

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางกายภาพและร้อยละผลผลิตของสารประกอบไฮเดรตที่เตรียมได้

ในการเตรียมสารประกอบไฮเดรตของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ นั้นจะมีคุณสมบัติทางกายภาพและร้อยละผลผลิต(%yield) ที่เตรียมได้ ดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพและ % yield ของไฮเดรตที่สังเคราะห์ได้

ไฮเดรต	สี	สถานะ	% yield
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	เขียวอ่อน	ของแข็ง	94.33
$\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ขาวอมชมพู	ของแข็ง	21.13
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	สีขาว	ของแข็ง	94.71
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	น้ำตาล	ของแข็ง	79.74

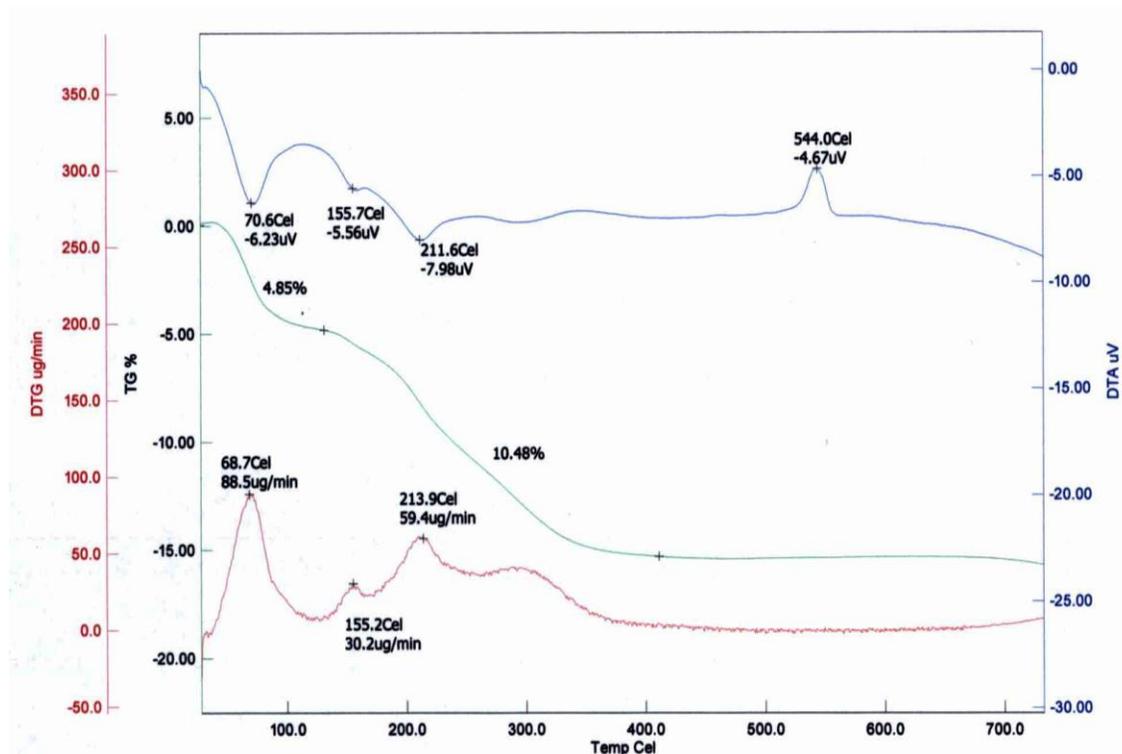
4.2 การหาจำนวนโมลน้ำของสารประกอบไฮเดรตที่สังเคราะห์ได้

จำนวนโมลน้ำของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ สามารถหาได้โดยใช้วิธี Karl-Fischer และ TGA/DTG/DTA ซึ่งผลที่ได้นั้นสามารถที่จะยืนยันจำนวนโมลน้ำของสารประกอบไฮเดรตเหล่านี้ได้ โดยผลที่ได้ของแต่ละวิธีแสดงได้ดังต่อไปนี้

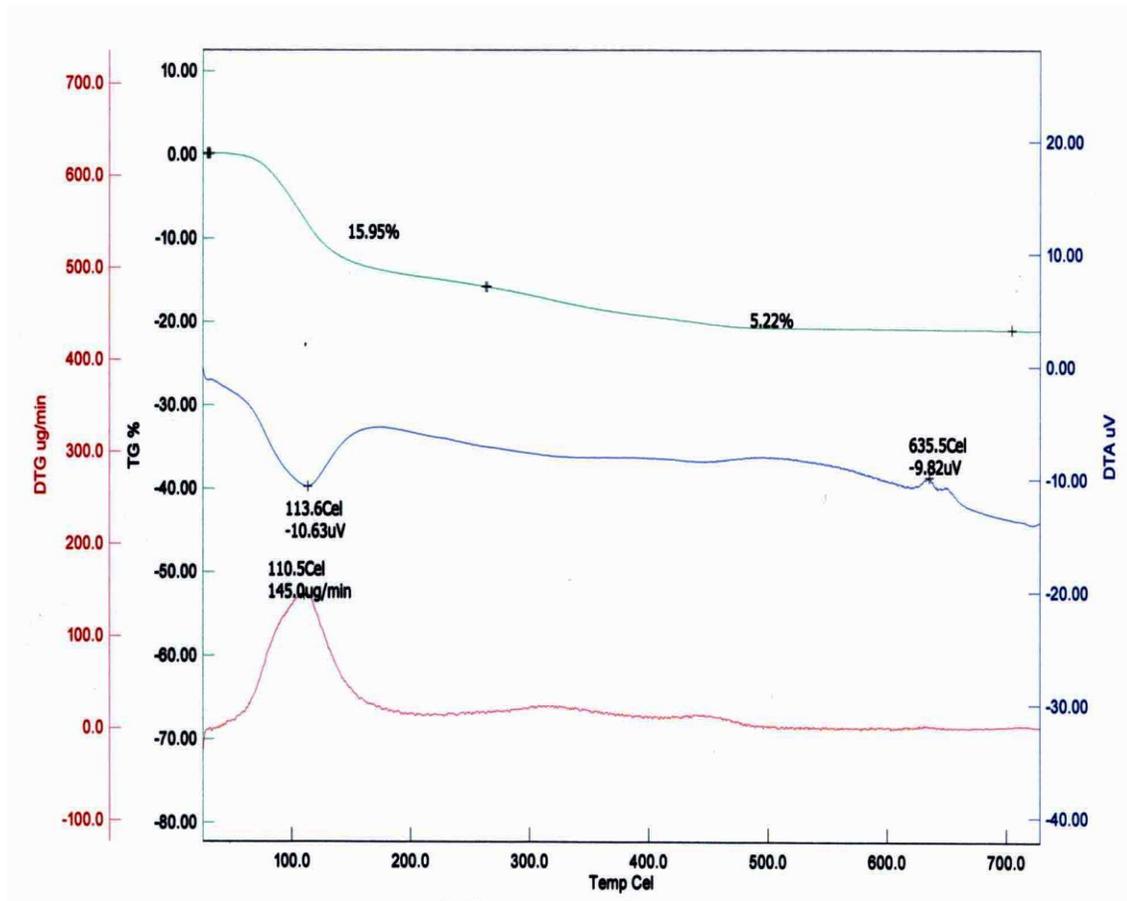
4.2.1 วิธีเทอร์มอแกรวิเมตริกอะนาไลซิส

วิธีเทอร์มอแกรวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, Differential Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis, TG/DTG/DTA) ผลที่ได้จากวิธี TGA/DTG/DTA จะรายงานผลออกมาในรูปแบบเทอร์โมแกรม ซึ่งเทอร์โมแกรมของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ แสดงในรูปที่ 6 และ 7 ตามลำดับ TGA curves นั้นจะแสดงเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่

หายไป (% weight loss) ในช่วง อุณหภูมิ 50 – 750 °C ซึ่งจะสัมพันธ์กับการสูญเสียโมเลกุลน้ำผลึกออกจากสารประกอบไฮเดรต



รูปที่ 5 แสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จาก TG/DTG/DTA ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



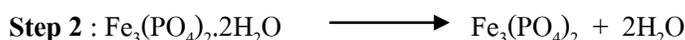
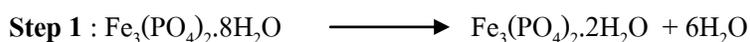
รูปที่ 6 แสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จาก TG/DTG/DTA ของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

จาก TG/DTG/DTA เทอร์โมแกรมของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ที่แสดงในรูปที่ 7 นั้นพบว่า TG curves ในช่วงระหว่างอุณหภูมิ 50 – 750 °C นั้นจะมี การหายไปของน้ำหนัก (weight loss) อยู่ 2 ขั้นตอนคือ ช่วงระหว่าง อุณหภูมิ 50 – 200 °C และ 200 – 750 °C โดยจะมี weight loss เป็น 15.95 และ 5.22 % ตามลำดับผลรวม weight loss คือ 21.17 % ซึ่งเมื่อนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาจำนวน โมลของน้ำจะได้ 6 โมล จาก TG/DTG/DTA เทอร์โมแกรมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ แสดงในรูปที่ 6 นั้นพบว่า TGA curves ในช่วงระหว่างอุณหภูมิ 50 – 700 °C นั้นจะมี การหายไปของน้ำหนัก (weight loss) อยู่ 2 ขั้นตอนคือ ช่วงระหว่าง อุณหภูมิ 50 – 200 °C และ 200 – 700 °C โดยจะมี น้ำหนักที่หายไปเป็น 4.85 และ 10.48 % ตามลำดับ ผลรวมของน้ำหนัที่หายไปคือ 15.33 % ซึ่งเมื่อนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาจำนวน โมลของน้ำจะได้ 1 โมล

4.2.1.1 การคำนวณหาจำนวนน้ำผลึกในสารประกอบไฮเดรตจาก TG/DTG/DTA เทอร์โมแกรม

ตัวอย่าง

ขั้นตอนของการกำจัดน้ำของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จากเทอร์โมแกรม (รูปที่ 7) มีขั้นตอนในการกำจัดน้ำ ออกดังนี้



วิธีการคำนวณหาจำนวน โมลของน้ำขั้นที่ 1

ขั้นที่ 1

$$\% \text{ weight loss} = 15.95 \%$$

$$100 \text{ กรัม ของ } \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ จะมีน้ำหนักหายไป (weight loss)} = 15.95 \text{ กรัม}$$

$$501.49 \text{ กรัม ของ } \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ จะมีน้ำหนักหายไป (weight loss)} = \underline{15.95 \times 501.49}$$

$$= 79.98 \text{ กรัม}$$

$$94.33 \text{ ของน้ำหนัที่หายไป จะมีจำนวนโมลของน้ำ} = 79.98 / 18 = 4.44 \text{ โมล}$$

วิธีการคำนวณหาจำนวนโมลของน้ำผลึกขั้นที่ 2

ขั้นที่ 2

$$\begin{aligned}
 100 \text{ กรัม ของ } \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ จะมีน้ำหนักหายไป (weight loss)} &= 5.22 \text{ กรัม} \\
 407.16 \text{ กรัม ของ } \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \text{ จะมีน้ำหนักหายไป (weight loss)} &= \frac{5.22 \times 407.16}{100} \text{ กรัม} \\
 &= 21.25 \text{ กรัม} \\
 94.33 \text{ ของน้ำหนักที่หายไป จะมีจำนวนโมลของน้ำ} &= 21.25 / 18 \\
 &= 1.20 \text{ โมล}
 \end{aligned}$$

ในสารประกอบไฮเดรตที่เหลือก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน โดยผลที่ได้จะแสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงจำนวน % น้ำหนักที่หายไปและจำนวนโมลน้ำของสารประกอบไฮเดรต

Hydrates	Total percent weight loss	Mole number of water
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	21.17	5.64
$\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.33	1.32
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24.90	2.18
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.22	1.99

จากตารางที่ 6 นั้นเมื่อคำนวณหาจำนวนโมลผลึกน้ำจากวิธี TG/DTG/DTA นั้นของสาร $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จะได้ประมาณ 6 โมล และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จะได้ 1 โมลซึ่งก็ใกล้เคียงกับสูตรโมเลกุลของสารเหล่านี้แต่กรณีของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จำนวนโมลของน้ำจะน้อยกว่าของสูตรโมเลกุลจริงทั้งนี้เนื่องมาจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้อาจต่ำเกินไป ส่วน $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้จำนวนโมลของน้ำตรงกับสูตรที่ต้องการในระดับดีมาก

