

บทที่ 8

อิมิสชันสเปกโทรสโกปี (Emission Spectroscopy)

อิมิสชันสเปกโทรสโกปีนั้น เป็นวิธีการวิเคราะห์อีกอย่างหนึ่ง โดยอาศัยหลักการทำให้สารที่วิเคราะห์ เปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นด้วยกระบวนการที่เหมาะสม การกระทำเช่นนี้จะทำให้ สารที่จะวิเคราะห์นั้นสามารถเปล่งแสง หรือรังสี หรือสเปกตรัมออกมา ซึ่งจะอยู่ในช่วงของยูวี-วิสิเบิล และมีลักษณะเฉพาะตัว สามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ในการวิเคราะห์ได้

อิมิสชันสเปกโทรสโกปีอาจแบ่งออกได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

1. Molecular Emission เป็นการเปล่งแสงหรือสเปกตรัมจากโมเลกุลของสาร ซึ่งแสงที่เปล่งออกมานั้นจะอยู่ในช่วงของยูวี-วิสิเบิล ดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 6 เรื่องการรบกวนแสงและการเรืองแสงของโมเลกุล
2. Atomic Emission เป็นการเปล่งแสงหรือสเปกตรัมจากอะตอม หรือไอออนของธาตุ และแสงที่เปล่งออกมานั้นก็อยู่ในช่วงของยูวี-วิสิเบิล ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในบทนี้

ในปัจจุบัน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ก้าวหน้ามาก สามารถทำได้รวดเร็วทั้งทางคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ และวิเคราะห์ได้หลาย ๆ ธาตุ 25-40 ธาตุ ในขณะเดียวกัน (simultaneous multielements analysis) โดยใช้เวลาไม่ถึงนาที สารตัวอย่างจะอยู่ในรูปของของแข็งจะเป็นผงหรือเป็นก้อนก็ได้ ของเหลวหรือแก๊ส สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสิ้น

8.1 หลักการและทฤษฎี (Principles and Theory)

Saha ได้เสนอแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับการไอออไนเซชันด้วยความร้อนโดยใช้ "law of mass action" เมื่อ A เกิดไอออไนเซชันดังสมการ



ค่าสมดุลคงที่ (equilibrium constant) ของการเกิดไอออไนเซชันที่สัมพันธ์กับองศาอิสระ แสดงให้เห็นได้ ดังสมการข้างล่างนี้ ซึ่งเรียกว่า Saha relationship

$$K_A = \frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = \frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_{A^+}}{Z_A} e^{-E_{A^+}/kT} \quad \text{-----(8.1)}$$

- เมื่อ K_A = Saha equilibrium constant
 n_e = number density of electrons (cm^{-3})
 n_{A^+} = number density of ions (cm^{-3})
 n_A = number density of atoms (cm^{-3})
 Z_{A^+} = partition function of the ion
 Z_A = partition function of the atom
 E_A = ionization energy of the atom
 k = Boltzmann constant
 h = Planck's constant
 m = mass of electron

สำหรับเทอมแรกในสมการ 8.1 เป็น total partition function และตัวเลข 2 นั้นได้มาจากผลรวมของ spin states

ในทางปฏิบัติ Saha relationship ทำให้ง่ายขึ้น เป็นสูตรของ Saha เมื่อความดันเป็น 1 บรรยากาศ คือ

$$\frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = (4.83 \times 10^{15}) T^{3/2} \frac{Z_{A^+}}{Z_A} 10^{(-5040 V_A / T)} \quad \text{-----}(8.2)$$

- เมื่อ V_A = ionization potential ของอะตอมเป็นอิเล็กตรอนโวลท์ (eV)
 kT = $0.861 \times 10^{-4} T$ eV/K
 $e^{-E_{\text{ion}}/kT}$ = $e^{(-0.4343 V_A / 0.861 \times 10^{-4} T)}$
= $10^{(-5040 V_A / T)}$

ตัวอย่าง จงหาเปอร์เซ็นต์การไอออไนเซชันของ Ca (1S_0) เป็น Ca^+ ($^2S_{1/2}$) ด้วยอาร์ค (arc) ที่อุณหภูมิ 6,000 K โดยให้ electron density เป็น $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

วิธีทำ

Ionization potential ของ Ca = 6.09 eV

$$\begin{aligned} \therefore 10^{(-5040 V_A / T)} &= 10^{(-5040 \text{ eV}^{-1} \text{K})(6.09 \text{ eV}) / 6000 \text{ K}} \\ &= 10^{-5.12} \end{aligned}$$

จะต้องหาค่า partition function แต่ละค่าในเทอมแรกให้ได้

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_j g_j e^{-(E_j/kT)} \\ &\approx g_0 \end{aligned}$$

เมื่อ g_j = statistical weight ของระดับที่ j มีพลังงาน E_j ซึ่งสูงกว่าสถานะพื้น

$$\frac{Z_{A^+}}{Z_A} = \frac{g_{A_0^+}}{g_{A_0}} = \frac{(2J+1)_{A^+}}{(2J+1)_A}$$

$$= \frac{|2(0 + \frac{1}{2}) + 1|}{|2(0 + 0) + 1|} = 2$$

$$\frac{n_e n_{A^+}}{n_A} = (4.83 \times 10^{15})(6000)^{3/2} (2)(10^{-5.12})$$

$$= 3.4 \times 10^{16}$$

$$\frac{n_{A^+}}{n_A} = (3.4 \times 10^{16})(1.0 \times 10^{-17})$$

$$= 0.34 = \text{degree of ionization}$$

$$= \alpha$$

$$\therefore \text{เปอร์เซ็นต์การแตกตัวเป็นไอออน} = \frac{N_{A^+} + (100)}{n_A + n_{A^+}}$$

$$= \frac{0.34 n_A (100)}{n_A + 0.34 n_A}$$

$$= 25.4 \%$$

ดังนั้น การใช้อาร์ก (arc discharge) ซึ่งกระตุ้นอุณหภูมิ จะอยู่ประมาณ 4,000–7,000 K จะทำให้เกิดเป็นไอออนได้อย่างน้อย 0.01–0.1%

ในการหาความเข้มของสเปกตรัมที่เกิดจาก Ca^0 และ Ca^+ ซึ่งให้เป็น $Ca(I)$ และ $Ca(II)$ สามารถคำนวณได้จากสมการทั่วไป คือ

$$I = N \frac{hc}{\lambda} g A \frac{1}{Z_m} e^{(-E_{exc}/kT)} \quad \text{-----}(8.3)$$

เมื่อ I = ความเข้มของแสงที่เปล่งออกมามีหน่วยเป็น erg-sec./cm³-steradian

N = number density of the species

h = Planck's constant (erg-sec)

c = velocity of light (cm/sec)

λ = wave length of the transition (cm)

g = สภาพเสื่อมคลาย (degeneracy) ของ upper state

A = transition probability (sec⁻¹)

Z_m = partition function

E_{exc} = excitation potential (eV เมื่อ k เป็น eV/K)

ถ้าจะคำนวณหาความเข้มของแสงที่เปล่งออกมาจากอะตอม (I_0) และจากไอออน (I^+) สามารถทำได้ โดยการแทนค่าต่าง ๆ เข้าไปในสมการที่ 8.3 โดยแทนค่า N ด้วย n_{Λ^+} เมื่อเป็นไอออน และแทนด้วย n_{Λ} เมื่อเป็นอะตอม ค่า transition probability (A) นั้นได้จากตาราง [1] สำหรับค่า partition functions สามารถคำนวณได้ดังแสดงในตัวอย่างข้างต้น ในทางปฏิบัติ ความจำเป็นที่ต้องทราบ density ของจำนวน upper state (N) จะจำกัดการคำนวณหาความเข้มสัมบูรณ์ของแสงที่เปล่งจากแหล่งกำเนิด จำนวน density ของแต่ละ species จะมีมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับความสามารถในการเปลี่ยนสารตัวอย่างจริง ๆ ให้เป็นอะตอมที่เป็นไอ ซึ่งยังขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ทำ แหล่งที่ใช้กระตุ้น และวิธีการที่นำสารตัวอย่างใส่เข้าไป สำหรับงานวิจัยที่จะนำไปใช้ประโยชน์ จำนวน density สามารถจะหาและวัดได้ แต่ในการวิเคราะห์ทางสเปกโทรเคมีกัลเทคนิคนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงที่เปล่งออกมากับจำนวน density ของ species จะเป็นปฏิภาคกับความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ ดังนั้น จากการใช้สารมาตรฐานที่ทราบและมีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ใส่เข้าไปในแหล่งกระตุ้น (excitation source) แล้ววัดความเข้มของแสงที่เปล่งออกมา ก็จะหาความสัมพันธ์ที่ต้องการได้

สำหรับการใช้กระแสไฟฟ้าเป็นแหล่งกระตุ้น เมื่ออยู่ในสมดุลทางความร้อน (thermal equilibrium) กระบวนการแตกตัวการกระตุ้นและการแตกตัวเป็นไอออนสามารถคิดได้เหมือนกับแก๊สผสม หรือพลาสมาที่อยู่ในเตาเผา ณ อุณหภูมิเดียวกัน ปริมาณของอะตอมที่ถูกกระตุ้นและที่แตกตัวเป็นไอออนสามารถอธิบายได้ด้วย Maxwell-Boltzman distribution law ดังสมการ 8.2 และความสัมพันธ์ของ Saha ในสมการที่ 8.1 ความเร็วของอิเล็กตรอนกำหนดได้ด้วย Maxwell distribution และการแตกตัวกำหนดได้ด้วยความสัมพันธ์ของสมดุลเคมีทั่ว ๆ ไป สภาวะนี้เรียกว่า local thermodynamic equilibrium (LTE)

ในการปล่อยประจุไฟฟ้า (electrical discharge) เช่น การใช้ spark ถือว่าเป็นการเกิดชั่วคราวในธรรมชาติ (transient in nature) หรือการปล่อยประจुरु่งแสง (glow discharge) หรือการปล่อยไมโครเวฟ (microwave discharge) นี่เป็นการทำงานในความกดดันของบรรยากาศที่ต่ำ (subatmospheric) หรือความถี่สูงมาก ๆ ในกรณีอย่างนี้ สมดุลที่บ่งบอกลักษณะเฉพาะว่าเป็น thermal atmospheric discharge จะไม่เกิดขึ้น นั่นคือ Boltzmann distribution และความสัมพันธ์ของ Saha จะใช้อธิบายไม่ได้ในทางปฏิบัติที่เป็นการแสดงให้เห็นว่าการกระตุ้นด้วยแหล่งกระตุ้นอย่างหนึ่งจะทำให้เกิดความเข้มของสเปกตรัมแตกต่างไปเมื่อใช้แหล่งกระตุ้นอีกอย่างหนึ่ง เช่น การใช้ spark discharge จะแตกต่างอย่างชัดเจนกับการใช้ arc

อะตอมมิโกมิสชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Emission Spectroscopy, AES)

อาจแบ่งออกได้เป็น 2 พวก คือ

1. ใช้เปลวไฟ (flame) ทำให้ตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอม (atomization) และเกิดการกระตุ้น (excitation) และโดยทั่วไปมักจะใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นสารละลาย

2. ใช้ nonflame ซึ่งเป็นพวกปล่อยประจุไฟฟ้า (electrical discharge) เช่น DC arc, AC spark, RF plasma เป็นต้น สำหรับ arc หรือ spark นั้นสามารถใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้ดี และ

ใช้ทำ multielemental analysis ได้ด้วย ส่วน RF plasma เหมาะที่จะใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นสารละลาย

เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พวกที่สองนี้ใช้ได้กว้างขวางมากกว่าพวกที่หนึ่ง เพราะใช้อุณหภูมิสูงกว่ามาก อย่างไรก็ตาม วิธีเหล่านี้ก็มีข้อดีข้อเสียด้วยกันทั้งนั้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การนำไปใช้ประโยชน์ ชนิดของตัวอย่าง จำนวนตัวอย่าง ปริมาณของตัวอย่าง สภาพแวดล้อมที่ต้องการ และข้อมูลต่าง ๆ ที่ต้องการ เป็นต้น

วิธีวิเคราะห์ทาง Atomic Emission Spectroscopy นั้น จะต้องประกอบด้วยสิ่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ คือ

1. ทำสารตัวอย่างให้เป็นอะตอม (atomization) แล้วอะตอมนั้นจะถูกกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเปล่งแสง (กระบวนการทั้งสองนี้จะเกิดติดต่อกันไปใน atomization-excitation source)
2. แสงที่มีลักษณะเฉพาะจะเปล่งออกมาเป็นสเปกตรัม ซึ่งแยกออกจากกันด้วยระบบการแยกที่เหมาะสม ความเข้มของแสงจะถูกวัดด้วยระบบการวัด (detection system) ซึ่งเป็นสเปกโตรมิเตอร์
3. ความเข้มของแสงที่วัดได้จะนำไปเปรียบเทียบกับความเข้มของแสงจากสารมาตรฐาน เพื่อหาความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่าง ถ้าใช้อุณหภูมิสูงในการกระตุ้น ความเข้มของแสงจะยิ่งมากขึ้น แต่การเกิดไอออนในแซซันก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และทำให้สเปกตรัมที่ได้มีความซับซ้อนยิ่งขึ้น เมื่อเป็นเช่นนี้สเปกโตรมิเตอร์ควรจะต้องเป็น high resolution

8.2 แหล่งของการกระตุ้น (Excitation Sources)

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง atomic emission spectroscopy นั้น แหล่งที่ใช้เป็นตัวกระตุ้นจะทำหน้าที่ทั้งทำให้เป็นอะตอมและกระตุ้นแบ่งออกได้เป็น 2 พวก พวกที่ใช้เปลวไฟ กับอีกพวกหนึ่งใช้การปล่อยประจุไฟฟ้า (electrical discharge) ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

การกระตุ้นด้วยเปลวไฟ (Flame)

การกระตุ้นอะตอมของธาตุด้วยเปลวไฟนั้นเป็นวิธีเก่าสมัย Kirchoff และ Busen แต่ปัจจุบันก็ยังใช้กันอยู่อย่างกว้างขวาง ซึ่งเปลวไฟที่ใช้ก็มีหลายชนิด และตะเกียง (burner) ก็มีการออกแบบกันไปต่าง ๆ อุณหภูมิของเปลวไฟจะอยู่ในช่วง 2,000–3,000 K จึงจะเหมาะที่จะใช้ในทางเคมีวิเคราะห์

การใช้เปลวไฟมีข้อจำกัดที่สำคัญ ๆ อยู่บ้าง คือ

1. จะทำให้อุณหภูมิของเปลวไฟสูงกว่า 3,000 K ด้วยเชื้อเพลิงนั้นค่อนข้างทำได้ยาก ดังนั้น หลาย ๆ ธาตุเปลวไฟจึงไม่สามารถกระตุ้นได้
2. ถ้าสภาพแวดล้อมเปลวไฟมีสารที่ไวต่อปฏิกิริยา จึงอาจเกิดปฏิกิริยาได้สารประกอบที่แตกตัวยาก
3. เปลวไฟทำให้เกิด background สูง โดยมีแถบสเปกตรัมของ OH band ซึ่งอยู่ระหว่าง (3,000–3,500 Å) นอกจากนี้ยังมีสเปกตรัมของ C⁺, CN และ CH เมื่อใช้ไฮโดรคาร์บอนเป็นเชื้อเพลิง

ในตารางที่ 8.1 แสดงถึงเปลวไฟที่ใช้กันโดยทั่วไป และอุณหภูมิที่ได้นั้นก็เป็นอุณหภูมิโดยประมาณเท่านั้น เพราะอุณหภูมิที่แน่นอนจะเป็นเท่าใดขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์หลายอย่าง เช่น วิธีที่ใช้วัด บริเวณที่วัด หรือ อัตราการผสมของเชื้อเพลิงกับออกซิเจน เป็นต้น

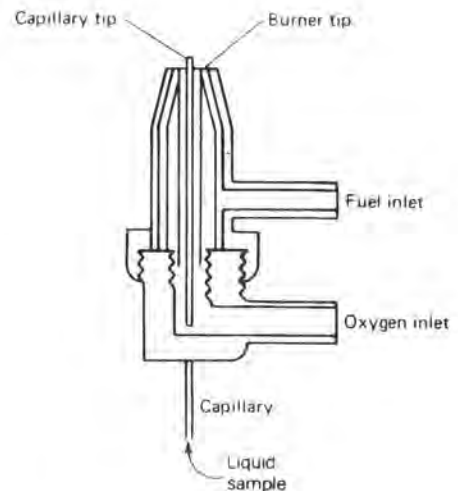
ตารางที่ 8.1 แสดงเชื้อเพลิงและออกซิแดนท์ที่ใช้ทำเปลวไฟ

