คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
เทคโนโลยีสุขภาพ เครื่องสำอางและการชะลอวัย
HEALTH, COSMETIC & ANTI-AGING TECHNOLOGY

หน่วย 3 สเปกโทรสโกปีแบบดูดกลืนและเปล่งออก

บทเรียน 3.1

สเปกโทรสโกปีแบบดูดกลืนระดับอะตอม

(Atomic Absorption Spectroscopy)

ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ
Asst.Prof.Woravith Chansuvarn, Ph.D.

woravith
woravith
woravith.c@rmutp.ac.th
http://sci.rmutp.ac.th/woravith

#แผนการเรียนรู้และการประเมินผลการเรียนรู้

3.1

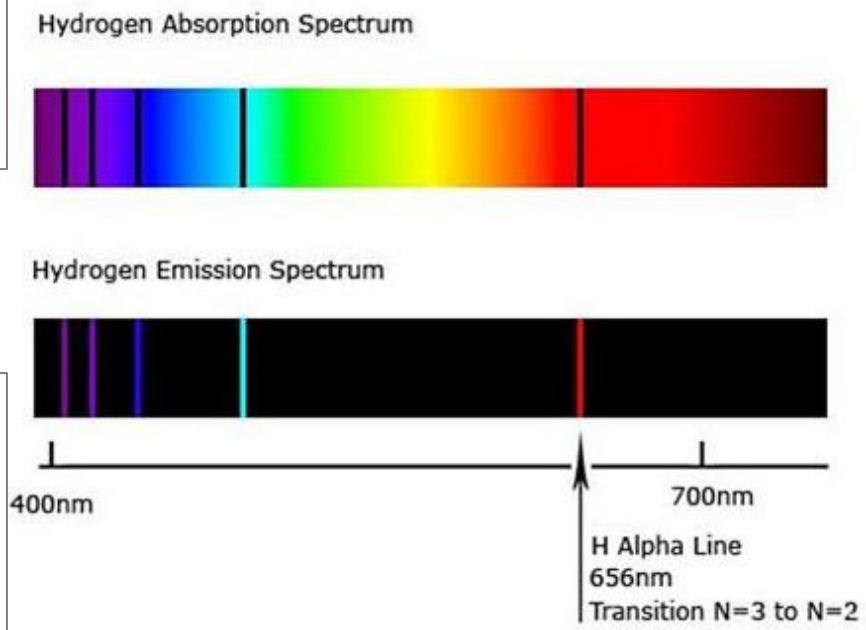
สเปกโทรสโกปีแบบดูดกลืนระดับอะตอม

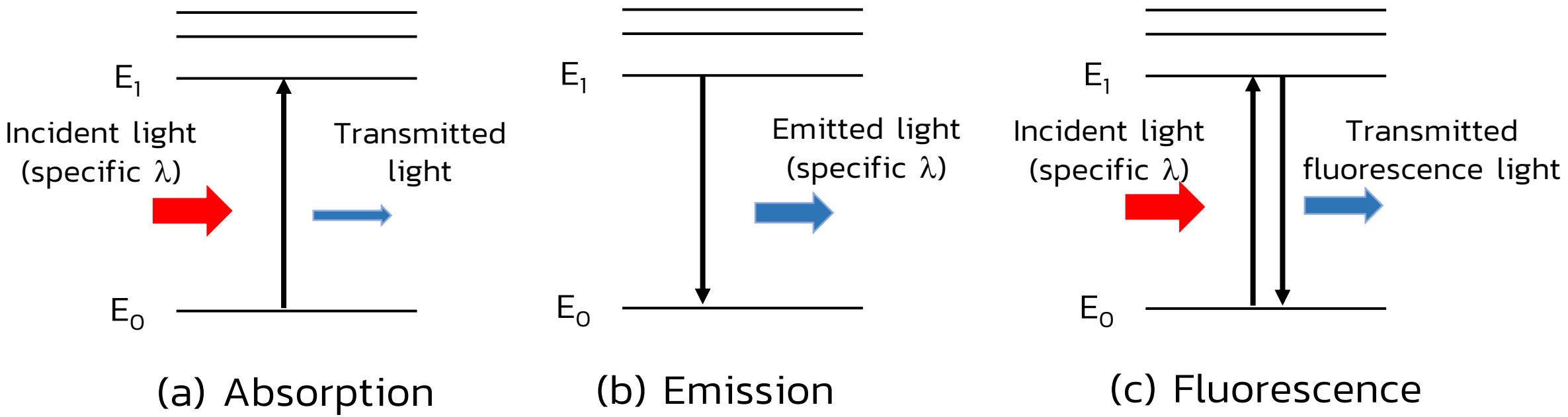
- อธิบายการดูดกลืนระดับอะตอม
- บอกหลักการและส่วนประกอบของเครื่อง AAS
- อธิบายการทำปริมาณวิเคราะห์และการตรวจความใช้ได้
- ปฏิบัติการวัดปริมาณโลหะตกค้างในตัวอย่างอาหารหรือเครื่องสำอาง

ทบทวน

สเปกตรัมอะตอม

- สเปกตรัมดูดกลืน (absorption spectrum) เกิดขึ้นเมื่ออะตอมในสถานะพื้นดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ ทำให้เกิดเส้นดูดกลืนในสเปกตรัมต่อเนื่อง (continuous spectrum)
- สเปกตรัมเปล่งออก (emission spectrum) เกิดขึ้นเมื่ออะตอมที่ถูกกระตุ้นเปล่งแสง (พลังงาน) ออกมา ความยาวคลื่นของแสงที่ปล่อยออกมานี้เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ เรียกว่า สเปกตรัมเส้น (line spectrum)





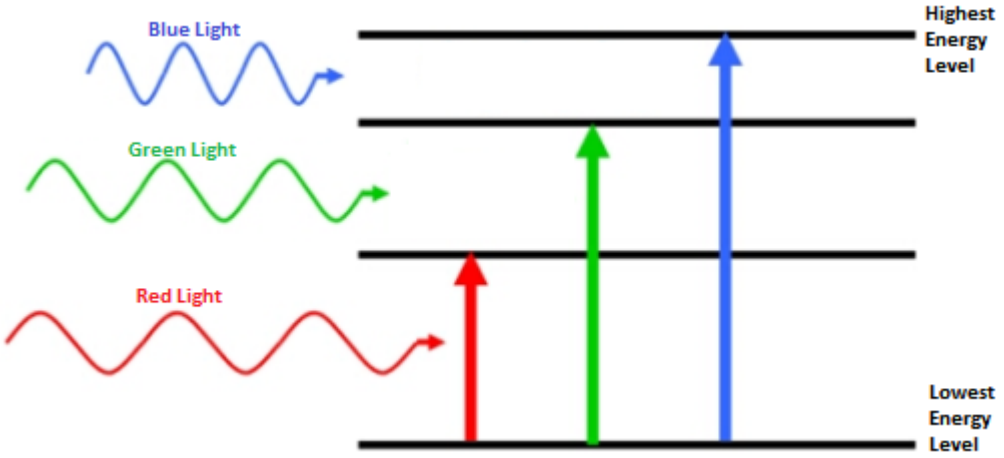
Energy level diagrams to show transitions associated with (a) AAS, (b) AES, and (c) AFS.

Classification of Atomic Spectroscopic Methods

Atomization Method	Typical Atomization Temperature, °C	Types of Spectroscopy	Common Name and Abbreviation
Inductively coupled plasma	6000–8000	Emission	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICPAES
		Mass	Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS (see Chapter 29)
Flame	1700–3150	Absorption	Atomic absorption spectroscopy, AAS
		Emission	Atomic emission spectroscopy, AES
		Fluorescence	Atomic fluorescence spectroscopy, AFS
Electrothermal	1200–3000	Absorption	Electrothermal AAS
		Fluorescence	Electrothermal AFS
Direct-current plasma	5000–10,000	Emission	DC plasma spectroscopy, DCP
Electric arc	3000–8000	Emission	Arc-source emission spectroscopy
Electric spark	Varies with time and position	Emission	Spark-source emission spectroscopy
		Mass	Spark-source mass spectroscopy

การดูดกลืนระดับอะตอม

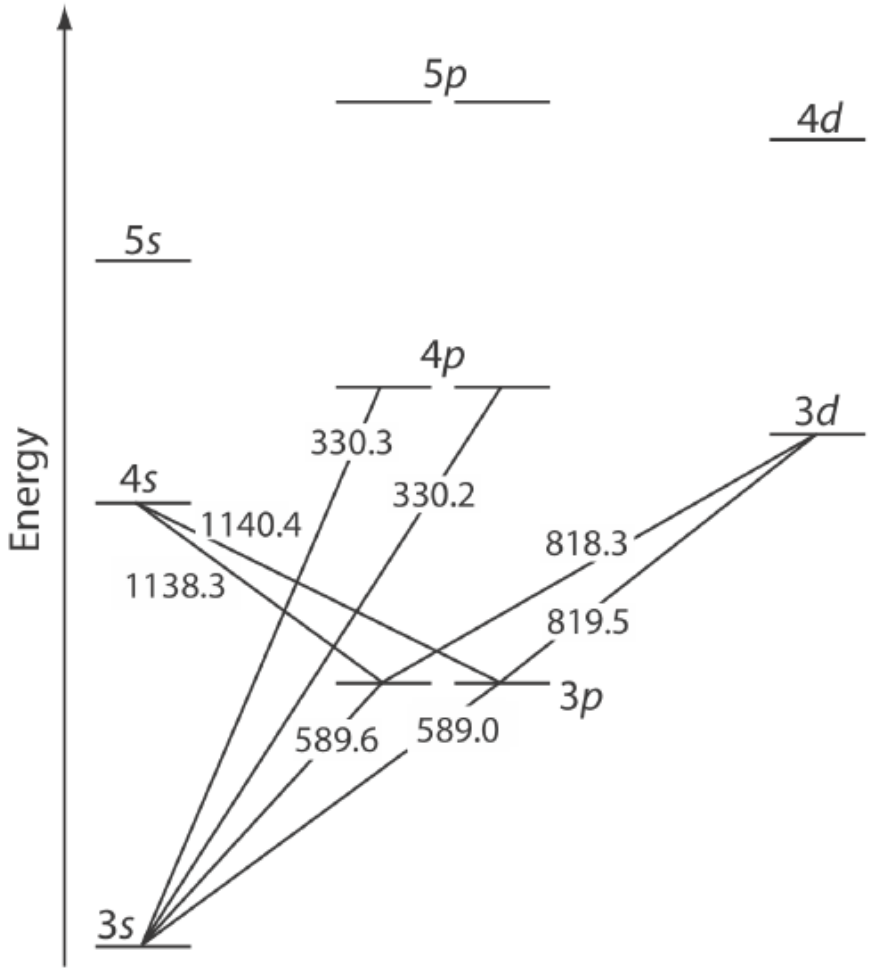
ระดับพลังงานของแต่ละอะตอมมีลักษณะเฉพาะที่สภาวะปกติ อะตอมจะอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำสุด หรือ สถานะพื้น (ground state E_0) เมื่อได้รับพลังงานอะตอมจะขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูง หรือ สถานะกระตุ้น (excited state, E_1)



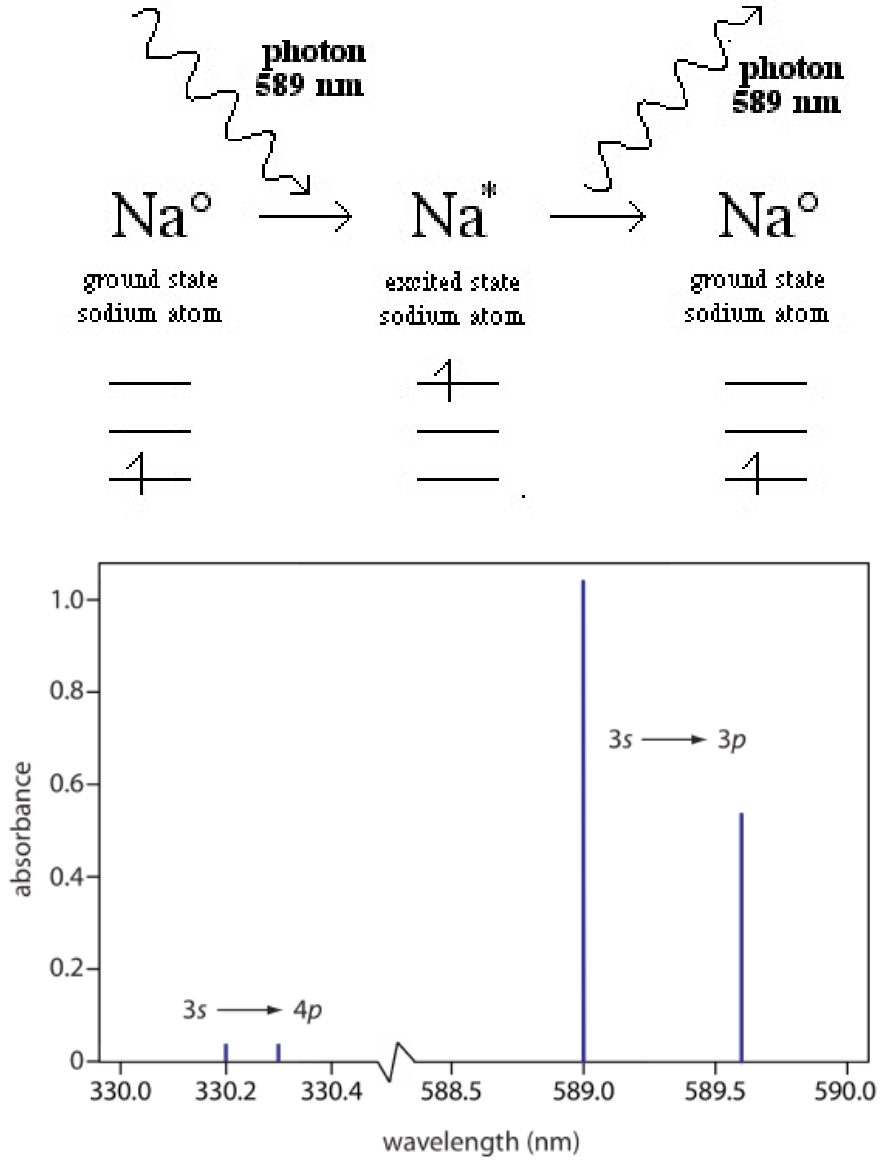
- ธาตุแต่ละชนิดมีระดับพลังงานแตกต่างกัน จึงมีการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นหนึ่งโดยเฉพาะ (spectroscopic line) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละธาตุ
- การดูดกลืนพลังงานจะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด (valence electron) ของธาตุเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state)

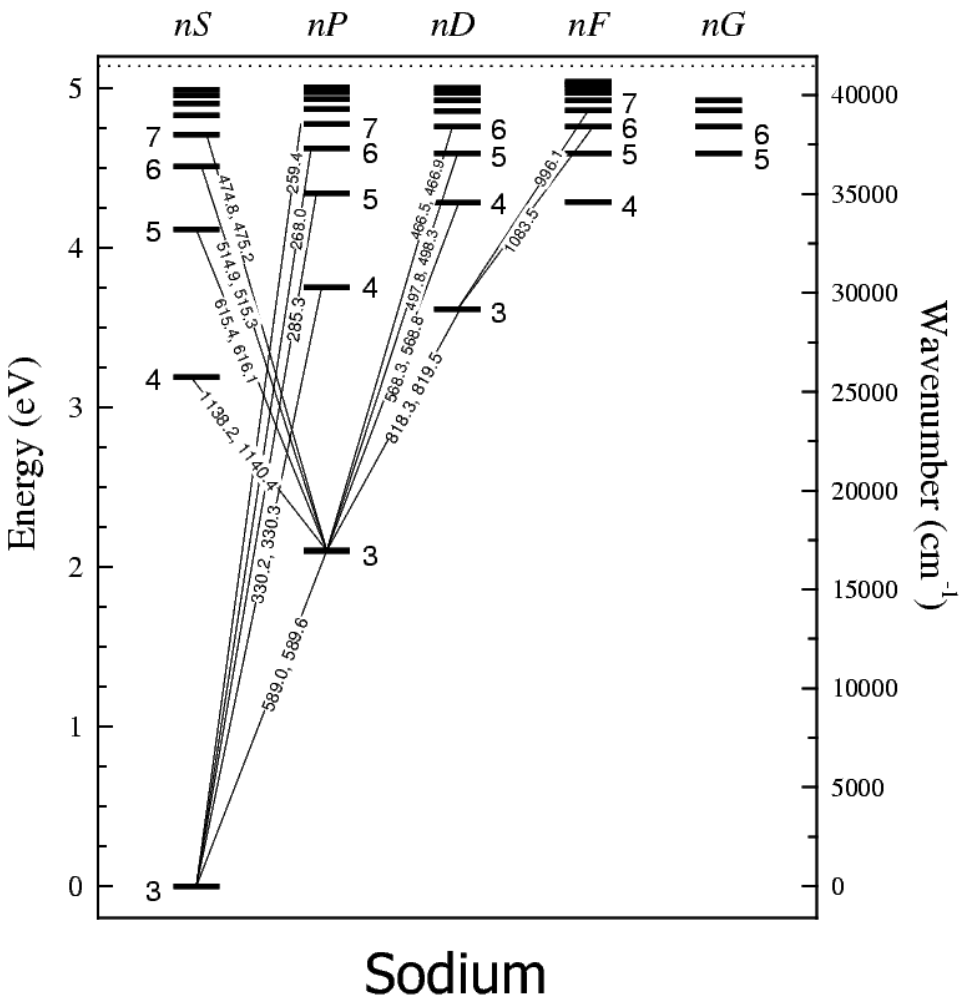
Na มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนในออร์บิทัล-3s 1 ตัว

- การดูดกลืนโฟตอนเกิดขึ้นจากการกระตุ้นของอิเล็กตรอนจากวงโคจรของอะตอมที่มีพลังงานต่ำกว่าไปยังวงโคจรที่มีพลังงานสูงกว่า
- โดย Na มีการเปลี่ยนระดับพลังงานที่อนุญาตให้เปลี่ยนจากออร์บิทัล-3s ไป 3p ได้
- แต่ห้ามเปลี่ยนจากออร์บิทัล-3s ไป 4s และจากออร์บิทัล-3s ไป 3d



Na : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$





Z : 11 Ioniz. Pot. : 5.138 eV

ground state : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s$

หลักการและส่วนประกอบของเครื่อง AAS

- อาศัยหลักการดูดกลืนแสงของอะตอมอิสระ (free atom) ของธาตุ ซึ่งธาตุแต่ละชนิดสามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะได้
- เมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดผ่านอะตอมอิสระของธาตุที่สนใจในสถานะแก๊สหรือไอ จะเกิดการดูดกลืนพลังงานแสงทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุด (valence electron) ของธาตุเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state)

AAS คืออะไร

- เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ
- สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุได้มากกว่า 70 ธาตุ
- วิเคราะห์ได้ระดับ ppm และ ppb
- วิเคราะห์ได้รวดเร็ว มีความเที่ยง ความแม่นและมีสภาพไวสูง
- Atomic spectroscopy จำแนกเป็น 2 กลุ่มคือ
  - optical atomic spectrometry
  - atomic mass spectrometry

Alan Walsh was the originator and developer of the atomic absorption method of chemical analysis, which revolutionized quantitative analysis in the 1950's and 1960's.

