บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะการเตรียม ด้วยเทคนิคการตกตะกอน และเทคนิคโซโนเคมีที่สภาวะปกติ สำหรับสารที่สนใจศึกษาเป็นสารซิงค์ฟอสเฟตไฮเดรต (Zinc (II) phosphate tetrahydrates, $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ โดยมีโครงสร้าง 2 แบบ คือ แอลฟา(α- $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$) และเบต้า(β- $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$) ซึ่งถูกเตรียมขึ้นได้จากแหล่งของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน โดยงานวิจัยนี้พยายามเตรียมสารนี้ทั้งสิ้นมากกว่า 24 ตัวอย่าง แต่ในรายงานวิจัยฉบับนี้จะเลือกสารที่เตรียมขึ้นได้ ด้วยทั้งสองวิธีนี้ เพียง 12 ตัวอย่างเท่านั้น จากนั้นมีรายงานวิจัยพบว่าสารในกลุ่มนี้ สามารถสลายตัวไปเป็นสารอีกชนิดหนึ่ง ที่เรียกว่า ซิงค์ฟอสเฟตแอนไฮดรัส (Zinc phosphate anhydrous, $Zn_3(II)(PO_4)_3$) ที่สภาวะอุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ซึ่งจากข้อมูลจะนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์สารซิงค์ฟอสเฟตแอนไฮดรัส อีกวิธีหนึ่ง ดังนั้นเมื่อเสร็จสิ้นโครงการวิจัย จึงได้สารกลุ่มแอนไฮดรัสของซิงค์ฟอสเฟตเพิ่มอีก 24 ตัวอย่าง แต่เลือกนำมารายงายในรูปเล่มวิจัยนี้ให้สอดคล้องกับสารไฮเดรตที่เตรียมขึ้นได้เพียง 12 ตัวอย่าง จากสารแอนไฮดรัสที่เตรียมได้นี้มีรายงานว่ามีโครงสร้างแบ่งงออกเป็น 3 แบบ คือ แอลฟา(α- $Zn_3(II)(PO_4)_3$) เบต้า(β- $Zn_3(II)(PO_4)_3$)และแกมม่า(γ-$Zn_3(II)(PO_4)_3$ โดยงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมสารดังกล่าวอย่างละ 2 ซ้ำ

จากสารที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ ซิงค์ฟอสเฟตไฮเดรต (Zinc (II) phosphate tetrahydrates, $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ จำนวน 12 ตัวอย่าง แล้วเมื่อนำเอาสารไฮเดรตนี้ไปเผาที่สภาวะอุณหภูมิสูงค่าใดๆ ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีค่าเฉพาะของสารตัวนั้น ๆ จะได้สารซิงค์ฟอสเฟตแอนไฮดรัส (Zinc phosphate anhydrous, $Zn_3(II)(PO_4)_3$) เพิ่มมาอีก 12 ตัวอย่าง แล้วจากสารที่ถูกเตรียมขึ้นทั้ง 24 ตัวอย่างจะถูกนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่าง ๆ เรียงลำดับ คือ การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วย Thermogravimetry analysis (TG/DTG/DTA) โดยเทคนิคนี้จะให้ข้อมูลว่า เพื่อใช้สำหรับระบุอุณหภูมิสูงสุดเพื่อการนำสารไฮเดรตนี้ไปเผาให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่มแอนไฮดรัส เมื่อได้สารครบทั้งสองกลุ่มรวม 20 ตัวอย่างแล้ว สารตัวอย่างทุกตัวจะถูกไปวิเคราะห์ข้อมูลพื้นฐานเริ่มตั้งแต่ การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้งหมด คือ ตรวจสอบปริมาณน้ำในโครงผลึก ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่กล่าวมาข้างต้น ตรวจสอบปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer (AAS) ตรวจสอบปริมาณฟอสฟอรัส โดยการวิเคราะห์เทียบสี (Colorimetric analysis) ของเทคนิคสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบโดฟอสเฟต (Molybdophosphate complex) ตรวจสอบเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล

โดยสาร 2 กลุ่มนี้ จะมีรูปแบบการสั่นพันธะของหน่วยย่อย PO_4^-, ZnO_4 or ZnO_6 และ H_2O ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบฟูเรียร์แทรนสฟอร์ม อินฟราเรด (Vibrational spectroscopy; Fourier transform infrared, FTIR) ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างและขนาดผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกส์ (X-ray diffractometer, XRD) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 ชุดเครื่องแก้ว

3.1.2 โถดูดความชื้น (Desicator)

