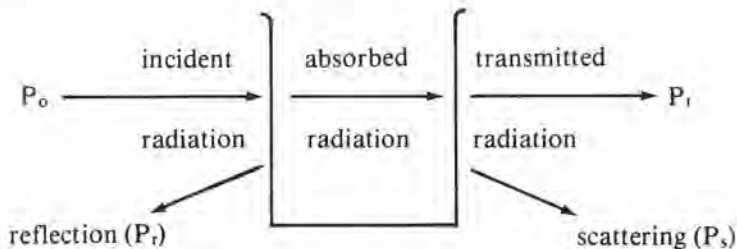


### บทที่ 3

## อัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet and Visible Spectroscopy)

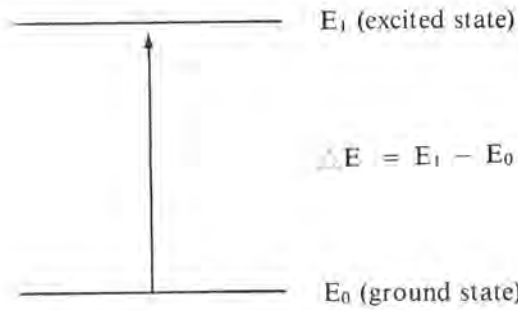
การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 นาโนเมตร (nm) ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่พวกสารอินทรีย์ (organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำดี และมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์หรืออยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปใช้พิสูจน์ว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย เพื่อให้เกิดความแน่ใจ เช่น ใช้เทคนิคทาง IR หรือ NMR spectroscopy เป็นต้น

โดยทั่วไป เทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมตรี แต่ถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอร์ิเมตรี (colorimetry)



รูปที่ 3.1 แสดงการเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง

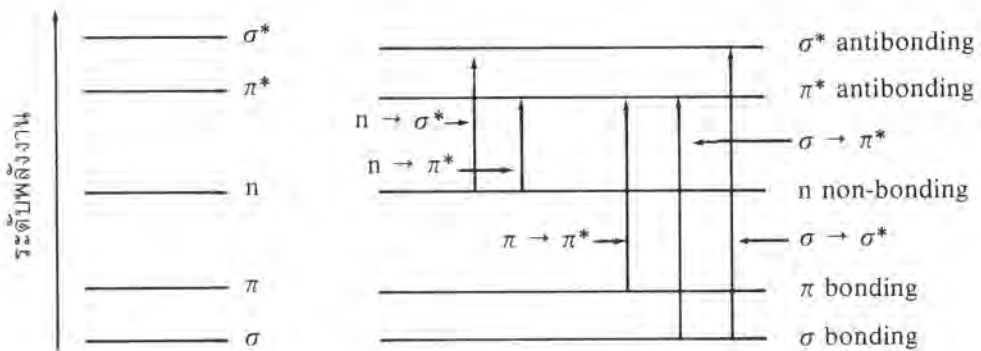
เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใส จะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนผ่านทะลุออกไป ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึม หรือเกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า absorption spectrum พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad \text{รูปที่ 3.2 แสดงกระบวนการเกิดการกระตุ้น}$$

### 3.1 สาเหตุของการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-VIS Absorption)

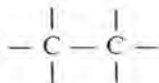
เมื่อแสงที่อยู่ในช่วงยูวี-วิสิเบิลผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร สารนั้นจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) ซึ่งโดยมากจะใช้พลังงานประมาณ 30–150 kcal/mole และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง คือ อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุดหรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะแล้ว หรืออิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะ (non-bonding electrons) ซึ่งแต่ละชนิดจะมีพลังงานแตกต่างกัน อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานสูงขึ้นนี้เรียกว่า antibonding orbitals ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดง electronic energy levels และ transitions

อิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่อยู่สภาวะพื้น (ground state orbitals) ในโมเลกุลมี 3 แบบ คือ

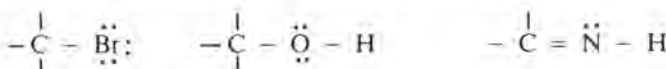
1. sigma molecular orbital ( $\sigma$  bonding)



2. pi molecular orbital ( $\pi$  bonding)



3. non-atomic orbital (n-bonding, non-bonding)



สำหรับ antibonding orbitals ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานหรือเกิดแทรนซิชันมี 2 ชนิด

1.  $\sigma^*$  (sigma star)
2.  $\pi^*$  (pi star)

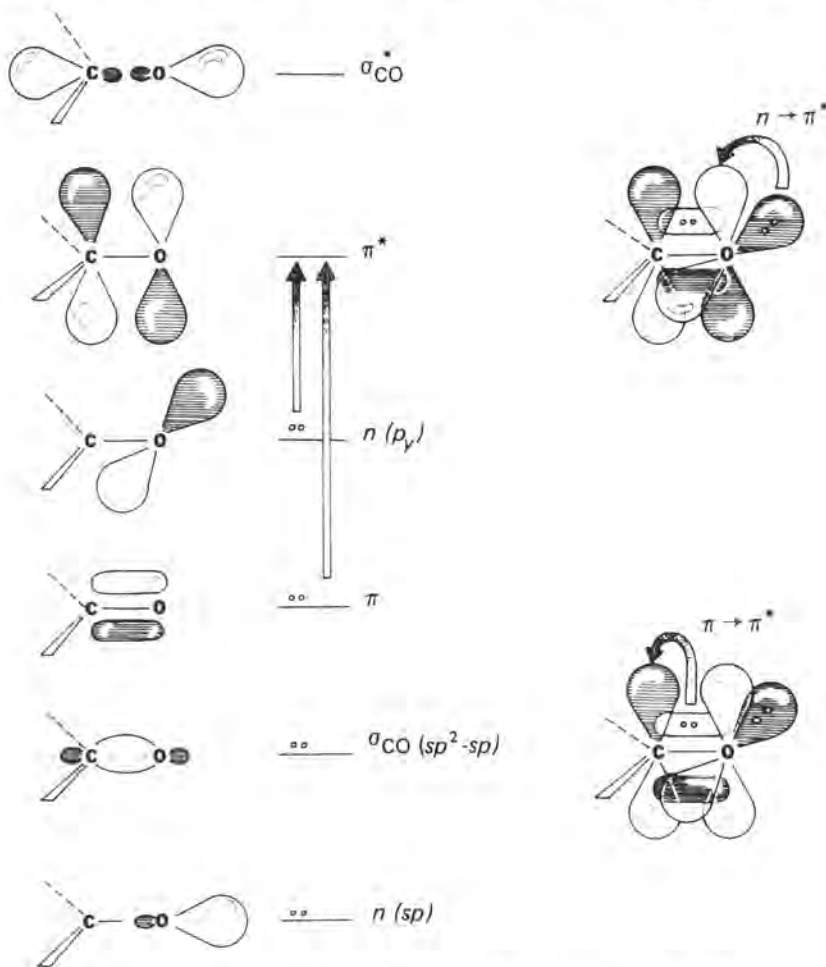
ถ้าจะดูเรียงลำดับพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนเกิดแทรนซิชันจากน้อยไปมาก หรือ เรียงลำดับจากการเกิดได้ง่ายไปหายากได้ดังนี้

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

แสงที่ใช้ near UV UV near UV far UV Vac. UV

แต่จะต้องไม่ลืมว่าการเกิดแทรนซิชันมิใช่เกิดได้ตามใจชอบ ทั้งนี้ต้องเป็นไปตาม selection rule ซึ่งเกี่ยวข้องกับ spin orientation symmetry และเกี่ยวกับ orbital overlap ซึ่งจะไม่ขอกล่าวในที่นี้

เพื่อให้เห็นถึงการเกิด bonding และการเกิด antibonding ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงการเกิดอิเล็กตรอนิกแทรนซิชันของคาร์บอนิลกรุป จาก  $n \rightarrow \pi^*$  เกิดยาก ส่วนใหญ่จะเกิด  $\pi \rightarrow \pi^*$  ซึ่งง่ายกว่า

การดูดกลืนแสงของโมเลกุลของสารนั้นมักจะเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง และยุ่งยากกว่าการดูดกลืนแสงของอะตอมของธาตุ เนื่องจากอะตอมไม่มี vibrational และ rotational energy levels แต่ของโมเลกุลยังประกอบด้วย energy levels เหล่านี้ด้วย ดังนั้น

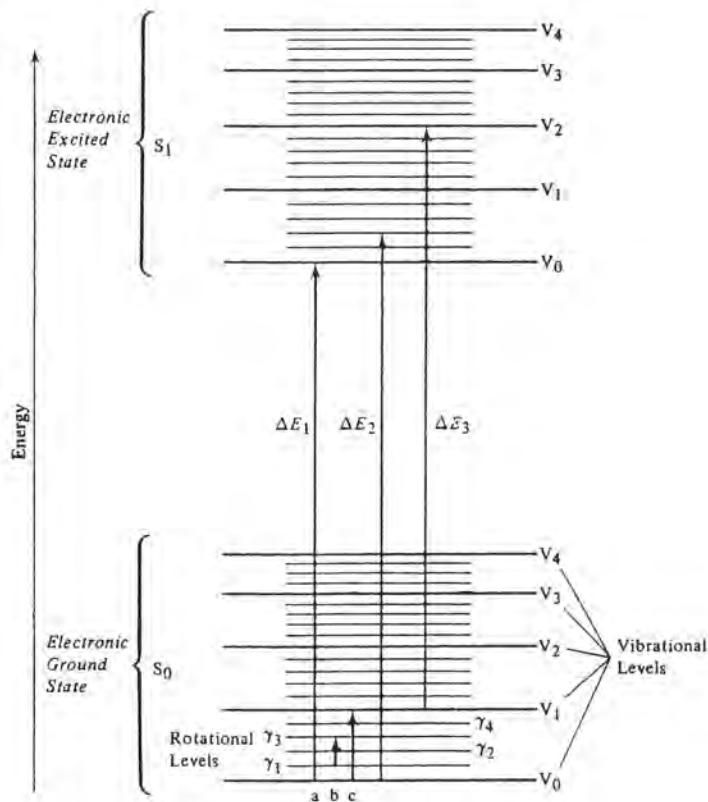
$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

$E_{\text{el}}$  = electronic energy ของโมเลกุล

$E_{\text{rot}}$  = rotational energy ของโมเลกุล

$E_{\text{vib}}$  = vibrational energy ของโมเลกุล

$E_{\text{el}}$  จะมีค่ามากกว่า  $E_{\text{rot}}$  และ  $E_{\text{vib}}$  ดังนั้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง electronic energy levels มักจะมีการเปลี่ยนแปลง vibrational และ rotational energy levels ควบคู่ไปด้วยเสมอ แต่เนื่องจาก energy levels เหล่านี้ อยู่ใกล้กันมาก ทำให้ absorption spectra แยกกันไม่ออก ทำให้รวมกัน มีลักษณะเป็น bands จึงแตกต่างกับ atomic absorption spectra ซึ่งมีลักษณะเป็น sharp lines ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงการเกิดแทรนซิชันของโมเลกุล

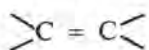
a. เกิด electronic transitions

b และ c. เกิด rotation และ vibrational transitions

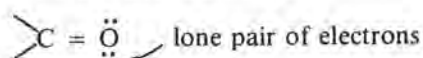
สารอินทรีย์ใดที่มี unsaturated functional group สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ ซึ่งแสดงลักษณะและสมบัติของมัน นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Witt ได้เรียกชื่อกลุ่มเหล่านั้นว่า โครโมฟอร์ (chromophore) ตั้งแต่นั้นปี ค.ศ. 1876

โครโมฟอร์อย่างง่าย มีด้วยกัน 3 แบบ คือ

1. โครโมฟอร์ที่มี multiple bond ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยที่ไม่มี lone pair of electrons เช่น สารประกอบที่มีกรุป



2. โครโมฟอร์ที่มี multiple bond ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยที่อะตอมของธาตุหนึ่งมี lone pair of electrons เช่น สารประกอบที่มีกรุป



3. โครโมฟอร์ที่มี benzene ring ได้แก่ สารประกอบพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งจะให้อbsorption spectra ถึง 3 bands อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานจาก  $\pi \rightarrow \pi^*$  เช่น เบนซีนเองเป็น cyclic conjugated polyene จะให้ strong absorption peak ที่ความยาวคลื่น 184 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 60000$ ) และให้ weak band ซึ่งเรียกว่า E<sub>2</sub> band ที่ 204 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 7900$ ) และให้ weaker peak เรียก B band ที่ 256 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 200$ )

ถ้าโครโมฟอร์อย่างง่ายเกิด conjugated กันเอง หรือกับโครโมฟอร์ชนิดอื่น จะทำให้เกิด absorption band ขึ้นใหม่ และมักจะทำให้ absorption spectra เปลี่ยนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1–3.3 และตารางที่ 3.4 แสดงถึงผลของกรุปบางชนิดเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนใน benzene ring ซึ่งเรียกว่า ออกโซโครม (auxochrome)

**ออกโซโครม (auxochrome)** เป็นกลุ่มธาตุที่ไม่ดูดกลืนแสง หรือถ้าดูดกลืนได้ก็เป็นแต่เพียงเล็กน้อยในช่วงยูวี หรือวิสิเบิล แต่สามารถมีผลต่อ absorption spectrum ของโครโมฟอร์ที่ออกโซโครมไปเกาะอยู่ เปลี่ยนไป โดยอาจทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือลดลง หรืออาจทำให้การดูดกลืนแสงดีขึ้นหรือลดลง คือ

1. เกิด Bathochromic shift (red shift) จะทำให้ absorption spectrum เปลี่ยนไปในทางความยาวคลื่นมากขึ้น ( $\lambda_{\text{max}}$  เพิ่ม)

2. เกิด Hypsochromic shift (blue shift) ทำให้ absorption spectrum เปลี่ยนไปในทางความยาวคลื่นลดลง ( $\lambda_{\text{max}}$  ลดลง)

3. เกิด Hyperchromic effect ทำให้เกิดการเพิ่ม intensity หรือการดูดกลืนแสงมากขึ้น ( $\epsilon_{\text{max}}$  เพิ่ม)

4. เกิด Hypochromic effect ทำให้เกิดการลด intensity หรือการดูดกลืนแสงลดลง ( $\epsilon_{\text{max}}$  ลดลง)

ออกโซโครมที่มีผลกระทบต่อโครโมฟอร์จริง ๆ แล้วขึ้นอยู่กับโพลาริตี (polarity) ของออกโซโครม เช่น กรุปเมทิล ( $-\text{CH}_3$ ) เอทิล ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) และฮาโลเจน ( $-\text{X}$ ) มีผลเล็กน้อยโดยทำให้เกิด red shift

ตารางที่ 3.1 แสดงการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ต่าง ๆ

Chromophore	System	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$
Ether	-O-	185	1000				
Thioether	-S-	194	4600	215	1600		
Amine	-NH <sub>2</sub>	195	2800				
Thiol	-SH	195	1400				
Disulfide	-S-S-	194	5500	255	400		
Bromide	-Br	208	300				
Iodide	-I	260	400				
Nitrile	-C≡N	160	—				
Acetylide	-C≡C-	175-180	6000				
Sulfone	-SO <sub>2</sub> -	180	—				
Oxime	-NOH	190	5000				
Azido	>C=N-	190	5000				
Ethylene	-C=C-	190	8000				
Ketone	>C=O	195	1000	270-285	18-30		
Thioketone	>C=S	205	strong				
Esters	-COOR	205	50				
Aldehyde	-CHO	210	strong	280-300	11-18		
Carboxyl	-COOH	200-210	50-70				
Sulfoxide	>S=O	210	1500				
Nitro	-NO <sub>2</sub>	210	strong				
Nitrite	-ONO	220-230	1000-2000	300-400	10		
Azo	-N=N-	285-400	3-25				
Nitroso	-N=O	302	100				
Nitrate	-ONO <sub>2</sub>	270	12				
	(shoulder)						
	-(C=C) <sub>2</sub> - (acyclic)	210-230	21,000				
	-(C=C) <sub>3</sub> -	260	35,000				
	-(C=C) <sub>4</sub> -	300	52,000				
	-(C=C) <sub>5</sub> -	330	118,000				
	-(C=C) <sub>2</sub> - (alicyclic)	230-260	3000-8000				
	C=C-C≡C	219	6,500				
	C=C-C=N	220	23,000				
	C=C-C=O	210-250	10,000-20,000			300-350	weak
	C=C-NO <sub>2</sub>	229	9,500				
Benzene		184	46,700	202	6,900	255	170
Diphenyl				246	20,000		
Naphthalene		220	112,000	275	5,600	312	175
Anthracene		252	199,000	375	7,900		
Pyridine		174	80,000	195	6,000	251	1,700
Quinoline		227	37,000	270	3,600	314	2,750
Isoquinoline		218	80,000	266	4,000	317	3,500

ตารางที่ 3.2 แสดงการดูดกลืนแสงซึ่งมีลักษณะเฉพาะของโครโมฟอร์บางชนิดที่พบเห็นเสมอ ๆ

Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	Type of transition
Alkene	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	n-Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	n-Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
Carbonyl	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	n-Hexane	225	160	—
			186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
Carboxyl	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	n-Hexane	280	16	$n \rightarrow \pi^*$
			180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
Amido	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	Ethanol	293	12	$n \rightarrow \pi^*$
			204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{CNH}_2$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxane	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
			270	12	$n \rightarrow \pi^*$

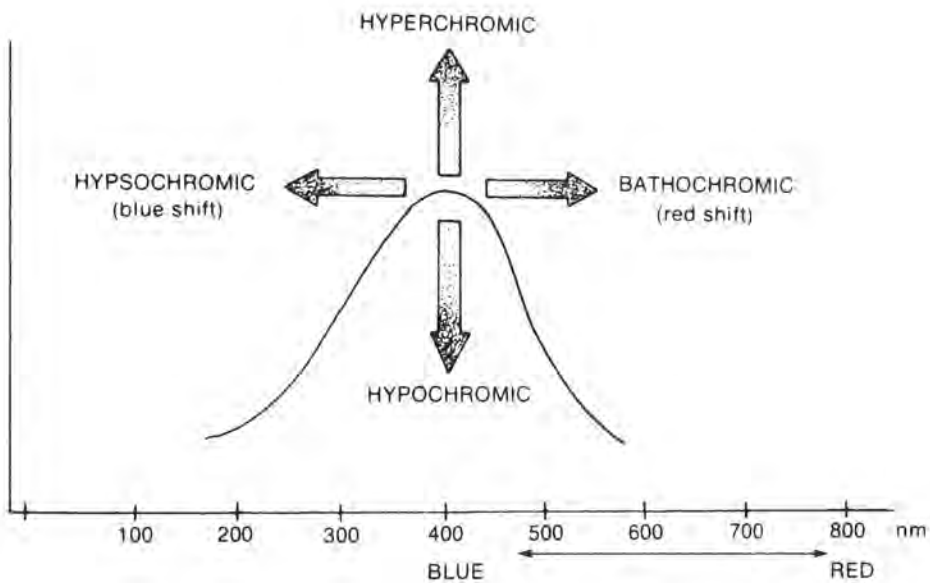
ตารางที่ 3.3 แสดงผลของมัดติโครโมฟอร์ต่อการดูดกลืนแสง

Compound	Type	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Olefin	184	~ 10,000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Diolefin (unconjugated)	185	~ 20,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Diolefin (conjugated)	217	21,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Triolefin (conjugated)	250	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Ketone	282	27
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Unsaturated ketone (unconjugated)	278	30
$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Unsaturated ketone (conjugated)	324	24
		219	3600

ตารางที่ 3.4 แสดงการดูดกลืนแสงซึ่งมีลักษณะเฉพาะของสารประกอบอะโรมาติก และผลของออกโซโครมต่อเบนซีนโครโมฟอร์

Compound		E <sub>2</sub> Band		B Band	
		$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	204	7900	256	200
Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	207	7000	261	300
m-Xylene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	263	300
Chlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	210	7600	265	240
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	211	6200	270	1450
Phenolate ion	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	235	9400	287	2600
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430
Anilinium ion	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	160
Thiophenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	236	10,000	269	700
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	286	9300	312	289
Styrene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	244	12,000	282	450

เพียง 5–10 nm แต่ถ้าเป็นกรุป -NH<sub>2</sub> หรือ -NO<sub>2</sub> ซึ่งมีโพลาไรตีมาก จะมีผลต่อการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์มาก นอกจากนี้ non-bonding electrons ก็มีส่วนเกี่ยวข้องกับตัวอย่างอย่างมากต่อออกโซโครม



รูปที่ 3.6 แสดงผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์



### ผลของตัวทำละลายต่อการดูดกลืนแสง (solvent effects)

เมื่อนำโครโมฟอร์ที่มีขั้ว เช่น สารอินทรีย์ที่มีหมู่คาร์บอนิลไปละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว (polar solvents) ปรากฏว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารทั้งสอง ตัวทำละลายจะเข้าไป stabilized non-bonding electrons ที่อยู่ที่สภาวะพื้น และ  $\pi^*$  ที่สภาวะกระตุ้น การเกิดอันตรกิริยานี้ทำให้การเกิด  $n \rightarrow \pi^*$  แทรนซิชันต้องใช้พลังงานเพิ่มขึ้น ถ้าทำให้การเกิด  $\pi \rightarrow \pi^*$  ใช้พลังงานน้อยลง ดังนั้น ถ้าจะทำให้การเกิด  $\pi \rightarrow \pi^*$  และ  $n \rightarrow \pi^*$  ของโครโมฟอร์ที่มีขั้วใช้พลังงานเข้ามาใกล้เคียงกัน ให้ใช้วิธีเพิ่มโพลาไรตีของตัวทำละลายให้มากขึ้น เช่นตัวอย่างจากปรากฏการณ์เกิด solvent shift ของการเกิดแทรนซิชัน  $n \rightarrow \pi^*$  ไปในทางลดพลังงานลงในการศึกษา UV-spectrum ของ n-nitroso-dimethylamine สำหรับตัวทำละลายต่าง ๆ ที่ใช้เรียงลำดับของการลดพลังงานการเกิดแทรนซิชัน  $n \rightarrow \pi^*$  ได้ดังนี้ cyclohexane > dioxane > ethanol > water สำหรับตัวทำละลายที่เป็นไฮโดรคาร์บอน ผลกระทบที่เกี่ยวกับ  $\epsilon_{\max}$  และ  $\lambda_{\max}$  มีน้อยมากตามธรรมดาแล้วสามารถตัดทิ้งได้

### ผลของสเตอริกต่อการดูดกลืนแสง (steric effects)

ในบางกรณีผลของสเตอริกอาจทำให้การเกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ ยังผลให้เกิดเป็นอันตรกิริยาใหม่ขึ้น การมี conjugation  $\pi$  orbitals ต่อกันมาก ๆ จะช่วยทำให้  $\pi$  cloud เกิด delocalization เพื่อให้เกิด resonance interaction มากที่สุด สารประกอบที่มีกรุปใหญ่ ๆ ต่อกันจะทำให้เกิดความยุ่งยากใน coplanarity ของ  $\pi$  system แล้วจะทำให้  $\lambda_{\max}$  เคลื่อนที่ไปทางความยาวคลื่นที่สั้นกว่า และค่า  $\epsilon_{\max}$  จะลดลง เช่น diphenyl มีค่า  $\lambda_{\max}$  ที่ 246 nm และค่า  $\epsilon_{\max} = 20,000$  ซึ่งเป็น coplanar ring จะมีค่า molar absorptivity สูงกว่าอนุพันธ์ของมัน คือ 0, 0' -dialkyl diphenyl ซึ่งไม่เป็น planar ring มีค่า  $\lambda_{\max}$  ที่ 250 nm และ  $\epsilon_{\max}$  มีค่า 2000 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

## 3.2 การดูดกลืนแสงของสารอนินทรีย์ (Absorption by Inorganic Compounds)

มีแอนไอออนของสารอนินทรีย์หลายชนิดที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วง UV ได้ เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของ  $n \rightarrow \pi^*$  ดังแสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 แสดงการดูดกลืนแสงของแอนไอออนบางชนิด

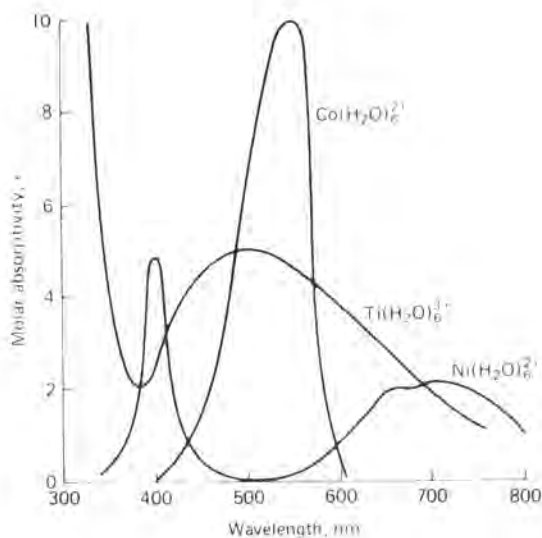
แอนไอออน	Absorption Peak $\lambda_{\max}$
$\text{NO}_3^-$	313
$\text{CO}_3^{2-}$	217
$\text{NO}_2^-$	360, 280
azido	230
trithiocarbonate	500

### 3.2.1 การดูดกลืนแสงที่เกี่ยวข้องกับ d และ f อิเล็กตรอน

ไอออนของโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่ดูดกลืนแสงในช่วงยูวี หรือวิสิเบิลสำหรับกลุ่มแลนทาไนด์ และแอกติไนด์ การดูดกลืนแสงเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนใน 4d และ 5f สำหรับโลหะทรานซิชันกลุ่มที่หนึ่งและที่สองเมื่อมีการดูดกลืนแสงอิเล็กตรอนใน 3d และ 4f เป็นอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องโดยตรง

### 3.2.2 การดูดกลืนแสงของโลหะทรานซิชันแถวที่หนึ่งและแถวที่สอง (Absorption of Elements of the First and Second Transition-Metal Series)

ไอออนและสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุทั้ง 18 ธาตุ ในแถวที่ 1 และแถวที่ 2 มีความโน้มเอียงที่จะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ซึ่งแตกต่างจากธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์และแอกติไนด์ โดย absorption band จะกว้าง และได้รับอิทธิพลอย่างมากจากสภาพแวดล้อมทางเคมี ดังรูปที่ 3.7 เช่น สารละลายทองแดง (II) ในน้ำจะมีสีฟ้าอ่อน แต่ถ้าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแอมโมเนียจะได้สีน้ำเงินเข้ม

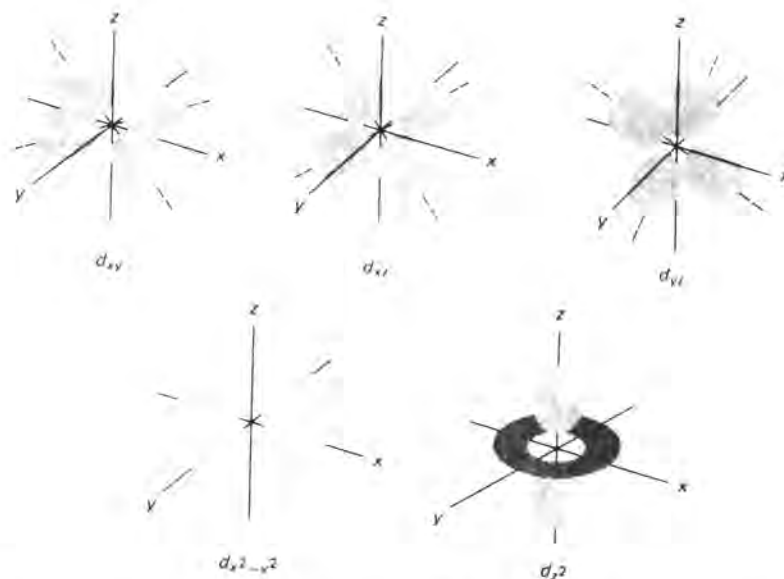


รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของโลหะทรานซิชันไอออนบางชนิด

โลหะทรานซิชันเหล่านี้บอกลักษณะเฉพาะได้จากการมีจำนวน d-orbitals ซึ่งมีอิเล็กตรอนเข้าไปบรรจุเพียงบางส่วน (3d ในแถวแรก และ 4d ในแถวที่สอง) และอิเล็กตรอนเหล่านี้โดยทั่วไปไม่ได้มีส่วนที่ทำให้เกิดพันธะเลย ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าสเปกตรัมที่เกิดจากอิเล็กตรอนทรานซิชันของโลหะทรานซิชันนั้นเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานต่าง ๆ ใน d-orbitals เท่านั้น

มีทฤษฎีอยู่ 2 ทฤษฎี ที่ให้เหตุผลเกี่ยวกับสีของไอออนของโลหะทรานซิชัน ตลอดจนอิทธิพลของสภาพแวดล้อมทางเคมีต่อการเกิดสีด้วย คือ Crystal-Field Theory ซึ่งเข้าใจได้ง่ายและให้ภาพรวม ๆ ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งคือใช้ทฤษฎีทาง molecular orbitals ซึ่งค่อนข้างยุ่งยากกว่า แต่อธิบายได้ดีกว่า

ทั้งสองทฤษฎีได้อย่างหลักฐานว่า พลังงานของ d-orbitals ของโลหะแทรนซิชันไอออนที่อยู่ในสารละลายนั้นไม่เหมือนกัน และการดูดกลืนแสงจึงเกี่ยวกับการเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจาก d-orbital ที่มีพลังงานต่ำกว่าไปยัง d-orbital ที่มีพลังงานสูงกว่า อิเล็กตรอนใน d-orbitals ถ้าไม่ได้อยู่ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแล้ว (เช่น อยู่ในสถานะที่เป็นแก๊สและเจือจาง) ถือว่าพลังงานของ d-orbitals ทั้งห้าเท่ากัน และการดูดกลืนแสงจึงไม่จำเป็นที่จะต้องทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากออร์บิทัลหนึ่งไปยังอีกออร์บิทัลหนึ่ง หรืออาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่า การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นในสารละลายระหว่างไอออนของโลหะกับน้ำหรือกับลิแกนด์อื่น ๆ จะเกิดได้เมื่อมีการแยกระดับพลังงานของ d-orbitals ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของแรงผลักทางอิเล็กโตรสแตติกระหว่างอิเล็กตรอนของตัวที่ให้ (electron donor) กับอิเล็กตรอนใน d-orbitals ต่าง ๆ ของไอออนโลหะตรงกลาง เพื่อให้เข้าใจถึงการแยกระดับพลังงานจะต้องพิจารณาถึงการกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่าง ๆ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่รอบนิวเคลียส ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 3.8



