บทที่ 5

การประยุกต์การวัดการดูดกลืนอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล

(Applications of Ultraviolet and Visible Absorption Measurements)

การวัดการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิลใช้ในการทำปริมาณและคุณภาพวิเคราะห์

ขนาดของสภาพดูดกลืนโมลาร์ The Magnitude of Molar Absorptivities

อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์อยู่ในช่วง 0 ถึง 10^5 ขนาดของค่านี้ยังขึ้นกับพื้นที่หน้าตัดในการจับและโอกาสที่สปีชีส์ที่ดูดกลืนพลังงานเกิดการแทรนซิชัน ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\in$ เขียนเป็นสมการได้

$$\in = 8.7 \times 10^{19}\ PA$$

P คือโอกาสในการแทรนซิชัน A คือพื้นที่หน้าตัดของสปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสีเป็นตารางเซนติเมตร โมเลกุลอินทรีย์ที่ดูดกลืนรังสีมีขนาดประมาณ 10^{-15} ตารางเซนติเมตร โอกาสในการแทรนซิชันแปรจาก 0 ถึง 1 พีคที่มีค่าน้อยกว่า 10^3 ถือว่ามีความเข้มต่ำ โมเลกุลเหล่านี้มีการแทรนซิชันแบบต้องห้าม (โอกาสในการแทรนซิชันน้อยกว่า 0.01)

สปีชีส์ที่มีการดูดกลืน (Absorbing Species)

การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิลโดยสปีชีส์บางสปีชีส์ เช่น M มีสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการกระตุ้น (excitation) เขียนแทนได้ด้วย

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

M* แทนอะตอมหรือโมเลกุลที่ดูดกลืนโฟตอน ($h\nu$) และอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excited

state) ช่วงชีวิตของสถานะกระตุ้นสั้น (10^{-8} ถึง 10^{-9} วินาที) สถานะกระตุ้นไม่เสถียรจึงกลับสู่สถานะพื้นโดยกระบวนการผ่อนคลาย (relaxation) การผ่อนคลายแบบแรกเป็นการคายพลังงานที่สถานะกระตุ้นออกมาเป็นความร้อน

$$M^* \rightarrow M + \text{ความร้อน}$$

การผ่อนคลายแบบที่สองเป็นการสลายตัวของ M* เกิดสปีชีส์ใหม่กระบวนการนี้เรียกปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemical reaction)

การผ่อนคลายแบบที่สามเป็นการปล่อยรังสีฟอสฟอเรสเซนซ์ (การเรืองแสง) และรังสีฟลูออเรสเซนซ์ (การวาวแสง) ช่วงชีวิตของ M* มีค่าน้อยมาก จนกระทั่งความเข้มข้นขณะหนึ่งขณะใดในสถานะกระตุ้นมองไม่เห็นเลย ปริมาณความร้อนที่ปล่อยออกมาโดยการผ่อนคลายจึงวัดไม่ได้ การวัดการดูดกลืนรังสีจึงนิยมใช้ในการวิเคราะห์ (ยกเว้นการสลายตัวแบบโฟโตเคมี)

การดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล ทำให้อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะถูกกระตุ้น ความยาวคลื่นของพีคดูดกลืนขึ้นกับชนิดของพันธะที่อยู่ในสปีชีส์ที่ศึกษา การวิเคราะห์**โดยวิธีการดูดกลืนโมเลกุลใช้ศึกษาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลและการวิเคราะห์ปริมาณสาร**ประกอบที่มีหมู่ที่ดูดกลืน สปีชีส์ที่ดูดกลืนเกิดจากการแทรนซิชันของพันธะทางอิเล็กทรอนิกส์สามแบบ

1. π ไพ, σ ซิกมา และ n นอนบอนดิงอิเล็กตรอน (อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ)
2. d ดี และ f เอฟ อิเล็กตรอน
3. การถ่ายโอนประจุอิเล็กตรอน (charge transfer electron)

สปีชีส์ที่มีการดูดกลืนและมีอิเล็กตรอน π, σ และ n

(Absorbing Species containing π, σ and n electrons)

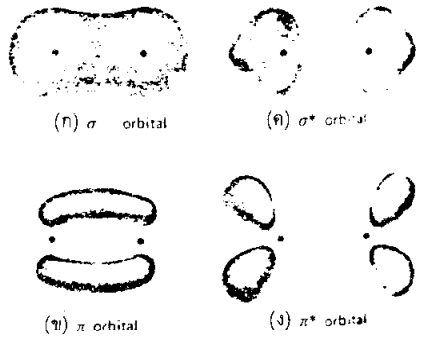
สปีชีส์ที่มีการดูดกลืนแบบนี้ เป็นพวกโมเลกุลและไอออนอินทรีย์ นอกจากนี้ยังมีพวกแอนไอออนอนินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์ดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าได้ เพราะว่าอิเล็กตรอนวงนอกสุดจะถูกกระตุ้นไปสู่ระดับที่มีพลังงานสูงได้ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนพันธะเดี่ยว เพื่อให้เกิดการดูดกลืนต้องมีค่ามาก จึงอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตสุญญากาศ (vacuum ultraviolet) ความยาวคลื่นน้อยกว่า 185 นาโนเมตร สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นพวกที่ถูกกระตุ้นได้ด้วยพลังงานต่ำ เรียกโครโมฟอร์ (Chromophores) โครโมฟอร์ดูดกลืนรังสีในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นมาก

อิเล็กทรอนิกส์สเปกตรา (electronic spectra) ของโมเลกุลอินทรีย์ที่มีโครโมฟอร์เป็นองค์ประกอบค่อนข้างซับซ้อน การแทรนซิชันเนื่องจากการสั่น (vibrational) มักซ้อนทับกับการแทรนซิชันเนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์ ทำให้สเปกตรัมที่ใกล้เคียงกันเกิดรวมกันเป็นการดูดกลืนแบบต่อเนื่อง (continuous absorption) และเห็นเป็นแถบกว้าง (broad band) การวิเคราะห์สเปกตรัมแบบนี้ทำได้ยาก

ชนิดของอิเล็กตรอนที่ดูดกลืน (Types of Absorbing Electrons) อิเล็กตรอนที่มีผลต่อการดูดกลืนโดยโมเลกุลของสารอินทรีย์

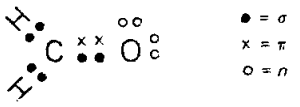
1. อิเล็กตรอนที่มีส่วนร่วมในการเกิดพันธะระหว่างอะตอมเดียวหรือหลายอะตอม
2. ไม่สร้างพันธะ (nonbonding) หรืออิเล็กตรอนวงนอกที่ไม่เข้าคู่ จะอยู่รอบนอกอะตอม เช่น ออกซิเจน ฮาโลเจน กำมะถัน และไนโตรเจน

พันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) เกิดเนื่องจากอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะเคลื่อนที่อยู่ระหว่างอะตอมสองอะตอมที่เกิดพันธะ เพื่อลดแรงผลักคูลอมบิกระหว่างสองอะตอมนี้สนามระหว่างอะตอมทั้งสองมีค่าไม่คงที่ พันธะอิเล็กตรอนระหว่างสองอะตอมเรียกออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลเกิดจากการซ้อนทับกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม (atomic orbital) เมื่อออร์บิทัลเชิงอะตอมสองอะตอมรวมกัน ทำให้เกิดออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbital) ที่มีพลังงานต่ำหรือออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ต้านพันธะ (antibonding) มีพลังงานสูง อิเล็กตรอนของโมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ที่สถานะพื้น (ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่เกิดจากพันธะเดี่ยวในโมเลกุลอินทรีย์ เป็นซิกมา σ ออร์บิทัล (sigma orbital) อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องเป็นซิกมา σ อิเล็กตรอน ดังรูป 5-1 (ก) ความหนาแน่นของประจุของ σ ออร์บิทัลจะแพร่อยู่รอบแกนของพันธะแบบมาตรฐาน บริเวณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทั้งสองแทนด้วยเงาที่ล้อมรอบสองนิวคลีไอที่เป็นบวก บริเวณที่มีเงาทึบการแพร่ของอิเล็กตรอนมีมาก



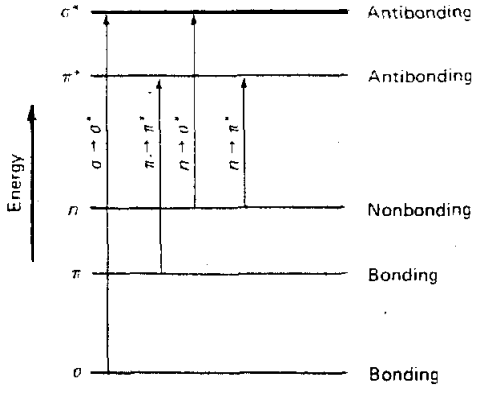
รูป 5-1 *การแพร่ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเชิงโมเลกุล σ และ π*

พันธะคู่ในโมเลกุลอินทรีย์มีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลสองแบบ σ ออร์บิทัลของอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะ 1 คู่ และ π ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Pi molecular orbital) เกิดจากการซ้อนทับกันของออร์บิทัลเชิงอะตอม P ที่ขนานกัน การแพร่ของประจุแสดงโดยระนาบโนดัล (nodal plane) หรือบริเวณที่มีความหนาแน่นของประจุน้อยจะอยู่ตามแนวแกนของพันธะ ส่วนบริเวณที่มีประจุมากจะอยู่บนและล่างระนาบ ดังรูป 5 – 1 (ข) รูป 5 – 1 (ค) และรูป 5 – 1 (ง) การแพร่ประจุของออร์บิทัลที่ต้านพันธะ π และ σ สัญลักษณ์ที่ใช้แทน σ^* และ π^* สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดนอกจากมี σ และ π ยังมีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ อิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่เข้าคู่กัน และมีสัญลักษณ์ n อิเล็กตรอนทั้งสามแบบในโมเลกุลสารอินทรีย์ แสดงไว้ในรูป 5 – 2



รูป 5-2 *ชนิดของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลในแอลดีไฮด์*

รูป 5 – 3 แสดงระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะอยู่ระหว่างอิเล็กตรอนที่สร้างพันธะและต้านทานการสร้างพันธะของออร์บิทัล n, π และ σ การแทรนซิชันทางอิเล็กทรอนิกจะเกิดขึ้นเมื่อมีการดูดกลืนรังสีที่มีระดับพลังงานแน่นอน การแทรนซิชันทางอิเล็กทรอนิกมีสี่แบบ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$



รูป 5-3 *ระดับพลังงานของโมเลกุลทางอิเล็กทรอนิกส์*

การแทรนซิชัน $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ Transition) อิเล็กตรอน σ ในออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะถูกกระตุ้นไปสู่ออร์บิทัลแบบต้านทานการสร้างพันธะโดยการดูดกลืนรังสี พลังงานที่ต้องการทำให้เกิดการแทรนซิชันจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ มีค่ามากตรงกับช่วงอัลตราไวโอเลตสุญญากาศ เช่นมีเทน เมื่อเกิดการแทรนซิชันจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ จะดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 125 นาโนเมตร อีเทนเมื่อเกิดการแทรนซิชันจาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$ จะดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 135 นาโนเมตร อีเทนใช้พลังงานในการดูดกลืนรังสีน้อยกว่ามีเทน เพราะว่าความแรงของพันธะ C – C น้อยกว่าพันธะ C – H การดูดกลืนเนื่องจากการแทรนซิชัน $\sigma \rightarrow \sigma^*$ พบในช่วงอัลตราไวโอเลตสุญญากาศจึงวัดได้ยาก

การแทรนซิชัน $n \rightarrow \sigma^*$ ($n \rightarrow \sigma^*$ Transition) สารประกอบอิ่มตัวที่อะตอมมีอิเล็กตรอนแบบไม่สร้างพันธะ (นอนบอนดิงอิเล็กตรอน) จะเกิดการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \sigma^*$ การแทรนซิชันแบบนี้ใช้พลังงานน้อยกว่า $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ช่วงความยาวคลื่นที่เกิดการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \sigma^*$ จะมีค่า 150 – 250 นาโนเมตร ตาราง 5 – 1 เป็นข้อมูลการดูดกลืนรังสีเนื่องจากการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \sigma^*$ พลังงานที่ใช้ในการแทรนซิชันขึ้นกับชนิดของพันธะของอะตอมเป็นส่วนใหญ่ ไม่ขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล สภาพดูดกลืนโมลาร์ของการแทรนซิชัน $n \rightarrow \sigma^*$ มีค่าระหว่าง 100 ถึง 3000 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ความยาวคลื่นที่ใช้ในการดูดกลืนแบบ $n \rightarrow \sigma^*$ จะมีค่าลดลง เมื่ออยู่ในตัวทำละลายแบบมีขั้วเช่นน้ำหรือเอทานอล หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์พวก $n \rightarrow \sigma^*$ ที่มีการดูดกลืนในช่วงอัลตราไวโอเลตมีน้อย

ตาราง 5-1 ตัวอย่างการดูดกลืนเนื่องจากการแทรนซิชัน $n \rightarrow \sigma^*$

สารประกอบ	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	สภาพดูดกลืนโมลาร์ (ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร)
H_2O	167	1480
CH_3OH	184	150
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(CH_3)_2S$	229	140
$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3NH_2	215	600
$(CH_3)_3N$	227	900

การแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ ($n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition) แอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปีของสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่มีการแทรนซิชันแบบ n หรือ π ไปยัง π^* พลังงานที่ใช้ในการดูดกลืนแบบนี้ อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 700 นาโนเมตร การแทรนซิชันแบบนี้เกิดจากหมู่ฟังก์ชันที่ไม่อิ่มตัว (π ออร์บิทัล) หรือกล่าวว่าเป็นโครโมฟอร์

สภาพดูดกลืนโมลาร์ของพีคที่เกิดจากการแทรนซิชัน $n \rightarrow \pi^*$ มีค่าน้อย และอยู่ในช่วง 10 ถึง 100 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร สภาพดูดกลืนโมลาร์ของการแทรนซิชัน $\pi \rightarrow \pi^*$ อยู่ในช่วง 100 ถึง 10000 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร การแทรนซิชันทั้งสองแบบนี้ขึ้นอยู่กับตัวทำละลาย พีคที่เกิดจากการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$จะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้น (hypsochromic หรือ blue shift) เมื่อตัวทำละลายที่ใช้มีความแรงขั้ว (polarity) เพิ่มขึ้น พีคที่เกิดจากการแทรนซิชันแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ จะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมาก (bathochromic หรือ red shift) เมื่อตัวทำละลายที่ใช้มีความแรงขั้วเพิ่มขึ้นผลของการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้น อธิบายได้จากการเพิ่มการห้อมล้อมของตัวทำละลาย (solvation) ตรงคู่ของอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะจะลดพลังงานของออร์บิทัล n น้ำหรือแอลกอฮอล์จะลดความยาวคลื่นที่ดูดกลืนลง 30 นาโนเมตร เนื่องจากมีผลของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากตัวทำละลายที่มีโปรตอนกับคู่ของอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ พลังงานของออร์บิทัล n จึงมีค่าลดลงเท่ากับพลังงานของพันธะไฮโดรเจน เมื่อมีการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ n อิเล็กตรอนตัวเดียวที่เหลือไม่สามารถคงพันธะไฮโดรเจนไว้ ดังนั้น พลังงานของการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ ที่สถานะกระตุ้นจึงไม่ได้รับผลจากอันตรกิริยาของตัวทำละลาย การเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้น (blue shift) มีค่าพอ ๆ กับพลังงานของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น

ผลของตัวทำละลายแบบที่สองที่มีต่อการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ ที่ทำให้เกิดการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมาก (bathochromic shift) ผลนี้เกิดจากตัวทำละลายมีความแรงขั้วเพิ่มขึ้น ผลนี้มีต่อการแทรนซิชันแบบ $n \rightarrow \pi^*$ น้อยมาก อันตรกิริยาเนื่องจากแรงโพลาไรส์ระหว่างตัวทำละลายและตัวดูดทำให้ระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้นและไม่ถูกกระตุ้นลดลง ผลนี้มีต่อสถานะกระตุ้นมากกว่า ดังนั้นผลต่างของพลังงานระหว่างสถานะทั้งสองจึงมีค่าลดลงเมื่อตัวทำละลายมีความแรงขั้วเพิ่มขึ้น จึงเกิดการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมากเพียงเล็กน้อย ประมาณ 5 นาโนเมตร

โครโมฟอร์อินทรีย์ (organic chromophores) ตาราง 5-2 เป็นโครโมฟอร์อินทรีย์และตำแหน่งการดูดกลืนสูงสุด ข้อมูลนี้ใช้ชี้หมู่ฟังก์ชัน ตำแหน่งของพีคขึ้นกับตัวทำละลายและโครงสร้าง พีคที่ปรากฏจะกว้างถ้ามีผลของการสั่นร่วมด้วย การหาตำแหน่งที่แน่นอนของพีคจึงทำได้ยาก

ตาราง 5-2 คุณสมบัติการดูดกลืนของโครโมฟอร์บางตัว

โครโมฟอร์	ตัวอย่าง	ตัวทำละลาย	λ_{max}	$\in_{max}$	ชนิดของการแทรนซิชัน
แอลคีน	$CH_3CH=CH_2$	เอน-เฮปเทน	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
แอลไคน์	$C_5H_{11}C\equiv CCH_3$	เอน-เฮปเทน	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	–
			225	160	–
คาร์บอนิล	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	เอน-เฮกเซน	180	1000	$\pi \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
คาร์บอกซิล	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$	เอทานอล	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
อมิโด	$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$	น้ำ	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
เอโซ	$CH_3N=NCH_3$	เอทานอล	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
ไนไตร	CH_3NO_2	ไอโซออกเทน	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
ไนโตรโซ	C_4H_9NO	เอทิลอีเทอร์	300	100	–
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
ไนเตรต	$C_2H_5ONO_2$	ไดออกเซน	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

ผลของการคอนจูเกตของโครโมฟอร์ (Effect of Conjugation of Chromophores) อิเล็กตรอน πของออร์บิทัล ที่มีสี่หรือมากกว่าสี่อะตอมตรงกลางที่เป็นแบบคอนจูเกตไม่ประจำที่ กระบวนการนี้เกิดเมื่อออร์บิทัลมีสี่หรือมากกว่าสี่อะตอมตรงกลาง ผลของการไม่ประจำที่จะลดระดับพลังงานของออร์บิทัล π ทำให้สารมีสมบัติต้านทานการสร้างพันธะน้อยลง การดูดกลืนสูงสุดจึงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมาก ตาราง 5 – 3 การดูดกลืนของโครโมฟอร์ต่าง ๆ ในโมเลกุลอินทรีย์ จะมีผลต่อความยาวคลื่นของพีคดูดกลืน เช่น 1, 3-บิวตาไดอีน $CH_2 = CH - CH = CH_2$ แถบดูดกลืนสูงสุดเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมากประมาณ 20 นาโนเมตรจากโอลีฟินธรรมดาที่ไม่คอนจูเกตไดอีน เมื่อมีพันธะคู่และเดี่ยวสลับกันมากกว่าสองพันธะ จะมีผลทำให้พีคดูดกลืนเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมาก

ตาราง 5-3 ผลของโครโมฟอร์หลายชนิดที่มีต่อการดูดกลืน

สารประกอบ	ชนิด	λ_{max}	$\in_{max}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	โอลีฟิน	184	~10,000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	ไดโอลีฟิน (ไม่คอนจูเกต)	185	~20,000
$H_2C=CHCH=CH_2$	ไดโอลีฟิน (คอนจูเกต)	217	21,000
$H_2C=CHCH=CHCH=CH_2$	ไตรโอลีฟิน (คอนจูเกต)	250	
$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_3$	คีโตน	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2C(=O)CH_3$	คีโตนไม่อิ่มตัว	278	30
$CH_2=CHC(=O)CH_3$	คีโตนไม่อิ่มตัว	324	24
	(คอนจูเกต)	219	3600

การคอนจูเกตระหว่างพันธะคู่ เช่น ออกซิเจนในแอลดีไฮด์ คีโตน กรดคาร์บอกซิลิกและพันธะคู่ของโอลีฟินิกที่มีสมบัติคล้ายกับพันธะคู่และเดี่ยว ผลของหมู่เหล่านี้คล้ายกับผลของการคอนจูเกตของพันธะเดี่ยวและคู่สลับกัน α-, β- แอลดีไฮด์และคีโตนที่ไม่อิ่มตัวพีคดูดกลืนอ่อน ๆ เนื่องจากการแทรนซิชัน $n \rightarrow \pi^*$ จะเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นมากประมาณ 40 นาโนเมตรหรือมากกว่า ถ้ามีการแทรนซิชันแบบ $\pi \rightarrow \pi^*$ พีคดูดกลืนที่ได้จะเข้มพีคของหมู่คาร์บอนิลที่ไม่คอนจูเกตจะมีการดูดกลืนช่วงอัลตราไวโอเลตสุญญากาศ

การดูดกลืนโดยระบบอะโรมาติก

(Absorption by Aromatic System)

อัลตราไวโอเลตสเปกตราของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนมีแถบดูดกลืนที่เกิดจากการแทรนซิชัน $\pi \rightarrow \pi^*$ สามชุด เช่น เบนซีน มีแถบดูดกลืนเข้ม ที่ 184 นาโนเมตร ($\in_{max}$ 60,000) แถบดูดกลืนอ่อน เรียกแถบ E_2 ที่ 204 นาโนเมตร ($\in_{max}$ 7900) และพีคที่อ่อนกว่าเรียกแถบ B ที่ 256 นาโนเมตร ($\in_{max}$200) แถบความยาวคลื่นมากของเบนซีนและอะโรมาติกชนิดอื่นจะมีหมู่พีคที่เข้ม เนื่องจากการซ้อนทับกันสนิทของการแทรนซิชันแบบการสั่นกับการ

แทรนซิชันแบบอิเล็กทรอนิกส์ ตัวทำละลายมีขั้วทำให้ไม่เห็นโครงสร้างอย่างละเอียด แถบทั้งสามของเบนซีนจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการแทนที่ที่วง (ring) ตาราง5 - 4 แสดงผลของวงที่มีการแทนที่

ตาราง 5-4 คุณสมบัติการดูดกลืนของสารประกอบอะโรมาติก

สารประกอบ		แถบ E_2	ϵ_{max}	แถบ B	ϵ_{max}
เบนซีน	C_6H_6	204	7900	256	200
โทลูอีน	$C_6H_5CH_3$	207	7000	261	300
เอม-ไซลีน	$C_6H_4(CH_3)_2$	–	–	263	300
คลอโรเบนซีน	C_6H_5Cl	210	7600	265	240
ฟีนอล	C_6H_5OH	211	6200	270	1450
ไอออนฟีโนเลต	$C_6H_5O^-$	235	9400	287	2600
อนิลีน	$C_6H_5NH_2$	230	8600	280	1430
ไอออนอนิลิเนียม	$C_6H_5NH^+_3$	203	7500	254	160
ไทโอฟีนอล	C_6H_5SH	230	10000	269	700
แนพทาลีน	$C_{10}H_8$	286	9300	312	289
สไตรีน	$C_6H_5CH=CH_2$	244	12000	282	450

หมู่ฟังก์ชันที่ไม่ดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลต แต่มีผลต่อการเลื่อนพีคโครโมฟอร์ไปยังความยาวคลื่นที่มากขึ้นและมีความเข้มมากขึ้น เรียก π ออกโซโครม (auxochrome) ตาราง 5 – 4, –OH และ $-NH_2$ **มีผลต่อแถบดูดกลืนแถบ B** การแทนที่ออกโซโครมทำให้ n อิเล็กตรอนอย่างน้อยหนึ่งคู่เกิดอันตรกิริยากับไพ (π) อิเล็กตรอนของวง อันตรกิริยานี้มีผลต่อสถานะความเสถียรของสถานะ π^* โดยพลังงานของสถานะกระตุ้นจะลดลง ทำให้แถบดูดกลืนเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นมาก ผลของออกโซโครมมีผลต่อแอนไอออนฟีโนเลตมากกว่าฟีนอลเนื่องจากแอนไอออนมีอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ที่ไม่เข้าคู่ (unshared) จึงมีผลต่ออันตรกิริยาได้ อนิลีนมีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะจะหลุดไปเมื่อเกิดแคทไอออนอนิลิเนียม ผลของออกโซโครมจึงไม่เข้ามาเกี่ยวข้อง

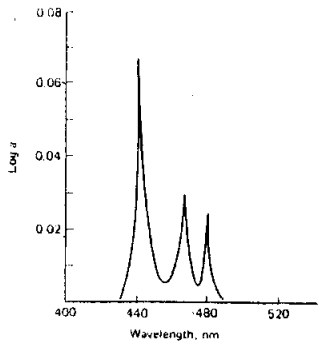
การดูดกลืนโดยแอนไอออนอนินทรีย์ (Absorption by Inorganic Anions) แอนไอออนอนินทรีย์จะแสดงพีคดูดกลืนอัลตราไวโอเลตเนื่องจากมีการแทรนซิชัน $n \rightarrow \pi^*$ เช่น ไนเตรต (313 นาโนเมตร) คาร์บอเนต (217 นาโนเมตร) ไนไตรต์ (360 และ 280 นาโนเมตร) เอซิโด (azido) (230 นาโนเมตร) และไตรไทโอคาร์บอเนต (500 นาโนเมตร)

การดูดกลืนที่เกี่ยวกับอิเล็กตรอน d และ f

(Absorption Involving d and f Electrons)

ไอออนของโลหะแทรนซิชันส่วนมากดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล กลุ่มแลนทาไนด์และแอคทิไนด์ การดูดกลืนรังสีเกิดขึ้นจากการแทรนซิชันทางอิเล็กทรอนิกส์ของอิเล็กตรอน 4f และ 5f การดูดกลืนรังสีของโลหะแทรนซิชันอนุกรมที่หนึ่งและสองเกิดจากอิเล็กตรอน 3d และ 4d

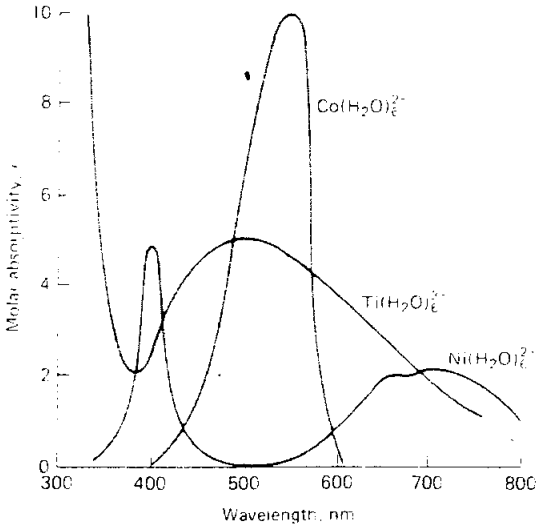
การดูดกลืนโดยไอออนแลนทาไนด์และแอคทิไนด์ (Absorption by Lanthanide and Actinide Ions) ไอออนของแลนทาไนด์และแอคทิไนด์ดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล สเปกตราของพีคเหล่านี้ปรากฏเป็นพีคที่แคบและชัดเจน ลิแกนด์ต่าง ๆ ที่ต่อกับ



