

บทที่ 2

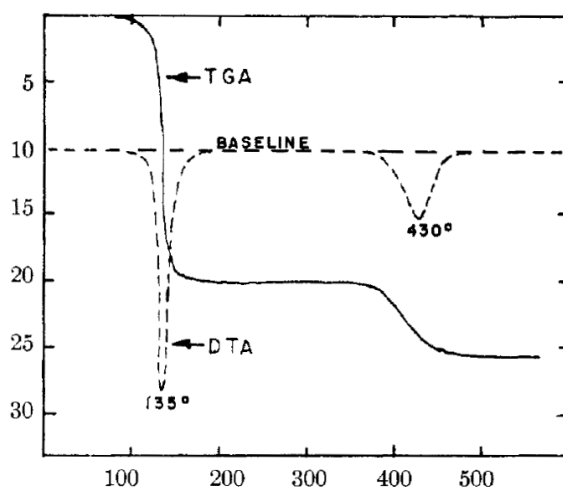
ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับโลหะฟอสเฟตรวมถึงเทคนิคและวิธีการต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์สารโลหะฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 โลหะฟอสเฟต

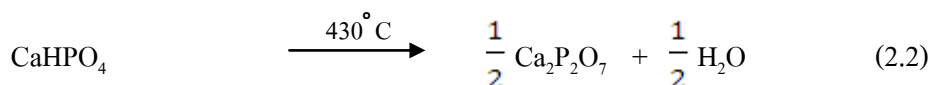
โลหะฟอสเฟต (Metal Phosphates) คือ สารชนิดหนึ่งที่เกิดจากการรวมตัวกันของแร่ในกลุ่มฟอสเฟตกับโลหะ มีการนำไปใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแลกเปลี่ยนไอออน สีเคลือบป้องกันการกัดกร่อน สารชักล้าง ปุ๋ยที่มีคุณภาพสูง และอื่นๆ อีกมากมาย [3] โลหะฟอสเฟตนั้นสามารถจัดเรียงตัวได้หลายรูปแบบ [4] ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการจัดน้ำที่อุณหภูมิสูงทำให้มีชื่อเรียกที่แตกต่างกันไปแต่ที่พบบ่อยคือ ออร์โทฟอสเฟต (Orthophosphate, PO_4^{3-}) ไฮโดรเจนฟอสเฟต (Hydrogenphosphate, HPO_4^{2-}) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Dihydrogenphosphate, H_2PO_4^-) ไพโรฟอสเฟต (Pyrophosphate, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) และไซโคลเตตระฟอสเฟต (Cyclotetraphosphate, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$) การที่โลหะฟอสเฟตจะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ อัตราส่วนของฟอสฟอรัสต่อโลหะ ค่าพีเอช สารของตัวปรับค่าพีเอช รวมถึงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แหล่งที่มาของโลหะฟอสเฟตนั้นหลักๆ แล้วได้จากสองแหล่งที่สำคัญคือ จากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ การเกิดของโลหะฟอสเฟตในธรรมชาตินั้นเกิดจากแร่ในกลุ่มฟอสเฟตซึ่งมาจากปุ๋ยฟอสฟอรัสเกิดการรวมตัวกับโลหะที่มีอยู่ทั่วไปในดินสุดท้ายก็จะเกิดเป็นโลหะฟอสเฟตซึ่งมักจะปนอยู่กับหินแร่ชนิดอื่นๆ ซึ่งยากที่จะแยกออกมาใช้งาน ส่วนแหล่งที่มาของโลหะฟอสเฟตแหล่งที่สองคือ ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งถือว่าเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในภาพแบบที่ต้องการได้ ที่ผ่านมามีผู้สังเคราะห์สารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตที่มีภาพแบบต่างๆ มากมาย เช่น ในปีค.ศ. 1998 I.L.shashkova et al. [5] ได้ทำการเตรียมแคลเซียมและแมกนีเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) จากโดโลไมต์ (Dolomite) ซึ่งเป็นหินที่มีส่วนประกอบของ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ หาได้ง่ายตามธรรมชาติและราคาถูก การทดลองเริ่มจากนำโดโลไมต์ไปร่อนเพื่อนำสิ่งเจือปนออก จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดเป็นผงและนำมาผสมกับ 10-20% กรดฟอสฟอริกพร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาหลายชั่วโมง จากนั้นนำมากรองและนำไปอบ ก็จะได้สารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ แต่สารที่ได้นั้นมีสิ่งเจือปนอื่นๆ ปนอยู่บ้างเนื่องจากวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ได้อาจมีสิ่งเจือปน ต่อมาปีค.ศ.2004 Han E. และ Lundager Madsen [6] ศึกษาการสังเคราะห์สารในกลุ่มคอปเปอร์ฟอสเฟต โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต (CuNO_3) กับสารละลายแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน ปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 37°C เป็น

เวลา 7 วัน สุดท้ายแล้วได้สารคอปเปอร์ฟอสเฟตที่อยู่ใน 3 ภาพแบบ ได้แก่ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuMH_4PO_4 และ Cu_2OHPO_4 และในปีค.ศ. 2006 V.N. Viter และ P.G.Nagorny [7] เห็นว่ายังไม่มีการสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตที่ประกอบด้วยโลหะมากกว่าหนึ่งชนิดในสารโลหะตัวเดียวฟอสเฟต จึงทดลองสังเคราะห์โลหะฟอสเฟตในกลุ่มของ คอปเปอร์ฟอสเฟต ขึ้นหลายตัวด้วยการแทนที่โลหะนิกเกิลหรือโคบอลต์ลงไปเพื่อทำให้เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) โดยการผสมคอปเปอร์ (II) คาร์บอเนต (CuCO_3) โคบอลต์ (II) คาร์บอเนต (CoCO_3) หรือนิกเกิล (II) คาร์บอเนต (NiCO_3) กับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่สัดส่วนโมลของ Cu:M:P (เมื่อ M คือ โลหะนิกเกิลหรือโคบอลต์) ต่างๆ ทำการผสมโดยการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C ผลการทดลองพบว่าได้สารโลหะฟอสเฟตที่มีสูตรเป็น $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.20$, $0.55 \leq x \leq 0.65$) และ $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) หลังจากนั้นเป็นเวลา 2 ปี V.N. Viter [8] คนเดิมสนใจที่จะสังเคราะห์โคบอลต์ (II) นิกเกิล (II) ฟอสเฟต โดยผสมโคบอลต์ (II) และนิกเกิล (II) คาร์บอเนต (CoCO_3 and NiCO_3) กับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่สัดส่วนโมลของ Co:Ni:P ต่างๆ กันที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลาประมาณ 30 วัน ผลปรากฏว่าได้สารโคบอลต์นิกเกิลฟอสเฟต 3 กลุ่ม คือ $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เมื่อ ($0 \leq x \leq 1.00$) หลังจากนั้นในปีต่อๆ มาเริ่มมีการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสารโลหะฟอสเฟตขึ้น โดย J.G. Rabatin et al. [9] ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) แสดงดังภาพที่ 2.1

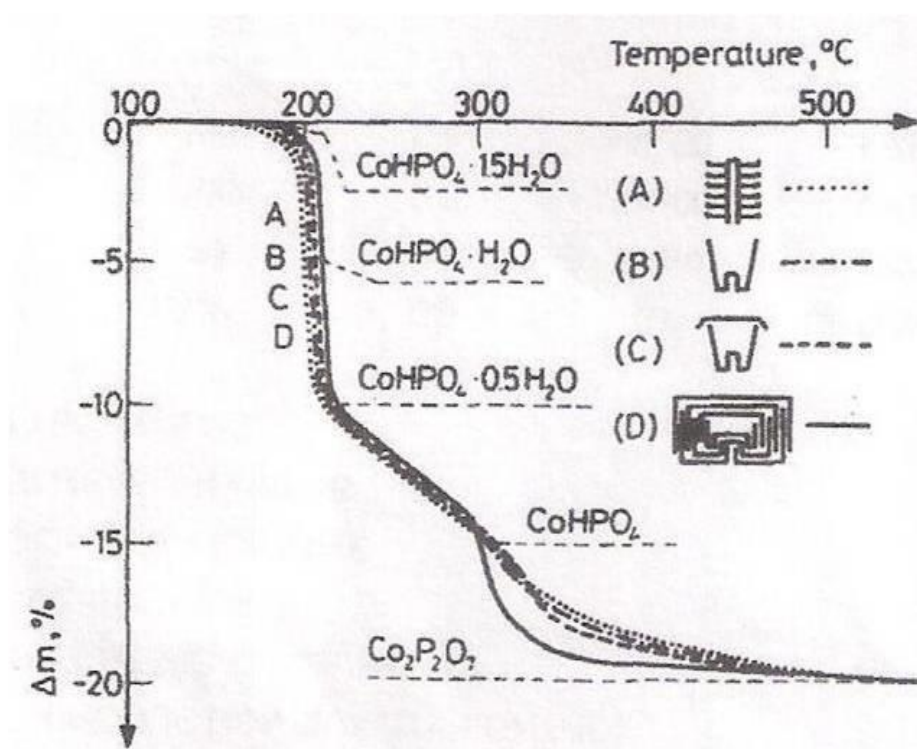


ภาพที่ 2.1 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]

