

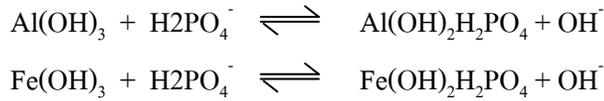
## บทที่ 1

### บทนำ

ปัญหาดินเค็มในภาคตะวันออกเฉียงเหนือมีผลกระทบอย่างมากต่อผลผลิตข้าว ยังคงเป็นประเด็นสำคัญที่นักวิจัยมุ่งมั่นที่จะมีส่วนร่วมรับผิดชอบช่วยแก้ปัญหา ในทิศทางที่ประสิทธิภาพและองค์ความรู้ที่มีอยู่จะเอื้ออำนวย การปรับปรุงดินเค็มเพื่อเพิ่มผลผลิตในเชิงเกษตรกรรม นักวิจัยกองดินเค็ม<sup>[1]</sup> ได้เน้นให้เห็นถึงความสำคัญของการวิจัยเชิงเคมีระดับโมเลกุล เพื่อให้ได้ผลการวิจัยที่น่าไปสู่คำอธิบายและแนวทางปรับปรุงแก้ไขอย่างถูกวิธี จากงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับ อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในการตกตะกอนของเหล็ก(III), แมงกานีส(III) และอะลูมิเนียม(III)ฟอสเฟตไฮเดรตที่เป็นปัญหาในดินเค็ม ได้ผลการทดลองในส่วน  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  แต่ในส่วนของ  $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีปัญหาในการเตรียมสาร และการเปลี่ยนไปเป็นรูปไอโซโทป(D) นอกจากนี้ ยังพบว่า มีสารไฮเดรตอื่นของ Fe, Al และ Mn(III), Mn(II) ที่คาดว่าจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการเฟอโรลิตซิส<sup>[2]</sup> เช่น  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  จึงได้ขยายงานวิจัยทางด้านนี้ เพื่อจะได้ผลงานนำไปสู่การประยุกต์ใช้กับงานการพัฒนาเกษตรกรรมในพื้นที่ดินเค็มของภาคตะวันออกเฉียงเหนือ

ดินเค็มคือดินที่มีโซเดียมที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable sodium) ถ้ามีในปริมาณสูง จะเป็นอันตรายต่อรากพืช เกลือที่มีอยู่ในดินเค็มทั่วไปได้แก่ เกลือโซเดียมคลอไรด์ และซัลเฟตของแมกนีเซียม แมงกานีสและโซเดียม ส่วนใหญ่ดินเค็มในภาคตะวันออกเฉียงเหนือเป็นเกลือโซเดียมคลอไรด์ แต่มีความแปลกที่ว่า สภาพดินมีค่า pH ต่ำ หรือเป็นดินเค็มที่มีสภาพเป็นกรด โดยปกติแล้ว เกลือจะมีสมบัติเป็นกลางหรือเป็นเบส จากสภาพเป็นกรดในดินเค็มนี้เองทำให้มีการตกตะกอนของธาตุฟอสฟอรัส ในรูปสารประกอบฟอสเฟตที่ไม่ละลายน้ำ(ตกตะกอน) หรือละลายได้น้อย ทำให้สมบัติทางกายภาพของดินเสียไป พืชไม่สามารถดูดแร่ธาตุฟอสฟอรัสและโลหะที่เป็นจุลธาตุอาหารไปใช้ได้ มีรายงานว่าเหล็กฟอสเฟตเป็นส่วนประกอบที่มีมากที่สุดที่ดินภาคตะวันออกเฉียงเหนือ<sup>[1]</sup> นอกจากนี้ยังมีธาตุอีกสองชนิดเข้ามาเกี่ยวข้องคือ แมงกานีส(III) กับ อะลูมิเนียม(III) สารประกอบฟอสเฟตของธาตุทั้งสาม มีความสัมพันธ์กันอย่างใกล้ชิด ได้แก่  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (strengite) กับ  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscite) มีโครงสร้างเหมือนกัน (isostructure) คือ เป็นมอนอคลินิก (monoclinic) space group Pcb (  $D_{2h}^{15}$  ) ในขณะที่  $\text{FePO}_4$  มีโครงสร้างเหมือนกับ  $\text{MnPO}_4$  และ  $\text{AlPO}_4$

ดินที่มีออกไซด์ของเหล็กและอะลูมิเนียมในปริมาณสูง ยังมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นฟอสเฟตของไอออนโลหะที่กล่าวถึงข้างต้น ดินที่มีแร่ดินเหนียวของไอออนไฮดรอกซิลอยู่ จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับฟอสเฟต ทำให้ฟอสเฟตถูกดูดซับไว้ในเนื้อดิน ตามสมการ



สารประกอบฟอสเฟตที่อยู่ในรูปของอะลูมิเนียมไดไฮดรอกซีไดไฮโดรเจนฟอสเฟต  $[\text{Al(OH)}_2\text{H}_2\text{PO}_4]$  และเฟอร์ริกไดไฮดรอกซีไดไฮโดรเจนฟอสเฟต  $[\text{Fe(OH)}_2\text{H}_2\text{PO}_4]$  จะสมมูลกับ แวริสไฮต์  $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  กับสเตรงไทต์  $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ตามลำดับ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการตกตะกอนของเหล็กและแมงกานีสควบคู่ไปด้วย โดยศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนการผสม  $\text{Al(III):Fe(III)}$  ที่มีต่อการตกตะกอน และหากหลักฐานการปรากฏฟอสเฟตแคตไอออนผสมในรูป  $(\text{Al,Fe}) \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลน้ำกับไอออนในไฮเดรต <sup>[9]</sup> คาดว่าจะช่วยนำไปสู่การตีความหมายเกี่ยวกับกลไกเฟอร์ริซิซ <sup>[2]</sup> ซึ่งมี  $\text{Fe(II)}$  และ  $\text{Fe(III)}$  เกี่ยวข้องเป็นหลัก และคาดว่าเกี่ยวข้องกับการตกตะกอนของเหล็กและแมงกานีสในดินเค็มตามพฤติกรรมทางเคมีของสารละลาย ที่อยู่สมดุลกับของแข็งในรูปไฮเดรต

ในกระบวนการทางเคมีและทางชีวภาพจำนวนมากเกี่ยวข้องกับน้ำ สมบัติที่น่าสนใจของน้ำ ซึ่งพบในกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางชีวภาพ รวมถึงกระบวนการต่าง ๆ นั้นส่วนใหญ่เกิดจากความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนของน้ำ อันเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของน้ำเอง หรือระหว่างโมเลกุลของน้ำกับไอออน หรือกับโมเลกุลอื่นๆ ซึ่งแรงกระทำเหล่านี้ จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของสารในสถานะของแข็ง และของเหลวหรือสารละลาย <sup>[3-7]</sup>

วิธีที่ว่องไวและตรวจพบในระดับที่มั่นใจที่สุดคือ สเปกโทรสโกปีการสั่น (vibrational spectroscopy) อันได้แก่วิธีอินฟราเรด (infrared, IR) หรือฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรด (Fourier transform infrared, FTIR) <sup>[3]</sup> ผลจากการศึกษาระดับโมเลกุล จะนำไปสู่การตีความหมายเกี่ยวกับกระบวนการเฟอร์ริซิซ (ferrolysis process) ที่เกี่ยวกับเหล็ก และกลไกที่เกี่ยวข้องกับเคมีของแมงกานีสและอะลูมิเนียมในดินเค็ม การตีความหมายระดับโมเลกุลเกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับน้ำ ก็มีความจำเป็นต้องศึกษาเปรียบเทียบกับโมเลกุลขนาดเล็กของกลุ่มไฮเดรตของเกลือต่างๆ ที่เกิดจากโลหะหมู่ที่ 1 และหมู่ที่ 2 ในตารางธาตุ ซึ่งมีการศึกษาอย่างกว้างขวาง จึงมีการศึกษาการหาปริมาณของ Fe, Al และ Mn ในสารละลายสมดุลภายใต้ระดับความแรงไอออน (ionic strength) ขนาดต่างๆ อัน

เป็นระดับบ่งชี้ระดับความเค็ม และได้ศึกษาสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) ของกลุ่มสารดังกล่าวไว้ก่อนบ้าง ซึ่งยังไม่สมบูรณ์ ข้อมูลที่ได้จากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล จะนำไปตีความเกี่ยวข้องกับกระบวนการในธรรมชาติต่อไป