4.2.2 เทคนิคคาร์ล ฟิชเชอร์

เทคนิคคาร์ล ฟิชเชอร์ (Karl Fischer technique) นี้เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้หาจำนวนโมลของน้ำของสารประกอบไฮเดรตเหล่านี้ตัวอย่าง เปรอร์เซนต์และจำนวน โมลของน้ำแสดงในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ตัวอย่างข้อมูลแสดง % ของน้ำในสารละลาย blank ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl}$) สารตัวอย่าง และจำนวน โมลของน้ำผลึก

Hydrates	Percentage of water		Total % water	Mole number of water
	Blank	Sample		
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9.93	10.66	0.73	8.04
$\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.76	10.98	0.22	1.07
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.80	10.92	0.12	2.36
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.80	10.88	0.15	2.17

จากตารางที่ 7 นั้นเมื่อคำนวณหาจำนวน โมลผลึกน้ำจากวิธี Karl – Fischer นั้นสาร $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จะได้ 8.30 โมล และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จะได้ 0.84 โมลซึ่งก็ใกล้เคียงกับสูตรโมเลกุลของสารเหล่านี้ และจากผลที่ได้จากทั้งตารางที่ 6 และ 7 นั้นสามารถยืนยันได้ว่าจำนวนโมลของน้ำใกล้เคียงกับสูตรโมเลกุลจริงๆ ในการหาจำนวนโมลของน้ำในส่วนนี้นั้นจะนำสารที่เตรียมได้มาทำการหาจำนวนผลึกน้ำโดย Karl – Fischer 3 ซ้ำ ในกรณีของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ พบว่าค่าที่ได้ในครั้งที่ 3 นั้นมีค่าห่างจากค่าที่ 1 และ 2 จึงตัดค่าที่ 3 ทิ้ง ส่วนกรณีของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ นั้น พบว่าค่าที่ได้ในครั้งที่ 1 นั้นมีค่าห่างจากค่าที่ 2 และ 3 จึงตัดค่าที่ 1 ทิ้ง สำหรับกรณี $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ได้ค่าสอดคล้องกับสูตรไฮเดรต

4.2.2.1 แสดงวิธีการคำนวณหาจำนวน โมลของผลึกน้ำ (วิธี Karl – Fischer)

ตัวอย่าง



$$\text{น้ำหนักของ } \text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0.0705 \quad \text{กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักของสารละลาย blank} + \text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3.6305 \quad \text{กรัม}$$

ตัวอย่างข้อมูล percent ของน้ำที่มีอยู่ในสารละลาย blank

```

'fr
798 MPT Titrino          03211  798.0010
user                      0
date 2005-02-18      time 12:40      16
U(init)          596 mV SET Ipol      KF
smpl size        0.0460 g
EP1              0.999 ml              132 mV
Water            10.79 %
Titer            4.9703 mg/ml
                  mean( 1)    +/-s      s/%
Water            10.79      0.000 %      0.00
=====

```

```

'fr
798 MPT Titrino          03211  798.0010
user                      0
date 2005-02-18      time 12:50      17
U(init)          595 mV SET Ipol      KF
smpl size        0.0531 g
EP1              1.148 ml              131 mV
Water            10.75 %
Titer            4.9703 mg/ml
                  mean( 2)    +/-s      s/%
Water            10.77      0.028 %      0.26
=====

```

```

'fr
798 MPT Titrino          03211  798.0010
user                      0
date 2005-02-18      time 12:52      18
U(init)          592 mV SET Ipol      KF
smpl size        0.0491 g
EP1              1.062 ml              124 mV
Water            10.75 %
Titer            4.9703 mg/ml
                  mean( 3)    +/-s      s/%
Water            10.76      0.023 %      0.21
=====

```

ตัวอย่างข้อมูล percent ของน้ำที่มีอยู่ในสารละลาย $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

```
'fr
798 MPT Titrimo          03211    798.0010
user                      0
date 2005-02-18         time 12:12        10
U(init)                609 mV SET Ipol      KF
smpl size              0.0512 g
EP1                    1.162 ml          53 mV
Water                  11.28 %
Titer                  4.9703 mg/ml
                        mean( 1)    +/-s      s/%
Water                  11.28    0.000 %    0.00
=====
```

```
'fr
798 MPT Titrimo          03211    798.0010
user                      0
date 2005-02-18         time 12:18        11
U(init)                606 mV SET Ipol      KF
smpl size              0.0491 g
EP1                    1.076 ml          206 mV
Water                  10.89 %
Titer                  4.9703 mg/ml
                        mean( 2)    +/-s      s/%
Water                  11.09    0.276 %    2.49
=====
```

```
'fr
798 MPT Titrimo          03211    798.0010
user                      0
date 2005-02-18         time 12:21        12
U(init)                604 mV SET Ipol      KF
smpl size              0.0487 g
EP1                    1.076 ml          220 mV
Water                  10.98 %
Titer                  4.9703 mg/ml
                        mean( 3)    +/-s      s/%
Water                  11.05    0.204 %    1.85
=====
```

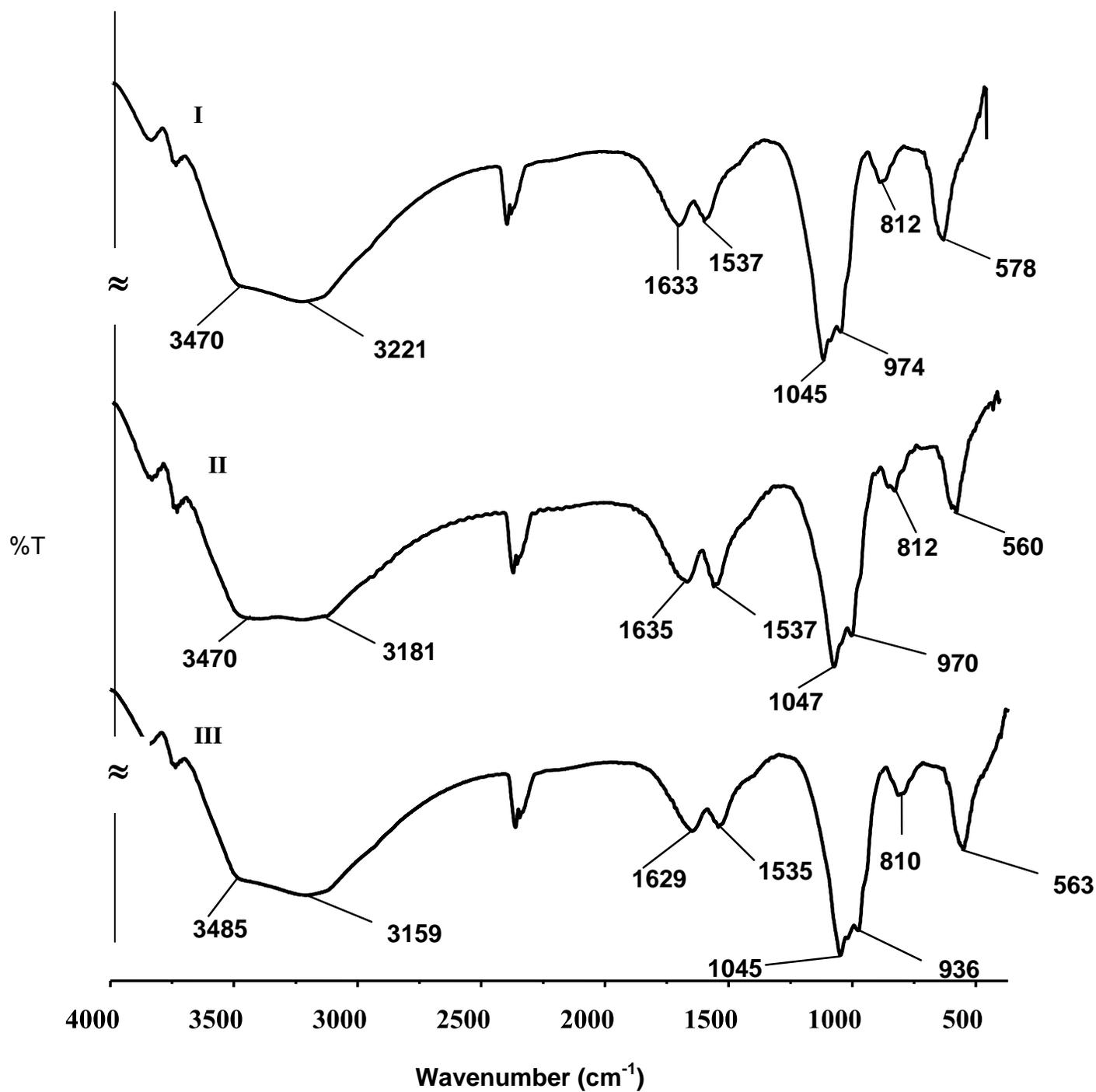
การคำนวณ

$$\begin{aligned}
 \% \text{ น้ำของสารละลาย blank} &= 10.76 \% \\
 \% \text{ น้ำของสารละลาย MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 10.89 \% \\
 \text{ผลต่างของ \% น้ำ} &= 0.13 \% \\
 \text{หมายความว่า 100 กรัมของสารละลาย MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ มี น้ำอยู่} &= 0.13 \text{ กรัม} \\
 0.0491 \text{ กรัมของสารละลาย MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (injected weight) มี น้ำอยู่} &= \frac{0.13 \times 0.0491}{100} \text{ กรัม} \\
 &= 6.38 \times 10^{-5} \text{ กรัม} \\
 \text{คิดเป็นจำนวน โมลของน้ำ} &= 6.38 \times 10^{-5} / 18 \\
 &= 3.55 \times 10^{-6} \\
 3.6305 \text{ กรัม ของสารละลาย MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ มี MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 0.0705 \text{ กรัม} \\
 0.0491 \text{ กรัมของสารละลาย MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (injected weight) มี MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} &= \frac{(0.0705 \times 0.0491)}{3.6305} \\
 &= 9.53 \times 10^{-4} \text{ กรัม} \\
 \text{แสดงว่ามี MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O anhydrous} &= (9.53 - 0.638) \times 10^{-4} \\
 &= 8.892 \times 10^{-4} \text{ กรัม} \\
 &= 8.892 \times 10^{-4} / 150.91 \\
 &= 5.89 \times 10^{-6} \text{ โมล} \\
 5.89 \times 10^{-6} \text{ โมล ของ MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O anhydrous} \text{ มี น้ำอยู่} &= 3.55 \times 10^{-6} \text{ โมล} \\
 1 \text{ โมล ของ MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O anhydrous} \text{ มี น้ำอยู่} &= \frac{(3.55 \times 10^{-6} \times 1)}{5.89 \times 10^{-6}} \\
 &= 0.6027 \text{ โมล}
 \end{aligned}$$