จากเทอร์โมแกรมที่ได้ อธิบายได้ว่า $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ นั้นเริ่มเกิดการสูญเสียโมเลกุลน้ำสองโมเลกุลแรกที่อุณหภูมิ 135°C และสูญเสียอีกหนึ่งโมเลกุลต่อมาที่อุณหภูมิประมาณ 430°C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวได้ดังสมการ

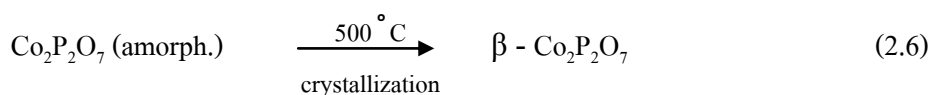
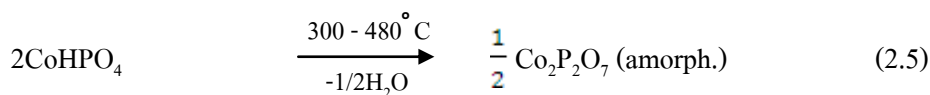
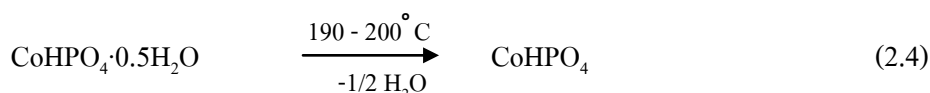
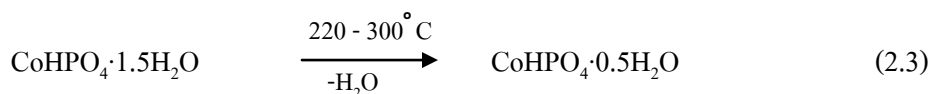


การศึกษากลไกและจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวทางความร้อนของสารโลหะฟอสเฟตเริ่มได้รับความสนใจและการยอมรับขึ้นเรื่อยๆ เริ่มต้น D.Bradowa และคณะ [10] ได้ศึกษากลไกการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ platinum crucibles ชนิดต่างๆ คือ (A) multiplate sample holder, (B) open crucible, (C) crucible with a lid และ (D) a labyrinth crucible ผลที่ได้จาก TG curve ดังภาพที่ 2.2

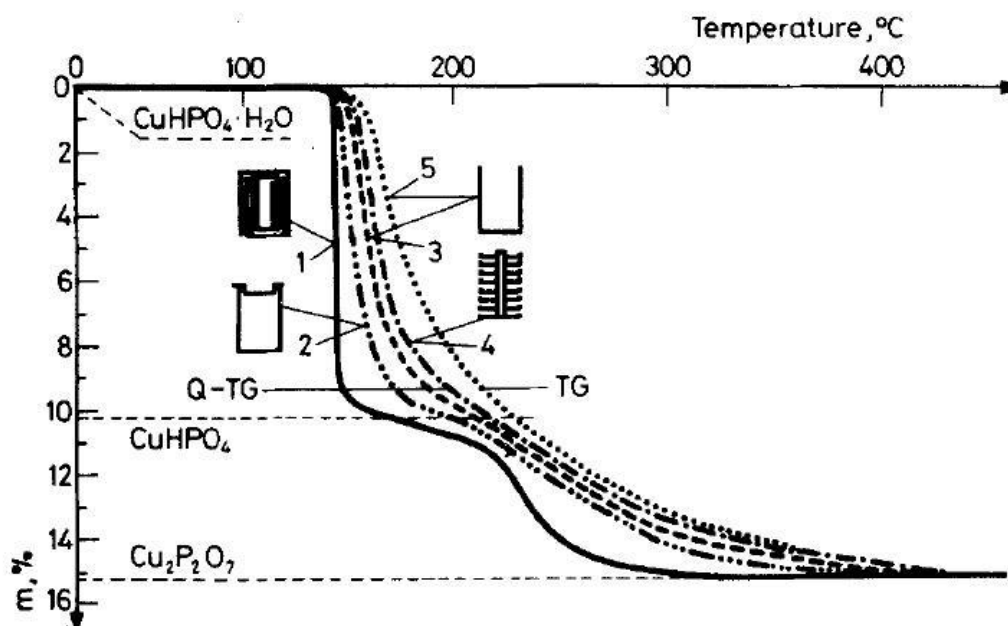


ภาพที่ 2.2 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [10]

การทดสอบการสลายตัวทำภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มอลกับไอโซบาริก ในขั้นตอนแรกสาร $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ เกิดการสลายตัวให้โมเลกุลของน้ำ 1 โมเลกุล แต่อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวในขั้นตอนนี้จะแตกต่างกันไปตามชนิด crucibles ชนิดต่างๆ ที่ใช้ คือ 208°C (A), 212°C (B), 216°C (C) และ 220°C (D) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิของการสลายตัวแปรเปลี่ยนตามการลดลงของความดันย่อยของไอน้ำภายใน crucible การสูญเสียน้ำ ส่วนสุดท้ายของโมเลกุล $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการควบแน่นทำให้เกิดเป็น $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300°C และสิ้นสุดที่ประมาณ 500°C โดยสามารถสรุปเป็นขั้นตอนของการสลายตัวได้ดังสมการที่ 2.3 – 2.6



และต่อมาในค.ศ.ปี 1988 D.Bradowa และคณะ [11] ก็ได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มอลกับไอโซบาริกและใช้ crucible ชนิดต่างๆ กันอีกเช่นกัน (labyrinth crucible: curve 1, covered crucible : curve 2, uncover crucible : curve 3, multiplate sample holder : curve 4) ผลแสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 เทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11]

จากกราฟเห็นได้ว่าการสลายตัวของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ นั้นเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เกิดการสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 145°C และเกิดการสูญเสียน้ำในขั้นที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 230°C และเมื่อใช้ crucible ต่างกันก็ส่งผลให้กราฟเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอุณหภูมิไปด้วย โดยกราฟที่ 1 ใช้ labyrinth crucible ซึ่งเกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำน้อยที่สุดสารจึงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ multiplate sample holder ที่เกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำ (vapor pressure) มากที่สุด

2.2 วิธีการสังเคราะห์สาร (Synthesis Method)

วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารนั้นมีอยู่มากมายหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป ซึ่งแน่นอนว่าสารตัวเดียวกันแต่ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ย่อมทำให้สมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกันด้วยในบางกรณี ตัวอย่างและรายละเอียดของแต่ละวิธี มีดังวิธีต่อไปนี้

2.2.1 การตกตะกอน (Precipitation) [12]

การตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานานและถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่างๆ ได้อย่างมากมาย การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่ทำให้เกิดการตกตะกอนที่เรียกว่า ปริชีพพิแทนท์ (Precipitant) การ

ตกตะกอนประกอบไปด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายโดยการเกาะแน่นอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้เกิดการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีภาพร่างเป็นแบบแอนไอโซโทรปี (Anisotropy) สำหรับสารโลหะฟอสเฟตนั้นอาจจะตกตะกอนในสถานะที่เป็นกรดหรือเบสก็ได้ขึ้นกับโครงสร้างหน่วยย่อยของฟอสเฟต เช่น การสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จากระบบสารตั้งต้น $1.0 \text{ M CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1.0 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ที่ $\text{pH} = 6$ ด้วย 1.0 M NaOH

2.2.2 ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [13, 14]

ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นกระบวนการในการสังเคราะห์สารเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่างๆ ที่อยู่ในสภาพของสารละลายหรือสารแขวนลอย (ปกติจะใช้น้ำ) ด้วยอุณหภูมิและความดันที่สูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวจะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous Powders) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก (โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10 ถึง 12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลมีการใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะอยู่ใกล้กับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 20 เมกะพาสคัล (MPa) จึงต้องทำการเตรียมในหม้อความดัน (Autoclave) ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความแข็งแรงทนทาน และสามารถทนอุณหภูมิได้สูง โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อความดันด้วยเทฟลอน (Teflon) อีกทีเพื่อลดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของผนังหม้อความดันจากสารละลาย สำหรับตัวอย่าง การสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีนี้ เช่น การสังเคราะห์ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ โดยการผสม $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ กับ NaH_2PO_4 และน้ำลงใน Autoclave โดยผสมตามสัดส่วนโมลของสาร จากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงพร้อมกำหนดระยะเวลา

2.2.3 กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) [15]

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่มีความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายภาพแบบ เช่น การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) ตัวดูดซับ (Adsorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin films) การฉาบผิววัสดุ (Coatings) เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (Nuclear fuel) แผ่นกรองและเส้นใยเซรามิกแก้วชนิดพิเศษ พงชัดและวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) ต่างๆ คำ

ว่า “โซล-เจล” เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่างๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล—โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งอยู่ในสภาพคอลลอยด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตรไปเป็นสารที่จับตัวกันแข็งเป็นวุ้นที่มีความหนืดสูง ซึ่งเรียกว่า “เจล” ข้อดีของเทคนิคโซลเจลคือ มีการรวมตัวกันของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคนาโนเล็กละเอียด อยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก การเผาผลิกเพื่อให้เกิดการแน่นตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

2.2.4 การสังเคราะห์โดยเทคนิคโซโนเคมีคอล (Sonochemical) [16]

เทคนิคโซโนเคมี (sonochemical) จะว่าด้วยการใช้อัลตราซาวด์กับปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ ทำให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติกคาวิตชัน (Acoustic cavitation) คาวิตชัน (Cavitation) คือการเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองในของเหลว ทำให้เกิดความร้อนถึงประมาณ 5000 องศาเซลวิน ก่อให้เกิดความดันประมาณ 1000 บรรยากาศ ก่อให้เกิดการเพิ่มความร้อน (หรือการลด) ด้วยอัตรามหาศาลมากกว่า 10⁹ องศาเซลวินต่อวินาทีและเกิดไมโครเจ็ต ที่ความเร็ว 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง ฟองที่เกิดคาวิตชันเป็นฟองของสุญญากาศ สุญญากาศจะเกิดจากการที่พื้นผิวที่เคลื่อนที่เร็ว (A Fast Moving Surface) ด้านหนึ่งสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (Inert Liquid) ทำให้เกิดผลต่างของความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลว คาวิตชันอาจเกิดจาก นอซเซิลเวนจูรี (Nozzles Venturi) จากหัวฉีดความดันสูง จากการหมุนอย่างรวดเร็ว หรือจากการเหนี่ยวนำด้วยอัลตราซาวด์ ในระบบที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ พลังงานที่ถูกใช้ (เป็นพลังงานอินพุต) จะถูกเปลี่ยนเป็น ความเสียหาย ความปั่นป่วน คลื่น และ คาวิตชัน สัดส่วนของพลังงานอินพุตที่ถูกเปลี่ยนเป็นคาวิตชันจะขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย ที่อธิบายการเคลื่อนที่ของอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดคาวิตชัน ความเข้มของความเร่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญมากอันหนึ่งที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นคาวิตชันอย่างมีประสิทธิภาพ ความเร่งที่สูงจะก่อให้เกิดผลต่างของความดันที่มากมาย สิ่งนี้จะไปทำให้เกิดฟองสุญญากาศที่มากขึ้นแทนที่จะเกิดการเคลื่อนที่ผ่านของเหลวของคลื่นอัลตราซาวด์ ดังนั้น ยิ่งมีความเร่งสูงๆ ก็จะมีสัดส่วนที่สูงของ (พลังงานที่จะเปลี่ยนเป็น) คาวิตชัน

2.2.5 การสังเคราะห์โดยวิธีคอมบัสชัน (Combustion) [17]

วิธีการคอมบัสชัน (Combustion) หลักการทำงานจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction) โดยจะมีการใช้สารจำพวกไนเตรต และ เชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ในการเกิดปฏิกิริยา ในการใช้เชื้อเพลิงที่

เป็นสารอินทรีย์นั้นเมื่อเกิดการสลายตัวแล้วจะคายความร้อนออกมาในปริมาณที่สูง ซึ่งความร้อนที่ได้นี้จะนำมาใช้เป็นพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในเทคนิคคอมบัสชัน ซึ่งข้อดีของการสังเคราะห์สารโดยวิธีคอมบัสชันนี้คือ ไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอก และเกิดปฏิกิริยาได้เร็วอันเป็นผลเนื่องมาจากพลังงานความร้อนที่สูง ส่วนข้อเสียของเทคนิคนี้คือ มีความอันตรายสูงเนื่องจากเกิดการสลายตัวของเชื้อเพลิงซึ่งจะปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมามาก และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อย

2.2.6 การสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) [18]

การที่เราจะสามารถนำสารโลหะมากกว่าสองชนิดเข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary metal phosphates) ได้นั้นจะใช้วิธีนี้ ซึ่งหลักการของวิธีการนี้ก็คล้ายกับวิธีการตกตะกอนธรรมดา แต่ใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะสองชนิดโดยเตรียมเป็นสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกับแหล่งของฟอสฟอรัส พร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสมเพื่อให้เกิดตะกอน เช่นการสังเคราะห์ $Mn_{1-x}Mg_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ จากระบบสารตั้งต้น $0.1 \text{ M } MnCl_2 \cdot 4H_2O + 0.1 \text{ M } MgCl_2 \cdot 6H_2O + 0.1 \text{ M } H_3PO_4$ ปรับความเป็นเบสที่ $pH = 7$ ด้วย $0.1 \text{ M } NaOH$ โดยสัดส่วน x เปลี่ยนแปลงตามสูตรโครงสร้างของสารทวิโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ

2.3 เทคนิคการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโลหะฟอสเฟต

2.3.1 ฟูเรียร์แทรนฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมทรี (Fourier Transform Infrared

Spectroscopy, FT-IR)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ พิสูจน์ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ ข้อมูลที่ได้จากวิธีนี้เป็นข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการสั่น (Vibration) และการหมุน (Rotation) ของโมเลกุลเมื่อได้รับรังสีอินฟราเรด โมเลกุลจะถูกกระตุ้นเป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าที่อยู่สภาวะพื้น ซึ่งเป็นพลังงานพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและเกิดการหมุนได้ โดยพลังงานในช่วงอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงอินฟราเรด ใกล้ช่วงอินฟราเรดกลาง และช่วงอินฟราเรดไกล สำหรับช่วงอินฟราเรดที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์พื้นฐานการสั่นของสาร โดยทั่วไปมักจะเป็นช่วงกลางที่มีความยาวคลื่นประมาณ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ สำหรับวิธีการเตรียมสารตัวอย่างนั้นใช้วิธีการนำสารตัวอย่างมาบดกับเกลือ KBr โดยใช้ปริมาณของเกลือ KBr ต่อสารตัวอย่างเท่ากับ 9:1 อัดสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆ เพื่อให้แสงผ่านได้



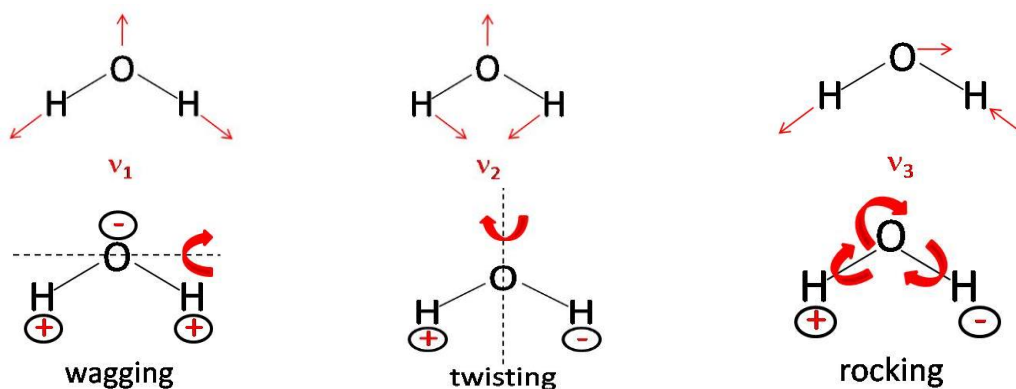
ภาพที่ 2.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared

Spectrophotometer, FTIR) [19]

สำหรับภาพแบบการสั่นของสารที่สังเคราะห์ขึ้นที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR นี้แบ่งภาพแบบการสั่นออกเป็นสองภาพแบบ คือ

2.3.1.1 ภาพแบบการสั่นของน้ำและไฮโดรเจนฟอสเฟต (Water and Hydrogenphosphate Vibration)

โมเลกุลของน้ำที่อยู่ในผลึกเมื่อดูดซับรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ แล้วจะเกิดการสั่นของพันธะ ซึ่งน้ำประกอบด้วย 3 อะตอมจะมีภาพแบบการสั่นทั้งหมด $3N - 6 = 3(3) - 6 = 3$ ภาพแบบ คือ การสั่นแบบยืดหดแบบสมมาตร (Symmetric stretching : V_1) การการสั่นแบบยืดหดไม่สมมาตร (Asymmetric stretching : V_3) และการสั่นแบบโค้งงอ หรือการบิดภาพ (Deformation) เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่างพันธะ 2 อันที่เรียกว่า Scissoring (V_2) แล้วยังมีการหมุนที่ถูกขัดขวาง (Hindered rotation) หรือที่เรียกว่า “ไลเบรชัน (Libration)” เกิดจากการหมุนแบบกลับไปกลับมา (Rotational oscillations) ของโมเลกุลน้ำซึ่งเกิดอันตรกิริยากับอะตอมข้างเคียง แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับทิศทางของแกนหมุนหลัก ได้แก่ Rocking (R_x), Wagging (R_y) และ Twisting (R_z) ซึ่งภาพและแถบการสั่นของภาพแบบต่างๆ แสดงดังภาพที่ 2.5 และ ตารางที่ 2.1



ภาพที่ 2.5 Vibration modes ของโมเลกุลน้ำ

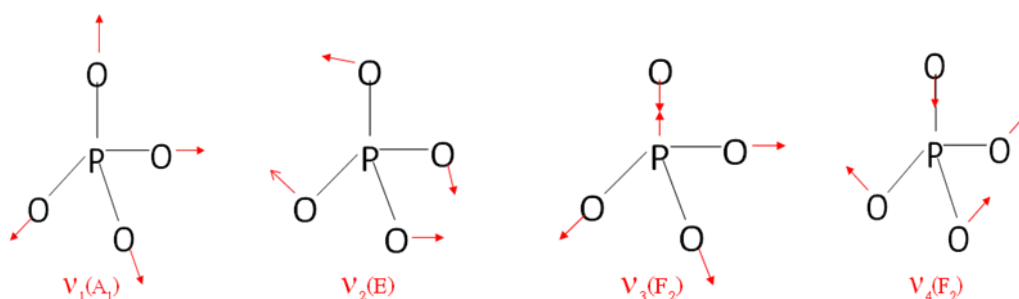
ตารางที่ 2.1 แถบการสั่นพื้นฐานของโมเลกุลน้ำภายในโครงสร้างของแข็ง (cm^{-1})

Solid hydrate	H_2O
Stretching modes (V)	3600-3000
Bending modes (δ)	1660-1590
Librations (ρ)	900-350
Translatory modes (T)	350-100

สำหรับโมเลกุลของไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) ซึ่งมีจำนวนอะตอมทั้งหมด 6 อะตอมทำให้มีจำนวนภาพแบบการสั่นทั้งหมด $3(6)-6 = 12$ ภาพแบบแต่เกิดการซ้อนทับกันในบ้างจึงเหลือภาพแบบหลักๆ ที่สามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนอยู่ 6 ภาพแบบด้วยกัน [20] ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.2 อีกทั้งโมเลกุลของไฮโดรเจนฟอสเฟตมีการจัดเรียงลักษณะโมเลกุลเป็นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral, XY_4) จึงมี Vibration modes ดังแสดงภาพที่ 2.6

ตารางที่ 2.2 ภาพแบบการสั่นของโมเลกุลไฮโดรเจนฟอสเฟต

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



ภาพที่ 2.6 Vibrational modes ของโมเลกุล Tetrahedral, XY_4

2.3.1.2 ภาพแบบการสั่นของไพโรฟอสเฟต (Pyrophosphate Vibration)

ไพโรฟอสเฟต ($P_2O_7^{4-}$) มีภาพแบบของการสั่นทั้งหมด $3(9) - 6 = 21$ ภาพแบบและเกิดการซ้อนทับเช่นกัน ทำให้สังเกตแถบการสั่นหลักๆ ได้ 6 ภาพแบบแสดงดังตารางที่ 2.3

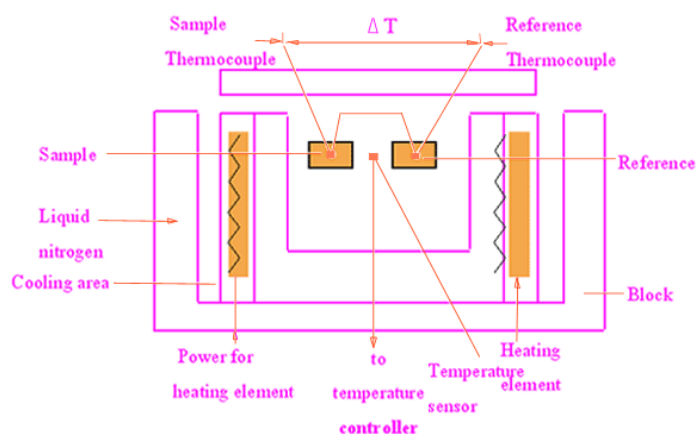
ตารางที่ 2.3 ภาพแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต

ภาพแบบการสั่น	แถบการสั่น (cm ⁻¹)
V _{as} (PO ₃)	1108 s
V _s (PO ₃)	1050 s
V _{as} (POP)	970 vs
V _s (POP)	763 m
δ (PO ₃)	580 s
δ (POP)	557 vs

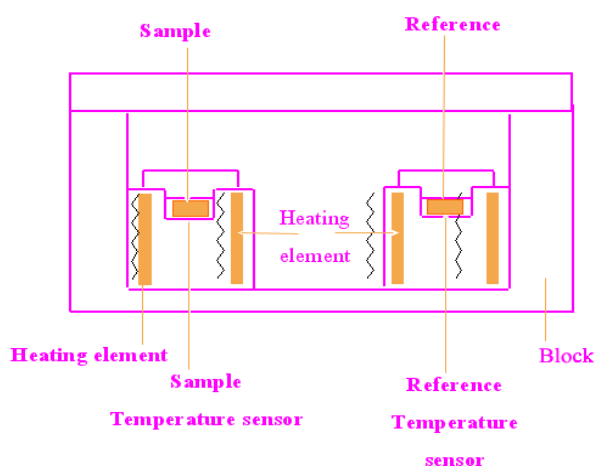
2.3.2 การวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) และแบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential Thermal Analysis, DTA)

DSC และ DTA เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาปริมาณความร้อน และการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของสารตัวอย่าง แต่ DSC เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมมากกว่า ทั้ง DTA และ DSC มีหลักการทำงานเหมือนกัน คือ สารตัวอย่าง และ สารอ้างอิงที่เชื่อมต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่บรรจุในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก (ทองแดง หรือ แกรไฟต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C) จะถูกให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในตัวอย่างจะถูกตรวจวัด และแปรผลขนาดของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.5 - 1.0 มิลลิกรัม ถึงแม้ว่าทั้งสองเทคนิคนี้ให้ข้อมูลที่คล้ายกัน แต่มีข้อแตกต่างที่สำคัญ คือ ในเทคนิค DTA สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานที่เดียวกันและความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ระหว่างสารตัวอย่างและ สารอ้างอิงจะถูกบันทึก เมื่อเริ่มให้ความร้อนถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างต่ำกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (Endothermic) แต่ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างสูงกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (Exothermic) สำหรับเทคนิค DSC สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานสองแหล่งที่แยกกัน ค่าพลังงานความร้อน ($d\Delta Q/dt$) ที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิของตัวอย่าง และสารอ้างอิงให้เท่ากันจะถูกบันทึกไว้ ข้อมูลที่ถูกนำมาพลอตกราฟกับอุณหภูมิ คือ $\Delta dQ/dt$

