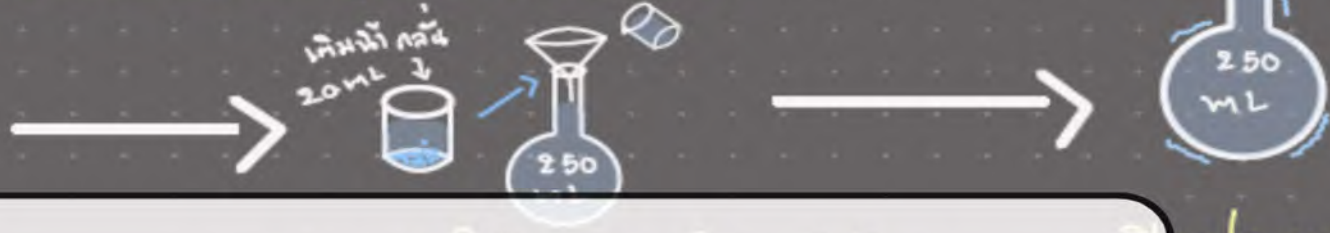


การทดลองที่ 6
การหาความกระด้างของน้ำ



ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.0025 M



มาตรฐาน EDTA 0.24 x 10⁻³ g

2. ตวงสารอินทรีย์สาร เทใส่ขวดวัดปริมาตร
ขนาด 50 mL แล้วเติมน้ำกลั่นให้เต็ม

สีฟ้าขาว
สีชมพู

ตอนที่ 2 การหาความกระด้างของน้ำ



Prior knowledge

ปริมาณวิเคราะห์

ทางเคมี

Quantitative Chemical Analysis



ตอนที่ 3 การหาความกระด้างถาวรของน้ำ (ควรทำเป็นขั้นตอนแรก)

1. ทวงตัวอย่าง
น้ำมา 250 mL



น้ำใส
หรือ
ขุ่น

ชื่อ.....นามสกุล.....

จำแนกตัวอักษร E-4 74 มคอ.ที่ 2

ภาควิชา.....คณะ.....