หลักการเทคนิค AAS

- หลักการสำคัญคือ **การทำให้อะตอมของธาตุในสารประกอบเกิดเป็นอะตอมเสรี เรียกว่า atomization**
- ต้องมีการรับพลังงานจากภายนอกเข้าไปเพื่อทำให้เกิดเป็นอะตอมเสรี เช่น
  - ความร้อนจากเปลวไฟ
  - ความร้อนจากไฟฟ้า
- ทำให้ธาตุเกิดการแตกตัว (dissociation) หรือเปลี่ยนให้เป็นไอ (vaporization) หรือแตกตัวเป็นอะตอม หรือทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น หรือกลายเป็นไอออน

- สารประกอบเมื่อแตกตัวเป็นอะตอมแล้วกลายเป็นไอ หรือเกิดการกระตุ้น เมื่ออยู่ภายใต้ Thermal equilibrium จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (N_j) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้นต่อหน่วยปริมาตร (N_o)
- ดังนั้น N_o จึงเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย

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

$\frac{N_j}{N_0}$ = จำนวนอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและสถานะพื้น ตามลำดับ

$\frac{g_j}{g_0}$ = statistical weight ของสถานะกระตุ้นและสถานะพื้น ตามลำดับ

ΔE = ระดับพลังงานที่ต่างกันระหว่างสถานะกระตุ้นกับสถานะพื้น

k = Boltzmann constant (1.38×10^{-16} erg/deg)

T = อุณหภูมิ (หน่วย K)

จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งเป็นแหล่งให้อิมิสชันออกมามีจำนวนน้อยกว่าจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้น ซึ่งเป็นข้อดีของเทคนิค AAS ในเชิงของ sensitivity และ detection limit

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

ΔE บอกให้ทราบถึงความยากง่ายในการถูกกระตุ้น

- $\Delta E\uparrow$ ถูกกระตุ้นยาก
- $\Delta E\downarrow$ ถูกกระตุ้นง่าย

T ทำให้ธาตุเกิดเป็นอะตอมเสรี

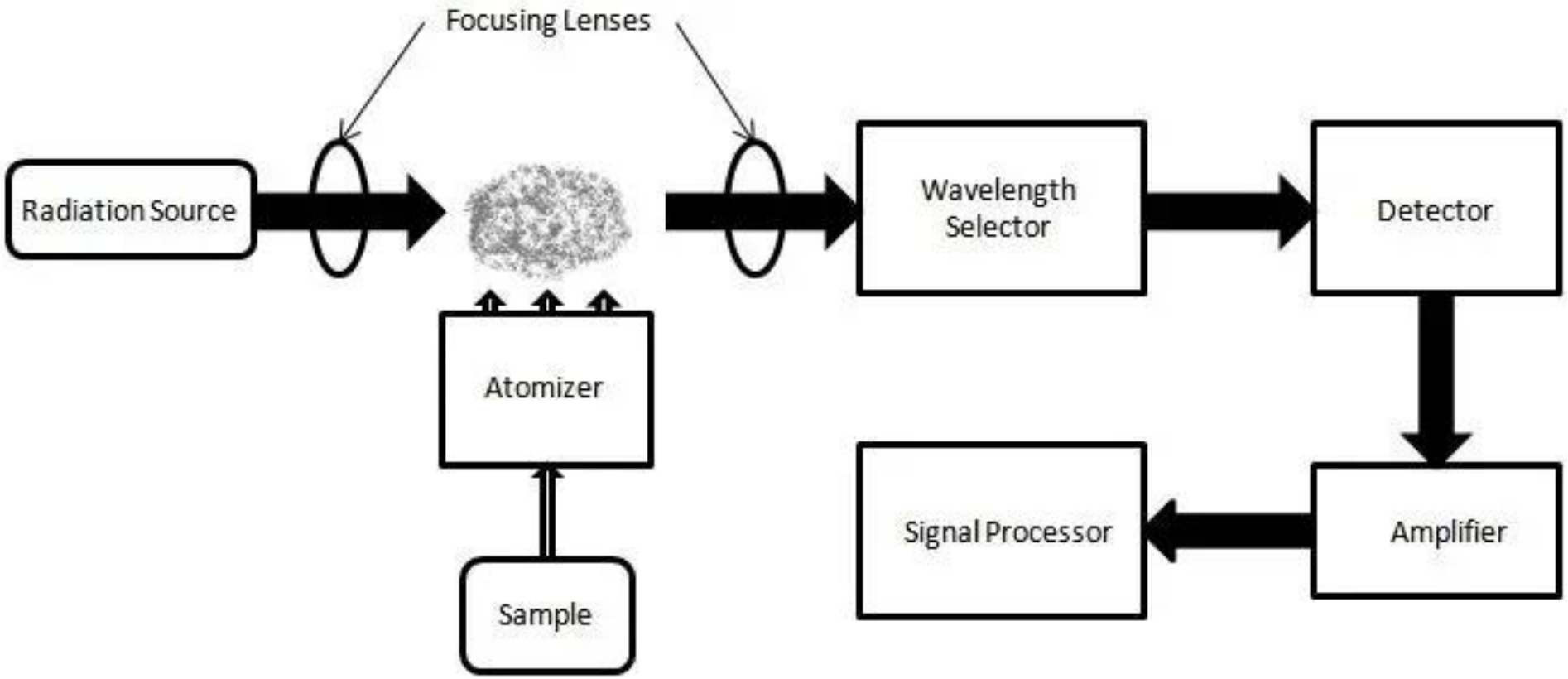
- $T\uparrow$ เกิดอะตอมเสรีง่าย
- $T\downarrow$ เกิดอะตอมเสรียาก

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}

เทคนิคของ AAS

- Flame atomization ใช้ในกระบวนการทำให้สารตัวอย่างแตกตัวเป็นอะตอมด้วยเปลวไฟ (flame) ที่เหมาะสม >>> **FAAS**
- Flameless atomization ใช้ในการกระบวนการทำให้สารตัวอย่างสลายตัวเป็นอะตอมได้ด้วยความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal atomizer) >>> **GF-AAS**
- Hydride generation เป็นการทำให้ธาตุที่สนใจแตกตัวในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน เพื่อป้องกันการรวมตัวของธาตุกับออกซิเจนและธาตุที่สนใจต้องกลายเป็นไอได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ด้วยการรีดิวซ์ให้เป็นไฮไดรด์แล้วผ่านไปในเปลวไฟไฮโดรเจน จะทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระได้ และเทคนิคนี้นิยมใช้วิเคราะห์ธาตุ As, Se, Te, Ge, Bi และ Sb >> **HG-AAS**
- Cold vapor generation ใช้ธาตุที่สามารถเปลี่ยนเป็นไอได้ง่าย เช่น การวิเคราะห์ปรอทที่มีปริมาณน้อย >> **CV-AAS**

Diagram


Focusing Lenses
Radiation Source
Wavelength Selector
Detector
Atomizer
Signal Processor
Amplifier
Sample

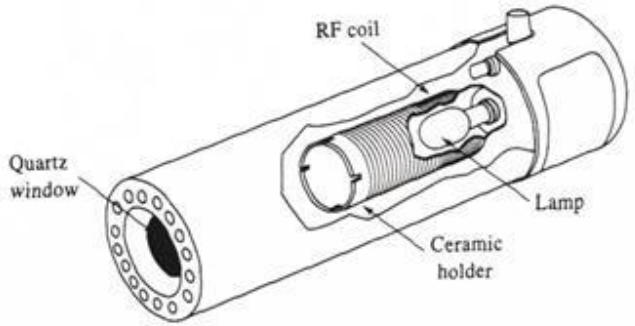
Light source

- **Hollow Cathode Lamps (HCL)**

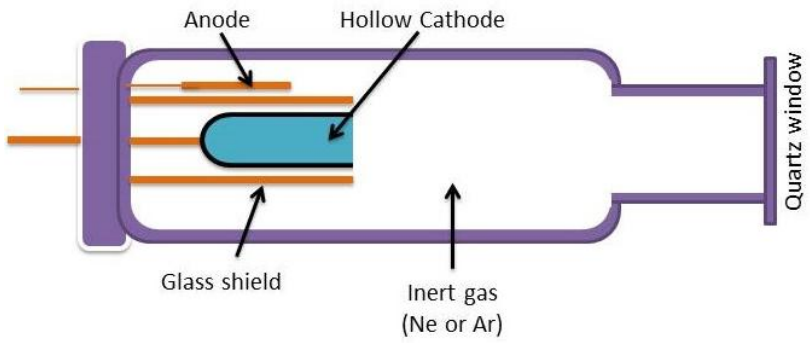
  เป็นหลอดแก้วที่บรรจุ Ne หรือ Ar ที่มีความดัน 1–5 Torr ภายในประกอบหลอดด้วย
  - ขั้วแคโทด ซึ่งเป็นโลหะรูปทรงกระบอกกลวงฉาบด้วยผงโลหะเฉพาะธาตุ
  - ขั้วแอโนด ทำด้วยโลหะนิเกิลหรือทังสเตนเป็นแท่งเล็ก ๆ
  - Window ทำด้วยควอตซ์หรือซิลิกา

- **Electrodeless discharge lamps (EDL)**

  ใช้กับ As, Se และ Hg เพราะให้สภาพไวดีกว่า และ EDL ให้ความเข้มของแสงสูงกว่าซึ่งทำให้เพิ่มขีดจำกัดของการตรวจวัดได้ดี

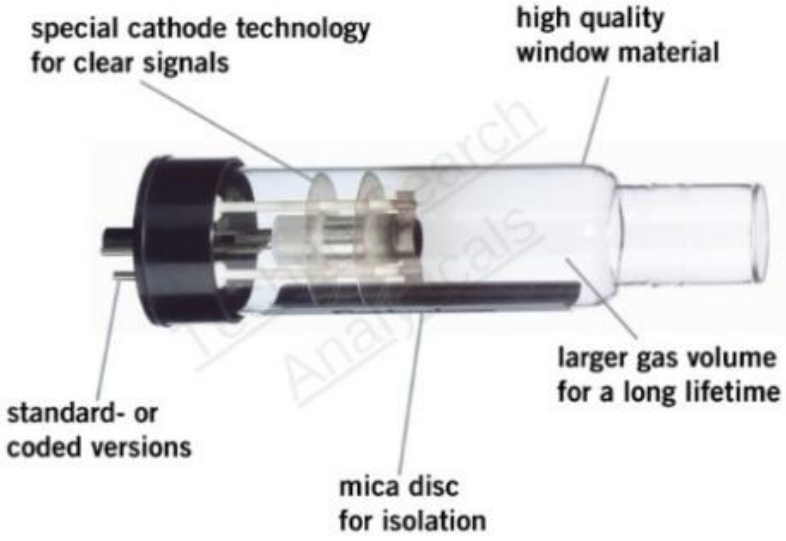


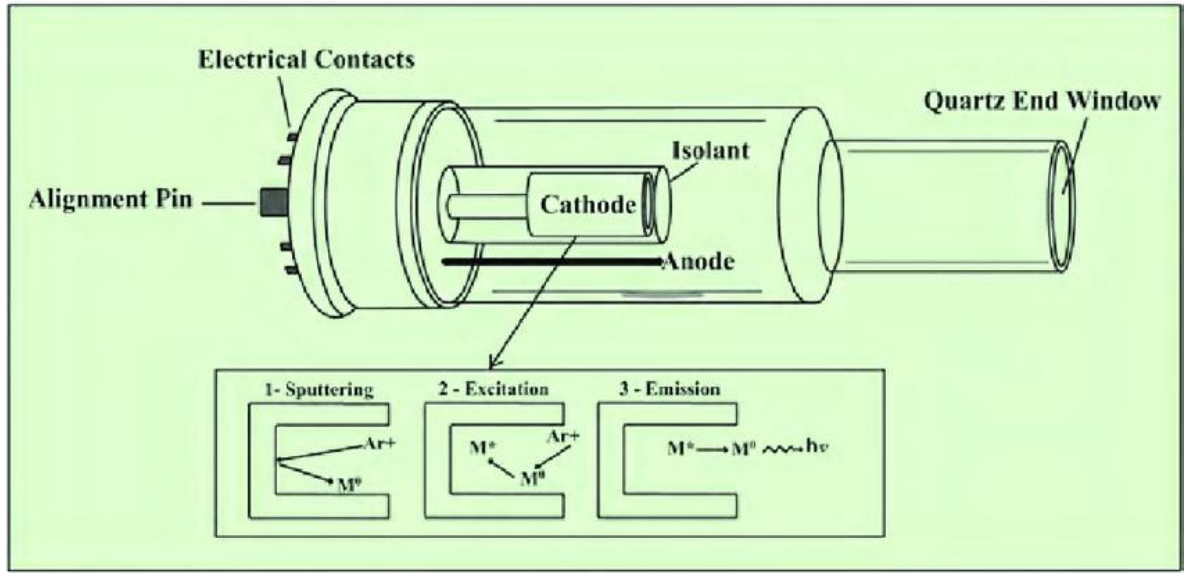
Light source > *HCL*

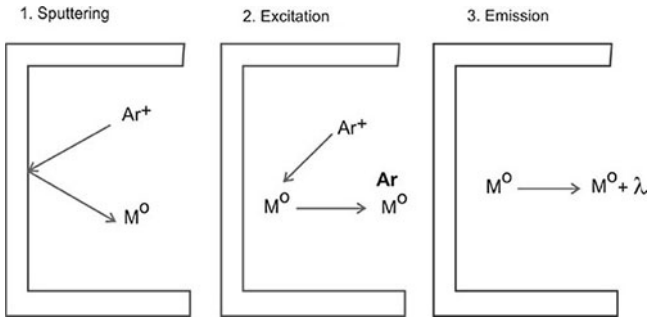


- ขั้วแคโทด (cathode) ทำจากโลหะของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์
- ขั้วแอโนด (anode) ทำหน้าที่ส่งผ่านกระแสไฟฟ้าและเป็นขั้วตรงข้ามของแคโทด
- เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสอง อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาและชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อย ทำให้แก๊สเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออน (ionization)
- ไอออนของแก๊สเฉื่อยจะถูกเร่งให้พุ่งชนพื้นผิวของแคโทด ทำให้เกิดกระบวนการ Sputtering ซึ่งจะดึงอะตอมของโลหะที่เคลือบแคโทดออกมาในสถานะแก๊ส
- อะตอมโลหะที่ถูกปล่อยออกมาจะถูกกระตุ้นให้เปลี่ยนจากสถานะพื้น (ground state) ไปเป็นสถานะกระตุ้น (exited state) เมื่ออะตอมกลับคืนสู่สถานะพื้น จะปล่อยพลังงานในรูปของแสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะของธาตุนั้น ๆ

Light source > *HCL*







Light source > *HCL*

ข้อดีของหลอด HCL
- ให้แสงที่มีความยาวคลื่นจำเพาะของธาตุ
- มีสัญญาณรบกวนต่ำ
- มีความเสถียรในการใช้งาน