(สำหรับ DSC) หรือ ΔT (สำหรับ DTA) กราฟที่ได้เรียกว่า เทอร์โมแกรม (Thermogram) ข้อมูลที่ได้จากเทอร์โมแกรมของ DSC โดยตรงคือค่าเอนทัลปี (Enthalpy, ΔH) ซึ่งจะสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ใต้กราฟ ค่าเอนทัลปีนี้สามารถบ่งบอกได้ว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของโลหะฟอสเฟตจากภาพแบบหนึ่งไปเป็นอีกภาพแบบหนึ่งนั้นดูดหรือคายความร้อน โดยถ้าค่าเอนทัลปีเป็นบวกก็แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนแต่ถ้าติดลบแสดงว่าปฏิกิริยานั้นคายความร้อน ค่าเอนทัลปีที่ได้นั้นสามารถนำมาคำนวณหาค่าความจุความร้อนของสารได้ ค่าเอนโทรปี (ΔS) และพลังงานอิสระของกิบส์ (ΔG) ก็สามารถหาได้จากเทคนิค DSC



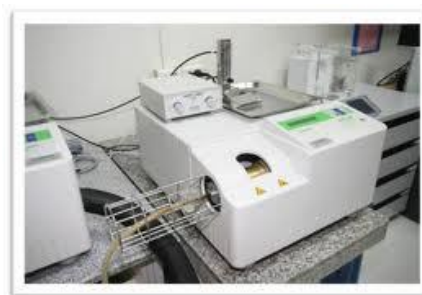
ภาพที่ 2.7 ส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) [21]



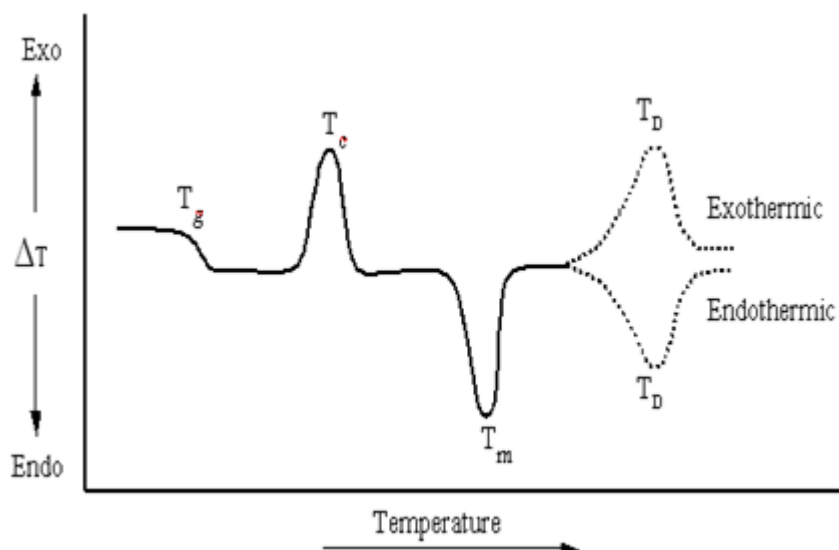
ภาพที่ 2.8 ส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential Thermal Analysis, DTA) [22]



ภาพที่ 2.9 เครื่องวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (DTA) [23]



ภาพที่ 2.10 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter [24])



ภาพที่ 2.11 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนโดยวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อน (Differential Scanning Calorimetry , DSC) [25]

2.3.3 อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) [26]

ในการศึกษาด้านเคมีวิเคราะห์ สเปกโทรสโกปีการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic absorption spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะในตัวอย่างต่างๆ เช่น วิเคราะห์หาปริมาณโลหะตะกั่วที่เจือปนอยู่ในหม้อก๋วยเตี๋ยว วิเคราะห์หาปริมาณเงินหรือทองคำที่เจืออยู่ในสินแร่ เป็นต้น ซึ่งเทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณโลหะได้มากถึง 70 ธาตุด้วยกัน ระดับความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้อยู่ในระดับ ppm (part per million, หนึ่งในล้านส่วน)

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะโดยการใช้อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์ (Atomic Absorption Spectrometer) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ที่ได้รับความนิยมมากวิธีหนึ่ง เพราะเป็นเทคนิคที่สะดวก รวดเร็ว มีความเที่ยงความแม่นยำ มีสภาพไวสูง และเป็นเทคนิคที่เฉพาะดีมาก สามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโลหะที่มีจำนวนน้อยๆ ดังนั้น ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์โดยทั่วไปมักนิยมใช้เทคนิคนี้กันมาก

2.3.3.1 หลักการ

นำสารละลายตัวอย่างที่เตรียมมาดูด (Aspirate) เข้าไปในเปลวไฟ Air-Acetylene ของเครื่อง Atomic Absorption Spectrometer พลังงานความร้อนจากเปลวไฟจะทำให้สารละลายตัวอย่างเกิดกระบวนการ แตกตัว (Dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (Vaporization) หรืออาจแตกตัวเป็นอะตอม (Atomization) อยู่ที่สถานะพื้น อะตอมที่สถานะพื้นจะเปลี่ยนสถานะไปสู่สถานะกระตุ้นโดยการดูดกลืนแสงที่ผ่านมาจาก แหล่งกำเนิดภายนอก (Hollow Cathode Lamp) ที่ความยาวคลื่นที่เฉพาะเจาะจง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับของพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน ซึ่งธาตุแต่ละตัวจะดูดกลืนแสง ได้ดีในช่วงความยาวคลื่นต่างกัน เช่น อะตอมของโซเดียมจะดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 589 nm เพราะแสงที่ความยาวคลื่นนี้เป็นแสงที่มีพลังงานพอดีที่จะทำให้อิเล็กตรอนของโซเดียมอะตอมเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นดังแสดงในภาพที่ 1 จะเห็นได้ว่าที่ความยาวคลื่นเหล่านี้ จัดเป็น spectroscopic line ของอะตอมมิกสเปกตรัม ที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวของธาตุแต่ละชนิดสำหรับ การวัดตัวอย่างการดูดกลืนแสงจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของธาตุที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ซึ่งความเข้มข้นของธาตุในสารละลายตัวอย่างจะหาได้โดยการวัดเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โดยค่าการดูดกลืนแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะ เมื่อโลหะมีความเข้มข้นมากจะดูดกลืนพลังงานแสงได้มาก ในทางตรงข้ามหากโลหะมีปริมาณน้อยก็จะดูดกลืนพลังงานแสงได้น้อยซึ่งเป็นไปตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert law)

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = abc \quad (2.7)$$

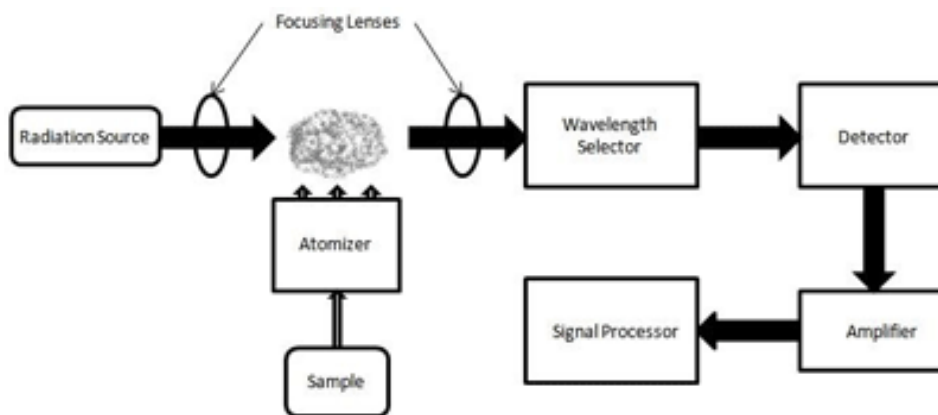
เมื่อ

A = absorbance

a = molar absorptivity or extinction coefficient ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = path length of the sample (cm)

c = concentration of the compound in solution (mol L^{-1})



ภาพที่ 2.12 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่อง AAS [27]

ในการวิเคราะห์จะต้องเปลี่ยนภาพของโลหะที่ปนอยู่ในสารละลายตัวอย่าง ให้กลายเป็นอะตอมโดยใช้พลังงานจากเปลวไฟด้วยส่วนสร้างอะตอม (atomizer) อะตอมที่เกิดขึ้นจะดูดกลืนพลังงานแสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดแสง (radiation source) หลังจากนั้นแสงที่ผ่านการดูดกลืนแล้วจะถูกเลือกเฉพาะความยาวคลื่นที่จำเพาะกับธาตุแต่ละชนิด และถูกตรวจวัดด้วยดีเทกเตอร์ (detector) เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า จากนั้นเข้าไปที่หน่วยขยายสัญญาณ (amplifier) สิ้นสุดกระบวนการด้วยการประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ (signal processor)

