

## บทที่ 4

# อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy)

อินฟราเรดและรามานสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง หรือของเหลว หรือแก๊สก็ได้ ถึงแม้ว่าวิธีทั้งสองนี้จะให้ข้อมูลที่คล้าย ๆ กัน คือเป็นข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล จริง ๆ แล้วเทคนิคทั้งสองนี้มีข้อที่แตกต่างกันตรงที่กลไกของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างรังสี (radiation) กับโมเลกุลหรือ molecular species เท่านั้น อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเรื่องที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร แต่รามานสเปกโทรสโกปีเป็นเรื่องของการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) ระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสาร พลังงานบางส่วนถูกถ่ายเทไปยังโมเลกุลทำให้เกิดการสั่นและการหมุนของโมเลกุลแล้วเกิดการกระเจิงออกไป (ดูบทที่ 5)

การศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับอินฟราเรดนี้ได้ดำเนินมาเป็นเวลานานแล้ว ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1800 Sir William Herschel ได้ศึกษาเกี่ยวกับ heating effect ในช่วงต่าง ๆ ของสเปกตรัม และพบว่า heating effect มีมากที่สุด ในแถบของสเปกตรัมที่เลยสีแดง (red end) ไปแล้ว และในช่วงปลายของศตวรรษที่ 19 ได้เริ่มมีการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมแล้ว ในปี ค.ศ. 1910 Coblentz ได้ศึกษาการดูดกลืนแสงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารต่าง ๆ และได้สร้างความสัมพันธ์ของอินฟราเรดสเปกตรัมกับโครงสร้างของสารขึ้น ซึ่งยังคงใช้อยู่จนกระทั่งปัจจุบันนี้

ในปี ค.ศ. 1939–1945 ได้มีการศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์ของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ของผสมพวกไฮโดรคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงกันได้ดี จึงมีผู้วิจัยด้านนี้มากขึ้น ทั้งเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์และเครื่องวัดที่มีสภาพไวสูง ๆ จนกระทั่งสร้างเครื่องมือทั้งชนิดลำแสงเดี่ยวและลำแสงคู่ขึ้นมาใช้ในการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม เพื่อนำไปสู่การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของสารที่สนใจ จนกลายเป็นงานประจำได้

อินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมี wave numbers อยู่ในช่วงประมาณ  $12,800$  ถึง  $10 \text{ cm}^{-1}$  หรือมีช่วงความยาวคลื่นจาก  $0.78$  ถึง  $1,000 \mu\text{m}$  เพื่อให้ง่ายและสะดวกขึ้น จะแบ่งช่วงของอินฟราเรดสเปกตรัมออกเป็น 3 ช่วง คือ

**ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR region) หรือ overtone region** (ดูตารางที่ 4.1) ซึ่งเป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล เกิดจากการรวมกันของ IR ที่อยู่ในช่วงกลาง (นั่นคือเป็น  $2\nu$ ,  $3\nu$  เป็นต้น) หรือช่วงที่ต่ำกว่า  $2.5 \mu\text{m}$

และมักจะพบว่า absorption band ที่ได้ค่อนข้างต่ำ (weak) overtone absorption มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารพวก aromatic compounds หรือพวก aromatic substitution

**ช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region) หรือ fundamental region** (ดูตารางที่ 4.1) ยังแบ่งออกได้เป็น

1. **group-frequency region** เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง  $4,000-1,300 \text{ cm}^{-1}$  หรือ  $2.5-8 \mu\text{m}$  ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวก functional groups แต่ไม่ให้ complete structure

2. **finger print region** เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง  $1,300-650 \text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้น สเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

**ช่วงไกลอินฟราเรด (far IR region)** ช่วงนี้ไม่ค่อยจะได้ใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักจะเกิดจากการสั่นของโครงสร้าง (molecular structure) หรือเกิดจากการหมุนของโมเลกุล

ช่วงที่จะใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้นเป็นช่วงกลางอินฟราเรดเป็นส่วนใหญ่ คือ จาก  $4,000$  ถึง  $400 \text{ cm}^{-1}$  หรือ  $2.5$  ถึง  $25 \mu\text{m}$  ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงช่วงต่างๆ ของอินฟราเรดสเปกตรัม

ช่วง (Region)	ช่วงความยาวคลื่น ( $\mu\text{m}$ )	จำนวนคลื่น (Wave Number) ( $\text{cm}^{-1}$ )	ช่วงความถี่ ( $\nu$ ) (Hz)
ช่วงใกล้	0.78 – 2.5	12,800 – 4,000	$3.8 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{14}$
ช่วงกลาง	2.5 – 50	4,000 – 200	$1.2 \times 10^{14} - 6.0 \times 10^{12}$
ช่วงไกล	50 – 1,000	200 – 10	$6.0 \times 10^{12} - 3.0 \times 10^{11}$
ช่วงที่ใช้มาก	2.5 – 15	4,000 – 670	$1.2 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{13}$

#### 4.1 ตำแหน่งของ IR Absorption Bands

ในการบอกตำแหน่งของพีคของ IR สเปกตรานั้น นิยมบอกเป็นความยาวคลื่นในหน่วยไมโครเมตร ( $\mu\text{m}$ ) หรือบางครั้งก็บอกเป็นไมครอน ( $\mu$ ) อีกด้านหนึ่งของสเปกตรัมจะบอกเป็นจำนวนคลื่น (wave number,  $\tilde{\nu}$ )

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad \text{cm}^{-1} \\ &= \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{cm}^{-1} \\ &= \frac{10^4}{\lambda(\mu)} \quad \text{หรือ} \quad \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

แต่ความถี่ (frequency,  $\nu$ )  $\nu = c\tilde{\nu}$

$c$  = ความเร็วของแสง

เนื่องจากความถี่เป็นปริมาณโดยตรงกับจำนวนคลื่น จึงมีผู้นิยมบอกตำแหน่งของ IR peak เป็นความถี่ ซึ่งจริง ๆ ควรเป็นจำนวนคลื่น จึงใคร่ขอให้ความเข้าใจให้ดีขึ้นเพราะจะพบเสมอ ๆ

## 4.2 กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (The Infrared Absorption Process)

โมเลกุลของสารเคมีจะดูดกลืนแสงในช่วงของอินฟราเรด (IR) ได้ นั้น ก็จะมีลักษณะเช่นเดียวกับการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ดังได้กล่าวมาแล้ว เพียงแต่ต่างกันที่ IR มีพลังงานน้อยกว่า ดังนั้น โมเลกุลเมื่อดูดกลืนแสง IR โมเลกุลจะถูกกระตุ้น (excite) เป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าอยู่ที่สภาวะพื้น โดยมีพลังงานเปลี่ยนแปลงอยู่ในราว 2–10 Kcal/mole ซึ่งเป็นพลังงานพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น (vibration) หรือเกิดการหมุน (rotation) เท่านั้น การดูดกลืนแสง IR ของโมเลกุลมิใช่ว่าทุกโมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสง IR ได้หมด แต่จะต้องมีลักษณะเฉพาะ สภาวะก็ต้องเหมาะสมด้วย คือ

1. รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี (quantise) ที่จะทำให้เกิดแทรนซิชัน
2. จะต้องเกิดการควบคู่ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้วจะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้น เมื่อใช้ IR ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตาม แล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างข้างบนนี้ เรียกสารนั้นว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้ IR absorption peak สูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยก็จะได้ weak absorption peak เช่น

สารที่มีกลุ่ม  $C = O$  ให้ strong IR absorption peak แต่กลุ่ม  $-C = N-$  ให้ weak IR absorption peak และโมเลกุลที่เป็น symmetric bond เช่น  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , symmetric alkenes ( $C = C$ ) หรือ symmetric alkynes ( $C \equiv C$ ) เป็นต้น จะไม่ดูดกลืนแสง IR

## 4.3 แบบต่าง ๆ ของการสั่นและการงอ (Types of Vibration and Bending)

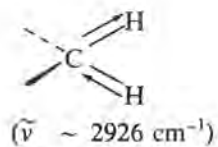
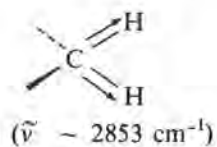
เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนแสง IR ได้ จัดว่าโมเลกุลนั้นเป็น IR active พันธะของโมเลกุลนั้นจะเกิดการยืด (stretching) หรือเกิดการงอ (bending) ซึ่งแบ่งออกได้เป็น

4.3.1 การยืด (Stretching หรือ Valency Vibration) เป็นการเปลี่ยนแปลงความยาวระหว่างอะตอมที่เกิดพันธะกัน ซึ่งมีทั้ง symmetric stretching และ asymmetric stretching เช่น

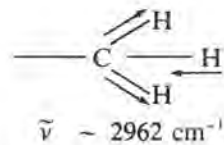
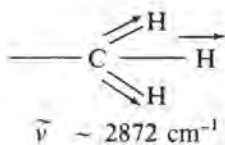
## Symmetric Stretching

## Asymmetric Stretching

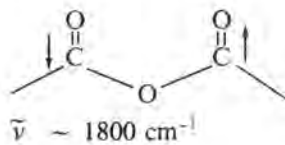
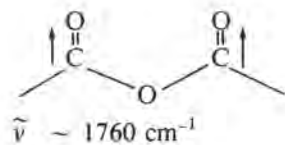
methylene



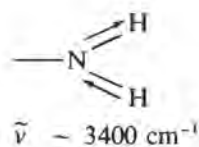
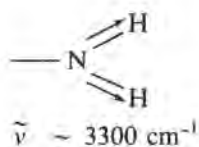
methyl



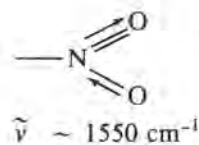
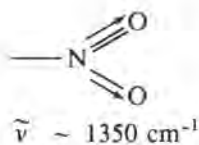
anhydride



amino

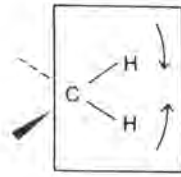


nitro

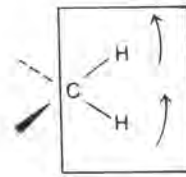


4.3.2 การงอ (Bending) หรือการผิดรูป (Deformation) คือ การเกิดการเปลี่ยนแปลงมุมระหว่าง 2 พันธะ ซึ่งจะมีด้วยกัน 4 แบบ ดังรูป

### In Plane of Bending

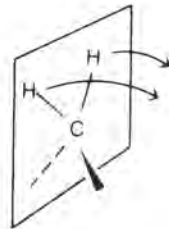


Scissoring  
( $\tilde{\nu} \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ )

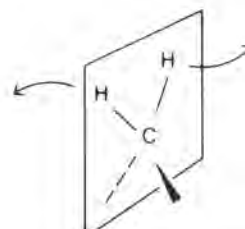


Rocking  
( $\tilde{\nu} \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ )

### Out of Plane of Bending



Wagging  
( $\tilde{\nu} \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ )



Twisting  
( $\tilde{\nu} \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ )

สำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างง่าย ๆ ประกอบด้วยอะตอม 2-3 อะตอม เมื่อดูดกลืนแสง IR สามารถคำนวณหาชนิดและจำนวนของการสั่นได้ แต่ถ้าโมเลกุลมีขนาดใหญ่ โครงสร้างสลับซับซ้อน การคำนวณทำได้ยาก ในกรณีที่โมเลกุลประกอบด้วยหลายอะตอม จะคำนวณหาชนิดหรือแบบของการสั่นได้ โดยคิดว่าอะตอมสามารถเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระในอวกาศ (space) นั่นคือ แต่ละอะตอมจะมี degree of freedom เป็น 3 (โดยใช้ three co-ordinate มาคำนวณเพื่อหาตำแหน่งในอวกาศ) ดังนั้น ถ้าโมเลกุลมี  $n$  อะตอม จะมี degree of freedom เป็น  $3n$  แต่จริง ๆ แล้ว การเคลื่อนไหวของอะตอมในโมเลกุลนั้นถูกบังคับจากการเกิดอันตรกิริยากับอะตอมอื่น ๆ ที่เกิดพันธะกัน จึงถูกจำกัดการเคลื่อนไหวด้วยข้อจำกัดต่อไปนี้

1. ให้ถือว่าโมเลกุลของสารนั้นเป็นอนุภาคเดี่ยว และมีมวลอยู่ที่จุดศูนย์กลางมวล การเคลื่อนไหวเป็นเส้นตรง โดยที่อะตอมจะอยู่เหมือนเดิม และมี degree of freedom เป็น 3
2. พลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงไม่ขึ้นกับพลังงานภายในโมเลกุลนั้น
3. โมเลกุลของสารนั้นอาจจะเกิดการหมุนรอบแกนที่ผ่านศูนย์กลางมวลโดยระยะระหว่างอะตอมต่าง ๆ คงเดิม และอะตอมทุกอะตอมก็จะมี three degree of rotational freedom แต่ในกรณีที่โมเลกุลเป็นเส้นตรง แสดงว่าอะตอมทุกอะตอมเรียงกันเป็นเส้นตรง จึงมีการหมุนได้เพียง 2 ชนิด

4. การเคลื่อนไหวอื่น ๆ ของโมเลกุลถือว่าการสั่น อะตอมต่าง ๆ มีการเปลี่ยนตำแหน่งขณะที่ตำแหน่งโดยเฉลี่ยและการจัดตัวของโมเลกุลในอวกาศคงที่

ดังนั้น โมเลกุลที่ประกอบด้วย  $n$  อะตอม จะมีชนิดของการสั่นเป็น  $3n - 6$  แต่ถ้าโมเลกุลเป็นเส้นตรง จะมีชนิดของการสั่นเป็น  $3n - 5$  ทั้งนี้รวมถึงการสั่นแบบงอ (bending vibration) ด้วย เช่น ไทลูอินมี 15 อะตอม จะมีชนิดของการสั่นเป็น  $(3 \times 15) - 6 = 39$  ชนิด แต่ในสภาพที่เป็นจริงแล้วจะพบว่า ชนิดของการสั่นที่ได้จากการทดลองจะมีน้อยกว่าหรือมากกว่าที่คำนวณเสมอ ทั้งนี้เพราะว่าบางครั้งการสั่นบางชนิดให้สัญญาณน้อยเกินไปเลยวัดไม่ได้ หรือบางครั้งความถี่ที่วัดอาจรวมกันได้ ซึ่งเรียกว่าเกิด overtone เช่น ถ้าเป็น

$$\text{first overtone} = 2\nu \quad (V=0 \rightarrow V=2)$$

$$\text{second overtone} = 3\nu \quad (V=0 \rightarrow V=3)$$

หรือบางที่อาจเกิดการหักล้างกันเป็น difference tone คือ  $\nu_1 - \nu_2$  เป็นต้น แต่ชนิดนี้มีน้อย

หรือตัวอย่างเช่น น้ำมีแบบหรือชนิดการสั่น  $= (3 \times 3) - 6 = 3$  คือ

1. เป็นแบบ symmetric stretching

$$\tilde{\nu} = 3652 \text{ cm}^{-1}$$

2. เป็นแบบ asymmetric stretching

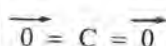
$$\tilde{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$$

3. เป็นแบบ bending vibration

$$\tilde{\nu} = 1575 \text{ cm}^{-1}$$

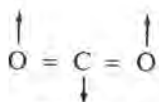
สำหรับโมเลกุลของ  $\text{CO}_2$  ซึ่งเป็นแบบเส้นตรง

จำนวนแบบการสั่น มีได้  $= (3 \times 3) - 5 = 4$  แบบ คือ



Asymmetric Stretching

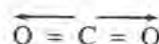
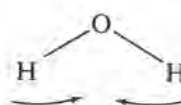
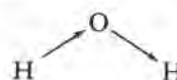
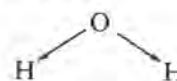
$$\tilde{\nu} = 2330 \text{ cm}^{-1}$$



Bending

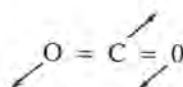
ในแนวราบ

$$\tilde{\nu} = 667 \text{ cm}^{-1}$$



Symmetric Stretching

Inactive



Bending

ในแนวตั้งฉากกับกระดาษ

$$\tilde{\nu} = 667 \text{ cm}^{-1}$$

การเกิด bending นี้ใช้พลังงานเท่ากัน เรียก double degenerate ทำให้ได้สเปกตรัมเป็นแถบเดียว

ดังนั้น จากการทดลองจึงพบว่า CO<sub>2</sub> ให้ IR absorption peaks เพียง 2 peaks คือ ที่  $\tilde{\nu} = 2330$  และ  $667 \text{ cm}^{-1}$

#### 4.4 สมบัติของพันธะกับการดูดกลืนแสงอินฟราเรด

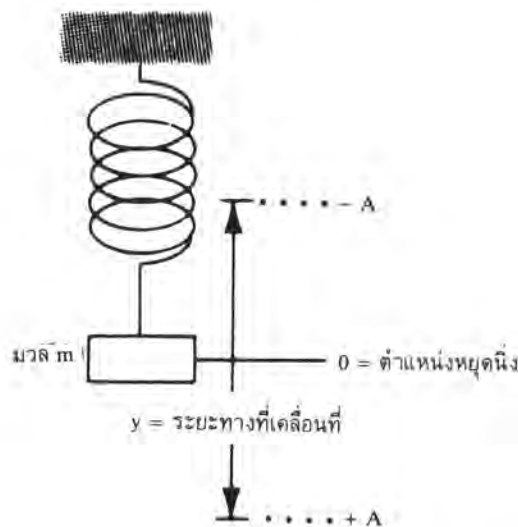
การสั่นแบบยืดหยุ่นถือว่าการสั่นแบบ simple harmonic oscillator ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับมีมวล 2 ก้อนต่อกันด้วยสปริง ถ้าเราทำให้มวลอันหนึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงตามแนวสปริง มันจะเกิดการสั่นแบบ simple harmonic motion เราอาจใช้ Hooke's law หาสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการยืดกับมวลของอะตอมนั้นได้

$$\text{Hooke's law} \quad F = -ky \quad \text{-----(4.1)}$$

F = แรง

k = ค่าคงที่ (force constant)

y = เป็นระยะทางที่มวลเคลื่อนที่จากตำแหน่งที่หยุดนิ่ง



ถ้ามวล m และสปริงอยู่นิ่งหรืออยู่ที่ตำแหน่งสมดุล แสดงว่าค่าพลังงานศักย์เป็นศูนย์ นั่นคือ พลังงานศักย์  $E = 0$

ถ้าสปริงถูกกดหรือยืดออก ค่าพลังงานศักย์จะเปลี่ยนแปลงไป

$$\therefore dE = -Fdy \quad \text{-----(4.2)}$$

dE = พลังงานศักย์ที่เปลี่ยนไป

dy = ระยะทางที่มวลเคลื่อนที่

F = แรง

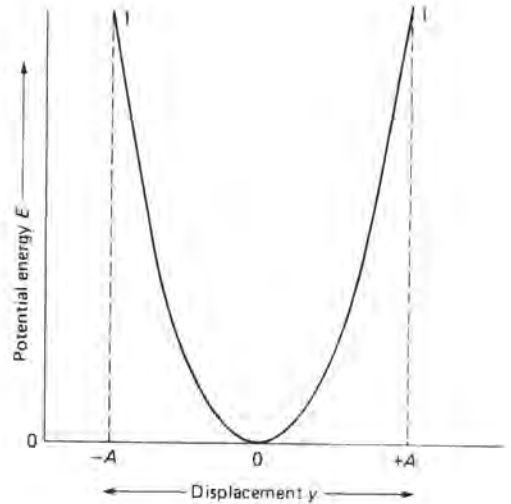
แทนค่า F ในสมการที่ (4.2)  $dE = kydy$

เมื่ออินทิเกรต  $\int_0^E dE = k \int_0^y ydy$

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad \text{-----}(4.3)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่า E และ y จะได้ดังรูปที่ 4.1

แสดงว่าพลังงานศักย์จะสูงที่สุดเมื่อสปริงถูกกดหรือยืดเต็มที่ และจะเป็นศูนย์เมื่ออยู่ที่ตำแหน่งสมดุล



รูปที่ 4.1 แสดงแผนภาพพลังงานศักย์ของการสั่นแบบ harmonic

แต่  $F = ma = m \frac{d^2y}{dt^2}$

$a =$  อัตราเร่ง

$m =$  มวล

$t =$  เวลา

แทนค่า F ในสมการที่ (4.1)

$$y = -\frac{m}{k} \frac{d^2y}{dt^2} \quad \text{-----}(4.4)$$

$$y = A \cos(2\pi \nu_m t) \quad \text{-----}(4.5)$$

$\nu_m =$  natural vibrational frequency

$A =$  maximum amplitude of motion

$t =$  time

ทำ second derivative สมการ (4.5)

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_m^2 A \cos(2\pi \nu_m t) \quad \text{-----}(4.6)$$



แทนค่าในสมการ (4.4) ด้วย (4.5) และ (4.6)

$$A \cos(2\pi\nu_m t) = \frac{4\pi^2\nu_m^2 m}{k} A \cos(2\pi\nu_m t)$$

$$\therefore \boxed{\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}} \text{-----(4.7)}$$

ถ้าระบบเป็น  $m_1$  และ  $m_2$  เชื่อมต่อกันด้วยสปริง เมื่อจะแทนค่า  $m$  จะต้องแทนด้วย reduced mass ( $\mu$ )

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{-----(4.8)}$$

$$\begin{aligned} \therefore \nu_m &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{-----(4.9)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \end{aligned}$$

จาก wave function of quantum mechanics

$$E = (V + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{-----(4.10)}$$

$V =$  vibrational quantum number

แทนสมการ (4.10) ด้วยสมการ (4.9)

$$E = (V + \frac{1}{2}) h\nu_m \text{-----(4.11)}$$

แต่ค่าการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) คือค่า  $\Delta E$  ของ vibrational quantum state

$$\therefore \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{-----(4.12)}$$

ที่อุณหภูมิห้องโมเลกุลส่วนใหญ่จะอยู่ที่สภาวะพื้น ( $V = 0$ )

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m$$

สำหรับ first excited state ( $V = 1$ )

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m$$

ดังนั้น พลังงานของรังสีที่ต้องใช้

$$\left(\frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m\right) = h\nu_m$$

ความถี่ของคลื่นแสง ( $\nu$ ) ที่ทำให้เกิดทรานซิชันจะเท่ากับความถี่ของการสั่นของพันธะ ( $\nu_m$ )

$$\therefore E \text{ ของรังสี} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\text{หรือ } \nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{-----(4.13)}$$

เมื่อเปลี่ยนให้เป็นจำนวนคลื่น

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{-----(4.14)}$$

$k$  = ค่าคงที่ (force constant) ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง

$$3 \times 10^5 - 8 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

ถ้าเป็นพันธะเดี่ยว (single bond) ซึ่งโดยทั่วไปใช้ค่า  $k$  เป็น  $5 \times 10^5$  dyne/cm พันธะคู่ใช้ค่า  $k$  เป็น  $1 \times 10^6$  dyne/cm และถ้าเป็นพันธะสามจะใช้ค่า  $k$  เป็น  $15 \times 10^5$  dyne/cm

$$c = \text{ความเร็วของแสง} = 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

$$\mu = \text{reduced mass} = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)(6.02 \times 10^{23})} \text{ กรัม (มวลของอะตอมเป็นกรัม)}$$

$$= \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \text{ amu (มวลของอะตอมเป็น amu)}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$= 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\text{-----(4.15)}$$

$\mu$  = reduced mass in amu

ตัวอย่างเช่น จงคำนวณหา  $\tilde{\nu}$  ของ C = O stretching vibration

$$\begin{aligned} \text{มวลของ C} \quad m_C &= \frac{12 \text{ g/mol atom}}{(6.02 \times 10^{23}) \text{ atoms/mol atom}} \\ &= 2.0 \times 10^{-23} \text{ g/atom} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลของ O} \quad m_O &= \frac{16 \text{ g/mol atom}}{(6.02 \times 10^{23}) \text{ atoms/mol atom}} \\ &= 2.7 \times 10^{-23} \text{ g/atom} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu &= \frac{(2.0 \times 10^{-23})(2.7 \times 10^{-23})}{(2.0 + 2.7) \times 10^{-23}} \\ &= 1.1 \times 10^{-23} \text{ g/atom} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \tilde{\nu} &= 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{1.0 \times 10^6}{1.1 \times 10^{-23}}} \\ &= 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{คำนวณ}) \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = 1500 - 1900 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{การทดลอง})$$

$$\lambda = \frac{10^4}{1.6 \times 10^3} = 6.3 \mu\text{m}$$

$$\text{สำหรับ C = C stretching} \quad \tilde{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 10 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_C}{(M_C + M_C)} = \frac{12 \times 12}{12 + 12} = 6$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 4.12 \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6}} \\ &= 1682 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{จากการคำนวณ}) \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} \cong 1650 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{จากการทดลอง})$$

$$\text{C - H stretching} \quad \tilde{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$\mu = \frac{M_C M_H}{M_C + M_H} = \frac{12 \times 1}{12 + 1} = 0.923$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 4.12 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{0.923}} \\ &= 3032 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{จากการคำนวณ}) \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{จากการทดลอง})$$

จะเห็นได้ว่า การคำนวณและการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งนับว่าเป็นประโยชน์ไม่น้อยที่ทำให้ทราบค่า  $\tilde{\nu}$  และใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์ได้

#### 4.5 การสั่นคู่ควบ (Vibrational Coupling)

พลังงานที่เกิดจากการสั่นอาจถูกรบกวนจากอิทธิพล (coupled) ของการสั่นจากกลุ่มอื่น ๆ ในโมเลกุล ทำให้ฟังก์ชันที่วัดได้เปลี่ยนแปลงไป เพราะ

1. สมมาตรของโมเลกุล (symmetry) เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่นแล้วไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moments)

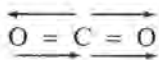
2. พลังงานของการสั่นนั้นอาจเท่ากัน หรือเกือบเท่ากัน จึงทำให้ฟังก์ชันลดลงได้

3. พลังงานที่เกิดจากการสั่นมีค่าน้อย ทำให้วัดไม่ได้

4. พลังงานที่เกิดจากการสั่นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นสั้นหรือยาวเกินไปที่จะวัดได้

แพคเกจต่าง ๆ ที่สามารถบอกได้ว่าอิทธิพลที่มีต่อการเกิดการสั่นคู่ควบมีดังต่อไปนี้

1. การสั่นคู่ควบจะรุนแรง (strong coupling) ถ้าเป็นการสั่นแบบยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นเมื่อมีการใช้อะตอมร่วมกันของการสั่นทั้งสองนั้น เช่น



ทำให้  $\text{CO}_2$  มีการดูดกลืนแสง IR และให้ฟังก์ชันที่  $2,330 \text{ cm}^{-1}$  และ  $667 \text{ cm}^{-1}$  แทนที่จะให้ฟังก์ชันที่  $1,700 \text{ cm}^{-1}$  เช่นเดียวกับพวกคีโทนทั้งหลาย

2. เกิดอันตรกิริยาหรือการสั่นคู่ควบระหว่างการสั่นแบบยึดเหนี่ยวกับการสั่นแบบงอของกลุ่มที่มีพันธะร่วมกัน

3. เกิดการสั่นคู่ควบระหว่างการสั่นแบบยึดเหนี่ยวกับการสั่นแบบงอ ถ้าการสั่นแบบยึดเหนี่ยวของพันธะอยู่ในด้านที่เกิดการงอ

4. การสั่นคู่ควบหรือการเกิดอันตรกิริยาจะรุนแรงที่สุดถ้ากลุ่มที่เกิดอันตรกิริยานั้นมีพลังงานเท่า ๆ กัน

5. การสั่นคู่ควบหรือการเกิดอันตรกิริยาจะมีน้อยหรือไม่เกิดขึ้นเลยระหว่างกลุ่มที่มีสองพันธะหรือมากกว่า

6. การสั่นคู่ควบจะเกิดขึ้นจะต้องเป็นการสั่นของสปีชีส์ที่มีสมมาตรเหมือนกัน (same symmetry species)

ดังนั้น จากการเกิดอันตรกิริยาหรือเกิดการสั่นคู่ควบของฟังก์ชันนัลกรุปในสารอินทรีย์ต่าง ๆ จึงทำให้ การกำหนดตำแหน่งของพีกเป็นไปได้ยาก เช่น

ตำแหน่งของ C – O stretching frequency ใน CH<sub>3</sub>OH เกิดที่ 1,034 cm<sup>-1</sup> (9.67 μm) แต่ถ้าเป็น C – O ใน C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH จะเกิดที่ 1,053 cm<sup>-1</sup> (9.50 μm) หรือในเมทิลเอทิลคาร์บิโนล C – O พีกจะเกิดที่ 1,105 cm<sup>-1</sup> เป็นต้น

#### 4.6 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (IR Spectrophotometer Components)

ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ก็มีลักษณะคล้าย ๆ เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แต่การจัด (arrangement) อาจแตกต่างกันบ้าง ส่วนประกอบที่สำคัญ คือ

1. ต้นกำเนิดแสงอินฟราเรด (IR Source)
2. เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (Sample Cell)
3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)
4. เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detector)
5. เครื่องบันทึกสเปกตรัม (Recorder หรือ Readout Devices)



Nernst glower	เกรตติง	Thermal detector	Recorder
Globar	ฟิลเตอร์	Thermocouple	XY Plotter
Laser		Thermopile	Printer
		Thermister	
		Bolometer	
		Golay Detector	
		Pneumatic Detector	
		Pyroelectric Detector	

รูปที่ 4.2 แสดงแผนภาพองค์ประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

4.6.1 **ต้นกำเนิดแสงอินฟราเรด (IR Sources)** ที่ใช้กันทั่วไปนั้นเป็นของแข็งที่เฉื่อย ซึ่งสามารถเผาให้ร้อนด้วยไฟฟ้าจนมีอุณหภูมิประมาณ 1,500–2,000 K ได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะให้แสงมีความเข้มสูงสุดที่ความถี่ประมาณ  $5,000\text{ cm}^{-1}$

**เนินสต์ โกลเวอร์ (The Nernst glower)** เป็นแหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดที่ใช้กันมากที่สุด ซึ่งทำด้วยออกไซด์ของพวกธาตุแรร์ เอิร์ท (rare earth oxides) เป็นรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1–2 มม. ยาวประมาณ 2 ซม. ต่อด้วยลวดแพลตินัมเพื่อค้ำกันไฟฟ้า อุณหภูมิที่ใช้งานสามารถเผาได้ถึง 1,800 K ที่สำคัญที่ต้องควบคุมคือใช้กระแสอย่างให้สูงเกินไป เพราะจะทำให้หลอมละลายได้ เนื่องจากร้อนจัดเกินไป

**โกลบาร์ (Globar)** เป็นแท่งซิลิกอนคาร์ไบด์ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มม. ยาวประมาณ 5 ซม. เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้ร้อนขึ้นถึงอุณหภูมิ 1,300–1,500 K โกลบาร์ให้ความเข้มของแสงที่บริเวณ  $1,500\text{ cm}^{-1}$  มากกว่าเนินสต์ โกลเวอร์

**Incandescent Wire Source** ใช้ลวดนิโครมหรือโรเดียมพันให้เป็นขดลวดแล้วหุ้มด้วยเซอรามิก เป็นรูปทรงกระบอก ขดลวดนี้เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าจะถูกทำให้ร้อนแดง อายุการใช้งานจะดีกว่า 2 ชนิดแรก แต่ให้ความเข้มของแสงน้อยกว่า

4.6.2 **โมโนโครเมเตอร์** ซึ่งประกอบด้วยช่องแสงผ่าน (slits) เกรตติง (grating) หรืออาจมีฟิลเตอร์ (filter) ประกอบด้วยก็ได้ ซึ่งส่วนนี้จะมีลักษณะเหมือนกับระบบโมโนโครเมเตอร์ในเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ทุกประการ (บทที่ 3)

4.6.3 **เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detectors)** เนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดที่ผลิตได้ในปัจจุบันนี้ล้วนเป็นพวกที่ให้ความเข้มต่ำ ประกอบกับแสงอินฟราเรดเป็นแสงที่มีพลังงานต่ำ จึงทำให้การตรวจวัดค่อนข้างยุ่งยากกว่าการตรวจวัดแสงยูวีและวิสิเบิล เพราะพลังงานไม่พอที่จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนในหลอดวัดแสง (phototube) ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้เครื่องวัดอย่างอื่น ในปัจจุบันเครื่องวัดแสงอินฟราเรดที่ใช้กันอยู่แบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือ

(1) **อาศัยหลักการทาง Photoconductive effect** ซึ่งเกิดขึ้นเช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ เป็นแบบ photon detector

(2) **อาศัยหลักการ Heating effect** โดยที่แสงอินฟราเรดถูกดูดกลืนจะเกิดความร้อนขึ้นแล้วทำให้ความต้านของเส้นลวดในเครื่องวัดเปลี่ยนแปลง เรียกว่า Thermal Detector ซึ่งใช้เป็นเครื่องวัดที่ครอบคลุมความยาวคลื่นได้กว้างขวาง

**โฟตอน ดีเทกเตอร์ (Photon Detector)** ประกอบด้วยแผ่นแก้วที่เป็นฉนวนแล้วฉาบบาง ๆ ด้วยสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ตะกั่วซัลไฟด์ ตะกั่วเทลลูไรด์ อินเดียมแอนทิโมนด์ หรือเจอร์เมเนียม (Ge) ที่โดปด้วยทองแดงหรือปรอท แผ่นกึ่งตัวนำนี้บรรจุอยู่ในกล่องสุญญากาศ เพื่อไม่ให้สารกึ่งตัวนำทำปฏิกิริยากับบรรยากาศ เครื่องวัดนี้เมื่อถูกแสงที่มีพลังงานสูงพอจะทำให้เกิดการลดความต้านทานลง สำหรับตะกั่วซัลไฟด์ไวต่อแสงในช่วง  $1-3\ \mu\text{m}$  หรือ  $10,000$  ถึง  $2,000\text{ cm}^{-1}$  โดยมี response time ประมาณ  $10\ \mu\text{sec}$  แต่ถ้าใช้สารอื่นและทำให้เย็นด้วยไนโตรเจนเหลวหรือฮีเลียมเหลว จะทำให้เครื่องวัดนี้

มีสภาพไวดีขึ้นไปในทางความยาวคลื่นมากขึ้น และมี response time เร็วขนาด  $20 \times 10^{-9}$  วินาที

**เทอร์มัลดีเทคเตอร์ (Thermal Detector)** โดยอาศัยสมบัติที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารเมื่อได้รับแสงอินฟราเรด ได้ถูกนำมาใช้สำหรับทำดีเทคเตอร์เพื่อวัดแสงอินฟราเรด ซึ่งอาจจำแนกออกได้เป็น 4 แบบด้วยกัน คือ

**แบบที่ 1 เป็นเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) หรือเทอร์โมไพล์ (Thermopile)** ดีเทคเตอร์ชนิดนี้นิยมใช้กันมากสำหรับวัดแสงอินฟราเรด ประกอบด้วยแผ่นทองสีดำ (blacken gold foil) เชื่อมเข้ากับลวดโลหะเล็ก ๆ ชนิดที่ต่างกัน หรือเป็นลวดแพลทินัม (Pt) เชื่อมกับลวดเงิน หรือลวดพลวงเชื่อมกับบิสมีท เมื่อทำให้ปลายที่เชื่อมทั้งสองมีอุณหภูมิต่างกัน จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยที่ปลายหนึ่ง (reference junction) จะป้องกันไม่ให้ถูกแสงเลย และให้อุณหภูมิคงที่ อีกปลายหนึ่งให้รับแสงอินฟราเรด เทอร์โมไพล์เป็นชื่อของดีเทคเตอร์ที่ได้จากการเอาเทอร์โมคัปเปิลหลายอันมาต่อกันเข้าแบบอนุกรม เพื่อให้ได้แรงเคลื่อนไฟฟ้ามากขึ้น ดีเทคเตอร์ชนิดนี้ถ้าออกแบบดีแล้วสามารถบอกความแตกต่างของอุณหภูมิได้ถึง  $10^{-6}^{\circ}\text{C}$  หรือเกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสอง  $6-7 \mu\text{V}/\mu\text{W}$  และมี response time ประมาณ 100 m.sec