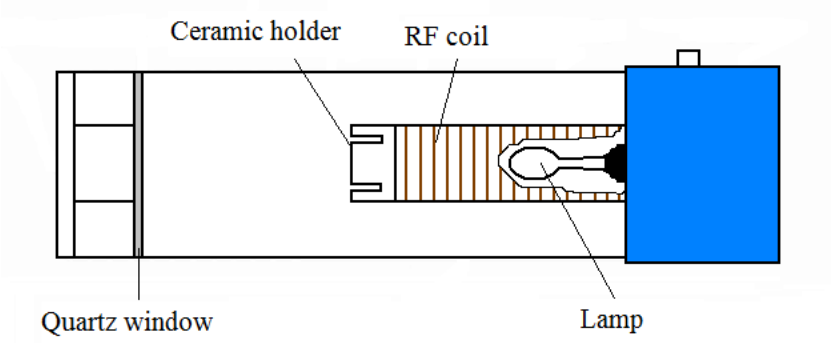
ข้อจำกัดหลอดแบบ multi-element HCL
- มีการปล่อยแสงที่มีความเข้มต่ำกว่าหลอดแบบ single-element
- มีการเสื่อมสภาพของแคโทดเมื่อใช้งานเป็นเวลานาน

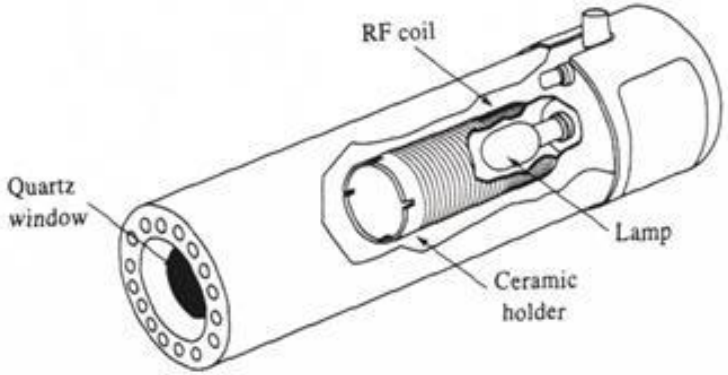
- แบบ single lamp
- แบบ multiple lamp

Light source > *EDL*

หลอดปล่อยประจุแบบไม่มีขั้ว (electrodeless discharge lamp)
เป็นแหล่งกำเนิดรังสีแบบเส้นและให้ความเข้มแสงสูงมาก (สูงกว่าหลอด HCL 1-2 เท่า)

- หลอดที่มีหน้าต่างทำด้วยควอตซ์
- ภายในบรรจุไอโลหะหรือเกลือเฮไลด์ของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ และบรรจุแก๊สเฉื่อยความดัน 2-3 atm
- หลอด EDL ใช้พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟหรือวิทยุความถี่สูงกระตุ้นให้เกิดการแตกตัวของแก๊สเฉื่อย Ar เป็น Ar^+ และอิเล็กตรอน
- Ar^+ ถูกเร่งและชนกับไอโลหะ ทำให้เกิดอะตอมโลหะในสถานะแก๊สและอยู่ในสถานะกระตุ้น
- โดยอะตอมโลหะในสถานะกระตุ้น นั้นไม่เสถียรจึงปล่อยรังสีแบบเส้นของอะตอมโลหะออกมา





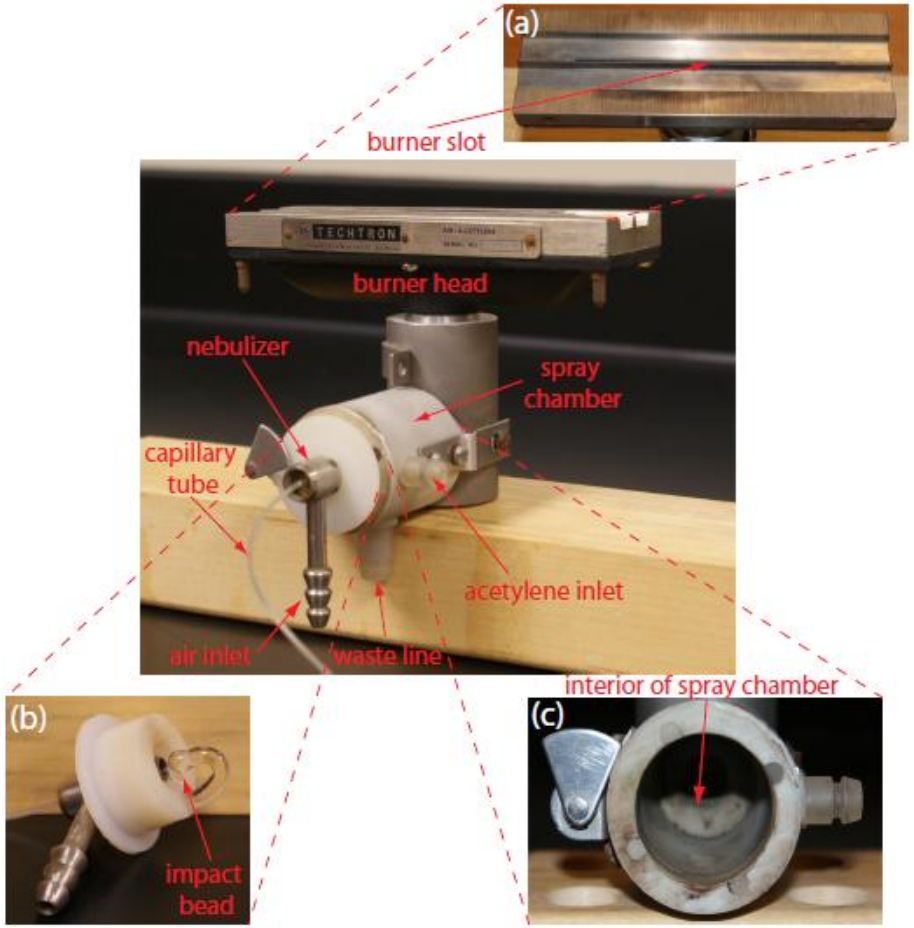
Light source > *EDL*

- EDL ให้สัญญาณแสงที่เข้มกว่าหลอด HCL
- มีอายุการใช้งานยาวนานกว่าหลอด HCL
- สัญญาณแรงและให้ความไวสูงกว่าหลอด HCL
- เหมาะสำหรับธาตุที่ให้สัญญาณต่ำเมื่อใช้หลอด HCL เช่น สารหนู (As) ซีลีเนียม (Se) และแคดเมียม (Cd)

Atomizer or Atomization

- ส่วนที่ทำให้อะตอมของธาตุในสารตัวอย่างเกิดเป็นอะตอมอิสระ (free atom)

- พลังงานสำหรับกระบวนการ atomization มี 2 แบบ
  1) Flame atomization
  2) Electrothermal atomization (flameless)



Atomizer or Atomization

1) อะตอไมเซอร์แบบเปลวไฟ (flame atomization) เรียกเทคนิค FAAS

2) อะตอไมเซอร์แบบไร้เปลวไฟ (non-flame atomization)

2.1) พลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal/graphite furnace) เรียกเทคนิค GF-AAS

2.2) ปฏิกิริยาเคมี เช่น การทำให้อยู่ในรูปสารประกอบไฮไดรด์ (hydride generation) เรียกเทคนิค HG-AAS

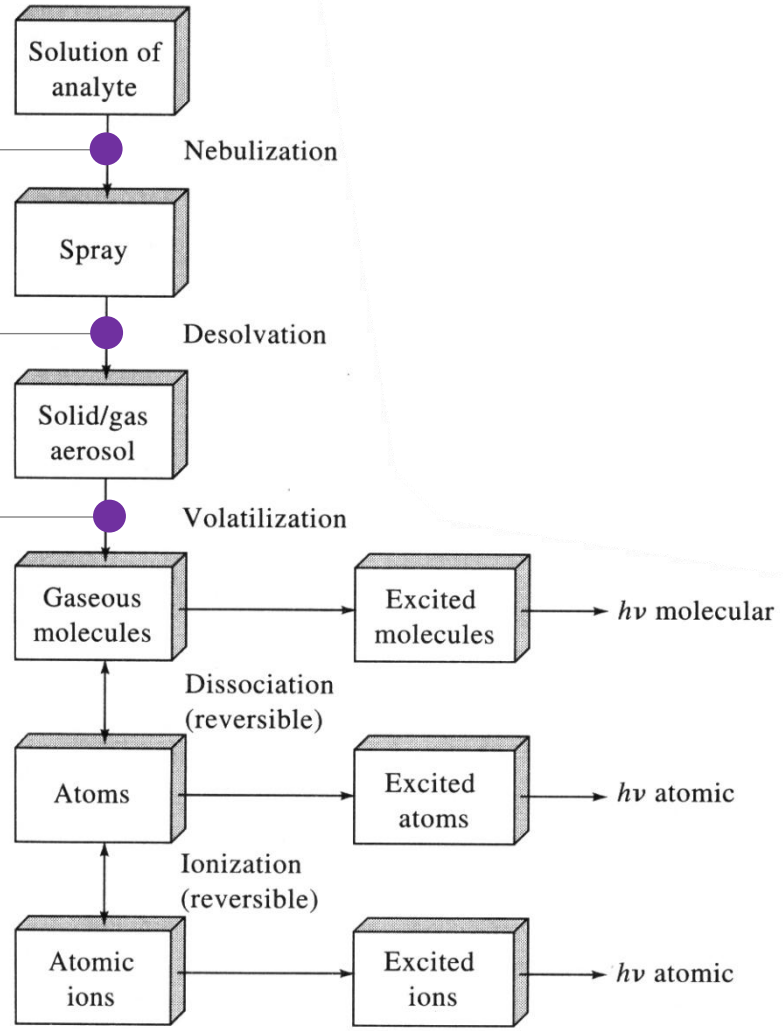
2.3) การระเหยเป็นไอ (cold vapor) สำหรับธาตุปรอท (Hg) เรียกเทคนิค CV-AAS

Atomizer or Atomization

Conversion of the liquid sample to a fine spray.

Solid atoms are mixed with the gaseous fuel.

Solid atoms are converted to a vapor in the flame.



Atomizer : *Flame Atomizer*

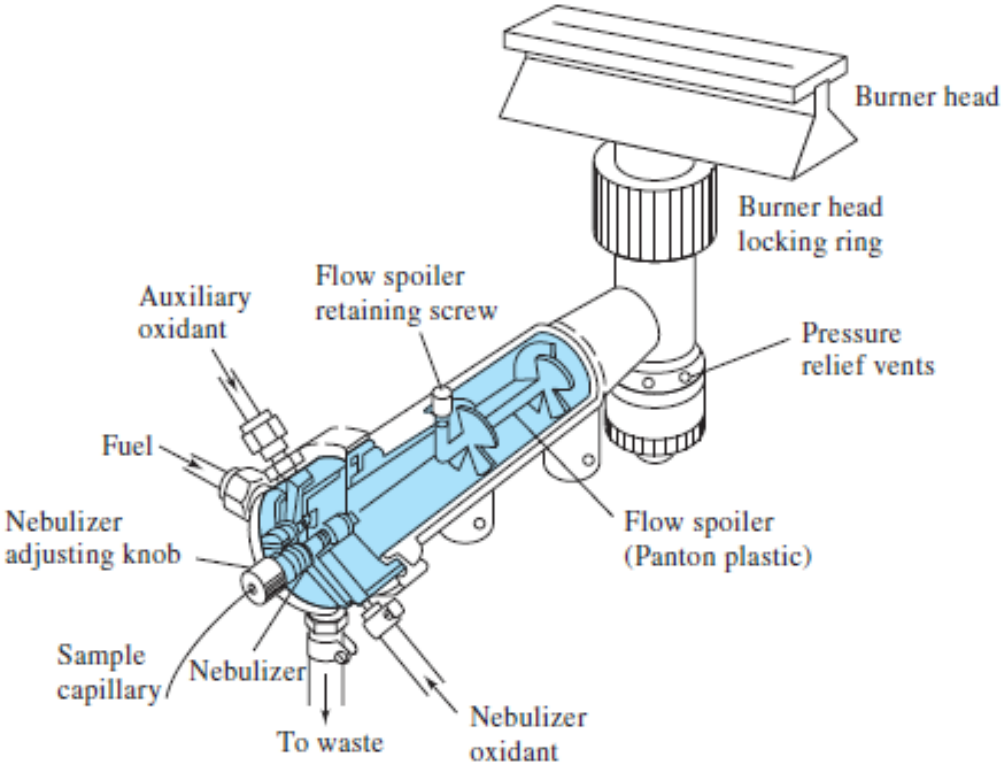
หน้าที่ : Transform analyte solutions into free atoms in the optical path.

Sample Introduction System:

- Create an aerosol of the sample mixed with fuel.
- Aerosol must contain fine droplets for efficient introduction into the flame.

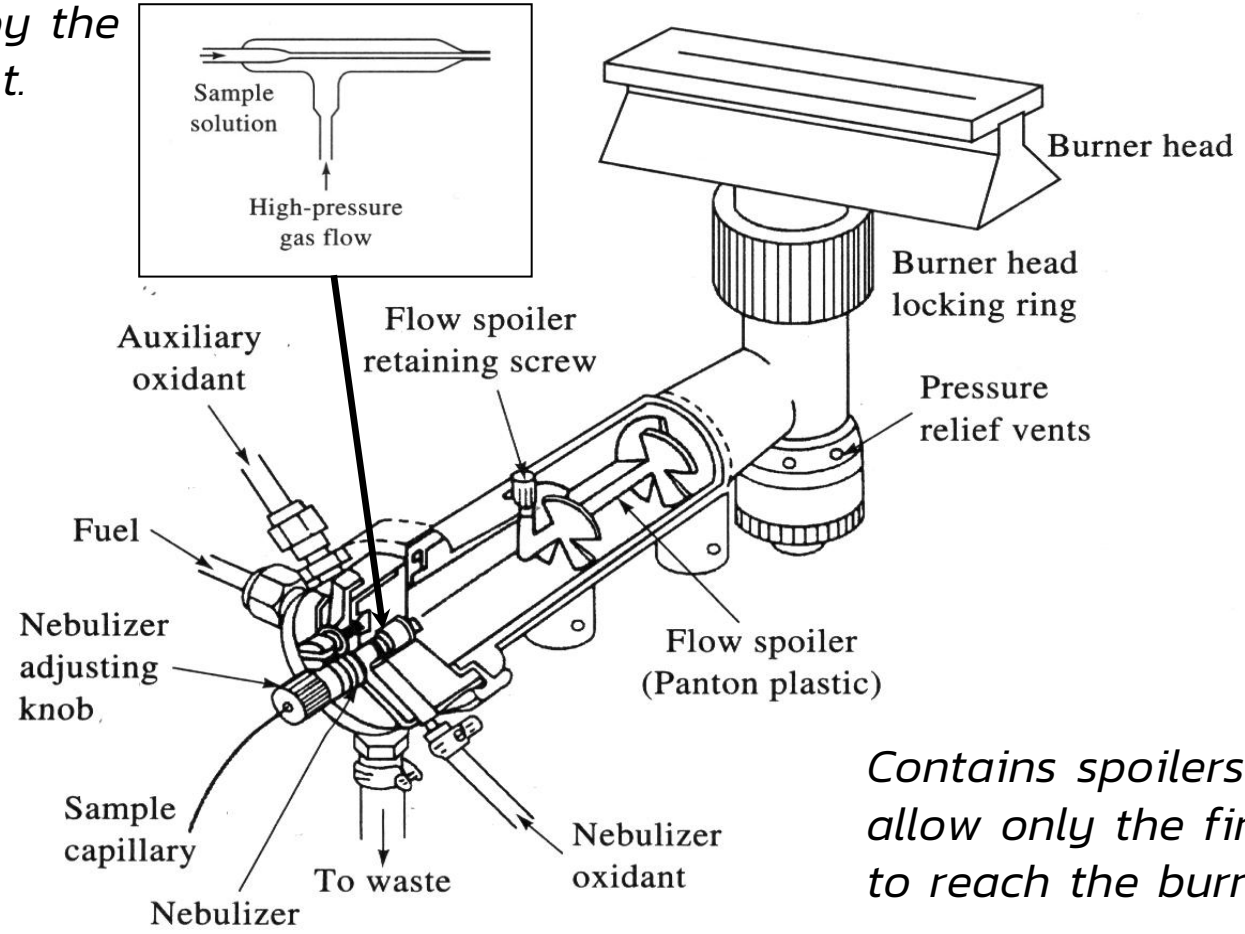
Components:

- Nebulizer: Creates the aerosol from the sample solution.
- Spray Chamber: Removes larger droplets from the aerosol to ensure only fine mist reaches the flame.



Laminar flow burner

Sample is "pulled" into the nebulization chamber by the flow of fuel and oxidant.

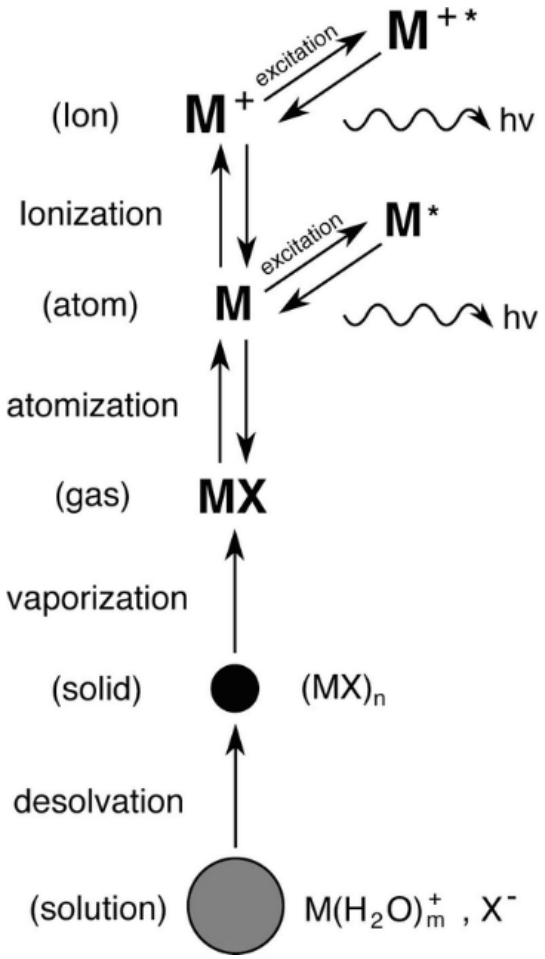


Contains spoilers (baffles) to allow only the finest droplets to reach the burner head.

