หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ทฤษฎีเกี่ยวกับ Atomic Absorption Spectrophotometry และ Gas Chromatography

3.1) ทฤษฎีของ Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

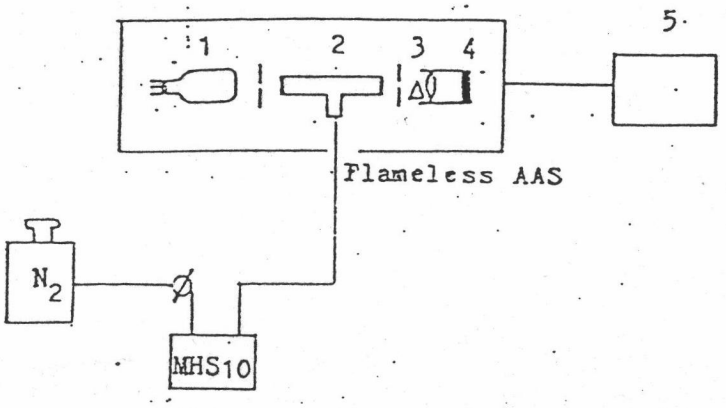
หลักการทั่วไปของวิธีนี้คือ ปริมาณของธาตุโลหะจะถูกวัดโดยหลักการดูดกลืนแสง โดยที่อะตอมของโลหะถูกกระตุ้นให้อิเลคตรอนวงนอกเปลี่ยนระดับพลังงาน จากระดับ ground state ไปยัง excitation state โลหะต่างชนิดกันจะดูดกลืนพลังงานในรูปความยาวคลื่นแสงที่แตกต่างกัน จึงทำให้สามารถบ่งชี้ชนิดของอะตอมของโลหะได้ว่าเป็นอะตอมของโลหะชนิดใด ส่วนปริมาณของโลหะที่ทำการวัดได้นั้น จะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนเข้าไป ซึ่งจะเป็นไปตามกฎของ Beer-Lambert ค่าความเข้มแสงที่ถูกดูดกลืนเข้าไปจะวัดได้ในรูป absorbance จึงสามารถคำนวนกลับมาเป็นปริมาณของโลหะได้โดยเปรียบเทียบกับ standard curve

การวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยวิธีการนี้ โดยมากสารละลายที่มีโลหะผสมอยู่มักจะต้องถูกเผาให้กลายเป็นไอ แล้วจะมีก๊าซซึ่งเป็นตัวพา (carrier gas) พาไอของโลหะถูกส่วนของลำแสง แต่สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณปรอทซึ่งมีจำนวนน้อย (trace-amount)นั้น เนื่องจากสารปรอทเป็นสารระเหยได้เร็ว จึงได้มีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ซึ่งมีชื่อว่า Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry (FAA)

(ดูรูปแสดงเครื่องมือ Flameless AAS ดังรูปที่ 3.1)

ส่วนประกอบของเครื่องมือ Flameless Atomic Absorption Spectrophotometer ประกอบด้วย 5 ส่วนคือ

(1) แหล่งกำเนิดแสง(Light source) ประกอบด้วย Hollow cathode lamp ซึ่งทำด้วยอิออนโลหะหรือโลหะผสมของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ บรรจุในหลอดแก้วปิดสนิท ซึ่งภายในบรรจุก๊าซเฉื่อยและเมื่อให้ศักดาไฟฟ้าสูงกับ electrode อิออนของก๊าซเฉื่อยจะชนผิวของ cathode อย่างแรงทำให้อะตอมของ cathode หลุดออกมาและจะถูก ionize และ excited โดยการชนกับอิออนก๊าซและอิเลคตรอนในคลื่นแสง ที่มี



ส่วนประกอบของเครื่องมือ Flameless AAS ประกอบด้วย 5 ส่วนคือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source)
2. แหล่งกำเนิดอะตอม (Atomizer)
3. เครื่องแยกแสง (Monochromator)
4. ระบบวัดสัญญาณ (Photo detector)
5. อุปกรณ์อ่านวัดค่า (Readout device)

รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง Flameless Atomic Absorption Spectrophotometer

ความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับการดูดกลืนของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

(2) แหล่งกำเนิดอะตอม (Atomizer) หรือเซลแอบซอปชั่น(Absorption cell) เป็นส่วนที่ทำให้ธาตุในสารประกอบตัวอย่างกลายเป็นไอหรืออะตอมอิสระ

