



คม 311 เคมีวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ

อ.ดร. ชานินทร์ แดงกาวรัมย์
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยแม่โจ้

Part : Atomic Absorption Spectroscopy

ชั่วโมงบรรยาย 4.5 ชม.

ภาคการศึกษาที่ 1 ปีการศึกษา 2559



Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

คือเทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้วิเคราะห์ธาตุต่างๆ เช่น Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn และ Mo เป็นต้น โดยอาศัยการวัดการดูดแสงของอะตอมธาตุในสถานะแก๊ส เทคนิคนี้มีชื่อย่อว่า AAS



ลักษณะของเครื่อง AAS ชนิดต่าง



คุณลักษณะโดยทั่วไปของเทคนิค AAS

- เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ
- เป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ทั้งคุณภาพวิเคราะห์ และปริมาณวิเคราะห์
- เป็นเทคนิคที่มีความเที่ยง (Precision), ความแม่นยำ (Accuracy) และความไว (Sensitivity)
- สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุต่างๆ ได้มากถึง 67 ธาตุ
- พัฒนาโดย Sir Alan Walsh เมื่อปี 1955



Sir Alan Walsh



หลักการ

AAS จะอาศัยหลักการจากอะตอมเสรีของธาตุ ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นหนึ่งโดยเฉพาะ (spectroscopic line) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละธาตุ

ธาตุแต่ละชนิดมีระดับพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน การดูดกลืนพลังงานดังกล่าวจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด (valence electron) ของธาตุเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state)

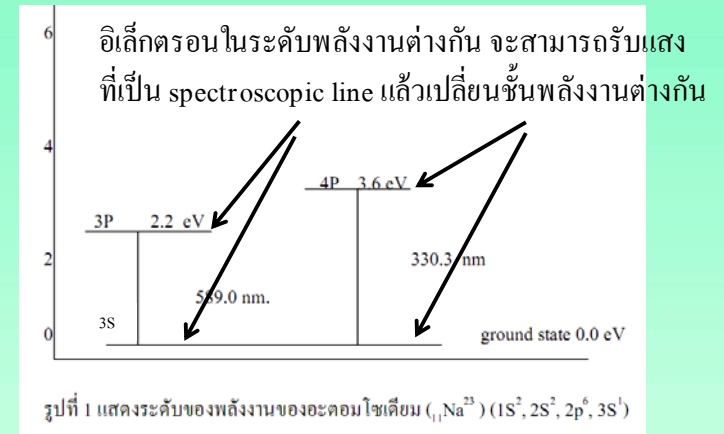




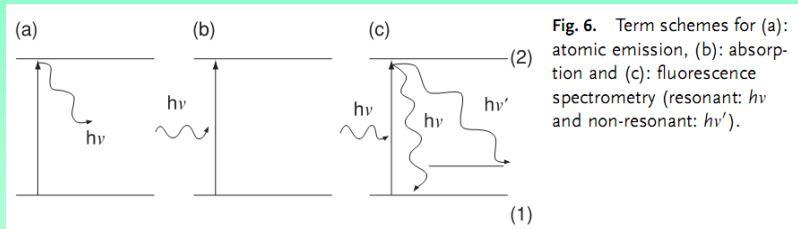
การทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมเสรีได้นั้น ต้องมีการรับพลังงานจากภายนอกเข้าไป เช่น ความร้อนจากเปลวไฟ ความร้อนจากไฟฟ้า ซึ่งทำให้ธาตุเกิดการแตกตัว (dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (vaporization) หรือแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรือกลายเป็นไอออน



ระดับพลังงาน (eV)



ความแตกต่างระหว่าง AES, AAS และ AFS



J.A.C.Broekaert - Analytic Atomic Spectroscopy with Flames and Plasmas, 2002, p 32.



สารประกอบเมื่อแตกตัวเป็นอะตอมแล้วกลายเป็นไอ หรือเกิดการกระตุ้น เมื่ออยู่ภายใต้ Thermal equilibrium จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (N_j) จะเป็นปฏิภาคกับจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้นต่อหน่วยปริมาตร (N_0) ดังนั้น N_0 จึงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย



$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$\frac{N_j}{N_0}$ = จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและสถานะพื้น

g_j = statial weight บอกถึงความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอน
 g_0 ที่จะอยู่ในระดับพลังงานที่กำหนด

ΔE = ระดับพลังงานที่ต่างกันระหว่างสถานะกระตุ้นกับสถานะพื้น

k = Boltzmann constant = 1.38×10^{-16} erg/deg.

T = อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน



จะเห็นว่า N_j/N_0 จะมีค่ามากขึ้น เมื่อ T สูงขึ้น

ธาตุ	Resonance line (nm)	g_j/g_0	ΔE (ev)	$(N_j)/(N_0)$	
				2000 K	3000 K
Na	589.0	2	2.10	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}
Ca	422.7	3	2.93	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}
Cu	324.8	2	3.82	4.82×10^{-10}	6.65×10^{-7}
Mg	285.2	3	4.35	3.35×10^{-11}	1.50×10^{-7}
Zn	213.9	3	5.80	7.45×10^{-15}	5.50×10^{-10}



จากตาราง จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งเป็นแหล่งให้อิอมิส
ชั้นออกมา มีจำนวนน้อยกว่าจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้น ซึ่งเป็น
ข้อดีของเทคนิค AAS ในเชิงของ sensitivity และ detection limit

ΔE บอกให้ทราบถึงความยากง่ายในการถูกกระตุ้น

$\Delta E \uparrow$ ถูกกระตุ้นยาก

$\Delta E \downarrow$ ถูกกระตุ้นง่าย

T ทำให้ธาตุเกิดเป็นอะตอมเสรี

$T \uparrow$ เกิดอะตอมเสรีง่าย

$T \downarrow$ เกิดอะตอมเสรียาก



ค่า g_j และ g_0 คือค่า statistical weight บอกถึงความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอนจะอยู่ในระดับ
พลังงานที่กำหนดให้ ซึ่งสามารถหาได้จากกลศาสตร์ (Quantum mechanics)

$$g = 2J + 1$$

เมื่อ J = Russel-Saunders coupling

$$J = L + S \text{ หรือ } L - S$$

L = Angular momentum number

S = Spin quantum number

โดยทั่วไปจะเขียนสัญลักษณ์สภาวะพื้นของอิเล็กตรอน ในรูป $^{2S+1}L_j$

โดย M = Spin Multiplicity = $2S + 1$ = the maximum number of different possible states of J