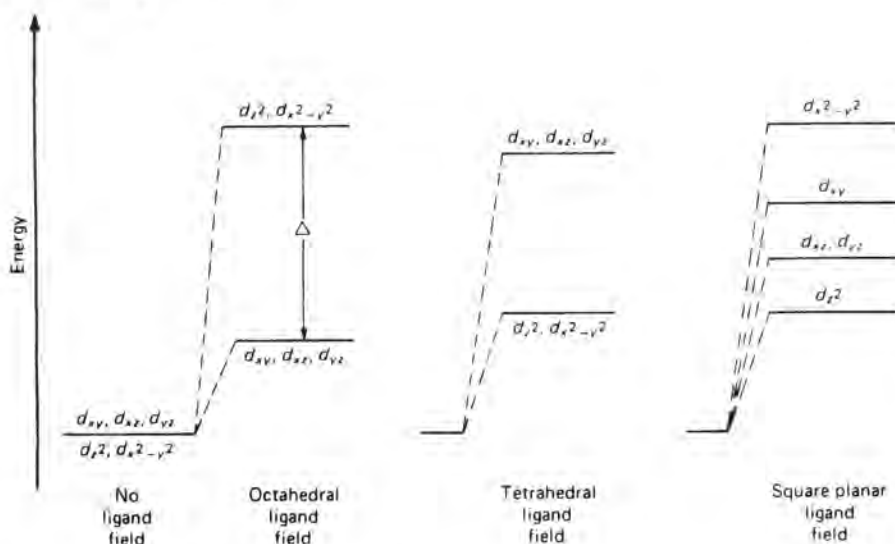
รูปที่ 3.8 แสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่ใน d-orbitals ต่าง ๆ

สำหรับ 3 ออร์บิทัลแรก ได้แก่  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  มีลักษณะการแพร่ของอิเล็กตรอนคล้ายกัน เพียงแต่ต่างกันที่การจัดตัวใน space เท่านั้น โดยจะอยู่ระหว่างแกนทั้งสามที่บริเวณแนวแกนมีอิเล็กตรอนหนาแน่นน้อยที่สุด และหนาแน่นที่สุดตามเส้นทแยงมุมระหว่างแกน แต่ออร์บิทัล  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  จะมีอิเล็กตรอนกระจายอยู่หนาแน่นที่สุดตามแนวแกน

เมื่อพิจารณาถึงไอออนของโลหะแทรนซิชันซึ่งพิกัด (coordinate) อยู่กับน้ำ 6 โมเลกุล (หรือกับลิแกนด์อื่นก็ได้) เป็นแบบสมมาตร (symmetry) โดยมีอะตอมของโลหะอยู่ตรงกลาง ลิแกนด์แต่ละอันจะอยู่

ที่ปลายของแกนทั้งสาม ดังรูปที่ 3.8 ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนนี้มีลักษณะการจัดตัวเป็นแบบออกตะฮีดรัล (octahedral) ปลายด้านลบของน้ำจะชี้เข้าหาไอออน สนามไฟฟ้าจากขั้วเหล่านี้ทำให้เกิดแรงผลักกับออร์บิทัลทั้งหมด มีผลทำให้พลังงานของออร์บิทัลเพิ่มขึ้น ออร์บิทัลเหล่านี้จึงไม่เสถียร ความหนาแน่นของประจุของออร์บิทัล  $d_{z^2}$  มีค่าสูงสุดตามแกนที่เกิดพันธะ ลิแกนด์ที่เกิดพันธะแบบนี้จะให้สนามที่เป็นลบกับ  $d_{z^2}$  มากกว่าออร์บิทัล  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$

ออร์บิทัล  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  จะถูกลดความเสถียรลงเท่า ๆ กัน ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความแตกต่างของพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการจัดตัวของอิเล็กตรอน ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อ  $d_{x^2-y^2}$  orbital มีน้อยไม่ค่อยพบ แต่จากการคำนวณทางควอนตัมได้แสดงให้เห็นว่าได้ถูกลดความเสถียรพอ ๆ กับ  $d_{z^2}$  orbital ดังนั้น ระดับพลังงานของการจัดตัวแบบออกตะฮีดรัลแสดงให้เห็นว่าพลังงานของ d-orbital ทั้งหมดเพิ่มขึ้นเมื่อมี ligand field และยังทำให้พลังงานของ orbitals แยกออกเป็นสองระดับซึ่งมีพลังงานต่างกันเท่ากับ  $\Delta$  ดังแสดงในรูปที่ 3.9



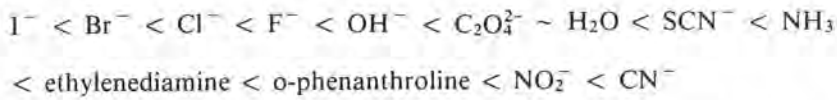
รูปที่ 3.9 แสดงผลของ ligand field ต่อพลังงานของ d-orbital

ในภาพนี้ยังแสดงให้เห็นถึงแผนภาพระดับพลังงานของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพันธะโคออร์ดิเนต 4 พันธะ ซึ่งมีการจัดระดับพลังงานได้ 2 แบบ คือ แบบเตตระฮีดรัล (tetrahedral) ซึ่งกรุปทั้ง 4 จัดตัวอยู่รอบไอออนของโลหะแบบสมมาตรกับจัดตัวเป็นแบบ square planar ซึ่งลิแกนด์ทั้งสี่และไอออนของโลหะจัดตัวอยู่ในระนาบเดียวกัน (single plane) การจัดตัวแบบนี้พบว่าไม่ค่อยมีข้อได้เปรียบ เพราะมันเหมือนกับการจัดตัวแบบออกตะฮีดรัล

ขนาดของพลังงาน  $\Delta$  (ดังรูปที่ 3.9) ขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์หลายอย่าง รวมทั้ง valence state ของไอออนและตำแหน่งที่อยู่ในตารางธาตุ และเชื่อกันว่าความแรงของ ligand field (ligand field strength) มีส่วนอย่างสำคัญต่อการทำให้ระดับพลังงานของ d-orbital แยกออกมีระดับต่างกัน นั่นคือ complexing

agent ที่มี ligand field strength สูง จะช่วยทำให้ค่า  $\Delta$  มากขึ้น

เราสามารถจัดลิแกนด์ให้เรียงตามลำดับความแรงของ ligand field ที่เพิ่มขึ้นได้ดังนี้



เมื่อลิแกนด์เหล่านี้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะทรานซิชันแล้ว สามารถนำมาใช้ทำนายตำแหน่งของพีกที่เกิดจากการดูดกลืนแสงได้อย่างคร่าว ๆ โดยมีข้อยกเว้นน้อยมาก นั่นคือ ถ้าค่า  $\Delta$  เพิ่มขึ้นเมื่อ field strength เพิ่มขึ้น พีกของการดูดกลืนแสงที่สูงสุดจะเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นลดลง ( $\lambda_{max}$  ลดลง) ดังแสดงให้เห็นได้ในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงผลของลิแกนด์ต่อ  $\lambda_{max}$  ของ d-d transitions

Central Ion	$\lambda_{max}$ (nm) for the indicated ligands				
	Increasing Ligand Field Strength →				
	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	$3en^a$	$6CN^-$
Cr (III)	736	573	462	456	380
Co (III)	—	538	435	428	294
Co (II)	—	1345	980	909	—
Ni (II)	1370	1279	925	863	—
Cu (II)	—	794	663	610	—

<sup>a</sup>en = ethylenediamine, a bidentate ligand

### 3.2.3 การดูดกลืนแสงเนื่องจากการถ่ายประจุ (Charge-Transfer Absorption)

การดูดกลืนแสงของสารอนินทรีย์หรือ inorganic species ที่นักวิเคราะห์สนใจและให้ความสำคัญอย่างมาก ได้แก่ charge-transfer absorption เพราะสารอนินทรีย์เป็นจำนวนมากสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแล้วแสดงการดูดกลืนแสงได้ดีมากและให้ค่าโมลาร์แอบซอร์ปติวิตีสูงมาก ( $\epsilon_{max} > 10,000$ ) เมื่อนำไปใช้เป็นวิธีวิเคราะห์จึงเป็นวิธีที่ให้ความไว (sensitivity) สูงด้วย ตัวอย่างของการเกิด charge-transfer complexes เช่น สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากเหล็ก (III) กับไซโอไซยาเนต ( $CNS^-$ ) และฟีนอลิก หรือเหล็ก (II) กับออร์โทฟีนแนโทโรลีน หรือไอโอดีนโมเลกุลกับไอโอดัด และเฟอโรเฟอไรไซยาไนด์ที่ให้น้ำเงินเข้ม เป็นต้น สิ่งที่สำคัญของการเกิด charge-transfer คือจะต้องมีสารหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) และอีกสารหนึ่งต้องเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) เมื่อมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนเกิดขึ้นทำให้เกิดผลผลิตที่เป็นเสมือนการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นภายในตัวเอง และอยู่ที่สถานะกระตุ้น ซึ่งต่างกับพวกโคโรโมฟอร์ที่ให้อิเล็กตรอนในออร์บิทัลเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงาน

การเกิด charge-transfer absorption ของ Fe (III) และไซโอไซยาเนต ( $CNS^-$ ) แสดงได้ดังนี้



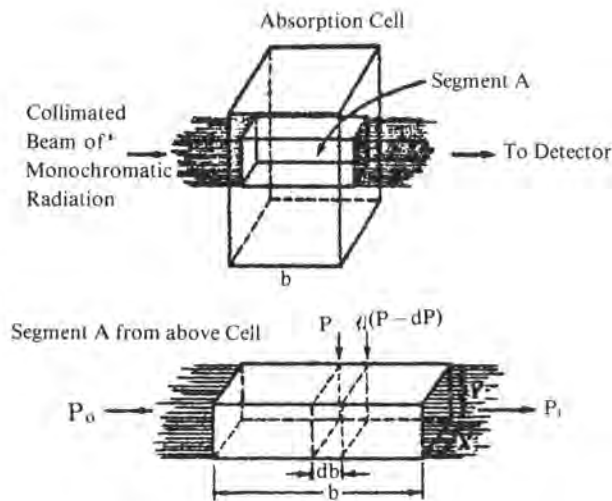
$h\nu$  † ดูดกลืนแสง

$\text{Fe}^{2+} + \text{CNS}$  thiocyanate radical

ในกรณีนี้จะเห็นว่า  $\text{Fe}^{3+}$  เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และ  $\text{CNS}^-$  เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่  $\text{Fe}^{3+}$  เมื่อมีการดูดกลืนแสง ทำให้  $\text{Fe}^{3+}$  กลายเป็น  $\text{Fe}^{2+}$  ส่วน  $\text{CNS}^-$  กลายเป็น  $\text{CNS}$  แรดิคัล ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาผันกลับได้ แต่ถ้าไม่ผันกลับเราเรียกกระบวนการนี้ว่าเกิดโฟโตออกซิเดชัน-รีดักชันขึ้น

### 3.3 หลักในการหาปริมาณของสารกับการวัดปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืน

ในการวัดปริมาณของแสงหรือ radiation ที่ถูกดูดกลืนด้วยสารตัวอย่างนั้น เราสามารถทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ผ่านทะลุออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสงที่ทะลุออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 แสดงกระบวนการวัดการดูดกลืนแสง

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของ radiant power ที่เกิดจากการผ่าน monochromatic radiation เข้าไปยังเซลล์ ซึ่งใส่แต่ตัวทำละลายกับสารอื่น ๆ ซึ่งไม่มีสารที่จะดูดกลืนแสง เรียกว่า “blank” solution ดังนั้น radiant power ที่ผ่านทะลุออกมาให้เป็น  $P_0$

พิจารณาจากรูป Segment A

$P_0$  = corrected incident radiant energy

$dP$  = radiant power ที่ลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อผ่านชั้นบาง ๆ หรือเป็น radiant power ที่ถูกดูดกลืนโดยชั้นบาง ๆ  $db$

ถ้าเราคิดว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับจำนวนอนุภาคของสาร ดังนั้น จำนวนการชนกันที่เกิดในชั้นบาง ๆ จึงเป็นปฏิภาคกับจำนวนโฟตอนที่ผ่านเข้าไป และจำนวนอนุภาคของสารนั้นคือ

$$-dP \propto nP$$

$n$  = จำนวนอนุภาค หรือ absorbing species ในปริมาตรเล็ก ๆ

$P$  = radiant power = จำนวน photon ต่อพื้นที่หน้าตัดต่อวินาที

$$\therefore \text{ในชั้นบาง ๆ } db \text{ จะมีจำนวนอนุภาค } n = \frac{6.02 \times 10^{23} c \cdot x \cdot y \cdot db}{1000}$$

$$= 6.02 \times 10^{20} c \cdot x \cdot y \cdot db$$

$c$  = ความเข้มข้น โมล/ลิตร

ให้  $x$  และ  $y$  คงที่ ซึ่งเป็นขนาดของเซลล์ที่ลำแสงผ่าน

$$\therefore n = k c db$$

$k$  = ค่าคงที่ =  $6.02 \times 10^{20} x \cdot y$  อนุภาค-ซม<sup>2</sup>/โมล

radiant power ที่ลดลงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับจำนวนครั้งที่เกิดการชน

$$-dP \propto nP$$

$$-\frac{dP}{P} = k' c db$$

------(3.1)

$$\therefore \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -k' c \int_0^b db$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k' c b$$

------(3.2)

$$\log \frac{P}{P_0} = -\frac{k'}{2.303} bc = -\epsilon bc$$

$$A = \epsilon bc = \log \frac{P_0}{P}$$

------(3.3)

$$\text{หรือ } -\log T = \epsilon bc$$

------(3.4)

$A$  = แอ็บซอร์เบอานซ์ (absorbance)

$\epsilon$  = โมลาร์แอ็บซอร์ปติวิตี (molar absorptivity)

$b$  = ความกว้างของเซลล์ เป็น ซม.

$c$  = ความเข้มข้น เป็น โมล/ลิตร

ถ้าความเข้มข้นเป็น กรัม/ลิตร หรือหน่วยอื่น ให้เขียนเป็น

$$A = abc$$

------(3.5)

$a$  = แอ็บซอร์ปติวิตี (absorptivity)

ทั้ง  $\epsilon$  และ  $a$  เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่น

สมการที่ (3.3) และ (3.5) เรียกว่า กฎของเบียร์ (Beer's law) หรือกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's law) ซึ่งอาจกล่าวสั้น ๆ ได้ว่า "ค่าแอมซอร์เบ้นซ์ของสารละลายจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น"

ความสัมพันธ์ของ A และเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์

$$\frac{P}{P_0} = T$$

$$100 \frac{P}{P_0} = \% T$$

$$\log 100 \frac{P}{P_0} = \log \% T$$

$$2 + \log \frac{P}{P_0} = \log \% T$$

$$2 - A = \log \% T$$

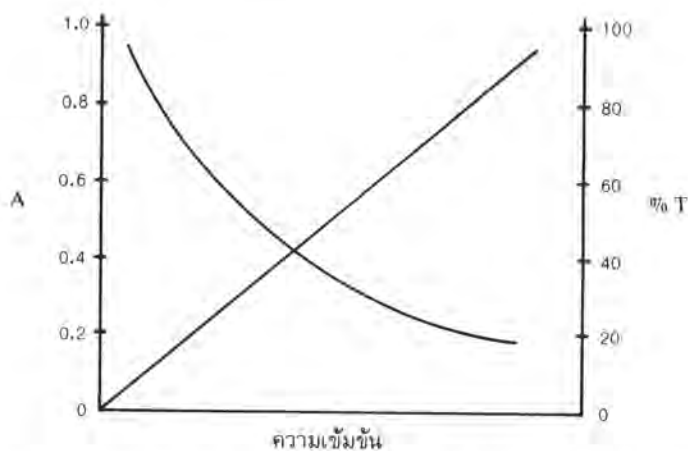
$$A = 2 - \log \% T$$

------(3.6)

การที่เราได้กฎของเบียร์เป็น  $A = \epsilon bc$  นี้เราได้สมมติว่า

1. แสงหรือ radiant power ที่ใช้ผ่านสารละลายหรือวัตถุนั้นต้องเป็น monochromatic radiation
2. กระบวนการดูดกลืนแสงของแต่ละอนุภาคนั้นจะต้องไม่ขึ้นแก่กัน นั่นคือสารละลายจะต้องเจือจาง
3. สารละลายที่นำไปวัดจะต้องเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน

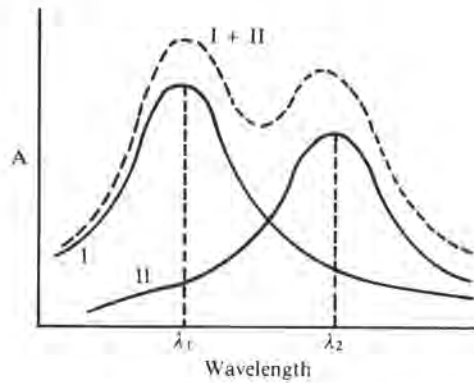
ถ้าเขียนกราฟระหว่างค่า A กับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นตรง (ดังรูปที่ 3.11) แต่ถ้าเขียนกราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์กับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นโค้ง ดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแอมซอร์เบ้นซ์และเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์กับความเข้มข้นของสารละลาย



กฎของเบียร์สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารหลายชนิดผสมกัน โดยที่แต่ละชนิดมีสมบัติไม่ขึ้น  
 แก่กันและกัน ค่าแอมพลิจูดที่วัดได้จะเป็นผลรวมของแอมพลิจูดของสารแต่ละชนิด ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 แสดงแอมพลิจูดขั้นสเปกตรัมของสาร I, II และของผสม (I + II)

$$\begin{aligned}
 A_{\text{total}} &= A_1 + A_2 + \dots + A_n \\
 &= \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ที่ } \lambda_1 \quad A_{\text{total}}^{\lambda_1} &= A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} \\
 &= \epsilon_1^{\lambda_1} bc_1 + \epsilon_2^{\lambda_1} bc_2
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ที่ } \lambda_2 \quad A_{\text{total}}^{\lambda_2} &= A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} \\
 &= \epsilon_1^{\lambda_2} bc_1 + \epsilon_2^{\lambda_2} bc_2
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

$A_{\text{total}}^{\lambda_1}$  และ  $A_{\text{total}}^{\lambda_2}$  = ค่าแอมพลิจูดของสารละลายผสมโดยวัดที่ความยาวคลื่น  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$   
 ถ้าทราบค่า  $\epsilon_1^{\lambda_1}$ ,  $\epsilon_2^{\lambda_1}$ ,  $\epsilon_1^{\lambda_2}$  และ  $\epsilon_2^{\lambda_2}$  และความกว้างของเซลล์จะสามารถคำนวณหา  $c_1$  และ  $c_2$  ได้จาก

สมการ 3.8-3.9

ถ้าจะเขียนเป็นสูตรทั่วไปในกรณีที่มีหลายสารปนกันอยู่ในสารตัวอย่าง

$$A_{\text{total}}^{\lambda} = \sum_n A_n^{\lambda} = b \sum_n \epsilon_n^{\lambda} c_n
 \tag{3.10}$$

คำ ความหมาย และสัญลักษณ์ที่ใช้ในเรื่องของการดูดกลืนแสง

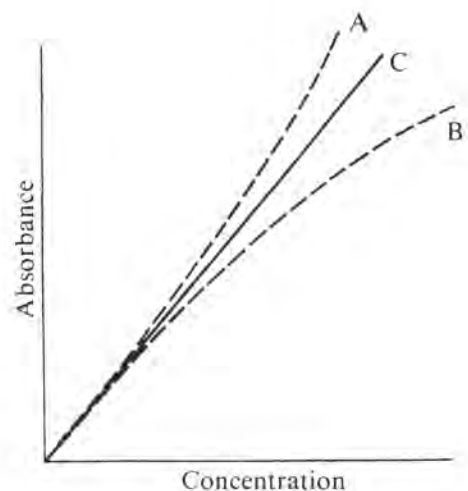
มีคำและความหมาย ตลอดจนสัญลักษณ์ที่ได้รับการรับรองให้ใช้จากทางเคมีวิเคราะห์และ ASTM เพื่อให้เกิดความเข้าใจที่ตรงกัน และลดความหลากหลายในการเขียน ทั้งนี้จะได้เปรียบกับค่าเก่าที่ใช้ด้วยดังนี้

ชื่อ	สัญลักษณ์	คำจำกัดความ	ชื่ออย่างอื่นที่ใช้
Radiant Power	P, P <sub>0</sub>	เป็นพลังงานของแสงหรือรังสีที่ตกลง ในมาตรวัดต่อ ซม. <sup>2</sup> ต่อวินาที	ความเข้มของแสงหรือรังสี I, I <sub>0</sub>
แอมซอร์แนนซ์	A	$\log \frac{P_0}{P}$	optical density, OD, extinction, E
ทรานสมิตแทนซ์ (Transmittance)	T	$\frac{P}{P_0}$	ทรานสมิตชัน, T (transmission)
ความกว้างของเซลล์	b	ระยะทางที่แสงผ่านเป็น ซม.	l (length) d (distance)
โมลาร์แอมซอร์ปติวิตี (molar absorptivity)	$\epsilon$	$\frac{A}{bc}$ (c = โมล/ลิตร)	molar extinction coefficient
แอมซอร์ปติวิตี (absorptivity)	a	$\frac{A}{bc}$ (c = กรัม/ลิตร)	extinction coefficient, k
ความยาวคลื่น	$\lambda$	$\lambda = \frac{hc}{E}$ (nm, 10 <sup>-9</sup> m)	$\mu$ (millimicron)

### 3.4 ข้อจำกัดในการใช้กฎของเบียร์ (Limitations or Deviations of Beer's Law)

ข้อจำกัดที่ทำให้กฎของเบียร์ต้องเบี่ยงเบนไปหรือใช้ไม่ได้ นั้นคือค่าแอมซอร์แนนซ์ที่วัดได้ไม่เป็น  
 ปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อให้ความกว้างของเซลล์คงที่ หรือเมื่อนำค่าแอมซอร์แนนซ์ที่วัดได้จาก  
 ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เขียนกราฟระหว่างค่าแอมซอร์แนนซ์กับความเข้มข้นแล้วได้กราฟไม่เป็นเส้นตรง  
 (อาจจะโค้งขึ้นหรือโค้งลง ดังรูปที่ 3.13)

รูปที่ 3.13 แสดงการเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์  
 A, B มีความเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์  
 C ไม่มีความเบี่ยงเบน



สาเหตุที่สำคัญอาจจำแนกได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

(1) เนื่องจากความเบี่ยงเบนทางเคมี (chemical deviations) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารที่ปนกันอยู่ในสารละลายนั้น

(2) เนื่องจากความเบี่ยงเบนของเครื่องมือ (instrumental deviations) ซึ่งเกี่ยวกับเครื่องมือโดยเฉพาะ

### 3.4.1 ความเบี่ยงเบนทางเคมี (Chemical Deviations)

เมื่อนำสารละลายซึ่งมีสารเคมีละลายอยู่มาผสมกัน ปฏิริยาเคมีที่เกิดขึ้นมีแฟกเตอร์ทางเคมีหลายอย่างเข้าไปเกี่ยวข้องและเป็นผลให้การเปลี่ยนแปลงในสิ่งที่มีได้คาดคิด ซึ่งทำให้ต้องศึกษาและหาทางแก้ไข สิ่งที่สำคัญที่ควรจะต้องพิจารณา คือ

(1) *เรื่องของสมดุลเคมี (chemical equilibrium)* สารหรือไอออนที่จะทำการวัดอาจเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับสมดุลเคมี ซึ่งสมดุลเคมีนี้บางครั้งขึ้นอยู่กับความเป็นกรดเป็นเบส (pH) ของสารละลายอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารละลายของพวกกรดอ่อนหรือเบสอ่อน ถ้า pH เปลี่ยนแปลงไปจะทำให้สารเหล่านั้นเกิดการแตกตัว (dissociation) หรือเกิดการรวมตัว (association) มากขึ้นหรือน้อยลงได้ จึงทำให้ความเข้มข้นที่วัดผิดไปจากที่คาดคิด เช่น กรดเบนโซอิกเมื่ออยู่ในสารละลายจะมี 2 รูปแบบ คือ อยู่ในรูปของไอออน และอยู่ในรูปของโมเลกุล ดังสมการ



$$\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max}} = 970$$

$$\epsilon_{\text{max}} = 560$$

ถ้าวัดค่าแอมพลิจูดแบนซ์ของกรดเบนโซอิกที่ความยาวคลื่น 273 nm ค่าโมลาร์แอมพลิจูดพิวติเท่ากับ 970 ถ้าสารละลายเจือจางลง หรือ pH เพิ่มขึ้น การแตกตัวจะมากขึ้น ค่าแอมพลิจูดแบนซ์ที่วัดได้จะลดลง

หรือสารละลาย  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ในน้ำ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  จะอยู่ในสมดุลดังสมการ



$$\lambda_{\text{max}} 350, 450 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{max}} 372 \text{ nm}$$

$$\text{ค่าสมดุลคงที่แสดงได้เป็น } K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

จะเห็นได้ว่า เมื่อเอาโครเมตหรือไดโครเมตไปละลายน้ำให้เจือจาง pH จะมีผลอย่างมากต่อความเข้มข้นของ  $\text{CrO}_4^{2-}$  และ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ฉะนั้น ถ้าไม่ควบคุม pH การวัดค่าแอมพลิจูดแบนซ์ของตัวใดตัวหนึ่งย่อมเปลี่ยนไป ทำให้เบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ ดังนั้น ในการวิเคราะห์จึงต้องควบคุม pH ด้วยบัฟเฟอร์ หรือไม่เช่นนั้นก็ต้องวัดค่าแอมพลิจูดแบนซ์ที่จุดไอโซเบสติก (isobestic point หรือ isoabsorptive point) ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

(2) *เรื่องของความเข้มข้น (effect of concentration)* กฎของเบียร์จะใช้ได้ดีสำหรับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ เท่านั้น ถ้าความเข้มข้นสูงกว่า 0.01 M จะพบว่าค่า  $\epsilon$  ไม่คงที่ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการ

เกิดอันตรกิริยาของตัวมันเอง ค่า  $\epsilon$  กลายเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับค่าดรรชนีหักเห ( $n$ ) ของสารละลายด้วยแฟกเตอร์  $n/(\eta^2 + 2)^2$  ดังนั้น ค่า  $\epsilon$  จึงต้องเปลี่ยนเป็น  $\epsilon n/(\eta^2 + 2)^2$  ซึ่งถ้าความเข้มข้นเพิ่ม ค่า  $n$  จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่ค่า  $n/(\eta^2 + 2)^2$  จะลดลง จะทำให้กราฟที่เขียนระหว่างค่าแอบซอร์เบ้นซ์กับความเข้มข้นโค้งลง

(3) อุณหภูมิ (temperature effect) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารละลายก็มีส่วนที่จะทำให้สมมูลทางเคมีเปลี่ยนแปลงไปได้ แต่ก็ไม่สำคัญมากนัก นอกจากบางกรณี ทางที่ดีควรจะควบคุมอุณหภูมิอย่าให้แตกต่างกันจนเกินไป ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) นอกจากนี้ยังพบว่า ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอาจทำให้เกิด red shift ได้

(4) ผลของตัวทำละลายที่ใช้ (solvent effect) ตัวทำละลายบางชนิด โดยเฉพาะพวกที่มี dielectric constant สูง ๆ อาจมีผลทำให้การดูดกลืนแสงเปลี่ยนตำแหน่งได้ คือเกิด red shift หรือ blue shift ได้ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานจาก  $n \rightarrow \pi^*$  ผลที่เกิดจากตัวทำละลายนี้จะมีผลอย่างมากต่อสเปกตรัมเมื่อใช้สารที่มีขั้ว (polar compound) ละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

(5) ผลที่เกิดจากแสง (photo effect) เมื่อใช้แสงที่อยู่ในช่วงยูวี อาจมีผลต่อสารเคมีบางชนิดที่ละลายอยู่ในสารละลาย โดยทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ขึ้น ซึ่งอาจมีผลต่อการวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ สารละลายที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์หรือขุ่นเล็กน้อยก็อาจจะก่อให้เกิดการกระเจิงแสงได้ ผลที่เกิดจากเรื่องนี้นับว่ามีความสำคัญน้อย

### 3.4.2 ความเบี่ยงเบนเนื่องจากเครื่องมือ (Instrumental Deviations)

ถ้าเครื่องมือที่ใช้วัดทำงานได้ไม่ดีพอ ทำให้ผลที่วัดได้ไม่มีความแน่นอน เช่น หน่วยที่ควบคุมแรงเคลื่อนไฟฟ้าให้คงที่ทำงานได้ไม่ดี จะทำให้หลอดต้นกำเนิดแสงให้แสงออกมาไม่คงที่ หรือมาตรวัดแสงเสื่อม ทำให้การวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ผิดพลาดได้ เป็นต้น ดังนั้น จะต้องคอยระวังดูแลเครื่องมือให้ทำงานให้ถูกต้องอยู่เสมอ แต่แหล่งที่จะก่อให้เกิดความเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์ที่ควรพิจารณามีดังนี้

(1) เนื่องจากแสงที่ใช้เป็นพอลิโครมาติก (polychromatic radiation) จะเห็นว่ากฎของเบียร์นั้นกำหนดไว้อย่างชัดเจนว่า แสงที่จะใช้ผ่านสารละลายนั้นจะต้องเป็น monochromatic radiation ซึ่งจริง ๆ แล้วเวลาเราทำงานเราใช้แสงเป็นแถบแคบ ๆ แทนที่จะใช้แสงที่เป็นสเปกตรัม (sharp line) ดังนั้น ค่า radiant power ตลอดจนค่าแอบซอร์ปติวิตีจะเปลี่ยนไปตามความยาวคลื่น

ถ้าลองพิจารณาถึงผลกระทบนี้ต่อความเข้มข้นและค่าแอบซอร์เบ้นซ์จะเป็นอย่างไร ในเมื่อแสงที่ใช้มีความยาวคลื่นสองค่าคือ  $\lambda$  และ  $\lambda'$  จากกฎของเบียร์จะได้ดังนี้

$$\text{ที่ } \lambda \quad A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

$$\frac{P_0}{P} = 10^{\epsilon bc}$$

$$\text{ที่ } \lambda' \quad A = \log \frac{P'_0}{P'} = 10^{\epsilon' bc}$$

เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่น  $\lambda + \lambda'$  ผ่านสารละลาย

$$A_c = \log \frac{(P_0 + P'_0)}{P + P'}$$

$$\text{แทนค่า } P \text{ และ } P' \text{ จะได้เป็น } A_c = \log \frac{(P_o + P'_o)}{P_o 10^{-\epsilon bc} + P'_o 10^{-\epsilon' bc}}$$

$$\text{หรือ } A_c = \log (P_o + P'_o) - \log (P_o 10^{-\epsilon bc} + P'_o 10^{-\epsilon' bc})$$

