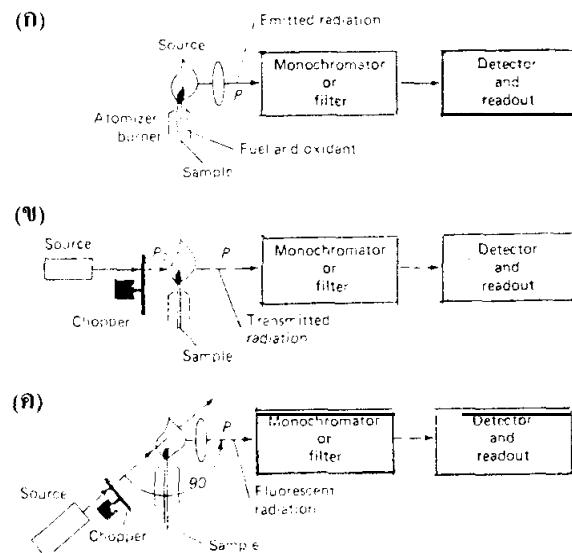


บทที่ 10

อะตอมมิกสเปกโกรสโกปี (Atomic Spectroscopy)

อะตอมมิกสเปกโกรสโกปีเป็นการศึกษาอะตอมที่ดูดกลืน พลุอเรสเซนซ์ หรือเปล่งรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกม่า ช่วงสเปกตรัมที่อะตอมดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ได้แก่ อัลตราไวโอลेट วิสิเบิล และรังสีเอกซ์

อัลตราไวโอลेटและวิสิเบิลอะตอมมิกสเปกตรัมได้จากการอะตอมไม่มีสารตัวอย่าง เมื่อเกิดการอะตอมไม่มีโมเลกุลของสารตัวอย่างจะถลวยตัวและเปลี่ยนเป็นอะตอมมิสระที่เป็นไอในสถานะพื้นหรือสถานะกระตุ้น อะตอมที่ถูกอะตอมไม่มีอาจเกิดการปล่อยรังสีหรือดูดกลืนรังสีและให้สเปกตรัมพลุอเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่นจำเพาะ ถ้าสารตัวอย่างไม่มีโมเลกุลหรือไออ่อนเชิงช้อน จะได้สเปกตรัมเป็นเส้น (line) ไม่เป็นแถบ (band) เนื่องจากอะตอมไม่มีระดับพลังงานการสั่นและการหมุน การแทรกซึ้นจึงเกิดขึ้นน้อย



รูป 10-1 เครื่องสเปกโกรสโกปีสามแบบ

(ก) อะตอมมิกอัมิสชัน (ปล่อยหรือเปล่งออก)

(ข) อะตอมมิกแอนบอร์ปชัน (ดูดกลืน)

(ค) อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์ (วาเวแมง)

ตาราง 10-1 วิธีการวิเคราะห์โดยใช้หลักการอะตอมมิกสเปกโตรสโกปีมีความจำเพาะสูง นิยมใช้มาก และมีสภาพไว้สูง สภาพไวในการวิเคราะห์เป็นส่วนใหญ่ในล้านส่วน การวิเคราะห์ใช้เวลาเพียง 2-3 นาที

ทฤษฎีเฟล์มสเปกโตรสโกปี Theory of Flame Spectroscopy

เมื่อผ่าน (ฉีด) สารละลายเกลืออนินทรีย์เข้าไปในตะเกียงที่มีเปลวไฟร้อน เกลือโลหะจะถูกเรียกว่าเป็นธาตุอิสระ ไอออกอะตอมเดี่ยว ภายใต้เปลวไฟจะมีสารละลายที่เปลี่ยนเป็นธาตุอิสระที่อยู่ในสถานะแก๊สหรือพลาสมารูปของธาตุที่สนใจ เฟล์มสเปกโตรสโกปีใช้ศึกษาอะตอมของธาตุที่มีการปล่อยและการดูดกลืน หรือฟลูออเรสเซนซ์

ชนิดของเฟล์มสเปกโตรสโกปี (Types of Flame Spectroscopy)

เฟล์มสเปกโตรสโกปี มี 3 แบบ อะตอมมิกแอบชอร์ปชัน (การดูดกลืนรังสีโดยอะตอม) อะตอมมิกอีมิสชัน (การปล่อยรังสีโดยอะตอม) และอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์ รูป 10-1 (ก) องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกอีมิสชันหรือเฟล์มอีมิสชัน อุปกรณ์นี้วัดปริมาณรังสีจากธาตุที่ปล่อยรังสีที่มีความยาวคลื่นจำเพาะอุกกาลังจากผ่านสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์เข้าไปเฟล์ม (เปลวไฟ) ที่ร้อน อุปกรณ์นี้ต้องมีตัวทำแสงเอกสารหรือฟิลเตอร์ แยกความยาวคลื่นที่สนใจออกจากความยาวคลื่นที่ออกจากเปลวไฟหรือองค์ประกอบของสารอื่น ๆ

รูป 10-1(ข) องค์ประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบชอร์ปชันหรือเฟล์มแอบชอร์ปชัน เปลวไฟทำหน้าที่คล้ายเซลล์หรือคิวเวต เปลวไฟที่ได้จากการดูดกลืนและเชือเพลิงทำหน้าที่อะตอมไม้มีรังสีสารตัวอย่างให้เป็นอะตอมอิสระที่เป็นไอ และอยู่ที่สถานะพื้น เมื่อมีรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีที่เหมาะสมผ่านเข้าไปชนอะตอมอิสระที่เป็นไอและอยู่ที่สถานะพื้น อะตอมนี้จะดูดกลืนปริมาณรังสีไว้ทำให้ปริมาณรังสีผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาณอยลง อุปกรณ์นี้จะมีวงจรตัดปริมาณรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีเป็นจังหวะ (สัญญาณแบบกราฟฟิสส์ลับ) อะตอมนี้ดูดกลืนปริมาณรังสีกราฟฟิสส์ลับและเครื่องตรวจหาเมืองจารอินิกรับเฉพาะสัญญาณกราฟฟิสส์ลับ ดังนั้น ปริมาณรังสีที่ออกจากเปลวไฟและสารอื่นที่มีความยาวคลื่นตรงกับความยาวคลื่นที่ต้องการวิเคราะห์จึงมารบกวนไม่ได้ เนื่องจากสัญญาณเป็นแบบกราฟฟิสส์ลับ เครื่องตรวจหาจะรับเฉพาะสัญญาณกราฟฟิสส์ลับจากแหล่งกำเนิดรังสีและสารตัวอย่างเท่านั้น

รูป 10-1 (ค) อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์ หรือเฟล์มฟลูออเรสเซนซ์ เปลวไฟทำหน้าที่เป็นแหล่งผลิตอะตอมอิสระที่เป็นไอและอยู่ที่สถานะพื้น อะตอมอิสระนี้จะถูกกระตุ้นโดย

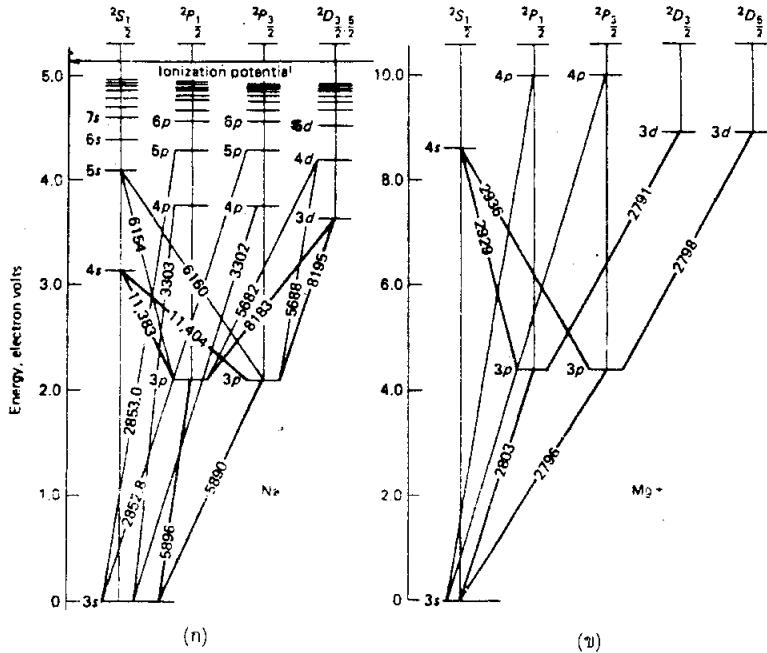
แหล่งกำเนิดรังสีที่เหมาะสม เครื่องตรวจหาทำน้ำที่วัดรังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่ออกจากอะตอมอิสระในทิศทางตั้งฉากกับทางเดินรังสีที่ชนอะตอม

แหล่งกำเนิดอะตอมมิกสเปกตรา (Sources of Atomic Spectra)

สเปกตราเปล่งออก ดูดกลืน และฟลูออเรสเซนซ์ของอะตอมอิสระที่เป็นแก๊ส เป็นสันนคเณและเกิดจากการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนวงนอกสุด พลังงานที่ใช้ในการแทรนซิชันของโลหะอยู่ในช่วงอัลตราไวโอล็อกิสเบล และใกล้กับพาราเรด

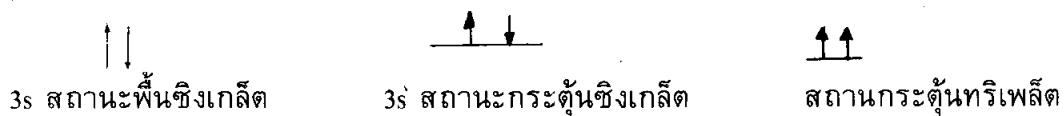
แผนภูมิระดับพลังงาน (Energy Level Diagram) แผนภูมิสำหรับอิเล็กตรอนวงนอกสุดได้อธิบายกระบวนการอะตอมมิกสเปกไทรสโกรปีที่เกิดขึ้น รูป 10-2 (ก) แสดงระดับพลังงานของอะตอมโซเดียม มีหน่วยเป็นอิเล็กตรอนโวลต์ ให้อิเล็กตรอน 3s มีระดับพลังงานเป็นศูนย์ สเกลขยายไปถึง 5.2 อิเล็กตรอนโวลต์ พลังงานที่ต้องใช้ในการดึงอิเล็กตรอนจากวง 3s ขึ้นกับอะตอมดวงกลาง เมื่อดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอมโซเดียมจะเกิดไอออนโซเดียม พลังงานของออร์บิทัลเชิงอะตอมแบบต่าง ๆ แทนด้วยเส้นในแนวราบ ระดับพลังงานของออร์บิทัล p มีสองระดับ โดยทั้งสองระดับมีพลังงานต่างกันไม่มาก ระดับพลังงานทั้งสองนี้ต่างกัน เนื่องจากการสปินของอิเล็กตรอนรอบแกนของมันเอง และทิศทางการหมุนของอิเล็กตรอนอาจไปทางเดียวกันหรือสวนทางกันกับการเคลื่อนที่ของออร์บิทัล การสปินและการหมุนของออร์บิทัลทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก สนามนี้อาจมีทางเดียวกันหรือสวนทางกันกับการเคลื่อนที่ของออร์บิทัล การสปินและการหมุนของออร์บิทัลทำให้เกิดสนามแม่เหล็กเนื่องจากการหมุนของประจุ (อิเล็กตรอน) สนามแม่เหล็กทั้งสองอาจจะเกิดอันตรกิริยากันถ้าการเคลื่อนที่ของสปินและการหมุนของออร์บิทัลสวนทางกัน สนามแม่เหล็กทั้งสองจะผลักกันถ้าการเคลื่อนที่ทั้งสองขนานกัน ดังนั้น พลังงานของอิเล็กตรอนที่สปินสวนทางกับการเคลื่อนที่ของออร์บิทัลจะมีค่าน้อยกว่าอิเล็กตรอนที่สปินทางเดียวกับการเคลื่อนที่ของออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัล d และ f มีสองระดับเช่นเดียวกัน แต่ระดับพลังงานทั้งสองมีค่าต่างกันอย่างมาก จึงมองไม่เห็นดังรูป 10-2 (ก)

การแยกระดับพลังงานของออร์บิทัล p, d และ f เป็นสองสถานะเกิดจากสปีซีส์ที่มีอิเล็กตรอนอยู่ข้างนอกเพียงหนึ่งตัว เช่น ไอออนแมกนีเซียมบวกหนึ่ง รูป 10-2 (ข) ระดับพลังงานคล้ายกับอะตอมโซเดียม (ไม่มีประจุ) อะตอมที่มีประจุในนิวเคลียส เช่น Mg^+ ผลต่างพลังงานระหว่างสถานะ 3p และ 3s มีค่ามากกว่าอะตอมที่มีประจุในนิวเคลียสน้อย เช่น Na^+ โดยมีพลังงานมากกว่าหนึ่งเท่า อะตอมที่มีประจุบวก 2 เช่น ไอออน Al^{2+} ผลต่างพลังงานระหว่างสถานะ 3p และ 3s มีค่าเป็นสองเท่าของผลต่างระดับพลังงานระหว่างสถานะ 3p และ 3s ของ Mg^+

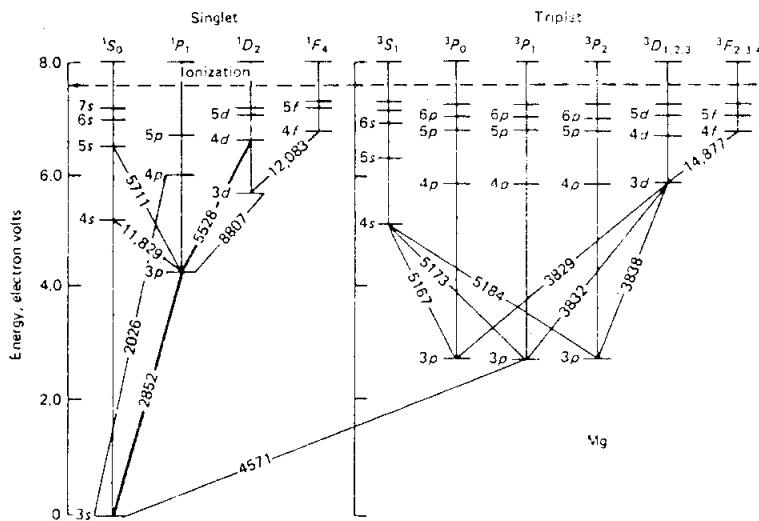


รูป 10-2 แผนภูมิระดับพลังงาน (η) อะตอมไฮเดรียม^๑
(η) ไฮเดรียมแมกนีเซียม

เมื่อเปรียบเทียบระดับพลังงานของรูป 10-2 (η) และรูป 10-3 สเปกตรัมของไฮเดรียมแมกนีเซียมและอะตอมแมกนีเซียม อะตอมแมกนีเซียมมีอิเล็กตรอนวงนอกอยู่สองตัว เมื่ออะตอมรับพลังงานจะอยู่ในสถานะกระตุ้นซิงเกล็ตและสถานะกระตุ้นทริเพล็ต สถานะกระตุ้นทริเพล็ตมีพลังงานต่างกับสถานะกระตุ้นซิงเกล็ต ซึ่งอิเล็กตรอนสองตัวสปินสวนทางกัน (เข้าคู่กัน) สถานะทริเพล็ตอิเล็กตรอนสองตัวสปินไปทางเดียวกัน (ไม่เข้าคู่) ถ้าใช้ลูกศรแทนที่ศักข์ทางการสปินของสถานะพ็น และสถานะกระตุ้นของซิงเกล็ตและทริเพล็ตจะได้



สถานะทริเพล็ตของออร์บิทัล p, d และ f ระดับพลังงานแยกเป็นสามระดับ ปรากฏการณ์นี้เกิดจากอันตรกิริยาของสนามแม่เหล็กกับการสปินของอิเล็กตรอนสองตัวที่อยู่วงนอกสนามแม่เหล็กรวมหาได้จากการเคลื่อนที่ของออร์บิทัลของอิเล็กตรอนทั้งสองตัว สถานะซิงเกล็ตอิเล็กตรอนทั้งสองสปินเข้าคู่กัน ๑ สนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอนทั้งสองจึงหักล้างกัน สถานะนี้จึงไม่มีการแยกระดับพลังงาน (3p) สถานะทริเพล็ตอิเล็กตรอนทั้งสองสปินไม่เข้าคู่กัน (๑) โมเมนต์ที่เกิดจากการสปินของอิเล็กตรอนจะมีทิศทางเดียวกัน สนามแม่เหล็กที่



รูป 10-3 แผนภูมิระดับพลังงานของอะตอมแมกนีเซียม

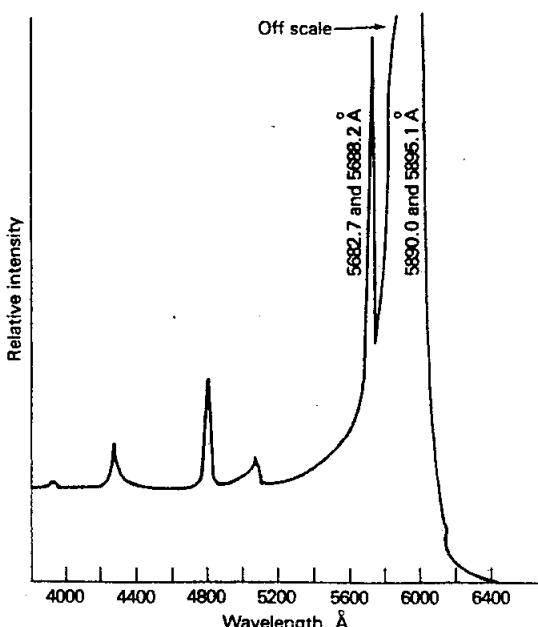
เกิดจากการหมุนของออร์บิทัลกับอิเล็กตรอนที่สเปินทางเดียวกัน ทำให้ระดับพลังงานของ p ในสถานะทริเพล็ตแตกจากกัน การแยกระดับพลังงานนี้คล้ายกับอะตอมพวากแอลคาไลน์-เออร์ก ไอออนอะลูมิเนียมและเบอร์เรียมที่ประจุเดียว

ถ้าจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดเพิ่มขึ้น แผนภูมิระดับพลังงานซับชั้อนึงขึ้น ราดูที่มีน้ำหนักอะตอมมากและพวากໂโลหะแทรนซิชันไม่สามารถทำนายระดับพลังงาน โดยใช้แผนภูมิระดับพลังงาน สปีชีส์พวากนี้จึงมีเส้นคุดกลืนรังสีหรือเปล่งรังสีออกมากมาย จำนวนสเปกตรัมที่ได้จากการอาร์กหรือสปาร์ค อะตอมที่เป็นกลางและอะตอมที่มีประจุหนึ่ง พบว่าໂโซเดียมมีประมาณ 30 เส้น ซีเซียมมีประมาณ 645 เส้น พวากแอลคาไลน์เออร์ก เช่น แมกนีเซียมมี 137 เส้น แคลเซียม 662 เส้น และแบร์เยียม 472 เส้น พวากໂโลหะแทรนซิชันໂครเมียม เหล็กและซีเรียมมี 2277, 4757 และ 5755 เส้น ถ้าสังเกตสเปกตรัมของเส้นเหล่านี้โดยใช้เบลาไฟ จะพบเส้นสเปกตรัมเพียงไม่กี่เส้น เนื่องจากอุณหภูมิของเบลาไฟที่ใช้กระตุ้นราดูเหล่านี้ ต่ำกว่าการกระตุ้นโดยการอาร์กและสปาร์ค ราดูที่มีเลขอะตอมน้อยจะให้เส้นสเปกตรัมน้อย กว่าราดูที่มีเลขอะตอมมาก

สเปกตร้าเปล่งออกของอะตอม (Atomic Emission Spectra) ที่อุณหภูมิห้องอะตอม ของสารต่าง ๆ จะอยู่ในสถานะพื้น เช่น โลหะโซเดียมมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดหนึ่งตัว และ อิเล็กตรอนนี้อยู่ที่ออร์บิทัล s เมื่ออิเล็กตรอนนี้ได้รับพลังงานจากเบลาไฟหรือจากการอาร์ก หรือสปาร์คด้วยไฟฟ้า จะกระโดดไปสู่ออร์บิทัลที่มีพลังงานมากขึ้น หรืออะตอมในสถานะ

กระตุ้นอะตอมนี้ไม่เสถียรและมีช่วงชีวิตสั้น จะกลับสู่สถานะพื้นโดยการปล่อยรังสีที่มีพลังงานแน่นอนของม่า เส้นในแนวตั้ง รูป 10-2 (ก) แทนการแทรนซิชันทางอิเล็กทรอนิกส์ ตามด้วยการกระตุ้นอะตอมโซเดียม เส้นเหล่านี้แต่ละเส้นมีความยาวคลื่นปรากฏอยู่ด้วย เช่น เส้น 5890, 5896 อังสตรอม เป็นสันที่มีความเข้มมากที่สุดและนิยมใช้ในการวิเคราะห์ เส้นนี้เกิดจากอะตอมโซเดียมรับพลังงานเพิ่มเติมในการกระตุ้นและปล่อยรังสีที่มีพลังงานดังกล่าวออกม่า เส้นทั้งสองนี้ใกล้กัน เมื่อต้องการวัดเส้นทั้งสองพร้อมกันทำได้โดยใช้ความกว้างช่องเลือกยาวที่เหมาะสม

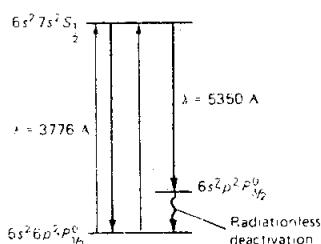
รูป 10-4 เป็นスペกตรัมเปล่งออกของโซเดียม เมื่อผ่านสารละลายน้ำโซเดียมคลอไรด์เข้าไปในเบลวไฟออกซีไฮโดรเจน พลังงานจากเบลวไฟจะไปกระตุ้นเกลือนี้ พีคใหญ่ด้านขวาที่เกินสเกลเกิดจากการแทรนซิชันจาก 3p ไป 3s และเปล่งรังสีที่มีความยาวคลื่น 5896 และ 5890 อังสตรอม ดังรูป 10-2 (ก) ถ้าตัวทำแสงเอกสารคงอยู่บนปรานีไม่ต้องแยกพีคที่ใกล้กันจากกันไม่ได้ นอกจากนี้ยังพบพีคที่ 5700 อังสตรอม พีคนี้ประกอบด้วยพีคสองพีคที่เกิดจากการแทรนซิชันจาก 4d ไป 3p



รูป 10-4 สเปกตรัมเปล่งออกของโซเดียมที่ได้จากเบลวไฟ

สเปกตรากลืนของอะตอม (Atomic Absorption Spectra) ในไฟลามพลาสมาระดับโซเดียมสามารถดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นจำเพาะ เกิดอิเล็กทรอนิกส์แทรนซิชันจากสถานะ 3s ไปสู่สถานะกระตุ้นที่มีพลังงานสูงขึ้น เช่น พีคดูดกลืนของอะตอมโซเดียม 5890,

5896, 3302 และ 3303 อังสตرومเห็นได้ชัด รูป 10-2 (ก) พีคที่ 5890 และ 5896 อังสตروم ก็จากการแ grenซิชันจากการดับ 3s ไปยัง 3p พีคที่ 3302 และ 3303 อังสตروم เกิดจากการแ grenซิชันจากการดับ 3s และ 4p พีคดูดกลืนรังสีที่เกิดจากการแ grenซิชันจาก 3p ไปยัง 3s เห็นไม่ชัด เนื่องจากอะตอมโซเดียมที่ระดับ 3p มีน้อยในเปลวไฟ สเปกตร้าดูดกลืนของอะตอมต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้เปลวไฟเป็นพากเส้นเรโซแนนซ์ (resonance line) ที่มีการแ grenซิชันจากสถานะพื้นไปสู่สถานะที่มีพลังงานมากขึ้น



รูป 10-5 แผนภูมิระดับพลังงานของแกลเลียมที่ให้เส้นเรโซแนนซ์สองเส้น

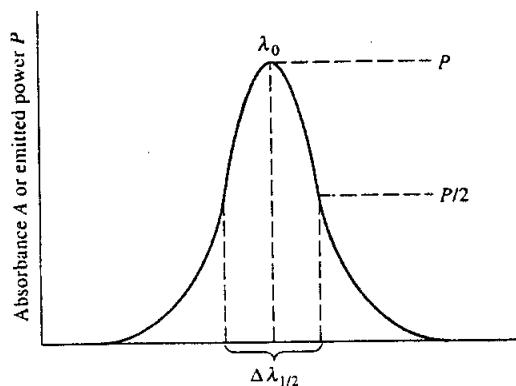
สเปกตร้าอะตอมมิกฟลูอเรสเซนซ์ (Atomic Fluorescence Spectra) อะตอมในเปลวไฟสามารถให้ฟลูอิเดตที่มีความเข้มสูง และมีความยาวคลื่นเหมาะสมในการกระตุ้นอะตอมอิสระในเปลวไฟ การวัดสเปกตร้าฟลูอิเดตที่มุ่ง 90 องศา กับทางเดินแสง รังสีที่วัดได้มักเป็นเส้นเรโซแนนซ์ฟลูอิเดต 2852 อังสตروم จะทำให้อิเล็กตรอนจากอิเล็กตรอน 3s เปลี่ยนไปเป็นอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้น 3p ดังรูป 10-3 อะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้นไม่เสถียร จะกลับสู่สถานะพื้น 3s โดยการปล่อยรังสีที่มีความยาวคลื่นเท่าเดิมอุบัติ (เรโซแนนซ์ฟลูอิเดต) อะตอมอิสระโซเดียมดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 3302 อังสตروم จะทำให้อิเล็กตรอนที่สถานะ 3s เปลี่ยนไปเป็นอิเล็กตรอนที่สถานะ 4p ดังรูป 10-2 (ก) อะตอมนี้จะเกิดการแ grenซิชันแบบไม่ให้รังสีอุบัติได้กว่าเรโซแนนซ์ฟลูอิเดต และเปลี่ยนไปสู่ระดับ 3p ที่มีพลังงานสองสถานะ อิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้น 3p จะกลับสู่สถานะ 3s โดยให้รังสีอุบัติเมลฟลูอิเดตที่ความยาวคลื่น 5890 และ 5896 อังสตروم รูป 10-5 เป็นกลไกของอะตอมมิกฟลูอิเดตที่ความยาวคลื่น 5890 และ 5896 อังสตروم ทำให้อะตอมกระโดดไปสู่สถานะกระตุ้นซึ่งไม่เสถียรจะกลับสู่สถานะพื้นสองขั้นตอน โดยให้รังสีฟลูอิเดตที่ความยาวคลื่น 3776 อังสตروم แต่ยังอยู่ในสถานะกระตุ้น อะตอม

แทลเลิมนที่อยู่ในสถานะพื้น ไม่เสถียร จะคายพลังงานแบบไม่ให้รังสีอย่างรวดเร็วเพื่อกลับสู่สถานะพื้น นอกจากนอร์เมลฟลูออเรสเซนซ์ขั้งพบเรโซแนนซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ความยาวคลื่น 3776 Å ห้องสตรอม ดังรูป 10-5

ความกว้างเส้นอะตอม Atomic line widths

ความกว้างเส้นอะตอมเป็นสิ่งสำคัญของスペกโโทรสโคปีเชิงอะตอม อะตอมคุณค่าคลื่น หรือ เปล่งรังสี ด้วยความกว้างเส้นเป็นศูนย์ หรือ แคบมากจึงไม่ค่อยมีผลจากการแทรกสอดของอะตอมอื่นๆ (สเปกตัมทันกัน) ความกว้างเส้นจึงเป็นสิ่งสำคัญในการออกแบบเครื่องスペกโโทรเชิงอะตอม รูป 10-6 เส้นคุณค่าคลื่นและเส้นเปล่งจะมีรูปสามมาตรฐาน โดยความยาวคลื่นตรงกลางมีค่า λ_0 ซึ่งเป็นยอดค่าคลื่น บริเวณที่มีการคุณค่าคลื่น หรือ การเปล่งสูงสุด พลังงานที่ใช้ตรง λ_0 คือผลต่างระหว่างพลังงานสองสถานะ (สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น คุณค่าคลื่น หรือ เปล่งถ้ามีสถานะตรงข้าม)

ถ้าคุณภาพมีระดับพลังงาน 10-2 ก เส้นอะตอมเกิดจากการแทรกซึ้นของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวระหว่างระดับพลังงานที่ต่างกันแน่นอนซึ่งตรงกับ λ_0 และมีความกว้างเส้นเป็นศูนย์ ปรากฏการณ์ต่างๆทำให้เส้นอะตอมกว้างขึ้นจนมีความกว้างแน่นอน ดังรูป 10-6 ความกว้างเส้น (line width) หรือ ความกว้างเส้นขั้งผล (effective) $\Delta\lambda_{1/2}$ ของเส้นอะตอมที่คุณค่าคลื่น หรือ เปล่ง คือความกว้างที่วัดที่ครึ่งความสูง (ครึ่งหนึ่งของสัญญาณสูงสุด) การวัดความกว้างเส้นให้มีผลเมื่อกว่าการวัดที่ฐาน



รูป 10-6 รูปแสดงสำหรับความกว้างเส้นขั้งผล $\Delta\lambda_{1/2}$

ตาราง 1-1 รูปแบบของอุปกรณ์ผลิตอะตอมสำหรับสเปกโตรสโคปีเชิงอะตอม

ชนิดอุปกรณ์ผลิตอะตอม	อุณหภูมิที่ได้ เซลเซียส
เปลวไฟ Flame	1700-3150
การทำให้เป็นไอคั่วเตาไฟฟ้า Electrothermal Vaporization	1200-3000
ETV	
อินดัคทิฟลีอาร์กอนคัพเพลพลาสนา ICP	4000-6000
พลาสมาร์กอนแบบกระแสตรง DCP	4000-6000
ไมโครเวฟอินดิวชาร์กอนพลาสนา MIP	2000-3000
โกลว์ดิสชาร์จพลาสนา GD	Nonthermal
การทำรักคั่วไฟฟ้า	4000-5000
การสปาร์คคั่วไฟฟ้า	4000

ตาราง 10-2 วิธีพานิชตัวอย่างเข้าเครื่องสเปกโตรเชิงอะตอม

วิธี	ชนิดตัวอย่าง
นิวนามิกเนบุไลเซชัน Pneumatic nebulization	สารละลายน้ำ หรือ ของเหลว slurry
อัลตราโซนิกเนบุไลเซชัน	สารละลายน้ำ
การทำเป็นไอคั่วเตาไฟฟ้า Electrothermal Vaporization	ของแข็ง ของเหลว สารละลายน้ำ
การเกิดไคโรด์	สารละลายน้ำของชาตุบางชนิด
การใส่โดยตรง Direct Insertion	ของแข็ง พง
การทำเป็นไอคั่วyleเซอร์ Laser Ablation	ของแข็ง โลหะ
การทำเป็นไอคั่วอาร์ค หรือ สปาร์ค Arc or Spark	ของแข็งพวกตัวนำ
Ablation	
การทำให้เป็นไอคั่วโกลว์ดิสชาร์จ Glow Discharge	ของแข็งพวกตัวนำ
Sputtering	

ความกว้างเส้นเกิดจากเหล่ากำเนิดสี่เหลี่ยม 1 ผลของความไม่แน่นอน 2 ผลคือพหุร 3 ผลของความคัน เนื่องจากการชนกันระหว่างอะตอมชนิดเดียวกันและกับอะตอมอื่น 4 ผลของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก (ผลนี้คือ ปรากฏการณ์ชีเมน)

หลักของความไม่แน่นอน Principle of Uncertainty

เมื่อลำรังสีที่หนึ่งมีความยาวคลื่นเดียวกับความถี่ v_1 กับลำรังสีที่สองมีความยาวคลื่นเดียวกับความถี่ v_2 ลำรังสีทั้งสองมีแอนพลิจูดเท่ากัน เมื่อลำรังสีรวมกัน การทับกันสนิทของรังสีทั้งสองเกิดบีต (beat) ขึ้น โดยมีค่า $b = 1 / \Delta v$ ($\Delta v = v_1 - v_2$) คลื่นที่หนึ่งเปรียบเสมือนรังสีที่ต้องการวัด คลื่นที่สองเปรียบเสมือนรังสีที่ได้จากพีกมาตรฐานให้คลื่นความถี่ v_2 การวัดสัญญาณทั้งสองจะต้องเกิดบีตขึ้น ดังรูป 10-7 เวลาเฉลี่ยที่สุดที่ต้องใช้ในการวัดต้องมีค่าเท่ากับ หรือมากกว่า 1 บีต หรือ เท่ากับ $1 / \Delta v$ เวลาเฉลี่ยที่สุดเฉือนเป็นสมการได้

$$\begin{aligned} \Delta t &> v * \Delta v \\ \Delta t * \Delta v &> 1 \end{aligned} \quad 10-1$$