เทคนิคสเปกโทรสโกปีของการสั่น (อินฟราเรดและรามาน)<sup>[8]</sup> นั้น เป็นที่ทราบกันดีว่า เป็นวิธีที่สำคัญมากในการศึกษาพันธะไฮโดรเจน และโครงสร้างในระบบของสารละลาย การที่ความถี่ของการสั่นและความเข้มของการดูดกลืนมีการเปลี่ยนแปลงจะสามารถบอกข้อมูลของโมเลกุลของน้ำที่เกี่ยวข้องได้เป็นอย่างดี ส่วนใหญ่สเปกตรัมของการสั่นจะเกิดจากการมีโครงสร้างหลายแบบของโมเลกุลน้ำในผลึก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเลือกระบบในการศึกษาที่มีการจัดเรียงตัวจำกัดและมีระยะทางระหว่างอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลงเช่นในไฮเดรต<sup>[3,4,9]</sup>

ความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ นั้นถือได้ว่าปัจจุบันยังไม่มีทฤษฎีอันหนึ่งอันใดที่จะสามารถนำมาอธิบายได้ สำหรับช่วงความเข้มข้นที่เกี่ยวข้องในสถานการณ์จริงๆ C. Buanam-Om-Danvirutai และ W.A.P Luck<sup>[6]</sup> ได้ศึกษาสเปกตรัมของน้ำและพบว่ามิแอนไอออนบางตัวที่ทำให้แถบการดูดกลืนของน้ำ เกิดการเลื่อนไปจากเดิมเล็กน้อย โดยที่พันธะไฮโดรเจนที่ต่อกับตัวรับโปรตอนที่เป็นสารอินทรีย์นั้น พบว่าความถี่ที่เลื่อนไป ( $\Delta\nu_{OH}$ ) เป็นปฏิภาคโดยตรงกับพลังงานของการเกิดอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสเปกตรัมของการสั่นจะให้ออกมาในโครงสร้างของน้ำกับน้ำ หรือ แอนไอออนกับน้ำ

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 สเปกโทรสโกปีของการสั่น

การสั่นของโมเลกุลจะมีการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นหรือความถี่ หรือเลขคลื่นเป็นค่าเฉพาะตัว โดยค่าเลขคลื่นมีหน่วยเป็น  $\text{cm}^{-1}$  แต่ในทางสเปกโทรสโกปีมักจะเขียนสัญลักษณ์แทนเลขคลื่นและมีหน่วยกำกับ ความสัมพันธ์ของทั้งสามตัวแปร มีค่าตามสมการ

$$\bar{\nu} = \nu / c = 1/\lambda \quad \dots\dots\dots(1)$$

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น (wavelength)

$\nu$  คือ ความถี่ (frequency), cycle/s หรือ Hertz {Hz}

$\bar{\nu}$  คือ เลขคลื่น (wavenumber)

$c$  คือ ความเร็วแสงในสุญญากาศมีค่าเท่ากับ  $2.997925 \times 10^{10}$  cm/s

#### 2.1.1 การเปลี่ยนระดับการสั่นและการดูดกลืนอินฟราเรด

ความถี่ของการดูดกลืนแสงขึ้นอยู่กับความถี่ของการสั่นของโมเลกุล แต่ความเข้มของการดูดกลืนแสงขึ้นอยู่กับว่า พลังงานของโฟตอนในช่วงอินฟราเรดมีประสิทธิภาพเพียงใดในการถ่ายเทพลังงานให้กับโมเลกุลและความเข้มดังกล่าวขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ที่ปรากฏขึ้น เนื่องมาจากการสั่นของโมเลกุลในโมเมนต์ขั้วคู่อย่างง่ายมีขนาดเท่ากับประจุบวกซึ่งแทนประจุบวกของโปรตอนที่อยู่รวมกัน ณ จุดศูนย์กลางของอิลีคตรอน เพราะว่าความยาวคลื่นแสงอินฟราเรดต่างจากขนาดของโมเลกุล สนามแม่เหล็กของโปรตอนในบริเวณใกล้เคียงโมเลกุลถือได้ว่ามีความสม่ำเสมอทั่วทั้งโมเลกุล สนามไฟฟ้าของโฟตอนมีแรงกระทำบนประจุของโมเลกุลและโดยคำจำกัดความแล้ว แรงที่กระทำบนประจุตรงกันข้ามจะถูกกระทำในทิศทางตรงกันข้าม ดังนั้นการแกว่งกวัด {oscillation} ของสนามแม่เหล็กของโฟตอนจะมีแรงกระทำที่เหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุลซึ่งสั่นด้วยความถี่เดียวกันกับโฟตอนที่มีความถี่อันหนึ่ง โมเมนต์ขั้วคู่และนิวเคลียสจะสั่นพร้อมๆกันความถี่เหล่านี้คือความถี่ของการสั่นของโมเลกุล ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ ณ ความถี่ดังกล่าวนี้ แรงของการสั่นของโมเมนต์ขั้วคู่จะกระตุ้นให้เกิดการสั่นของนิวเคลียส ถ้า ยังมีการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่ในระหว่างการสั่นมากเท่าใด ยิ่งจำทำ ให้สนามไฟฟ้าของโฟตอนกระตุ้นให้เกิดการสั่นได้ง่ายขึ้นเท่านั้น ถ้าการสั่นของโมเลกุลที่ทำให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่แล้ว การสั่นของโมเมนต์

ขั้วคู่นั้นจะไม่สามารถกระตุ้นให้เกิดการสั่นของโมเลกุลสลับก็คือนิยามการเลือก {selection rule} กล่าวคือว่า “เพื่อที่จะให้เกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ การสั่นของโมเลกุลจะต้องทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมขั้วคู่นั้น”

$$\begin{aligned} \text{จากพลังงานโฟตอน} \quad E_p &= h\nu_p \\ \nu_p &= \text{ความถี่โฟตอน} \end{aligned}$$

โมเลกุลของอะตอมคู่ที่ไม่มีสมมาตร อาจถูกเหนี่ยวนำให้เพิ่มพลังงานของการสั่นได้ด้วยขนาด  $\Delta E_n$  โดยการดูดกลืนพลังงานของโฟตอน ( $\Delta E_p$ ) ซึ่ง

$$\Delta E_n = E_p = h\nu_p$$

สมการพลังงานของการสั่น  $\Delta E_n = (v+1/2)h\nu_n$  จะเปลี่ยนแปลงค่าเมื่อค่าเลขควอนตัมของการสั่น ( $v$ ) เปลี่ยนไป +1 ดังนั้นโมเลกุลอะตอมคู่จะได้รับพลังงาน จาก  $\Delta E_n$

$$\Delta E_n = ((v+1/2)+1/2)h\nu_n - (v+1/2) h\nu_n \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \Delta E_n = h\nu_n \quad \dots\dots\dots(4)$$

จาก (2) และ (3) จะได้ว่า  $\nu_p = \nu_n$

ค่าเลขควอนตัม  $v$  เพิ่ม +1 จะทำให้ค่าความถี่การสั่นของโมเลกุล ถ้าเลขควอนตัม  $v$  เปลี่ยนเป็น  $-1$  ดังนั้น  $\Delta E_n = - h\nu_n$  และโมเลกุลจะปล่อยพลังงานออกมาโฟตอนก็จะปล่อยพลังงานออกมาเพื่อให้พลังงานสมดุล

ในการสั่นแบบฮาร์โมนิก ค่าเลขควอนตัมของการสั่นจะเปลี่ยนไปเพียง +1 เท่านั้น ในกรณีอื่นจะเป็นแบบต้องห้าม (forbidden)

ถ้าเลขควอนตัมของการสั่นเปลี่ยนไปเป็น +2 ดังนั้น

$$\Delta E_n = ((v+2)+1/2)h\nu_n - (v+1/2) h\nu_n \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad \Delta E_n = 2 h\nu_n$$

$$\text{ดังนั้นจะได้ว่า} \quad \nu_p = 2\nu_n$$

ถ้าเลขควอนตัมการสั่นเพิ่มเป็น 2 จะมีความถี่เป็นสองเท่าของความถี่โมเลกุลถ้าการสั่นแบบฮาร์โมนิกซึ่งไม่มีโมเมนตัมขั้วคู่นั้นจะสั่นได้ดังนั้นจะไม่มีเปลี่ยนสถานะ (transition) ขึ้น ถ้าเป็นการสั่นแบบฮาร์โมนิกจะเกิดการสั่นของโมเมนตัมขั้วคู่นั้นที่ความถี่เป็น 2,3 และ 4 เท่าของความถี่ของโมเลกุลที่สั่น ซึ่งก็คือ กฎการเลือกสถานะ (selection rule) ของการสั่นแบบฮาร์โมนิก ซึ่งเลขควอนตัมอาจเปลี่ยนไป 1,2,3,...