(3) เครื่องแยกแสง (MOnochromator) ทำหน้าที่เลือกคลื่นแสงที่เหมาะสมเพียงความยาวคลื่นเดียวที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ธาตุที่ต้องการศึกษา

(4) ระบบวัดคลื่นแสง (Photo detector) โดยการใช้หลอดทวีคูณแสง (photomultiplier tube) วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนแสง และขยายให้มีปริมาณมากขึ้น

(5) อุปกรณ์อ่านวัดค่า (Readout device) เป็นเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากหลอดทวีคูณแสง ซึ่งเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มของแสง

ส่วนประกอบของเครื่องมือ Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (Flame AAS) ประกอบด้วย 8 ส่วน คือ

(ดูรูปแสดงเครื่องมือ Flame AAS ในรูปที่ 3.2)

(1) ฮอลโลวคาโทดแลมพ์ คือ ต้นกำเนิดแสงคาโทดทำเป็นรูปทรงกระบอกกลวง ผนังด้านในฉาบด้วยโลหะ(หรือสารประกอบของโลหะ)ที่ต้องการวิเคราะห์โดยทั่วไปนิยมใช้โลหะหนึ่งตัวต่อฮอลโลวคาโทดแลมพ์หนึ่งหลอด เช่น ต้องการวิเคราะห์ตะกั่วต้องเลือกใช้ฮอลโลวคาโทดแลมพ์ชนิดตะกั่ว

(2) ชอปเปอร์ คือ เครื่องตัดลำแสง มีลักษณะคล้ายใบพัดหมุนได้รอบตัวลำแสงที่ผ่านชอปเปอร์แล้ว จะเดินทางเป็นช่วง ๆ

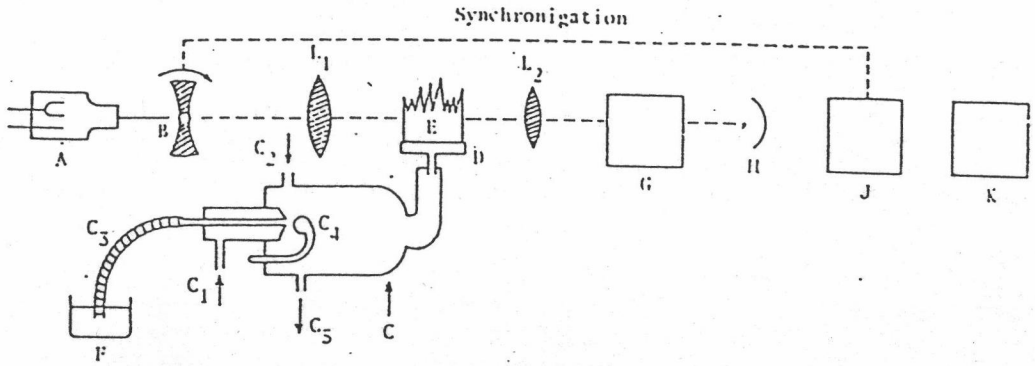
(3) ซินโครไนเซชัน (synchronization) คือการทำให้แอมพลิฟายเออร์ปรับตัวให้พอเหมาะกับอัตราการหมุนของชอปเปอร์เพื่อจะทำการขยายสัญญาณที่มาเป็นช่วง ๆ เท่านั้น

(4) เนบูไลเซอร์ คือ ส่วนของเครื่องที่ทำให้เกิดกระบวนการเนบูไลเซชัน (nebulisation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารละลายให้เป็นละอองฝอย

(5) ออกซิแดนต์ คือ ก๊าซที่ช่วยให้ไฟติด อาจใช้อากาศ (ที่มาจากเครื่องอัดอากาศ) ก๊าซออกซิเจนหรือกาซไนตรัสออกไซด์ (ที่บรรจุในท่อเหล็ก)

(6) เชื้อเพลิง ส่วนมากใช้ก๊าซอะเซทิลีน (acetylene) หรืออาจใช้ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไฮโดรคาร์บอน อื่น ๆ เช่น โพรเพน (propane) หรือ บิวเทน (butane)

หลักการทั่วไปของอะตอมมิกแอบซอร์บชันสเปคโตรโฟโตมิเตอร์



A = ซอลโลวกาโทดแลมพ์

B = ซอปเปอร์

C = เนบูไลเซอร์ (nebuliser) ซึ่ง

C_1 = ทางเข้าของก๊าซที่เป็นออกซิแดนท์ (oxidant)

C_2 = ทางเข้าของก๊าซที่เป็นเชื้อเพลิง (fuel)

C_3 = หลอดพลาสติครูเล็ก (capillary tube)

C_4 = ลูกแก้ว (glass bead)

C_5 = ทางระบาย (drain)

D = หัวเตา (burner head)

E = เปลวไฟ (flame)

F = ภาชนะสำหรับใส่สารละลายตัวอย่าง หรือแบลงค์

G = โมโนโครมาเตอร์ (monochromator)

H = ดีเทกเตอร์ (detector)

J = เอ.ซี.แอมพลิฟายเออร์(A.C. amplifier)

K = ระบบการอ่าน (readout system)

L_1,L_2 = เลนส์

รูปที่ 3.2 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง Flame Atomic Absorption Spectrophotometer

(7) แอสไพเรชัน (aspiration) ในที่นี้จะใช้คำว่า "การฉีดสารละลาย"เข้าไปในเครื่อง ตามความจริงแล้วแอสไพเรชันเป็นวิธีการนำสารละลายของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไปในเครื่องมือโดยผ่านปลายของหลอดพลาสติกรูเล็ก(C_3)

(8) ระบบการอ่าน เป็นเครื่องมือวัดความเข้มของแสง บางเครื่องมือสามารถอ่านความเข้มข้นของธาตุได้โดยตรง

3.2) <u>ทฤษฎีของ Gas Chomatography (G.C)</u>

วิธีนี้เป็นการวิเคราะห์ปริมาณโดยอาศัยหลักการแยกสาร โดยให้สารที่ต้องการแยกกระจายไประหว่างสองphase คือmobile phase ซึ่งเป็นก๊าซ และ stationary phase ซึ่งอาจเป็นของแข็งหรือของเหลว (gas-solid หรือ gas liquid chromatography) การแยกสารโดยวิธีนี้สารนั้นจะต้องระเหยได้ถ้าแยกสารโดย gas-solid chromatography (GSC) คุณสมบัติในการแยกจะขึ้นอยู่กับ absorptivity และสารที่ใช้เป็นstationary phaseถ้าแยกสารโดย gas-liquid chromatography คุณสมบัติในการแยกมักจะขึ้นกับ partition ระหว่างก๊าซและของเหลวที่เคลือบ

ส่วนประกอบหลักของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟีแบ่งได้เป็น 6 ส่วน (ดังแสดงในรูปที่ 3.3) คือ

(1) Carrier gas ทำหน้าที่เป็น mobile phase นำพาเอาสารที่ต้องการวิเคราะห์ (ซึ่งถูกฉีดเข้าไปและสามารถระเหยได้) ไปยัง Column ต่อจากนั้นจะมีการแยกตัวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยคุณสมบัติการแยกตัวระหว่าง carrier gas กับ non-volatile solvent ที่ใช้เป็น stationary phase

(2) Flow Controller เป็นส่วนหนึ่งของเครื่องที่ใช้ควบคุมอัตราการไหล (flow rate) ของ Carrier gas ประสิทธิภาพของ Column จะขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของก๊าซ พบว่าถ้าอัตราการไหลของก๊าซสูงมาก การแยกตัวของสารใน Column จะลดลง แต่ถ้าอัตราการไหลต่ำมาก การแยกของสารก็จะน้อยลง การเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสม จึงเป็นสิ่งสำคัญที่จะมีผลต่อการแยกตัวของสาร

(3) Injection port ส่วนนี้เป็นส่วนที่ใช้ฉีดสารที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไป เนื่องจากสารที่ต้องการวิเคราะห์จะต้องระเหยได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องให้ส่วนนี้มีอุณหภูมิสูงขึ้นมาก ๆโดยการให้ความร้อน โดยปกติอุณหภูมิของ Injection port นี้มักจะสูงกว่าอุณหภูมิที่ทำให้ Column ร้อนขึ้น

