

บทที่ 7

อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

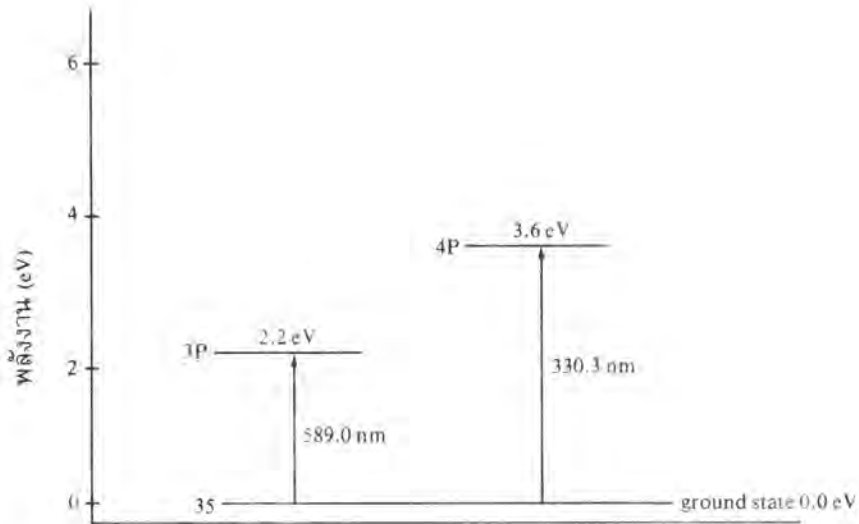
เทคนิคทาง AAS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมมากวิธีหนึ่ง เพราะเป็นเทคนิคที่ให้ความเที่ยง ความแม่นยำ มีสภาพไวสูง และเป็นเทคนิคที่เฉพาะดีมาก ประกอบกับค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ก็ไม่สูงนัก ดังนั้น ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ที่ทันสมัย โดยทั่วไปจะมีเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์อยู่ด้วยเสมอ ความสามารถของเทคนิคนี้มีสูงมาก เพราะสามารถวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ได้ถึง 67 ธาตุ ซึ่งนับว่ามากพอควรสำหรับเครื่องมือเพียงอย่างเดียว ทำให้การใช้งานเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ

ปี ค.ศ. 1953 Walsh ได้สร้างความสนใจและแสดงให้เห็นถึงประโยชน์และข้อดีต่าง ๆ ของการใช้อะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีเพื่อการวิเคราะห์ทางเคมี ซึ่งในขณะนั้นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ธาตุทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เทคนิคคัลเลอร์ิเมตรี (colorimetry) และเทคนิคทางอะตอมมิกอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (atomic emission spectroscopy) และในปี ค.ศ. 1955 Walsh ได้พัฒนาเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีขึ้นมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุได้อย่างกว้างขวาง ช่วยทำให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น และได้เปรียบกว่าการใช้วิธีทางอะตอมมิกอิมิสชัน ซึ่งต้องขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้อย่างมาก

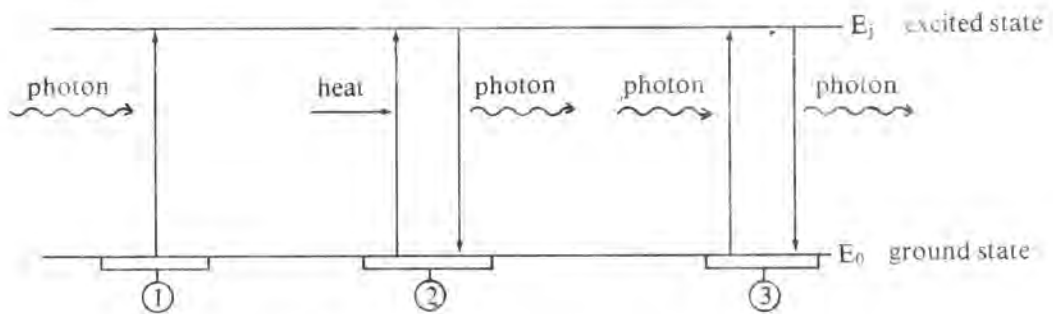
7.1 หลักการของอะตอมมิกแอบซอร์พชัน (Principles of Atomic Absorption)

อะตอมมิกแอบซอร์พชันเป็นกระบวนการที่เกิดจากอะตอมเสรีของธาตุดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นอันหนึ่งโดยเฉพาะ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ ธาตุแต่ละชนิดจะมีระดับของพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานแตกต่างกัน เช่น อะตอมของโซเดียมจะดูดกลืนแสงได้ดีที่ความยาวคลื่น 589 nm เพราะแสงที่ความยาวคลื่นนี้เป็นแสงที่มีพลังงานพอดีที่จะทำให้อิเล็กตรอนของโซเดียมอะตอมเกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น ดังแสดงในรูปที่ 7.1 ซึ่งจะเห็นว่าความยาวคลื่นเหล่านี้จัดเป็น spectroscopic line ของอะตอมมิกสเปกตรัม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของธาตุแต่ละชนิด

ในการทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมเสรีได้นั้น ต้องมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไป ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปต่าง ๆ กัน เช่น พลังงานความร้อนจากเปลวไฟ หรือความร้อนจากไฟฟ้า เป็นต้น ความร้อนจะทำให้เกิดกระบวนการแตกตัว (dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (vaporization) หรืออาจแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรืออาจกลายเป็นไอออนก็ได้



รูปที่ 7.1 แสดงระดับของพลังงานของอะตอมโซเดียม (${}_{11}\text{Na}^{23}$) ($1\text{S}^2, 2\text{S}^2 2\text{p}^6, 3\text{S}^1$)



รูปที่ 7.2 แสดง transition diagram สำหรับ

1. อะตอมมิกแอมบอร์พจน์
2. อะตอมมิกอิมิสชัน
3. อะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์

การเกิดอะตอมมิกแอมบอร์พจน์อิมิสชันและฟลูออเรสเซนซ์นั้นมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 7.2 ซึ่งเป็นการเกิดแทรนซิชันจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก (first excited state) มีด้วยกัน 3 แบบคือ

แบบที่ 1 เมื่ออิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก โดยการดูดกลืนพลังงานจากโฟตอนเป็นอะตอมมิกแอมบอร์พจน์

แบบที่ 2 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากความร้อน ทำให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับพลังงานไปยังสถานะกระตุ้นระดับแรก แล้วปล่อยพลังงานออกมา เมื่อกลับสู่สถานะพื้นจะให้โฟตอนออกมาเรียกว่าอะตอมมิกอิมิสชัน

แบบที่ 3 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากโฟตอนที่มาจากสเปกตรัมทำให้เปลี่ยนระดับพลังงานไปยังสถานะกระตุ้น เมื่อกลับมาสู่สถานะพื้นจะให้โฟตอนออกมาเรียกว่าเป็นการเกิดอะตอมมิกฟลูออเรสเซนซ์ จากกระบวนการที่สารประกอบแตกตัวเป็นอะตอมแล้วกลายเป็นไอ หรือเกิดการกระตุ้น หรือแม้แต่เกิดแตกตัวเป็นไอออนด้วยพลังงานความร้อน เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะของ Thermal equilibrium จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (N_j) ที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิภาคกับจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้นต่อหน่วยปริมาตร (N_0) ดังนั้น N_0 ก็เป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย Boltzmann ได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของ N_j กับ N_0 ดังแสดงในสมการที่ 7.1

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad \text{-----}(7.1)$$

- N_j และ N_0 = จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและสถานะพื้น
 g_j และ g_0 = statistical weight ของสถานะกระตุ้นและสถานะพื้น ซึ่งบอกถึงจำนวนสถานะของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานเท่ากันของแต่ละระดับควอนตัม
 $\Delta E = h\nu = E_j - E_0 =$ ระดับพลังงานที่ต่างกันระหว่างสถานะกระตุ้นกับสถานะพื้น
 $k =$ Boltzmann constant = 1.38×10^{-16} erg/deg.
 $T =$ อุณหภูมิในหน่วยขององศาสัมบูรณ์
 ดังนั้น จะเห็นว่า N_j/N_0 จะมีค่ามากเมื่อ T สูงขึ้น และ ΔE น้อย
 และ N_j/N_0 จะมีค่าน้อยเมื่อ T ต่ำ และ ΔE มาก
 ความสัมพันธ์ของ N_j/N_0 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 แสดงความสัมพันธ์ของ N_j/N_0 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ธาตุ	Resonance line (nm)	g_j/g_0	ΔE (ev)	N_j/N_0	
				2000 K	3000 K
Na	589.0	2	2.10	9.86×10^{-6}	5.88×10^{-4}
Ca	422.7	3	2.93	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}
Cu	324.8	2	3.82	4.82×10^{-10}	6.65×10^{-7}
Mg	285.2	3	4.35	3.35×10^{-11}	1.50×10^{-7}
Zn	213.9	3	5.80	7.45×10^{-15}	5.50×10^{-10}

จากตารางข้างบนนี้จะเห็นได้ว่า จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งเป็นแหล่งที่จะให้อิสิสชันออกมาในการศึกษาทางอิสิสชันสเปกโทรสโกปีนั้น มีน้อยกว่าจำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นมาก ๆ นี่เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปีได้รับความนิยม

และมีข้อได้เปรียบกว่าเทคนิคอะตอมมิสชันสเปกโทรสโกปี ทั้งในเชิง sensitivity และ detection limit เพราะการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของธาตุที่มีมาก ๆ ย่อมจะง่ายต่อการตรวจสอบและวัดกว่าธาตุที่มีปริมาณน้อย ๆ นั่นคือ วัดปริมาณ N_0 ย่อมง่ายกว่าวัด N_j นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า ค่า ΔE ของธาตุต่าง ๆ ยังแตกต่างกันด้วย ซึ่งค่า ΔE นี้บอกให้ทราบว่าธาตุบางธาตุถูกกระตุ้นง่าย บางธาตุถูกกระตุ้นยาก เช่น พลังงานที่ใช้กระตุ้น Na น้อยกว่าพลังงานที่ใช้กระตุ้น Cu หรือ Zn อุณหภูมิที่ใช้ก็มีส่วนสำคัญในการที่จะทำให้เกิดอะตอมเสรี แต่จะเห็นว่าที่อุณหภูมิของเปลวไฟ 3000 K จะเปลี่ยนอะตอมเสรีให้เป็นอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้นได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 2000 K

สำหรับค่า g_j และ g_0 เป็น statistical weight ซึ่งหมายถึงความน่าจะเป็น (probability) ที่อิเล็กตรอนจะอยู่ในระดับพลังงานที่กำหนดให้ และสามารถหาได้จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) ในสมการ 7.1 สามารถคำนวณหาค่า N_j/N_0 ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่กำหนดให้ได้ เมื่อทราบความถี่หรือความยาวคลื่นที่ธาตุจะเกิดแทรนซิชัน ดังแสดงในตารางที่ 7.1

$$\text{statistical weight หาได้จาก } g = 2J + 1 \quad \text{-----}(7.2)$$

- เมื่อ
- J = Russell-Saunders coupling
 - J = L + S หรือ L - S
 - L = total orbital angular momentum number
= 0, 1, 2, 3
 - S = spin quantum number = $\pm \frac{1}{2}$

โดยทั่วไปจะเขียนอยู่ในรูป $N^M L g$

- N = principal quantum number
- M = multiplicity

เช่น การเกิดแทรนซิชันของ Cs 852.1 nm เป็นการเกิดจาก

$$2P_{3/2} \longrightarrow 1S_{1/2} \text{ และ } g_j/g_0 = \frac{2(\frac{3}{2}) + 1}{2(\frac{1}{2}) + 1} = \frac{4}{2} = 2$$

ตัวอย่าง จงคำนวณหาค่า N_j/N_0 ของ Cd 228.8 nm จากการเกิดทรานซิชัน $^1S_0 \rightarrow ^1S_1$ โดยใช้ air acetylene flame (2,523 K)

$$\therefore \frac{g_j}{g_0} = \frac{2(1) + 1}{2(0) + 1} = \frac{3}{1}$$

$$v = \frac{C}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{2.288 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

$$= 1.310 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta E = E_j - E_0 = hv$$

$$= (6.626 \times 10^{-27} \text{ erg-sec}) (1.310 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1})$$

$$= 8.682 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$\therefore N_j/N_0 = \frac{g_j}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$$= \frac{3}{1} e^{-\left[\frac{8.682 \times 10^{-12} \text{ erg}}{(1.3805 \times 10^{-16} \text{ ergK}^{-1})(2523 \text{ K})} \right]}$$

$$= 3 e^{-24.93}$$

$$= 4.5 \times 10^{-11}$$

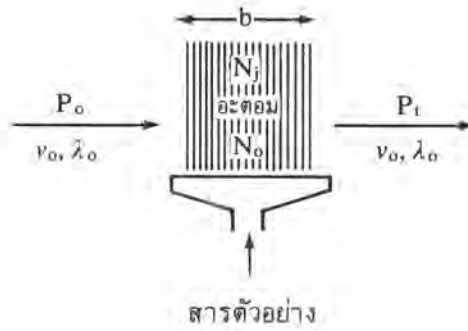
อะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (N_j) เมื่อกลับมาอยู่ในสถานะพื้น (N_0) จะให้โฟตอนออกมา โดยมีความเข้มของ emission lines (I_ν) หาได้จาก

$$I_\nu = V \cdot A_{0j} h \nu N_0 (g_j/g_0) e^{-\Delta E/kT} \quad \text{-----(7.3)}$$

เมื่อ V = ปริมาตรของเปลวไฟที่เห็นโดยดีเทคเตอร์

A_{0j} = Einstein probability coefficient ในการเกิดทรานซิชันจาก $E_j \rightarrow E_0$ ต่อหน่วยเวลา โดยมีการให้โฟตอนออกมา

จากสมการ 7.3 นี้ จะเห็นได้ว่าความเข้มของเส้นสเปกตรัมที่เปล่งออกมาเป็นฟังก์ชันกับ ΔE และ T ในทำนองเดียวกันอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้น (N_0) ก็เกิดทรานซิชันจาก $E_0 \rightarrow E_j$ โดยดูดกลืนพลังงานที่ความถี่เท่ากับ resonance frequency จาก hollow cathode lamp ที่ผ่านเข้าไปในเปลวไฟ ซึ่งมีอะตอมของธาตุที่ต้องการหาอยู่ ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นไปตาม absorption law



$$P_t = P_o e^{-k_n \cdot b} \quad \text{-----(7.4)}$$

P_o = radiant power เริ่มต้น

P_t = radiant power ที่ผ่าน

k = สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient) ซึ่งขึ้นอยู่กับ λ หรือ ν

b = ความกว้างของเปลวไฟ หรือ absorbing medium

7.2 ความสัมพันธ์ของแอมพลิจูดกับความสัมพันธ์ของสารตัวอย่าง

จากสมการ (7.4)

$$\frac{P_o}{P_t} = e^{k_\nu b} \quad \text{-----(7.5)}$$

$$\ln \frac{P_o}{P_t} = k_\nu b \quad \text{-----(7.6)}$$

$$\ln \frac{P_o}{P_t} \propto \text{total absorption}$$

total absorption = integral ของ k_ν ตลอด spectral range ของ absorption lines

$$= \int k_\nu d\nu$$

$$= \frac{\lambda_o}{8\pi} A_{oj} \cdot \frac{g_j}{g_o} \cdot N_o \quad \text{-----(7.7)}$$

$$= \frac{\pi e^2}{mc} f_{oj} \cdot N_o \quad \text{-----(7.8)}$$

กำหนดให้ λ_0 = ความยาวคลื่นของ resonance radiation

N_0 = จำนวนอะตอม/ ปริมาตร ที่สามารถดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น λ_0 หรือที่ความถี่ ν_0

e = ประจุของอิเล็กตรอน

m = มวลของอิเล็กตรอน

c = ความเร็วของแสง

f_{oj} = oscillator strength ของการเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเกิดแทรนซิชันจาก $E_0 \rightarrow E_j$

= ค่าเฉลี่ยของจำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถถูกกระตุ้นได้ใน 1 อะตอม

จากสมการ (7.7) และ (7.8) จะเห็นได้ว่า

$$\text{total absorption} = \text{ค่าคงที่} \times N_0 \quad \text{-----}(7.9)$$

ซึ่งสรุปได้ว่า total absorption ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมที่สภาวะพื้น โดยไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและพลังงาน (ΔE) แต่จะเห็นว่าจำนวนอะตอมทั้งหมด = $N_0 + N_j$

แต่ N_j มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ N_0

$\therefore N_0 \propto$ จำนวนอะตอมทั้งหมด

\propto ปริมาณของธาตุที่ต้องการหาในสารละลาย

\propto ความเข้มข้นของสารละลาย

$\therefore \log \frac{P_0}{P_t} \propto N_0$ หรือ absorbance \propto ความเข้มข้นของสารละลาย

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{P_0}{P_t}$ หรือแอบซอร์เบ้นซ์กับ N_0 หรือความเข้มข้นของสารละลาย จะได้เส้นตรง แต่ในหลาย ๆ กรณีจะได้กราฟเป็นเส้นโค้ง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก stray light, line broadening (Doppler broadening เกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของอะตอมในเปลวไฟ และ Lorentz broadening เกี่ยวกับการชนกันระหว่างโมเลกุลหรืออะตอม) ความไม่สม่ำเสมอหรือคองทิงของอุณหภูมิ และโครงสร้างของเปลวไฟ เป็นต้น

7.3 เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยวิธี AAS

เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุนั้นสามารถทำได้หลายวิธี คือ

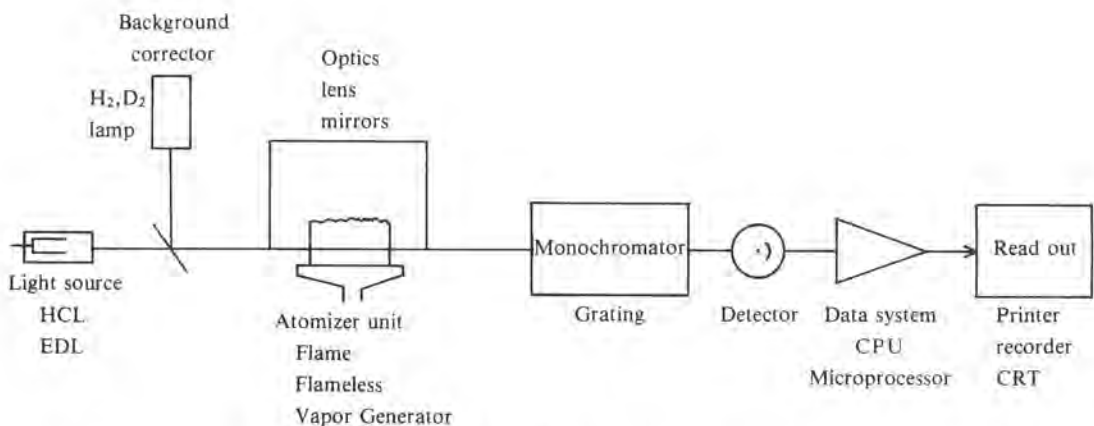
7.3.1 ใช้ **Flame Atomization Technique** เทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ (flame) ที่เหมาะสม

7.3.2 ใช้ **Flameless Technique** หรือ **Non-flame Atomization Technique** ซึ่งเทคนิคนี้ใช้กระบวนการทำให้สารตัวอย่างสลายตัวเป็นอะตอมได้ด้วยความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal atomizer หรือ graphite furnace) โดยสามารถโปรแกรมให้อุณหภูมิของการเผามีค่าต่าง ๆ กัน และใช้เวลาต่าง ๆ กันได้

7.3.3 ใช้ **Hydride Generation Technique** เนื่องจากมีธาตุบางชนิดจะเปลี่ยนให้เป็นอะตอมโดยตรงด้วยเทคนิค 7.3.1 และ 7.3.2 ไม่ได้ แต่จำเป็นต้องใช้วิธีทำให้แตกตัวในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อป้องกันการรวมตัวกับออกซิเจนของธาตุเหล่านี้ ดังนั้น จึงต้องใช้วิธีทำให้ธาตุเหล่านี้กลายเป็นสารที่เป็นไอได้ง่าย ๆ ที่อุณหภูมิห้องด้วยการรีดิวซ์ให้เป็นไฮไดรด์ แล้วให้ไฮไดรด์นั้นผ่านเข้าไปในเปลวไฟไฮโดรเจน ความร้อนจากเปลวไฟไฮโดรเจนจะทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรีได้ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ของธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi และ Sb ซึ่งจะได้กล่าวโดยละเอียดต่อไป

7.3.4 ใช้ **Cold Vapor Generation Technique** สำหรับเทคนิคนี้เหมาะที่จะใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ธาตุบางชนิดที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ง่าย ๆ ซึ่งได้แก่ การวิเคราะห์ปรอทที่มีปริมาณน้อยโดยเฉพาะ

เพื่อที่จะให้เข้าใจถึงขั้นตอนของเทคนิคการวิเคราะห์ทาง AAS ตลอดจนหน้าที่ของส่วนต่าง ๆ ของเครื่อง AAS ได้เข้าใจง่ายขึ้น โดยจะได้อธิบายและให้รายละเอียดเป็นส่วน ๆ ไป ดังต่อไปนี้



รูปที่ 7.3 แสดงแผนภาพองค์ประกอบของเครื่อง atomic absorption spectrophotometer

7.4 องค์ประกอบที่สำคัญต่าง ๆ ของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

มี 5 ส่วนด้วยกัน คือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (light source)
2. ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรี (atomizer)
3. โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) ซึ่งใช้แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการ
4. ดีเทคเตอร์ (detector)
5. เครื่องประมวลผลและอ่านผล (data system and read-out units)

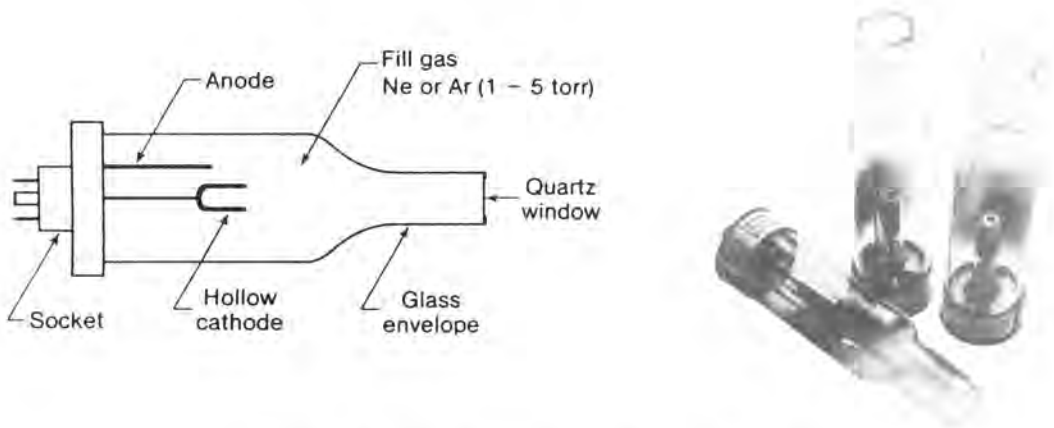
เครื่อง AAS แสดงด้วยแผนภาพดังรูปที่ 7.3 ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มาก ที่แตกต่างกันเฉพาะส่วนที่ 1 และ 2 เท่านั้น นอกนั้นจะเหมือนกัน

7.4.1 แหล่งกำเนิดแสง (Light Source)

เครื่อง AAS โดยทั่วไปแหล่งกำเนิดแสงใช้เป็น hollow cathode lamps (HCL) และ electrodeless discharge lamps (EDL) ซึ่งมีใช้เฉพาะบางธาตุเท่านั้น

(1) Hollow Cathode Lamps (HCLs)

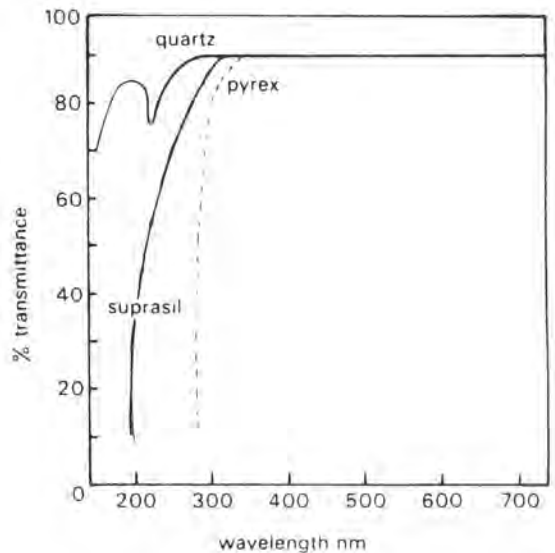
ลักษณะของ HCL โดยทั่วไปจะมีลักษณะดังรูปที่ 7.4



รูปที่ 7.4 แสดงลักษณะของ hollow cathode lamp

ลักษณะของ HCL จะประกอบด้วยขั้วแคโทด ซึ่งเป็นโลหะทำเป็นรูปทรงกระบอกกลวง หรือรูปถ้วย (cup) แล้วฉาบด้วยโลหะหรือเป็นผงโลหะที่ต้องการให้ถูกกระตุ้น เพื่อให้ได้สเปกตรัมที่มี resonance lines ส่วนขั้วแอโนด (anode) ทำด้วยโลหะนิกเกิลหรือทังสเตน หรือเซอร์โคเนียมเป็นแท่งเล็ก ๆ ภายในหลอดแก้วบรรจุด้วยแก๊สนีออนหรืออาร์กอนที่ความดันประมาณ 4–10 torr. ส่วน window อาจเป็นแก้วไพเร็กซ์หรือ

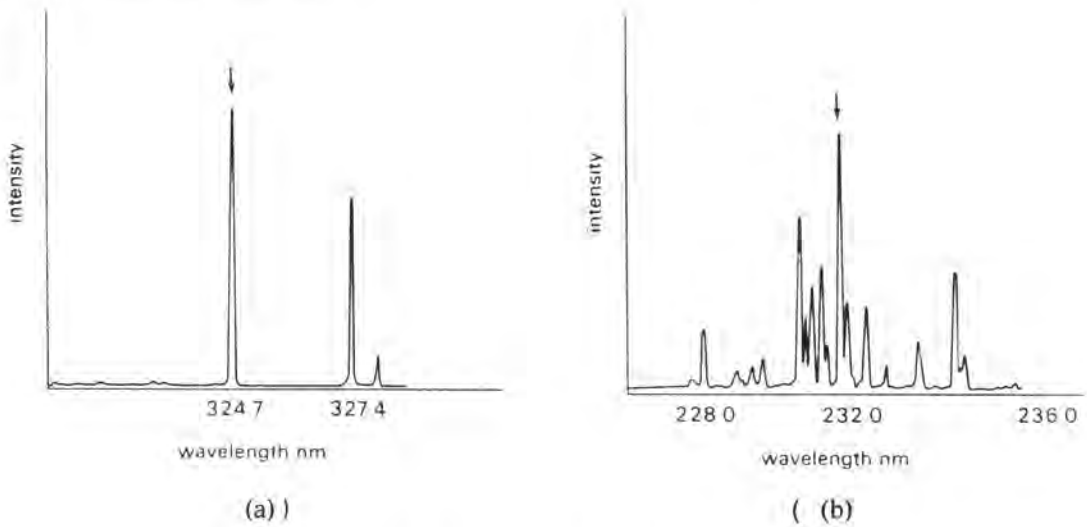
รูปที่ 7.5 แสดงสมบัติในเชิงทรานสมิตเทนซ์ของควอร์ตซ์และไพเร็กซ์



ควอร์ตซ์ ถ้าสเปกตรัมที่ได้อยู่ในช่วงยูวี window ต้องทำด้วยควอร์ตซ์หรือซิลิกา แต่ถ้าสเปกตรัมที่ได้อยู่ในช่วงวิสิเบิลก็อาจใช้แก้วไพเร็กซ์หรือควอร์ตซ์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 7.5 และที่สำคัญ window จะต้องสะอาดเสมอในการใช้หลอด HCL ควรจะใช้กระแสไฟฟ้าให้ถูกต้อง โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 3–30 mA ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ เมื่อใช้กระแสไฟฟ้ามากๆ จะทำให้อายุของหลอดสั้นเข้า แต่ได้แสงมีความเข้มสูงเป็นการเพิ่ม S/N ratio

การเกิดสเปกตรัมของ HCL

เมื่อใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้าในช่วง 300–600 โวลท์ จะทำให้เกิดเฉื่อยที่บรรจุอยู่เกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ไอออนบวก แล้วไอออนบวกจะวิ่งไปชน (bombard) ธาตุที่ฉาบอยู่ที่แคโทด ทำให้อะตอมของธาตุนั้น ๆ ถูกกระตุ้นและเปล่งแสงออกมาเป็นสเปกตรัมเฉพาะของธาตุนั้น ดังรูปที่ 7.6 ซึ่งในสเปกตรัมนั้นจะมี resonance line อยู่ด้วย เช่น การเกิดสเปกตรัมของธาตุทองแดง resonance lines ได้แก่ 324.7 nm. และของนิกเกิลที่มีความยาวคลื่น 232 nm.