การกระจายตัวแบบโบลต์ซมาน (Boltzmann distribution) บอกได้ว่าโมเลกุลส่วนใหญ่ที่อยู่ที่อุณหภูมิห้องจะอยู่ในสถานะพื้นของการสั่น  $v = 0$  การเปลี่ยนสถานะจะเป็น  $v = 0 \rightarrow v = 1$  จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ซึ่งเรียกว่า “ การเปลี่ยนสถานะมูลฐาน ” (fundamental transition) ซึ่งนักสเปกโทรสโกปีทางเคมีจะสนใจการเปลี่ยนแปลงแบบนี้

การเปลี่ยนระดับพลังงานที่อนุญาตให้เกิดได้ เช่น  $v = 2 \leftarrow v = 1$ ,  $v = 3 \leftarrow v = 2$  เป็นต้นจะเกิดขึ้นที่ความถี่เดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานขึ้นมูลฐานในการสั่นแบบฮาร์โมนิก อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าจะเกิดความเข้มค่อนข้างต่ำเพราะในระดับ  $v = 1$  และ  $v = 2$  มีจำนวนโมเลกุลอยู่น้อย การเปลี่ยนแปลงที่ไม่ได้เริ่มจาก  $v = 0$  บางครั้งเราเรียกว่าการเปลี่ยนแปลงแบบ (hotband) ทั้งนี้เพราะว่าจำนวนโมเลกุลในระดับพลังงานที่มีค่าเลขควอนตัมสูงกว่า 0 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นความเข้มของการดูดกลืนแบบ hotband ก็จะสูงขึ้นด้วย

ในโมเลกุลจริงๆจะเป็นการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิก ซึ่งพลังงานของการสั่นเป็นไปตามสมการ

$$E_{\text{vib}} = hc \bar{\nu}_0 (v+1) - hc \bar{\nu}_0 (v+1/2)^2 \quad \dots\dots\dots(6)$$

ถ้าพลังงานเขียนในหน่วย  $\text{cm}^{-1}$  สมการพลังงานเป็น

$$E_{\text{vib}}/hc = \bar{\nu}_0 (v+1/2) - \chi_0 \bar{\nu}_0 (v+1/2)^2 \quad \dots\dots\dots(7)$$

ในทอมที่มีกำลังสูงๆ จะตัดทิ้งได้

สำหรับ โมเลกุลแบบนี้ ระดับพลังงานจะไม่ห่างเป็นระยะเท่ากันเหมือนแบบฮาร์โมนิกและความถี่ของ hotband ( $v=2 \leftarrow v=1$ ) เป็นต้น จะไม่เท่ากับความถี่มูลฐาน

การเปลี่ยนแปลงสถานะ โอเวอร์ โทน (overtone transition) เช่น จาก  $v = 0 \rightarrow v = 2, 3, 4, \dots$  เป็นไปตามการสั่นแบบฮาร์โมนิก จำนวนคลื่น  $\nu_v$  ของความถี่มูลฐานและ โอเวอร์ โทนของโมเลกุลแอนฮาร์โมนิกหาได้จาก

$$\Delta E_{\text{vib}}/hc = \bar{\nu}_v$$

$$\nu = \bar{\nu}_0 v - \chi_0 \bar{\nu}_0 (v+v^2) \quad ; \quad v = 1, 2, 3, \dots$$

### 2.1.2 แบบปกติของการสั่นของโมเลกุล

โมเลกุลแบบไม่เป็นเส้นตรงจะมีแบบของการสั่น (mode of vibration) =  $3N+6$  โดยแต่ละแบบปกติของการสั่นนั้น “ทุกอะตอมในโมเลกุลจะสั่นด้วยความถี่เท่ากันและทุกอะตอมเคลื่อนที่ผ่านจุดสมดุลพร้อมกัน” แอมพลิจูดสัมพัทธ์ของการสั่นของแต่ละอะตอมจะต่างกันที่ขนาดและทิศทาง แต่จุดศูนย์กลางไม่มีการเคลื่อนที่ และ โมเลกุลก็ไม่หมุนตัว

ให้แรงดึงดูดระหว่างอะตอมในโมเลกุลเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นกับการขจัด (displacement) ของนิวเคลียสจากตำแหน่งสมดุลแล้วโมเลกุลจะสั่นแบบฮาร์โมนิก ในกรณีนี้ถ้าเราพล็อตโคออร์ดิเนตแบบคาร์ทีเซียนของแต่ละอะตอมให้เป็นฟังก์ชันของเวลาจะได้คลื่นแบบ sine หรือ cosine เมื่อโมเลกุลเป็นไปตามการสั่นของแบบปกติ

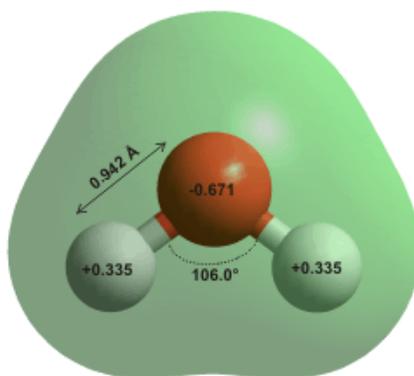
### 2.1.3 เฟอ์มีเรโซแนนซ์ (Fermi resonance)

ในโมเลกุลหลายอะตอม (polyatomic molecule) การสั่นแบบฮาร์โมนิกเป็นการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะเร้า ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) โดย  $v$  เป็นเลขควอนตัมการสั่น ถ้าเป็นการสั่นหรือการแกว่งกวัดแบบแอนฮาร์โมนิก จะเกิดแถบการดูดกลืนแสงอันใหม่เกิดขึ้นคือ มีโอเวอร์โทนและการเปลี่ยนสถานะรวม (combination transition) แต่สเปกตรัมที่ได้ความเข้มจะอ่อนบางครั้งความถี่โอเวอร์โทน หรือแถบการดูดกลืนแสงรวมจะมีค่าใกล้เคียงกับความถี่มูลฐานอื่นๆทำให้แทนที่จะเห็นการดูดกลืนแสงที่ความเข้มสูงที่เกิดขึ้นนี้อาจมีความถี่น้อยกว่า หรือมากกว่าความถี่พื้นฐานหรือโอเวอร์โทนเดิมก็ได้ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “การสั่นพ้องแบบเฟอ์มี” (Fermi resonance)

## 2.2 โมเลกุลอิสระของน้ำ

ก่อนที่จะศึกษาพันธะไฮโดรเจนจะต้องศึกษาโครงสร้างการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและการสั่นในแบบปกติของโมเลกุลน้ำอิสระจะทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้เมื่อมีการสร้างพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้น

### 2.2.1 รูปทรงเรขาคณิตของ $H_2O$



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของน้ำ [3, [www.lsbu.uk/water/html](http://www.lsbu.uk/water/html).]

### ความยาวพันธะของพันธะO-H

ความยาวพันธะของโมเลกุลน้ำอิสระที่สภาวะสมดุลซึ่งหาได้จากการศึกษาทางสเปกโทรสโกปี มีค่าเท่ากับ  $0.9572 \pm 0.0003 \text{ \AA}$  และสามารถสังเกตได้ว่าพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นหรือไม่โดยดูจากการยาวออกของพันธะ O-H สำหรับพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงขึ้น เช่น พันธะไฮโดรเจนในกรด (มีระยะ O...O ประมาณ  $2.5 \text{ \AA}$ ) การยืดออกของพันธะจะอยู่ในหลัก  $0.1 \text{ \AA}$  สำหรับพันธะไฮโดรเจนที่พบในโมเลกุลของน้ำในสารไฮเดรต(โดยทั่วไปมีระยะ O...Oอยู่ในช่วง  $2.7-2.9 \text{ \AA}$ ) การยาวออกของพันธะจะอยู่ในช่วง  $0.01-0.02 \text{ \AA}$  ซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความผิดพลาดจากการทดลองในการหาระยะ O-Hในสารแต่ละตัวซึ่งมีค่าประมาณ  $0.03 \text{ \AA}$