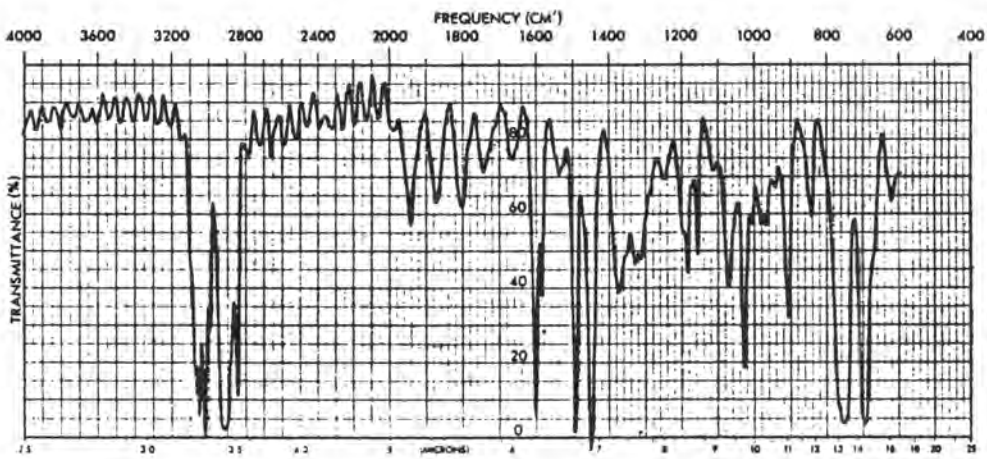
**แบบที่ 2 เรียกว่า เทอร์มิสเตอร์ (Thermistor) หรือโบลมิเตอร์ (Bolometer)** สำหรับโบลมิเตอร์เป็นดีเทคเตอร์ประเภทอาศัยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของลวดโลหะ เมื่อให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง เช่น ประกอบด้วยลวดแพลทินัม หรือลวดนิกเกิลเล็ก ๆ ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิเปลี่ยนมีค่าสูง ( $\sim 0.4\%$  ต่อ  $^{\circ}\text{C}$ ) แต่ถ้าเป็นเทอร์มิสเตอร์ จะทำด้วยออกไซด์ของโลหะบางชนิด เช่น ออกไซด์ของโคบอลต์ หรือนิกเกิล ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิเปลี่ยนมีค่าสูง ( $4-7\%$  ต่อ  $^{\circ}\text{C}$ ) ทั้งนี้โดยทำเป็น 2 ชุดเหมือนกัน ชุดหนึ่งจะไม่ให้ถูกแสงเลย แต่อีกชุดหนึ่งให้รับแสงอินฟราเรด แล้วนำไปต่อเข้าวงจรเป็นแบบ wheatstone bridge

**แบบที่ 3 เรียกว่า โกลเย่ (Golay) หรือนิวมาติกดีเทคเตอร์ (Pneumatic Detector)** หลักการที่ใช้ในการทำดีเทคเตอร์ชนิดนี้ คือ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจะทำให้เกิดความดันของแก๊สเฉื่อยในภาชนะปิดเปลี่ยนแปลงด้วย ดังนั้น แก๊สเฉื่อยจะบรรจุไว้ในภาชนะรูปทรงกระบอกเล็ก ๆ ด้านที่รับแสงอินฟราเรดจะเป็นโลหะสีดำอยู่กับที่ ด้านตรงข้ามเป็นไดอะแฟรมที่ทำด้วยเงินให้เคลื่อนไหวได้ เมื่อโลหะสีดำได้รับแสงอินฟราเรดจะถูกถ่ายเทความร้อนไปยังแก๊สเฉื่อย ทำให้เกิดความดันขึ้นไปดันแผ่นไดอะแฟรมเงิน ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไป การบิดเบี้ยวไปทำให้แสงสะท้อนไปยังหลอดวัดแสง (phototube) เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นแตกต่างกันตามปริมาณของแสงอินฟราเรด หรืออาจใช้หลักของการเปลี่ยนความจุ (capacitance) ก็ได้ โกลเย่ดีเทคเตอร์นี้ราคาค่อนข้างแพง แต่เมื่อเปรียบเทียบกับดีเทคเตอร์ชนิดอื่น ๆ แล้วปรากฏว่ามีสภาพไวในช่วงใกล้หรือกลางอินฟราเรดเท่า ๆ กับเทอร์โมคัปเปิล แต่ถ้าใช้ใน ช่วงต่ำกว่า  $200 \text{ cm}^{-1}$  หรือช่วงไกลอินฟราเรดจะดีมาก

**แบบที่ 4 เรียกว่า ไพโรอิเล็กทริกดีเทคเตอร์ (Pyroelectric Detector)** ดีเทคเตอร์นี้เพิ่งจะได้รับการพัฒนาขึ้นมาใช้สำหรับวัดแสงอินฟราเรดเมื่อไม่นานมานี้ โดยใช้ผลึกของสารบางชนิด เช่น ไตรไกลซีนซัลเฟต (Triglycine sulphate, TGS) หรือดีควาเรตไตรไกลซีนซัลเฟต (DTGS) หรือลิเทียมแทนทาลेट หรือแบเรียมไททาเนต เป็นต้น ผลึกเหล่านี้มีสมบัติเกี่ยวกับโมเมนต์ขั้วคู่ของมันไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

ถ้านำผลึกเหล่านี้ไปไว้ระหว่างขั้วไฟฟ้า (electrode) ที่เป็นแผ่นโลหะ แล้วต่อเข้ากับวงจรไฟฟ้าภายนอก เป็นเหตุให้มีกระแสไหลในวงจรเพื่อทำให้การกระจายของประจุกลับเข้าสู่สมดุลใหม่ การเกิดกระแสเนื่องจากความร้อนนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดีเทคเตอร์ชนิดนี้ให้ response time เร็วกว่า จึงเป็นที่นิยมใช้ทำดีเทคเตอร์ของเครื่องใน Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

4.6.4 เครื่องบันทึกสเปกตรัม หรือ Read Out Devices สัญญาณที่ได้จากดีเทคเตอร์ซึ่งเป็นสัญญาณที่น้อยจำเป็นจะต้องเข้าเครื่องขยายสัญญาณเสียก่อน ๆ ที่จะเข้าเครื่องบันทึกหรือเครื่องอ่านสัญญาณเช่นเดียวกับเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งอาจเป็นเครื่อง recorders, printers, video display terminals หรือ xy plotters เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะของอินฟราเรดสเปกตรัมของโพลีสไตรีน (Polystyrene)

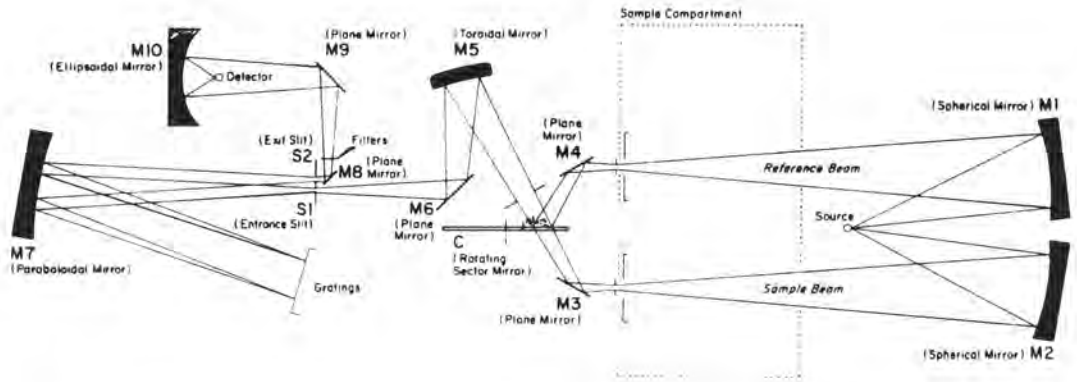
## 4.7 แบบต่าง ๆ ของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือ

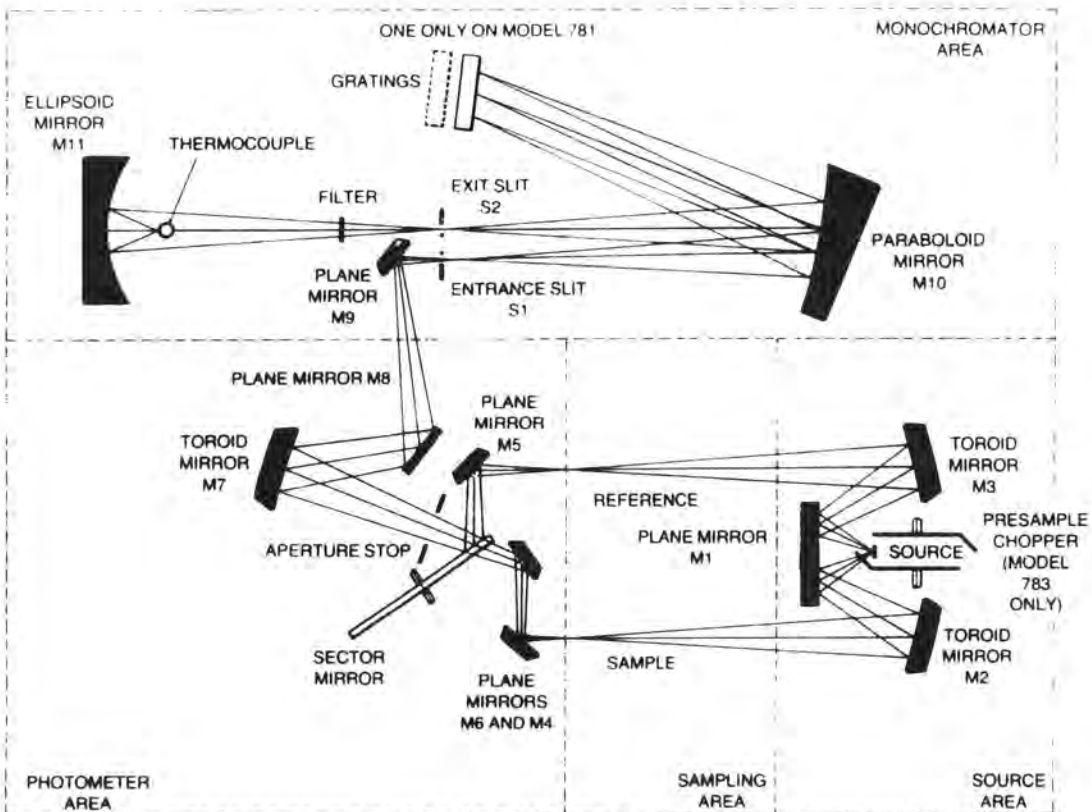
4.7.1 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ระบบกระจายแสง (dispersive infrared spectrophotometer) ซึ่งมีทั้งลำแสงเดี่ยว (single beam) และชนิดลำแสงคู่ (double beam) แต่เครื่องที่เป็นลำแสงคู่เป็นเครื่องที่ได้รับความนิยมมากกว่า และพบเห็นโดยทั่วไป เพราะ background ที่เกิดจากแก๊สในบรรยากาศ เช่น CO<sub>2</sub> และไอน้ำ จะหมดปัญหาไป เครื่องกระจายแสงก็เป็นอย่างเดียวกับเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ คือใช้เกรตติงเช่นเดียวกัน แต่ตำแหน่งของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์หรืออยู่ก่อนโมโนโครเมเตอร์เพื่อที่จะลดแสงที่จะรบกวนจากภายนอก (stray light)

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบนี้มีลักษณะดังรูปที่ 4.4 และ 4.5





รูปที่ 4.4 แผนภาพแสดงลักษณะการออกแบบเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่



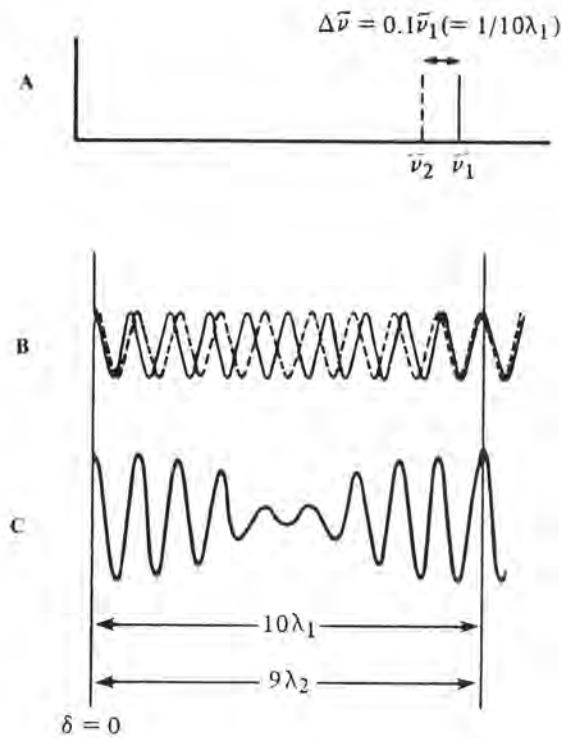
รูปที่ 4.5 แผนภาพแสดงการออกแบบเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่อีกแบบหนึ่ง

#### 4.7.2 เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform

**Infrared Spectrometer, FT – IR)** โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีนั้นมักจะใช้หลักการกระจายแสง (dispersion) ของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจเป็นตัวกำหนด เช่น ในช่วงของอินฟราเรด ดังได้กล่าวมาแล้ว จากการบันทึกผลของค่าความเข้มของแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น หรือ wave number ซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัมเรียกว่า frequency-domain spectrum ดังที่เห็นกันอยู่ทั่วไป แต่ถ้าใช้วิธีการวัดที่ต่างไป โดยวัดความเข้มของแสง หรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา เรียกว่า Time-Domain Spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียกว่า Fourier Transform Spectroscopy จากนั้น time-domain spectrum จะถูกเปลี่ยนเป็น frequency-domain spectrum ด้วย fourier transform จากการใช้ดิฟเฟอเรนเชียลคอมพิวเตอ์ สิ่งทีสเปกตรัมทั้งสองแตกต่างกันจริง ๆ ก็คือ frequency domain spectrum เป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่าง ๆ กันทีละครั้งในช่วงระยะเวลาอันหนึ่ง แต่ fourier transform spectrum ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่าง ๆ กัน พร้อมกันหมด ดังนั้น fourier transform จึงช่วยทำให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (resolution) ก็ดีขึ้น หรือเป็นการทำให้ signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา รูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของ frequency-domain spectrum (spectrum A) กับ time-domain spectrum (spectrum B และ C) ในขณะที่ time-domain spectrum ดูยังไม่ค่อยได้ประโยชน์โดยตรงจริง ๆ จึงไม่มีใครสนใจรวบรวม time-domain waveform ไว้ ประกอบกับ ดีเทคเตอร์ที่ใช้อยู่ก็มีสภาพที่ไม่เหมาะสม response time ก็ช้ามาก ๆ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องให้แสงที่เข้ามายังดีเทคเตอร์มีความถี่พอเหมาะเสียก่อน โดยใช้ Michelson Interferometer ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ลำแสงอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดมีความยาวคลื่น  $\lambda_1$  จะถูกแยกออกเป็นสองลำแสงด้วย beam splitter ลำแสง A จะเดินทางในระยะทางที่คงที่ ส่วนลำแสง B จะเดินทางในระยะทางที่เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับตำแหน่งของกระจก B เมื่อลำแสง A และ B มารวมกันจะเกิดการแทรกสอด (interference) ขึ้น ถ้าระยะทางที่ลำแสง A และ B เดินทางนั้นเท่ากันจะเกิดการแทรกสอดที่เสริมกัน (constructive interference) ทำให้สัญญาณที่วัดได้จากดีเทคเตอร์สูงสุด แต่ถ้ากระจก B เปลี่ยนตำแหน่งไป  $\lambda_{1/4}$  ลำแสง B จะเดินทางคิดเป็นระยะทางเปลี่ยนไปเท่ากับ  $\lambda_{1/2}$  ของระยะทางที่ลำแสง A เดินทาง ดังนั้น เมื่อลำแสง A และ B รวมกันจะเกิดการแทรกสอดที่หักล้างกัน สัญญาณที่วัดได้จากดีเทคเตอร์จะลดลง แต่ถ้ากระจก B เคลื่อนใกล้เข้ามาคิดเป็นระยะทาง  $\lambda_{1/4}$  ลำแสง B จะเดินทางสั้นเข้าเป็นระยะทาง  $\lambda_1$  เมื่อลำแสง A และ B รวมกัน ก็จะมีการแทรกสอดที่เสริมกันและได้สัญญาณสูงสุด ในทางปฏิบัติแล้ว กระจก B จะมีการเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วคงที่สม่ำเสมอติดต่อกัน เพื่อให้ได้สัญญาณสม่ำเสมอ ดังรูป 4.6B ค่าความถี่  $f$  ที่ได้จากดีเทคเตอร์ขึ้นอยู่กับอัตราเร็ว  $v$  ของกระจก B และความยาวคลื่นของแสงด้วย นั่นคือ

$$\begin{aligned}
 f &= \frac{v}{\lambda/2} = \frac{2v \text{ cm/sec}}{\lambda \text{ cm}} \\
 &= 2v\tilde{\nu} \text{ sec}^{-1} \qquad \text{-----(4.16)}
 \end{aligned}$$

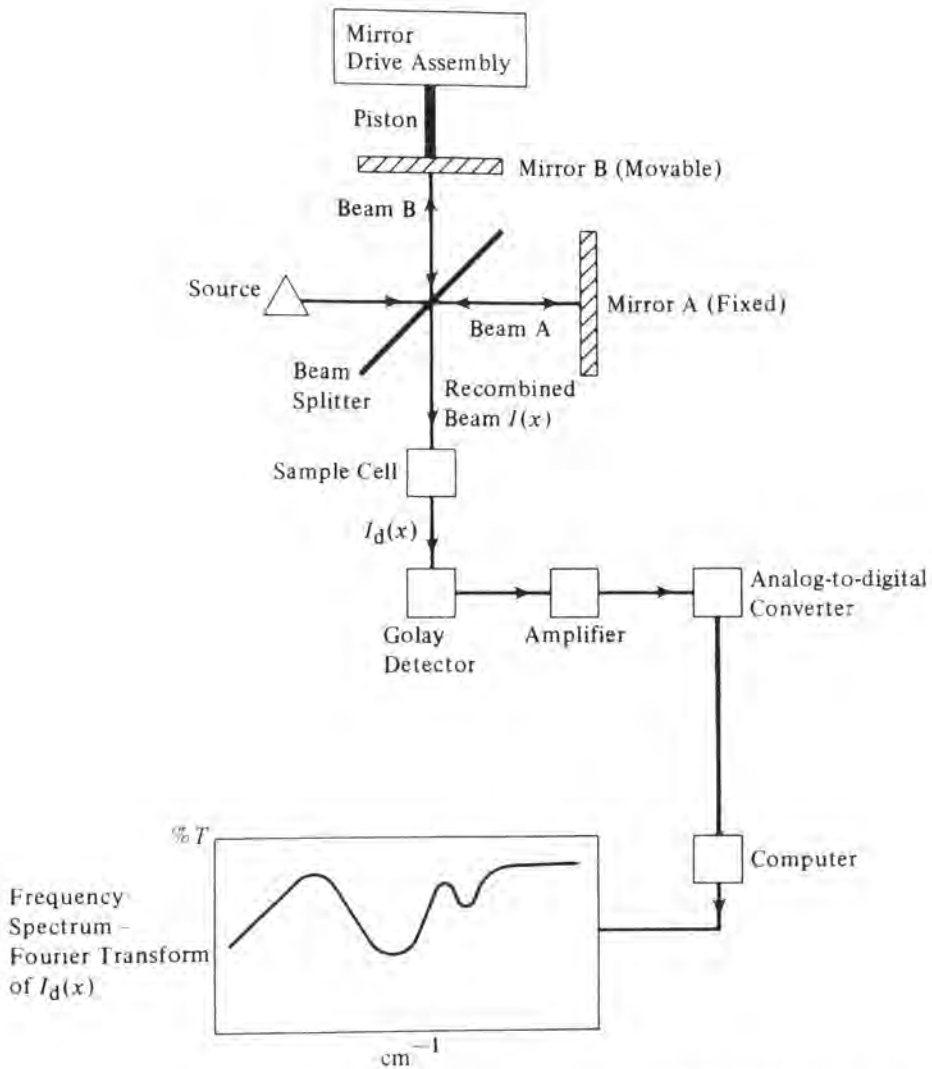
ด้วยการกระทำเช่นนี้ interferometer จะผลิตสัญญาณที่เป็นปฏิภาคกับความถี่ของแสง ซึ่งดีเทคเตอร์สามารถวัดได้ ดังสมการที่ 4.16 แล้วสัญญาณนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็น frequency-domain spectrum ด้วยคอมพิวเตอร์อย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้สเปกตรัมออกมาตามปกติที่เครื่องบันทึก



รูปที่ 4.6 ไลอะแกรมสเปกตรัมการหา resolution โดยการหน่วง interferometer

- A อิมิตชันสเปกตรัมที่มี frequency  $\nu_1$  และ  $\nu_2$  การแยกสเปกตรัมทั้งสอง  $\Delta\nu = 0.1 \nu_1$
- B เป็น interferograms ของแต่ละ lines  $\nu_1$  (เส้นทึบ)  $\nu_2$  (เส้นประ)
- C เป็นผลของ interferograms A และ B แสดงว่ามันอยู่ในเฟสที่ความหน่วง  $(0.1\nu_1) \text{ cm}^{-1}$

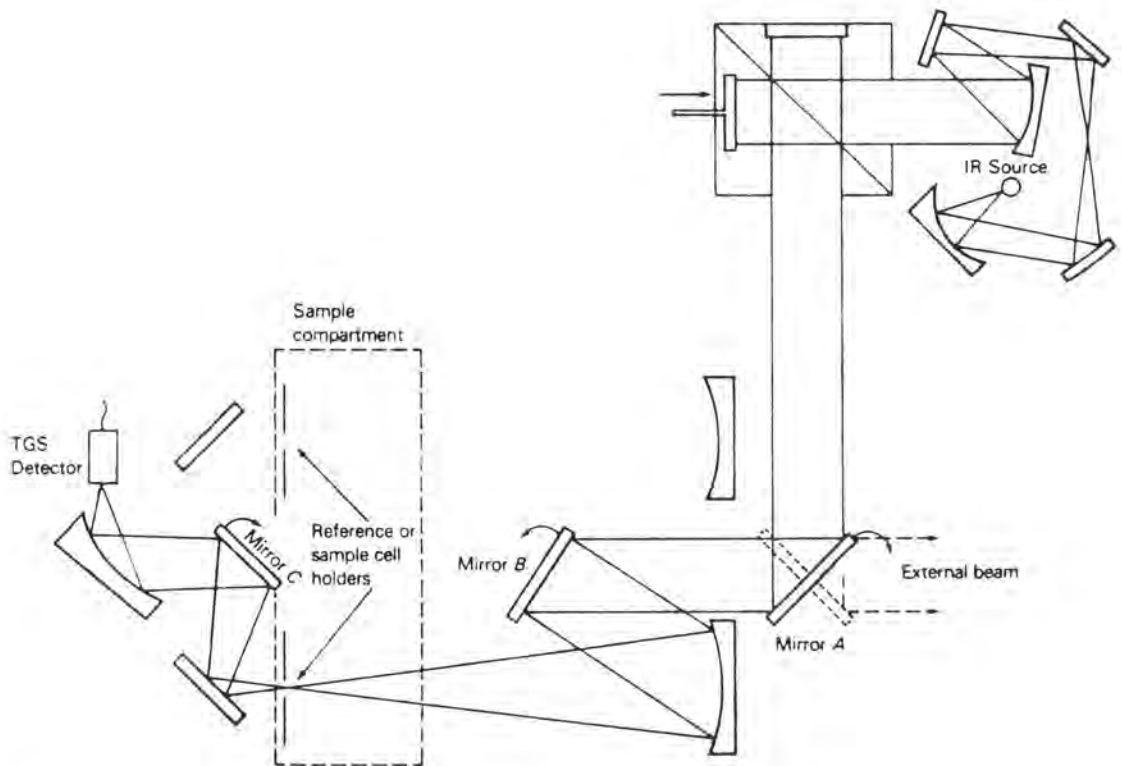
ข้อดีของการใช้เทคนิค fourier transform ที่เห็นได้ชัด ๆ ก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ (sequentially) แต่ FT-IR วัดที่ความถี่ต่าง ๆ อย่างต่อเนื่อง (simultaneously) เรียกว่า Fellgett's advantage สามารถใช้ circular entrance aperture แทน entrance slit ได้ ทำให้ได้กำลังแสงสูงขึ้น เรียก Jacquinot's advantage และยังช่วยให้การแยก (resolution) และความถูกต้องดีขึ้น เรียกว่า Conne's advantage ประการสุดท้าย FT-IR ยังช่วยทำให้การวิเคราะห์ง่ายและสะดวกขึ้นด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมและทำงาน ข้อเสียที่สำคัญก็คือ FT-IR เป็นเครื่องมือราคาแพง



รูปที่ 4.7 แสดง interferometer และส่วนประกอบต่างๆ ที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์

และต้องเสียค่าทะนุบำรุงสูง อย่างไรก็ตาม เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ควรจะต้องอยู่ในห้องที่ควบคุมความชื้นตลอดเวลา แต่มีเครื่อง FT-IR Spectrophotometer ที่ผลิตจากบางบริษัทสามารถตั้งอยู่ในห้องที่ไม่ต้องควบคุมความชื้น

ลักษณะการออกแบบทางเดินของแสงของ double beam fourier transform infrared spectrophotometer ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงการออกแบบของเครื่อง Double-Beam Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

#### 4.8 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารต่าง ๆ ได้ทั้งในสภาพและสถานะที่เป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งก็ได้ ปัญหาอยู่ที่ว่าจะจัดการอย่างไรกับสารตัวอย่างจึงจะเหมาะสม จะต้องไม่ลืมว่า สารแทบทุกชนิดดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ ดังนั้น การเลือกใช้วัสดุสำหรับทำเซลล์ใส่สารจึงค่อนข้างจำกัด โดยจะต้องไม่ดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงที่จะใช้ในการวิเคราะห์ วัสดุที่ใช้ทำอินฟราเรดเซลล์ โดยทั่วไปจะใช้พวกอัลคาไลเฮไลต์ แต่สารเหล่านี้ดูดความชื้นได้ดี จะต้องเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ เมื่อใช้ไปนาน ๆ อาจจะฝ้าได้ จะต้องนำมาขัดเป็นครั้งคราว วัสดุที่ใช้ในงานทางอินฟราเรดเสมอ ๆ และคุณลักษณะของมัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงวัสดุที่ใช้ในอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

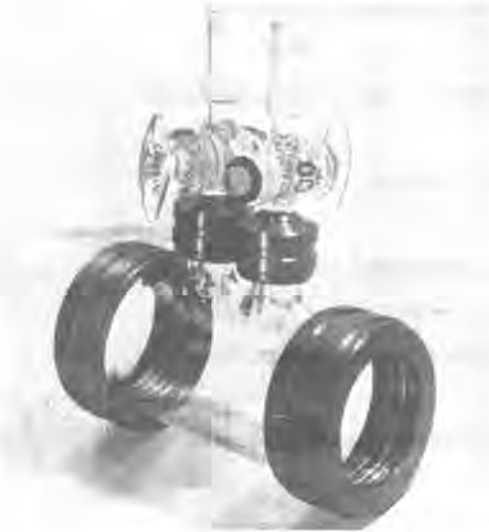
ช่วงจำนวนคลื่น (Wave number) $\text{cm}^{-1}$ ที่ใช้ได้					
> 4000	2000	1000	500	200	
NaCl					ใช้งานได้กว้าง ราคาถูก ขัดง่าย ดูดความชื้น*
KBr					ใช้งานได้ทั่วไป ทำ pellet ดูดความชื้น*
CaF <sub>2</sub>					แข็ง ขัดยาก ไม่ดูดความชื้น
BaF <sub>2</sub>					เหมือน CaF <sub>2</sub> แต่แตกง่ายกว่า
CsBr					อ่อน ดูดความชื้น*
CsI					อ่อน ดูดความชื้นดีมาก
KRS-5 (TlI/TlBr)					ละลายน้ำได้เล็กน้อย
AgCl					อ่อน ทนความร้อน กัดโลหะ ถูกแสงยูวีจะดำ
Polyethylene					ราคาถูก จุดหลอมตัวต่ำ
IRTRAN-2 (ZnS)					ทนความร้อนได้ดี ไม่ละลายน้ำ
Infrasil					ใช้กับน้ำมัน หาปริมาณน้ำ
ZnSe					ใช้กับสารละลายที่เป็นน้ำ

\*ข้อควรระวังในการใช้วัสดุเหล่านี้ โดยเฉพาะพวกที่ดูดความชื้นได้ดี

1. เมื่อจะเปิดกระป๋องที่บรรจุเซลล์หรือ windows ใหม่ ควรจะต้องอุ่นกระป๋องให้ร้อนก่อนเปิดหรือเปิดในห้องที่ควบคุมความชื้น
2. วัสดุเหล่านี้ควรจะต้องเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ที่ใส่ซิลิกาเจลสำหรับดูดความชื้นไว้ด้วย
3. เมื่อเวลาใช้เซลล์หรือ windows เหล่านี้ ควรจะต้องสวมถุงมือที่ทำด้วยพลาสติกหรือยางเพื่อกันความชื้นจากมือ
4. เมื่อจะใช้สารตัวอย่างกับวัสดุเหล่านี้ ควรจะต้องทำให้สารตัวอย่างนั้นแห้งเสียก่อน หรือไล่ความชื้นเสียก่อน

#### 4.8.1 การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส (Gaseous Samples)

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นแก๊สด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมตรีนั้น โดยทั่วไปจะใช้เซลล์สำหรับใส่แก๊ส ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะของเซลล์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

โดยทั่วไปเซลล์ที่ใช้กับแก๊สมักจะกว้างประมาณ 10 ซม. ตัว windows สามารถเลือกใช้ได้ ความดันของแก๊สภายในเซลล์อาจเป็น 2–3 มม. ถึงหลายบรรยากาศก็ได้ ขึ้นอยู่กับแก๊สนั้นดูดกลืนอินฟราเรด ดีหรือไม่ สำหรับเซลล์มาตรฐาน จะมีขนาดเป็นปริมาตรของสารตัวอย่างต่อความหนาของสารตัวอย่างเป็น 20 : 1 (ในหน่วยเซนติเมตร) ในกรณีที่ต้องการให้ระยะทางที่แสงผ่านมาก ๆ อาจใช้ multireflection cells แทน

#### 4.8.2 การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของเหลว (Liquid and Solution Samples)

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวหรือเป็นสารละลายอยู่แล้ว เราสามารถนำตัวอย่างนั้น มาใส่เซลล์สำหรับของเหลวซึ่งมีด้วยกัน 3 ชนิด ที่สามารถเลือกใช้ได้ คือ

- (1) เป็น sealed cells ซึ่งมีความหนาคงที่ ดังรูปที่ 4.10
- (2) เป็น demountable cells ซึ่งสามารถปรับความหนาของสารตัวอย่างได้ โดยใช้ spacers ระหว่าง windows ทั้งสอง ดังรูปที่ 4.11
- (3) เป็น variable thickness cells ซึ่งสามารถปรับความหนาของสารตัวอย่างได้ ดังแสดง ในรูปที่ 4.12

ถ้าในกรณีที่ต้องการทำเพียงคุณภาพวิเคราะห์ หรือสารตัวอย่างเป็นของเหลวชั้น อาจจะทำให้ ง่าย ๆ โดยหยดของเหลวลงไปบนแผ่น window (ทำด้วย NaCl) แล้วใช้ window อีกแผ่นหนึ่งประกบลงไป



รูปที่ 4.10 แสดง sealed cell ที่มีความหนาคงที่



รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะของ demountable cells และ spacers



รูปที่ 4.12 แสดง variable thickness cell

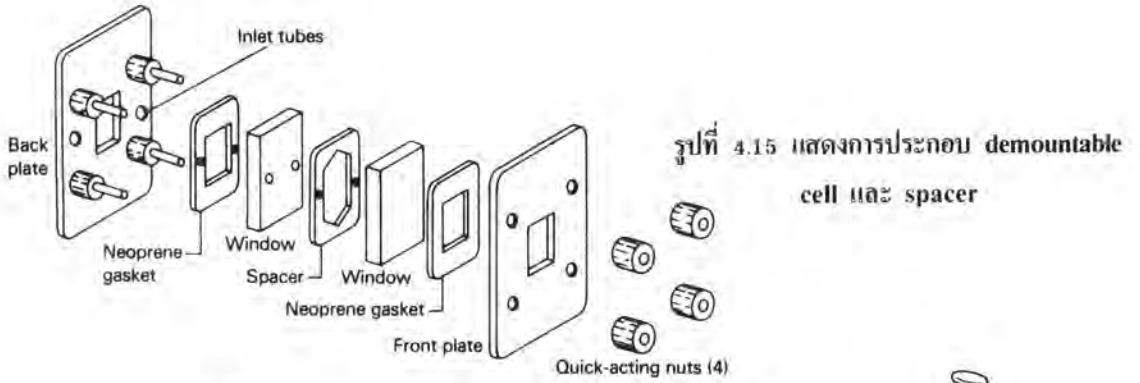


รูปที่ 4.13 แสดง demountable (Nujol) cell

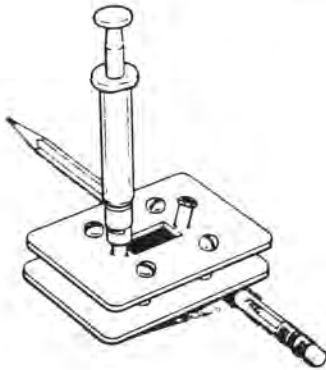


รูปที่ 4.14 แสดง heated liquid cell และ heated jacket

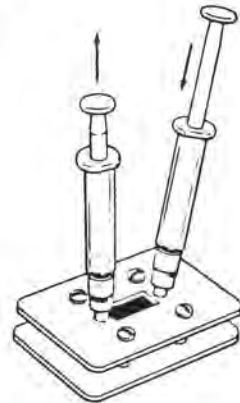




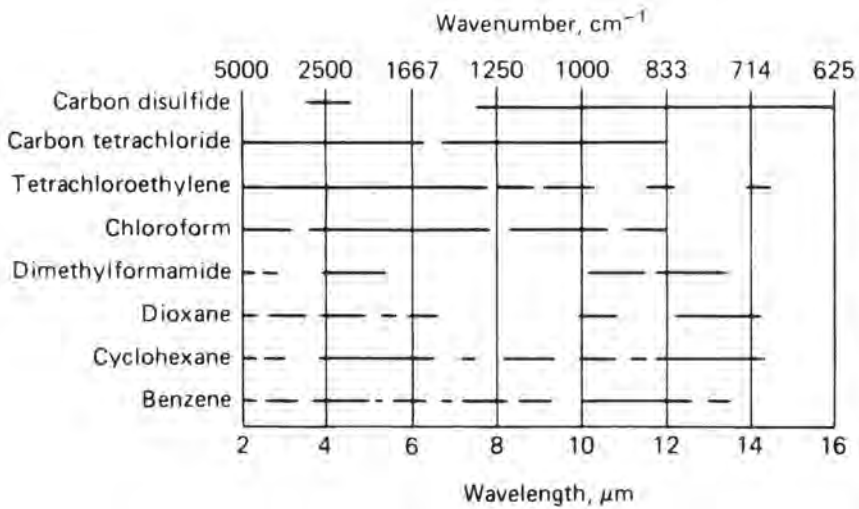
รูปที่ 4.15 แสดงการประกอบ demountable cell และ spacer



รูปที่ 4.16 แสดงวิธีใส่ liquid sample เข้าใน sealed cell



รูปที่ 4.17 แสดงวิธีใช้ syringes 2 อัน ทำความสะอาด cell



รูปที่ 4.18 แสดงถึงย่านที่ตัวทำละลายซึ่งใช้กันทั่วไปไม่ดูดกลืน IR ย่านที่เป็นเส้นทึบ ยอมให้แสงผ่าน 30% เมื่อใช้เซลล์หนา 0.1 มม.

