

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

##### 2.1.1 ความรู้เกี่ยวกับพีเอช [8]

พีเอช คือ ค่าที่แสดงถึงความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) หรือไฮโดรเนียมไอออน ( $H_3O^+$ ) ใช้บอกความเป็นกรดหรือเบสของสารละลาย โดยค่าพีเอช ของสารละลายเป็นค่าลอการิทึมของไฮโดรเจนไอออน (หรือไฮโดรเนียมไอออน) ที่เป็นลบ ดังสมการ  $pH = -\log [H_3O^+]$  หรือ  $[H_3O^+] = 10^{-pH}$  โดยที่  $[H_3O^+]$  คือ ความเข้มข้นของ  $H_3O^+$  หรือ  $H^+$  เป็นโมล/ลิตร

น้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จะมีค่า  $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$  โมล/ลิตร ดังนั้น  $pH = -\log [H_3O^+] = -\log [1 \times 10^{-7}] = 7$  นั่นคือ pH ของน้ำบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 25 °C เท่ากับ 7 ถือว่ามีสภาพเป็นกลาง คือ ไม่มีความเป็นกรดหรือเบส ตัวอย่างเช่น

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-5}; pH = -\log [H_3O^+] = -\log [1 \times 10^{-5}] = 5 \quad (\text{เป็นกรด})$$

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-9}; pH = -\log [H_3O^+] = -\log [1 \times 10^{-9}] = 9 \quad (\text{เป็นเบส})$$

สรุปว่า  $pH < 7$  สารละลายเป็นกรด ,  $pH = 7$  สารละลายเป็นกลาง และ  $pH > 7$  สารละลาย เป็นเบส นอกจากจะบอกความเป็นกรดเป็นเบสของสารละลายด้วยค่า  $pH$  แล้วยังสามารถบอกค่าความเป็นกรด-เบส ได้โดยใช้ค่า  $pOH$

**$pOH$  ของสารละลาย** คือ ค่าที่บอกความเข้มข้นของ  $OH^-$  ในสารละลายมีค่าเท่ากับ  $-\log[OH^-]$  มีสมการคือ  $pOH = -\log[OH^-]$  โดย  $pH + pOH = 14$

##### 2.1.2 กรด-เบส [9]

สารละลายกรด (Acid) หมายถึง สารที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) หรือสารที่ให้โปรตอนแก่สารอื่น ซึ่งสมบัติของกรด เช่น มีรสเปรี้ยว เปลี่ยนสีกระดาษลิตมัสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง ทำปฏิกิริยากับโลหะเช่น สังกะสี ทองแดง เหล็ก เป็นต้น จะได้ฟองแก๊สไฮโดรเจนออกมา กรดมีสมบัติกัดกร่อนโลหะ หินปูน เนื้อเยื่อของร่างกาย กรดทำปฏิกิริยากับหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนต จะได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สารละลายกรดทุกชนิดนำไฟฟ้าได้ดี



ในปฏิกิริยาไปข้างหน้า  $\text{NH}_3$  จะเป็นฝ่ายรับโปรตอนจาก  $\text{H}_2\text{O}$  ดังนั้น  $\text{NH}_3$  จึงเป็นเบสและ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็นกรด แต่ในปฏิกิริยาย้อนกลับ  $\text{NH}_4^+$  จะเป็นฝ่ายให้โปรตอนแก่  $\text{OH}^-$  ดังนั้น  $\text{NH}_4^+$  จึงเป็นกรดและ  $\text{OH}^-$  เป็นเบส อาจสรุปได้ว่าทิศทางของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความแรงของเบส

### Lewis Concept

กรด คือ สารที่สามารถรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (electron pair acceptor) จากสารอื่น

เบส คือ สารที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (electron pair donor) แก่สารอื่น

ทฤษฎีนี้ใช้อธิบายกรด - เบส ตามหลักการของ Arrhenius และ Bronsted - Lowry ได้และมีข้อได้เปรียบคือสามารถอธิบาย กรด เบส ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างกัน และได้สารประกอบที่มีพันธะโคเวเลนต์

### 2.1.2.4 การเตรียมสารละลายกรด-เบส [11]

การเตรียมสารละลาย หมายถึง การเตรียมสารละลายโดยเติมตัวทำละลายลงไปในส่วนที่ต้องการทำให้ละลาย เพื่อให้ได้ปริมาตรและความเข้มข้นตามต้องการ และในการเตรียมต้องทราบ ความเข้มข้นและปริมาตรของสารละลาย

**การเตรียมสารละลายจากสารละลายบริสุทธิ์**

#### วิธีการเตรียมสาร

- 1.1 ชั่งสารตัวอย่างตามปริมาณที่กำหนดไว้
- 1.2 ละลายสารในบีกเกอร์
- 1.3 เทสารลงในขวดวัดปริมาตร
- 1.4 ล้างบีกเกอร์ด้วยน้ำกลั่นแล้วเทในขวดวัดปริมาตร
- 1.5 เขย่าขวดวัดปริมาตรเพื่อให้สารละลายผสมกัน
- 1.6 ตั้งขวดปริมาตรไว้ในอุณหภูมิห้องเพื่อให้อุณหภูมิของสารละลายลดลง
- 1.7 เติมน้ำกลั่นที่ละน้อยจนถึงขีดบอกปริมาตร
- 1.8 กลับขวดขึ้นลงให้สารละลายผสมกัน
- 1.9 เทสารละลายที่เตรียมเก็บไว้ในภาชนะ เก็บสารปิดจุกปิดฉลาก โดยระบุชื่อสาร

สูตรเคมี ความเข้มข้น และวันที่เตรียมสาร แล้วล้างขวดวัดปริมาตรและจุกคว่ำ ให้แห้ง ปิดจุกขวดนำไปเก็บในตู้เก็บอุปกรณ์

**หลักการ**

1. คำนวณหาปริมาณ (จำนวนโมล) ของตัวถูกละลายในสารละลายที่ต้องการเตรียม
2. คำนวณหาปริมาณของสารละลายที่เข้มข้น ที่มีจำนวน โมลเท่ากับจำนวน โมลที่ได้จากข้อ 1 โดยใช้สูตร

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (2.1)$$

$M_1$  = จำนวนโมลก่อนเจือจาง

$M_2$  = จำนวนโมลหลังเจือจาง

$V_1$  = ปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง ( $\text{dm}^3$ )

$V_2$  = ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง ( $\text{dm}^3$ )

3. ทำสารละลายให้เจือจางโดยใช้ปิเปต ดูดสารละลายเข้มข้นมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรที่คำนวณจากข้อ 2
4. เก็บสารละลาย ปิดฉลากให้ชัดเจน

**การเตรียมสารละลายจากสารละลายเข้มข้น****หลักการ**

- 2.1 คำนวณหาปริมาณของสารละลายเดิมที่ใช้
- 2.2 ทำสารละลายให้เจือจาง
- 2.3 เก็บสารละลาย ปิดฉลากให้ชัดเจน

การทำสารละลายเข้มข้นให้เจือจางลง จำนวนโมลตัวถูกละลายก่อนและหลังการทำ ให้เจือจางจะมีค่าเท่าเดิม ดังนั้น

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (2.2)$$

$C_1$  = ความเข้มข้นสารละลายก่อนเจือจาง ( $\text{mol/dm}^3$ )

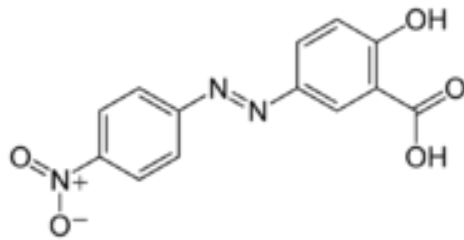
$C_2$  = ความเข้มข้นสารละลายหลังเจือจาง ( $\text{mol/dm}^3$ )

$V_1$  = ปริมาตรสารละลายก่อนเจือจาง ( $\text{dm}^3$ )

$V_2$  = ปริมาตรสารละลายหลังเจือจาง ( $\text{dm}^3$ )

### 2.1.3 สีย้อมบ่งบอกค่า พีเอช (pH indicator dyes) [14]

อะลิซาริน เยลโล อาร์ Alizarin yellow R เป็นสารเคมีที่ใช้เป็นทั้งตัวบ่งชี้ค่าความเป็นกรด เช่น สีย้อมอินทรีย์อุตสาหกรรม



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 (ก)สูตรโครงสร้าง Alizarin yellow R และ(ข) ตัวอย่างสาร Alizarin yellow R [14]

### 2.1.4 เซลลูโลสอะซิเตดเมมเบรน [15]

เซลลูโลสอะซิเตด (Cellulose Acetate) เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการใช้เซลลูโลสทำ ปฏิกิริยากับกรดอะซิติกเข้มข้น โดยมีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ประโยชน์จากเซลลูโลสอะซิเตด เช่น ผลิตเป็นเส้นใยอาร์แนล 60 ผลิตเป็นแผ่นพลาสติกที่ใช้ทำแผงสวิทช์และหุ้มสายไฟ

#### 2.1.4.1 อะซิเตดรุ่นสั้น ชื่อทดแทนของเซลลูโลสอะซิเตด (CA)

อะซิเตดรุ่นยาว เซลลูโลสอะซิเตด, จัดทำครั้งแรกในปี 1865 เป็นเอสเตอร์ของเซลลูโลส เซลลูโลสอะซิเตดจะถูกใช้เป็นฐานในการถ่ายภาพฟิล์มและเป็นองค์ประกอบในการยึดติดบางอย่างและยังใช้เป็นใยสังเคราะห์และในการผลิตตัวกรองบูห์รี

#### 2.1.4.2 ฟิล์มเซลลูโลสอะซิเตด

ฟิล์มเซลลูโลสในเตรคก่อนหน้านี้ที่ได้รับมาตรฐาน เมื่อสัมผัสกับความชื้น ความชื้นหรือกรด ฟิล์มเซลลูโลสในเตรค เริ่มเสื่อมสภาพไปสู่สภาพใช้งานไม่ได้ปล่อยกรดอะซิติกกับกลิ่นเปรี้ยวก่อให้เกิดกระบวนการที่จะเรียกว่า "กลุ่มอาการน้ำ สัมสาขุ" สต็อกฟิล์มอะซิเตดยังคงใช้ในการใช้งาน บางอย่างเช่นกล้องถ่ายภาพเชิงลบสำหรับภาพเคลื่อนไหวตั้งแต่ 1980, สต็อกฟิล์มโพลีเอสเตอร์ (บางครั้งเรียกภายใต้ชื่อทางการค้าของโกดัก "ESTAR Base" ได้กลายเป็น ที่รู้จักมากขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการใช้งานจดหมายเหตุ ฟิล์มอะซิเตดยังถูกนำมาใช้เป็นฐานสำหรับเทปแม่เหล็กก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นฟิล์มโพลีเอสเตอร์

