

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. ตัวอย่างการคำนวณจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมอินเทอร์มีเดียตโดยวิธีต่าง ๆ

1.1 วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณในกรณีการเตรียมที่อุณหภูมิ 900° C ครั้งที่ 1

ก) การคำนวณหาจำนวนโมลของ Li_2CO_3

$$\begin{aligned} \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad 73.89 \text{ กรัม} &= 1 \text{ โมล} \\ \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad 1.8473 \text{ กรัม} &= \frac{1.8473}{73.89} \text{ โมล} \\ &= 2.50 \times 10^{-2} \text{ โมล} \end{aligned}$$

ข) การคำนวณหาจำนวนโมลของ CoCO_3

$$\begin{aligned} \text{CoCO}_3 \quad 118.94 \text{ กรัม} &= 1 \text{ โมล} \\ \text{CoCO}_3 \quad 5.9473 \text{ กรัม} &= \frac{5.9473}{118.94} \text{ โมล} \\ &= 5.00 \times 10^{-2} \text{ โมล} \end{aligned}$$

1.2 วิธีเพคินีหรือซิเตรท

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณในกรณีการเตรียมที่ 500° C ครั้งที่ 1

ก) การคำนวณหาจำนวนโมลของ Li_2CO_3

$$\begin{aligned} \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad 73.89 \text{ กรัม} &= 1 \text{ โมล} \\ \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad 1.8472 \text{ กรัม} &= \frac{1.8472}{73.89} \text{ โมล} \\ &= 2.50 \times 10^{-2} \text{ โมล} \end{aligned}$$

ข) การคำนวณหาจำนวนโมลของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 291.04 \text{ กรัม} &= 1 \text{ โมล} \\ \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 14.5514 \text{ กรัม} &= \frac{14.5514}{291.04} \text{ โมล} \\ &= 5.00 \times 10^{-2} \text{ โมล} \end{aligned}$$

ค) การคำนวณหาจำนวนโมลของกรดซิตริก ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)

$$\begin{array}{rclcl} C_6H_8O_7 \cdot H_2O & 210.14 & \text{กรัม} & = & 1 & \text{โมล} \\ C_6H_8O_7 \cdot H_2O & 10.5068 & \text{กรัม} & = & \frac{10.5068}{210.14} & \text{โมล} \\ & & & & = 5.00 \times 10^{-2} & \text{โมล} \end{array}$$

ง) การคำนวณหาจำนวนโมลของเอริลีนไกลคอล ($C_2H_6O_2$)

$$\begin{array}{rclcl} C_2H_6O_2 & 1 & \text{มิลลิลิตร} & \text{หนัก} & = & 1.113 & \text{กรัม} \\ C_2H_6O_2 & 11 & \text{มิลลิลิตร} & \text{หนัก} & = & 1.113 \times 11 & \text{กรัม} \\ & & & & = & \frac{1.113 \times 11}{62.070} & \text{โมล} \\ & & & & = & 0.20 & \text{โมล} \end{array}$$

1.3 วิธีตกตะกอน

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณในกรณีการเตรียมที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ ครั้งที่ 1

ก) การคำนวณหาจำนวนโมลของ $LiOH \cdot H_2O$

$$\begin{array}{rclcl} LiOH \cdot H_2O & 41.96 & \text{กรัม} & = & 1 & \text{โมล} \\ LiOH \cdot H_2O & 2.5173 & \text{กรัม} & = & \frac{2.5173}{41.96} & \text{โมล} \\ & & & & = 6.00 \times 10^{-2} & \text{โมล} \end{array}$$

ข) การคำนวณหาจำนวนโมลของ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$\begin{array}{rclcl} Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O & 291.04 & \text{กรัม} & = & 1 & \text{โมล} \\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O & 17.4623 & \text{กรัม} & = & \frac{17.4623}{291.04} & \text{โมล} \\ & & & & = 6.00 \times 10^{-2} & \text{โมล} \end{array}$$

ค) การคำนวณหาจำนวนโมลของ 25 % NH_4OH

$$\begin{array}{rclcl} \text{สารละลาย } NH_4OH & 100 & \text{มิลลิลิตร} & \text{มีเนื้อสาร} & 25 & \text{กรัม} \\ \text{สารละลาย } NH_4OH & 25 & \text{มิลลิลิตร} & \text{มีเนื้อสาร} & \frac{25 \times 25}{100} & \text{กรัม} \end{array}$$

$$\begin{array}{rclcl} \text{สารละลาย } NH_4OH & 35.05 & \text{กรัม} & = & 1 & \text{โมล} \\ \text{ดังนั้น สารละลาย } NH_4OH & \frac{25 \times 25}{100} & \text{กรัม} & = & \frac{25 \times 25}{100 \times 35.05} & = 0.18 & \text{โมล} \end{array}$$

2. ตัวอย่างการคำนวณ % yield ของผง LiCoO_2 ที่เตรียมได้

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณ % yield กรณีการเตรียม โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ครั้งที่ 1

ปริมาณผง LiCoO_2 ที่เตรียมได้จากการทดลอง = 4.7653 กรัม

ปริมาณผง LiCoO_2 ที่เตรียมได้ในทางทฤษฎี = 5.00×10^{-2} โมล $\times$ 97.873 กรัม/โมล

$$\begin{aligned} \% \text{ yield} &= \frac{\text{ปริมาณ } \text{LiCoO}_2 \text{ ที่เตรียมได้จากการทดลอง}}{\text{ปริมาณ } \text{LiCoO}_2 \text{ ที่เตรียมได้ในทางทฤษฎี}} \times 100 \\ &= \frac{4.7653 \text{ กรัม}}{5.00 \times 10^{-2} \times 97.873 \text{ กรัม}} \times 100 \% = 97.4 \% \end{aligned}$$

3. ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณลิเทียมและโคบอลต์ในตัวอย่าง LiCoO_2 โดยวิธี AAS

การวิเคราะห์โดยวิธี AAS จะชั่งปริมาณตัวอย่าง LiCoO_2 6 ครั้ง เพื่อเตรียมเป็นสารละลายตัวอย่าง 6 ขวด จากนั้นทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงซ้ำ 3 ครั้งต่อ 1 ขวดตัวอย่าง

ในที่นี้จะแสดงการคำนวณกรณีการเตรียมโดยวิธีเพคินีหรือซีเตรทที่อุณหภูมิ 700°C

ปริมาณตัวอย่าง LiCoO_2 ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายตัวอย่างขวดที่ 1 = 0.0101 กรัม

2.1 การคำนวณปริมาณลิเทียม

จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างขวดที่ 1 ซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง,

สามารถคำนวณความเข้มข้นเฉลี่ยของ Li = 0.29 มิลลิกรัม/ลิตร

นั่นคือ สารละลาย 1,000 มิลลิลิตร มีปริมาณ Li เฉลี่ย = 0.29 มิลลิกรัม

สารละลาย 50 มิลลิลิตร มีปริมาณ Li เฉลี่ย = $\frac{0.29 \times 50}{1,000}$ มิลลิกรัม

ดังนั้น สารละลาย 1 มิลลิลิตร จะมีปริมาณ Li เฉลี่ย = $\frac{0.29 \times 50}{1,000}$ มิลลิกรัม ด้วย

และ สารละลายเริ่มต้น 50 มิลลิลิตร จะมีปริมาณ Li เฉลี่ย = $\frac{0.29 \times 50 \times 50}{1,000}$ มิลลิกรัม

= 0.72 มิลลิกรัม

นั่นคือ ปริมาณ LiCoO_2 0.0101 กรัม จะมี Li เฉลี่ย = 0.72 มิลลิกรัม

คิดเป็น % Li เฉลี่ย = $\frac{0.72 \times 100}{0.0101} = 7.1 \%$

2.2 การคำนวณปริมาณโคบอลต์

จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่างขวดที่ 1 ซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง,

$$\text{สามารถคำนวณความเข้มข้นเฉลี่ยของ Co} = 2.34 \text{ มิลลิกรัม/ลิตร}$$

$$\text{นั่นคือ สารละลาย } 1,000 \text{ มิลลิลิตร มีปริมาณ Co เฉลี่ย} = 2.34 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{สารละลาย } 50 \text{ มิลลิลิตร มีปริมาณ Co เฉลี่ย} = \frac{2.34 \times 50}{1,000} \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{ดังนั้น สารละลาย } 1 \text{ มิลลิลิตร จะมีปริมาณ Co เฉลี่ย} = \frac{2.34 \times 50}{1,000} \text{ มิลลิกรัม ด้วย}$$

$$\text{และ สารละลายเริ่มต้น } 50 \text{ มิลลิลิตร จะมีปริมาณ Co เฉลี่ย} = \frac{2.34 \times 50 \times 50}{1,000} \text{ มิลลิกรัม}$$

$$= 5.85 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{นั่นคือ ปริมาณ LiCoO}_2 \text{ } 0.0101 \text{ กรัม จะมี Co เฉลี่ย} = 5.85 \text{ มิลลิกรัม}$$

$$\text{คิดเป็น \% Co เฉลี่ย} = \frac{5.85 \times 100}{0.0101} = 57.9 \%$$

4. ตัวอย่างการคำนวณหาอัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co ในตัวอย่าง LiCoO₂

จากการคำนวณในข้อ 3, เมื่อทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงทั้งหมด 6 ขวดตัวอย่าง

$$\text{จะสามารถคำนวณ \% Li เฉลี่ยทั้งหมด} = \frac{7.1 + 7.1 + 7.1 + 6.8 + 6.8 + 6.8}{6}$$

$$= 7.0 \%$$

$$\text{และสามารถคำนวณ \% Co เฉลี่ยทั้งหมด} = \frac{57.9 + 56.9 + 58.9 + 58.5 + 56.5 + 57.5}{6}$$

$$= 57.7 \%$$

$$\text{อัตราส่วนโดยโมลของ Li : Co} = \text{โมลของ Li : โมลของ Co}$$

$$= \frac{7.0 \%}{6.941} : \frac{57.7 \%}{58.9332}$$

$$= 1.01 : 0.98$$

$$= 1.03 : 1$$

5. การคำนวณค่าเฉลี่ย ($\bar{X}$) , S.D และ % RSD

$$\bar{X} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / n$$

เมื่อ $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ คือ ข้อมูลตัวที่ 1, 2, 3, ..., n ตามลำดับ

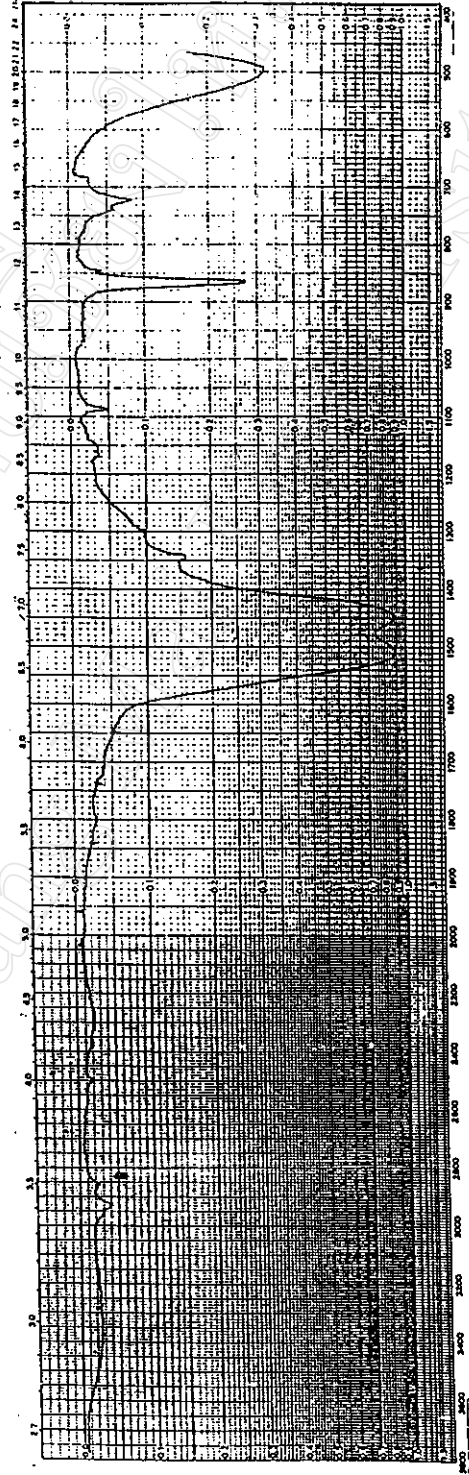
n คือ จำนวนข้อมูลทั้งหมด

$$S.D = [\sum(x_i - \bar{X})^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

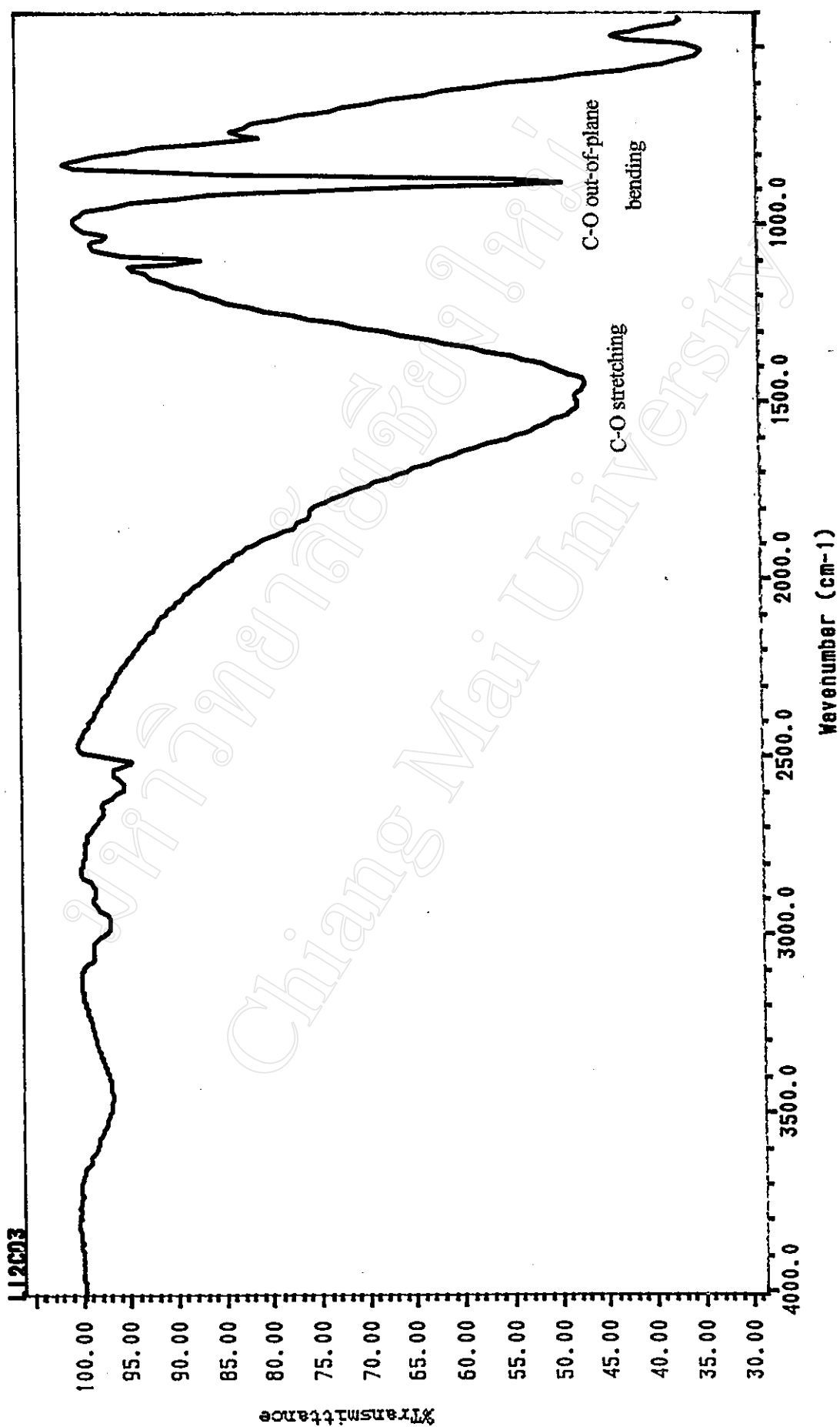
$$\% RSD = \frac{S.D \times 100}{\bar{X}}$$

ภาคผนวก ข

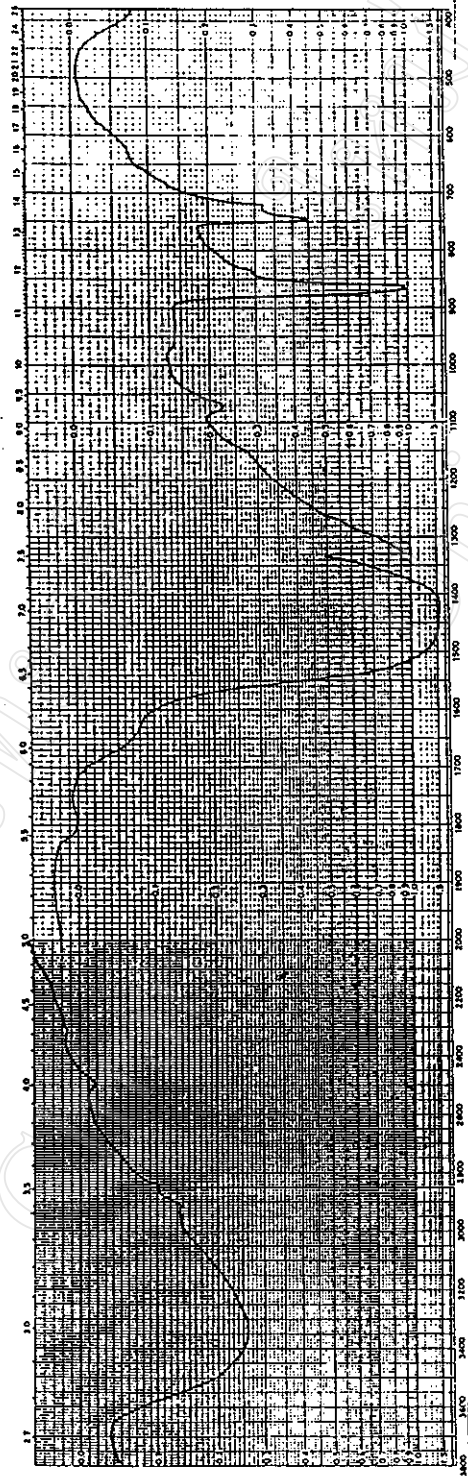
อินฟราเรดสเปกตรัมของสารตั้งต้นในการเตรียมโดยวิธีต่าง ๆ และอินฟราเรดสเปกตรัมของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มาตรฐาน³⁴



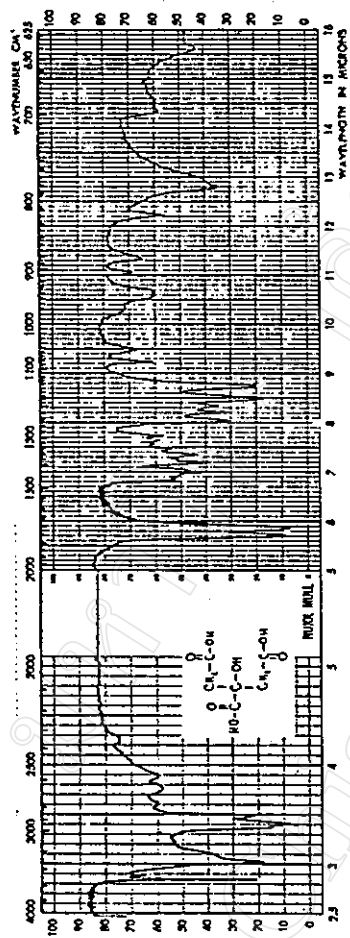
รูป กน. ข.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิเทียมคาร์บอนเนตมาตรฐาน



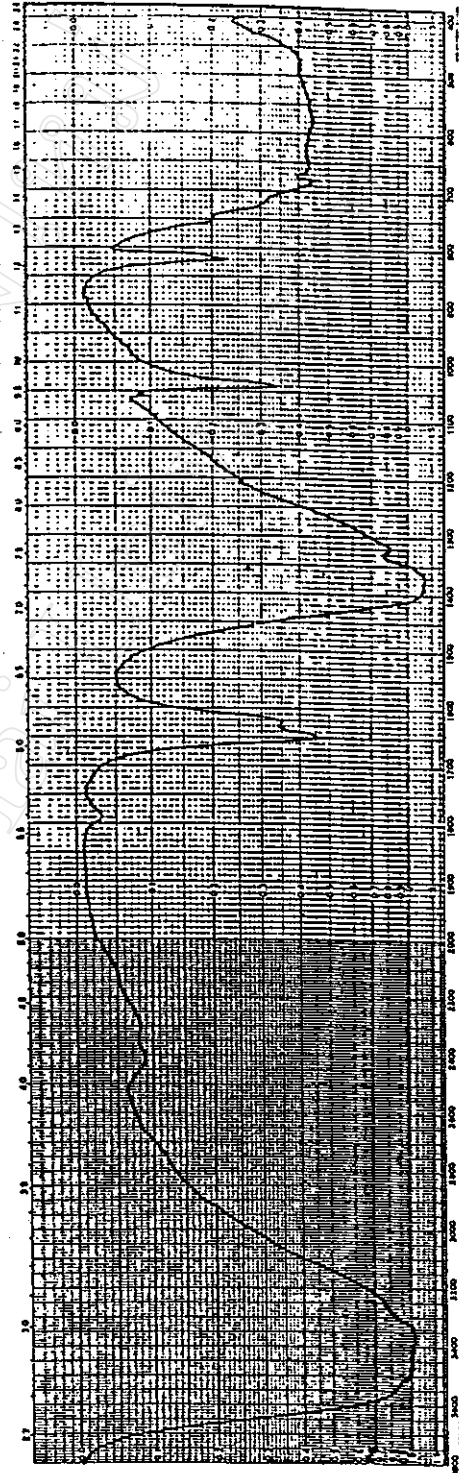
รูป กน. ข.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิเทียมคาร์บอเนตที่ได้จากการทดลอง



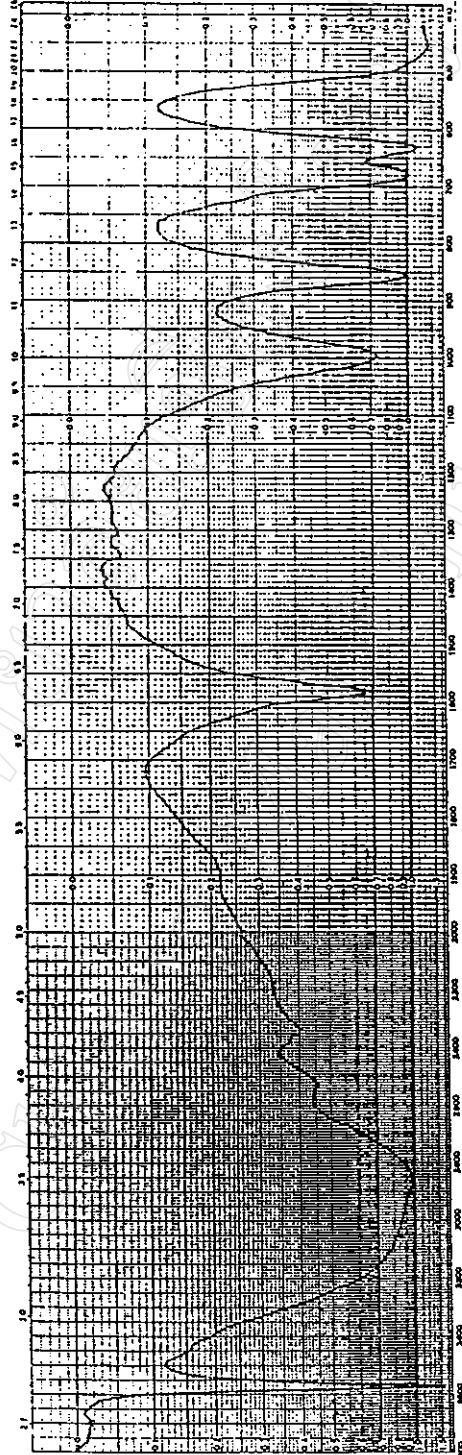
รูป กน. ข.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลต์คาร์บอนเนตมาตรฐาน



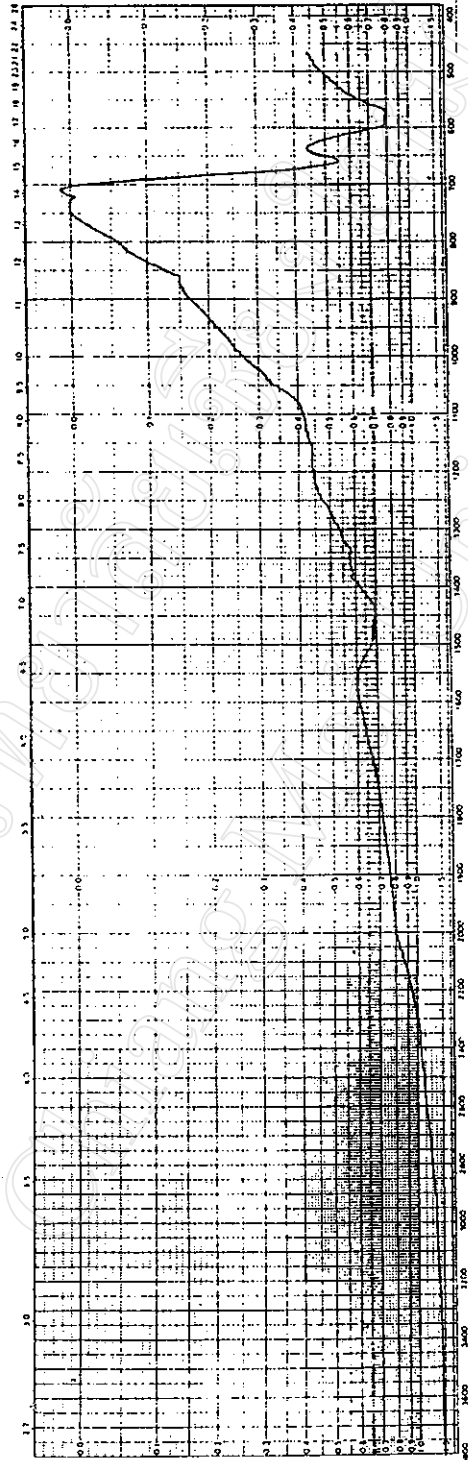
รูป กน. ข.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของกรดซิทริก



รูป กน. ข.5 อินฟราเรดสเปกตรัมของโคบอลคีนเทรทเฮกซะไฮเดรท



รูป กน. ข.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิเทียม ไฮดรอกไซด์โมโนไฮดรท



รูป. กน. ข.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มาตรฐาน

ภาคผนวก ก

ค่า d-spacing ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์จาก JCPDS ⁴¹

ตาราง กน. ก.1 ค่า d-spacing ของลิเทียมโคบอลต์ออกไซด์มาตรฐานจาก JCPDS

(LiCoO₂) LITHIUM COBALT OXIDE Hexagonal (Rhomb.) structure					
d Å°	I/I ₁	hkl	d Å°	I/I ₁	hkl
4.68	100	003	1.045	2	119
2.401	16	101	1.041	4	027
2.346	4	006	1.001	6	208
2.302	4	012	0.987	2	1.0.13
2.001	35	104	0.936	4	0.0.15
1.841	6	015	0.927	2	0.1.14
1.549	10	107	0.920	2	0.2.10
1.424	10	018	0.919	4	211
1.407	8	110	0.914	4	122
1.348	6	113	0.900	4	1.1.12
1.215	2	1.0.10			
1.213	2	021			
1.206	2	116			
1.169	4	0.0.12			
1.151	6	024			
1.130	4	0.1.11			
1.118	2	205			

ตาราง ภน. ๓.2 ค่า d-spacing ของโคบอลต์ (II,III) ออกไซด์มาตรฐานจาก JCPDS

(Co_3O_4) COBALT (II,III) OXIDE Spinel type structure		
d Å°	I/I ₁	hkl
4.669	20	111
2.860	40	220
2.438	100	311
2.333	12	222
2.021	25	400
1.6505	12	422
1.5559	35	511
1.4293	45	440
1.2788	6	620
1.2330	12	533
1.2191	8	622
1.1671	4	444
1.1321	4	711
1.0803	8	642
1.0524	16	731
1.0105	8	800
0.9529	6	822
0.9335	16	751
0.9275	6	662

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์โดยเทคนิคต่าง ๆ

1. การวิเคราะห์โดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชันสเปกโทรสโกปี (X-ray Diffraction Spectroscopy) ^{4, 48}

เมื่อปี ค.ศ. 1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1-100 อังสตรอม ($\text{\AA}$) หรือเท่ากับ 0.01-10 นาโนเมตร แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07-0.2 นาโนเมตร รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลาย ๆ ด้าน การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละสารที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้ คือ

- ก) ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสาร (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
- ข) ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
- ค) ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

1.1 หลักการทั่วไปของการเกิดรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดจากการระดมยิง (bombard) วัตถุ เช่น โลหะหรือสารประกอบ ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน (electron beam) โปรตอน หรือโฟตอน (รังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมในวัตถุนั้น เมื่อถูกระดมยิงทำให้อิเล็กตรอนในเชลล์ (shell) ในหลุดออกไป เมื่อเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากเชลล์ชั้นนอกซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าจะเข้ามาแทนที่

1.2 สมบัติของรังสีเอกซ์ (Properties of X-rays)

รังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายรังสีแกมมา ดังนั้นเมื่อรังสีเหล่านี้ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น เกิดการดูดกลืน การเลี้ยวเบน เกิดอันตรกิริยากับวัตถุ ทำให้วัตถุนั้นเกิดไอออไนเซชัน เป็นต้น

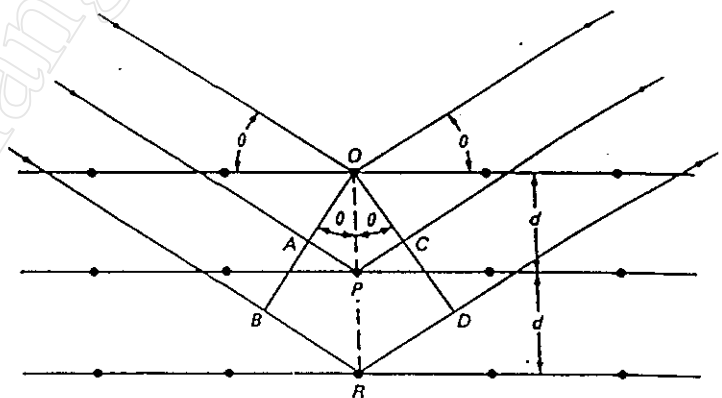
การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption of X-rays)

เมื่อให้ลํารังสีเอกซ์แคบ ๆ ผ่านวัตถุที่บาง ๆ ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์จะลดลงเนื่องจากถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิง ผลที่เกิดจากการกระเจิงสำหรับธาตุเบา ๆ จะมีน้อยมาก การดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นมากกว่า เช่น ในกรณีการศึกษาเอกซอร์พชันสเปกตรัมของเงินและตะกั่ว พบว่าการทำให้อิเล็กตรอนใน K-shell ของเงินหลุดง่ายกว่าของตะกั่ว โดยที่ตะกั่วมีเลขอะตอมสูงกว่าเงิน ปรากฏการณ์จะเป็นเช่นนี้กับธาตุอื่น ๆ ด้วย นั่นคือ อิเล็กตรอนใน K-shell ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า จะทำให้หลุดออกไปง่ายกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

เมื่อลํารังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูป ภน. ง.1

รูป ภน. ง.1 การเลี้ยวเบนของ
รังสีเอกซ์ด้วยผลึก



ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอม จะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าต้องอยู่ระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L. Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบน และการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R (ดูรูป ภา. ง.1) ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{เมื่อ } n = \text{ตัวเลขจำนวนเต็ม}$$

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (d = \text{ระยะระหว่างชั้นของผลึก})$$

ดังนั้น อาจเขียนเสียใหม่ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบ

$$\sin \theta = n\lambda / 2d$$

ส่วนมุมอื่น ๆ จะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

2. การวิเคราะห์โดยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy) ⁴⁸

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลว หรือแก๊สก็ได้ โดยเทคนิคนี้จะเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ซึ่งการศึกษาทางด้านอินฟราเรดสเปกตรัมเริ่มมีขึ้นในช่วงปลายศตวรรษที่ 19 และในปี ค.ศ.1910 Coblenz ได้ศึกษาการดูดกลืนแสงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารต่าง ๆ รวมทั้งสร้างความสัมพันธ์ของอินฟราเรดสเปกตรัมกับโครงสร้างของสารขึ้น ซึ่งยังคงใช้อยู่จนถึงปัจจุบันนี้ ต่อมาในปี ค.ศ. 1939-1945 สามารถสร้างเครื่องมือทั้งชนิดลำแสงเดี่ยวและลำแสงคู่ขึ้นมาใช้ในการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม เพื่อนำไปสู่การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของสารที่สนใจ

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

ช่วงใกล้อินฟราเรด (near IR region) หรือ overtone region จะอยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล เกิดจากการรวมกันของ IR ที่อยู่ในช่วงกลาง หรือช่วงต่ำกว่า $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ และมักพบว่า absorption band ที่ได้ค่อนข้างต่ำ มีประโยชน์ในการวิเคราะห์พวกสารประกอบอะโรมาติกและอนุพันธ์

ช่วงกลางอินฟราเรด (middle IR region) หรือ fundamental region แบ่งออกได้เป็น

ก) group-frequency region เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง $4,000$ - $1,300 \text{ cm}^{-1}$ หรือ 2.5 - $8 \text{ }\mu\text{m}$ ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวก functional groups แต่ไม่บอกโครงสร้างที่สมบูรณ์

ข) finger print region เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง $1,300$ - 650 cm^{-1} สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว

ช่วงไกลอินฟราเรด (far IR region) ช่วงนี้ไม่ค่อยใช้ในการวิเคราะห์ เนื่องจากสเปกตรัมช่วงนี้มักเกิดจากการสั่นของโครงสร้าง (molecular structure) หรือเกิดจากการหมุนของโมเลกุล

ช่วงที่จะใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้น คือ ช่วง $4,000$ ถึง 400 cm^{-1} หรือ 2.5 ถึง $25 \text{ }\mu\text{m}$

2.1 ตำแหน่งของ IR Absorption Bands

การบอกตำแหน่งของพีคของ IR นิยมบอกเป็นความยาวคลื่นในหน่วยไมโครเมตร (μm) หรือไมครอน (μ) อีกตำแหน่งหนึ่งของสเปกตรัมจะบอกเป็นจำนวนคลื่น (wave number, $\bar{\nu}$)

$$\begin{aligned}\bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} \text{ cm}^{-1} \\ &= \frac{10^7}{\lambda \text{ (nm)}} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

แต่ความถี่ (frequency, ν) $\nu = c \bar{\nu}$ (c = ความเร็วของแสง)

เนื่องจากความถี่เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับจำนวนคลื่น จึงมีผู้นิยมบอกตำแหน่งพีคของ IR เป็นความถี่แทนการบอกเป็นจำนวนคลื่น

2.2 กระบวนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (The Infrared Absorption Process)

โมเลกุลของสารเคมีจะดูดกลืนแสงในช่วงของอินฟราเรด (IR) ได้นั้น จะมีลักษณะเช่นเดียวกับการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล แต่ IR มีพลังงานน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืน

แสง IR จะถูกกระตุ้นเป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าอยู่ที่สภาวะพื้น โดยมีพลังงานเปลี่ยนแปลงอยู่ในราว 2-10 Kcal/mole ซึ่งเพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น (vibration) หรือเกิดการหมุน (rotation) เท่านั้น การดูดกลืนแสง IR ของโมเลกุลมิใช่ว่าทุกโมเลกุลของสารจะดูดกลืนแสง IR ได้หมด แต่จะต้องมีลักษณะเฉพาะ และสภาวะที่เหมาะสม คือ

- รังสีหรือแสงนั้นต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี (quantise) ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน
- จะต้องเกิดการควบคู่ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสารนั้น เมื่อมีการดูดกลืนพลังงาน จะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุลเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อใช้ IR ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารใดก็ตามแล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างดังกล่าว จะเรียกสารนั้นว่า IR active ถ้าไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น IR inactive ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสง IR ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มากจะได้ผลการดูดกลืนสูง ถ้าเปลี่ยนแปลงน้อยก็จะได้ผลการดูดกลืนต่ำ

2.3 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารต่าง ๆ ได้ทั้งในสภาพและสถานะที่เป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งก็ได้ แต่ต้องเลือกใช้วัสดุสำหรับทำเซลล์ใส่สารที่เหมาะสม โดยจะต้องไม่ดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงที่จะใช้ในการวิเคราะห์ ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งเท่านั้น เนื่องจากเกี่ยวข้องกับงานวิจัย

การวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง (Solid Samples)

เทคนิคที่จะเลือกใช้ต้องคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ ซึ่งมีดังต่อไปนี้

ก) วิธีอัดและรีดเป็นแผ่นบาง ๆ ด้วยโลหะบนแผ่นโลหะเรียบ หรือแผ่นพลาสติก หรือบนแผ่นโลหะที่ฉาบด้วยพวกพอลิเมอร์ที่ทนความร้อน เหมาะกับสารตัวอย่างที่เป็นพลาสติก

ข) วิธีหลอม ถ้าสารตัวอย่างมีมวลโมเลกุลต่ำอาจหลอมเหลวได้ง่าย แล้วนำสารตัวอย่างที่หลอมเหลวเทลง ไปบนแผ่นโลหะเรียบให้เป็นแผ่นบาง ๆ หรือเทลงไปในระหว่างแผ่น windows 2 แผ่นประกบกัน แล้วทิ้งไว้ให้เย็น

ค) ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นพวกชีวสาร พลาสติก หรือ ยั๊ฟ เป็นต้น อยู่ในรูปเป็นก้อนหรือเป็นแท่ง สามารถใช้ไมโครโทมตัดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ได้

ง) วิธีทำให้เป็นสารละลาย โดยให้สารตัวอย่างละลายในตัวทำละลายที่ระเหยได้ง่ายแล้วนำไปเทลงบนแผ่นกระจก หรือแผ่นโลหะที่ขจัดมัน หรือแผ่นพลาสติก หลังจากตัวทำละลายระเหยออกไปแล้ว ใช้มีดตัดแผ่นฟิล์มออกมา ถ้าสารตัวอย่างนั้นไม่ละลายน้ำ ให้นำแผ่นฟิล์มจุ่มลงไป ในน้ำ แล้วทำให้แห้ง วิธีนี้ยังคงมีตัวทำละลายหลงเหลืออยู่อีกบ้างเล็กน้อย

จ) Mull technique ได้รับความนิยมมากสำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ทำโดยใช้สารตัวอย่าง 2-3 มิลลิกรัม บดให้ละเอียดด้วยโกร่งอะเกต (agate mortar) หรือ ball mill เล็ก ๆ แล้วหยด Nujol หรือ fluorolube ลงไป 1-2 หยด บดต่อไปจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นใส่ลงบน NaCl window หรือ window อื่นเพียงเล็กน้อย แล้วเอาอีกแผ่นหนึ่งประกบ ฎไปมาจนทั่วแผ่น นำไปใส่ใน sample holder เพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ต่อไป Nujol จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดมากที่ $3,000-2,800\text{ cm}^{-1}$, ปานกลางที่ $1,460\text{ cm}^{-1}$ และ $1,375\text{ cm}^{-1}$ ดูดกลืนแสงน้อยที่ 720 cm^{-1} ส่วน fluorolube จะดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ช่วง $1,320-600\text{ cm}^{-1}$

ฉ) KBr-pellet technique เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากอีกเทคนิคหนึ่ง โดยใช้สารอัลคาไลเฮไลด์ เช่น KBr ที่เป็นของแข็งผสมกับสารตัวอย่าง บดให้เข้ากันในโกร่งอะเกต แล้วนำไปอัด จะได้สารเป็นแผ่นใส สามารถนำไปวิเคราะห์ได้เลย ข้อดีของเทคนิคนี้ คือ

- background absorption ของสารประกอบเฮไลด์มีค่าน้อยและใช้ได้ทั่วไป
- แผ่นใสที่อัดได้ (pellet, disc) อาจจะใช้วิเคราะห์ใหม่ได้
- สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในระดับไมโครกรัมได้

ถึงค่าสำคัญของการใช้เทคนิคนี้คือ KBr ต้องมีเกรดดีที่สุด อย่างน้อยควรเป็น AR เกรด และต้องแห้ง นั่นคือ ควรต้องอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชม. และบดให้ละเอียดก่อนใช้ ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่างในช่วงความถี่ต่ำ ๆ อาจใช้ CsI หรือ CsBr ได้ แต่สารเหล่านี้ดูดความชื้นได้ดีมาก และราคาค่อนข้างแพง

3. การวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermal analysis) ^{2,4}

เมื่อสารเกิดการเปลี่ยนแปลงจะด้วยเหตุใดก็ตาม มักมีความร้อนเข้าไปเกี่ยวข้องด้วยเสมอ การวิเคราะห์ทางความร้อน จึงเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาและวิเคราะห์สาร เพราะสามารถแสดงสมบัติทางความร้อนของสารได้หลายอย่าง ซึ่งการวิเคราะห์ทางความร้อนนี้จะเป็นการติดตามผลการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฉพาะของสารโดยเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ เช่นอาจมีการให้ความร้อนหรือดูดความร้อนเข้าไป บางครั้งเมื่อนำสารไปเผา สารนั้นอาจเกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนแปลง ทำให้น้ำหนักหายไปหรือเฟส (phase) เกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงนี้จะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของสาร และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทั้งทางคุณภาพและปริมาณได้

3.1 ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล อะนาไลซิส (Differential Thermal Analysis, DTA)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) และ อุณหภูมิของการหลอมตัว (Melting Temperature, T_m) ซึ่งอุณหภูมิช่วงนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานของตัวมันเองอย่างชัดเจน โดยเครื่อง DTA จะใช้วิธีการวัดความเปลี่ยนแปลงพลังงาน โดยเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่สารแล้วแสดงออกมาในรูปกราฟ DTA เรียกว่า เทอร์โมแกรม (thermogram) โดยทั่วไปแล้วเครื่อง DTA จะใช้สารมาตรฐานเป็นตัวเปรียบเทียบ ซึ่งสารมาตรฐานนี้จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิน้อยมาก หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเลยในช่วงที่ใช้ในการทดลอง สารมาตรฐานที่ใช้ เช่น อะลูมินา (alumina) จะมีช่วงอุณหภูมิใช้งานถึง 1500 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์จะวัดพลังงานที่แตกต่างระหว่างสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งจะบอกถึงพลังงานที่สารตัวอย่างดูดเข้าไปหรือคายออกมา

3.2 เทอร์โมแกรวิเมตรี อะนาไลซิส (Thermogravimetry Analysis, TGA)

เป็นเทคนิคที่ศึกษาความเสถียรทางความร้อนของสาร ซึ่งจะศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ให้แก่สาร สำหรับเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

- ไอโซเทอร์มอล เทอร์โมแกรวิเมตรี (Isothermal thermogravimetry) เป็นการศึกษาโดยวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเทียบกับเวลา โดยให้อุณหภูมิคงที่ตลอดการทดลอง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะมีผลต่อการสลายตัว ถ้าในการทดลองใช้อุณหภูมิสูงการสลายตัวจะเกิดได้เร็วกว่าการทดลองที่ใช้อุณหภูมิต่ำ

- นอนไอโซเทอร์มอล เทอร์โมแกรวิเมตรี (Non-isothermal thermogravimetry) เป็นการศึกษาโดยวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเทียบกับเวลาและอุณหภูมิ ในขณะที่มีการให้ความร้อนด้วยอัตราคงที่ ในการวิเคราะห์จะทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน เพื่อกำจัดไอของสารและก๊าซออกซิเจนที่เกิดจากการสลายตัวออกจากระบบ ผลที่ได้แสดงในรูปกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักกับอุณหภูมิ และเรียกรูปกราฟที่ได้ว่า เทอร์โมแกรม (thermogram)

4. การวิเคราะห์โดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี

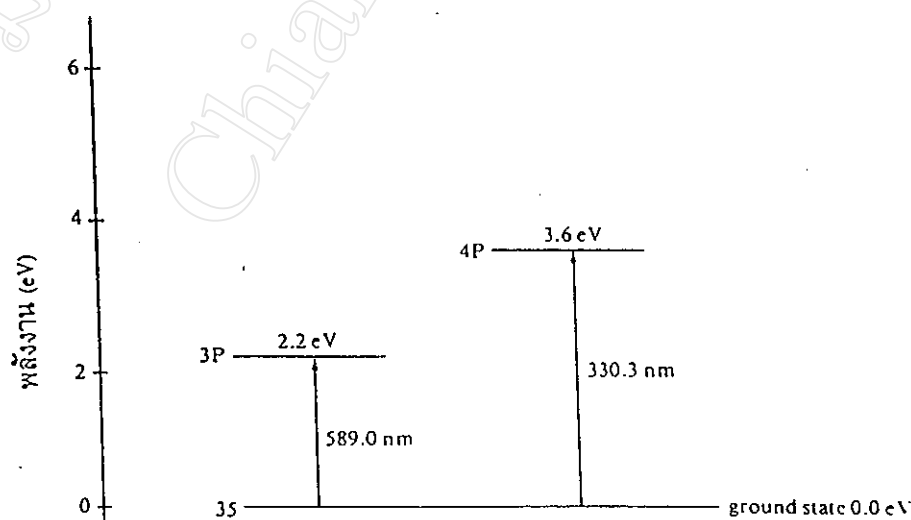
(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)⁴⁸

เทคนิคทาง AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณวิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมมาก เพราะเป็นเทคนิคที่ให้ความเที่ยง ความแม่นยำ มีสภาพไวสูง และเป็นเทคนิคที่เฉพาะดีมาก ประกอบกับค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ก็ไม่สูงนัก นอกจากนี้เทคนิค AAS สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ได้ถึง 67 ธาตุ

ในปี ค.ศ. 1955 Walsh ได้พัฒนาเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ขึ้นมาใช้ ในการวิเคราะห์ธาตุได้อย่างกว้างขวาง รวดเร็ว และได้เปรียบกว่าการใช้วิธีทางอะตอมมิกอิมิซันสเปกโทรสโกปี (atomic emission spectroscopy) ซึ่งต้องขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้อย่างมาก

4.1 หลักการของอะตอมมิกแอบซอร์พชัน (Principles of Atomic Absorption)

อะตอมมิกแอบซอร์พชัน เกิดจากอะตอมเสรีของธาตุดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นอันหนึ่งโดยเฉพาะ ขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับของพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน เช่น อะตอมของโซเดียมจะดูดกลืนแสงได้ดีที่มีความยาวคลื่น 589 นาโนเมตร (nm) เพราะแสงที่มีความยาวคลื่นนี้มีพลังงานพอดีที่จะทำให้อิเล็กตรอนของโซเดียมอะตอมเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังรูป ภน. ๑.2 ความยาวคลื่นเหล่านี้จัดเป็น spectroscopic line ของอะตอมมิกสเปกตรัม และเป็นลักษณะเฉพาะตัวของธาตุแต่ละชนิด



รูป ภน. ๑.2 ระดับของพลังงานของอะตอมโซเดียม (${}_{11}\text{Na}^{23}$) ($1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^1$)

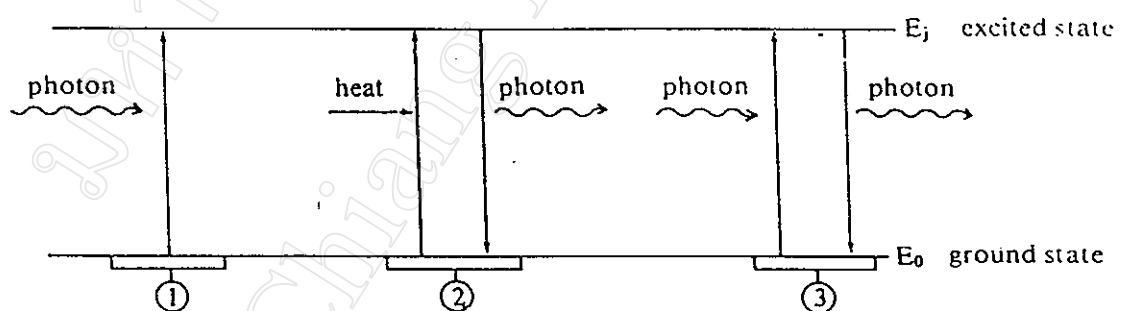
ในการทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมเสรีได้นั้น ต้องมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไป ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปต่าง ๆ กัน เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ หรือความร้อนจากไฟฟ้า เป็นต้น ความร้อนจะทำให้เกิดกระบวนการแตกตัว (dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (vaporization) หรืออาจแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรืออาจกลายเป็นไอออนก็ได้

การเกิดอะตอมมิกแอบซอร์พชัน อิมิสชัน และฟลูออเรสเซนซ์นั้น มีลักษณะดังแสดงในรูป ภา. ง.3 ซึ่งเป็นการเกิดทรานซิชันจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก (first excited state) มีด้วยกัน 3 แบบ คือ

แบบที่ 1 เมื่ออิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก โดยการดูดกลืนพลังงานจากโฟตอน เรียกว่า อะตอมมิกแอบซอร์พชัน

แบบที่ 2 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากความร้อน ทำให้เปลี่ยนระดับพลังงานไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก แล้วปล่อยพลังงานออกมา เมื่อกลับสู่สถานะพื้นจะให้โฟตอนออกมา เรียกว่า อะตอมมิกอิมิสชัน

แบบที่ 3 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากโฟตอนที่มาจากสเปกตรัม ทำให้เปลี่ยนระดับพลังงานไปยังสถานะกระตุ้น เมื่อกลับมาสู่สถานะพื้นจะให้โฟตอนออกมา เรียกว่า อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์



รูป ภา. ง.3 transition diagram สำหรับ

1. อะตอมมิกแอบซอร์พชัน
2. อะตอมมิกอิมิสชัน
3. อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์

จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งเป็นแหล่งที่จะให้อิมิสชันออกมาในการศึกษาทางอิมิสชันสเปกโทรสโกปีนั้น จะมีน้อยกว่าจำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นมาก ๆ

นี้เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี ได้รับความนิยมนิยมและมีข้อได้เปรียบกว่า ทั้งในเชิง sensitivity และ detection limit เพราะการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่มีมาก ๆ ย่อมจะง่ายกว่าการวิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณน้อย ๆ นอกจากนี้พลังงานที่ใช้กระตุ้นก็มีผลสำคัญ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่ต่างกันระหว่างสถานะกระตุ้นกับสถานะพื้นของธาตุนั้น ๆ อุณหภูมิที่ใช้ก็มีผลต่อการทำให้เกิดอะตอมเสรี

4.2 ความสัมพันธ์ของแอบซอร์เบ้นซ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

ค่าแอบซอร์เบ้นซ์จะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมในสถานะพื้น ซึ่ง

จำนวนอะตอม $\propto$ ปริมาณของธาตุที่ต้องการหาในสารละลาย

$\propto$ ความเข้มข้นของสารละลาย

ดังนั้น absorbance $\propto$ ความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง แอบซอร์เบ้นซ์กับความเข้มข้นของสารละลายจะได้เส้นตรง แต่บางกรณีจะได้เส้นโค้ง ซึ่งอาจเกิดจาก stray light, line broadening (Doppler broadening เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของอะตอมในเปลวไฟ และ Lorentz broadening เกี่ยวกับการชนกันระหว่างโมเลกุลหรืออะตอม) ความไม่สม่ำเสมอหรือคงที่ของอุณหภูมิ และ โครงสร้างของเปลวไฟ เป็นต้น

4.3 เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธี AAS

เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุนั้น สามารถทำได้หลายวิธี คือ

ก) ใช้ Flame Atomization Technique เทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ (flame) ที่เหมาะสม

ข) ใช้ Flameless Technique หรือ Non-flame Atomization technique ซึ่งเทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างสลายตัว เกิดเป็นอะตอมได้โดยการใช้ความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal atomizer หรือ graphite furnace) โดยสามารถโปรแกรมให้อุณหภูมิของการเผามีค่าต่าง ๆ กัน และใช้เวลาต่าง ๆ กันได้

ค) ใช้ Hydride Generation Technique เนื่องจากมีธาตุบางชนิดจะเปลี่ยนให้เป็นอะตอมโดยตรงด้วยเทคนิคที่ 1 และ 2 ไม่ได้ แต่จำเป็นต้องใช้วิธีทำให้แตกตัวในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อป้องกันการรวมตัวกับออกซิเจนของธาตุเหล่านี้ ดังนั้น จึงต้องใช้วิธีทำให้ธาตุเหล่านี้กลายเป็นสารที่เป็นไอได้ง่าย ๆ ที่อุณหภูมิห้องด้วยการรีดิวซ์ให้เป็นไฮไดรด์ แล้วให้ไฮไดรด์นั้นผ่านเข้าไปในเปลวไฟไฮโดรเจน ความร้อนจากเปลวไฟไฮโดรเจนจะทำให้ธาตุนั้นกลายเป็นอะตอมเสรีได้ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi และ Sb

๓) ใช้ Cold Vapor Generation Technique ซึ่งเหมาะจะใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ง่าย ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์ปรอทที่มีปริมาณน้อยโดยเฉพาะ

4.4 การทำคุณภาพวิเคราะห์ด้วย AAS (Qualitative Analysis)

โดยทั่วไปแล้วเทคนิคทาง AAS นั้นไม่เหมาะสมที่จะใช้สำหรับทำคุณภาพวิเคราะห์ เพราะเสียเวลา ไม่สะดวก เนื่องจากต้องเปลี่ยนแหล่งกำเนิดแสง (hollow cathode lamps, HCL) และต้อง scan ความยาวคลื่นด้วย ประกอบกับต้องเสียค่าใช้จ่ายสูง จึงไม่นิยมสำหรับตรวจหา อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ก็สามารถใช้ได้ เช่น ต้องการตรวจสอบว่าสารละลายตัวอย่างมี Ni เป็นองค์ประกอบหรือไม่ ก็ใช้ HCL เป็น Ni และใช้ความยาวคลื่นของธาตุ Ni คือ 232 nm แล้วดูว่ามีการดูดกลืนแสงที่ 232 nm หรือไม่ ถ้ามีก็แสดงว่าสารตัวอย่างมีธาตุ Ni เป็นต้น

4.5 การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วย AAS (Quantitative Analysis)

สามารถทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้

- ก. Calibration Method
- ข. Factor Method
- ค. Standard Addition Method
- ง. Dilution Method
- จ. Internal Standard Method

ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวิธี calibration method เท่านั้น เนื่องจากใช้ในงานวิจัย

Calibration Method

ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่ค่อยมีสิ่งรบกวนและสารตัวอย่างเจือจาง อาจวิเคราะห์ได้ง่าย ๆ โดยเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้ว วิธีที่นิยมใช้กันทั่ว ๆ ไป คือ ปรับสัญญาณที่ได้จาก blank ให้เป็นศูนย์ แล้วจึงวัดค่าแอมพลิจูดของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน (4-5 ความเข้มข้น) จากนั้นนำผลมาเขียนกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย จะได้ calibration curve ซึ่งอาจเป็นเส้นตรงหรือเส้นโค้งก็ได้ ในการเขียนกราฟอาจให้เครื่องคอมพิวเตอร์หรือเครื่องคำนวณทำงานให้ พร้อมคำนวณความเข้มข้นจากค่าที่วัดได้ของสารตัวอย่างซึ่งสะดวกมาก calibration curve ที่ได้ ใช้ได้กับการวิเคราะห์แต่ละครั้งเท่านั้น เมื่อจะวิเคราะห์ใหม่ต้องทำใหม่ ทั้งนี้เพราะ parameters ต่าง ๆ ที่ใช้อาจเปลี่ยนแปลงไปได้

5. การวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน

(Scanning Electron Microscopy) ⁴⁹

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบ ให้ได้ข้อมูลของลักษณะพื้นผิวปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า หรืออาจบันทึกภาพที่ปรากฏบนแผ่นฟิล์มได้

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน มีชื่อภาษาอังกฤษคำเต็มว่า Scanning Electron Microscope โดยทั่วไปมักเรียกชื่อย่อว่า SEM (ออกเสียงว่า เอส อี เอ็ม) ส่วนกล้องจุลทรรศน์อีกชนิดหนึ่งซึ่งเป็นต้นกำเนิดของ SEM นั้น เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่เรียกว่า TEM (ที อี เอ็ม) ซึ่งย่อมาจาก Transmission Electron Microscope ซึ่งหมายถึงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ลำแสงส่องผ่านตัวอย่างที่บางมาก และภาพที่เกิดขึ้นก็คือเงาที่ปรากฏบนแผ่นรับภาพ ซึ่งสามารถบันทึกบนแผ่นฟิล์ม (ถ่ายภาพ) ได้เช่นกัน ทั้ง SEM และ TEM มีลักษณะโครงสร้างพื้นฐานที่คล้ายคลึงกันในบางระบบ แต่ความแตกต่างที่เห็นได้ชัด คือ ระบบของการสร้างภาพ และลักษณะของภาพที่ปรากฏ นั่นคือ TEM มีระบบของการเกิดภาพที่ง่าย ๆ ปรากฏให้เห็นได้โดยตรงบนแผ่นรับภาพ และภาพนั้นเกิดจากความแตกต่างระหว่างความโปร่งใส และความทึบแสงที่ลำแสงอิเล็กตรอนผ่านหรือไม่สามารถจะผ่านได้ ดังนั้นภาพที่ปรากฏจึงเป็นเงาของตัวอย่างในลักษณะสองมิติ ส่วนระบบการเกิดภาพใน SEM เป็นระบบที่ค่อนข้างจะยุ่งยาก ไม่ใช่เป็นเงาของภาพที่เกิดขึ้นโดยตรง แต่เป็นภาพที่เกิดขึ้นโดยทางอ้อม ซึ่งเป็นการรวบรวมสัญญาณที่เกิดภายหลังการกระทบของลำแสงอิเล็กตรอน แล้วเปลี่ยนเป็นภาพปรากฏบนจอที่มีลักษณะคล้ายจอโทรทัศน์ หรืออีกนัยหนึ่งภาพที่เกิดขึ้นใน SEM ก็คือผลจากการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณไฟฟ้าให้เป็นภาพ มีคุณสมบัติในด้านกำลังขยายและรายละเอียดสูง รวมทั้งเป็นภาพที่มีความลึกหรือมีลักษณะสามมิติ ซึ่งโดดเด่นอย่างมาก

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) ได้รับความนิยมมาตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1965 เนื่องจากการปรับปรุงทั้งระบบเลนส์สนามแม่เหล็กและระบบภาพให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ในช่วงนั้นมักใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของโลหะและผลึก ซึ่งในปี ค.ศ. 1965 บริษัท Cambridge Scientific Instrument ของอังกฤษ ได้เริ่มผลิต SEM ออกจำหน่ายเป็นเครื่องแรก และในปี ค.ศ. 1970 นักวิทยาศาสตร์ชีวภาพ ได้ถ่ายภาพของพืชและสัตว์ในระบบ 3 มิติที่มีกำลังขยายและรายละเอียดสูง ทำให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและหน้าที่ของเนื้อเยื่อในพืชและสัตว์ได้อย่างแท้จริง

5.1 ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM

SEM ทัวไปประกอบด้วยโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน โครงสร้างที่เห็นได้ชัดแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ส่วนที่มีลักษณะคล้ายปล่องภายในกลวง เรียกว่า column และส่วนที่เป็นตู้ควบคุมระบบไฟฟ้าทั้งหมด เรียกว่า console unit ทั้ง 2 ส่วนนี้เป็นลักษณะภายนอกทั่วไปของ SEM ไม่ว่าจะเป็นรุ่นใด โดย column ประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐานที่ให้กำเนิดอิเล็กตรอนแล้วรวบรวมให้ส่งไปยังผิวของตัวอย่างที่วางอยู่ภายในช่องตัวอย่างบริเวณฐาน column และอุปกรณ์ซึ่งรับสัญญาณที่เกิดขึ้นภายหลังอิเล็กตรอนกระทบกับตัวอย่างก็ถูกจัดวางไว้ในบริเวณนี้เช่นกัน ส่วน console unit นั้นภายในเป็นแผงควบคุมระบบไฟฟ้า ระบบสุญญากาศ และระบบถ่ายภาพ การควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนภายใน column ก็จำเป็นต้องใช้ปุ่มบังคับที่อยู่บนแผงควบคุมของ console unit

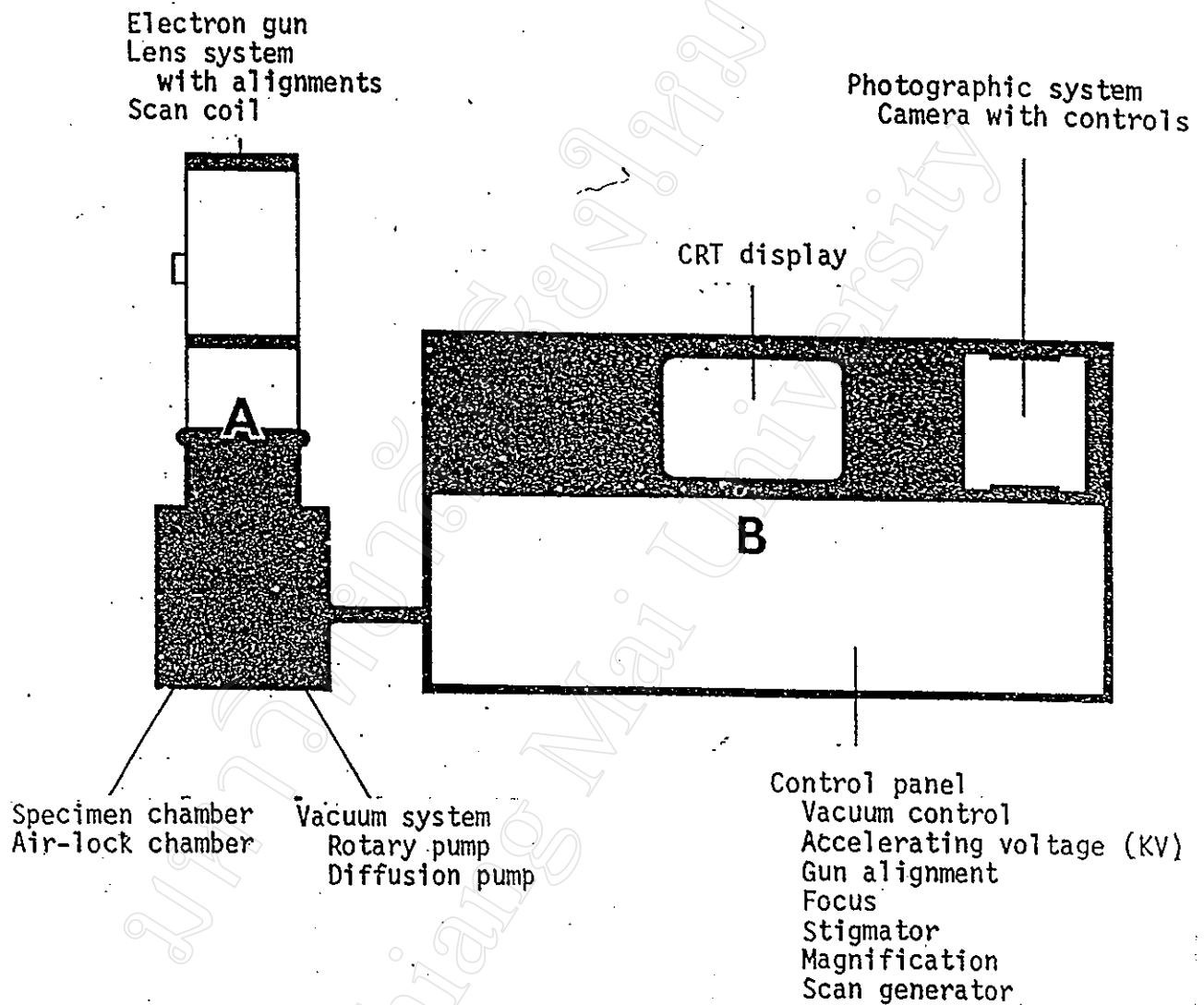
นอกเหนือจาก 2 ส่วน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญของ SEM แล้ว ยังมีส่วนประกอบอื่น ๆ อีก คือ ระบบทำสุญญากาศ (vacuum system) ระบบทำไฟฟ้าแรงสูง (high voltage generator) และระบบทำความเย็นโดยการหมุนเวียนน้ำเย็น (water cooling system)

