บทที่ 2
การวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี
(Spectroscopic Methods)

ในธรรมชาติจะพบเสมอว่าสสารสามารถดูดกลืน (absorb) รังสีหรือแสง (Radiation or light) ได้แตกต่างกัน ทำให้วัตถุเหล่านั้นมีสีสันแตกต่างกันออกไปด้วย นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามค้นคว้าหาสาเหตุและสมบัติเหล่านั้นมาใช้ให้เป็นประโยชน์ในทางเคมี เช่น นำไปใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ก่อนเข้าสู่เทคนิคการวิเคราะห์ ใคร่ขอกล่าวถึงการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า และการเกิดอันตรกิริยากับสสารเสียก่อน เพราะเป็นจุดเริ่มต้นของการนำไปศึกษาทางสเปกโทรสโกปี

2.1 สเปกโทรสโกปี (Spectroscopy)

เป็นคำที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยหมายถึงเป็นการแยก การตรวจสอบ และการบันทึกของพลังงานที่เปลี่ยนไปเกี่ยวกับนิวเคลียส อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล พลังงานที่เปลี่ยนไปนั้นเนื่องจากการเกิดอีมิสชัน (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) ของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือของอนุภาค เทคนิคนี้ได้ถูกนำไปใช้เป็นประโยชน์ในการแก้ปัญหาทางเคมีได้อย่างกว้างขวางและหลากหลายด้วยหลักการอย่างเดียวกัน คืออาศัยการเกิดอันตรกิริยากับสสารเหล่านั้น

2.2 การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือแสง (Light)

เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปแล้วว่า การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเป็นพลังงานรูปหนึ่งที่แผ่ออกมาซึ่งอาจกล่าวได้ว่าอยู่ในลักษณะที่เป็นอนุภาค (particle) หรือที่เรียกกันสั้น ๆ ว่าโฟตอน (photon) ซึ่งใช้อธิบายเกี่ยวกับการเกิดอีมิสชันหรือการดูดกลืนพลังงานของอะตอมหรือโมเลกุล

จากทฤษฎีควอนตัม (quantum theory) พลังงานของโฟตอนจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความถี่ (frequency) ของการแผ่รังสีนั้น ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E = h\nu$$

E = พลังงานของโฟตอน มีหน่วยเป็น จูล (J)

h = Plank's constant

$= 6.62 \times 10^{-34}$ J sec

ν = ความถี่ในหน่วยเฮิรตซ์ (Hertz = Hz หรือ sec^{-1})

ถ้าคิดว่าการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีลักษณะเป็นคลื่นซึ่งใช้อธิบายปรากฏการณ์เกี่ยวกับการสะท้อน (reflection) การหักเห (refraction) การเลี้ยวเบน (diffraction) หรือการกระเจิง (scattering) ได้อย่างดี ความเร็วของคลื่นในตัวกลาง (medium) อันหนึ่งจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความยาวคลื่นและความถี่ ซึ่งเขียนสมการได้เป็น

$$v_i = \lambda_i \nu$$

v_i = ความเร็วของคลื่นในตัวกลาง i ในหน่วย cm/sec

λ_i = ความยาวคลื่นในหน่วย cm/cycle

ν = ความถี่ในหน่วย sec^{-1}

ถ้าตัวกลางเป็นสุญญากาศ (vac)

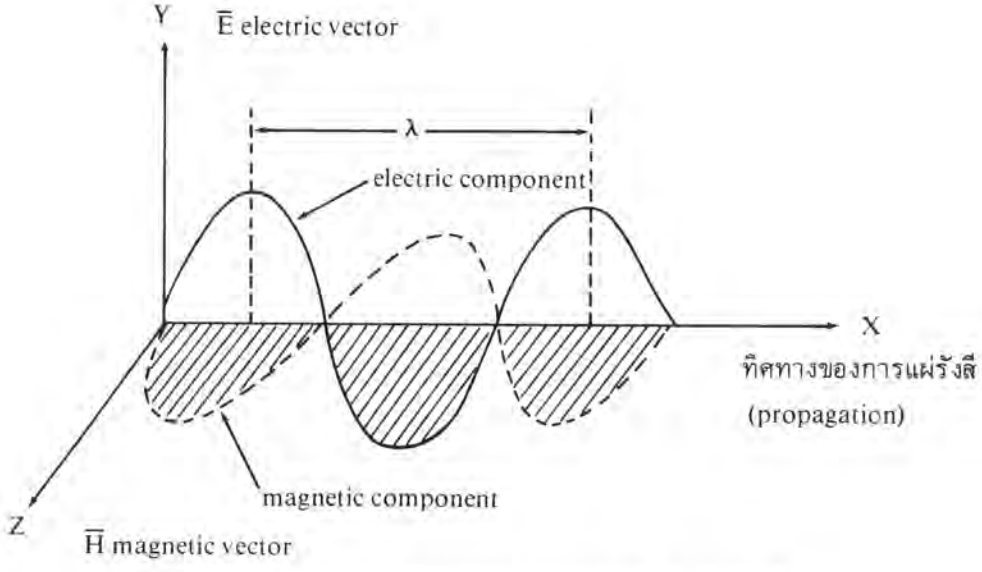
$v_{vac} = c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec

c = ความเร็วของแสงในสุญญากาศ

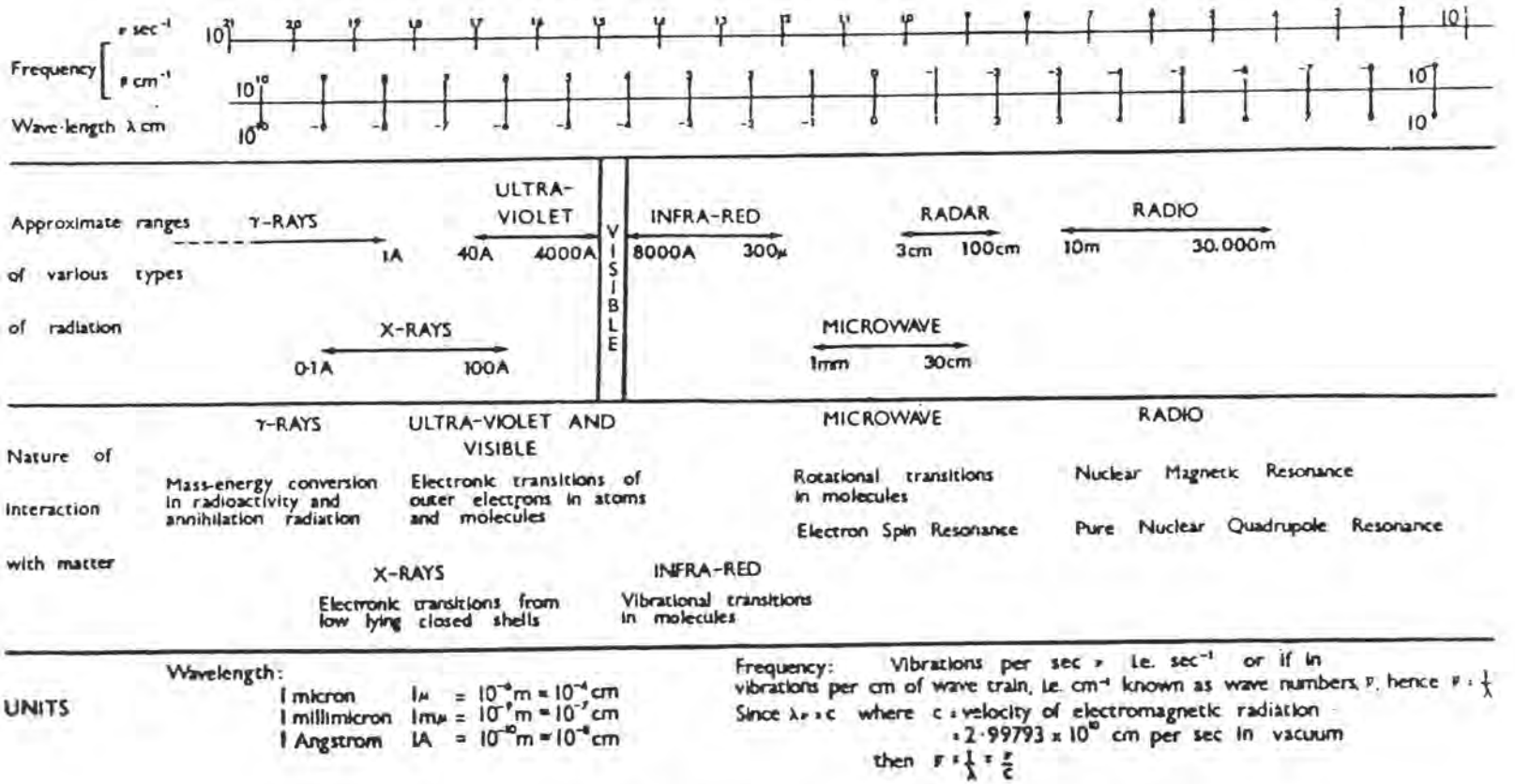
ถ้าจะพิจารณาถึงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ากับความยาวคลื่น จะได้ดังสมการ

$$E = \frac{hc}{\lambda} \cong hc\tilde{\nu}$$

$\tilde{\nu}$ = wave number $= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{v}$



