

การศึกษาสัดส่วนของสารยึดเหนี่ยวในชั้นตัวอย่างเซอริกอนแบบอัดเม็ดที่มีผลต่อการวิเคราะห์  
ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวาวรังสีเอกซ์

ปริญญาโท  
ของ  
สุนันท์ ทวีตา

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
มีนาคม 2547  
ลิขสิทธิ์เป็นของ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

543.08586

๘15 ก

ร. 3

การศึกษาสัดส่วนของสารยึดเหนี่ยวในชั้นตัวอย่างเซอร์คอนแบบอัดเม็ดที่มีผลต่อการวิเคราะห์  
ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวาวรังสีเอกซ์

บทคัดย่อ

ของ

สุนันท์ ทวีดา

10 ส.ย. 2547

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
มีนาคม 2547

๕ ๒๕๔๗

สุนันท์ ทวีดา. (2547). การศึกษาสัดส่วนของสารยึดเหนี่ยวในชั้นตัวอย่างเซอร์คอนแบบอัดเม็ด ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวาวรังสีเอกซ์. ปรินญาณินพนธ์ กศ.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ : บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม. รองศาสตราจารย์อรุณีย์ อินทสร , อาจารย์มานิชญ์ เสงวัฒนะ.

ได้สืบค้นความถูกต้องแม่นยำของการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณในเซอร์คอนโดยใช้เครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น ซึ่งพิจารณาจากสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดความผิดพลาดในการวิเคราะห์อันได้แก่การเตรียมชั้นตัวอย่างที่มีรูปแบบเป็นก้อนแบบอัดเม็ด โดยได้ศึกษาผลกระทบที่มีต่อผลการวิเคราะห์เนื่องจากอัตราส่วนที่เจือจางลงของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ต่อสารยึดเหนี่ยวที่เป็นกรดบอริกเมื่อพบข้อจำกัดของการมีปริมาณสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์น้อย และเนื่องจากสารตัวอย่างเซอร์คอนมีปริมาณเซอร์โคเนียที่เด่นทำให้การวิเคราะห์ธาตุรองอื่น ๆ มีความน่าเชื่อถือน้อยลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีการปรับปรุงผลการวิเคราะห์ให้ได้ผลที่ดีขึ้นโดยใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐานด้วยสารซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) บริสุทธิ์เข้าไปในสารตัวอย่าง และนำปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่ยอมรับได้จากการวิเคราะห์นี้ใส่เป็นข้อมูลป้อนเข้าไปคำนวณวิเคราะห์ธาตุทั้งหมดในเซอร์คอน ผลการวิจัยพบว่าอัตราส่วนของสารตัวอย่างต่อกรดบอริกต้องไม่น้อยกว่า 65:35 จึงจะได้ผลวิเคราะห์ที่คล้ายกับกรณีที่ชั้นตัวอย่างมีสัดส่วนที่เหมาะสมดียิ่ง

THE STUDY OF QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS UNDER THE  
INFLUENCE OF FRACTION BINDER IN ZIRCON PELLETS

AN ABSTRACT  
BY  
SUNUN Taweeta

Presented in partial fulfillment of the requirements  
for the Master of Education degree in Physics  
at Srinakharinwirot University  
March 2004

Sunun Taweeta. (2004). *The Study of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Under the Influence of Fraction Binder in Zircon Pellets*. Master thesis, M.Ed. (Physics).  
Bangkok : Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee:  
Assoc.Prof. Arunee Intasorn, Manoch Hengwattana.


The accuracy of semiquantitative analysis of Zircon using wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer was investigated with the consideration of the major source of being error specimen preparation for bulk pressed pellet form. When the limitation of the available amount of analyte sample was encountered, the effect of the dilution ratio of analyte sample to the binder of Boric Acid on the analytical results was studied. In addition, the influence of the high of quantity Zirconia in Zircon on the analytical results of the other minor elements is observed. Therefore in this work, the remarkable improvement in the analytical results is provided by using the standard additions method of pure  $\text{SiO}_2$ , and adding the validity result of  $\text{SiO}_2$  concentration as the input data for the calculation process of the multielemental analysis of Zircon. Finally it was found that, to obtain the similar analytical result with the optimum ratio, the sample-to-boric acid ratio must not be less than 65:35.

ปริญญาานิพนธ์  
เรื่อง

การศึกษาสัดส่วนของสารยี่ดเหนียวในชั้นตัวอย่างเซอร์คอนแบบอัดเม็ดที่มีผลต่อการวิเคราะห์  
ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวาวรังสีเอกซ์

ของ  
นางสาวสุนันท์ ทวีตา

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

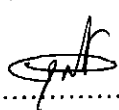
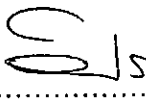


.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.นภาพรณี หะวานนท์)

วันที่ 13 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2546

คณะกรรมการสอบปริญญาานิพนธ์

.....ประธาน

(รองศาสตราจารย์ อรุณีย์ อินทร)



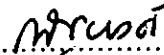
.....กรรมการ

(อาจารย์มาโนชญ์ เสง้วัดนะ)



.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม

(อาจารย์ศิริลักษณ์ เรืองรุ่งโรจน์)



.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม

(อาจารย์ ดร.ณัฐพงศ์ พินิจคำ )

## ประกาศคุณูปการ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณา ความช่วยเหลือและด้วยความอนุเคราะห์อย่างดีจากรองศาสตราจารย์อรุณีย์ อินทศร ประธานควบคุมปริญญาานิพนธ์ และอาจารย์มาโนชญ์ เสงวิวัฒน์ กรรมการควบคุมปริญญาานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และตรวจแก้ไข ตลอดจนช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ศิริลักษณ์ เรืองรุ่งโรจน์ และอาจารย์ ดร.ณัฐพงศ์ พิณจักษ์ ที่ได้ร่วมเป็นกรรมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์และกรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ที่ทำให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วัชรภรณ์ เขื่อนแก้ว ภาควิชาธรณีวิทยา มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์สารตัวอย่างเซอร์คอนมาทำการวิจัย ตลอดจนคำแนะนำแนวคิด และหลักการต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดระยะเวลาการศึกษา จนผู้วิจัยสามารถนำความรู้มาใช้ในการดำเนินการทำปริญญาานิพนธ์จนสำเร็จ

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ นิสิตปริญญาโท วิชาเอกฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และทุกๆ คนในครอบครัว ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนแก่ผู้วิจัย ทำให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุนันท์ ทวีตา

## สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง.....	1
ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	3
ความสำคัญของงานวิจัย.....	3
ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
2 ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
ทฤษฎี.....	5
เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
3 วัสดุอุปกรณ์และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	31
วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	31
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	32
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล.....	35
5 สรุปอภิปรายและข้อเสนอแนะ.....	67
สรุปผลการทดลอง.....	67
อภิปรายผลการทดลอง.....	69
ข้อเสนอแนะ.....	70
บรรณานุกรม.....	72
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	75

## บัญชีตาราง

ตาราง

หน้า

1	เส้นสเปกตรัมของโรเดียมที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ.....	12
2	อัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริก.....	34
3	ผลการวัดความเข้มของการร่วรังสีเอกซ์ของ $\text{SiO}_2$ จากชั้นตัวอย่างที่เพิ่มสาร $\text{SiO}_2$ ปริมาณต่างๆ ด้วยเครื่องวัด WDXRFS สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5.....	37
4	ผลการวัดปริมาณความเข้มของการร่วรังสีเอกซ์ของ $\text{SiO}_2$ จากชั้นตัวอย่างที่เพิ่มสาร $\text{SiO}_2$ ปริมาณต่างๆ ด้วยเครื่องวัด WDXRFS สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35.....	40
5	ผลการวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ เซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียและปริมาณของธาตุฮาฟเนียมที่สำคัญของเซอร์คอน สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS.....	41
6	ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS.....	42
7	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณธาตุฮาฟเนียมในเซอร์คอนด้วยโปรแกรม Semiquant โดยการป้อนข้อมูลของ $\text{SiO}_2=32.63\%$ ที่ได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเข้าไปในโปรแกรม Semiquant และเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์กับตาราง 4 สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90.....	43
8	อัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกที่เตรียมขึ้นใหม่.....	50
9	ผลการวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ เซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณของธาตุฮาฟเนียมที่สำคัญของเซอร์คอน สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS.....	50

## บัญชีตาราง(ต่อ)

ตาราง

หน้า

- 10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS..... 51
- 11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณธาตุฮาฟเนีย ในเซอร์คอนด้วยโปรแกรม Semiquant โดยการป้อนข้อมูลของ  $\text{SiO}_2=32.63\%$  ที่ได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเข้าไปในโปรแกรม Semiquant และเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์กับตาราง 8 สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของ เซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35..... 52
- 12 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ เมื่อป้อนปริมาณ  $\text{SiO}_2=32.63\%$  สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ชั้นตัวอย่างด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS..... 60
- 13 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ เมื่อป้อนปริมาณ  $\text{SiO}_2=32.86\%$  สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ชั้นตัวอย่างด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS..... 61

## บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 โครงสร้างของเซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ ).....	7
2 ระดับพลังงานชั้นย่อยของอะตอม.....	8
3 การเปลี่ยนระดับพลังงานของอะตอม.....	9
4 สเปกตรัมแบบเส้นและแบบต่อเนื่อง.....	10
5 ชุดอุปกรณ์เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น.....	11
6 การใช้แผ่นกรองอลูมิเนียมในการตัดความของเข้มรังสีเอกซ์.....	13
7 การใช้หน้ากากตัวทำขนาน.....	14
8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านผลึก.....	15
9 เปรียบเทียบผลการวัดความเข้มรังสีเอกซ์ผ่านผลึกชนิด $LiF(200)$ , $LiF(220)$ และ $LiF(420)$ .....	16
10 ลักษณะภายในของเครื่องนับประกายแสง.....	17
11 ความเข้มรังสีเอกซ์เมื่อผ่านวัตถุที่มีความหนา $t$ และความหนาแน่น $\rho$ .....	18
12 สันการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตะกั่วและเงิน.....	19
13 การกระเจิงแบบเรย์เลย์.....	20
14 การเกิดปรากฏการณ์คอมป์ตันของรังสีเอกซ์.....	21
15 ความสัมพันธ์ของความเข้มของรังสีเอกซ์ในการกระเจิงแบบคอมป์ตันกับเลข อะตอมของสารตัวอย่าง.....	22
16 ผลต่างของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบคอมป์ตันและ แบบเรย์เลย์.....	23
17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์กับปริมาณความเข้มชั้นของ สารที่เพิ่มเข้าไป.....	26
18 กราฟที่ได้จากการปรับแบบถดถอย.....	27
19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์ (KCps) ที่วาวจากซิลิคอนได ออกไซด์กับค่าปริมาณร้อยละของสารซิลิคอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้า ไปในสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 โดยได้จุดตัดบนแกน X เป็น 31.00% โดยน้ำหนัก.....	38

## บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

- 20 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่เพิ่มสารซิลิคอนไดออกไซด์เข้าไปในสารตัวอย่าง 28.57%..... 39
- 21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์ (KCps) ที่วาวจากซิลิคอนไดออกไซด์กับค่าปริมาณร้อยละของสารซิลิคอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปในสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35 โดยได้จุดตัดบนแกน X เป็น 21.36% โดยน้ำหนัก..... 40
- 22 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95 : 5..... 44
- 23 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 62 :38..... 45
- 24 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 50 :50..... 46
- 25 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 47:53..... 47
- 26 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 10:90..... 48
- 27 สเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53, และ10:90..... 49



## บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

- 36 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของ Mn, Cr, Ce, Nd, Ti, I, Ca และ K ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเงาของเซอร์คอนต่อกรดบอริก..... 63
- 37 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของ Hf, Cu, W, Fe, และ Tb ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเงาของเซอร์คอนต่อกรดบอริก..... 64
- 38 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของ Rh, Mo, Nb, Si, Al, Mg, Au, และ Na ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเงาของเซอร์คอนต่อกรดบอริก..... 65
- 39 เปรียบเทียบสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเงาของเซอร์คอนต่อกรดบอริก..... 66

# บทที่ 1

## บทนำ

### ภูมิหลัง

ในการศึกษาส่วนประกอบและปริมาณของแร่ธาตุต่างๆ สามารถใช้วิธีการวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ซึ่งมีหลายแบบด้วยกัน คือ การวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) การวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF) และการวาวรังสีเอกซ์แบบไม่กระจาย (Nondispersive X-Ray Fluorescence) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ มีเครื่องมือวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (WDXRF) ที่สามารถใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ผง และฟิล์มบาง (Thin Films) ได้อย่างสะดวก รวดเร็ว และมีความถูกต้องแม่นยำ โดยผลการวิเคราะห์จะถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับเทคนิคในการเตรียมสารตัวอย่างและเทคนิคการวิเคราะห์ เครื่องมือนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 9 (Fluorine) จนถึง 92 (Uranium) โดยวิเคราะห์ได้หลายๆ ธาตุ (Multi-element) พร้อมกัน มีพิสัยที่กว้าง (Wide Range) สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุต่างๆ ได้ตั้งแต่ระดับร้อยละซึ่งจัดเป็นธาตุหลัก (Major) ธาตุรอง (Minor) และจนถึงในระดับต่อล้านส่วน (ppm) ซึ่งจัดเป็นธาตุปริมาณน้อยๆ (Trace Element) ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีข้อจำกัดในการวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมน้อยกว่า 9 คือ ไฮโดรเจน (H) ฮีเลียม (He) ลิเทียม (Li) เบริลเลียม (Be) โบรอน (B) คาร์บอน (C) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O)

การวัดและวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์สามารถทำได้สามแบบ คือ การวัดเชิงคุณภาพ (Qualitative Measurement) การวัดเชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative Measurement) และการวัดเชิงปริมาณ (Quantitative Measurement) ซึ่งการวัดเชิงคุณภาพ และเชิงกึ่งปริมาณ สามารถวิเคราะห์ผลออกมาได้อย่างรวดเร็วเนื่องจากการวิเคราะห์ไม่ต้องใช้สารมาตรฐานที่ทราบปริมาณที่แน่นอนของธาตุต่างๆ สำหรับการวัดเชิงปริมาณเป็นวิธีที่ต้องการความถูกต้องแม่นยำสูง แต่เนื่องจากสารตัวอย่างมักจะมีส่วนประกอบของธาตุอื่นๆ มากมายที่ส่งผลกระทบต่อการวัดธาตุต่างๆ ทำให้ผลการวัดมีความผิดพลาดได้ที่เรียกว่า ผลกระทบของเมทริกซ์ (Matrix Effect) ซึ่งเป็นผลกระทบจากองค์ประกอบในเนื้อสารทั้งทางเคมีและทางกายภาพของสารตัวอย่างที่มีต่อการวิเคราะห์ เพราะวิธีนี้อาศัยการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่คายออกมาด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์จากอะตอมของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารตัวอย่างและจากอะตอมของธาตุอื่นๆที่อยู่ในเนื้อสารตัวอย่างนั้น โดยรังสีเอกซ์ที่คายออกมาจากอะตอมของธาตุที่ทำการวิเคราะห์ชนิดหนึ่งอาจถูกดูดกลืนหรือเกิดการกระเจิงด้วยอะตอมของธาตุอีกชนิดหนึ่งในสารตัวอย่างนั้น แล้วเกิดการวาวรังสีเอกซ์จากอะตอมของธาตุนั้นออกมาแทน หรืออาจเกิดการเสริมให้ความเข้มรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเนื่องจากรังสีเอกซ์ที่คายออก

