

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

สารประกอบแข็งซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียม และ ไพริดอกซัลไอโซนิโคดีโนอิลไฮดราโซน



นาย กิติกร ปัญญาเทียม
นางสาว ศศิธร เอี่ยมธนะมาศ

รพ.
ก ๖๗๖๘
๒๕๓๗

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน.เดือน.ปี.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดมหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา ๒๕๓๗

๖/๒๕๓๗๒๕๓๘

COMPLEX FORMATION OF URANYL (II)
WITH PYRIDOXAL ISONICOTINOYL HYDRAZONE

Mr.Kitikorn Panyatiam
Miss Sasithorn Eiamthanamas

A Special Project Submitted in Patial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science
Department of Industrial Chemistry
Faculty of Science
King Mongkut's institute of technology Ladkrabang

1994

หัวข้อโครงการพิเศษ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานซิล กับ ไพริคอกซัลไอโซนิโคดีโน

อิลไฮดราโซน

โดย

นายกิติกร ปัญญาเทียม

นางสาวศศิธร เอี่ยมธนะมาศ

ภาควิชา

เคมี

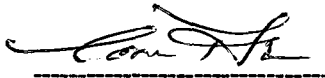
อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี

อ.กณิดา ตั้งคณานูร์กันย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

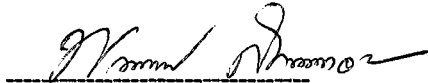
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.ดร.เมริตวิชช์ ไชยสิทธิ์)

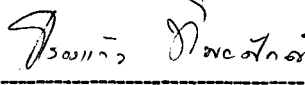
หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการโครงการพิเศษ



(อ.พรทิพย์ ศัพทอนันต์)

ประธานกรรมการ



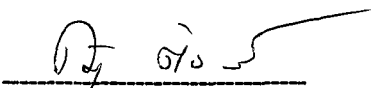
(อ.กรองแก้ว ทิพย์ศักดิ์)

กรรมการ



(ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี)

กรรมการ



(อ.กณิดา ตั้งคณานูร์กันย์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรานิล กับ ไพริดอกซัลไอโซนิโคดีโน
อิลไฮดราโซน

นักศึกษา นายกิติกร ปัญญาเทียม
นางสาวศศิธร เอี่ยมธนะมาศ
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ประยงค์ ดวงดี
อ. คณิตา ตั้งคณานูรักษ์
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2537

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ เป็นการศึกษาถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและการหาค่าคงตัวเสถียรภาพ ในการเกิดระหว่างไพริดอกซัลไอโซนิโคดีโนอิลไฮดราโซน (PIH) กับโลหะยูเรานิล $[UO_2(II)]$ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน ทำการไทเทรตในช่วงพีเอชประมาณ 2.0-12.0 ที่ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 M โพแทสเซียมไนเตรต แล้วนำผลที่ได้ ไปคำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ "SUPERQUAD" ทำให้คาดเดาถึงโครงสร้างโมเลกุล ของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวได้ คือ สามารถเกิดเป็นสารประกอบสปีชีส์ต่างๆ ได้แก่ : $[LH_3]^+$, $[LH]^+$, $[L]^{2+}$ และ $[UO_2LH]^+$ ซึ่งมีค่าคงตัวเสถียรภาพ ($\log \beta$) เท่ากับ 3.95, -6.41, -15.86 และ -1.94 ตามลำดับ โดยจะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับยูเรานิลในช่วงพีเอชเท่ากับ 4-5 นอกจากนี้การนำผลจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง ยูวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อยืนยันว่าที่ช่วงพีเอชนี้ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับโลหะ $UO_2(II)$ โดยเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงเมื่อทำการวัดที่พีเอชอื่นๆ

Special Project Title Complex Formation of Uranyl with Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone
Name Mr.Kitikorn Panyatiam
 Miss Sasithorn Eiamthanamas
Special Project Advisor Dr.Prayong DOUNGDEE
 Mrs. Kanita Tangkananurak
Department Chemistry
Academic Year 1994

Abstract

The stability constants and the formation of complexes between Uranyl(II) and Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone (PIH) are determined by using potentiometric titration at 37 degree celcius with ionic strength = 0.5M Potassium Nitrate. The experments are carried out in the pH range from 2.0 to 12.0 . Stability constants are calculated by using the computer program "SUPERQUAD" .

From the "SUPERQUAD" program, the following complex species are founded under the experimental conditions : $[LH_3]^+$, $[LH]^-$, $[L]^{2-}$ and $[UO_2LH]^+$ at the stability constants ($\log \beta$) of 3.94, -6.41, -15.86 and -1.94. The complexes between Uranyl(II) and PIH are formed very well at pH 4-5 .

In otherwise , the spectrum of these complexes from UV spectrophotometer confirm that complexes are formed at pH 4-5 .

กิติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ซึ่งแนะแนวทาง ทั้งด้านวิชาการ หลักการทำงาน และแนวทางการดำเนินชีวิต ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และให้การสนับสนุนการดำเนินการจัดทำโครงการพิเศษนี้ด้วยดีมาตลอด

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ คณิตา ตังคณานุรักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษร่วม ที่กรุณาให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษา และให้การสนับสนุนการดำเนินการจัดทำโครงการพิเศษนี้ด้วยดีมาตลอด

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ กรองแก้ว ทิพย์ศักดิ์ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ พรทิพย์ ศัพทอนันต์ ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องทดลอง และเจ้าหน้าที่ในภาควิชาทุกท่าน ที่ได้ให้ความสะดวกในการจัดทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ และช่วยให้การดำเนินงานครั้งนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

กิติกร ปัญญาเทียม
ศศิธร เอี่ยมธนะมาศ

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(ก)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(ข)
กิตติกรรมประกาศ	(ค)
สารบัญ	(ง)
สารบัญตาราง	(ช)
สารบัญรูป	(ซ)
สารบัญกราฟ	(ณ)
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	2
- ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อน	2
- ค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อน	4
- ไพริดอกซัลไอโซนิตโรอิลไฮดราโซน	6
- การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ PIH	7
- ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยูเรเนียม	9
- วัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์	11
- การทำเหมือง	11
- การสกัด	11
- การแปรสภาพแร่ U_2O_8 เป็น UF_6	12
- การทำให้เข้มข้น	12
- การสร้างและการประกอบมัดเชื้อเพลิง	13
- การผลิตพลังงาน	14
- การจัดการเชื้อเพลิง	15
- ผลิตผลจากการแตกตัว	15
- การนำเชื้อเพลิงใช้แล้วมาสกัดใหม่	16
- กากกัมมันตรังสีและการกำจัด	19
- วิธีโพเทนชิอเมตริก	22
- ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว	24
- โพเทนชิอเมตริกไทเทรชัน	26

เรื่อง	หน้า
- หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD	27
- หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION	28
- ตัวอย่าง INPUT สำหรับ Program ELE	30
บทที่ 3 การทดลอง	31
- สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	31
- อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	31
- การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง	31
- วิธีการทดลอง	32
- การคำนวณ	36
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์	39
- การคาลิเบรทอิเล็กโทรด	39
- การศึกษาปฏิกิริยาโปรโตเนชัน และดีโปรโตเนชันของ PIH	43
- การไทเทรตระหว่าง PIH กับ ยูรานิล(II)	50
- การวัดการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ ยูรานิล(II)	63
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและเสนอแนะ	67
ภาคผนวก	
- ภาคผนวก ก รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR600	68
- ภาคผนวก ข ความหมายของคำสั่งต่างๆ ที่ใช้ใน Sample Identification และ Comments	72
- ภาคผนวก ค Data Input สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และโปรแกรม ELE	74
- ภาคผนวก ง ตัวอย่าง Input ของโปรแกรม ELE ในการคาลิเบรทอิเล็กโทรด	81
- ภาคผนวก จ ตัวอย่าง Output ของโปรแกรม ELE ในการคาลิเบรทอิเล็กโทรด	83
- ภาคผนวก ฉ ตัวอย่าง Input ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียมกับ PIH	86

เรื่อง	หน้า
- ภาคผนวก ข ตัวอย่าง Output ของโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิง ซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียมกับ PIH	90
บรรณานุกรม	112

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 4-1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเมื่อทำการ คลาสิเบรทอิลิกโทรค	40
ตารางที่ 4-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต PIH ใน 0.5M KNO ₃	44
ตารางที่ 4-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต PIH กับ UO ₂ (II) ใน 0.5M KNO ₃ ; ไทเทรตครั้งที่ 1	50
ตารางที่ 4-4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต PIH กับ UO ₂ (II) ใน 0.5M KNO ₃ ; ไทเทรตครั้งที่ 2	53
ตารางที่ 4-5 แสดงค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน	61

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพลกซ์กับโลหะ	4
รูปที่ 2-2 สมการแสดงการสังเคราะห์ PIH	6
รูปที่ 2-3 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของ PIH	7
รูปที่ 2-4 แสดงสถานะสมดุลการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน ของ PIH	7
รูปที่ 2-5 แสดงโครงสร้างของ PIH ที่จัดเรียงตัวในรูป trans keto-form	8
รูปที่ 2-6 แสดงโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ Fe(III) ในอัตราส่วน โมล PIH:Fe(III) = 2:1	8
รูปที่ 2-7 แสดงวัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์	11
รูปที่ 2-8 แสดงวิธีการทำยูเรเนียม-235 ให้เข้มข้น	12
รูปที่ 2-9 แสดงแท่งเชื้อเพลิงนิวเคลียร์	13
รูปที่ 2-10 แสดงลักษณะมัดเชื้อเพลิง	14
รูปที่ 2-11 แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวทางนิวเคลียร์หรือฟิชชัน	15
รูปที่ 2-12 แสดงการจัดวางมัดเชื้อเพลิงในแกนปฏิกรณ์	15
รูปที่ 2-13 แสดงการขจัดกากของเหลวกัมมันตรังสี	19
รูปที่ 2-14 แสดงการขจัดกากของแข็งกัมมันตรังสี	19
รูปที่ 2-15 แสดงการเก็บรักษากากกัมมันตรังสีระดับกลางและต่ำ ที่ผ่านการบำบัดแล้ว	20
รูปที่ 2-16 แสดงการเก็บรักษากากกัมมันตรังสีระดับสูงที่ผ่าน การบำบัดแล้ว	21
รูปที่ 2-17 แสดง Combination electrode	23
รูปที่ 3-1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	38
รูปที่ 4-1 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ LH_2	62
รูปที่ 4-2 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[LH_2]^+$	62
รูปที่ 4-3 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[LH]$	63
รูปที่ 4-4 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[L]^2$	63

สารบัญกราฟ

กราฟที่	หน้า
กราฟที่ 4-1 กราฟแสดงข้อมูลการไทเทรตเพื่อหาค่าคงที่โปรโตเนชัน และดีโปรโตเนชันของ PIH โดยใช้โปรแกรม atob	47
กราฟที่ 4-2 กราฟแสดงข้อมูลการไทเทรตเพื่อหาค่าคงที่โปรโตเนชัน และดีโปรโตเนชันของ PIH โดยใช้โปรแกรม btoa	48
กราฟที่ 4-3 กราฟแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ที่พบในการทดลอง	49
กราฟที่ 4-4 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II) ด้วยโปรแกรม atob ; ครั้งที่ 1	57
กราฟที่ 4-5 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II) ด้วยโปรแกรม btoa ; ครั้งที่ 1	58
กราฟที่ 4-6 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II) ด้วยโปรแกรม atob ; ครั้งที่ 2	59
กราฟที่ 4-7 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II) ด้วยโปรแกรม btoa ; ครั้งที่ 2	60
กราฟที่ 4-8 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ที่ pH =1.98	64
กราฟที่ 4-9 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ที่ pH =2.81	64
กราฟที่ 4-10 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ที่ pH =3.67	65
กราฟที่ 4-11 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่ pH=1.65	65
กราฟที่ 4-12 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่ pH=2.84	66
กราฟที่ 4-13 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่ pH=4.14	66

บทที่ 1

บทนำ

ที่มาของปัญหาและวัตถุประสงค์

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาและการนำมาใช้ประโยชน์ของธาตุในกลุ่มแอกทิไนด์ (Actinide) มากขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีกระจายมากขึ้นเรื่อยๆบนผิวโลกซึ่งการกระจายตัวของสารดังกล่าวจะมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตต่าง ๆ บนผิวโลก โครงการพิเศษนี้จึงศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นสารเชิงซ้อนระหว่าง โลหะยูเรานิล- $UO_2(II)$ ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายกับไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮโดรไรโซน(PIH) เพื่อเป็นความรู้เพิ่มเติมในการควบคุมกากกัมมันตรังสี (Radioactive waste) ที่เกิดขึ้น

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับไอออนของโลหะยูเรานิล [$UO_2(II)$] โดย PIH จะทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ และมีวัตถุประสงค์ที่จะหาค่าคงตัวเสถียรภาพในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์ต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคโพเทนชิอเมตริกไทเทรชันในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปของสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรดเบสของสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส ความแรงไอออน 0.5 โมลาร์โพแทสเซียมไนเตรด ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตจะนำไปใช้ในโปรแกรม SUPERQUAD ซึ่งเป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนาเพื่อใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-ลิแกนด์โดยเฉพาะ ผลที่ได้จากการโปรแกรมบ่งถึงค่าปริมาณสัมพัทธ์ของสปีชีส์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ พร้อมทั้งคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปีชีส์เหล่านั้นด้วย นอกจากนี้ยังแสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่พีเอชต่าง ๆ ในรูปแบบของกราฟเส้นทำให้ทราบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นหรือลดลง รวมทั้งการกระจายปริมาณของสารเชิงซ้อนแต่ละสปีชีส์เมื่อค่าความเป็นกรดเบสเปลี่ยนแปลงไป

ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ทำการศึกษาที่มาของปัญหาและทำความเข้าใจเกี่ยวกับขอบเขตของงานที่ทำ
2. ทำการค้นคว้าเกี่ยวกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับความรู้พื้นฐานที่ต้องการใช้เกี่ยวกับงานที่ทำ
3. เตรียมสารเคมีและเครื่องมือที่ต้องใช้ในโครงการพิเศษ
4. ทำการทดลอง

4.1 POTENTIOMETRIC TITRATION

POTENTIOMETRIC TITRATION : คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคการไทเทรต โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุก ๆ ครั้งที่มีการเติมไทเทรนต์ (titrant) ลงไป แล้วนำข้อมูลที่ได้มาประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้า ที่อ่านได้ และปริมาณไทเทรนต์ (titrant) ที่เติมลงไป พร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของ สารที่ใช้ทั้งหมด มาคำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์จะสามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น พร้อมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยา ละคำนวณค่า protonation constant ของสารเชิงซ้อนนั้นได้ด้วยเช่นกัน

4.2 UV SPECTROPHOTOMETRY

UV SPECTROPHOTOMETRY : คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อน ซึ่งสามารถนำมาคำนวณปริมาณของสารเชิงซ้อน และสามารถหาค่า stability product ของสารเชิงซ้อนนั้นได้

5. รวบรวมและประมวลผลการทดลอง
6. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารเชิงซ้อน

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

1. อะตอมกลาง (Central Atom)

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

2. ลิแกนด์ (Ligand)

คือโมเลกุลที่เป็นกลางหรืออะตอมที่มีประจุลบ (Anion) ซึ่งจะมีคู่อิเล็กตรอนอิสระ เช่น :NH_3 , Cl^- ลิแกนด์บางตัวอาจมีคู่อิเล็กตรอนมากกว่า 1 คู่ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, ลบ หรือเป็นกลาง เช่น $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$

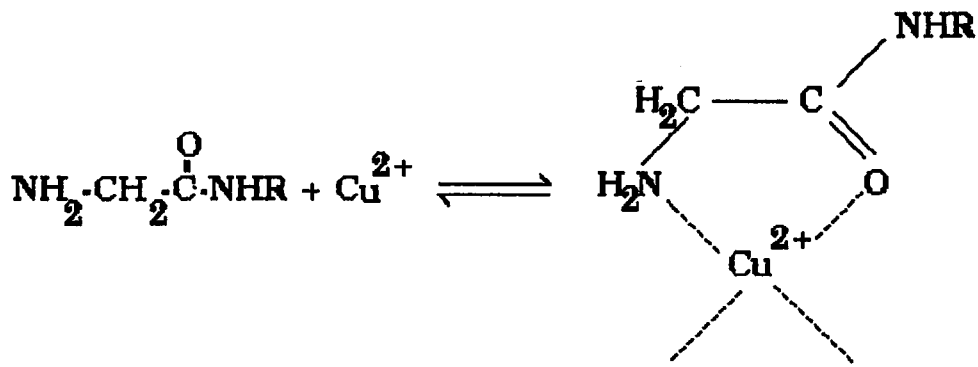
ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 1 คู่ เรียก โมโนเดนเทตลิแกนด์ (Monodentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระ 2 คู่ เรียก ไบเดนเทตลิแกนด์ (Bidentate Ligand)

ลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ โดยทั่วไปจะเรียก โพลีเดนเทตลิแกนด์ (Polydentate Ligand)

ลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้วเกิดเป็นวง (Chelate Complex)

เรียกลิแกนด์นั้นว่า คีเลติงเอเจนต์ (Chelating Agent) ดังตัวอย่างในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงตัวอย่างลิแกนด์ที่สามารถเกิดคีเลตคอมเพล็กซ์กับโลหะ

3.ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

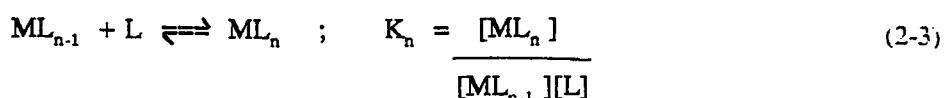
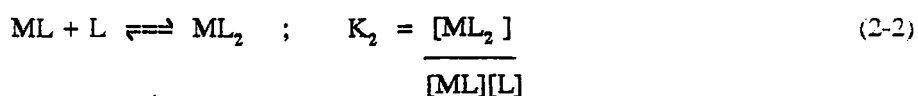
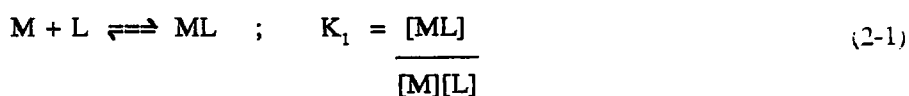
คือปฏิกิริยาการแทนที่ของกรดและเบส โดยลิแกนด์จะทำหน้าที่เป็นเบสคือให้คู่อิเลคตรอน (ตามทฤษฎีของลิวอิส) และอะตอมกลางจะทำหน้าที่เป็นกรดคือรับคู่อิเลคตรอน สารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้อย่างรวดเร็ว เรียกว่า ลาไบล์คอมเพล็กซ์ (Labile Complex) สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้ช้ามากๆ เรียกว่า นอน-ลาไบล์คอมเพล็กซ์ (Non-labile Complex) หรือ อินเนทคอมเพล็กซ์ (Inert Complex)

ค่าคงตัวเสถียรภาพ (Stability Constant) ของสารประกอบเชิงซ้อน

ค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นค่าที่แสดงถึงความอยู่ตัว (Stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ดังนั้นถ้ามีค่ามาก แสดงว่าสารประกอบที่ได้จะมีความอยู่ตัวสูง (high Stability)

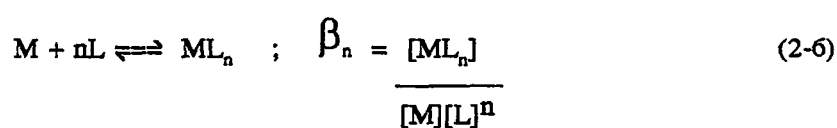
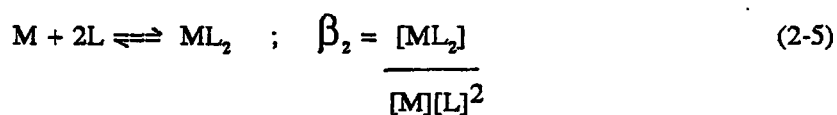
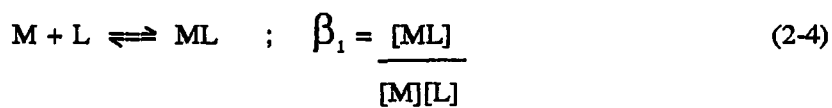
1. ค่าคงตัวของกาเกิดแบบขั้น (Stepwise Formation Constant)

เนื่องจากสารเชิงซ้อนทุกตัวจะมีอะตอมกลางที่สามารถรับคู่อิเลคตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ในกรณีทีลิแกนด์เป็นชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบก็จะเกิดแบบเป็นขั้น (Step wise) โดยจะแสดงได้ดังสมการ



2. ค่าคงตัวของารเกิดแบบรวม (Overall Formation Constant)

คือการหาค่าคงตัวทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา โดยจะแสดงได้ดังสมการ



ค่าคงตัวทั้ง 2 แบบมีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n \quad (2-7)$$

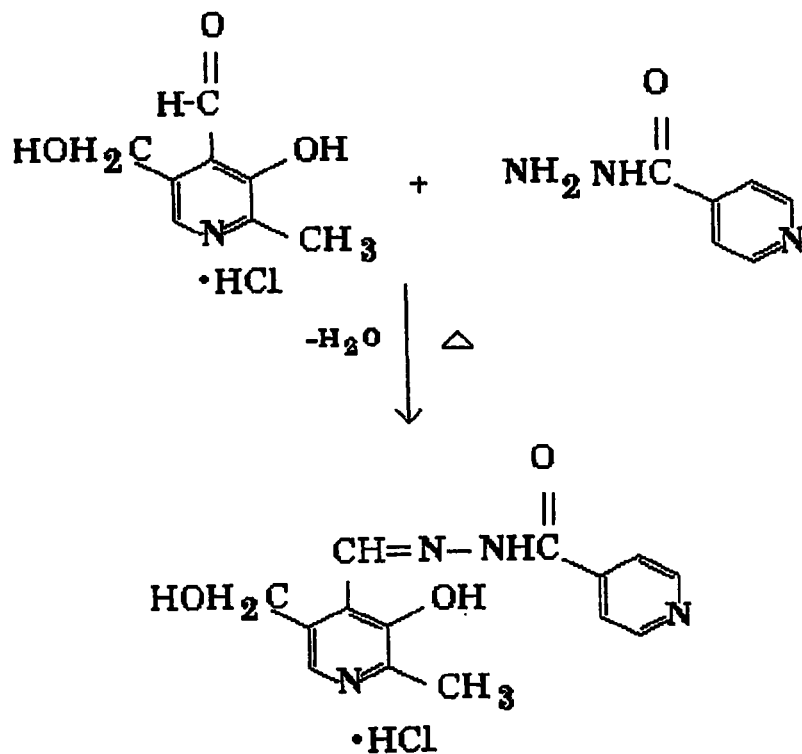
หมายเหตุ: M แทน อะตอมกลาง

L แทน Ligand

ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซล (Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone)

PIH เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น เพื่อใช้ประโยชน์ในทางการแพทย์ในการรักษาสภาพที่ร่างกายมีไอออนของโลหะเหล็กมากเกินไป (Iron Overload) ซึ่งมักมีสาเหตุมาจากการรักษาโรคเกี่ยวกับเลือด โดยอาศัยคุณสมบัติการจับกับไอออนของโลหะเหล็กเกิดเป็นสารเชิงซ้อน PIHถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปีค.ศ.1979 โดย Ponka โดยปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง Isonicotinoyl Hydrazide กับ Pyridoxal ในบัฟเฟอร์ Sodium Acetate 0.1M

สมการที่เกิดขึ้นคือ

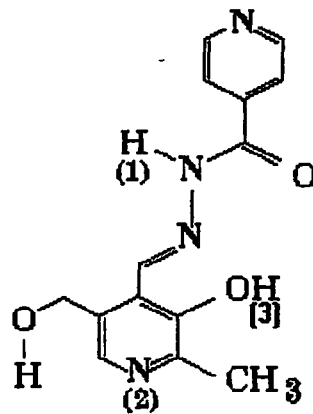


รูปที่ 2-2 สมการแสดงการสังเคราะห์ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซล

หมายเหตุ: ใช้ Pyridoxal hydrochloride ทำปฏิกิริยากับ Isonicotinic Acid

Hydrazide ใน Methanol ; %product=93.60 ; อุณหภูมิการสลายตัวของ

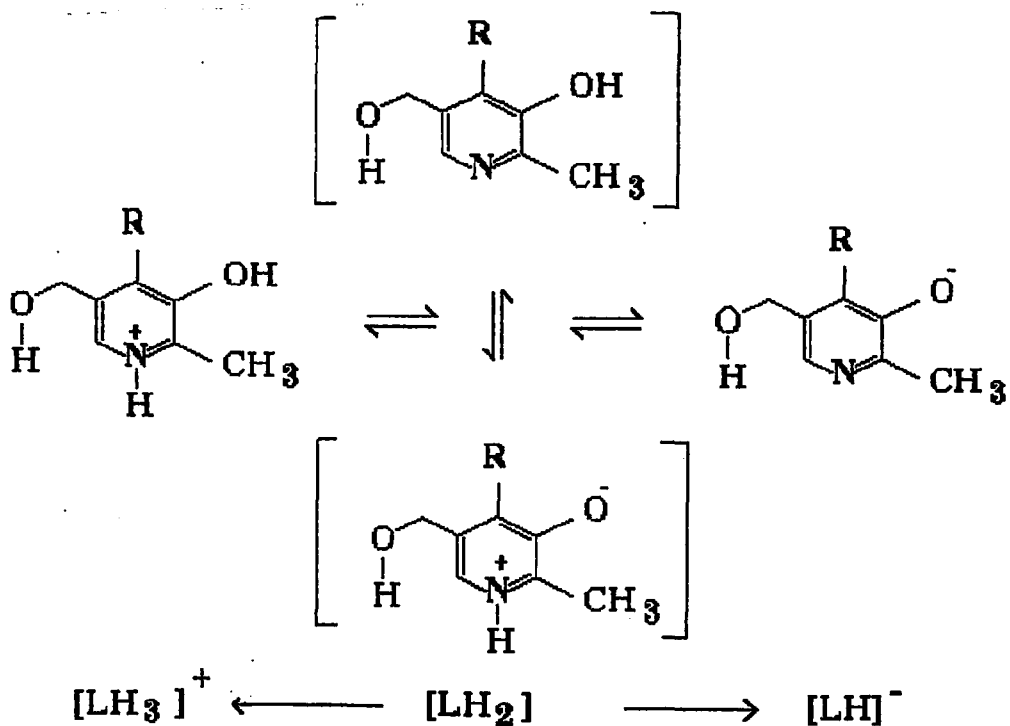
product=244 C°



รูปที่ 2-3 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของ PIH

จากรูปที่ 2-3 โมเลกุล PIH จะมีการรับโปรตอน (Protonation) ที่ตำแหน่งที่ 2 และปลดปล่อยโปรตอน (Deprotonation) ที่ตำแหน่งที่ 1 และ 3

นอกจากนี้ PIH สามารถเกิดการเปลี่ยนรูปได้ในภาวะปกติ ดังแสดงในรูปที่ 2-4

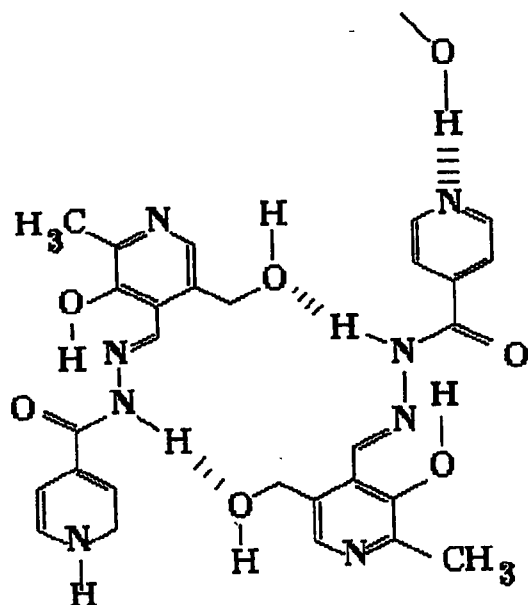


หมายเหตุ : R แทน $\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

รูปที่ 2-4 แสดงสถานะสมดุลการเกิด Protonation และ Deprotonation ของ PIH

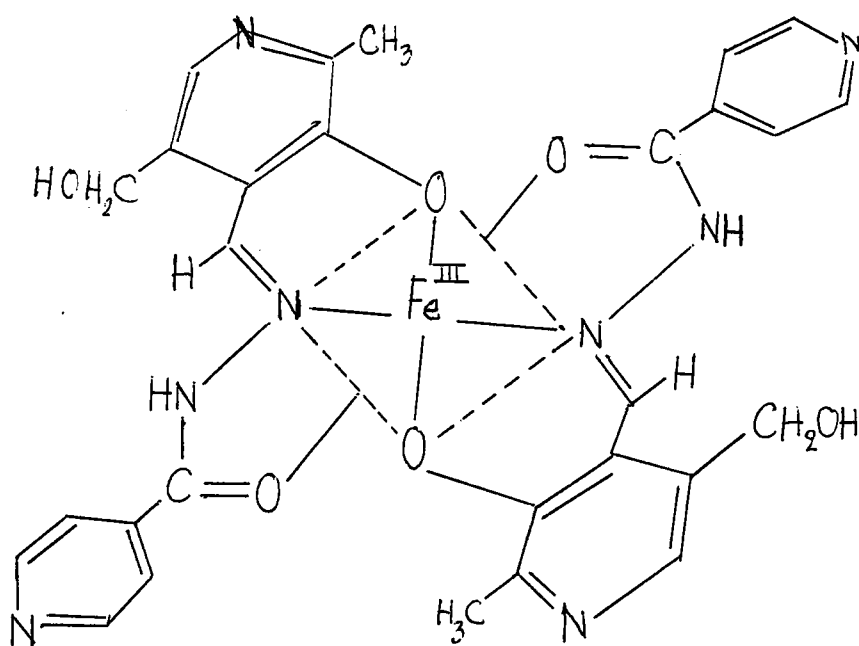
การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ PIH