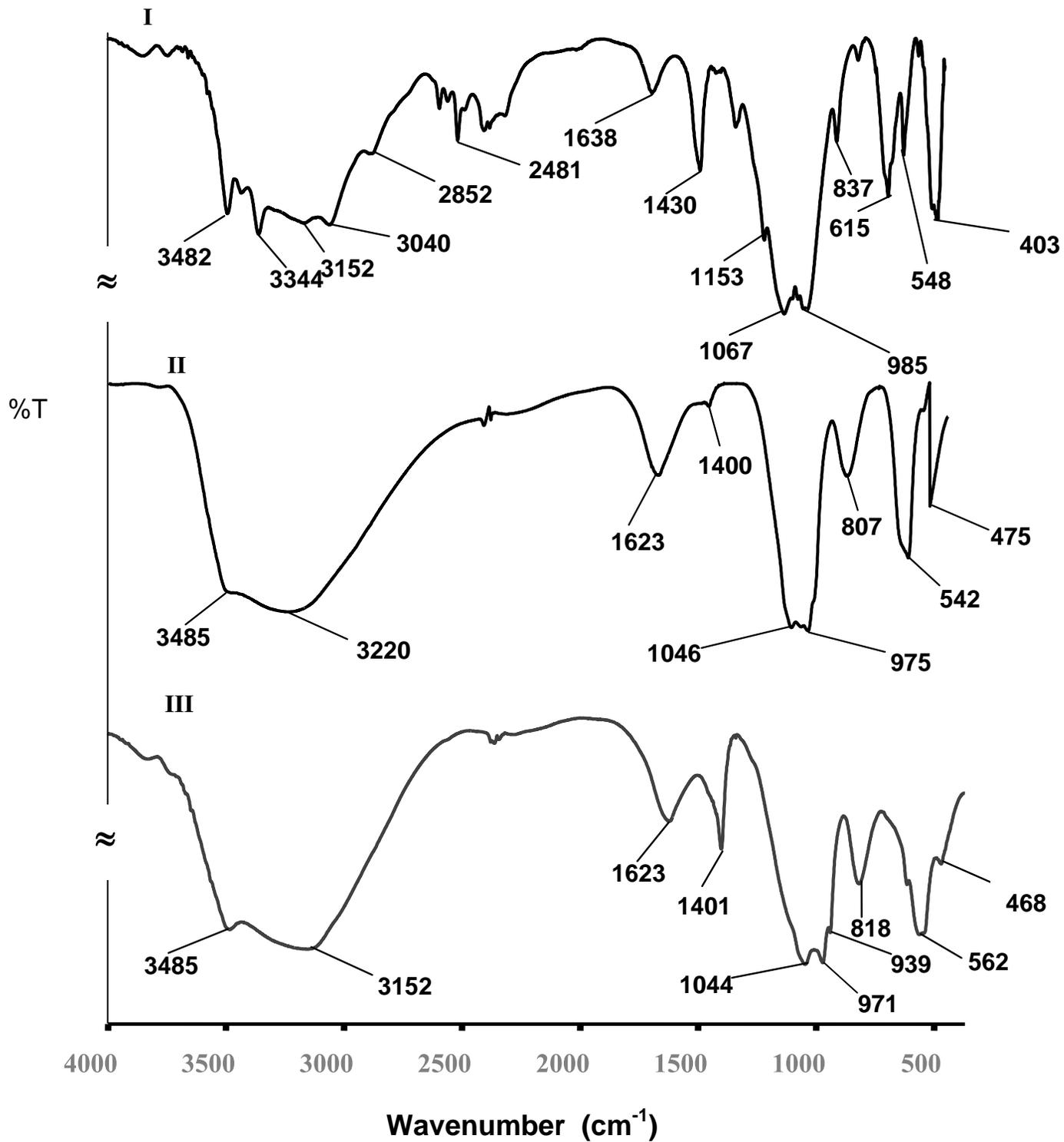
ในกรณีอื่นก็สามารถคำนวณได้ในลักษณะเดียวกัน โดยผลที่ได้แสดงในตารางที่ 6

4.3 การศึกษา สเปกโทรสโกปีการสั่นของสารประกอบไฮเดรต

ผลการศึกษาแสดงให้เห็นย่านการดูดกลืนแสงอินฟราเรด หรือได้สเปกตรัมอินฟราเรดดังต่อไปนี้



รูปที่ 7 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr



รูปที่ 8 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - dx$ ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr

4.3.1 การศึกษาการสั่นของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-dx}$ โดยการเจือจางด้วยไอโซโทป

สเปกตรัมการสั่น FTIR ของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-dx}$ โดยเป็นสเปกตรัมที่ได้จากการเตรียมสาร 3 ซ้ำแสดงในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับโดยในการบันทึกสเปกตรัมจะใช้เทคนิคการอัด เม็ดด้วย KBr จากสเปกตรัมที่ได้จากสารประกอบฟอสเฟตไฮเดรตพบว่าสเปกตรัมของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ จะปรากฏพีกหลักๆ ขึ้นซึ่งพีกหลักๆ เหล่านี้จะเป็นพีกของน้ำ และฟอสเฟตโดยจะเกิดขึ้นเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง แอนไอออนกับน้ำแถบการสั่น H_2O Stretching จะปรากฏที่ 3470 และ 3221cm^{-1} โดยพีกจะมีลักษณะเป็น Broad Peak แถบการสั่น H_2O bending เกิดที่ 1633cm^{-1} และ 1537cm^{-1} ส่วนแถบการสั่นในช่วง $1047 - 936\text{cm}^{-1}$ เป็นแถบการสั่นของหมู่ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) และ แถบการสั่นที่ $1045 - 1007\text{cm}^{-1}$ เป็นการสั่นแบบ stretching ของหมู่ฟอสเฟต

จากสเปกตรัมที่ได้ของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-dx}$ สามารถจำแนกพีกได้ดังต่อไปนี้ แถบการสั่นที่ $3485 - 3152\text{cm}^{-1}$ เป็นแถบการสั่นของพันธะ O-H ของโมเลกุล HOD ที่ แถบการสั่น $1638, 1623\text{cm}^{-1}$ เป็นแถบการสั่นแบบ bending ของ H_2O และที่สำคัญคือ ที่แถบการสั่น 1400cm^{-1} เป็นแถบการสั่นของโมเลกุล HOD นอกนั้นลักษณะสเปกตรัมก็คล้ายกับของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-dx}$ สำหรับ $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-dx}$ และ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบค่า $\nu_{\text{OH}}(\text{HOD})$ 3433 และ 3446cm^{-1} ตามลำดับ ส่วนค่า $\nu_2(\text{HOD})$ พบที่ 1432 และ 1436cm^{-1} ตามลำดับ

ตารางที่ 8 แสดงตำแหน่งการสั่น(cm^{-1}) และจำแนกพีกต่างๆที่เกิดขึ้นของ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

ใช้เทคนิค KBr

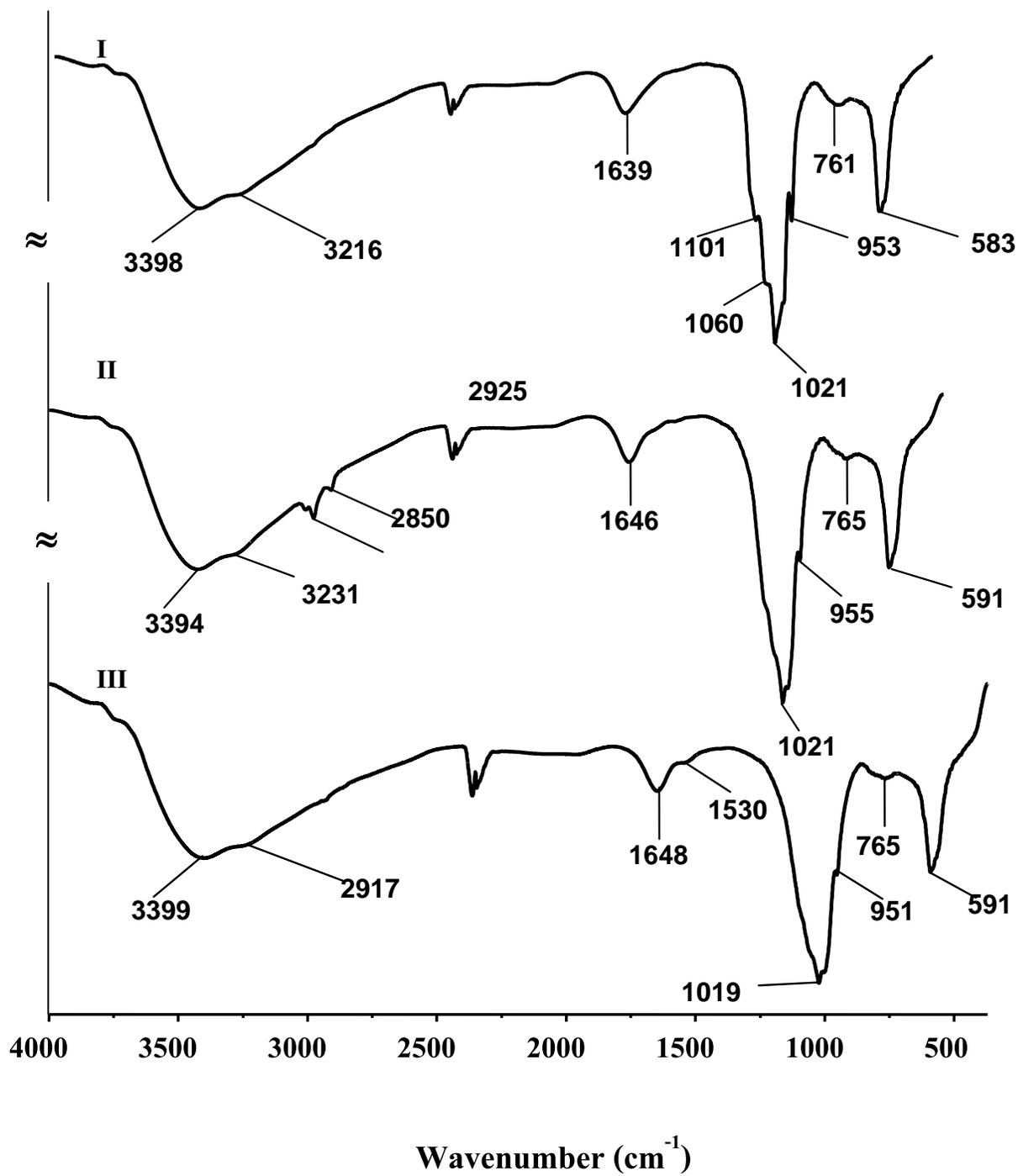
แถบการสั่น (cm^{-1})			K. A. Rodgers (1993)	Possible Assingment
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O-dx}$				
1	2	3		
3470 sp, b	3470 sp, b	3485 sp, b	3485 sp	$\nu_3(\text{B}_2) \text{H}_2\text{O}$
3221 sp, b	-	-	3289 sp	$\nu_1(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
-	3181 b	3159 b	3126 s	$\nu_1(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
1633 m	1635 m	1629 m	1618 vvs	$\nu_2(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
1537 m	1537m	1535m	1531 s	$\nu_2(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
1045 s	1047 s	1045 s	1045 m	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
-	1007 s	-	-	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$

974 s	970 s	966 s	967 m	$\nu_1(A_1) PO_4^{3-}$
-	-	-	938 sh	$\nu_1(A_1) PO_4^{3-}$
812 w	812 w	810 w	802 vs	$\rho_r(H_2O)$
578 m	560 m	563 m	-	$\nu_3(F_2) PO_4^{3-} / \rho_t(H_2O)$

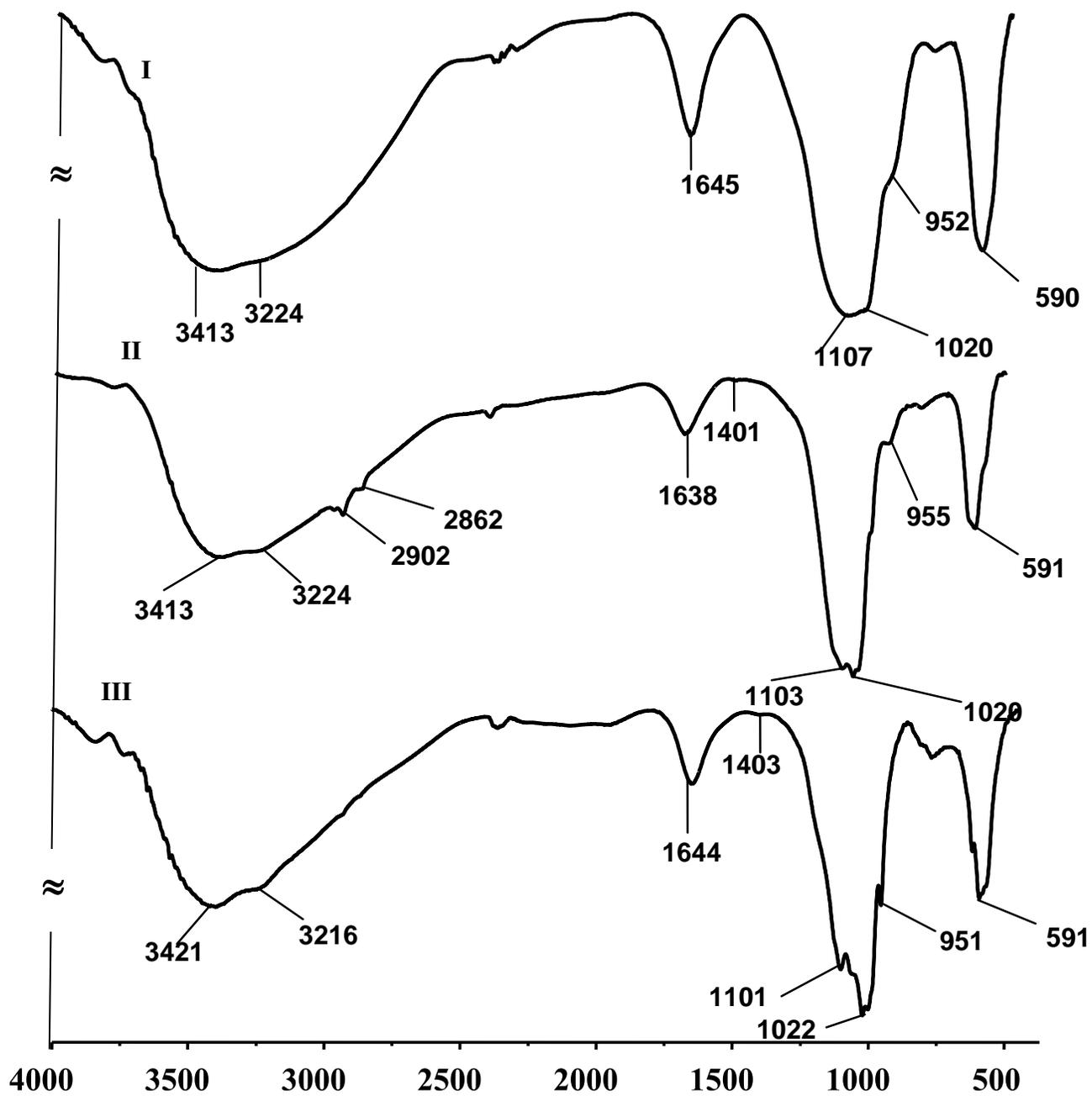
ตารางที่ 9 แสดงตำแหน่งการสั่น(cm^{-1})และจำแนกฟิสิกต่างๆที่เกิดขึ้นของ $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O-dx$