I10314222

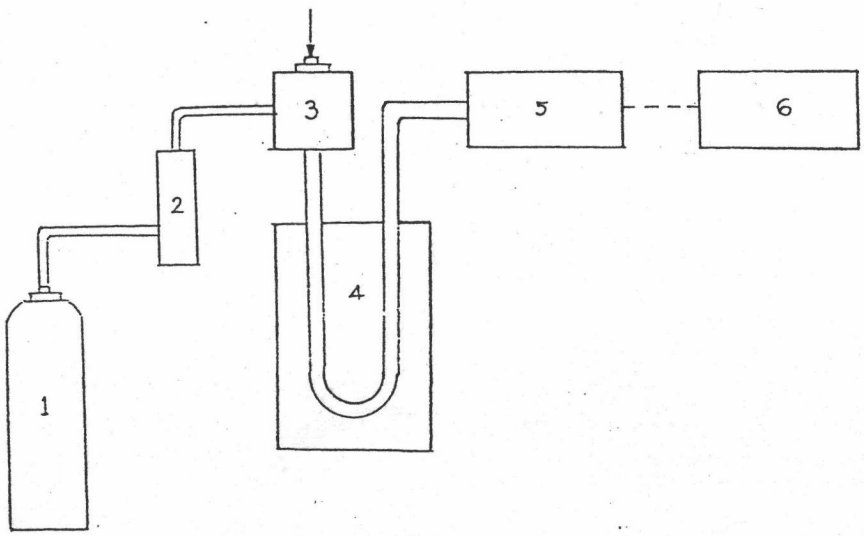
(4) Column เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของ G.C วัตถุที่ใช้ทำ Column มีหลายชนิดเช่น ทองแดง เหล็กไม่เป็นสนิม อลูมินัม หรือแก้ว ลักษณะของ Column อาจเป็นเส้นตรง โค้ง หรือขดเป็น coil ลักษณะของ Columnที่ยาวอาจจะใช้แยกสารได้ดี แต่ถ้ายาวเกินไปจะทำให้เกิดปัญหา เช่น ต้องใช้ความดันสูงทำให้การฉีดตัวอย่างสารที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไปได้ยากมาก และจะพบ peak ที่กว้าง ใน Column จะบรรจุไว้ด้วยสารที่ใช้เป็น solid support และ stationary phase การบรรจุจะต้องให้สารเหล่านี้กระจายตัวสม่ำเสมอทั่วทั้ง Column

(5) Detector คือเครื่องมือที่ทำการวิเคราะห์จำนวนสารตัวอย่างที่แยกจาก Column และถูกพามาโดย carrier gas Detector ต้องมีความร้อนพอที่จะระเหยสารตัวอย่าง และผ่านออกไปไม่ให้ตกค้างอยู่ใน Detector และอุณหภูมิต้องสูงกว่าอุณหภูมิของ Column ประมาณ 10 ซ

Electron Capture Detector (ECD) มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ สารที่ทำให้เกิดรังสี β (beta) ซึ่งทำเป็นแผ่นบาง ๆ และมี อิเลคโทรด อีกสองอันเป็น collector electrode สารรังสีที่ใส่ใน Detector ที่ใช้กันอยู่ขณะนี้คือ Tritium (H^3) และ Ni^{63} เมื่อ carrier gas (ใช้ก๊าซไนโตรเจน) ผ่านเข้าไปใน Detector รังสี β จากสารรังสีจะทำให้ก๊าซแตกตัวเกิดอิเลคตรอน และอิเลคตรอนนี้จะวิ่งไปที่ collection electrode และถ้ามีสารตัวอย่างออกจาก column เข้าไปใน Detector และสารตัวอย่างนี้มีโมเลกุลที่สามารถดูดซึม (absorb)อิเลคตรอนได้ อิเลคตรอนจะถูกดูดซึม ทำให้กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากอิเลคตรอนลดลง การเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าจะทำให้เกิดสัญญาณส่งไปบันทึกที่ Recorder

(6) Recorder ส่วนนี้จะทำหน้าที่สร้างโครมาโตรกราฟ โดยใช้สัญญาณที่มาจาก Detector ECD-chromatogram ที่เกิดขึ้นจะบอกตำแหน่งของ peak และความสูงของ peak หรือพื้นที่ใต้ peak (peak area) ซึ่งช่วยให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณและคุณภาพ (qualitative & quantitative) ตามลำดับ

การใช้เครื่อง gas chromatography ในเชิงวิเคราะห์คุณภาพสามารถทำได้โดยอาศัยค่า retention time จะสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารได้โดยเปรียบเทียบ retention timeกับสารมาตราฐาน ส่วนการวิเคราะห์เชิงปริมาณอาจทำได้หลายวิธี เช่น เปรียบเทียบ peak high หรือ peak area กับของสารมาตราฐานที่ใช้อ้างอิง หรืออาจเปรียบเทียบกับ Standard calibration curve เป็นต้น



1. Carrier gas container
2. Flow Controller
3. Injection port
4. Column
5. Detector
6. Recorder

รูปที่ 3.3 แสดงส่วนประกอบหลักของเครื่อง Gas Chromatography