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (The Electromagnetic Spectrum)

การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในลักษณะที่เป็นคลื่นจะประกอบด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากการแกว่งกวัด (oscillate) อยู่ในแนวตั้งฉากซึ่งกันและกัน เมื่อเวลาเกิดอันตรกิริยาธรรมดากับสสารสนามไฟฟ้าเท่านั้นที่ถ่ายเทพลังงานให้

2.3 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

ลักษณะของสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งครอบคลุมตั้งแต่ความยาวคลื่นน้อยถึงความยาวคลื่นมาก (< 0.1 Å $- 30000$ m) หรือจากรังสีแกมมาจนถึงคลื่นวิทยุ ดังแสดงในรูปที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 แสดงสเปกตรัมของแสงที่ตามองเห็น (visible spectrum)

Wavelength Region, nm	Color (absorbed)	Complementary Color (color observed)
< 380	Ultraviolet	
380 – 435	Violet	Yellow-green
435 – 480	Blue	Yellow
480 – 490	Green-blue	Orange
490 – 500	Blue-green	Red
500 – 560	Green	Purple
560 – 580	Yellow-green	Violet
580 – 595	Yellow	Blue
595 – 650	Orange	Green-blue
650 – 780	Red	Blue-green
> 780	Near-infrared	

2.4 หน่วยของพลังงาน (Energy Units)

หน่วยต่าง ๆ ของพลังงานของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนที่ใช้ในทางสเปกโทรสโกปีมีดังนี้

2.4.1 **อิเล็กตรอนโวลต์ (electron volt)** ใช้ตัวย่อว่า eV เป็นหน่วยของพลังงานที่ใช้กับพวกการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานค่อนข้างสูง เช่น X-ray หรือ UV พลังงาน 1 ev หมายถึงพลังงานที่จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านศักย์ไฟฟ้า (potential) 1 โวลต์ หรือเป็นพลังงานของโฟตอนที่มีค่าเท่ากับ 1.602×10^{-12} erg

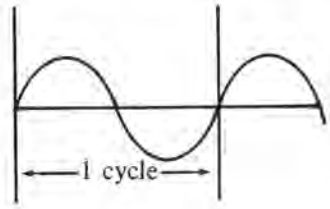
$$\text{พลังงาน} \quad 1\ \text{eV} = 1.602 \times 10^{-12}\ \text{erg}$$
$$= 2.4186 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$
$$= 1.2395 \times 10^{-4}\ \text{cm}$$

ถ้าเป็นรังสีที่มีพลังงานสูงขึ้นไปอีก เช่น รังสีแกมมา หรือ X-ray อาจใช้หน่วยเป็น keV (kilo electron volt) หรือเป็น MeV (million electron volt)

$$1\ \text{KeV} = 10^3\ \text{eV}$$
$$1\ \text{MeV} = 10^6\ \text{eV}$$

2.4.2 **ความถี่ (frequency)** วัดเป็นจำนวน oscillation/sec หน่วยที่ใช้เป็น Hertz (Hz)

1 Hz = 1 cycle/sec



โดยมาก Hertz เป็นหน่วยที่ใช้ทางสเปกโทรสโกปีที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานของโมเลกุล หรือองค์ประกอบของโมเลกุลที่ใช้พลังงานไม่มากนัก

2.4.3 **ความยาวคลื่น (wavelength)** ใช้สัญลักษณ์เป็น λ หน่วยที่ใช้เรียกกันหลายอย่าง แต่ที่ NBS แนะนำให้ใช้คือ นาโนเมตร (nm)

$$1\ nm = 10^{-9} m$$

แต่บางครั้งอาจพบเห็นอยู่ในหน่วยอื่น เช่น อังสตรอม ($\mathring{A}$) ไมครอน (μ) หรือมิลลิไมครอน (mμ) เป็นต้น

$$1\ \mathring{A} = 10^{-10}\ m$$

$$1\ \mu = 10^{-6}\ m$$

$$1\ m\mu = 10^{-9}\ m = 1\ nm$$

2.4.4 **จำนวนคลื่น (wave number)** ใช้ตัวย่อว่า $\tilde{\nu}$ มีหน่วยเป็น cm^{-1} ซึ่งหมายถึงจำนวนคลื่นต่อเซนติเมตร เป็นหน่วยที่นิยมใช้ในเรื่องของ IR spectroscopy