Atomizer : *Flame Atomization Processes*

1. **Sample Introduction**
   - The sample solution is introduced using a nebulizer.
   - The nebulizer converts the liquid sample into a fine aerosol or mist.

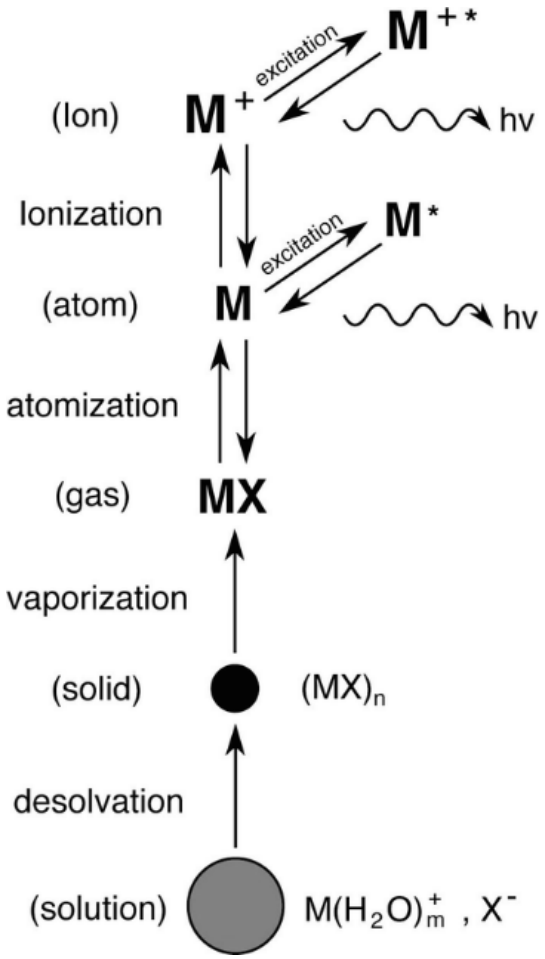
2. **Desolvation**
   - As the aerosol enters the flame, the solvent in the sample droplets evaporates due to the high temperature.
   - This step leaves behind small solid particles or dry solutes of the analyte.



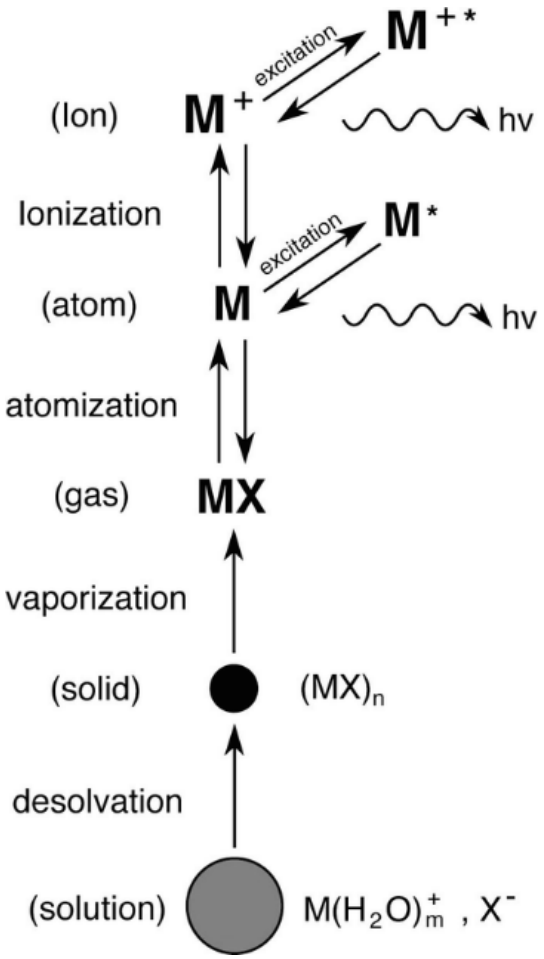
Atomizer : *Flame Atomization Processes*

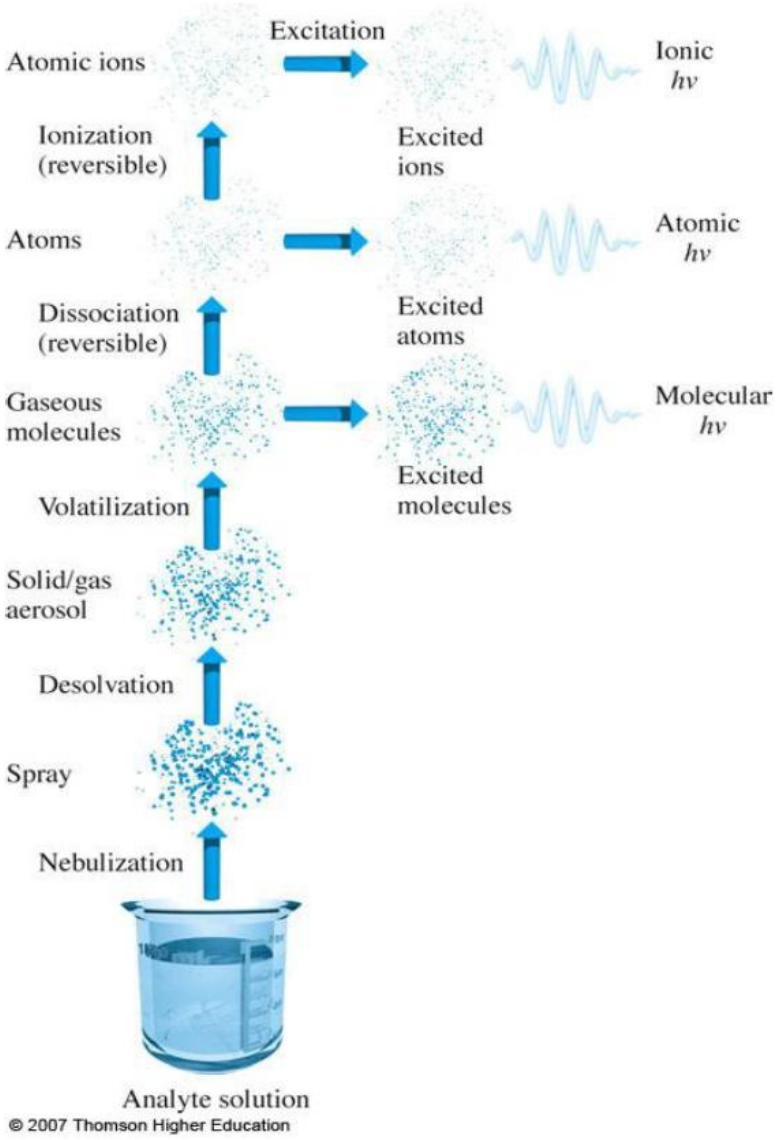
3. **Vaporization**
   - The dry particles vaporized into gaseous molecules or atoms by the heat of the flame.

4. **Atomization**
   - The vaporized molecules are dissociated into free atoms in the hottest zone of the flame (typically the reducing zone).
   - These ground-state atoms are capable of absorbing specific wavelengths of light emitted by a hollow cathode lamp corresponding to the target element.



Atomizer : *Flame Atomization Processes*

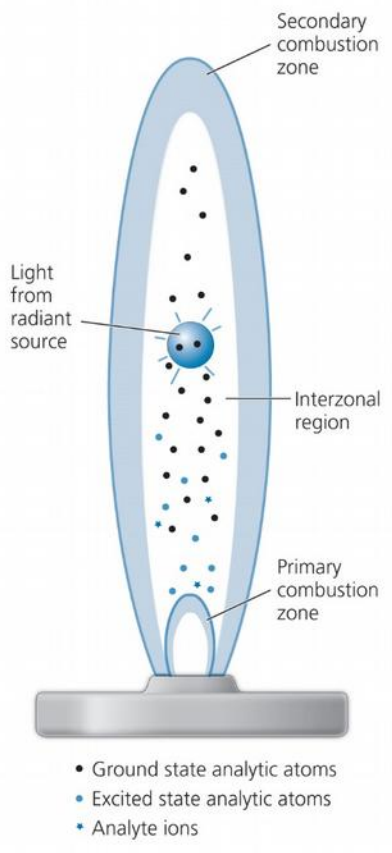




Atomizer : *Flame Atomization*

องค์ประกอบและอุณหภูมิของเปลวไฟ
ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนผสมของ
แก๊สเชื้อเพลิง/ออกซิแดนท์ (fuel/oxidant)
ทำให้เปลวไฟมีสมบัติที่แตกต่างกัน เช่น

1) Oxidizing flame หรือ fuel–lean flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงน้อย ใช้ oxidant มาก
2) Neutral flame หรือ stoichiometric flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงและอากาศเผาไหม้พอดี
3) Reducing flame หรือ fuel–rich flame เป็นเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงมากกว่าปกติ



Atomizer : Fuel/Oxidant

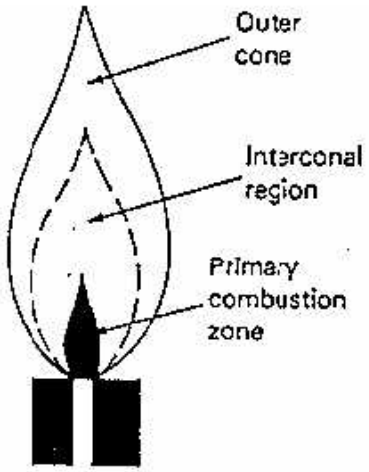
- อุณหภูมิระหว่าง 1700 °C ถึง 2400 °C สามารถเกิดขึ้นได้จากการใช้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ร่วมกับอากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidant) ซึ่งที่อุณหภูมิเช่นนี้สามารถทำให้อะตอไมซ์ได้เฉพาะตัวอย่างที่สลายตัวได้ง่ายเท่านั้น
- สำหรับตัวอย่างที่ทนความร้อนสูง (refractory samples) จำเป็นต้องใช้ก๊าซออกซิเจนหรือไนตรัสออกไซด์เป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งเมื่อใช้ร่วมกับเชื้อเพลิงทั่วไปจะสามารถให้ อุณหภูมิระหว่าง 2500 °C ถึง 3100 °C

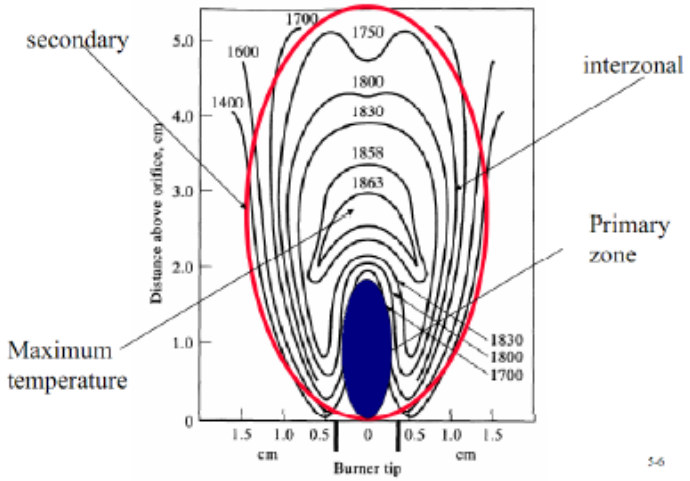
Fuel	Oxidant	Temperature, °C	Maximum Burning Velocity, cm s^{-1}
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285

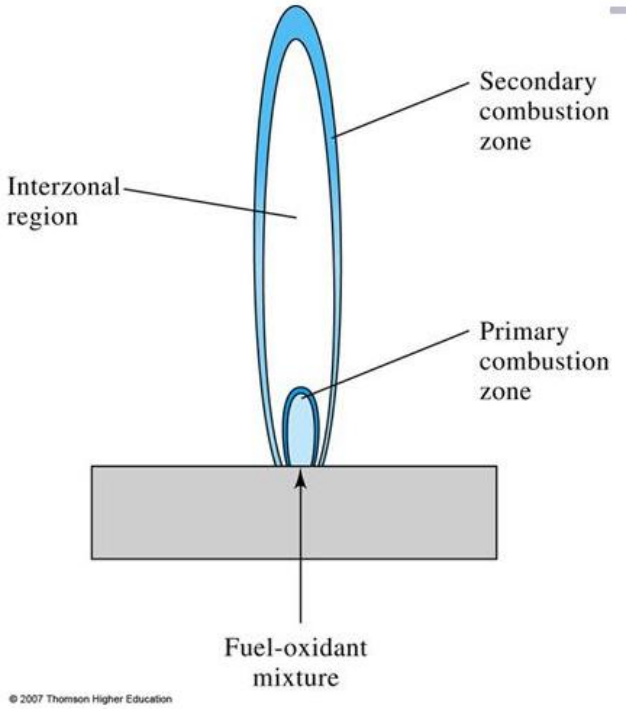
Atomizer : *Flame Atomizer > Flame structure*

- **primary combustion zone**
  เป็นโซนที่เห็นไฟสีน้ำเงิน และไม่เกิดสมดุลความร้อน
- **interzonal region**
  เป็นบริเวณที่อยู่ตรงกลางของเปลวไฟ มีจำนวนอะตอมอิสระสูง
- **outer cone**
  เป็นบริเวณเกิดออกไซด์ธาตุ และเกิดการกระจายของตัวอย่างสู่อากาศ

เป็นบริเวณที่ร้อนที่สุดในเปลวไฟ เกิด combustion อย่างสมบูรณ์ เมื่อ sample ที่เป็น solid par ผ่านเข้าไปจะทำให้เกิด vaporizationและ decomposition ควรใช้เปลวไฟบริเวณนี้ในการวิเคราะห์







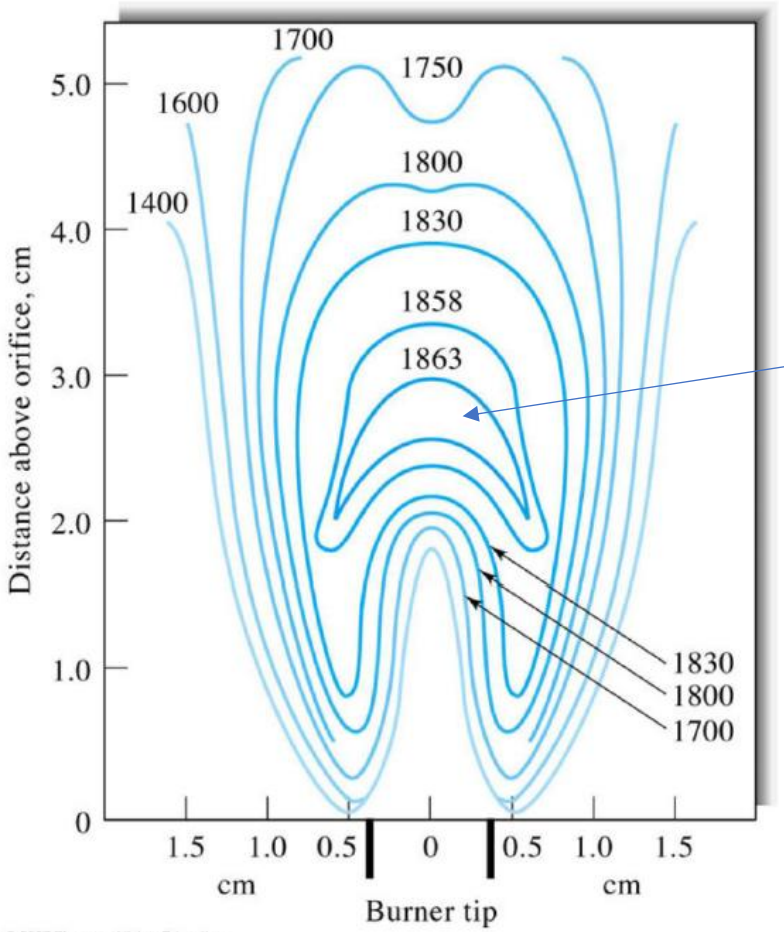
Atomizer : *Flame Atomizer > Burning Velocities*

- เปลวไฟจะคงตัวได้เฉพาะในช่วงความเร็วการไหลของก๊าซที่เหมาะสมเท่านั้น
- หากความเร็วการไหลของก๊าซต่ำกว่าความเร็วในการเผาไหม้ เปลวไฟจะลุกย้อนกลับเข้าสู่หัวเผา ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า **"flashback"**
- ความเร็วการไหลเพิ่มขึ้น เปลวไฟจะยกตัวสูงขึ้นจากหัวเผา จนถึงจุดที่ความเร็วของการไหลของก๊าซเท่ากับความเร็วในการเผาไหม้ ซึ่งจุดนี้เองเป็นบริเวณที่เปลวไฟมีความเสถียร

Fuel	Oxidant	Temperature, °C	Maximum Burning Velocity, cm s^{-1}
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285

- การควบคุมอัตราการไหลของส่วนผสมเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์ เป็นสิ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง
- อัตราการไหลที่เหมาะสมนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์ที่ใช้งาน เนื่องจากเชื้อเพลิงแต่ละประเภทมีคุณสมบัติในการเผาไหม้แตกต่างกัน

Atomizer : *Flame Atomizer > Temperature profile*

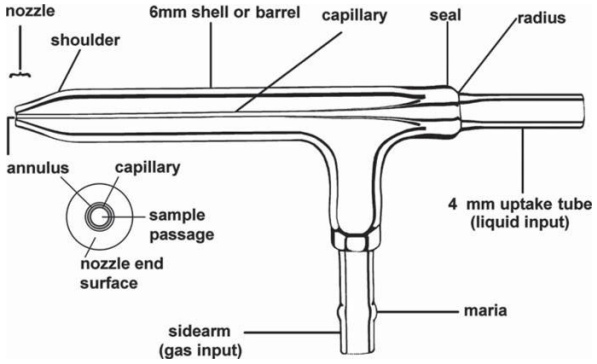


A temperature profile of a typical natural-gas air flame for atomic spectroscopy

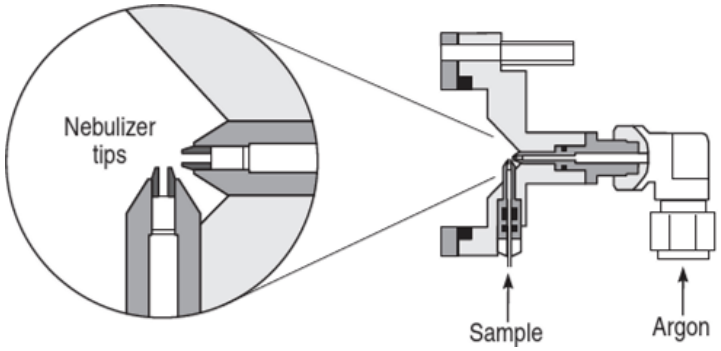
- The maximum temperature is located in the flame about 2.5 cm above the primary combustion zone.

