นการสิ้นเปลืองและไม่เกิดประโยชน์ต่องานวิจัยนี้
4. เครื่องมือวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารควรมีคุณสมบัติตรงตามที่งานวิจัยนี้ต้องการ เนื่องจากเครื่องมือที่มีคุณสมบัติต่ำกว่าที่งานวิจัยต้องการวัด ผลที่ได้จึงไม่สามารถนำมาใช้ยืนยันความถูกต้องของสารที่เราเตรียมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Hiroaki Onoda, Kei Yokouchi, Kazuo Kojima & Hiroyuki Nariai. "Addition of rare earth cation on formation and properties of various cobalt phosphates." *Materials Science and Engineering B.*, vol.116, 2005. pp189-195.
- [2] Banjong Boonchom. "Cyclotetraphosphate for ceramic coating"
- [3] Available from: <http://www.regionnews.org/social/536-2010-08-04-15-02-40.html>
- [4] Sahar Mousa. "Study on synthesis of Magnesium Phosphate Materials." *Inorganic Chem. Dept.*, 24, 2010. 16-21.
- [5] G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola and U. Costantino "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XXXIV Hydrogen-ammonium ion exchange on γ -titanium phosphate", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Vol. 42, 1980.1637-1640
- [6] Abdelhamid Boudjada . "Structure cristalline de l'orthophosphate monoacide de cuivre monohydrate $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " *Materials Research Bulletin*, Vol.15, Issue 8, 1980.1083-1090
- [7] C. E. Bamberger, R. G. Haire, G. M. Begun and L. C. " Ellingboe Synthesis and characterization of phosphates containing alkali metals and plutonium or lanthanides" *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 95, 1984. 49-56
- [8] M.J. Mahesh, G.S. Gopalakrishna and K.G. Ashamanjari " Morphological evolution and characterization of hydrothermal synthesized $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ crystals" , *Materials Science and Engineering: A*, Vol.452-453, 2007.751-757
- [9] G.S. Gopalakrishna, M.J. Mahesh, K.G. Ashamanjari and J. Shashidharaprasad "Hydrothermal synthesis, morphological evolution and characterization of $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ crystals" *Journal of Crystal Growth*, Vol. 281, 2005.604-61
- [10] S. van der Gijp, M.H.J.E., A. J. A. Winnubst and H. Verweij. "Preparation of BaTiO_3 by Homogeneous Precipitation". *Journal of the European Ceramic Society.*, 19,1683-1690
- [11] Boonchom, B., Danvirutai, C. " simple synthesis and thermal decomposition kinetics of $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rod-like microparticles obtained by spontaneous precipitation route" *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 10, No. 3, March 2008, p. 492 – 499

