บทที่ 1
บทนำ
(Introduction)

วิชาเคมีวิเคราะห์จัดได้ว่าเป็นวิชาที่ครอบคลุมทั้งเชิงวิทยาศาสตร์และเชิงศิลปะ เพราะในการศึกษาไม่ว่าจะเป็นเรื่องของการหาองค์ประกอบของสาร การตรวจสอบว่าสารนั้น ๆ เป็นสารอะไร หรือสารนั้นมีปริมาณมากน้อยเพียงใด จะเห็นว่าในการจะดำเนินการในสิ่งเหล่านี้ได้ดีนั้น จะต้องรู้ถึงทฤษฎี หลักการ และที่สำคัญก็คือเทคนิคต่าง ๆ ในการที่จะวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับสิ่งเหล่านั้น การวิเคราะห์ของอย่างเดียวกัน แต่สารตัวอย่างต่างกัน อาจจะต้องใช้วิธีการทำแตกต่างกัน หรืออาจจะเหมือนกันก็ได้ นักวิเคราะห์เท่านั้นที่เป็นผู้ตัดสินใจเลือกวิธีที่จะดำเนินการวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องอาศัยความรู้ ความชำนาญ และประสบการณ์ที่มีอยู่ควบคู่กันไปด้วย

นักเคมีและนักฟิสิกส์ได้พยายามศึกษาหาสมบัติที่มีลักษณะพิเศษและเฉพาะในด้านต่าง ๆ เพื่อที่จะได้รวบรวมไว้และนำมาใช้เป็นข้อมูลสำหรับทดสอบสารเหล่านั้นได้ จะเห็นได้ว่า วิธีการต่าง ๆ ที่ใช้วิเคราะห์สารในปัจจุบันนี้ได้ถูกค้นคว้าและพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว รวมทั้งอุปกรณ์ เครื่องมือต่าง ๆ ที่ทันสมัย เพื่อเอื้ออำนวยให้การทำงานได้สะดวกรวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ และมีประสิทธิภาพขึ้น

ก่อนที่จะกล่าวถึงเทคนิคและหลักการวิเคราะห์โดยอาศัยเครื่องมือที่ทันสมัยต่าง ๆ นั้น ใคร่ขอกล่าวถึงสิ่งที่สำคัญเพื่อเป็นพื้นฐาน รวมทั้งสาเหตุต่าง ๆ ที่ก่อให้เกิดเป็นวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีขึ้น ตลอดจนความหมายของคำบางคำที่จะนำไปใช้หรือที่เกี่ยวข้องเสียก่อน เพื่อจะได้เข้าใจดียิ่งขึ้น

สมบัติต่าง ๆ ทางกายภาพและทางเคมีที่นำมาใช้เป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์สารแบ่งออกได้ดังนี้

1.1 **อาศัยสมบัติเกี่ยวกับปริมาณ (Extensive Properties)** ได้แก่ มวลและปริมาตร โดยนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่างได้ ซึ่งแยกออกได้เป็น

การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก (gravimetric analysis)

การวิเคราะห์โดยปริมาตร (volumetric analysis)

1.2 **อาศัยสมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)** ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวิธีทดสอบทางกายภาพของสารอย่างง่าย ๆ ได้ เช่น

วัดความถ่วงจำเพาะหรือความหนาแน่น (specific gravity or density)

วัดความตึงผิว (surface tension)

วัดความหนืด (viscosity)

วัดความเร็ว (velocity)

1.3 **อาศัยสมบัติที่เกี่ยวกับการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ของสารกับพลังงานในรูปต่าง ๆ กัน** เช่น พลังงานความร้อน พลังงานการแผ่รังสี (radiant energy) หรือการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation = EM) แล้วทำให้เกิดปรากฏการณ์ (phenomina) บางอย่างขึ้น ซึ่งสามารถวัดหรือสังเกตเห็นได้ แบ่งออกได้เป็น

1.3.1 เกิดการดูดกลืนการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (absorption of radiation) ในบางช่วง อันเป็นลักษณะเฉพาะของสาร ซึ่งนำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคทาง UV-VIS Absorption Spectroscopy, IR Absorption Spectroscopy, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) หรือ NMR-Spectroscopy เป็นต้น

1.3.2 เกิดการให้พลังงานการแผ่รังสีออกมา (emission of radiation) ซึ่งได้นำมาใช้เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางอิมิสชัน สเปกโทรสโกปี (emission spectroscopy) เช่น X-ray Fluorescence Spectroscopy หรือ Molecular Luminescence Spectroscopy เป็นต้น

1.3.3 เกิดการกระเจิงแสง (scattering of radiation) ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทาง Turbidimetry เช่น พวกคัลลอยด์ หรือซัสเพนซอยด์ เป็นต้น

1.3.4 เกิดการหักเหของแสง (refraction of radiation) แสงเมื่อผ่านตัวกลางที่มีความหนาแน่นต่างกัน จะทำให้แสงเกิดการหักเหได้ และนำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาค่าดรรชนีหักเห (refractive index) ของสาร ซึ่งใช้ตรวจสอบสารได้อย่างง่าย ๆ ด้วยเครื่อง Refractometer

1.3.5 เกิดการเลี้ยวเบนของรังสี (diffraction of radiation) เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray) หรือของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ในการศึกษาทาง Crystallography ศึกษาหาโครงสร้างของผลึก และยังใช้ตรวจสอบชนิดของแร่ได้อีกด้วย

1.3.6 เกิดการหมุนของลำแสง (rotation of radiation) โมเลกุลของสารบางชนิดสามารถทำให้แสงโพลาไรส์ (polarized light) เกิดการหมุนเปลี่ยนเพลนได้ เช่น โมเลกุลของน้ำตาล เป็นต้น

1.3.7 การเกิดฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์ (Fluorescence and Phosphorescence) คำสองคำนี้ถ้าจะเรียกรวม ๆ กัน ก็จะได้เป็น chemiluminescence เมื่อโมเลกุลของสารบางชนิดได้รับพลังงานการแผ่รังสีแล้ว โมเลกุลของสารนั้นจะไปอยู่ในสถานะกระตุ้น (excited state) เมื่อเสียพลังงานไปเพียงบางส่วนแล้วเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะกระตุ้นมายังสถานะพื้น (ground state) ก็จะให้พลังงานการแผ่รังสีออกมา (radiant energy) หรือให้แสงออกมา ซึ่งมีความยาวคลื่นยาวกว่าแสงที่ถูกกลืนเข้าไป ฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์ต่างกันที่กระบวนการเกิด, lifetime ของการเกิด และความยาวคลื่นของพลังงานการแผ่รังสีที่ให้ออกมา (รายละเอียดจะมีอยู่ในบทที่ 10) แตกต่างกัน ซึ่งมีประโยชน์มากในการหาปริมาณของสารอินทรีย์บางประเภทได้อย่างดี เช่น พวกวิตามิน แอฟลาทอกซิน หรือแม้แต่สารอนินทรีย์บางชนิดที่สามารถเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับสารอินทรีย์ แล้วให้ฟลูออเรสเซนซ์หรือฟอสฟอเรสเซนซ์ได้

1.4 **อาศัยสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Properties)** ซึ่งสมบัติเหล่านี้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ เช่น

1.4.1 ใช้ค่าศักย์ของเซลล์ (cell potential) หรือศักย์ของครึ่งเซลล์ (half cell potential) เนื่องจากค่าศักย์ของเซลล์ที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไอออนในสารละลายนั้น ซึ่งเป็นการนำ Nernst equation มาใช้ เทคนิคนี้เรียกว่า Potentiometry จากการวัดค่าศักย์ที่เปลี่ยนไปเมื่อให้กระแสเป็นศูนย์ของขั้วไฟฟ้าที่เป็น nonpolarized นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ที่เรียกว่า Chronopotentiometry ซึ่งเป็นการวัดศักย์ที่เปลี่ยนไปเมื่อให้กระแสไฟฟ้าที่ผ่านสารละลายคงที่ และเป็น chronoamperometry จะเป็นการวัดกระแสที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อใช้ศักย์คงที่ผ่านสารละลายที่ศึกษานั้นจะทำให้ทราบองค์ประกอบทางเคมีได้

1.4.2 นำมาใช้เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่เรียกว่า Voltammetry และ Polarography ซึ่งวิธีการวิเคราะห์นี้หาได้ทั้งคุณภาพและปริมาณขององค์ประกอบในสารละลายที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยศึกษาจากความสัมพันธ์ของกระแสกับศักย์ที่เกิดขึ้น เมื่อใช้ความต่างศักย์เข้ากับขั้วไฟฟ้าเล็ก ๆ ที่เป็นโพลาไรส์ (polarized) โดยทั่วไปนิยมเรียกว่า Voltammetry แต่ถ้าเป็น Polarography นิยมใช้เมื่อขั้วไฟฟ้าเป็น dropping mercury electrode

1.4.3 นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า Conductimetry ซึ่งวิธีนี้เป็นการวัดค่าความนำ(conductance) ของสารละลายระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เฉื่อย (inert electrodes) ซึ่งค่าความนำนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอออนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้านั้น