ดังนั้น เขียนสัญลักษณ์สภาวะพื้นของอิเล็กตรอน ได้เป็น $^M L_j$





หลักการเขียนเทอมซิมโบลของอิเล็กตรอนในสถานะพื้น

- 1. เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนที่เสถียรที่สุดก่อน
ถ้าไม่มีออร์บิทัลใดจัดเรียงเป็นแบบครึ่งจะเขียนเทอมซิมโบลเป็น 1S_0
- 2. กระจายอิเล็กตรอนโดยใช้หลักของเพาลี โดยให้อิเล็กตรอนตัวละตัวจัดเรียงในออร์บิทัลที่ว่างก่อน
- 3. ส่วน L ก็คำนวณได้จากผลรวมของค่า L โดยขึ้นกับค่า M_L เป็นหลัก
ค่า S คำนวณได้จากผลรวมของค่า S โดยสปินขึ้นให้ $S = +1/2$ ส่วนสปินลงให้ $S = -1/2$
- 4. ค่า J หาได้จากการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลย่อยดังนี้
 - 4.1 ถ้ามีซิมออร์บิทัลน้อยกว่าครึ่งถูกจัดอิเล็กตรอนให้ใช้ $J = L - S$
 - 4.2 ถ้ามีซิมออร์บิทัลมากกว่าครึ่งถูกจัดอิเล็กตรอนให้ใช้ $J = L + S$
 - 4.3 ถ้าซิมออร์บิทัลทั้งหมดบรรจุอิเล็กตรอนแบบครึ่งให้ $L = 0$ ดังนั้น $J = S$



ตัวอย่าง Fluorine มีเลขอะตอมเท่ากับ 9 มีโครงสร้างของอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^5$ ในสถานะพื้นจะเขียนเทอมซิมโบล (ground state term symbol) ได้อย่างไร

1. เนื่องจากชั้นเชลล์นอกสุดของอิเล็กตรอนอยู่ที่ออร์บิทัล P (มีค่า $L=1$)
2. ในออร์บิทัล P มี 3 ออร์บิทัลย่อย ดังนั้น M_L มี 3 ค่า คือ 1, 0 และ -1
3. มีค่าย่อย $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2 - 1/2 = 1/2$ และ $L = 1 + 0 - 1 + 1 + 0 = 1$
4. การจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้น p เป็นแบบครึ่ง

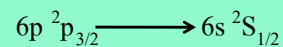
จะได้ $J = L + S = 1/2 + 1 = 3/2$ และ $M = 2S + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$
ดังนั้นเทอมซิมโบลของ Fluorine คือ $^2P_{3/2}$

	M_L		
	+1	0	-1
M_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow

ที่มา http://en.wikipedia.org/wiki/Term_symbol



การเกิดทรานซิชันของ ^{55}Cs ที่ 852.1 nm เป็นการเกิดจาก



จงหา อัตราส่วนของ g_j/g_0

วิธีทำ

$$\frac{g_j}{g_0} = \frac{2(J_j) + 1}{2(J_0) + 1}$$

$$= \frac{2(-) + 1}{2(-) + 1}$$

$$= 2$$



จงหาค่า N_j/N_0 ของ Cd 228.8 nm จากการเกิดทรานซิชัน $^1S_0 \rightarrow ^1S_1$
โดยใช้ air acetylene flame (2,523 K)

วิธีทำ

$$\frac{g_j}{g_0} = \frac{2(1) + 1}{2(0) + 1} = \frac{3}{1} = 3$$

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}}{2.288 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

$$= 1.310 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta E = E_j - E_0 = h\nu$$

$$= (6.626 \times 10^{-27} \text{ erg sec}) \times (1.310 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1})$$

$$= 8.682 \times 10^{-12} \text{ erg}$$





$$\begin{aligned} \therefore \frac{N_j}{N_o} &= \frac{g_j}{g_o} e^{-\Delta E/kT} \\ &= \frac{3}{1} e^{-\left[\frac{8.682 \times 10^{-12} \text{ erg}}{(1.3805 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}) \times (2523 \text{ K})} \right]} \\ &= 3e^{-24.93} \\ &= 4.46848 \times 10^{-11} \\ &= 4.468 \times 10^{-11} \end{aligned}$$



อะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (N_j) เมื่อกลับมาอยู่ในสถานะพื้น (N_o) จะให้โฟตอนออกมา (emission line, I_v) หาได้จาก

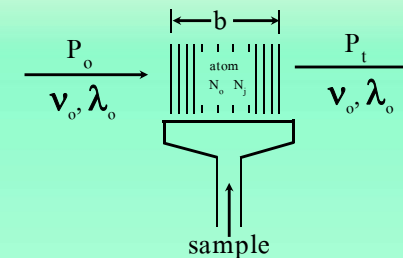
$$I_v = VA_{oj} h\nu N_o \frac{g_j}{g_o} e^{-\Delta E/kT}$$

เมื่อ V = ปริมาตรของเปลวไฟที่เห็น โดยดีเทกเตอร์

A_{oj} = Einstein probability coefficient ในการเกิดทรานซิชัน จาก $E_j \rightarrow E_o$ ต่อหน่วยเวลาโดยให้โฟตอนออกมา



ความเข้มของเส้นสเปกตรัมที่เปล่งออกมาเป็นฟังก์ชัน ΔE และ T อะตอมที่อยู่ในสถานะพื้น (N_o) จะเกิดทรานซิชันจาก $E_o \rightarrow E_j$ โดยดูดกลืนพลังงานที่ความถี่เท่ากับ resonance frequency จาก hollow cathode lamp ที่ผ่านเข้าไปในเปลวไฟ ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นไปตาม Absorption law



