บทที่ 4
บทนำแอบซอร์ปชันสเกโทรสโกปี
An Introduction to Absorption Spectroscopy

บทนี้เป็นเรื่องราวเกี่ยวกับวัสดุที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยอัลตราไวโอเลตวิสิเบิล อินฟราเรดและอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน

เทอมที่ใช้ในแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี

(Terms employed in Absorption Spectroscopy)

ตาราง 4.1 เป็นเทอมที่ใช้ในแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี สองแถวแรกใช้หลักการ ASTM (American Society for Testing Materials) แถวที่สามเป็นสัญลักษณ์ที่ใช้ในอดีต

ตาราง 4.1 เทอมและสัญลักษณ์ที่ใช้ในการวัดแอบซอร์แบนซ์

เทอมและสัญลักษณ์	คำจำกัดความ	ชื่ออื่นที่เรียก
กำลังการแผ่รังสี P, P_o Radiant power	พลังงานการแผ่รังสี (เอิร์ก) ที่ชนเครื่องตรวจหาซึ่งมีพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที	ความเข้มการแผ่รังสี
แอบซอร์แบนซ์ A	log Po/P	ความทึบแสง (optical density) D, เอกซ์ติงชัน (extinction) E
ความส่งผ่าน T (แทรนสมิตแตนซ์)	P/P_o	การส่งผ่าน T การส่งผ่าน (แทรนสมิตชัน)

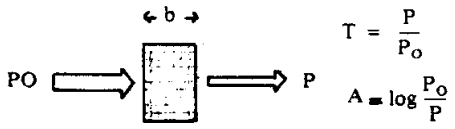
เทอมและสัญลักษณ์	คำจำกัดความ	ชื่ออื่นที่เรียก
ทางเดินรังสี (เซนติเมตร)		l, d
สภาพดูดกลืน (absorptivity) a	A/bc	สัมประสิทธิ์เอกซ์ติงชัน, k
สภาพดูดกลืนโมลาร์ (molar absorptivity)	A/bc	สัมประสิทธิ์โมลาร์เอกซ์ติงชัน,

ความส่งผ่าน (Transmittance)

รูป 4.1 แสดงลำรังสีในแนวขนานกันก่อนและหลังผ่านชั้นสารละลายที่มีความหนา b เซนติเมตร ความเข้มข้นของสปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสี c เมื่อมีอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนและอนุภาคที่ดูดกลืนรังสี กำลังการแผ่รังสีลดลงจาก P_o เป็น P หลังจากออกจากสารละลาย ความส่งผ่านของสารละลายคือ อัตราส่วนของลำรังสีที่ผ่านออกมาจากสารละลายต่อปริมาณรังสีทั้งหมดที่ชนสารละลาย

$$T = P/P_o \qquad (4.1)$$

ความส่งผ่านมักเขียนเป็นร้อยละ



รูป 4.1 *สปีชีส์ที่อยู่ในสารละลายดูดกลืนรังสีทำให้ความเข้มการแผ่รังสีลดลง*

แอบซอร์แบนซ์ (Absorbance)

แอบซอร์แบนซ์ของสารละลายเขียนเป็นสมการได้

$$A = -\log T = \log Po/P \qquad \ldots\ldots (4.2)$$

แอบซอร์แบนซ์ของสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มของลำรังสีเพิ่มขึ้น

สภาพดูดกลืน และสภาพดูดกลืนโมลาร์ (Absorptivity and Molar Absorptivity)

แอบซอร์แบนซ์ของสารละลายแปรโดยตรงกับทางเดินรังสีที่ผ่านสารละลายและความเข้มข้นของอนุภาคที่อยู่ในสารละลาย

$$A = abc \qquad .....(4.3)$$

a เป็นค่าคงที่เรียกสภาพดูดกลืน ค่านี้ขึ้นกับหน่วยของ b และ c ที่ใช้ ถ้า c มีหน่วยเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร b ความยาวเซลล์ (ทางเดินรังสี) เซนติเมตร สภาพดูดกลืนนี้เรียกสภาพดูดกลืนโมลาร์ และแทนด้วย $\in$

$$A = \in bc \qquad .....(4.4)$$

การทดลองวัดค่า P **และ** Po (Experimental Measurement of Pand Po)

สมการ 4.1 และ 4.2 ใช้ในการวิเคราะห์ไม่ได้ เพราะค่า P และ Po วัดจากการทดลองไม่ได้ เนื่องจากสารละลายที่ศึกษาอยู่ในเซลล์ อันตรกิริยาระหว่างรังสีและผนังเซลล์ทำให้เกิดการสะท้อนที่แต่ละผิวหน้า ความดูดกลืนรังสีเนื่องจากผิวแก้วด้านในของเซลล์ และการกระเจิงรังสีเนื่องจากโมเลกุลมีขนาดใหญ่หรือโมเลกุลไม่เป็นเนื้อเดียวกัน การสะท้อนของรังสีวิสิเบิลเมื่อรังสีเดินทางผ่านผิวหน้าของอากาศไปแก้วหรือจากแก้วไปอากาศมีค่าประมาณร้อยละ 4

การชดเชยผลดังกล่าวจึงใช้หลักการให้รังสีผ่านเซลล์ที่เหมือนกัน โดยเซลล์หนึ่งใส่ตัวทำละลายสำหรับสารตัวอย่าง อีกเซลล์หนึ่งใส่สารละลายตัวอย่าง ความดูดกลืนที่ได้จากการทดลองคือความดูดกลืนของสารละลายตัวอย่าง

$$A = \log \frac{P \text{ ตัวทำละลาย}}{P \text{ สารละลาย}} = \log \frac{Po}{P}$$

Po และ P แทนกำลังการแผ่รังสีหลังจากผ่านเซลล์ที่มีตัวทำละลาย และสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์

การวัดความส่งผ่านและแอบซอร์แบนซ์ (Measurement of Transmittance and Absorbance)

ความส่งผ่านและแอบซอร์แบนซ์วัดได้โดยใช้เครื่องตรวจหา (วัด) สัญญาณไฟฟ้า เช่น แกลแวนอมิเตอร์วัดสัญญาณได้

$$G = KP + k' \qquad .....(4.5)$$

K′ กระแสมืด (dark current) เป็นค่าที่วัดได้แม้ไม่มีรังสีชนเครื่องตรวจหา K ค่าคงที่ ระบบ

อ่านสัญญาณของเครื่องมือหลายชนิดเป็นแบบเชิงเส้น วัดได้จาก 0% ถึง 100%T การวัดความส่งผ่านมี 3 ขั้นตอน

1. กั้นลำรังสีโดยปิดชัตเตอร์เพื่อไม่ให้ลำรังสีชนเครื่องตรวจหา ปรับสัญญาณไฟฟ้าที่ได้จนเข็มวัดชี้ที่ศูนย์ ขั้นตอนนี้เรียกการปรับกระแสมืด 0%T

2. การปรับ 100%T ทำโดยเปิดชัตเตอร์แล้วให้ลำรังสีผ่านตัวทำละลายการปรับนี้เป็นการเพิ่มหรือลดกำลังการแผ่รังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสีที่ใช้ให้เข้าสู่เซลล์ เครื่องมือบางชนิดเพิ่มหรือลดกำลังการแผ่รังสีโดยปรับไดอะแฟรมหรือปรับตำแหน่งหวี หรือลิ่มเชิงแสง (optical wedge)

$$Go = 100 = KP_O + 0.00$$

3 ใส่เซลล์บรรจุสารละลาย วัดสัญญาณไฟฟ้า

$$G = KP+0.00$$

หารสมการข้อ 3 ด้วยข้อ 2

$$\frac{G}{100} = \frac{P}{P_O}$$

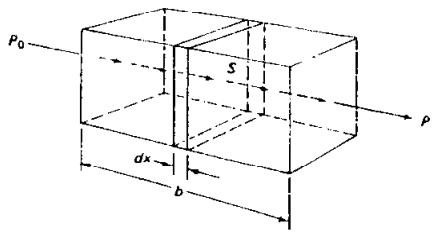
$$G = 100\frac{P}{P_O}$$

$$= Tx\ 100$$

เข็มวัดอ่านค่าโดยตรงเป็นร้อยละความส่งผ่าน

การวัดความดูดกลืนเพื่อทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Aspects of Absorption Measurement)

สมการ $A = \in bc$ หาได้จากกฎของเบียร์ ถ้าค่า P และ P_O ที่วัดได้ไม่แน่นอน ค่า A ที่วัดได้ก็ไม่แน่นอนด้วย



รูป 4-2 *รังสีที่มีความเข้ม* P_O *ชนสารละลายที่มีอนุภาคดูดกลืนรังสี* c *โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และมีทางเดินรังสี* b *เซนติเมตร โดย* $P < P_O$

กฎของเบียร์ (Beer's Law)

สมการ 4.3 และ 4.4 เป็นกฎของเบียร์ ความสัมพันธ์ของสูตรนี้ได้จากการพิจารณาวัสดุที่ดูดกลืนรังสี (ของแข็ง ของเหลว แก๊ส) อยู่ในกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังรูป 4.2 ลำรังสีเอกรงค์และมีกำลัง P_O วิ่งมาในแนวขนานชนผิวหน้าในแนวตั้งฉากกับกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้าหลังจากรังสีผ่านวัสดุที่ดูดกลืนที่มีทางเดินรังสียาว b วัสดุที่อยู่ในกล่องมีอนุภาคที่ดูดกลืนรังสี n อนุภาค (อะตอม ไอออนหรือโมเลกุล) อนุภาคนี้จะดูดกลืนรังสี ปริมาณรังสีจึงลดลงเหลือผ่านออกมา P เมื่อพิจารณาพื้นที่หน้าตัดของสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีพื้นที่ S และมีความหนาย่อย ๆ dx ภายในบริเวณนี้มีอนุภาคที่ดูดกลืนรังสี dn อนุภาค เราอาจนึกภาพผิวที่มีการจับโฟตอน ถ้าโฟตอนชนอนุภาคใด ๆ ในบริเวณนี้จะเกิดการดูดกลืนขึ้นทันที พื้นที่ทั้งหมดบริเวณผิวที่จับรังสีไว้ มีค่า ds อัตราส่วนของพื้นที่ที่จับโฟตอนต่อพื้นที่ทั้งหมดมีค่า ds/s เมื่อพิจารณาจากหลักทางสถิติ ค่านี้แทนการจับโฟตอนในบริเวณนี้