รูปที่ 7.6 แสดงลักษณะของสเปกตรัมและ resonance line

(a) สเปกตรัมของทองแดง

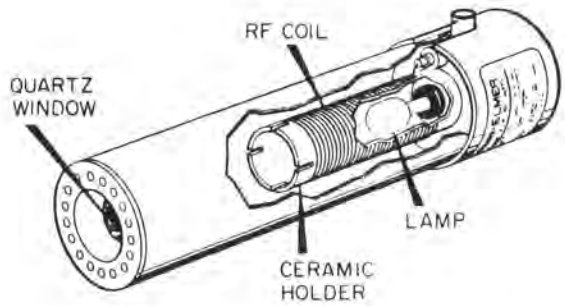
(b) สเปกตรัมของนิกเกิล

สำหรับ multi-element lamps คือในหลอดเดียวกันสามารถใช้กับหลายธาตุได้ แต่ก็มีขีดจำกัดเหมือนกัน หลอดชนิดนี้ที่บริษัททำขาย ได้แก่ หลอด Ca/Mg, Na/K หรือ Co/Cr/Cu/Fe/Mn/Ni ซึ่งมีถึง 6 ธาตุ ทำให้สะดวกในการวิเคราะห์หลาย ๆ ธาตุ โดยไม่ต้องมีการเปลี่ยนหลอด แต่ก็มีข้อเสียหลายอย่างเหมือนกัน HCL ทุกหลอดเมื่อจะใช้งานจะต้อง warm up 5–10 นาทีเสมอ เพื่อให้ได้แสงที่ออกมาคงที่

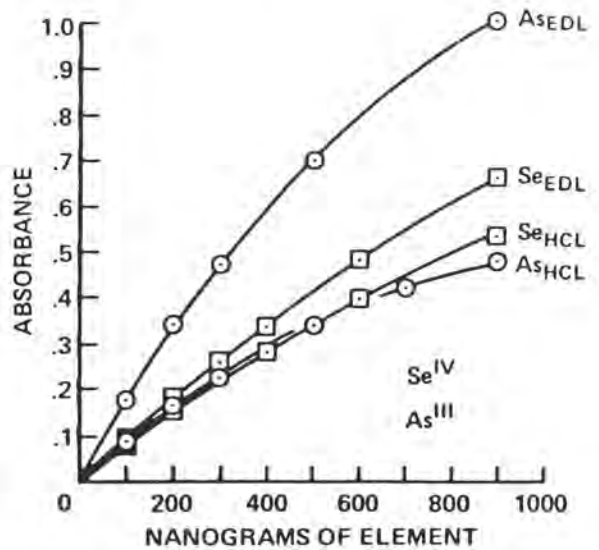
(2) Electrodeless Discharge Lamps (EDLs)

หลอดชนิดนี้ได้รับความนิยมเร็วมาก ซึ่งใช้เป็น light source ในการหาปริมาณของธาตุบางอย่าง ได้แก่ Bi, Cd, Hg, As, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl และ Zn โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลอดนี้ได้รับการแนะนำให้ใช้หาปริมาณของ As, Se และ Hg เพราะให้ sensitivity ดีกว่า นอกจากนี้ EDL ยังให้ความเข้มของแสงสูงกว่า ซึ่งทำให้เพิ่มขีดจำกัดของการตรวจหาได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 7.7 A และ B

รูปที่ 7.7 A แสดงลักษณะของ EDL



รูปที่ 7.7 B แสดงการเปรียบเทียบการวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของ As และ Se โดยใช้ EDL กับ HCL



ซึ่งจะเห็นว่าค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่วัดได้จากการใช้ EDL สูงกว่าของ HCL มาก EDL นี้ทำให้เกิดการกระตุ้นด้วย radio frequency (RF) ขนาด 27.12 MHz ดังรูป 7.7 A

7.4.2 ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมเสรี (The Atomization Process หรือ Atomizer)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง AAS นั้นจะประสบความสำเร็จอย่างดีมากน้อยเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของอะตอมเสรี (free atoms) ของธาตุที่ทำให้เกิดขึ้น เพราะอะตอมเสรีเป็นตัวดูดกลืนแสงที่จะทำการวัดโดยเลือกใช้ความยาวคลื่นของแสงที่เหมาะสมผ่านเข้าไป ดังนั้น ความสำคัญจึงอยู่ที่ทำอย่างไรจึงจะทำให้ธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์แตกตัวเป็นอะตอมเสรีที่สถานะพื้นได้มาก ๆ วิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบันมีดังต่อไปนี้

กระบวนการทำให้ธาตุแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยเปลวไฟ (Flame Atomization)

ในกรณีที่ใช้กระบวนการ atomization ด้วยเปลวไฟนั้น สารตัวอย่างจะต้องเป็นสารละลายที่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว ไม่มีสารแขวนลอยอยู่ ตัวทำละลายจะเป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ก็ได้ กระบวนการ atomization นี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ขั้นตอนดังนี้

1. Nebulization เป็นกระบวนการเปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองเล็ก ๆ (mist) ด้วยเครื่องที่เรียกว่า nebulizer

2. Droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็ก ๆ ของสารละลายรวมกันเป็นหยดสารละลายโต ไม่สามารถจะลอยอยู่ในอากาศได้ จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง (drain)

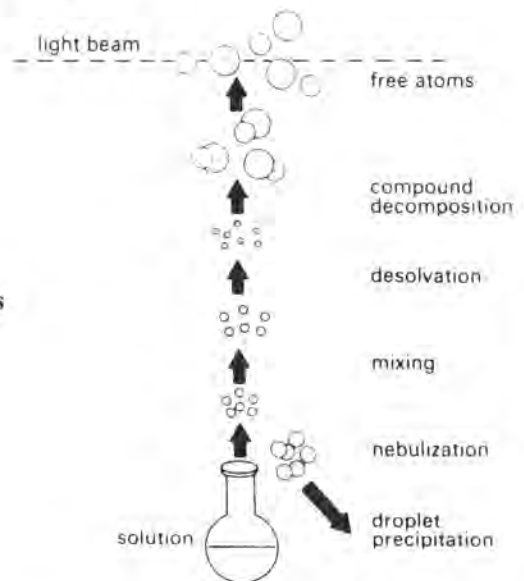
3. Mixing เป็นกระบวนการที่ละอองเล็ก ๆ ของสารละลายเกิดผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง (fuel) และออกซิแดนซ์ (oxidant) ใน spray chamber ของ nebulizer

4. Desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ในละอองเล็กนั้นถูกกำจัดออกไป ทำให้เกิดเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ของสารประกอบ กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นตอนล่างของเปลวไฟ

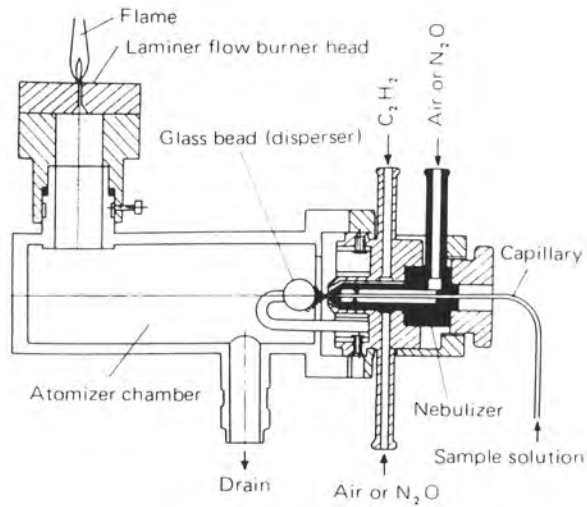
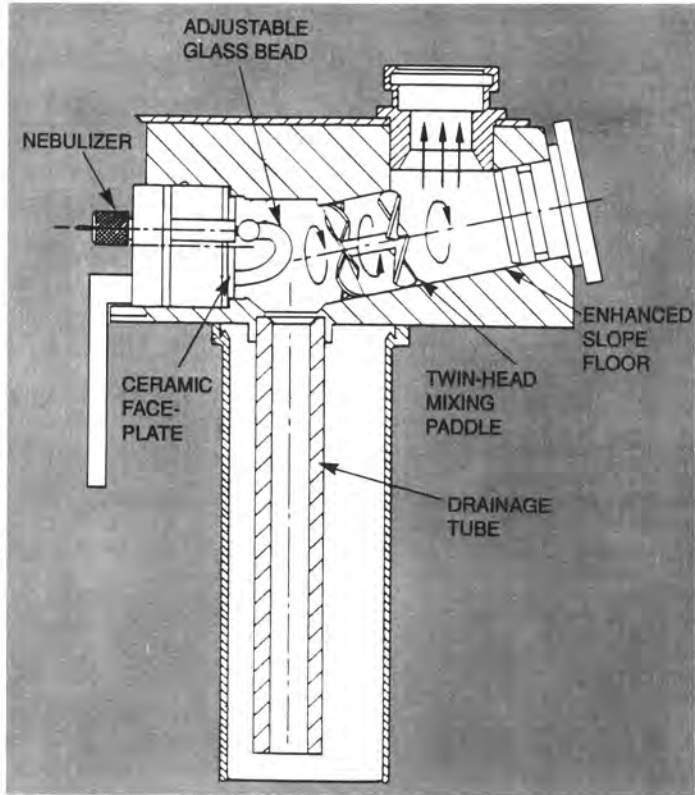
5. Compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ โดยที่พลังงานความร้อนจากเปลวไฟจะไปทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นออกไซด์ เป็นโมเลกุล และเป็นอะตอมเสรี บางครั้งอาจเกิดการกระตุ้นหรือเกิดการไอออไนเซชันต่อไปได้

กระบวนการทั้ง 5 นี้แสดงเป็นภาพประกอบดังรูปที่ 7.8

รูปที่ 7.8 แสดง flame atomization process



โดยทั่วไป เมื่อเวลาใช้เครื่อง แก๊สที่เป็นเชื้อเพลิงและออกซิแดนซ์จะผ่าน venturi เข้าไปใน nebulizer จะทำให้สารละลายถูกดูดเข้าไปด้วยอัตราเร็วตามที่ต้องการได้ (1–4 cc/min) เพื่อให้สารละลายที่พ่นไปชนกับ glass bead ดังรูปที่ 7.9 ละอองเล็ก ๆ ซึ่ง uniform จะเข้าไปยังเปลวไฟเพื่อเผาให้สลายตัวเป็นอะตอมเสรีของธาตุ

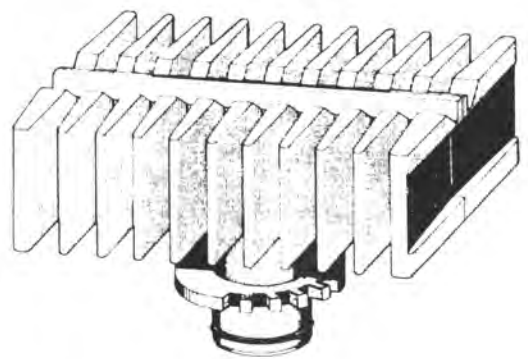
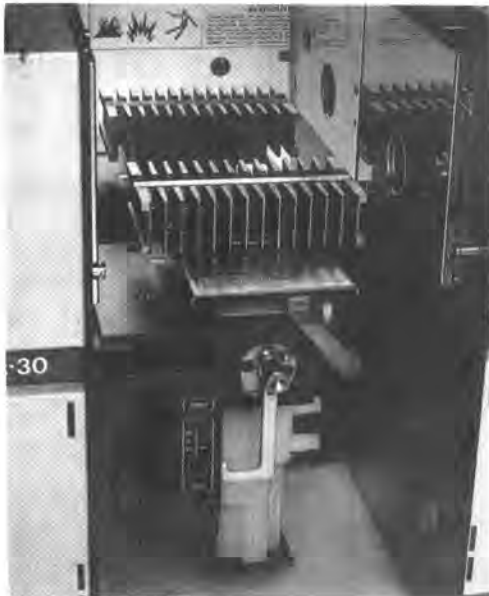
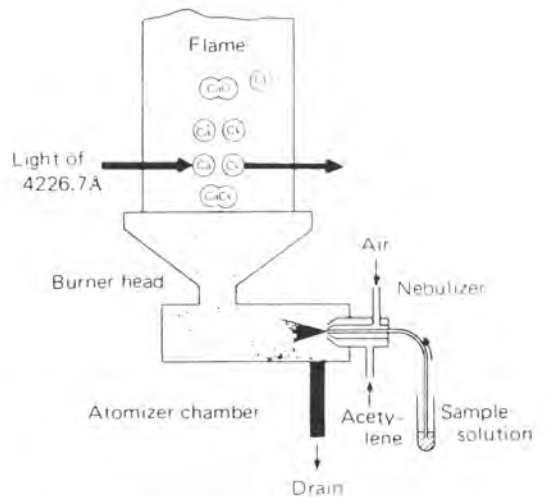
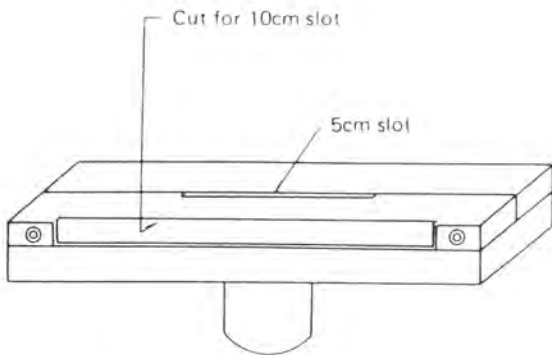


Pre-Mix Type Laminar Flow Burner

รูปที่ 7.9 แสดง pneumatic nebulizer and spray chamber แบบต่าง ๆ กัน

(1) *Burners และ Flames*

ในการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทาง AAS นั้น การเลือกใช้ burner และ flame เป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งผู้วิเคราะห์จะต้องทราบเสียก่อนว่าธาตุที่จะวิเคราะห์นั้นควรจะใช้ flame ชนิดไหนจึงจะเหมาะสมในการทำให้เกิดเป็นอะตอมเสรี แล้วจึงจะทำการเลือก burner ซึ่งบางบริษัทที่ผลิตเครื่อง AAS มี burners ให้เลือกใช้ถึง 3 ชนิด คือ burner ที่ใช้กับ air/acetylene, nitrous oxide/acetylene และ hydrogen/entrained air ซึ่งมีการใช้แตกต่างกัน โดยทั่วไป burner จะทำด้วยโลหะที่ทนต่อการกัดกร่อนของกรด เช่น ทำด้วยโลหะไทเทเนียม หรือโลหะผสมไทเทเนียม ขนาดของช่องที่ทำให้เกิดเปลวไฟ (slot) มี 2 ขนาด คือ 10 ซม. และ 5 ซม. สำหรับ burner ที่มีช่องเปลวไฟ 5 ซม. นั้น ใช้กับ nitrous oxide/acetylene เท่านั้น เพราะเป็นการเผาไหม้ที่เร็วมาก ถ้าทำช่องยาวอาจทำให้เกิดการระเบิดได้ (flashback) บางบริษัทมี burner เดียว เพียงแต่ประกอบใช้สำหรับทำขนาด 5 ซม. หรือ 10 ซม. ก็ได้ ดังรูปที่ 7.10



รูปที่ 7.10 แสดงลักษณะของ burner head

(2) ชนิดของเปลวไฟ (Type of flames)

เปลวไฟที่ใช้กับเครื่อง AAS นั้นมีด้วยกันหลายชนิด ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเปลวไฟมีให้เลือกใช้กันอยู่ 4 ชนิด เปลวไฟทั้ง 4 ชนิดนี้เป็นเปลวไฟที่ให้สภาพไวดี ปลอดภัยต่อการใช้ นอกจากนี้ยังใช้ได้สะดวกตลอดจนราคาก็ไม่แพงเกินไป อย่างไรก็ตาม การเลือกเปลวไฟในการทำให้เกิด atomization จะต้องเลือกให้เหมาะสม เพราะเปลวไฟแต่ละชนิดให้อุณหภูมิสูงต่ำแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 7.2

ตารางที่ 7.2 แสดงอุณหภูมิของเปลวไฟ

ชนิดของเปลวไฟ	อุณหภูมิสูงสุด °C
Ar-H ₂	1577
Air-H ₂	2045
Air-C ₂ H ₂	2300
N ₂ O-C ₂ H ₂	2955 (~ 3000)

เปลวไฟที่เกิดจากอากาศและอะเซทิลีน (air-C₂H₂ flame) เป็นเปลวไฟที่ใช้กันมาก และใช้ในการวิเคราะห์ธาตุได้ประมาณ 30 ธาตุ

เปลวไฟที่เกิดจากไนโตรสออกไซด์และอะเซทิลีน (N₂O-C₂H₂ flame) เป็นเปลวไฟที่ร้อนที่สุด ซึ่งสามารถนำไปใช้วิเคราะห์ธาตุ เช่น Al, V, Si และ Ti รวมทั้งพวก rare earth elements ถึงแม้ว่าธาตุเหล่านี้เมื่ออยู่ในเปลวไฟจะเกิดการรวมตัวเป็นสารทนไฟ (refractory compounds) หรือออกไซด์ที่เสถียรมากก็ตาม เปลวไฟนี้ก็สามารถทำให้สลายตัวเป็นอะตอมได้ ดังนั้น เปลวไฟชนิดนี้จึงสามารถใช้ในการวิเคราะห์ธาตุได้ถึง 67 ธาตุ

เปลวไฟที่เกิดจากอากาศและไฮโดรเจน (air-H₂ flame) หรืออาร์กอน-ไฮโดรเจน (Ar-H₂ flame) เปลวไฟนี้ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง บางครั้งอาจเรียกว่า entrained air flame คือแก๊สไฮโดรเจนเองติดไฟได้โดยมีอากาศช่วย เปลวไฟนี้จะใช้ในกรณีที่ใช้ hydride generation technique หรือใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Se, Zn, Pb, Cd และ Sn ซึ่งใช้แสงที่มีความยาวคลื่นสั้น background absorption จะต้องด่ำ Ar-H₂ flame จึงเหมาะที่สุด เพราะเป็น reducing flame ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 7.11 แต่ก็มีข้อเสียที่อุณหภูมิของเปลวไฟค่อนข้างต่ำ ทำให้มีการแทรกสอดมากขึ้น

(3) สมบัติของเปลวไฟ (Property of the flame)

องค์ประกอบของเปลวไฟและอุณหภูมิของเปลวไฟนั้นยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนผสมของแก๊สเชื้อเพลิง/ ออกซิแดนท์ (fuel/oxidant) ทำให้ได้เปลวไฟและมีสมบัติแตกต่างกัน คือ

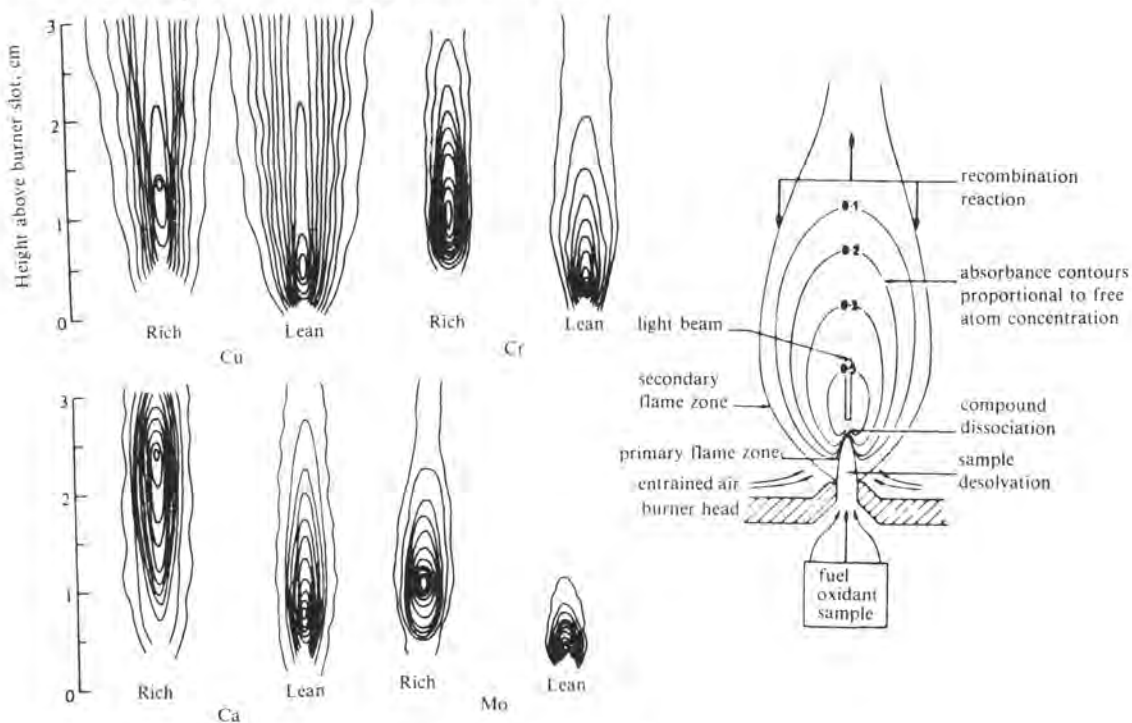
1. Oxidizing flame หรือ fuel-lean flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงน้อย หรือใช้ oxidant มาก

2. Neutral flame หรือ stoichiometric flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงและอากาศเผาไหม้พอดี

3. Reducing flame หรือ fuel-rich flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงมากกว่าปกติ (พอดี) ดังนั้น จะเห็นว่าภาวะทำการวิเคราะห์ธาตุใดธาตุหนึ่งควรจะต้องศึกษาด้วยว่าลักษณะของเปลวไฟที่จะใช้ควรเป็นชนิดไหน ซึ่งศึกษาได้จากคู่มือประจำเครื่อง

(4) โครงสร้างของ Premixed-flame

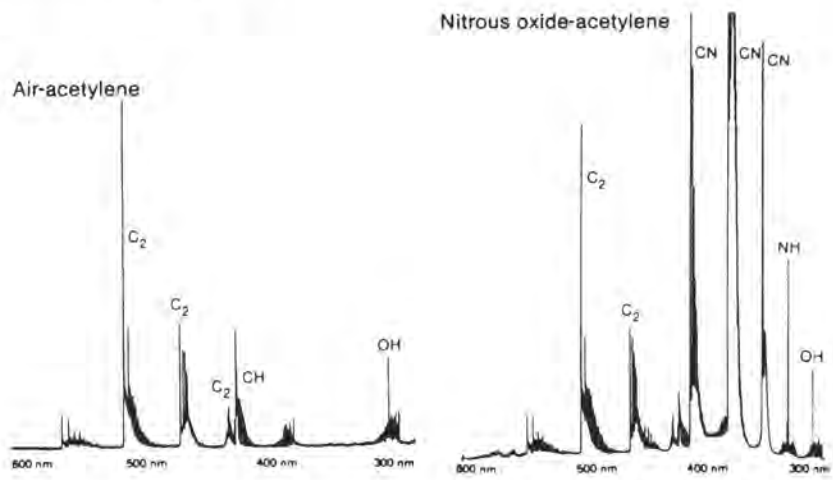
ลักษณะของเปลวไฟนั้นจะมีลักษณะแตกต่างกัน แล้วแต่ชนิดของเชื้อเพลิงและออกซิแดนท์ที่ใช้ เช่น ถ้าใช้ C_2H_2/air จะได้เปลวไฟสีน้ำเงิน แต่ถ้าใช้ C_2H_2/N_2O จะได้เปลวไฟสีชมพู และจะแสดงให้เห็นถึง region ของเปลวไฟต่าง ๆ กัน เช่น ลักษณะของเปลวไฟที่เกิดจาก C_2H_2/air และกระบวนการเกิดเป็นอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 7.12 ซึ่งแสดงถึงขอบเขต (region) ของการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่เกิดขึ้นในเปลวไฟมากน้อยแตกต่างกัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับจำนวนอะตอมเสรีที่เกิดขึ้น ตลอดจนระยะเวลาความสูงของลำแสงที่เหมาะสมที่จะให้ผ่านเข้าไปในเปลวไฟ แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของเชื้อเพลิงด้วย โดยทั่วไปความสูงของ burner จะอยู่ในราว 6–10 มม.