2.3.3.2 เทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธี AAS [28]

เทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุนั้นสามารถทำได้หลายวิธี คือ

1. ใช้ Flame Atomization Technique เทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ (flame) ที่เหมาะสม
2. ใช้ Flameless Technique หรือ Non-flame Atomization Technique เทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างสลายตัวเป็นอะตอมได้ด้วยความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (Electrothermal atomizer หรือ graphite furnace) โดยสามารถโปรแกรมให้อุณหภูมิของการเผามีค่าต่างๆ กัน และใช้เวลาต่างๆ กันได้
3. ใช้ Hydride Generation Technique เนื่องจากมีธาตุบางชนิดจะเปลี่ยนให้เป็นอะตอมโดยตรงด้วยเทคนิค 1 และ 2 ไม่ได้จำเป็นต้องใช้วิธีทำให้แตกตัวในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อป้องกันการรวมตัวกับออกซิเจนของธาตุเหล่านี้ ดังนั้น จึงต้องใช้วิธีทำให้ธาตุเหล่านี้กลายเป็นไอได้ง่ายๆ ที่อุณหภูมิห้องด้วยการรีดิวซ์ให้เป็นไฮไดรด์ แล้วให้ไฮไดรด์นั้นผ่านเข้าไปในเปลวไฟไฮโดรเจน ความร้อน

จากเปลวไฟไฮโดรเจนทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรีได้ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi, Sb

4. ใช้ Cold Vapor Generation Technique สำหรับเทคนิคนี้เหมาะที่จะใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ง่ายๆ ซึ่งได้แก่ การวิเคราะห์ปรอทที่มีปริมาณน้อยโดยเฉพาะ

2.3.3.3 องค์ประกอบที่สำคัญต่างๆ ของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

มี 5 ส่วนด้วยกัน คือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source)
2. ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรี (Atomizer)
3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)
4. ดีเทกเตอร์ (Detector)
5. เครื่องประมวลผลและอ่านผล (Data system and read-out units)

5.1 แหล่งกำเนิดแสง (Light source) โดยทั่วไปแหล่งกำเนิดแสงใช้เป็น Hollow Cathode Lamps (HCL) และ Electrodeless Discharge Lamps (EDL) ซึ่งมีใช้เฉพาะบางธาตุเท่านั้น ทั้งสองชนิดนี้มีคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะแตกต่างกัน ดังนี้

5.1.1 ลักษณะของ HCL ประกอบด้วยขั้วแคโทด ซึ่งเป็นโลหะทำเป็นภาพทรงกระบอกกลวงหรือภาพถ้วยด้วยโลหะหรือเป็นผงโลหะที่ต้องการให้ถูกกระตุ้น เพื่อให้ได้สเปกตรัมที่มี resonance lines ส่วนขั้วแอโนด anode ทำด้วยโลหะนิเกิล หรือ ทังสเตน หรือ โซโคเนียมเป็นแท่งเล็กๆ ภายในหลอดแก้วบรรจุด้วยแก๊สนีออน หรืออาร์กอนที่ความดันประมาณ 4-10 torr. หรือ window อาจเป็นแก้วไฟรังก์ซ์หรือควอร์ตซ์ ถ้าสเปกตรัมอยู่ในช่วงยูวี window ต้องทำด้วยควอร์ตซ์หรือซิลิกา ถ้าสเปกตรัมอยู่ในช่วงวิสิเบิลก็อาจใช้ แก้วไฟรังก์ซ์ หรือ ควอร์ตซ์ ในการใช้หลอด HCL window จะต้องสะอาด จะต้องใช้กระแสไฟฟ้า ในช่วง 3-30 mA ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ เมื่อใช้กระแสไฟฟ้ามากๆ จะทำให้อายุของหลอดสั้นเข้า แต่ได้แสงมีความเข้มสูงเป็นการเพิ่ม S/N ratio

5.1.2 Electrodeless Discharge Lamps เป็น light source ในการหาปริมาณของธาตุบางอย่าง ได้แก่ Bi, Cd, Hg, As, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl และ Zn โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลอดนี้ได้รับการแนะนำให้ใช้หาปริมาณของ As, Se และ Hg เพราะให้ sensitivity ดีกว่า นอกจากนี้ EDL ยังให้ความเข้มของแสง สูงกว่า ซึ่งทำให้เพิ่มขีดจำกัดของการตรวจหาได้อีกด้วย

5.2 ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรี (The Atomization Process หรือ Atomizer)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS นั้น จะประสบความสำเร็จมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับปริมาณของอะตอมเสรีของธาตุที่ทำให้เกิดขึ้น เพราะอะตอมเสรีเป็นตัวดูดกลืนแสงที่จะทำการวัดโดยเลือกใช้ความยาวคลื่นของแสงที่เหมาะสมผ่านเข้าไป ดังนั้น ความสำคัญจึงอยู่ที่การทำให้ธาตุที่มีอยู่ในสารละลายตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมเสรีที่สถานะพื้นได้มากๆ วิธีที่นิยมใช้กันคือ

2.3.3.4 กระบวนการทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยเปลวไฟ (Flame Atomization)

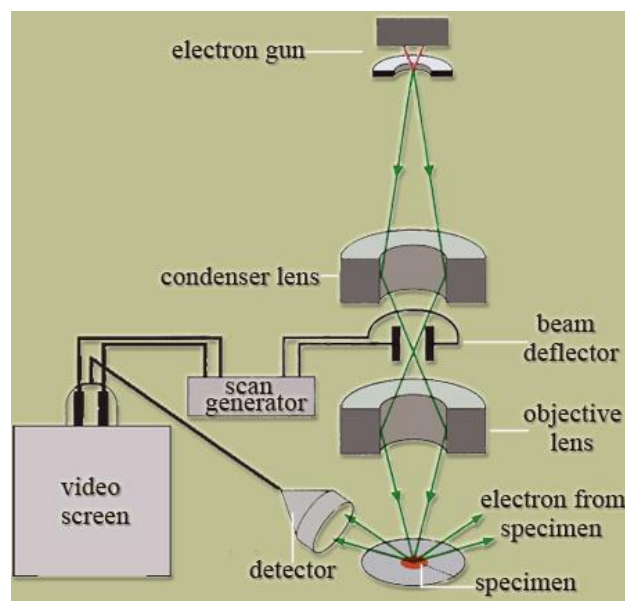
กระบวนการนี้สารตัวอย่างจะต้องเป็นสารละลายที่เข้ากันเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีสารแขวนลอยอยู่ ตัวทำละลายจะเป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ก็ได้ กระบวนการ atomization มี 5 ขั้นตอน คือ

1. Nebulization เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองเล็กๆ (Mist) ด้วยเครื่องเรียกว่า Nebulizer
2. Droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็กๆ ของสารละลายรวมกันเป็นหยดสารละลายโต ไม่สามารถจะลอยอยู่ในอากาศได้ จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง (Drain)
3. Mixing เป็นกระบวนการที่ละอองเล็กๆ ของสารละลายเกิดผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel) และ ออกซิเจนใน spray chamber ของ Nebulizer
4. Desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ในละอองเล็กนั้นถูกกำจัดไปทำให้เกิดเป็นอนุภาคเล็กๆ ของสารประกอบ กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นตอนล่างของเปลวไฟ
5. Compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ โดยที่พลังงานความร้อนจากเปลวไฟจะไปทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นออกไซด์ เป็นโมเลกุล และเป็นอะตอมเสรี บางครั้งอาจเกิดการกระตุ้นหรือเกิดการไอออไนเซชันต่อไปได้

2.3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง (ประมาณ 10 นาโนเมตร) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่ง

สามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป



ภาพที่ 2.13 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [29]



ภาพที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [30]

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

I.L.Shashkova et al. [31] ได้ทำการเตรียมแคลเซียมและแมกนีเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) จากโดโลไมต์ (Dolomite) ซึ่งเป็นหินที่มีส่วนประกอบของ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ หาได้ง่ายตามธรรมชาติและราคาถูก การทดลองเริ่มจากนำโดโลไมต์ไปร่อนเพื่อนำสิ่งเจือปนออก จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดเป็นผงและนำมาผสมกับ 10-20% กรดฟอสฟอริกพร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาหลายชั่วโมง จากนั้นนำมากรองและนำไปอบ ก็จะได้สารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ แต่สารที่ได้นั้นมีสิ่งเจือปนอื่นๆ ปนอยู่บ้างเนื่องจากวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้นั้นได้จากธรรมชาติ สารที่สังเคราะห์ถูกนำไปใช้เป็นปุ๋ยที่สามารถปลดปล่อยธาตุฟอสฟอรัสออกมาได้อย่างช้าๆ