Atomizer : *Nebulizer*

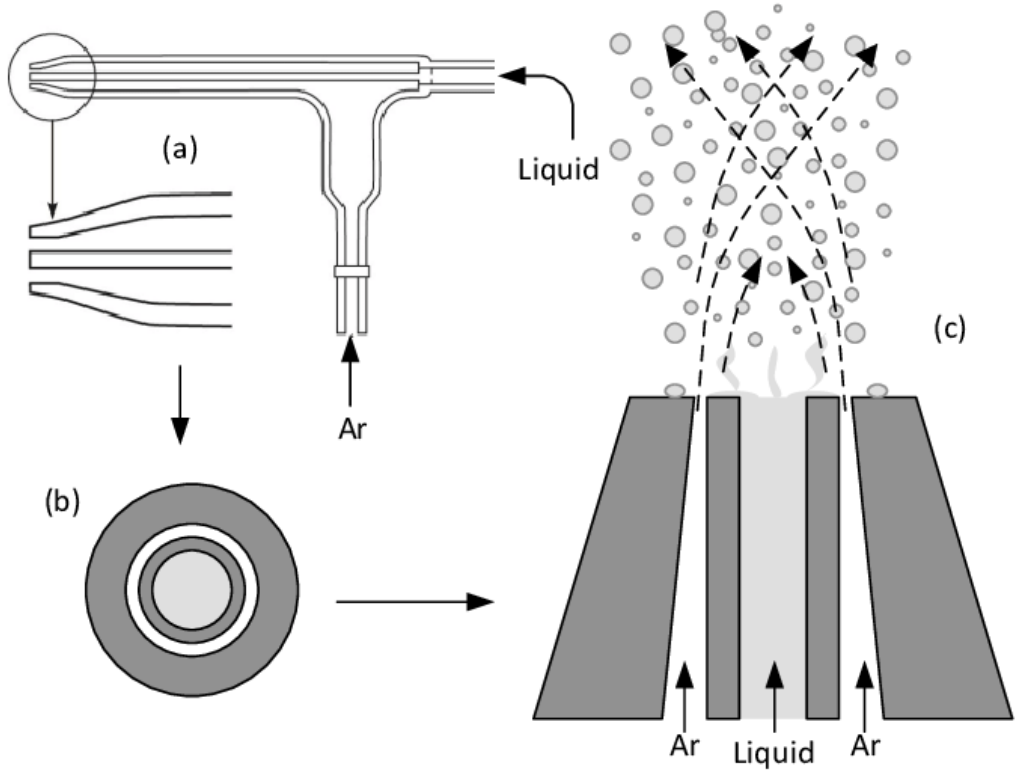
เปลี่ยนสารละลายให้เป็นละออง ก่อนส่งเข้าสู่เปลวไฟเพื่อทำให้เกิดอะตอมอิสระ กระบวนการพ่นละอองที่มีประสิทธิภาพช่วยเพิ่มความแม่นยำและความไวของการวิเคราะห์



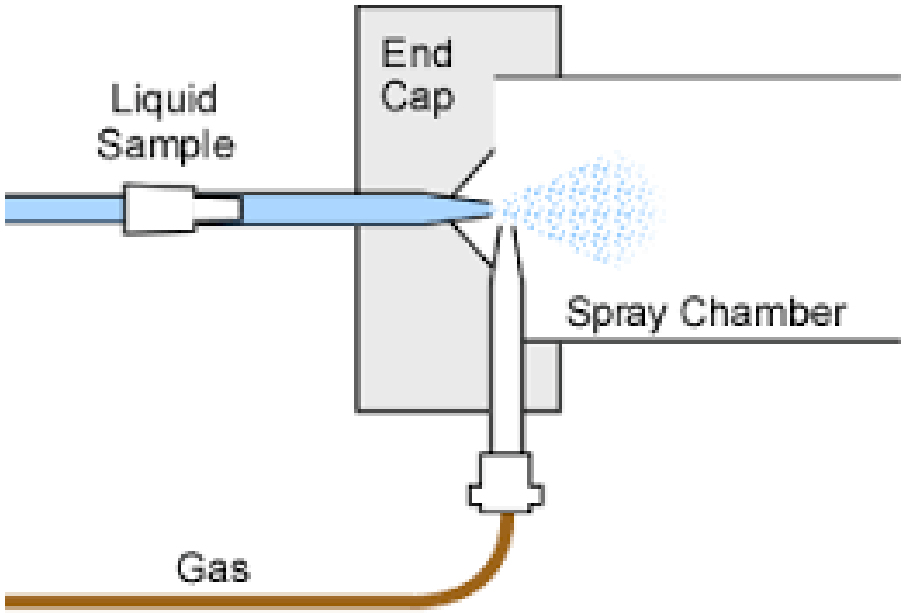
Concentric nebulizer



Cross-flow nebulizer



Concentric nebulizer



Cross-flow nebulizer

ประเภท	หลักการทำงาน	ข้อดี	ข้อเสีย
concentric nebulizer	ตัวอย่างถูกดูดขึ้นมาตามท่อ แล้วแตกเป็นละออง	ให้ละอองละเอียด ความไวสูง	อุดตันง่าย ไม่เหมาะกับสารที่มีของแข็งละลายทั้งหมดสูง
cross-flow nebulizer	ตัวอย่างและแก๊สพ่นเข้าหากันในแนวตั้งฉาก	ทนทานต่อสารละลายที่มีความหนืด	- ขนาดละอองใหญ่กว่าประเภท concentric - มีโอกาสอุดตัน
fritted disk nebulizer	ใช้กับสารละลายที่มีของแข็งละลายสูง	- ขนาดละอองมีความสม่ำเสมอ (~1 μm) - ให้ละอองที่ละเอียดมาก	อุดตันง่ายเมื่อใช้ไปนาน ๆ
Babington nebulizer	ใช้กับสารละลายที่มีของแข็งละลายสูงหรือสารแขวนลอย	- ทนทานต่อสารละลายที่มีของแข็งละลายสูง - ลดการอุดตันของท่อ	- เกิดผลกระทบจากความจำ (memory effect) สูง - ประสิทธิภาพการสร้างละอองต่ำกว่าประเภทอื่น

Disadvantages of flame atomization

- Only a little portion of the sample aspirated through the atomization device (approximately 10%) reaches the flame.
- The sample is diluted with an enormous amount of gas, which transports the aerosol into the flame.
- Many variables influence the production of atoms in the ground state, including flame temperature, interactions between flame gases, matrix components, and analyte, chemical interferences, and the extent to which the analyte molecular species are dissociated.
- Free atoms are only present in the light path for a short period typically 10^{-4} seconds.

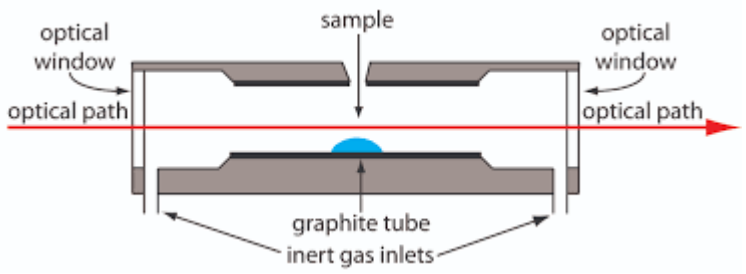
Atomizer : *Flameless atomizer*

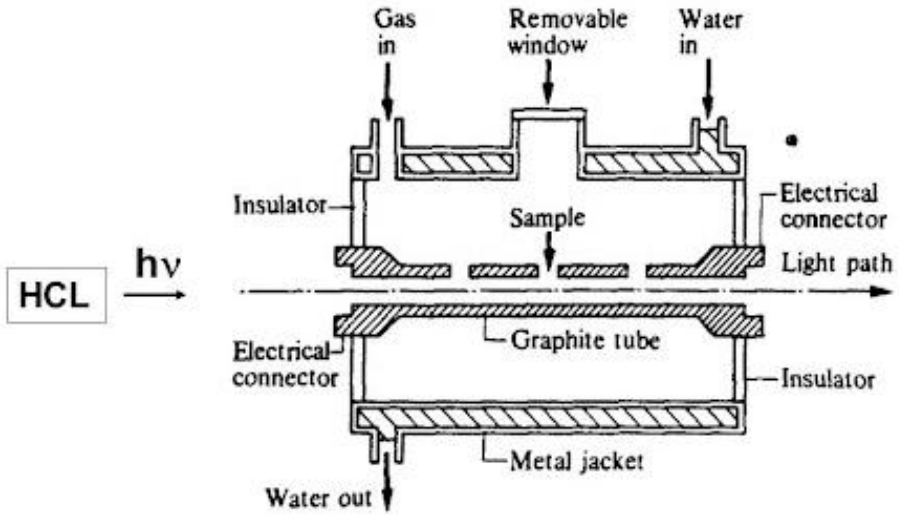
- GF-AAS : อะตอไมซ์ด้วยพลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้า (electrothermal/graphite furnace)
- HG-AAS : อะตอไมซ์ด้วยปฏิกิริยาเคมี เช่น การทำให้อยู่ในรูปสารประกอบไฮไดรด์ (hydride generation)
- CV-AAS : อะตอไมซ์ด้วยการระเหยเป็นไอ (cold vapor) สำหรับธาตุปรอท (Hg)

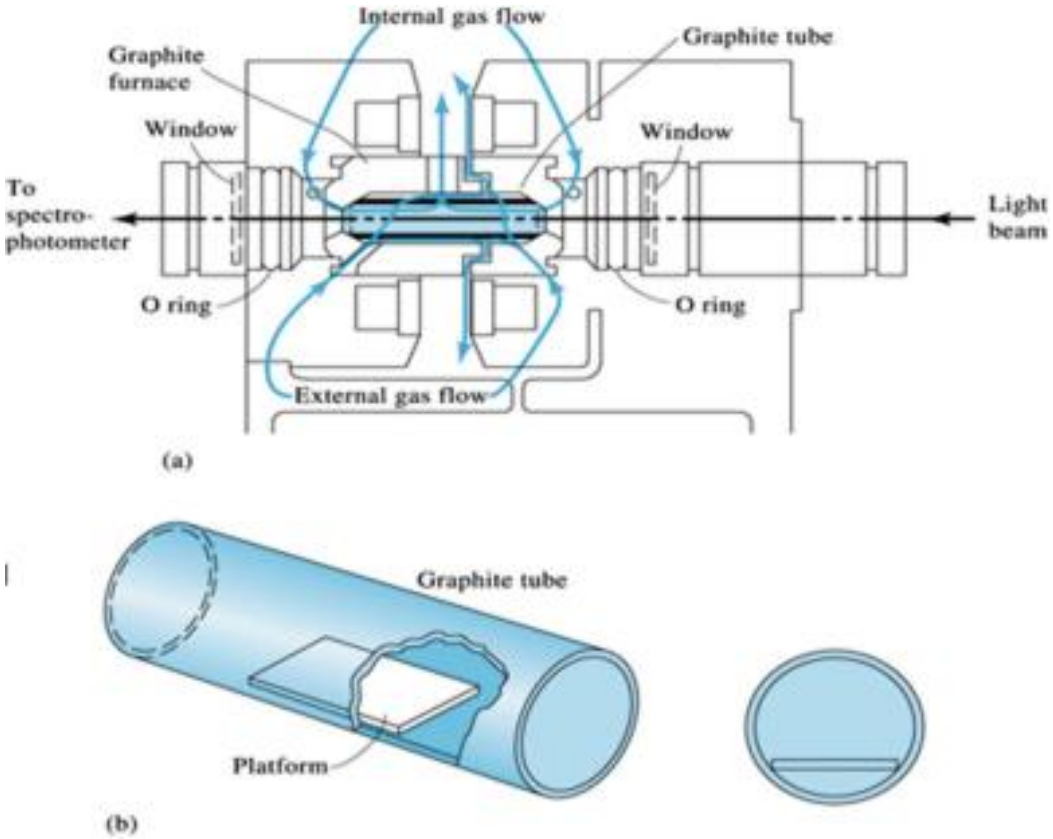
Atomizer : *Flameless atomizer : GFAAS*

- ใช้หลอดแกรไฟต์ในการทำให้เกิดอะตอมอิสระ จึงเรียกเทคนิค **แกรไฟต์เฟอร์เนตอะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโทรสโกปี (GF-AAS)**
- ขั้นตอนทำให้เกิด atomization แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่
  1) Drying stage : เป็นการค่อย ๆ ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง เพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป โดยปกติใช้อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100°C)
  2) Ashing stage : เป็นขั้นตอนที่ให้ความร้อนสูงขึ้น (อาจถึง 1,500°C) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยโมเลกุลของสารเหล่านั้นจะแตกตัวออกไปเหลือแต่สารอนินทรีย์ที่เสถียรเท่านั้น โดยทั่วไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์
  3) Atomization stage : เป็นขั้นตอนที่สารที่เหลืออยู่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง (อาจถึง 3,000°C) เพื่อให้สลายเกิดเป็นอะตอมอิสระ
  4) Cleaning stage : เป็นขั้นตอนการทำความสะอาด