มาจากธาตุที่วิเคราะห์ในสารตัวอย่างอาจไม่ได้เกิดมาจากการกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดเพียงอย่างเดียวแต่อาจเกิดจากการกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์ที่คายออกมาจากธาตุอื่นที่อยู่ภายในตัวอย่างเองและขณะเดียวกันทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วาวออกจากธาตุชนิดแรกมีปริมาณลดลง จึงทำให้ผลการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ของธาตุที่สนใจคลาดเคลื่อนได้ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำสูงจึงต้องทำการลดผลกระทบของเมทริกซ์ซึ่งมีวิธีการหลายวิธีที่แตกต่างกันขึ้นกับความหนาของสารตัวอย่าง โดยแบ่งความหนาของสารตัวอย่างเป็น 3 ประเภทดังนี้

1. เทคนิคที่ใช้สารตัวอย่างบาง (Thin Samples Technique)
2. เทคนิคที่ใช้สารตัวอย่างที่มีความหนาปานกลาง (Intermediate Thick Samples Technique)
3. เทคนิคที่มีสารตัวอย่างที่มีความหนาไม่จำกัด (Infinitely Thick Samples Technique)

การวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์มักใช้ในการศึกษาวิเคราะห์สารตัวอย่างทางธรณีวิทยาแต่ก็สามารถนำมาใช้วิเคราะห์เพื่อควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น ปริมาณของธาตุเหล็กในนมผง ปริมาณของธาตุหนักในสีทาบ้านซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต สารประกอบในบุหรี่ยี่ส่วนประกอบในสารเคมี ยา อาหาร เพื่อใช้เป็นหลักฐานในทางอาชญากรรม ตรวจสอบวัสดุทางสถาปัตยกรรม เพชร เหริยญ ปริมาณสารประกอบในอากาศเพื่อใช้เป็นข้อมูลในการหามาตรการควบคุมมลพิษ และอื่น ๆ สำหรับในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคที่มีตัวอย่างที่มีความหนาไม่จำกัดเพื่อวิเคราะห์แร่เซอร์คอนที่มักจะมีธาตุปนเปื้อนที่เป็นธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างนั้น

<sup>1</sup>เซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ ) คือแร่ที่มีส่วนประกอบของเซอร์โคเนีย (Zirconia,  $ZrO_2$ ) กับซิลิคอนไดออกไซด์ ( $SiO_2$ ) และแร่เซอร์คอนจะประกอบด้วยฮาฟเนียม (Hafnium, Hf) ในอัตราส่วนเซอร์โคเนียต่อฮาฟเนียม (Zr:Hf) เป็น 50:1 เซอร์คอนที่รู้จักกันทั่วไปคือรัตนชาติเรียกว่าเพทายที่มีลักษณะคล้ายเพชร มีจุดหลอมเหลวสูงจึงนำมาใช้ทำวัสดุทนไฟเช่น ทำเป็นเบ้าหลอม (Crucible) ทองคำขาว ใช้ทำอิฐทนไฟ วัสดุดินเผาเคลือบ ฉนวนสำหรับป้องกันไฟฟ้าและความร้อน ใส้หลอดไฟฟ้า นอกจากนี้สามารถนำเซอร์คอนไปทำผงขัดสี เครื่องควมแน่น หลอดถ่ายภาพ ผสมยางทำให้เหนียวขึ้น เป็นต้น และโลหะเซอร์โคเนียบริสุทธิ์ใช้ประโยชน์ในการเป็นภาชนะหุ้มแท่งเชื้อเพลิงในการสร้างเครื่องกำเนิดปฏิกรณ์ปรมาณู <sup>2</sup>แหล่งที่พบเซอร์คอนมีหลายประเทศ เช่น บราซิล สหรัฐอเมริกา นอร์เวย์ แคนาดา ออสเตรเลีย อินเดีย และในประเทศไทยแถบจังหวัดชลบุรี ระยอง ประจวบคีรีขันธ์ ตราด จันทบุรี

<sup>1</sup>Gambogi, Joseph. (1996). *Zirconium and Hafnium*. p.1.

<sup>2</sup>วิไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. (2539). *วิทยาแร่*. หน้า 385.

เซอร์คอนเป็นแร่รัตนชาติที่มีการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุหลักด้วยวิธีการต่างๆ และเป็นที่รู้จักกันโดยทั่วไปว่าเซอร์คอนประกอบด้วยสารประกอบหลัก<sup>1</sup> คือ เซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) ประมาณ 67.2 % โดยน้ำหนักกับซิลิคอนไดออกไซด์ ( $SiO_2$ ) ประมาณ 32.8 % โดยน้ำหนัก และโดยทั่วไปในการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุด้วยเครื่อง WDXRF ถ้าสารตัวอย่างมีสารประกอบของธาตุหลักที่เด่นมากๆ เกินกว่า 50 % ทำให้การวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุรองโดยวิธีการวัดการวางรังสีเอกซ์มีโอกาสผิดพลาดมาก สาเหตุมาจากผลกระทบของเมทริกซ์ของเซอร์คอนที่มีสารประกอบหลักของ  $ZrO_2$  เป็นปริมาณมากกว่าสารประกอบของธาตุรองอื่นๆ มาก และเซอร์คอนเป็นแร่รัตนชาติซึ่งบางครั้งสารตัวอย่างที่ได้มามีปริมาณจำกัด จึงเป็นปัญหาอีกกรณีหนึ่งที่จำเป็นต้องหาเทคนิคในการวิเคราะห์เซอร์คอนให้ได้ผลถูกต้องแม่นยำ โดยตอนเริ่มต้นได้นำเซอร์คอนปริมาณเล็กน้อยไปผสมกับสารยึดเหนี่ยว (Binder) ที่มีอัตราส่วนไม่เหมาะสมทำให้ผลการวิเคราะห์มีความผิดพลาด จึงต้องหาเทคนิคเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวซึ่งนำมาสู่งานวิจัยเรื่องนี้ โดยได้นำวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (Standard Addition) มาประกอบในการวิเคราะห์ซิลิคอนไดออกไซด์ที่เป็นสารประกอบหลักรองลงมาจาก  $ZrO_2$  เพื่อนำไปเป็นข้อมูลมาตรฐานของปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ที่วัดและวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้

### ความมุ่งหมายของงานวิจัย

ในงานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งความมุ่งหมายไว้ดังนี้

1. เพื่อหาอัตราส่วนของเซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ ) ที่น้อยที่สุดต่อสารยึดเหนี่ยว (Binder,  $H_3BO_3$ ) ในการอัดเม็ดให้ได้ผลการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุหลักที่มีความถูกต้องแม่นยำโดยนำวิธีการวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของธาตุซิลิคอนในสารตัวอย่างด้วยการวัดเชิงปริมาณที่ใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (Standard Addition) ประกอบในการวิเคราะห์
2. เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุต่างๆ ในเซอร์คอนที่มีปริมาณจำกัด มีความถูกต้องแม่นยำดีทั้งสารประกอบของธาตุธาตุหลัก ธาตุรอง และธาตุปริมาณน้อยๆ

---

<sup>1</sup> วิไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. (2539). วิทยาแร่. หน้า 383.

### ความสำคัญของงานวิจัย

ได้ข้อมูลการหาอัตราส่วนของสารตัวอย่างน้อยที่สุดต่อสารยึดเหนี่ยวในการอัดเม็ดเพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุหลักที่มีความถูกต้องแม่นยำและได้เทคนิคการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุโดยใช้วิธีการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่นด้วยการวัดเชิงปริมาณที่ใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน ทำให้ทราบขีดความสามารถ ปัญหา และข้อควรระวัง ที่มีต่อการวิเคราะห์ โดยสามารถนำเทคนิคและวิธีการต่างๆ จากงานวิจัยครั้งนี้ไปใช้ในการพัฒนางานเกี่ยวกับการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุโดยใช้วิธีการวาวรังสีเอกซ์ต่อไป

### ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาอัตราส่วนต่างๆ ของเซอร์คอนต่อสารยึดเหนี่ยวในการอัดเม็ดตัวอย่างเพื่อการวัดและวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น โดยหาอัตราส่วนของเซอร์คอนที่น้อยที่สุดต่อสารยึดเหนี่ยวที่ให้ผลการวิเคราะห์ออกมาเชื่อถือได้ พร้อมกับศึกษาเทคนิคการเพิ่มสารมาตรฐานในการวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของธาตุซิลิคอนในสารตัวอย่างมาเป็นข้อมูลประกอบในการวิเคราะห์ด้วย

### นิยามศัพท์เฉพาะ

1. ความเข้มรังสีเอกซ์ หมายถึงปริมาณรังสีเอกซ์ที่วัดได้ในหนึ่งหน่วยเวลา
2. ผลกระทบของเมทริกซ์ หมายถึงผลกระทบจากองค์ประกอบในเนื้อสารทั้งทางเคมีและทางกายภาพของสารตัวอย่างที่มีต่อการวิเคราะห์
3. สารประกอบ หมายถึงสารที่มีส่วนประกอบของธาตุมากกว่าหนึ่งชนิด
4. สารมาตรฐาน หมายถึงสารที่นำมาใช้เป็นมาตรฐานอ้างอิงได้โดยรู้ค่าปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบอย่างแน่นอน

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### ทฤษฎี

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และได้เสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

1. แร่
2. เซอร์โคเนียม
3. เซอร์คอน
4. การเกิดการวาวรังสีเอกซ์
5. ส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น
6. สมบัติของรังสีเอกซ์
7. การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ เชิงกึ่งปริมาณ และเชิงปริมาณ
8. การเตรียมสารตัวอย่าง

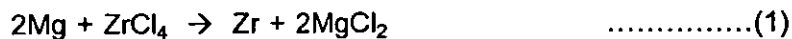
#### แร่ (Mineral)

แร่ คือของแข็งที่มีเนื้อเดียวกัน เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอน แต่ไม่คงตัวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในวงที่จำกัด เช่น แร่โดโลไมต์ (Dolomite) มีสูตรทางเคมี คือ  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  อาจจะมี เหล็ก (Fe) หรือแมงกานีส (Mn) แทนที่แมกนีเซียม (Mg) ก็ได้ นอกจากนี้ ต้องมีการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ และเกิดจากกระบวนการทางอนินทรีย์ แร่ที่พบเห็นส่วนใหญ่มักอยู่ในรูปของหินที่มาจากภูเขา หายตามชายหาด และดิน ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของเปลือกโลก ส่งผลต่อสิ่งมีชีวิต นักธรณีวิทยาและนักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์ของแร่ต่างๆ แล้วนำข้อมูลเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ เช่น สามารถจัดแยกประเภท ดิน หิน แร่ ต่างๆ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ในชีวิตประจำวัน หรืออธิบายการเปลี่ยนแปลงของเปลือกโลก และการเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ

## เซอร์โคเนียม (Zirconium, Zr)

เซอร์โคเนียมเป็นธาตุที่ไม่ได้มีปรากฏอยู่ในธรรมชาติทั่วไปแต่เป็นส่วนประกอบของแร่ซิลิเกตซึ่งมีส่วนประกอบที่ซับซ้อนและหาได้ยาก ซิลิเกตแบ่งได้เป็น 6 ชนิด คือ โซโรซิลิเกต (Sorosilicate) ไซโคลซิลิเกต (Cyclosilicate) ไอโนซิลิเกต (Inosilicate) ฟิลโลซิลิเกต (Phyllosilicate) เทคโทซิลิเกต (Tectosilicate) และนีโซซิลิเกต (Nesosilicate) ซึ่งนีโซซิลิเกตจะมีส่วนประกอบของธาตุซิลิคอนและออกซิเจนอยู่ในอัตราส่วนของซิลิคอนต่อออกซิเจน (Si:O) เป็น 1:4 เป็น  $\text{SiO}_4$  แร่ที่อยู่ในกลุ่มนี้ ได้แก่ เซอร์คอน (Zircon) การ์เน็ต (Garnet) ไคยาไนท์ (Kyanite) โทแพซ (Topaz)

ในปี ค.ศ. 1789 N.H. Klaproth ได้ค้นพบเซอร์โคเนียมในรูปของออกไซด์ ขณะที่ทำการศึกษาแร่เซอร์คอน ( $\text{ZrSiO}_4$ ) ในรูปของพลอย และต่อมาในปี ค.ศ. 1824 J.J. Berzelius สามารถสกัดธาตุนี้ได้ในรูปแบบของธาตุอิสระโดยการนำ  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  มาลดทอน (Reduce) ด้วยโพแทสเซียม (K) สำหรับการเตรียมเซอร์โคเนียมสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนสินแร่ Cyanonitride ด้วยวิธีการเติมคลอรีน (Chlorination) ลงไปจะได้เซอร์โคเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{ZrCl}_4$ ) แล้วนำคลอไรด์ที่ได้ไปลดทอนด้วยแมกนีเซียม (Mg) ในแก๊สเฉื่อย จะได้เซอร์โคเนียมและแมกนีเซียมไดคลอไรด์ดังสมการ (1) จากนั้นทำการแยกเซอร์โคเนียมออกมาโดยการกลั่นก็จะได้เซอร์โคเนียมที่บริสุทธิ์

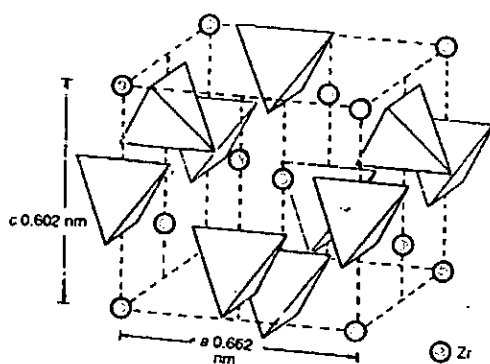


เซอร์โคเนียมมีเลขอะตอมเป็น 40 จัดเป็นโลหะและโลหะทรานซิชัน น้ำหนักอะตอม 91.22 amu ที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ความหนาแน่น 6.506 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตรและการนำความร้อน 0.0505 cal/cm  $^\circ\text{C}$  sec ที่อุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$  มีสภาพต้านทานไฟฟ้า 40 ไมโครโอห์มเซนติเมตร มีจุดหลอมเหลว  $1855^\circ\text{C}$  จุดเดือด  $4377^\circ\text{C}$  โครงสร้างผลึกเป็นแบบ เฮกซะโกนอล (Hexagonal) และเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ  $867^\circ\text{C}$  จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบ บอดีเซ็นเตอร์คิวบิก (Body Center Cubic) และมีความไวต่อปฏิกิริยาเคมี ณ อุณหภูมิสูง เช่น เซอร์โคเนียมที่เป็นก้อนสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้เกิดการระเบิดขึ้น ส่วนเซอร์โคเนียมที่เป็นผงละเอียดสามารถทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก และที่อุณหภูมิ  $300\text{-}1000^\circ\text{C}$  สามารถดูดกลืนไฮโดรเจนได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถต้านทานกรดและเบสได้เป็นอย่างดี จากสมบัติเหล่านี้ธาตุเซอร์โคเนียมจึงจัดเป็นธาตุที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมมาก

## เซอร์คอน (Zircon, $ZrSiO_4$ )

<sup>1,2</sup> เซอร์คอนสามารถเขียนเป็นสูตรทางเคมีได้คือ  $ZrSiO_4$  ซึ่งประกอบด้วยเซอร์โคเนีย (Zirconia,  $ZrO_2$ ) 67.2 % และซิลิคอนไดออกไซด์ (Silicondioxide,  $SiO_2$ ) 32.8 % และในเซอร์คอนจะประกอบด้วยฮาฟเนียม (Hafnium, Hf) ในอัตราส่วนของเซอร์โคเนียต่อฮาฟเนียม (Zr:Hf) เป็น 50:1 แต่จากการวิเคราะห์ได้รายงานไว้ว่าฮาฟเนียมมีค่าอยู่ระหว่าง 1-4%