Distribution of atoms in a 10-cm air/acetylene flame. Fuel-rich and fuel-lean results are shown. Contours are drawn at intervals of 0.1 absorbance unit with maximum absorbance in center. (After C.S. Rann and A.N. Hambly, Anal. Chem., 37, 879 (1965). Courtesy of American Chemical Society.)

รูปที่ 7.12 แสดงลักษณะของ C_2H_2/air flame

ลักษณะของสเปกตรัมที่ได้จาก C₂H₂/air และ C₂H₂/N₂O flame นั้นแสดงถึง species ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ ดังรูปที่ 7.13



รูปที่ 7.13 แสดงลักษณะของสเปกตรัมที่เกิดขึ้นจาก C₂H₂/air และ C₂H₂/N₂O flames

(5) การเกิดไอออไนเซชัน (Ionization)

การเกิดไอออไนเซชันเป็นปัญหาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นในการวิเคราะห์ทาง AAS เพราะในการวัดค่าแอมพลิจูดของอะตอมเสริของธาตุในขณะที่อยู่ในเปลวไฟนั้น การเกิดไอออไนเซชันของธาตุเป็นผลกระทบที่สำคัญต่อความถูกต้องของการวัดค่าแอมพลิจูด ดังนั้นจึงเห็นได้จากสมการของ Boltzman (สมการที่ 7.1) คือถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จำนวนอะตอมที่สถานะพื้นจะลดลง เพราะเกิดไอออไนเซชันมากขึ้น เช่น

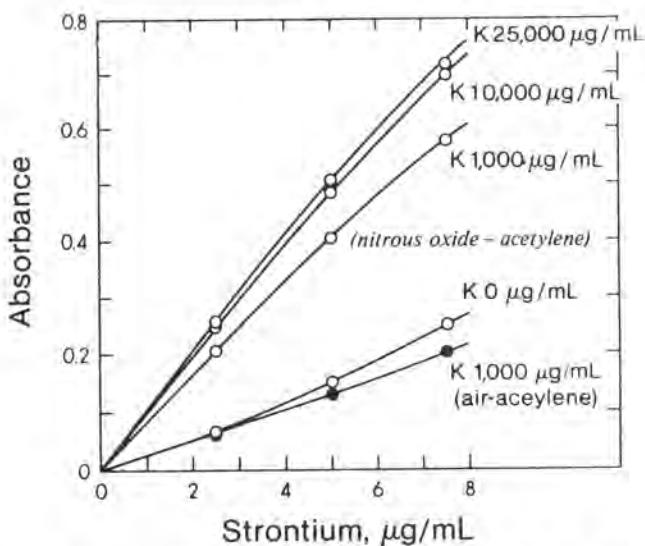


การเกิดไอออไนเซชันจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุและพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป พลังงานดังกล่าวนี้อาจได้มาจากหลายทางด้วยกัน เช่น จากเปลวไฟหรือความร้อนจากไฟฟ้า เป็นต้น ตารางที่ 7.4 แสดงการเกิดไอออไนเซชันของธาตุบางธาตุในหมู่ 2A

ตารางที่ 7.4 แสดงการเกิดไอออไนเซชันในเปลวไฟของธาตุหมู่ 2A

ธาตุ	Ionization potential (eV)	ความเข้มข้น (µg/mL)	% ไอออไนเซชัน	
			C ₂ H ₂ /air	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Be	9.32	2	—	0
Mg	7.64	2	0	6
Ca	6.11	5	3	43
Sr	5.69	5.5	13	84
Ba	5.21	30	0	88

ธาตุพวก alkaline earth ได้แก่ Be, Mg, Ca, Sr และ Ba และธาตุพวก alkalis ได้แก่ Li, Na, K, Rb, Cs ล้วนเป็นธาตุที่ไอออไนส์ได้ง่าย เพราะมีค่า ionization potential ต่ำ จะเห็นได้ว่าในกรณีที่ใช้ C_2H_2/N_2O flame ธาตุเหล่านี้จะไอออไนส์ได้มากพอควร นอกจากนี้จะเห็นได้อีกว่า การไอออไนส์ยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของธาตุบางชนิดโดยเฉพาะ ในกรณีที่ทำกรวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุอย่างหนึ่ง ถ้ามีธาตุอย่างอื่นที่มีค่า ionization potential ใกล้เคียงกันหรือต่ำกว่า ธาตุเหล่านี้จะช่วยลดการไอออไนส์ของธาตุที่ทำกรวิเคราะห์ได้ เช่น ในการหาปริมาณของ Sr ถ้าได้มีการเติมสารละลาย KCl ที่มากเกินไป เนื่องจาก ionization potential ของ K ต่ำกว่าของ Sr ดังนั้น ถ้าพิจารณาจาก law of mass action เมื่อ K ไอออไนส์มาก Sr จะไอออไนส์น้อยลง เพื่อรักษา ionization equilibrium ให้คงที่ นั่นคือ ในการวัดค่าแอมพลิจูดของอะตอมสเปกตรัมของ Sr จึงสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 7.14 แล้วทำให้กรวิเคราะห์ Sr ได้ผลดีขึ้น



รูปที่ 7.14 แสดงกราฟของการเกิดไอออไนส์ของสารละลาย Sr และสารละลายผสมของ Sr กับ K

(6) ตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvents หรือ Non-aqueous solutions)

ในการวิเคราะห์ทาง AAS บางครั้งมีความจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอย่างอื่นนอกจากน้ำ เช่น บางครั้งสารตัวอย่างเป็น organic liquids, lubricating oils, petrochemicals พวกเชื้อเพลิง (fuels) หรือในกรณีที่ต้องใช้วิธีการสกัด (extraction) เพื่อแยกหรือทำให้เข้มข้นขึ้นจากสารที่ละลายในน้ำให้ไปละลายอยู่ในตัวทำละลายอินทรีย์ การเลือกใช้ตัวทำละลายให้เหมาะสมจึงมีความสำคัญไม่น้อย เพราะตัวทำละลายเหล่านี้ไปมีผลกระทบต่อสมบัติของเปลวไฟ แล้วส่งผลให้ความแม่นยำและสภาพไว (precision และ sensitivity) ของกรวิเคราะห์เปลี่ยนไป ตัวทำละลายหลายชนิดไม่เหมาะสมที่จะใช้กับเทคนิคทาง AAS เพราะทำให้เกิดควันมากและเป็นเปลวไฟสีเหลือง ซึ่งได้แก่พวกสารประกอบอะโรมาติกและเฮไลด์ ตัวทำละลายที่เหมาะสม

ได้แก่ ตัวทำละลาย aliphatic esters หรือ ketones ขนาด C₆ หรือ C₇ หรือพวกอัลเคนขนาด C₁₀ เป็นต้น สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยได้ง่าย เช่น เมทานอล เอทานอล อะซิโตน อีเทอร์ และพวกอัลเคน เป็นต้น ตัวทำละลายเหล่านี้จะระเหยได้ใน nebulizer และทำให้ค่าแอบซอร์แบนซ์ที่วัดเอาแน่ไม่ได้ ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้กัน ดังแสดงในตารางที่ 7.5

ตารางที่ 7.5 แสดงตัวทำละลายที่เหมาะสมและไม่เหมาะสมสำหรับ AAS

ตัวทำละลายที่เหมาะสม	ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสม
Acetonitrile MIBK Methyl n-amyl ketone Isobutyl acetate Xylene White spirit Aliphatic ester and ketone C ₆ หรือ C ₇ C ₁₀ alkanes	Acetone Chloroform Diethyl ether Ethanol Methanol Methyl chloride

ในกรณีที่มีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ซึ่งติดไฟได้ทำให้เปลวไฟมีการเปลี่ยนแปลง ในทางปฏิบัติ จำเป็นจะต้องลด flow rate ของเชื้อเพลิงลง บางครั้งมีการเปลี่ยน nebulizer ใหม่ที่สามารถปรับ flow rate ได้ เพื่อให้ flow rate ของเชื้อเพลิงเหมาะสม และที่ต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง คือ

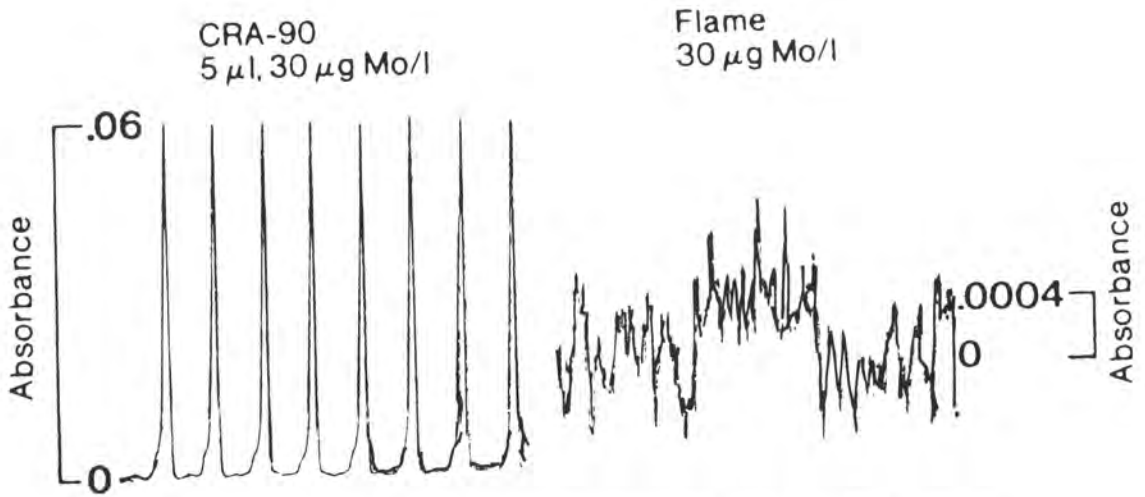
1. สารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องใช้ตัวทำละลายอย่างเดียวกัน
2. เมื่อมีการใช้สารละลายผสมระหว่างน้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์อื่นที่ละลายเข้าด้วยกันแล้วจะทำให้แรงตึงผิวของสารละลายลดลง ดังนั้น สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างจะมีองค์ประกอบที่เหมือนกัน
3. เรื่องของความปลอดภัยเกี่ยวกับไฟไหม้จะต้องระวัง ทั้ง gas lines และ waste container โดยเฉพาะเมื่อใช้สารอินทรีย์ที่มีจุดวาบไฟ (flash point) ต่ำ เช่น

	จุดวาบไฟ (°C)	จุดเดือด (°C)
MIBK	22	118
Xylene	25	129
Amylacetate	25	149

กระบวนการทำให้สารแตกตัวเป็นอะตอมเสรีด้วยความร้อนจากไฟฟ้า (Furnace หรือ Electro-thermal หรือ Flameless Atomization)

จะเห็นว่า AAS เทคนิคที่ใช้เปลวไฟนั้นให้ผลการวิเคราะห์ที่ดีมาก ทั้งง่าย สะดวก และใช้ประโยชน์ได้มาก แต่มีสภาพไวที่ค่อนข้างจำกัด flameless technique จึงได้เปรียบกว่าวิธีแรกหลายประการด้วยกัน คือ

- (1) วิธีนี้ให้สภาพไว (sensitivity) ที่ดีกว่า เช่น เมื่อใช้ graphite rod หรือ carbon rod atomizer จะให้สภาพไวสูงขึ้นถึง 100 เท่า เกือบทุกธาตุ เช่น ในการหาปริมาณของ Mo ด้วย flame และ flameless techniques ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 7.15



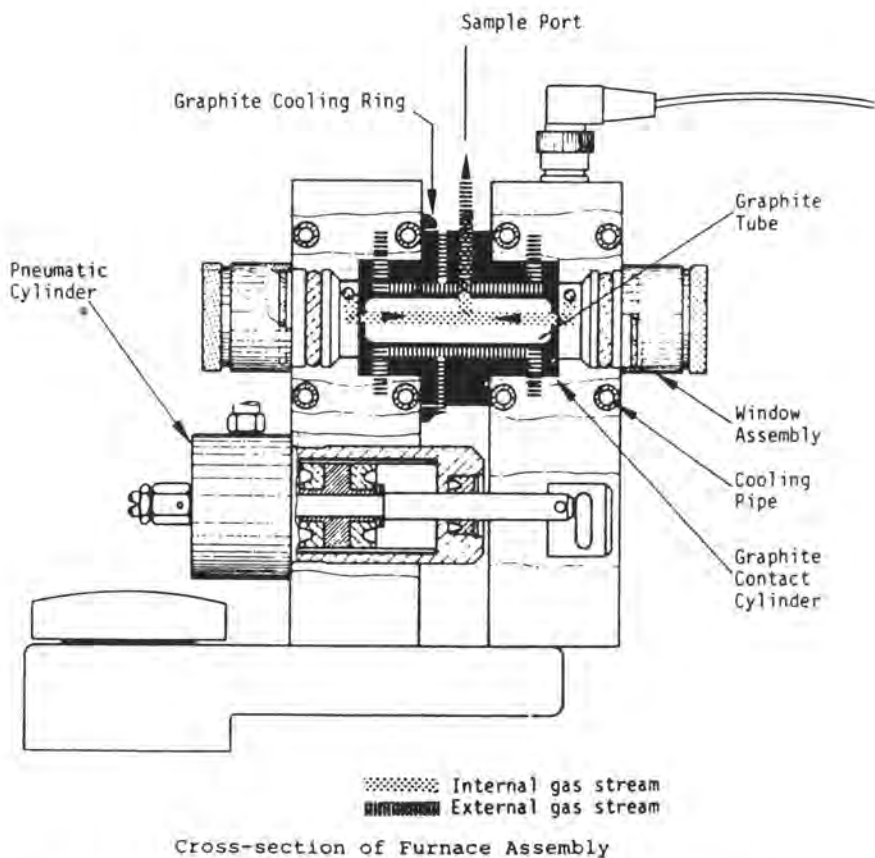
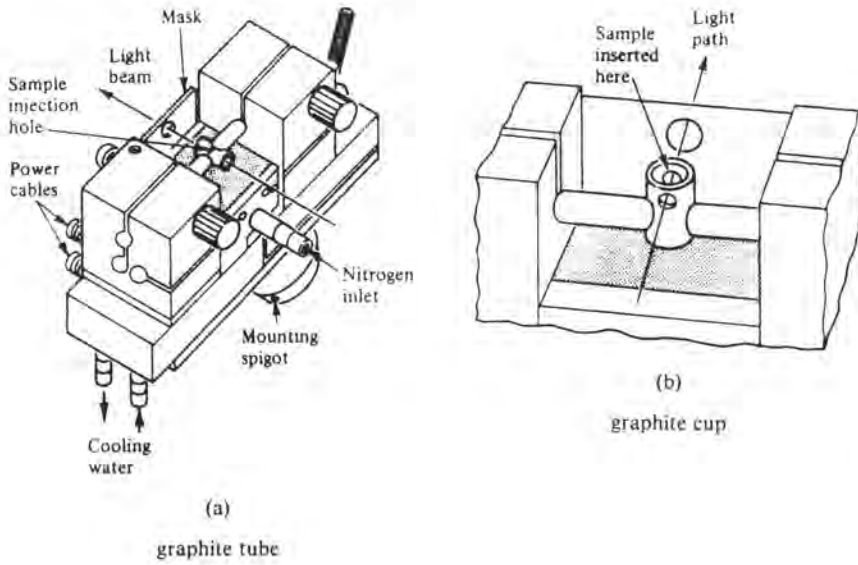
รูปที่ 7.15 แสดงการเปรียบเทียบของการวิเคราะห์หาปริมาณ Mo ด้วย flame และ flameless techniques

(2) ใช้ปริมาณของสารตัวอย่างน้อย โดยทั่วไปตัวอย่างที่จะใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะอยู่ในช่วง 1–100 μL โดยใช้ไมโครปิเปตต์ แต่สำหรับ flame technique จะใช้สารตัวอย่างอย่างน้อย 5 mL. เพราะในบางกรณีสารตัวอย่างมีเพียงเล็กน้อย เทคนิคนี้ก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้ เช่น ตัวอย่างเลือด หรือ biological specimens

(3) การเตรียมสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์สามารถทำได้ง่าย ๆ แม้สารตัวอย่างเป็นของแข็งก็วิเคราะห์ได้โดยตรง ทำให้ลดขั้นตอนเตรียมสารตัวอย่างได้มาก และยังช่วยลดเกี่ยวกับการสูญเสียและการปนเปื้อนสารตัวอย่างอีกด้วย



รูปที่ 7.16 แสดงลักษณะของ graphite furnace หรือ carbon rod carbon cup ที่ผลิตจากบริษัทต่าง ๆ



รูปที่ 7.17 แสดงลักษณะของ graphite furnace หรือ carbon rod, carbon cup ที่ผลิตจากบริษัทต่าง ๆ (ต่อ)

- (4) เทคนิคนี้ช่วยลดปัญหาเกี่ยวกับสัญญาณรบกวนได้มาก โดยเฉพาะจากเปลวไฟ
- (5) สามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีความหนืด เป็นกรด หรือเป็นเบสมาก ๆ ได้
- (6) ช่วยลดปัญหาเรื่องการเตรียมสารตัวอย่างและสารมาตรฐานให้เหมือนกัน
- (7) การวิเคราะห์ทำได้รวดเร็ว

ลักษณะ graphite furnace หรือ carbon rod และ cup มีลักษณะดังรูปที่ 7.16

ในการวัดค่าแอมป์ของแบนด์ของธาตุในสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค flameless atomization นี้ เป็นการวัดที่เรียกว่า วัดครั้งเดียว (single measurement) นั่นคือ เราใช้สารละลายตัวอย่างที่มีปริมาตรแน่นอน (fixed volume) ซึ่งอาจเป็น 25 μL หรือ 50 μL เป็นต้น ซึ่งผิดกับการวิเคราะห์โดย flame atomization ที่เราใช้สารละลายผ่านเข้าไปในเปลวไฟอย่างสม่ำเสมอในช่วงเวลาหนึ่งที่ทำกรวัด ดังนั้น ในการตัดสินใจที่จะเลือกใช้วิธีวิเคราะห์นี้จะต้องคำนึงถึงเรื่องของความถูกต้อง (accuracy) และความแม่นยำ (precision หรือ reproducibility) เป็นอย่างมาก เพราะมีแฟกเตอร์หลายอย่างที่อาจทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้ง่าย เนื่องจากการวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยมาก ๆ เทคนิคก็มีสภาพไวสูง ข้อที่ควรจะต้องคำนึงถึงเสมอก็คือ

1. จะต้องทำงานด้วยความระมัดระวัง ตลอดจนการใช้เครื่อง
2. การเตรียมสารตัวอย่างทุกขั้นตอนต้องระมัดระวังอย่างมาก เพราะมีโอกาสที่สารตัวอย่างจะหายไปหรือเกิดการปนเปื้อนได้
3. ห้องปฏิบัติการที่ใช้ทำการวิเคราะห์ควรจะต้องสะอาดมาก ๆ
4. อุปกรณ์ที่ใช้ เช่น เครื่องแก้ว ปิเปตต์ ที่จะต้องมาสัมผัสกับสารตัวอย่างจะต้องสะอาด และ blank level ไม่ควรเกิน 10% ของค่าที่จะวัดได้จากตัวอย่าง

5. สารเคมีที่จะใช้ตามขั้นตอนต่าง ๆ ของกระบวนการทางเคมีควรจะต้องเป็นเกรดที่บริสุทธิ์มาก ๆ มิฉะนั้นผลการวิเคราะห์อาจผิดพลาดได้มาก เพราะสารเคมีที่เติมลงไปมีมากกว่าในสารตัวอย่างเสียอีก

6. Read out system หรือ recorder จะต้องไวพอที่จะวัดสัญญาณได้

สำหรับตัว furnace นั้นอาจจะมีการออกแบบแตกต่างกันของแต่ละบริษัทผู้ผลิต แต่อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะเป็นแบบไหน furnace จะทำงานบนพื้นฐานเหมือนกันหมด นั่นคือ ทำให้เกิดกระบวนการ atomization ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ที่สามารถโปรแกรมได้ทั้งเวลาและอุณหภูมิ คือ

(1) Drying stage เป็นขั้นตอนที่สารตัวอย่างจะค่อย ๆ ถูกให้ความร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายให้ออกไปก่อน โดยปกติจะใช้อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100°C)

(2) Ashing stage เป็นขั้นตอนที่ให้ความร้อนสูงขึ้น อาจถึง 1,500°C (ดูตารางที่ 7.6) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยโมเลกุลของสารเหล่านี้จะแตกสลายออกไปเหลือแต่สารอนินทรีย์ที่เสถียรเท่านั้น โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์

(3) Atomization stage เป็นขั้นตอนสุดท้ายที่สารที่เหลืออยู่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง อาจถึง 3,000°C เพื่อให้สลายเป็นอะตอมเสรีเกิดขึ้นในช่องทางที่แสงผ่าน ซึ่งสามารถวัดสัญญาณของการดูดกลืนแสงได้ออกมาเป็นพีกแหลม (sharp peak) และความสูงของพีกจะเป็นปฏิภาคกับปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างนั้น

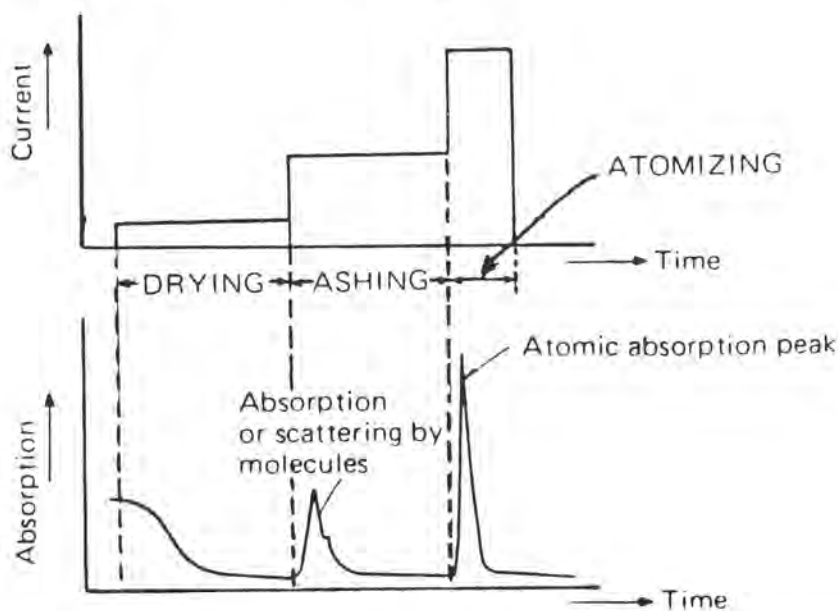
ตารางที่ 7.6 แสดงอุณหภูมิที่ควรใช้ในการ ashing และ atomization ของธาตุต่าง ๆ ด้วย graphite furnace

ธาตุ	ความยาวคลื่น (nm)	อุณหภูมิ °C	
		Ashing	Atomization
Aluminium	309.3	1,100	2,850
Antimony	206.8	500	2,800
Arsenic	193.7	350	2,200
Barium	553.6	900	2,800
Beryllium	234.9	1,200	2,850
Bismuth	223.1	400	2,100
Boron	249.8	500	2,850
Cadmium	228.8	500	2,050
Caesium	852.1	450	2,350
Calcium	422.7	1,100	2,850
Chromium	357.9	1,350	2,850
Cobalt	240.7	1,100	2,850
Copper	324.8	800	2,750
Dysprosium	421.2	1,000	2,750
Erbium	400.8	800	2,750
Europium	459.4	850	2,600
Gallium	287.4	800	2,500
Germanium	265.2	700	2,650
Gold	242.8	500	2,750
Hafnium	307.3	1,000	2,750
Holmium	410.4	600	2,800
Indium	303.9	500	2,400
Iridium	208.9	1,000	2,750
Iron	248.3	1,100	2,450
Lead	217.0	700	2,450
Lithium	670.8	700	2,400
Lutetium	336.0	1,100	2,900
Magnesium	285.6	1,100	2,800
Manganese	279.5	1,100	2,800
Mercury	253.6	< 100	1,500
Molybdenum	313.3	850	2,900
Neodymium	463.4	1,200	2,800
Nickel	232.0	1,100	2,850
Niobium	334.4	1,500	2,900
Osmium	290.9	1,700	2,500
Palladium	24.48	600	2,750
Phosphorus	213.6	300	2,750
Platinum	265.9	1,600	2,800
Potassium	766.5	400	2,250
Rhenium	346.0	200	2,250
Rhodium	343.5	1,000	2,750
Rubidium	780.0	800	2,100
Ruthenium	349.9	500	2,700

ตารางที่ 7.8 (ต่อ)

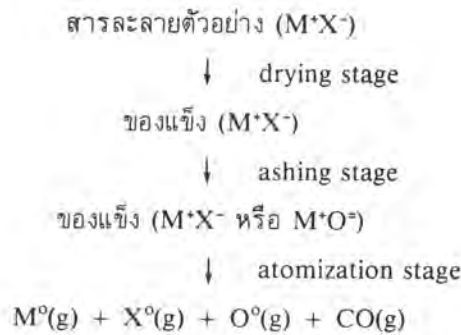
ธาตุ	ความยาวคลื่น (nm)	อุณหภูมิ °C	
		Ashing	Atomization
Samarium	429.7	1,500	2,550
Scandium	391.2	700	2,450
Selenium	196.0	900	2,800
Silicon	251.6	1,100	2,850
Silver	328.7	500	2,750
Sodium	589.0	300	2,250
Strontium	460.7	1,100	2,500
Tellurium	214.3	600	2,400
Thallium	276.8	500	1,600
Tin	224.6	1,100	2,850
Titanium	364.3	1,500	2,900
Vanadium	318.5	800	2,900
Ytterbium	938.8	1,400	2,800
Zinc	213.9	900	2,750

ในแต่ละขั้นตอนของกระบวนการ atomization ของเทคนิคนี้สามารถจัดโปรแกรม (programming) โดยกำหนดอุณหภูมิและช่วงเวลา (timing) สำหรับที่จะใช้ในแต่ละขั้นตอนได้ ซึ่งทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่างและธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 7.18



รูปที่ 7.18 แสดงลักษณะของการจัด temperature-programmed furnace ในกระบวนการ atomization

ในระหว่างกระบวนการ atomization แต่ละขั้นตอนนี้ ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งทางกายภาพและเคมีขึ้น เพื่อทำให้เกิดอะตอมเสรีที่สภาวะพื้น ดังสมการ

