

## บทที่ 20

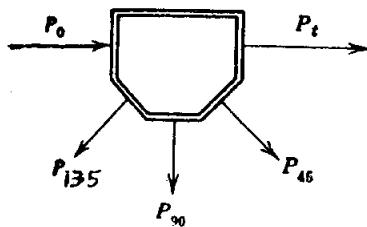
### การวิเคราะห์โดยใช้หลักการกระเจิง Methods Based Upon Light Scattering

การวิเคราะห์ที่ใช้หลักการกระเจิงแสงมี 3 วิธี คือ เนฟลีโลเมตري (Nephelometry) เทอร์บิดิเมตري (Turbidimetry) และรัมสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) การกระเจิง (scatter) เกิดจากรังสีเกิดอันตรกิริยากับสารแล้วรังสีเปลี่ยนทิศทางการเดินทาง การกระเจิงรังสีแบบไม่เปลี่ยนความถี่ เรียกวิเคราะห์แบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) การกระเจิงรังสีแบบเปลี่ยนความถี่ เรียกวิเคราะห์แบบทินดอลล์ (Tyndall scattering)

การกระเจิงแบบเรย์ลีเกิดเมื่อรังสีตกสู่อนุภาคโปร่งใสที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของรังสี ทำให้อนุภาคนี้เกิดการแกล้งกัดทางไฟฟ้าของขั้วคู่ ซึ่งมีความถี่เท่ากับความถี่ของรังสี อนุภาคนี้ทำตัวเป็นแหล่งกำเนิดรังสี โดยให้รังสีความถี่เดิมออกมากทุกทิศทาง

การกระเจิงรังสีโดยอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ เช่น colloidal สารแขวนลอย อธิบายได้ยาก ความเข้มที่ออกมากขึ้นกับความยาวคลื่น อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เนฟลีโลเมตري คล้ายกับฟลูออโรเมตري ส่วนอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ความชุ่นคล้ายกับเครื่องตรวจหาแสง

เมื่อรังสีผ่านตัวกลางโปร่งใสซึ่งเป็นอนุภาคของแข็งที่กระเจิงรังสี บางส่วนของรังสีถูกกระเจิงทุกทิศทาง ลักษณะของผสมจะชุ่น ปริมาณแสงตามแนวราบจะลดลง ถ้าตัวแปรอื่นคงที่ ปริมาณแสงที่ลดลงขึ้นกับจำนวนอนุภาคที่เกิดการกระเจิง การวิเคราะห์โดยวิธีนี้เป็นการวัดความชุ่น (Turbidimetry) วิธีเนฟลีโลเมตรวัดรังสีที่ถูกกระเจิงในทิศทางที่ตั้งฉากกับลำรังสีที่ตก เนฟลีโลเมตรีไวกว่าเทอร์บิดิเมตري เมื่อกับฟลูออโรเมตรีไวกว่าไฟโตเมตري ปริมาณ  $P/P_0$  ลดลง เมื่อจำนวนอนุภาคที่อยู่ในสารแขวนลอยเพิ่มขึ้น ส่วน  $P_{90}/P_0$  เพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนอนุภาคลดลง สารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย ๆ วัดปริมาณ  $P_{90}/P_0$  ได้ดีกว่า  $P/P_0$



รูป 20-1 กำลังรังสีที่เกิดจากการกระเจิง  $P_0$  กำลังรังสีที่ตก  $P_t$  กำลังรังสีที่ส่งออกตามมุมค่าง ๆ  $P_{45}$ ,  $P_{90}$ ,  $P_{135}$

## ทฤษฎีเนฟโลเมตريและเทอร์บิเดมตรี (Theory of Nephelometry and Turbidimetry)

เนฟโลเมตريและเทอร์บิเดมตรีไม่มีการสูญเสียความเข้มรังสี เนื่องจากปริมาณรังสี (ความเข้ม) ถูกกระเจิงไปตามทิศทางต่าง ๆ ความเข้มรังสีที่มุ่งต่าง ๆ ขึ้นกับจำนวนอนุภาค ขนาดและรูปร่างอนุภาค ธรรมชาติของอนุภาคและตัวกลางและความยาวคลื่น ความสัมพันธ์ของตัวแปรนี้ซับซ้อนมาก