$P_t = P_o e^{-kvb}$ P_o = radiant power เริ่มต้น
 P_t = radiant power ที่ผ่าน
 k = สัมประสิทธิ์การดูดกลืน
 b = ความกว้างของเปลวไฟ





ความสัมพันธ์ระหว่างแอมพลิจูดของเบนซ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

$$\ln \frac{P_o}{P_t} \propto \text{total absorption}$$

total absorption = integral of k_ν

$$= \int k_\nu d\nu$$

$$= \frac{\lambda_o}{8\pi} A_{oj} \frac{g_j}{g_o} N_o$$

$$= \frac{\pi e^2}{mc} f_{oj} N_o$$



λ_o = ความยาวคลื่นของ resonance radiation

N_o = จำนวนอะตอมต่อหน่วยปริมาตรที่สามารถดูดกลืนแสงที่ λ_o

e = ประจุของอิเล็กตรอน

m = มวลของอิเล็กตรอน

c = ความเร็วของแสง

f_{oj} = oscillator strength ของการดูดกลืนแล้วเกิดแตรอนซิชั่นจาก

$$E_o \rightarrow E^*$$

= ค่าเฉลี่ยของจำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถถูกกระตุ้นได้ใน 1 อะตอม



total absorption = ค่าคงที่ $\times N_o$

ซึ่งค่า total absorption จะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของสารที่สภาวะพื้น ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและพลังงาน

ในเปลวไฟ มีทั้ง N_o และ N_j

อัตราส่วนของ N_o/N_j มีค่าน้อย

$\therefore N_o \propto$ จำนวนอะตอมทั้งหมด, ปริมาณของธาตุในสารละลาย, ความเข้มข้นของสารละลาย

$$\therefore \log \frac{P_o}{P_t} \propto N_o \propto \text{absorbance} \propto \text{ความเข้มข้นของสารละลาย}$$



เมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\log \frac{P_o}{P_t}$ กับค่า Absorbance จะได้

ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรง บางกรณีจะไม่เป็นเส้นตรง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก stray light, Doppler broadening (การเคลื่อนที่ของอะตอมในเปลวไฟ) Lorentz broadening (การชนกันระหว่างอะตอม) ความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิ และโครงสร้างของเปลวไฟ





- เทคนิคที่ใช้ในการทำวิเคราะห์ด้วยวิธี AAS
 1. Flame technique เป็นเทคนิคที่อาศัยการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ
 2. Flameless technique (non-flame) เป็นเทคนิคที่ใช้กระบวนการทำให้สารแตกตัวเป็นอะตอมด้วยความร้อนจากไฟฟ้า บางครั้งเรียกว่า graphite furnace หรือ electrothermal atomizer
 3. Hydride generation technique ใช้สำหรับธาตุที่กลายเป็นไอได้ง่าย แล้วผ่านไอของสารเหล่านั้นเข้าไปในเปลวไฟของไฮโดรเจน การทำให้เป็นไอทำได้โดยทำให้เป็นสารประกอบไฮไดรด์ เทคนิคการวิเคราะห์นี้เหมาะสำหรับธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi และ Sb

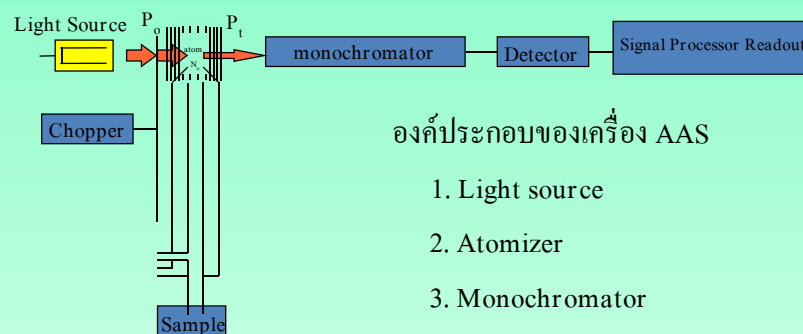


4. Cold vapor generation technique เหมาะสำหรับธาตุบางชนิดที่สามารถเปลี่ยนเป็นไอได้ง่าย โดยเฉพาะปรอท แล้วป้อนไปปรอทผ่านสารดูดความชื้น (dessicant) เพื่อนำเข้าไปใน absorption cell ที่ทำด้วยแก้ว และใช้ Hg-HCL เป็นแหล่งกำเนิดแสง วิธีนี้สามารถหาปรอทได้ถึง 0.001 ug/mL



องค์ประกอบของเครื่อง AAS

ประกอบด้วย 5 ส่วนที่สำคัญด้วยกัน



องค์ประกอบของเครื่อง AAS

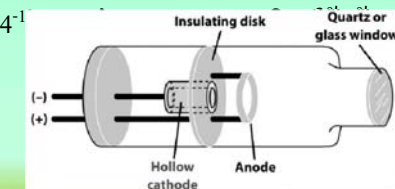
1. Light source
2. Atomizer
3. Monochromator
4. Detector
5. Read out system



Light source

เทคนิค AAS ส่วนใหญ่จะใช้หลอด Hollow cathode lamp (HCL) และ Electrodeless discharge lamp (EDL)

1. หลอด HCL เป็นหลอดแก้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแคโทดทำด้วยโลหะรูปทรงกระบอกหรือรูปถ้วยแล้วฉาบด้วยโลหะที่ต้องการให้ถูกกระตุ้นเพื่อให้ได้ spectrum line ส่วนขั้วแอโนดทำด้วยโลหะนิกเกิลหรือทังสเตนหรือเซอร์โคเนียมแท่งเล็กๆ ภายในหลอดแก้วบรรจุด้วยแก๊สเฉื่อยเช่น neon หรือ argon ที่ความดัน 4^{-1}





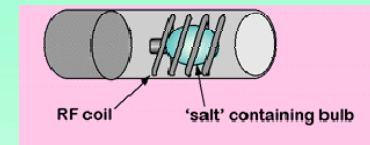
Light source

เมื่อให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าแก่หลอด HCL แก๊สเฉื่อยที่บรรจุอยู่เกิดการแตกตัวไอออนบวกแล้วไอออนบวกจะวิ่งไปชน (bombard) ธาตุที่ฉาบอยู่ที่แคโทด ทำให้อะตอมของธาตุนั้นๆ ถูกกระตุ้นและเปล่งแสงออกมาเป็นสเปกตรัมของธาตุนั้นๆ



