

บทที่ 6

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

Infrared Spectroscopy

ช่วงสเปกตรัมอินฟราเรดมีความยาวคลื่นจาก 0.78 ถึง 1000 ไมโครเมตร หรือเลขคลื่น 12800 ถึง 10 ต่อเซนติเมตร อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาการดูดกลืนอินฟราเรดมักทำงานในช่วงกลางอินฟราเรด 2.5 ถึง 25 ไมโครเมตร หรือเลขคลื่น 4000 ถึง 400 ต่อเซนติเมตร

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีใช้ศึกษาโครงสร้างและพันธะของสารประกอบอินทรีย์ที่โมเลกุลมีพันธะแบบโคเวเลนต์และมีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ในโมเลกุลเนื่องจากการสั่น (vibration) หรือการหมุน (rotation) วิธีนี้ใช้ศึกษาตัวอย่าง ของแข็ง ของเหลว และ แก๊ส อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีใช้ศึกษาปริมาณได้แต่ไม่ค่อยนิยม

อินฟราเรดแบ่งได้หลายช่วง

ช่วงใกล้อินฟราเรด (near infrared) เริ่มที่เลขคลื่น 12800 ถึง 4000 ต่อเซนติเมตร แถบดูดกลืนเกิดจากโอเวอร์โทน ใช้ประโยชน์ในการทำปริมาณวิเคราะห์ของหมู่ฟังก์ชัน และศึกษาโครงสร้างโมเลกุล

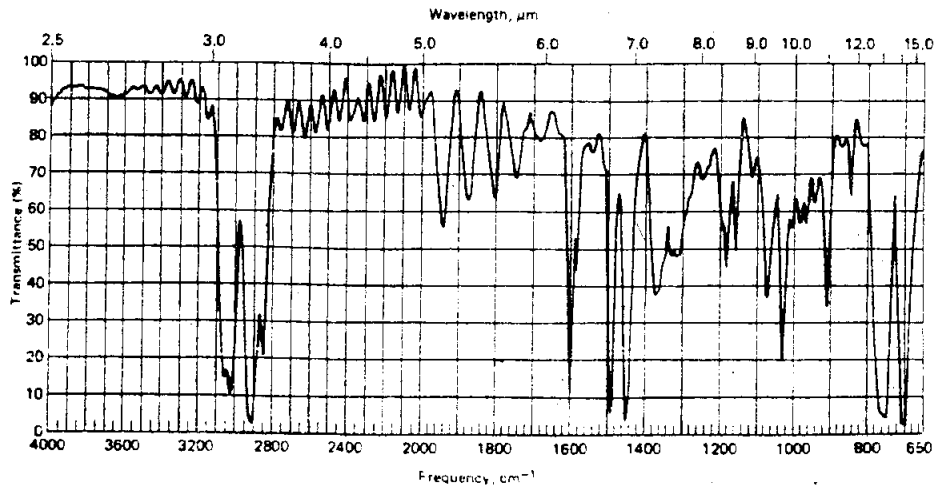
ช่วงกลางอินฟราเรด (middle infrared) เริ่มที่เลขคลื่น 4000 ถึง 200 ต่อเซนติเมตร แบ่งเป็นช่วงหมู่ความถี่ (group frequency) 4000 ถึง 1300 ต่อเซนติเมตร ช่วงนี้ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันที่ให้พีคดูดกลืน (absorption peak) ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ (finger print) 1300 ถึง 200 ต่อเซนติเมตรขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล ช่วงนี้ใช้ชี้ได้ยากจึงใช้ประโยชน์ในการทำคุณภาพวิเคราะห์

ช่วงไกลอินฟราเรด (far infrared) เริ่มที่เลขคลื่น 200 ถึง 10 ต่อเซนติเมตร ช่วงนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการแทรกนชิชั้นที่เกี่ยวกับการหมุน รวมทั้งโมดการสั่นของแลตทิซผลึก และโครงสร้างการสั่นของโมเลกุลขนาดใหญ่

สเปกตรัมอินฟราเรดได้จากการพล็อตร้อยละความส่งผ่านกับความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น ดังรูป 6-1

ทฤษฎีการดูดกลืนอินฟราเรด Theory of Infrared Absorption

สเปกตรัมรูป 6-1 แทนถึงความส่องผ่าน แกนราบแทนเลขคลื่น (ต่อเซนติเมตร) หรือความยาวคลื่น (ไมโครเมตร) โดยต่อเซนติเมตร \times ไมโครเมตร = 10000 ความถี่รังสีที่ถูกดูดกลืนขึ้นกับกระบวนการดูดกลืนของโมเลกุล (การสั่นของโมเลกุล) ระยะห่างของสเกลในแนวราบช่วง 4000 ถึง 2000 ต่อเซนติเมตร มีค่าเท่ากันและระยะห่างของสเกลในแนวราบช่วง 2000 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร มีค่าเท่ากัน แต่ระยะห่างในช่วงเลขคลื่นนี้เพิ่มขึ้นเพื่อความสะดวกในการทำคุณภาพวิเคราะห์



รูป 6-1 สเปกตรัมอินฟราเรดของแผ่นฟิล์มพอลิไทรีน สเกลในแนวราบเปลี่ยนตรงความยาวคลื่น 2000 ต่อเซนติเมตร

การเปลี่ยนขั้วคู่ระหว่างการสั่นและการหมุน (Dipole Changes During Vibrations and Rotations) การแทรกนชิชั้นทางอิเล็กทรอนิกส์ใช้พลังงานอัลตราไวโอเล็ตหรือวิสิเบิล การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเกิดจากโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานปริมาณเล็กน้อยระหว่างสถานะการสั่นและการหมุน

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเกิดเมื่อโมเลกุลเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่เนื่องจากการสั่นหรือการหมุน เมื่อเกิดปรากฏการณ์นี้จะมีผลให้สนามไฟฟ้ากระแสสลับของรังสีเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดเนื่องจากการสั่นหรือการหมุน เช่น โมเลกุลไฮโดรเจนคลอไรด์ ประจุที่ล้อมรอบโมเลกุลนี้เป็นแบบสมมาตร คลอรีนมีความเป็นลบมากกว่าไฮโดรเจน ไฮโดรเจนคลอไรด์จึงมีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่หรือกล่าวว่ามีขั้ว โมเมนต์ขั้วคู่หาได้จากขนาดผลต่างของประจุกับระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของประจุทั้งสอง

$$\mu = qv$$

q แทนประจุไฟฟ้า v ระยะเวลาห่าง

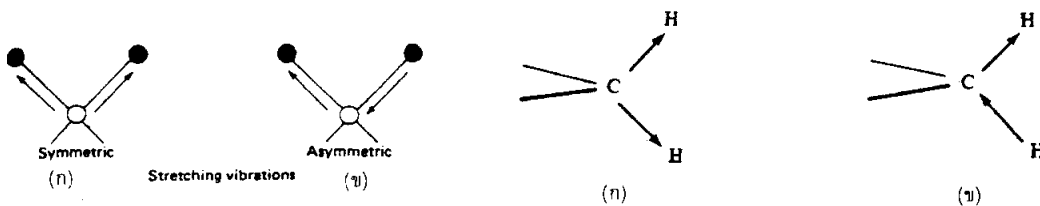
โมเลกุลที่สมมาตรหรือมีอะตอมเหมือนกัน เช่น O₂, N₂ หรือ Cl₂ เมื่อมีการสั่นหรือการหมุนจะไม่มี การเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่จึงไม่มีการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

การแทนที่ชั้นแบบการหมุน (Rotational Transition) พลังงานที่ใช้เปลี่ยนระดับการหมุนมีค่าน้อยตรงกับรังสีที่มีความยาวคลื่น 100 ไมโครเมตรหรือมากกว่า (<100 ต่อเซนติเมตร) ระดับพลังงานการหมุนมีค่าแน่นอน สารตัวอย่างดูดกลืนรังสีอินฟราเรดด้วยพลังงานแน่นอน สารตัวอย่างแก๊สให้สเปกตรัมชัดเจน ของเหลวหรือของแข็งจะเกิดการชนกันภายในโมเลกุลและเกิดอันตรกิริยาทำให้ได้สเปกตรัมกว้าง (ไม่ชัดเจน)

การแทนที่ชั้นเกี่ยวกับการสั่นและการหมุน (Vibrational and Rotational Transition) ระดับพลังงานที่ใช้ในการสั่นมีค่าแน่นอน ผลต่างของพลังงานที่อยู่ในช่วงที่มีการสั่นมีค่าตั้งแต่ 13000 ถึง 675 ต่อเซนติเมตร (0.75 ถึง 15 ไมโครเมตร) สเปกตรัมที่เกิดจากการสั่นและการหมุนของสารตัวอย่างแก๊สจะมีเส้นที่อยู่ใกล้กันหลายเส้น เนื่องจากสถานะการสั่นมีสถานะการหมุนหลายสถานะ ส่วนสารตัวอย่างของเหลวหรือของแข็งภายในสถานะการสั่นไม่มีสถานะการหมุน เส้นสเปกตรัมแบบนี้จึงมีน้อยเส้น แต่พิคที่ได้จากของเหลวและของแข็งจะกว้างเนื่องจากมีการชนกันและอันตรกิริยาภายในโมเลกุล

ชนิดของโมเลกุลที่มีการสั่น (Types of Molecular Vibrations) ตำแหน่งของอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลไม่แน่นอนจะมีการเปลี่ยนไปเรื่อยๆกับชนิดของโมเลกุลที่มีการสั่น โมเลกุลที่มีสองหรือสามอะตอมจำนวนและชนิดของการสั่นหาได้ง่าย โมเลกุลที่มีหลายอะตอม จำนวนและชนิดการสั่นหายาก เนื่องจากศูนย์กลางของอะตอมที่มีการสั่นใหญ่และอันตรกิริยาระหว่างอะตอมตรงกลางเกิดจากอะตอมหลายอะตอม

การสั่นของโมเลกุลมีสองแบบได้แก่ การยืด (stretching) และการงอ (bending) แบบแรก การสั่นแบบยืด (Stretching Vibration) เกิดจากการเปลี่ยนระยะห่างระหว่างอะตอมสองอะตอม โมเลกุลที่มีสามอะตอมก็เกิดการสั่นแบบยืด ได้ดังรูป 6-2



รูป 6-2 การสั่นยืด สมมาตรและอสมมาตร

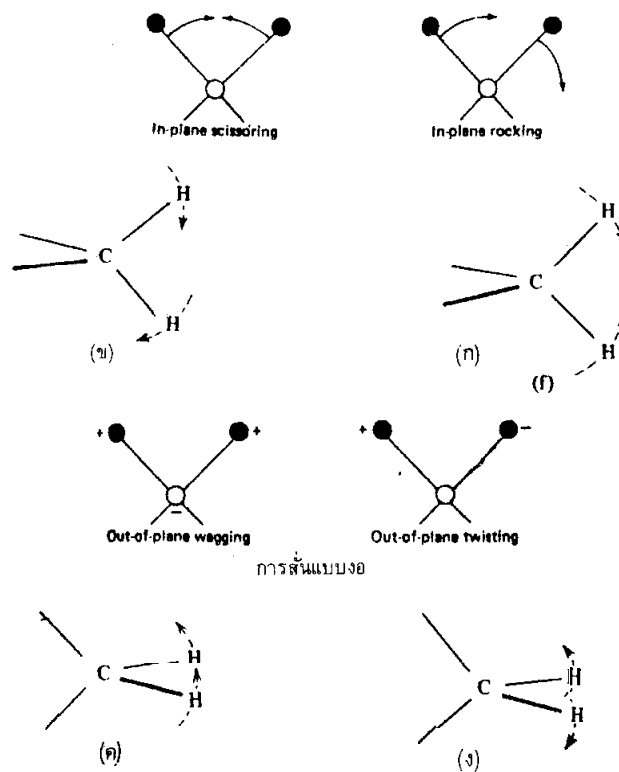
แบบสอง การสั่นแบบงอ (Bending Vibration) เกิดจากการเปลี่ยนมุมระหว่างพันธะสองพันธะ โดยเฉพาะโมเลกุลที่มีอะตอมมากกว่าสองอะตอม การสั่นแบบงอยังแบ่งได้อีกสี่แบบ

ก. ซิสซอริงจ์ (scissoring) เกิดจากสองอะตอมที่ต่อกับอะตอมตรงกลางเคลื่อนที่เข้าหากันหรือออกจากกันในระนาบของโมเลกุล

ข. ร็อคกิงจ์ (rocking) เกิดจากสองอะตอมที่ต่อกับอะตอมตรงกลางแกว่งไปด้านข้างในระนาบของโมเลกุล

ค. แวกจิงจ์ (wagging) เกิดจากสองอะตอมที่ต่อกับอะตอมตรงกลางแกว่งไปข้างหลังและข้างหน้านอกระนาบของโมเลกุล

ง. ทวิสติงจ์ (twisting) เกิดจากสองอะตอมที่ต่อกับอะตอมตรงกลางหมุนรอบพันธะนอกระนาบของโมเลกุล



การสั่นแบบงอ

รูป 6-3 การสั่นแบบงอ โดย + แทนการเคลื่อนที่จากระนาบของกระดาษสู่ผู้อ่าน และ - แทนการเคลื่อนที่จากระนาบของกระดาษออกจากผู้อ่าน

เส้นหนาแทนคนละระนาบ เส้นบางแทนระนาบเดียวกัน หัวลูกศรแทนทิศทางการเคลื่อนที่

การควบคู่ (coupling) ของการสั่นจะเกิดขึ้นถ้าการสั่นเกี่ยวข้องกับพันธะของอะตอมเดี่ยวตรงกลาง การควบคู่ทำให้ลักษณะการสั่นเปลี่ยนไป การพิจารณาการสั่นพิจารณาได้จากแบบจำลองกลศาสตร์อย่างง่าย (simple mechanic model) หรือเรียกการแกว่งตัวฮาร์มอนิก (Harmonic Oscillator)

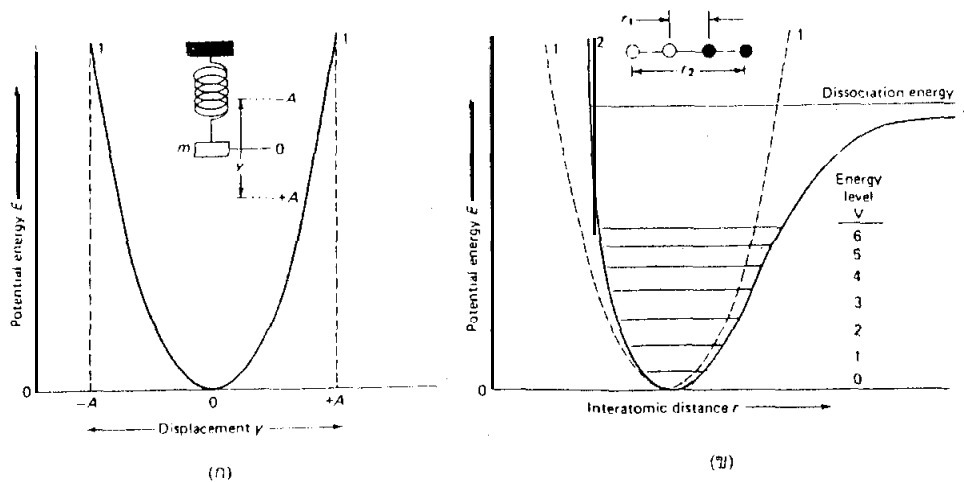
แบบจำลองกลศาสตร์ของการสั่นแบบยืด Mechanical Model for Stretching Vibrations

ลักษณะของอะตอมที่มีการสั่นแบบยืดดูได้จากแบบจำลองกลศาสตร์อย่างง่ายที่มีมวลสองมวลต่อกันด้วยสปริง โดยใช้แบบจำลองลูกบอลและสปริงแทนแบบจำลองโมเลกุล โดยให้ลูกบอลแทนนิวเคลียสและสปริงแทนพันธะเคมีระหว่างอะตอม เมื่อลูกบอลลูกหนึ่งถูกรบกวนในแนวแกนของสปริงจะทำให้เกิดการสั่น เรียก การเคลื่อนที่ฮาร์มอนิกอย่างง่าย

ถ้าเราให้ลูกบอลลูกหนึ่งต่อกับวัสดุที่ไม่เคลื่อนที่โดยลวดสปริงดังรูป 6-4 (ก) เมื่อดึงลูกบอลทำให้ระยะเปลี่ยนไป Y จากตำแหน่งสมดุล จากกฎของฮุก แรงกลับคืน (restoring force) แปรโดยตรงกับระยะ Y

$$F = -kY \quad \dots\dots 6.1$$

k ค่าแรงคงที่ขึ้นกับความแข็งแรงของสปริง เครื่องหมายลบแสดงว่า F เป็นแรงกลับคืน



รูป 6-4 แผนภูมิระดับพลังงานศักย์ (ก) การแกว่งกวัดฮาร์มอนิกอย่างง่าย (ข) การแกว่งกวัดแอนฮาร์มอนิก

พลังงานศักย์ของการแกว่งกวัดฮาร์มอนิก (Potential Energy of a Harmonic Oscillation) พลังงานศักย์ของมวลและสปริงมีค่าเท่ากับศูนย์ หรือมวลอยู่กับที่ในตำแหน่งสมดุล เมื่อกดหรือยืดสปริงพลังงานศักย์ของระบบเพิ่มขึ้นมีปริมาณเท่ากับงานที่ทำให้มวลเปลี่ยน

ตำแหน่งไป ถ้ามวลเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิม Y ไป $y+dy$ พลังงานศักย์ที่เปลี่ยนไปมีค่าเท่ากับแรงคูณระยะทางที่เปลี่ยนไป

$$dE = -F dy \quad 6.2$$

แทนค่าสมการ 6.1 ลงในสมการ 6.2

$$dE = ky dy$$

เมื่ออินทิเกรตระหว่างตำแหน่งสมดุล ($y=0$) ถึงตำแหน่ง Y

$$\int_0^E dE = k \int_0^Y y dy$$

$$E = \frac{1}{2} ky^2 \quad \dots\dots 6.3$$

เคอร์ฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ของโมเลกุลที่เกิดการแกว่งกวัดฮาร์มอนิกอย่างง่ายหาได้จากสมการ 6.3 พลังงานศักย์มีค่าสูงที่สุดเมื่อสปริงถูกดึงออกหรือกดเข้าไป จนมีแอมพลิจูดสูงสุด A และลดลงเป็นศูนย์ที่ตำแหน่งสมดุล

ความถี่การสั่น (Vibrational frequency) การเคลื่อนที่ของมวลเป็นฟังก์ชันกับเวลา t หาได้จากกฎของนิวตัน

$$F = ma$$

m แทนมวล a แทนความเร่งซึ่งเป็นอนุพันธ์อันดับสองของระยะทางเทียบกับเวลา

$$a = \frac{d^2Y}{dt^2}$$

$$F = m \frac{d^2y}{dt^2}$$

แทนค่านี้ลงในสมการ 6.1 ได้

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky \quad \dots\dots 6.4$$

$$Y = -m \frac{d^2y}{dt^2}$$

ฟังก์ชันนี้สัมพันธ์กับโคไซน์ ดังนั้นการแทนที่ของมวลที่เวลา t เขียนเป็นสมการได้

$$y = A \cos 2\pi \nu_m t \quad \dots\dots 6.5$$

ν_m ความถี่การสั่นโดยธรรมชาติ A แอมพลิจูดสูงสุดของการเคลื่อนที่ เมื่อหาอนุพันธ์อันดับสองของสมการ 6.5 ได้

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_m^2 A \cos 2\pi \nu_m t \quad \dots\dots 6.6$$

แทนสมการ 6.5 และ 6.6 ลงในสมการ 6.4 ได้

$$A \cos 2\pi \nu_m t = \frac{4\pi^2 \nu_m^2 m A \cos 2\pi \nu_m t}{k}$$

ความถี่การแกว่งกวัดโดยธรรมชาติเขียนได้เป็น

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \dots\dots 6.7$$

ν_m คือความถี่แกว่งกวัดโดยธรรมชาติหรือความถี่แกว่งกวัดกลศาสตร์โดยธรรมชาติ ν_m ขึ้นกับแรงคงที่ของสปริงและมวลที่ติดอยู่ ν_m ไม่ขึ้นกับพลังงานของระบบ แต่เมื่อพลังงานเปลี่ยนมีผลทำให้แอมพลิจูดของการสั่นเปลี่ยน

สมการที่เขียนมาแล้วใช้กับระบบที่มีสองมวล m_1 และ m_2 ซึ่งต่อกันด้วยสปริงมวลทั้งสองต้องแทนด้วยมวลรีดิวซ์ (reduced mass)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ความถี่การสั่นของระบบที่มีการแกว่งกวัดฮาร์มอนิกอย่างง่ายเขียนได้เป็น

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \dots\dots 6.9$$

ความถี่การสั่นเชิงโมเลกุลหาได้โดยใช้สมการ 6.9 โดย k คือค่าคงที่ของแรงสำหรับพันธะเคมี คำนี้นี้เป็นการวัดความแข็งตึง (stiffness) ของพันธะ

การใช้ควอนตัมพิจารณาการสั่น Quantum Treatment of Vibrations

สมการที่ได้จากแบบจำลองกลศาสตร์แผนเดิมไม่สามารถอธิบายความประพฤติของอนุภาคกับขนาดของอะตอม ระดับพลังงานของโมเลกุลที่มีการสั่นไม่สามารถหาได้

โดยใช้สมการแบบจำลองกลศาสตร์แผนเดิม พลังงานศักย์ของโมเลกุลหาได้จากสมการกลศาสตร์ควอนตัม

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots 6.10$$

v เลขควอนตัมการสั่น มีค่าเป็นบวกรวมศูนย์ด้วย เทอม $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ใช้กับสมการกลศาสตร์และสมการควอนตัม h ค่าคงตัวของพลังค์ เมื่อนำสมการ 6.9 ไปแทนในสมการ 6.10 ได้

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_m \quad \dots\dots 6.11$$

ν_m ความถี่การสั่นของแบบจำลองกลศาสตร์

การทรานซิชันของระดับพลังงานการสั่นเกิดจากแหล่งกำเนิดรังสีให้รังสีที่มีพลังงานเท่ากับผลต่างของระดับพลังงาน ΔE ระหว่างสถานะการสั่นควอนตัม (ต้องมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมชั่วครู่) ผลต่างของระดับพลังงานแต่ละคู่ต้องมีค่าเท่ากัน ดังนั้น

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad .6.12$$

ที่อุณหภูมิห้อง โมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ที่สถานะพื้น ($v=0$) สมการ 6.11 เขียนได้เป็น

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m$$

เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงาน E_1 และเปลี่ยนไปสู่สถานะกระตุ้นที่หนึ่ง ($v=1$)

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m$$

การทรานซิชันเกิดได้เมื่อมีพลังงานตามสมการล่าง

$$h\nu_m = \left(\frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m\right)$$

ความถี่ของรังสี ν ที่ทำให้เกิดการทรานซิชันระหว่างสถานะต่าง ๆ มีค่าเท่ากัน และมีค่าเท่ากับความถี่การสั่นแผนเดิม (Classical) ของพันธะ ν_m นั่นคือ

$$E \text{ รังสี} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 6.13$$

ถ้าเปลี่ยนความถี่ของรังสีเป็นเลขคลื่น

$$a = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \dots\dots 6.14$$

$$= 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots\dots 6.14$$

σ แทนเลขคลื่นของพีดูดกลืน (ต่อเซนติเมตร) k ค่าแรงคงที่ของพันธะ (ไอนด์ต่อเซนติเมตร)
 m_1, m_2 มวลของอะตอมหนึ่งและสองเป็นกรัม c ความเร็วแสง (เซนติเมตรต่อวินาที)

สมการ 6.14 ใช้หาค่าแรงคงที่ของพันธะเคมี เช่น พันธะเดี่ยว k มีค่า 3×10^5 ถึง 8×10^5 ไอนด์ต่อเซนติเมตร ค่าเฉลี่ย 5×10^5 ไอนด์ต่อเซนติเมตร พันธะสองและพันธะสามมีค่าเป็นสองหรือสามเท่าของพันธะเดี่ยวตามลำดับ สมการ 6.14 ยังใช้หาเลขคลื่นของพีดูดกลืนหลักมูล (fundamental) การแทรกซันจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น) ของพันธะหลายแบบ

ตัวอย่าง จงคำนวณเลขคลื่น และความยาวคลื่นของพีดูดกลืนหลักมูล เนื่องจากสั่นแบบยึดของกลุ่มคาร์บอนิล $c = 0$ ค่าแรงคงที่สำหรับพันธะคู่มีค่า 1×10^6 ไอนด์ต่อเซนติเมตร มวลของอะตอม $c = 12, o = 16$