ใช้เทคนิค KBr

แถบการสั่น (cm^{-1})			Possible Assingment
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O-dx$			
1	2	3	
3482 sp, s	3485 sp,b	3485sp,b	$\nu_{OH}(HOD)$
3344 sp	3220 sp	3152 sp	$\nu_{OH}(HOD)$
3152 sp	-	-	$\nu_{OH}(HOD)$
2852 sp	-	-	$\nu_{OH}(HOD) / \nu_{OH}(HOP)$
2481 sh	-	-	$\nu_{OH}(HOD) / \nu_{OD}(DOP)$
1638 s	1623 s	1623 s	$\nu_2(A_1) H_2O$
1430 vs	1400 w	1401 vs	$\nu_2(HOD)$
1153 m	-	-	$\nu_3(F_2) PO_4^{3-}$
1067 vvs	1046 vvs	1044 vvs	$\nu_3(F_2) PO_4^{3-}$
985 vvs	975 vvs	971 vvs	$\nu_1(A_1) PO_4^{3-}$
837 m	807	818 m	$\rho_r(H_2O)$
615 s	-	615 s	$\rho_t(H_2O)$
548 s	542 s	562 s	$\nu_4(F_2) PO_4^{3-} / \rho_w(H_2O)$
403 m	475 m	468 m	$\nu(Fe-O)$



รูปที่ 9 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr



รูปที่ 10 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot dx$ ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr

ตารางที่ 10 แสดงตำแหน่งการสั่น (cm^{-1}) และจำแนกพีคต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ใช้เทคนิค KBr

แถบการสั่น (cm^{-1})			Mahapatra (1983)	Possible Assingment
$\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
1	2	3		
3398 b	3394 b	3399 b	3380	$\nu_3(\text{B}_2) \text{H}_2\text{O}$
3216 b	3231 b	3238 b	3339	$\nu_1(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
-	2925 sh	-	-	$\nu_{(\text{OH})}(\text{HOP})$
-	2850 sh	-	-	$\nu_{(\text{OH})}(\text{HOP})$
1639 vs	1646 vs	1648 vs	1640	$\nu_2(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
1101 m	1089 sh	1093 sh	1128	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
1060 sh	1052 sh	1052 sh	1065	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
1021 m	1021 m	1019 m	-	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
985 m	1000 m	996 m	995	$\nu_1(\text{A}_1) \text{PO}_4^{3-}$
953 m	955 m	951 m	-	$\nu_1(\text{A}_1) \text{PO}_4^{3-}$
-	-	-	865	$\text{P}-(\text{OH})\text{st}^*/\rho_r(\text{H}_2\text{O})$
761 w	765 w	765 w	-	$\rho_t(\text{H}_2\text{O})$
583 vs	591 vs	591 vs	665	$\nu_4(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}/\rho_t(\text{H}_2\text{O})$

* stretching vibration

ตารางที่ 11 แสดงตำแหน่งการสั่น (cm^{-1}) และจำแนกฟิสิกต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$ ใช้เทคนิค KBr

แถบการสั่น (cm^{-1})			Possible Assingment
$\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$			
1	2	3	
3413 b	3413 b	3420 b	$\nu_{\text{OH}}(\text{HOD})$
3224 b	3224 b	3216 b	$\nu_{\text{OH}}(\text{HOD})$
-	2902	-	$\nu_{(\text{OH})}(\text{HOP})$
-	2862	-	$\nu_{(\text{OH})}(\text{HOP}) / \nu_{\text{OH}}(\text{HOD})$
1645 vs	1638 vs	1644 vs	$\nu_2(\text{A}_1) \text{H}_2\text{O}$
-	1401	1403	$\nu_2(\text{A}_1) \text{HOD}$
1107 m	1103 sh	1101 sh	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
1020 m	1020 m	1022 m	$\nu_3(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-}$
952 m	955 m	951 m	$\nu_1(\text{A}_1) \text{PO}_4^{3-}$
590 vs	591 vs	591 vs	$\nu_4(\text{F}_2) \text{PO}_4^{3-} / \rho_t(\text{H}_2\text{O})$

4.3.2 การศึกษาการสั่นของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$ โดยการเจือจางด้วยไอโซโทป

สเปกตรัมการสั่น FTIR ของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$ แสดงในรูปที่ 10 และ 11 ตามลำดับซึ่งแสดงสเปกตรัมที่ได้จากการเตรียมตะกอนขึ้นมา 3 ชั่วโมงในการบันทึกสเปกตรัมจะใช้เทคนิคการอัดเม็ดด้วย KBr จากสเปกตรัมที่ได้จากสารประกอบฟอสเฟตไฮเดรต พบว่าสเปกตรัมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$ จะปรากฏฟิสิกดังต่อไปนี้ สเปกตรัมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ สามารถระบุฟิสิกได้ดังนี้ แถบการสั่นที่ 3398, 3394 และ 3399 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบ Asymmetric stretching ของ H_2O และแถบการสั่นที่ 3216, 3231 และ 3238 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบ bending ของ H_2O แถบการสั่นที่ 2925, 2917 และ 2850 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ O-H ของโมเลกุล HOP ส่วนแถบการสั่นอื่นๆ สามารถระบุได้ดังตารางที่ 10 และ 11 ส่วนสเปกตรัมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{dx}$ ลักษณะสเปกตรัมที่เกิดขึ้นก็คล้ายกับของสเปกตรัมของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ แต่จะปรากฏฟิสิกที่แตกต่างๆ ที่เลขคลื่น 1400 cm^{-1} จะ

ปรากฏเป็นพีคเล็กๆขึ้นซึ่งจะเป็นพีคการสั่นของ ของโมเลกุล HOD โดยสเปกตรัม I จะไม่ปรากฏขึ้นนี้ก็ เนื่องจากว่าอาจจะเกิดการ ซ้อนทับกันของพีคได้จึงทำให้ไม่สามารถมองเห็นพีคได้

4.4 การคำนวณหาค่า เอนทาลปีของการเกิดพันธะไฮโดรเจน ($-\Delta H_H$)

จากการเลื่อนไปของความถี่ $\nu_{OH}(HOD)$ สามารถที่จะนำไปสู่การประมาณค่า เอนทาลปีของการเกิดพันธะไฮโดรเจน ($-\Delta H_H$) ได้ โดยใช้สมการ (Buanam – Om , 1981 ; Chanaiporn & Jeradiparang , 1984) ดังนี้

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{OH}(HOD) &= \text{Free } \nu_{OH}(HOD) - \text{Observed } \nu_{OH}(HOD) \\ &= 3707 - \text{Observed } \nu_{OH}(HOD)\end{aligned}\quad (4.4.1)$$

$$\begin{aligned}-\Delta H_H &= 1.268 + 0.0418 (\Delta\nu_{OH}(HOD) / \text{cm}^{-1}) (\text{kJmol}^{-1} \text{OH})\end{aligned}\quad (4.4.2)$$

(i) **คำนวณหาค่า $-\Delta H_H$ (ของโมเลกุล $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)**

$$\text{Free (HOD) } , \nu_{OH}(HOD) = 3707 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Observed } \nu_{OH}(HOD) = 3482 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \Delta\nu_{OH}(HOD) = 3707 - 3482 = 225 \text{ cm}^{-1}$$

$$-\Delta H_H = 1.268 + 0.0418(225) (\text{kJmol}^{-1} \text{OH})$$

$$= 10.673 \quad (\text{kJmol}^{-1} \text{OH})$$

จากการเตรียมสารที่เจือจางด้วยไอโซโทปที่เตรียม 3 ซ้ำนั้น ค่า $\nu_{OH}(HOD)$, $\Delta\nu_{OH}(HOD)$ และ $-\Delta H_H$ แสดงค่าที่ได้ในตารางที่ 12 ในส่วนของโมเลกุล $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ก็สามารถคำนวณได้ในทำนองเดียวกัน ค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 12 พบว่าค่าเอนทาลปีของการเกิดพันธะไฮโดรเจนของ $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จะมีค่ามากกว่า $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

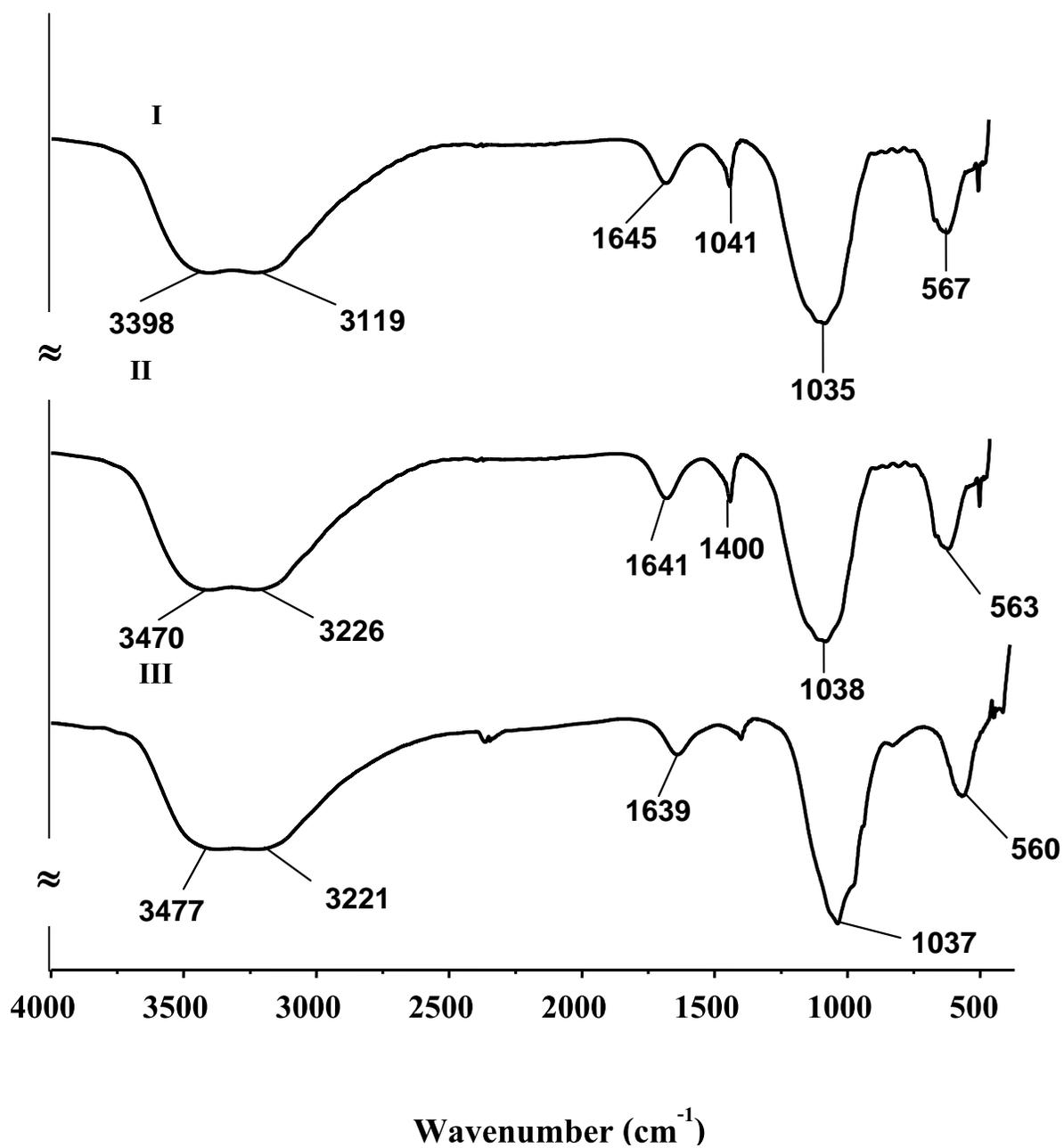
ตารางที่ 12 แสดงค่าเอนทาลปีของการเกิดพันธะไฮโดรเจน $-\Delta H_H$ ของไฮเดรตที่เตรียมได้