### 2.1.4.3 เซลลูโลสอะซิเตดเทปคอมพิวเตอร์

เซลลูโลสอะซิเตดเทปแม่เหล็กได้รับการแนะนำโดย IBM ในปี 1952 สำหรับใช้ใน IBM ไดรฟ์ในเทป 726 IBM 701 คอมพิวเตอร์ มีน้ำหนักเบา ง่ายต่อการจัดเก็บและการพกพา มากกว่าเทปโลหะ นำโดย UNIVAC ใน 1951 สำหรับใช้งานในเทปไดรฟ์ของ UNISERVO ใน UNIVAC I คอมพิวเตอร์ ในปี 1956 เซลลูโลสอะซิเตดเทปแม่เหล็กถูกแทนที่ด้วย PET ฟิล์มเทปแม่เหล็กมีเสถียรภาพมากขึ้น สำหรับใช้งานในไดรฟ์ของ IBM เทป 727

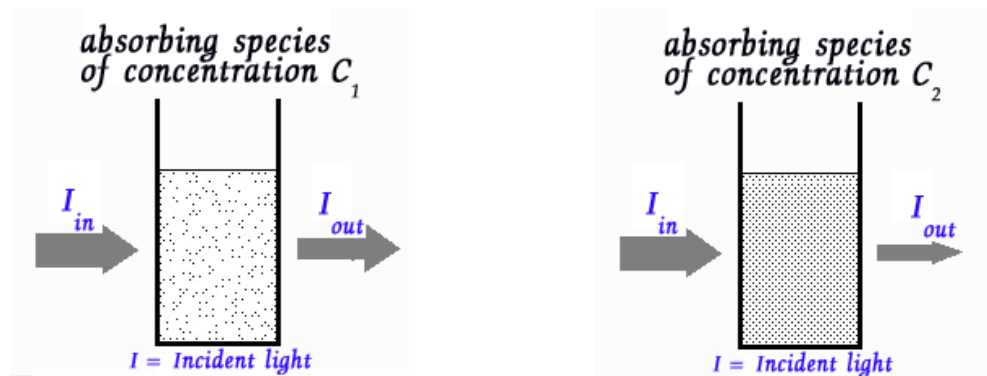
### 2.1.5 กฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer - Lambert law) [16]

#### 2.1.5.1 กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law)

เมื่อมีแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสงที่กระทบตัวกลางนั้น และความเข้มของแสงจะถูกแต่ละชั้นของตัวกลางดูดกลืนไว้ในสัดส่วนที่เท่ากัน

#### 2.1.5.2 กฎของเบียร์ (Beer's law)

เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น

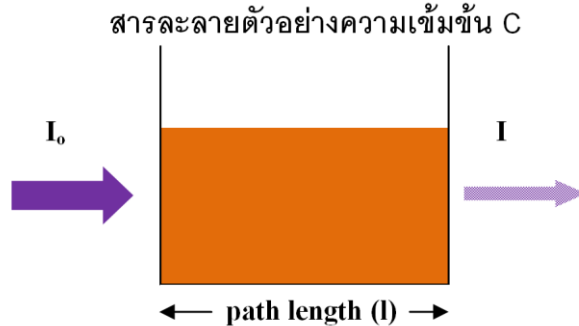


รูปที่ 2.2 แสดงความเข้มของลำแสงที่ผ่านสารละลายความเข้มข้น  $C_1$  และ  $C_2$  [16]

จากรูปถ้าความเข้มข้น  $C_2 > C_1$  ดังนั้นแสงที่ผ่านสารละลาย  $C_2$  ออกมาจะเหลือน้อยกว่าแสงที่ผ่านออกมาจากสารละลาย  $C_1$  เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงกว่าจะมีโมเลกุลที่สามารถดูดกลืนแสงขวางทางเดินแสงอยู่มากกว่า

เมื่อเราวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย ปริมาณความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารละลายที่ลำแสงต้องผ่าน จึงจำเป็นต้องรวม กฎของเบียร์ และกฎของแลมเบิร์ต เรียกเป็น กฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer - Lambert law) การวัดค่าการดูดกลืน

แสงของสารตัวอย่างเราสามารถทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในตัวอย่าง (Incident light:  $I_0$ ) แล้ววัดปริมาณแสงที่เหลืผ่านออกมา (Transmittance light:  $I$ ) โดยเทียบกับแสงที่ผ่านออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.3 แสดงความเข้มของลำแสงที่ผ่านสารละลายความเข้มข้น C ระยะทาง l [16]

Transmittance (T) เป็นสัดส่วนปริมาณแสงที่ผ่านออกมา (I) ต่อปริมาณแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่าง ( $I_0$ ) เขียนสมการได้ว่า

$$T = I/I_0 \quad (2.3)$$

Absorbance (A) นิยามสมการได้เป็น

$$A = \log(I/I_0) = -\log T \quad (2.4)$$

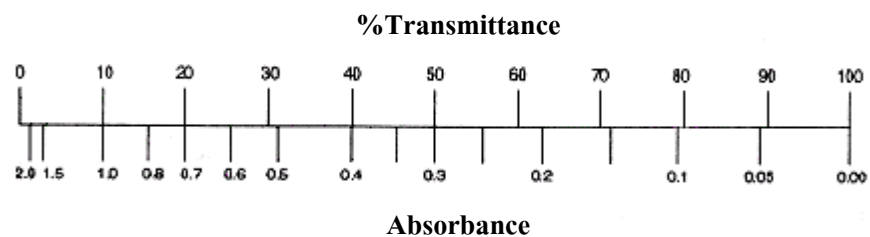
โดยทั่วไปจะรายงานค่า Transmittance เป็นเปอร์เซ็นต์ (%T) ดังนั้น

$$\begin{aligned} \%T &= 100(I/I_0) \\ \log(\%T) &= \log(100I/I_0) \\ \log(\%T) &= 2 + \log(I/I_0) \\ \log \%T &= 2 - A \end{aligned} \quad (2.5)$$

ดังนั้น ค่า T มีค่าอยู่ในช่วง 0 – 1 และ %T มีค่าตั้งแต่ 0 - 100 ส่วน  $A = 0$  เมื่อแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่างไม่ถูกดูดกลืนไว้ และผ่านออกมา 100%,  $A = 1$  เมื่อแสงผ่านออกมาเพียง 10% และ  $A = 2$  เมื่อแสงผ่านออกมาน้อยมากเพียง 1%

ตารางที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Absorbance กับ % Transmittance

| Transmittance<br>(I/I <sub>0</sub> ) | %T<br>(log I/I <sub>0</sub> ) | log %T | Absorbance<br>(-log T) |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------|
| 1                                    | 100                           | 2      | 0                      |
| 0.1                                  | 10                            | 1      | 1                      |
| 0.01                                 | 1                             | 0      | 2                      |
| 0.001                                | 0.1                           | -1     | 3                      |



รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Absorbance กับ % Transmittance [16]

ความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และความเข้มข้น (Concentration) ค่าการดูดกลืนแสงของสารมีความสำคัญอย่างยิ่งในเชิงปริมาณวิเคราะห์ เนื่องจากค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นตามกฎของเบียร์ - แลมเบิร์ต (Beer - Lambert law) ดังสมการ

$$A = \epsilon cl \quad (2.6)$$

เมื่อ  $A$  = ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (absorbance)

$\epsilon$  = เป็นสมบัติจำเพาะของสารที่ดูดกลืนและวัดที่ความยาวค่าหนึ่งเรียกว่า molar absorptivity ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

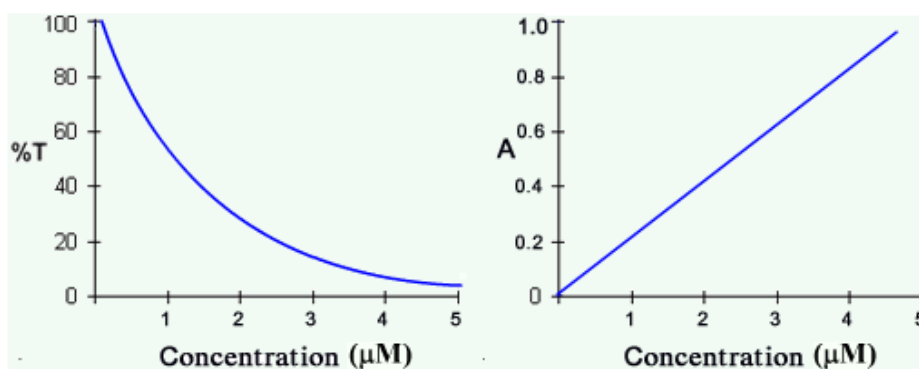
$l$  = ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์นั่นเอง (cm)

$c$  = ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

ถ้าความเข้มข้นของสารอยู่ในหน่วยอื่นจะเขียนสมการเป็น

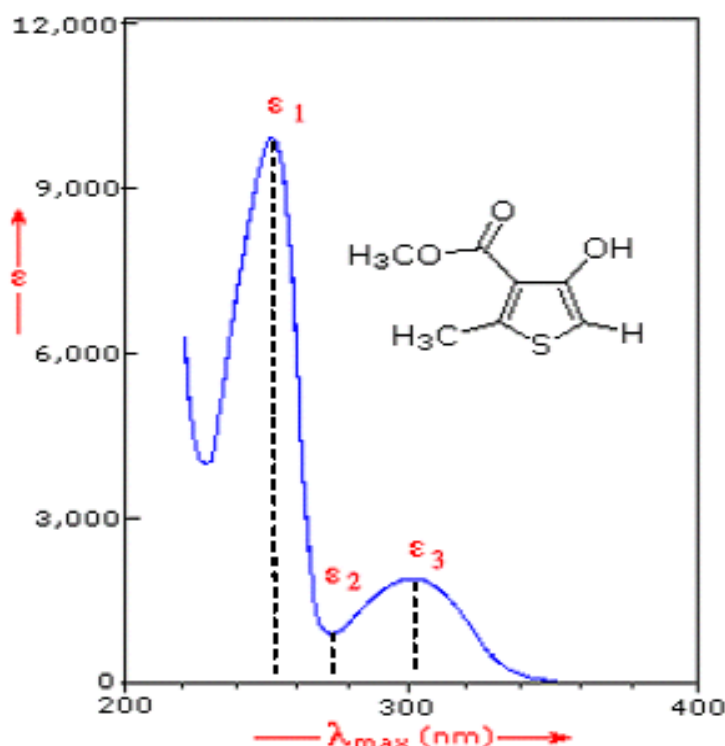
$$A = acl \quad (2.7)$$

โดยที่  $a$  = absorptivity ซึ่งเป็นค่าคงที่ขึ้นกับชนิดของสารและความยาวคลื่น



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง Concentration กับ %T และ Absorbance [16]