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ เมื่อ } \lambda \text{ เป็น cm}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{10^4}{\lambda}\ cm^{-1} \text{ เมื่อ } \lambda \text{ เป็นไมครอน } (\mu)$$

2.4.5 **หน่วยของพลังงานอื่น** ซึ่งได้แก่ จูล (joule) แคลอรี (calory) ในทางสเปกโทรสโกปีใช้กันน้อย แต่นิยมใช้ในเรื่องพลังงานความร้อน

$$1\ J = 10^7\ erg$$

$$= 10^7\ dyne\text{-}cm$$

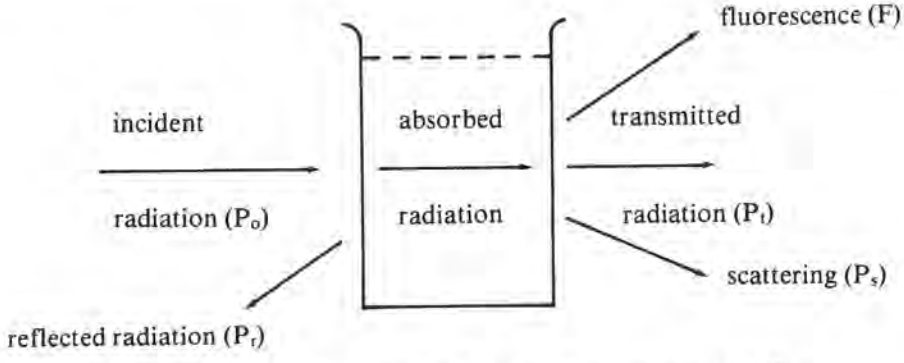
$$1\ cal = 4.184\ J$$

ตารางที่ 2.2 แสดงแฟกเตอร์ที่ใช้เปลี่ยนพลังงานของการแผ่รังสีให้เป็นหน่วยต่าง ๆ กัน (เปลี่ยนหน่วยของ X ในแถวแรกไปเป็นหน่วยอื่นในแถวที่เหลือโดยคูณหรือหาร)

Units of x	Frequency, Hz	Wavenumber, cm^{-1}	Energy, kcal/mol	Energy, erg/particle	Energy, eV	Wavelength, cm
Hz	1.000x	$3.336 \times 10^{-11}x$	$9.537 \times 10^{-14}x$	$6.626 \times 10^{-27}x$	$4.136 \times 10^{-15}x$	$\frac{2.998 \times 10^{10}}{x}$
cm^{-1}	$2.998 \times 10^{10}x$	1.000x	$2.859 \times 10^{-3}x$	$1.986 \times 10^{-16}x$	$1.240 \times 10^{-4}x$	$\frac{1.000}{x}$
kcal/mol	$1.049 \times 10^{13}x$	$3.498 \times 10^{2}x$	1.000x	$6.947 \times 10^{-14}x$	$4.338 \times 10^{-2}x$	$\frac{2.859 \times 10^{-3}}{x}$
erg/particle	$1.509 \times 10^{26}x$	$5.035 \times 10^{15}x$	$1.439 \times 10^{13}x$	1.000x	$6.241 \times 10^{11}x$	$\frac{1.986 \times 10^{-16}}{x}$
eV	$2.418 \times 10^{14}x$	$8.067 \times 10^{3}x$	$2.305 \times 10^{1}x$	$1.602 \times 10^{-12}x$	1.000x	$\frac{1.240 \times 10^{-4}}{x}$
cm	$\frac{2.998 \times 10^{10}}{x}$	$\frac{1.000}{x}$	$\frac{2.859 \times 10^{-3}}{x}$	$\frac{1.986 \times 10^{-16}}{x}$	$\frac{1.240 \times 10^{-4}}{x}$	1.000x
nm	$\frac{2.998 \times 10^{17}}{x}$	$\frac{1.000 \times 10^{7}}{x}$	$\frac{2.859 \times 10^{4}}{x}$	$\frac{1.986 \times 10^{-9}}{x}$	$\frac{1.240 \times 10^{3}}{x}$	$1.00 \times 10^{-7}x$

2.5 การเกิดอันตรกิริยาของสสารกับรังสี (Radiation)

เมื่อให้ลำแสงหรือ beam of radiation ผ่านเข้าไปยังสารละลายหรือวัตถุใดวัตถุหนึ่ง จะพบเสมอว่าบางส่วนของรังสีนั้นถูกดูดกลืน (absorbed) บางส่วนผ่านทะลุออกไป (transmitted) บางส่วนเกิดการสะท้อนกลับ (reflected) และบางส่วนอาจกระเจิง (scattered) อย่างใดอย่างหนึ่ง หรือเกิดขึ้นหลาย ๆ อย่างพร้อม ๆ กัน ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดอันตรกิริยาของสสารกับรังสี

สสารเมื่อมีการดูดกลืนรังสีบางส่วนในบางช่วงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพลังงานของสสารนั้นขึ้น ซึ่งสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และที่นักเคมีนำไปใช้เป็นประโยชน์ในทางวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 แสดงอันตรกิริยาของสสารกับรังสี

รังสีที่ถูกดูดกลืน	การเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกี่ยวข้อง
Visible, UV หรือ X-ray	Electronic transitions Vibrational or rotational changes
Infrared	Molecular vibrational changes with superimposed rotational changes
Far-infrared or Microwave	Rotational changes
Radio frequency	Too weak to be observed except under an intense magnetic field

ตารางที่ 2.4 แสดงระดับพลังงาน (energy state) ที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนรังสีแล้วนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี

Nuclear Magnetic Resonance	Nuclear spin coupling with an applied magnetic field
Microwave Spectroscopy	Rotational molecules
Electron Spin Resonance	Spin coupling of unpaired electrons with an applied magnetic field
Infrared and Raman Spectroscopy	Rotation of molecules Vibration of molecules Electronic transition (Some large molecules only)
UV-Visible Spectroscopy	Electronic energy changes Impinging monoenergetic electrons causing valence-electron excitations
X-Ray Spectroscopy	Inner-shell electronic transitions Diffraction and reflection of X-ray radiation form atomic layers

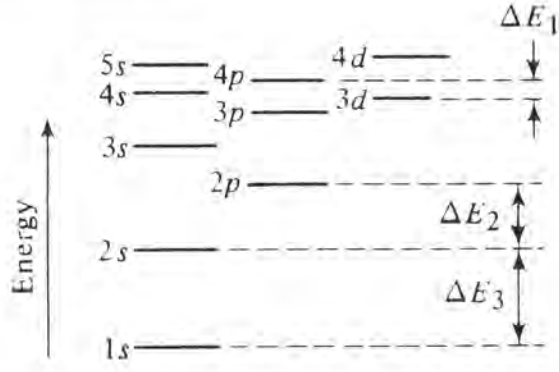
2.6 การใช้ทฤษฎีควอนตัม (Quantum Theory) ในทางสเปกโทรสโกปี

กฎของ classical mechanics สามารถนำมาใช้อธิบายให้เข้าใจถึงพฤติกรรมเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับวัตถุที่มีพลังงานและมีขนาดธรรมดาได้ เช่น ขนาดลูกปิงปอง คือ ลูกปิงปองเมื่อมีแรงหรือพลังงานมากระทำ ลูกปิงปองอาจจะหมุนหรือกระเด้ง หรือเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับการกระทำที่เกิดขึ้นกับลูกปิงปองนั้น ซึ่งพลังงานของการหมุนหรือความเร็วของการกระเด้งนั้นถือว่าเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง แต่กฎของ classical mechanics ไม่สามารถที่จะนำมาใช้อธิบายเกี่ยวกับพฤติกรรมของวัตถุที่มีขนาดเล็กระดับไมโครได้ เช่น พวกอะตอม หรืออิเล็กตรอน หรือโมเลกุล โมเลกุลเมื่อได้รับพลังงานใช่ว่ามันจะสามารถหมุนฟรี หรือเกิดการสั่นฟรีได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับข้อกำหนดทางควอนตัม (quantum restrictions) ซึ่งเป็นลิมิตที่เกี่ยวกับพลังงานและความเร็วที่ไม่ต่อเนื่อง (discrete value) เฉพาะบางค่าเท่านั้น ความสำคัญของข้อกำหนดทางควอนตัมที่มีต่อการเคลื่อนที่ของวัตถุขนาดเล็กนั้นขึ้นอยู่กับปริภูมิ (space) ที่จะมีให้ ถ้ามีปริภูมิมากวัตถุ