Hydrates	$V_{OH}(HOD)$ (cm^{-1})	$\Delta V_{OH}(HOD)$ (cm^{-1})	$-\Delta H_H$ ($kJmol^{-1} OH$)
Fe₃(PO₄)₂·8H₂O	3482	225	10.673
	3480	227	10.757
	3482	225	10.673
	mean	225.67	10.701
MnHPO₄·H₂O	3378	329	15.020
	3394	313	14.351
	Mean	321	14.685

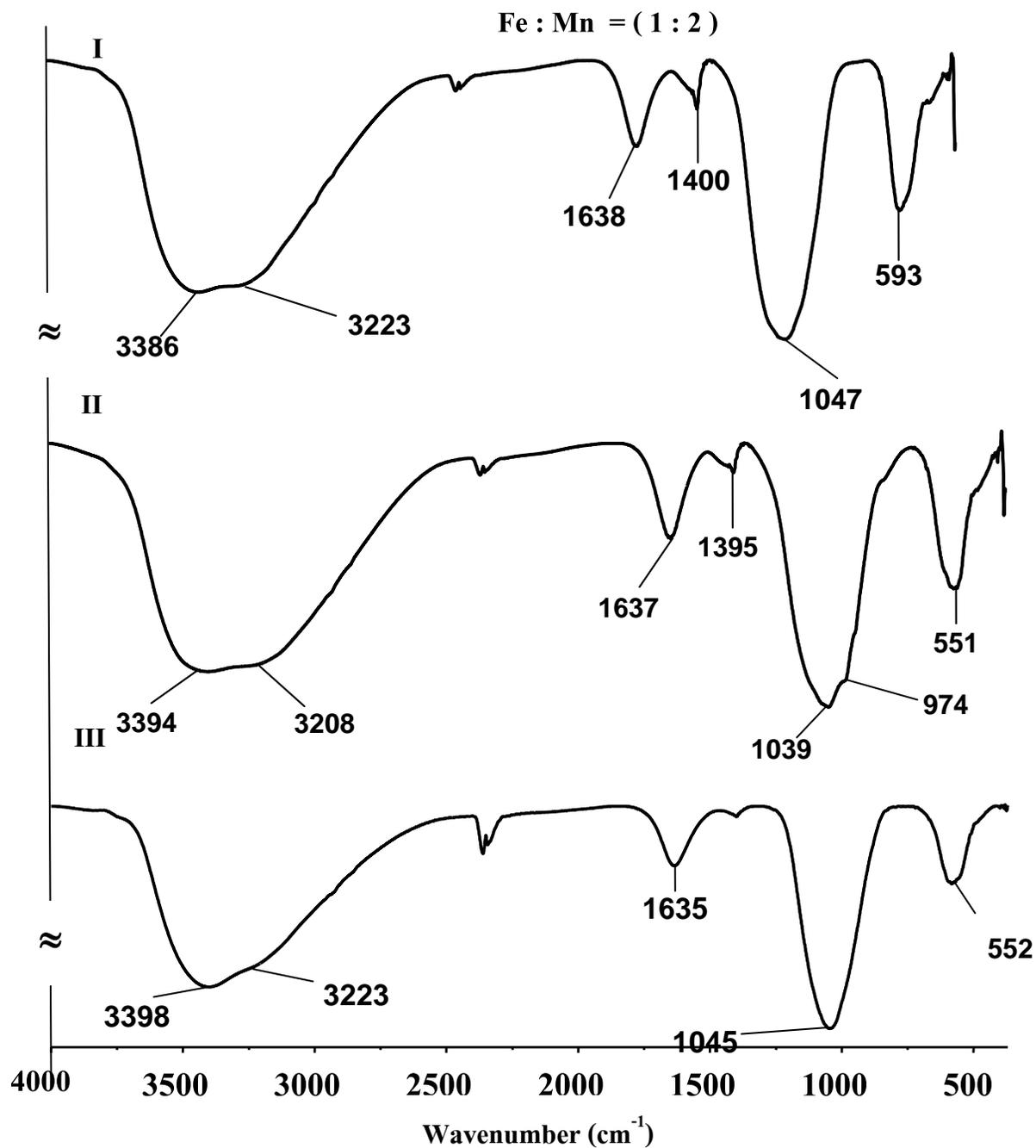
4.5 การศึกษา สเปกโทรสโกปีการสั่นของสารประกอบไฮเดรตที่ผสมแคตไอออน 2 ชนิด

เมื่อศึกษาการตกตะกอนของฟอสเฟตไฮเดรต เมื่อผสมแคตไอออน 2 ชนิดโดยเตรียมขึ้นมา 5 สัดส่วนคือ 1:1 , 1: 2 , 1:3 , 2:1 และ 3:1 โดยเตรียมตะกอนขึ้นมา 3 ซ้ำ ซึ่งถ้าเตรียมตามวิธีการเตรียมของ Fe₃(PO₄)₂·8H₂O สเปกตรัมอินฟราเรดของตะกอนที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 12 – 16 และเตรียมตามวิธีการเตรียมของ MnHPO₄·H₂O สเปกตรัมอินฟราเรดของตะกอนที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 17 – 21 พบว่าเมื่อเตรียมตามวิธีการเตรียมของ Fe₃(PO₄)₂·8H₂O ที่อัตราส่วน 1 : 1 , 1: 2 , 1:3 , 2:1 และ 3:1 ลักษณะสเปกตรัมจะไม่แสดงลักษณะสเปกตรัมผสมแต่จะคล้ายกับสเปกตรัมของ Fe₃(PO₄)₂·8H₂O โดยสังเกตได้จากภาพรวมของสเปกตรัมที่ได้และเมื่อเตรียมตะกอนขึ้นมาตามการเตรียมของ MnHPO₄·H₂O ที่อัตราส่วน 1:1 , 1:2 , 1:3 , 2:1 และ 3:1 พบว่าลักษณะสเปกตรัมที่ได้ก็ไม่แสดงลักษณะสเปกตรัมผสมเช่นกันและสเปกตรัมก็คล้ายกับของ Fe₃(PO₄)₂·8H₂O นั่นคือสามารถที่จะนำไปสู่การทำนายได้ว่าเมื่อมีแคตไอออนผสม 2 ชนิดคือ แมงกานีสแคตไอออนและเหล็กแคตไอออนอยู่ด้วยกันแล้วนั้นในการที่จะเกิดการตกตะกอนในรูปของฟอสเฟตไฮเดรตนั้นคาดว่าเหล็กฟอสเฟตไฮเดรตน่าจะตกตะกอนได้ดีกว่าแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต

Fe : Mn = (1:1)

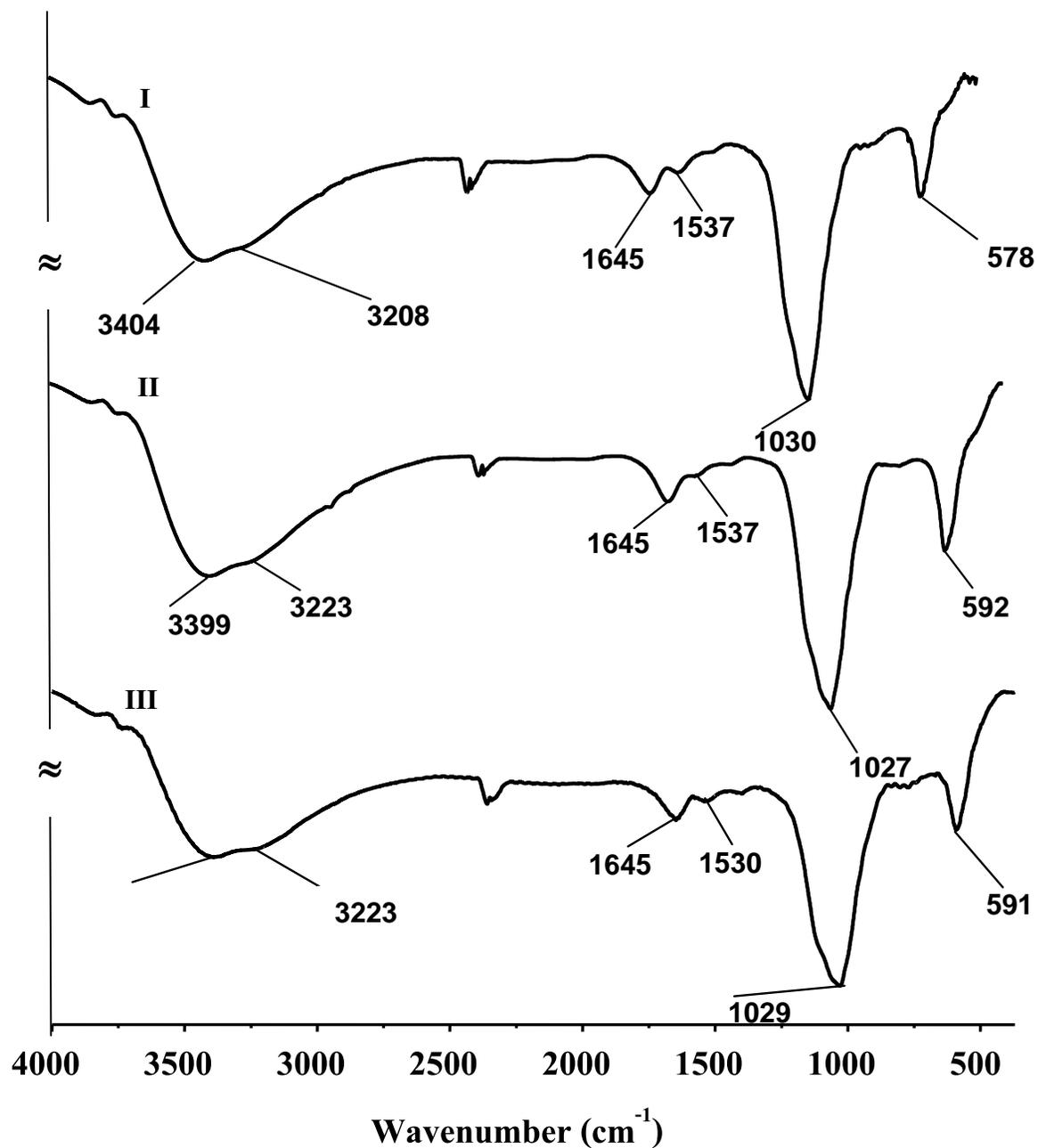


รูปที่ 11 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1:1 ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