- [12] Banjong Boonchom, and Rattana Baitahe “Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$ ” *Materials Letters*, Vol. 63, Issue, 2009. 2218-2220
- [13] Michael Z.-C. Hu , V.K., E. Andrew Payzant , Claudia J. Rawn , Rodney D. Hunt “Size-controlled synthesis of $BaTiO_3$ nanocrystals via a hydrothermal route”. *Materials Letters*. 62, 3666-3669.
- [14] Available from:
<http://www.dermildshop.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=576371>
- [15] Silvia Rosa, and Hans E. Lundager Madsen “Influence of some foreign metal ions on crystal growth kinetics of brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, 2010. 2983-2988
- [16] Cory C. Pye and Margaretha R. Michels. “An ab initio Investigation of Hydrogen Phosphate ion Hydration”. *Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.*, 2004
- [17] Available from :
<http://www.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/group01/Precip.html>
- [18] Wetchemical. Xiao Wei, G.X., Zhaohui Ren, Yonggang Wang, Ge Shen, and Gaorong Han. “Synthesis of monodispersed barium titanate particles hydrothermal conversion of TiO_2 microspheres to nanocrystalline $BaTiO_3$ ”. *Powder Technology.*, 110, 2-14
- [19] Wei Li, Z.X., Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao. “Structure and electrical properties of $BaTiO_3$ prepared by sol-gel process”. *Journal of Alloys and Compounds.*, 482, 137-140
- [20] Hans E. & Lundager Madsen. “Crystal growth kinetics of copper phosphate from acid solution at 37 °C”. *Journal of Crystal Growth.*, vol. 275, 2005. pp191-196.
- [21] Available Online: http://www.siint.com/en/products/thermal/EXSTAR6000_DSC.html
- [22] Available from : http://www.merck-chemicals.co.th/the-analytical-principle/thai/c_K2eb.s1OFCYAAAE dye1RbT2M
- [23] Available from : <http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/beerlambert.html>
- [24] Available from : <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html>
- [25] ดร.บรรจง บุญชม. โครงการ การสังเคราะห์, จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (สกว.), (2554)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [26] Available from: <http://psc.pbru.ac.th/CHEM/FTIR.htm>
- [27] Available from: <http://docs.google.com>
- [28] Xu, J., Gilson, D.F.R., & Butler, I.S. (1998). "FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ". *Spectrochim. Acta.*, 54A, 1869-1878
- [29] ชีรยุทธ วิไลวัลย์ และ วรวรรณ พันธุมนาวิน "เอกสารประกอบการสอนภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย" 2548
- [30] Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy
- [31] Available from: <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html>
- [32] J. G. Rabatin, R. H. Gale and A. E. Neerik. "The Mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate". *Dehydration of calcium hydroden phosphate dehydrate*, 1960.491-493
- [33] Hans E.and Lundager Madsen, "Crystallization of heavy-metal phosphates in solution—IV: growth of $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in magnetic field", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 263, 2004, 564-569
- [34] J. Kalous, D. Brádova and K. Vytas "Microdetermination of sulphate and organic sulphur: potentiometric back-titration using simple coated-wire electrodes" *Analytica Chimica Acta*, Vol. 283, 1993. 645-649
- [35] Chanaiporn Danvirutai, Banjong Boonchom and Sujittra Youngme, "Nanocrystalline manganese dihydrogen phosphate dehydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposition product ($\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) obtained by simple precipitation rout", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 457, 2008 75–80
- [36] Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai and Santi Maensiri "Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dehydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, 2008. 404–410
- [37] Banjong Boonchom et.al, "Nanocrystalline serrabrancaite ($\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) prepared by a simple precipitation route at low temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454 2008. 78–82
- [38] Jiasheng Xu, Jie Zhang and Jianhua Qian, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, 2010, 319

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

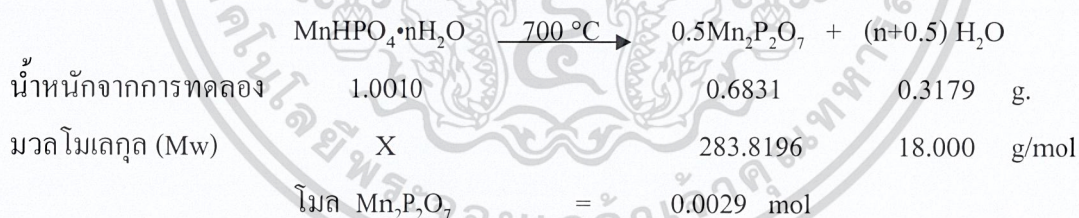
ตัวอย่างการคำนวณค่า hydrate (n)

$\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ เมื่อเผาแล้วจะได้เป็น $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
($\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ได้จากกรัมของ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักครุชชีเบ็ดเปล่า (W}_1\text{/g)} &= 23.7729 \text{ g.} \\ \text{น้ำหนักครุชชีเบ็ด + MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O (W}_2\text{/g)} &= 24.7739 \text{ g.} \\ \text{น้ำหนัก MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O (W}_3\text{/g)} &= W_2 - W_1 \\ &= 24.7739 - 23.7729 \\ &= 1.0010 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักหลังจากเผา (W}_4\text{/g)} &= 24.456 \text{ g.} \\ \text{น้ำหนักที่หายไป (W}_5\text{/g)} &= W_2 - W_4 \\ &= 24.7739 - 24.456 \\ &= 0.3179 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนัก Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ (W}_6\text{/g)} &= W_4 - W_1 \\ &= 24.4560 - 23.7729 \\ &= 0.6831 \text{ g.} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{\text{โมล Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7}{\text{โมล MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} &= 0.5 \\ \frac{0.0024}{\text{โมล MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} &= 0.5 \\ \text{โมล MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} &= 0.0048 \text{ mol} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} \text{มวลโมเลกุลของ } \text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} &= \frac{1.0010}{0.0048} \\ &= 207.952 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