### ตัวแปรที่มีผลต่อการกระเจิงรังสี

1. ผลของความเข้มข้น (Effect of Concentration) เมื่อปริมาณรังสีในแนวนานวิ่งชนสารแขวนลอยเจือจาง รังสีนี้ถูกกระเจิงตามความสัมพันธ์

$$P = P_0 e^{-tb} \quad \dots\dots 20.1$$

$P_0$  และ  $P$  แทนปริมาณรังสีก่อนและหลังจากผ่านสารแขวนลอยที่มีทางเดินรังสียาว  $b$   $t$  แทนสัมประสิทธิ์ความชุ่น (Turbidity Coefficient) หรือความชุ่น (Turbidity) ค่าที่ประดิษฐ์ต่ำกับความเข้มข้นของอนุภาคที่กระเจิงรังสี เป็นไปตามกฎของเบียร์

$$\begin{aligned} \log_{10} \frac{P_0}{P} &= kbc \\ k &= 2.303 t/c \end{aligned} \quad \dots\dots 20.2$$

สมการ 20.2 ใช้ในการวิเคราะห์ความชุ่น เมื่อนำสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ มาวัดค่า  $\log_{10} P_0/P$  โดยใช้ตัวทำละลายเป็นสารอ้างอิงและสร้างเคอร์ฟมาตรฐานจากเคอร์ฟนี้หาความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้

2. ขนาดของอนุภาค (Effect of Particle Size) ส่วนหนึ่งของรังสีที่ถูกการเจิงที่มุ่งได้ ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่มีต่อการกระเจิงรังสี ผลนี้สำคัญมากดังนั้น การวิเคราะห์โดยใช้หลักการกระเจิงรังสี ต้องใช้สารละลายที่มีลักษณะเป็นคอลloidอยู่ระหว่างเป็นเฟสที่สองอยู่ในสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลายอัตราเร็วและลำดับการผสานจะเปลี่ยนไปตามเวลาที่ตั้งไว้ อุณหภูมิ พิเศษ และความแรงของไออกอนที่มีต่อขนาดของอนุภาคมีผลต่อการเกิดตะกอน และยังมีผลต่อวิธีการวัดความชุ่นและวิธีเนฟลีโล การวิเคราะห์โดยใช้หลักการทั้งสองนี้ ต้องคุณสภาพการทดลองให้เหมือนกันทุกครั้ง

3. ผลของความยาวคลื่น (Effect of Wavelength) สัมประสิทธิ์ความชุ่นแปรไปกับความยาวคลื่นตามสมการ

$$\tau = S\lambda^t$$

$S$  แทนค่าคงที่ของระบบ  $t$  ขึ้นกับขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคที่กระเจิงรังสีมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่น  $t$  มีค่าเท่ากับ 4 (การกระเจิงเรย์ลี) ถ้าอนุภาคมีขนาดพอ ๆ กันกับความยาวคลื่น (การวิเคราะห์โดยความชุ่น)  $t$  มีค่าเท่ากับ 2

เนฟลีโลเมตรและเทอร์บิเดตเมตรใช้รังสีขาวเป็นแหล่งกำเนิดรังสี ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดมีสี ต้องเลือกสเปกตรัมตรงช่วงที่จัลากางดูดกลืนรังสีน้อยที่สุด