มวลของอะตอม $c = 12/6.0 \times 10^{23} = 2 \times 10^{-23}$ กรัมต่ออะตอม

มวลของอะตอม $o = 16/6.0 \times 10^{23} = 2.7 \times 10^{-23}$ กรัมต่ออะตอม

แทนค่ามวลลงในสมการ 6.14

$$\sigma = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6 (2.0 + 2.7) \times 10^{-23}}{2.0 \times 2.7 \times 10^{-46}}}$$

$$= 1.6 \times 10^3 \text{ ต่อเซนติเมตร}$$

$$\lambda = \frac{10000}{1.6 \times 10^3}$$

$$= 6.3 \text{ ไมครอน (ไมโครเมตร)}$$

การสั่นแบบยึดของ $c = 0$ จากการทดลองอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 5.3 ถึง 6.7 ไมโครเมตร หรือเลขคลื่น 1500 ถึง 1900 ต่อเซนติเมตร

ตัวอย่าง จงคำนวณเลขคลื่นของสเปกตรัมอินฟราเรดที่เกิดจากการสั่นแบบยึดของ $c = 0$ ค่าแรงคงที่สำหรับพันธะ $c = 0$ มีค่า 5.0×10^5 ไอนด์ต่อเซนติเมตร

จาก
$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$\begin{aligned}
2140 &= \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5 (12/6.02 \times 10^{23} + 16/6.02 \times 10^{23})}{12/6.02 \times 10^{23} + 16/6.02 \times 10^{23}}} \\
&= \frac{1}{1.884 \times 10^{11}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5 (1.99 + 2.65) 10^{23}}{1.99 \times 2.65 \times 10^{-46}}} \\
\sigma &= 5.31 \times 10^{-12} \sqrt{4.40 \times 10^{28}} \\
&= 1114 \text{ ต่อเซนติเมตร}
\end{aligned}$$

ตัวอย่าง จงหาค่าแรงคงที่ของพันธะสองในโมเลกุลที่มีคาร์บอนิลเป็นองค์ประกอบ เมื่อมีการทรานซิชันจาก $v = 0$ ถึง $v = 1$ การดูดกลืนของคาร์บอนิลเกิดที่ 2140 ต่อเซนติเมตร

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \\
2140 &= \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{k(12.0/6.0 \times 10^{23} + 16.0/6.0 \times 10^{23})}{12.0/6.0 \times 10^{23} \times 16.0/6.0 \times 10^{23}}} \\
&= \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{k(2.0 + 2.7) \times 10^{23}}{2.0 \times 2.7 \times 10^{-46}}} \\
k &= 1.86 \times 10^6 \text{ ไดน์ต่อเซนติเมตร}
\end{aligned}$$

กฎการคัดเลือก (Selection Rules) จากสมการ 6.11 และ 6.12 พลังงานที่ใช้ในการทรานซิชันจากระดับหนึ่งไประดับสองหรือจากระดับสองไประดับสามมีค่าเท่ากับ การทรานซิชันจาก $v = 0$ ไป $v = 1$ จากทฤษฎีควอนตัมบอกว่า การทรานซิชันเกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนระดับการสั่นไปหนึ่งหน่วย การเปลี่ยนแบบนี้เรียกกฎการคัดเลือก $\Delta v = \pm 1$ ระดับพลังงานแต่ละการสั่นมีค่าเท่ากัน จึงให้พีคดูดกลืนพีคเดียว ไม่ว่าจะมีการทรานซิชันที่ระดับใด

การแกว่งกวัดแอนฮาร์โมนิก (Anharmonic Oscillator) จากแบบจำลองกลศาสตร์แผนเดิมและกลศาสตร์ควอนตัมใช้อธิบายการแกว่งกวัดฮาร์โมนิกอย่างง่าย พลังงานศักย์ที่เปลี่ยนไปพิจารณาได้จากรูป 6-4 (ก) แต่การสั่นของโมเลกุลใช้แบบจำลองเดิมอธิบายไม่ได้ เนื่องจากเมื่ออะตอมสองอะตอมเข้ามาใกล้กันจะเกิดแรงผลักรวมบีกระหว่างอะตอมสองอะตอม เกิดเป็นแรงที่มีทิศทางเดียวกับแรงกลับคืนของพันธะ พลังงานศักย์ของการแกว่งกวัดแอนฮาร์โมนิกจึงมีค่ามากกว่าการแกว่งกวัดแบบฮาร์โมนิก อีกปลายหนึ่งของการแกว่งกวัดหรืออะตอมทั้งสองห่างกันแรงกลับคืนลดลง พลังงานศักย์จะลดลงทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมเพิ่มขึ้นจนทำให้อะตอมทั้งสองหลุดออกจากกัน

สมการกลศาสตร์ควอนตัมใช้หาพลังงานศักย์ของการสั่นของโมเลกุลได้ถูกต้อง แต่สมการนี้ยุ่งยากมาก เคอร์ฟูรูป 6-4 (ข) เส้นโค้งแยกจากความประพจน์ของฮาร์โมนิก ความโค้งนี้ขึ้นกับชนิดของพันธะและอะตอมที่เกี่ยวข้อง เคอร์ฟูทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันตรงที่ พลังงานศักย์มีค่าน้อย

การแกว่งกวัดแอนฮาร์โมนิกต่างจากการแกว่งกวัดฮาร์โมนิกคือ

1. เลขควอนตัมมีค่ามาก ΔE มีค่าน้อย ดังรูป 6-4 การแทรกซิ้นชั้น แอนฮาร์โมนิก ไม่เป็นไปตามกฎการคัดเลือก เช่น พบการแทรกซิ้นชั้น $\Delta V = \pm 2$ หรือ ± 3 การแทรกซิ้นแบบนี้ทำให้เห็นเส้นโอเวอร์โทน ที่ความถี่ 2 หรือ 3 เท่าของเส้นความถี่หลักมูล ความเข้มของการดูดกลืนแบบโอเวอร์โทนมีค่าน้อยอาจมองไม่เห็น

2. สเปกตราของการแกว่งกวัดแอนฮาร์โมนิกซับซ้อนอาจพบพีคที่เกิดจากการสั่นที่ต่างกันเกิดอันตรกิริยากันเป็นพีคดูดกลืนใหม่ ซึ่งมีความถี่เท่ากับผลรวมหรือผลต่างของความถี่หลักมูล ความเข้มของพีคที่เกิดจากผลรวม หรือผลต่างของความถี่หลักมูลมีค่าน้อย

โมดการสั่น Vibrational Modes

จำนวนและชนิดของการสั่นของโมเลกุลแบบง่ายที่มีสองหรือสามอะตอมหาได้ง่าย ส่วนโมเลกุลที่มีหลายอะตอมหาได้โดยใช้สามโคออร์ดิเนตบอกจุดที่อยู่ในอวกาศ เมื่อตริง N จุด ต้องใช้สามโคออร์ดิเนตสำหรับแต่ละจุด ดังนั้น จึงมี $3N$ โคออร์ดิเนตสำหรับทุกจุด แต่ละโคออร์ดิเนตมี 1 ระดับชั้นความเสรี (degree of freedom) สำหรับ 1 อะตอม ในโมเลกุลที่มีหลายอะตอม เช่น โมเลกุลมี N อะตอม จึงมี $3N$ ระดับชั้นความเสรี

การอธิบายการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต้องพิจารณา

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลทั้งหมดผ่านอวกาศ (การเคลื่อนที่ตามแนวเส้นตรง (แกน) ของจุดศูนย์กลางของความถ่วง)
2. การเคลื่อนที่แบบการหมุนของโมเลกุลทั้งหมดรอบจุดศูนย์กลางของความถ่วง
3. การเคลื่อนที่ของแต่ละอะตอมเทียบกับอะตอมอื่น (แต่ละอะตอมมีการสั่น)

โมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง การเคลื่อนที่ตามแนวเส้นตรงต้องใช้สามโคออร์ดิเนต จึงต้องใช้สามระดับชั้นความเสรี การหมุนโมเลกุลก็ต้องใช้สามระดับชั้นความเสรี ที่เหลือ $3N-6$ ระดับชั้นความเสรีเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ระหว่างอะตอม และแทนเลขการสั่นภายใน โมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง โมเลกุลที่เป็นเส้นตรง การเคลื่อนที่ตามแนวเส้นตรงใช้สามโคออร์ดิเนต จึงต้องใช้สามระดับชั้นความเสรี โมเลกุลที่เป็นเส้นตรงอะตอมอยู่ในแนวเดียวกัน (เส้นตรง) การหมุนรอบแกนพันธะจึงไม่เกิดขึ้น การเคลื่อนที่แบบการหมุนจึงใช้สองระดับ

ชั้นความถี่ ที่เหลือเลข 3N-5 ระดับชั้นความถี่เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ระหว่างอะตอม และ แทนเลขการสั่นของโมเลกุลที่เป็นเส้นตรงมีค่า 3N-5 เลขการสั่น 3N-5 หรือ 3N-6 เรียก โมดปกติ (normal mode) .

ความสัมพันธ์ของพลังงานศักย์กับโมดแต่ละโมดของการสั่นแทนด้วยเส้นทึบ ดังรูป 6-4 (ข)

เลขพิกัดจุดกลิ้งที่พบมีค่าไม่เท่ากับเลขที่หาได้จากโมดปกติ ปกติน้อยกว่าเนื่องจาก

1. โมเลกุลที่สมมาตรไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ จึงไม่มีการสั่น
2. พลังงานของสองหรือมากกว่าสองการสั่นมีค่าเท่ากันหรือเกือบเท่ากัน
3. ความเข้มของพิกัดจุดกลิ้งมีค่าน้อยจนไม่สามารถเห็นด้วยวิธีธรรมดา
4. พลังงานการสั่นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่เครื่องตรวจหาวัดไม่ได้ ส่วนพิกัดที่เห็น

เพิ่มขึ้นอาจเกิดจากพลังงานการสั่นรวมกันหรือการหักล้างกัน

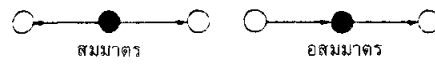
การควบคู่เนื่องจากการสั่น (Vibrational Couplings)

พลังงานของการสั่น หรือความยาวคลื่นของพิกัดจุดกลิ้ง อาจได้รับอิทธิพล (คู่ควบ) จากการสั่นของหมู่อื่น ๆ ที่อยู่ในโมเลกุล แพกเตอร์ที่มีผลต่อการควบคู่มีดังนี้

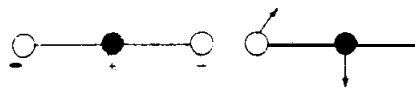
1. การควบคู่อย่างแรงระหว่างการสั่นแบบยืดเกิดเมื่อมีอะตอมร่วมกับการสั่นของอะตอมทั้งสอง
2. อันตรกิริยาการสั่นแบบงอ ต้องใช้พันธะระหว่างหมู่ที่มีการสั่น
3. การควบคู่ระหว่างการสั่นแบบยืดและงอจะเกิดเมื่อพันธะแบบยืดอยู่ที่ตำแหน่งหนึ่งของมุมที่แปรผันในการสั่นแบบงอ
4. อันตรกิริยามีค่าสูงสุดเมื่อหมู่ที่คู่ควบซึ่งมีพลังงานต่างกันมี (ค่า) พลังงานเกือบเท่ากัน
5. อันตรกิริยามีน้อยมากหรือเกือบเป็นศูนย์เมื่อหมู่ที่ควบคู่อยู่ห่างกันสองหรือมากกว่าสองพันธะ
6. การควบคู่ต้องเกิดจากการสั่นของสปริงส์ที่สมมาตรกัน

ปรากฏการณ์การควบคู่จากสเปกตรัมอินฟราเรดของคาร์บอนไดออกไซด์ ถ้าไม่มีการควบคู่ระหว่างพันธะสอง $C = O$ จะพบพิกัดจุดกลิ้งที่เลขคลื่นเดียวกับพิกัดของการสั่นแบบยืดของพันธะสอง $C = O$ ในอะซิฟาทิกคีโตน (ประมาณ 1700 ต่อเซนติเมตร หรือ 6 ไมโครเมตร จากการทดลองพบว่า พิกัดจุดกลิ้งของคาร์บอนไดออกไซด์สองพิกัด พิกัดแรกที่ 2330 ต่อเซนติเมตร (4.3 ไมโครเมตร) พิกัดที่สองที่ 667 ต่อเซนติเมตร (15 ไมโครเมตร)

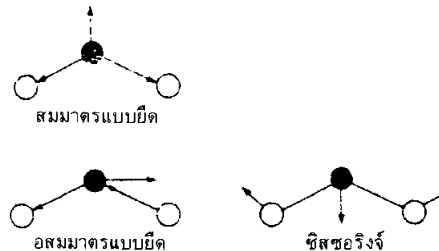
โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเส้นตรง หาโมดปกติได้ $(3 \times 3 - 5) = 4$ สองโมดเป็นการสั่นแบบยืด ออกซิเจนสองอะตอมที่ต่อกับคาร์บอนเกิดอันตรกิริยากับอะตอมร่วมคาร์บอน โดยโมดหนึ่ง การสั่นคู่ควบเป็นแบบสมมาตร โมดสอง การสั่นคู่ควบแบบอสมมาตร



การสั่นแบบสมมาตรไม่เปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ เพราะอะตอมออกซิเจนทั้งสองเคลื่อนที่ออกหรือเข้าหาอะตอมคาร์บอน การสั่นแบบอสมมาตรให้อินฟราเรดแอกทีฟ(กัมมันต์) การสั่นแบบอสมมาตรอะตอมออกซิเจนหนึ่งเคลื่อนเข้าหาอะตอมคาร์บอน ส่วนออกซิเจนอีกอะตอมหนึ่ง เคลื่อนที่ออกจากอะตอมคาร์บอน การสั่นแบบอสมมาตรมีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ จึงให้อินฟราเรดกัมมันต์ที่ 2330 ต่อเซนติเมตร ส่วนสองโมดที่เหลือเป็นแบบซิสซอริงจ์ ตั้งรูปล่าง การสั่นแบบนี้ ออกซิเจนทั้งสองอะตอมถูกแยกเป็นองค์ประกอบ (90 องศาซึ่งกันและกัน) ของการเคลื่อนที่แบบโค้งรอบแกนพันธะ การสั่นทั้งสองแบบใช้พลังงานเท่ากัน จึงให้พีคที่ 667 ต่อเซนติเมตร (สถานะควอนตัมเหมือนกัน หรือกล่าวว่าเป็นเสื่อมสลาย (degenerate))



สเปกตรัมอินฟราเรดของโมเลกุลที่มีสามอะตอม และไม่ใช่น้ำ เช่น น้ำ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนตริกออกไซด์ โมเลกุลนี้มีโมดปกติ $3 \times 3 - 6$ เท่ากับ 3 โมด การสั่นทั้งสาม ได้แก่



เนื่องจากอะตอมตรงกลางไม่ได้อยู่ในแนวเส้นตรงกับอีกสองอะตอม การสั่นแบบยืดชนิดสมมาตรมีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่จึงมีการดูดกลืนอินฟราเรด เช่น พีคยืด ที่ 3650 และ 3760 ต่อเซนติเมตร (2.74 และ 2.66 ไมโครเมตร) ของโมเลกุลน้ำ เกิดจากการสั่นแบบ

สมมาตรและอสมมาตร การสั่นแบบอสมมาตรของโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรงมีเพียงหนึ่งองค์ประกอบ (พิกเดียว) เนื่องจากการเคลื่อนที่ในระนาบของโมเลกุลมีระดับขึ้น ความเสรีของการหมุนเพียงหนึ่ง พิกการสั่นแบบอพบที่ 1595 ต่อเซนติเมตร (6.27 ไมโครเมตร)

โมเลกุลที่มีสามอะตอมแบบเส้นตรงให้พิกคูกกลืนสองพิก ส่วนโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรงให้พิกคูกกลืนสามพิก ตำแหน่งพิกคูกกลืนใช้หาโครงสร้างของโมเลกุลได้

การควบคู่การสั่นเป็นปรากฏการณ์ที่ทำให้ตำแหน่งพิกคูกกลืนของหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์เปลี่ยนไป เช่น การยึดของ $C=O$ ในเมทานอลพบที่ 1034 ต่อเซนติเมตร (9.67 ไมโครเมตร) ในเอทานอลพบที่ 1053 ต่อเซนติเมตร (9.50 ไมโครเมตร) ในเมทิลเอทิลคาร์บีนอลพบที่ 1105 ต่อเซนติเมตร (9.05 ไมโครเมตร) ตำแหน่งของ $C=O$ เปลี่ยนไปเนื่องจากการควบคู่ของการยึด $C=O$ กับการสั่นของอะตอมคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง C-C หรือ การสั่นของ C-H ที่อยู่ข้างเคียง

ปรากฏการณ์ของอันตรกิริยานี้ทำให้การหาตำแหน่งพิกเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบไม่แน่นอน

เครื่องมืออินฟราเรด Infrared Instruments

เครื่องมือที่ใช้วัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดมีสามแบบ

1 สเปกโตรมิเตอร์แบบกระจาย (dispersive) ใช้เกรตติงแบบสะท้อนแสงแยกความยาวคลื่น ใช้งานคุณภาพวิเคราะห์

2 เครื่องมือ มัลติเพล็กซ์ (multiplex) ใช้เทคนิคฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์ม ใช้งานคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์

3 เครื่องมือแบบไม่กระจาย (nondispersive) ใช้งานปริมาณวิเคราะห์ สารอินทรีย์ในบรรยากาศ โดยวิธีสเปกโตรชนิดดูดกลืน แปลง และสะท้อน

ปัจจุบันนิยมเครื่องมืออินฟราเรดแบบฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มมากกว่าแบบกระจาย เพราะราคาถูกลง เครื่องมือแบบกระจายยังนิยมใช้เพราะราคาถูกกว่า

สเปกโตรมิเตอร์แทรนซ์ฟอร์ม Fourier Transform Spectrometer

เครื่องมือแบบมัลติเพล็กซ์ที่ใช้งานช่วงอินฟราเรดมีสองแบบ แบบแรก แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดเป็นสองลำแสง ลำแสงทั้งสองมีทางเดินแสงต่างกันช่วงแน่นอนและเกิด

การแทรกสอด (interference) แบบที่สอง สเปนโทรมิเตอร์ฮาคามาร์คแทรนซ์ฟอร์ม เป็นเครื่องมือแบบกระจายใช้หลักการเลือกความยาวคลื่นจากตัวทำแสงเอกรงค์โดยเลื่อนที่ กันแสงบนระนาบไฟกัล เทคนิคนี้ไม่ขออนามากแล้ว

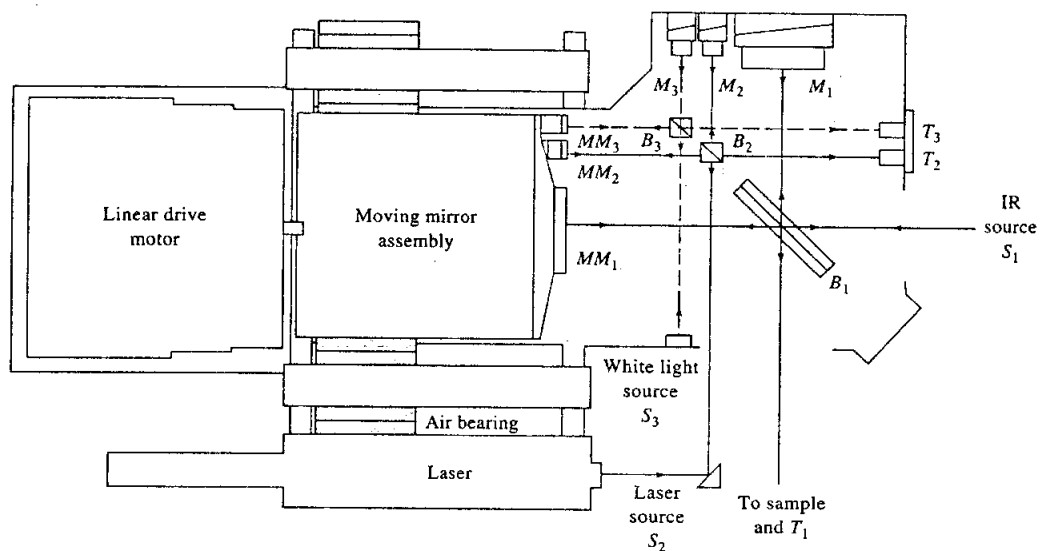
องค์ประกอบของเครื่องฟูริเยร์แทรนซ์ฟอร์ม Components of Fourier Transform Instruments

เครื่องฟูริเยร์แทรนซ์ฟอร์มส่วนใหญ่ใช้มาตรแทรกสอดแบบไมเกลิสัน ดังรูป 3-64

กลไกขับเคลื่อน Drive Mechanism

กระจกเงาต้องวิ่งด้วยอัตราเร็วคงที่ และให้ตำแหน่งแน่นอน ณ เวลาหนึ่ง ระนาบกระจกเงาต้องคงที่ขณะที่มีการเคลื่อนที่ หรือ มากกว่าสิบเซนติเมตร

ช่วงกลางอินฟราเรด (50 ถึง 1000 ไมโครเมตร 1200 ถึง 10 ต่อเซนติเมตร) มอเตอร์ขับเคลื่อนกระจกเงาเป็นแบบสกรูที่เลื่อนเป็นระยะทางไมโครเมตร ตำแหน่งที่ กระจกเลื่อนต้องแน่นอนและให้ระยะถูกต้อง การศึกษารังสีอินฟราเรดช่วงกลางและใกล้



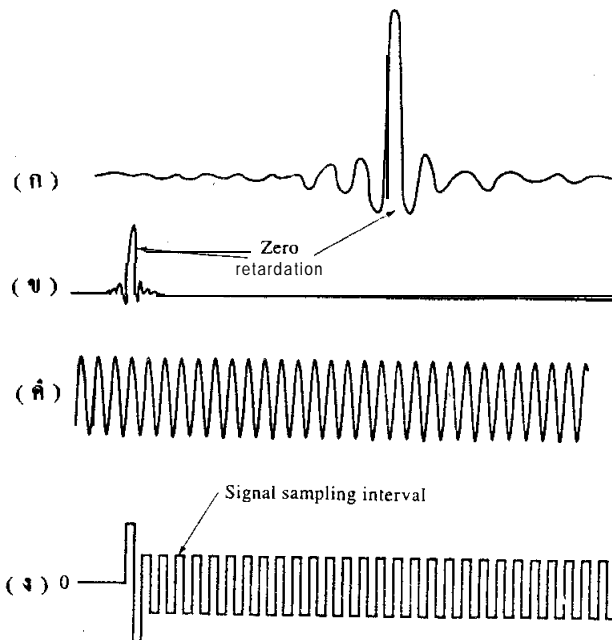
รูป 6-5 มาตรแทรกสอดของสเปนโทรมิเตอร์ฟูริเยร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรด เลข 1 แทน ทางเดินแสงอินฟราเรดในมาตรแทรกสอดอินฟราเรด เลข 2 และ 3 แทนทางเดินแสง เลเซอร์และแสงขาวของมาตรแทรกสอด

ต้องใช้กลไกขับเคลื่อนกระจกคุณภาพสูง กระจกเงาคิดกับรางสแตนเลสที่เลื่อนได้ ตัวกระจกเงามีอากาศล้อมรอบ ดังรูป 6-5 ที่ยึดกระจกถูกขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์แบบเชิงเส้น มอเตอร์ที่ใช้ขับเคลื่อนทำจากขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้าคล้ายกับขดลวดที่ใช้กับลำโพง เมื่อใส่กระแสให้ขดลวด กระจกเงาจะวิ่งด้วยอัตราเร็วคงที่ เมื่อกระจกเงาเคลื่อนสุดจะกลับมามีตำแหน่งเดิม และเลื่อนกลับไปด้านตรงข้าม ระยะทางที่กระจกเงาเคลื่อนที่ 1 ถึง 20 เซนติเมตร อัตราเร็วที่กระจกเคลื่อนที่จาก 0.01 ถึง 10 เซนติเมตรต่อวินาที

ระบบกระจกเงาทำหน้าที่สำคัญสองประการ

- 1 เลือกอินเทอร์ฟีโรแกรมในช่วงความหน่วงได้แม่นยำ
- 2 หาจุด (ตำแหน่ง) ที่ความหน่วงศูนย์เพื่อวัดสัญญาณเฉลี่ย ระบบกระจกเงาจึงช่วยให้การรวมสัญญาณที่เกิดจากการสแกนซ้ำๆ กัน และอยู่ในเฟสเดียวกันมีสัญญาณเพิ่มขึ้น (เพิ่มสัญญาณต่อการรบกวน)