Hans E. and Lundager Madsen [32] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดผลึกของ คอปเปอร์ (II) ฟอสเฟต โดยผสมสารละลายของคอปเปอร์ (II) ในเตรตกับแอมโมเนียมฟอสเฟต และบันทึกค่า pH ตั้งแต่เริ่มต้น พร้อมทั้งควบคุมอุณหภูมิที่ 37°C ผลคือได้ตะกอนของผลิตภัณฑ์ 3 ตัว ได้แก่ CuNH_4PO_4 , $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ Cu_2OHPO_4 โดยสองตัวแรกนั้นผลึกเป็นสเฟียรูโลท ส่วนตัวหลังสุดเป็นผลึกเดี่ยว โดยพบว่าอัตราการเติบโตของผลึกนั้นเป็นฟังก์ชันของการอิมิตวียังยวดที่ถูกคำนวณจากค่าที่บันทึกไว้ ซึ่งค่าอัตราการเติบโตของผลึกนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$R = KS^{1/3} (c_{\text{Cu}} - c_{\text{Cu,eq}})^{2/3} (\ln \beta)^{1/6} \exp \left[- (4\lambda^2 \alpha^2 / 3k^2 T^2 \ln \beta) \right] \quad (2.8)$$

เมื่อ S คือ การอิมิตวียังยวดต่อไอออน

α คือ รากที่สามของปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยสูตรในผลึก

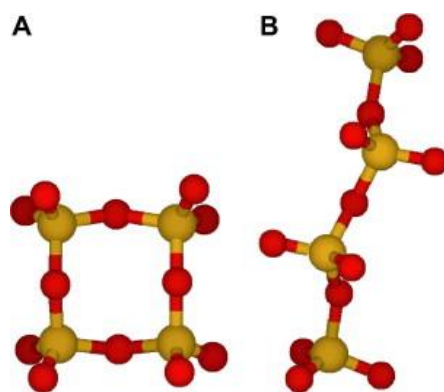
K คือ ค่าคงที่อัตรา

λ คือ พลังงานอิสระที่ขอบผลึก

O.A. Lukyanchenko and V.V. Samuskevich [33] (1999) ได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ โคบอลต์ไดไฮโดรเจนฟอสเฟตไดไฮเดรต $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Thermal transformations of $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ด้วยเทคนิค DTA โดยเริ่มจากเตรียม $[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ด้วยการผสม 23 กรัม ของ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ กับ 100 มิลลิลิตร ของกรดฟอสฟอริก 75 เปอร์เซ็นต์ และกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นล้างตะกอนที่ได้ด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบจนแห้ง นำสารที่ได้ไปทดสอบการสลายตัวทางความร้อนที่ 3 สภาวะคือ นอนไอโซเทอร์มอล (บรรยากาศของอากาศ) ไอโซเทอร์มอล (สุญญากาศ) และในสภาวะที่มีไอน้ำ ผลการทดลองคือ ที่สภาวะนอนไอโซเทอร์มอลและไอโซเทอร์มอลนั้นพบว่ามีเกิดการผสมของฟอสเฟตเอกซ์เรย์ออสติฐาน (X-ray-amorphous phosphates) ที่องค์การควบแน่นต่างๆ จากนั้น ได้นำของผสมเหล่านี้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสซึ่งสุดท้ายได้ผลิตภัณฑ์เป็น โคบอลต์ดีฟอสเฟตที่เป็นสายโซ่ $[\text{Co}(\text{PO}_3)_2]_n$

Hiroaki Onoda et al. (2005) [34] ได้เตรียมผงสีต่างๆ ที่อยู่ในภาพของโคบอลต์ดีฟอสเฟตที่มีภาพแบบที่แตกต่างกัน เริ่มจากการผสมแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), โคบอลต์คาร์บอเนต (CoCO_3) และธาตุที่หายากเช่น Y_2O_3 , La_2O_3 และ Nd_2O_3 เข้าด้วยกันด้วยสัดส่วนโมลที่แตกต่างกัน เมื่อได้สารผลิตภัณฑ์ที่แต่ละสัดส่วนโมลแล้วก็ทดสอบด้วย Differential Thermal Analyses (DTA), X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Particle Size Distribution (PSD), Specific Surface Area, UV-Vis Reflectance Spectra และ Fluorescence Spectra ซึ่งผลการทดลองคือ ได้โคบอลต์ดีฟอสเฟตที่อยู่ในภาพของโคบอลต์ดีโรฟอสเฟต ($\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ไชโคลเตตระฟอสเฟต ($\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) และออโทฟอสเฟต ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) การทนทานต่อกรดและเบสของสารสังเคราะห์ขึ้นก็ได้ออกทดสอบด้วยเช่นกัน โดยพบว่าเมื่อใส่ธาตุที่หายากผสมเข้าไปแล้วทำให้สมบัติการทนกรดและเบสดีขึ้น

บรรจง บุญชม และคณะ (พ.ศ. 2550) [35] ก็ได้มีการศึกษาเตรียมสารในกลุ่มโลหะไชโคลเตตระฟอสเฟต เพื่อใช้ทดแทนสีเคลือบโลหะออกไซด์ และสามารถผลิตได้ง่ายภายในประเทศ มีหลากหลายเฉดสีให้เลือก ที่สำคัญด้านคุณภาพและข้อดีอาจจะมากกว่าสีดั้งเดิมที่ใช้อยู่ และมีเหตุผลอธิบายมากมาย อาทิเช่น เตรียมขึ้นได้ง่าย ประหยัดต้นทุน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คุณภาพดี ทนการกัดกร่อนของกรดแก่และเบสแก่ ทนการใช้งานที่สภาพอุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส เหมาะกับการนำไปใช้งานหลาย ๆ ด้าน โลหะ (II) ไชโคลเตตระฟอสเฟตมีหน่วยโครงสร้างทางเคมี คือ ประกอบด้วย โลหะในกลุ่มทรานซิชัน (Transition) หรือธาตุเรพรีเซนเตทีฟ (Representative) ที่มีเลขออกซิเดชัน เท่ากับ 2+ สร้างพันธะกับ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ แอนไอออน (Anion) โดยที่แอนไอออนมีโครงสร้างทางเคมี แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ด้วยกัน คือ โพลี เตตระฟอสเฟต (Polytetraphosphate) และไชโคลเตตระฟอสเฟต (Cyclotetraphosphate) โดยภาพร่างโครงสร้างทางเคมีแสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 ลักษณะ โครงของสายโซ่วงแหวน (A) และสายโซ่ตรง (B) ของ $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

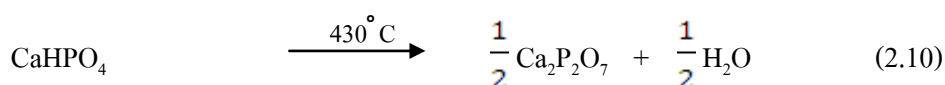
โดยในลักษณะของโครงสร้างแบบวงแหวน เรียกว่า โซโคลเตตระฟอสเฟตนั้นจะนิยมเตรียมขึ้น เพื่อเป็นสียเคลือบเซรามิกซ์ ด้วยเหตุผลที่เป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรง มีความเสถียรทนต่อสภาพ ความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ดี และทนการกัดกร่อนของกรดแก่และเบสแก่ได้เป็นอย่างดี โดยไม่สูญเสียสภาพของ โครงสร้าง ในการเตรียมสารโลหะเดี่ยวโซโคลเตตระฟอสเฟตนั้นเตรียมได้สองวิธีได้โดยวิธีแรกคือ ทำการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่เป็นโลหะคาร์บอเนต (MCO_3 ; $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) ผสมกับกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โดยเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยความร้อนแบบสองขั้นตอน (two step thermal synthesis) ผสมสารที่ อุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส จนสารที่ผสมกันเหลือเฉพาะของแข็งเท่านั้น แล้วค่อยนำของแข็ง ที่ได้ออกมาบดให้ละเอียด แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์สุดท้ายก็ จะได้สารโลหะโซโคลเตตระฟอสเฟตที่ต้องการ ส่วนอีกวิธีหนึ่งคือ นำสารในกลุ่มโลหะไดไฮโดรเจน ฟอสเฟตไฮเดรต (Metal dihydrogen hydrate, $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สารตั้ง ต้นก็จะสลายตัวไปเป็นสารโลหะโซโคลเตตระฟอสเฟตได้เช่นเดียวกัน โดยวิธีการก็เหมือนกับหลักการผสม แม่สี หากอยากได้สารที่มีเจดสีใด ก็ทำการผสมโลหะสองตัวที่จะให้เจดสีที่เกิดจากการผสมของเจดสีของ โลหะเดี่ยวลงไป โดยจะมีสีตามส่วนผสมของโลหะแต่ละชนิดในปริมาณต่างกัน ตัวอย่างสารที่ศึกษาไปแล้ว นั้น เช่น $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ชมพูอ่อน) $\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ชมพูอมฟ้า) $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ชมพูอมเหลือง) และ $\text{Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ (ชมพูอมเทา)