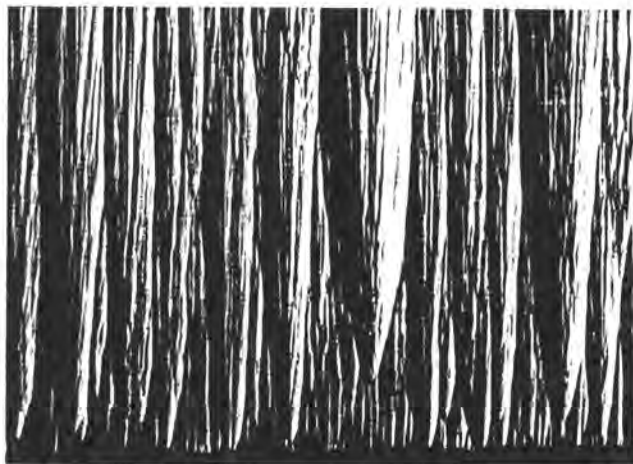


ลักษณะของ graphite furnace

เนื่องจากแกรไฟต์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงมาก ๆ กับวัตถุประสงค์ของการทำ nonflame atomizer นั่นคือ

1. ต้องเป็นวัสดุที่นำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี
2. มีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี
3. ต้องบริสุทธิ์มาก ๆ โดยมีสิ่งเจือปนที่เป็นโลหะต่ำมาก ๆ
4. มีความพรุน (porosity) น้อย
5. มีความแข็งสูง แต่มีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ
6. มีจุดหลอมเหลวสูง
7. สามารถดัดแปลงทำเป็นรูปร่างต่าง ๆ ได้ด้วยเครื่องจักร

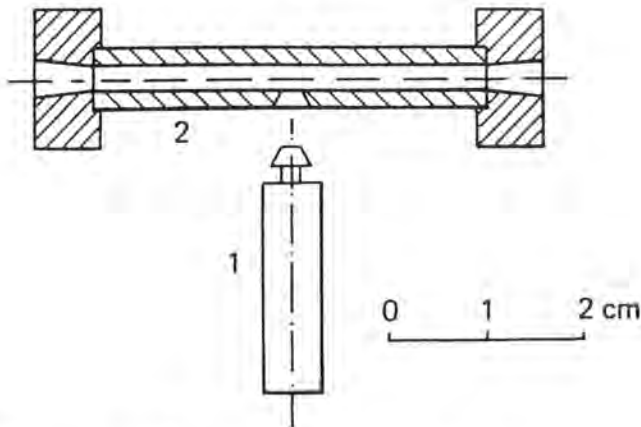
ดังนั้น แกรไฟต์จึงเป็นวัสดุที่ใช้ในการทำเป็น electrothermal atomizer แม้กระนั้น แกรไฟต์ก็ยังมีขีดจำกัด



รูปที่ 7.19 แสดงภาพถ่ายจากไมโครสโคปของโครงสร้าง pyrolytic graphite

ของการใช้ นั่นคือ มีความพรุน และสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกับโลหะได้แตกกลายเป็นสารประกอบพวกคาร์ไบด์ (carbide) และเพื่อขจัดปัญหาเหล่านี้จึงได้ใช้กรรมวิธีพิเศษด้วยการฉาบผิว (coating) แกรไฟต์ด้วย pyrolytic graphite ดังแสดงลักษณะของโครงสร้างของ pyrolytic graphite ในรูปที่ 7.19

Flameless atomization method ได้พัฒนาขึ้นโดย L'vov ชาวรัสเซีย ซึ่งใช้ graphite tube จาก King furnace ในปี ค.ศ. 1961 ดังแสดงในรูปที่ 7.20



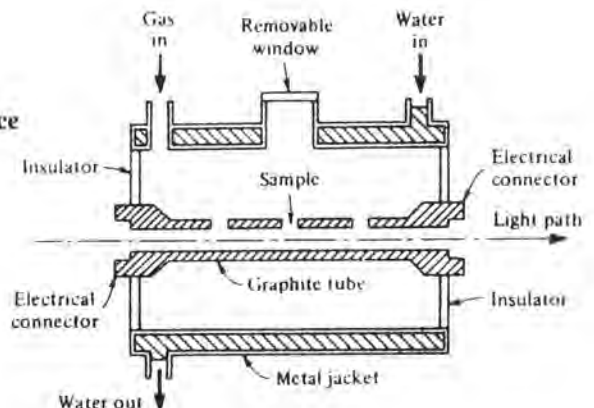
รูปที่ 7.20 แสดงลักษณะของ L'vov cuvette

1. Electrode with sample
2. Crucible; graphite contacts placed inside cooling jackets

เมื่อใส่สารตัวอย่างเข้าไปแล้ว electrode จะถูก heated เพื่อให้สารตัวอย่างเป็นไอ แล้วทำการวัดการดูดกลืนแสง (absorption) ในระบบทั้งหมดนี้จะมีการผ่านแก๊สเฉื่อย คือ N_2 หรือ Ar เข้าไป เพื่อป้องกันการออกซิเดชันแกรไฟต์

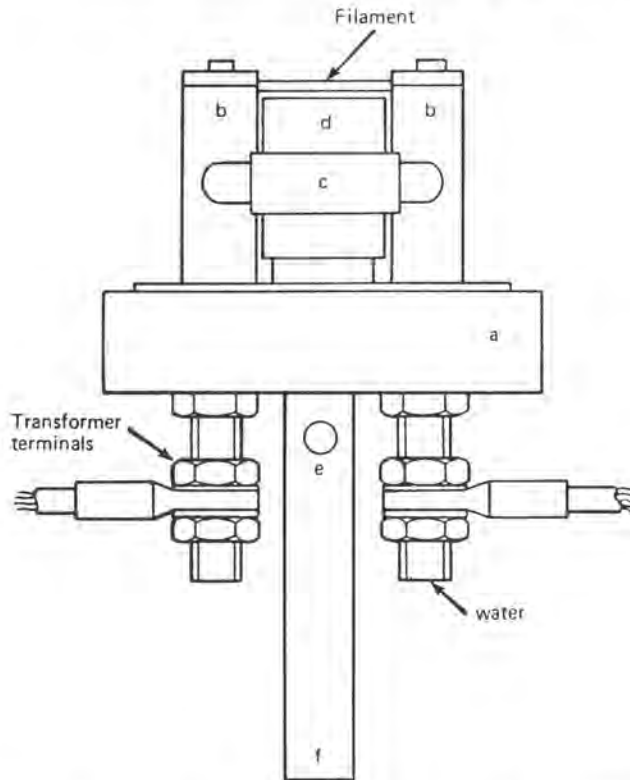
graphite tube furnace ได้รับการพัฒนาต่อไปเรื่อย ๆ อีกแบบหนึ่ง ซึ่ง Massmann ได้ออกแบบในปี ค.ศ. 1968 ดังแสดงในรูปที่ 7.21 graphite tube จะใหญ่กว่าของ L'vov โดย graphite tube จะมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 6.5 มม. ยาว 55 มม.

รูปที่ 7.21 แสดงลักษณะของ massmann furnace



แก๊สเฉื่อยจะผ่านเข้าไปในหลอดทางรูเล็ก ๆ 3 รู ที่ข้างหลอด และออกไปทางปลายหลอด massmann furnace นี้สามารถทำให้ร้อนได้ถึง 2,600 °C ในเวลา 2-3 วินาที

ในปี ค.ศ. 1969 West และ Williams แห่ง Imperial College ได้ออกแบบเป็น graphite rod ขนาด 2 มม. ยาว 30 มม. เรียกว่า carbon filament atomizer ดังแสดงในรูปที่ 7.22



รูปที่ 7.22 แสดง graphite rod atomizer ที่ West ใช้

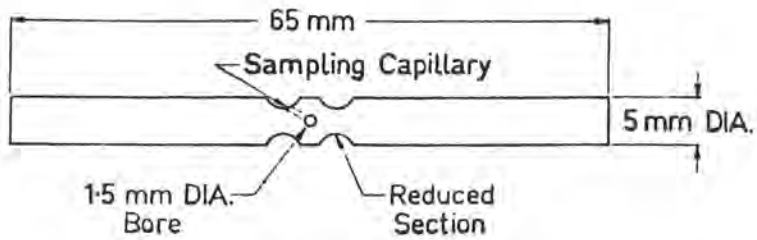
- a = Base
- b = Water-cooled electrodes
- c = Water link between electrodes
- d = Laminar flow box
- e = Inlet for shield gas
- f = Support item for reservoir

ในปี ค.ศ. 1969 นี้เอง บริษัท Varian Techtron ได้สร้างโปรแกรมเกี่ยวกับการออกแบบและการประเมินผลเกี่ยวกับ non-flame atomization ขึ้น ทำให้ได้เกณฑ์ที่สำคัญ 2 ข้อ คือ

1. Furnace นั้นจะต้องให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอตลอด furnace เพื่อป้องกันไม่ให้อุณหภูมิเกิดการควมแน่นที่บริเวณที่เย็น ๆ อันจะทำให้เกิด chemical และ spectral interferences

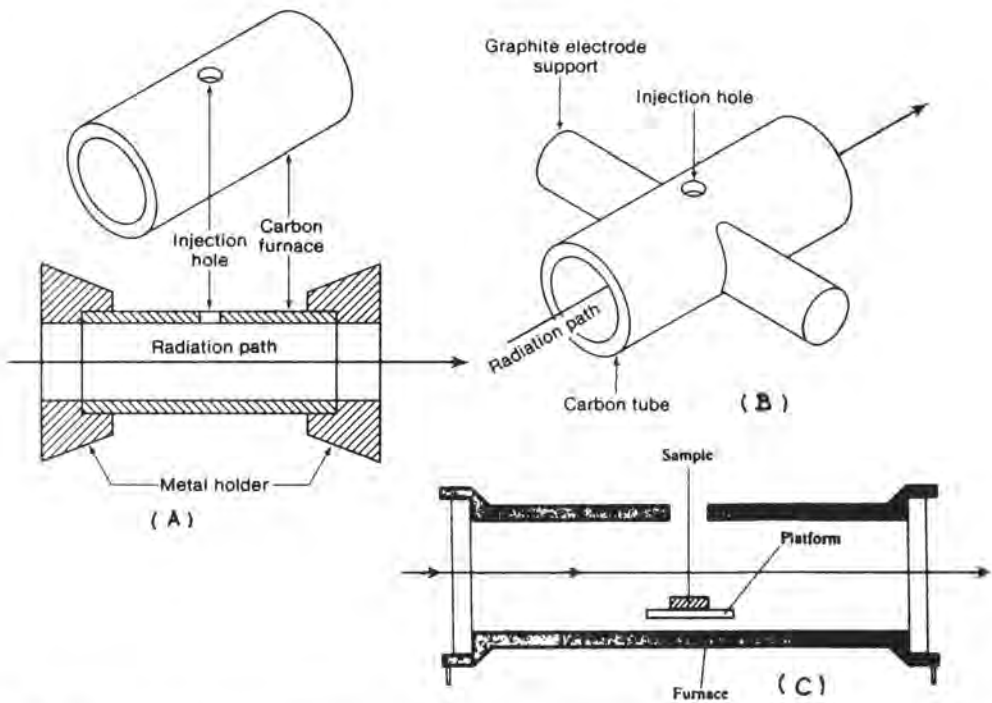
2. อะตอมของธาตุที่เป็นไอจะต้องตรวจวัดได้ในขณะที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่อุณหภูมิสูง

หลังจากนั้น Dr. J. Matousek ของบริษัท Varian Techtron ได้ออกแบบออกมาเป็น carbon rod คล้าย ๆ เป็น mini-massmann furnace ซึ่งให้ผลดีตามต้องการ ดังรูปที่ 7.23



รูปที่ 7.23 แสดง mini-massmann carbon rod furnace

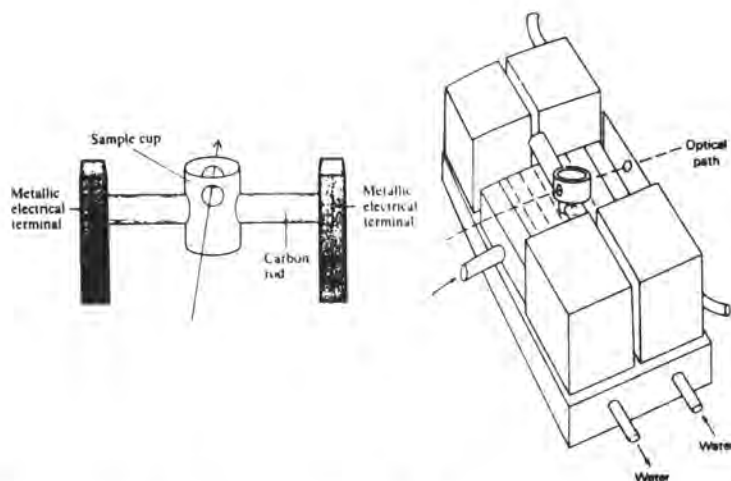
การพัฒนา flameless atomizer ยังคงดำเนินไปเรื่อย ๆ แม้แต่วัสดุที่ใช้ก็ออกแบบกันไปต่าง ๆ เช่น ใช้ Ni, Mo หรือ W อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันนี้ flameless atomizer ที่นิยมใช้กันก็มีเพียง 2 แบบ คือ (1) เป็นแบบ graphite tube ซึ่งมีลักษณะดังรูป 7.24



รูปที่ 7.24 แสดงลักษณะของ graphite tube และการออกแบบ

- A ลักษณะการออกแบบที่ heater อยู่หัวท้ายของ graphite tube
- B ลักษณะที่ heater จาก graphite electrode ต่อเข้าตรงกลางของ graphite tube
- C ลักษณะของ graphite tube furnace พร้อมกับ L'vov platform

(2) เป็นแบบ graphite cup ซึ่งกล่าวมาให้ sensitivity สูงกว่าชนิด graphite tube 2-3 เท่า graphite cup สามารถใช้ได้กับสารตัวอย่างของเหลวขนาด 20 μ L หรือประมาณ 20 mg สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ลักษณะของ graphite cup มีลักษณะดังรูป 7.25



รูปที่ 7.25 แสดงลักษณะของ carbon cup หรือ graphite cup furnace atomizer

ตารางที่ 7.7 แสดงการเปรียบเทียบเทคนิคการวิเคราะห์ด้วย flame atomization (FA) กับ graphite furnace atomization (GFA)

ข้อเปรียบเทียบ	FA	GFA
1. ความสามารถในการวิเคราะห์ธาตุได้	มากกว่า 67 ธาตุ	30-40 ธาตุ
2. ความถูกต้อง	สูง	สูง
3. ความแม่นยำ	1% RSD	2-5% RSD
4. ช่วงความเข้มข้นที่ใช้วิเคราะห์	ppb - %	ppb - 10^3 ppm
5. การเตรียมสารตัวอย่าง	ค่อนข้างยุ่งยาก	ง่าย
6. วิธีทำการวิเคราะห์	ค่อนข้างยุ่งยาก	ง่าย
7. ความรวดเร็วในการวิเคราะห์	15 ตัวอย่าง/ นาที	1 ตัวอย่าง/ นาที
8. ความชำนาญของผู้ใช้เครื่อง	ปกติ	สูง
9. อุณหภูมิสูงสุด	2,955°C (N_2O/C_2H_2)	ประมาณ 3,000°C
10. ประสิทธิภาพของการ atomization	ประมาณ 10%	ประมาณ 90%
11. ลักษณะของสัญญาณที่วัด	เป็น plateau	เป็น peak
12. สภาพไว (sensitivity) หรือ detection limit	ต่ำกว่า	สูงกว่า
13. matrix effect	น้อยกว่า	มากกว่า

ตารางที่ 7.8 แสดงการเปรียบเทียบ detection limits ของการวิเคราะห์ด้วยการใช้ flame atomization และ graphite furnace atomization^a

Element	Detection limit $\mu\text{g/L}$		Ratio of detection limits flame/furnace
	Flame	Furnace ^b	
Ag	0.9	0.005	180
Al	30	0.01	3,000
Au	6	0.1	60
Ba	8	0.04	200
Bi	20	0.1	200
Cd	0.5	0.003	170
Co	6	0.02	300
Cr	2	0.01	200
Cu	1	0.02	50
Fe	3	0.02	150
Mn	1	0.01	100
Mo	30	0.02	1,500
Ni	4	0.1	40
Pb	10	0.05	200
Pt	40	0.2	200
Si	60	0.1	600
Tl	9	0.1	90
V	40	0.2	200
Zn	0.8	0.001	800

a Taken from "The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn., December 1983 Courtesy of the Perkin-Elmer Corporation.

b 100 μL sample volume

เนื่องจากในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค flameless atomization นั้น matrix interferences นั้นมีมาก ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป ดังนั้น เพื่อให้การวิเคราะห์ได้ผลถูกต้อง จำเป็นจะต้องหาทางลด interferences ให้เหลือน้อยที่สุด มีหลักง่าย ๆ ที่ควรจะต้องคำนึงไว้มีดังต่อไปนี้

1. พยายามลดปริมาณคลอไรด์ หรือไม่ควรให้มีคลอไรด์ในตัวอย่าง เพราะมีธาตุหลายธาตุสามารถเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนตกับคลอไรด์ที่เสถียรมาก ๆ เมื่อได้รับความร้อนจะระเหยออกไปโดยไม่สลายตัว ทำให้สารตัวอย่างสูญหายไป

2. ควรให้สารตัวอย่างอยู่ในสารละลายของกรดไนตริก เพราะโลหะไนเตรตจำนวนมากเมื่อได้รับความร้อนจะสลายตัวโดยไม่มีการระเหยถึงแม้จะมีคลอไรด์มากก็ตาม ดังนั้น ในการวิเคราะห์ควรเติมกรดไนตริกให้มากเกินพอเสมอ

3. ควรจะต้องตรวจสอบความบริสุทธิ์ของกรดที่ใช้เสมอ หรือต้องหา blank levels เสมอ

4. กรด H_2SO_4 และ H_3PO_4 สามารถใช้ได้เมื่อใช้ furnace แต่ควรจะต้องระวัง เพราะเกลือซัลเฟต และเกลือฟอสเฟตไม่ค่อยละลายน้ำ ดังนั้นจึงไม่ควรเติมกรดเหล่านี้ก่อนนำไปฉีดใน atomizer แต่ควรเติมภายหลัง

5. ควรทำให้ standard และสารตัวอย่างมี matrix เหมือน ๆ กัน โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบ standard addition calibration

นอกจากนี้ ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคขึ้นมาใหม่ ๆ เพื่อใช้กับการทำลาย interfering matrix ในระหว่าง drying และ ashing steps โดยไม่ทำให้สารตัวอย่างระเหยออกไป คือใช้วิธีเติมสารเคมีบางชนิดที่เรียกว่า “modifier” ซึ่งสารเหล่านี้ช่วยทำให้เกิดสารอย่างใดอย่างหนึ่งดังต่อไปนี้

1. ทำให้สารตัวอย่างเกิดสารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูง เช่น เกิดเป็นเกลือหรือออกไซด์ หรือ สารประกอบใด ๆ ที่ระเหยยาก ดังนั้น interfering matrix จะถูกกำจัดให้หมดไปในระหว่าง drying และ ashing

2. ทำให้ matrix มีการระเหยได้ง่ายขึ้น จึงสามารถกำจัดให้หมดไปก่อนสารตัวอย่างจะเกิด atomization

matrix modifiers ที่ใช้ในการหาปริมาณของธาตุต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 7.9

ตารางที่ 7.9 แสดง matrix modifiers ที่ใช้ในการหาปริมาณของธาตุบางชนิดด้วยเทคนิค AAS

ธาตุ	matrix modifier*
Al	$Mg(NO_3)_2$
Sb	$Ni(NO_3)_2$
As	$Ni(NO_3)_2$
Be	$Mg(NO_3)_2$
Cd	$(NH_4)_2HPO_4$ NH_4F^2 , EDTA ascorbic acid citric acid, HNO_3
Cr	$Mg(NO_3)_2$
Ga	$HClO_4$
Pb	$(NH_4)_2HPO_4$
Hg	$(NH_4)_2S$
Mn	$Mg(NO_3)_2$
P	$La(NO_3)_3$
Se	$Ni(NO_3)_2$
Te	$Ni(NO_3)_2$
Tl	H_2SO_4

*Taken from “Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry” by SAAD S.M. HASSAN. Ellis Horwood Limited Publishers John Wiley & Sons N.Y. 1984.

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Vapor Generation หรือ Hydride Generation Technique

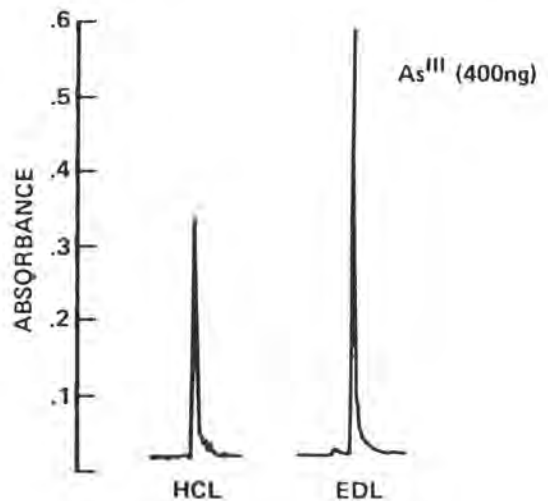
เทคนิคนี้ได้นำมาใช้สำหรับหาปริมาณของธาตุที่ทำให้เป็นสารประกอบไฮไดรด์ (hydrides) ที่ระเหยได้ง่าย และไฮไดรด์ของธาตุเหล่านี้ยังสลายตัวได้ง่ายกลายเป็นธาตุ เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Bi, Se, Pb, Sb, Sn และ Te โดยทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮไดรด์ ดังแสดงในตารางที่ 7.10

ตารางที่ 7.10 แสดงสารประกอบไฮไดรด์และจุดเดือดของธาตุบางชนิด

ธาตุ	ไฮไดรด์ที่ระเหยได้	จุดเดือด, °C
As	AsH ₃	-55
Bi	BiH ₃	-22
Pb	PbH ₄	
Sb	SbH ₃	-17
Se	H ₂ Se	-42
Sn	SnH ₄	-52
Te	H ₂ Te	-4

ตามหลักการแล้ว สารละลายที่มีธาตุเหล่านี้จะถูกรีดิวซ์ได้อย่างดีด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH₄) หรือบอโรไฮยาไนต์ ในสารละลายที่เป็นกรด ไฮไดรด์ของธาตุที่เกิดขึ้นนั้นถูกพาออกจากขวดที่ใช้ทำปฏิกิริยาด้วยแก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอาร์กอนเข้าไปสู่ hydrogen flame ซึ่งอากาศเป็นตัวช่วยให้ไฮโดรเจนติดไฟ (entrained air) ความร้อนจาก flame จะทำให้ไฮไดรด์สลายตัวเกิดเป็นอะตอมของธาตุ atomic absorption signal จะเกิดขึ้นได้เป็น sharp peak โดยใช้ resonance line จาก electrodeless discharge lamp ซึ่งให้ sensitivity ที่สูงกว่า HCL และสัญญาณรบกวนก็น้อยกว่า รูปที่ 7.26 แสดง peak ของ As ที่ได้จาก vapor generation โดยใช้ HCL และ EDL และตารางที่ 7.11 แสดงช่วงของความเข้มข้น และ sensitivities ที่ได้จาก vapor generation ซึ่งให้ sensitivity ของการวิเคราะห์ที่ดีมาก

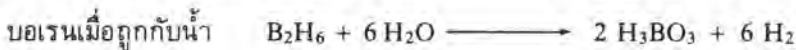
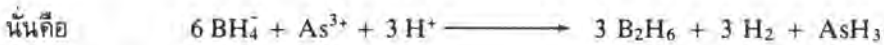
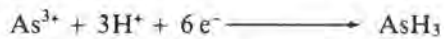
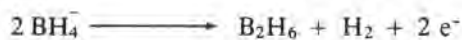
รูปที่ 7.26 แสดง absorption peak ของ As ที่ได้จาก vapor generation



ตารางที่ 7.11 แสดง working ranges and sensitivities-vapor generation

Element	Working range μg/mL	Sensitivity μg/mL
As	0.005–0.03	0.0002
Bi	0.01 –0.06	0.0004
Sb	0.01 –0.03	0.0002
Se	0.01 –0.12	0.0006
Te	0.01 –0.08	0.0005

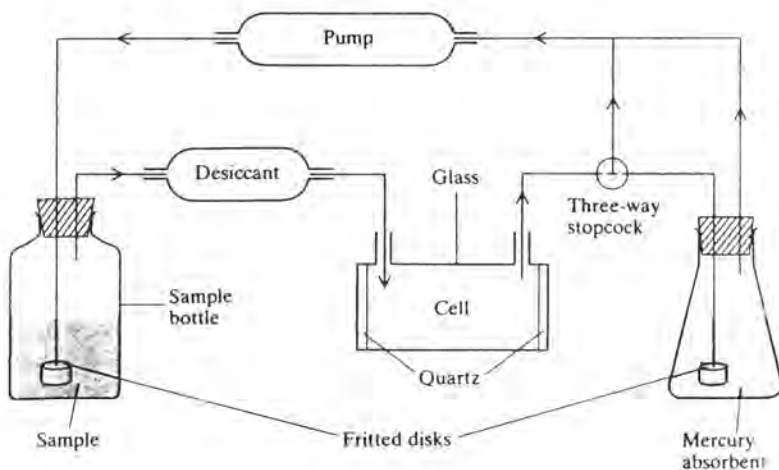
ปฏิกิริยาของการเกิดรีดักชันด้วยบอโรไฮไดรด์ เป็นดังนี้



ในทางปฏิบัติ ในการหาปริมาณของ As, Bi, Sb, Se และ Te นั้น ธาตุเหล่านี้มี oxidation state หลายอย่าง การรีดิวซ์ให้เกิดไฮไดรด์จะมีผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์อย่างมากในการทำการวิเคราะห์ จึงควรจะต้องให้ความสนใจไว้ด้วย

การวิเคราะห์หาปริมาณของปรอทด้วยวิธี Cold Vapor Technique

วิธีนี้จัดได้ว่าเป็นเทคนิคของ flameless atomization แบบ vapor generation นั้นเอง ซึ่งโดยหลักการแล้วใช้วิธีรีดักชันสารประกอบของปรอทด้วยสารละลาย SnCl₂ ในกรด Hg²⁺ จะถูกรีดิวซ์ออกมาเป็น Hg⁰