<sup>3</sup> เซอร์คอนมีโครงสร้างดังภาพประกอบ 1 ผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) มี Zr อยู่ 8 ตัวที่มุมของผลึก โดยจับอยู่กับออกซิเจนที่อยู่ในรูป  $SiO_4$  เกิดเป็นโพลีอีตรอนคล้ายรูปลูกบาศก์ที่บิดเบี้ยว และ  $SiO_4$  มีรูปเป็นแบบเตตราอีตรอนตรงตำแหน่ง  $\frac{1}{2}c$  และเตตราอีตรอน  $SiO_4$  จะอยู่ในแนวที่ขนานกัน ผลึกขนาดใหญ่ของเซอร์คอนเป็นรัตนชาติ มีความวาวเหมือนเพชร ใส ไม่มีสี หรือบางครั้งก็พบที่มีสีน้ำตาล เทา เขียว เหลือง แดง น้ำเงิน ไม่เรืองแสง เมื่อเป็นผงละเอียดจะไม่มีสี ส่วนที่เรืองแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตได้เรียกว่าเพทาย เซอร์คอนมีความแข็ง 7.5 สามารถทนต่อการผุกร่อนและปฏิกิริยาเคมีได้ดี แต่โครงสร้างอาจถูกทำลายได้จากทอเรียม (Th) และยูเรเนียม (U) ซึ่งมีอยู่ปริมาณเล็กน้อยในเซอร์คอนที่เรียกว่าเป็นเมตามิกท์ (Metamict) ทำให้เซอร์คอนเปลี่ยนแปลงไปมีเนื้อเป็นอัญรูปความหนาแน่นและค่าดัชนีหักเหลดลง ซึ่งตามปกติ เซอร์คอนมีค่าดัชนีหักเห 1.78 ความถ่วงจำเพาะ 4.7 เซอร์คอนเป็นส่วนประกอบในหินอัคนี เช่น หินแกรนิต (Granite) หินเนเฟลีน (Nepheline) หินไซยีนท์ (Syenite) เกิดจากการตกผลึกของแมกมาที่เย็นตัวหรือการทับถมของแร่แล้วเกิดการสลายตัว นอกจากนี้ยังพบในหินปูน หินไนส์ มักพบเซอร์คอนตกตะกอนเป็นเม็ดเล็กๆ บริเวณลำธารและชายหาดปนกับทองคำ



ภาพประกอบ 1 แสดงโครงสร้างของเซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ )

ที่มา : Battey, M.H. and Pring, A. (1998). *Mineralogy for Students*. p. 254.

<sup>1</sup> วิไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. (2539). *วิทยาแร่*. หน้า 385.

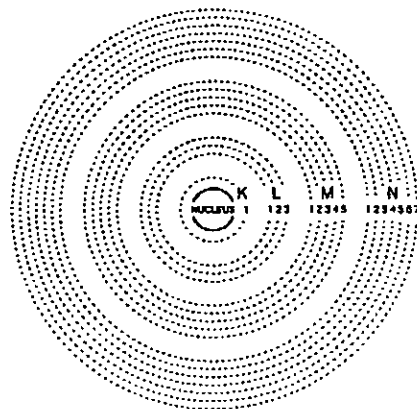
<sup>2</sup> Gambogi, Joseph. (1996). *Zirconium and Hafnium*. p.1.

<sup>3</sup> Battey, M.H. and Pring, A. (1998). *Mineralogy for Students*. p. 254.

## การเกิดการวางรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดจากการระดมยิงวัตถุด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูงเช่น อิเล็กตรอน โปรตอน หรือโฟตอน (รังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา) ซึ่งภายในวัตถุประกอบด้วยอะตอม บริเวณแกนกลางของอะตอมเป็นนิวเคลียส และมีอิเล็กตรอนโคจรรูปร่าง ๆ ในชั้นพลังงาน (Shell) ที่ต่างกันคือ K, L, M, N,... ซึ่งในแต่ละระดับชั้นพลังงานยังแบ่งออกเป็นระดับชั้นพลังงานย่อย (Subshell) ตามหลักกลศาสตร์ควอนตัม คือ  $K_i, L_i, L_{ii}, L_{iii}, M_i, M_{ii}, M_{iii}, M_{iv}, M_v$ , ตามลำดับ ดังภาพประกอบ 2 อิเล็กตรอนในอะตอมที่ถูกชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงานเท่าหรือมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นระดับพลังงานนั้นจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นนั้นหลุดออกไปทำให้เกิดเป็นที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากชั้นนอก (Outer Shell) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่ว่างนั้น แล้วปล่อยพลังงานส่วนที่เหลือออกมาในรูปของโฟตอนเรียกว่า รังสีเอกซ์ (X-Ray) ซึ่งรังสีเอกซ์มี 2 แบบ คือ รังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-Ray) ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการระดมยิงวัตถุเพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในอะตอมให้หลุดออก และรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-Ray) เป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการปล่อยพลังงานส่วนที่เหลือในการเปลี่ยนระดับชั้นของอิเล็กตรอน

กรณีการเกิดรังสีเอกซ์ของอนุกรม K เมื่ออิเล็กตรอนในชั้น K ได้รับพลังงานที่เท่าหรือมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอมเกิดเป็นที่ว่าง อิเล็กตรอนในชั้นถัดไปคือ L, M, N,... จะเคลื่อนย้ายลงมาแทนที่แล้วปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา เรียกว่า K X-Ray line เช่นเดียวกันสำหรับกรณี อนุกรม L จะเกิดจากการแทนที่ของอิเล็กตรอนในช่องว่างในชั้น L ให้รังสีเอกซ์ที่เรียกว่า L X-Ray line ดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 2 แสดงระดับพลังงานชั้นย่อยของอะตอม

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 1-10.

กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์นี้เรียกว่า การวาวรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence) โดยมีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจนทำให้เกิดเป็นที่ว่างขึ้นภายในเวลา  $10^{-12}$ - $10^{-14}$  วินาที และรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมี 2 ชนิด คือ

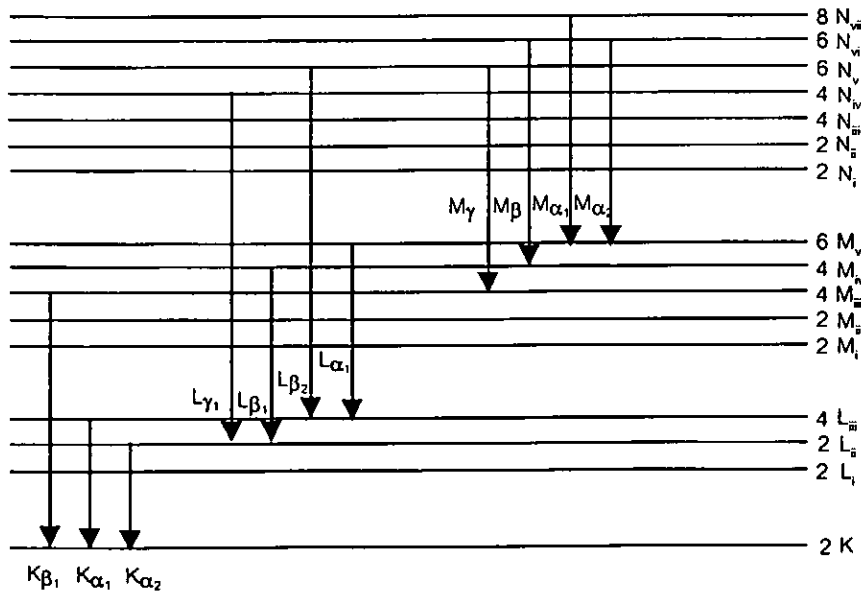
1. รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic X-Ray) มีค่าพลังงานและความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่วาวออกมาเป็นลักษณะเฉพาะตามชนิดของธาตุหนึ่ง ๆ โดยพลังงานที่ปล่อยออกมาจะมีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานระหว่างชั้นของอิเล็กตรอนซึ่งการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎการเลือก (Selection Rule) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเลขควอนตัม  $n, l, j$  คือ  $\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$

$n$  คือเลขควอนตัมหลัก (Principle Quantum Number) มีค่าเป็น 1, 2, 3... สำหรับชั้น K, L, M,...ตามลำดับ

$l$  คือเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมเชิงออร์บิทัล (Orbital Angular Momentum Quantum Number) มีค่าเป็น 0, 1, 2,...( $n-1$ )

$j$  คือเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total Angular Momentum Quantum Number) มีค่าเป็น  $j = l+s, l+s-1, l+s-2, \dots |l-s|$

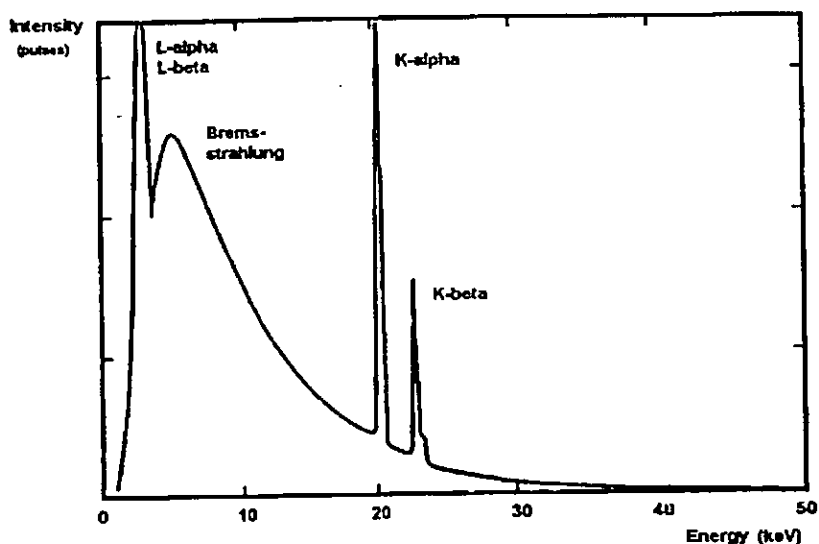
$s$  คือ เลขควอนตัมสปินของอิเล็กตรอนมีค่าเป็น  $\pm \frac{1}{2}$



ภาพประกอบ 3 แสดงการเปลี่ยนระดับพลังงานของอะตอม

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 1-11.

2. รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) เกิดจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนเองหรืออิเล็กตรอนชนกับอะตอมของวัสดุที่ใช้ทำเป้า ทำให้พลังงานหรือความเร็วของอิเล็กตรอนลดลงแล้วให้โฟตอนออกมาในรูปรังสีเอกซ์ สเปกตรัมที่ได้จากรังสีเอกซ์เป็นสเปกตรัมแบบต่อเนื่องเรียกว่าเบรมสตราห์ลุง (Bremsstrahlung)



ภาพประกอบ 4 แสดงสเปกตรัมแบบเส้นและแบบต่อเนื่อง

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.

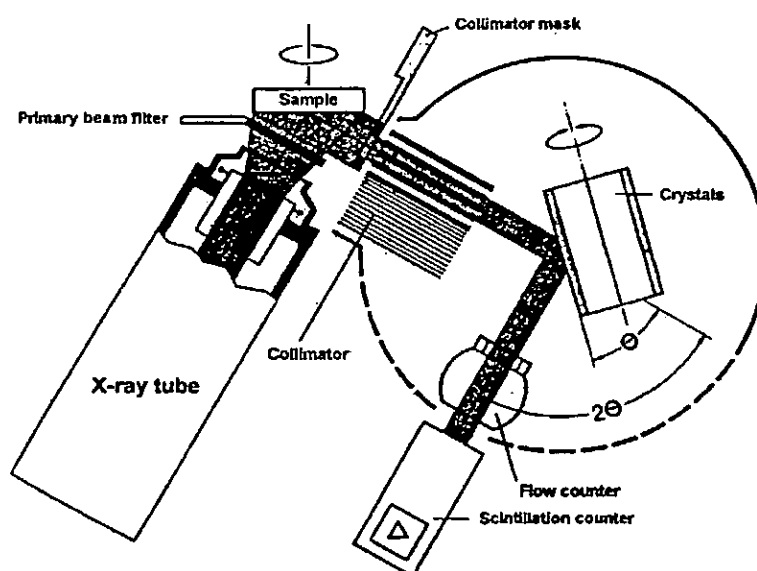
p. 6.

### ส่วนประกอบหลักของเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น

เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) หลักการทำงานคือ หลอดรังสีเอกซ์ให้รังสีเอกซ์ปฐมภูมิแล้วเข้าไปยังแผ่นกรองลำปฐมภูมิซึ่งจะทำหน้าที่กรองรังสีเอกซ์ช่วงความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการออกไปกระตุ้นสารตัวอย่างทำให้เกิดรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ จากนั้นรังสีเอกซ์ทุติยภูมิจะเข้าไปยังหน้ากากตัวทำขนานซึ่งจะทำหน้าที่ตัดรังสีเอกซ์บริเวณขอบนอกออกแล้วให้รังสีเอกซ์นี้เข้าสู่ตัวทำขนานเพื่อจัดลำรังสีเอกซ์ให้ตกบนผลึกกระจายแสงแล้วเข้าสู่เครื่องวัดรังสีเอกซ์ต่อไป

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ มีเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) รุ่น SRS 3400 มีส่วนประกอบหลักดังภาพประกอบ 5 คือ

1. หลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray Tube)
2. แผ่นกรองลำรังสีปฐมภูมิ (Primary Beam Filter)
3. ระบบบรรยากาศภายในเครื่อง
4. หน้ากากตัวทำขนาน (Collimator Mask)
5. ตัวทำขนาน (Collimator)
6. ผลึกกระจายแสง
7. เครื่องวัดรังสี



ภาพประกอบ 5 แสดงชุดอุปกรณ์เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น  
ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.  
p. 38.