เชื้อเพลิง	ออกซิแดนท์	ช่วงอุณหภูมิ (K) โดยประมาณ
H ₂	O ₂	2,600 – 3,000
H ₂	air	2,100 – 2,300
C ₂ H ₂	O ₂	2,800 – 3,300
C ₂ H ₂	air	2,300 – 2,500
C ₂ H ₂	N ₂ O	2,700 – 3,100
Propane	O ₂	2,600 – 3,000
Propane	air	2,000 – 2,200

Burners ที่ใช้ใน Flame Emission Spectroscopy นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ

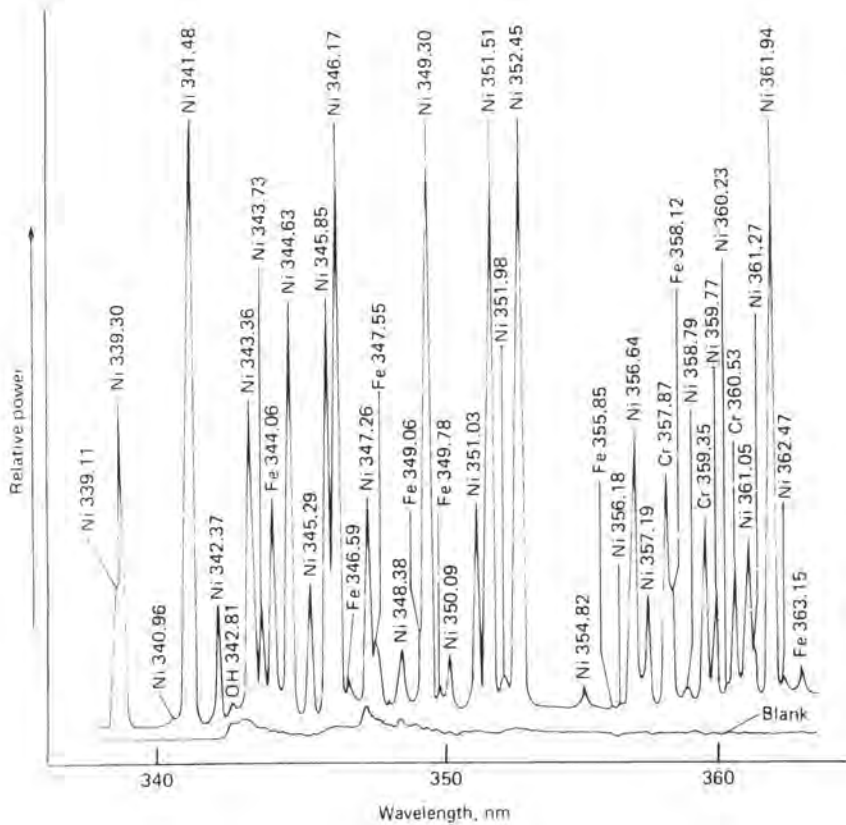
1. ประเภทที่สารละลายตัวอย่างถูกฉีดเข้าไปในเปลวไฟโดยตรง (direct injection หรือ total-consumption) แก๊สเชื้อเพลิงและออกซิแดนท์จะผสมกันภายนอก burner และสารละลายจะฉีดเข้าไปตรงกลาง burner แบบนี้ค่อนข้างมีเสียงดัง แต่ปลอดภัยดังรูปที่ 8.1

2. ประเภทที่ใช้สารละลายฉีดให้เป็นฝอยเข้าไปผสมกับออกซิแดนท์ (premixed หรือ chamber type) แล้วจึงจะเข้าไปในเปลวไฟ ดังแสดงในรูปที่ 7.9 ในบทที่ 7 สำหรับเปลวไฟประเภทนี้จะไม่มีความดัง background ต่ำ ซึ่งจะช่วยให้ขีดความสามารถในการตรวจวัดดีขึ้น



รูปที่ 8.1 แสดงลักษณะของ burner ประเภท direct injection หรือ total-consumption

ลักษณะสเปกตรัมของ flame emission ดังแสดงในรูปที่ 8.2 ซึ่งได้จากตัวอย่างซึ่งประกอบด้วย ธาตุแตรนซีซัน



รูปที่ 8.2 แสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยธาตุแทรนซิชัน Fe 600 ppm Ni 600 ppm และ Cr 200 ppm โดยใช้ oxyhydrogen flame

8.3 ลักษณะขององค์ประกอบของเครื่อง Flame Emission Spectrophotometer

จะมีลักษณะเหมือนกับเครื่อง atomic absorption spectrophotometer ทุกประการ เพียงแต่เครื่องชนิดนี้ไม่ต้องมี hollow cathode lamp เท่านั้น และแทนที่จะวัดสัญญาณเป็นแอมป์หรือแวนซ์ ก็วัดเป็นความเข้มของแสงที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น โดยเฉพาะของธาตุที่ทำการวิเคราะห์ ตารางที่ 8.2 แสดงความยาวคลื่นของแสงที่เกิดขึ้นจากธาตุต่าง ๆ ที่ถูกกระตุ้น และขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limit) ที่ใช้ในการวิเคราะห์

ตารางที่ 8.2 แสดงความยาวคลื่นของ emission line และ detection limits ที่ได้จาก $N_2O-C_2H_2$ flame (E.E. Pickett and S.R. Kortyohann, Spectrochim. Acta. 23B 235 (1968))

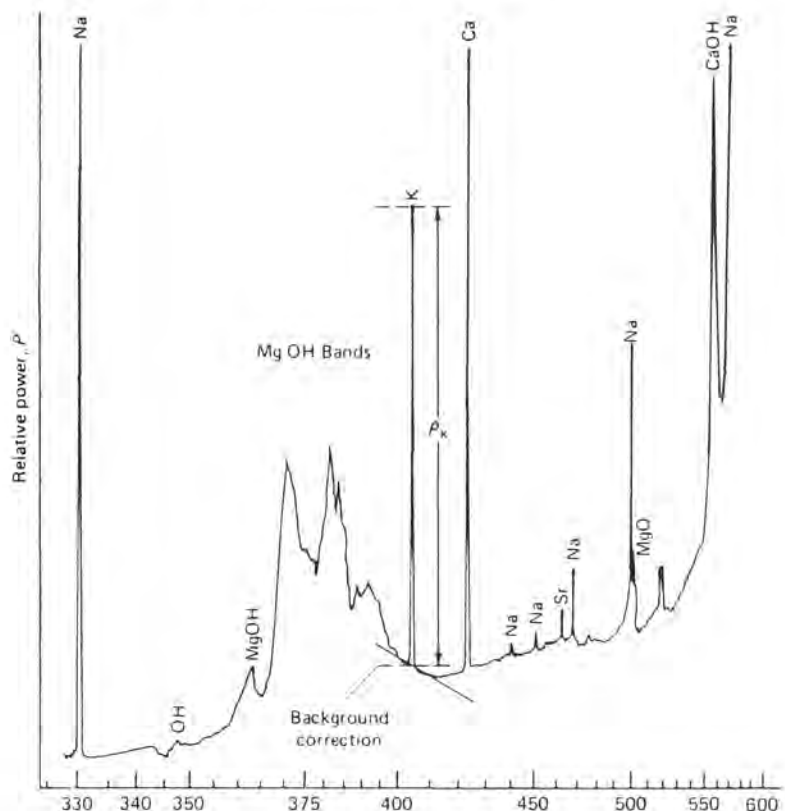
ธาตุ	ความยาวคลื่น (nm)	Detection Limit ($\mu\text{g/mL}$)
Al	396.2	0.01
Ag	328.1	0.02
Au	267.6	0.5
Ba	553.6	0.002
Be	234.9	40.0
Ca	422.7	0.0001
Cd	326.1	2.0
Co	345.4	0.05
Cr	425.4	0.005
Cu	327.4	0.01
Fe	372.0	0.05
Ga	417.2	0.01
Ge	265.1	0.50
In	451.1	0.005
La	579.1	2.0
Li	670.8	0.00003
Mg	285.2	0.005
Mn	403.1	0.005
Mo	390.3	0.1
Nb	405.9	0.10
Ni	341.5	0.03
Pb	405.8	0.2
Pd	363.5	0.05
Pt	266.0	2.0
Re	346.1	0.2
Sc	402.0	0.03
Sn	284.0	0.3
Sr	460.7	0.0002
Ti	399.9	0.2
Tl	535.1	0.02
V	437.9	0.01
W	400.9	0.5
Y	407.7	1.0
Zr	360.1	3.0

8.4 การแทรกสอด (Interferences)

การแทรกสอดหรือตัวรบกวนของเทคนิค flame emission spectroscopy นั้น มีลักษณะเช่นเดียวกับ atomic absorption spectroscopy (ดูบทที่ 7 ข้อ 7.8) สิ่งรบกวนหรือเกิดการแทรกสอดอย่างมากนั้นมาจาก 2 สาเหตุ 4 ประการด้วยกัน

8.4.1 การแทรกสอดของเส้นสเปกตรัม (Spectral Line Interference) การแทรกสอดนี้เกิดจากการ overlapping ของ atomic absorption peaks ซึ่งเส้นสเปกตรัมต่างกันไม่เกิน 0.1 \AA โดยที่โมโนโครเมเตอร์แยกไม่ออก ดังแสดงในรูปที่ 8.3 ซึ่งแสดงลักษณะของสเปกตรัมของธาตุแทรนซิชัน จะเห็นว่ามียูหลายพีกที่ไม่สามารถแยกได้ การวิเคราะห์จะต้องระวังเพราะมีการแทรกสอดเกิดขึ้น

8.4.2 การแทรกสอดของแถบสเปกตรัม (Band Interference) โดยทั่วไปการเกิดเส้นสเปกตรัมมักจะทับกันเสมอ กับแถบสเปกตรัมที่เกิดจากออกไซด์หรือโมเลกุลจากสารตัวอย่าง และแก๊สที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือออกซิแดนซ์ ดังรูปที่ 8.3 การทำ background correction โดยการ scan สเปกตรัมทั้ง 2 ด้านของพีกสัก 2-3 nm เพื่อหา base line สำหรับนำไปลบออกจากความสูงพีก



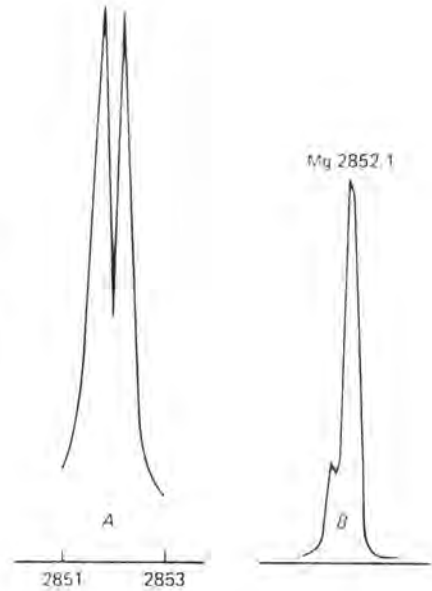
รูปที่ 8.3 แสดง flame emission spectrum ของน้ำเกลือ และแสดงวิธีการทำ background correction ด้วย

8.4.3 การแทรกสอดทางเคมี (Chemical Interferences) การแทรกสอดใน flame emission นั้นจะเกิดขึ้นเสมอเช่นเดียวกับ flame absorption ดังนั้น ในการวิเคราะห์จะต้องระวังให้ดีเกี่ยวกับการเลือกใช้ อุณหภูมิของเปลวไฟ, protective agents, releasing agents และสารที่เติมลงไปเพื่อป้องกันการเกิดไอออนในเซชัน

8.4.4 Self-absorption เนื่องจากบริเวณศูนย์กลางของเปลวไฟจะมีอุณหภูมิสูงกว่าข้างนอก ดังนั้นแสงที่เปล่งออกมาจากอะตอมภายในจะต้องผ่านออกไปภายนอก ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงด้วยอะตอมที่ไม่ถูก

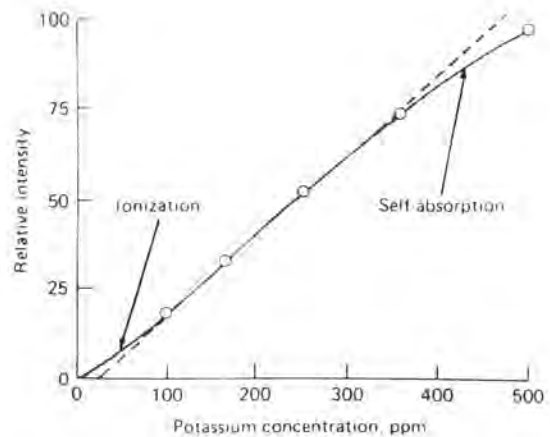
กระตุ้นภายนอก เรียกว่า เกิด self-absorption และยังทำให้เกิด Doppler broadening อีกด้วย การเกิด self-absorption จะทำให้ความเข้มที่พีกลดลงมากกว่าบริเวณริม ๆ ในบางครั้งอาจเกิด self-reversal ทำให้ได้สเปกตรัมเป็น 2 พีก ดังรูปที่ 8.4 ปรากฏการณ์ทั้งสองอย่างนี้จะเกิดขึ้นได้เสมอเมื่อใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ๆ

รูปที่ 8.4 สเปกตรัม A แสดง self-reversal จากการใช้สารละลาย Mg ที่มีความเข้มข้นสูง (2.000 g/mL) ส่วนสเปกตรัม B แสดงสภาพปกติเมื่อใช้สารละลายชั้น 100 g/mL



การเกิด self-absorption และ ionization จะทำให้กราฟมาตรฐานซึ่งควรเป็นเส้นตรงกลายเป็นรูปตัว S (S-shaped) ดังแสดงในรูปที่ 8.5 เมื่อใช้ความเข้มข้นต่ำ ๆ จะมีการแตกตัวเป็นไอออนมาก และก็จะได้กราฟเป็นเส้นโค้งด้วย

รูปที่ 8.5 แสดงผลของ ionization และ self-absorption ในการทำกราฟมาตรฐานของโพแทสเซียม

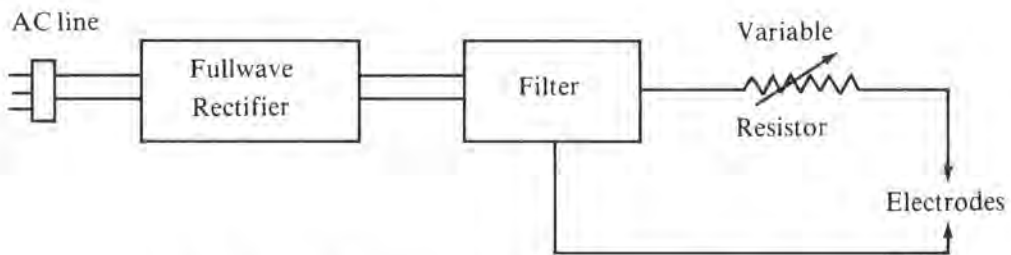


8.5 เทคนิคการวิเคราะห์ (Analytical Techniques)

เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทาง flame emission spectroscopy นั้นเหมือนกับเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทาง atomic absorption spectroscopy คือ ใช้ทำกราฟมาตรฐานและทำ standard addition ทั้ง external และ internal standards

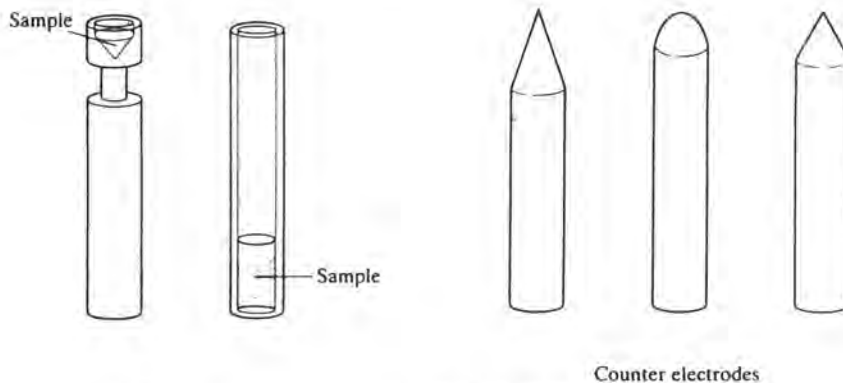
การกระตุ้นด้วย DC Arc

DC Arc เป็นแหล่งที่ใช้การกระตุ้นด้วยไฟฟ้าที่ยุ่งยากน้อยที่สุดในบรรดาเทคนิคทางอิมิสชันสเปกโทรสโกปี จึงเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง DC Arc ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 อัน อันหนึ่งใส่สารตัวอย่าง อีกอันหนึ่ง (counter electrode) จะอยู่ด้านบน ขั้วไฟฟ้าทั้งคู่นี้ต่อเข้ากับเครื่องปล่อยประจุที่โวลต์ต่ำ (10–50 V) แต่ใช้กระแสไฟฟ้าสูง (1–35 A) การปล่อยประจุไฟฟ้าจะให้อุณหภูมิสูงถึง 4,000–7,000°C ลักษณะของ DC Arc ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 8.6 ก ลักษณะของขั้วไฟฟ้าทั้งสองประเภทดังในรูปที่ 8.6 ข



รูปที่ 8.6 ก แสดงแผนภาพองค์ประกอบที่สำคัญของ DC Arc

โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใส่สารตัวอย่างจะเป็นขั้วบวก (anode) หรือให้เป็นขั้วลบ (cathode) ก็ได้ อุณหภูมิที่สูงขึ้นพอที่จะทำให้สารตัวอย่างถูกกระตุ้นได้เนื่องมาจากความร้อนที่สูงขึ้น และจากพลังงานไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง เพราะว่าธาตุแต่ละชนิดจะกลายเป็นไอและถูกกระตุ้นได้ที่เวลาต่างกัน มีอัตราเร็วต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของตัวอย่าง ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้อาร์กจนกระทั่งสารตัวอย่างทั้งหมดกลายเป็นไอ สำหรับเครื่อง DC Arc ที่ใช้กันส่วนมาก เมื่อเวลาใช้งานจะเริ่มใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงก่อนเพื่อให้เกิดประกาย (spark) ระหว่างขั้วไฟฟ้า จากนั้นจะให้หยุดสปาร์ค หรือจะให้เกิดต่อไปได้ DC Arc นี้เป็นวิธีการที่ให้ความเข้มข้นของเส้นสเปกตรัมสูง เหมาะที่จะใช้สำหรับทำคุณภาพวิเคราะห์ได้อย่างดี แต่ความเข้มข้นของสเปกตรัมไม่ค่อยจะคงที่และมีเสียงดัง ปัญหาที่ต้องคำนึงถึงอีกอย่างหนึ่ง คือ การเกิดแก๊สไซยาโนเจน (CN)₂ จากปฏิกิริยาเคมีของคาร์บอนที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้ากับแก๊สไนโตรเจนจากอากาศ และ (CN)₂ นี้ยังให้แถบสเปกตรัมประมาณที่ 360 และ 420 nm ซึ่งอาจทำให้เกิดการแทรกสอดในการวิเคราะห์บางอย่างด้วย อย่างไรก็ตามปัญหานี้สามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้แก๊สอาร์กอน หรือแก๊สผสมระหว่างแก๊สอาร์กอนกับแก๊สออกซิเจนด้วยอัตราส่วน 80 ต่อ 20 เปอร์เซ็นต์ จะทำให้ปัญหาการเกิด (CN)₂ หดไป



รูปที่ 8.8 ข แสดงลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในอาร์คหรือสปาร์ค

ตารางที่ 8.3 แสดงความสามารถในการวิเคราะห์ด้วยการใช้ DC Arc โดยแสดงเป็นค่า detection limits โดยประมาณ

Detection Limit โดยประมาณ	ธาตุ
ต่ำกว่า $10^{-4}\%$ $10^{-4} - 10^{-3}\%$	Li, Na, Cu, Ag K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, U
$10^{-3} - 10^{-2}\%$ $10^{-2} - 10^{-1}\%$	Hf, Nb, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Si, P, As, Sb, Bi, F, Th, U Sc, Te, Ce, Sm, Gd

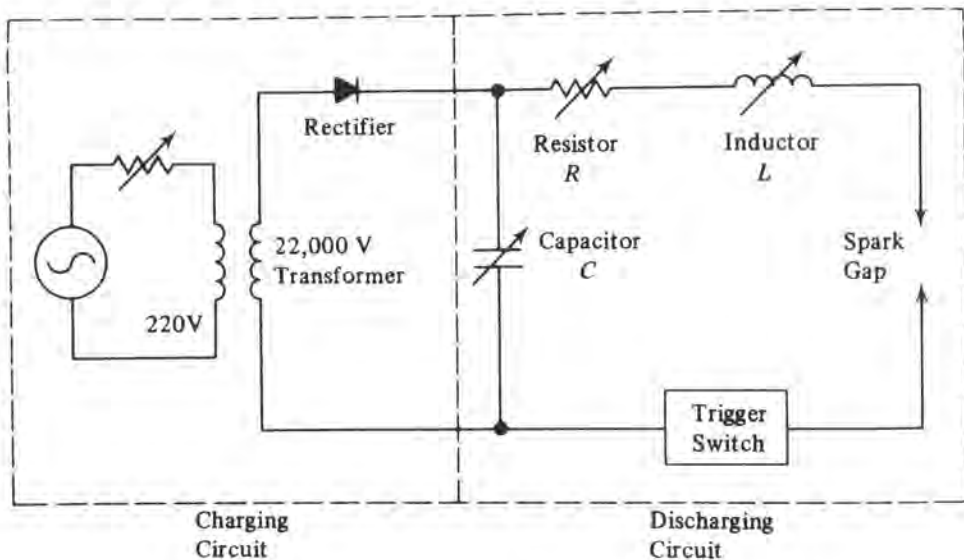
$10^{-4}\%$ = 1 μg สารที่จะวิเคราะห์ต่อ 1 กรัม สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

การกระตุ้นด้วยอาร์คจากกระแสไฟสลับ (AC Arc)

AC Arc มีลักษณะคล้ายกับ DC Arc แต่ที่แตกต่างกันก็คือ AC Arc จะมีการปล่อยประจุระหว่างขั้วไฟฟ้าไม่ติดต่อกัน และมีการเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าเป็นแคโทดและแอนโนดสลับกันไปทุก ๆ ครึ่งไซเคิล ดังนั้นถ้าใช้ระบบไฟฟ้า 60 Hz ขั้วไฟฟ้าจะถูกเปลี่ยนเป็นแคโทดและแอนโนดสลับกัน 120 ครั้งต่อวินาที และในการปล่อยประจุ จะต้องเริ่มต้นใหม่ทุกครั้งเมื่อขั้วไฟฟ้าเปลี่ยนไป เพราะว่าศักย์ที่ใช้ในการเริ่มต้นจะสูงกว่าศักย์ที่ใช้ในขณะที่เกิดการปล่อยประจุแล้ว และศักย์ที่ใช้กับ AC Arc จะสูงกว่า DC Arc โดยทั่วไปจะใช้ศักย์อยู่ระหว่าง 2,000–3,000 V และมีกระแสอยู่ในระหว่าง 1 ถึง 5 A ประสิทธิภาพของ AC Arc ในการใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างนั้นอยู่ที่การปล่อยประจุระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ความไม่คงที่ทั้งหลายที่เกิดขึ้นจะต้องหาทางป้องกัน มิฉะนั้นความแม่นยำของการวิเคราะห์จะเสียไปด้วย ถ้าจะกล่าวถึงสภาพไว (sensitivity) ของ AC และ DC Arc แล้ว DC Arc ให้สภาพไวดีกว่า

กระตุ้นด้วยประกายหรือสปาร์ก (spark)

ลักษณะที่เฉพาะของการปล่อยประจุด้วยการเกิดประกาย (spark discharge) คือการเกิดของมันเป็นกระบวนการที่ใช้เวลานาน โดยทั่วไปสปาร์กเกิดจากการปล่อยประจุของตัวเก็บประจุ (capacitor) ในระหว่างขั้วไฟฟ้า ซึ่งขั้วหนึ่งใส่สารตัวอย่าง กับอีกขั้วหนึ่งซึ่งเรียก counter electrode ดังแสดงในรูปที่ 8.7 ซึ่งเป็นแผนภาพแสดงแหล่งผลิตประกายที่ใช้กันทั่วไป ตัวเก็บประจุมีขนาด 5 ถึง 100 nF จะถูกประจุ (charge) ให้มีศักย์ขนาด 1 ถึง 30 kV แล้ว ปล่อยประจุด้วย trigger switch ก็จะเกิดสปาร์กขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ประมาณ 2–30 ครั้งต่อไซเคิล (cycle) หรือ 120 ถึง 1,800 ครั้งต่อวินาที สปาร์กจะให้ผลผลิตในช่วงเวลา 10 ถึง 100 μ S ความร้อนที่เกิดที่ขั้วไฟฟ้าจะต้องพยายามให้น้อย โดยทำให้เย็นในขณะที่เกิดสปาร์ก เวลาที่ต้องใช้เพื่อให้ได้สเปกตรัมจะใช้เวลาประมาณ 10 วินาที โดยทั่วไปสปาร์กจะให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความแม่นยำสูง แต่สภาพไวไม่ดีเท่ากับ DC Arc



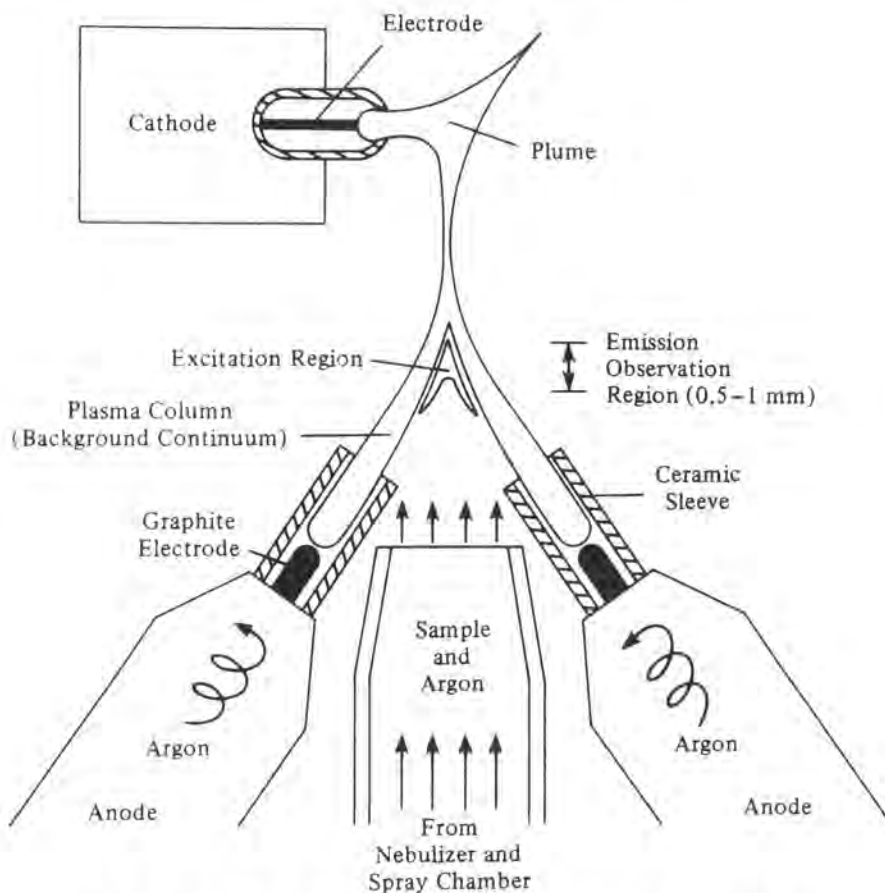
รูปที่ 8.7 แสดงแผนภาพของแหล่งผลิตประกาย

การกระตุ้นด้วยพลาสมาเจตที่เป็นกระแสไฟฟ้าตรง (Direct Current Plasma Jet, DCP)

DCP Jet เป็นแหล่งพลังงานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กระตุ้นธาตุที่จะวิเคราะห์เช่นเดียวกับวิธีปล่อยประจุไฟฟ้า (electrical discharge) แต่ DCP มีการให้แก๊สเฉื่อยผ่านเข้าไปรอบ ๆ ขั้วไฟฟ้าด้วยอัตราเร็วที่พอเหมาะตลอดเวลาของการเกิดอาร์ค พลาสมาจะเกิดขึ้น ณ บริเวณเหนือขั้วไฟฟ้านั้น

คำว่า พลาสมา คือ แก๊สผสมที่ประกอบด้วยอนุภาคต่าง ๆ ได้แก่ อิเล็กตรอนอิสระ ไอออนที่ประจุบวก อะตอม และโมเลกุลของแก๊ส อนุภาคเหล่านี้เกิดขึ้นได้ด้วยการเผาแก๊สให้เกิดการแตกตัว หรือผ่านประกายไฟฟ้าเข้าไปในแก๊สเพื่อทำให้เกิดไอออนในชั้นบางส่วน เป็นต้น ส่วนอุณหภูมิของพลาสมาอาจจะต่ำหรือสูงมากเป็นหมื่นองศาเซลเซียสทีเดียว

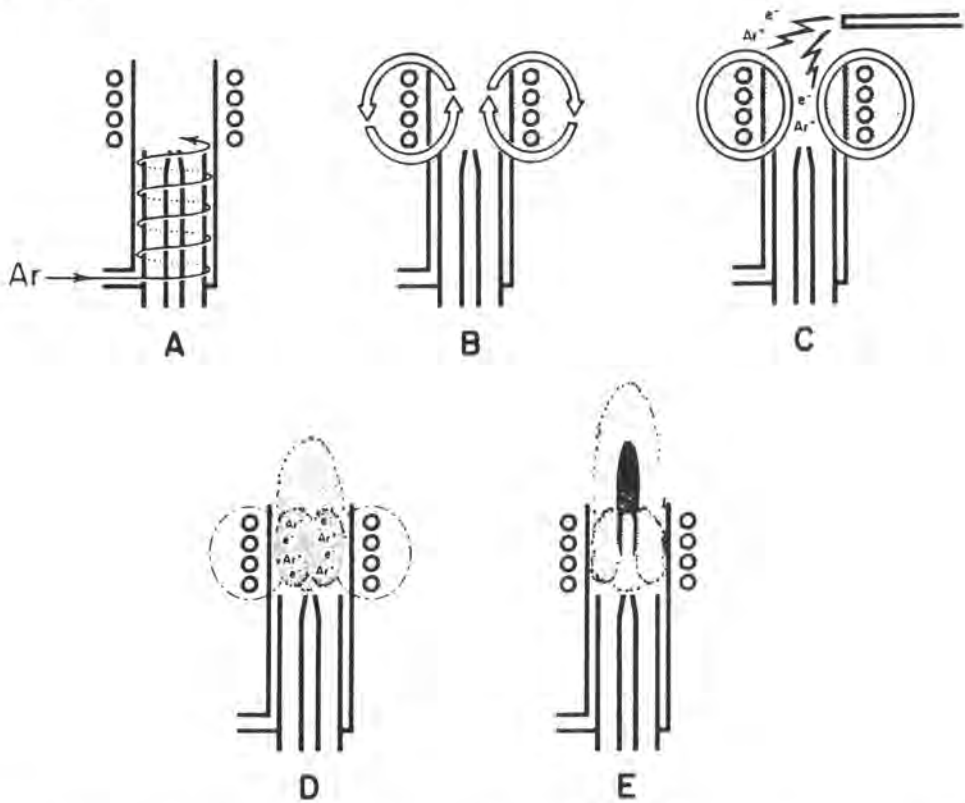
สำหรับ DCP Jet ที่ได้พัฒนามาแล้วอย่างดีและมีการผลิตออกสู่ตลาดแล้วนั้น เป็นประเภทใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว จัดอยู่ในตำแหน่งที่มุมของรูปสามเหลี่ยม (ซึ่งทำมุมประมาณ 30°) ดังแสดงในรูปที่ 8.8 ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว เป็นแอโนดเจท ทำด้วยแกรไฟต์หุ้มด้วยเซรามิก (ceramic sleeve) ส่วนแคโทดเจททำด้วยทังสเตน การปล่อยประจุออกมาจะเป็นรูปตัว Y กลับหัว ที่ขั้วแอโนดแต่ละขั้วจะมีแก๊สอาร์กอนผ่านเข้าในแนวตั้งฉาก เพื่อให้แก๊สเกิดการหมุน (vortex) ไปรอบ ๆ ขั้ว และมีความเร็วพอที่จะช่วยทำให้เซรามิกที่หุ้มขั้วไฟฟ้าไม่ให้อร้อนมาก เพราะถ้าร้อนมากอาจทำให้เซรามิกหลอมเหลวได้ สำหรับสารตัวอย่างจะถูกฉีดให้เป็นฝอยเพื่อให้แก๊สอาร์กอนพาเข้าไปสู่พลาสมา ตำแหน่งในพลาสมาที่ให้ความร้อนสูงสุดคือตำแหน่งที่พบกันของลำอาร์กอน ซึ่งมีอุณหภูมิสูงถึง 6,000 K จึงทำให้ธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างถูกกระตุ้น ในกรณีนี้จะพบว่าสารตัวอย่าง อาจจะถูกเปลี่ยนให้เป็นไอไม่สมบูรณ์ เพราะสารตัวอย่างอยู่ในพลาสมานั้นสั้นมาก สิ่งที่เกิดขึ้นนี้ก่อให้เกิดปัญหาได้ โดยเฉพาะกับสารที่เปลี่ยนให้เป็นไอได้ยาก DCP ที่ได้พัฒนาขึ้นแล้วนี้เป็นวิธีการที่ให้ผลดีเท่า ๆ กับ ICP แต่วิธีนี้ให้ความเสถียรดีกว่า และใช้กำลังไฟน้อยกว่า ($< 1 \text{ kW}$) อิมิสชันของสารตัวอย่างจะถูกวัดในช่วงแคบ ๆ (0.5–1 มม.) ด้านล่างตรงกลางเป็น nebulizer



รูปที่ 8.8 แสดง DCP Jet ที่ประกอบด้วย 2 แอโนด และ 1 แคโทด

Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICPS)

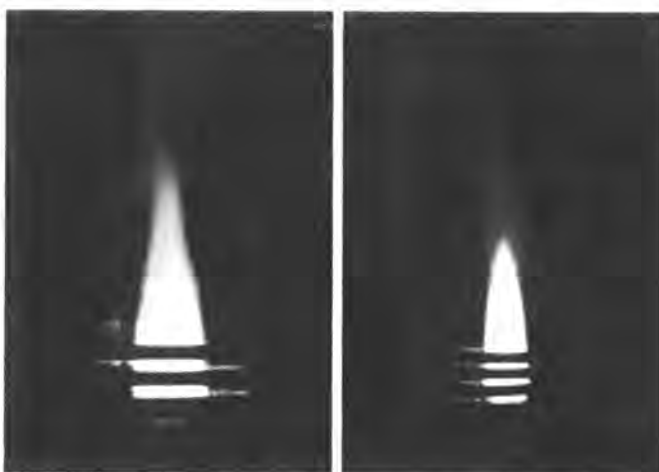
ICP เป็นเทคนิคที่ใช้ผลิตพลาสมาโดยไม่ต้องมีขั้วไฟฟ้า Fassel และเพื่อนร่วมงานในสหรัฐอเมริกา พร้อม ๆ กับ Greenfield และเพื่อนร่วมงานแห่งประเทศอังกฤษ ได้เป็นผู้ศึกษาเป็นครั้งแรกที่ใช้ ICP ในทางเคมีวิเคราะห์ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1960 บังเอิญในช่วงนี้เป็นช่วงที่ Flame AAS กำลังเป็นที่นิยมกันอย่างกว้างขวาง ในทางเคมีวิเคราะห์ จึงทำให้เทคนิค ICP ที่คิดขึ้นมาใหม่นี้ได้รับความสนใจน้อยลง ประกอบกับการใช้อาร์กและสปาร์กเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางอิมิสชันในขณะนั้นกำลังลดบทบาทลง ICP เพิ่งจะมาได้รับความสนใจและมีการผลิตเครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์ขึ้นมาใช้เมื่อปี ค.ศ. 1975 และภายหลังจึงได้รับความนิยมใช้กันมากขึ้น และมีบริษัทเป็นผู้ผลิตและจำหน่ายเครื่อง ICP มากขึ้น และมีแบบต่าง ๆ กัน ตลอดจนการทำงานของเครื่องอีกด้วย



รูปที่ 8.9 แสดงภาพตัดขวางของคอบ ICP และ load coil เพื่อให้เห็นถึงการเกิด ICP discharge
 ภาพ A แก๊สอาร์กอนที่ผ่านเข้าไปจะหมุนไปรอบในคอบ (torch)
 ภาพ B เมื่อใช้ RF ผ่านเข้าไปใน load coil
 ภาพ C เป็นการทำให้เกิดสปาร์ก (จาก tesla) เพื่อให้เกิดอิเล็กตรอนจากแก๊สอาร์กอน
 ภาพ D อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามแม่เหล็กทำให้เกิดพลาสมา
 ภาพ E สารละลายที่เป็นผลยถูกแก๊สอาร์กอนพาเข้าไปในพลาสมาตรงกลางทำให้เกิดเป็นช่องขึ้น

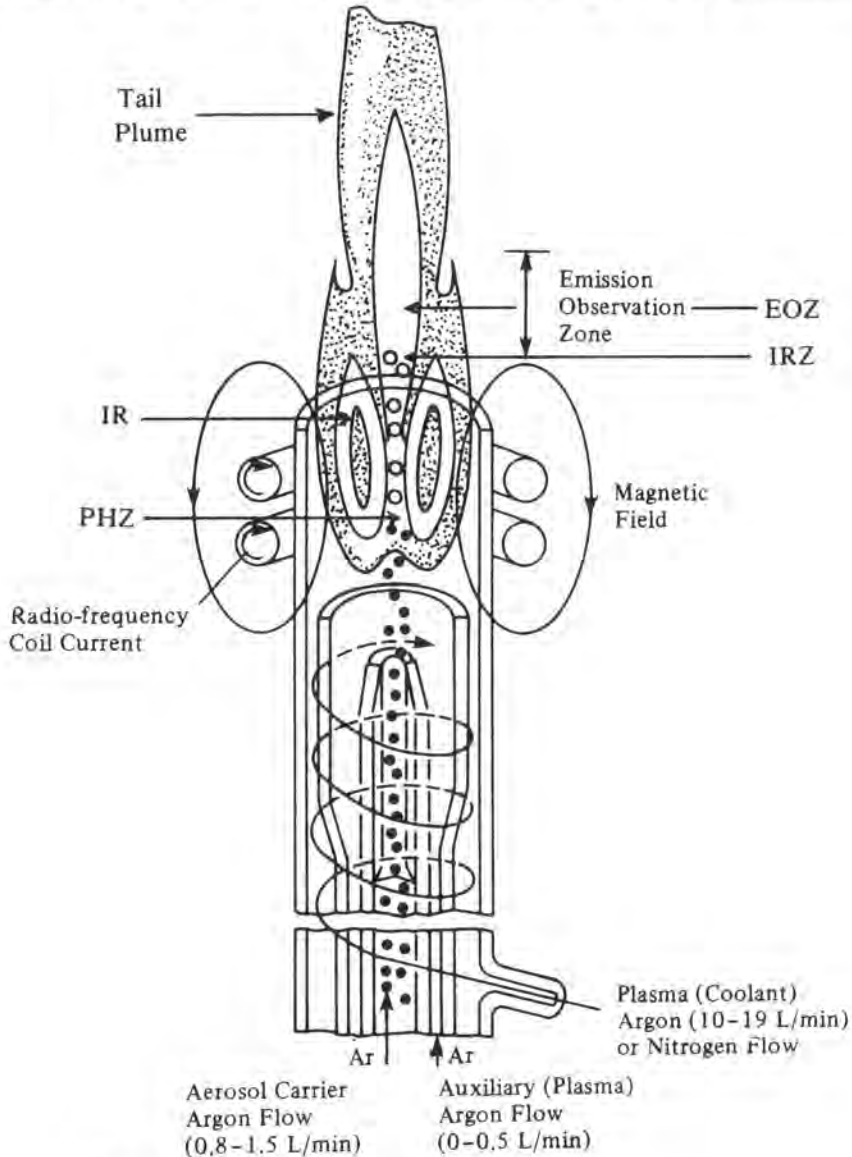
ICP ในสมัยของ Fassel นั้นได้อธิบายไว้ คือ ปลดปล่อยแก๊สอาร์กอนผ่านเข้าไปในคอบ (torch) ซึ่งประกอบด้วยหลอดที่ทำด้วยควอartz (quartz tube) ซ้อนกัน 3 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 8.9 ที่ปลายคอบด้านบน จะมีท่อกลางทำด้วยทองแดงล้อมรอบอยู่ เรียกว่า “load coil” coil นี้ต่อเข้ากับเครื่องส่งความถี่วิทยุ (radio frequency, RF generator) เมื่อให้ RF power (โดยทั่วไปจะเป็น 700–1,500 วัตต์) ปลดปล่อยเข้าไปใน load coil จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าสลับเคลื่อนที่ไปมาในหลอดทองแดงหรือเกิดการสั่น (oscillate) ด้วยอัตราเร็วเท่ากับ ความถี่ของเครื่องส่ง (RF generator) ในเครื่อง ICP ส่วนมากจะใช้ความถี่ที่ 27 หรือ 40 เมกะเฮิรตซ์ (MHz) จากการผ่าน RF เข้าไปในหลอดทองแดงทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก (H) ขึ้นที่บริเวณปลายคอบ แล้วทำให้เกิด การชักนำให้มีกระแสไฟฟ้า (eddy current) ไหลผ่านตัวนำ แล้วทำให้ตัวนำมีความร้อนเกิดขึ้น แก๊สอาร์กอน ที่ผ่านเข้าไปในแนวตั้งฉากเพื่อให้เกิดการหมุนไปรอบหลอดควอartz นั้นไม่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง จึง จำเป็นจะต้องทำให้เป็นตัวนำด้วยการทำให้เกิดสปาร์ค หรือปลดปล่อยประจุไฟฟ้าจากเทสลา (tesla discharge) ให้ผ่านแก๊สอาร์กอนเสียก่อน เพื่อทำให้แก๊สอาร์กอนเกิดไอออไนส์ได้อิเล็กตรอนเกิดขึ้น สนามแม่เหล็กจะ ทำหน้าที่ช่วยเร่งให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เร็วขึ้น ประกอบกับมีหลอดทองแดงทำหน้าที่เป็นขดลวด ทำให้อิเล็กตรอน มีพลังงานเพิ่มขึ้น เรียกว่าเกิด “Inductive Coupling” อิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงนี้จะชนกับอะตอมของ แก๊สอาร์กอนต่อไป ทำให้เกิดอิเล็กตรอนมากขึ้นไปอีกเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ กลายเป็นพลาสมา จึงเรียกว่า Inductively Coupled Plasma (ICP) การปลดปล่อยประจุจากพลาสมาจะให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1,000–10,000 K และมีความเสถียรดีเมื่อใช้กำลังไฟ 1–2 kW

ICP discharge จะปรากฏเป็นเปลวไฟสว่างจ้าสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 8.10



รูปที่ 8.10 แสดงภาพของ ICP discharge

รูปที่ 8.11 แสดงภาพตัดขวางของ ICP discharge พร้อมการให้ชื่อ ณ บริเวณต่าง ๆ กัน ซึ่งเสนอโดย Koirtyo hann และเพื่อนร่วมงาน ที่ฐานของ ICP discharge เป็นรูปโดนัท (doughnut-shaped) เพราะสารละลายตัวอย่างที่แก๊สอาร์กอนพามาผ่านเข้าไปตรงกลางเปลวไฟทำให้กลายเป็นช่อง ตัวโดนัทเองเรียกว่า บริเวณที่เกิดการเหนี่ยวนำ (induction region, IR) ซึ่งเป็นบริเวณที่พลังงานจากการเหนี่ยวนำจาก load coil ถูกถ่ายเทไปยังพลาสมา และเป็นบริเวณที่ให้แสงสีขาว (white light หรือ Ar continuum) ออกมา



รูปที่ 8.11 แสดงภาพตัดขวางของ ICP discharge

IR = Induction Region, PHZ = Preheating Zone

IRZ = Initial Radiation Zone, EOZ = Emission Observation Zone

8.8 ลักษณะเฉพาะของ ICP

ลักษณะเฉพาะที่นับว่าสำคัญมากของ ICP นั้นอาจจะสรุปได้ดังนี้

1. ให้อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 10,000 K
2. สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์สามารถอยู่ในพลาสมาได้นานพอ โดยทั่วไปจะอยู่ได้นานถึง 2–3 ms ทำให้สารตัวอย่างสามารถแตกตัวเป็นอะตอมได้อย่างมีประสิทธิภาพสูง
3. Matrix และ interelement effects มีน้อย โดยเฉพาะเมื่ออยู่ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ทำให้อะตอมอิสระที่เกิดขึ้นในพลาสมามี life time ยาวขึ้น
4. ในกรณีที่ใช้ Ar-ICP พบว่าให้ electron density สูง แม้จะใส่สารบางชนิดที่ไอออไนส์ได้ง่ายเข้าไปก็จะมีผลต่อจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น ดังนั้น การแทรกสอดที่เกิดจากการไอออไนเซชันจะมีผลกระทบน้อย
5. Molecular species มีโอกาสเกิดน้อย หรือไม่เกิดเลย เพราะอุณหภูมิสูง ทำให้ลดการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ และ self-absorption
6. แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยจึงไม่มีการระเบิดเกิดขึ้น
7. ไม่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าเลย

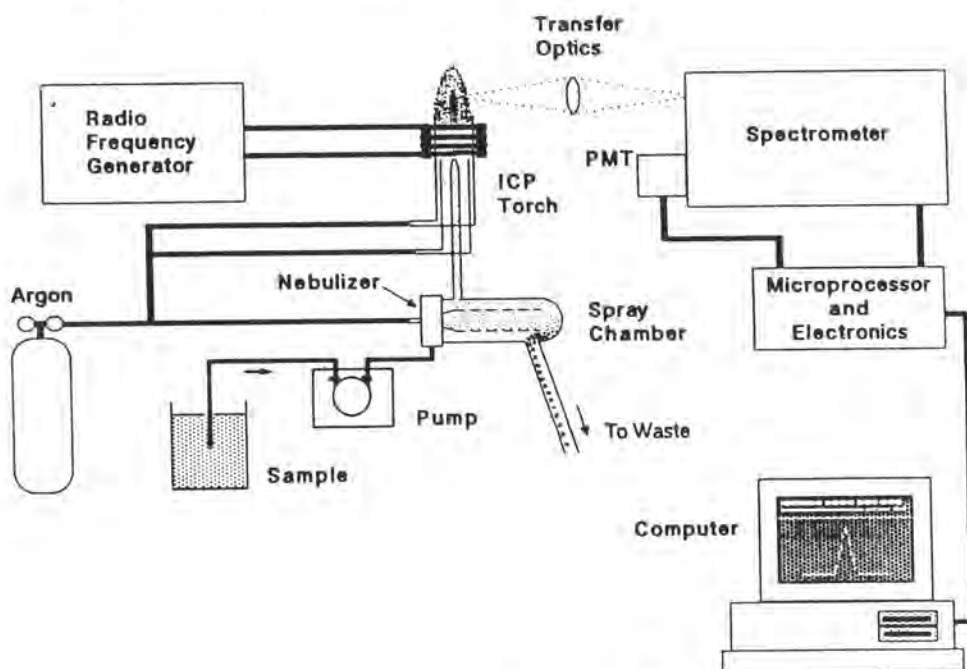
ตารางที่ 8.4 แสดงการเปรียบเทียบความแตกต่างในเชิงทางกายภาพระหว่าง ICP กับ DCP

	DCP JET	ICP
แก๊ส	Ar 99.995%	Ar 99.995%
การใช้แก๊ส L/min	Anode 1.2–1.5 Cathode 1.2–1.5 Nebulizer 5.6–6.0	coolant 15–20 Plasma 0–5 Aspirator 0.5–2
รวม	8.0–9.0	15–27
Input-power	120V 60 Hz	220V, 60Hz
ระยะห่างของขั้วไฟฟ้า	Approx 25 mm	RF coil
Applied power	56–70 kW	1.2–3.0 kW
Torch		quartz
Electrodes	Anode graphite cathode 2% Th-W	
Electrode sleeve	Alumina	

8.7 องค์ประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง ICPS

องค์ประกอบที่สำคัญของเครื่อง ICP สเปกโตรมิเตอร์มีดังนี้

1. Nebulizer, Spray Chamber และแก๊สอาร์กอน
2. ICP torch
3. Radiofrequency Generator
4. Spectrometer
5. Microprocessor และ Computer

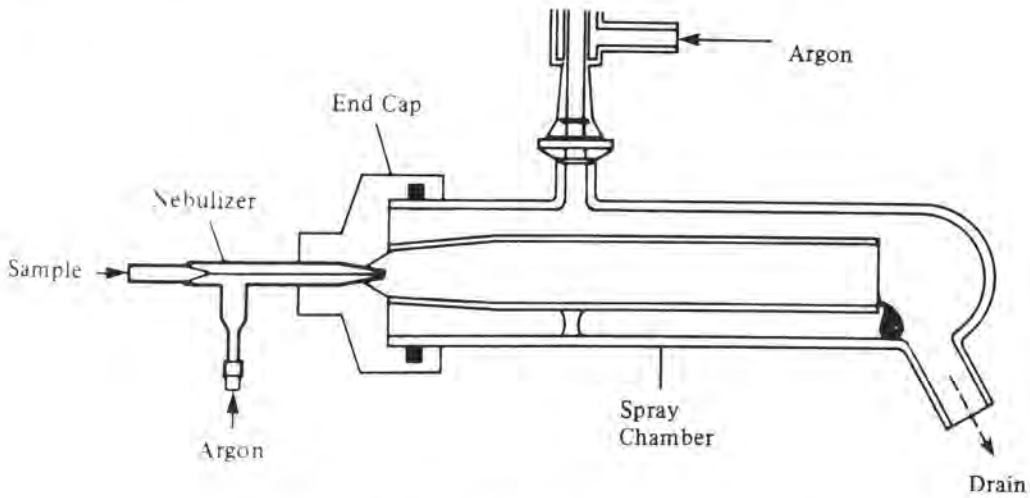


รูปที่ 8.12 แสดงแผนภาพองค์ประกอบที่สำคัญของเครื่อง ICP สเปกโตรมิเตอร์

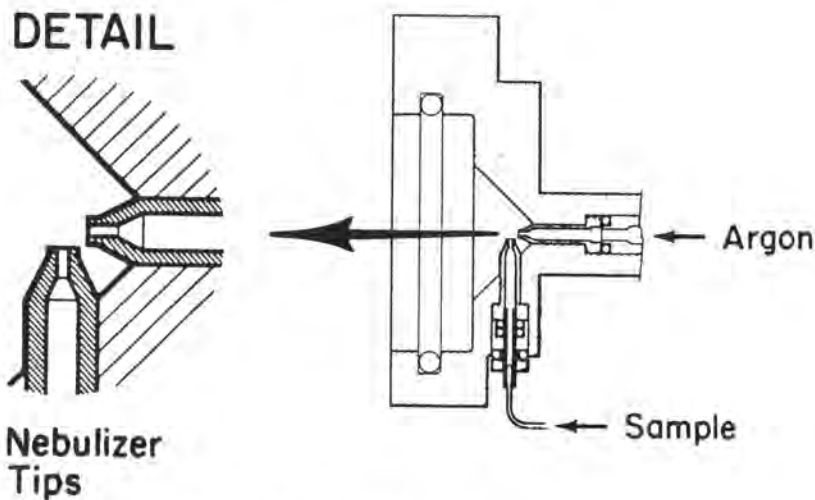
สารละลายที่จะทำการวิเคราะห์จะถูกส่งเข้าเครื่อง โดยสารละลายจะถูกเปลี่ยนให้เป็นละอองลอย (aerosol) โดยกระบวนการ nebulization แล้วสารละลายตัวอย่างที่เป็นละอองนี้จะถูกพาเข้าพลาสมาของ ICP torch ซึ่งจะทำให้ตัวอย่างแห้งกลายเป็นไอ กลายเป็นอะตอมแล้วเกิดการกระตุ้นหรือไอออไนส์ อะตอมหรือไอออนที่ถูกกระตุ้น (excited) จะเปล่งแสงซึ่งมีลักษณะเฉพาะออกมา แสงที่เกิดขึ้นนี้จะผ่านเข้าไปในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์เพื่อแยกเอาเฉพาะแสงที่ต้องการวัดที่ความยาวคลื่นต้องการ แล้วให้แสงดังกล่าวตกลงบนดีเทคเตอร์ เพื่อวัดออกมาเป็นสัญญาณซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นความเข้มข้นได้ ในการควบคุมแต่ละขั้นตอนตลอดจนข้อมูลที่ได้จะถูกพิมพ์หรือเก็บไว้ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 8.12

8.7.1 Nebulizer :

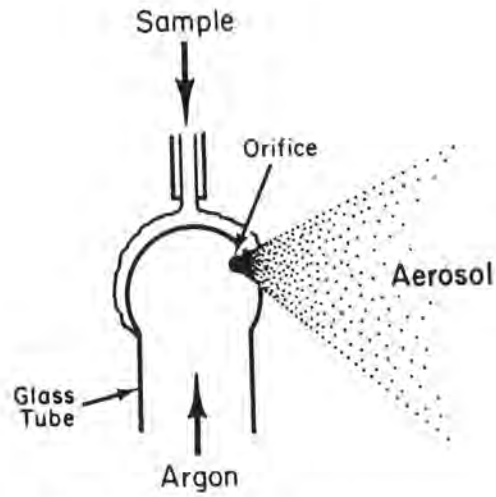
เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างให้เป็นละอองลอย (aerosol) เพื่อให้เข้าสู่พลาสมา กระบวนการนี้นับว่าเป็นส่วนที่สำคัญมาก เพราะจะต้องให้ได้ผลที่มีความแม่นยำและคงที่ การเปลี่ยนสารละลายตัวอย่างให้เป็นละอองลอย (aerosol) ที่นิยมใช้กันใน ICP นั้น มีอยู่ 2 แบบเท่านั้น คือ ใช้ pneumatic force และ ultrasonic mechanical force ส่วนมากเครื่อง ICP ที่สร้างใช้ในปัจจุบันมักจะเป็น pneumatic type ซึ่งคล้าย ๆ กับ nebulizer ในเครื่อง AAS โดยสามารถปรับอัตราการไหลของสารละลายได้ nebulizer มีด้วยกันหลายแบบ แต่ละแบบก็มีข้อดีข้อเสียของมันอยู่ในตัว ดังแสดงในรูปที่ 8.13 ก, ข, ค, ง และ จ



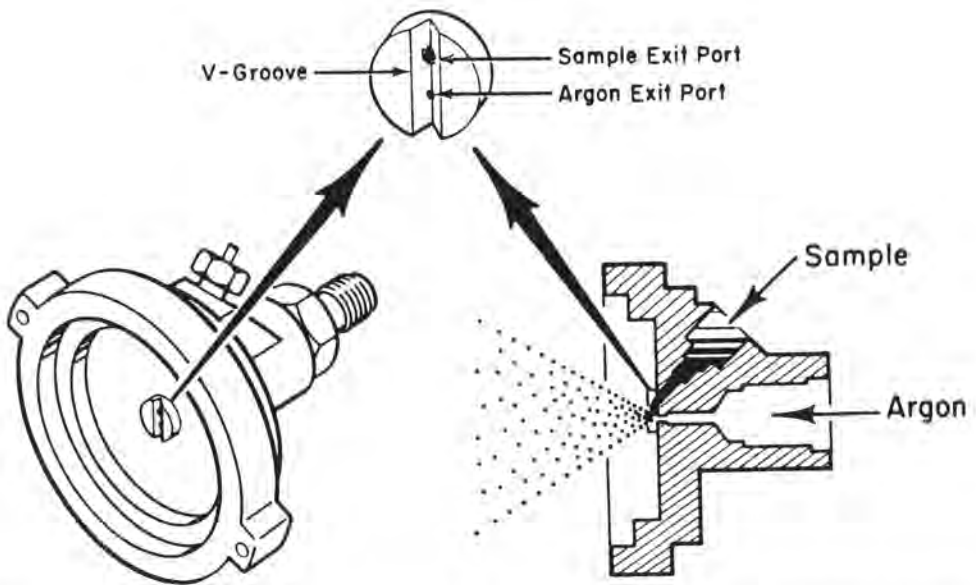
รูปที่ 8.13 ก แสดง concentric nebulizer



รูปที่ 8.13 ข แสดง cross-flow nebulizer

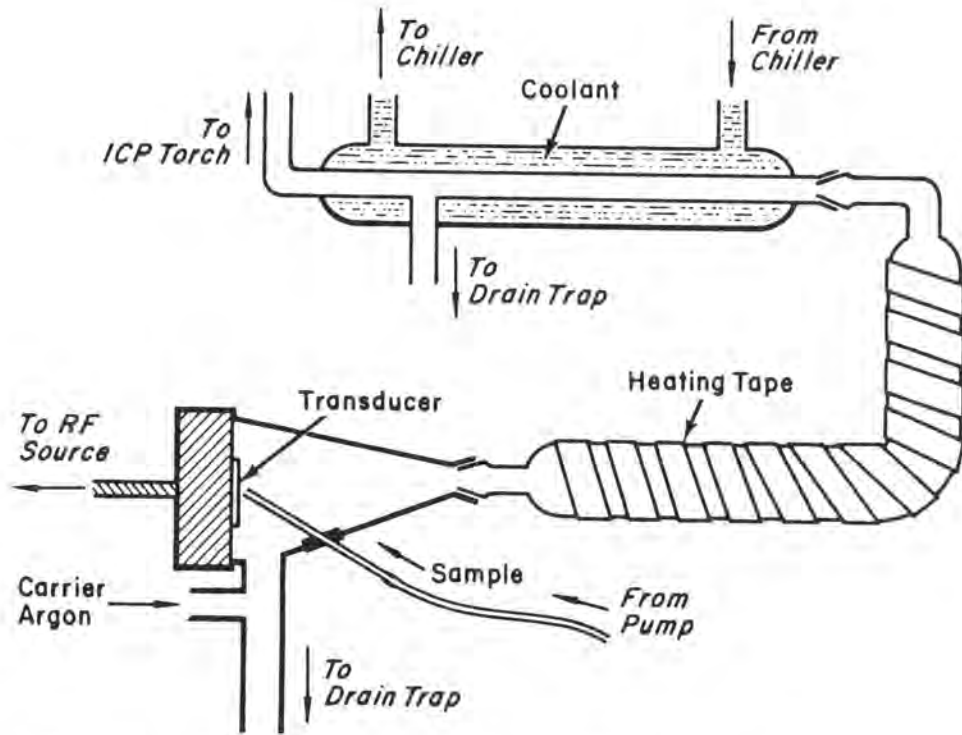


รูปที่ 8.13 ค แสดง babington nebulizer



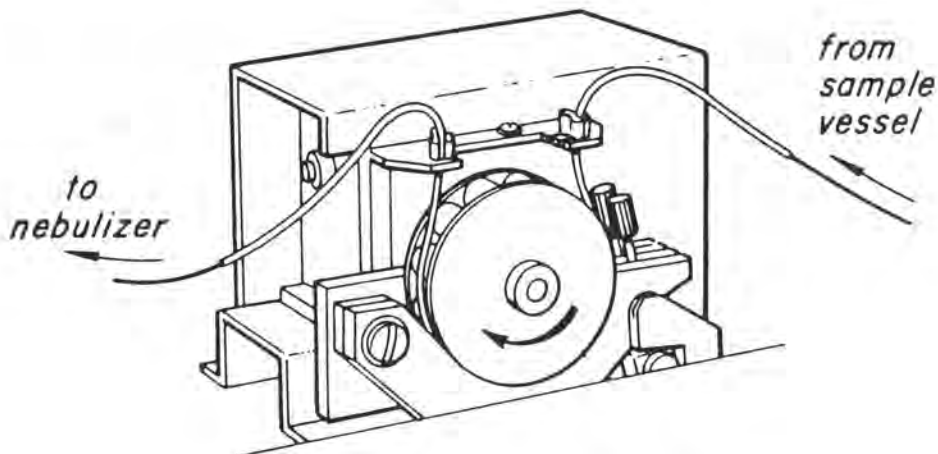
รูปที่ 8.13 ง แสดง V-groove nebulizer เป็นลักษณะอีกอย่างหนึ่งของ babington nebulizer

สำหรับ ultrasonic nebulizer มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 8.13 จ



รูปที่ 8.13 จ แสดง ultrasonic nebulizer พร้อมส่วนที่ได้อัตว์ทำละลาย (desolvation unit)

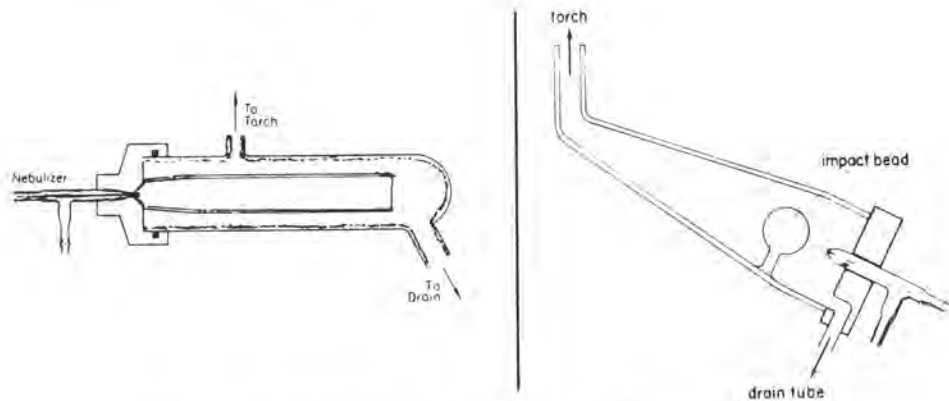
ปั๊ม (pump) สำหรับ nebulizer บางประเภทอาจต้องใช้ปั๊มเพื่อปั๊มสารละลายไปสู่ nebulizer ได้แก่ babington type รวมทั้งชนิด V-groove และ ultrasonic type สารละลายที่ถูกปั๊มไปยัง nebulizer จะใช้อัตราการไหลของสารละลายเท่าใดมักจะใช้คงที่ และไม่ขึ้นอยู่กับความหนืดหรือความตึงผิวของสารละลายแต่อย่างใด การควบคุมอัตราการไหลของสารละลายให้เหมาะสมนั้นขึ้นอยู่กับความรวดเร็วที่ต้องการให้



รูปที่ 8.14 แสดง peristaltic pump ที่ใช้กับ ICP

สารละลายไปเข้า nebulizer และ spray chamber โดยทั่วไปปั๊มที่ใช้กันเป็น peristaltic pump ดังแสดงในรูปที่ 8.14

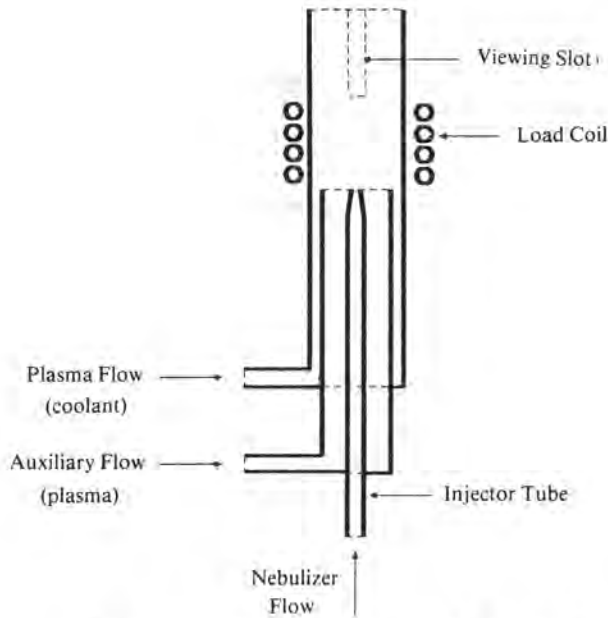
Spray chambers เมื่อสารละลายตัวอย่างถูกทำให้เป็นละออง (aerosol) ด้วย nebulizer แล้วจึงจะเข้าสู่พลาสมา แต่เนื่องจากในบางครั้ง aerosol ก็ยังมีละอองของสารละลายเป็นเม็ดโต ไม่เหมาะที่จะเข้าสู่พลาสมา ดังนั้น spray chamber จึงติดตั้งให้อยู่ระหว่าง aerosol กับคอบพลาสมา ลักษณะทั่วไปของ spray chamber ที่ใช้กับ ICP ดังแสดงในรูปที่ 8.15



รูปที่ 8.15 แสดงลักษณะของ Spray Chamber ที่ใช้ใน ICPS

8.7.2 คอบพลาสมา (Plasma Torches)

คอบ (torch) ที่ใช้ในเครื่อง ICPS ทุกวันนี้มีการออกแบบ และให้ทำหน้าที่คล้ายกับคอบในสมัยที่ Fassel ออกแบบ ดังแสดงในรูปที่ 8.16 ซึ่งเป็นคอบมี 3 ชั้น สำหรับให้แก่สอาร์กอน และละอองลอย (aerosol) ผ่าน ระยะระหว่างหลอดควอร์ตซ์ 2 ชั้นนอกจะแคบเพื่อให้แก๊สอาร์กอนที่ผ่านเข้าไปมีความเร็วสูง หลอดข้างนอกต้องการผ่านแก๊สอาร์กอนเข้าไปทางด้านข้างเพื่อให้แก๊สหมุนจากด้านล่างสู่ด้านบน ซึ่งใช้สำหรับทำให้คอบเย็น เรียก coolant flow เดียวนี้เรียก plasma flow สำหรับอาร์กอน ICP จะใช้แก๊สไหลด้วยอัตราเร็ว 7-15 ลิตร/ นาที สำหรับชั้นกลางซึ่งอยู่ระหว่าง plasma flow และ sample flow นั้นเป็นการผ่านแก๊สอาร์กอนเข้าไป ช่วยทำให้พลาสมาแยกออกจากส่วนที่ aerosol จะผ่านเข้าไป จะช่วยทำให้ละอองของตัวอย่างเข้าในพลาสมาได้ง่ายขึ้น ตามปกติจะใช้อัตราการผ่านแก๊สประมาณ 1 ลิตร/ นาที (พลาสมาคอบนี้บางบริษัทผู้ผลิตอาจใช้อัตราการไหลของแก๊สมากกว่านี้ หรืออาจไม่มีเลย) การไหลของแก๊สส่วนนี้เรียกว่า auxillary flow

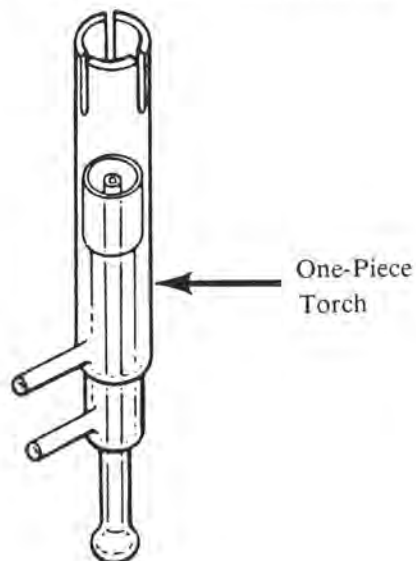


รูปที่ 8.16 แสดงแบบหนึ่งของคอปที่ใช้ใน ICP

สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นละอองลอย (sample aerosol) จะถูกพาเข้าไปในพลาสมาในท่อกลาง เรียกว่า injector ซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางเล็ก ๆ ความเร็วของแก๊สประมาณ 1 ลิตร/ นาที เรียกว่า sample flow หรือ nebulizer flow

ICP torch ที่มีการออกแบบอย่างดีเยี่ยมเป็นคอปชิ้นเดียว ดังแสดงในรูปที่ 8.17 ทำให้คอปชนิดนี้ ง่ายต่อการใช้และมีความเสถียรดี ในปัจจุบันคอปที่ได้รับความนิยมมากจะเป็นชนิดที่ถอดออกได้เป็นชิ้น ๆ (demountable) ซึ่งแสดงในรูปที่ 8.18 และเพื่อที่จะลดปริมาณการใช้แก๊สอาร์กอนลงจึงได้มีการออกแบบ ให้คอปเล็กลงเป็น minitorch

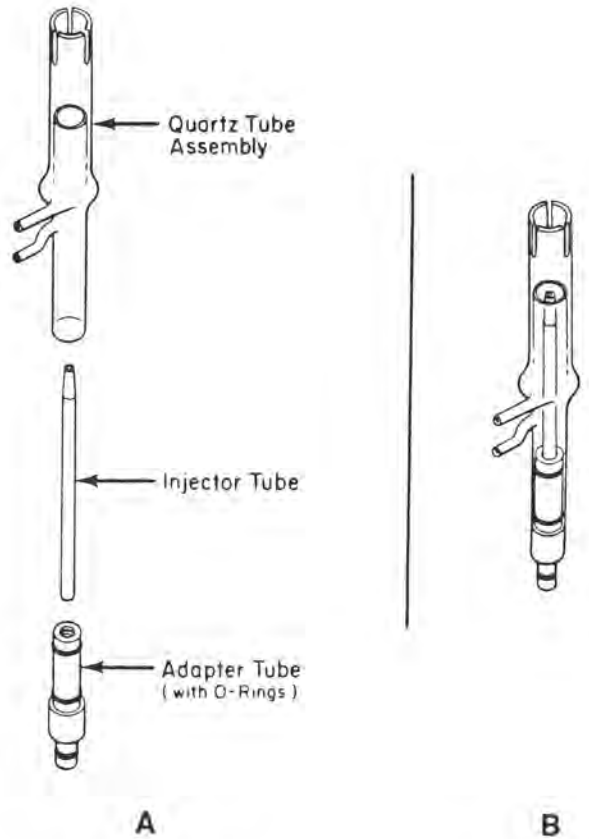
รูปที่ 8.17 แสดงคอปที่เป็นชิ้นเดียว



รูปที่ 8.18 แสดงคบบชนิดถอดเป็นชิ้น ๆ ได้

A เป็นรูปขยาย

B เป็นรูปที่ประกอบแล้ว



8.7.3 เครื่องส่งความถี่วิทยุ (Radio Frequency Generators)

เครื่องส่งความถี่วิทยุ (radio frequency, RF) เป็นอุปกรณ์ที่ให้กำลังและช่วยทำให้ plasma discharge เกิดขึ้นติดต่อกันตลอดเวลา กำลังที่ให้นี้มีค่าประมาณ 600–1,800 วัตต์ โดยส่งผ่าน load coil ที่พันอยู่รอบคอบไปยังพลาสมาแก๊ส load coil จะทำหน้าที่เป็นสายอากาศเพื่อส่ง RF power ไปยังพลาสมา load coil นี้ทำด้วยท่อทองแดงเล็ก ๆ เมื่อใช้งาน ท่อทองแดงนี้จะต้องมีน้ำหรือแก๊สผ่านเพื่อทำให้เย็น เครื่องส่ง RF ที่ใช้ใน ICP นั้น ส่วนมากจะใช้ในช่วงความถี่ 27–56 MHz แต่ในงานทางวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรมแล้วจะใช้ความถี่ค่อนข้างเฉพาะ สำหรับเครื่อง ICPS โดยทั่วไปจะใช้ความถี่ 27.12 MHz แต่ปัจจุบันบริษัทผู้ผลิตเครื่องมือวิทยาศาสตร์ได้ใช้ความถี่เป็น 40 MHz มากขึ้น เพราะที่ความถี่นี้จะช่วยทำให้ coupling efficiency ดีขึ้น ตลอดจนจนช่วยทำให้ background ลดลงด้วย ส่วนความถี่ที่สูงกว่า 40 MHz ได้มีผู้ใช้เหมือนกัน แต่ยังไม่ประสบความสำเร็จในเชิงการค้า

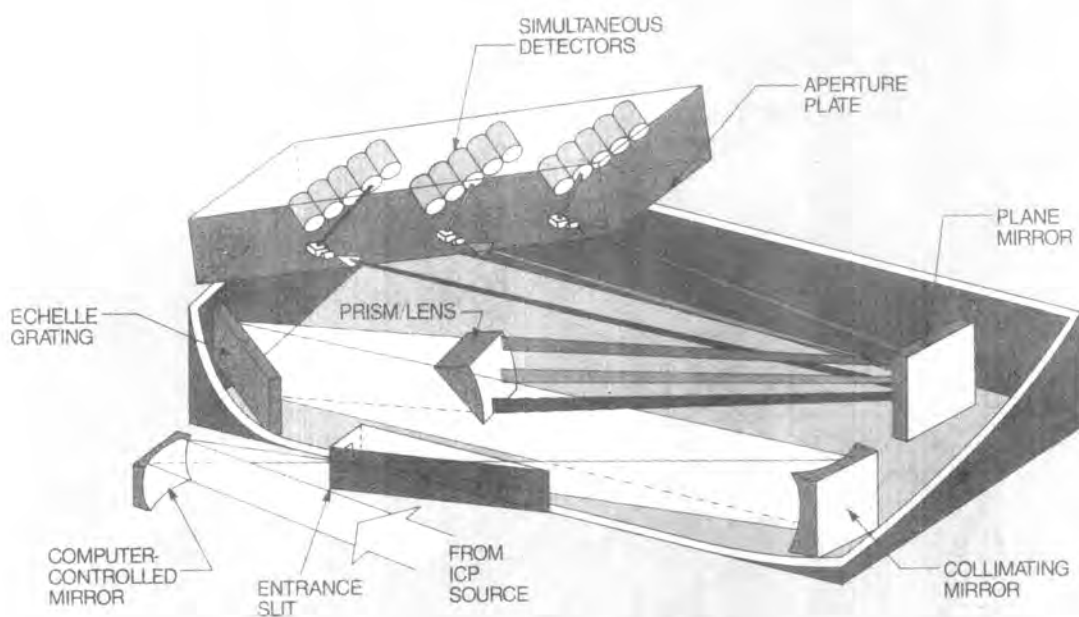
8.7.4 เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer)

เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ หลายอย่างด้วยกัน เช่น ช่องแสงเข้าออก เกรตติง หรือเรียกว่าโมโนโครเมเตอร์ และดีเทคเตอร์ ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกันกับเครื่อง UV-VIS สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในบทที่ 3

Sequential Multielemental Instruments

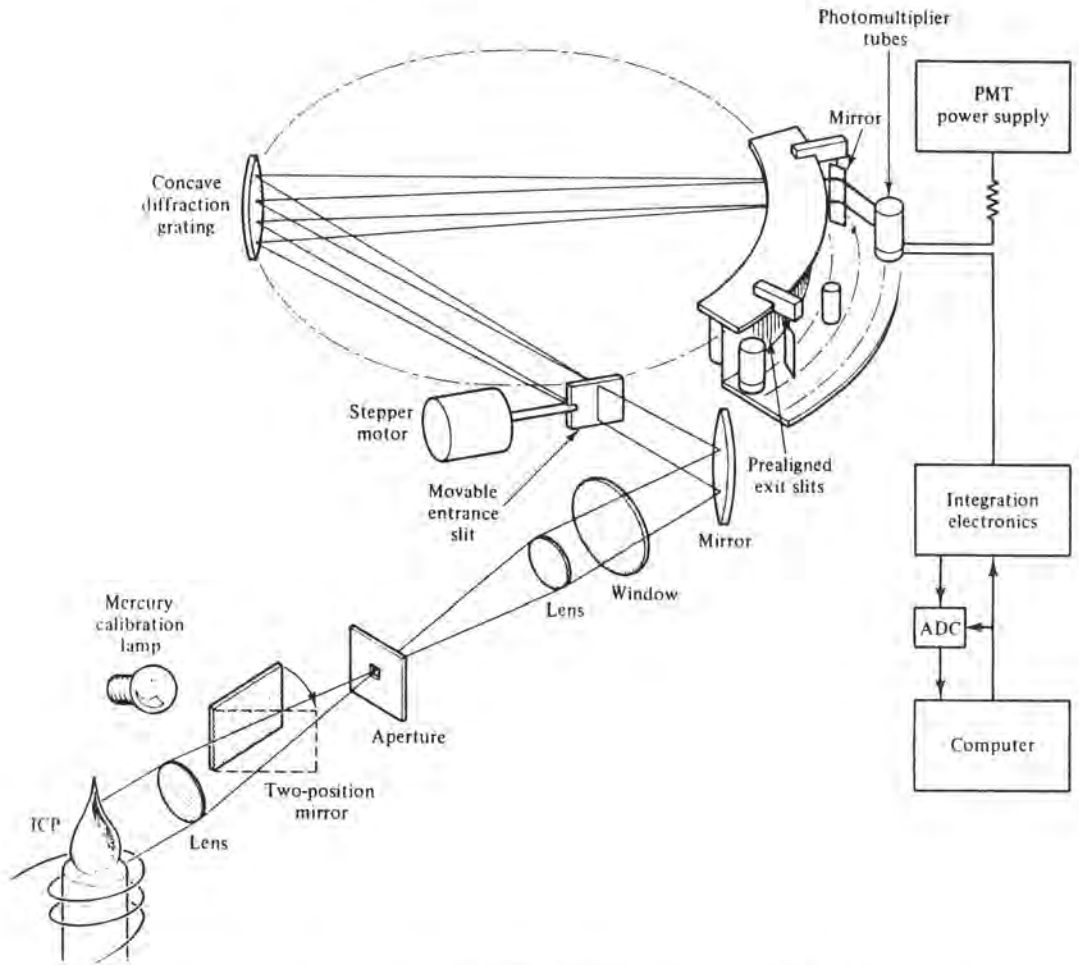
Sequential spectrometer ที่ใช้สำหรับอิมิสชันสเปกโทรเมตรีนั้นมีด้วยกันหลายแบบ แบบที่เป็น fast-scan monochromator สามารถประหยัดเวลาในการวิเคราะห์และสิ้นเปลืองตัวอย่างน้อยด้วย fast scan monochromator สามารถโปรแกรมให้ scan ซ้ำ ๆ ได้ หรือจะให้หยุดที่ความยาวคลื่นที่สนใจก็ได้ สำหรับ multielement determinations เครื่องสเปกโทรมิเตอร์สามารถ scan จากความยาวคลื่น 190–900 nm โดยใช้เวลาน้อยกว่า 3 วินาที

สำหรับการวิเคราะห์แบบ simultaneous multielements นั้นจะต้องเป็นเครื่องที่ใช้ polychromators และ photomultiplier detectors หรือใช้สเปกโตรกราฟกับ array detectors



รูปที่ 8.19 แสดงแผนภาพของเครื่อง direct reading ICP spectrometer ชนิด simultaneous multielement analysis

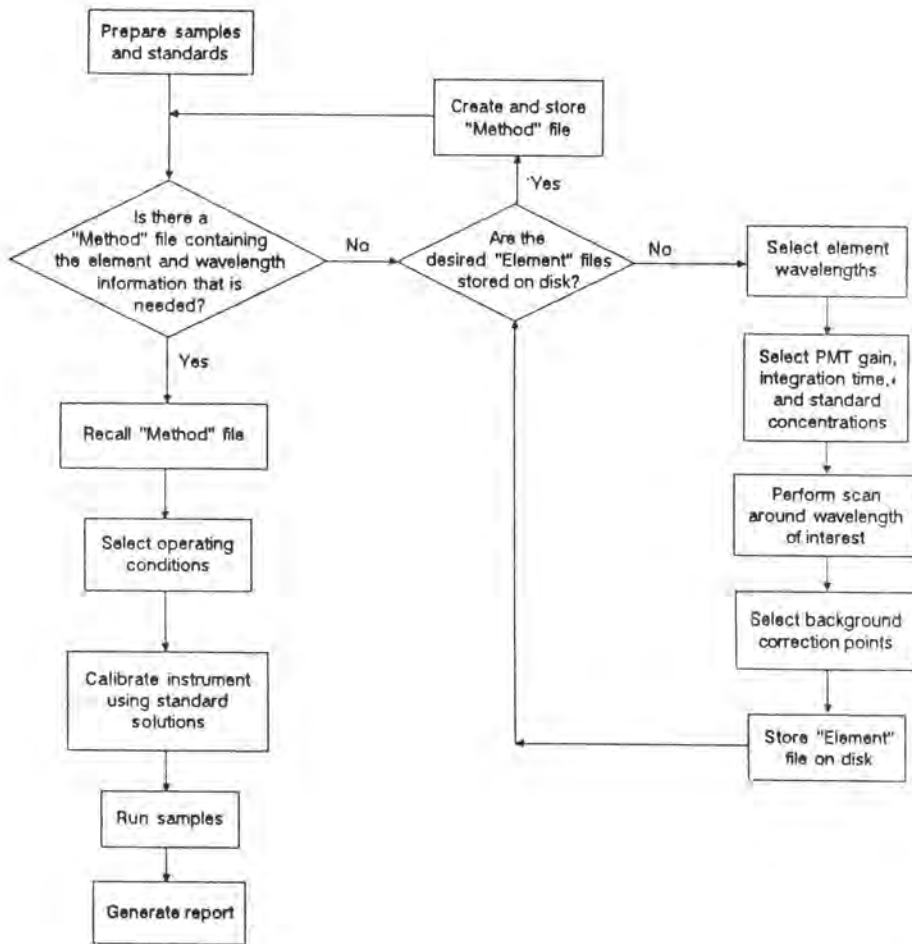
เครื่อง ICPS ที่ผลิตอยู่ในตลาดที่เป็นชนิด direct reading สามารถออกแบบให้มีช่องแสงออกได้ถึง 60 ช่องไปยัง PM tube ถ้าเป็นเครื่องเล็กหน่อยก็จะสามารถทำการวิเคราะห์ได้ถึง 20 ธาตุในขณะเดียวกัน ทั้งนี้จะต้องมีคอมพิวเตอร์ช่วยในการควบคุมเก็บข้อมูล และประมวลผลการวิเคราะห์ออกมาที่จอภาพหรือพิมพ์ออกมาในกระดาษ ดังแสดงในรูปที่ 8.20



รูปที่ 8.20 แสดงแผนภาพของเครื่อง direct reading ICP spectrometer ชนิด polychromator, แยก exit slits และ photomultiplier tubes

8.8 วิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICPS

รูปที่ 8.21 แสดงแผนภูมิขั้นตอนต่างๆ สำหรับใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICPS เริ่มต้นด้วยการตัดสินใจว่าจะวิเคราะห์หาอะไร เครื่องมือที่มีอยู่หาได้หรือไม่ และหาวิธีที่ดีที่สุดที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างนั้น



รูปที่ 8.21 แสดงแผนภูมิขั้นตอนต่างๆ ทั่วไปๆ ไปของวิธีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICPS

ในการวิเคราะห์สารนั้น เริ่มต้นด้วยการเตรียมสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเพื่อใช้กับเครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์ ซึ่งขั้นตอนนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารตัวอย่างนั้น ๆ แล้วทดลองวิเคราะห์ดู เพื่อหาช่วงของความเข้มข้นที่เหมาะสม

ขั้นที่สอง เกี่ยวกับวิธีการที่จะนำสารละลายตัวอย่างเข้าสู่ในเครื่อง และการเตรียมเครื่องมือที่จะใช้ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วขั้นนี้ควรจะพร้อมอยู่แล้ว บางครั้งเราอาจจะใช้วิธีการอื่น ๆ ก็ได้ เช่น ในกรณีที่สารละลายตัวอย่างที่จะวิเคราะห์มีอนุภาคแขวนลอยอยู่มาก หรือมีสารที่เป็นของแข็งละลายอยู่มาก ๆ อาจจะต้องใช้วิธีการ

พิเศษ

ขั้นที่สาม ถ้าจะพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ คือ การที่จะต้องทำโปรแกรมใหม่ โดยสามารถใช้ computer software ที่ให้มาพร้อมกับเครื่องทำงาน เพื่อเก็บข้อมูลและตั้งโปรแกรมกระบวนการต่าง ๆ เช่น การเลือกความยาวคลื่น การ calibrate เครื่องมือ การวัดความเข้มข้นของอิมิสซัน ตลอดจนการที่จะวิเคราะห์สารตัวอย่างจริง โดยทั่วไปของการวิเคราะห์ บริษัทผู้ผลิตเครื่องมือมักจะทำโปรแกรมกำหนดสภาวะและขั้นตอนต่าง ๆ ให้เรียบร้อย จนได้ผลของการวิเคราะห์เป็นที่พอใจ อย่างไรก็ตาม ก่อนที่จะใช้เครื่องมือทำการวิเคราะห์ ผู้วิเคราะห์ควรตรวจสอบเสียก่อนว่าเครื่องมือนั้นทำงานได้อย่างถูกต้อง มิฉะนั้นแล้วจะทำให้ผู้วิเคราะห์เสียเวลาเปล่า สำหรับการดูแลและการตรวจสอบการทำงานของเครื่องมือให้ทำงานถูกต้องจะได้กล่าวต่อไปตอนท้ายบท

เมื่อเครื่องมือพร้อมที่จะทำงานทั้ง hardware และ software คือโปรแกรมการวิเคราะห์เลือกไว้เรียบร้อยแล้ว สารมาตรฐานและสารละลายตัวอย่างได้เตรียมเสร็จเรียบร้อยแล้ว การวิเคราะห์สามารถดำเนินการได้ทันที นั่นคือ ทำ calibration แล้วทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง แต่จะต้องไม่ลืมว่าสารละลายตัวอย่างและสารละลายมาตรฐานควรจะต้องคล้ายกัน (matching) เพื่อป้องกัน matrix effect แต่ถ้าไม่สามารถทำสารละลายตัวอย่าง และสารละลายมาตรฐานให้คล้ายกันได้ ควรจะใช้เทคนิค internal standard method หรือ standard addition method ดังได้กล่าวมาแล้ว

การเลือกความยาวคลื่น (Selection of Wavelengths)

ในการเลือกความยาวคลื่นที่เหมาะสมสำหรับวัดความเข้มข้นของอิมิสซันที่เกิดขึ้นจากธาตุที่จะวิเคราะห์ นั้น มีเกณฑ์ที่จะใช้อยู่ 2-3 ประการ คือ

1. ความยาวคลื่นที่จะเลือกใช้นั้นจะต้องสามารถทำได้กับเครื่องมือ นั้น ๆ เช่น ในกรณีที่ใช้ polychromator-based ICP instrument ความยาวคลื่นต่าง ๆ ได้ถูกกำหนดไว้เรียบร้อยแล้ว เราจะจัดใหม่ไม่ได้ และในกรณีที่เครื่องมือบางชนิดไม่มีอุปกรณ์สำหรับทำ vacuum หรือ purging จะเลือกใช้ความยาวคลื่นต่ำกว่า 190 nm ไม่ได้เลย

2. ความยาวคลื่นที่เลือกใช้จะต้องเหมาะสมกับความเข้มข้นของธาตุที่จะวิเคราะห์ นั่นคือ จะต้องให้อยู่ภายใน working range หรือ calibration curve ถ้าอยู่นอก working range ใช้ไม่ได้ ดังนั้น การเลือก emission line จึงสำคัญ เช่น ในการวิเคราะห์ธาตุ Mn emission line ที่ให้สภาพไวสูงคือที่ 257.61 nm และที่ให้สภาพไวต่ำกว่าคือที่ 344.19 nm ถ้า working range ของ Mn สูงสุดที่ 50 mg/L เมื่อตัวอย่างมีความเข้มข้นขนาด 200 mg/L เมื่อเป็นเช่นนั้น ความยาวคลื่นที่จะเลือกใช้ได้ควรเป็น 344.19 nm แต่ถ้าความเข้มข้นต่ำ ๆ ควรเลือกความยาวคลื่นที่ให้สภาพไวสูงสุด

3. เนื่องจาก spectrum lines ที่สามารถเลือกใช้ได้อาจเป็น ion transition line หรือ atom transition line บาง line ให้ผลไม่แน่นอนไม่ควรเลือกใช้ เมื่อเลือกใช้ spectrum line แบบใด ก็ควรจะต้องเลือกใช้ให้เหมือนกันทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

4. ความยาวคลื่นที่เลือกใช้ควรจะปลอดจาก spectral interferences ในทางปฏิบัติแล้วทำได้ยาก เพราะ ICP ให้พลังงานสูง สามารถทำให้ธาตุปล่อยแสงออกมาได้หลายความยาวคลื่น ทำให้มีโอกาสเกิด spectral interferences เสมอ อย่างไรก็ตาม ในการวิเคราะห์ต้องทำ correction อยู่แล้ว

การวัดอิมิสชัน (Emission Measurement)

วิธีที่จะใช้วัดความเข้มของแสงที่ปล่อยออกมาจากธาตุที่วิเคราะห์นั้น โดยทั่วไปแล้วผู้ใช้เครื่องมือมีโอกาสเปลี่ยนแปลงได้เลย เพราะบริษัทผู้ผลิตได้ออกแบบมาเสร็จเรียบร้อยแล้ว แต่ถ้าผู้ใช้เครื่องมือที่เครื่องมือสามารถวัดได้อย่างไร ซึ่งมีความสำคัญ จะทำให้ลดปัญหาไปได้หลายอย่าง

โดยทั่วไปการวัดอิมิสชันนั้นสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. เครื่องสเปกโทรมิเตอร์จะทำหน้าที่ scan ที่ความยาวคลื่นในช่วงแคบ ๆ ของสเปกตรัม เพื่อหาความเข้มสูงสุดที่จะวัด หรือใช้วิธี “peak search” หรือ “wavelength optimization”

2. ใช้วิธีตั้งสเปกโทรมิเตอร์วัดอิมิสชันที่ความยาวคลื่นที่กำหนดให้

เครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์หรืออิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ ยังคงใช้วิธีวัดทั้งสองแบบข้างบนนั้นอยู่ หรือใช้ทั้งสองวิธีร่วมกัน ทั้งสองวิธีนี้ก็ยังมีข้อดีข้อเสียอยู่ในตัวของมันเอง จึงขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการออกแบบและราคา

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณด้วยเทคนิคอิมิสชันสเปกโทรสโกปี

อิมิสชันสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่มีสภาพไวสูง ทำการวิเคราะห์ได้รวดเร็ว และสามารถวิเคราะห์ได้ในขณะเดียวกัน อาจถึง 72 ธาตุ ทั้งโลหะและอโลหะ ตัวอย่างที่ใช้กันน้อยด้วย

ในการทำคุณภาพวิเคราะห์นั้นสามารถทำได้ง่าย ๆ โดยการเปรียบเทียบ spectral lines ที่ได้จากตัวอย่าง กับ spectral ของ standard ซึ่งมีอยู่ในโปรแกรม software computer แล้ว จะทำให้เราทราบได้ว่าตัวอย่างมีธาตุอะไรบ้าง

สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ ถ้าต้องการให้ผลการวิเคราะห์ออกมาถูกต้อง มี relative error น้อยกว่า $\pm 10\%$ แล้ว สิ่งสำคัญที่จะต้องระวังคือ การเตรียมตัวอย่างและสารมาตรฐาน ตัวแปรต่าง ๆ ทั้ง การทดลองและเครื่องมือจำเป็นจะต้องควบคุมให้ดีพอ ในการวิเคราะห์ด้วยการใช้อาร์กหรือสปาร์คจะมี relative error $\pm 1-5\%$ ขีดจำกัดของการตรวจวัด (detection limits) ของเทคนิคต่าง ๆ ได้มีการเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในตารางที่ 8.5

ตารางที่ 8.5 แสดงการเปรียบเทียบ detection limits ที่ได้จากการทดลองของเทคนิคต่าง ๆ กัน ในหน่วย $\mu\text{g/mL}$

Element	DC Arc ^a	Spark ^b	ICP ^{c,d}	Element	DC Arc ^a	Spark ^b	ICP ^{c,d}
Ag	0.0006	0.2	0.004	Nb	5	0.10	0.0002
Al	0.05	0.05	0.00008	Ni	0.02	0.05	0.0001
As	0.1	5	0.002	P	0.15	4	0.015
Au	0.05	0.1	0.04	Pb	0.005	0.1	0.001
B	0.07	0.5	0.0001	Pd	0.02	0.02	0.0008
Ba	0.005	0.02	0.00001	Pt	0.04	0.4	0.08
Be	0.0006	0.0002	0.000003	Rh	0.02	0.05	0.003
Bi	0.03	0.1	0.05	Sb	0.07	2	0.2
Ca	0.01	0.05	0.0000001	Sc	0.2	0.01	0.003
Cd	0.02	1	0.0002	Se	—	—	0.03
Ce	0.02	0.3	0.0004	Si	0.1	0.20	0.01
Co	0.01	0.05	0.003	Sn	0.05	0.30	0.003
Cr	0.01	0.05	0.0008	Sr	0.00003	0.002	0.00003
Cu	0.0003	—	0.0006	Ta	30	0.3	0.03
Fe	0.01	0.5	0.00009	Te	60	4	0.08
Ga	0.02	0.02	0.0002	Th	0.02	0.5	0.003
Ge	0.02	—	0.0005	Ti	0.0001	0.01	0.00003
Hf	1	0.25	0.01	Tl	0.07	0.8	0.2
Hg	0.07	1	0.01	U	—	2	0.03
In	0.03	0.3	0.03	V	0.02	0.02	0.00006
La	0.03	0.02	0.0001	W	0.3	0.4	0.0007
Mg	0.007	0.05	0.000003	Yb	0.0009	0.005	0.00002
Mn	0.003	0.01	0.00002	Zn	0.01	0.5	0.00001
Mo	0.006	0.03	0.0001	Zr	0.004	0.01	0.00006
Na	0.005	0.1	0.00002				

a. V. Svoboda and I. Kleinmann, *Anal. Chem.*, 40, 1534 (1968).

b. J. P. Faris, *Proc. 6th Conf. Anal. Chem. Nucl. Reactor Tech.*, TID-76655, Gatlingburg, Tenn., 1962.

c. V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 46, 1110A, 1155A (1974).

d. P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 12, 140 (1975).

การบำรุงรักษาเครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์

การวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์นั้นทำได้ง่าย และได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องดี ทั้งนี้ผู้ใช้เครื่องจะต้องให้ความสนใจในสิ่งที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์นอกเหนือจากเรื่องของการเตรียมสารตัวอย่าง การเลือก hardware และตัวแปรต่าง ๆ ของการตั้งเครื่อง แต่ผู้ใช้เครื่องจะต้องคอยดูแลบำรุงรักษาเครื่องให้อยู่ในสภาพดี และจะต้องคอยตรวจสอบ (test) การทำงานของเครื่องอยู่เสมอว่ายังทำงานได้ถูกต้องดีหรือไม่ ส่วนต่าง ๆ ของเครื่องมือที่ควรจะต้องคอยดูแลรักษาให้ดีมีดังต่อไปนี้

ระบบส่งสารละลายตัวอย่างและคบบ ICP ถ้าระบบของการทำให้สารละลายตัวอย่างไปยังเปลวไฟที่คบบ ICP ทำงานไม่ดี จะทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่ถูกต้องและไม่แม่นยำ ดังนั้น สิ่งใดก็ตามที่ทำให้สารละลายเดินทางไม่สะดวก สิ่งนั้นจะก่อให้เกิดความผิดพลาด สิ่งที่เราจะต้องดูแลและรักษาให้อยู่ในสภาพที่ดีเสมอ คือ ความสะอาด ทั้งระบบส่งสารละลายและคบบ ICP จะต้องรักษาความสะอาด อย่าให้มีอะไรมาติดหรือขวางทางเดินของสารละลาย ทุกครั้งเมื่อวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างแล้วจะต้องผ่านหรือล้างด้วยน้ำ หรือ blank ให้สะอาดทุกครั้งก่อนจะปิดเครื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ซับซ้อนมาก ๆ (complex matrix) จะต้องล้างให้สะอาดจริง ๆ หรือบางครั้งอาจจะต้องถอดออกมาล้าง

Peristaltic pump tube ในกรณีที่เครื่องมือนั้นใช้ peristaltic pump ซึ่งมีท่อเล็ก ๆ เพื่อให้สารละลายไหลผ่าน ควรจะต้องตรวจสอบว่าท่อเล็ก ๆ นั้นหักแบนหรือเปลา่ ควรจะต้องเปลี่ยนใหม่หรือไม่ และควรเลือกใช้ท่อนี้ให้เหมาะสมกับสารละลายตัวอย่างด้วย

Nebulizer ทุกครั้งจะต้องตรวจดูให้แน่ใจว่า nebulizer ไม่มีการอุดตันหรือรั่ว โดยทดลองให้พ่นน้ำดู อัตราการพ่นควรจะคงที่

ระบบน้ำทิ้ง (drain system) สำหรับ nebulizer flow ควรจะต้องมีน้ำอยู่ที่ระดับกำหนดให้เพื่อกัน back pressure ระบบท่อน้ำทิ้งควรจะต้องไหลออกไปโดยสะดวก

คบบ (torch) ควรจะต้องตรวจสอบการรั่วไหลเสมอ เพราะคบบอาจแตกกร้าวได้ หรือเมื่อใช้ O-ring ต้องตรวจสอบการฉีกขาดของมันด้วย เมื่อใช้สารละลายที่เป็นสารอินทรีย์ หรือสารละลายที่เกลือละลายอยู่มาก ๆ ต้องตรวจสอบการอุดตัน เนื่องจากมีคาร์บอนหรือเกลือเกาะติดอยู่ ถ้ามีควรถอดออกมาล้างให้สะอาด

RF generator : RF load coil ควรจะต้องตรวจดูเสมอว่ารั่วหรือไม่ เพราะใช้ไปนาน ๆ จะเกิดการกัดกร่อนให้มีรูรั่วได้ ส่วนประกอบของพลาสมา เช่น H.V. wire หรืออื่น ๆ ควรจะได้มีการตรวจสอบดูเป็นครั้งคราว ถ้า RF generator มีพัลลัมเป่าหรือระบายความร้อน ควรจะต้องตรวจดูที่กรองอากาศไม่ให้อุดตันด้วย ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ ท่อให้พลาสมาแก๊สออกต้องทำงานดี มิฉะนั้นจะทำให้อากาศภายในห้องเสียและเป็นอันตรายได้

สเปกโตรมิเตอร์ ควรจะตรวจดูเฉพาะ purge windows ให้สะอาดอยู่เสมอ ส่วนอื่น ๆ ไม่ควรจัดการอะไรทั้งสิ้น ถ้าจะตรวจเช็คควรให้วิศวกรประจำเครื่องเป็นผู้ดำเนินการ wavelength calibration ควรจะทำเป็นครั้งคราว

คอมพิวเตอร์ ควรจะให้ช่างมาดูแลเป็นครั้งคราว ทั้ง hardware และ software programs

การตรวจสอบการทำงานของเครื่อง

ก่อนที่ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่าง ควรจะได้ทำการตรวจสอบการทำงานของเครื่องว่าอยู่ในสภาพดีหรือไม่ มิฉะนั้นเราจะไม่ทราบว่าคุณสมบัติหรือผลการวิเคราะห์ที่ได้รับนั้นถูกต้องจริง ๆ การตรวจสอบบางอย่างก็ทำได้ง่าย ๆ ควรจะต้องทำทุก ๆ วันจะดีมาก ถ้าเครื่องทำงานผิดปกติจะได้จัดการซ่อมให้ดี เพื่อให้พร้อมที่จะใช้งานได้ มิใช่มีตัวอย่างจะวิเคราะห์แล้วเครื่องใช้ไม่ได้ ต้องเสียเวลารอการแก้ไข นับว่าไม่ค่อยถูกต้อง

ก่อนจะทำการตรวจสอบการทำงานของเครื่อง ควรจะต้อง warm up เครื่องก่อนเสมอ ซึ่งจะใช้เวลา นานเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องมือและบริษัทผู้ผลิตเครื่องมือ นั้น ขอให้ศึกษาจากคู่มือเสียก่อน

การตรวจสอบการทำงานของเครื่องมือที่ทำได้อย่างรวดเร็ว

การตรวจสอบการทำงานของเครื่องมือที่ผู้ใช้เครื่องสามารถทำได้ง่าย ๆ คือ การทำงานของ ICP torch โดยใช้สารละลายเข้มข้น 1,000 mg/L หรือมากกว่าก็ได้ ผ่านเข้าไปในพลาสมา ให้สังเกตดูว่า sample aerosol เข้าไปในพลาสมาตั้งฉากตรงดีหรือไม่ อัตราการไหลของแก๊ส ตลอดจน RF power setting ดีหรือไม่ และธาตุที่ใช้ในการตรวจสอบได้ดีคือ โซเดียม และอิตเทรียม (yttrium)

สัญญาณความเข้มของแสง (signal intensity) เพื่อตรวจสอบการทำงานของเครื่องเกิดอิมิสชันและ ดีเทคเตอร์ของเครื่องยังทำงานดีหรือไม่ โดยใช้สารละลายที่ทราบความเข้มข้นอันหนึ่งไปวิเคราะห์ แล้ววัด ความเข้มของ emission line ไว้ เพื่อใช้เปรียบเทียบผลกับอันอื่น ๆ ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงมากทั้ง ๆ ที่ใช้ สภาวะเดียวกัน ควรจะต้องตรวจสอบดูอย่างใกล้ชิดว่าเกิดขึ้นเพราะอะไร

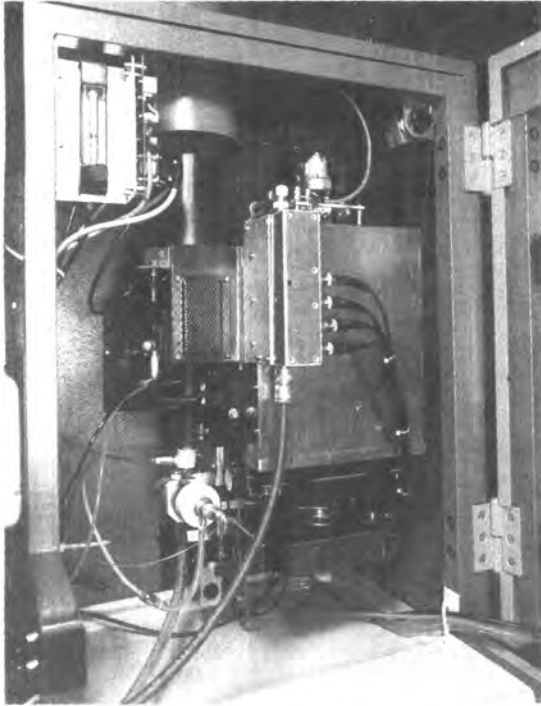
ความแม่นยำ (precision) ทดลองทำการวิเคราะห์สารละลายอย่างเดียวกันหลาย ๆ ครั้ง (5–10 ครั้ง) แล้วพิจารณาคุณภาพการวิเคราะห์ว่า % RSD หรือ % CV (coefficient of variation) เป็นอย่างไร ดีหรือไม่ ถ้าไม่ดีควรจะต้องตรวจดู RF generator

Ion/atom ratio ผู้ใช้เครื่อง ICP สเปกโทรมิเตอร์บางท่านใช้วัดอัตราส่วนของความเข้มของแสง ที่เกิดจาก ion line ต่อ atom line เป็นตัวช่วยในการตรวจการทำงานของ excitation source ซึ่งเกี่ยวข้องกับ RF power, nebulizer flow, viewing height เป็นต้น โดยทำการวิเคราะห์สารละลายตัวอย่างหลายตัวอย่าง แล้วทำ calibration curve ดูว่าได้เส้นตรงดีหรือไม่

Wavelength/Peak alignment อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับกระจายแสงในสเปกโทรมิเตอร์นั้น บางครั้ง อาจเกิดการเคลื่อนไปบ้าง จึงจำเป็นจะต้อง calibrate สเปกโทรมิเตอร์ให้ถูกต้องก่อนทำการวิเคราะห์ ใน เครื่องมือสมัยใหม่หลายบริษัทมีโปรแกรมที่สามารถให้ผู้ใช้ทำการตรวจเช็คได้ ถ้าเกิดการคลาดเคลื่อน จะต้องตั้งสภาวะการทำงานของเครื่องใหม่ ในขั้นตอน select operating conditions

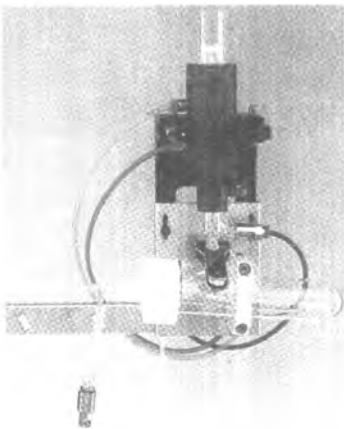
ลักษณะของเครื่องอาร์กหรือสปาร์คอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ และเครื่อง inductively coupled plasma spectrometer ที่ผลิตออกสู่ตลาดทั่วโลกและเป็นที่ยอมรับใช้ทั้งในด้านวิจัย ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ และ ใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ มีดังต่อไปนี้

4
เครื่อง Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometers (ICP-AES)
ผลิตโดยบริษัท Jobin Yvon ประเทศฝรั่งเศส

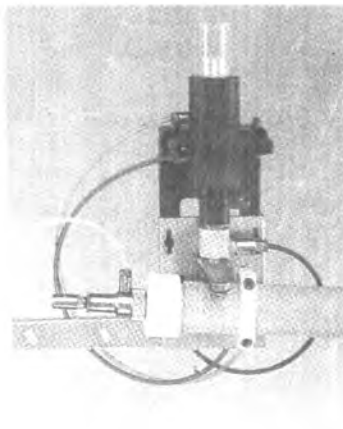


เครื่อง ICP-AES, model JY 70 Plus Spectroanalyzer เป็นเครื่องที่สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ได้ทั้ง simultaneous และ sequential รวมทั้งธาตุ B, P และ S โดยควบคุมการทำงานของเครื่องและประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ เป็นเครื่องที่ให้ความแม่นยำ ความเที่ยง และสภาพไวที่สูง

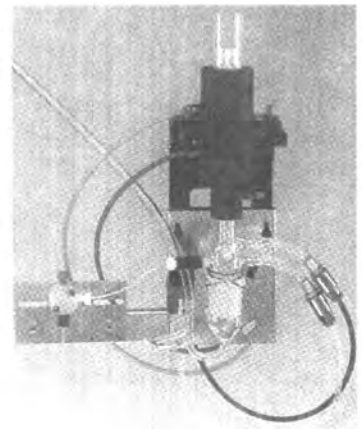
แสดงลักษณะของ RF generator ขนาด 1.2 Kw และให้ความถี่ 40.68 MHz ทำให้ได้ plasma torch ที่มี bg ต่ำ และมีความเสถียรสูง



สำหรับสารละลายกรด-เกลือสูงและ org. solvent



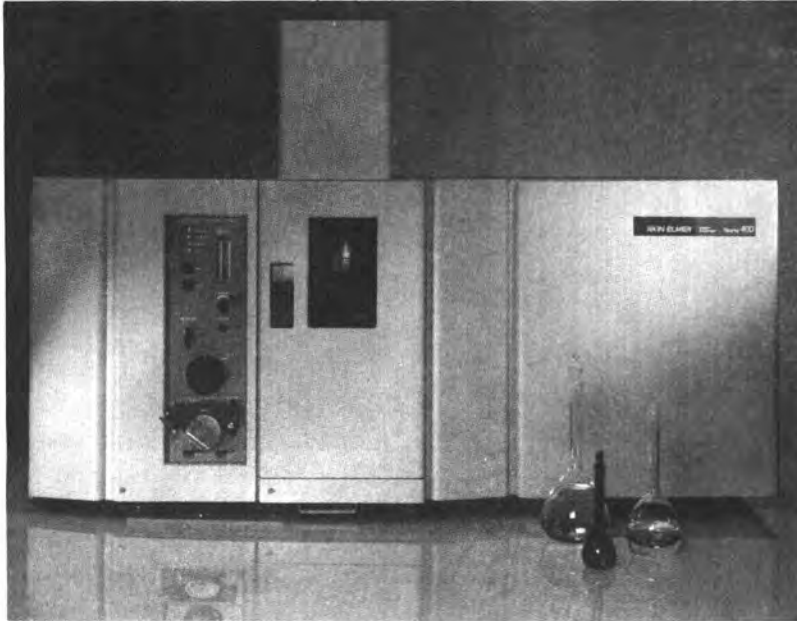
HF-resistance plastic



Hydride generator สำหรับการวิเคราะห์ As Se Ge Tl Bi Sn Tc

แสดง Nebulizer แบบต่าง ๆ ที่ต่อกับคัปพลาสมา

เครื่อง ICP Emission Spectrometers ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



เครื่อง ICP Emission Spectrometer, model Plasma 400 เป็นเครื่องที่ออกแบบวิเคราะห์พวกโลหะที่เกิดจากการสีกหรือโลหะในน้ำมัน เป็นต้น โดยทั่วไปจะใช้วิเคราะห์โลหะที่ให้ emission lines ในช่วง 160–600 nm และขยายได้ถึง 800 nm

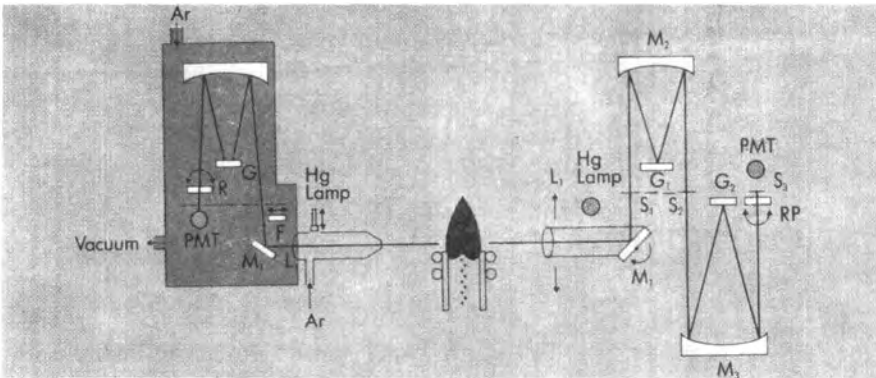


เครื่อง ICP Emission Spectrometer, model Plasma 2000 เป็น Double Channel ถ้าเป็น Plasma 1000 จะเป็น Single Channel Spectrometer เป็นระบบที่พัฒนาใหม่ โดยเฉพาะการออกแบบ optics สามารถทำได้ทั้ง sequential และ automate ในช่วงความยาวคลื่น 165–800 nm โดยให้ resolution, accuracy และ reproducibility ดีด้วย 80386-based computer

เครื่อง Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer ผลิตโดยบริษัท Thermo Jarrell Ash Corporation



เครื่อง Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer, model Plasma 300



แสดง two channel optics ของ Plasma 300 Spectrometer ด้านขวาเป็น air-path double monochromator กับ pre-monochromator เพื่อตัด stray light ใช้หาปริมาณของธาตุต่าง ๆ ที่ให้ emission ในช่วง 190–900 nm. ด้านซ้ายเป็น Vacuum UV monochromator ใช้หาปริมาณของธาตุที่ให้ emission ในช่วง 160–500 nm ซึ่งเหมาะกับงานวิเคราะห์ที่จำเป็นประจำ ทั้งนี้ควบคุมและประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ PDS-300 Plasma Data Station.

เครื่อง ICP และ Emission Spectrometer ผลิตโดยบริษัท Siemens



เครื่อง ICP Spectrometer สามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุต่าง ๆ ทั้งโลหะและอโลหะ รวมทั้ง rare earths ได้อย่างดี ทั้งในแบบ sequential และ simultaneous

เครื่อง Emission Spectrometer (SPECTROLAB) เป็นเครื่องที่ใช้วิเคราะห์โลหะต่าง ๆ โลหะผสมซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ถึง 64 ธาตุ ในขณะเดียวกันโดยใช้เวลาไม่ถึง 20 วินาที



เครื่อง Arc Emission Spectrometer เป็นแบบ mobile unit สายเป็น fibre optics และหัวเป็น arc

บรรณานุกรม

1. C.H. Corliss and W.R. Boltzmann, "Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements," NBS Monograph 53, Washington D.C. : US Government Printing Office, 1962.
2. G.D. Christian and J.E. O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2nd Edition. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986.
3. D.A. Skoog "Principles of Instrumental Analysis" 3rd Edition. Saunders College Publishing Japan, 1985.
4. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis" McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1987.
5. H.H. Willard, L.L. Meritt and J. Dean, "Instrumental Methods of Analysis" 6th Edition. D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. 1981.
6. C.B. Boss and K.J. Fredeen, "Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry". The Perkin-Elmer Corporation, 1989.
7. V.A. Fassel, "Quantitative Elemental Analysis by Plasma Emission Spectroscopy" Science vol. 202, 13 October 1978.
8. Atomic Spectroscopy by Plasma Emission. T. 1630-AS-85-33 ARL.
9. ICP Spectrometry, Instrumentation and Operating Parameters, ARL 1981.
10. K. Slickers, "Automatic Emission Spectroscopy" ARL, Lausanne, Switzerland.
11. J.D. Ingle, Jr. and S.R. Crouch, "Spectrochemical Analysis" Prentice-Hall International Editions, 1988.