3.1.3 Hot plate stirrer, Heidolph MR 3001

3.1.4 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Sartorius), Scaltec SBC -31

3.1.5 pH meter (Metrom)

3.1.6 ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Suction pump), B'U'CHI Type B – 169

3.1.7 Oven (Fisher Scientific)

3.1.8 เตาเผา (Furnace), Isotemp Muffle furnace, Fisher Scientific

3.1. 9 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Spectrum GX, Perkin-Elmer

3.1.10 Thermogravimetric/differential thermal analyzer (TG-DTA), Pyris Diamond TG/DTA, Perkin Elmer apparatus และ Alumina pan

3.1.11 X-Ray powder diffractometer (XRD), Bruker AXS, D8 Advance, Germany

3.1.12 Differential scanning calorimetry (DSC), A Perkin Elmer Diamond

3.1.13 Scanning electron microscope (SEM), LEO SEM VPI450

3.2 สารเคมี

3.2.1 Acetone, C_3H_6O, 99.8%, CARLO ERBA

3.2.2 Phosphoric acid, H_3PO_4, 86.4%, J.T.Baker

3.2.3 Zinc(II)sulphate hepzhydrate, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Mw =287.39g/mol) 99%, Riedel-deHaen

3.2.4 Zinc(II) chloride tetrahydrate, $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Mw =208.39 g/mol), >98%, Fluka

3.2.5 Zinc(II) acetate dihydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(Mw =218.39 g/mol), 99.99%, Aldrich

3.2.6 Zinc(II) nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Mw =261.39 g/mol), 98%, Aldrich

3.2.7 Potassium hydrogen phosphate, K_2HPO_4 (Mw =174.18 g/mol), 99.99%, Aldrich

3.2.8 Sodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 (Mw =141.91 g/mol), 99.99%, Aldrich

3.2.9 Ammonium hydrogen phosphate, $(NH_4)_2HPO_4$(Mw =124.00 g/mol), 99.99%, Aldrich

3.2.10 Potassium bromide, KBr, spectroscopy grade, Jasco

3.2.11 Water (Deionized water, DI)

3.2.12 Methanol, CH_3OH, Carlo Erba reagenti.

3.2.13 Silica gel, Merck.

3.2.14 Sodium hydroxide, NaOH, 98%, Carlo Erba reagent.

3.2.15 Hydrochloric acid 38 %, J.T.Baker.

3.2.16 Nitric acid, HNO_3, 65 %, Riedel – deHaën.

3.3 วิธีการสังเคราะห์

เทคนิคการสังเคราะห์ของสารซิงค์ฟอสเฟตไฮเดรตจะเน้นกระบวนการที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ก่อให้เกิดอันตราย โดยเลือกวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอน โดยทั้งสองวิธี จะเลือกสารตั้งต้น คือ แหล่งสารตั้งต้นซิงค์ (Zn) เป็น $ZnCl_2$•$4H_2O$, $ZnSO_4$•$7H_2O$, $Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$), $Zn(CH_3COO)_2$•$2H_2O$ และแหล่งสารตั้งต้นฟอสฟอรัส **(P)** K_2HPO_4, Na_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$ จากนั้นค่อยนำเอาสารไอเดรตที่เตรียมได้ไปเผาเพื่อให้ได้สารแอนไฮดรัส จะอธิบายวิธีดังต่อไปนี้

3.3.1 การสังเคราะห์สารกลุ่มไฮเดรต $Zn_3(II)(PO_4)_3$•$4H_2O$ **ด้วยวิธีการตกตะกอน**

<u>วิธีการเตรียม</u>

3.3.1.1 ตวงสาร 1M ของสารแหล่งสารตั้งต้นซิงค์ (Zn) 30 mL ด้วยประบอกตวงขนาด 50 mL ถ่ายในลงในบีกเกอร์ ขนาด 100 mL ที่ใส่ Magnetic stirrer แล้วทำการปั่นกวนด้วย เครื่องปั่นกวน (hot plate stirrer) ความเร็วปานกลาง

3.3.1.2 ใช้กระบอกตวงขนาด 50 mL อีกใบ ตวง 1M ของแหล่งสารตั้งต้นฟอสฟอรัส **(P)** 20 mL แล้วเทลงไปในบีกเกอร์ข้อ 1 จะสังเกตเห็นตะกอนขาวขุ่นเกิดขึ้น ให้ปั่นกวนไปเป็นเวลา 3 ชม. พร้อมทั้งวัดค่า pH และจดบันทึกลงในตาราง (หากไม่มีตะกอนขาวขุ่นเกิดขึ้น ให้ปรับ pH เพื่อให้เกิดตะกอนอยู่ในช่วง pH 4-6 ด้วย 1 M NaOH จะมีตะกอนเกิดขึ้น)