### 1. หลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray Tube)

เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray) สำหรับกระตุ้นสารตัวอย่าง มีส่วนประกอบที่สำคัญได้แก่ ไส้หลอด (Cathode) ขั้วหลอด (Anode) ซึ่งทำหน้าที่เป็นเป้า และหน้าต่างของหลอดที่ให้รังสีออกมา วัสดุที่นิยมนำมาทำเป้าหรือขั้วแอโนดต้องเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมสูง และมีจุดหลอมเหลวสูง เช่น โรเดียม (Rh) ซึ่งรังสีที่เกิดจาก Rh-L สามารถกระตุ้นธาตุเบาตั้งแต่ Be-Cl และรังสีที่เกิดจาก Rh-K สามารถกระตุ้นธาตุตั้งแต่ Mo ขึ้นไปได้ และหากธาตุที่ไปกระตุ้นเป็นธาตุที่

หนักกว่านี้ Rh ก็สามารถใช้รังสีแบบต่อเนื่องที่มีพลังงานสูงไปกระตุ้นได้ ดังตาราง 1 นอกจากโรเดียมแล้ววัสดุอื่นๆ ที่นำมาทำเป้าได้แก่ โมลิบดีนัม (Mo) ทังสแตน (W) โครเมียม (Cr) เงิน (Ag)

ตาราง 1 แสดงเส้นสเปกตรัมของโรเดียมที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ

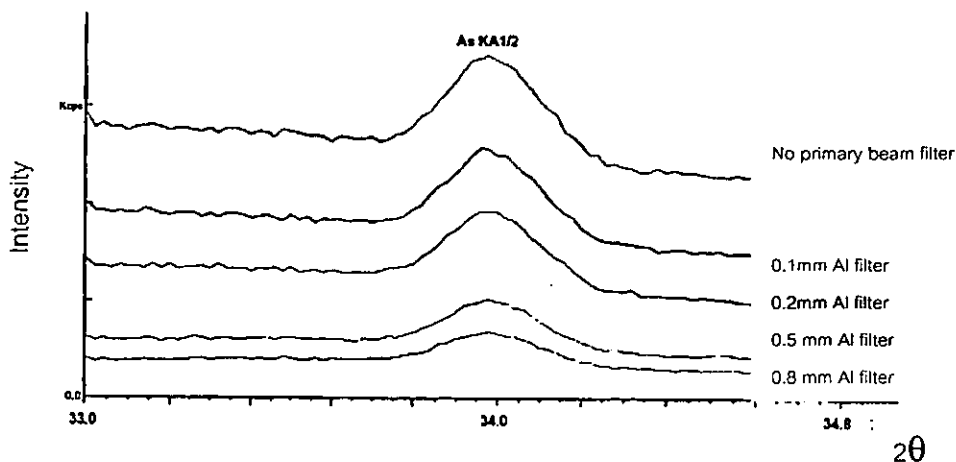
เส้นสเปกตรัม	พลังงาน (keV)	ความยาวคลื่น (nm)	ธาตุที่ถูกกระตุ้น
Rh $K_{\alpha 1}$	20.214	0.0613	โมลิบดีนัม (Mo)
Rh $K_{\alpha 2}$	20.072	0.0617	โมลิบดีนัม (Mo)
Rh $K_{\beta 1}$	22.721	0.0546	รูเธเนียม (Ru)
Rh $L_{\alpha 1,2}$	2.694	0.4601	ซัลเฟอร์ (S)
Rh $L_{\beta 1}$	2.834	0.4374	คลอรีน (Cl)

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.

p. 9.

## 2. แผ่นกรองลำรังสีปฐมภูมิ (Primary beam filter)

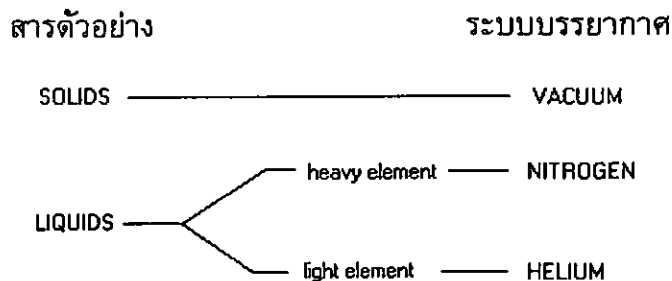
แผ่นกรองลำรังสีที่ใช้ประกอบด้วย แผ่นกรองอลูมิเนียม (Al) แผ่นกรองทองแดง (Cu) ที่มีความหนาต่างๆ กัน โดยวางไว้ระหว่างหลอดรังสีเอกซ์กับสารตัวอย่าง ทำหน้าที่ในการกรองรังสีเอกซ์ช่วงความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการและส่วนประกอบของรังสีที่แทรกสอดออกไปก่อนที่จะกระทบกับสารตัวอย่าง ดังภาพประกอบ 6 จะเห็นได้ว่าแผ่นกรองชนิดเดียวกันที่มีความหนาต่างกันสามารถกรองรังสีได้ต่างกัน เช่น แผ่นกรองอลูมิเนียมที่มีความหนามากสามารถที่จะกรองรังสีได้มากกว่าแผ่นกรองอลูมิเนียมที่มีความหนาน้อยทำให้ได้ความเข้มรังสีออกมาน้อย โดยการกรองรังสีเอกซ์ใช้หลักการดูดกลืนรังสี คือ หากต้องการกำจัดรังสีลักษณะเฉพาะออกให้ใช้ตัวกรองที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในเท่ากับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ไม่ต้องการนั้นเพื่อดูดกลืนรังสีในช่วงพลังงานนั้นไว้ การดูดกลืนจะขึ้นกับชนิดและความหนาของตัวกรองเช่น เมื่อวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นแกรไฟต์บริสุทธิ์ รังสีเอกซ์จากธาตุโครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) และทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นธาตุที่ไม่มีในสารตัวอย่างจะปรากฏขึ้น รังสีเอกซ์จากทองแดงมาจากตัวทำขนาน (Collimator) ถูกกระตุ้น ส่วนรังสีเอกซ์จากโครเมียม เหล็ก และนิกเกิล มาจากหลอดโรเดียม (Rh) ถ้าต้องการวิเคราะห์ความเข้มรังสีเอกซ์ที่ปริมาณน้อย ๆ ของ โครเมียม เหล็ก และนิกเกิล สามารถใช้แผ่นกรองอลูมิเนียม (Al) ที่มีความหนา 0.2 มิลลิเมตร เพื่อดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่มาจากธาตุเหล่านี้ แผ่นกรองทองแดง (Cu) ความหนา 0.2 มิลลิเมตร ใช้กรองรังสี Rh K ซึ่งเป็นรังสีลักษณะเฉพาะที่มาจากหลอด Rh ซึ่งทำให้เกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่นกับสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 6 แสดงการใช้แผ่นกรองอลูมิเนียมในการตัดความเข้มของรังสีเอกซ์  
 ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.  
 p. 44.

### 3. ระบบบรรยากาศภายในเครื่อง

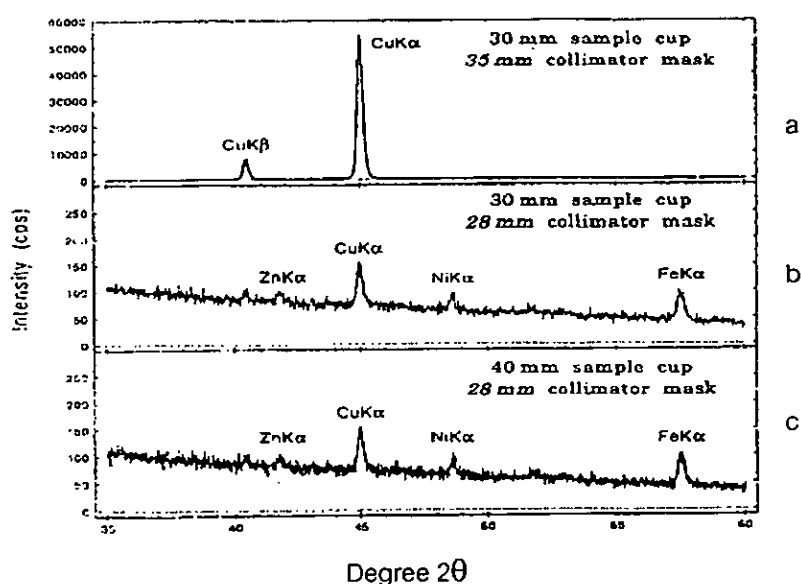
เนื่องจากระบบบรรยากาศที่อยู่ในเครื่องสามารถดูดกลืนรังสีเอกซ์ทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์จากสารตัวอย่างลดลง ส่งผลให้การวิเคราะห์มีความผิดพลาด ดังนั้นต้องเลือกระบบบรรยากาศให้เหมาะสม คือ ระบบบรรยากาศที่เป็นอากาศสามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ แวนาเดียม (Z=23) ขึ้นไป ระบบบรรยากาศที่เป็นฮีเลียม (He) สามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่โพแทสเซียม (Z=19) ขึ้นไป และระบบบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศสามารถวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ฟลูออรีน (Z=9) ขึ้นไป แต่การทำให้ระบบบรรยากาศภายในเครื่องวัดเป็นสุญญากาศ บางครั้งมีปัญหาเกี่ยวกับสารตัวอย่าง เช่น สารตัวอย่างเป็นของเหลวจะต้องใช้ภาชนะพิเศษในการบรรจุ ดังนั้นในการเลือกใช้ระบบบรรยากาศควรเลือกให้เหมาะสมดังนี้



สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งใช้ระบบบรรยากาศภายในเครื่องวัดเป็นสุญญากาศถ้าสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวและต้องการวิเคราะห์ธาตุหนักใช้ระบบบรรยากาศเป็นไนโตรเจน วิเคราะห์ธาตุเบาใช้ระบบบรรยากาศเป็นฮีเลียม

#### 4. หน้ากากตัวทำขนาน (Collimator Mask)

ตำแหน่งการวางของหน้ากากตัวทำขนานจะอยู่ระหว่างสารตัวอย่างกับตัวทำขนานทำหน้าที่ในการตัดรังสีเอกซ์ที่เกิดจากบริเวณขอบนอกของสารตัวอย่างออกก่อนที่รังสีจะเข้าสู่ตัวทำขนาน เพราะอาจจะเป็นรังสีที่มาจากภาชนะที่บรรจุสารตัวอย่าง ทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาด ภาพประกอบ 7 ภาพ a กับภาพ b สารตัวอย่างมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากัน คือ 30 มิลลิเมตร แต่ใช้หน้ากากตัวทำขนานต่างกัน ภาพ a ใช้หน้ากากตัวทำขนานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35 มิลลิเมตร ภาพ b ใช้หน้ากากตัวทำขนานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 28 มิลลิเมตร ผลการวัดความเข้มที่ได้ในภาพ a มากกว่าภาพ b เพราะความเข้มที่วัดได้อาจจะมาจากภาชนะที่บรรจุสาร ส่วนภาพ b กับภาพ c แสดงความเข้มรังสีที่วัดได้มีค่าเท่ากันเพราะมีหน้ากากตัวทำขนานเท่ากัน



ภาพประกอบ 7 แสดงการใช้หน้ากากตัวทำขนาน

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 12-7.

#### 5. ตัวทำขนาน (Collimators)

เมื่อรังสีเอกซ์ผ่านออกมาจากหน้ากากตัวทำขนานแล้วจะเข้าสู่ตัวทำขนานซึ่งจะทำหน้าที่ในการจัดรังสีให้อยู่ในแนวขนานแล้วเข้าสู่ผลึก โดยไม่ให้อะไรมีการลู่ออกไป โดยวางไว้ระหว่างสารตัวอย่างกับผลึกวิเคราะห์ ซึ่งมี 2 แบบ คือตัวทำขนานแบบละเอียด (Fine Collimator) เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ธาตุที่มีความยาวคลื่นสั้นหรือธาตุหนักในช่วงความยาวคลื่น  $0.2-4 \text{ \AA}$  และตัวทำขนานแบบหยาบ (Coarse Collimator) สำหรับการวิเคราะห์ธาตุที่มีความยาวคลื่นยาวหรือธาตุเบาในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า  $4 \text{ \AA}$  ในการเลือกใช้ตัวทำขนานมีความสำคัญมากเพราะตัวทำขนานเป็นตัวควบคุมความเข้มทั้งหมดของรังสีที่จะไปตกบนผลึกวิเคราะห์

## 6. ผลึกกระจายแสง

ผลึกจะวางอยู่ระหว่างตัวทำขนานกับหัววัด ทำหน้าที่แยกรังสีเอกซ์ทุติยภูมิซึ่งเกิดจากสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมของผลึกสารตัวอย่าง ตามกฎของแบรกก์ (Bragg 's Law) คือ

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \dots\dots\dots(2)$$

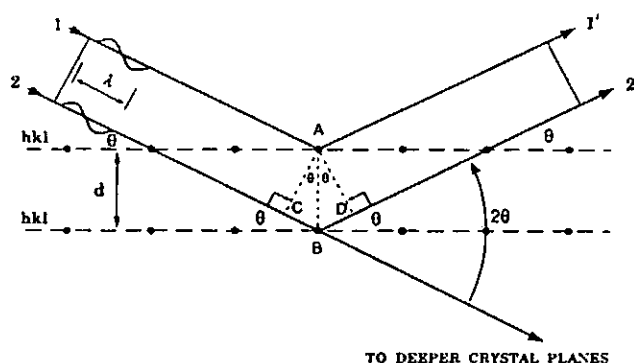
เมื่อ  $n$  คือ เลขจำนวนเต็มมีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, ...,  $n$

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

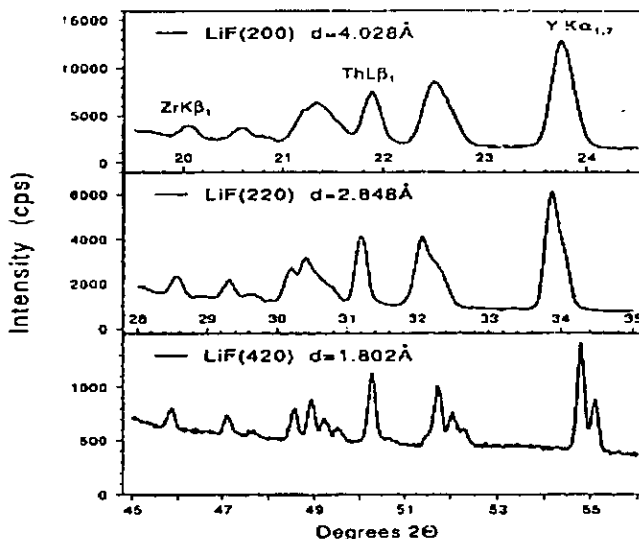
ภาพประกอบ 8 ความยาวคลื่นที่มากที่สุดที่สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้มีค่าเท่ากับ  $2d$  และค่าของความยาวคลื่นจะขึ้นกับระยะห่างระหว่างแลตทิซ ( $d$ ) กับมุมของการเลี้ยวเบน ซึ่งตามเงื่อนไขของแบรกก์ ค่าระยะห่างระหว่างแลตทิซ ( $d$ ) จะต้องมีค่าใกล้เคียงกับค่าความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) ความยาวคลื่นมากที่สุดที่สามารถวัดได้เป็น  $0.95 \times 2d$  ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น  $4-20 \text{ \AA}$  ส่วนค่ามุมที่สามารถวัดได้คือ  $2\theta = 10^\circ-145^\circ$



ภาพประกอบ 8 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านผลึก

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 2-4.

ภาพประกอบ 9 เป็นการวิเคราะห์ความเข้มรังสีเอกซ์ที่ใช้ผลึกลิเทียมฟลูออไรด์ที่มีระนาบต่างกัน โดยผลึก LiF(200) ให้การกระจายความยาวคลื่นน้อยที่สุดแต่ให้ค่าความเข้มของรังสีเอกซ์มากที่สุด และผลึก LiF(420) ให้การกระจายความยาวคลื่นมากที่สุดแต่ให้ค่าความเข้มของรังสีเอกซ์มีค่าน้อยที่สุด ดังนั้นแสดงว่าการกระจายความยาวคลื่นจะแปรผกผันกับค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ และผลึก LiF(200) ให้ความเข้มรังสีเอกซ์ประมาณ 2 เท่าของ ผลึก LiF(220)



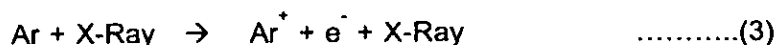
ภาพประกอบ 9 เปรียบเทียบผลการวัดความเข้มรังสีเอกซ์ผ่านผลึกชนิด LiF(200), LiF(220) และ LiF(420)

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 2-13.