เทคนิคที่ช่วยให้การหาสัญญาณตัวอย่างและสัญญาณเฉลี่ยมีความแม่นยำสูง ทำโดยใช้หลักการแทรกสอดสามชนิด ที่ยึดกระจกเงาทำหน้าที่เลื่อนกระจกเงาสองอัน MM_1 , MM_2 , MM_3 ดังรูป 6-5 เป็นแผนภูมิการจัดอุปกรณ์นี้ องค์ประกอบและทางเดินแสงของ



รูป 6-6 สัญญาณโทมโโคเมนของมาตรแทรกสอดสามแบบที่อยู่ในเครื่องฟูริเยร์ทรานซ์ฟอร์มอินฟราเรด รูป (ก) สัญญาณอินฟราเรด (ข) สัญญาณแสงขาว (ค) สัญญาณเลเซอร์ (ง) สัญญาณไฟฟ้าแบบคลื่นกำลังสองจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์

แต่ละลำแสงจากระบบแทรกสอดสามชนิดแสดงด้วยเลขใต้ตัวอักษร 1, 2 และ 3 ตามลำดับ ระบบหนึ่ง เป็นระบบอินฟราเรด ให้อินเทอร์เฟอแกรมคล้ายกับรูป 6-6 ก ระบบสองเป็นระบบอ้างอิงเลเซอร์ฟริงจ์ (Laser fringe reference) ช่วยจัดหาช่วงวัดตัวอย่าง S_2 เป็นเลเซอร์ ฮีเลียม/นีออน ระบบแทรกสอดที่สองมีกระจกเงา MM_2 และกระจกเงา M_2 ที่แยกลำแสง B_2 เครื่องตรวจหา T_2 สัญญาณจากการแทรกสอดโคไซน์ ดังรูป 6-6 ก ระบบอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนสัญญาณคลื่นโคไซน์เป็นคลื่นกำลังสอง (square) ดังรูป 6-6 ง ระบบอ้างอิงเลเซอร์ฟริงจ์ช่วยให้ข้อมูลรีโพรดิซซ์และระยะห่างของช่วงตัวอย่างคงที่และสม่ำเสมอ สัญญาณเลเซอร์นี้ยังใช้คุมอัตราเร็วของระบบขับเคลื่อนกระจกเงาให้มีค่าคงที่

ระบบแทรกสอดที่สาม เรียกรังสีขาว แหล่งกำเนิดทั้งสแตน S_3 เครื่องตรวจหา T_3 ไวต่อรังสีวิสิเบิล ครึ่งระบบกระจกเงาเพื่อให้ความหน่วง 0 จะได้สัญญาณ ด้านซ้ายของอินเทอร์เฟอแกรมดังรูป 6-6 ข แหล่งกำเนิดให้รังสีหลายความยาวคลื่น ที่ความหน่วง 0 กำลังแสงสูงมากกว่าตำแหน่งอื่น (ก่อนและหลังจุดนี้) ที่จุดนี้ (จุดสูงสุด) ใช้เป็นจุดเริ่มต้นวัด (รวบรวม) ข้อมูลของการสแกนซ้ำๆ กัน ข้อมูลที่รีโพรดิซซ์

ระบบแทรกสอดกำลังสาม (สามชนิด) ให้สเปกตรากว้างซึ่งมีความเที่ยงสูง (ดีกว่าการใช้เกรตติงแยกความยาวคลื่น) การใช้ระบบแทรกสอดกำลังสามช่วยให้การวัดสัญญาณเฉลี่ยจากการสแกนซ้ำๆ กันรีโพรดิซซ์ เครื่องมือฟลูอิดเรย์แทรนซฟอร์มันอินฟราเรด รูป 6-7 เป็นแบบลำแสงเดี่ยว ใช้ระบบแทรกสอดเพียงชนิดเดียว (กำลังหนึ่ง) ลำเลเซอร์จัดอยู่ในห้องอนุวขนาน หรือ รวมเป็นเส้นเดี่ยว (ทางเดินแสงเดี่ยว) กับลำรังสีอินฟราเรด ลำรังสีทั้งสองมีการแทรกสอดเพียงชนิดเดียว อินเทอร์เฟอแกรมอินฟราเรดใช้เป็นจุดความหน่วง 0 โดยไม่ต้องใช้แหล่งกำเนิดรังสีขาว จุดสูงสุดของอินเทอร์เฟอแกรมอินฟราเรดใช้เป็นจุดอ้างอิงที่ดีที่สุด เพราะจุดนี้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน

ระบบการแทรกสอดกำลังสามให้สเปกตรามีการแยก 0.1 และ 1 ต่อเซนติเมตร ถ้าต้องการให้ระบบนี้มีการแยก 0.01 ต่อเซนติเมตร ต้องใช้ระบบคุมการขับเคลื่อนกระจกเงาแบบพิเศษ

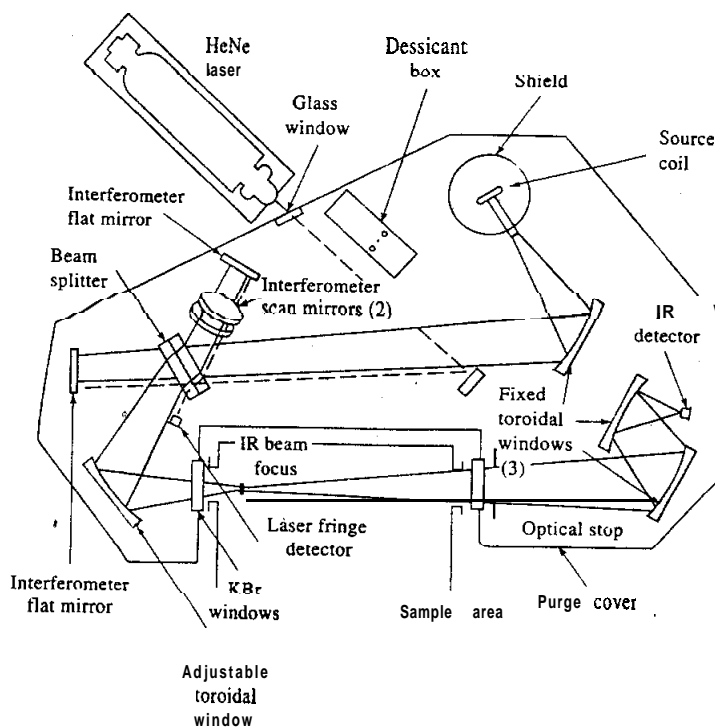
ที่แยกลำแสง (Beam splitter) ที่แยกลำแสงทำจากวัสดุโปร่งใสที่มีค่าดัชนีหักเหเหมาะสม ให้รังสีถูกสะท้อนกลับร้อยละ 50 และส่งผ่านออกมาร้อยละ 50 วัสดุที่ใช้ในช่วงอินฟราเรดเป็นแผ่นฟิล์ม ไมลาร์บางที่ถูกปะกบด้วยของแข็งสองแผ่นที่มีค่าดัชนีหักเหต่ำ แผ่นฟิล์มบางเจอร์เมเนียม หรือ ซิลิคอนเคลือบบนซีเซียมไอโอไดค์ หรือ โบรไมด์โซเดียมคลอไรด์ หรือ โพแทสเซียมโบรไมด์ใช้งานช่วงกลางอินฟราเรด แผ่นฟิล์มบางเหล็ก (3) ออกไซด์เคลือบบนแคลเซียมฟลูออไรด์ใช้งานช่วงใกล้อินฟราเรด

แหล่งกำเนิดและเครื่องตรวจหา Sources and Transducers

แหล่งกำเนิดที่ใช้เหมือนกับเครื่องอินฟราเรดพื้นฐาน เครื่องตรวจหาความร้อน เช่น เทอร์มอคัพเพิล ใช้กับเครื่องฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มไม่ได้ เพราะการตอบสนองสัญญาณช้า เครื่องตรวจหาไตรโกลซีนซัลเฟต ไพโรอิเล็กทริก ใช้กับช่วงกลางอินฟราเรด เครื่องตรวจหาสภาพนำแสง เช่น ปรอท/แคดเมียม เทลลูไรด์ หรือ อินเดียมแอนติโมนด์ ที่ใช้ในไนโตรเจนเหลวนิยมใช้กับ FTIR เพราะให้การตอบสนองสัญญาณเร็ว และมีสภาพไวสูง

การออกแบบเครื่อง Instrument Designs

สเปกโตรมิเตอร์ฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรดแบบลำแสงเดี่ยว รูป 6-7 ราคาไม่แพง \$ 16,000 ถึง \$ 20,000 อินเทอร์โปรแกรมอ้างอิงได้จากการสแกนซ้ำๆ กัน 20 ถึง 30 ครั้งโดยใช้อากาศ เก็บข้อมูลนี้ในเครื่องสมองกล สแกนตัวอย่างซ้ำๆ กัน แล้วเก็บข้อมูลไว้ เครื่องสมองกลจะคำนวณอัตราส่วนสัญญาณตัวอย่างต่อสัญญาณสารอ้างอิง (อากาศ) แล้วให้สเปกตราค่าความส่งผ่าน ณ ความถี่ต่างๆ ออกมา เครื่องมือรุ่นใหม่ใช้ข้อมูลอ้างอิงเดิมได้เนื่องจากแหล่งกำเนิดและเครื่องตรวจหาที่มีความเสถียร



รูป 6-7 สเปกโตรมิเตอร์ฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรดลำแสงเดี่ยว

ลักษณะการทำงานของเครื่องมืออุตสาหกรรม Performance Characteristics of Commercial Instruments

เครื่องมือฟูรีเยร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรดราคาถูกใช้งานช่วง 7800 ถึง 350 ต่อเซนติเมตร (1.3 ถึง 29 ไมโครเมตร) มีการแยก 4 ต่อเซนติเมตร เครื่องใช้เวลาสแกนเพียงหนึ่งวินาที จึงใช้งานในช่วงความยาวคลื่นกว้างและมีการแยกดี เช่นเครื่องมือหนึ่งให้สเปกตรากจากช่วงไกลอินฟราเรด (10 ต่อเซนติเมตร หรือ 1000 ไมโครเมตร) ถึงช่วงวิสิเบิล (25,000 ต่อเซนติเมตร หรือ 400 นาโนเมตร) การแยกของเครื่องมีค่าจาก 8 ถึงน้อยกว่า 0.01 เซนติเมตร การสแกนสเปกตรัมตลอดช่วงที่สนใจโดยใช้การแยกสูงสุดใช้เวลาหลายนาที

ข้อดีของสเปกโตรมิเตอร์ฟูรีเยร์แทรนซ์ฟอร์ม Advantages of Fourier Transform Spectrometers

เครื่องมือฟูรีเยร์แทรนซ์ฟอร์มอินฟราเรดที่ใช้ศึกษาช่วงกลางอินฟราเรดให้อัตราส่วนสัญญาณต่อการรบกวนสูงกว่าเครื่องมืออินฟราเรดแบบกระจาย (dispersive) การสแกนสารตัวอย่างใช้เวลาอย่างมาก (เร็วมาก) สเปกตราก็ได้มีการแยกสูง (น้อยกว่า 0.1 ต่อเซนติเมตร) ค่าที่วัดได้มีความถูกต้องสูงและรีโพรดูซึเบิล สเปกตราก็ได้ลบค่าเบสึกราวมาแล้ว

เครื่องมือฟูรีเยร์แทรนซ์ฟอร์มให้พลังงานของระบบแสงที่มีค่ามากกว่าเครื่องมือแบบกระจาย เครื่องมือแบบกระจายใช้ความกว้างช่องเล็กยาวแคบ เครื่องวัดตอบสนองสัญญาณเร็ว และใช้หลักการแทรกสอดจึงวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยได้ แสงที่มีลอดเข้าไปไม่มีผลต่อระบบแทรกสอด เพราะแสงที่วัดเป็นแบบสลับส่วนแสงที่ลอดเข้าไปเป็นแบบต่อเนื่อง

เครื่องมือฟูรีเยร์แทรนซ์ฟอร์มนิยมใช้งานทางเคมีเพราะ

- 1 งานที่ต้องการการแยกสูงทำได้ โดยเฉพาะตัวอย่างก๊าซซับซ้อน เนื่องจากแถบระดับพลังงานการสั่นและการหมุนทับกัน
- 2 วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีปริมาณมากได้ (ความเข้มข้นสูง) วัดค่าความดูดกลืนสูงสุด
- 3 ศึกษาสารที่ให้ค่าแถบดูดกลืนน้อยได้ (เช่น สารประกอบที่ศึกษามีการดูดทางเคมีบนผิวอะตอม)

4 การสแกนตัวอย่างรวดเร็ว จึงใช้ศึกษาทางจลนศาสตร์ได้ (เช่น หาก๊าซที่ออกจากเครื่องแยกก๊าซ

5 ศึกษาสารตัวอย่างปริมาณน้อยๆ ได้

6 ศึกษาสเปกตรัมแบบสะท้อนได้

7 ศึกษาสเปกตรัมแปลงอินฟราเรด

เครื่องมือแบบกระจาย Dispersive Instruments

บริษัทที่ผลิตเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบกระจายเป็นแบบลำแสงคู่ ใช้เกรตติงแบบสะท้อนกระจายแสง แหล่งกำเนิดแสงให้ความเข้มข้น เครื่องตรวจหาสภาพไวต่ำ เครื่องขยายจึงต้องมีประสิทธิภาพดีเพื่อขยายสัญญาณที่ต้องการวัด

อุปกรณ์เครื่องอินฟราเรด Infrared Instrument Components

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดประกอบด้วย แหล่งกำเนิดรังสี สารตัวอย่าง ตัวทำแสงเอกรงค์ เครื่องตรวจหา ช่วงอินฟราเรดแบ่งได้สามช่วง แต่ละช่วงใช้ส่วนประกอบของเครื่องต่างกันดังตาราง 6-1

ตัวทำแสงเอกรงค์ Monochromators

ปริซึมทำจากควอตซ์ใช้งานช่วงใกล้อินฟราเรด (0.8 ถึง 3 ไมโครเมตร) แม้ว่า การกระจายของปริซึมในช่วงนี้ไม่เป็นไปตามทฤษฎี ปริซึมนี้ยังดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 4 ไมโครเมตร (2500 ต่อเซนติเมตร) เป็นอย่างมาก ผลึกโซเดียมคลอไรด์เป็นวัสดุที่นิยมใช้ทำปริซึมในสเปกโทรโฟโตอินฟราเรด ผลึกนี้กระจายรังสีในช่วงความยาวคลื่น 5 ถึง 15 ไมโครเมตร (2000 ถึง 670 ต่อเซนติเมตร) ใช้ได้ถึง 2.5 ไมโครเมตร (4000 ต่อเซนติเมตร) ปริซึมโซเดียมคลอไรด์ดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 20 ไมโครเมตร (500 ต่อเซนติเมตร) เป็นอย่างมาก จึงใช้ศึกษาในช่วงความยาวคลื่นนี้ไม่ได้ ปริซึมนี้ทำจากโพแทสเซียมโบรไมด์กระจายรังสีในช่วงไกลอินฟราเรดได้ดี 15 ถึง 40 ไมโครเมตร (670 ถึง 250 ต่อเซนติเมตร) ปริซึมที่ทำจากผลึกลิเทียมฟลูออไรด์ กระจายรังสีในช่วงใกล้อินฟราเรดคือ 1 ถึง 5 ไมโครเมตร (10,000 ถึง 2,000 ต่อเซนติเมตร) แต่ผลึกเหล่านี้ถูกขีดข่วนและละลายน้ำดี การใช้ปริซึมที่ทำจากผลึกนี้ต้องอยู่ในสารทำแห้ง หรือในเครื่องทำความร้อน เพื่อกันไม่ให้ความชื้นเข้าไปทำลาย

ตาราง 6-1 องค์ประกอบของสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบต่างๆ

ช่วงความยาวคลื่นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

	ช่วงใกล้อินฟราเรด	ช่วงกลางอินฟราเรด	ช่วงไกลอินฟราเรด
เลขคลื่น cm^{-1}	12,500	4,000 - 200	10
ความยาวคลื่น μm	0.8	2.5 - 50	1,000
แหล่งกำเนิดแสง	หลอดทังสเตน	นินซ์โคโลเออร์ โกลบาร์ ลวดนิโครม	หลอดไอปรอทที่มีความดันไอต่ำ
ระบบทางเดินแสง	ปริซึมควอร์ตซ์ หนึ่งหรือ สองอัน หรือ ปริซึม-เกรตติง ตัวทำแสงเอกรงค์คู่	เกรตติงแบบสะท้อนที่มีสองหรือสี่ระนาบ ตัวทำแสงเอกรงค์ หนึ่งวางไว้ข้างหน้า เป็นปริซึมหรือฟิลเตอร์อินฟราเรด	เกรตติงแบบให้ลำรังสีคู่ใช้ช่วง 7,000 นาโนเมตร อินเทอร์ฟีรอมेटริกสเปกโตร มิเตอร์ ใช้ช่วง 1,000 μm
เครื่องตรวจหา	ตะกั่วซัลไฟด์ ตัวนำแสง	เทอร์มอคัพเพิล โบโลมิเตอร์ โกลีย์	

เกรตติงสะท้อนแสง (Reflection grating) นิยมใช้กระจายรังสีในช่วงอินฟราเรด นอกจากเกรตติงจะแยกรังสีในช่วงอินฟราเรดดีกว่าปริซึม แล้วยังมีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าปริซึม การกระจายรังสีทุกช่วงความยาวคลื่นมีค่าเท่ากันและไม่ถูกกีดกันด้วยความขึ้น เกรตติงที่ใช้งานในช่วงอินฟราเรดทำจากแก้ว หรือ พลาสติกเคลือบอะลูมิเนียม

ข้อเสียของเกรตติง มีรังสีที่ถูกกระเจิงและรังสีอันดับอื่นๆ ออกมาด้วย การลดปรากฏการณ์ทั้งสองทำได้โดยใช้เกรตติงให้มีเฉพาะรังสีอันดับหนึ่งผ่านออกมา ปกติจะใช้ฟิลเตอร์ (บางที่ใช้ปริซึม) คู่กับเกรตติงเพื่อลดปัญหานี้

การลดลำรังสี Beam Attenuation

อุปกรณ์อินฟราเรดเป็นแบบปรับความเข้มรังสีเป็นศูนย์ โดยลดลำรังสีอ้างอิงให้มีความเข้มพอๆ กับรังสีสารตัวอย่าง การลดลำรังสีทำได้โดยใช้เป็นอุปกรณ์ขวางทางเดินรังสีอ้างอิง ตัวลดปริมาณรังสีมีรูปร่างคล้ายหัวที่มีฟันละเอียด การเคลื่อนที่ของตัวลดจะ

สัมพันธ์กับปากกาเครื่องบันทึก อุปกรณ์หลายชนิดมีตัวลดปริมาณรังสีด้านสารตัวอย่างเพื่อปรับ 100 % T

แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรด ที่ใส่สารตัวอย่าง และเครื่องตรวจหา รายละเอียดและคุณสมบัติเหล่านี้กล่าวไว้ในบทที่ 3

อุปกรณ์ที่ใช้วัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแบบกระจาย (dispersive) เป็นแบบลำรังสีคู่ สเปกตราก็ได้ปรากฏบนเครื่องบันทึก ปริมาณรังสีที่ผ่านจากสารตัวอย่างและสารอ้างอิงเข้าสู่เครื่องตรวจหา มีปริมาณน้อย เครื่องขยายที่ทำหน้าที่ขยายสัญญาณจากเครื่องตรวจหาจึงต้องมีกำลังขยายสัญญาณสูง

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบกระจายมีซีพเพอร์ที่หมุนด้วยความถี่ต่ำ (5 ถึง 13 ครั้งต่อนาที) เพื่อตัดสัญญาณออกเป็นช่วงๆ เครื่องตรวจหาทำหน้าที่วัดสัญญาณกระแสกลับจากแหล่งกำเนิดรังสีเท่านั้น ส่วนสัญญาณอื่นๆ เป็นแบบต่อเนื่อง เครื่องตรวจหาไม่วัด อุปกรณ์ที่ใช้เป็นแบบปรับศูนย์ โดยลำรังสีอ้างอิงมีหี หรือ ลิ่มดูดกลืนรังสีส่วนเกินไว้ ให้รังสีที่ออกมาปริมาณเท่ากับปริมาณรังสีจากสารตัวอย่าง

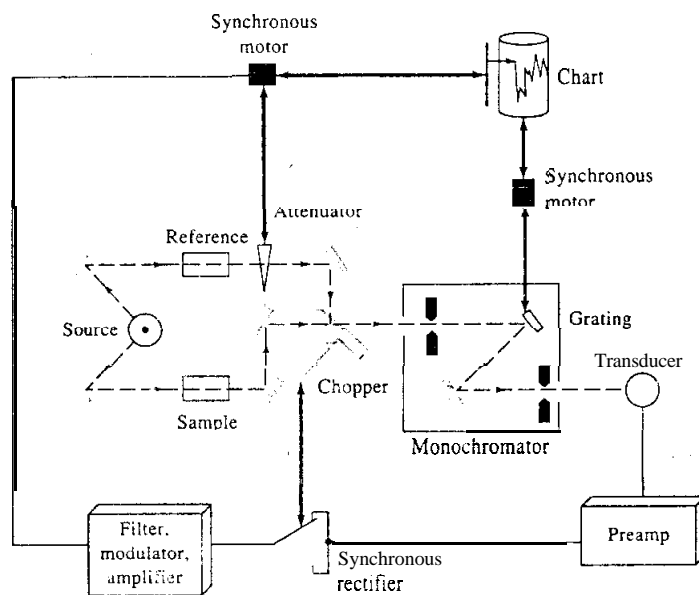
สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดมีระบบทางเดินแสงไม่ต่างจากสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อัลตราไวโอเลตวิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดมีตัวทำแสงเอกรงค์อยู่หลังที่ใส่สารตัวอย่าง การจัดแบบนี้ช่วยให้แสงเข้าไปน้อย อุปกรณ์อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลแสงที่ลอดเข้าไป (แสง หรือ รังสีที่ถูกกระเจิงซึ่งเกิดภายในเซลล์) จากเหตุผลดังกล่าวมีน้อย ตัวทำแสงเอกรงค์ของเครื่องอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลยังช่วยลดรังสีที่มีพลังงานมาก (ซึ่งไม่ต้องการ) ทำให้สารตัวอย่างเกิดการสลายตัว

การออกแบบอุปกรณ์แบบกระจาย Dispersive Instrument Design

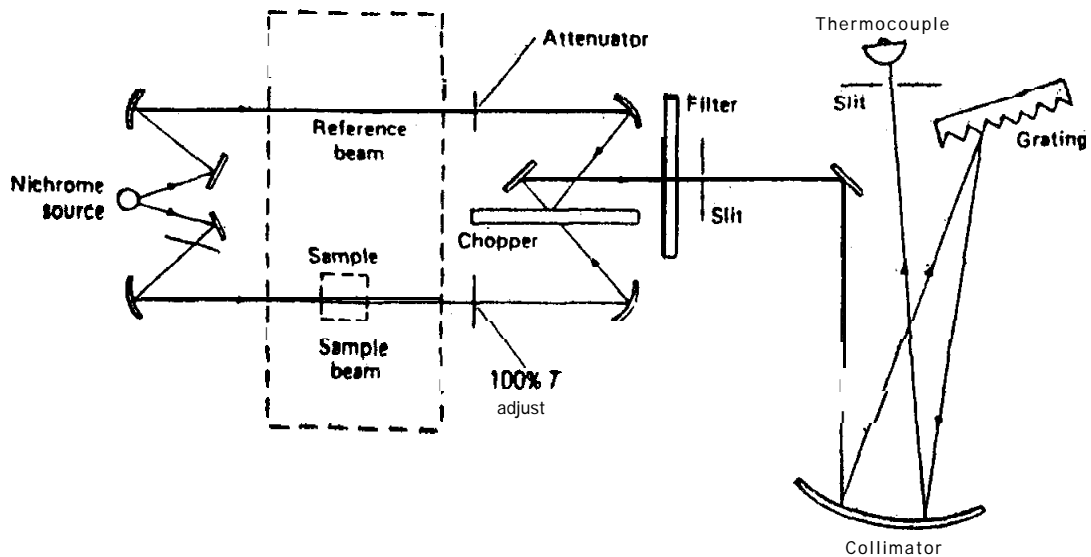
รูป 6-8 เป็นการจัดอุปกรณ์ที่ใช้ในสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรด โดยแบ่งเป็นสามแบบเชื่อมโยงกัน (1) รังสีแทนด้วยเส้นประ (2) อุปกรณ์เชิงกลแทนด้วยเส้นค้ำหนา (3) อุปกรณ์เชิงไฟฟ้าเส้นทึบบาง