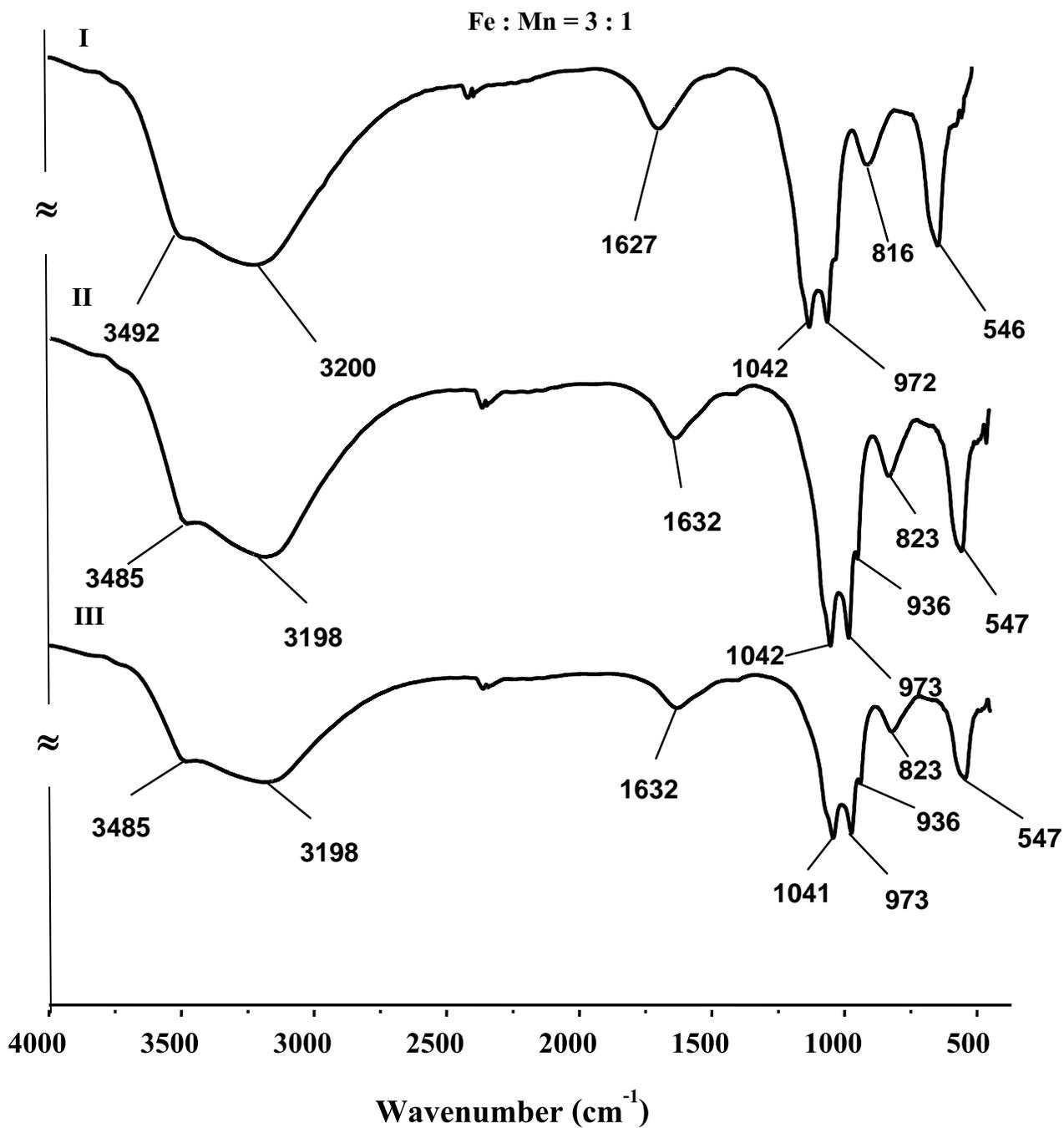


รูปที่ 12 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1: 2
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Fe : Mn = 1 : 3

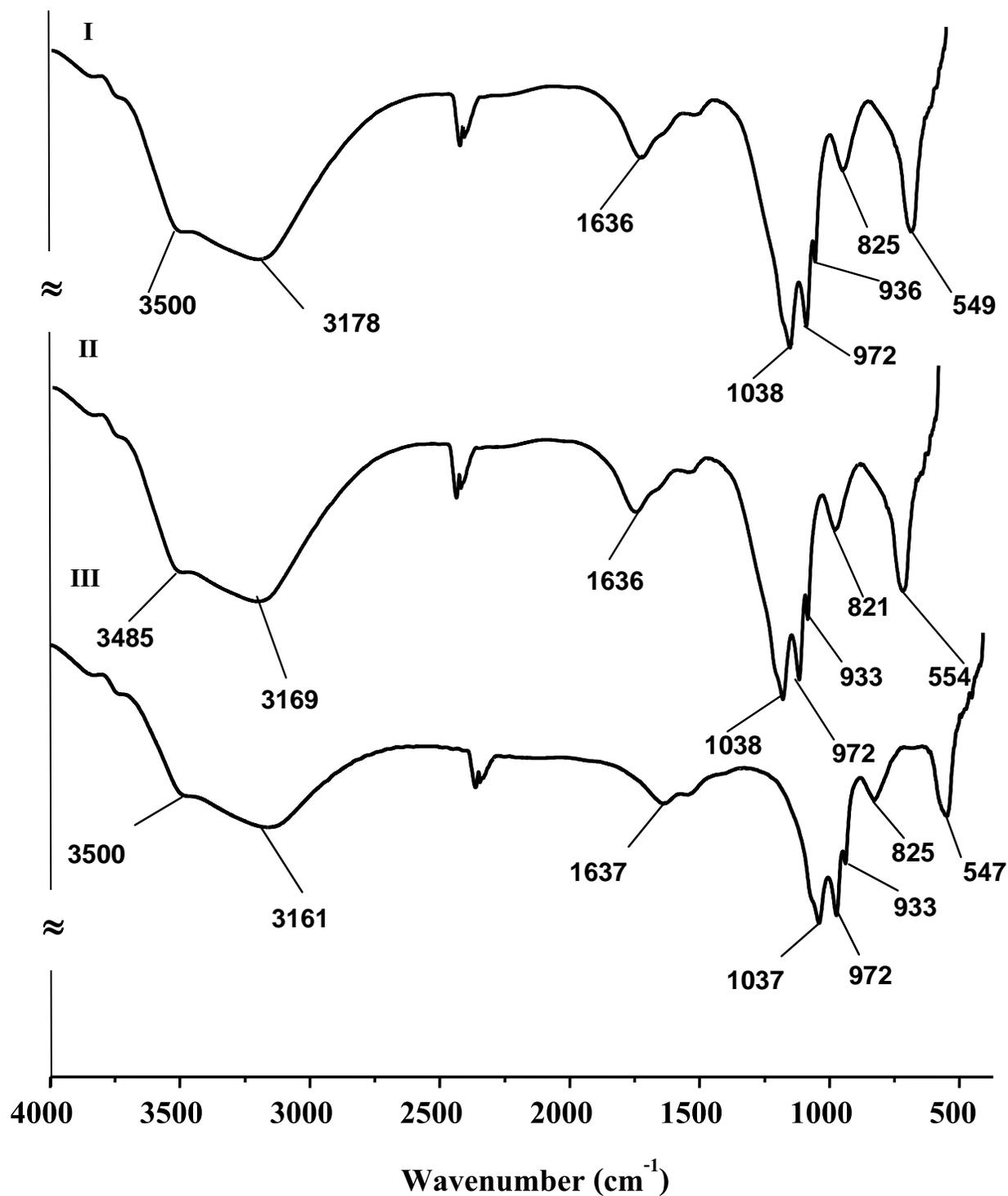


รูปที่ 13 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1:3 ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

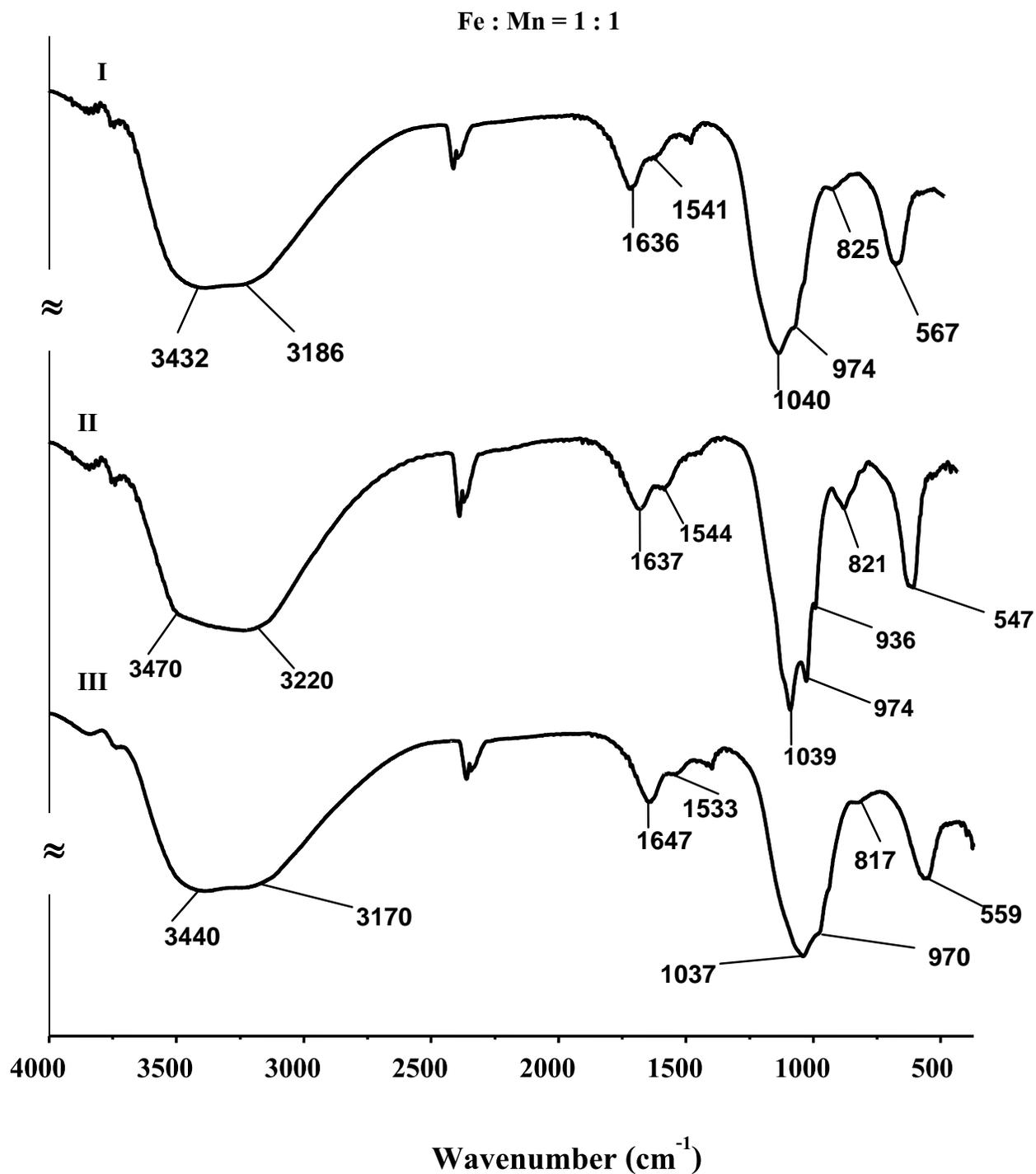


รูปที่ 14 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮดรตที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 3: 1
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