### 7. เครื่องวัดรังสี

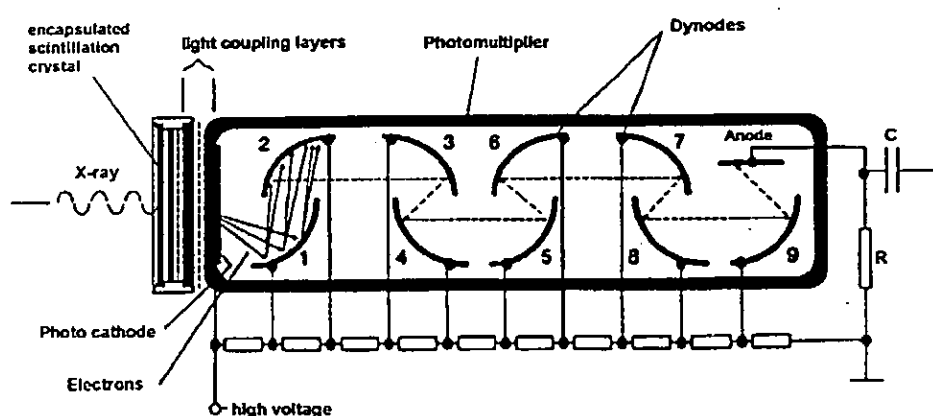
เครื่องวัดและวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น มีเครื่องนับรังสีเอกซ์ 2 แบบ คือ

1. เครื่องนับเชิงสัดส่วน (Proportional Counter) วางต่อจากผลึกกระจายแสงใช้วัดรังสีเอกซ์  $K_{\alpha}$  หรือ  $K_{\beta}$  ของธาตุเบาหรือธาตุที่มีความยาวคลื่นยาว เช่น ฟลูออรีน ( $Z=9$ ) ถึงธาตุสตรอนเทรียม ( $Z=38$ ) โดยใช้หลักการทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ของแก๊สที่บรรจุ โดยให้รังสีเอกซ์เข้าไปในกระบอกซึ่งบรรจุแก๊สอาร์กอน 90 % และแก๊สมีเทน ( $CH_4$ ) 10 % ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน ดังสมการ



อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะชนกับโมเลกุลของแก๊สอื่นๆ ทำให้เกิดไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่าคู่อิออน (Ion Pairs) ไอออนบวกและอิเล็กตรอนนี้จะเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรด โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเครื่องวัด ถ้าใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงอิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เร็วขึ้น การชนกับแก๊สก็จะมากขึ้นด้วย

2. เครื่องนับประกายแสง (Scintillation Counter) วางต่อจากเครื่องนับเชิงสัดส่วน ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มรังสีเอกซ์ของธาตุหนักหรือธาตุที่มีความยาวคลื่นสั้นตั้งแต่  $Cr K_{\alpha 1}$  ซึ่งเครื่องนับเชิงสัดส่วนวัดความเข้มรังสีเอกซ์ของธาตุหนักได้ค่อนข้างต่ำ โดยจะประกอบด้วยผลึกที่ทำหน้าที่เป็นตัวประกายแสง (Scintillators) คือ โซเดียมไอโอไดต์ (NaI(Tl)) ผลึกนี้จะถูกหุ้มด้วยอลูมิเนียม (Al) บางๆ ไว้ทุกด้านยกเว้นด้านที่ติดกับหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier Tube) ดังภาพประกอบ 10 ด้านในแผ่นอลูมิเนียมจะเคลือบด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เพื่อให้เป็นตัวสะท้อนแสงเมื่อมีแสงมากระทบ เมื่อรังสีเอกซ์เข้าสู่ผลึกจะกระตุ้นอะตอมของผลึก ทำให้อะตอมที่ถูกกระตุ้นปล่อยแสงออกมาแล้วไปตกบนแคโทดของหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์จะได้โฟโตอิเล็กตรอนหลุดออกมา และถูกโฟกัสไปตกบนไดโนด (Dynode) ตัวที่ 1 ได้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ 2-5 ตัวต่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิ 1 ตัว อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งไปยังไดโนดตัวที่ 2 และไดโนดตัวต่อไป จนถึงตัวสุดท้าย ซึ่งไดโนดแต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนออกมาเป็นทวีคูณประมาณ 2-5 ตัว แล้วเข้าสู่แอโนด ทำให้เกิดโวลเตจพัลส์ (Voltage Pulse) ขึ้น โดยความสูงของพัลส์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบผลึก



ภาพประกอบ 10 แสดงลักษณะภายในของเครื่องนับประกายแสง

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*

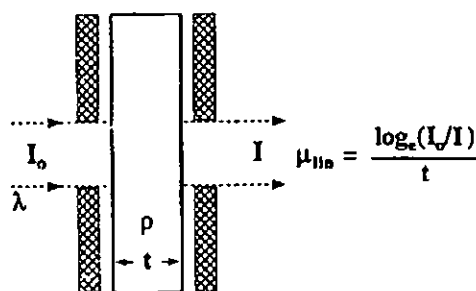
## สมบัติของรังสีเอกซ์ (Properties of X-ray)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีช่วงความยาวคลื่นประมาณ 0.01-120 อังสตรอม หรือมีช่วงพลังงานประมาณ 0.11-100 keV ไม่มีประจุไฟฟ้า จึงไม่สามารถเบี่ยงเบนโดยสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้าได้ พลังงานเป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous) คือรังสีเอกซ์ประกอบด้วยรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างกัน สามารถทำให้โมเลกุลของแก๊สเกิดการแตกตัวได้ ทำให้ผลึกบางชนิดเกิดการเรืองแสงได้ เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วเช่นเดียวกับแสง และสามารถทำให้เกิดอันตรกิริยากับวัตถุ คือ การดูดกลืน (Absorption) การกระเจิง (Scattering) และการเลี้ยวเบน (Diffraction)

**การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption of X-Ray)** เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมของธาตุ รังสีเอกซ์จะถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิงมีผลทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ลดลง แต่ผลการดูดกลืนจะมีมากกว่าการกระเจิง โดยรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่ำจะถูกดูดกลืนได้ง่ายกว่ารังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงและวัตถุที่เป็นธาตุหนักจะดูดกลืนรังสีได้ดีกว่าวัตถุที่เป็นธาตุเบา โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกจากสารตัวอย่างจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของรังสีที่ตกกระทบตั้งฉากกับสารตัวอย่างและความหนาของสารตัวอย่าง ดังภาพประกอบ 11 ซึ่งความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ผ่านการดูดกลืนเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's law) ดังสมการ

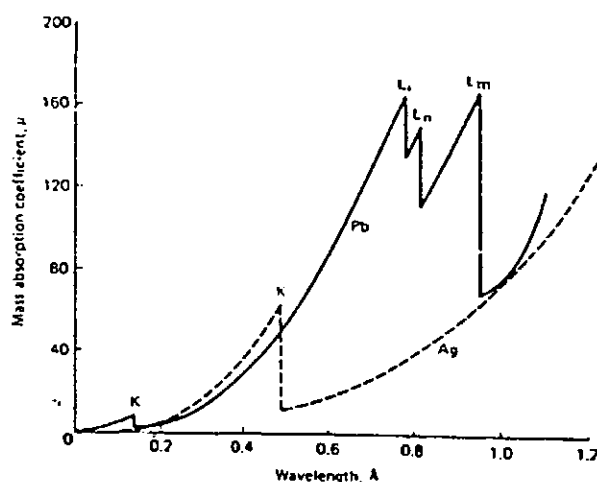
$$I = I_0 e^{-\mu_{in} t} \quad \dots\dots\dots(4)$$

- เมื่อ  $I_0$  คือความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในวัตถุ หน่วย cps  
 $I$  คือความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกมาจากวัตถุ หน่วย cps  
 $\mu_{in}$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (Linear Absorption Coefficient) หน่วย  $\text{cm}^{-1}$   
 เมื่อ  $\mu_{in} = \mu_m \rho$   
 $\mu_m$  สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (Mass Attenuation Coefficient) หน่วย  $\text{cm}^2/\text{g}$   
 $t$  คือความหนาของวัตถุมีหน่วยเป็น cm  
 $\rho$  คือความหนาแน่นของวัตถุ หน่วย  $\text{g}/\text{cm}^3$



ภาพประกอบ 11 แสดงความเข้มรังสีเอกซ์เมื่อผ่านวัตถุที่มีความหนา  $t$  และความหนาแน่น  $\rho$   
 ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 8-2.

ในการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัตถุ พิจารณาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (Mass Absorption Coefficient) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามขนาดพลังงานของรังสีที่ตกกระทบจนถึงพลังงานค่าหนึ่งที่สามารถดูดกลืนได้ดีที่สุดเรียกพลังงานจุดนี้ว่า สันของการดูดกลืน (Absorption Edges) แต่เมื่อพลังงานที่ตกกระทบเพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของรังสีเอกซ์จะลดลง ดังภาพประกอบ 12 ที่ความยาวคลื่น  $0.14 \text{ \AA}$  เป็นช่วงความยาวคลื่นที่ตะกั่วมีพลังงานพอดีทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไป และเมื่อความยาวคลื่นของรังสีเพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลจะลดลง ซึ่งพลังงานไม่พอที่จะทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดได้อีก แต่เมื่อความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลจะเพิ่มขึ้นอีก โดยพลังงานที่พอดีทำให้อิเล็กตรอนในชั้น L ของอะตอมตะกั่วหลุดได้ มีพลังงานต่างกัน 3 ค่า สำหรับ กรณีของเงิน ที่ความยาวคลื่น  $0.485 \text{ \AA}$  เป็นพลังงานที่พอดีทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K ของเงินหลุดออกไป แสดงว่าอิเล็กตรอนในชั้น K ของเงินหลุดง่ายกว่าของตะกั่ว นั่นคือการทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำหลุดออกไปได้ง่ายกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูง เพราะใช้พลังงานน้อยกว่า

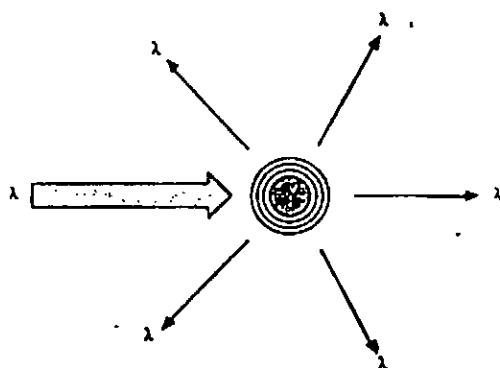


ภาพประกอบ 12 แสดงสันการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตะกั่วและเงิน  
ที่มา : แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2534). *พริ้นซิเพิล แอนด์เทคนิค อีฟ อินสทรู  
เมนทอลส์ อนุไลซิส (Principle and Techniques of Instrumental Analysis)*.  
หน้า 432.

### การกระเจิงรังสีเอกซ์ (Scattering X-Ray)

ดังที่กล่าวมาแล้วว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมของธาตุจะถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิงทำให้ความเข้มของรังสีมีค่าเปลี่ยนแปลงไป ความเข้มพื้นหลัง (Background Intensity) ประมาณ 50 % เกิดการกระเจิงจากตัวทำขนาน ผลึกที่ใช้วิเคราะห์ และวัสดุที่ใช้ทำสเปกโตรมิเตอร์ และอีก 50 % มาจากการกระเจิงของสารตัวอย่างเนื่องจากการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากหลอดรังสีเอกซ์ การกระเจิงสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. การกระเจิงแบบโคเฮียเรนท์ (Coherent Scattering) หรือเรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์เลย์ (Rayleigh Scattering) เกิดจากโฟตอนของรังสีเอกซ์ชนกับอะตอมของสารตัวอย่างแล้วทำให้อิเล็กตรอนเกิดการสั่นด้วยความถี่เดียวกันกับความถี่โฟตอนของรังสีเอกซ์ที่มากระทบ และแผ่รังสีออกมาด้วยความถี่เดิม ซึ่งความยาวคลื่นหรือพลังงานไม่มีการเปลี่ยนแปลง เรียกว่า เป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่น (Elastic Scattering) ดังภาพประกอบ 13



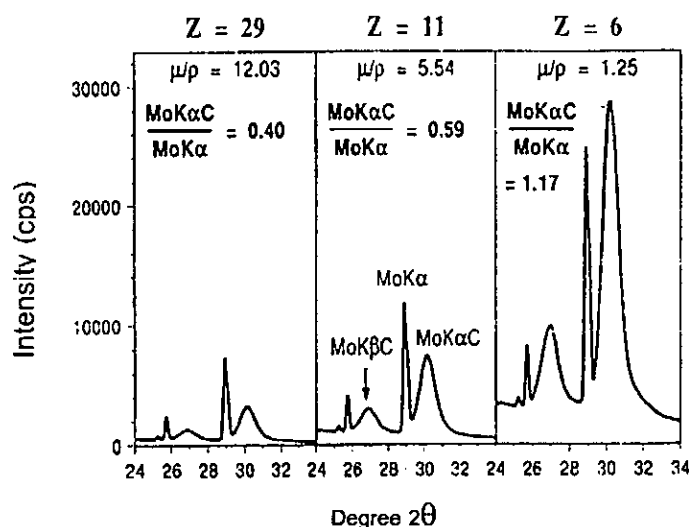
ภาพประกอบ 13 แสดงการกระเจิงแบบเรย์เลย์

ที่มา Williams, K.L. (1987). *An Introduction to X-Ray Spectrometry*. p. 43.

2. การกระเจิงแบบอินโคเฮียเรนท์ (Incoherent Scattering) หรือเรียกว่าการกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton Scattering) เกิดจากโฟตอนของรังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง พลังงานหลังชนมีค่าลดลง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นเรียกว่า การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic Scattering) ดังภาพประกอบ 14 ความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นมีค่าดังสมการ

$$\lambda' = \lambda + 0.0243(1 - \cos \phi) \quad \dots\dots\dots(5)$$

1. พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เข้าสู่สารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นหรือความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ลดลง
2. มุมของการกระเจิง ( $\phi$ ) เพิ่มขึ้น
3. พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมลดลง
4. เลขอะตอม ( $Z$ ) ของสารตัวอย่างมีค่าลดลง ดังภาพประกอบ 15 นั่นคือความเข้มของรังสีเอกซ์ที่มีการกระเจิงแบบคอมป์ตันมีค่าเป็นสัดส่วนผกผันกับเลขอะตอมของสารตัวอย่างซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความเข้มในการกระเจิงแบบคอมป์ตันของคาร์บอน ( $Z=6$ ) มีค่ามากกว่าค่าความเข้มในการกระเจิงแบบคอมป์ตันของโซเดียม ( $Z=11$ ) และของทองแดง ( $Z=29$ ) และอัตราส่วนของค่าความเข้มในการกระเจิงแบบคอมป์ตันต่อความเข้มในการกระเจิงแบบเรย์เลย์ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมของสารตัวอย่างมีค่าลดลง



ภาพประกอบ 15 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มของรังสีเอกซ์ในการกระเจิงแบบคอมป์ตันกับเลขอะตอมของสารตัวอย่าง

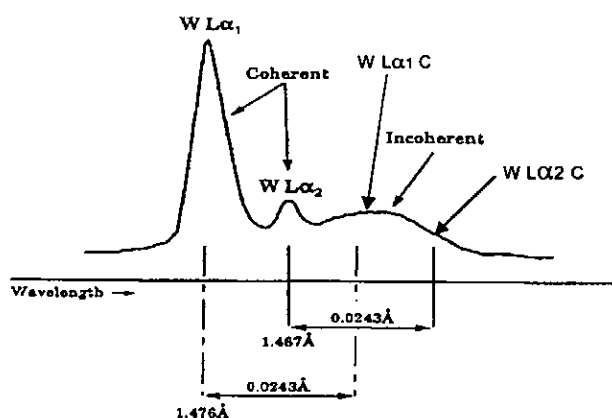
ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 7-7.