1.4.4 นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ที่เรียกว่า คูลอมเมตรี (Coulometry) วิธีนี้เป็นการนำเอากฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) เกี่ยวกับการแยกสลายด้วยกระแสไฟฟ้ามาใช้ โดยที่สารเคมีที่แยกออกมาได้หรือที่เปลี่ยนแปลงที่ขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในสารละลาย ทั้งนี้กระแสไฟฟ้าต้องคงที่

$$Q = \frac{nFW}{M}$$

Q = ปริมาณไฟฟ้าเป็นคูลอมบ์

n = จำนวน equivalents

F = faraday constant, 1 F = 96500 (96487 $\pm$ 1.6) คูลอมบ์

W = น้ำหนักของสารเป็นกรัม

M = มวลโมเลกุลของสาร

นอกจากปริมาณสารที่แยกออกมาได้จะวัดจากปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปแล้ว ยังสามารถวัดจากปริมาณสารที่แยกออกมาที่ขั้วไฟฟ้าได้ อาจเรียกว่า Electrogravimetric analysis เช่น ชั่งน้ำหนักของสารที่แยกออกมาโดยใช้วิธีควบคุมศักย์ให้เหมาะสม เป็นต้น เทคนิคต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีนั้นแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ Electrochemical Techniques

เทคนิค	การควบคุมตัวแปรทางไฟฟ้า	สัญญาณที่ใช้วัด	เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์
Potentiometry	i (= 0)	E	สั้น
Potentiometric Titration	i (= 0)	E ต่อปริมาตรของสารที่เติม	นาน
Voltammetry	E	i ต่อ E	
Polarography	↓	↓	ปานกลาง
Stripping Analysis	E	E	
Electrogravimetry	i หรือ E	ชั่งน้ำหนัก	นาน
Coulometry	i หรือ E	ปริมาณไฟฟ้า	นาน
Coulometric Titration	i	เวลา	ปานกลาง
Conductimetry	V (AC)	i (AC)	สั้น

ตารางที่ 1.2 แสดงวิธีวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ใช้สมบัติทางความร้อน

เทคนิค	สมบัติที่ใช้วัด	ประโยชน์ในการวิเคราะห์	เครื่องมือที่ใช้
Thermogravimetric Analysis (TGA, TG)	น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปจากการให้ความร้อน	ใช้ศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัว ความเสถียรของสาร	Thermobalance
Derivative Thermogravimetric Analysis (DTG)	อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก	ใช้ศึกษาอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารที่อุณหภูมิต่าง ๆ	Thermobalance
Differential Thermal Analysis (DTA)	ความร้อนที่เกิดขึ้นหรือความร้อนดูดเข้าไป	ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	DTA Apparatus
Differential Scanning Calorimetry (DSC)	วัดปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลง	ใช้หาปริมาณของ heat capacity composition, purity	DSC Apparatus
Thermometric Titration	อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง	ใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ chemical equilibrium kinetics	Titration Calorimeter

1.5 **อาศัยสมบัติเกี่ยวกับความร้อน (Thermal Properties)** เมื่อสารเกิดการเปลี่ยนแปลงจะด้วยเหตุใดก็ตาม มักจะมีความร้อนเข้าไปเกี่ยวข้องเสมอ เช่น มีการให้ความร้อนออกมาหรือดูดความร้อนเข้าไป บางครั้งเมื่อนำสารไปเผาสารนั้นอาจเกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนแปลง ทำให้น้ำหนักหายไปหรือเฟส (phase)

เกิดการเปลี่ยนแปลง เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ได้ทั้งในด้านคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ดังตัวอย่างแสดงในตารางที่ 1.2

1.6 **อาศัยสมบัติทางนิวเคลียร์ (Nuclear Properties)** สารกัมมันตรังสีเป็นพวกที่มีสมบัติพิเศษ คือ เมื่อทิ้งไว้นิวเคลียสจะสลายตัว (decay) ให้รังสีต่าง ๆ เช่น รังสีแกมมา แอลฟา บีตา หรือโพซิตรอน ออกมามีพลังงานต่าง ๆ กัน ตลอดจนครึ่งชีวิต (half-life) ก็แตกต่างกัน ทำให้สามารถที่จะวิเคราะห์ได้ว่าสารกัมมันตรังสีนั้นเป็นอะไรหรือเป็นธาตุอะไร ปริมาณรังสี (radioactivity) ก็มีความสัมพันธ์กับปริมาณของสารกัมมันตรังสี สามารถนำมาใช้หาปริมาณได้ เทคนิคที่นำไปใช้ทางเคมีวิเคราะห์ ได้แก่

1.6.1 การวิเคราะห์ด้วยการอาบรังสีนิวตรอน (Neutron Activation Analysis) โดยใช้วิธีการเปลี่ยนธาตุที่เสถียรให้กลายเป็นธาตุกัมมันตรังสีด้วยการอาบรังสีนิวตรอน (neutron bombardment หรือ neutron irradiation) จากปริมาณรังสีที่วัดได้ เมื่อเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานก็จะสามารถหาปริมาณได้

$$\frac{W_{unk}}{W_{std}} = \frac{A_{unk}}{A_{std}}$$

W_{unk} = น้ำหนักของธาตุในสารตัวอย่าง
W_{std} = น้ำหนักของธาตุในสารมาตรฐาน
A_{unk} = activity ของสารตัวอย่าง
A_{std} = activity ของสารมาตรฐาน

1.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไอโซโทปไดลูชัน (Isotope Dilution Analysis) ใช้หลักของการทำให้สารกัมมันตรังสีที่มีปริมาณแน่นอนผสมลงไปกับสารตัวอย่างที่เป็นชนิดเดียวกันจนได้สมดุล แล้วนำไปศึกษาดูว่าสารกัมมันตรังสีที่เติมลงไปนั้นถูกทำให้เจือจางไปเท่าใด ก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารในสารตัวอย่างได้ เป็นต้น

1.7 **การแยกและการทำให้บริสุทธิ์ก่อนทำการวิเคราะห์** ในการทำปริมาณวิเคราะห์จากสารตัวอย่างนั้น โดยทั่วไปมักจะต้องทำการแยกสารที่จะวิเคราะห์ออกมาให้บริสุทธิ์หรือเกือบบริสุทธิ์เสียก่อน มิฉะนั้นแล้วสารที่เจือปนอยู่อาจรบกวนได้ ทำให้การวิเคราะห์หาปริมาณผิดพลาดได้ เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้กันอยู่นั้นมีน้อยที่เป็นวิธีเฉพาะจริง ๆ และทำการวิเคราะห์ได้โดยไม่ต้องทำการแยกเสียก่อน อย่างไรก็ตาม เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน เพื่อใช้สำหรับแยกสารที่ต้องการออกจากสารอื่นที่เป็นตัวรบกวน หรือบางครั้งเมื่อแยกแล้วก็สามารถทำปริมาณวิเคราะห์ได้เลย เทคนิคต่าง ๆ มีดังต่อไปนี้

1.7.1 ใช้วิธีตกตะกอน (precipitation)
1.7.2 ใช้วิธีแยกด้วยไฟฟ้า (electrodeposition)
1.7.3 ใช้วิธีทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (complex formation)
1.7.4 ใช้วิธีกลั่น (distillation)
1.7.5 ใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction)
1.7.6 ใช้วิธีแยกทางโครมาโทกราฟี (chromatography)

1.7.7 ใช้วิธีอิเล็กโทรฟอรีซิส (electrophoresis) หรือการเคลื่อนย้ายสู่ขั้วไฟฟ้า

1.7.8 ใช้วิธีไดแอลิซิส (dialysis)

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง จะได้ผลออกมาถูกต้องแม่นยำหรือไม่นั้น มีสิ่งที่ควรจะต้องพิจารณาหลายประการด้วยกัน เริ่มตั้งแต่การเก็บตัวอย่าง (sampling) การเลือกเทคนิคที่จะใช้วิเคราะห์ สภาพของเครื่องมือที่จะใช้วิเคราะห์ การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ให้เหมาะสมกับเครื่องที่จะใช้ สารมาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบ เป็นต้น ถ้ามีการผิดพลาดเพียงขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง ก็จะทำให้ผลของการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ นักวิเคราะห์ต้องให้ความสนใจทุกขั้นตอนเสมอเมื่อจะลงมือทำการวิเคราะห์

1.8 **การเลือกเทคนิคที่จะใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง** ในการตัดสินใจที่จะเลือกเทคนิคใดในการวิเคราะห์สารตัวอย่างให้เหมาะสมที่สุดนั้น จำเป็นจะต้องรู้ข้อมูลเบื้องต้นของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์พอสมควร โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำ หรือมีปริมาณน้อย ๆ ในระดับ ppm หรือ ppb บางครั้งสารตัวอย่างมีน้อยอีกด้วย ทำให้เกิดความลำบาก เพราะถ้าตัดสินใจผิดพลาดไป สารตัวอย่างไม่มีเหลือที่จะวิเคราะห์ได้อีก ก่อนอื่น ควรจะต้องถามผู้เป็นเจ้าของสารตัวอย่างหรือตัวนักเคมีเองเสียก่อน เพื่อให้ได้ข้อมูลที่จำเป็นก่อนตัดสินใจ ตัวอย่างเช่น