Atomizer : *Flameless atomizer : GFAAS*

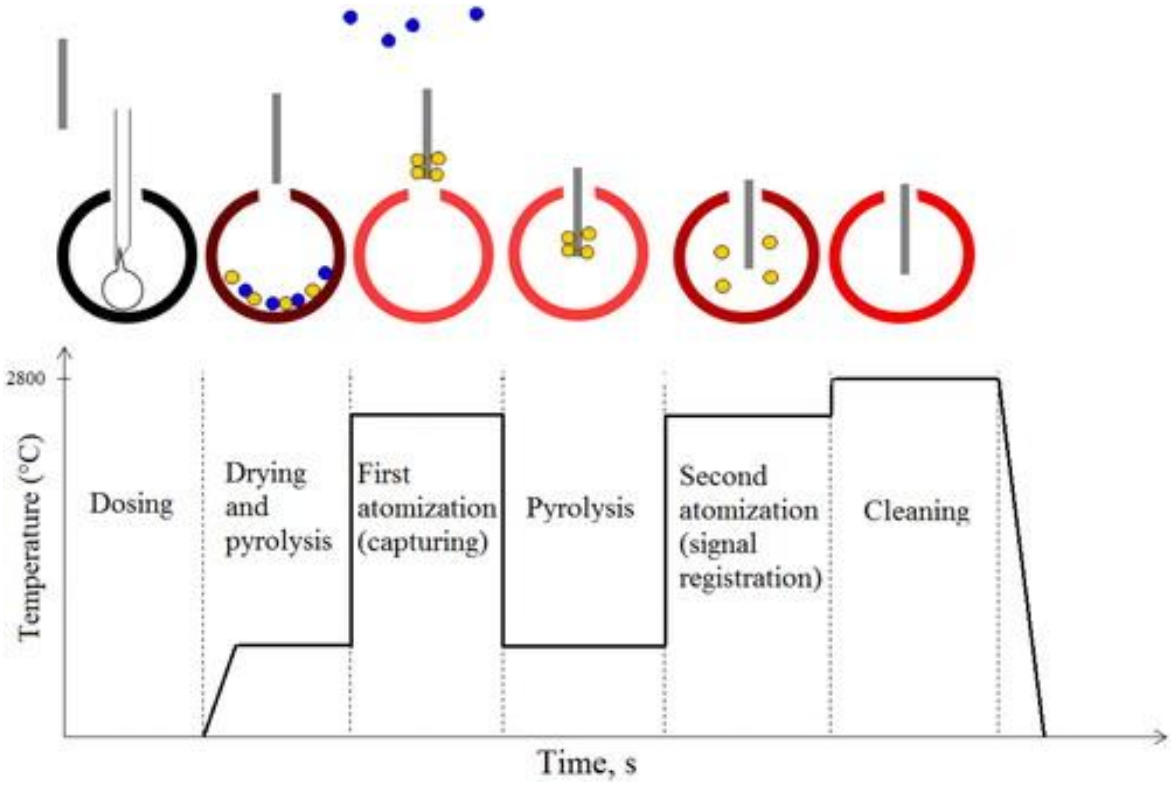




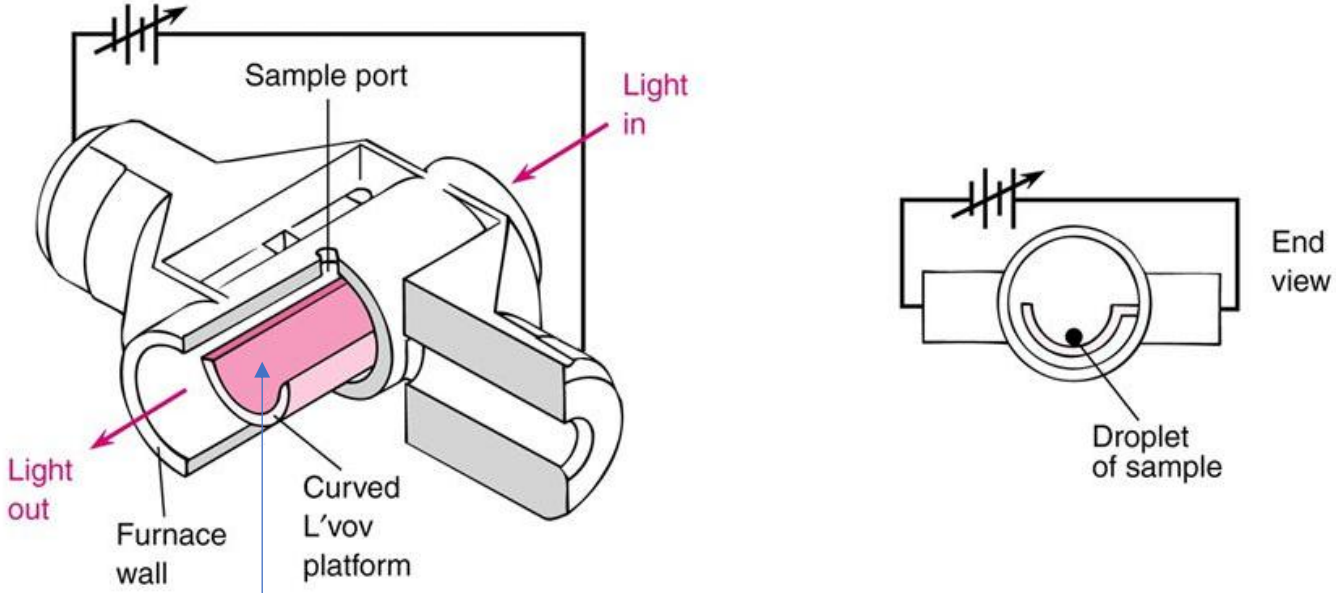


- Liquid sample is introduced into a cylindrical graphite tube that is coated with a pyrolytic coating to prevent adsorption of the analyte onto the tube.
- The liquid sample sits on the L'vov platform in the tube, which delays atomization of the sample until the gas and the tube reach thermal equilibrium.
- Heating is accomplished by running an electrical current through the graphite tube via electrical contacts at the end of the tube.

graphite tube



GFAAS : Commercial ETA



The L'vov platform is a small plate of solid pyrocoated graphite that is inserted into the graphite tube. It has a slight depression in the center, which can accommodate up to 50 μL of solution

Stage	Temp (°C) copper/zinc	Time(s) copper/zinc	Ramp[b]/Step[c] copper/zinc	Gas(l/min) copper/zinc
Drying	150/150	30/30	Ramp	1.5
Ashing	500/300	20/20	Step	1.5
Atomizing	2300/1300	4/3	Step	0
Cleaning	2700/2700	3/3	Step	1.5
Cooling	0/0	40/40	Step	1.5

[a] Atomic Absorption Spectrophotometery.
[b] Increasing temperature in step mode.
[c] Increasing temperature in ramp mode.

Step	Temperature (°C)	Ramp (s)	Hold (s)	Argon flow (mL min^{-1})
Drying	130	1	5	300
	150	5	30	300
Charring	1600	10	30	300
Atomization	2000	0	3	0 (read)
Cleaning	2600	1	3	300

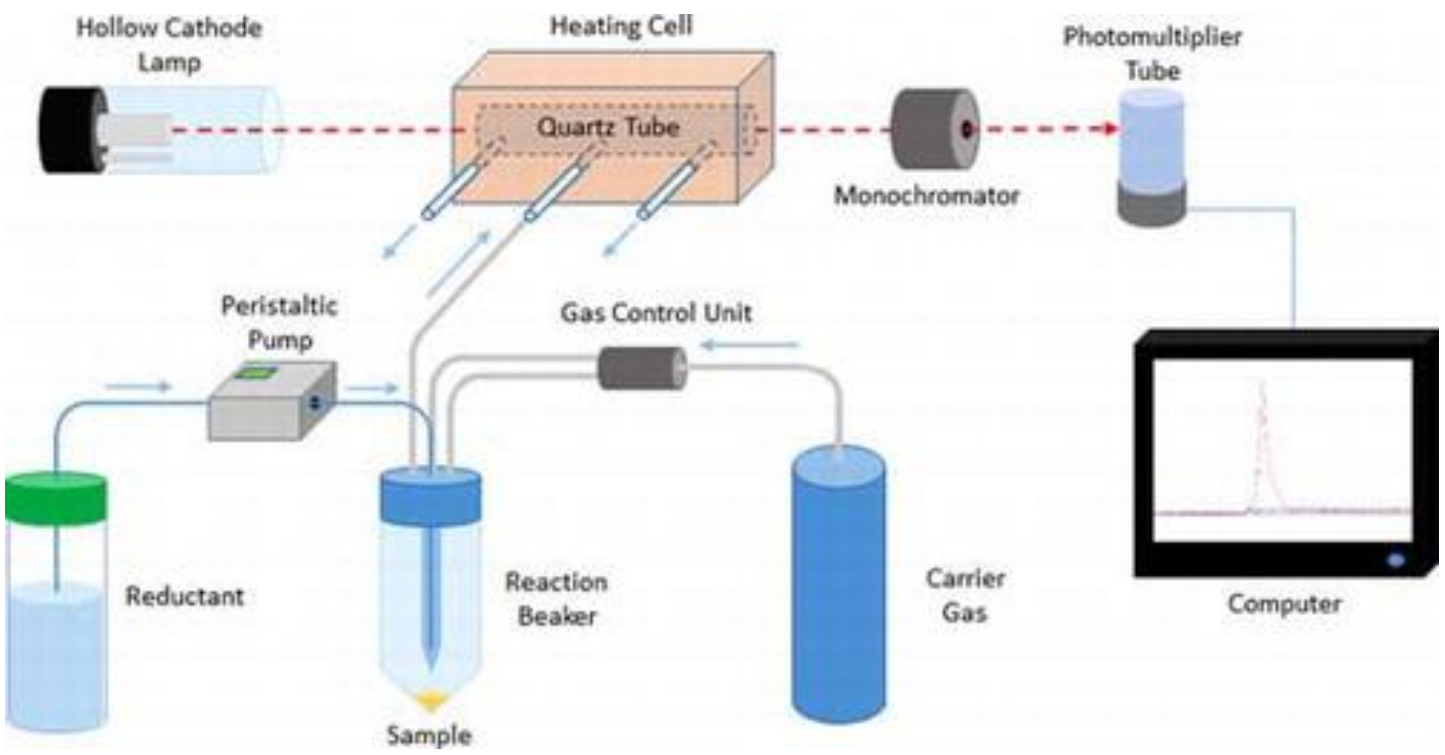
Cr hollow cathode lamp. Wavelength: 357.9 nm. Lamp current: 25 mA. Spectral bandwidth: 0.7 nm. Integration time: 3 s. Peak area measurements. Transverse heated pyrolytic graphite tube (THGA) with integrated platform. Injection volume: 100 µL (five 20 µL aliquot)

Atomizer : *Flameless atomizer : HGAAS*

- ธาตุบางชนิดซึ่งไม่สามารถเปลี่ยนเป็นอะตอมอิสระได้โดยตรงผ่าน flame atomization หรือ electrothermal atomization เนื่องจากธาตุเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกิดออกไซด์ที่มีความเสถียรสูง
- HGAAS : การเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะที่สามารถเกิดเป็นไฮไดรด์ ได้แก่ As, Bi, Se, Pb, Sb, Sn และ Te กับตัวรีดิวซ์ เช่น $NaBH_4$ ในสารละลายกรด เพื่อเปลี่ยนโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ให้อยู่ในรูปของไฮไดรด์

$$As^{3+} + 3BH_4^- + 3H^+ \rightarrow \mathbf{AsH_3} + 3B(OH)_3$$

สารประกอบไฮไดรด์ที่เกิดขึ้นถูกพาเข้าสู่เซลล์บรรจุตัวอย่างโดยแก๊สเฉื่อย เช่น N_2 หรือ Ar จะนำพาไฮไดรด์เข้าสู่ท่อควอตซ์ (quartz cell) ที่ทำหน้าที่เป็นเซลล์บรรจุตัวอย่างที่ให้ความร้อนสูง (~900°C)



Büyükpınar, Ç., Bekar, B., Maltepe, E., Chormey, D. S., Turak, F., San, N., & Bakırdere, S. (2018). Development of a sensitive closed batch vessel hydride generation atomic absorption spectrometry method for the determination of cadmium in aqueous samples. *Instrumentation Science & Technology*, *46*(6), 645–655. https://doi.org/10.1080/10739149.2018.1439060

ข้อดี

- มีความไวสูง สามารถวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อย (ระดับ ppb หรือต่ำกว่า)
- ลดสัญญาณรบกวน
- ลดปัญหาการเกิดออกไซด์หรือคาร์ไบด์ของโลหะที่อาจรบกวนการตรวจวัด
- ใช้อุณหภูมิต่ำ ไม่ต้องใช้เปลวไฟ หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูงมาก

ข้อจำกัด

- ใช้ได้เฉพาะกับโลหะที่สามารถเกิดเป็นไฮไดรด์ได้เท่านั้น
- ต้องใช้สารรีดิวซ์และสารละลายกรด ซึ่งอาจมีข้อจำกัดด้านความปลอดภัย

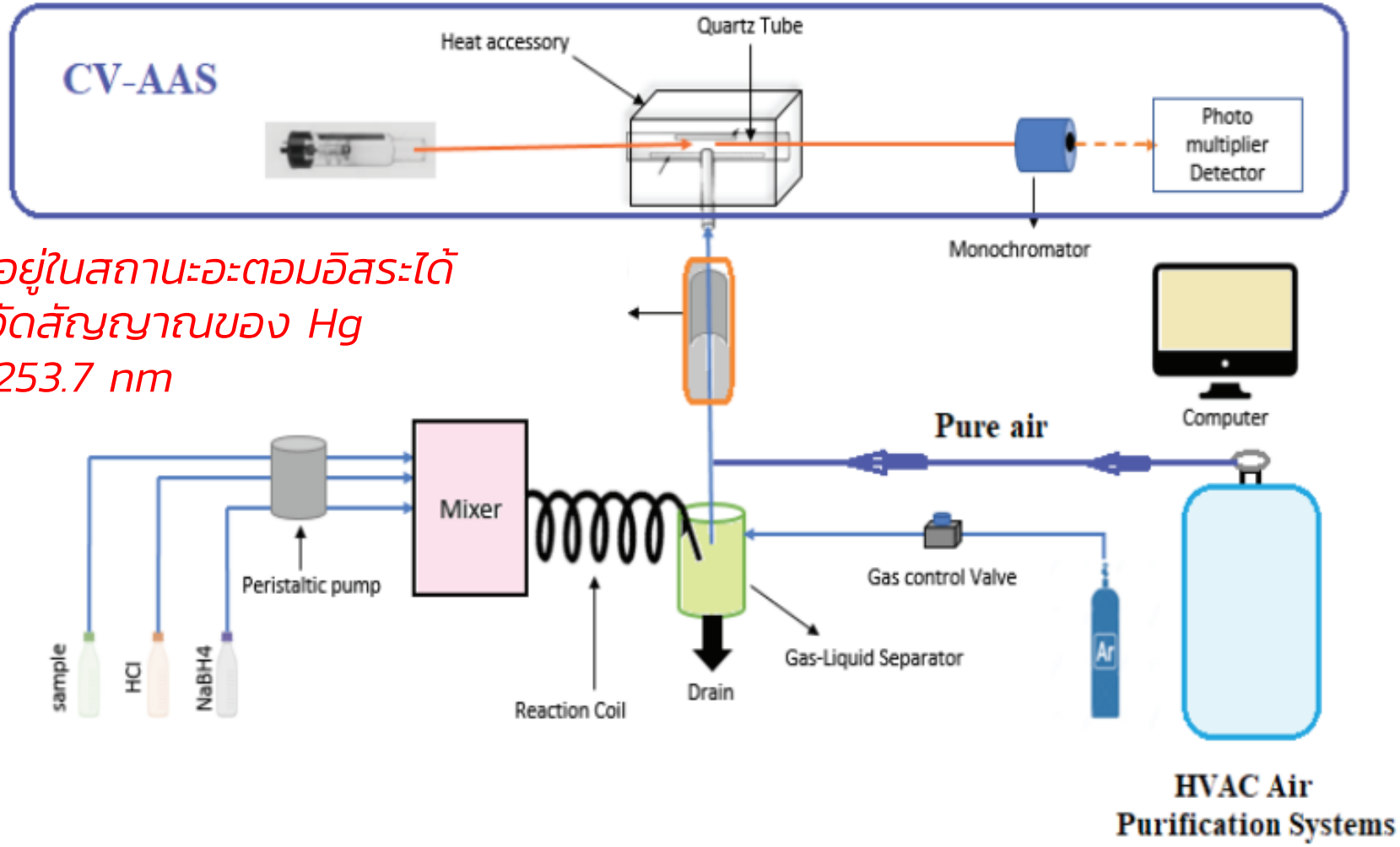
Atomizer : *Flameless atomizer : CVAAS*

- เทคนิคในกลุ่มอะตอไมเซอร์แบบไร้เปลวไฟที่ใช้การทำให้เกิดเป็นไอ (vapor generation) เพื่อเปลี่ยนตัวอย่างให้เป็นไอ สำหรับการวิเคราะห์ปรอท (Hg) เท่านั้น
- เนื่องจาก Hg มีคุณสมบัติในการระเหยเป็นไอได้ง่ายที่อุณหภูมิห้องและสามารถอยู่ในรูปของอะตอมเดี่ยวโดยไม่ต้องใช้ความร้อนจากเปลวไฟ
- หลักการทำงานของ cold vapor generation คือการรีดิวซ์ปรอทด้วยสารรีดิวซ์ เช่น $SnCl_2$ ในสารละลายกรด เพื่อรีดิวซ์ Hg^{2+} ให้กลายเป็นปรอทโลหะ (Hg^0)

$$Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Hg^0 + Sn^{4+}$$

ไอปรอท (Hg^0) ถูกพาเข้าสู่เซลล์บรรจุตัวอย่างทำด้วยควอตซ์ (quartz cell) ด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น N_2 หรือ Ar ไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนเพิ่มเติม

Hg^0 *ระเหยและอยู่ในสถานะอะตอมอิสระได้เอง การตรวจวัดสัญญาณของ Hg ดูดกลืนแสงที่ 253.7 nm*



ข้อดี

- มีความไวสูง สามารถตรวจวัดปรอทในปริมาณน้อยมาก (ระดับ ppt หรือ ppb) ได้
- ไม่มีปัญหาการเกิดออกไซด์หรือไอออนที่รบกวน
- ปรอทอยู่ในรูปของอะตอมเดี่ยวที่อุณหภูมิห้อง ไม่ต้องใช้เปลวไฟหรือไฟฟ้า
- ลดความซับซ้อนของระบบ

ข้อจำกัด

- ใช้ได้เฉพาะกับปรอท (Hg) เท่านั้น ไม่สามารถใช้กับธาตุอื่นได้
- ต้องใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อาจก่อให้เกิดสัญญาณรบกวนจากสิ่งเจือปน
- มีความเสี่ยงจากการปนเปื้อน
- ปรอทเป็นสารพิษ ต้องมีมาตรการความปลอดภัยในการใช้งาน

Atomizer : *Flameless atomizer*

Advantages

- Very small sample sizes (0.5 mL to 20 mL)
- Very good sensitivity (i.e. detection limit ~10^{-10} to 10^{-13} g of analyte) because:
  - i) inert gas provides non-reducing atmosphere
  - ii) longer residence times of atoms in the furnace
  - iii) high temperature leads to higher atomization efficiency

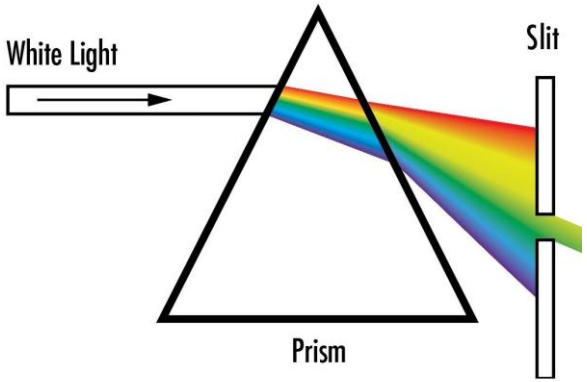
Disadvantages

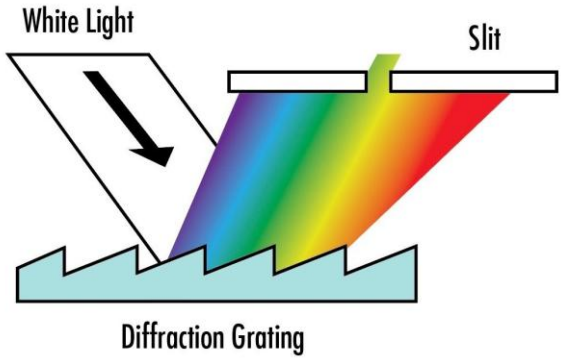
- Relative precision lower than flame methods (~ 5 – 10%).
- Slower than flame methods.