	$\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{700^\circ\text{C}}$	$0.5\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$+ (n+0.5)\text{H}_2\text{O}$	
มวลโมเลกุล (Mw)	207.952		283.8196	18.000	g/mol
น้ำหนักจากการทดลอง	1.0010		0.6831	0.3179	g.
จำนวนโมล	0.0048		0.0027	0.0177	mol
หารด้วยโมลของ $\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.00		0.5	3.67	

$$n + 0.5 = 3.67$$

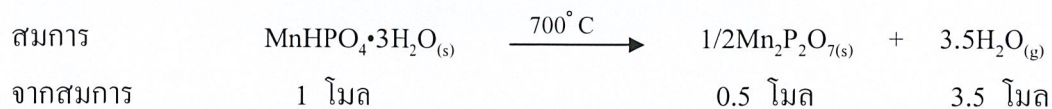
$$n = 3.17$$

ดังนั้นสารประกอบนี้มีสูตรเป็น $\text{MnHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$

หมายเหตุ : สำหรับสารที่ใช้สารตั้งต้นตัวอื่นก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันแสดงผลไว้ในตารางที่ 4.1

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้ แสดงดังนี้

การคำนวณร้อยละผลผลิตของ $Mg_2P_2O_7$ เหนือที่ $700^\circ C$



$$0.5 \text{ meq } MnHPO_4 \cdot 3H_2O = \text{meq } Mn_2P_2O_7$$

$$0.5 \times \frac{\text{g ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O}{\text{Mw ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O} = \frac{\text{g ของ } Mn_2P_2O_7}{\text{Mw ของ } Mn_2P_2O_7}$$

$$\text{g } Mn_2P_2O_7 \text{ (ตามทฤษฎี)} = 0.5 \times \frac{\text{g ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O}{\text{Mw ของ } MnHPO_4 \cdot 3H_2O} \times \text{Mw } Mn_2P_2O_7$$

$$= 0.5 \times \frac{1.0010}{204.9634} \times 283.9634$$

$$= 0.6934 \text{ g.}$$

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{g. ของ } Mn_2P_2O_7 \text{ (ซึ่งจริง)}}{\text{g. ของ } Mn_2P_2O_7 \text{ (ทฤษฎี)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{w_2}{w_3} \times 100 \%$$

$$= \frac{0.6831}{0.6934} \times 100 \%$$

$$= 98.51 \%$$

หมายเหตุ : สำหรับสารที่ใช้สารตั้งต้นตัวอื่นก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกันแสดงผลไว้ในตารางที่ 4.3 และ ตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาปริมาณ Mn,Cu ใน $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$

การเตรียมตัวอย่าง $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ เพื่อนำไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ (Mn,Cu) นั้นทำได้โดยชั่ง $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ มา 0.01 กรัมแล้วละลายด้วย 0.01 M HCl 10 mL จากนั้นเทลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นหลังจากนั้นไปเปิดสารละลายดังกล่าวมา 7.0 mL ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 mL แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเมื่อนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค AAS ความเข้มข้นของแมงกานีสและคอปเปอร์ที่ตรวจวัดได้คือ 1.784 และ 2.015 mg/L ตามลำดับ (ตารางที่ 1).

การคำนวณหาปริมาณของแมงกานีส(Mn):

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 1 mL, มีปริมาณ Mn} &= 1.784 \times 10^{-6} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 50 mL, มีปริมาณ Mn} &= (1.784 \times 10^{-6}) \times 50 \\ &= 8.92 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 7.0 mL มี Mn } &8.92 \times 10^{-4} \text{ g. ดังนั้น} \\ \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 7.0 mL, มี Mn} &= 8.92 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 100 mL, มี Mn} &= \left(\frac{8.92}{7.0} \times 10^{-4} \right) \times 100 \\ &= 1.274 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 100 mL, } Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ มี 0.01 g.} \\ Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 0.01 g. จะมี Mn อยู่} &= 1.274 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O \text{ 100 g. จะมี Mn อยู่} &= \left(\frac{1.274}{0.01} \times 10^{-3} \right) \times 100 \\ &= 12.74 \% \\ \% \text{ Mn จากทฤษฎี} &= 11.81\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า Mn 11.81\% ดังนั้น Mn} &= 0.5 \text{ atom / formula} \\ \text{Mn 12.74\% ดังนั้น Mn} &= \frac{0.5}{11.81} \times 12.74 \\ \text{ปริมาณของ Mn ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ของสารนี้} &= 0.54 \text{ atom / formular} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาปริมาณของคอปเปอร์ (Cu):