### อุปกรณ์ (Instruments)

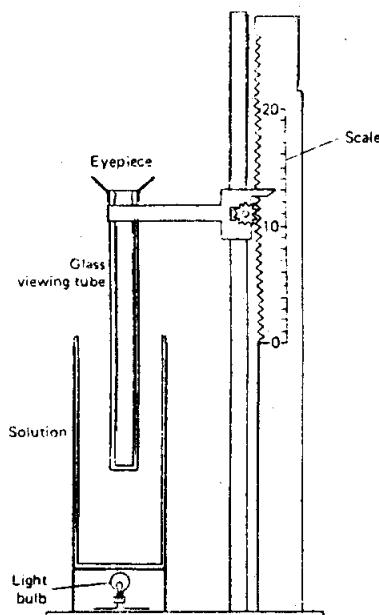
เครื่องฟลูออโรและโฟโตใช้วัดเนฟลีโลและความชุ่นได้ เชลล์ที่ใช้เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า ยอมให้รังสีผ่านได้สี่ด้าน (เนฟลีโล) ด้านหลังเชลล์ทำด้วยสีดำด้าน เพื่อกันไม่ให้มีการสะท้อนของรังสีที่ไม่ต้องการเข้าสู่เครื่องตรวจหา

รูป 20-2 เป็นเครื่องตรวจหาความชุ่นแบบง่าย ๆ การวัดต้องปรับหลอดที่ใช้ดูปริมาณรังสีที่อยู่ในสารแขวนลอย จนกระหงไม่เห็นแสงจากแหล่งกำเนิดรังสี ความยาวของสารแขวนลอยขึ้นกับความเข้มข้น การวิเคราะห์โดยใช้อุปกรณ์นี้ ใช้ชาซัลเฟตปริมาณน้อย ๆ โดยเปลี่ยนชาซัลเฟตให้เป็นสารแขวนลอยของ  $BaSO_4$  โดยเติม  $BaCl_2$  ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ มีความถูกต้องดีพอควร

## การประยุกต์วิธีการกระเจิง (Applications of Scattering Methods)

เนฟลีโลเมตรีและเทอร์บิดิเมตรีนิยมใช้วิเคราะห์น้ำ เช่น ความใส ความ浑และควบคุมคุณภาพน้ำ ไออกอนหลายชนิดวิเคราะห์ได้โดยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมลงไปให้เกิดตัวกอนกับไออกอนที่ต้องการวิเคราะห์ สภาพการทดลองสำคัญมาก เนื่องจากของแข็งที่เกิดต้องมีลักษณะเป็นคลอส์ลอดอยู่ที่เสียง บางครั้งใช้เรอเจนต์ ที่บริเวณผิวมีความไว (surface active reagent) เช่น เจลาตินเพื่อกันไม่ให้คลอส์ลอดเกิดการรวมตัว

ตาราง 20-1 การหาสารต่าง ๆ โดยวิธีเทอร์บิดิเมตริกหรือเนฟลีโลเมตริก วิธีเนฟลี-โลหากวามเข้มข้นได้ต่ำถึงสองสามส่วนในล้านส่วนด้วยความเที่ยงร้อยละ 1-5 วิธีเทอร์บิดิมาสารต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงได้ถูกต้องเช่นกัน



รูป 20-2 มาตรความ浑แบบง่าย (เทอร์บิดิเมตร์)

การวัดความ浑ใช้หาจุดยุติในการไฟเกรตแบบตกตะกอนได้ อุปกรณ์ที่ใช้เป็นแบบง่าย ๆ ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสี ภาชนะใส่สารละลายสำหรับการไฟเกรตอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดรังสีและเซลล์วัดรังสีที่อยู่ตรงข้ามกับแหล่งกำเนิดรังสีปริมาณที่วัดได้ (กระแสง) เมื่อนำไปพล็อตเคอร์ฟกับปริมาณของสารละลาย ความ浑จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดยุติ ความ浑จะมีค่าคงที่

**ตาราง 20-1 การวิเคราะห์ธาตุบางชนิดโดยวิธีวัดความชื้นและเนฟลีโอล**

ธาตุที่ต้อง <sup>การวิเคราะห์</sup>	วิธี	สารขวนloy	รีเอเจนต์ที่ใช้	ตัวบ่งคุณ
Ag	T, N	AgCl	NaCl	
As	T	As	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Se, Te
Au	T	Au	SnCl <sub>2</sub>	Ag, Hg, Pd, Pt, Ru, Se, Te
Ca	T	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg, Na, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ความเข้มข้นสูง)
Cl <sup>-</sup>	T, N	AgCl	AgNO <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
K	T	K <sub>2</sub> NaCo(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Na <sub>3</sub> Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Na	T, N	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OAc) <sub>9</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub> และ UO <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	Li
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	T, N	BaSO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Pb
Se	T	Se	SnCl <sub>2</sub>	Te
Te	T	Te	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Se, As