แล้วนำไปใส่ใน cell holder นำไปวัดในเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ สามารถหาสเปกตรัมได้เลย ซึ่งสะดวก แต่ถ้าต้องการได้ข้อมูลละเอียดกว่านี้ หรือใช้ในการหาปริมาณด้วย จำเป็นต้องใช้เซลล์อย่างใดอย่างหนึ่งใน 3 ชนิดนั้น

โดยทั่วไป ในการวิเคราะห์สารที่เป็นของเหลวนี้มักจะใช้ความหนาของเซลล์น้อยกว่า 1 มม. ถ้าเป็นสารบริสุทธิ์มักจะใช้ความหนา 0.01–0.025 มม. ในการศึกษาเกี่ยวกับสารละลายของของแข็งของเหลว และของแก๊ส การเลือกใช้ตัวทำละลายเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง คือ ตัวทำละลายจะต้องไม่ดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงเดียวกับสารตัวอย่าง รูปที่ 4.18 แสดงคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละตัวทำละลายที่ใช้กันเสมอ ๆ ต่อการดูดกลืนแสงอินฟราเรด สิ่งที่ต้องระวังจะต้องพิจารณาควบคู่ไปด้วยก็คือ การเกิดอันตรกิริยาของตัวทำละลายกับสารตัวอย่าง ซึ่งอาจมีผลต่ออินฟราเรดสเปกตรัมอันเนื่องมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนของพวกที่มีหมู่ –NH หรือ –OH ซึ่งอาจทำให้ความถี่เพิ่มขึ้น หรือลดลงได้

การระวังรักษาเซลล์ อินฟราเรดเซลล์ถ้ามีการใช้โดยไม่ถูกต้อง และไม่บำรุงรักษาด้วยแล้ว จะชำรุดเสียหายได้ง่ายมาก แล้วส่งผลให้เกิดข้อผิดพลาดในผลการวิเคราะห์อีกด้วย และทำให้เสียเวลาอย่างมาก ในการที่จะต้องมาแก้ไขให้ดีขึ้น จึงเป็นการสมควรที่ผู้ใช้จะต้องคอยดูแลให้ถูกต้องและรักษาความสะอาดให้ดีด้วย สิ่งที่ต้องระวังอย่างมากก็คือ เซลล์และ windows ซึ่งเป็นผลึกของเกลือเฮไลต์ของอัลคาไล จะต้องไม่ให้ถูกน้ำหรือไอน้ำ เพราะน้ำจะไปละลายหรือทำให้ windows เกิดฝ้าได้ เมื่อแสงตกกระทบจะเกิดการกระเจิงแสงได้ เมื่อใช้แล้วทำความสะอาดแล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ ถ้าเซลล์นั้นทำด้วย AgCl ควรระวังอย่าให้ถูกแสงมากนักเพราะจะทำให้เกิดเป็นสีดำได้ นอกจากนี้ เมื่อเวลาใช้เซลล์หรือ windows ไม่ควรใช้มือจับ เวลาใช้ควรต้องสวมถุงมือยางหรือพลาสติก อีกประการหนึ่ง การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ระเหยได้ง่าย หรือสารละลายที่ตัวทำละลายระเหยง่าย หรือสารละลายที่มีลักษณะข้นเหนียว ถ้าตัวทำละลายระเหยไป หรือทำการวิเคราะห์เสร็จแล้ว ควรจะต้องรีบล้างให้สะอาดทันที ถ้าปล่อยไว้ให้ติดจนแข็งจะทำความสะอาดยากมาก ถ้าล้างไม่ออกจะต้องขัดให้สะอาด มิฉะนั้นจะไม่สามารถนำมาใช้ได้อีก

#### 4.8.3 การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง (Solid Samples)

ในกรณีที่ต้องการอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยไม่มีผลของตัวทำละลายหรือสารอื่น ๆ ผสมอยู่เกี่ยวข้อง นั่นคือมีแต่เฉพาะตัวอย่างเท่านั้น จำเป็นจะต้องทำให้สารตัวอย่างมีลักษณะบางมาก ๆ เป็นฟิล์ม ที่หนาประมาณ 0.01–0.1 มม. เพื่อให้แสงผ่านได้ เทคนิคต่าง ๆ ที่จะเลือกใช้ ยังขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพของสารนั้นด้วย เทคนิคต่าง ๆ มีดังต่อไปนี้

(1) ใช้วิธีอัดและรีดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ด้วยโลหะบนแผ่นโลหะเรียบ หรือแผ่นพลาสติก หรือบนแผ่นโลหะที่ฉาบด้วยพวกพอลิเมอร์ที่ทนความร้อน เมื่อนำสารตัวอย่างไปอัดและรีดจนได้แผ่นบาง ๆ หรืออาจให้ความร้อนในขณะที่อัดและรีดด้วยก็ได้ เทคนิคนี้เหมาะที่จะใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นพลาสติก ถ้าสารตัวอย่างไม่แข็งมากนัก อาจใช้ windows 2 แผ่น รีดสารตัวอย่างก็ได้ แต่จะต้องระวังการแตกของ windows ด้วย

(2) ใช้วิธีหลอม ถ้าสารตัวอย่างมีมวลโมเลกุลต่ำ อาจหลอมเหลวได้ง่าย แล้วนำสารตัวอย่างที่หลอมเหลวเทลงไปในบนแผ่นโลหะเรียบให้เป็นแผ่นบาง ๆ หรือเทลงไปในระหว่างแผ่น windows 2 แผ่น

ประกบกัน แล้วทิ้งไว้ให้เย็น

(3) ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นพวกชีวสาร พลาสติก หรือซีเมนต์ เป็นต้น อยู่ในรูปเป็นก้อนหรือเป็นแท่ง สามารถใช้ไมโครโทมตัดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ได้

(4) ใช้วิธีทำให้เป็นสารละลาย โดยให้สารตัวอย่างละลายในตัวทำละลายที่ระเหยได้ง่าย ๆ แล้วนำสารละลายนั้นเทลงบนแผ่นกระจก หรือแผ่นโลหะที่ขัดมัน หรือแผ่นพลาสติก หลังจากตัวทำละลายระเหยออกไปแล้ว ใช้มีดตัดแผ่นฟิล์มออกมา ถ้าสารตัวอย่างนั้นไม่ละลายน้ำให้นำแผ่นฟิล์มจุ่มลงไปใต้น้ำ หลังจากทำให้แห้งแล้วจะสังเกตเห็นว่าแผ่นฟิล์มตรงกลางจะบางกว่าที่ขอบ เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยใช้สารละลายให้มีความเข้มข้นมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังคงมีตัวทำละลายหลงเหลืออยู่อีกบ้างเล็กน้อย

(5) ใช้ Mull technique วิธีนี้ได้รับความนิยมมากสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

*อุปกรณ์และวัสดุที่ต้องใช้ มี*

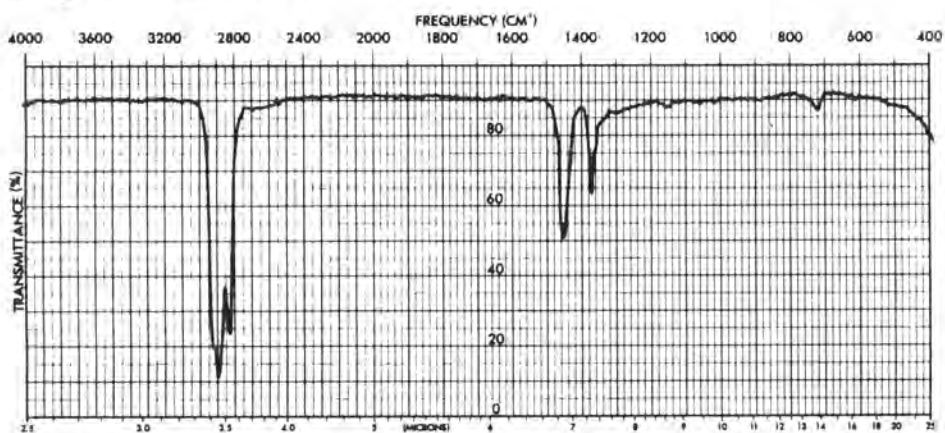
โกร่งอะเกต (agate mortar) พร้อมสาก

mineral oil หรือเรียก Nujol หรือพาราฟินเหลว หรืออาจใช้ hexachlorobutadiene หรือ fluorolube ซึ่งเป็น perfluorokerosene

ในการเตรียมสารตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้ คือ

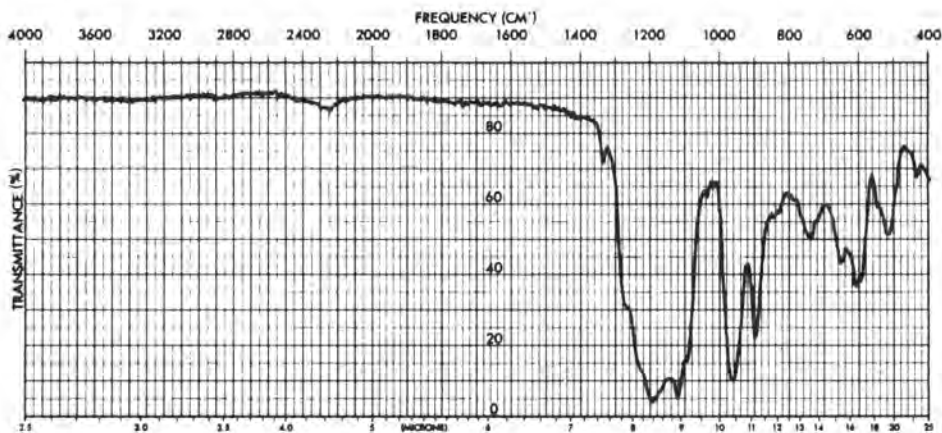
ใช้สารตัวอย่าง 2–3 มก. บดให้ละเอียดด้วยโกร่งอะเกต หรือ ball mill เล็ก ๆ แล้วหยด Nujol ลงไป 1–2 หยด แล้วบดต่อไปจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำสารตัวอย่างที่บดได้นี้ไปใส่ลงบน NaCl window หรือ window อย่างอื่นเพียงเล็กน้อย แล้วเอาอีกแผ่นหนึ่งประกบ ถูไปมาจนทั่วแผ่น นำไปใส่ใน sample holder เพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ต่อไป

โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Nujol เองก็ดูดกลืนแสงอินฟราเรด และได้อินฟราเรดสเปกตรัมดังรูปที่ 4.19 ซึ่งดูดกลืนแสงอินฟราเรดมากที่สุดที่  $3,000 - 2,800 \text{ cm}^{-1}$  และขนาดปานกลางที่  $1,460 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,375 \text{ cm}^{-1}$  ดูดกลืนแสงน้อยที่  $720 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 4.19 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ Nujol

สำหรับของ fluorolube หรือ perfluorokerosene ดูคลื่นแสงอินฟราเรดที่ช่วง 1,320–600  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ fluorolube

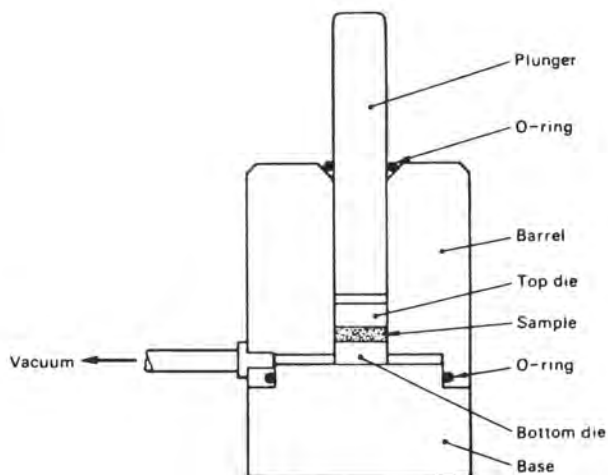
ดังนั้น ถ้าศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมโดยใช้ fluorolube ในช่วง  $4,000 - 1,330 \text{ cm}^{-1}$  และใช้ Nujol ในช่วง  $1,330 - 720 \text{ cm}^{-1}$  จะเห็นว่าสารทั้งสองนี้จะไม่รบกวนสเปกตรัมที่ได้ เทคนิคนี้เรียกว่า “Split mull” technique

(6) ใช้ KBr-pellet technique นับว่าเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากอีกเทคนิคหนึ่ง โดยใช้สารพวกอัลคาไลเฮไลด์ เช่น KBr ที่เป็นของแข็งผสมกับสารตัวอย่าง บดให้เข้ากันในโกร่งอะเกต แล้วนำไปอัด จะได้สารเป็นแผ่นใส สามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ได้เลย ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ

1. background absorption ของสารประกอบเฮไลด์มีค่าน้อยและใช้ได้ทั่วไป
2. แผ่นใสที่อัดได้ (pellet, disc) อาจจะเก็บไว้ใช้วิเคราะห์ใหม่ได้
3. สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในระดับไมโครได้

สิ่งที่สำคัญของการใช้เทคนิคนี้คือ KBr ควรจะต้องใช้เกรดที่ดีที่สุด อย่างน้อยก็ควรเป็น AR เกรด และจะต้องแห้ง นั่นคือ ควรจะต้องอบที่อุณหภูมิ  $110^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชม. แล้วนำมาเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ที่ใส่  $\text{P}_2\text{O}_5$  หรือซิลิกาเจลไว้ ก่อนใช้ควรจะต้องบดให้ละเอียดเสียก่อน

วิธีทำ KBr-pellet ใช้สารตัวอย่างประมาณ 2.0 มก. ผสมกับ KBr 100–200 มก. ในโกร่งอะเกต หรือ ball mill แล้วบดให้ละเอียดจนเป็นเนื้อเดียวกัน ตามปกติการทำ KBr-pellet ควรให้มีสารตัวอย่างเข้มข้นประมาณ 0.1–2% แต่ก็อาจจะเปลี่ยนแปลงปริมาณได้ ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างนั้นดูคลื่นแสงอินฟราเรดได้ดีเพียงใด เมื่อบดดีแล้วนำไปใส่ในเครื่องอัดซึ่งเรียกว่า die ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงเครื่องอัดชนิด evacuable KBr die และเครื่องอัดขนาด 15 ตัน



หลังจากเปิดบีมูดอากาศออกประมาณ 1 นาที จึงจะเริ่มอัดด้วยเครื่องอัด ซึ่งอาจเป็น hydraulic press อัดประมาณ 10 ตัน สำหรับขนาด 13 มม. disc และใช้ความดันประมาณ 15 ตัน สำหรับ 16 มม. disc ไม่ควรใช้ความดันสูงเกินไป เพราะอาจทำให้ die เสียหายได้ ควรอัดตัวอย่างประมาณ 3-4 นาที หลังจากลดความดันและปลดบีม่ออกจาก die แล้ว จึงนำตัวอย่างที่เป็น pellet ใส่บางออกมาอย่างระมัดระวัง เพราะอาจแตกหรือหักได้ จากนั้นใส่ลงใน disc holder เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

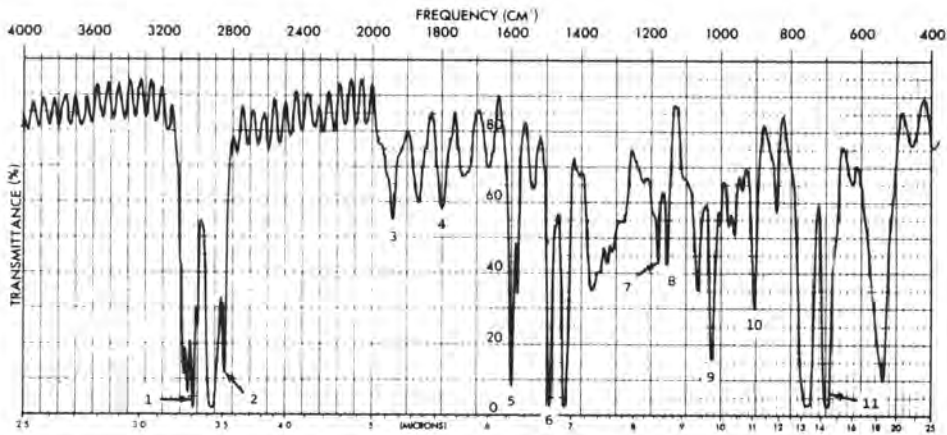
ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่างในช่วงความถี่ต่ำ ๆ อาจใช้ CsI หรือ CsBr ได้ แต่ CsI และ CsBr ดูดความชื้นได้ดีมาก และราคาค่อนข้างแพง

ในปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ได้สร้างอุปกรณ์ที่เรียกว่า Attenuated Total Reflectance (ATR) ทำให้สามารถหาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่มีลักษณะเป็นมันทำให้สะท้อนแสงหรือทึบแสงได้ เช่น ผิวดิน ฝ้าย กาว โฟม พลาสติก สี ยาสีฟัน และอื่น ๆ เป็นต้น โดยนำสารตัวอย่างไปติดกับ ATR crystal ซึ่งเป็นผลึกของสารที่มีค่าดัชนีหักเหสูงมาก และแสงอินฟราเรดผ่านได้ เช่น แทลเลียมโบรมाइด์ หรือ แทลเลียมไอโอไดด์ หรือ AgCl เมื่อลำแสงอินฟราเรดตกกระทบผลึกนี้เป็นมุมที่อาจเลือกได้ เช่น 30°

45° หรือ 60° ลำแสงนั้นจะเกิดการสะท้อนอยู่ภายในมากครั้งด้วยกันที่บริเวณติดกันของสารกับผลึก แสงอินฟราเรดบางส่วนจะถูกดูดกลืนบ้าง แต่แสงที่สะท้อนกลับออกมานั้นนำไปวัดด้วยดีเทคเตอร์ต่อไปก็จะได้อินฟราเรดสเปกตรัมของวัตถุเหล่านั้น

#### 4.9 การ Calibrate เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ผลิตอยู่ในท้องตลาดปัจจุบันนี้ล้วนเป็นเครื่องที่ดี ให้ wave number และความยาวคลื่นที่ถูกต้องอยู่แล้ว แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ไปนาน ๆ อาจเกิดการคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่แท้จริงได้ ความจริงแล้วควรจะต้องทำ calibration เครื่องเสมอ ๆ โดยใช้สารมาตรฐานที่ทราบสเปกตรัมแน่นอนแล้ว เช่น polystyrene ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัมของ polystyrene calibration sample (หนา 0.05 มม.)

ตารางที่ 4.3

Peak #	Frequency, $\text{cm}^{-1}$	Wavelength, $\mu$
1	3027	3.30
2	2851	3.51
3	1944	5.14
4	1802	5.55
5	1601	6.25
6	1495	6.69
7	1181	8.47
8	1154	8.67
9	1028	9.73
10	907	11.02
11	699	14.31

### การหาความหนาของเซลล์ (Cell path length) หรือแผ่นฟิล์ม

ความหนาของ sealed cells เมื่อใช้ไปนาน ๆ จะเกิดการสึกหรอ ทำให้ความหนาของเซลล์เปลี่ยนไป ดังนั้นเมื่อจะใช้งานเกี่ยวกับการหาปริมาณ (quantitative analysis) จำเป็นต้องทราบความหนาที่แน่นอน เทคนิคที่ใช้เรียกว่า interference fringe technique ดังนั้น ความหนาของเซลล์ (d) หรือแผ่นฟิล์มสามารถคำนวณได้จากสมการข้างล่างนี้

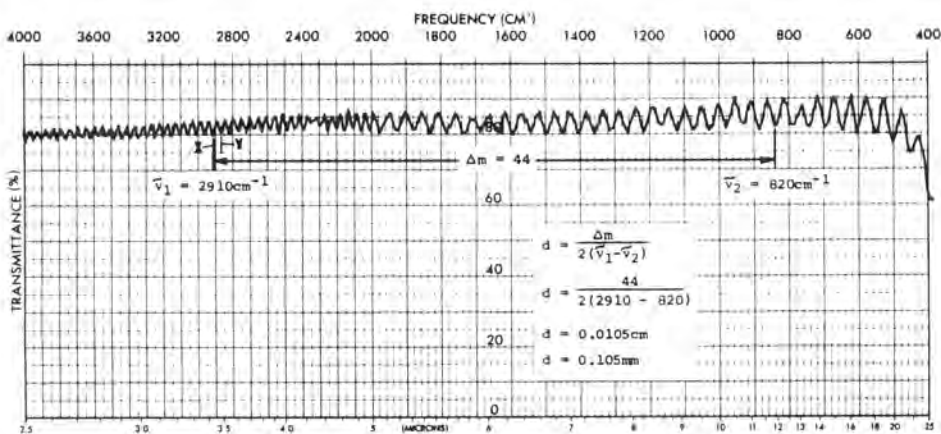
สำหรับเซลล์ 
$$d = \frac{\Delta m}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad \text{-----(4.17)}$$

สำหรับแผ่นฟิล์ม 
$$d = \frac{\Delta m}{2n(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad \text{-----(4.18)}$$

- ให้ d = ความหนาของเซลล์หรือแผ่นฟิล์ม เป็น cm
- $\tilde{\nu}_1$  = ความถี่ที่เริ่มแรก ดูจากจุดสูงสุด (หรือดูจุดต่ำสุดก็ได้) ในหน่วยของ wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $\tilde{\nu}_2$  = ความถี่ที่จุดสุดท้าย คิดเป็น wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $\Delta m$  = จำนวนริ้ว (fringe) ที่สมบูรณ์ในระหว่าง  $\tilde{\nu}_1$  ถึง  $\tilde{\nu}_2$
- n = ค่าดัชนีหักเหของแผ่นฟิล์ม

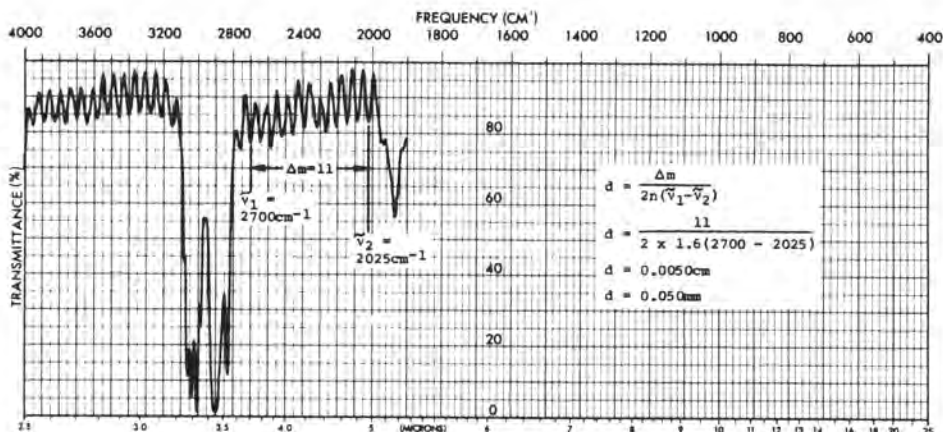
วิธีหา นำเซลล์เปล่าไปหาสเปกตรัมในช่วงความถี่จาก  $4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  จะได้สเปกตรัมมีลักษณะดังรูปที่

4.23



รูปที่ 4.23 แสดงการเกิดริ้ว (fringe) ที่ได้จากเซลล์เปล่า

ถ้าจะหาความหนาของแผ่นฟิล์มก็สามารถทำได้ในทำนองเดียวกัน เช่น แผ่น polystyrene ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหเท่ากับ 1.6 เมื่อนำมาหาอินฟราเรดสเปกตรัมจะได้ดังรูปที่ 4.24 จากนั้นก็สามารถคำนวณหาความหนาของแผ่นฟิล์มได้



รูปที่ 4.24 แสดงการเกิดริ้ว (fringe) ของแผ่น polystyrene

#### 4.10 การทำคุณภาพวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Qualitative Analysis by IR Spectroscopy)

โดยทั่วไปแล้ว อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนิยมใช้เป็นเทคนิคสำหรับหาหรือพิสูจน์เกี่ยวกับโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หาฟังก์ชันนัลกรุปต่าง ๆ ซึ่งจะปรากฏออกมาที่ความถี่ต่าง ๆ กัน ดังได้กล่าวมาแล้ว ข้อมูลต่าง ๆ สามารถดูได้จากรูปที่ 4.25 ซึ่งเป็นแผนภูมิแสดงถึงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันนัลกรุปกับความถี่หรือความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรด และรูปที่ 4.26–4.31 แสดง group frequencies ที่สำคัญของสารต่าง ๆ และตารางที่ 4.4 แสดงแถบสเปกตรัมของกลุ่มสารต่าง ๆ เพื่อให้ดูง่ายขึ้น

ตารางที่ 4.4 แสดงรายการของ wave number กับฟังก์ชันนัลกรุปที่ดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ปานกลางและดีมาก

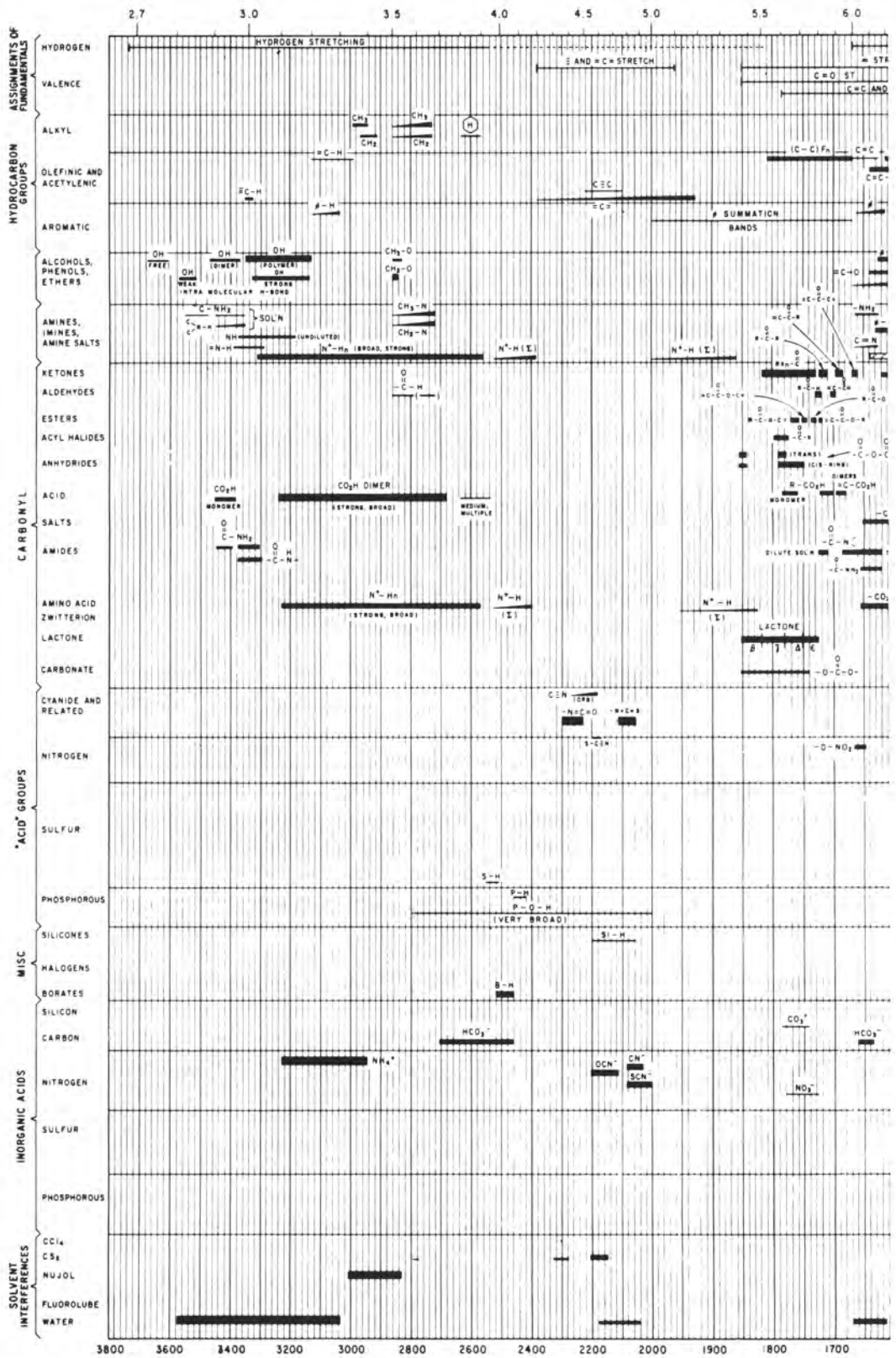
Wavenumber range, cm <sup>-1</sup>	Functional group
3700 – 3600	OH (H <sub>2</sub> O, ROH, PhOH) (dilute solution)
3530 – 3400	NH <sub>2</sub> (2 bands), NH (1 band) (dilute solution)
3500 – 3250	OH (polymers) (solids and liquids)
3500 – 3060	NH (amines, amides)
3320 – 3250	–C≡C–H (sharp)
3300 – 2400	COOH (broad)
3110 – 3000	C–H (C=C–H, Ph–H, CH <sub>3</sub> X, CH <sub>2</sub> X)
3000 – 2800	C–H (–CH <sub>2</sub> –, –CH <sub>3</sub> )
2835 – 2815	OCH <sub>3</sub>
2750 – 2700	CHO
2260 – 2100	–C≡C–
2190 – 2130	CNS, C≡N
2000 – 1650	C–H (phenyl)
1980 – 1950	–C=C=C–
1950 – 1600	C=O



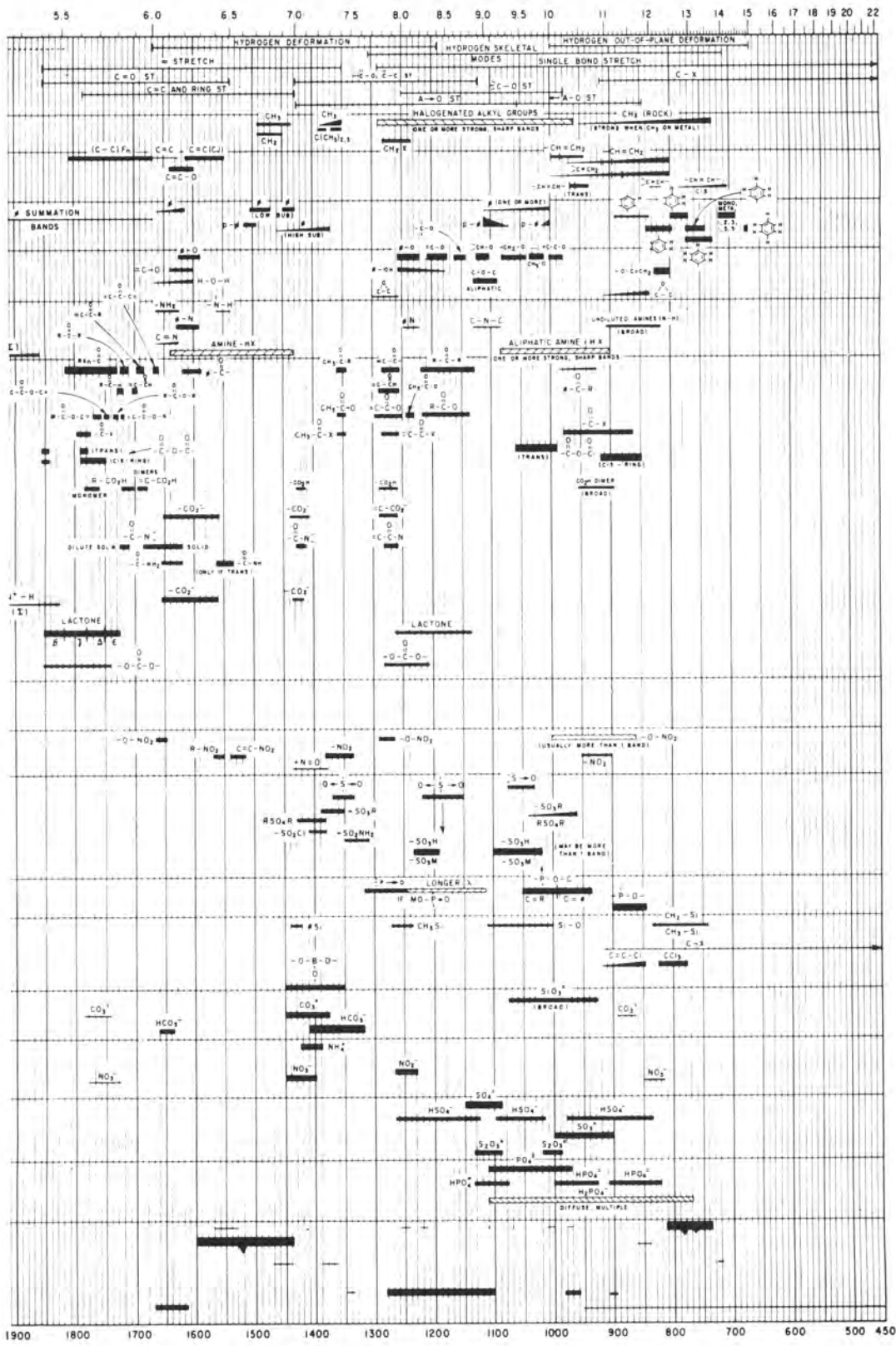
ตารางที่ 4.4 (ต่อ)

Wavenumber range, $\text{cm}^{-1}$	Functional group
1715 – 1630	RCONH <sub>2</sub> , RCONHR
1710 – 1530	– COO – (broad)
1680 – 1630	C = C (nonconjugated, noncyclic), C = N
1680 – 1560	C = C (cyclic or conjugated)
1650 – 1590	RONO, RONO <sub>2</sub>
1650 – 1475	RCONH <sub>2</sub> , RCONHR
1615 – 1590	Phenyl
1615 – 1565	Pyridines (doublet)
1610 – 1560	COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup> †
1550 – 1490	PhNO <sub>2</sub>
1515 – 1485	Phenyl
1475 – 1450	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1440 – 1400	COOH
1430 – 1400	CO – CH <sub>2</sub>
1420 – 1400	CO – NH <sub>2</sub>
1400 – 1360	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C (two bands)
1400 – 1310	COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup> (broad)†
1380 – 1370	CH <sub>3</sub>
1380 – 1360	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (two bands)
1370 – 1300	C – NO <sub>2</sub>
1330 – 1310	Ph – CH <sub>3</sub>
1300 – 1000	CF
1280 – 1250	SiCH <sub>3</sub>
1280 – 1180	C – N – (aromatic)
1280 – 1150	– C – O – C –
1255 – 1240	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C –
1275 – 1070	– C – O – C –
1230 – 1100	– C – N –
1160 – 1100	C = S
1200 – 1000	COH
1120 – 1030	C – NH <sub>2</sub>
1095 – 1015	Si – O – Si, Si – O – C
1000 – 970	CH = CH <sub>2</sub>
980 – 690	C = C – H
870 – 670	Aromatic ring
860 – 760	R – NH <sub>2</sub> (broad)
835 – 800	CH = C (out-of-plane)
760 – 510	CCI
730 – 675	CH = CH (cis isomers)
700 – 550	CBr

† M represents a metal.