รังสีจากแหล่งกำเนิดแยกเป็นสองลำเท่ากัน ครึ่งหนึ่งผ่านเข้าสู่ช่องใส่สารตัวอย่าง อีกครึ่งหนึ่งผ่านเข้าสู่ช่องสารอ้างอิง ลำอ้างอิงผ่านตัวลดเข้าสู่ซีพเพอร์ ซีพเพอร์ทำหน้าที่สะท้อนรังสีอ้างอิง หรือ ขอมให้รังสีจากสารตัวอย่างผ่านเข้าสู่ตัวทำแสงเอกรงค์ หลังจากลำรังสีที่ถูกกระจายโดยปริซึม หรือ เกรตติง ลำรังสีกลับจะผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาและเปลี่ยนเป็นสัญญาณไฟฟ้า สัญญาณไฟฟ้าจะถูกขยายและผ่านเข้าสู่ตัวทำกระแสตรงแบบได้

จังหวะ อุปกรณ์นี้เป็นแบบเชิงกล หรือ ไฟฟ้าต่อกับซีอพเพอร์ทำให้สวิชช์ของตัวทำกระแสตรงและลำรังสีที่ออกจากซีอพเพอร์เปลี่ยนทันทีทันใด ถ้าลำรังสีทั้งสองมีความเข้มไม่เท่ากัน สัญญาณจากตัวทำกระแสตรงจะเปลี่ยน หรือ ให้แบบกระแสสลับ ลำรังสีเข้มจะบดกัว กระแสจากตัวทำกระแสตรงจะถูกกรอง หรือ ถูกขยายเพื่อขับมอเตอร์แบบได้จังหวะกันทิศทางใดทิศทางหนึ่งขึ้นกับขั้วของกระแสที่ผ่านเข้ามา มอเตอร์แบบได้จังหวะกันยังต่อกับตัวลดและที่ขับปากกาของเครื่องบันทึก อุปกรณ์นี้จะถูกปรับจนลำรังสีที่ออกมาจากสองช่องมีความเข้มเท่ากัน มอเตอร์แบบได้จังหวะกันชุดที่สองทำหน้าที่ขับเคลื่อนกระดาศกราฟและอุปกรณ์ที่ใช้เปลี่ยนความยาวคลื่น บางเครื่องมีอุปกรณ์ขับเคลื่อนตัวปิดเปิดช่องเล็กยาวเพื่อให้ปริมาณรังสีผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาคงที่ รูป 6-9 รังสีที่ออกจากแหล่งกำเนิดรังสีลวดนิโครมแยกออกเป็นสองส่วน แล้วผ่านเข้าสู่สารตัวอย่างและสารอ้างอิง ลำรังสีทั้งสองด้านมีอุปกรณ์ลดปริมาณรังสี ด้านหนึ่งทำหน้าที่ปรับ 100 % อีกด้านหนึ่งทำหน้าที่ลดปริมาณรังสีอ้างอิงให้มีความเข้มเท่ากับรังสีสารตัวอย่าง เพื่อวัดความส่งผ่านสารตัวอย่าง ลำรังสีทั้งสองจะถูกรวมกันโดยซีอพเพอร์แล้วลำรังสีทั้งสองจะถูกกระจายโดยตัวทำแสงเอกรงค์แล้วผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจหาเทอร์มอคัพเพิล สัญญาณกระแสสลับที่ได้มาหลังจากถูกขยายจะทำหน้าที่ขับเคลื่อนตัวลดปริมาณรังสีด้านลำรังสีอ้างอิงเพื่อปรับความเข้มลำรังสีให้มีความเท่ากัน ปากกาเครื่องบันทึกจะเคลื่อนตามตัวลด



รูป 6-8 แผนภูมิสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบลำรังสีคู่



รูป 6-9 แผนภูมิสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแอกูแลบ

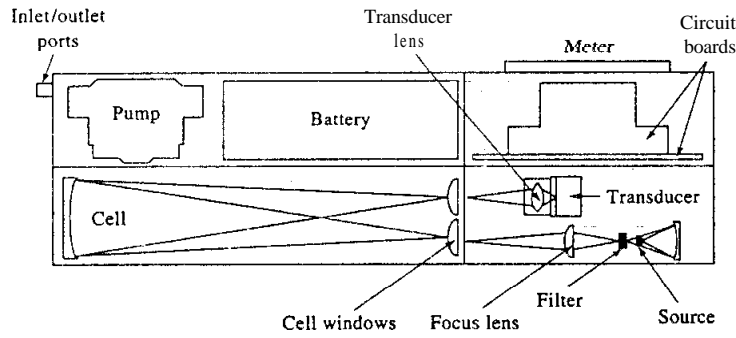
เครื่องมือแบบไม่กระจาย Nondispersive Instruments

เครื่องมือแบบนี้ออกแบบให้ใช้กับงานปริมาณวิเคราะห์ เครื่องมือใช้ฟิลเตอร์แบบธรรมดา หรือ โฟโตมิเตอร์แบบไม่กระจาย เครื่องมือบางแบบใช้ฟิลเตอร์แบบลิ้ม (filter wedge) เครื่องมือแบบนี้ราคาไม่แพง

มาตรฐานฟิลเตอร์ Filter Photometers

รูป 6-10 ฟิลเตอร์โฟโตมิเตอร์อินฟราเรดใช้ทำปริมาณวิเคราะห์ตัวอย่างอินทรีย์ในบรรยากาศ แหล่งกำเนิดเป็นหลอดนิโครมที่พันรอบแท่งเซรามิกส์ เครื่องตรวจหาเป็นไพโรอิเล็กทริก ฟิลเตอร์เป็นแบบแทรกสอดให้แสงช่วงความยาวคลื่น 3,000 ถึง 750 ต่อเซนติเมตร (3.3 ถึง 13 ไมโครเมตร) ผ่าน ถ้าจะใช้ช่วงความยาวคลื่นอื่นต้องเปลี่ยนฟิลเตอร์

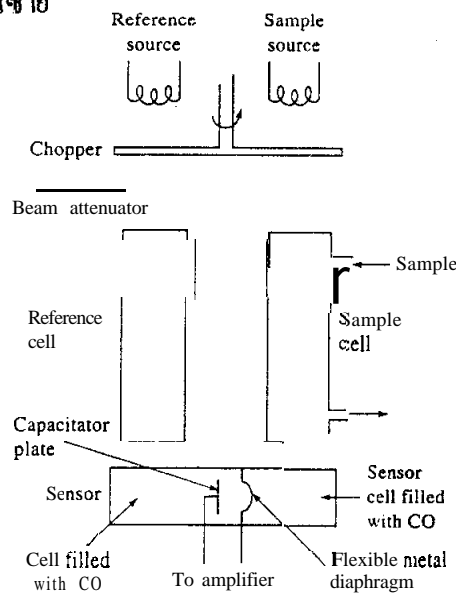
ตัวอย่างก๊าซถูกดูดเข้าเซลล์ตัวอย่างด้วยปั๊มไฟฟ้า ทางเดินแสงสารตัวอย่างก๊าซ 50 เซนติเมตร ถ้าเพิ่มกระจกเงาสะท้อนแสงหนึ่งอันจะเพิ่มทางเดินแสงได้ถึง 1.5 เมตร ถ้าใช้กระจกเงาเหล่านี้หลายอันจะเพิ่มทางเดินแสงได้ถึง 20 เมตร (ช่วยเพิ่มความเข้มข้นสารตัวอย่าง) มาตรฐานแบบนี้วัดปริมาณสารตัวอย่างได้ถึงส่วนในล้านส่วน เช่นใช้วัด อากริโลไนโตรคลอรีนเตตไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์ ฟอสจีน และไฮโดรเจนไซยาไนด์



รูป 6-10 โฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบกระเป๋าทัวใช้วิเคราะห์ก๊าซ

มาตรฐานแบบไม่ใช้ฟิลเตอร์ Nonfilter Photometers

มาตรฐานแบบไม่ใช้ฟิลเตอร์ไม่ใช้อุปกรณ์แยกความยาวคลื่น มาตรฐานแบบนี้ใช้วัดก๊าซชนิดเดียวที่ไหลผ่าน รูป 6-11 เครื่องมือนี้ใช้หาแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในก๊าซผสมเซลล์อ้างอิงเป็นระบบปิดและใส่ก๊าซที่ไม่ดูดกลืนรังสี ก๊าซตัวอย่างผ่านเซลล์ที่สองที่มีความยาวเท่ากับเซลล์อ้างอิง ซ็อพเพอร์ทำหน้าที่ตัดรังสีจากแหล่งกำเนิดที่มีสมบัติเหมือนกัน รังสีจะผ่านออกจากซ็อพเพอร์ด้วยอัตราเร็ว 5 ครั้งต่อวินาที เซลล์ของเครื่องตรวจหาทั้งสองด้านบรรจุด้วยก๊าซชนิดเดียวกับก๊าซที่ใช้วิเคราะห์ (คาร์บอนมอนอกไซด์) ภายในเครื่องตรวจหาจะแยกเป็นสองส่วนโดยแผ่นโลหะโคอะเฟรมบางทิ้งอได้ และตัวเก็บประจุเป็นแผ่นฉั้วตรงข้าม ซึ่งอยู่ทางด้านซ้าย

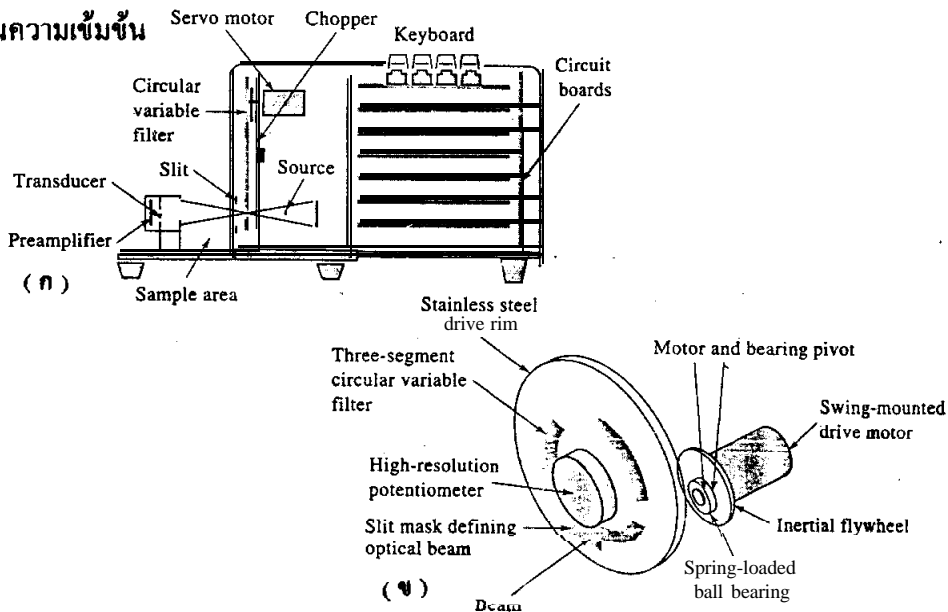


รูป 6-11 โฟโตมิเตอร์อินฟราเรดแบบไม่กระจายใช้วัดคาร์บอนมอนอกไซด์

ขณะที่ไม่มีก๊าซตัวอย่าง (CO) ในเซลล์ใส่สารตัวอย่าง ทั้งสองห้องของเครื่องตรวจหาจะได้รับความร้อนจากแหล่งกำเนิดทั้งสองเท่ากัน เมื่อมีก๊าซตัวอย่างผ่าน ลำแสงทางขวาจะมีปริมาณลดลง ทางด้านขวาของเครื่องตรวจหาจะเย็นกว่าทางด้านซ้าย แผ่นโคอะแฟรมที่ด้านขวาจะเคลื่อนไหว ประจุที่ตัวเก็บประจุจะเปลี่ยน ซึ่งรู้ได้จากระบบของเครื่องขยาย เครื่องขยายจะช่วยเคลื่อนมอเตอร์เพื่อลดลำแสงด้านเซลล์ข้างอิง เพื่อให้เครื่องตรวจหาทั้งสองฝั่งได้รับความร้อนเท่ากัน ถ้าทำเคอร์พมาตรฐานจากสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นแน่นอนอนปริมาณต่างๆ กันจะหาปริมาณสารตัวอย่างได้

เครื่องมือทำปริมาณวิเคราะห์โดยระบบอัตโนมัติ Automated Instruments for Quantitative Analysis

รูป 6-12 เป็นแผนภูมิของเครื่องอินฟราเรดที่ใช้ทำปริมาณวิเคราะห์โดยมีเครื่องสองกลควบคุม จุดเลือกความยาวคลื่นเป็นฟิลเตอร์แบบลิ้มสามจุดโดยทำเป็นส่วนของวงกลม จุดควบคุมและขับเคลื่อนมอเตอร์และศักย์ไฟฟ้าถูกควบคุมด้วยสมองกลให้ทำงานในช่วงเลขคลื่น 4,000 ถึง 690 ต่อเซนติเมตร (2.5 ถึง 14.5 ไมโครเมตร) บริเวณที่ใส่สารตัวอย่างใช้ได้กับตัวอย่างของแข็ง ของเหลวและก๊าซ โปรแกรมในเครื่องสามารถสั่งให้วัดค่าความดูดกลืนองค์ประกอบต่างๆ ที่มีในสารตัวอย่าง ณ ความยาวคลื่นต่างๆ และคำนวณเป็นความเข้มข้น



รูป 6-12 เครื่องอินฟราเรดที่ใช้ทำปริมาณวิเคราะห์ (ก) แผนภูมิเครื่อง (ข) วงล้อแบบวงที่หมุนได้เพื่อปรับความยาวคลื่น

สเปกโทรเมตรีแบบสะท้อนช่วงกลางอินฟราเรด Mid Infrared Reflection Spectrometry

เทคนิคนี้นิยมใช้วิเคราะห์ตัวอย่างของแข็งที่เตรียมโดยวิธีปกติไม่ได้ เช่น ฟิล์มพอลิเมอร์ เส้นใยนำแสง ยาง ผลิตภัณฑ์เกษตร และตัวอย่างอื่นๆ สเปกตราแบบสะท้อนคล้ายกับสเปกตรารูดกลืน สเปกตราสะท้อนใช้วิเคราะห์ได้ทั้งคุณภาพและปริมาณ บริษัทที่ผลิตเครื่องจะผลิตคอมพิวเตอร์ (เครื่องคิดเลข) สำหรับห้องใส่เซลล์เพื่อใช้ศึกษาสเปกตราสะท้อน

รูปแบบการสะท้อน Types of Reflection

การสะท้อนรังสีมีสี่แบบ การสะท้อนสเปกูลาร์ (specular) การสะท้อนดิฟฟิวส์ (diffuse) การสะท้อนภายใน (internal) และ attenuated total reflection (ATR) การสะท้อนสเปกูลาร์ เกิดกับตัวอย่างผิวเรียบเป็นมัน รังสีชนผิวตัวอย่างทำมุมตกเท่ากับมุมสะท้อน ถ้าผิวตัวอย่างรูดกลืนรังสีอินฟราเรดความเข้มการสะท้อนจะน้อยลง บริเวณความยาวคลื่นที่มีการรูดกลืนรังสีมากจะเกิดการสะท้อนน้อย ความสัมพันธ์ระหว่างการพล็อตการสะท้อนเทียบกับความยาวคลื่น หรือ เลขคลื่นใช้ตรวจสอบและคุณลักษณะผิวของแข็งเรียบ เทคนิคนี้นิยมน้อยกว่าแบบดิฟฟิวส์และแบบ ATR

สเปกโทรเมตรีการสะท้อนดิฟฟิวส์ Diffuse Reflectance Spectrometry

ฟลูอริแตรนซ์ฟอรัมอินฟราเรดการสะท้อนดิฟฟิวส์ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างผงจึงใช้เวลาเตรียมสารตัวอย่างน้อย ความเข้มแสงที่วัดจากเทคนิคนี้มีค่าน้อยจึงต้องใช้เทคนิคพิเศษเพื่อปรับปรุงวิธีการวัด โดยให้ลำรังสีชนผิวตัวอย่างที่บดให้มีขนาดเล็ก การสะท้อนเกิดที่แต่ละระนาบผิว ระนาบเหล่านี้ไม่เป็นระเบียบ การสะท้อนจึงเกิดขึ้นทุกทิศทาง ความเข้มรังสีที่สะท้อนไม่ขึ้นกับมุมที่สะท้อน

โมเดลที่ใช้อธิบายความเข้มของรังสีสะท้อนแบบดิฟฟิวส์เสนอโดย Kubelka และ Munk ต่อมา Fuller และ Griffiths ได้ให้ความสัมพันธ์ความเข้มสะท้อนสัมพัทธ์ของผงผลึก

$$f(R_{\infty})$$

$$f(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = k / s$$

R_{∞} อัตราส่วนความเข้มสารตัวอย่างที่ถูกสะท้อนต่อสารมาตรฐาน (โพลีเอทิลีนคลอไรด์ ที่บดละเอียด) ไม่ดูดกลืนแสง k สัมประสิทธิ์การดูดกลืนโมลาร์ของสารที่วิเคราะห์ s สัมประสิทธิ์การกระเจิง ถ้าสารตัวอย่างเจือจาง k เขียนเป็นสมการได้

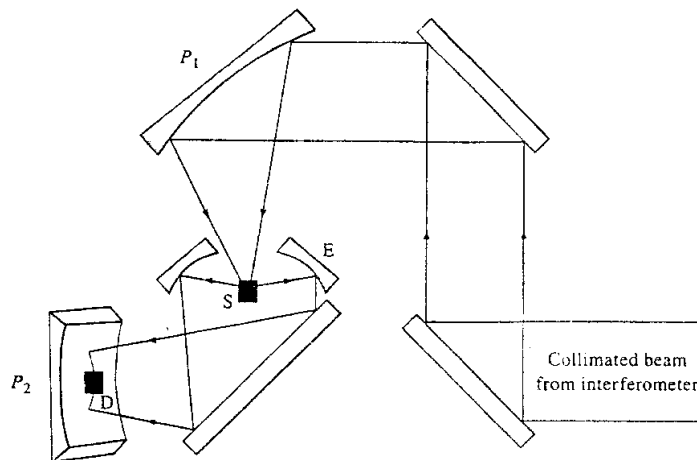
$$k = 2.303 E c$$

E สภาพดูดกลืนโมลาร์ c ความเข้มข้นเป็นโมลาร์

สเปกตราสสะท้อนได้จากการพล็อต $f(R_{\infty})$ เทียบกับเลขคลื่นดังรูป 6-14 ข

วิชาการอุปกรณ์ Instrumentation

บริษัทเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ฟอรัมจะผลิตอุปกรณ์คัดแปลงบริเวณช่องใส่สารตัวอย่างสำหรับการวัดการสะท้อนดิฟฟิวส์ รูป 6-13 เป็นรูปแบบของเครื่องคัดแปลงชนิดหนึ่ง ลำแสงที่ถูกรวมจากมาตรแทรกสอดถูกสะท้อนโดยกระจกเงาสองแผ่น แล้วสะท้อนเข้าสู่กระจกเงาโค้งพาราโบลาออฟแอเซียล ซึ่งทำหน้าที่โฟกัสลำรังสีให้ตกสู่ภาชนะที่ใส่ตัวอย่างเป็นวง S รังสีสะท้อนดิฟฟิวส์จากผิวตัวอย่าง (ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร) ถูกเก็บโดยกระจกเงารูปไข่ (ellipsoid E) กระจกเงาโค้งพาราโบลาอันที่สอง P_2 ทำหน้าที่โฟกัสรังสีจากสารตัวอย่างให้เข้าสู่เครื่องตรวจหา เครื่องมือแบบลำแสงเดี่ยวที่ใช้วัดสเปกตรัมสะท้อน ครั้งแรกจะวัดสัญญาณสารตัวอย่างที่บดละเอียดและเก็บข้อมูลไว้ ครั้งที่สองจะวัดสัญญาณอ้างอิง (KCl) ที่บดละเอียดและเก็บข้อมูลไว้ เครื่องจะนำสัญญาณสะท้อนทั้งสองแบบมาหาอัตราส่วนกัน



รูป 6-13 สเปกโตรมิเตอร์ฟลูออเรสเซนซ์ฟอรัมที่มีเครื่องคัดแปลงชนิดสะท้อนแบบดิฟฟิวส์พ่วงอยู่

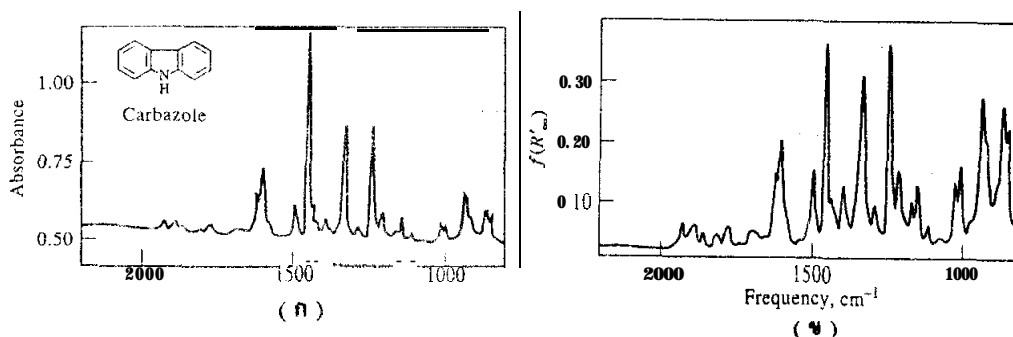
รูป 6-14 เป็นการเปรียบเทียบสเปกตรัมดูดกลืนอินฟราเรดของคาร์บาโซลจากเทคนิคออคเม็ทกับโพแทสเซียมโบรไมด์ กับสเปกตรัมสะท้อน 5% คาร์บาโซลในโพแทสเซียมบดละเอียด ตำแหน่งพีคจากสเปกตรัมทั้งสองปรากฏที่เดียวกันแต่ความสูงพีคต่างกัน สเปกตรัมสะท้อนให้รายละเอียดพีคย่อยๆ มากกว่าพีคดูดกลืน

สเปกโทรเมตรีที่ใช้หลักการวัดปริมาณรังสีที่เกิดการสะท้อนภายในตัวอย่างหลายครั้ง โดยรังสีที่วัดได้มีปริมาณน้อยลงเนื่องจากตัวอย่างดูดกลืนรังสีบางส่วน Attenuated Total Reflectance Spectrometry

สเปกโทรสโคปีแบบสะท้อนภายใน (internal reflection) เป็นเทคนิคที่ให้สเปกตรัมอินฟราเรดที่ใช้วิเคราะห์ตัวอย่าง ของแข็งที่ละลายยาก พิล์ม เส้นด้ายและไหม แป้ง กาว และฝุ่น ตัวอย่างของเหลวก็วิเคราะห์ได้ถ้าผลึกโปร่งใสที่ใช้ไม่ละลายในตัวอย่างของเหลว

หลักการ (Principle)

เมื่อให้รังสีผ่านเข้าตัวกลางที่ทึบมากเข้าสู่ตัวกลางที่ทึบน้อย จะเกิดการสะท้อน เศษส่วนของลำรังสีตกต่อรังสีสะท้อนเพิ่มขึ้น เมื่อรังสีตกทำมุมใหญ่กว่ามุมวิกฤตรังสีจะถูกสะท้อนทั้งหมด กระบวนการสะท้อนเกิดจากรังสีผ่านตัวกลางที่ทึบกว่าเข้าสารตัวกลางที่ทึบน้อยเป็นเศษส่วนของความยาวคลื่นจนถึงจำนวนเท่าของความยาวคลื่น ความลึกขึ้นกับความยาวคลื่นรังสีที่ชน ครรชนหักเหของตัวกลางทั้งสองชนิด มุมของรังสีที่ชนเทียบกับรอยต่อของตัวกลางสองชนิด รังสีที่ทะลุเข้าไปในตัวกลางที่ทึบน้อยเรียกว่าไม่ถาวร