### 2.2.2 โมเลกุลของน้ำที่ไม่สมมาตร

จากการศึกษาสารไฮเดรต จำนวนมากเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกแล้วพบว่า โมเลกุลของน้ำ มีความแตกต่างกัน สำหรับสารที่มีตัวรับโปรตรอนในพันธะไฮโดรเจน 2 ตัวคือ  $Y_1$  และ  $Y_2$  จะมีสมบัติทางเคมีเหมือนกัน และระยะของ O...  $Y_1$  และ O... $Y_2$  จะไม่เท่ากัน โดยสมมาตรหรืออย่างบังเอิญ การให้หมายเลขอะตอม Y สัมพันธ์กับอะตอมของ H ในลักษณะที่ระยะ O... $Y_1$  คือ  $R_1$  ยาวกว่าระยะ O... $Y_2$  คือ  $R_2$  ความไม่สมมาตรของโมเลกุลที่ล้อมรอบโมเลกุลน้ำ อยู่ภายนอกแสดงได้ดังนี้

$$\Delta R = R_1 - R_2 \quad \text{เมื่อ} \quad \Delta R \text{ เป็นบวกจากนิยาม}$$

ความไม่สมมาตรภายในของโมเลกุล  $H_2O$  วัดได้โดย  $\Delta r = r_1 + r_2$  เมื่อ  $r_1$  และ  $r_2$  เป็นความยาวพันธะ ค่า  $\Delta r$  ควรจะเป็นลบ (เพราะว่าความยาวพันธะ O-H ที่แก้ไขแล้วและที่ยังไม่ได้แก้ไขนำมาพล็อตระหว่าง  $\Delta r$  กับ  $\Delta R$  เส้นที่ได้จากการหาค่ากำลังสองที่น้อยที่สุดจะเป็นไปตามสมการ

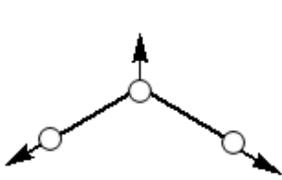
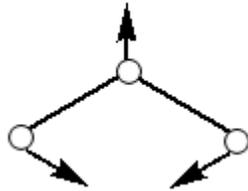
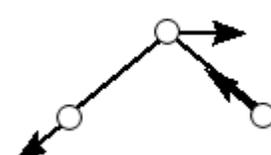
$$\Delta r = a + b(\Delta R)$$

สามารถนำไปหาค่าตัวแปรของการทดลองคือได้คือ  $a = -0.015 \pm 0.032 \text{ \AA}$  และ  $b = -0.069 \pm 0.067$  ทั้ง  $a$  และ  $b$  อยู่ในค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานค่าหนึ่งซึ่งจะมีค่าจากศูนย์ และสัมพันธ์ที่สัมพันธ์กัน (the corresponding correlation) มีค่าน้อยคือ เท่ากับ 0.14 ค่ากระจายแบบสุ่มรอบๆค่าศูนย์ และไม่สัมพันธ์กับค่า  $\Delta R$  ความสัมพันธ์ที่ถูกต้องระหว่าง  $\Delta r$  และ  $\Delta R$  จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองนั้นยังคงคลุมเครืออยู่

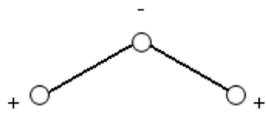
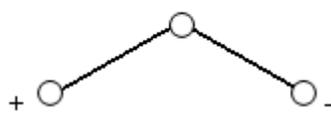
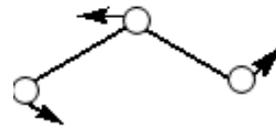
สเปกตรัมของโมเลกุลอิสระของน้ำค่าการดูดกลืนในช่วงความถี่มูลฐาน (fundamental) เปรียบเทียบกับ  $D_2O$  และ HOD ในสเปกตรัมของโมเลกุลน้ำอิสระ จะมี 3 ค่า สรุปได้ดังนี้

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบค่าความถี่ของการสั่น ของ H<sub>2</sub>O, HOD, D<sub>2</sub>O

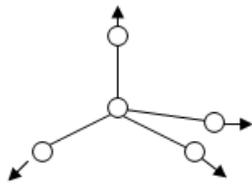
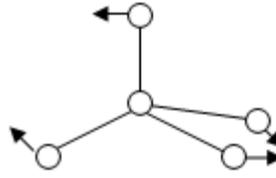
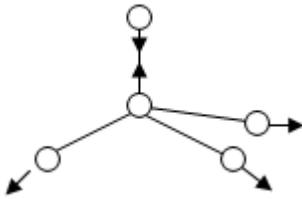
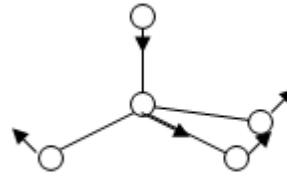
Symbol	Assignment	H <sub>2</sub> O	HOD	D <sub>2</sub> O
$\nu_1(A_1)/\text{cm}^{-1}$	Symmetric str.	3651.7	2719	2566
$\nu_3(B_2)/\text{cm}^{-1}$	Asymmetric str.	3755.8	3701	2789
$\nu_2(A_1)/\text{cm}^{-1}$	Bending	1595	1402	1179

 $\nu_1(A_1)$  $\nu_2(A_1)$  $\nu_3(B_2)$ 

### Librations(Hindered rotation)

 $R_w$  (Wag) $R_t$  (Twist) $R_r$  (Rock)

รูปที่ 2 แสดงแบบการสั่นของ H<sub>2</sub>O<sup>[3,5]</sup>

 $V_1 (A_1)$  $V_2 (A_1)$  $V_3 (F_2)$  $V_4 (F_2)$ 

### รูปที่ 3 แสดง แบบการสั่นของฟอสเฟต <sup>[10]</sup>

#### 2.3 อิทธิพลของการรบกวนที่มีต่อสเปกตรัมของน้ำ <sup>[3, 5, 9-12]</sup>

สิ่งที่ทำให้สเปกตรัมของน้ำเปลี่ยนแปลงไปจากของโมเลกุลอิสระที่อยู่ในสถานะแก๊สมี 4 อย่างที่สำคัญคือ

(ก) การเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่ของการสั่นและความเข้มของการดูดกลืน

(ข) แอนฮาร์โมนิกซิตี (anharmonicity)

(ค) เฟอ์มีเรโซแนนซ์ (Fermi resonance)

(ง) การควมกันของการสั่นต่างโมเลกุล (intermolecular coupling of vibration)

การเกิดพันธะไฮโดรเจน จะทำให้เกิดการลดลงของความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ (stretching vibration) ในช่วงพื้นดามันทัล (fundamental) ของหมู่ OH หรือ OD ขนาดของการลดลงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความแรงของพันธะไฮโดรเจน (โดยประมาณ) ดังนั้นการศึกษาการยืด-หดพันธะของหมู่ OH จึงมีประโยชน์มากในการศึกษาพันธะไฮโดรเจน ในการตีความหมายของสเปกตรัมเกี่ยวกับโครงสร้างจะซับซ้อนน้อยลงถ้าอาศัย เทคนิคการทำให้เจือ

จางด้วยไอโซโทป (isotope dilution) ซึ่งอะตอมไฮโดรเจนบางส่วนจะถูกแทนที่ด้วย อะตอมดิวเทอเรียมแล้วจึงสังเกตความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดของพันธะหมู่ OH ใน สิ่งแวดล้อม  $D_2O$  ที่มีสัดส่วน H ต่อ D น้อยๆ หรือสังเกตความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ หมู่ OD ที่อยู่รอบๆ เราสามารถประมาณได้เป็นอย่างดีว่า “มีความเป็นอิสระในเชิงการสั่น” (vibrational isolated หรือ vibrationally uncoupling) โปรตอนที่บอกความแตกต่างได้ (distinct) แต่ละชนิดในสารตัวอย่างจะให้แถบการดูดกลืนแสงของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ ของหมู่ OH (หรือ OD)