Hiroaki Onoda et al. [36] ได้อธิบายถึงการพัฒนาและลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาของสารโลหะฟอสเฟต ที่หายากต่างๆ ทำการสังเคราะห์โดยผสม oxide ของธาตุที่หายาก ได้แก่ La Ce Pr Nd Sm Yb และ Y กับได แอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตหรือกับกรดฟอสฟอริกโดยใช้อุณหภูมิสูงที่อัตราส่วนของฟอสฟอรัสต่างๆ กัน หลังจากนั้นตรวจสอบเอกลักษณ์และองค์ประกอบของธาตุต่างๆ โดยใช้ X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Thermogravimetric / Differential Thermal Analysis (TG-DTA) นอกจากนี้ยังพบว่าธาตุหายากฟอสเฟตนี้แสดงสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็น กรด ซึ่งการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะขึ้นกับชนิดของธาตุหายากนั้นรวมถึงชนิดของฟอสเฟต ซึ่งในทางปฏิบัติพบว่า cerium phosphates (CePO_4) แสดงสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมาก ที่สุด

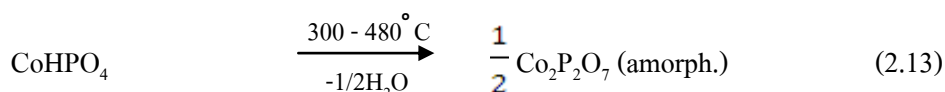
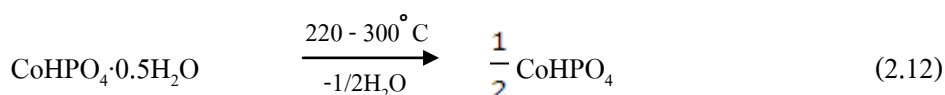
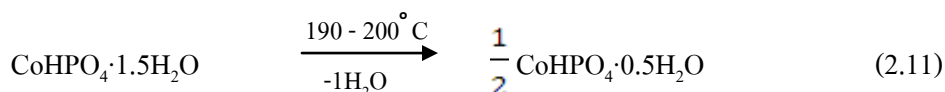
Banjong Boonchom et al. (2008). [37] สังเคราะห์ $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีการตกตะกอน ที่ง่ายและรวดเร็ว โดยใช้กรดฟอสฟอริก แมงกานีสและ โคบอลต์คาร์บอเนต ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทดสอบ เสถียรภาพทางความร้อนของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่ซับซ้อนและได้ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น $\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ $\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$ นี้มีลักษณะที่คล้ายกัน กับ $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (เมื่อ M คือ Mn และ Co) $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่สังเคราะห์ได้และ

$\text{MnCoP}_4\text{O}_{12}$ ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการใช้เป็นปุ๋ยที่มีอนุภาคขนาดเล็กสามารถให้ธาตุฟอสฟอรัสออกมาทีละน้อยและเป็นเวลานาน หรืออาจใช้เป็น ผงสี ส่วนประกอบที่ป้องกันการกัดกร่อนรวมถึงการประยุกต์ใช้อื่นๆ ที่ต้องการความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

J.G. Rabatin et al. (1960). [38] ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) จากเทอร์โมแกรมที่ได้ อธิบายได้ว่า $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ นั้นเริ่มเกิดการสูญเสียโมเลกุลน้ำสองโมเลกุลแรกที่อุณหภูมิ 135°C และสูญเสียอีกหนึ่งโมเลกุลต่อมาที่อุณหภูมิประมาณ 430°C เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไพโรฟอสเฟต ซึ่งแสดงขั้นตอนการสลายตัวได้ดังสมการ



D.Bradowa (1988). [39] และคณะได้ศึกษากลไกการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ platinum crucibles ชนิดต่างๆ คือ (A) multiplate sample holder, (B) open crucible, (C) crucible with a lid และ (D) a labyrinth crucible โดยทดสอบภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มอลกับไอโซบาริก คือในขั้นตอนแรกสาร $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ เกิดการสลายตัวให้โมเลกุลของน้ำ 1 โมเลกุล แต่อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวในขั้นตอนนี้จะแตกต่างกันไปตาม crucibles ชนิดต่างๆ ที่ใช้ คือ 208° (A), 212° (B), 216° (C) และ 220° (D) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิของการสลายตัวแปรเปลี่ยนตามการลดลงของความดันย่อยของ ไอน้ำภายใน crucible การสูญเสียน้ำส่วนสุดท้ายของโมเลกุล $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการควบแน่นทำให้เกิดเป็น $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300°C และสิ้นสุดที่ประมาณ 500°C โดยสามารถสรุปเป็นปฏิกิริยาได้ดังนี้



500°C
crystallization



D.Bradowa (1988). [40] และคณะเดิมศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ภายใต้สภาวะไอโซเทอร์มอลกับไอโซบาริกและใช้ crucible ชนิดต่างๆ กันอีกเช่นกัน (labyrinth crucible : curve 1, covered crucible : curve 2, uncover crucible : curve 3, multiplate sample holder : curve 4) ซึ่ง D.Bradowa สรุปว่าการสลายตัวของ $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ นั้นเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกสาร $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เกิดการสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 145°C และเกิดการสูญเสียน้ำในขั้นที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 230°C และเมื่อใช้ crucible ต่างกันก็ส่งผลให้กราฟเกิดการเลื่อนเปลี่ยนตำแหน่งของอุณหภูมิไปด้วย โดยกราฟที่ใช้ labyrinth crucible ซึ่งเกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำน้อยที่สุดจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ multiplate sample holder ที่เกิดการสะสมของความดันย่อยของน้ำมากที่สุด

A.Bensalem and G.Iyer 1994. [41] และคณะกล่าวถึงการสังเคราะห์และลักษณะของสารใหม่ที่เป็นกรดและมีโครงสร้างเหมือน $\text{MgHPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีลักษณะเป็นเยื่อ (Layered) ซึ่งตัวอย่างเตรียมที่ความดันและอุณหภูมิห้อง ด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่าง $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่ $\text{pH} = 6.0$ สรุปว่า ได้สารที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด หลังจากทำการระเหย (drying) สารที่ตกตะกอน (มีลักษณะคล้ายวุ้น) ซึ่งมี orthorhombic unit cell คือ $a = 9.295\text{\AA}$, $b = 8.038\text{\AA}$, $c = 10.482\text{\AA}$ เมื่อเทียบแล้วมีขนาดผลึกต่างจาก $\text{MgHPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ เล็กน้อย ซึ่งได้ทำการเตรียม $\text{MgHPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ โดยปฏิกิริยาผันกลับของ Hydration ที่อุณหภูมิสูงถึง 200°C และจากการวิเคราะห์ TGA และ DTA แสดงผลตรงกัน คือ มีตำแหน่งดูดความร้อน 3 ช่วง กับมีตำแหน่งสารเกิดการสลายตัว (weight loss) 3 ครั้ง

ครั้งที่ 1 เกิดการสลายตัวคือ 2 % ที่ 100°C

ครั้งที่ 2 เกิดการสลายตัวคือ 8.5 % ที่ 180°C

ครั้งที่ 3 เกิดการสลายตัวคือ 7.5 % ที่ 300°C

แสดงว่ามีการกำจัด H ของ OH group 3 ครั้ง ดังนั้นจึงใช้การสลายตัวครั้งที่ 1 และ 2 ในการกำจัด H_2O ที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้าง องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่สรุปได้ คือ $\text{MgHPO}_4 \cdot 0.78\text{H}_2\text{O}$