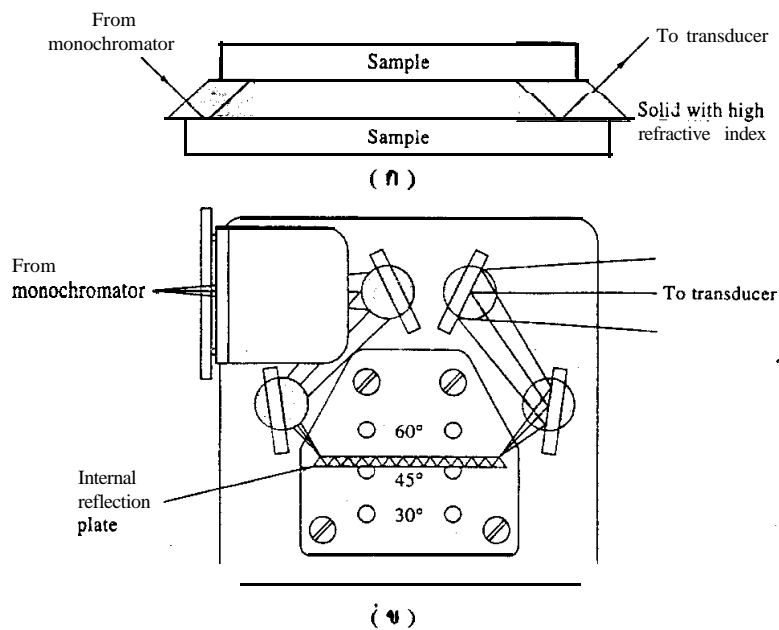
รูป 6-14 การเปรียบเทียบสเปกตรัมของคาร์บาโซล (ก) สเปกตรัมดูดกลืน (ข) สเปกตรัมสะท้อนคิฟิวส์

(evanescent) ถ้าตัวกลางที่บ้น้อยดูดกลืนรังสี (คลื่นไม่ถาวร) ลำรังสีจะเหลือประมาณน้อยลงเนื่องจากตัวกลางที่บ้น้อยดูดกลืนรังสีนี้ไว้ ปรากฏการณ์นี้เรียก ATR

วิชาการอุปกรณ์ Instrumentation

รูป 6-15 อุปกรณ์ ATR รูปบนตัวอย่างของแข็งจัดไว้ทั้งสองด้านของวัสดุที่มีค่าการชนหักเหมากและเป็นผลึกโปร่งใส โดยตัวอย่างด้านบนสั้นกว่าผลึกโปร่งใส ผลึกโปร่งใสทำจากผลึกผสมเทลลูไรด์โบรไมด์/เทลลูไรด์ไอโอไดด์ แผ่นเจอร์เมเนียมและสังกะสีซีลีไนต์ ถ้าปรับมุมของรังสีตกให้เหมาะสมรังสีจะเกิดการสะท้อนภายในตัวอย่างหลายครั้งก่อนจะออกจากผลึกเข้าสู่เครื่องตรวจหา การดูดกลืนมีผลให้ปริมาณรังสีที่สะท้อนลดลง ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นทุกครั้งที่มีการสะท้อน

รูป 6-15 ข เครื่องตัดแปลงที่จัดไว้ในทางเดินแสงบริเวณช่องสารตัวอย่างซึ่งมีพื้นที่เหมาะสมให้เกิดการดูดกลืนและลดปริมาณรังสีที่ถูกสะท้อนภายในหลายครั้ง เครื่องตรวจหาจะวัดปริมาณรังสีทั้งหมดที่เกิดการสะท้อน มุมตกที่เลือกใช้ 30 ,45 และ 60 องศา เทคนิคนี้วิเคราะห์ตัวอย่างของเหลวได้



รูป 6-15 เครื่อง ATR (ก) ตัวอย่างติดบนแผ่นสะท้อน (ข) เครื่องตัดแปลงแบบสะท้อนภายใน

สเปกตรัม ATR Attenuated Total Reflectance Spectra

สเปกตรัม ATR คล้ายกับสเปกตรัมดูดกลืน พีกของสเปกตรัมทั้งสองชนิดคล้ายกัน แต่ความสูงพีกต่างกัน ค่าความดูดกลืนขึ้นกับมุมตกไม่ขึ้นกับความหนาสารตัวอย่าง เพราะรังสีเข้าไปในตัวอย่างเพียงสองสามไมโครเมตร เทคนิคนี้ไม่มีการรบกวนเนื่องจากผลของการกระเจิงโดยอนุภาค แล้วเกิดริ้วของการแทรกสอด (interference fringe)

โฟโตแอกคูสติกอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี Photoacoustic Infrared Spectroscopy

เทคนิคนี้ใช้ศึกษาตัวอย่างของแข็งของเหลวที่วิเคราะห์โดยวิธีธรรมดาไม่ได้ - ใช้หาองค์ประกอบของผสมที่แยกจากเทคนิคโครมาโตกราฟี เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์การดูดกลืนรังสีช่วงกลางอินฟราเรด การวิเคราะห์ตัวอย่างนิยมใช้เทคนิคฟลูอิดเรซแนนซ์ฟอรัม เพิ่มอัตราส่วนสัญญาณต่อการรบกวน การใช้เซลล์แสงเสียง (Photoacoustic cell) กับเครื่อง FTIR ช่วยให้การวิเคราะห์สะดวกยิ่งขึ้น

ตัวอย่างของแข็ง หรือ ของเหลว อยู่ในเซลล์ปิดสนิท ผ่านก๊าซเฉื่อยเข้าไปแทนที่อากาศ ผ่านรังสีความยาวคลื่นเดียว (เหมาะสม) ที่ถูกสับเป็นจังหวะให้แก่สารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีจะเปลี่ยนจากสถานะพื้นที่มีระดับการสั่นค่าหนึ่งไปสู่สถานะกระตุ้นที่มีระดับพลังงานการสั่นอีกค่าหนึ่ง แล้วคายพลังงานความร้อนออกมาในรูปความร้อนทำให้ก๊าซเฉื่อยที่อยู่รอบตัวอย่างเคลื่อนที่ และเกิดเสียงขึ้น ไมโครโฟนสภาพไวสูงที่จัดไว้ในห้องตัวอย่างจะทำหน้าที่วัดสัญญาณเสียง รังสีที่ถูกกระเจิงและรังสีสะท้อนกลับไม่รบกวนการวิเคราะห์ เทคนิคนี้ใช้วัดมลภาวะในบรรยากาศ ถ้าแหล่งกำเนิดรังสีเป็นเลเซอร์คาร์บอนไดออกไซด์ จะวัดตัวอย่างก๊าซได้ 10 ชนิด ด้วยสภาพไว 1 ส่วนในพันล้านส่วน โดยใช้เวลาวัดนาน 5 นาที

สเปกโทรสโกปี ช่วงใกล้อินฟราเรด Near Infrared Spectroscopy

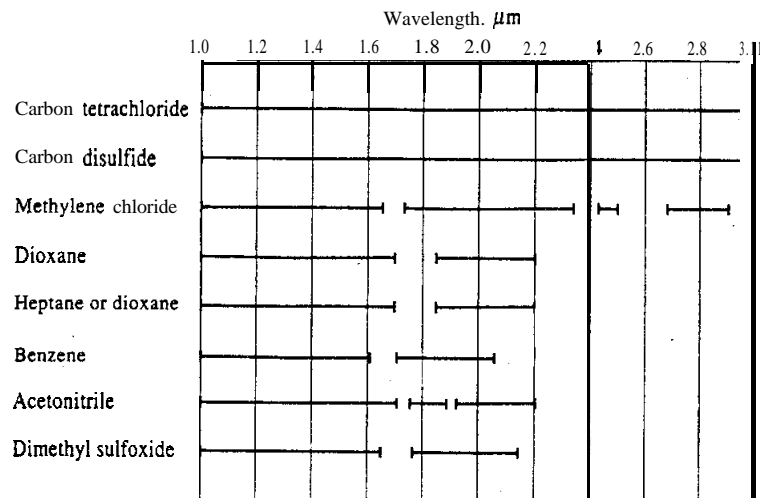
สเปกตรัมช่วงใกล้อินฟราเรด 770 ถึง 2,500 นาโนเมตร (13,000 ถึง 4,000 ต่อเซนติเมตร) แถบดูดกลืนช่วงนี้เป็นแบบโอเวอร์โทน หรือ เกิดจากการรวมกันของพีกการสั่นแบบยึดหลักมูล (fundamental) แถบเหล่านี้เกิดจากพันธะ C - H , N - H และ O - H ในช่วง 300 ถึง 1,700 ต่อเซนติเมตร

สเปกโทรเมตรีช่วงใกล้อินฟราเรดใช้ทำปริมาณวิเคราะห์สปีชีส์ต่างๆ เช่น โปรตีน น้ำ ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ไขมันในผลิตภัณฑ์เกษตร อาหาร ปีโตรเลียม และอุตสาหกรรมเคมี การวิเคราะห์ใช้เทคนิคการสะท้อนคิฟิวส์ และ การส่งผ่านแสง

วิชาการอุปกรณ์ Instrumentation

เครื่องมือวิเคราะห์ช่วงใกล้อินฟราเรดเหมือนกับเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ อัลตราไวโอเลตวิสิเบิล แหล่งกำเนิดเป็นหลอดทังสเตน หน้าต่างเป็นควอร์ตซ์ยอมให้รังสีช่วงใกล้อินฟราเรดผ่าน เซลล์ที่ใช้วิเคราะห์ทำจากควอร์ตซ์ หรือฟิวส์ซิลิกายอมให้แสงผ่านได้ถึง 3,000 นาโนเมตร (3 ไมโครเมตร) ทางเดินแสงแปรจาก 0.1 ถึง 10 เซนติเมตร เครื่องตรวจหาเป็นหลอดนำแสงตะกั่วซัลไฟด์ สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ใช้งานช่วงความยาวคลื่นสั้น 180 ถึง 2,500 นาโนเมตร (อัลตราไวโอเลตวิสิเบิล และใกล้อินฟราเรด) สเปกโทรโฟโตมิเตอร์เป็นแบบลำรังสีคู่ใช้เกรตติงสะท้อนแยกความยาวคลื่น เครื่องตรวจหาเป็นขบวนไดโอด หรือใช้เครื่องฟลูออเรสเซนต์ทรานซ์ฟอร์ม

ตัวทำละลายที่ใช้ในช่วงใกล้อินฟราเรดแสดงในตาราง 6-3 คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และคาร์บอน ไดซัลไฟด์ไม่ดูดกลืนรังสีช่วงใกล้อินฟราเรด



ตาราง 6-3 ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้งานช่วงใกล้อินฟราเรด เส้นทึบแทนตัวทำละลายไม่ดูดกลืนรังสีเมื่อใช้เซลล์ทางเดินแสง 1 เซนติเมตร

การประยุกต์ใช้สเปกโทรเมตรีดูดกลืนช่วงใกล้อินฟราเรด Applications of Near-Infrared Absorption Spectrometry

สเปกตรารูดกลืนช่วงใกล้อินฟราเรดใช้ทำปริมาณวิเคราะห์สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮโดรเจนเกิดพันธะกับ คาร์บอน ในไฮโดรเจน และออกซิเจน สเปกโทรสโคปีช่วงใกล้อินฟราเรดมีความเที่ยงและความแม่นยำน้อยกว่าสเปกโทรสโคปีอัลตราไวโอเลตวิสิเบิล เทคนิคการดูดกลืนช่วงใกล้อินฟราเรดนำไปประยุกต์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง ไกลคอลไฮดราซีน ฟิล์มอินทรีย์ และfuming nitric acid การหาปริมาณฟีนอล แอลกอฮอล์ กรดอินทรีย์ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เกิดจากไอเวอร์โทนที่หนึ่งของการสั่นแบบยืดของ O-H ดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 7,100 ต่อเซนติเมตร (1.4 ไมโครเมตร) การหาเอสเทอร์ คีโตน และ กรดคาร์บอกซิลิกดูดกลืนช่วงเลขคลื่น 3,300 ถึง 3,600 ต่อเซนติเมตร (2.8 ถึง 3.0 ไมโครเมตร) กรดคาร์บอกซิลิก การสั่นแบบยืดของ C-H เกิดจากไอเวอร์โทนที่หนึ่ง

เทคนิคนี้ยังใช้หาเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิในของผสมที่มีเอมีนตติยภูมิปน การวิเคราะห์ตัวอย่างมักใช้คาร์บอนเตทราคลอไรด์เป็นตัวทำละลาย ใช้เซลล์ 10 เซนติเมตร เฉพาะการสั่นแบบยืด N-H ของเอมีนปฐมภูมิดูดกลืนที่ประมาณ 5,000 ต่อเซนติเมตร (2.0 ไมโครเมตร) เฉพาะเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิให้พีคดูดกลืนของการสั่นแบบยืด N-H ของการสั่นแบบยืด 3,300 ถึง 10,000 ต่อเซนติเมตร (1 - 3 ไมโครเมตร) รวมทั้งพบพีคไอเวอร์โทนที่หนึ่งด้วย

การประยุกต์ใช้สเปกโทรเมตรีแบบสะท้อนช่วงใกล้อินฟราเรด Applications of Near-Infrared Reflectance Spectrometry

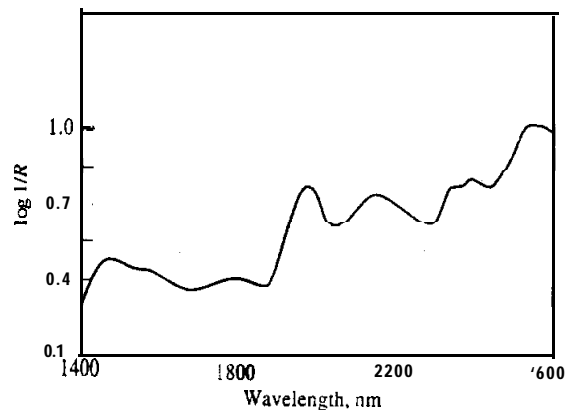
สเปกตราสะท้อนช่วงใกล้อินฟราเรดใช้ทำปริมาณวิเคราะห์ตัวอย่างของแข็งที่บดละเอียด เทคนิคนี้ใช้หา โปรตีน ความชื้น แป้ง น้ำมัน ไขมัน และเซลลูโลสในผลิตภัณฑ์เกษตร เช่น ในเมล็ดพืชและเมล็ดพืชที่ให้น้ำมัน

ตัวอย่างของแข็งที่นำมาวิเคราะห์ต้องนำมาบดให้ละเอียด ใช้แถบรังสีช่วงความยาวคลื่น 1 ถึง 2.5 ไมโครเมตร (10,000 ถึง 4,000 ต่อเซนติเมตร) สารตัวอย่างการสะท้อนคัพฟิวส์เกิดจากรังสีเข้าไปในชั้นผิวตัวอย่าง ซนอนุภาค อนุภาค (โมเลกุล) นี้เปลี่ยนสภาพการสั่นจากเดิม แล้วกลับสู่สภาพเดิมโดยอนุภาคนี้เกิดการกระเจิงทุกทิศทาง สเปกตรัมสะท้อนขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง รูป 6-16 สเปกตรัมสะท้อนของข้าว

สาธิตี แกนตั้งแทน \log ส่วนกลับของการสะท้อน $\log (1 / R) = - \log R$ R เป็นอัตราส่วน ความเข้มแสงที่สะท้อนจากสารตัวอย่างต่อความเข้มแสงที่สะท้อนจากสารมาตรฐาน (แบบ เรียมซัลเฟต หรือ แมกนีเซียมออกไซด์บดละเอียด) การหาความชื้นในสารตัวอย่างใช้พีค สะท้อนของน้ำที่ 1,940 นาโนเมตร พีคที่ 2,100 นาโนเมตร เป็นพีคที่เกิดจากการทับกัน ของพีคแบ่งกับโปรตีน ถ้าเครื่องมีการแยกดีจะหาปริมาณแป้งและโปรตีนได้

เครื่องมือสะท้อนแบบคิฟิวส์ อุปกรณ์ที่ใช้เลือกแถบความยาวคลื่นแคบได้แก่ ฟิลเตอร์แทรกสอด ตัวทำแสงเอกรงค์ชนิดเกรตติง การวัดความเข้มสะท้อนจากสปีชีส์ของ สารตัวอย่างมักทำการวัดที่สอง หรือ มากกว่าสองความยาวคลื่น รูป 6- 17 เป็นแผนภูมิทาง เคนแสงของเครื่องที่ใช้อุปกรณ์เลือกความยาวคลื่นเป็นฟิลเตอร์ ผนังด้านในของทรงกลมที่ แสงเดินทางเข้าเคลือบด้วยแบเรียมซัลเฟต (สารมาตรฐาน) ทำหน้าที่สะท้อนแสงแบบคิฟิวส์ได้เกือบสมบูรณ์ (100 %) รังสีเส้นที่เบนตัวอย่าง ตัวอย่างสะท้อน สุดท้ายเครื่อง ตรวจหาจะวัดปริมาณแสงนี้ เมื่อหมุนกระจกเงา รังสีเส้นประจะชนแบเรียมซัลเฟตให้ลำ แสงอ้างอิง (มาตรฐาน) เครื่องประมวลผลจะหาอัตราส่วนความเข้มเส้นที่บต่อเส้นประ

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิคนี้ นำตัวอย่างมาบดให้ละเอียด ใช้รังสีใกล้ อินฟราเรดชนตัวอย่าง แล้ววัดรังสีสะท้อนที่ออกมาจากตัวอย่างโดยวัดที่สอง หรือ มากกว่า สองความยาวคลื่น ความยาวคลื่นที่ใช้ต้องเป็นความยาวคลื่นที่ให้ผลดีที่สุด การวิเคราะห์ โดยเทคนิคนี้ใช้เวลาวิเคราะห์เพียงสองสามนาที ความแม่นยำ (accuracy) และความเที่ยง (precision) มีค่าร้อยละ 1 ถึง 2



รูป 6-16 สเปกตรัมสะท้อนแบบคิฟิวส์ของตัวอย่างข้าวสาธิตี

สเปกโทรสโกปี ช่วงไกลอินฟราเรด Far Infrared Spectroscopy

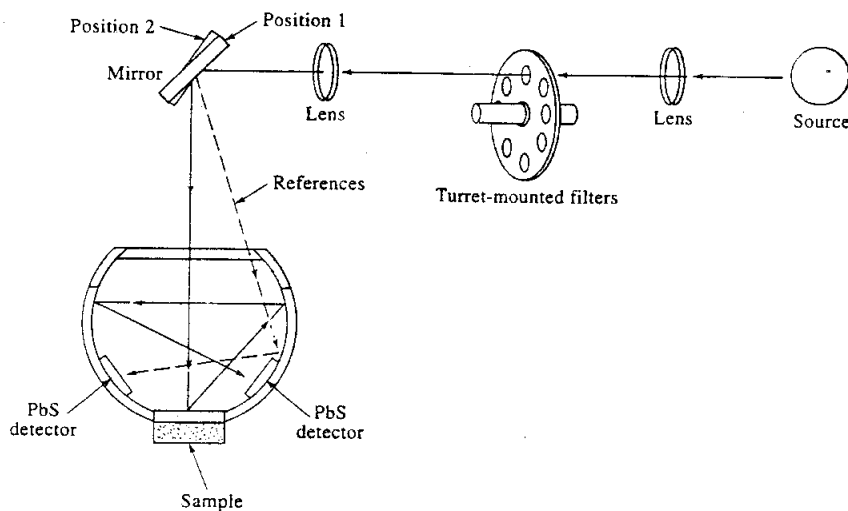
สเปกตรัมช่วงไกลอินฟราเรดใช้วิเคราะห์ตัวอย่างอนินทรีย์ การดูดกลืนรังสีเกิดจากพันธะระหว่างอะตอมโลหะ (อนินทรีย์) กับลิแกนด์อินทรีย์ เกิดที่ความถี่ต่ำกว่า 650 ต่อเซนติเมตร (715 ไมโครเมตร) เช่น โลหะหนักไอโอไดด์ดูดกลืนรังสีช่วงต่ำกว่า 100 ต่อเซนติเมตร โลหะหนักโบรมิเดและคลอไรด์ดูดกลืนรังสีช่วงความถี่สูงกว่าโลหะไอโอไดด์ ความถี่ดูดกลืนขึ้นกับ โลหะและลิแกนด์

สเปกตรัมช่วงไกลอินฟราเรดของตัวอย่างของแข็งอนินทรีย์ให้ข้อมูลเกี่ยวกับพลังงานแลตทิซและพลังงานแตรนซิชันของวัสดุกึ่งตัวนำ

โมเลกุลของอะตอมเบามีการสั่นแบบงอดูดกลืนรังสีช่วงไกลอินฟราเรด เช่น อนุพันธ์ของเบนซีนให้พีคดูดกลืนช่วงไกลอินฟราเรดหลายพีค สเปกตราที่ได้ค่อนข้างจำเพาะ ใช้ชี้ชนิดของสารประกอบ

การดูดกลืนรังสีช่วงไกลอินฟราเรดโดยตัวอย่างของแข็งอนินทรีย์เกิดจากการสั่นแบบยืดและงอ ตัวอย่างก๊าซเกิดจากหมุน โมเลกุลก๊าซมีค่าโมเมนต์ขั้วคู่ถาวร เช่น น้ำ ไอโซน กรดไฮโดรคลอริก สารหนู (3) ไฮไดรด์ การวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีความชื้นมักวิเคราะห์ภายใต้ความดันต่ำ เนื่องจากพิกนั้รบกวนการวิเคราะห์

ฟลูอริเยร์แตรนซฟอร์มสเปกโทรมิเตอร์นิยมใช้ศึกษาสเปกตรัมช่วงไกลอินฟราเรด เพราะให้สเปกตราที่มีสัญญาณต่อการรบกวนสูง การใช้ตัวทำแสงเอกรงค์ หรือเครื่องมือ



รูป 6-17 มาตรฐานสะท้อนดิฟฟิวส์ กระจกเงาดำแห่งหนึ่งตัวอย่างสะท้อนให้ความเข้มแสง I กระจกเงาดำแห่งสอง มาตรฐานฐานสะท้อนให้ความเข้ม I_0 ความสะท้อน $R=I/I_0$.