1.8.1 สารตัวอย่างนั้นเป็นอะไร สถานะอะไร และต้องการหาอะไร

1.8.2 สารตัวอย่างนั้นคาดว่าจะมีปริมาณของสารที่ต้องการให้วิเคราะห์มากหรือน้อย ระดับไหน

1.8.3 สารตัวอย่างนั้นควรมีสารอะไรเจือปนอยู่ ปริมาณมากน้อยอย่างไร

1.8.4 ต้องการความถูกต้องขนาดไหน

1.8.5 ต้องการความเที่ยง (precision) ขนาดไหน

1.8.6 มีสารมาตรฐานที่จะใช้วิเคราะห์หรือไม่

1.8.7 สิ่งที่จะทำการวิเคราะห์นั้นจะทำในห้องทดลองหรือในสนาม

1.8.8 มีอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่จะใช้วิเคราะห์หรือไม่

1.8.9 จำนวนสารตัวอย่างมีมากหรือไม่

1.8.10 ต้องการผลการวิเคราะห์เร็วขนาดไหน

1.8.11 จะให้รายงานผลอยู่ในรูปอะไร อย่างไร

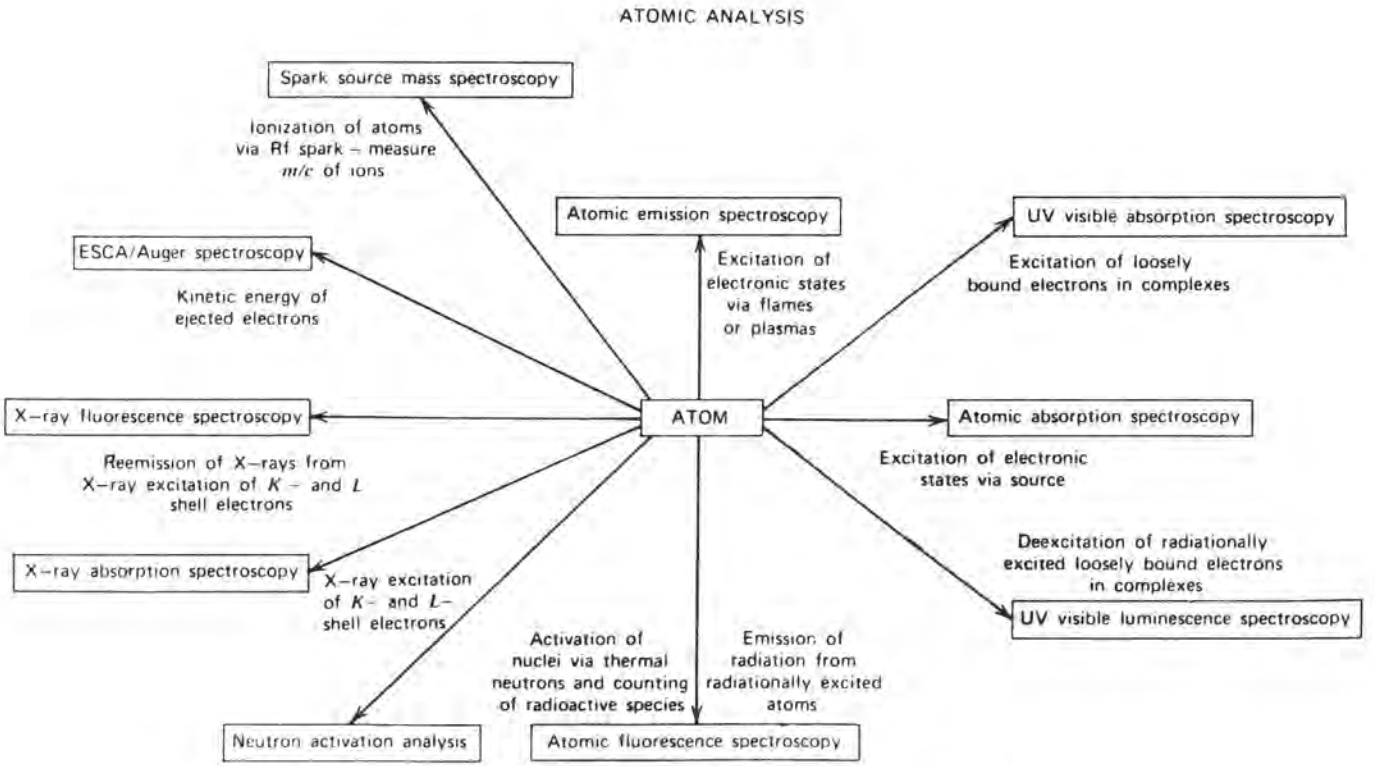
1.8.12 จำเป็นต้องใช้อะไรพิเศษหรือไม่

1.8.13 สารที่จะวิเคราะห์นั้นเป็นอันตรายหรือไม่ ขนาดไหน เพื่อจะทำงานได้อย่างปลอดภัย

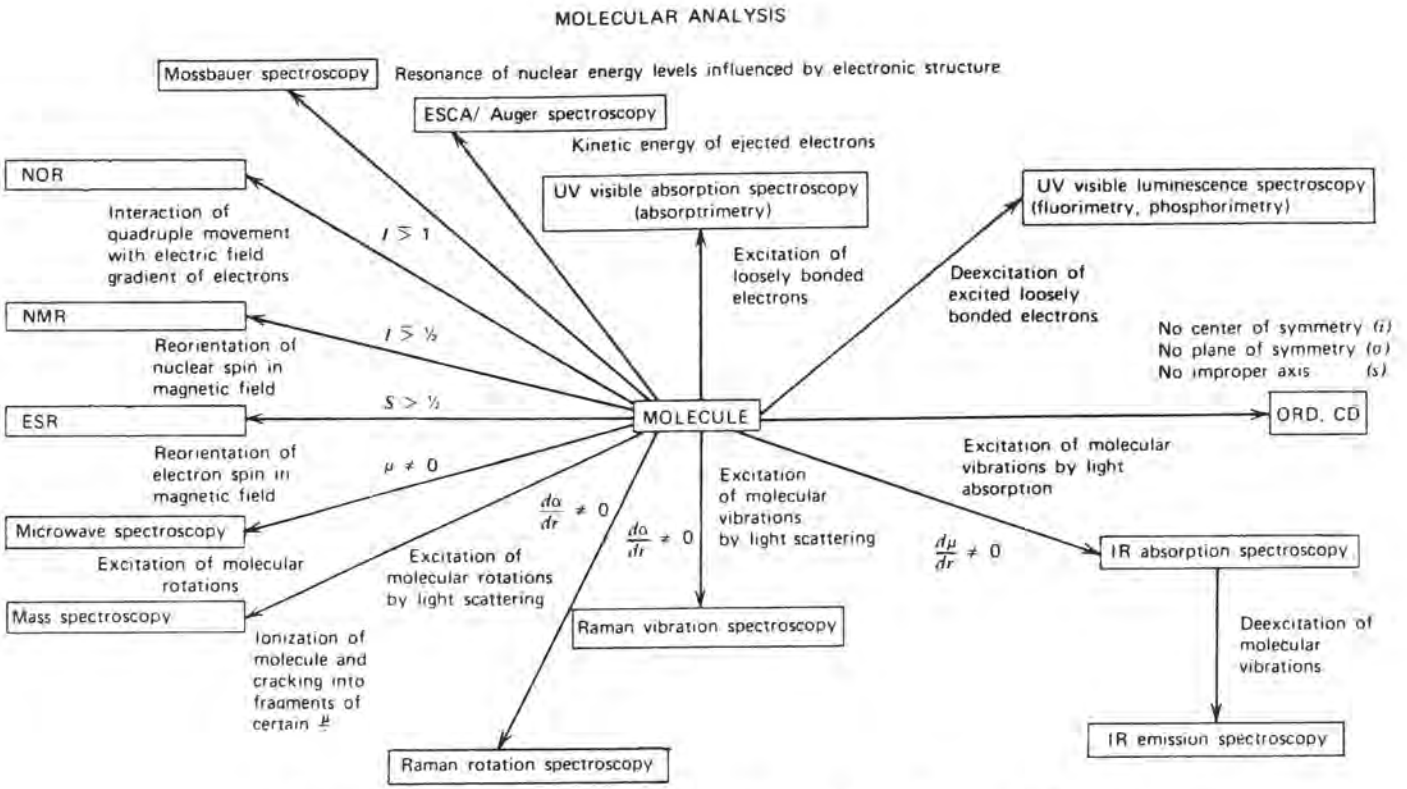
1.8.14 สารตัวอย่างถูกทำลายได้หรือไม่

โดยทั่วไป การทำการวิเคราะห์นั้นอาจจำเป็นต้องใช้หลายวิธี ผู้วิเคราะห์จะต้องคิดให้รอบคอบเพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์สมบูรณ์ตามต้องการ

ในการวิเคราะห์ยังมีการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (elemental analysis) และวิเคราะห์หาเป็นสารประกอบหรือโมเลกุล (molecular analysis) เช่น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี มีวิธีต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และ 1.2



รูปที่ 1.1 แสดงวิธีวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี



รูปที่ 1.2 แสดงวิธีการวิเคราะห์สารในรูปของโมเลกุลด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี

1.9 **เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์** โดยทั่วไปแล้ว การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยการใช้เครื่องมือนั้น ไช่ว่าเครื่องมือทุกอย่างจะสามารถบอกได้ว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นอะไร มีปริมาณมากน้อยเท่าใดได้ แต่เครื่องมือสามารถให้ข้อมูลทางเคมีได้หลายอย่างที่สามารถมองเห็นได้ หรือเครื่องมือสามารถทำหน้าที่เป็นผู้ส่งข่าวสารโดยผ่านกระบวนการหลาย ๆ อย่าง เช่น

1.9.1 สารตัวอย่างเองเป็นแหล่งที่ทำให้เกิดสัญญาณขึ้น (generation of a signal) เช่น ในการวิเคราะห์โซเดียมในสารตัวอย่างโดยการนำไปเผาจะให้แสงสีเหลือง ซึ่งเป็นแหล่งของการทำให้เกิดสัญญาณในเครื่องเฟลมโฟโตมิเตอร์ ทำให้สามารถหาปริมาณของโซเดียมได้

1.9.2 อาศัยการเปลี่ยนสัญญาณที่เกิดขึ้นให้เป็นอย่างอื่น เรียกว่า ทรานส์ดักชัน ส่วนที่ทำหน้าที่นี้เรียกว่า ทรานส์ดิวเซอร์ เช่น โฟโตเซลล์ หรือเทอร์มอคัปเปิล และหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ จะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานของแสงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า หรือเครื่องคูลอมมิเตอร์เป็นทรานส์ดิวเซอร์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณไฟฟ้าที่เกิดขึ้นให้เป็นปริมาณของแก๊สหรือสารที่เกิดขึ้น

1.9.3 ด้วยการขยายสัญญาณ (amplification) ที่ถูกเปลี่ยนมาแล้วหรือที่เกิดขึ้นโดยตรงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ หรือด้วยเครื่องกล ทำให้เซนสิติวิตีหรือสภาพไวเพิ่มขึ้น

1.9.4 การเสนอข้อมูล (presentation of the signal) เพื่อต้องการเสนอข้อมูลที่วัดได้ให้ออกมาอยู่ในสภาพที่อ่านได้ง่าย หรือมองเห็นได้ ซึ่งอาจพิมพ์ออกมาในกระดาษกราฟ หรือกระดาษบันทึก บางครั้งอาจจะเปลี่ยนให้อยู่ในรูปอื่น เช่น อยู่ในรูปดิฟเฟอเรนชิเอต หรืออินทิเกรต ตามที่ต้องการ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องมือแต่ละชนิดด้วย

ในการศึกษาทางเคมีวิเคราะห์นั้น ผู้ทำการวิเคราะห์ควรจะได้เข้าใจถึงขีดจำกัดของการตรวจหา (limit of detection) เซนสิติวิตีหรือสภาพไว (sensitivity) ความเที่ยง (precision) และความแม่น (accuracy) ของเทคนิคและเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ด้วย เพื่อให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ออกมาถูกต้อง เชื่อถือได้

1.10 **ขีดจำกัดของการตรวจหา (Detection Limit หรือ Limit of Detection)** หมายถึง ความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดหรือน้อยที่สุดที่สามารถวัดได้จากพื้นหลัง (background) หรืออาจให้ความหมายได้อีกอย่างหนึ่งเป็น "ความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ซึ่งสามารถให้สัญญาณ (signal) เป็น 2 เท่า หรือ 3 เท่า (แล้วแต่เทคนิคที่ใช้) ของพื้นหลัง (b.g.) หรือของสัญญาณรบกวน (noise) หรือของความเบี่ยงเบนมาตรฐาน (σ)

ขีดจำกัดของการตรวจวัดนี้ โดยทั่วไปมักจะใช้เพื่อประเมินผลหรือเปรียบเทียบผลของเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ ซึ่งรวมทั้งวิธีการและเครื่องมือที่ใช้ โดยที่ขึ้นอยู่กับสิ่งต่าง ๆ อีกหลายอย่าง

$$\text{ค่าขีดจำกัดของการตรวจหา} = \frac{2 \times (\text{ความเข้มข้นที่ใช้}) \times (\sigma)}{(\text{ค่าเฉลี่ยสัญญาณที่อ่านได้})}$$

จะเห็นได้ว่า ที่ความเข้มข้นใด ๆ ของสารที่สามารถให้สัญญาณเป็น 2 เท่าของ b.g. หรือ standard deviation แสดงว่าที่ความเข้มข้นนั้นสามารถตรวจสอบได้ถึง 95% ของ Gaussian curve

1.11 **เซนสิติวิตี หรือสภาพไว (Sensitivity)** = S

สภาพไวของวิธีวิเคราะห์หรือของเครื่องมือเป็นอัตราส่วนการเปลี่ยนแปลงของสัญญาณ (response) R ต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (c)

$$S = \frac{dR}{dc}$$

$$R = f(c)$$

ถ้าการเขียนกราฟระหว่างค่า R หรือ $\frac{dR}{dc}$ กับ c ได้กราฟเส้นตรง

นั่นคือ $R = kc$

แสดงว่าค่าสภาพไวจะมีค่าคงที่ตลอดช่วงความเข้มข้น ถ้า slope (k) ชัน แสดงว่าสภาพไวสูง (high sensitivity) สำหรับค่าสภาพไวของ AAS หมายถึง ความเข้มข้นของสารที่สามารถทำให้ค่า absorbance เปลี่ยนไป 0.0044 หรือ 1% absorption โดยเทียบกับ pure solvent หรือกล่าวสั้น ๆ ได้ว่า สภาพไวเป็นความเข้มข้นของสารละลายที่วัดค่า absorbance ได้ 0.0044

$$S = \frac{\text{conc.} \times 0.0044}{A} \mu g/mL.$$

ถ้าทราบค่า S ของธาตุที่จะทำการวิเคราะห์ สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นพอเหมาะและมีค่า absorbance ที่ต้องการได้

1.12 **ความเที่ยง (Precision หรือ Reproducibility)** เป็นความใกล้เคียงกันของค่าที่หาได้จากการทดลองหลาย ๆ ครั้งในสิ่งของเดียวกัน ซึ่งโดยทั่วไปมักจะแสดงด้วยค่า RSD (relative standard deviation)

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) = σ

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

X_i = ค่าที่วัดได้แต่ละครั้ง

$\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ยจากการวัดหลาย ๆ ครั้ง

n = จำนวนครั้งที่วัด และน้อยกว่า 10 ถ้า n มีค่ามาก ๆ

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

$$\%RSD = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$$

ถ้าค่า RSD มีค่าน้อยเท่าใด แสดงว่าวิธีวิเคราะห์นั้นมีความเที่ยงมากเท่านั้น

1.13 **ความแม่น (Accuracy)** เป็นการแสดงถึงค่าที่วิเคราะห์ได้ มีความใกล้เคียงกับค่าจริง หรือค่าของ standard เช่น สารมาตรฐานมีอยู่ 2.6 ppm แต่วิเคราะห์ได้ 2.5 ppm

$$\text{relative accuracy} = \frac{2.5}{2.6} \times 100 = 96.2\%$$

การรายงานผลแทนที่จะบอกความแม่น อาจบอกความผิดพลาด (error) ก็ได้

1.14 **Absolute Error** เป็นความแตกต่างระหว่างค่าจริง (true value) กับค่าที่วิเคราะห์ได้ โดยคำนึงถึงเครื่องหมายด้วย เช่น ในตัวอย่างดังกล่าวจะมีค่า

$$\text{absolute error} = \text{ค่าวัดได้} - \text{ค่าจริง}$$

$$= 2.5 - 2.6 = -0.1 \text{ ppm}$$

$$\text{relative error} = \frac{-0.1}{2.6} \times 100 = -3.8\%$$

วิธีการต่าง ๆ ของการวิเคราะห์ทางเคมีนั้นจะมีขีดจำกัดแตกต่างกันไป ดังแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 แสดงขีดจำกัดของการตรวจหา RSD ของวิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมี

Method	Limit of Detections		RSD	General Uses, Comments
	Absolute (g)	Concentration (ppm)	(fraction)	
Wet chemistry— gravimetry	$10^{-1} - 10^{0}$	—	0.00001	Weighing of reaction product of analyte; high accuracy
	$10^{-3} - 10^{-2}$	—	0.001	
Wet chemistry— titrimetry	—	$10^{3} - 10^{4}$	0.0001	Visual indicator for major and minor concentrations; instrumentral detection of end point for trace concentration
	—	$10^{0} - 10^{3}$	0.001	
Organic micro-analysis	$> 10^{-5}$	—	0.005 – 0.01	Elemental analysis of mainly C, H, O, N, P, S, Cl, Br, I, and Si and functional group analysis; primarily for major constituents
Thermal analysis	$10^{-5} - 10^{-4}$	—	0.01 – 0.2	Measurement of phase changes
Thin-layer chromatography	$10^{-5} - 10^{-3}$	—	0.05 – 0.5	Semiquantitative method used mainly for qualitative analysis
Gas chromatography	—	$10^{5} - 10^{6}$	0.001	Solids, liquids, gases can be measured; special methods as derivatization pyrolysis, and indirect reaction may be needed
	—	$10^{4} - 10^{5}$	0.002 – 0.005	
	—	$10^{3} - 10^{4}$	0.005 – 0.01	