ส่วนประกอบพื้นฐานของ SEM มีดังนี้

ก) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) อยู่ด้านปลายบนสุดของ column ประกอบด้วยหลอดโลหะทั้งสแตนท์ที่บิดเป็นรูปตัววีเรียกว่า filament มีรูอยู่ปลายกรวย เมื่อกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1000 โวลต์ เข้ามาสู่ filament หลอดตัววีดังกล่าวก็จะมีความร้อนสูง ประจุอิเล็กตรอนซึ่งเป็นประจุลบก็จะกระจายออกมา และถูกดึงดูดด้วยแผ่นขั้วบวก (anode plate) ที่อยู่ด้านล่าง ผ่านรูของกรวยลงสู่สนามแม่เหล็กที่สามารถรวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่มีอยู่ ให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นเพียงพอสำหรับฉายลงบนสารตัวอย่าง

ข) เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนและขดลวดขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน (electromagnetic lens & scan coils) เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกัน เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน จะทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดและสมมาตรที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ก่อนตกกระทบบนผิวตัวอย่างพร้อมกับใช้ขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่า scan coils ขับหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนที่กราดไปบนผิวของตัวอย่าง ในแนวที่ต้องการเป็นบริเวณรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส

ค) ช่องใส่ตัวอย่าง (specimen chamber) เป็นช่องสุญญากาศอยู่ใต้เลนส์ มีอุปกรณ์ตรวจสอบ หรือรวบรวมสัญญาณต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับผิวของตัวอย่าง ส่วนสำคัญที่สุดของช่องใส่ตัวอย่างคือ ฐานวางตัวอย่าง (specimen stage) และปุ่มควบคุมเพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เคลื่อนไปมาภายในช่องใส่ตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทาง คือแนวนอน หรือ



รูป กน. ง.4 ส่วนประกอบต่างๆ รวมทั้งระบบภายใน column (A) และ console unit (B) ของเครื่อง SEM

แนวราบ 4 ทิศทาง (X, Y directions) และแนวตั้งขึ้นลง พร้อมทั้งมีส่วนที่ควบคุมการเอียง (tilt) และการหมุน (rotate) ของตัวอย่างได้รอบทิศทาง ช่องใส่ตัวอย่างของ SEM สมัยใหม่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือส่วนในซึ่งเป็นช่องใหญ่ อีกส่วนหนึ่งเป็นส่วนนอก ตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบจะต้องใส่

ในช่องเล็กภายนอกแล้วดูอากาศออกให้เป็นภาวะสูญญากาศ ก่อนจะเปิดประตูกั้นระหว่างช่องเล็กกับช่องใหญ่ภายในเพื่อสอดใส่ตัวอย่าง

ง) อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (collector & scintillator) เป็นแท่งแก้วใส ฉาบผิวด้วยอะลูมิเนียม ส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายโลหะที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุบวก ขนาด 30-250 โวลต์ เพื่อดึงดูดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวตัวอย่างให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้

จ) อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (imaging & photographic devices) ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับให้เป็นภาพและภาพที่ปรากฏบนจอ CRT จะถูกบันทึกด้วยกล้องถ่ายรูปแบบง่าย ๆ อุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วย ท่อนำแสงและเครื่องขยาย และเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นแสงไฟฟ้าปรากฏบนจอภาพ (CRT) ที่ติดตั้งไว้บน console unit ถ้าแสงไฟฟ้าบนจอรับภาพ สามารถบันทึกได้โดยกล้องถ่ายภาพ ภาพถ่ายที่ปรากฏคือการประกอบของเส้นขาวดำที่มีความสว่างและความมืดแตกต่างกันเป็นจำนวน 2500 เส้นต่อภาพโดยประมาณ

5.2 การติดตัวอย่างและการฉาบผิวตัวอย่าง

ก่อนที่จะนำตัวอย่างแห้งไปศึกษาด้วย SEM จะต้องทำการติดตัวอย่างบนฐานหรือแท่งยึดตัวอย่าง (mounting) และนำไปฉาบผิวด้วยธาตุของโลหะหนัก (metal coating) โดยฐานหรือแท่งวางตัวอย่างจะเรียกว่า stub ซึ่งมีขนาดเหมาะสมกับช่องยึดตัวอย่างภายในฐานของ column การติดตัวอย่างจะต้องไม่ให้ความชื้นหรือมีฝุ่นละอองตกลงไปบนผิวของตัวอย่าง

คุณสมบัติที่ขาดไม่ได้ของตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาด้วย SEM คือ จะต้องมีความแห้งที่ให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดขึ้นมากพอทันทีที่ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิมากระทบกับพื้นผิวนั้น ดังนั้นจึงต้องทำการฉาบผิวของตัวอย่างด้วยโมเลกุลของโลหะธาตุก่อนที่จะนำไปตรวจภายใต้ SEM โลหะที่นำมาใช้เพื่อการกระจายของโมเลกุลให้ไปจับติดกับผิวตัวอย่าง ต้องเป็นโลหะธาตุหนักที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น ทอง (Au) พัลลาเดียม (Pd) หรือโลหะผสม (Au-Pd) ในอัตราส่วน 40%:60% ซึ่งได้รับความนิยมมากที่สุด การฉาบผิวด้วยโมเลกุลของธาตุโลหะหนัก จะใช้หลักการกระจายโมเลกุลของธาตุ ภายใต้สูญญากาศและกระแสไฟฟ้าที่เหมาะสม ซึ่งปริมาณของโมเลกุลธาตุที่ตกบนผิวตัวอย่าง ควบคุมได้โดยเพิ่มหรือลดกำลังไฟฟ้าที่ไหลเข้าสู่โลหะ

ข้อดีหรือข้อได้เปรียบจากการฉาบผิวด้วยโลหะ คือ การทำให้ตัวอย่างเพิ่มคุณภาพในการเป็นสื่อไฟฟ้าที่ดี และประจุไฟฟ้าสถิตย์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างลำแสงอิเล็กตรอนกับตัวอย่างสามารถไหลผ่านครบวงจรได้สะดวก ไม่รบกวนการเกิดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งเป็นที่ต้องการ เพื่อนำไปเปลี่ยนเป็นภาพให้คมชัดยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม ความหนาของชั้นโมเลกุลของ

โลหะหนัก ไม่ควรให้บางหรือหนาเกินไป (10-20 nm) หากชั้นโมเลกุลบาง ปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะมีน้อย และหากหนาเกินไปก็จะทำให้สูญเสียรายละเอียดบนผิวของตัวอย่าง และตัวอย่างที่ผ่านการฉาบผิวแล้วควรจะนำไปตรวจและศึกษาด้วย SEM โดยเร็วที่สุด เนื่องจากหากเก็บไว้นาน คุณภาพหรือปริมาณของชั้นผิวโมเลกุลของโลหะหนักจะลดลง ซึ่งทำให้ได้ผลไม่ดีเท่าที่ควร

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวเพชรลดา กันทาดี
วัน เดือน ปี เกิด	15 ธันวาคม 2519
ประวัติการศึกษา	สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนวัดโนนทัยพยับ จ.เชียงใหม่ ปี พ.ศ. 2538 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ.เชียงใหม่ ปี พ.ศ. 2542 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ.เชียงใหม่ ปี พ.ศ. 2545