ผลต่างของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบคอมป์ตันกับการกระเจิงแบบเรย์เลย์ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\lambda_c - \lambda_r = \Delta\lambda = \left(\frac{h}{mc}\right)(1 - \cos \phi) \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\Delta\lambda = 0.0243(1 - \cos \phi) \quad \dots\dots\dots(8)$$

- เมื่อ  $\lambda_c$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบคอมป์ตัน หน่วย cm  
 $\lambda_r$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบเรย์เลย์ หน่วย cm  
 $\Delta\lambda$  คือ ผลต่างของความยาวคลื่นของการกระเจิงแบบคอมป์ตันกับการกระเจิงแบบเรย์เลย์ หน่วย อังสตรอม ( $\text{\AA}$ )  
 $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ มีค่าเท่ากับ  $6.6 \times 10^{-34}$  J.s  
 $m$  คือ มวลของอิเล็กตรอน มีค่าเป็น  $9.1 \times 10^{-31}$  kg  
 $c$  คือ ความเร็วแสง มีค่าเป็น  $3 \times 10^8$  m/s  
 $\phi$  คือ มุมของการกระเจิง หน่วย องศา



ภาพประกอบ 16 แสดงผลต่างของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดการกระเจิงแบบคอมป์ตันและแบบเรย์เลย์

ที่มา : Willis, J. P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. p. 7-4.

จากสมการผลต่างของคอมป์ตัน แสดงให้เห็นว่าผลต่างของความเข้มการกระเจิงแบบคอมป์ตันและการกระเจิงแบบเรย์เลย์ของทั้งสแตนจะมีค่าขึ้นกับมุมของการกระเจิงเท่านั้น โดยไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นของการกระเจิงคอมป์ตันและเรย์เลย์และจากภาพประกอบ 16 แสดงผลต่างของคอมป์ตันกับเรย์เลย์ที่มีค่ามากที่สุดเป็น 0.0243 เมื่อมุมของการกระเจิงเป็น  $90^\circ$

## การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ เชิงกึ่งปริมาณและเชิงปริมาณ

1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis) ของสารตัวอย่างนั้น เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาส่วนประกอบของธาตุในสารตัวอย่าง สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้ระบบการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive System) อาศัยหลักการวาวรังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่เกิดจากธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่างนั้นซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัว คือมีพลังงานหรือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เฉพาะของแต่ละธาตุ การวิเคราะห์จะออกมาในรูปสเปกตรัมระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) รังสีที่วัดได้กับค่ามุม  $2\theta$  และจะต้องพิจารณาด้วยว่าใช้ผลึกชนิดใดในการวิเคราะห์ เพื่อต้องการรู้ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก แล้วนำไปหาค่าความยาวคลื่นตามกฎของแบรกก์ ทำให้สามารถรู้ธาตุที่เป็นส่วนประกอบของสารตัวอย่างได้

2 การวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative Analysis) เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยไม่ต้องการความแม่นยำมากนัก สามารถวิเคราะห์ออกมาได้รวดเร็ว และสะดวก เนื่องจากไม่ต้องใช้สารมาตรฐานที่มีลักษณะของเนื้อสารเดียวกัน โดยจะแสดงส่วนประกอบของธาตุและปริมาณของธาตุแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง

3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative Analysis) เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างที่มีความแม่นยำสูง เนื่องจากความเข้มของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างและองค์ประกอบต่างๆ ของเนื้อสารที่มีในสารตัวอย่างนั้นที่เรียกว่าผลกระทบของเมทริกซ์ (Matrix Effect) ซึ่งทำให้ผลการวิเคราะห์มีความผิดพลาดและเพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องจึงต้องแก้ไขผลกระทบของเมทริกซ์นี้ ซึ่งผลกระทบของเมทริกซ์แบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

### 3.1 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุ (Elemental Interaction)

3.1.1 การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-Ray Absorption) เมื่อรังสีเอกซ์เข้าไปในสารตัวอย่างที่มีความหนาต่างๆ มีผลทำให้เกิดการดูดกลืนและการกระเจิงขึ้น จึงทำให้ไม่มีการวาวรังสีเอกซ์ออกมาหรือวาวออกมาน้อย ซึ่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะขึ้นกับความหนาของสารตัวอย่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (Mass Absorption Coefficient) ของธาตุต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบและความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

3.1.2 การเสริมให้ความเข้มรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น (Enhancement) เมื่อสารตัวอย่างถูกกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดจะทำให้เกิดการวาวรังสีเอกซ์ทุติยภูมิออกมาแล้วรังสีเอกซ์ทุติยภูมินี้อาจจะเป็นตัวกระตุ้นธาตุอื่นให้เกิดการวาวรังสีเอกซ์ออกมาด้วย จึงทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วาวออกมาจากธาตุที่ถูกกระตุ้นเพิ่มมากขึ้นกว่าปกติและความเข้มรังสีเอกซ์ทุติยภูมิของธาตุดอนตันลดน้อยลง

### 3.2 ผลทางกายภาพ (Physical Effect)

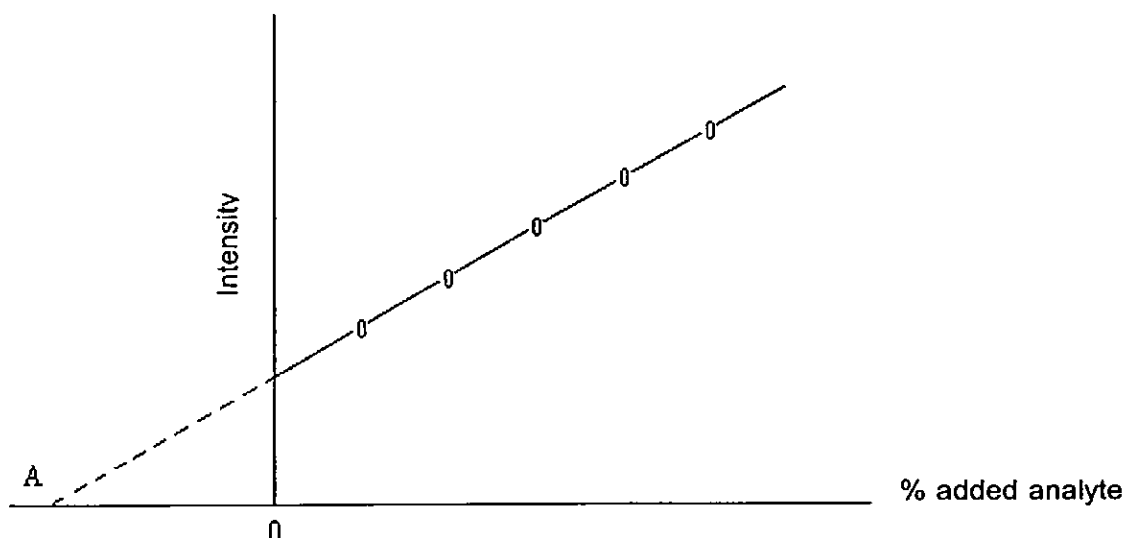
3.2.1 ผลเนื่องจากขนาดของอนุภาคและผิวหน้าของสารตัวอย่าง (Particle Size and Surface Effect) เพราะรังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุสารตัวอย่าง ขึ้นอยู่กับปริมาณรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างนั้น ถ้าขนาดอนุภาคมีขนาดไม่เท่ากัน ผิวหน้าไม่เรียบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ต่างกัน ซึ่งจะมีผลทำให้การวิเคราะห์มีความผิดพลาด

3.2.2 ผลของสถานะทางเคมี (Chemical State) เพราะการเกิดการรบกวนรังสีเอกซ์เกิดจากอิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกซึ่งมีพลังงานมากกว่าเคลื่อนที่เข้าไปแทนที่ที่ว่างของอิเล็กตรอนวงใน ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าและความยาวคลื่นที่เกิดขึ้นจะเป็นสัดส่วนผกผันกับผลต่างของพลังงานชั้นนอกกับชั้นใน การทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปเนื่องจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ซึ่งจะทำให้ความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงได้จึงมีผลต่อการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ แต่มีผลน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับผลกระทบของเมทริกซ์อื่น

วิธีการแก้ไขผลกระทบของเมทริกซ์ ของตัวอย่างที่มีความหนาไม่จำกัดมีหลายวิธี คือ

1. วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (Standard Addition Method)
2. การใช้กราฟเปรียบเทียบ (Use of Calibration Curves)
3. การใช้สารมาตรฐานภายใน (Use of Internal Standards)
4. เทคนิคการเจือจาง (Dilution Technique)

เทคนิคการเติมสารมาตรฐาน (Standard Addition Technique) หรือเรียกว่า Spiking Technique เหมาะสำหรับวิเคราะห์ธาตุที่มีความเข้มข้นต่ำ และมีเพียงหนึ่งหรือสองธาตุเป็นส่วนประกอบในสารตัวอย่าง มีหลักการ คือ เติมธาตุที่ใช้เป็นสารตัวอย่างอ้างอิง (Reference Sample) และทราบปริมาณที่แน่นอน ซึ่งเป็นธาตุชนิดเดียวกับธาตุที่จะวิเคราะห์ผสมให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน และการเตรียมสารตัวอย่างในแต่ละก่อนจะต้องอยู่ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน แล้ววัดค่าความเข้มรังสีเอกซ์จากธาตุที่เติมเข้าไป จากนั้นนำมาเขียนกราฟระหว่างความเข้ม (Intensity) รังสีเอกซ์ที่วัดได้กับร้อยละที่เติมเข้าไปของสารที่ต้องการวิเคราะห์ (Percentage of Added Analyte) ถ้าปริมาณของสารที่เติมเข้าไปมีค่าไม่ต่างกันมากนักจะได้กราฟเป็นเส้นตรงดังภาพประกอบ 17 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์กับปริมาณของสารที่เพิ่มเข้าไป และเมื่อลากเส้นตรงต่อออกไปตัดแกน X จุดตัด A บนแกนคือเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารตั้งต้นที่ทำการวิเคราะห์



ภาพประกอบ 17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์กับปริมาณของสารที่เพิ่มเข้าไป

ที่มา : Whiston, C. (1991). *X-Ray Methods Analytical Chemistry by Open Learning*. p. 237.

การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงเส้น เป็นการศึกษถึงความสัมพันธ์ของตัวแปร 2 ตัว ที่มีความสัมพันธ์ในรูปเชิงเส้น ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ในรูปสมการเชิงเส้นดังสมการ 9

$$Y_i = a + bX_i + e_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (9)$$

เมื่อ Y คือ ตัวแปรตามหรือความเข้มรังสีเอกซ์

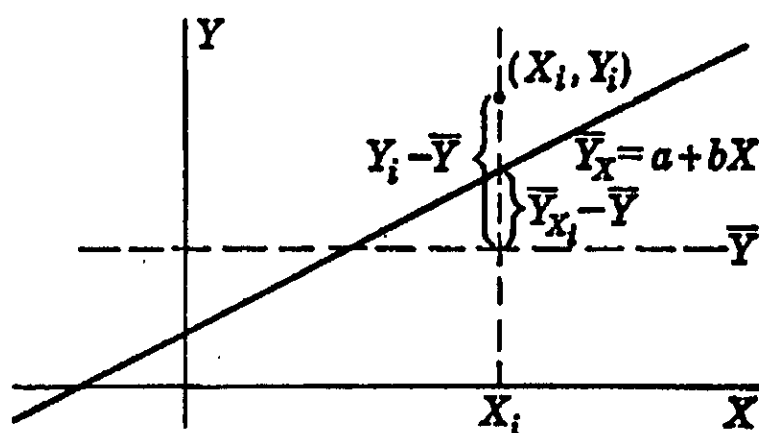
X คือ ตัวแปรอิสระหรือเปอร์เซ็นต์ของสารที่เพิ่มเข้าไป

a คือจุดตัดแกน Y หรือค่า Y เมื่อ X มีค่าเป็นศูนย์

b คือความชันของเส้นกราฟ

$e_i$  คือความคลาดเคลื่อน

โดยเส้นกราฟที่ได้จะมีสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination :  $R^2$ ) หมายถึงสัดส่วนของการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดที่แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยสัมประสิทธิ์การตัดสินใจสามารถคำนวณได้จากสมการ 10 และภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 18 แสดงกราฟที่ได้จากการปรับแบบถดถอย

ที่มา : Bryant, C. (1960). *Statistics Analysis*. p. 143.

จากรูปแสดงเส้นกราฟที่ได้จากการปรับแบบถดถอย ค่า  $Y$  ค่าหนึ่งจากการทดลอง และเส้นที่แสดงค่าเฉลี่ยของค่า  $Y$  ทั้งหมด

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (10)$$

เมื่อ SST (Total sum of squares) คือผลรวมของผลต่างระหว่าง  $y_i$  กับ  $\bar{y}$  ยกกำลังสอง

$$SST = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

SSR (Regression sum of squares) คือผลรวมของผลต่างระหว่าง  $\bar{y}_{x_i}$  กับ  $\bar{y}$  ยกกำลังสอง

$$SSR = \sum (\bar{y}_{x_i} - \bar{y})^2$$

$$R^2 = \frac{\sum (\bar{y}_{x_i} - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$

ดังนั้นจะเห็นได้ว่า  $R^2$  คือสัดส่วนของผลรวมทั้งหมดยกกำลังสองที่เกี่ยวกับค่า  $Y$  ของเส้นที่ได้จากการปรับแบบถดถอย และ  $0 \leq R^2 \leq 1$

SSE (Error sum of squares) คือผลรวมของผลต่างระหว่าง  $y_i$  กับ  $\bar{y}_{x_i}$  ยกกำลังสอง

$$SSE = \sum (y_i - \bar{y}_{x_i})^2$$

เมื่อ  $SST = SSR + SSE$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = \frac{SST - SSE}{SST}$$

ถ้าค่าจากการทดลองทุกค่าอยู่บนเส้นกราฟเปรียบเทียบที่ได้แสดงว่า  $\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\bar{y}_{x_i} - \bar{y})^2$  นั่นคือ  $R^2 = 1$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าที่ทดลองได้มีค่าใกล้กับเส้นกราฟเปรียบเทียบ

### การเตรียมสารตัวอย่าง (Sample Preparation)

การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่นให้ได้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้อง นับว่ามีความยุ่งยาก เพราะสารตัวอย่างที่ดีจะต้องมีความเป็นเอกพันธ์ (Homogeneous) ไม่มีสิ่งปนเปื้อน (Contaminate) ความหนา มีขนาดพอเหมาะ ผิวหน้าเรียบ เม็ดสารมีขนาดเล็กเท่ากัน โดยมีวิธีการเตรียมที่ต่างกัน เพื่อให้เหมาะสมกับชนิดของสาร เครื่องมือ และความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ โดยมีวิธีการเตรียมที่ต่างกันเพื่อให้เหมาะสม

1. วิธีการขัดมัน ใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นก้อนใหญ่ (Bulk Sample) เช่น โลหะที่เป็นก้อนหรือเป็นแผ่น โดยตัดออกมาเป็นวงกลมแบบแผ่นดิสก์ ให้ได้ขนาดตามต้องการ หรือนำไปหลอมแล้วนำมาตัดตามต้องการ จากนั้นขัดด้วยเครื่องขัดให้ผิวหน้าเรียบและสะอาดเพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

2. วิธีการอัดให้เป็นแผ่นหรือเป็นเม็ด (Pelletizing) ใช้กับสารตัวอย่างที่เป็นผง เป็นเม็ดหรือสารตัวอย่างที่เปราะง่าย เช่น เซรามิกส์ ตะกรัน แร่ หิน ดิน สี อาหาร ยา โดยนำมาบดกับเครื่องบดให้ได้สารตัวอย่างละเอียดขนาดเล็กลงกว่า 200 เมช (Mesh) หรือ 74 ไมครอน ใส่ในถ้วยอลูมิเนียมและนำไปอัดด้วยเครื่องอัดที่ความดันสูง จะได้สารตัวอย่างเป็นเม็ดหรือเป็นแผ่นนำไปวิเคราะห์ ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่สามารถอัดให้เป็นเม็ดหรือเป็นแผ่นได้เพราะร่วนเกินไปจะต้องใส่