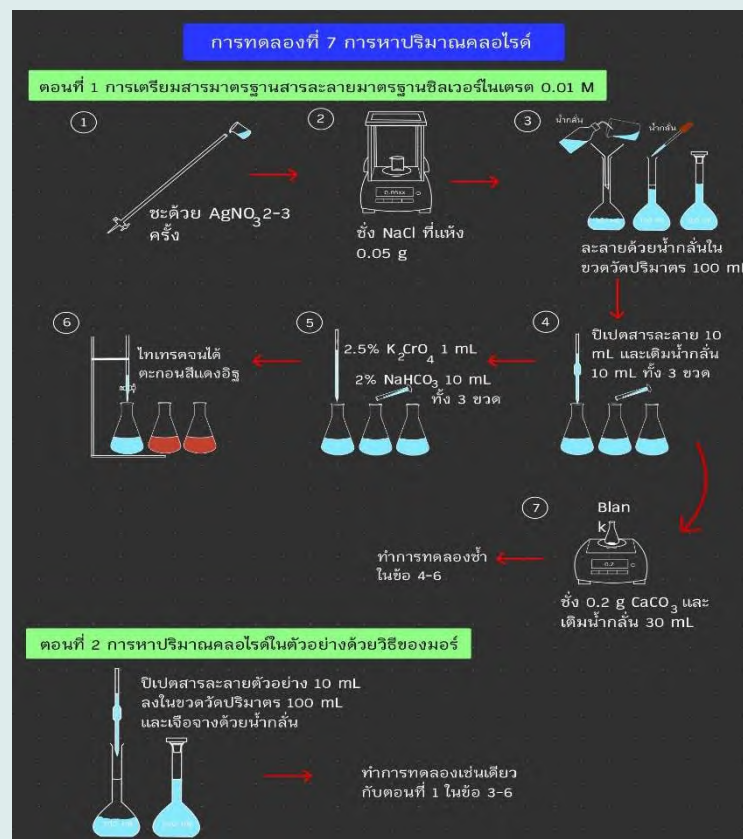


มาตรฐาน EDTA มั่นคงที่ปริมาตรเริ่มต้น
สารละลายเปลี่ยนจาก
สีชมพูเป็นสีฟ้าขาว

3. เติมน้ำ/NH₄Cl pH 10
5 mL และ อินดิเคเตอร์
EBT 3 หยด

น.ศ. พิชชาภา 0
4030161

สิ่งต้องรู้ก่อนทำ ปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี



สงวนลิขสิทธิ์

กรกฎาคม 2568

คำนำ

สิ่งต้องรู้ก่อนทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี เป็นหนังสือประกอบการสอนวิชาเคมีวิเคราะห์พื้นฐานของนิสิตคณะวิทยาศาสตร์ ซึ่งเป็นเนื้อหา 1/3 ของรายวิชา ที่ประกอบด้วยความรู้เบื้องต้นในการทำปริมาณวิเคราะห์ทั้งแบบดั้งเดิมและแบบเชิงเครื่องมือ ความรู้เบื้องต้นเหล่านี้เป็นสิ่งจำเป็นและต้องใช้ตลอดในงานปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี ทั้งในการเรียนรายวิชาปฏิบัติการ การทำโครงงาน การฝึกงาน การฝึกสหกิจ การทำวิจัยสำหรับการเรียนต่อในระดับสูงขึ้นไป หรือใช้ในการทำงานต่อไปในอนาคต ความรู้เหล่านี้ บางอย่างจัดเป็นเกร็ดความรู้ที่ถ้าไม่ได้มีการใช้งานตลอดเวลา อาจจะหลงลืมไปได้ ทำให้ในบางครั้งอาจเกิดปัญหาในการทำการปริมาณวิเคราะห์ ไม่ได้ผลอย่างที่ควรจะเป็น หรือไม่สามารรถทำการทดลองซ้ำให้ได้ผลเหมือนเดิมได้

หนังสือเล่มนี้จึงได้รวบรวมรายละเอียดความรู้เบื้องต้นเหล่านี้เอาไว้ ให้สามารถเข้าถึงได้ทุกที่ทุกเวลาอย่างสะดวก จากแอปพลิเคชัน เช่น meb และ CU E-book นับเป็นความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีที่ช่วยให้การค้นคว้าหาความรู้จากหนังสือทำได้ง่ายและรวดเร็ว

นอกจากความรู้เบื้องต้นแล้ว ในบทสุดท้ายจะเป็นเทคนิคปริมาณวิเคราะห์เชิงน้ำหนักซึ่งเป็นปริมาณวิเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้เพียงเครื่องชั่งและเครื่องแก้ว แต่เป็นเทคนิคที่มีความถูกต้องสูง สามารถใช้ตรวจสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ปริมาณเชิงเครื่องมือที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อวิเคราะห์สารตัวใหม่ได้ เทคนิคปริมาณวิเคราะห์เชิงน้ำหนักจึงมีความสำคัญมาจนถึงปัจจุบันนี้

ผู้เขียนขอขอบคุณลูกศิษย์สำหรับรูปหน้าปก (พัชราภา อ้วนแก้ว) และรูปประกอบในเล่ม (นภาพร บุญนารักษ์) และผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าหนังสือเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการเรียนการสอน ในการทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี หากนิสิตนักศึกษาหรือท่านที่นำไปใช้มีข้อเสนอแนะหรือคำติชม โปรดติดต่อผู้เขียนได้ที่ อีเมล napa@go.buu.ac.th ผู้เขียนยินดีรับฟังข้อคิดเห็นและขอขอบคุณล่วงหน้ามา ณ โอกาสนี้

สารบัญ

บทที่ 1	1.1 ประเภทของปริมาณวิเคราะห์ 3
มารู้จัก	1.2 การเลือกวิธีวิเคราะห์ 5
ปริมาณ	1.3 วิธีคำนวณในการทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี 8
วิเคราะห์	1.4 ความคลาดเคลื่อนในการทำปริมาณวิเคราะห์ 13
ทางเคมีกัน	1.5 ประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์ 15 (method performance)
หน้า 1	1.6 การทดเครื่องคิดเลขเพื่อคำนวณค่าทางสถิติ 19 แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 1 25

บทที่ 2	2.1 ความแตกต่างของสารมาตรฐานและรีเอเจนต์ 30
สารมาตรฐาน	2.2 สารมาตรฐาน 32
และรีเอเจนต์	2.3 รีเอเจนต์ 37
	2.4 วิธีเตรียมสารละลาย 40
	2.5 หน่วยความเข้มข้น 45
	2.6 การคำนวณการเตรียมสารละลาย 52
หน้า 29	แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 2 75

สารบัญ

บทที่ 3	3.1 ประเภทของตัวอย่างตามวิธีการเก็บ	81
สารตัวอย่าง	3.2 การจัดการตัวอย่างของแข็ง	84
	3.3 การจัดการตัวอย่างของเหลว	90
	3.4 การจัดการตัวอย่างอากาศ	95
	3.5 การเตรียมตัวอย่าง (sample preparation)	97
หน้า 79	แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3	107

บทที่ 4	4.1 การแจกแจงปกติและค่ามาตรฐาน z	110
สถิติ ที่ใช้ ในการ รายงาน ผล	4.2 การหาช่วงความเชื่อมั่น (confidence interval, CI)	113
	4.3 การแจกแจงแบบเอฟ (F distribution)	119
	4.4 การทดสอบนัยสำคัญ (significant test)	121
	4.5 การทดสอบค่าเฉลี่ยด้วย t-test	123
	แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4	145
หน้า 109		

สารบัญ

บทที่ 5

ปริมาณ

วิเคราะห์

เชิงน้ำหนัก

หน้า 149

5.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์เชิงน้ำหนัก 150

5.2 ปริมาณวิเคราะห์เชิงน้ำหนักโดยการตกตะกอน
(precipitation gravimetry) 151

5.3 การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) ของสาร
ปนเปื้อน 154

5.4 ขั้นตอนการตกตะกอนและการจัดการตะกอน 159

5.5 การคำนวณโดยใช้ gravimetric factor 163

5.6 ปริมาณวิเคราะห์เชิงน้ำหนักโดยการระเหย
(volatilization gravimetry) 168

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 5 173

เอกสารอ้างอิง

หน้า 176

ดรรชนี/INDEX

หน้า 177

บทที่ 1 มาตรฐานวิเคราะห์ทางเคมีกัน

เคมีเป็นศาสตร์ที่แบ่งออกเป็น 4 สาขาดังเดิม ได้แก่ เคมีวิเคราะห์ (analytical chemistry) เคมีอนินทรีย์ (inorganic chemistry) เคมีอินทรีย์ (organic chemistry) และ เคมีเชิงฟิสิกส์ (physical chemistry)

โดยในปัจจุบันจะมีสาขาเคมีประยุกต์ที่แตกออกมามากมาย เช่น เคมีอุตสาหกรรม เคมียา เคมีพอลิเมอร์ เคมีสิ่งแวดล้อม เคมีอาหาร เคมีเครื่องสำอาง ความรู้ทางเคมีจึงสามารถใช้ได้อย่างกว้างขวางในหลายวงการ โดยเฉพาะเคมีปริมาณวิเคราะห์ที่กำลังจะกล่าวถึงต่อไป

เคมีวิเคราะห์เน้นศึกษาเกี่ยวกับ ปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ ซึ่งมีรายละเอียดแตกต่างกันดังนี้

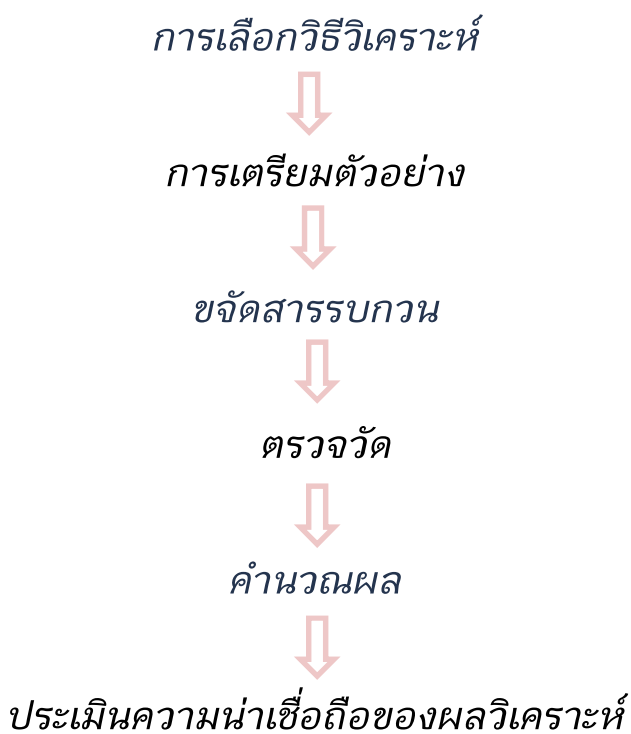
ปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี (quantitative chemical analysis) หรือเคมีปริมาณวิเคราะห์ เป็นการหา ปริมาณของสารเคมีที่สนใจว่ามีอยู่ เท่าไรในตัวอย่าง โดยตอบในหน่วย ความเข้มข้น เช่น %w/w, %w/v, %v/v, ppm, ppb

คุณภาพวิเคราะห์ทางเคมี (qualitative chemical analysis) เป็นการหาว่ามีหรือไม่มีสารเคมีนั้นอยู่ หรือหาว่ามีสารเคมีอะไร ชนิดใดอยู่ โดยการหาสูตรโครงสร้างของสารนั้น

ปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีจึงไม่ รายงานผลว่าไม่มี แต่จะตอบว่าตรวจ ไม่พบ (non-detected) เนื่องจากถ้า ใช้วิธีวิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น จนสามารถตรวจวัดปริมาณที่น้อยมาก นั้นได้ก็จะตรวจพบว่ามีปริมาณเท่าไร

นอกจากการทำปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์ ทางเคมียังมีการทำกึ่งปริมาณวิเคราะห์ (semi-quantitative analysis) ที่รู้จักกันดีและวางจำหน่ายอยู่ทั่วไป คือ ชุดทดสอบต่าง ๆ ซึ่งจะบอกปริมาณแบบเป็นช่วงความเข้มข้น เช่น ชุดทดสอบความกระด้างของน้ำ ชุดทดสอบปรอทในเครื่องสำอาง ชุดทดสอบฟอร์มาลินในอาหาร หรือมาในรูปแบบอุปกรณ์พกพา เช่น เครื่องวัดความหวาน เครื่องวัดความเค็ม เครื่องวัดพีเอชแบบปากกา กระดาษวัดพีเอช (pH paper)

การทำปริมาณวิเคราะห์มีขั้นตอนหลักดังในแผนภาพ



1.1 ประเภทของปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี

หากแบ่งประเภทของปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีตามยุคสมัย จะแบ่งได้เป็น 2 ยุค โดยปริมาณวิเคราะห์ที่เกิดในยุคแรก จะเรียกว่า ปริมาณวิเคราะห์แบบวิธีดั้งเดิม (classical methods) ซึ่งใช้อุปกรณ์อย่างง่าย เช่น เครื่องชั่ง เตาอบ เครื่องแก้ว เครื่องวัด pH และใช้หลักการทำปฏิกิริยาเคมีกันของสารในการหาปริมาณ

ส่วนปริมาณวิเคราะห์ในยุคหลัง จะเรียกว่า ปริมาณวิเคราะห์แบบใช้เครื่องมือ (instrumental methods) ซึ่งนอกจากอุปกรณ์อย่างง่าย จะเริ่มมีการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ในการตรวจวัดสัญญาณเพื่อนำไปหาปริมาณสาร เช่น เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เครื่องโครมาโทกราฟี เครื่องมือวัดทางไฟฟ้าเคมี

โดยสรุปจะพบว่าในการทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีจะมีค่าที่ต้องตรวจวัดอยู่ 2 อย่าง ได้แก่ น้ำหนัก (หรือปริมาตร) ของตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ และสัญญาณ (signal) ที่เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่จะวิเคราะห์ (analyte) ดังนั้นถ้าแบ่งประเภทของปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีตามสัญญาณหรือค่าที่ใช้ในการตรวจวัดของวิธีเพื่อหาปริมาณ จะแบ่งประเภทได้ 5 ประเภทที่สำคัญ ดังตารางที่ 1.1 โดยประเภทที่ 1 และ 2 จัดเป็นวิธีวิเคราะห์แบบดั้งเดิม ซึ่งเกิดก่อน มีใช้กันมาก่อน ส่วนอีก 3 วิธี เป็นวิธีวิเคราะห์แบบใช้เครื่องมือ ที่เกิดขึ้นตามมาทีหลัง

นอกจาก 5 ประเภทนี้แล้ว ยังมีสัญญาณการตรวจวัดอื่น ๆ อีก เช่น ความร้อนของปฏิกิริยา ค่าการนำความร้อน ค่าดัชนีหักเหของแสง ซึ่งทำให้เกิดเป็นวิธีในการทำปริมาณวิเคราะห์แบบต่าง ๆ อีกตามสัญญาณที่ตรวจวัด ที่อาจจัดรวมกันอยู่ในประเภทอื่น ๆ กล่าวคือมีการตรวจวัดสัญญาณหลากหลายแบบด้วยกัน

ตารางที่ 1.1 ประเภทของปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีที่สำคัญ

ประเภท	สัญญาณ/ค่า ที่ตรวจวัด
1. การวิเคราะห์เชิงน้ำหนัก (gravimetric methods)	เป็นน้ำหนักของตะกอนที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของ analyte
2. การวิเคราะห์เชิงปริมาตร (volumetric methods หรือ titration methods)	เป็นปริมาตรของสารที่ทำปฏิกิริยาพอดีกันในการไทเทรต
3. การวิเคราะห์เชิงสเปกโทรสโกปี (spectroscopic methods)	เป็นความเข้มแสง ที่คำนวณออกมาในรูปค่าการดูดกลืนแสง หรือค่าการคายแสง
4. การวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า (electroanalytical methods)	เป็นค่ากระแสไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้า ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของ analyte
5. วิธีโครมาโทกราฟี (chromatography methods)	เป็นวิธีที่แยก analyte หลายตัวออกจากกัน ให้เรียงลำดับมาตรวจวัดสัญญาณด้วยเครื่องมือวิธีที่ 3, 4 หรือเครื่องมืออื่น ๆ

นอกจากนี้ยังมีเครื่องมือวิทยาศาสตร์ชั้นสูง เช่น เครื่องนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ และเครื่องมือวิทยาศาสตร์ชั้นสูงที่เกิดจากการนำเครื่องมือ 2 ชนิดมาต่อกัน โดยเครื่องแรกมักทำหน้าที่เปลี่ยนสารที่จะวิเคราะห์ให้อยู่ในรูปที่สามารถตรวจวัดได้ และมาตรวจวัดที่เครื่องที่สองได้อย่างต่อเนื่อง เช่น เครื่องโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์ เครื่องอินดักทีฟลิคฟิเลิฟ พลาสมา แมสสเปกโตรมิเตอร์

1.2 การเลือกวิธีวิเคราะห์

โดยปกติงานเคมีปริมาณวิเคราะห์ประจำวัน มักเลือกวิธีวิเคราะห์ที่เป็นวิธีมาตรฐาน ที่กำหนดโดยหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับงานในสาขานั้น ซึ่งอาจเป็นหน่วยงานระดับสากลที่ใช้ไปทั่วโลก หรือ หน่วยงานระดับภูมิภาค ระดับประเทศ ตัวอย่างมาตรฐานที่เป็นที่รู้จักและใช้กันมาก แสดงดังในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 วิธีวิเคราะห์มาตรฐานที่นิยมใช้ในงานทางเคมี

ชื่อหน่วยงาน	ตัวย่อ และ สัญลักษณ์	รายละเอียด
International Organization for Standardization	ISO 	องค์การระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน ตัวอย่างเช่น วิธีวิเคราะห์อะไมโลสในข้าวเจ้า ISO 6647: 2015
Association of Official Analytical Chemists	AOAC 	วิธีมาตรฐาน Official method of analysis รับรองโดยสมาคมนักวิเคราะห์ทางเคมี ตัวอย่างเช่น วิธีวิเคราะห์ความเป็นกรดในเครื่องดื่ม

		AOAC 950.15 (Acidity (total) in Nonalcoholic Beverages)
U.S. Environmental Protection Agency	EPA 	สำนักงานปกป้องสิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา ตัวอย่างเช่น EPA Reference Method 200.7 และ Method 200.8 วิธีวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำและน้ำทิ้งด้วยเทคนิค ICP-OES
American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation	APHA  AWWA  WEF 	วิธีมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์น้ำและน้ำเสีย (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) ตัวอย่างเช่น วิธีวิเคราะห์คลอรีนตกค้างในน้ำ 4500-Cl CHLORINE (Residual) วิธีวิเคราะห์แอมโมเนียมไนโตรเจนในน้ำ 4500-Cl ⁻ CHLORIDE
The National Institute for Occupational Safety and Health	NIOSH 	NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) เป็นคู่มือวิธีวิเคราะห์ที่ออกโดยมาตรฐานสถาบันความปลอดภัยและอนามัยในการทำงานแห่งชาติ ประเทศสหรัฐอเมริกา เช่น 7302 วิธีวิเคราะห์โลหะหนักในอากาศด้วยเทคนิค ICP-OES

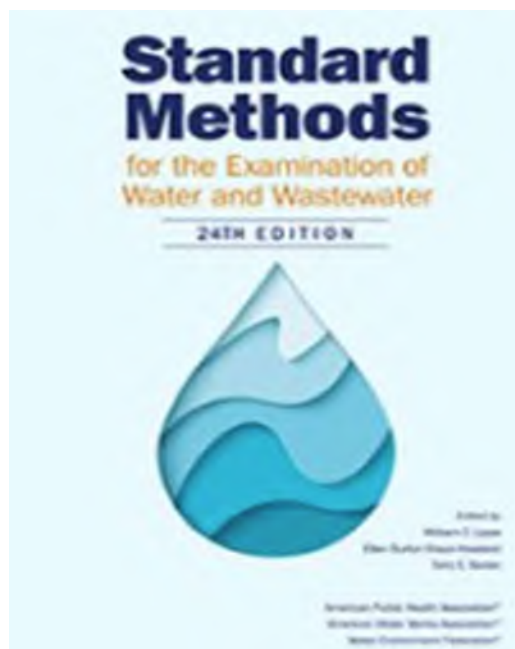
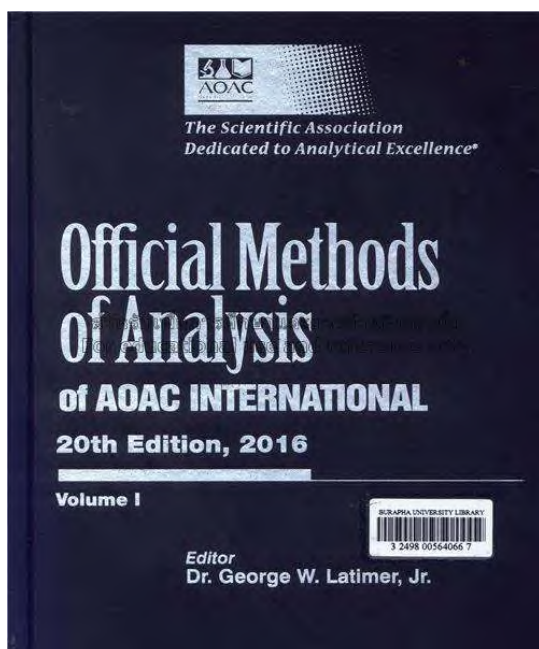
สำหรับหน่วยงานในระดับประเทศมักจะอ้างอิงมาจากหน่วยงานในระดับสากลในสาขาที่เกี่ยวข้อง เช่น กรมควบคุมมลพิษอ้างอิงวิธีมาจาก EPA

มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.) อ้างอิง จาก ISO

มาตรฐานสินค้าเกษตร (มกษ.) อ้างอิง จาก ISO

วิธีวิเคราะห์อาหารของกรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ อ้างอิง จาก AOAC

มาตรฐานระดับสากลนี้ สามารถหาได้จากเว็บไซต์ หรือบางมาตรฐานจะมีการรวมเล่มจำหน่าย จึงหาได้ตามห้องสมุด เช่น มาตรฐาน AOAC มาตรฐานวิเคราะห์น้ำ APHA ดังในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 หนังสือวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน AOAC และวิธีวิเคราะห์น้ำ APHA, AWWA, WEF

กรณีที่เป็นการวิเคราะห์สารใหม่ ไม่มีวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน การเลือกวิธีวิเคราะห์ต้องใช้วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ ซึ่งจะตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการทางเคมีวิเคราะห์ หรือในสาขาที่เกี่ยวข้อง เช่น Analytical chemistry, Talanta, Food chemistry, Food control, Electrochemistry, Environmental chemistry

1.3 วิธีคำนวณในการทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี

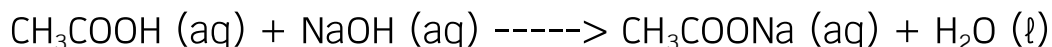
ปริมาณวิเคราะห์ทางเคมีมีวิธีคำนวณปริมาณได้ 2 แบบ คือ วิธีแบบสมบูรณ์ (absolute methods) และวิธีเชิงสัมพัทธ์ (relative methods) ซึ่งมีรายละเอียดของการคำนวณดังต่อไปนี้

1.3.1 Absolute methods

วิธีคำนวณแบบนี้ใช้กับปริมาณวิเคราะห์แบบดั้งเดิม คือ วิธีวิเคราะห์เชิงน้ำหนักและเชิงปริมาตร เป็นการคำนวณโดยใช้หลักการของปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) คำนวณโดยตรงจากอัตราส่วนโมลของสารที่ทำปฏิกิริยาที่ใช้ในวิธีวิเคราะห์ ตัวอย่างการคำนวณแสดงดังในตัวอย่างที่ 1.1 และ 1.2

ตัวอย่างที่ 1.1 ในการหาการหาปริมาณกรดอะซิติกในตัวอย่างน้ำส้มสายชู ด้วยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.06540 mol/L พบว่าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 16.10 mL ทำปฏิกิริยาพอดีกับตัวอย่างน้ำส้มสายชูที่เจือจาง 20 เท่า (โดยปิเปตน้ำส้มสายชูตัวอย่างมา 5 mL และปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็น 100 mL) ปริมาตร 25 mL จงคำนวณหา %w/v ของกรดอะซิติกในน้ำส้มสายชูตัวอย่าง

ปฏิกิริยาการไทเทรต คือ



วิธีคำนวณ

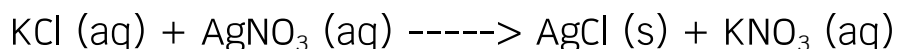
$$\frac{16.10 \text{ mL NaOH}}{25 \text{ mL dil. sample}} \times \frac{0.06540 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ mL NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{60.0518 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}} \times \frac{100 \text{ mL dil. sample}}{5 \text{ mL sample}} \times 100$$

$$\%W/V \text{ CH}_3\text{COOH} = 5.058$$

คำตอบ น้ำส้มสายชูตัวอย่างมีกรดอะซิติก 5.06 %w/v

ตัวอย่างที่ 1.2 สารตัวอย่างโพแทสเซียมคลอไรด์ 0.2500 g ตกตะกอนกับ AgNO_3 มากเกินพอ ได้ตะกอน AgCl 0.2912 g จงคำนวณ %KCl ในตัวอย่างนี้ (กำหนดให้ $\text{AgCl} = 143.32 \text{ g/mol}$, $\text{KCl} = 74.55 \text{ g/mol}$)

ปฏิกิริยาการตกตะกอน



วิธีคำนวณ

$$\frac{0.2912 \text{ g AgCl}}{0.2500 \text{ g sample}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143.32 \text{ g AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol KCl}}{1 \text{ mol AgCl}} \times \frac{74.55 \text{ g KCl}}{1 \text{ mol KCl}} \times 100 = 60.59 \%$$

คำตอบ ตัวอย่างมีโพแทสเซียมคลอไรด์ 60.59 %w/w

วิธี absolute methods จะใช้เพียงความเข้มข้นและปริมาตรที่แน่นอนของสารมาตรฐาน ปริมาตรที่แน่นอนของตัวอย่าง (สำหรับวิธีไทเทรต) น้ำหนักที่แน่นอนของตะกอนที่เกิดขึ้น น้ำหนักของตัวอย่าง (สำหรับวิธีวิเคราะห์เชิงน้ำหนัก) มาคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ก็จะได้คำตอบเป็นความเข้มข้นหรือปริมาณสารที่จะวิเคราะห์ตามต้องการ จะสังเกตได้ว่าวิธีไทเทรตต้องใช้สารมาตรฐานแต่เป็นคนละตัวกับสารที่จะวิเคราะห์ ส่วนวิธีวิเคราะห์เชิงน้ำหนักไม่ต้องใช้สารมาตรฐานเลย วิธีวิเคราะห์และการคำนวณนี้จึงตรงไปตรงมา เสร็จสมบูรณ์ในแต่ละตัวอย่าง ได้คำตอบที่ถูกต้องแน่นอน ตามชื่อ absolute method

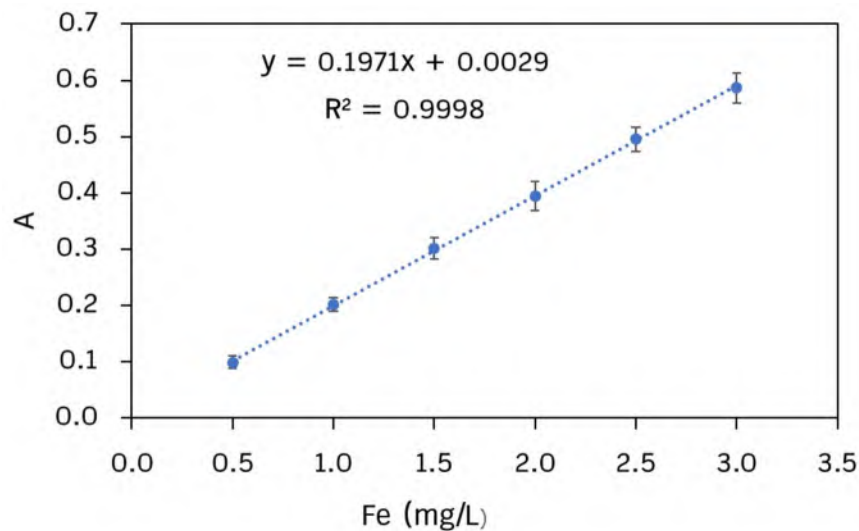
1.3.2 Relative methods

วิธีนี้มีการใช้สารมาตรฐานที่เป็นสารตัวเดียวกับสารที่จะวิเคราะห์ แต่มีความบริสุทธิ์เกือบ 100% นำมาเตรียมเป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน 4-6 ความเข้มข้น และนำไปวัดสัญญาณด้วยเครื่องมือที่เลือกใช้ นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟเส้นตรงระหว่างแกน x คือความเข้มข้นของสารมาตรฐาน และแกน y คือสัญญาณที่ตรวจวัดได้จากเครื่องมือ กราฟเส้นตรงที่ได้เรียกว่า กราฟมาตรฐาน (calibration curve หรือ standard curve) มีสมการเส้นตรง $y=mx+c$ จากนั้นจึงนำสัญญาณของสารตัวอย่างที่ได้ตรวจวัดพร้อมกันด้วยเครื่องเดียวกันไปแทนค่า y เพื่อหาค่า x จากสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน ได้เป็นความเข้มข้นของสารที่จะวิเคราะห์ที่มีในสารตัวอย่าง ตัวอย่างการคำนวณแสดงดังในตัวอย่างที่ 1.3

ตัวอย่างที่ 1.3 ในการหาปริมาณเหล็กในตัวอย่างด้วยเครื่อง ยูวี วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ได้เตรียมสารละลายเหล็ก (Fe^{2+}) เข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 mg/L นำไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสง (A) พร้อมกับสารละลายตัวอย่าง โดยมีการวัดซ้ำ 3 ครั้ง ($n=3$) ได้ค่าเฉลี่ย A และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน s ดังในตาราง จึงคำนวณหาความเข้มข้นของเหล็กในตัวอย่างนี้