ตัวอย่าง สารตัวอย่างเหล็กกล้าหนัก 0.200 กรัม นำมาละลายกรด แมงกานีส ญูกอกอคซิไดส์ เป็นเปอร์แมงกานेट เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสาร มาตรฐานโพแทสเซียมเปอร์แมงกานेट 0.0016 มोลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรมา 25 ลูกบาศก์-เซนติเมตร เจือจางสารละลายมาตรฐานจนมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสาร ละลายทึ้งสองมาวัดโดยใช้มาตรเทียบสีดูบอสซ์ซาร์ (Duboscq colorimeter) นำเอาสารละลาย มาตรฐานมาใส่ในเชลล์ทึ้งสอง เชลล์ (สองข้าง) เชลล์ด้านขวาต้องวางห่างจากที่วัด 32.0 มิลลิเมตร เชลล์ด้านซ้ายต้องวางห่างจากที่วัด 31.7 มิลลิเมตร เทสารละลายน้ำร้อนเชลล์ ขวากึ้ง ล้างและใส่เชลล์ด้านขวาด้วยสารละลายตัวอย่าง โดยคงตำแหน่งเชลล์ด้านซ้ายไว้ ที่ระยะห่าง 31.7 มิลลิเมตร เมื่อปรับรังสีที่วัดได้มีค่าเท่ากัน พบร่วงต้องปรับเชลล์ด้านขวาห่าง 28.3 มิลลิเมตร จงคำนวณร้อยละแมงกานีสในเหล็กกล้า

ความเข้มข้นของสารละลายน้ำมารูจานเปอร์แมงกานेटในเชลล์ด้านซ้าย หาได้จากจำนวนโมลของเปอร์แมงกานेटก่อนเท่ากับจำนวนโมลเปอร์แมงกานेटหลังเทื่อจาก

$$\begin{aligned} 25 \times 0.0016 &= 100 [\text{KMnO}_4] \\ [\text{KMnO}_4] &= 0.0004 \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร} \end{aligned}$$

จากความสัมพันธ์ของการเปรียบเทียบสีที่มีความเข้มเท่ากัน เขียนเป็นสมการได้

$$\begin{aligned} A_{\text{std}} &= A_{\text{unk}} \\ E_{\text{std}} \times b_{\text{std}} \times C_{\text{std}} &= E_{\text{unk}} \times b_{\text{unk}} \times C_{\text{unk}} \end{aligned}$$

เนื่องจากสารละลายน้ำมีความเข้มข้นใกล้เคียงกัน  $E_{\text{std}} = E_{\text{unk}}$  ดังนั้น

$$b_{\text{std}} C_{\text{std}} = b_{\text{unk}} C_{\text{unk}}$$

ใส่สารละลายน้ำมารูจานลงในเชลล์ด้านซ้ายและขวา เพื่อหาแฟกเตอร์ในการแก้ไข เชลล์พบว่าทางขวาห่างจากที่วัดมีค่ามากกว่าทางซ้าย 0.3 มิลลิเมตร

ขณะวัดสารตัวอย่างปรับตำแหน่งเชลล์ด้านซ้ายที่ 31.7 มิลลิเมตร ดังนั้น ตำแหน่งที่ปรับด้านขวาต้องเป็น 32.0 มิลลิเมตร สารตัวอย่างเชลล์ด้านขวาห่างจากมาตรฐานเทียบสีได้ 28.3 มิลลิเมตร

$$\begin{aligned} A_{\text{std}} &= A_{\text{unk}} \\ 32.0 \times 0.0004 &= 28.3 [\text{KMnO}_4] \\ [\text{KMnO}_4] &= 0.000452 \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร} \\ \text{น้ำหนักเมงกานีส} &= 0.000452 \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร} \\ &\quad \times 54.93 \text{ กรัมต่อมोล} \\ &= 0.0248 \text{ กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{สารละลายน้ำ} 1000 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} &\text{มีเมงกานีส} = 0.0248 \text{ กรัม} \\ \text{สารละลายน้ำ} 100 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} &\text{มีเมงกานีส} = \frac{0.0248 \times 100}{1000} \\ &= 0.00248 \\ \text{ร้อยละเมงกานีส} &= \frac{0.00248 \times 100}{0.2} \\ &= 1.24 \end{aligned}$$