ในสถานะของแข็ง PIH จะมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า และมีการจัดเรียงตัวแบบ ไซคลิกไดเมอร์ (Neutral cyclic dimer) ในรูป ทรานส์ คีโต-ฟอร์ม (trans keto-form) ดังแสดงในรูปที่ 2-5



รูปที่ 2-5 แสดง โครงสร้างของ PIH ที่มีการจัดเรียงตัวในรูป trans keto-form

PIH สามารถทำปฏิกิริยากับเหล็ก [Fe(II)] ได้ดี เกิดเป็น $[\text{PIH}]_2\text{Fe(III)} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ และสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จะมีความคงตัวสูง (high Stability) ซึ่งจะเกิดได้ทั้งในสภาวะ กรด , กลาง และเบส โดยสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวจะเกิดได้ 2 สปีชีส์ คือ $\text{PIH}:\text{Fe(III)} = 1:1$ และ $\text{PIH}:\text{Fe(III)} = 2:1$



รูปที่ 2-6 แสดง โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ Fe(III)
ในอัตราส่วนโมล PIH : Fe(III) = 2:1

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับธาตุยูเรเนียม (URANIUM)

ธาตุยูเรเนียมจะอยู่ในรูปแร่ร่วมกับธาตุอื่นๆ แร่นี้เรียกว่ายูเรานินท์ (Uraninite) เมื่อเรานำแร่ยูเรานินท์นี้มาถลุงแยก จะได้ยูเรเนียม (Uranium) ซึ่งสามารถทำให้เกิดเป็น Isotope ที่เป็นกัมมันตรังสี (Radioactive) ได้ และนำมาใช้ประโยชน์มากมาย เช่น เป็นเชื้อเพลิงในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู , เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงไฟฟ้านิวเคลียร์ , ใช้ในงานวิจัยวิทยาศาสตร์ ฯลฯ

แต่ในการนำธาตุกัมมันตรังสีเช่นนี้มาใช้ประโยชน์ จะทำให้เกิดการกระจายของธาตุกัมมันตรังสีไปบนผิวโลก ทั้งในส่วนที่เป็นกากของเสียจากการใช้งานแล้ว (Radioactive waste) และส่วนที่กระจายออกมาเนื่องจากอุบัติเหตุ เช่น เหตุการณ์โรงไฟฟ้าพลังงานนิวเคลียร์ระเบิดที่สหภาพโซเวียต การที่มีธาตุกัมมันตรังสีกระจายในบรรยากาศของโลก ส่วนหนึ่งจะเข้าสู่ร่างกายสิ่งมีชีวิตโดยการหายใจเข้าไป อีกส่วนหนึ่งในบรรยากาศจะปลอมปนตกลงมากับน้ำฝน ทำให้สะสมอยู่ในพื้นดินและมหาสมุทร พืชสามารถดูดธาตุกัมมันตรังสีเหล่านี้ได้ทางราก ส่วนสัตว์และมนุษย์นั้นได้รับเข้าไปพร้อมกับอาหาร และสามารถถ่ายทอดกันได้ทางห่วงโซ่อาหาร ซึ่งสามารถสะสมในร่างกายมนุษย์ได้ เป็นที่ทราบว่ายูเรเนียมมีความเป็นพิษสูงมาก เช่น สามารถทำให้เกิดมะเร็ง , ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการถ่ายทอดทางพันธุกรรม , ทำให้เกิดการกลายพันธุ์ของสิ่งมีชีวิต ฯลฯ

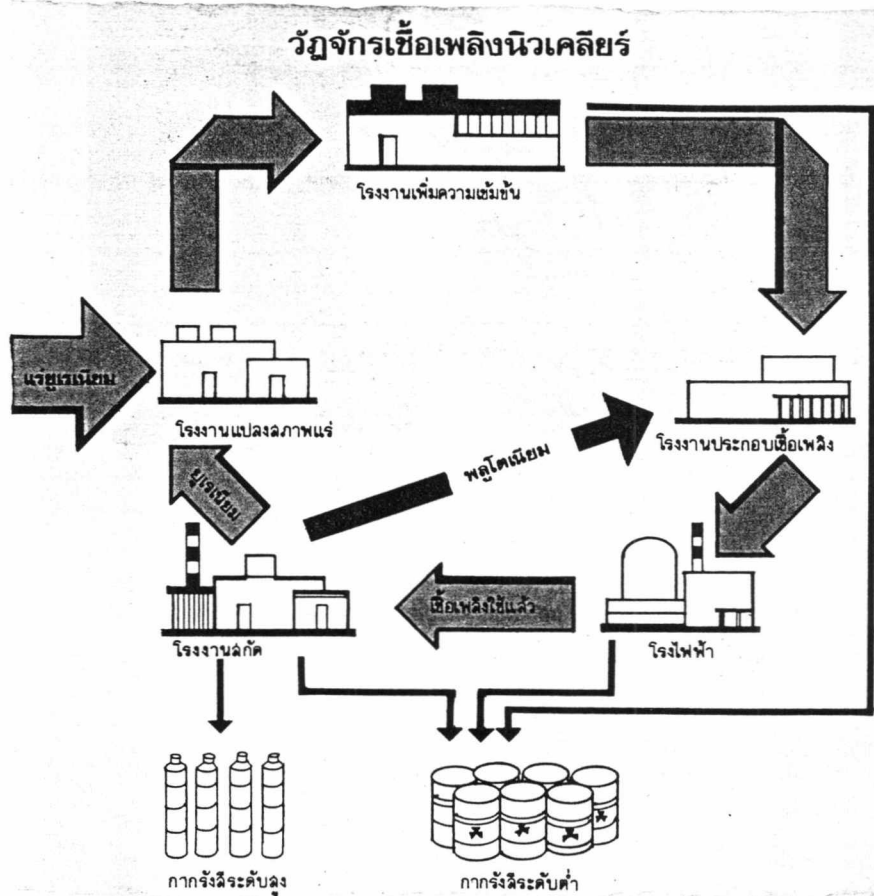
ธาตุยูเรเนียมถูกค้นพบเมื่อปี พ.ศ.2332 โดยนักเคมีชาวเยอรมัน ชื่อเฮส.เอ็ม. คลาโปรท (Klaproth) สมบัติและเรื่องน่ารู้เกี่ยวกับธาตุมีดังนี้

-น้ำหนักอะตอม	238.07
-เลขอะตอม	92
-จุดหลอมเหลว	1132.4 + 0.8 °c
-จุดเดือด	3818 °c
-ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว	19.7 KJ/g.atom
-ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ	446.4 KJ/g.atom
-เอนทัลปี ที่ 25 °c	6.3655 KJ/g.atom
-ความจุความร้อน ที่ 25 °c	27.664 J/Kg.atom
-เอนโทรปี ที่ 25 °c	50.170 + 0.008 J/Kg.atom
-ค่าการนำความร้อน (70 °c)	0.29 J/cm.s(K)
-ค่าการนำไฟฟ้า	2-4 x 10 ⁴ (Ω .cm) ⁻⁴

- เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่ให้ความแรงรังสีต่ำ
- ค่าครึ่งชีวิต(half-life) 4.5×10^9 ปี
- ในตระกูลมีถึง 15 ไอโซโทป หนึ่งในไอโซโทป คือยูเรเนียม-235 พบในธรรมชาติร้อยละ 0.72 โดยน้ำหนัก สามารถใช้เป็นวัสดุต้นพลังงานจากการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวทางนิวเคลียร์ ขณะที่ยูเรเนียม-238 ซึ่งมีเกือบร้อยละ 99.3 ไม่สามารถเกิดได้ในภาวะปกติ
- พบตามเปลือกโลก ประเมินว่ามี 4 ส่วนในล้านส่วน หรือ 1.8 กรัมต่อตัน
- มีปริมาณต่ำกว่าตะกั่วเล็กน้อย แต่สูงกว่าเงินและปรอทมาก

วัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

วัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ คือกระบวนการนำวัสดุต้นพลังงาน (ยูเรเนียม-235) มาประกอบขึ้นเป็นรูปเชื้อเพลิง รวมไปถึงการจัดการเชื้อเพลิงที่ใช้แล้ว ขั้นตอนโดยสังเขปได้แก่ การทำเหมือง , การสกัด , การแปรสภาพ , การทำให้เข้มข้น (enrichment), การสร้างและประกอบมัดเชื้อเพลิง



รูปที่ 2-7 แสดงวัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

การทำเหมือง

แร่ยูเรเนียมมักพบปะปนกับแร่อื่นๆ เช่น ทอง , วาเนเดียม , ฟอสเฟส , ทองแดง หรือ ถ่านลิกไนต์ เทคนิคการทำเหมืองแร่ยูเรเนียมมีอยู่ 2 แบบ คือการทำเหมืองเปิดและเหมืองใต้ดิน การเลือกใช้เทคนิคใดขึ้นอยู่กับระดับความลึก, ขนาดของแหล่งแร่, เนื้อแร่และลักษณะการเกิด

การสกัด

แร่ที่บดและโมแล้วจะผ่านการชะล้างและสกัดยูเรเนียมออกไซด์ (Black Oxide- U_3O_8) ออกมาโดยใช้ตัวทำละลาย แล้วจึงให้ยูเรเนียมตกตะกอนในแอมโมเนีย จากนั้นนำไปกรองและอบให้แห้ง

ยูเรเนียมออกไซด์ที่ได้เป็นยูเรเนียมออกไซด์เข้มข้น เรียกว่าเค้กเหลือง (Yellow Cake)

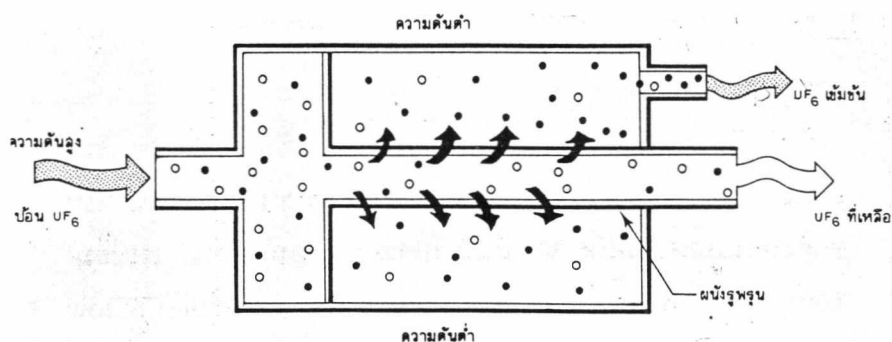
การแปรสภาพแร่ U_3O_8 เป็น UF_6

เค้กเหลืองที่ได้จากการสกัด จะถูกทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งด้วยตัวทำละลายและเผาไล่สิ่งเจือปนออก จะได้ยูเรเนียมไตรออกไซด์ (UO_3 หรือ Orange Oxide) จากนั้นจะถูกแปลงเป็นยูเรเนียมไดออกไซด์ (UO_2) , ยูเรเนียมเตตระฟลูออไรด์ (UF_4 หรือเกลือเขียว) และก๊าซยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ (UF_6) ตามลำดับ ก่อนที่จะถูกนำไปทำให้เข้มข้น

การทำให้เข้มข้น (Enrichment)

การทำให้เข้มข้นเป็นการแยกไอโซโทปของยูเรเนียม-235 และยูเรเนียม-238 ออกจากกัน กล่าวคือยูเรเนียมเฮกซะฟลูออไรด์ UF_6 ที่อยู่ในสภาพก๊าซ (Gaseous Diffusion) พลังงานจลน์ที่เกิดขึ้นในแต่ละโมเลกุลจะแปรไปตามมวล เป็นผลให้มวลของยูเรเนียม-235 และ ยูเรเนียม-238 ในโมเลกุลของ UF_6 แยกออกจากกัน

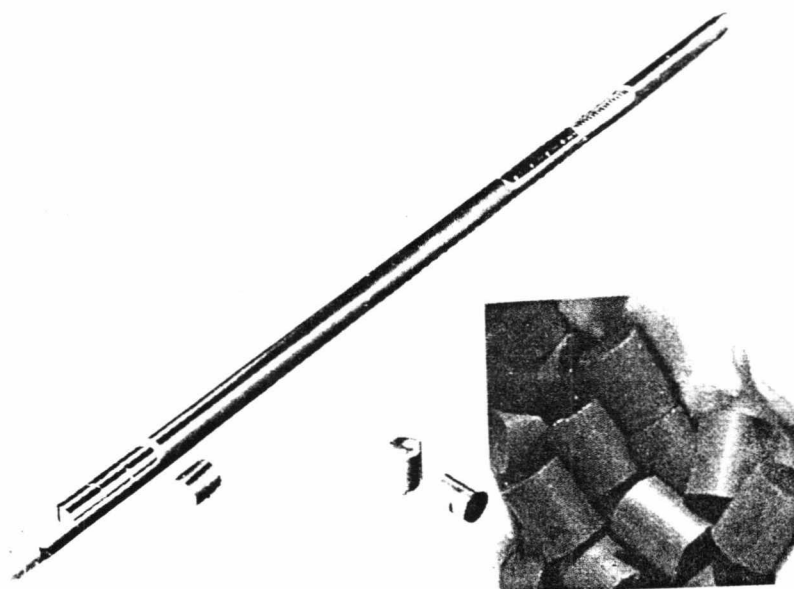
การให้ก๊าซ UF_6 ผ่านกระบวนการดังกล่าวหลายๆ ครั้ง จะเพิ่มความเข้มข้นของยูเรเนียม-235 ได้ตามต้องการ เช่นเพิ่มเป็น 3-4% จากนั้นแปลง UF_6 ให้เป็นสารประกอบในรูปที่ใช้ผลิตเม็ดเชื้อเพลิง



รูปที่ 2-8 แสดงวิธีการทำยูเรเนียม-235 ให้เข้มข้น

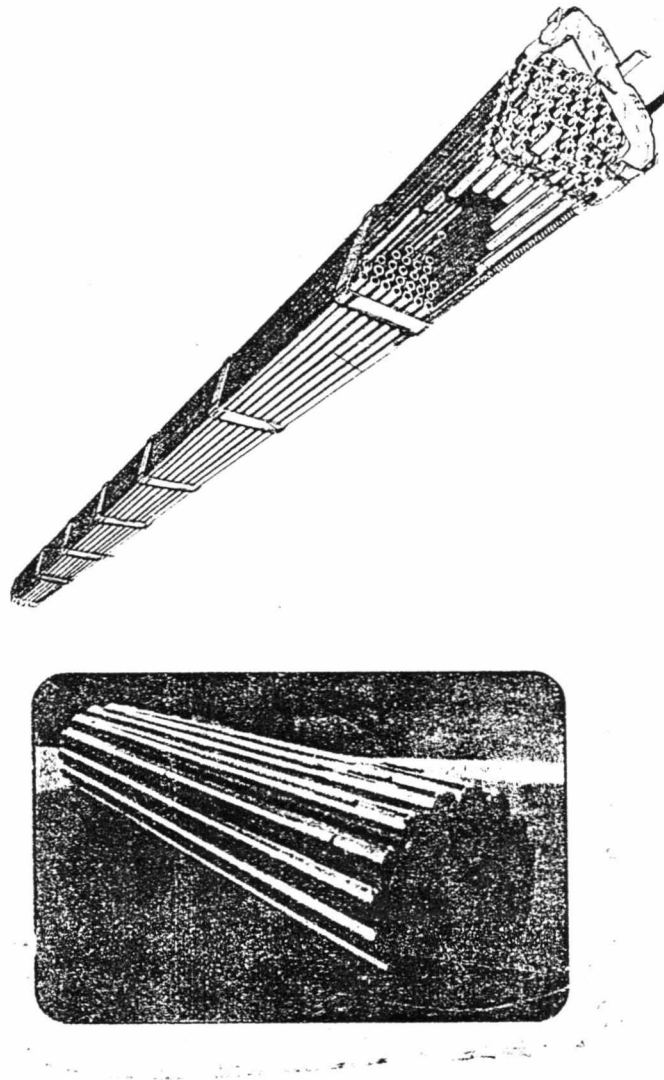
การสร้างและการประกอบมัดเชื้อเพลิง

ผง UO_2 จะถูกอัดเป็นเม็ดเชื้อเพลิง(Pellet) คล้ายแท่งชอล์กขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร สูง 2 เซนติเมตร และบรรจุในท่อยาวที่ทำด้วยโลหะผสมเซอร์โคเนียม ซึ่งมีคุณสมบัติทนทานต่อแรงกดดันสูง ความร้อนจากสารระบายความร้อน หรือการหล่อเย็นที่มีการไหลรุนแรง และสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนเป็นพิเศษ นอกจากนี้ต้องมีคุณสมบัติทางนิวเคลียร์ที่สำคัญคือ มีความสามารถดูดจับนิวตรอนต่ำ จากนั้นนำแท่งเชื้อเพลิง ไปบรรจุก๊าซฮีเลียม เพื่อเป็นตัวช่วยพาความร้อน และปิดหัวท้ายให้สนิท



รูปที่ 2-9 แสดงแท่งเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

แท่งเชื้อเพลิงจะถูกนำมารวมเป็นชุด เรียกว่า มัดเชื้อเพลิง (Fuel Assembly) ซึ่งจะมีช่องให้สารระบายความร้อนผ่าน

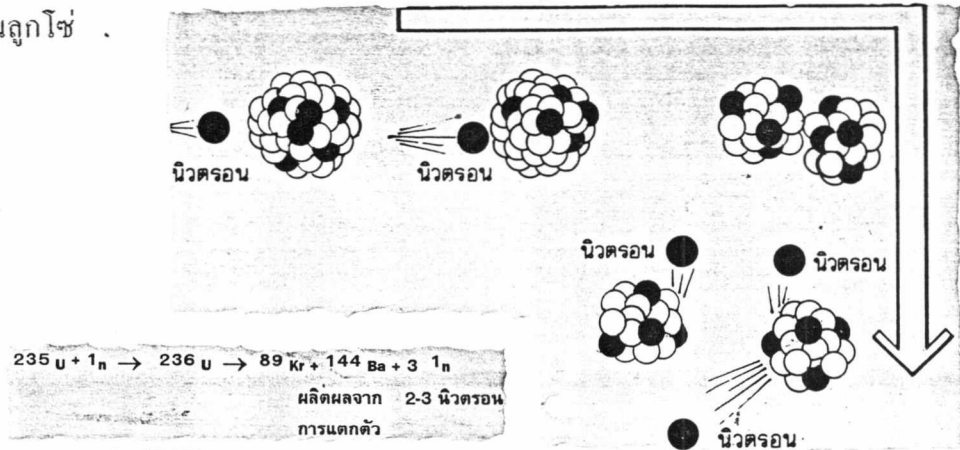


รูปที่ 2-10 แสดงลักษณะมัดเชื้อเพลิง

การผลิตพลังงาน

ปฏิกิริยาแตกตัวหรือฟิชชัน (Nuclear Fission) เกิดจากการยิงอนุภาคนิวตรอนพลังงานต่ำเข้าชนนิวเคลียสของยูเรเนียม-235 ที่อยู่ในเชื้อเพลิง แล้วทำให้นิวเคลียสนั้นแตกตัว พร้อมทั้งให้พลังงานความร้อนมหาศาลกว่า 200 Mev (ล้านอิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งมากกว่าเชื้อเพลิงทั่วไปกว่า 2.5

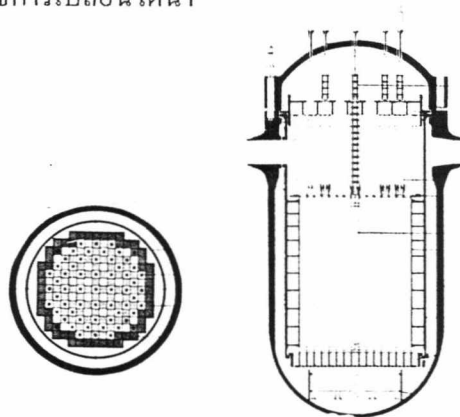
ล้านเท่า และเกิดอนุภาคนิวตรอนใหม่ออกมา ซึ่งอนุภาคนิวตรอนใหม่เหล่านี้จะไปทำปฏิกิริยาต่อกันเป็นลูกโซ่ .



รูปที่ 2-11 แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวทางนิวเคลียร์ หรือฟิชชัน

การจัดการเชื้อเพลิง

เมื่อใช้งานไปปริมาณเชื้อเพลิงจะค่อยๆลดลง ดังนั้นในแต่ละปีจะมีการเปลี่ยนและสับเปลี่ยนมัดเชื้อเพลิง โดยส่วนที่อยู่ในใจกลางแกนปฏิกรณ์จะถูกนำออก เชื้อเพลิงใหม่จะถูกบรรจุเข้าไปแทนที่ประมาณ 1 ใน 3 ส่วนที่อยู่วงนอกจะถูกสับเปลี่ยนเข้าไปในใจกลางแกนปฏิกรณ์แทนโดยมีการใช้คณิตศาสตร์ชั้นสูงเข้ามาช่วยในการคำนวณ การจัดการเช่นนี้ยังเป็นการช่วยยืดอายุของเชื้อเพลิง ซึ่งไม่สามารถทำได้ในเชื้อเพลิงทั่วไป เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ที่ใช้มาแล้วประมาณ 3-4 ปี จะถูกนำออกมาจากแกนปฏิกรณ์โดยวิธีการเปลี่ยนได้น้ำ



รูปที่ 2-12 แสดงการจัดวางมัดเชื้อเพลิงในแกนปฏิกรณ์

ผลิตภัณฑ์จากการแตกตัว (Fission Products)

เชื้อเพลิงแรกใช้จะประกอบด้วยยูเรเนียม-235 เข้มข้นประมาณ 3% และยูเรเนียม-238 เข้มข้นประมาณ 97% แต่เมื่อนำออกมาจากหม้อปฏิกรณ์ หลังจากที่ใช้แล้วจะมียูเรเนียม-235 เข้มข้นประมาณ 1% , ยูเรเนียม-238 เหลือประมาณ 95% และมีพลูโตเนียมประมาณ 1% และผลิตผลอื่นๆ ที่เกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาฟิชชันอีกประมาณ 3% ซึ่งมีไอโซโทปของธาตุต่างๆ กว่า 200 ชนิด บางไอโซโทปก็มีความเสถียร แต่มีหลายไอโซโทปที่มีสภาพเป็นสารกัมมันตภาพรังสี

ผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวที่สำคัญ

ไอโซโทป	เลขมวล	ค่าครึ่งชีวิต(Half-life)
Barium	140	12.8 วัน
Cerium	141	32.5 วัน
Cerium	144	590.0 วัน
Cesium	137	33.0 วัน
Iodine	129	17 ล้านปี
Iodine	131	8.0 วัน
Krypton	85	9.4 ปี
Lanthanum	140	40.0 ชั่วโมง
Niobium	95	35.0 วัน
Praseodymium	143	13.8 วัน
Praseodymium	144	17.0 นาที
Promethium	147	2.26 ปี
Rhodium	106	30.0 วินาที
Ruthenium	103	39.8 วัน
Ruthinium	106	1.0 ปี
Strontium	89	54.0 วัน
Strontium	90	25.0 ปี
Technitium	99	500,000.0 ปี
Tellurium	129	34.0 วัน
Xenon	133	7.5 วัน
Zirconium	95	65.0 วัน

การนำเชื้อเพลิงใช้แล้วมาสกัดใช้ใหม่

เชื้อเพลิงที่ใช้แล้วเมื่อนำออกจากหม้อปฏิกรณ์จะไม่ถูกนำกลับมาใช้ใหม่ แต่จะต้องผ่านขั้นตอนในการจัดการเชื้อเพลิงต่อไป เพื่อนำส่วนที่มีค่าอย่างอื่นที่มีอยู่ไปทำประโยชน์ต่อไป หลังจากเชื้อเพลิงถูกทิ้งให้เย็นแล้ว จะถูกนำไปบรรจุในถังที่มีการป้องกันรังสีไว้อย่างดี โดยการบรรจุจะกระทำอยู่ใต้น้ำ จากนั้นขนส่งไปโรงงานสกัดเชื้อเพลิง โดยรถบรรทุกหรือรถไฟที่ถูกออกแบบเฉพาะ เมื่อถึงโรงงานเชื้อเพลิง จะถูกแช่ในสระน้ำเป็นระยะเวลาหนึ่ง จากนั้นจะถูกนำไปเก็บไว้ในห้องที่มีเครื่องมือกลที่สามารถถอดเชื้อเพลิงและส่วนห่อหุ้มออกได้ จากนั้นแท่งเชื้อเพลิงจะ

ถูกตัดออกเป็นท่อนสั้นๆ แล้วนำไปใส่ในกรดไนตริก ซึ่งเป็นตัวทำละลาย เชื้อเพลิงที่เป็นสารละลายจะถูกสกัดเพื่อแยกยูเรเนียมและพลูโตเนียมออกจากผลิตภัณฑ์ขั้นอื่นๆ จากนั้นก็นำแร่ทั้งสองไปใส่ในตัวทำละลายเพื่อทำการสกัดให้บริสุทธิ์ในขั้นต่อไป สุดท้ายจะได้สารละลายยูเรเนียม และพลูโตเนียมไนเตรด ส่วนผลผลิตจากการแตกตัวหลายไอโซโทป สามารถถูกนำมาใช้ทางการแพทย์ และด้านอุตสาหกรรม

ระยะเวลาที่ใช้โดยประมาณสำหรับแต่ละขั้นตอนของวัฏจักรเชื้อเพลิงนิวเคลียร์

ทำเหมือง	3 เดือน
บด,แยกแร่	3 เดือน
เปลี่ยนเป็น UF ₆	2 เดือน
ทำให้เข้มข้น	3 เดือน
ประกอบเป็นเม็ดเชื้อเพลิง	9 เดือน
ผลิตพลังงาน	36 เดือน
ถอดเชื้อเพลิงที่ใช้แล้ว	3 เดือน
แช่ให้เย็น	6-12 เดือน
ขนส่ง	2 เดือน
สกัดเพื่อนำมาใช้ใหม่	4 เดือน

รวมใช้ระยะเวลามากกว่า 5 ปี ต่อหนึ่งวัฏจักร

กากกัมมันตรังสีและการกำจัด

กากกัมมันตรังสี หมายถึงวัสดุใดๆ ที่ประกอบหรือปนเปื้อนด้วยสารกัมมันตรังสีในระดับสูงเกินกว่าระดับปกติในธรรมชาติ และวัสดุนั้นไม่ได้ใช้ประโยชน์แล้ว

กากกัมมันตรังสีเกิดขึ้นจากการใช้พลังงานนิวเคลียร์ในการปฏิบัติงานในทางการแพทย์ การเกษตร-อุตสาหกรรม และการศึกษาวิจัยต่างๆ รวมทั้งการผลิตวัสดุต้นกำลัง วัสดุนิวเคลียร์พิเศษ และวัสดุพลอยได้กัมมันตรังสีชนิดต่างๆ อีกด้วย

กากกัมมันตรังสีที่เกิดขึ้นจะต้องทำการบำบัดและขจัดกากให้ถูกวิธีเพื่อป้องกันมิให้เกิดมลภาวะทางรังสี ซึ่งจะเป็อันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม

1. ต้นกำเนิดของกากกัมมันตรังสี

สารกัมมันตรังสีในกากนั้นจำแนกได้เป็นสารรังสีที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ และ สารรังสีที่เกิดจากการประดิษฐ์ โดยมีที่มาจากการทำเหมืองแร่ยูเรเนียม , การแต่งแร่รังสี, การแยกธาตุยูเรเนียมให้บริสุทธิ์ , การเดินเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู , ขบวนการฟอกกากนิวเคลียร์ , จากศูนย์วิจัยและ

สถาบันการศึกษา , การใช้งานทางการแพทย์ , โรงงานอุตสาหกรรม และจากการใช้งานทางการเกษตรกรรม เป็นต้น

2. การจัดการกากกัมมันตรังสี

การจัดการกากกัมมันตรังสี เป็นการดำเนินการเพื่อป้องกันการแพร่กระจายของกากกัมมันตรังสีในสภาวะแวดล้อม ซึ่งอาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตอื่นๆ ได้

หลักสากลในการจัดการกากกัมมันตรังสี

1. ป้องกันมิให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์
2. ป้องกันมิให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม
3. ป้องกันมิให้เกิดผลกระทบต่อประเทศเพื่อนบ้าน
4. ป้องกันมิให้เป็นอันตรายต่อมนุษยชาติในอนาคต
5. ต้องไม่ประวิงเวลาและผลักระให้ผู้นุชนรุ่นหลัง
6. ต้องสร้างกฎระเบียบ ข้อบังคับและควบคุมการจัดการให้รัดกุมและชัดเจน
7. ต้องสร้างความปลอดภัยในการปฏิบัติงานและสถานที่