ปริมาณรังสีที่เข้าสู่บริเวณนี้ P_X แปรโดยตรงกับจำนวนโฟตอนต่อพื้นที่ (ตารางเซนติเมตร) ต่อเวลา (วินาที) dP_X แทนปริมาณรังสีที่ถูกจับออกในบริเวณนี้ต่อเวลา อัตราส่วนการดูดกลืนคือ $-dP_X/P_X$ มีค่าเท่ากับโอกาสของอนุภาค(หรือพื้นที่) ที่จับโฟตอนเทอมนี้มีค่าเป็นลบ เพราะ P มีค่าลดลง

$$\frac{-dPx}{Px} = \frac{ds}{s} \qquad .....(4.6)$$

ds ผลรวมของพื้นที่ที่มีอนุภาคที่จับโฟตอนในบริเวณนี้ ds แปรโดยตรงกับจำนวนอนุภาคในบริเวณนี้

$$ds = adn \qquad .....(4.7)$$

dn จำนวนอนุภาค a ค่าคงที่ เรียกพื้นที่หน้าตัดที่จับรังสี (capture cross section) เมื่อรวมสมการ 4.6 และ 4.7 เข้าด้วยกันได้

$$\frac{-dP_X}{P_X} = \frac{adn}{s}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตระหว่าง 0 ถึง n ซึ่งตรงกับปริมาณรังสี P_O และ P

$$-\int_{Po}^{P} \frac{dP_X}{P_X} = \int_{o}^{n} \frac{adn}{s}$$

$$+\ln \frac{P_O}{p} = \frac{an}{s}$$

เปลี่ยนลอการิทึมฐาน 10 และเปลี่ยนเครื่องหมายได้

$$\log \frac{P_o}{P} = \frac{an}{2.303\,s} \qquad .....(4.8)$$

n จำนวนอนุภาคทั้งหมดภายในกล่องนี้ พื้นที่หน้าตัดของกล่องมีค่า s ซึ่งมีค่าเท่ากับปริมาตรหารด้วยความยาว

$$s = \frac{v}{b} \quad \text{ตารางเซนติเมตร}$$

เมื่อแทนค่านี้ลงในสมการ 4.8 ได้

$$\log \frac{P_o}{P} = \frac{anb}{2.303V}$$

n/v เป็นหน่วยของความเข้มข้น (จำนวนอนุภาคต่อปริมาตร เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร) เมื่อเปลี่ยน n/v เป็นโมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$$c = \frac{n \text{ อนุภาค}}{6.02\times 10^{23} \text{ อนุภาคต่อโมล}} \times \frac{10^3 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{\times v \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

เมื่อรวมสมการนี้กับสมการ 4.9 ได้

$$\log \frac{P_o}{P} = \frac{6.02\sim 10^{23}}{2.303 \times 1000}abc$$

ค่าคงที่ในสมการนี้เขียนแทนด้วย $\in$

$$\log \frac{P_o}{P} = \in bc = A$$

ขีดจำกัดในการใช้กฎของเบียร์ (Limitation of the Applicability to Beer's law) ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนและทางเดินรังสีของสารละลายที่มีความเข้มข้นคงที่ไม่ค่อยมีผู้ทราบ ส่วนการเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ความเข้มข้นและการเบี่ยงเบนของเครื่องวัด

กฎของเบียร์ใช้ได้กับการดูดกลืนของสารละลายที่เจือจาง ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมาก (มากกว่า 0.01 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร) ระยะทางระหว่างสปีชีส์ที่ทำให้เกิดการดูดกลืนมีค่าลดลง และยังมีผลจากการแพร่ของประจุมาเกี่ยวข้อง อันตรกิริยานี้ทำให้ความสามารถในการดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นจำเพาะเปลี่ยน ขนาดของอันตรกิริยานี้ยังขึ้นกับความเข้มข้น เมื่อเกิดปรากฏการณ์นี้ ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนและ

ความเข้มข้นไม่เป็นเส้นตรง สารละลายที่มีสารที่ต้องการวิเคราะห์มีความเข้มข้นต่ำ แต่มีสารชนิดอื่นที่มีความเข้มข้นสูงโดยเฉพาะอิเล็กโทรไลต์ ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนและความเข้มข้นไม่เป็นเส้นตรงเช่นกัน ไอออนอื่นที่เข้ามาใกล้ไอออนที่สนใจและมีการดูดกลืนรังสี ทำให้ความสามารถในการดูดกลืนรังสี (สภาพดูดกลืน) เปลี่ยนเนื่องจากอันตรกิริยาทางไฟฟ้า ผลนี้จะลดลงเมื่อเจือจางสารละลาย

ผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลมีค่าไม่มาก เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.01 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ถ้าสารละลายมีไอออนหรือโมเลกุลอินทรีย์ขนาดใหญ่ อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลจะมีค่ามาก เช่น สภาพดูดกลืนโมลาร์ของแคทไอออนเมทิลีนบลูที่ 436 นาโนเมตร มีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 88 เมื่อสารละลายนี้มีความเข้มข้นเพิ่มจาก 10^{-5} ถึง 10^{-2} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

การเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ขึ้นกับ

1. ดรรชนีหักเหของสารละลาย เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเปลี่ยนจะมีผลทำให้ค่าดรรชนีหักเหของสารละลายเปลี่ยน ความดูดกลืนของสารละลายจึงไม่เชื่อกฎของเบียร์ ผลนี้แก้โดยแทน $\in$ ด้วย $\in n/(n^2+2)^2$ สารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า 0.01 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ใช้ค่า $\in$ ได้โดยตรง

2. การเบี่ยงเบนทางเคมี (Chemical Deviation) การเบี่ยงเบนแบบนี้เกิดจากการรวมกัน (association) การแตกตัว (dissociation) หรือปฏิกิริยาของสปีชีส์ที่ดูดกลืนกับตัวทำละลาย

ตัวอย่าง กฎของเบียร์ใช้กับโซเดียมโครเมตที่ละลายน้ำไม่ได้ กฎนี้ใช้ได้เมื่อเติมสารละลายกรดเข้มข้นลงไปเล็กน้อย โครเมตจะเปลี่ยนเป็นไดโครเมตเมื่อเพิ่มความเป็นกรด ดังนั้นสมดุลของปฏิกิริยาเขียนได้

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ไอออนไดโครเมตและไอออนโครเมตดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นต่างกัน (สภาพดูดกลืนโมลาร์ต่างกัน) ความดูดกลืนรวมของสารละลายใด ๆ ขึ้นกับอัตราส่วนความเข้มข้นของไอออนไดเมอร์และโมโนเมอร์ อัตราส่วนนี้เปลี่ยนเมื่อเจือจางสารละลาย การเปลี่ยนรูปของไอออนทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนและความเข้มข้น Cr (VI) ไม่เป็นเส้นตรง ดังนั้น เมื่อต้องการวัดไอออนโครเมตต้องเติมเบสให้มากพอ ถ้าต้องการวัดไอออนไดโครเมตต้องเติมกรดให้มากพอ

ตัวอย่าง ถ้าตัวทำละลายและตัวถูกละลายเกิดอันตรกิริยากัน สเปกตรัมดูดกลืนของตัวถูกละลายจะเปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น กรดแอซีติกให้สเปกตรัมดูดกลืนที่ความ

ยาวคลื่นหนึ่งในเฮกเซน ถ้าใช้น้ำเป็นตัวทำละลายแทนเฮกเซน สเปกตรัมดูดกลืนจะเปลี่ยน เนื่องจากน้ำเป็นสปีชีส์ไอออนิก กรดจึงเกิดการแตกตัว

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

ตัวอย่าง เมื่อสปีชีส์ที่ต้องการวิเคราะห์ทำให้อยู่ในรูปสารเชิงซ้อน โดยการเติมตัวกระทำเชิงซ้อนลงไป ความเสถียรของสารเชิงซ้อนจะบอกความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนที่ต้องใช้ เช่น ทองแดง (II) ที่อยู่ในสารละลาย วิเคราะห์ได้โดยเติมเอทิลีนไดอามีน

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2EDA \rightleftharpoons Cu(EDA)_2^{2+} + 4H_2O$$

ถ้าเติม EDA ลงไปไม่มากพอ จะมี $Cu(H_2O)_4^{2+}$ ปนกับ $Cu(EDA)_2^{2+}$

3. การเบี่ยงเบนจากเครื่องมือที่ให้รังสีที่มีหลายความยาวคลื่น (Instrumental Deviation with Polychromatic Radiation) กฎของเบียร์ใช้ได้ดีเมื่อรังสีที่ใช้มีความยาวคลื่นเดียว (เอกรงค์) แต่รังสีเอกรงค์ทำได้ยาก

ผลของรังสีที่มีหลายรงค์ที่มีต่อกฎของเบียร์ เมื่อพิจารณาลำรังสีหนึ่งที่มีสองความยาวคลื่น λ' และ λ'' กฎของเบียร์ตอบสนองกับความยาวคลื่นแต่ละความยาวคลื่นเขียนเป็นสมการได้