แบบกระจายความยาวคลื่น เช่นเกรตติงสะท้อนแยกความยาวคลื่นมักมีปัญหาจากรังสีอันดับ
อื่นรบกวน และสัญญาณต่อการรบกวนมีค่าไม่มาก

สเปกโทรสโกปีอินฟราเรดแบบแปลง Infrared Emission Spectroscopy

เมื่อให้ความร้อนแก่โมเลกุล โมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแล้วเปลี่ยนสถานะไป
อยู่ที่สถานะกระตุ้น แล้วแปลงรังสีอินฟราเรดความยาวคลื่นเฉพาะออกมา เทคนิคนี้ให้
สัญญาณต่อการรบกวนต่ำ ถ้าโมเลกุลที่สนใจดูดกลืนรังสีอินฟราเรดความยาวคลื่นมาก
(อุณหภูมิไม่สูง) การรบกวนจากสิ่งแวดล้อมจะมีผลมาก การใช้เทคนิคแทรกสอด
(interferometric) จะนิยมกว่า

การประยุกต์ใช้เทคนิคอินฟราเรดแบบแปลงโดยใช้เทคนิคฟลูอริสเซนซ์ฟอรัมช่วย
ทำให้การวิเคราะห์สะดวก เช่น หาปริมาณยาฆ่าแมลงได้เป็นไมโครกรัม การวิเคราะห์ทำ
โดยนำตัวอย่างมาละลายในตัวทำละลายเหมาะสมและระเหยบนแผ่น NaCl หรือ KCl นำ
แผ่นนี้ไปให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า เพื่อให้สารตัวอย่างแปลงรังสีอินฟราเรด แล้ววิเคราะห์
รังสีอินฟราเรดด้วยเครื่องสเปกโทร เทคนิคนี้วิเคราะห์ยาฆ่าแมลง เช่น คีซีที มาลาโทออน
เครียลดริน ได้ในช่วง 1 ถึง 10 ไมโครกรัม

เทคนิคการแทรกสอดใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างที่อยู่ใกล้ๆ ได้ เช่น วิ
เคราะห์ก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกจากปล่องโรงงานโดยตั้ง
กล้องเทเลสโคปแบบสะท้อนขนาด 8 นิ้วพ่วงกับมาตรแทรกสอดของฟลูอริสเซนซ์ฟอรัม
ไว้ห่างจากโรงงานหลายร้อยฟุต

อินฟราเรดไมโครสเปกโทรเมตรี Infrared Microspectrometry

อินฟราเรดไมโครสเปกโทรเมตรี ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาด 10 ถึง 500
ไมโครเมตร โดยใช้หลักการดูดกลืน หรือ การสะท้อน ปี ค.ศ. 1980 บริษัทผู้ผลิต
เครื่องมือได้สร้างกล้องไมโครสโคปสองอัน กล้องที่หนึ่งเป็นไมโครสโคปเชิงแสง (แสงวิ
สิเบิล) กล้องที่สองเป็นไมโครสโคปอินฟราเรดพร้อมระบบสะท้อนแสง ทำหน้าที่ลด
ขนาดลำรังสีอินฟราเรดให้มีขนาดพอๆ กับขนาดตัวอย่าง ไมโครสโคปเชิงแสงใช้
(จุดตำแหน่ง) อนุภาคตัวอย่าง หรือจุดที่ต้องการศึกษารังสีอินฟราเรด แหล่งกำเนิด
แสงอินฟราเรดเป็นสเปกโทรมิเตอร์ฟลูอริสเซนซ์ฟอรัมซึ่งไม่ใช่เกรตติง การวิเคราะห์จึง
ได้สัญญาณต่อการรบกวนสูง สภาพไวในการวิเคราะห์สูง เครื่องตรวจหาเป็นแบบสภาพ

นำแสง (ปรอท/แคดเมียม/เทลลูไรด์ MCT) แขนในไนโตรเจนเหลว ซึ่งให้สภาพไวสูงกว่า เครื่องตรวจหาชนิดอื่น

เทคนิคอินฟราเรดไมโครสโคปีเป็นเทคนิคใหม่ จึงมีการนำมาประยุกต์ใช้ศึกษา ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ถูกปนเปื้อน พิล์มพอลิเมอร์ที่มีคุณภาพไม่สม่ำเสมอ ชั้นต่างๆบนแผ่น พอลิเมอร์ ขนาดอนุภาคเล็กๆในตัวอย่าง ไฟเบอร์ สี เส้นใยสังเคราะห์ในโรงงานเส้นใย สิ่งปนเปื้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

การประยุกต์อินฟราเรดสเปกโทรเมตรี Applications of Infrared Spectrometry

เครื่องอินฟราเรดใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ตาราง 6-4 การประยุกต์อินฟราเรดสเปกโทรเมตรี โดยแบ่งตามช่วงสเปกตรัมอินฟราเรด ช่วงที่นิยมที่สุดคือ ช่วงกลางอินฟราเรดจาก 670 ถึง 4,000 ต่อเซนติเมตร (2.5 ถึง 14.9 ไมโครเมตร) ศึกษา จากสเปกตรัม คูกกลืน สะท้อน และเปล่ง ช่วงใกล้อินฟราเรดจาก 4,000 ถึง 14,000 ต่อ ตาราง 6-4 การประยุกต์ใช้อินฟราเรดสเปกโทรเมตรี

ช่วงสเปกตรัม	ชนิดที่วัด	รูปแบบวิเคราะห์	ชนิดตัวอย่าง
ใกล้-อินฟราเรด	สะท้อ น ดิ ฟิ ว์ ส์ คูกกลืน	ปริมาณ ปริมาณ	ของแข็ง ของเหลว ก๊าซผสม
กลาง-อินฟราเรด	คูกกลืน	คุณภาพ	ของแข็ง บริ สุ ท ธ์ ของเหลว สาร ประกอบก๊าซ
		ปริมาณ โครมาโตกราฟ	ก๊าซ ชั บ ชั ้น ของ เหลว ของแข็งผสม ก๊าซ ชั บ ชั ้น ของ เหลว ของแข็งผสม
	สะท้อ น เปล่ง	คุณภาพ คุณภาพ	ของแข็งบริสุทธ์ สาร ประกอบของเหลว ตัวอย่างบรรยากาศ
ไกล-อินฟราเรด	คูกกลืน	คุณภาพ	สาร บริ สุ ท ธ์ อี นิน ท รี ย์ สปีชีส์อินทรีย์ ต่อกับโลหะ

เซนติเมตร (0.75 ถึง 2.5 ไมโครเมตร) ใช้ทำปริมาณวิเคราะห์สปีชีส์บางชนิด เช่น น้ำคาร์บอนไดออกไซด์ กำมะถัน ไฮโดรคาร์บอนมวลโมเลกุลต่ำ เอมีน ไนโตรเจน การวิเคราะห์ใช้หลักการสะท้อนคิฟิวส์ ในตัวอย่างของแข็ง หรือ ของเหลว ส่วนก๊าซใช้หลักการส่งผ่าน ช่วงไกลอินฟราเรดใช้หาโครงสร้างสปีชีส์อินทรีย์ และสปีชีส์โลหะอินทรีย์ ใช้หลักการดูดกลืน

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ Instrument for Quantitative Work

เครื่องมือแบบลำรังสีคู่ไม่นิยมใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์อินฟราเรด เนื่องจาก

- 1 เครื่องมือแบบลำรังสีคู่มีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ซับซ้อนจึงมีการรบกวนมาก
- 2 การวัดความส่งผ่านเป็นศูนย์และความส่งผ่านน้อยๆ มีความผิดพลาดมากเนื่องจากอุปกรณ์ปรับศูนย์ การปรับค่าความส่งผ่านเป็นศูนย์ทำโดยบังลำรังสีจากสารตัวอย่างไม่ให้เข้าสู่เครื่องตรวจหา ตัวลดปริมาณรังสีอ้างอิงจะถูกขับเคลื่อนโดยอัตโนมัติ เพื่อลดปริมาณรังสีอ้างอิงให้เป็นศูนย์ เมื่อไม่มีพลังงานเข้าสู่เครื่องตรวจหา การปรับตำแหน่งศูนย์ทำได้ไม่เที่ยง การวิเคราะห์ปริมาณโดยวิธีอินฟราเรดนิยมใช้เครื่องมือแบบลำรังสีเดี่ยว

เทคนิคการเตรียมสารตัวอย่าง Sample Handling Techniques

สเปกตรัมอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลได้จากการวัดสารละลายตัวอย่างเจือจาง การวัดความดูดกลืนให้ได้ผลดีที่สุดทำโดยปรับความเข้มข้น หรือ ความยาวของเซลล์ขวางทางเดินแสงให้เหมาะสม แต่การวิเคราะห์โดยวิธีอินฟราเรดไม่สามารถใช้ตัวทำละลายชนิดเดียววิเคราะห์ตลอดช่วงความยาวคลื่นได้

ตัวอย่างก๊าซ Gas Sample

สเปกตรัมของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ หรือ ก๊าซวิเคราะห์ได้โดยนำสารนี้ไ้ลงในเซลล์ที่เอาอากาศออก เซลล์ที่ใช้มีทางเดินแสงยาวสองสามเซนติเมตรถึงสิบเมตร โดยมีหน้าต่างที่ยอมให้แสงอินฟราเรดผ่าน เซลล์ที่มีทางเดินรังสียาวมีขนาดเล็กเพื่อให้ลำรังสีมีการสะท้อนภายในเซลล์ ลำรังสีจึงผ่านสารตัวอย่างมากก่อนลำรังสีทะลุออกจากเซลล์

สารละลาย Solutions

สารละลายที่นำมาวิเคราะห์ต้องทราบความเข้มข้นแน่นอนเหมือนกับเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล การวิเคราะห์ตัวอย่างของเหลวไม่ค่อยนิยมใช้เพราะไม่มีตัวทำละลายชนิดใดที่ยอมให้รังสีอินฟราเรดผ่านตลอดช่วง ตัวอย่างที่ใช้ต้องมีความเข้มข้นน้อย

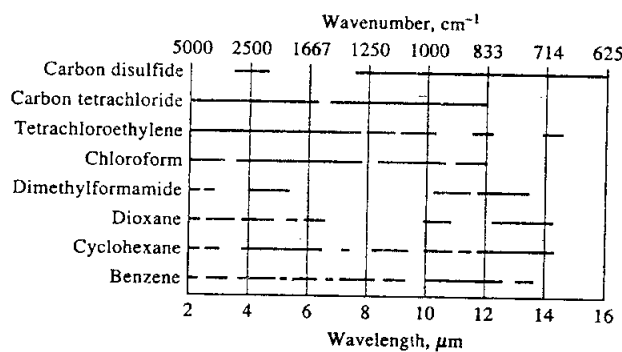
ตัวทำละลาย Solvents

รูป 6-18 ตัวทำละลายที่ใช้ในการศึกษาสเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบอินทรีย์ไม่มีตัวทำละลายชนิดใดที่ยอมให้แสงอินฟราเรดได้ตลอดช่วง ตัวทำละลายพวกน้ำและแอลกอฮอล์ใช้ไม่ได้เพราะสารนี้ให้พีคดูดกลืน และทำลายหน้าต่างเซลล์พวกโลหะแอลคาไลน์ไฮไลด์ ตัวทำละลายที่ใช้ต้องทำให้แห้งก่อนนำมาใช้

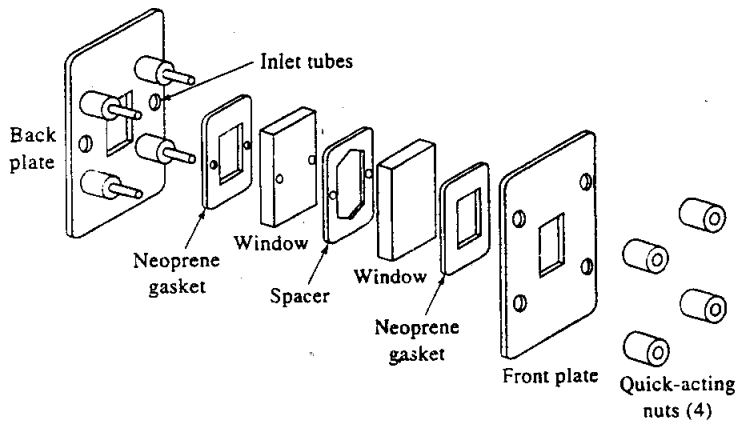
เซลล์ Cells

ตัวทำละลายส่วนใหญ่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่างของเหลวจึงแคบ (0.1 ถึง 1 มิลลิเมตร) กว่าเซลล์ที่ใช้ศึกษาช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ความเข้มข้นสารตัวอย่างควรมีค่าร้อยละ 0.1 ถึง 1 เซลล์ที่ใช้เป็นแบบไม่ติดกัน มีช่องว่างสำหรับใส่ตัวอย่างเป็นเพฟลอนดังรูป 6-19 การใส่ หรือ นำสารตัวอย่างออกจากเซลล์ใช้จริง

หน้าต่างเซลล์มักเป็นเกลือโซเดียมคลอไรด์ การใช้งานต้องระวังเป็นพิเศษ ถ้าเซลล์อยู่ในที่ชื้นหน้าต่างจะมีลักษณะฝ้าคล้ายหมอก การทำความสะอาดหน้าต่างนี้ให้ทำการขัดผิวหน้าด้วยอุปกรณ์ขัด (buffing powder)



รูป 6-18 ตัวทำละลายที่ใช้กับสเปกโทรสโกปีอินฟราเรด เส้นในแนวราบแทนช่วงใช้งาน



รูป 6-19 เซลล์อินฟราเรดสำหรับสารตัวอย่างของเหลว ช่องว่างระหว่างแผ่นเทลลอนปรับความหนาได้ตั้งแต่ 0.015 ถึง 1 มิลลิเมตร

รูป 6-20 การหาความหนาของสารตัวอย่างจากเซลล์อินฟราเรด รูปบนเป็นสเปกตรัมที่ได้จากการบันทึกเซลล์ที่ว่างเปล่า (ไม่ใส่สารตัวอย่าง) ลำรังสีอ้างอิงผ่านเข้าสู่ตัวทำแสงเอกรงค์ รูปที่ได้เป็นรี้วของการแทรกสอดจากค่าสูงสุดและต่ำสุด ค่าสูงสุด (ยอดพิค) เกิดจากรังสีที่สะท้อนจากผิวภายในเซลล์ที่เดินทางเป็นจำนวนตัวเลข N ของความยาวคลื่น รังสีอินฟราเรดที่ผ่านออกมาโดยไม่มี การสะท้อน การแทรกสอดเกิดเมื่อความยาวคลื่นมีค่าเท่ากับ $2b/N$ เขียนเป็นสมการได้

$$2b/N = \lambda \quad 6-15$$

จากรูป 6-20 ข จำนวนรี้วของการแทรกสอด ΔN ระหว่างสองความยาวคลื่น λ_1 และ λ_2 ถูกนับและเขียนเป็นสมการได้

$$\begin{aligned} \Delta N &= 2b/\lambda_1 - 2b/\lambda_2 \\ &= 2b\bar{v}_1 - 2b\bar{v}_2 \end{aligned}$$

หรือ $b = \Delta N / 2 (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)$ 6-16

รี้วของการแทรกสอดจะหาได้จากตัวอย่างก๊าซเท่านั้น ตัวอย่างของเหลวมีครรชนีหักเหเกือบเท่ากับครรชนีหักเหของหน้าต่าง การสะท้อนเกิดขึ้นน้อยจึงไม่เกิดรี้วของการแทรกสอด การแทรกสอดของพอลิสไตรีนพบรี้วที่ 2,800 และ 2,000 ต่อเซนติเมตร ดังรูป

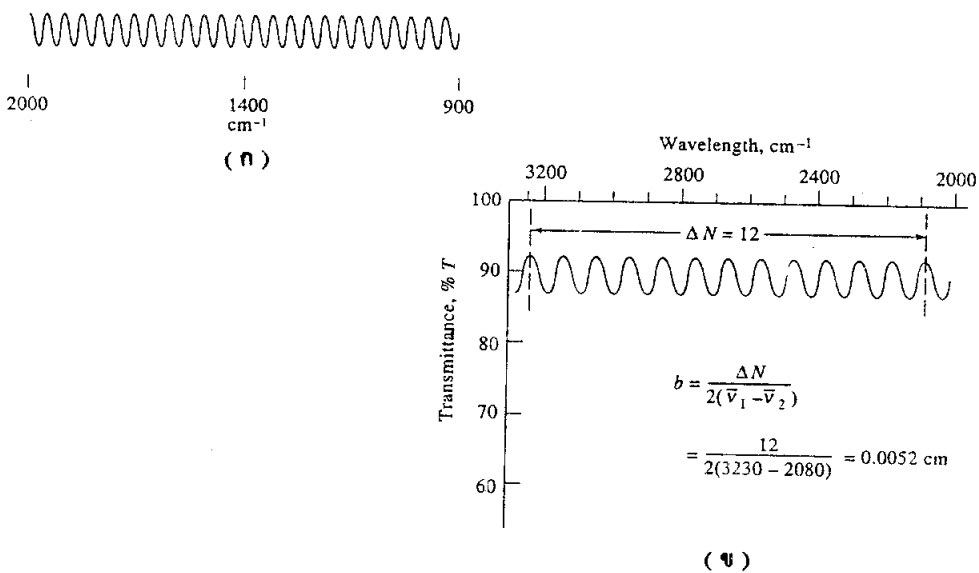
6-1 แผ่นพอลิไธรีนมีค่าดัชนีหักเหต่างจากอากาศ การสะท้อนจึงเกิดขึ้นที่ผิวหน้าทั้งสองของแผ่นฟิล์ม สมการ 6-16 ยังใช้หาความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์ได้

ของเหลว Liquids

ถ้าปริมาณของเหลวที่ต้องการวิเคราะห์มีน้อย หรือ หาตัวทำละลายที่เหมาะสมไม่ได้ การวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างบริสุทธิ์ทำเป็นฟิล์มบางๆ ปกติใช้ของเหลวบริสุทธิ์หนึ่งหยดใส่ระหว่างแผ่นเซลล์ของเกลือโซเดียมคลอไรด์ ให้มีทางเดินแสง 0.01 มิลลิเมตร หรือน้อยกว่านี้ แล้วยึดแผ่นทั้งสองให้แน่นและนำไปวางในช่องใส่สารตัวอย่างขวางทางเดินแสง สเปกตรัมที่ได้เหมาะกับการทำคุณภาพวิเคราะห์ ถ้าตัวอย่างมีน้ำปนจะทำให้หน้าต่างเซลล์เป็นฝ้า ต้องทำหน้าต่างเซลล์ให้สะอาดเป็นประจำ

ของแข็ง Solids

สารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ให้พีคดูดกลืนในช่วงกลางอินฟราเรด ถ้าตัวทำละลายที่ใช้ละลายสารไม่ให้พีคในช่วงความยาวคลื่นนี้ก็ได้ การวิเคราะห์ใช้หลักการการกระจายของแฉ่งในของเหลว หรือ เมทริกซ์ของแข็ง นำตัวอย่างของแข็งมาบดให้ละเอียดให้มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของรังสีอินฟราเรดเพื่อเลี่ยงปัญหาจากการกระเจิงรังสี การกระเจิงเกิดเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นรังสีอินฟราเรด



รูป 6-20 (ก) ทางเดินแสงของเซลล์ที่ไม่มีสารตัวอย่าง (ข) การคำนวณความยาวทางเดินแสง b

เทคนิคอัดเม็ด Pelleting technique

นำตัวอย่างของแข็งมาบดกับโพแทสเซียมโบรไมด์ให้ละเอียดและอัดเป็นเม็ด (เกลือ โลหะอัลคาไลน์ชนิดอื่นก็ใช้ได้) เกลือฮาโลด์มีสมบัติโปร่งใสคล้ายแก้วเมื่อใส่ หรือ อัด ด้วยความดันสูงจะเป็นเม็ด นำตัวอย่างมาหนึ่งมิลลิกรัมบดให้ละเอียด ผสมกับ โพแทสเซียมโบรไมด์แห้ง 100 มิลลิกรัมบดให้เข้ากันในโกร่ง (mortar) ด้วยสาก (pestle) ใส่ของผสมนี้ลงในแบบ die และอัดด้วยความดันสูง 10,000 ถึง 15,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว พร้อมกับดูดอากาศออก จะได้เม็ดใส นำเม็ดนี้ใส่ในที่ยัดสารตัวอย่าง ถ้าพบแถบสเปกตรัม ที่ 3,450 และ 1,640 ต่อเซนติเมตร (2.9 และ 6.1 ไมโครเมตร) แสดงว่ามีความชื้นปน ถ้าศึกษาที่เลขคลื่นต่ำกว่า 400 ต่อเซนติเมตร ให้ใช้ซีเซียมไอออไดด์แทน

เทคนิคมัลล์ Mulls technique

ตัวอย่างของแข็งที่นำมาอัดเม็ดไม่ได้ หรือ ไม่ละลายในตัวทำละลายจะใช้หลักการ กระจายสารที่วิเคราะห์ในน้ำมันแร่ (mineral oil) หรือ ฟลูออรีนไฮโดรคาร์บอน (fluorinated hydrocarbon) เทคนิคมัลล์ทำโดยการบดตัวอย่าง 2 ถึง 5 มิลลิกรัมให้ละเอียด (ให้มีขนาดน้อยกว่า 2 ไมโครเมตร) หยคน้ำมันไฮโดรคาร์บอนหนัก (Nujol) หนึ่งถึง สองหยดบดให้เข้ากันจะได้สารมีสมบัติคล้ายยาสีฟัน และนำไปป้ายระหว่างแผ่นเซลล์ โซเดียมคลอไรด์ นำไปวางในที่ยัดตัวอย่าง ถ้าแถบของฟลูออรีนไฮโดรคาร์บอนรบกวน ให้ใช้ฮาโลจีเนตพอลิเมอร์ (halogenated polymer)

เทคนิคอื่นที่ใช้เตรียมตัวอย่างของแข็ง Other Methods for Solids

ตัวอย่างของแข็งที่วิเคราะห์โดยเทคนิคสะท้อน หรือ เทคนิคแสงเลี้ยว ให้บด ตัวอย่างของแข็งให้ละเอียด

การวิเคราะห์คุณภาพโดยการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

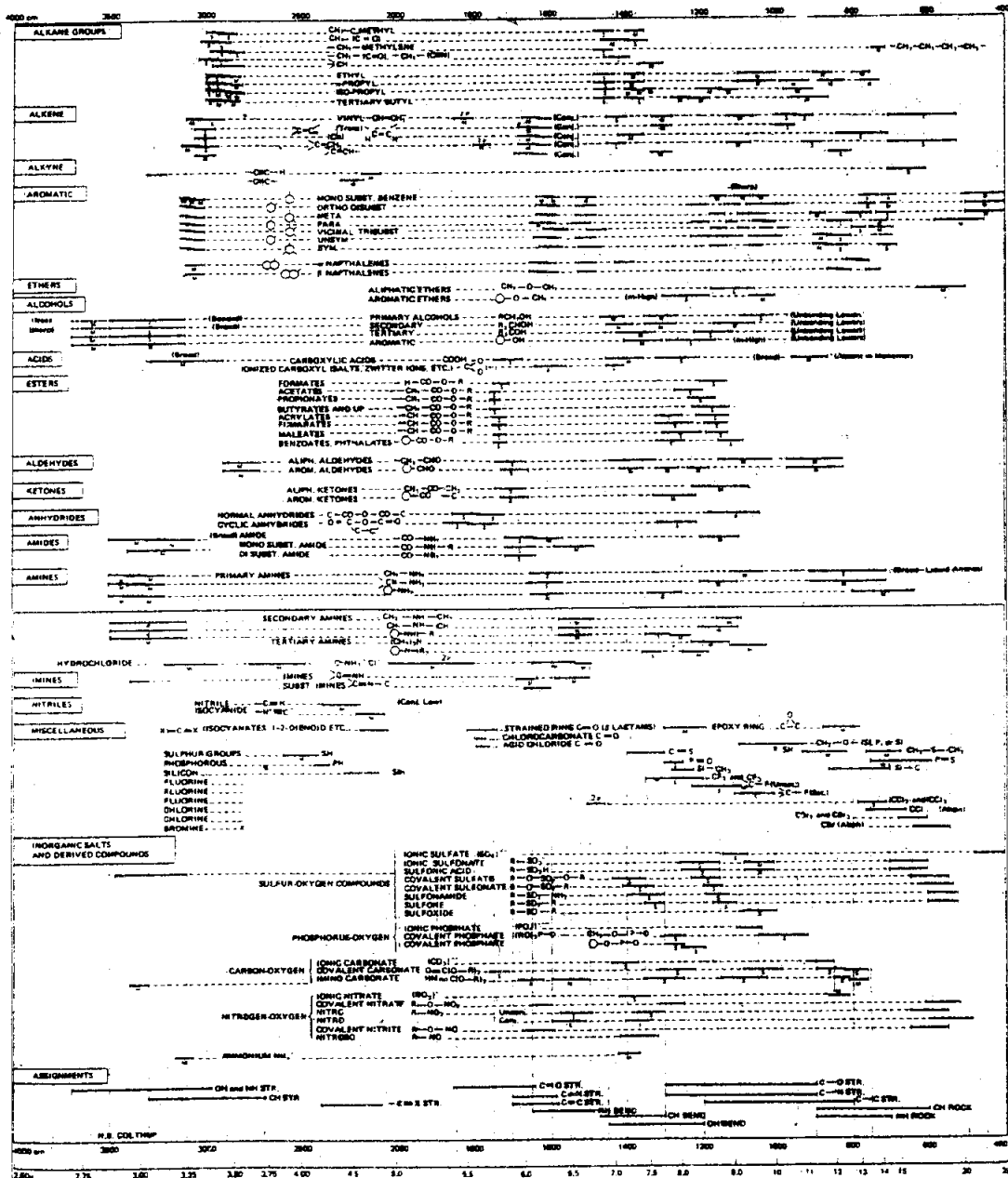
Qualitative

Applications of Infrared Absorption

ค่าความถี่การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์ $C=O$, $C=C$, CH_3 และ $C=C$ สามารถได้จากมวลอะตอมและแรงคงที่ระหว่างพันธะ ความถี่นี้เรียก ความถี่หมู่ (group frequency) ค่านี้ไม่ขึ้นกับอันตรกิริยาของหมู่ที่อยู่ ความถี่หมู่ใช้ ทำนายว่ามีฟังก์ชันอยู่ใน โมเลกุล หรือ ไม่

ภาพแสดงความสัมพันธ์ Correlation Charts

รูป 6-21 ใช้ประกอบการวิเคราะห์คุณภาพสารที่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรด จากความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับหมู่ฟังก์ชันกรุปใช้ทำนายว่ามีหมู่ฟังก์ชันใดอยู่บ้าง



รูป 6-10 ภาพแสดงความสัมพันธ์สเปกตรัมอินฟราเรด

ช่วงสเปกตรัมที่สำคัญในอินฟราเรด (Important Regions in the Infrared)

นักเคมีใช้เทคนิคอินฟราเรดทำนายสารประกอบอินทรีย์จากสเปกตรัมอินฟราเรดที่ได้

ช่วงการยืดของไฮโดรเจน (Hydrogen Stretching Region) 3.700 ถึง 2700 ต่อเซนติเมตร (2.7 ถึง 3.7 ไมโครเมตร) พีกดูดกลืนเข้มช่วงนี้เกิดจากการสั่นแบบยืดระหว่างไฮโดรเจนกับอะตอมอื่น การเคลื่อนที่เกิดจากอะตอมไฮโดรเจนส่วนใหญ่ เพราะอะตอมไฮโดรเจนเบา กว่าอะตอมอื่นที่มันเกาะอยู่ ความถี่การดูดกลืนที่เกิดจากการยืดหดของไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าพันธะเคมีอื่น เนื่องจากอันตรกิริยาของการสั่นนี้มีค่าน้อย