รูปที่ 7.27 แสดงภาพของเครื่องที่ใช้ในการหาปริมาณของปรอทด้วย cold vapor technique

แล้วบีมไอของปรอทผ่านสารดูดความชื้น (desiccant) เพื่อนำเข้าไปใน absorption cell ที่ทำด้วยแก้ว แต่ window เป็นควอร์ตซ์ วัดแอมป์แบนซ์ที่ความยาวคลื่น 253.6 nm โดยใช้ Hg-HCL สำหรับการหาปริมาณของปรอทโดยวิธีนี้ให้ sensitivity ดีกว่าใช้ flame AAS ประมาณ 2,000 เท่า คือ สามารถหาปรอทได้ถึง 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ลักษณะของเครื่องมือเป็นดังรูปที่ 7.27

7.4.3 โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) และดีเทกเตอร์ (Detector) ของเครื่องอะตอมมิก-แอมป์แบนซ์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้นจะมีลักษณะเหมือนกับเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ทุกประการ ดังได้กล่าวมาแล้ว จึงไม่ขอกล่าวในที่นี้

ในปัจจุบันนี้ เครื่องอะตอมมิกแอมป์แบนซ์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น โดยทั่วไปจะต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ ซึ่งสามารถใช้ควบคุมการทำงานของเครื่อง ให้ข้อมูลของ parameters ต่าง ๆ ที่ต้องการ เหมือนกับเป็นตำราทำกับข้าว (cook book) เพื่อคอยให้ความช่วยเหลือ เครื่องคอมพิวเตอร์จะทำหน้าที่เก็บข้อมูลคำนวณผล และพิมพ์รายงานผลให้อีกด้วย โดยปรากฏออกมาบนจอภาพ นับว่าสะดวกและรวดเร็วมากในการทำวิเคราะห์

ขั้นตอนของการทำวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS

ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างนั้น ถ้าตัดสินใจที่จะใช้เทคนิคทาง AAS ขั้นตอนต่าง ๆ ที่จะเตรียมให้พร้อมควรจะเป็นดังนี้

1. เตรียมสารตัวอย่างให้อยู่ในรูปสารละลายที่เหมาะสมและพร้อมที่จะใช้กับเครื่อง AAS
2. ตัดสินใจว่าจะทำการวิเคราะห์เพื่อหาอะไร และเลือกวิธีการให้เหมาะสม ทั้งในเชิงคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์
3. จัดเครื่องมือให้พร้อมที่จะทำงานได้ ซึ่งถ้าเป็นเครื่องสมัยใหม่ที่ใช้คอมพิวเตอร์หรือไมโคร-โพรเซสเซอร์ควบคุม จะมี software ที่เก็บข้อมูลของธาตุแต่ละชนิดไว้แล้ว เป็นเสมือน cook book ให้ผู้วิเคราะห์เลือกใช้ได้ ซึ่งมี
 - ก. เลือก HCL ของธาตุที่จะทำการวิเคราะห์ใส่เข้าไปในเครื่อง และเลือกกระแสไฟฟ้าที่ต้องใช้
 - ข. จัดเครื่องให้มีสภาพที่เหมาะสมกับเทคนิคที่ใช้ เช่น ใช้ flame หรือ flameless atomization การปรับอัตราการไหลของออกซิเจน อากาศ และเชื้อเพลิง เป็นต้น
 - ค. จัดความกว้างของช่องแสงเข้าออกจากโมโนโครเมเตอร์ (slit width) ให้เหมาะสม
4. เลือกโปรแกรมการวัดผล การคำนวณ ตลอดจนการรายงานผลวิเคราะห์

7.5 การทำคุณภาพวิเคราะห์ด้วย AAS (Qualitative Analysis)

โดยทั่วไปแล้วเทคนิคทาง AAS นั้นไม่เหมาะสมที่จะใช้สำหรับทำคุณภาพวิเคราะห์ เพราะเสียเวลาไม่สะดวก เนื่องจากต้องเปลี่ยน HCL และต้อง scan ความยาวคลื่นด้วย ประกอบกับต้องเสียค่าใช้จ่ายสูง จึงไม่นิยมใช้สำหรับตรวจหา อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ก็สามารใช้ได้ เช่น ต้องการตรวจสอบว่าสารละลายตัวอย่างมี Ni เป็นองค์ประกอบหรือไม่ เราก็ใช้ HCL เป็น Ni และใช้ flame (air/C₂H₂) เป็น atomizer ใช้

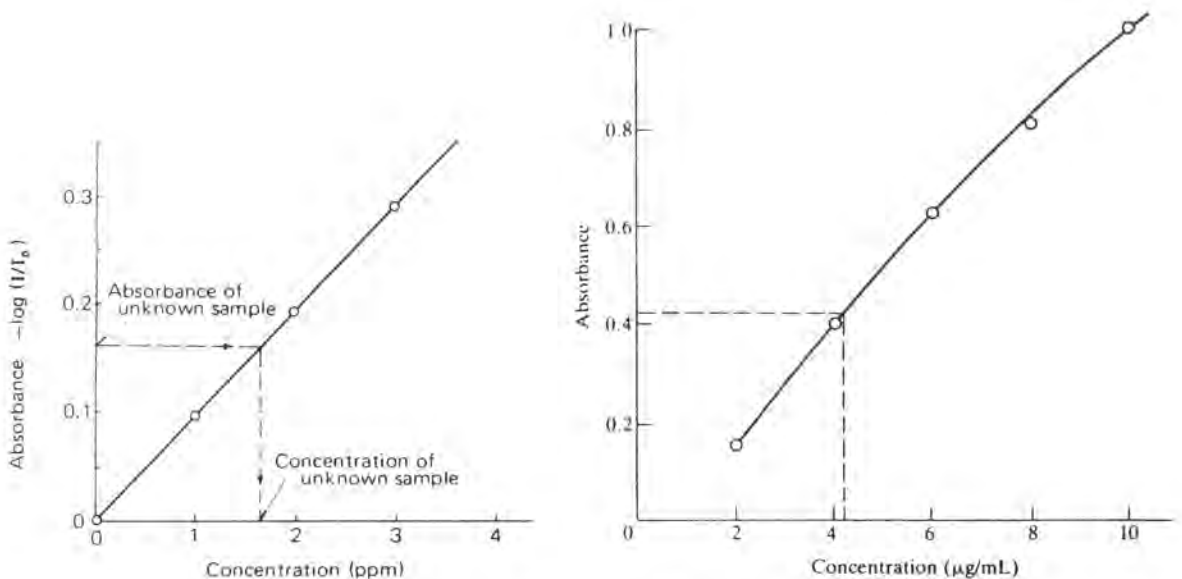
ความยาวคลื่นของธาตุ Ni คือ 232 nm สำหรับตรวจหลังจากนำสารละลายตัวอย่างพ่นเข้าไปในเปลวไฟ แล้วดูว่าที่ความยาวคลื่น 232 nm มีการดูดกลืนแสงหรือไม่ ถ้ามีก็แสดงว่าสารตัวอย่างมีธาตุ Ni แต่ถ้าไม่มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นนี้ก็แสดงว่าสารตัวอย่างไม่มี Ni เป็นต้น ดังนั้น ถ้าต้องการตรวจหาธาตุใด ก็สามารถทำได้ในทำนองเดียวกัน

7.6 การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS (Quantitative Analysis)

สามารถทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้

7.6.1 Calibration Method

ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่ค่อยมีสิ่งรบกวนและสารตัวอย่างเจือจาง อาจจะทำการวิเคราะห์ได้ง่าย ๆ โดยเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้ว วิธีที่นิยมใช้กันทั่ว ๆ ไป โดยปรับสัญญาณที่ได้จาก blank ให้เป็นศูนย์ แล้วจึงวัดค่าแอมพลิจูดของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน (4–5 ความเข้มข้น) เมื่อใช้ flameless atomization technique อาจใช้วัด peak area หรือความสูงของพีก (peak height) แล้วนำผลมาเขียนกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย จะได้ calibration curve ซึ่งอาจเป็นเส้นตรงหรือเส้นโค้งก็ได้ ในการเขียนกราฟ อาจให้เครื่องคอมพิวเตอร์หรือเครื่องคำนวณทำงานให้ ถ้าเป็นเส้นตรง ใช้ least squares fit แต่ถ้าเป็นเส้นโค้ง อาจใช้เครื่องลากเส้นโค้งให้ได้ พร้อมคำนวณความเข้มข้นให้ด้วยจากค่าที่วัดได้ของสารตัวอย่างซึ่งสะดวกมาก ลักษณะ curve ดังแสดงในรูปที่ 7.28



รูปที่ 7.28 แสดงลักษณะของ calibration curve

สิ่งที่สำคัญจะต้องไม่ลืมว่า calibration curve ที่ได้ ใช้ได้เฉพาะการวิเคราะห์แต่ละครั้งเท่านั้น เมื่อจะวิเคราะห์ใหม่จะต้องทำใหม่ ทั้งนี้เพราะ parameters ต่าง ๆ ที่ใช้อาจเปลี่ยนแปลงไปได้

7.6.2 ใช้ Factor Method

วิธีนี้จะใช้ได้เมื่อ calibration curve เป็นเส้นตรง ซึ่งทำให้วิธีนี้ทำได้ง่ายขึ้น โดยนำสารละลายตัวอย่างมา 2 ส่วนเท่า ๆ กัน (X และ Y) และมีปริมาตรเป็น V_z นำส่วน X นำมาเติมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นเป็น C_s ลงไปปริมาตร V_s สำหรับส่วน Y นำมาเติมตัวทำละลาย (อาจเป็นน้ำหรือกรด) ลงไปปริมาตร V_s แล้วนำสารละลายทั้งสองส่วนไปวัดค่าแอมบอร์แบนซ์ได้เป็น A_x และ A_y ตามลำดับ ถ้าให้ความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างเป็น C_u จะคำนวณหาความเข้มข้นได้จากสมการ

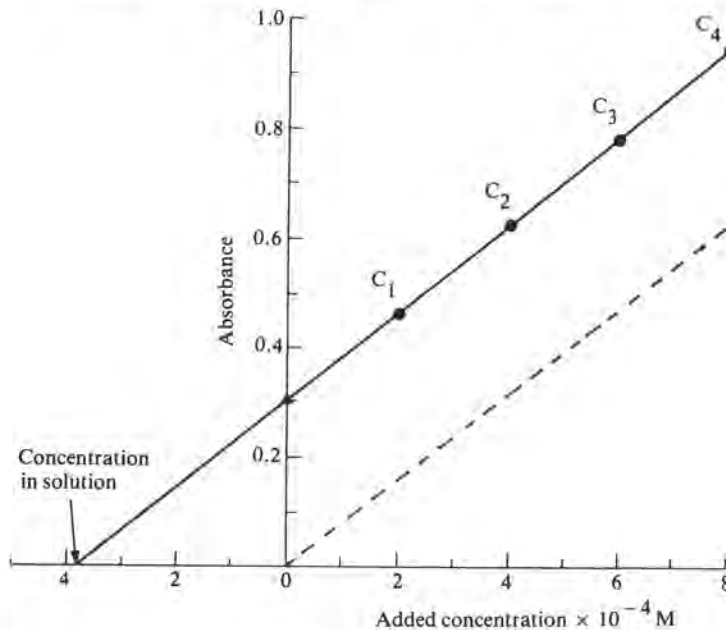
$$C_u = \frac{A_y V_s C_s}{(A_x - A_y)V_z} \quad \text{-----}(7.10)$$

เพื่อให้ผลของการวิเคราะห์โดยวิธีนี้ดีที่สุด สภาวะต่าง ๆ ที่ควรจะต้องคำนึงถึง คือ

1. calibration curve จะต้องเป็นเส้นตรง
2. ค่าแอมบอร์แบนซ์ที่วัดได้คือ A_x ควรจะต้องเป็นประมาณ 2 เท่าของ A_y
3. V_s ควรจะต้องน้อยกว่า V_z มาก ๆ เพื่อมิให้เกิดการเจือจางของสารละลายตัวอย่างมากเกินไป เนื่องจากการเติมสารมาตรฐาน
4. ความเข้มข้นของสารมาตรฐาน C_s ควรจะต้องมากกว่าความเข้มข้นของสารตัวอย่าง C_u มาก ๆ

7.6.3 ใช้ Standard Addition Method

จะเห็นว่าการทำ calibration curve ในการวิเคราะห์สารนั้น สัญญาณที่วัดได้มิใช่เป็นแต่เพียงสารที่ทำกรวิเคราะห์เท่านั้น แต่มันรวมถึงสัญญาณต่าง ๆ ที่ได้จากสารอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง



รูปที่ 7.29 แสดงการหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างด้วยวิธี standard addition

ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ผลการวิเคราะห์คลาดเคลื่อนได้ ดังนั้น ในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับ matrix effects และ interferences จึงควรใช้ standard addition method ซึ่งทำได้โดยแบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 4–5 ส่วน นำแต่ละส่วนมาเติมสารมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันลงไป (c_1, c_2, c_3, \dots) จำนวนปริมาตรเท่ากัน ส่วนสารละลายสุดท้ายนำมาเติมเฉพาะตัวทำละลายให้มีปริมาตรเท่ากัน นำสารละลายทั้งหมดไปวัดค่าแอมพลิจูดแล้วนำมาเขียนกราฟกับความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป ด้วย least-square fit ดังรูปที่ 7.29 ความเข้มข้นของสารตัวอย่างหาได้จากการ extrapolating ไปตัดแกนความเข้มข้น

การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะเห็นว่าสารละลายทั้งหมดทุกขวดมีลักษณะเหมือนกัน (same matrix) ถ้าการวิเคราะห์มี matrix effects ก็จะมี effects เหมือนกันหมดด้วย จึงหักล้างกันไป และการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถหาได้ว่าสารตัวอย่างมี matrix effects มากน้อยเพียงใดได้ด้วย โดยเทียบค่าของ slopes ของ curves ทั้งสอง (เส้นที่เป็น standard addition method เส้นประเป็นของ standard solutions ซึ่งไม่มี interferences) ถ้าทั้งสองเส้นมีค่า slopes เท่ากัน แสดงว่าสารละลายทั้งสองชุดไม่มี interferences

7.6.4 ใช้วิธีทำให้เจือจาง (Dilution Method)

วิธีนี้จะใช้ได้กับการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มี interferences โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่เกิด enhancement คือค่าแอมพลิจูดจะวัดได้มากกว่าปกติ เนื่องจากเกิดโอออปในเซชัน วิธีนี้สามารถทำได้โดยการเติมสารละลายที่ประกอบด้วยธาตุที่โอออปในสิ่งง่าย ๆ ลงไปในสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานให้มากเกินพอ และมีปริมาตรจำกัด ไม่ควรเติมมากเกินไปจนทำให้สารละลายเจือจางมากจนวัดไม่ได้ การวิเคราะห์นี้อาจใช้วิธีที่ 7.6.1 หรือ 7.6.3 ก็ได้

7.6.5 ใช้วิธี Internal Standard Method

วิธีวิเคราะห์นี้อาศัยหลักการเติมสารมาตรฐาน (reference element) ซึ่งเป็นคนละธาตุกับสารที่จะวิเคราะห์ลงไปในการวัดค่าแอมพลิจูด และ blank หลังจากวัดค่าแอมพลิจูดแล้วหาอัตราส่วนของแอมพลิจูดระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน (A_u/A_s) จากนั้นไปเขียนกราฟกับความเข้มข้นของธาตุที่จะทำการวิเคราะห์จะได้ calibration curve เพื่อใช้หาความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างต่อไป สำหรับวิธีนี้จะใช้ได้ต่อเมื่อ

- (1) สารตัวอย่างจะต้องไม่มีธาตุที่ใช้เป็นมาตรฐาน (reference element)
- (2) ทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะและคุณสมบัติทางเคมีเหมือนกัน

เทคนิคนี้จะค่อนข้างลำบากในการทำ แต่สามารถทำได้ง่ายถ้าเป็นเครื่อง atomic absorption spectrophotometer ชนิดมี 2 channel

7.7 การเลือกใช้เทคนิคที่เหมาะสมในการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง AAS นั้นอาจกระทำได้หลายวิธี คือให้สารตัวอย่างผ่านเข้าไปในเปลวไฟหรือใส่เข้าไปใน graphite furnace หรือใช้ vapor generation technique เป็นต้น แต่ละเทคนิคนั้นมีข้อดีข้อเสียและการใช้งานแตกต่างกัน เพียงแต่จะต้องเลือกให้เหมาะสมกับความต้องการเท่านั้น และอาจกล่าวได้ว่า กระบวนการทำให้สารเกิด atomization ไม่มีวิธีไหนเลยที่จัดว่าดีที่สุด และดีกว่าวิธีอื่น ๆ ดังนั้น ใน

การเลือกใช้เทคนิคใดจึงต้องคำนึงถึงองค์ประกอบหลาย ๆ อย่าง เช่น ความรวดเร็วของการวิเคราะห์ ความยากง่าย ความเข้มข้น สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสารที่จะวิเคราะห์ ตลอดจนเครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่สามารถอำนวยความสะดวก เป็นต้น ต่อไปนี้เป็นหลักการทั่วไปที่แต่ละเทคนิคต้องการ

7.7.1 Flame Techniques

เทคนิคนี้ใช้ flame ทำให้เกิด atomization ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตาม สารตัวอย่างควรจะต้องมีลักษณะดังต่อไปนี้

- (1) สารตัวอย่างต้องเป็นสารละลายหรือของเหลว
- (2) สารตัวอย่างควรมีสารที่เป็นของแข็งละลายอยู่ไม่เกิน 5% มิฉะนั้นจะมีผลต่อการทำให้เกิด atomization
- (3) สารตัวอย่างควรจะสามารถละลายตัวได้ดีด้วยความร้อน
- (4) ควรมีความเข้มข้นอยู่ในช่วงที่เหมาะสม
- (5) สารละลายตัวอย่างจะต้องมีอย่างน้อย 1 mL.

นอกจากนี้ ผู้ทำการวิเคราะห์ก็ไม่จำเป็นต้องใช้ความชำนาญมากนัก ค่าใช้จ่ายส่วนใหญ่จะอยู่ที่การเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นสารละลาย ค่าใช้จ่ายเกี่ยวกับเครื่องมือมีน้อย ความแม่นยำในการวิเคราะห์ก็ดีเยี่ยมอีกด้วย

7.7.2 Graphite Furnace Techniques

สารตัวอย่างที่จะใช้กับเทคนิคนี้ในการวิเคราะห์ควรมีลักษณะดังต่อไปนี้

- (1) สารตัวอย่างอาจเป็นของแข็ง หรือของเหลว หรือของแข็งละลายในของเหลว ซึ่งถ้าละลายเป็นเนื้อเดียวกันก็ยิ่งดี
- (2) สารตัวอย่างต้องละลายตัวด้วยความร้อน แล้วทำให้สารเจือปนกับสารที่จะวิเคราะห์แยกออกจากกันได้
- (3) ควรจะต้องมีช่วงความเข้มข้นที่เหมาะสม
- (4) สารตัวอย่างและสารมาตรฐานควรจะต้องเปรียบเทียบกันได้
- (5) ปริมาตรของสารตัวอย่างที่จำเป็นต้องใช้อาจเป็น 0.5 μL
- (6) วิธีนี้ให้ความแม่นยำ และ sensitivity ในการวิเคราะห์ดี แต่ผู้วิเคราะห์จำเป็นต้องมีประสบการณ์และความชำนาญพอสมควร อัตราค่าวิเคราะห์ก็ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเคมีที่ต้องใช้ graphite tube และเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์

7.7.3 Vapor Generation Techniques

สำหรับเทคนิคนี้จำเป็นจะต้องทำสารตัวอย่างให้มีลักษณะดังต่อไปนี้

- (1) สารตัวอย่างจำเป็นจะต้องย่อยให้อยู่ในสภาพที่เป็นกรด และมี oxidation state ที่เหมาะสม
- (2) ใช้วิเคราะห์ได้เฉพาะบางธาตุเท่านั้น ดังได้กล่าวมาแล้ว
- (3) ควรจะต้องปราศจากสิ่งรบกวนทางเคมี
- (4) ช่วงความเข้มข้นจะต้องพอเหมาะ
- (5) เป็นเทคนิคที่ให้ sensitivity สูงสำหรับธาตุที่สามารถวิเคราะห์ได้

- (6) ค่าใช้จ่ายขึ้นอยู่กับสารเคมีและเวลาที่ใช้
- (7) การเตรียมตัวอย่างต้องใช้ความชำนาญ แต่การทำวิเคราะห์สามารถทำได้ง่าย
- (8) ความแม่นยำของการวิเคราะห์ห้สุ 2 วิธีแรกไม่ได้

7.8 ผลกระทบของสิ่งรบกวนต่อการวิเคราะห์ (Interference Effects)

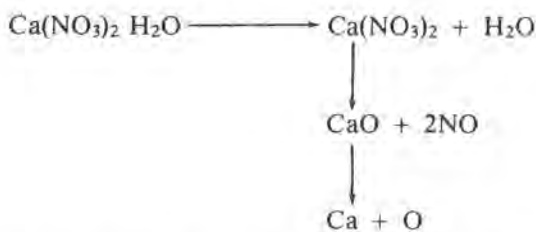
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง AAS นั้น นับว่าเป็นเทคนิคที่ค่อนข้างเฉพาะมากอยู่แล้วทั้งแหล่งกำเนิดแสงและการดูดกลืนแสง แต่ก็มีโอกาสที่สเปกตรัมของธาตุอื่นที่ปนอยู่อาจรบกวนได้ ทำให้ค่า absorbance ที่วัดได้มากกว่าปกติหรือน้อยกว่าปกติได้ สิ่งเหล่านี้ล้วนเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาด ดังนั้น ผู้วิเคราะห์จำเป็นต้องศึกษาให้ถี่ถ้วนก่อนว่า สารตัวอย่างเป็นอะไร จะละลายด้วยอะไร มีองค์ประกอบอะไรบ้าง และจะวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะไร สิ่งเหล่านี้จะช่วยทำให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องยิ่งขึ้น

สิ่งรบกวนต่าง ๆ อาจจำแนกได้ดังต่อไปนี้

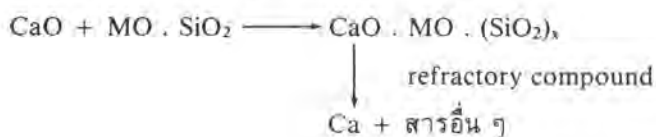
7.8.1 Physical effects เป็นผลเนื่องมาจากคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลายที่จะวิเคราะห์ ซึ่งไปเกี่ยวข้องกับอัตราการไหลของสารละลายที่เข้าไปใน nebulizer ขนาดของหยดสารละลาย (drop size) เป็นต้น สิ่งเหล่านี้ได้แก่ volatility ของตัวทำละลาย surface tension, viscosity แต่โดยทั่วไปแล้วสิ่งเหล่านี้ก็มีผลน้อย และสามารถแก้ไขได้ง่าย เช่น ทำให้สารละลายเจือจางลง หรือเติม organic solvents ลงไปด้วย หรือเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มี matrix อย่างเดียวกับสารตัวอย่าง

7.8.2 Chemical effects เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า แอนไอออน (anions) เช่น ฟอสเฟต ซัลเฟต อะลูมินेट ซิลิเกต หรือพวกแอนไอออนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบบางตัวทำให้ผลการหาปริมาณของพวก alkaline earth metals ได้น้อยกว่าปกติ เมื่อใช้ air-C₂H₂ flame หรือเมื่อใช้ flame temperature ต่ำ ทั้งนี้ เพราะมีการเกิดสารประกอบที่อยู่ตัวบางชนิดเรียกว่า refractory compound จึงทำให้การแตกตัวเป็นอะตอมของธาตุที่วิเคราะห์น้อยลงกว่าที่ควรจะเป็น เช่น

ในการหาปริมาณของ Ca ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นใน flame เป็น



ถ้ามีพวกโลหะซิลิเกตปนอยู่ด้วย จะทำให้เกิดปฏิกิริยา



ดังนั้น effects นี้มีความสำคัญมากในการหาปริมาณของ Ca, Mg ในพวก slags, alloys, biological fluids, อาหารสัตว์ เป็นต้น หรือตัวอย่าง effects ของกรดที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่างโดยใช้ความเข้มข้นของกรดเป็น 0.1% (โดยปริมาตร) ดังแสดงในตารางที่ 7.12

ตารางที่ 7.12 แสดงผลของสัญญาณที่วัดได้เนื่องจากชนิดของกรดที่ใช้ละลายสารตัวอย่างที่มีธาตุบางชนิด

ธาตุ	Relative signals			
	aq. solution	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Se	100	97	53	80
Te	100	159	202	205
Sb	100	121	137	120
Sn	100	150	6	1,420
Cr	100	94	100	132

ซึ่ง effect อย่างนี้บางครั้งก็ยากที่จะอธิบายได้ว่าเพราะเหตุใดจึงเป็นเช่นนั้น ดังนั้น โดยทั่วไปเราจึงนิยมใช้ HCl ในการเตรียม standards และ samples มากกว่า

อย่างไรก็ตาม effects เหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดย

- (1) กำจัด interfering anions ให้หมดไปเสีย เช่น ใช้ ion exchange techniques
- (2) ให้เติม interfering anions ลงไปทั้งใน standards และ samples แต่จะทำให้ไปลด

sensitivity ลง

(3) ใช้ flame temperature ให้สูงขึ้น เช่น แทนที่จะใช้ air-C₂H₂ flame ก็อาจจะใช้ N₂O-C₂H₂ flame หรือใช้ graphite furnace แต่วิธีนี้อาจทำให้เกิด ionization มากขึ้นได้

(4) ใช้วิธีเติมสารละลายซึ่งเรียกว่า “releasing agent” ลงไป releasing agents คือ สารละลายของเกลือชนิดหนึ่งซึ่งสามารถเกิดสารประกอบที่อยู่ตัวได้ดีกว่า anions เหล่านั้น เช่น เติมสารละลาย SrCl₂ หรือ LaCl₂ หรือ Sr(NO₃)₂ หรือ La(NO₃)₂ ลงไปมาก ๆ (5,000–10,000 mg/L) หรือบางครั้งอาจเติมสารพวก chelating agents เช่น EDTA เป็นต้น