ตารางที่ 1.3 (ต่อ)

Method	Limit of Detections		RSD	General Uses, Comments
	Absolute (g)	Concentration (ppm)	(fraction)	
	—	$10^2 - 10^3$	0.01 – 0.05	Generally used for trace analysis of organics
	—	$10 - 10^2$	0.05 – 0.10	
	—	< 10	$\geqslant 0.10$	
Liquid chromatography	—	$10^{-3} - 10^0$	0.01 – 0.20	Generally used for trace analysis of organics
Spark source mass spectrometry	—	$10^{-3} - 10^1$	0.05 – 0.20	Best for conducting and semiconducing of solids; use photographic detector
Vacuum-fusion mass spectrometry	—	$10^{-1} - 10^2$	0.05 – 0.20	Used mainly for interstitial gases as H_2, O_2, and N_2 in materials
Spark source mass spectrometry with isotope dilution	—	$10^{-5} - 10^{-1}$	0.05 – 0.10	Used with polynuclidic elements; photographic detection
X-ray fluorescence spectrometry	—	$10^1 - 10^2$	0.001 – 0.00	Used for major and minor elements in solids; improved detectors and energy dispersive X-ray fluorescence give better trace analysis results
	—	$10^{-1} - 10^1$ (preconcentration needed)	0.02 – 0.10	
Mössbauer spectroscopy	—	$10^0 - 10^1$	Semiquantitative	Used mainly for structure studies of solids; limited to a few elements
Neutron activation analysis	—	$10^{-1} - 10^1$	0.02 – 0.05	Used for impurities with radiochemical separations; used for nondestructive multielement analysis; GeLi detectors; several separations needed and long irradiation and decay times; activation with fast-neutron, high-energy photon, charged particles is also possible
		$10^{-3} - 10^{-2}$	0.02 – 0.10	
Electron probe microanalysis	—	$10^2 - 10^3$ (1 – 5 μm scan diameter)	0.05	Used for microscopic studies; homogeneity of major and minor phases
Ion probe microanalysis	—	$10^{-1} - 10^1$ (1 – 3 μm scan diameter)	Semiquantitative	Used for microscopic studies; trace analysis of elements in surfaces

ตารางที่ 1.3 (ต่อ)

Method	Limit of Detections		RSD	General Uses, Comments
	Absolute (g)	Concentration (ppm)	(fraction)	
Laser probe microanalysis	—	$10^{2} - 10^{4}$ (10 – 20 μm scan diameter)	0.1 – 0.5	Used for microscopic studies; trace analysis of elements in surfaces
Controlled potential and controlled current coulometry	$10^{-1} - 10^{0}$ $10^{-3} - 10^{-1}$ $10^{-9} - 10^{-6}$	– –	0.00001 0.0001 0.01	Useful for any species convertible to another redox form
Ion-selective electrodes (direct measure)	– – –	10^{2} to saturation $10^{0} - 10^{2}$ $10^{-2} - 10^{0}$	0.005 – 0.02 0.01 – 0.05 0.02 – 0.30	Measures activity, not concentration; precision can be improved via titrations
Polarography, conventional	–	$10^{0} - 10^{3}$	0.02 – 0.2	Useful for about 80 elements which can be oxidized or reduced
Polarography, special (cathode ray, pulse, anodic stripping, differential, and so on)	–	$10^{-3} - 10^{3}$	0.0002 – 0.2	Useful for about 80 elements which can be oxidized or reduced
Molecular absorption spectrometry (UV-visible)	–	$10^{0} - 10^{2}$ $10^{-3} - 10^{0}$	0.01 – 0.05 0.05 – 0.10	Most used method for molecular analysis; one of the most used methods for elements
Molecular absorption spectrometry (IR)	–	$10^{3} - 10^{6}$	0.05 – 0.20	Useful only for organic molecules
Molecular absorption spectrometry (microwave)	–	$10^{0} - 10^{3}$	0.05 – 0.20	Useful only for small molecules in gas state
Molecular fluorescence spectrometry	–	$10^{-3} - 10^{1}$ $10^{0} - 10^{4}$ $10^{-3} - 10^{1}$	0.05 – 0.20 0.01 – 0.50 0.01 – 0.10	Organic analysis Rare-earth complexes Non-rare-earth complexes; in microspectrofluorometry can detect -10^{-14} g
Molecular phosphorescence spectrometry	–	$10^{-3} - 10^{2}$	0.01 – 0.20	Organic analysis only

ตารางที่ 1.3 (ต่อ)

Method	Limit of Detections		RSD	General Uses, Comments
	Absolute (g)	Concentration (ppm)	(fraction)	
Raman spectrometry (non-resonance)	–	$10^3 - 10^5$	0.05 – 0.20	Useful for gases, liquids, solids
Raman spectrometry (resonance)	–	$10^0 - 10^3$	0.05 – 0.20	Useful for gases and liquids; air pollution studies
Nuclear magnetic resonance	–	$10^1 - 10^5$	0.01 – 0.10	Used mostly for solutions; mostly used for major constituents
Electron spin resonance	$10^{-9} - 10^{-6}$	–	Semiquantitative	Used for trace analysis of paramagnetic species
Isotope dilution mass spectrometry	–	$10^3 - 10^6$ $10^0 - 10^3$ $10^{-5} - 10^0$	0.001 – 0.002 0.002 – 0.005 0.005 – 05	Do ~ 40 elements by thermal ionization and ~ 10 more by electron imput; most accurate method for trace analysis
Electron spectroscopy X-rays (ESCA)	–	$10^3 - 10^5$	0.05 – 0.20	Used for surface analysis of of major phase; used mainly for structural studies
Electron spectroscopy He photons (PES)	–	$10^0 - 10^3$	0.05 – 0.20	Used for gas analysis
Auger spectroscopy	–	$10^3 - 10^5$	0.05 – 0.20	Used for surface analysis of major phase; used mainly for structural studies
Atomic emission spectroscopy, AC spark	–	$10^1 - 10^3$	0.05 – 0.10	Used for major, minor, and trace elements
Atomic emission spectroscopy, DC arc	–	$10^{-2} - 10^2$	0.10 – 0.20	Qualitative survey method
Atomic emission spectroscopy, Rf plasma	–	$10^{-4} - 10^2$	0.01 – 0.05	Used for minor and trace elements in solutions
Atomic emission spectroscopy, flame	–	$10^{-3} - 10^2$	0.005 – 0.05	Used for minor and trace elements in solution

ตารางที่ 1.3 (ต่อ)

Method	Limit of Detections		RSD	General Uses, Comments
	Absolute (g)	Concentration (ppm)	(fraction)	
Atomic absorption spectroscopy, flame	–	$10^{-3}-10^{1}$	0.005 – 0.02	Used for minor and trace elements in solution
Atomic absorption spectroscopy, nonflame	$10^{-15}-10^{-9}$	–	0.02 – 0.10	Used for trace elements in small samples
Atomic fluorescence spectroscopy, flame	–	$10^{-3}-10^{2}$	0.005 – 0.02	Used for minor and trace elements in solution
Atomic fluorescence spectroscopy, nonflame	$10^{-15}-10^{-9}$	–	0.02 – 0.10	Used for trace elements in small samples

1.15 **สารมาตรฐาน (Standards หรือ Reference Materials)** สารมาตรฐานเป็นสิ่งสำคัญและถือเป็นหัวใจของการวิเคราะห์ทางเคมี เพราะผลการวิเคราะห์จะถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับคุณภาพของสารมาตรฐาน ประกอบกับการวิเคราะห์ทางเคมีส่วนใหญ่เป็นการวิเคราะห์แบบเปรียบเทียบ (comparative) กับสารมาตรฐาน ดังนั้น ในห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ที่ทันสมัย จำเป็นจะต้องมีสารมาตรฐานอย่างดี สารมาตรฐานยังใช้สำหรับ calibrate เครื่องมือวิเคราะห์อีกด้วย

สารมาตรฐานตามปกติแบ่งออกได้เป็น primary และ secondary standards ซึ่งอยู่ในรูปแบบต่าง ๆ กัน และสามารถหาได้จากแหล่งต่าง ๆ เช่น

1. NBS (National Bureau of Standard) USA.
2. MBH LTD (Bureau of Analysed Samples LTD) UK.
3. IAEA (International Atomic Energy Agency) ประเทศออสเตรีย
4. Spex จาก USA.
5. Johnson Mathey จาก UK จำหน่าย Specpure Grade
6. U.S. Geological Survey
7. National Institute of Metallurgy (NIM) จาก South Africa
8. Centre of Mineral and Energy Technology จาก Canada

สารมาตรฐานเหล่านี้ส่วนใหญ่เป็น primary standard ซึ่งอาจเรียกได้อีกว่าเป็น Standard Reference Materials (SRM)

สารมาตรฐานเหล่านี้จะต้องมีใบรับรอง (Certifying SRM) แจ้งปริมาณมาด้วยเสมอ

1.16 **การจัดการกับสารตัวอย่าง** อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. เมื่อได้สารตัวอย่างมามากพอจากตัวอย่างทั้งหมด