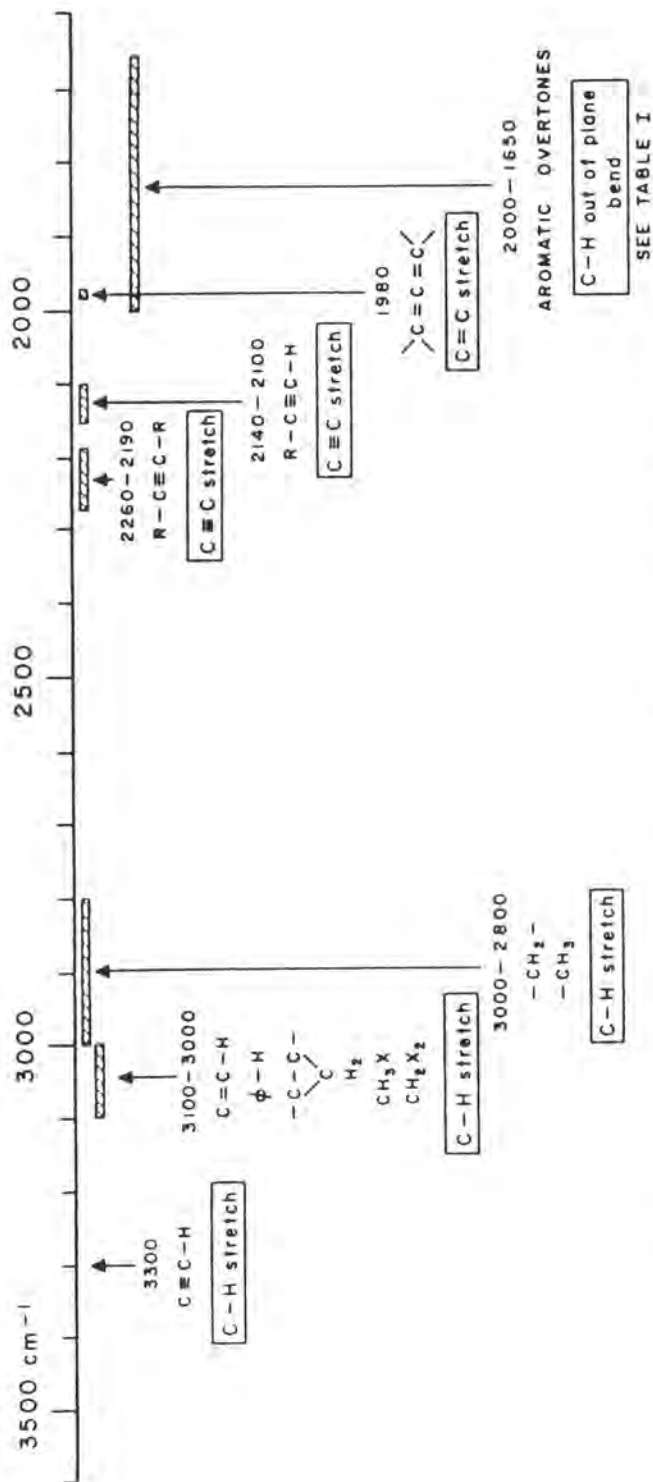


รูปที่ 4.25 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันนัลกรุปกับความถี่และความยาวคลื่นของแสงอินฟราเรดที่ถูกดูดกลืน



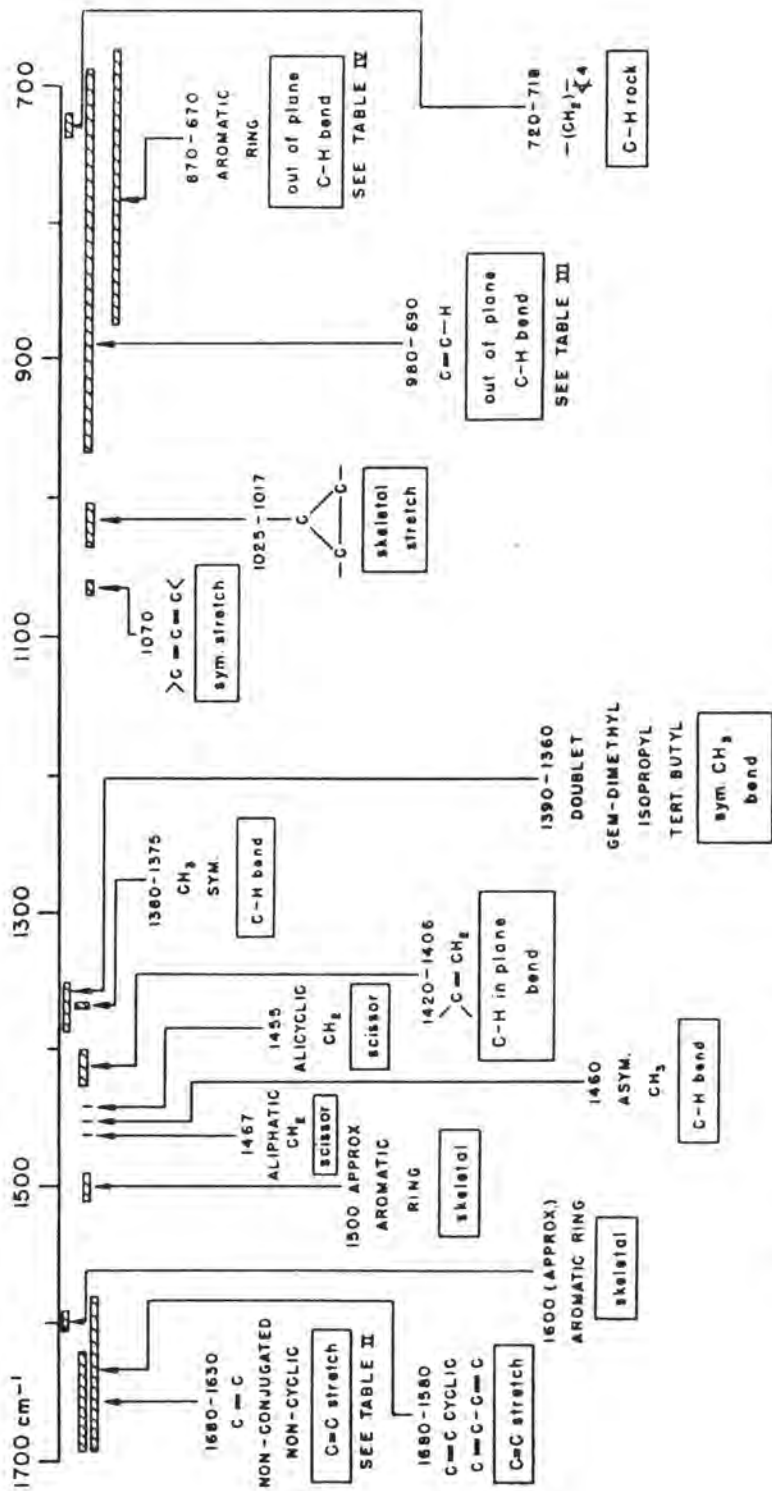
รูปที่ 4.25 (ต่อ)

CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF HYDROCARBONS - I



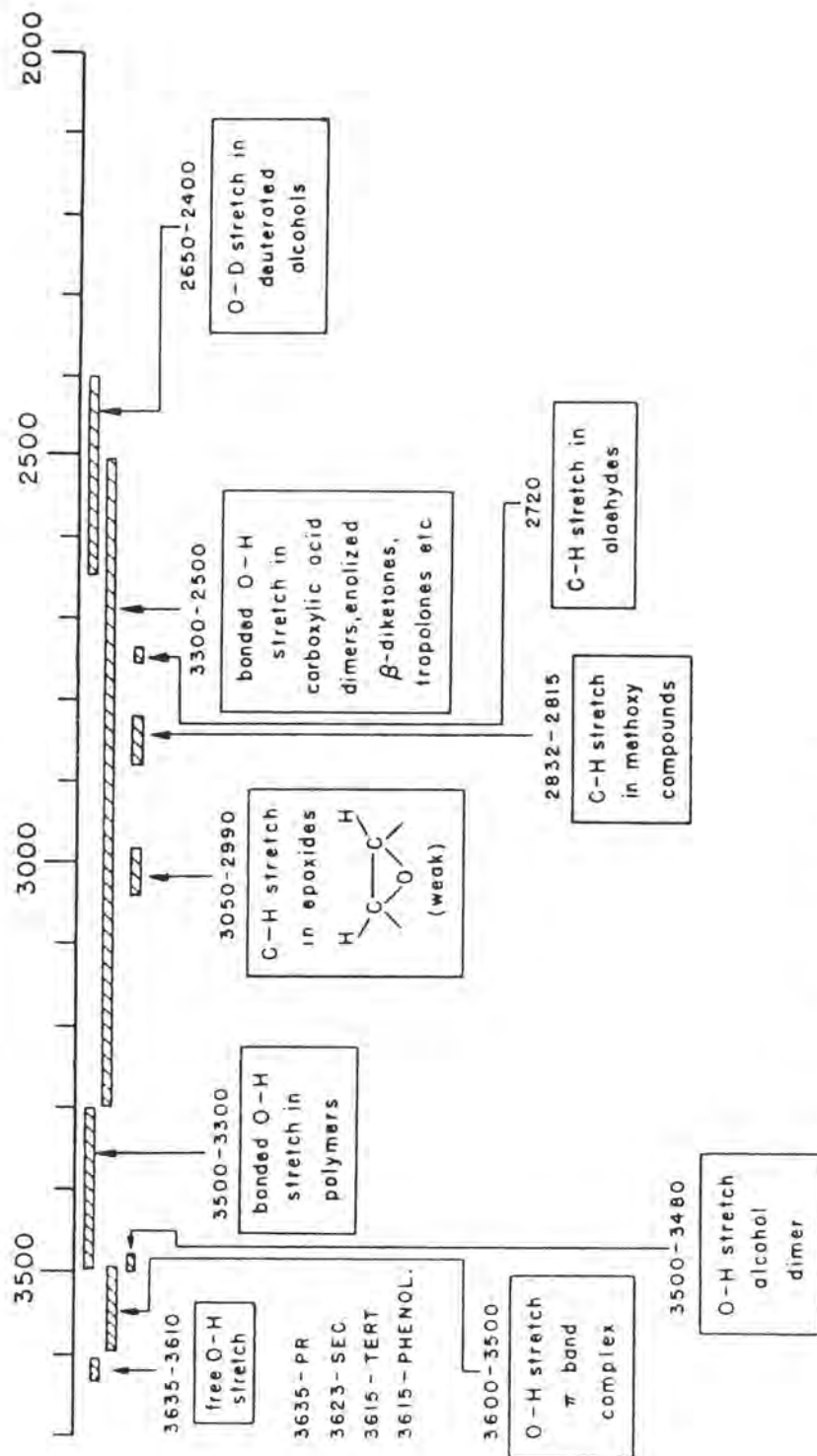
รูปที่ 4.28 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความถี่เฉพาะของกรุปต่างๆ ในสารไฮโดรคาร์บอน-1

CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF HYDROCARBONS - II



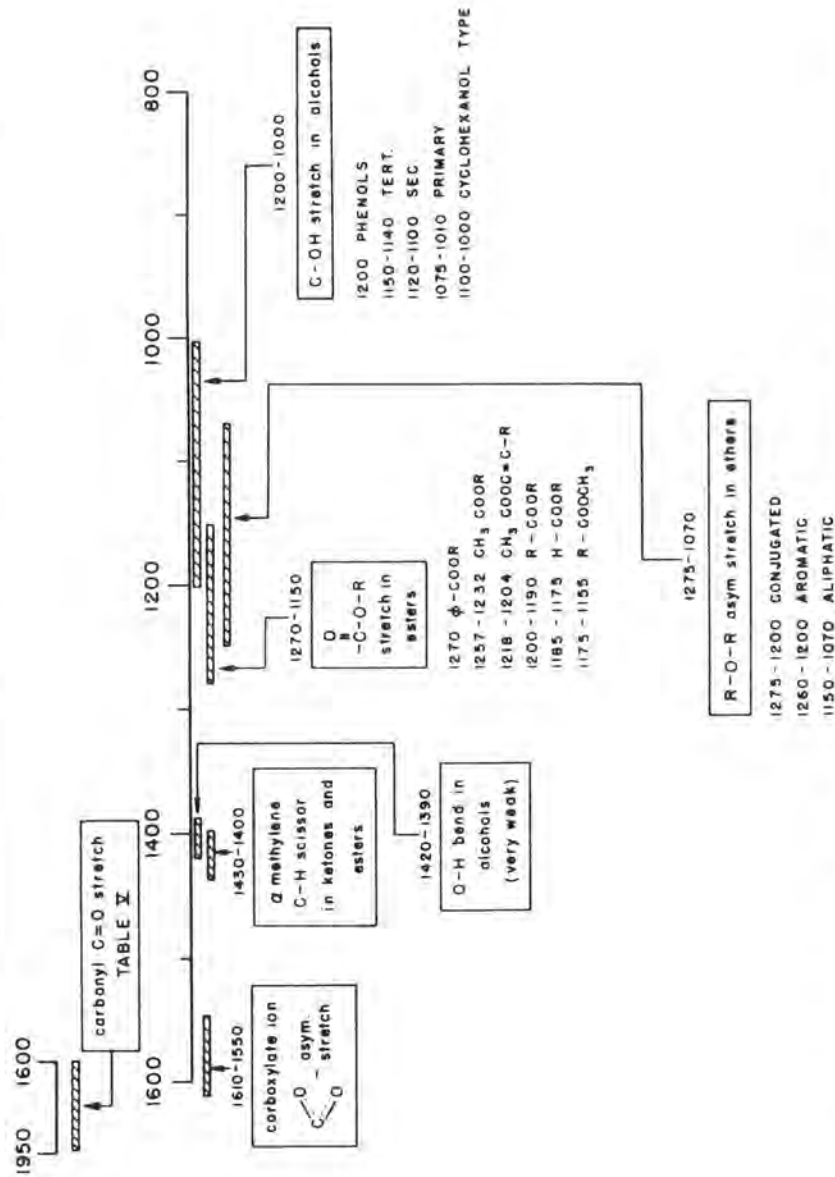
รูปที่ 4.27 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่มีความเฉพาะของกับต่าง ๆ ในสารไฮโดรคาร์บอน-2

CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF OXYGENATED COMPOUNDS - I



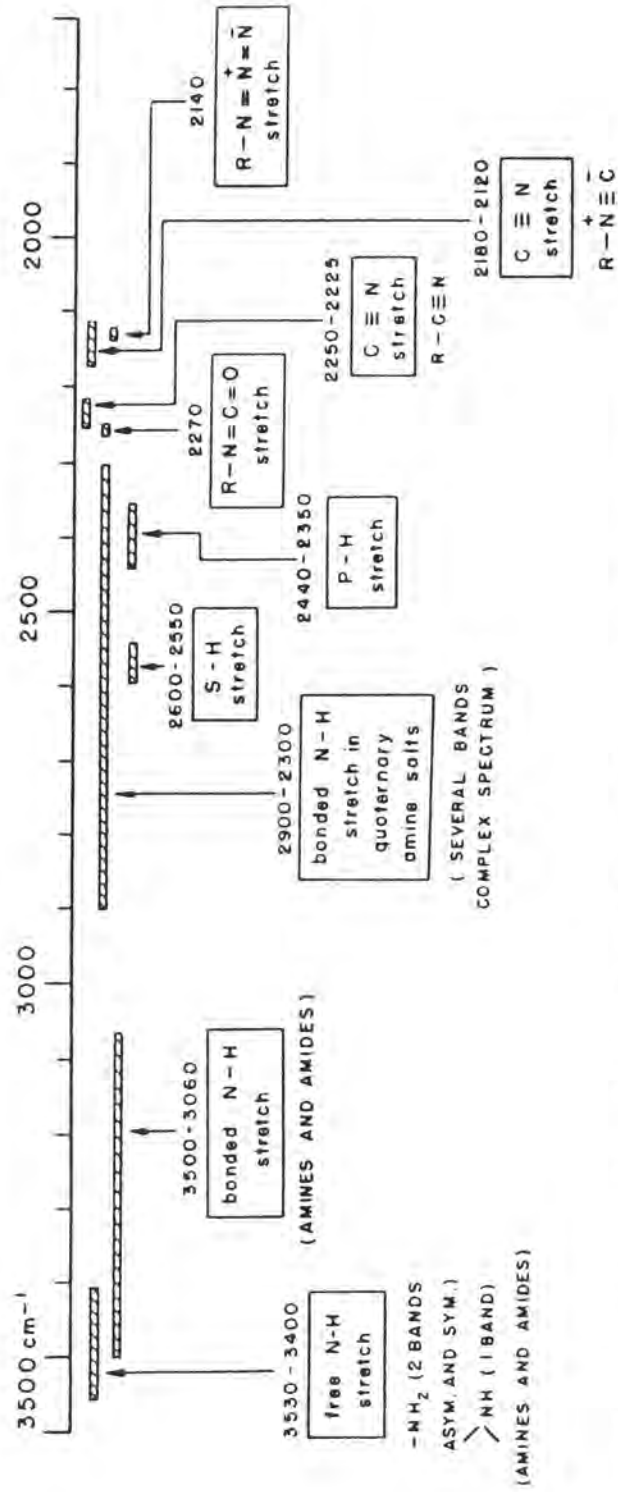
รูปที่ 4.28 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความถี่เฉพาะของกรุปต่างๆ ในสารประกอบที่มีออกซิเจน-1

CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF OXYGENATED COMPOUNDS - II



รูปที่ 4.29 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความถี่เฉพาะของกรุปต่างๆ ในสารประกอบที่มีออกซิเจน-2

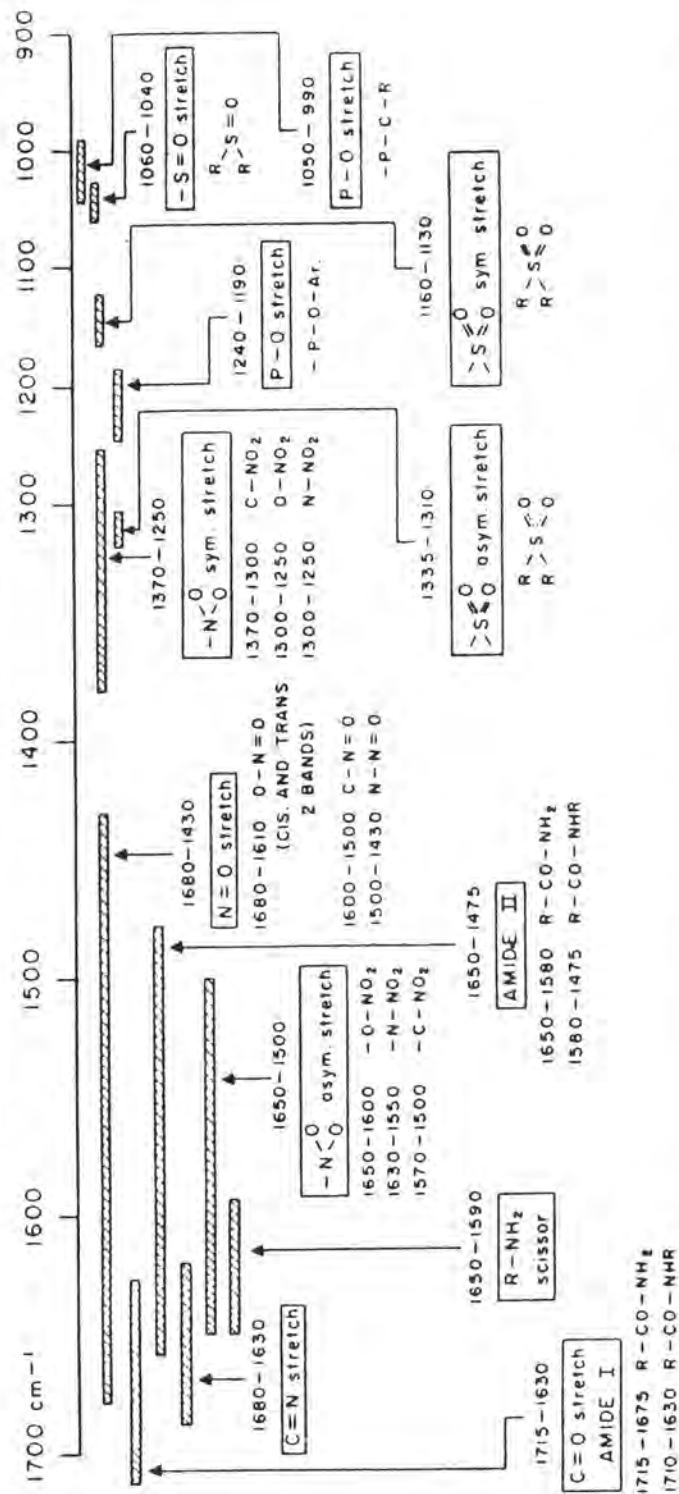
CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF NITROGEN, PHOSPHORUS, SULFUR COMPOUNDS - I



รูปที่ 4.30 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่มีความถี่เฉพาะของกรุปต่างๆ ในสารประกอบของไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และซัลเฟอร์-1



CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES OF  
NITROGEN, PHOSPHORUS, SULFUR COMPOUNDS - II



รูปที่ 4.31 แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความถี่เฉพาะของกรุปต่างๆ ในสารประกอบของไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และซัลเฟอร์-2

## 4.11 การวิเคราะห์ตัวอย่างจากอินฟราเรดสเปกตรัม

ถ้าท่านมีอินฟราเรดสเปกตรัมอยู่ ให้เริ่มต้นดูก่อนว่าพีกที่เด่น ๆ เป็นพีกของอะไร ซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลกรุปที่สำคัญ เช่น มี  $C=O$ ,  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $C-O$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  และ  $NO_2$  หรือไม่ เพราะเป็นข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับโครงสร้าง รายละเอียดเอาไว้ดูภายหลัง ขั้นตอนต่อไปนี้จะจัดว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่ควรจะต้องตรวจสอบ คือ

### (1) ดูว่ามีคาร์บอนิลกรุปไหม

ถ้ามี  $C=O$  จะต้องมียักษ์ใหญ่ที่  $1,820-1,660\text{ cm}^{-1}$  ( $5.5-6.1\ \mu$ )

### (2) ถ้ามี $C=O$ ให้ตรวจต่อไปว่าเป็นสารประเภทไหน (ถ้าไม่มีข้ามไปข้อ 3 เลย)

ถ้าเป็นกรด จะต้องมียักษ์  $OH$  ที่กว้างใกล้  $3,400-2,400\text{ cm}^{-1}$  (โดยปกติมักจะทับกับพีกของ  $C-H$ )

ถ้าเป็นอะไมด์ พีก  $N-H$  จะต้องปรากฏ และมีขนาดปานกลางที่ใกล้กับ  $3,500\text{ cm}^{-1}$  ( $2.85\ \mu$ ) และบางครั้งมี 2 พีกขนาดเท่า ๆ กัน

ถ้าเป็นเอสเทอร์ พีก  $C-O$  จะต้องปรากฏที่ใกล้  $1,300-1,000\text{ cm}^{-1}$  ( $7.7-10\ \mu$ )

ถ้าเป็นแอนไฮไดรด์ซึ่งมี  $2C=O$  จะมีพีกปรากฏที่ใกล้ ๆ  $1,810$  และ  $1,760\text{ cm}^{-1}$  ( $5.5$  และ  $5.7\ \mu$ ) 2 พีก

ถ้าเป็นอัลดีไฮด์ คือ มี  $CH$  อยู่ จะมีพีกซึ่งเล็ก (weak) 2 พีก ใกล้  $2,850$  และ  $2,750\text{ cm}^{-1}$  ( $3.5$  และ  $3.65\ \mu$ ) อยู่ทางขวามือของ  $CH$  พีก

ถ้าเป็นคีโตน สิ่งทีคิดว่าเป็นทั้ง 5 อย่างข้างบนตัดทิ้งได้

### (3) ถ้าไม่มี $C=O$ ควรต้องตรวจ

ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ } ให้ตรวจพีกของ  $-OH$

ถ้าเป็นฟีนอล } ซึ่งจะให้การดูดกลืนแสงเป็นพีกกว้างที่ใกล้ ๆ  $3,600-3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.8-3.0\ \mu$ )

เพื่อความแน่ใจ จะให้ดูพีก  $C-O$  ใกล้ ๆ  $1,300-1,000\text{ cm}^{-1}$  ( $7.7-10\ \mu$ )

ถ้าเป็นอะมีน ควรตรวจหา  $NH$  พีก ซึ่งเป็นพีกขนาดกลางใกล้ ๆ  $3,500\text{ cm}^{-1}$  ( $2.85\ \mu$ )

ถ้าเป็นอีเธอร์ ตรวจหา  $C-O$  (และไม่มี  $OH$ ) พีกใกล้ ๆ  $1,300-1,000\text{ cm}^{-1}$  ( $7.7-10\ \mu$ )

### (4) ดูว่ามีพันธะคู่ และ/หรือวงแหวนอะโรมาติกหรือไม่

ถ้ามี  $-C=C-$  จะมีพีกเล็ก ๆ ใกล้  $1,650\text{ cm}^{-1}$  ( $6.1\ \mu$ )

และมีพีกปานกลางถึงพีกใหญ่ในช่วง  $1,650-1,450\text{ cm}^{-1}$  ( $6-7\ \mu$ ) และใช้ดูพวกวงแหวนอะโรมาติก

ตรวจให้แน่ใจอีกครั้งที่  $CH$  พีกเป็นอะโรมาติก และไวเนล  $CH$  จะมีพีกที่ทางซ้ายของ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ )

ถ้าเป็น  $CH$  อะลิแฟติก จะได้พีกทางขวาของพีก  $3,000\text{ cm}^{-1}$

(5) ถ้าเป็นพันธะสาม (triple bonds)

ถ้ามี  $-C\equiv N$  จะมีพีกขนาดปานกลางใกล้  $2,250\text{ cm}^{-1}$  ( $4.5\ \mu$ )

$-C\equiv C$  จะมีพีกเล็ก ๆ และแหลมใกล้  $2,150\text{ cm}^{-1}$  ( $4.65\ \mu$ )

ตรวจสอบอีกครั้งว่าเป็น acetylenic CH หรือไม่ ถ้าเป็นจะมีพีกใกล้  $3,300\text{ cm}^{-1}$  ( $3.0\ \mu$ )

(6) ถ้ามีในโทรกรุป

จะมีพีก 2 พีกที่ใหญ่ที่  $1,600-1,500\text{ cm}^{-1}$  ( $6.25-6.67\ \mu$ ) และ  $1,390-1,300\text{ cm}^{-1}$  ( $7.2-7.7\ \mu$ )

(7) ถ้าเป็นไฮโดรคาร์บอน

จะไม่พบพีกต่าง ๆ ดังได้กล่าวมาแล้วเลย แต่จะมีพีกใหญ่ของ CH ในช่วงใกล้  $3,000\text{ cm}^{-1}$

( $3.33\ \mu$ ) สเปกตรัมมีลักษณะง่าย ๆ โดยมีพีกที่ใกล้กับ  $1,450\text{ cm}^{-1}$  ( $6.90\ \mu$ ) และ  $1,375\text{ cm}^{-1}$  ( $7.27\ \mu$ )

## ตัวอย่างลักษณะของอินฟราเรดสเปกตรัมของสารต่าง ๆ

### 1. สารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอน (Alkane, Alkene และ Alkyne)

#### 1.1 สารประกอบพวก alkanes

ลักษณะของสเปกตรัมของพวก alkane เป็นแบบง่าย ๆ มีพีกเพียง 2-3 พีกเท่านั้น คือ

C-H stretching จะมีพีกที่ประมาณ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ )

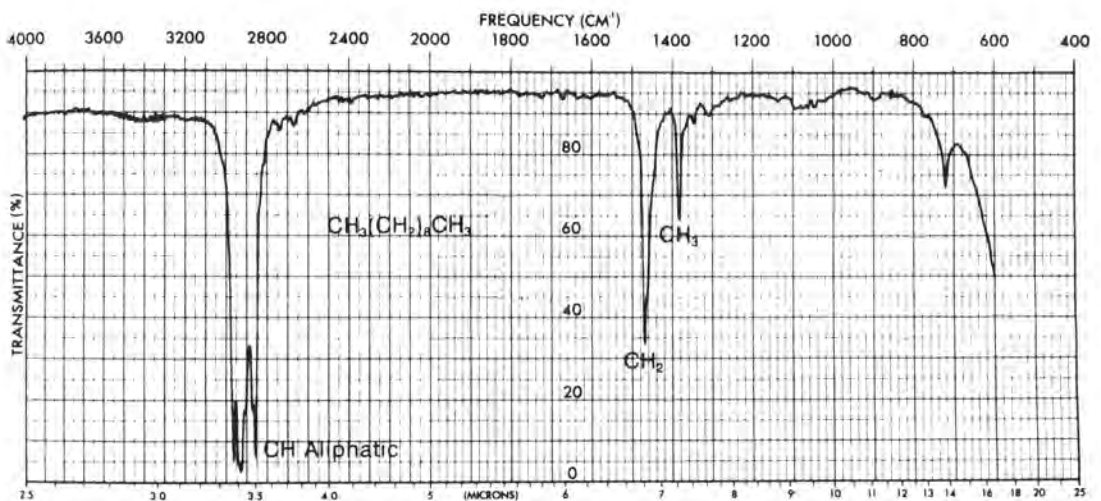
ก. พวก alkanes จะมีพีกเกิดขึ้นทางขวาของ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ )

ข. ถ้าสารนั้นมี vinylic, aromatic, acetylenic หรือ cyclopropyl hydrogens จะมีพีกของ CH ทางซ้ายมือของ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ )

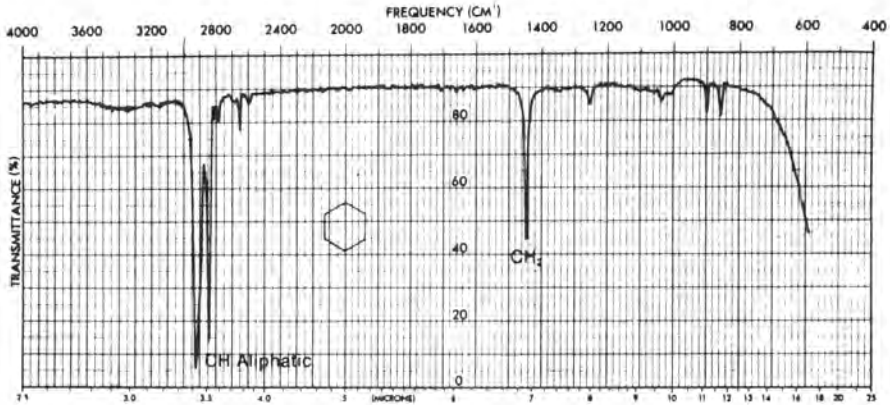
$\text{CH}_2$ -methylene group จะมีพีกอยู่ที่ประมาณ  $1,450\text{ cm}^{-1}$  ( $6.9\ \mu$ )

$\text{CH}_3$ -methyl group จะมีพีกอยู่ที่ประมาณ  $1,375\text{ cm}^{-1}$  ( $7.27\ \mu$ )

C-C stretching จะมีหลายพีก



รูปที่ 4.32 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของเดเคน (decane)



รูปที่ 4.33 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของไซโคลเฮกเซน (cyclohexane)

### 1.2 สารประกอบพวก alkenes

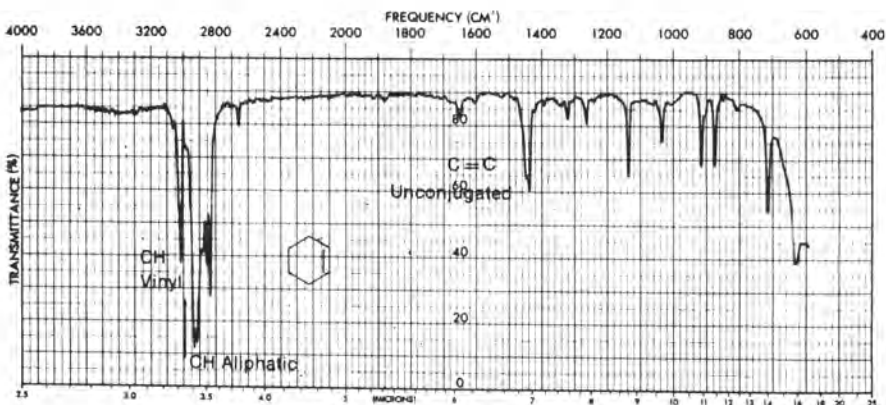
สารประกอบพวกนี้จะแสดงให้เห็นพีคต่าง ๆ ที่สำคัญในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

= C – H stretching มีพีคอยู่ที่ช่วงมือของ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ )

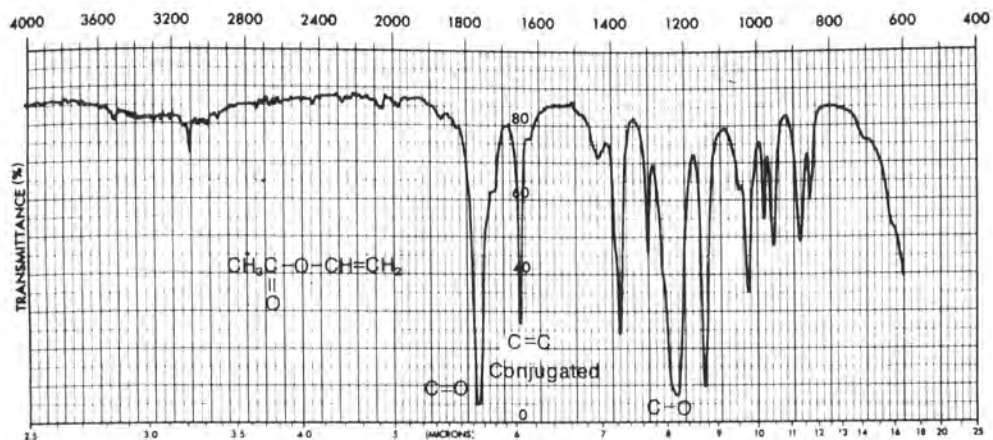
= C – H out of plane bending จะมีพีคที่  $1,000 - 650\text{ cm}^{-1}$  ( $10 - 15\ \mu$ )

- C = C – stretching มีพีคที่  $1,660 - 1,600\text{ cm}^{-1}$  ( $6.02 - 6.25\ \mu$ ) ซึ่งเป็นพีคเล็ก แต่ถ้ามี conjugation จะทำให้พีค C = C stretching เคลื่อนไปทางขวามือ และจะช่วยทำให้พีคใหญ่ขึ้น ถ้าเป็น symmetrically substituted bond เช่น 2,3-dimethyl-2-butene จะไม่ดูดกลืนแสงอินฟราเรด เพราะโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ถ้าเป็น symmetrical disubstituted (trans) double bond จะมีการดูดกลืนแสงน้อยมาก

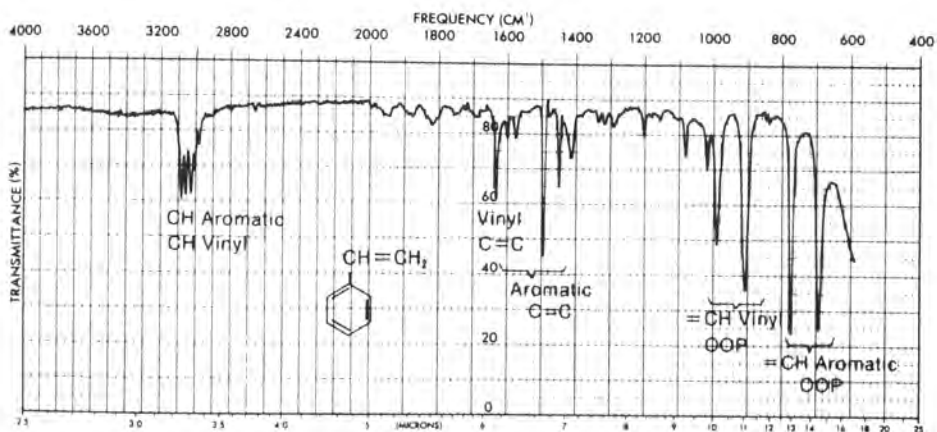
ถ้าเป็น cis จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ดีกว่า ตัวอย่างเช่น ไซโคลเฮกซีน (รูปที่ 4.34) ไวนิลอะซิเตต (รูปที่ 4.35) สไตรีน (รูปที่ 4.36) และทรานส-ไซโคลโดเดเคน (รูปที่ 4.37)



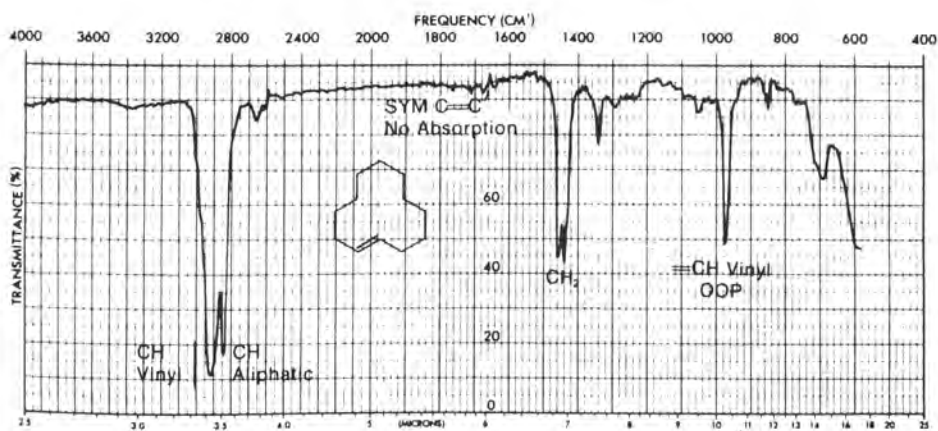
รูปที่ 4.34 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของไซโคลเฮกซีน (cyclohexene)



รูปที่ 4.35 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของไวนิลอะซีเตต (vinyl acetate)



รูปที่ 4.36 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสไตรีน (styrene)



รูปที่ 4.37 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของทรานส์-ไซโคลโดเดเคน (trans-cyclododecene)

### 1.3 สารประกอบพวก alkynes

สารประกอบพวกนี้จะแสดงให้เห็นพีกต่าง ๆ ที่สำคัญในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