## แบบฝึกหัด

- 20-1. ทำไวนิฟ์โลเมต์รีจีวิกว่าเทอร์บิดิเมต์รี
- 20-2. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันในสารอินทรีย์ชั้ลไฟเนตและชัลฟูนาไมร์ด โดยวิธีวัดความชุ่น โดยอาศัยการตกลงกอนเป็น  $BaSO_4$  หลังจากตกลงกอนและย่อยเพื่อทำลายสารอินทรีย์ เมื่อนำส่วนตัวอย่างกรดพาราโทลูอินซัลไฟนิกโนนีไซเดรตมา 25.0 มิลลิกรัม  $C_7H_7SO_3 \cdot H_2O$  (น้ำหนักโมเลกุล 190.2) น้ำดื่มอย นำสารนี้มา 2.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมน้ำประสาจากไออกอนและกรดจนมีปริมาณ 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่  $BaCl_2$  เข้มข้น 1.34 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร 5.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไปพร้อมกับคนสนับสนุน หลังจากทิ้งไว้ 25 นาที วัดความชุ่นด้วยเครื่องสเปกโตรนิก 20 ได้ 0.295 สารละลายน้ำตาล ( $NH_4)_2SO_4$  มีกำมะถัน 200 ไมโครกรัม นำมาทำเหมือนขั้นตอนบน วัดความชุ่นได้ 0.322 ถ้านำสารละลายนี้มาเจือจางและวัดความชุ่น จะได้ความสมพันธ์ของความชุ่นกับความเข้มข้นเป็นเส้นตรง จงคำนวณร้อยละความบริสุทธิ์ของสารที่มีในสารตัวอย่าง
- 20-3. การใช้มาตรเทียบสีสารมาตรฐานและสารตัวอย่างพบว่า เชลล์สารมาตรฐานวางไว้ที่ต่ำแห่ง 3.5 มิลลิเมตร จะให้สีเท่ากับสารตัวอย่างที่วางไว้ต่ำแห่ง 28 มิลลิเมตร จงคำนวณปริมาณเหล็กในสารตัวอย่าง 75 ลูกบาศก์เซนติเมตร ถ้าสารละลายน้ำตาล มีเหล็ก 2.00 มิลลิกรัมในสารละลายน้ำตาล 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จะต้องใช้ตัวทำละลายน้อยที่สุดเท่าใด เพื่อให้การเปรียบเทียบสีสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเดิมเท่ากัน โดยตั้งสารตัวอย่างไว้ที่ต่ำแห่ง 50 มิลลิเมตร
- 20-4. สารละลายน้ำตาลเหล็ก (III) 1,000 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายนี้มา 1.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร มาทำปฏิกิริยากับ  $KSCN$  เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำเอาสารละลายนี้ไปวัดสีโดยใช้มาตรเทียบสีดูบอสซ์ โดยวางเชลล์ไว้ห่าง 25.0 มิลลิเมตร สารตัวอย่างโลหะผสมเพอโรแมงกานีส มีเหล็กต่อมงกานีส 1:1 จะต้องนำมาจำนวนเท่าใดเพื่อเตรียมเป็นสารละลายน 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร และนำสารละลายนี้มา 10.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำปฏิกิริยากับ  $KSCN$  เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 25.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำไปวัดโดยใช้มาตรเทียบสีดูบอสซ์ ต้องวางเชลล์สารตัวอย่างไว้ห่าง 30 มิลลิเมตร เพื่อเทียบกับสารละลายน้ำตาล