3.3.1.3 เมื่อปฏิกิริยาในข้อ 2 เกิดอย่างสมบูรณ์และสิ้นสุดเรียบร้อย จะนำมาแยกตะกอนออกจากสารละลายด้วยการกรองโดยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ และทำการล้างตะกอนที่ได้ด้วยอะซีโตน (Acetone)ประมาณ 2-3 ครั้ง

3.3.1.4 วางสารที่กรองได้ทิ้งไว้ให้แห้งในอากาศประมาณ 24 ชม. จะได้สารที่เป็นผงละเอียด ไม่เหนียวติดกันเป็นก้อนและมีสีที่สม่ำเสมอ จากนั้นนำสารที่ได้มาชั่งน้ำหนักเพื่อนำไปคำนวณหา %yield ต่อไป

3.3.1.5 เก็บบรรจุสารที่เตรียมได้ลงในขวดแก้วหรือถึงพลาสติกแล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อจะถูกตรวจสอบเอกลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่ออธิบายสมบัติทางเคมีและกายภาพต่อไป สำหรับงานวิจัยนี้เตรียมสารได้ทั้งหมดสอดคล้องกับปฏิกิริยาการเตรียมดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปฏิกิริยาการเตรียมซิงค์ฟอสเฟตด้วยตั้งต้นต่าง ๆ

ลำดับ	สารตั้งต้น		ผลิตภัณฑ์
	ระบบสารตั้งต้นเป็น $ZnCl_2.4H_2O$		
1	$3ZnCl_2•4H_2O + 2K_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6Cl^- + 4K^+ + 2H^+ + 4H_2O$
2	$ZnCl_2•4H_2O + 2Na_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6Cl^- + 4Na^+ + 2H^+ + 4H_2O$
3	$3ZnCl_2•4H_2O + 2(NH_4)_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6Cl^- + 4NH^+ + 2H^+ + 4H_2O$
	ระบบสารตั้งต้นเป็น $ZnSO_4•7H_2O$		
4	$3ZnSO_4•7H_2O + 2K_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 3SO_4^{2-} + 4K^+ + 2H^+ + 17H_2O$
5	$3ZnSO_4•7H_2O + 2Na_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 3SO_4^{2-} + 4Na^+ + 2H^+ + 17H_2O$
6	$3ZnSO_4•7H_2O + 2(NH_4)_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 3SO_4^{2-} + 4NH^+ + 2H^+ + 17H_2O$
	ระบบสารตั้งต้นเป็น $Zn(NO_3)_2•6H_2O$		
7	$3Zn(NO_3)_2•6H_2O + 2K_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6NO_3^- + 4K^+ + 2H^+ + 14H_2O$
8	$3Zn(NO_3)_2•6H_2O + 2Na_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6NO_3^- + 4Na^+ + 2H^+ + 14H_2O$
9	$3Zn(NO_3)_2•6H_2O + 2(NH_4)_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6NO_3^- + 4NH^+ + 2H^+ + 14H_2O$
	ระบบสารตั้งต้นเป็น $Zn(CH_3COO)_2•2H_2O$		
10	$3\ Zn(CH_3COO)_2•2H_2O + 2K_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6CH_3COO^- + 4K^+ + 2H^+ + 2H_2O$
11	$3Zn(CH_3COO)_2•2H_2O + 2Na_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6CH_3COO^- + 4Na^+ + 2H^+ + 2H_2O$
12	$3Zn(CH_3COO)_2•2H_2O + 2(NH_4)_2HPO_4$	→	$Zn_3(PO_4)_2•4H_2O + 6CH_3COO^- + 4NH^+ + 2H^+ + 2H_2O$

3.3.2 การสังเคราะห์สารกลุ่มแอนไฮดรัส $Zn_3(II)(PO_4)_3$

จากข้อมูลการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTG ทำให้ได้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3$) คืออุณหภูมิส่งกว่า 300 °C เป็นเวลา 3 ชม. โดยมีกลไกการสลายตัวทางความร้อนดังนี้

ปฏิกิริยาทั่วไป

$$Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{-xH_2O} Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot (n-x)H_2O \xrightarrow{-y\,H_2O} Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot zH_2O \xrightarrow{-z\,H_2O} Zn_3(II)(PO_4)_3$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

โดยที่ $0 < (x + y + z) \leq n \cong 4$

หมายเหตุ การสลายตัวทางความร้อนจกกลายไปเป็นซิงค์ฟอสเฟตแอนไฮดรัสจะแตกต่างกันไปตามสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมและขึ้นกับเทคนิคการด้วยสารนั้น ๆ ด้วย สารซิงค์ฟอสเฟตไฮเดรตบางตัวอย่าง จะเกิดการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว บางตัวอย่างมีกลไกการสลายตัวทางความร้อน สอง กลไก บางตัวอย่าง สามกลไก แต่โดยรวมของมวลที่เกิดการสูญหายไป สามารถนำมาคำนวณหาปริมาณโมลของน้ำได้ค่าใกล้เคียงกับ 4 โมล เรียกปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนโดยมีน้ำสูญหาย นี้ว่า ดีไฮเดชั่น(Dehydration)

<u>วิธีการเตรียม</u>

3.3.2.1 ชั่งสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ประมาณ 2 กรัม (ให้รู้น้ำหนักที่แน่นอนทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ใส่ลงในถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่แห้งสนิทปราศจากความชื้น และทราบน้ำหนักที่แน่นอนแล้ว

3.3.2.2 นำถ้วยกระเบื้อง (Crucible) ที่บรรจุสารจากข้อ 1 ไปเผาที่อุณหภูมิ 300°C แบบสัมผัสอากาศ ในเตาเผาเป็นเวลา 3 ชม. เมื่อเผาสารเสร็จ รอจนอุณหภูมิของสารเย็นลงแล้วจึงนำออกจากเตาเผา

3.3.2.3 ชั่งน้ำหนักของสารที่หายไป เพื่อนำไปคำนวณหาโมเลกุลของน้ำและเกลือที่เหลืออยู่

3.3.2.4 บรรจุสารใส่ขวดแก้วหรือถุงพลาสติกแล้วนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไป

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา

3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

นำสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ มาศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการสลายตัวของสารและอุณหภูมิสูงสุดที่สารสลายตัวอย่างสมบูรณ์ เพื่อนำอุณหภูมินี้ไปใช้ในการเผาสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ให้สลายตัวไปเป็นสารกลุ่ม $Zn_3(II)(PO_4)_3$ ได้ด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential

Thermal Analyzer ,Pyris Dimond TG/DTA ,Perkin Elmer โดยใส่สารตัวอย่างที่บดละเอียดและสารอ้างอิง (Aluminum oxide, Al_2O_3) ลงใน Alumina pan โดยแต่ละ pan ต้องมีน้ำหนักผลรวมใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้อยู่ในช่วง 5-6 mg กำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือ ความดันของแก๊ส 3 bar ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์ 30-1000 ^{o}C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 ^{o}C min^{-1} และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 100 mL min^{-1} ข้อมูลที่ได้นำไปวิเคราะห์ปริมาณน้ำในโครงผลึก วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของ TG

3.4.2 การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล

นำสารทั้ง $Zn_3(II)(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ และ $Zn_3(II)(PO_4)_3$ ที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมการสั่นด้วยเครื่อง FTIR spectrum GX Perkin-Elmer Spectrophotometer โดยใช้เทคนิค KBr-pellet มีขั้นตอนดังนี้ ใส่สารตัวอย่างลงในโกร่งบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ในอัตราส่วน sample : KBr เป็น 1 :10 แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วย Hand press จากนั้นใส่ลงใน disc holder และทำการบันทึกสเปกตรัมการสั่น โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือบันทึกความความยาวคลื่น(Wavenumber) ในช่วง 4000-370 cm^{-1} จำนวนครั้งการการรัน (Scan Number) เท่ากับ 4 และ Resolution : 4 cm^{-1}

3.4.3 การวิเคราะห์ทางโครางสร้าง

นำสารที่ได้ทั้ง 20 ตัวอย่าง มาตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c และมุม β) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากการเปรียบเทียบ XRD patterns ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ด้วยเครื่อง X-Ray powder diffractometer โดยบดสารให้ละเอียดแล้วใส่ลงใน sample holder และทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ ดังนี้ Voltage : 40 kV; Current : 35 ml

Identity

Type of scan : Continuous; Scan mode: Normal θ / 20; Step size ($^{o}2\theta$) : 0.020; Start angle ($^{o}2\theta$): 10; End angle ($^{o}2\theta$): 60; Scan time (h:m:s) : 30 min; Time / Step : 0.50 sec

3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

นำสารที่ได้ทั้ง 20 ตัวอย่าง ที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้ มาตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศ์อิเลคตรอนแบบส่องกราด โดยการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยการเคลือบทองแล้วค่อยวิเคราะห์ด้วย SEM using LEO SEM VP1450 และ LEO SEM VP1455