จำนวนแถวของการดูดกลืนแสงจากการสั่นแบบยืด-หดของพันธะของหมู่ OH นี้ สังเกตได้ว่าจะสอดคล้องกับจำนวนโปรตอนที่มีความแตกต่างกันในเชิงโครงสร้างผลึก (crystallographically distinct) ที่ทราบมาจากการศึกษาโดยวิธีหักเหการกระจาย (diffraction method) เว้นเสียแต่ว่าโปรตอนกลุ่มนั้นจะสร้างพันธะไฮโดรเจนที่แตกต่างกันน้อยมากจะให้แถบ ของการดูดกลืนแสงเดี่ยวๆ ของ OH หรือ OD ณ อุณหภูมิของฮีเลียมเหลว โดยปกติจะสังเกตเห็นว่าความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับการ อ่อนตัวลงของพันธะไฮโดรเจน อันเกิดจากการเคลื่อนที่เชิงความร้อน (thermal motion) และการขยายตัวของผลึกหลายกรณี ความถี่ของการสั่นดังกล่าวจะลดลงตามการเพิ่มอุณหภูมิก็มีการ สังเกตพบ ในกรณีที่พันธะไฮโดรเจนโค้งอย่างมาก ครึ่งความกว้าง (half width) ของแถบ ของการดูดกลืนแสงของการยืด-หดของพันธะ OD อิสระจะมีค่าประมาณ  $5-10 \text{ cm}^{-1}$  ที่ 10 K และค่อยๆ เพิ่มตามอุณหภูมิ สิ่งที่มีส่วนสำคัญต่อค่าครึ่งความกว้างของแถบการดูดกลืนแสงของ หมู่ OD อาจเกิดจากการควมกันแบบฮาร์โมนิกแบบอ่อนๆ ระหว่างการยืด-หดพันธะหมู่ OD กับการยืด-หดของ  $O \dots O$  ของพันธะไฮโดรเจน ถ้าค่าครึ่งความกว้างของแถบการดูดกลืนมีค่า มาก และขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอย่างผิดปกติ จะแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบในเชิงสถิติและเชิง พลศาสตร์ ในขณะที่ความไม่ต่อเนื่องของความถี่ของการสั่น ครึ่งความกว้างหรือความเข้ม เป็น ฟังก์ชันของอุณหภูมิจะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงวิภาค (phase transition)

ในการศึกษาของแข็งอสัณฐานของน้ำ (amorphous solid of water) กึ่งเสถียร (metastable) ถึงอุณหภูมิประมาณ 140 K เกิดได้จากการแข็งตัวของไอน้ำที่อุณหภูมิต่ำมากๆ สสารอันนี้ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางโดย G.Rice และเพื่อนร่วมงานใน Chicago และกลุ่ม งานอื่นๆ หลายกลุ่ม โดยตั้งความหวังไว้ว่า จะได้แบบจำลองที่เป็นประโยชน์ของน้ำในสถานะ ของเหลว

สเปกตรัมของ OD อิสระของแข็งออสซิลเลชันของน้ำที่ 10 K มียอดแถบการดูดกลืนอยู่ที่  $2240 \text{ cm}^{-1}$  และมีรูปร่างแบบ Gaussian โดยประมาณ และครึ่งความกว้างประมาณ  $60 \text{ cm}^{-1}$  ข้อมูลเหล่านี้ได้รับการตีความในเทอมของ random network ของพันธะไฮโดรเจน ความสัมพันธ์ระหว่าง  $V_{OD}$  และ  $R_{O...O}$  จะได้ว่ามีการกระจายตัวของระยะ  $R_{O...O}$  มีค่าเฉลี่ย  $2.76 \text{ \AA}$  และสอดคล้องโดยทั่วไปข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffracton)

## 2.4 เกณฑ์ในการเกิดพันธะไฮโดรเจน <sup>[5,9-12]</sup>

### 2.4.1 เกณฑ์เชิงเรขาคณิตในการเกิดพันธะไฮโดรเจน

รูปที่ 5 แสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนเมื่อ H...X เป็นการเกิดพันธะไฮโดรเจนโดย x เป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่า H

ถ้า  $\beta = 0$  จะเป็นการเกิดพันธะไฮโดรเจนเส้นตรง (linear H-bond) เกณฑ์การเกิดก็คือ เมื่อ

$$R_{H...O} < 2.40 \text{ \AA}$$

$$R_{H...Cl} < 2.80 \text{ \AA}$$

โดยรัศมีแวนเดอร์วาลส์ (van der waals radii) ของ

$$H = 1.20 \text{ \AA}$$

$$O = 1.40 \text{ \AA}$$

$$Cl = 1.80 \text{ \AA}$$

$$Br = 1.95 \text{ \AA}$$

$$R_{O...O} = 2.80 \text{ \AA} \text{ เรียกว่า อะตอมออกซิเจนทั้งสองสัมผัสกัน}$$

$$R_{O...O} < 2.80 \text{ \AA} \text{ เรียกว่า เครียดไม่เสถียร}$$

$$R_{O...O} = 2.80 \text{ \AA} \text{ เรียกว่า ไม่เครียด}$$

### 2.4.2 เกณฑ์ทางสเปกโทรสโกปีสำหรับการเกิดพันธะไฮโดรเจน(มีความว่องไวมาก)

น้ำ		Ice Ih	
← $\Delta v_{OH}=104$ →			
3707	3608	3560	3340
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{LiClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	(0 °C)
$\Delta v_{OH} \approx 60 \text{ cm}^{-1} / \text{kcal/mol OH}$			

รูปที่ 4 แสดงการเลื่อนตำแหน่งของ  $v_{OH}$  ในไฮเดรตบางตัว

## 2.5 สหสัมพันธ์ของค่า $V_{OH}$ กับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน <sup>[3, 5, 11-12]</sup>

เป็นที่ทราบกันดีว่า การลดลงของความถี่การสั่นแบบยืด-หดพันธะ O-H เป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน การลดลงของความถี่นี้เกิดเนื่องจากการลดลงของค่าคงที่ของแรง (force constant) ของความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ OH ทั้งนี้เนื่องจากการกระจัดกระจายของความหนาแน่นอิเล็กตรอน ภายในพันธะ OH ความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ OH นี้อาจได้รับอิทธิพลบ้างเล็กน้อยจากอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนกับน้ำ แต่ผลนี้มีค่าน้อยมากถ้าเปรียบเทียบกับผลที่ได้รับจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นเราจึงสามารถวัดค่าความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน โดยความชันของเส้นตรงมีค่าประมาณ  $60 \text{ cm}^{-1}$  ต่อความแข็งแรงพันธะไฮโดรเจน  $1 \text{ kcal/mol}$  ถ้าเรายอมรับความสัมพันธ์นี้ก็จะได้ว่า ความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดของพันธะ OH ของผลึกไฮเดรตจะมีค่าอยู่ในช่วง  $3608$  ถึง  $3170 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับความแข็งแรงพันธะไฮโดรเจนจาก  $1.7$  ถึง  $6.7 \text{ kcal/mol}$

## 2.6 อันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนกับน้ำ

ในหัวข้อนี้จะเสนอถึงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลน้ำเมื่อถูกกีดขวางกับแคตไอออนโดยโหมดที่เกี่ยวข้องคือ vibrational mode คือการหมุนของโมเลกุลน้ำเมื่อมีการเกาะอยู่กับโลหะ และ translation mode ซึ่งจะให้สเปกตรัมอินฟราเรดในย่านเหนือ  $300 \text{ cm}^{-1}$  ดังรายละเอียดที่จะเสนอต่อไปนี้

### 2.6.1 ความถี่ในช่วงการสั่น

ด้วยเหตุที่ว่า อะตอมไฮโดรเจนจะเป็นมวลหลักใน vibration น่าจะบ่งชี้ถึงพันธะไฮโดรเจนและมีความสัมพันธ์กับการลดลงของความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ O-H

Oswald ได้แสดงให้เห็นว่า  $V_r$  จะเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเชิงเส้นกับการลดลงของความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ O-H (สันนิษฐานว่าเป็น  $V_1$  และ  $V_3$  สำหรับไฮเดรตชนิด kleserite ที่ไม่ถูกรีดิวเทอร์เรต ) อย่างไรก็ตามผลที่ได้จากไฮเดรตอื่นยังไม่เป็นไปตามความถี่การเคลื่อนที่แบบ vibration โดยหลักการของค่าคงที่ของแรงแล้ว อะตอมไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่เป็นมุมตั้งฉากกับพันธะไฮโดรเจนซึ่งควรเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับความแข็งแรงพันธะ จึงคาดได้ว่าความถี่

ในช่วง สัมพันธ์นี้ จึงไม่เอา vibrational mode มาเป็นเกณฑ์ ปัจจัยที่เด่นชัดที่สุดที่ทำให้ ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการสั่นในช่วง vibration และ การสั่นแบบยืด-หดพันธะ ยัง มองไม่เห็นชัดเจนคือ

(ก) โมเลกุลน้ำแต่ละประเภทมีแบบการสั่นปกติแบบการหมุนที่ถูกขัดขวาง 3 แบบ

(ข) เกิดการคู่ควบกันเชิงพบวัด ทำให้แถบที่ได้มีความกว้างและซับซ้อน

vibration ทั้ง 3 แบบ จะจัดโดยอาศัยหลักเกณฑ์การเทียบความเข้มและความถี่สัมพันธ์ ดังต่อไปนี้