ความกว้างเส้นเนื่องจากผลของความไม่แน่นอน Line Broadening from the Uncertainty Effect

เส้นスペกตรามีความกว้างแน่นอนเพราะช่วงชีวิตของการแทรนซิชันหนึ่ง หรือ สองสถานะมีค่าแน่นอน ถ้าช่วงชีวิตของสองสถานะเข้าใกล้ ๑ ความกว้างเส้นอะตอมที่เกิดจาก การแทรนซิชันระหว่างสองสถานะเป็นศูนย์ ปกติช่วงชีวิตของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นเป็น มีค่ามาก ช่วงชีวิตของอิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้นมีค่าน้อย 10^{-7} ถึง 10^{-8} วินาที ตัวอย่าง 10-1 แสดงความกว้างเส้นอะตอมเปล่งประกายได้จากช่วงชีวิตเฉลี่ยและหลักของความไม่แน่นอน

ตัวอย่าง 10-1 ช่วงชีวิตอิเล็กตรอนที่สถานะกระตุ้นซึ่งเกิดจากการอาบรังสีไออกซ์เจนด้วย ความยาวคลื่นแบบจั่งหวะ 253.7 นาโนเมตร นาน $2 * 10^{-8}$ วินาที จงคำนวณความกว้างเส้นฟลูออเรสเซนซ์โดยประมาณ

จากหลักของความไม่แน่นอน

$$\Delta t * \Delta v > 1$$

$$\Delta t = 2.0 * 10^{-8} \text{ วินาที}$$

$$\Delta v = 1 / 1 * 10^{-8} \text{ s} = 5 * 10^{-7} \text{ วินาที}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างถี่และความยาวคลื่น

$$v = c / \lambda = c \lambda^{-1}$$

ดิฟเพอร์เซนต์อัตราการเปลี่ยนแปลงความถี่

$$dv = -1 c \lambda^{-2} d\lambda$$

ปรับสมการใหม่โดยให้ Δv มีค่าพอดี กับ $d v$ และ $\Delta \lambda_{1/2}$ มีค่าประมาณ $d \lambda$ ได้

$$\Delta v = c / \lambda^2 = \Delta \lambda_{1/2}$$

$$\Delta \lambda_{1/2} = \Delta v \lambda^2 / c$$

$$= (253.7 * 10^{-9} \text{ m})^2 * 5 * 10^{-7} \text{ s}^{-1} / 3 * 10^8 \text{ m/s}$$

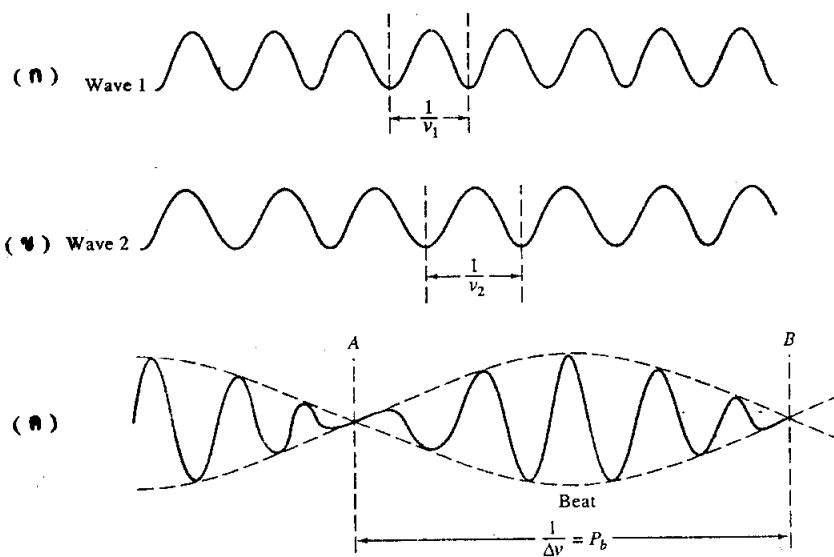
$$= 1.1 * 10^{-14} \text{ เมตร} = 1.1 * 10^{-14} \text{ m} * 10^{10} \text{ A/m}$$

$$= 1.1 * 10^{-4} \text{ อังสตรอน}$$

ความกว้างเส้นเมื่อจากความไม่แน่นอนบางที่เรียก

ความกว้างเส้นธรรมชาติ

(natural line widths) มีค่าประมาณ 10^{-14} อังสตรอน



รูป 10-7 การหักกันสูญเสียของคลื่นที่มีความถี่ต่างกันแต่มีแอนพลิจูดเท่ากัน (ก) คลื่นหนึ่งมีความถี่ $1 / \Delta v_1$ (ข) คลื่นสองมีความถี่ $1 / \Delta v_2$ (โดย $v_2 = 1.25 v_1$) (ค) คลื่นสองคลื่นที่มีความถี่ต่างกัน v_1 และ v_2 ให้บีตซึ่งมีความถี่ $1 / \Delta v$

ความกว้างดือพเพอร์ Doppler Broadening

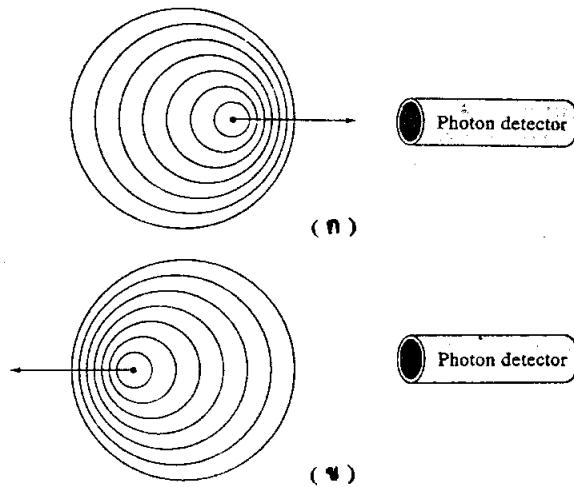
อะตอมเคลื่อนที่เข้าหาแทรนซ์ดิวเซอร์จะให้รังสีที่ความยาวคลื่นสั้น (น้อยลง) ไม่ว่าจะเป็นการเปล่ง หรือ การดูดกลืน ถ้าอะตอมเคลื่อนที่ออกจากแทรนซ์ดิวเซอร์จะให้รังสีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์นี้เรียก ดือพเพอร์ชิฟท์ (doppler shift) ปรากฏการณ์นี้เกิดกับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าและคลื่นเสียง เมื่อรถไฟเปิดหัวดูดขณะวิ่งเข้าหาผู้สังเกต ระยะทางที่คลื่นเดินทางจะสั้นลง ผู้สังเกตได้ยินเสียงเร็วกว่าปกติ หรือ กล่าวว่าได้ยินเสียงความถี่สูงขึ้น (เพิ่ม) หรือ higher pitch เมื่อรถไฟจอดอยู่กับที่และเปิดหัวดูด ผู้สังเกตจะได้ยินเสียงความถี่ปักติ (ความถี่คงที่) เมื่อรถไฟเปิดหัวดูดขณะวิ่งออกจากผู้สังเกต ระยะทางที่คลื่นเดินทางจะยาวขึ้น ผู้สังเกตได้ยินเสียงช้ากว่าปกติ ความถี่จะมีค่าลดลง หรือ lower pitch

ขนาดของการเลื่อนดือพเพอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วของสปีชีส์ที่เปล่ง หรือ ดูดกลืน (ให้เสียง) โดยสปีชีส์เคลื่อนเข้า หรือ ออกจากแทรนซ์ดิวเซอร์ ผลดือพเพอร์ช่วยให้นักดาราศาสตร์วัดความเร็วการเดินทางของกาแล็กซีจากการสังเกตบนพิวโลก ความสัมพันธ์ระหว่างการเลื่อนดือพเพอร์ หรือ red shift $\Delta \lambda$ และความเร็วของกาแล็กซีที่ห่างออกไปเพิ่มเป็นสมการได้

$$\Delta \lambda / \lambda_0 = V/c$$

λ_0 ความยาวคลื่นของเส้นไม้เลื่อนขณะทวบย่างอยู่กับผู้สังเกต c ความเร็วแสง ปี 1920 นักดาราศาสตร์ Edwin Hubble พบรความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างการเลื่อนดือพเพอร์ของเส้นที่ทราบความยาวคลื่นของกาแล็กซีที่ห่างออกไปกับระยะห่างของกาแล็กซี ความชั้นเครื่องฟีส์ตั้งตรงจากการพลีอตความเร็วกาแล็กซีเทียบกับระยะห่างจากโลกเรียกค่าคงที่ ชั้นเบลต์ ค่านี้ใช้วัดอายุของจักรวาลและทฤษฎีการระเบิดครั้งใหญ่ (big bang) และทฤษฎีการเกิดและวิวัฒนาการของกาแล็กซี

อะตอมที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ร้อน เช่น ในเปลวไฟอะตอมเคลื่อนที่ทุกทิศทาง แต่ละอะตอมจะมีความเร็วแม่กซ์เวลโลบลัมบันน์ ความเร็วเฉลี่ยของอะตอมเพิ่มขึ้นกับรากที่สองของอุณหภูมิสัมบูรณ์ การเลื่อนดือพเพอร์มีค่ามากสุดเมื่ออะตอมเหล่านี้เคลื่อนที่เข้าหา หรือ ออกจากแทรนซ์ดิวเซอร์ การเลื่อนดือพเพอร์ไม่พนกับอะตอมที่เดินทางตั้งฉากกับทางเดินแสงของแทรนซ์ดิวเซอร์ ปรากฏการณ์ดือพเพอร์ทำให้ความกว้างเส้นเพิ่มขึ้นกว่าความกว้างเส้นปกติ



รูป 10-8 การเกิดความกว้างดือพเพอร์ (ก) อะตอมเคลื่อนที่เข้าหาเครื่องตรวจหาไฟตอนเครื่องตรวจหาเห็นหนักลีนติดกัน หรือ ความถี่เพิ่มขึ้น (ข) อะตอมเคลื่อนที่ออก เครื่องตรวจหาเห็นหนักลีนห่างอยกไป จึงดูคลีนความถี่น้อยลง

ความกว้างเนื่องจากความดัน Pressure Broadening

ความดัน หรือ การชนกับสปีชีส์เปล่ง หรือ ดูคลีนชนกับอะตอมอื่น หรือ ไออ่อน อื่นในตัวกลางที่ร้อน ทำให้ระดับพลังงานที่สถานะพื้นเปลี่ยนไปเล็กน้อย พลังงานที่ต้องใช้สำหรับดูคลีน หรือ เปล่ง ต้องใช้เป็นช่วง การชนกันของอะตอมที่สนใจในเบลาไฟกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสัมคากาทำให้ความกว้างเส้นกว้างกว่าความกว้างเส้นปกติ แหล่งกำเนิดแสงหลอดซอโลแคนดิโอลและหลอดปล่อยประจุไร้ข้าว อะตอมในสถานะกระตุ้นเปล่งรังสีความยาวคลีนเฉพาะ (แน่นอน) ชนกับอะตอมของมัมมองทำให้ความกว้างเส้นเพิ่มขึ้น หลอดปรอทและหลอดซีนอลใช้เป็นแหล่งกำเนิดรังสีต่อเนื่องในช่วงอัตราไวโอลูตและวิสิเบิล

スペクトราแบบແດນແລະ ຕອນເນື່ອກັບສະປັກຕາຂອງอะຕອນ Band and Continuum Spectra Associated with Atomic Spectra

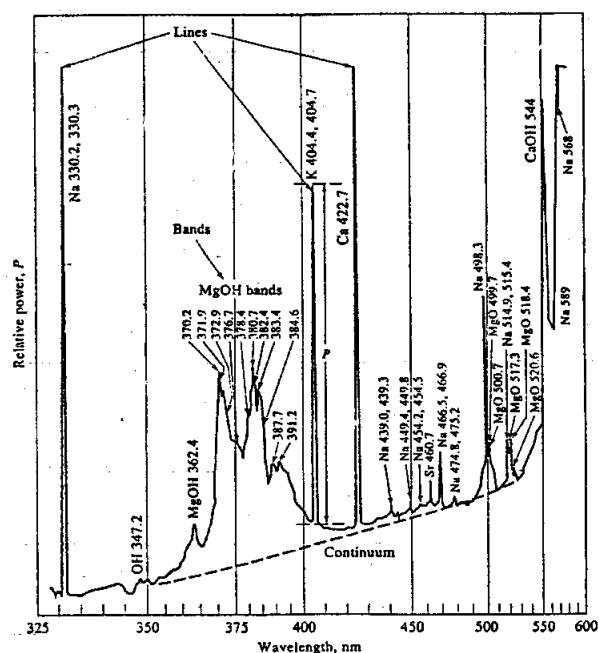
เส้นສະປັກຕາທີ່ໄດ້ຈາກແຫຼ່ງກຳນົດອະຕອນນັກມືແດນສະປັກຕາແລະສະປັກຕາປັນອຸ່ງ (รูป 10-9) ເປັນແດນສະປັກຕາແລະສະປັກຕາຕ່ອນເນື່ອງເກີດຈາກແຫຼ່ງໃຫ້ຄວາມຮູ້ອັນຈາກພລາສາມາສປາຣັກ ແລະເປົາໄຟ ເຊື້ອເພີ້ງໄຢໂຄຣເຈນ หรือ ໄສໂໂຄຣການນອນໃຫ້ແດນດູັດລື້ນ หรือເປັ່ງອອກທີ່ຂ່າວງຄວາມຍາວຄລື່ນແນ່ນອນ ເນື່ອງຈາກມືອນຸມຸລ OH , CN ແລະ ໂມເລກຸດ C_2 ໂດຍ

แอ็คลาインเอิร์ทและแรร์เอิร์ทบางตัวเกิดโลหะออกไซด์ หรือ โลหะไฮครอกไซด์ที่ระเหยได้ และสามารถละลายในสเปกตรัมสูคกลีน หรือ เปล่งออกช่วงกว้าง รูป 10-10 สเปกตรัมเปล่งและสเปกตรัมสูคกลีนของ CaOH เส้นประในรูปแสดงความขาวคลีนเร ไซแนซของแบบเริม การตัดการรับกวนของแคลเซียมในการทำการคุคกลีนของอะตอน แบบเริม ทำโดยใช้เปลวไฟร้อนมากเพื่อถลายไม่เลกุด CaOH ดังนั้นแบบคุคกลีนเนื่องจาก ไม่เลกุด CaOH ที่พบในรูปนี้จะหายไป ทำให้ผลวิเคราะห์แบบเริมถูกต้อง

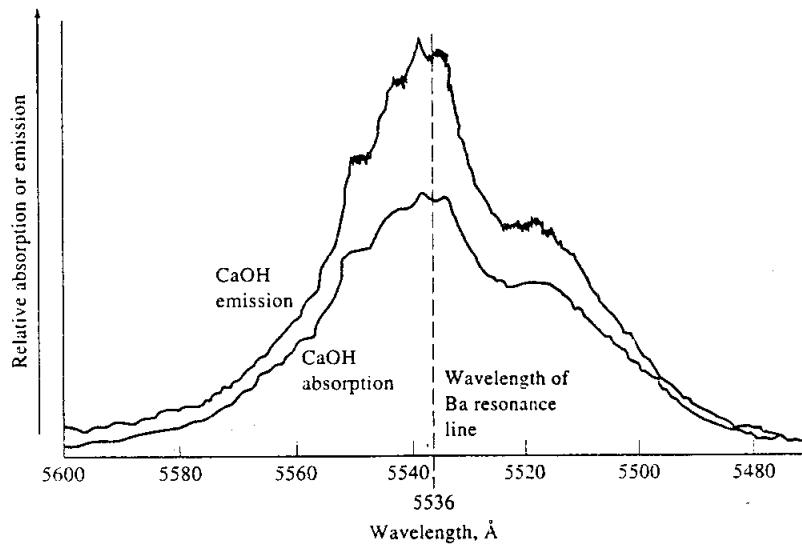
แบบสเปกตรัมเปล่งออกไชในการวิเคราะห์ธาตุ ได้ถึงเศษหนึ่งส่วนสามของธาตุทั้งหมด แต่แบบสเปกตรัมที่เป็นแหล่งกำเนิดการรับกวนการวิเคราะห์ เช่น การเลือก ความขาวคลีนที่ถูกต้อง การแก้ค่าแบบถึกกราวน์ การเปลี่ยนสภาพการอะตอนไม่ร

วิธีการทำให้เกิดอะตอน Atomization Methods

องค์ประกอบต่างๆ ที่มีในสารตัวอย่างต้องเปลี่ยนเป็นอะตอน หรือ ไอออนใน สถานะก๊าซ แล้ววิเคราะห์โดยเทคนิคการเปล่ง การคุคกลีน พลุอօเรสเซนซ์ หรือวัด สเปกตรานวลด กระบวนการทำให้ตัวอย่างกลายเป็นอะตอนในสถานะก๊าซ เรียก การเกิด อะตอน (atomization) ความเที่ยงและความแม่นของวิธีอะตอนขึ้นกับขั้นตอนการเกิด อะตอน และวิธีพาร์ตัวอย่างเข้าบริเวณที่ทำให้เกิดอะตอน



รูป 10-9 สเปกตรราเปล่งของน้ำเกลือจากเปลวไฟออกซ์ไฮโคลเรน



รูป 10-10 สเปกตรารดูคลื่นและเปล่งของโมเลกุล CaOH ที่มีผลต่อการวิเคราะห์สเปกตรารดูคลื่นของอะตอมแบบเรย์มในเปลวไฟ

วิธีพาตัวอย่างเข้าสู่บริเวณผลิตอะตอม Sample Introduction Methods into Atomization

การเตรียมสารตัวอย่างของเทคนิคการดูคลื่นอะตอมมีชื่อว่า Archilles Heel ขั้นตอนเหล่านี้จำากัดความแม่น ความเที่ยง และขีดจำกัดการตรวจหาของเครื่องวัด จุดประสงค์ของระบบเตรียมสารตัวอย่างของเทคนิคการดูคลื่นอะตอมคือ เปลี่ยนตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เป็นอะตอมโดยวิธีไครโวนิจั่งตาราง 10-1 อย่างมีประสิทธิภาพและไม่มีการแทรกสอด ความยากง่ายของวิธีการนี้ขึ้นกับสมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีของสารที่สนใจและเมทริซในสารตัวอย่าง ตัวอย่างของแข็งจำพวกวัสดุทุกไฟ การเตรียมสารตัวอย่างค่อนข้างยาก การเตรียมสารตัวอย่างพวกของเหลวและกําชค่อนข้างยาก

แหล่งกำเนิดการทำให้เกิดอะตอมในตาราง 10-1 หัวข้อ 1-5 ใช้ได้กับตัวอย่างของเหลว ตัวอย่างพวกของเหลวหนืด (ของแข็งขนาดเล็ก เช่น โลหะในข่องเหลว) ไม่ค่อยเหมาะสม ตัวอย่างของแข็ง หรือ ตัวอย่างที่ละลายยาก มักเตรียมตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด เทคนิคการเตรียมตัวอย่างของแข็งมักให้ผลไม่รีโพรติวซ์ และให้ผลวิเคราะห์ผิดพลาด ตาราง 10-2 วิธีเตรียมสารตัวอย่างที่ใช้กับสเปกโทรสโคปเชิงอะตอมและรูปแบบของสารตัวอย่าง

การพาตัวอย่างของเหลว Introduction of Solution Samples

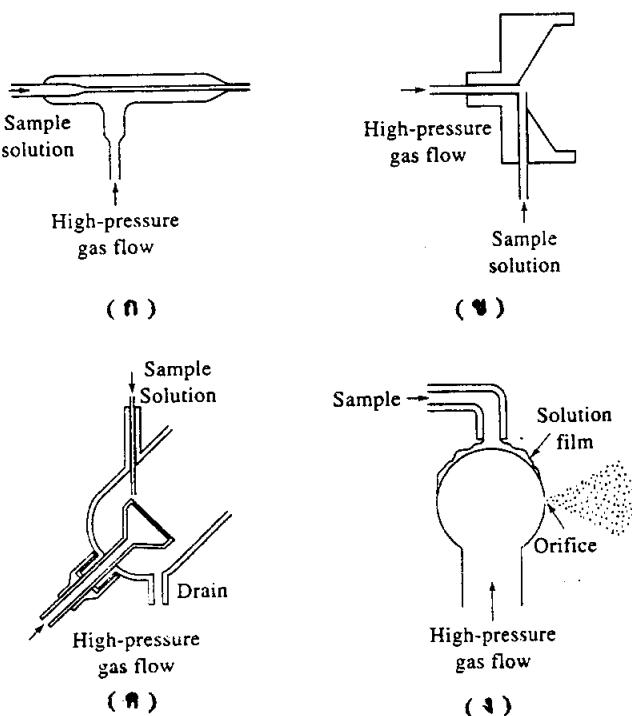
วิธีที่หนึ่งถึงสามในตาราง 10-2 ใช้พาตัวอย่างของเหลวเข้าสู่อุปกรณ์ที่ใช้ผลิตตะตอน สองวิธีแรกใช้หลักการเรนบุ๊ลิเซอร์ อากาศอัด (ความดันสูง) เป็นลมของเหลวเป็นหยดน้ำเล็ก (mist of finely divided droplets) หรือ ละอองลอย (aerosol) อากาศอัดยังทำหน้าที่พาตัวอย่างเข้าไปยังบริเวณที่ทำให้เกิดตะตอน

นิวมานิติกเนบูลิเซอร์ Pneumatic Nebulizer

ตัวอย่างที่วิเคราะห์โดยวิธีการคุณคือนะตอนต้องนำมาทำให้เป็นสารละลาย เนบูลิเซอร์พาระลายน้ำเข้าสู่อุปกรณ์ผลิตตะตอนและทำหน้าที่เปลี่ยนของเหลวเป็นละอองลอย เนบูลิเซอร์ที่นิยมใช้เป็นแบบหลอดนิวมานิติกคอนเซนทริก (concentric -tube pneumatic) ดังรูป 10-11 ก แก๊ส (อากาศ) ความดันสูงผ่านเข้าไปรอบๆหลอดครุลีกด้วยปราบภารณ์เบอร์นู๊ลลี่ Bernoulli ของเหลวจะถูกดูดผ่านด้านหนึ่งซึ่งตัน ด้านตรงข้ามเป็นรูเล็กๆ ทำให้บริเวณปลายเปิดมีความดันสูงขึ้น กระบวนการนี้เรียกว่า แอดสพิเรชัน แก๊สชนิดนี้วิงค์ด้วยความเร็วสูงจะทำให้ของเหลวแตกเป็นหยดน้ำขนาดและละอองลอย ละอองลอยผ่านเข้าสู่อุปกรณ์ผลิตตะตอน รูป 10-11 ข เนบูลิเซอร์แบบไอลดัคกัน (cross flow) แก๊สความดันสูงไอลดัคกันหลอดครุลีกในแนวตั้งจากกับสารละลายตัวอย่าง ตัวอย่างของเหลวถูกปั๊มผ่านเข้าสู่หลอดครุลีก รูป 10-11 ค เนบูลิเซอร์แบบแผ่นมีรูพรุน (คล้ายฝักบัว) ปั๊มปั๊มคุณสารละลายตัวอย่างและส่งไปยังผู้ที่มีรูพรุนซึ่งมีแก๊สความดันสูงผ่านออกมา (แก๊สที่ใช้พาน) เนบูลิเซอร์แบบนี้ให้ละอองลอยขนาดเล็กมากกว่าสองแบบแรก รูป 10-11 ง เนบูลิเซอร์แบบบิงตัน (babington) เป็นทรงกลมจะรู ผ่านแก๊สความดันสูงเข้าไป แก๊สจะออกทางรูเล็ก ตัวอย่างของเหลวไอลดัคกันเป็นเพ่นพิล์มนบางๆ ผ่านหลอดครุลีก เกิดเป็นละอองลอย เทคนิกนี้เหมาะสมกับตัวอย่างมีเกลือปูนมาก หรือของเหลวหนืด

อัลตร้าโซนิกเนบูลิเซอร์ Ultrasonic Nebulizers

บริษัทผลิตเครื่องมือแพทย์บริษัทผลิตอัลตราโซนิกเนบูลิเซอร์สำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยใช้ปั๊มปั๊มพาตัวอย่างเข้าสู่ผิวผลึกเพิยซโซโนเล็กทริกซึ่งสั่นด้วยความถี่ 20 กิโล เฮิรตซ์ ถึง หลายเมกะเฮิรตซ์ เนบูลิเซอร์แบบนี้ให้ละอองลอยขนาดเล็กมาก เนื้อเดียวกัน และให้ปริมาณละอองลอยมากกว่าวิวนิติกเนบูลิเซอร์



รูป 10-11 รูปแบบนิวมานิกเนนไอลเซอร์ (ก) หลอดคอกนเซนทริก (ข) ไอลต์ค (ค) การไอลของก๊าซด้วยความดันสูง (ง) การไอลของก๊าซด้วยความดันสูง

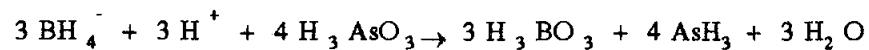
การทำไอลเป็นไออัดด้วยเตาไฟฟ้า Electrothermal Vaporizers ETV

การทำไอลเป็นไออัดด้วยเตาไฟฟ้าทำในห้องปีก ให้ก๊าซเฉื่อย อาร์กอนพาตัวอย่างที่อยู่ในสภาพไอลเข้าสู่บริเวณที่ทำไอลให้เกิดอะตอม ใส่ตัวอย่างของเหลว หรือ ของแข็งบนตัวนำ เช่น แท่งคาร์บอน หรือ เส้นลวดแทนทัลัม กระแสไฟฟ้าจะระเหยตัวอย่างได้เร็วและสมบูรณ์ ระบบเตาไฟฟ้าให้สัญญาณเป็นครั้งคราวเฉพาะเวลาตัวอย่างเป็นอะตอมไม่เป็นแบบต่อเนื่อง สัญญาณจากตัวอย่างที่ถูกทำไอลเป็นอะตอมจะเพิ่มขึ้นและลดเป็นศูนย์เมื่อสารตัวอย่างหมด ปริมาณวิเคราะห์วัดจากความสูงและพื้นที่พีก

เทคนิคการเกิดไฮไครด์ Hydride Generation Techniques

เทคนิคการเกิดไฮไครด์ใช้ได้กับตัวอย่างสารนูทริที่มีนิยม บิสนาท และตะกั่ว ทำให้สารเหล่านี้เป็นไอและเข้าสู่บริเวณที่ทำให้เกิดอะตอน เทคนิคนี้ให้สภาพไว มากกว่าเทคนิคเพลวไฟ 10 ถึง 100 เท่า เทคนิคนี้วิเคราะห์สารที่มีความเป็นพิษสูง และหาสารพิษปริมาณน้อยๆ ได้ สารพิษที่ออกจากแหล่งผลิตอะตอนต้องมีวิธีการกำจัดที่ดีเพื่อให้เกิดความปลอดภัย

การเกิดไฮไครด์ทำโดยการเติมสารละลายโซเดียมบอร์ไฮไครด์ (NaBH_4) ในสภาพกรดร้อนอย่าง 1 ใช้ก๊าซเฉียบผ่านสารประกอบไฮไครด์ (อาร์เซนิค AsH_3) เข้าสู่หลอดซึ่งถูกตีให้แน่นหนาโดยร้อนคงความร้อนของก๊าซ สารประกอบไฮไครด์จะถูกดูดซึมน้ำในชุดที่สนใจ ที่เป็นก๊าซ สถานะพื้น หรือ สถานะกระตุ้น การวัดสัญญาณวัดแบบพื้นที่ฟีด หรือ ความสูงพีก



การใส่สารตัวอย่างของแข็ง Introduction of Solid Samples

ตัวอย่างของแข็งใส่ในที่วิเคราะห์ในรูป พง หรือ อนุภาคผ่านเข้าสู่พลาสม่า หรือ เพลวไฟเพื่อทำให้เป็นอะตอน เทคนิคนี้รวดเร็ว เพราะไม่ต้องเตรียมสารตัวอย่าง (ละลาย) แต่การทำเคมีฟ์มารฐาน การควบคุมสภาพการวัด ความเที่ยงและความแม่น ไม่ค่อยดี

เทคนิคการวิเคราะห์ตัวอย่างในสภาพของแข็งมีหลายแบบ

- 1 ใส่ตัวอย่างของแข็งในอุปกรณ์ที่ใช้ผลิตอะตอน
- 2 การทำให้ตัวอย่างเป็นไอด้วยเตาไฟฟ้า และถ่ายโอนไอเข้าสู่บริเวณที่ทำให้เกิดอะตอน

3 ใช้อุปกรณ์อาร์ค สปาร์ค หรือ เลเซอร์ทำให้ตัวอย่างของแข็งเป็นไอแล้วถ่ายโอนเข้าสู่บริเวณที่ผลิตอะตอน

4 ใช้วิธีการแนวไลซ์ตัวอย่างของเหลวหนึ่ง หรือ อนุภาคเล็กๆ แขวนลอยในสารละลายให้เป็นละอองลอยเข้าสู่แหล่งผลิตอะตอน

5 ใช้อุปกรณ์โกลว์ดิสชาร์จทำให้ตัวอย่างเป็นไอ
สัญญาณที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างเหล่านี้วัดได้เฉพาะช่วงที่ตัวอย่างทั้งหมดเป็นไอ และสัญญาณเป็นศูนย์เมื่อไอของตัวอย่างหมด

การใส่ตัวอย่างโดยตรง Direct Sample Insertion

นำตัวอย่างไปวางบนอุปกรณ์ผลิตอะตอม นำตัวอย่างของแข็งบดเป็นผง ใส่ในช่อง (probe) ที่ใส่ไว้ในอุปกรณ์ผลิตอะตอม อุปกรณ์นี้ใช้ระบบอาร์คด้วยไฟฟ้าและการสปาร์ก ตัวอย่างโลหะจะทำเป็นข้าวไฟฟ้า หรือ นำไปเคลือบ (ติด) บนข้าวไฟฟ้าที่เกิดการอาร์ค หรือ สปาร์ก

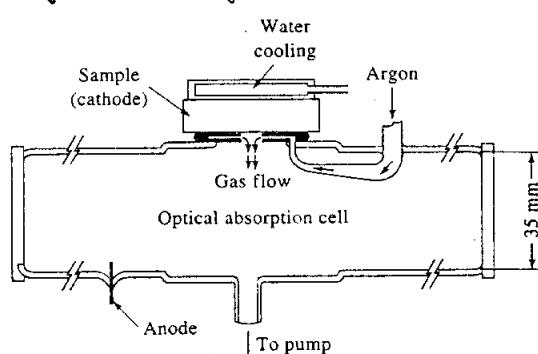
การทำเป็นไอด้วยเลเซอร์ Laser Ablation

การใช้เลเซอร์ทำตัวอย่างให้เป็นไอเป็นเทคนิคใหม่และมีประโยชน์มาก ไฟกัสร้าว เลเซอร์พลังงานสูงพอกชนผิwtัวอย่างของแข็ง เมื่อเกิด (ablation) ตัวอย่างของแข็งจะเปลี่ยนเป็นไอแล้วให้ไอผ่านเข้าสู่อุปกรณ์ที่ใช้ผลิตอะตอม

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างของแข็งที่นำไฟฟ้าและไม่นำไฟฟ้า เช่น ตัวอย่างอนินทรีย์และอินทรีย์ ตัวอย่างผง และพลาสติก ถ้าตัวอย่างมีขนาดใหญ่จะไฟกัสร้าว เลเซอร์เนพาะที่

เทคนิคโกล์วัคิสชาร์จ Glow discharge

โกล์วัคิสชาร์จเป็นแหล่งกำเนิดอะตอมที่ใส่ตัวอย่างและผลิตอะตอม ดังรูป 10-12 โกล์วัคิสชาร์จเกิดในห้องที่มีก๊าซอาร์กอนความดันต่ำ (1 ถึง 10 บาร์ยาศ) และมีข้าวไฟฟ้าคุ้มนิ่ง ais กัศกที่ 250 ถึง 1000 โวลต์ กัศกที่ป้อนให้ข้าวไฟฟ้าทำให้ก๊าซอาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นไอออกอาร์กอนบางกับอิเล็กตรอน สนามไฟฟ้าจะเร่งไอออกอาร์กอนบาง ผิวแคหอดที่เคลือบตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างลายเป็นไอ กระบวนการนี้ทำให้เกิดไอด้วยอัตราเร็วสูงถึง 100 ไมโครกรัมต่อนาที อุปกรณ์โกล์วัคิสชาร์จผลิตอะตอมและไอออกบาง จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดก๊าซ เปลิง พลุยօเรสเซนซ์ และแมสสเปกโทร



รูป 10-12 อุปกรณ์ผลิตอะตอมแบบโกล์วัคิสชาร์จ

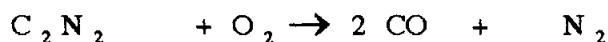
เทคนิคโกล์ดิชาร์จนำไฟวิเคราะห์โลหะและตัวอย่างที่นำไฟฟ้าและยังใช้ได้กับตัวอย่างของเหลวและตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า โดยนำตัวอย่างเหล่านี้ไปผสมกับพลาวด์ตัวนำ เช่น พงแกรไฟต์ หรือ ทองแดงบริสุทธิ์

การอะตอมไนซ์โดยใช้เปลวไฟ Flame Atomization

สารละลายตัวอย่างถูกดูดผ่านเน้นไอลเซอร์โดยออกซิเจนต่อฟลามมาร์ แล้วผสมกับเชื้อเพลิง และผ่านเข้าสู่ตะเกียง ตัวอย่างเกิดอะตอมอิสระในสถานะก๊าซ ที่สภาวะพื้นหรือ กระตุ้น บางส่วนเกิดแคทไอออน ไม่เลกูลในสถานะก๊าซ ที่สภาวะกระตุ้น การวิเคราะห์ใช้หลักการดูดกลืน หรือ เปล่งออกโดยใช้เปลวไฟ กระบวนการที่เกิดในเปลวไฟค่อนข้างซับซ้อน การทำให้เกิดอะตอมจึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญในเทคนิคスペกโตรสโคปีเชิงอะตอม และเป็นขีดจำกัดความเที่ยงของวิเคราะห์ การศึกษาสมบัติของเปลวไฟและตัวประที่มีผลต่อเปลวไฟจึงมีความสำคัญ

อุณหภูมิของเปลวไฟ Flame Temperature

ตาราง 10-3 เป็นอุณหภูมิของเชื้อเพลิงและออกซิเจนต์ชนิดต่างๆ เปลวไฟจากการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติกับอากาศ ใช้ในการวิเคราะห์โลหะโดยคลาไลน์ และแอลคลาไลน์อิริทชั่งต้องการให้พลังงานในการกระตุ้นต่ำ เปลวไฟที่ได้จากของผสมอากาศอะเซทิลีนมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เปลวไฟที่ได้จากของผสมออกซิเจน หรือ ในครัสโซกไซด์ อัเซทิลีนมีอุณหภูมิสูง 2500 ถึง 3100 องศาเซลเซียส ใช้วิเคราะห์โลหะได้หลายชนิด เปลวไฟที่ร้อนที่สุด ได้จากการเผาไหม้ไฮยาโนเจนในออกซิเจน



ผลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิดของสเปกトラ Effect of Temperature on the types of Spectra

การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเปล่ง การดูดกลืน หรือ สเปกตัรัมฟลูออเรสเซนซ์ กับอุณหภูมิของเปลวฟลามมา เมื่อฉีดสารละลายตัวอย่างที่มีเกลือแมกนีเซียมเข้าไปในเปลวไฟที่มีอุณหภูมิ (2000 ถึง 2500 องศาเซลเซียส) เกลือนี้จะเปลี่ยนอะตอมแมกนีเซียมอิสระที่สถานะพื้น $\text{Mg}^0_{(g)}$ คังรูป 10-3 ถ้าใช้เปลวไฟไฮยาโนเจนจะมี $\text{Mg}^+_{(g)}$ เกิดขึ้น

ประมาณร้อยละ 50 ดังรูป 10-2 ฯ สเปกตรัมได้จากเปลวไฟต่างกันจะเกิดที่ความยาวคลื่นต่างกัน

ตาราง 10-3 สมบัติเปลวไฟ

เชือเพลิง	อุณหภูมิ	อุณหภูมิ $^{\circ}\text{C}$	ความเร็วสูงสุดของ การเผาไหม้ cm s^{-1}
ก๊าซธรรมชาติ	อากาศ	1700-1900	39-43
ก๊าซธรรมชาติ	ออกซิเจน	2700-2800	370-390
ไฮโดรเจน	อากาศ	2000-2100	300-440
ไฮโดรเจน	ออกซิเจน	2550-2700	900-1400
อะเซทิลีน	อากาศ	2100-2400	158-266
อะเซทิลีน	ออกซิเจน	3050-3150	1100-2480
อะเซทิลีน	ไนโตรออกไซด์	2600-2800	285

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปล่ง Effect of Temperature on Emission

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปล่ง การดูดกลืน และฟุ้งออกเรสเซนซ์ อุณหภูมิของเปลวไฟนักปริมาณของสปีชีส์ที่อยู่ในสถานะกราดตื้นและความเข้มรังสีที่เปล่งออกมาก้าวไป การคำนวณอัตราส่วนของสปีชีส์ที่อยู่ในสถานะพื้นและสถานะกราดตื้นทำโดยใช้กฎของโบลต์มันน์ (Boltzmann)

$$N_j / N_0 = P_j / P_0 e^{-E_j / kT} \quad 10-1$$

N_j และ N_0 จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกราดตื้นและสถานะพื้น k ค่าคงที่โบลต์มันน์ $1.38 * 10^{-16}$ เอิร์กต่องศาลา T อุณหภูมิเป็นองศาเคลวิน E_j ผลต่างพลังงานระหว่างสถานะกราดตื้นและสถานะพื้นมีหน่วยเป็นเอิร์ก P_j และ P_0 แฟกเตอร์นอกจำนวนของสถานะที่แต่ละระดับที่พลังงานเท่ากัน

ตัวอย่าง จงคำนวณอัตราส่วนจำนวนอะตอมโซเดียมในสถานะกราดตื้น 3p กับจำนวนอะตอมโซเดียมในสถานะพื้น 3s ที่อุณหภูมิ 2500 และ 2510 องศาเคลวิน ค่า E_j ของอะตอมโซเดียมที่มีการแทรนซิชันจาก 3s ไป 3p มีสองค่า 5890 และ 5896 อังสตรอม ค่าเฉลี่ย 5893 อังสตรอม เส้นที่ได้จากการเปล่งรังสีออกมายังมีการแทรนซิชันจาก 3p ไป 3s พลังงานของอะตอมนี้ หาได้จาก

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ \frac{1}{\lambda} &= \frac{1}{5893 \text{ อังสตรอม} \times 10^{-8} \text{ เชนติเมตรต่ออังสตรอม}} \\ \sigma &= 1.697 \times 10^4 \text{ ต่อเซนติเมตร} \\ E &= h \frac{c}{\lambda} = hc\sigma \\ E_j &= 6.63 \times 10^{-27} \text{ เอิร์กวินาที} \times 3 \times 10^{10} \text{ เชนติเมตรต่อวินาที} \\ &\quad \times 1.697 \times 10^4 \text{ ต่อเซนติเมตร} \\ E_j &= 3.38 \times 10^{-12} \text{ เอิร์ก} \end{aligned}$$

แฟกเตอร์ P_j และ P_0 ของสถานะ 3p และ 3s มีค่า 6 และ 2 ตามลำดับ

$$\begin{aligned} \frac{N_j}{N_0} &= \frac{P_j e \times p}{P_0} \left(-\frac{E_j}{kT} \right) \\ \frac{N_j}{N_0} &= 3e \times p \frac{(-3.38 \times 10^{-12} \text{ เอิร์ก})}{(1.38 \times 10^{-16} \text{ เอิร์กต่อเคลวิน} \times 2500 \text{ เคลวิน})} \\ &= 1.67 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

ถ้าแทนอุณหภูมิ 2500 ด้วย 2510 จะได้

$$\frac{N_j}{N_0} = 1.7 \times 10^{-4}$$

จากตัวอย่างนี้พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10 องศาเคลวิน จำนวนอะตอมโซเดียมในสถานะกราดตื้นเพิ่มขึ้นร้อยละ 4 ความเข้มข้นของเส้นทั้งสองที่ออกมายังเพิ่มขึ้นด้วย การวิเคราะห์โดยใช้หลักการเปล่งรังสีออกมายังความคุณอุณหภูมิในเปลวไฟให้มีค่าคงที่

การวิเคราะห์โดยวิธีการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์ไม่ค่อยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เนื่องจาก การวิเคราะห์โดยวิธีทั้งสองวัดจากอะตอมที่ไม่ได้อยู่ในสถานะกระตุ้น การวิเคราะห์โดยวิธีการเปล่งรังสีอกมาจากโซเดียมโดยใช้เบลาไฟไฮโดรเจน-ออกซิเจนจะมีอะตอมโซเดียมในสถานะกระตุ้นเพียงร้อยละ 0.017 (ทำให้ปั๊ลรังสีอกมา) การวิเคราะห์โดยวิธีการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์ของอะตอมโซเดียมจะมีอะตอมที่สนใจอยู่ในสถานะพื้นร้อยละ 99.8 (ทำให้ดูดกลืนหรือให้ฟลูออเรสเซนซ์) แม้ว่าอุณหภูมิเพิ่ม 10 องศาเคลวิน อะตอมในสถานะกระตุ้นเพิ่มร้อยละ 4 แต่อัตราในสถานะพื้นยังคงไม่เปลี่ยนแปลง

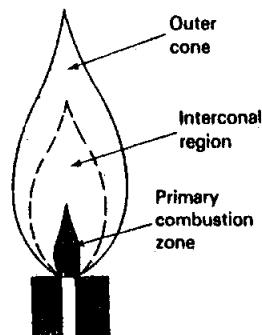
อุณหภูมิของเบลาไฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ไม่มีผลต่อการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์โดยตรง เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน จะเปลี่ยนจำนวนอะตอมในสถานะพื้นน้อยมาก แต่มีผลต่อการวิเคราะห์โดยทางอ้อม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นกระบวนการการอะตอมไม้ซ์เพิ่มขึ้น จำนวนอะตอมที่อยู่ในเบลาไฟเพิ่มขึ้น จึงมีการชนกันมากขึ้น ทำให้เส้นกว้าง ความสูงของพีคลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม อะตอมจะมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น มีผลทำให้ความกว้างเนื่องจากผลของด็อพเพอร์เพิ่มขึ้น และยังทำให้ความเข้มข้นของอะตอมที่เป็นแก๊สเพิ่ม มีผลทำให้เกิดความกว้างเนื่องจากความดันด้วย การวิเคราะห์โดยวิธีการวัดการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์ จึงต้องควบคุมอุณหภูมิ

วิธีการวัดการดูดกลืนโดยอะตอมและฟลูออเรสเซนซ์ขึ้นกับจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้น เนื่องจากจำนวนอะตอมในสถานะพื้นมีมากกว่าสถานะกระตุ้น การวิเคราะห์โดยวิธีทั้งสองจึงไวกว่าการวิเคราะห์โดยหลักการเปล่งรังสี วิธีการดูดกลืนวัดผลต่างปริมาณแสง P_o และ P_s ถ้าปริมาณทั้งสองมีค่าต่างกันไม่มาก ผลที่วิเคราะห์ได้จะผิดพลาดมาก

โครงสร้างเบลาไฟ (Flame Structure)

บริเวณที่สำคัญของเบลาไฟได้แก่ แทนการเผาไหม้ที่หนึ่ง (primary combustion zone) แทนที่เกิดปฏิกิริยา (reaction zone or interconal region) และกรวยนอก (outer cone) รูป 10-13 ขนาดและรูปร่างของแทนหรือบริเวณเหล่านี้ขึ้นกับอัตราส่วนเชื้อเพลิงต่อออกซิเดนต์รวมทั้งชนิดเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์ แทนการเผาไหม้ที่อยู่ในสุดมีสีน้ำเงินเกิดจากแทนสเปกตรารของ C_2 , CH และอนุมูลอื่น ๆ บริเวณนี้ความร้อนยังไม่อยู่ในสมดุล การวิเคราะห์จึงไม่ใช้เบลาไฟบริเวณนี้ บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาหรือบริเวณอินแทร์โคลนอลเป็นบริเวณที่ครบเบลาไฟบริเวณนี้มีปริมาณไฮโดรคาร์บอนสัมพันธ์กับปริมาณออกซิเดนต์ (สีน้ำเงิน) ถ้าเป็นเบลาไฟที่ได้จากแก๊สอะเซทิลีน มากกว่าอากาศหรืออะเซทิก_acidมากกว่าในตรัสออกไซด์จะมีความสูงหลายเซนติเมตรและมีลักษณะที่สนใจจะลายเป็นอะตอมอิสระ การ

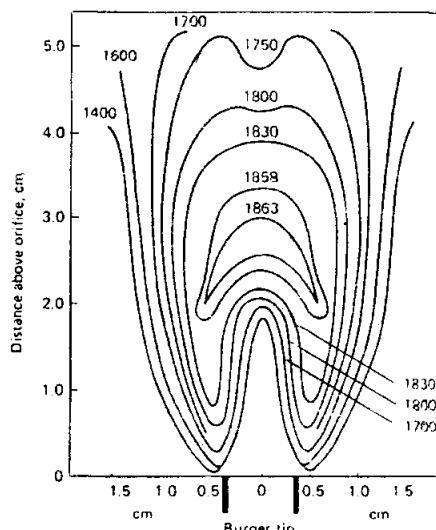
วิเคราะห์จึงนิยมใช้เบลว่าไฟบริเวณนี้ ส่วนกรวยนอกเป็นเขตปฏิกิริยาที่สอง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากบริเวณที่เกิดปฏิกิริยานี้จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ห้องส้อมเกิดโมเลกุลที่เสถียร



รูป 10-13 แผนภูมิของเปลวไฟ อากาศ-อะเซติลีน

รูปหน้าเสี้ยวของเปลวไฟให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการต่าง ๆ ของสารที่เกิดในเปลวไฟ จากรูปนี้ 10-13 แสดงถึงบริเวณที่เปลวไฟมีสมบัติเหมือนกันเมื่อตั้งปริมาณเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์ พารามิเตอร์ของเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์มีผลต่ออุณหภูมิ องค์ประกอบ เชิงเคมี ความดูดกลืนและความเข้มรังสีหรือความเข้มฟลูออเรสценซ์

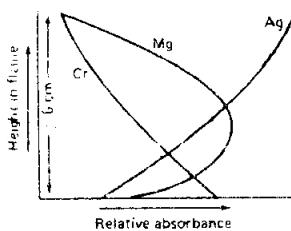
รูปหน้าเสี้ยวของอุณหภูมิ (Temperature Profile) รูป 10-14 รูปหน้าเสี้ยวของอุณหภูมิที่มีต่ออะตอมมิกส์เบก trostko อยู่ อุณหภูมิสูงสุดอยู่เหนือแกนการเผาไฟมัชชันแรก วิธีการเปล่งรังสีออกมาก็ต้องใช้ช่องเล็กๆ ยาวเข้าไปกับสเปลว่าไฟเพื่อให้ผลวิเคราะห์แม่น



รูป 10-14 รูปหน้าเสี้ยวของอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของเปลวไฟอากาศกับแก๊สธรรมชาติ

เพลเมอบซอร์บันซ์ไฟฟ์ (Flame Absorbance Profile) รูป 10-15 ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนรังสีของธาตุสามชนิดกับความสูงของเปลวไฟ แมกนีเซียมดูดกลืนรังสีสูงสุดบริเวณช่วงกลางเปลวไฟ ความดูดกลืนของแมกนีเซียมเพิ่มขึ้นเมื่ออะตอมอยู่ห่างจากฐานเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ เพราะจำนวนอะตอมแมกนีเซียมอยู่ในเปลวไฟนานมากขึ้น ช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแมกนีเซียมจะถูกออกซิไดร์ส บริเวณนี้ความดูดกลืนลดลงเนื่องจากมีแมกนีเซียมออกไซด์เกิดขึ้น ออกไซด์ของแมกนีเซียมดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นต่างไปจากอะตอมแมกนีเซียม ดังนั้น เมื่อต้องการวิเคราะห์แมกนีเซียมให้มีความแม่นสูงสุดต้องปรับความสูงเปลวไฟให้ความดูดกลืนสูงสุดเนื่องจากผลทั้งสองนี้

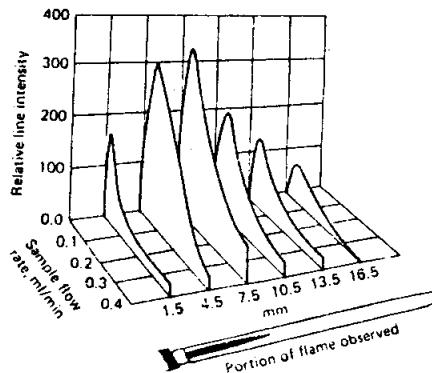
เงินเป็นธาตุที่เสียร่องไม่เกิดเงินออกไซด์ ดังนั้น ความดูดกลืนจึงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มระยห่างเปลวไฟจากฐาน โครเมียมเกิดโครเมียมออกไซด์ที่เสียร ความดูดกลืนจึงลดลงเมื่อเพิ่มระยห่างจากเปลวไฟ (โครเมียมออกไซด์ดูดกลืนรังสีค่อนละความยาวคลื่นกับโครเมียม) เปลวไฟต่างกันจึงหมายในการวิเคราะห์ธาตุที่มีสมบัติต่างกัน



รูป 10-15 เพลเมอบซอร์บันซ์ไฟฟ์ที่มีต่อธาตุสามชนิด

อีมิชันไฟฟ์ (Emission Profile) รูป 10-16 ความเข้มของรังสี ที่เปล่งออกมากจากอะตอมแคลเซียมเมื่อใช้เปลวไฟโซเดียมเจน บริเวณหน้าของการเผาไหม้ที่หนึ่งมีรังสีออกมากสุด จากรูปนี้ ความเข้มรังสีที่เปล่งออกมากยังขึ้นกับอัตราเร็วของสารตัวอย่างที่ผ่านเข้าสู่เปลวไฟ ตอนแรกความเข้มของเส้นที่เปล่งออกมากเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่ออัตราเร็วของอนุภาคที่เข้าสู่เปลวไฟเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีจำนวนอะตอมแคลเซียมเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราการไหหลารตัวอย่างมาก อุณหภูมิของเปลวไฟลดลง ความเข้มจึงลดลง

แทนสเปกตรของโมเลกุลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยวิธีการเปล่งรังสี ความดูดกลืนรังสีสูงสุดพบที่ส่วนล่าง ๆ ของเปลวไฟ เช่น แคลเซียมให้แทนสเปกตรในช่วงความยาวคลื่น 540-560 นาโนเมตร เนื่องจากมีโมเลกุล CaOH ในเปลวไฟ ความเข้มสูงสุดของแทนเปล่งออกพบที่บริเวณการเผาไหม้ขึ้นที่หนึ่ง ความเข้มแทนเปล่งออกมลดลงอย่างรวดเร็ว ตรงบริเวณอินเทอร์คอนาล (บริเวณที่เกิดปฏิกิริยา)



รูป 10-16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของเส้นแคลเซียมกับอัตราการไหกต่าง ๆ กันของสารละลายตัวอย่างในเปลวไฟ ไขขายาโนเจน-ออกซิเจน

อุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์การเปล่งรังสีโดยใช้เปลวไฟ (เฟลมอีมิสชันสเปกโตรสโคปี) ต้องมีตัวทำแสงเอกสารทำหน้าที่แยกรังสีที่มีปริมาณน้อย ๆ ที่ออกจากสารตัวอย่างกับรังสีที่ออกจากเปลวไฟ การวิเคราะห์โดยใช้หลักการนี้ต้องปรับตำแหน่งของเปลวไฟให้เหมาะสมกับช่องเล็กกว้างเข้า เพื่อให้การวิเคราะห์ดีที่สุด

อะตอมไนเซอร์สำหรับอะตอมมิกสเปกโตรสโคปี

(Atomizers for Atomic Spectroscopy)

อะตอมไนเซอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์อะตอมมิกสเปกโตรสโคปีมีสองชนิด อะตอมไนเซอร์แบบใช้เปลวไฟ (Flame atomizer) และอะตอมไนเซอร์แบบไร้เปลวไฟ (Nonflame atomizer) หรืออิเล็กโตรเทอร์มอล

อะตอมไนเซอร์แบบใช้เปลวไฟใช้ในการวิเคราะห์การเปล่งรังสีโดยอะตอมหรือการปล่อยโดยอะตอม การดูดกลืนโดยอะตอมหรืออะตอมมิกแอนซอร์บชันและอะตอมมิกฟลูอเรสเซนซ์ อะตอมไนเซอร์แบบใช้เปลวไฟประกอบด้วยเนบูลไรเซอร์ (nebulizer) และตะเกียง (burner) เมื่อผ่านของเหลวเข้าไปในเนบูลไรเซอร์เกิดละอองลอย (aerosol) ภายในห้องสเปรย์ละอองลอยผ่านเข้าสู่เปลวไฟโดยมีขั้นตอนการเกิดดังนี้

1. ตัวทำละลายระเหยออกเกิดอนุภาคเกลือของแข็งที่มีขนาดเล็ก ขั้นตอนนี้เรียกวิการคายตัวทำละลาย (Desolvation)
2. ของแข็งนี้เปลี่ยนไปสู่สถานะแก๊ส ขั้นตอนนี้เรียกวิการกลั่ยเป็นไอ (vaporization)

3. โมเลกุลที่อยู่ในสถานะแก๊สแตกตัวเกิดอะตอมหรืออนุมูลที่เป็นกลาง ขั้นตอนนี้เรียกว่าการอะตอมไไมซ์ (atomization) อะตอมที่เป็นกลางทำหน้าที่ดูดกลืนรังสีในร่อง AAS และ AFS ส่วน FES อะตอมที่เป็นกลางและอยู่ในสถานะกระดิ่นปล่อยรังสีออกจากอะตอมที่เป็นกลางของชาตุที่ต้องการวิเคราะห์ขึ้นกับประสิทธิภาพของเพลวไฟ

4. อะตอมที่เป็นกลางอาจเปลี่ยนไปสู่สถานะกระดิ่นหรือเกิดการแตกตัวเป็นไออ่อนเนื่องจากการชนกับอะตอมอื่น ๆ ในเพลวไฟ ปรากฏการณ์นี้เกิดกับเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งสามวิธี

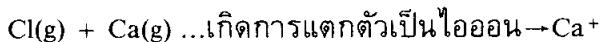
ตัวอย่าง ละอองลอยเดลเซียมคลอไรด์อาจเกิด

ละอองลอย : $\text{CaCl}_2 \text{ (aq)}$

การถ่ายตัวทำละลาย : $\text{CaCl}_2 \text{ (s)}$

การกลایเป็นไอ : $\text{CaCl}_2 \text{ (g)}$

การเกิดอะตอม :



(ปล่อยรังสี 399.3 และ 396.8 นาโนเมตร)

เกิดสถานะกระดิ่น $\rightarrow \text{Ca}^*$

(ปล่อยรังสี 422.7 นาโนเมตร)

เกิดปฏิกิริยากับแก๊สในเพลวไฟโดย

- ร่วมกับอะตอมออกซิเจน $\Rightarrow \text{CaO}$

(แตกรังสี 606, 622 นาโนเมตร)

- ร่วมกับ $\text{OH} \Rightarrow \text{CaOH}$

(แตกรังสี 554 นาโนเมตร)

แฟกเตอร์ที่มีผลต่อการเนบูลาizer ได้แก่ ความหนืด Η ความหนาแน่น ρ และแรงตึงผิวของสารละลาย อัตราการไหลของแก๊สในเนบูลาizer Q_{gas} อัตราการไหลของสารละลายที่ถูกดูดขึ้น Q_{liq} ความเร็วของแก๊สที่ใช้ในการเนบูลาizer η ปริมาตร-ผิวหรือเชาเตอร์มันเส้นผ่าศูนย์กลางของหยดของเหลว d_o เป็นไมโครเมตร แฟกเตอร์นี้เขียนเป็นสมการได้

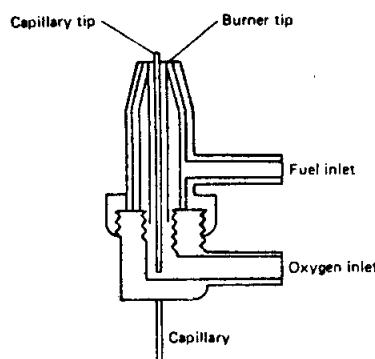
$$d_o = \frac{585}{\eta} \left(\frac{r}{p} \right)^{0.5} + 597 \left(\frac{\eta}{(rp)^{0.5}} \right)^{0.45} 1000 \left(\frac{Q_{\text{liq}}}{Q_{\text{gas}}} \right)^{1.5} \quad \dots \dots (10.2)$$

การวิเคราะห์สารตัวอย่างมีความแม่นยำสูงเมื่อเตรียมสารตัวอย่างให้คล้ายกับสารมาตรฐานมากที่สุด ความหนืดและแรงตึงผิวของสารทั้งสองเท่ากัน (ไม่ควรใช้สารละลายที่มีปริมาณกรดเกลือมากกว่าร้อยละ 0.5)

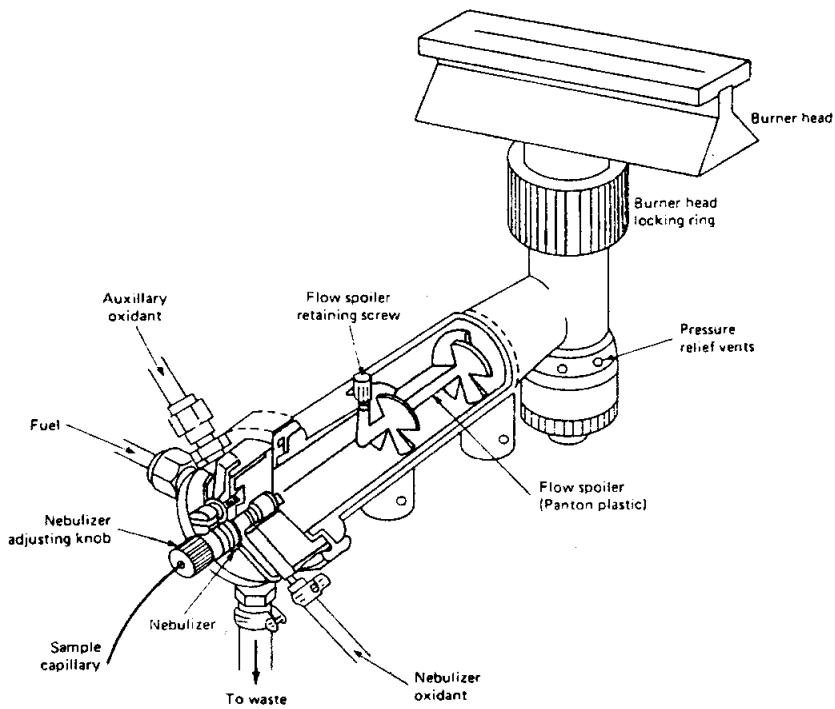
อะตอมไมเซอร์แบบใช้เบลว่าไฟมีสองชนิด แบบที่ใช้สารละลายตัวอย่างหั้งหมดเข้าสู่เบลว่าไฟ (total consumption) หรือการไหลแบบบันปวน (turbulent flow) และแบบที่สารละลายตัวอย่างผสมล่วงหน้าก่อนเข้าสู่เบลว่าไฟ (premixed) หรือแบบแผ่นแบบ (laminar flow)

ตะเกียงแบบที่สารละลายหั้งหมดเข้าสู่เบลว่าไฟหรือแบบบันปวน ดังรูป 10-17 เมนู-ไลเซอร์และตะเกียงรวมเป็นชุดเดียวกัน สารละลายตัวอย่างผ่านเข้าสู่หลอดเล็ก ๆ และถูกเนบูลาizerโดยเชือเพลิงและออกซิเจนต์ อัตราการไหลของสารละลายตัวอย่างมีค่า 1 ถึง 3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ตะเกียงแบบนี้ใช้ปริมาณสารตัวอย่างหั้งหมดเข้าสู่เบลว่าไฟ ตะเกียงแบบนี้ไม่มีการระเบิดและเบลว่าไฟย้อนกลับ แต่ตะเกียงแบบนี้มีทางเดินแสงสั้นจึงมักมีปัญหาเกี่ยวกับการอุดตันที่ปลายตะเกียงและมีเสียงดัง ปัจจุบันไม่นิยมใช้ตะเกียงแบบนี้

ตะเกียงที่มีการไหลแบบแผ่นแบบ (Laminar Flow Burner) รูป 10-18 สารตัวอย่างถูกเนบูลาizerโดยออกซิเจนต์ที่ไหลผ่านหลอดรูเล็ก ๆ (capillary tube) เป็นละอองลอย ละอองลอยจะผสมกับเชือเพลิงข้าสู่แบบพิล (baffle) หรือที่กั้น เม็ดสารละลายที่มีขนาดใหญ่จะตกออกมาทางช่องทึ้งของ เม็ดสารละลายที่มีขนาดเล็กผ่านเข้าสู่ช่องตะเกียงที่มีเบลว่าไฟยาว 5 หรือ 10 เซนติเมตร ตะเกียงแบบนี้ให้เบลว่าไฟเรียบ สภาพไวและความต่อเนื่องในการวิเคราะห์ชาตุ โดยใช้ตะเกียงแบบนี้ได้เนื่องจากทางเดินแสงยาว ตะเกียงแบบนี้ไม่ค่อยมีการอุดตันข้อเสียของตะเกียงแบบนี้สารตัวอย่างที่เข้าสู่ตะเกียงมีน้อย (ประมาณร้อยละ 5) แต่ปริมาณสารตัวอย่างผสมล่วงหน้าก่อนที่เข้าสู่เบลว่าไฟเป็นตัวแทนปริมาณสารตัวอย่างหั้งหมด ภายในห้องผสมของตะเกียงแบบนี้อาจเกิดการระเบิดได้ถ้ามีเบลว่าไฟย้อนกลับ ตะเกียงบางรุ่นจึงมี (กะบังลม) (diaphragm) ลดความดันออกเพื่อกันการระเบิด



รูป 10-17 ตะเกียงแบบบันปวน (สารละลายหั้งหมดเข้าสู่เบลว่าไฟ) (turbulent burner)



รูป 10-18 ตะเกียงที่มีการไหลแบบแผ่น (Laminar flow burner)

อุปกรณ์ควบคุมเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์ (Fuel and Oxidant Regulators) อัตราการไหลของเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์มีผลต่อการวิเคราะห์โดยไฟล์สเปกโทรสโคปีมาก องค์ประกอบของเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์ที่ใช้ในการทดลองจะต้องไม่ซึ่งแปรไปตามความเหมาะสม ปกติใช้เปลวไฟแบบปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric) หรือการเผาไหม้สัมบูรณ์ การวิเคราะห์โลหะที่เกิดโลหะออกไซด์ต้องใช้เปลวไฟรีดิวช์ (เชื้อเพลิงมาก) อัตราการไหลของเชื้อเพลิงและออกซิเดนต์ต้องสม่ำเสมอ คุณได้จากปุ่มนังคับความดันที่อุปกรณ์และที่บังคับความดันจากแหล่งให้เชื้อเพลิงและออกซิเดนต์

ข้อเสียของการอะตอมไนซ์โดยใช้เปลวไฟ สารละลายที่ฉีดเข้าสู่ตะเกียงแบบใช้สารตัวอย่างทั้งหมดหรือปั่นปวนและแบบผสมสารตัวอย่างล่วงหน้าก่อน สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งต้องนำมาละลายก่อน สภาพไวในการวิเคราะห์ขึ้นกับห้องเนบูลาร์ สารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์เพียงร้อยละ 10 เท่านั้นที่เกิดการอะตอมไนซ์ในเปลวไฟ

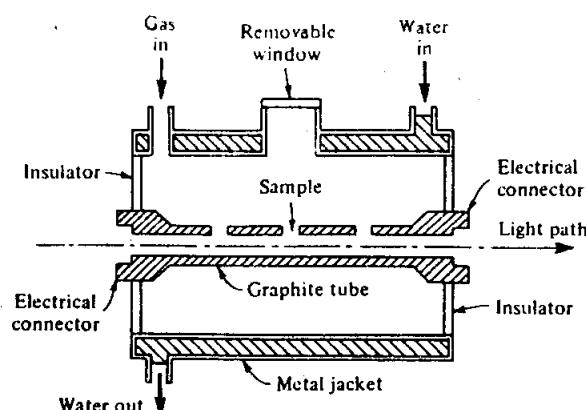
เวลาที่อะตอมอยู่ในทางเดินแสงของเครื่องสเปกโทรสัน (ประมาณ 10^{-3} วินาที) อะตอมที่ทำหน้าที่ดูดกลืนหรือปล่อยรังสีขึ้นกับความเร็วของแก๊สที่อยู่ในเปลวไฟ สมมติว่า

เวลาที่ต้องใช้วัดสัญญาณคุณภาพหรือปล่อยจากอะตอมที่อยู่ในสถานะคงที่ (steady) ที่เกิดจากโมเลกุลภูมิศาสตร์มีค่า 10 วินาที ปริมาณรังสีที่ต้องอยู่ในการเดินแสงและอยู่ในสถานะสมดุลในช่วงเวลาที่มีค่าเท่ากับ $10 \div 10^{-3}$ เท่ากับ 10^4 เท่า ปริมาณที่อยู่ในลำรังสีขณะได้ขณะหนึ่ง ความเข้มข้นของอะตอมที่อยู่ในเปลวไฟถูกจำกัดโดยผลของการเจือจางที่เกิดจากอัตราการไหลของแก๊สที่ไม่ถูกเผาไหม้ แก๊สนี้ทำหน้าที่ส่งผ่านและของลอยและเป็นตัวออกซิไดร์สในเปลวไฟ ความเข้มของอะตอมยังถูกจำกัดด้วยการขยายตัวของแก๊สในเปลวไฟขณะเกิดการเผาไหม้

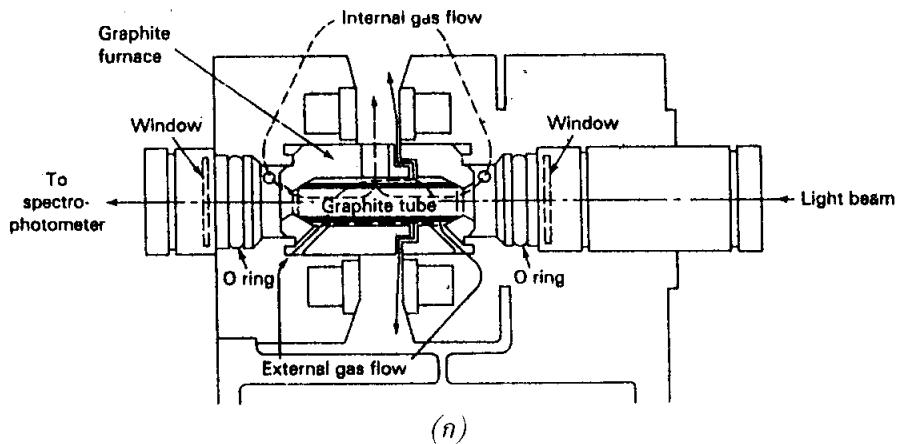
การอะตอมไม้ซ์แบบไร์เปลวไฟ Electrothermal Atomizers

การอะตอมไม้ซ์แบบไร์เปลวไฟ มีสภาพไวสูง เพราะว่าการอะตอมไม้ซ์เกิดในช่วงเวลาสั้นและมีช่วงชีวิตในการเดินแสงนาน (เป็นวินาทีหรือมากกว่านี้) ปกติการอะตอมไม้ซ์แบบไร์เปลวสูงกว่าแบบใช้เปลว 100 ถึง 4000 เท่า การอะตอมไม้ซ์แบบไร์เปลวใช้สารตัวอย่างน้อย (เป็นไมโครกรัมเดซิเมตร) ก่อนการอะตอมไม้ซ์สารตัวอย่างจะเกิดการคาย้ำที่อุณหภูมิต่ำ เกิดการเผาไหม้เป็นเส้าถ่านบนผิวคาร์บอนหรือแท่นกาลัม หรือวัสดุตัวนำที่ร้อนและมีอุณหภูมิสูงกว่าเกิดการคาย้ำ ตัวนำที่ใช้อาจเป็นหลอดกลวง แท่งหรือแผ่นเรือ หรืออ่างยาวย เมื่อหมดชั้นตอนนี้กระแสจะเพิ่มขึ้นอย่างเร็ว (หลายร้อยแอมป์ร์) จนทำให้อุณหภูมิสูง 2000 ถึง 3000 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างเกิดการอะตอมไม้ซ์ในช่วงเวลาสองสามมิลลิวินาที หรือวินาทีจากนั้นด้วยความคุณภาพดีที่สุดของอะตอมไม้ซ์ โดยจัดให้ทางเดินแสงอยู่เหนือตัวนำความร้อน

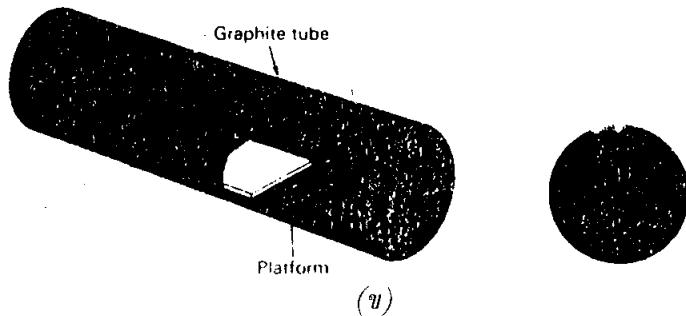
อุปกรณ์ที่ใช้หลักการอะตอมไม้ซ์ด้วยไฟฟ้ามีสามส่วน อุปกรณ์ที่ใช้อะตอมไม้ซ์หรือหัวงาน (work head) แหล่งจัดหากำลัง และอุปกรณ์ที่ใช้ควบคุมและจัดหาก๊สเชื้อ



รูป 10-19 (ก) เป็นพื้นที่หน้าตัดของอะตอมไม้ซ์แบบไร์เปลวไฟฟ้า



(n)



(y)

รูป 10-19 (ก) ภาพพื้นที่หน้าตัดของเตาเผากราไฟต์
 (ข) L'vov แพลทฟอร์ม และการอัดวงในเตาเผากราไฟต์

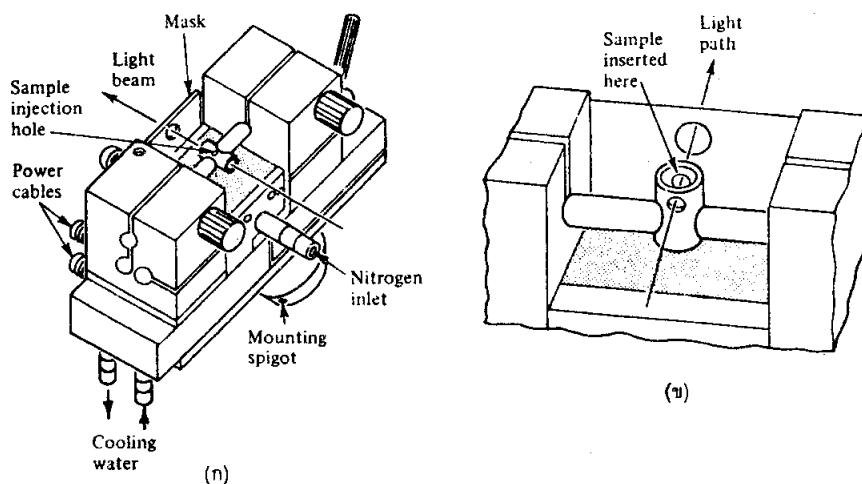
การอะตอมไนซ์เกิดในหลอด (ท่อ) แกรไฟต์ รูปทรงกระบอกที่มีปลายเปิดทั้งสองข้าง ตรงกลางมีช่องสำหรับใส่สารตัวอย่างจากไมโครปิปเปต หลอดนี้ยาวประมาณ 5 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายในน้อยกว่า 1 เซนติเมตร หลอดแกรไฟต์นี้ถอดเปลี่ยนได้ หลอดนี้สัมผัส กับเตาเผากราไฟต์ทั้งสองด้าน โดยรอบเตาเผาจะมีน้ำเย็นหล่อ ระบบแก๊สเฉียบแยกเป็น ส่วนต่อน แก๊สเฉียบที่ให้หล่อผ่านด้านนอกป้องกันไม่ให้อาการจากข้างนอกทำปฏิกิริยากับ หลอดแกรไฟต์ แก๊สเฉียบที่ให้หล่อเข้าด้านในจะมีการให้หล่อเข้าสองทิศทาง โดยเข้าทางด้าน ปลายของหลอดแกรไฟต์ และให้หล่อออกทางช่องใส่สารตัวอย่าง แก๊สนี้ทำหน้าที่ไล่อากาศ และพาไอของเมทริกซ์ระหว่างการให้ความร้อนสองระยะแรก และป้องกันไม่ให้ไอเมทริกซ์ ติดอยู่กับผังเตาเผาด้านใน หน้าต่างควอตซ์ที่ติดกับเตาเผาทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อาการ จากห้องเข้าไปในเตาเผา การระเหยและการเผาไหม้ทำให้เกิดสัญญาณดูดกลืนเบล็คกราวน์

รูป 10-19(ข) เป็นหลอดแกรไฟต์แบบ L'vov แพลทฟอร์ม เซลล์แบบนี้นิยมใช้กับ เตาเผากราไฟต์ แพลทฟอร์มทำจากแกรไฟต์และวางไว้ใต้ช่องใส่สารตัวอย่าง เมื่อให้ความร้อน

แก่สารตัวอย่างที่อยู่บนแพลทฟอร์ม สารจะขยายตัวและเปลี่ยนเป็นรูปเด็กๆ ขณะที่อุณหภูมิของหลอดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ความร้อนจากหลอดจะแผ่รังสีให้แพลทฟอร์ม ทำให้แพลทฟอร์มร้อนช้ากว่าหลอด การอะตอมไนซ์จึงเกิดช้ากว่าหลอดแกเร่ไฟต์ การอะตอมไนซ์บนแพลทฟอร์มให้ผลวิเคราะห์ดี เพราะอุณหภูมิในแพลทฟอร์มค่อนข้างคงที่ (เปลี่ยนแปลงน้อย) พีคที่ได้จะเรียกว่าเด็ก

รูป 10-20 เป็นแบบถ่ายแกเร่ไฟต์ (A) ที่จัดวางไว้ระหว่างชั้วไฟฟ้าสองชั้ว (B) ที่ทำจากวัสดุชนิดเดียวกัน รอบๆ ถ้วยนี้มีแก๊สเฉียบผ่าน โลหะชุด (C) เป็นชุดที่จัดไว้เพื่อบาധความร้อนด้วยน้ำเย็น

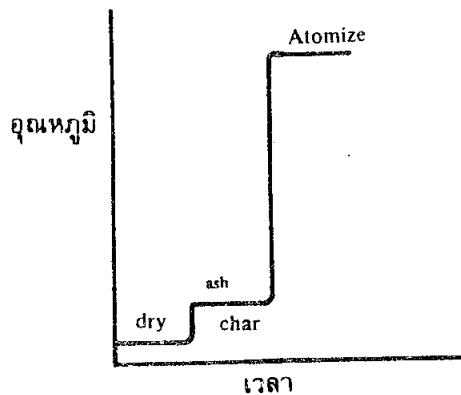
รูป 10-20 (ก) เป็นแบบแห่งการบอนอุปกรณ์นี้เป็นเตาเล็กๆ อยู่ระหว่างชั้วแกเร่ไฟต์ ส่องชั่วที่มีน้ำเย็นไหลผ่านเตายาว 9 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ใส่สารตัวอย่างได้ 10 ไมโครลิตรบานส์เดซิเมตร สารตัวอย่างใส่ในหลอดที่ใส่สารตัวอย่างที่เรียบ ภายในหลอดมีช่องใส่สารได้ถึง 25 ไมโครลิตรบานส์เดซิเมตร หลอดนี้อยู่กลางเตาเปลี่ยนเป็นถ่ายได้โดยวางถ้วยในแนวตั้งระหว่างชั่วไฟฟ้าทั้งสอง ที่ใส่ตัวอย่างแบบถ่ายใช้ได้กับสารตัวอย่างของแข็งหรือสารที่ต้องเติมสารเคมีลงไปทำปฏิกิริยา ก่อนเจิงวิเคราะห์ได้ อุปกรณ์หลอดหรือถ้วยควรบอนเคลือบด้วยไฟโรไลติกแกเร่ไฟต์เพื่อความทนทาน แห่งการบอนถูกออกแบบให้ส่ง่ายเจิงต้องผ่านแก๊สเฉียบไปใต้อุปกรณ์นี้แม้ว่าจะหุ้มไฟโรไลติกแกเร่ไฟต์ก็ตาม ถ้าการวิเคราะห์ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนเรดิว์ แก๊สนี้จะถูกติดไฟทันทีที่ผ่านแห่งการบอนที่ถูกเผาจนร้อนแดง



รูป 10-20 อะตอมไนซ์นิดแห่งการบอน

- (n) แห่งการบอนในแนวตั้ง
- (u) ถ่ายการบอนในแนวตั้ง

สารตัวอย่างที่อยู่ในเตาเผานิดไร้เปลวไฟ ความร้อนของเตาเผาทำให้สารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาขึ้นสามขั้นตอน ความร้อนนี้อาจเพิ่มเป็นแบบอัตโนมัติตามเวลาที่ตั้งหรือให้ความร้อนคงที่แต่ละขั้นตอนตามต้องการแล้วจึงเพิ่มขึ้น ขั้นตอนที่เกิดในเตาเผาการทำให้แห้ง (dry) การไหม้ (ash หรือ char) และการอะตอมไไมซ์ (atomization) ขั้นตอนการทำให้แห้งใช้อุณหภูมิ 110-125 องศาเซลเซียส นาน 20 ถึง 30 วินาที เพื่อระเหยตัวทำละลายหรือเมทริกซ์ที่ระเหยง่าย ตัวอย่างจะอยู่ในรูปภาค (residue) ติดอยู่เป็นแผ่นบางหรือเม็ดบริเวณผิวด้านในของหลอดหรือแห้งแกร์ฟิลด์ ขั้นตอนการไหม้เริ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้สิ่งต่าง ๆ ไหม้ได้ เช่น เมทริกซ์ที่มีจุดเดือดสูงจะเริ่มระเหย เมทริกซ์ที่เป็นพลาสติกมันและน้ำมันจะถูกเผาให้แตกออกเป็นคาร์บอน (carbonize) ขั้นตอนนี้เป็นการเปลี่ยนสารที่วิเคราะห์ให้อยู่ในสภาพเคมีต่างกัน ขั้นตอนนี้อาจมีการสูญเสียสารที่ต้องการวิเคราะห์ถ้าอุณหภูมิที่ใช้เผาสูงเกินไปหรือเผาด้วยอุณหภูมิไม่สูงมากแต่เผานานเกิน ขั้นตอนที่สามเตาเผาได้รับกำลังสูงสุด เตาเผาจึงมีอุณหภูมิสูงจนทำให้สารที่วิเคราะห์เกิดการอะตอมไไมซ์ ขั้นตอนนี้จะเกิดการดูดกลืนรังสี ชั่วระยะเวลาหนึ่งดังรูป 10-21 เครื่องบันทึกต้องไว้พอที่จะตอบสนองสัญญาณที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วนี้ได้ โดยอ่านเป็นความสูงพีคหรือพื้นที่พีคเวลาที่ใช้ในการอะตอมไไมซ์ด้วยเท่งかるบอนนาน 2 ถึง 3 วินาที ด้วยเตาเผาแกร์ฟิลด์นาน 4 ถึง 8 วินาที



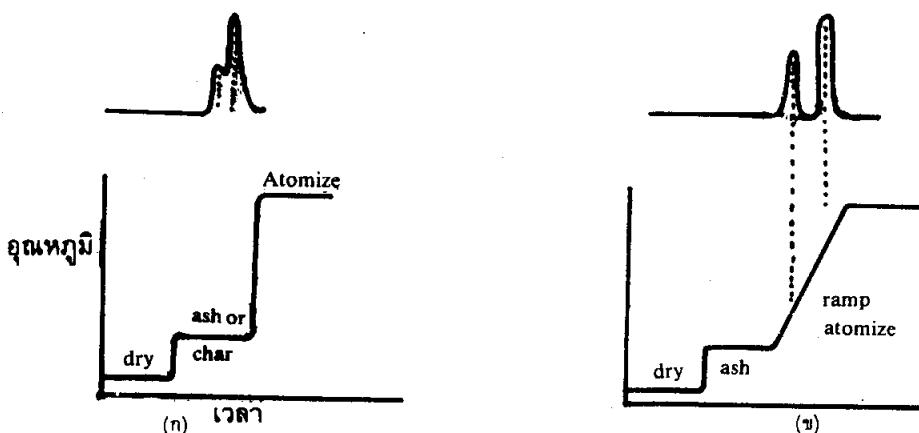
รูป 10-21 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลาของเตาเผาที่ได้รับความร้อนตามโปรแกรม

การอะตอมไไมซ์แบบไร้เปลวไฟวิเคราะห์สารตัวอย่างได้เกือบทุกชนิด เช่น ตัวอย่างที่มีตัวทำละลายอินทรีซ ของเหลวที่หนืด ของเหลวที่มีปริมาณเกลือมาก ของแข็งที่เป็นฝุ่นสารตัวอย่างเหล่านี้นำมายิเคราะห์ได้เลย สารตัวอย่างซึ่งวิเคราะห์ได้สะดวก เพราะว่าวัสดุอินทรีซทำลายได้ระหว่างขั้นตอนการเผา การอะตอมไไมซ์แบบไร้เปลวไฟสาร

ตัวอย่างอยู่ในทางเดินแสงนานกว่าการวิเคราะห์โดยใช้เพลาไฟ ขึ้นจำกัดการตรวจหาโดยใช้การอะตอมไมซ์แบบไร้เพลาไฟจึงสูงกว่าแบบเพลาไฟสองถึงสามเท่า การเผาและการอะตอมไมซ์สำคัญมาก จึงต้องควบคุมอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ให้เหมาะสม

ขั้นตอนการทำให้แห้ง การระเหยตัวทำละลายต้องเกิดขึ้นช้า ๆ และค่อยๆ เกิดเพื่อกันไม่ให้เกิดฟองหรือการกระเด็น สัญญาณดูดกลืนของขั้นตอนนี้เพิ่มขึ้นเนื่องจากการระเหยสารตัวอย่าง สัญญาณนี้ไม่ต้องแก้ค่าเบลลิกราวน์ สัญญาณที่เพิ่มขึ้นจะคงที่นานกับแกนเวลา (ไม่มีเส้นกະเพื่อมหรือยอดพีค) แสดงว่าอัตราเร็วในการให้ความร้อนพอดี ขั้นตอนการเผาที่ดีก็เหมือนขั้นตอนการทำให้แห้ง ปกติสารที่ต้องการวิเคราะห์จะไม่สูญเสียจนกระทั่งถึงอุณหภูมินึง หลังจากนั้นสัญญาณดูดกลืนจะเพิ่มอย่างรวดเร็ว สารอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกแยกสลายด้วยความร้อน (pyrolyze) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเกิดเป็นคาร์บอนสันฐาน (amorphous) จากนั้นถ้ามีอากาศหรือออกซิเจนเข้าไปในเตาเผาที่อุณหภูมนี้ (350 องศาเซลเซียส) กากการ์บอนจะถูกออกซิได้เป็นการ์บอนไดออกไซด์อย่างรวดเร็ว

ขั้นตอนสุดท้ายการแก้ค่าเบลลิกราวน์มีสองแบบ แบบแรกได้แก่ การอะตอมไมซ์แบบการเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้า ๆ ดังรูป 10-22 รูป 10-22 (ก) การเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็วพีคที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันไม่ได้ (พีคที่เกิดจากการดูดกลืนโดยอะตอมและพีคที่เกิดจากการดูดกลืนไม่จำเพาะ) รูป 10-22 (ข) การเพิ่มความร้อนอย่างช้า ๆ (ramp) พีคที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันได้ (พีคที่เกิดจากการดูดกลืนโดยอะตอมและพีคดูดกลืนไม่จำเพาะ) ถ้าใช้วิธีนี้แล้วยังแก้ค่าเบลลิกราวน์ไม่ได้ ต้องใช้วิธีการแก้ค่าเบลลิกราวน์โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่อง เพื่อจำกัดแบบพีคที่เกิดจากโมเลกุลดูดกลืนรังสีรับกวนพีคที่เกิดจากอะตอม ดังรูป 10-25 เครื่องสเปกโตรที่ตอบสนองไว เหมาะกับการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีของอะตอมแบบไร้เพลาไฟ

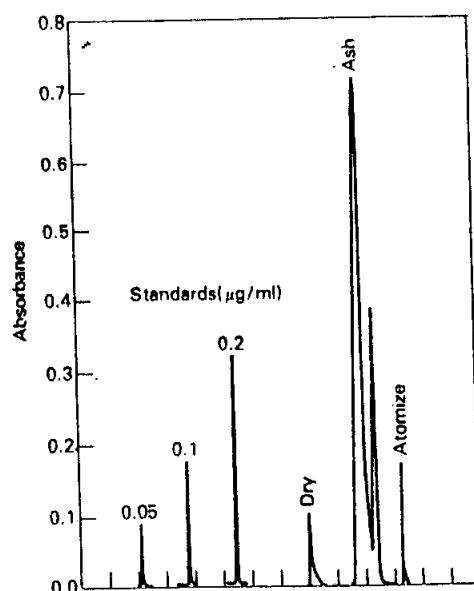


รูป 10-22 การวิเคราะห์พีคที่อยู่ใกล้กันโดยการเพิ่มความร้อนอย่างเร็ว (ก) เพิ่มความร้อนอย่างช้า ๆ (ข)

การอะตอมไม้ซีสารตัวอย่างด้วยเตาเผาเกรไฟต์ไม่ค่ออยรีโพร์ดิวซ์ เนื่องจากผลของเมทริกซ์ในสารตัวอย่างและรูพรุนในหลอดแกร์ไฟต์ วิธีแก้ทำโดยปรับคุณภาพหลอดแกร์ไฟต์ให้รูพรุนน้อยลง เนื่องจากสารที่วิเคราะห์และเมทริกซ์เพรเว็กซ์ไปในหลอด กระบวนการการอะตอมไม้ซีจึงเกิดช้าและต่ำกว่าความเป็นจริง ถ้าต้องการให้ผลวิเคราะห์ถูกต้องจะต้องเคลือบผิวแกร์ไฟต์ด้วยชั้นคาร์บอนที่ทนไฟ (pyrolytic carbon) ชั้นนี้จะปิดรูต่าง ๆ ที่อยู่ภายในหลอดแกร์ไฟต์ หลอดแกร์ไฟต์อาจเคลือบผิวด้วยชั้นไฟโรไอลิติกแกร์ไฟต์ได้ การเคลือบผิวทำโดยเผาหลอดให้ร้อนแล้วผ่านแก๊สเนื้อyleum กับไออกไซด์คาร์บอน เช่นมีเทนเข้าไปในหลอด

สัญญาณที่ออก (output signal) สัญญาณที่เครื่องตรวจหาด้วยจะมีค่าสูงสุดหลังจากการเผาผ่านไปสองถึงสามวินาที และสัญญาณที่วัดได้ลดลงเป็นคุณย์เมื่ออะตอมของธาตุที่สนใจหนีจากเตาเผาไป การเปลี่ยนสัญญาณเกิดขึ้นเร็ว (ปกติใช้เวลาัน้อยกว่า 7 วินาที) การบันทึกสัญญาณจึงต้องใช้เครื่องบันทึกที่มีสภาพไวสูง การทำปริมาณวิเคราะห์มักใช้ความสูงพีคมากกว่าพื้นที่พีค

รูป 10-23 เป็นสัญญาณที่ได้จากการอะตอมมิกแบบชอร์ปชันสเปกโกรโฟโตแบบใช้แท่งคาร์บอนอะตอมไม้ซีสาร การวิเคราะห์ปริมาณแตกต่างกันในน้ำสัมภาระป้อง ปริมาตร 2

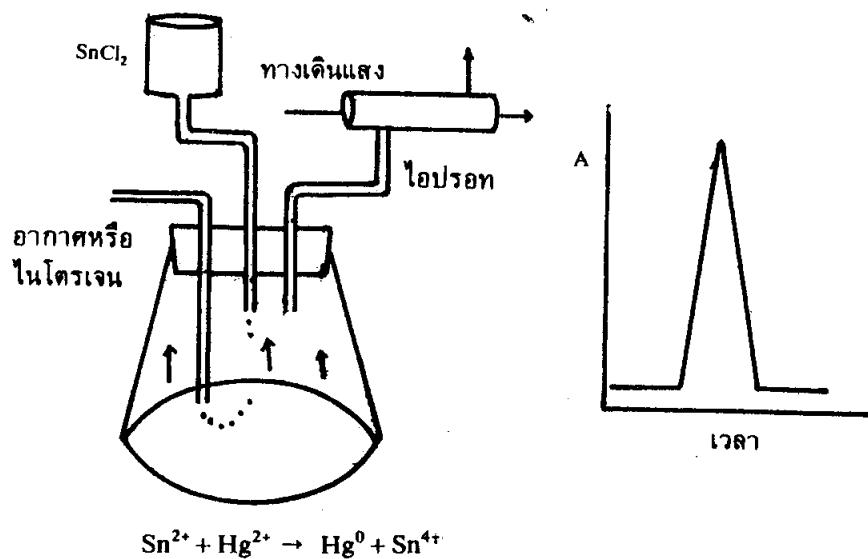


รูป 10-23 สัญญาณที่ได้จากการอะตอมไม้ซีน้ำสัมภาระแบบชอร์ปชันสเปกโกรโฟโตแบบใช้แท่งคาร์บอนอะตอมไม้ซีสาร การวิเคราะห์ปริมาณแตกต่างกันในน้ำสัมภาระป้อง ปริมาตร 2 มล. ใช้แก้วที่แก้ว 20 และ 60 วินาที เป็นพีคต่อ 20 และ 60 วินาที

ไมโครอุกบาก์เดซิเมตร กลุ่มพีคด้านขวาเป็นความดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า ระหว่าง การทำให้แห้งและการเผาไหม้อาจมีอนุภาคที่กระเจิงหรือดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นนี้ พีคสามพีคด้านซ้ายแทนความดูดกลืนของสารละลายมาตรฐานต่ำกว่า จากพีคด้านขวา วิเคราะห์ปริมาณต่ำกว่าในน้ำสัมประสิปองได้ 0.1 ส่วนในล้านส่วน (ไมโครกรัมต่อลูกบาก์ เซนติเมตร)

การระเหยทางเคมี (Chemical Vaporization)

การทำให้เกิดการระเหยโดยใช้สารเคมีเดิมลงไปในสารตัวอย่างเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ ที่ระเหยง่ายเพื่อใช้วิเคราะห์โดย AAS เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์มาตรฐาน บิสมัท เจอร์เมเนียม พลวง เชลเนียม ดีบุก และเทลลูเรียมที่เกิดสารประกอบไฮไดร์ดที่ระเหยได้ดีและยังใช้ วิเคราะห์ปอร์ท ระบบนี้ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดไฮปอร์ทหรือโลหะไฮไดร์ด เชลล์คาวอร์ตซ์ สำหรับใส่สารที่ดูดกลืนรังสี ตะเกียง เครื่องวัดการดูดกลืนอะตอม ก้าชีไฮไดร์ดเกิดจาก สารละลายตัวอย่างที่ส่องไปในสารละลาย 2 เปอร์เซ็นต์โซเดียมบอร์ไซไฮไดร์ด ในสภาพกรด โซเดียมไฮไดร์ดทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์โดยเดิมลงไปในสารละลายกรด แก๊สเนื้อยในโตรเจน หรืออาร์กอนที่ผ่านเข้าไปใช้ในการพาโลหะไฮไดร์ดจากแหล่งแหล่งแหล่งโลหะไฮไดร์ด เชลล์ที่ดูดกลืนรังสี ภายในเชลล์นี้มีเปลวไฟอากาศอะเซทิลีนทำหน้าที่สลายโลหะไฮไดร์ด



รูป 10-24 อุปกรณ์ไอเซ็นทรัลสัญญาณที่ได้

เป็นอะตอมอิสระที่สถานะพื้น สถานะแก๊ส ส่วนไออกอิมต้องใช้เปลวไฟช่วยในการวิเคราะห์รูป 10-24 เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่เกิดสารประกอบไฮไดรด์ที่ระเหยง่าย

เทคนิคนี้เพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ 10 ถึง 100 เท่า การวิเคราะห์ธาตุที่มีอันตรายเหล่านี้ใช้ปริมาณสารน้อยมากจึงเป็นการช่วยลดผลกระทบ

อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy)

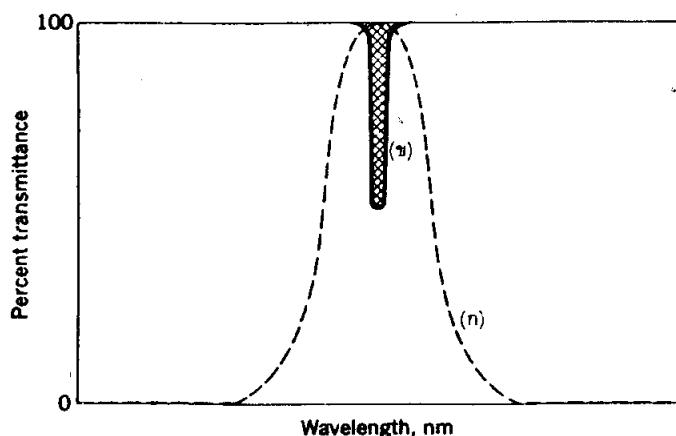
อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโตรสโคปีนิยมใช้ในการวิเคราะห์มากกว่าอะตอมมิกอิมิสชันและอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์

แหล่งกำเนิดรังสีของวิธีอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน

(Sources for Atomic Absorption (Methods)

การวิเคราะห์โดยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์ปชันมีความจำเพาะสูง เพราะเส้นดูดกลืนแคบ 0.002 ถึง 0.005 นาโนเมตร และอิเล็กทรอนิกแทรนซิชันของธาตุแต่ละชนิดต่างกัน ความกว้างของเส้นที่ได้จากการดูดกลืนแคบการวิเคราะห์โดยวิธีนี้จึงทำง่ายไม่เหมือนกับการดูดกลืนโดยไม่เลือก ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นเป็นไปตามกฎของเบียร์ เมื่อรังสีที่ใช้เป็นรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวและแทนความกว้างรังสีที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีแคบกว่าความกว้างของพีคดูดกลืนจึงใช้ตัวทำแสงเอกสารค์แบบธรรมด้าได้ ถ้าใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องกับตัวทำแสงเอกสารค์แบบธรรมด้า ตัวทำแสงเอกสารค์แบบธรรมด้าไม่สามารถแยกແນບความกว้างรังสีช่วงแคบ ๆ ได้ ดังนั้น จึงมีปริมาณรังสีที่ความยาวคลื่นอื่นผ่านมาก อะตอมของธาตุที่สนใจดูดกลืนรังสีช่วงความยาวคลื่นแคบ ๆ 0.002 ถึง 0.005 นาโนเมตร เพียงนิดเดียว ดังนั้นเครื่องตรวจหาจึงวัดปริมาณรังสีที่ออกมากเกินไปมีผลทำให้ค่าที่วัดได้ไม่ถูกต้อง

รูป 10-25 พื้นที่ได้เคอร์ฟ (g) ที่หาได้จากแหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องลดลงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการดูดกลืนของอะตอมเป็นเส้นแคบ b ค่า $\log P_0/P$ ที่วัดได้น้อยจึงไม่ค่อยถูกต้อง การวิเคราะห์โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องจึงไม่ค่อยดี ถ้าต้องการให้ค่าที่วิเคราะห์ได้มีความเที่ยงสูงต้องใช้ตัวทำแสงเอกสารค์ที่มีความสามารถในการแยกรังสีเพื่อให้รังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีเป็นแบบเส้น (line source)

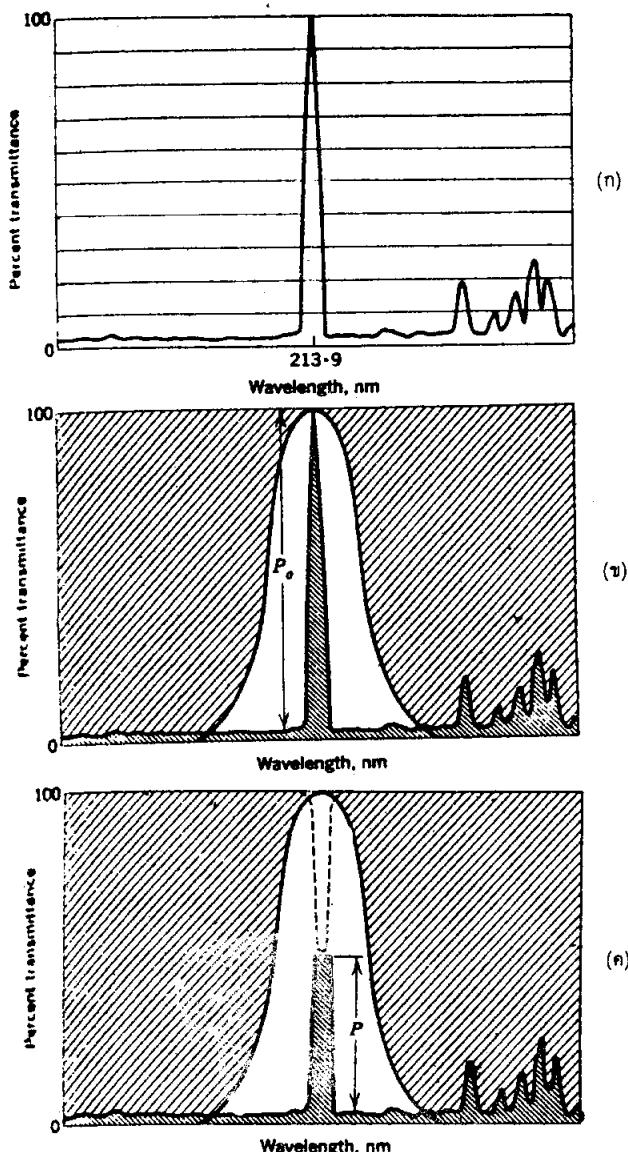


รูป 10-25 อะตอมดูดกลืนรังสีแบบต่อเนื่อง เครื่องตรวจวัดรังสีจากวัสดุอุกกาศตัวทำแสงเอกสารค์ เกอร์ฟ
 (ก) แทนแคนความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีที่ผ่านตัวทำแสงเอกสารค์
 (ข) แทนการดูดกลืนรังสีโดยอะตอมในเปลวไฟ

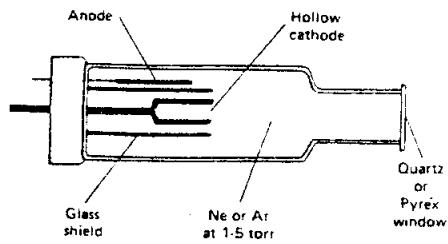
บัญหาเหล่านี้หมดไปเมื่อใช้รังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีที่ให้รังสีแบบเส้น (line source) เช่น ความยาวคลื่นแบบเส้นของโซเดียม 589.6 นาโนเมตรใช้ในการวิเคราะห์ธาตุโซเดียม แหล่งกำเนิดรังสีแบบเส้น (line source) เป็นหลอดที่แค่โถทำจากโซเดียม เมื่อส่องแสงไฟฟ้าเข้าไปในหลอดจะเกิดการปล่อยประจุ (discharge) ทำให้อิเล็กตรอนในสถานะพื้นกระโดดไปสู่สถานะกระตุ้น อะตอมในสถานะกระตุ้นไม่เสียรำไรปล่อยรังสีที่มีความยาวคลื่นเท่ากับความยาวคลื่นที่ใช้ในการดูดกลืน (เส้นรังสีแนวนอน) ภายใต้แหล่งกำเนิดรังสีจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลวไฟเพื่อตัดบัญหาความกาวงดือพเพอร์ ความกาวงของเส้นที่เปล่งออกมากีค่าน้อยกว่าความกาวงของเส้นที่ใช้ดูดกลืน ดังนั้น ปริมาณที่ลดลงเนื่องจากการดูดกลืนมีค่ามาก ($\log P_0/P$) การวิเคราะห์จึงแม่น ดังรูป 10-25

หลอดอลโลแคนโถ (Hollow Cathode lamp) เป็นแหล่งกำเนิดโดยอะตอมหลอดนีออน เป็นหั้งสูด แค่โถทำจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เป็นรูปทรงกระบอก ข้าวไฟฟ้าหั้งสองอยู่ในหลอดแก้วที่บรรจุด้วยแก๊สชนิดน้ำหรืออาร์กอนที่มีความดัน 1 ถึง 5 ทอร์ดังรูป 10-27 เมื่อให้ศักย์คร่อมข้าวไฟฟ้าหั้งสองจะเกิดการแตกตัวเป็นไออ่อนได้ e^- และ Ar^+ หรือ Ne^+ ไออ่อนนี้จะวิ่งไปที่ข้าวไฟฟ้า ถ้าให้ศักย์แก่ข้าวไฟฟ้าหั้งสองสูงพอ 300 โวลต์ แคทไอดีที่เกิดจากแก๊สเฉียบ (Ar^+ หรือ Ne^+) จะมีพลังงานจำนวนมากทำให้อะตอมโลหะหลุดจากผิวแค่โถให้กลุ่มอะตอมอิสระกระบวนการนี้เรียกวิสปัตเตอริง ไอของอะตอมโลหะที่ถูกสปัตเตอร์และอยู่ในสถานะกระตุ้นซึ่งไม่เสียรำไรปล่อยรังสีที่มีความยาวคลื่นเฉพาะອอกมา ไอของอะตอม

โลหะนี้จะแพร่ไปยังผิวแคโทดหรือผนังแก้วของหลอดทำให้ผิวแก้วมีสีดำ ส่วนอิเล็กตรอนริ่งไปที่แอโนด พร้อมกับให้กระแส 5-10 มิลลิแอมป์

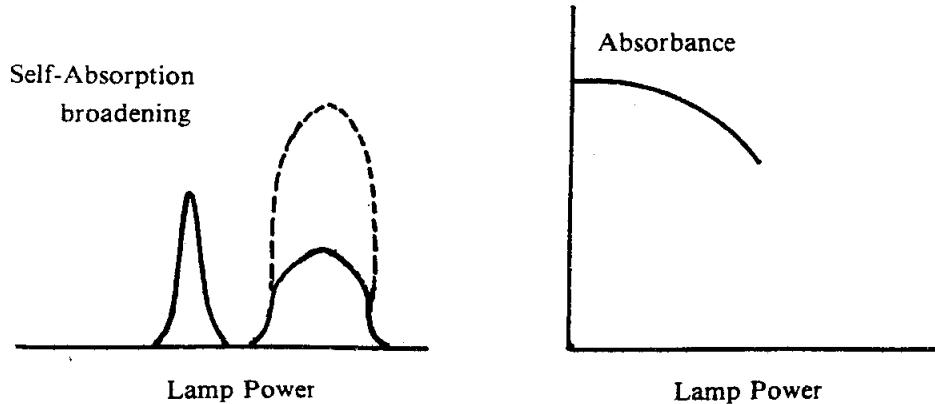


รูป 10-26 (n) สเปกตรัมของหลอดแคโทดที่ทำจากสังกะสีให้สีแลนต์มีสีชันที่ 213.9 นาโนเมตร (ขยายเพื่อให้มองเห็นได้ชัด)
 (u) เมื่อใช้ตัวทำน้ำเสียงของรังค์แยกสังกะสีโดยปรับให้ตรงคลังอยู่ที่ 213.9 นาโนเมตร
 (k) ความเข้มแสงของสีแลนต์สังกะสีลดลงเมื่อจะต้องสังกะสีที่เป็นไวนิลอะซีทีนสถานะพื้นถูกกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 213.9 นาโนเมตร



รูป 10-27 พื้นที่ที่น้ำดักหลอดส่องโลแก็ตโกล

แคโกลทำเป็นรูปทรงกรวยเพื่อให้ความเข้มแสงที่เกิดขึ้นอยู่ในบริเวณจำกัดของหลอด รูปทรงแบบนี้ช่วยให้อุ่นของอะตอมโลหะภาวะแคโกลได้ดีกว่าผิวแก้ว ประสิทธิภาพของหลอดส่องโลแก็ตโกลขึ้นกับรูปร่างและศักย์ที่ให้แก่หลอด ถ้าใช้ศักย์สูงกระแทกที่ได้มากความเข้มแสงจะเพิ่มขึ้นแต่จะมีผลทำให้ความกว้างดีอพเพอร์ของเส้นที่เปล่งออกมาก (emission line) เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อใช้กระแสมากจำนวนอะตอมที่ไม่ถูกกระตุ้นและอยู่ในกลุ่มอะตอมเพิ่มขึ้นด้วย อัตโนมัติที่ไม่ถูกกระตุ้นจะดูดกลืนรังสีที่ออกจากอะตอมที่ถูกกระตุ้น มีผลทำให้ความเข้มแสงของเหลลงกำเนิดรังสีลดลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการดูดกลืนร่วม (self absorption) ความเข้มแสงที่ลดลงจะลดลงมากสุดตรงกลางແบัวรังสีที่เปล่งออกมาก (emission band) ดังรูป 10-28



รูป 10-28 ผลของระยะที่ให้กับหลอดส่องโลแก็ตโกลที่มีต่อความเข้มแสง

หลอดหออลโลแครโตก็มีหลายชนิด หลอดหออลโลแครโตกาตุเดี่ยว (single element) และหลอดหออลโลแครโตกที่มีหลายกาตุผสมกัน (multi element) จึงใช้เคราะห์กาตุได้พร้อมกันหลายกาตุโดยปรับกระแสให้กับหลอดให้เหมาะสม

หลอดปล่อยประจุไร้ขั้ว (Electrodeless discharge lamps) หลอดปล่อยประจุไร้ขั้วเป็นแหล่งกำเนิดรังสีแบบเส้นและให้ความเข้มแสงสูงมาก (สูงกว่าหลอดหออลโลแครโตกันนี้ถึงสองเท่า) บริเวณหน้าต่างเป็นควร์ตซ์ ภายในหลอดบรรจุแก๊สเนื้อย ความดันสองสามบาร์ยกซึ่งอาจลื่นไม่โครเวฟ หรือความถี่คลื่นวิทยุที่มีความแรงสูง เมื่อหลอดนี้ได้รับพลังงาน อาร์กอนจะแตกตัวเป็นไอออน Ar⁺ และอิเล็กตรอน ไอออนอาร์กอนนี้อยู่ในสนามที่มีความแรงมากและถูกเร่งจนมีพลังงานมากพอและวิ่งไปชนไอโลหะเกิดอะตอมโลหะสถานะแก๊สและอยู่ในสถานะกระตุ้น ไอออนนี้ไม่เสถียรจะปล่อยรังสีแบบเส้นของอะตอมโลหะออกมาน หลอดปล่อยประจุไร้ขั้วมีเฉพาะกาตุบางกาตุเท่านั้น

การมอดูเลตแหล่งกำเนิดรังสี (Source Modulation) การวิเคราะห์การดูดกลืนอะตอมโดยเปลวไฟ เปลวไฟให้รังสีทำให้การวิเคราะห์ไม่แม่น การตัดการรับกวนจากเปลวไฟทำโดยจัดตัวทำแสงเอกสารค์ให้อยู่ระหว่างเปลวไฟและเครื่องตรวจหา แต่การจัดแบบนี้ไม่สามารถเอารังสีที่ออกจากเปลวไฟและมีความยาวคลื่นเท่ากับความยาวคลื่นที่ต้องการวิเคราะห์ออกได้ ภายในเปลวไฟอาจมีอะตอมอื่นที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและให้รังสีออกมาที่ความยาวคลื่นเดียวกับกาตุที่ต้องการวิเคราะห์ การแก้ปัญหานี้ทำโดยการมอดูเลตกำลังแสงที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสีให้ความเข้มของแสงเปลี่ยนด้วยความถี่คงที่ (ได้ความเข้มจากแหล่งกำเนิดรังสีแบบกระแสลับ) เครื่องตรวจหาจะวัดสัญญาณสองแบบ แบบแรกเป็นสัญญาณกระแสลับจากแหล่งกำเนิดรังสี แบบที่สองเป็นสัญญาณต่อเนื่องจากเปลวไฟ สัญญาณเหล่านี้จะเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้า ภายในเครื่องตรวจหาจะมีอุปกรณ์รองรับสัญญาณกระแสตรงออก ดังนั้น จะมีเฉพาะสัญญาณกระแสลับถูกขยายโดยเครื่องขยายกระแสลับ

อุปกรณ์ที่ใช้มอดูเลตรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีเป็นงานโลหะกลมวางอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดรังสีและเปลวไฟ งานกลมนี้จะถูกตัดออกบางส่วนเพื่อให้มีลำแสงผ่านได้ ส่วนที่ไม่ถูกตัดจะกันแสงไว้ เมื่อหมุนงานโลหะกลมตัวยอตราชีวุฒิที่ลำแสงจากแหล่งกำเนิดรังสีจะถูกตัดออกเป็นช่วงตามต้องการ การมอดูเลตรังสีอีกชีวิธีหนึ่งทำโดยการให้กำลังไฟฟ้ากับหลอดเป็นช่วง ๆ

อุปกรณ์สำหรับอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโถร์โกปี

(Instruments for Atomic Absorption Spectroscopy)

เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันมีแบบลำรังสีเดี่ยวและลำรังสีคู่ อุปกรณ์นี้ต้องมีตัวทำแสงเอกสารที่แยกเส้นที่สนใจออกจากเส้นที่ไม่สนใจได้ สเปกโถร์โถมิเตอร์แบบลำรังสีเดี่ยว (single beam spectrophotometer) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุต้องมีหลอดออลโลแคนโถดตามจำนวนธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งพัฒนา อะตอมไม่เชอร์และเกรตติงที่มีความสามารถในการแยกไม่สูงนัก เครื่องตรวจหาเป็นหลอดโฟโตแมลติพลายเออร์หรือแทรนเซิร์ฟอุปกรณ์ที่ใช้วัดการดูดกลืนรังสีโดยอะตอม การปรับเครื่องคล้ายกับอุปกรณ์การดูดกลืนโดยโมเลกุล การปรับกระแม่ดีทำโดยใช้วัตถุคำนั้นแสง การปรับ 100% T ทำโดยผ่านสารละลายแบบลึงค์ (อ้างอิง) เข้าไปในเบลาไฟหรือให้ใหม่โดยระบบอะตอมไม่เชอร์แบบไรเบลาไฟ ความส่งผ่านรังสีของสารตัวอย่างหาได้โดยผ่านสารละลายตัวอย่างแทนสารละลายอ้างอิง

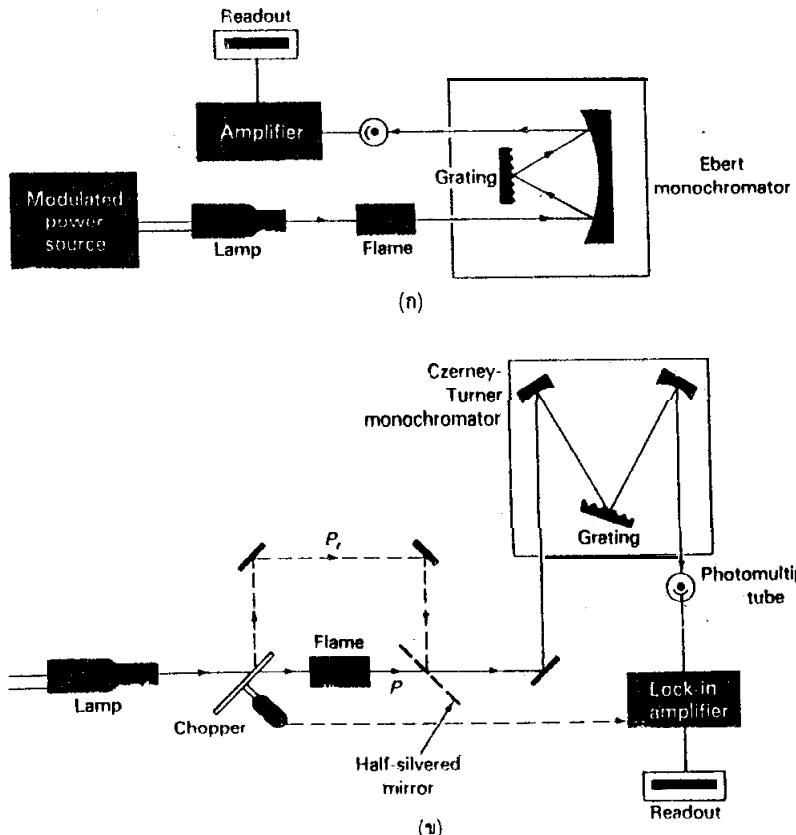
ตัวทำแสงเอกสารที่ใช้ในการวิเคราะห์การดูดกลืนหรือการเปลี่ยนรังสีโดยอะตอมต้องมีสมบัติ

1. ยอมให้เส้นความยาวคลื่นที่สนใจผ่าน ส่วนเส้นหรือแบบความยาวคลื่นใกล้เคียงที่เกิดจากแบบลึก gravitational ของเบลาไฟเป็นส่วนใหญ่ถูกกันไว้ ความกว้างของเล็กยาวควรปรับได้แคบถึง 0.05 นาโนเมตร
2. ตัวต้องการให้การวิเคราะห์มีความเที่ยงถูกต้องดี ต้องให้ปริมาณรังสีผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจมาก ดังนั้น ความกว้างของเล็กยาวควรเปิดให้กว้างที่สุดโดยไม่มีรังสีจากความยาวคลื่นอื่นมาบกวน (รังสีแบบลึก gravitational)
3. ตัวทำแสงเอกสารแยกความยาวคลื่นได้จาก 195 ถึง 850 นาโนเมตร
4. ความแม่นของความยาวคลื่นไม่จำเป็นต้องดีกว่า 1 นาโนเมตร เพราะว่าอุปกรณ์แบบนี้วัดความยาวคลื่นจำเพาะ (รังสีแบบเส้น)

การออกแบบอุปกรณ์ที่ใช้วัดการดูดกลืนหรือการเปลี่ยนรังสีโดยใช้เบลาไฟต้องพิจารณาการรับกวนของรังสีแบบลึก gravitational (แบบความยาวคลื่น) รังสีแบบลึก gravitational กิจจากความเข้มแสงของเบลาไฟ สปีชีส์ที่อยู่ในสถานะกระตุ้นเปลี่ยนรังสีอกมาและรังสีที่ลดเข้าไปมีความยาวคลื่นเดียวกับความยาวคลื่นที่วิเคราะห์ รังสีนี้ทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาด

อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโถร์โถมิเตอร์แบบลำรังสีเดี่ยว (single beam) จึงใช้หลักการมอตเตอเรลหรือสับ (chop) สัญญาณจากแหล่งกำเนิดรังสี มีหลอดออลโลแคนโถด

หรือให้เหล่งจัดหาพลังงานทำงานเป็นจังหวะ ๆ อะตอมไมเซอร์ เกรตติง หลอดไฟโคมัลติพลาเยอร์ ความเข้มแสงจากเบลวไฟเป็นแบบต่อเนื่อง เครื่องขยายสัญญาณจากหลอดวัดทำงานแบบกระแสลับ (ตอบสนองเฉพาะความเข้มแสงจากเหล่งกำเนิดรังสี) ดังรูป 10-29 (ก)



รูป 10-29 เฟลอนสเปกโตรไฟโคมิเตอร์ (ก) แบบลำรังสีเดียว (ข) แบบลำรังสีคู่

เครื่องสเปกโตรไฟโটอแบบลำรังสีคู่ (Double beam spectrophotometer) รูป 10-29 (ข) เป็นอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ ลำรังสีจากเหล่งกำเนิดรังสี (หลอดออกอลไลแครโนด) ถูกแยกโดยช้อพเพอร์ที่ติดกราจะกาง ลำรังสีคึ่งหนึ่งผ่านเบลวไฟส่วนลำรังสีอีกครึ่งหนึ่งผ่านกรากาง สำราบ ลำรังสีที่ออกจากกรากางจะถูกรวมกับลำรังสีที่ออกจากเบลวไฟโดยกรากาง สำที่ฉบับเงินไว้ครึ่งหนึ่ง และลำรังสีทั้งสองผ่านเข้าสู่ตัวทำแสงเอกสาร์แบบเซอร์นีเกอร์น่อร์ (Czerny Turner) หลอดไฟโคมัลติพลาเยอร์ทำหน้าที่เป็นแทรนซ์ดิไซเซอร์ ลำรังสีที่ออก

จากเครื่องตรวจหาผ่านเข้าสู่เครื่องขยายชีงทำหน้าที่สัมพันธ์กับการเคลื่อนที่ของชื้อพเพอร์ อัตราส่วนของสัญญาณระหว่างสารอ้างอิงต่อสัญญาณสารตัวอย่างถูกขยายอีกครั้งและ ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาแบบตัวเลข เข้มหรือเครื่องบันทึก อุปกรณ์บางชนิดสัญญาณที่ได้ จากลำรังสีอ้างอิงจะถูกลดลงทำให้มีขนาดพอ ๆ กับสัญญาณที่ได้จากการตัวอย่างโดยใช้ โพเทนชิโอมิเตอร์ ความส่งผ่านหรือความดูดกลืนรังสีวัดได้จากตำแหน่งของชุด漉ดที่ใช้สัมผัส

สำหรับการตรวจจับในเครื่องจะต้องมีก้อนชอร์ปชันแบบนี้คือสำหรับสีที่ไม่ผ่านเบลว่าไฟ ดังนั้น สำหรับสีนี้จะไม่มีการสูญเสียพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนหรือการกระเจิงโดยเบลว่าไฟ

ผลของเบลว่าไฟที่ไม่คงที่ (drift) หรือ (fluctuate) และผลของการเนบูลาร์สารตัวอย่าง แก้โดยการใช้อินเทอร์นาลสแตนดาร์ดหรือสารอ้างอิง อินเทอร์นาลสแตนดาร์ดเป็นธาตุ (หรือสารประกอบของธาตุ) ที่เดิมลงในสารตัวอย่างปริมาณแน่นอน สารอ้างอิงนี้ดูดกลืน หรือปล่อยรังสีค่อนและความยาวคลื่นกับสารตัวอย่าง วิธีอินเทอร์นาลสแตนดาร์ดยังช่วยลด ผลเนื่องจากความดันแก๊สในห้องเนบูลาร์ที่ไม่คงที่ ความดันนี้เกิดจากสารละลายมีความ หนืดเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณการเนบูลาร์ลดลง วิธีนี้ยังแก้ผลต่างของแรงตึงผิวและลดความ หนืดจากตัวรับกวน ล้วนข้อเสียของวิธีนี้คือต้องใช้เวลาในการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น ถ้าสารที่ต้อง การวิเคราะห์และอินเทอร์นาลสแตนดาร์ดมีสมบัติต่างกันมาก การวิเคราะห์จะมีความ ผิดพลาดมาก

การแทรกสอดสเปกตร้า Spectral Interference

การแทรกสอดในการวิเคราะห์โดยวิธีอะตอมมิกแอบชอร์ปชัน (เบลว่าไฟและไรเบลว่าไฟ) มีสองแบบ การแทรกสอดสเปกตร้าเกิดเมื่อสปีซีส์ที่รับกวนดูดกลืนหรือเปล่งรังสีใกล้เคียง หรือทับกับเส้นดูดกลืนหรือเส้นเปล่งรังสีที่ต้องการวิเคราะห์จนตัวทำแสงเอกสารค์แยกไม่ได้ การแทรกสอดเคมีเกิดจากกระบวนการการเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างการอะตอมไนซ์มีผลให้ความ ดูดกลืนเปลี่ยน

หลอดอลโลแคลโกลดเปล่งรังสีช่วงแคบ การแทรกสอดที่เกิดจากเส้นทับกันจึงมีน้อย การแทรกสอดสเปกตร้าจะเกิดเมื่อเส้นสองเส้นที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันไม่ได้ (ห่างกันน้อย กว่า 0.1 อังสตروم) เช่น เส้น วานเดียมที่ 3082.11 อังสตرومรับกวนเส้นดูดกลืนของอะลูมิเนียม ที่ 3082.15 อังสตروم การแก้การแทรกสอดนี้ทำโดยการวัดการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 3092.7 อังสตروم

การแทรกสอดสเปกตราเกิดจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้ให้เก็บดูดกลืนหรืออนุภาคที่ได้จากการเผาไหม้กระเจิงแสง แบบดูดกลืนและการกระเจิงจะลดปริมาณแสงที่ผ่านออกมารำคำให้ผลที่วิเคราะห์ได้มากกว่าที่เป็นจริง เชื้อเพลิงและออกซิเดนด์เป็นแหล่งของผลิตภัณฑ์เหล่านี้ การแก้ไขการแทรกสอดเนื่องจากการดูดกลืนและการกระเจิงแสงทำโดยการวัดความดูดกลืนจากการผ่านสารละลายเบลงค์เข้าไปในเปลวไฟ การแก้การแทรกสอดแบบนี้ใช้ได้ทั้งอุปกรณ์แบบลำแสงเดี่ยวและลำแสงคู่ แม้ว่าลำแสงอ้างอิงจากอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่จะไร้เปลวไฟ

ปัญหาการแทรกสอดที่สำคัญในการวิเคราะห์ได้แก่ เมทริกซ์ในสารตัวอย่าง ทำตัวเป็นแหล่งกำเนิดการดูดกลืนหรือการกระเจิงแสง เมทริกซ์จะลดปริมาณรังสีที่เข้าสู่เครื่องตรวจหาแต่ปริมาณรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีมีค่าเท่าเดิม ความดูดกลืนที่วัดได้จะสูงกว่าปกติจึงมีผลทำให้วิเคราะห์ความเข้มข้นได้มากกว่าที่เป็นจริง เช่นการหาปริมาณแบบเรียมที่มีโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทปน รูป 9.5 เส้นประแทنความยาวคลื่นแบบเรียมที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีอะตอมมิคเอนซอร์ปชันและถูกห้อมล้อมด้วยแบบดูดกลืนของ CaOH การกำจัด CaOH (แบบดูดกลืน) ทำโดยเพิ่มอุณหภูมิเปลวไฟโดยใช้ไนตรัสออกไซด์แทนอากาศแบบลำแสงคู่จะไร้เปลวไฟ

การแทรกสอดสเปกตรา อีกแบบเกิดจากการกระเจิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการอะตอมไมเมซ์ โดยมากเกิดกับสารละลายที่มีธาตุเหล่านี้ปนอยู่มาก เช่น Ti, Zr และ W ธาตุเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดโลหะออกไซด์ที่ทนไฟ โลหะออกไซด์เหล่านี้มีขนาด (เส้นผ่าศูนย์กลาง) ใหญ่กว่าความยาวคลื่นของรังสีจากหลอดอโอลไลแครก็อก จึงเกิดการกระเจิง

การแทรกสอดสเปกตราของเมทริกซ์ที่รบกวนการวิเคราะห์โดยการอะตอมไมเมซ์ ด้วยเปลวไฟพบไม่ค่อยมากและสามารถแก้ไขได้โดยการเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนเชื้อเพลิงต่อออกซิเดนด์ ถ้าทราบแหล่งกำเนิดการแทรกสอดให้เติมสารที่รบกวนปริมาณมากก่อนพอล์ฟในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน สารที่เติมลงไปต้องมีความเข้มข้นมากกว่าเมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่าง จนกระทั่งการแทรกสอดเนื่องจากเมทริกซ์ตัดกึ่งได้ สารที่เติมลงไปเรียก บัฟเฟอร์รังสี (radiation buffer)

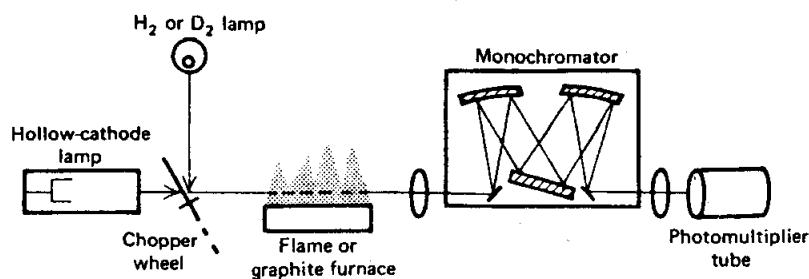
การแทรกสอดเมทริกซ์มีผลต่อการวิเคราะห์แบบไร้เปลวไฟมาก การแทรกสอดแบบนี้ทำให้ผลการวิเคราะห์ไม่แม่น (แบบใช้เปลวไฟให้ผลแม่นกว่า) การแทรกสอดเมทริกซ์ที่พบในการวิเคราะห์แบบไร้เปลวไฟอีกแบบหนึ่งคือ แบบดูดกลืนของโมเลกุลที่เกิดจากเมทริกซ์ ในสารตัวอย่างไม่สามารถตัวข anz ที่เกิดการอะตอมไมเมซ์ในช่วงเวลาสั้น ๆ

สารตัวอย่างที่มีธาโนเจนปนจะเกิดโลหะไฮไลต์ที่เสถียรขณะอะตอมไม้มีซ์ เช่น CaCl_2 , PbCl_2 , NaCl และ KCl สเปชีสเหล่านี้ให้แทนดูดกลืนในช่วงอัลตราไวโอลेट นอกจากนี้อนุภาคอินทรีย์ที่ไม่สลายตัวจะกระเจิงรังสี การแทรกสอดดังกล่าวเนี้ยแก้ไขโดยการแก้ค่าเบล็คกราวน์เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันแบบรีบลวจำเป็นต้องมีอุปกรณ์แก้ไขค่าเบล็คกราวน์มากกว่าแบบใช้เปลวไฟ

เทคนิคการแก้ไขค่าเบล็คกราวน์โดยวิธีอะตอมมิกแอบซอร์ปชันที่นิยมใช้มี

ก. การแก้ไขโดยใช้เส้นสองเส้น (The two line Correction Method) วิธีนี้ใช้เส้นอ้างอิงจากแหล่งกำเนิดรังสี เส้นอ้างอิงควรอยู่ใกล้เส้นที่วิเคราะห์มากที่สุด สารที่วิเคราะห์ต้องไม่ดูดกลืนเส้นอ้างอิง ถ้าความเข้มเส้นอ้างอิงลดลงแสดงว่าเมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่างดูดกลืนหรือกระเจิงรังสี ความเข้มเส้นอ้างอิงที่ลดลงใช้แก้ความดูดกลืนของเส้นที่วิเคราะห์

ข. วิธีแก้ไขโดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่อง (The Continuous Source Correction Method) วิธีนี้ใช้แหล่งกำเนิดรังสีสองชุด ชุดแรกเป็นหลอดซออลโลแคนโถดซึ่งให้รังสีแบบเส้น ชุดสองเป็นแหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องเป็นหลอดไฮโดรเจนหรือดิวเทอเรียมซึ่งให้รังสีต่อเนื่องช่วงอัลตราไวโอลेट ดังรูป 10-30 รังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีทั้งสองสลับ

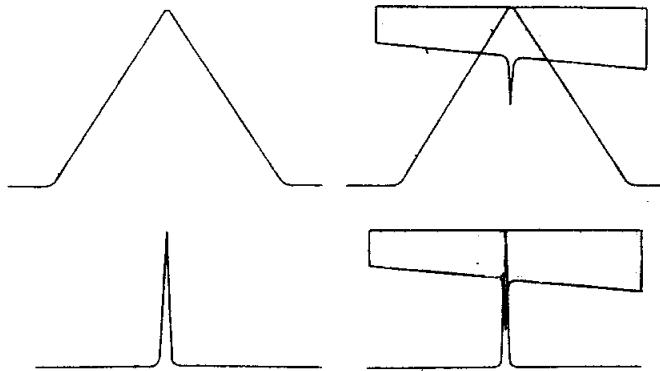


รูป 10-30 อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรฟิฟิลมิเตอร์ที่มีหลอดไฮโดรเจนหรือดิวเทอเรียมเป็นอุปกรณ์แก้ค่าเบล็คกราวน์

กันเข้าสู่บริเวณที่มีการอะตอมไม้มีซ์โดยช้อพเพอร์ ช้อพเพอร์ทำหน้าที่ให้สัญญาณแบบกระแสสลับผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหา เมื่อผ่านสารละลายน้ำตัวอย่างเครื่องตรวจหาจะทำหน้าที่เปรียบเทียบสัญญาณที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีสองชนิดมากกว่าผลต่างความเข้มสัญญาณที่วัดได้จากสารตัวอย่างและสารอ้างอิงจากหลอดซออลโลแคนโถดอย่างเดียว วิธีการนี้เป็นการแก้ค่าเบล็คกราวน์ และยังใช้แก้การดูดกลืนไม่จำเพาะ (non specific absorption) การดูดกลืนไม่จำเพาะเกิดจากการดูดกลืนรังสีที่สนใจโดยโมเลกุลที่อยู่ในเปลวไฟหรือการ

กระเจิงรังสีของอนุภาคที่อยู่ในเบลว่าไฟ ความกว้างช่องเล็กยาวต้องปรับให้พอดีเพื่อไม่ให้อะตอมของสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีแบบต่อเนื่อง ดังรูป 10-31 (ก) การดูดกลืนรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีชัลโลแคร์โอลโดยอะตอมและการดูดกลืนไม่จำเพาะมีค่า 0.3 หน่วยรูป 10-31 (ข) การดูดกลืนรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องโดยการดูดกลืนไม่จำเพาะมีค่า 0.1 หน่วย ตัวทำแสงเอกสารค์ที่ใช้มีความกว้างช่องเล็กยาวพอดีเพื่อ ดังนั้น การดูดกลืนรังสีโดยอะตอมมีค่า 0.3-0.1 เท่ากับ 0.2 หน่วย

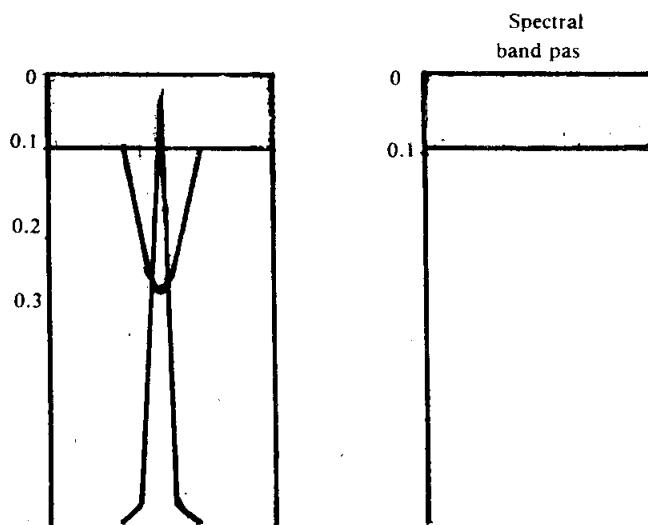
(ก) สเปกตรัมแบบต่อเนื่องของ
หลอดคิวเทอเรียม



การดูดกลืนของแบล็คกราวน์

(ข) สเปกตรัมแบบเส้น
ของหลอดชัลโลแคร์โอล

การดูดกลืนของอะตอมกับแบล็คกราวน์



รูป 10-31 (ก) อะตอมและไมเดกุลดูดกลืนรังสีหรือไมเดกุลกระเจิงรังสี แหล่งกำเนิดรังสีแบบเส้น

(ข) ไมเดกุลดูดกลืนหรือกระเจิงรังสี แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่อง

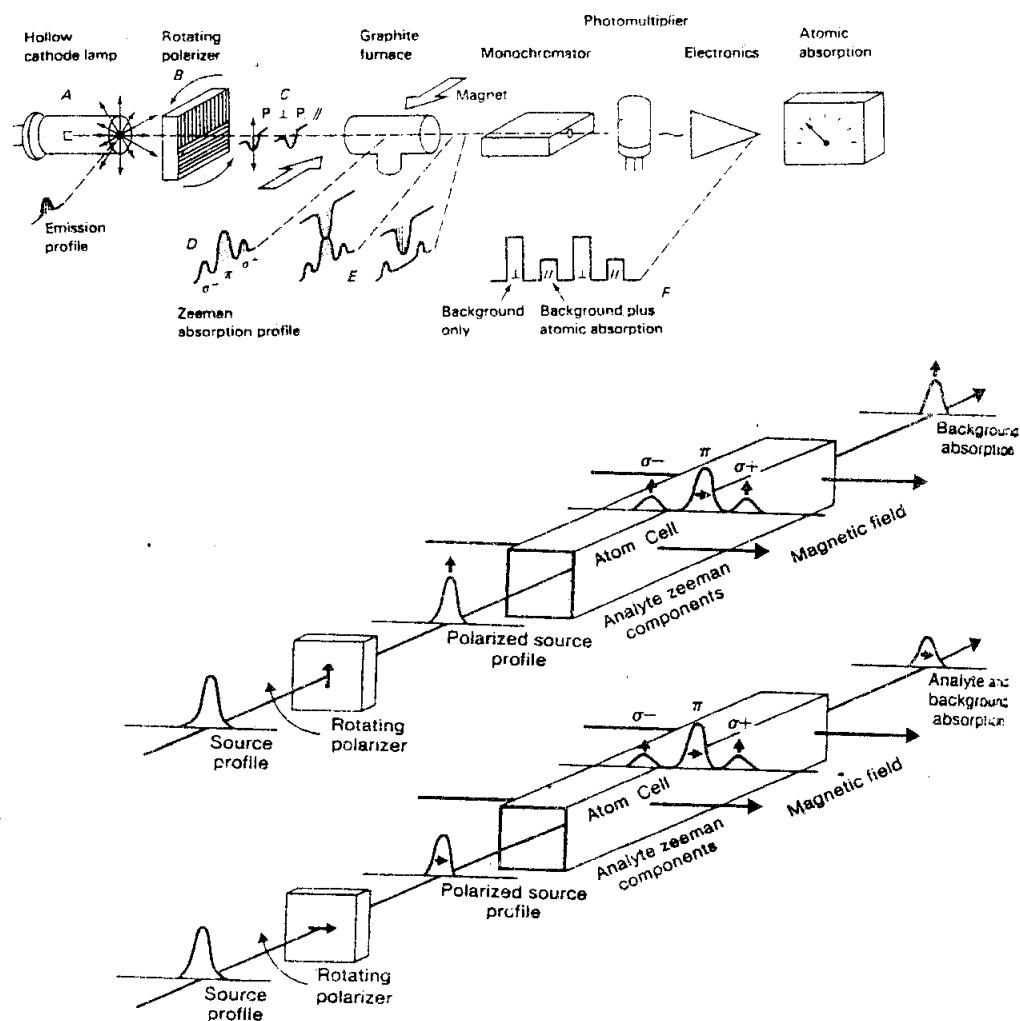
อุปกรณ์ที่ใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่องแก็คต้าเบลลิกกราวน์ จะมีสัญญาณต่อการรับกวนห้องเนื่องจากมีอุปกรณ์เพิ่มอีกสองชุด หลอดดิวเทอเรียม และซื้อพเพอร์ถ้าจัดแหล่งกำเนิดรังสีทั้งสองไม่ได้ การแก็คต้าเบลลิกกราวน์จะไม่ถูกต้องทำให้ผลที่วิเคราะห์ได้มากหรือน้อยกว่าที่เป็นจริง นอกจากนี้บริเวณที่ผลิตอะตอมอิสระอาจผลิตอะตอมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน องค์ประกอบของทางเคมีไม่เหมือนกัน การแจกแจงอนุภาคไม่เหมือนกัน หลอดดิวเทอเรียมให้ความเข้มรังสีในช่วงวิสิเบิลต์ (ความยาวคลื่นมากกว่า 350 นาโนเมตร ผลที่กล่าวนี้ทำให้การแก็คต้าเบลลิกกราวน์ได้ผลไม่สมบูรณ์)

ค. การแก็คต้าเบลลิกกราวน์โดยใช้ผลของซีเมน (Background Correction Based on the Zeeman Effect) อะตอมที่อยู่ในสถานะไออกซ์เจนแม่เหล็กที่มีความแรงสนามแม่เหล็กมาก (1 ถึง 10 กิโลเกาส์) อะตอมนี้จะแยกดับพลังงานอิเล็กทรอนิก ทำให้เห็นเส้นดูดกลืนหลายเส้น (แต่ละเส้นแทนแต่ละอิเล็กทรอนิกแทรนซิชัน) เส้นที่แยกออกจากมีความยาวคลื่นต่างจากเส้นเดิม 0.01 นาโนเมตร ความเข้ม (ความดูดกลืน) เส้นเดิมมีค่าเท่ากับความเข้มเส้นที่แยกออกจากรวมกัน ปรากฏการณ์นี้เรียกผลของซีเมน การแยกดับพลังงานของอะตอมนี้ขึ้นกับชนิดของอิเล็กทรอนิกแทรนซิชันที่เกิดขึ้น (กระบวนการดูดกลืน) รูป 10-32 แทนการแทรนซิชันแบบซิงเกลต์ เส้นไฟ(π) อยู่ตรงกลาง และเส้นซิกมา (σ) อยู่ทางด้านซ้ายและขวาของเส้นไฟ (ระยะห่างทั้งสองข้างเท่ากัน) เส้นไฟตรงกลางแทนความยาวคลื่นเดิม มีความดูดกลืนเป็นสองเท่าของเส้นซิกมาแต่ละเส้น ถ้าการแทรนซิชันเกิดขึ้นซับซ้อนมากจะมีการแยกเส้นไฟและเส้นซิกมาออกไปอีก

ผู้ผลิตเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันได้นำผลซีเมนมาประยุกต์ใช้แก็คต้าเบลลิกกราวน์ โดยใช้หลักการตอบสนองพีดูดกลืนทั้งสองแบบกับรังสีโพลาไรร์ เมื่อพิจารณาสารตัวอย่างขณะที่เกิดการอะตอมไม่ซ์ในเตาเผาแบบไร้เปลวไฟและมีสนามแม่เหล็กล้อมรอบ พีดไฟดูดกลืนรังสีรัฐบาลโพลาไรร์ที่มีศักดิ์ทางขนาดกับสนามแม่เหล็กภายนอก พีดซิกมาดูดกลืนรังสีรัฐบาลโพลาไรร์ที่ตั้งจากกับสนามแม่เหล็ก

รูป 10-32 เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันแบบไร้เปลวไฟใช้ผลของซีเมนแก็คต้าเบลลิกกราวน์ รังสีที่ไม่โพลาไรร์จากหลอดօอลโลแคนโถด (A) ผ่านเข้าสู่โพลาไรเซอร์ที่หมุนได้ B โพลาไรเซอร์ B ทำหน้าที่แยกรังสีที่ไม่โพลาไรร์เป็นสองลำรังสีรัฐบาลโพลาไรร์ที่มีศักดิ์ทางตั้งฉากซึ่งกันและกัน (C) ลำรังสีทั้งสองผ่านเข้าสู่เตาเผาแกร์ไฟต์ที่มีรูปร่างคล้ายรูป 10-19 สนามแม่เหล็กถาวรที่มีความแรง 11 กิโลเกาส์ ที่ล้อมรอบเตาเผาจะแยกดับพลังงานของสารตัวอย่างทำให้พีดดูดกลืนเป็นสามพีด (D) พีดตรงกลางจะดูดกลืนเฉพาะ

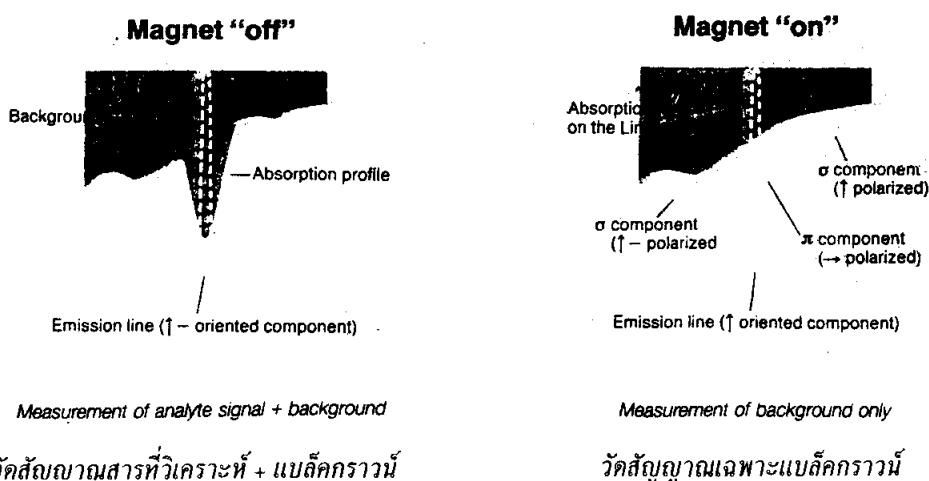
รังสีที่อยู่ในรั้งน้ำบโพลาไรส์กับสนามนี้ ขณะที่อยู่ในครึ่งจังหวะที่เหลือกำเนิดรังสีให้รังสีรั้งน้ำบโพลาไรส์สารที่วิเคราะห์และเมทริกซ์จะดูดกลืนรังสีรั้งน้ำบโพลาไรส์ π ได้รูป E ขณะที่อยู่ในอีกครึ่งจังหวะองค์ประกอบอื่น จะดูดกลืนรังสีรั้งน้ำบโพลาไรส์ของเหลว กำเนิดรังสีได้รูป D จังหวะนี้เป็นแบบดูดกลืนกว้างที่เกิดจากโมเลกุลดูดกลืนหรือกระบวนการรังสี (เมทริกซ์เท่านั้นที่ดูดกลืนรังสีหรือเรียกเป็นแบล็คกราวน์) สัญญาณที่ได้จากการทั้งสองจังหวะแสดงด้วยรูป F ระบบอิเล็กทรอนิกในเครื่อง (ที่ควบคุมสัญญาณ) จะลบความดูดกลืนของทั้งสองจังหวะ ความดูดกลืนที่ได้จะเป็นต่าที่แก้ค่าแบล็คกราวน์แล้ว



รูป 10-32 ภาพถูกใจของเครื่องออกซิเจนอะตอมมิกอบชาร์ฟแบบไนป์ล่าที่ใช้หลักเพิมแหนกท์แบบดีกกราวน์

เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันที่ใช้ผลของซีเมนแบบที่สองออกแบบให้สามารถแม่เหล็กล้อมรอบหลอดสหโลడ์โถด รังสีที่ออกจากหลอดเป็นรังสีรະนาบโพลาไรส์ในแนวตั้งและนานาเนื่องจากสนามแม่เหล็กนี้แล้วเข้าสู่ในของสารที่วิเคราะห์ (ภายใต้เตาเผาแร่ไฟต์) ผลต่างการดูดกลืนรังสีรະนาบโพลาไรส์ทั้งสองไม่เข้มกับค่าเบลลิกกราวน์ แต่จะเข้มกับความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ระบบซีเมนแก้ผลจากการกระเจิงได้ดีมาก เพราะรังสีรະนาบโพลาไรส์ทั้งสองทิศทางของแหล่งกำเนิดรังสีถูกกระเจิงเท่ากัน

อุปกรณ์รุ่นใหม่ใช้สนามแม่เหล็กกระแสสลับล้อมรอบแหล่งกำเนิดผลิตอะตอมอิสระสารตัวอย่าง ขณะที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก เครื่องตรวจหาจะวัดความดูดกลืนของธาตุที่สนใจกับเบลลิกกราวน์ ขณะที่มีสนามแม่เหล็กเครื่องตรวจหาจะวัดความดูดกลืนเฉพาะเบลลิกกราวน์ ดังรูป 10-33

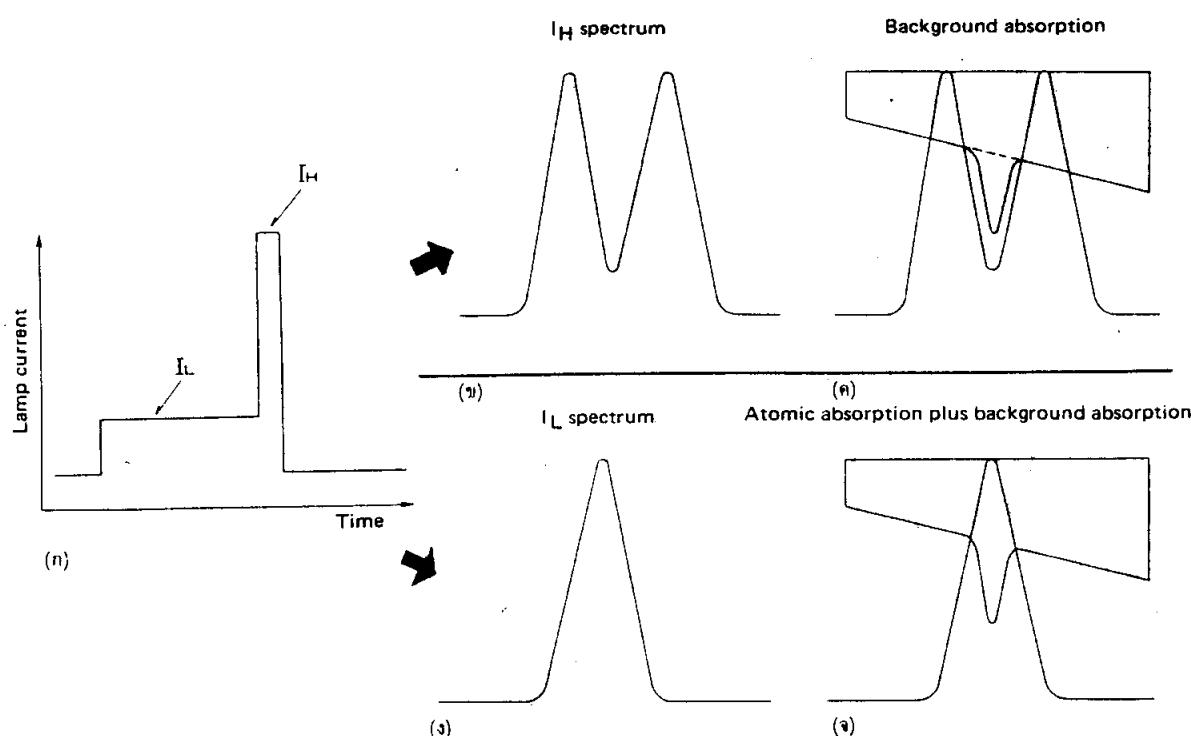


รูป 10-33 ความถูกคลื่นที่วัดได้ขณะมีและไม่มีสนามแม่เหล็ก

เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันแบบไร์เบลอที่ใช้ผลของซีเมนแก้ค่าเบลลิกกราวน์ให้ผลวิเคราะห์แม่น เนื่องจากการแก้ค่าเบลลิกกราวน์ได้มากถึง 1.0 (ความดูดกลืน 1.0) ค่าเบลลิกกราวน์ที่สูงอาจเนื่องมาจากสารอินทรีย์ที่อยู่ในสารตัวอย่างหลายตัวไม่หมด ขณะที่ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เกิดการอะตอมไม่ซึ ส่วนข้อเสียคือเครื่องมีราคาแพงมาก

ง. การแก้ค่าเบลลิกกราวน์โดยใช้แหล่งกำเนิดเซลล์รีเวอร์ชาล (Background Correction Based on Source Self Reversal หรือ Smith Heiftje) การแก้ค่าเบลลิกกราวน์โดยวิธีนี้ให้ผลดี

ราคากล้องถูกกว่าแบบที่ใช้ผลของซีเมนมาก การแก้ค่าเบล็คกราร์นโดยวิธีนี้ทำได้ในช่วงความยาวคลื่นกาวงกว่าการใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่อง วิธีนี้ใช้หลักการดูดกลืนร่วม (self absorption) หรือเซลล์เรเวอร์ชาลหรือ สมิต อิฟ์เจ ของรังสีที่เปล่งจากหลอดซอลโอลเคนโกลด์ ขณะเป็นกระแสสูง อะตอมในหลอดบางส่วนยังไม่ถูกกระตุ้นจะดูดกลืนรังสีที่ปล่อยจากสปีชีส์ที่กระตุ้นและกลับสู่สถานะพื้น รังสีที่เปล่งออกมาจึงเป็นแทนกาวง บริเวณตรงกลาง มีความเข้มแสงน้อยสุด ดังรูป 10-34 (ข) บริเวณนี้คือความยาวคลื่นของพีคดูดกลืน



รูป 10-34 การแก้ค่าเบล็คกราร์นโดยวิธีการดูดกลืนร่วม

- (ก) ความเข้มรังสีที่เปล่งจากหลอดซอลโอลเคนโกลด์ที่ได้รับกระแสสูงและค่า
- (ข) ความเข้มแสงที่ได้จากการใช้กระแสสูง เกิดการดูดกลืนร่วม ความเข้มแสงบริเวณนี้เป็นแทนกาวง ตรงพีคดูดกลืนมีความเข้มน้อยสุด
- (ค) เมื่อใช้กระแสสูง สัญญาณที่ได้เป็นสัญญาณการดูดกลืนของเบล็คกราร์น
- (ล) ความเข้มแสงที่ได้จากการใช้กระแสต่อ ความเข้มแสงบริเวณนี้เป็นแทนกาวงตรงพีคดูดกลืน นี่ความเข้มสูงสุด
- (จ) เมื่อใช้กระแสต่อ สัญญาณที่ได้เป็นสัญญาณการดูดกลืนของอะตอมและเบล็คกราร์น

การแก้ค่าเบล็คกราวน์ทำโดยกำหนดให้หลอดออลโลแคลโทดได้กระแสต่ำในช่วงเวลาหลายวินาที แล้วให้กระแสสูงในช่วงเวลาประมาณ 300 มิลลิวินาที ดังรูป 10-34 (ก) ขณะที่ให้กระแสต่ำ หลอดออลโลแคลโทดเปล่งรังสีดังรูป 10-34 (ง) ความดูดกลืนที่ได้เป็นความดูดกลืนของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์กับเมทริกซ์ (เบล็คกราวน์) ดังรูป 10-34 (จ) ขณะที่ป้อนกระแสสูงหลอดออลโลแคลโทดจะเปล่งรังสีดังรูป 10-34 (ข) ความดูดกลืนที่ได้เป็นความดูดกลืนของเมทริกซ์ ระบบอิเล็กตรอนิกจะทำหน้าที่ลบสัญญาณทั้งสองครั้ง ความดูดกลืนที่ได้จึงเป็นความดูดกลืนของธาตุที่วิเคราะห์ลบค่าเบล็คกราวน์แล้ว ขณะที่เปลี่ยนจากกระแสสูงเป็นกระแสต่ำ หลอดออลโลแคลโทดใช้เวลาเพื่อตัวเร็วมากเป็นมิลลิวินาที ดังรูป 10-34 (ก) การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ให้สัญญาณต่อการรับกวนสูงกว่าวิธีเหล่านี้ก็ได้รังสิต่อเนื่อง

2. การแทรกสอดทางกายภาพ (Physical Interference) ความหนาแน่นและแรงตึงผิวของสารละลายตัวอย่างและสารอ้างอิงมีค่าต่างกันมีผลทำให้อัตราการไหลของสารละลาย และขนาดของหยดของของเหลว (drop size) ต่างกัน สารละลายที่มีความหนาแนิดต่ำอัตราการไหลของสารละลายเข้าสู่อัตราการไหลของสารละลายที่มีแรงตึงผิวน้อยจะให้หยดของเหลวที่มีขนาดเล็ก ผลทั้งสองนี้ทำให้ปริมาณอะตอมที่อยู่ในเปลวไฟมากกว่าปกติ (วัดความดูดกลืนได้มากขึ้น) การแก้ไขการรับกวนแบบนี้ทำโดยใช้สารละลายตัวอย่างและสารมาตรฐานที่มีองค์ประกอบเหมือนกันมากที่สุด

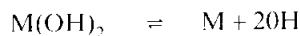
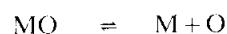
3. การแทรกสอดทางเคมี (Chemical Interference) การแทรกสอดแบบนี้พบมากกว่าการแทรกสอดเนื่องจากสเปกตร้า การวิเคราะห์ให้ได้ผลแม่นเจิงต้องปรับสภาพการทดลองที่เหมาะสม การแทรกสอดแบบนี้ได้แก่การเกิดสารประกอบที่ระเหยได้น้อย ปฏิกิริยา การแตกตัว และการแตกตัวเป็นไอออนและอิเล็กตรอน

การเกิดสารประกอบที่ระเหยได้น้อย (Formation of Compounds of low Volatility) การแทรกสอดแบบแรกเกิดจากแอนไอออนที่มีอยู่ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ทำปฏิกิริยา กับธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เกิดสารประกอบที่ระเหยได้น้อย ทำให้อัตราเร็วในการอะตอมไม่ซึ่งลดลงความดูดกลืนที่วัดได้จึงน้อยลง เช่น ความดูดกลืนของเคลเซียมที่มีความเข้มข้นคงที่ลดลงแบบเชิงเส้นเมื่อความเข้มข้นของแอนไอออน ชัลฟ์หรือฟอสฟेटเปลี่ยนจนอัตราส่วนแอนไอออนต่อแคทไออกอนเท่ากัน 0.5 การแทรกสอดแบบที่สองเกิดจากแคทไออกอน เช่นการวิเคราะห์แมกนีเซียมเมื่อมีอะลูมิเนียมปนธาตุทั้งสองจะรวมกันเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ทนไฟ ทำให้ความดูดกลืนที่วัดได้ลดลง

การแก้ไขการแทรกสอดเนื่องจากสปีชีส์ที่ระเหยได้น้อยทำโดย 1. ใช้เบลว่าไฟที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น เช่นใช้เบลว่าไฟในตัวสอดกไชค์อะเซทิกลิน 2. เติมสารที่ถ่ายสารประกอบทันไฟ (releasing agent) ลงไปปริมาณมาก ๆ สารนี้เป็นพากแคนท์ไอโอน ได้แก่ สารอนเชียมหรือแلنทดานัมคลอไรต์ สารนี้จะจับกับตัวแทรกสอดทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในรูปอะตอมอิสระ เช่นการวิเคราะห์แคลเซียมในสารละลายที่มีชัลเฟต หรือฟอสเฟตปนสารอนเชียมหรือแلنทดานัมจะไปปลดการแทรกสอดของชัลเฟตหรือฟอสเฟตทำให้แคลเซียมอยู่ในรูปอะตอมอิสระ 3. เติมสารป้องกัน (Protective agents) สารนี้ป้องกันการแทรกสอดเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่เสียรัตระเหยได้ง่าย สารเหล่านี้ที่นิยมใช้ได้แก่ อีดีทีเอ 8-ไฮดรอกซีคิโนลิน และอะพีดีซี (แอมโมเนียมไพรอริดินไดไทโอลาร์บามেต) เช่น อีดีทีเอ ใช้ในการวิเคราะห์ แคลเซียม เมื่อมีสารแทรกสอดพากอะลูมิเนียม ซิลิคอน ชัลเฟต และฟอสเฟต 8-ไฮดรอกซีคิโนลิน ใช้ในการวิเคราะห์แคลเซียมและแมกนีเซียมที่มีอะลูมิเนียมปน

ตัวอย่าง การวิเคราะห์แมกนีเซียมในสารตัวอย่างที่มีอะลูมิเนียมชัลเฟตปน อะลูมิเนียมชัลเฟตลดการผลิตอะตอมแมgnีเซียมอิสระในเบลว่าไฟอากาศอะเซทิกลินและทำให้อุณหภูมิของเบลว่าไฟลดลง ถ้าต้องการให้ผลการวิเคราะห์แม่น จึงต้องเลือกใช้เบลว่าไฟที่มีอุณหภูมิสูงในตัวสอดกไชค์-อะเซทิกลินเพื่อให้เกิดอะตอมแมกนีเซียมอิสระหรือเติมแلنทดานัมในตัวอย่างไป

สมดุลของการแตกตัว (Dissociation Equilibria) บริเวณส่วนที่ร้อนของเบลว่าไฟหรือเตาเผา สารที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในสถานะแก๊ส บริเวณนี้จะมีปฏิกิริยาการแตกตัวและการรวมตัวเกิดเป็นชาตุอิสระหรือสารประกอบ ปฏิกิริยาเหล่านี้ผันกลับได้ สมดุลของปฏิกิริยานี้เขียนเป็นสมการได้



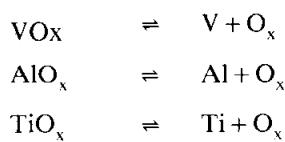
หรือเขียนอยู่ในรูปเกลือ



ปฏิกิริยาการแตกตัวของโลหะออกไซด์และไฮดรอกไซด์ ใช้หานิดของสเปกตรราเบล็งออกและดูดกลืนของชาตุ เช่น แอลคาไลน์เออร์ทออกไซด์ค่อนข้างเสียร พลังงานในการแตกตัวมากกว่า 5 อิเล็กตรอนโวลต์ โลหะแอลคาไลน์เออร์ทออกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ใน

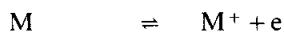
เบลว่าไฟให้การดูดกลืนเป็นแทนที่มีความเข้มมากกว่าเส้นที่ต้องการวิเคราะห์ เนื่องจาก พลังงานที่ได้จากการเบลว่าไฟน้อยกว่าพลังงานที่ใช้ในการแตกตัว ถ้าใช้เบลว่าไฟอุณหภูมิสูง มาก แทนดูดกลืนหรือเปล่งออกของโลหะแบบนี้จะลดลง ส่วนความเข้มของอะตอมหรือไอออน เพิ่มขึ้น การใช้เบลว่าไฟชนิดรีดิวช์ช่วยให้โลหะแอลค่าไลน์เริร์กออกไซด์และไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นอะตอมอิสระดี เช่น ความเข้มของเส้นโซเดียมลดลงเมื่อมี HCl อยู่ เหตุผลนี้อธิบายได้จาก อะตอมคลอรินที่เกิดจากการเติม HCl ลงไปทำให้อะตอมโซเดียมลดลง ความเข้มเส้นโซเดียม จึงลดลง

การแทรกสอดอีกแบบหนึ่งทำให้ความดูดกลืนเพิ่มขึ้น เช่น ความดูดกลืนของวานาเดียม เพิ่มขึ้นเมื่อมีอัลูมิเนียมหรือไทเทเนียมปนอยู่ การแทรกสอดนี้จะเห็นได้ชัดถ้าใช้เบลว่าไฟที่ใช้เชื้อเพลิงมาก ผลนี้อธิบายได้โดยสมมติว่าโลหะทั้งสามทำปฏิกิริยากับ O และ OH ที่มีอยู่ในเบลว่าไฟ ถ้าเบลว่าไฟมี O อยู่เขียนแทนได้ด้วย O_x สมดุลของปฏิกิริยาเหล่านี้เขียนแทนได้ด้วย



ถ้าเบลว่าไฟมีเชื้อเพลิงอยู่มากจะมีความเข้มข้น O_x น้อย อะลูมิเนียมหรือไทเทเนียม ที่ปนกับสารตัวอย่างไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ O_x ได้หรือทำได้น้อย ปรากฏการณ์นี้ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาแรกเลื่อนไปทางขวาและทำให้ปริมาณโลหะ (V) เพิ่มขึ้น ความดูดกลืน จึงเพิ่มขึ้น ถ้าวิเคราะห์ในเบลว่าไฟที่มีเชื้อเพลิงน้อยความเข้มข้นของ O_x จะมีค่ามาก เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอะตอมทั้งสามชนิด ปริมาณอะลูมิเนียมหรือไทเทเนียมที่มีอยู่จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วยังเหลือออกซิเจนอิสระอีก สมดุลของปฏิกิริยาแรกจึงไม่เปลี่ยน

การแตกตัวเป็นไอออนในเบลว่าไฟ (Ionization in flames) การแตกตัวเป็นไอออน ของอะตอมและโมเลกุลในเบลว่าไฟที่มีอากาศเป็นออกซิเดนต์มีค่าน้อยตัดทิ้งได้ ถ้าใช้เบลว่าไฟ ที่มีอุณหภูมิสูงโดยมีออกซิเดนต์เป็นออกซิเจนหรือในตรัสรอกไซด์จะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนขึ้น ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระที่สมดุล



M แทนอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นกลาง M^+ แทนไอออน ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเขียน เป็นสมการได้

$$K = \frac{[M^+] [e]}{[M]} = \left(\frac{X^2}{1-X} \right) P \quad \dots\dots(10.3)$$

เทอมในวงเล็บแทนกัมมันตภาพ X แทนเศษส่วนโมล (mole fraction) ของโลหะ M ที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออน P แทนความดันย่ออยของโลหะที่อยู่ในตัวทำละลายแก่ก่อนการแตกตัวเป็นไอออน

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่า K หาได้จากสมการของซากา (Saha)

$$\log K = \frac{-5041 E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.49 + \log \frac{g_m^+ g_e^-}{g_m^-} \quad \dots\dots(10.4)$$

E_i แทนศักย์ที่ใช้ในการระดมไมซ์โลหะเป็นอิเล็กตรอนโอลต์ T แทนอุณหภูมิสัมบูรณ์ ของตัวกลาง g น้ำหนักทางสัตว์ของแต่ละปีซีร์ (M_i , M^+ , e^-) โลหะแอลคาไลน์เทอมสูดท้าย เป็นศูนย์ โลหะแอลคาไลน์เอิร์ทมีค่า 0.6 ตาราง 10-4 ค่ากำลังการแตกตัวของโลหะหลาย ชนิดที่สภาพต่าง ๆ ของการรีเคราะห์โดยเพลนอิมิสชัน ชนิดของออกซิแอนต์และเชือเพลิง เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ

ตาราง 10-4 กำลังการแตกตัวของโลหะในเปลวไฟที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ธาตุ	ศักย์ที่ใช้ เพื่อการแตกตัว เป็นไอออน	เศษส่วนโมลที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนที่อุณหภูมิและความดัน					
		ความดัน 10^{-6} บรรยายกาศ			ความดัน 10^{-4} บรรยายกาศ		
		อะลีกตรอน	2000	3500	5000	อะคลา	เคลวิน
Cs	3.893	0.01	0.86	>0.99	0.11	>0.99	>0.99
Rb	4.176	0.004	0.74	>0.99	0.04	>0.99	>0.99
K	4.339	0.003	0.66	0.99	0.03	0.99	>0.99
Na	5.138	0.0003	0.26	0.98	0.003	0.90	>0.99
Li	5.390	0.0001	0.18	0.95	0.001	0.82	>0.99
Ba	5.210	6×10^{-4}	0.41	0.97	6×10^{-3}	0.95	>0.99
Sr	5.692	1×10^{-4}	0.21	0.97	1×10^{-3}	0.87	>0.99
Ca	6.111	3×10^{-5}	0.11	0.94	3×10^{-4}	0.67	0.99
Mg	7.644	4×10^{-7}	0.01	0.83	4×10^{-6}	0.09	0.75

กระบวนการแตกตัวเป็นไอออนเกี่ยวกับสิ่งของผลิตภัณฑ์ที่ให้อิเล็กตรอนอิสระ กระบวนการนี้อธิบายได้จากการแตกตัวเป็นไอออนของโลหะที่สนใจเมื่อมีการแตกตัวเป็นไอออนของโลหะอื่น ๆ ที่อยู่ในเปลวไฟ เช่น ถ้าสารที่สนใจ (M) มีสปีชีส์อื่นที่เกิดการแตกตัวเป็นไอออน B ปนอยู่ด้วยจะเกิด

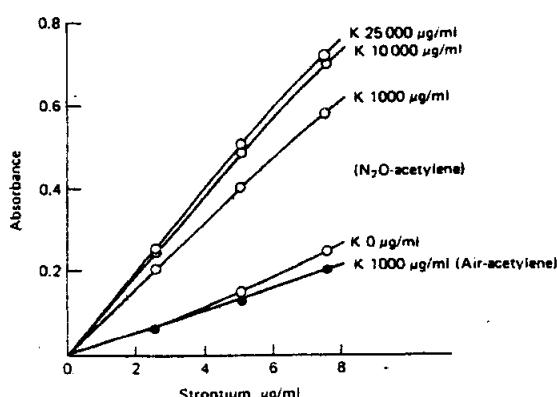


สปีชีส์ B แตกตัวเป็นไอออนดีกว่าสารที่สนใจ M กำลังการแตกตัวของ M จึงมีค่าลดลง กำลังการแตกตัวของ M คำนวนได้จากค่าคงที่การแตกตัวของ B และสมการมวลสมดุล

$$[e^-] = [B^+] + [M^+]$$

สปีชีส์ B^+ ที่อยู่ในเปลวไฟมีผลต่อค่าคงที่สมดุล อุณหภูมิของเปลวไฟมีผลต่อความเข้มของเส้นประกอบมิกอามิสันหรือแอบซอร์ปชันของโลหะและคลาไลน์ พากโพแทสเซียม รูบิเดียม และซีเทียม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจำนวนประชากรที่อยู่ในสถานะกระตุ้นเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของโบลต์ชัมแนน ปริมาณของอะตอมอิสระมีค่าน้อยลงเนื่องจากมีการแตกตัวเป็นไอออนเพิ่มขึ้น มีผลทำให้สเปกตรัมดูดกลืนหรือเปล่งออกในเปลวไฟที่ร้อนมากมีค่าน้อยลง ดังนั้นการวิเคราะห์โลหะและคลาไลน์ต้องวิเคราะห์โดยใช้เปลวไฟอุณหภูมิต่ำ ๆ

ผลของการแตกตัวเป็นไอออนลดลงหรือไม่เกิดขึ้นเมื่อเดิมสารห้าม (ลด) การแตกตัวเป็นไอออน (ionization suppressor) สารนี้เมื่อยู่ในเปลวไฟให้อิเล็กตรอนได้มากจึงลดการแตกตัวเป็นไอออนของสารที่สนใจ ผลของสารที่ลดการแตกตัวเป็นไอออนดูได้จากเคอร์ฟมาตรฐานสหกรณ์ชีวน์ รูป 10-35 ความชันของเคอร์ฟนี้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นหรือปริมาณ



รูป 10-35 ผลของไบพาสเซียมความเข้มข้นต่าง ๆ ที่มีต่อการวิเคราะห์สหกรณ์ชีวน์

“ไอออนโพแทสเซียมและอิเล็กตรอน การวิเคราะห์มีสกาวาไฟสูงถ้าใช้เบลว่าไฟในตัวร้อนออกไซด์-อะเซทิลีนแทนอากาศ-อะเซทิลีน เนื่องจากสารประกอบส่วนใหญ่ในเบลว่าไฟมีอัตราเร็วในการระเหยและการสลายตัวเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

ตัวอย่าง การวิเคราะห์ปริมาณโซเดียมหรือโพแทสเซียมในสารตัวอย่างไม่ค่อยถูกต้องเนื่องจากสารสองตัวนี้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ด้วย Na^+ , e , K^+ , e , ผลที่ได้จะต่ำกว่าความเป็นจริง การเติมโซเดียมลงในสารตัวอย่าง โซเดียมจะรวมตัวกับอิเล็กตรอนและลดการแตกตัวของโซเดียมและโพแทสเซียมเนื่องจากพลังงานในการแตกตัวเป็นไอออนของโซเดียมต่ำกว่าโซเดียมและโพแทสเซียม ปริมาณอะตอมอิสระโซเดียมหรือโพแทสเซียมจึงมีเพิ่มขึ้นทำให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง

เทคนิคการวิเคราะห์สำหรับอะตอมิกแอบชอร์ปชันสเปกโกรสโกปี (Analytical Techniques for Atomic Absorption Spectroscopy)

รายละเอียดต่อไปนี้เป็นวิธีการปฏิบัติสำหรับการวิเคราะห์อะตอมที่ดูดกลืนรังสีโดยใช้เบลว่าไฟและแบบไร้เบลว

การเตรียมสารตัวอย่าง (Preparation of Sample) สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยใช้หลักการดูดกลืนรังสีประกอบมาต้องเป็นสารละลาย ตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่น้ำ ถ้าสารตัวอย่างที่สนใจเป็น ดิน เนื้อ เยื่อพืช ผัก ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม และแร่ธาตุที่ไม่ละลายในการดูดแล่น้ำต้องทำให้สารน้อยลงในสารละลายก่อนที่จะทำการอะตอมไมซ์ ขั้นตอนการทำให้สารน้ำสลายตัวและขั้นตอนการทำให้เป็นสารละลายต้องใช้เวลามาก ผลที่วิเคราะห์ได้ก็ไม่ค่อยถูกต้อง

การทำให้สารที่สนใจและอยู่ในรูปสารกันไฟสลายตัวต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก การใช้อุณหภูมิสูงอาจทำให้ธาตุที่สนใจระเหยออกไปในรูปควัน รีอเจนต์ที่ใช้เพื่อสลายสารตัวอย่างที่สนใจอาจเป็นตันเหตุแห่งการแทรกสอดทางสเปกตร้าและการแทรกสอดทางเคมีรีอเจนต์ที่เติมลงไปอาจมีชาตุที่สนใจในประเทศ การวิเคราะห์ชาตุที่มีปริมาณน้อยจึงต้องใช้รีอเจนต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และใช้ขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่างให้น้อยที่สุด

รีอเจนต์ที่ใช้ละลายสารตัวอย่างได้แก่ กรดแร่และร้อน สารละลายที่ใช้อากาศไนโตรเจน เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไนตริก กรดเบอร์คลอริก การเผาไหม้ในเครื่องบอมบ์ออกซิเจน หรือในภาชนะปิด (ป้องกันไม่ให้ธาตุที่สนใจสูญหาย) การเผาซึ่งถ้าโดยใช้อุณหภูมิสูง การหลอมชาตุที่สนใจโดยใช้อุณหภูมิสูงกับสารเหล่านี้ เช่นบอริกออกไซด์ โซเดียมคาร์บอนเนต โซเดียมเบอร์ออกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฟโรซัลเพต

ข้อดีของการอะตอมไนซ์แบบไร้เปลวไฟ คือวิเคราะห์สารตัวอย่างของแข็งหรือสารที่ไม่ละลายน้ำได้โดยตรง เช่น เลือด และผลิตภัณฑ์ปอโตรเลียมถ้าเป็นของเหลวไปเต็มสารตัวอย่างใส่เตาเผาเพื่อผ่านกระบวนการ การทำให้แห้ง การทำให้เป็นชี้เก้า และการอะตอมไนซ์ ถ้าเป็นสารตัวอย่างของแข็ง เช่น ใบไม้ เนื้อยื่อสัตว์ และสารอนินทรีย์ ให้ชั้งสารเหล่านี้แล้วนำมาใส่เตาเผาแบบถวยหรือแบบหลอด หรือชั้งสารในรีอแทนทาลัมแล้วใส่ในหลอด ผลที่วิเคราะห์จะถูกต้องถ้าใช้สารมาตรฐานที่มีสมบัติเหมือนสารตัวอย่างทุกประการ เนื่องจากเมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่างแทรกสอดผลการวิเคราะห์พอย กับเมทริกซ์ที่อยู่ในสารมาตรฐาน Appendix 5 เป็นตารางที่ใช้สำหรับเตรียมสารละลายมาตรฐาน และสารละลายตัวอย่าง

บทบาทของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีผลต่อเฟลมสเปกโตรสโคปี (Role of Organic Solvents in Flame Spectroscopy) พีคดูดกลืนของสารละลายที่มีธาตุที่ต้องการวิเคราะห์และมีตัวทำละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย เช่น แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และคีโตนจะมีผลมากกว่าปกติ สารเหล่านี้มีผลกับตะเกียงที่ใช้สารตัวอย่างทั้งหมด (ปั๊บป่วน) ความดูดกลืนเพิ่มขึ้นมากกว่าเดิม 2 ถึง 100 เท่า หรือเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ สำหรับตะเกียงแบบผสมล่วงหน้าใช้สารตัวอย่างบางส่วน สภาพไวเพิ่มขึ้นน้อยมาก สภาพไวที่เพิ่มขึ้นไม่เพียงพอที่จะชดเชยสภาพไวที่สูญเสียไปเนื่องจากการเติมตัวทำละลายอินทรีย์

ตัวทำละลายอินทรีย์เพิ่มประสิทธิภาพในการเนบูไลส์ ลดแรงตึงผิวของสารละลาย ทำให้ขนาดของหยดสารละลายเล็กลง ปริมาณสารตัวอย่างจึงไหลเข้าสู่เปลวไฟมากขึ้น ตัวทำละลายที่ระเหยง่ายให้ผลดังกล่าวนี้ การวิเคราะห์ธาตุที่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ ควรใช้เปลวไฟที่มีอัตราส่วน เชือเพลิงมาก ออกซิเดนต์น้อย เพื่อชดเชยผลของตัวทำละลายแต่เปลวไฟแบบนี้อุณหภูมิต่ำจึงเป็นต้นเหตุให้เกิดการแทรกสอดทางเคมี (Chemical interference)

การประยุกต์ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำช่วยในการสกัดโลหะเชิงช้อน ช่วยให้สภาพไวในการวิเคราะห์เพิ่มขึ้น เช่นใช้เมทิลไอโซบิวทิลคีโตนสกัดไออ่อนโลหะเชิงช้อนจากน้ำ แล้วผ่านเข้าสู่เนบูไลเซอร์ วิธีนี้ช่วยเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ และลดการแทรกสอดของเมทริกซ์ เนื่องจากเมทริกซ์ยังคงละลายอยู่ในน้ำ ตัวกระทำเชิงช้อนที่นิยมใช้ได้แก่ แอมโมเนียมไพรอสิตนไดไฮด์ออกไซด์บามิต ไดฟลินิไทโอดีบากโซน (ไดไฮโซน) 8-ไฮดรอกซีคิวโนลีน และแอซีทิลแอซีโทอน

เคอร์ฟมาตรฐาน (Calibration Curve) การดูดกลืนโดยอะตอมจะมีความสัมพันธ์ตามกฎของเบียร์ (ความดูดกลืนเปรียบโดยตรงกับความเข้มข้น) จริง ๆ แล้วความสัมพันธ์นี้

ไม่ค่อยเป็นเส้นตรง กฎของเบียร์ใช้ได้กับสารละลายน้ำที่มีช่วงความเข้มข้นสั้น ๆ การหาปริมาณสารตัวอย่างควรเตรียมสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นอยู่ระหว่างช่วงความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เป็นเส้นตรง สารมาตรฐานต้องมีสมบัติเหมือนสารตัวอย่างมากที่สุด (ทั้งทางกายภาพและเคมี)

วิธีการเติมสารมาตรฐาน (Standard Addition Methods) วิธีนี้นิยมใช้ในการวิเคราะห์การดูดกลืนมาก วิธีนี้เป็นปีเติมสารละลายน้ำที่มีมากกว่าสองโดยมีปริมาณเท่ากันใส่ลงในขวดปริมาตร ขวดหนึ่งเจือจากด้วยตัวทำละลายจนถึงขีดปริมาตร ขวดที่สองเติมสารที่ต้องการวิเคราะห์ลงไปปริมาณแน่นอนจนถึงขีดปริมาตร วัดความดูดกลืนของสารละลายน้ำด้วยความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นของสารเขียนเป็นสมการได้

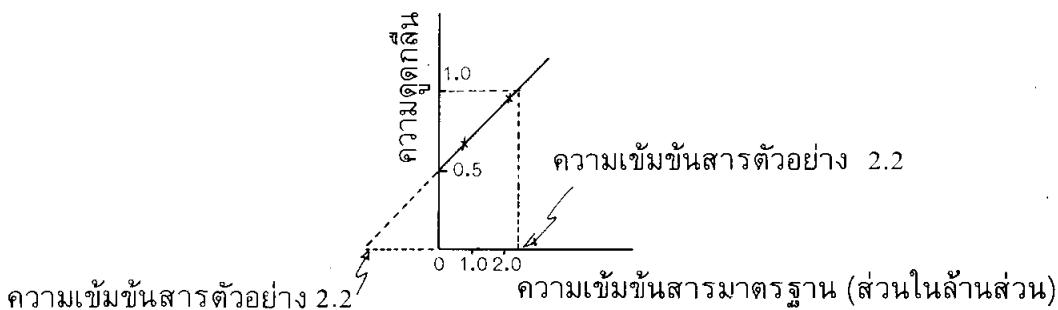
$$A_x = k C_x$$

$$A_T = k (C_s + C_x)$$

C_x แทนความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายน้ำที่เจือจาก C_s แทนความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป A_x และ A_T แทนความดูดกลืนรังสีของสารละลายน้ำด้วยความเข้มข้น เมื่อร่วมสมการทั้งสองเข้าด้วยกันได้

$$C_x = C_s \frac{A_x}{A_T - A_x} \quad \dots\dots(10.5)$$

ถ้าต้องการข้อมูลเพิ่มเติมอาจปีเติร์ต์สารละลายน้ำที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จึงได้กราฟเส้นตรง เมื่อเติมสารที่ต้องการวิเคราะห์ลงไปปริมาณแน่นอน (อาจมากกว่าหรือน้อยกว่าขวดที่สอง) เจือจากด้วยตัวทำละลายจนถึงขีดปริมาตร วัดความดูดกลืนรังสีแล้วนำความดูดกลืนรังสี A_T มาพล็อตกับสารละลายน้ำที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้กราฟเส้นตรงเมื่อต่อความดูดกลืนรังสีออกไปตัดกับแกนความเข้มข้นตรงความดูดกลืนเท่ากับศูนย์ความเข้มข้นที่จุดนี้เท่ากับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง ถ้าแทนค่า $A_T = 0$ ลงในสมการ 10.6 จะได้ $C_x = -C_s$ วิธีนี้แก้การวนกวนเนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารตัวอย่าง วิธีการหาปริมาณสารตัวอย่างดูได้จากรูป



การประยุกต์อะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโกรสโกปี

(Applications of Atomic Absorption Spectroscopy)

วิธีการดูดกลืนรังสีโดยอะตอมวิเคราะห์ธาตุได้ 70 ราชุ การเตรียมสารตัวอย่าง และการวิเคราะห์ปริมาณหาอ่านได้จากหนังสือที่เกี่ยวกับอะตอมมิกแอบซอร์ปชันโดยตรง สภาพไวและขีดจำกัดการตรวจหา (Sensitivity and Detection Limits) เทอมทั้งสองนี้ใช้ บอกสมบัติของการดูดกลืนรังสี สภาพไวคือความเข้มข้นของธาตุเป็นไมโครกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตรที่ให้ความส่งผ่าน 0.99 หรือความดูดกลืน 0.0044 อุปกรณ์วิเคราะห์อะตอมสมัยใหม่ ให้ความเที่ยงในการวิเคราะห์ได้ดี เมื่อความดูดกลืนที่วัดได้น้อยกว่า 0.0044 จึงใช้ความ หมายขีดจำกัดการตรวจหาอีกนัยหนึ่ง ขีดจำกัดการตรวจหาคือความเข้มข้นของธาตุที่ให้สัญญาณ เป็นสองเท่าของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่ได้จากการอ้างอิง (การอะตอมไมซ์โดย ใช้เบลว่าไฟ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสัญญาณที่ได้จากการอ้างอิงได้จากการวัดความส่ง ผ่านสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นน้อย ๆ กับสารอ้างอิงสลับกัน 10 ครั้ง) สภาพไวและขีด จำกัดการตรวจหาขึ้นกับตัวแปรต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิของเบลว่าไฟ ความกว้างของสเปกตรา สภาพไวของเครื่องตรวจหาและระบบอ่านสัญญาณ

ขีดจำกัดการตรวจหาธาตุต่าง ๆ โดยการอะตอมไมซ์ด้วยเบลว่าไฟอยู่ในช่วง 3×10^{-4} มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ส่วนในล้านส่วน) ถึง 20 ส่วนในล้านส่วน ขีดจำกัดการ ตรวจหาธาตุโดยการอะตอมไมซ์ธาตุแบบต่าง ๆ แบบไร้เบลว่าไฟสูงกว่าแบบใช้เบลว่าไฟ 10 ถึง 1000 เท่า ตาราง 10-5 ขีดจำกัดการตรวจหาธาตุต่าง ๆ โดยวิธีการอะตอมไมซ์แบบ ใช้เบลว่าไฟและไร้เบลว่าไฟ

ความแม่น (Accuracy) ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวิเคราะห์โดยการดูดกลืนรังสี โดยใช้เบลว่าไฟอยู่ในช่วงร้อยละ 1 ถึง 2 ถ้าทดลองด้วยความระมัดระวังเป็นพิเศษความ ผิดพลาดอยู่ในช่วงจุดของร้อยละถึงร้อยละ 1 ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวิเคราะห์แบบไร้เบลว่าไฟสูงกว่าแบบใช้เบลว่าไฟ ถึง 10 เท่า

ตาราง 10-5 สภาพไว (นาโนกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) ของธาตุบางชนิด

Element	AAS, Flame	AAS, Electrothermal	AES, Flame	AES, ICP	AFS, Flame
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40.	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	—
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02

- Nanogram/milliliter = $10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^3 = 10^{-3} \text{ ppm}$.
- AAS = atomic absorption spectroscopy; AES = atomic emission spectroscopy; AFS = atomic fluorescence spectroscopy; ICP = inductively coupled plasma.
- Reprinted with permission from V.A. Fassel and R.N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, 46, IIIA. Copyright 1974 American Chemical Society.
- From C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. pp. 65-83, The Chemical Society: London, 1977. With permission. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London.

การวิเคราะห์โดยใช้หลักการเปล่งรังสีจากเปลวไฟ (Flame Emission Spectroscopy)

การวิเคราะห์การเปล่งรังสีจากอะตอมโดยใช้เทคนิคเปลวไฟใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่างๆ ได้หลายมาตรฐาน ทั่วไปญี่ปุ่นและอเมริกา เช่น โซเดียม โพแทสเซียม ลิเทียม และแคลเซียมในตัวอย่างซึ่งที่เป็นของเหลวและในเนื้อยื่น วิธีนี้วิเคราะห์ได้ถูกต้อง รวดเร็ว ไม่ค่อยมีการวนกวน

วิชาการอุปกรณ์ (Instrumentation)

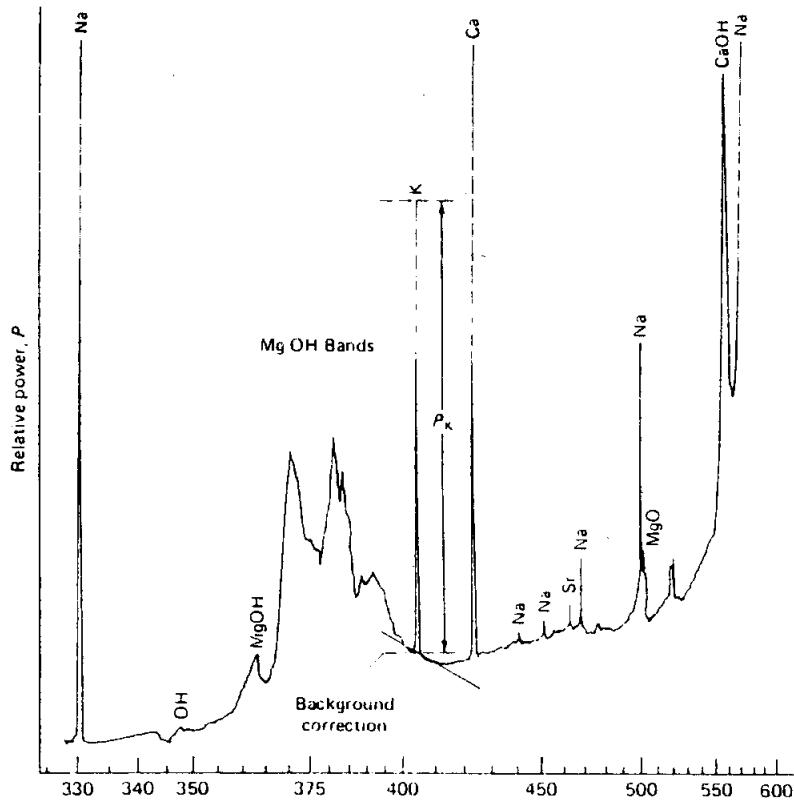
อุปกรณ์ที่ใช้กับวิธีการเปล่งรังสีโดยใช้เปลวไฟคล้ายกับอุปกรณ์ที่ใช้กับการดูดกลืนรังสีโดยใช้เปลวไฟ เปลาไฟทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดรังสี จึงไม่ต้องใช้หลอดอลูมิโนไดโอด และซอพเพอร์ อุปกรณ์รุ่นใหม่มักออกแบบให้ใช้วิเคราะห์ได้ทั้งวิธีการดูดกลืนและการเปล่งรังสี อุปกรณ์แบบเก่าใช้ตะเกียงแบบที่มีการไหลบันบาน (turbulent flow) อุปกรณ์แบบใหม่ใช้ตะเกียงแบบผสมล่วงหน้า (premix) หรือการไหลแบบแผ่นแนบ (laminar flow)

スペクトโรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometers) ความไวครึ่งบันทึก สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ที่มีความสามารถแยกรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ได้เมื่อน้อยกว่า 0.5 อังสตรอม เครื่องบันทึกจะช่วยให้การแก้ค่าแบล็คกราวน์สะดวกยิ่งขึ้นดังรูป 10-31

โฟโตมิเตอร์ (Photometers) มักใช้วิเคราะห์โลหะแอลคาไลน์และแอลคาไลน์เอิร์ฟ อุปกรณ์แบบนี้ใช้เปลวไฟที่มีอุณหภูมิต่ำ สเปกトラที่ได้มีชับช้อน (มีน้อยเส้น) จึงใช้อินเทอร์เฟอเรนซ์ฟิลเตอร์แยกเส้นสเปกตราเปล่งออกจากโลหะเหล่านี้ได้ ทั่วมาตรฐานที่รับกวนไม่ให้เส้นสเปกตรา (อุณหภูมิต่ำธาตุที่รับกวนไม่ถูกกระตุ้น)

ผู้ผลิตอุปกรณ์ที่ผลิตเพลมโฟโตมิเตอร์สำหรับวิเคราะห์ โซเดียม โพแทสเซียม และลิเทียมในชีรัมเลือดและตัวอย่างทางชีวะ รังสีที่ปล่อยออกจากเปลวไฟจะถูกแยกเป็นสามลำแสงที่มีความเข้ม (กำลัง) พอ ๆ กัน แต่ละลำแสงเข้าสู่ระบบวัดแสงที่จัดแยกกันสามชุด แต่ละระบบวัดแสงจะมีอินเทอร์เฟอเรนซ์ฟิลเตอร์ (ทำหน้าที่ส่งผ่านรังสีที่ต้องการ ทั่วรังสีอีกสองธาตุที่ไม่ต้องการจะถูกดูดไว้ รังสีที่ผ่านออกให้เข้าสู่หลอดไฟโต และเครื่องขยาย เครื่องตรวจหาสามารถวัดรังสีของแต่ละเส้นได้ ปกติลิเทียมทำหน้าที่เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ปริมาณลิเทียมที่เติมลงไป ต้องมีปริมาณเท่ากันทั้งในสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน อัตราส่วนสัญญาณโซเดียมต่อลิเทียม และโพแทสเซียมต่อลิเทียมใช้เป็นพารามิเตอร์ในการวิเคราะห์ การวิเคราะห์โดยใช้หลักการเติมสารมาตรฐานภายใน

ให้ผลถูกต้องเนื่องจากความเข้มของเส้นทั้งสามได้รับผลกระทบตัวแปรเมื่อกัน เช่น อุณหภูมิ เปลาไฟ อัตราไอลของเชื้อเพลิง รังสีแบล็คกราวน์ สารตัวอย่างและสารมาตรฐานต้องไม่มีผลเที่ยมปนจึงจะวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ได้



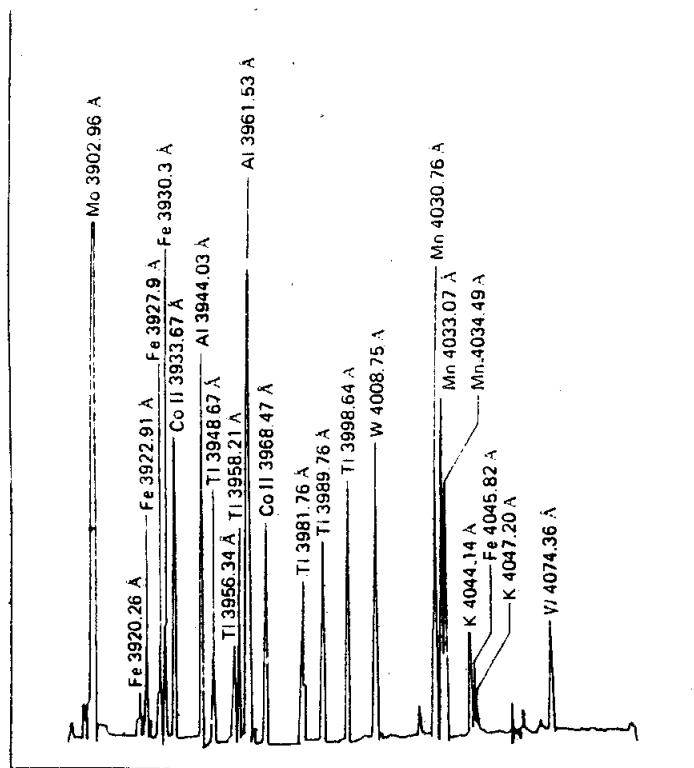
รูป 10-38 スペkturmเปล่งออกของน้ำเกลือ (natural brine) ที่ได้จากการเทคนิคเปลาไฟข้อมูลที่ได้เป็นค่าที่แก้ค่าแบล็คกราวน์แล้ว

เฟลมโพโตมิเตอร์อัตโนมัติ (Automated Flame Photometry) โพโตมิเตอร์แบบนี้ใช้วิเคราะห์ธาตุโดยเดี่ยมและโพแทสเซียมในตัวอย่างเลือดและในเนื้อเยื่อสารละลายตัวอย่างถูกดูดจากเครื่องควบคุมสารตัวอย่างโดยอัตโนมัติ และถูก dialyzed เพื่อแยกโปรตีนและอนุภาค ที่ควบคุมอัตโนมัติทำหน้าที่เติมสารมาตรฐานภายในลิเทียมลงในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน สามารถดัดทำหน้าที่ดูดสารละลายเข้าสู่เปลาไฟ เครื่องพิมพ์จะพิมพ์ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ลงบนกระดาษโดยมีการเทียบมาตรฐานทุกครั้งที่มีการวัดสารตัวอย่าง เก้าครั้ง

อุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์ธาตุหลายธาตุพร้อมกัน

Instruments for Simultaneous Multielement Analyses

อุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ธาตุหลายธาตุที่มีในสารตัวอย่างโดยการวิเคราะห์ที่ละธาตุ หรือวิเคราะห์ได้หลายธาตุพร้อมกันมีมานานแล้ว ปัจจุบันได้มีการพัฒนานำคอมพิวเตอร์ มาควบคุมตัวทำแบบเอกสาร (ปริซึมและเกรตติง) ให้รังสีของธาตุที่สนใจผ่านเข้าสู่เครื่อง ตรวจหาในเวลาไล่เลี้ยง อุปกรณ์นี้ใช้เวลาในการเปลี่ยนสภาพการวัดจากพีคหนึ่งไป อีกพีคหนึ่งสองสามวินาที เครื่องตรวจหาดปริมาณรังสีนานหนึ่งหรือสองวินาที อุปกรณ์ แบบนี้วิเคราะห์ธาตุได้ประมาณสิบธาตุในหนึ่งนาที การวิเคราะห์ธาตุหลายธาตุพร้อม กันโดยใช้เทคนิคเปลวไฟเบล่รังสี เครื่องตรวจหาเป็นหลอดซิลิโคนไดโอด วิดิโอกอน จัดไว้ ตามช่องระนาบโพกสของรังสีเพื่อวัดรังสีที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ ที่ออกจากตัวทำแบบ เอกสาร เส้นผ่าศูนย์กลางรอบผิวหลอดที่รับรังสีมีขนาด 20 นาโนเมตร หลอดนี้แยกเส้น สเปกตรัมที่ห่างกัน 0.14 นาโนเมตรได้



รูป 10-37 สเปกตรัมเบล่รังสีของธาตุหลายธาตุที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคเปลวไฟ จาก 388.6 ถึง 408.6 นาโนเมตร

รูป 10-37 เป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุแปดธาตุ โดยธาตุทั้งแปดเปล่งรังสีในช่วงความยาวคลื่น 388.6 ถึง 408.6 นาโนเมตร เปลาไฟที่ใช้เป็นชนิดในทรัพย์สินของไซร์อะเซทิลีน สเปกตรัมที่ได้ใช้เวลาในการวัด 1 นาที ความเที่ยงสัมพัทธ์ (relative precision) ที่วัดได้ดีกว่า ๕ เปอร์เซ็นต์

ข้อดีของอุปกรณ์แบบนี้คือ ประสิทธิภาพของตัวทำแสงเอกสารที่ใช้แยกสูงแยกความยาวคลื่นที่อยู่ใกล้กันได้ ตัวทำแสงเอกสารที่รวมดาวมีประสิทธิภาพน้อย ถ้าใช้การติดเชลล์ที่มีระบบการกระจายแบบสองมิติจะช่วยให้การแยกเส้นที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันได้ เกรตติงแบบนี้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวิเคราะห์

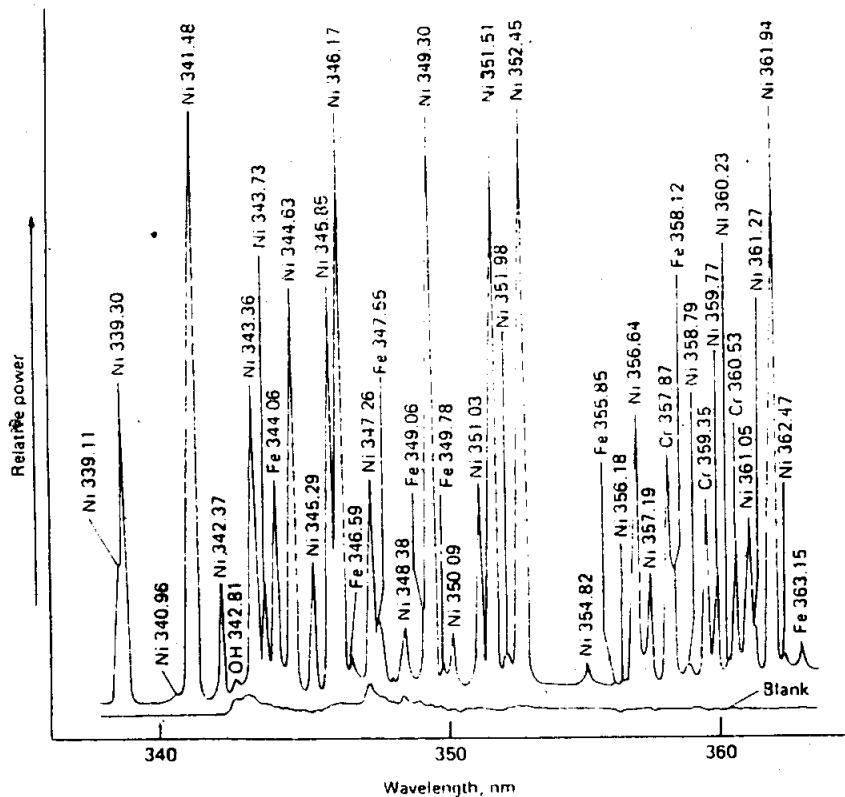
การแทรกสอด Interference

การแทรกสอดของการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคให้อะตอมในเปลาไฟเปล่งรังสีส่วนใหญ่เหมือนกับการวิเคราะห์โดยเทคนิคการดูดกลืนรังสี ยกเว้นสองข้อต่อไปนี้ที่ต่างกัน

การแทรกสอดของเส้นสเปกตรา (Spectral line Interference) การแทรกสอดที่เกิดจากพีคดูดกลืนของอะตอมทับกันถ้าเส้นเหล่านี้อยู่ห่างกันไม่มากกว่า 0.1 อังสตروم แต่เมธีการนี้ใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบเส้นโอกาสที่เส้นสเปกตราทับกันจึงมีน้อย วิธีการเปล่งรังสีโอกาสที่เส้นสเปกตราทับกันมีมากจึงต้องใช้ทำตัวแสงเอกสารที่มีความสามารถในการแยกสูง รูป 10-38 เป็นสเปกตรัมเปล่งรังสีของธาตุแพรนซิชันสามธาตุเหล็กนิกเกิล และโครเมียม การวิเคราะห์ต้องเลือกใช้เส้นที่แยกจากกัน (ไม่เลือกใช้เส้นที่ทับกัน)

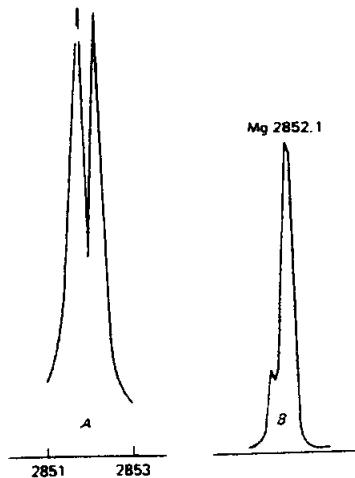
การแทรกสอดแบบแบน (Band Interference) การแก้ไขแบล็คกราวน์ (Background Correction) เส้นที่ได้จากการเปล่งรังสีมักถูกทับด้วยแถบรังสีของโมเลกุลที่อยู่ในรูปประกอบนี้ หรือโมเลกุลที่กระเจิงรังสีและปนอยู่ในสารตัวอย่าง โมเลกุลเหล่านี้อาจมาจากเชื้อเพลิงหรือออกซิเดนต์ รูป 10-36 แสดงการแก้ไขค่าแบล็คกราวน์จากแถบรังสี วัดความเข้มแสงทางด้านซ้ายและขวาของพีคที่สนใจจากเครื่องบันทึกโดยวัดที่ระยะห่างจากพีคที่สนใจ 10 นาโนเมตร ถ้าไม่มีเครื่องบันทึกให้วัดความเข้มแสงทางด้านซ้ายและขวาของพีคที่สนใจ เคลื่อนค่าที่วัดได้ทั้งสองครั้ง นำเอาค่าที่เปลี่ยนจากค่าความเข้มของพีคที่สนใจ ค่าที่ได้คือค่าที่แก้ไขการแทรกสอดแบบแบน

การแทรกสอดทางเคมี (Chemical Interference) การแทรกสอดทางเคมีของวิธีการเปล่งรังสีคล้ายกับวิธีการดูดกลืนรังสี การแก้ไขทำได้โดย เลือกอุณหภูมิให้เหมาะสม สารป้องกัน สารเคมีสารกำบัง สารลดการแตกตัวเป็นไอออน



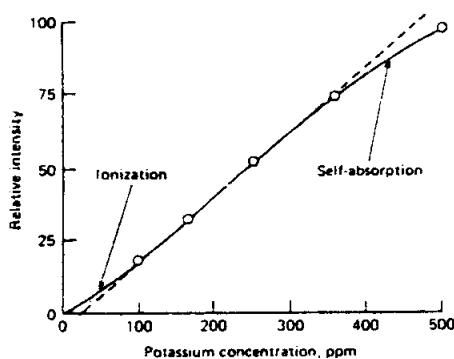
รูป 10-38 สเปกตรัมเปลี่ยนออกของตัวอย่างเหล็ก 600 ส่วนในด้านส่วน นิกเกิล 600 ส่วนในด้านส่วน โครเมียม 200 ส่วนในด้านส่วนที่ได้จากการเปลี่ยนฟrequency ไฮโอดรอน

การดูดกลืนร่วม (Self Absorption) บริเวณกลางเปลวไฟร้อนกว่าบริเวณนอก อะตอมที่เปล่งรังสีจะอยู่ตรงกลางเปลวไฟ อะตอมนี้ถูกห้อมล้อมด้วยบริเวณที่เย็น บริเวณที่เย็นมีอะตอมที่ไม่ถูกกระตุ้นจะดูดกลืนรังสีที่เปล่งออกมาก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการดูดกลืนร่วม ความหวังดื้อพเพื่อรักษาสีของเส้นที่เปล่งออกมากมีค่ามากกว่าความหวังดื้อพเพื่อรักษาสีของเส้นดูดกลืนเนื่องจากบริเวณที่เปล่งรังสีร้อนมากอนุภาคจึงเคลื่อนไหวเร็ว การดูดกลืนร่วมจึงเกิดตรงกลางเส้นมากกว่าบริเวณขอบมีผลให้ความเข้มตรงกลางเส้นมีค่าลดลงมากกว่าขอบหรือเกือบท้ายไป เมื่อเกิดปรากฏการณ์นี้กลางพื้นที่มีความเข้มน้อย บริเวณขอบมีความเข้มมากจึงเห็นเป็นสองพีค ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการผันกลับร่วม (self reversal) ดังรูป 10-39



รูป 10-39 เครื่อง A แทนชุดฟริวัลล์เมื่อมีปริมาณแมกนีเซียมมาก (2000 ไมโครกรัมต่อกรัม) เครื่อง B แทนสเปกตรัมปกติของแมกนีเซียม 100 ไมโครกรัมต่อกรัม

การดูดกลืนร่วมเกิดเมื่อธาตุที่ต้องการวิเคราะห์มีความเข้มข้นสูง การวิเคราะห์ธาตุที่มีความเข้มข้นสูงต้องเลือกใช้เส้นอน雷โซแนนซ์ เครื่องฟามาตรฐานที่ได้จากเทคนิคการเปล่งรังสีแบ่งได้สามช่วงและมีรูปร่างคล้ายรูป S ดังรูป 10-40 ช่วงความเข้มข้นต่ำมีปริมาณโพแทสเซียมน้อย เครื่องฟามีเป็นเส้นตรง เนื่องจากโพแทสเซียมที่มีน้อยเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ช่วงความเข้มข้นกลาง เครื่องฟามีเส้นตรง ช่วงความเข้มข้นมาก เครื่องฟามีเส้นตรงเนื่องจากมีโพแทสเซียมมากจึงเกิดการดูดกลืนร่วม ความเข้มที่วัดได้จึงลดลง



รูป 10-40 ผลของการแตกตัวเป็นไอออนและการดูดกลืนร่วมที่มีต่อเครื่องฟามโพแทสเซียม

ตัวอย่าง การวิเคราะห์โดยใช้ความยาวคลื่น 589 (589.0-589.6 ดับเบล็ต) นาโนเมตร ผลเนื่องจากการดูดกลืนร่วมทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงกับความเข้มข้นโซเดียมมากกว่า 2 ส่วนในล้านส่วนไม่เป็นเส้นตรงเมื่อใช้เบลว่าไฟอุณหภูมิสูง ถ้าต้องการให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้อง ต้องใช้วิธีการเจือจากสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นไม่เกิน 2 ส่วนในล้านส่วน

เนื่องจากโซเดียมไม่ค่อยมีการรับ光จากสเปกตร้า การใช้เบลว่าไฟยัง (อุณหภูมิต่ำ) จะลดการแทรกสอด เครื่องตรวจหาแสงที่ใช้ฟิลเตอร์มีคุณภาพดีพอในการวิเคราะห์มาตรฐานได้สภาพไวที่วิเคราะห์ดี เพราะฟิลเตอร์ให้แบบรังสีช่วงกว้าง ปริมาณแสงจึงผ่านมากจึงวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ ได้

ถ้ามีแคลเซียมปนอยู่ในเบลว่าไฟ แบบสีส้มแดง (ยอดพีคพบที่ความยาวคลื่น 603 นาโนเมตร) ทำให้เกิดการแทรกสอดเนื่องจากสเปกตร้า การกระตุนโดยใช้เบลว่าไฟอุณหภูมิต่ำช่วยให้เกิดเฉพาะอะตอมโซเดียมและไม่ค่อยมีแบบรังสีจากแคลเซียมเมื่อมีปริมาณแคลเซียมต่ำ (100-200 ส่วนในล้านส่วน) การวิเคราะห์โดยใช้เบลว่าไฟจะถูกต้อง เมื่อมีปริมาณแคลเซียมมากกว่านี้แบบดูดกลืนและเปล่งรังสีมีผลทำให้การวิเคราะห์โดยใช้เบลว่าไฟผิดพลาด

ตัวอย่าง การวิเคราะห์สังกะสีในสารตัวอย่างทองเหลืองโดยมีช่วงความเข้มข้นสังกะสี 0.5-5.0 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้สันเรโซแนนซ์ 213.9 นาโนเมตร สังกะสีช่วงความเข้มข้น 2000 ถึง 20,000 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรใช้ความยาวคลื่น 307.6 นาโนเมตร การวิเคราะห์นี้ใช้เบลว่าไฟอากาศไอโอดรเจน (2000 องศาเซลเซียส) เนื่องจากมีสภาพไวสูงสุดและดีกว่าเบลว่าไฟอากาศอะเซทิลีน

ถ้าใช้หลอดไฮโลแคลโตกัดสังกะสี ความกว้างช่องเล็กlyaw 5 นาโนเมตร ใช้ได้ ถ้าใช้หลอดที่มีมาตรฐานเดงและสังกะสี (ทองเหลือง) ต้องลดความกว้างช่องเล็กlyawเหลือ 1 นาโนเมตร เพื่อให้การแยกสันทองแดง 216.5 และ 217.9 นาโนเมตรสมบูรณ์และวิเคราะห์มาตรฐานได้พร้อมกันสองชาติ (เปลี่ยนเฉพาะกระแสและความยาวคลื่น)

การรับกวนเนื่องจากมีสารหนึ่งมากกว่าอีกสารหนึ่ง 200 เท่า มีผลต่อการวิเคราะห์น้อยมาก การวิเคราะห์ปริมาณสังกะสีที่มีจำนวนน้อยใช้สังกะสีทำปฏิกิริยากับไดไฮโอดิบาร์บามे�ตเกิดเป็นสารเชิงช้อน แล้วสักด้ด้วยตัวทำละลายเมทิลไอโซบิวทิลคีโตน จากนี้วิเคราะห์สังกะสีโดยใช้เบลว่าไฟที่เรียบ (มีอัตราส่วนเชื้อเพลิงต่อออกซิเจนต่ำที่) เพราะการวิเคราะห์สังกะสีที่ความยาวคลื่น 213.8 นาโนเมตรเบลว่าไฟดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นนี้ได้ เบลว่าไฟที่เรียบให้ความดูดกลืนคงที่ การรับกวนแบบต่าง ๆ แสดงในตาราง 10-6

ตาราง 10-6 การรับกวนที่มีผลต่อการวิเคราะห์โดยใช้เบลว่าไฟ

- (ก) ใช้ความกว้างช่องเล็กกว้างของเครื่องคงที่
- (ข) ปรับความยาวคลื่นไว้ที่เส้นเรโซแนนซ์
- (ค) วิเคราะห์โดยใช้ความดันแก๊สคงที่

ชนิดการ แทรกสอด	ที่มาของการแทรกสอด เทคนิคที่มีผล	วิธีการลดการแทรกสอด
1. สเปกตร้า หรือรังสี	<p>(ก) รังสีแบล็คกราวน์เปล่ง ออกมานา (ແນจากโมเลกุล) หรือ รังสีต่อเนื่องจากเบลว่าไฟ ; มีผล ต่อ FES มากกว่า AAS และ AFS</p> <p>(ข) สปีชีส์ที่อยู่ในโมเลกุลดูด กลืนหรือกระเจิงรังสี</p> <p>(ค) สปีชีส์ที่อยู่ในรูปอะตอนดูดกลืน หรือเปล่งรังสี ถ้าสปีชีส์อยู่ในรูป ออกไซด์ให้ແນรังสี</p> <p>FES (AAS) (AFS)*</p> <p>อัตราเร็วสารละลายตัวอย่างที่เดินทาง เปลี่ยนไป ในห้องเนบูลайเซอร์หรือตัว ทำละลายกล้ายเป็นไอเร็วชั้นหรือ ลดลง ผลนี้เกิดจากความหนืดหรือ แรงตึงผิว</p> <p>FES, AAS, AFS</p>	<p>(ก) ทำได้โดยใช้ความยาวคลื่น เรโซแนนซ์สั้นอื่นที่ไม่ค่อยมีการ รับกวน เปลี่ยนชนิดหรือสภาพ เบลว่าไฟ ใช้สัญญาณกระแสสับจาก แหล่งกำเนิดรังสี AAS และ AFS</p> <p>(ข) ใช้แหล่งกำเนิดรังสีชุดที่ สอง (แหล่งกำเนิดรังสีแบบต่อเนื่อง) วัดอัตราส่วนความเข้มแสงจากแหล่ง กำเนิดรังสีทั้งสอง</p>
2. ไม่จำเพาะ	<p>อัตราเร็วสารละลายตัวอย่างที่เดินทาง เปลี่ยนไป ในห้องเนบูลายเซอร์หรือตัว ทำละลายกล้ายเป็นไอเร็วชั้นหรือ ลดลง ผลนี้เกิดจากความหนืดหรือ แรงตึงผิว</p>	ใช้สารละลายอ้างอิงที่มีสมบัติเหมือน สารตัวอย่างมากที่สุดความเข้มข้น ของสารต่าง ๆ ที่ปนอยู่มีพอ ๆ กับ สารตัวอย่าง
3. การแทรกตัว ผลของ แคทไออ่อน หรือแอนไออ่อน	เกิดพันธะที่เสถียรและไม่มีการ แทรกตัวในเบลว่าไฟ FES, AAS, AFS	ใช้เบลว่าไฟร้อนชั้นหรือใช้เบลว่าไฟที่มี เชื้อเพลิงมากเพื่อลดการรับกวนจาก แอนไออ่อน ทำการแยกสารที่รับกวน โดยวิธีการสกัดหรือการแยกเปลี่ยน ไออ่อน ทำการที่ต้องการวิเคราะห์ (แคทไออ่อน) ให้อยู่ในรูปสารเชิงซ้อน เพื่อลดการรับกวนจากแอนไออ่อน

ชนิดการ แทรกสอด	ที่มาของการแทรกสอด เทคนิคที่มีผล	วิธีการลดการแทรกสอด
4. การแตกตัว เป็นไอออน	ลดจำนวนอะตอมที่เกิดการแตกตัว เป็นไอออนในเปลวไฟ FES, AAS, AFS,	เติมตัวกระทำที่เกิดการแตกตัวบัน្តไอออนเด็กว่า ลงในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน ลดอุณหภูมิเปลวไฟ
5. การกระตุน	อุณหภูมิเปลวไฟเปลี่ยน FES	ใช้ปริมาณตัวทำละลายแต่ละชนิดคงที่ ถ้าตัวทำละลายเป็นของผสม

*ความยาวคลื่นที่ได้จากหลอดอลโลแคนโถดเคนมาก (รังสีแบบเส้น) โอกาสที่รังสี
อิน ๆ จะหักกับรังสีนี้มีน้อย

การเปรียบเทียบการวิเคราะห์โดยอะตอมเปล่งและอะตอมดูดกลืนรังสี

(Comparision of Atomic Emission and Atomic Absorption Method)

ข้อดีและข้อเสียของวิธีทั้งสอง คือ

1. อุปกรณ์ (Instruments) วิธีเปล่งรังสีใช้เปลวไฟเป็นแหล่งกำเนิดรังสี วิธีอะตอม-มิกแอบซอร์ปชันใช้หลอดอลโลแคนโถดเ肯เป็นแหล่งกำเนิดรังสี คุณสมบัติของตัวทำแสงเอกสารนี้ที่ใช้กับเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันไม่ต้องดีนักเนื่องจากรังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสีเป็นเส้นแคบ

2. ความสามารถของผู้วิเคราะห์ (Operator skill) วิธีการเปล่งรังสีผู้วิเคราะห์ต้องมีความสามารถมาก เนื่องจากความยาวคลื่นรังสีที่ใช้วัดต้องมีค่าແน่นอนและอยู่ในช่วงที่ต้องการรูปร่างของเปลวไฟและอัตราส่วนของเชื้อเพลิงต่อออกซิเจนต้องเหมาะสม

3. การแก้ค่าแบล็คกราวน์ (Background correction) การแก้ค่าແນบสเปกตรัมที่มีอยู่ในสารละลายโดยวิธีการเปล่งรังสีทำได้ง่าย ผลที่วิเคราะห์ได้จะมีค่าແน่นอน

4. ความเที่ยงและความแม่น (Precision and Accuracy) ผู้ทดลองที่มีความสามารถสูงความไม่แน่นอนในการวิเคราะห์มีค่าร้อยละ ± 0.5 ถึง 1 ผู้ที่ไม่ชำนาญในการวิเคราะห์ควรใช้วิธีการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสี

5. การแทรกสอด (Interference) ทั้งสองวิธีมีการแทรกสอดทางเคมี วิธีการดูดกลืนรังสีไม่ค่อยมีการแทรกสอดเนื่องจากสเปกตร้า การแทรกสอดของແນบสเปกตราบางที่จัดอยู่ในหัวข้อการแก้ค่าแบล็คกราวน์

6. ขีดจำกัดการตรวจหาธาตุต่างกันโดยวิธีการวิเคราะห์

อะตอมนิกฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคป Atomic Fluorescence Spectroscopy

ตั้งแต่ปี 1966 นักวิทยาศาสตร์หลายท่านพยายามประยุกต์หลักการวิเคราะห์อะตอม มิกฟลูออเรสเซนซ์จากวิธีสภาพไว้ในการวิเคราะห์สูงกว่าทั้งสองวิธีถึงสิบเท่าโดยเฉลี่ย การอะตอมในชั้นแบบไรีเพลวไฟ ธาตุหลายธาตุไม่ค่อยไวต่อการวิเคราะห์โดยวิธีนี้และวิเคราะห์ได้เฉพาะสารละลายช่วงความเข้มข้นแคบ เครื่องอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์มีอุปกรณ์ชั้นช้อนและราคาแพงกว่าอุปกรณ์ทั้งสองที่กล่าวมา อุปกรณ์ฟลูออเรสเซนซ์มีสองแบบ ได้แก่ แบบกระจาย และแบบไม่กระจาย

เครื่องมือแบบกระจาย Dispersive Instruments

ระบบกระจายของเครื่องอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี แบบมอนต์คูเลต แหล่งผลิตอะตอม (เปลาไฟ) ระบบฟิลเตอร์แทรกสอด เครื่องตรวจหากระบวนการคุณสัญญาณ และระบบอ่านสัญญาณ

เครื่องมือแบบไม่กระจาย Nondispersive Instruments

ระบบไม่กระจาย ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเป็นหลอดปล่อยประจุไร์ชัวห์ร่องหลอดชอลโอล แคคโทคเป็นแหล่งแห่งกระตุ้น แหล่งกำเนิดเหล่านี้ให้รังสีความยาวคลื่นเดียว เฉพาะสารที่สนใจเพียงธาตุเดียวเท่านั้นที่ถูกกระตุ้น เครื่องมือที่ใช้ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดรังสี แหล่งผลิตอะตอม เครื่องตรวจหา ข้อดีของระบบไม่กระจาย

1. เครื่องมือราคาถูก องค์ประกอบเครื่องไม่ชั้นช้อน

2. ใช้วิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุ

3. พลังงานแสงในระบบมีค่อนข้างน้อย

4. ความเสี่ยงต่ำๆ วัดได้พร้อมกัน จึงเพิ่มสภาพไว

แหล่งกำเนิดรังสีต้องไม่มีเส้นจากธาตุอื่นรบกวน แหล่งกำเนิดต้องไม่ให้รังสีเบลด์คกร่าน การใช้ฟิลเตอร์จัดไว้ระหว่างแหล่งกำเนิดรังสีและเครื่องตรวจหาช่วยตัดค่าเบลด์คกร่านที่ไม่ต้องการได้

เครื่องอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์รุ่นใหม่ใช้แหล่งให้พลังงาน หลอดปล่อยประจุไร์ชัว เดเซอร์ หลอดปล่อยประจุไร์ชัวให้ความเข้มรังสีเป็นสองเท่าของหลอดชอลโอลแคคโทค หลอดนี้ทำจากหลอดที่หน้าต่างทำด้วยควอตซ์ ใส่ก๊าซเนื้อย เช่น อาร์กอน และไอโอดีฟ (เกลือของโลหะนี้) ของธาตุที่สนใจปริมาณเล็กน้อย หลอดนี้ไม่มีชั้นไฟฟ้า ได้รับพลัง

งานจากสนามความถี่วิทยุ หรือ รังสีในโคโรเวฟ พลังงานนี้ทำให้ก้าซาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นไอออนอาร์กอน และถูกเร่งด้วยสนามวิทยุ หรือรังสีในโคโรเวฟจนมีพลังงานจนสูงพอทำให้อะตอมโลหะอยู่ในสถานะกระตื้นและให้รังสีความยาวคลื่นของธาตุนั้นออกมานา

หลอดปล่อยประจุไว้ขึ้นีประมาณ 15 ชาตุ รูป 10-41 เป็นรูปหลอดปล่อยประจุไว้ขึ้น ทำงานด้วยแหล่งกำเนิดความถี่วิทยุ 27 เมกะاهرتز

การแทรกสอด Interferences

การแทรกสอดควิชีอะตอมมิกฟลูออรเซนซ์มีรูปแบบและขนาดพอดี กับวิธีการคุณกลืนอะตอม

การประยุกต์ Applications

วิธีอะตอมมิกฟลูออรเซนซ์นิยมนำมาใช้วิเคราะห์โลหะ ในน้ำมันหล่อลื่น ในน้ำทະยา ตัวอย่างเช่น แกรไฟต์ และตัวอย่างผลิตภัณฑ์เกย์ตร สภาพไว้การวิเคราะห์อยู่ในตาราง 10-4

แบบฝึกหัด

10-1 อธิบายความแตกต่างระหว่างอะตอมมิกและชอร์ปชัน อะตอมมิกอีมิสชัน และอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์

10-2 อธิบายความหมายต่อไปนี้

- ก. อะตอมไมเชชัน
- ข. ความกว้างเนื้องจากความดัน
- ค. ความกว้างดีอพเพอร์
- ง. เนบุไลเซอร์ที่มีการไหลแบบปั่นป่วน (turbulent flow)
- จ. เนบุไลเซอร์ที่มีการไหลแบบแผ่นหรือใช้สารละลายบางส่วน (laminar flow)
- ฉ. หลอดซอลโอลแคร์โถด
- ช. สปีตเตอริง
- ซ. การดูดกลืนร่วม
- ฌ. การแทรกสอดเนื้องจากสเปกตรัม
- ญ. การแทรกสอดทางเคมี
- ภ. บัพเพอร์รังสี
- ภ. สารคายสารกำบัง
- ฐ. สารป้องกัน
- ฑ. ตัวลดการแตกตัวเป็นไอออน
- ฒ. สภาพไว
- ณ. ชีดจำกัดการตรวจหา

10-3 ทำไมสเปกตรัม CaOH ในรูป 10-6 จึงกว้างกว่าเส้นเรโซแนนซ์ของแบบเรียม

10-4 ทำไมวิธีการเปล่งรังสีโดยอะตอมไวต่อเปลวไฟที่ไม่เสียมากกว่าการดูดกลืนรังสี โดยอะตอมหรืออะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์

10-5 อธิบายผลที่มีต่อรูปหน้าเสี้ยว ความดูดกลืนของชาตุทั้งสามในรูป 10-9

10-6 ทำไมการอะตอมไมซ์แบบไร้เปลวไฟไวกว่าการอะตอมไมซ์แบบเปลวไฟ

10-7 ทำไมวิธีอะตอมมิกและชอร์ปชันจึงต้องใช้แหล่งกำเนิดรังสีแบบมอดูเลต

10-8 ทำไมจึงใช้หลอดไฮโตรเจนหรือดิวเทอเรียมแก็ค่าแบล็คกราวน์ของสเปกตรัมดูดกลืนรังสีแบบอะตอม

- 10-9 ความสูงพื้นดูดกลืนของนิกเกิลที่ความยาวคลื่น 352.4 นาโนเมตร ของสารละลายนิกเกิล ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน แต่อยู่ในตัวทำละลาย 50 เปอร์เซ็นต์ เอทานอลมีความสูงกว่า สารละลายน้ำ 30 เปอร์เซ็นต์ ให้เหตุผลประกอบข้อมูลนี้
- 10-10 หลอดชอลโลแครโทดไมลิบีนัมให้ยอดพีคที่ความยาวคลื่น 313.3 นาโนเมตร เมื่อป้อนกระแสให้หลอดน้อยกว่า 50 มิลลิแอมเปร์ ถ้าป้อนกระแสสูงกว่านี้ยอดพีคจะหายไปและปรากฏเป็นพีคสองพีค ยอดพีคเดิมจะมีความสูงน้อยที่สุด ให้เหตุผล
- 10-11. ใช้เปลวไฟในรูป 10-8 ช่วยคำนวณความเข้มสัมพัทธ์ของโพแทสเซียมที่ปล่อยรังสี ที่ความยาวคลื่น 766.5 นาโนเมตร เห็นอเปลวไฟที่ความสูงต่างกันดังนี้
 (ก) 2.0 เซนติเมตร (ข) 3.0 เซนติเมตร
 (ค) 4.0 เซนติเมตร (ง) 5.0 เซนติเมตร
- 10-12. พื้นดูดกลืนโดยอะตอมเหล็กที่วิเคราะห์โดยเปลวไฟไฮโดรเจน/ออกซิเจนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นไออกอนชัลเฟต
 (ก) อธิบายผลที่เกิด (ข) อธิบายวิธีที่ต้องใช้เพื่อ測量การแทรกสอดเนื่องจากไออกอนชัลเฟต
- 10-13 ผลต้อพเพอร์เป็นตันเหตุที่ทำให้ความกว้างเส้นดูดกลืนโดยอะตอมเพิ่มขึ้นอะตอมที่วิ่งเข้าหากันแล่งกำเนิดจะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า (ความถี่มากกว่าอะตอมที่วิ่งออกจากแหล่งกำเนิด) ผลต่างความยาวคลื่นเมื่อ $\Delta \lambda$ สัมพันธ์กับความเร็วของอะตอมวิ่ง y และเขียนเป็นสมการได้ $\Delta \lambda / \lambda = V/C c$ แทนความเร็วแสง (รังสี) จงหาความกว้างเส้นของโซเดียมเส้น D (5893 อังstrom) เมื่ออะตอมน้ำดูดกลืนรังสีที่อุณหภูมิ 2000 องศาเคลวินกำหนดให้ความเร็วคงที่ของอะตอม $V = 8_k T / \pi m_r$ ค่าคงที่โบลซ์มันน์ T อุณหภูมิสัมบูรณ์ M แทนมวล
- 10-14. จงเปรียบเทียบอัตราส่วนจำนวนอะตอมโซเดียมและไออกอนแมกนีเซียม (Mg^+) ที่สถานะกระตุ้น $3p$ ต่อจำนวนอะตอมที่สถานะพื้นเมื่อใช้
 (ก) เปลวไฟ แก๊สธรรมชาติ/อากาศ (1800 องศาเซลเซียส)
 (ข) เปลวไฟไฮโดรเจน/ออกซิเจน (2600 องศาเซลเซียส)
 (ค) เปลวไฟอะเซทิลีน/ออกซิเจน (3100 องศาเซลเซียส)
 (ง) แหล่งกำเนิดอินดัคท์พัฟเพลลาสม่า (5700 องศาเซลเซียส)
- 10-15. ถ้าเปลวไฟที่ใช้วิเคราะห์มีอุณหภูมิสูงมาก อะตอมโซเดียมปล่อยรังสีแบบดับลีตตัวย ความยาวคลื่นเฉลี่ย 1139 นาโนเมตร การแทรกซินเกิดจากการเปลี่ยนสถานะจาก $4s$ ไป $3p$ จงคำนวณอัตราส่วนจำนวนอะตอมในสถานะกระตุ้นต่อจำนวนอะตอมที่สถานะพื้นเมื่อใช้

(ก) เปลาไวฟ์เซทิกลีน/ออกซิเจน (3100 องศาเซลเซียส)

(ข) บริเวณที่ร้อนที่สุดของแหล่งกำเนิดอินดัคทีพ คัพเพลสโลสม่า (8000 องศาเซลเซียส)

10 – 16. สมมุติว่าพีคในรูป 10 – 17 ได้จากการละลายตัวอย่างและมาตรฐานปริมาณ 2 ไมโครลูกบาศก์เซนติเมตร จงคำนวณปริมาณตะกั่วในตัวอย่างน้ำส้มกระป๋องเป็นส่วนในล้านส่วน

10 – 17. จากรูป 10 – 17 พีคสองพีคที่เกิดระหว่างกระบวนการทำให้แห้งและการเผาชี้ถ้าเกิดจากอะไร

10 – 18. ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนที่วัดที่ 315.5 นาโนเมตรกับความเข้มข้นยูเรเนียมในช่วงความเข้มข้น 500 ถึง 2000 ส่วนในล้านส่วนเป็นเส้นตรง ถ้าความเข้มข้นยูเรเนียมน้อยกว่า 500 ส่วนในล้านส่วน ความสัมพันธ์นี้ไม่เป็นเส้นตรง ถ้าเดิมเกลือโลหะแอลคาไลน์เข้มข้นประมาณ 2000 ส่วนในล้านส่วน ความสัมพันธ์นี้เป็นเส้นตรง จงหาเหตุผลมาอธิบาย

10 – 19. ให้เหตุผลว่าการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเปล่งรังสีจากเบลาไวฟ์ควรใช้วิธีการเดิมสารมาตรฐานภายนอกใน

10 – 20. เมื่อนำตัวอย่างเลือดมา 5.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร เดิมกรดไฮดรอลิคเพื่อตักตะgon โปรตีน นำสารนี้ไปใส่ในเครื่องหมุนเหวี่ยง นำสารละลายมาปรับให้มี pH 3 และสกัดด้วยตัวการทำเชิงช้อน A P D C ที่ละลายในแมทิลิโอดิบิทิล็อกตอนครั้ง ๆ ละ 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ความดูดกลืนตะกั่วที่อยู่ในสารเชิงช้อนที่ความยาวคลื่น 283.8 นาโนเมตร 0.502 สำหรับสารมาตรฐานตะกั่วที่นำมาทำแบบเดียวกัน ตะกั่วเข้มข้น 0.400 และ 0.600 ส่วนในล้านส่วน ให้ความดูดกลืน 0.396 และ 0.599 จงคำนวณปริมาณตะกั่วในสารตัวอย่าง

10 – 21. การหาปริมาณโซเดียมในชีเมนต์โดยวิธีการเปล่งรังสีด้วยเบลาไวฟ์ เตรียมสารละลายมาตรฐานโซเดียม 0, 20.0, 0, 40.0, 60.0 และ 80.0 ไมโครกรัม Na_2O ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความเข้มแสงที่เปล่งออกวัดได้ 3.1, 21.5, 40.9, 57.1 และ 77.3

(ก) จากข้อมูลนี้จงเขียนเควอร์ฟ

(ข) ข้อมูลต่อไปนี้ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างชีเมนต์ 4,000 กรัมที่ละลายในกรดไฮดรอลิก ทำให้เป็นกลาง เจือจางด้วยน้ำประปาจากไออกอน จนสารละลายมีปริมาตร 100.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ความเข้มแสงที่เปล่งออก (E)				
	แบล็คต์	ตัวอย่าง ก	ตัวอย่าง ข	ตัวอย่าง ค
ครั้งที่ 1	5.1	28.6	40.7	73.1
ครั้งที่ 2	4.8	28.2	41.2	72.1
ครั้งที่ 3	4.9	28.9	40.2	เสีย

จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ Na_2O ในแต่ละตัวอย่าง

- 10 – 22. ปีเปต์สารละลายตัวอย่างโคลเมียมใส่ขวดปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร 5 ขวด โดยปีเปต์มาราดละ 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ไปสารละลายมาตราฐานโคลเมียม 12.2. ส่วนในล้านส่วนจากบิวเรตต์ใส่ขวดปริมาตรหั้งห้าใบด้วยปริมาณต่างกัน เจือจางสารละลายในขวดด้วยน้ำประสาจากไอก้อนจนถึงขีดปริมาตร แล้วนำไปวัดความดูดกลืนข้อมูลที่ได้แสดงในตาราง

ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง ปริมาตรสารละลาย ความดูดกลืน

มาตรฐาน

(ลูกบาศก์เซนติเมตร) (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

10.0	0.0	0.201
10.0	10.0	0.292
10.0	20.0	0.378
10.0	30.0	0.467
10.0	40.0	0.554

- (ก) พล้อตเคอร์ฟจากข้อมูลนี้
 (ข) จงเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดูดกลืนกับปริมาตรสารละลายมาตรฐาน
 (ค) จงหาความเข้มข้นโคลเมียมในสารตัวอย่างเป็นส่วนในล้านส่วน