3. ขั้นตอนการดำเนินการ

การจัดการกากกัมมันตรังสีนั้น มีขั้นตอนการปฏิบัติการคือ การเก็บรวบรวมกากดิบ การคัดแยกกาก ซึ่งจำแนกเป็นกากของแข็ง ของเหลวและก๊าซ และจำแนกตามระดับรังสี เช่น รังสีสูง-ปานกลางและระดับรังสีต่ำ การเก็บรวบรวม/ขนส่งกาก การบำบัด/การขจัดกาก การลดปริมาตรกาก การแปรสภาพกาก เป็นผลิตภัณฑ์ที่คงทน การเก็บรักษาและทิ้งกากโดยถาวร และการตรวจมลภาวะทางรังสีอื่นเนื่องจากการขจัดกากกัมมันตรังสี

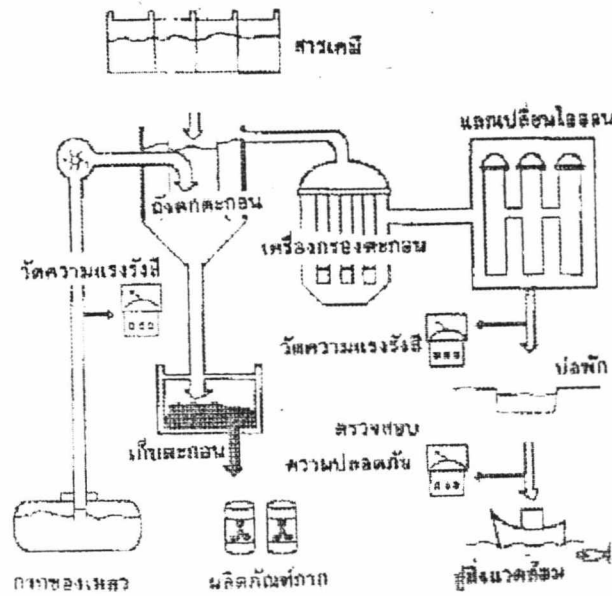
4. การขจัดกากกัมมันตรังสี

4.1 การขจัดกากของเหลวกัมมันตรังสี

ประกอบด้วยการเก็บรวบรวมกากของเหลวเพื่อเป็นการทอดระยะเวลาให้สารรังสีที่มีอายุสั้นๆ สลายตัวไปหมด จากนั้นจึงใช้วิธีการบำบัดกาก มีหลายวิธี เช่น

-การตกตะกอนทางเคมี เป็นวิธีที่ใช้สารเคมีผสมในกากของเหลวเพื่อให้สารรังสีเกิดตะกอนร่วมกับสารเคมี และสารละลายใสที่ได้หลังจากเกิดการตกตะกอนจะถูกระบายทิ้ง

- การแลกเปลี่ยนไอออน เป็นวิธีการบำบัดน้ำทิ้งที่เจือปนด้วยสารรังสีให้สะอาด โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน น้ำที่ผ่านการบำบัดแล้วจะระบายออกสู่สิ่งแวดล้อมต่อไป



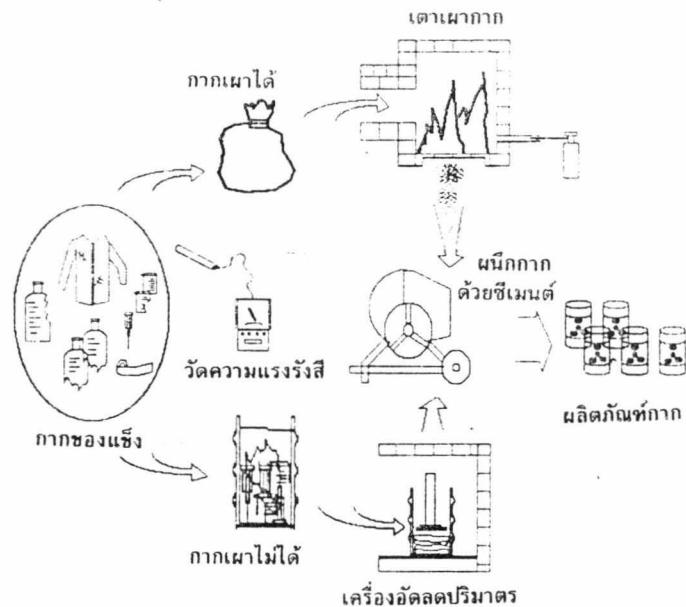
รูปที่ 2-13 แสดงการขจัดกากของเหลวกัมมันตรังสี

4.2 การขจัดกากของแข็งกัมมันตรังสี

กากของแข็ง ประกอบด้วย

- กากตะกอนเข้มข้นจากขบวนการตกตะกอนทางเคมีของกากของเหลว และสารแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้แล้ว

- กากของแข็งจากการใช้งานทั่วไป ส่วนใหญ่มาจากวัสดุที่ใช้ปฏิบัติงานทางรังสีการขจัดกากของแข็ง วิธีการปฏิบัติคือการลดปริมาณของกาก โดยกากที่ติดไฟได้จะใช้วิธีการบำบัดด้วยการเผาทำลาย ส่วนกากที่เผาไม่ได้จะใช้วิธีการบดอัดด้วยเครื่องอัดกำลังการตัดให้มีขนาดเล็กลง หรือการหลอมละลายโลหะที่เปื้อนรังสี เป็นต้น กากของแข็งที่ทำการลดปริมาณแล้ว จะถูกรวบรวมไว้และนำไปแปรสภาพให้เหมาะสมแก่การนำไปเก็บหรือทิ้งลงสู่สิ่งแวดล้อมตามธรรมชาติต่อไป



รูปที่ 2-14 แสดงการขจัดกากของแข็งกัมมันตรังสี

4.3 การขจัดกากกัมมันตรังสีในรูปก๊าซ

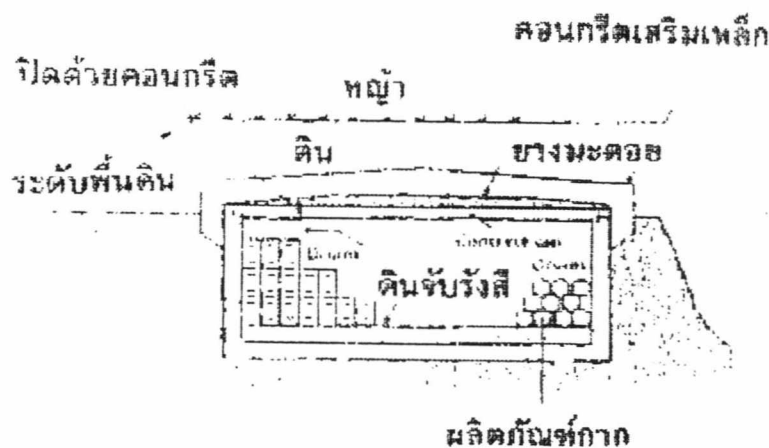
ได้แก่ก๊าซกัมมันตรังสีที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัว ก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำในเครื่องปฏิกรณ์ รวมทั้งก๊าซภายในอาคารเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น ในการกำจัดกากกัมมันตรังสี กระทำโดยให้ก๊าซกัมมันตรังสีเหล่านี้ได้ผ่านขั้นตอนกระบวนการกำจัดกากกัมมันตรังสี และผ่านการตรวจวัดมาตรฐานสากลก่อนที่จะระบายออกสู่ภายนอก

5. การแปรสภาพกาก

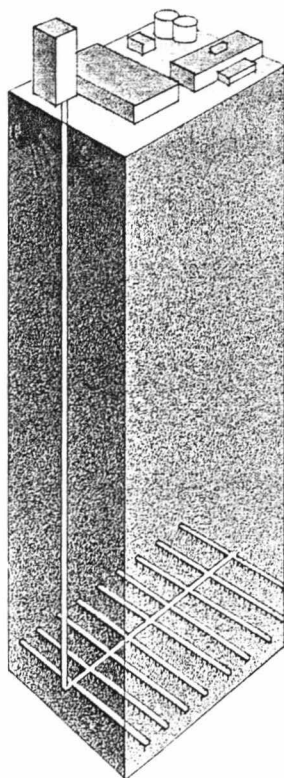
กากรังสีที่ผ่านขบวนการบำบัดแล้ว เช่น ขี้เถ้าจากการเผาของแข็ง กากที่ลดปริมาณด้วยเครื่องอัด สารแลกเปลี่ยนไอออนที่ผ่านการใช้งาน และกากตะกอนจากการบำบัดกากของเหลวจะต้องนำไปแปรสภาพ เพื่อให้คงทนต่อการเก็บทิ้งโดยถาวร โดยวิธีการฝังด้วยปูนซีเมนต์ หรือยางมะตอย หรืออาจแปรสภาพกากให้อยู่ในรูปของแก้ว เป็นต้น การเลือกวิธีการแปรสภาพนั้นขึ้นอยู่กับชนิดขององค์ประกอบและความแรงรังสีของกากนั้นๆ ตลอดจนเหตุผลทางเศรษฐกิจ

6. การเก็บรักษาและทิ้งกากโดยถาวร

กากกัมมันตรังสีที่ผ่านการแปรสภาพแล้วสามารถนำไปทิ้งโดยถาวร โดยแหล่งที่จะใช้ทำการเก็บทิ้งโดยถาวรนั้นจะต้องมีสภาพที่เหมาะสม เช่น การเก็บฝังลงใต้ดิน การฝังใต้ดินลึกในเหมืองร้าง การเก็บทิ้งในช่องธารน้ำแข็ง การทิ้งลงในทะเล เป็นต้น



รูปที่ 2-15 ระดับต่ำและปานกลางที่ผ่านการบำบัดแล้ว



รูปที่ 2-16 แสดงการเก็บกากกัมมันตรังสีระดับสูงที่ผ่านการบำบัดแล้ว

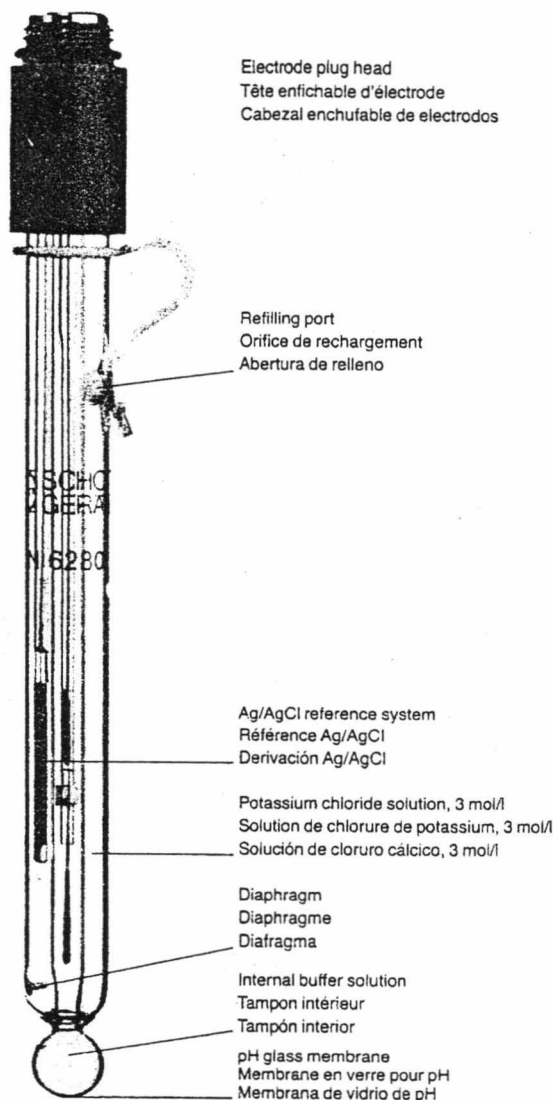
โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

1. วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric method)

วิธีโพเทนชิโอเมตริกคือวิธีการวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ ลักษณะของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับวิธีการวิเคราะห์นี้คือกัลวานิกเซลล์ การใช้วิธีโพเทนชิโอเมตริกควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรต เรียกว่า **โพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน** (potentiometric titration)

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์แบบกัลวานิกเซลล์ จะขึ้นอยู่กับแอกทิวิตี (activity) ของไอออนที่ไวต่อขั้ว (electrode) ที่มีอยู่ในสารละลาย ดังนั้นจึงสามารถนำวิธีวัดนี้มาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารได้ ถ้าขั้วของเซลล์ที่นำมาใช้ เป็นขั้วที่ไวต่อไอออนที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณ จะเรียกขั้วนั้นว่า ขั้วชี้บอก (indicator electrode) หรือ ขั้วทำงาน (working electrode) ส่วนอิเล็กโทรดอีกอันที่นำมาใช้ ต้องเป็นอิเล็กโทรดที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย และต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ เรียกว่า ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ดังนั้นจึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่วัดได้แปรผันโดยตรงกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วชี้บอก หรือแปรผันตามความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั่นเอง ขั้วชี้บอกโดยทั่วไปจะถูกออกแบบให้มีความไวกับไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะ มีชื่อเรียกทั่วไปว่า ไอออน ซีเลกทีฟ อิเล็กโทรด (ion selective electrode) สำหรับ ฟือเอซออิเล็กโทรด (pH electrode) หรือ กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode) จะถูกออกแบบให้มีความไวกับไฮโดรเจนไอออน(H^+) เท่านั้น ส่วนประกอบสำคัญของขั้วชนิดนี้ก็คือ กลาสเมมเบรน (glass membrane) มีหน้าที่เป็น ผังกั้นที่ยอมให้ไฮโดรเจนไอออนเพียงชนิดเดียวผ่านเข้าออก pH electrode

pH electrode โดยทั่วไปแล้วจะมีลักษณะดังรูปที่ 2-17 ซึ่งเป็นคอมบิเนชันอิเล็กโทรด (combination electrode) ประกอบด้วย ขั้วอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งทำด้วย $Ag/AgCl$ จุ่มอยู่ในสารละลาย KCl 3M สารละลายนี้จะเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่านไดอะแฟรม (diaphragm) สำหรับขั้วชี้บอก (indicatorelectrode) จะประกอบด้วยหลอดแก้วที่แยกต่างหากกับขั้วอ้างอิง (reference electrode) ซึ่งข้างในจะประกอบด้วยส่วนนำไฟฟ้าที่ทำด้วย $Ag/AgCl$ เช่นกัน จุ่มอยู่ในกรดไฮโดรคลอริก (HCl acid) สามารถเชื่อมต่อกับสารละลายภายนอกที่ต้องการวัดโดยผ่าน glass membrane ซึ่ง membrane ชนิดนี้จะยอมให้ H^+ ผ่านเข้าออก ดังนั้น pH electrode จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างว่า กลาสอิเล็กโทรด (glass electrode)



รูปที่ 2-17 แสดง Combination Electrode

ข้อจำกัดบางประการของ pH electrode ที่อาจมีผลต่อการวัดความเข้มข้นของ H^+

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

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

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

3. แวเรียชัน อิน จังชัน โปเทนเชียล (Variation in junction potential)

ค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่รอยต่อของสารละลายอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่แน่นอน โดยอาจเปลี่ยนแปลงได้ถึง 0.01 หน่วยของ pH

4. ข้อผิดพลาดจากค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการวัดค่า pH ของสารละลายทุกครั้งต้องมีการทำอิเล็กโทรด คาลิเบรชัน (electrode calibration) ทุกครั้งด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ถ้าสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการทำ calibration มีค่า pH ผิดไป เนื่องจากเก็บรักษาไว้ไม่ดีทำให้ส่วนประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลง ก็จะเป็นสาเหตุทำให้การวัดค่า pH ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ผิดพลาดด้วย ดังนั้นเพื่อขจัดข้อบกพร่องชนิดนี้และในกรณีที่ต้องปรับไอออนิก สเตรนซ์ (ionic strength) ของการทำ electrode calibration และ ionic strength ของสารละลายในขณะที่ทำการทดลองให้ใกล้เคียงกัน (ionic strength ที่แตกต่างกันมีผลต่อค่า pH และ electrode parameters ที่ได้ออกมาแตกต่างกันด้วย) จึงทำ electrode calibration ด้วยวิธี acid-base titration ซึ่งเป็นการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (mv) โดยตรง และใช้ computer software คำนวณค่า E^0 , electrode slope และ ค่าความเข้มข้นของ acid หรือ base ค่าใดค่าหนึ่ง ค่าทั้งหมดเหล่านี้สามารถนำมาคำนวณย้อนกลับเป็นค่า pH ได้

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว (Electrode Potential)

ศักย์ไฟฟ้าของขั้ว หมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการทำให้ประจุเคลื่อนที่มีระยะทางถึงอนันต์ หรือหมายถึง พลังงานทางไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการดึงประจุบวกจากจุดอนันต์ ให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วนั้น ปกติจะไม่สามารถวัดค่าพลังงานนั้นได้โดยตรง แต่สามารถหาค่าความแตกต่างของพลังงานนั้นระหว่างขั้ว 2 ขั้วได้ โดยนำขั้ว 2 ชนิดประกอบเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่วัดที่อุณหภูมิ 25°C และความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับหน่วยแอกทิวิตีเรียกว่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว (standard electrode potential, E^0) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอุณหภูมิ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วก็จะเปลี่ยนค่าไปตามสมการของเนิสท์ (Nernst equation) ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$E = E^0 - 2.303 [RT/nF] \log[a^{red}/a^{ox}] \quad (2-9)$$

โดย $a^{red} = \gamma^{red} [A^{red}] \quad (2-10)$

$$a^{ox} = \gamma^{ox} [A^{ox}] \quad (2-11)$$

แทนค่า a ลงในสมการ (2) จะได้

$$E = E^0 - 2.303 [RT/nF] \log[\gamma^{red} A^{red} / \gamma^{ox} A^{ox}] \quad (2-12)$$

ปกติในกรณีของไอออนชนิดเดียวกันค่า γ จะไม่ต่างกันมากดังนั้นถือว่า $\gamma^{red} = \gamma^{ox}$ จะได้

$$E = E_0 - 2.303 [RT/nF] \log[A^{red}/A^{ox}] \quad (2-13)$$

เมื่อ E = ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

E_0 = ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้ว มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์

R = ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314

T = อุณหภูมิ(เคลวิน)

F = ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 96,500 คูลอมบ์

n = จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในปฏิกิริยา

$[A^{red}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวรีดิวซ์

$[A^{ox}]$ = ค่าความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของตัวออกซิไดซ์

จากสมการของเนิสต์ ทำให้สามารถคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าของขั้วที่จุ่มในสารละลายที่มีความเข้มข้น

และอุณหภูมิต่างๆ กันและเมื่อต้องการหาค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ก็จะคำนวณได้จากสมการ

$$E = E_{cathode} - E_{anode} \quad (2-14)$$

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

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_r + (V_2 - V_1) \quad (2-15)$$

โดย E_r = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อของสารละลายระหว่างขั้ว E_{ref} กับสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

V_1 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง glass membrane กับสารละลาย H^+ ที่ต้องการวิเคราะห์

V_2 = ศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่าง glass membrane กับสารละลาย H^+ ที่อยู่ในขั้วกลาส

เนื่องจาก E_{ref} , $E_{Ag/AgCl}$ และ E_r เป็นค่าคงที่ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะมีค่าเท่าไรนั้น ขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง V_2 กับ V_1 และค่า V_2 กับ V_1 จะมีค่าเท่าไรขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย เพราะเกิดการแลกเปลี่ยน H^+ ที่ผิวของ glass membrane ถ้าความต่างศักย์ไฟฟ้าของผิว glass membrane ทั้งสองข้างมีค่าน้อย จะได้ว่า

$$V_2 - V_1 = \text{constant} + 2.303 [RT/F] \log[1/H^+] \quad (2-16)$$

แทนค่าสมการ (6) ลงในสมการ (5) จะได้

$$E = E_{ref} - E_{Ag/AgCl} + E_r + \text{constant} + 2.303 [RT/F] \log[1/H^+] \quad (2-17)$$

จัดสมการใหม่ได้

$$E = k + 2.303 [RT/F] \times \text{pH} \quad (2-18)$$

ค่า k คือค่าคงที่ ที่สามารถคำนวณได้จากการวัดศักย์ไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH แน่แน่นอน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 1 หน่วยแอกทิวิตี ค่า pH จะเท่ากับศูนย์ ค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ที่ได้ ก็คือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) นั่นเอง ดังนั้นค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่อุณหภูมิใดๆ ก็ตาม จะมีค่าเท่ากันเสมอ (ในทางปฏิบัติจะอนุโลมว่าค่า k ก็คือค่า E^0 ด้วย)

2. โปเทนชิอเมตริกไทเทรชัน (Potentiometric Titration)

คือวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคของการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าควบคู่กับเทคนิคของการไทเทรต โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่ถูกไทเทรตทุกครั้งที่มีการเติมไทเทรนต์ (titrant) ลงไป

แล้วนำข้อมูลที่วัดได้ อันประกอบด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้ , ปริมาณไทเทรนต์ที่เติมลงไป พร้อมทั้งความเข้มข้นตั้งต้นของสารที่ใช้ทั้งหมด และชุดแบบจำลองค่าคงตัวของสารเกิดสารประกอบเชิงซ้อน นำมาคำนวณโดยวิธี นัมเมอริคอล เมทโอด (numerical method) ก็สามารถหาสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพร้อมค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยมีหลักการกว้างๆซึ่งจะอธิบายพร้อม โปรแกรม SUPERQUAD ดังต่อไปนี้

หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD (SUPER)

โปรแกรม SUPERQUAD เป็นโปรแกรมคอมพิวเตอร์ภาษาฟอร์แทรนที่ได้รับการพัฒนาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน โดยโปรแกรมนี้สามารถใช้คำนวณความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดได้ด้วย โดยโปรแกรมเปิดทางเลือกให้สามารถกำหนดค่าแปรเหล่านี้เป็นตัวแปรที่ไม่ทราบค่า และให้โปรแกรมคำนวณค่าออกมา หลักการของโปรแกรม SUPERQUAD มีดังนี้

สำหรับสปีชีส์ทางเคมี $A_a B_b \dots$ แต่ละตัวที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย จะมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

$$\beta = [A_a B_b \dots] / [A]^a [B]^b \dots \quad (2-19)$$

เมื่อ $A, B =$ สารตั้งต้น(สำหรับโปรแกรมนี้มีได้ไม่เกิน 4 ตัว

$[A], [B] =$ ความเข้มข้นทั้งหมดของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระแต่ละตัว

สมการสมดุลของมวล(mass-balance equation) ที่จะสอดคล้องกับสปีชีส์ทางเคมี และค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา จากสมการที่ (2-19) จะเป็น

$$T_A = [A] + \dots_k a_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (2-20)$$

$$T_B = [B] + \dots_k b_k \beta_{ab} \dots [A]^a [B]^b \dots \quad (2-21)$$

... = ...

$T_A, T_B \dots =$ ความเข้มข้นทั้งหมดของสาร $A, B \dots$ ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดย

สมมุติจำนวนสปีชีส์ที่มีทั้งหมดเท่ากับ k

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เป็นอิสระ $[A], [B] \dots$ อย่างน้อยหนึ่งตัวจะถูกวัดปริมาณโดยตรง โดยอิเล็กโทรดที่ไวต่อสารนั้นๆ (ในการทดลองนี้ใช้ pH อิเล็กโทรดวัด H^+ เพียงตัวเดียว) โดยวัดศักย์ไฟฟ้าทุกๆ จุดของสมการ (2-21) ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ $T_A, T_B \dots$ อันเนื่องมาจากการไทเทรต

การแก้สมการที่ (2-21) โดยวิธี numerical method จะทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ต้องการ เช่น ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (β) หรือค่าความเข้มข้น $T_A, T_B \dots$ ได้

เนื่องจากสมการ (2-21) จะเป็นจริงก็ต่อเมื่อมีแบบจำลองของระบบสมดุลที่สมเหตุผล ซึ่งการคาดคะเนว่าในระบบปฏิกิริยาที่กำลังศึกษาอยู่จะมีสปีชีส์ใดในระบบสมดุลบ้าง สามารถทำได้โดยทำการศึกษาปฏิกิริยานั้นอย่างลึกซึ้งเท่านั้น ในทางปฏิบัติทำได้โดยอาศัยการศึกษาที่ใกล้เคียงและอาศัยหลักการทางสถิติเข้าช่วย

หลักการของโปรแกรม ELECTRODE CALIBRATION (ELE)

โปรแกรม ELE เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการทำ electrode calibration สมการหลักที่ใช้สำหรับโปรแกรมนี้คือสมการ extended Nernst equation ซึ่งมีดังนี้คือ

$$E = E^0 + S_L \log[H^+] + A[H^+] + B[H^+] \quad (2-22)$$

เมื่อ E = ค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ (มิลลิโวลต์)

E^0 = ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของขั้วอิเล็กโทรด (มิลลิโวลต์)

S_L = ค่าความเข้มข้น (มีค่าเท่ากับ RT/nF)

A = ค่า Acid correction factor

B = ค่า Base correction factor

สำหรับการไทเทรตที่ยังอยู่ในช่วงเป็นกรด (acidic range) และก่อนถึงจุดยุติ (end point) ความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน $[H^+]$ คำนวณได้จาก

$$[H^+] = (C_A V_A - C_B V_B) / (V_A + V_B) \quad (2-23)$$

เมื่อผ่านจุดยุติ (end point) ไปแล้วและอยู่ในช่วงเป็นด่าง $[H^+]$ คำนวณได้จาก

$$[H^+] = 10^{K_w} / [(C_B V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B)] \quad (2-24)$$

เมื่อ V_A, V_B = ปริมาตรของกรดและเบสที่ใช้

C_A, C_B = ความเข้มข้นของกรดและเบสที่ใช้

K_w = ค่าคงที่ของการแตกตัวของน้ำตามสมการ $H_2O = 2H^+ + O^-$

ซึ่งมีค่า $\log(K_w) = 14$ ที่ standard state หรือ

$K_w = 13.50$ ที่สาร KNO_3 0.15M และอุณหภูมิ $37^\circ C$

A, B = acid correction, base correction ในกรณีที่ electrode ไม่เป็นลิเธียมตาม
nerst equation

จากสมการ (11) ถึง (13) สามารถเขียนออกมาในรูปของฟังก์ชันได้ดังนี้

$$E = f(E^0, S_L, C_A, C_B, V_A, V_B, K_w) \quad (2-25)$$

ตัวแปรทั้งหมด 8 ตัวจากสมการ (14) มี E และ V_B เราสามารถวัดได้ในขณะทำการไทเทรต C_A , C_B และ V_A เป็นค่าที่หาได้จากการเตรียมสารละลาย ดังนั้นทำให้เราสามารถคำนวณหาค่า E^0 และ K_w ได้ ในกรณีที่ไม่มีข้อมูลจากการไทเทรตมากพอ เราเพียงแต่วัดค่า E^0 และ K_w ให้มากพอเท่านั้น ก็สามารถคำนวณตัวแปรที่เหลือคือ E^0, S_L, C_A, C_B และ K_w ได้ ในการวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (E) เราจะใช้ glass electrode เป็นตัววัดเมื่อทำการไทเทรตด้วยสารละลายเบส (เติม V_B) ค่าความเข้มข้นของโปรตอน $[H^+]$ จะเปลี่ยนไป ทำให้ค่า E ที่อ่านได้เปลี่ยนแปลง

ข้อดีของการใช้โปรแกรม ELE คือ ทำให้ได้ค่า E^0, S_L อยู่ในเงื่อนไขที่ใกล้เคียงกับสภาวะการทดลองมากขึ้น (เช่นค่าความแรงไอออนและอุณหภูมิ)และทำให้สามารถตรวจสอบความเข้มข้นของกรดหรือเบสตัวใดตัวหนึ่งได้ด้วย

ตัวอย่าง INPUT สำหรับ program ELE

```

a10a9301      [ชื่อไฟล์ จำนวน 1 บรรทัด 80 col]
  99  2  1  3  [loops,print mode,reactants,det reactant]
PROTON        [1st reactant or det reactant วัดโดย
               electrode]
37.00 150.0 -100.0 [working temp และข้อมูลที่ใช้ในช่วง 150 ถึง -100
                   mv]
-13.75 -1  0     [ค่า log(Kw),running key(RK)]  ค่า RK = 1
               [ตัวแปรจะถูกคำนวณ ถ้า RK = 0 จะคงที่]
1  1  .05704  -.50000  0  1  [No, reactant index, conce in
                               V(mM),conc in B(mM), RK of V,
                               RK of B]
0  27.00000  .00200      [No.initial vol, error of B]
0  0  0  550.0000  2.00000  1  0.00000  [No, No, reactant index
                                           , E0, error of mv, RK
                                           of E0, SL factor]
0  .0000  165.6000      1
0  .0630  163.7000  [RK of point, tit vol,reading mv,point
                    no.]
0  .1440  161.2000      3
0  .1980  159.5000      4
0  .2420  158.1000      5
0  .3040  156.2000      6
0  .3560  154.6000      7
0  .4070  153.0000      8
0  .4810  150.8000      9
0  .5540  148.5000     10

```

บทที่ 3

การทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารละลายโพแทสเซียมไนเตรด ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เกรดงานวิเคราะห์ บ.Fluka Chemicals

สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เกรดงานวิเคราะห์ บ. Merck

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เกรดงานวิเคราะห์ บ.Fluka Chemicals

สารละลายยูราเนียมไนเตรด ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เกรดงานวิเคราะห์

สารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เกรดงานวิเคราะห์ บ. Merck

สารละลายไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราซีน เกรดงานวิเคราะห์

น้ำกลั่น 3 ครั้ง เกรดงานวิเคราะห์ ผลิตโดย องค์การเบตเตอรี

กาซไนโตรเจน เกรดงานวิเคราะห์ ผลิตโดย บ. TIG

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ขวดสามคอขนาด 50 มิลลิลิตร

อ่างน้ำร้อนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้พร้อมปั๊มน้ำขนาดเล็ก