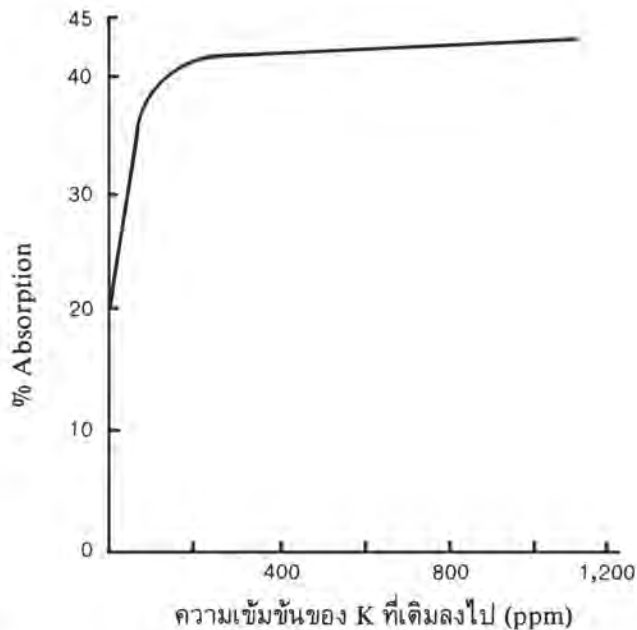
7.8.3 **Spectral interferences** ในกรณีที่สารตัวอย่างมี cations อื่น ๆ ปนอยู่มาก ๆ สามารถทำให้ค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่วัดได้เพิ่มขึ้นหรือลดลง อาจเนื่องมาจากการเกิด ionization เมื่อใช้ temperature สูงเกินไป หรืออาจมีธาตุอื่นบางชนิดช่วยดูดกลืนแสง ดังแสดงในตารางที่ 7.13 เช่น ในการหาปริมาณของ Al ซึ่งมี Al 100 mg/L โดยใช้ N₂O-C₂H₂ flame เมื่อ Co, Cr, Fe, Mn, Ti ผสมอยู่ในปริมาณ 50-5,000 mg/L จะทำให้แอบซอร์เบ้นซ์ที่วัดได้เพิ่มขึ้นดังนี้

Co	ทำให้เพิ่มขึ้น	3–5%
Cr	1–14%
Fe	4–15%

Mn	ทำให้เพิ่มขึ้น	4-11%
Ni	2-26%
Ti	8-14%

ตารางที่ 7.13 แสดงถึงสเปกตรัมที่เกิดจากอิมิสชันและแอบซอร์พชันของธาตุแล้วทำให้เกิด spectral interferences

Source line	Emission (nm)	Analytical line	Absorption (nm)
Al	308.2	V	308.2
Sb	217	Pb	217
Sb	231	Cu	217
Sb	323	Ni	231
As	229	Li	323
Cu	324.7	Cd	229
Ga	403.3	Cu	324.7
Ge	422.7	Mn	403.3
Fe	272	Ca	422.7
Fe	297.5	Pt	272
Zn	213.8	Mn	297.5
Fe	296.1	Fe	213.8
		Al	296.2



รูปที่ 7.30 แสดงผลของโพแทสเซียม (K) ที่เติมลงไปในการละลาย Sr

สำหรับวิธีแก้ปัญหาก็เพื่อป้องกันไม่ให้อาตมเหล่านี้เกิดการ ionization หรือให้เกิดขึ้นน้อยที่สุดคือ ใช้วิธีเติมสารละลาย KNO_3 หรือ KCl ลงไปในสารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างมาก ๆ (1,000–2,000 mg/L ของ K) หรือจนกระทั่งถึง plateau ดังรูปที่ 7.30

7.8.4 **Background absorption** หรือ **non-specific absorption effects** หรืออาจเรียกว่า matrix effect ซึ่งเป็น broad-band absorption ปัญหานี้ส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นเมื่อใช้ flame temperature ต่ำ ๆ หรือใช้ temperature ต่ำ ในการทำให้เกิดเป็นอะตอม ดังนั้น ใน flame จึงมีสารที่อยู่ในรูปของโมเลกุล ทั้งโมเลกุลของสาร น้ำ และของเหลว ซึ่งสามารถแอบซอร์บแสงในช่วง UV ได้ดี แต่ถ้าในช่วง visible จะมี effect น้อยกว่า นอกจากนี้ โมเลกุลของสารยังสามารถทำให้แสงจาก hollow cathode lamp เกิดการ scattering สิ่งรบกวนเหล่านี้มักจะเกิดขึ้นเสมอไปกับพวกสารตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ หรือสาร biological materials

วิธีแก้ปัญหาก็สามารถทำได้ก็คือ ทำให้ matrix เหมือนกัน ในเครื่องมือสมัยใหม่จะมีส่วนประกอบที่สามารถใช้แก้ปัญหานี้ได้ เรียกว่า background corrector

7.9 Background Correction

ดังได้กล่าวมาแล้วว่า background interferences นั้นมาจากสาเหตุใดบ้างและแก้ไขอย่างไร การใช้ standard addition technique เพื่อแก้ปัญหานี้ บางครั้งก็ใช้ไม่ได้ อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปแล้ว background absorption ใน graphite furnace จะมีมากกว่าใน flame และ background interference มักจะเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสั้นมากกว่าที่ความยาวคลื่นยาว

ในการแก้ปัญหาก็เกี่ยวกับ background absorption นั้นสามารถทำได้หลายวิธี คือ

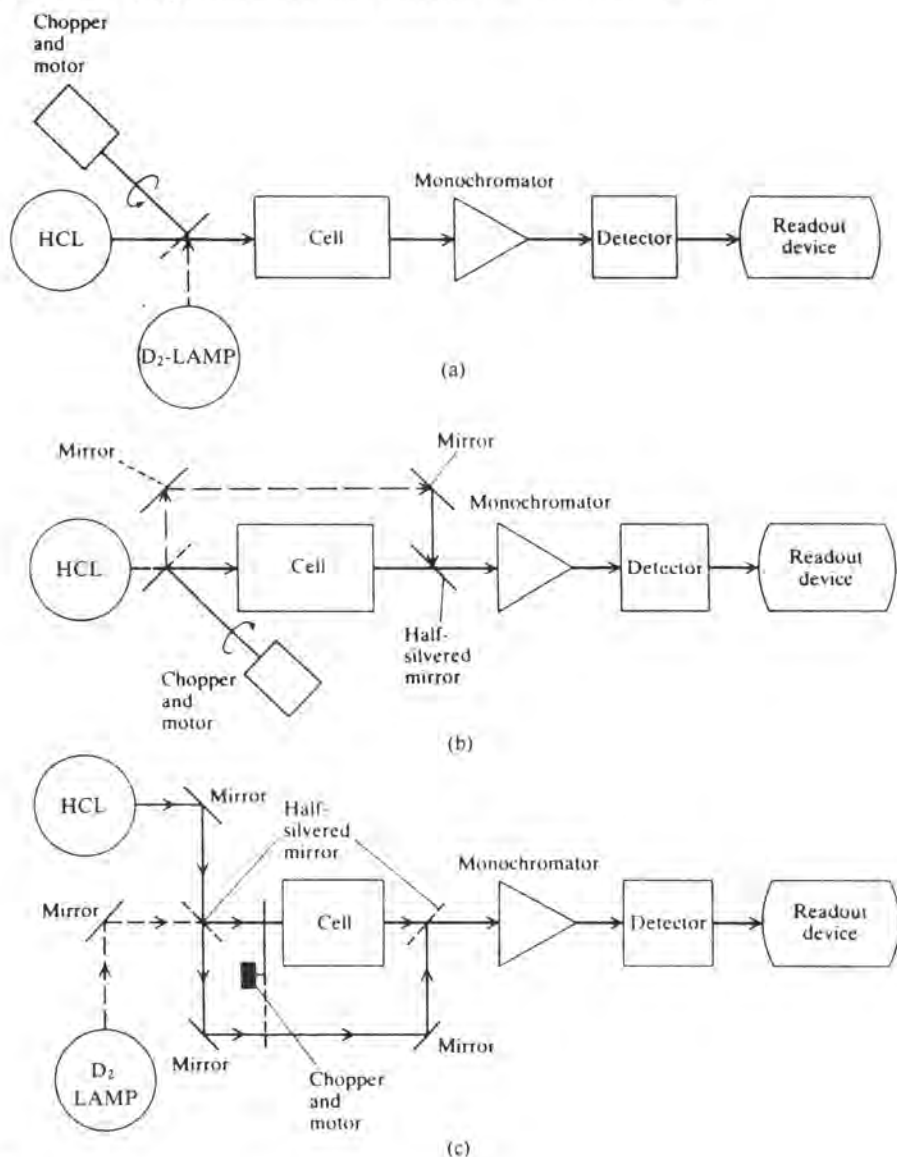
1. แก้ปัญหาด้วยการใช้ Continuum source
2. แก้ปัญหาด้วยการใช้ Zeeman effect หรือ Zeeman background corrector
3. แก้ปัญหาด้วยการใช้ Smith-Hieftje background corrector
4. แก้ปัญหาด้วยการใช้ Matrix modification

7.9.1 การทำ **Background correction** ด้วยการ **ใช้ Continuum source** วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป continuum source ที่ใช้ คือ deuterium lamp หรือ hydrogen lamp นั้นเอง จากการวัดค่าแอบซอร์เบ้นซ์ที่ได้จาก HCL จะเป็นค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่างและ background และถ้าเป็นการวัดแอบซอร์เบ้นซ์ที่ได้จาก deuterium lamp จะเป็นค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของ background ในการวัดทั้งสองอย่างนี้จะกระทำสลับกันไปโดยรวดเร็วด้วย chopper ที่เป็นกระจกหมุน ผลต่างจากการวัดทั้งสองแบบนี้จะเป็นค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่าง

ในปัจจุบัน เครื่อง atomic absorption spectrophotometer ซึ่งใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงานพร้อมกับเก็บข้อมูลและประมวลผลมักหันมาใช้การออกแบบเป็น single beam มากกว่า double beam เพราะทำให้ราคาเครื่องถูกลงได้อย่างมาก อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตก็ยังคงผลิตเครื่อง AAS ทั้งสองแบบ และเป็นแบบ simultaneous background correction บางบริษัทผลิตเป็นแบบ dual channel

ทำให้สามารถพิจารณาเปรียบเทียบ absorption spectrum ของ background และของสารตัวอย่างได้อย่างดี ก่อนที่จะนำไปหักล้างกัน

รูปที่ 7.31 แสดงลักษณะการออกแบบของ single beam และ double beam atomic absorption spectrophotometers ซึ่งประกอบด้วย line source คือ HCL และ continuum source คือ deuterium lamp, chopper, atomizer cell, monochromator detector และ read out device



รูปที่ 7.31 แสดง block diagram ของ

- (a) single beam atomic absorption spectrophotometer
- (b) double beam atomic absorption spectrophotometer ใช้ single source
- (c) double beam atomic absorption spectrophotometer ใช้ double sources

การแก้ปัญหาเกี่ยวกับ background effects โดยใช้ continuum source นั้นเหมาะที่จะใช้กับ flame atomization technique เพราะวิธีนี้มีขีดจำกัดดังต่อไปนี้

(1) จะต้องใช้ continuum sources หลาย ๆ หลอด เพื่อให้ครอบคลุมตลอดช่วงยูวีและวิสิเบิล แต่ deuterium lamp ให้แสงในช่วงยูวีเท่านั้น

(2) ทำให้ค่า signal-to-noise ratio ที่ควรวัดได้ให้ลดลง

(3) ความเข้มของแสงที่ได้จาก HCL กับ deuterium source ไม่สามารถทำให้เท่ากัน (match) ได้จริง ๆ

(4) การแก้ปัญหาจะไม่ถูกต้องถ้า background นั้นมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อความยาวคลื่นเปลี่ยนไป background ชนิดนี้เรียกว่า structured background การแก้ไขจึงต้องใช้ zeeman background correction หรือ Smith-Hieftje background correction

(5) ลำแสงของ HCL และ deuterium lamp จะต้องปรับให้ทับกันพอดี

(6) ในกรณีที่สารตัวอย่างมี background สูง มักจะมีการแก้ background มากไปหรือน้อยไปเสมอ

(7) การวัด background และสารตัวอย่างในเวลาต่างกัน อาจมีการแตกต่างกันจริง ๆ แล้ว จะต้องวัดในเวลาเดียวกัน แต่ทำไม่ได้ อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงนี้มีน้อย

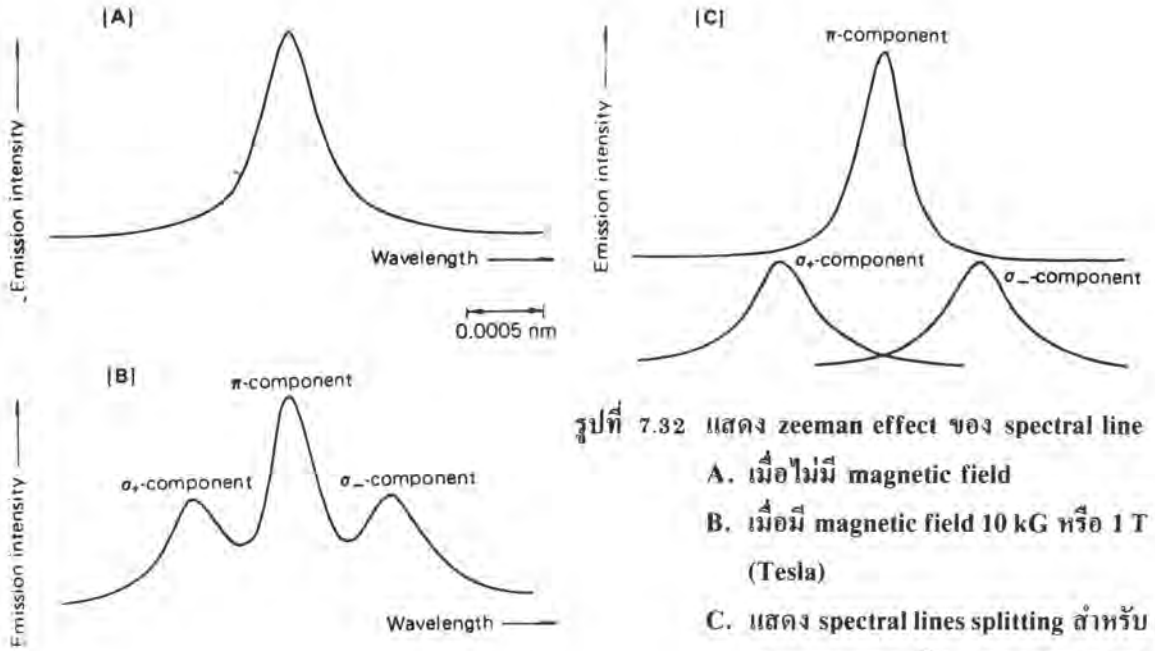
7.9.2 การใช้ Zeeman background correction

Zeeman effect ค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเนเธอร์แลนด์ ชื่อ Pieter Zeeman เมื่อปี ค.ศ. 1891 โดยอาศัยทฤษฎีที่ว่า atomic spectrum ทั้ง emission และ absorption lines เมื่อผ่านสนามแม่เหล็ก (magnetic field) ซึ่งมีความเข้มหลายกิโลเกาส์ (kilogauss) จะทำให้ spectrum line นั้นเกิดการแยก (split) ออกเป็นแสงที่ vibrate ใน plane เดียว (polarized light) 3 ส่วน (3 components) ซึ่งมีพลังงานต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 7.32 ส่วนที่อยู่ตรงกลางเรียกว่า pi component (π) ซึ่งจะอยู่ที่ความยาวคลื่นเดียวกับ spectral line เดิม สำหรับอีก 2 ส่วนเรียกว่า sigma components (σ^+ และ σ^-) เมื่อกล่าวถึงพื้นที่หรือ intensity ของ sigma components รวมกัน จะเท่ากับพื้นที่หรือ intensity ของ π component

Zeeman patterns ของธาตุต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 7.33

Polarized light เป็นแสงที่มีการ vibrate ใน plane เดียว โดยทั่วไปเกิดจากให้แสงธรรมดาผ่านเข้าไปใน rochon prism หรือ polarizer ซึ่งประกอบด้วยปริซึมที่ทำด้วยควอร์ตซ์ 2 อัน ซึ่งอันหนึ่งจะยอมให้แสงที่ vibrate ใน plane ที่ขนานกับสนามแม่เหล็กผ่านได้ แต่แสงที่ vibrate ใน plane ที่ตั้งฉากจะผ่านไม่ได้ ส่วนอีกอันหนึ่งจะมีคุณสมบัติตรงข้าม ดังนั้น ถ้าต้องการแสงที่ vibrate ใน plane ใด สามารถเลือกได้โดยใช้วิธีการหมุนผลึก หรือ polarizer

Spectral lines ของ π และ σ components นี้จะมีพลังงานเปลี่ยนแปลงไปเมื่อผ่านสนามแม่เหล็ก อาจจะคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงได้จากสมการ



รูปที่ 7.32 แสดง zeeman effect ของ spectral line
 A. เมื่อไม่มี magnetic field
 B. เมื่อมี magnetic field 10 kG หรือ 1 T (Tesla)
 C. แสดง spectral lines splitting สำหรับ π component เป็น plane of polarized light ที่ขนานกับ magnetic field ส่วน σ component เป็นส่วนที่เกิดจาก polarized light ที่ตั้งฉากกับ magnetic field

<p>Zn 213.9 Cd 228.8 Be 234.9 Ba 553.6 Sr 460.7 Ca 422.7</p>	<p>Hg 253.7 Pb 283.3 Sn 286.3 Ge 265.2 Si 251.8 Ca 326.1</p>	<p>Cu 324.8 Bi 306.8 Bi 223.1 As 197.2 As 193.7</p>
<p>Ag 328.1</p>	<p>Se 198.0 Te 214.3 Mo 313.3 Cr 357.9 Mn 279.5</p>	<p>Ni 232.0 Al 309.3 Cr 359.3 Co 240.7 Fe 248.3</p>

รูปที่ 7.33 แสดง zeeman patterns ของธาตุต่าง ๆ

$$\Delta E = 9.274 \times 10^{-24} \text{ MB} \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \text{---(7.11)}$$

M = magnetic quantum number

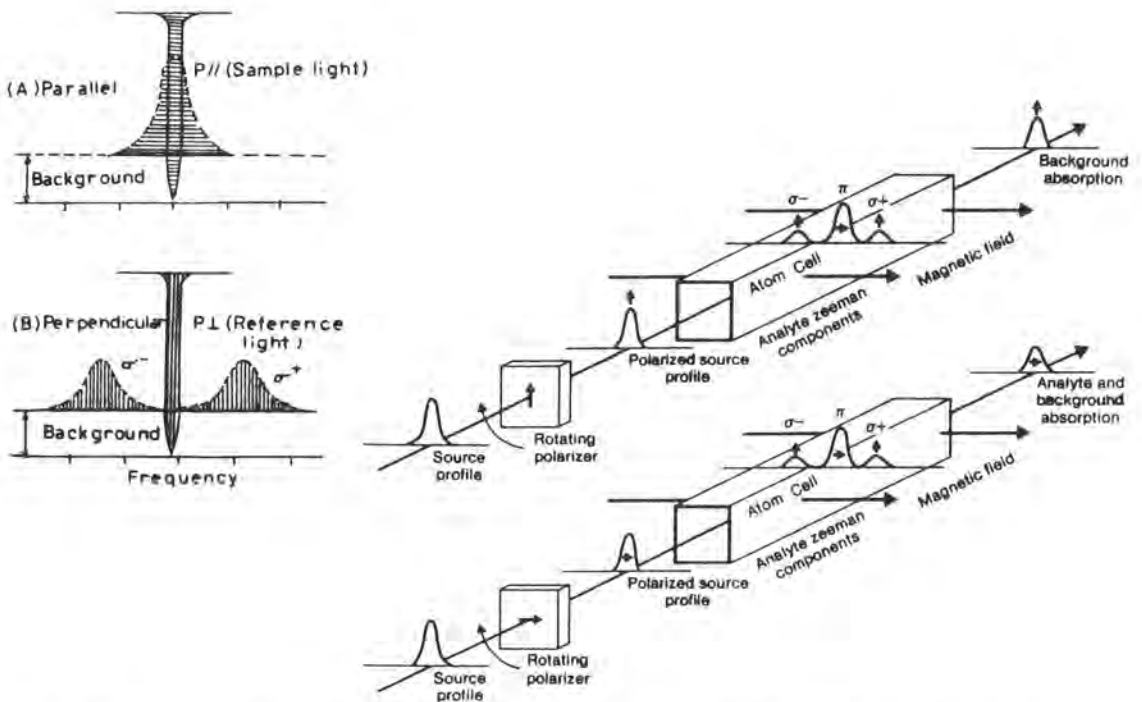
ΔE = พลังงานที่เปลี่ยนแปลง (shift) ไปเป็นจูล (Joules)

B = ความเข้มของสนามแม่เหล็กเป็น Tesla (T)

S, L, J = spin, orbital, total angular momentum, quantum numbers ตามลำดับ สำหรับ π component เกิดจากทรานซิชัน $\Delta M = 0$

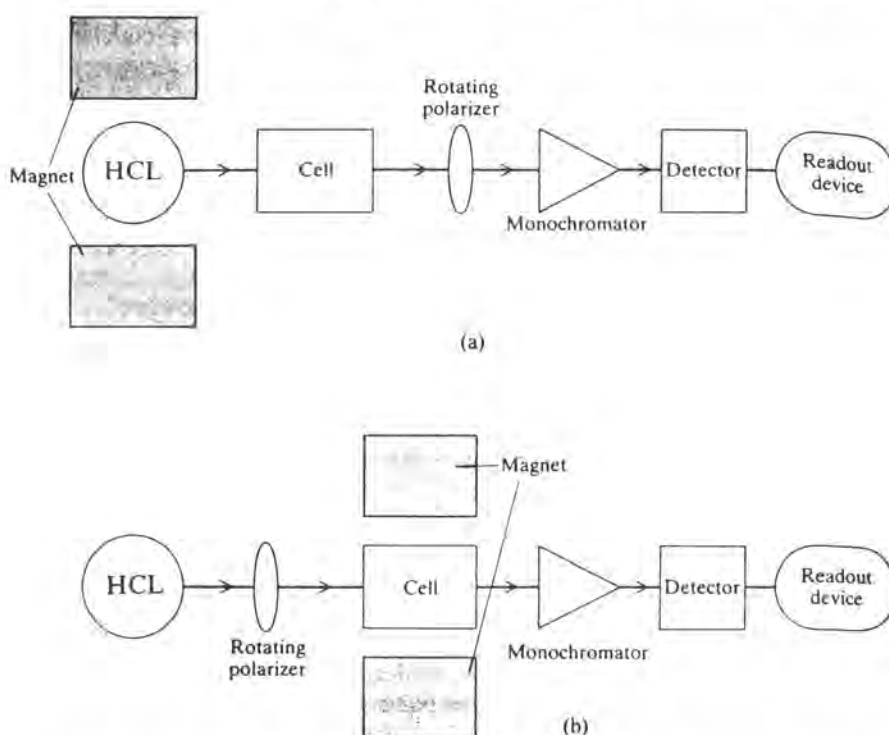
และ σ components เกิดจากทรานซิชัน $\Delta M = \pm 1$

ดังนั้น ในการใช้ Zeeman effect เพื่อทำ background correction จึงอยู่บนพื้นฐานความจริงที่ว่า background absorption ที่เกิดจาก molecular absorption หรือ scattering นั้นไม่มีผลเลย แต่จะมีผลต่อ atomic absorption นั่นคือ ทำให้แสงจาก HCL ผ่าน polarizer ได้แสงที่เป็น polarized light ขนานกับสนามแม่เหล็ก (π band) ผ่านเซลล์ ค่าแอมพลิจูดแบนซ์ที่วัดได้จะเป็นของสารตัวอย่าง และ background แล้วให้แสงที่เป็น polarized light ชนิดตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก (σ band) ผ่านเซลล์บ้าง ค่าแอมพลิจูดแบนซ์ที่วัดได้จะเป็นของ background เท่านั้น ผลต่างของค่าแอมพลิจูดแบนซ์ที่วัดได้จากทั้งสองครั้งจะเป็นค่าแอมพลิจูดแบนซ์ของสารตัวอย่างจริง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 7.34



รูปที่ 7.34 แสดงถึง parallel และ perpendicular polarized light beam กับ absorption line

สำหรับเครื่องมือที่เป็น zeeman background correction อาจออกแบบได้เป็น 2 แบบ คือ เป็นแบบ analyte-shift กับ source-shift โดยการออกแบบให้แม่เหล็กอยู่ที่ source (HCL) กับแม่เหล็กอยู่ที่ atomization cell นอกจากนี้ แม่เหล็กอาจจะปรับได้ (variable-field electromagnet) เพราะเป็นแม่เหล็กไฟฟ้า การวิเคราะห์อาจใช้วิธีปิดเปิดให้มีสนามแม่เหล็กหรือไม่มีได้ สำหรับแบบที่เป็นแม่เหล็กถาวร จำเป็นต้องใช้การหมุน polarizer เพื่อให้ได้ polarized light beam แบบขนานหรือตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก ดังแสดงในรูปที่ 7.35



รูปที่ 7.35 แสดงแผนภาพองค์ประกอบของเครื่อง zeeman atomic absorption spectrophotometer โดยที่แม่เหล็กอาจประกอบอยู่ที่

(a) hollow cathode lamp

(b) เซลล์ (cell)

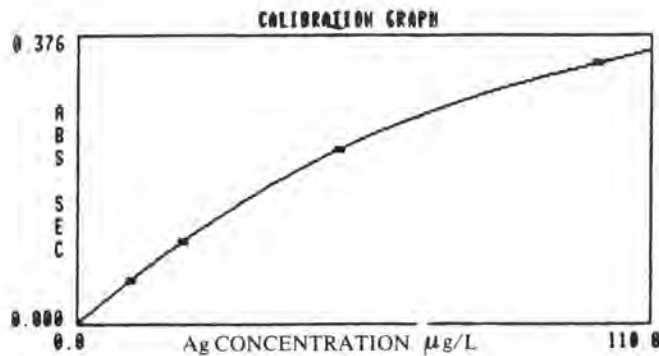
ข้อดี (advantages) ของ zeeman background correction พอดีสรุปได้ดังนี้

1. สามารถใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง
2. เป็นการกำจัดเรื่อง spectral interferences หรือ spectral overlap
3. baseline คงที่ดี
4. เป็นการแก้ปัญหาเรื่อง background absorption ได้อย่างดีและมีประสิทธิภาพ
5. เป็นการแก้ปัญหาโดยใช้ lamp อันเดียว

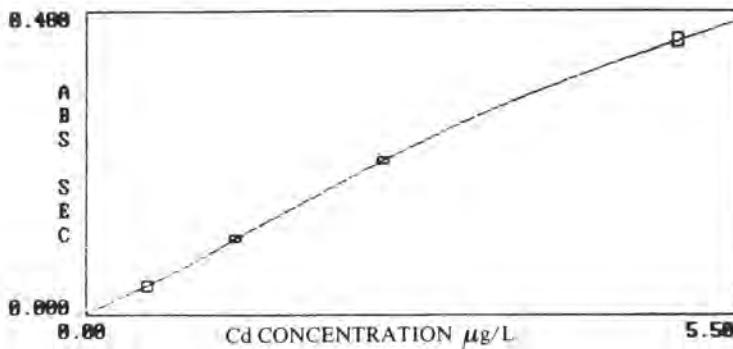
สำหรับข้อไม่ดีของ zeeman background correction