สารที่เป็นตัวยึดเหนี่ยว (Binder) เข้าไปตามอัตราส่วนที่เหมาะสม เช่น เซลลูโลส โพลีสไตรีน ซีเมนต์ ก๊าซซีเมนต์ ฝุ่น ยูเรีย กรดบอริก โดยตัวยึดเหนี่ยวที่ติดต้องไม่ทำให้เกิดการแทรกสอดของเส้นรังสีเอกซ์ มีการดูดกลืนต่ำ ไม่มีสารที่ต้องการวิเคราะห์เจือปนอยู่

3. วิธีการหลอม (Fusion Method) เป็นวิธีที่ช่วยแก้ปัญหาความแตกต่างของเนื้อสารของสารตัวอย่าง และขนาดของสารที่ใหญ่เกินไปหรือมีขนาดไม่เท่ากัน หรือสารที่มีความแข็งมากทำให้บดได้ไม่ละเอียดตามความต้องการ โดยนำสารมาบดให้มีขนาดเล็กแล้วนำมาผสมกับตัวช่วยหลอม (Flux) นำไปหลอมที่อุณหภูมิประมาณ 800-1200 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้จนเย็นจะได้สารตัวอย่างที่หลอมเป็นแก้ว (Glass) เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป ตัวช่วยหลอมที่นิยมใช้ คือ

Lithium Metaborate ( $\text{LiBO}_2$ )

Lithium Tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )

Sodium Tetraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )

Sodium Carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Strontium Tetraborate-built in Heavy Absorber ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$ )

Na and K Bisulphates + NaF

$\text{NH}_4$  Metaphosphate

4. วิธีการกรอง (Filter Method) ใช้สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว เช่น อาหาร ยา สี เนื้อเยื่อ เลือด น้ำมัน โดยนำสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหยดลงไปบนกระดาษกรอง แล้วรอจนแห้งกลายเป็นของแข็ง สามารถนำไปวิเคราะห์ได้ต่อไป

## เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1994 คิวซิฟิต (Quisefit) และคณะ ทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุต่างๆ ในอากาศที่ถูกดูดไว้บนกระดาษกรอง โดยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ด้วยวิธีการสร้างกราฟเปรียบเทียบจากสารมาตรฐานสังเคราะห์ พบว่าสารมาตรฐานสังเคราะห์ทำได้ค่อนข้างยาก โดยทั่วไปได้มีการพัฒนาวิธีการต่างๆ ขึ้น เช่น เลือกใช้แผ่นกรองในการวิเคราะห์ฟิล์มบาง และต่อมามีการใช้แผ่นกรองที่เป็นของแข็งพบว่าสามารถหาตะกั่วได้เพียงอย่างเดียว ในเอกสารงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวอย่างที่เป็นก้อน (Bulk Sample) โดยการเตรียมตัวอย่างแบบหลอมเป็นแก้วมาเป็นข้อมูลเปรียบเทียบซึ่งมีข้อดีคือ ง่ายต่อการจับต้อง เพราะน้อยกว่าฟิล์มบางหรือตัวกรอง และใช้งานได้นานถ้ามีการเก็บรักษาอย่างถูกวิธี

ในปี 1994 สวัมมี (Swamy) และคณะ ทำการวิเคราะห์ควันที่เกิดจากการเชื่อมโลหะ โดยเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น ด้วยวิธีการที่ใช้สารมาตรฐานสังเคราะห์ที่เตรียมจากการผสมธาตุกับสารยึดเหนี่ยวในอัตราส่วน 1:1 โดยกำหนดให้มีธาตุ Si, Mn, Cr, Fe, Pb, Cu, Al และ Ni ในปริมาณต่างๆ เพื่อนำไปสร้างกราฟเปรียบเทียบและเตรียมตัวอย่างโดยเก็บควันที่ได้จากการเชื่อมโลหะด้วยกระดาษกรอง แล้วนำไปวิเคราะห์พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเฉลี่ยมีค่า 7 %

ในปี 1996 ซัลคอฟสกี (Sulkowski) และ เฮอร์เนอร์ (Hirner) ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างประเภทฝุ่น เศษแร่ และเศษดิน ที่มีปริมาณที่จำกัด (< 50 mg) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น ได้เตรียมสารตัวอย่างบนแผ่นกรองโพลีพรอพิลีน (Polypropylene) และเลือกใช้วัสดุแผ่นรองด้านหลัง (Backing) เป็นโพแตสเซียมคลอไรด์ (KCl) ทำการเตรียมสารมาตรฐานที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันและใช้วัสดุรองชนิดเดียวกันทำการสร้างข้อมูลเปรียบเทียบเพื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างนั้น พบว่าสามารถทำการวิเคราะห์ธาตุได้ถึงระดับปริมาณน้อย ๆ ของธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 22 ขึ้นไป

ในปี 2000 ซาราซิช (Zararsiz) และคณะ ทำการวิเคราะห์สารละลายทอเรียม (Th) โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายพลังงานซึ่งมีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จาก Cd-109 พลังงาน 22-25 keV และวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม AXIL โดยใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (Standard Addition) ซึ่งเตรียมสารตัวอย่างในการวัดแต่ละครั้งโดยเพิ่มสารละลายทอเรียม 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 มิลลิลิตร ลงในสารตัวอย่าง ทั้ง 5 ตัวอย่าง การเพิ่มทุกครั้งจะต้องอยู่ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน แล้วนำผลวิเคราะห์ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับวิธีการเปรียบเทียบ

### บทที่ 3

## วัสดุอุปกรณ์และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

### วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แร่เซอร์คอน (Zircon Mineral)
2. กรดบอริก ( $H_3BO_3$ , Boric Acid) เกรด AR ของบริษัท Merck
3. สารประกอบซิลิคอนไดออกไซด์ ( $SiO_2$ ) (Impurity Cl, Pb, Fe,  $SO_3$ ) เกรด AR ของบริษัท Italmar Co.LTD.
4. เครื่องชั่งละเอียด 3 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น SNR 1116062377 TDNR 26219111
5. โกร่งบดสาร (Mortar)
6. ตู้อบสาร ยี่ห้อ Memmert รุ่น D 06060 Modell 400
7. เครื่องบด (Ring Mill) ยี่ห้อ ROCKLABS รุ่น 7KP9000-8AL
8. ภาชนะบด (Grinding Vessel) ทำจาก Tungsten Carbide
9. ถ้วยอลูมิเนียม (Aluminium Cup) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 เซนติเมตร
10. เครื่องอัด (Pressing Tool) ยี่ห้อ HERZOG รุ่น TP60/2D 7KP9001-8BN
11. เครื่องวัดสารตัวอย่างและวิเคราะห์การวางรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, WDXRFS) จากบริษัท BRUKER รุ่น SRS 3400 ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ประสานมิตร ใช้พลังงาน 20-60 kV ในการทำให้เกิดการวางรังสีเอกซ์จากสารตัวอย่าง หลอดรังสีเอกซ์เป็นชนิดหน้าต่างด้านปลาย มีโรเดียมเป็นแอโนดในการกำเนิดรังสีเอกซ์ แผ่นกรองปฐมภูมิมี 7 แบบ คือ None (ไม่มีแผ่นกรอง)  $200\mu m$  Cu,  $800\mu m$  Al,  $500\mu m$  Al,  $200\mu m$  Al,  $100\mu m$  Al และ  $12.5\mu m$  Al ระบบภายในเป็นสุญญากาศ หน้ากากตัวทำขนานมีขนาดของช่อง 34 มิลลิเมตร ตัวทำขนานเป็นแบบ Fine  $0.15^\circ$  และ Medium  $0.46^\circ$  ผลึกกระจายความยาวคลื่นมี 4 ชนิด คือ LiF(200) LiF(220) PET และ OVO-55 แล้ววัดด้วยหัววัดแบบเครื่องนับแบบบรรจุก๊าซเชิงสัดส่วนและเครื่องนับประกายแสง
12. เครื่องคอมพิวเตอร์และโปรแกรม SPECTRA<sup>plus</sup> สำหรับการวิเคราะห์คุณภาพและปริมาณของธาตุ

## ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

1. การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน
2. การหาอัตราส่วนของสารตัวอย่างที่น้อยที่สุดต่อสารยึดเหนี่ยว

### 1. การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน

ขั้นตอนนี้ใช้สารตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบของธาตุปริมาณน้อยๆ (Trace Element) กรณีเซอร์คอนซึ่งประกอบด้วยเซอร์โคเนียและซิลิคอนไดออกไซด์ที่เด่นมากในสารตัวอย่างจะได้รับผลกระทบของเมทริกซ์มากกว่าสารประกอบของธาตุปริมาณน้อยๆ เนื่องจากการเตรียมชิ้นงานในรูปแบบอัดเม็ดอาจจะมีปัญหาเกี่ยวกับชิ้นงานไม่เป็นเอกพันธ์เพียงพอ ขนาดของเม็ดสารตัวอย่างใหญ่เกินไป และผลกระทบของการดูดกลืนของเนื้อสาร จึงทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ และเนื่องจากเซอร์โคเนียมีมากถึงประมาณ 60% โดยน้ำหนักของสารตัวอย่าง ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของเซอร์โคเนียและซิลิคอนไดออกไซด์จะมีผลกระทบซึ่งกันและกันมาก ถ้าวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบหนึ่งผิดพลาดจะกระทบถึงการวิเคราะห์ปริมาณของอีกสารประกอบหนึ่งเสมอ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้วิธีวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน (Standard Addition) โดยใช้สารตัวอย่างเป็นซิลิคอนไดออกไซด์เพราะหาง่ายกว่า เซอร์โคเนีย มีวิธีการดังนี้

1.1 นำเซอร์คอนที่เป็นเม็ดบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสารแล้วนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 Mesh จนได้เซอร์คอนที่มีขนาดเล็กและมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 24 ชั่วโมง

1.2 ชั่งเซอร์คอนและกรดบอริกด้วยเครื่องชั่ง 3 ตำแหน่งในอัตราส่วนเซอร์คอน 10.00 กรัม ต่อกรดบอริก 0.50 กรัม ซึ่งคิดเป็นอัตราส่วนร้อยละของสารเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95 : 5 และเพิ่มสารซิลิคอนไดออกไซด์ 0.50 กรัม คิดเป็นร้อยละ 4.76 ผสมเข้าไปในถ้วยบดสาร

1.3 บดสารด้วยเครื่องบดแล้วนำมาคลุกเคล้าใหม่อีกครั้งเพื่อให้ได้สารตัวอย่างที่มีความเป็นเอกพันธ์ (Homogeneous)

1.4 ใส่สารตัวอย่างที่ผ่านการบดแล้วในถ้วยอลูมิเนียม แล้วอัดด้วยเครื่องอัดที่แรงดัน 200 กิโลนิวตัน จะได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นเม็ดเพื่อใช้ในการวิเคราะห์

1.5 นำสารตัวอย่างที่อัดเม็ดเรียบร้อยแล้วไปวัดด้วยเครื่องวัดการวางรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น (WDXRF) โดยใช้เวลาในการวัดประมาณ 20 นาที ต่อสารตัวอย่างหนึ่งเม็ด แล้ววัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วางจาก SiO<sub>2</sub>

1.6 นำสารตัวอย่างในข้อ 1.5 ซึ่งผ่านการวัดแล้วมาผสมกับสาร SiO<sub>2</sub> ที่เพิ่มขึ้นอีกเป็นปริมาณ 0.50 กรัม ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน นำไปบดและอัดเม็ดจากนั้นนำมาวัดและวิเคราะห์เช่นเดียวกับข้อ 1.5 ทำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนในสารตัวอย่างมีซิลิคอนไดออกไซด์ครบ 4 กรัม คิดเป็นร้อยละ 4.76, 9.09, 13.04, 16.67, 20.00, 23.08, 25.93 และ 28.57 ตามลำดับ ซึ่งจะมีปริมาณสาร

ตัวอย่างที่เติมด้วยอลูมิเนียมพอดิและทำให้ได้ข้อมูลจากการทดลองทั้งหมด 8 ค่า เพียงพอในการนำไปเขียนกราฟ

1.7 นำผลที่ได้จากข้อ 1.6 ไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของรังสีเอกซ์ที่วาวจาก  $\text{SiO}_2$  กับร้อยละของซิลิคอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไป ทำการปรับเส้นกราฟปรับเทียบด้วยวิธีการแบบถดถอย (Regression Analysis) สำหรับกราฟเส้นตรง ตำแหน่งที่เส้นกราฟตัดแกน X คือเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิคอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างของเซอร์คอนที่นำมาวิเคราะห์

## 2. การหาอัตราส่วนของสารตัวอย่างที่น้อยที่สุดต่อสารยัดเหนี่ยวนำ

2.1 เนื่องจากมีสารเซอร์คอนเพียงเล็กน้อยจึงทำการแบ่งอัตราส่วนในการศึกษาโดยเริ่มจากอัตราส่วนในการผสมโดยทั่วไปและปรับลดสัดส่วนของสารตัวอย่างให้น้อยลงไปเรื่อยๆ จนได้อัตราส่วนที่ใช้สารตัวอย่างน้อยที่สุด แล้วยังได้ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุหลักถูกต้องเหมือนเดิม โดยวางแผนการเตรียมสารตัวอย่างด้วยอัตราส่วนต่างๆ ดังตาราง 2 ทำการเตรียมชิ้นตัวอย่างด้วยอัตราส่วนดังกล่าวไปวัดด้วยเครื่อง WDXRF แล้ววิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารประกอบของธาตุหลักคือ เซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) และซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) และธาตุฮาฟเนียม (Hf) ว่ามีค่าอยู่ในระดับที่น่าเชื่อถือหรือไม่ โดยพิจารณาจากปริมาณของซิลิคอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ 32.80% โดยน้ำหนัก ปริมาณของเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียมเท่ากับ 67.20% โดยน้ำหนัก โดยที่ปริมาณของธาตุฮาฟเนียม (Hf) มีค่าเป็น 1-4%

2.2 นำข้อมูลในขั้นตอนที่ 2.1 ประกอบในการวิเคราะห์โดยการนำค่าปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{SiO}_2$  ที่หาได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเป็นข้อมูลป้อนเพิ่มเข้าในโปรแกรมวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ เพราะค่าปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{SiO}_2$  นี้เป็นค่าที่น่าจะถูกต้องแม่นยำดีถ้าอัตราส่วนของการผสมเหมาะสมผลการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียและปริมาณธาตุฮาฟเนียมควรมีค่าที่น่าเชื่อถือตามข้อมูลทั่วไป

ตาราง 2 แสดงอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนกับกรดบอริก

ลำดับที่	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $ZrSiO_4 : H_3BO_3$ (g)*	อัตราส่วนร้อยละของ $ZrSiO_4 : H_3BO_3$ (%)
1	10 : 0.5	95 : 5
2	8 : 5	62 : 38
3	7 : 7	50 : 50
4	7 : 8	47 : 53
5	1 : 9	10 : 90

\* ใช้อัตราส่วนนี้เพื่อให้สารตัวอย่างมีปริมาณเพียงพอสำหรับอัดใส่ถ้วยอลูมิเนียมที่ใช้ในการนำไปอัดเม็ดสารตัวอย่าง