เทอร์โมมิเตอร์

เครื่องกวนสารละลายโดยใช้แรงทางแม่เหล็กพร้อมแท่งแม่เหล็ก

ไมโครปิเปตขนาด 0 - 50 ไมโครลิตร

คอมพิวเตอร์รุ่น 486 DX-33 พร้อมเครื่องพิมพ์

เครื่องมือวัดการดูดกลืนแสง รุ่น UV - 160 บ. Shimadzu

เครื่องชั่งละเอียด

ถังกาซไนโตรเจนพร้อมมาตรวัดความดันและวาล์วควบคุมความดัน

เครื่องไทเทรตอัตโนมัติ พร้อมพีเอชมิเตอร์และอิเล็กโทรดของ Schott รุ่น TR-600

การเตรียมสารละลายที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโพแทสเซียมไนเตรด ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

ชั่งผงโพแทสเซียมไนเตรดเกรดงานวิเคราะห์ ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

นาน 2 ชั่วโมงด้วยเครื่องชั่งละเอียดให้ได้หนัก 25.505 กรัม แล้วละลายด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้งจนได้

ปริมาตร 1 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร

2. สารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

นำกรดไนตริกเข้มข้น มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนได้ความเข้มข้นประมาณ 0.5 โมลาร์ ควบคุมความแรงของไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์ ด้วยผงโพแทสเซียมไนเตรต

3. สารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

นำโซเดียมไฮดรอกไซด์เกรดงานวิเคราะห์ มาละลายด้วยน้ำกลั่นจนได้ความเข้มข้นประมาณ 0.5 โมลาร์ (ซึ่งมา 18.5915 กรัม แล้วละลายในขวดวัดปริมาตรขนาด 1 ลิตร) ควบคุมความแรงไอออนให้ได้ 0.5 โมลาร์ ด้วยผงโพแทสเซียมไนเตรตเช่นเดียวกัน

4. สารละลายไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอลไฮดราโซน

นำผงไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอลไฮดราโซน มาเจือจางด้วยสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 0.5 โมลาร์ โดยไม่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน

5. สารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

นำสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริกชนิดบรรจุเสร็จ มาละลายด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง ให้ได้ปริมาตร 1 ลิตรในขวดวัดปริมาตร จะได้สารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริกโดยจะมี ความเข้มข้นที่แน่นอน 0.1 โมลาร์

วิธีการทดลอง

การทดลองทั้งหมดจะจัดให้ระบบอยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสโดยใช้อ่างน้ำร้อนที่ควบคุมอุณหภูมิได้และมีน้ำในการควบคุมอุณหภูมิ ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน และรักษาค่าความแรงของไอออนของระบบให้มีค่าเท่ากับ 0.5 โมลาร์ด้วยโพแทสเซียมไนเตรต

1. การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

1.1 ปิเปตสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอ

1.2 ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, ท่อนำก๊าซ

1.3 เปิดวาล์วถังก๊าซไนโตรเจนให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าสู่ขวดสามคอ ทิ้งไว้ให้ระบบเข้าสู่สมดุลประมาณ 5 นาที

1.4 ใช้เครื่องไทเทรตอัตโนมัติผ่านทางโปรแกรม TR600 โดยใช้คำสั่ง atob จากรายการ และให้ใส่ SampleIdentification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้ผิดพลาด (ความหมายของข้อความต่าง ๆ แสดงในภาคผนวก ข)

SAMPLE IDENTIFICATION : s1619401

COMMENTS : ves[wat=0.0,aco0=0.1,acv=25.0],

bur[bco1=-0.5],ele[eze1=400.0]

โปรแกรมจะทำการไทเทรตสารละลายมาตรฐานไฮโดรคลอริก ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยจะเก็บข้อมูลของปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าและพีเอช จนกระทั่งถึงช่วงพีเอชประมาณ 12.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

โดยจากการทดลอง สามารถทำการไทเทรต แล้วคำนวณหาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เท่ากับ 0.51432 โมลาร์ จากความเข้มข้นนี้ก็จะสามารถนำไปไทเทรตเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไนตริก และค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ได้ต่อไป จากการแคลิเบรตอิเล็กโทรด

2. การแคลิเบรตอิเล็กโทรด เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) ของอิเล็กโทรดที่ใช้โดยมีวิธีการดังต่อไปนี้

2.1 ปีบเปิดสารละลายโพแทสเซียมไนเตรด เข้มข้น 0.5 โมลาร์ จำนวน 25 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอ

2.2 ต่อขั้วเรดของสารละลายกรดไนตริก, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจมลงในสารละลายในขวดสามคอ กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแรงแม่เหล็กและแท่งแม่เหล็ก ทำการกวนสารละลายด้วยความเร็วที่พอเหมาะ

2.3 เปิดวาล์วถังก๊าซไนโตรเจนให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าสู่ขวดสามคอ ทิ้งไว้ให้ระบบเข้าสู่สมดุลประมาณ 5 นาที

2.4 ใช้เครื่องไทเทรตอัตโนมัติผ่านทางโปรแกรม TR600 โดยใช้คำสั่ง ecal จากรายการ และให้ใส่ SampleIdentification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้ผิดพลาด (ความหมายของข้อความต่าง ๆ แสดงในภาคผนวก ข)

SAMPLE IDENTIFICATION : e1619401

COMMENTS : ves[wat=25.0,aco1=0.5,acv=2.0],

bur[bco0=-0.5],ele[eze1=400.0]

โปรแกรมจะทำการเติมสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต และทำการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยจะเก็บข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ และพีเอช จนกระทั่งถึงช่วงพีเอช 12.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

3. การหาค่าคงที่ในการโปรตอนเนชันของ ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน (PIH)

3.1 ปีเปตสารละลาย ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน

3.2 ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจมลงในสารละลายในขวดสามคอ กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแรงแม่เหล็ก และแท่งแม่เหล็ก ทำการกวนสารละลายด้วยความเร็วที่พอเหมาะ

3.3 เปิดวาล์วถึงก๊าซไนโตรเจนให้ก๊าซไนโตรเจนเข้าสู่ขวดสามคอ ทิ้งไว้ให้ระบบเข้าสู่สมดุลประมาณ 5 นาที

3.4 ใช้เครื่องไทเทรตอัตโนมัติผ่านทางโปรแกรม TR600 โดยใช้คำสั่ง fma เพื่อทำการเติมสารละลายกรดไนตริก 2 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอจากนั้นใช้คำสั่ง atob จากรายการคำสั่ง และให้ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลจากความหมายของข้อความต่าง ๆ แสดงในภาคผนวก ข)

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619401

COMMENTS : ves[wat=25.0,aco1=0.5,acv=2.0],

bur[bco0=-0.5],ele[eze1=400.0]

โปรแกรมจะทำการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยจะเก็บข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ และพีเอช จนกระทั่งถึงช่วงพีเอชประมาณ 12.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

3.5 ทำการไทเทรตย้อนกลับจากข้อ 3.4 โดยใช้คำสั่ง btoa จากรายการคำสั่งและให้ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผล

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619402, from=u1619401 COMMENTS :

โปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายในขวดสามคอด้วยสารละลายกรดไนตริก โดยจะเก็บข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้และพีเอชจนกระทั่งถึงช่วงพีเอชประมาณ 2.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและจะพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

4. การหาค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ ไพริดอกซัลไอโซนิโคติ

โน้ตไฮดร่าโซน (PIH) กับโลหะยูเรเนียม

4.1 เติมสารละลายยูเรเนียมในเตรต ปริมาตร 400 ไมโครลิตร ลงในสารละลายจาก
ข้อ 3.5

4.2 ต่อบิวเรตของสารละลายกรดไนตริก, สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, ท่อนำกาซ
ไนโตรเจน และอิเล็กโทรด โดยให้อุปกรณ์ทั้งหมดจุ่มลงในสารละลายในขวดสามคอ กวนสาร
ละลายด้วยเครื่องกวนสารละลายด้วยแรงแม่เหล็กและแท่งแม่เหล็ก ทำการกวนสารละลายด้วยความ
เร็วที่พอเหมาะ

4.3 เปิดวาล์วถังกาซไนโตรเจนให้กาซไนโตรเจนเข้าสู่ขวดสามคอ ทิ้งไว้ให้ระบบเข้าสู่
สมดุลประมาณ 5 นาที

4.4 ใช้เครื่องไทเทรตอัตโนมัติผ่านทางโปรแกรมTR600 โดยใช้คำสั่งfmla เพื่อทำ
การเติมสารละลายกรดไนตริก 2 มิลลิลิตร ลงในขวดสามคอจากนั้นใช้คำสั่งatob จากรายการ
คำสั่ง และให้ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด
(ความหมายของข้อความต่าง ๆ แสดงในภาคผนวก ข)

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619403, from=u1619402

COMMENTS : ves[m1c0=0.1,m1v=0.4]

โปรแกรมจะทำการไทเทรตสารละลายนี้ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยจะเก็บ
ข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ และพีเอช จนกระทั่งถึง
ช่วงพีเอชประมาณ 12.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

4.5 ทำการไทเทรตย้อนกลับจากข้อ 4.4 โดยใช้คำสั่ง btoa จากรายการคำสั่งและให้
ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619404, from=u1619403

COMMENTS : ves
[m1c0=0.1,m1v=0.4]

โปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายในขวดสามคอด้วยสารละลายกรดไนตริกโดยจะ
เก็บข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้และพีเอช จนกระทั่ง
ถึงช่วงพีเอชประมาณ 2.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

4.6 ทำการไทเทรตย้อนกลับจากข้อ 4.5 โดยใช้คำสั่ง atob จากรายการคำสั่งและให้
ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผลขาด

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619405, from=u1619404

COMMENTS : ves
[m1c0=0.1,m1v=0.4]

โปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายในขวดสามคอด้วยสารละลายกรดไนตริก โดย
จะเก็บข้อมูลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้และพีเอช จนกระทั่ง
ถึงช่วงพีเอชประมาณ 2.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

4.7 ทำการไทเทรตย้อนกลับจากข้อ 4.6 โดยใช้คำสั่ง btoa จากรายการคำสั่งและให้ใส่ Sample Identification และ Comments ดังต่อไปนี้โดยไม่ให้เกิดผิดพลาด

SAMPLE IDENTIFICATION : u1619406, from=u1619405

COMMENTS : ves[m1c0=0.1,m1v=0.4]

โปรแกรมนี้จะทำการไทเทรตสารละลายในขวดสามคอด้วยสารละลายกรดไนตริกโดยจะเก็บข้อมูลของ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไป, ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้และพีเอช จนกระทั่งถึงช่วงพีเอชประมาณ 2.0 เครื่องจะหยุดการทำงานและพิมพ์ข้อมูลออกมาทางเครื่องพิมพ์

5. การวัดการดูดกลืนแสงของ สารประกอบเชิงซ้อนของ ไพริดอกซัลไอโซนิตริโนอิลไฮดราโซน (PIH) กับ ไอออนของโลหะยูเรเนียม

5.1 นำสารละลายไพริดอกซัลไอโซนิตริโนอิลไฮดราโซน ใส่ลงในบีกเกอร์ที่วางไว้บนเครื่องกวนสารด้วยแรงทางแม่เหล็ก

5.2 ใช้คำสั่ง mvtoph เพื่อทำการวัดค่าพีเอชและศักย์ไฟฟ้าของสารในบีกเกอร์ แล้วทำการจดบันทึกข้อมูลดังกล่าวไว้

5.3 วัดการดูดกลืนแสงในช่วง 300 - 800 นาโนเมตร โดยใช้เครื่องยูวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

5.4 ปรับพีเอชของสารละลาย PIH ให้มีค่ากระจายไปทุก ๆ พีเอช ด้วยกรดไนตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 - 800 นาโนเมตร

5.5 เติมสารละลายยูเรเนียมในเตรต ปริมาณเล็กน้อย แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสง

5.6 ปรับพีเอชของสารละลาย ด้วยกรดไนตริกเข้มข้นและโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้มีค่ากระจายไปทุก ๆ พีเอช แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 800 นาโนเมตร

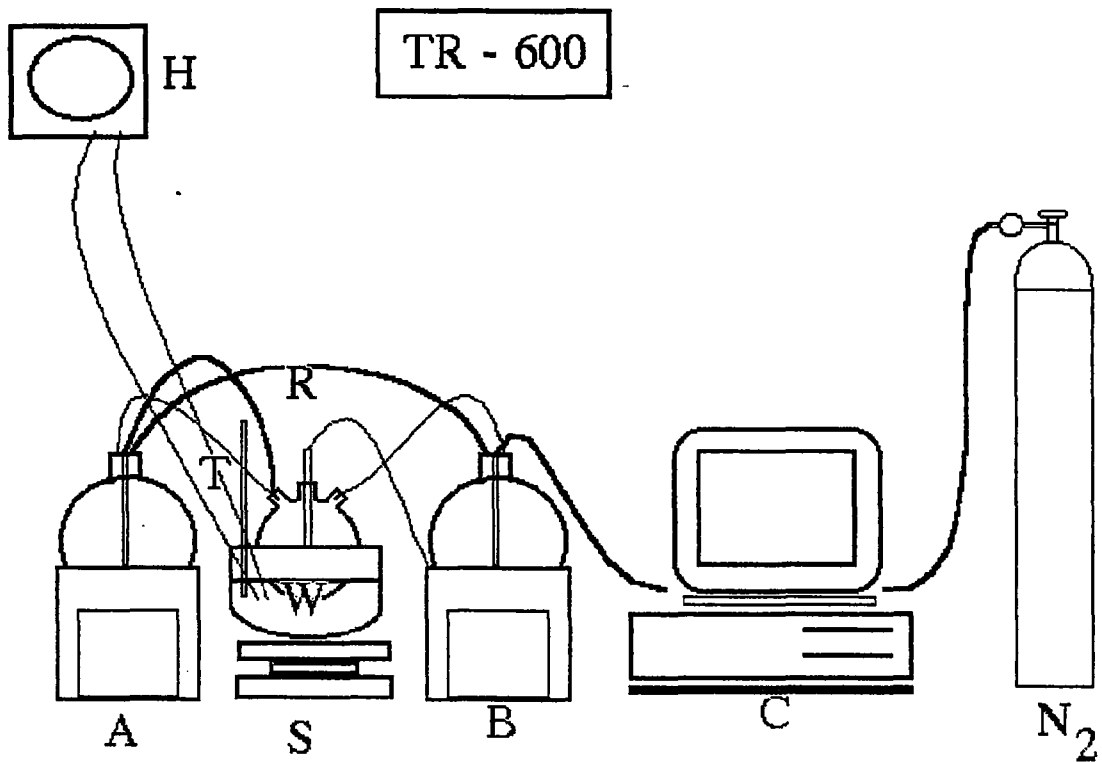
การคำนวณ

1. เปลี่ยนข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตของโปรแกรม TR600 ให้เป็นอินพุตของโปรแกรมELE และ SUPERQUAD โดยใช้โปรแกรม DCO

2. คำนวณพารามิเตอร์ของอิเล็กโทรด ด้วยโปรแกรม ELE จะได้ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) และความเข้มข้นของกรดไนตริก (ภาคผนวก จ)

3. คำนวณค่าคงที่ในการเกิดโปรโตเนชันของ ไพริดอกซัลไอโซนิตริโนอิลไฮดราโซนกับโลหะยูเรเนียม โดยใช้พารามิเตอร์ของอิเล็กโทรดที่ได้จากข้อ 2 เป็นอินพุตในการคำนวณ (ภาคผนวก ฉ)

4. คำนวณหาค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ ไพริดอกซัลไอโซนิกโค จิโนลไฮดราโซน กับโลหะยูราเนียมไอออน และสมมุติค่าคงที่ในการรับหรือให้โปรตอนในรูปของค่าลอการิทึมฐานสิบตามแบบจำลองที่คาดว่าจะเป็นไปได้



รูปที่ 3.1 แสดงการจัดวางเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

หมายเหตุ : H = บั๊มน้ำและอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

R = อิเล็กโทรด

A = ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุกรดเป็นไทแทนต์

B = ชุดไทเทรตอัตโนมัติที่บรรจุเบสเป็นไทแทนต์

T = เทอร์โมมิเตอร์

W = อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

S = เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก

C = คอมพิวเตอร์

N₂ = ก๊าซไนโตรเจน

บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิจารณ์

จากการทดลองและศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียม กับไฟรีดออกซัลไอโซไนโคติโนอิลไฮดราโซน ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การคาร์บริเบรทอิลเลทโทรด

จากการไทเทรตเพื่อทำการคาร์บริเบรทอิลเลทโทรดได้ข้อมูลคือ ปริมาตรของไทเทรนต์ที่เติมลงไป, ค่าพีเอช และค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต ดังแสดงในตารางที่ 4-1 จากนั้นนำมาแปลงด้วยโปรแกรมDCO จะได้เป็นอินพุตตั้งภาคผนวก ข นำอินพุตที่ได้ไปคำนวณด้วยโปรแกรม ELE จะได้เอาท์พุตตั้งภาคผนวก ค ซึ่งจะได้ผลการคำนวณ ดังนี้

1. ค่าความเข้มข้นกรดไนตริก = 0.51119 โมลาร์

2. ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E^0) = 400.41594 มิลลิโวลต์

ทั้งนี้ต้องทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายเบส โดยการนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาทำการเทียบมาตรฐานกับสารละลายมาตรฐานกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ได้เท่ากับ 0.51432 โมลาร์

ค่าความเข้มข้นของกรดไนตริกและค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานที่คำนวณได้ จะถูกนำไปเป็นข้อมูลในการคำนวณในส่วนอื่นๆ ต่อไป

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อทำการคาลิเบรทอิลเลกโทรด

โดยการเติม 0.5M NaOH ลงในสารละลายที่ ประกอบด้วย 0.5M HNO₃ และ 0.5M KNO₃

ไทเทรต			ไทเทรตย้อนกลับ		
ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
0.0000	2.0707	311.3772	0.0000	12.0484	-290.3221
0.0010	2.0640	311.9666	0.0010	12.0505	-290.3958
0.0307	2.0643	311.8377	0.0797	11.9952	-286.7853
0.2307	2.1037	309.4246	0.2797	11.7958	-274.3144
0.4307	2.1480	306.5693	0.4301	11.5047	-256.7409
0.6307	2.2057	303.2720	0.5157	11.2564	-240.8437
0.8307	2.2723	299.2194	0.5764	11.0789	-229.6069
1.0307	2.3630	293.2511	0.6367	10.8547	-216.7123
1.2307	2.4574	285.1643	0.6857	10.6492	-203.9835
1.4307	2.6211	278.3301	0.7302	10.4476	-192.0099
1.6085	2.7488	270.0592	0.7717	10.3120	-183.7574
1.8073	3.0732	249.6304	0.8265	10.0948	-171.2865
1.9062	3.5274	222.6439	0.8730	9.8755	-156.9182
1.9473	3.7952	202.2888	0.9131	9.6715	-144.5209
1.9778	4.3023	170.9365	0.9507	9.4424	-130.5763
1.9916	4.8505	138.6078	0.9830	9.1880	-115.9686
1.9982	5.1324	123.2080	1.0090	7.7531	-31.1405
2.0044	6.0478	71.6664	1.0140	7.7427	-30.3115
2.0065	6.0533	71.2980	1.0946	7.6116	-21.5248
2.0727	6.2647	56.5429	1.1938	7.2754	-0.7645
2.1286	6.7528	24.1958	1.2469	7.0139	15.4643

(ต่อ)

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

ml base	pH	mV
2.1524	7.0325	8.7960
2.1709	7.3123	7.4881
2.1858	7.6727	-31.0668
2.1958	8.0389	-61.3507
2.2028	8.6199	-88.9268
2.2063	8.8972	-104.8608
2.2099	9.1190	-116.8712
2.2144	9.3010	-127.3158
2.2209	9.4415	-135.0342
2.2319	9.5765	-142.8078
2.2497	9.7097	-150.5998
2.2768	9.8807	-160.3813
2.3081	10.1000	-175.2469
2.3368	10.2518	-183.7390
2.3732	10.4342	-194.1283
2.4113	10.6522	-211.1308
2.4453	10.8010	-216.5650
2.4881	10.9998	-227.7464
2.5288	11.0686	-235.0227
2.6249	11.3975	-251.4357
2.6776	11.5044	-257.9382
2.7598	11.6241	-264.7724

ml acid	pH	mV
1.2856	6.7305	32.7984
1.3132	6.4889	48.0508
1.3369	6.1721	67.7980
1.3535	5.7134	96.4609
1.3624	5.2827	123.3001
1.3679	4.8774	147.8183
1.3718	4.5759	163.8260
1.3755	4.3905	175.5049
1.3809	4.1844	185.7469
1.3877	4.0203	194.8283
1.3977	3.9098	202.0125
1.4172	3.7622	211.6466
1.4441	3.5796	223.8965
1.4735	3.4250	232.2596
1.5101	3.2769	239.6463
1.5558	3.1413	248.2304
1.6153	3.0014	256.1514
1.6878	2.8890	262.4329
1.7911	2.7665	270.0407

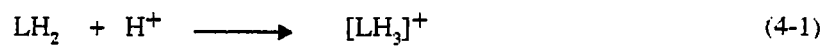
(ต่อ)

ไทเทรต

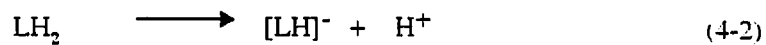
ml base	pH	mV
2.8688	11.7488	-272.6749
3.0027	11.9229	-282.6222
3.1227	11.9882	-286.7301
3.3227	12.1028	-293.5826

ตอนที่ 2 การศึกษาปฏิกิริยาโปรตอนชันและดีโปรตอนชันของ PIH

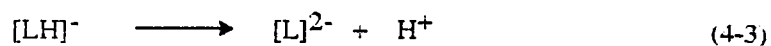
ข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตไปและกลับของสารละลาย PIH ใน 0.5M KNO₃ ประกอบด้วย ปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ , ค่าพีเอช และค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่เกิดขึ้นในแต่ละจุดของการไทเทรต ดังแสดงในตารางที่ 4-2 และกราฟที่ 4-1 ถึง 4-2 ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต ไปคำนวณด้วยโปรแกรม SUPERQUAD จะได้กราฟการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆดังแสดงในกราฟที่ 4-3 จากกราฟทำให้ทราบว่าPIH สามารถเกิดการรับโปรตอน (Protonation) ได้ 1 ตัว โดยจะสามารถเกิดได้ที่ช่วงพีเอช 1.4 ถึง พีเอชต่ำกว่า 6 ดังสมการต่อไปนี้



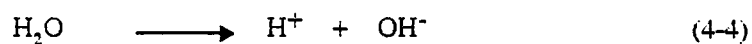
และ PIH จะสามารถเกิดการปลดปล่อยโปรตอน (Deprotonation) ได้ 2 ตัว โดยโปรตอนตัวที่ 1 จะถูกปลดปล่อยในช่วงพีเอชประมาณ 5 ถึง 10.5 ดังสมการต่อไปนี้



และโปรตอนตัวที่สองจะถูกปลดปล่อยที่พีเอชมากกว่า 7 ขึ้นไป โดยจะเกิดการปลดปล่อยโปรตอนได้มากที่สุด ในช่วงพีเอช 9.5 - 9.9 ดังสมการต่อไปนี้



นอกจากนี้ในสภาวะการทดลอง ยังเกิดการปลดปล่อยโปรตอนของน้ำ ดังสมการต่อไปนี้



ตารางที่ 4-2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรต PIH ใน 0.5M KNO₃

ไทเทรต			ไทเทรตย้อนกลับ		
ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
0.0000	2.0002	315.7982	0.0000	12.0484	-290.3221
0.0010	2.0023	315.6324	0.0010	12.0505	-290.3958
0.0796	2.0167	314.7851	0.0797	11.9952	-286.7853
0.2796	2.0628	311.9666	0.2797	11.7958	-274.3144
0.4796	2.1104	308.9641	0.4301	11.5047	-256.7409
0.6796	2.1761	304.8378	0.5157	11.2564	-240.8437
0.8796	2.2653	299.6984	0.5764	11.0789	-229.6069
1.0796	2.3481	294.7063	0.6367	10.8547	-216.7123
1.2796	2.4617	287.6695	0.6858	10.6492	-203.9835
1.4796	2.6404	277.2617	0.7302	10.4476	-192.0099
1.6447	2.8423	266.1355	0.7717	10.3120	-183.7574
1.7711	3.0307	252.3015	0.8265	10.0948	-171.2865
1.8779	3.3462	232.0938	0.8730	9.8755	-156.9182
1.9376	3.6156	211.1492	0.9131	9.6715	-144.5209
1.9793	4.2888	165.0049	0.9507	9.4424	-130.5763
1.9934	4.8933	137.6868	0.9830	9.1880	-115.9686
1.9995	5.1022	124.0738	1.0090	7.7531	-31.1405
2.0069	5.9015	80.3242	1.0140	7.7427	-30.3115
2.0097	5.9073	79.9558	1.0946	7.6116	-21.5248
2.0904	6.1700	61.9954	1.1938	7.2754	-0.7645
2.1454	6.7460	16.2564	1.2469	7.0139	15.4643

(ต่อ)

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

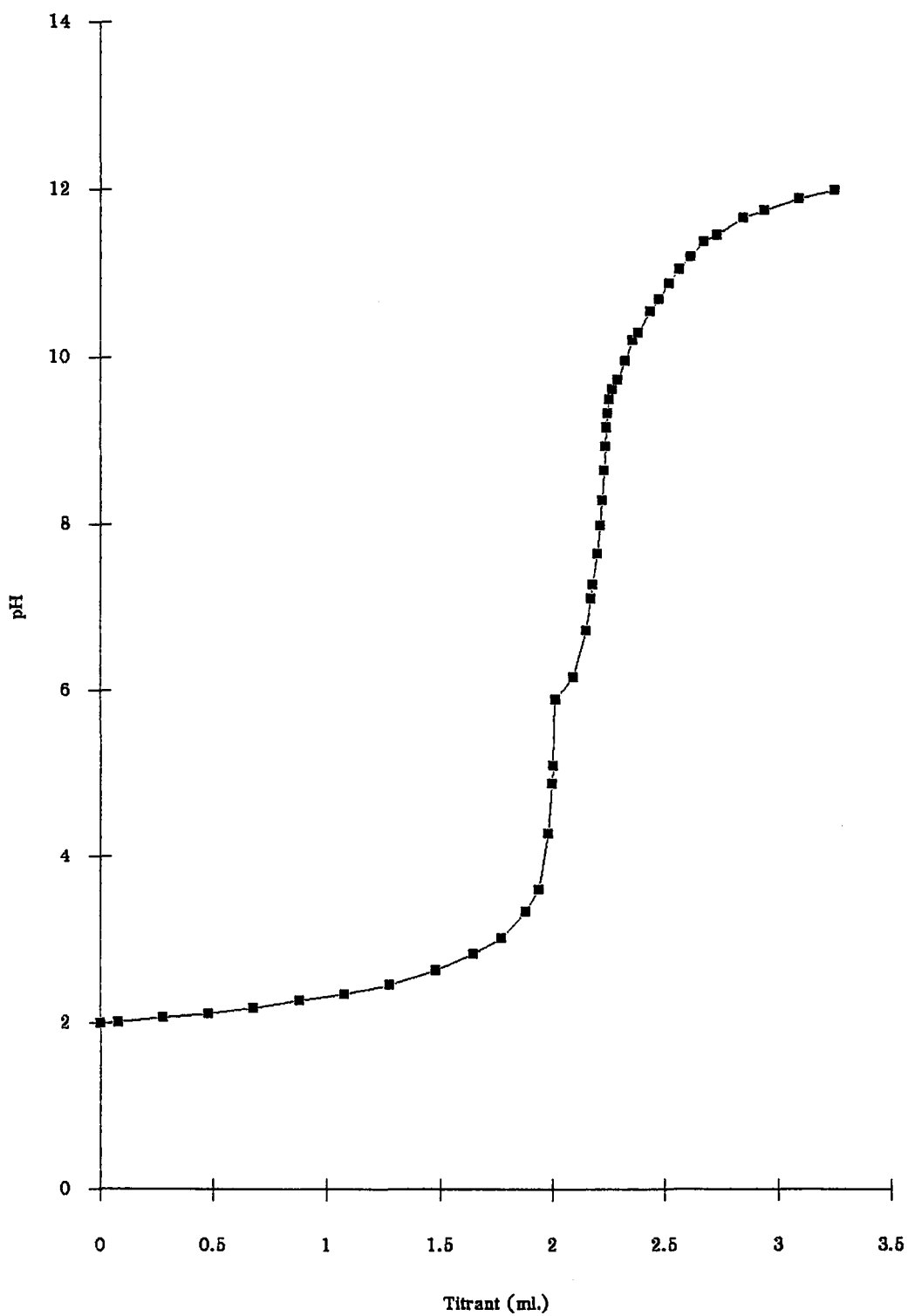
ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
2.1658	7.1727	2.3671	1.2856	6.7305	32.7984
2.1771	7.2943	-7.8012	1.3132	6.4889	48.0508
2.1970	7.6593	-31.0668	1.3369	6.1721	67.7980
2.2097	8.0060	-50.2245	1.3535	5.7134	96.4609
2.2187	8.3093	-71.2243	1.3624	5.2827	123.3001
2.2262	8.6584	-90.2346	1.3679	4.8774	147.8183
2.2319	8.9494	-107.6239	1.3718	4.5759	163.8260
2.2372	9.1736	-119.7080	1.3755	4.3905	175.5049
2.2434	9.3514	-130.5027	1.3809	4.1844	185.7469
2.2521	9.5154	-139.1973	1.3877	4.0203	194.8283
2.2645	9.6358	-145.9393	1.3977	3.9098	202.0125
2.2862	9.7537	-153.4919	1.4172	3.7622	211.6466
2.3218	9.9803	-170.5312	1.4441	3.5796	223.2596
2.3529	10.2179	-181.1232	1.4735	3.4250	232.2596
2.3795	10.3123	-186.6126	1.5101	3.2769	239.6463
2.4306	10.5649	-204.0019	1.5558	3.1413	248.2304
2.4692	10.7188	-211.7387	1.6153	3.0014	256.1514
2.5155	10.9058	-221.9070	1.6878	2.8890	262.4329
2.5613	11.0722	-232.3332	1.7911	2.7665	270.0407
2.6114	11.2246	-241.8568	1.9209	2.6566	276.4144
2.6697	11.4015	-252.0067	2.0936	2.5313	284.3354

