บทที่ 1
บทนำ
Introduction

เคมีวิเคราะห์เป็นวิชาที่ว่าด้วยวิธีหาองค์ประกอบเชิงเคมีของตัวอย่าง การวิเคราะห์เชิงคุณภาพให้ข้อมูลการชี้สปีชีส์เชิงอะตอม หรือ โมเลกุล หรือ หมู่ฟังก์ชันของตัวอย่าง การวิเคราะห์เชิงปริมาณให้ข้อมูลปริมาณสัมพันธ์ของหนึ่ง หรือ หลายชนิดที่อยู่ในตัวอย่าง

การจำแนกวิธีวิเคราะห์ Classification of Analytical Methods

วิธีวิเคราะห์ทางเคมีจำแนกเป็นแบบพื้นฐาน (classical) หรือ เครื่องมือ (instrumental) วิธีพื้นฐาน บางทีเรียกวิธีทางเคมีแบบเปียก (wet chemical) วิธีนี้มีก่อนวิธีการใช้เครื่องมือประมาณ 100 ปี

วิธีพื้นฐาน Classical Methods

การวิเคราะห์เชิงเคมียุคแรก ส่วนใหญ่ใช้หลักการแยกองค์ประกอบจากสารที่สนใจ (analytes) ที่อยู่ในตัวอย่างโดยวิธีตกตะกอน (precipitation) การสกัด (extraction) หรือ การกลั่น (distillation) การวิเคราะห์เชิงคุณภาพใช้รีเอเจนต์ที่เหมาะสมแยกสารที่สนใจจากสารตัวอย่าง เกิดผลิตภัณฑ์ใหม่แล้ววิเคราะห์ด้วยการวัด จุดเดือด จุดหลอมเหลว ความสามารถของการละลายในตัวทำละลาย กลิ่น ความสามารถในการหมุนแสง ดรรชนีหักเห การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาปริมาณสารที่สนใจโดยวิธีการชั่งน้ำหนัก (gravimetric) หรือ การไทเทรต (titrimetric) วิธีการชั่งน้ำหนักใช้สารเคมีที่เหมาะสมทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจ วิธีการไทเทรต ใช้ปริมาณ หรือ มวลของสารมาตรฐานทำปฏิกิริยากับสารที่สนใจจนปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ คำนวณปริมาณสารที่สนใจ

วิธีพื้นฐานที่ใช้เทคนิคการแยกและหาปริมาณสารที่สนใจยังนิยมใช้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป การวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้ต้องใช้เวลามาก จึงใช้วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องมือมาใช้แทนวิธีพื้นฐาน

วิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ Instrumental Methods

ต้นศตวรรษที่ 20 นักเคมีพัฒนาวิธีวิเคราะห์ชนิดใหม่แทนการวิเคราะห์ด้วยวิธีพื้นฐาน เช่น การวัดสมบัติเชิงฟิสิกส์ของสารที่สนใจ เช่น สภาพนำไฟฟ้า (conductivity) ศักย์ที่ขั้วไฟฟ้า (electrode potential) การดูดกลืน หรือ เปล่งแสง (light absorption or emission) อัตราส่วนมวลต่อประจุ (mass to charge ratio) และฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) นักเคมีใช้เทคนิคนี้วิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ อนินทรีย์ และชีวะเคมี นักเคมียังนำเทคนิคโครมาโตกราฟ (chromatographic) และอิเล็กทรอฟอรีติก (electrophoretic) มาแทนเทคนิคการกลั่น การสกัด และการตกตะกอน เฉพาะสารที่สนใจซึ่งปนอยู่กับตัวอย่างที่ค่อนข้างซับซ้อนก่อนที่จะนำมาทำคุณภาพ หรือ ปริมาณวิเคราะห์ วิธีใหม่ที่นำมาแยกและหาปริมาณสปีชีส์เคมีที่สนใจ เรียก วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมือ (instrumental methods of Anlysis)

รูปแบบการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ Types of Instrumental Methods

การทำคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ใช้สมบัติเชิงฟิสิกส์ และเคมี ตาราง 1-1 คุณสมบัติต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ การวิเคราะห์ต้องใช้แหล่งให้พลังงานกระตุ้นตัวอย่าง แล้ววัดสัญญาณซึ่งเกิดจากการตอบสนองของสารตัวอย่าง เช่น เมื่อให้พลังงานความร้อนจำนวนมาก (อุณหภูมิสูงมาก) กับสารที่สนใจ สารที่สนใจจะเปลี่ยนสภาพเป็นโมเลกุลในสถานะก๊าซ สุดท้าย เป็นอะตอมในสถานะก๊าซ และอยู่ที่สถานะกระตุ้นซึ่งไม่อยู่ตัว จะกลับสู่สถานะพื้นโดยเปล่งรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะออกมา จึงใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์ได้ ความเข้มเส้นรังสีที่เปล่งออกมาแปรโดยตรงกับปริมาณสาร (ความเข้มข้น)

ห้าวิธีแรกในตาราง 1-1 เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้ากับสารที่สนใจ วิธีที่หนึ่ง สารที่สนใจเปล่งรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (ให้พลังงานรังสี)วิธีที่สองถึงหก สารที่สนใจเกิดอันตรกิริยากับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า วิธีที่เจ็ดถึงสิบ เกี่ยวข้องกับสมบัติไฟฟ้า วิธีที่สิบหนึ่งถึงสิบห้า วัดสมบัติเฉพาะของแต่ละกลุ่ม อัตราส่วนมวลต่อประจุ อัตราเร็วปฏิกิริยา สมบัติความร้อนและกัมมันตรังสี

คอลัมน์ที่สองในตาราง 1-1 เป็นวิธีเครื่องมือที่ใช้สมบัติฟิสิกส์และเคมี การเลือกวิธีว่าจะเลือกใช้วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมือ หรือ วิธีพื้นฐาน ขึ้นกับสมบัติของแต่ละวิธีที่เลือกใช้

ตาราง 1-1 สมบัติทางฟิสิกส์และเคมีที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ

คุณสมบัติเฉพาะ	วิธีวิเคราะห์โดยเครื่องมือ
1 การเปล่งรังสี Emission of Radiation	สเปกโทรสโคปีแบบเปล่ง (รังสีเอ็กซ์ , อัลตราไวโอเลต , วิสิเบิล ,อิเล็กตรอน และ โอเจห์) ฟลูออเรสเซนซ์ ฟอสฟอเรสเซนซ์ และลูมิเนสเซนซ์ (x-rays, UV และ Visible)
2 การดูดกลืนรังสี Absorption of Radiation	สเปกโทรโฟโตเมตรี และโฟโตเมตรี (x-rays, UV ,Vis อินฟราเรด) สเปกโทรสโคปีแสงเสียง นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์ และอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์
3 การกระเจิงรังสี Scattering	ความขุ่น Turbidity เนฟลีโลเมตรี รามันสเปกโทรสโคปี
4 การหักเหรังสี Refraction	มาตรหักเห Refractometry มาตรแทรกสอด Interferometry
5 การเลี้ยวเบนรังสี Diffraction of Radiation	วิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และอิเล็กตรอน X-rays and Electron diffraction
6 การหมุนรังสี Rotation	Polarimetry ; Optical rotary dispersion ; Circular dichroism
7 ศักย์ไฟฟ้า Electrical potential	Potentiometry ; Chronopotentiometry
8 ประจุไฟฟ้า Ele. charge	Coulometry
9 กระแสไฟฟ้า El. current	Amperometry ; Polarography
10 ความต้านทาน Resistance	Conductometry
11 มวล Mass	วิเคราะห์โดยน้ำหนัก เครื่องชั่งไมโครผลึกควอร์ตซ์
12 อัตราส่วนมวลต่อประจุ	Mass Spectrometry
13 อัตราของปฏิกิริยา	Kinetic
14 สมบัติความร้อน Thermal Characteristics	Thermal gravimetry and Titrimetry ;Differential Scanning Colorimetry ; Differential Thermal Analysis
15 กัมมันตรังสี Radioactivity	วิธีกระตุ้นและเจือจางไอโซโทป Activation and isotope dilution methods

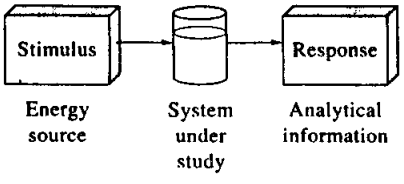
เช่น สภาพไว (sensitivity) ความจำเพาะ (selectivity) ความแม่น (accuracy) ความเที่ยง (precision) ความเชื่อมั่น (convenience) และเวลาที่ใช้

รายละเอียดวิธีวิเคราะห์ในคอลัมน์ที่สองของตาราง 1-1 ยังจัดวิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องมือ โดยใช้หลักการแยกสารประกอบที่มีสมบัติคล้ายกัน เช่น แยกสารประกอบโดยเทคนิคโครมาโตกราฟ หรือ อิเล็กโทรฟอรีซิส เมื่อแยกสารเหล่านี้ได้สมบูรณ์แล้ว วัดสารแต่ละตัวโดยใช้สภาพนำความร้อน (thermal conductivity) การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต หรือ วิสิเบิล ดรรชนีหักเห การนำไฟฟ้า

ตำราเล่มนี้อธิบายหลักการ การประยุกต์ และวิธีการทำงานของเครื่อง โดยส่วนของบทนำจะกล่าวถึงเนื้อหาโดยย่อของอุปกรณ์

การวิเคราะห์โดยเครื่องมือ Instruments For Analysis

การใช้เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีโดยเปลี่ยนข้อมูลที่วัดได้จากสมบัติเชิงฟิสิกส์ หรือ เคมี และแปรผลข้อมูลเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ การวิเคราะห์ข้อมูลต้องกระตุ้นสารที่สนใจด้วย รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า วิธีทางกลศาสตร์ (mechanical) หรือ นิวเคลียร์ ดังรูป 1-1 เช่นผ่านแถบความยาวคลื่นรังสีอัลตราไวโอเลต หรือ วิสิเบิล ผ่านสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณแสง (รังสี)ที่เหลือจากการดูดกลืนรังสี อัตราส่วนความเข้มรังสี (P_o / P) ใช้วัดความเข้มข้นของสารที่สนใจ องค์ประกอบของเครื่องที่ใช้วิเคราะห์ทางเคมีแสดงในตาราง 1-2 เพื่อให้เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบเครื่องและการส่งข้อมูลที่วัดได้จากคุณสมบัติของสารที่สนใจผ่านไปยังเครื่องประมวลผล และส่งผลเป็นตัวเลข หรือ กราฟ จำเป็นต้องเข้าใจ เดต้าโดเมน (data domain)



รูป 1-1 แผนภูมิแสดงกลไกเครื่องมือวิเคราะห์

ตาราง 1-2 ตัวอย่างองค์ประกอบเครื่องมือบางชนิด

เครื่องมือ	แหล่งให้พลังงาน	ข้อมูลที่วิเคราะห์	เครื่องตรวจหาสัญญาณเข้า	เคต้าโคเมนของเครื่องตรวจหา	กระบวนการให้ข้อมูล	ระบบอ่านสัญญาณ
มาตรแสง	หลอดทังสเตน ฟิลเตอร์ แก้ว	ลดขนาดลำแสง	โฟโตเซลล์	กระแสไฟฟ้า	สเกลแบบเข็มวัด	มาตรกระแส
สเปกโทรมิเตอร์อะตอมเปล่งแสง	เปลวไฟ	UV-Vis	หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์	ศักย์ไฟฟ้า	เครื่องขยาย demodulat. monochro. chopper	เครื่องเขียนกราฟ ใช้กระดาษ
คูลอมิเตอร์	แหล่งกำเนิดกระแสตรง	กระแสผ่านเซลล์	ขั้วไฟฟ้า	กระแสไฟฟ้า	เครื่องขยาย	เครื่องเขียนกราฟ
มาตร pH	ตัวอย่าง/ขั้วไฟฟ้าแก้ว	แอคทิวิตี H^+	ขั้วไฟฟ้าแก้วคาโลเมล	ศักย์ไฟฟ้า	เครื่องขยายแบบตัวเลข	หน่วยตัวเลข
x-ray powder diffraction	หลอดรังสีเอ็กซ์ ตัวอย่าง	รังสีถูกเลี้ยวเบน	ฟิล์มถ่ายรูป	ภาพแฝง	สารเคมี developer	ภาพคำบนฟิล์ม
เครื่องเปรียบเทียบสี	แสงอาทิตย์	สี	ตา	ประสาทตา	สมอง	เห็นการตอบสนองต่อสี

Data Domains

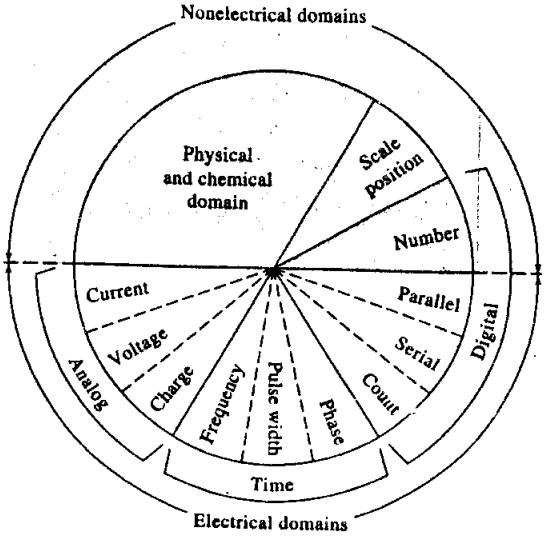
อุปกรณ์ที่ใช้วัดทำหน้าที่เปลี่ยนข้อมูลหนึ่งไปเป็นอีกข้อมูลหนึ่ง ก่อนที่จะรู้ว่าเครื่องวัดทำหน้าที่อย่างไรต้องเข้าใจวิธีการที่ข้อมูลถูกทำให้เป็นรหัส (encoded) หรือ แปรจาก

ข้อมูลระบบหนึ่งไปเป็นอีกระบบหนึ่ง เช่น สมบัติของสัญญาณไฟฟ้าได้แก่ ศักย์ กระแส ประจุ หรือ ตัวแปรของปริมาณเหล่านี้ โมดต่างๆ ที่ทำให้ข้อมูลเป็นรหัสด้วยวิธีทางไฟฟ้า เรียก เดต้าโดเมน การจำแนกเดต้าโดเมนในรูป 1-2 แบ่งเป็นโดเมนไฟฟ้า และโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า

โดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า Nonelectrical Domains

กระบวนการวัดเริ่มต้นและสิ้นสุดโดยไม่ใช้ไฟฟ้า การวัดข้อมูลจากการทดลองใช้สมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีที่อยู่ในเดต้าโดเมน คุณสมบัติเหล่านี้ได้แก่ ความยาว ความหนาแน่น องค์ประกอบเชิงเคมี ความเข้มแสง ความดัน และสมบัติอื่นๆ ในตาราง 1-1

การวัดข้อมูลจากโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้าเพื่อหามวลของสารโดยใช้วิธีการชั่งน้ำหนัก สารที่สนใจเปรียบเทียบกับน้ำหนักสารมาตรฐานของเครื่องชั่งที่มีแขนชั่งยาวเท่ากัน เครื่องชั่งที่มีแขนชั่งรับน้ำหนักทั้งสองยาวไม่เท่ากันจะช่วยให้ชั่งน้ำหนักได้เพิ่มขึ้นเนื่องจากผลของแรงดึงดูดของโลกต่อแขนเครื่องชั่งทั้งสอง



รูป 1-2 แผนที่เดต้าโดเมน ด้านบน (แรเงา) ครึ่งหนึ่งของแผนที่จัดเป็นโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า ครึ่งล่างจัดเป็นโดเมนไฟฟ้า ดิจิตัลโดเมนมีทั้งช่วงโดเมนไฟฟ้าและโดเมนไม่ใช่ไฟฟ้า

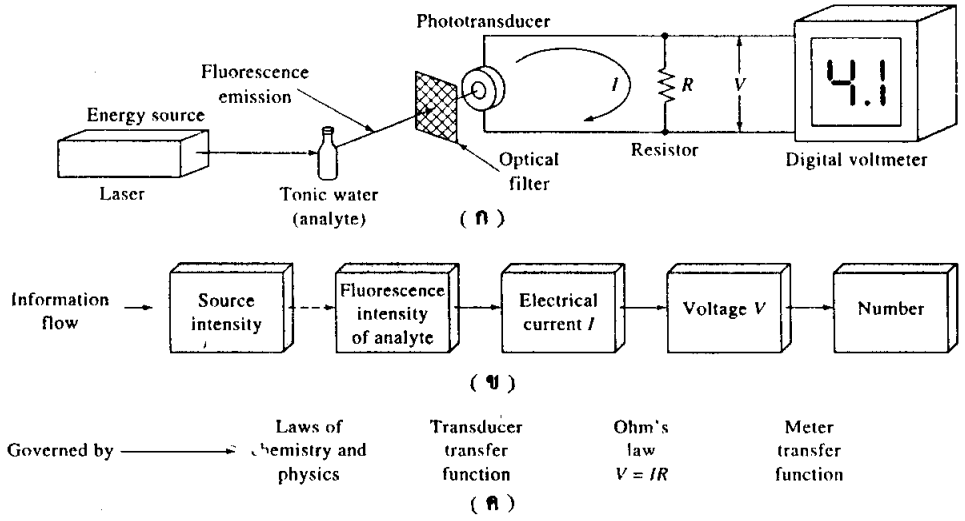
การวัดขนาดของวัตถุด้วยไม้บรรทัด การวัดปริมาตรของของเหลวด้วยกระบอกตวง เป็นการวัดที่ไม่ใช่โดเมนไฟฟ้า การวัดที่กล่าวมานี้เป็นการวิเคราะห์แบบพื้นฐาน การใช้

กระบวนการทำให้เกิดสัญญาณอิเล็กทรอนิกแบบเครื่องมือง่ายๆ ราคาถูก เช่นใช้แทรนซ์ดิวเซอร์ว่องไว และระบบอ่านสัญญาณเข้าช่วยอุปกรณ์ดังกล่าวเพื่อให้ข้อมูลที่ได้จากโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้าเปลี่ยนเป็นโดเมนไฟฟ้า สุดท้ายข้อมูลที่ได้ถูกแปลงเป็นแบบโดเมนไม่ใช่ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกที่ควบคุมข้อมูลและแปลงจากโดเมนหนึ่งเป็นอีกโดเมนหนึ่งคล้ายกับเครื่องชั่งมวลที่มีแขนยาวไม่เท่ากัน ค่าที่วัดได้จากเครื่องวัดชนิดต่างๆ แปรโดยตรงกับสมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของสารที่สนใจ

โดเมนไฟฟ้า Electrical Domains

โมดข้อมูลที่เข้ารหัสเป็นปริมาณไฟฟ้าแบ่งได้เป็นสามกลุ่ม แอนาล็อค (analog) ไทม์โดเมน (time) ดิจิตัลโดเมน (digital) แสดงในรูป 1-2 ครึ่งล่างเป็นโดเมนไฟฟ้า ดิจิตัลโดเมนในช่วงไฟฟ้าแบ่งได้อีกสามโดเมน นับ (count) ลำดับ (serial) และขนาน (parallel) ดิจิตัลโดเมนในช่วงไม่ใช่ไฟฟ้าเป็นแบบจำนวน (number) จำนวนแทนรูปแบบต่างๆ ที่ใช้ส่งข้อมูลแบบตัวเลขและทำเป็นรหัสไฟฟ้า

กระบวนการวัดแทนด้วยลำดับของการเปลี่ยนระหว่างโดเมน (interdomain conversion) เช่น รูป 1-3 การวัดความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของตัวอย่างน้ำโทนิกซึ่งมี



รูป 1-3 แผนภูมิมาตรฟลูออโร (ก) แผนภูมิทั่วไปของเครื่อง (ข) แผนภูมิแทนการไหลของข้อมูลผ่านโดเมนข้อมูลแบบต่างๆ ในเครื่อง (ค) กฎ ที่ใช้แปลงโดเมนข้อมูลระหว่างกระบวนการวัด

ควินินปริมาณเล็กน้อย มีการเปลี่ยนโดเมนข้อมูลจนสุดท้ายแทนด้วยความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ที่วัดได้แปรโดยตรงกับความเข้มข้นควินินในน้ำโทนิก ถ้าพิจาราณากลไกที่เกิด เริ่มต้น ตัวอย่างน้ำโทนิกมีปริมาณ (ความเข้มข้น) ของควินินค่าหนึ่ง ตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเหมาะสมจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ รังสีเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลในน้ำโทนิก สุดท้ายโมเลกุลควินินให้รังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ โดยความเข้มที่วัดได้ขึ้นกับความเข้มข้นควินิน (ไม่สัมพันธ์กับความเข้มรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ชน) ความเข้มฟลูออเรสเซนซ์เป็นโดเมนไม่ใช่ไฟฟ้า ถูกทำให้เป็นรหัสไฟฟ้าโดยอุปกรณ์แทรนซ์ดิวเซอร์สัญญาณเข้า (input transducer) แทรนซ์ดิวเซอร์ที่ใช้ในมาตรฟลูออโรเป็นแทรนซ์ดิวเซอร์ชนิดวัดแสง (phototransducer) แทรนซ์ดิวเซอร์ชนิดวัดแสงมีหลายแบบ (ดูรายละเอียดในบทที่สาม) แทรนซ์ดิวเซอร์นี้เปลี่ยนสัญญาณแสง (รังสีฟลูออเรสเซนซ์) เป็นกระแส I กระแสที่วัดได้แปรโดยตรงกับความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ที่ชนผิวเครื่องวัดแสงกับกระแสไฟฟ้าที่วัดได้เรียกฟังก์ชันถ่ายโอน (transducer function)

กระแสที่ได้จากแทรนซ์ดิวเซอร์แสงถูกส่งผ่านไปที่ตัวต้านทาน R (รีซิสเตอร์) เกิดศักย์ V ศักย์แปรโดยตรงกับกระแสตามกฎของโอห์ม (V = IR) I แปรโดยตรงกับความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ มาตรศักย์ (Voltmeter) แบบตัวเลข (digit) วัดค่าศักย์ ศักย์ที่วัดได้แปรโดยตรงกับความเข้มข้นควินินในน้ำโทนิก

มาตรศักย์ ที่แสดงผลแบบตัวเลข มอเตอร์ไฟฟ้า จอภาพคอมพิวเตอร์ และอุปกรณ์อื่นๆ ทำหน้าที่เปลี่ยนข้อมูลไฟฟ้าเป็นข้อมูลที่ไม่ใช่ไฟฟ้า หรือ โดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า อุปกรณ์เหล่านี้เรียกแทรนซ์ดิวเซอร์สัญญาณออก (output) มาตรศักย์แบบตัวเลขในรูป 1-3 ก ค่อนข้างซับซ้อน ทำหน้าที่เปลี่ยนศักย์เป็นค่าตัวเลขบนจอผลึกของเหลว (liquid crystal display)

Analog Domains

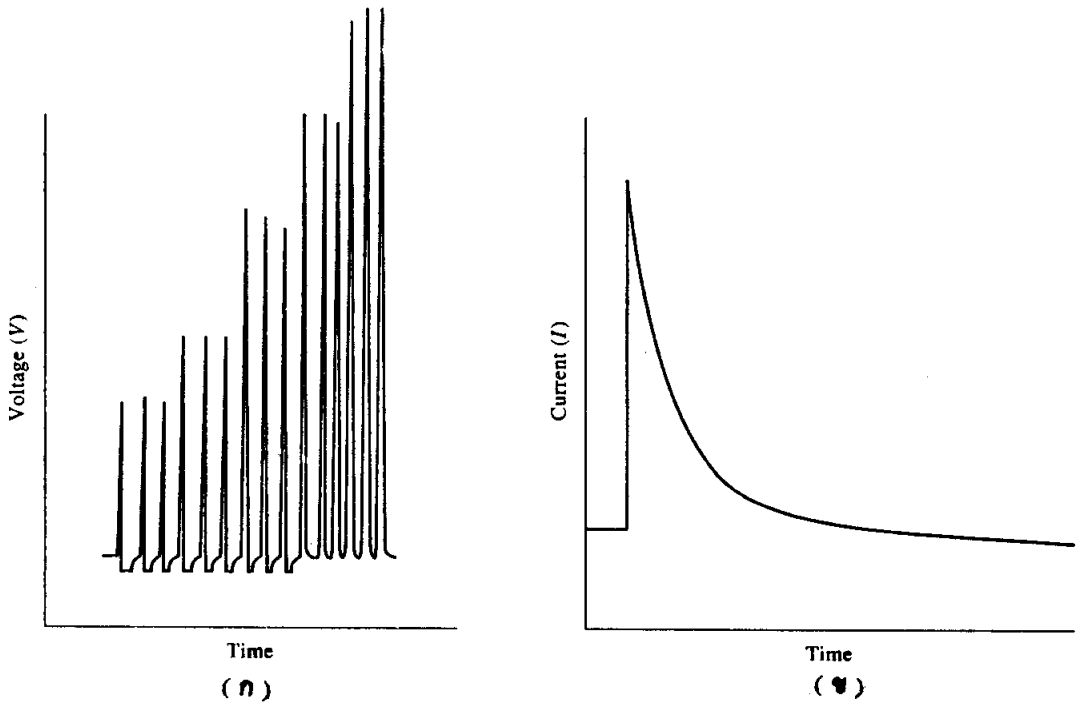
ข้อมูลแอนาล็อคโดเมนทำให้เป็นรหัสในรูปขนาดของปริมาณไฟฟ้ารูปแบบหนึ่ง เช่น ศักย์ กระแส ประจุ หรือ กำลัง ปริมาณเหล่านี้มีค่าต่อเนื่องทั้งแอมพลิจูดและเวลา ดังรูป 1-4 ขนาดปริมาณแอนาล็อควัดได้ตลอดเวลา (ต่อเนื่อง) หรือ เลือกวัดที่จุดหนึ่งๆ ณ เวลาหนึ่งตามต้องการ ข้อมูลในรูป 1-4 บันทึกค่าศักย์เทียบกับเวลา ตัวแปรต่างๆ เช่น ความยาวคลื่น ความแรงสนามแม่เหล็ก หรือ อุณหภูมิ อาจไม่มีผลต่อศักย์ที่วัดได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการวัดสัญญาณแอนาล็อคสองชนิดโดยใช้สมบัติเชิงฟิสิกส์ หรือ เคมีมีใช้ใน

เครื่องมือหลายชนิด เช่น สเปกโทรสโคปีนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโคปีอินฟราเรด ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มาลแอนาไลซิส

สัญญาณแอนาล็อคมักมีการรบกวนจากไฟฟ้า การรบกวนไฟฟ้าเกิดจากอันตรกิริยาภายในวงจรเครื่องวัด หรือ อุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ที่อยู่ในระบบวัด รายละเอียดการเพิ่มสัญญาณและการลดการรบกวนอยู่ในบทที่ 3

Time Domains

ข้อมูลที่เก็บในรูป ไทม์โดเมนจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงมากกว่าสัญญาณแบบแอมพลิจูด รูป 1-5 แสดงสัญญาณไทม์โดเมนสามแบบ สัญญาณที่ถูกบันทึกเป็นแบบปริมาณแอนาล็อคเทียบกับเวลา เส้นประในแนวราบแทนขีดจำกัดสัญญาณในหน่วยที่กำหนดให้ สัญญาณอยู่เหนือเส้นประเป็นสัญญาณ HI สัญญาณอยู่ใต้เส้นประเป็นสัญญาณ LO ความสัมพันธ์ของเวลาระหว่างการเปลี่ยน (แทรนซิชัน)



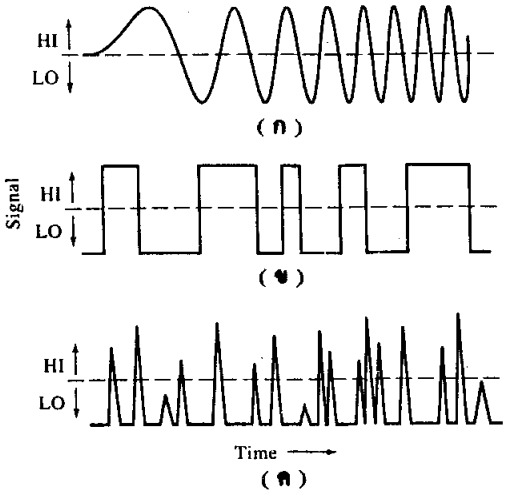
รูป 1-4 สัญญาณไทม์โดเมน (ก) เส้นประแนวราบแทนขีดจำกัดสัญญาณ เมื่อสัญญาณอยู่เหนือเส้นประมีค่า HI เมื่อสัญญาณอยู่ใต้เส้นประมีค่า LO

สัญญาณ HI เป็น LO หรือ จาก LO เป็น HI ให้ข้อมูลที่น่าสนใจจำนวนมาก เครื่องมือที่ให้สัญญาณแบบคาบ (periodic) หรือจำนวนครั้งของสัญญาณต่อหน่วยเวลาคือความถี่ เวลาที่ใช้แต่ละครั้งเรียกคาบ ตัวอย่างเครื่องมือที่ให้สัญญาณแบบโดเมนความถี่ได้แก่ สเปกโทรสโคปีรามัน และเครื่องวิเคราะห์การกระตุ้นด้วยนิวตรอน ความถี่ของโฟตอนที่ชนเครื่องตรวจหาแปรโดยตรงกับความเข้มข้นของสารที่สนใจเปล่งรังสี หรือแปรโดยตรงกับความเข้มข้น

เวลาที่ใช้เปลี่ยนสัญญาณจาก LO เป็น HI เรียก คาบ เวลาที่ใช้เปลี่ยนระหว่าง LO เป็น HI และ HI เป็น LO เรียก ความกว้างพัลส์ (pulse width) อุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนศักย์เป็นความถี่และเปลี่ยนความถี่เป็นศักย์ใช้เปลี่ยนสัญญาณไทม์โดเมนเป็นแอนาล็อกโดเมนได้

Digital Domains

ข้อมูลที่ทำให้เป็นรหัสดิจิตัลโดเมนจัดเป็นสองระดับขั้นข้อมูล ถูกนำเสนอโดยสภาพของหลอดไฟ หลอดไดโอดเปล่งแสง สวิตซ์ปิดเปิด หรือ สัญญาณlogic การทำงานของอุปกรณ์มีสองสถานะ เช่นหลอดไฟและสวิตซ์ทำงานเปิดและปิด ระดับสัญญาณแสดงเพียง HI และ LO การทำงานของสวิตซ์ปิดเปิดและไฟสว่างดับเข้าใจง่าย สัญญาณไฟฟ้าของสัญญาณไทม์โดเมน ระดับสัญญาณอธิบายจากความแตกต่างระหว่าง HI และ LO



รูป 1-5 สัญญาณไทม์โดเมน เส้นประแนวราบแทนขีดจำกัดสัญญาณ สัญญาณ HI อยู่เหนือเส้นประ สัญญาณ LO อยู่ใต้เส้นประ

สัญญาณจากรูป 1-5 เป็นพัลส์จากเครื่องตรวจหานิวเคลียร์ เครื่องจะนับความเข้มรังสีในช่วงเวลาหนึ่งเป็นพัลส์ เส้นประแทนระดับสัญญาณที่สูงพอที่เครื่องไม่นับสัญญาณจากปรากฏการณ์อื่นๆ ถ้าสัญญาณที่นับได้ (เหนือเส้นประ) 14 ครั้งแสดงว่าปรากฏการณ์นิวเคลียร์เกิดขึ้น 14 ครั้ง เมื่อเครื่องนับสัญญาณเสร็จแล้ว ข้อมูลที่นับได้ถูกทำให้เป็นรหัสดิจิตัลโดเมนในรูปตัวเลข 14

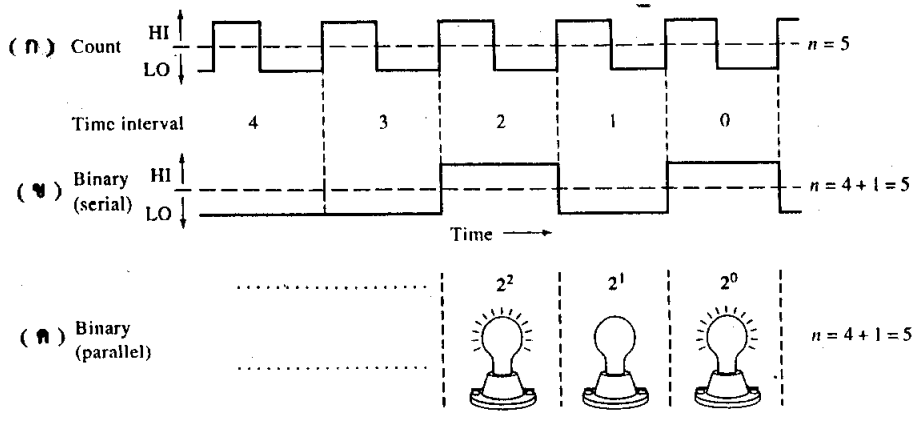
จากแผนที่เคต้าโดเมนรูป 1-2 เคต้าโดเมนอยู่ในช่วงโดเมนไฟฟ้าและโดเมนไม่ใช่ไฟฟ้า ตัวอย่าง ปรากฏการณ์นิวเคลียร์ที่เกิดจะถูกนับโดยเครื่องนับอิเล็กทรอนิกส์ และแสดงผลเป็นตัวเลข ผู้ทำการทดลองอ่านผลจากเครื่อง ผล หรือ ตัวเลขที่นับได้แทนปริมาณสาร ผลนี้จัดเป็นโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า ข้อมูล HI-LO แต่ละคู่แทนปรากฏการณ์นิวเคลียร์ที่เกิดแต่ละครั้ง หรือ 1 bit ของข้อมูล หลักการนี้เป็นหลักการพื้นฐานของดิจิตัลโดเมน bits ของข้อมูลถูกส่งผ่านทางช่องอิเล็กทรอนิก (ระบบรับสัญญาณช่องเดียว) หรือ ขดลวดแล้วนับสัญญาณด้วยระบบอิเล็กทรอนิก สุดท้ายรวมสัญญาณเป็นข้อมูลชนิดตัวเลข (count digit data) ซึ่งแสดงในแผนที่ เคต้าโดเมน 1-2 ตัวอย่างสัญญาณรูป 1-5 ก มีค่าเท่ากับ 8 เพราะมีจำนวนของสัญญาณเริ่มจากเฟส มุม 0 ถึง 360 องศา อยู่ 8 ครั้ง สัญญาณรูป 1-5 ข มีค่าเท่ากับ 5 สัญญาณรูป 1-5 ค มีค่าเท่ากับ 14 นับเฉพาะสัญญาณส่วนที่เกินเส้นประเพราะส่วนที่อยู่ใต้เส้นประคือการรบกวน

วิธีการให้ข้อมูลแบบรหัสอีกวิธีที่นิยมใช้แทนตัวเลข หรือ ตัวอักษรเป็นเลขฐานสอง (binary) การทำรหัสแบบนี้ดูได้จากสัญญาณรูป 1-6 ข้อมูลตัวเลขที่นับสัญญาณในรูป 1-6 ก แทนด้วยจำนวนนับเท่ากับ 5 เครื่องเห็นสัญญาณและนับจำนวนของการแกว่งกวัดสมบูรณ์ กระบวนการนับต้องใช้ช่วงเวลา ช่วงเวลาที่นับแปรโดยตรงกับจำนวนจังหวะ (ครั้ง) ของสัญญาณ การนับแบบนี้เป็นข้อมูลลำดับ (serial data) การนับ 5 ครั้งในช่วงเวลาหนึ่ง ดังรูป 1-6 การนับช่วงเวลาต้องเริ่มต้นจาก 0 การทำรหัสแบบฐานสองแสดงในรูป 1-6 ข ค่าตัวเลขที่นับได้แต่ละช่วงเวลาเขียนแทนด้วยช่วงเวลาที่ 0 ค่าที่นับได้เท่ากับ $2^0 = 1$ ช่วงเวลาที่ 2 ค่าที่นับได้ $2^2 = 4$ ช่วงเวลาที่ 1, 3 และ 4 ไม่มีสัญญาณจึงไม่มีการนับ การนับสัญญาณจะนับได้เมื่อสัญญาณมีค่าสูงกว่าเส้นประ HI ส่วนสัญญาณใต้เส้นประ LO จะไม่นับ

รูป 1-6 ข สัญญาณ HI มีเฉพาะช่วง 0 และช่วง 2 ค่าที่นับได้ $1 * 2^0 + 0 * 2^1 + 1 * 2^2 = 5$ ช่วงที่ไม่มีสัญญาณมีสามช่วง จำนวนช่วงเวลาที่นับทั้งหมด n = 5 การนับสัญญาณในรูป 1-6 ก ช่วงที่ทำการนับมี 5 ช่วงเช่นกัน การนับข้อมูลโดยใช้รหัสฐานสองแบบลำดับ ข้อมูลมีประสิทธิภาพเป็นสองเท่าของข้อมูลลำดับ เช่น การนับสัญญาณได้ n =

10 การนับแบบลำดับ รูป 1-6 ก ต้องทำการนับ 10 ช่วงเวลา มีข้อมูล HI - LO 10 ค่า ส่วนการนับแบบฐานสองแทนได้จาก 0 ถึง 2^{10} = 1024 หรือ 00,00,00,00,00 ถึง 11,11,11,11,11 ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น 1024 / 10 ประมาณ 100 เท่า ดังนั้นการนับแบบลำดับต้องใช้ช่วงเวลา 1024 เพื่อหาค่าที่นับ 1024 ครั้ง ถ้าใช้แบบฐานสองช่วงเวลาที่นับมี 10 ค่า เครื่องมือส่วนมากจึงใช้ระบบฐานสอง เพื่อรับ หรือ ถ่ายโอน และส่งผลข้อมูล เพราะใช้ช่วงเวลานับน้อย

ข้อมูลที่แทนด้วยรหัสฐานสองถูกส่งผ่านไปยังเส้นส่งผ่านข้อมูล (เส้นเดี่ยว) เรียก ข้อมูลลำดับฐานสอง (serial coded binary data) หรือ ข้อมูลลำดับ (serial data) ตัวอย่างของข้อมูลลำดับที่ส่งในเครื่องคอมพิวเตอร์ คือ โมเดม (modem) โมเดม เป็นอุปกรณ์ส่งข้อมูลระหว่างเครื่องคอมพิวเตอร์กับโทรศัพท์ โดยใช้ตัวนำเส้นเดียว (กับสายดิน) รูป 1-6 ค การทำสัญญาณให้อยู่ในรูป ดิจิตัลโคเมนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมาก ใช้หลอดให้แสงสว่างสามหลอดแทนเลขฐานสอง สามหลัก (three binary digital) $2^0 = 1$, $2^1 = 2$ และ $2^2 = 4$ อาจใช้สวิตซ์สายไฟ ไดโอดเปล่งแสง หรือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกที่เหมาะสมแทนได้ เมื่อไฟติด = 1 ไฟดับ = 0 จากรูป 1-6 ค หลอดไฟที่ 1 และ 3 สว่าง หลอดที่ 2 ดับ ค่าที่อ่านได้ = $1 * 2^0 + 0 * 2^1 + 1 * 2^2 = 5$ วิธีการนี้มีประสิทธิภาพสูง เพราะให้ข้อมูลทันทีทันใด ตัวเลขที่ปรากฏบนมาตรศักย์แสดงทันทีที่มีการนับสัญญาณ ดังรูป 1-3 ก การนำเสนอข้อมูลด้วยวิธีนี้เรียก ข้อมูลดิจิตัลแบบขนาน (parallel) ข้อมูลถูกส่ง



รูป 1-6 แผนภูมิแสดงดิจิตัลเคต้าสามแบบ (ก) การนับข้อมูลแบบลำดับ (ข) ข้อมูลลำดับรหัสฐานสอง (ค) ข้อมูลขนานฐานสอง ทั้งสามกรณีข้อมูลแทนจำนวนนับ n = 5

ผ่านภายในเครื่องมือวิเคราะห์และเครื่องคอมพิวเตอร์ด้วยการส่งผ่านข้อมูลแบบขนาน ระยะทางที่ข้อมูลเดินทางในอุปกรณ์นี้สั้น การนำเสนอข้อมูลด้วยเทคนิคนี้นิยมกว่าเทคนิคอื่น การสื่อสารข้อมูลใช้โมเดม หรือ อุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อส่งข้อมูลผ่านอย่างรวดเร็ว

เครื่องตรวจหา Detectors แทรนซ์ดิวเซอร์ Transducers และ ตัวรับรู้ Sensors

เครื่องตรวจหา แทรนซ์ดิวเซอร์ และ ตัวรับรู้ ใช้งานคล้ายกันแต่มีความหมายต่างกัน เครื่องตรวจหาหมายถึง อุปกรณ์ เชิงกล (mechanical) ไฟฟ้า (electrical) หรือ เคมี ที่ใช้บันทึก หรือ ชี้ การเปลี่ยนแปลงของตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งในสภาพแวดล้อม เช่น ความดัน อุณหภูมิ ประจุไฟฟ้า อนุภาค หรือ โมเลกุล การวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ ระบบตรวจหา (detection system) ในเครื่องมือทำหน้าที่ชี้ หรือ บันทึก ปริมาณเชิงฟิสิกส์ หรือ เคมี ที่เปลี่ยนไป เช่น เครื่องตรวจหาอัลตราไวโอเลตในลิควิดโครมาโตกราฟี ใช้ชี้ หรือ บันทึกสารที่สนใจชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างถูกล้างออกมา

แทรนซ์ดิวเซอร์ หรือ อุปกรณ์ที่เปลี่ยนข้อมูลจากโดเมนที่ไม่ใช่ไฟฟ้า เป็นข้อมูล โดเมนไฟฟ้า หรือ กลับกัน เช่น โฟโตไดโอด หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ และเครื่องตรวจหาแสงแบบอิเล็กทรอนิกที่ให้กระแส หรือ ศักย์ ปริมาณกระแส หรือ ศักย์ที่วัดแปรโดยตรงกับความเข้มรังสีที่ชนผิวหลอด อีกตัวอย่างได้แก่ เทอร์มิสเตอร์ เข็มวัดความเครียด (strain gauge) แทรนซ์ดิวเซอร์ชนิดสนามแม่เหล็กยังผล ความสัมพันธ์เชิงคณิตศาสตร์ระหว่างสัญญาณไฟฟ้าที่ออก (วัดได้) กับกำลังรังสีที่วิ่งชน อุณหภูมิ แรง หรือ ความแรงสนามแม่เหล็ก เรียก ฟังก์ชันถ่ายโอนของแทรนซ์ดิวเซอร์

เซ็นเซอร์ มีความหมายค่อนข้างกว้าง ทางเคมีวิเคราะห์ คือ อุปกรณ์ที่ใช้วัดสปีชีส์เคมีที่ดำเนินอย่างต่อเนื่องและผันกลับ ตัวอย่างของเซ็นเซอร์ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าแก้วและขั้วไฟฟ้าจำเพาะไอออน ขั้วไฟฟ้าออกซิเจนของคาร์ค ออปโทรด (optrode) หรือเซ็นเซอร์เส้นใยนำแสง เซ็นเซอร์ประกอบด้วยแทรนซ์ดิวเซอร์ที่ควบคู่กับเฟสที่ไวต่อสารเคมี เช่น ออปโทรด ประกอบด้วยแทรนซ์ดิวเซอร์แสงที่ควบคู่กับเส้นใยนำแสงโดยเคลือบปลายตรงข้ามแทรนซ์ดิวเซอร์ด้วยสารที่มีสมบัติเชิงฟิสิกส์ หรือ เคมีที่ไวต่อสารที่สนใจ

เซ็นเซอร์ที่น่าสนใจและใช้ในเครื่องมือวิเคราะห์อีกชนิดหนึ่ง คือ เครื่องชั่งละเอียดทำจากผลึกควอร์ตซ์ (quartz crystal microbalance QCM) อุปกรณ์นี้ใช้หลัก เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ซึ่งเป็นสมบัติของควอร์ตซ์ เมื่อควอร์ตซ์เปลี่ยนรูป จะเกิดศักย์บริเวณผิว ถ้าใส่ศักย์คร่อมผิวหน้าผลึกควอร์ตซ์ผลึกจะเปลี่ยนรูป การใช้งานจะนำผลึกนี้

มาต่อกับวงจรไฟฟ้าที่เหมาะสมโดยปรับความถี่ของการแกว่งกวัดให้พอดีกับมวลและรูปร่างผลึก (ความถี่ที่ใช้กับผลึกมีผลให้มวลผลึกคงที่) ผลึกที่มีสมบัติเช่นนี้เรียก ปรากฏการณ์ piezoelectric จึงนำผลึกนี้มาทำเครื่องชั่งละเอียดเป็นไมโครกรัม จากสมบัติความถี่ของผลึกนี้มีค่าคงที่ จึงนำมาทำเป็นอุปกรณ์ที่ให้ความเที่ยงสูง เช่น นาฬิกา อุปกรณ์พื้นฐานเกี่ยวกับเวลา เครื่องนับ นาฬิกาจับเวลา และมาตรความถี่ หลักการนี้ให้ความแม่น และความเที่ยงสูงจึงนำไปใช้ในระบบเครื่องมือวิเคราะห์

ถ้านำผลึกควอร์ตซ์มาเคลือบด้วยพอลีเมอร์ที่ดูดซับ (adsorb) โมเลกุลบางชนิด น้ำหนักมวลของผลึกจะเพิ่มทำให้ความถี่เรโซแนนซ์ของผลึกลดลง เมื่อโมเลกุลหลุด (desorb) จากผิวผลึก ความถี่ผลึกจะมีค่าเท่าเดิม ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของผลึกที่เปลี่ยน ΔF และมวลของผลึกที่เปลี่ยน ΔM เขียนเป็นสมการได้

$$\Delta F = C F^2 \Delta M / A$$

M มวลผลึกควอร์ตซ์ A พื้นที่ผิว F ความถี่แกว่งกวัดของผลึก C ค่าสัดส่วนคงที่ ความสัมพันธ์นี้ใช้วัดมวลของผลึกที่เปลี่ยนเพียงเล็กน้อย ถ้าวัดความถี่ของผลึกเที่ยง ความถี่ที่เปลี่ยนวัดได้ละเอียด $1 / 10^7$ (หนึ่งส่วนในพันล้านส่วน) เครื่องชั่งผลึกนี้จึงหาน้ำหนักได้ละเอียดเป็นไมโครกรัม ขีดจำกัดการตรวจหาของ piezoelectric มีค่า 1 พิโคกรัม หรือ 10^{-12} กรัม เซ็นเซอร์นี้ใช้วิเคราะห์เฟสต่างๆ ของก๊าซที่สนใจ รวมทั้ง ฟอร์มาดีไฮด์ ไฮโดรเจนคลอไรด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเบนซีน เซ็นเซอร์นี้ใช้ตรวจหาอาวุธสงคราม เช่น ก๊าซมัสตาด และฟอสจีน

เซ็นเซอร์ piezoelectric ที่ใช้หลักมวลเป็นตัวอย่างที่ดีของแทรนซ์ดิวเซอร์ที่เปลี่ยนสมบัติสารที่สนใจ กรณีนี้เกี่ยวข้องกับมวล เปลี่ยนปริมาณไฟฟ้า ความถี่เรโซแนนซ์ผลึก ตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นความแตกต่างของแทรนซ์ดิวเซอร์และเซ็นเซอร์ เครื่องชั่งละเอียดผลึกควอร์ตซ์ แทรนซ์ดิวเซอร์ คือ ผลึก ควอร์ตซ์ เฟสที่สองที่จำเพาะคือพอลีเมอร์ที่เคลือบ เมื่อรวมอุปกรณ์แทรนซ์ดิวเซอร์และเฟสจำเพาะเข้าด้วยกัน เรียก เซ็นเซอร์ (ผลึกควอร์ตซ์และพอลีเมอร์ที่เคลือบ)

อุปกรณ์อ่านสัญญาณ Readout Devices

อุปกรณ์อ่านสัญญาณคือ แทรนซ์ดิวเซอร์ที่เปลี่ยนข้อมูลจากโดเมนไฟฟ้าเป็นโดเมนที่ผู้ใช้เครื่องวัดเข้าใจ สัญญาณที่ผู้ใช้เครื่องได้รับเป็นแบบ ตัวเลข กราฟ จอหลอดรังสี

แคโทด ลำดับตัวเลข (ค่า) ที่แสดงเป็นตัวเลข ตำแหน่งเข็มวัดจากมาตรเข็มวัด ความทึบ (มืด) บนฟิล์มถ่ายรูป ปากกาเขียนกราฟ อุปกรณ์บางชนิดส่งผลเป็นความเข้มข้น

Microprocessor and Computers in Instruments

เครื่องมือวิเคราะห์รุ่นใหม่จะมีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกและอุปกรณ์เปลี่ยนเดต้าโดเมน เช่น operation amplifier เครื่องขยาย วงจรรวม เปลี่ยนแอนาล็อคเป็นดิจิต และดิจิตเป็นแอนาล็อค เครื่องนับไมโครโพรเซสเซอร์ นักวิทยาศาสตร์และนักวิศวะได้ออกแบบเครื่องมือโดยนำอุปกรณ์เหล่านี้มาใช้เพื่อช่วยให้การวิเคราะห์สะดวกขึ้น

การเลือกวิธีวิเคราะห์ Selecting an Analytical Methods

จากตาราง 1-1 คอลัมน์ 2 นักเคมีรุ่นใหม่สามารถเลือกใช้เครื่องมือวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับการวิเคราะห์ตัวอย่างสารที่สนใจ บางครั้งการเลือกใช้เครื่องมือให้เหมาะสมกับการวิเคราะห์ตัวอย่างทำได้ยาก หัวข้อต่อไปนี้อธิบายวิธีการเลือกวิธีวิเคราะห์

คำจำกัดความของปัญหา Defining the Problem

การเลือกวิธีวิเคราะห์ให้ดีที่สุดต้องรู้รายละเอียดของสารที่ต้องการวิเคราะห์ และต้องหาคำตอบสำหรับปัญหาต่อไปนี้

1 ความแม่นที่ต้องการ

2 ปริมาณ (น้ำหนัก) สารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์

3 องค์ประกอบในตัวอย่างที่เกิดการแทรกสอด

5 สมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของเมทริกซ์ที่อยู่ในตัวอย่าง

6 จำนวนสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์

คำตอบข้อหนึ่งค่อนข้างสำคัญ เพราะต้องคำนึงว่าต้องใช้เวลาวิเคราะห์นานเท่าใดและความปราณีตในการวิเคราะห์ คำตอบข้อสองและสาม วิธีที่เลือกใช้มีสภาพไวอย่างไรและช่วงความเข้มข้นที่วิเคราะห์กว้างเท่าใด คำตอบข้อสี่ วิธีวิเคราะห์ต้องมีความจำเพาะในการวิเคราะห์สารที่สนใจและมีเมทริกซ์กวน คำตอบข้อห้าสำคัญมาก บางวิธีที่ใช้วิเคราะห์เหมาะกับตัวอย่างที่อยู่ในรูปสารละลาย บางวิธีเหมาะกับตัวอย่างที่อยู่ในสถานะก๊าซ บางวิธีเหมาะกับตัวอย่างของแข็ง

คำตอบข้อที่หก การวิเคราะห์ตัวอย่างต้องคำนึงถึงราคา เวลาที่ต้องใช้วิเคราะห์ ถ้าตัวอย่างที่วิเคราะห์มีมากต้องพิจาราณาเรื่องเวลาและเงินที่ใช้ซื้อเครื่องมือ การพัฒนาวิธีและการเทียบมาตรฐาน. การวิเคราะห์ควรเลือกใช้เวลาในการวิเคราะห์น้อย (เวลาที่ใช้วิเคราะห์ต่อหนึ่งตัวอย่างน้อย) ถ้าจำนวนตัวอย่างน้อยควรเลือกวิธีแบบง่ายๆ (ไม่ซับซ้อน) แม้ว่าต้องใช้เวลาวิเคราะห์นาน

เมื่อตอบคำถามทั้งหกข้อเสร็จ การเลือกวิธีวิเคราะห์ตัวอย่างในตาราง 1-1 จะทำได้สะดวกยิ่งขึ้น

ลักษณะการทำงานของเครื่อง Peformance Characteristics of Instruments : Figures of Merit

ตาราง 1-3 เป็นเงื่อนไขการทำงานเชิงปริมาณของเครื่องที่ใช้ตัดสินใจว่า วิธีที่ใช้วิเคราะห์สารที่สนใจเหมาะสมหรือไม่ สมบัตินี้เขียนในเทอมตัวเลข figures of merit ตัวเลขนี้ช่วยให้เราเลือกเครื่องมือวิเคราะห์ตัวอย่างได้ง่ายขึ้น (เหลือเครื่องมือที่เหมาะสมไม่กี่เครื่อง) การเลือกเครื่องมือไม่ค่อยคำนึงถึงพื้นฐานของเงื่อนไขการทำคุณภาพวิเคราะห์ ดังตาราง 1-4

ตาราง 1-3 เงื่อนไขเชิงตัวเลขที่ใช้เลือกวิธีวิเคราะห์

เงื่อนไข	ตัวประกอบการพิจาราณา
1 ความเที่ยง	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ สัมประสิทธิ์ของการแปร แวเรียนซ์ (variance)
2 ไบแอส	ระบบผิดพลาดสัมบูรณ์ ระบบผิดพลาดสัมพัทธ์
3 สภาพไว	เทียบมาตรฐานสภาพไว สภาพไววิเคราะห์
4 ขีดจำกัดการตรวจหา	แบล็งค์บวกสามเท่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแบล็งค์
5 ช่วงความเข้มข้น	ขีดจำกัดความเข้มข้นเชิงปริมาณ (LOQ) ต่อขีดจำกัดความเข้มข้นเชิงเส้น (LOL) concentration limit of linearity
6 ความจำเพาะ	สัมประสิทธิ์ของความจำเพาะ

ตัวเลขทั้งหก (figures of merit) ในตาราง 1-3 มีความหมายเฉพาะ และยังใช้ตัวเลขทั้งหกตัววิจารณ์เครื่องมือชนิดต่างๆ และวิธีการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ

ตาราง 1-4 สมบัติอื่นที่ใช้พิจาราณาการเลือกวิธีวิเคราะห์

1 ความเร็ว (speed)

2 ความง่าย (ease) และความเชื่อมั่น (convenience)

3 ความชำนาญของผู้วิเคราะห์

4 ราคาและการจัดหาเครื่องมือ

5 ราคาต่อตัวอย่าง

ความเที่ยง Precision

ความเที่ยงของข้อมูลวิเคราะห์สารที่สนใจโดยวิธีเดียวกันโดยทำซ้ำๆ กัน และนำข้อมูลที่วิเคราะห์มาหาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ สัมประสิทธิ์ของการแปร และแวเรียนซ์ ความเที่ยงเป็นการวัดแบบสุ่ม หรือindeterminate ความผิดพลาดการวิเคราะห์ เทอมเหล่านี้อธิบายในตาราง 1-5

ตาราง 1-5 ความเที่ยงของวิธีวิเคราะห์

เทอม	ความหมาย
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมบูรณ์ S	$S = \{ \sum_{i=1}^{N} (X_i - \bar{X})^2 / (N - 1) \}^{1/2}$
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ RSD	$RSD = S / \bar{X}$
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าเฉลี่ย S_m	$S_m = S / (N)^{1/2}$
สัมประสิทธิ์ของการแปร C_v	$C_v = (S / X) * 100$
แวเรียนซ์ S^2	S^2

ไบแอส Bias

ไบแอสเป็นการวัดของระบบ (systematic) หรือ determinate เป็นความผิดพลาดของวิธีวิเคราะห์ ไบแอสเขียนเป็นสมการได้

ไบแอส $= \mu - X_t$ 1-1

μ เป็นความเข้มข้นเฉลี่ยของสารที่สนใจในสารตัวอย่าง X_t ความเข้มข้นจริงของสารที่สนใจ การหาค่าไบแอสต้องวิเคราะห์จากสารมาตรฐานอ้างอิงที่ทราบความเข้มข้น ค่าที่วิเคราะห์มีทั้งความผิดพลาดแบบสุ่มและแบบระบบ การวิเคราะห์ต้องทำหลายๆ ครั้ง (ประมาณ 30 ครั้ง) ค่าเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้ต้องอยู่ในระดับความเชื่อมั่น และแทนค่าเฉลี่ยด้วย μ กับค่าความเข้มข้นจริง X_t เรียก ไบแอส การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ช่วยชี้แหล่งกำเนิดการไบแอสและกำจัดค่านี้ ค่าไบแอสอาจแก้โดยใช้แบล็งค์และเทียบมาตรฐานเครื่อง

- **สภาพไว Sensitivity**

สภาพไวเครื่องมือ หรือ สภาพไววิธีเป็นค่าที่ใช้หาความเข้มข้นของสารที่สนใจมีปริมาณน้อยๆ แฟกเตอร์ที่มีผลต่อสภาพไวมีสองค่า ความชันเคอร์ฟมาตรฐานและต่อเนื่อง (reproducibility) หรือความเที่ยงของเครื่องที่ใช้ ถ้าความชันของเคอร์ฟมาตรฐานมีค่ามากจะมีสภาพไวสูง ถ้าทำการวิเคราะห์สารที่สนใจโดยวิธีวิเคราะห์สองวิธี วิธีทั้งสองให้ความชันเคอร์ฟเท่ากัน วิธีที่ให้ความเที่ยงดีกว่าจะเป็นวิธีที่ไวกว่า (หาความเข้มข้นได้ต่ำ)

ความหมายเชิงปริมาณเชิงสภาพไวที่ยอมรับโดย International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC) คือ สภาพไวมาตรฐาน (calibration) คือความชันของเคอร์ฟมาตรฐานที่ความเข้มข้นที่สนใจ เคอร์ฟมาตรฐานที่ใช้ในเคมีวิเคราะห์เป็นแบบเชิงเส้นและแทนด้วยสมการ

$$S = mc + S_{bl} \qquad 1\text{-}2$$

S สัญญาณที่วัดได้ c ความเข้มข้นสารที่สนใจ S_{bl} เครื่องวัดสัญญาณจากแบล็งค์ m ความชันของเคอร์ฟเส้นตรง ปริมาณ S_{bl} คือเส้นตรงตัดจุดตัด y เคอร์ฟจากสมการนี้ สภาพไวมาตรฐานไม่ขึ้นกับความเข้มข้น c และมีค่าเท่ากับ m สภาพไวมาตรฐานมีผลต่อความเที่ยงของการวัดแต่ละครั้ง

Mandel และ Stiehler รวมความแม่นไว้กับสภาพไว และให้ความหมายสภาพไววิเคราะห์ (analytical) γ

$$\gamma = m / s_S \qquad 1\text{-}3$$

m ความชันเคอร์ฟมาตรฐาน s_S ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานการวัดกำลังขยายเครื่อง 5 เท่า ค่า m เพิ่มขึ้น 5 เท่า ปกติเมื่อเพิ่มกำลังขยายเครื่อง ค่า s_S จะเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้ค่าสภาพไวไม่คงที่ สภาพไวไม่ขึ้นกับหน่วยของ s ข้อเสียของสภาพไววิเคราะห์คือค่านี้มักขึ้นกับความเข้มข้น เนื่องจากค่า s_S แปรไปกับความเข้มข้น

ขีดจำกัดการตรวจหา Detection Limit

ขีดจำกัดการตรวจหาคือความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่สนใจที่วิเคราะห์ได้ที่ระดับความเชื่อมั่นค่าหนึ่ง ขีดจำกัดการตรวจหาขึ้นกับอัตราส่วนสัญญาณของสารที่สนใจต่อสัญญาณแบล็งค์ ถ้าสัญญาณของสารที่สนใจมีค่ามากกว่าสัญญาณแบล็งค์มากๆ และสัญญาณสารมีค่าเป็น k เท่าของสัญญาณแบล็งค์ สัญญาณที่วิเคราะห์ได้จะมีความแน่นอน ถ้าสัญญาณวิเคราะห์และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารที่สนใจมีค่าใกล้กับสัญญาณแบล็งค์และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแบล็งค์ S_{bl} ความเข้มข้นของสารที่วิเคราะห์จะเข้าใกล้กับขีดจำกัดการตรวจหา สัญญาณที่วิเคราะห์ต่ำสุด S_m หาจากผลบวกของสัญญาณเฉลี่ยจากแบล็งค์ $\overline{S}_{bl}$ กับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแบล็งค์คูณกับค่า k ($k\ S_{bl}$)

$$S_m = \overline{S}_{bl} + k\ S_{bl} \qquad 1\text{-}4$$

S_m ได้จากการวัดแบล็งค์ 20 ถึง 30 ครั้งในช่วงเวลาหนึ่ง เมื่อนำข้อมูลมาคำเนินการทางสถิติได้ $\overline{S}_{bl}$ และ S_{bl} ความชันจากสมการ 1-4 ใช้เปลี่ยน S_m เป็น C_m C_m คือขีดจำกัดการตรวจหา ขีดจำกัดการตรวจหาเขียนเป็นสมการได้

$$C_m = (S_m - \overline{S}_{bl}) / m \qquad 1\text{-}5$$

ค่า k ที่ใช้ในสมการ 1-4 มีค่าเท่ากับ 3 เมื่อวัดด้วยระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

ตัวอย่าง 1-1 การวิเคราะห์ปริมาณตะกั่วจากเคอร์ฟมาตรฐานโดยเทคนิคการเปล่งรังสีด้วยเปลวไฟได้สมการแบบกำลังสองน้อยสุด (least square)

$$S = 1.12\ C_{Pb} + 0.312$$

C_{Pb} ความเข้มข้นตะกั่วเป็นส่วนในล้านส่วน S ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นเปล่งตะกั่ว ข้อมูลที่ได้จากการวัดซ้ำๆ กันแสดงในตาราง

[Pb] ppm	จำนวนครั้งที่วัด	ค่าเฉลี่ย S	S
10.0	10	11.62	0.15
1.0	10	1.12	0.025
0.00	24	0.0296	0.0082

จงคำนวณ (ก) สภาพไวมาตรฐาน (ข) สภาพไววิเคราะห์ของตะกั่ว 1 และ 10 ส่วนในล้านส่วน (ค) ขีดจำกัดการตรวจหา

(ก) สภาพไวมาตรฐาน m คือความชันเส้นตรง m = 1.12

(ข) สภาพไววิเคราะห์

ที่ 10 ส่วนในล้านส่วน Pb $\gamma = m / s_s = 1.12 / 0.15 = 7.5$

ที่ 1 ส่วนในล้านส่วน Pb $\gamma = m / s_s = 1.12 / 0.025 = 45$

(ค) ขีดจำกัดการตรวจหา

$$C_m = (S_m - \overline{S}_{bl}) / m$$

หา S_m จากสมการ 1- 4

$$S_m = \overline{S}_{bl} + k S_{bl}$$

$$= 0.0296 + 6 * 0.0082 = 0.054 \text{ ส่วนในล้านส่วน}$$

$$C_m = (S_m - \overline{S}_{bl}) / m$$

$$= (0.054 - 0.0296) / 1.12 = 0.022 \text{ ส่วนในล้านส่วน}$$

ช่วงเดอร์ฟเส้นตรง Dynamic Range

รูป 1-7 ช่วงความเข้มข้นเส้นตรงของวิธีวิเคราะห์ การวัดปริมาณสารเริ่มจากความเข้มข้นต่ำสุดที่วัดได้ (ขีดจำกัดปริมาณ หรือ Limit of Quantitation LOQ) จนถึงความเข้มข้นต่ำสุดที่ให้เดอร์ฟเส้นตรง (ขีดจำกัดเส้นตรง Limit of Linearity LOL) ความเข้มข้นต่ำสุดคือสิบเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการวัดแบล็งค์ซ้ำๆ กัน 10 S_{bl} ที่จุดนี้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าร้อยละ 30 ค่าเบี่ยงเบนลดลงอย่างเร็วเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย ขีดจำกัดการตรวจหา ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์มีค่าร้อยละ 100

วิธีวิเคราะห์ที่ดีช่วงความเข้มข้นสูงสุดที่วิเคราะห์ได้ควรมีค่าน้อยเป็นสองเท่าของความเข้มข้นต่ำสุด บางวิธีความเข้มข้นสูงสุดมีค่าห้าถึงหกเท่าของความเข้มข้นต่ำสุด

ความจำเพาะ Selectivity

ความจำเพาะของวิธีวิเคราะห์คือขนาด (ความสามารถ) ของวิธีที่ใช้ซึ่งปราศจากการรบกวนจากสปีซีส์อื่นที่อยู่ในสารตัวอย่าง วิธีวิเคราะห์ทุกวิธีมีการรบกวนจากสปีซีส์อื่นทั้งนั้น การวิเคราะห์อาจต้องเพิ่มขั้นตอนเพื่อขจัดผลการรบกวนจากสปีซีส์อื่นๆ

ตัวอย่างหนึ่งมีสารที่สนใจ ก และมีสปีซีส์รบกวน ข และ ค ถ้า $C_ก$, $C_ข$ และ $C_ค$ เป็นความเข้มข้นของสปีซีส์ทั้งสาม และ $m_ก$, $m_ข$ และ $m_ค$ สภาพไวของสารทั้งสาม สัญญาณสภาพไวทั้งหมดที่วัดได้จากเครื่องดังสมการ 1-2 เขียนเป็น

CH 335

$$S = m_{ก} * C_{ก} + m_{ข} * C_{ข} + m_{ค} * C_{ค} \quad 1\text{-}6$$

สัมประสิทธิ์ความจำเพาะสำหรับสาร ก เทียบกับ ข

$$k_{ข,ก} = m_{ข} / m_{ก} \quad 1\text{-}7$$

สัมประสิทธิ์ความจำเพาะสำหรับสาร ก เทียบกับ ค

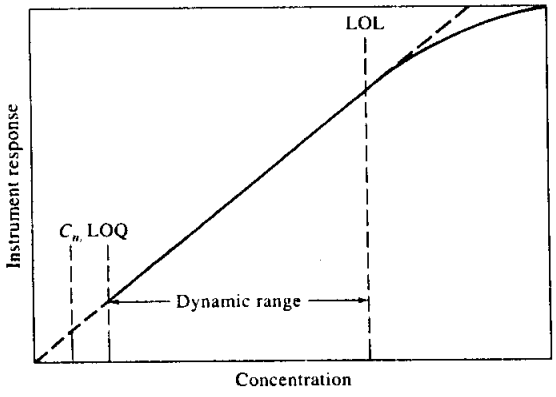
$$k_{ค,ก} = m_{ค} / m_{ก} \quad 1\text{-}8$$

แทนความสัมพันธ์เหล่านี้ลงในสมการ 1-4 จะได้

$$S = m_{ก}(C_{ก} + k_{ข,ก} C_{ข} + k_{ค,ก} C_{ค}) + S_{bl} \quad 1\text{-}9$$

สัมประสิทธิ์ความจำเพาะมีค่าได้จาก 0 (ไม่มีการรบกวน) ถึงมากกว่าหนึ่ง สัมประสิทธิ์ความจำเพาะมีค่าเป็นลบเมื่อการรบกวนลดความเข้มสัญญาณที่ออก (วัด) เช่น สารรบกวน ข ลดสัญญาณที่วัดได้ S จากสมการ 1-7 $m_{ข}$ จะมีเครื่องหมายลบ $k_{ข,ก}$ มีค่าลบเช่นกัน

สัมประสิทธิ์ความจำเพาะใช้อธิบายความจำเพาะวิธีวิเคราะห์ แต่ค่านี้ใช้กับวิธีขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อไอออนไม่ได้ ตัวอย่าง 1-2 แสดงการใช้สัมประสิทธิ์ความจำเพาะเพื่อเลือกวิธีวิเคราะห์



รูป 1-7 ช่วงความเข้มข้นของวิธีวิเคราะห์ LOQ ขีดจำกัดต่ำสุดของการวัดปริมาณ (ความเข้มข้น) LOL ความเข้มข้นสูงสุดที่เคอร์ฟยังเป็นเส้นตรง ช่วงความเข้มข้นเหมาะสม (dynamic range)

ตัวอย่าง 1-2 สัมประสิทธิ์ความจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อไอออน K^+ เทียบกับ Na^+ มีค่า 0.052 จงคำนวณความผิดพลาดสัมพัทธ์ของการวิเคราะห์ K^+ ในสารละลาย K^+ เข้มข้น

$3.00 * 10^{-3}$ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ถ้าความเข้มข้น Na^+ (ก) $2.00 * 10^{-2}$ M (ข) $2.00 * 10^{-3}$ M (ค) $2.00 * 10^{-4}$ M สมมติว่า S_{bl} จากการวัดแบล็งค์หลายๆ ครั้งมีค่าประมาณศูนย์

(ก) แทนค่าที่กำหนดในสมการ 1- 9 ได้

$$S = m_{K^+} (C_{K^+} + k_{Na^+,K^+} C_{Na^+}) + S_{bl}$$

$$S / m_{K^+} = 3.00 + 10^{-3} + 0.052 * 2.00 * 10^{-2} + 0$$

$$= 4.04 * 10^{-3}$$

ถ้าไม่มี Na^+ รบกวน

$$S / m_{K^+} = 3.00 * 10^{-3}$$

ความผิดพลาดสัมพัทธ์ของ K^+ เท่ากับ

$$E_{rel} = \{ (4.04 + 10^{-3} - 3.00 * 10^{-3}) / 3.00 * 10^{-3} \} * 100$$

$$= 35 \%$$

เมื่อทำการคำนวณตามแบบเดิม

(ข) $E_{rel} = 3.5 \%$

(ค) $E_{rel} = 0.35 \%$

การทำเคอร์ฟมาตรฐานของวิธีวิเคราะห์ Calibration of Instrumental Methods

ทุกวิธีวิเคราะห์ต้องทำเคอร์ฟมาตรฐาน กระบวนการนี้ต้องเตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ และวัดสัญญาณของสารละลายนี้ วิธีทำเคอร์ฟมาตรฐานที่นิยมมีสามวิธี เคอร์ฟมาตรฐาน (calibration curve) เติมสารมาตรฐาน (standard addition) และ เติมสารมาตรฐานภายใน (internal standard)

เคอร์ฟมาตรฐาน (calibration curve)

เทคนิคเคอร์ฟมาตรฐาน เตรียมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นสารที่สนใจแน่นอน นำสารละลายนี้ไปวัดสัญญาณจากเครื่องโดยใช้สารละลายแบล็งค์ปรับเครื่อง สารละลายแบล็งค์คือสารละลายที่มีสมบัติคล้ายสารที่สนใจแต่ไม่มีสารที่สนใจ นำข้อมูลที่ได้จากการวัดสัญญาณของสารละลายที่สนใจมาเขียนเคอร์ฟ

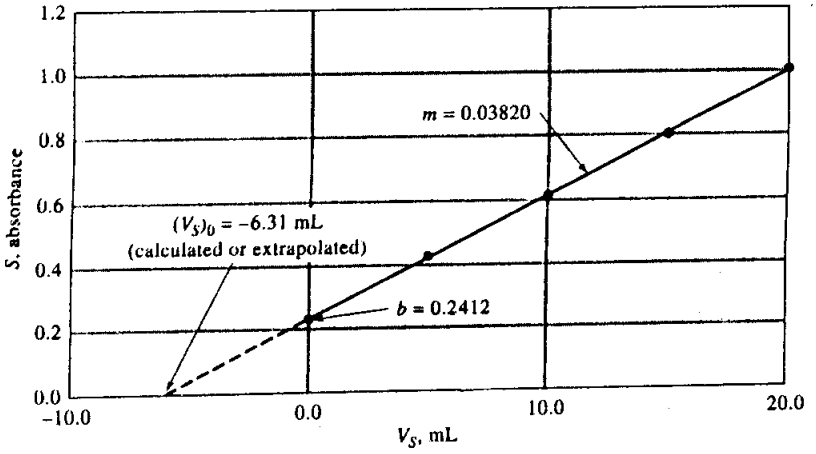
รูป 1-8 เคอร์ฟมาตรฐาน (เคอร์ฟใช้งาน หรือ เคอร์ฟวิเคราะห์) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่สนใจกับค่าความดูดกลืนเป็นเส้นตรง (ช่วงความเข้มข้นที่ให้

สัญญาณดูดกลืนเป็นเส้นตรง คือช่วง dynamic) การวัดช่วงนี้ไม่ค่อยมีความผิดพลาด ปกติความสัมพันธ์นี้ไม่ค่อยเป็นเส้นตรง การวัดค่าความดูดกลืนจากสารละลายมาตรฐานหลายๆ ความเข้มข้นช่วยให้ผลวิเคราะห์แม่นขึ้น การใช้เทคนิคกำลังสองน้อยสุด (least square) สร้างสมการเพื่อวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างโดยตรง

การหาปริมาณสารตัวอย่างจากเคอร์ฟมาตรฐานจะแม่นเมื่อสารตัวอย่างที่วิเคราะห์คล้ายกับสารมาตรฐานมากที่สุด (เมทริกซ์ในสารมาตรฐานคล้ายกับเมทริกซ์ในสารตัวอย่าง) ถ้าสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ซับซ้อน เมทริกซ์ในตัวอย่างทำให้ผลวิเคราะห์ผิดพลาด การแยกตัวรบกวน (เมทริกซ์) ออกจากสารที่สนใจทำให้ผลวิเคราะห์แม่น

วิธเติมสารมาตรฐาน (Standard Addition Methods)

วิธีเติมสารมาตรฐานนิยมใช้วิเคราะห์ตัวอย่างซับซ้อนและมีเมทริกซ์กวน วิธีทำ เติมสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นปริมาณต่างๆ ลงในสารตัวอย่างที่มีปริมาณแน่นอน (มีสารหนึ่งชุดที่มีเฉพาะสารตัวอย่างเท่านั้น) กระบวนการนี้เรียกการเติม (spiking) สารมาตรฐานลงในสารตัวอย่าง นำสารละลายที่เตรียมไปเจือจางจนมีปริมาตรแน่นอน (ถึงขีดปริมาตรของขวดปริมาตร) นำสารละลายเหล่านี้ไปวัดสัญญาณ ถ้ามีสารตัวอย่างน้อย



รูป 1-8 เคอร์ฟเส้นตรงจากวิธีเติมสารมาตรฐาน ความเข้มข้นของสารที่สนใจคำนวณจากความชัน จุดตัด หรือ ต่อเส้นตรงออกไปจนพบแกนปริมาตร

การวิเคราะห์โดยเทคนิคเติมสารมาตรฐานจะทำโดยใส่สารมาตรฐานลงในสารตัวอย่างเดิม การวัดสัญญาณ ครั้งแรก วัดสัญญาณจากสารตัวอย่าง แล้ววัดสัญญาณหลังจากการเติมสาร

มาตรฐานแต่ละครั้ง เมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่างมีปริมาณแน่นอน (เท่ากันทุกครั้ง) เฉพาะปริมาณสารที่สนใจเปลี่ยนไป องค์ประกอบอื่นๆ ในสารละลายเหมือนกัน

ปิเปตต์สารตัวอย่างปริมาตร V_x ซึ่งมีความเข้มข้น C_x ใส่ขวดปริมาตรวัดความจุ V_t แต่ละขวดปริมาตรปิเปตต์สารมาตรฐานความเข้มข้น C_s ปริมาณ 0 และแปรปริมาณต่างๆ เจือจางสารละลายในขวดเหล่านี้ให้ถึงขีดปริมาตรด้วยสารละลายที่เหมาะสม นำสารละลายในขวดเหล่านี้ไปวัดสัญญาณ ถ้าสัญญาณที่วัดได้แปรโดยตรงกับความเข้มข้น เทคนิคเติมสารมาตรฐานใช้ได้ และเขียนเป็นสมการได้

$$S = (k V_s C_s + k V_x C_x) / V_t \qquad 1\text{-}10$$

k ค่าสัดส่วนคงที่ สัญญาณที่วัด S แปรโดยตรงกับปริมาตร V_s และเป็นเส้นตรง

$$S = m V_s + b$$

m ความชัน b จุดตัด

$$m = k C_s / V_t$$

และ

$$b = k V_x C_x / V_t$$

จากเคอร์ฟรูป 1-8 สมการกำลังสองน้อยสุดใช้หาค่า m และ b C_x หาได้จากอัตราส่วนของสมการทั้งสอง

$$b / m = (k V_x C_x / V_t)(V_t / k C_s)$$

$$C_x = b C_s / m V_x \qquad 1\text{-}11$$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า C_x หาได้โดยสมมติว่าความไม่แน่นอนของค่า C_s , V_s และ V_t ตัดทิ้งได้เมื่อเทียบกับค่า m และ b ค่าแวเรียนซ์ของสาร $(S_c / C_x)^2$ หาได้จากผลบวกของแวเรียนซ์สัมพัทธ์ของ m และ b

$$(S_c / C_x)^2 = (S_m / m)^2 + (S_b / b)^2$$

S_m ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความชัน S_b ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของจุดตัด

$$S_c = C_s \{ (S_m / m)^2 + (S_b / b)^2 \}^{1/2} \qquad 1\text{-}12$$

การหาปริมาณจากเคอร์ฟทำโดยต่อเส้นตรงไปพบแกนปริมาตร ดังรูป 1-8 โดยเริ่มจากจุด $V_s = 0.0$ ปริมาตรที่จุดตัดบนแกน X หรือจุดตัด X $(V_x)_0$ คือปริมาตรของสารมาตรฐานที่สมมูลกับปริมาณของสารที่วิเคราะห์และอยู่ในสารตัวอย่าง ที่จุดตัด X สัญญาณที่เครื่องตอบสนองมีค่า 0 และเขียนเป็นสมการได้

$$S = (k V_s C_s + k V_x C_x) / V_t = 0 \qquad 1\text{-}13$$

แก้สมการ 1-13 เพื่อหาค่า C_x ได้

$$C_x = -(V_s)_0 C_s / V_x$$

ตัวอย่าง 1-3 ปีเปตต์ตัวอย่างน้ำ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร 5 ใบ ปีเปตต์สารละลายมาตรฐานเหล็ก 11.1 ส่วนในล้านส่วน 0.00 , 5.00 , 10.00 , 15.00 และ 20.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร ปีเปตต์สารละลายไธโอไซยาเนต 5.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตรทั้ง 5 ใบ เจือจางสารละลายสีแดงของสารเชิงซ้อน $Fe(SCN)^{+2}$ นำสารละลายในขวดทั้งห้าไปวัดค่าความดูดกลืน 0.240, 0.437, 0.621, 0.809 และ 1.009 ตามลำดับ จงหาความเข้มข้นเหล็กในตัวอย่างน้ำ

C_s = 11.1 ส่วนในล้านส่วน V_x = 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร V_t = 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำข้อมูลนี้ไปเขียนเคอร์ฟ ได้เคอร์ฟ รูป 1-8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ (ความดูดกลืน) และความเข้มข้นของเหล็กเป็นเส้นตรง

จากรูป 1-8 สมการเส้นตรง ($S = m V_s + b$) ความชัน m มีค่า 0.0382 จุดตัด b มีค่า 0.2412

$$S = 0.0382 V_s + 0.2412$$

แทนค่า m , b , V_x และ C_s ลงในสมการ 1-11 ได้

$$C_x = b C_s / m V_x = 0.2412 * 11.1 / 0.0382 * 10$$

$$= 7.01 \text{ ส่วนในล้านส่วน}$$

ความเข้มข้นเหล็กยังหาได้จากการต่อเส้นตรงไปพบจุดตัดบนแกน X ซึ่งตรงกับปริมาตร - 6.31 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความชันของสารที่สนใจหาได้จาก

$$C_x = -(V_s)_0 C_s / V_x = -6.31 \text{ cm}^3 * 11.1 \text{ ppm} / 10 \text{ cm}^3$$

$$= 7.01 \text{ ส่วนในล้านส่วน}$$

การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเติมสารมาตรฐานโดยใช้สองจุด ปีเปตต์สารตัวอย่างปริมาณแน่นอนใส่ขวดปริมาตร 2 ใบ ใบที่หนึ่งใส่เฉพาะสารตัวอย่าง ใบที่สองใส่สาร

มาตรฐานเข้มข้น C_s ปริมาณ V_s ลงไป เจือจางสารละลายในขวดปริมาตรทั้งสองจนถึงขีดปริมาตร

$$S_1 = k V_x C_x / V_t$$

$$S_2 = (k V_s C_s + k V_x C_x) / V_t$$

S_1 และ S_2 สัญญาณที่วัดจากขวดทั้งสอง ความเข้มข้นสารที่สนใจหาได้จาก

$$C_x = S_1 V_s C_s / (S_2 - S_1) V_x$$

วิธีเติมสารมาตรฐานภายใน The Internal Standard Methods

สารมาตรฐานภายในคือสารที่เติมลงในสารตัวอย่าง สารมาตรฐาน และแบล็งค์ ปริมาณแน่นอน (เท่ากัน) หรือ สารชนิดหนึ่งที่มีปริมาณมากและอยู่ในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน โดยสมมติว่าสารนี้มีปริมาณเกือบเท่ากันทั้งในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน เคอร์ฟมาตรฐานได้จากการพล็อตอัตราส่วนสัญญาณที่วิเคราะห์และสารตัวอย่างต่อสัญญาณสารมาตรฐานภายในเทียบกับความเข้มข้นสารที่สนใจ หาปริมาณสารตัวอย่างจากเคอร์ฟนี้

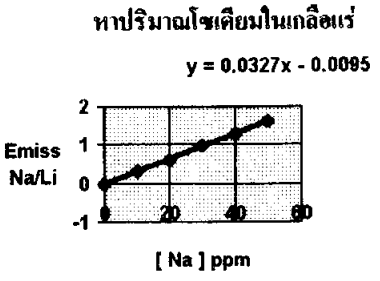
เคอร์ฟนี้ชดเชยความผิดพลาดแบบสุ่ม และ ความผิดพลาดของระบบ ถ้าสัญญาณของสารที่สนใจและสารมาตรฐานภายในขึ้นกับเครื่องมือและวิธีที่ใช้วิเคราะห์ อัตราส่วนสัญญาณนี้ไม่ขึ้นกับวิธีที่ใช้วัด ถ้าเมทริกซ์มีผลต่อสัญญาณของสารที่สนใจและสารมาตรฐานภายใน การใช้เทคนิคการเติมสารมาตรฐานภายในจะชดเชยผลนี้ ถ้าสารมาตรฐานภายในมีอยู่มากเมื่อเทียบกับสารที่สนใจและสารตัวอย่าง จะชดเชยความผิดพลาดในการเตรียมสารตัวอย่าง การเจือจาง และการทำความสะอาดอุปกรณ์

ปัญหาที่เกิดจากการใช้วิธีการเติมสารมาตรฐานภายใน การหาสารมาตรฐานภายในให้เหมาะสมกับสารตัวอย่างและสารมาตรฐานทำได้ยาก สารมาตรฐานภายในให้สัญญาณคล้ายกับสารที่สนใจ แต่สัญญาณทั้งสองเกิดคนละที่กัน สารมาตรฐานภายในจะต้องไม่ทำตนเป็นเมทริกซ์ในการวิเคราะห์สารที่สนใจ ตัวอย่างสารมาตรฐานภายในที่ดี การวิเคราะห์โซเดียมและโพแทสเซียมในเซรั่มเลือดใช้ลิเทียมเป็นสารมาตรฐานภายใน ลิเทียมมีสมบัติเชิงเคมีคล้ายโซเดียมและโพแทสเซียม แต่ไม่มีในเซรั่มเลือด

ตัวอย่าง 1-4 ชั่งเกลือแร่ 0.5000 กรัม นำมาละลายจนมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิเปตต์สารนี้มา 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปิเปตต์

สารละลายลิเทียมลงในขวดให้มีความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน เจือจางจนสารละลายในขวดจนถึงขีดปริมาตร นำสารละลายนี้ไปวัดค่าความดูดกลืนโซเดียมที่ความยาวคลื่น 589.0 นาโนเมตร วัดค่าความดูดกลืนลิเทียมที่ความยาวคลื่น 670.8 นาโนเมตรได้ข้อมูลดังตาราง ข้อมูลของสารละลายมาตรฐานลิเทียมและโซเดียมอยู่ในตาราง ให้หาความเข้มข้นโซเดียมในผงเกลือแร่

[Na]ppm	[Li] ppm	Em Na	Em Li	Em Na/Li
0	10	0	15	0
10	10	5	14.9	0.33
20	10	9	14.7	0.6
30	10	14.8	15.1	0.99
40	10	19.5	14.8	1.3
50	10	24.4	15.2	1.63
ตัวอย่าง	10	17.5	15.2	1.17



ปริมาณโซเดียม = (1.17+0.0095) / 0.0327 = 36.07 ส่วนในล้านส่วน

สารละลาย 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีโซเดียม = 36.07 มิลลิกรัม

สารละลาย 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีโซเดียม = $36.07*50 / 10^{3}$ มิลลิกรัม

= $18.035 * 10^{-1}$ มิลลิกรัม

สารละลาย 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีโซเดียม = $18.035 * 10^{-1}$ มิลลิกรัม

สารละลาย 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร มีโซเดียม = $18.035 * 10^{-1} *100 /10$

= 18.035 มิลลิกรัม

ผงเกลือแร่ 0.5 กรัม มีโซเดียม = $18.035 * 10^{-3}$ กรัม

ผงเกลือแร่ 100 กรัม มีโซเดียม = **18.035 * 10^{-3} * 100 / 0.5**

= **3.607 %**

วิธีเติมสารมาตรฐานภายในใช้วิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยๆ ในโลหะโดยสเปกโทรสโคปีแบบเปล่ง เช่น วิเคราะห์พลวงและดีบุกระดับส่วนในล้านส่วนในตะกั่วที่ใช้ผลิตแบตเตอรี การวิเคราะห์ปริมาณวัดความเข้มเส้นสัมพัทธ์ของพลวงเทียบกับความเข้มข้นเส้นจางของตะกั่ว การวัดด้วยเทคนิคนี้ไม่ค่อยมีผลจากสารตัวอื่นเปล่งรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่สนใจ การวิเคราะห์ทำโดยเตรียมสารมาตรฐานพลวงหลายๆ ความเข้มข้นใส่สารละลายตะกั่วความเข้มข้นแน่นอนและปริมาณคงที่ลงไปในสารละลายมาตรฐานพลวงและสารตัวอย่างพลวง สารละลายดีบุกเป็นสารละลายมาตรฐานภายใน วัดความเข้มเส้นเปล่งพลวงที่ความยาวคลื่นเรโซแนนซ์พลวง วัดความเข้มเส้นเปล่งตะกั่วที่ความยาวคลื่นตะกั่วที่ไม่ค่อยไว (ไม่ใช่เส้นเรโซแนนซ์) สร้างเคอร์ฟระหว่างอัตราส่วนความเข้มเส้นพลวงเทียบกับความเข้มเส้นตะกั่ว กับความเข้มข้นพลวง หาปริมาณพลวงในสารตัวอย่าง

แบบฝึกหัด

1-1 แทรนซ์ดิวเซอร์ในเครื่องมือวิเคราะห์คืออะไร

1-2 เดต้าโดเมนคืออะไร

1-3 แอนาล็อคโดเมนคืออะไร ข้อมูลถูกทำให้เป็นรหัสในแอนาล็อคโดเมนได้อย่างไร

1-4 ให้ตัวอย่างแทรนซ์ดิวเซอร์มาสี่ชนิด และอธิบายวิธีการใช้งาน

1-5 figure of merits คืออะไร

1-6 ข้อมูลการหาสปีซีส์ ก ในสารละลายโดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือแสดงในตาราง

[ก] $C_ก$ ppm	จำนวนครั้งที่วัด N	สัญญาณเฉลี่ย S	SD มาตรฐาน ppm
0.00	25	0.031	0.0079
2.00	5	0.173	0.0094
6.00	5	0.422	0.0084
10.00	5	0.702	0.0084
14.00	5	0.956	0.0085
18.00	5	1.248	0.0110

ก จงคำนวณสภาพไวมาตรฐาน

ข จงคำนวณสภาพไววิเคราะห์ทุกความเข้มข้น

ค จงคำนวณสัมประสิทธิ์ตัวแปรของค่าเฉลี่ยจากการวัดแต่ละความเข้มข้น

ง จงคำนวณขีดจำกัดการตรวจหาของวิธีวิเคราะห์

1-7 สารละลายตัวอย่าง Cu^{+2} 25.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำไปวัดสัญญาณได้ 236 หน่วย (แก้ค่าแบล็งค์) ปีเปตต์สารละลายมาตรฐาน $Cu(NO_3)$ 0.0287 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร 0.500 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในสารตัวอย่าง วัดสัญญาณได้ 37.9 หน่วย (แก้ค่าแบล็งค์) จงหาความเข้มข้น Cu^{+2} สมมติความเข้มข้นแปรโดยตรงกับความเข้มข้นสารละลายที่ใช้วิเคราะห์

1-8 ปีเปตต์สารละลายที่มีฟีนอบาร์บิทัลปนอยู่ 5.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร 50.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร จำนวน 5 ใบ ทำให้สารละลายนี้เป็นด่างด้วย KOH ปีเปตต์สารละลายมาตรฐานฟีนอบาร์บิทัล 2.00 ส่วนในล้านส่วน (ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์

เซนติเมตร) ลงในขวดที่ 1 ถึง 5 จำนวน 0.00 , 0.50 , 1.00 , 1.50 และ 2.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร เจือจางสารละลายจนถึงขีดปริมาตร นำสารละลายนี้ไปวัดค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ได้ 3.20 , 4.80 , 6.41 , 8.02 และ 9.56 ตามลำดับ

ก พล็อตเคอร์ฟจากข้อมูลนี้

ข จากเคอร์ฟ (ก) จงคำนวณความเข้มข้นฟีนอบาร์บิทัลในสารตัวอย่าง

ค จงหาสมการกำลังสองน้อยสุด

ง จงคำนวณความเข้มข้นฟีนอบาร์บิทัลจากสมการในข้อ (ค)

จ จงคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้นจากข้อ (ง)