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 1 mL, มี Cu} &= 2.015 \times 10^{-6} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 50 mL, มี Cu} &= (2.015 \times 10^{-6}) \times 50 \\ &= 1.007 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 7 mL มี Cu อยู่} &= 1.007 \times 10^{-4} \text{ g. ดังนั้น} \\ \text{สารละลาย Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 7 mL มี Cu อยู่} &= 1.007 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 100 mL มี Cu อยู่} &= \left(\frac{1.007}{7.0} \times 10^{-4}\right) \times 100 \end{aligned}$$

สารละลาย $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 100 mL , $\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ มี 0.01 g

$$\begin{aligned} \text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 0.01 g. จะมี Cu อยู่} &= 1.438 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ \text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O 0.01 g. จะมี Cu อยู่} &= \left(\frac{1.438}{0.01} \times 10^{-3}\right) \times 100 \\ &= 14.4 \% \end{aligned}$$

$$\% \text{ Cu จากทฤษฎี} = 16.04 \%$$

$$\text{If Cu 16.04 \% ดังนั้น Cu} = 0.5 \text{ atom / formula}$$

$$\text{Cu 14.4 \% ดังนั้น Cu} = \frac{0.5}{16.04} \times 14.4$$

$$\text{ปริมาณของ Cu ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ของสารนี้} = 0.45 \text{ atom / formula}$$

อัตราส่วนของแมงกานีสและคอปเปอร์คือ 0.54 และ 0.45 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.99

การคำนวณของสารตัวอื่นสามารถคำนวณได้ตามขั้นตอนนี้แสดงผลดังตาราง

ตารางที่ 1 ข้อมูลการวิเคราะห์หา Mn,Cu ใน $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ ด้วยเทคนิค AAS

sample Mn	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_3PO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot Na_2HPO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot NaH_2PO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot KH_2PO_4$
Conc./ppm	1.784	1.807	1.706	1.863
1.0 mL in 25 mL	8.920E-05	9.035E-05	8.530E-05	9.315E-05
7.0 mL in 100 mL	1.274E-03	1.291E-03	1.219E-03	1.331E-03
Weight of sample	0.01	0.01	0.01	0.01
% Mn _{obs.}	12.74	12.91	12.19	13.31
% Mn _{cal.}	11.81	11.81	11.81	11.81
Mn (atom/formula)	0.54	0.55	0.52	0.56
sample Cu	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_3PO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot Na_2HPO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot NaH_2PO_4$	$Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot KH_2PO_4$
Conc./ppm	2.015	1.997	2.234	2.151
1.0 mL in 25 mL	1.008E-04	9.985E-05	1.117E-04	1.076E-04
7.0 mL in 100 mL	1.439E-03	1.426E-03	1.596E-03	1.536E-03
Weight of sample	0.01	0.01	0.01	0.01
% Cu _{obs.}	14.39	14.26	15.96	15.36
% Cu _{cal.}	16.04	16.04	16.04	16.04
Cu (atom/formula)	0.45	0.44	0.50	0.48
Mn + Cu	0.99	0.99	1.02	1.04

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาปริมาณ Mn และ Cu ใน $MnCuP_2O_7$

การเตรียมตัวอย่าง $MnCuP_2O_7$ เพื่อนำไปวิเคราะห์นั้นมีการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมตัวอย่าง $Mn_{0.5}Cu_{0.5}HPO_4 \cdot H_2O$ ซึ่งปริมาณ Mn และ Cu ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS คือ 4.919 และ 5.924 mg/L, ตามลำดับ (ตารางที่ 2).