(ต่อ)

ไทเทรต

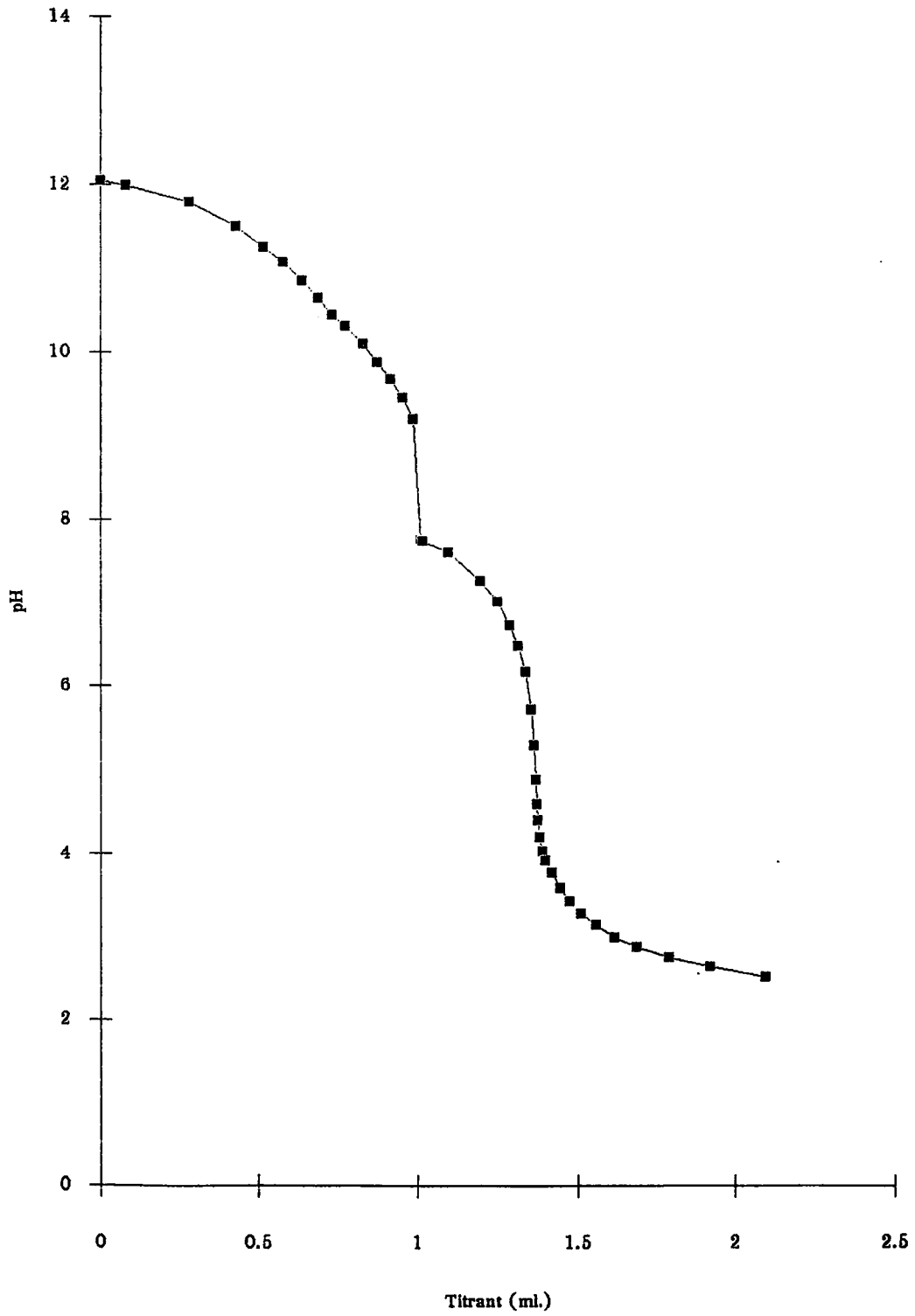
ml base	pH	mV
2.7281	11.4812	-257.3488
2.8432	11.6947	-269.3592
2.9319	11.7796	-274.1486
3.0876	11.9290	-283.3959
3.2430	12.0291	-289.2353

กราฟที่ 4-1 กราฟแสดงข้อมูลการไทเทรตเพื่อหาค่าคงที่โปรโตเนชัน
และดีโปรโตเนชันของ PIH ใน 0.5M KNO_3 โดยใช้โปรแกรม atob

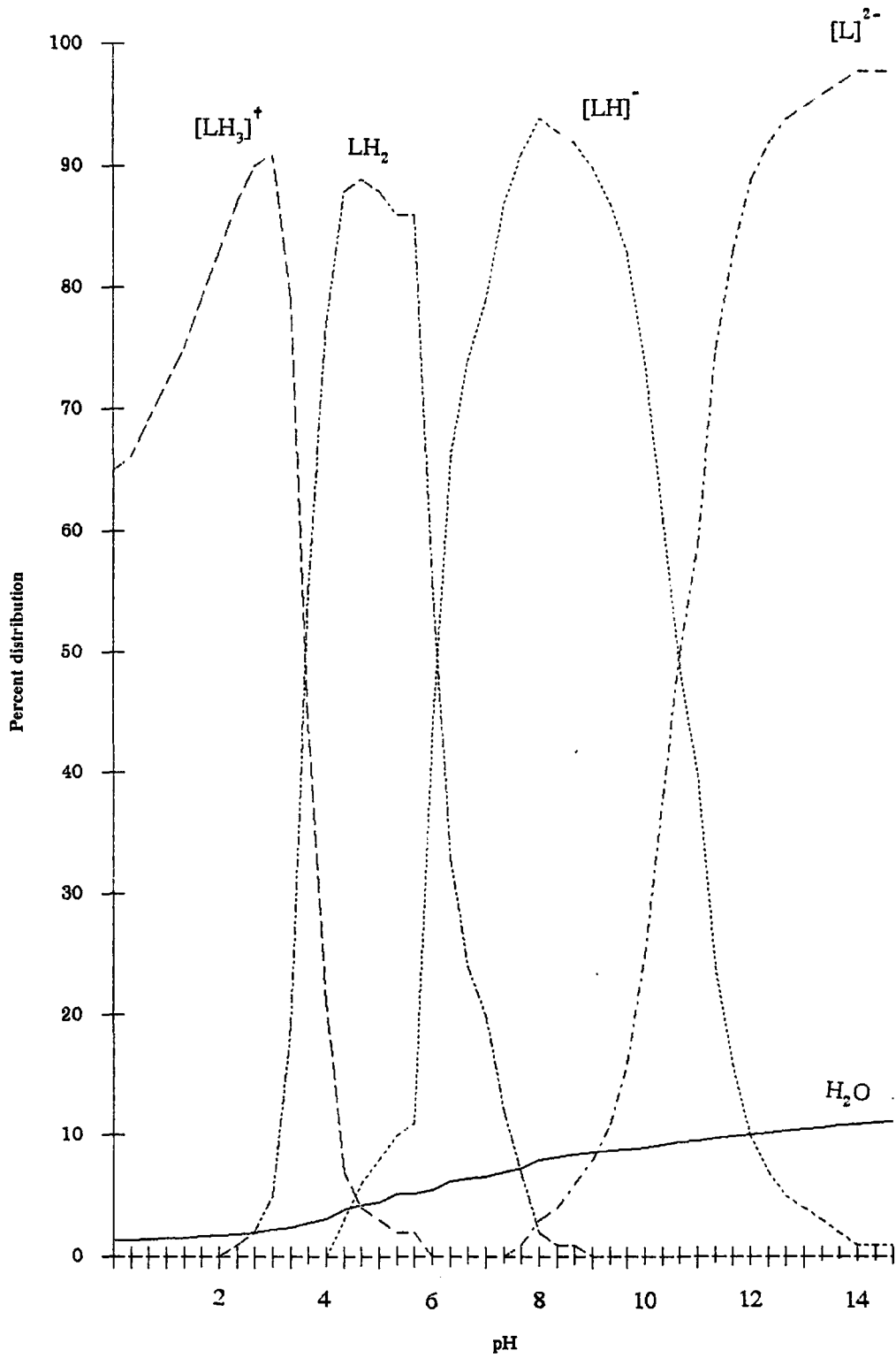


กราฟที่ 4-2 กราฟแสดงข้อมูลการไทเทรตเพื่อหาค่าคงที่โปรโตเนชัน

และดีโปรโตเนชันของ PIH ใน 0.5M KNO_3 โดยใช้โปรแกรม btoa



กราฟที่ 4-3 กราฟแสดงการกระจายตัวของสปีชีส์ที่พบในการทดลอง



ตอนที่ 3 การไทเทรตระหว่าง PIH กับ ยูรานิล (II)

จากการทำการไทเทรตไปและกลับระหว่าง PIH กับ ยูรานิล (II) ทั้ง 2 ชุด จะได้ข้อมูลประกอบด้วย ปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ , ค่าพีเอช และค่าศักย์ไฟฟ้าของสารละลายที่วัดได้ แต่ละจุดของการไทเทรต ดังแสดงในตารางที่ 4-3 ถึง 4-4 และกราฟที่ 4-4 ถึง 4-7 จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตดังกล่าวไปคำนวณด้วยโปรแกรม SUPERQUAD จะสามารถคำนวณการกระจายตัวของสปีชีส์ต่างๆ ซึ่งจะพบว่าที่พีเอชประมาณ 4 ถึง 5 จะพบว่าเกิดสปีชีส์ $[UO_2LH]^+$ ขึ้น แต่ที่พีเอชมากกว่า 5 ขึ้นไปนั้น ข้อมูลที่เก็บมาได้ไม่สามารถนำมาวิเคราะห์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากว่าสารละลายภายในขวดสามคอเกิดการตกตะกอนลงมาและแยกออกเป็น 2 เฟส ทำให้ไม่สามารถทราบว่ามีสารแต่ละชนิดอยู่เป็นปริมาณเท่าใด

ตารางที่ 4-3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตระหว่าง PIH กับ $UO_2(II)$
ใน 0.5M KNO_3 ; ไทเทรตครั้งที่ 1

ไทเทรต			ไทเทรตย้อนกลับ		
ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
0.0000	1.9867	316.2219	0.0000	11.9574	-285.0169
0.0010	1.9864	316.5719	0.0010	11.9561	-284.6485
0.2010	2.0258	314.2693	0.1275	11.8957	-280.8354
0.4010	2.0677	311.6351	0.3275	11.7197	-269.8565
0.6010	2.1159	308.6877	0.4948	11.4934	-256.0593
0.8010	2.1639	305.7957	0.6108	11.2653	-242.3542
1.0010	2.2338	301.7615	0.6952	11.0695	-230.5280
1.2010	2.2983	297.8563	0.7686	10.8575	-217.0255
1.4010	2.3734	293.1037	0.8295	10.6813	-206.7651
1.6010	2.4779	286.9511	0.8903	10.5154	-196.5046

(ต่อ)

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
1.8010	2.5930	279.9696	0.9542	10.3526	-186.6495
2.0010	2.7732	269.1013	1.0219	10.0011	-166.6997
2.1649	2.9461	257.9935	1.0589	9.9375	-162.0945
2.3083	3.2241	240.9542	1.1536	9.6217	-142.0341
2.3938	3.5319	220.1939	1.2075	9.3355	-124.5711
2.4443	3.8716	199.7099	1.2438	9.0799	-109.0792
2.4740	4.1761	182.6521	1.2723	8.8471	-95.0793
2.4947	4.3752	171.4154	1.2975	8.6394	-82.6084
2.5166	4.5212	162.3892	1.3225	8.4427	-70.9111
2.5465	4.6828	152.7182	1.3485	8.2387	-58.6428
2.5823	4.8765	141.3157	1.3745	8.0377	-46.4851
2.6180	5.0157	132.9342	1.4009	7.8621	-36.0589
2.6652	5.1947	121.4396	1.4309	7.6749	-24.9879
2.7135	5.4531	104.9713	1.4625	7.5032	-14.7827
2.7496	5.7121	90.1425	1.4981	7.3316	-4.4486
2.7777	5.9146	78.1874	1.5375	7.1605	5.8486
2.8057	6.0674	69.1427	1.5806	6.9916	15.8696
2.8412	6.2302	59.2507	1.6276	6.8236	26.0747
2.8823	6.4452	45.9509	1.6784	6.6474	36.8141
2.9190	6.6895	31.0484	1.7305	6.4519	48.6403
2.9489	6.8841	18.5406	1.7792	6.2561	60.3928
2.9794	7.2265	-2.4592	1.8252	6.0255	74.5401

(ต่อ)

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

ml base	pH	mV	ml acid	pH	mV
2.9986	7.4995	-18.5959	1.8633	5.7931	89.2583
3.0143	9.0786	-111.2160	1.8955	5.5457	103.8108
3.0173	9.0982	-113.3712	1.9220	5.3450	115.8212
3.0478	9.2106	-120.9238	1.9488	5.1850	125.1238
3.0973	9.4882	-138.5526	1.9816	5.0481	133.2474
3.1319	9.7402	-153.3630	2.0261	4.8835	142.0341
3.1596	9.9268	-163.4760	2.0754	4.8200	146.4367
3.1892	10.0536	-170.8812	2.1963	4.5377	163.8444
3.2328	10.2252	-181.7127	2.2693	4.3917	172.8154
3.2796	10.4076	-192.6178	2.3525	3.9211	202.1599
3.3268	10.5618	-201.7546	2.3869	3.6761	216.6387
3.3816	10.7601	-213.7281	2.4152	3.4925	226.7149
3.4319	10.9720	-225.5544	2.4458	3.3572	235.2069
3.4761	11.0484	-231.3017	2.4882	3.2253	242.4831
3.5703	11.2536	-242.8700	2.5453	3.1040	250.4962
3.6477	11.3657	-249.7041	2.6244	2.9770	257.1277
3.7572	11.5050	-258.1040	2.7247	2.8719	263.5382
3.8795	11.6327	-265.6934	2.8689	2.7351	271.6434
4.0241	11.7747	-273.7802	3.0257	2.6153	278.8275
4.1764	11.8645	-279.3065	3.2144	2.5329	283.8748
4.3764	11.9717	-285.8090	3.4144	2.4476	289.0327
4.5764	12.0652	-291.2063	3.6144	2.3774	293.1037

ตารางที่ 4-4 แสดงข้อมูลการไทเทรตระหว่าง PIH กับ UO_2 (II)

ใน 0.5M KNO_3 ; ไทเทรตครั้งที่ 2

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

ml base	pH	mV
0.0000	1.9770	317.0324
0.0010	1.9809	316.9403
0.0475	1.9812	316.7377
0.2475	2.0100	315.0429
0.4475	2.0436	313.1640
0.6475	2.0750	311.1930
0.8475	2.1095	309.0193
1.0475	2.1593	306.1825
1.2475	2.1981	303.8062
1.4475	2.2436	300.9510
1.6475	2.3010	297.6352
1.8475	2.3673	293.6195
2.0475	2.4327	289.4932
2.2475	2.5243	283.9485
2.4475	2.6049	278.9196
2.6475	2.7494	269.8934
2.8453	2.9360	259.4672
3.0029	3.1856	244.2147
3.1044	3.4140	229.8648

ml acid	pH	mV
0.0000	12.0001	-287.5038
0.0010	11.9962	-287.0616
0.0475	11.9980	-287.0800
0.2475	11.9152	-281.9775
0.4475	11.7915	-274.5170
0.6475	11.6357	-264.9198
0.8330	11.4473	-253.3883
0.9810	11.2365	-240.6042
1.0921	11.0075	-226.6043
1.1732	10.8532	-217.3386
1.2601	10.6895	-207.5756
1.3477	10.5356	-197.7388
1.4406	10.3624	-187.8837
1.5289	10.2042	-178.3601
1.6203	9.9956	-165.2628
1.6947	9.8099	-154.1919
1.7636	9.5848	-140.3026
1.8184	9.3795	-128.0895
1.8672	9.1593	-114.7897

(ต่อ)

ไทเทรต

ไทเทรตย้อนกลับ

ml base	pH	mV
3.1797	3.5753	219.2176
3.2582	3.9559	195.4547
3.2974	4.1511	185.1205
3.3357	4.2922	176.6101
3.3852	4.4220	168.6891
3.4513	4.5716	159.9945
3.5262	4.7192	151.3367
3.6105	4.8365	144.0604
3.7238	5.0087	133.7816
3.8289	5.1953	122.0843
3.9210	5.4189	108.1397
3.9916	5.6633	93.3846
4.0438	6.2851	57.1508
4.0621	6.3157	55.1060
4.1592	6.4641	45.5088
4.2638	6.7726	26.5353
4.3236	7.0438	9.4223
4.3651	7.3517	-9.6065
4.3924	7.6520	-26.9037
4.4119	7.8994	-42.7088
4.4292	8.1443	-57.7034
4.4450	8.3618	-70.1559

ml acid	pH	mV
1.9089	8.9473	-101.5635
1.9466	8.7219	-87.8768
1.9794	8.5377	-76.9532
2.0140	7.4385	-12.1301
2.0219	7.4317	-11.8170
2.1940	7.2802	-1.6671
2.3612	6.9363	18.9274
2.4425	6.7567	29.7221
2.5190	6.5942	39.4115
2.5981	6.4333	49.1745
2.6801	6.2564	59.7849
2.7582	6.0533	72.4217
2.8248	5.8212	86.9189
2.8767	5.6165	99.0214
2.9234	5.4372	109.5029
2.9712	5.2702	119.4870
3.0230	4.9705	136.6368
3.0567	4.9537	137.9263
3.2567	4.7222	152.0735
3.3892	4.6367	157.3603
3.5892	4.4739	166.9207
3.7679	4.1324	188.4916

(ต่อ)

ไทเทรต

ml base	pH	mV
4.4611	8.5444	-81.4847
4.4801	8.7772	-94.7477
4.4979	8.9745	-106.5187
4.5173	9.1281	-115.5265
4.5431	9.2845	-124.9764
4.5755	9.4467	-134.5921
4.6137	9.6019	-143.9315
4.6593	9.7940	-155.4261
4.7035	9.9491	-164.8023
4.7551	10.1092	-174.5838
4.8124	10.2726	-184.3100
4.8740	10.4149	-192.9678
4.9476	10.5692	-202.0677
5.0276	10.8532	-218.3334
5.0787	10.9143	-222.9754
5.2076	11.1107	-234.2674
5.3125	11.2750	-243.9568
5.4149	11.3789	-250.2199
5.5631	11.5059	-257.9014
5.7341	11.6226	-264.9382
5.9341	11.7332	-271.4960
6.1341	11.8520	-278.5696

ไทเทรตย้อนกลับ

ml acid	pH	mV
3.8544	3.7653	211.1308
3.8983	3.5674	222.6254
3.9400	3.3908	232.6280
3.9840	3.2931	238.3384
4.0601	3.1132	248.7831
4.1323	3.0387	253.3883
4.2783	2.9082	261.3461
4.4434	2.7916	268.1987
4.6434	2.6813	275.0144
4.8434	2.5961	280.0617
5.0434	2.5170	284.9617
5.2434	2.4519	288.7932
5.4434	2.4031	291.5011
5.6434	2.3557	294.3195
5.8434	2.3178	296.8063
6.0434	2.2656	299.7536
6.2434	2.2271	302.1667
6.4434	2.1947	304.1194
6.6434	2.1636	306.0351
6.8434	2.1425	307.3062
7.0434	2.1089	309.1483
7.2434	2.0857	310.7509

(ต่อ)

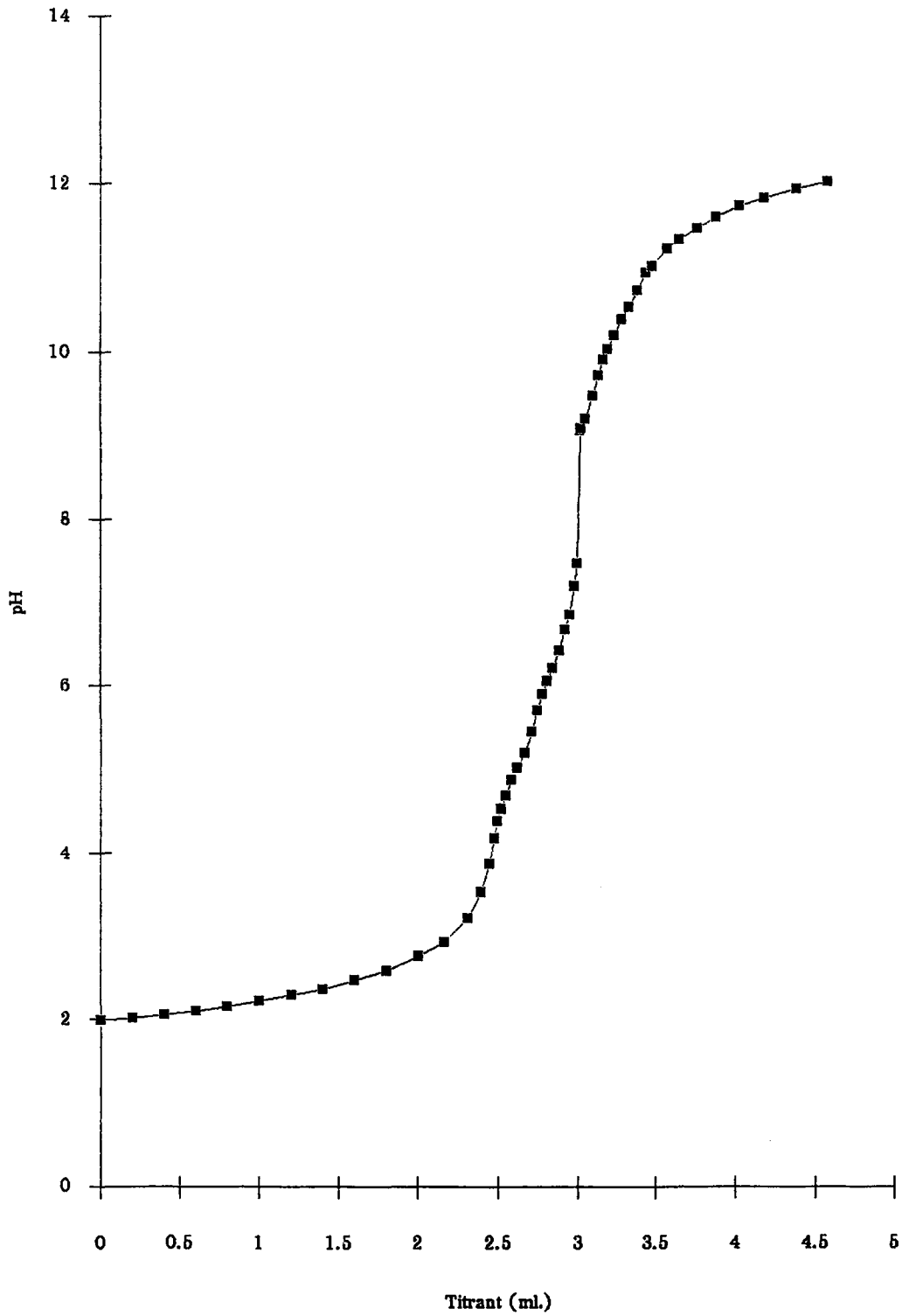
ไทเทรต

ml base	pH	mV
6.3341	11.9247	-282.9906
6.5341	11.9925	-287.0248
6.7341	12.0554	-290.8011

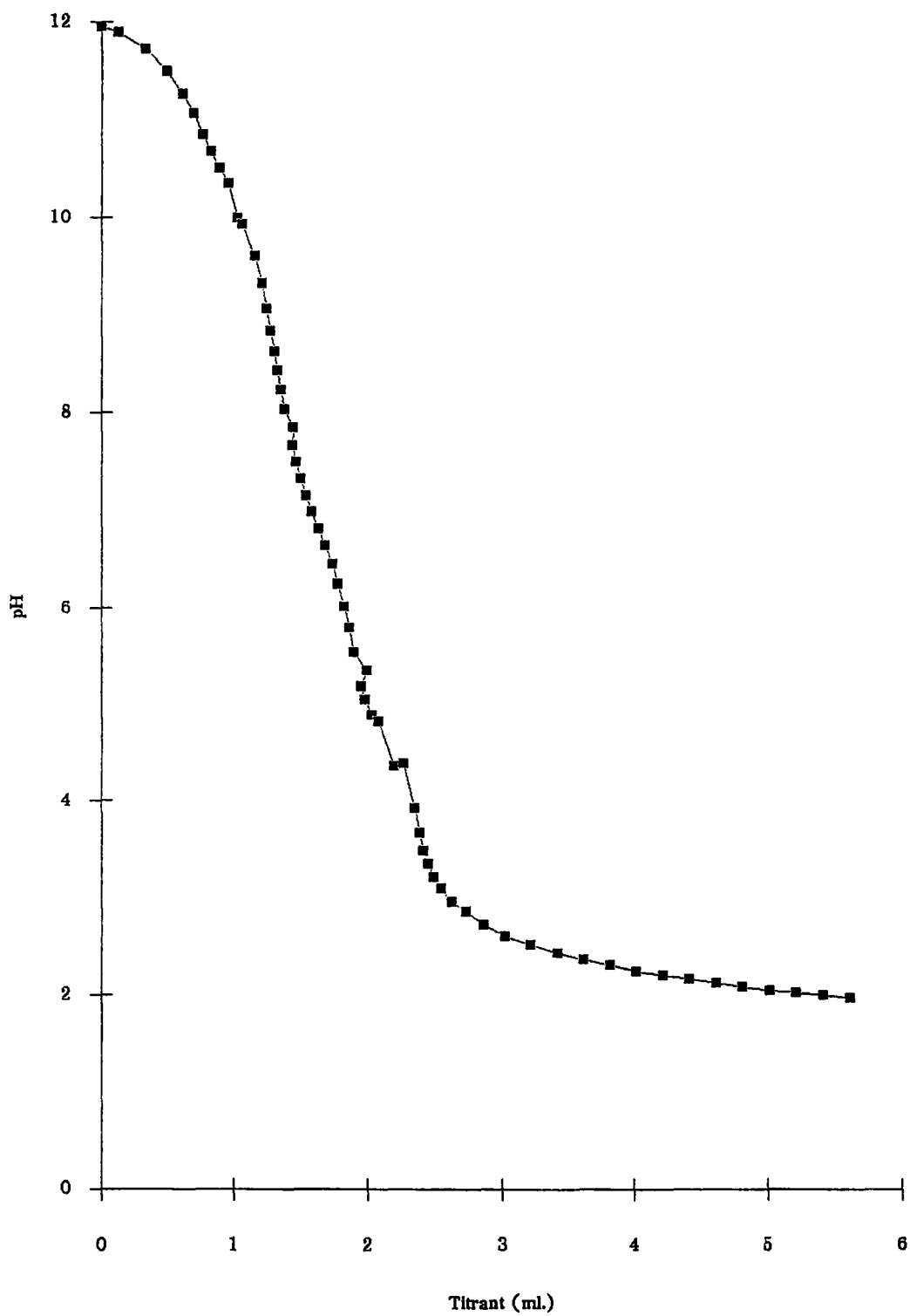
ไทเทรตย้อนกลับ

ml acid	pH	mV
7.4434	2.0628	312.0772
7.6434	2.0414	313.4219
7.8434	2.0185	314.6745