2. ลดปริมาณของตัวอย่างให้เหลือพอที่จะทำการวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องทำให้ถูกต้องด้วย มิฉะนั้นผลการวิเคราะห์ต่อไปก็จะผิดพลาดไปด้วย

ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์ให้ได้ผลออกมาเป็นค่าเฉลี่ย ดังนั้นสารตัวอย่างจากจุดต่าง ๆ ที่เก็บจะนำมาผสมให้เข้ากันให้ดีก่อนทำการวิเคราะห์ แต่ถ้าต้องการทราบความแตกต่างของแต่ละจุด อย่างนี้ก็ต้องวิเคราะห์แต่ละจุด จะนำมาผสมกันไม่ได้ บางกรณีอาจจะต้องใช้วิธีเก็บเป็นพิเศษ

1.16.1 *สารตัวอย่าง (Sample)* สารตัวอย่างเป็นสารที่เก็บมาหรือได้รับมาเพื่อทำการวิเคราะห์ให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของผู้ที่ต้องการทราบข้อมูลให้ถูกต้อง

1.16.2 *การเก็บสารตัวอย่าง (Sampling)* การเก็บสารตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์ทั้งทางกายภาพและทางเคมีนั้น ถือเป็นกระบวนการที่สำคัญมากอย่างหนึ่ง เพราะสารตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์นั้นจะต้องเป็นตัวแทนของสารตัวอย่างทั้งหมด และโดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการอุตสาหกรรม ข้อมูลที่ได้จากสารตัวอย่างมีความจำเป็นและสำคัญมากต่อการควบคุมกระบวนการนั้น ๆ ด้วย

ในการศึกษาทางเคมี สารตัวอย่างที่เก็บมาเพื่อหาคุณภาพ หาองค์ประกอบ ความชื้น ความหนาแน่น หาจุดหลอมเหลว เป็นต้น สารตัวอย่างเหล่านั้นอาจมีสถานะเป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็ง ปริมาณอาจจะมีมากหรือมีน้อย ๆ ก็ได้ อาจเป็นก้อนเล็ก ก้อนใหญ่ อาจเข้ากันหรือไม่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว หรืออาจมีหลายเฟส เป็นต้น

ในการที่เราจะเก็บสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์หาข้อมูลบางประการนั้น เป็นการยากที่จะบอกให้แน่ชัดลงไปว่าจะเก็บอย่างไร ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงวัตถุประสงค์ที่เราต้องการเป็นหลัก หรือโปรแกรมที่เราจะศึกษาข้อมูลหรือต้องการผลการวิเคราะห์อย่างไร ควรจะได้มีการวางแผนให้ดีเสียก่อน เพื่อป้องกันการผิดพลาดอันจะก่อให้เกิดผลเสียในภายหลัง การเก็บตัวอย่าง ควรจะต้องเก็บอย่างระมัดระวัง คือจะต้องให้ได้ดังที่เราตั้งเป้าไว้ ไม่ทำให้เกิดลกปรกเสียหายก่อนถึงห้องปฏิบัติการ ภาชนะที่ใส่ควรเป็นอย่างไร ความสะอาดก็เป็นเรื่องสำคัญ สารตัวอย่างจะเก็บอย่างไรจึงจะถือว่าเป็นตัวแทนของสารตัวอย่างจริง ๆ ตำแหน่งที่จะต้องเก็บ เวลาที่จะเก็บตัวอย่าง เป็นต้น ซึ่งสิ่งเหล่านี้ยากแก่การให้รายละเอียดได้ จึงต้องขอให้ขึ้นอยู่กับนักวิเคราะห์ที่จะตัดสินใจเอาเอง หรือให้ทำตามวิธีมาตรฐาน เช่น ตาม ASTM หรือตาม สมอ.

1.16.3 *ชนิดของสารตัวอย่าง (Types of Samples)* สารตัวอย่างที่เก็บได้อาจมีหลายชนิดแล้วแต่วิธีการเก็บ ซึ่งจำแนกออกได้เป็น

1. สารตัวอย่างที่เก็บในตำแหน่งที่กำหนดให้ในช่วงเวลาหนึ่ง ๆ เรียกว่า grab หรือ catch samples ผลของการวิเคราะห์จะบอกถึงปริมาณของสารที่หาได้ ที่เวลาและสถานที่ตอนนั้น ซึ่งความเข้มข้นของสารตัวอย่างไม่ควรเปลี่ยนแปลงในช่วงระยะเวลาอันหนึ่ง และมีปริมาณเท่ากันทุกตำแหน่ง ถ้าสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา การเก็บตัวอย่างแบบนี้อาจใช้ได้โดยเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาที่แน่นอน และมีความถี่ที่จะเก็บ ตัวอย่างในช่วงที่ความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไป เช่น การเก็บน้ำเสียที่ออกจากโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น

2. สารตัวอย่างที่เก็บได้จากจุดเดียวกันในเวลาต่าง ๆ กัน แล้วนำมารวมกันเรียกว่า composite samples หรือ time composite samples ใช้หาปริมาณเฉลี่ยของสารในตัวอย่างเพื่อต้องการประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย โดยทั่วไปต้องทำการวิเคราะห์ตลอด 24 ชั่วโมง หรือควรจะเก็บตัวอย่างให้ครบไซเคิล

3. สารตัวอย่างที่เก็บหลายจุดติดต่อกันแล้วนำมารวมกันเรียกว่า integrated samples เช่น การเก็บตัวอย่างจากแม่น้ำหรือลำคลอง ซึ่งมีความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงตามความกว้างและความลึก ถ้าจะหาปริมาณของสารโดยเฉลี่ยก็อาจจะใช้วิธีนี้ได้ การเก็บตัวอย่างต้องใช้เครื่องมือพิเศษ หรือบางครั้งการเก็บตัวอย่างน้ำจากทะเลสาบ สระน้ำ ซึ่งมีความเข้มข้นของสารต่างกันในแต่ละจุด อย่างนี้ควรจะวิเคราะห์ตัวอย่างแต่ละจุด ค่าเฉลี่ยอาจไม่ดีพอ

ปริมาณของน้ำตัวอย่างที่เก็บมาควรจะต้องมากพอสำหรับการวิเคราะห์ทั้งทางกายภาพและเคมี หรือประมาณ 2 ลิตร และไม่ควรใช้สารตัวอย่างเพียงขวดเดียวในการวิเคราะห์หลาย ๆ อย่าง เพราะการเก็บและการรักษาตัวอย่างอาจแตกต่างกันได้

1.16.4 *การเก็บรักษาตัวอย่าง (Preservation)* สารตัวอย่างที่เก็บมาได้อาจเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเก็บไว้นาน ๆ เนื่องจากอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพหรือทางเคมี ซึ่งแล้วแต่ชนิดของสารตัวอย่าง บางครั้งยังขึ้นอยู่กับความเป็นกรดและด่างที่เปลี่ยนไป อุณหภูมิ หรือ oxidation state เปลี่ยนไป ความชื้นหายไปหรือรับเข้ามา การดูดคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงไปนี้ไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน นักวิเคราะห์เป็นผู้ตัดสินใจว่าจะเก็บรักษาอย่างไรสารตัวอย่างจึงจะไม่เปลี่ยนแปลง และควรจะต้องวิเคราะห์ให้เสร็จสิ้นโดยเร็วก่อนที่จะมีการเปลี่ยนแปลง

จากตารางข้างล่างนี้ เป็นการเก็บตัวอย่างน้ำเพื่อวิเคราะห์หาค่าต่าง ๆ ภาชนะที่ใช้เก็บ ปริมาณที่เก็บ ตลอดจนการเก็บรักษาและเวลาที่จะเก็บตัวอย่างไว้ได้โดยทาง EPA เป็นผู้กำหนดไว้ นักวิเคราะห์สามารถนำไปปฏิบัติได้