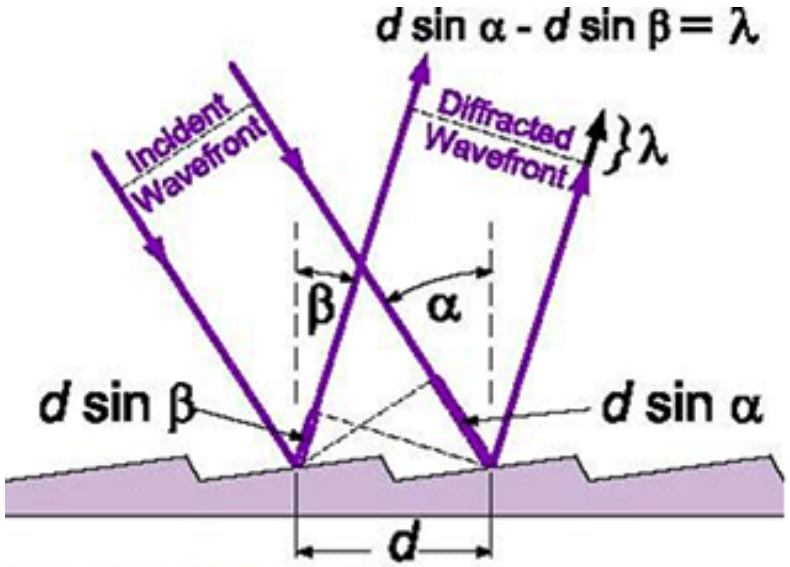
Monochromator

ตัวแยกแสง (wavelength selector) ทำหน้าที่แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการ

- โมโนโครมาเตอร์เป็นส่วนสำคัญของ AAS ซึ่งจะเลือกความยาวคลื่นของแสงที่เหมาะสมเพื่อแยกสัญญาณของธาตุที่สนใจออกจากสัญญาณรบกวน
- นิยมใช้ โมโนโครมาเตอร์แบบเกรตติง (diffraction grating monochromator) ใช้หลักการเลี้ยวเบนของแสงที่ตกกระทบกับเกรตติง (optical grating) ซึ่งเป็นแผ่นที่มีร่องเล็ก ๆ จำนวนมาก ร่องเหล่านี้ทำให้แสงเกิดการเลี้ยวเบนและแยกออกเป็นสเปกตรัมของแสงที่มีความยาวคลื่นต่างกัน ความยาวคลื่นที่ต้องการจะถูกเลือกโดยปรับมุมของเกรตติง



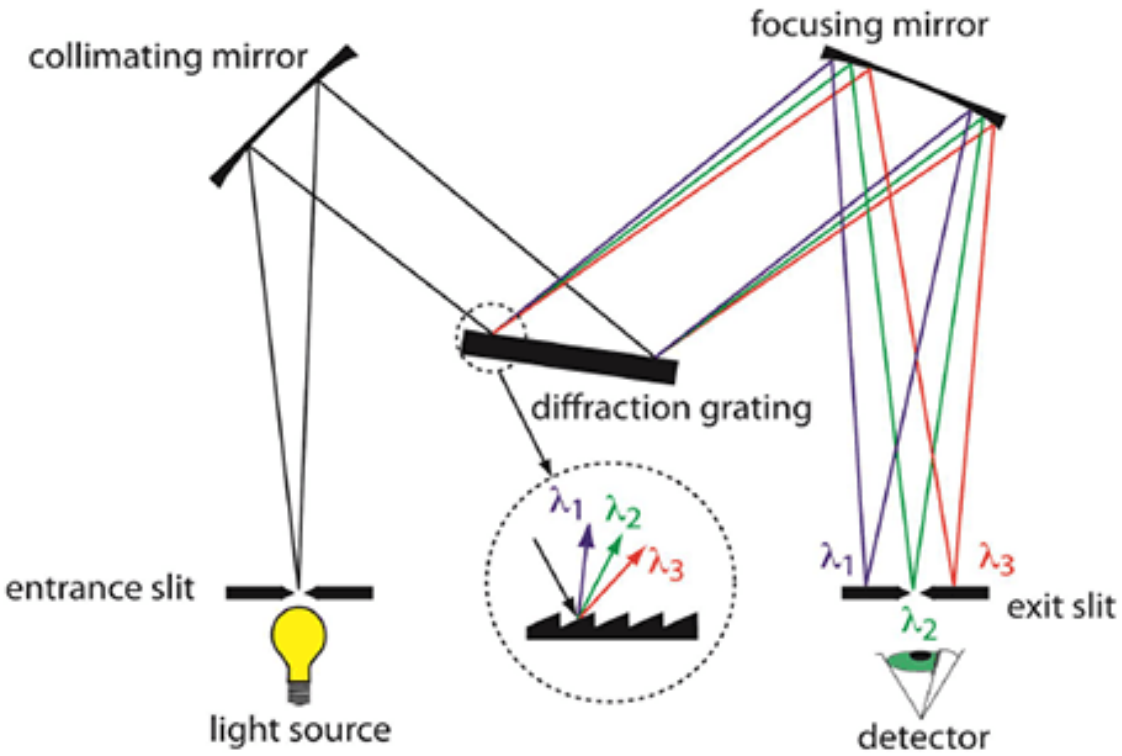




Grating Equation:

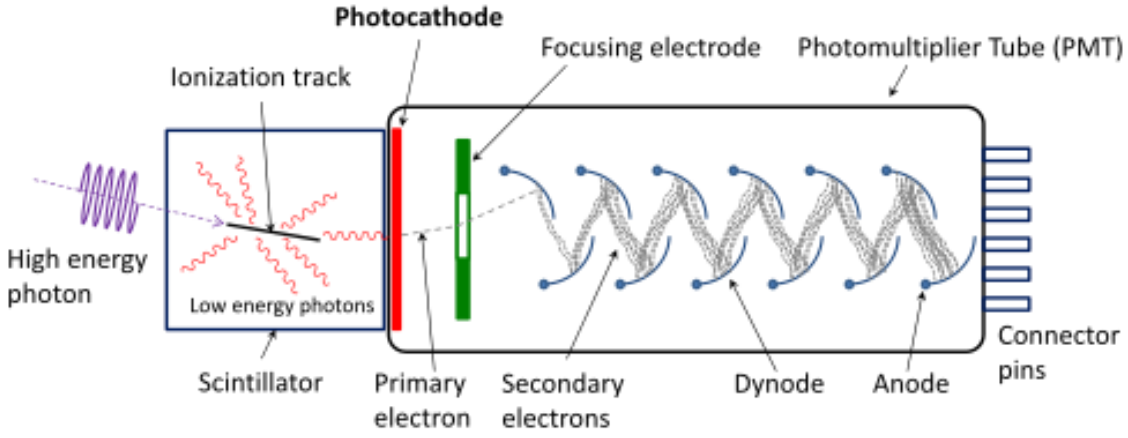
$$m\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$$

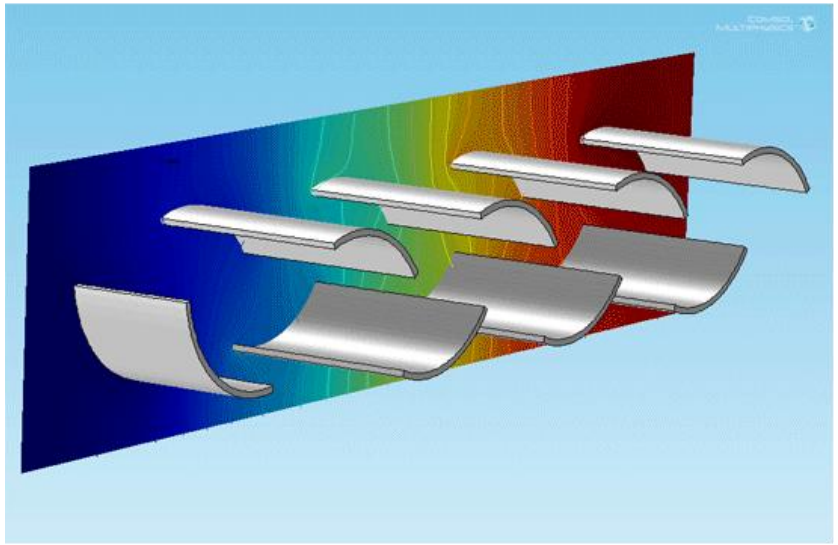
Fig 4.9 Diffraction grating



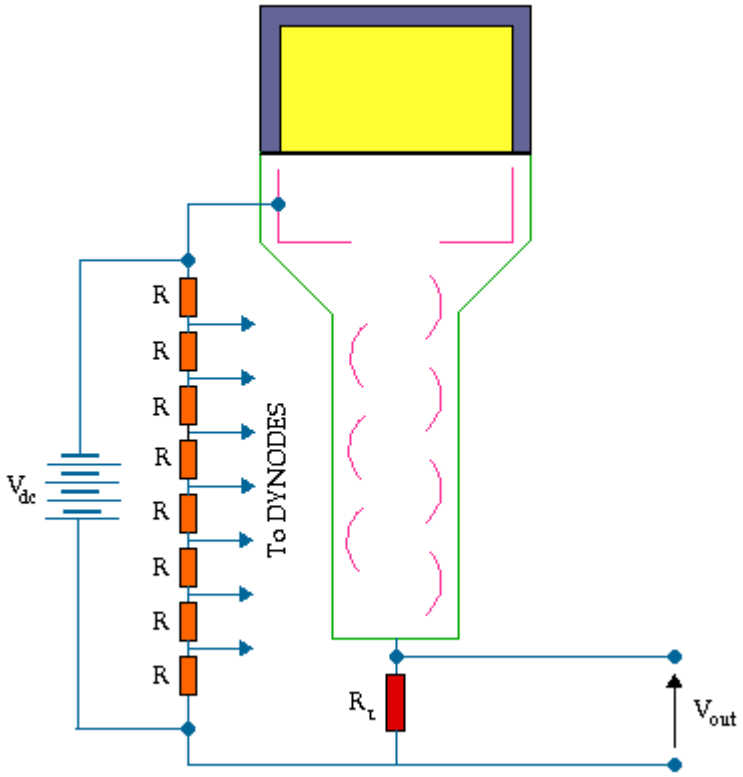
Detector

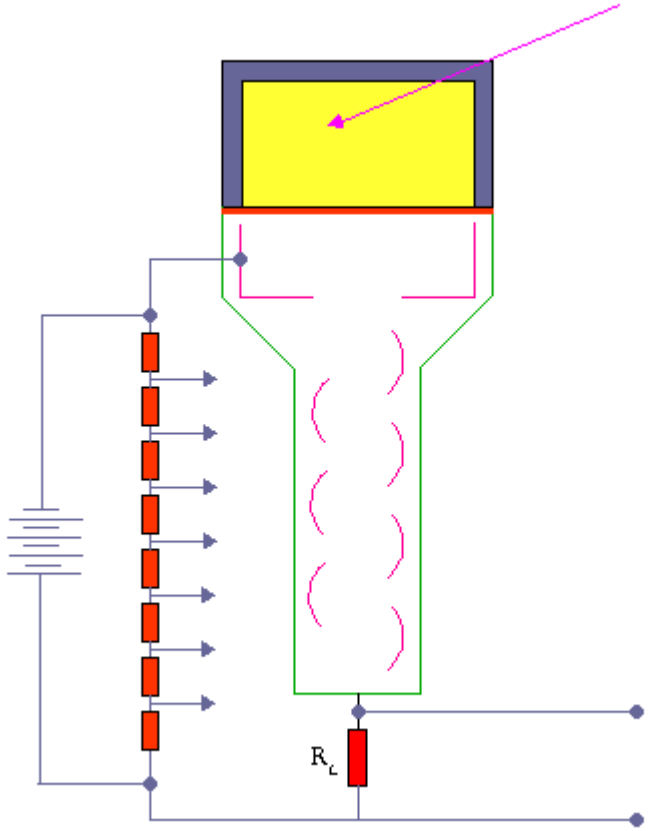
นิยมใช้หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tubes, PMT) ซึ่งเป็นหลอดสุญญากาศ ภายในบรรจุด้วยไอโนดและแอโนด หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์จะเปลี่ยนแสงให้กลายเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสงที่ตกกระทบแคโทดในหลอด โฟโตมัลติพลายเออร์





Detector : PMT





การทำปริมาณวิเคราะห์และการตรวจความใช้ได้

การวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค AAS ควรจะพิจารณา :

1) วิเคราะห์สารตัวอย่างเพื่ออะไร ? ปริมาณวิเคราะห์หรือคุณภาพวิเคราะห์
2) เตรียมสารตัวอย่างในรูปสารละลายให้เหมาะสมกับเครื่อง AAS
3) จัดเครื่องมือให้พร้อมใช้งานได้ เช่น เลือก HCL ของธาตุที่วิเคราะห์, ปรับอัตราการไหลของเชื้อเพลิง อากาศ, จัดความกว้างของช่องแสงเข้าออกจาก monochromator เป็นต้น
4) เลือกโปรแกรมการวัดผล การคำนวณ ตลอดจนรายงายผลการวิเคราะห์

Qualitative

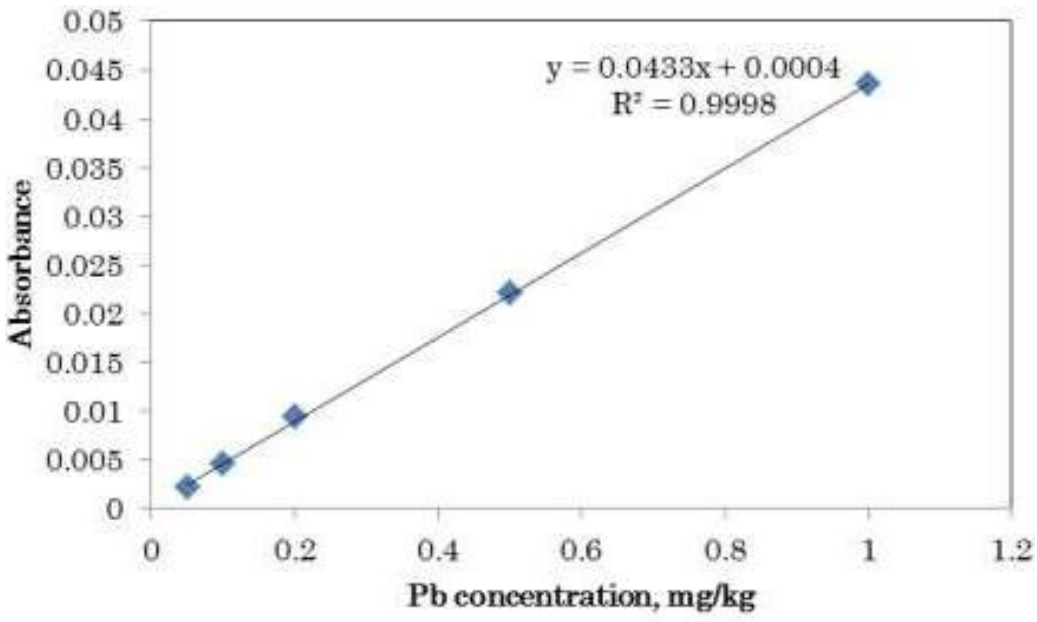
- เทคนิค AAS ไม่เหมาะสมที่จะใช้ทำคุณภาพวิเคราะห์ เพราะต้องเสียเวลาและสิ้นเปลืองในการเปลี่ยน HCL และต้องทำการ scan ความยาวคลื่นด้วย จึงไม่ค่อยนิยมใช้ตรวจหา
- สามารถใช้เทคนิค AAS ทำคุณภาพวิเคราะห์ได้ เช่น ต้องการตรวจสอบว่ามี Ni เป็นองค์ประกอบหรือไม่ ก็ใช้ HCL เป็น Ni แล้วใช้ flame (C_2H_2/ air) เป็น atomizer ใช้ความยาวคลื่นของ Ni คือ 232 nm สำหรับการตรวจว่ามีการดูดกลืนแสงหรือไม่ ถ้ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าว แสดงว่าในสารตัวอย่างมี Ni เป็นองค์ประกอบ