รูป 5-4 *สเปกตราดูดกลืนของสารละลายเพรซิโอดิเมียมคลอไรด์ที่มีสภาพดูดกลืน a ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อกรัมต่อเซนติเมตร*

ไอออนเหล่านี้ไม่ค่อยมีผลต่อไอออนโลหะ ดังรูป 5 – 4 การแทรนซิชันของโลหะแลนทาไนด์เกิดจากระดับพลังงานต่าง ๆ ของ 4f อิเล็กตรอนดูดกลืนรังสี ส่วนแอคทิไนด์เกิดจาก 5f อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนวงในจะถูกกั้นโดยอิเล็กตรอนวงนอก แถบที่ได้จะแคบและไม่มีผลต่อชนิดของตัวทำละลายที่เกิดพันธะกับอิเล็กตรอนวงนอก

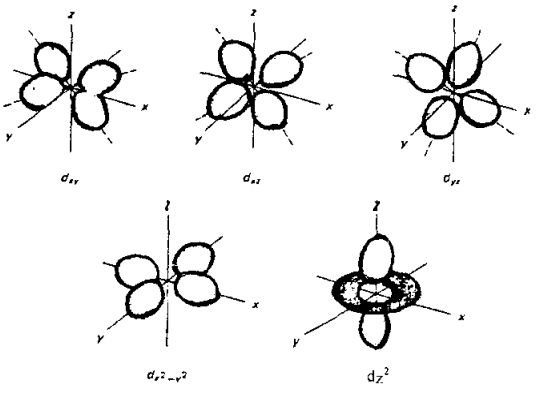
การดูดกลืนโดยโลหะแทรนซิชันอนุกรมที่หนึ่งและสอง (Absorption by Elements of the First and Second Transition-Metal Series) ไอออนและสารเชิงซ้อนของธาตุทั้ง 18 ธาตุดูดกลืนรังสีช่วงวิสิเบิลแคบ ๆ แถบดูดกลืนของธาตุแลนทาไนด์และแอคทิไนด์ได้รับอิทธิพลจากสภาพแวดล้อมทางเคมี ดังรูป 5 – 5 เช่น สีฟ้าอ่อนของไอออนทองแดง (II) กับน้ำ (aquo copper (II) ion) ไอออนทองแดง (II) กับแอมโมเนียให้สีน้ำเงินเข้ม



รูป 5-5 *สเปกตรัมดูดกลืนของไอออนโลหะแทรนซิชันบางชนิด*

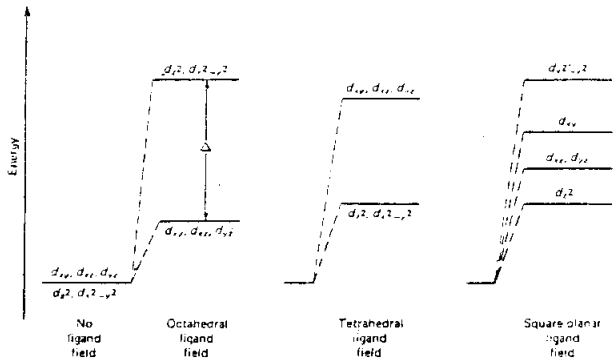
โลหะแทรนซิชันมีอิเล็กตรอนอยู่ในวง d (กลุ่มแรก 3d กลุ่มที่สอง 4d) โลหะแทรน-ซิชันเหล่านี้มักมีอิเล็กตรอนหนึ่งคู่ที่ไม่เกิดพันธะ สเปกตราของโลหะแทรนซิชันจึงเกิดจากการแทรนซิชันทางอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างระดับพลังงานวงต่าง ๆ ของออร์บิทัล d ทฤษฎีที่ใช้บอกสีของโลหะแทรนซิชันและอิทธิพลของสภาพแวดล้อมทางเคมี ได้แก่ทฤษฎีคริสตัลฟีลด์ (crystal field theory) และออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital) ทฤษฎีแรกใช้วิเคราะห์คุณภาพ ทฤษฎีหลังใช้วิเคราะห์ปริมาณ

ทั้งสองทฤษฎีอธิบายว่า พลังงานของออร์บิทัล d ต่าง ๆ ที่อยู่ในสารละลาย มีค่าไม่เท่ากัน การดูดกลืนเกิดจากการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล d ที่มีระดับพลังงานต่ำไปยังระดับที่มีพลังงานสูง เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก พลังงานของออร์บิทัล d ทั้งห้ามีค่าเท่ากัน การเกิดสารเชิงซ้อนในสารละลายระหว่างไอออนกับน้ำหรือลิแกนด์อื่นจะเกิดเมื่อมีการแยกระดับพลังงานของออร์บิทัล d เนื่องจากแรงผลักกันทางอิเล็กทรอสตาติกระหว่างอิเล็กตรอนของตัวที่ให้กับอิเล็กตรอนวง d ของไอออนโลหะตรงกลาง พลังงานของออร์บิทัล d มีห้าค่า ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แพร่อยู่รอบนิวเคลียสดูได้จากรูป 5 – 6 สามชุดแรก ได้แก่ d_{xy}, d_{yz} และ d_{xz} การแพร่ของอิเล็กตรอนทั้งสามชุดคล้ายกัน ยกเว้นแต่ทิศทางการแพร่ต่างกัน ออร์บิทัลเหล่านี้อยู่ระหว่างแกนทั้งสาม บริเวณแนวแกนจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยสุด บริเวณเส้นทแยงมุมระหว่างแกนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากสุด วง $d_{x^2-y^2}$ และวง d_{z^2} อิเล็กตรอนจะอยู่มากสุดตามแนวแกน



รูป 5-6 *การแพร่ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล* d

ไอออนของโลหะแทรนซิชันที่มีน้ำล้อมรอบหกโมเลกุล (หรือลิแกนด์อื่นหกโมเลกุล) ลิแกนด์ที่เป็นโมเลกุลหรือไอออนจะแพร่อยู่รอบอะตอมตรงกลางแบบสมมาตร โดยลิแกนด์ทั้งหมดจะอยู่ที่ปลายของแกนทั้งสาม ดังรูป 5 – 6 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนแบบนี้เป็นแบบออกตาฮีดรัล (octahedral) โดยปลายด้านลบของน้ำ (O) จะชี้เข้าหาไอออนโลหะ สนามไฟฟ้าจากขั้วเหล่านี้ทำให้เกิดแรงผลักกับออร์บิทัล d ทั้งหมด มีผลทำให้พลังงานของออร์บิทัล d เพิ่มขึ้น ออร์บิทัลเหล่านี้จะไม่เสถียร (destabilized) โดยความหนาแน่นของประจุของออร์บิทัล d_{Z^2} มีค่าสูงตามแกนที่สร้างพันธะ ลิแกนด์ที่สร้างพันธะแบบนี้จะให้สนามที่เป็นลบกับออร์บิทัล d_{Z^2} มากกว่าออร์บิทัล d_{XY}, d_{YZ}, d_{XZ} ออร์บิทัล d_{XY}, d_{YZ} และ d_{XZ} จะถูกดีสเตบิไลซ์เท่า ๆ กัน ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อวง $d_{X^2-Y^2}$ มีน้อยไม่ค่อยพบ จากการคำนวณพบว่าปริมาณพลังงานที่ถูกดีสเตบิไลซ์มีค่าเท่า ๆ กันกับ d_{Z^2} ระดับพลังงานของการจัดตัวแบบออกตาฮีดรัล แสดงไว้ในรูป 5 – 7 เมื่อมีสนามจากลิแกนด์ทำให้ระดับพลังงานของออร์บิทัล d เพิ่มขึ้น หรือกล่าวว่ามีการแยกระดับพลังงานของออร์บิทัล d มีค่าต่างกันและมีค่าเท่ากับ Δ ในรูปนี้ยังมีสารเชิงซ้อนที่มีพันธะโคออร์ดิเนตสี่พันธะ พันธะโคออร์ดิเนตสี่พันธะจะมีการจัดระดับพลังงานสองแบบ แบบเตตราฮีดรัล (tetrahedral) กลุ่มทั้งสี่จัดตัวอยู่รอบไอออนโลหะแบบสมมาตรและแบบระนาบจัตุรัส (square planar) ลิแกนด์ทั้งสี่และไอออนโลหะจัดตัวอยู่ในหนึ่งระนาบ (single plane) ออร์บิทัล d จะมีการแยกระดับพลังงานดังรูป 5 – 7 ขนาดของพลังงาน Δ จากรูป 5 – 7 ขึ้นอยู่กับสถานะเวเลนซ์ (valence state) **ของไอออนโลหะ และตำแหน่งของไอออนโลหะในตารางธาตุ ตัวแปรอีกอย่างคือความแรงจากสนามของลิแกนด์** (ligand field strength) **ความแรงนี้บอกความสามารถของหมู่ที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน ลิแกนด์นี้ยังมีความสามารถแยกระดับพลังงานของออร์บิทัลอิเล็กตรอน d สารเชิงซ้อนที่มีความแรงจากสนามของลิแกนด์มาก ทำให้ค่า Δ มีค่ามาก**



รูป 5-7 *ผลของลิแกนด์ฟีลด์ที่มีต่อพลังงานของออร์บิทัล* d

เมื่อจัดลำดับความแรงของสนามของลิแกนด์ที่เพิ่มขึ้น เขียนได้เป็น $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O < SCN^- < NH_3$ (เอทิลีนไดอามีน< โอโธ-ฟีแนนทรอลีน) < $NO_2^- < CN^-$ เมื่อลิแกนด์เหล่านี้เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะแทรนซิชัน ความยาวคลื่นของพีคดูดกลืนจะลดลงเมื่อความแรงของสนามลิแกนด์เพิ่มขึ้น (Δ เพิ่มขึ้น) ผลนี้แสดงในตาราง 5 – 5

ตาราง 5-5 ผลของลิแกนด์ที่มีต่อการดูดกลืนสูงสุด (การแทรนซิชัน d – d)

ไอออนตรงกลาง	$\lambda_{(max)}$ นาโนเมตรของแต่ละลิแกนด์ เพิ่มความแรงของสนามลิแกนด์				
	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	3en	$6CN^-$
Cr(III)	736	573	462	456	380
Co(III)	–	538	435	428	294
Co(II)	–	1345	980	909	–
Ni(II)	1370	1279	925	863	–
Cu(II)	–	794	663	610	–

การดูดกลืนเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ

(Charge-Transfer Absorption)

สปีชีส์ที่มีการดูดกลืนแบบการถ่ายโอนประจุ จะมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์สูงมาก ($\epsilon_{max} > 10000$) สารเชิงซ้อนเหล่านี้จึงวิเคราะห์ได้ง่าย สารอนินทรีย์เชิงซ้อนมักแสดงการดูดกลืนแบบการถ่ายโอนประจุ จึงเรียกสารเชิงซ้อนแบบถ่ายโอนประจุ (charge transfer complexes) เช่น เหล็ก (III) ที่รวมกับไธโอไซยาเนตและฟีนอลิก เหล็ก (II) ที่รวมกับออโธฟีแนนทรอลีน ไอโอดีนโมเลกุลรวมกับไอโอไดด์เกิดไตรไอโอไดด์ สารเชิงซ้อนที่เกิดจากการถ่ายโอนประจุ ต้องมีส่วนหนึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอน อีกส่วนหนึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอน การดูดกลืนรังสีจึงเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอนไปยังออร์บิทัลที่มีหน้าที่รับอิเล็กตรอน สถานะกระตุ้นนี้เกิดจากกระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชันภายใน (internal oxidation-reduction) ส่วนสถานะกระตุ้นของโครโมฟอร์อินทรีย์ที่เกิดจากอิเล็กตรอนของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีสองหรือมากกว่าสองอะตอม

สารเชิงซ้อนไอออนเหล็ก (III) ไธโอไซยาเนตจะดูดกลืนรังสีเพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากไอออนไธโอไซยาเนตให้แก่ออร์บิทัล d ของไอออนเหล็ก (III) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ เหล็ก (II) กับอนุมูลไธโอไซยาเนตที่เป็นกลาง และอยู่ในสถานะกระตุ้น สถานะนี้ไม่เสถียร จึงกลับสู่สถานะพื้นโดยการสลายให้ผลิตภัณฑ์โฟโตเคมีออกซิเดชันรีดักชัน (Photochemical oxidation reduction) เมื่อโอกาสของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น พลังงานแสงที่ต้องใช้ในกระบวนการถ่ายโอนประจุจะลดลง (ใช้รังสีที่มีความยาวคลื่นมาก) เช่น ไอออนไธโอไซยาเนตเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (ตัวรีดิวซ์) ที่ดีกว่าไอออนคลอไรด์ การดูดกลืนรังสีของสารเชิงซ้อนเหล็ก (III) ไธโอไซยาเนตเกิดในช่วงวิสิเบิล ส่วนเหล็ก (III) คลอไรด์เกิดในช่วงอัลตราไวโอเลต

สารเชิงซ้อนที่มีการถ่ายโอนประจุจะเกี่ยวข้องกับไอออนโลหะ โดยโลหะจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ยกเว้นลิแกนด์บางชนิด เช่น โอโธ-ฟีแนนทรอลีนที่เกิดสารเชิงซ้อนกับเหล็ก (II) หรือทองแดง (I) โอโธฟีแนนทรอลีนทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ส่วนไอออนโลหะทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน สารประกอบอินทรีย์หลายชนิดมีการถ่ายโอนประจุ เช่น ควินไฮโดรน (quinhydrone) 1:1 ควิโนน (quinone) และไฮโดรควิโนน (hydroquinone) มีพีคดูดกลืนช่วงวิสิเบิล สารเชิงซ้อนของไอโอดีนกับเอมีน (amines) อะโรมาติกและซัลไฟด์ให้พีคดูดกลืนช่วงวิสิเบิล

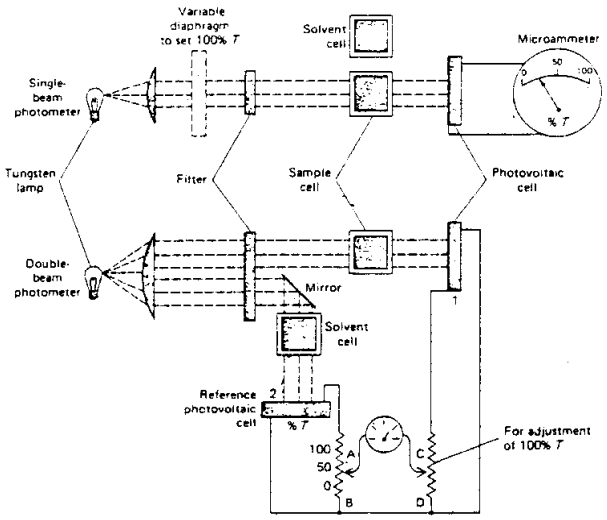
แบบต่าง ๆ ของอุปกรณ์ (Some Typical Instruments)

ผู้ผลิตอุปกรณ์ที่ใช้วัดการดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลและอินฟราเรด มีหลายร้อยบริษัท อุปกรณ์แบบพื้นฐานได้แก่มาตรเทียบสี ใช้นัยน์ตาทำหน้าที่รับสัญญาณ อุปกรณ์ที่ใช้ระบบลำรังสีคู่ ใช้วิเคราะห์การดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล จาก 185 ถึง 3000 นาโนเมตร

มาตรแสง (Photometers)

มาตรแสงเป็นอุปกรณ์แบบธรรมดา ราคาไม่แพง ใช้วัดการดูดกลืนรังสีวิสิเบิล รูป 5 – 6 เป็นมาตรแสงแบบลำรังสีเดี่ยว (single beam) และลำรังสีคู่ (double beam)

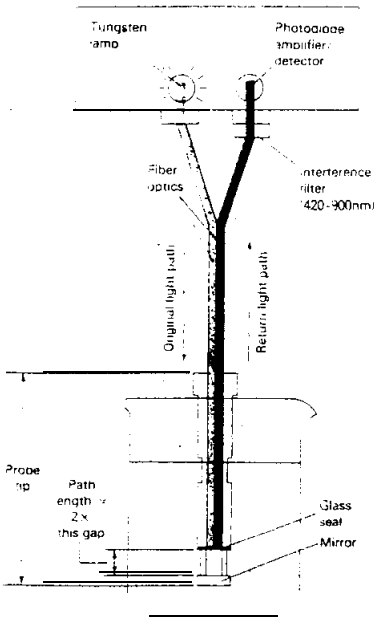
มาตรแสงแบบลำรังสีเดี่ยว (single beam) ใช้ระบบการอ่านโดยตรง แหล่งกำเนิดรังสีใช้หลอดทังสเตนและมีเลนส์ทำหน้าที่ให้ลำรังสีที่ผ่านจากเลนส์เป็นลำรังสีในแนวขนานผ่านเข้าสู่ฟิลเตอร์ และเซลล์โฟโตวอลตาอิก (Photovoltaic cell) กระแสที่เกิดขึ้นวัดได้โดยใช้ไมโครแอมมิเตอร์ซึ่งมีสเกลบนหน้าปัดจาก 0 ถึง 100%T การปรับ 0%T ทำโดยวางวัตถุดำขวางทางเดินรังสีที่ชนสารตัวอย่าง การปรับ 100%T ทำโดยวางตัวทำละลายขวางทางเดินรังสี แล้วปรับศักย์ที่ให้กับแหล่งกำเนิดรังสี หรือปรับไดอะแฟรมให้รังสีผ่านมากหรือน้อยตามต้องการ สัญญาณที่ได้จากเซลล์โฟโตวอลตาอิกแปรโดยตรงกับปริมาณแสงที่ตกสู่เซลล์เมื่อวัดสารตัวอย่าง สัญญาณที่อ่านได้ คือค่าความส่งผ่านเป็นร้อยละ



รูป 5-8 *แผนภูมิของมาตรแสงแบบลำรังสีเดี่ยวและลำรังสีคู่*

มาตรแสงแบบลำรังสีคู่ รูป 5-8 ใช้ระบบการปรับให้เป็นศูนย์ (null type) ลำรังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสีถูกแยกโดยกระจกเงา ลำรังสีส่วนหนึ่ง (50 เปอร์เซ็นต์) ผ่านสารตัวอ้างอิงแล้วเข้าสู่เซลล์โฟโตวอลตาอิก ลำรังสีอีกส่วนหนึ่ง (50 เปอร์เซ็นต์) ผ่านตัวทำละลายแล้วผ่านเข้าสู่เซลล์โฟโตวอลตาอิก กระแสที่ได้จากเซลล์โฟโตวอลตาอิกทั้งสอง ผ่านเข้าสู่ความต้านทานที่แปรค่าได้ สเกลที่ใช้วัดด้านหนึ่งวัดความส่งผ่านรังสีเป็นแบบเส้นตรงจาก 0 ถึง 100 และมีแกลแวนอมิเตอร์ที่มีสภาพไวสูงต่อคร่อมอยู่กับความต้านทานสองชุดซึ่งใช้ทำหน้าที่ปรับศูนย์ (กระแสที่ผ่านความต้านทานทั้งสองมีค่าเท่ากัน) เมื่อศักย์คร่อม AB และ CD มีค่าเท่ากันจะไม่มีกระแสไหลผ่านแกลแวนอมิเตอร์ ที่สภาพอื่นมีกระแสไหล ตอนเริ่มต้นปรับจุดสัมผัสด้านซ้ายเป็น 0%T ขณะที่ปิดชัตเตอร์ เข็มที่เครื่องตรวจหาการปรับให้เป็นศูนย์อยู่ที่ศูนย์ (ไม่มีกระแสไหล)

ขั้นตอนต่อไปใส่ตัวทำละลายลงในเซลล์สองเซลล์ เซลล์หนึ่งใส่ช่องลำแสงอ้างอิง เซลล์สองใส่ช่องลำแสงสารละลายตัวอย่าง ปรับจุดสัมผัสความต้านทาน A ให้อยู่ที่ 100 เปิดชัตเตอร์และปรับความต้านทาน C จนกระทั่งไม่มีกระแสไหลผ่านแกลแวนอมิเตอร์ ใส่สารตัวอย่างลงในเซลล์แล้ววางเซลล์นี้ลงในช่องสารตัวอย่าง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสีบางส่วนไว้ ทำให้ปริมาณรังสีที่ผ่านมาน้อย กระแสที่ได้จากเซลล์โฟโตวอลตาอิกจึงมีปริมาณน้อย ศักย์คร่อม CD จึงมีค่าน้อยกว่า AB จึงมีกระแสไฟไหลผ่านแกลแวนอมิเตอร์ ปรับความต้านทานที่ A จนไม่มีกระแสไหลผ่านแกลแวนอมิเตอร์ ค่าร้อยละความส่งผ่านของสารตัวอย่างอ่านได้จากสเกลนี้โดยตรง



รูป 5-9 *แผนภูมิของมาตรแสงแบบโพรบ*

มาตรแสงแบบโพรบ (Probe-Type Photometers) รูป 5.9 เป็นมาตรแสงแบบจุ่ม มาตรแสงแบบนี้ใช้เส้นใยนำแสง (optical fiber) ซึ่งยอมให้แสงจากแหล่งกำเนิดผ่านชั้นสารละลายตัวอย่างที่อยู่ระหว่างแก้วที่หุ้มเส้นใยนำแสงและกระจกเงา รังสีที่ถูกสะท้อนจากแก้วผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาโฟโตไดโอดโดยผ่านทางเส้นใยนำแสงชุดที่สอง มาตรแสงใช้เครื่องขยายกับซ็อพเพอร์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำงานสัมพันธ์กับแหล่งกำเนิดแสง มาตรแสงนี้ไม่ตอบสนองรังสีจากภายนอก ภาพในมาตรแสงมีฟิลเตอร์แทรกสอดอยู่หกชุด การปรับตำแหน่งฟิลเตอร์ได้จากแผงหน้าปัดของเครื่อง ปลายโพรบ (probe tip) ทำจากเหล็กกล้าซึ่งทนต่อกรด ทางเดินแสงที่อยู่ภายในท่อพลาสติกแปรได้จาก 1 มิลลิเมตรถึง 10 เซนติเมตร

การวัดครั้งแรก จุ่มโพรบในตัวทำละลายวัดแอบซอร์แบนซ์ แล้วจึงวัดแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายที่สนใจ อุปกรณ์นี้เหมาะกับการไทเทรตโดยวิธีวัดแสง

การเลือกฟิลเตอร์สำหรับการวิเคราะห์การดูดกลืน (Filter Selection for Absorption Analysis) มาตรแสงมีฟิลเตอร์หลายชุด แต่ละชุดยอมให้สเปกตรัมวิสิเบิลแต่ละช่วงความยาวคลื่นออกมา สภาพไวที่วัดได้จากเครื่องขึ้นกับการเลือกช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม (ใช้ฟิลเตอร์ที่เหมาะสม) สีของรังสีที่ถูกดูดกลืนเป็นองค์ประกอบของสีที่อยู่ในสารละลาย เช่น ของเหลวมีสีแดงเนื่องจากสีแดงผ่านออกมา ส่วนสีเขียวถูกดูดกลืนไว้

ตาราง 5-6 การวิเคราะห์การดูดกลืนสีเขียวต้องใช้ฟิลเตอร์สีเขียวซึ่งจะช่วยให้การวิเคราะห์ถูกต้องยิ่งขึ้น ความเข้มของแสงสีเขียวแปรไปกับความเข้มข้น ฟิลเตอร์ที่เหมาะสมและใช้ในมาตรแสงควรเป็นองค์ประกอบของสีที่อยู่ในสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ ถ้าใช้ฟิลเตอร์หลายชุด (ฟิลเตอร์ที่สามารถดูดกลืนได้หลายสี) ควรเลือกฟิลเตอร์ที่ทำให้มาตรแสงให้ค่าแอบซอร์แบนซ์สูงสุด (ความส่งผ่านน้อยที่สุด)

ตาราง 5-6 สีที่มองเห็นในช่วงวิสิเบิล

ช่วงความยาวคลื่นโดยประมาณ (นาโนเมตร)	สีที่มองเห็น	องค์ประกอบของสี (สีที่ถูกดูดกลืนไว้)
400 – 465	ม่วง	เหลือง-เขียว
465 – 482	น้ำเงิน	เหลือง
482 – 487	เขียวอ่อน-น้ำเงิน	ส้ม
487 – 493	น้ำเงิน-เขียว	แดง, ส้ม

ช่วงความยาวคลื่นโดยประมาณ (นาโนเมตร)	สีที่มองเห็น	องค์ประกอบของสี (สีที่ถูกดูดกลืนไว้)
493 – 498	น้ำเงินอ่อน-เขียว	แดง
498 – 530	เขียว	แดง-ม่วง
530 – 559	เหลืองอ่อน-เขียว	แดงอ่อน-ม่วง
559 – 571	เหลือง-เขียว	ม่วง
571 – 576	เขียวอ่อน-เหลือง	ม่วง
576 – 580	เหลือง	น้ำเงิน
580 – 587	เหลืองอ่อน-ส้ม	น้ำเงิน
587 – 597	ส้ม	เขียวอ่อน-น้ำเงิน
597 – 617	แดงอ่อน-ส้ม	น้ำเงิน-เขียว
617 – 780	แดง	น้ำเงิน-เขียว

มาตรแสงที่มีการดูดกลืนอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet Absorption Photometers) มาตรแสงอัลตราไวโอเลตนิยมใช้เป็นเครื่องตรวจหา High performance liquid chromatography มาตรแสงนี้ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเป็นหลอดไอปรอทซึ่งเปล่งรังสีอัลตราไวโอเลตออกมาหลายเส้น แล้วใช้ฟิลเตอร์เลือกเส้น 254 นาโนเมตร

มาตรแสงอัลตราไวโอเลตยังนิยมใช้วิเคราะห์ความเข้มข้นของหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบของแก๊สหรือของเหลวในโรงงานอุตสาหกรรม เช่นการวิเคราะห์ฟีนอลปริมาณน้อย ๆ ในน้ำเสีย วัดความเข้มข้นคลอรีน ปรอท หรืออะโรมาติกในแก๊ส การหาอัตราส่วนไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในบรรยากาศ

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometers)

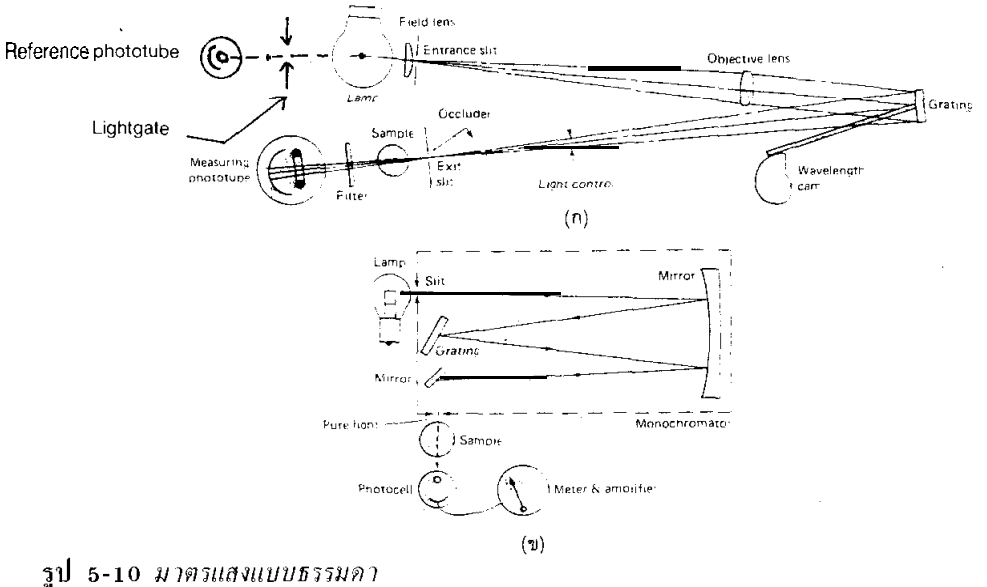
สเปกโทรโฟโตมิเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่มีแหล่งกำเนิดรังสีเป็นแบบต่อเนื่องตัวทำแสงเอกรงค์ เครื่องตรวจหาเป็นหลอดโฟโตหรือสารกึ่งตัวนำ

อุปกรณ์ที่ใช้วัดรังสีช่วงวิสิเบิลจะทำงานได้ในช่วงความยาวคลื่น 380 ถึง 800 นาโนเมตร สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้วัดในช่วงวิสิเบิลแบบลำรังสีเดี่ยวใช้เกรตติงเป็นอุปกรณ์กระจายรังสี อุปกรณ์แบบนี้ใช้วิเคราะห์ปริมาณดีกว่าคุณภาพ รูป 5-10 (ก) วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ของเบาซ์แอนด์ลอมบ์ (Bausch and Lomb) สเปกโทรนิก 20 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ใช้หลอดโฟโตอ้างอิงทำหน้าที่ชดเชยการเปลี่ยนแปลงกำลังส่องสว่างของแหล่งกำเนิด

รังสีหลอดทังสเตน อุปกรณ์ที่มีหลอดโฟโตอ้างอิงและมีอุปกรณ์แหล่งกำเนิดรังสีที่ไม่เสถียร จะวิเคราะห์ได้ถูกต้องเช่นกันโดยไม่ต้องอุ่นเครื่องให้แหล่งกำเนิดให้ความเข้มรังสีคงที่ เครื่องขยายทำหน้าที่ขยายผลต่างของสัญญาณที่ได้จากหลอดโฟโตทั้งสอง หน้าปัดกว้าง $5\frac{1}{2}$ นิ้ว อ่านค่าได้ทั้งความส่งผ่านและความดูดกลืน

สเปกโทรนิก 20 มีที่กั้น (occluder) ทำหน้าที่กั้นรังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดออกมาตามทางเดินรังสีกับเครื่องตรวจหา เมื่อไม่มีเซลล์หรือคิวเวต (cuvet) อยู่ในช่องใส่สาร ที่กั้นจะบังทางเดินรังสี การปรับ 0%T ทำได้โดยปรับศูนย์ (ดาร์คเคอเรนต์) การปรับ 100%T ทำโดยใช้ปุ่มปรับเป็นรูปตัววีเคลื่อนที่เข้าออกจากลำรังสีเพื่อปรับ 100% T ช่วงความยาวคลื่นที่วัดได้ 340 ถึง 625 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังมีหลอดโฟโตที่ใช้กับช่วงความยาวคลื่นมาก (ถึง 900 นาโนเมตร) แถบความกว้าง 20 นาโนเมตร ความแม่นของความยาวคลื่น ±2.5 นาโนเมตร

เครื่องมือของเทอร์เนอร์ รูป 5–10 (ข) ใช้หลอดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดเกรตติงสะท้อนแสงแบบราบ ตัวทำแสงเอกรงค์จัดแบบเออร์เบิร์ต เครื่องตรวจหาเป็นหลอดโฟโตไวในช่วงความยาวคลื่น 210 ถึง 710 นาโนเมตร **ถ้าใช้ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 350 นาโนเมตรต้องใช้หลอดดิวเทอเรียมเป็นแหล่งกำเนิด** ระบบอ่านสัญญาณเป็นแบบเข็มวัดอ่านความส่งผ่านและแอบซอร์แบนซ์ การปรับ 0% T ทำได้โดยเปลี่ยนสัญญาณที่ออกจากเครื่องขยายรังสี การปรับ 100% T ทำโดยแปรแหล่งจัดหากำลังที่ให้กับแหล่งกำเนิดรังสี ความส่งผ่านแอบซอร์แบนซ์ของสารตัวอย่างอ่านได้เมื่อเซลล์ใส่สารตัวอย่างบังทางเดินรังสี



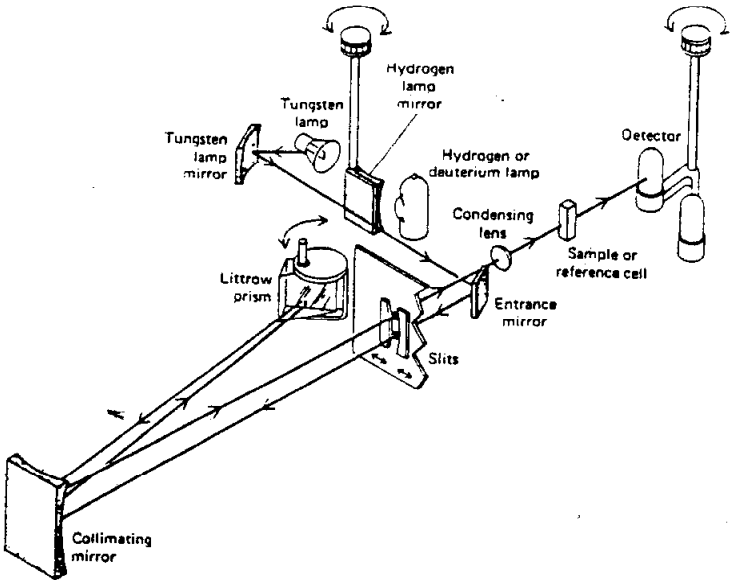
รูป 5-10 *มาตรแสงแบบธรรมดา*

(ก) สเปกโทรนิก 20 Bausch and Lomb

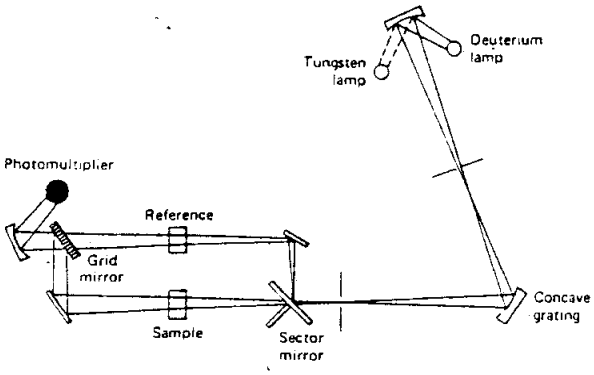
(ข) Turner 350 Amsco Instrument

แถบความกว้าง 9 นาโนเมตร ความแม่นของความยาวคลื่น ±2 นาโนเมตร ความแม่นในการวัด ±0.5% A เครื่องนี้ยังมีหลอดดิวเทอเรียมเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ในช่วงอัลตราไวโอเลต (ถึง 210 นาโนเมตร) หลอดโฟโตพิเศษวัดได้ถึง 1000 นาโนเมตร

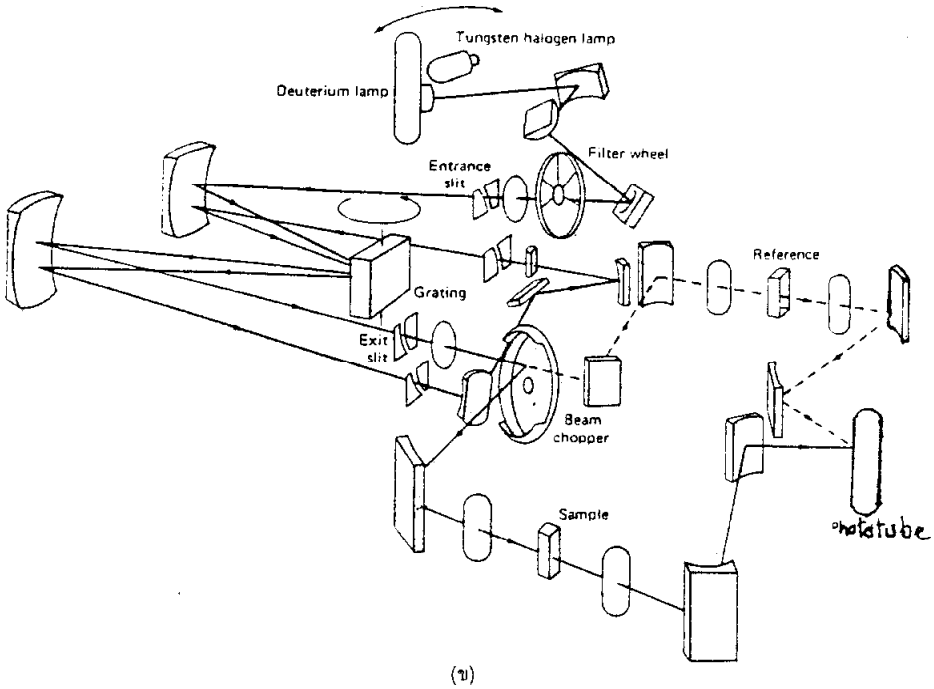
อุปกรณ์ที่ใช้กับช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลแบบลำรังสีเดี่ยว (Single Beam Instrument for the Ultraviolet - Visible Region) อุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเลตช่วงสั้น (190 – 210 นาโนเมตร) และวิสิเบิล ช่วงยาว (800 – 1000 นาโนเมตร) มักเป็นอุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยว อุปกรณ์แบบนี้ใช้ปริซึมแบบลิทโทรว์เนื่องจากระบบแสงแบบนี้มีคุณภาพสูง รูป 5 – 11 เป็นสเปกโทรโฟโตมิเตอร์เบคมานดียู-2 มีทางเดินรังสีเป็นควอร์ตซ์ใช้วิเคราะห์สเปกตรัมได้ทั้งช่วง อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล แหล่งกำเนิดรังสีอัลตราไวโอเลตใช้หลอดดิวเทอเรียมหรือหลอดไฮโดรเจนดิสชาร์จ รังสีวิสิเบิลใช้หลอดทังสเตน กระจกเงาคู่หนึ่งทำหน้าที่สะท้อนรังสีผ่านช่องเล็กยาวเข้า (entrance slit) ที่ปรับได้ ลำรังสีที่ออกจากช่องเล็กยาวเข้าถูกสะท้อนโดยกระจกเงาโค้งให้รังสีในแนวขนานเข้าสู่ปริซึมลิทโทรว์ที่ปรับตำแหน่งให้เหมาะสมกับความยาวคลื่น รังสีที่มีความยาวคลื่นตามต้องการออกจากตัวทำแสงเอกรงค์โดยผ่านด้านบนของกระจกเงาที่ให้ลำรังสีเข้า ช่องใส่เซลล์ใช้ใส่เซลล์สี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ปรับความยาวได้จาก 1 ถึง 10 เซนติเมตร เครื่องตรวจหาใช้หลอดโฟโตวัดปริมาณรังสี เครื่องขยายทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณแทรนซ์ดิวเซอร์ให้เป็นศักย์ ศักย์ที่วัดได้แปรโดยตรงกับแอบซอร์แบนซ์ ระบบอ่านสัญญาณเป็นแบบตัวเลข



รูป 5-11 *แผนภูมิของเครื่องเบคมาน ดียู-2 สเปกโทรโฟโตมิเตอร์*



(ก)



(ข)

รูป 5-12 *แผนภูมิของเครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์*

(ก) ฮิตาชิ รุ่น 100-60

(ข) แวเรียนแคร์ รุ่น 219

อุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ที่ใช้วัดช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล (Double Beam Instruments for the Ultraviolet - Visible Region)

รูป 5 – 12 (ก) เป็นอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ใช้เกรตติงโค้งทำหน้าที่กระจายและโฟกัสรังสีให้เข้าสู่ช่องเล็กยาวออก ตัวทำแสงเอกรงค์ชุดหนึ่งทำหน้าที่หมุนส่วนโค้งกระจกเงาเพื่อแบ่งลำรังสีออกเป็นสองส่วน ลำรังสีส่วนหนึ่งผ่านสารตัวอย่าง อีกลำรังสีหนึ่งผ่านสารอ้างอิง หลังจากลำรังสีทั้งสองผ่านสารตัวอย่างและสารอ้างอิงลำรังสีทั้งสองจะถูกรวมกันใหม่เป็นสัญญาณแบบสลับ (ยกเว้นแต่กำลังรังสีทั้งสองเท่ากัน) แล้วถูกขยายและเปลี่ยนเป็น P และ P_O ระบบอ่านสัญญาณจะอ่านสัญญาณเป็นแบบเข็มวัดหรือตัวเลข รูป 5 – 12 (ข) สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แวเรียนแครีแบบระบบลำรังสีคู่ รังสีถูกสะท้อนและถูกเลี้ยวเบนโดยเกรตติงสองครั้งก่อนที่ลำรังสีจะผ่านเซลล์ใส่สารตัวอย่างและสารอ้างอิง ระบบนี้เหมือนกับตัวทำแสงเอกรงค์คู่ซึ่งทำหน้าที่เพิ่มการกระจาย และลดการกระเจิง (scatter) ของรังสีโดยอนุภาค

การเปรียบเทียบอุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยวและคู่

(Comparision of Single and Double Beam Instruments)

อุปกรณ์แบบลำรังสีคู่วัด P และ P_O เกือบจะทันทีทันใด ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณไฟฟ้าในช่วงเวลาสั้น ๆ จะชดเชยกัน ความส่งผ่าน P และ P_O จึงไม่ขึ้นกับความเข้มของแหล่งกำเนิด เครื่องขยายที่เปลี่ยนระบบอิเล็กทรอนิกส์ของเครื่องตรวจหาแบบลำรังสีคู่ไม่จำเป็นต้องมีคุณภาพดีมาก แต่ราคาอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่แพงกว่าอุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยว อุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยวใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณโดยการวัดแอบซอร์แบนซ์หรือความส่งผ่านที่ความยาวคลื่นเดียว อุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพโดยวัดแอบซอร์แบนซ์หรือความส่งผ่านที่หลายความยาวคลื่น อุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ทำงานได้ทันทีหลังจากเปิดให้เครื่องทำงาน

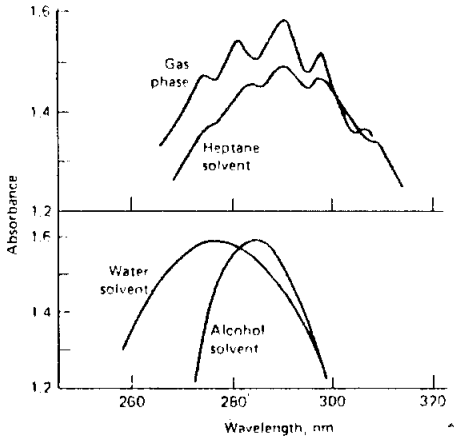
การประยุกต์การทำปริมาณวิเคราะห์โดยการวัดการดูดกลืน

(Application of Absorption Measurement to Quantitative Analysis)

อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรีใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์มากกว่าคุณภาพวิเคราะห์เนื่องจากจำนวนพีคดูดกลืนมีน้อย

เทคนิคคุณภาพ (Qualitative Techniques)

ตัวทำละลาย (Solvent) ตัวทำละลายที่เลือกใช้ต้องโปร่งใส (transparent) และไม่มีผลต่อระบบที่ดูดกลืนรังสี ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ และคีโตน เมื่อใช้ละลายสารที่ต้องการศึกษาจะลบล้างโครงสร้างที่ละเอียดของสารที่ต้องการศึกษา เนื่องจากผลของการสั่นของตัวทำละลาย สเปกตราของสารที่เป็นแก๊สนิยมวัดในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่นไฮโดรคาร์บอน ดังรูป 5 – 13 ตำแหน่งพีคดูดกลืนของสารขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย ตาราง 5 – 7 เป็นรายชื่อของตัวทำละลาย ถ้าใช้ตัวทำละลายเหล่านี้จะต้องวัดแอบซอร์แบนซ์ในช่วงที่มีความยาวคลื่นมากกว่านี้ ถ้าใช้ความยาวคลื่นต่ำกว่านี้ตัวทำละลายดูดกลืนรังสี ความยาวคลื่นนี้ยังขึ้นกับความบริสุทธิ์ของตัวทำละลาย



รูป 5-13 *ผลของตัวทำละลายที่มีต่อสเปกตรัมดูดกลืนของแอลดีไฮด์*

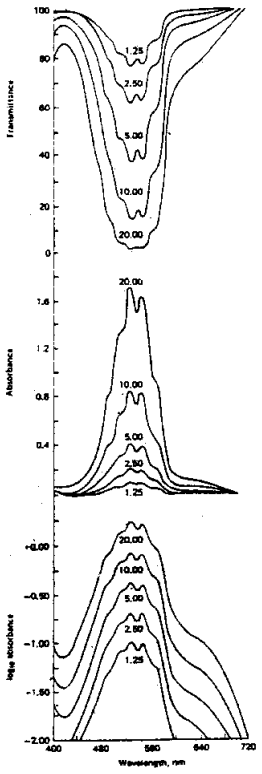
ตาราง 5-7 ตัวทำละลายที่ใช้ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล

ตัวทำละลาย	ความส่งผ่านต่ำสุดที่ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	ตัวทำละลาย	ความส่งผ่านต่ำสุดที่ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
น้ำ	180	คาร์บอนเตตราคลอไรด์	260
เอทานอล	220	ไดเอทิลอีเทอร์	210
เฮกเซน	200	แอซีโตน	330
ไซโคลเฮกเซน	200	1, 4-ไดออกเซน	320
เบนซีน	280	เซลโลโซว	320

วิธีการพล็อตสเปกตรา (Methods for Plotting Spectra) รูป 5 – 14 สเปกตราดูดกลืนของสารละลายเปอร์แมงกาเนตที่พล็อตโดยใช้ความส่งผ่าน แอบซอร์แบนซ์ และล็อกฐานสิบของแอบซอร์แบนซ์บนแกนตั้งความยาวคลื่นบนแกนนอน ช่วงความส่งผ่านร้อยละ 20 – 60 จะเห็นความแตกต่างของสเปกตราดีที่สุด ความแตกต่างของสเปกตราในช่วงความส่งผ่านน้อยหรือแอบซอร์แบนซ์สูง (0.8 ถึง 1.6) พอเห็นได้ การเปรียบเทียบความแตกต่างของสเปกตราดูได้จากการพล็อตล็อกของแอบซอร์แบนซ์กับความยาวคลื่น จากกฎของเบียร์

$$\log A = \log \in + \text{lop } bc$$

เทอม $\in$ แปรไปกับความยาวคลืน ถ้าความเข้มข้นหรือความยาวเซลล์ของสเปกตราทีเปรียบเทียบกันไม่เหมือนกัน log A ที่ได้จะมีค่าเปลี่ยนไปปริมาณเท่ากันที่แต่ละความยาวคลื่น ผลนี้แสดงในรูป 5 – 14 (ค) การพล็อตล็อก A เปรียบเทียบกับ λ หรือถ้าพล็อตล็อก $\in$ ของสารที่แต่ละความยาวคลื่นก็จะให้ผลเช่นเดียวกัน การพล็อตล็อก A ใช้ในการทำคุณภาพวิเคราะห์



(ข)

(ค)

รูป 5-14 *การพล็อตสเปกตราดูดกลืนมีสามวิธี ตัวเลขใต้เคอร์ฟแทนส่วนในล้านส่วนของ* $KMnO_4$ *ในสารละลายที่อยู่ในเซลล์ 7 เซนติเมตร*

การหาหมู่ฟังก์ชัน (Detection of Functional Group)

การวิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์โดยการวัดการดูดกลืนในช่วงวิสิเบิลและอัลตราไวโอเลตใช้หาหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่เป็นโครโมฟอร์ เช่นแถบดูดกลืนจางในช่วงความยาวคลื่น 280 ถึง 290 นาโนเมตร เปลี่ยนไปทางด้านความยาวคลื่นสั้นลงเมื่อเพิ่มความแรงขั้วของตัวทำละลาย ตัวทำละลายหมู่คาร์บอนิลมีความแรงขั้วสูงสุด แถบดูดกลืนจางในช่วงความยาวคลื่น 260 นาโนเมตร แสดงว่าโครงสร้างอย่างละเอียดของสารที่มีการสั่นเป็นวงอะโรมาติก โครงสร้างอะโรมาติกอามีนหรือฟีโนลิกหาได้โดยเปรียบเทียบกับผลของพีเอชที่มีต่อสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสเปกตรัมของฟีนอลและอนิลีนดังตาราง 5 – 4

การทำปริมาณวิเคราะห์โดยการวัดการดูดกลืน

(Quantitative Analysis by Absorption Measurement)

นักเคมีวิเคราะห์ปริมาณสารโดยการวัดการดูดกลืน วิธีการวัดทางสเปกโทรโฟโตและโฟโตต้องมีสมบัติ

1. ใช้ได้อย่างกว้างขวาง (Wide applicability) สารอนินทรีย์และอินทรีย์ดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลจึงใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ สารหลายชนิดไม่ดูดกลืนรังสีแต่เมื่อใช้วิธีการทางเคมีช่วยสารเหล่านี้ดูดกลืนรังสีได้

2. มีสภาพไวสูง (High sensitivity) สารหลายชนิดมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์อยู่ในช่วง 10,000 ถึง 40,000 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร สารเชิงซ้อนอนินทรีย์ดูดกลืนรังสีเมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) มีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 10,000 ถึง 40,000 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 10^{-4} ถึง 10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ถ้าปรับปรุงวิธีทดลองอาจวัดความเข้มข้นได้ต่ำถึง 10^{-6} ถึง 10^{-7} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

3. มีความจำเพาะปานกลางถึงความจำเพาะสูง (Moderate to High Selectivity) ช่วงความยาวคลื่นขององค์ประกอบของสารที่อยู่ในสารตัวอย่างที่ดูดกลืนรังสีสามารถทำนายได้ แถบดูดกลืนของสารต่างชนิดกันอาจทับกันได้ วิธีการแก้ไขทำโดยวัดสารนี้ที่ความยาวคลื่นอื่นที่สารต่างชนิดดูดกลืนรังสีคนละความยาวคลื่นโดยไม่ต้องแยกสารเหล่านี้ออกจากกัน

4. ความแม่นดี (Good Accuracy) วิธีสเปกโทรโฟโตหรือโฟโตความผิดพลาดในการวัดความเข้มข้นอยู่ในช่วงร้อยละ 1 ถึง 3 ถ้าทดลองด้วยความระมัดระวังความผิดพลาดจะลดลงเป็นจุดของร้อยละ

5. วิเคราะห์ได้ง่ายและมีความเชื่อมั่น (Ease and Convenience) การวิเคราะห์โดยวิธีสเปกโทรโฟโตหรือโฟโตทำได้ง่ายและรวดเร็วโดยใช้อุปกรณ์ทันสมัย

การประยุกต์การใช้สปีชีส์ดูดกลืน (Applications to Absorbing Species)

ตาราง 5 – 2, 5 – 3 และ 5 – 4 เป็นรายชื่อหมู่โครโมฟอร์อินทรีย์ การวิเคราะห์สารอินทรีย์ที่มีหมู่โครโมฟอร์หนึ่งกลุ่มหรือมากกว่าหนึ่งโดยวิธีทางสเปกโทรทำได้ง่าย สารอนินทรีย์ เช่น โลหะแทรนซิชันหลายตัวและสปีชีส์อื่น เช่น ไอออน ไนไตรต์ ไนเตรต และโครเมต ออสเมียม รูทีเนียมเททรอกไซด์ ไอโอดีนโมเลกุลและโอโซนมีสมบัติในการดูดกลืน

การประยุกต์การใช้สปีชีส์ที่ไม่ดูดกลืน

(Applications to Nonabsorbing Species)

สารเคมีหลายชนิดทำปฏิกิริยากับสปีชีส์ที่ไม่ดูดกลืนรังสีให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีและดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล สารเคมีเหล่านี้ยังใช้ทำปฏิกิริยากับสปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสี (ไอออนโลหะแทรนซิชัน) ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีซึ่งมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์สูง

ตัวกระทำเชิงซ้อน (Complexing agents) ใช้หาสปีชีส์อนินทรีย์ได้ เช่น ไอออนไธโอไซยาเนต ใช้หา เหล็ก โคบอลต์และโมลิบดีนัม แอนไอออนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใช้หาไทเทเนียม แวเนเดียม และโครเมียม ไอออนไอโอไดด์ใช้หาบิสมัท แพลเลเดียมและเทลลูเรียม ตัวกระทำคีเลตอินทรีย์ทำปฏิกิริยากับแคทไอออนให้สารเชิงซ้อนที่มีสี เช่น โอไธฟีแนนทรอลีนใช้หาเหล็ก ไดเมทิลไกลออกซีมใช้หานิกเกิล ไดเอทิลไทโอคาร์บอเนตใช้หาทองแดงและไดฟลีนิลไทโอคาร์บาโซนใช้หาตะกั่ว

วิธีการทดลอง (Procedure Details)

ขั้นตอนการวิเคราะห์โฟโตเมตริกหรือสเปกโทรโฟโตเมตริกขึ้นกับสภาพการทดลอง การเตรียมเคอร์ฟมาตรฐานระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น ทำได้โดย

1. **การเลือกความยาวคลื่น** (Selection Wavelength) การวัดการดูดกลืนโดยวิธีสเปกโทรโฟโต จะวัดพีคดูดกลืนตรงความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนสูงสุด เนื่องจากบริเวณนี้แอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้สูงสุด (การเปลี่ยนแอบซอร์แบนซ์ต่อหน่วยความเข้มข้นมีค่ามากที่สุด) และมีสภาพไวในการวิเคราะห์สูงสุดด้วย เคอร์ฟบริเวณนี้ค่อนข้างราบ ดังนั้น เมื่อความยาวคลื่นที่ใช้ในการทดลองเปลี่ยนไปเล็กน้อย แอบซอร์แบนซ์ที่วัดก็ไม่เปลี่ยนไปมากนัก (กฎของเบียร์ยังใช้ได้) สเปกตรัมดูดกลืนที่ได้ยังใช้หาข้อมูลในการพิจารณาการเลือกฟิลเตอร์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

2. **ตัวแปรที่มีผลต่อแอบซอร์แบนซ์** (Variable that influence Absorbance) ตัวแปรที่มีผลต่อสเปกตรัมดูดกลืนของสาร ได้แก่ ตัวทำละลาย พีเอชของสารละลาย อุณหภูมิ ความเข้มข้นของอิเล็กทรอไลต์และสารที่รบกวน การวิเคราะห์จึงต้องควบคุมสภาพการทดลอง

3. **การทำความสะอาดและการจับเซลล์** (Cleaning and Handing of Cells) การวิเคราะห์โดยวิธีสเปกโทรโฟโตต้องใช้เซลล์ที่ใส่สารเหมือนกัน ก่อนใช้เซลล์ควรหาแฟกเตอร์ของเซลล์ไว้ (แฟกเตอร์นี้อาจเกิดจากรอยขีดข่วน และการกัดกร่อน) ก่อนวัดแอบซอร์แบนซ์ให้เช็ดภายนอกเซลล์ให้สะอาดด้วยกระดาษเช็ดเลนซ์ที่ชุบด้วยเมทานอลระดับขั้นสเปกโทร หลังจากเช็ดเซลล์เสร็จทิ้งให้เมทานอลระเหยจากผิวเซลล์ การเช็ดเซลล์แบบนี้ดีกว่าใช้กระดาษเช็ดเลนส์ธรรมดา

4. **การหาความสัมพันธ์ระหว่างแอบซอร์แบนซ์และความเข้มข้น** (Determination of the Relationship between Absorbance and Concentration) เมื่อเลือกสภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้แล้วเตรียมสารละลายมาตรฐานอีกชุดหนึ่ง วัดแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายมาตรฐานชุดนี้ พล็อตเคอร์ฟระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น จากเคอร์ฟนี้ใช้หาสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารได้

วิธีเติมสารมาตรฐาน (Standard Addition Method) ถ้าสารที่ต้องการวิเคราะห์มีสปีชีส์อื่นปนอยู่ และสปีชีส์ที่ปนอยู่มีผลต่อแอบซอร์แบนซ์ของสารที่สนใจ เช่นแอบซอร์แบนซ์ของสารเชิงซ้อนไอออนโลหะมีค่าลดลงเมื่อมีไอออนซัลเฟตและฟอสเฟตปนอยู่ ผลของเมทริกซ์เนื่องจากซัลเฟตและฟอสเฟตแก้โดยการเติมสารทั้งสองนี้ลงในสารมาตรฐานโดยให้มีปริมาณเท่ากับสารตัวอย่าง การเตรียมสารมาตรฐานให้มีสมบัติเหมือนตัวอย่างดิน ทราย พืช แร่ ทำได้ยากหรือทำไม่ได้เลย จึงนิยมใช้วิธีเติมมาตรฐานเพื่อแก้ผลของเมทริกซ์

วิธีเติมสารมาตรฐาน สารมาตรฐานที่ใช้ควรมีสมบัติเหมือนกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ทุกอย่าง เพื่อลดปัญหาอันเนื่องมาจากเมทริกซ์ที่อยู่ในสารตัวอย่าง เช่นแอบซอร์แบนซ์ของไอออน โลหะที่เกิดสารเชิงซ้อนที่มีสีมีค่าลดลงเมื่อมีไอออนซัลเฟตและฟอสเฟตปนอยู่ เนื่องจากไอออนเหล่านี้ไปดึงไอออนโลหะออกจากตัวกระทำเชิงซ้อน ปกติทำให้สารมาตรฐานมีสมบัติคล้ายกับสารตัวอย่างทำได้ยาก เช่นตัวอย่างพวก ดิน แร่ และพืช การวิเคราะห์ตัวอย่างเหล่านี้จึงใช้วิธีเติมสารมาตรฐานเพื่อลดปัญหาที่เกิดจากเมทริกซ์

วิธีเติมสารมาตรฐานนิยมใช้กับวิธีสเปกโทรและสเปกโทรโฟโต วิธีนี้เติมสารมาตรฐานหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งความเข้มข้นลงในสารตัวอย่างที่มีปริมาณแน่นอน เจือจางสาร

ละลายนี้จนมีปริมาตรแน่นอน นำไปวัดแอบซอร์แบนซ์

ถ้าใช้ปริมาณสารตัวอย่างไม่แน่นอน เช่นใช้ปริมาตรสารตัวอย่าง V_X และมีความเข้มข้น C_Xใส่ขวดปริมาตรที่มีปริมาตร V_tแต่ละขวดใส่สารมาตรฐานปริมาณต่าง ๆ และสารนี้มีความเข้มข้น C_sเจือจางสารละลายในขวดปริมาตรจนมีปริมาตรแน่นอน นำสารละลายไปวัดแอบซอร์แบนซ์ ถ้าสารละลายเชื่อกฎของเบียร์จะได้

$$As = \frac{\in b V_x C_x}{V_t} + \frac{\in b V_s C_s}{V_t} \qquad .....(5.1)$$

จากการพล็อต A_s กับ V_s ได้เคอร์ฟเส้นตรง

$$As = \alpha + \beta V_s$$

ความชัน β และจุดตัด α หาได้จาก

$$\beta = \frac{\in bC_s}{V_t}$$

และ

$$\alpha = \frac{\in bV_xC_x}{V_t}$$

C_x หาได้จากอัตราส่วนของ α ต่อ β และค่า C_s, V_x และ V_s ดังนั้น

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\in bV_xC_x/V_t}{\in bC_s/V_t} = \frac{V_xC_x}{C_s}$$

หรือ

$$C_X = \frac{\alpha C_s}{\beta V_x} \qquad .....(5.2)$$

การประมาณค่าเบี่ยงแบบมาตรฐานของ C_X หาได้จากการสมมติว่าความไม่แน่นอนของ C_s, V_s และ V_t ตัดทิ้งได้เมื่อเทียบกับ α และ β แวเรียนสัมพัทธ์ (relative variance) ของผลที่ได้ $(S_c/C_X)^2$ มีค่าเท่ากับผลรวมของแวเรียนของ α และ β

$$\left(\frac{S_c}{C_x}\right)^2 = \left(\frac{S_r}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{\beta}\right)^2$$

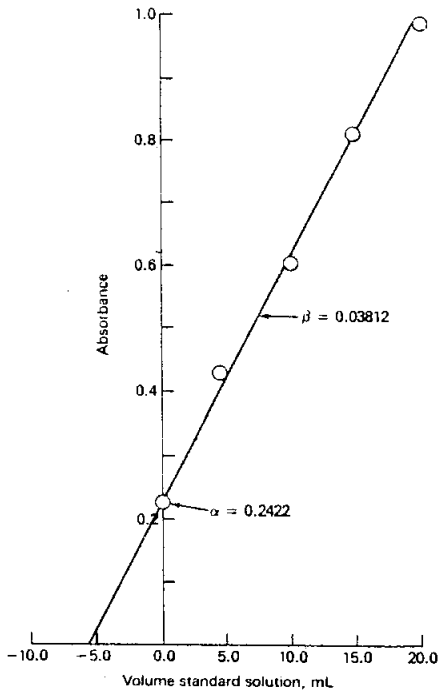
S_r คือค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเกี่ยวกับการถดถอย เมื่อทำการถอดรากที่สองได้

$$S_c = C_x \sqrt{\left(\frac{S_r}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{\beta}\right)^2} \qquad .....(5.3)$$

ตัวอย่าง ปิเปตตัวอย่างน้ำธรรมชาติ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ขวดปริมาตร 50.00 ลูกบาศก์เซนติเมตรห้าใบ ปิเปตต์สารละลายมาตรฐาน F_e^{3+} 11.1 ส่วนในล้านส่วน 0.00, 5.00, 10.00, 15.00 และ 20.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในขวดทั้งห้า ใส่สารละลายไอออนไทโอไซยาเนตมากเกินพอเพื่อให้ได้สีแดงของสารเชิงซ้อน $Fe(SCN)^{2+}$ เจือจางสารละลายในขวดทั้งห้าด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร วัดแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายในขวดทั้งห้าโดยใช้มาตรแสง เมื่อใช้ฟิลเตอร์เขียวได้แอบเซอร์แบนซ์ 0.215, 0.424, 0.685, 0.826 และ 0.967 ตามลำดับ (เซลล์ 0.982 เซนติเมตร) (ก) จงหาความเข้มข้น F_e^{3+} ในน้ำ ตัวอย่างน้ำ (ข) จงคำนวณค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความชัน ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานถดถอย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มข้น F_e^{3+}

(ก) จากโจทย์นี้ C_S = 11.1 ส่วนในล้านส่วน V_X = 10.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ V_t = 50.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อนำข้อมูลไปพล็อตเคอร์ฟรูป 5-15 แสดงว่าสารละลายเชื่อกฎของเบียร์

จากรูป 5 – 15 จากสมการ $A = \alpha + \beta V_S$ หาค่า β ได้ 0.03812, α = 0.2422



รูป 5-15 *ข้อมูลสำหรับวิธีการเติมสารมาตรฐาน เพื่อหา* F_e^{3+} *โดยให้เกิดสารเชิงซ้อนกับ* SCN^-

$A = 0.2422 + 0.03812\ V_S$

แทนค่านี้ลงในสมการ $C_X = \frac{\alpha C_S}{\beta V_X}$

$$C_X = \frac{0.2422 \times 11.1}{0.03812 \times 10.00} = 7.05$$ ส่วนในล้านส่วน F_e^{3+}

รูป 5-15 *ข้อมูลของวิธีการเติมสารมาตรฐานใช้หา* F_e^{3+} *ในรูปสารเชิงซ้อน* SCN^-

(ข) ใช้สมการ $S_r = \sqrt{\frac{S_{YY} - \beta^2 S_{XX}}{n-2}}$ และ $S\beta = \sqrt{S_r^2 / S_{XX}}$

หาค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความชันรอบ การถดถอยได้

$S_r = 0.045$ และ $S_c = 0.0029$

แทนค่าทั้งสองนี้ลงในสมการ 5-3 ได้

$$S_C = 7.05 \sqrt{\left(\frac{0.045}{0.2422}\right)^2 + \left(\frac{0.0029}{0.0381}\right)^2}$$

$$= 0.2$$ ส่วนในล้านส่วน F_e^{3+}

ถ้าต้องการประหยัดเวลาและสารตัวอย่าง ใช้ข้อมูลเพียงสองจุด โดยเติมสารมาตรฐานลงในสารตัวอย่าง และใช้ข้อมูลจากสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน+สารตัวอย่าง แล้วใช้สมการ

$$A_1 = \frac{\in b V_X C_X}{V_t}$$

$$A_2 = \frac{\in b V_X C_X}{V_t} + \frac{\in b V_S C_S}{V_t}$$

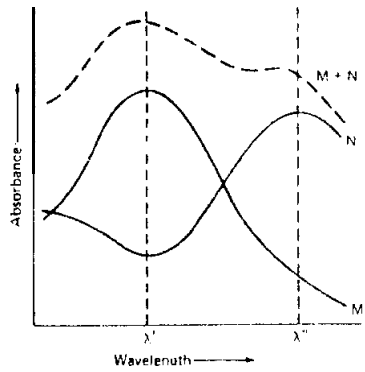
A_1 และ A_2 แทนแอบซอร์แบนซ์ของสารตัวอย่างที่ถูกเจือจาง และสารตัวอย่าง+สารมาตรฐานที่ถูกเจือจาง ตามลำดับ นำสมการที่หนึ่งไปหารสมการที่สองแล้วจัดสมการใหม่จะได้

$$cx = \frac{A_1 C_S V_S}{(A_2 - A_1) V_X}$$

$$= \frac{0.215 \times 11.1 \times 5}{(.424 - ,215) \times 10}$$

$$= 2.7$$ ส่วนในล้านส่วน

การวิเคราะห์ของผสมที่มีสารดูดกลืนมากกว่าหนึ่งชนิด (Analysis of Mixtures of Absorbing Substances) แอบซอร์แบนซ์รวมของสารละลายที่ความยาวคลื่นที่กำหนดให้มีค่าเท่ากับผลรวมของแอบซอร์แบนซ์ของแต่ละองค์ประกอบที่มีอยู่ ความสัมพันธ์นี้ใช้ในการวิเคราะห์ส่วนต่าง ๆ ที่มีในของผสมแม้ว่าสเปกตรัมของของผสมซ้อนทับกัน เช่นสเปกตรัมของ M และ N ดังรูป 5 – 16 M และ N ดูดกลืนรังสีคนละความยาวคลื่น การวิเคราะห์ของผสมโดยวิธีนี้จึงต้องวัดที่สองความยาวคลื่น λ' และ λ''



รูป 5-16 *สเปกตรัมดูดกลืนของของผสมสองชนิด*

ที่ λ'

$$A' = \in'_m b\, C_m + \in''_n b\, C_n \qquad (5.4)$$

ที่ λ''

$$A'' = E''_m b\, C_m + \in''_n b\, C_n \qquad .....(5.5)$$

ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ทั้งสี่ $\in'_m$, $\in'_n$, $\in''_m$ และ $\in''_n$ หาได้จากสารละลายมาตรฐาน M และ N หรือจากความชันที่ได้จากเคอร์ฟการพล็อตตามกฎของเบียร์ แอบซอร์แบนซ์ของของผสม A′ และ A″ หาได้จากการทดลอง b ความหนาของเซลล์ จากสองสมการข้างบนความเข้มข้นของแต่ละองค์ประกอบในของผสม (C_m และ C_n) หาได้ การวิเคราะห์จะมีความแม่นมากที่สุดเมื่อเลือกความยาวคลื่นตรงบริเวณที่มีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ต่างกันมากที่สุด ของผสมที่มีสปีซีส์ที่ดูดกลืนรังสีมากกว่าสองชนิดก็ทำได้แต่ความเข้มข้นที่หาได้ไม่ถูกต้องนัก

ตัวอย่าง ตัวอย่างเหล็กกล้าหนัก 0.246 กรัม นำเอาสารตัวอย่างนี้มาละลายในกรดและเจือจางจนมีปริมาตร 250 ลูกบาศก์เซนติเมตรเพื่อวิเคราะห์โครเมียมและแมงกานีส นำสาร

ละลายนี้มา 50 ลูกบาศก์เซนติเมตรเติมโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตที่มี Ag^+ ปนอยู่เพื่อเปลี่ยนโครเมียมและแมงกานีสเป็นไดโครเมตและเปอร์แมงกาเนต เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร วัดแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายนี้ที่ความยาวคลื่น 440 และ 545 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์หนา 1.00 เซนติเมตร วัดแอบซอร์แบนซ์ได้ 0.932 และ 0.778 จงคำนวณร้อยละของแมงกานีสและโครเมียมจากข้อมูลนี้

ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	$\in Cr_2O^{2-}_7$	$\in MnO^-_4$
	(ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร)	
440	369	95
545	11	2350

ที่ความยาวคลื่น 440 นาโนเมตร เขียนสมการการดูดกลืนรังสีรวมได้

$$0.932 = 369 \times 1.00\, C_{Cr} + 95 \times 1.00 \times C_{Mn}$$

ที่ความยาวคลื่น 545 นาโนเมตร

$$0.778 = 11 \times 1.00\, C_{Cr} + 2350 \times 1.00 \times C_{Mn}$$

จากสมการแรก

$$C_{Cr} = (0.932 - 95\, C_{Mn})/369$$

แทนค่านี้ลงในสมการที่สอง

$$0.778 \sim 369 = 11 \times 0.932 - 11 \times 95\, C_{Mn} + 2350 \times 369\, C_{Mn}$$

$$C_{Mn} = 3.20 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

แทนค่านี้ลงในสมการที่หนึ่ง

$$C_{Cr} = 2.44 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$\text{ร้อยละ Mn} = \frac{3.20 \times 10^{-4} \times \frac{250 \times 54.9 \times 100}{50}}{0.246 \times 1000}$$

$$= 0.0714$$

$$\text{ร้อยละ Cr} = \frac{2.44 \times 10^{-3} \times \frac{250 \times 52 \times 100}{50}}{0.246 \sim 1000}$$

$$= 0.051$$

ตัวอย่าง สารละลายสี X เข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรให้แอบซอร์แบนซ์ที ความยาวคลื่น 450 และ 620 นาโนเมตร เท่ากับ 0.20 และ 0.05 สารละลายสี Y เข้มข้น 1.0×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรให้แอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 450, 620 นาโนเมตร เท่ากับ 0.00 และ 0.42 จงคำนวณความเข้มข้นของสารละลายสี X และ Y ที่ให้แอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 450, 620 นาโนเมตร 0.38 และ 0.71 ตามลำดับ การทดลองนี้ใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร

คำนวณสภาพดูดกลืนโมลาร์ของแต่ละความยาวคลื่น

ที่ความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร

$$\in_X = \frac{0.20}{1.0\times10^{-3}} = 200 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

$$\in_Y = \frac{0.0}{1.0\times10^{-4}} = 0 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

ที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร

$$\in_X = \frac{0.05}{1.0\times10^{-3}} = 50 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

$$\in_Y = \frac{0.42}{1.0\times10^{-4}} = 4200 \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่แต่ละความยาวคลื่นในของผสมมีค่าเท่ากับผลรวมของแต่ละค่าแอบซอร์-แบนซ์

$$A_{450} = \in_X bC_X + \in_Y bC_Y$$

$$A_{620} = \in_X bC_X + \in_Y bC_Y$$

$$0.38 = 200\times1.0\times C_X + 0.00\times1.0\times C_Y$$

$$0.71 = 50\times1.0\times C_X + 4200\times1.0\times C_Y$$

$$cx = \frac{0.38}{200}$$

$$= 1.9\times10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$0.71 = 50C_X + 4200C_Y$$

$$C_Y \quad \frac{0.71 - 50\times 1.9x\ 10^{-3}}{4200}$$

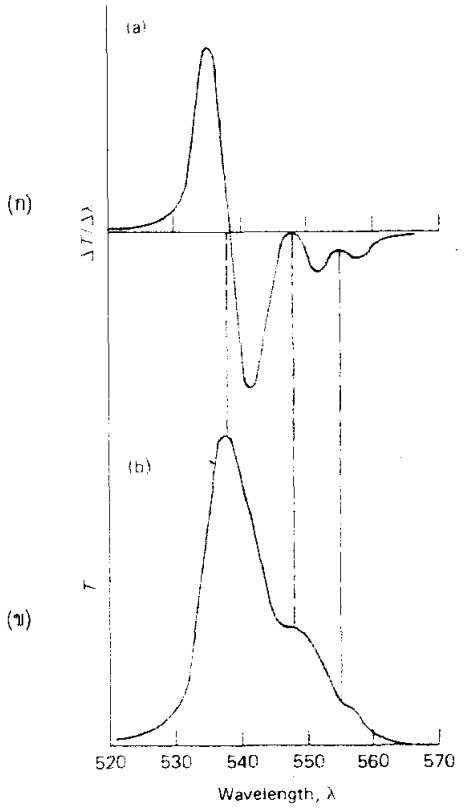
$$= 1.46\times10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

สเปกโทรโฟโตเมตริแบบอนุพันธ์และความยาวคลื่นคู่ Derivative and Dual-Wavelength Spectrophotometry

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบอนุพันธ์ได้จากการพล็อตความส่งผ่านหรือแอบซอร์แบนซ์อันดับหนึ่งหรือสองเทียบกับความยาวคลื่นเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น การพล็อตแบบนี้ให้รายละเอียดสเปกตราน้อยกว่าสเปกตราแบบธรรมดา แต่วิธีนี้ใช้วิเคราะห์ความเข้มข้นของสารที่สนใจที่มีสารรบกวนได้ง่ายและแม่นกว่า วิธีที่จะได้อนุพันธ์ของสเปกตรามีหลายแบบ แบบแรกใช้ไมโครโพรเซสเซอร์คุมสเปกโทรโฟโตมิเตอร์แบบตัวเลข อนุพันธ์ที่ได้รายงานเป็นตัวเลขแบบที่สอง ถ้าใช้เครื่องแบบเข็มวัด อนุพันธ์ของข้อมูลที่ได้ต้องผ่านวงจรออฟแอมป์ แบบที่สามใช้การมอดูเลตความยาวคลื่น ดังรูป 5 – 17 สเปกตรัมแบบนี้ได้จากสัญญาณที่ออกมาจากแทรนซ์ดิวเซอร์ของเครื่องบันทึกสเปกโทรที่มีระบบอิเล็กทรอนิกส์ที่หาอนุพันธ์ได้กับความยาวคลื่นหรือจากสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีระบบความยาวคลื่นสองชุด ดังรูป 5 – 18 อุปกรณ์ออกแบบให้มีระบบความยาวคลื่นคู่หรืออุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ ถ้าใช้ระบบความยาวคลื่นสองชุดไม่ต้องใช้เซลล์ใส่สารอ้างอิง ส่วนเซลล์ใส่สารตัวอย่างได้รับรังสีจากเกรตติงทั้งสองสลับกัน ส่วนแบบลำรังสีคู่ใช้ตัวทำแสงเอกรงค์ชุดที่หนึ่งและชุดที่สองให้รังสีผ่านสารตัวอย่างแล้วให้ผ่านสารอ้างอิงจะได้สเปกตรัม ดังรูป 5 – 17 สเปกตรัมนี้ได้จากอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ที่ปรับความยาวคลื่นของตัวทำแสงเอกรงค์ชุดที่หนึ่งให้มีค่าต่างจากตัวทำแสงเอกรงค์ชุดที่สองหนึ่งหรือสองนาโนเมตร สเปกตรัมที่ได้จากการบันทึกเช่นนี้เรียกว่าสเปกตรัมอนุพันธ์ อุปกรณ์แบบระบบความยาวคลื่นคู่นี้ใช้วิเคราะห์ปริมาณของสปีชีส์หนึ่งที่อยู่ปนกับสปีชีส์ที่สองเมื่อสเปกตรัมทั้งสองนี้อยู่ใกล้กัน การพล็อตแบบนี้ให้รายละเอียดสเปกตรัมพีคดูดกลืนสามพีคที่เคยทับกันแยกจากกัน

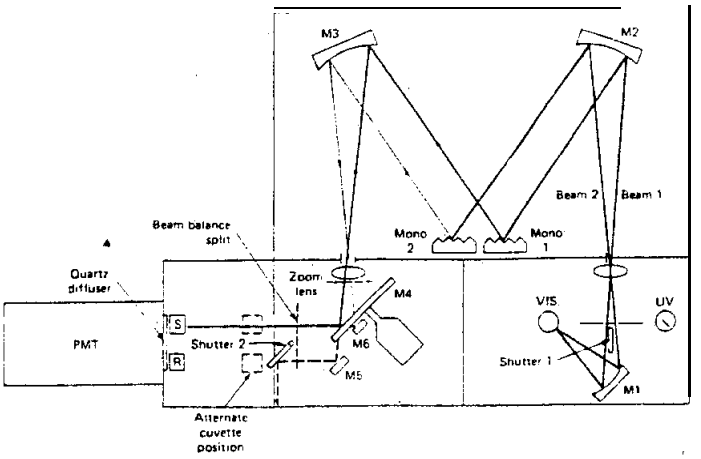
อุปกรณ์มอดูเลตความยาวคลื่น (Wavelength Modulation Devices) การมอดูเลตความยาวคลื่นมีหลายวิธี แบบแรกกวาดช่วงความยาวคลื่นสองสามนาโนเมตรให้เร็วกว่าความยาวคลื่นปกติและทำซ้ำ ๆ กันขณะสแกนสเปกตรัม แอมพลิจูดของสัญญาณกระแสสลับที่ได้จากเครื่องตรวจหาเป็นอนุพันธ์กับความยาวคลื่น

การกวาดความยาวคลื่นอย่างเร็วและซ้ำ ๆ กันได้จากการใช้วิธีเชิงกล เช่น การแกว่งกวัดหรือการสั่นกระจกเงา ช่องเล็กยาว หรือวัสดุที่ใช้กระจายรังสีของตัวทำแสงเอกรงค์



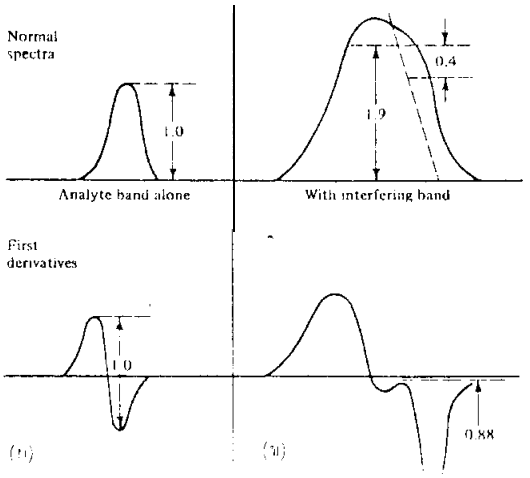
รูป 5-17 *เคอร์ฟเปรียบเทียบเคอร์ฟอนุพันธ์ (ก) กับเคอร์ฟความส่งผ่านมาตรฐาน (ข)*

การมอดูเลตความยาวคลื่นแบบที่สองใช้ระบบกระจายรังสีคู่โดยจัดให้ลำทั้งสองมีความยาวคลื่นต่างกันเล็กน้อย (1 หรือ 2 นาโนเมตร) ตกสู่เซลล์สารตัวอย่างและเครื่องตรวจหาสลับกัน วิธีนี้ไม่ใช้ลำรังสีอ้างอิง พารามิเตอร์ในแนวตั้งเป็นผลต่างระหว่างสัญญาณกระแสสลับ อนุพันธ์ของแอบซอร์แบนซ์หรือความส่งผ่านเป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่น ($\Delta A/\Delta\lambda$) รูป 5-18 เป็นแผนภูมิของอุปกรณ์ที่มีความยาวคลื่นคู่ อุปกรณ์แบบนี้ไม่ใช้เซลล์อ้างอิง ส่วนเซลล์ตัวอย่างได้รับรังสีจากตัวทำแสงเอกรงค์สองชุดสลับกัน อุปกรณ์แบบความยาวคลื่นคู่ทำงานแบบโมดความยาวคลื่นเดียวโดยให้รังสีผ่านเซลล์อ้างอิงและตัวอย่างสลับกัน



รูป 5-18 *แผนภูมิของสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่มีตัวทำแสงเอกรงค์สองชุด รังสีจากแหล่งกำเนิดถูกโฟกัสโดยกระจกเงา* M_1 *ที่จัดอยู่ก่อนช่องเล็กยาวเข้ากระจกเงาและช่องเล็กยาวที่ให้เข้าไปสู่ตัวทำแสงเอกรงค์สองชุดไม่ขึ้นแก่กัน หลังจากลำรังสีทั้งสองถูกรวมโดยกระจกเงาโค้ง 2 และเกิดการเลี้ยวเบนโดยเกรตติง* MONO 1 *และ* MONO 2 *สองรังสีจะถูกโฟกัสโดยกระจกเงา* M_3 *ที่อยู่ก่อนช่องเล็กยาวออก เมื่อรังสีออกจากช่องเล็กยาวออกจะถูกโฟกัสด้วยเลนส์ แล้วสองรังสีจะสลับกันโดยช็อพเพอร์กระจกเงา* M_4 *ระหว่างครึ่งจังหวะ รังสีจาก* MONO 1 *จะถูกสะท้อนโดยกระจกเงา* M_5 *ที่ทำหน้าที่ดักจับรังสีไว้ ส่วนรังสีจาก* $MONO_2$ *จะถูกสะท้อนโดยกระจกเงา* M_6 *ที่อยู่หลังช็อพเพอร์แบบกระจกเงา แล้วผ่านเข้าสู่เซลล์ใส่สารตัวอย่าง อีกครึ่งจังหวะรังสีจาก* MONO 1 *ถูกสะท้อนโดยกระจกเงาของช็อพเพอร์ผ่านเข้าสู่สารตัวอย่างขณะที่รังสีจาก* MONO 2 *ถูกจับไว้ สเปกตรัมที่ได้จากอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่แบบธรรมดาขัดเตอร์ 1 ถูกปรับให้สะท้อนลำรังสี 1 ออกจากช่องเล็กยาว ขณะที่ขัดเตอร์ 2 ถูกปรับให้รังสีชุดที่สองครึ่งหนึ่งผ่านเข้าสู่ตัวทำละลายที่อยู่ในอีกเซลล์หนึ่ง เครื่องตรวจหาอาจใช้สองชุดเพื่อเปรียบเทียบลำรังสีทั้งสอง*

สเปกตรัมอนุพันธ์ใช้ตรวจหา และวัดสเปกตราได้ละเอียดยิ่งขึ้น เช่นบอกความแตกต่างของสเปกตราที่คล้ายกันโดยเปลี่ยนเป็นสเปกตราใหม่ที่มีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด ใช้วิเคราะห์ปริมาณสารที่สนใจโดยพีคที่สนใจมีพีคอื่นรบกวน (ถูกรบกวนโดยเมทริกซ์) การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ไม่ต้องแยกเมทริกซ์ออก รูป 5.19 ด้านบนซ้าย เมื่อมีเฉพาะสารที่สนใจ วัดความเข้มแบบปกติได้ 1.0 ความเข้มที่ได้จากอนุพันธ์อันดับหนึ่งก็มีค่า 1.0 เช่นกัน ด้านบนขวา เมื่อมีสารรบกวนและสารนี้ให้พีคใกล้กับพีคที่สนใจ เราไม่สามารถลากเส้นที่ฐานให้ถูกต้องได้ จากรูปนี้ถ้าเราลองลากเส้นที่ฐานแบบเดาสุ่ม จะวัดความเข้มได้เพิ่ม 0.4 ซึ่งค่านี้ต่างจากค่าจริงมาก ส่วนความเข้มที่ได้จากอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (ระยะห่างระหว่างจุดสูงสุดและต่ำสุด) วัดได้ 0.88 ดังนั้นความเข้มของสารที่สนใจจึงมีค่าต่ำไปเพียง 0.12 หรือร้อยละ 12 สเปกตราอนุพันธ์ควรใช้เมื่อแถบที่รบกวนกว้างกว่าแถบที่สนใจ 2 หรือมากกว่า 2



รูป 5-19 *สเปกโทรเมตรีแบบอนุพันธ์อันดับหนึ่ง ใช้วัดปริมาณสารที่สนใจ (ก) ความเข้มของแถบแคบ ๆ มีเฉพาะสารที่สนใจ (ข) ความเข้มของสารที่สนใจถูกรบกวนโดยแมทริกซ์ซึ่งเป็นแถบกว้าง*

ดิฟเฟอเรนเชียลหรือการขยายสเกลทางสเปกโทร

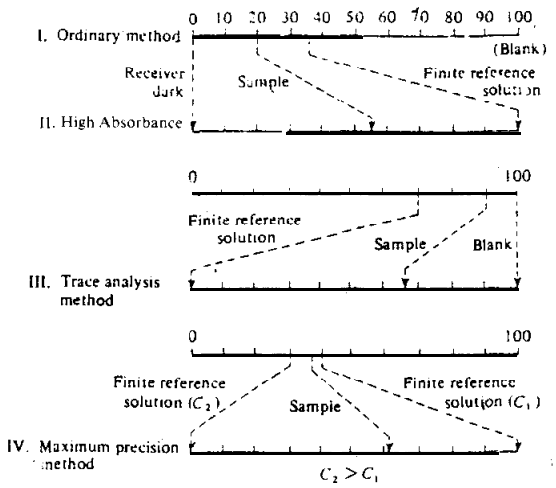
(Differential or Expanded Scale Spectroscopy)

การวัดทางสเปกโทรโดยวิธีธรรมดา (ordinary) ก่อนที่จะวัดสารมาตรฐานและสารตัวอย่างต้องปรับให้ความส่งผ่านเป็น 0 เมื่อไม่มีรังสีตกสู่เครื่องตรวจหาการปรับนี้ทำโดยใช้วัตถุดำ (occluder) หรือชัตเตอร์วางขวางทางเดินรังสี ปรับความส่งผ่านให้ตัวเลขบนหน้าปัดเป็น 100 โดยใช้ตัวทำละลายบริสุทธิ์วางขวางทางเดินรังสี การปรับความส่งผ่านให้อ่านสเกลได้ 0 และ 100 ต้องทำซ้ำ ๆ กันหลายครั้ง จากนี้วัดความส่งผ่านสารมาตรฐานหลาย ๆ ความเข้มข้นกับสารตัวอย่าง หาปริมาณสารตัวอย่างจากเคอร์ฟระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น

การหาความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้น ปริมาณรังสีที่ชนสาร P_0 ให้มีค่าคงที่ ปรับ $(dP/dPo)/(dc/c) = 0$ จากค่านี้แสดงว่า P_0 มีค่ามากเหลือเกิน (infinite) การวัดทางสเปกโทรโดยวิธีธรรมดาค่าสูงสุดของ P_0 ถูกจำกัดโดยความยาวของขดลวดโพเทนชิออมิเตอร์ ปลายหนึ่งของขดลวดตรงกับความเข้มรังสี 0 อีกปลายหนึ่งของขดลวดตรงกับความเข้มรังสีสูงสุดหรือความเข้มข้นเป็นศูนย์ การปรับสเกลความส่งผ่านให้เปลี่ยนไปทำได้โดยใช้สารละลายอ้างอิงที่มีตัวดูดกลืนรังสีที่มีความเข้มข้นต่างกันสองความเข้มข้น ปรับความส่งผ่านให้อ่านได้มากสุดเมื่อวัดสารอ้างอิงที่มีตัวดูดกลืนรังสีน้อยกว่าสารตัวอย่าง ปรับความส่งผ่านให้อ่านได้น้อยสุดเมื่อวัดสารอ้างอิงที่มีตัวดูดกลืนรังสีมากกว่าสารตัวอย่าง

จากหลักการปรับสเกลความส่งผ่านให้เปลี่ยนไปเรียกเทคนิคดิฟเฟอเรนชิเอตสเกลหรือการขยายสเกลเพื่อเพิ่มความเที่ยงในการวิเคราะห์ เทคนิคนี้ได้แก่วิธีแอบซอร์แบนซ์สูง (การดูดกลืนมาก) (high-absorbance method) วิธีแอบซอร์แบนซ์ต่ำ (การดูดกลืนน้อย) (trace-analysis method หรือ low absorbance method) และวิธีการวัดที่ให้ความเที่ยงสูง (maximum precision method)

วิธีแอบซอร์แบนซ์สูง (high absorbance) ใช้วัตถุดำหรือซัตเตอร์กั้นรังสีเพื่อปรับสเกลความส่งผ่านเป็น 0 ใช้สารละลายอ้างอิงที่มีความเข้มข้นของตัวดูดกลืนรังสีน้อยกว่าสารตัวอย่างปรับเครื่องให้อ่านความส่งผ่านเป็น 1.00 เช่น วิธีทางสเปกโทรแบบธรรมดาความส่งผ่านที่อ่านได้จากสารตัวอย่าง 0.20 สารอ้างอิงที่มีความเข้มข้นค่าหนึ่งให้ความส่งผ่าน 0.36 ใช้สารละลายอ้างอิงที่มีความเข้มข้นนี้ปรับความส่งผ่านให้อ่านได้ 1.0 จากค่านี้แสดงว่ามีการขยายสเกลสามเท่า ดังรูป 5 – 20 ความส่งผ่านที่อ่านได้จากสารตัวอย่างมีค่าเท่ากับ 0.56 เมื่อเทียบกับสารอ้างอิงนี้ แอบซอร์แบนซ์ตรงนี้มีค่า 0.25 ค่านี้ต้องรวมกับแอบซอร์แบนซ์ 0.44 ของสารอ้างอิงซึ่งมี T = 0.36 แอบซอร์แบนซ์รวมเป็น 0.70 สำหรับสารตัวอย่าง (ที่ตรงกับความส่งผ่านร้อยละ 0.2)



5-20 *ดิฟเฟอเรนเชียล (การขยายสเกล) สเปกโทรโฟโตเมตริ*

เพื่อชดเชยปริมาณรังสีจำนวนน้อยที่เข้าสู่เครื่องตรวจหาโดยวิธีการขยายสเกลอุปกรณ์ต้องมีสภาพไวเพิ่มขึ้น วิธีแรกเพิ่มกำลังขยายของเครื่องตรวจหา แต่ต้องไม่มีการเพิ่มการรบกวน วิธีทีสองเพิ่มความกว้างช่องเล็กยาวแต่ต้องไม่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของสเปกตราและความกว้างของแถบดูดกลืน วิธีการวัดการดูดกลืนรังสีที่มีปริมาณมากต้องจำกัดไม่ให้แสงอื่นลอดเข้าไป

การเพิ่มปริมาณรังสี P_O ช่วยเพิ่มให้การวัดมีความแม่นสูง วิธีการขยายสเกลจึงต้องใช้แหล่งกำเนิดรังสีที่มีความเข้มสูง ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นเป็นตัวจำกัดการวัดความส่งผ่านที่มีค่าน้อยหรือมาก (บริเวณปลายความส่งผ่าน) ที่จริงแล้วความผิดพลาดนี้ขึ้นกับแอบซอร์แบนซ์ของสารอ้างอิงที่ใช้ปรับความส่งผ่านให้อ่าน 1.0 รูป 5-20 เคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการหาความเข้มข้นที่ความส่งผ่านต่าง ๆ ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นเขียนเป็นสมการได้

$$\frac{dc}{c} = \frac{\mathbf{0.434}\, dT}{(P/P_O \log P_O/P_{sple} + (\log P_O/P)_{ref}}$$

$$\frac{\mathbf{0.434}\, dT}{(TA)_{Sple} + A_{ref}} \qquad (5.6)$$

ตำแหน่งของความผิดพลาดต่ำสุดเมื่อเลื่อนการปรับความส่งผ่านเป็น 0.1 โดยใช้สารละลายอ้างอิงที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะเปลี่ยนไป

เซลล์ที่ใช้ต้องมีทางเดินรังสีเท่ากันหรือใช้เซลล์เพียงอันเดียวในการวัดความส่งผ่านของสารละลายต่าง ๆ การลดความผิดพลาดในการวัดปริมาณทำโดยใช้วิธีชั่งน้ำหนักความเที่ยงในการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่ามาก มีค่าร้อยละ 0.01 ความเข้มข้นของสารอ้างอิงที่ใช้กับสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นไม่เท่ากันต้องเปลี่ยนไปเพื่อให้สภาพไวในการวิเคราะห์สูงขึ้น การวิเคราะห์สารที่มีปริมาณมากค่าที่ได้จะเบี่ยงเบนไปทางลบ

การวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อย (trace analysis) การเพิ่มสภาพไวในการวิเคราะห์ทำโดยจัดค่าเบี่ยงเบนไปทางบวกตามกฎของเบียร์ วิธีนี้ปรับความส่งผ่านให้อ่านได้ 1.0 โดยใช้สารละลายอ้างอิง การปรับความส่งผ่านให้อ่าน 0 ทำโดยใช้สารอ้างอิงที่มีความเข้มข้นมากกว่าสารตัวอย่างหรือใช้ฟิลเตอร์ที่มีความหนาเหมาะสม ดังรูป 5-20 วิธีสเปกโทรธรรมดาสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นมากกว่าสารตัวอย่างให้ความส่งผ่าน 0.70 สารตัวอย่างให้ความส่งผ่าน 0.90 เมื่อใช้หลักการดูดกลืนรังสีปริมาณน้อยโดยใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นมากกว่าสารตัวอย่างปรับให้อ่านความส่งผ่านได้ 0 (ขยายสเกลหลายเท่า) สารตัวอย่างให้ความส่งผ่าน 0.67

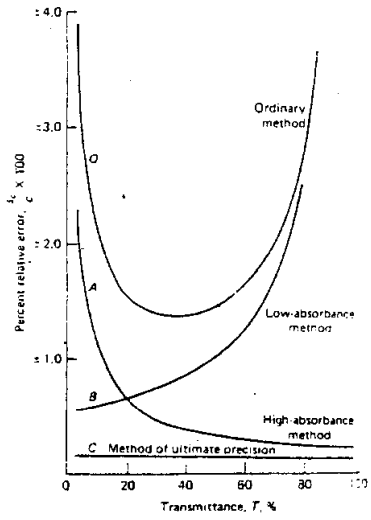
วิธีดูดกลืนรังสีปริมาณน้อยหรือแอบซอร์แบนซ์ต่ำที่ใช้ต้องมีอุปกรณ์วัดปริมาณรังสีน้อยให้อ่านความส่งผ่าน 0 (หรือวงจรปรับกระแสมืด) วงจรนี้อ่านความส่งผ่านรังสีที่มีปริมาณน้อยเป็น 0 ความเข้มข้นของสารอ้างอิงต้องปรับให้เหมาะสมกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง ความผิดพลาดในการวัดความส่งผ่านที่มีค่ามากมีค่าจำกัด ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นโดยวิธีนี้เขียนเป็นสมการได้

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434(1 - T_{ref})dT}{TA} \qquad (5.7)$$

วิธีการวัดที่มีความเที่ยงสูง (The maximum-precision) วิธีนี้เป็นการรวมวิธีการวิเคราะห์ทั้งสองวิธีเข้าด้วยกัน โดยใช้สารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นมากกว่าและน้อยกว่าสารตัวอย่างปรับความส่งผ่านให้อ่าน 0 และ 1.0 เนื่องจากช่วงความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ใช้ให้ความผิดพลาดในการวัดค่าความส่งผ่านน้อย (เคอร์ฟความผิดพลาดเรียบเกือบเป็นเส้นตรง) ดังรูป 5 – 20 ใช้สารละลายอ้างอิงที่ให้ความส่งผ่าน 0.4 ปรับเครื่องให้อ่านความส่งผ่าน 1.0 ใช้สารละลายอ้างอิงที่ให้ความส่งผ่าน 0.3 ปรับเครื่องให้อ่านความส่งผ่าน 1.0 วิธีนี้ช่วยให้การอ่านความส่งผ่านดีขึ้น (ความส่งผ่าน 0.368) โดยทำการอ่านความส่งผ่าน 10 ครั้งเพื่อให้การอ่าน 0.63 มีความเที่ยงดี ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นเขียนเป็นสมการได้

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434(T_{1ref} - T_{0ref})dT}{TA} \qquad .....(5.8)$$

วิธีนี้ใช้ได้ดีถ้าเครื่องที่ใช้มีสภาพไวและความเสถียรสูง



รูป 5-21 *ความผิดพลาดสัมพัทธ์ของการวิเคราะห์โดยสเปกโทรโฟโตเมตริก เคอร์ฟ* O *แทนวิธีวัดแบบธรรมดาเคอร์ฟ* A *ค่าแอบซอร์แบนซ์มาก สารละลายอ้างอิงมีความส่งผ่านร้อยละ 10 เคอร์ฟ* B *ค่าแอบซอร์แบนซ์น้อยสารละลายอ้างอิงส่งผ่านร้อยละ 90 เคอร์ฟ* C *อัลติเมตพรีซิชัน สารละลายอ้างอิงส่งผ่านร้อยละ 45 และ 55 ตามลำดับ* dT *เท่ากับร้อยละ 0.5 สำหรับเคอร์ฟแต่ละเคอร์ฟ*

รูป 5 – 21 เป็นการเปรียบเทียบเคอร์ฟความผิดพลาดของทั้งสามวิธีกับการวิเคราะห์แบบธรรมดา (ordinary method) เคอร์ฟ A วิธีการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่ามาก ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีแอบซอร์แบนซ์มากหรือความส่งผ่านน้อย การพล็อตเคอร์ฟของสารละลายนี้แสดงในรูป 5 – 21 เมื่อใช้วิธีเคราะห์แบบธรรมดาวัดความส่งผ่านได้ร้อยละ 0.1 ได้เคอร์ฟ 0 รูป 5 – 20 ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวิเคราะห์มีค่าเกือบร้อยละ 100 ส่วนวิธีการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่าสูงความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวิเคราะห์มีค่าน้อยดังเคอร์ฟ A ส่วนเคอร์ฟความผิดพลาดของการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่าต่ำได้เคอร์ฟ B เคอร์ฟ ความผิดพลาดสัมพัทธ์ของวิธีอัลติเมตพรีซิชันได้เคอร์ฟ C

ตัวอย่าง จากข้อมูลแอบซอร์แบนซ์ของนิกเกิล (II) ไอออนที่วัดได้จากวิธีดิฟเฟอเรนเชียลที่ความยาวคลื่น 720 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มน้ำหนักของนิกเกิล ครั้งละ 0.2 กรัมต่อ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้ววัดแอบซอร์แบนซ์โดยนิกเกิลที่มีน้ำหนักน้อยกว่าปรับศูนย์ ครั้งแรกใช้ตัวทำละลาย แอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้อยู่ในคอลัมน์ 4 สมมติว่าเคอร์ฟที่ได้เป็นเส้นตรงทุกช่วง ความชันของเคอร์ฟดูได้จากคอลัมน์ 5 ผลคูณของความชันกับน้ำหนักนิกเกิลอยู่ในคอลัมน์ 6 ผลคูณนี้เพิ่มขึ้นเรื่อยจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่งแล้วจึงลดต่ำลงอย่างช้า ๆ การวัดความเข้มข้นของนิกเกิลโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลให้ความเที่ยงสูงถ้าผลคูณของความชันและน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ถ้าผลคูณนี้ลดลงกว่าค่าสูงสุดค่าที่วัดได้ไม่ถูกต้องการวิเคราะห์จะไม่ถูกต้อง ถ้าใช้น้ำหนักสารอ้างอิงมากกว่า 1.0 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ข้อมูลดิฟเฟอเรนเชียลสเปกโทรโฟโตเมตริ

นิกเกิล 100 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ปรับสเกลเป็นศูนย์	น้ำหนักที่ใช้อ่านสเกล	ช่องเล็กยาวที่เปิดมิลลิเมตร	แอบซอร์แบนซ์	ความชันที่พล็อตจากฎของเบียร์	ผลคูณความชันกับน้ำหนักนิกเกิลที่ใช้ปรับศูนย์
0.0000	0.2002	0.034	0.735	3.67	
0.2002	0.4002	0.078	0.714	3.57	0.715
0.4002	0.6006	0.187	0.711	3.55	1.42
0.6006	0.8000	0.439	0.695	3.47	2.09

ปรับสเกลเป็นศูนย์	น้ำหนักที่ใช้อ่านสเกล	ช่องเล็กยาวที่เปิดมิลลิเมตร	แอบซอร์แบนซ์	ความชันที่พล็อตจากฎของเบียร์	ผลคูณความชันกับน้ำหนักนิกเกิลที่ใช้ปรับศูนย์
0.8000	1.0003	0.864	0.561	2.80	2.24
1.0003	1.2000	1.26	0.405	2.03	2.03
1.2000	1.4000	1.52	0.341	1.71	2.05
1.4000	1.6005	1.69	**0.278**	1.39	1.95

การวิเคราะห์เพื่อให้ผลถูกต้องทางเดินรังสีของเซลล์ที่ใช้ต้องมีค่าแน่นอน หรือใช้เซลล์เพียงอันเดียวทำการวัดค่าแอบซอร์แบนซ์

ตัวอย่าง พารา - ไนโตรอนิซอลในน้ำดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 313 นาโนเมตร และมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ log $\in$ 4.00 สารตัวอย่างหนึ่งเมื่อนำมาละลายและวัดแอบซอร์แบนซ์ วัดแอบซอร์แบนซ์ได้มากกว่าหนึ่ง การวิเคราะห์นี้ต้องการความเที่ยงจึงใช้หลักการขยายสเกลช่วยโดยใช้ชัตเตอร์ปรับ 0% T และใช้สารละลายพารา-ไนโตรอนิซอล เข้มข้น 1.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรปรับ 100% T นำสารละลายตัวอย่างเดิมไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ วัดความส่งผ่านได้ 30.2% T จงคำนวณความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง

$$A = \in bc$$

$$= 1.00 \times 10^{-4} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร} \times 1 \text{เซนติเมตร} \times 1.00 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$= 1.00$$

$$\% T = 10.0$$

การทดลองนี้ขยายสเกลไป 3 เท่า % T ของสารตัวอย่างควรอ่านได้ร้อยละ 3.0 เมื่อใช้ค่านี้ในการคำนวณช่วยหาความเข้มข้น

$$-\log T = \in bc$$

$$-0.03 = (10^4)(1.00)C$$

$$C = 1.52 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

ตาราง 5-8

วิธี	แบบ	สิ่งที่ขวางทางเดินรังสี 0% T	อินดิเคเตอร์ที่ใช้ปรับ 100%T
ธรรมดา (ordinary)	0	ซัตเตอร์	ตัวทำละลาย
แอบซอร์แบนซ์สูง	A หรือ a	ซัตเตอร์	สารละลายมาตรฐานมีความเข้มข้นน้อยกว่าสารตัวอย่าง
แอบซอร์แบนซ์ต่ำ	B หรือ b	สารละลายมาตรฐานมีความเข้มข้นมากกว่าสารตัวอย่าง	ตัวทำละลาย

องค์ประกอบของอุปกรณ์ที่ทำให้การวิเคราะห์มีความเที่ยง (Instrumental Requirements for Precision Methods) วิธีการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่าน้อย สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ต้องมีวงจรดาร์คเคอเรนต์ (dark current) เพื่อชดเชยกระแสที่มากกว่าปกติเมื่อไม่มีรังสีตกสู่เครื่องตรวจหา วิธีการวัดแอบซอร์แบนซ์ที่มีค่ามากอุปกรณ์ที่ใช้ต้องมีความสามารถในการปรับความส่งผ่านหรือจนเข็มวัดอ่านได้ร้อยละ 100 ความส่งผ่านเมื่อมีสารละลายมาตรฐานขวางทางเดินรังสี การปรับเครื่องให้อ่าน ความส่งผ่าน 1.0 อาจทำโดยเพิ่มความเข้มแหล่งกำเนิดรังสี (เพิ่มความกว้างช่องเล็กยาว) หรือเพิ่มความสามารถในการขยายกระแสของเครื่องตรวจหา ส่วนวิธีอัลติเมตพรีซิชันต้องใช้อุปกรณ์ที่มีคุณสมบัติทั้งสอง

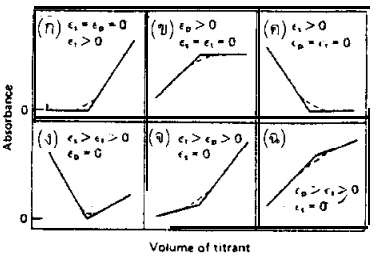
ความสามารถของสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ในการปรับความส่งผ่าน 1.0 เมื่อมีสารละลายมาตรฐานขวางทางเดินรังสียังขึ้นกับคุณภาพของตัวทำแสงเอกรงค์และความเสถียรของวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ความสามารถนี้ยังขึ้นกับความยาวคลื่น ความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีและสภาพไวของเครื่องตรวจหาที่เปลี่ยนไปขณะเปลี่ยนความยาวคลื่น ในช่วงที่ความเข้มและสภาพไวต่ำต้องเปิดความกว้างช่องเล็กยาวเพิ่มขึ้น ถ้าใช้ตัวทำแสงเอกรงค์ที่มีคุณภาพสูง ผลของการกระจายรังสี (dispersion) จะมีน้อย อีกวิธีหนึ่งใช้ระบบขยายกระแสที่มีคุณภาพสูงอุปกรณ์วัดสัญญาณผิดพลาดน้อย

การไทเทรตโดยวิธีการวัดแสง (Photometric Titrations)

โฟโตเมตริกหรือสเปกโทรโฟโตเมตริกใช้หาจุดสมมูลของการไทเทรต จุดสมมูลหาได้โดยตรงจากการไทเทรตสารละลายที่ทำปฏิกิริยากันแล้ว สังเกตการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์หรือทั้งสองอย่าง จุดสมมูลที่หาได้โดยวิธีนี้ต้องมีอย่างน้อยหนึ่งสปีชีส์ดูดกลืนรังสีตรงความยาวคลื่นที่เลือกใช้ ส่วนวิธีอ้อมวัดแอบซอร์-แบนซ์ของอินดิเคเตอร์ขณะเปลี่ยนปริมาตรของไทแทรนต์

เคอร์ฟการไทเทรต (Titration Curves)

โฟโตเมตริกไทเทรชันเคอร์ฟเป็นเคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับปริมาตรที่เปลี่ยนไป ถ้าเลือกสภาพที่ใช้ในการวิเคราะห์ถูกต้อง เคอร์ฟที่ได้จะเป็นเส้นตรงสองเส้นที่มีความชันต่างกันตัดกัน เส้นแรกแทนช่วงเริ่มต้นของการไทเทรต ช่วงหลังแทนช่วงที่เกินจุดสมมูล จุดยุติคือจุดที่เส้นตรงทั้งสองตัดกัน ดังรูป 5 – 22 รูป 5 – 22 (ก) การไทเทรตสปีชีส์ที่ไม่ดูดกลืนรังสีกับไทแทรนต์ที่มีสี (ดูดกลืน) เกิดผลิตภัณฑ์ที่ฟอกสี (ไม่ดูดกลืน) จึงได้เส้นในแนวราบตอนเริ่มต้น (แอบซอร์แบนซ์เป็นศูนย์) การดูดกลืนเพิ่มขึ้นเมื่อเกินจุดสมมูล รูป 5 – 22 (ข) การไทเทรตสปีชีส์ที่ไม่มีสีเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสี (ดูดกลืน) ตอนเริ่มต้นแอบซอร์แบนซ์เป็นศูนย์ เมื่อเกิดผลิตภัณฑ์ค่าแอบซอร์แบนซ์เพิ่มขึ้นแบบเส้นตรง เมื่อเกินจุดสมมูลผลิตภัณฑ์มีคงที่ แอบซอร์แบนซ์จึงคงที่ไม่ขึ้นกับปริมาณของไทแทรนต์ที่เติมลงไป รูป 5 – 22 (ค) การไทเทรตสารตั้งต้นที่มีสี (ดูดกลืน) กับไทแทรนต์ที่ไม่มีสี (ไม่ดูดกลืน) ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีสี ค่าแอบซอร์แบนซ์จึงลดลงจนกระทั่งเกิดจุดสมมูล ค่าแอบ-ซอร์แบนซ์เป็นศูนย์ รูป 5 – 22 (ง) การไทเทรตสารตั้งต้นที่มีสีได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ดูดกลืนรังสีโดยสารตั้งต้นมีแอบซอร์แบนซ์มากกว่าไทแทรนต์ รูป 5 – 22 (จ) การไทเทรตสารตั้งต้นที่ไม่มีสีกับไทแทรนต์ที่มีสี ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีโดยไทแทรนต์มีค่าแอบซอร์แบนซ์มากกว่าผลิตภัณฑ์รูป 5-22 (ฉ) การไทเทรตสารตั้งต้นที่ไม่มีสีกับไทแทรนต์ที่มีสี ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีโดยผลิตภัณฑ์ที่มีสีมีค่าแอบซอร์แบนซ์มากกว่าไทแทรนต์



รูป 5-22 *เคอร์ฟโฟโตเมตริกไทเทรชัน* $\in_s$, $\in_p$ *และ* $\in_t$ *แทนสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารที่ต้องการไทเทรต, ผลิตภัณฑ์และไทแทรนต์ตามลำดับ*

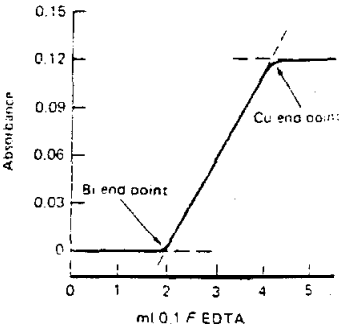
การหาจุดยุติโดยโฟโตเมตริกระบบดูดกลืนรังสีต้องเชื่อกฎของเบียร์ เคอร์ฟการไทเทรตจึงใช้หาจุดสมมูลได้ แอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้ต้องแก้ไขปริมาตรที่เปลี่ยนไปโดยคูณค่าแอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้ด้วย $(V+v)/V$ โดย V แทนปริมาตรเดิมของสารละลาย v แทนปริมาตรของไทแทรนต์ที่เติมลงไป

โฟโตเมตริกไทเทรชันทำได้โดยใช้สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ปรับปรุงให้ทางเดินรังสีผ่านภาชนะที่ทำการไทเทรต ก่อนการไทเทรตปรับสเกลเครื่องตรวจหาให้อ่านศูนย์แล้วให้รังสีผ่านสารละลายที่ทำการไทเทรตพร้อมกับปรับความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีหรือสภาพไวของเครื่องตรวจหาจนกระทั่งค่าแอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้คงที่ การหาจุดยุติจะวัดค่าแอบซอร์-แบนซ์สัมพัทธ์มากกว่าแอบซอร์แบนซ์ที่แท้จริง ปกติความเข้มของแหล่งกำเนิดรังสีและสภาพไวของเครื่องตรวจหาจะถูกคุมให้คงที่ขณะทำโฟโตเมตริกไทเทรชัน เซลล์ที่ใส่สารละลายนิยมใช้เป็นรูปทรงกระบอกและวางไว้ตำแหน่งเดิมเพื่อให้ทางเดินรังสีมีค่าคงที่

การประยุกต์โฟโตเมตริกไทเทรชัน (Application of Photometric Titration)

โฟโตเมตริกไทเทรชันให้ผลการวิเคราะห์ที่ละเอียดกว่าการวิเคราะห์โฟโตเมตริกโดยตรง เพราะข้อมูลที่ได้จากการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติมีมาก สปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสีไม่รบกวนเพราะขณะทดลองค่าแอบซอร์แบนซ์ที่วัดได้เปลี่ยนไปตลอด ปฏิกิริยาที่ใช้ในการไทรเทรตไม่จำเป็นต้องมีค่าคงที่สมดุลมากเหมือนกับการไทเทรตแบบอื่น ๆ สารละลายที่เจือจางมาก ๆ หาจุดยุติโดยวิธีนี้ได้

จุดยุติของโฟโตเมตริกใช้กับปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ทุกแบบ การไทเทรตสารเคมีที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันมักมีสเปกตราดูดกลืนเฉพาะจึงใช้สเปกตรานี้หาจุดยุติได้ อินดิเคเตอร์ชนิดกรดเบสใช้ในการไทเทรตปฏิกิริยาการสะเทินแบบโฟโตเมตริกได้ วิธีนี้ยังใช้หาจุดยุติของการไทเทรตสารเชิงซ้อนอีดีทีเอและสารอื่น ๆ ได้ รูป 5 – 23 เป็นการประยุกต์การหาจุดยุติบิสมัท (II) กับทองแดง (II) ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร แคทไอออนหนึ่งตัวและสารเชิงซ้อนดูดกลืนรังสี บิสมัสเกิดสารเชิงซ้อนไม่ดูดกลืนรังสี ช่วงแรกของการไทเทรตแอบซอร์แบนซ์เป็นศูนย์จนเกิดสารเชิงซ้อนบิสมัทสมบูรณ์ แล้วจึงเกิดสารเชิงซ้อนทองแดงซึ่งดูดกลืนรังสี ค่าแอบซอร์แบนซ์จึงเพิ่มขึ้นจนเกิดสารเชิงซ้อนทองแดงสมบูรณ์ (ถึงจุดสมมูล) ค่าแอบซอร์แบนซ์จะมีค่าคงที่เพราะมีสารเชิงซ้อนของทองแดงที่ดูดกลืนรังสีปริมาณเดิม จุดยุติที่ได้จากการวิเคราะห์โดยวิธีนี้เห็นได้ชัดเจน



รูป 5-23 *การไทเทรตโดยการวัดรังสีจากสารละลาย 2.0×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร* Bi^{3+} *และ* Cu^{2+} *100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 745 นาโนเมตร*

จุดยุติของโฟโตเมตริกยังใช้ได้กับการไทเทรตแบบการตกตะกอน ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารแขวนลอยจะทำให้ความเข้มรังสีที่วัดได้น้อยลงเนื่องจากของแข็งกระเจิง (scatter) รังสี การไทเทรตแบบนี้สภาพการตกตะกอนต้องมีความขุ่นคงที่

โฟโตแอคูสติกสเปกโทรสโกปี Photoacoustic Spectroscopy

โฟโตแอคูสติกหรือออปโตแอคูสติกสเปกโทรสโกปีเริ่มพัฒนามาตั้งแต่ปี 1970 วิธีนี้ใช้หาสเปกตรัมของแข็ง กึ่งของแข็ง หรือของเหลวขุ่นที่ดูดกลืนรังสีในช่วงอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างเหล่านี้ไม่ได้เพราะสารเหล่านี้เกิดการกระเจิงและสะท้อนรังสี

ปรากฏการณ์โฟโตแอคูสติก (The Photoacoustic effect)

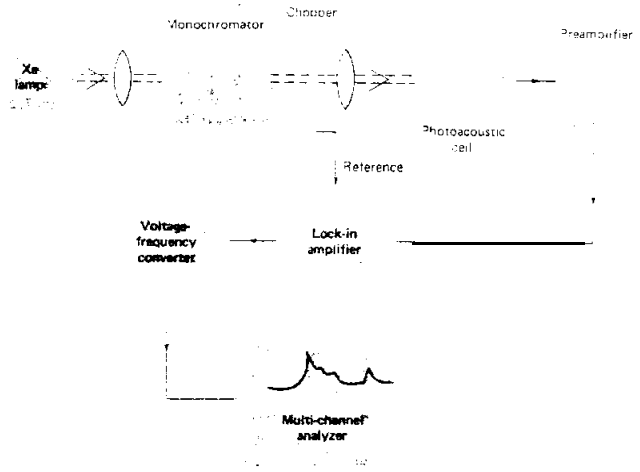
ปี 1980 อเล็กซานเดอร์เกรแฮลเบลล์และผู้ร่วมงานศึกษาผลการดูดกลืนรังสีโดยโฟโตแอคูสติกสเปกโทรสโกปี เขาใช้ตัวอย่างแก๊สใส่เซลล์ที่ปิดสนิท ผ่านลำรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวกับความยาวคลื่นที่ต้องการใช้ในการแทรนซิชัน ลำรังสีที่ผ่านเป็นแบบกระแสสลับ รังสีที่ถูกดูดกลืนทำให้แก๊สได้รับความร้อนเป็นจังหวะจึงเกิดการเปลี่ยนความดันขึ้น ๆ ลง ๆ อย่างสม่ำเสมอภายในห้องตัวอย่าง ถ้าอัตราเร็วของช็อพเพอร์ตรงกับความถี่แอคูสติกพัลส์ของความดันนี้ตรวจหาได้จากไมโครโฟนที่มีสภาพไวสูง ปัจจุบันใช้ปรากฏการณ์นี้วิเคราะห์ของแข็งและของเหลวที่ขุ่นได้ แหล่งกำเนิดรังสีอาจใช้อินฟราเรดเลเซอร์ได้

โฟโตแอคูสติกสเปกตรา (Photoacoustic Spectra)

การศึกษาโฟโตแอคูสติกของตัวอย่างของแข็ง ใส่ตัวอย่างลงในเซลล์ที่ปิดสนิทที่มีอากาศหรือแก๊สที่ไม่ดูดกลืนรังสีและไมโครโฟนที่มีสภาพไวสูง อาบรังสีเอกรงค์กระแสสลับกับสารตัวอย่าง เมื่อของแข็งดูดกลืนรังสีแบบกระแสสลับจะเกิดปรากฏการณ์โฟโตแอคูสติก เสียงที่เกิดขึ้นแปรโดยตรงกับขนาดของรังสีที่ถูกดูดกลืน รังสีที่ถูกสะท้อนและถูกกระเจิงโดยสารตัวอย่างไม่มีผลต่อไมโครโฟน (จึงไม่เกิดการรบกวน)

ปรากฏการณ์โฟโตแอคูสติกในตัวอย่างของแข็งคล้ายกับแก๊ส เพราะของแข็งที่ดูดกลืนรังสีไว้จะเกิดการผ่อนคลายแบบไม่ให้รังสีจะถ่ายโอนความร้อนเป็นจังหวะให้กับแก๊สที่อยู่รอบ ๆ ทำให้ความดันของแก๊สนี้เปลี่ยนไป ไมโครโฟนทำหน้าที่ตรวจหาความดันที่เปลี่ยนไป

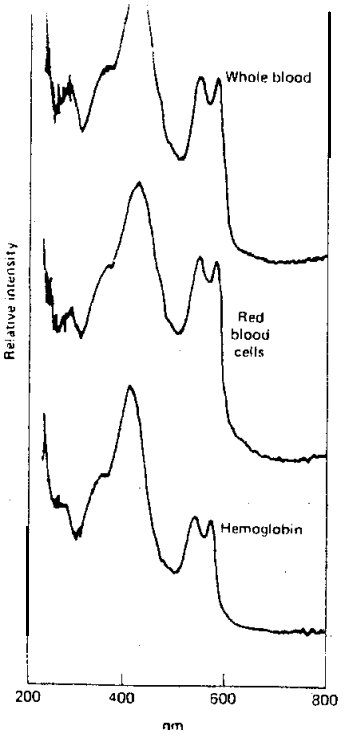
อุปกรณ์ (Instruments) รูป 5 – 24 เป็นแผนภูมิของสเปกโทรมิเตอร์โฟโตแอคูสติกแบบลำรังสีเดียว อุปกรณ์แบบนี้บันทึกสเปกตรัมแหล่งกำเนิดรังสีและสารตัวอย่างแยกจากกัน เครื่องจะนำข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมแหล่งกำเนิดรังสีไปแก้ไขให้สัญญาณที่ออกจากสารตัวอย่างเป็นสัญญาณที่ไม่ขึ้นกับความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่น อุปกรณ์แบบนี้จึงให้สัญญาณจากแหล่งกำเนิดรังสีและเครื่องตรวจหาแบบคงที่คล้ายกับอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ที่ใช้เซลล์และเครื่องตรวจหาที่เหมือนกันสองชุด สำหรับอุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยว รังสีที่ออกจากเกรตติงแบ่งเป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งแปดเปอร์เซ็นต์ให้ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาไพโรอิเล็กทริก ส่วนสอง 92 เปอร์เซ็นต์ผ่านเข้าสู่สารตัวอย่าง สัญญาณที่ออกจากเครื่องตรวจหาสารตัวอย่างจะถูกเปรียบเทียบกับเครื่องตรวจหาไพโรอิเล็กทริก สเปกตรัมที่ได้เป็นสเปกตรัมที่แก้ไขความเข้มแหล่งกำเนิดรังสีเมื่อเปลี่ยนความยาวคลื่น (ณ เวลาต่าง ๆ)



รูป 5-24 *แผนภูมิสเปกโทรมิเตอร์โฟโตแอคูสติกที่มีระบบข้อมูลแบบตัวเลข*

การประยุกต์ใช้ Applications

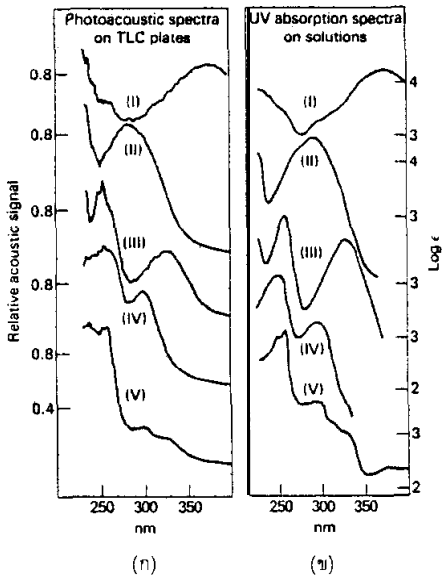
รูป 5 – 25 สเปกตราโฟโตแอคูสติกของเลือด เซลล์เม็ดเลือดแดง และฮีโมโกลบินที่สกัดจากเซลล์ ถ้าใช้สเปกโทรมิเตอร์แบบธรรมดาวิเคราะห์ตัวอย่างเหล่านี้จะมีปัญหาจากการกระเจิงแสงเนื่องจากโปรตีนและโมเลกุลไขมัน ถ้าต้องการให้ผลวิเคราะห์แม่นต้องกำจัดโปรตีนและไขมัน ถ้าใช้โฟโตแอคูสติกสเปกโทรมิเตอร์ไม่จำเป็นต้องขจัดสารที่รบกวนออก



รูป 5-25 *สเปกตราโฟโตแอคูสติกของเลือดและองค์ประกอบของเลือด*

วิธีนี้ยังนำไปประยุกต์การวิเคราะห์ สารกึ่งตัวนำ ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ เช่นสาหร่ายทะเล เนื้อเยื่อสัตว์ สารที่ใช้เคลือบผิว และผิวที่ใช้เร่งปฏิกิริยา

การวัดโฟโตแอคูสติกในช่วงกลางอินฟราเรดใช้ในการทำคุณภาพวิเคราะห์ตัวอย่างของแข็งได้



รูป 5-26 *สเปกตราของจุด* (spots) *บน* thin layer chromatogram *(ด้านซ้าย) (ด้านขวา) เป็นสารละลายของสารประกอบเดิม สารประกอบ* (I) p-*ไนโตรอนิลีน* (II) *เบนซิลลิดีนแอซีโตน* (III) *ซาลิซิลแอลดีไฮด์* (IV) *1-เททราโลน และ* (V) *ฟลูออรีน*

การหาค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์ (Dissociation constant of indicator) สเปกตราดูดกลืนของอินดิเคเตอร์กรดเบสเป็นฟังก์ชันกับพีเอช อินดิเคเตอร์ที่มีสีหลายตัวเป็นกรดอ่อน เขียนแทนด้วย HIn ในรูปกรดหรือโปรโตเนต H^+ ในรูปเบสหรือไม่ให้โปรตอน In^-

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

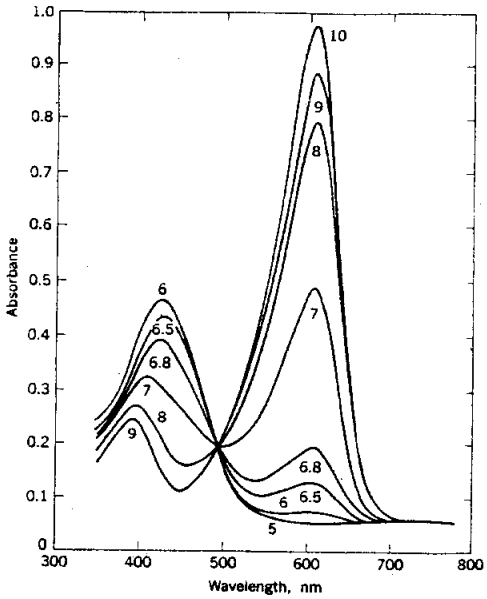
มีสีหนึ่ง มีสีอีกสีหนึ่งต่างไป

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \qquad .....(5.9)$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

อัตราส่วน $[In^-]/[HIn]$ หาได้จากค่า $[H^+]$ สารละลายที่มีความเป็นกรดต่ำ $[In^-] > [HIn]$ สารละลายมีสภาพเบส สารละลายที่มีความเป็นกรดมาก $[In^-] < [HIn]$

สารละลายมีสภาพกรด อินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูป HIn และ In^- มีสีต่างกัน $[In^-]/[HIn]$ หาได้จากค่า $[H^+]$ สเปกตราดูดกลืนของอินดิเคเตอร์เปลี่ยนแปลงไป เมื่อเปลี่ยนค่าพีเอช ดังรูป 5 – 27 สเปกตราดูดกลืนของฟีนอลเรดที่พีเอชต่าง ๆ เมื่อเพิ่มพีเอชแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 615 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น ส่วนที่ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร ค่าแอบซอร์-แบนซ์ลดลง เส้นโค้งของสารละลายพีเอชต่าง ๆ ตัดกันที่ความยาวคลื่น 496 นาโนเมตร จุดนี้เรียกจุดไอโซเบสติก (isobestic point) หรือจุดไอโซแอบซอร์ปทีพ (isoabsorptive point) ที่จุดนี้สปีซีส์ทั้งสองที่ดูดกลืนรังสีสมดุลกันและมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์เท่ากัน หรือกล่าวว่าจุดไอโซเบสติกคือจุดที่สปีซีส์ทั้งสองดูดกลืนรังสีเปลี่ยนไปมาได้ ผลรวมของปริมาณสปีซีส์ทั้งสองมีค่าคงที่



รูป 5-27 *สเปกตรัมดูดกลืนของฟีนอลเรดที่หลาย ๆ ความยาวคลื่น*

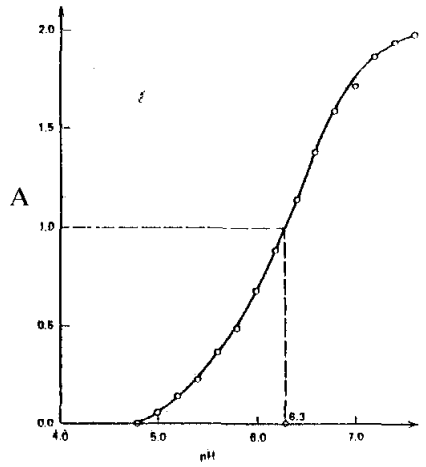
ที่จุดไอโซเบสติก

$$\epsilon_{HIn} = \epsilon_{In^-}$$

การหาค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์ทำได้โดยเลือกความยาวคลื่นที่สารละลายกรดหรือเบสดูดกลืนรังสีมากที่สุด เช่น โบรโมครีซอลเพิรเพิลที่อยู่ในรูปเบส In^- ดูดกลืนรังสีมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร เมื่อทำการเตรียมสารละลายโบรโมครีซอลเพิรเพิลที่มีพีเอชต่าง ๆ แล้วนำไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ได้ข้อมูลดังตาราง 5 – 8 นำข้อมูลจากตารางนี้ไปพล็อตเคอร์ฟได้รูป 5 – 28 เส้นในแนวราบตอนบนขวาแทนอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปเบส เส้นในแนวราบด้านซ้ายแทนอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในรูปกรด

ตาราง 5-8 พีเค คือ ค่าพีเอชที่อินดิเคเตอร์อยู่ในรูปกรดครึ่งหนึ่งและเบสครึ่งหนึ่ง ค่าแอบซอร์แบนซ์ของโบรโมครีซอลเพิรเพิลที่พีเอชต่าง ๆ โดยวัดที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร

พีเอช	แอบซอร์แบนซ์	พีเอช	แอบซอร์แบนซ์
4.8	0.000	6.4	1.144
5.0	0.051	6.6	1.373
5.2	0.143	6.8	I.587
5.4	0.229	7.0	1.716
5.6	0.363	1.2	I.873
5.8	0.486	7.4	1.945
6.0	0.672	7.6	1.973
6.2	0.887		



รูป 5-28 *เคอร์ฟค่าแอบซอร์แบนซ์ของโบรโมครีซอลเพิรเพิลที่พีเอชต่าง ๆ (วัดที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร)*

จากรูป A = 1.00 ได้

$$[HIn] = [In^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$K_a = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

อีกวิธีหนึ่งพล็อตข้อมูลให้ได้เคอร์ฟเส้นตรง เส้นตรงตัดกับแกนพีเอชให้ค่า pK_a ของอินดิเคเตอร์ วิธีนี้ให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องเพราะไม่ต้องเอาจุดที่อินดิเคเตอร์อยู่ในรูปกรดและเบสอย่างละครึ่ง วิธีนี้เรียก French curve

จาก

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$C_{In} = [HIn] + [In^-]$$

$$[HIn] = C_{In} - [In^-]$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \left(\frac{[In^-]}{C_{In} - [In^-]}\right)$$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][In^-]}{C_{In} - [In^-]}\right)$$

ที่ pH 7.6 และมากกว่า **7.6**

$$C_{In} = [In^-]$$

ให้ A ที่ pH 7.6 = A , , ,

$$A_{เบส} = \in b\, C_{In}$$

$$C_{In} = \frac{A_{เบส}}{\in b}$$

ที่จุดใด ๆ

$$A = \in b\,[In^-]$$

$$[In^-] = A/\in b$$

$$[HIn] = C_{In} - [In^-]$$

$$[HIn] = \frac{A_{เบส}}{\in b} - \frac{A}{\in b}$$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][In^-]}{C_{In} - [In^-]}\right)$$

$$K_a = [H^+] \left[\frac{\frac{A}{\in b}}{\frac{A_{เบส}}{\in b} - \frac{A}{\in b}}\right]$$

$$K_a = [H^+] \left\{ \frac{A}{A_{เบส} - A} \right\}$$

$$\log K_a = \log[H^+] + \log\left(\frac{A}{A_{เบส} - A}\right)$$

$$\log[H^+] = \log K_a - \log\left(\frac{A}{A_{เบส} - A}\right)$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{A}{A_{เบส} - A}\right)$$

$$\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right) = pK_a - pH \qquad (5.10)$$

ถ้า $\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right) = 0$

$$pH = pK_a$$

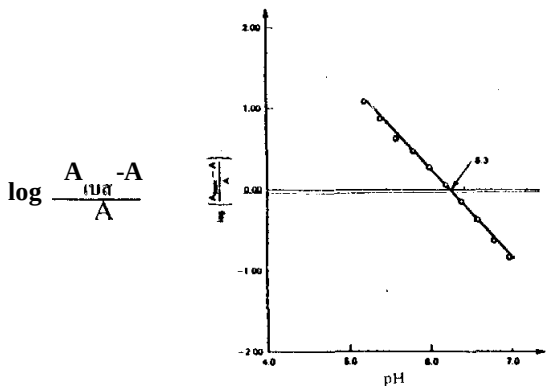
ตาราง 5-9 ค่าแอบซอร์แบนซ์กับพีเอชของโบรโมครีซอลเพิรเพิล

พีเอช	$A_{เบส} - A$	$\frac{A_{เบส} - A}{A}$	$\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right)$
5.2	1.830	12.80	1.107
5.4	1.744	1.62	0.8X2
5.6	1.610	4.44	0.647
5.8	1.483	3.06	0.486
6.0	1.301	1.94	0.287

พีเอช	$A_{เบส} - A$	$\frac{A_{เบส} - A}{A}$	$\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right)$
6.2	1.0%	1.24	0.088
6.4	0.829	0.724	0.140
6.6	0.600	0.437	-0.360
6.8	0.386	0.243	−0.613
7.0	0.257	0.150	−0.824

นำข้อมูลนี้ไปพล็อตเคอร์ฟระหว่าง $\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right)$ กับพีเอชจะได้เคอร์ฟ รูป 5 – 29

ค่าพีเอชที่ $\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right) = 0$ คือค่า pK_a ของอินดิเคเตอร์ จากรูปนี้ pK_a ของอินดิเคเตอร์มีค่า 6.3



รูป 5-29 *เคอร์ฟที่ได้จากการพล็อต* $\log\left(\frac{A_{เบส} - A}{A}\right)$ *กับพีเอชของโบรโมครีซอลเพิรเพิลที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร*

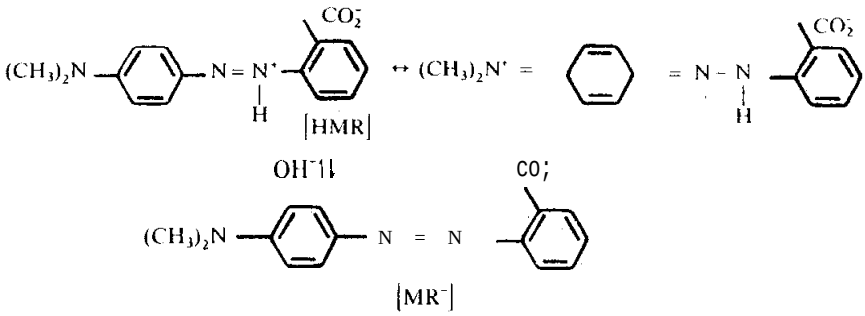
การหาค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์อีกวิธีหนึ่ง ทำได้โดย

1. หาความยาวคลื่นที่สปีชีส์กรดและเบสดูดกลืนรังสีมากที่สุด

2. เตรียมสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในสภาพกรดและเบส ควบคุมพีเอชโดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ให้มีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 0.5 หน่วยของพีเคเอ และวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่นที่สปีชีส์กรดและเบสดูดกลืนสูงสุด พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่า

แอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้นที่สองความยาวคลื่นและหาค่าคงที่ของอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในสภาพกรดและเบสที่ความยาวคลื่นทั้งสอง

3. เตรียมสารละลายอินดิเคเตอร์ที่มีความเข้มข้นเหมาะสม วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายนี้ที่สองความยาวคลื่น คำนวณความเข้มข้นของทั้งสองสปีซีส์ หาค่าพีเคเอของอินดิเคเตอร์ เช่น การหาค่าคงที่การแตกตัวของเมทิลเรด MR สารละลายอินดิเคเตอร์ที่อยู่ในสภาพกรด เขียนแทนด้วย HMR และ MR^- ในสภาพเบส



ค่าคงที่การแตกตัวของอินดิเคเตอร์

$$K = \frac{[H^+][MR^-]}{[HMR]}$$

$$\log K = \log H + \log \frac{[MR^-]}{[HMR]}$$

$$pK = pH - \log \frac{[MR^-]}{[HMR]}$$

[HMR] และ [MR^-] ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นช่วงวิสิเบิลโดยมีช่วงเปลี่ยนสีจากพีเอช 4 – 6 เมื่อวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายเมทิลเรดในสภาพกรดและเบสที่ความยาวคลื่นกรด (λ_{HMR}) และที่ความยาวคลื่นเบส (λ_{MR^-}) ปริมาณ (HMR) ต่อ (MR^-) หาได้จาก

ที่ λ_{HMR}

$$A_{\lambda HMR} = \boxed{k_{HMR} \text{ ที่ } \lambda_{HMR}}\, C_{(HMR)} + \boxed{k_{MR^-} \text{ ที่ } \lambda_{HMR}}\, C_{(MR^-)}$$

ที่ λ_{MR^-}

$$A_{\lambda MR^-} = \boxed{k_{HMR} \text{ ที่ } \lambda_{MR}}\, C_{(HMR)} + \boxed{k_{MR} \text{ ที่ } \lambda_{MR}}\, C_{(MR^-)}$$

จากสองสมการนี้ หาค่า $[HMR]$ ต่อ $[MR^-]$ ได้ แทนค่าในสมการ

$$pK = pH - \log \frac{[MR^-]}{[HMR]}$$

จะหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดได้

ตัวอย่าง เบตา-แนพทอลเป็นกรดอินทรีย์อ่อน ค่าคงที่การแตกตัวของกรดนี้อยู่ในช่วงพีเอช 9 ถึง 10 ข้อมูลที่ได้จากการทดลองอยู่ในตาราง

	log ∈ 285 **นาโนเมตร**	log ∈ 346 **นาโนเมตร**
เบตา-แนพทอล	3.49	1.00
เบตา-แนพทอเลตไอออน	3.70	3.45

ในสารละลายบัฟเฟอร์โปร่งใส (ความแรงไอออนิก 1.1 มีเบตาแนพทอล 1.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร การทดลองปรับค่าพีเอช 9.20 วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 285 และ 346 นาโนเมตร ได้ 0.373 และ 0.0981 ตามลำดับ จงคำนวณค่า pK_a ของเบตาแนพทอล (การทดลองนี้ใช้เซลล์หนา 1.0 เซนติเมตร) สารละลายเชื่อกฎของเบียร์

ที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร

$$\in_{ROH} = 3090, \in_{RO^-} = 5012$$

ที่ความยาวคลื่น 346 นาโนเมตร

$$\in_{ROH} = 10, \in_{RO^-} = 2950$$

ที่ความยาวคลื่น 285 นาโนเมตร

$$0.373 = 3090 \times 1 \times [ROH] + 5012 \times 1 [RO]$$

ที่ความยาวคลื่น 346 นาโนเมตร

$$0.0981 = 10 \times 1 \times [ROH] + 2950 \times 1 [RO^-]$$

$$[RO^-] = 3.46 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

ดังนั้น $[ROH]$ หาได้โดยเอา $[RO^-]$ แทนในสมการบน

$$[ROH] = 6.46 \times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$pKa = pH - \log \frac{[RO^-]}{[ROH_I}$$

$$pKa = 9.2 - \log \frac{(3.46 \times 10^{-5})}{(6.46 \times 10^{-5})}$$

$$= 9.47$$

การหาน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Determination) จากกฎของเบียร์

$$A = \in bc$$

$$\in = a \times MW$$

a = สภาพดูดกลืนเป็นลูกบาศก์เดซิเมตรต่อกรัมต่อเซนติเมตร

MW = น้ำหนักโมเลกุล

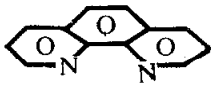
การหาอัตราส่วนโมลของลิแกนด์ต่อโลหะในสารเชิงซ้อน (Determination of Ligand/Metal Ratio in a Complex)

สารเชิงซ้อนออร์กาโนเมตัลลิกมักดูดกลืนรังสีช่วงอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล จากสมบัตินี้ใช้หาองค์ประกอบและค่าคงที่ความเสถียร (stability constant) ได้การหาอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะในสารเชิงซ้อนมีหลายวิธี

วิธีแรก วิธีอัตราส่วนโมล (mole-ratio) หรือ (Yoe-Jones)วิธีทีสอง วิธีการแปรต่อเนื่อง (continuous variation) หรือ (job's) วิธีทีสาม วิธีอัตราส่วนความชัน (slope-ratio) ทางสเปกโทร

วิธีอัตราส่วนโมล (The Mole Ratio Method หรือ Yoe-Jones) **วิธีนี้วัดค่าแอบซอร์-แบนซ์ของสารละลายหนึ่ง** (ลิแกนด์) ที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปกับสารละลายอีกชนิดหนึ่ง (metal) ที่มีความเข้มข้นคงที่ เคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับโมลของโลหะที่คงที่ต่อโมลของลิแกนด์ที่เปลี่ยนไป จะได้เคอร์ฟเส้นตรงสองเส้นตัดกัน ตรงจุดตัดจะบอกจำนวนโมลของสารที่ใช้ เคอร์ฟเส้นที่สองจะได้เป็นเส้นตรงเนื่องจากโมลของโลหะถูกใช้หมดไปจะเหลือเฉพาะลิแกนด์ และลิแกนด์นี้ต้องไม่ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นที่ใช้ เคอร์ฟเส้นตรงจะมีความชันทางบวก เช่น ไอออนเหล็กที่มีประจุสองไม่มีสีเมื่อทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ออโธฟีแนนทรอลีน (ไม่มีสี) ได้ผลิตภัณฑ์สีส้มมีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ 1100 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร

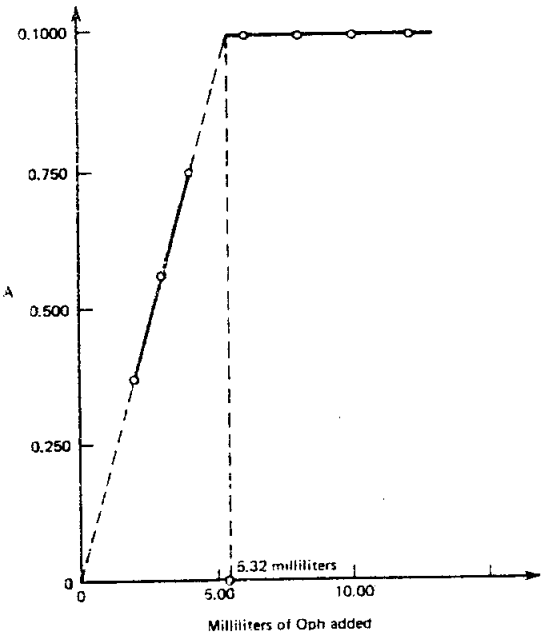
$$\underset{\text{ไม่มีสี}}{mFe^{2+}} + \underset{\text{ไม่มีสี}}{n\,oph} \rightleftharpoons \underset{\text{มีสี}}{Fe_m\,oph_n^{2+}}$$

ออโธฟีแนนทรอลีน  อิเล็กตรอนคู่อิสระที่ไนโตรเจนเกิดพันธะกับเหล็กที่มีประจุสอง

ตัวอย่าง ปิเปตต์สารละลายเหล็ก (II) เข้มข้น 100.0 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ครั้งละ 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร 7 ใบ ปิเปตต์สารละลายออโธฟีแนนทรอลีนเข้มข้น 5.05×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร 2.00, 3.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 และ 12.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดปริมาตรทั้งเจ็ดใบตามลำดับ เจือจางสารละลายในขวดปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร นำสารละลายทั้งเจ็ดใบไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ ได้ข้อมูลดังตาราง 5 – 10 จงหาอัตราส่วนโมลเหล็กต่อออโธฟีแนนทรอลีน

ขวด	ออโธฟีแนนทรอลีน 5.05×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร / ปริมาณที่เติม (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ค่าแอบซอร์แบนซ์วัดที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร
1	2.00	0.374
2	3.00	0.560
3	4.00	0.744
4	6.00	0.993
5	8.00	0.993
6	10.00	0.993
7	12.00	0.993

พล็อตเตอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับปริมาณออโธฟีแนนทรอลีนที่เติมลงไป ได้รูป 5 – 30 เมื่อต่อเส้นตรงทั้งสองออกไปจะพบกันที่จุด ๆ หนึ่ง จุดนี้เป็นจุดที่เหล็กทั้งหมดทำปฏิกิริยากับออโธฟีแนนทรอลีนเกิดสารเชิงซ้อน ปริมาณออโธฟีแนนทรอลีนที่ใช้อ่านได้จากเส้นที่ได้จากการต่อจุดไปยังแกนปริมาตร อัตราส่วนออโธฟีแนนทรอลีนต่อเหล็กหาได้จากจำนวนโมลของสารทั้งสอง



รูป 5-30 *การหาอัตราส่วนโมล* Fe^{2+} *ต่อออโธฟีแนนทรอลีนโดยวิธีอัตราส่วนโมล*

$$\frac{n}{m} = \frac{\text{จำนวนโมลออโธฟีแนนทรอลีน}}{\text{จำนวนโมลเหล็ก}}$$

$$= \frac{5.32 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 5.05 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{5.00 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times \dfrac{100 \times 10^{-3} \text{ กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{55.85 \text{ กรัมต่อโมล}}}$$

$$= \frac{3}{1}$$

ปฏิกิริยาของสารทั้งสอง

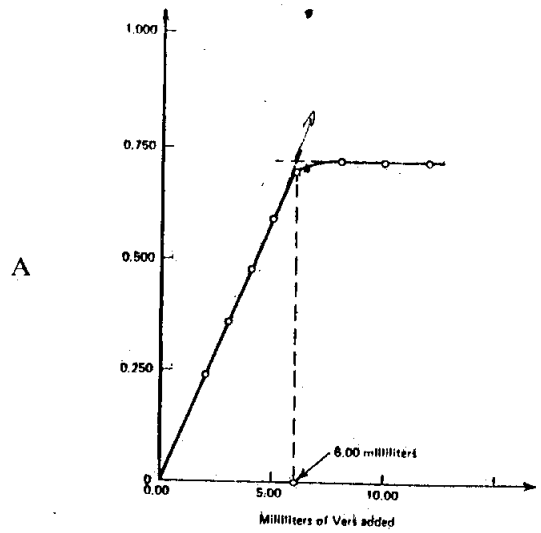
$$Fe^{2+} + 3oph \rightleftharpoons Fe\,oph_3^{2+}$$

หรือ

$$2Fe^{2+} + 6oph \rightleftharpoons Fe_2\,oph_6^{4+}$$

ตัวอย่าง ปิเปตต์สารละลายเหล็ก (II) เข้มข้น 1.00×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ครั้งละ 2.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดปริมาตร 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร 8 ใบ ปิเปตต์สารละลายแวร์ซาทิลีนเข้มข้น 1.00×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00, 10.00 และ 12.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในขวดปริมาตรทั้ง 8 ใบตามลำดับ เจือจางสารละลายทั้ง 8 ใบด้วยน้ำปราศจากไอออนจนถึงขีดปริมาตร วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายทั้ง 8 ใบ ที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์หนา 1.00 เซนติเมตร ได้ข้อมูลดังตาราง จงหาอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะและค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน

ขวด	แวร์ซาทิลีน 1.00×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาณที่เติม (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ค่าแอบซอร์แบนซ์วัดที่ความยาวคลื่น 515 นาโนเมตร
1	2.00	0.240
2	3.00	0.360
3	4.00	0.480
4	5.00	0.593
5	6.00	0.700
6	8.00	0.720
7	10.00	0.720
8	12.00	0.720



รูป 5-31 *การหาอัตราส่วนโมล* Fe^{2+} *– แวร์ซาทิลีน และค่า* K_f *โดยวิธีอัตราส่วนโมล*

พล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับปริมาณแวร์ซาทิลีนจะได้เคอร์ฟรูป 5 – 31 ต่อเส้นตรงสองเส้นไปพบกันจะได้จุดตัด ที่จุดนี้ปริมาณแวร์ซาทิลีนทำปฏิกิริยาพอดีกับเหล็ก (II) อัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะ

$$\frac{n}{m} = \frac{\text{จำนวนโมลแวร์ซาทิลีน}}{\text{จำนวนโมลเหล็ก (II)}}$$

$$= \frac{6.00 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{2.00 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= \frac{3}{1}$$

ปฏิกิริยาของสารทั้งสอง

$$Fe^{2+} + 3\ Vers \rightleftharpoons Fe\ Vers_3^{2+}$$

$$K_f = \frac{[FeVers_3^{2+}]}{[Fe^{2+}]\ [Vers]^3}$$

$[Fe\ Vers_3^{2+}]$ $[Fe^{2+}]$ และ [Vers] หาได้จากเคอร์ฟ บริเวณ A = 0.700 สารเชิงซ้อนมีการแตกตัวบางส่วน

$$A = \in b [FeVers_3^{2+}]$$

$$[FeVers_3^{2+}] = A/\in b$$

$$C_{Fe} = [Fe^{2+}] + [FeVers_3^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = C_{Fe} \quad A/\in b$$

$$C_{Vers} = [Vers] + 3\ [FeVers_3^{2+}]$$

$$[Vers] = c_{Vers} - 3\ [FeVers_3^{2+}]$$

$$= C_{Vers} \quad 3A/\in b$$

$$K_f = \frac{A/\in b}{(C_{Fe} - A/\in b)(C_{Vers} - 3A/\in b)^3}$$

หาค่า C_{Fe}, C_{Vers} และ $\in$ โดยบริเวณ A = 0.720 สารเชิงซ้อนไม่มีการแตกตัว (เกิดสารเชิงซ้อนสมบูรณ์)

$$C_{Fe} = \left[FeVers_3^{2+}\right]$$

$$= \frac{2.00\times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.00\times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{50\times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= 4.00\times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$A = \in b\left[FeVers_3^{2+}\right]$$

$$\in = \frac{0.720}{1.00 \text{ เซนติเมตร} \times 4.00\times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= 1.80\times 10^{4} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร}$$

$$C_{Vers} = 3\left[Fe\ Vers_3^{2+}\right]$$

$$= \frac{6.00\times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.00\times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{50\times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= 12.0\times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$\left[Fe\ Vers_3^{2+}\right] = 4.0\times 10^{-5} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

หาค่า K_f ตรงบริเวณ A = 0.700

$$K_f = \frac{0.70/1.80\times 10^{4}\times 1}{\left(\frac{4.00\times 10^{-5} - 0.70}{1.80\times 10^{4}\times}\right)\cdot\left(\frac{12.0\times 10^{-3\times 0.70}}{1.80\times 10^{4}\times 1}\right)}$$

$$= 9.84\times 10^{17}$$

วิธีอัตราส่วนโมลใช้ได้ดีกับสารเชิงซ้อนที่มีค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนมาก

วิธีการแปรต่อเนื่อง

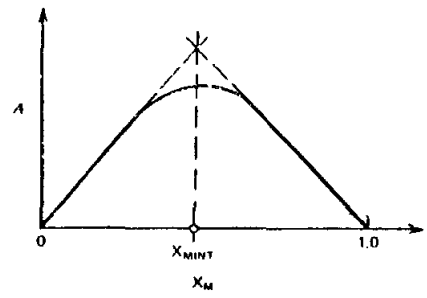
(The method of continuous variation **หรือ** Job's)

วิธีนี้ให้หาอัตราส่วนลิแกนด์กับโลหะและค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน โลหะและลิแกนด์ที่ไม่มีสี เมื่อทำปฏิกิริยากันได้สารเชิงซ้อน M_mL_n ที่มีสี

$$mM + nL \rightleftharpoons M_mL_n$$

$$K_f = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m [L]^n}$$

ถ้าสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นมีเพียงชนิดเดียว และค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนมีมาก นิยมใช้วิธีการแปรต่อเนื่อง การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ทำโดยเตรียมสารละลายที่มีโลหะและลิแกนด์ปริมาณต่าง ๆ โดยให้ผลรวมจำนวนโมลของโลหะและลิแกนด์มีค่าคงที่ สารละลายที่เตรียมมีค่าเศษส่วนโมลของโลหะและลิแกนด์หลายค่า พล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับเศษส่วนโมลของโลหะหรือลิแกนด์ จะได้เคอร์ฟรูป 5 – 32



รูป 5-32 *ตัวอย่างเคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตแบบจ็อบ (การแปรต่อเนื่อง)*

$$\text{เศษส่วนโมลของโลหะ } X_M = \frac{\text{จำนวนโมลของโลหะ}}{\text{จำนวนโมลของโลหะ+จำนวนโมลของลิแกนด์}}$$

$$\text{เศษส่วนโมลของลิแกนด์ } X_L = \frac{\text{จำนวนโมลของลิแกนด์}}{\text{จำนวนโมลของโลหะ+จำนวนโมลของลิแกนด์}}$$

$$X_M + X_L = 1$$

เมื่อต่อเส้นตรงสองเส้นจะพบจุดตัด เมื่อต่อจุดนี้ไปยังแกนราบจะได้เศษส่วนโมลของโลหะ X_M หรือเศษส่วนโมลของลิแกนด์ X_L ที่จุดนี้คือสารเชิงซ้อนที่เกิดสมบูรณ์และมีค่าแอบซอร์แบนซ์สูงสุด จุดที่เกิดจากเส้นประตัดกับเส้นโค้ง เกิดจากสารเชิงซ้อนมีการแตกตัวอัตราส่วนโมลของโลหะต่อลิแกนด์หาได้จาก

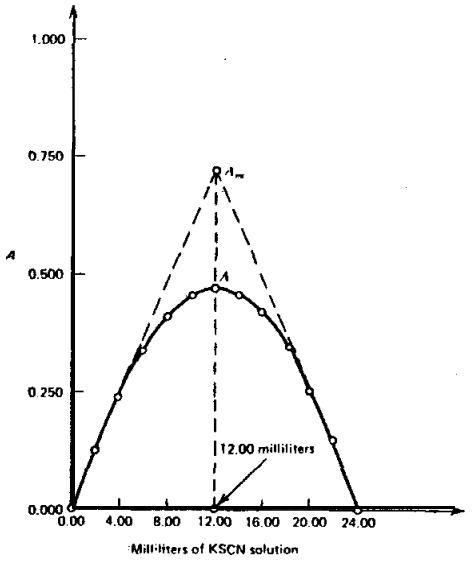
$$\frac{n}{m} = \frac{\text{เศษส่วนโมลของลิแกนด์}}{\text{เศษส่วนโมลของโลหะ}}$$

$$= \frac{X_L}{X_M}$$

เนื่องจากวิธีนี้ความเข้มข้นของโลหะและลิแกนด์มีค่าเท่ากัน ดังนั้น เศษส่วนโมลจึงหาได้จากปริมาตรของลิแกนด์หารด้วยปริมาตรของโลหะ+ปริมาตรของลิแกนด์ เคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับปริมาตรของลิแกนด์ จึงเหมือนกับเคอร์ฟที่ได้จากการพล็อตค่าแอบซอร์แบนซ์กับเศษส่วนโมล การหาค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน ดูจากตัวอย่างสารละลายเหล็กกับลิแกนด์ไทโอไซยาเนต

ตัวอย่าง สารละลายชุดหนึ่งเตรียมจากสารละลายเหล็ก (III) ไนเตรต เข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาณต่าง ๆ กับสารละลายโพแทสเซียมไทโอไซยาเนต เข้มข้น 1.0×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาณต่าง ๆ จำนวน 13 ใบ โดยคุมให้ปริมาตรของสารละลายทั้งสองเท่ากับ 24.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ข้อมูลของสารละลายชุดนี้อยู่ในตาราง จากข้อมูลนี้จงหาอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะและค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน

ขวด	$Fe(NO_3)_3$ 1.0×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	KSCN 1.0×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ค่าแอบซอร์แบนซ์
I	24.00	0.00	0.00
2	22.00	2.00	0.125
3	20.00	4.00	0.237
4	18.00	6.00	0.339
5	16.00	8.00	0.415
6	14.00	IO.00	0.460
7	12.00	12.00	0.473
8	10.00	14.00	0.460
9	8.00	16.00	0.424
10	6.00	1x.00	0.344
11	4.00	20.00	0.254
12	2.00	22.00	0.152
13	0.00	24.00	0.000



รูป 5-33 *การหาอัตราส่วน* $Fe^{3+} - SCN^{-}$ *โดยวิธีจ็อบ*

พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับปริมาณของเหล็ก (III) ไนเตรต จะได้รูป 5.33 จุดที่ได้จากการต่อเส้นตรงสองเส้นอยู่ตรงปริมาตรเหล็ก 12.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร

หาปริมาตรอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะ

$$\frac{n}{m} = \frac{\text{จำนวนโมลของลิแกนด์}}{\text{จำนวนโมลของโลหะ}}$$

$$= \frac{12.00 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{12.00 \times 10^{-3} \text{ ลูกบาศก์เดซิเมตร} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}$$

$$= 1.00$$

ปฏิกิริยาของสารนี้

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

$$K_f = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^{-}]}$$

ค่า K_f หาได้ถ้าทราบความเข้มข้นของสารทั้งสามตัว $[FeSCN^{2+}]$ หาได้จากจุดที่สารเชิงซ้อนเกิดสมบูรณ์ หรือ A = 0.720 ส่วนจุดที่ A = 0.473 สารเชิงซ้อนมีการแตกตัว (ไม่สมบูรณ์) ทั้งสองจุดนี้ปริมาตรของเหล็ก (III) และไทโอไซยาเนต (I) ที่ทำปฏิกิริยากัน มีค่าเท่ากัน และเท่ากับ 12.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$C_{Fe} = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}]$$

$$[Fe^{3+}] = C_{Fe} - [FeSCN^{2+}]$$

$$C_{SCN} = [SCN] + [FeSCN^{2+}]$$

$$[SCN^-] = C_{SCN} - [FeSCN^{2+}]$$

$$C_{Fe} = \frac{12.00 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{24.00 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

$$= 5.00 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$$C_{SCN} = \frac{12.00 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}}{24.00 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร}}$$

$$= 5.00 \times 10^{-4} \text{ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}$$

$[FeSCN^{2+}]$ หาได้จากจุดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ต่อไปพบกัน A_{ex} ที่จุดนี้มีเฉพาะสารเชิงซ้อน $[FeSCN^{2+}]$ $[FeSCN^{2+}]_{ex}$ มีค่าเท่ากับความเข้มข้นเหล็ก C_{Fe}

$$[FeSCN^{2+}]_{ex} = C_{Fe}$$

$$A_{ex} = \in b[FeSCN^{2+}]_{ex} = \in bC_{Fe}$$

A ที่วัดตรงสารเชิงซ้อนมีการแตกตัว เขียนเป็นสมการได้

$$A = \in b[FeSCN^{2+}]$$

$$\frac{A}{A_{ex}} = \frac{\in b\,[FeSCN^{2+}]}{\in b\,[FeSCN^{2+}]_{ex}} = \frac{\in b[FeSCN^{2+}]}{\in b\,C_{Fe}}$$

$$[FeSCN^{2+}] = \frac{A}{A_{ex}} C_{Fe}$$

$$A = 0.473,\ A_{ex} = 0.718$$

$$K_f = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]}$$

$$= \frac{[FeSCN^{2+}]}{(C_{Fe} - [FeSCN^{2+}])\,(C_{SCN} - [FeSCN^{2+}])}$$

$$\frac{(A/A_{ex})\,C_{Fe}}{C_{Fe}\,(1 - A/A_{ex})\,(C_{SCN} - (A/A_{ex})C_{Fe}}$$

$$K_f = \frac{0.473/0.718}{\left(1 - \frac{0.473}{0.718}\right)\left(5.00 \times 10^{-4}\ \text{โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร} - \frac{0.473}{0.718} \times 5.00 \times 10^{-4}\ \text{โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร}\right)}$$

$$\boxed{1.13 \times 10^{4}\ \text{ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมล}}$$

วิธีอัตราส่วนความชัน (The Slope-Ratio Method)

วิธีอัตราส่วนความชันใช้หาสารเชิงซ้อนที่ไม่แข็งแรง เคอร์ฟที่ได้จากการทดลองต่อให้เป็นเส้นตรงสองเส้นตัดกันไม่ได้ วิธีนี้ใช้หาค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อนไม่ได้

ฮาร์วีย์ (Harvey) และ แมนนิง (Manning) ปี 1950 เสนอวิธีหาอัตราส่วนความชันโดยใช้โลหะ M ทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ L เกิดเป็นสารเชิงซ้อน M_mL_n

$$M_m + nL \rightleftharpoons M_mL_n$$

ถ้า M และ L ไม่มีสี M_mL_n ดูดกลืนรังสี การหาอัตราส่วน n/m มีสองขั้นตอน

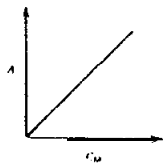
ขั้นตอนแรก เตรียมสารละลายชุดหนึ่งใส่ขวดปริมาตร โดยใส่ L ลงไปมากเกินพอเพื่อให้ความเข้มข้น L ในขวดปริมาตรทุกใบคงที่ หลังจากเติม M ลงไปปริมาณต่าง ๆ ลิแกนด์ L เติมลงไปมากพอที่จะทำให้ M ในขวดปริมาตรทุกใบเกิดสารเชิงซ้อน ความเข้มข้นที่สมดุลของสารเชิงซ้อน (M_mL_n) ในขวดปริมาตรแต่ละใบหาได้จากความเข้มข้นของโลหะ M, C_m ที่เติมลงไปแต่ละใบ

$$[M_mL_n] = C_M/m$$

วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายเชิงซ้อนในขวดปริมาตร โดยวัดที่ความยาวคลื่นที่สารเชิงซ้อนดูดกลืนรังสีสูงสุด

$$A = \in b[M_mL_n]$$
$$= \in bC_{M/m}$$

พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้น C_M จะได้รูป 5 – 34 ความชันของเคอร์ฟสัมพันธ์กับ $\in$, b และ m



รูป 5-34 *การพล็อตอัตราส่วนความชัน*

เมื่อนำ C_M มาหาร A

$$\frac{A}{C_M} = \frac{\epsilon b}{m}$$

$$\text{ความชันของโลหะ} = \frac{\Delta A}{\Delta C_M} = \frac{\epsilon b}{m}$$

ขั้นตอนที่สอง เตรียมสารละลายอีกชุดหนึ่งใส่ขวดปริมาตร โดยใส่ M ลงไปมากเกินพอเพื่อให้ความเข้มข้นของ M ในขวดปริมาตรทุกใบคงที่ หลังจากเติม L ลงไปปริมาณต่าง ๆ โลหะ M ที่เติมไปเพียงพอที่จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนในขวดปริมาตรทุกใบ ความเข้มข้นที่สมดุลของสารเชิงซ้อน $[M_mL_n]$ ในแต่ละขวด หาได้จากความเข้มข้นของ L, C_L ที่เติมลงไปแต่ละขวด

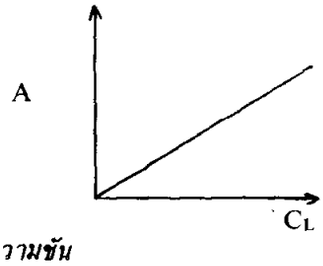
$$[M_mL_n] = \frac{C_L}{n}$$

วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายแต่ละขวดที่ความยาวคลื่นที่สารเชิงซ้อนดูดกลืนรังสีสูงสุด

$$A = \epsilon b[M_mL_n]$$

$$= \epsilon b\frac{C_L}{n}$$

พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับ C_L จะเคอร์ฟรูป 5 – 34



รูป 5-34 ***การพล็อตอัตราส่วนความชัน***

ความชันของเคอร์ฟสัมพันธ์กับ ϵ, b และ n

นำเอา C_l มาหาร A จะได้

$$\frac{A}{C_L} = \frac{\epsilon b}{n}$$

$$\text{ความชันของลิแกนด์} = \frac{\Delta A}{\Delta C_L} = \frac{\epsilon b}{n}$$

นำเอาความชัน$_2$ หารความชัน$_1$ จะได้อัตราส่วนจำนวนลิแกนด์ต่อโลหะ

$$\frac{\text{ความชันของโลหะ}}{\text{ความชันของลิแกนด์}} = \frac{\epsilon b/m}{\epsilon b/n} = \frac{n}{m}$$