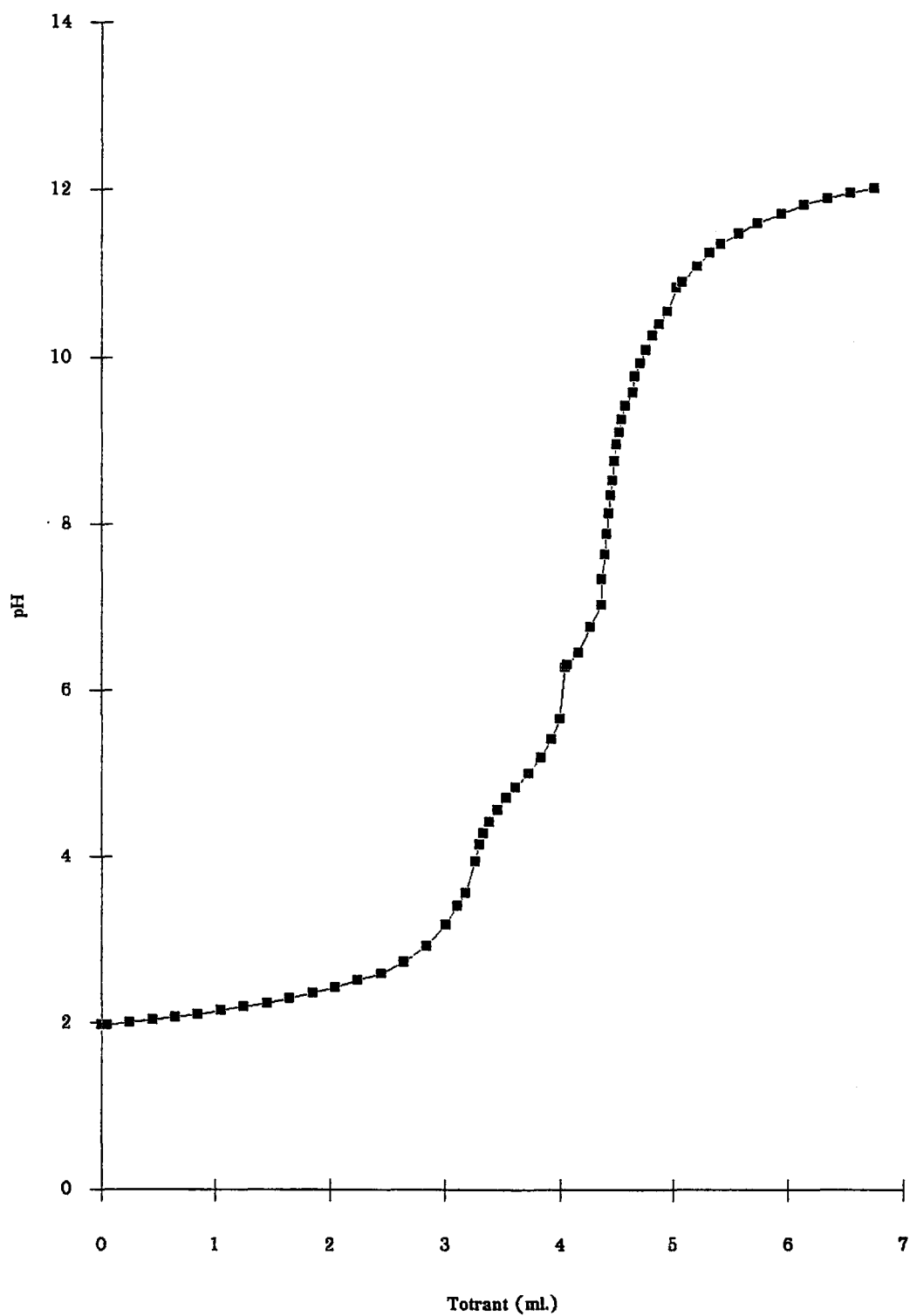
กราฟที่ 4-4 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II)
ใน 0.5M KNO₃ โดยใช้โปรแกรม atob ครั้งที่ 1



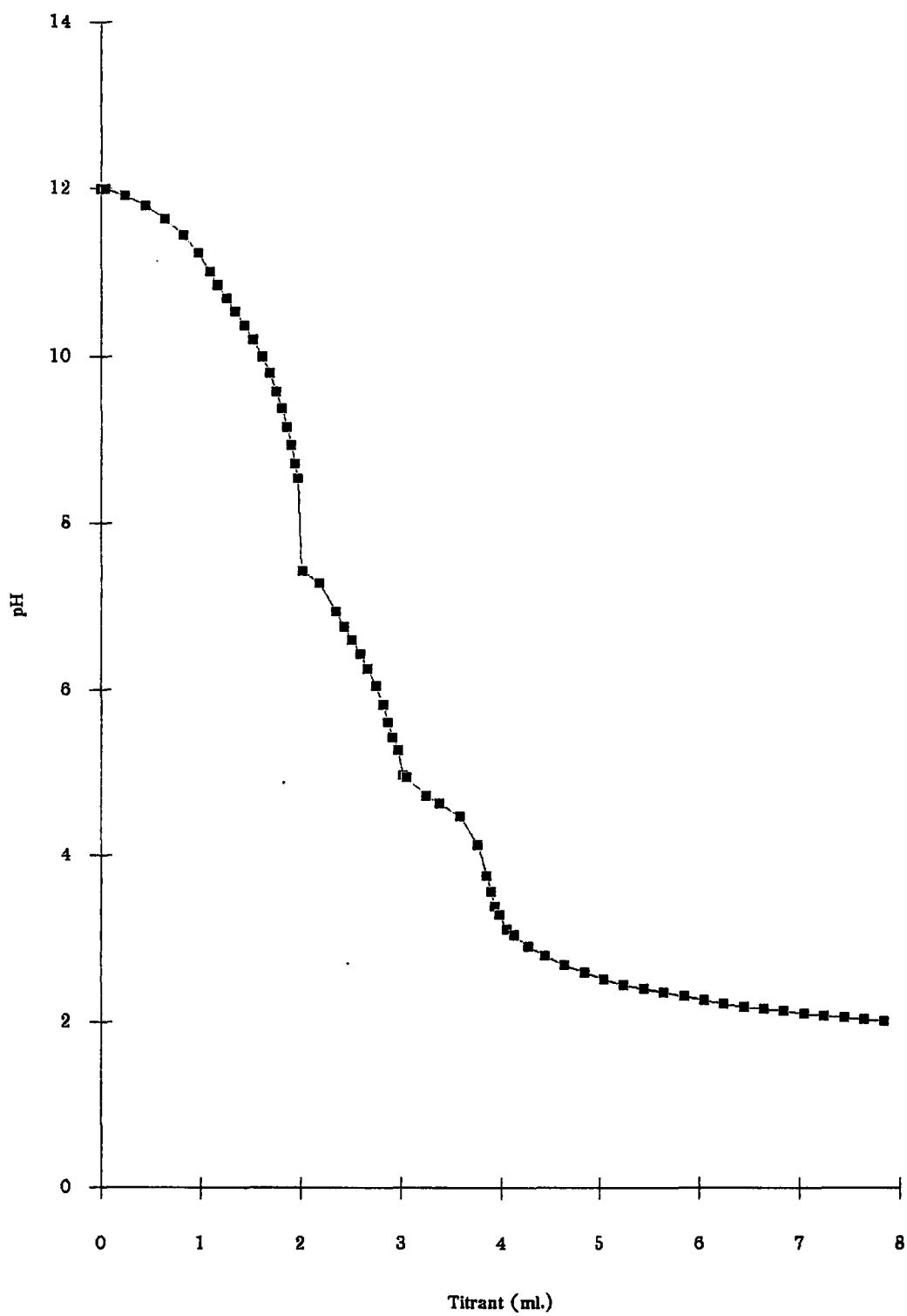
กราฟที่ 4-5 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II)
ใน 0.5M KNO₃ โดยใช้โปรแกรม btoa ครั้งที่ 1



กราฟที่ 4-6 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II)
ใน 0.5M KNO_3 โดยใช้โปรแกรม atob ครั้งที่ 2



กราฟที่ 4-7 กราฟแสดงผลการไทเทรตระหว่าง PIH กับยูรานิล(II)
ใน 0.5M KNO₃ โดยใช้โปรแกรม btoa ครั้งที่ 2



และจากข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตดังกล่าว เมื่อนำมาคำนวณด้วยโปรแกรม SUPERQUAD จะสามารถคำนวณค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Stability constant) ดังแสดงในตารางที่ 4-5

ตารางที่ 4-5 แสดงค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

สปีชีส์	ค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ($\log \beta$)
$[\text{LH}_2]^+$	3.94
$[\text{LH}]^-$	-6.41
$[\text{L}]^{2-}$	-15.86
$[\text{UO}_2\text{LH}]^+$	-1.94

หมายเหตุ : ค่า $\log \beta$ มีเครื่องหมายบวก หมายถึง Protonation Constants

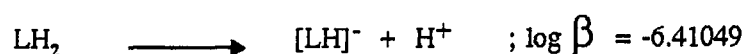
ค่า $\log \beta$ มีเครื่องหมายลบ หมายถึง Deprotonation Constants

ซึ่งจากการสมมติโครงสร้างโมเลกุล จะได้ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ดังนี้ ขั้นแรกสมมติให้ PIH ที่เป็นลิแกนด์อิสระ (free ligand) มีโครงสร้างเป็น LH_2

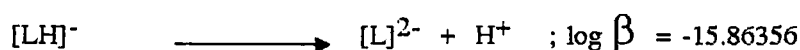
จากค่า $\log \beta$ ของการเกิดโปรโตเนชันและดีโปรโตเนชัน อาจพิจารณาได้ว่าค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ 3.94760 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดโปรโตเนชันที่ในโตรเจน (ตำแหน่งที่ 2 จากรูปที่ 2-3) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ตั้งแต่ 2-5 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังสมการที่ (4-1) คือ



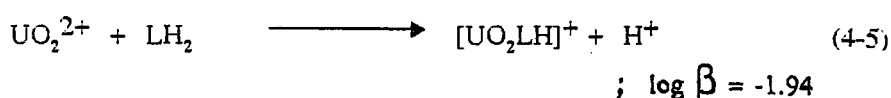
จากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -6.41049 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตเนชันที่ตำแหน่งฟีนอลิกไฮโดรเจน (ตำแหน่งที่ 3 จากรูปที่ 2-3) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 3.1 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ pH เท่ากับ 8 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังสมการที่ (4-2) คือ



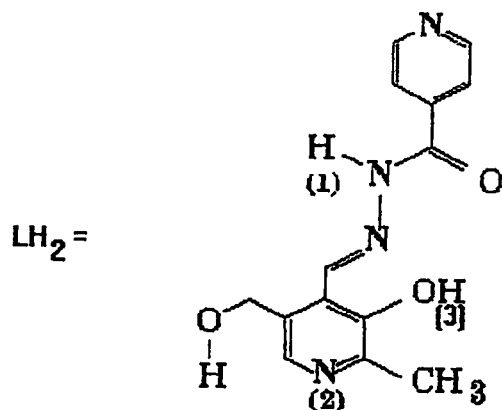
และจากค่า $\log \beta$ ที่เท่ากับ -15.86356 น่าจะเป็นค่าคงที่ของการเกิดดีโปรโตนชันจากฟีนอลิกไฮโดรเจน (ตำแหน่งที่ 1 จากรูปที่ 2-3) ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH เท่ากับ 8 และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ค่าความเป็นเบสสูงๆ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังสมการที่ (4-3) คือ



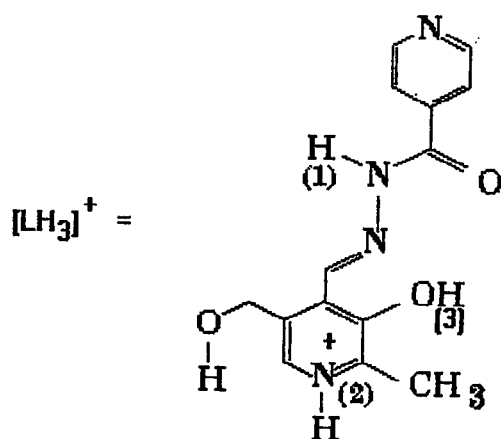
ซึ่งจากค่า $\log \beta$ ที่ได้นำไปเป็นค่าตั้งต้นในการศึกษาถึงสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ $\text{UO}_2(\text{II})$ ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วง pH ที่ 4-5 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ ดังนี้



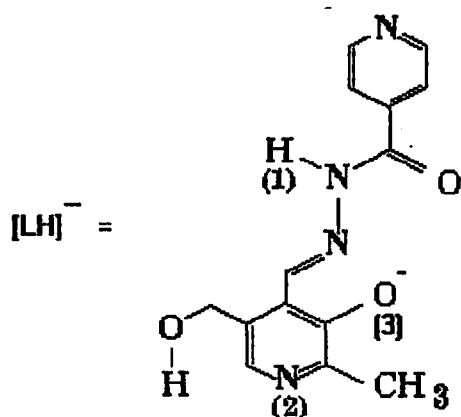
ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างของ PIH แล้ว พบว่าสปีชีส์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างเป็นดังนี้



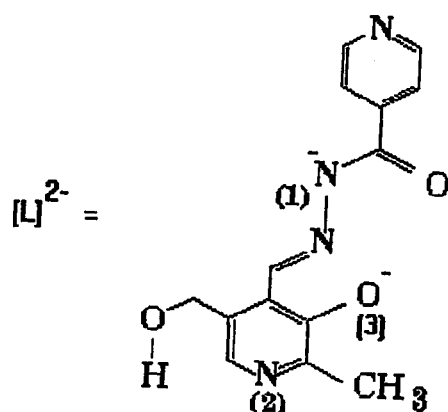
รูปที่ 4-1 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ LH_2



รูปที่ 4-2 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[\text{LH}_3]^+$



รูปที่ 4-3 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[LH]^{-}$

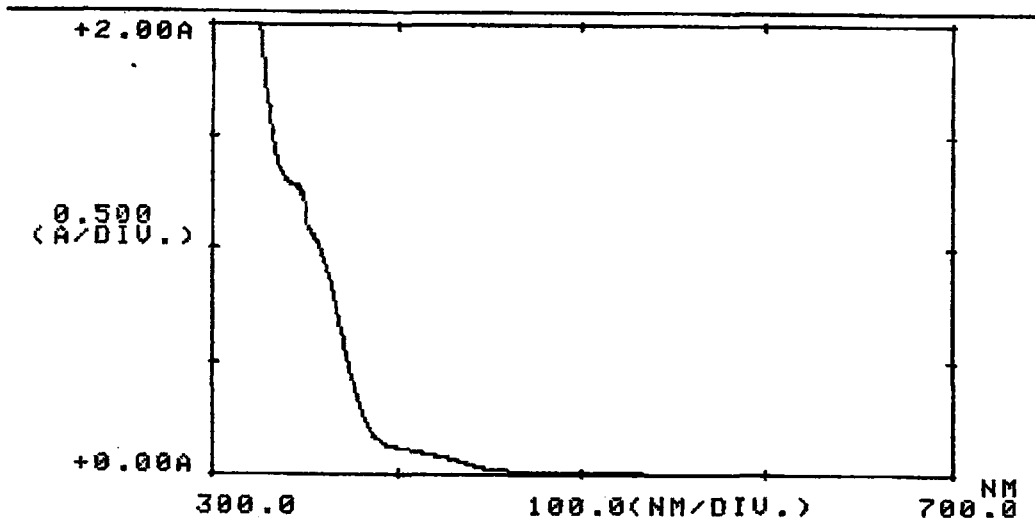


รูปที่ 4-4 แสดงโครงสร้างของสปีชีส์ $[L]^{2-}$

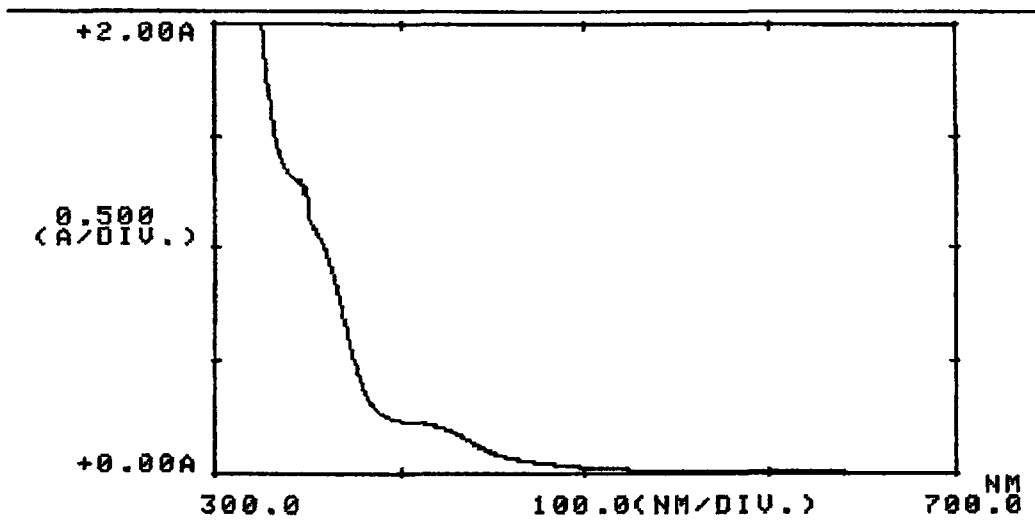
ตอนที่ 4 การวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับ ยูรานิล(II)

จากการทดลองวัดการดูดกลืนแสงของ PIH และสารประกอบเชิงซ้อนที่พีเอชต่างๆ เพื่อเป็นการยืนยันว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นจริง ดังในวิธีการทดลองในบทที่ 3 โดยวัดค่าดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 ถึง 700 นาโนเมตร

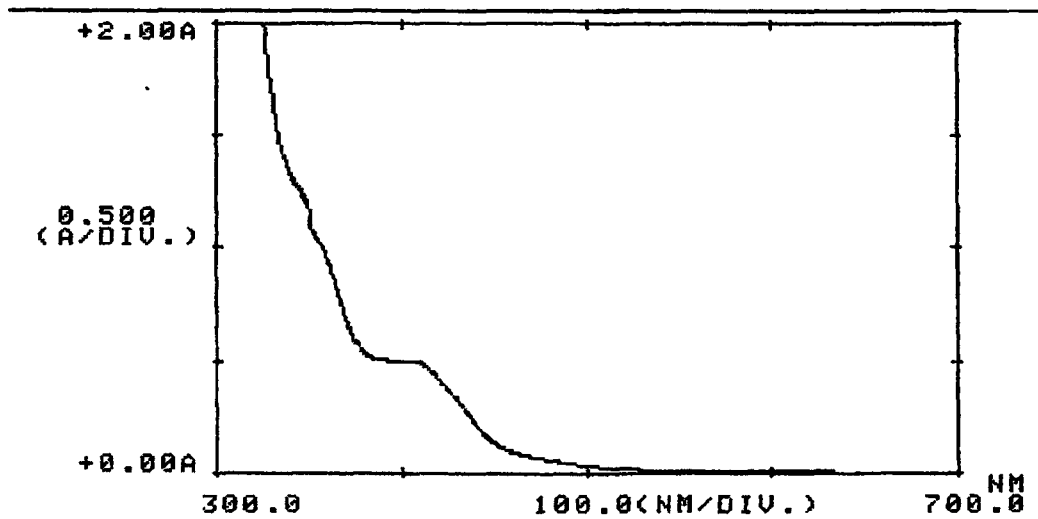
สำหรับ PIH ซึ่งเป็นสารละลายสีเหลืองใสไม่มีตะกอน เมื่อนำมาวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นดังกล่าว ที่พีเอช 1.98 , 2.81 และ 3.67 ได้ผลการทดลองดังกราฟที่ 4-8 , 4-9 และ 4-10 ตามลำดับ



กราฟที่ 4-8 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ใน 0.5M KNO_3
ที่ pH เท่ากับ 1.98

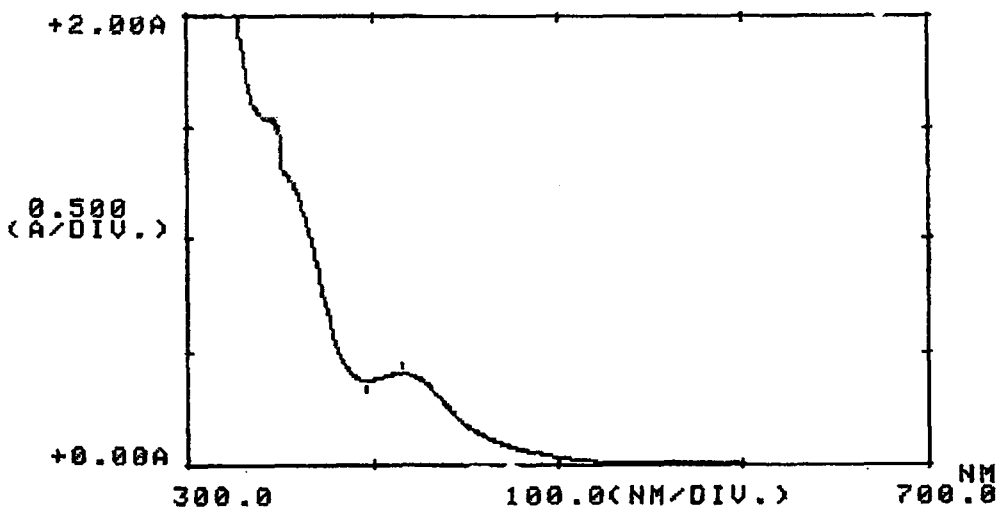


กราฟที่ 4-9 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ใน 0.5M KNO_3
ที่ pH เท่ากับ 2.81

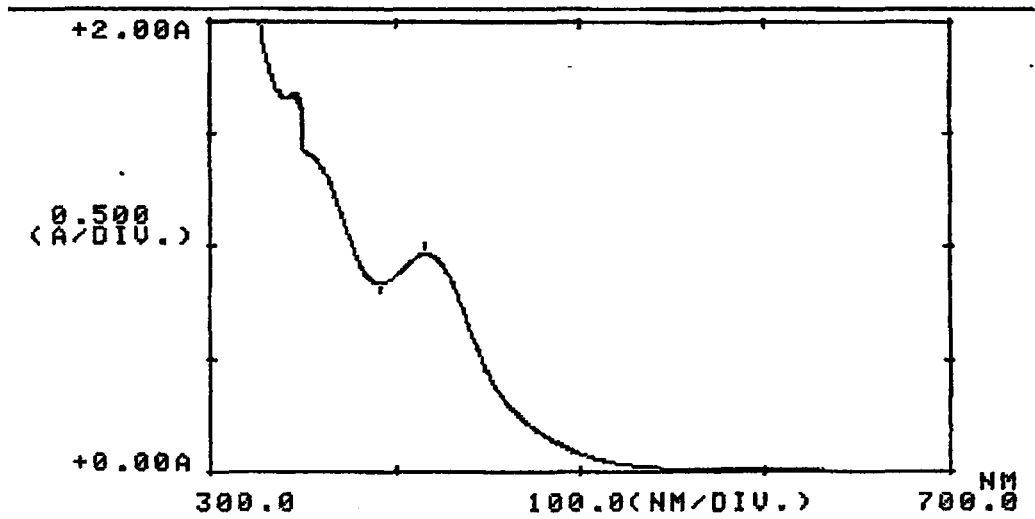


กราฟที่ 4-10 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของ PIH ใน 0.5M KNO_3
ที่ pH เท่ากับ 3.67

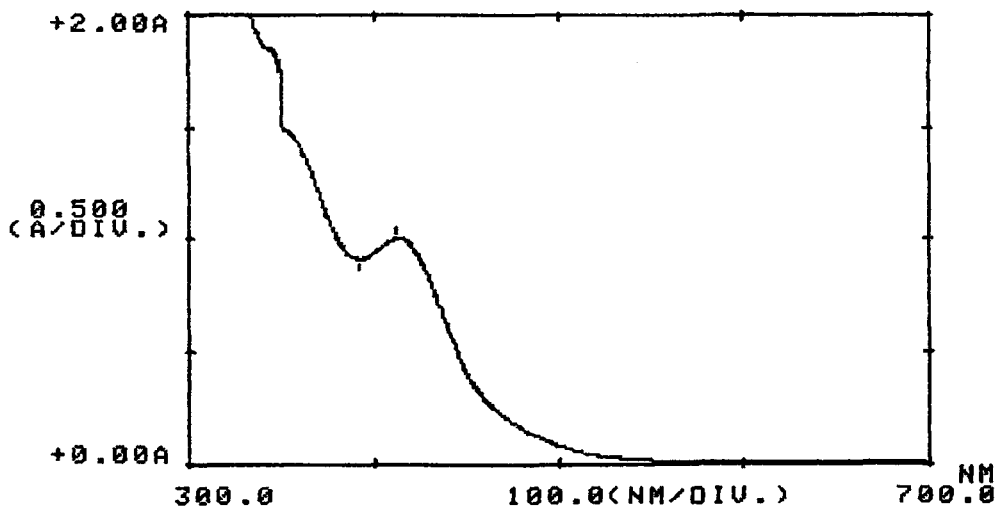
สำหรับสารเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับยูรานิล(II) นั้นเป็นสารละลายสีเหลืองใสไม่มีตะกอนในช่วงพีเอชที่เป็นกรดจนกระทั่งพีเอชประมาณ 5 ที่พีเอชที่มากกว่า 5 นั้นสารเชิงซ้อนเกิดการตกตะกอนลงมาทำให้ไม่สามารถติดตามปฏิกิริยาต่อไปได้ เมื่อนำมาวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นดังกล่าว ที่พีเอช 1.65 , 2.84 และ 4.14 ได้ผลการทดลองดังกราฟที่ 4-11 , 4-12 และ 4-13 ตามลำดับ



กราฟที่ 4-11 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง
PIH กับยูรานิล(II) ใน 0.5M KNO_3 ที่ pH เท่ากับ 1.65



กราฟที่ 4-12 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับยูเรานิล(II)ใน 0.5M KNO₃ ที่ pH เท่ากับ 2.84



กราฟที่ 4-13 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง PIH กับยูเรานิล(II)ใน 0.5M KNO₃ ที่ pH เท่ากับ 4.14

จากการเปรียบเทียบกราฟการดูดกลืนแสงระหว่าง PIH กับ สารประกอบเชิงซ้อนแล้ว พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนจะมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น ประมาณ 415.0 นาโนเมตร

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและเสนอแนะ

จากผลการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง ไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซนกับโลหะยูรานิล(II) โดยใช้เทคนิคโพเทนชิโอเมตริกไทเทรชัน และควบคุมสภาวะการทดลองให้มีความแรงไอออนของโพแทสเซียมในเตรตเท่ากับ 0.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสซึ่งได้ค่าคงตัวเสถียรภาพของสารประกอบเชิงซ้อน ($\log \beta$) เท่ากับ -1.94404 โดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD คำนวณ ซึ่งสารเชิงซ้อนดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้ที่ช่วงพีเอชประมาณ 4 ถึง 5 และจากผลการวัดค่าการดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 700 นาโนเมตร พบว่ายอดกราฟของค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบระหว่าง PIH กับสารประกอบเชิงซ้อนที่พีเอชใกล้เคียงกันนั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าที่พีเอชนั้นๆ ได้เกิดสปีชีส์ใหม่ขึ้น เช่นเดียวกับผลที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม SUPERQUAD

สรุปได้ว่า PIH สามารถใช้จับโลหะยูรานิล (II) ได้ โดยจะต้องมีการควบคุมพีเอชให้เหมาะสม (ที่พีเอชประมาณ 4 ถึง 5) เพื่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้ จะมีค่าคงตัวเสถียรภาพของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน เท่ากับ -1.94404 และมีค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นประมาณ 415.0 นาโนเมตร

แนวทางในการทำการศึกษาคือต่อไป

1. จากการทดลองพบว่าที่พีเอชสูงกว่า 5 ระบบที่ประกอบด้วย PIH และโลหะยูรานิล จะเกิดการตกตะกอนลงมา ควรทำการศึกษาถึงสาเหตุของการตกตะกอนดังกล่าว เพื่อทำการแก้ไขและจะสามารถทำการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนนี้ที่ พีเอชมากกว่า 5 ได้
2. ทำการทดลองเหมือนกับโครงงานพิเศษนี้ แต่ทดลองเปลี่ยนปริมาณของ PIH หรือโลหะยูรานิลว่ามีผลอย่างไรบ้าง
3. ทดลองศึกษาโดยเปลี่ยนลิแกนด์เป็นตัวอื่นๆ ที่เป็นอนุพันธ์ของสารประกอบไฮดราโซนแทน PIH บ้าง เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อนในการใช้กำจัดธาตุหมู่แอกติไนด์ (Actinide) ต่อไป
4. ทดลองศึกษาปฏิกิริยาระหว่างโลหะอื่นๆ ในหมู่ธาตุแอกติไนด์กับ PIH เพื่อเป็นความรู้เกี่ยวกับสารประกอบเชิงซ้อน ในการใช้กำจัดธาตุหมู่นี้

ภาคผนวก ก รายละเอียดเกี่ยวกับโปรแกรม TR 600

โปรแกรม TR 600 เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมเครื่องไทเทรตอัตโนมัติของ Schott ซึ่งใช้ในการควบคุมการปล่อยสารละลายของเครื่องไทเทรต , การวัดศักย์ไฟฟ้าโดยอิเล็กโทรด รวมทั้งการเชื่อมต่อและส่งผ่านข้อมูลกับคอมพิวเตอร์ ซึ่งรายละเอียดการใช้โปรแกรม TR 600 สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากคู่มือการใช้เครื่องมือไทเทรตอัตโนมัติ

สำหรับการไทเทรตด้วยเครื่องไทเทรตอัตโนมัติ นี้ ได้มีการเขียน โปรแกรมย่อยเพื่อช่วยขึ้นมา เพื่อช่วยการควบคุมการไทเทรตให้เป็นไปตามต้องการ โดยแต่ละโปรแกรมมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

โปรแกรม ECAL

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลไปคำนวณทำ Electrode Calibration ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังต่อไปนี้

Initialize

Parameter

Work Graphic

Dose 2.000 ml. (01/A)

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

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

WHILE (pH <= 12.0000)

 Titrate from Burette (01/C)

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

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

ENDWHILE

online Graphics pH vs ml

Documentation

End of Method

โปรแกรม ATOB

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลที่ได้ ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุล ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้อาจทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพกรดให้ไปเป็นด่างที่ pH ประมาณ 12.0 ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังนี้

```

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

```

โปรแกรม BTOA

ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำข้อมูลที่ได้ ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุล ซึ่งหลักการของโปรแกรมนี้อาจทำการไทเทรตสารละลายที่อยู่ในสภาพด่างไปเป็นกรดที่ pH ประมาณ 2.0 ซึ่งมีรายละเอียดโปรแกรมดังนี้

```

Initialize
Parameter
Work Graphic
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH
Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: mV
WHILE (pH <= 2.0000) {
    Titrate from Burette (01/A)
    Get Value Slot: 01A Range: 400 Dim: pH

```

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

ENDWHILE

online Graphics pH vs ml

Documentation

End of Method

โปรแกรม FILLA

ใช้ในการเติมสารละลายกรดไนตริก ปริมาตร 2.000 มิลลิลิตร

Initialize

Dose 2.000 ml. (01/A)

End of Method

โปรแกรม FILLB

ใช้ในการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 2.000 มิลลิลิตร

Initialize

Dose 2.000 ml. (01/C)

End of Method

โปรแกรม mvtoph

ใช้สำหรับบอกค่า pH ของสารละลาย ซึ่งแปลงมาจากค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จากอิเล็กโทรด

Initialize

Parameter

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

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

WHILE (pH <= 12.0000)

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

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

ENDWHILE

End of Method

ทุกโปรแกรมจะตั้งค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากัน ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

Titration Parameter

Points for final value: 0
Points for delay : 0
Sum of differences : 1.000
Slope of value : 0.500
Difference of averages: 0.100
Linear step value : 0.200
Smallest step : 0.001
Largest step : 0.100
Dynamic curve shape : 0.150
Dynamic curve ship : 0.850
Dynamic titration : on
Electrode Efficiency : 0.980
Electrod offset [pH] : 0.330
Temperature : 37.000

ภาคผนวก ข ความหมายของคำสั่งต่าง ๆ ที่ใช้ใน Sample Identification และ Comments

ใน sample name documentation และ comments documentation ข้างบนจำนวนทั้งหมด 4 บรรทัด จะเป็นกลุ่มคำสั่งที่จะช่วยเปลี่ยนข้อมูลของโปรแกรม tr600 โดยโปรแกรม DCO ให้เป็น input สำหรับโปรแกรม ELE เพื่อคำนวณหา electrode parameters ต่อไป ความหมายของคำสั่งต่างๆมีดังนี้

1) e1619401 เป็นชื่อ input ไฟล์ของข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตชุดนี้ สำหรับโปรแกรม ELE จะต้องเป็นอักษรภาษาอังกฤษและตัวเลขรวมกันครบ 8 ตัวพอดี ดังตัวอย่าง

e คือ electrode

16 หมายถึง วันที่ 16

1 หมายถึง เดือน ธันวาคม

94 หมายถึง ปี 1994

01 หมายถึง ข้อมูลชุดที่ 1 (ในกรณีข้อมูลชุดต่อไปก็จะเป็น 01,02,...)