1. light source จาก HCL มีการลดลงไปบ้าง เนื่องจากต้องผ่าน polarizer
2. การเพิ่มแม่เหล็กทำให้ราคาแพงขึ้น
3. sensitivity จะลดลง
4. อาจทำให้ spectral lines ของธาตุบางธาตุเกิดความยุ่งยาก

ตัวอย่างแสดงลักษณะของ calibration curve ที่ใช้ในการวิเคราะห์เมื่อใช้ zeeman background correction ซึ่งมักจะพบว่าเป็น curve เสียส่วนมาก ดังแสดงในรูปที่ 7.36



(a)



(b)

รูปที่ 7.36 แสดง calibration curve เมื่อใช้ zeeman AAS

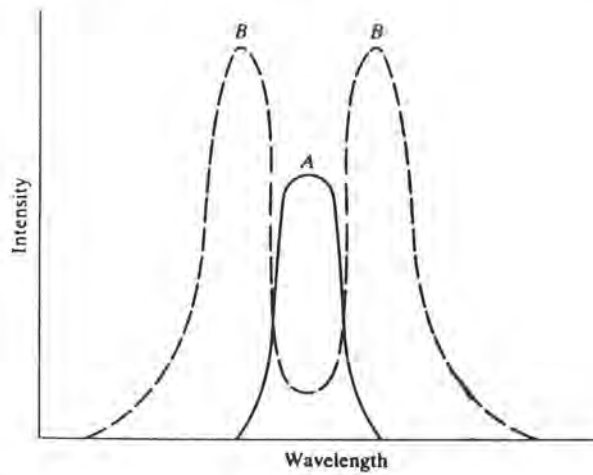
(a) เป็น calibration curve ของ Ag จาก EPA project

(b) เป็น calibration curve ของ Cd จาก EPA project

7.9.3 การใช้ Smith-Hieftje background corrections

เมื่อปี ค.ศ. 1982 ในการแก้ปัญหาเกี่ยวกับ background absorption นั้น ได้มีผู้นำเอาเทคนิค Smith-Hieftje มาใช้ เทคนิคนี้สามารถทำได้ง่าย ๆ ไม่ยุ่งยากเท่ากับการใช้ deuterium lamp และเป็นที่ยอมรับกันมานานแล้วว่า เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าสูงผ่านเข้าไปใน HCL จะทำให้สเปกตรัมที่เปล่งออกมากว้างขึ้น (broadened) แล้วทำให้ atomic absorption ลดลงอย่างมาก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า self-reversal ซึ่งเกิดจากอะตอมที่ไม่ได้ถูกกระตุ้นที่อยู่ใน HCL นั้นดูดกลืน spectral line ทำให้ได้สเปกตรัมของ HCL เมื่อใช้กระแส

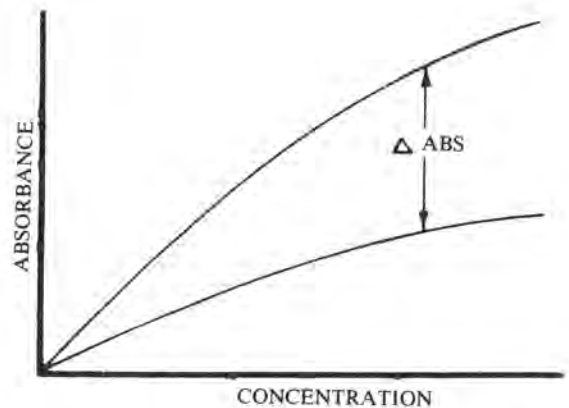
ไฟฟ้าสูง (high current) และกระแสไฟฟ้ต่ำ (low current) ดังแสดงในรูปที่ 7.37 แต่โดยปกติแล้ว self-reversal จะไม่ให้เกิดขึ้น นอกจากใช้เทคนิคนี้เท่านั้น



รูปที่ 7.37 แสดงความเข้มของแสงที่เปล่งออกจาก HCL
 curve A เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าต่ำกับ HCL
 curve B เมื่อใช้กระแสไฟฟ้าสูงจะทำให้เกิด self-reversal ได้ valley จาก broadened band ที่เปล่งออกมา

การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคนี้สามารถทำได้ด้วยการใช้ low current กับ HCL ค่าแอมพลิจูดแบนด์ที่วัดได้จะเป็นของสารตัวอย่างและ background แล้วใช้ high current กับ HCL ค่าแอมพลิจูดแบนด์ของสารตัวอย่างจะลดลงอย่างมาก แต่ของ background จะคงเดิม ผลต่างของแอมพลิจูดแบนด์ที่วัดได้ทั้งสองครั้งนั้นจะเป็นค่าแอมพลิจูดแบนด์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 7.38

รูปที่ 7.38 แสดงค่าแอมพลิจูดแบนด์ของสารละลายตัวอย่างที่วัดได้เมื่อใช้ low และ high current กับ HCL
 Δ ABS = background corrected



ข้อดีของเครื่อง Smith-Hieftje AAS ก็คือ ใช้ทำ background correction ได้ดี และราคาถูกกว่า zeeman AAS แต่ก็มีข้อเสียที่อายุของ HCL จะสั้นกว่าปกติเล็กน้อย

ตารางที่ 7.14 แสดงการเปรียบเทียบของการใช้ D₂ lamp, Smith-Hieftje system (S-H systems) และ zeeman system ในการทำ background correction

	D ₂ -lamp	S-H system	zeeman system
sensitivity loss	none	upto 6	upto 2
ใช้กับ Flame, V.G.	ได้	ได้	ไม่ได้
ใช้กับ λ กว้าง	ไม่ได้	ได้	ได้
อายุของ HCL	ปกติ	ลดลง	ปกติ
การทำ calibration	ให้ linearity	เป็น curve	เป็น curve

7.10 ประโยชน์ของ AAS ที่ใช้ในงานวิเคราะห์ทางเคมี (Applications of AAS)

เนื่องจากเทคนิคทาง AAS นั้น เป็นที่นิยมกันมากในการวิเคราะห์ธาตุในแทบทุกชนิดของสารตัวอย่าง ไม่ว่าจะเป็นของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส ซึ่งอาจสรุปได้ดังนี้

- (1) ใช้ในงานวิเคราะห์เพื่อการเกษตร (agricultural analysis) เช่น การวิเคราะห์ดิน พืช และปุ๋ย เป็นต้น
- (2) ใช้ในงานวิเคราะห์เพื่อการแพทย์และชีวเคมี (clinical and biochemistry) เช่น การหาปริมาณของธาตุ Ca, Mg, Cu, Pb, Na, K, Fe, Zn, As และอื่น ๆ ในเลือด ปัสสาวะ และเนื้อเยื่อ เป็นต้น
- (3) ใช้ในงานวิเคราะห์เพื่อการโลหะวิทยา (metallurgy) เช่น การวิเคราะห์โลหะผสมต่าง ๆ หาปริมาณของสารเจือปนต่าง ๆ ในโลหะบริสุทธิ์ เป็นต้น
- (4) ใช้ในงานวิเคราะห์พวกน้ำมันและการปิโตรเลียม (oils and petroleum) เช่น การหาองค์ประกอบที่เป็นโลหะของน้ำมันหล่อลื่นและน้ำมันเครื่อง น้ำมันปิโตรเลียม น้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น
- (5) ใช้ในงานวิเคราะห์พวกแร่และวัสดุต่าง ๆ (minerals and materials)
- (6) ใช้ในงานวิเคราะห์น้ำจากแหล่งต่าง ๆ เช่น น้ำบาดาล น้ำเสีย น้ำทิ้ง น้ำแร่ หรือน้ำจากแหล่งธรรมชาติ เป็นต้น
- (7) ใช้ในงานวิเคราะห์ทางสิ่งแวดล้อม
- (8) ใช้ในงานวิเคราะห์ทางอาหารและยา (foods and drugs)
- (9) ใช้ในงานวิเคราะห์ธาตุในสารอื่น ๆ

7.11 การแก้ปัญหาเมื่อเครื่องมือเกิดขัดข้อง (AA Fault Finding)

ในกรณีที่เครื่องมือเกิดทำงานผิดปกติ ผู้ใช้เครื่องควรจะได้ทำการตรวจสอบด้วยตนเองเสียก่อนว่าเป็นเพราะเหตุใดก่อนที่จะเรียกช่างจากบริษัทมาตรวจแก้ ทั้งนี้เพราะปัญหาหรือข้อขัดข้องนั้นอาจเป็นเพียง

สาเหตุเล็ก ๆ น้อย ๆ และสามารถแก้ไขได้ด้วยตัวเราเอง การทำงานจะได้เป็นไปอย่างต่อเนื่อง ไม่ต้องเสียเวลาในการรอให้ช่างมาแก้ไขให้ ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นและการตรวจแก้มีดังต่อไปนี้

ปัญหา เมื่อสัญญาณที่ได้ใน flame AA ต่ำผิดปกติ

ตรวจสอบขั้นที่ 1 เกี่ยวกับ nebulizer

- มีการอุดตันหรือไม่
- ถ้าสกปรกทำความสะอาด
- รอยต่อต่าง ๆ ทำถูกต้องหรือไม่
- ท่อพลาสติก (capillary) เล็ก ๆ มีการอุดตันหรือไม่
- ลองวัดอัตราการดูดสารละลายเป็นไปตามกำหนดของเครื่องหรือไม่ เช่น 5 mL ต่อนาที

ตรวจสอบขั้นที่ 2 ตำแหน่งของ HCL

- ปรับตำแหน่งของ HCL เหมาะสมหรือไม่
- ปรับกระแสที่ใช้กับ HCL ถูกต้องหรือไม่

ตรวจสอบขั้นที่ 3 ตำแหน่งของ bead

- อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมหรือไม่
- ปรับตำแหน่งให้ถูกต้อง

ตรวจสอบขั้นที่ 4 ตำแหน่งของ burner

- ปรับระดับและตำแหน่งของ burner ให้เหมาะสม จนกระทั่งได้ค่าสัญญาณสูงสุด
- ดูตำแหน่งของ lamp spot ที่อยู่เหนือ burner

ตรวจสอบขั้นที่ 5 สารละลายมาตรฐานและสารละลายตัวอย่าง

- สารละลายที่นำมาใช้เตรียมถูกต้องหรือไม่
- สารละลายนั้นเก่าหรือเตรียมใหม่
- สารละลายนั้นมีอนุภาคต่าง ๆ แขนวลอยอยู่หรือไม่
- ต้องใช้ ionization suppressor หรือไม่

ตรวจสอบขั้นที่ 6 เชื้อเพลิงและออกซิแดนท์

- ชนิดของเชื้อเพลิงและออกซิแดนท์ถูกต้องหรือไม่
- ปรับปริมาณหรืออัตราการไหลของเชื้อเพลิงและออกซิแดนท์ให้ได้สัญญาณที่ดีที่สุด

ปัญหา เมื่อสัญญาณจาก noise มาก และสัญญาณที่ได้จาก flame AA ไม่เสถียร

ตรวจสอบขั้นที่ 1 ตรวจสอบดูความเสถียรของเครื่องเมื่อไม่มี flame เพื่อดูว่ายังมี noise มากหรือไม่

ตรวจสอบขั้นที่ 2 ควรใช้กระแสไฟฟ้ากับ HCL และ slit width ตามคำแนะนำในคู่มือ ถ้าพบว่า

หลอดเสื่อมก็เปลี่ยนใหม่

ตรวจสอบขั้นที่ 3 ตรวจสอบตำแหน่งของ HCL

- ปรับตำแหน่งของ HCL ให้ลำแสงผ่านเข้า detector มากที่สุด
- ตรวจสอบตำแหน่งของ burner ว่าบังลำแสงหรือไม่

ตรวจสอบขั้นที่ 4 ตรวจสอบค่าความยาวคลื่นที่ตั้งไว้ถูกต้องหรือไม่ โดยดูตำแหน่งสูงสุดของ peak ว่าถูกต้องหรือไม่

ตรวจสอบขั้นที่ 5 เลนส์และหน้าต่างควรรสะอาด

- ทำความสะอาดเลนส์และหน้าต่างโดยใช้กระดาษเช็ดเลนส์ อย่าแตะต้องกระจก

ตรวจสอบขั้นที่ 6 มีการขยายสเกล absorbance หรือไม่

- ตั้งสเกลไว้ที่ 1 x expansion

ปัญหา เมื่อมี noise มาก และสัญญาณจาก flame จาก AA ไม่เสถียร (เมื่อจุด flame)

ตรวจสอบขั้นที่ 1 ตำแหน่งของ burner เมื่อเปรียบเทียบกับทางเดินของแสง อย่าปรับตำแหน่งของ burner ให้ต่ำเกินไป

ตรวจสอบขั้นที่ 2 มีพัลลุมรบกวนเปลวไฟหรือไม่

- ตรวจสอบเครื่องกำบังกระแสลมให้อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม
- ตรวจสอบพัลลุมจุดให้ดี อย่าให้จุดแรงเกินไป

ตรวจสอบขั้นที่ 3 ความดันของแก๊สและการไหลของแก๊ส

- ตรวจสอบและปรับอัตราการไหลของแก๊สให้เหมาะสมแล้วเปลวไฟจะเสถียร

ตรวจสอบขั้นที่ 4 ความดันในท่อแก๊สอะเซทิลีน

- ไม่ควรใช้แก๊สอะเซทิลีนอีกต่อไปเมื่อความดันของแก๊สต่ำกว่า 100 PSI (700 KPA) เพราะอะซีโตนจะออกมาด้วย อาจไปทำลายพวกอุปกรณ์ที่ทำด้วยพอลิเมอร์

ตรวจสอบขั้นที่ 5 nebulizer และ burner

- ทำความสะอาดให้ทั่ว
- ทำความสะอาดด้วยการใช้ ultrasonic bath

ตรวจสอบขั้นที่ 6 สารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐาน

- สัญญาณของแสงที่ได้จากอะตอมของธาตุจะสูงเมื่อใช้ความเข้มข้นสูง (โดยเฉพาะเมื่อใช้ในตรีสอออกไซด์) เช่น สารละลาย Ca, Ba เป็นต้น

ข้อสังเกต สำหรับธาตุบางชนิด เช่น As, Si, Sb, Zn, Pb จะเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำ ทำให้เปลวไฟมี noise สูง

7.12 ปัญหาและการแก้ปัญหาในการใช้ Graphite Furnace

ปัญหา สัญญาณที่ได้จาก atomic absorption มีรูปร่างไม่ดี คือ ให้สเปกตรัมที่กว้างและมี tailing
ข้อควรปฏิบัติ ควรเพิ่มอุณหภูมิในการ atomization ให้สูงขึ้น และหลังจากการวัดสัญญาณแล้ว ควรใช้ gas flow เข้าไป หรืออาจเปลี่ยนไปใช้ pyrolytic coated tube ใหม่

ปัญหา เมื่อสัญญาณออกมามี 2 พีก หรือหลายพีก

ข้อควรปฏิบัติ ควรเพิ่มอัตราเร็วของการ atomization ขึ้น หรือใช้ modifier ที่เลือกมาแล้ว ลองใช้ ashing ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อเปลี่ยนสารให้เหลือชนิดเดียว

ใช้อุณหภูมิในการ atomization ให้สูงขึ้น

ปัญหา ค่าความแม่นยำต่ำ (poor precision or high % RSD)

- ข้อควรปฏิบัติ**
- ควรเลือกใช้อุณหภูมิและเวลาในการ drying ashing อย่างระมัดระวัง
 - เลือกใช้อุณหภูมิในการ atomization ให้สูงขึ้น
 - ตรวจสอบ syringe และหยดของตัวอย่างที่ใส่เข้าไปให้ดี
 - เปลี่ยนไปใช้ pyrolytic coated tube

ปัญหา สัญญาณของ background สูง

- ข้อควรปฏิบัติ**
- ลดปริมาณของสารตัวอย่าง
 - เพิ่มอุณหภูมิในการ ashing ให้สูงขึ้น
 - ใช้ modifier ที่เลือกมาอย่างเหมาะสม
 - ลองใช้ pyrolytic platform

ปัญหา สัญญาณที่ได้จากการวัดแอมป์สูง

- ข้อควรปฏิบัติ**
- ลดปริมาตรของสารตัวอย่างลง
 - ใช้อัตราการ atomization ให้ช้าลง
 - ใช้ gas flow เข้าไประหว่าง atomization

ปัญหา สัญญาณที่ได้จากการวัดแอมป์ต่ำ และมี background สูง

- ข้อควรปฏิบัติ**
- เพิ่มอุณหภูมิของการทำ ashing ให้สูงขึ้น
 - ใช้ modifier ที่เลือกแล้วและเหมาะสม
 - ลองใช้ pyrolytic platform
 - ลองใช้อากาศเข้าช่วยเวลา ashing อุณหภูมิต้องไม่สูงกว่า 500°C

ปัญหา calibration มีส่วนโค้งมากเกินไป

- ข้อควรปฏิบัติ**
- ควรใช้สารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นน้อยลง โดยให้มีค่าแอมป์แบนด์ต่ำกว่า 0.5
 - ใช้ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานให้คงที่
 - ลดปริมาตรของสารละลายตัวอย่างลง
 - ใช้ spectral band width ให้แคบกว่าเดิม

ปัญหา ได้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องต่ำไปเมื่อเทียบกับสารมาตรฐานที่มีการรับรอง (NBS standard)

- ข้อควรปฏิบัติ**
- ตรวจสอบขั้นตอนการเตรียมสารละลายตัวอย่าง เพราะอาจสูญเสียสารตัวอย่างไปบ้าง
 - ตรวจสอบความถูกต้องของ calibration curve
 - ใช้ standard addition method

7.13 ปัญหาและข้อแนะนำในการปฏิบัติเมื่อใช้ Vapor Generation Techniques

วิเคราะห์ธาตุที่เกิดสารประกอบไฮไดรด์

ปัญหา ไม่ได้รับสัญญาณที่ภาวะสมดุล

ข้อแนะนำในการปฏิบัติ ปล่อยให้เวลาผ่านไปสักระยะหนึ่งก่อนทำการวัด

ปัญหา สัญญาณที่ภาวะสมดุลเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ

ข้อเสนอแนะในการปฏิบัติ อย่าล้างระหว่างที่ทำการวัดอยู่ เมื่อล้างควรใช้สารละลาย blank ไม่ควรใช้น้ำ

ปัญหา ได้รับสัญญาณน้อยกว่าที่คาดหวัง

ข้อเสนอแนะในการปฏิบัติ การวิเคราะห์ As

– ตรวจสอบดูว่า As (III) ต้องไม่ถูกออกซิไดส์เป็น As (V) ด้วยอากาศ
การวิเคราะห์ Se

– ตรวจสอบดูว่าต้องไม่เติมสารละลาย KI ลงไปในสารละลายตัวอย่าง
ก่อนการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ Bi

– หลีกเลี่ยงไม่ให้มี KI
– ทำให้ระบบสะอาดอย่างทั่วถึง

การวิเคราะห์ Te

– อย่าใช้กรดที่มีความเข้มข้นสูง ควรใช้ความเข้มข้นของกรด HCl
ประมาณ 1 M

การวิเคราะห์ Hg

– หลีกเลี่ยงไม่ให้มี KI
– ทำความสะอาดทั้งระบบถ้าจำเป็น
– ตรวจสอบให้แน่ใจว่า Hg^{2+} อยู่ในสารละลายอย่างเสถียร
– ตรวจสอบ pumping rates (อาจต้องมีการเปลี่ยนท่ออย่างเมื่อจำเป็น)
– ตรวจสอบการวาง quartz cell ให้ตรง

ปัญหา ได้สัญญาณเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา หรือสัญญาณมี noise

ข้อเสนอแนะในการปฏิบัติ – ปล่อยให้เวลาผ่านไปสักระยะหนึ่งก่อนทำการวัด

– ตรวจสอบ pumping rates

ข้อสังเกต สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง vapor generation พอจะรวบรวมได้มีดังต่อไปนี้

1. เมื่อมีไอโอไดด์ (I⁻) ปนอยู่เพียงเล็กน้อย จะทำให้การตอบสนองของการวิเคราะห์ลดลงสำหรับการวิเคราะห์ Hg, Bi และ Te

2. การตอบสนองสำหรับ Bi, Te และ Sn จะลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น

3. การตอบสนองของ Sn จะดีขึ้นเมื่อ stabilize Sn ในสารละลายด้วยกรด tartaric acid เข้มข้น 1%
4. การวิเคราะห์ Hg อาจใช้สารละลาย SnCl_2 หรือสารละลาย NaBH_4
5. Quartz cell มีช่วงเวลา life time ที่แน่นอน
6. ต้องใช้ background corrector โดยเฉพาะเมื่อต้องการวิเคราะห์ธาตุชนิดเดียวที่เกิดไฮไดรด์ แต่รวมอยู่กับธาตุอื่นที่มีความเข้มข้นสูง
7. เมื่อมีปริมาณ Se และ Te มาก ๆ อาจทำให้สัญญาณของปรอทลดลง
8. สำหรับสารละลายตัวอย่างที่ซับซ้อน ควรใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบ standard addition method

การวิเคราะห์อาร์เซนิก (As)

1. สารละลาย As (III) ใน 1 M HCl ไม่ค่อยเสถียร เมื่อความเข้มข้นต่ำกว่าระดับ ppb ทั้งนี้เพราะ As (III) จะถูกออกซิไดส์เป็น As (V) ด้วยอากาศ
2. ในการวัด As (V) ในเชิงปริมาณควรใช้ KI ในสารละลาย NaBH_4
3. กรดไนตริกและสารประกอบ NO_x อาจรบกวนการวิเคราะห์ As
4. พยายามกำจัดสารประกอบ NO_x ให้หมดไป หรือเติมไฮดรอกซิลแอมโมเนียมคลอไรด์เป็นตัวไปทำลาย NO_x

การวิเคราะห์ซีลีเนียม (Se)

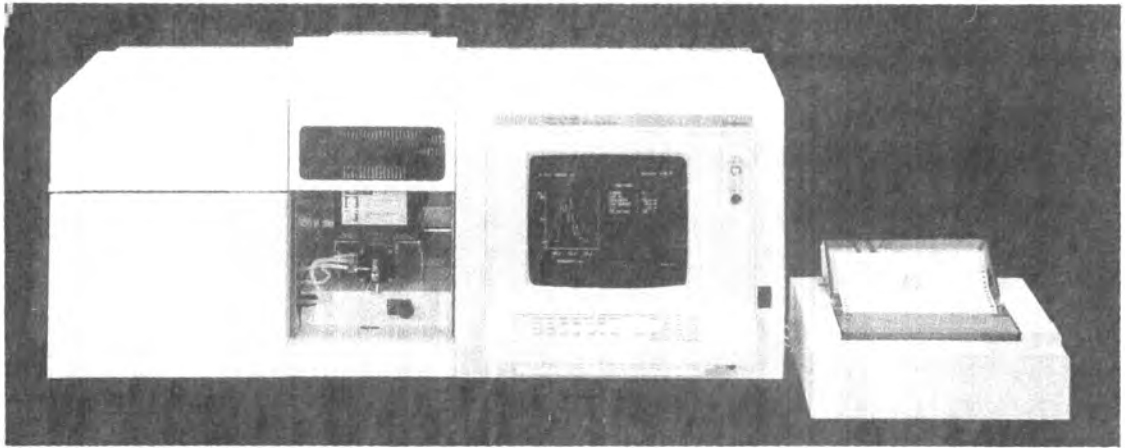
1. สารละลาย Se (IV) ในสารละลาย 7 M HCl จะไม่ค่อยเสถียร เมื่อมีความเข้มข้นต่ำกว่าระดับ ppb
2. สารละลาย Se (IV) ใน HCl เข้มข้น 1 M จะเสถียรดีกว่า และสามารถเก็บไว้ได้ประมาณ 1 สัปดาห์
3. การต้มสารละลาย Se (VI) ในกรด HCl 7 M ให้เดือด แล้วทำให้เย็นก่อนวิเคราะห์ Se จะทำให้ Se (VI) กลายเป็น Se (IV)
4. สารตัวอย่างที่ซับซ้อนจะทำให้ Se อยู่ในสารละลายได้ดีกว่าสารละลายในน้ำธรรมดา

การวิเคราะห์ปรอท (Hg)

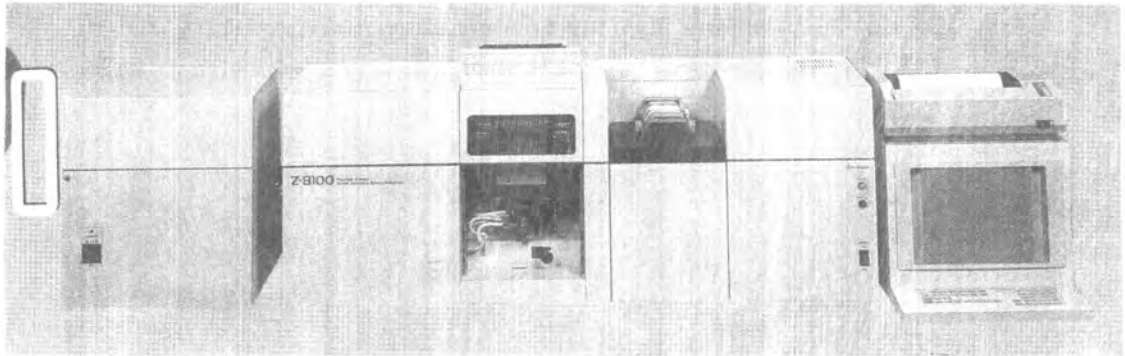
1. ตรวจสอบให้แน่ใจว่าในระบบที่ใช้ไม่มีการปนเปื้อนไอโอไดด์ (I^-) โดยเฉพาะในระบบการแยก (separator) สายพลาสติก (tube) และ quartz cell
2. ตรวจสอบให้แน่ใจว่าสารละลายตัวอย่างนั้นทำให้เสถียรด้วยสารละลาย HNO_3 และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
3. อาจใช้สารละลาย NaBH_4 หรือ SnCl_2 เป็น reducing agent ในการทำให้เกิดอะตอมของปรอท
4. ควรเลือกใช้ SnCl_2 เมื่อ
 - ก. สารละลายตัวอย่างอาจให้ฟองมาก เช่น ของไหลจากสิ่งมีชีวิต
 - ข. สารละลายตัวอย่างที่มีความเข้มข้นสูง ๆ ของธาตุ As, Se, Sb เป็นต้น
 - ค. วิธีการต่าง ๆ ต้องได้รับการยอมรับจาก E.P.A. ก่อน เช่น ใช้ 25% SnCl_2 ใน 20% HCl เป็น reductant แทนการใช้สารละลาย NaBH_4