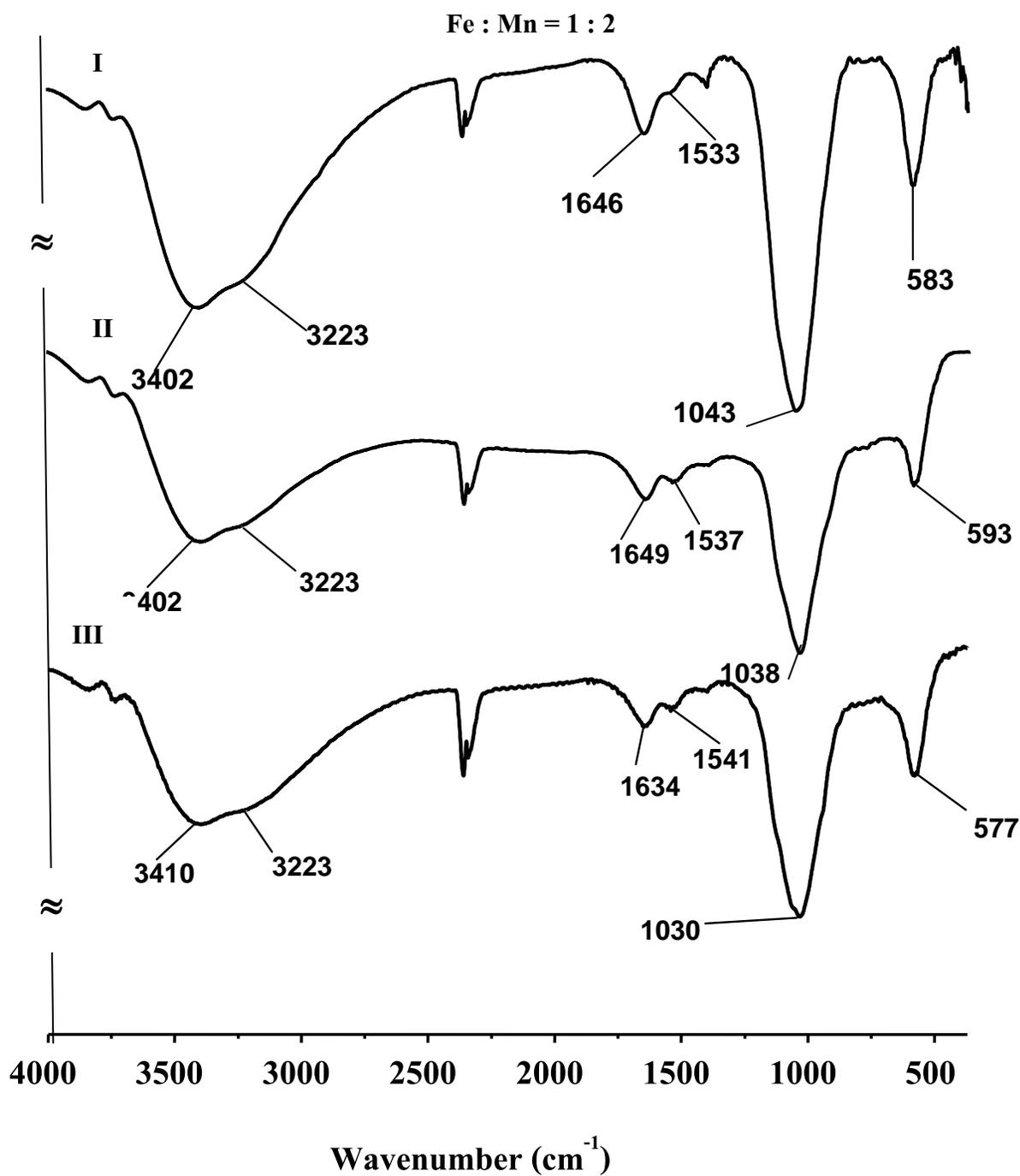
Fe : Mn = 2 : 1



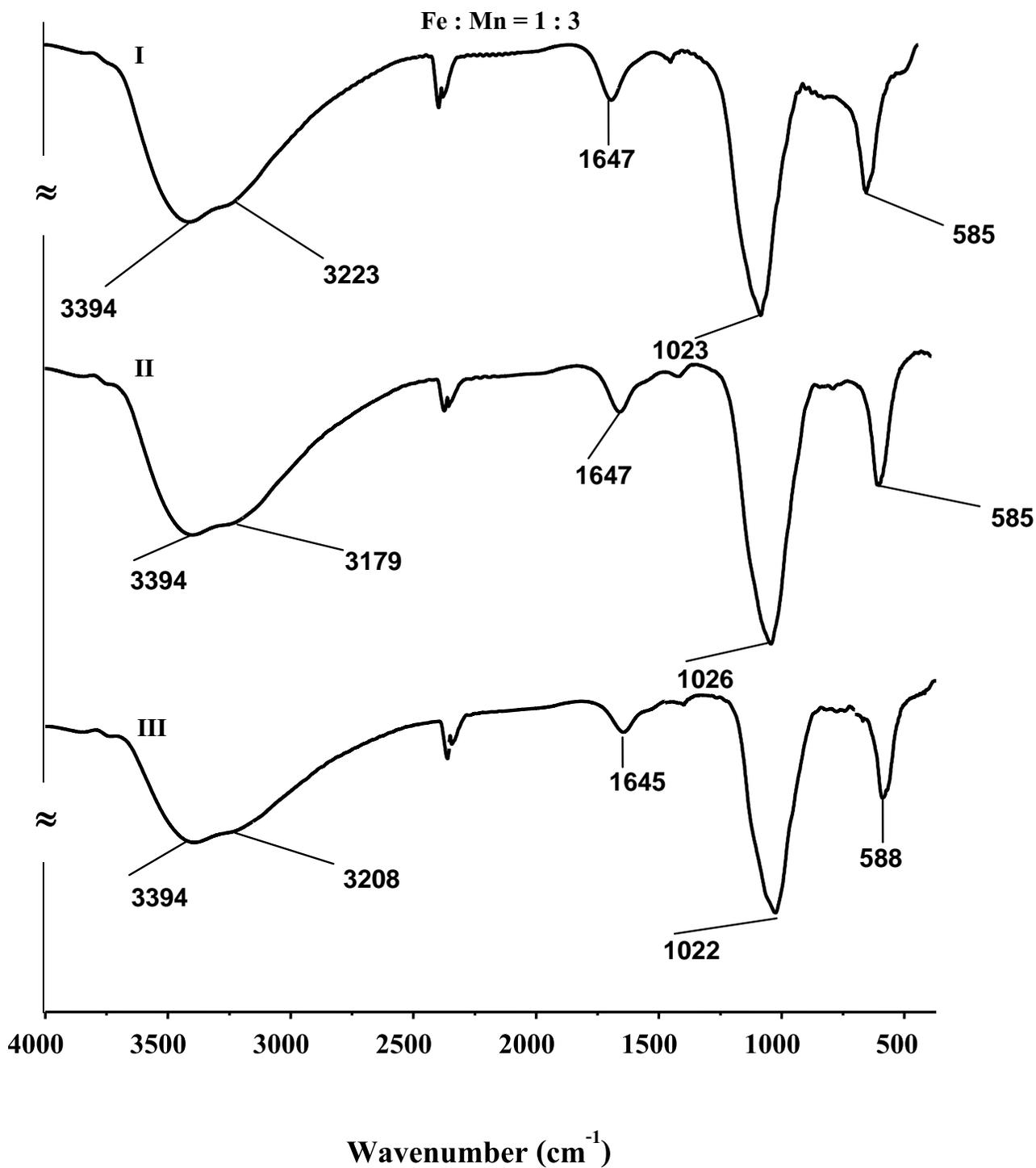
รูปที่ 15 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่เกิดจากการผสมผสมแคตไอออน Fe : Mn = 2 : 1
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม Fe₃(PO₄)₂·8H₂O



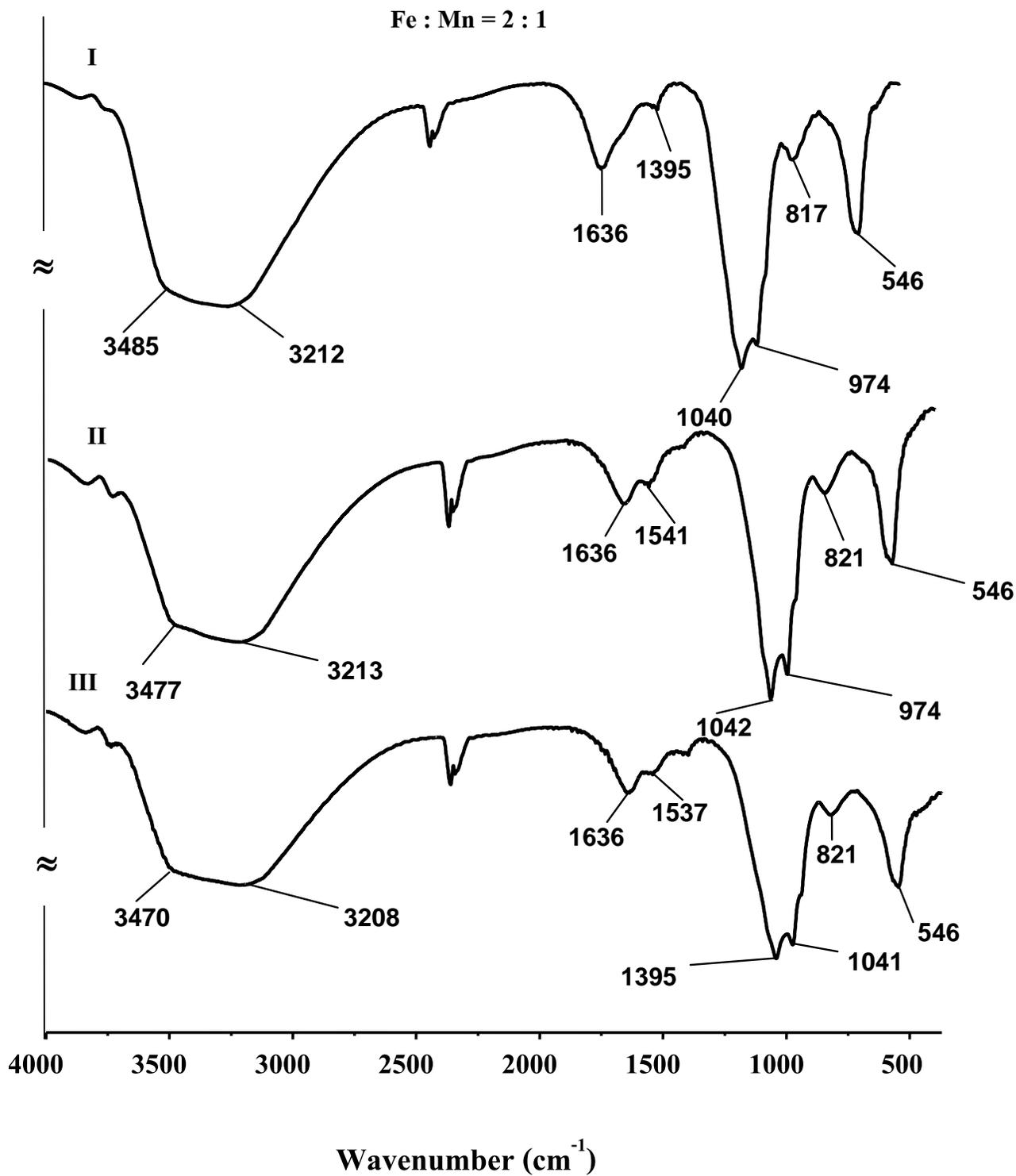
รูปที่ 16 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1 : 1
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



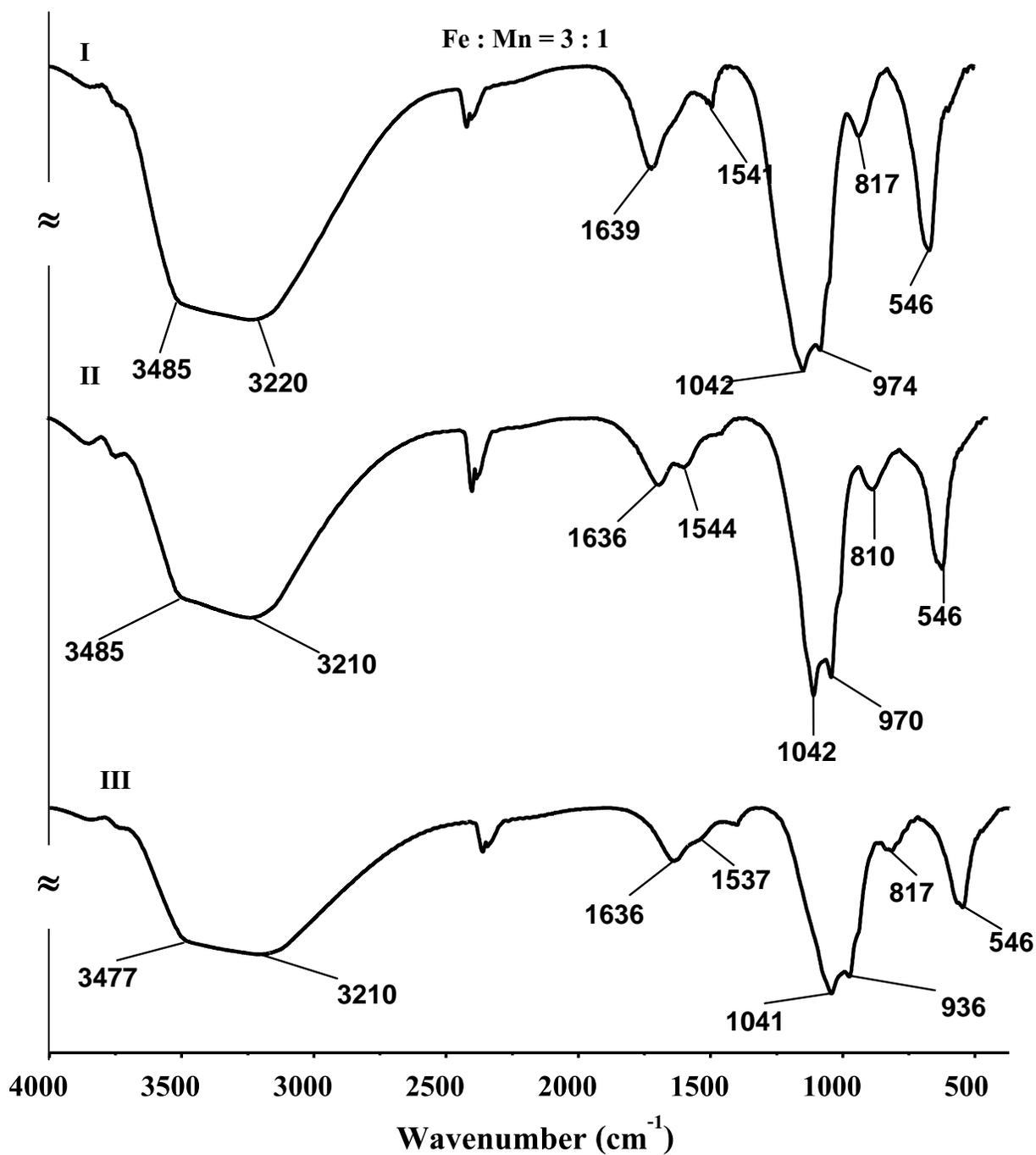
รูปที่ 17 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่ได้จากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1 : 2
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 18 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 1:3
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