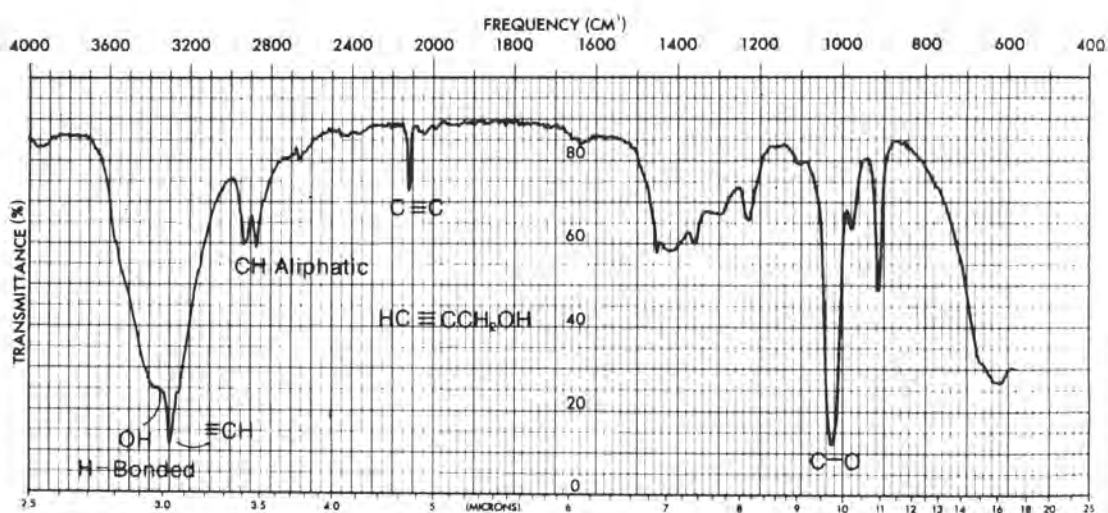
$\equiv\text{C}-\text{H}$  stretching มีพีกใกล้  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.0\ \mu$ )

$\text{C}\equiv\text{C}$  stretching มีพีกใกล้ ๆ  $2,150\text{ cm}^{-1}$  ( $4.65\ \mu$ ) ถ้าเป็น conjugation พีกจะเลื่อนไป

ทางขวา

disubstituted หรือ symmetrically substituted triple bonds จะไม่มีการดูดกลืนแสง หรือไม่ก็ได้ weak absorption

ตัวอย่างเช่น propargyl alcohol



รูปที่ 4.38 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ propargyl alcohol

### 2. สารประกอบพวกวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic Rings)

สารประกอบพวกนี้จะแสดงให้เห็นพีกต่าง ๆ ที่สำคัญในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

$\text{C}-\text{H}$  stretching มีพีกอยู่ทางซ้ายมือของ  $3,000\text{ cm}^{-1}$  ( $3.33\ \mu$ ) เสมอ

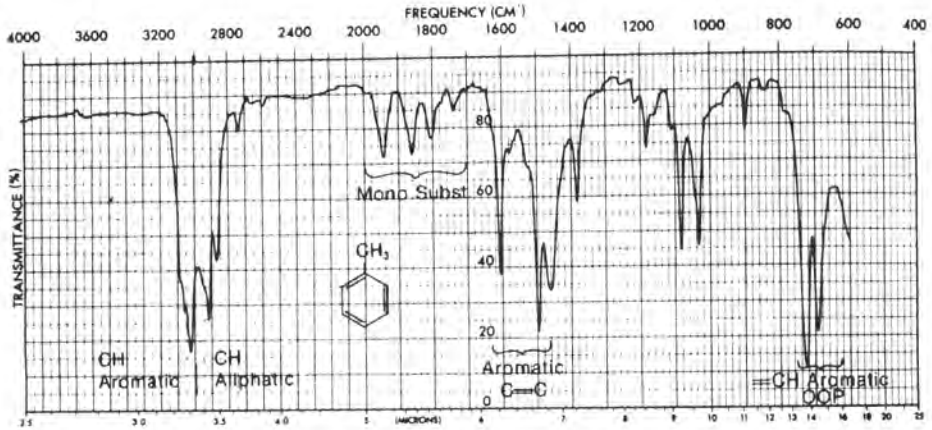
$\text{C}-\text{H}$  out of plane (oop) bending จะมีพีกที่  $900-690\text{ cm}^{-1}$  ( $11.1-14.5\ \mu$ )

พีกเหล่านี้มีประโยชน์มากที่ใช้บอกตำแหน่งของพวกกรุปต่าง ๆ ที่เกาะกับวงแหวน

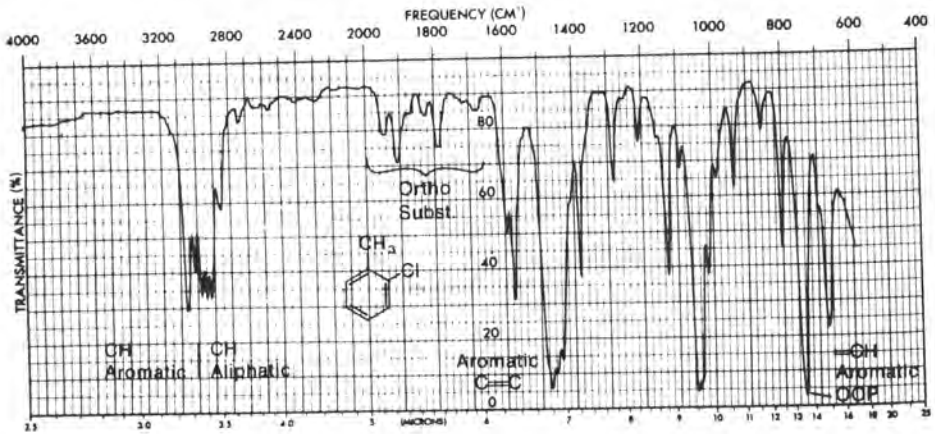
$\text{C}=\text{C}$  ring stretching จะมีพีก 2 พีกอยู่ที่  $1,600\text{ cm}^{-1}$  ( $6.25\ \mu$ ) และ  $1,475\text{ cm}^{-1}$  ( $6.78\ \mu$ )

overtone/combination bands ซึ่งเป็นพีกเล็ก ๆ ปรากฏอยู่ที่  $2,000-1,667\text{ cm}^{-1}$  ( $5.0-6.0\ \mu$ ) พีกเหล่านี้บอกให้ทราบถึงวงแหวนมีการแทนที่เป็น mono-, di-, tri-, tetra-, penta- หรือ hexa- (ดูรูปที่ 4.44) และถ้าสารประกอบนั้นมีหมู่คาร์บอนิล อาจเกิดการบดบัง (overlap) พีกเหล่านี้ได้ ทำให้ข้อมูลส่วนนี้เสียไป

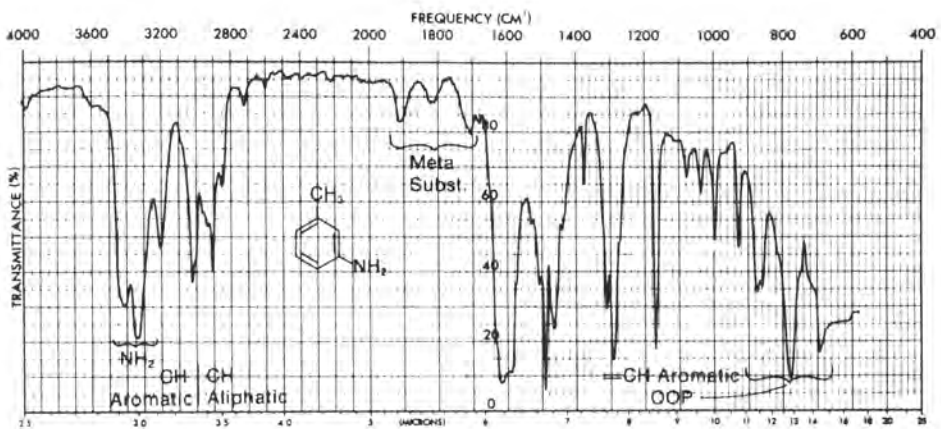
ตัวอย่างเช่น โทลูอีน (toluene รูปที่ 4.39) ortho-chlorotoluene (รูปที่ 4.40) meta-toluidine (รูปที่ 4.41) และ para-chlorotoluene (รูปที่ 4.42)



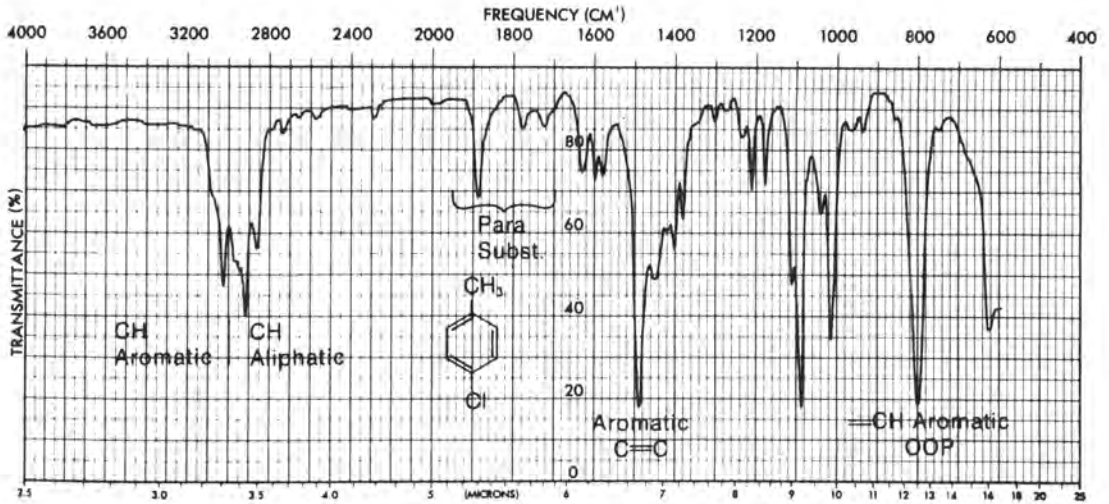
รูปที่ 4.39 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ toluene



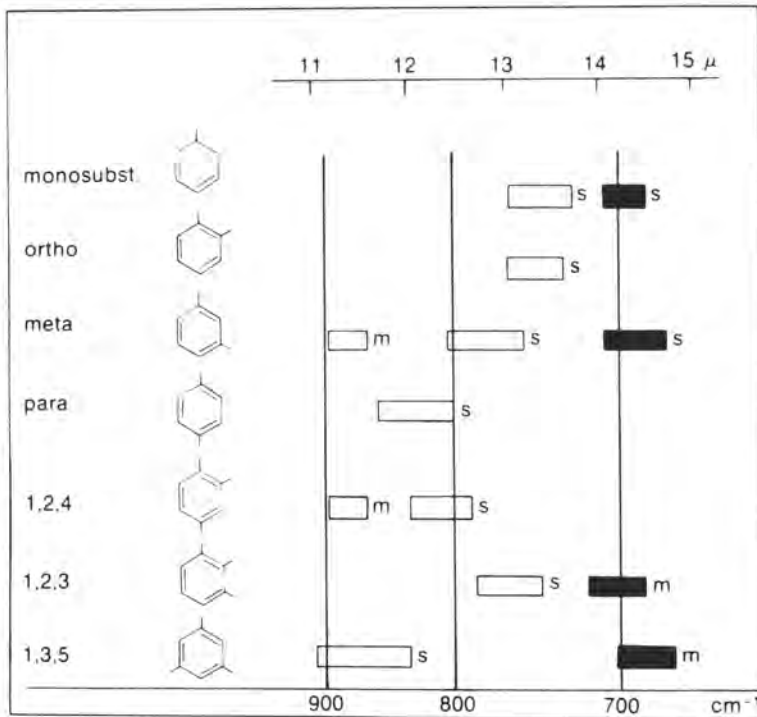
รูปที่ 4.40 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ ortho-chlorotoluene



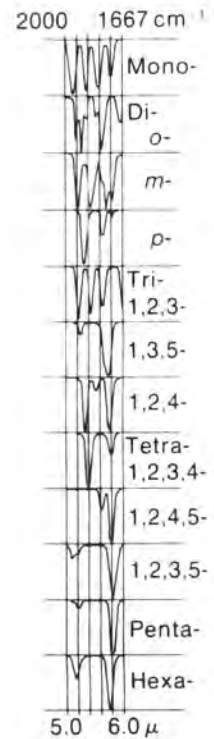
รูปที่ 4.41 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ meta-toluidine



รูปที่ 4.42 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ para-chlorotoluene



รูปที่ 4.43 แสดง C-H out-of-plane bending ของ substituted benzenoid compounds



รูปที่ 4.44 แสดง region ของ substituted benzenoid compounds

ortho 1610-710 cm⁻¹  
 1740-770 cm⁻¹  
 ortho 935-970 cm⁻¹  
 meta 1490-710 cm⁻¹  
 1510-610 cm⁻¹  
 para 810-610 cm⁻¹



### 3. สารประกอบพวกแอลกอฮอล์และฟีนอล (Alcohol and Phenols)

สารประกอบพวกนี้จะมีพีกต่าง ๆ ที่สำคัญ แสดงให้เห็นในอินฟราเรดสเปกตรัม ดังนี้

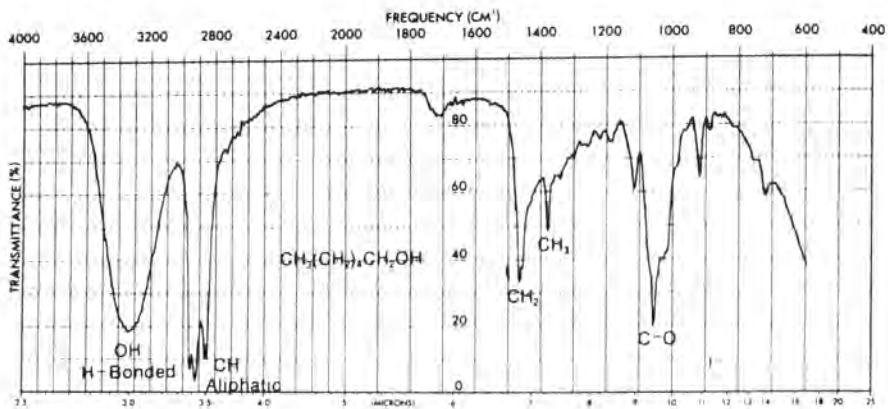
O-H stretching จะมีพีกที่แหลม (sharp peak) ปรากฏที่  $3,650-3,600\text{ cm}^{-1}$  ( $2.74-2.78\ \mu$ ) ถ้าไม่มีพันธะไฮโดรเจนเกิด พีกนี้จะเห็นได้เฉพาะสารละลายเจือจางเท่านั้น

ถ้ามีพันธะไฮโดรเจน จะทำให้พีกที่ได้กว้าง (broad peak) ซึ่งจะเกิดขึ้นทางขวาของพีก O-H ที่  $3,500-3,200\text{ cm}^{-1}$  ( $2.86-3.13\ \mu$ ) บางครั้งอาจเกิดบดบังกับพีก C-H stretching ถ้าสารละลายเข้มข้นจะได้พีกทั้งสองปรากฏในสเปกตรัม

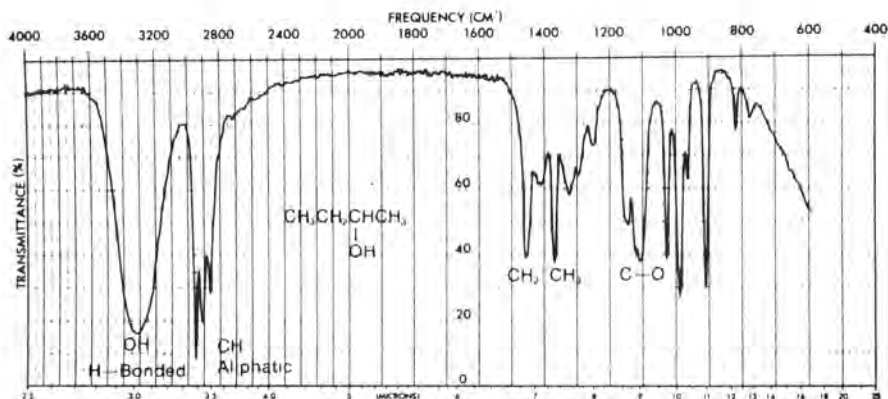
C-O stretching จะปรากฏพีกที่  $1,250-1,000\text{ cm}^{-1}$  ( $8-10\ \mu$ )

พีกในย่านนี้ยังใช้บอกได้ด้วยว่าเป็น primary, secondary หรือ tertiary alcohol หรือใช้สำหรับพิจารณาได้ด้วยว่ามีสารพวกฟีนอลิกหรือไม่

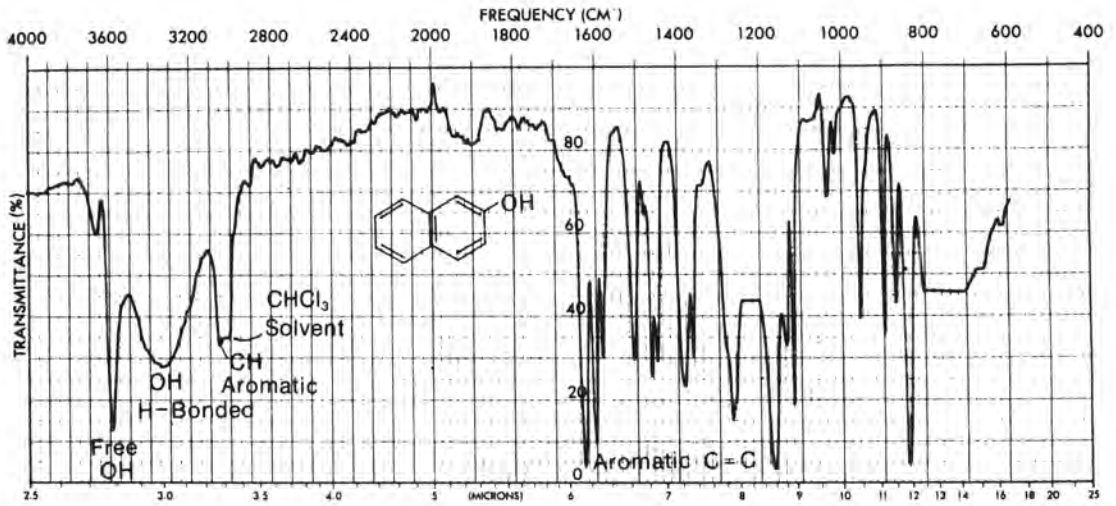
ตัวอย่างเช่น 1-hexanol (รูปที่ 4.45) 2-butanol (รูปที่ 4.46) และ 2-naphthol (รูปที่ 4.47)



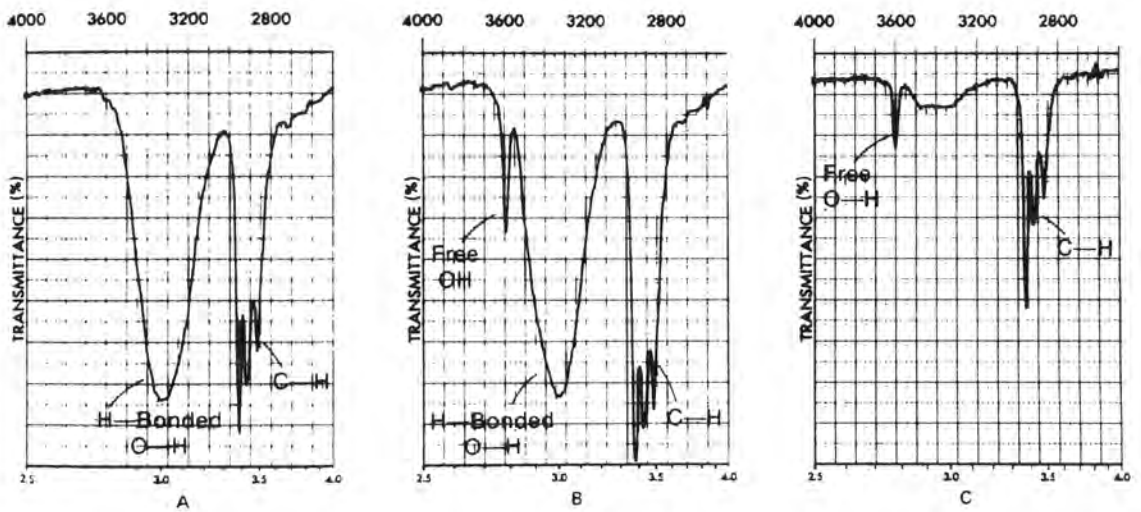
รูปที่ 4.45 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ 1-hexanol



รูปที่ 4.46 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-butanol



รูปที่ 4.47 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-naphthol



รูปที่ 4.48 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ O-H stretching

A แสดง O-H band ที่เกิดจากพันธะไฮโดรเจน

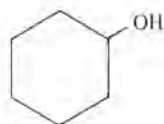
B แสดง O-H band ทั้งที่เกิดจากหมู่ OH และพันธะไฮโดรเจนในสารละลายเจือจาง

C แสดง OH band ในสารละลายเจือจางมาก

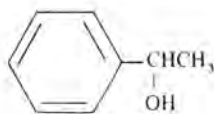
ตารางที่ 4.5 แสดง C–O และ O–H stretching vibrations ของสารแอลกอฮอล์และฟีนอล

ชนิดของสาร	C–O stretch $\text{cm}^{-1}$ ( $\mu$ )	OH–stretch $\text{cm}^{-1}$ ( $\mu$ )
phenol	↑ 1,220 (8.20)	↓ 3,610 (2.77)
3° alcohol (sat.)	↑ 1,150 (8.70)	↓ 3,620 (2.76)
2° alcohol (sat.)	↑ 1,100 (9.09)	↓ 3,630 (2.755)
1° alcohol (sat.)	↑ 1,050 (9.52)	↓ 3,640 (2.75)

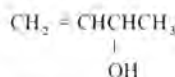
การเกิด C–O stretching band จะมีความถี่ลดลง ถ้า C–O ต่ออยู่กับ C ที่ไม่มีอะตอม หรือ C ที่อยู่ในวงแหวน เช่น



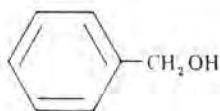
$1100 \rightarrow 1070 \text{ cm}^{-1}$



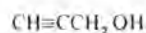
$1100 \rightarrow 1070 \text{ cm}^{-1}$



$1100 \rightarrow 1060 \text{ cm}^{-1}$



$1050 \rightarrow 1017 \text{ cm}^{-1}$



$1050 \rightarrow 1030 \text{ cm}^{-1}$

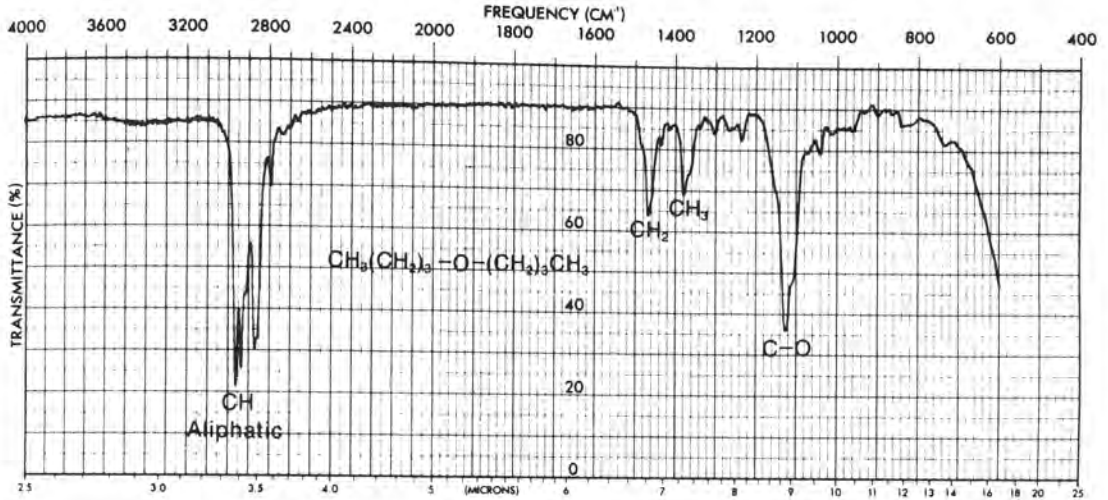
#### 4. สารประกอบพวกอีเทอร์ (Ethers)

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้จะมีพีคที่สำคัญปรากฏให้เห็นดังนี้

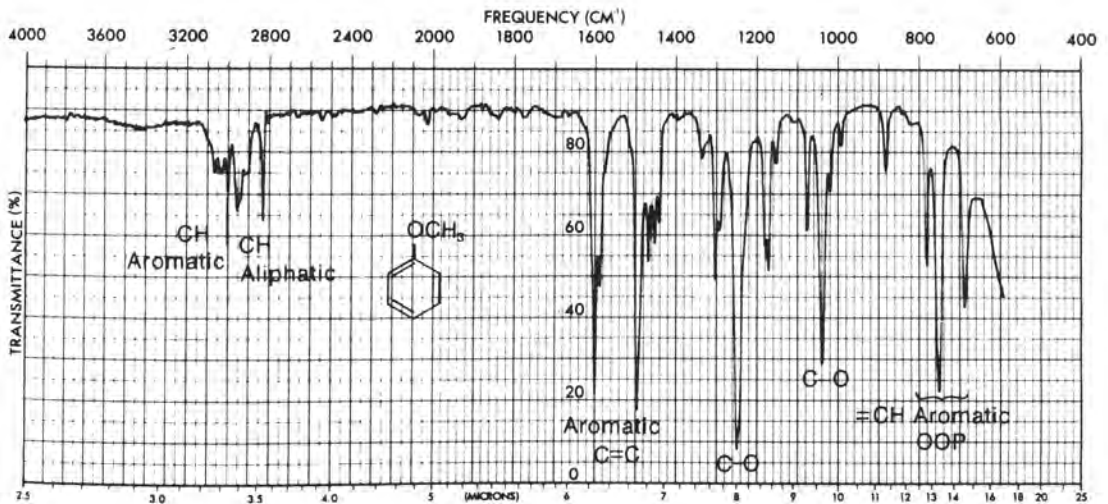
C–O stretching จะมีพีคที่เด่นปรากฏที่  $1,300 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.7 - 10.0 \mu$ )

ถ้าสารนั้นไม่มี C=O หรือ O–H จะต้องแน่ใจว่าพีคนั้นไม่ใช่พีคของพวกแอลกอฮอล์และเอสเทอร์

phenyl และ vinyl ethers จะให้พีคใหญ่ที่ท้าย ๆ ของย่าน aliphatic ethers จะให้พีคที่ใหญ่ทางขวา ตัวอย่างเช่น butyl ether (รูปที่ 4.49) และ anisole (รูปที่ 4.50)



รูปที่ 4.49 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ butyl ether



รูปที่ 4.50 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ anisole

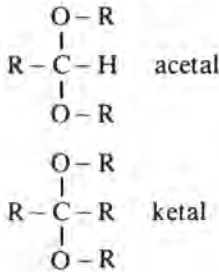
ถ้าจะเทียบตำแหน่งของพีกของสารต่าง ๆ ที่ให้ C-O stretching มีดังนี้

R-O-R dialkyl ethers C-O stretching  $1,120\text{ cm}^{-1}$  ( $8.93\ \mu$ )

Ar-O-R aryl alkyl ethers ให้ C-O stretching (sym) ใกล้  $1,040\text{ cm}^{-1}$  ( $9.6\ \mu$ ) กับ asymmetric C-O ที่ใกล้กับ  $1,250\text{ cm}^{-1}$  ( $8.0\ \mu$ )

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$  vinyl alkyl ethers ให้พีก 2 พีกเช่นกัน คือ symmetric C-O ที่  $1,220\text{ cm}^{-1}$  ( $8.2\ \mu$ ) กับ asymmetric C-O ที่  $1,040\text{ cm}^{-1}$  ( $9.6\ \mu$ )

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$$
 epoxides จะมีพีคทั้งหมด 3 พีค 2 พีคแรกมีความเข้มปานกลาง ที่  $1,250 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.0 \mu$ ) เนื่องจาก C-O symmetric stretching และที่  $950-815 \text{ cm}^{-1}$  ( $10.5-12.3 \mu$ ) เนื่องจาก asymmetric stretching ส่วนพีคที่มีความเข้มสูงเกิดที่  $850-750 \text{ cm}^{-1}$  ( $11.8-13.3 \mu$ )



ทั้ง acetal และ ketal จะให้พีคใหญ่ 4 หรือ 5 พีค ในช่วง  $1,200-1,020 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.33-9.80 \mu$ ) บางครั้งพีคเหล่านี้แยกกันไม่ออก

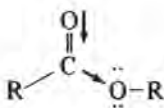
### 5. สารประกอบพวกคาร์บอนิล (Carbonyl Compounds)

สารประกอบพวกอัลดีไฮด์ คีโตน กรด เอสเทอร์ อะไมด์ แอซิดคลอไรด์ และแอนไฮไดรด์ ล้วนมีหมู่คาร์บอนิลซึ่งดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ดีที่  $1,850-1,650 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.41-6.06 \mu$ ) ทั้งสิ้น เพราะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่อย่างมาก

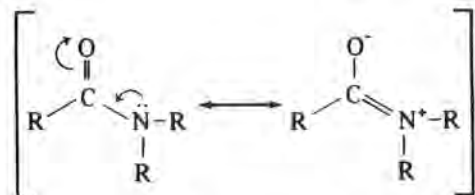
C=O stretching มีผลอย่างมากต่ออะตอมหรือฟังก์ชันนิลกรุป ทำให้การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของแต่ละชนิดของสารมีค่าเฉพาะดังนี้

แอนไฮไดรด์ (พีคแรก)	$1,810 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.52 \mu$ )
(พีคสอง)	$1,760 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.68 \mu$ )
แอซิดคลอไรด์	$1,800 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.56 \mu$ )
เอสเทอร์	$1,735 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.76 \mu$ )
อัลดีไฮด์	$1,725 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.80 \mu$ )
คีโตน	$1,715 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.83 \mu$ )
กรดคาร์บอกซิลิก	$1,710 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.85 \mu$ )
อะไมด์	$1,690 \text{ cm}^{-1}$ ( $5.92 \mu$ )

สิ่งที่ทำให้ค่าความถี่ของ C=O bands แตกต่างกันนั้นเนื่องจากผลของ electron-withdrawing, inductive, resonance effects และ hydrogen bonding เช่น



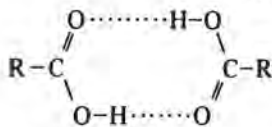
Electron Withdrawing Effect  
เพิ่ม C=O frequency



Resonance Effect  
ลด C=O frequency

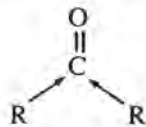
แอซิดคลอไรด์ มีอะตอมของคลอรีนซึ่งมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง ทำให้เกิด inductive effect เพิ่มขึ้น เป็นการทำให้พันธะของ C = O แข็งแรงยิ่งขึ้น ทำให้ค่าความถี่เพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับสารพวก เอสเทอร์และแอนไฮไดรต์ แต่แอนไฮไดรต์จะให้พีค 2 พีค คือ เป็น symmetric และ asymmetric stretching

กรดคาร์บอกซิลิก สามารถอยู่ในรูปของ monomeric ถ้าเป็นสารละลายเจือจางมาก ๆ และให้พีคที่  $1,760\text{ cm}^{-1}$  เนื่องจาก electron withdrawing effect แต่ถ้าสารละลายเข้มข้น หรืออยู่ในลักษณะที่เป็นของแข็ง (KBr pellet) สามารถอยู่ในแบบ dimeric เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน ทำให้ C=O bond

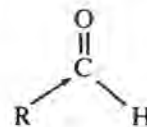


อ่อนลง force constant (k) ก็ต่ำลง ทำให้ความถี่ลดลงเหลือประมาณ  $1,710\text{ cm}^{-1}$

คีโตน (ketones) ดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่ำกว่าอัลดีไฮด์ เพราะว่า alkyl group ที่เพิ่มขึ้นเป็น electron donating group (เมื่อเทียบกับ H) ให้อิเล็กตรอนแก่ C = O bond แข็งแรงน้อยลง ทำให้ค่า force constant ลดลง เป็นสาเหตุให้คีโตนดูดกลืนแสงที่ความถี่ลดลง

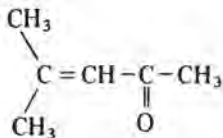


เทียบกับ

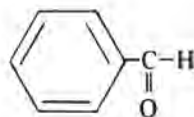


แฟกเตอร์ต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อ C = O stretching vibration มีดังต่อไปนี้

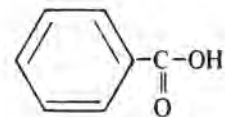
1. conjugation effects ทำให้เกิด delocalization ของ  $\pi$ -electrons ที่ C = O และ double bond ทำให้เพิ่มลักษณะของ single bond แล้วทำให้ force constant (k) ลดลง เลยทำให้ C = O ดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความถี่ลดลง เช่น



$\alpha,\beta$  unsaturated ketone  
 $1,715 \rightarrow 1,690\text{ cm}^{-1}$



aryl substituted aldehyde  
 $1,725 \rightarrow 1,700\text{ cm}^{-1}$



aryl substituted acid  
 $1,710 \rightarrow 1,680\text{ cm}^{-1}$

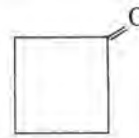
อะไมด์ (amides) จะไม่เป็นไปตามกฎนี้ คือ conjugation จะไม่มีผลทำให้ความถี่ลดลง แต่ถ้ามี  $\alpha, \beta$  unsaturation จะทำให้เพิ่มความถี่ขึ้นจากค่าเดิม ( $1,690\text{ cm}^{-1}$ )

2. *ring size effects* สารประกอบนี้มี  $\text{C} = \text{O}$  เป็นวงแหวนหกเหลี่ยม จะไม่เครียด (unstrain) จะดูดกลืนแสงที่ความถี่ (คีโตน  $1,715\text{ cm}^{-1}$ ) เดิม ถ้าลดขนาดวงแหวนลงจะทำให้ความถี่เพิ่มขึ้น



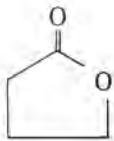
cyclic ketone

$1,715 \rightarrow 1,745\text{ cm}^{-1}$



cyclic ketone

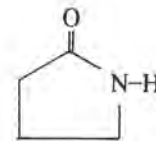
$1,715 \rightarrow 1,780\text{ cm}^{-1}$



cyclic ester

(lactone)

$1,735 \rightarrow 1,770\text{ cm}^{-1}$



cyclic amide

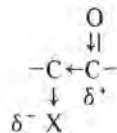
(lactam)

$1,690 \rightarrow 1,705\text{ cm}^{-1}$

ถ้า ketone ring ใหญ่ขึ้น ความถี่ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดอาจลดลงบ้างเล็กน้อย เช่น cyclohexanone ( $1,715\text{ cm}^{-1}$ ) cycloheptanone ( $1,705\text{ cm}^{-1}$ )

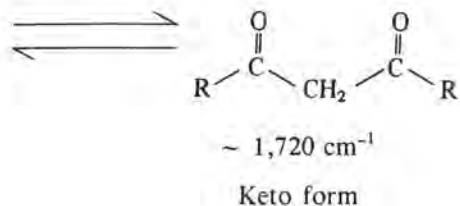
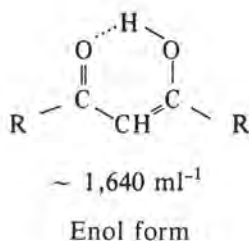
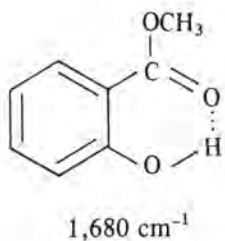
### 3. *alpha-substitution effects*

ถ้าคาร์บอนอะตอมที่ติดกับคาร์บอนิลมีธาตุฮาโลเจนเกาะอยู่ จะทำให้  $\text{C} = \text{O}$  band เปลี่ยนไปทางความถี่สูงขึ้น เนื่องจากธาตุฮาโลเจนดึงคู่อิเล็กตรอนจาก  $\text{C} = \text{O}$  ทำให้ force constant เพิ่มขึ้น จึงทำให้การดูดกลืนแสงที่ความถี่เพิ่มขึ้น



### 4. *hydrogen bonding effects*

การเกิดพันธะไฮโดรเจนกับกรุปคาร์บอนิลทำให้  $\text{C} = \text{O}$  bond ยาวขึ้น และทำให้ force constant ของการยืดลดลง ทำให้ความถี่ของการดูดกลืนแสงลดลงด้วย เช่น กรดคาร์บอกซิลิก หรือใน methyl salicylate ซึ่งเกิด intramolecular hydrogen bonding



### 5.1 สารประกอบอัลดีไฮด์ (aldehydes)

สารประกอบพวกนี้จะมีพีกต่าง ๆ ที่สำคัญแสดงให้เห็นในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