2) ves[wat=25.0,ac01=0.5,acv=2.0],

ves[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลายใน titration vessel

มีดังต่อไปนี้

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

ac01=0.5 หมายถึง ความเข้มข้นของกรด HNO_3 เป็นโมลาร์ ที่มีใน titration

vessel

acv=2.0 หมายถึง ปริมาตรกรดที่เติมลงใน titration vessel

ac01 เลข 1 จะเป็น running key (RK) ของตัวแปรใน input ของโปรแกรม ELE ซึ่งจะหมายถึงความเข้มข้นของกรดไนตริก (HNO_3) จะถูกคำนวณใหม่พร้อมกับตัวแปรตัวอื่นเพื่อให้ค่าที่ถูกต้อง,ละเอียด ถ้าใช้เลขศูนย์แทน หมายถึง ความเข้มข้นของกรด HNO_3 จะถูกกำหนดให้คงที่เป็น 0.5 ตลอดการคำนวณ

3) bur[bco0=-0.5],

bur[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสารละลายใน buret ซึ่งมีดังต่อไปนี้

bco0=-0.5 หมายถึง ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

เครื่องหมาย - หมายถึง base , ส่วน bco0 เลข 0 คือ running key(RK)

4) ele[eze1 = 400.0]

ele[...] หมายถึง กลุ่มข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับ electrode ซึ่งมีดังต่อไปนี้

eze1 = 400.0 หมายถึง ค่าที่เดาตั้งต้นสำหรับ E^0 เลข 1 คือ running key(RK)

(eze1 แทนที่จะเป็น eze0 เพราะเราต้องการคำนวณหาค่า E^0 นั้นเอง)

ใน sample name documentation และ comments documentation พิมพ์คำสั่งแค่บรรทัด ที่ 1 (ข้อความ u1619402, from=u1619401) บรรทัดอื่นปล่อยให้ว่าง โปรแกรม DCO ที่ใช้ภายหลังจะสร้าง input file สำหรับโปรแกรม SUPER คือไฟล์ u1619402 โดยจะใช้ข้อมูลต่อเนื่องมาจากชุดแรกคือไฟล์ u1619401 โดยอัตโนมัติ

ภาคผนวก ก Data Input สำหรับโปรแกรม SUPERQUAD และ โปรแกรม ELE

รูปแบบมาตรฐานสำหรับการใส่ข้อมูล

Running Key = RK

Reactant Index = RI

Total Amount of Reactant (mmol) = TMMOL

Reactant Concentration (M) = CONC.

Error in Reading Volume of Burette = ERR.

↳ Error in Millivolt = Emv.

Slope Factor = S1

COLUMN

MENU

1 [Name 80 col.]

2 [No. of loop] [Print Mode] [No. of Reactants] [Det Reactant]

3 [Name of Reactants]

...

4 [Working Temp.] [Initial Voltage] [Final Voltage]

5 [log K] [No. of Reactant] [No. of Ligand] [RK]

...

6 Blank Line

7 [Control No.] [RI] [TMMOL] [CONC.] [RK of TMMOL] [RK of CONC.]

...

8 Blank Line

9 [Control No.] [RI] [Initial Volume (ml)] [ERR.]

10 [Control No.] [Control No.] [RI] [E⁰] [Emv] [RK of E⁰] [S1 Factor]

11 Blank Line

12 [RK of Point] [Titrant Volume] [Reading Voltage (mv)] [Point No.]

...

13 Blank Line

14 Options

โดยรูปแบบของการใส่ข้อมูล เพื่อนำไปคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPERQUAD และ ELE ในบางรายการอาจมีข้อมูลมากกว่า 1 ได้ เช่น

รายการที่ 3 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 4 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนสารตั้งต้นแต่ละตัว

รายการที่ 5 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 18 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าคงตัว

เสถียรภาพของสารเชิงซ้อนแต่ละตัวที่กำหนดไว้

รายการที่ 7 : สามารถมีจำนวนข้อมูลได้เท่ากับจำนวนของสารตั้งต้น ข้อมูลแต่ละตัวแสดงราย

ละเอียดของสารตั้งต้นแต่ละชนิดในการไทเทรต

รายการที่ 12 : สามารถมีข้อมูลได้มากที่สุด 401 บรรทัด แต่ละบรรทัดจะแทนค่าของข้อมูล

การไทเทรตแต่ละจุด

รายละเอียดของการจัดรูปแบบของข้อมูลในแต่ละรายการมีดังนี้

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองแนอท	ความหมาย
1	1-80	String[80]	Filename (ชื่อชุดข้อมูล)
2	1-5	INT	No. of Loops (จำนวนรอบสูงสุดในการทำงาน)
	6-10	INT	Print Mode (ตัวเลขควบคุมการพิมพ์) ได้แก่ 1 คือ พิมพ์เฉพาะผลการทดลอง 2 คือ พล็อตค่า Residuals 3 คือ พล็อตค่าความเข้มข้น 5 คือ พิมพ์เคอร์ฟการไทเทรต 6 คือ พิมพ์ตารางค่า Residuals ในหน่วย emf 7 คือ พิมพ์ตารางค่าหน่วยความเข้มข้นในหน่วย 8 คือ พิมพ์ข้อมูลพิเศษของค่า chi-square 9 คือ พิมพ์ตารางของความเข้มข้นรวมและความ เข้มข้นอิสระ ถ้ากำหนด IPRIN เป็น 9 เครื่องจะทำงานให้ตั้ง แต่ที่ 1-9
	11-15	INT	No. of Reactants (จำนวนสารตั้งสารตั้งทั้งหมด ในระบบ)
	16-20	INT	Det Reaction (การเลือกความสำคัญของข้อมูล) 0 คือ ความสำคัญขึ้นอยู่กับข้อมูลที่ได้จากการ ทดลอง

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	ความหมาย
(ต่อ)			1 คือ ข้อมูลทุกตัวสำคัญเท่ากันหมด
3	1-12	String[12]	no. of Reactants (ชื่อของสารตั้งต้นแต่ละตัว)
4	1-10	Float-10.6	Working Temp. (อุณหภูมิที่ทำการทดลอง °C)
	11-15	Float-10.6	Under Voltage Range
	16-20	Float-10.6	Lower Voltage Range
5	1-10	Float-10.6	ค่าลอการิทึมฐาน 10 ของค่าคงตัวเสถียรภาพ
	11-15	INT	Coefficient-ตัวเลขที่แสดงถึงสัมประสิทธิ์ปริมาณ
	16-20	INT	สัมพันธ์ของแต่ละสปีชีส์ที่เกิดขึ้น
	21-25	INT	
	26-30	INT	Running Key (RK) โดยที่ -1 คือ ไม่ต้องสนใจค่า $\log K$ นั้นในการ 0 คือ ให้ค่า $\log K$ นั้นคงที่ตลอด 1 คือ ให้คำนวณค่า $\log K$ นั้นใหม่
6			เว้น 1 บรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่การรวมตัว
7	3	INT	Control No. ตัวเลขควบคุมการพิมพ์สำหรับการ ผลิตการกระจายของแต่ละสปีชีส์ 0 คือ ไม่ต้องผลิต 1 คือ ผลิตค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้น ของสปีชีส์นี้กับความเข้มข้นรวมสำหรับ ความเข้มข้นอิสระจะปรากฏในรูป (*)
	5	INT	Reactant Index (RI) ดัชนีของสารตั้งต้นจาก ข้อมูลที่ให้ไว้ในรายการที่ 3 เช่น

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจ้องเนื้อที่	ความหมาย
(ต่อ)	6-15	Flot-10.6	1. สำหรับสารตั้งต้นตัวแรก 2. สำหรับสารตั้งต้นตัวที่สอง ฯลฯ TMMOL ปริมาตรรวมเป็นมิลลิโมลของสารตั้งต้นแต่ละตัวในช่วงกักกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการไทเทรตสำหรับโปรแกรม SUPERQUAD หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วงกักกลมตอนเริ่มต้นกระบวนการไทเทรตสำหรับโปรแกรม ELE
	16-25	Flot-10.6	CONC. ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในบิวเรต (โมลต่อลิตร)
	26-30	INT	Running Key of TMMOL
	31-35	INT	Running Key of CONC.
	8		9 1-5 6-15 16-25
	9		Control No. Initial Volume ปริมาตรของสารในช่วงกักกลมตอนเริ่มต้นของการไทเทรตในแต่ละครั้ง Error in Reading Volume of Burette ค่าผิดพลาดในการอ่านปริมาตรสารในบิวเรต
	10		Control No. ชนิดของอิเล็กโทรด
			0 คือ ค่าอ่านเป็นมิลลิโวลต์
			1 คือ ค่าอ่านเป็นพีเอช

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเงอที่	ความหมาย
(ต่อ)	3	INT	Control No. จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายในระบบ ซึ่งขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรดที่ใช้ 0 คือ มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนจำนวน 1 อิเล็กตรอน
	5	INT	Reactant Index ดัชนีของสารตั้งต้นที่มีผลต่อ อิเล็กโทรด ในที่นี้คือโปรตรอน
	6-15	Flot-10.6	E° ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของอิเล็กโทรดที่ใช้ (มิลลิโวลต์)
	16-25	Flot-10.6	Error in Millivolt ค่าผิดพลาดในการอ่าน ค่ามิลลิโวลต์
	26-30	INT	Running Key ในการควบคุมค่า E°
11	31-40	Flot-10.6	Slope Factor ค่าที่จะต้องนำไปคูณกับความชัน Nernstain เพื่อหาความชันของการทดลอง วันหนึ่งบรรทัด เพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลเกี่ยวกับ อิเล็กโทรด
12	1	INT	Running Key of Point ตัวเลขควบคุมการ นำข้อมูลไปคำนวณ
	1-10	Flot-10.4	0 คือ ให้นำค่าของข้อมูลที่จุดนั้นไปคำนวณ 1 (หรือเลขจำนวนเต็มบวก) คือ ไม่นำจุดนั้นไป คำนวณ Titrant Volume ปริมาตรของไทเทรนต์ที่ใช้ ในการไทเทรตแต่ละจุด (มิลลิลิตร)

รายการ	คอลัมน์	รูปแบบการจองเนื้อหา	ความหมาย
(ต่อ) 13 14	11-20	Flot-10.4	<p>Reading Voltage ค่ามิลลิโวลต์หรือพีเอชที่อ่านจากอิเล็กโทรดในการไทเทรตแต่ละจุด</p> <p>เว้นหนึ่งบรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดของข้อมูลสำหรับการไทเทรตแต่ละครั้ง</p> <p>ข้อมูลการไทเทรตครั้งต่อไป (ทำซ้ำตั้งแต่รายการที่ 7-13) หรือเว้นบรรทัดเพื่อแสดงจุดสิ้นสุดการใส่ข้อมูลในการคำนวณโดยใช้โปรแกรม SUPER QUAD</p>

ภาคผนวก ง ตัวอย่างอินพุทของโปรแกรม BLE ในการแคเรียบรทอิลคโตรด

```

e1619401 ecal____.001
 99  2  1  3
proton
 37.00 400.00 150.00 .002
-13.25  -1  0

 1 1  .50000  -.51432  1  0

 0 27.00000  2.00000
0 0 0 400.00000  .10000  1  .000

0  .0000  311.3772  1
0  .0010  311.9666  2
0  .0307  311.8377  3
0  .2307  309.4246  4
0  .4307  306.5693  5
0  .6307  303.2720  6
0  .8307  299.2194  7
0  1.0307  293.2511  8
0  1.2307  285.1643  9
0  1.4307  278.3301  10
0  1.6085  270.0592  11
0  1.8073  249.6304  12
0  1.9062  222.6439  13
0  1.9473  202.2888  14
0  1.9778  170.9365  15
0  1.9916  138.6078  16
0  1.9982  123.2080  17
0  2.0044  71.6664  18
0  2.0065  71.2980  19

```

0	2.0727	56.5429	20
0	2.1286	24.1958	21
0	2.1524	8.7960	22
0	2.1709	-7.4881	23
0	2.1858	-31.0668	24
0	2.1958	-61.3507	25
0	2.2028	-88.9268	26
0	2.2063	-104.8608	27
0	2.2099	-116.8712	28
0	2.2144	-127.3158	29
0	2.2209	-135.0342	30
0	2.2319	-142.8078	31
0	2.2497	-150.5998	32
0	2.2768	-160.3813	33
0	2.3081	-175.2469	34
0	2.3368	-183.7390	35
0	2.3732	-194.1283	36
0	2.4113	-211.1308	37
0	2.4453	-216.5650	38
0	2.4881	-227.7464	39
0	2.5288	-235.0227	40
0	2.6249	-251.4357	41
0	2.6776	-257.9382	42
0	2.7598	-264.7724	43
0	2.8688	-272.6749	44
0	3.0027	-282.6222	45
0	3.1227	-286.7301	46
0	3.3227	-293.5826	47

ภาพผนวก จ ตัวอย่างเอาท์พุทของโปรแกรม ELE ในการแคริเบรทอิเล็กโตรด

ELECTRODE FITTING PROGRAME

V. 2.0, WINTER 1994

DEPT. OF INDUSTRIAL CHEMISTRY

WRITTEN BY DR. P. DOUNGDEE

KMIT LADKRABANG, BANGKOK 10520

CONVERGENCE SATISFY AFTER 3 LOOPS

PARAMETERS CHANGE NOT MORE THAN .10 %

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS :

CHI-SQR = 4.52779

PARAMETERS AND STANDARD DEV

PARAMETERS	400.42	1.0224
DEVIATION	.59405	.42122E-03
% DEVIATION	.14836	.41200E-01
DEPENDENCIES	.20573	.20573

CORRELATION COEFFICIENTS :

A 1 1.0000

A 2 -.38031 1.0000

DEGREES OF FREEDOM = 13

FINAL LAMBDA = .20000E-08

POINTS	EXP. MV	CAL. MV	RESIDUAL	PH
1	311.38	312.93	-1.5488	1.4469
2	311.97	312.91	-.94491	1.4373
3	311.84	312.48	-.64192	1.4394
4	309.42	309.40	.22903E-01	1.4787
5	306.57	305.98	.59258	1.5251
6	303.27	302.11	1.1634	1.5786
7	299.22	297.66	1.5644	1.6445
8	293.25	292.39	.85882	1.7415
9	285.16	285.94	-.77340	1.8729
10	278.33	277.55	.77880	1.9840
11	270.06	267.11	2.9477	2.1184
12	249.63	247.08	2.5488	2.4503
13	222.64	225.78	-3.1317	2.8889
14	202.29	207.02	-4.7320	3.2197
15	170.94	169.64	1.2953	3.7292

THE LAST RESULT OF CALCULATION

CONCENTRATION OF ACID = .51119 SETRUN = 1

CONCENTRATION OF BASE = -.51432 SETRUN = 0

FINAL VALUE OF EZER = 400.41594 SETRUN = 1

FINAL VALUE OF SLOP = 61.53664 SETRUN = 0

OR CORRECTED FACTER = 1.00000

FINAL VALUE OF WCON = -13.25000 SETRUN = 0

INITIAL VOLUME = 27.00000

WORKING TEMPERATURE = 37.00000

TOTAL NO. OF PARAMETERS WERE FITED = 2

ภาคผนวก ง ตัวอย่างอินพุทสำหรับโปรแกรม SUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่าคงตัว
เสถียรภาพของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะยูเรเนียม กับไพริดอกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน

u1619401 u1619402

99 5 2 3

ligand1

proton

37.00 400.00 -400.00 9999.000

3.00 1 1 1

-8.00 1 -1 1

-20.00 1 -2 1

-13.25 0 -1 0

1 1 .10000 .00000 2 0

1 2 1.02238 -.51432 0 0

0 27.00000 .00200

0 0 2 400.41600 5.00000 3 1.000

0 .0000 315.7982 1

0 .0010 315.6324 2

0 .0796 314.7851 3

0 .2796 311.9666 4

0 .4796 308.9641 5

0 .6796 304.8378 6

0 .8796 299.6984 7

0 1.0796 294.7063 8

0 1.2796 287.6695 9

0 1.4796 277.2617 10

0 1.6447 266.1355 11

0 1.7711 252.3015 12

0 1.8779 232.0938 13

0	1.9376	211.1492	14
0	1.9793	165.0049	15
0	1.9934	137.6868	16
0	1.9995	124.0738	17
0	2.0069	80.3242	18
0	2.0097	79.9558	19
0	2.0904	61.9954	20
0	2.1454	16.2564	21
0	2.1658	2.3671	22
0	2.1771	-7.8012	23
0	2.1970	-31.0668	24
0	2.2097	-50.2245	25
0	2.2187	-71.2243	26
0	2.2262	-90.2346	27
0	2.2319	-107.6239	28
0	2.2372	-119.7080	29
0	2.2434	-130.5027	30
0	2.2521	-139.1973	31
0	2.2645	-145.9393	32
0	2.2862	-153.4919	33
0	2.3218	-170.5312	34
0	2.3529	-181.1232	35
0	2.3795	-186.6126	36
0	2.4306	-204.0019	37
0	2.4692	-211.7387	38
0	2.5155	-221.9070	39
0	2.5613	-232.3332	40
0	2.6114	-241.8568	41
0	2.6697	-252.0067	42
0	2.7281	-257.3488	43
0	2.8432	-269.3592	44
0	2.9319	-274.1486	45

0 3.0876 -283.3959 46

0 3.2430 -289.2353 47

1 1 .10000 .00000 2 0

1 2 -.64556 .51119 0 0

0 30.24300 .00200

0 0 2 400.41600 5.00000 3 1.000

0 .0000 -290.3221 1

0 .0010 -290.3958 2

0 .0797 -286.7853 3

0 .2797 -274.3144 4

0 .4301 -256.7409 5

0 .5157 -240.8437 6

0 .5764 -229.6069 7

0 .6367 -216.7123 8

0 .6858 -203.9835 9

0 .7302 -192.0099 10

0 .7717 -183.7574 11

0 .8265 -171.2865 12

0 .8730 -156.9182 13

0 .9131 -144.5209 14

0 .9507 -130.5763 15

0 .9830 -115.9686 16

0 1.0090 -31.1405 17

0 1.0140 -30.3115 18

0 1.0946 -21.5248 19

0 1.1938 -.7645 20

0 1.2469 15.4643 21

0 1.2856 32.7984 22

0 1.3132 48.0508 23

0	1.3369	67.7980	24
0	1.3535	96.4609	25
0	1.3624	123.3001	26
0	1.3679	147.8183	27
0	1.3718	163.8260	28
0	1.3755	175.5049	29
0	1.3809	185.7469	30
0	1.3877	194.8283	31
0	1.3977	202.0125	32
0	1.4172	211.6466	33
0	1.4441	223.8965	34
0	1.4735	232.2596	35
0	1.5101	239.6463	36
0	1.5558	248.2304	37
0	1.6153	256.1514	38
0	1.6878	262.4329	39
0	1.7911	270.0407	40
0	1.9209	276.4144	41
0	2.0936	284.3354	42
0	2.2907	290.1379	43
0	2.4907	295.0195	44
0	2.6907	299.4957	45
0	2.8907	303.1615	46
0	3.0907	306.4036	47
0	3.2907	309.2220	48
0	3.4907	311.8377	49
0	3.6907	313.8640	50
0	3.8907	316.0193	51

ภาคผนวก ข ตัวอย่างเอาต์พุทของโปรแกรมSUPERQUAD สำหรับการศึกษาค่าคงตัวเสถียร
 ภาพของสารเชิงซ้อนระหว่างยูเรเนียม กับไฟริดอกซ์ไอโซนิกโคติโนอิลไฮดราโซน

SUPERQUAD 1984A

u1619401 u1619402

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

REACTANT 1- ligand1

REACTANT 2- proton

THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 37.00 DEGREES CENTIGRADE

THE TITRATIONS ARE IN RANGE 400.0 TO -400.0 (IN MV)

THE SD-LIMITS = 9999.00

	FORMATION CONSTANTS	LOG BETAS	REFINEMENT KEYS	STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS
A	1.0000E 3	3.0000	1	1 1
B	1.0000E -8	-8.0000	1	1 -1
C	1.0000E-20	-20.0000	1	1 -2
D	.5623E-13	-13.2500	0	0 -1

3 FORMATION CONSTANTS TO BE REFINED

SLOPE = 61.53891

CURVE 1 INITIAL VOLUME 27.00

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT.	INITIAL NO	TITRANT	STANDARD POTENTIAL	
ELECTRODE	OF MILLIMOLES	MOLES/LITRE	MILLIVOLTS	ERROR
ligand1	.10000	.00000	NO ELECTRODE	
proton	1.02238	-.51432	400.41600	5.00000

POINT TITRE -LOG 2 E.M.F. WEIGHT

8	1	.000	1.375	315.80	.04
	2	.001	1.378	315.63	.04
	3	.080	1.391	314.79	.04
	4	.280	1.437	311.97	.04
	5	.480	1.486	308.96	.04
	6	.680	1.553	304.84	.04
	7	.880	1.637	299.70	.04
	8	1.080	1.718	294.71	.04
	9	1.280	1.832	287.67	.04
	10	1.480	2.001	277.26	.04
	11	1.645	2.182	266.14	.04
	12	1.771	2.407	252.30	.04
	13	1.878	2.735	232.09	.04
	14	1.938	3.076	211.15	.04
	15	1.979	3.825	165.00	.04
	16	1.993	4.269	137.69	.04
	17	2.000	4.491	124.07	.04
	18	2.007	5.201	80.32	.04
	19	2.010	5.207	79.96	.04
	20	2.090	5.499	62.00	.04
	21	2.145	6.243	16.26	.04
	22	2.166	6.468	2.37	.04

23	2.177	6.633	-7.80	.04
24	2.197	7.012	-31.07	.04
25	2.210	7.323	-50.22	.04
26	2.219	7.664	-71.22	.04
27	2.226	7.973	-90.23	.04
28	2.232	8.256	-107.62	.04
29	2.237	8.452	-119.71	.04
30	2.243	8.627	-130.50	.04
31	2.252	8.769	-139.20	.04
32	2.265	8.878	-145.94	.04
33	2.286	9.001	-153.49	.04
34	2.322	9.278	-170.53	.04
35	2.353	9.450	-181.12	.04
36	2.380	9.539	-186.61	.04
37	2.431	9.822	-204.00	.04
38	2.469	9.947	-211.74	.04
39	2.516	10.113	-221.91	.04
40	2.561	10.282	-232.33	.04
41	2.611	10.437	-241.86	.04
42	2.670	10.602	-252.01	.04
43	2.728	10.689	-257.35	.04
44	2.843	10.884	-269.36	.04
45	2.932	10.962	-274.15	.04
46	3.088	11.112	-283.40	.04
47	3.243	11.207	-289.24	.04

47 DATA POINTS IN CURVE 1

SLOPE = 61.53891

CURVE 2 INITIAL VOLUME 30.24

TITRE VOLUME ERROR .00200 MILLILITRES

REACTANT	INITIAL NO	TITRANT	STANDARD POTENTIAL	
ELECTRODE	OF MILLIMOLES	MOLES/LITRE	MILLIVOLTS	ERROR
ligand1	.10000	.00000	NO ELECTRODE	
proton	-.64556	.51119	400.41600	5.00000

POINT TITRE -LOG 2 E.M.F. WEIGHT

48	.000	11.224	-290.32	.04
49	.001	11.226	-290.40	.04
50	.080	11.167	-286.79	.04
51	.280	10.964	-274.31	.04
52	.430	10.679	-256.74	.04
53	.516	10.420	-240.84	.04
54	.576	10.238	-229.61	.04
55	.637	10.028	-216.71	.04
56	.686	9.821	-203.98	.04
57	.730	9.627	-192.01	.04
58	.772	9.493	-183.76	.04
59	.827	9.290	-171.29	.04
60	.873	9.057	-156.92	.04
61	.913	8.855	-144.52	.04
62	.951	8.629	-130.58	.04
63	.983	8.391	-115.97	.04
64	1.009	7.013	-31.14	.04
65	1.014	6.999	-30.31	.04
66	1.095	6.856	-21.52	.04
67	1.194	6.519	-.76	.04
68	1.247	6.255	15.46	.04
69	1.286	5.974	32.80	.04
70	1.313	5.726	48.05	.04

71	1.337	5.405	67.80	.04
72	1.354	4.939	96.46	.04
73	1.362	4.503	123.30	.04
74	1.368	4.105	147.82	.04
75	1.372	3.845	163.83	.04
76	1.376	3.655	175.50	.04
77	1.381	3.488	185.75	.04
78	1.388	3.341	194.83	.04
79	1.398	3.224	202.01	.04
80	1.417	3.067	211.65	.04
81	1.444	2.868	223.90	.04
82	1.474	2.733	232.26	.04
83	1.510	2.612	239.65	.04
84	1.556	2.473	248.23	.04
85	1.615	2.344	256.15	.04
86	1.688	2.242	262.43	.04
87	1.791	2.119	270.04	.04
88	1.921	2.015	276.41	.04
89	2.094	1.886	284.34	.04
90	2.291	1.792	290.14	.04
91	2.491	1.713	295.02	.04
92	2.691	1.640	299.50	.04
93	2.891	1.580	303.16	.04
94	3.091	1.528	306.40	.04
95	3.291	1.482	309.22	.04
96	3.491	1.439	311.84	.04
97	3.691	1.406	313.86	.04
98	3.891	1.371	316.02	.04

51 DATA POINTS IN CURVE 2

98 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN CORRESPONDING TO 2 TITRATION
CURVES

4 SPECIAL PARAMETERS TO BE REFINED

		CURVE	VALUE
TOT MMOLES	ligand1	1	1.0000E-01
EZERO	proton	1	4.0042E+02
TOT MMOLES	ligand1	2	1.0000E-01
EZERO	proton	2	4.0042E+02

2 CONSTRAINTS

THE RELATIVE SHIFTS OF THE FOLLOWING PARAMETERS ARE CONSTRAINED
TO BE EQUAL

TOT MMOLES	ligand1	CURVE 2 =	TOT MMOLES	ligand1	CURVE 1
EZERO	proton	CURVE 2 =	EZERO	proton	CURVE 1

ITERATION 1 SIGMA= 16.24872 SUM OF SQUARES = 2.4554E+04

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A	1.0000E 3	2.2458	3.2458E 3	1.6947
BETA B	1.0000E -8	2.9607	3.9607E -8	1.3775
BETA C	1.0000E-20	45.7103	4.6710E-19	19.5585
CURVE 1 TOT MMOLES ligand1	1.0000E-01	3.9555	1.3955E-01	1.9280
CURVE 1 EZERO proton	4.0042E+02	.2380	4.0995E+02	.4112
CURVE 2 TOT MMOLES ligand1	1.0000E-01	3.9555	1.3955E-01	1.9280
CURVE 2 EZERO proton	4.0042E+02	.2380	4.0995E+02	.4112