ที่ λ' ; $A' = \log \frac{PO'}{P'} = E'bc$

หรือ $\frac{Po'}{P'} = 10^{\epsilon' bc}$

ที่ λ'' $\frac{Po''}{P''} = 10^{\epsilon'' bc}$

เมื่อวัดความดูดกลืนในช่วงหลายรงค์ ปริมาณ (กำลัง) ของลำรังสีที่ออกจากสารละลายมีค่า $(P' + P'')$ และปริมาณลำรังสีที่ออกจากตัวทำละลายมีค่า $(P'_O + P''_O)$ ความดูดกลืนที่วัดได้

$$Am = \log \frac{(P'_O + P''_O)}{(P' + P'')}$$

เขียนได้เป็น

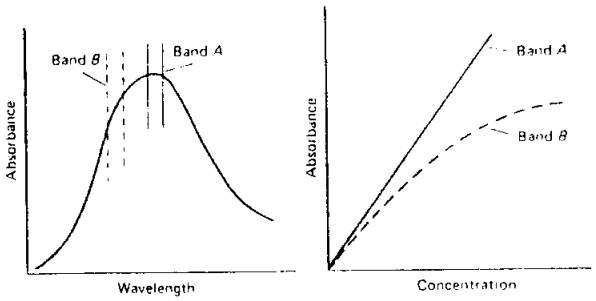
$$Am = \log \frac{(P'_O + P''_O)}{(P'_O 10^{-\epsilon bc} + P''_O 10^{-\epsilon'' bc})}$$

หรือ $$Am = \log(P_o' + P_o'') - \log(P_o' 10^{-\epsilon' bc} + P_o'' 10^{-\epsilon'' bc})$$

เมื่อ $\epsilon' = \epsilon''$ เขียนเป็นสมการได้

$$Am = \epsilon' bc$$

สมการนี้เชื่อกฎของเบียร์ ถ้าสภาพดูดกลืนโมลาร์ต่างกัน ($\epsilon' \neq \epsilon''$) ความสัมพันธ์ระหว่าง Am กับความเข้มข้นไม่เป็นเส้นตรง การเบี่ยงเบนของเส้นตรงจะเพิ่มขึ้นเมื่อผลต่างของ ϵ' และ ϵ'' มีค่ามากขึ้น การเบี่ยงเบนนี้มีค่ามากเมื่อแถบความยาวคลื่นที่เลือกใช้มีความดูดกลืนเปลี่ยนแปลง ดังรูป 4-3



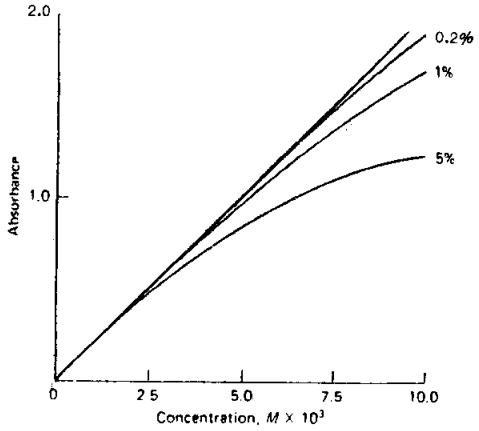
รูป 4-3 *ผลของรังสีที่มีหลายความยาวคลื่น (รงค์) ที่มีต่อกฎของเบียร์ แถบ A ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นมีการเบี่ยงเบนเล็กน้อย เนื่องจาก ∈ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากตลอดช่วงนี้ แถบ B ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นมีการเปลี่ยนแปลงมาก เนื่องจาก ∈ เปลี่ยนแปลงมากในช่วงนี้*

4. การเบี่ยงเบนของเครื่องมือเนื่องจากลำรังสีอื่นลอดเข้าไป (Instrumental Deviations in the Presence of Stray Radiation) รังสีที่ออกจากตัวทำแสงเอกรงค์มักมีปริมาณรังสีอื่น ๆ ที่เกิดการกระเจิง (scattering) หรือลำรังสีที่ลอดเข้าไปเข้าสู่ช่องเล็กยาวน้อยเนื่องจากการสะท้อนของผิวภายใน รังสีที่ลอดเข้าไปมักมีความยาวคลื่นต่างจากความยาวคลื่นที่สนใจ แต่รังสีที่สะท้อนเข้าไปมักไม่ชนสารตัวอย่าง ความดูดกลืนที่ได้จากการวัดรังสีที่มีรังสีอื่นลอดเข้าไปเขียนเป็นสมการได้

$$A = \log \frac{P_o + P_s}{P + P_s}$$

P_s เป็นปริมาณ (กำลัง) รังสีที่ลอดเข้าไป รูป 4 – 4 เป็นการพล็อตค่า A′ กับความเข้มข้น

ที่หลาย ๆ ค่าความเข้มข้น และมีรังสีอื่นลอดเข้าไปปริมาณต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบค่า P กับค่า P_o การเบี่ยงเบนของเครื่องมือจากรูป 4 – 3 และรูป 4 – 4 มีผลทำให้ความดูดกลืนที่ได้ต่ำกว่าความดูดกลืนทางทฤษฎี ดังนั้นการเบี่ยงเบนจากเครื่องมือทำให้ความดูดกลืนที่วัดได้น้อยลง



รูป 4-4 *การเบี่ยงเบนจากกฎของเบียร์เนื่องจากมีรังสีอื่นลอดเข้าไป*

ตัวอย่าง สมมติรังสีที่ลอดเข้าไป S และถูกวัดโดยเครื่องตรวจหามีค่าร้อยละ 1.5 ของรังสีที่ชนสารอ้างอิงโดยเครื่องตรวจหารังสีที่ผ่านจากเซลล์อ้างอิงถ้าเครื่องตรวจหาวัดความส่งผ่านรังสีจากสารตัวอย่างได้ 0.1 ให้พิจารณาว่า ความดูดกลืนรังสีที่วัดได้เมื่อมีรังสีและไม่มีรังสีลอดเข้าไปจะเป็นอย่างไร

เมื่อไม่มีรังสีลอดเข้าไป

$$A = \log \frac{P_o}{P} = \log \frac{1.00}{0.1} = 1$$

เมื่อมีรังสีอื่นลอดเข้าไป P_S และมีค่าร้อยละ 1.5

$$A = \log \frac{P_o + P_s}{P + P_s}$$

$$= \log \frac{100 + 1.5}{10 + 1.5}$$

$$= \log 8.83$$

$$= 0.95$$

ความผิดพลาดที่เกิดจากรังสีอื่นลอดเข้าไปคิดเป็นร้อยละได้

$$= \frac{1-0.95}{1} \times 100 = 5$$

ผลของการรบกวนจากเครื่องมือที่มีต่อความเที่ยงของการวิเคราะห์ทางสเปกโทร (The Effect of Instrumental Noise on the Precision of Spectrophotometric Analyses **<u>หรือความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้น</u>** (Relative Concentration Error)

ความแม่น accuracy และความเที่ยง (precision) ของการวิเคราะห์ทางสเปกโทรถูกจำกัดโดยความไม่แน่นอนหรือการรบกวน (noise) จากเครื่องมือ การวัดทางสเปกโทรมีสามขั้นตอน การปรับ 0% T, 100% T และการวัด % T ของสารละลายตัวอย่างในทางเดินรังสี การรบกวนแต่ละขั้นตอนรวมกันและมีผลทำให้ความไม่แน่นอนในการวัดความส่งผ่านครั้งสุดท้ายมีค่า T

การวัดความดูดกลืนรังสีโดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีที่มีความเข้มคงที่ ปริมาณรังสีที่วิ่งมาด้วยอัตราเร็วสูงชนเครื่องตรวจหาไม่ขึ้นกับปริมาณรังสีที่เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย (ความเข้มรังสีไม่ต่อเนื่องชั่วขณะ) ความผิดพลาดสัมพัทธ์ต่ำสุดในการวัดความเข้มข้นจากเครื่องตรวจหาที่การรบกวนไม่ขึ้นกับความเข้มการแผ่รังสีหาได้จากกฎของเบียร์

$$A = abc$$

$$c = \frac{A}{ab} = \frac{1}{ab} \log \frac{T_o}{T} = -\frac{\log T}{ab} \qquad .....(4.12)$$

ดิฟเฟอเรนซิเอตสมการนี้ได้

$$dc = \frac{-0.43\ dT}{ab\ \ T} \qquad .....(4.13)$$

หรือ

$$\frac{dc}{dT} = \frac{-0.434}{T\,ab} \qquad .....(4.13)$$

แทนค่า ab ด้วย $\frac{-\log T}{c}$ ลงในสมการ 4.13 ได้

$$\frac{dc}{dT} = \frac{-0.434}{T(\log T)/c} = \frac{-0.434\,c}{-T \log T}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{-0.434\,dT}{A\ \ T}$$

หรือ $$\frac{dc}{c} = \frac{0.434}{\log T} \frac{dT}{T} \qquad .....(4.14)$$

ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้น dc/c ขึ้นกับผลคูณระหว่างส่วนกลับของความดูดกลืนกับค่าความส่งผ่าน

ความส่งผ่านรังสีที่มีความผิดพลาดน้อยที่สุดหาได้จากการดิฟเฟอเรนชิเอต สมการ 4.14 แล้วให้อนุพันธ์ที่ได้มีค่าเท่ากับศูนย์

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dc}{c}\right) = \frac{-dT}{2.303}\frac{d}{dT}\left(T\log\frac{T_o}{T}\right)^{-1}$$

$$= \frac{dT}{2.303}\left(T\log\frac{T_o}{T}\right)^{-2}\left(\frac{T_o}{T} - 0.434\right) = 0 \qquad .....(4.15)$$

ได้ $$\log\frac{T_o}{T} = 0.434 = A \text{ หรือ } T = 0.368$$

ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้น dc/c มีค่าต่ำสุดเมื่อแทนค่า A และ T ลงในสมการ 4.14 จะได้