โมลาร์ แอปซอบติวิตี (molar absorptivity) เป็นค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารและความยาวคลื่นที่วัด ดังนั้นถ้าเรานำเอาสารละลายชนิดหนึ่ง ซึ่งมีความเข้มข้นค่าหนึ่ง ( $c$  คงที่) มาวัดค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่างๆ โดยใช้เซลล์ที่มีความหนาเท่าเดิม ( $l$  คงที่) เราจะหาค่าที่ความยาวคลื่นนั้นๆ ได้จากกฎเบียร์-แลมเบิร์ตคือ  $A = cl$  ดังนั้นเท่ากับ  $A/lc$  ( $l$  และ  $c$  คงที่) เช่น จากรูปจะเห็นว่าอนุพันธ์ของไทโอฟิน (thiophene) ที่ความยาวคลื่นหนึ่งๆจะมีค่าหนึ่ง ดังนั้นจึงนึกเสมอว่าค่าไม่ขึ้นกับความเข้มข้น แต่เป็นค่าเฉพาะที่ความยาวคลื่นหนึ่งของสาร ซึ่งการหาจากวิธีการอ่านค่าการดูดกลืน นั้นจะต้องอยู่ในช่วงเงื่อนไขของกฎของเบียร์ นั่นคือความเข้มข้นที่ใช้ต้องอยู่ในช่วงที่กราฟมาตรฐานมีความเป็นเส้นตรง



รูปที่ 2.6 แสดงค่าที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของอนุพันธ์ไทโอฟิน [16]

จากรูปที่ 2.6 ที่ความยาวคลื่นประมาณ 250 nm จะให้ค่า  $\epsilon_{\max}$  ดังนั้นที่ความยาวคลื่นนี้จะเรียกว่า  $\lambda_{\max}$  ในการเลือกความยาวคลื่นสำหรับการวัดการดูดกลืนแสงของสารนิยมวัดที่  $\lambda_{\max}$  เพราะมีค่า  $\epsilon$  มากสุด ดังนั้นค่าการดูดกลืนแสงก็จะสูงแต่ในทางปฏิบัติ เราไม่จำเป็นต้องเลือกวัดที่  $\lambda_{\max}$  ก็ได้ ในกรณีที่  $\lambda_{\max}$  นั้นอาจให้ค่าการดูดกลืนแสงที่สูงจนเกินไปไม่เหมาะกับช่วงความเข้มข้นที่เราศึกษา ซึ่งเราสามารถเลือกที่ ความยาวคลื่นค่าอื่นๆได้ตามความเหมาะสม

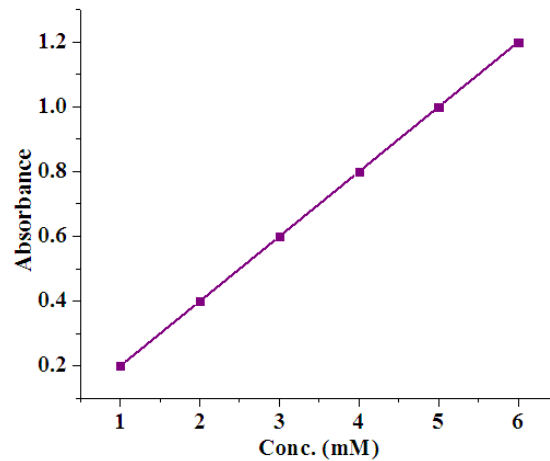
การที่เราทราบค่า molar absorptivity ของสารจะมีประโยชน์มากในทางปฏิบัติการจริง โดยเฉพาะในกรณีที่สารมีราคาแพงมาก หรือมีความเป็นพิษสูง เพราะเราสามารถคำนวณช่วงความเข้มข้นของสารได้เลยว่า ช่วงความเข้มข้นเท่าใดสารจะมีค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วงการใช้งานปกติ (working range) ซึ่งโดยทั่วไปนิยมวัดให้ค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วง 0.1–1.0 โดยไม่จำเป็นต้องเตรียมความเข้มข้นต่างๆ มาทดลองวัดค่าการดูดกลืน

#### 2.1.5.3 กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (Calibration curve)

เราทราบแล้วว่า ค่าการดูดกลืนแสงของสารมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของสารหรือปริมาณของเนื้อสารนั้นตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต ดังนั้นถ้าเรานำความสัมพันธ์นี้มาสร้างกราฟและได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง เราจะเรียกกราฟนี้ว่า กราฟความเข้มข้นมาตรฐาน (calibration curve)

กราฟความเข้มข้นมาตรฐานนี้มีประโยชน์มากในเชิงปริมาณวิเคราะห์ เพราะสามารถใช้เทียบเพื่อหาความเข้มข้นของสารที่ไม่ทราบค่าได้ โดยที่สารที่ไม่ทราบค่าความเข้มข้นนั้นจะต้องอยู่ในช่วงความเข้มข้นมาตรฐานที่ทราบค่าแล้ว และเส้นกราฟความเข้มข้นมาตรฐานจะต้องเป็นเส้นตรงเสมอ

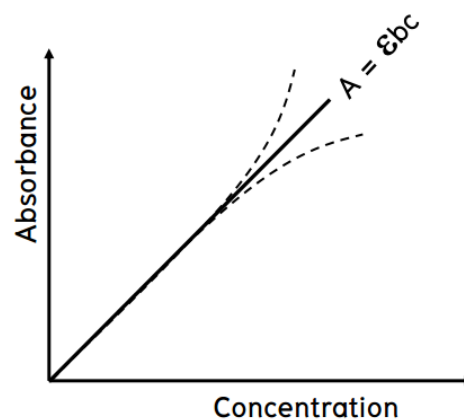
วิธีการสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน คือ นำสารละลายมาตรฐาน (standard solution) ที่ทราบค่าความเข้มข้นที่แน่นอนอย่างน้อย 3-4 ความเข้มข้น มาวัดค่าการดูดกลืนแสง จากนั้นก็นำความสัมพันธ์ที่ได้ไปสร้างกราฟ ส่วนความเข้มข้นที่ไม่ทราบค่าก็นำไปวัดค่าการดูดกลืนเช่นเดียวกัน แล้วนำค่าการดูดกลืนนั้นไปเทียบกับกราฟความเข้มข้นมาตรฐานหรือคำนวณจากสมการเชิงเส้นของกราฟความเข้มข้นมาตรฐานเพื่อย้อนกลับมาเป็นความเข้มข้น เราก็จะทราบค่าความเข้มข้นของสารนั้นได้ รูปที่ 2.7 แสดงการวัดค่าการดูดกลืนแสงเพื่อนำมาสร้างกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน



รูปที่ 2.7 แสดงกราฟความเข้มข้นมาตรฐาน [16]

#### 2.1.5.4 การเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์ (Deviation from Beer's law)

เมื่อทราบมาแล้วจากกฎของเบียร์ว่า ค่าการดูดกลืนจะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้น ดังนั้นเมื่อเราเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืน (A) กับความเข้มข้น (c) เมื่อความหนาของเซลล์คงที่จะได้กราฟเส้นตรงแต่ในบางครั้งพบว่าอาจจะเกิดการเบี่ยงเบนได้ความสัมพันธ์ที่ไม่เป็นเส้นตรง ซึ่งอาจเป็นการเบี่ยงเบนในเชิงบวก (positive deviation) คือค่าการดูดกลืนให้แนวโน้มสูงกว่าปกติ ทำให้กราฟที่ได้โค้งขึ้นหรือเป็นการเบี่ยงเบนเชิงลบ (negative deviation) คือค่าการดูดกลืนมีแนวโน้มต่ำลงทำให้กราฟโค้งลง



รูปที่ 2.8 แสดงการเบี่ยงเบนที่ไม่เป็นไปตามกฎของเบียร์ [17]

### 2.1.6 เครื่องมือวัดค่า พีเอช [17-19]

วิธีวัด พีเอชของสารละลายวัดได้ 2 วิธี ดังนี้

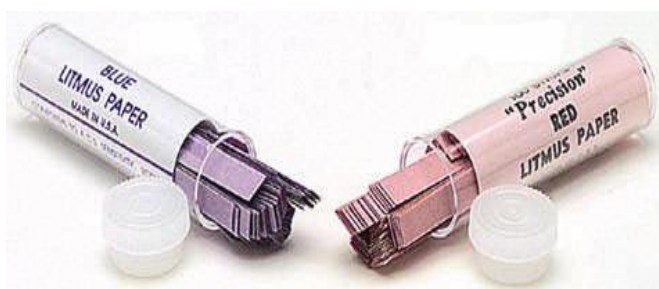
1. วิธีเปรียบเทียบสี วิธีนี้วัดพีเอชโดยประมาณ (มีความถูกต้อง  $\pm 0.5$  หน่วยพีเอช) ซึ่งทำได้โดยเติมอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมลงในสารละลายที่ต้องการวัดพีเอชแล้วเปรียบเทียบ กับสารละลายบัฟเฟอร์ที่ทราบค่า พีเอช แน่นอน ซึ่งได้เติมอินดิเคเตอร์ชนิดเดียวกันไปแล้วหรือใช้กระดาษชูปอินดิเคเตอร์ (กระดาษพีเอช) จุ่มลงไปแล้วเปรียบเทียบกับสีมาตรฐาน

2. วิธีวัดความต่างศักย์วิธีนี้ วัดพีเอชได้อย่างละเอียด (มีความถูกต้อง 0.01% หน่วยพีเอช) โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า พีเอชมิเตอร์ ซึ่งวัดพีเอชของสารละลายได้โดยการวัดความต่างศักย์ ระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว

#### 2.1.6.1 วิธีเปรียบเทียบสี

##### Litmus Paper

กระดาษลิตมัส เป็นกระดาษที่ใช้ทดสอบสมบัติความเป็นกรด-เบสของของเหลว กระดาษลิตมัสมี สอง สีคือสีแดงหรือสีชมพูและสีน้ำเงินหรือสีฟ้า



รูปที่ 2.9 แสดงภาพตัวอย่างของกระดาษลิตมัส [17]

##### Universal pH indicator dye (Liquid)

คือสีย้อมที่แสดงสมบัติความเป็นกรด -เบสของสารละลาย สีผสมหลายๆสี ซึ่งพีเอชอยู่ในช่วง พีเอช 0-14 โดยการหยดสารใส่ภาชนะที่เตรียมไว้ ซึ่งในภาชนะจะมีสารละลายที่ใช้ทดสอบอยู่แล้วนำ มา เทียบกับกระดาษวัดแถบสี



รูปที่ 2.10 แสดงภาพตัวอย่างของยูนิเวอร์แซลพีเอชอินดิเคเตอร์ (Liquid) [17]

#### Universal pH indicator dye (Paper)

กระดาษพีเอชเป็นกระดาษที่ชุบด้วย Universal indicator ใช้ทดสอบความเป็นกรด-เบสของสารละลายได้สะดวก โดยการตัดเป็นชิ้นเล็กๆและนำสารละลายมาแตะบนกระดาษแล้วนำผลที่ได้ไปเทียบสีของค่าพีเอชที่แผ่นเทียบสีบนกล่องบรรจุ



รูปที่ 2.11 แสดงภาพตัวอย่างของยูนิเวอร์แซลพีเอชอินดิเคเตอร์ (Paper) [17]

ตารางที่ 2.2 แสดงช่วงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์บางชนิด

| อินดิเคเตอร์         | ช่วง pH ที่เปลี่ยนสี | สีที่เปลี่ยน    |
|----------------------|----------------------|-----------------|
| ไทมอนบลู (กรด)       | 1.2 - 2.8            | แดง-เหลือง      |
| โบรโมฟีนอลบลู        | 3.0 - 4.6            | เหลือง-น้ำเงิน  |
| คองโกเรด             | 3.0 - 5.0            | น้ำเงิน-แดง     |
| เมทิลออเรนจ์         | 3.2 - 4.4            | แดง-เหลือง      |
| โบรโมครีซอลกรีน      | 3.8 - 5.4            | เหลือง-น้ำเงิน  |
| เมทิลเรด             | 4.2 - 6.3            | แดง-เหลือง      |
| อะโซลิตมิน (ลิตมัส)  | 5.0 - 8.0            | แดง-น้ำเงิน     |
| โบรโมครีซอลเพอร์เฟิล | 5.2 - 6.8            | เหลือง-ม่วง     |
| โบรโมไทมอนบลู        | 6.0 - 7.6            | เหลือง-น้ำเงิน  |
| ครีซอลเรด            | 7.0 - 8.8            | เหลือง-แดง      |
| ฟีนอลเรด             | 6.8 - 8.4            | เหลือง-แดง      |
| ไทมอนบลู (เบส)       | 8.0 - 9.6            | เหลือง-น้ำเงิน  |
| ฟีนอล์ฟทาลีน         | 8.3 - 10.0           | ไม่มีสี-ชมพู    |
| ไทมอล์ฟทาลีน         | 9.4 - 10.6           | ไม่มีสี-น้ำเงิน |
| อะลิซาลินเซลโล อาร์  | 10.1 - 12.0          | เหลือง-แดง      |

#### 2.1.6.2 วิธีวัดความต่างศักย์

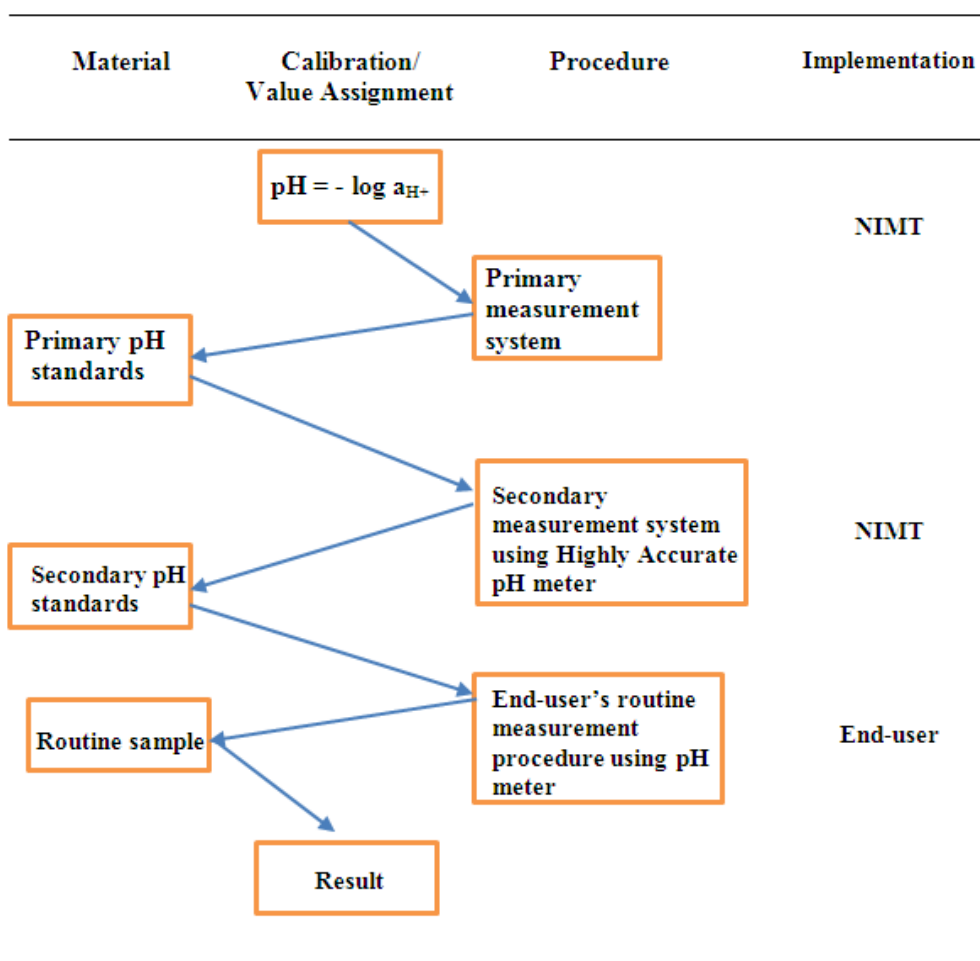


รูปที่ 2.12 แสดงภาพตัวอย่างของ pH glass electrode แบบต่างๆ [17]

pH meter เป็นเครื่องมือที่มีความถูกต้องมากกว่า 2 ข้อที่กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว เครื่อง pH meter มีหลายแบบ เช่น แบบปากกา หรือ แบบมือถือ (hand held pH meter) pH meter แบบนี้ยังคงมีความถูกต้องมากกว่ากระดาษ แต่ยังไม่ค่อยดีเท่าเครื่อง pH meter ซึ่งจะเหมาะกับงานในภาคสนามที่ไม่ต้องการความ

ถูกต้องมากนัก แบบตั้งโต๊ะ ซึ่งแบบนี้จะมีความถูกต้องมากกว่าแบบปากกา หรือ แบบมือถือ สามารถวัดค่าได้ถึงทศนิยมตำแหน่งที่ 2 หรือ 3

การใช้งานจะต้องปรับเทียบมาตรฐานก่อนการใช้โดยการปรับเทียบกับสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (pH 4 ,7 หรือ 10) อย่างน้อย 2 ค่า ที่มีค่าครอบคลุมในช่วงที่เราต้องการวัด วิธีการวัดทำได้โดยล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำปราศจากไอออน หรือน้ำกลั่น และซับด้วยกระดาษทิชชู แล้วรีบจุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายที่ต้องการวัดอย่างรวดเร็วเพื่อให้การวัดค่า pH มีความถูกต้องแม่นยำมากขึ้น จึงจำเป็นที่จะต้องนำเอาระบบมาตรวิทยาเข้ามาเกี่ยวข้อง สำหรับระบบมาตรวิทยาของการวัดค่า pH นั้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระดับเช่นเดียวกันกับระบบการวัดอื่นๆ คือเริ่มต้นด้วยระดับปฐมภูมิ (Primary method) ระดับทุติยภูมิ (Secondary method) และระดับตติยภูมิ หรือระดับทำงาน (Tertiary or working method) โดยทั้ง 3 ระดับจะต้องสามารถสอบกลับไปยังมาตรฐานที่สากลยอมรับ ซึ่งได้แก่มาตรฐานของชาติ SI units หรือในกรณีของ pH measurement จะสอบกลับไปที่วิธีของการวัด (definitive method) ได้ดังนี้



รูปที่ 2.13 แสดงการสอบกลับได้ของระบบการวัดค่าความเป็นกรด-เบส [17]

รูปที่ 2.13 สามารถอธิบายได้ดังนี้ จากนิยามของการวัดค่า pH ( $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ ) นั้นระบบที่ใช้ในการวัดค่า pH ในระดับปฐมภูมิคือ Harned cell measurement system โดยที่ primary method of measurement คือวิธีมาตรฐานที่มีคุณภาพสูงสุดทางมาตรวิทยา โดยที่วิธีการนั้น มีรายละเอียดและการอธิบายอย่างสมบูรณ์พร้อมทั้งมีการระบุค่าความไม่แน่นอนของผลการวัดและสามารถเชื่อมโยงสู่หน่วยวัดมาตรฐาน SI unit

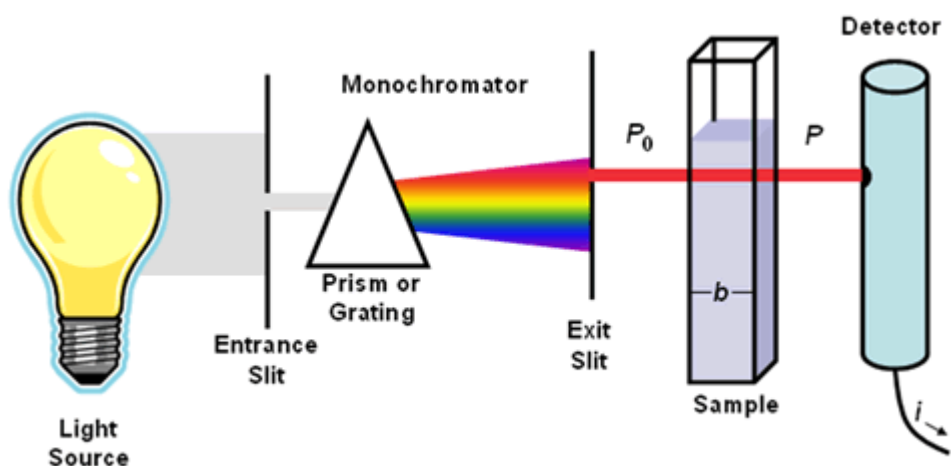
วิธีการสอบเทียบ (Calibration) เครื่อง pH meter เป็นขั้นตอนสำคัญซึ่งมีรายละเอียดขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

1. เปิดเครื่องเพื่ออุ่นเครื่อง เพื่อให้มีความเสถียรของกระแสไฟฟ้าตามที่ผู้ผลิตแนะนำ
2. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น
3. เลือกสารละลายบัฟเฟอร์ 2 ชนิดเพื่อให้ครอบคลุมช่วงที่ทำการวัดตัวอย่าง โดยที่สารละลายบัฟเฟอร์และตัวอย่างจะต้องมีอุณหภูมิต่างกันไม่เกิน  $2^{\circ}\text{C}$
4. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์ตัวที่หนึ่ง ให้เครื่อง pH meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH meter
5. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น
6. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์ตัวที่สอง ให้เครื่อง pH meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH meter สำหรับเครื่องที่สามารถคำนวณค่าความชันมาให้ได้ เครื่องจะแสดงค่าความชันออกมาให้ หรือรายงานผลออกมาเป็น % efficiency
7. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น
8. นำไปทดสอบตัวอย่าง

โดยมีเงื่อนไขของการวัดดังนี้

1. ค่าอุณหภูมิจะต้องไม่ต่างกันเกิน  $2^{\circ}\text{C}$
2. ค่า pH ที่อ่านได้ ต้องไม่ต่างกันเกิน 0.02 pH unit

### 2.1.7 สเปกโตรมิเตอร์ [20]



รูปที่ 2.14 แสดงภาพการทำงานหลักการทำงานของวิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ [21]

เครื่องสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่นำ เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัม ไปใช้งาน ทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด เครื่องสเปกโตรมิเตอร์โดยทั่วไปจะมีส่วนประกอบหลักๆที่เหมือนกัน ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติง หรือโมโนโครเมเตอร์ เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัดแหล่งกำเนิดแสง จะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ตัวที่นิยมใช้ คือ หลอดทังสเตนฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320 - 2,500 nm สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีนั้นจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดคิวเทอริยม ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 nm แต่แสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดนั้นจะมีความยาวคลื่นต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้โมโนโครเมเตอร์ เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ หลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นค่าเดียวจะผ่านไปยังเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบ (cuvettes) ซึ่งมีรูปร่างต่างๆ กันออกไป แต่โดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นกล่องทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้าง ภายใน 1 cm (ซึ่งค่านี้จะเป็นค่าระยะทางเดินของแสงที่ผ่านเข้าไปใน ตัวอย่างตามกฎของ Beer -Lambert)

เครื่องสเปกโตรมิเตอร์บางรุ่น สามารถใช้หลอดทดลองเป็นคิวเวทได้ แต่คิวเวทที่ดีที่สุดนั้น ทำมาจากควอตซ์ที่มีคุณภาพสูง สำหรับคิวเวทที่ทำจากแก้วหรือพลาสติกนั้น ก็เป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป แต่สามารถใช้ได้เฉพาะในช่วงแสงขาวเท่านั้น เพราะแก้วและพลาสติกดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวี แสงในส่วนที่ไม่ถูกดูดกลืนจะเดินทางผ่านตัวอย่างมาถึงเครื่องตรวจวัด สำหรับเครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ ได้แก่ PMT (photomultiplier tube), diode arrays และ CCDs (charge coupled devices) เครื่องจะทำ

การบันทึกค่าความยาวคลื่นร่วมกับค่ามุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืน ผลของสเปกตรัมที่ได้ จะแสดงในรูปของกราฟระหว่างค่า absorbance และค่า wavelength

เครื่องสเปกโตรมิเตอร์สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ แบบลำแสงเดี่ยวและแบบลำแสงคู่สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยว เป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือนี้ได้รับการออกแบบให้สามารถใช้งานได้ง่ายสะดวกและมีราคาไม่แพงมากนัก สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้นแสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิง ขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่างเครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่ บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัว เพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง เครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้

### ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์

#### 1. แหล่งกำเนิดแสง (light source)

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอด้วย



รูปที่ 2.15 แสดงภาพตัวอย่างของแหล่งกำเนิดแสงแบบหลอดคิวดิวเทอเรียมและหลอดทังสเตนตามลำดับ [22]

สำหรับความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลตจะใช้หลอดคิวดิวเทอเรียม (Deuterium lamp) เป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งให้แสงในช่วง 185-375 nm หลักการคือทำให้อะตอมคิวดิวเทอเรียมที่อยู่ในสถานะคายพลังงานออกมา ส่วนหลอดทังสเตน (tungsten filament lamp) จะให้ความยาวคลื่นครอบคลุมช่วงแสงที่มองเห็นได้ คือตั้งแต่ 320-2500 nm หลักการจะคล้ายกับหลอดไฟทังสเตนธรรมดาคือให้กระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไปจนกระทั่งหลอดทังสเตนร้อนและเปล่งรังสีออกมา โดยปกติจะเปิดเครื่องทิ้งไว้

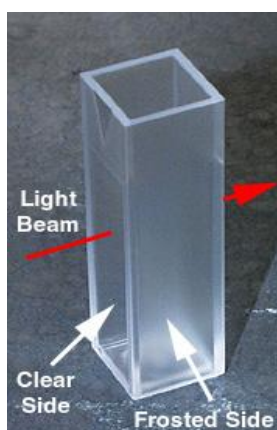
ก่อนใช้งานประมาณ 30 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าหลอดคิวเทอริยมหรือหลอดทั้งสแตนเลสให้แสงที่มีความเข้มสม่ำเสมอ

## 2. ส่วนเลือกความยาวคลื่น (wavelength selector)

เป็นส่วนที่ใช้แยกความยาวคลื่นที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเป็นแสงที่มีหลายๆ ความยาวคลื่น (polychromatic wavelength) ให้เป็นแถบแสงในช่วงแคบๆหรือเป็นความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic wavelength) เครื่องมือสมัยก่อนจะใช้ปริซึมหรือฟิลเตอร์สำหรับแยกความยาวคลื่น แต่ปัจจุบันเปลี่ยนมาใช้โมนโครเมเตอร์ (monochromator) แบบเกรตติง (grating) สะท้อนแสงซึ่งมีลักษณะเป็นร่องเล็กๆขนานกันจำนวนมาก แสงจากแหล่งกำเนิดแสงจะตกกระทบลงบนผิวหน้าของร่องแล้วสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเฉพาะความยาวคลื่นที่เราเลือกเท่านั้น มันจึงจะผ่านช่องแสงออก (exit slit) ไปสู่สารตัวอย่าง

## 3. ภาชนะใส่สารตัวอย่าง

ภาชนะใส่สารตัวอย่างสำหรับสเปกโตรมิเตอร์จะเรียกว่าเซลล์หรือคิวเวท (cuvette) มีหลายแบบหลายขนาดด้วยกันขึ้นกับการใช้งาน หลักสำคัญในการเลือกใช้ก็คือการวัดในช่วงแสงอัลตราไวโอเลตจะต้องใช้เซลล์ที่ทำจากควอตซ์ (quartz) เท่านั้น เนื่องจากแก้วสามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตได้ ส่วนเซลล์ที่ทำจากแก้วจะใช้วัดในช่วงแสงที่มองเห็นได้ นั่นหมายความว่าถ้าเราต้องการวัดสารในช่วงแสงที่มองเห็นได้ก็ควรจะใช้เซลล์ที่ทำจากแก้ว การใช้เซลล์ควอตซ์ไม่ได้มีผลให้การวัดแสงดีขึ้นแต่จะสิ้นเปลืองเปล่าประโยชน์เพราะควอตซ์ราคาแพงกว่าแก้วมาก



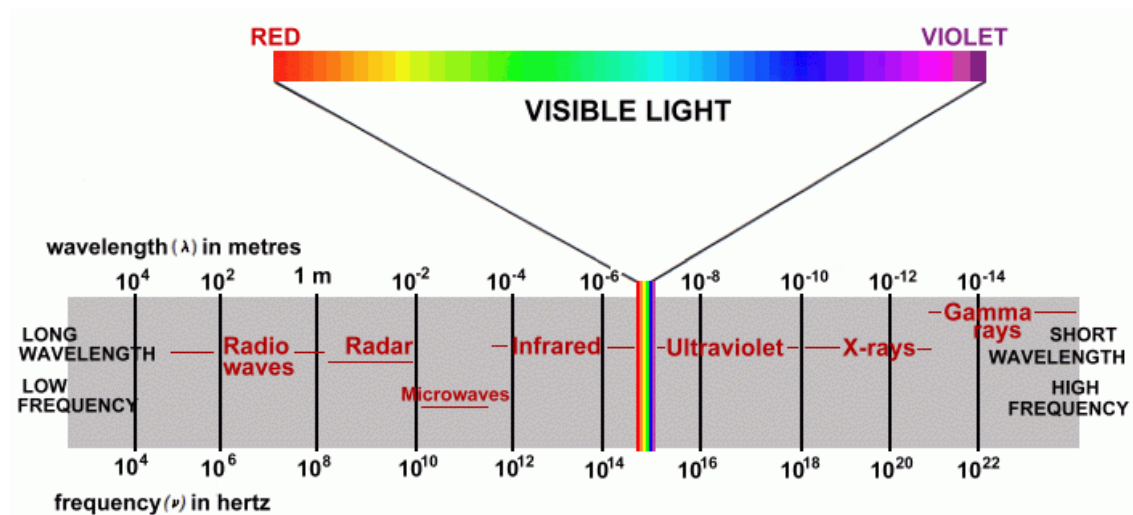
รูปที่ 2.16 แสดงภาพภาชนะใส่ตัวอย่าง [23]

### 2.1.7.1 Spectrum

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีแถบสเปกตรัม ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นสั้น (รวมทั้งรังสีแกมมาและรังสีเอ็กซ์) ไปจนถึงช่วงความยาวคลื่นยาว (รวมถึงไมโครเวฟ และคลื่นวิทยุ) รังสียูวีและแสงขาวเป็นเพียงส่วนเล็กๆ ส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยมีความยาวคลื่นประมาณ 190 - 800 นาโนเมตร

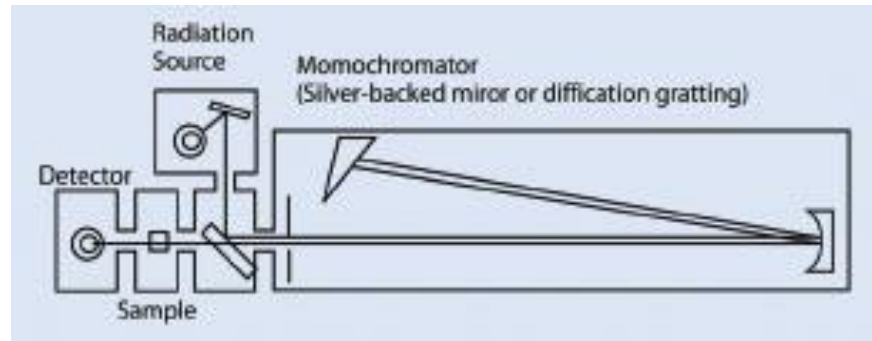
### 2.1.7.2 Spectroscopy

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาเทคนิค สเปกโตรสโคปี ได้ถูกนำไปใช้งานต่างๆ อย่างมากมาย เครื่องมือที่นำเทคนิคนี้ไปใช้จะมีความแตกต่างจากเครื่องมือตัวแรกเป็นอย่างมาก แต่เครื่องมือเหล่านี้ ก็ทำงานบนหลักการพื้นฐานเดียวกัน คือ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสาร เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสง ในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า

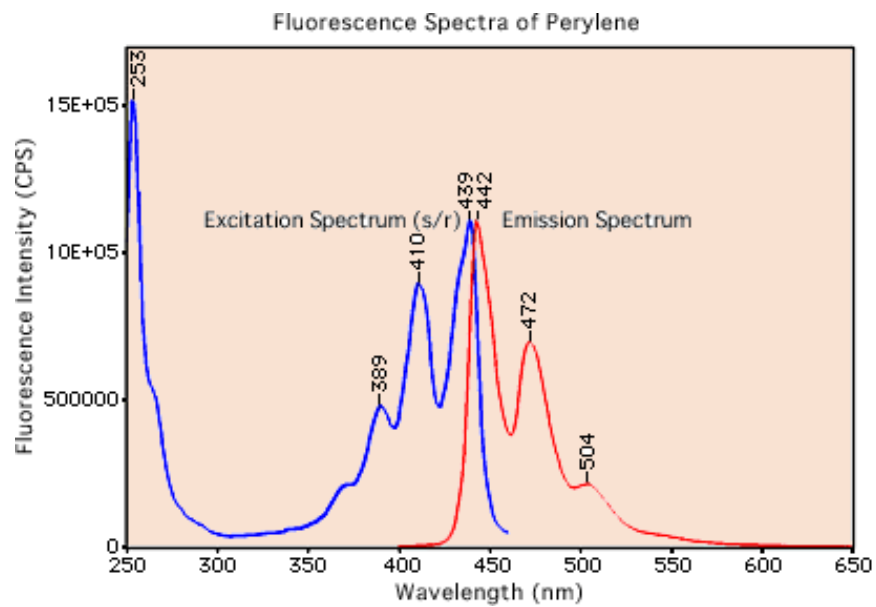


รูปที่ 2.17 แสดงแถบสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [24]

เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิด ที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer - Lambert ค่าการดูดกลืนแสงหรือค่าการดูดกลืนของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ เมื่อได้รับพลังงานเพียงพออิเล็กตรอนภายใน โมเลกุลมีการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน



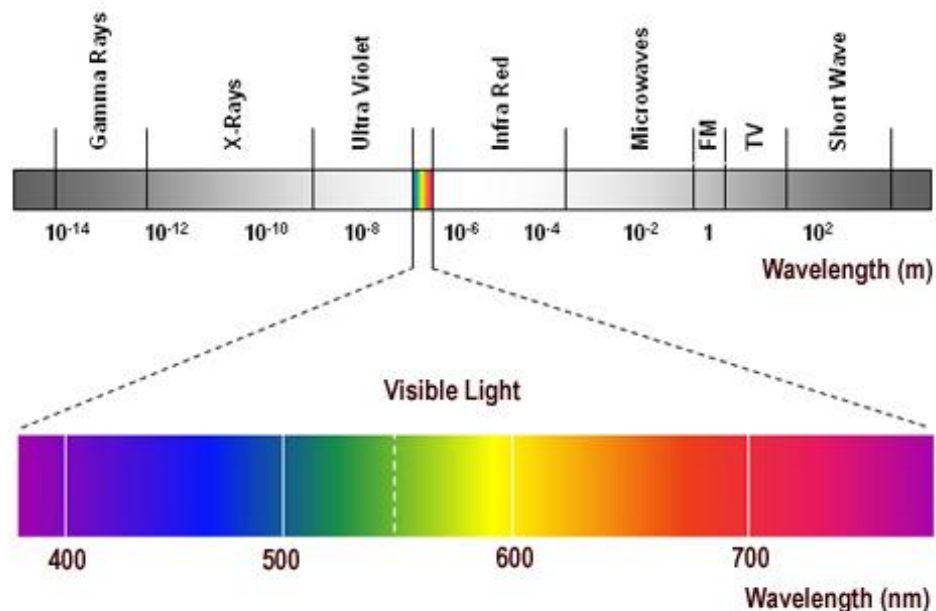
รูปที่ 2.18 แผนผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว [20]



รูปที่ 2.19 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการวัดตรวจสอบด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ [20]

### 2.1.8 ทฤษฎีสีแสง (Light Color) [25-26]

แสง เป็นพลังงานรังสี (radiation energy) ที่ตารับรู้และมีปฏิกิริยาตอบสนองด้วยกระบวนการวิเคราะห์แยกแยะของสมอง ตา สามารถวิเคราะห์พลังงานแสงโดยการรับรู้วัตถุสัมพันธ์กับตำแหน่ง ทิศทาง ระยะทาง ความเข้มของแสง และความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ สี เป็นลักษณะความเข้มของแสงที่ปรากฏแก่สายตาให้เห็นเป็นสีโดยผ่านกระบวนการรับรู้ด้วยตา การจะรับข้อมูลจากตา โดยที่ตาได้ผ่านกระบวนการวิเคราะห์ข้อมูลพลังงานแสงมาแล้ว ผ่านประสาท สัมผัสการมองเห็น ผ่านศูนย์สลับเปลี่ยนในสมองไปสู่ศูนย์การมองเห็นภาพ การสร้างภาพหรือการมองเห็นก็คือ การที่ข้อมูลได้ผ่านการวิเคราะห์แยกแยะให้เรารับรู้ถึงสรรพสิ่งรอบตัว

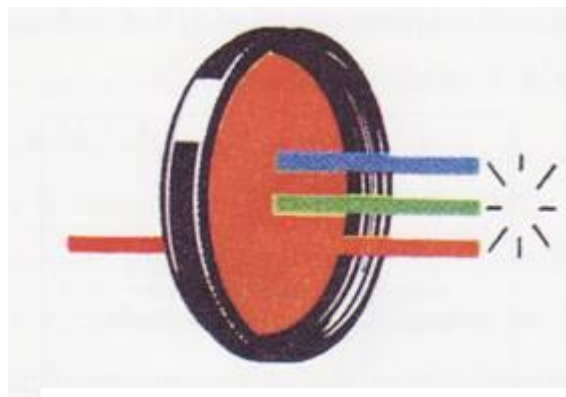


รูปที่ 2.20 แสดงกระบวนการวิเคราะห์ข้อมูลพลังงานแสง [25]

ทฤษฎีสีแสงมีชื่อเรียกอีกหลายชื่อเช่นแม่สีบวก (Additive Color) แม่สีของนักวิทยาศาสตร์ (Scientific Color) หรือแม่สีแสงสีประเพณีนี้เป็นเรื่องที่เกี่ยวข้องกันระหว่าง สี ความร้อน และแสง การตรวจวัดคลื่นแสงเริ่มขึ้นในคริสต์ศตวรรษที่ 19 ในปี 1928 ไรท์ (W.D.Wright) และกิลด์ (J.Guild) ประสบความสำเร็จในการตรวจวัดคลื่นแสงครั้งสำคัญและได้รับการรับรองจาก Commission Internationale de l'Eclairage หรือ CIE ในปี 1931โดยถือว่าการตรวจวัดมาตรฐานสามเหลี่ยมสี CIE เป็นภาพแสดงรูปสามเหลี่ยมเกือบดำ นำเสนอไว้ในปี 1931 โดยการวิเคราะห์สีจากแสงสเปกตรัม สัมพันธ์กับความยาวคลื่นแสง แสดงถึงแสงสีขาวท่ามกลางแสงสเปกตรัมรอบรูปเกือบดำ โค้งรูปเกือบดำแสดงความยาวคลื่นจาก 380 - 780 nm สามเหลี่ยมสี CIE สร้างขึ้นตามระบบความสัมพันธ์พิคิต X และ Y คาร์เตอร์เขียนในทางคณิตศาสตร์จากมุมตรงข้าม 3 มุมของรูปเกือบดำคือสีน้ำ เงินม่วงเข้มประมาณ

400 nm สีเขียวประมาณ 520 nm และสีแดงประมาณ 700 nm คือสีจากแสงที่จะนำมาผสมกันและก่อให้เกิดสีต่าง ๆ ขึ้น แสงสีแดงมีความยาวคลื่นสูงสุดแต่มีความถี่คลื่นต่ำสุดจะหักเหได้น้อยที่สุด และแสงสีม่วงจะมีความยาวคลื่นน้อยสุด แต่มีความถี่คลื่นสูงสุด และหักเหได้มากที่สุด

โครงสร้างของสามเหลี่ยมสี CIE นี้ มีได้ขึ้นอยู่กับการทฤษฎีใดทฤษฎีหนึ่งแต่เกิดจากการทดลองกันคว้าทางวิทยาศาสตร์ ระบบการพิมพ์อุตสาหกรรม การถ่ายภาพภาพยนตร์ โทรทัศน์ ได้ใช้โครงสร้างสีนี้เป็นหลักในระบบการพิมพ์ สีจากด้าน 3 ด้านของรูปเกือกม้าคือ สีเหลือง ฟา สีม่วงแดงและสีดำเป็นหลักส่วนในการถ่ายภาพภาพยนตร์ โทรทัศน์และจอคอมพิวเตอร์ใช้สีจากมุมทั้งสาม คือ แดง เขียว น้ำเงิน เป็นหลัก ในราวปี ค.ศ. 1666 เซอร์ ไอแซค นิวตันได้แสดงให้เห็นว่า สีคือส่วนหนึ่งในธรรมชาติของแสงอาทิตย์ โดยให้ลำแสงส่องผ่านแท่งแก้วปริซึม แสงจะหักเหเพราะแท่งแก้วปริซึม ความหนาแน่นมากกว่าอากาศ เมื่อลำแสงหักเหผ่านปริซึมจะปรากฏแถบสีสเปกตรัม (Spectrum) หรือที่เรียกว่า สีรุ้ง (Rainbow) คือ สีม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด แดง เมื่อแสงตกกระทบโมเลกุลของสาร พลังงานบางส่วนจะถูกกลืนสีจากแสงบางส่วน และสะท้อนสีบางสีให้ปรากฏเห็นได้ พื้นผิววัตถุที่เราเห็นเป็นสีแดงเพราะวัตถุดูดกลืนแสงสีอื่นไว้สะท้อนเฉพาะแสงสีแดงออกมา วัตถุสีขาวจะสะท้อนแสงสีทุกสีและวัตถุสีดำจะดูดกลืนทุกสี



รูปที่ 2.21 แสดงการดูดกลืนแสง [27]

จากทฤษฎีการหักเหของแสงของนิวตันและจากสามเหลี่ยมสี CIE พบว่า แสงสีเป็นพลังงานเพียงชนิดเดียวที่ปรากฏจากด้านทั้ง 3 ด้านของรูปสามเหลี่ยมสี CIE นักวิทยาศาสตร์ได้กำหนดแม่สีของแสงไว้ 3 สี คือ สีแดง (red) สีเขียว (green) และสีน้ำเงิน (blue) แสงทั้งสามสีเมื่อนำมาฉายส่องรวมกันจะทำให้เกิดสีต่าง ๆ ขึ้นมา คือ

แสงสีแดง + แสงสีเขียว = แสงสีเหลือง (Yellow)

แสงสีแดง + แสงสีน้ำเงิน = แสงสีแดงมagenta (Magenta)

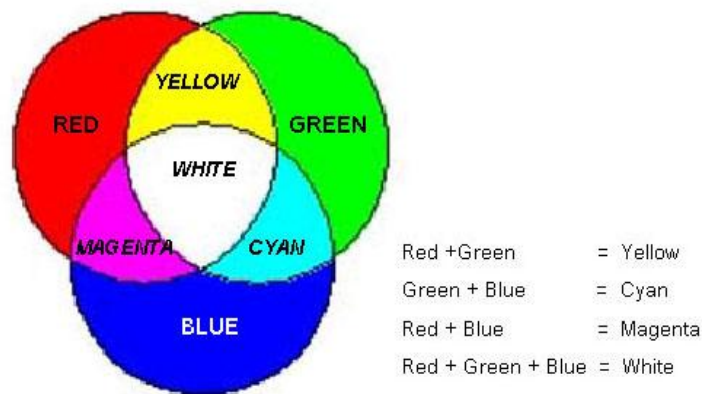
แสงสีน้ำเงิน + แสงสีเขียว = แสงสีฟ้าไซแอน (Cyan)

ถ้าแสงสีทั้งสามสีฉายรวมกันจะได้แสงสีขาวหรือไม่มีสีเราสามารถสังเกตแม่สีของแสงได้จากโทรทัศน์สีหรือจอคอมพิวเตอร์สี โดยใช้แว่นขยายส่องดูหน้าจอจะเห็นเป็นแถบสีแสงสว่าง 3 สี คือแดง เขียว และน้ำเงิน นอกจากนี้เราจะสังเกตเห็นว่าเครื่องหมายของสถานีโทรทัศน์สีหลายๆ ช่องจะใช้แม่สีของแสงด้วยเช่นกัน ทฤษฎีของแสงสีนี้เป็นระบบสีที่เรียกว่า RGB (Red-Green-Blue) เราสามารถนำไปใช้ในการถ่ายภาพยนตร์ บันทึกภาพวิดีโอ การสร้างภาพเพื่อแสดงทางคอมพิวเตอร์ การจัดไฟแสงสีในการแสดง การจัดฉากเวที เป็นต้น

แสงสีที่เป็นแม่สี คือ สีแดง น้ำเงิน เขียว จะเรียกว่า สีพื้นฐานบวก (additive primary colors) คือ เกิดจากการหักเหของแสงสีขาวส่วนสีใหม่ที่เกิดจากการผสมกันของแม่สีของแสงทั้งสามสี จะเรียกว่า สีพื้นฐานลบ (subtractive primary colors) คือ สีฟ้าไซแอน (cyan) สีแดงมagenta และสีเหลือง (yellow) ทั้งสามสีเป็นแม่สีใช้ในระบบการพิมพ์ออฟเซต หรือที่เรียกว่า ระบบสี CMYK โดยที่มีสีดำ (black) เพิ่มเข้ามา

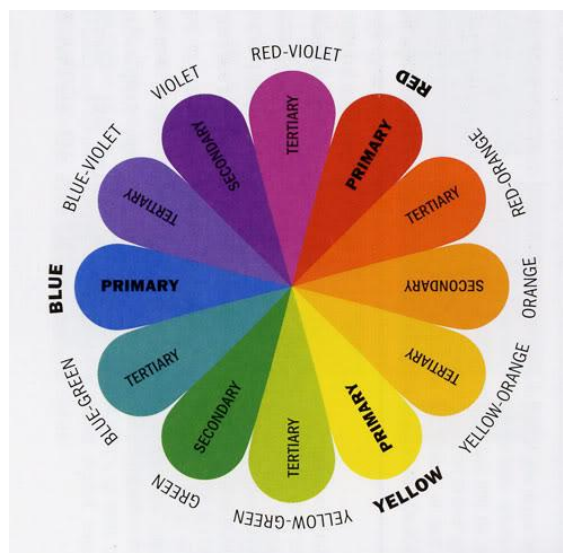
### การผสมสีแบบบวก (Additive Color Mixing)

การผสมสีแบบบวกนี้เป็นรูปแบบการผสมของแสงไม่ใช่การผสมของวัตถุที่มีสีบนกระดาษ เนื่องจากแสงสีขาวประกอบด้วยลำแสงที่มีสีต่างๆตามความยาวคลื่นแสง ความยาวคลื่นแสงพื้นฐานได้แก่ สีแดง เขียว และน้ำเงิน เมื่อคลื่นแสงเหล่านี้มีการซ้อนทับกัน ก็จะก่อให้เกิดการบวก และรวมตัวกันของความยาวคลื่นแสง จึงเป็นที่มาของชื่อ “สีแบบบวก” (Additive Color) แสงหรือแม่สีทั้งสามนี้ เป็นสีขั้นต้น เมื่อผสมเข้าด้วยกันเป็นคู่ หรือการผสมสีแบบบวก (Additive Mixing) จะได้สีขั้นที่สอง ดังรูป



รูปที่ 2.22 แสดงการผสมสีแบบบวก (Additive mixing) [25]

แสงขาวประกอบด้วยแสงสีที่รวมกันเรียกว่า สเปกตรัมได้แก่ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม แดง โดยสีม่วงจะมีพลังงานมากที่สุด (ความยาวคลื่นสั้น) และพลังงานจะลดลงเรื่อยๆตามลำดับ จนกระทั่งสีแดงที่มีพลังงานต่ำสุด (ความยาวคลื่นยาว) ปรากฏการณ์การเกิดสเปกตรัมของแสงขาวเช่น ถ้าเราเอาปริซึมไปวางให้แสงส่องผ่าน เมื่อแสงเดินทางผ่านตัวกลางที่มีดัชนีหักเหแตกต่างกัน ความยาวคลื่นที่ต่างกันจะหักเหด้วยมุมที่ไม่เท่ากัน เราจึงมองเห็นสีแสงขาวแยกสเปกตรัมเป็นสีต่างๆได้เมื่อนำฉากไปรับ ปรากฏการณ์ธรรมชาติอีกอย่างหนึ่งได้แก่ การเกิดรุ้งซึ่งเกิด จากการที่แสงเดินทางผ่านหยดไอน้ำในอากาศทำให้เกิดการหักเหของแสง เกิดเป็นสเปกตรัมของแสงขาวขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 2.23 แสดงภาพตัวอย่างวงล้อสี (Color wheel) [28]

เมื่อแสงขาวถูกดูดกลืนคลื่นแสงไปบางส่วนสีที่ปรากฏจะเป็นสีที่อยู่ตรงข้ามของวงล้อสี ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนกับสีของสารที่มองเห็นมีประโยชน์สำหรับใช้ในการทำนายว่าสารประกอบที่มีสีจะดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงใด

ตารางที่ 2.3 แสดงช่วงความยาวคลื่นที่มีการเปลี่ยนแปลงสี

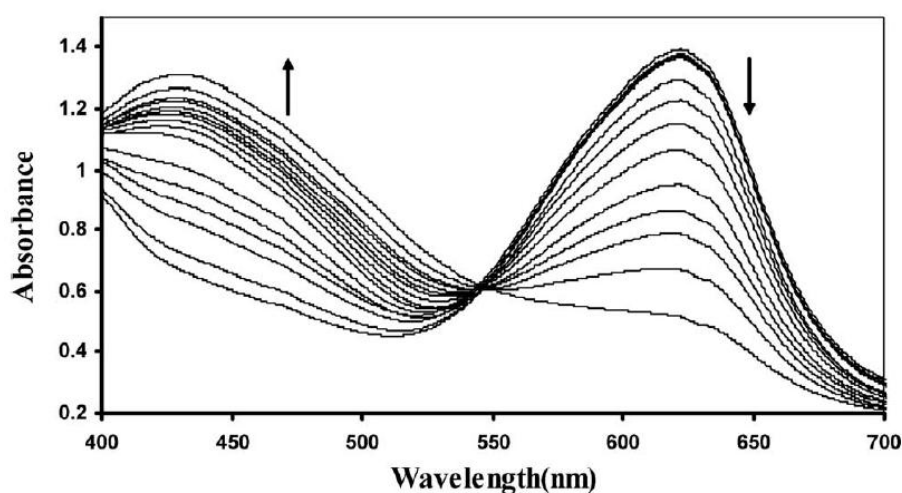
| Wavelength of absorbance<br>maximum (nm) | Color Absorbed | Color Remaining |
|------------------------------------------|----------------|-----------------|
| 380-420                                  | Violet         | Green-yellow    |
| 420-440                                  | Violet-blue    | Yellow          |
| 440-470                                  | Blue           | Orange          |
| 470-500                                  | Blue-green     | Red             |
| 500-520                                  | Green          | Purple          |
| 520-550                                  | Yellow-green   | Violet          |
| 550-580                                  | Yellow         | Violet-blue     |
| 580-620                                  | Orange         | Blue            |
| 620-680                                  | Red            | Blue-green      |
| 680-780                                  | Purple         | Green           |

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Noroozifar และคณะ [2] ได้นำเสนอฟิโอะเซนเซอร์เชิงแสงโดยใช้สีย้อมบ่งบอกค่าฟิโอะ 2 ชนิดคือ Malachite Green Oxalate (ฟิโอะ 0.2-1.8 ในรูปสารละลาย) เปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีฟ้าและ Bromocresol Green (ฟิโอะ 3.8-5.4 ในรูปสารละลาย) เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นน้ำเงิน ทำการผสมกันแล้วตรึงลงบนไฮโดรไลต์ไตรเอทิล ซิลิโคโลสมเมมเบรน ศึกษาปัจจัยของอัตราส่วนและความเข้มข้นของสีย้อมทั้งสองชนิดจนได้เซ็นเซอร์เมมเบรนที่มีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนค่าฟิโอะกว้างขึ้น (6.6 ฟิโอะ) โดยมีความเป็นเชิงเส้นช่วงฟิโอะ 0.4-7.0 เปลี่ยนกลับไปกลับมาได้มีการตอบสนองที่รวดเร็วภายใน 10 วินาที มีความคลาดเคลื่อน 1.59% (R.S.D) มีความคงทนนานกว่า 2 เดือนโดยที่สีย้อมไม่เปลี่ยนสภาพ

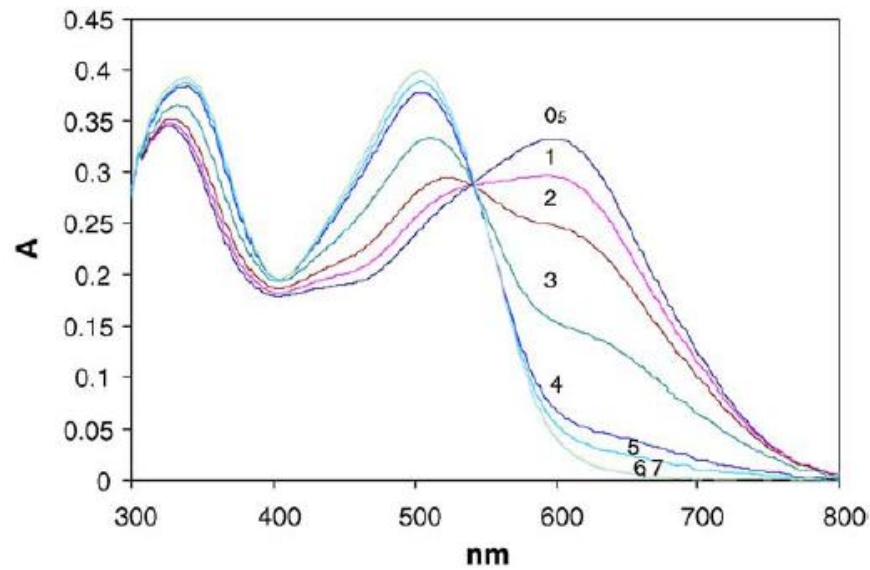
Safavi และ Bagheri [3] ได้นำเสนอ ฟิโอะ เซ็นเซอร์เชิงแสงที่ใช้วัดได้อย่าง ละเอียดในช่วงปลายทั้งสองข้างของฟิโอะ สเกลทั้งนี้เนื่องจาก ฟิโอะ มิเตอร์ชนิดอิเล็กโทรด (Electrode pH meter) ที่ผลิตขายและใช้งานทั่วไปสามารถวัด ช่วงกว้างฟิโอะ (pH range) ตั้งแต่ฟิโอะ 0 ถึงฟิโอะ 14 แต่มักพบปัญหา

ในการวัดช่วงปลายสเกล มีการตอบสนองไม่ค่อยสมบูรณ์ (ช่วง pH 0 ถึง pH 3 และ pH 10 ถึง pH 14) จึงออกแบบสร้าง พีเอช เซ็นเซอร์เชิงแสงอาศัยหลักการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมทำการตรึงสีย้อม Victoria blue และ Dipicrylamine ลงบนไตรอะทิลเซลลูโลสเมมเบรน (Triacetylcellulose membrane) ที่ได้จากฟิล์มถ่ายรูปที่ใช้แล้วนำมาลอกสีเดิมออกก่อนได้เป็นแผ่นวัสดุตรวจวัดอย่างง่าย ซึ่งใช้สีย้อมบ่งบอกค่าพีเอช 2 ชนิดผสมกันคือ Dipicrylamine (ช่วงปลายกรด) และ Victoria blue (ช่วงปลายเบส) ติดตรึงสีย้อมลงบนแผ่นเซลลูโลสอะซิเตดเมมเบรน ได้ผลพีเอชเซ็นเซอร์เมมเบรนที่มีความไวต่อการตอบสนอง (Sensitivity) ค่าพีเอชช่วงปลายกรดและช่วงปลายเบสโดยมีความเป็นเชิงเส้น (Linearity) ช่วงพีเอช 0.56-7.12 ที่ความยาวคลื่นแสง 437 nm และพีเอช 7.12-12.63 ที่ความยาวคลื่นแสง 620 nm สามารถเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้ 3 รอบเวลาการตอบสนอง (Response time) ประมาณ 54 วินาที ทั้งสองช่วงมีความคลาดเคลื่อนเมื่อทำซ้ำ (Repeatability) ประมาณ 5 ครั้งน้อยกว่า 1.5% (Relative standard deviation; R.S.D)



รูปที่ 2.24 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Triacetylcellulose membrane สีย้อม Victoria blue และ Dipicrylamine ที่พีเอชต่างๆ [3]

Hoshemi และ Abolghasemi [4] ได้ออกแบบสร้างระบบตรวจวัดพีเอช เซ็นเซอร์เชิงแสงแบบวัดต่อเนื่องและติดตามผลได้ในทันที (on-line monitoring) โดยใช้สีย้อมบ่งบอกค่าพีเอชคือ Congo red (sodium diphenyl-bis-alpha-naphthylaminesulfona) ความเข้มข้น  $10^{-5}$  mol/L ซึ่งเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีส้ม (พีเอช 3.0-5.0 ในรูปสารละลาย) ทำการตรึงลงบนอีพอกซี-แอกทิเวเตดอะกาโรสเมมเบรน (Epoxy – activated agarose membrane) ได้เซ็นเซอร์เมมเบรนที่ตอบสนองต่อการเปลี่ยนค่าพีเอชกว้างขึ้นโดยมีความเป็นเชิงเส้นช่วงพีเอช 0.5-5.0 สามารถเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้ เวลาการตอบสนองไม่เกิน 3 นาทีที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 0.3% (R.S.D)



รูปที่ 2.25 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Aqueous Congo Red ที่พีเอช ต่างๆ [4]

Rouhani และ Salimi [5] ได้นำเสนอพีเอชเซ็นเซอร์เชิงแสงโดยใช้สีย้อมบ่งบอกค่าพีเอชคือ Quinizarin (1,4-dihydroxyanthraquinone) เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีม่วงมีพีเอช 8.8-10.4 ในรูปสารละลายครึ่งลงบนไฮโดรไลต์ไตรเอทิลเซลลูโลสเมมเบรนได้เซ็นเซอร์เมมเบรนที่มีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนค่าพีเอชกว้างขึ้น 2.0 พีเอช (เดิม 1.6 พีเอช) โดยมีความเป็นเป็นเชิงเส้นช่วงพีเอช 9.4-11.4 สามารถเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้มีการตอบสนองที่รวดเร็วภายใน 20 วินาที มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 2% (R.S.D) เมมเบรนมีเสถียรภาพคงทน (Stability) นานกว่า 3 เดือนโดยที่สีย้อมไม่เปลี่ยนสภาพ

King Tong Lau และ Shepherd [7] ได้นำเสนอ พีเอชเซ็นเซอร์เชิงแสงแบบ ใหม่ที่วัดปริมาณความเข้มแสงแทนปริมาณการดูดกลืนแสง โดยใช้สารละลายเซลลูโลสอะซิเตตผสมสีย้อม Bromocresol green เคลือบเป็นฟิล์มลงบนผิวด้านนอกของหลอดแอลอีดีที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงและใช้ตัวรับแสงรับความเข้มแสงหลังฟิล์มเซลลูโลสอะซิเตตดูดกลืนแสงย่านเดียวกับแอลอีดี โดยหลอดแอลอีดีที่เคลือบฟิล์มตรวจวัดถูกจุ่มในสารละลายที่ต้องการทดสอบค่าพีเอช ได้เป็นเซ็นเซอร์ขนาดเล็กที่มีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนค่าพีเอชที่พีเอช 2 และพีเอช 7