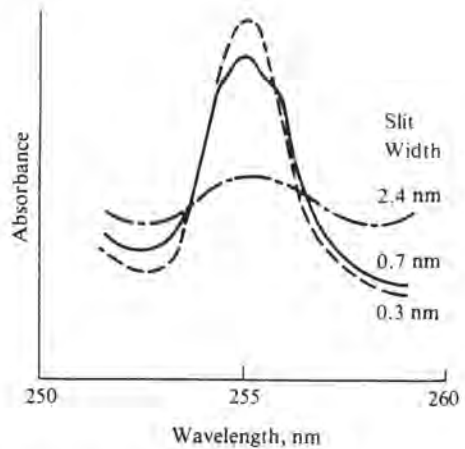
ถ้าในกรณีพิเศษจริง  $\epsilon = \epsilon'$

$$\therefore A_c = \epsilon bc \text{ จะได้กฎของเบียร์จริง}$$

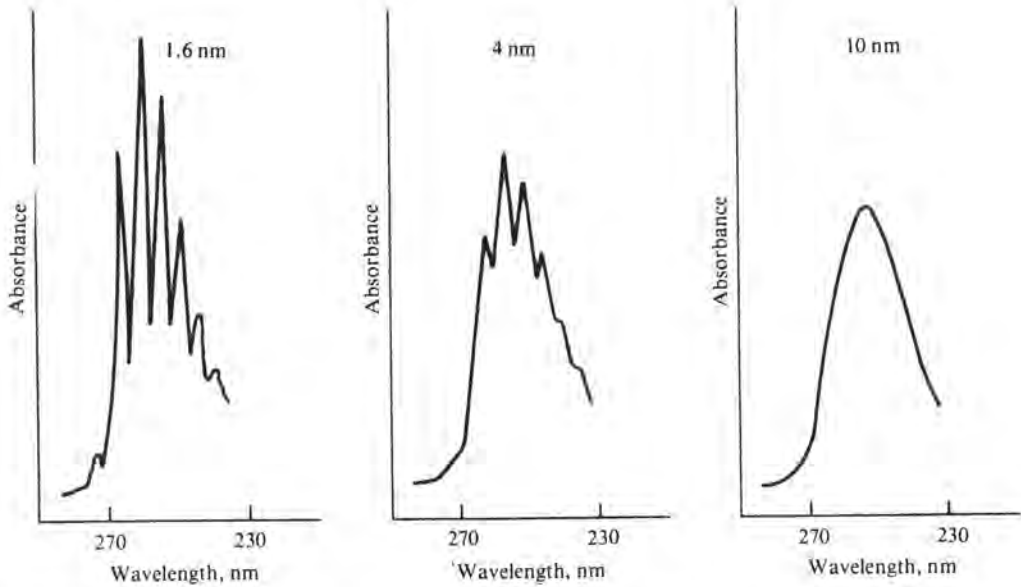
แต่โดยทั่วไปแล้ว  $\epsilon \neq \epsilon'$  ดังนั้น ความสัมพันธ์ของ  $A_c$  กับ  $c$  จึงไม่เป็นปฏิกาดโดยตรง ความแตกต่างจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความแตกต่างของ  $\epsilon$  และ  $\epsilon'$  ถ้า  $\epsilon > \epsilon'$   $A_c$  จะวัดได้น้อยกว่า ค่า  $A$  ที่วัดที่  $\lambda$  ทำให้กราฟมีลักษณะโค้งลงเป็นกราฟ B และถ้า  $\epsilon < \epsilon'$  ค่าของ  $A_c$  จะมากกว่า  $A$  ทำให้ได้กราฟมีลักษณะโค้งขึ้นดังกราฟ A ในรูปที่ 3.13

(2) ผลจากการใช้ความกว้างของช่องแสง (slit width) ความสามารถของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่จะแยกหรือบอกความแตกต่างระหว่างความถี่หรือของพีก 2 พีกที่อยู่ใกล้กันได้หรือไม่นั้น ขึ้นอยู่กับความกว้างของภาพที่ได้ หรือ spectral slit width หรือ spectral band width ซึ่งเป็นการขยายของภาพตามความถี่หรือความยาวคลื่น การวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ขึ้นอยู่กับการใช้ความกว้างของช่องแสง (slit) ดังแสดงในรูปที่ 3.14

รูปที่ 3.14 แสดงผลจากการใช้ความกว้างของช่องแสงต่อค่าแอบซอร์เบ้นซ์



โดยทั่วไป spectral band width ของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อยู่ในราว 1 nm และ absorption band ของโมเลกุลค่อนข้างเรียบและกว้างกว่า 1 nm ดังนั้น เมื่อเวลาวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่  $\lambda_{max}$  จึงมีผลน้อยมากเกี่ยวกับ spectral band width แต่ถ้าเป็นการวัดของพวก sharp band โดยเฉพาะวัดตรงที่ slope ขึ้น อาจมีผลต่อกฎของเบียร์ ดังรูปที่ 3.15 ซึ่งแสดงผลของการใช้ band width เมื่อใช้ความกว้างของ slit เพิ่มขึ้น (spectral band width เพิ่มด้วย) รายละเอียดสเปกตรัมจะค่อย ๆ รวมกัน



รูปที่ 3.15 แสดงผลของการใช้ spectral band width ต่อการวัด absorption spectrum ของสารละลายเบนซีนในไซโครเฮกเซน

(3) ผลของแสงที่รั่วเข้ามาจากที่อื่น (stray light) แสงที่รั่วเข้ามาจากภายนอกรวมทั้งแสงที่กระเจิงจากภายในเครื่องเข้าไปยังมาวัด จัดได้ว่าเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดความผิดพลาด โดยทำให้ค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่วัดได้น้อยลง ดังแสดงได้โดย

$$A_m = \log \frac{(P_o + P_s)}{P + P_s}$$

โดยให้  $A_m$  = ค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่วัดได้

$P_s$  = radiant power ของแสงที่รั่วเข้ามา

เมื่อ  $P$  ลดลงเนื่องจากความเข้มข้น ดังนั้น  $P$  จะมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ  $P + P_s$  หรือ  $P + P_s \approx P_s$

$$\therefore A_m = \log \frac{(P_o + P_s)}{P_s}$$

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าแสงที่รั่วเข้ามาจากที่อื่นเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความเบี่ยงเบนของกฎของเบียร์ได้ โดยทำให้กราฟที่เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอมพลิจูดแบนด์กับความเข้มข้นโค้งลง ดังกราฟ B รูปที่ 3.13 ผลกระทบอันนี้มักจะพบเสมอเมื่อวัดในช่วงใกล้กับ wavelength limits และในช่วงวิลีเบิล

### 3.5 ความผิดพลาด (errors) ของการวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ หรือทรานสมิตแทนซ์ ในการวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดกลืนแสง

ค่าแอมพลิจูดแบนด์หรือค่าทรานสมิตแทนซ์ที่วัดได้ที่  $\lambda_{max}$  นั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายว่าจะยอมให้ radiant power ที่ผ่านไปตกบนมาตรวัดเป็นเท่าใด ถ้าความแตกต่างของ P และ  $P_0$  มีค่าน้อยจะทำให้การวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ผิดพลาดได้มาก หรือถ้าวัดค่าทรานสมิตแทนซ์ได้น้อยเกินไป นั่นคือ radiant power ที่ไปตกบนมาตรวัดมีน้อย ก็จะทำให้การวัดนั้นผิดพลาดได้มาก ดังนั้น เพื่อให้การวัดการดูดกลืนแสงถูกต้อง ความเข้มข้นของสารละลายที่จะนำไปวัดควรจะเป็นเท่าไรจึงจะเหมาะสม สามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

ถ้าให้  $c$  = ความเข้มข้นของสารละลายที่จะวัด

$\frac{dc}{c}$  = ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้น (relative error in concentration)

$dT$  = ความผิดพลาดสัมบูรณ์ในการวัดค่าทรานสมิตแทนซ์ (absolute error in transmittance)

$$\text{จากกฎของเบียร์ } -\log T = \epsilon bc \quad \text{-----(3.11)}$$

$$-0.4343 \ln T = \epsilon bc \quad \text{-----(3.12)}$$

เมื่อ differentiate สมการ 3.12

$$-0.4343 \frac{dT}{T} = \epsilon b^2 dc \quad \text{-----(3.13)}$$

$$\text{สมการ (3.13)} \div \text{(3.11)} \frac{dc}{c} = \frac{0.4343}{\log T} \frac{dT}{T} \quad \text{-----(3.14)}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{dT}{T \ln T}$$

$$\frac{dc}{c dT} = \frac{1}{T \ln T} \quad \text{-----(3.15)}$$

เมื่อทำ second derivative สมการ (3.15) แล้วให้เป็นศูนย์ จะได้

$$\frac{-(T \cdot \frac{1}{T} + \ln T)}{T^2 (\ln T)^2} = 0$$

$$\ln T = -1$$

$$T = e^{-1}$$

$$= \frac{1}{2.718}$$

$$= 0.368$$

$$\therefore \% T = 36.8$$

นั่นคือ ถ้าต้องการให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดน้อยที่สุด ความเข้มข้นของสารละลายควรจะขึ้นพอที่วัดเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์ได้ 36.8% หรือเมื่อวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ได้ 0.4343

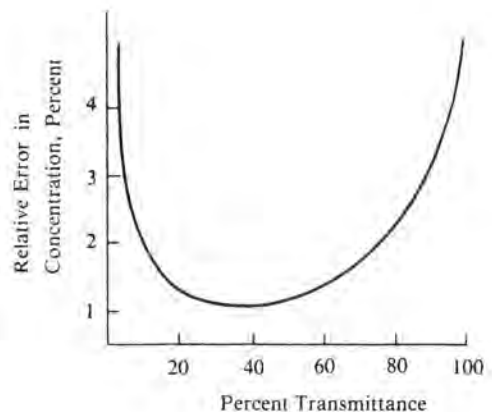
ตารางที่ 3.7 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด ในการหาความเข้มข้นของสารละลาย จำนวนจากสมการ (3.14) เมื่ออ่านค่า T และค่าแอบซอร์เบนต์ได้ต่าง ๆ กัน โดยให้ความผิดพลาดในการวัดค่าทรานสมิตแตนซ์ (dT) เป็น  $\pm 0.005$  หรือ 0.5%

ตารางที่ 3.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า T, A กับเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดในการหาความเข้มข้นโดยให้เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดในการวัด T = 0.5%

ทรานสมิตแตนซ์, T	แอบซอร์เบนต์, A	% ความผิดพลาดในการหาความเข้มข้น $\frac{dc}{c} \times 100$
0.95	0.022	$\pm 10.20$
0.90	0.046	$\pm 4.74$
0.80	0.097	$\pm 2.80$
0.70	0.155	$\pm 2.00$
0.60	0.222	$\pm 1.63$
0.50	0.301	$\pm 1.44$
0.40	0.399	$\pm 1.36$
0.30	0.523	$\pm 1.38$
0.20	0.699	$\pm 1.55$
0.10	1.000	$\pm 2.17$
0.03	1.523	$\pm 4.75$
0.02	1.699	$\pm 6.38$

เมื่อเขียนกราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการหาความเข้มข้นกับเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแตนซ์ จะได้ดังรูปที่ 3.16

รูปที่ 3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดสัมพัทธ์กับเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแตนซ์





### 3.6 ขั้นตอนต่างๆ ของการวิเคราะห์โดยใช้ UV-VIS Spectrophotometric Techniques

ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งทางคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ควรจะได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่าง ๆ เสียก่อน ที่สำคัญคือ

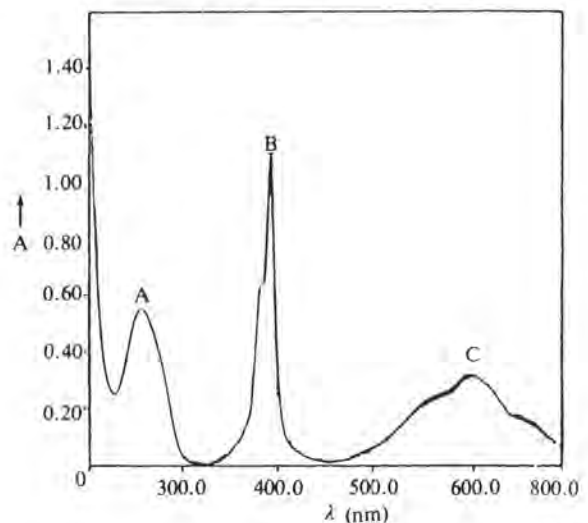
3.6.1 ศึกษาการเตรียมสารละลายตัวอย่าง โดยเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสม นั่นคือ ตัวทำละลายจะต้องไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงเดียวกับสารตัวอย่าง โมเลกุลไม่ควรจะมี conjugated system ในตารางที่ 3.8 เป็นตัวอย่างของตัวทำละลายที่ใช้เสมอ ๆ ใน UV-VIS Spectroscopy และค่าความยาวคลื่นที่ต่ำที่สุดที่จะใช้ได้ (cut-off points)

ตารางที่ 3.8 แสดงตัวทำละลายที่ใช้ได้ในช่วง UV-visible

ตัวทำละลาย	Cut-off Points (nm)	ตัวทำละลาย	Cut-off Points (nm)
Water	190	Isopropyl alcohol	210
Acetonitrile	190	Isooctane	220
Cyclohexane	210	Methanol	210
Chloroform	250	Diethyl ether	210
Carbontetrachloride	260	Ethanol	210
1,4 Dioxane	220	n-Hexane	220

3.6.2 เลือกใช้สภาวะของเครื่องมือให้ถูกต้อง นั่นคือ หลอดกำเนิดแสง (light sources) ที่จะใช้อาจเป็น Tungsten lamp หรือ UV-lamp หรือ Deuterium lamp ตลอดจนการเลือกใช้สลิทให้ถูกต้องด้วย

3.6.3 ศึกษาแอมพลิจูดสเปกตรัมโดยสแกน (scan) ค่าแอมพลิจูดแบนซ์กับความยาวคลื่นจากสเปกตรัม จะทำให้เราทราบว่าควรเลือก  $\lambda_{max}$  ที่ความยาวคลื่นเท่าใด ดังรูปที่ 3.17 พิก B ดีที่สุดที่จะใช้วัดค่าแอมพลิจูดแบนซ์

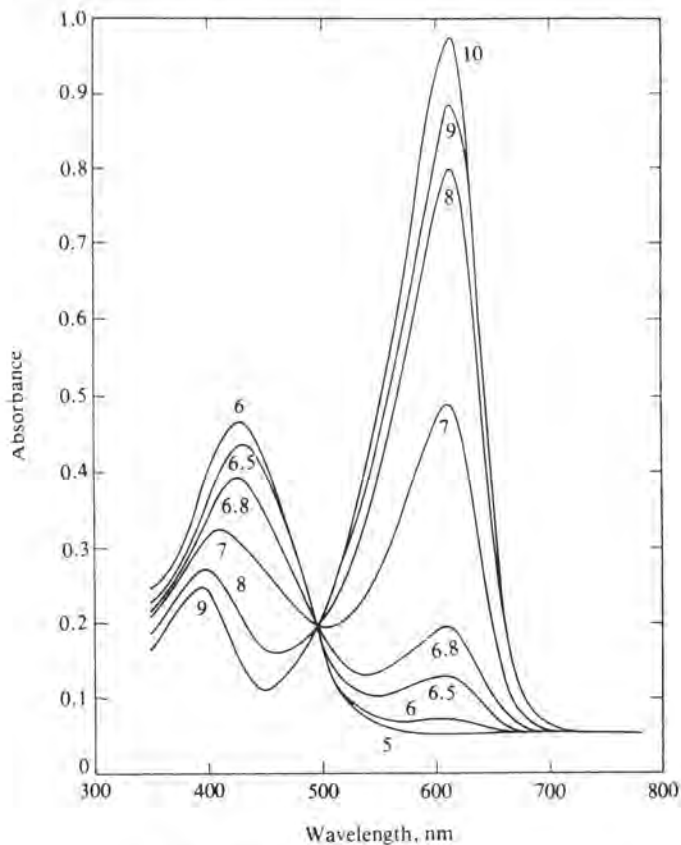


รูปที่ 3.17 แสดงยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

### 3.6.4 ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่จะทำให้ค่าแอมซอร์แบนซ์เปลี่ยนแปลงได้

(1) ตัวทำละลาย (ดังได้กล่าวมาแล้ว)

(2) pH ของสารละลายซึ่งเป็นสิ่งสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ ซึ่งอยู่ในช่วงวิสิเบิล หรือใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสี จำเป็นต้องควบคุม pH โดยใช้บัฟเฟอร์ หรืออาจใช้วิธีวัดที่ Isobestic point หรือ Isoabsorptive point ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่ค่าแอมซอร์แบนซ์คงที่ เมื่อสารละลายมี pH ต่าง ๆ กัน ดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 แสดงกราฟ Isobestic point

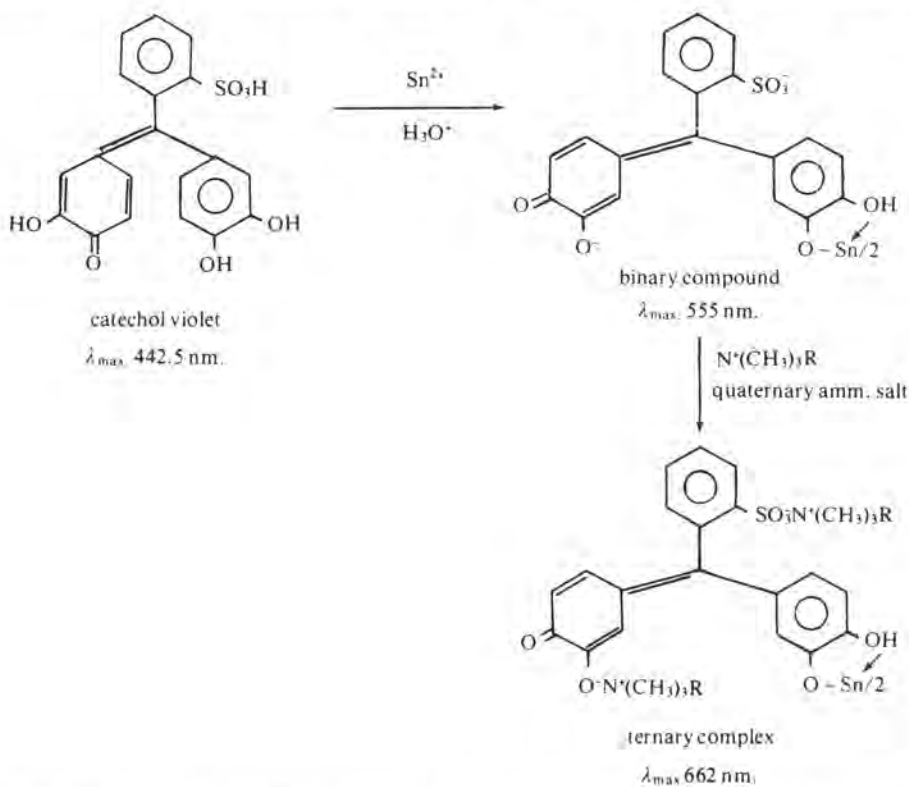
การวัดค่าแอมซอร์แบนซ์ที่ Isobestic point นั้นไม่ค่อยจะนิยมนัก เพราะค่าที่วัดได้ค่อนข้างต่ำ ทำให้วิธีการวิเคราะห์นั้นมีสภาพไว (sensitivity) ลดลง

(3) ตัวรบกวน (interferences) มีหรือไม่ ถ้ามีจะต้องหาวิธีแก้ไขหรือหาทางกำจัดให้หมดไปเสียก่อนจึงจะวัดค่าแอมซอร์แบนซ์ได้ มิฉะนั้นจะได้ผลที่ไม่ถูกต้อง

(4) ในกรณีที่ใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ควรจะต้องศึกษาความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนเสียก่อน ตลอดจนเวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ผลของการเติมสารละลายที่มากเกินไป เป็นต้น

3.6.5 ถ้าจะทำการวิเคราะห์หาปริมาณ จะต้องเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อทำการหาปริมาณก็จะหาปริมาณของสารตัวอย่างได้

ในกรณีทำการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ ซึ่งโดยปกติสารเหล่านั้นมักจะไม่มสีและไม่ดูดกลืนแสงในช่วงยูวีด้วย ดังนั้น ส่วนใหญ่จึงใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีขึ้น เพื่อให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล เช่น ในการหาปริมาณของพวกไอออนโลหะนั้นนิยมใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับพวกสารอินทรีย์บางชนิด เพื่อทำให้เกิดสารประกอบที่มีสี อาจเป็น binary complex หรือ ternary complex ก็ได้ ยังมีโครโมฟอร์มาก การเกิดสีก็ดีขึ้น การดูดกลืนแสงก็จะเกิดที่  $\lambda_{max}$  ยาวขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่น ในการหาปริมาณของดีบุก ( $Sn^{2+}$ ) โดยทำปฏิกิริยากับ catechol violet ได้สารมีสีเกิดขึ้นดังสมการเคมีข้างล่างนี้



การทำให้เกิดปฏิกิริยาอย่างนี้เป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์อย่างยิ่ง คือช่วยลดเรื่องของ interferences ทั้งจากตัวสารที่ใช้ และตัว binary complex ทำให้การวิเคราะห์ถูกต้องยิ่งขึ้น

ตารางที่ 3.9 แสดงค่าสภาพไวของการวิเคราะห์โลหะด้วยเทคนิคทางยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี โดยใช้วิธีทำให้เกิดสารเชิงซ้อน เมื่อเทียบสภาพไวของ Sandell โดยให้ค่า  $A = 0.001$  นั่นคือ

$$\text{สภาพไวของ Sandell bc} = \frac{A}{a} = \frac{0.001}{a}$$

เมื่อ  $c =$  ความเข้มข้นเป็น  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$

$b =$  1 ซม.

ตารางที่ 3.9 แสดงค่า  $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  และ Sandell sensitivity ของสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับสารเคมีที่ใช้ทำสารเชิงซ้อน

Metal	Reagent	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\epsilon \times 10^3$ )	Sandell Sensitivity ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Ag	Diethyldithio carbonate	560	—	0.008
	TMK	520	88.5	0.0012
Al	Xylenol orange oxine	540	10.3	0.0026
		260	—	0.0035
		395	—	0.0025
	Erichrome cyamine R	530	—	0.0006
As	Molybdenum blue	850	—	0.0018
Au	TMK	545	150	0.0013
Ba	o-Cresolphthalein complex	575	—	0.004
Bi	Xylenol orange	545	5.2	0.04
Ca	o-Cresolphthalein complex	575	—	0.0014
Cd	Dithizone	518	79.0	0.0014
Co	PAN	640	36.5	0.0016
Cr	Diphenylcarbazide	540	29.0	0.0018
Cu	1,2' Biquinoline	545	3.2	0.01
	Biscyclohexanone oxalyldihydrazone	595	16.0	0.004
Fe	Bathophenanthroline	533	22.35	0.0025
Ga	Oxine	392.5	6.4	0.011
	Rhodamine B	550	18.8	0.004
Ge	Phenylfluorone	510	72.7	0.0009
Hf	Xylenol orange	530	15.7	0.011
	Methylthymol blue	570	18.7	0.010
	Quercetin	425	32.5	0.0055
Hg	TMK	550	9.6	0.002
In	PAN	545	24.5	0.005
Nb	Xylenol orange	535	16.0	0.0058
	PAR	550	38.7	—
Ni	DMG	445	14.0	0.0052
	PAN	560	61.0	0.001
Pb	Dithizone	520	—	0.0031
Pd	2-Nitroso-1-naphthol	370	20.3	0.005

ตารางที่ 3.9 (ต่อ)

Metal	Reagent	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $e \times 10^3$ )	Sandell Sensitivity ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
Sb	Rhodamine B	565	71.8	0.0017
Sc	Xylenol orange	535	27.5	0.002
	PAR	530	—	0.0044
Se	3,3'-Diaminobenzidine	340	28.9	0.0054
Sn	Pyrocatechol violet	555	62.0	0.0019
Ti	Cupferron	350	6.2	0.008
	Xylenol orange	502	14.9	0.0033
Th	Eviochrome black T	700	35.0	0.004
U	PAN	530	23.0	0.009
V	Xylenol orange	562	24.0	0.002
Zn	PAN	560	27.8	0.0023
Zr	Xylenol orange	535	24.2	0.004
	Methyl thymol blue	560	21.7	0.004

**หมายเหตุ** DMG = dimethyl glyoxime  
 PAR = 4-(2-pyridylazo) resorcinol  
 PAN = 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol  
 TMK = thio-michler's ketone, 4,4'-bis (dimethyl-amino) thiobenzophenone  
 $\epsilon_{max}$  =  $\text{L-mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$

สารที่จะใช้ในการทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อให้ได้สารละลายที่มีสี ควรจะต้องมีลักษณะดังนี้

1. ปราศจากสารรบกวนหรือเป็นสารที่บิรสุทธิ์
2. ไม่ควรจะมีสี แต่ถ้ามีสี สีที่เกิดขึ้นใหม่ ควรจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นห่างกันพอสมควร
3. การเกิดสีควรจะต้องเร็วพอสมควร
4. ปฏิกริยาควรจะต้องเป็นปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) และเฉพาะ (selective)
5. สีเกิดขึ้นไม่ควรขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่เติมลงไป แต่จะต้องขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่จะ

วิเคราะห์

6. ให้  $\lambda_{max}$  ที่ความยาวคลื่นที่ต้องการ
7. ควรจะต้องทราบถึงปฏิกริยาที่เกิดขึ้นอย่างดี
8. วิธีการต่าง ๆ ไม่ควรยุ่งยากมากนัก หรือมีขั้นตอนต่าง ๆ ที่ใช้เวลานานเกินไป

สิ่งที่กล่าวนี้ใช้เป็นหลักในการพิจารณาคัดเลือกสารหรือวิธีการที่จะนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่าง ซึ่งไม่จำเป็นจะต้องมีลักษณะครบทุกข้อ แต่ขอให้พิจารณาถึงความเหมาะสมในด้านต่าง ๆ เป็นสำคัญ

### 3.7 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโกปี

โดยหลักการแล้ว โมเลกุลของสารอินทรีย์ซึ่งมีโครโมฟอร์สามารถให้สเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ สเปกตรัมนี้แสดงคุณสมบัติโดยเฉพาะของสารนั้น ๆ อาจนำไปใช้ในการวิเคราะห์สารที่บริสุทธิ์ได้โดยการเปรียบเทียบ  $\lambda_{\max}$  และ  $\epsilon_{\max}$  อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์โดยศึกษาจากยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมเท่านั้นค่อนข้างจะจำกัด เพราะลักษณะของสเปกตรัมที่ได้นั้นกว้างขวางมากและขาดรายละเอียดจึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้แต่เพียงคร่าว ๆ เท่านั้น จริง ๆ แล้วควรจะต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์อื่นเข้าช่วยด้วย เช่น ใช้ IR, NMR หรือ mass spectroscopy จะทำให้การวิเคราะห์นั้นถูกต้องขึ้น แต่จะต้องไม่ลืมว่าสารเจือปนที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงดีมาก ๆ อาจทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้

ข้อมูลต่อไปนี้อาจใช้เป็นประโยชน์ต่อคุณภาพวิเคราะห์ได้บ้างอย่างคร่าว ๆ เท่านั้น คือ

(1) ถ้าได้สเปกตรัมเป็นแถบเดี่ยว (single band) ที่มีความเข้มต่ำถึงปานกลาง ( $\epsilon = 100$  ถึง  $10,000$ ) ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า  $220$  nm แสดงว่าเป็นสเปกตรัมที่เกิดจาก  $n \rightarrow \pi^*$  แทรนซิชันสารที่มีโอกาสเป็นได้คือ อะมีน, แอลกอฮอล์, อีเทอร์ และไฮดรอล ทั้งนี้ไม่รวม non-bonding electrons ใน conjugated system แต่อาจเป็นหมู่ไซยาโน ( $-C \equiv N$ ) ได้ ซึ่งเกิดจากแทรนซิชัน  $n \rightarrow \pi^*$  และ  $\epsilon$  จะมีค่าน้อยกว่า  $100$  ความจริงหมู่ไซยาโนตรวจได้ง่ายด้วย IR เทคนิค และควรจะดูแถบของ  $N-H$ ,  $O-H$ ,  $C-O$  หรือ  $S-H$  จาก IR spectrum ด้วย

(2) ถ้าได้สเปกตรัมเป็นแถบเดี่ยว (single band) ที่มีความเข้มต่ำ ( $\epsilon = 10$  ถึง  $100$ ) ในช่วงความยาวคลื่น  $250-360$  nm และไม่มี การดูดกลืนแสงในช่วง  $200-250$  nm แสดงว่าสเปกตรัมที่ได้เกิดจากแทรนซิชัน  $n \rightarrow \pi^*$  ของโครโมฟอร์ที่ง่าย ๆ ที่ประกอบด้วย  $O$ ,  $N$  และ  $S$  และไม่มี conjugated system เช่น  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ ,  $NO_2$ ,  $-COOR$ ,  $-COOH$  หรือ  $-CONH_2$  ถ้าใช้ IR spectrum เข้าช่วยด้วยจะทำให้การตรวจสอบง่ายขึ้น

(3) ถ้าได้สเปกตรัม 2 แถบที่มีความเข้มปานกลาง (2 bands of medium intensity) ( $\epsilon = 1,000$  ถึง  $10,000$ ) และอยู่ในช่วงความยาวคลื่นเกิน  $200$  nm แสดงว่าเป็นสารที่มีอะโรมาติก และถ้ามีการแทนที่ในอะโรมาติกริงเป็นการเพิ่ม conjugated system ด้วยแล้ว ค่า  $\epsilon$  จะมากกว่า  $10,000$

ถ้าเป็นสารที่มีอะโรมาติกริงหลายริง จะพบว่าไม่มีแถบสเปกตรัมที่สามเกิดขึ้นด้วยใกล้ ๆ ความยาวคลื่น  $200$  nm ทั้งนี้รวมทั้งพวกสารประกอบ heterocyclic ด้วย ลักษณะที่เด่นชัดของสเปกตรัมของสารพวกนี้คือสเปกตรัมจะเป็นแถบกว้าง

(4) ถ้าได้แถบสเปกตรัมที่มีความเข้มสูง ( $\epsilon = 10,000$  ถึง  $20,000$ ) เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสูงกว่า  $210$  nm โดยทั่วไปแสดงว่ามี  $\alpha, \beta$ -unsaturated ketone (เทียบ IR สเปกตรัมด้วย) หรืออาจเป็นพวก diene หรือ polyene และถ้ามี conjugated system มาก ๆ แถบสเปกตรัมก็จะเกิดที่ความยาวคลื่นยาวขึ้นด้วย และ