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434}{(-0.434)\ (0.368)}\, dT \qquad .....(4.15)$$

$$\frac{dc}{c} = -2.72\, dT$$

ถ้าวัดความส่งผ่านผิดพลาดร้อยละ 1 ความเข้มข้นสารที่วัดได้จะผิดพลาดร้อยละ 0.27 เคอร์ฟที่ได้จากการวัดความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นกับความดูดกลืนจะได้รูป 4 – 5 (การรบกวนจากความร้อน) ค่อนข้างเรียบเมื่อวัดความส่งผ่าน 0.50 ถึง 0:25 หรือความดูดกลืน 0.3 ถึง 0.6 ดังนั้นการเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นพอเหมาะที่จะวัดความส่งผ่าน 0.368 จึงไม่จำเป็น

ความไม่แน่นอนของเครื่องมือจากแหล่งการรบกวนต่าง ๆ มีผลต่อความเที่ยงในการวัดความดูดกลืนหรือความส่งผ่าน ความไม่แน่นอนเหล่านี้จัดได้สามแบบ แบบแรก การรบกวนจากความร้อน ความเที่ยงไม่ขึ้นกับ T ดังนั้น $dT = k_1$ แบบสอง การรบกวนช็อต ความเที่ยงแปรโดยตรงกับ $\sqrt{T^2 + T}$ แบบสาม การรบกวนฟลิกเกอร์ ความเที่ยงแปรโดยตรงค่า T ตาราง 6.2 แสดงข้อมูลการรบกวนทั้งสามแบบที่มีผลต่ออุปกรณ์ต่าง ๆ (instrument)

การรบกวนจากความร้อน (Thermal noise) $S_T = k_1$ เกิดกับสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลที่มีประสิทธิภาพในการอ่านไม่ดี สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดและใกล้อินฟราเรดที่ใช้เครื่องตรวจหาแบบความร้อน กระแสมืดและเครื่องขยาย

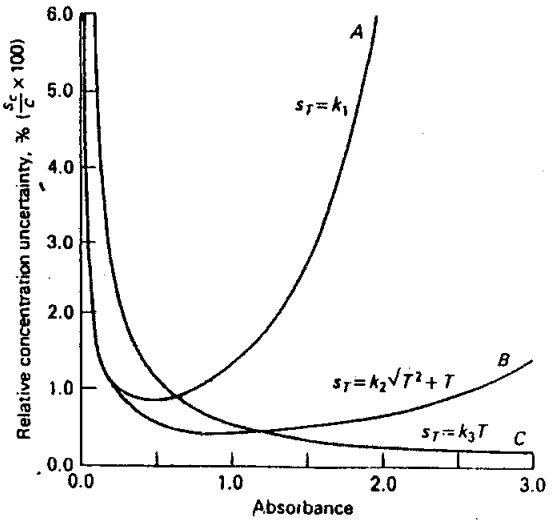
การรบกวนจากความร้อนเกิดกับสเปกโทรโฟโตมิเตอร์หรือโฟโตมิเตอร์ที่มีราคาถูกและใช้ระบบอ่านตัวเลขหรือเข็มวัดที่มีประสิทธิภาพในการแยกต่ำ เช่น เครื่องมือที่ใช้ระบบมาตรวัดที่มีสเกลขนาด 5 หรือ 7 นิ้ว อ่านได้ละเอียดร้อยละ 0.2 ถึง 0.5 ของสเกลทั้งหมด ความไม่แน่นอนสัมบูรณ์ของการวัดค่า T จากสเกลบริเวณใด ๆ มีค่าเหมือนกัน เครื่องมือบางชนิดมีระบบอ่านค่าเป็นตัวเลข และมีประสิทธิภาพในการอ่านไม่ดีก็ให้ผลการรบกวนจากความร้อนเช่นกัน

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้วัดในช่วงอินฟราเรดและใกล้อินฟราเรดที่ใช้เครื่องตรวจหาแบบความร้อนมีการรบกวนแบบการรบกวนจากความร้อน การรบกวนแบบนี้ไม่ขึ้นกับขนาดของโฟโตเคอเรนต์ การรบกวนแบบนี้สังเกตได้แม้ว่าไม่มีรังสีวิ่งชนเครื่องตรวจหา

การรบกวนจากกระแสมืดและเครื่องขยายมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดการรบกวนจากองค์ประกอบอื่นที่อยู่ในเครื่องสเปกโทร การรบกวนจากกระแสมืดและเครื่องขยายจะมีผลเมื่อความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีหรือสภาพไวของเครื่องตรวจหาไม่ดี เช่น ทำการวัดที่ปลายความยาวคลื่นของเครื่องสเปกโทร

ข้อมูลความเที่ยงในการวัดความเข้มข้นโดยใช้อุปกรณ์ที่มีการรบกวนจากความร้อนหาได้โดยการแทน $dT = k_1$ ลงในสมการ 4 – 14 ได้ $\frac{dc}{c} = \frac{0.434\ k_1}{T \log T}$ ความเที่ยงในการวัดความเข้มข้นก็ยังขึ้นกับขนาดของ T แม้ว่าความเที่ยงของอุปกรณ์ไม่ขึ้นกับ T เคอร์ฟ 4 – 5 A แทนร้อยละของความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นของอุปกรณ์ที่มีการรบกวนจากความร้อน

เครื่องสเปกโทรที่ขายในราคาปานกลางมีความผิดพลาดร้อยละ 0.3 T ถ้าต้องการให้เครื่องตรวจหาวัดความเข้มข้นผิดพลาดไม่เกินร้อยละ 1 ถึง 2 ต้องเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นเหมาะสมโดยวัดแอบซอร์แบนซ์ได้ในช่วง 0.1 ถึง 1.0 ไม่จำเป็นต้องเตรียมสารละลายให้มีแอบซอร์แบนซ์ 0.434



รูป 4-5 *ความไม่แน่นอนสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นที่เกิดจากการรบกวนของเครื่องแบบต่าง ๆ* A *การรบกวนจากความร้อน* B *การรบกวนช็อต* C *การรบกวนฟลิกเกอร์*

ตาราง 4-2 ชนิดและแหล่งกำเนิดในการวัดความส่งผ่าน

ชนิดการรบกวน ลักษณะ	แหล่งกำเนิด	เกิดกับ
แบบ 1 $dT = k_1$	ระบบอ่านมีประสิทธิภาพต่ำ เครื่องตรวจหาที่ใช้หลักความร้อน การรบกวนจากกระแสมืดและเครื่องขยาย	โฟโตมิเตอร์และสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ราคาถูก สเกลอ่านความส่งผ่านไม่ละเอียด สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรด และใกล้อินฟราเรด โฟโตมิเตอร์และสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีคุณภาพไม่ดี ความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีต่ำ สภาพไวเครื่องตรวจหาบริเวณที่ทำการวัดต่ำ
แบบ 2 $dT = k_2 \sqrt{T^2 + T}$	เครื่องนับโฟตอน (การรบกวนช็อต)	สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลต วิสิเบิล และอินฟราเรด ที่มีคุณภาพดี
แบบ 3 $dT = k_3 T$	ความผิดพลาดจากตำแหน่งเซลล์ไม่แน่นอน (การรบกวนฟลิกเกอร์)	สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลที่มีคุณภาพดี

การรบกวนช็อต $dT = k_2\sqrt{T^2 + T}$ เกิดกับสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลที่มีคุณภาพดี การรบกวนแบบนี้เกิดเมื่อประจุข้ามรอยต่อ เช่น ภายในหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแคโทดไปแอโนดทำให้เกิดกระแส กระแสที่เกิดเป็นแบบสุ่ม (random) ปริมาณที่เกิดขึ้นแต่ละครั้งมีขนาดต่างกันเล็กน้อยแม้ว่าปริมาณรังสีที่ชนมีค่าเท่าเดิม ข้อมูลความเที่ยงในการวัดความเข้มข้นโดยใช้อุปกรณ์ที่มีการรบกวนช็อตหาได้โดยการแทน $dT = k_2\sqrt{T^2 + T}$ ลงในสมการ 4 – 14 ได้

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434\ k_2}{\log T}\sqrt{\frac{1}{T} + 1} \qquad 4-15$$

เคอร์ฟ 4 – 5 B แทนร้อยละของความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นของอุปกรณ์ที่มีการรบกวนช็อต

การรบกวนแบบนี้มีผลน้อยกว่าการรบกวนจากความร้อน การวัดสารละลายที่มีความดูดกลืนมากให้ความผิดพลาดไม่มาก ถ้าใช้เครื่องตรวจหาแบบสารกึ่งตัวนำจะดีกว่าหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ การรบกวนของช็อตมีค่ามากเมื่อทำการวัดสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อย (ให้ความส่งผ่านมากกว่าร้อยละ 95 หรือความดูดกลืนน้อยกว่า 0.02)

การรบกวนฟลิกเกอร์ $dT = k_3T$ เกิดกับเครื่องสเปกโทรที่มีแหล่งกำเนิดรังสีให้รังสีไม่คงที่ การลดการรบกวนแบบนี้ทำโดยใช้แหล่งจัดหาพลังงานคงที่ให้กับแหล่งกำเนิดรังสี หรือแยกลำรังสีเป็นสองทาง (เครื่องแบบลำรังสีคู่) การรบกวนแบบนี้มีผลต่อการวัดสารละลายน้อยสุด (ยกเว้นสารละลายเจือจางที่มีความดูดกลืนน้อยกว่า 0.05)

การรบกวนแบบนี้ (ฟลิกเกอร์) ยังเกิดจากตำแหน่งเซลล์อ้างอิงและสารตัวอย่างไม่ถูกต้อง เนื่องจากการหยิบเซลล์เข้าออกมีผลทำให้ตำแหน่งเซลล์ไม่เหมือนเดิม (การสะท้อนและการกระเจิงบริเวณผิวหน้าเซลล์เปลี่ยนไป) ความส่งผ่านที่วัดได้ผิดพลาด

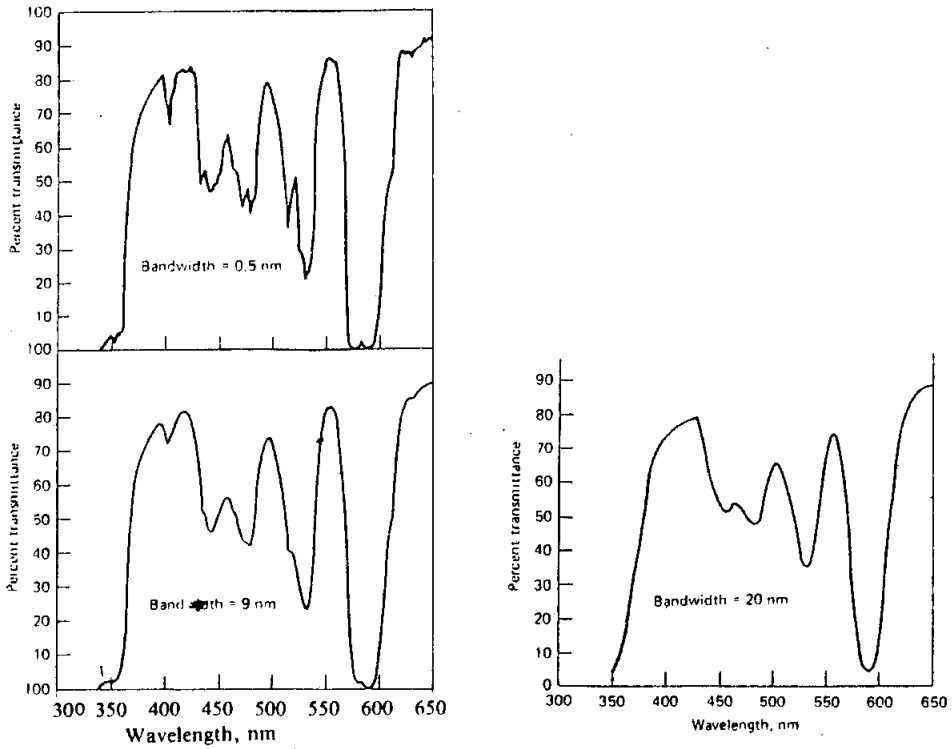
การลดความผิดพลาดเนื่องจากตำแหน่งเซลล์ของเครื่องมือแบบลำรังสีคู่แก้โดยใช้ไซริงจ์ดูดสารละลายออก ล้างเซลล์ และใส่สารละลายใหม่ นอกจากนี้ยังต้องระวังในการจับเซลล์

ข้อมูล ความเที่ยงในการวัดความเข้มข้นโดยใช้อุปกรณ์ที่มีการรบกวนฟลิกเกอร์หาได้โดยแทน $dT = k_3T$ ลงในสมการ 4-14 ได้ $\frac{dc}{c} = \frac{0.434\ k_3}{\log T}$ เคอร์ฟ 4 – 5 c แทนร้อยละของความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นของอุปกรณ์ที่มีการรบกวนฟลิกเกอร์

ผลของความกว้างช่องเล็กยาวที่มีต่อการวัดการดูดกลืน (Effect of Slit Width on Absorption Measurement)

ความสามารถของเครื่องสเปกโทรที่จะใช้แยกพีคดูดกลืนที่อยู่ใกล้กันขึ้นกับความ

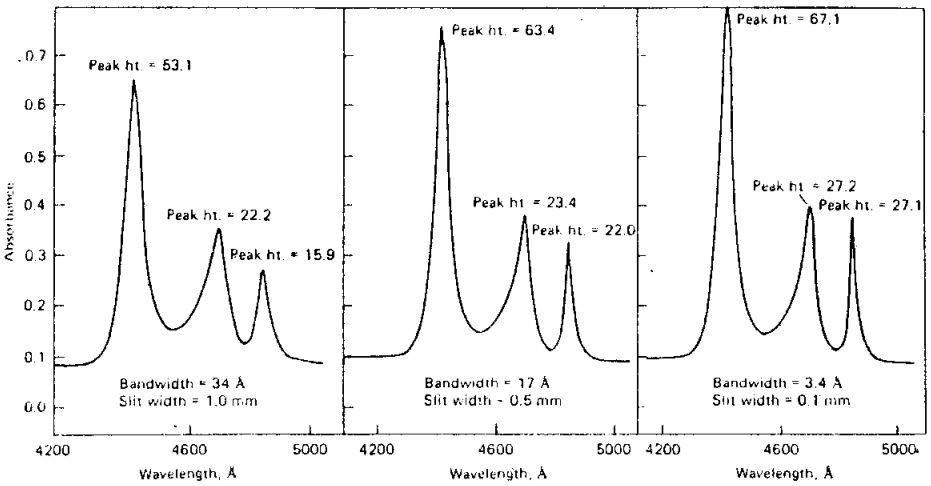
กว้างช่องเล็กยาวที่ใช้ ความกว้างช่องเล็กยาวแคบใช้เมื่อต้องการแยกสเปกตรัมที่ซับซ้อน รูป 4–6 แสดงการสูญเสียรายละเอียดของสเปกตราเมื่อใช้ความกว้างช่องเล็กยาวมาก สเปกตราส่งผ่านที่ได้จากแก้วไดดีเมียมเมื่อปรับความกว้างช่องเล็กยาวให้ได้แถบความกว้างยังผล 0.5, 9 และ 20 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความกว้างช่องเล็กยาวจะได้รายละเอียดสเปกตราไม่ค่อยชัด รูป 4-7 แสดงอีกผลหนึ่งของความกว้างช่องเล็กยาวที่มีต่อสเปกตราเพรซิโอดิเมียมคลอไรด์



รูป 4-6 *ผลของแถบความกว้างที่มีต่อรายละเอียดของสเปกตราที่ได้จากแก้วไดดีเมียม*

การวิเคราะห์ปริมาณแถบดูดกลืนแคบต้องใช้ความกว้างช่องเล็กยาวแคบหรือปรับความกว้างช่องเล็กยาวให้เหมาะสมอย่างต่อเนื่อง แต่การวิเคราะห์โดยการเปิดช่องเล็กยาวแคบทำให้ความเข้มรังสีอันดับสองลดลง ถ้าปรับความกว้างช่องเล็กยาวแคบมาก ๆ รายละเอียดของสเปกตราจะเหลือน้อยลงเนื่องจากความเข้มที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีมีค่าน้อย เครื่องตรวจหาจึงวัดสัญญาณได้น้อย ถ้าต้องการเพิ่มสัญญาณจะต้องขยายสัญญาณจาก

เครื่องขยายจึงมีผลทำให้การรบกวนเพิ่มขึ้น สเปกตราที่ได้จึงไม่ดี การวิเคราะห์ที่ดีต้องปรับความกว้างช่องเล็กยาวให้มีความกว้างลดลงจนกระทั่งความสูงของพีคคงที่ ความกว้างช่องเล็กยาวที่แคบที่สุดนี้คือ ความกว้างช่องเล็กยาวที่เหมาะสม



รูป 4-7 *เป็นสเปกตรัมของสารละลายเพรซิโอดิเมียมคลอไรด์ เมื่อใช้ความกว้างช่องเล็กยาว 1.0, 0.5 และ 0.1 มิลลิเมตร ความดูดกลืนของพีคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความกว้างช่องเล็กยาวลดลง พื้นที่ใต้พีคมีค่าเท่ากัน ถ้าปรับความกว้างช่องเล็กยาวน้อยกว่า 0.14 มิลลิเมตร ความดูดกลืนที่ได้ไม่ขึ้นกับความกว้างช่องเล็กยาว*

ผลของการกระเจิงรังสีเมื่อใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ตรงปลายความยาวคลื่น

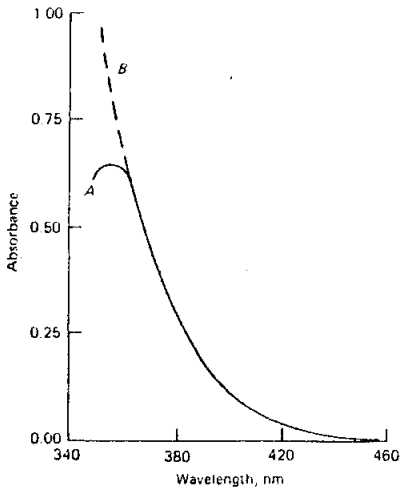
(Effect of Scattered Radiation at Wavelength Extremes of a Spectrophotometer)

การกระเจิงของรังสีทำให้ค่าที่วัดได้จากเครื่องสเปกโทรเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ โดยเฉพาะวัดที่ปลายความยาวคลื่นช่วงต้นหรือช่วงท้ายของเครื่อง ผลของรังสีที่ลอดเข้าไปทำให้การวิเคราะห์พีคดูดกลืนผิดพลาด บางครั้งได้พีคดูดกลืนไม่ถูกต้อง สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้วิเคราะห์พีคดูดกลืนในช่วงวิสิเบิลจะใช้แก้วในระบบทางเดินรังสี แหล่งกำเนิดรังสีเป็นหลอดทังสเตนเครื่องตรวจหาแบบโฟโตเซลล์ เมื่อทำการวิเคราะห์ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 380 นาโนเมตร หน้าต่างเซลล์และปริซึมที่เป็นแก้วจะดูดกลืนรังสีทำให้ความเข้ม (พลังงาน) รังสีที่เข้าเครื่องตรวจหา (แทรนดิวเซอร์) ลดลง ความเข้มรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสี และอุปกรณ์วัดรังสีในช่วงความยาวคลื่นนี้จะลดลงอย่างเร็ว ความเข้ม

รังสีที่ใช้ปรับ 100% T ในช่วงนี้ต่ำกว่าช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 500 และ 650 นาโนเมตร ร้อยละ 98 ถึง 99