Quantitative

- Calibration method
- Standard addition method
- Dilution method
- Internal standard method

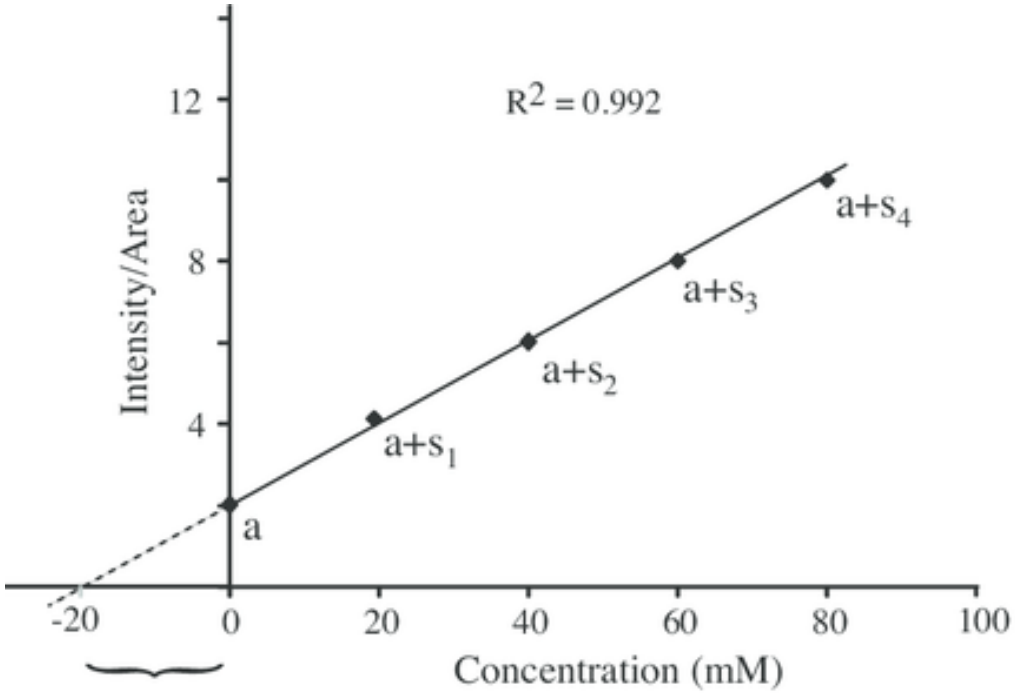
Quantitative : *Calibration method*

- เหมาะสำหรับสารตัวอย่างที่ไม่ค่อยมีสิ่งรบกวนและเจือจาง
- โดยเทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน
- ทำโดยปรับ signal ที่ได้จาก blank ให้เป็นศูนย์ แล้ววัดค่า absorbance ของสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่าง ๆ 4–5 ความเข้มข้น
- นำผลมาสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นกับค่า absorbance จะได้ calibration curve

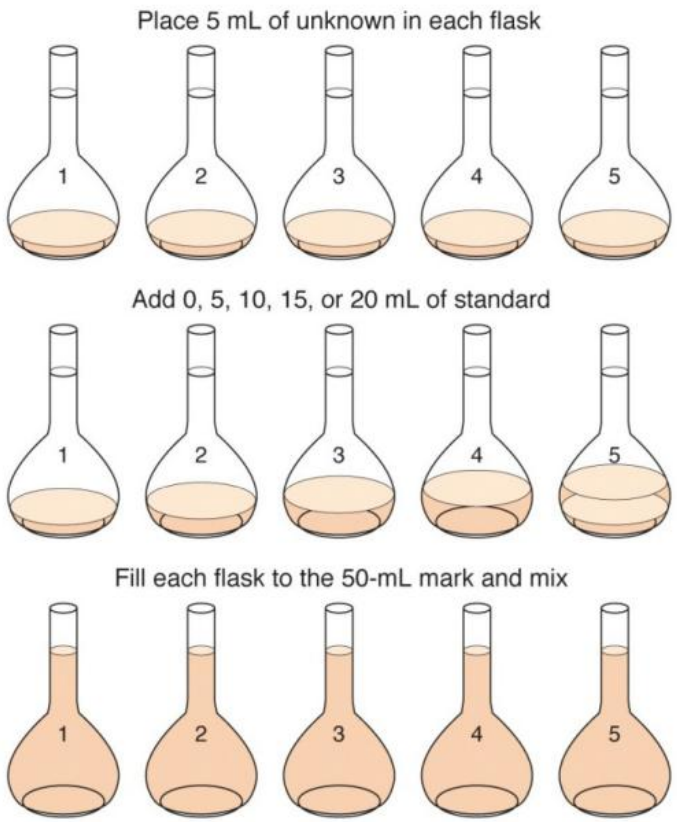


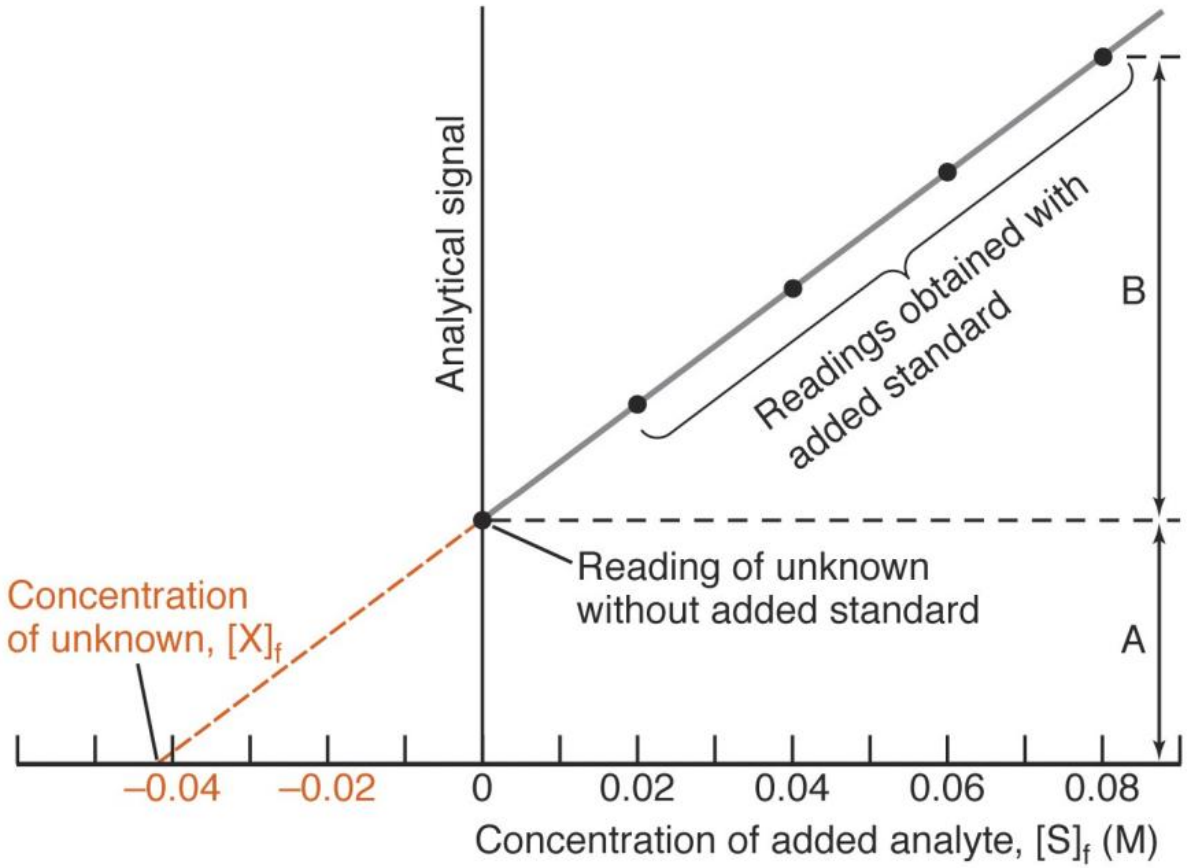
Quantitative : *Standard addition method*

- วิธีแก้ปัญหาเกี่ยวกับ matrix effects และ interferences
- ทำโดยแบ่งสารละลายออกเป็น 4–5 ส่วน
- เติมสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ แต่มีจำนวนปริมาตรเท่ากันลงไป
- ความเข้มข้นของสารตัวอย่างหาได้จากการ extrapolating ไปตัดแกนความเข้มข้น



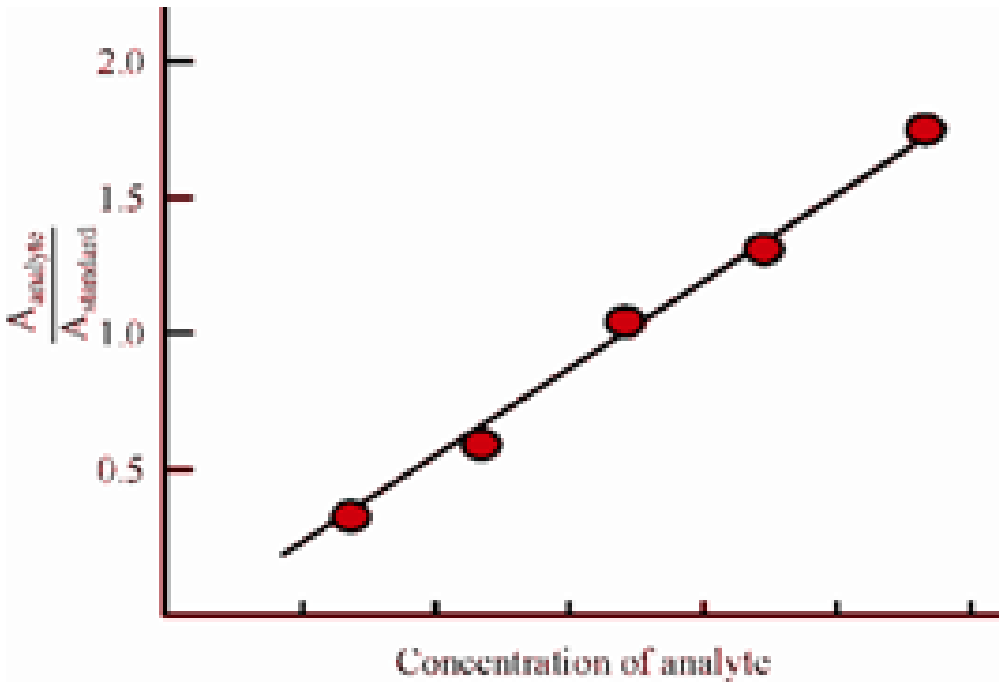
Quantitative : *Standard addition method*





Quantitative : *Internal standard method*

- อาศัยหลักการเติมสารมาตรฐาน (reference element) ซึ่งเป็นคนละธาตุกับสารที่จะวิเคราะห์ลงไปในสารตัวอย่างและ blank
- นำไปวัดค่า absorbance
- หาอัตราส่วนระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน ($A_{analyte}/A_{standard}$)
- นำข้อมูลไปสร้าง calibration curve



https://www.youtube.com/watch?v=_BwKl4mGo58

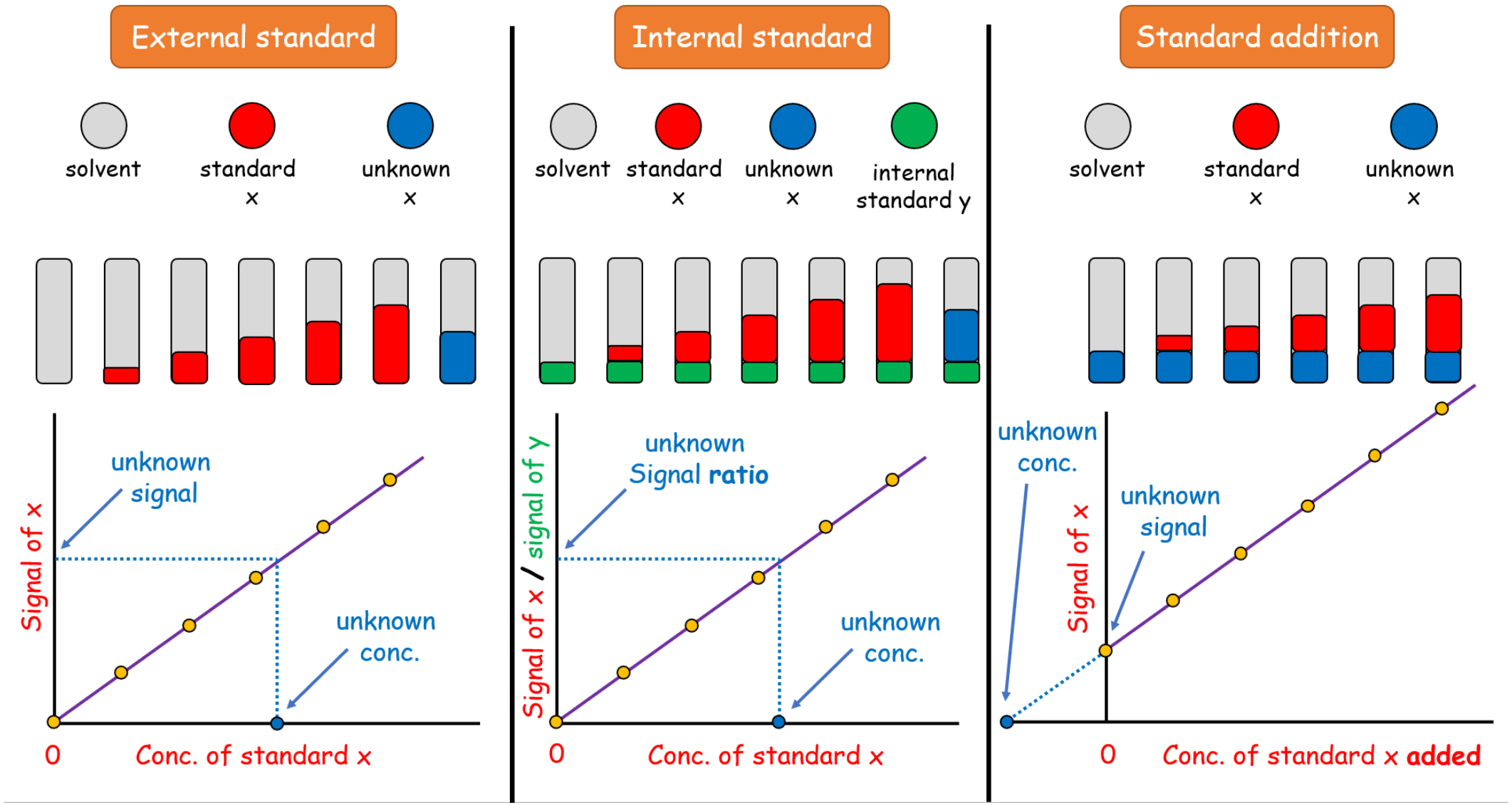

External standard
solvent
standard x
unknown x
unknown signal
unknown conc.
Signal of x
0
Conc. of standard x
Internal standard
solvent
standard x
unknown x
internal standard y
unknown Signal ratio
unknown conc.
Signal of x / signal of y
0
Conc. of standard x
Standard addition
solvent
standard x
unknown x
unknown conc.
unknown signal
Signal of x
0
Conc. of standard x added

TABLE 9-3 Detection Limits (ng/mL)[a] for Selected Elements

Element	AAS Flame	AAS Electro-thermal	AES Flame	AES ICP	AFS Flame
Al	30	0.1	5	0.2	5
As	200	0.5	—	2	15
Ca	1	0.25	0.1	0.0001	0.4
Cd	1	0.01	2000	0.07	0.1
Cr	4	0.03	5	0.08	0.6
Cu	2	0.05	10	0.04	0.2
Fe	6	0.25	50	0.09	0.3
Hg	500	5	—	—	5
Mg	0.2	0.002	5	0.003	0.3
Mn	2	0.01	—	0.01	1
Mo	5	0.5	100	0.2	8
Na	0.2	0.02	0.1	0.1	0.3
Ni	3	0.5	600	0.2	0.4
Pb	8	0.1	200	1	5
Sn	15	5	300	—	200
V	25	1	200	0.06	25
Zn	1	0.005	50000	0.1	0.1

Table 6 LODs (pg) for ETV/ICP/OES compared with those of GFAAS[2,31,32]

Elements	ETV/ICP/OES	GFAAS
Ag	1	0.5
Al	0.5	4
As	60	20
Au	10	10
Ba	0.3	10
Be	1	1
Bi	200	10
B	4	NA
Ca	150	5
Cd	1	0.3
Co	12	1
Cu	2	1
Er	34	300
Eu	12	10
Fe	10	2
Ga	10	10
Ge	10	20
Hg	4	100
In	20	5
K	1200	2
Li	2	5
Lu	54	4000
Mg	0.1	0.4
Mn	0.3	1
Mo	7	4
Na	400	5
Ni	27	10
P	100	3000
Pb	4	5
Pt	25	50
Rb	2800	5
Re	100	NA
Ru	95	40
Sb	100	20
Sc	17	40
Se	450	20
Si	100	40
Sn	20	20
Sr	5	2
Te	50	10
Ti	6	100
Tl	300	10
U	3	2.4 µg
V	6	20
W	160	NA
Y	25	NA
Yb	18	4
Zn	0.6	1

NA, not available.

#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 3.1

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา
1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง
โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย