

บทที่ 2

หลักการของอุลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี

จากการทดลองใช้เทคนิคอุลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปกโตรสโคปีมาใช้เพื่อหาความเข้มข้นของบอแรกซ์ ดังนั้นจึงต้องกล่าวถึงความรู้และหลักการคร่าว ๆ ของเทคนิคอุลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี

2.1 หลักการของอุลตราไวโอเลต - วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี

เทคนิคนี้ใช้การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอุลตราไวโอเลต (200 - 400 นาโนเมตร) และในช่วงวิสิเบิล (400 - 800 นาโนเมตร) ของสารอินทรีย์และอนินทรีย์

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะเกิดการทรานสิชันได้ 3 แบบ ตามชนิดของอิเล็กตรอน

ก. โมเลกุลที่มี π , σ และ n อิเล็กตรอน ส่วนมากเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ที่เป็นอนุมูลแอนไอออน เช่น NO_3^- , SO_4^-

ข. โมเลกุลที่มี d , f อิเล็กตรอนส่วนมากเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีโลหะที่มีในหมู่โลหะทรานสิชัน

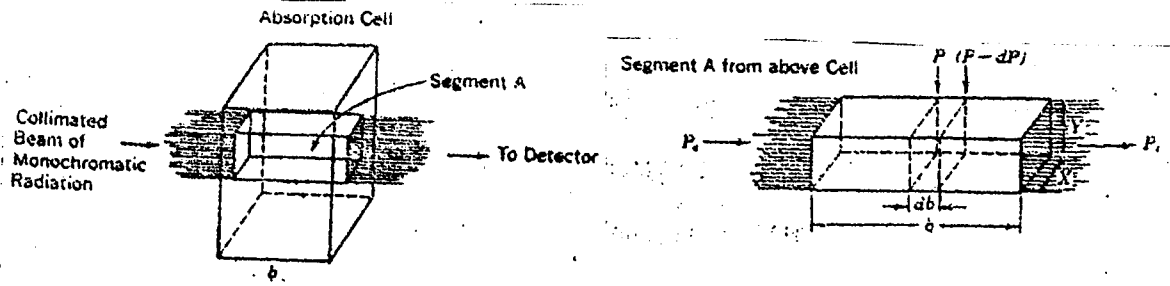
ค. โมเลกุลที่เกิด charge - transfer อิเล็กตรอน เกิดในโมเลกุลสารอินทรีย์เชิงซ้อน

2.2 กฎของการดูดกลืนแสง

ใช้ 2 กฎ คือ กฎของแลมเบิร์ต และกฎของเบียร์

ก. กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law)

แลมเบิร์ตได้สรุปว่า "เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านเข้าไปในเนื้อของสารแต่ละหน่วย ความยาวของสารที่เท่ากันจะดูดกลืนกำลังพลังงานแสงได้เท่ากัน" ถ้าให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีคลื่นเดี่ยวและมีกำลังพลังงานแสงเท่ากับ P_0 เคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในเนื้อสารที่มีความหนาเท่ากับ db



รูปที่ 2.1 การเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทะลุผ่านเนื้อสารที่ดูดกลืนแสงได้

การลดลงของกำลังพลังงานแสงอาจแสดงได้โดยสมการต่อไปนี้

$$dp = -Kp db$$

เมื่อ dp คือการเปลี่ยนแปลงของกำลังพลังงานแสง

K คือค่าคงที่ (Proportionality constant)

เครื่องหมายแสดงถึงการลดลงของกำลังพลังงานแสงเมื่อความยาว b เพิ่มขึ้นสมการ

$dp/p = -kdb$ เป็นสมการที่แสดงถึงความจริงที่ว่าส่วนหนึ่งของกำลังพลังงานแสงที่ถูกดูดกลืนแปรเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของสารที่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นผ่านไป

ถ้าให้ P_0 เป็นกำลังพลังงานแสงที่เริ่มตกกระทบสารนั้น ($b = 0$) เมื่อทำ integration

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{P} = -K \int_0^b db$$

$$\text{จะได้ } \ln \frac{P}{P_0} = -Kb$$

ถ้าจัดเครื่องหมายลบออกไปแล้วเปลี่ยน $\ln$ ไปเป็น $\log$ จะได้สมการต่อไปนี้

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{K}{2.303} b$$

ซึ่งเรียกว่ากฎของแลมเบิร์ต เป็นกฎที่ใช้ได้กับการวัดการดูดกลืนแสง โดยสารที่มีเนื้อเดียวและไม่กระจายแสง สารนี้อาจเป็นแก๊สของเหลวหรือของแข็งก็ได้ส่วนมากในทางปริมาณวิเคราะห์มักเกี่ยวข้องกับสารละลายค่าคงที่ K ขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและอุณหภูมิของสารขณะที่วัดการดูดกลืนแสง

ข. กฎของเบียร์ (Beer's law)

กฎของเบียร์มีใจความว่า "เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกตัวกลางนั้นดูดกลืนไว้จะแปรโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวกลางที่ดูดกลืนแสงนั้น" ค่า proportionality constant (k')

จึงแปรเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร (c) ซึ่งอาจเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{K}{2.303} = ac$$

เมื่อ a เป็น proportionality constant ค่าใหม่ที่เรียกว่า absorptivity เมื่อวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายปริมาณความถี่ของแสงที่ถูกดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับทั้งความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของสารละลายที่ลำแสงต้องผ่าน จึงจำเป็นต้องรวมกฎของแลมเบิร์ตกับกฎของเบียร์เข้าด้วยกันเรียกเป็นกฎของเบียร์ - แลมเบิร์ต และเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

อัตราส่วนของ P ต่อ P_0 เรียกว่า transmittance (T) และ $\log P_0/P$ เรียกว่า absorbance (A) จึงอาจเขียนกฎของแลมเบิร์ต - เบียร์ได้ดังนี้

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

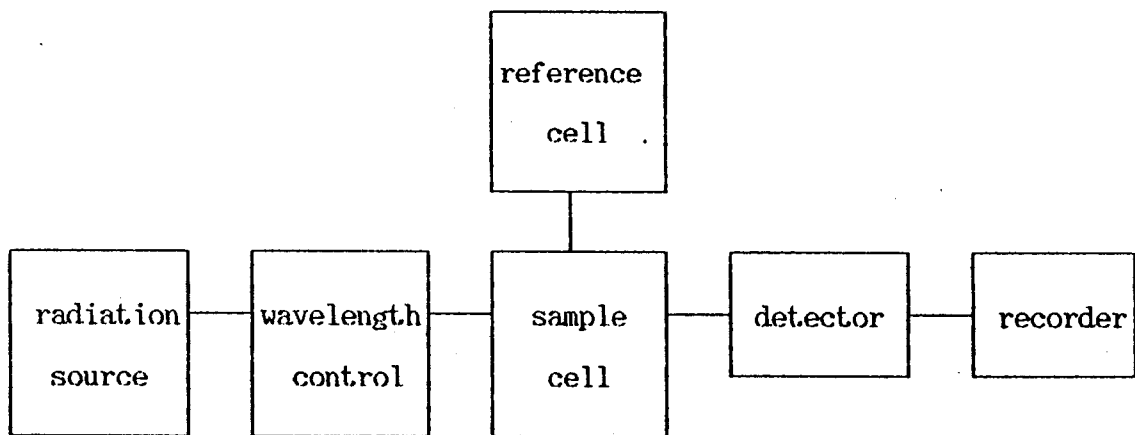
a มีหน่วยเป็น $l/gm - cm$ เมื่อ c เป็นความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงในหน่วย $gm l^{-1}$

ถ้าเปลี่ยนหน่วยความเข้มข้นของสารเป็น $mole l^{-1}$ อาจใช้ค่าคงที่ตัวใหม่เป็น E เรียกว่า molar absorptivity (หรือ molar extinction coefficient)

$$E = \frac{A}{bc} \text{ cm}^2/\text{mole}$$

E ขึ้นกับสารแต่ละตัว

2.3 เครื่องมือที่ใช้ในอุณหวิทยาอินฟราเรด - วิสเปกโตรสโคปี



รูปที่ 2.2 โดอะแกรมของเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการดูดกลืนคลื่นแสง ใช้ในช่วงอุณหวิทยาอินฟราเรด และวิสเปก

2.3.1 แหล่งกำเนิดรังสี (source) ที่นิยมให้มี 2 ประเภท

ก. Continuous source เช่น หลอดไฮโดรเจนใช้ความดันต่ำให้ช่วงความยาวคลื่นในช่วงอุณหวิทยาอินฟราเรด (160 - 325 นาโนเมตร)

ข. line source ส่วนมากใช้ในอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน, ลามาน

2.3.2 ตัวเลือกความยาวคลื่น (Wavelength selector) ใช้ Monochromator และนิยมใช้ Grating Monochromator

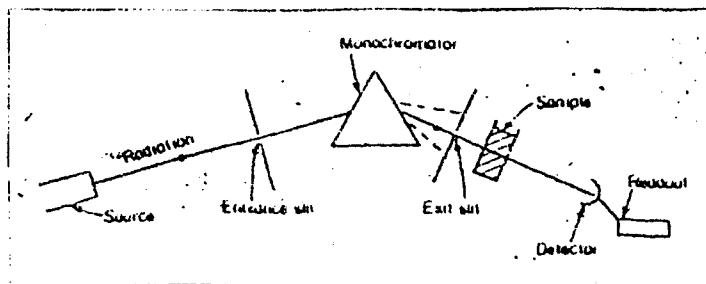
2.3.3 ภาชนะใส่สาร (sample container) เรียกว่าเซลล์หรือ cuvette ทำด้วยควอตซ์เพราะควอตซ์ไม่ดูดกลืนแสงช่วงอุณหวิทยาอินฟราเรด

2.3.4 อุปกรณ์วัดสัญญาณ (Detector) ใช้ photomultiplier tube ใช้วัดแสงช่วงอุณหวิทยาอินฟราเรด - วิสเปก แล้วให้สัญญาณรวดเร็วมีกำลังขยายสูง

2.3.5 อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ (Recorder) ใช้เป็นแบบ Digital และบันทึกข้อมูลในกระดาษกราฟ

2.4 ประเภทของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แบ่งเป็น 2 ประเภท

2.4.1 สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว



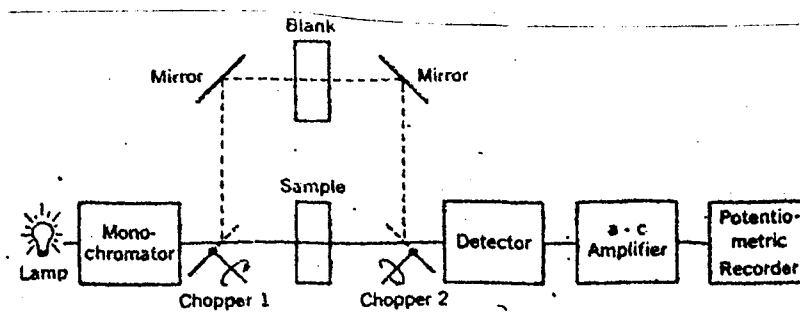
รูปที่ 2.3 แสดงสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว

ลำแสงจากแหล่งของแสงเคลื่อนที่ผ่านโมโนโครมาเตอร์หรือฟิลเตอร์ ทำให้คลื่นแสงถูกแยกออกมาจากกันตามความยาวคลื่นต่าง ๆ เมื่อหมุนเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม หรือ grating ก็จะทำให้แถบของคลื่นหรือส่วนประกอบของคลื่นที่ต้องการผ่านออกไปทางช่องแสงผ่าน ออกคลื่นแสงนี้จะผ่านเข้าไปในเซลล์แล้วไปตกกระทบบนเครื่องวัดความเข้มแสง

ในเครื่องมือแบบลำแสงเดี่ยวต้องใช้แหล่งของแสงที่มีเสถียรภาพสูง นอกจากนั้น เครื่องวัดความถี่ของแสงและเครื่องขยายก็ต้องมีคุณภาพดี เครื่องมือที่อ่านผลการดูดกลืนแสงจะผ่านโดยตรงได้จากสเกลบนหน้าปัด เครื่องมือแบบลำแสงเดี่ยวมีราคาถูกส่วนประกอบไม่ยุ่งยาก

2.4.2 สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงคู่ (double - beam instrument)

ในเครื่องมือแบบนี้มีการใช้เครื่องแยกลำแสง (beam collector หรือ chopper) เพื่อแยกคลื่นแสงตามที่ต้องการออกเป็น 2 ลำแสง ลำแสงหนึ่งผ่านเข้าไปในเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างอีกลำแสงหนึ่งผ่านเข้าไปในเซลล์บรรจุสารอ้างอิง จากนั้นเปรียบเทียบความเข้มของลำแสงทั้งสองโดยวัดพร้อมกัน โดยใช้เครื่องวัดความเข้มแสง 2 เครื่อง วัดสลับกันหลาย ๆ ครั้งต่อวินาที



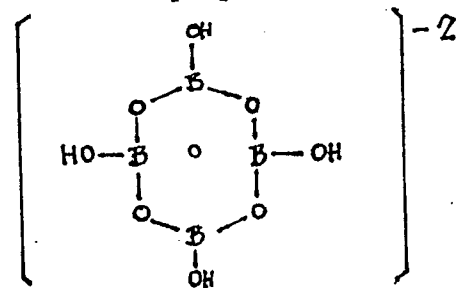
รูปที่ 2.4 แสดงสเปคโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงคู่

ในเครื่องมือที่ใช้ลำแสงคู่ นั้น ปัญหาต่าง ๆ เช่น การเปลี่ยนแปลงความเข้มของแสงจากแหล่งของแสง การตอบสนองของเครื่องวัดความเข้มแสงและ gain ของเครื่องขยายที่เปลี่ยนแปลงเวลาจะถูกกำจัดออกไปหมด ทั้งนี้เพราะมีการวัดอัตราส่วนของความเข้มแสงที่ได้จากตัวทำละลายบริสุทธิ์ กับสารตัวอย่างในช่วงระยะเวลาที่ใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นเครื่องมือแบบที่ใช้ลำแสงคู่จึงมีราคาแพงกว่าแบบลำแสงเดี่ยวมาก นอกจากนั้นส่วนประกอบของเครื่องมือลำแสงคู่ก็ยุ่งยากซับซ้อนกว่า

2.5 หลักการ

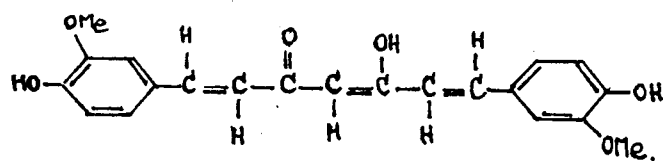
การวิเคราะห์หาบอแรกซ์ในอาหารจะเปลี่ยนโบรอนให้อยู่ในรูปออกไซด์และละลายด้วยกรด จากนั้นจะให้กรดบอริกทำปฏิกิริยากับขมิ้นแล้ววัดสีของตัวอย่างที่เกิดขึ้น โบรอนจากอาหารอาจมาจากปุ๋ยที่ใส่ลงไปในดินหรือจากการเติมลงในอาหารโดยตรง การวิเคราะห์หาบอแรกซ์ ต้องระวังการปนเปื้อนของโบรอนจากภาชนะที่ใช้ในการทดลอง เช่น เครื่องแก้ว แก้วไขโดยการให้ภาชนะที่เป็นพอลิเอทิลีน หรือภาชนะที่เคลือบซิลิกา (silica) สำหรับการทดลองนี้ใช้เพนทอลนิกเกอร์

โดยปกติบอแรกซ์จะอยู่ในรูปโบเรตไดออน $(B_4O_5(OH)_4)^{2-}$



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของโบเรตไดออน

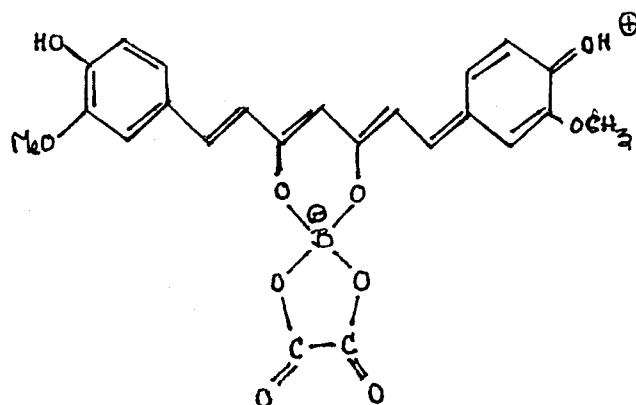
การวิเคราะห์หาบอแรกซ์โดยโบรอนจะทำปฏิกิริยากับขมิ้น (Curcumine) หรือ 1,7 - bis (4 - hydroxy - 3 - methoxyphenyl) - 1,6 - heptadienne - 3,5 - dione



รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของขมิ้น (Curcumine)

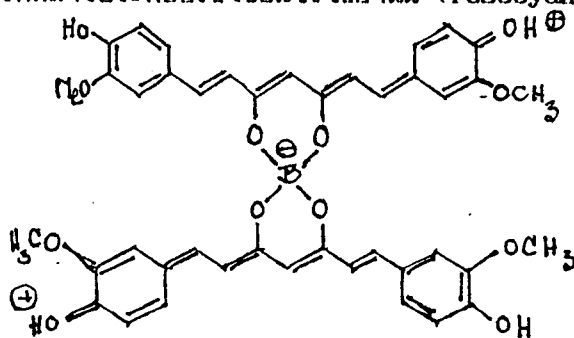
บอแรกซ์ที่ขึ้นอยู่กับรูปกรดบอริกจะทำปฏิกิริยากับขมิ้นได้ 2 แบบ คือ

1. เกิดสารประกอบเชิงซ้อนรูโบรเคอร์คิวมิน (rubrocurcumine)



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ rubro curcumine

2. เกิดสารประกอบเชิงซ้อนโรไฮยานิน (rosocyanin)



รูปที่ 2.8 สูตรโครงสร้างของ rosocyanin

rubrocurcumin จะเกิดในสภาวะที่เป็นกรด เกิดในปฏิกิริยาที่มีกรดบอริก กรดออกซาลิก และ curcumine ในกรดอะซิติก สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร ถ้าในสารละลายมีน้ำอยู่ด้วย ดังนั้นต้องขจัดน้ำออกในการทำปฏิกิริยา โดยการระเหยหรือให้สารดูดความชื้น เช่น Na_2SO_4 anhydrous วิธีนี้จะมีผลไวสูงมาก กรดบอริกและไขมันจะทำปฏิกิริยากันด้วยอัตราส่วน 1 : 1

rosocyanin จะเกิดในสารละลายที่เป็นกรดสูง ๆ และปราศจากน้ำ ซึ่งสารนี้มีความเสถียรมาก โดยกรดบอริกและไขมันจะเกิดปฏิกิริยากันด้วยอัตราส่วน 1 : 2

การเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรด บอริกกับไขมันจะได้สารประกอบเชิงซ้อนสีแดงแล้วละลายด้วย แอลกอฮอล์หรือใช้อะซีโตน จากนั้นนำไปวัดการดูดกลืนแสงหาความเข้มข้นของบอแรกซ์โดยเทียบกับกราฟมาตรฐาน สำหรับ rubrocurcumine ไม่เสถียร ถ้าทิ้งไว้นานเกิน 1 ชั่วโมง ดังนั้นถ้าเตรียมการเสร็จแล้วจะต้องวัดค่าการดูดกลืนแสงภายใน 1 ชั่วโมง