นั้นจะเคลื่อนที่โดยมีข้อกำหนดทางควอนตัมน้อยกว่าเมื่อมีปริภูมิแคบ ๆ

ในทาง quantum mechanics ยอมให้โมเลกุลหรืออะตอมมีระดับของพลังงานได้ และอาจจะอยู่ได้นานหรืออาจอยู่ได้ในช่วงระยะเวลาอันสั้น นั่นคือ โมเลกุลหรืออะตอมซึ่งมีระดับพลังงานมัธยันตร์ (intermediate) จะเกิดขึ้นได้ หรือมีอยู่ได้เพียงชั่วครู่เท่านั้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงจากระดับหนึ่งไปยังอีกระดับหนึ่ง

สารที่มีอะตอมเดี่ยว (monoatomic) โดยปกติจะเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่เป็นแก๊ส และมีการดูดกลืนพลังงานได้ต่อเมื่อมีการเพิ่มพลังงานให้กับอิเล็กตรอน (electronic energy) เท่านั้น และจะต้องไม่ลืมว่าอิเล็กตรอนของอะตอมนั้นจะอยู่ที่ระดับพลังงานต่าง ๆ กัน (discrete energy) และถูกทำให้เป็นควอนตัม (quantized) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะอยู่ใน subshell ต่าง ๆ กัน ดังรูปที่ 2.4 ดังนั้น ถ้ามีการดูดกลืนพลังงานจากรังสีพอดีเท่ากับพลังงานที่ต่างกัน ($\triangle$E) ของระดับพลังงานทั้งสองระดับแล้วจึงจะเกิดการเปลี่ยนระดับของพลังงานของอิเล็กตรอนได้ (electronic transition)



รูปที่ 2.4 แสดงระดับของพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว

สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว การดูดกลืนพลังงานมีโอกาสเกิดขึ้นได้หลายอย่าง พลังงานที่พอจะทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานจาก 3 d ไปยัง 4 p ซึ่งมีพลังงานต่างกันเท่ากับ $\triangle E_1$ อาจเป็นแสงที่อยู่ในช่วงที่ตามองเห็น (visible region) และถ้าจะให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานจาก 2 s ไปยัง 2 p พลังงานต่างกันเท่ากับ $\triangle E_2$ ต้องใช้แสงที่อยู่ในช่วง UV หรือถ้าจะเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจาก 1 s ไปยัง 2 s พลังงานต่างกันเท่ากับ $\triangle E_3$ จะต้องใช้แสงระดับพลังงานของรังสีเอกซ์ (X-ray)

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมหลาย ๆ อะตอมอิเล็กตรอนที่จะมีการเปลี่ยนระดับพลังงานจะเกี่ยวกับอิเล็กตรอนใน molecular orbitals ซึ่งต้องการพลังงานจากแสงอยู่ในช่วง UV เท่านั้น

โครงสร้างของสารมีผลต่อการดูดกลืน (Effect of Structure on Absorption)

การดูดกลืนพลังงานซึ่งอยู่ในช่วงของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของโมเลกุลของสารนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลมากกว่าที่จะเกี่ยวกับพันธะ โฟตอนที่มีพลังงานน้อยระดับ farinfrared หรือ microwave สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฉพาะ rotational energy ถ้าโฟตอนมีพลังงานมาก

ขึ้นไปอีก จะสามารถทำให้พลังงานของ molecular vibration และ molecular rotation เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ แต่ถ้ามีการดูดกลืนแสงในช่วง visible และ UV จะทำให้ valence electrons เกิดการกระตุ้นได้ แต่ก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลง vibration และ rotation ควบคู่ไปด้วย เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงานจากโฟตอนที่มีพลังงานอยู่ในช่วง far-ultraviolet หรือสูงกว่า ก็จะทำให้พันธะ (bond) เกิดการแตกออกได้ หรืออิเล็กตรอนที่อยู่ในเชลล์นั้น ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงานได้

บรรณานุกรม

1. G.D. Christian and J.E. O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2nd edition. Allyn and Bacon, Inc., 1986.
2. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3rd edition. Holt-Saunders International Editions, 1985.
3. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 3rd edition. McGraw-Hill, Inc., 1969.
4. J.D. Winefordner, "Trace Analysis" Spectroscopic Methods For Elements. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1976.
5. R.L. Pecsok and L.D. Shields, "Modern Methods of Chemical Analysis" Wiley International Edition. John Wiley and Sons Inc., N.Y., 1976.