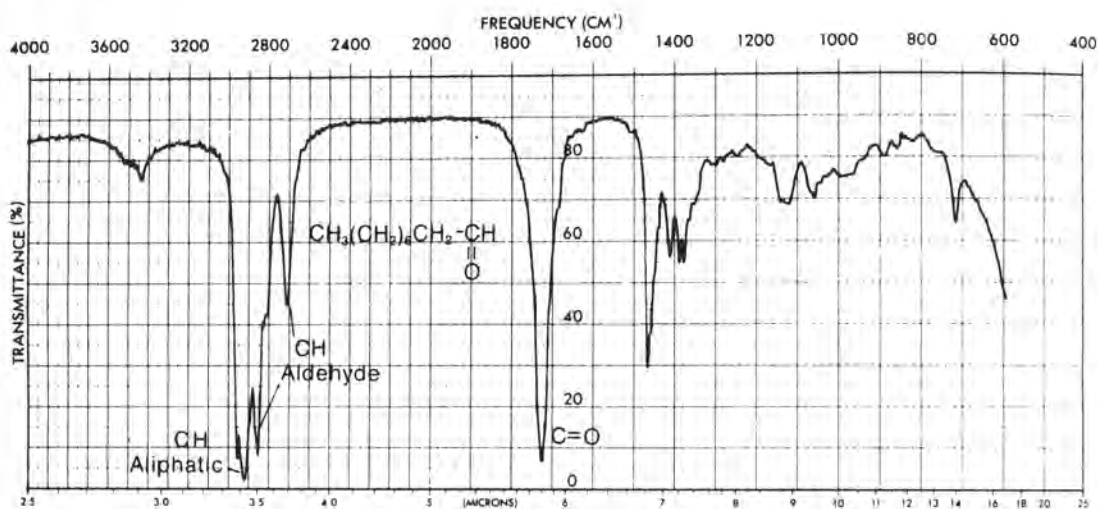
C = O stretching ปรากฏที่ความถี่ประมาณ  $1,725 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.80 \mu$ )

ถ้ามี conjugation จะทำให้พีกนี้เคลื่อนไปทางขวามือ

C - H stretching จากหมู่ CHO จะเกิดขึ้นที่ประมาณ  $2,750 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.65 \mu$ )

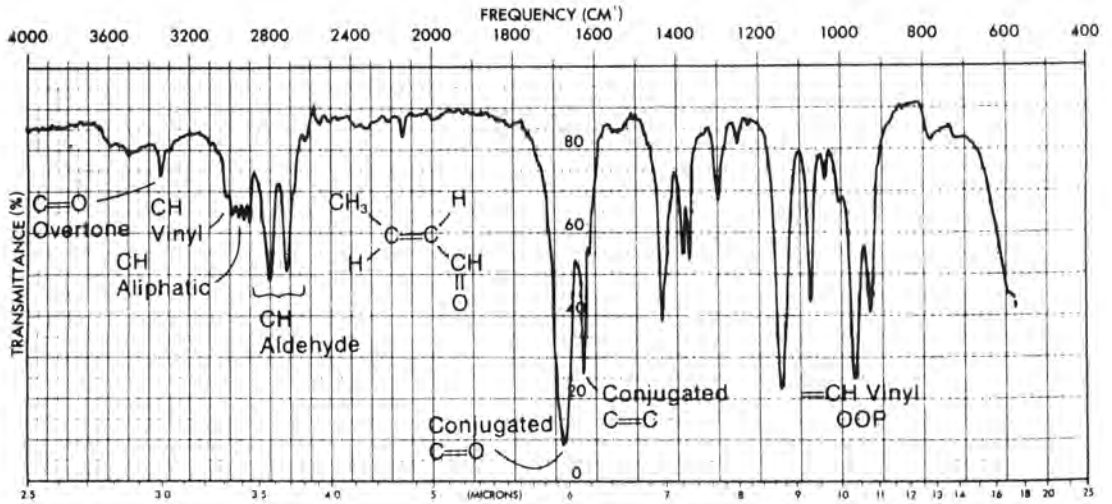
และที่  $2,850 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.5 \mu$ ) แต่พีกหลังนี้อาจถูกบดบังได้ด้วย C - H stretching จากหมู่ alkyl และพีกทั้งสองประเภทนี้เป็นพีกที่บ่งบอกที่ค่อนข้างแน่นอนสำหรับอัลดีไฮด์

ตัวอย่างเช่น nonanal (รูปที่ 4.51) crotonaldehyde (รูปที่ 4.52) และ benzaldehyde (รูปที่ 4.53)

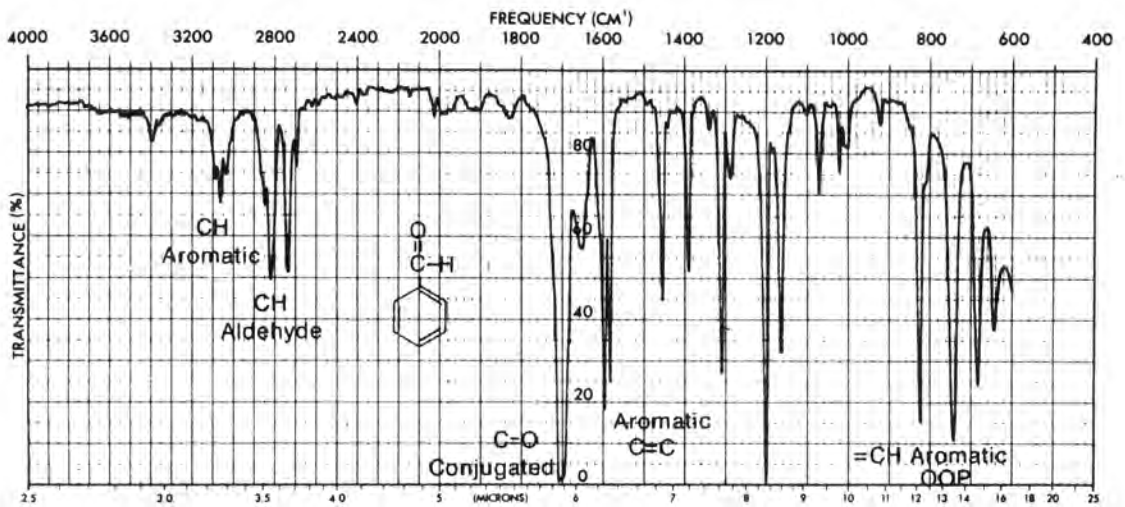


รูปที่ 4.51 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ nonanal





รูปที่ 4.52 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ crotonaldehyde



รูปที่ 4.53 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzaldehyde

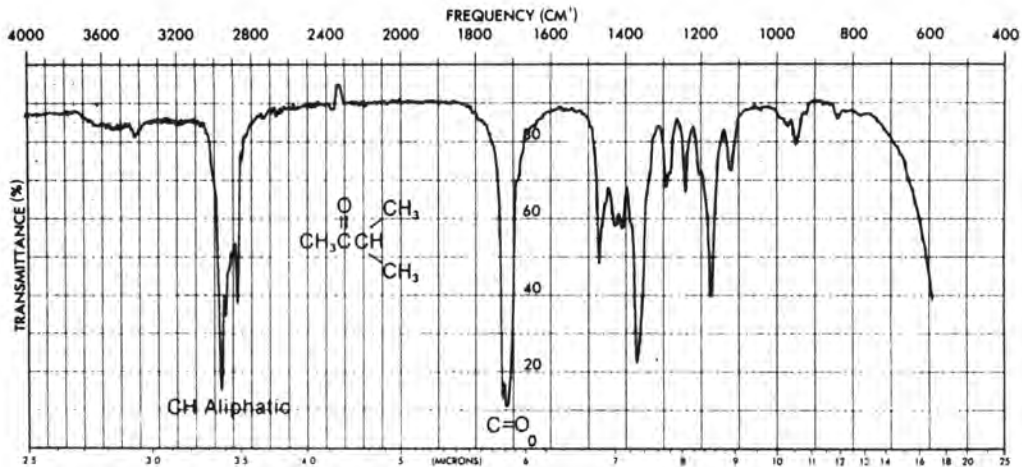
### 5.2 สารประกอบคีโตน (ketones)

อินฟราเรดสเปกตรัมของคีโตน จะปรากฏว่ามีพีกที่สำคัญดังต่อไปนี้

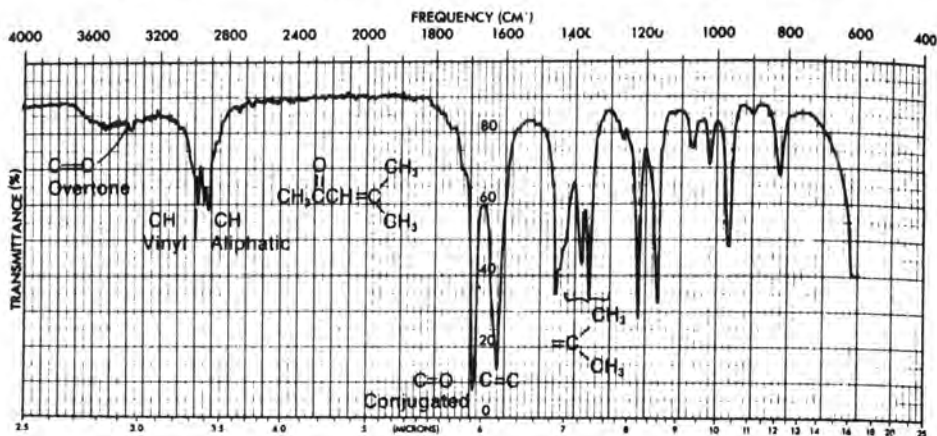
C = O stretching มีพีกปรากฏที่ความถี่ประมาณ  $1,715 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.83 \mu$ )

ถ้ามี conjugation พีกจะเคลื่อนที่ไปทางขวา ถ้าเป็น cyclic ketone การเกิดความเครียดกับวงแหวน (ring strain) จะทำให้พีกเคลื่อนที่ไปทางซ้าย

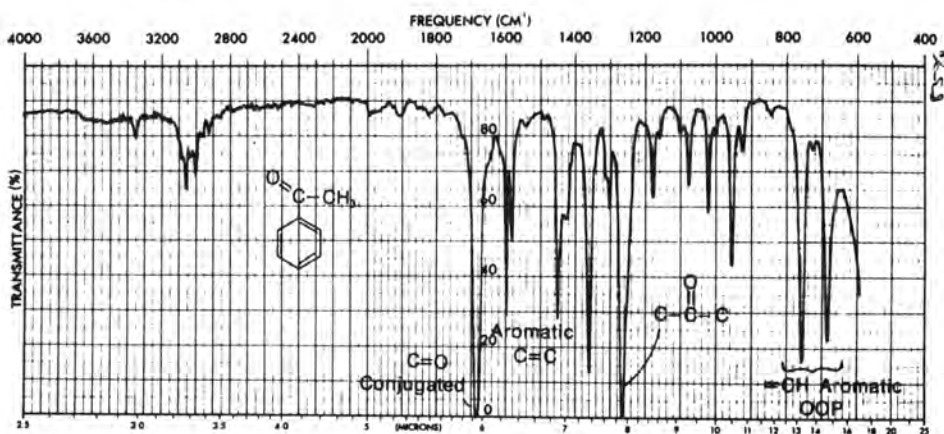
ตัวอย่างเช่น methyl isopropyl ketone (รูปที่ 4.54) mesityl oxide (รูปที่ 4.55) acetophenone (รูปที่ 4.56) และ cyclopentanone (รูปที่ 4.57)



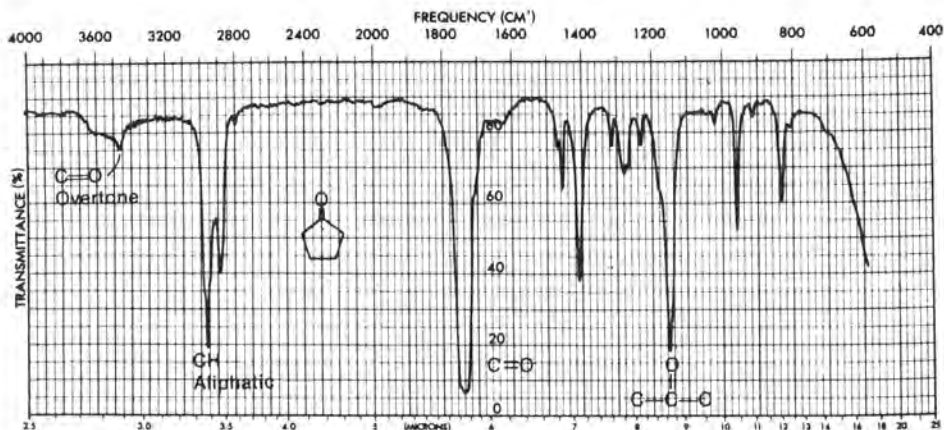
รูปที่ 4.54 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ methyl isopropyl ketone



รูปที่ 4.55 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ mesityl oxide



รูปที่ 4.56 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ acetophenone



รูปที่ 4.57 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ cyclopentanone

### 5.3 สารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acids)

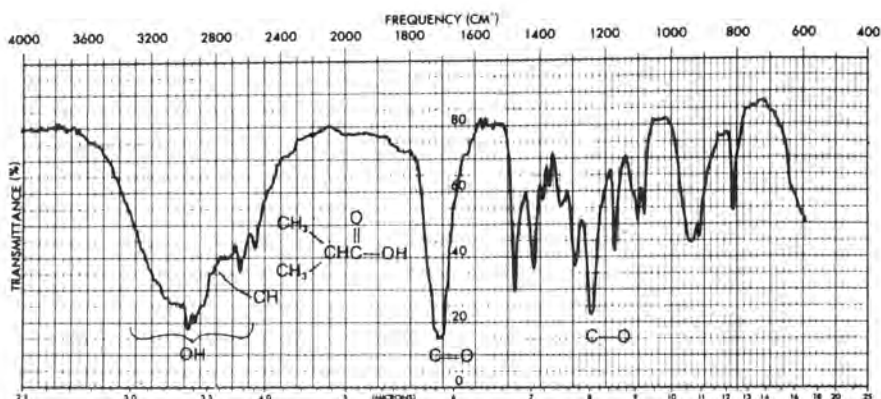
อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิกจะปรากฏพีกที่สำคัญ คือ

O-H stretching เป็นแถบที่กว้างมาก (very broad) ในย่าน  $3,400 - 2,400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.94 - 4.17 \mu$ ) และมักจะถูกรบกวนด้วยพีกของ C-H stretching

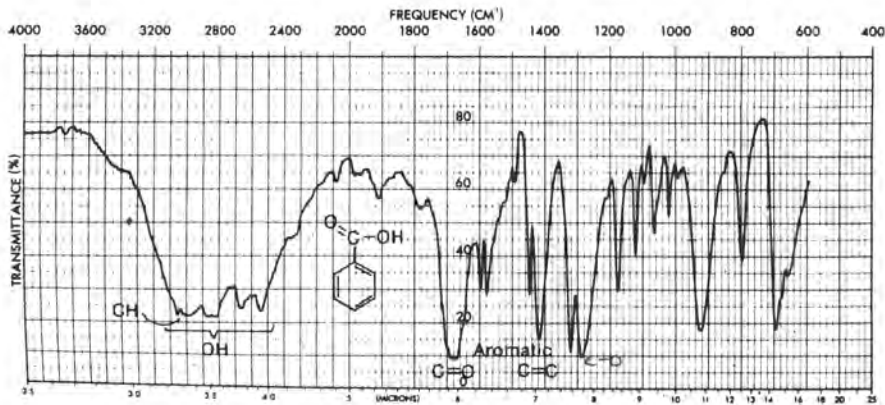
C=O stretching เป็นพีกกว้างอยู่ที่  $1,730 - 1,700 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.8 - 5.9 \mu$ ) ถ้ามี conjugation จะทำให้พีกเคลื่อนไปทางขวา

C-O stretching เป็นพีกอยู่ที่ย่าน  $1,320 - 1,210 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.6 - 8.3 \mu$ ) และมีความเข้มปานกลาง

ตัวอย่างเช่น isobutyric acid (รูปที่ 4.58) และ benzoic acid (รูปที่ 4.59)



รูปที่ 4.58 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ isobutyric acid



รูปที่ 4.59 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzoic acid

5.4 สารประกอบเอสเทอร์ (esters)  $R - \overset{\text{O}}{\parallel} C - OR'$

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกเอสเทอร์จะปรากฏว่ามีพีกที่สำคัญ ๆ ดังนี้

ก.  $C = O$  stretching เกิดเป็นพีกที่  $1,735 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.76 \mu$ ) สำหรับเอสเทอร์ทั่วไป และ

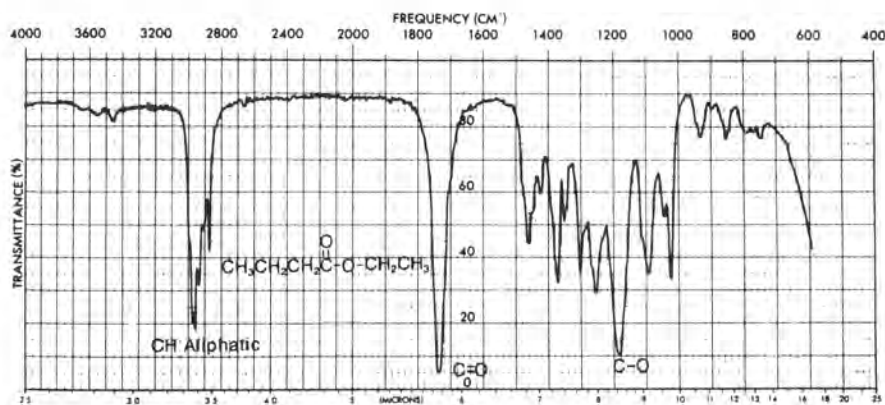
ข. ถ้ามี conjugation ในส่วนของ R จะทำให้พีกเคลื่อนที่ไปทางขวา

ค. ถ้ามี conjugation กับ O ในส่วนของ R' จะทำให้พีกเคลื่อนไปทางซ้าย

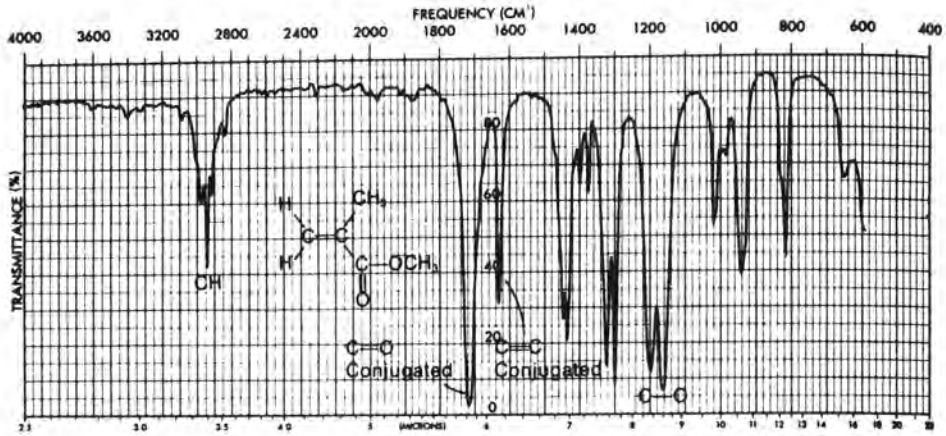
ง. ถ้ามี ring strain เช่น lactones จะทำให้พีกเคลื่อนที่ไปทางซ้าย

$C - O$  stretching จะได้พีกที่มีความเข้มสูง 2 พีก และพีกอื่น ๆ อีกอยู่ในย่าน  $1,300 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.7 - 10.0 \mu$ )

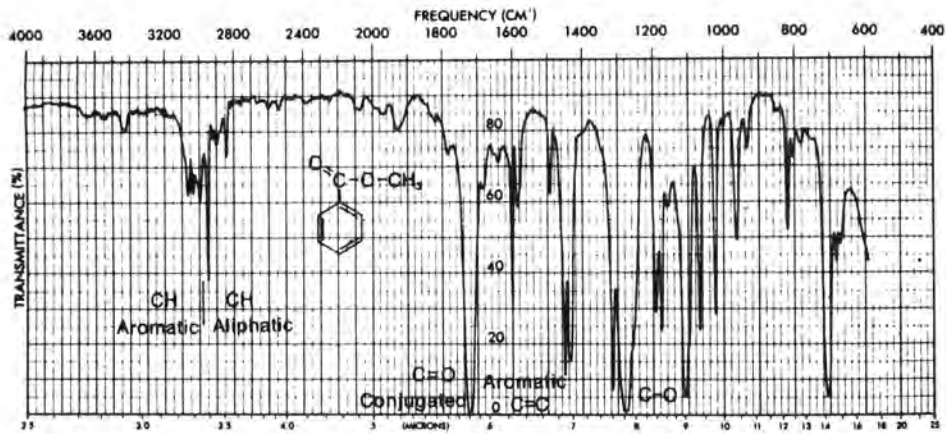
ตัวอย่างเช่น vinyl acetate (รูปที่ 4.35) ethyl butyrate (รูปที่ 4.60) methyl methacrylate (รูปที่ 4.61) methyl benzoate (รูปที่ 4.62) methyl salicylate (รูปที่ 4.63) และ  $\gamma$ -butyrolactone (รูปที่ 4.64)



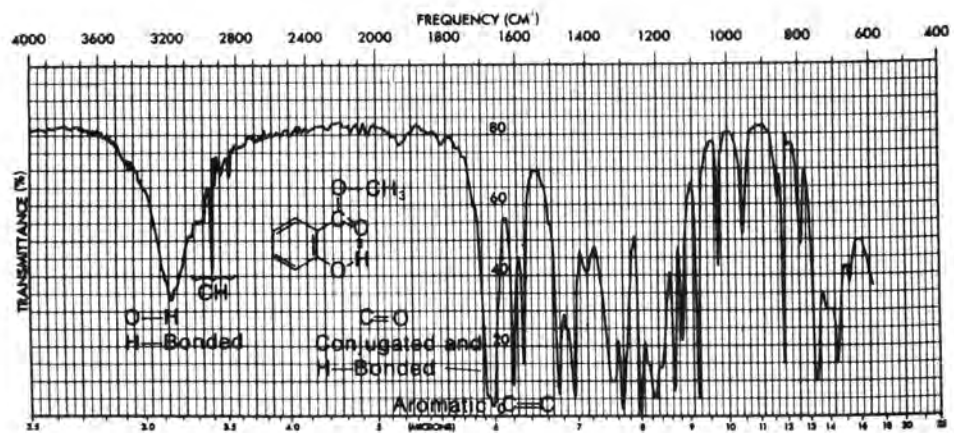
รูปที่ 4.60 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ ethyl butyrate



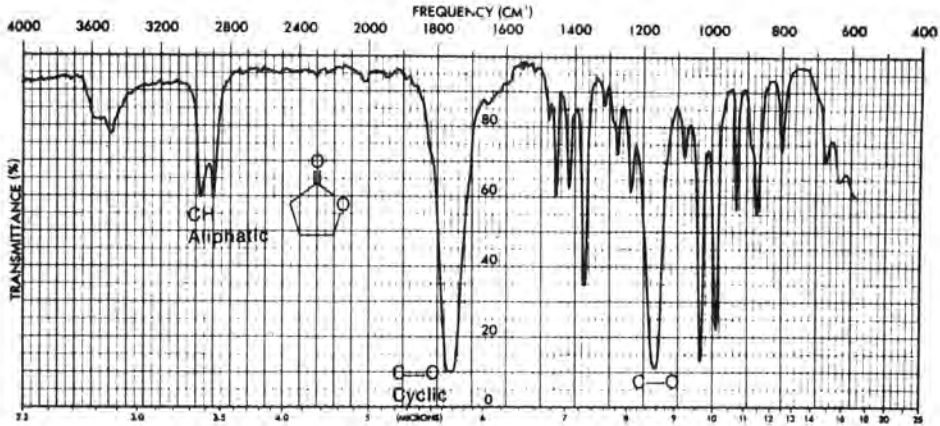
รูปที่ 4.61 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ methyl methacrylate



รูปที่ 4.62 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ methyl benzoate



รูปที่ 4.63 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ methyl salicylate



รูปที่ 4.64 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ  $\gamma$ -butyrolactone

ในการพิจารณาเกี่ยวกับโครงสร้างของเอสเทอร์นั้น มีหลักการที่สำคัญ 3 ประการด้วยกันที่จะทำให้ตำแหน่งของ C = O พิกเปลี่ยนไปได้ คือ

1. เกี่ยวกับ  $\alpha, \beta$ -unsaturation หรือ aryl substitution ซึ่งจะทำให้ตำแหน่งของ C = O stretching เคลื่อนไปทางขวา (ความถี่ต่ำกว่า) ดังรูปที่ 4.61 และ
2. เกี่ยวกับ conjugation ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น
3. เกี่ยวกับ cyclic esters (lactone) ซึ่งเป็นผลจากการเกิด ring strain (ดูรูปที่ 4.64)

### 5.5 สารประกอบพวกอะไมด์ (amides)

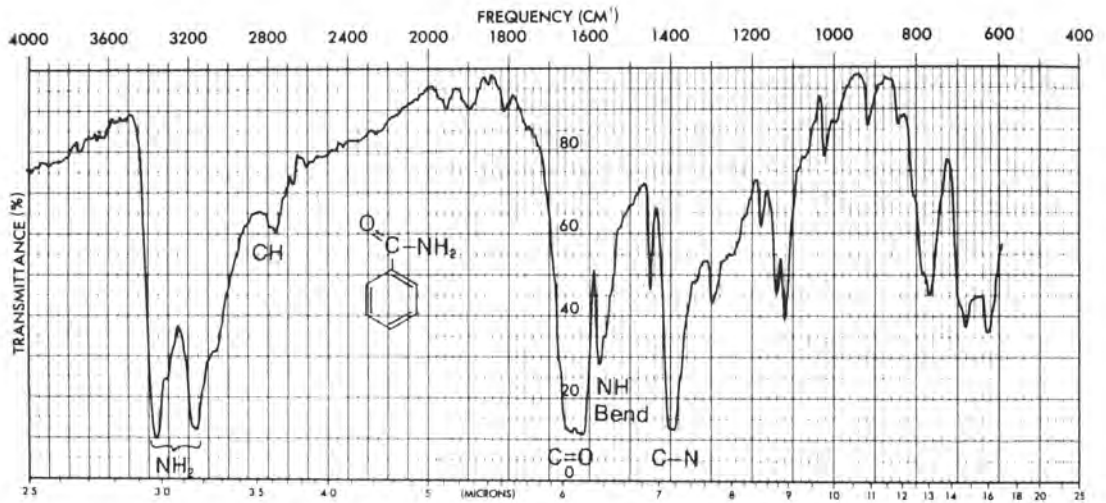
สารประกอบพวกอะไมด์จะมีพีกที่สำคัญ ๆ ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมดังนี้

C = O stretching จะมีพีกที่ประมาณ  $1,670 - 1,640 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.0 - 6.1 \mu$ )

N - H stretching (primary หรือ secondary amides) จะมีพีกที่  $3,500$  และ  $3,100 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.86 - 3.23 \mu$ ) primary amides มี 2 พีก ( $-\text{NH}_2$ )

N - H bending จะมีพีกที่  $1,640 - 1,550 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.10 - 6.45 \mu$ )

ตัวอย่างเช่น benzamide (รูปที่ 4.65)



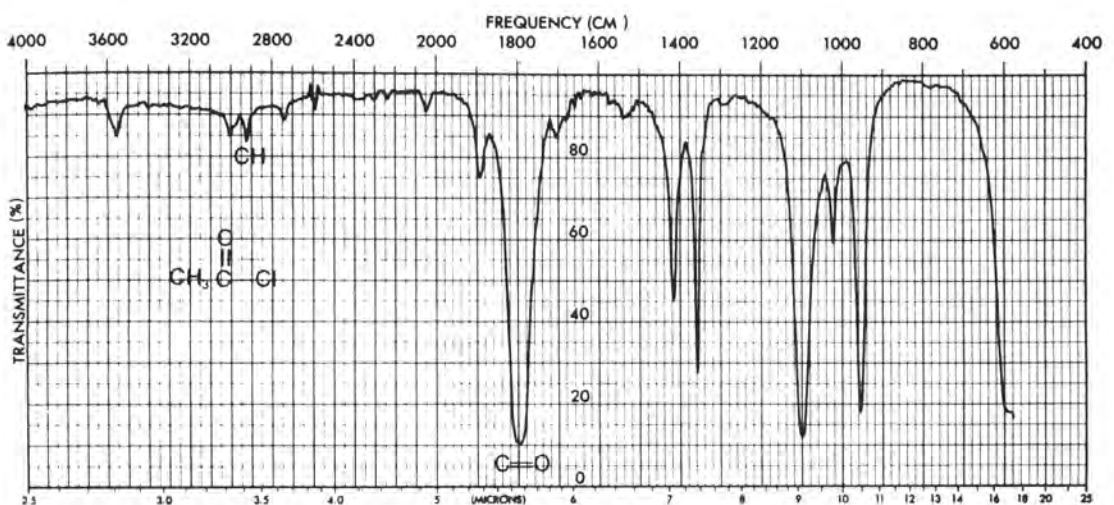
รูปที่ 4.65 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzamide

### 5.6 สารประกอบพวกแอซิดคลอไรด์ (acid chlorides)

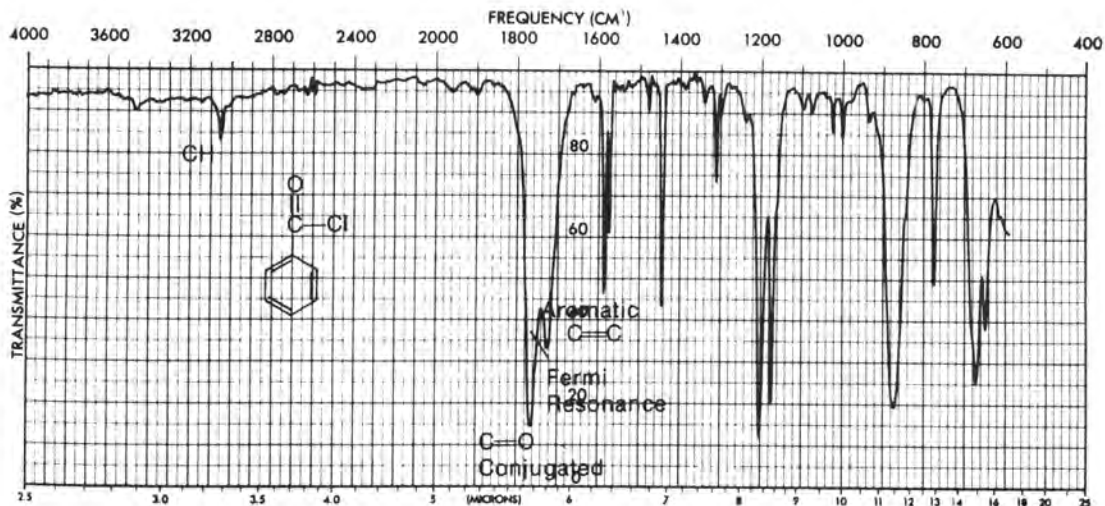
อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้ปรากฏว่ามีพีกที่สำคัญให้เห็น คือ

C = O stretching เกิดพีกที่ประมาณ  $1,800\text{ cm}^{-1}$  ( $5.56\ \mu$ ) ในสารพวกนี้ทั่ว ๆ ไป ถ้ามี conjugation ก็จะทำให้พีกเคลื่อนที่ไปทางขวา

ตัวอย่างเช่น acetyl chloride (รูปที่ 4.66) benzoyl chloride (รูปที่ 4.67)



รูปที่ 4.66 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร acetyl chloride



รูปที่ 4.67 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร benzoyl chloride

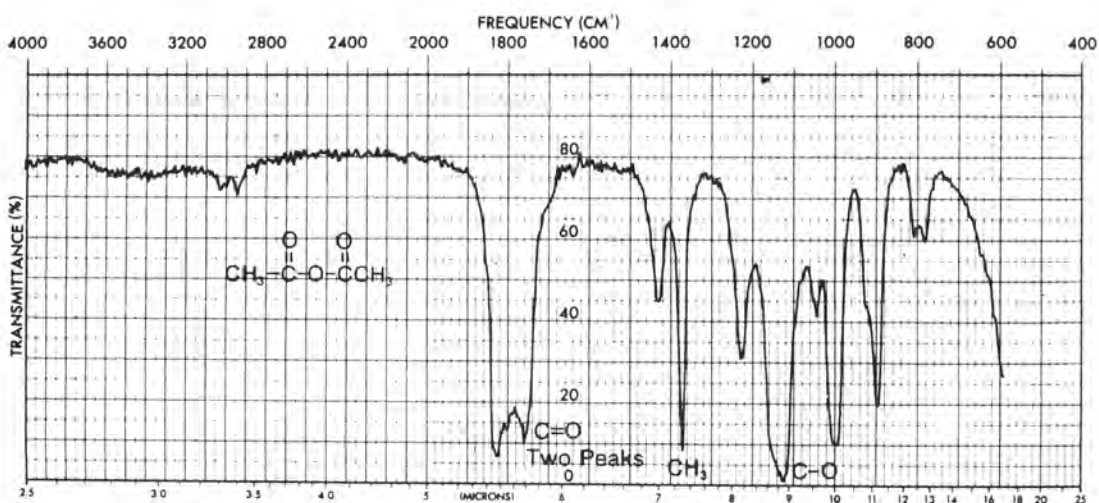
### 5.7 สารประกอบพวกแอนไฮไดรด์ (anhydrides)

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้มีพีกของการดูดกลืนแสงที่สำคัญ ๆ ปรากฏดังนี้

C = O stretching ปรากฏให้เห็น 2 พีกเสมอ คือ ที่ตำแหน่ง  $1,830 - 1,800 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.46 - 5.56 \mu$ ) และที่  $1,775 - 1,740 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.63 - 5.75 \mu$ ) ความเข้มสัมพัทธ์ของพีกทั้งสองอาจจะแปรเปลี่ยนได้ ถ้ามี unsaturation จะทำให้ตำแหน่งของพีกเคลื่อนที่ไปทางขวา แต่ถ้ามี ring strain ซึ่งเป็นพวก cyclic anhydrides จะทำให้ตำแหน่งของพีกเคลื่อนที่ไปทางซ้าย

C - O stretching เกิดขึ้นที่ตำแหน่งในย่าน  $1,300 - 900 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.7 - 11.1 \mu$ )

ตัวอย่างเช่น acetic anhydride (รูปที่ 4.68)



รูปที่ 4.68 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ acetic anhydride



### 5.8 สารประกอบพวกเอมีน (amines)

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้ จะมีพีกของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่สำคัญ ๆ ปรากฏที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

N - H stretching ปรากฏในย่าน  $3,500 - 3,300 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.86 - 3.03 \mu$ )

ถ้าเป็น primary amines จะมี 2 พีก

ถ้าเป็น secondary amines มี 1 พีก

ถ้าเป็น tertiary amines ไม่มีพีก

ถ้าเป็นพวก aliphatic จะให้ความเข้มต่ำกว่า และถ้าเป็นพวก secondary aromatic amines ด้วยแล้วจะให้พีกที่สูง

N - H bending สำหรับ primary amine เป็นแบนด์กว้างอยู่ที่ตำแหน่งในย่าน  $1,640 - 1,560 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.1 - 6.4 \mu$ ) secondary amines มีพีกอยู่ที่ตำแหน่ง  $1,500 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.67 \mu$ )

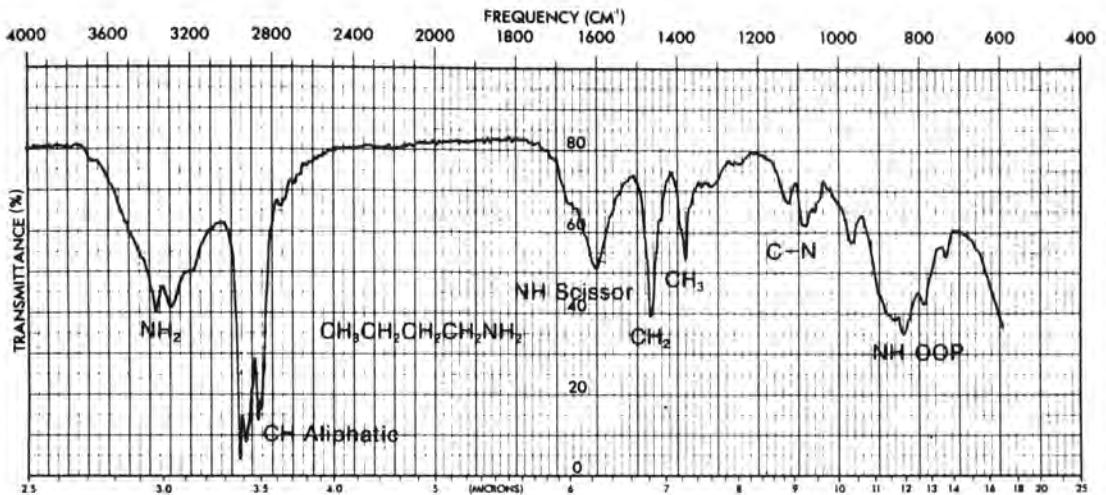
N - H out-of-plane bending (OOP) บางครั้งปรากฏให้เห็นที่ใกล้ ๆ  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $12.5 \mu$ )

C - N stretching ปรากฏพีกที่  $1,350 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.4 - 10.0 \mu$ )

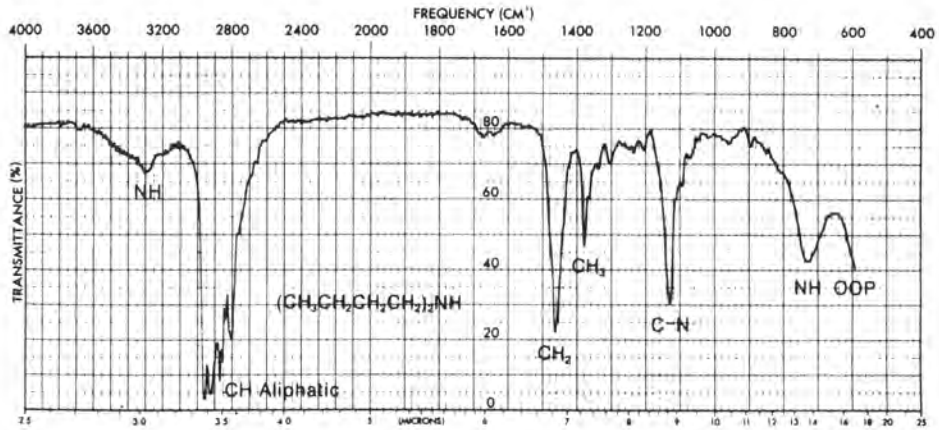
ถ้าเป็น aliphatic amines จะได้พีกที่  $1,250 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.0 - 10.0 \mu$ ) และ

ถ้าเป็น aromatic amines จะมีพีกที่  $1,350 - 1,250 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.4 - 8.0 \mu$ )

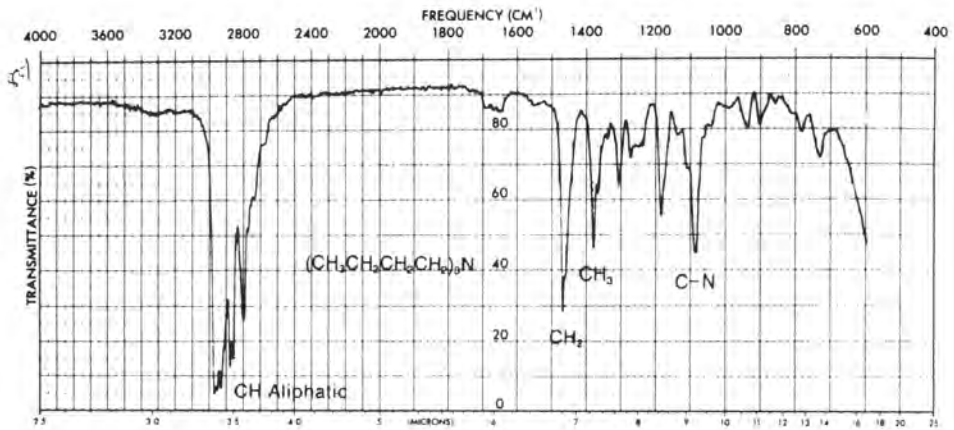
ตัวอย่างเช่น butylamine (รูปที่ 4.69) dibutylamine (รูปที่ 4.70) tributylamine (รูปที่ 4.71) N-methylaniline (รูปที่ 4.72) และ meta-toluidine (รูปที่ 4.41)



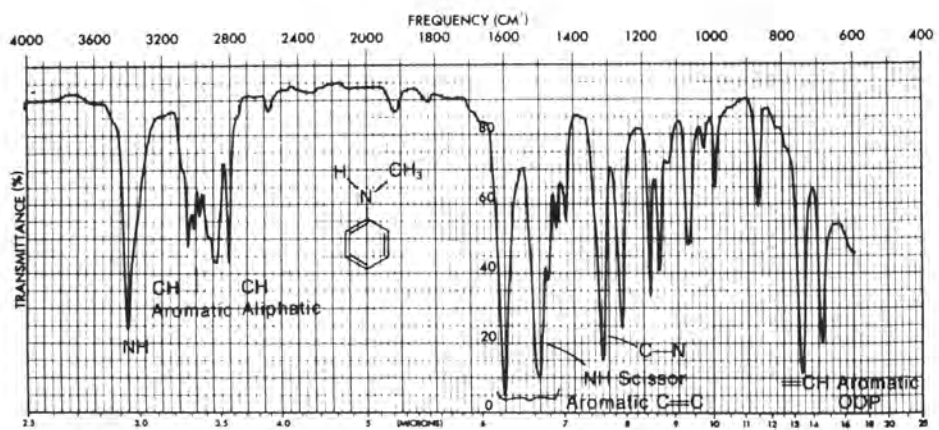
รูปที่ 4.69 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ butylamine



รูปที่ 4.70 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ dibutylamine



รูปที่ 4.71 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ tributylamine



รูปที่ 4.72 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ N-methylaniline

### 5.9 สารประกอบพวกไนไตรล์ ไอโซไซยานาต และอิมีน (nitriles, isocyanates and imines)

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้จะมีพีกของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ เนื่องจากฟังก์ชันนัลกรุ๊ปดังต่อไปนี้

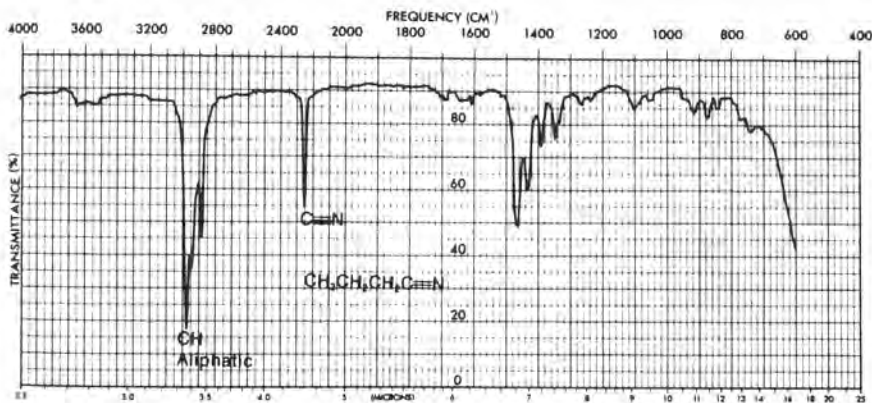
- C≡N stretching มีพีกที่แหลมปรากฏที่  $2,250\text{ cm}^{-1}$  ( $4.44\ \mu$ ) ถ้ามี conjugation กับ double bond หรือ aromatic ring จะทำให้ตำแหน่งของพีกเคลื่อนไปทางขวา

- N=C=O stretching ให้พีกกว้างและความเข้มสูงใกล้  $2,270\text{ cm}^{-1}$  ( $4.4\ \mu$ )

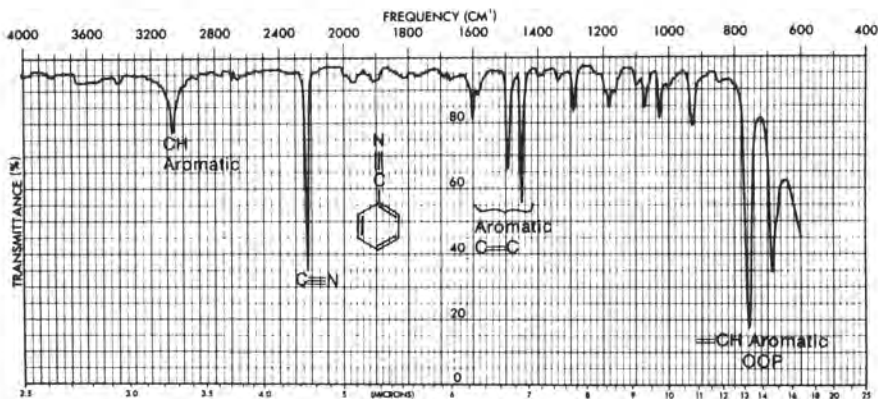
- N=C=S stretching ของไอโซไซโอไซยานาต ให้พีกที่กว้างและความเข้มสูงใกล้  $2,125\text{ cm}^{-1}$  ( $4.7\ \mu$ )

- C=N stretching ของพวกอิมีน เช่น พวก oxime เป็นต้น จะมีพีกที่ให้ความเข้มต่าง ๆ กัน ที่ย่าน  $1,690\text{--}1,640\text{ cm}^{-1}$  ( $5.9\text{--}6.1\ \mu$ )

ตัวอย่างเช่น : butyronitrile (รูปที่ 4.73) และ benzonitrile (รูปที่ 4.74)



รูปที่ 4.73 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ butyronitrile



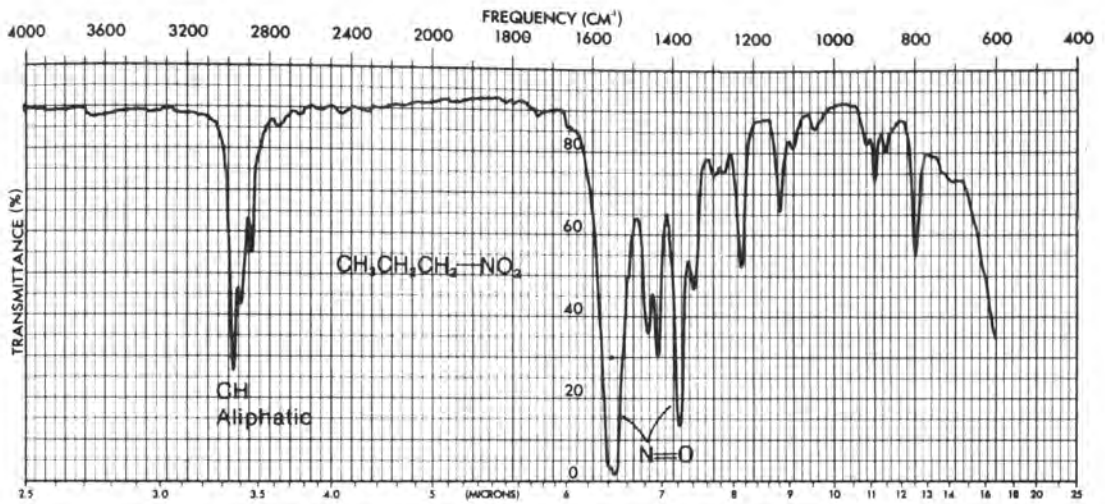
รูปที่ 4.74 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzonitrile

### 5.10 สารประกอบพวกไนโตร (nitro compounds)

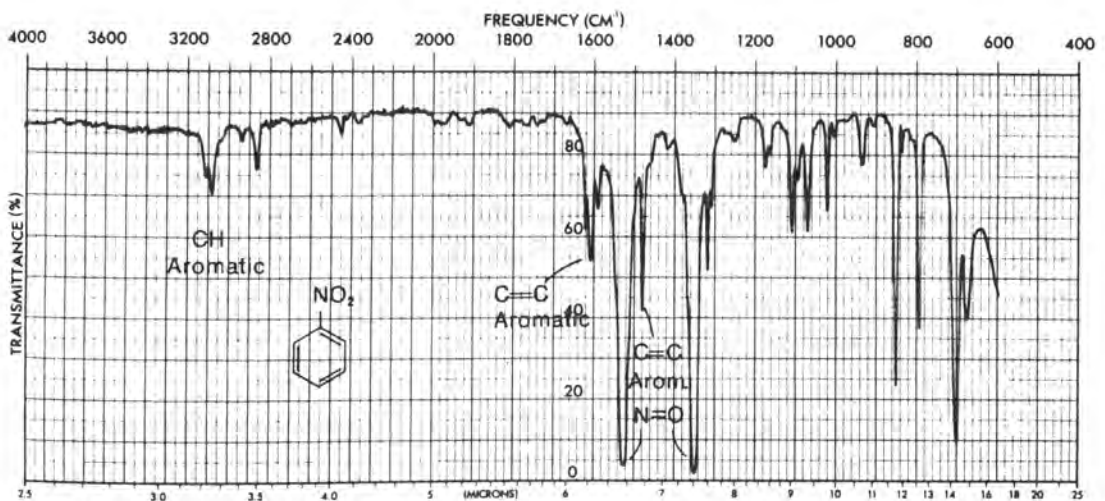
อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้แสดงให้เห็นการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากหมู่ต่าง ๆ ที่ตำแหน่งในย่านดังต่อไปนี้

N = O stretching จะให้พีกของการดูดกลืนแสง 2 พีกที่มีความเข้มสูง คือ การดูดกลืนที่ไม่สมมาตร (asym.) ปรากฏพีกที่  $1,600 - 1,500 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.25 - 6.67 \mu$ ) และการดูดกลืนอย่างสมมาตร (sym.) ปรากฏพีกที่  $1,390 - 1,300 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.19 - 7.69 \mu$ )

ตัวอย่างเช่น l-nitropropane (รูปที่ 4.75) และ nitrobenzene (รูปที่ 4.76)



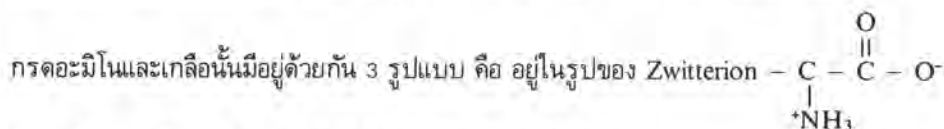
รูปที่ 4.75 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ l-nitropropane



รูปที่ 4.76 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ nitrobenzene

### 5.11 สารประกอบของกรดอะมิโนและเกลือ (amino acids and salts)

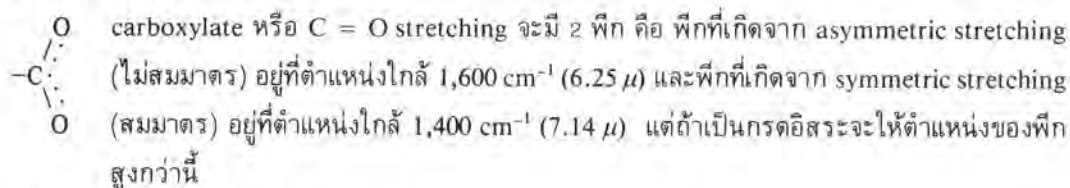
เกลือของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylate salts) และเกลือของเอมีน (amine salts)



ถ้าอยู่ในรูปของเกลือไฮโดรคลอไรด์หรือกรดอื่น ๆ หรืออยู่ในรูปเกลือโซเดียม



ดังนั้น อินฟราเรดสเปกตรัมของสารเหล่านี้จะปรากฏฟีกหรือแบนด์ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่สำคัญ ๆ ให้เห็นในย่านต่าง ๆ ดังต่อไปนี้



**เกลือเอมีน (Amine Salts)** อาจอยู่ในรูปของ  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{NH}^+$

N-H stretching ให้แบนด์กว้างที่ตำแหน่ง  $3,300 - 2,600 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.03 - 3.85 \mu$ ) แอมโนเนียมไอออนจะดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งทางซ้ายมือของย่านที่กล่าวนี้ แต่ถ้าเป็นเกลือของ tertiary amine จะดูดกลืนแสงในตำแหน่งทางขวามือของย่านนี้ และถ้าเป็นเกลือของ primary และ secondary amines จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดในย่านกลางของ  $3,000 - 2,700 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.33 - 3.70 \mu$ )

N-H bending ให้ฟีกที่แสดงการดูดกลืนแสงดีในตำแหน่ง  $1,610 - 1,500 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.21 - 6.67 \mu$ ) ถ้าเป็นเกลือของ primary amine จะมี 2 ฟีก คือ ถ้าเป็น asymmetric จะเกิดฟีกที่  $1,610 \text{ cm}^{-1}$  และถ้าเป็น symmetric จะเกิดที่  $1,500 \text{ cm}^{-1}$  ถ้าเป็นเกลือของ secondary amines จะดูดกลืนแสงในย่าน  $1,610 - 1,550 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.21 - 6.45 \mu$ ) ส่วนเกลือของ tertiary amine ให้ฟีกเล็กน้อย สำหรับสารประกอบกรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโนจะได้สเปกตรัมซึ่งเป็นผลรวมของคาร์บอกซิลเลต และเกลือของ primary amine ดังได้กล่าวมาแล้วข้างบนนี้ โดยมีฟีกของ N-H stretching,  $\text{NH}_3^+$  (asymmetric/symmetric) bending และ  $\text{COO}^-$  (asymmetric/symmetric) stretching

ตัวอย่างเช่น



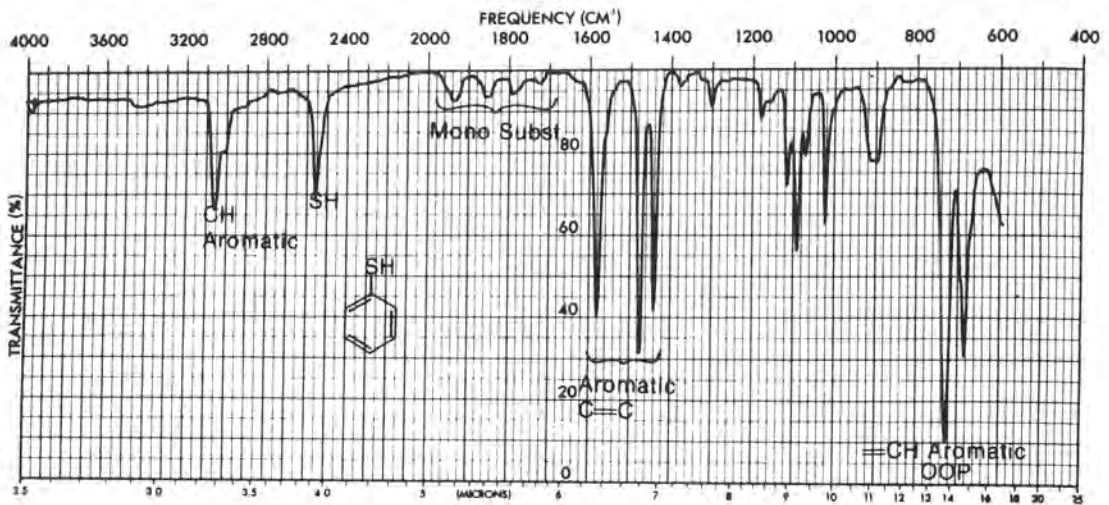
### 5.12 สารประกอบของกำมะถัน (sulphur compounds)

สารประกอบพวกนี้แบ่งออกได้เป็นหลายชนิด อินฟราเรดสเปกตรัมที่จะมีพีกหรือแบนด์ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของฟังก์ชันัลกรุป จะได้แสดงต่อไป ส่วนการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เกิดจากการสั่นอย่างอื่น ๆ จะไม่กล่าวในที่นี้ อีก เพราะขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ดังตัวอย่างต่อไปนี้

สารเมอร์แคปแทน (mercaptans)  $R - SH$

$S - H$  stretching จะมีพีกที่ค่อนข้างต่ำ (weak band) ที่บริเวณใกล้  $2,550\text{ cm}^{-1}$  ( $3.92\ \mu$ ) แต่เนื่องจากมีฟังก์ชันัลกรุปอื่น ๆ ให้พีกหรือแบนด์ในย่านนี้น้อยมาก จึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการตรวจหมู่  $-S-H$  ได้ แต่ถ้าโมเลกุลมีหมู่  $-COOH$  ด้วยจะให้พีกทับกันหรือบดบังกันได้

ตัวอย่างเช่น benzenethiol (รูปที่ 4.77)



รูปที่ 4.77 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzenethiol

สารซัลไฟด์ (sulfides)  $R - S - R'$

อินฟราเรดสเปกตรัมของสารพวกนี้ให้ข้อมูลที่นับว่าเป็นประโยชน์น้อย

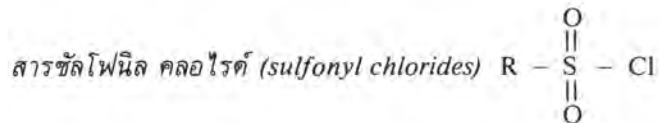
สารซัลฟอกไซด์ (sulfoxides)  $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{S} - R'$

$S = O$  stretching จะให้แบนด์ที่เข้มใกล้  $1,050\text{ cm}^{-1}$  ( $9.52\ \mu$ )

สารซัลโฟน (sulfones)  $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{S}(\overset{\text{O}}{\parallel}) - R'$

$S = O$  asymmetric stretching ให้แบนด์เข้มที่  $1,300\text{ cm}^{-1}$  ( $7.69\ \mu$ )

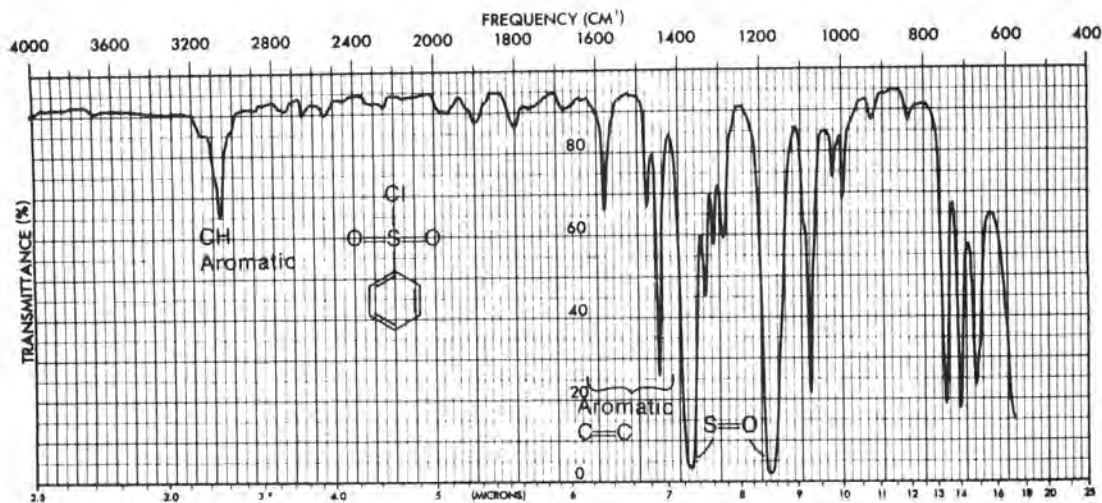
symmetric stretching ให้แบนด์เข้มที่  $1,150\text{ cm}^{-1}$  ( $8.70\ \mu$ )



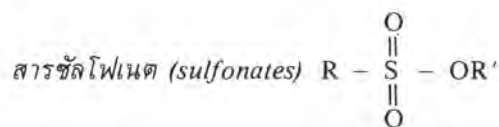
S = O asymmetric stretching ให้พีกเข้มที่ตำแหน่ง  $1,375\text{ cm}^{-1}$  ( $7.27\ \mu$ )

symmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,200\text{ cm}^{-1}$  ( $8.33\ \mu$ )

ตัวอย่างเช่น benzenesulfonyl chloride (รูปที่ 4.78)



รูปที่ 4.78 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzenesulfonyl chloride

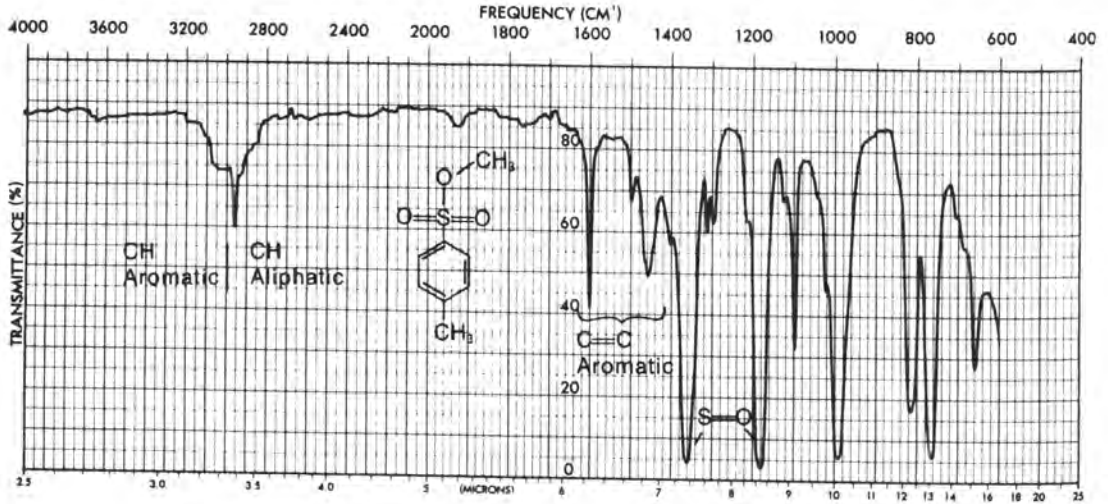


S = O asymmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,350\text{ cm}^{-1}$  ( $7.41\ \mu$ )

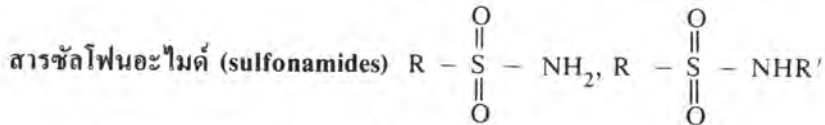
symmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,175\text{ cm}^{-1}$  ( $8.51\ \mu$ )

S - O stretching ให้พีกที่เข้มหลายพีกอยู่ในย่าน  $1,000 - 750\text{ cm}^{-1}$  ( $10.0 - 13.3\ \mu$ )

ตัวอย่างเช่น methyl-p-toluenesulfonate (รูปที่ 4.79)



รูปที่ 4.79 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร methyl-p-toluenesulfonate



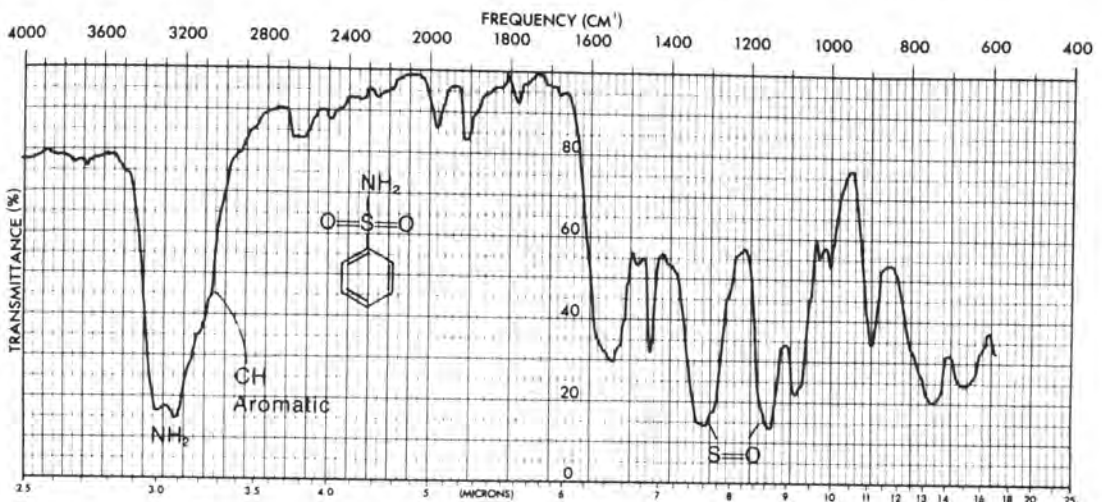
S = O asymmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,325 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.55 \mu$ )

symmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,140 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.77 \mu$ )

N - H stretching ถ้าเป็น primary ( $-\text{NH}_2$ ) จะให้พีกที่  $3,350 \text{ cm}^{-1}$  และ  $3,250 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.99$  และ  $3.08 \mu$ )

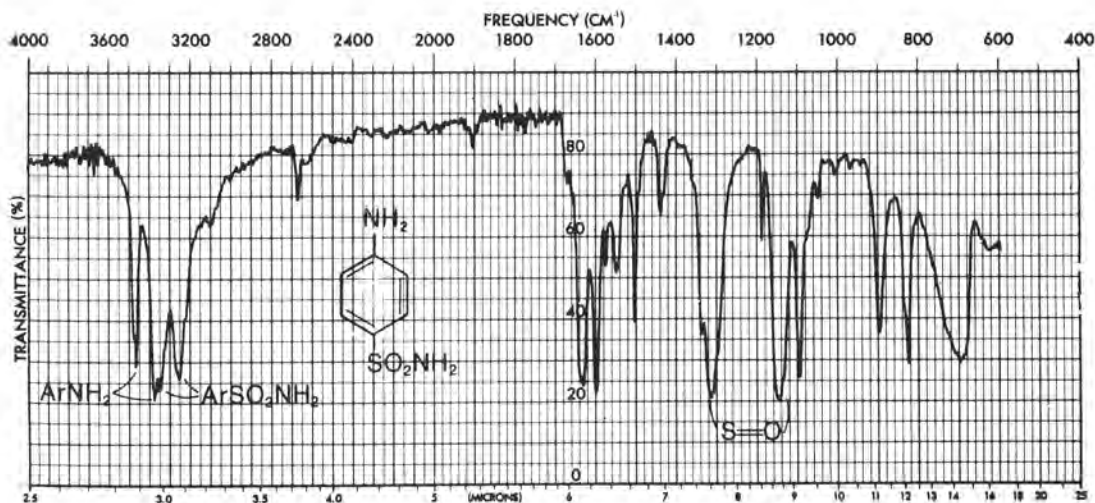
ถ้าเป็น secondary ( $\text{NH}'$ ) จะให้พีกที่  $3,250 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.08 \mu$ )

ตัวอย่างเช่น benzenesulfonamide (รูปที่ 4.80) และ sulfanilamide (รูปที่ 4.81)

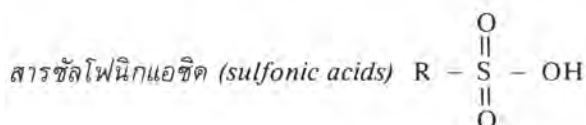


รูปที่ 4.80 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ benzenesulfonamide





รูปที่ 4.81 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ sulfanilamide



S = O asymmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.33 \mu$ )

symmetric stretching ให้พีกเข้มที่  $1,050 \text{ cm}^{-1}$  ( $9.52 \mu$ )

S - O stretching ให้พีกเข้มที่  $650 \text{ cm}^{-1}$  ( $15.4 \mu$ )

สารอัลคิลและเอริลเฮไลด์ (alkyl และ aryl halides)

การใช้อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อตรวจสอบว่าสารตัวอย่างมีเฮไลด์หรือไม่นั้นค่อนข้างยาก ทางที่ดีควรใช้วิธีวิเคราะห์อย่างอื่นจะทำให้แน่ใจได้ดีกว่า เช่น วิเคราะห์หาเฮไลเจนด้วยวิธีธรรมดา หรือใช้แมสสเปกโทรสโกปี หรือวิธีอื่น ๆ

สารฟลูออไรด์ (Fluorides)

C - F stretching จะให้พีกเข้มที่  $1,400 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.14 - 10.0 \mu$ )

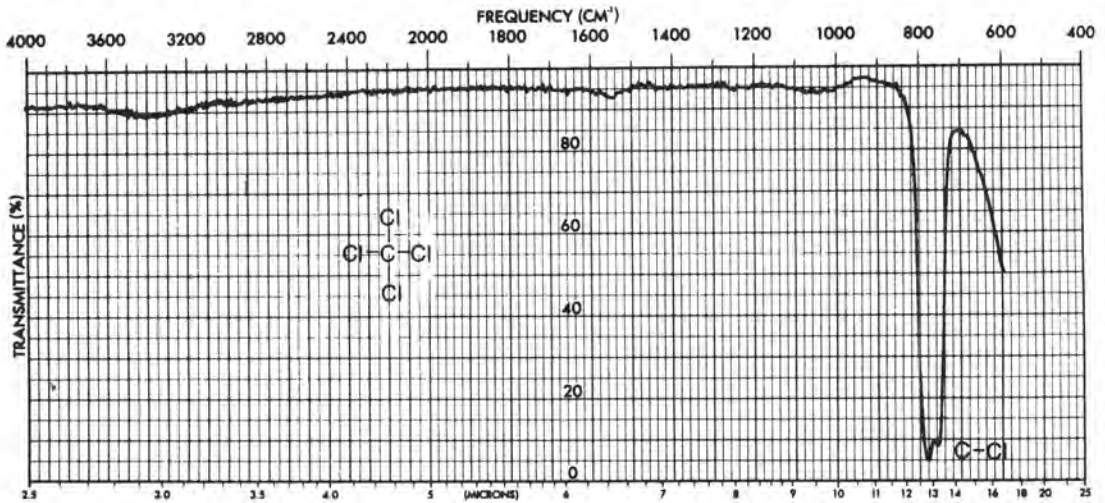
ถ้าเป็น monofluoroalkanes จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดทางขวาของย่านนี้ แต่ถ้าเป็น polyfluoroalkanes จะให้แบนด์เข้มในย่าน  $1,350 - 1,100 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.41 - 9.09 \mu$ ) หลายแบนด์ และถ้าเป็น aryl fluorides จะให้พีกอยู่ในระหว่าง  $1,250$  และ  $1,100 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.0$  และ  $9.09 \mu$ )

สารคลอไรด์ (chlorides)

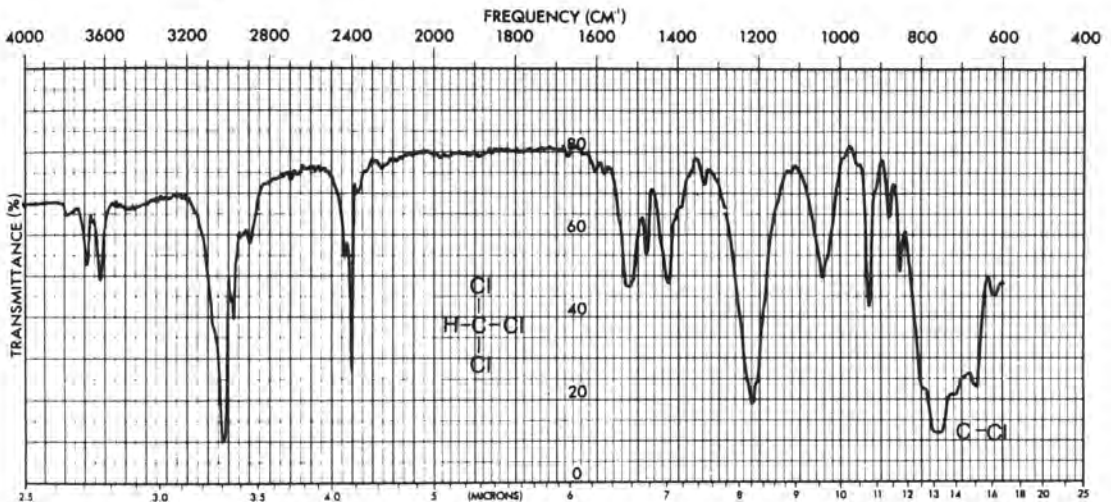
C - Cl stretching ถ้าเป็น aliphatic chlorides จะให้พีกเข้มที่  $800 - 600 \text{ cm}^{-1}$  ( $12.5 - 16.7 \mu$ ) ถ้าเป็น multiple substitution ที่ C อะตอมเดียวกัน จะทำให้ความเข้มเพิ่มขึ้น และพีกอาจเคลื่อนที่ไปทางซ้ายของสเปกตรัม สำหรับ aryl chlorides จะให้แบนด์อยู่ในระหว่าง  $1,100$  และ  $1,050 \text{ cm}^{-1}$  ( $9.09$  และ  $9.52 \mu$ )

$\text{CH}_2\text{-Cl}$  bending (wagging) จะให้พีคที่  $1,300 - 1,200 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.69 - 8.33 \mu$ )

ตัวอย่างเช่น carbon tetrachloride (รูปที่ 4.82) ortho-chlorotoluene (รูปที่ 4.40) para-chlorotoluene (รูปที่ 4.42) และ chloroform (รูปที่ 4.83)



รูปที่ 4.82 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ carbon tetrachloride



รูปที่ 4.83 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ chloroform

สารโบรไมด์ (bromides)

$\text{C - Br}$  stretching เกิดขึ้นทางขวาของ  $667 \text{ cm}^{-1}$  ( $15.0 \mu$ )

$\text{CH}_2\text{-Br}$  bending (wagging) เกิดที่  $1,250 - 1,150 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.00 - 8.70 \mu$ )

สารไอโอดีน (*iodides*)

C – I stretching เกิดขึ้นทางขวาของ  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $15.0\ \mu$ )

CH<sub>2</sub> – I bending (wagging) เกิดที่  $1,200 - 1,150\text{ cm}^{-1}$  ( $8.33 - 8.70\ \mu$ )

#### 4.12 การเก็บรวบรวมอินฟราเรดสเปกตรัม

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า เฉพาะ correlation charts อย่างเดียวคงจะไม่สมบูรณ์และง่ายนักที่จะอธิบายหรือตรวจสอบว่าสารเคมีอย่างหนึ่งเป็นสารอะไรด้วยอินฟราเรดสเปกตรัม แม้ว่าอินฟราเรดสเปกตรัมที่จะช่วยในการตรวจพิสูจน์โดยอาศัยวิธีการเปรียบเทียบนั้นมีอยู่มากมาย และนับวันจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ดังนั้นข้อมูลทั้งหลายในปัจจุบันจึงสามารถเก็บไว้ได้ในเทปแม่เหล็ก, punched cards, disks หรือใช้ไมโครฟิล์ม ข้อมูลเหล่านี้สามารถเรียกกลับมาได้เพื่อใช้เปรียบเทียบสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสารที่ทราบโครงสร้างเรียบร้อยแล้ว Gevantman ได้รวบรวมรายชื่อของแหล่งต่าง ๆ ที่เก็บรวบรวมสเปกตรัมไว้ใน Anal. Chem. 1972, 44, (7), 31 A

#### 4.13 การใช้คอมพิวเตอร์ช่วยค้นหาเอกสารหรือข้อมูล

ในปัจจุบันนี้ บริษัทผู้ผลิตเครื่องมือได้ผลิตทั้งเครื่องคอมพิวเตอร์และโปรแกรมต่าง ๆ ตลอดจนข้อมูลมากมาย เพื่อช่วยทำให้ระบบการค้นหาและการตรวจพิสูจน์ทำได้ถูกต้องและรวดเร็วขึ้น เรียกว่า computer searching system โดยสามารถเรียกสเปกตรัมของสารใดสารหนึ่งออกมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารตัวอย่างได้อย่างรวดเร็วมาก พร้อมทั้งพิมพ์ข้อมูลต่าง ๆ ให้ด้วย เช่น สเปกตรัมของสารตัวอย่าง มีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัมของสารใดบ้าง

ในปี ค.ศ. 1980 Sadtler Standard Infrared Collection และ Sadtler Commercial Infrared Collection สามารถหาได้อยู่ในรูป software packages เฉพาะชุดแรกบรรจุอินฟราเรดสเปกตรัมของสารไว้ประมาณ 65,000 ชนิด และชุดสองอีกประมาณ 35,000 สาร รวมแล้วประมาณ 100,000 สาร และนับวันแต่จะมากขึ้น

#### 4.14 การทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis)

อินฟราเรดสเปกตรัมเกิดจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารอินทรีย์ซึ่งก็มีลักษณะคล้าย ๆ กับการดูดกลืนแสงยูวีและวิสิเบิล ค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่วัดได้นำมาใช้ในการหาปริมาณได้ แต่อินฟราเรดสเปกตรัมค่อนข้างยุ่งยากกว่า พิกที่เกิดจากการดูดกลืนแสงค่อนข้างแคบ ตลอดจนเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ไม่เหมาะสมกับการวัด %T ที่ 0 และ 100%

โดยทั่วไป ในการทำปริมาณวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนั้นไม่มีความจำเป็นต้องหาค่า  $\epsilon$  หรือ  $a$  เพราะนิยมใช้วิธีเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแล้ว นั่นคือ

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{ab_u C_u}{ab_s C_s}$$

เมื่อ a ของสารอย่างเดียวกันจะเท่ากัน

เมื่อใช้เซลล์ขนาดเดียวกัน หรือเซลล์เดียวกัน ค่า  $b_u = b_s$

$$\therefore \frac{A_u}{A_s} = \frac{C_u}{C_s}$$

$A_u$  = แอปซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่าง

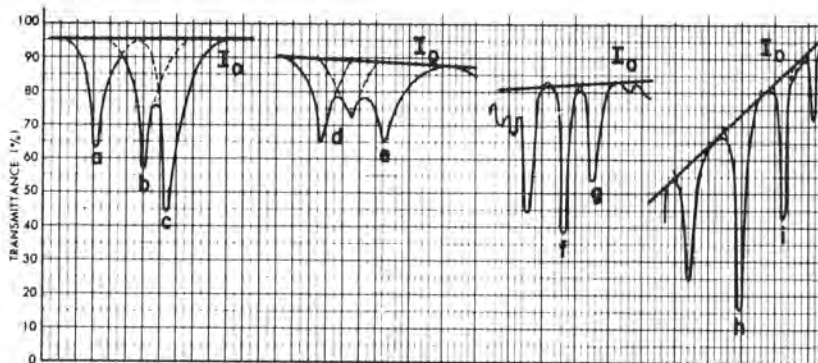
$A_s$  = แอปซอร์เบ้นซ์ของสารมาตรฐาน

$C_u$  = ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

$C_s$  = ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน

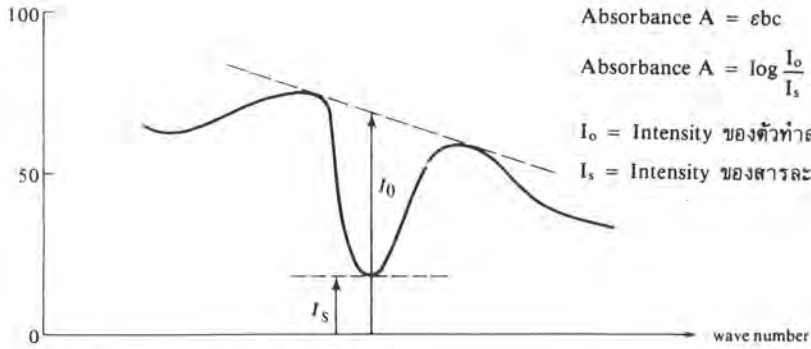
$$C_u = C_s \cdot \frac{A_u}{A_s}$$

บางครั้งในการหาค่า transmittance ( $I_o$ ) หรือ absorbance ( $A_2$ ) โดยใช้ base-line method เมื่อพีคหรือแบนด์อยู่ใกล้กันมาก หรือบางครั้งบังกัน (overlap) กับพีคอื่น ๆ เพื่อให้ได้ค่าที่มีความแม่นยำดี (best precision) ให้ใช้เส้นแนวราบเป็น base-line ดังรูปที่ 4.84 สำหรับแบนด์ a, b, c



รูปที่ 4.84 แสดงการหาค่า  $I_o$  ของ base-line จากแบนด์อินฟราเรด จุดไข่ปลาเป็นการต่อของแบนด์โดยอาศัยหลักของสมมาตร

เซลล์ที่ใส่สารไม่เหมือนกัน เป็นต้น การกระเจิงแสงก็ยังมีส่วนเข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้น โดยทั่วไปในการวัดค่าแอปซอร์เบ้นซ์ของสารจึงนิยมใช้วิธีที่เรียกว่า “Base-line method”

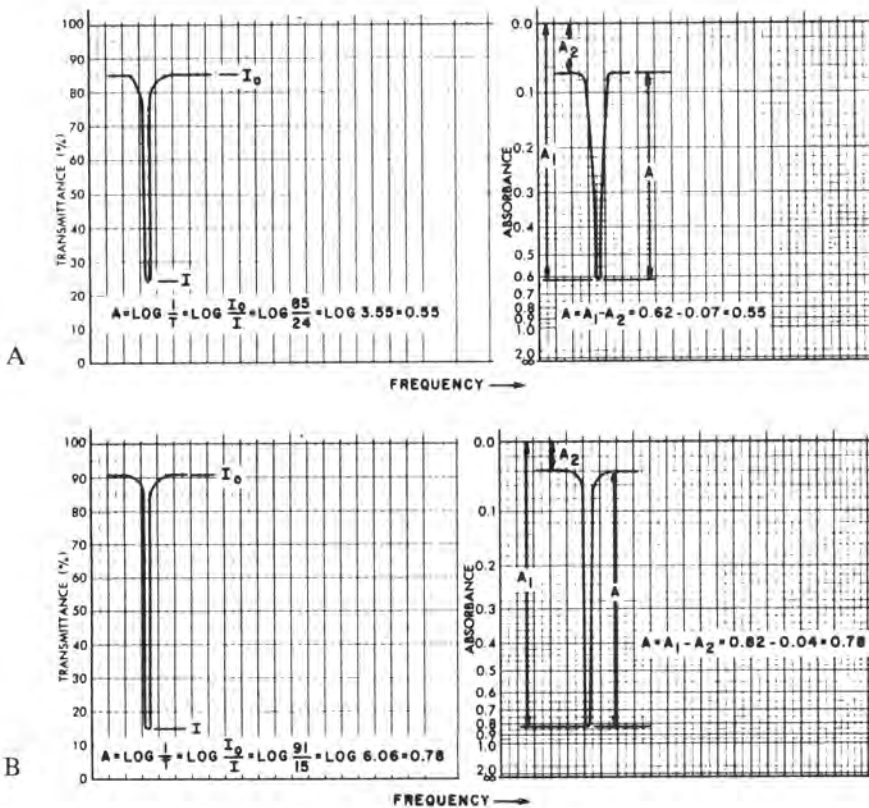


วิธีหาปริมาณ อาจทำได้ 2 วิธี คือ

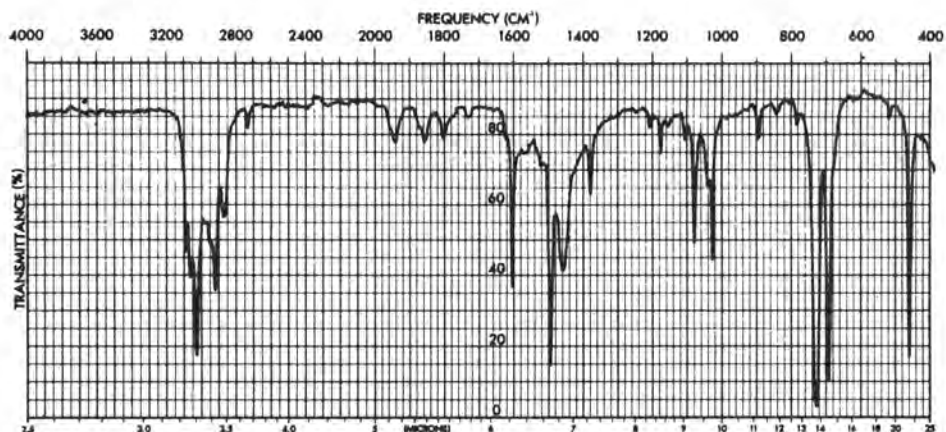
1. ใช้วิธีเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน
2. ใช้วิธีทำกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

วิธีที่ 1 การวิเคราะห์หาปริมาณโดยใช้วิธีเทียบกับสารมาตรฐาน

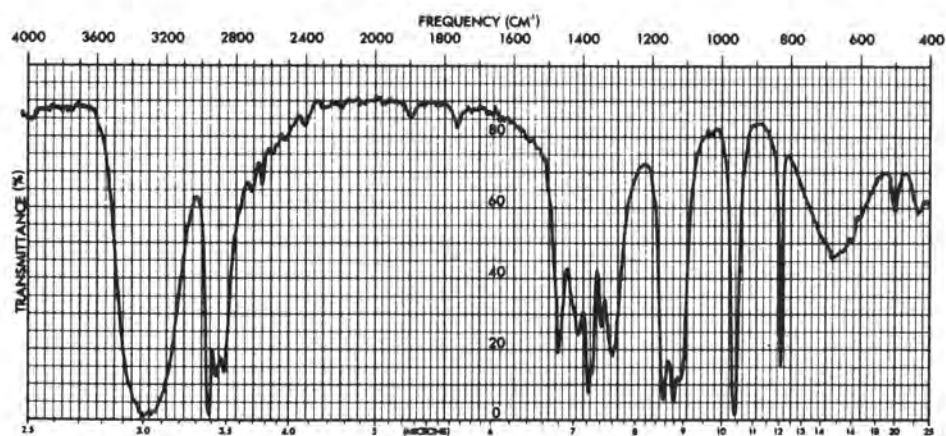
การคำนวณหาค่าแอมพลิจูดแบนซ์จากอินฟราเรดสเปกตรัม ดังรูปที่ 4.85 A และ B



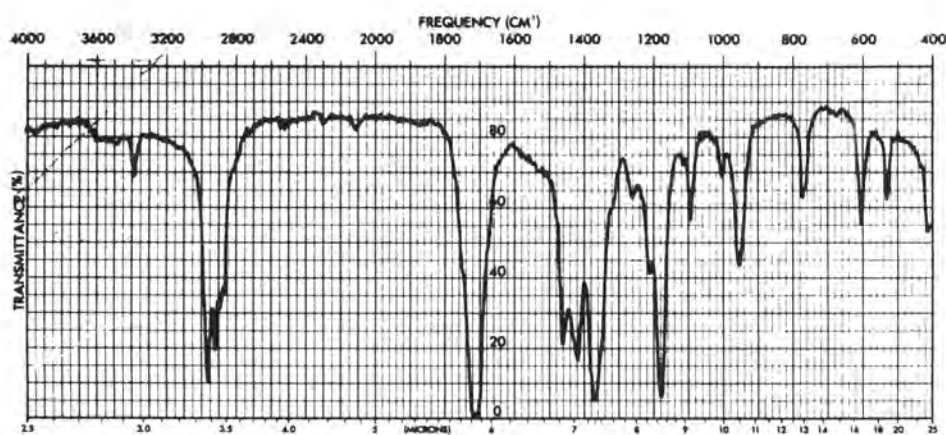
รูปที่ 4.85 A และ B-Absorption band recorded on a linear transmittance scale and on a nonlinear absorbance scale



รูปที่ 4.86 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ toluene บริสุทธิ์ใน 0.015 มม. KBr เซลล์



รูปที่ 4.87 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ isopropyl alcohol บริสุทธิ์ใน 0.015 มม. KBr เซลล์



รูปที่ 4.88 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ methyl ethyl ketone บริสุทธิ์ใน 0.015 มม. KBr เซลล์

จุดที่จะเลือกสำหรับค่า I หรือค่า A, นั้นควรจะตั้งมีค่าอยู่ในระหว่าง 20% T และ 80% T (0.7 และ 0.1 A) และจุดที่จะเลือกก็ไม่จำเป็นจะต้องเป็นจุดสูงสุดของการดูดกลืนแสง (minimum T) แต่ทางที่ดีที่สุดควรเลือกจุดสูงสุด เพราะง่ายต่อการกำหนดตำแหน่ง การหาค่า %T ถ้าได้ค่าต่างกันมากกว่า 1% จาก 2 สเปกตรัม ให้หาจากสเปกตรัมที่ 3 ถ้า %T ต่างกันอีกมากกว่า 2% ให้หาจากสเปกตรัมที่ 4 แล้วนำมาเฉลี่ยเป็นค่า %T ที่วัดได้

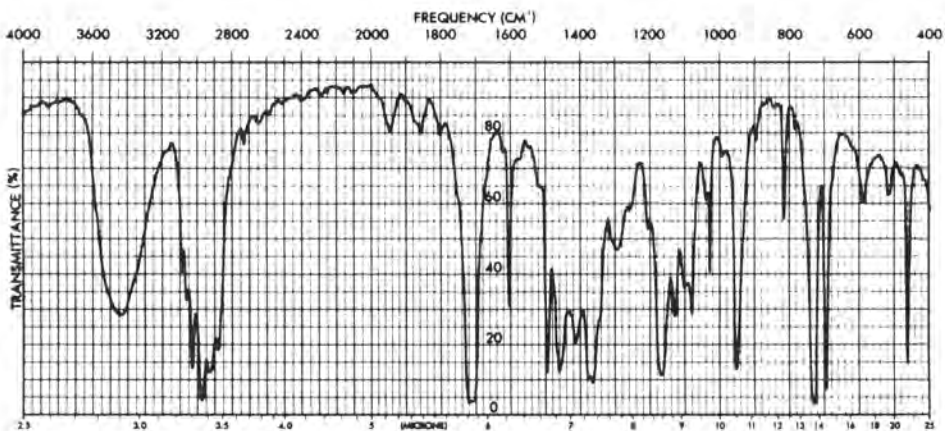
### วิธีที่ 2 การหาปริมาณของสารโดยใช้วิธีทำกราฟมาตรฐาน

โดยการเขียนกราฟระหว่างค่าแอมพลิจูดกับความเข้มข้น ในการทำกราฟมาตรฐานควรใช้เครื่องเดียวกันโดยตลอด ใช้เซลล์ใส่สารตัวอย่างและสารมาตรฐานอันเดียวกัน ตลอดจนสภาวะต่าง ๆ ของการใช้เครื่องมือจะต้องเหมือนกันด้วย จะต้องไม่ลืมว่าอุปกรณ์ที่ใช้และวิธีการทำมีส่วนสำคัญต่อผลของการวิเคราะห์

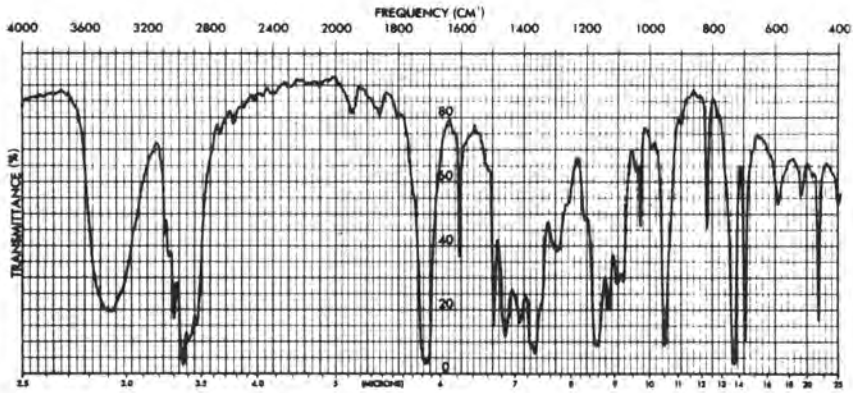
ตัวอย่างเช่น ในการวิเคราะห์ตัวทำละลายที่ใช้ทำสีที่บ้านหรือกาวในอุตสาหกรรม ซึ่งประกอบด้วย toluene, isopropyl alcohol และ methyl ethyl ketone

#### วิธีทำ calibration curve

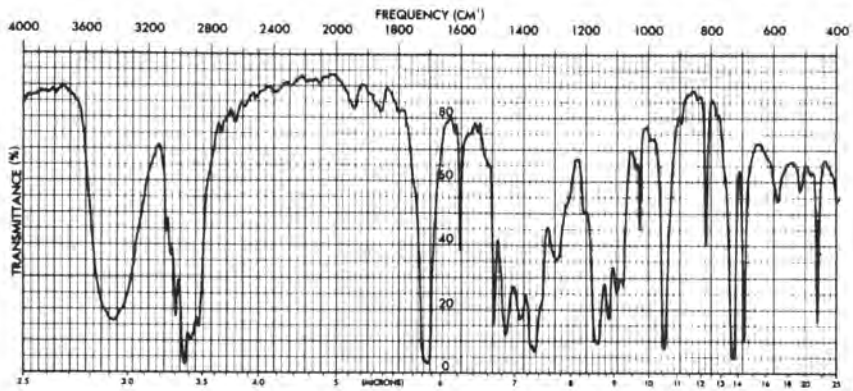
1. หาสารมาตรฐานที่บริสุทธิ์แล้วทดลองหาอินฟราเรดสเปกตรัมของแต่ละชนิด ดังรูปที่ 4.86–4.88
2. ผสมตัวทำละลายทั้งสามชนิดนี้ให้มีความเข้มข้น (% โดยปริมาตร) ต่าง ๆ กัน แล้วนำไปหาอินฟราเรดสเปกตรัม ดังรูปที่ 4.89–4.93
3. เลือกแบนด์ของสเปกตรัมที่เห็นว่าดีที่สุดของสารแต่ละชนิด นั่นคือใช้แบนด์ที่  $817\text{ cm}^{-1}$  สำหรับหา isopropyl alcohol และใช้แบนด์ที่  $695\text{ cm}^{-1}$  สำหรับหา toluene สำหรับ methyl ethyl ketone หาได้จากผลต่างจาก 100%



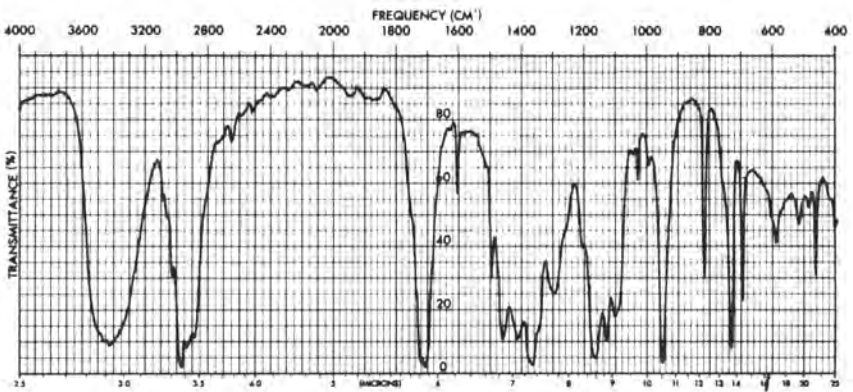
รูปที่ 4.89 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลายผสมของ 15% isopropyl alcohol, 55% toluene และ 30% methyl ethyl ketone ในเซลล์กว้าง 0.025 มม.



รูปที่ 4.90 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลายผสมของ 20% isopropyl alcohol, 45% toluene และ 35% methyl ethyl ketone ในเซลล์กว้าง 0.025 มม.

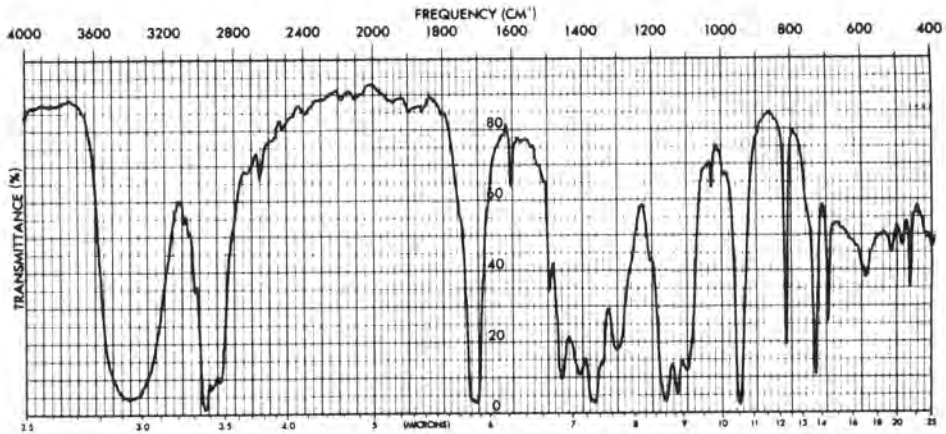


รูปที่ 4.91 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลายผสมของ 25% isopropyl alcohol, 44% toluene และ 31% methyl ethyl ketone ในเซลล์กว้าง 0.025 มม.



รูปที่ 4.92 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลายผสมของ 35% isopropyl alcohol, 20% toluene และ 45% methyl ethyl ketone ในเซลล์กว้าง 0.025 มม.

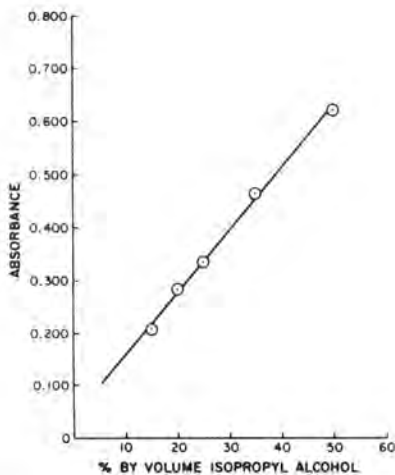




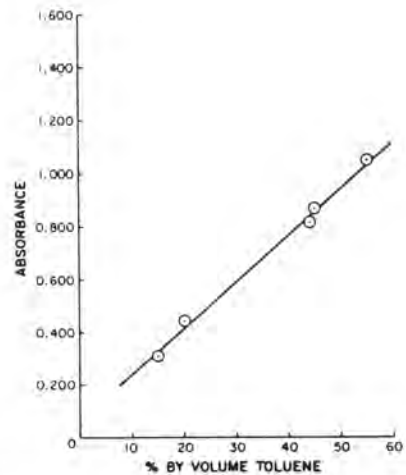
รูปที่ 4.93 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลายผสมของ 50% isopropyl alcohol, 14% toluene และ 36% methyl ethyl ketone ในเซลล์แก้ว 0.025 มม.

4. หาค่าแอมพลิจูดของแต่ละสารแล้วนำมาเขียนกราฟมาตรฐานระหว่างค่าแอมพลิจูดกับความเข้มข้น จะได้กราฟมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.94-4.95

5. นำสารตัวอย่างไปหาอินฟราเรดสเปกตรัมอย่างน้อย 2 สเปกตรัม เพื่อหาค่าแอมพลิจูด แล้วนำไปอ่านจากกราฟมาตรฐาน ก็จะทราบปริมาตรหรือความเข้มข้นได้



รูปที่ 4.94 แสดงกราฟมาตรฐานของ isopropyl alcohol



รูปที่ 4.95 แสดงกราฟมาตรฐานของ toluene

#### 4.15 ลักษณะเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ต่อไปนี้เป็นเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์และเครื่อง FT-IR Spectrophotometers ที่ผลิตออกจำหน่ายจากบริษัทต่าง ๆ ที่ได้รับความนิยมทั่วไป เพื่อใช้ในการเรียนการสอนและงานวิจัยชั้นสูง



## เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัทนิโคเลต (Nicolet)

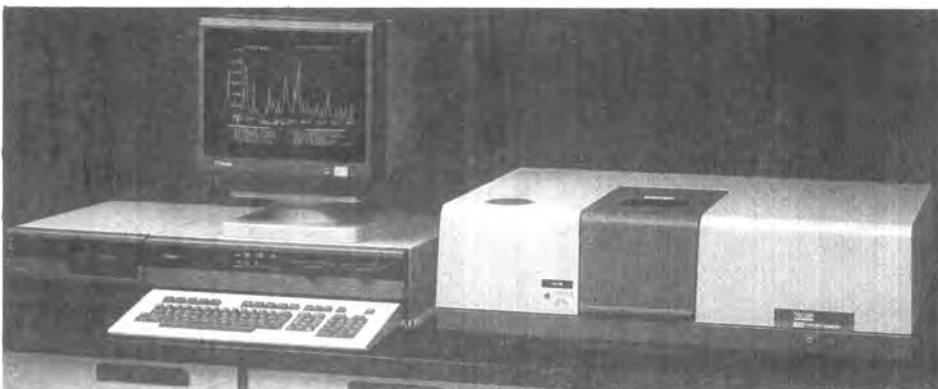
เครื่อง FT-IR Analyzer, model 8210 ใช้เป็น Oil Analyzer เป็นเครื่องที่ใช้งานง่ายแต่มีประสิทธิภาพสูง ใช้ระบบคอมพิวเตอร์มี software เพื่อใช้คำนวณหาปริมาณของ Oxidation (carbonyl) sulphation, nitration, water content, soot, coolant และ fuel dilution



เครื่อง FT-IR Analyzer, model 8220 เป็นเครื่อง Gas Analyser เหมาะที่ให้กับงานวิเคราะห์แก๊สเป็นประจำ หรือใช้เป็น monitoring ในกระบวนการผลิตแก๊สในอุตสาหกรรมและ quality control สามารถทำการวิเคราะห์ได้ถึงระดับ ppb โดยมี software ที่ใช้คำนวณแบบ multicomponent analysis

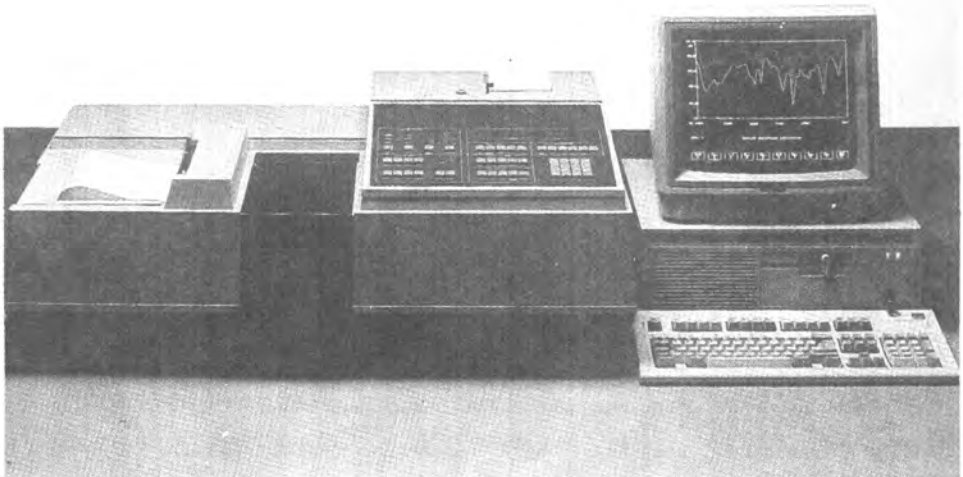


เครื่อง FI-IR Spectrometer, model 205 เป็นเครื่องชนิดราคาถูก ออกแบบมาเพื่อใช้กับห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทั่วไป หรือใช้สำหรับการสอน เพราะเป็นเครื่องที่กะทัดรัด ใช้งาน ควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ และให้ resolution graphics

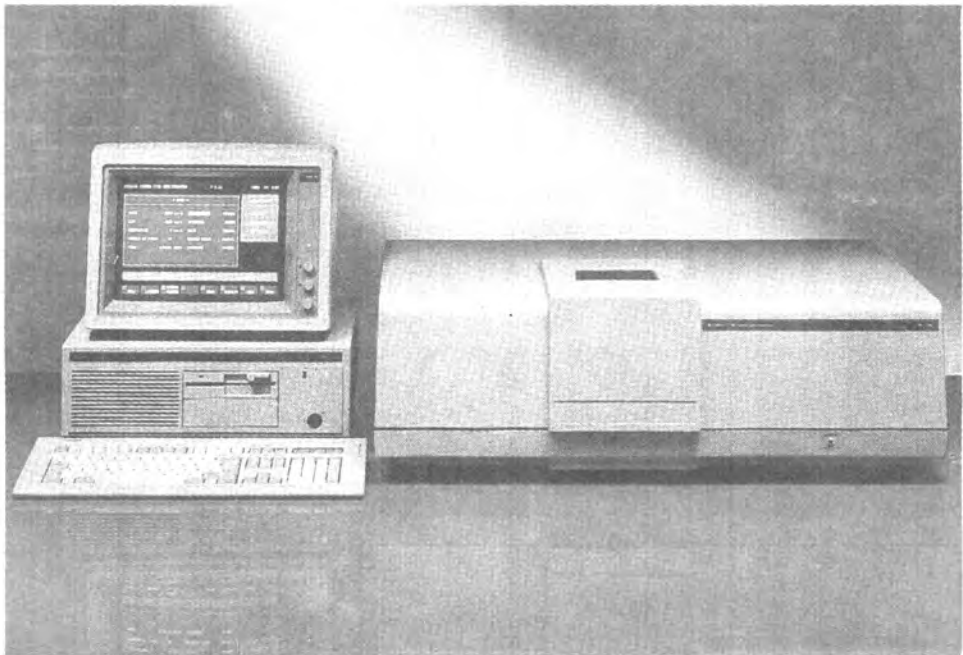


เครื่อง FT-IR Spectrometer, model 520 ใช้งานในช่วง  $7,000-400\text{ cm}^{-1}$  สามารถขยายได้ถึง  $225\text{ cm}^{-1}$  ควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ซึ่งมี software ในการใช้งานต่าง ๆ รวมทั้งมี library search และสามารถต่อเข้ากับเครื่อง GC เป็น GC-IR ได้

## เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัทฟิลิปส์



เครื่อง IR Spectrophotometers, model PU 9510 เป็นเครื่องที่ออกแบบมาเพื่อให้ทำงานได้รวดเร็ว มีความเที่ยงแม่นยำสูง สำหรับงานวิจัยและควบคุมคุณภาพโดยมีคอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงานและประมวลผล

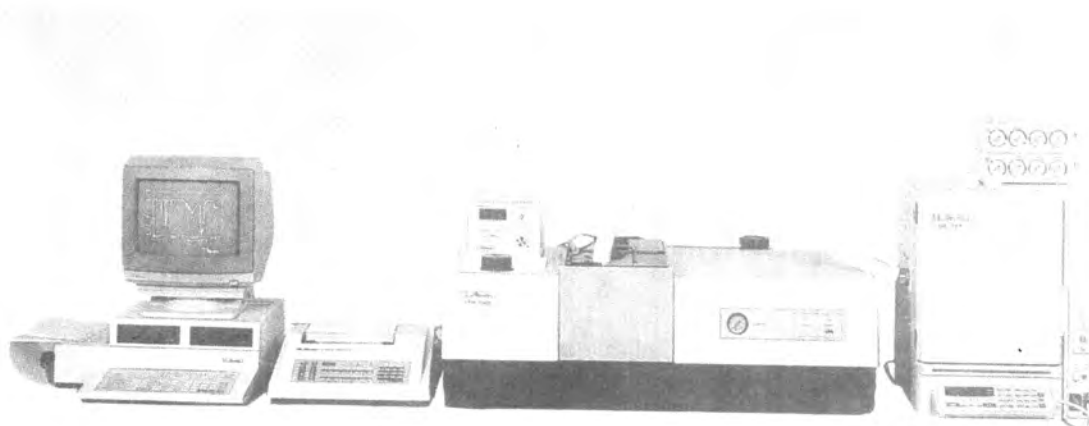


เครื่อง FT-IR Spectrometer, model PU 9800 เป็นเครื่องมือที่ใช้งาน ได้ผลดี และได้ผลการวิเคราะห์รวดเร็ว โดยควบคุมและประมวลผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (IR และ FT-IR) ผลิตโดยบริษัท  
Shimadzu Corporation



เครื่อง Infrared Spectrophotometer, model IR-470 เป็นเครื่องรุ่นใหม่ล่าสุดที่ต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์ ใช้ได้ทั้งงานประจำและงานวิจัยระดับสูงในช่วง  $4,000\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $400\text{ cm}^{-1}$  monochromator เป็น two diffraction gratings



## GC-FTIR

เครื่อง GC-FTIR เป็นเครื่อง FT-IR ซึ่งต่อเข้ากับเครื่อง GC เพื่อทำการวิเคราะห์โดยคอมพิวเตอร์

## บรรณานุกรม

1. Instrumental Analysis 2<sup>nd</sup> Edition by G.D. Christian and J.E. O'Reilly. Allyn and Bacon, Inc., USA., 1986.
2. Principles of Instrumental Analysis 3<sup>rd</sup> Edition by D.A. Skoog. Saunders Golden Sunburst Series, Saunders College Publishing, Japan, 1985.
3. Instrumental Methods of Chemical Analysis 4<sup>th</sup> Edition by Ewing. McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Japan, 1975.
4. Instrumental Methods of Analysis 4<sup>th</sup> Edition by H.W. Willard, L.L. Merritt, J.F. and J.A. Dean. D. Van Nostrand Company, Inc., N.Y., 1980.
5. Introduction to Spectroscopy : A Guide for Students of Organic Chemistry by D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, Jr. Saunders Golden Sunburst Series, Saunders College Publishing, Philadelphia.
6. Experiment in Techniques of Infrared Spectroscopy by R.W. Hannah and J.S. Swinehart, Perkin-Elmer Corporation, Infrared Applications Laboratory. Norwalk, Conn., 1974.
7. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds by J.R. Dyer, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1965.
8. The Principles and Practice of Infrared Spectroscopy Edited by W.J. Price 3<sup>rd</sup> Edition 1973, Published by Pye Unicam Ltd., York Street, Cambridge.