Electrodeless discharge lamp

หลอด EDL ให้ spectral line จากการกระตุ้นเกลือของโลหะด้วย RF coil ใช้ในการหาปริมาณสารบางชนิด ได้แก่ Bi, Cd, Hg, As, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl และ Zn หลอดชนิดนี้ให้แสงที่มีความเข้มมากกว่าหลอด HCL จึงทำให้เพิ่มขีดจำกัดของการตรวจวัด



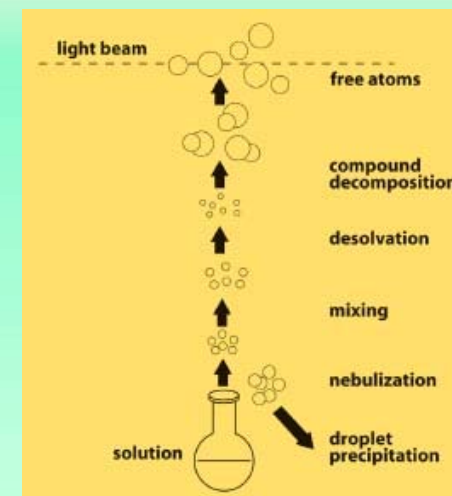
ส่วนที่ทำให้ธาตุเกิดเป็นอะตอมเสรีด้วยเปลวไฟ (Flame atomizer)

กระบวนการ atomization ด้วยเปลวไฟ สารตัวอย่างจะต้องเป็นสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีสารแขวนลอย ตัวทำละลายเป็นน้ำหรือเป็นสารอินทรีย์ก็ได้ มีอยู่ 5 ขั้นตอนด้วยกัน

1. Nebulization การทำให้เกิดละออง (mist) ด้วย nebulizer
2. Droplet precipitation เป็นการรวมตัวของละออง แล้วไหลออกทางท่อน้ำทิ้ง (drain) เป็นการกำจัดละอองที่มีขนาดใหญ่
3. Mixing ละอองเล็กเกิดการผสมกับเชื้อเพลิง (fuel) และออกซิเจน (oxidant) ใน spray chamber
4. Desolvation เป็นการกำจัดตัวทำละลายที่อยู่ในละออง
5. Compound decomposition ความร้อนจากเปลวไฟ ไปกระตุ้นให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นออกไซด์ โมเลกุล อะตอมเสรี และไอออน



กระบวนการ atomization ด้วยเปลวไฟ





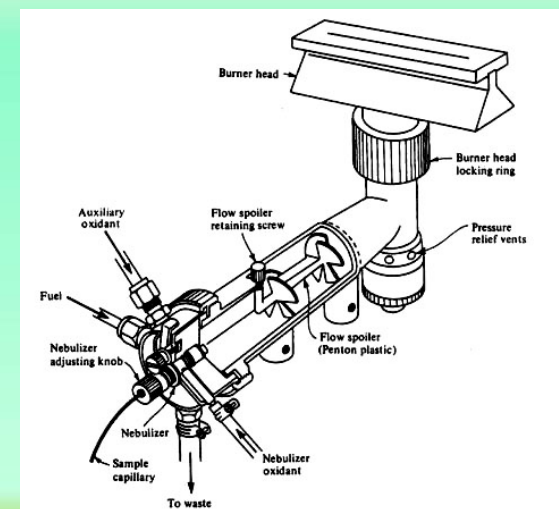
Burners

Burners ทำด้วยโลหะที่ทนต่อการกัดกร่อนของกรดเช่นไทเทเนียม หรือโลหะผสมไททานเนียม ขนาดของช่องที่ทำให้เกิดเปลวไฟมี 2 ขนาดคือ 10 ซม. และ 5 ซม.

Burner ที่ใช้เชื้อเพลิงเป็น nitrous oxide/acetylene จะใช้ขนาด 5 ซม. เพราะเชื้อเพลิงเผาไหม้เร็วมาก ส่วนเชื้อเพลิงชนิดอื่นจะใช้ burner ขนาด 10 ซม.



Burners



Flames

เปลวไฟที่ใช้กับเครื่อง AAS มีด้วยกันหลายชนิด การเลือกใช้ต้องเลือกให้เหมาะสมสำหรับการเกิด atomization

Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s ⁻¹)
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285



ชนิดของเปลวไฟ (Type of Flames)

เปลวไฟที่ใช้กันมากคือ acetylene-air ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุประมาณ 30 ธาตุ

เปลวไฟที่ใช้ acetylene-oxygen (บางครั้งใช้ N₂O) เป็นเปลวไฟที่ร้อนที่สุดสามารถนำไปวิเคราะห์ธาตุ Al, V, Si และ Ti รวมถึง rare earth ถึงแม้ว่าธาตุเหล่านี้รวมตัวกันแล้วเป็นสารทนไฟ (refractory compounds) แต่เปลวไฟชนิดนี้สามารถทำให้สารทนไฟเกิดการสลายตัวเป็นอะตอมได้





ชนิดของเปลวไฟ (Type of Flames)

Entrained air flame (H_2 -Air) เป็นเปลวไฟที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง เปลวไฟชนิดนี้ถูกใช้ใน hydride generation technique (As, Se, Te, Ge, Bi และ Sb) หรือใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ Zn, Pb, Cd และ Sn ซึ่งใช้แสงที่มีความยาวคลื่นสั้น ดังนั้น background absorption จะต้องต่ำ เปลวไฟที่เป็น reducing flame จึงเหมาะสม



สมบัติของเปลวไฟ (Property of flame)

แบ่งตามองค์ประกอบของแก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจนที่

1. Oxidizing flame หรือ fuel-lean flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงน้อย หรือใช้ oxidant มาก
2. Neutral flame หรือ stoichiometric flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงและอากาศเผาไหม้พอดี
3. Reducing flame หรือ fuel-rich flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงมากกว่าปกติ