Fe (mg/L)	A (n=3)	s
0.50	0.0995	0.011
1.00	0.2015	0.012
1.50	0.3015	0.019
2.00	0.3950	0.026
2.50	0.4956	0.022
3.00	0.5870	0.027
sample	0.2400	0.012

เมื่อนำค่าความเข้มข้นของ Fe (mg/L) ไปพลอตเป็นแกน x และ ค่าเฉลี่ยการดูดกลืนแสง (A) ไปพลอตเป็นแกน y ส่วนค่า s จะเป็น error bar ของแต่ละจุด จะได้กราฟเส้นตรงดังในรูป มีความสัมพันธ์ตามสมการ $y = 0.1971x + 0.0029$ และค่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) = 0.9998 (การหาสมการเส้นตรงโดยเครื่องคิดเลข ดูได้ที่หัวข้อ 1.6)



เมื่อนำค่า y ของ unknown แทนลงในสมการเส้นตรง จะได้ค่า

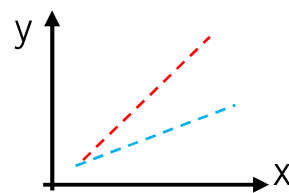
$$x = (0.2400 - 0.0029)/0.1971 = 1.20 \text{ mg/L}$$

คำตอบ ตัวอย่างมีเหล็ก 1.20 mg/L

โดยสรุปวิธีนี้จะมีลักษณะเชิงสัมพัทธ์คือเป็นการหาปริมาณสารโดยต้องเปรียบเทียบจากสารมาตรฐานที่มีสูตรเคมีเป็นตัวเดียวกับสารที่จะวิเคราะห์ นำไปตรวจวัดด้วยเครื่องมือเดียวกันพร้อมกับสารตัวอย่างเลย และใช้วิธีทางสถิติ ที่เรียกว่า regression analysis ในการสร้างสมการเส้นตรงที่บ่งบอกความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกับสัญญาณ นำความสัมพันธ์ที่ได้มาคำนวณปริมาณสารในตัวอย่างจากสัญญาณที่ตรวจวัดได้ในสถานะและเวลาเดียวกัน ดังนั้นวิธีนี้ถ้าไม่มีสารมาตรฐานก็จะทำการวิเคราะห์ปริมาณไม่ได้

สมการกราฟมาตรฐานนี้ เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งบอกประสิทธิภาพของวิธีวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ โดยความชัน (slope, m) ที่ได้จากสมการเส้นตรงของกราฟมาตรฐาน เป็นค่าที่บอกความไวในการวิเคราะห์ (sensitivity) ของเครื่องมือหรือวิธีวิเคราะห์นั้น ความชันหาได้จากสมการ $m = \Delta y / \Delta x$ จึงมีหน่วยเป็นหน่วยของแกน y ที่เป็นสัญญาณ (signal) หารด้วยหน่วยของแกน x ที่ เป็นความเข้มข้น ถ้าความชันมีค่ามากแสดงว่าเครื่องมือนั้นมีความไวในการวิเคราะห์สูงสามารถตรวจวัดและบอกความแตกต่างของความเข้มข้น 2 ความเข้มข้นที่ต่างกันน้อยมากได้ว่าเป็นคนละความเข้มข้นกัน

กราฟมาตรฐานที่มีความชันสูงกว่า (สีแดง)
ก็จะมี ความไวในการวิเคราะห์สูงกว่า
กราฟมาตรฐานที่มีความชันต่ำกว่า (สีฟ้า)



1.4 ความคลาดเคลื่อนในการทำปริมาณวิเคราะห์

การทำปริมาณวิเคราะห์ทางเคมี มีความคลาดเคลื่อนที่อาจเกิดขึ้นได้ 2 ชนิด คือ ความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบ (systematic error) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า determinate error และความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (random error) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า indeterminate error

ความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบ
เป็นความคลาดเคลื่อนที่ควบคุมได้
สามารถตรวจหาสาเหตุของความคลาดเคลื่อนและแก้ไขได้
ความคลาดเคลื่อนที่ควบคุมได้นี้มีผลต่อ
ความถูกต้อง (accuracy) ของวิธีวิเคราะห์

ตัวอย่างของความคลาดเคลื่อนแบบมีระบบ

- ✓ ใช้เครื่องชั่งที่สอบเทียบผิดมีน้ำหนักเกินกว่าที่เป็นจริง 0.5 กรัม
- ✓ ใช้สารเคมีที่ความบริสุทธิ์ไม่ตรงกับที่รายงาน
- ✓ ปฏิกริยาเคมีเกิดช้าหรือไม่สมบูรณ์
- ✓ ใช้เครื่องแก้ว เช่น ขวดวัดปริมาตรที่ไม่ได้สอบเทียบ ปริมาตรไม่ตรงกับที่ระบุ