ตารางที่ 1.4 แสดงข้อสรุปของวิธีการเก็บตัวอย่างการเก็บรักษาและภาชนะที่ใช้เก็บ*

Determination	Container	Minimum Sample Size (ml)	Preservation	Maximum Storage Recommended/ Regulatory**
Residue	P,G	—	Refrigerate	7 days/7 – 14 days
Salinity	G,wax seal	240	Analyze immediately or use wax seal	6 months/ –
Silica	P	—	Refrigerate, do not freeze	28 days/28 days
Sludge digester gas	G, gas bottle	—	—	—
Sulfate	P,G	—	Refrigerate	28 days/28 days
Sulfide	P,G	100	Refrigerate; add 4 drops 2N zinc acetate/100 ml	28 days/28 days
Taste	G	500	Analyze as soon as possible; refrigerate	24 hr/ –
Temperature	P,G	—	Analyze immediately	
Turbidity	P,G	—	Analyze same day; store in dark up to 24 hr	24 hr/48 hr
Nitrogen : Ammonia	P,G	500	Analyze as soon as possible or add H_2SO_4 pH < 2, refrigerate	7 days/28 days
Nitrate	P,G	100	Add H_2SO_4 to pH < 2, refrigerate	48 hr/48 hr
Nitrate + nitrite	P,G	200	Analyze as soon as possible or refrigerate ; or freeze at-20°C or add H_2SO_4 to pH < 2, refrigerator	none/28 days
Nitrite	P,G	100	Analyze as soon as possible or refrigerate ; or freeze at-20°C, or 40 mg $HgCl_2$/1	none/48 hr
Organic, Kjeldahl	P,G	500	Refrigerate ; add H_2SO_4 to pH 2	7 days/28 days
Odor	G	500	Analyze as soon as possible ; refrigerate	6 hr/ –
Organic compounds :				
Pesticides	G(S), TFE-lined eap.	—	Refrigerate ; and 100 mg $Na_2S_2O_3$/L chlorine present	7 days/7 days
Phenols	P,G	500	Refrigerate ; add H_2SO_4 to pH < 2	*/28 days
Purgeables by Purge and Trap	G, TFE-lined cap	50	Refrigerate ; add 100 mg $Na_2S_2O_3$/L if residual chlorine present	7 days/14 days
Oxygen, dissolved Electrode	G, IOD bottle	300	Analyze immediately	0.5 hr/1 hr
Winkler			Titration may be delayed after acidification	8 hr/8 hr
Ozone	G	1 – 000	Analyze immediately	0.5 hr/ –
pH	P,G	—	Analyze immediately	2 hr/2 hr
Phosphate	G(A)	100	For dissolved phosphate filter immediately : refrigerate ; freeze at – 10°C	48 hr/48 hr
acidity	P,G (P)	100	Refrigeration	24 hr/14 days
Alkalinity	P,G	200	Refrigerate	24 hr/14 days
BOD	P,G	1,000	Refrigerate	6 hr/48 hr
Boron	P	100	None required	28 days/26 days
Bromide	P,G	—	None required	28 days/28 days
Carbon, organic, total	G	100	Analyze immediately ; or refrigerate and add H_2SO_4 to pH < 2	7 days/28 days
Carbon dioxide	P,G	100	Analyae immediately	– / –
COD	P,G	100	Analyze as soon as possible ; or add H_2SO_4 to pH < 2	7 days/28 days
Chlorine, residual	P,G	500	Analyze immediately	0.5 hr/2 hr
Chloride dioxide	P,G	500	Analyze immediately	0.5 hr/2 hr
Chlorophyll	P,G	500	30 days in dark ; freeze	30 days/ –
Color	P,G	500	Refrigerate	48 hr/48 hr
Conductivity	P,G	500	Refrigerate	28 days/28 days

ตารางที่ 1.4 (ต่อ)

Determination	Container	Minimum Sample Size (ml)	Preservation	Maximum Storage Recommended/ Regulatory**
Cyanide : Total	P,G	500	Add NaOH to pH < 12, refrigerate in dark	24 hr/14 days
Amenable to chlorination	P,G	500	Add 100 mg $Na_2S_2O_3$/L	– / –
Fluoride	P	300	None required	28 days/28 days
Grease and oil	G, widemouth, calibrated	1,000	Add H_2SO_4 to pH < 2 ; refrigerate	28 days/28 days
Hardness	P,G	100	Add HNO_3 to pH < 2	6 months/6 months
Iodine	P,G	500	Analyze immediately	0.5 hr/ –
Metals, general	P(A), G(A)		For dissolved metals filter immediately, add HNO_3 to pH < 2	6 months/6 months
Chromium VI	P(A), G(A)	300	Refrigerate	24 hr/48 hr
Copper by colorimetry Mercury	P(A), G(A)	500	Add HNO_3 to pH < 2, 4°C	28 days*/28 days

*See text for additional details. For determination not listed, use glass or plastic containers : preferably refrigerate during storage and analyze as soon as possible. Refrigerate = storage at 4°C, in the dark P = plastic (polyethylene or equivalent) : G = glass : G(A) or P(A) = rinsed with 1 + 1 HNO_3 : G(B) = glass, borosilicate : G G(S) = glass, rinsed with organic solvents.

**Environmental Protection Agency, Proposed Rules. Federal Register 44 : No. 244, Dec. 18, 1979.

การเตรียมสารตัวอย่าง (Sample Preparation)

การวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบ (elemental analysis)

ในการวิเคราะห์โดยทั่วไปมักจะต้องทำให้สารตัวอย่างละลายกลายเป็นสารละลายเสียก่อน แต่บางวิธีอาจจะไม่จำเป็นเพราะสามารถวิเคราะห์สารที่อยู่ในลักษณะที่เป็นของแข็งหรือเป็นผงได้ เช่น การวิเคราะห์โดยใช้ X-ray เทคนิค แต่ถ้าสามารถทำการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายได้ ทำให้ง่ายเข้าในหลาย ๆ ประเด็น ต่อไปนี้จะขอกล่าวถึงการทำให้สารตัวอย่างเป็นสารละลายพอสังเขป

1. **สารตัวอย่างที่เป็นโลหะ (metals)**

โลหะส่วนมากละลายได้ง่าย ๆ ด้วยกรด HNO_3 และ HCl หรือของผสมของกรดทั้งสอง แต่ถ้าโลหะนั้นมี W ผสมอยู่ด้วย ควรใช้ H_3PO_4 และใช้ HF ทำลาย SiO_2, เซอร์โคเนียมและโลหะผสมของเซอร์โคเนียมจะละลายได้ในกรด HF และ HNO_3 โลหะผสมบางชนิดที่เป็นพวกคาร์ไบด์ ไนไตรด์ หรือออกไซด์ที่ละลายได้ยากในกรด อาจจะต้องใช้วิธีหลอม หรือใช้เทฟลอน บอมบ์ เทคนิค

2. **สารตัวอย่างที่เป็นแร่ (minerals or ores)**

แร่มักจะมีซิลิกาผสมอยู่ วิธีหลอมตัวอย่างด้วย Na_2O_2 หรือ Na_2CO_3 เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปถ้าต้องการหาปริมาณของซิลิกาด้วย อีกวิธีหนึ่งที่ดีก็คือ ใช้วิธีหลอมกับลิเทียมเมตาบอเรต ($LiBO_2$) โดยใช้สารตัวอย่าง 0.2 กรัม ผสมกับ $LiBO_2$ 1 กรัม แล้วละลายด้วย HNO_3 3%

ตัวอย่างที่มีซิลิกาโดยทั่วไปใช้ HF ผสมกับกรดแร่อื่น ๆ เป็นตัวละลาย ในกรณีนี้จะต้องไม่มีการหาปริมาณของซิลิกอนในสารตัวอย่าง โดยใช้ภาชนะที่ทำด้วยเทฟลอน ถ้าสารตัวอย่างมีแคลเซียมปนอยู่มาก ๆ การใช้ HF อาจทำให้ CaF_2 ตกตะกอนได้ ส่วนสารตัวอย่างที่เป็นพวกแก้ว พวกไนไตรด์ หรือพวกวัตถุทนไฟ ซึ่งละลายยากมาก จำเป็นต้องใช้ทำในเทฟลอน บอมบ์ เพื่อใช้ความดันเข้าช่วย กรดที่ใช้เป็น HF และกรดกัดทอง ให้ความร้อนที่ 110°C ประมาณ 30–40 นาที เมื่อเย็นแล้วเติม H_3BO_3 ลงไปเล็กน้อยเพื่อกันไม่ให้ฟลูออไรด์ถูกทำลายหมด

3. **สารตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ (organic matter)**

สารตัวอย่างอีกชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญมาก ได้แก่ สารตัวอย่างที่มีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบ และบางครั้งส่วนนี้ก็เป็นสาเหตุที่ทำให้การวิเคราะห์เกิดการผิดพลาดได้ ตัวอย่างพวกนี้ ได้แก่ พวกพืช สัตว์ เลือด น้ำปัสสาวะ น้ำมัน หรือสารอินทรีย์ที่ผลิตขึ้น ได้แก่ พวกพลาสติก พอลีเมอร์ ใยสังเคราะห์ เป็นต้น

ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่มีอยู่ ซึ่งอาจมีปริมาณน้อย โดยทั่วไปวิธีที่ใช้กันสำหรับทำลายสารอินทรีย์มีอยู่ 2 วิธี คือ ใช้วิธีเผาให้เป็นเถ้า (dry ashing) กับใช้วิธีย่อยเปียก (wet digestion)

3.1 *วิธีเผาให้เป็นเถ้า (dry ashing)*

ถ้านำสารตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของออกซิเจน สารอินทรีย์จะสลายตัวออกไป นั่นคือ ชั่งสารตัวอย่างไว้ในซามกระเบื้องหรือซามแพลตินัม ทางที่ดีทำให้แห้งเสียก่อนด้วย heat lamp (IR lamp) แล้วจึงค่อยนำไปเผาต่อในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500°C หรืออาจจะสูงกว่า จนได้เป็นเถ้า ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วจึงนำไปละลายกรด วิธีนี้อาจมีข้อเสีย คือ

ก. ธาตุในสารตัวอย่างซึ่งมีน้อย ๆ อยู่แล้วอาจสูญเสียไปจากการระเหย (volatilization) เช่น Hg และ Se และบางสภาวะ As, B, Cd, Cr, Fe, Pb, P, V และ Zn อาจมีส่วนหายไปได้ หรือสารอินทรีย์ที่เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับโลหะอาจระเหยไปได้

ข. ธาตุเหล่านี้อาจติดอยู่ข้าง ๆ ภาชนะที่ใช้เผา ที่พบบ่อย ๆ ได้แก่ Co, Cu, Fe, Ag, Al และ Mn

ค. ธาตุเหล่านี้อาจติดอยู่กับเถ้าที่ไม่ละลายกรด ได้แก่ Al, Ca, Cu, Sn, Be, Fe, Nb และ Ta

เพื่อป้องกันการสูญเสียสารตัวอย่างเนื่องจากสาเหตุเหล่านี้ บางท่านอาจเติมสารบางชนิดเข้าไปช่วยเป็น ashing aid ได้แก่ MgO, $Mg(NO_3)_2$, HNO_3 หรือ H_2SO_4 โดยจะเติมก่อนหรือระหว่างเผาก็ได้ HNO_3 ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์ทำให้ย่อยสารตัวอย่างได้เร็วขึ้น และช่วยลดอุณหภูมิให้ต่ำลง H_2SO_4 ช่วยเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบซัลเฟตซึ่งระเหยยากขึ้น MgO ช่วยทำให้สารตัวอย่างเจือจางลงและลดพื้นที่ในการสัมผัสของสารตัวอย่างกับผนังของภาชนะที่ใช้ และ $Mg(NO_3)_2$ จะทำหน้าที่ได้ทุกอย่างดังกล่าวแล้ว

3.2 *การย่อยเปียก (wet digestion)*

การย่อยสารตัวอย่างแบบนี้ส่วนใหญ่ใช้สารตัวอย่างต้มกับกรดเข้มข้น โดยอาจผสมหรือไม่ผสมกับตัวออกซิไดส์ก็ได้ โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 100–200°C การย่อยแบบนี้มีข้อเสียตรงที่สารเจือปนจะเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่างเมื่อใช้กรดมาก ๆ

กรดที่ใช้ในการย่อยสารตัวอย่างที่นิยมกันคือ HNO_3, H_2SO_4 และ $HClO_4$ การย่อยสารอินทรีย์[11] ส่วนใหญ่ใช้ $HNO_3 : H_2SO_4 : HClO_4$ ด้วยอัตราส่วน 3 :1:1 ตามลำดับ และจะไม่ใช้ H_2SO_4 เมื่อสารตัวอย่างมี Ca เป็นองค์ประกอบอยู่มาก ๆ ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเกิด co-precipitation ของพวกธาตุที่มีน้อย ๆ ตะกอนส่วนใหญ่อาจเป็น $PbSO_4$, Ag_2SO_4, $BaSO_4$ หรืออาจเป็น AgCl หรือ $PbCl_2$ ก็ได้ เป็นต้น บางครั้งเติมเกลือของ Mo (VI) ลงไปเล็กน้อย เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดออกซิเดชันเร็วขึ้น

ถ้าสารอินทรีย์เกิดเป็นสีดำ (charring) ขึ้นในระหว่างย่อยอยู่นั้น แสดงว่าขณะนั้นปฏิกิริยาอยู่ในช่วงรีดักชัน Se, As, Sb ซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ได้ แล้วระเหยออกไป อาจทำให้มีการสูญเสียสารตัวอย่างได้ Thiers[6] ได้ชี้ให้เห็นว่า Sb, As, B, Cr, Ge, Se และ Sn อาจจะสูญหายได้เมื่อต้มกับกรดที่ใช้เป็น HCl กับ H_2SO_4 หรือ $HClO_4$

ในกรณีที่ใช้ $HClO_4$ เข้มข้นย่อยสารตัวอย่างจะต้องระวัง[7] ให้มาก อาจเกิดการระเบิดได้เมื่อทำให้ร้อนและกรดเข้มข้นขึ้น เพราะเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง แต่ถ้าเข้มข้น (70%) และเย็นจะเป็นเพียงกรดแก่ แต่ไม่เป็นตัวออกซิไดส์ ในการทำการย่อยสารให้ปลอดภัยให้ถือปฏิบัติดังนี้

1. อย่าให้สารอินทรีย์มาถูกกับกรด $HClO_4$ ที่เข้มข้นและร้อน เพราะอาจจะลุกเป็นไฟหรือระเบิดได้

2. ควรจะย่อยสารอินทรีย์เสียก่อนด้วย HNO_3 เพื่อทำลายสารที่ถูกออกซิไดส์ง่าย ๆ ก่อน แล้วจึงจะใช้ $HClO_4$

3. ถ้าทำ $HClO_4$ เข้มข้นที่ร้อนหก ให้ทำให้กรดเจือจางทันทีด้วยน้ำเย็น จะเป็นการทำลายอำนาจการออกซิไดส์ของ $HClO_4$ ลง

4. อย่าต้ม $HClO_4$ จนกระทั่งแห้ง ถ้าไม่ได้เฝ้าดูอยู่ให้ใช้ H_2SO_4 เข้มข้นเติมลงไปด้วยเวลาทำการย่อยสาร เพราะ H_2SO_4 จะยังคงเหลืออยู่ในขณะ $HClO_4$ ระเหยออกไป

5. เมื่อสารตัวอย่างกลายเป็นสีดำ (charring) ให้รีบทำให้ของผสมนั้นเจือจางและเย็นลงทันที

6. เมื่อใช้ $HClO_4$ ทำปฏิกิริยาควรจะต้องทำในตู้ควัน

ความสำเร็จหรือความล้มเหลวของกระบวนการเผาให้เป็นเถ้า (dry-ashing) หรือกระบวนการย่อยเปียก หรือวิธีอื่น ๆ นั้นได้สรุปไว้ในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.5 แสดงการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อใช้วิเคราะห์ธาตุของสารอินทรีย์

Element	Dry-Ashing	Wet Digestion	Other Methods
Al	6, 11, 20, 21	14	18
Sb	6, 9, 10, 11, 21	1 – 3, 11	16, 17
As	9, 10, 11	1 – 3, 5, 11	16, 17
Ba	6	4	—
Be	11, 20	14	—
Bi	6, 8	14	—
B	11	11	—
Cd	10 – 12	1 – 3	16
Ca	6, 20	4	18
Cs	7, 14 (< 500°C)	14	16, 17
Cr	6 – 8, 10, 11, 13, 21	1 – 3, 11	16, 17
Co	6, 7, 9, 10, 13	1 – 3	16, 17
Cu	9 – 11, 13, 20	1 – 3	15 – 17
Ga	11	—	—
Ge	11, 21	11, 21	17
Au	12	14	16
In	11	—	—
Ir	12, 9[a]	14	16
Fe	6 – 10, 13, 20, 21	1 – 3	15 – 18
Pb	< 500°C 6 – 11, 21	1, 4	15, 17
Li	7, 14 (< 500°C)	2, 14	—
Mg	6	14	18
Mn	6	14	16, 17
Hg	12	11	15, 18 17(92% recovery)
Mo	6 – 11	1 – 3	16, 17
Ni	6, 7, 11	14	—
Nb	14, 20	14	—
Os	14	11, 12	—
Pd	12, 9[a]	14	—
Pt	12, 9[a]	14	—
K	7, 14 (< 500°C)	14	18
Re	9?	11,12	16
Rh	12, 9[a]	14	—
Rb	14	14	—
Ru	14	11, 12	16
Sc	14	11, 12	16
Se	12	1, 2, 5, 11	17, 19
Si	14, 20	14	15, 18
Ag	9, 13	1 – 3	16
Na	6, 7	14	16 – 18
Sr	6 – 11	1 – 4	16
Ta	14, 20	14	—
Te	11	14	—
Tl	11	3, 14	16
Sn	6, 11, 20	3, 11, 21	—
Ti	—	14	18
Transuranium	6, 8	14	—
V	6, 7, 11	14	15
Zn	6 – 11, 21	1 – 3	16, 17

[a]NOTES:

1. With HNO_3 and $HClO_4$.
2. With HNO_3, $HClO_4$, and H_2SO_4.
3. With HNO_3 and H_2SO_4.
4. Avoid H_2SO_4, due to insolubility of sulfate.
5. Mo (VI) catalyst found useful.
6. Without ashing aids.
7. With H_2SO_4.
8. With HNO_3.
9. With $Mg(NO_3)_2$.
10. Repeated heating to dryness with HNO_3 at 350°C. G. Middleton and R. E. Stuckey, Analyst 78, 532 (1953); 79, 138 (1954).
11. Losses reported by some workers.
12. Not recommended.
13. Retention on crucible walls has been reported.
14. Generally satisfactory with conventional techniques.
15. Oxygen bomb technique. S. Fujiwara and H. Narasaki, Anal. Chem., 36, 206 (1964).
16. Fusion with $NaNO_3-KNO_3$ at 390°C, H. J. M. Bowen, Anal. Chem, 40, 969 (1968).
17. Low-temperature oxygen plasma ashing technique, C. E. Gleit and W.D. Holland, Anal. Chem., 34, 1454 (1962).
18. Teflon bomb. B. Bernas, Anal. Chem., 40, 1683 (1968).
19. Schöniger flask.
20. Ash may not dissolve easily in some cases.
21. Presence of excess chloride tends to increase losses.