ITERATION 2 SIGMA= 8.16693 SUM OF SQUARES = 6.2030E+03

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 7.0104E-02

PARAMETER		OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A		3.2458E 3	.6945	5.5001E 3	.5518
BETA B		3.9607E -8	1.6057	1.0321E -7	.5614
BETA C		4.6710E-19	5.7112	3.1348E-18	1.9583
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.3955E-01	-.7077	1.2968E-01	.5225
CURVE 1 EZERO	proton	4.0995E+02	.1108	4.1449E+02	.1835
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.3955E-01	-.7077	1.2968E-01	.5225
CURVE 2 EZERO	proton	4.0995E+02	.1108	4.1449E+02	.1835

ITERATION 3 SIGMA= 7.04878 SUM OF SQUARES = 4.6207E+03

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 7.0104E-02

PARAMETER		OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A		5.5001E 3	.3438	7.3911E 3	.4500
BETA B		1.0321E -7	.8931	1.9538E -7	.4820
BETA C		3.1348E-18	3.1685	1.3067E-17	1.2365
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2968E-01	-.1526	1.2770E-01	.3257
CURVE 1 EZERO	proton	4.1449E+02	.0458	4.1639E+02	.1435
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2968E-01	-.1526	1.2770E-01	.3257
CURVE 2 EZERO	proton	4.1449E+02	.0458	4.1639E+02	.1435

ITERATION 4 SIGMA= 6.27493 SUM OF SQUARES = 3.6619E+03

MARQUART PARAMETER FOR NEXT ITERATION 7.0104E-02

PARAMETER		OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A		7.3911E 3	.0961	8.1014E 3	.3917
BETA B		1.9538E -7	.3695	2.6758E -7	.4327

BETA C		1.3067E-17	1.7358	3.5751E-17	.9643
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2770E-01	-.1159	1.2622E-01	.2891
CURVE 1 EZERO	proton	4.1639E+02	.0038	4.1654E+02	.1218
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2770E-01	-.1159	1.2622E-01	.2891
CURVE 2 EZERO	proton	4.1639E+02	.0038	4.1654E+02	.1218

ITERATION 5 SIGMA= 5.95153 SUM OF SQUARES = 3.2941E+03

2	PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR	
	BETA A	8.1014E 3	.0319	8.3601E 3	.3730	
	BETA B	2.6758E -7	.1646	3.1164E -7	.4198	
	BETA C	3.5751E-17	.9179	6.8565E-17	.8835	
	CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2622E-01	-.1254	1.2464E-01	.3247
	CURVE 1 EZERO	proton	4.1654E+02	-.0046	4.1635E+02	.1124
	CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2622E-01	-.1254	1.2464E-01	.3247
	CURVE 2 EZERO	proton	4.1654E+02	-.0046	4.1635E+02	.1124

ITERATION 6 SIGMA= 5.84285 SUM OF SQUARES = 3.1749E+03

	PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR	
	BETA A	8.3601E 3	.0345	8.6488E 3	.3717	
	BETA B	3.1164E -7	.2299	3.8327E -7	.4219	
	BETA C	6.8565E-17	.7768	1.2183E-16	.8772	
	CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2464E-01	-.2238	1.2185E-01	.3834
	CURVE 1 EZERO	proton	4.1635E+02	-.0184	4.1558E+02	.1086
	CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2464E-01	-.2238	1.2185E-01	.3834
	CURVE 2 EZERO	proton	4.1635E+02	-.0184	4.1558E+02	.1086

ITERATION 7 SIGMA= 5.81754 SUM OF SQUARES = 3.1475E+03

PARAMETER		OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A		8.6488E 3	.0401	8.9960E 3	.3783
BETA B		3.8327E -7	.0363	3.9717E -7	.4307
BETA C		1.2183E-16	.2090	1.4729E-16	.8877
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2185E-01	-.0514	1.2122E-01	.4391
CURVE 1 EZERO	proton	4.1558E+02	.0101	4.1601E+02	.1069
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2185E-01	-.0514	1.2122E-01	.4391
CURVE 2 EZERO	proton	4.1558E+02	.0101	4.1601E+02	.1069

ITERATION 8 SIGMA= 5.81068 SUM OF SQUARES = 3.1401E+03

PARAMETER		OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A		8.9960E 3	.0020	9.0139E 3	.3810
BETA B		3.9717E -7	-.0064	3.9463E -7	.4338
BETA C		1.4729E-16	-.0127	1.4542E-16	.8943
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2122E-01	.0116	1.2136E-01	.4650
CURVE 1 EZERO	proton	4.1601E+02	.0018	4.1608E+02	.1064
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2122E-01	.0116	1.2136E-01	.4650
CURVE 2 EZERO	proton	4.1601E+02	.0018	4.1608E+02	.1064

u1619401 u1619402

8 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 22.49

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

SIGMA = 5.8107

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION		
BETA A REFINED	9.01395E 3	.3810	3.95492	.20830	1	1

BETA B REFINED	3.94626E -7	.4338	-6.40381	.24702	1 -1
BETA C REFINED	1.45424E-16	.8943	-15.83736	.97600	1 -2
BETA D CONSTANT	.56234E-13		-13.25000		0 -1

CURVE INITIAL VALUE FINAL VALUE STD DEV

TOT MMOLES	ligand1	1	.10000	.12136	.00564
EZERO	proton	1	400.41600	416.08075	4.42576
TOT MMOLES	ligand1	2	.10000	.12136	.00564
EZERO	proton	2	400.41600	416.08075	4.42576

CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1	2	3	4	
2	.07			
3	.10	.81		
4	-.34	-.52	-.78	
5	.53	-.33	-.35	-.06

REFINEMENT CONTINUES WITH WEIGHTS OBTAINED FROM THE CALCULATED
TITRATION CURVES

ITERATION 1 SIGMA= 5.55923 SUM OF SQUARES = 2.8742E+03

PARAMETER	OLD VALUE	REL SHIFT	NEW VALUE	REL ERROR
BETA A	9.0139E 3	-.0167	8.8633E 3	.3735
BETA B	3.9463E -7	-.0153	3.8860E -7	.4306

BETA C		1.4542E-16	-.0585	1.3691E-16	.8942
CURVE 1 TOT MMOLES	ligand1	1.2136E-01	.0449	1.2191E-01	.4969
CURVE 1 EZERO	proton	4.1608E+02	-.0022	4.1599E+02	.1020
CURVE 2 TOT MMOLES	ligand1	1.2136E-01	.0449	1.2191E-01	.4969
CURVE 2 EZERO	proton	4.1608E+02	-.0022	4.1599E+02	.1020

u1619401 u1619402

1 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 22.82

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

SIGMA = 5.5592

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEVIATION		
BETA A REFINED	8.86330E 3	.3735	3.94760	.20310	1	1
BETA B REFINED	3.88602E -7	.4306	-6.41049	.24460	1	-1
BETA C REFINED	1.36913E-16	.8942	-15.86356	.97549	1	-2
BETA D CONSTANT	.56234E-13		-13.25000		0	-1

			CURVE INITIAL VALUE	FINAL VALUE	STD DEV
TOT MMOLES	ligand1	1	.12136	.12191	.00606
EZERO	proton	1	416.08075	415.99064	4.24513
TOT MMOLES	ligand1	2	.12136	.12191	.00606
EZERO	proton	2	416.08075	415.99064	4.24513

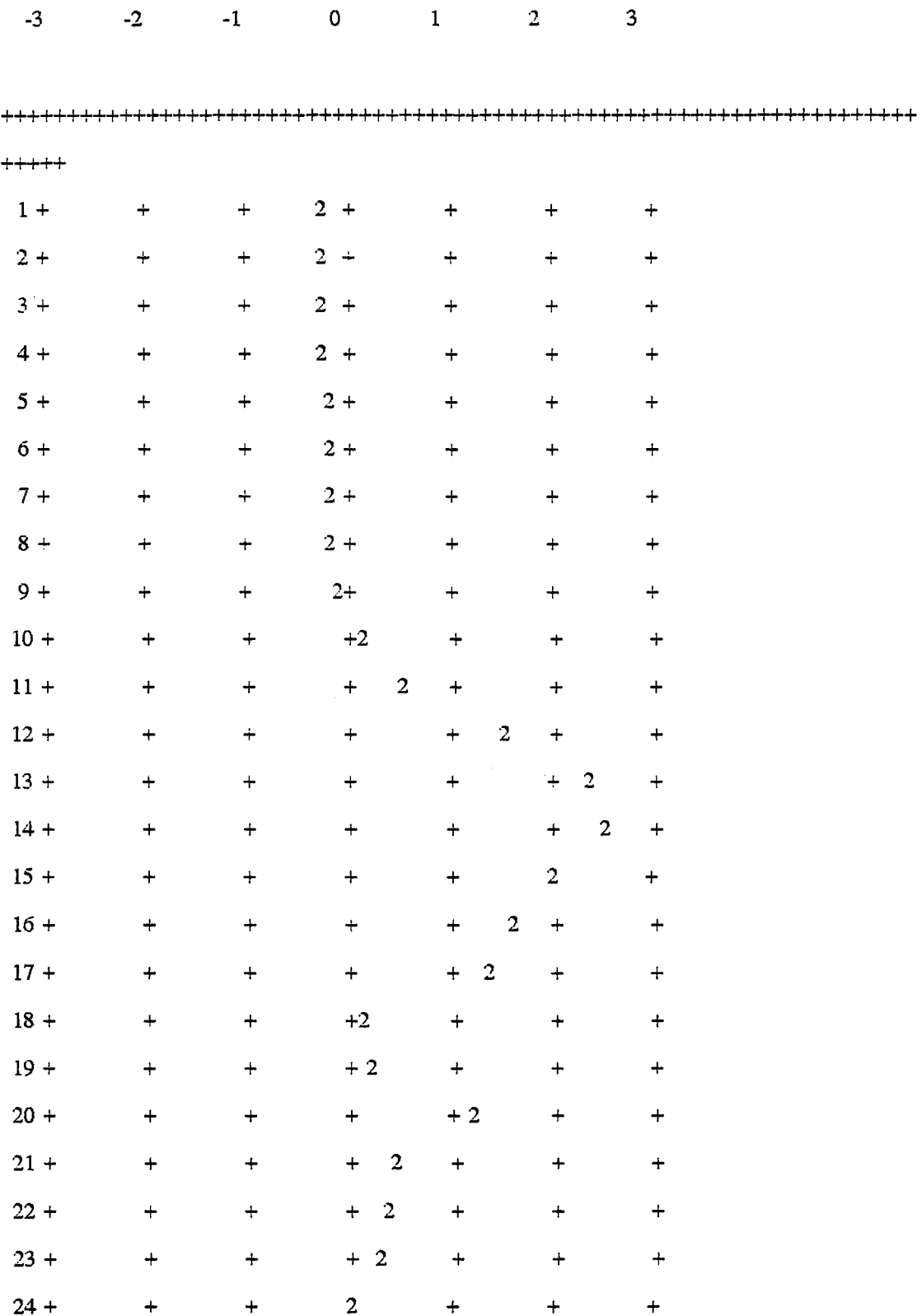
CORRELATION MATRIX - PARAMETERS ORDERED AS ABOVE

1	2	3	4
2	.09		
3	.13	.81	

4 -.37 -.51 -.78

5 .53 -.31 -.33 -.08

RESIDUALS PLOTS - UNITS OF SD 5.5592



25 +	+	+	2 +	+	+	+
26 +	+	+	2 +	+	+	+
27 +	+	+	2 +	+	+	+
28 +	+	+	2 +	+	+	+
29 +	+	+	2 +	+	+	+
30 +	+	+	2 +	+	+	+
31 +	+	+	2 +	+	+	+
32 +	+	+	2 +	+	+	+
33 +	+	+	2 +	+	+	+
34 +	+	+	2 +	+	+	+
35 +	+	+	2 +	+	+	+
36 +	+	+	2 +	+	+	+
37 +	+	+	2 +	+	+	+
38 +	+	+	2+	+	+	+
39 +	+	+	+2	+	+	+
40 +	+	+	+2	+	+	+
41 +	+	+	2	+	+	+
42 +	+	+	2+	+	+	+
43 +	+	+	2	+	+	+
44 +	+	+	2 +	+	+	+
45 +	+	+	2+	+	+	+
46 +	+	+	2 +	+	+	+
47 +	+	+	2 +	+	+	+

+++++

+++++

48 +	+	+	2 +	+	+	+
49 +	+	+	2 +	+	+	+
50 +	+	+	2 +	+	+	+
51 +	+	+	2+	+	+	+
52 +	+	+	+ 2	+	+	+
53 +	+	+	+ 2	+	+	+

54 +	+	+	+	2 +	+	+
55 +	+	+	+	2+	+	+
56 +	+	+	+	2	+	+
57 +	+	+	+	+2	+	+
58 +	+	+	+	2+	+	+
59 +	+	+	+	2 +	+	+
60 +	+	+	+	2 +	+	+
61 +	+	+	+	2 +	+	+
62 +	+	+	+	2 +	+	+
63 +	+	+	+	2 +	+	+
64 +	+	+	+	+	+2	+
65 +	+	+	+	+	2 +	+
66 +	+	+	2 +	+	+	+
67 +	+	2 +	+	+	+	+
68 +	2+	+	+	+	+	+
69 + 2	+	+	+	+	+	+
70 2	+	+	+	+	+	+
71 + 2	+	+	+	+	+	+
72 +	2+	+	+	+	+	+
73 +	+	2 +	+	+	+	+
74 +	+	+	2 +	+	+	+
75 +	+	+	2+	+	+	+
76 +	+	+	+	2 +	+	+
77 +	+	+	+	2 +	+	+
78 +	+	+	+	2 +	+	+
79 +	+	+	+	2+	+	+
80 +	+	+	+	2	+	+
81 +	+	+	+	2	+	+
82 +	+	+	+	2+	+	+
83 +	+	+	+	2 +	+	+
84 +	+	+	+	2 +	+	+
85 +	+	+	+	2 +	+	+

86 +	+	+	2	+	+	+
87 +	+	+	2+	+	+	+
88 +	+	+	2 +	+	+	+
89 +	+	+	2 +	+	+	+
90 +	+	+	2 +	+	+	+
91 +	+	+	2 +	+	+	+
92 +	+	+	2 +	+	+	+
93 +	+	+	2 +	+	+	+
94 +	+	+	2 +	+	+	+
95 +	+	+	2 +	+	+	+
96 +	+	+	2 +	+	+	+
97 +	+	+	2 +	+	+	+
98 +	+	+	2 +	+	+	+

+++++

+++++

u1619401 u1619402

CURVE 1

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF ligand1

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

+++++

+++

1.4 +	A
1.4 +	A
1.4 +	A
1.4 +	A
1.5 +	A
1.6 +	A
1.6 +	A

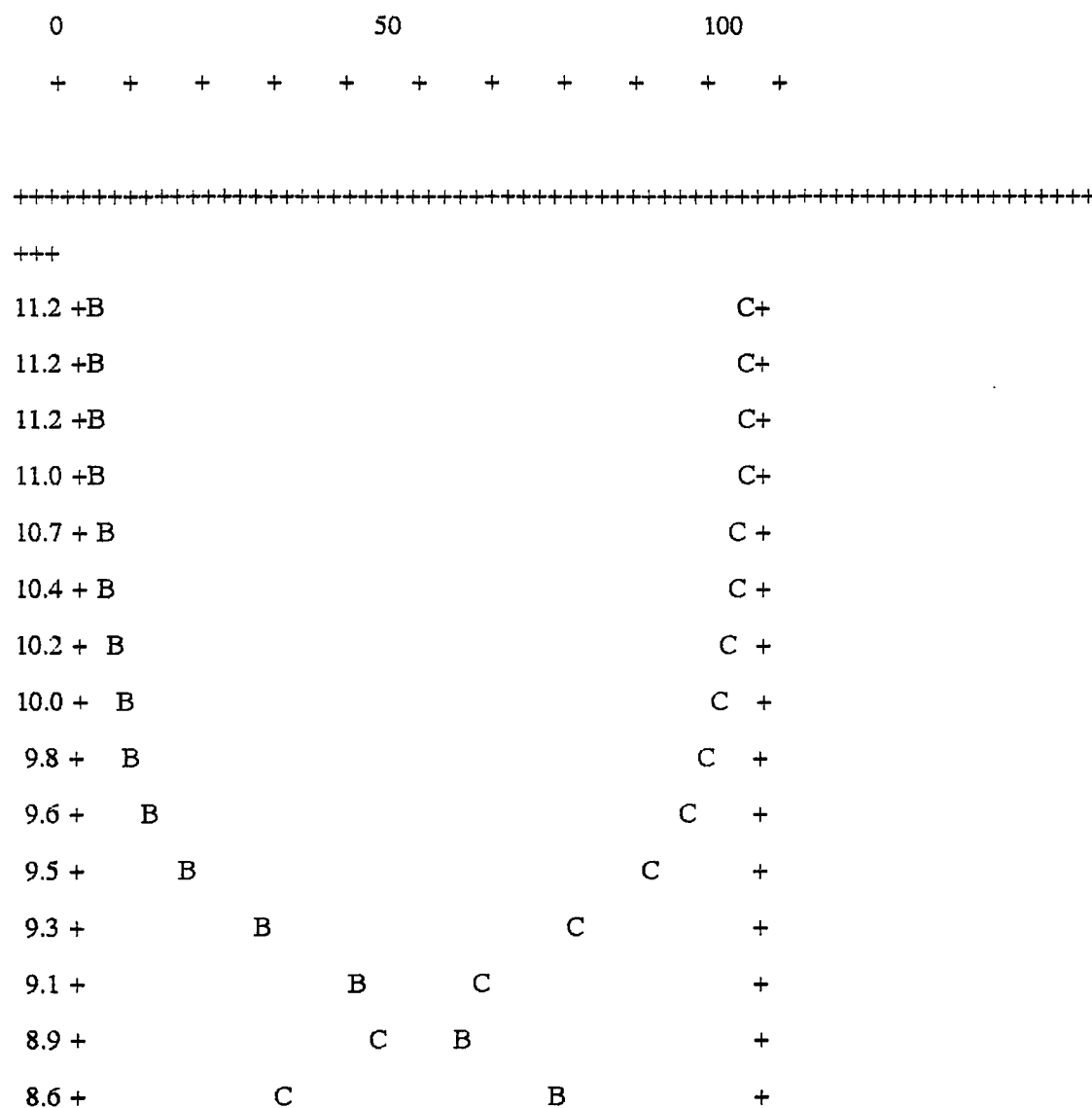
1.7 +*						A+
1.8 +*						A+
2.0 + *						A +
2.2 + *						A +
2.4 +	*			A		+
2.7 +			A	*		+
3.1 +B		A			*	+
3.8 + B A						* +
4.3 + A B						* +
4.5 + A B						* +
5.2 + A B						* +
5.2 + A B						* +
5.5 +			B	*		+
6.2 +		*			B	+
6.5 +		*			B	+
6.6 +	*				B	+
7.0 +	*				B	+
7.3 +C *						B +
7.7 +C *						B +
8.0 + *						B +
8.3 +* C						B +
8.5 +* C						B +
8.6 +* C						B +
8.8 +					B	+
8.9 +					B	+
9.0 +			C		B	+
9.3 +			C		B	+
9.4 +				C		+
9.5 +			B		C	+
9.8 +			B		C	+
9.9 +		B			C	+
10.1 +		B			C	+

10.3 + B	C +
10.4 + B .	C +
10.6 + B	C +
10.7 + B	C +
10.9 + B	C +
11.0 +B	C+
11.1 +B	C+
11.2 +B	C+

u1619401 u1619402

CURVE 2

PERCENT FORMATION RELATIVE TO TOTAL CONCENTRATION OF ligand1



8.4 +	C			B	+
7.0 +*	C			B	+
7.0 +*	C			B	+
6.9 +		*		B	+
6.5 +		B		*	+
6.3 + A	B			*	+
6.0 + B	A			*	+
5.7 +B		A		*	+
5.4 +		A		*	+
4.9 +		A		*	+
4.5 +		A		*	+
4.1 +		A		*	+
3.8 +		A		*	+
3.7 +		A		*	+
3.5 +		A		*	+
3.3 +			*		+
3.2 +			*	A	+
3.1 +		*		A	+
2.9 +		*		A	+
2.7 +		*		A	+
2.6 +	*			A	+
2.5 +	*			A	+
2.3 +	*			A	+
2.2 + *				A	+
2.1 + *				A	+
2.0 +*				A	+
1.9 +*				A	+
1.8 +*				A	+
1.7 +*				A	+
1.6 +				A	
1.6 +				A	
1.5 +				A	


```

3.8 + *           A +
3.7 + *           A +
3.5 + *           A +
3.3 + *           A +
3.2 + *           A +
3.1 + *           A +
2.9 + *           A +
2.7 + *           A +
2.6 + *           A +
2.5 + *           A +
2.3 + *           A +
2.2 + * A         +
2.1 + A *         +
2.0 + A *         +
1.9 + A *         +
1.8 + A *         +
1.7 + A *         +
1.6 + A *         +
1.6 + A *         +
1.5 + A *         +
1.5 + A *         +
1.4 + A *         +
1.4 + A *         +
1.4 + A *         +

```

Stop - Program terminated.

บรรณานุกรม

1. Bulman, R.A. Chemistry of Plutonium and the Transuranics in the Biosphere, (National Radiological Protection Board) pp.39-73, Oxfordshire, England.
2. ชวณัฏช์ เกษสุรินทร์ชัย และ อมร พรหมเกษัสสกุล, “การศึกษาค่าคงที่ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับไอออนไนเซชันของไฟรีดออกซัลไอโซนิโคตินอิลไฮดราโซน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2536.
3. กานต์ วัชรระกิติพงศ์ และ ชีรวุฒิ เชี่ยวสกุล, “การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ 1- [N-เมทิลไฟรีดออกซาลิดีนียม] -2- [2-N-เมทิลไฟรีดีนียม] ไฮดราซีน กับไอออนของโลหะทรานซิชัน” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2536.
4. ณัฐวุฒิ เสียงสีปชาติ และ ปุณณมา ศิริพันธ์โนน, “การศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะปรอท และแคดเมียมกับสาร HUMANSERLIM, ALBUMIN” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2536.
5. สรรราม วงษ์ทองก้อน, “การสังเคราะห์สารประกอบไฮเดรโซนและการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็ก” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2530.
6. ประทีป อุตครุฑ และ สมพงษ์ คุณเพชรนาค, “การสังเคราะห์สารประกอบไฮเดรโซนและการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับเหล็กเพื่อใช้เป็นยารักษาโรคมะเร็ง” วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2529.
7. สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ, “โรงไฟฟ้านิวเคลียร์” การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนิวเคลียร์ ครั้งที่ 5. โรงแรมเซนทรัลพลาซ่า, กรุงเทพฯ, 21-23 พฤศจิกายน 2537.
8. Weigel, Fritz. Encyclopedia of Chemistry, (Parker, S.P.) 2nd Edn., pp. 1140-1145, McGraw-Hill.
9. LURIE, Ju. Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publishers, 1975.

10. รัชชัย ศรีวิบูลย์, รศ. เคมิเคราะห์ 2., พิมพ์ครั้งที่ 4, หน้า 29-110 และ 217-294, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, พฤษภาคม 2534.
11. Cotton and Wilkinson, *The Actinide Elements*, Advanced Inorganic Chemistry, (Texas A and M university College Station), 5th Edn, pp. 1003-1010, Texas, USA.
12. (a)Part 1. Avramovici-Grisaru,S.; Cohen,S.; and Sarel,S. *Heterocycles*, 1990, 30, 1079;
(b)Part 2. Avramovici-Grisaru,S.; Cohen,S.; and Sarel,S. *J.Org.Chem.* 1990, 55, 5236;
(c)Part 3. Doung,P.; Sarel,S.; Cohen,S.; Gibson,D; Wongvisetsirikul,N.; and Avramovici-Grisaru,S. *Heterocycles*, 1995, 40, No.1; (d)Part 4. Doungdee,P.; Sarel,S.; Wongvisetsirikul,N. and Avramovici-Grisaru,S. *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 1995, in press.
13. Matell, A.E., Anderson, W.F. and Badman, D.G. (eds.), *Development of Iron Chelators for Clinical Use*; Elsevier/North Holland. New York, 1981.
14. Modell, B.; and Berdoukas, V. *The Clinical Approach to Thalassemia*; Grune and Stratton, New York, 1984.
15. Propper,R.D.; Cooper,B.; Ruffo,R.R.; et al.,*N.Engl.J.Med.* 1977, 297, 418.
16. Hussain,M.A.M.; Flynn,D.M.; Greem,N.; Hussain,S.; and Hoffbrand, A.V. *Lancet*, ii, 1976, 1278.
17. Raymond, K.N.; Muller,G.; and Matzake, B.F. in Bosshke, F.L. (ed.), *Topics in Current Chemistry*; Vol.23, Springer, Berlin, 1984, pp.49.
18. Raymond, K.N.; Pecoraro, V.L.; and Weitzl, F.L. in Martell, A.E.; Anderson, W.F.; and Badman, D.G.(eds.), *Development of Iron Chelators for Clinical Use*; Elsevier/North Holland, New York, 1981, pp.165.
19. (a) Hershko, C.; Avramovici-Grisaru, S.; Link, G.; Gelfand., L.; and Sarel, S.; *J.Lab.Clin.Med.*; 1981, 98, 99; (b) Hershko, C.; Grdy, R.W.; Link, G.; Sarel, S.; and Avramovici-Grisaru, S.; Saltman, P.; and Hegenauer, J. (eds.) *the Biochemistry and Physiology of Iron*; Elsevier/North Holland, 1982, pp.627-648; (c) Hershko, C.; Link, G.; Pinson, A.; Avramovici-Grisaru, S.; Sarel, S.; Peter, H.H.; Hider, R.C.; and Grady, R.W. *Annals N.Y.Academy Sciences*; 1990, 612, 351.
20. (a) Brittenham, G.M. *annals N.Y. Academy Science*; 1990. 612. 313; (b) Sarel, S.; Avramovici-Grisaru, S.; Link, G.; Hershko, C.; and Spira, D.T. *Uropean Patent Appl.*; 1989, No.0315434A2 [*Chem. Abstr.*, 1990, 112, P98388m]; (c) Sarel, S.; Avramovici-Grisaru, S.;

Hershko, C.; Link, G.; Spira, D.; and Iheanacho, E. *Trends in Medicinal Chemistry 88*, van der Groot, H.; Domany, G.; Pallos, L.; and Timmerman, H. eds. 1989, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp.743-755. (d.) Avramovici-Grisaru, S.; Sarel, S.; Link, G.; and Hershko, C. *J. Med. Chem.*, 1983, 26, 298. (e.) Richardson, D.R.; Baker, E.; Ponka, P.; Wilairat, P.; Vitolo, M.L.; and Webb, J. *Birth Defects Orig. Artic Ser.* 1988, 23, 81; (f.) Ponka, P.; Richardson, D.R.; Baker, E.; Schulman, H.M.; and Edward, J.T. *Bioh. Biophys. Acta*, 1988, 967, 122; (g.) Johnson, D.K.; Pipard, M.J.; Murphy, T.B.; and Rose, N.J. *J. Pharm. Exp. Ther.*, 1982, 221, 399.

21. (a.) Avramovici-Grisaru, S.; Cohen, S.; Sarel, S.; and Bauminger, R.E. *Israel J. Chem.*, 1985, 25, 288; (b.) Sarel, S.; Avramovici-Grisaru, S.; and Cohen, S. *J. Chem. Soc. Comm.*, 1986, 47.

22. Richardson, D.R.; Vitolo, L.M. Wis; Hefter, G.T.; May, P.M.; Clare, B.W.; and Webb, J. *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 170, 165.

23. Dubois, J.E.; Fakhrayan, H.; Doucet, J.P.; and Hage Chahine, J.M. *Inorg. Chem.*, 1990, 31, 853.

24. (a.) Johnson, D.K.; Murphy, T.B.; Rose, N.J.; Goodwin, W.H.; and Pickart, L. *Inorg. Chim. Acta*, 1982, 67, 159; (b.) Aruffo, A.A.; Murohy, T.B.; Johnson, D.K.; Rose, N.J.; and Schwmecker, V. *Acta Chrytallogr.; Sect. C*, 1984, 40, 1164.

25. Sarel, S.; Avramovici-Grisaru, S.; and Cohen, S. *Abst. 4th Intern. Conf. on Hemochromatosis and Clin. Problems Iron Metabolism*, Jerusalem, Israel, 1993, pp.35.

26. Hancock, R.D.; and Martel, A.E. *Chem. Rev.*; 1989, 89, 1875.

27. Harris, D.C.; and Aisen, P. *Biochim. Biophys. Acta*, 1973, 329, 156, have observed that oxidation of Fe(II) in the complex by atmospheric oxygen is much slower than complex formation.

28. Ibanez, J.G.; Gonzales, I.; and Gardena, M.A. *J. Chem. Educ.*; 1988, 65, 173.

29. The nitrogen of the PIH hydrazone bridge is assumed to favor complex with Fe(II). While the two oxygen of the phenolate and the carbonyl would form a more stable complex with Fe(III)²⁶. Indeed, ligands with high affinity for (III) have been shown^{21a} to enhance the oxidation of Fe(II)²⁷, by modifying the redox potential of the metal ion in the complex²⁸.

30. Iheanacho, E.N.; Sarel, S.; Samuni, A.; Avramovici-Grisaru, S.; and Spira, D.T. *Free Rad. Res. Comms.*; 1991, 15, 1.

31. Metzler, D.E. *Advances in Enzymology*; Meister, E.A., Ed., Wiley New York, 1979, Vol.50, pp.1-37. .
32. Metzler, C.A.; Cahill, A.; and Metzler, D.E. *J.Am.Chem.Soc.*;1980, 102, 6075.