บทที่ 2

ทฤษฎี

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

2.1 เทคนิคการวิเคราะห์แบบไอโซโทปไดลูชั่น

Hevesy และ Penethy (15) เป็นผู้เริ่มนำเรดิโอไอโซโทปมาใช้ในการวิเคราะห์เป็นครั้งแรกในปี ค.ศ.1913 โดยใช้เรดิโอไอโซโทปของตะกั่วเป็นสารติดตาม (tracer) เพื่อหาอัตราการละลาย (solubility) ของสารประกอบของตะกั่วที่ละลายยากบางชนิด เช่น ตะกั่วโครเมท ต่อมาในปี ค.ศ.1932 Hevesy และ Hobbie (16) ได้ใช้เทคนิคเดียวกันนี้ในการวิเคราะห์ปริมาณของตะกั่วในหิน

การวิเคราะห์แบบไอโซโทปไดลูชั่นแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด คือ ไดเรคไอโซโทปไดลูชั่น (direct isotope dilution) , ดับเบิลไอโซโทป-ไดลูชั่น (double isotope dilution) และอินเวอร์สไอโซโทปไดลูชั่น (inverse isotope dilution) ซึ่งวิธีการทั้ง 3 นี้อาศัยหลักการเดียวกัน แต่ต่างกันตรงเทคนิคที่ดัดแปลงมาใช้ประโยชน์ หลักการโดยทั่วไปของการวิเคราะห์คือเติมเรดิโอไอโซโทปชนิดเดียวกับสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ที่ทราบน้ำหนัก และปริมาณรังสีแน่นอนลงในสารที่ต้องการทราบปริมาณผสมให้เข้ากันดี แล้วแยกสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ออกมาให้บริสุทธิ์ปริมาณหนึ่ง จากน้ำหนักและความแรงรังสีของสารที่แยกออกมา สามารถนำไปคำนวนหาปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ วิธีการนี้เรียกว่า ไดเรคไอโซโทปไดลูชั่น

ถ้าสารรังสีมีน้ำหนัก X กรัม

มีความแรงรังสี A ครั้งต่อนาที

ความแรงรังสีจำเพาะ (specific activity) = $\frac{\text{ความแรงรังสีของสาร}}{\text{น้ำหนักของสาร}}$

ดังนั้น ความแรงรังสีจำเพาะเริ่มต้นของสารรังสีมีค่า $(S_i) = \frac{A}{X}$ ..... (1)

เมื่อนำสารรังสีนี้ผสมเข้าไปในสารไม่มีรังสีซึ่งหนัก $= Y$ กรัม

ฉะนั้น ความแรงรังสีจำเพาะสุดท้ายของสารผสมมีค่า $(S_f) = \frac{A}{X+Y}$ ..... (2)

$$(1) \div (2) \qquad \frac{S_i}{S_f} = \frac{X + Y}{X}$$

$$Y = X\left[\frac{S_i}{S_f} - 1\right] \qquad \text{.....(3)}$$

การวิเคราะห์โดยใช้ไดเรคไอโซโทปไดลูชั่นนี้ ไม่สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยกว่ามิลลิกรัมได้ เนื่องจากจำเป็นต้องแยกสารออกมาให้มีน้ำหนักมากพอควร เช่น ประมาณ 5-100 มิลลิกรัม เพื่อให้สามารถชั่งน้ำหนักได้แน่นอน ซึ่งจะทำให้ความแรงรังสีจำเพาะที่หาได้มีค่าแน่นอนด้วย

2.2 <u>ซับสตอยคิโอเมตริคไอโซโทปไดลูชั่น</u>

เนื่องจากวิธีไดเรคไอโซโทปไดลูชั่นไม่สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารที่มีจำนวนน้อย (trace) ได้ Ruzicka และ Stary (17) จึงได้พัฒนาวิธีไดเรคไอโซโทปไดลูชั่นเสียเล็กน้อย กล่าวคือ ภายหลังจากเติมเรดิโอไอโซโทปลงไปในสารมาตรฐานและสารที่จะวิเคราะห์แล้ว พยายามแยกสารตัวอย่างนั้นออกมาเพียงจำนวนหนึ่งให้มีปริมาณน้อยมาก ๆ ($S_i = \frac{A_i}{M_i}$ และ $S_f = \frac{A_f}{M_f}$) โดยพยายามทำให้ $M_i = M_f$ สูตรดั้งเดิมของไดเรคไอโซโทปไดลูชั่นจากสมการที่(3)จะกลายเป็น

$$Y = X\left[\frac{A_i}{A_f} - 1\right] \quad \text{เมื่อ} \quad M_i = M_f \qquad \text{.....} \quad (4)$$

เมื่อ Y = ปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์

X = ปริมาณของสารชนิดเดียวกันในสารรังสี

A_i = ความแรงรังสีของสารรังสีที่เติมเข้าไป

A_f = ความแรงรังสีของสารตัวอย่างที่สกัดแยกออกมาแล้ว

M_i = ปริมาณสารที่แยกออกมาจากสารรังสี

M_f = ปริมาณสารที่แยกออกมาจากสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

ซึ่งหมายความว่า ภายหลังจากแยกสารออกมาแล้วเพียงแต่นำไปวัดความแรงรังสี สามารถนำมาคำนวนหาปริมาณของสารได้

2.2.1 ข้อดีของวิธีชับสตอยคิโอเมตริคไอโซโทปไดลูชั่น

2.2.1.1 ไม่จำเป็นต้องแยกสารออกมาทั้งหมด

2.2.1.2 เครื่องมือ เครื่องใช้ และเครื่องนับรังสีหาได้ง่าย ราคาไม่แพง และยังใช้สารรังสีปริมาณเพียงเล็กน้อย ฉะนั้นในกรณีที่ต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศราคาจึงไม่สูงมากนัก

2.2.1.3 มีความไวในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูง สามารถวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ เป็นไมโครกรัมได้

2.2.1.4 มีประโยชน์เมื่อวิธีการวิเคราะห์อื่น ๆ ทำได้ยาก หรือไม่สามารถนำมาใช้วิเคราะห์ได้

อนึ่ง ถ้าจะให้การทดลองนั้นได้ผลดียิ่งขึ้น ควรใช้สารรังสีที่มีความแรงรังสีจำเพาะสูง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำหนักของสารรังสีควรจะมีปริมาณน้อย ๆ เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ Radin (18) ได้ทำการทดลอง เพื่อแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างข้อผิดพลาดกับอัตราส่วนของน้ำหนักของสารรังสีต่อสารที่จะวิเคราะห์ ดังได้แสดงไว้ในตาราง

ร้อยละของข้อผิดพลาดในสารที่จะวิเคราะห์	อัตราส่วนของน้ำหนักของสารรังสีต่อน้ำหนักของสารที่จะวิเคราะห์ (X/Y)
10	9
3	2
1.5	0.5
1.1	0.1
1.01	0.01

จากตารางนี้จะเห็นได้ว่า ถ้าจะให้การทดลองนี้มีข้อผิดพลาดไม่เกินร้อยละ 3 X/Y ไม่ควรจะมีค่าเกิน 2

2.2.2 หลักการทำให้ค่า $M_i = M_f$

2.2.2.1 แยกสารที่จะวิเคราะห์ออกมาให้มีปริมาณน้อย ๆ

2.2.2.2 เคมีภัณฑ์ที่ใช้แยกสารที่จะวิเคราะห์ออกมานั้นจะต้องมีปริมาณน้อย ๆ และจะต้องเติมให้มีปริมาณเท่า ๆ กันในทุก ๆ สารตัวอย่าง

2.2.2.3 วิธีวิเคราะห์ที่นำมาใช้มีเพียงการสกัด (extraction) และการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) เท่านั้น

2.2.2.4 ควรใช้สารรังสีที่มีความแรงรังสีจำเพาะสูง ๆ

2.2.2.5 ถ้าจะใช้การสกัดเป็นวิธีแยกสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ต้องคำนึงถึงแฟคเตอร์เหล่านี้ด้วย

2.2.2.5.1. ความเป็นกรด-ด่างที่จะใช้ในการสกัด

2.2.2.5.2. เวลาที่ใช้ในการสกัด

2.2.2.5.3 reproducibility

2.2.2.6 ควรจะทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง เพื่อให้ค่าที่คำนวณได้มีค่าที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น

2.2.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์แบบซับสตอยคิโอเมตริคไอโซโทปไดลูชั่น

ในการนำเทคนิคของการวิเคราะห์โดยซับสตอยคิโอเมตริค-ไอโซโทปไดลูชั่นมาใช้ให้ได้ผลดี ควรจะดำเนินการตามขั้นตอน ดังต่อไปนี้

2.2.3.1 สารรังสีและสารตัวอย่างควรผสมให้เข้ากันดีจนเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous)

2.2.3.2 ปริมาณสารรังสีที่เติมเข้าไปในสารตัวอย่างต้องรู้แน่นอน สารที่แยกออกมาจะมีปริมาณเท่าใดก็ได้ แต่ต้องบริสุทธิ์

2.2.3.3 เคมีภัณฑ์ที่ใช้เติมลงในสารละลายมาตรฐานและสารตัวอย่างในการทดลอง แต่ละขั้นตอนจะต้องมีปริมาณเท่ากัน

2.2.3.4 สารที่แยกออกมาจากสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน เมื่อนำมาวิเคราะห์จะต้องมีปริมาณน้อย และต้องมีปริมาณเท่ากัน แล้วจึงนำไปวัดความแรงรังสี จากค่าความแรงรังสีสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้จากสูตรที่(4)

2.2.4 ความไว, ขีดจำกัดของความไว, ความถูกต้องและความแม่นยำ (Sensitivity, Limitation of Sensitivity, Accuracy and Precision)

2.2.4.1 ความไวของวิธีซับสตอยคิโอเมตริคไอโซโทปไดลูชั่น ความไวในที่นี้เกี่ยวพันกับคำ 2 คำคือ ขีดจำกัดสมบูรณ์ของวิธีวิเคราะห์ (absolute detection limit) มีความหมายว่า ปริมาณน้อยที่สุดของสารที่จะวิเคราะห์ได้ หรือขีดจำกัดสัมพันธ์ของวิธีวิเคราะห์ (relative detection limit) ซึ่งมีความหมายว่า ปริมาณน้อยที่สุดของสารที่จะวิเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะของเทคนิคที่นำมาใช้นี้ (19)

2.2.4.2 ขีดจำกัดของความไวของซับสตอยคิโอเมตริคไอโซโทป-ไดลูชั่น

ความไวของเทคนิคนี้ มีขีดจำกัดตามแฟคเตอร์ต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ (20)

2.2.4.2.1 ความแรงรังสีจำเพาะของสารรังสี หมายความว่า ถ้าใช้สารรังสีที่มีความแรงรังสีจำเพาะสูง ย่อมสามารถที่จะลดขีดจำกัดของความไวลงได้

2.2.4.2.2 ประสิทธิภาพและแบคกราวนด์ (background) ของเครื่องนับรังสี เนื่องจากถ้าเครื่องนับรังสีมีประสิทธิภาพสูงจะทำให้มีความแม่นยำในการนับปริมาณรังสีสูงด้วย ประกอบทั้งถ้าค่าแบคกราวนด์มีค่าต่ำ และคงที่ด้วยแล้ว จะทำให้ค่าปริมาณรังสีที่นับได้มีค่าดีด้วย ยังผลให้ลดขีดจำกัดของความไวได้

2.2.4.2.3 การแยกเพื่อทำให้ค่า $M_i = M_f$ ถ้าสารที่จะวิเคราะห์มีปริมาณต่ำมาก การทำให้ค่า $M_i = M_f$ เพื่อให้ได้ reproducibility ดีนั้นเป็นไปได้ยาก ดังนั้นการเลือกเคมีภัณฑ์เพื่อใช้ในกรรมวิธีซับสตอยคิโอเมตริค-ไอโซโทปไดลูชั่น จึงมีขีดจำกัดต่ำกว่าการวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอกติเวชั่น

2.2.4.2.4 จะต้องแก้ค่าแบลงก์ (blank) ด้วย

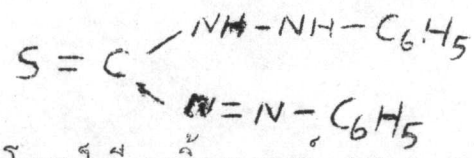
2.2.4.3 ความถูกต้องและความแม่นยำ

ความเชื่อถือได้ของการวิเคราะห์ปริมาณมีพื้นฐานจากความถูกต้อง และความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์หาได้จากการทดลองซ้ำ ๆ กันต่อสารตัวอย่างโดยกรรมวิธีเดียวกัน ตรวจผลที่ได้ว่ามีความใกล้เคียงกันเพียงใด อย่างไรก็ตาม วิธีวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำสูง อาจให้ผลลัพธ์ที่ไม่ตรงกับความเป็นจริงได้ ถ้ามีข้อผิดพลาดจากการเตรียมสารมาตรฐาน การเปรอะเปื้อนของเคมีภัณฑ์ หรือการปฏิบัติผิดซ้ำ ๆ กัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทราบค่าความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ซึ่งหาได้จากการใช้วิธีวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน ใช้เครื่องมือ-เครื่องใช้ต่างกันต่อตัวอย่างชนิดเดียวกัน การหาความถูกต้องวิธีนี้ต้องใช้เวลามาก และยังอาจมีข้อบกพร่อง เช่น การเตรียมสารมาตรฐานผิดพลาด เป็นต้น การหาความถูกต้องอีกวิธีหนึ่งคือ การวิเคราะห์ปริมาณธาตุของสารตัวอย่างที่เป็นสารตัวอย่าง เปรียบเทียบมาตรฐาน หรือสารตัวอย่างมาตรฐานซึ่งมีค่าถูกต้องของธาตุที่วิเคราะห์แน่นอนแล้ว นำค่าที่วิเคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกัน จะทราบค่าความ-ถูกต้องของวิธีที่ใช้วิเคราะห์ จากความถูกต้องและความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์ทำให้ทราบถึงความเชื่อถือได้ของวิธีการวิเคราะห์ที่ใช้

2.3 <u>การสกัดโดยใช้สารละลายไดไธโซน</u> (Solvent Extraction with Dithizone)

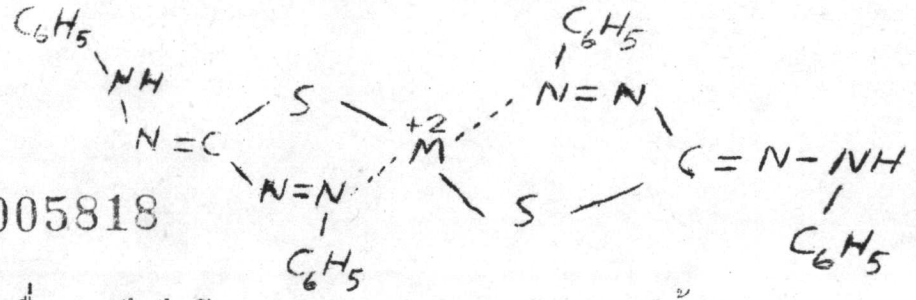
2.3.1 ไดไธโซน (dithizone) นับตั้งแต่ Fischer (21) ค้นพบไดไธโซนในปี ค.ศ.1925 ได้มีการใช้ไดไธโซนกันอย่างแพร่หลายในการสกัดแยกโลหะหนักต่าง ๆ เช่น คัดเมียม ปรอท สังกะสี ฯลฯ เพื่อหาปริมาณโดยใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer)

สูตรทางเคมีของไดไธโซนหรือไดเฟนนิลไธโอคาร์บาโซน (diphenyl thiocarbazone) เป็นดังนี้



ไดไธโซนเป็นคีเลตติ้งเอเจนต์ (chelating agent) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ในเทคนิคการสกัด (23) เคมีภัณฑ์ที่ใช้ละลายไดไธโซน ได้แก่ คลอโรฟอร์ม คาร์บอนเตตราคลอไรด์ หรือเบนซีน แต่นิยมใช้คลอโรฟอร์มละลายมากกว่าเพราะละลายได้ดีกว่า และเสถียรกว่า เมื่อเขย่าสารละลายไดไธโซนกับสารละลายของโลหะหนักบางชนิด จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไดไธโซเนต (complex dithizonate) ซึ่งละลายได้ในสารละลายอินทรีย์

สูตรโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไดไธโซเนตเป็นดังนี้คือ



005818

เนื่องจากไดไธโซนสามารถทำปฏิกริยากับโลหะหนักได้หลายชนิด และความสามารถในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไดไธโซเนต ลดน้อยลงตามลำดับ ดังนี้คือ $Ag > Hg^{+2} > Cu^{+2} > Bi > Pt^{+2} > Tl^{+3} > Fe^{+2} > Sn^{+2} > Co > Ni$ $Ni > Zn > Pb > Mn > Cd$ (23) แต่การสกัดแยกโลหะโดยใช้สารละลายไดไธโซนมีความจำเพาะ (selective) ของชนิดของโลหะแตกต่างกัน ดังนั้นจึงสามารถสกัดแยกสารต่าง ๆ ออกจากกันได้ และในบางครั้งจำเป็นต้องเติมตัวกัน (masking agent) ลงไปเพื่อป้องกันการรบกวนในขบวนการสกัด ในกรณีของการสกัดแยกคัดเมียมใช้สารละลายของไดเมทิล ไกลออกไซม์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวกันโลหะนิเกิล โคบอลท์ สังกะสี ฯลฯ ไม่ให้มารบกวนในการสกัดแยกคัดเมียม

i 17986060

2.3.2 การใช้สารละลายสกัด

ถ้ามีสารละลาย 2 ชนิดที่ไม่ละลายกันผสมกันอยู่ เมื่อเติมสารละลายชนิดที่สาม ซึ่งละลายได้ในสารละลายทั้งสองข้างต้น ดังนั้นสารละลายชนิดที่ 3 นี้จะกระจายตัวเองอยู่ระหว่างสารละลายทั้ง 2 นั้น Nerst (24) ได้สร้างสมการที่เกี่ยวข้องกับการละลายทั้ง 3 นี้

ถ้าให้ C_1 และ C_2 เป็นความเข้มข้นของสารละลายที่ 3 ที่กระจายอยู่ในสารละลายทั้ง 2 นั้น จะได้

$$\frac{C_1}{C_2} = k$$

กฎนี้เรียกว่า Partition law หรือ Distribution law ค่า k เป็นค่าคงที่เรียก partition coefficient หรือ distribution coefficient ในการวิเคราะห์โลหะจำนวนน้อยนี้ โดยวิธีไอโซโทปไดลูชั่น ปริมาณไอออนของโลหะที่แยกออกมาจะมีค่าระหว่าง 10^{-6} ถึง 10^{-9} กรัม อันอาจเทียบเป็นความเข้มข้นของสารละลายเคมีในชั้นของสารอินทรีย์ ซึ่งมีค่าประมาณ 10^{-5} ถึง 10^{-8} โมลาร์ ดังนั้นปริมาตรของสารละลายอินทรีย์จึงนิยมใช้ให้มีค่าน้อยลงไปเป็น 10 เท่าของปริมาตรของสารละลายทั้งหมดก่อนสกัด และการเลือกใช้สารละลายอินทรีย์นั้นมีข้อจำกัดตามแฟคเตอร์ ดังนี้

2.3.2.1 สารละลายเคมีที่ใช้ในการทำให้เกิดคีเลทที่สกัดได้โดยมีค่าคงที่ของ k ค่อนข้างสูงเพื่อว่าการวิเคราะห์จะได้ไม่ต้องดำเนินไปในสภาวะที่เป็นด่างซึ่งจะทำให้เกิดการไฮโดรไลซีส (hydrolysis) และการดูดซึมของไอออนของโลหะต่อผนังของภาชนะที่ใช้อันอาจรบกวนขบวนการวิเคราะห์นั้น

2.3.2.2 สารละลายอินทรีย์เป็นกรดอ่อนและที่ความเป็นกรด-ด่างสูง ๆ จะกระจาย (distribute) ไปสู่ชั้นน้ำ (aqueous phase)

2.3.2.3 สารละลายเคมีที่ใช้ต้องมีความเสถียร (stable) พอควร เพื่อป้องกันการสลาย โดยแสงและตัวเติมออกซิเจน (oxidising agent) ฯลฯ ดังนั้นจึงนิยมใช้เกลือของสังกะสีของสารคีเลทในบางครั้ง