ฮาร์วีย์และแมนนิงทำการทดลองโดยใช้โลหะและลิแกนด์ทำปฏิกิริยากันเกิดสารเชิงซ้อน เช่น Fe^{3+} ทำปฏิกิริยากับ 1, 2 – ไดไฮดรอกซีเบนซีน – 3, 5 – ไดซัลโฟเนตเกิดเป็นสารเชิงซ้อน สารนี้ดูดกลืนรังสีสูงสุดที่ความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ได้ข้อมูลสองชุด ข้อมูล 1 และข้อมูล 2 ที่ใช้หาอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะโดยวิธีอัตราส่วนความชันการทดลองนี้คุมปริมาณลิแกนด์ (Trn) ให้มีความเข้มข้นคงที่ 30×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ได้ข้อมูล 1 และคุมปริมาณโลหะให้มีความเข้มข้น 30×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรได้ข้อมูล 2

C_{Fe} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์
2.00×10^{-5}	0.038
4.00×10^{-5}	0.072
6.00×10^{-5}	0.109
8.00×10^{-5}	0.133
10.00×10^{-5}	0.166
12.00×10^{-5}	0.195

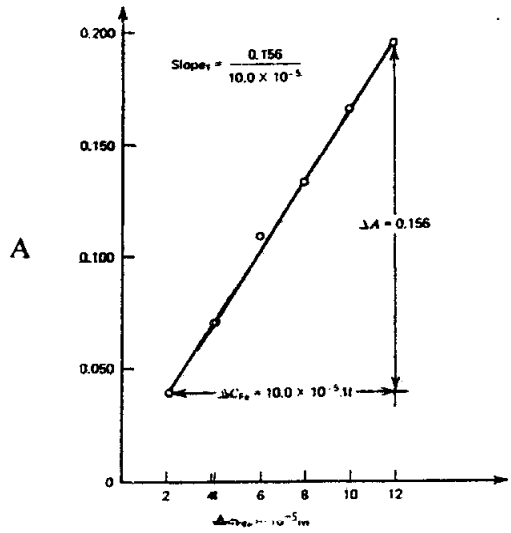
ข้อมูลนี้ใช้สำหรับความชัน $_1$ โดยความเข้มข้นของลิแกนด์คงที่ 30×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ข้อมูล 2 ใช้สำหรับหาความชัน$_2$ โดยความเข้มข้นของโลหะคงที่ 30×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

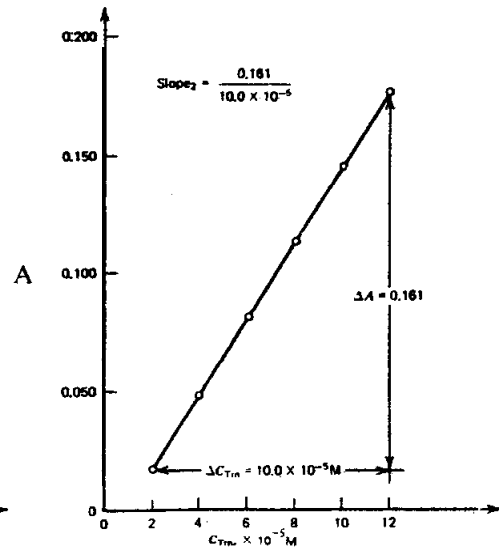
C_{Trn} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์
2.00×10^{-5}	0.017
4.00×10^{-5}	0.048
6.00×10^{-5}	0.082
8.00×10^{-5}	0.114
10.00×10^{-5}	0.147
12.00×10^{-5}	0.179

พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้นของเหล็ก โดยความเข้มข้น Trn คงที่ จะได้เคอร์ฟรูป 5 – 35

$$\textbf{ความชันของโลหะ} = \frac{0.156}{10.0 \times 10^{-5}}$$



รูป 5.35



รูป 5.36

รูป 5-35 *เคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้นของเหล็กโดยคุมให้ความเข้มข้นของ* Trn *คงที่*
รูป 5-36 *เคอร์ฟระหว่างแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้นของ* Trn *โดยคุมให้ความเข้มข้นของเหล็กคงที่*

พล็อตเคอร์ฟระหว่างค่าแอบซอร์แบนซ์กับความเข้มข้นของ Trn โดยความเข้มข้นของเหล็กคงที่ จะได้เคอร์ฟรูป 5 – 36

$$\text{ความชันของลิแกนด์} = \frac{0.161}{10.0 \times 10^{-5}}$$

$$\frac{\text{ความชัน ของโลหะ}}{\text{ความชันของลิแกนด์}} = \frac{n}{m} = \frac{0.156/10.0\times 10^{-5}}{0.161/10.0\times 10^{-5}}$$

$$= \frac{0.969}{1.0}$$

ปฏิกิริยาระหว่าง Fe^{3+} กับ Trn เกิดสารเชิงซ้อนสีน้ำเงินที่มีอัตราส่วนลิแกนด์ต่อโลหะ 1:1

$$Fe^{3+} + Trn \rightleftharpoons FeTrn^{3+}$$

แบบฝึกหัด

5 – 1. ลอการิทึมของค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของแอซีโทนในเอทานอลที่ความยาวคลื่น 366 นาโนเมตร มีค่า 2.75 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมลต่อเซนติเมตร จงคำนวณช่วงความเข้มข้นของแอซีโทนที่ต้องใช้เพื่อให้เปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านมากกว่า 10 และน้อยกว่า 90 โดยใช้เซลล์ 1.50 เซนติเมตร

5 – 2. ลอการิทึมของค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของฟีนอลในสารละลายที่ความยาวคลื่น 211 นาโนเมตร มีค่า 3.812 จงคำนวณช่วงความเข้มข้นของฟีนอลที่ต้องใช้เพื่อให้แอบซอร์-แบนซ์มีค่ามากกว่า 0.100 และน้อยกว่า 2.000 โดยใช้เซลล์ 1.25 เซนติเมตร

5 – 3. นำสารละลายควินินมา 25.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร เจือจางสารละลายนี้ด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีปริมาตร 50.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายนี้ไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 348 นาโนเมตร เซลล์ 1.00 เซนติเมตร ได้ 0.416 นำสารละลายควินินเดิมมาอีก 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่สารละลายมาตรฐานควินิน 23.4 ส่วนในล้านส่วนลงไป 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรเจือจางสารละลายจนมีปริมาตร 50.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ได้ 0.610 จงคำนวณความเข้มข้นควินินในสารตัวอย่างเป็นส่วนในล้านส่วน

5 – 4. ตัวอย่างยาฆ่าแมลง 0.681 กรัม นำมาย่อยสลายแบบเปียก แล้วเจือจางจนมีปริมาตร 200.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำไปทำการวิเคราะห์โดยวิธีการทำให้เกิดสารเชิงซ้อน ดังข้อมูลข้างล่าง

ปริมาตรสารตัวอย่าง ลูกบาศก์เซนติเมตร	รีเอเจนต์ที่ใช้ (ลูกบาศก์เซนติเมตร) $[Cu^{2+}]$ 3.00 ส่วนในล้านส่วน	ลิแกนด์	น้ำ	ค่าแอบซอร์แบนซ์ ที่ 545 นาโนเมตร (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร)
50.0	0.00	20.0	30.0	0.376
50.0	4.00	20.0	26.0	0.697

จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ทองแดงในสารตัวอย่าง

5 – 5. การหาปริมาณโคบอลต์และนิกเกิลแบบซิมูทาเนียสโดยให้สารทั้งสองเกิดสารเชิงซ้อน 8 – ควิโนลินอล ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของการดูดกลืนสูงสุด

สภาพดูดกลืนโมลาร์	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	
	365	700
ϵ_{Co}	3529	428.9
ϵ_{Ni}	3228	0.00

จงคำนวณหาความเข้มข้นของนิกเกิลและโคบอลต์ในสารละลายต่อไปนี้ โดยใช้ข้อมูล

สารละลาย	ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น (นาโนเมตร) (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร)	
	365	700
ก	0.602	0.044
ข	0.650	0.040
ค	0.796	0.027
ง	0.888	0.081
จ	0.725	0.062

5 – 6. นำสารละลายที่มีสปีชีส์ A 8.50×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ไปวัดค่าแอบซอร์-แบนซ์ ที่ความยาวคลื่น 475 และ 700 นาโนเมตร นำไปวัดโดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร ได้ 0.129 และ 0.764 และนำสารละลายสปีชีส์ B 4.65×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่นเดิมได้ 0.567 และ 0.083 จงคำนวณความเข้มข้นของ A และ B ในสารละลาย โดยใช้ข้อมูลข้างล่าง

	แอบซอร์แบนซ์ A (เซลล์ 1.25 เซนติเมตร)	
	475 นาโนเมตร	700 นาโนเมตร
ก	0.452	0.892
ข	0.864	0.448
ค	0.690	0.709
ง	0.746	0.596

5 – 7. อินดิเคเตอร์กรดเบส HIn เกิดปฏิกิริยาในสารละลายเจือจางดังนี้

$$\underset{\text{สี 1}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{\text{สี 2}}{H^+ + In^-}$$

ข้อมูลค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลาย HIn 5.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตรใน NaOH 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และ HCl 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร โดยวัดที่ความยาวคลื่น 485 และ 625 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร มีดังนี้

0.1M NaOH	A ที่ 485	= 0.052	A ที่ 625	= 0.823
0.1M HCl	A ที่ 485	= 0.454	A ที่ 625	= 0.176

ในสารละลาย NaOH อินดิเคเตอร์อยู่ในรูป In^- ในสารละลายกรด อินดิเคเตอร์อยู่ในรูป HIn

(ก) จงคำนวณสภาพดูดกลืนโมลาร์ของ In^- และ HIn ที่ 485 และ 625 นาโนเมตร

(ข) จงคำนวณค่าคงที่การแตกตัวของกรดสำหรับอินดิเคเตอร์ ถ้าอินดิเคเตอร์อยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 5.00 ให้ค่าแอบซอร์แบนซ์ 0.472 ที่ 485 นาโนเมตร และ 0.351 ที่ 625 นาโนเมตร (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร)

(ค) จงคำนวณค่า pHที่ทำให้สารละลายอินดิเคเตอร์มีค่าแอบซอร์แบนซ์ 0.530 ที่ 485 นาโนเมตร และ 0.216 ที่ 635 นาโนเมตร (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร)

(ง) สารละลายกรดอ่อนบริสุทธิ์ HX 25.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายมาตรฐานเบสแก่ 24.20 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ฟีนอลฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์) เมื่อใช้สารละลายมาตรฐานเบสแก่ 12.10 ลูกบาศก์เซนติเมตร เติมลงในสารละลายกรดชุดที่สองที่มีปริมาตร 25.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร และมีอินดิเคเตอร์ที่สนใจอยู่ นำไปวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ได้ 0.306 ที่ 485 นาโนเมตร และ 0.555 ที่ 625 นาโนเมตร (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร) จงคำนวณค่า pH และ K_a ของกรดอ่อน

(จ) จงคำนวณค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายอินดิเคเตอร์ 2.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และถูกบัฟเฟอร์ที่ pH 6.00 ที่ความยาวคลื่น 485 และ 625 นาโนเมตร

5 – 8. ความผิดพลาดสัมบูรณ์ของความส่งผ่านของมาตรแสงมีค่า 0.005 และไม่ขึ้นกับ T จงคำนวณเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นที่เกิดจาก

(ก) A = 0.642

(ข) T = 51.7 เปอร์เซ็นต์

(ค) A = 1.900

(ง) T = 0.0612

(จ) T = 99.35 เปอร์เซ็นต์

(ฉ) A = 0.0041

5 – 9. สเปกตรัมดูดกลืนของสารเชิงซ้อนบิสมัท (III) ไทโอยูเรียเกิดที่ 470 นาโนเมตร สเปกตรัมดูดกลืนของสารเชิงซ้อนบิสมัท (III) อีดีทีเอ เกิดที่ 265 นาโนเมตร จงทำนายเคอร์ฟการไทเทรตโดยใช้มาตรแสงของ

(ก) บิสมัท (III) ไทโอยูเรีย ที่ 470 นาโนเมตร

(ข) บิสมัท (III) อีดีทีเอ (H_2Y^{2-}) ที่ 265 นาโนเมตร

(ค) สารเชิงซ้อนบิสมัท (III) ไทโอยูเรียกับอีดีทีเอ ที่ 470 นาโนเมตร ดังปฏิกิริยา

$Bi(tu)^{3+}_6 + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$

(ง) ปฏิกิริยา (ค) ที่ 265 นาโนเมตร

5 – 10. จากข้อมูลนี้

$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \quad K_f = 1.0 \times 10^{25}$

$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2-} \quad K_f = 6.3 \times 10^{18}$

ระหว่างตัวทำปฏิกิริยาต่าง ๆ และผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง มีเฉพาะ CuY^{2-} ดูดกลืนที่ 750 นาโนเมตร จงอธิบายว่าทำไม Cu (II) จึงใช้เป็นอินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตโดยวิธีวัดแสงระหว่าง Fe (III) กับ H_2Y^{2-} ดังปฏิกิริยา

$$Fe^{3+} + H_2Y^{2} \rightarrow FeY^- + 2H^+$$

5 – 11. สารเชิงซ้อน Cu A_2^{2-} ดูดกลืนรังสีสูงสุดที่ 480 นาโนเมตร เมื่อมีตัวกระทำคีเลตอยู่มากเกินพอ 10 เท่า ค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารเชิงซ้อนขึ้นกับความเข้มข้นของทองแดง (II) และเชื่อกฎของเบียร์ สารละลายหนึ่งมีความเข้มข้น Cu^{2+} 2.30×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร A^{2-} 8.60×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ให้ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ 480 นาโนเมตร 0.690 (เซลล์ 1.00 เซนติเมตร) สารละลายที่มี Cu^{2+} และ A^{2-} 2.30×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร และ 5.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ให้ค่าแอบซอร์แบนซ์ 0.540 ใช้ข้อมูลนี้หาค่าคงที่การเกิด Kf ของปฏิกิริยา

$$Cu^{2+} + 2A^{2-} \rightleftharpoons Cu\,A^{2-}_2$$

5 – 12. ของผสมที่ได้จากตัวคีเลต B นิกเกิล (II) ให้สีเข้มเนื่องจาก NiB_2^{2+} สารละลายนี้เชื่อกฎของเบียร์ในช่วงความเข้มข้นกว้าง ถ้าความเข้มข้นของตัวคีเลต B มากกว่าความเข้มข้น Ni 5 เท่า จะเกิดสารเชิงซ้อน ใช้ข้อมูลข้างล่างนี้หาค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน ของปฏิกิริยา

$$Ni^{2+} + 2B \rightleftharpoons NiB_2^{2+}$$

ความเข้มข้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)		ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ 395 นาโนเมตร
Ni^{2+}	B	เซลล์ 1.00 เซนติเมตร
2.50×10^{-4}	2.20×10^{-4}	0.765
2.50×10^{-4}	1.00×10^{-3}	0.360

5 – 13. อินดิเคเตอร์ HIn มีค่าคงที่การแตกตัวของกรด 5.20×10^{-6} ที่อุณหภูมิปกติ วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ของอินดิเคเตอร์เข้มข้น 7.50×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร โดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตรในสภาพกรดแก่และเบสแก่

ความยาวคลื่น	ค่าแอบซอร์แบนซ์		ความยาวคลื่น	ค่าแอบซอร์แบนซ์	
(นาโนเมตร)	pH 1.00	pH 13.00	(นาโนเมตร)	pH 1.00	pH 13.00
420	0.535	0.050	550	0.119	0.321
445	0.657	0.068	578	0.068	0.352
450	0.658	0.076	585	0.044	0.360
455	0.656	0.085	595	0.032	0.361
470	0.614	0.116	610	0.019	0.355
510	0.353	0.223	650	0.011	0.284

จงหาความยาวคลื่นของอินดิเคเตอร์ที่ทำให้ค่าความดูดกลืนไม่เปลี่ยนเมื่อเปลี่ยนค่า pH (จุดไอโซเบสติก)

5 – 14. จงคำนวณค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายอินดิเคเตอร์ในข้อ 10 ที่ความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร ที่พีเอช 4.670, พีเอช 5.217 และพีเอช 5.806

5 – 15. จงหาค่าแอบซอร์แบนซ์ของสารละลายอินดิเคเตอร์ในข้อ 11 ซึ่งมีความชัน 1.25×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ที่ความยาวคลื่น 595 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร ที่พีเอช

ก. 5.451

ข. 6.213

ค. 5.158

5 – 16. สารละลายบัฟเฟอร์เตรียมจากสารละลายอินดิเคเตอร์ ในข้อ 11 เข้มข้น 1.25×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 450 และ 595 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร ได้

สารละลาย	ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	
	450	595
A	0.333	0.307
B	0.497	0.193
C	0.666	0.121
D	0.210	0.357

จงคำนวณค่าพีเอชของแต่ละสารละลาย

5 – 17. จะต้องใช้ฟิลเตอร์แก้วสีอะไร ในการวิเคราะห์สารละลายโดยวิธีโฟโต

ก. สารเชิงซ้อน Fe (III) ไทโอไซยาเนต สีแดง

ข. สารเชิงซ้อน Cu (II) แอมโมเนีย สีน้ำเงิน

ค. สารเชิงซ้อนสีเหลืองที่เกิดจากการเติม H_2O_2 ลงในสารละลายที่มี Ti(IV)

5 – 18. จงเขียนเคอร์ฟการไทเทรตสารละลาย **A** เข้มข้น 2.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จำนวน 50.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร กับสารละลาย M 0.00100 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

$$M + A \rightleftharpoons MA$$

ทางเดินแสงของเซลล์ 5.5 เซนติเมตร สมดุลไปทางขวาจากเดิม M 2.00, 4.00, 6.00, 14.00, 16.00 และ 18.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสปีชีส์ทั้งสามมี

	ϵ_M	ϵ_A	ϵ_{MA}
ก.	0.0	18.6	6350
ข.	762	0.0	6350
ค.	8.2	6560	0.0
ง.	6680	0.0	36.5
จ.	6680	0.0	1430

5 – 19. อินดิเคเตอร์เมทิลเรดในสภาพกรดมีสีแดงให้ค่าแอบซอร์แบนซ์สูงสุดที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร อินดิเคเตอร์ในสภาพกรดแทนด้วย HIn อินดิเคเตอร์ในสภาพเบสมีสีเหลืองแทนด้วย In^- ไม่ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นนี้ ปิเปตอินดิเคเตอร์ใส่ขวดปิเปตสารละลายบัฟเฟอร์พีเอชต่าง ๆ ลงไป วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร โดยใช้เซลล์ 1.0 เซนติเมตร ได้ข้อมูล

พีเอช	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
ค่าแอบซอร์แบนซ์	1.43	1.32	1.42	1.34	0.875	0.194	0.022	0.002	0.000

ก. จงหาค่าคงที่การแตกตัวของเมทิลเรด

ข. พีเอชช่วงเท่าใดที่อินดิเคเตอร์เปลี่ยนสี

5 – 20. ค่า pK_a ของไอออน 2 – แนพทิลแอมโมเนีย มีค่าประมาณ 4.00 สารประกอบที่ไม่มีเบสให้พีคดูดกลืนที่สองความยาวคลื่น 340 และ 280 นาโนเมตร ไอออน 2 – แนพทิลแอมโมเนียมไม่ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 340 นาโนเมตร แต่ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร จากข้อมูลนี้จงคำนวณค่า pK_a ของไอออน 2 – แนพทิลแอมโมเนียม การทดลองนี้ใช้เซลล์ 1.0 เซนติเมตร

	$\log \in_{280}$	$\log \in_{340}$
2 – แนพทีลามีน	3.82	3.32
ไอออน 2 – แนพทิลแอมโมเนียม	3.48	0.00

สารละลาย 2 – แนพทีลามีน เข้มข้น 1.00×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร มีพีเอช 3.91 วัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 280 และ 340 นาโนเมตร ได้ 0.440 และ 0.085 ตามลำดับ

5 – 21. ชั่งสารตัวอย่างกรดที่มีการแตกตัวสองครั้งมา 0.200 กรัม แล้วละลายในน้ำและเจือจางจนมีปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำมาไทเทรตกับ NaOH เข้มข้น 0.300 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ขณะที่ไทเทรตวัดค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 315 นาโนเมตร จงคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของกรดจากข้อมูลต่อไปนี้

ปริมาณ NaOH (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่ (315 นาโนเมตร)	0.62	0.57	0.53	0.47	0.44	0.41	0.39
ปริมาตร NaOH	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	
ค่าแอบซอร์แบนซ์	0.37	0.35	0.34	0.34	0.34	0.33	

5 – 22. โลหะ M เกิดสารเชิงซ้อนกับลิแกนด์ X ด้วยอัตราส่วนแน่นอน แต่ไม่ทราบสูตรของสารนี้ การทดลองหาอัตราส่วนโมลโลหะต่อลิแกนด์ในสารเชิงซ้อนโดยใช้สารละลายโลหะ M เข้มข้น 2.00×10^{-2} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรที่มีพีเอชเหมาะสม นำสารละลายนี้มาไทเทรตกับสารละลายลิแกนด์ X เข้มข้น 2.00×10^{-2} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร สารเชิงซ้อนดูดกลืนรังสีข้อมูลที่ได้จากไทเทรตลิแกนด์ที่มีปริมาณต่าง ๆ กับค่าแอบซอร์แบนซ์แสดงในตารางข้างล่าง จากข้อมูลนี้จงหาค่าคงที่การเกิดสารเชิงซ้อน

ปริมาณลิแกนด์ X (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	1.00	1.80	3.10	3.95	4.10	4.85	5.60	7.00
ค่าแอบซอร์แบนซ์	0.18	0.32	0.54	0.69	0.70	0.72	0.72	0.72

5 – 23. การวิเคราะห์โดยวิธีการแปรต่อเนื่องเพื่อหาสปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 510 นาโนเมตร เมื่อนำสารละลายเหล็ก (II) เข้มข้น 6.72×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปริมาณต่าง ๆ ดังข้อมูลในตารางข้างล่าง มาผสมกับ 1, 10 – ฟีแนนทรอลีนเข้มข้น 6.72×10^{-4} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จนสารละลายมีปริมาตรรวม 10.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร เจือจางสารละลายนี้จนมีปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร การทดลองนี้ใช้เซลล์ 1.00 เซนติเมตร

ปริมาตรเหล็ก (II) ลูกบาศก์เซนติเมตร	แอบซอร์แบนซ์	ปริมาตรเหล็ก (II) ลูกบาศก์เซนติเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์
0.00	0.000	5.00	0.565
1.00	0.340	6.00	0.450
1.50	0.510	7.00	0.335
2.00	0.680	8.00	0.223
3.00	0.794	9.00	0.108
4.00	0.680	10.00	0.000

ก. จงหาองค์ประกอบของสารเชิงซ้อน

ข. คำนวณค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารเชิงซ้อน

5 – 24. สารเชิงซ้อนหนึ่งดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร สารเชิงซ้อนนี้เกิดจาก Ti (IV) กับ 1,2–ไดไฮดรอกซีเบนซีน–3, 5– ไดซัลโฟเนต (Trn) ฮาร์วีย์และแมนนิง หาองค์ประกอบของสารเชิงซ้อนนี้โดยใช้วิธีอัตราส่วนโมล ได้ข้อมูลดังตารางข้างล่าง จงหาองค์ประกอบของสารเชิงซ้อน

ความชัน$_1$ ความเข้มข้น Trn คงที่ $= 24 \times 10^{-4}$ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร		*ความชัน*$_2$ ความเข้มข้น Ti คงที่ $= 4.0 \times 10^{-4}$ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	
C_{Ti} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์	C_{Trn} โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์
1.0×10^{-5}	0.150	2.0×10^{-5}	0.077
2.0×10^{-5}	0.291	4.0×10^{-5}	0.131
3.0×10^{-5}	0.384	6.0×10^{-5}	0.165
4.0×10^{-5}	0.495	8.0×10^{-5}	0.209
5.0×10^{-5}	0.616	10.0×10^{-5}	0.257
6.0×10^{-5}	0.752	12.0×10^{-5}	0.297

5 – 25. สารละลายโครเมียม (III) ไนเตรตชุดหนึ่งนำมาวิเคราะห์โดยวิธีปกติ โดยใช้ซัตเตอร์ปรับค่าความส่งผ่านให้อ่าน 0 และใช้ตัวทำละลายปรับค่าความส่งผ่านเป็น 1.0 การวิเคราะห์นี้วัดที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร

ก. จงคำนวณความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นแต่ละความเข้มข้นโดยสมมติว่า $\Delta T(dT) = 0.004$

ข. พล็อตข้อมูลความผิดพลาดสัมพัทธ์ในการวัดความเข้มข้นกับค่าแอบซอร์แบนซ์ การคำนวณพิจารณาผลจากช็อตน๊อยส์และจอห์นสันน๊อยส์

ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์	ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าแอบซอร์แบนซ์
แบลงค์	0	0.0300	0.357
0.0050	0.060	0.0400	0.476
0.0100	0.1 19	0.0500	0.595
0.0150	0.179	0.0600	0.714
0.0200	0.238	0.0800	0.952
0.0350	0.298	0.1000	1.190
		0.1100	1.390

5 – 26. จากโจทย์ข้อ 25 ใช้สารละลาย Cr(III) เข้มข้น 0.0500 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับค่าความส่งผ่าน 1.0 ได้ข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน	ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน
0.0500	I ,000	0.110	0.230
0.0600	0.775	0.120	0.162
0.0700	0.584	0.130	0.120
0.0800	0.453	0.140	0.097
0.0900	0.380	0. 150	0.074
0.1000	0.295		

สมมติ $\Delta T = 0.004$ พล็อตความผิดพลาดสัมพัทธ์กับค่าความส่งผ่าน

5 – 27. เมื่อใช้วิธีโลว์แอบซอร์แบนซ์วิเคราะห์สารละลายโครเมียม (III) ไนเตรต โดยใช้ Cr (III) เข้มข้น 0.100 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร เป็นสารละลายมาตรฐานปรับค่าความส่งผ่านเป็น 0 ใช้ตัวทำละลายปรับค่าความส่งผ่าน 1.0 ได้ข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน	ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน
แบลงค์	1.000	0.0500	0.197
0.0100	0.745	0.0600	0.130
0.0200	0.546	0.0700	0.077
0.0300	0.420	0.0800	0.037
0.0400	0.286	0.0900	0.012

สมมติ $\Delta T = 0.004$ พล็อตความผิดพลาดสัมพัทธ์กับค่าความส่งผ่าน

5 – 28. เมื่อใช้วิธีที่มีความเที่ยงมากวิเคราะห์สารละลาย Cr(III) ไนเตรต โดยใช้สารละลาย Cr(III) เข้มข้น 0.0500 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปรับค่าความส่งผ่าน 1.0 ใช้สารละลาย Cr(III) เข้มข้น 0.100 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ปรับค่าความส่งผ่าน 0 ได้ข้อมูลดังนี้

ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน	ความเข้มข้น Cr(III) โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร	ค่าความส่งผ่าน
0.0500	1.000	0.0800	0.247
0.0600	0.695	0.0900	0.128
0.0700	0.437	0. 1000	0.000

สมมติ $\Delta T = 0.004$ พล็อตความผิดพลาดสัมพัทธ์กับค่าความส่งผ่าน