โครงสร้างของ premixed-flame

ลักษณะของเปลวไฟจะแตกต่างกันตามชนิดของเชื้อเพลิงและออกซิเจนที่ใช้ เช่น ถ้าใช้ C_2H_2 -air จะได้เปลวไฟสีน้ำเงิน แต่ถ้าใช้ C_2H_2 - N_2O จะได้เปลวไฟสีชมพู

โครงสร้างของเปลวไฟยังแบ่งออกได้เป็น

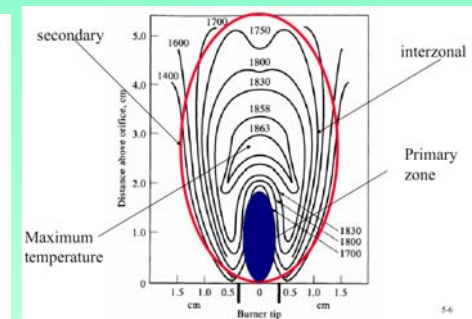
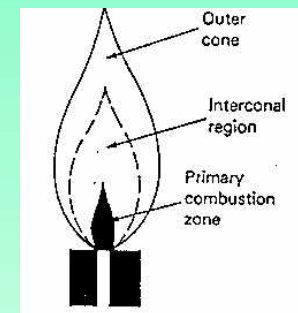
Primary combustion zone เป็นโซนที่เห็นไฟสีน้ำเงิน และไม่เกิดสมมูลความร้อน

Interzonal region เป็นบริเวณที่อยู่ตรงกลางของเปลวไฟ มีจำนวนอะตอมอิสระสูง

Secondary combustion region เป็นบริเวณเกิดออกไซด์ธาตุ และเกิดการกระจายของตัวอย่างสู่อากาศ

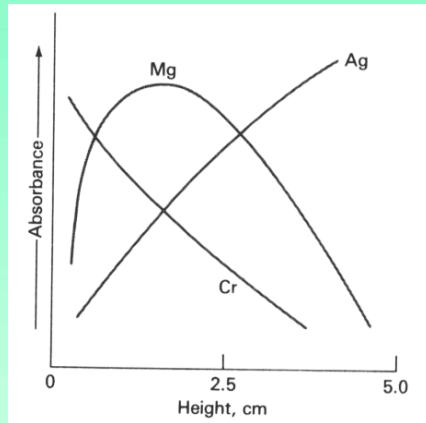


โครงสร้างของ premixed-flame





ผลของความสูงของเปลวไฟต่อค่า absorbance

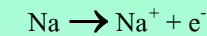


ผลของความสูงของเปลวไฟต่อค่า absorbance



การเกิดไอออนในเซชัน (Ionization)

เป็นปัญหาที่ไม่ต้องการให้เกิดของเทคนิค AAS เพราะทำให้ค่า Absorption ต่ำลง เนื่องจากจำนวนอะตอมของธาตุที่สถานะพื้นจะลดลง เพราะเกิดไอออนในเซชัน



การเกิดไอออนในเซชันจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุและพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป



การเกิดไอออนในเซชัน (Ionization)

ในทางเคมีวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่ต้องการ จะใช้การเติมธาตุอื่นที่มีค่า ionization ใกล้เคียงกัน (หรือต่ำกว่า) ธาตุที่เติมลงไปจะช่วยลดการไอออนในสัของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ได้ เช่น การหาปริมาณของ Sr จะเติมสารละลาย KCl ที่มากเกินไป เนื่องจาก ionization potential ของ K ต่ำกว่าของ Sr ตามหลักของ law of mass action เมื่อ K เกิดไอออนในสัมาก Sr จะไอออนในสัน้อยลงเพื่อรักษา ionization equilibrium ให้คงที่ ดังนั้นค่าแอมพลิจูดของ Sr จึงสูงขึ้น



ตัวทำละลายอินทรีย์

ตัวทำละลายอินทรีย์มีผลต่อสมบัติของเปลวไฟ ส่งผลให้ความแม่นยำและสภาพไว (precision และ sensitivity) ของการวิเคราะห์เปลี่ยนไป ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสมกับ AAS ได้แก่พวกอะโรมาติกและเฮไลด์เพราะทำให้เกิดควันมากและเปลวไฟเป็นสีเหลืองหรือพวกที่ระเหยได้ง่ายเช่นเมทานอล เอทานอล อะซีโตน อัลเคน ทำให้ค่าแอมพลิจูดเบนซ์เอาเน่ไม่ได้

ตัวทำละลายที่เหมาะสม ได้แก่พวก aliphatic esters หรือ ketones ขนาด C₆ หรือ C₇





การแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยความร้อนจากไฟฟ้า (Furnace หรือ Flameless atomization)

ถูกออกแบบมาเพื่อเพิ่มขีดจำกัดของแบบ flame

ข้อดีของ furnace พอสรุปได้ดังนี้

1. ให้ sensitivity ที่ดีกว่าแบบ flame
2. ใช้ปริมาณของสารตัวอย่างน้อย (1-100 μL) เมื่อเทียบกับแบบ flame (5 mL)
3. ลดขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้โดยตรง
4. ลดสัญญาณรบกวนได้มาก



การแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยความร้อนจากไฟฟ้า (Furnace หรือ Flameless atomization)

5. สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีความหนืด
6. ช่วยลดปัญหาเรื่องการเตรียมสารตัวอย่าง
7. การวิเคราะห์ทำได้รวดเร็ว



การแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยความร้อนจากไฟฟ้า (Furnace หรือ Flameless atomization)

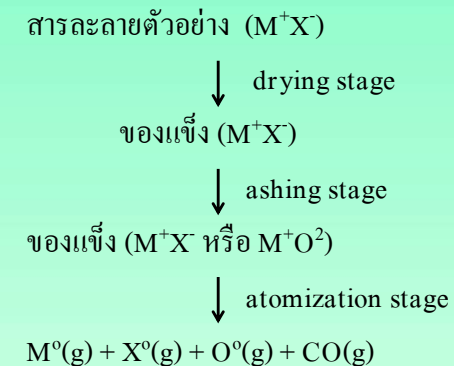
มี 3 ขั้นตอนหลัก คือ

1. Drying stage เป็นขั้นตอนที่สารตัวอย่างค่อยๆ ระเหย โดยใช้อุณหภูมิต่ำ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)
2. Ashing stage เป็นขั้นตอนกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยให้ความร้อนสูง ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยโมเลกุลจะแตกสลายเหลือแต่โลหะออกไซด์
3. Atomization stage เป็นขั้นตอนที่สารถูกเผาที่อุณหภูมิ $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อให้สลายกลายเป็นอะตอมเกิดขึ้นที่ช่องทางแสงผ่าน ซึ่งสามารถวัดการดูดกลืนแสงได้ ความสูงของพีคจะเป็นปฏิภาคกับปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างนั้น



การแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยความร้อนจากไฟฟ้า (Furnace หรือ Flameless atomization)

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นคือ



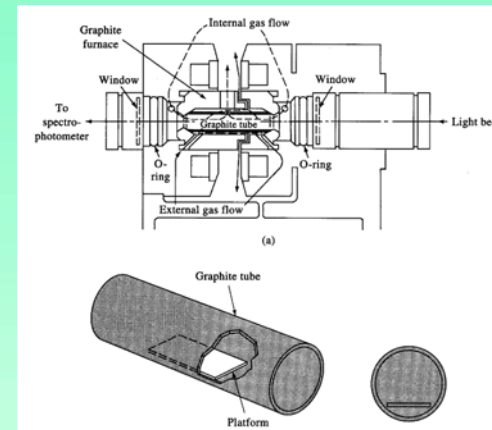


ลักษณะของ graphite furnace

1. ต้องเป็นวัสดุที่นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี
 2. มีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี
 3. ต้องบริสุทธิ์มากๆ
 4. มีความพรุนน้อย
 5. มีความแข็งแรงสูง แต่มีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ
 6. มีจุดหลอมเหลวสูง
 7. สามารถตัดแปลงทำเป็นรูปร่างต่างๆ ได้
- ส่วนใหญ่จะใช้ graphite ที่ฉาบผิวด้วย pyrolytic graphite



ลักษณะของ graphite furnace



- External gas
Ar gas ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ tube แตก
- Internal Gas
Ar gas ทำหน้าที่ไหลเวียน analyte



การเปรียบเทียบระหว่าง flame atomization (FA) และ graphite furnace atomization (GFA)

ข้อเปรียบเทียบ	FA	GFA
1. ความสามารถในการวิเคราะห์ธาตุได้	มากกว่า 67 ธาตุ	30-40 ธาตุ
2. ความถูกต้อง	สูง	สูง
3. ความแม่นยำ	1% RSD	2-5% RSD
4. ช่วงความเข้มข้น	ppb-%	ppb-10 ³ ppm
5. การเตรียมสารตัวอย่าง	ยุ่งยาก	ง่าย
6. วิธีทำการวิเคราะห์	ยุ่งยาก	ง่าย
7. ความรวดเร็วในการวิเคราะห์	15 ดย./นาที	1 ดย./นาที
8. ความชำนาญของผู้ใช้เครื่อง	ปกติ	สูง
9. อุณหภูมิสูงสุด	3000 °C	3000 °C
10. ประสิทธิภาพของการ atomization	10 %	90 %
11. ลักษณะของสัญญาณที่วัด	Plateau	Peak
12. สภาพไว และ ชัดจำกัดของการตรวจวัด	ต่ำกว่า	สูง
13. matrix effect	น้อยกว่า	มากกว่า



หลักที่ควรคำนึงของเทคนิค flameless atomization

1. พยายามลดปริมาณคลอไรด์ เพราะมีบางธาตุเกิดเป็นสารประกอบกับคลอไรด์ที่เสถียรมากๆ และไม่สลายตัวเมื่อได้รับความร้อน
2. ควรให้สารตัวอย่างอยู่ในสภาพของกรดไนตริก เพราะโลหะไนเตรดจะสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนเสมอ
3. ควรใช้สารที่บริสุทธิ์ในการวิเคราะห์
4. กรด H₂PO₄ และ H₂SO₄ สามารถใช้ได้ แต่ควรเติมภายหลังจากที่ทำ atomizer เสร็จเรียบร้อยแล้ว
5. ควรทำให้ตัวอย่างและสารมาตรฐานมี matrix เหมือนๆ กัน โดยใช้เทคนิค standard addition





การกำจัด interfering โดยใช้ modifier

modifier คือสารที่เติมลงไปสำหรับกำจัด interferences การกำจัดเกิดโดย

1. ทำให้สารตัวอย่างมีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น ซึ่ง interference จะถูกกำจัดในขั้นของ ashing และ drying
2. ทำให้ matrix ระเหยได้ง่าย ซึ่ง interference จึงถูกกำจัดไปพร้อมกับการระเหยของ matrix



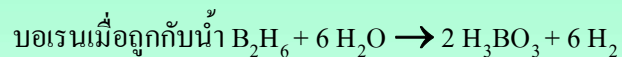
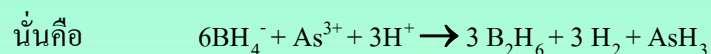
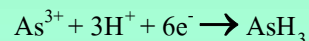
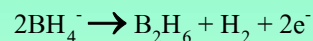
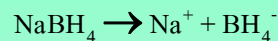
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค vapor generation (หรือเรียกว่า hydride generation)

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์ธาตุที่ทำให้เกิดเป็นไฮไดรด์ (hydride) ที่ระเหยได้ง่าย (เช่น As, Bi, Se, Pb, Sb, Sn และ Te) การวิเคราะห์ทำได้โดยการรีดิวซ์ธาตุที่จะวิเคราะห์ด้วยสารละลาย โซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH_4) หรือบอโรไซยาไนด์ (ในสภาพกรด) หลังจากนั้นใช้แก๊สไนโตรเจนนำไฮไดรด์ดังกล่าวเข้าสู่ hydrogen flame ความร้อนจาก flame จะทำให้ไฮไดรด์สลายตัวเป็นอะตอมของธาตุ และได้ absorption ที่เป็น sharp peak โดยใช้ resonance line จาก Electrodeless discharge lamp หรือ hollow cathode lamp sensitivity ที่ได้จากเทคนิคนี้จะสูงมาก



การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค vapor generation หรือ hydride generation

ปฏิกิริยาการเกิดรีดักชันด้วยบอโรไฮไดรด์



การวิเคราะห์หาปริมาณปรอทด้วยวิธี Cold vapor technique

เป็นเทคนิค AAS ที่ไม่ใช่เปลวไฟ

หลักการคือรีดิวซ์ Hg^{2+} ด้วยสารละลาย SnCl_2 (ในสภาพกรด)

Hg^{2+} จะถูกรีดิวซ์ออกมาเป็น Hg^0 หลังจากนั้นจะปั๊มไอของ Hg^0 ผ่านสารดูดความชื้น (desiccant) เข้าไปใน absorption cell ที่ทำด้วยแก้ว วัดค่าการดูดกลืนที่ 253.6 nm โดยใช้หลอด Hg-HCL

วิธีนี้ให้สัญญาณที่ดีกว่า flame ประมาณ 2000 เท่า





โมโนโครมาเตอร์-ดีเทคเตอร์

- ให้นำไปทบทวนเรื่อง โมโนโครมาเตอร์-ดีเทคเตอร์จากเทคนิค UV-Vis
- Monochromator
 - Filter
 - Prism
 - Grating
- Detector
 - Photovoltaic cells
 - Phototube
 - Photomultiplier tube



การทำคุณภาพวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

เทคนิค AAS ไม่นิยมทำคุณภาพวิเคราะห์เพราะเสียเวลา ไม่สะดวก เนื่องจากต้องเปลี่ยนหลอด HCL และ scan ความยาวคลื่น
อย่างไรก็ดีถ้าจะทำคุณภาพวิเคราะห์สามารถทำได้โดยนำสารเข้าเปลวไฟ แล้วดูว่าที่ spectral line ของธาตุที่สงสัยมีการดูดกลืนแสงหรือไม่ ถ้ามีการดูดกลืนแสง แสดงว่าในตัวอย่างมีธาตุที่สงสัยนั้นอยู่ด้วย



การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

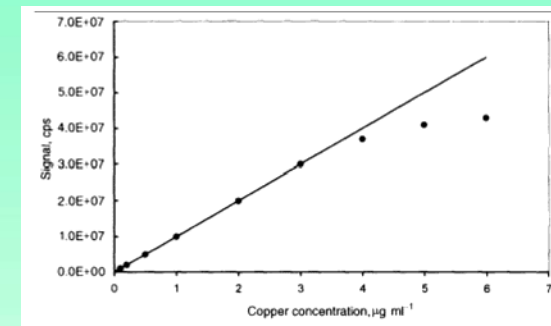
1. Calibration curve

ใช้ในกรณีที่สารตัวอย่าง ไม่มีสิ่งรบกวนหรือสารตัวอย่างเจือจาง การวิเคราะห์ทำได้โดยปรับ blank ให้เป็นศูนย์ แล้วจึงวัดค่า absorbance ของสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ (4-5 ความเข้มข้น) แล้วนำค่า Absorbance มาเขียนกราฟ (แกน Y) กับความเข้มข้นของสารละลาย (แกน X) แล้วนำค่า Absorbance ของสารตัวอย่างมาเทียบกับกราฟเพื่อหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง



การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

1. Calibration curve



ตัวอย่างกราฟเทียบมาตรฐานของทองแดง





การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

2. วิธี Factor method

นำสารละลายตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 ส่วน (X และ Y) มีปริมาตร V_z
นำส่วน X มาเติมสารละลายมาตรฐาน เข้มข้น C_s ลงไปในปริมาตร V_s
นำส่วน Y นำไปเติมตัวทำละลายปริมาตร V_s
นำทั้งสองส่วนไปวัดค่าแอมพลิจูดเบนซ์ได้ A_x และ A_y
สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง (C_u) ได้จาก

$$C_u = \frac{A_y V_s C_s}{(A_x - A_y) V_z}$$



การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

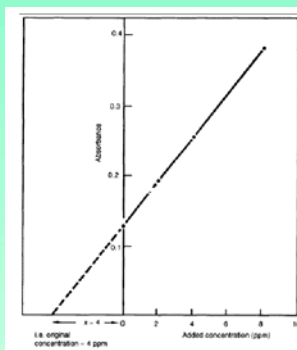
3. วิธี Standard addition method

เป็นการแก้ปัญหาเกี่ยวกับ matrix effect และ interferences เทคนิค
นี้ทำได้โดยแบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 4-5 ส่วน นำแต่ละส่วน
มาเติมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันลงไปในปริมาตรที่
เท่ากัน ส่วนตัวสุดท้ายนำมาเติมเฉพาะตัวทำละลาย นำไปวัดค่าการ
ดูดกลืนแสง แล้วนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟ ความเข้มข้นของสาร
ตัวอย่างหาได้จากการ extrapolating ไปตัดแกน X



การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

3. วิธี Standard addition method



ตัวอย่างกราฟวิธีเติมสารมาตรฐาน



การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

4. การใช้วิธี Internal standard method

อาศัยหลักการเติมสารมาตรฐาน ที่เป็นคนละธาตุกับสารที่จะวิเคราะห์ลงไป
ในสารตัวอย่างและเบสลงค์ หลังจากวัดค่าแอมพลิจูดเบนซ์ แล้วหาอัตราส่วน
ของแอมพลิจูดเบนซ์ระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน (A_u/A_s) แล้ว
นำไปเขียนกราฟเทียบมาตรฐานเพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลาย
ตัวอย่างต่อไป

วิธีจะใช้ได้ก็ต่อเมื่อ

1. สารตัวอย่างต้องไม่มีธาตุที่ใช้เป็นมาตรฐาน
2. สารตัวอย่างและสารมาตรฐานต้องมีคุณสมบัติเหมือนกัน





ผลกระทบของสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (Interference effect)

- 1. physical effect เป็นผลเนื่องมาจากกายภาพของสารละลายที่จะวิเคราะห์ เช่นอัตราการไหลของสารละลายที่จะเข้าไปใน nebulizer, ขนาดของหยดสารละลาย, ความตึงผิว, ความหนืด เป็นต้น การแก้ไขทำได้โดยการทำให้สารละลายเจือจางลง หรือเติม organic solvent หรือทำให้สารละลายตัวอย่างมี matrix เหมือนกับสารตัวอย่าง



2. chemical effects แอนไอออนของ ฟอสเฟต ซัลเฟต อะลูมิเนียม ซิลิเกต หรือแอนไอออนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้การหาปริมาณของ alkaline earth ได้น้อยกว่าปกติ เพราะแอนไอออนดังกล่าวจะรวมตัวกับ alkaline earth ได้สารประกอบที่เสถียร ทำให้การแตกตัวเป็นอะตอมของธาตุได้น้อยกว่าปกติ การแก้ไขทำได้โดย

- กำจัด anions ก่อนการวิเคราะห์ และใช้อุณหภูมิให้สูงขึ้น
- เติม interference ชนิด anions ลงไปทั้งใน standards และ samples
- เติม releasing agent คือสารละลายของเกลือที่อยู่ตัวกว่าธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ จะทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เกิดอะตอมได้มากขึ้น



ผลกระทบของสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (Interference effect)

- ▶ 3. Spectral interferences เกิดจากการวัดค่าแอมพลิจูดของเส้นสเปกตรัมที่ได้อ่านได้น้อยกว่าปกติอันเนื่องมาจากการดูดกลืนแสงจากธาตุอื่นที่ไม่ใช่ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ เช่น Mn (297.5 nm) จะเกิด spectral interference กับ Al (296.2 nm)
- ▶ 4. background absorption effect หรือเรียกว่า matrix effect เกิดเมื่อใช้ flame temperature ที่อุณหภูมิต่างๆ ในการเกิดเป็นอะตอม ดังนั้น โมเลกุลของสารเช่น น้ำ หรือที่ไม่เป็นอะตอมจะดูดกลืนแสงได้ดี การแก้ไขทำได้โดยใช้เครื่องมือที่มี background corrector หรือทำให้ matrix ของสารตัวอย่างและมาตรฐานเหมือนกัน



การทำ background correction

การทำ background correction โดยใช้เครื่องมือทำได้ดังนี้

- 1. continuum source
- 2. Zeeman background corrector
- 3. Smith-Hieftje background corrector

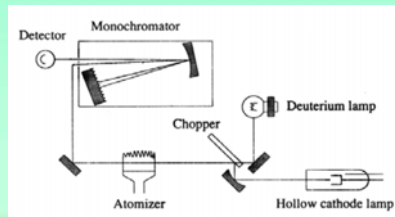




การทำ background correction

1. continuum source

- นิยมใช้หลอด D_2 ในการตัด background
- การวัดจะวัดสลับกับหลอด HCL โดยใช้ chopper ในการสลับ
- $Abs(\text{จาก HCL}) - Abs(\text{จาก } D_2) = Abs \text{ สารตัวอย่าง}$



การทำ background correction

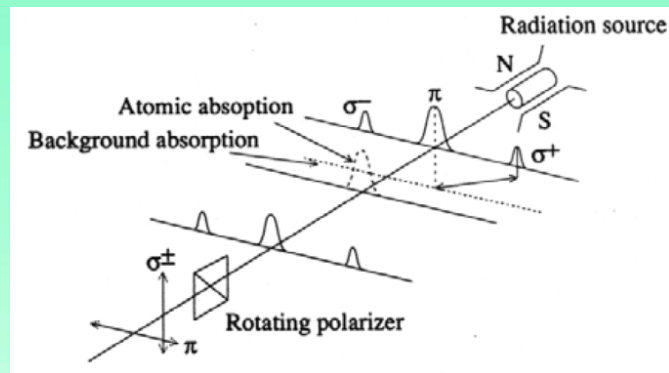
2. Zeeman background corrector

- ▶ อาศัยหลักการแยกแสงจากหลอดเดียวกันด้วยสนามแม่เหล็ก จะได้แสงขนานกับสนามแม่เหล็ก (π band) และแสงที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก (σ band)
- ▶ Abs ที่ได้จากแสง π band คือ Abs ของ sample+background
- ▶ Abs ที่ได้จาก σ band คือ Abs ของ background
- ▶ $Abs(\pi \text{ band}) - Abs(\sigma \text{ band}) = Abs \text{ ของ sample}$



การทำ background correction

2. Zeeman background corrector (ต่อ)



ไดอะแกรมการทำ Zeeman background corrector



การทำ background correction

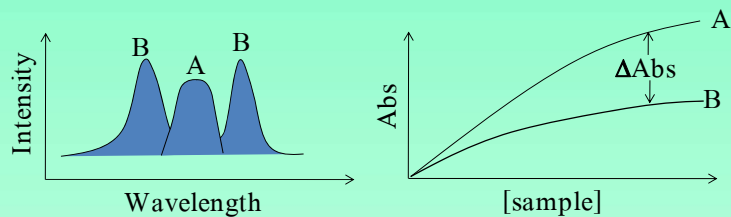
- ▶ 3. Smith-Hieftje background corrector
- ▶ ใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ (Low) แก่หลอด HCL ทำให้ได้ Abs ของ sample + background
- ▶ ใช้กระแสไฟฟ้าสูง (High) แก่หลอด HCL ทำให้ได้ broadened spectrum ดังนั้น Abs ที่ถูกดูดกลืน จึงเป็นของ Background
- ▶ Abs จาก Low HCL - High HCL เป็น Abs ของ sample





การทำ background correction

▶ 3. Smith-Hieftje background corrector



ความเข้มแสงได้จากหลอด A. Low current -HCl
และ B High current - HCL

Abs ได้จากหลอด A. Low current -HCl
และ B High current - HCL



จบเรื่อง AAS

สอบ Final (ตามตาราง)