รังสีที่ถูกกระเจิงมักเกิดตรงความยาวคลื่นที่เครื่องมีสภาพไวในการตอบสนองสูง รังสีที่ถูกกระเจิง (ลอดเข้าไป) จะมีปริมาณมากจึงเดินทางไปทางเดียวกับลำรังสีที่ออกจากตัวทำแสงเอกรงค์ แล้วเข้าสู่เครื่องตรวจหา ตัวอย่างพีคที่ผิดไปจากการใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ในช่วงปลายรังสีวิสิเบิล แสดงในรูป 4-8 สเปกตรัมของสารละลายซีเรียม (IV) ที่ได้จากสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล ที่มีสภาพไวในการวัดช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 750 นาโนเมตร แสดงในเคอร์ฟรูป 4-8 (B) รูป 4-8 A เป็นสเปกตรัมของสารละลายเดิมที่ได้จากสเปกโทรโฟโตมิเตอร์วิสิเบิลธรรมดา พีคดูดกลืนสูงสุดของรูป A เกิดจากอุปกรณ์ตอบสนองต่อรังสีที่ลอดเข้าไป (ไม่ได้เกิดจากไอออนซีเรียม (IV))

ถ้าใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล วัดความดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 นาโนเมตรจะมีผลเนื่องจากการกระเจิงรังสีเช่นกัน

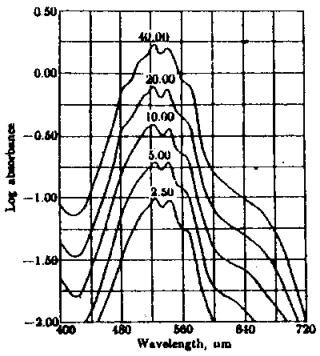


รูป 4-8 *สเปกตรัมของซีเรียม* (IV) *ที่ได้จากสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ระบบทางเดินแสงแบบแก้ว* A *ระบบทางเดินแสงควอร์ตซ์* B *พีค* A *ผิดจากเดิมเนื่องจากมีรังสีที่มีความยาวคลื่นมากลอดเข้าไป*

การเลือกความยาวคลื่นและความกว้างช่องเล็กยาวมีผลต่อความแม่นและความเที่ยงในการวิเคราะห์ ปกติจะเลือกความยาวคลื่นตรงที่มีแถบดูดกลืนรังสีสูงสุดเพราะบริเวณนี้ไม่มีการรบกวน การเลือกความยาวคลื่นต้องพิจารณาอีกสองเหตุผล ข้อแรกความยาวคลื่นที่มีการเปลี่ยนแปลงความดูดกลืนมากสุดกับความเข้มข้นไม่ควรใช้ ข้อสอง

ความยาวคลื่นด้านหนึ่งของแถบดูดกลืนที่มีการเปลี่ยนไปอย่างรวดเร็วไม่ควรใช้ เนื่องจากการปรับตัวทำแสงเอกรงค์ให้อ่านที่ความยาวคลื่นนี้ทำให้เกิดความผิดพลาดมาก ส่วนแถบความกว้างของอุปกรณ์บางชนิดปรับไม่ได้ (ตั้งมาจากโรงงาน) อุปกรณ์ที่ปรับได้ให้ใช้ความกว้างช่องเล็กยาวพอเหมาะ (กว้างพอ) ที่สารละลายเชื่อกฎของเบียร์ การเลือกความยาวคลื่นที่สนใจต้องไม่ถูกรบกวนโดยพีคข้างเดียว และบริเวณที่เลือกต้องไม่อยู่ใกล้กับบริเวณที่มีความส่งผ่านรังสีมาก (แม้ว่าจะอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของพีคที่สนใจ) ถ้าช่วงแถบดูดกลืนที่ใช้กว้างและไม่มีการรบกวนใช้โฟโตมิเตอร์ (ฟิลเตอร์) ได้ ถ้าช่วงความยาวคลื่นที่สนใจแคบเนื่องจากเป็นบริเวณที่มีการรบกวนต้องใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

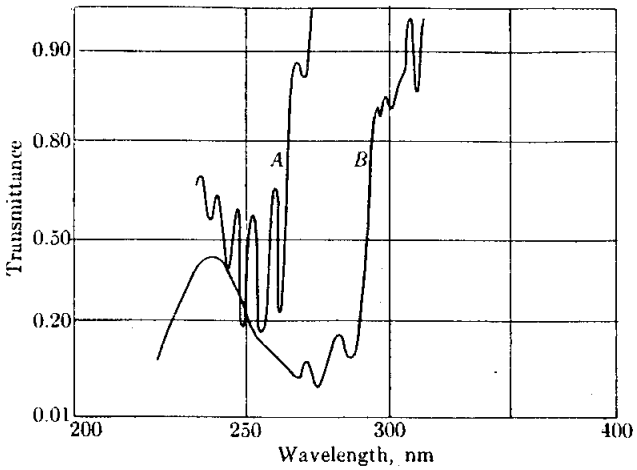
ตัวอย่าง การวิเคราะห์แมงกานีสโดยใช้หลักการออกซิเดชันแมงกานีสให้อยู่ในรูปเปอร์แมงกาเนต จากนี้วิเคราะห์แมงกานีสโดยใช้ฟิลเตอร์สีน้ำเงิน-เขียว เพื่อให้แถบรังสีจากความยาวคลื่น 440 ถึง 560 นาโนเมตรผ่านดังรูป 4-9 การวิเคราะห์จะมีความแม่นถ้าใช้ฟิลเตอร์ที่มีแถบความกว้างแคบกว่านี้ ถ้าบริเวณช่วงความยาวคลื่นนี้ความดูดกลืนรังสีสูงสุดถูกรบกวนโดยสารที่ปนกับแมงกานีส การวิเคราะห์จะมีความเที่ยงดีที่สุดเมื่อใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ปรับอุปกรณ์ให้วัดความดูดกลืนรังสีที่ 520 นาโนเมตร



รูป 4-9 *เคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตความดูดกลืนรังสีของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ที่หลายความยาวคลื่นโดยใช้เซลล์ที่มีทางเดินรังสี 1 เซนติเมตร*

ตัวอย่าง แนพทาลีน ดูดกลืนรังสีช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเลต เบนซีนดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตเช่นกัน สเปกตรัมดูดกลืนรังสีของสารทั้งสองแสดงในรูป 4 – 10 ถ้าต้องการวิเคราะห์สารตัวอย่างแนพทาลีนที่ละลายอยู่ในเบนซีนโดยวิธีการวัดรังสีโดยใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ควรวัดที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร เพราะว่าแนพทาลีนดูดกลืนรังสีที่ความ

ยาวคลื่น 285 นาโนเมตรเป็นแถบกว้าง การปรับตัวทำแสงเอกรงค์บริเวณนี้จะถูกต้องกว่าการปรับที่ความยาวคลื่น 275 นาโนเมตรแม้ว่าความส่งผ่านสูงสุดก็ตาม ส่วนความกว้างช่องเล็กยาวควรปรับให้พอเหมาะเพื่อให้แถบสเปกตราช่วงนี้ผ่าน (1 ถึง 2 นาโนเมตร)



รูป 4-10 *สเปกตรัมดูดกลืนรังสีของเบนซีน* A *แนพทาลีน* B

การวิเคราะห์สารที่สนใจโดยมีสารที่รบกวนดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นเดียวกับสารที่สนใจ ความดูดกลืนที่วัดได้มีค่าเท่ากับความดูดกลืนของสารที่สนใจ + สารรบกวน ถ้าทราบความเข้มข้นและสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารรบกวน ความดูดกลืนที่แท้จริงของสารที่สนใจก็หาได้

ตัวอย่าง การวิเคราะห์ทองแดงวัดความดูดกลืนได้ 0.65 การวิเคราะห์นี้ถูกรบกวนด้วยสารชนิดหนึ่งที่มีสภาพดูดกลืนโมลาร์ 100 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร สารนี้มีความเข้มข้น 10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร เซลล์ที่ใช้มีทางเดินรังสี 1 เซนติเมตร ความดูดกลืนของทองแดงที่ไม่มีสารรบกวนมีค่าเท่าใด

ความดูดกลืนของสารที่รบกวนหาได้จาก

$$A = \in bc$$

$$= 10^2 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร} \times 1.0 \text{ เซนติเมตร} \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$= 0.01$$

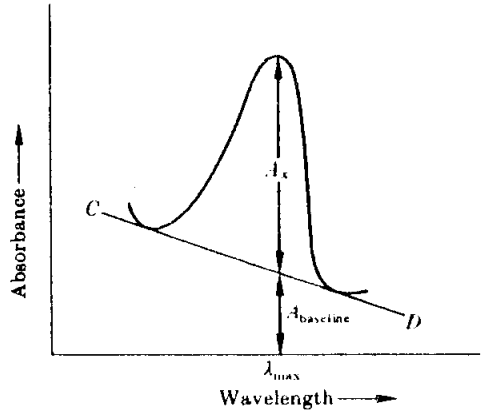
ความดูดกลืนของทองแดง

$$= 0.65 - 0.01 \qquad = 0.64$$

ถ้าสารละลายที่วิเคราะห์ไม่เชื่อกฎของเบียร์ การวิเคราะห์โดยวิธีวัดแสง (photometric) ก็สามารถทำได้โดย

ใช้หลักการแขวนลอย (suspension) แล้วสร้างเคอร์ฟมาตรฐาน เช่นการวิเคราะห์นิกเกิลโดยทำให้นิกเกิลเกิดสารเชิงซ้อนกับไดเมทิลไกลออกซีม เกิดเป็นสารแขวนลอยที่เสถียรโดยมีคอลลอยด์แขวนลอยและกระเจิงรังสีทำให้ปริมาณรังสีที่วัดได้น้อยลง ปริมาณรังสีที่ลดลงแปรโดยตรงกับความเข้มข้นของนิกเกิล เมื่อใช้สารละลายนิกเกิลที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันทำปฏิกิริยากับตัวกระทำเชิงซ้อน วัดปริมาณรังสีที่ผ่านออกมา เคอร์ฟมาตรฐานระหว่างปริมาณรังสีที่วัดได้กับความเข้มข้นนิกเกิลใช้หาปริมาณนิกเกิลในสารตัวอย่างได้ การวิเคราะห์อะเซทิลีนโดยใช้แอมโมเนียกัลคลอไรด์ และการวิเคราะห์พลวงใช้สารประกอบซัลไฟด์

วิธีเส้นที่ฐาน (Base line) วิธีนี้ใช้เมื่อสารที่สนใจปนอยู่กับสารที่ต้องการวิเคราะห์ดูดกลืนรังสี โดยสารที่ปนอยู่ดูดกลืนน้อยกว่าสารที่สนใจ วิธีวิเคราะห์แสดงในรูป 4-11 เส้นที่ฐาน CD คือ เส้นสัมผัสที่ลากจากบริเวณที่ต่ำที่สุดสองข้างของพีคดูดกลืนที่สนใจ พีคดูดกลืนวัดที่ความยาวคลื่น λ_{max} A สารที่สนใจ $= A_{รวม} - A_{เส้นที่ฐาน}$ ผลที่วิเคราะห์ได้จะถูกต้องถ้าความดูดกลืนของสารที่สนใจเปลี่ยนเป็นแบบเส้นตรงกับความยาวคลื่นในช่วงพีคดูดกลืน ถ้าความดูดกลืนของสารที่ปนอยู่กับสารที่สนใจไม่เป็นไปตามนี้ ให้ใช้วิธีวิเคราะห์แบบสารสองชนิดที่ปนกันแต่ไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน



รูป 4-11 *การประยุกต์การใช้วิธีลากเส้นที่ฐานวิเคราะห์ปริมาณรังสีที่สนใจในสารตัวอย่างที่ดูดกลืนรังสี พีคดูดกลืนของสารที่สนใจถูกรบกวนโดยสารที่ปนอยู่เส้นที่ฐาน CD เป็นผลรวมความดูดกลืนของสารที่สนใจในช่วงนี้ A_x ความดูดกลืนรังสีของสารที่สนใจมีค่าเท่ากับ $A_{รวม} - A_{เส้นที่ฐาน}$ ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนรังสีสูงสุด*

การประยุกต์ใช้กฎของเบียร์กับสารผสม (Application of Beer's law to Mixture)

กฎของเบียร์ใช้กับสารละลายที่มีสารดูดกลืนรังสีมากกว่าหนึ่งชนิดได้ แต่สารนี้ต้องไม่มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน ความดูดกลืนของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในระบบเขียนได้เป็น

$$A_{รวม} = A_1 + A_2 + \ldots A_n$$

$$= \in_1 bc_1 + \in_2 bc_2 + \ldots \in_n bC_n$$

ตัวเลข 1, 2, ...n แทนองค์ประกอบที่ดูดกลืนรังสี

ตัวอย่าง จงหาช่วงความเข้มข้นที่ต้องใช้ในการวิเคราะห์สารเชิงซ้อน เหล็ก (II) ซึ่งมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 12,000 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร การวิเคราะห์ต้องการอ่านความส่งผ่านให้อยู่ในช่วง 0.200 ถึง 0.650 ทางเดินรังสีมีค่า 1.00 เซนติเมตร

ช่วงความเข้มข้น $C_1 = \frac{A_1}{\in b}$ ถึง $C_2 = \frac{A_2}{\in b}$

$$A_1 = -\log T_1 = -\log 0.200 = 0.699$$

$$A_2 = -\log T_2 = -\log 0.650 = 0.187$$

ช่วงความเข้มข้นที่ใช้ในการวิเคราะห์

$$C_1 = \frac{0.699}{12{,}000 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร} \times 1.0 \text{ เซนติเมตร}}$$

$$= 5.83 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$C_2 = \frac{0.187}{12{,}000 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร} \times 1.0 \text{ เซนติเมตร}}$$

$$= 1.55 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

ตัวอย่าง แพลเลเดียมทำปฏิกิริยากับไทโอมิเชลคีโตนให้สารเชิงซ้อนที่มีสีและมีสูตร 1:4 แพลเลเดียม 0.20 ส่วนในล้านส่วนให้ความดูดกลืน 0.390 ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ใช้เซลล์ 1.0 เซนติเมตร จงคำนวณความดูดกลืนเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรของสารนี้

ความเข้มข้น Pd = 0.20 ส่วนในล้านส่วน = 0.20 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

$= 2.0 \times 10^{-4}$ กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

$$= \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ กรัม ต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{106.4 \text{ กรัม ต่อโมล}}$$

$$= 1.9 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$A = \in bc$$

$$\in = \frac{0.390}{1.0 \text{ เซนติเมตร} \times 1.9 \times 10^{-6} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= 2.1 \times 10^{5} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

ตัวอย่าง สภาพดูดกลืนโมลาร์ของกรดอ่อน HIn ($Ka = 1.42 \times 10^{-5}$) และคู่เบสของอินดิเคเตอร์ In^- ที่ความยาวคลื่น 430 และ 570 นาโนเมตร หาได้จากการวัดสารละลาย อินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปกรดแก่และเบสแก่ (HIn และ In^-) ได้ข้อมูล

	$\in_{430}$	$\in_{570}$
HIn	630×10^{2}	7.12×10^{3}
In^-	2.06×10^{4}	9.61×10^{2}

จงหาข้อมูลความดูดกลืนที่สองความยาวคลื่นของสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ไม่ได้ควบคุมความเป็นกรดเบส และมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง 2×10^{-5} ถึง 16×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร พล็อตเคอร์ฟระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นของสารละลายอินดิเคเตอร์

คำนวณความเข้มข้นเป็นโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรของ $[HIn]$ และ $[In^-]$ ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของอินดิเคเตอร์ 2.00×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

$$Ka = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

จากสมการกระบวนการแตกตัว

$$[H^+] = [In^-]$$

ผลรวมความเข้มข้นของสองสปีชีส์ต้องมีค่าเท่ากับความเข้มข้นรวมเป็นโมลาร์ของอินดิเคเตอร์ ดังนั้น

$$[In^-] + [HIn] = 2.00 \times 10^{-5}$$

เมื่อแทนค่านี้ลงในสมการการแตกตัวได้

$$1.42 \times 10^{-5} = \frac{[In^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [In^-]}$$

จัดสมการให้เป็นแบบควอเดรติก

$$[In^-]^2 + 1.42 \times 10^{-5} [In^-] - 2.84 \times 10^{-10} = 0$$

ได้

$$[In^-] = 1.12 \times 10^{-5}$$

$$[HIn] = 2.00 \times 10^{-5} - 1.12 \times 10^{-5}$$

$$= 0.88 \times 10^{-5}$$

คำนวณความดูดกลืนที่สองความยาวคลื่นของสารละลายที่ไม่ได้คุมบัฟเฟอร์

$$A_{436} = \in'_{In} b [In^-] + \in'_{HIn} b [HIn]$$

$$= 2.06 \times 10^4 \times 1.00 \times 1.12 \times 10^{-5} + 6.3 \times 10^2 \times 1.00 \times 0.88 \times 10^{-5}$$

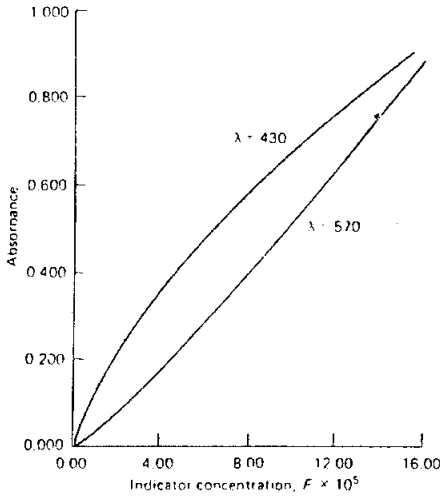
$$= 0.236$$

$$A_{570} = 9.6 \times 10^2 \times 1.00 \times 1.12 \times 10^{-5} + 7.12 \times 10^3 \times 1.00 \times 0.88 \times 10^{-5}$$

$$= 0.073$$

ในทำนองเดียวกันข้อมูลอื่น ๆ หาได้ในทำนองเดียวกันดังตาราง

โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	$[HIn]$	$[In^-]$	A_{436}	A_{570}
2.00×10^{-5}	0.88×10^{-5}	1.12×10^{-5}	0.236	0.073
4.00×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.78×10^{-5}	0.381	0.175
8.00×10^{-5}	5.27×10^{-5}	2.73×10^{-5}	0.596	0.401
12.00×10^{-5}	8.52×10^{-5}	3.48×10^{-5}	0.771	0.640
16.00×10^{-5}	11.9×10	4.11×10^{-5}	0.992	0.887



รูป 4-12 *การเบี่ยงเบนทางเคมีจากกฎของเบียร์ของสารละลายอินดิเคเตอร์* HIn *ที่ไม่ได้บัฟเฟอร์*

รูป 4-12 เป็นการพล็อตข้อมูลจากตารางเพื่อแสดงการเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ เมื่อระบบการดูดกลืนที่มีการแตกตัวหรือรวมตัว ทิศทางการเบี่ยงเบนที่สองความยาวคลื่นตรงข้ามกัน

แบบฝึกหัด

4 – 1 จงเปลี่ยนข้อมูลความดูดกลืนเป็นเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่าน

(ก) 0.212

(ข) 1.025

(ค) 0.016

(ง) 0.549

(จ) 0.867

(ฉ) 1.732

4 – 2 จงเปลี่ยนข้อมูลเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านเป็นความดูดกลืน

(ก) 32.6

(ข) 21.7

(ค) 90.0

(ง) 2.76

(จ) 61.7

(ฉ) 30.0

4 – 3 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านของสารละลายที่มีความดูดกลืนของโจทย์ 4 – 1 เพียงครึ่งหนึ่ง

4 – 4 จงคำนวณความดูดกลืนของสารละลายที่มีความส่งผ่านเพียงครึ่งหนึ่งของโจทย์ 4 – 2

4 – 5 จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านหลังจากนำสารละลายในโจทย์ 4 – 2 ไปเจือจางจนมีปริมาตรเป็นสองเท่า

4 – 6 จงใช้ข้อมูลในตารางข้างล่างเพื่อหาข้อมูลที่ยังขาด สมมติว่าน้ำหนักโมเลกุลของสปีชีส์ที่ดูดกลืนมีค่า 280

	A	% T	∈	b cm	cM	c	a
ก	0.350			1.80	5.25×10^{-4}	mg/dm^3	
ข		20.7		2.50	6.91×10^{-3}	ppm	
ค	1.212			0.996		g/dm^3	0.250
ง		25.3	5.42×10^3		3.00×10^{-4}	$mg/100cm^3$	
จ			2.75×10^4	4.44		3.33 ppm	

	A	%T	∈	b cm	cM	c	a
ฉ			7.65×10^3	1.46	7.84×10^{-5}	mg/dm^3	
ช		55.7		0.100		6.72 ppm	
ซ	0.974		5.56×10^3	1.00		g/dm^3	
ฌ		84.3		1.25		mg/dm^3	0.631
ญ		7.72	9.16×10^2		9.76×10^{-3}	mg/dm^3	

4 – 7 สารละลาย X มีความเข้มข้น 6.72×10^3 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร มีค่าความส่งผ่าน 0.112 วัดโดยใช้เซลล์ 2.00 เซนติเมตร สารละลาย X จะมีความเข้มข้นเท่าใด ถ้าความส่งผ่านเพิ่มขึ้น 3 เท่า และใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร

4 – 8 สารประกอบหนึ่งมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 1.4×10^3 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร สารประกอบนี้ต้องมีความเข้มข้นเท่าใดเมื่อใช้เซลล์ 2.5 เซนติเมตร ให้มีความส่งผ่าน 8.42 เปอร์เซ็นต์

4 – 9. ที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร สารเชิงซ้อน $Fe\,SCN^{2+}$ มีค่าความดูดกลืนสูงสุดและมีสภาพดูดกลืนโมลาร์ 7.00×10^3 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร จงคำนวณ

ก. ความดูดกลืนของสารเชิงซ้อนที่มีความเข้มข้น 1.54×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร เมื่อใช้เซลล์ 1.25 เซนติเมตร

ข. ความส่งผ่านของสารเชิงซ้อนที่มีความเข้มข้น 2.68×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ค. ความดูดกลืนของสารเชิงซ้อนที่มีความส่งผ่านเป็นครึ่งหนึ่งของข้อ (ก)

4 – 10. สารเชิงซ้อน บิสมัท (II) ไทโอยูเรียมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 9.3×10^3 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 470 นาโนเมตร

ก. จงหาความดูดกลืนแสงของสารละลายนี้ซึ่งมีความเข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร เมื่อวัดโดยใช้เซลล์ 1.10 เซนติเมตร

ข. จงหาร้อยละความส่งผ่านแสงของสารละลายในข้อ ก.

ค. จงหาช่วงความเข้มข้นของบิสมัทที่ใช้ในการวิเคราะห์สารเชิงซ้อนเมื่อใช้เซลล์หนา 1.00 เซนติเมตร และให้ความดูดกลืนในช่วง 0.100 ถึง 1.500

4 – 11. แอซีโตนในเอทานอลมีสภาพดูดกลืนโมลาร์ 2.75×10^3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 366 นาโนเมตร จงหาช่วงความเข้มข้นของแอซีโตน ถ้าต้องการวิเคราะห์สารละลายนี้ให้มีความส่งผ่านอยู่ในช่วงร้อยละ 10 ถึง 90 และใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร

4 – 12. สารละลายที่เป็นกลางชนิดหนึ่งมีค่า log ∈ ของฟีนอลที่มีความยาวคลื่น 211

นาโนเมตร มีค่า 4.12 จงหาช่วงความเข้มข้นของฟีนอลที่ให้ความดูดกลืน 0.100 ถึง 1.500 เมื่อใช้เซลล์ 2.00 เซนติเมตร

4 – 13. ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

มีค่า 4.2×10^{14} สภาพดูดกลืนโมลาร์ทั้งสองสปีชีส์ในสารละลาย $K_2Cr_2O_7$ ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ มีดังนี้

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	$\in_1(Cr_2O_4^{2-})$	$\in_2(Cr_2O_7^{2-})$
345	1.84×10^3	10.7×10^2
370	4.81×10^3	7.28×10^2
400	1.88×10^3	1.89×10^2

สารละลายทั้งสี่เตรียมได้จากการละลายจำนวนโมลของ $K_2Cr_2O_7$ ในน้ำและเติมสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 5.40 เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ได้สารละลายเข้มข้น 4.00×10^{-4}, 3.00×10^{-4}, 2.00×10^{-4} และ 1.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จงหาความดูดกลืนทางทฤษฎี (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร) ของสารละลายแต่ละความเข้มข้นและพล็อตข้อมูลที่ความยาวคลื่น ก. 345 นาโนเมตร ข. 370 นาโนเมตร และ ค. 400 นาโนเมตร

4 – 14 สปีชีส์ Y มีสภาพดูดกลืนโมลาร์ 3000 จงหาข้อมูลความดูดกลืน (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร) สำหรับสารละลาย Yที่มีความเข้มข้น 4.00×10^{-4}, 3.00×10^{-4}, 2.00×10^{-4} และ 1.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร สมมติว่ารังสีที่ใช้มีรังสีที่ไม่ถูกดูดกลืน (ก) 0.000 (ข) 0.300 (ค) 2.00 (ง) 6.00 จงพล็อตข้อมูลเหล่านี้

4 – 15 สารเชิงซ้อนที่เกิดจากแกลเลียม (III) และ 8 – ไฮดรอกซีควิโนลินมีการดูดกลืนสูงสุดที่ 393 นาโนเมตร สารเชิงซ้อนเข้มข้น 1.29×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร มีความส่งผ่านร้อยละ 14.6 เมื่อวัดโดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร จงหาค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารเชิงซ้อนนี้

4 – 16 นำน้ำบ่อมา 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ K SCN ลงไปมากเกินพอ เจือจางจนสารละลายมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร จงคำนวณปริมาณเหล็ก (III) เป็นส่วนในล้านส่วนเมื่อนำสารละลายนี้ไปวัดที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร ได้ความดูดกลืน 0.394 (ใช้เซลล์ 2.50 เซนติเมตร)

4 – 17 สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 2.83×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร นำไปวัดที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 0.982 เซนติเมตร วัดความดูดกลืนได้ 0.510 จงคำนวณ

(ก) สภาพดูดกลืนโมลาร์ของ $KMnO_4$ ที่ความยาวคลื่นนี้

(ข) สภาพดูดกลืนเมื่อแทนความเข้มข้นของสารละลายนี้เป็นส่วนในล้านส่วน

(ค) ความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของ $KMnO_4$ ในสารละลายที่มีความดูดกลืน 0.697 เมื่อวัดโดยใช้เซลล์ 1.50 เซนติเมตร

(ง) ความส่งผ่านของสารละลายในข้อ (ค)

(จ) ความดูดกลืนของสารละลายที่มีความส่งผ่านเป็นสองเท่าของสารละลายในข้อ (ค)

4 – 18 โครเมียม (III) เกิดสารเชิงซ้อนไดฟลีนิลคาร์บาไซด์ และมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 4.17×10^4 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร จงคำนวณ

(ก) ความดูดกลืนของสารเชิงซ้อนเข้มข้น 7.68×10^{-6} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร เมื่อใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร

(ข) ความส่งผ่านของสารละลายในข้อ (ก)

(ค) ทางเดินแสงที่ทำให้สารเชิงซ้อนเข้มข้น 2.56×10^{-6} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร มีความดูดกลืนเท่ากับข้อ (ก)

(ง) ความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนที่ให้ความดูดกลืน 0.649 เมื่อวัดโดยใช้เซลล์ 1 เซนติเมตร

4 – 19 มาตรแสงแบบกระเป๋าหิ้วตอบสนองรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่สนใจเป็นแบบเชิงเส้น เมื่อใส่สารละลายแบลงค์ในทางเดินแสง วัดกระแสได้ 73.6 ไมโครแอมแปร์ เมื่อใส่สารละลายตัวอย่างในทางเดินแสง วัดกระแสได้ 24.9 ไมโครแอมแปร์
จงคำนวณ

ก เปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านของสารละลายตัวอย่าง

ข ความดูดกลืนของสารละลายตัวอย่าง

ค ความส่งผ่านของสารละลายตัวอย่างที่มีความเข้มข้นเป็นเศษหนึ่งส่วนสามของความเข้มข้นเดิม

(ง) ความส่งผ่านของสารละลายตัวอย่างที่มีความเข้มข้นเป็นสองเท่าของความเข้มข้นเดิม

4 – 20 ไทเทเนียมเกิดสารเชิงซ้อนสีเหลืองกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อใช้มาตรเทียบสีวัดสารตัวอย่างและสารมาตรฐานที่มีปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากันพบว่า สารมาตรฐาน Ti 25.0 ส่วนในล้านส่วน วัดความยาวได้ 23.7 เซนติเมตร สารตัวอย่างวัดความยาวได้ 28.0 เซนติเมตร จงคำนวณความเข้มข้นไทเทเนียมในสารตัวอย่าง

4 – 21 มาตรของเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ราคาถูกมีขนาด 5 นิ้ว และมีสเกลแบบเชิงเส้นจาก 0 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ T สเกลเป็นตัวจำกัดความเที่ยงของอุปกรณ์และอ่านได้ ± 0.5 เปอร์เซ็นต์ T จงคำนวณความเที่ยงสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นเมื่ออ่านความดูดกลืนได้ (ก) 0.02 (ข) 0.050 (ค) 0.100 (ง) 0.400 (จ) 0.800 (ฉ) 1.200 (ช) 2.000