อาจคำนวณหาจำนวน double bond ได้

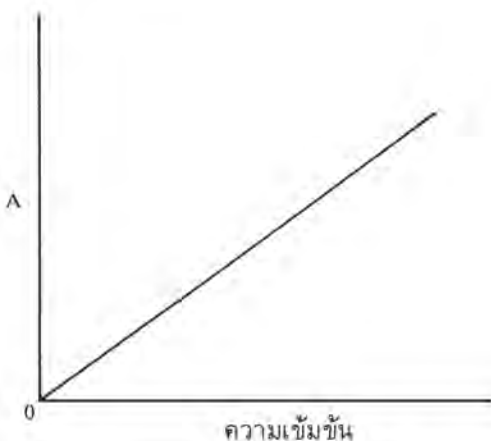
(5) สารประกอบที่เป็น คีโตน, กรด, เอสเทอร์ อะไมด์ธรรมดา ๆ และสารประกอบอื่น ๆ ที่มี  $\pi$  system และ unshared electron pairs ด้วย จะได้แถบสเปกตรัม 2 แถบ ที่เกิดจากแทรนซิชัน  $n \rightarrow \pi^*$  ที่ความยาวคลื่น  $> 300$  nm และความเข้มต่ำกว่าแทรนซิชัน  $\pi \rightarrow \pi^*$  ที่ความยาวคลื่น  $< 250$  nm และให้ความเข้มสูง ถ้ามี conjugation ด้วยจะได้แถบสเปกตรัมเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น และค่า  $\epsilon$  จะ  $> 10,000$

(6) สารประกอบที่มีสีเข้ม ๆ จะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล น่าจะเป็นสารพวก long-chain conjugated system หรือเป็นพวกโครโมฟอร์ที่มี polycyclic aromatic หรือเป็นพวก benzenoid ที่ต่อกับหมู่ที่มี conjugation สำหรับพวกที่ไม่เป็นอะโรมาติก จะต้องมิโครโมฟอร์อย่างน้อย 4–5 โครโมฟอร์ อย่างไรก็ตาม พวกสารประกอบที่มีหมู่ไนโตร, เอโซ, ไนโตรโซ, แอลฟาไดคีโ, พอลิโบรโม, และพอลิไอโอด รวมทั้งสารประกอบที่มี quinoid structure ด้วยจะมีสีด้วยกันทั้งสิ้น

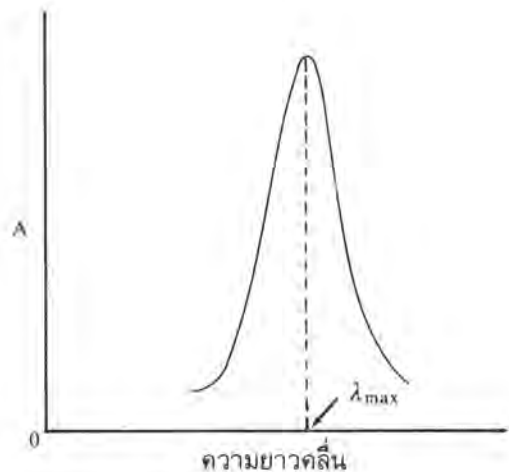
### 3.8 การวิเคราะห์หาปริมาณของสารด้วยการใช้เทคนิคทางยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

วิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้กันโดยทั่วไปมีดังนี้

3.8.1 ในกรณีที่สารตัวอย่างมีสารที่จะวิเคราะห์เพียงสารเดียว อาจใช้วิธีทำกราฟมาตรฐาน โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน แล้วนำไปวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่  $\lambda_{max}$  โดยเทียบกับ blank นำผลที่ได้มาเขียนกราฟระหว่างค่าแอบซอร์เบ้นซ์กับความเข้มข้น จะได้กราฟเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ 3.19 เมื่อวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่างได้ ก็จะสามารถหาปริมาณของสารที่จะวิเคราะห์ได้โดยอ่านจากกราฟมาตรฐานและลักษณะของสเปกตรัม ดังรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.19 แสดงกราฟมาตรฐานทั่วไปที่ใช้หาปริมาณสาร



รูปที่ 3.20 แสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

ในปัจจุบันนี้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มักจะมีไมโครโปรเซสเซอร์หรือไมโครคอมพิวเตอร์ประกอบอยู่ด้วย ใช้ทั้งในการควบคุม เก็บข้อมูล คำนวณผล และรายงานผล ทำให้สะดวกต่อนักวิเคราะห์เป็นอย่างมาก

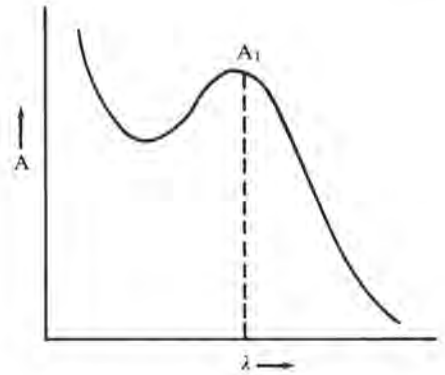
ค่าแอมพลิจูดแบนด์จะอยู่ในช่วงที่พอเหมาะเพื่อให้ได้ผลถูกต้อง นั่นคือ ควรอยู่ในช่วง 0.1–1.0 ถ้าสารละลายเจือจางเกินไป วัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ได้น้อย ก็อาจแก้ได้ด้วยการใช้เซลล์ให้กว้างขึ้น แต่ถ้าสารละลายเข้มข้นเกินไป ก็ใช้วิธีทำให้เจือจางลง เมื่อวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ได้ก็อาจใช้เครื่องคำนวณได้โดยใส่ข้อมูลเข้าไป

**แบบต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์**

**แบบที่ 1** ลักษณะของสเปกตรัมของสารตัวอย่าง ดังรูป สารตัวอย่างมีเพียงสารเดียวและไม่มีสิ่งรบกวน จึงไม่จำเป็นต้องทำ background correction

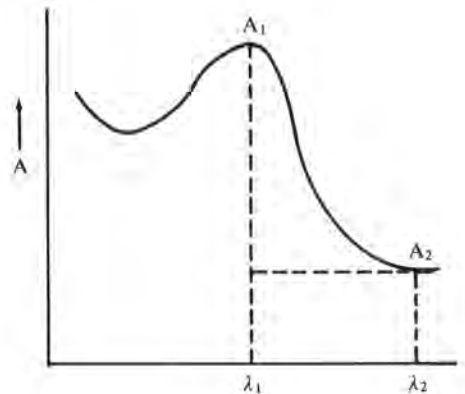
∴ ค่าแอมพลิจูดแบนด์ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้ นำไปคำนวณหาความเข้มข้นได้เลย

$$A = A_1$$



**แบบที่ 2** ลักษณะของสเปกตรัมของสารตัวอย่างเป็นดังรูป มีสารตัวอย่างเพียงสารเดียว แต่มี background รบกวน ดังนั้นจึงต้องทำ background correction ค่าแอมพลิจูดแบนด์  $A = A_1 - A_2$

โดยวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่ความยาวคลื่น  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$

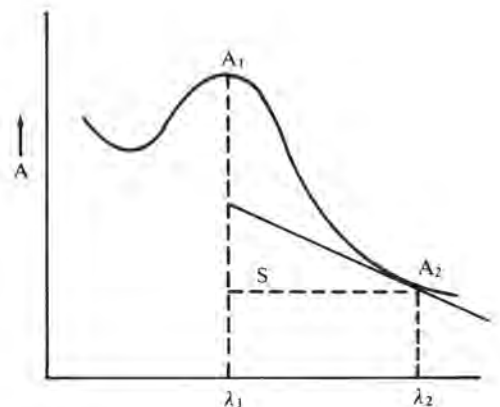


**แบบที่ 3** ลักษณะของสเปกตรัมของสารตัวอย่าง เป็นดังรูป คือเป็นแบบ slope-type background correction โดยวัดค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$  เป็น  $A_1$  และ  $A_2$

$S = \text{slope}$  ระหว่างความยาวคลื่น  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$

ในกรณีที่ background ไม่เป็นเส้นตรง (linear) ให้วัด background โดยเฉพาะที่  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$  แล้วนำไปลบออกจากค่าแอมพลิจูดแบนด์

$$A = (A_1 - S A_2)$$





แบบที่ 4 ลักษณะของสเปกตรัมของสาร

ตัวอย่าง เป็นดังรูป โดยมีสารตัวอย่างเพียงสารเดียว

และเป็น linear background correction

วิธีนี้เป็นวิธีแก้ background ที่เกิดจาก scattering effect

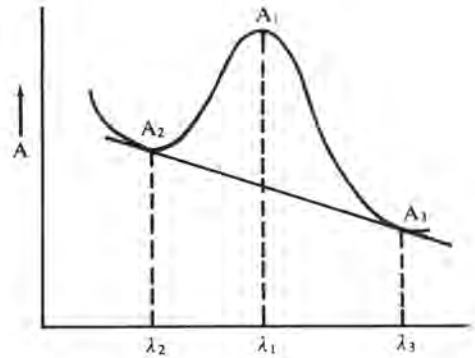
ได้ดีมาก โดยวัดค่าแอมพลิจูดที่  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  และ  $\lambda_3$

ในกรณีนี้  $A_1$  อยู่ระหว่าง  $A_2$  และ  $A_3$ พอดี

$$\text{ค่าแอมพลิจูดที่ } A = A_1 - \frac{A_2 + A_3}{2}$$

แต่ถ้า  $A_1$  ไม่อยู่ระหว่างกลาง  $A_2$  และ  $A_3$

$$\text{ค่าแอมพลิจูดที่ } A = A_1 - [A_3 + (A_2 - A_3)\left(\frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_2}\right)]$$



แบบที่ 5 ถ้าสารตัวอย่างมีเพียงสารเดียว แต่ถูกรบกวนจากภายนอก (interference) ดังรูป

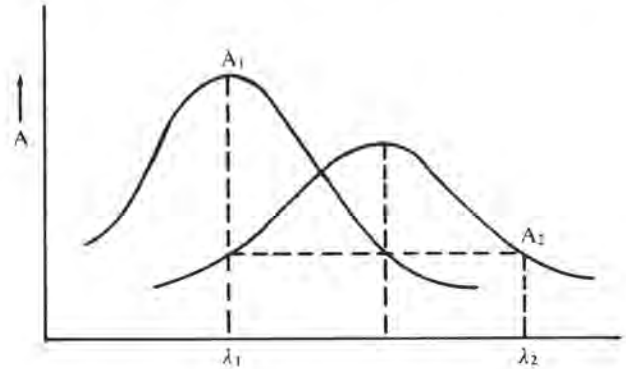
ค่าแอมพลิจูดของสารตัวอย่างหาได้

โดยวัดค่าแอมพลิจูดที่  $\lambda_1$  ได้เท่ากับ  $A_1$

แล้ววัดค่าแอมพลิจูดที่  $\lambda_2$  ได้เท่ากับ  $A_2$

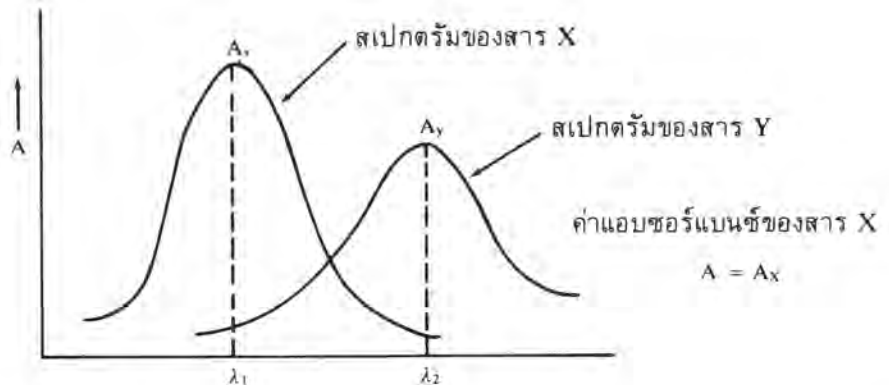
$\therefore$  แอมพลิจูดของสารตัวอย่าง  $A =$

$$A_1 - A_2$$



แบบที่ 6 เป็นการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีสองสาร แต่สเปกตรัมของสารแต่ละตัวไม่ overlap หรือ

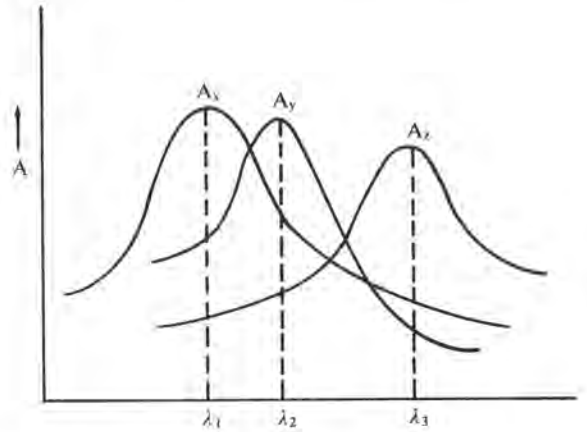
ไม่รบกวนซึ่งกันและกัน จึงสามารถนำแบบที่ 1 มาใช้ในการคำนวณได้



แบบที่ 7 การวิเคราะห์สสารตัวอย่างที่มีหลายสารปนกัน และมีการรบกวนซึ่งกันและกัน สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดได้โดยจากกฎของเบียร์

$$A_{\text{total}} = A_x + A_y + A_z$$

วัดค่าแอมพลิจูดของสารตัวอย่างที่  $\lambda_1, \lambda_2$  และ  $\lambda_3$  เตรียมสารละลายของสารแต่ละชนิดให้มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน แล้วนำไปวัดค่าแอมพลิจูดที่  $\lambda_1, \lambda_2$  และ  $\lambda_3$  แล้วหาค่า slope ( $\epsilon b$ )



แล้วนำไปแทนค่าในสมการทั้งสามดังนี้

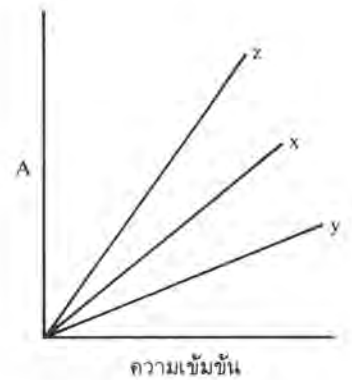
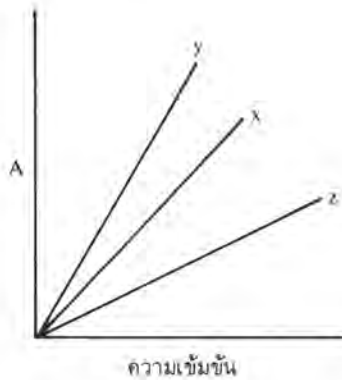
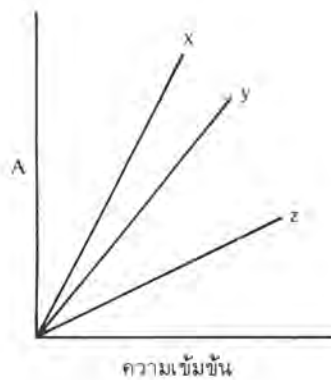
$$A_{\text{total}} = A_x + A_y + A_z$$

$$\text{ที่ } \lambda_1 \quad A_{\text{total}}^{\lambda_1} = \epsilon_x b C_x + \epsilon_y b C_y + \epsilon_z b C_z \quad \text{-----(1)}$$

$$\text{ที่ } \lambda_2 \quad A_{\text{total}}^{\lambda_2} = \epsilon_x b C_x + \epsilon_y b C_y + \epsilon_z b C_z \quad \text{-----(2)}$$

$$\text{ที่ } \lambda_3 \quad A_{\text{total}}^{\lambda_3} = \epsilon_x b C_x + \epsilon_y b C_y + \epsilon_z b C_z \quad \text{-----(3)}$$

ค่า  $\epsilon b$  เป็นค่า slope ซึ่งหาได้จากกราฟ



จากสมการทั้งสาม สามารถคำนวณหาค่า  $C_x, C_y$  และ  $C_z$  ซึ่งเป็นความเข้มข้นของสาร x, y และ z ได้

### 3.9 การหาจำนวนลิแกนด์หรือไอออนที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรี

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะชนิดหนึ่งกับลิแกนด์หรือกับ complexing ion อีกชนิดหนึ่งนั้น ถ้าต้องการศึกษาว่าไอออนทั้งสองนี้จะทำปฏิกิริยากันเป็นสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนที่เสถียรด้วยอัตราส่วนเท่าใด หรือมีสูตรเป็นอย่างไร สามารถศึกษาได้อย่างดีด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรีหลายวิธีด้วยกันดังนี้

ถ้าให้สมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเป็น

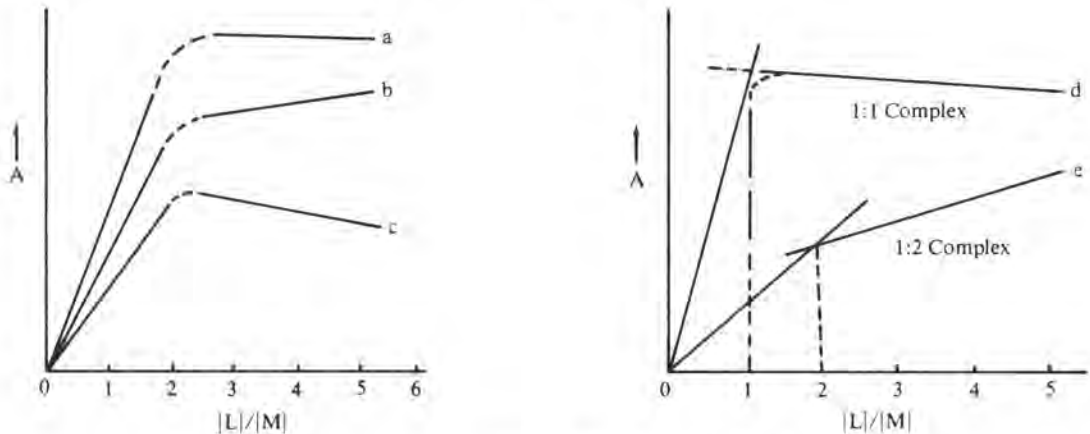


M = ไอออนของโลหะ

L = ลิแกนด์หรือไอออนเชิงซ้อน

#### 3.9.1 ใช้วิธีหาอัตราส่วนโดยโมล (Mole-Ratio Method)

วิธีนี้ได้พัฒนาขึ้นโดย Joe และ Jones ซึ่งทำได้โดยเตรียมสารละลายทั้งไอออนของโลหะและลิแกนด์ให้ทราบความเข้มข้นแน่นอน แล้วนำสารละลายทั้งสองมาผสมกัน โดยให้ความเข้มข้นของไอออนโลหะคงที่เปลี่ยนเฉพาะความเข้มข้นของลิแกนด์ จะได้อัตราส่วนโดยโมลของทั้งสองส่วนต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปวัดค่าแอมพลิจูดที่ความยาวคลื่นที่สารประกอบเชิงซ้อนดูดกลืนแสงดีที่สุด เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าแอมพลิจูดกับอัตราส่วนของ  $[L]/[M]$  ดังแสดงในรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 แสดงกราฟของวิธีหาอัตราส่วนโดยโมล

- กราฟ (a) แสดงว่าลิแกนด์ไม่มีการดูดกลืนแสงที่  $\lambda_{max}$  ของสารเชิงซ้อน
- กราฟ (b) แสดงว่าลิแกนด์มีการดูดกลืนแสงบ้างที่  $\lambda_{max}$  ของสารเชิงซ้อน
- กราฟ (c) แสดงว่าเมื่อใช้ลิแกนด์มากเกินไปทำให้ค่าแอมพลิจูดของสารเชิงซ้อนลดลง
- กราฟ (d) แสดงว่าสารเชิงซ้อนเป็น  $ML$
- กราฟ (e) แสดงว่าสารเชิงซ้อนเป็น  $ML_2$

จากกราฟที่เขียนได้ สามารถนำมาใช้ในการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนได้ เช่น จากกราฟ (d) เกิดสารเชิงซ้อนด้วยอัตราส่วน 1:1 โดยโมล

ให้  $C_M$  = ความเข้มข้นของไอออนโลหะเป็น โมล/ลิตร

$C_L$  = ความเข้มข้นของลิแกนด์เป็น โมล/ลิตร

เมื่อ M ทำปฏิกิริยากับ L จนถึงสมดุล

$$\text{ที่สมดุล} \quad C_M = [M] + [ML] \quad \text{-----(1)}$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad \text{-----(2)}$$

$$\text{แอมซอร์แบนซ์ } A = \varepsilon_M [M] + \varepsilon_{ML} [ML] \quad \text{-----(3)}$$

(เมื่อความกว้างของเซลล์เท่ากับ 1)

ถ้า L ไม่ดูดกลืนแสง slope ทางขวาของกราฟเป็นศูนย์

นั่นคือ  $\varepsilon_L = 0$  หรือ  $\varepsilon_L [L] = 0$  สมการที่ (3) จึงไม่มีค่าดูดกลืนแสงของ L ค่า  $\varepsilon_M$  และ  $\varepsilon_{ML}$  สามารถหาได้โดย

$$\varepsilon_M = \frac{A}{[M]} = \frac{A}{C_M}$$

ที่ค่าสูงสุดของแอมซอร์แบนซ์ แสดงว่า  $[M] \ll [ML]$  จะหาค่า  $\varepsilon_{ML}$  ได้ เมื่อให้  $b = 1$

$$\therefore A = \varepsilon_{ML} [ML]$$

$$C_M = [ML]$$

$$\varepsilon_{ML} = \frac{A}{C_M}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าวัดค่าแอมซอร์แบนซ์ที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์น้อยที่สุดก็สามารถหาค่า  $[M]$ ,  $[ML]$  และ  $[L]$  ได้

$$\text{ดังนั้น ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน} \quad K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

### 3.9.2 ใช้วิธี Continuous variation

วิธีนี้ Job เป็นผู้นำมาใช้ แต่ภายหลังได้ปรับปรุงให้ดีขึ้น โดย Vosburgh และ Cooper ซึ่งสามารถใช้ได้ดี แม้ว่าสารเชิงซ้อนจะเกิดขึ้นได้หลายอย่างก็ตาม วิธีนี้จึงเป็นที่นิยมใช้กัน โดยใช้สารละลายทั้งของไอออนโลหะและไอออนเชิงซ้อนที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนผสมกันให้มี mole fraction ต่าง ๆ กัน และให้ผลรวมของจำนวนโมลมีค่าคงที่แล้วนำไปวัดค่าแอมซอร์แบนซ์ จากนั้นนำมาเขียนกราฟระหว่างค่าแอมซอร์แบนซ์กับค่า mole fraction จะได้กราฟดังรูปที่ 3.22 เมื่อต่อเส้นตรงทั้งสองไปตัดกัน ที่จุดตัดตรงกับ mole fraction เท่าใดก็แสดงว่าสารเชิงซ้อนนั้นประกอบด้วยโลหะและลิแกนด์คิดเป็น mole fraction เท่านั้น เหตุที่ได้กราฟจุดตัดเป็นเส้นโค้งแสดงถึงสารเชิงซ้อนนั้นอาจเกิดการแตกตัวได้บ้าง

ถ้าให้  $X_M$  = mole fraction ของไอออนโลหะ

$X_L$  = mole fraction ของลิแกนด์

$n_M$  = จำนวนโมลของไอออนโลหะ

$n_L$  = จำนวนโมลของลิแกนด์

$$\therefore X_M = \frac{n_M}{n_M + n_L}$$

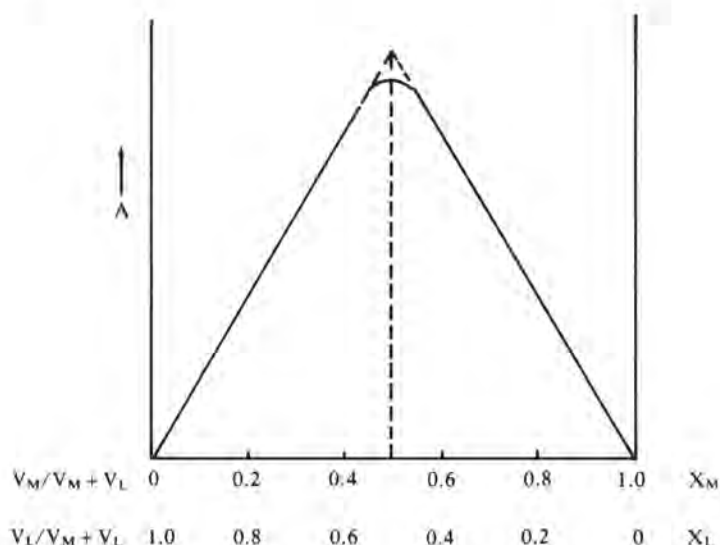
$$X_L = \frac{n_L}{n_M + n_L}$$

$$X_M + X_L = 1$$

ถ้าเขียนสมการเป็น  $mM + nL \rightleftharpoons M_m L_n$

$$\therefore \frac{X_L}{X_M} = \frac{n}{m}$$

ถ้าหากใช้ความเข้มข้นของไอออนโลหะกับของลิแกนด์เท่ากัน จำนวนปริมาตรที่ใช้ทำปฏิกิริยากัน สามารถใช้แทนจำนวนโมลได้



รูปที่ 3.22 แสดงกราฟที่ได้จาก continuous variation plot สำหรับสารเชิงซ้อน ML (1:1)

### 3.9.3 ใช้วิธีหาอัตราส่วนของความชัน (Slope-ratio Method)

วิธีนี้ Harvey และ Manning เป็นผู้เสนอขึ้นมาใช้ในปี ค.ศ. 1950 นับว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมและมีประโยชน์มากในการศึกษาพวกสารเชิงซ้อนที่แตกตัวได้น้อย (weak complexes) แต่ต้องเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยที่ถือว่าถ้าใช้ลิแกนด์มากเกินไปจะสามารถทำให้เกิดสารเชิงซ้อนได้สมบูรณ์ และกฎของเบียร์จะต้องใช้ได้ด้วย

ถ้าให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็น  $mM + nL \rightleftharpoons M_m L_n$

M = ไอออนของโลหะ ไม่ดูดกลืนแสง

L = ลิแกนด์ ไม่ดูดกลืนแสง

$M_m L_n$  = สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นและเป็นสารดูดกลืนแสง

ถ้า L มีค่ามาก ๆ คือ ผสม L ลงไปให้มากเกินพอ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ นั่นคือ

$$[M_m L_n] \equiv C_M/m$$

$C_M$  = ความเข้มข้นของ M เป็น โมล/ ลิตร

$m$  = จำนวนโมเลกุลที่ M ใช้ทำปฏิกิริยา

จากกฎของเบียร์

$$A_M = \epsilon b [M_m L_n] = \frac{\epsilon b C_M}{m}$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $A_M$  กับ  $C_M$  จะได้กราฟเป็นเส้นตรง ซึ่งมี slope ( $S_M$ )

$$S_M = \frac{\epsilon b}{m}$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าใช้ M ให้มากเกินพอบ้าง

$$[M_m L_n] = C_L/n$$

$C_L$  = ความเข้มข้นของ L เป็น โมล/ ลิตร

$n$  = จำนวนโมเลกุลที่ L ทำปฏิกิริยา

$$\therefore A_L = \epsilon b [M_m L_n] = \frac{\epsilon b C_L}{n}$$

$$\text{เมื่อเขียนกราฟค่าของ slope } S_L = \frac{\epsilon b}{n}$$

$$\therefore \text{ slope ratio } \frac{S_M}{S_L} = \frac{\epsilon b/m}{\epsilon b/n} = \frac{n}{m}$$

ดังนั้น จากการเตรียมสารละลายมาตรฐานขึ้นมา 2 ชุดซึ่งมีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ชุดหนึ่งเป็นของ M อีกชุดหนึ่งเป็นของ L ในแต่ละชุดให้เติมสารที่จะเข้าปฏิกิริยาด้วยให้มากเกินพอ แล้วทำให้ปริมาตรเท่ากันในขวดมาตรฐาน จากนั้นนำไปวัดค่าแอมพลิจูดของสารเชิงซ้อนที่  $\lambda_{\max}$  (ถ้า  $\lambda_{\max}$  ไม่ทราบจะต้องหาสเปกตร้าออกมาก่อน) ก็จะหา  $n$  และ  $m$  ได้แล้ว

### 3.10 การศึกษาหาสมมูลเคมีด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรี

ถ้าสารเคมีทำปฏิกิริยาแล้วได้ผลิตภัณฑ์ขึ้น ถ้าสารเหล่านั้นบางสารดูดกลืนแสงได้ บางสารไม่ดูดกลืนแสง หรือถ้ามีการดูดกลืนแสงหลายสาร แต่ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแตกต่างกัน ก็สามารถใช้เทคนิคนี้ศึกษาเกี่ยวกับสมมูลเคมีได้ เช่น

### การหาสมมูลเคมีของกรด-เบส

เนื่องจากการดูดกลืนแสงของพวกสารอินทรีย์เคมีที่มีฟังก์ชันนี้ลกรูปเป็นพวกกรดหรือเบส มักจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย และค่าแอมบเซอร์แบนซ์ที่  $\lambda_{\max}$  ก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนด้วย ทำให้สามารถหาค่า  $K_a$  ได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมตรี เช่น การหา  $K_a$  ของกรดอ่อนในน้ำ



$$\therefore K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$K_a$  = ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด HA

เมื่อใส่  $(-\log)$  จะได้เป็น

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ถ้าทราบค่า pH และความเข้มข้นของ HA (acid form) และ  $A^-$  (basic form) ค่า  $pK_a$  สามารถคำนวณได้ ซึ่งอัตราส่วนของ  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  สามารถหาได้ด้วยสเปกโทรโฟโตเมตรี

ถ้า  $[HA] = [A^-]$   $\therefore pK_a = pH$

ตัวอย่างเช่น การหาค่า  $K_a$  ของ indicator



acid form

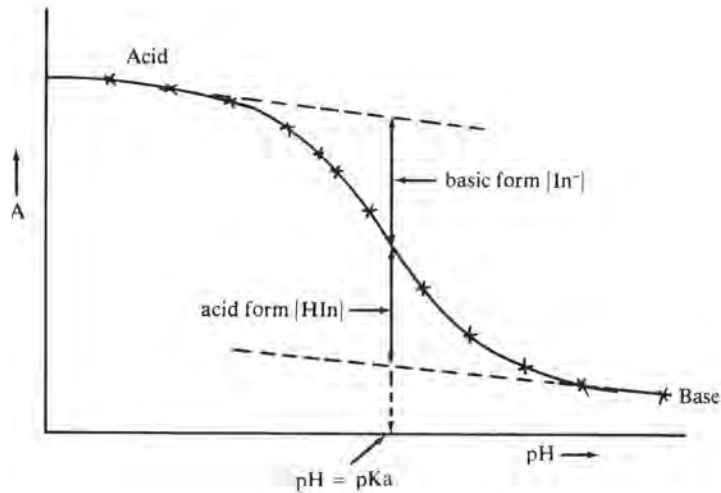
basic form

$$\therefore K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

$$pK_a = pH + \log \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

ถ้า acid form มีสี และ basic form ไม่มีสี ดังนั้น เมื่อนำอินดิเคเตอร์มาละลายน้ำ แล้วทำให้สารละลายมี pH ต่างกัน แล้วนำไปวัดค่าแอมบเซอร์แบนซ์ เมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าแอมบเซอร์แบนซ์กับค่า pH จะได้ดังรูป