ในเชิงความเข้ม : wag > rock > twist

ในเชิงความถี่ : twist > rock > wag

มีข้อยกเว้นหลายประการสำหรับหลักเกณฑ์นี้ และมีข้อสงสัยว่าความถี่ในช่วง vibration ที่ระบุในวารสารอาจไม่ถูกต้องนัก จุดยอดของแถบการสั่นในสเปกตรัม อินฟราเรดจะไม่สมนัยกับความถี่มูลฐาน สาเหตุเนื่องมาจากการเกิดคู่ควบกันเชิง พลวัต ดังนั้นการระบุแถบจึงเป็นไปได้ยาก เพราะแถบที่ได้มีความกว้างมากและ รูปร่างซับซ้อน

## 2.6.2 ความถี่การเคลื่อนที่และอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนกับน้ำ

การเคลื่อนที่ที่ถูกขัดขวาง (translational motion) ของโมเลกุลน้ำ ที่ไม่เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนกับน้ำเช่น น้ำต่อน้ำด้วยกัน จะให้สเปกตรัมเกิดขึ้นต่ำกว่า  $300 \text{ cm}^{-1}$  ในย่านอินฟราเรดไกล (far infrared) การสั่นของโมเลกุลของน้ำที่มีแคตไอออนมาโคออร์ดิเนตซึ่งมีการเคลื่อนตัวที่ถูกขัดขวาง 1 แบบหรือมากกว่าจะเกี่ยวข้องกับความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะ ระหว่างแคตไอออนกับน้ำซึ่งโดยปกติจะให้สเปกตรัมในช่วง  $300-500 \text{ cm}^{-1}$  สำหรับโมเลกุลน้ำที่เกิดเป็นพันธะเข้ารูปสามเหลี่ยม (trigonally bonded water) จะมีความถี่การเคลื่อนตัวเพียง 1 ความถี่ ( $T_2$ ) ดังนั้นจึงสามารถใช้แยกแยะประเภทของความถี่การเคลื่อนตัวได้ โดยอาศัยข้อมูลทางอินฟราเรด, รามาน ได้ ถ้ามีสเปกตรัมที่ได้จากไฮเดรตที่ถูกคิวเทอร์เรต ข้อมูลทางอินฟราเรดของ Nakagawa และ Shimanouchi กับข้อมูลทาง neutron inelastic scattering ของ Prask และ Boutin แสดงให้เห็นว่าความถี่ของการสั่นแบบยืด-หดพันธะระหว่างแคตไอออนกับน้ำ สำหรับแคตไอออนที่มีประจุ +3 จะอยู่ในช่วง  $490-400 \text{ cm}^{-1}$  กรณีที่มีประจุ +2 เช่น Ni Mn Fe Cu Zn และ Mg จะอยู่ในช่วง  $440-310 \text{ cm}^{-1}$  ในกรณีที่มีประจุ +1 คาดว่ามีความถี่ที่ต่ำกว่านั้น เราสามารถวัดค่าความแรงของอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนกับน้ำได้

จากความถี่ของการสั่นแบบยืด-หด พันธะ ระหว่างแคตไอออนกับน้ำ ( $V_{M-O}$ ) และค่าคงที่ของแรงที่สมนัยกัน

## 2.7 เทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส

เทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส (thermogravimetric analysis, TGA หรือ TG) เป็นการศึกษาสมบัติทางเคมีทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณของสารรวมถึงสมบัติทางกายภาพเมื่อให้ความร้อนแก่สาร การวิเคราะห์โดยการวัดหรือติดตามสมบัติบางอย่างของระบบที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง คือเป็นการวิเคราะห์โดยใช้สมบัติทางไดนามิกส์ ระหว่างอุณหภูมิและสมบัติบางอย่างของระบบ เช่น น้ำหนัก อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก ความร้อนของปฏิกิริยา ปริมาตร เป็นต้น ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การสลายตัว (decomposition) การรวมตัวกันเป็นต้น ขณะที่สารเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีก็จะมีเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความร้อนเกิดขึ้น จึงกล่าวได้ว่า เทอร์โมอะนาไลซิส จะมีส่วนสัมพันธ์และเกี่ยวข้องกับอุณหพลศาสตร์ คือ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อสารเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคขึ้น ทำให้มีการดูดหรือคายความร้อน

หลักการเทอร์โมแกรวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) เกี่ยวข้องกับน้ำหนักของสารซึ่งเปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของสารอาจจะเกิดจะสลายตัว (decomposition) การระเหย (evaporation) ของสารตัวอย่าง เป็นต้น เครื่องมือที่ใช้เรียกว่าเครื่องชั่งเชิงความร้อน (thermobalance หรือ thermogravimeter) ซึ่งจะบันทึกน้ำหนักของสารตัวอย่างตลอดเวลาที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราสม่ำเสมอจากอุณหภูมิห้องจนถึง 1200 °C หรือสูงกว่านี้ สำหรับเครื่องมือบางเครื่อง ในการทดลองจะทำการชั่งสารตัวอย่างต่อเนื่องกันไปขณะที่อุณหภูมิแปรเปลี่ยนไปเรื่อยๆ จะมีอุณหภูมิช่วงหนึ่งที่ทำให้น้ำหนักของสารคงที่ คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิน้ำหนักของสารก็ยังคงที่อยู่ซึ่งแสดงว่าสารจะคงตัว (stable) สมบัติของ TGA ข้อนี้สามารถใช้วิเคราะห์ทางด้านอินทรีย์เคมีและทางด้านเคมีวิเคราะห์ได้ โดยพิจารณาจากน้ำหนักของสารที่ลดลงที่อุณหภูมิหนึ่ง

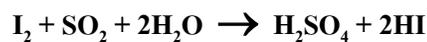
กล่าวโดยสรุปโดยย่อได้ดังนี้

- (1) TGA เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก ซึ่งจะแปรตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ได้ตั้งโปรแกรมไว้ (programmed temperature)
- (2) กราฟที่ได้เรียก thermogravimetric curve (TG curve) บางครั้งเรียกเทอร์โมแกรม (thermogram)

## 2.8 เทคนิคคาร์ล ฟิชเชอร์

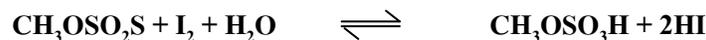
เทคนิคคาร์ล ฟิชเชอร์ (Karl Fisher Technique) เป็นวิธีมาตรฐานและนิยมใช้เป็นอย่างมากในการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ(หรือ %ความชื้น) ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยเช่นในไฮโดรคาร์บอนถึงตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำสูงๆ เช่นในสารละลายน้ำ เป็นต้น เป็นหลักการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า โดยทำได้สองแนวทางที่แตกต่างกันคือ โดยวิธีดั้งเดิมคือการไทเทรตและวิธีที่สองคือการวัดวิธีคูโลเมทรี (coulometry) โดยใช้ daiphram cell ซึ่งวิธีหลังจะว่องไวมากกว่า ซึ่งจะใช้เป็นเกณฑ์สำหรับตรวจหาในที่มีความเข้มข้นของน้ำน้อยๆ ในหน่วย mg/l

เมื่อน้ำอยู่ด้วย ไอโอดีนจะทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้

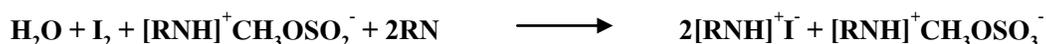


ปฏิกิริยานี้สามารถหาปริมาณน้ำได้ตามปริมาณสารสัมพันธ์ในสมการ อย่างไรก็ตาม จะมีเทคนิคเพิ่มเติมคือ การเติมเบสเพิ่มเข้าไป ซึ่งมีเหตุผลเพื่อไปในปฏิกิริยากรดที่เป็นผลิตภัณฑ์ เพื่อให้เป็นกลางในการศึกษาสมัยแรกเริ่มจะใช้ฟิรดินในปฏิกิริยาของ Karl Fisher นี้

ไอโอดีนปกติอยู่ในสถานะของแข็งและซัลเฟอร์อยู่ในรูปของก๊าซ จึงมีการเตรียมสารละลายผสมของสารสองตัวนี้จำหน่าย เรียกชื่อว่า Karl Fischer reagent โดยทำเป็นสารละลายในเมทานอล อย่างไรก็ตาม methylmonoether glycol หรือ diethylene glycol ก็สามารถนำมาใช้ได้เหมือนกัน. ในเงื่อนไขนี้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จะไม่ละลายในตัวทำละลาย แต่ที่จริงแล้วมันจะเกิดปฏิกิริยากตัวอย่างเช่น กับเมทานอล ทำให้  $\text{SO}_2$  จะเปลี่ยนไปเป็น methylhydrogen sulphite ซึ่งมันจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{I}_2$  ได้เมื่อน้ำอยู่ด้วยดังสมการ



ตามสมการหนึ่ง โมเลกุลของน้ำทำปฏิกิริยากับไอโอดีนสองอะตอม และ methylhydrogen sulphite ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น methyl hydrogensulphate ซึ่งถูกเปลี่ยนต่อไปแล้วแต่ชนิดของเบส RN แล้วเกิดเป็นเกลือแอมโมเนียม ทำให้แสดงสมการปฏิกิริยาตามวิธีคาร์ล ฟิชเชอร์ที่มีเบส RN เป็นดังต่อไปนี้



ถ้าหากใช้พรีดีนเป็นเบส เกลือของพรีดีนจะอยู่ในรูป  $C_5H_5NH^+(CH_3OSO_3)^-$  แต่ในปัจจุบันนี้ จะเปลี่ยนไปใช้อิมิดาโซล (imidazole) หรือ diethanolamine ซึ่งจะได้ผลที่เสถียรกว่าและมีกลิ่นน้อยกว่าในเชิงผลิตภัณฑ์ทางพาณิชย์

จุดสมมูลของปฏิกิริยาไทเทรตจะวัดโดยวิธีทางไฟฟ้าแทนที่การสังเกตด้วยตาเปล่า ความเข้มของกระแสไฟฟ้าจะอยู่ระหว่างขั้วแพลตทินัมในชุดอุปกรณ์รีเอเจนต์หรือสารผสมระหว่างซิลเฟอร์ไดออกไซด์กับไอโอดีนและเบส จะสามารถระบุออกมาเป็นตัวเลขในหน่วย mg ของน้ำต่อ 1 ml ของสารรีเอเจนต์ได้

### ฟอสเฟตไอออน

หมู่ฟอสเฟตไอออนมีรูปทรงเตตราไฮดรอน อยู่ใน Point group  $T_d$  โดยฟอสเฟตอิสระจะมีลักษณะการสั่นในช่วง มูลฐาน ป็นดังรูปที่ 3 และโหมดการสั่นต่าง ๆ จะแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงค่าความถี่ของการสั่นของ  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  และ  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Free ion	Symmetry Species	Band Position( $\text{cm}^{-1}$ )	Assingment
$\text{PO}_4^{3-}$ ( $T_d$ )	$F_2$	1004	$\nu_{as}(\text{P-O})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	936	$\nu_s(\text{P-O})$ or $\nu_1(\text{A}_1)\text{PO}_4^{3-}$
	$F_2$	573	$\delta(\text{O-P-O})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	420	$\delta(\text{O-P-O})$ or $\nu_2(\text{E})\text{PO}_4^{3-}$
$\text{HPO}_4^{2-}$ ( $C_{3v}$ )	$E$	1076	$\nu_{as}(\text{P-O})$ or $\nu_3(\text{F}_3)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	988	$\nu_s(\text{P-O})$ or $\nu_1(\text{A}_1)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	862	$\nu(\text{P-OH})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	580	$\delta(\text{O-P-O})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	537	$\delta(\text{O-P-O})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	394	$\delta(\text{P-OH})$ or $\nu_2(\text{E})\text{PO}_4^{3-}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ( $C_{2v}$ )	$A_1$	1155	$\nu_{as}(\text{P-O})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$B_1$	1075	$\nu_s(\text{P-O})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$B_2$	940	$\nu_{as}(\text{P-OH})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	874	$\nu_s(\text{P-OH})$ or $\nu_1(\text{A}_1)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	567	$\delta(\text{O-P-O})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$B_2$	540	$\delta(\text{P-O}_2)$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$B_1$	527	$\delta(\text{P-O}_2)$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_2$	510	$\delta(\text{P-O}_2)$ or $\nu_2(\text{E})\text{PO}_4^{3-}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$ ( $C_{3v}$ )	$A_1$	1174	$\nu_{as}(\text{P=O})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	1106	$\nu_{as}(\text{P-OH})$ or $\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	890	$\nu_s(\text{P-OH})$ or $\nu_1(\text{A}_1)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	500	$\delta(\text{HO-P-OH})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$A_1$	394	$\delta(\text{HO-P-OH})$ or $\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	$E$	345	$\delta(\text{P-(OH)}_3)$ or $\nu_2(\text{F})\text{PO}_4^{3-}$

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 เทคนิคที่ใช้การทดลอง

เทคนิคที่ใช้ในการวิจัยมี 3 เทคนิคหลักคือ

3.1.1 FTIR สเปกโทรสโกปี

3.1.2 เทคนิค Karl Fischer

3.1.3 เทคนิค TG/DTG/DTA

#### 3.2 เครื่องมือและสารเคมี

##### 3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) FTIR / FT Raman spectrophotometer ( Perkin Elmer Spectrum GX )
- 2) Karl Fischer Automatic Titrator ( Metrohm 798 MPT Titrino )
- 3) pH meter (Denver instrument model 215 )
- 4) Hot plate stirrer (Electrothermal)
- 5) Dessicator
- 6) Suction pump ( Eyela Aspirator A -3s )
- 7) KBr hand press , agate mortar and pestle

##### 3.2.2 สารเคมี

- 1) อะซิโตน ( Acetone ) ,  $C_3H_6O$  99.5 % MERCK
- 2)  $MnSO_4 \cdot H_2O$
- 3)  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- 4)  $H_3PO_4$
- 5)  $K_2HPO_4$  , 99 %
- 6)  $NH_4OH$
- 7)  $D_2O$  , 99.5 atom% , Aldrich chemical
- 8)  $D_3PO_4$  , 85 wt % , Aldrich chemical
- 9) HCl 37 % (w/w)
- 10)  $CH_3OH$  98 %
- 11) NaCl

12) NaOH

13) น้ำ DI

14) หน้าต่างแสงซิงค์เซเลไนด์ (zinc selenide, ZnSe)

15) หน้าต่างแสงซีเซียมไอโอไดด์ (cesium iodide, CsI)

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1. เตรียม $MnHPO_4 \cdot H_2O$

##### วิธีการเตรียม

เติม 0.2 M  $H_3PO_4$  ลงในสารละลาย 0.2 M  $MnSO_4 \cdot H_2O$  ที่คนตลอดเวลา ให้ได้ค่า pH = 6 จะเกิดตะกอนม่วงอมชมพูหลังจากปรับ pH และทำการกรอง โดยล้างด้วยน้ำ DI , เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) และอีเทอร์ (ether) ตามลำดับ

#### 3.3.2. เตรียม $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

##### วิธีการเตรียม

เติมสารละลาย 0.1 M  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ลงในสารละลาย 0.067 M  $K_2HPO_4$  ที่คนอย่างสม่ำเสมอ ปรับ pH ของสารละลายจนถึง 6.5 ด้วย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จะเกิดตะกอนขาว - น้ำเงิน อย่างรวดเร็ว นำตะกอนที่ได้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 7 วัน ปรับ pH ให้ได้ 6.5 ทุกวัน จนครบ 7 วัน หลังจาก 7 วัน กรองด้วย suction pump ล้างด้วยน้ำ DI หลาย ๆ ครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าผง (powder) ที่ได้ไม่มีสารอื่นเจือปน นำตะกอนที่ได้ไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (dessicator) เป็นเวลา 3 วัน

### 3.3.3 ศึกษาการตกตะกอนของไฮดรตฟอสเฟตเมื่อผสมแคตไอออน 2 ชนิดใน 5 อัตราส่วน

ศึกษาการตกตะกอนของไฮดรตฟอสเฟตเมื่อผสมแคตไอออน 2 ชนิด ตามวิธีการเตรียมของ  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ในการศึกษาในส่วนนี้สามารถทำได้ดังนี้ ผสมอัตราส่วนแคตไอออนระหว่างสารละลาย 0.1 M  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  และ สารละลาย 0.1M  $MnSO_4 \cdot H_2O$  ที่อัตราส่วน 1 : 1 , 1: 2 , 1:3 , 2:1 และ 3:1 ซึ่งปริมาณสารต่างๆ ที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.1 จากนั้นเติมสารละลาย 0.067 M  $K_2HPO_4$  ลงไปในสารละลายผสมนี้ที่คนตลอดเวลาแล้วปรับ pH ของสารละลายนี้ให้ได้ค่า pH 6.5 โดยใช้สารละลาย  $NH_4OH$  จะสังเกตเห็นตะกอนสีเขียวอ่อนเกิดขึ้น แล้วเก็บตะกอนนี้ไว้เป็นเวลา 7 วัน โดยในระหว่าง 7 วันนี้ ต้องปรับ pH ให้ได้ 6.5 ทุกวัน พอครบ วันแล้วนำตะกอนที่ได้ไปกรองโดยผ่านระบบสุญญากาศและล้างด้วยน้ำ DI หลายๆ ครั้งเพื่อให้แน่ใจได้ว่าไม่มีสิ่งเจือปนเหลืออยู่จากนั้นนำตะกอนไปเก็บไว้ใน โถดูดความชื้น นาน 3 วันแล้วจึงบรรจุสารใส่ใน ขวด vial ปิดด้วยพาราฟิล์มและเก็บในโถดูดความชื้น

ศึกษาการตกตะกอนของไฮดรอกไซด์ฟอสเฟตเมื่อผสมแคตไอออน 2 ชนิด ตามวิธีการเตรียมของ  $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ในการศึกษาในส่วนนี้สามารถทำได้ดังนี้

ผสมอัตราส่วนแคตไอออนระหว่างสารละลาย 0.2 M  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ สารละลาย 0.2M  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ที่อัตราส่วน 1 : 1 , 1 : 2 , 1:3 , 2:1 และ 3:1 ซึ่งปริมาณสารต่างๆ ที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.1 จากนั้นเติมสารละลาย 0.2M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ลงไปในสารละลายผสมนี้ที่คนตลอดเวลาแล้วปรับ pH ของสารละลายนี้ให้ได้ค่า pH 6 โดยใช้สารละลาย 0.4 M NaOH จะสังเกตเห็นตะกอนขาวอมชมพูเกิดขึ้น นำตะกอนที่เกิดขึ้นนี้ไปกรองผ่านระบบสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำ DI , แอลกอฮอล์ และอีเทอร์ ตามลำดับจากนั้นทำให้ตะกอนแห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วันแล้วจึงบรรจุสารใส่ใน ขวด vial ปิดด้วยพาราฟิล์มและเก็บในโถดูดความชื้น

ตารางที่ 3 แสดงปริมาณของ  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ที่ใช้ในการเตรียมอัตราส่วนผสมของแคตไอออน ( Fe : Mn ) ฟอสเฟตไฮดรอกไซด์

Solution	ปริมาณของสารตั้งต้น ( mL )				
	อัตราส่วนแคตไอออน Fe : Mn ของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ condition				
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 2	1 : 3
0.1 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.00	33.33	37.50	16.67	12.50
0.1 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.00	16.67	12.50	33.33	37.50
0.067 M $\text{K}_2\text{HPO}_4$	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Solution	ปริมาณของสารตั้งต้น ( mL )				
	อัตราส่วนแคตไอออน Fe : Mn ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ condition				
	1 : 1	2 : 1	3 : 1	1 : 2	1 : 3
0.1 M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.00	33.33	37.50	16.67	12.50
0.1 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.00	16.67	12.50	33.33	37.50
0.067 M $\text{K}_2\text{HPO}_4$	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

### 3.4 อิทธิพลของระดับความเค็มของเกลือที่มีผลต่อค่า pH ของสารละลายที่มีของผสมของแคตไอออน ( Fe: Mn ) phosphate hydrates

ในขั้นตอนนี้เพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของระดับความเค็มของเกลือที่มีผลต่อค่า pH ของสารละลายที่มีของผสมของแคตไอออน ( Fe: Mn ) ในกรณีนี้ก็ทำเหมือนกับหัวข้อ 3.2.2 แต่ ก่อนที่จะผสมสารละลายต่างๆ ลงไปนั้นต้องเติมเกลือ โซเดียมคลอไรด์ที่บริสุทธิ์ลงไปก่อนซึ่งปริมาณเกลือที่เติมลงไปนั้นจะเติมลงไปตามระดับความเค็มของเกลือดังตารางที่ 3 หลังจากทีผสมสารทั้ง สามชนิดเสร็จแล้วต้องติดตามค่า pH เริ่มต้นซึ่งระยะเวลาที่ใช้ในการติดตามประมาณ 10 นาทีจากนั้นจึงนำค่า pH ไปเขียนกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH เริ่มต้นกับระดับความเค็มของเกลือ

**ตารางที่ 4** แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ระดับความเค็ม , เปอร์เซนต์ ของ NaCl และ ค่า electrical conductivity

Salinity levels	% NaCl (w/v)	electrical conductivity (mS cm <sup>-1</sup> )
Non saline ( S <sub>ns</sub> )	0.05	0.777
Slightly saline ( S <sub>ss</sub> )	0.2	2.990
Moderately saline ( S <sub>ms</sub> )	0.4	6.000
Very strongly saline ( S <sub>vs</sub> )	2.2	32.900

### 3.5 สมบัติทางกายภาพของสารเคมีบางตัว

#### (1) Potassium bromide(KBr)

KBr(s) ยอมให้แสงอินฟราเรดผ่านได้ ( infrared transmittance) ในช่วงความถี่ 4000-375 cm<sup>-1</sup> นั่นคือไม่ให้สเปกตรัมในช่วงดังกล่าวซึ่งเป็นช่วงที่ทำการศึกษาถึงพันธะไฮโดรเจนในครั้งนี้นั้น สเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ได้จึงไม่ถูกรบกวน

#### (2) น้ำมันพาราฟิน(parafin liquid) เป็นน้ำมัน มีมวลโมเลกุลสูง ดูดกลืนแสง IR ในบางช่วง การใช้น้ำมันพาราฟินเหมาะที่จะใช้ในการเตรียมตัวอย่างที่เป็นของแข็งที่ว่องไวต่อความชื้นเพื่อวัดสเปกตรัมอินฟราเรดโดยที่สารนั้นต้องไม่ละลายน้ำมันพาราฟิน แต่ได้เป็นลักษณะสารแขวนลอย (suspension)

### 3.6 การเตรียมและบรรจุสารตัวอย่างลงในเซลล์เพื่อวัดอินฟราเรดสเปกตรัม

#### 3.6.1 การเตรียมโดยใช้เทคนิค KBr press

- 1.) สารไฮเดรตหรือสารไฮเดรตที่มีคิวเทอร์เรียมอยู่ในผลึกด้วยจะมีสถานะเป็นของแข็งเมื่อจะทำการวัดสเปกตรัม จะนำสารตัวอย่างจำนวนเล็กน้อยมาบดผสมกับ KBr ในอัตราส่วน สาร: KBr เป็นประมาณ 1:10 โดยบดผสมในโกร่งอะเกต (agate mortar) เมื่อบดสารจนได้เป็นผงเนียนแล้วนำสารไปอัดเม็ดด้วยชุดอัดเม็ด KBr จะได้สารเป็นแผ่นบาง และใส จากนั้นนำได้จากนั้นนำไปวางที่ตำแหน่งวางสารตัวอย่างในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์

#### 3.6.2 เตรียมโดยใช้เทคนิค Nujol mull

เตรียมโดยใช้น้ำมันพาราฟินเป็นสารในการทำนุจอล (mulling agent) โดยบดสารจำนวนเล็กน้อยให้ได้ลักษณะผงเนียน แล้วค่อยๆหยดน้ำมันพาราฟินทีละหยด บดต่อไปเรื่อยๆจนสารมีลักษณะคล้ายแป้งเปียก จากนั้นป้ายสารที่ได้ลงตรงกลางเซลล์ซิงค์เซลไนด์ (zinc selenide, ZnSe) ด้วยปริมาณที่แผ่ได้เต็มช่องแสงผ่าน แล้วนำอีกเซลล์อีกแผ่นหนึ่งวางทำมุมกับอันล่างค่อยๆทาบลงจนแผ่นเซลล์ทั้งสองซ้อนกันสนิทแล้วประกอเข้ากับ cell holder แล้วนำไปวัดสเปกตรัม ถ้าต้องการเห็นการดูดกลืนแสง IR ของสารตัวอย่างในช่วง  $4000-3100\text{ cm}^{-1}$  ก็ใช้ Poly-(chlorotrifluoroethylene) oil เป็น mulling agent แทนของเหลวพาราฟิน

### 3.7 การบันทึกสเปกตรอินฟราเรด

ดำเนินการ โดยปฏิบัติตามคู่มือการใช้เครื่อง