การคำนวณหาปริมาณ Cu:

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 1 \text{ mL มี Mn อยู่} &= 4.919 \times 10^{-6} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 50 \text{ mL มี Mn อยู่} &= (4.919 \times 10^{-6}) \times 50 \\ &= 2.459 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 7 \text{ mL มี Mn อยู่ } 2.459 \times 10^{-4} \text{ g. ดังนั้น} & \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 7 \text{ mL มี Mn อยู่} &= 2.459 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 100 \text{ mL มี Mn อยู่} &= \left(\frac{2.459}{7.0} \times 10^{-4} \right) \times 100 \\ &= 1.721 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 100 \text{ mL , มี } MnCuP_2O_7, 0.01 \text{ g.} & \\ MnCuP_2O_7, 0.01 \text{ g. จะมี Mn อยู่} &= 1.721 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ MnCuP_2O_7, 100 \text{ g. จะมี Mn อยู่} &= \left(\frac{1.721}{0.01} \times 10^{-3} \right) \times 100 \\ &= 17.21 \% \\ \% \text{ Mn ที่ได้จากทฤษฎี} &= 18.78 \% \\ \text{ปริมาณของ Mn ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ของสารนี้} &= 0.94 \text{ atom / formular} \end{aligned}$$

การคำนวณหาปริมาณ Cu:

$$\begin{aligned} \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 1 \text{ mL มี Cu อยู่} &= 5.924 \times 10^{-6} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 50 \text{ mL มี Cu อยู่} &= (5.924 \times 10^{-6}) \times 50 \\ &= 2.962 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 7 \text{ mL มี Mn อยู่ } 2.962 \times 10^{-4} \text{ g. ดังนั้น} & \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 7 \text{ mL มี Cu อยู่} &= 2.962 \times 10^{-4} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 100 \text{ mL มี Cu อยู่} &= \left(\frac{2.962}{7.0} \times 10^{-4} \right) \times 100 \\ &= 4.231 \times 10^{-3} \text{ g.} \\ \text{สารละลาย } MnCuP_2O_7, 100 \text{ mL , มี } MnCuP_2O_7, 0.01 \text{ g} & \\ MnCuP_2O_7, 0.01 \text{ g. จะมี Cu อยู่} &= 4.231 \times 10^{-3} \text{ gram} \\ MnCuP_2O_7, 100 \text{ g. จะมี Cu อยู่} &= \left(\frac{4.231}{0.01} \times 10^{-3} \right) \times 100 \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

= 42.31 %
 % Cu ที่ได้จากทฤษฎี = 21.73 %
 ปริมาณของ Cu ตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์ของสารนี้ = 0.97 atom / formula
 อัตราส่วนของแมงกานีสและคอปเปอร์คือ 0.94 และ 0.97 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.91
 การคำนวณของสารตัวอื่นสามารถคำนวณได้ตามขั้นตอนนี้

ตารางที่ 2 ข้อมูลการวิเคราะห์หา Mn,Cu ใน $MnCuP_2O_7$ ด้วยเทคนิค AAS

sample	$MnCuP_2O_7 \cdot H_3PO_4$	$MnCuP_2O_7 \cdot Na_2HPO_4$	$MnCuP_2O_7 \cdot NaH_2PO_4$	$MnCuP_2O_7 \cdot KH_2PO_4$
Mn				
Conc./ppm	4.919	5.019	5.998	5.454
1.0 mL in 25 mL	2.460E-04	2.510E-04	2.999E-04	2.727E-04
7.0 mL in 100 mL	3.514E-03	3.585E-03	4.284E-03	3.896E-03
Weight of sample	0.01	0.01	0.01	0.01
% Mn _{obs.}	35.14	35.85	42.84	38.96
% Mn _{cal.}	18.78	18.78	18.78	18.78
Mn (atom/formula)	0.94	0.95	1.14	1.04
Cu				
Conc./ppm	5.924	6.119	6.481	5.812
1.0 mL in 25 mL	2.962E-04	3.060E-04	3.241E-04	2.906E-04
7.0 mL in 100 mL	4.231E-03	4.371E-03	4.629E-03	4.151E-03
Weight of sample	0.01	0.01	0.01	0.01
% Cu _{obs.}	42.31	43.71	46.29	41.51
% Cu _{cal.}	21.73	21.73	21.73	21.73
Cu (atom/formula)	0.97	1.01	1.07	0.96
Mn + Cu	1.91	1.96	2.21	2.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้