พีกดูดกลืนช่วง 3700 ถึง 3100 ต่อเซนติเมตร (2.7 ถึง 3.2 ไมโครเมตร) เกิดจากการสั่นแบบยืดของ O-H และ N-H พีกที่เกิดจาก OH มีเลขคลื่นมากกว่า และแถบดูดกลืนกว้างกว่า N-H พีกนี้เกิดในสารละลายเจือจางและในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ถ้าเกิดพันธะไฮโดรเจนด้วย จะทำให้พีกกว้างขึ้นและเลื่อนไปทางเลขคลื่นน้อยลง

การสั่นของอะลิฟาติก C-H อยู่ในช่วง 3000 ถึง 2850 ต่อเซนติเมตร (3.3 ถึง 3.5 ไมโครเมตร) สารประกอบอะลิฟาติกส่วนใหญ่มีพันธะ C-H มาก จึงเห็นพีก C-H ชัด โครงสร้างของสารที่มีผลต่อความแรงของพันธะ C-H จะทำให้พีกเลื่อนไปทางเลขคลื่นมากขึ้น เช่น พีกที่เกิดจาก $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ จะมีค่ามากกว่า 3000 ต่อเซนติเมตร พีกที่เกิดจาก โอลิฟินิกและอะโรมาติกไฮโดรเจนจะพบพีกที่เลขคลื่นมากกว่าสารประกอบอะเซทิลีนิก พันธะ C-H แข็งแรงเกิดพีกดูดกลืนที่ 3300 ต่อเซนติเมตร ไฮโดรเจนที่ต่อกับหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์ให้พีกในช่วง 2745 ถึง 2710 ต่อเซนติเมตร ถ้าแทนที่ไฮโดรเจนด้วยดีวเทอเรียม พีกจะเลื่อนไปทางเลขคลื่นน้อยลงประมาณ $1/\sqrt{2}$ การแทนที่ไฮโดรเจนด้วยดีวเทอเรียม ใช้ทำนายการยืดหดของ C-H

พันธะสามให้พีกช่วง 2700 ถึง 1850 ต่อเซนติเมตร (3.7 ถึง 5.4 ไมโครเมตร) หมู่เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะสามพันธะ $-\text{C}\equiv\text{N}$ พบพีกที่ 2250 ถึง 2225 ต่อเซนติเมตร พันธะ $-\text{N}\equiv\text{C}$ พบพีกที่ 2180 ถึง 2120 ต่อเซนติเมตร พันธะ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ พบพีกที่ 2260 ถึง 2190 ต่อเซนติเมตร นอกจากนี้พันธะ S-H พบพีกที่ 2600 ถึง 2550 ต่อเซนติเมตร พันธะ P-H พบพีกที่ 2440 ถึง 2350 ต่อเซนติเมตร และพันธะ Si-H พบพีกที่ 2260 ถึง 2090 ต่อเซนติเมตร

พันธะสองให้พีกช่วง 1950 ถึง 1450 ต่อเซนติเมตร (5.1 ถึง 6.9 ไมโครเมตร) การสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอนิลจะดูดกลืนรังสีในช่วงนี้ คีโตน แอลดีไฮด์ กรด เอไมด์ และ

คาร์บอนेटให้พีคดูดกลืนแถว ๆ 1700 ต่อเซนติเมตร เอสเทอร์ กรด คลอไรด์ และกรด แอนไฮไดรด์ ให้พีคดูดกลืนที่เลขคลื่นมากกว่านี้ และพบที่ 1770 ถึง 1725 ต่อเซนติเมตร พันธะคู่และพันธะเดี่ยวที่ต่อสลับกันจะลดเลขคลื่นของพีคดูดกลืนลง 20 ต่อเซนติเมตร พีคดูดกลืนในช่วงนี้ใช้ทำนายหมู่คาร์บอนิลได้ไม่ค่อยถูกต้อง ถ้าต้องการทำนายหมู่คาร์บอนิลต้องดูพีคช่วงอื่นประกอบด้วย เช่น เอสเทอร์พบพีคการยืดของ C-O-R ที่ 1200 ต่อเซนติเมตร แอลดีไฮด์พบพีคการยืดของ C-H มากกว่า 2700 ต่อเซนติเมตร

พีคดูดกลืนที่เกิดจากการสั่นแบบยืดของ C=C และ C=N พบที่ 1690 ถึง 1600 ต่อเซนติเมตร (5.9 ถึง 6.2 ไมโครเมตร) ตำแหน่งของพีคดูดกลืนแบบพันธะคู่ ใช้ทำนายโครงสร้างของโอเลฟินได้

วงอะโรมาติกให้พีคช่วง 1650 ถึง 1450 ต่อเซนติเมตร (6.1 ถึง 6.9 ไมโครเมตร) สารประกอบอะโรมาติกที่มีการแทนที่น้อยจะเห็นพีคสี่พีคที่ 1600, 1580, 1500 และ 1460 ต่อเซนติเมตร (6.25, 6.33, 6.67 และ 6.85 ไมโครเมตร) สเปกตรัมของสารเหล่านี้จะเปลี่ยนไป กับจำนวนและตำแหน่งของหมู่ที่เข้าแทนที่ แต่ไม่ขึ้นกับหมู่ที่แทนที่

ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ (finger print region) อยู่ระหว่าง 1500 ถึง 700 ต่อเซนติเมตร (6.7 ถึง 14 ไมโครเมตร) สารประกอบที่มีโครงสร้างและโมเลกุลต่างกันเพียงเล็กน้อย จะพบในสเปกตรัมช่วงนี้ พันธะเดี่ยวของอะตอมให้พีคดูดกลืนในช่วงนี้ เพราะพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆ มีค่าเกือบเท่ากัน หมู่ความถี่ที่สำคัญและพบในช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือมีสองสามหมู่ เช่น การสั่นแบบยืดของ C-O-C ในอีเทอร์และเอสเทอร์ พบที่ 1200 ต่อเซนติเมตร การสั่นแบบยืดของ C-Cl พบที่ 700 ถึง 800 ต่อเซนติเมตร หมู่สารอนินทรีย์ เช่น ซัลเฟต ฟอสเฟต ไนเตรต และคาร์บอนेट ดูดกลืนที่เลขคลื่นต่ำกว่า 1200 ต่อเซนติเมตร

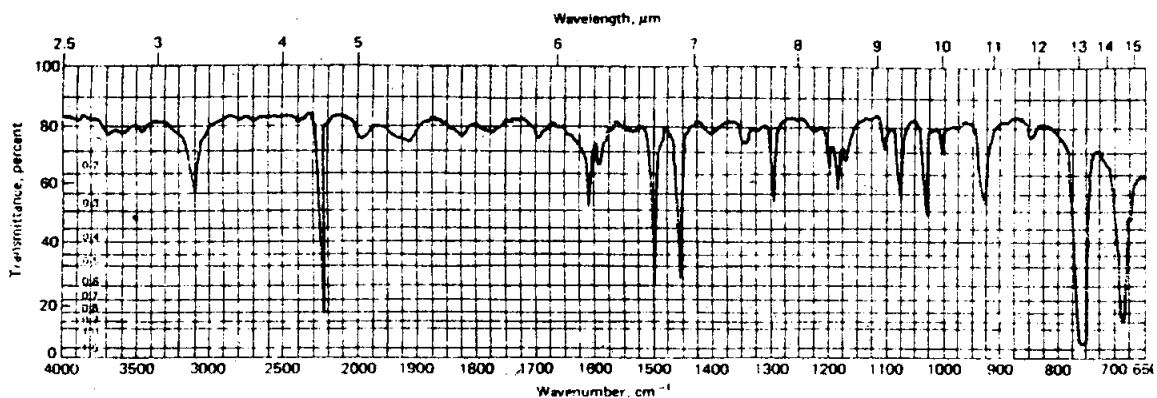
ขีดจำกัดในการใช้ภาพความสัมพันธ์ (Limitation to the Use of Correlation Charts) การหาโครงสร้างและสารประกอบโดยใช้ตารางมีขีดจำกัด เนื่องจากอาจมีหมู่ความถี่ต่างชนิดกันให้พีคซ้อนทับกัน สเปกตรัมของสารเปลี่ยนไปเนื่องจากสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างและขีดจำกัดของเครื่องมือ การหาโครงสร้างของสารประกอบมักใช้วิธีวิเคราะห์อื่น ๆ ช่วย เช่น แมสสเปกโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ และการวิเคราะห์เบื้องต้น

ตัวอย่าง สเปกตรัมรูป 6-11 เป็นตัวอย่างของของเหลวที่ไม่มีสีใสในเซลล์หนา 0.01 มิลลิเมตร ของเหลวมีจุดเดือด 190 องศาเซลเซียส จงทำนายโครงสร้างของสารนี้

จากรูป 6-22 ดูดกลืนที่พิกที่อยู่ในช่วง 1450 ถึง 1600 ต่อเซนติเมตร แสดงว่าสารนี้น่าจะเป็นอะโรมาติก พิกที่ 3100 ต่อเซนติเมตร น่าจะเป็นการสั่นแบบยืดของไฮโดรเจน การสั่นแบบยืดของอะโรมาติกไฮโดรเจนเกิดที่เลขคลื่นมากกว่า 3000 ต่อเซนติเมตร ถ้าเป็นอะลิฟาติกไฮโดรเจนเกิดที่เลขคลื่นต่ำกว่า 3000 ต่อเซนติเมตร ดังนั้น ตัวอย่างนี้น่าจะเป็นอะโรมาติก

พิกที่ 2250 ต่อเซนติเมตร เกิดจากหมู่สองสามหมู่ที่ดูดกลืนในช่วงนี้ จากรูป 6-10 น่าจะเป็น $-C\equiv C$, $-C\equiv C-H$, $-C\equiv N$, และ $Si-H$ หมู่ $-C\equiv CH$ ตัดทิ้งได้ เนื่องจากความถี่การยืดไฮโดรเจนเกิดที่ 3250 ต่อเซนติเมตร

พิกสองพิกที่ 680 และ 760 ต่อเซนติเมตร เห็นชัดมาก แสดงว่า วง (ring) อะโรมาติก มีการแทนที่เพียงตำแหน่งเดียว พิกที่ 1000 ถึง 1300 ต่อเซนติเมตร เป็นพิกย่อย ๆ ไม่ได้นำมาใช้ในการหาโครงสร้าง โครงสร้างของสารตัวอย่างนี้ จะเป็นหรือ $C_6H_5C\equiv N$ หรือ $C_6H_5C\equiv C-C_6H_5$ แต่ $C_6H_5C\equiv C-C_6H_5$ เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ส่วนเบนไซไนไตร มีจุดเดือด 191 องศาเซลเซียส ดังนั้น สารตัวอย่างน่าจะเป็นเบนไซไนไตร



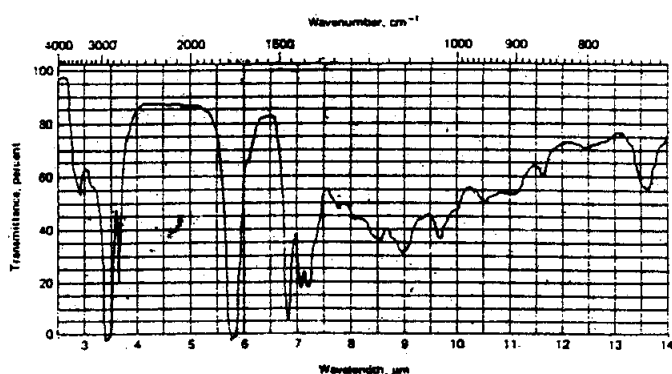
รูป 6-22 สเปกตรัมอินฟราเรดของของเหลวที่ไม่มีสี

ตัวอย่าง ของเหลวไม่มีสี มีสูตรเอมพิริคัล $C_{16}H_{12}O$ และมีจุดเดือด 130 องศาเซลเซียสสเปกตรัมอินฟราเรดในรูป 6-22 ได้จากเทคนิคคัมและใช้เซลล์หนา 0.25 มิลลิเมตร จงหาโครงสร้างของสารนี้

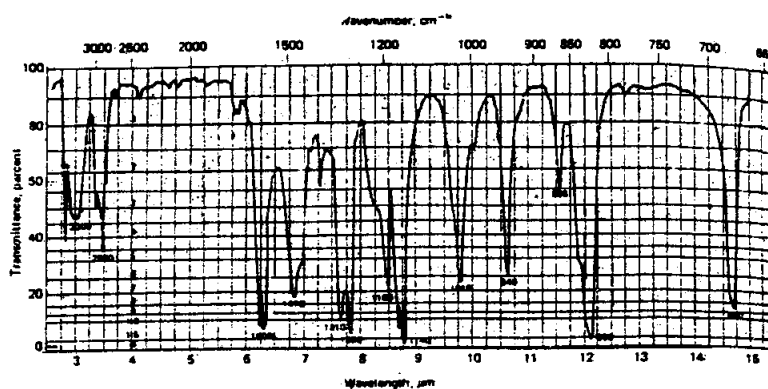
จากรูป 6-23 พิกดูดกลืนที่ 3000 ต่อเซนติเมตร และสูตรเอมพิริคัล แสดงว่าสารตัวอย่างน่าจะเป็นอะลิฟาติก พิกที่ 1720 ต่อเซนติเมตร เห็นชัด และตัวอย่างมีออกซิเจนอะตอมเดียว แสดงว่าสารนี้น่าจะเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตน พิกที่ 2800 ต่อเซนติเมตร เกิดเนื่องจากการสั่นแบบยืดของไฮโดรเจนที่ต่อกับคาร์บอนิลคาร์บอนอะตอม ดังนั้น สารนี้

น่าจะเป็นแอลดีไฮด์ พีคที่ 3450 ต่อเซนติเมตร น่าจะเกิดจากการสั่นแบบยืด ของ N-H หรือ O-H ดังนั้น สารตัวอย่างอาจจะเป็นอะลิฟาติกแอลกอฮอล์ แต่จากสูตรที่ให้สารนี้เป็นได้ แต่แอลดีไฮด์หรือแอลกอฮอล์อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น ดังนั้น จึงต้องหาข้อมูลอื่นช่วย เมื่อ ดูช่วงความถี่ต่ำ ๆ ก็ไม่พบพีคที่เป็นประโยชน์ พีคที่ 3450 ต่อเซนติเมตรกว้างพีคนี้ น่าจะเกิด จากการยืดหดของ O-H จากน้ำซึ่งรบกวนการวิเคราะห์ สารตัวอย่างนี้น่าจะเป็นอะลิฟาติก แอลดีไฮด์ พีคที่ 730 ต่อเซนติเมตร แสดงว่าโครงสร้างของสารน่าจะมีสี่หรือมากกว่าสี่ หมู่เมทิลีน จุดเดือดของเอน-เฮกซานาล 31 องศาเซลเซียส ดังนั้นสารตัวอย่างน่าจะเป็น เอน-เฮกซานาล

ตัวอย่าง สเปกตรัมรูป 6-24 ได้จากสารตัวอย่างของของเหลวร้อยละ 0.5 ในเซลล์หนา 0.5 มิลลิเมตร ช่วง 2 ถึง 8 ไมโครเมตร ใช้ CCl_4 เป็นตัวทำละลาย ช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 8 ไมโครเมตร ใช้ CS_2 เป็นตัวทำละลาย สารประกอบนี้มีสูตรเอมพิริคัล $C_6H_{10}O$ จง หาโครงสร้างของสารนี้

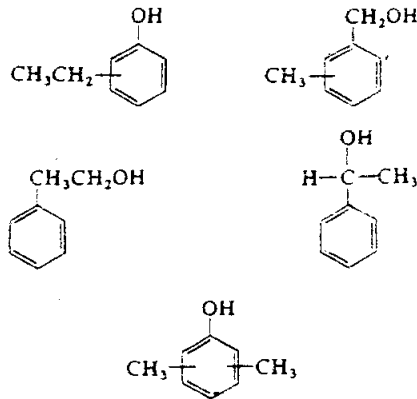


รูป 6-23 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารตัวอย่าง



รูป 6-24 สเปกตรัมอินฟราเรดของสารตัวอย่างในตัวทำละลาย

จากสูตรเอมพิริคัลแสดงว่าสารนี้น่าจะเป็นอะโรมาติก จากสเปกตรัมพีคที่ 1450 ถึง 1600 ต่อเซนติเมตร แสดงว่าสารนี้น่าจะเป็นอะโรมาติกที่มีการแทนที่ เพราะการสั่นแบบยืดของ C-H ของอะโรมาติกที่ถูกแทนที่ จะปรากฏที่เลขคลื่นต่ำกว่า 1650 เป็น 1600 ต่อเซนติเมตร พีคที่ 3300 ต่อเซนติเมตรค่อนข้างกว้าง แสดงว่าน่าจะเป็นการสั่นแบบยืดของ O-H หรือ N-H แต่จากสูตรแสดงว่าโมเลกุลมีฟีนอลิกหรือแอลกอฮอล์ O-H สเปกตรัมช่วง 1100 ถึง 1400 ต่อเซนติเมตร แสดงว่ามีหมู่ O-H จากข้อมูลดังกล่าวนี้ไม่สามารถสรุปได้ว่าสารตัวอย่างเป็นฟีนอลหรือแอลกอฮอล์ ดังนั้น จากสูตรเอมพิริคัลโครงสร้างของสารนี้น่าจะเป็นอะโรมาติก



เมื่อดูพีคที่ 680 และ 825 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเห็นได้ชัดกับพีคที่มีการดูดกลืนอ่อนที่ 865 ต่อเซนติเมตร แสดงว่าโครงสร้างของสารนี้เป็นเบนซีนแบบสมมาตร ดังนั้น สารตัวอย่างนี้น่าจะมีสูตร 3, 5- ไดเมทิลฟีนอล เพราะมีโอกาสถูกต้องที่สุด

การชี้สารประกอบจากสเปกตรัมอินฟราเรดโดยใช้ภาพแสดงความสัมพันธ์ไม่ค่อยดีนัก การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยวิธีนี้ต้องเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารบริสุทธิ์

การทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Applications)

การทำปริมาณวิเคราะห์โดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดค่อนข้างยาก เนื่องจากแถบดูดกลืนและความไม่เหมาะสมของอุปกรณ์อินฟราเรด

การเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ (Deviation from Beer's Law) อุปกรณ์อินฟราเรดที่ใช้วิเคราะห์มักเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ เนื่องจากแถบดูดกลืนแคบทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับความเข้มข้นไม่เป็นเส้นตรง ความเข้มของแหล่งกำเนิดรังสีต่ำและเครื่องตรวจหาที่มีสภาพไวต่ำจึงต้องใช้ความกว้างช่องเล็กยาวของตัวทำแสงเอกรงค์มาก มีผลทำให้ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์เปลี่ยนแปลง ปกติใช้แถบความกว้างช่องเล็กยาวพอ ๆ กับพีคดูดกลืน

การวัดความดูดกลืน (Absorbance Measurement) เซลล์ที่ใช้วัดความดูดกลืนของตัวทำละลายและสารละลายตัวอย่างในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลต้องเหมือนกัน ความดูดกลืนที่วัดได้ มีความสัมพันธ์

$$A \cong \log \frac{P_{\text{ตัวทำละลาย}}}{P_{\text{สารละลาย}}}$$

การใช้เซลล์ตัวทำละลายเป็นสารอ้างอิงเพื่อประโยชน์ในการตัดผลของรังสีที่ลดลงเนื่องจากการสะท้อนที่ผิวหน้า การกระเจิง การดูดกลืนของตัวทำละลาย และการดูดกลืนรังสีโดยหน้าต่างเซลล์ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีอินฟราเรดไม่ค่อยได้ผลเนื่องจากรังสีที่ส่งออกมาจากเซลล์ทั้งสองไม่เท่ากัน เซลล์ที่ใช้ในการวิเคราะห์อินฟราเรดมักมีทางเดินรังสีสั้นมาก ดังนั้น การทำเซลล์ทั้งสองข้างให้มีทางเดินรังสีเท่ากันทำได้ยาก หน้าต่างเซลล์ถูกทำลายโดยความชื้นและตัวทำละลาย รังสีที่ส่งออกมาจึงไม่แน่นอน ดังนั้น เซลล์อ้างอิงจึงไม่จำเป็นต้องใช้ก็ได้ ความเข้มของรังสีที่ส่งออกจากสารตัวอย่างจึงนำมาเปรียบเทียบกับด้านที่ไม่มีอุปกรณ์บังทางเดินรังสี (ลำแสงอ้างอิง) บางทีใช้เซลล์อ้างอิงเป็นแผ่นเกลือ รังสีที่ออกจากสองลำแสงมีค่าน้อยกว่าร้อยละ 100 แม้ว่าสารตัวอย่างไม่ดูดกลืนรังสี

การทำปริมาณวิเคราะห์ต้องแก้การกระเจิง และการดูดกลืนรังสีโดยตัวทำละลาย และเซลล์ วิธีวิเคราะห์ปริมาณมีสองวิธี

วิธีแรก ใส่เซลล์เข้าและเอาเซลล์ออก (Cell in-Cell out) วิธีนี้หาสเปกตรัมของตัวทำละลายและสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับด้านลำรังสีอ้างอิงที่ไม่มีอะไรขวางทางเดินรังสี วิธีนี้ใช้เซลล์เหมือนกันทั้งสองข้าง การวัดความส่องผ่านของแต่ละสารละลายเทียบกับลำรังสีอ้างอิงวัดตรงที่สารตัวอย่างดูดกลืนรังสีมากที่สุด

ความส่องผ่านรังสีที่ส่งออกมาเขียนได้เป็น

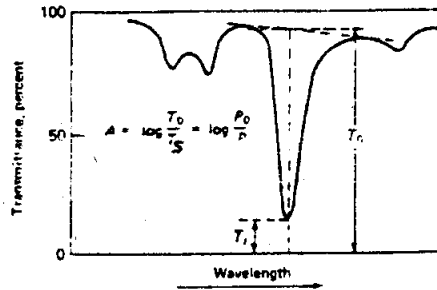
$$T_0 = P_0/P_i$$

และ
$$T_s = P/P_i$$

P_i แทนกำลังของลำรังสีอ้างอิง T_0 และ T_s แทนความส่องผ่านรังสีของตัวทำละลายและสารตัวอย่างเทียบกับลำรังสีอ้างอิง ถ้า P_i มีค่าคงที่ตลอดการวัดสองครั้ง ความส่องผ่านของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง หาได้จากการหารสองสมการข้างบน

$$T = T_s/T_0 = P/P_0$$

วิธีที่สอง ลากเส้นที่ฐาน (base line) เป็นการเลือกแถบดูดกลืนของสารที่สนใจโดยแถบนี้ต้องไม่ใกล้กับแถบดูดกลืนของเมทริกซ์อื่น พลังงานของลำรังสีที่ตก P_0 หาได้จาก การลากเส้นตรงสัมผัสกับสเปกตรัมของแถบดูดกลืนตรงตำแหน่งที่สารตัวอย่างดูดกลืน รังสี พลังงานของลำรังสีที่ออก P วัดได้จากจุดที่มีความดูดกลืนสูงสุด หรือความส่องผ่าน น้อยสุด ดังรูป 6-25 พล็อต $\log P_0/P$ กับความเข้มข้น จะได้เคอร์ฟเส้นตรง



รูป 6-25 การหาความดูดกลืนรังสีโดยวิธีลากเส้นที่ฐาน

วิธีลากเส้นที่ฐานไม่ค่อยมีความผิดพลาดเนื่องจากเซลล์ที่ใช้วัดเป็นเซลล์ชุดเดียวกันความค่าส่องผ่านวัดที่จุดที่สเปกตรัมมีความดูดกลืนสูงสุด การวัดนี้จึงไม่ขึ้นกับการปรับ ความยาวคลื่น ความส่องผ่านที่ได้ T_s/T_0 จึงไม่ขึ้นกับสภาพไวของเครื่องตรวจหา ความเข้ม แหล่งกำเนิดรังสีหรือการเปลี่ยนแปลงการปรับระบบลำรังสี

การวิเคราะห์ปริมาณต้องทำให้สารตัวอย่างเป็นเม็ด (pellets) โดยใช้เทคนิคทำเป็น เม็ดกลม (disk) เม็ดสารที่ใช้ต้องมีน้ำหนักเท่ากัน น้ำหนักสารตัวอย่างเท่ากับน้ำหนัก KBr กับปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ เคอร์ฟความดูดกลืนกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างจะเป็น เส้นตรงน้ำหนักของเม็ดกลม (disk) ทราบจากการชั่ง ความหนาที่ผิวบริเวณต่าง ๆ หาได้ จากไมโครมิเตอร์ เนื่องจากความหนาของเม็ดกลม (disk) หายาก จึงนิยมใช้อินเทอร์นาล สแตนดาร์ดโพแทสเซียมไอโซไซยาเนตนิยมใช้เป็นอินเทอร์นาลสแตนดาร์ดโดยนำสารนี้ มาบด อบให้แห้ง แล้วนำมาบดกับ KBr โดยมี KBr ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก นำสารมาเก็บ ไว้ในโถทำแห้งโดยใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์เป็นตัวทำแห้ง เคอร์ฟมาตรฐานของวิธีอิน- เทอร์นาลสแตนดาร์ด ได้จากการบดสารตัวอย่างร้อยละ 10 โดยน้ำหนักกับ KBr + KSCN ไทโอไซยาเนตดูดกลืนรังสีที่ 2125 ต่อเซนติเมตร หาอัตราส่วนความดูดกลืนสารตัวอย่าง ที่คลื่นที่สารตัวอย่างดูดกลืนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พล็อตเคอร์ฟอัตราส่วนความดูดกลืนนี้ กับร้อยละความเข้มข้นสารตัวอย่าง

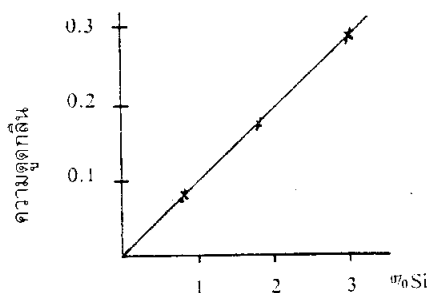
การวิเคราะห์ปริมาณโดยวิธีอินฟราเรดนิยมใช้อุปกรณ์แบบลำรังสีเดี่ยว อุปกรณ์ลำรังสีเดี่ยวให้สภาพไวและความแม่นยำในการวิเคราะห์ดีกว่าอุปกรณ์แบบลำรังสีคู่ และมีสัญญาณต่อการรบกวน (signal to noise ratio) สูง

ตัวอย่าง ความเข้มข้นของซิลิคอนในฟิล์มพอลิเมอร์วิเคราะห์โดยใช้การสั่นแบบยืดของซิลิคอน-ไฮโดรเจนที่เลขคลื่น 2200 ต่อเซนติเมตร การเตรียมฟิล์มทำอย่างระวังโดยไม่ให้มีสารรบกวน ข้อมูลข้างล่างนี้ได้จากการวัดความดูดกลืนของสารมาตรฐานซิลิคอนที่มีปริมาณต่าง ๆ กัน

ร้อยละของ Si	0.0	0.8	1.4	2.2	3.0
ความดูดกลืน	0.04	0.11	0.16	0.22	0.29

ความดูดกลืนของซิลิคอนในฟิล์มสารตัวอย่างมีค่า 0.18 จงคำนวณร้อยละของ Si ในฟิล์ม

พล็อตเคอร์ฟความสัมพันธ์ระหว่างความดูดกลืนกับร้อยละของ Si



จากเคอร์ฟนี้ ได้เส้นตรงที่มีความชัน 0.90 ความเข้มข้นของซิลิคอนในฟิล์ม มีค่าร้อยละ 1.7

ข้อเสียและขีดจำกัดการทำปริมาณวิเคราะห์ (Disadvantages and Limitations to Quantitative Infrared Methods)

วิธีนี้ไม่ค่อยเชื่อถือของเบียร์ สเปกตราก่อนข้างซับซ้อน (พีคดูดกลืนมักซ้อนทับกัน) พีคแคบและผลของรังสีที่ลอดเข้าไปทำให้ความดูดกลืนที่วัดได้ขึ้นกับความกว้างช่องเล็กยาวและความยาวคลื่น เซลล์ที่ใช้ก็แคบมากจึงทำให้มีค่าเท่ากันทุกครั้งไม่ได้ ผลที่วิเคราะห์ได้จึงมีความผิดพลาดมากกว่าวิธีอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล

แบบฝึกหัด

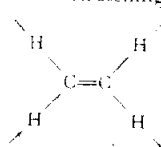
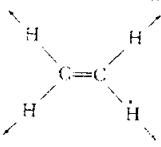
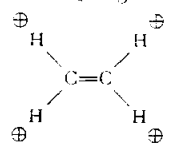
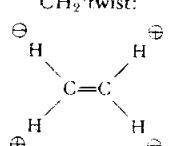
6-1 สเปกตรัมอินฟราเรดของ CO ให้พีคดูดกลืนเนื่องจากการสั่นที่ 2170 ต่อเซนติเมตร จงคำนวณ

- (ก) ค่าแรงคงที่สำหรับพันธะ C=O
- (ข) เลขคลื่นที่ตรงกับพีค CO

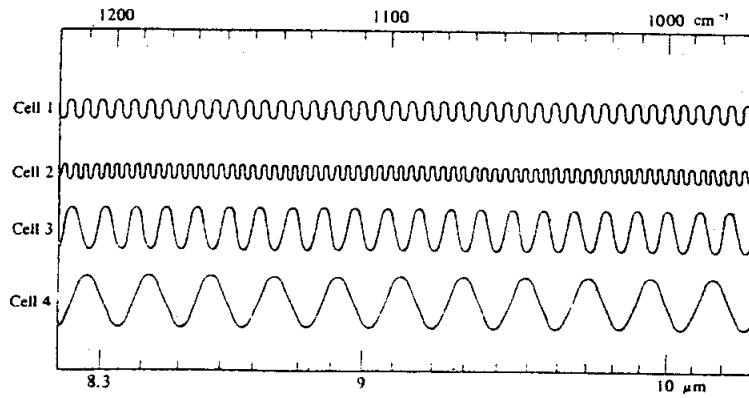
6-2 แก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ให้พีคอินฟราเรดที่ 2890 ต่อเซนติเมตร เนื่องจากการสั่นแบบยืดของไฮโดรเจน/คลอรีน จงคำนวณ

- (ก) ค่าแรงคงที่สำหรับพันธะ HCl
- (ข) เลขคลื่นของพีคดูดกลืนสำหรับ DCl สมมติค่าแรงคงที่ของพันธะนี้เท่ากับข้อ (ก)

6-3 จงบอกว่าการสั่นต่อไปนี้ เป็นสเปกตรัมอินฟราเรดกัมมันต์หรือไม่

โมเลกุล	การเคลื่อนที่
(ก) CH_3-CH_3	การยืด C-C
(ข) CH_3-CCl_3	การยืด C-C
(ค) SO_2	การยืดแบบสมมาตร
(ง) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	การยืด C-H
	(ง) C-H stretching:
	
(จ) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(จ) C-H stretching:
	
(ฉ) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(ฉ) CH_2 wag:
	
(ช) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(ช) CH_2 twist:
	

- 6-4 จงคำนวณความถี่การดูดกลืนของการสั่นแบบยืดของ C-H โดยสมมติว่าหมู่นี้ต่อกับโมเลกุลที่มีเฉพาะ C-H จงเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับค่าในตารางถ้าแทน H ด้วย D ความถี่การดูดกลืนมีค่าเท่าไร
- 6-5 สเปกตรัมในรูป 6.15 ได้จากของเหลวที่มีสูตร C_3H_6O จงหาว่าสารประกอบนี้คืออะไร
- 6-6 สเปกตรัมในรูป 6.16 ได้จากของเหลวที่มีจุดเดือดสูง และมีสูตรเอมพิริคัล $C_9H_{10}O$ จงหาว่าสารประกอบนี้คืออะไร
- 6-7 สเปกตรัมในรูป 6.17 เป็นของเหลวมีกลิ่นใหม่ จุดเดือด 52 องศาเซลเซียส น้ำหนักโมเลกุล 56 จงหาว่าสารนี้คืออะไร สารเจือปนคืออะไร
- 6-8 สเปกตรัมในรูป 6.18 เป็นสารที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ มีจุดเดือด 97 องศาเซลเซียส สารนี้คืออะไร
- 6-9 สเปกตรัมในรูป 6.19 ได้จากการตกผลึกด้วยสารละลาย CCl_4 และ CS_2 ผลึกที่ได้มีสีขาวและมีจุดหลอมเหลว 53 องศาเซลเซียส สูตรเอมพิริคัล $C_{12}H_{11}N$ สารนี้คืออะไร
- 6-10 สเปกตรัมในรูป 6.20 เป็นของเหลวบริสุทธิ์ในเซลล์ที่ยาวต่างกัน สารนี้มี C, H และ O เป็นองค์ประกอบ สารนี้น่าจะเป็นสารประกอบอะไร
- 6-11 สเปกตรัมในรูป 6.21 เป็นของเหลวบริสุทธิ์ที่มี C, H และ O เป็นองค์ประกอบจุดเดือดของเหลวนี้ 177 องศาเซลเซียส น้ำหนักโมเลกุล 106 สารประกอบนี้คืออะไร
- 6-12 สูตรเอมพิริคัลของของเหลวหนึ่งมีสูตร $C_6H_{12}O_2$ สเปกตรัมของสารนี้อยู่ในรูป 6.22 จงหาว่าสารนี้คืออะไร
- 6-13 เซลล์ว่างเปล่าอันหนึ่งมีอินเตอร์เฟอเรนซ์ฟีด 14 ฟีด ในช่วงความยาวคลื่น 6.0 ถึง 12.0 ไมโครเมตร จงคำนวณทางเดินรังสีของเซลล์
- 6-14 เซลล์ว่างเปล่าอันหนึ่งมีอินเตอร์เฟอเรนซ์ฟีด 8.5 ฟีด ในช่วงความยาวคลื่น 1000 ถึง 1250 ต่อเซนติเมตร จงคำนวณทางเดินรังสีของเซลล์
- 6-15 ถ้าเซลล์อินฟราเรดหนา 0.25 มิลลิเมตร จงหาว่ามีที่ริ้ว (fringe) ระหว่างความยาวคลื่น 2.0 และ 6.0 ไมโครเมตร
- 6-16 เซลล์ที่เตรียมไว้วัดความดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วง 12 และ 15 ไมโครเมตรพบสเปกตรัมที่ 12.03, 12.48, 12.93, 13.40, 13.83, 14.28 และ 14.72 ไมโครเมตร ตามลำดับ จงคำนวณระยะห่าง (ทางเดินรังสี) ของเซลล์
- 6-17 จงคำนวณความหนาของเซลล์สี่เซลล์จากอินเตอร์เฟอเรนซ์ฟริงจ์



6-18 เอทิลีนในสารตัวอย่างอีเทนหาโดยการวัดความดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 5.2 ไมโครเมตร จากสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

ร้อยละของเอทิลีน	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
ร้อยละของความส่องผ่าน	75.8	57.0	43.6	33.1	25.1	19.1

จงคำนวณร้อยละของเอทิลีนในสารตัวอย่าง ถ้าวัดความส่องผ่านที่ 5.2 ไมโครเมตร ได้ร้อยละ 38.7 โดยใช้เซลล์และอุปกรณ์เดิม

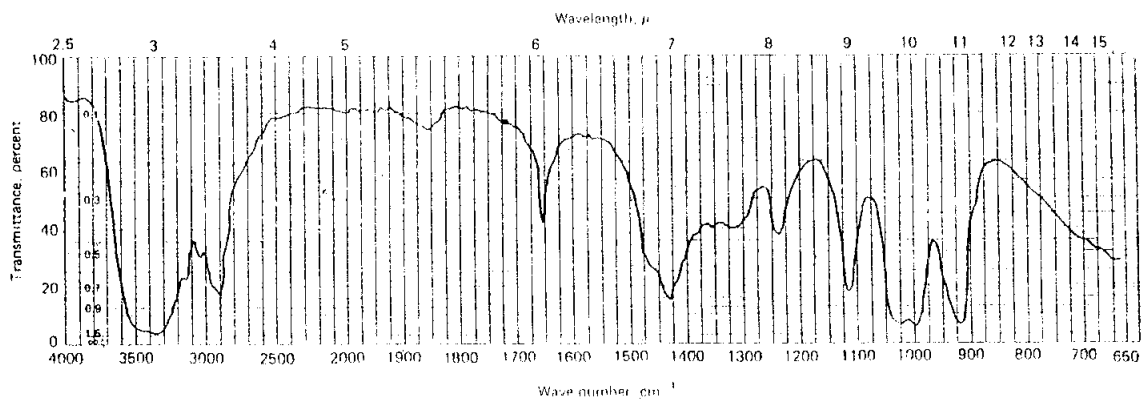
6-19 การวิเคราะห์ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในตัวทำละลายโดยการวัดความดูดกลืนช่วงใกล้อินฟราเรด พบว่าน้ำดูดกลืนรังสีที่ 1.43 ไมโครเมตร สารตัวอย่างห้าตัวมีตัวทำละลายตัวละ 5.00 ลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อเติมน้ำลงในสารตัวอย่างแล้ววัดความดูดกลืนของแต่ละสารตัวอย่าง จงคำนวณความเข้มข้นของน้ำที่มีในสารตัวอย่างเป็นมิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรของสารละลาย

มิลลิกรัมน้ำที่เติม	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0
ความดูดกลืน	0.21	0.38	0.55	0.72	0.89

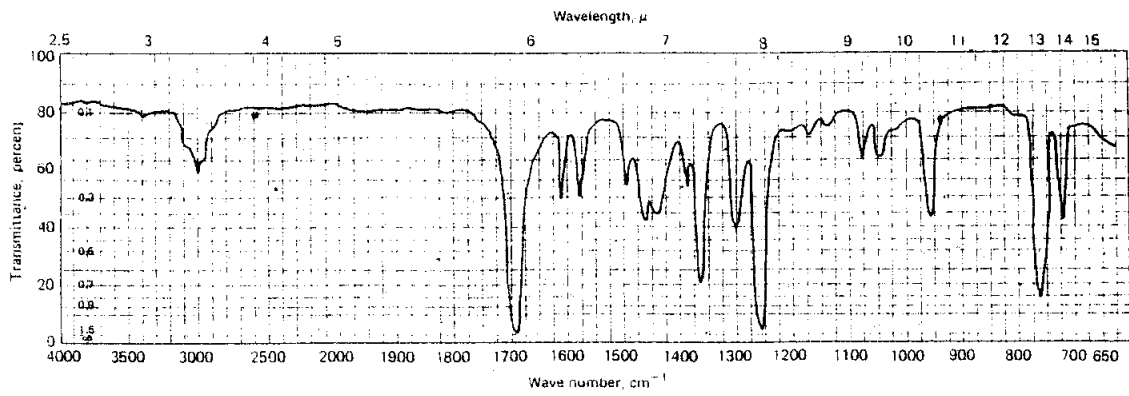
6-20 ผลิตภัณฑ์หนึ่งได้จากการสังเคราะห์อะลิฟาติกแอลดีไฮด์ สารที่ได้จากการวิเคราะห์เป็นของแข็ง การวิเคราะห์ทำโดยใช้ KBr disk จากการวิเคราะห์พบว่า มีตัวแปรหลายอย่าง จึงใช้วิธีการเติม KSCN เป็นอินเทอร์นาลสแตนดาร์ด สารมาตรฐานที่เตรียมมาชุดหนึ่ง ให้ข้อมูลดังต่อไปนี้

แอลดีไฮด์	ความดูดกลืน โพแทสเซียมไซโอไฮยอนต	ความเข้มข้นของ แอลดีไฮด์ (ร้อยละ)
0.11	0.07	1.0
0.45	0.14	2.0
0.53	0.11	3.0
0.58	0.09	4.0

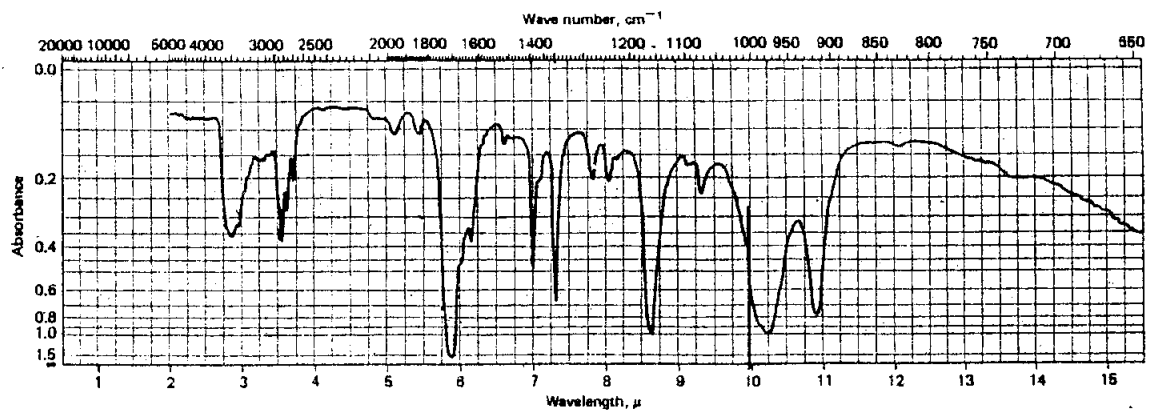
สารตัวอย่างหนึ่งเมื่อนำมาทำเช่นเดิม และวัดความดูดกลืนที่ 972 ไมโครเมตร ได้ 0.84 ความดูดกลืนเนื่องจากอินเทอร์นาลสแตนด์ดาร์ด KSCN มีค่า 0.18 จงคำนวณร้อยละแอลดีไฮด์ที่มีในสารตัวอย่าง



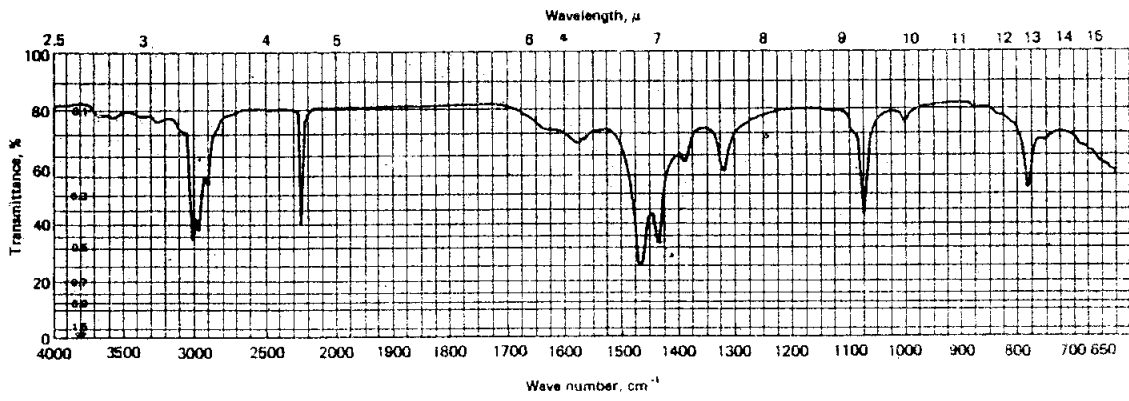
รูป 6.15



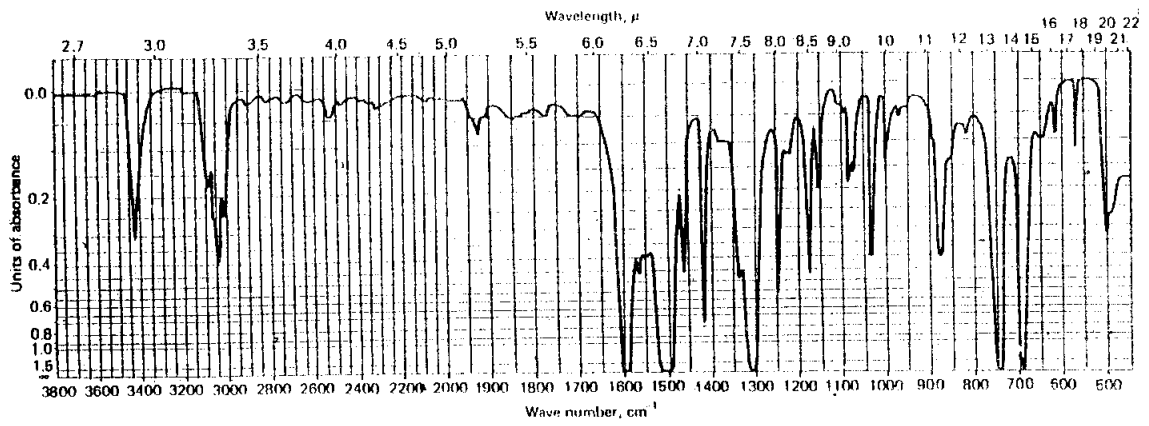
ပုံ 6.16



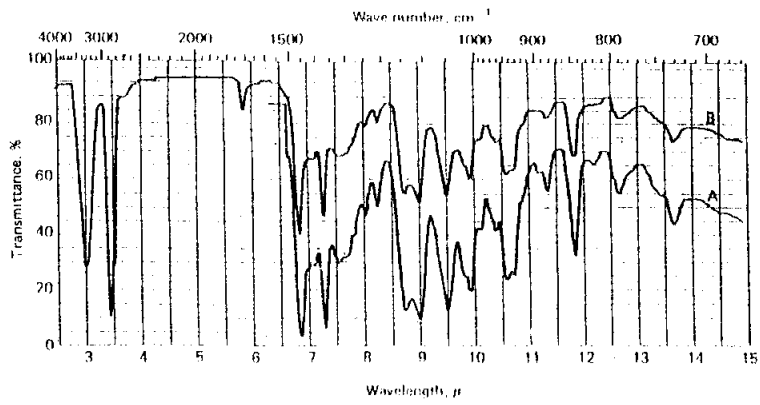
ပုံ 6.17



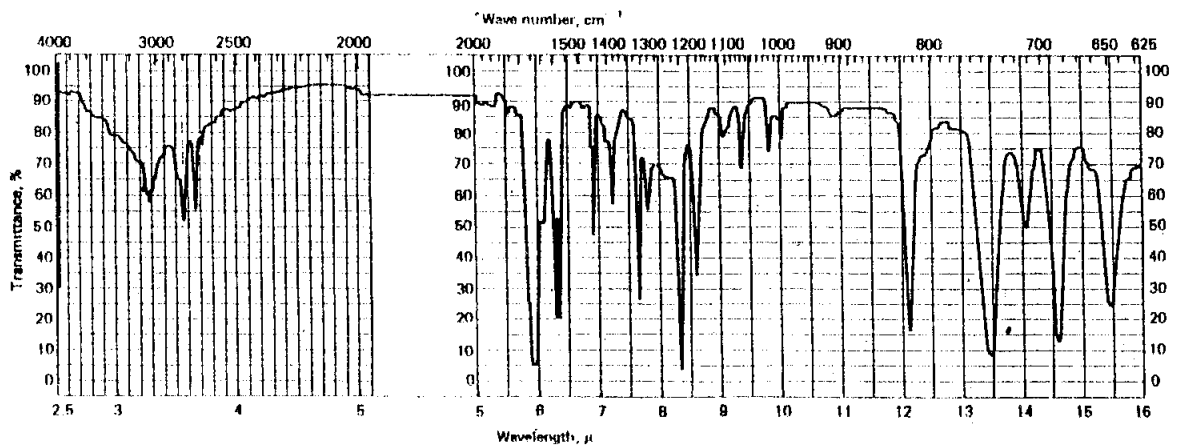
ပုံ 6.18



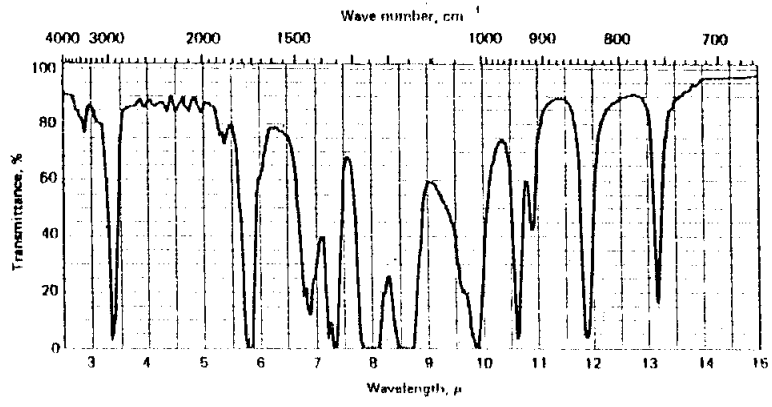
ပုံ 6.19



รูป 6.20



รูป 6.21



6.22