จากกราฟเราสามารถคำนวณหาอัตราส่วนของ  $[HIn]/[In^-]$  ได้เมื่อปรับสารละลายให้มี pH เป็นค่าใดค่าหนึ่ง เมื่อทราบค่า  $pK_a$  ของอินดิเคเตอร์ได้

### 3.11 การทำโฟโตเมตริกไทเทรชัน (Photometric Titrations)

โฟโตเมตริกหรือสเปกโทรโฟโตเมตริกเทคนิคนี้สามารถนำมาใช้เป็นวิธีหาจุดยุติ (end point) หรือจุดสมมูลย์ (equivalent point) ของสารที่ทำปฏิกิริยาเคมีกันได้อย่างดี ทั้งนี้โดยใช้การวัดค่าแอมบอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่นพอเหมาะของสารที่ทำปฏิกิริยาตัวใดตัวหนึ่งหรือของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น วิธีนี้มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการไทเทรตธรรมดาหลายประการ เช่น

1. ไม่ต้องใช้อินดิเคเตอร์ซึ่งมีอยู่จำกัดและจะเลือกให้เหมาะสมจริง ๆ นั้นหายาก
2. สารละลายที่มีสีก็สามารถทำการไทเทรตได้
3. สารละลายที่เจือจางก็สามารถทำการไทเทรตได้
4. สามารถทำการไทเทรตได้ทุกชนิดของปฏิกิริยา
5. สามารถทำการไทเทรตของผสมได้อย่างต่อเนื่อง เมื่อสารแรกทำปฏิกิริยาแล้วก็จะเริ่มทำปฏิกิริยากับสารที่สองต่อไป

ในการทำไทเทรชันโดยวิธีนี้ ถ้าจะให้ได้ผลดี จุดยุติจะต้องหาได้อย่างถูกต้อง นั่นคือ สารที่ดูดกลืนแสงจะต้องเป็นไปตามกฎของเบียร์ ถ้าเป็นเส้นโค้งการหาจุดยุติจะยากขึ้น อีกประการหนึ่ง ค่าแอมบอร์แบนซ์ที่วัดได้จะต้องแก้เรื่องปริมาตรเปลี่ยนแปลงให้ถูกต้องเสียก่อน ๆ ที่จะนำไปเขียนกราฟ นั่นคือ

$$A_{\text{corr}} = A_{\text{obs}} \times \frac{V + v}{V}$$



$A_{corr}$  = ค่าแอมพลิจูดเบนซ์ที่ได้แก่เกี่ยวกับปริมาณเปลี่ยนแปลงแล้ว

$A_{obs}$  = ค่าแอมพลิจูดเบนซ์ที่วัดได้ก่อนแก้

$V$  = ปริมาตรเริ่มต้นที่ใช้

$v$  = ปริมาตรที่เติมลงไปแต่ละครั้ง

การหาจุดยุตินั้นหาได้จากเขียนกราฟระหว่าง  $A_{corr}$  กับปริมาณของไทเทรนต์จะได้ลักษณะกราฟต่าง ๆ กัน แล้วแต่กรณี

ถ้าให้ปฏิกิริยาที่เกิดในการไทเทรตเป็น



$S$  = สารตัวอย่าง

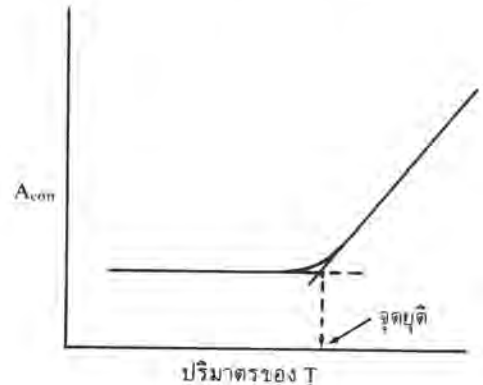
$T$  = ไทเทรนต์

$P$  = ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยา

กรณีที่ 1 ให้  $S$  และ  $P$  ไม่มีการดูดกลืนแสง นั่นคือ  $\epsilon_S$  และ  $\epsilon_P = 0$  แต่  $T$  ดูดกลืนแสงได้  $\epsilon_T > 0$

ลักษณะของกราฟที่เขียนระหว่างค่า  $A_{corr}$

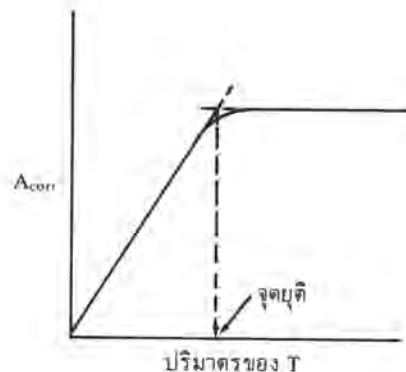
กับปริมาณของ  $T$  จะเห็นว่าเมื่อเริ่มต้นเติม  $T$  ลงไปใน  $S$ ,  $T$  จะทำปฏิกิริยาหมดไป ค่า  $A$  จึงไม่เพิ่มขึ้น แต่หลังจากผ่านจุดยุติแล้ว  $T$  จะเหลืออยู่ ทำให้ได้ค่า  $A$  เพิ่มขึ้น จุดยุติคือจุดที่กราฟสองเส้นมาตัดกัน



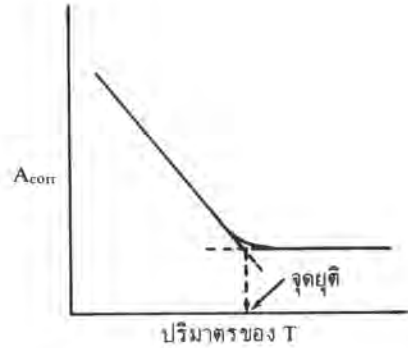
กรณีที่ 2  $S$  และ  $T$  ไม่ดูดกลืนแสง  $\epsilon_S$ ,

$\epsilon_T = 0$   $P$  ดูดกลืนแสง  $\epsilon_P > 0$

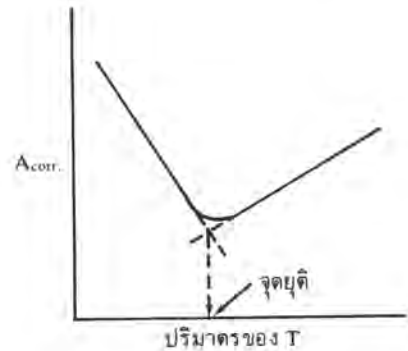
เมื่อสาร  $P$  เพิ่มขึ้น ค่า  $A$  ก็เพิ่มขึ้น และแล้วจะคงที่  
หลัง  $S$  ทำปฏิกิริยาหมดแล้ว



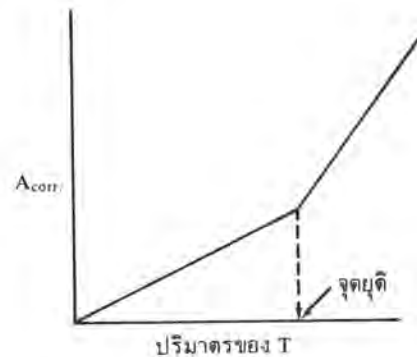
กรณีที่ 3 T และ P ไม่ดูดกลืนแสง  $\epsilon_T$   
 และ  $\epsilon_P = 0$  S ดูดกลืนแสง  $\epsilon_S > 0$   
 เมื่อเริ่มต้น S มีอยู่มาก ค่า A จะวัดได้มาก  
 เมื่อไทเทรตไปเรื่อย ๆ S จะค่อย ๆ หหมดไป ค่า A ก็  
 ลดลง จน S ทำปฏิกิริยากับ T หหมด ค่า A จะคงที่



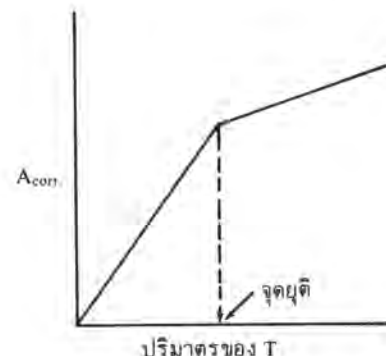
กรณีที่ 4 S และ T ดูดกลืนแสงได้  $\epsilon_S$  และ  
 $\epsilon_T > 0$  P ไม่ดูดกลืนแสง  $\epsilon_P = 0$   
 เมื่อเริ่มต้นมี S มาก ค่า A จะวัดได้มาก เมื่อไทเทรตไป  
 S จะลดลง ค่า A ก็ลดลงด้วย หลังผ่านจุดยุติ S จะ  
 หหมดไป และเมื่อเติม T ให้มากเกินพอ ค่า A ก็จะ  
 เพิ่มขึ้นอีกดังรูป



กรณีที่ 5 T และ P ดูดกลืนแสงได้ และ  
 $\epsilon_T > \epsilon_P > 0$  S ไม่ดูดกลืนแสง  $\epsilon_S = 0$   
 เมื่อเริ่มต้นสารละลายมีแต่ S ค่า A จึงเป็นศูนย์ เมื่อ  
 เติม T ลงไปเรื่อย ๆ ค่า A ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่หลังจาก  
 ผ่านจุดยุติ S จะหมดไป แต่ T ยังคงเหลืออยู่ก็จะได้ A  
 เพิ่มขึ้น จะเห็นว่า slope ของเส้นทั้งสองต่างกันขึ้นอยู่กับ  
 กับค่า  $\epsilon$  ในกรณีนี้  $\epsilon_T > \epsilon_P$  เส้นตรงหลังจึงมี slope  
 ชันกว่า

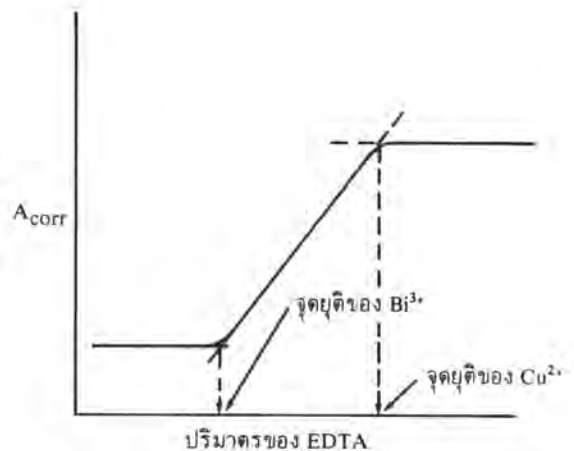


กรณีที่ 6 T และ P ดูดกลืนแสงได้  $\epsilon_P >$   
 $\epsilon_T > 0$  S ไม่ดูดกลืนแสง  $\epsilon_S = 0$   
 ในกรณีนี้ค่า  $\epsilon_P > \epsilon_T$  ดังนั้น slope ของเส้นแรก  
 จึงชันกว่าเส้นหลัง



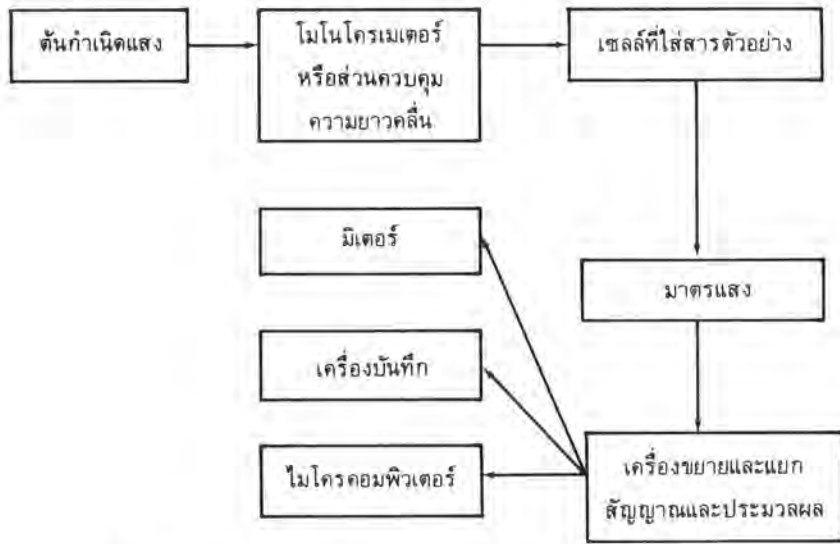
กรณีนี้ 7 เมื่อสารตัวอย่างมีไอออนผสมกันหลายไอออน สามารถทำการไทเทรตอย่างต่อเนื่องได้ โดยจะต้องเลือกไทเทรนต์ (T) ให้เหมาะสมที่สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนบางชนิดแล้วเกิดสีขึ้นหรือดูดกลืนแสงได้ อีกชนิดหนึ่งจะต้องไม่ดูดกลืนแสงหรือถ้าทำปฏิกิริยากับไอออนทั้งสองแล้วดูดกลืนแสงได้ทั้งคู่ก็สามารถทำการไทเทรตได้ โดยสารทั้งสองนั้นจะต้องดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่นต่างกัน สิ่งที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่จะต้องคำนึงถึงในการทำไทเทรตชนิดต่อเนื่องคือความเสถียรของสารเชิงซ้อน สารเชิงซ้อนที่เสถียรกว่าจะทำปฏิกิริยาก่อน ดังนั้น ถ้าความเสถียรของสารเชิงซ้อนต่างกันมากก็จะหาจุดยุติได้อย่างดี แต่ถ้าความเสถียรของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นพอ ๆ กัน จะทำให้การหาจุดยุติยาก ตัวอย่างเช่น การไทเทรตสารละลายที่มี  $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  ผสมกันอยู่ ไอออนทั้งคู่สามารถทำปฏิกิริยา เกิดสารเชิงซ้อนได้กับ EDTA แต่สารเชิงซ้อน  $\text{Cu-EDTA}$  เท่านั้นที่สามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 745 nm ดังนั้น เมื่อทำการไทเทรตโดยการเติมสารละลาย EDTA ลงไปแต่ละครั้งแล้ววัดค่าแอมพลิจูดของแบนด์ที่ความยาวคลื่น 745 nm และเมื่อได้ปรับค่าแอมพลิจูดแบนด์ให้ถูกต้อง เนื่องจากปริมาตรเปลี่ยนไปแล้วนำมาเขียนกราฟกับปริมาตรของ EDTA ที่เติมจะได้ดังรูป

จุดตัดแรกเป็นจุดยุติของ  $\text{Bi}^{3+}$  เพราะการไทเทรตตอนต้น ไม่มีการดูดกลืนแสง หลังจากจุดยุติแรกแล้ว ค่า  $A_{\text{corr}}$  เพิ่มขึ้นแสดงว่า  $\text{Cu}^{2+}$  เริ่มทำปฏิกิริยากับ EDTA หลังผ่านจุดยุติที่สองแล้วค่า  $A_{\text{corr}}$  จะคงที่



### 3.12 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยทั่วไปจะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแผนภาพที่ 3.23



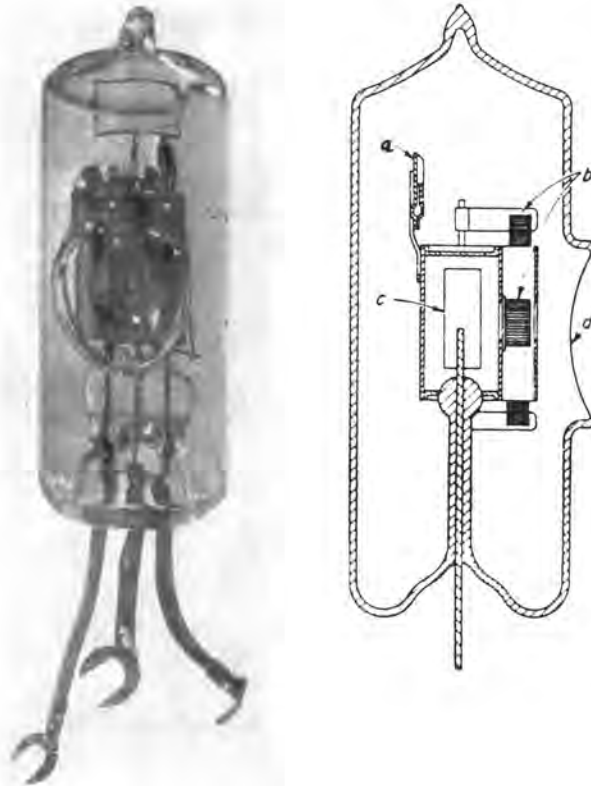
รูปที่ 3.23 แสดงองค์ประกอบของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

### 3.12.1 ต้นกำเนิดแสง (Light Source)

ต้นกำเนิดแสงที่ใช้ในงานทางสเปกโทรโฟโตเมตรีนั้น ควรจะต้องมีลักษณะดังนี้

- (1) จะต้องให้ลำแสง (beam of radiation) ที่มีกำลังพอที่จะวัดได้ด้วยมาตรฐานแสง (photometer)
- (2) จะต้องให้การแผ่รังสี (radiation) ออกมาตลอดเวลาในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการ
- (3) จะต้องให้การแผ่รังสีที่คงที่ตลอดเวลา นั่นคือ  $P_0$  ต้องคงที่ มิฉะนั้นแล้วผลของการวิเคราะห์จะไม่แม่นยำหรือไม่มีความเที่ยง

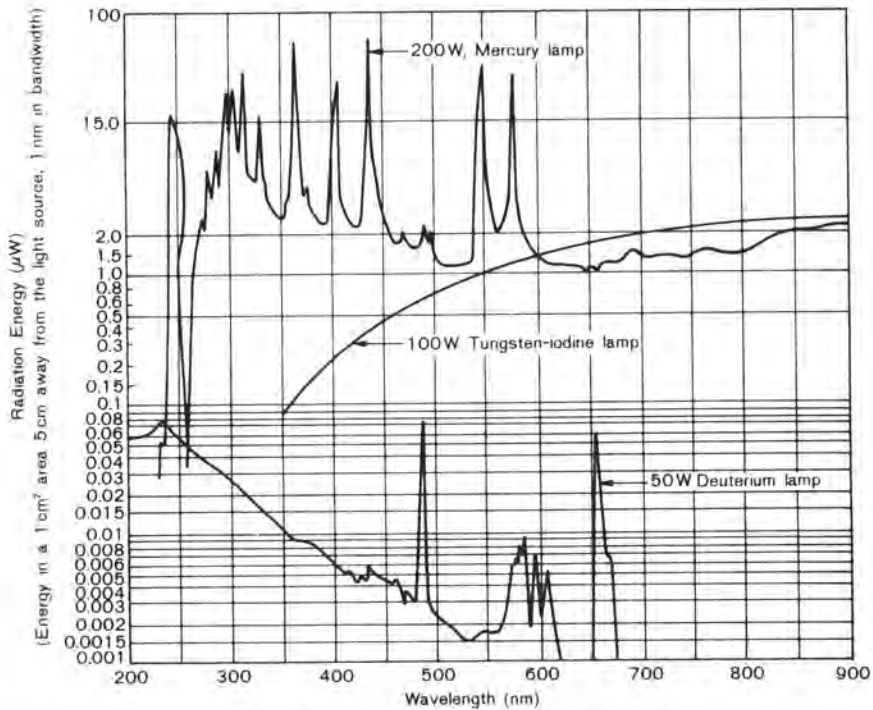
สำหรับเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น ต้นกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นหลอดไฮโดรเจน (hydrogen lamp) หรือหลอดดิวเทอเรียม (deuterium lamp) ให้แสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 185–375 nm ซึ่งเกิดจากการคายพลังงานของไฮโดรเจน หรือดิวเทอเรียมอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ช่องที่จะให้แสงออกจากหลอดจะต้องทำด้วยควอร์ตซ์หรือ fused silica แต่ถ้าใช้วัสดุอื่น เช่น แก้ว จะดูดกลืนแสงในช่วงนี้ได้ ทั้งหลอดไฮโดรเจนและหลอดดิวเทอเรียมจะบรรจุด้วยแก๊สนั้นไว้ที่ความกดดันต่ำ (5 มม.ปรอท) และใช้ระบบไฟฟ้าชนิด D.C. ขนาด 40 โวลต์เท่านั้น ทั้งหลอดดิวเทอเรียมและหลอดไฮโดรเจนมีอายุใช้งานจำกัด แต่หลอดดิวเทอเรียมซึ่งมีราคาแพงกว่าจะมีอายุการใช้งานมากกว่า และให้ความเข้มของแสงมากกว่าด้วย



รูปที่ 3.24 แสดงลักษณะของหลอดไอโคโรเจน (a) เป็นตัวกำจัดแก๊สและสิ่งปนเปื้อน (b) เป็นไส้หลอด (c) เป็นขั้วบวก (d) เป็นหน้าต่าง

หลอดทังสเตน (tungsten filament lamp) ซึ่งมีลักษณะคล้าย ๆ หลอดไฟธรรมดา โดยใช้ไส้หลอดเป็นโลหะทังสเตน เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไป หลอดทังสเตนจะถูกเผาให้ร้อน และเปล่งแสงออกมาอยู่ในช่วง 320–2500 nm ถ้าใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ลักษณะของสเปกตรัมจะเคลื่อนที่ไปทางความยาวคลื่นสั้นมากขึ้น แต่อายุของหลอดก็สั้นเข้าเช่นกัน จึงได้มีการปรับปรุงให้หลอดมีอายุยาวขึ้นโดยใส่แก๊สไอโอดีนหรือแก๊สโบรมีนที่ความดันต่ำเข้าไปในหลอดที่ทำด้วย fused silica เรียกว่า หลอดควอร์ตซ์-แฮโลเจน (quartz-halogen lamp) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนี้

นอกจากนี้ยังมีหลอดชนิดอื่น ๆ ที่ใช้เป็นต้นกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลในการผลิตเครื่องมือบางชนิด หลอดดังกล่าวนี้ ได้แก่ หลอดไอปรอท (mercury-vapor lamp) ที่ความดันต่ำให้แสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 365 nm (ความจริงสเปกตรามี 3 เส้น คือ 365.0, 365.5 และ 366.3 nm) ซึ่งไม่ค่อยนิยมใช้กับเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ อีกชนิดหนึ่งคือหลอดซีนอน (xenon arc lamp) หลอดชนิดนี้เป็นหลอดที่ให้ความเข้มของแสงสูง โดยให้กระแสไฟฟ้าผ่านบรรยากาศของซีนอนจะได้ continuous spectrum อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 250–600 nm แต่จะให้ความเข้มสูงที่สุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 500 nm หลอดซีนอนนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ในเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แต่จะใช้ในเครื่องมืออื่น ดังแสดงในรูปที่ 3.25



รูปที่ 3.25 แสดงพลังงานของรังสีซึ่งมีลักษณะเฉพาะของหลอดควิเทอริยม หลอดไอปรอท และหลอดทังสเตนไอโอดีน

### 3.12.2 โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)

ส่วนประกอบนี้ถือว่าเป็นหัวใจของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพราะเป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติก (คือเป็นแสงที่ประกอบด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ) ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบ ๆ ความจริงโมโนโครเมเตอร์จะประกอบด้วย

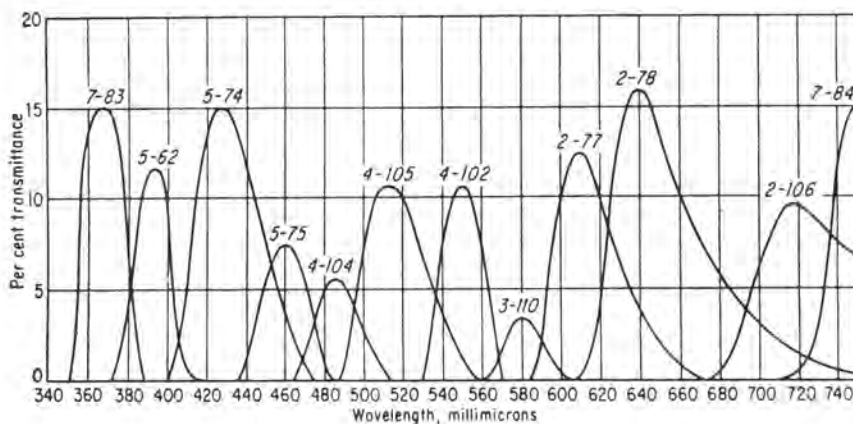
(1) ช่องที่ปล่อยให้แสงเข้า (entrance slit) เพื่อให้แสงที่เข้ามาแรงพอที่จะผ่านออกไปยังสารตัวอย่าง โดยติดต่อพื้นที่ที่แสงผ่าน ดังนั้น ความกว้างของสลิตจึงมีส่วนสำคัญ

(2) กระจกและเลนส์ (mirror และ lens) เพื่อใช้ทำให้แสงเกิดการสะท้อนไปมาในเครื่อง บางครั้งทำให้แสงเกิดการรวมกัน ทั้งนี้เพื่อช่วยลดขนาดของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ให้เล็กลง และบางครั้งทำให้แสงกลายเป็นลำแสงขนาน

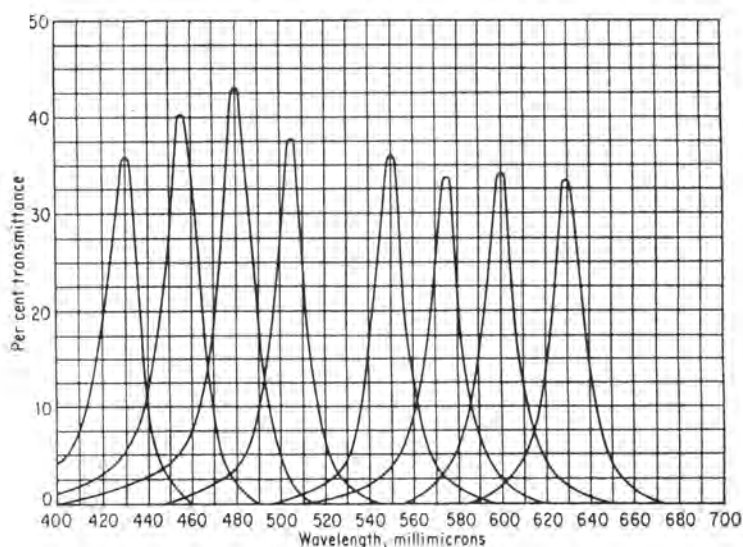
(3) ส่วนที่ใช้ทำให้แสงกระจายออกเป็นความยาวคลื่นต่าง ๆ กันเพื่อให้เหมาะแก่การเลือกใช้ หรืออาจเป็นส่วนที่ตัดแสงบางช่วงออกไปให้เหลือเฉพาะช่วงคลื่นแสงที่ต้องการ อุปกรณ์ส่วนนี้อาจประกอบด้วย

ก. ฟิลเตอร์ (filters) จัดว่าเป็นโมโนโครเมเตอร์ที่ง่ายที่สุด ซึ่งอาจประกอบด้วยกระจกสีต่าง ๆ ทำเป็นแผ่นกลมเพื่อให้สะดวกแก่การเปลี่ยนด้วยการหมุนแผ่นกลมนั้น หรืออาจใช้วิธีเลื่อนไปตามแนวอนกัได้อ์ ฟิลเตอร์ชนิดนี้จะให้ความกว้างของแถบคลื่นแสงขนาด 25 nm หรือมากกว่านี้ ฟิลเตอร์ที่ใช้กัน

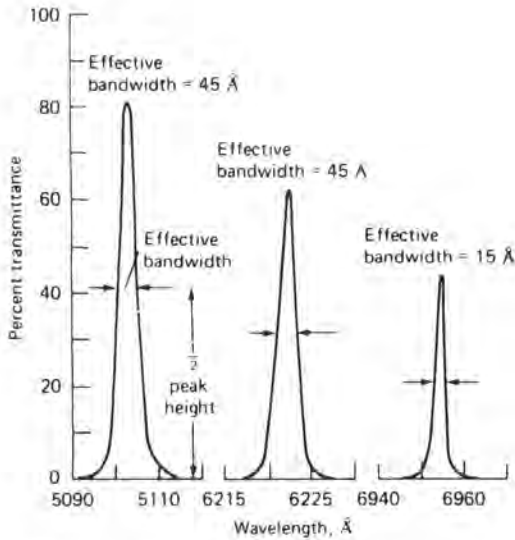
มีอีกชนิดหนึ่งเรียกว่า อินเทอร์เฟรนซ์ฟิลเตอร์ หรือไดอิเล็กทริกฟิลเตอร์ ซึ่งเป็นฟิลเตอร์ที่ฉาบด้วยสารที่มีค่า ดรรชนีหักเหต่ำและเป็นพวกไดอิเล็กทริก เช่น แมกนีเซียมฟลูออไรด์ หรือแคลเซียมฟลูออไรด์ แล้วฉาบด้วย เงินบาง ๆ เพื่อให้แสงผ่านได้บางส่วน และประกบด้วยกระจกเป็นแบบแซนวิชอีกครั้งหนึ่ง ฟิลเตอร์นี้ยอมให้ แสงผ่านออกมาที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันตามความยาวของแผ่นประมาณ 50% เท่านั้น และความกว้างของ แถบคลื่นแสงประมาณ 10 nm เครื่องมือที่ใช้ฟิลเตอร์มักจะเป็นคัลเลอร์มิเตอร์ (colorimeter) ซึ่งไม่นิยมใช้ทำ สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แล้ว ดังรูปที่ 3.26



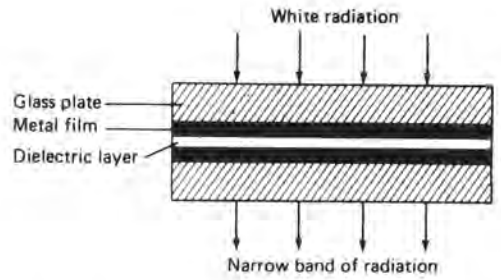
รูปที่ 3.26 แสดงลักษณะของ transmission spectra ของ glass filters