ต่อไปนี้เป็นเครื่อง atomic absorption spectrophotometers ในระบบต่าง ๆ กันที่มีจำหน่ายและผลิตจากบริษัทที่มีชื่อเสียงของโลก เพื่อใช้ในงานวิจัย งานพัฒนา และงานประจำทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ตลอดจนงานทางการแพทย์

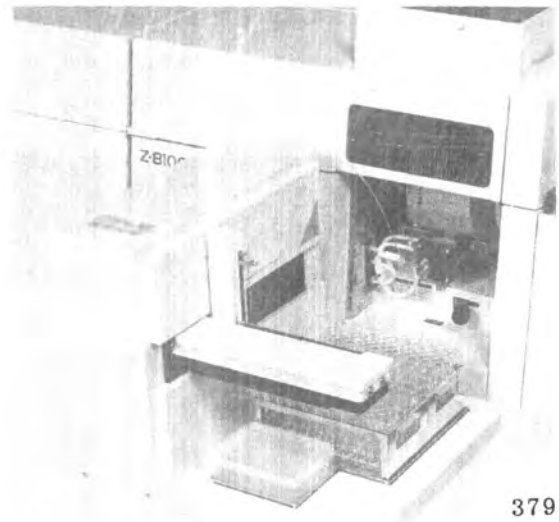
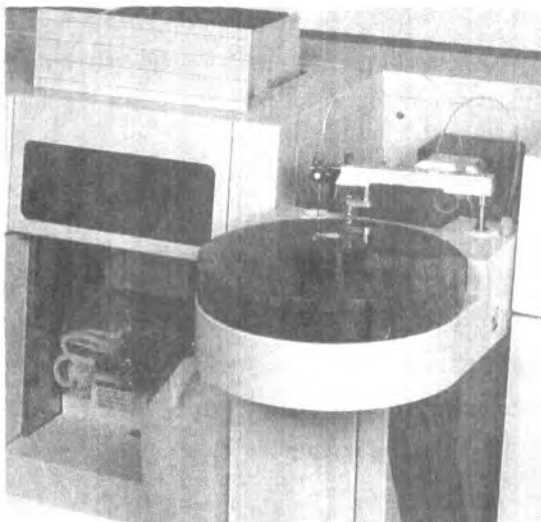
เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัทฮิตาชิ (Hitachi)



เครื่อง Hitachi Polarized Flame Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, model Z-6100 เป็นเครื่องที่สามารถจัดสถานะต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้โดยอัตโนมัติด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ และยังต่อเข้ากับเครื่อง autosampler ได้

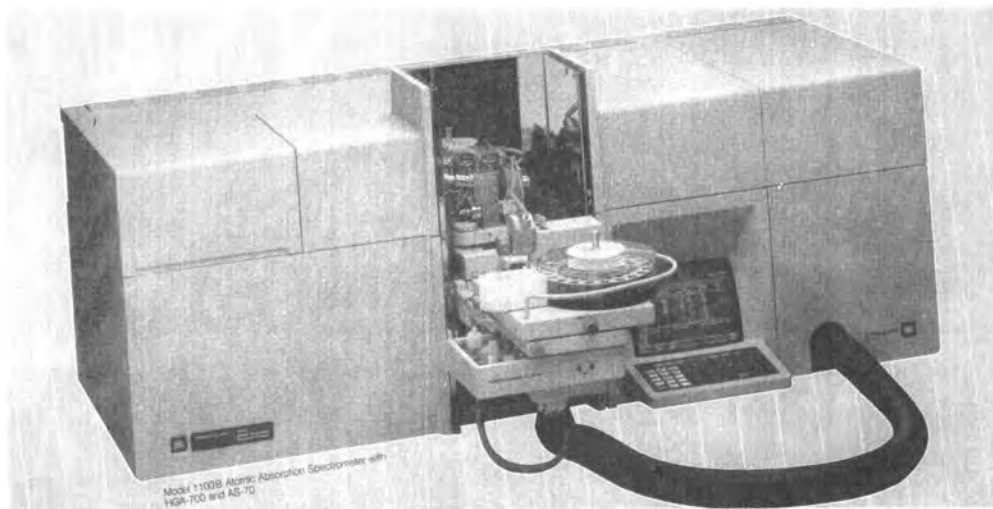


เครื่อง Hitachi Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer ประกอบด้วย Flame Burner และ Graphite Furnace ติดตั้งเรียงกัน ใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมการทำงานของเครื่อง ตลอดจนการคำนวณผลการวิเคราะห์

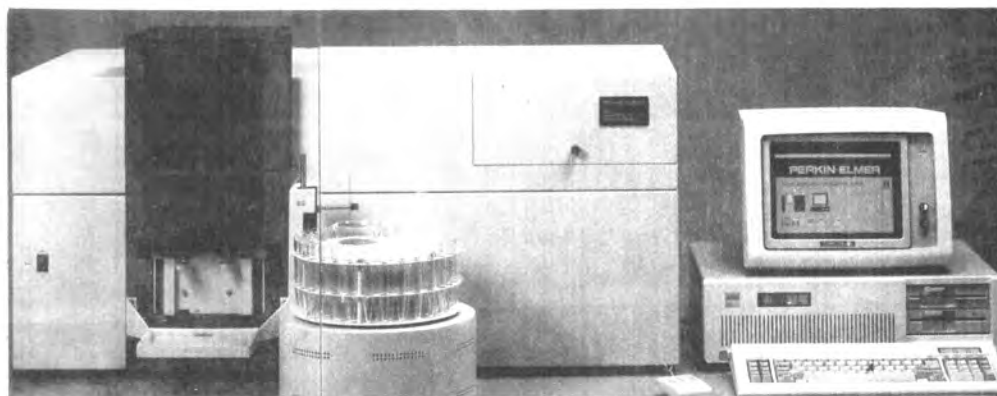


แสดงลักษณะของเครื่องที่ต่อเข้ากับ autosampler ที่ใช้กับ Flame atomizer และใช้กับ graphite atomizer

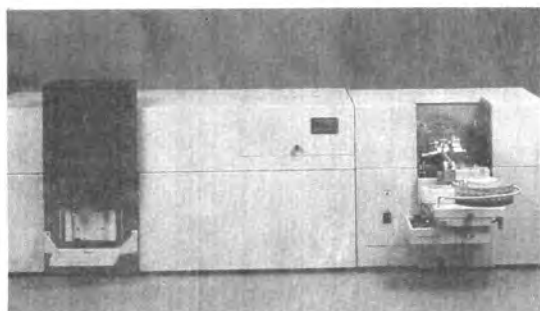
เครื่อง Atomic Absorption Spectrometers ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer Corp. Analytical Instruments



เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model 1100 B เมื่อติดตั้ง graphite furnace, model HGA-700 ซึ่งใช้คอมพิวเตอร์ควบคุม furnace และ autosampler และใช้ STPF technology สำหรับหาปริมาณธาตุชนิด Interference-free

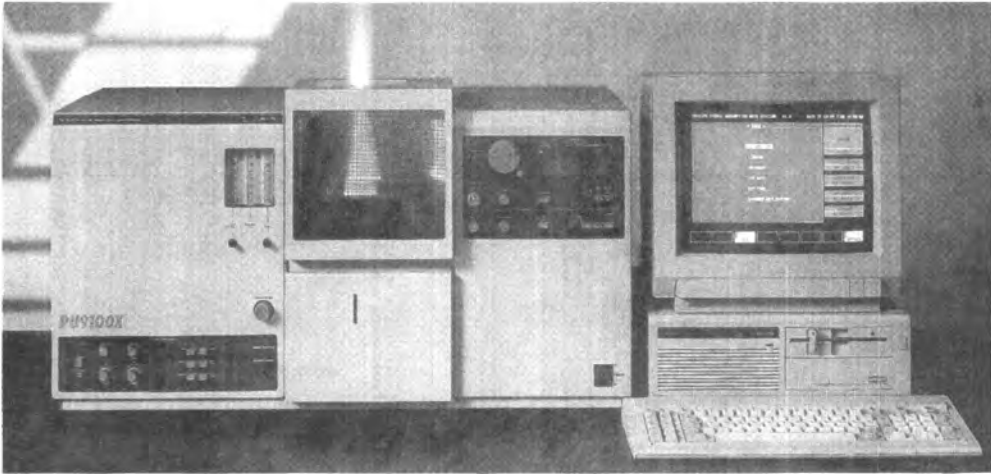


เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model 5100 PC, ซึ่งเป็น automated system สำหรับ flame, furnace และ mercury/hydride sampling โดยควบคุมระบบและประมวลผลการวิเคราะห์ด้วยคอมพิวเตอร์

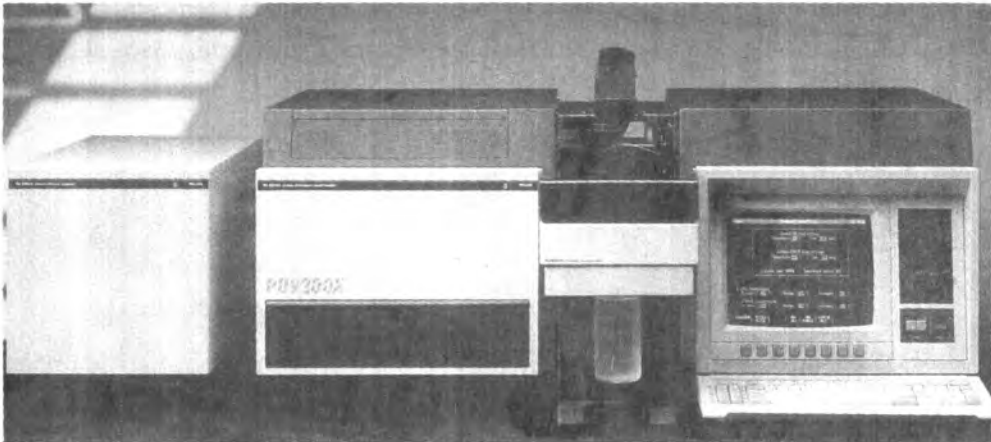


เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model Zeeman/5100 PC. เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ที่มี background สูงๆ และสามารถใช้ร่วมกับ model 5100 PC ได้ด้วย โดยใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมระบบเช่นเดียวกัน

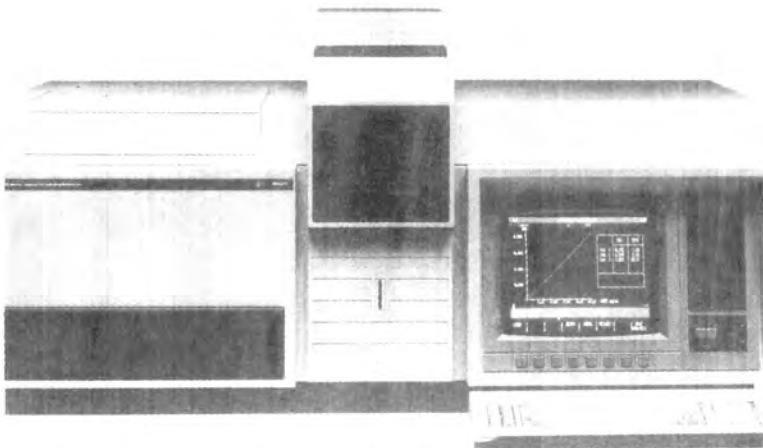
เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัทฟิลิปส์



เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model PU 9100X สามารถติดตั้งได้ทั้ง flame, furnace หรือ vapor AA ได้

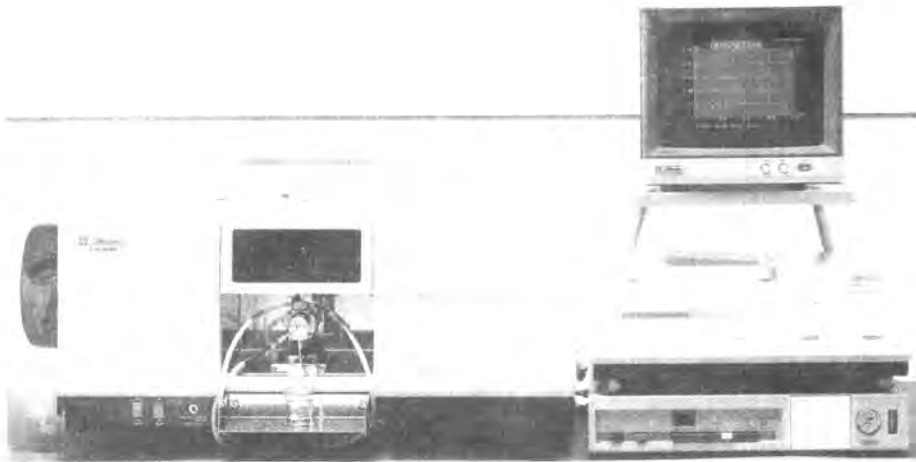


เครื่อง Automatic AA Spectrometer, model PU 9200X สามารถเลือกใช้ flame หรือ furnace ที่ต่อเข้ากับ autosampler ได้ มี software สำหรับทำ automation

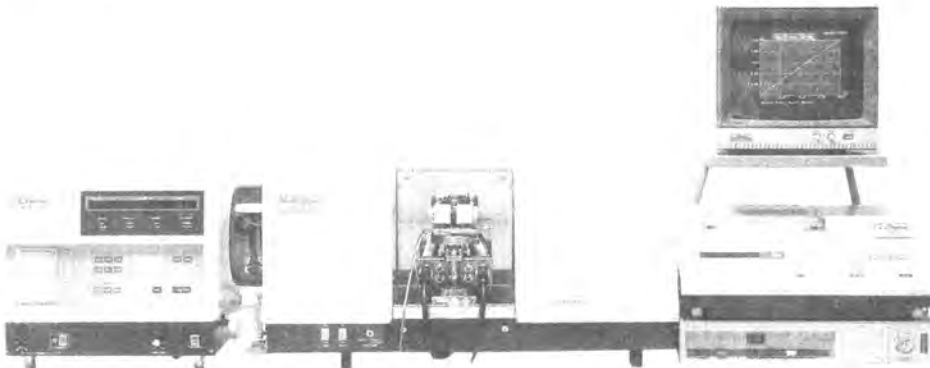


เครื่อง PU 9400 Series-Automatic Multi-Element AAS และสามารถติดตั้ง automatic furnace และ auto-sampler ได้ด้วย

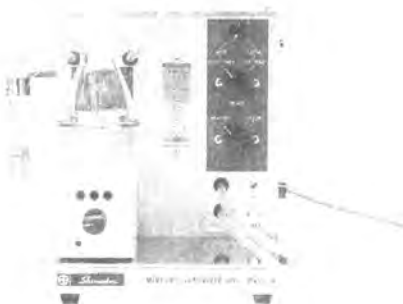
เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometers ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ทั้งชนิด Flame และ Flameless System



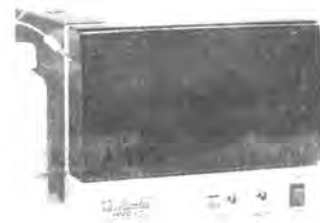
เครื่อง Atomic Absorption/Flame Emission Spectrophotometer, model AA-680 เป็นเครื่องที่สามารถเลือกใช้ parameters ต่าง ๆ ที่ดีที่สุดได้โดยอัตโนมัติในการหาปริมาณของธาตุได้ถึง 61 ธาตุ โดยผ่าน keyboard มีระบบ safety gas control ใช้ 14" color CRT แสดงข้อมูลต่าง ๆ และสามารถต่อเข้ากับ autosampler และ graphite furnace atomizer



เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer, model AA-680 ที่ติดตั้ง graphite furnace atomization และสามารถใช้ร่วมกับ mercury vaporizer unit และ hydride vapor generator ด้วยได้



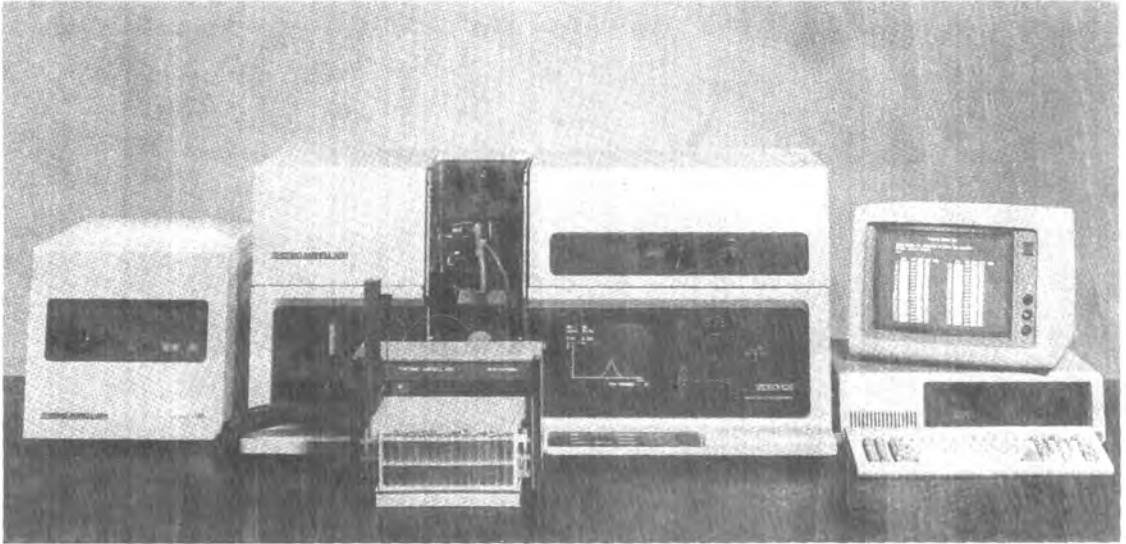
เครื่อง Mercury Vaporizer



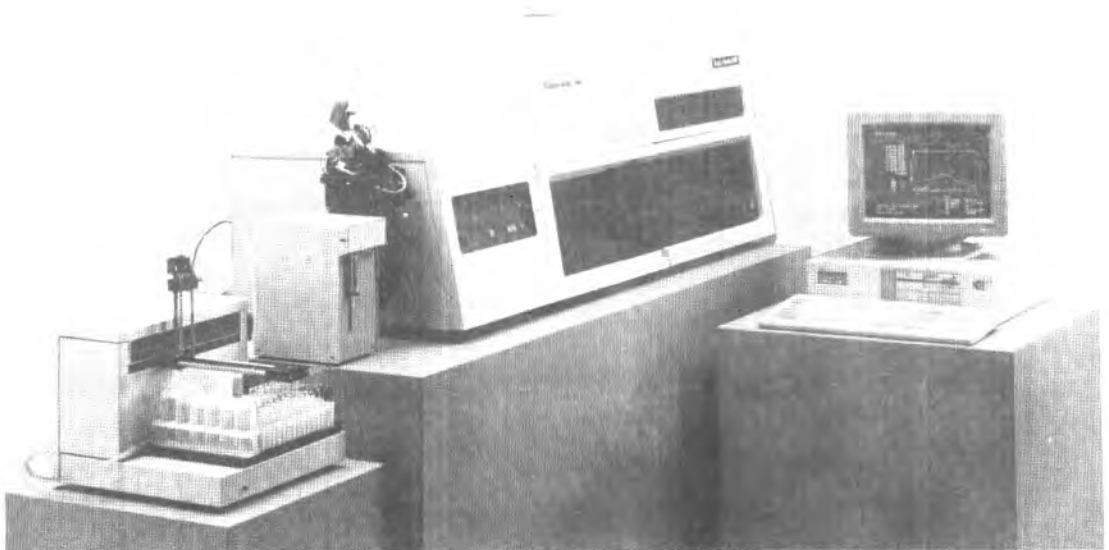
Hydride Vapor Generator

เครื่อง Hydride Vapor Generator

เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท Thermo Jarrell Ash Corporation

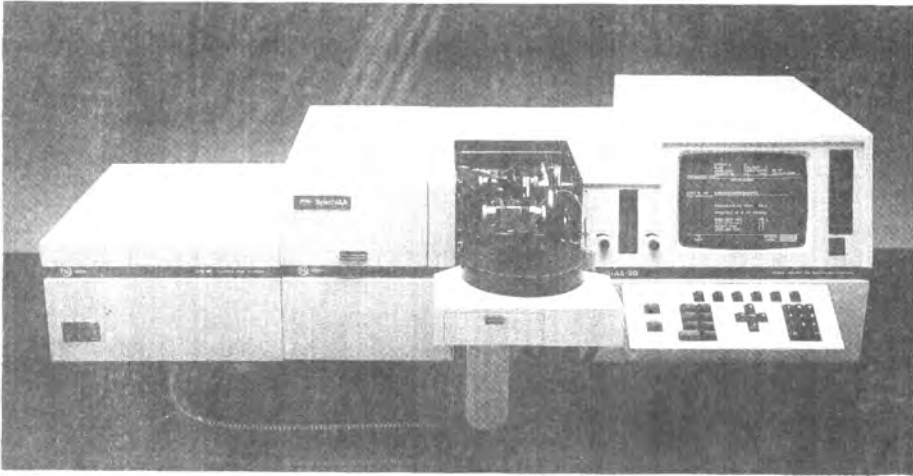


เครื่อง Flame/Furnace AA, model The Video E/CTF 188 เป็นแบบ Smith-Hieftje background correction และต่อเข้ากับ Autosampling System ควบคุมเครื่องและประมวลผลด้วย IBM-Based ADS-200 Data System

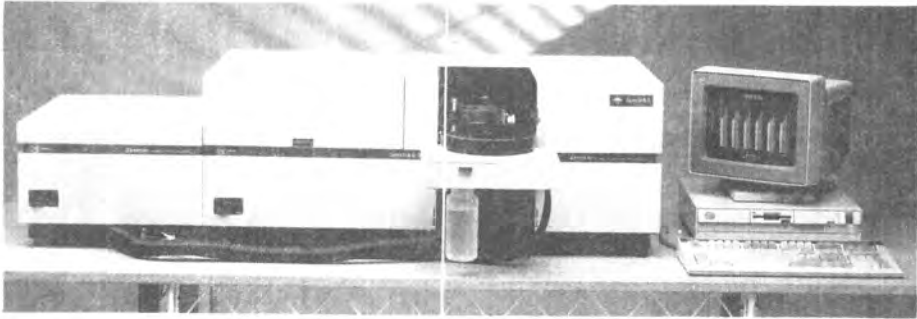


เครื่อง Automated Atomic Absorption Spectrometer, model Smith-Hieftje 8000 เครื่องนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งแบบ automated simultaneous และ sequential ได้มากกว่า 16 ธาตุ โดยใช้คอมพิวเตอร์และ software ของ ThermoSPEC ควบคุมเครื่องและประมวลผล

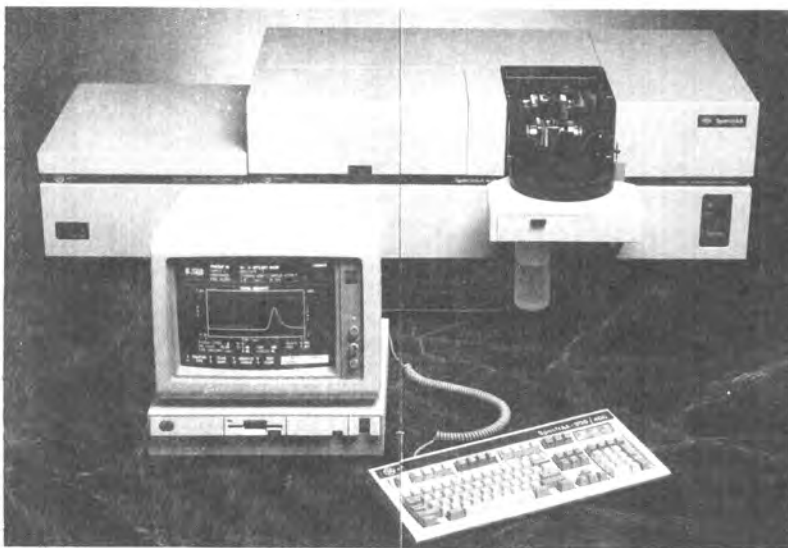
เครื่อง Atomic Absorption Spectrometers (AAS) ผลิตโดยบริษัท Varian



เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model SpectrAA-20 ชนิด double beam ซึ่งทำ automation ได้กับ flame, furnace และ hydride analysis



เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model Spectr AA-300/400 Zeeman ที่ใช้คอมพิวเตอร์ IBM PS/2 model 30 สามารถทำ automated multi-element analysis ได้



เครื่อง Atomic Absorption Spectrometer, model Spectr AA-300/400 ที่ควบคุมและประมวลผลการวิเคราะห์ด้วย IBM, model 30 ทำ multi-element analysis, automated sampling for flame, furnace และ hydride analysis, Advanced atomization

บรรณานุกรม

1. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3rd Edition. Saunders College Publishing, Japan, 1985.
2. G.D. Christian and J.E. O' Reilly, "Instrumental Analysis" 2nd Edition. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986.
3. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis" Mc Graw-Hill Book Co., N.Y., 1987.
4. Ramond Chang, "Basic Principles of Spectroscopy" Mc Graw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1971.
5. S.S.M. Hassan, "Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry" Halsted Press a division of John Wiley & Sons, N.Y., 1984.
6. H.H. Willard, L.L. Merritt and J. Dean, "Instrumental Methods of Analysis" 4th Edition. D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y.
7. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 3rd Edition. Mc Graw-Hill Book Co., N.Y.
8. J. Sanders, "Modern Application and Techniques in Spectroscopy" Varian Asian Seminar Series.
9. K. Brodie, "Seminar on Recent Developments on AAS and Its Analytical Techniques" Varian Techtron Pty. Australia, 1988.
10. P. Liddell, N. Athanasopoulous and R. Grey, "The Effect on Background Correction Speed on the Accuracy of Atomic Absorption Measurements" A.A. Applications GBC. Scientific Equipment Pty. Ltd.
11. K.G. Brodie, "Atomic Absorption Spectroscopy" Asian Seminar Series. 1980, Varian Techtron Pty. Ltd. Australia.
12. Laboratory Instrumentation, "Spectroscopy" Series III, Volume II. International Scientific Communications, Inc. Connecticut USA.
13. National Institute For Metallurgy, South Africa, "Interference Effects Encountered in AAS" Printed and Distributed by Varian Techtron Pty. Ltd., 1978.
14. P.J. Whiteside, "An Introduction to Atomic Absorption Spectrophotometry" Published by Pye Unicam Ltd., 1979.
15. J.J. Sotera and H.L. Kahn, "Background Correction in AAS" International Laboratory, 24–27 May 1983.