รูปที่ 19 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe:Mn = 2:1 ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

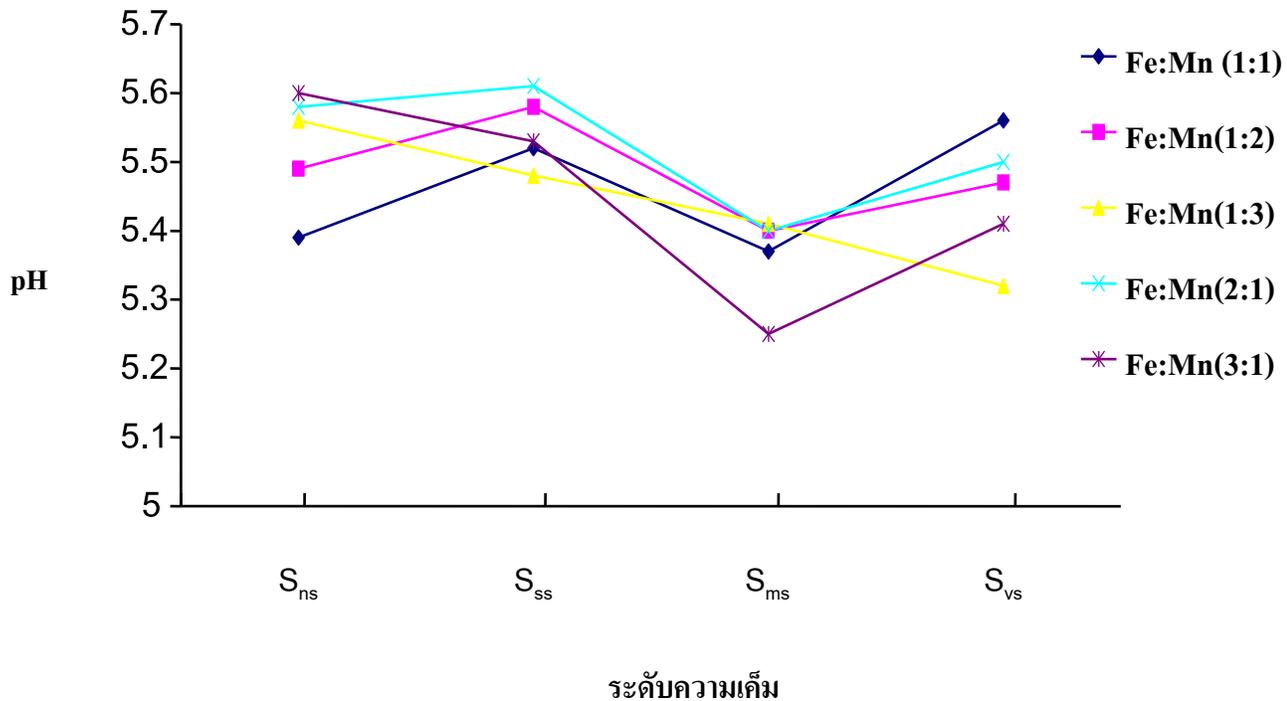


รูปที่ 20 แสดงสเปกตรัมอินฟราเรดของไฮเดรตที่เกิดจากการผสมแคตไอออน Fe: Mn = 3:1
ซึ่งบันทึกได้โดยใช้เทคนิค KBr โดยเตรียมตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.6 อิทธิพลของระดับความเค็มของเกลือที่มีผลต่อค่า pH เริ่มต้นของของผสมแคตไอออน 2 ชนิด (Fe : Mn) ฟอสเฟตไฮดรต

เพื่อที่จะจำลองสภาวะการทดลอง ให้ใกล้เคียงกับสภาวะของดินเค็มในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย จึงได้เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่บริสุทธิ์ลงไปก่อนที่แคตไอออนทั้ง 2 จะทำปฏิกิริยากัน จากนั้นติดตามการเปลี่ยนแปลง pH ขณะตกตะกอนพบว่า เมื่อเตรียมตะกอนตามวิธีการเตรียมของ $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เตรียมขึ้นมา 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนต่างๆ ค่า pH เริ่มต้นที่ได้แสดงในตารางที่ 13 สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้น ได้ดังกราฟที่ 22 และเมื่อเตรียมตะกอนตามวิธีการเตรียม $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมขึ้นมา 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนต่างๆ ค่า pH เริ่มต้นที่ได้แสดงในตารางที่ 14 สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้น ได้ดังกราฟที่ 23

กราฟที่ 21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้นเมื่อเตรียมตามวิธี $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



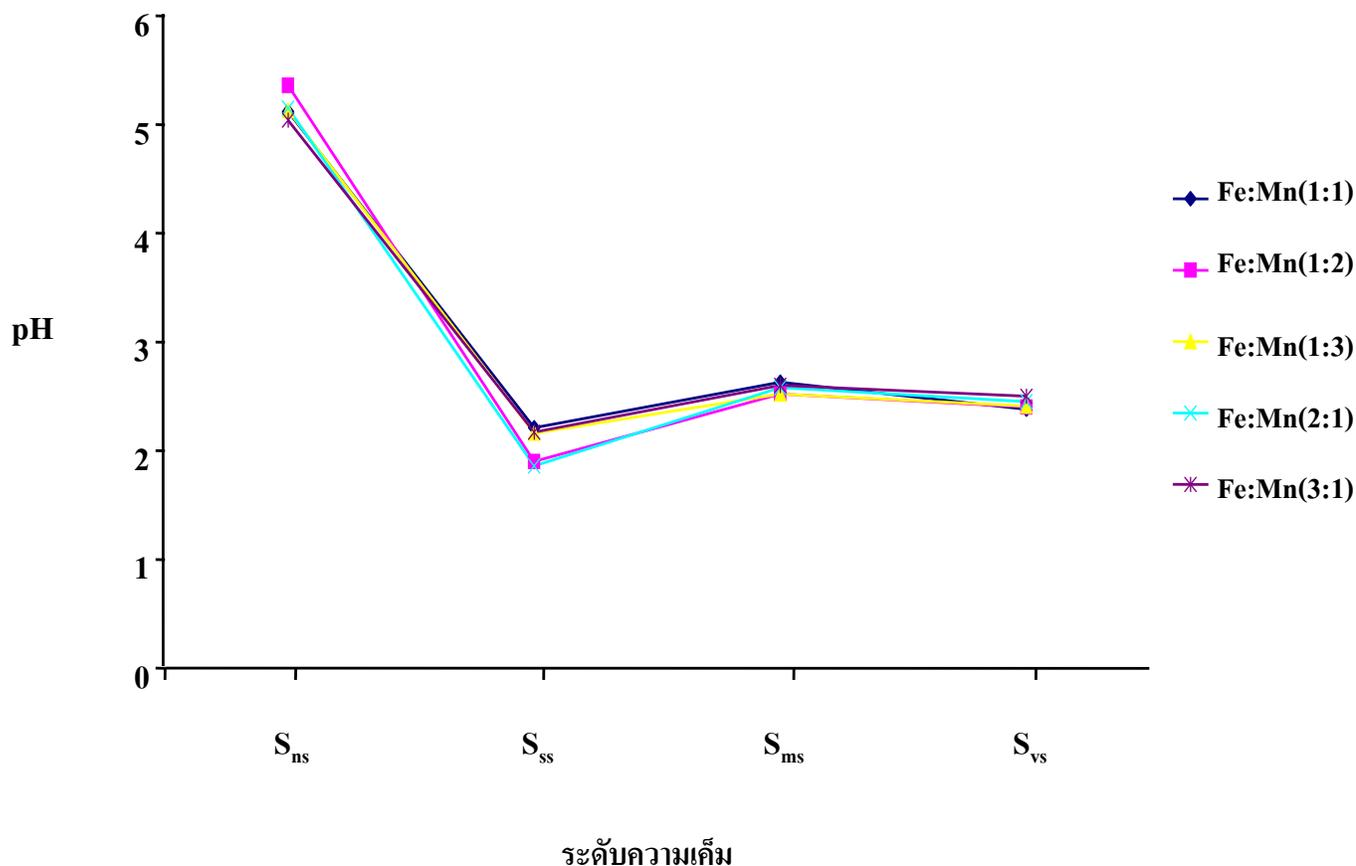
ตารางที่ 13 แสดงค่า pH เริ่มต้นของของผสมแคดไอออน 2 ชนิด ที่ สัมพันธ์กับระดับความ
เค็มของเกลือเมื่อเตรียมตามวิธี $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

100 ml				
Fe(II):Mn(II)	pH _{initial}			
	S _{ns}	S _{ss}	S _{ms}	S _{vs}
1:1	5.40	5.50	5.37	5.65
	5.35	5.58	5.38	5.56
	5.41	5.48	5.37	5.57
Average	5.39	5.49	5.37	5.59
1:2	5.50	5.60	5.42	5.46
	5.48	5.57	5.40	5.49
	5.48	5.58	5.39	5.46
Average	5.49	5.58	5.40	5.47
1:3	5.59	5.48	5.40	5.32
	5.58	5.51	5.40	5.32
	5.55	5.46	5.44	5.33
Average	5.57	5.48	5.41	5.32
2:1	5.59	5.62	5.39	5.50
	5.58	5.60	5.40	5.40
	5.58	5.61	5.41	5.50
Average	5.58	5.61	5.40	5.47
3:1	5.07	5.52	5.49	5.40
	5.60	5.54	5.25	5.41
	5.61	5.53	5.25	5.43
Average	5.60	5.53	5.33	5.41

ตารางที่ 14 แสดง ค่า pH เริ่มต้นของของผสมแกลบไออน 2 ชนิด ที่ สัมพันธ์กับระดับความ
เค็มของเกลือเมื่อเตรียมตามวิธี $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

100 ml				
Fe(II):Mn(II)	pH _{initial}			
	S _{ns}	S _{ss}	S _{ms}	S _{vs}
1:1	5.09	2.22	2.62	2.35
	5.12	2.19	2.62	2.36
	5.09	2.23	2.64	2.42
Average	5.10	2.21	2.63	2.38
1:2	5.42	1.85	2.51	2.40
	5.38	1.84	2.52	2.40
	5.29	2.00	2.52	2.40
Average	5.36	1.90	2.52	2.40
1:3	5.12	2.23	2.52	2.41
	5.16	2.09	2.52	2.41
	5.12	failed	2.53	2.42
Average	5.13	2.16	2.52	2.41
2:1	5.12	1.87	2.58	2.45
	5.18	1.86	2.60	2.45
	5.08	1.75	2.58	2.47
Average	5.13	1.83	2.58	2.46
3:1	5.09	2.16	2.60	2.50
	5.03	2.11	2.61	2.51
	5.00	2.14	2.60	2.50
Average	5.03	2.14	2.61	2.50

กราฟที่ 22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้นเมื่อเตรียมตามวิธี $\text{MnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



จากข้อมูลที่ได้ดังตารางที่ 12 เมื่อนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้นจะได้ผลดังกราฟที่ 22 ซึ่งพบว่าเมื่อระดับความเค็มของเกลือเพิ่มขึ้นจาก Non saline (S_{ns}), Slightly saline (S_{ss}), Moderately saline (S_{ms}), Vary strongly saline (S_{vs}) ตามลำดับจะเห็นได้ว่าค่า pH เปลี่ยนแปลงน้อยมากจึงถือได้ว่าค่า pH จะมีลักษณะคงที่และจากข้อมูลที่ได้ดังตารางที่ 13 เมื่อนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเค็มของเกลือกับค่า pH เริ่มต้นจะได้ผลดังกราฟที่ 23 ซึ่งพบว่าเมื่อระดับความเค็มของเกลือเพิ่มขึ้นจาก Non saline (S_{ns}) เป็น Slightly saline (S_{ss}) พบว่าค่า pH จะลดลงอย่างมาก แต่เมื่อความเค็มของเกลือเพิ่มจาก Slightly saline (S_{ss}), Moderately saline (S_{ms}), Vary strongly saline (S_{vs}) ตามลำดับพบว่าค่า pH จะมีแนวโน้มที่คงที่