รูปที่ 3.27 แสดง transmission spectra ของ interference filter

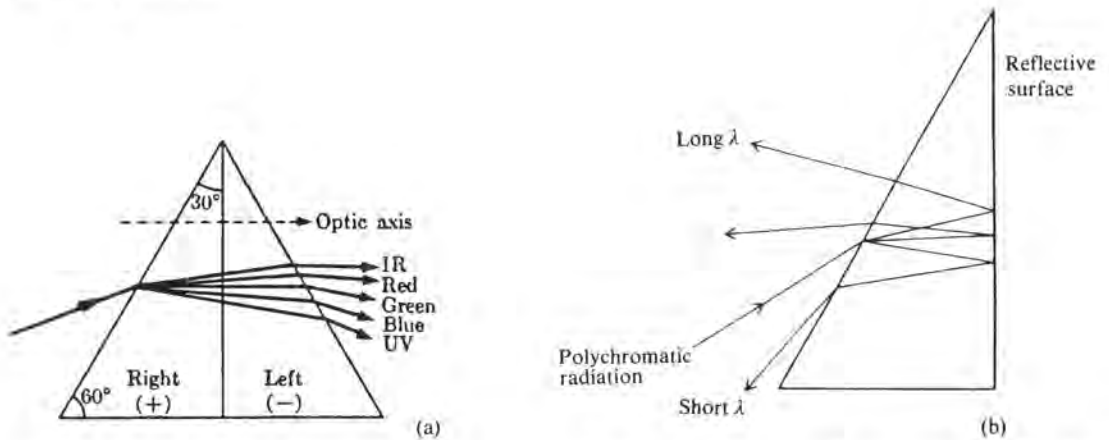


รูปที่ 3.28 แสดงลักษณะเฉพาะของ interference filter ทั่ว ๆ ไป



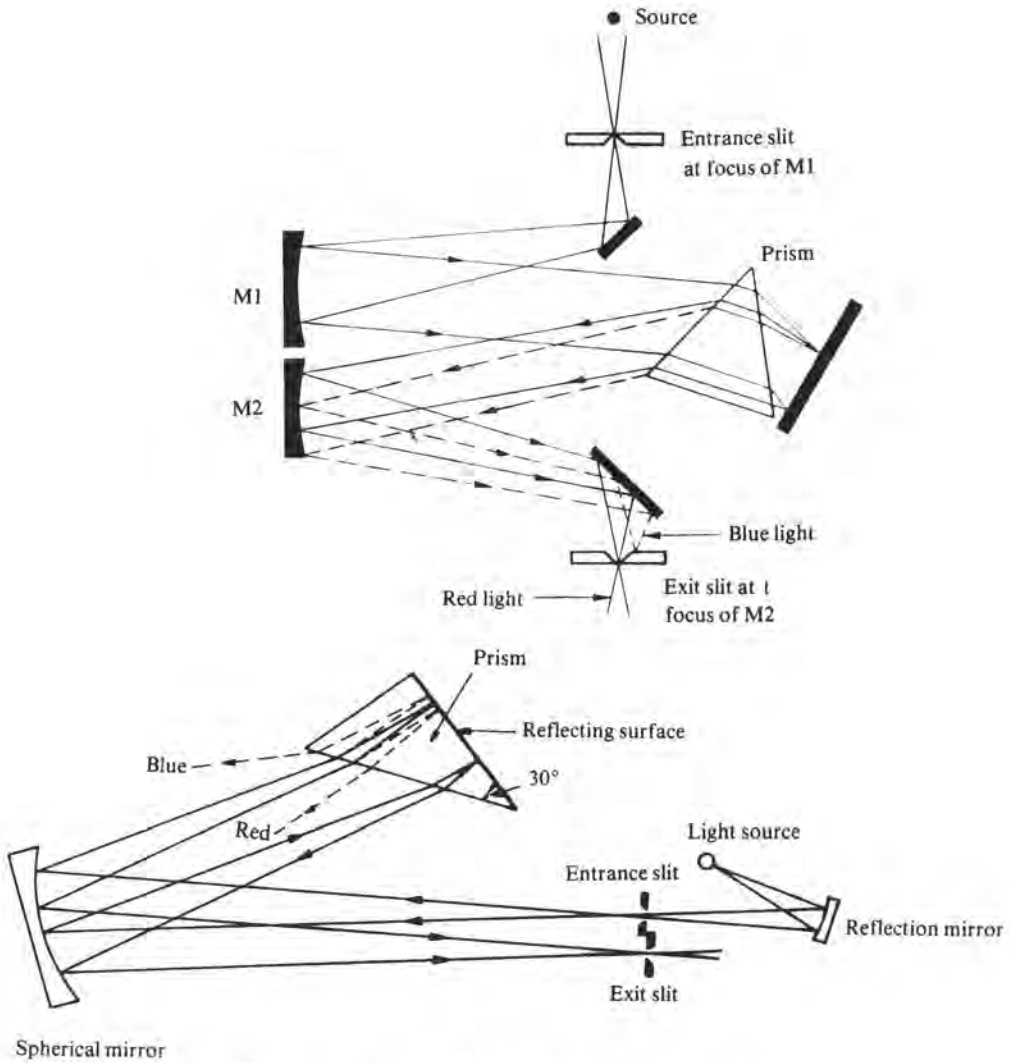
รูปที่ 3.29 แสดงภาพตัดขวางของ interference filter

ข. ปริซึม (prism) ในสมัยก่อนนิยมใช้กันมากเกี่ยวกับการศึกษาทางสเปกโทรสโกปี แต่ปัจจุบันเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์โดยทั่วไปเลิกใช้แล้วเพราะมีปัญหาหลายอย่าง การทำงานของปริซึม ดังแสดงในรูปที่ 3.29



รูปที่ 3.30 แสดงการกระจายแสง polychromatic ออกไปเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน (a) เป็นปริซึมสามเหลี่ยม (b) เป็น littrow mounted half-prism



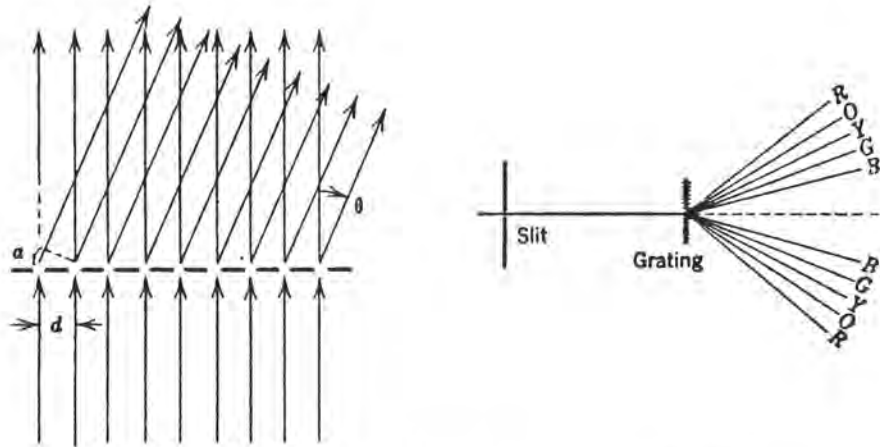


รูปที่ 3.81 แสดงการใช้ปริซึมเป็นโมโนโครเมเตอร์

แสงจากต้นกำเนิดแสงเมื่อมากระทบกระจก  $M_1$  จะกลายเป็นลำแสงขนาน แล้วไปตกบนปริซึม แสงจะเกิดการหักเหแล้วให้สะท้อนกลับผ่านปริซึมอีกครั้งหนึ่ง จะช่วยทำให้แสงเกิดการกระจายไปเป็นความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน แล้วทำให้เกิดโฟกัสใหม่ โดยให้แสงตกกระทบกระจก  $M_2$  ทำให้สามารถเลือกใช้แสงที่มีความยาวคลื่นที่ต้องการได้โดยใช้กระจกราบและช่องแสงออก โดยทั่วไปในการออกแบบเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ มักนิยมใช้การหมุนปริซึมให้แสงที่ต้องการผ่านช่องทางแสงออกเลย แทนการเลื่อนช่องแสงออก ปริซึมโมโนโครเมเตอร์ทำงานได้ดีกว่าฟิลเตอร์ ซึ่งสามารถเลือกใช้แสงขนาด half band-width 1 nm หรือน้อยกว่าได้

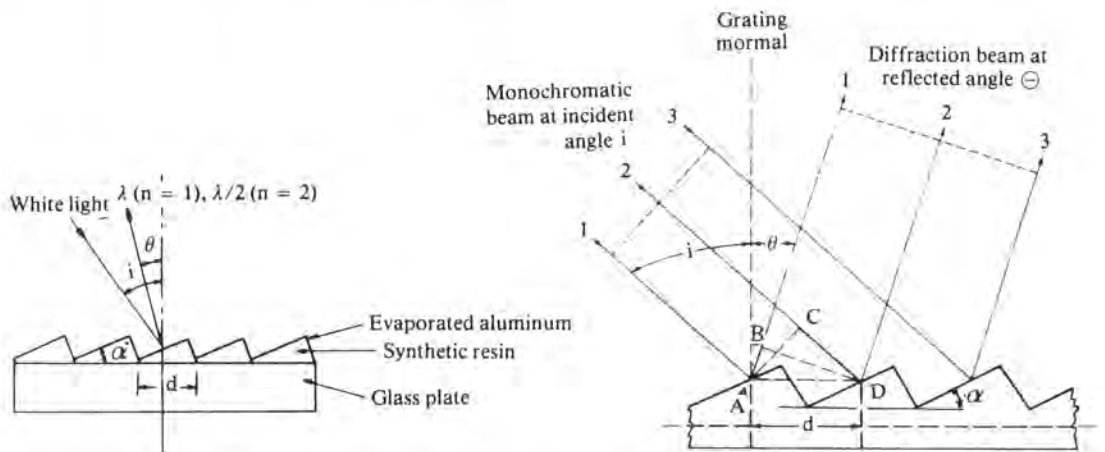
ค. เกรตติง (grating) ในเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์สมัยใหม่นี้ล้วนใช้เกรตติงเป็นส่วนกระจายแสงทั้งสิ้น เกรตติงที่มีใช้กันมีอยู่ 2 แบบ คือ

1. ทรานสมิชันเกรตติง (transmission grating) ทำด้วยวัสดุโปร่งใสเพื่อให้แสงผ่านได้ เป็นกระจกแล้วนำมาขีดให้ร่องขนานกัน จำนวนร่องต่อมิลลิเมตรมีมากน้อยได้แตกต่างกัน เกรตติงชนิดนี้ไม่ค่อยนิยมใช้แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 3.32

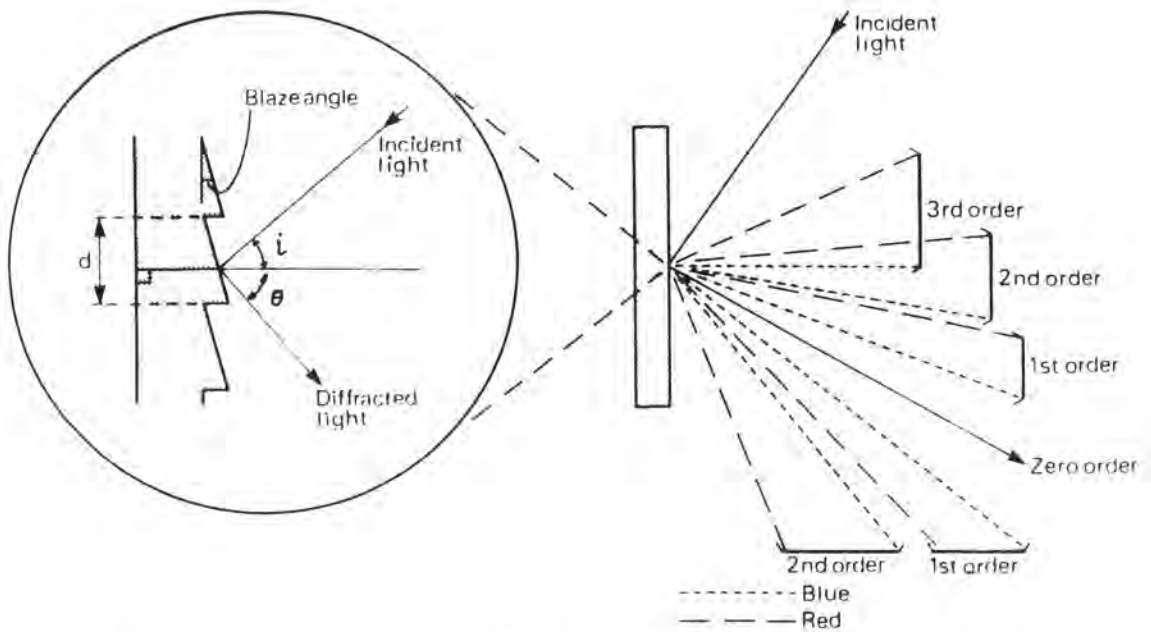


รูปที่ 3.32 แสดงการกระจายแสงของทรานสมิชันเกรตติง

2. รีเฟลกชันเกรตติง (reflection grating) หรือเกรตติงแบบสะท้อนแสง เป็นเกรตติงที่ใช้การสะท้อนแสง ดังนั้นผิวหน้าของร่องวัสดุที่ใช้ทำจะต้องเรียบและสะท้อนแสงได้ เกรตติงที่ใช้ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลควาร์จะต้องมีจำนวนร่อง 300–2000 ร่อง (grooves) ต่อมิลลิเมตร แต่ที่ใช้กันทั่วไปจะอยู่ในราว 1200 ร่องต่อมิลลิเมตร เนื่องจากการทำร่องซึ่งจะต้องให้เหมือนกันทุกร่องและขนานกันสมัยก่อนทำได้ยาก จึงมีราคาแพง ในปัจจุบันนี้ได้ใช้เทคนิคทางฮอโลกราฟีค แล้วใช้วัสดุเป็นพวกพลาสติกหรือเรซินหล่อจากต้นแบบ (replica) แล้วฉาบด้วยอะลูมิเนียมบาง ๆ จึงทำได้ง่ายและราคาถูกลง ดังแสดงในรูปที่ 3.33



รูปที่ 3.33 แสดงลักษณะรีเฟลกชันเกรตติง หรือดิฟแฟรชันเกรตติง



รูปที่ 3.34 แสดงการกระจายแสงด้วยดิฟแฟรกชันเกรตติง (diffraction grating)

ดิฟแฟรกชันเกรตติง โดยทั่วไปจะทำเป็นร่องสามเหลี่ยม เป็นมุม  $\alpha$  ซึ่งเรียกว่า blaze angle การกระจายแสงของเกรตติงสามารถแสดงได้ด้วยสมการ

$$n\lambda = d(\sin i + \sin \theta)$$

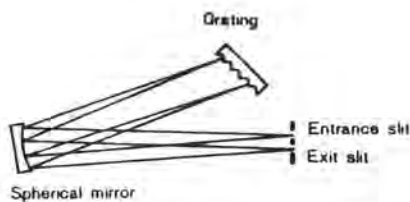
$n$  = ตัวเลขที่แสดงอันดับการเลี้ยวเบนของแสง (diffraction order มีค่าเป็น  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ )

$\lambda$  = ความยาวคลื่น

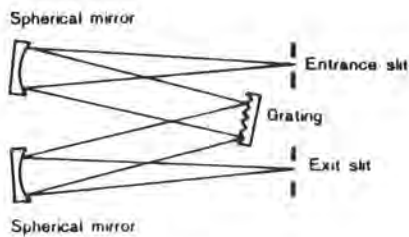
$i$  = มุมของแสงตกกระทบบ (incident angle)

$\theta$  = มุมของแสงเลี้ยวเบน (diffraction angle)

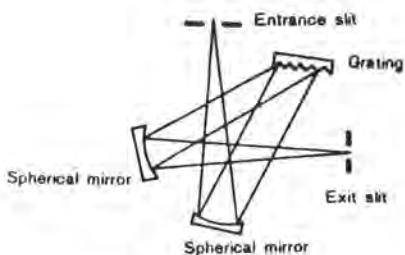
$d$  = ระยะระหว่างร่อง



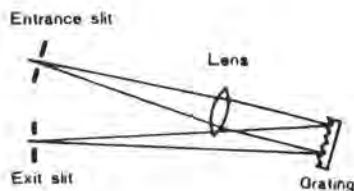
(1) Littrow type



(2) Czerny-Turner type



(3) Crossed Czerny-Turner type



(4) Monk-Gilesen type

### รูปที่ 3.35 แสดงการใช้เกรตติงเป็นโมโนโครเมเตอร์

ตัวอย่าง ดิฟแฟรกชันเกรตติงมีจำนวนร่อง 1,450 ร่องต่อมิลลิเมตร เมื่อแสงที่เป็นพอลิโครเมติก ตกกระทบ เป็นมุม 48 องศา กับเส้นปกติ จงคำนวณหาความยาวคลื่นของแสงเลี้ยวเบนที่ 20, 10, 0 และ -10 องศา

#### วิธีคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{ก่อนอื่น หาค่าระยะระหว่างร่อง} &= \frac{1 \text{ มม.} \times 10^6 \text{ nm}}{1,450 \text{ ร่อง/มม.}} \\ &= 689.7 \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ } n\lambda &= d(\sin i + \sin \theta) \\ \therefore \lambda &= \frac{689.7 (\sin 48 + \sin 20)}{n} \\ &= \frac{748.4}{n} = \frac{748}{n} \text{ nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } n = 1 \text{ สำหรับอันดับที่ } 1 \quad \lambda &= 748 \text{ nm} \\ n = 2 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 2 \quad \lambda &= 374 \text{ ,,} \\ n = 3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 3 \quad \lambda &= 249 \text{ ,,} \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันก็สามารถคำนวณความยาวคลื่นของแสงเลี้ยวเบนที่ 10, 0 และ -10 องศาได้ ดังแสดงในตารางต่อไปนี้

แสงเลี้ยวเบนที่ ( $\theta$ ) (องศา)	ความยาวคลื่น (nm)		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171
-10	393	196	131

จากข้อมูลนี้จะเห็นได้ว่า ถ้าอันดับของการเลี้ยวเบนยิ่งมาก ความยาวคลื่นที่ได้จะยิ่งสั้น ถ้าให้เกรตติงหมุนไป นั่นคือ มุม  $i$  จะเปลี่ยนแปลง และถ้าให้  $n = 1$  คงที่ ดังนั้น แสงที่เลี้ยวเบนจะออกมาที่มุม  $\theta$  เดิม ด้วยเหตุนี้เราจึงสามารถใช้ฟิลเตอร์ตัดแสงที่เป็นพวกอันดับสูง ๆ ออกไปก่อนที่จะไปตกบนมาตรวัดแสงได้

ความสามารถของเกรตติงที่จะแยกแสงออกจากกันได้ดีเพียงใดขึ้นอยู่กับค่าการกระจายเชิงมุม (angular dispersion) ซึ่งหาได้โดย

$$n\lambda = d (\sin i + \sin \theta)$$

จากการดิฟเฟอเรนเชียล และให้  $i$  คงที่

$$\therefore \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \theta}$$

$$d\theta = \text{มุมเลี้ยวเบนที่เปลี่ยนไป}$$

$$d\lambda = \text{ความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไป}$$

ดังนั้น จะเห็นว่าการกระจายเชิงมุมของเกรตติงจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า  $d$  ลดลง หรือจำนวนร่องต่อมิลลิเมตรเพิ่มขึ้น และในทางปฏิบัติการกระจายแสงเชิงเส้น (linear dispersion) ของเกรตติงมีค่าคงที่ ซึ่งเป็นข้อดีของเกรตติงอย่างหนึ่ง

กำลังการแยกแสงของโมโนโครเมเตอร์ (resolving power) เป็นความสามารถของโมโนโครเมเตอร์ที่จะสามารถแยกแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้กันออกจากกันได้ ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = nN$$

$$\bar{\lambda} = \text{ความยาวคลื่นเฉลี่ยของสองสเปกตรัม}$$

$$\Delta\lambda = \text{ความยาวคลื่นที่ต่างกันของสองสเปกตรัม}$$

$$n = \text{อันดับดิฟแฟรคชัน}$$

$$N = \text{จำนวนร่อง (blazes หรือ lines) ที่แสงตกกระทบบ}$$

ดังนั้น เกรตติงที่ใหญ่ (พื้นที่มาก) จะมีค่า  $R$  มากกว่าเกรตติงที่เล็ก

ตัวอย่าง จงคำนวณความยาวของเกรตติง ซึ่งมี 1,200 ร่องต่อมิลลิเมตร เพื่อจะแยกสเปกตราที่ความยาวคลื่น 460.20 nm และ 460.30 nm ถ้าให้กำลังการแยกแสงเป็น 0.1 nm

วิธีคำนวณ จากสูตร  $R = nN = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$

ถ้าให้  $n = 1$

ความยาวคลื่นเฉลี่ย  $= \frac{460.20 + 460.30}{2} \text{ nm}$

$= 460.25 \text{ nm}$

ความยาวคลื่นที่ต่างกันของสเปกตรา  $= 460.30 - 460.20$

$= 0.1 \text{ nm}$

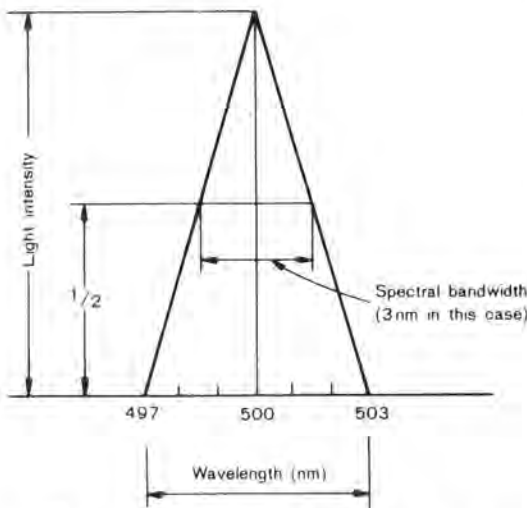
$\therefore N = \frac{460.25}{0.1 \times 1} = 4.60 \times 10^3 \text{ ร่อง}$

$\therefore$  ความยาวของเกรตติง  $= \frac{4.60 \times 10^3}{1200} \text{ มม.}$

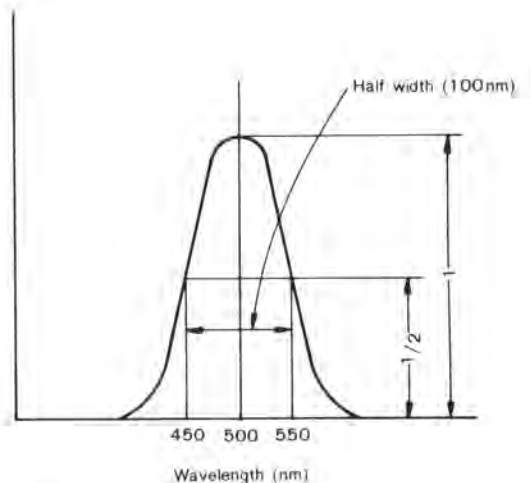
$= 0.38 \text{ ซม.}$

(4) ช่องแสงออก (exit slit) เป็นส่วนที่จะปล่อยให้แสงที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วผ่านไปยังมาตรวัดแสง ตลอดจนเป็นส่วนที่ช่วยตัดแสงที่รบกวนอีกด้วย โดยทั่วไปช่องแสงเข้าและช่องแสงออกมักจะเปิดเท่ากัน หรือสามารถปรับได้ตามต้องการ

ความกว้างของช่องแสงเป็นส่วนที่สำคัญที่แสดงถึงคุณภาพและการทำงานของเครื่องแสงโมโนโครเมติกที่ผ่านออกไปจากโมโนโครเมเตอร์จะมีแถบแสงกว้างอย่างหนึ่ง เช่น จากรูปที่ 3.36 ถ้าแสงโมโนโครเมติกที่ความยาวคลื่น 500 nm แสงนี้จะประกอบด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 497 nm ถึง 503 nm เมื่อแถบแสงกว้าง 3 nm

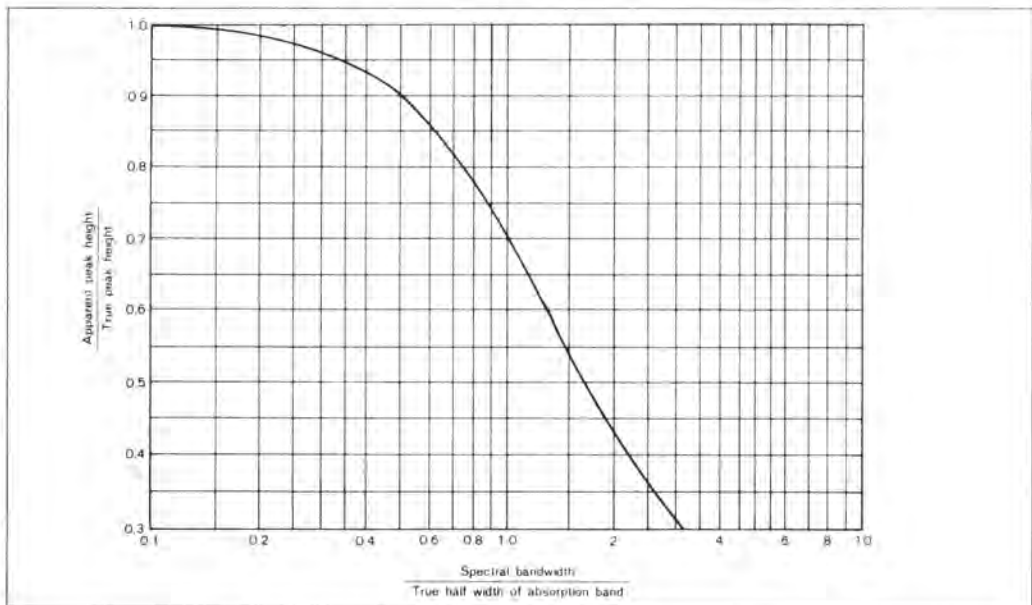


รูปที่ 3.36 แสดงรูปร่างของโมโนโครเมติกสเปกตรัม



รูปที่ 3.37 แสดง half width of absorption band

ที่ความยาวคลื่น 500 nm ซึ่งอยู่ตรงกลาง จะเป็นแสงที่มีกำลังสูงสุด หรือความเข้มสูงสุด ถ้าครึ่งหนึ่งของความกว้าง (half-width) ของสามเหลี่ยมนี้ โดยให้ความยาวคลื่นของแสงที่มีกำลังสูงสุดอยู่ตรงกลาง เรียกว่าความกว้างของแถบสเปกตรา (spectral band width) หรือความกว้างของแถบเอฟเฟกตีฟ (effective band width) ในการวัดค่าแอมพลิจูดของสารตัวอย่างชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ความกว้างของแถบสเปกตราต่างกัน ค่าที่ได้จะต่างกันด้วย เพราะค่าโมลาร์แอมพลิจูดพหุคูณขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นที่ใช้วัดและความกว้างของแถบสเปกตราที่ใช้ด้วย ถ้าใช้ความยาวคลื่นที่เดียวกัน แต่ใช้ความกว้างของแถบแสงต่างกัน ค่าแอมพลิจูดจะวัดได้ต่ำกว่าเมื่อใช้แถบแสงกว้างกว่า ดังนั้น ในเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ความกว้างของแถบแสงที่เหมาะสมที่สุดที่เลือกใช้ควรเป็น  $\frac{1}{8}$  ถึง  $\frac{1}{10}$  โดยประมาณของ half width เช่น ในการวิเคราะห์ทางคัลเลอร์เมตรี half width ของ absorption spectra ประมาณ 50–100 nm ดังนั้นจึงเลือกตั้งช่องแสงเข้าออกกว้าง 10 nm ซึ่งก็จะวัดได้ถึง 99.54% ของความสูงของพิกที่ควรจะได้ ดังแสดงในกราฟรูปที่ 3.38



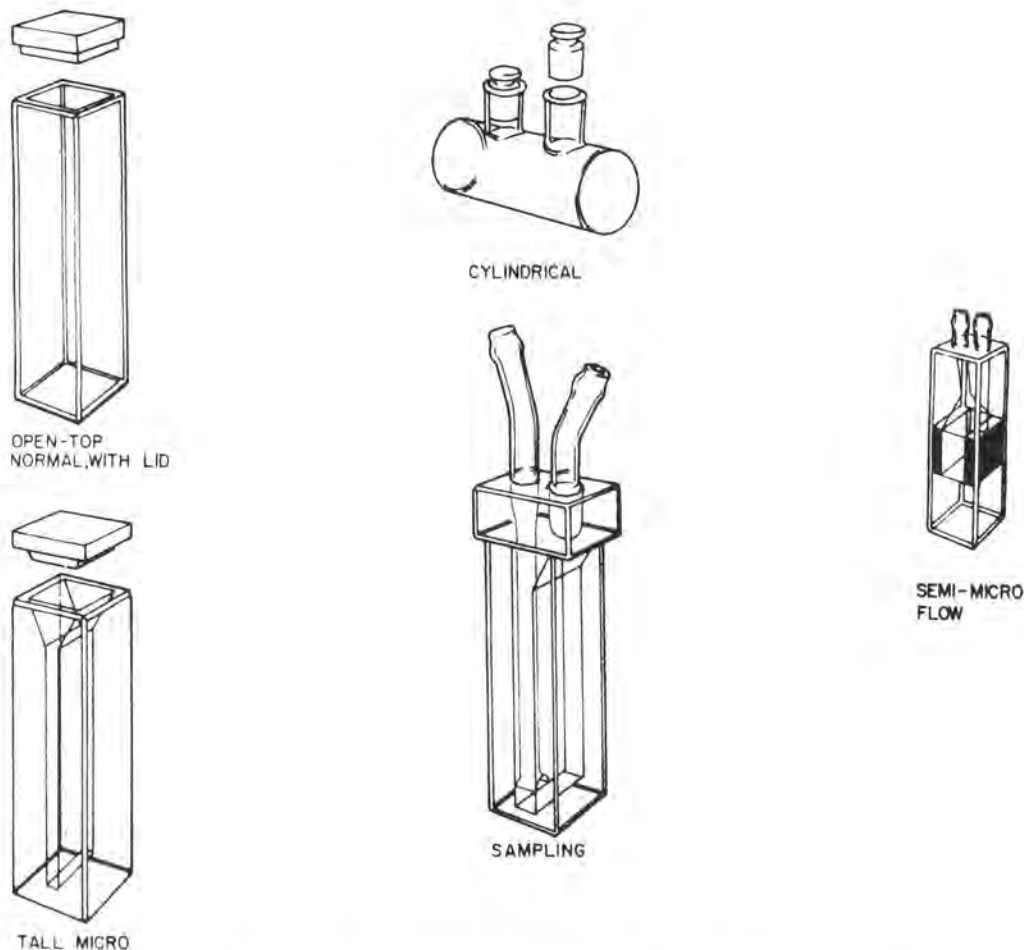
รูปที่ 3.38 แสดงความสัมพันธ์ของความกว้างของแถบสเปกตรากับความสูงของพิก (peak height)

ถ้าตัดสินใจใช้ความกว้างของแถบแสงแคบเกินไป หรือเปิดช่องแสงแคบเกินไป พลังงานของแสงก็จะถูกตัดออกไปมาก ทำให้ได้ electronic noise เพิ่มขึ้น ความถูกต้องของการวัดก็จะลดลงด้วย

### 3.12.3 ส่วนที่วางสารตัวอย่างเพื่อวัด (Cell Compartment)

เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบแล้วนำไปใส่ที่สำหรับวัด ซึ่งส่วนนี้จะมีฝาปิดเพื่อกันแสงจากภายนอกจะเข้าไป และถูกกั้นออกจากส่วนที่เป็นระบบอิเล็กทรอนิกส์และระบบแสง

(1) เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (sample cell) บางครั้งเรียกว่าคิวเวตท์ (cuvettes) มีด้วยกันหลายแบบ รูปร่างต่าง ๆ กัน ที่ใช้กันโดยทั่วไปมีดังนี้



รูปที่ 3.39 แสดงลักษณะของเซลล์ต่าง ๆ ที่ใช้กันโดยทั่วไป

เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะในช่วงวิลิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้

เซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา (silica) และควอร์ตซ์ (quartz) ใช้ได้ทั้งในช่วงยูวีและวิลิเบิล และยังมีเซลล์ที่เป็นเกรดพิเศษ เรียกว่า Special UV Grade โดยเขียนไว้ว่าเป็น UV-Cell ในการซื้อเซลล์มาใช้ในงานวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี มักจะซื้อเป็นคู่ซึ่งเรียกว่า “Matched Cells” เซลล์ดังกล่าวนี้เป็นเซลล์ที่ได้คัดเลือกแล้วว่ามีลักษณะเหมือนกันทั้งขนาดและการดูดกลืนแสง

การระวังรักษาและการทำความสะอาดเซลล์ เพื่อให้เซลล์อยู่ในสภาพที่ดีและสะอาด ทุกครั้งเมื่อใช้เซลล์แล้วควรจะต้องแช่ไว้ในกรดเจือจาง เช่น กรดไนตริก หรือกรดโครมิก แล้วจึงล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด ไม่ควรใช้แปรงหรือใช้ผ้าทำความสะอาด เมื่อล้างสะอาดแล้วควรใช้กระดาษนุ่ม ๆ ซับน้ำให้แห้ง และควรระวังเศษกระดาษเล็ก ๆ ติดอยู่ด้วย ถ้าเซลล์นั้นสกปรกมาก ควรต้มกับกรดไนตริกเข้มข้น หรือกรดกำมะถัน หรือต้มกับสารซักฟอก 2% หรือกับสารละลายอิมัลชันโซเดียมฟอสเฟต หลังจากนั้นล้างด้วย



น้ำกลั่นให้สะอาด ในการทำให้เซลล์แห้งนั้น ทางที่ดีที่สุดควรใช้อากาศอุ่น ๆ เป่าให้แห้ง แล้วเก็บไว้ในกล่องที่มี ฟองน้ำ และก่อนใช้ควรจะต้องล้างด้วยน้ำกลั่นหรือตัวทำละลายที่จะใช้เสมอ

### 3.12.4 เครื่องวัดแสง (Radiation Detector)

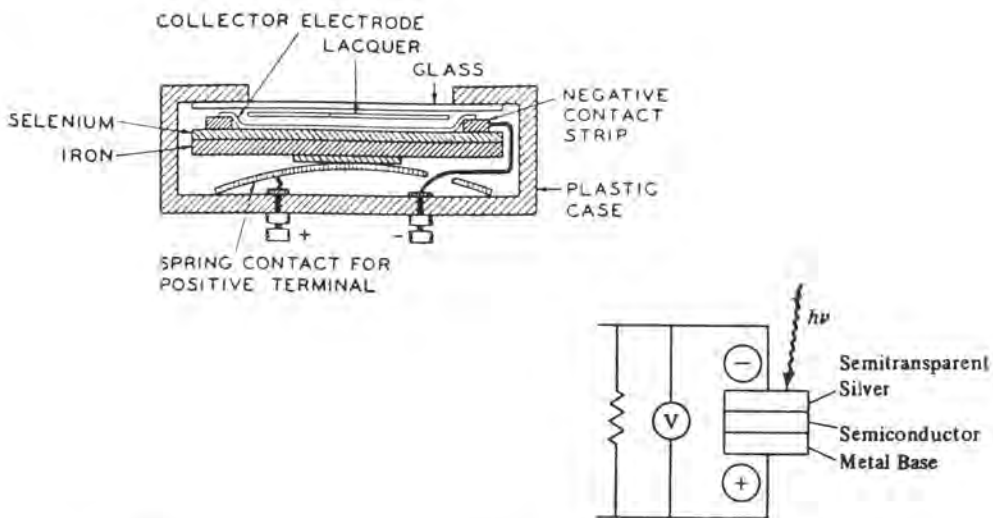
เครื่องที่ใช้สำหรับวัดแสงนั้นมีด้วยกันหลายแบบ ซึ่งแต่ละแบบอาจแตกต่างกันบ้างที่ความกว้างของช่วงคลื่นแสงที่สามารถตรวจสอบได้ ความเร็วของการตอบสนองต่อแสง สภาพไวของการรับแสง เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อต้องการเปลี่ยนพลังงานแสง (radiant energy) ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า (electrical signal) เครื่องวัดแสงที่ดีควรมีลักษณะดังนี้

- (1) มีสภาพไวสูง คือแม้กำลังของแสงจะเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยก็สามารถตรวจวัดได้
- (2) การตอบรับแสงเป็นแบบสภาพเชิงเส้น (linearity of response) คือถ้าแสงตกกระทบบมีมากก็วัดได้มาก แสงตกกระทบน้อยก็จะวัดได้น้อย
- (3) ระดับของสัญญาณรบกวนจะต้องมีน้อย (low noise level)
- (4) การตอบสนองต่อแสงขึ้นอยู่กับความถี่หรือความยาวคลื่นของแสง
- (5) เครื่องจะต้องมีเสถียรภาพดี (stability) ค่าที่วัดได้ไม่ควรแปรปรวนมาก
- (6) ขนาดไม่ควรจะใหญ่เกินไป
- (7) ราคาถูก

เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน มีดังต่อไปนี้

1. โฟโตโวลตาอิกเซลล์ หรือแบริเออร์-แลเยอร์เซลล์ (photovoltaic or barrier-layer cells)

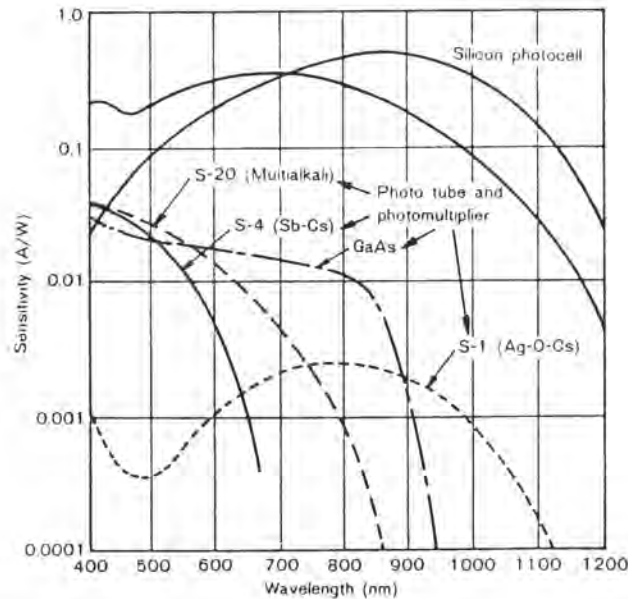
เป็นเซลล์ที่ใช้ตรวจและวัดแสงที่อยู่ในช่วงวิสิเบิล และให้สภาพไวสูงที่สุดที่ความยาวคลื่น 550 nm แต่จะลดลงประมาณ 10% ที่ความยาวคลื่น 350 และ 750 nm



รูปที่ 3.40 แสดงลักษณะของแบริเออร์-แลเยอร์เซลล์หรือโฟโตโวลตาอิกเซลล์

ลักษณะของเซลล์นี้ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.39 โดยมีแผ่นทองแดงหรือเหล็กเป็นขั้วบวก (+) ด้านบน ฉาบด้วยวัสดุกึ่งตัวนำบาง ๆ เช่น ซีลีเนียม หรือคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ แล้วฉาบผิวด้านนอกเป็นฟิล์มบาง ๆ โปร่งแสง ซึ่งอาจเป็นทอง หรือเงิน หรือตะกั่ว และทำหน้าที่เป็นตัวจับอิเล็กตรอนหรือเป็นขั้วลบ (-) ทั้งหมดนี้ให้บรรจุอยู่ในกล่องพลาสติก ส่วนที่รับแสงเป็นแผ่นกระจกใส

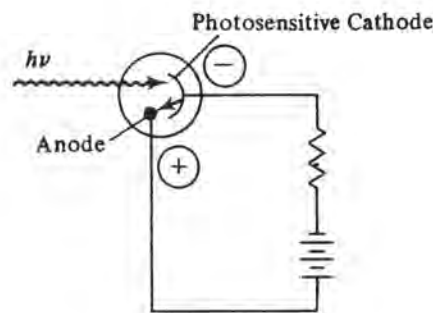
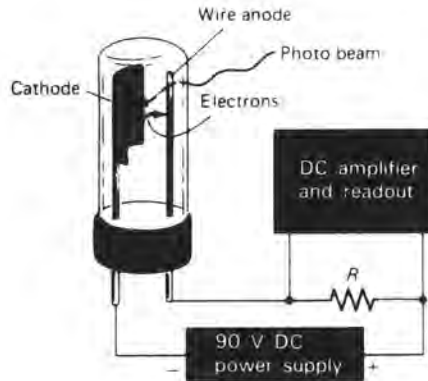
โฟโตเซลล์อีกอย่างหนึ่งเป็นซิลิกอนโฟโตเซลล์ (silicon photocell) ซึ่งเหมาะที่จะใช้วัดแสงในช่วงวิสิเบิล และช่วงใกล้อินฟราเรด แต่ให้สภาพไวต่ำในช่วงยูวี ดังรูปที่ 3.41



รูปที่ 3.41 แสดงสภาพไว (sensitivity) ของเครื่องวัดแสงต่าง ๆ

เมื่อแสงตกลงบนผิวของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้พันธะแตกออกเกิดอิเล็กตรอนขึ้น วิ่งไปยังแผ่นโลหะ ส่วนหลุม (hole) ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ไปสู่แผ่นเหล็ก แล้วอิเล็กตรอนก็จะวิ่งไปสู่วงจรภายนอกและรวมกับหลุมที่เกิดขึ้น ปริมาณของกระแสไฟฟ้าจะเกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของแสงที่กระทบกับสารกึ่งตัวนำ กระแสที่วัดได้อยู่ในช่วง 10–100 ไมโครแอมแปร์ ซึ่งน้อยและไม่มีการขยาย จึงต้องให้ความต้านทานภายนอกต่ำ (< 400 โอห์ม) แบรีเออร์-แลเยอร์เซลล์นี้ราคาถูก และเหมาะที่จะใช้เป็นเครื่องวัดแสงที่เคลื่อนย้ายได้ ข้อเสียคือ เป็นเครื่องที่ใช้ได้ดีกับแสงที่มีกำลังมาก ๆ และถ้าใช้ไปนานกระแสที่เกิดขึ้นจะน้อยลง ทำให้สภาพไวลดลงด้วย

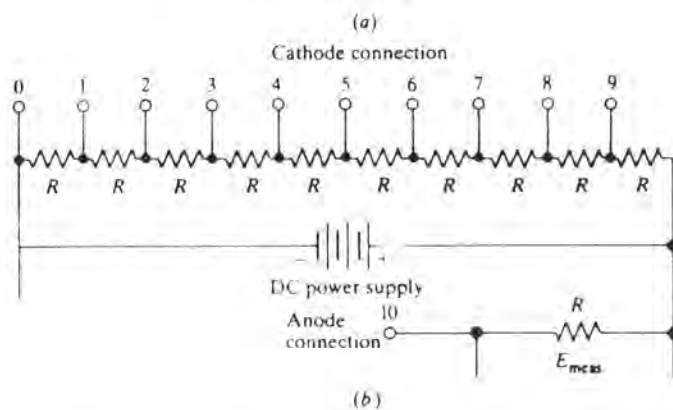
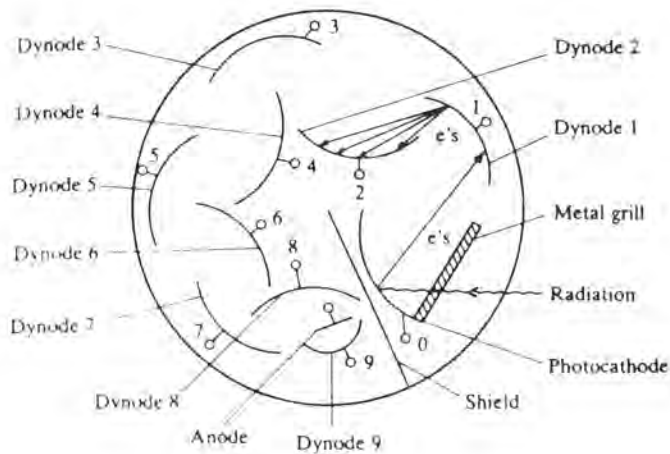
2. หลอดรับแสง (phototube) เป็นหลอดที่ทำด้วยแก้วหรือซิลิกา ภายในหลอดเป็นสุญญากาศ หรือเกือบเป็นสุญญากาศ มีแคโทด (cathode) ซึ่งฉาบด้วยสารที่สามารถให้อิเล็กตรอนเมื่อถูกแสง (photoemissive material) ดังรูปที่ 3.40 แคโทดมักจะทำเป็นรูปครึ่งทรงกลม ดังรูปที่ 3.42



รูปที่ 3.42 แสดงหลอดรับแสงและวงจรไฟฟ้า

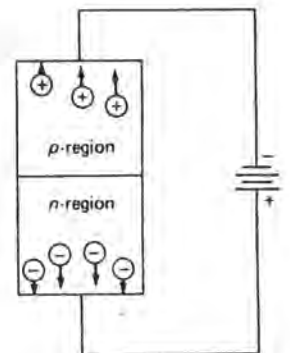
เมื่อแสงตกกระทบกับสารที่ฉาบผิวแคโทดจะเกิดอิเล็กตรอนขึ้น แล้ววิ่งไปที่ขั้วแอโนดที่ต่อกับศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ (ประมาณ 90 โวลต์) ซึ่งอยู่ในช่วงของ saturated current กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น โดยไม่ขึ้นกับศักย์ไฟฟ้า แม้ศักย์ไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงบ้างเล็กน้อยก็จะมีผลต่อกระแสที่เกิดขึ้น ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับการวัดรังสีบีตาด้วยหลอดจีเอ็ม กระแสที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้มีค่าน้อย จึงจำเป็นต้องเข้ากับเครื่องขยายอีกครั้งหนึ่ง เพื่อให้ได้กระแสพอที่จะวัดด้วยมาตรต่าง ๆ

3. หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube = PMT) หลอด PMT เป็นหลอดที่มีลักษณะคล้ายกับหลอดรับแสง ดังได้กล่าวมาแล้ว แต่ PMT มีสภาพไวดีกว่าและสามารถใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่น 190–900 nm ดังนั้น PMT จึงนิยมใช้ในการทำมาตรวัดแสงในเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ลักษณะของหลอด PMT ดังแสดงในรูปที่ 3.43 ภายในหลอดประกอบด้วยแคโทดที่ฉาบผิวด้วยสารเช่นเดียวกับหลอดรับแสง จำนวน 9 ชุด ซึ่งเรียกว่า ไดโนด (dynodes) แต่ละไดโนดจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น 90 โวลต์ เรื่อยไปจนครบ 9 ไดโนด นั่นคือ ปริมาณของอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นเป็น  $10^6-10^7$  เท่า ทำให้ได้ศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกันระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเป็น 900 โวลต์ ดังนั้น หลอด PMT จึงเหมาะแก่การวัดแสงที่มีกำลังต่ำ แต่ถ้าวัดแสงที่มีกำลังสูง ๆ หลอดจะเสื่อมเร็ว เพราะส่วนที่ไวต่อแสงเสีย



รูปที่ 3.43 แสดงหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (PMT) (a) ภาพตัดขวางของลักษณะหลอด (b) วงจรไฟฟ้า

4. เครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (silicon diode detector) หัววัดแสงชนิดนี้ประกอบด้วย reverse-biased on junction ดังรูป reverse bias นี้ทำให้เกิด depletion layer ซึ่งไปลดการนำไฟฟ้าของ junction จนเกือบเป็นศูนย์ ถ้าให้แสงตกลงบน depletion layer หลุม (hole) และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น ซึ่งจะก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าจะเป็นปฏิกิริยากับกำลังของแสงที่ได้รับ

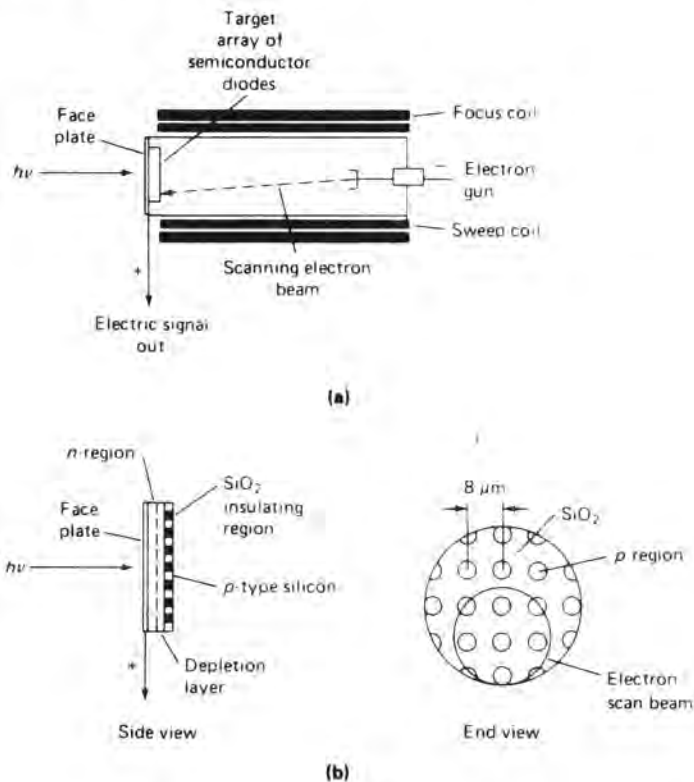


หัววัดซิลิกอนไดโอดนี้มีสภาพไวดีกว่าหลอดรับแสง แต่สู้หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ไม่ได้ ส่วนมากโฟโตไดโอดจะครอบคลุมช่วงของสเปกตรัมอยู่ในระหว่าง 400–1100 nm แต่มีไดโอดบางอย่างสามารถใช้ได้กับแสงที่มีความยาวคลื่นขนาด 200 nm หรือสั้นกว่า เพื่อให้หัววัดเล็ก ๆ นี้สามารถวัดแสงครอบคลุมทั้งสเปกตรัม จึงจำเป็นต้องใช้หัววัดไดโอดนี้มา

ต่อกันหลายร้อยตัวเป็น multichannel detectors เครื่องวัดแสงชนิดนี้มีผู้ผลิตออกใช้ทางการค้าอยู่ 2 ชนิด คือ

(1) หัววัดวิทิคอน (vidicon tube detector) วิทิคอนเป็นชื่อทั่ว ๆ ไปที่ใช้กับพวกหลอดภาพ (image sensing vacuum tube) ซึ่งมีลักษณะอย่างเดียวกันกับหลอดภาพโทรทัศน์ หลอดวิทิคอนมีลักษณะ

ดังรูปที่ 3.43 ซึ่งประกอบด้วยซิลิกอนไดโอดต่อกัน มีเส้นผ่านศูนย์กลางกลาง 16 มม. และประกอบด้วยโฟโตไดโอดมากกว่า 15,000 ตัวต่อตารางมิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.44 โฟโตไดโอดแต่ละตัวประกอบด้วย p-type silicon เป็นรูปทรงกระบอก ล้อมรอบด้วยฉนวนซิลิกอนไดออกไซด์ ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของ p-region เท่ากับ  $8\ \mu\text{m}$  และโฟโตไดโอดต่อกับ n-type silicon layer เมื่อผิวหน้าของไดโอดถูกกับลำอิเล็กตรอนที่กวาดไป (swept) ไดโอดเหล่านั้นจะเก็บประจุไว้คล้ายกับตัวเก็บประจุ (capacitor) จนกระทั่งแสงมาถูกกับ n-type ทำให้เกิดหลุม แล้วหลุมจะเคลื่อนไปหา p-type ประจุจะถูกทำลาย (discharge) แต่ถ้าจะเพิ่มประจุใหม่ (charge) ก็ต้องให้ถูกกับลำอิเล็กตรอนใหม่ ดังนั้น กระแสที่ใช้ทำให้ประจุเพิ่ม ซึ่งมีเพียงเล็กน้อย เมื่อขยายให้มากขึ้นก็จะเป็นสัญญาณที่จะวัดได้ ลำอิเล็กตรอนที่ใช้มีขนาดกว้างประมาณ  $20\ \mu\text{m}$  ดังนั้น ผิวของไดโอดทั้งหมดจะถูกแบ่งออกเป็นจำนวนช่อง (channels) ได้เป็น 211-4,096 ช่อง สัญญาณที่ได้แต่ละช่องจะแยกกันไว้ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ ดังนั้น เมื่อวัดคอนรับแสงจากโมนิโครเมเตอร์ สัญญาณที่ได้แต่ละช่องหรือแต่ละไดโอดก็คือสัญญาณที่ได้จากการวัดของแต่ละแถบสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ครั้นเมื่อนำมารวมกันเข้าแล้วก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัมสมบูรณ์ โดยที่ไม่ต้องมีการทำให้โมนิโครเมเตอร์เคลื่อนที่เลย แต่ใช้ระบบอิเล็กทรอนิกส์แทน



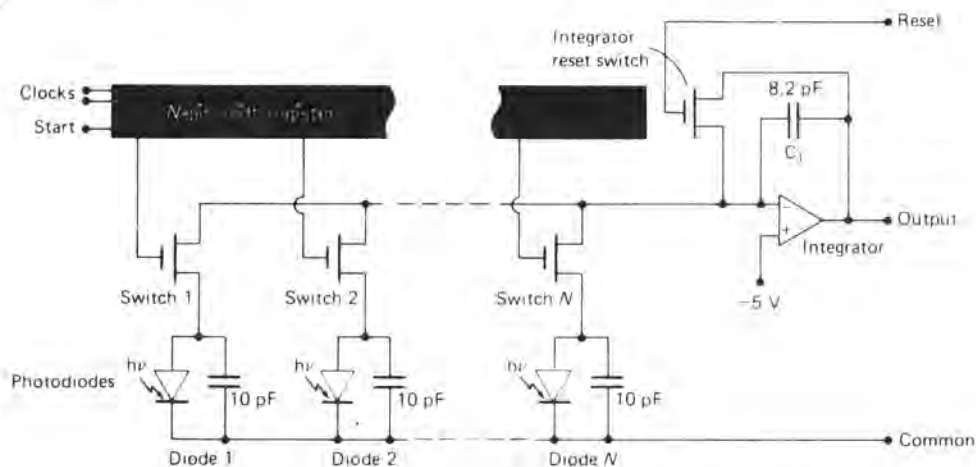
รูปที่ 3.44 แสดงหัววัดวิดิคอน

(a) หลอดวิดิคอน

(b) ซิลิกอนไดโอดอาร์เรย์

(2) หัววัดซิลิกอนไดโอดอาร์เรย์ (silicon diode arrays) หรือเรียกว่า โฟโตไดโอดอาร์เรย์ (PDA หรือ LPDA) ประกอบด้วยโฟโตไดโอดและตัวเก็บประจุ (capacitor) ต่อกันเข้าเป็นแถว ดังรูปที่ 3.44 ดังนั้น ในแต่ละชั้นจะมีไดโอดและตัวเก็บประจุจาก 211–4,096 ตัว ไดโอดแต่ละตัวมีขนาดกว้างประมาณ 15–50  $\mu\text{m}$  และสูงประมาณ 500  $\mu\text{m}$  โฟโตไดโอดอาร์เรย์แต่ละชั้นจะมีขนาดยาวประมาณ 1–6 ซม. โดยต่อเข้ากับ out put line ร่วมกัน สวิตช์เหล่านี้จะควบคุมด้วย shift-register โดยเริ่มต้นด้วยการใส่ประจุเข้าไประดับหนึ่ง เมื่อแสงตกลงบนไดโอดจะทำให้เกิดประจุไฟฟ้าขึ้นไปทำลายประจุที่ใส่ไว้ของตัวเก็บประจุ ทำให้ต้องใส่ประจุเข้าไปใหม่ในชั่วเวลาหนึ่ง ซึ่งเป็นช่วงของการวัดแต่ละครั้ง หรือเป็นเวลาของ scanning cycle แต่ละครั้ง

ปริมาณของประจุที่ต้องใส่เข้าไปใหม่นั้น จะเป็นจำนวนโฟตอนที่ถูกวัดได้ของแต่ละไดโอด ซึ่งเป็นปริมาณเกี่ยวกับกำลังของแสงหรือความเข้มของแสง ดังนั้น จากการวัดกำลังของแสงที่แตกต่างกันตลอดช่วงความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ จะได้เป็นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารที่นำไปวัดนั้น โฟโตไดโอดอาร์เรย์ที่ผลิตขึ้นมาใช้ก็คล้าย ๆ กับการผลิตไมโครโปรเซสเซอร์ ซึ่งค่อนข้างยุ่งยาก จากการใช้ solid state ทำให้เครื่องที่ผลิตขึ้นใช้งานได้อย่างดี



รูปที่ 3.45 แผนภาพแสดงโฟโตไดโอดอาร์เรย์ดีเทคเตอร์

ข้อที่ PDA ดีกว่า PMT คือ

1. ทำให้การใช้งานได้สะดวกและง่ายขึ้น
2. ตัดปัญหาเกี่ยวกับการปรับความกว้างของสลิต (slit width)
3. เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ PDA จะไม่มีส่วนใดที่เคลื่อนที่เลย
4. สามารถวัดสเปกตรัมได้รวดเร็วกว่า
5. wavelength reproducibility ดีมาก
6. S/N ดีขึ้นกว่าใช้ PMT

### 3.12.5 เครื่องขยาย—แยกสัญญาณและประมวลผล (Signal Processors and Data Read Out)

สัญญาณที่ได้จากเครื่องวัดจะนำไปเข้ากระบวนการของระบบอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ขยายสัญญาณให้มากขึ้น หรืออาจเปลี่ยนสัญญาณ D.C. เป็น A.C. หรือ A.C. เป็น D.C. อาจมีการกรองสัญญาณที่ไม่ต้องการออกไป หรือนำสัญญาณที่ได้ไปแยกออก (และเข้ากระบวนการทางคณิตศาสตร์) เข้าเครื่องอินทิเกรชัน หรือเปลี่ยนให้เป็น log scale เป็นต้น

จากนั้นสัญญาณที่ได้ซึ่งเป็นผลของการวิเคราะห์จึงได้เสนออกมามีหลายรูปแบบ โดยต้องเข้ากับ

(1) มิเตอร์ มีสเกลอ่านทั้งที่เป็น linear scale และ logarithm scale บอกค่า absorbance และ % transmittance

(2) ดิจิตัลมิเตอร์ (digital meter) โดยเสนอค่าที่วัดได้ออกมาเป็นตัวเลข บอกค่า absorbance หรือ % transmittance หรือ concentration

(3) เครื่องบันทึก เรคอร์ดเดอร์ หรือพริ้นเตอร์ ซึ่งสามารถเขียนสเปกตรัม พิมพ์ข้อมูลที่ต้องการได้ หรือเขียนกราฟก็ได้

(4) เครื่องไมโครคอมพิวเตอร์ หรือไมโครโปรเซสเซอร์ ซึ่งเป็นเครื่องที่สามารถควบคุมการทำงานต่าง ๆ ของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ใช้ในการคำนวณผลการทดลอง เขียนกราฟผลการทดลอง พิมพ์ข้อมูลและผลของการทดลองทั้งหมดได้ ตลอดจนถึงสาเหตุของการขัดข้องได้ด้วย ดังนั้น เครื่องมีวัดทางสเปกโทรสโกปีทั้งหลายในปัจจุบันนี้จึงนิยมต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ โดยเฉพาะเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ไดโอดอาร์เรย์เป็นมาตรฐานแล้ว จำเป็นต้องใช้เครื่องคอมพิวเตอร์เข้าช่วยในการเก็บ แปล และคำนวณจากสัญญาณที่ได้

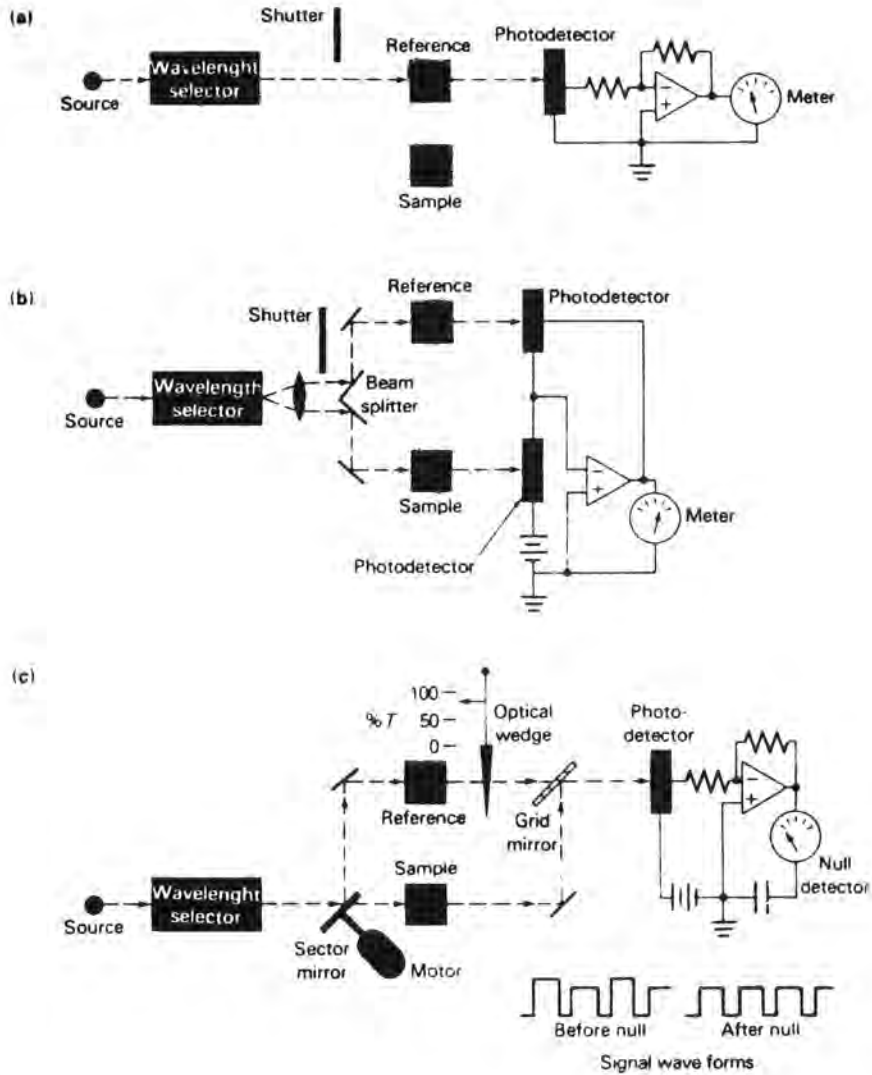
### 3.13 แบบต่าง ๆ ของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

การออกแบบเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น สิ่งที่สำคัญที่เป็นตัวแปรมีอยู่ 2 อย่าง คือ

(1) การออกแบบที่ให้เซลล์ใส่สารตัวอย่างและสารจะเปรียบเทียบอยู่ก่อนหรือหลังโมโนโครเมเตอร์ ถ้าตำแหน่งที่ใส่เซลล์อยู่ก่อนโมโนโครเมเตอร์ แสดงว่าแสงที่ออกจากต้นกำเนิดแสงทั้งหมดผ่านสารตัวอย่างเลย ดังนั้น การเกิดกระเจิงแสงจะมีผลน้อย เพราะสามารถตัดแสงเหล่านั้นเสียได้ก่อนเข้าเครื่องวัดแสง แต่ฟลูออเรสเซนซ์จะมีผลมาก เพราะแสงช่วงคลื่นสั้น สามารถทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ออกมาได้มากกว่า และไปรบกวนการวัดค่าดูดกลืนแสง และยังทำให้สารตัวอย่างมีโอกาสเกิดการสลายตัวได้

แต่ถ้าออกแบบให้ที่ใส่สารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบไว้หลังโมโนโครเมเตอร์หรือก่อนมาตรฐานวัดแสง การเกิดฟลูออเรสเซนซ์และการสลายตัวด้วยแสงมีน้อย เพราะแสงคลื่นสั้นถูกตัดไปหมดแล้ว แต่การกระเจิงแสงก็ยังคงเกิดอยู่

สำหรับยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีนั้น การเกิดกระเจิงของแสงค่อนข้างจะมีผลน้อยกว่าเรื่อง การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ หรือการสลายตัวด้วยแสง ดังนั้น โดยทั่วไปเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์จึงนิยมใช้ทำที่วางเซลล์ใส่สารตัวอย่างและสารละลายเปรียบเทียบอยู่หลังโมโนโครเมเตอร์



รูปที่ 3.46 แสดงแผนภาพการออกแบบเครื่องโฟโตมิเตอร์หรือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

- (a) เครื่องลำแสงเดี่ยว (single beam)
- (b) เครื่องลำแสงคู่ (double beam) และสองดีเทคเตอร์ (dual channels)
- (c) เครื่องลำแสงคู่ (double beam) แต่มีดีเทคเตอร์เดี่ยว (single detector)

(2) เวลาของการวัด  $P_0$  และ  $P$  หรืออาจกล่าวอีกอย่างหนึ่งว่าเป็นเครื่องลำแสงเดี่ยว (single beam) หรือใช้ลำแสงคู่ (double beam) สำหรับเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยว เป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดียวจากต้นกำเนิดแสง ผ่านโมโนโครเมเตอร์แล้วให้ผ่านสารละลายมาตรฐานหรือสารละลายตัวอย่าง แล้วจึงไปยังมาตรวัดแสงนั้น ในการวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ ให้ปรับเครื่องอ่านได้ 0 และ 100% T ด้วยแบลนค์ (blank) แล้วจึงจะวัดสารละลายตัวอย่างได้ และจะต้องทำอย่างนี้ทุกครั้งเมื่อเปลี่ยนคลื่นแสง ดังแสดงในรูปที่ 3.46 (a)



### 3.13.1 เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่

เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่ (double beam) หรือ dual channel absorption เป็นเครื่องที่ใช้ลำแสง 2 ลำแสง ลำแสงหนึ่งผ่านสารละลายตัวอย่าง อีกลำแสงหนึ่งผ่านสารละลายเปรียบเทียบ (blank) เครื่องแบบนี้ยังแบ่งออกได้อีก 2 ชนิด คือ

(1) ชนิด *double beam* และ *double detectors* หรือเรียกว่า dual channel instruments แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์แล้วจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำแสง ด้วยกระจกรูปตัว V เรียกว่า beam splitter ลำแสงหนึ่งผ่านเซลล์ที่ใส่สารละลายตัวอย่าง อีกลำแสงหนึ่งผ่านสารละลายแบลนด์ หลังจากผ่านสารละลายแล้วจะไปยังเครื่องวัดแสงที่แยกกัน เครื่องวัดแสงทั้งคู่จะต้องเหมือนกัน (matched detectors) ค่าที่วัดได้จะส่งเข้าเครื่องอิเล็กทรอนิกส์เพื่อหาอัตราส่วน ดังรูปที่ 3.46 (b)

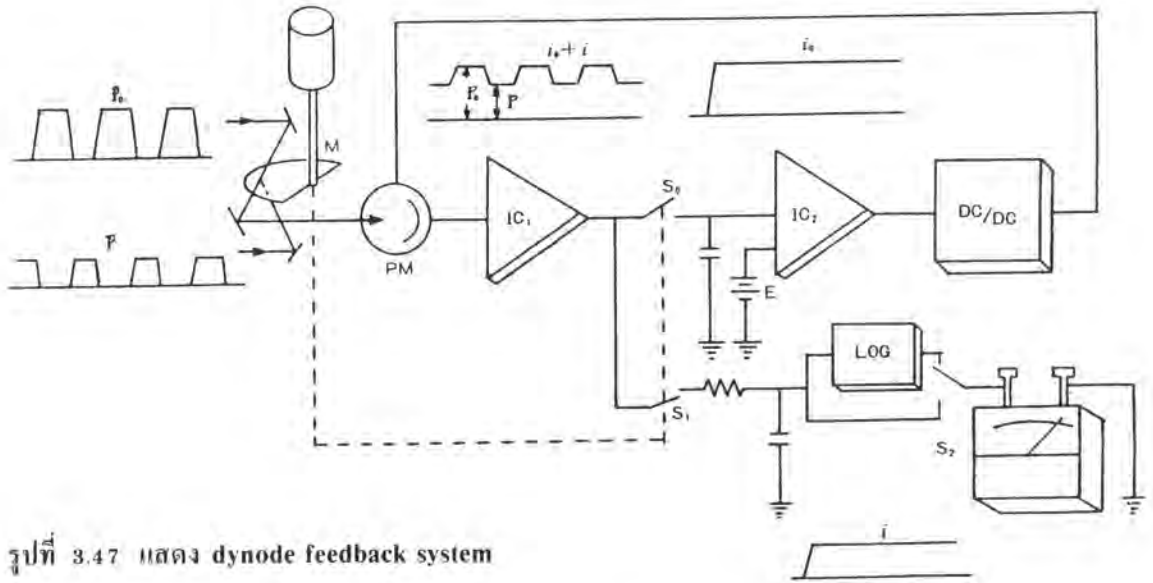
(2) ชนิด *double-beam* และ *single detector* หรืออาจเรียกว่า double-beam-intime configuration ดังรูปที่ 3.46 (c) สำหรับเครื่องแบบนี้ แสงที่ผ่านออกมาโมโนโครเมเตอร์จะถูกแบ่งเป็น 2 ลำแสงด้วย rotating mirror หรือ “chopper” ดังรูป แล้วจะผ่านสารละลายตัวอย่างและแบลนด์สลับกันไป แล้วที่เหลื่อมารวมกันด้วย grid mirror ซึ่งเป็นช่องแสงผ่านและสะท้อนต่อไปยังมาตรวัดแสง เครื่องแบบนี้มีอีก 2 แบบ คือ

1. เป็นแบบ double-beam, single detector และ single monochromator
2. เป็นแบบ double-beam, double detector และ double-monochromator ซึ่งจะให้ resolution ที่ดีกว่าแบบแรก

#### (3) ชนิด *dynode feedback system*

เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิด double-beam ถ้านำมาผสมกับ dynode feedback จะทำให้เครื่องนั้นมีประสิทธิภาพดีขึ้น ในเชิงของความเร็วและความถูกต้องดีมาก ดังแสดงในรูปที่ 3.47

$I$  และ  $I_0$  เป็นลำแสงที่ผ่านมาจากสารละลายตัวอย่างและสารละลายแบลนด์ ตามลำดับ จะไปยังหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ โดยอาศัยการสะท้อนจากกระจก M และสัญญาณจากโฟโตมัลติพลายเออร์จะขยายขึ้นด้วยเครื่องขยาย  $IC_1$  ได้สัญญาณเป็น  $i_0 + i$  และสัญญาณนี้จะถูกแยกออกเป็นสัญญาณจากสารตัวอย่าง ( $i$ ) และสัญญาณจากแบลนด์ ( $i_0$ ) โดยจัดสวิทช์  $S_0$  และ  $S_1$  ให้สอดคล้องกับการหมุนของกระจก M สัญญาณที่ต่างกันของ  $i$  และ  $i_0$  จะถูกขยายอีกครั้งด้วยเครื่องขยาย  $IC_2$  สัญญาณจาก  $i_0$  จะถูกควบคุมให้คงที่ แล้วส่งไปยังหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ ดังนั้น สัญญาณ  $i$  ที่วัดได้ทุกครั้งโดยการจับแบบนี้จึงเป็นสัญญาณของค่าแอมพลิจูด หรือเปอร์เซ็นต์ทรานสมิตแทนซ์ได้เลย การทำงานของ dynode feedback นี้เร็วมาก จึงสามารถทำให้การวัดได้ถูกต้องแม่นยำดี แม้จะมีการเปลี่ยนแปลงบางสิ่งบางอย่างเกิดขึ้นในขณะวัดก็ตาม มิฉะนั้นแล้วเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์จะต้องมี voltage หรือ current stabilizer ดังแสดงในรูปที่ 3.47



รูปที่ 3.47 แสดง dynode feedback system

ข้อเปรียบเทียบของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงเดี่ยวและลำแสงคู่

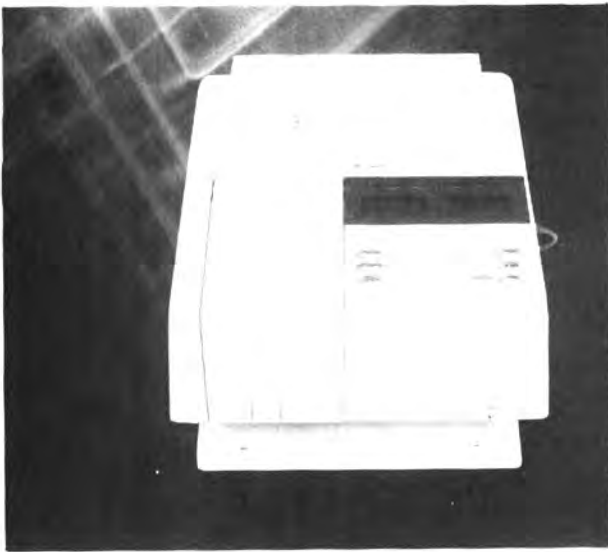
	ชนิดลำแสงเดี่ยว	ชนิดลำแสงคู่	
		single detector	double detectors
การสร้าง	ทำได้ง่าย	ทำได้ยากกว่า	ทำได้ยาก
ราคา	ถูก	แพง	แพง
การใช้งาน	จะต้องปรับเครื่องทุกครั้งเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่นของแสง	ไม่จำเป็นต้องปรับใหม่	ไม่จำเป็นต้องปรับใหม่
การวัดสเปกตรัม	เสียเวลามาก เพราะต้องวัดทีละครั้ง ยกเว้นเมื่อใช้ไดโอดอาร์เรย์ ซึ่งทำได้ง่ายและเร็วมาก	ทำได้ง่าย สะดวก และเร็ว	ทำได้ง่าย สะดวก และเร็ว
ความเสถียร	ไม่ดี	ดีมาก	ดีมาก
การใช้งานวิเคราะห์	ดีสำหรับ quantitative	ดีทั้ง qualitative และ quantitative	ดีทั้ง qualitative และ quantitative

ต่อไปนี้เป็นรูปเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ผลิตขายในท้องตลาด ทั้งชนิดลำแสงเดี่ยวและลำแสงคู่ และนิยมใช้กันทั้งด้านการศึกษาและการวิจัย ซึ่งแสดงรูปร่างลักษณะการออกแบบและทางเดินของแสง ผู้ใช้อาจเลือกซื้อได้ตามความต้องการและกำลังทรัพย์ที่มี

## เครื่อง UV/VIS Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard (HP)

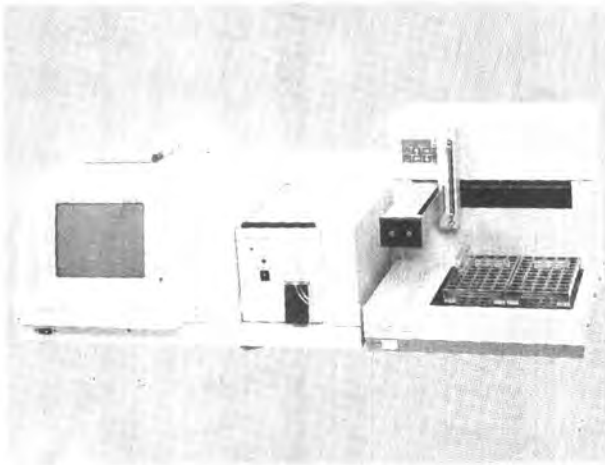


เครื่อง UV/VIS Diode Array Spectrophotometer, model HP 8452A Diode Array เครื่อง spectrophotometer นี้สามารถใช้ได้กับ software ของ MS-DOS, IBMPC, PC-XT PC-AT หรือ HP Vectra โดยใช้ HP-1B interface สามารถใช้ในงานวิเคราะห์ทั่วไปและศึกษาทางจลนพลศาสตร์



**เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer  
ผลิตโดยบริษัทฮิตาชิ**

เครื่อง Hitachi Single Beam Spectrophotometer, model U-1000 ใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่น 325-1,100 nm. ถ้าเป็น model U-1100 จะใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่น 200-1,100 nm



เครื่อง Hitachi Double Beam Spectrophotometer เมื่อต่อเข้ากับ autosampler, model U-2000 และควบคุมการทำงานของเครื่องประมวลผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

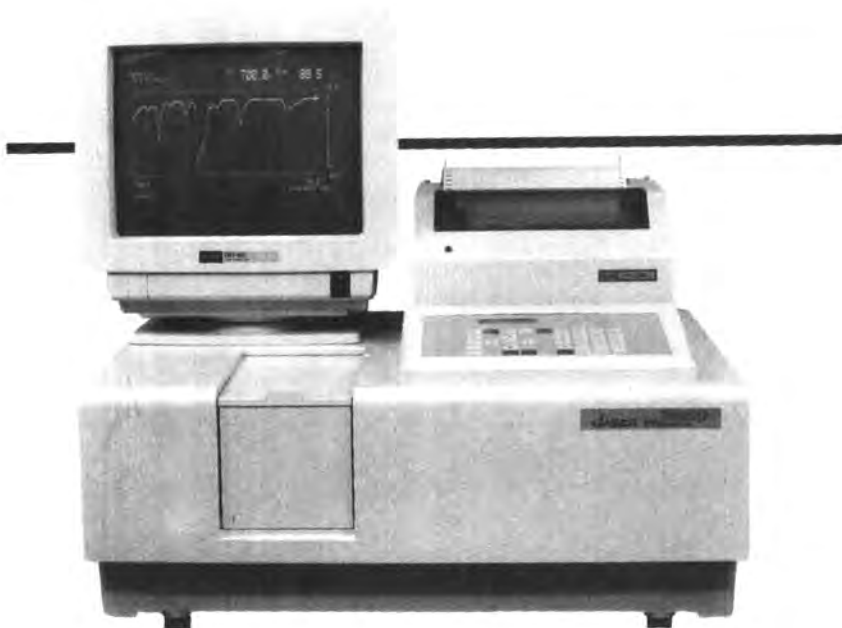


เครื่อง Hitachi Double-Monochromator Double Beam UV/VIS/NIR Spectrophotometer มี 2 models คือ U-3210 เป็น grating-grating เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์ชีวภาพและเทคโนโลยีทางชีวภาพ ส่วน model U-3410 เป็น prism-grating เหมาะที่จะใช้งานทางวัสดุศาสตร์และงานทั่วไป

## เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Jasco

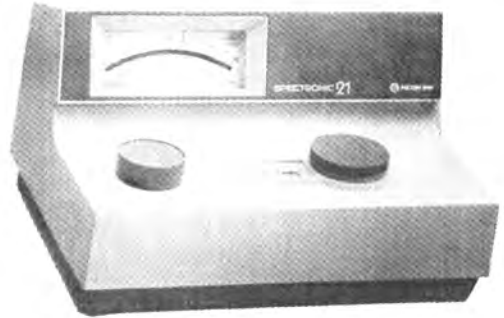


เครื่อง UV/VIS Spectrophotometer, model 7800 เป็นชนิด double beam single grating monochromator ของบริษัท Jasco รุ่นล่าสุดเป็นเครื่องที่ใช้ได้ดีทั้งงานประจำและงานวิจัย เครื่องนี้สามารถต่อเข้ากับ CRT, printer/plotter และ floppy disk drive.

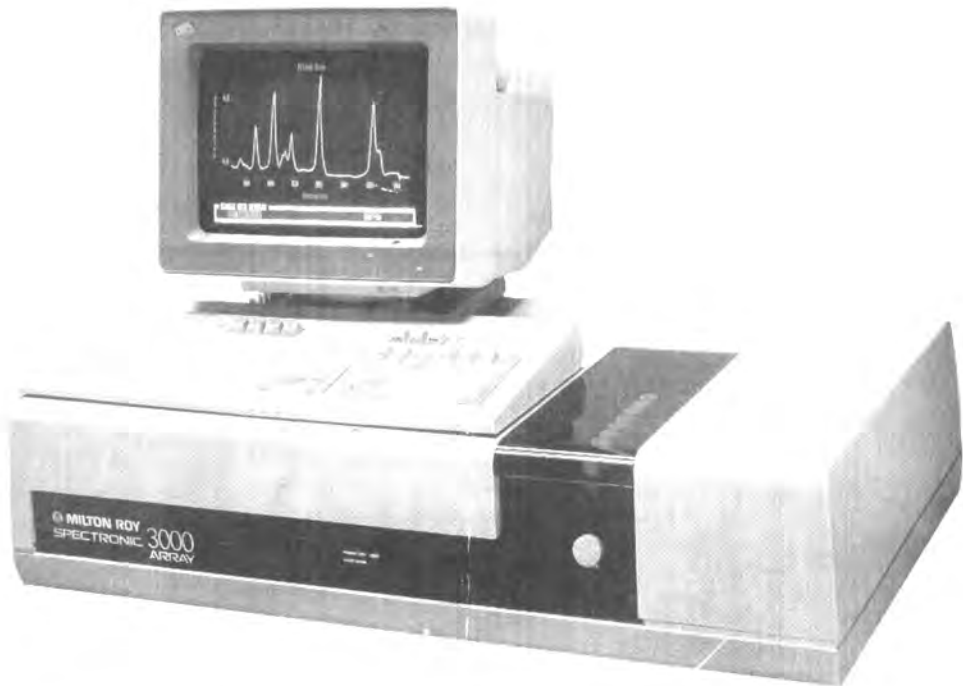


เครื่อง UV/VIS Spectrophotometer, model 7850 เป็นชนิด double beam, double grating monochromator มีค่า stray light ต่ำมาก (0.00005% ที่ 200 nm) และเป็นเครื่องที่ให้ความเที่ยงและแม่นยำ การควบคุมระบบ และประมวลผลด้วย data processing program

เครื่อง UV/VIS Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Milton Roy, USA.

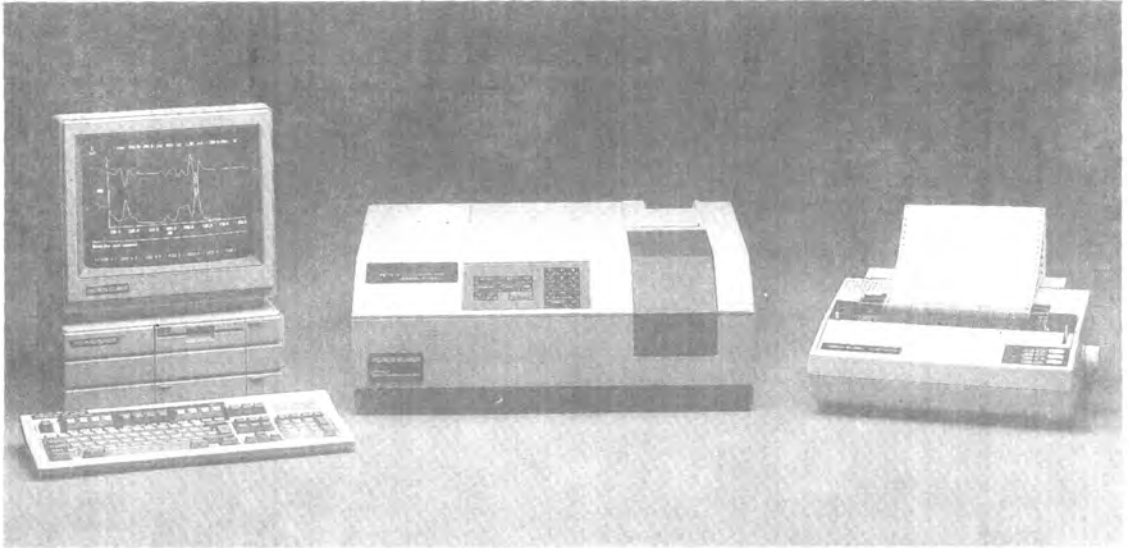


เครื่อง Spectronic 21D (digital-read out) กับ Spectronic 21 (meter-read out) เป็นเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว (single beam) ซึ่งใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่น 340–1,000 nm เป็นเครื่องมือที่ราคาถูกและใช้งานได้ดี จึงมีผู้นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง



เครื่อง Spectronic 3000 Array Spectrophotometer เป็นเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ในช่วงยูวีและวิสิเบิลที่ควบคุมด้วย IBM 286 compatible PC โดยใช้ 1,024 diode array detector และใช้ระบบ “Double Shot” คือ slit แรกเปิดสำหรับวัดในช่วง 200–555 nm slit ที่สองเปิดในช่วง 550–900 nm โดยแต่ละครั้งที่วัดจะใช้ diode ทั้ง 1,024 ตัว ทำให้ได้การแยก (resolution) ดีขึ้น

เครื่อง UV/VIS Spectrophotometers ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

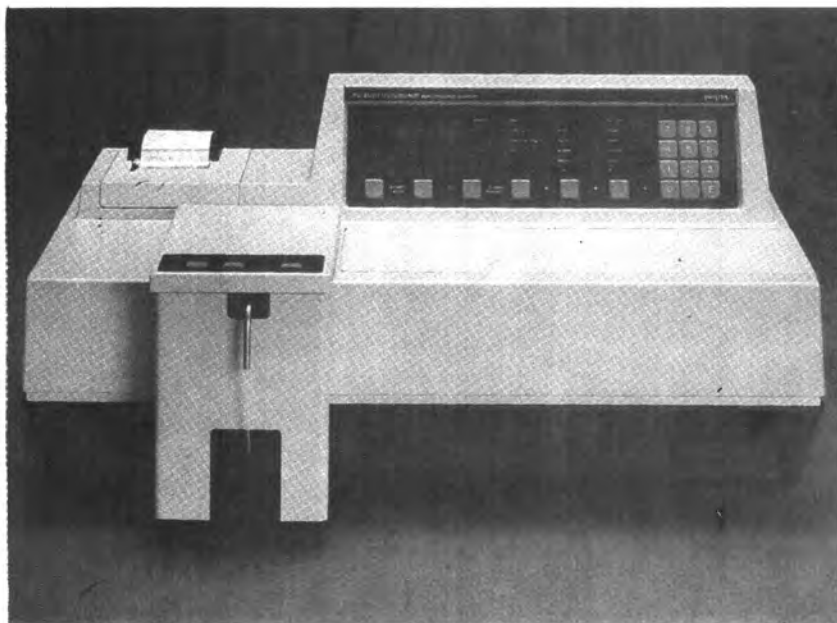


เครื่อง Double Beam UV/VIS Spectrophotometer, model Lambda 2 ใช้ในช่วงความยาวคลื่น 190–1,100 nm โดยใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมและประมวลผล ใช้ได้ง่ายและเหมาะกับงานประจำ โดยสามารถทำ multi standard calibration ได้ถึง 15 standards



เครื่อง Double Beam UV/VIS Spectrophotometer, model Lambda 3 B ใช้ในช่วง 190–900 nm โดยมี stray light < 0.03% ใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงานและประมวลผล

## เครื่อง UV/VIS/NIR Spectrophotometers ผลิตโดยบริษัทฟิลิปส์ (Philips)



เครื่อง PU 8620 Series UV/VIS/NIR Spectrophotometer เป็นเครื่องราคาสูงที่เป็น single beam บริษัทฟิลิปส์ออกแบบใหม่โดยใช้ solid state diode detector ซึ่งมี 2 แบบ คือ ชนิดที่ใช้ในช่วง UV/VIS/NIR และช่วง VIS/NIR



เครื่อง UV/VIS Spectrophotometer, model PU 8700 เป็นเครื่องที่ควบคุมประเมินผลด้วยคอมพิวเตอร์ mouse-driven ใช้ได้ในช่วง 190–900 nm



## เครื่อง UV/VIS Spectrophotometers ผลิตโดยบริษัท Shimadzu Corporation



เครื่อง UV-VIS Recording Spectrophotometer, Model UV-160 Series ซึ่งยังมี Model UV-160A เป็นเครื่อง double-beam optics ใช้ได้ในช่วง 200–1,100 nm Auto-Zero Adjustment, Detector เป็น Silicon photo diode มี Data processor เพื่อใช้ควบคุมและประเมินผล

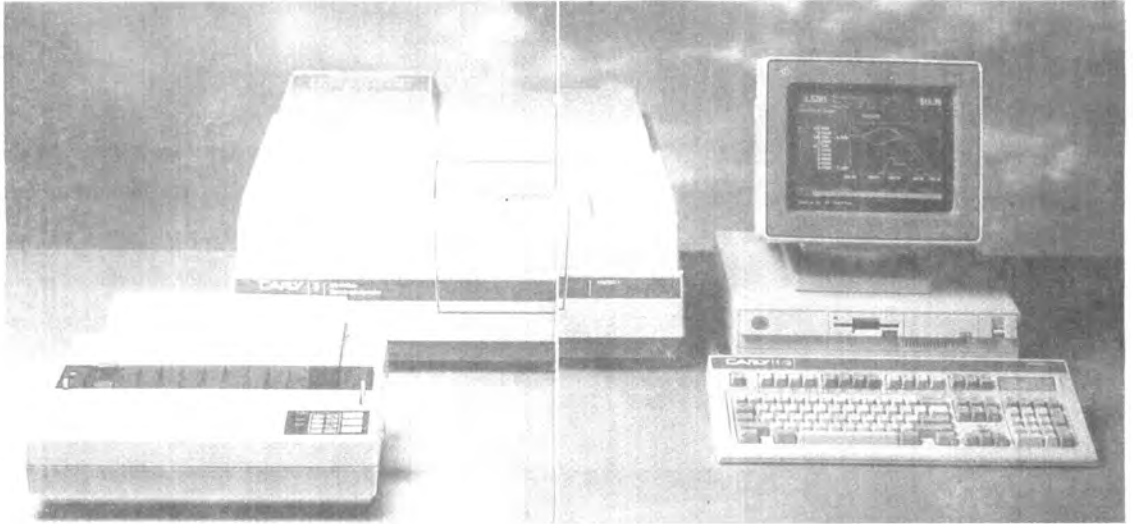


เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer, Model UV-1201 เป็นระบบ double-beam optics, Ultra high speed scanning 6,000 nm/min.



เครื่อง UV-VIS Recording Spectrophotometer, Model UV-2100 เป็นเครื่องที่ทันสมัย ควบคุมการทำงานและประมวลผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

## เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัท Varian



เครื่อง UV-Visible Spectrophotometers, Model Cary 3 ซึ่งออกแบบเป็น double beam, dual holographic gratings การควบคุมและประมวลผลใช้คอมพิวเตอร์และ software system ที่ใช้ง่าย high speed และ accurate scanning



เครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer, Model Cary 5 ซึ่งเป็น double Littrow monochromator สามารถวัด Abs, %T, Log A, Conc, %R, Driv. 1-6 เทียบกับ nm, min, mm, °C และ sample number มีอุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง film และของเหลวได้ ช่วงความยาวคลื่น 175-3,300 nm. stray light น้อยกว่า 0.00008%

## บรรณานุกรม

1. G.D. Christian and J.E. O' Reilly, "Instrumental Analysis" 2<sup>nd</sup> edition. Allyn and Bacon, Inc., 1986.
2. R.D. Braun, "Introduction of Instrumental Analysis" 1<sup>st</sup> edition Mc Graw-Hill, Inc., 1987.
3. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3<sup>rd</sup> edition Holt-Saunders International Editions, 1985.
4. H.H. Willard, L.L. Muritt Jr. and J.A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis" 4<sup>th</sup> edition, 1967.
5. G.D. Christian and J.B. Callis, "Trace Analysis Spectroscopic Methods of Molecules" 1<sup>st</sup> edition John Wiley & Sons, Inc., 1986.
6. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 3<sup>rd</sup> edition Mc Graw-Hill, Inc., 1969.
7. C.E. White and A. Weissler, "Handbook of Analytical Chem." Mc Graw-Hill, 1963.
8. C.E. White and A. Weissler, "Standard Methods of Chemical Analysis" Vol. III A, Van Nostrand, 1966.
9. R.A. Passater, "Gruide to Fluorescence Literature", Plenum Press, New York, 1967.
10. G.G. Guilbault, "Practical Fluoscene" 1<sup>st</sup> edition Marcel Dekker, Inc., 1973.