2.3 ผลจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างในอัตราส่วนของการผสมตามตาราง 2 ถ้าพบอัตราส่วนในการผสมที่ทำให้ผลการวิเคราะห์เริ่มไม่ถูกต้องก็จะหยุดและเริ่มอัตราส่วนของการผสมใหม่ให้ละเอียดขึ้น โดยแบ่งอัตราส่วนการผสมใหม่ในช่วงระหว่างอัตราส่วนของการผสมโดยทั่วไป จนถึงอัตราส่วนของการผสมที่พบว่าผลการวิเคราะห์ไม่ดี ในข้อ 2.1 และ 2.2 เพื่อหาอัตราส่วนของสารเซอร์คอนที่น้อยที่สุดต่อสารยึดเหนี่ยว

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล

#### ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน

การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานในชั้นตัวอย่างที่มีการผสมระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกในอัตราส่วนร้อยละ 95:5 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ดีและเหมาะสมโดยทั่วไปในการเตรียมสารตัวอย่างแบบอัดเม็ดเมื่อใช้กรดบอริกเป็นสารยึดเหนี่ยวและเมื่อเพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  บริสุทธิ์เข้าไปในตัวอย่างนี้แล้วนำชั้นตัวอย่างไปวัดด้วยเครื่อง WDXRF ได้ค่าความเข้มข้นของ รังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  แสดงดังตาราง 3 นำค่าความเข้มข้นรังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  กับค่าปริมาณร้อยละของ สาร  $\text{SiO}_2$  ที่เพิ่มเข้าไปในสารตัวอย่างไปเขียนกราฟได้กราฟเส้นตรงดังภาพประกอบ 19 โดยได้จุดตัดบนแกน X มีค่าเป็น 31.00% โดยน้ำหนัก และมีสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination :  $R^2$ ) เป็น 0.998 ผลจากจุดตัดบนแกน X ที่มีค่าเป็น 31.00% โดยน้ำหนัก แสดงว่าภายในสารเซอร์คอนบริสุทธิ์ที่ไม่มีการผสมกับกรดบอริกมีปริมาณ  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 32.63% โดยน้ำหนัก ซึ่งนับว่าเป็นปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ที่มีอยู่จริงในสารตัวอย่างเซอร์คอนและในชั้นตัวอย่างที่อัตราส่วนอื่นๆ ก็ควรมีปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 32.63% โดยน้ำหนักด้วย ภาพประกอบ 20 เป็นสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่เพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  เข้าไปในวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35 เมื่อนำไปหาปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน ผลการวัดความเข้มการวาวรังสีเอกซ์แสดงดังตาราง 4 และได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์ที่วาวจาก  $\text{SiO}_2$  กับร้อยละของสาร  $\text{SiO}_2$  ที่เพิ่มเข้าไปในสารตัวอย่างด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานแสดงดังภาพประกอบ 21 ได้จุดตัดบนแกน X มีค่าเป็น 21.36% โดยน้ำหนัก และมีสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ( $R^2$ ) เป็น 0.989 แสดงว่าภายในสารเซอร์คอนบริสุทธิ์ที่ไม่มีการผสมกับกรดบอริกจะมีปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ 32.86% โดยน้ำหนัก ซึ่งยังให้ผลการวิเคราะห์ออกมาใกล้เคียงกับอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริก 95:5

#### ผลการศึกษาอัตราส่วนที่เจือจางของสารตัวอย่างต่อกรดบอริก

ชั้นตัวอย่างที่มีการผสมระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกที่อัตราส่วนต่างๆ ตามตาราง 2 เมื่อวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRF ได้ปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่สำคัญของเซอร์คอนคือ เซอร์โคเนีย ซิลิคอนไดออกไซด์ และธาตุสภาพเนียม โดยนำปริมาณ

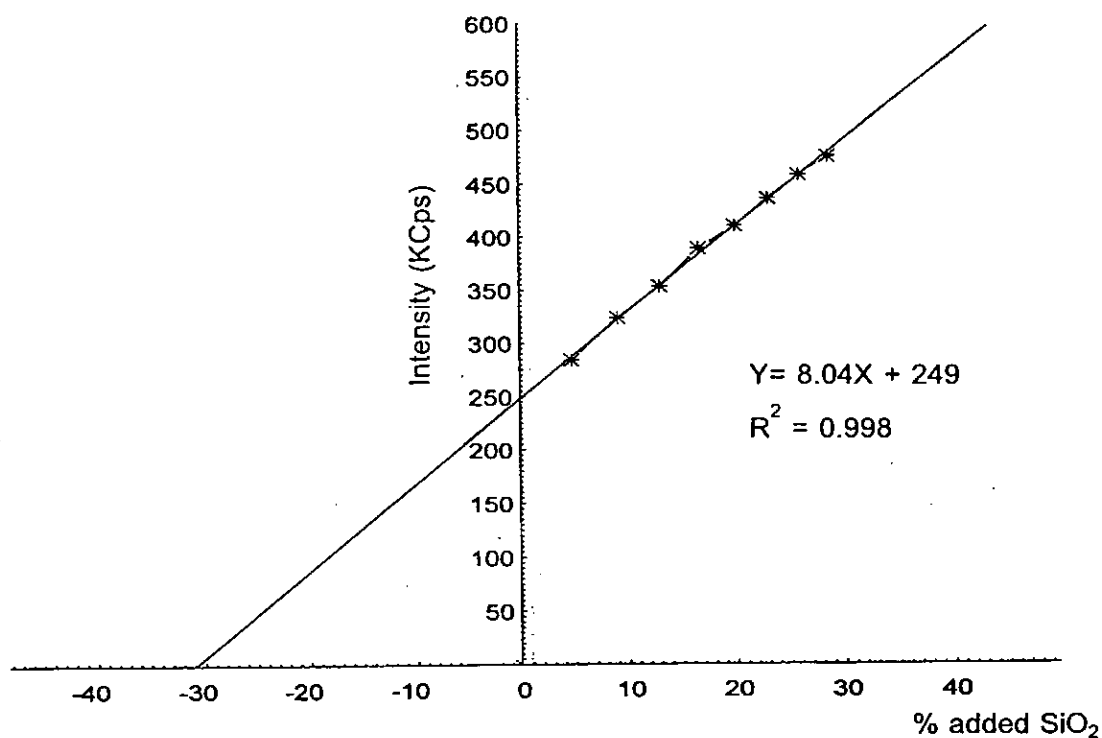
ของเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียแสดงผลดังตาราง 5 ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตुरองและธาตุปริมาณน้อย ๆ อื่นๆ แสดงผลดังตาราง 6 โดยจะเห็นได้ว่าปริมาณเซอร์โคเนียที่เด่นมากทำให้ผลการวิเคราะห์เซอร์โคเนียค่อนข้างน่าเชื่อถือถึงแม้ว่าอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกจะเปลี่ยนแปลงไปมาก แต่สำหรับ  $\text{SiO}_2$  ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ของธาตुरองได้รับผลกระทบจากเซอร์โคเนียมากทำให้ได้ผลที่มีความคลาดเคลื่อนมากในทุกอัตราส่วน และจากตารางทั้งสองแสดงให้เห็นว่าผลการวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบทั้งหลายมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วนที่มีการผสมระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกในชั้นตัวอย่าง โดยปริมาณสารในชั้นตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยเช่นอัตราส่วน 62:38, 50:50 และ 47:53 จะได้ผลการวิเคราะห์ที่ใกล้เคียงกัน แต่จากตาราง 5 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนเหล่านี้ไม่เหมาะสม ดังนั้นในตาราง 7 จึงได้แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณของเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียและปริมาณของธาตุฮาฟเนียมในเซอร์คอนเมื่อวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์เมื่อนำปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่หาได้จากการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานซึ่ง  $\text{SiO}_2 = 32.63\%$  โดยน้ำหนัก และ  $\text{SiO}_2 = 32.86\%$  โดยน้ำหนัก นำไปเป็นข้อมูลป้อนเข้าไปในโปรแกรม Semiquant ในสารตัวอย่างที่อัตราส่วนตามตาราง 2 จะเห็นได้ว่าผลรวมของปริมาณเซอร์โคเนียและฮาฟเนียมีค่าถูกต้องแม่นยำน่าเชื่อถือขึ้นกว่าเดิมและปริมาณของธาตุฮาฟเนียมก็มีความถูกต้องแม่นยำ โดยเฉพาะชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 ส่วนชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 มีค่าผิดพลาดไม่น่าเชื่อถือถึงแม้ว่าผลรวมของปริมาณเซอร์โคเนียและฮาฟเนียมีค่าถูกต้องแม่นยำแต่ปริมาณของธาตุฮาฟเนียมมีค่าต่างไปจากพิสัยมาก ดังนั้นจะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกตามตาราง 2 มีอัตราส่วน 95:5 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมเท่านั้นจึงแบ่งอัตราส่วนการผสมระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกใหม่ดังตาราง 8 ภาพประกอบ 22-26 แสดงผลการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 ตามลำดับ และภาพประกอบ 27 แสดงผลการเปรียบเทียบการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่วาวจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90

เมื่อทำการวัดชั้นตัวอย่างที่มีการผสมระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกในอัตราส่วนตามตาราง 8 และวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS ได้ปริมาณของซิลิคอนไดออกไซด์ เซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณของธาตุฮาฟเนียมแสดงผลดังตาราง 9 ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตुरองและธาตุปริมาณน้อยๆ อื่นๆ แสดงดังตาราง 10 โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ที่อัตราส่วน 95:5 ตาราง 11 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณของเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียและปริมาณของธาตุฮาฟเนียมโดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์เมื่อนำปริมาณของ  $\text{SiO}_2 = 32.63\%$  โดยน้ำหนัก และ  $\text{SiO}_2 = 32.86\%$  โดยน้ำหนัก นำไปเป็นข้อมูลป้อนเข้าไปในการคำนวณชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนตามตาราง 8 ผลที่ได้แสดงว่าการเจือจางของสารตัวอย่างมีผล

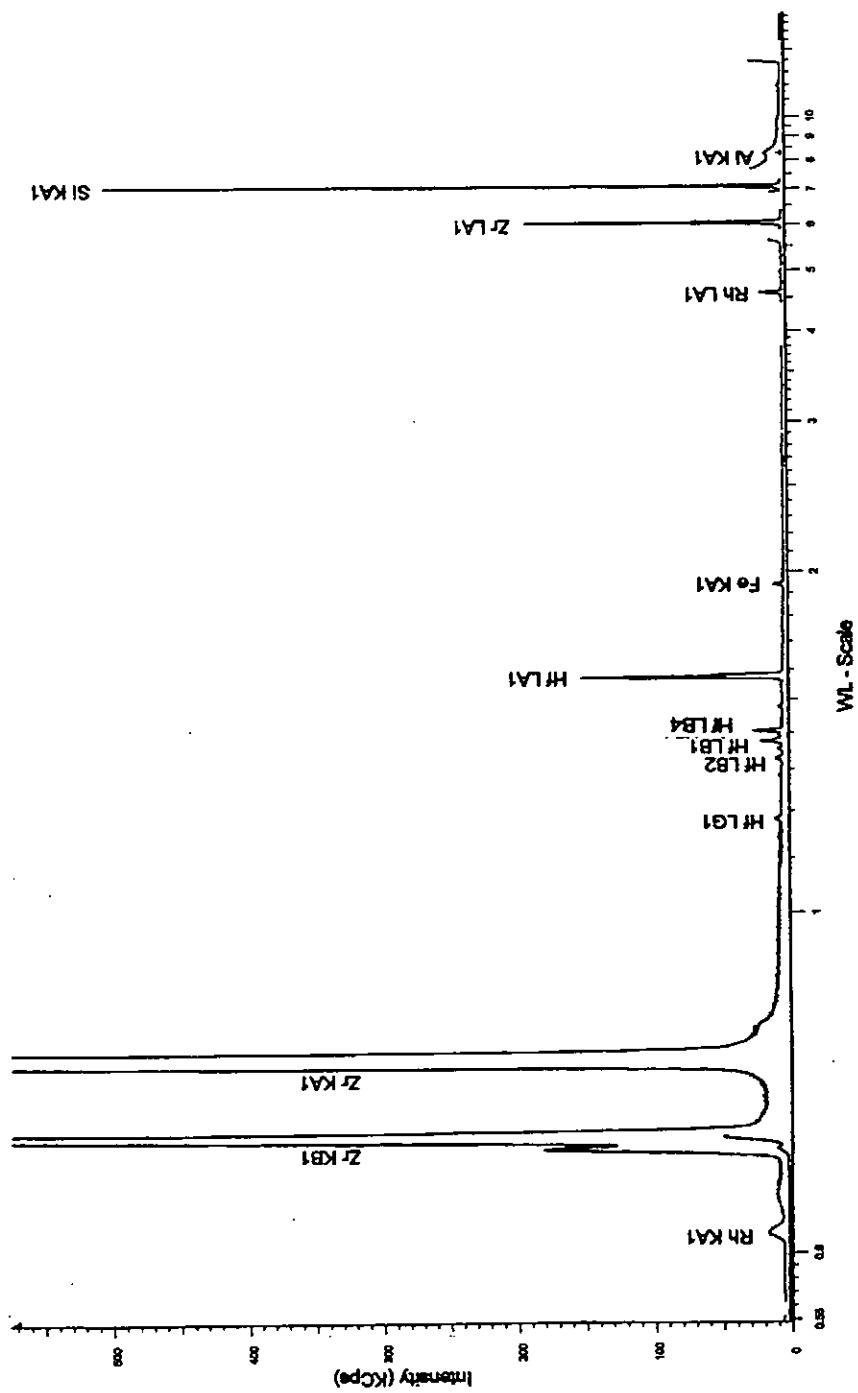
ต่อการวิเคราะห์  $\text{SiO}_2$  ในสารตัวอย่างมาก โดยพบว่าในการวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  อัตราส่วน ร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือต้องไม่ต่ำกว่า 90:10 แต่ถ้า ทราบปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่ถูกต้องแน่นอนและต้องการวิเคราะห์สารประกอบอื่นๆ ก็สามารถทำได้โดย บ่อนข้อมูลปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่ทราบค่าเข้าไปในการคำนวณก็พบว่าอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอน ต่อกรดบอริกที่ไม่น้อยกว่า 65:35 ให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือได้ ภาพประกอบ 28-33 แสดง ผลการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอน ต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ตามลำดับ และภาพประกอบ 34 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของ เซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ตาราง 12 และตาราง 13 แสดงผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ อื่นๆ เมื่อใช้ข้อมูลปริมาณ  $\text{SiO}_2 = 32.63\%$  โดยน้ำหนัก และ  $\text{SiO}_2 = 32.86\%$  โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เข้าไปในการคำนวณชิ้นตัวอย่างที่อัตราส่วน 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 โดยเปรียบเทียบกับปริมาณที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant ภาพประกอบ 35-39 แสดงสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ที่ วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเจือจางของเซอร์คอนต่อกรดบอริก

ตาราง 3 ผลการวัดความเข้มของการวาวรังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  จากชิ้นตัวอย่างที่เพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  ปริมาณต่างๆ ด้วยเครื่องวัด WDXRF สำหรับชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละ ของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5

ปริมาณ $\text{SiO}_2$ ที่เพิ่มเข้าไป (g)	% ที่เพิ่มขึ้น	ปริมาณความเข้ม (KCps)
0.50	4.76	284.0
1.00	9.09	323.6
1.50	13.04	353.0
2.00	16.67	388.6
2.50	20.00	409.9
3.00	23.08	435.9
3.50	25.93	457.8
4.00	28.57	475.0



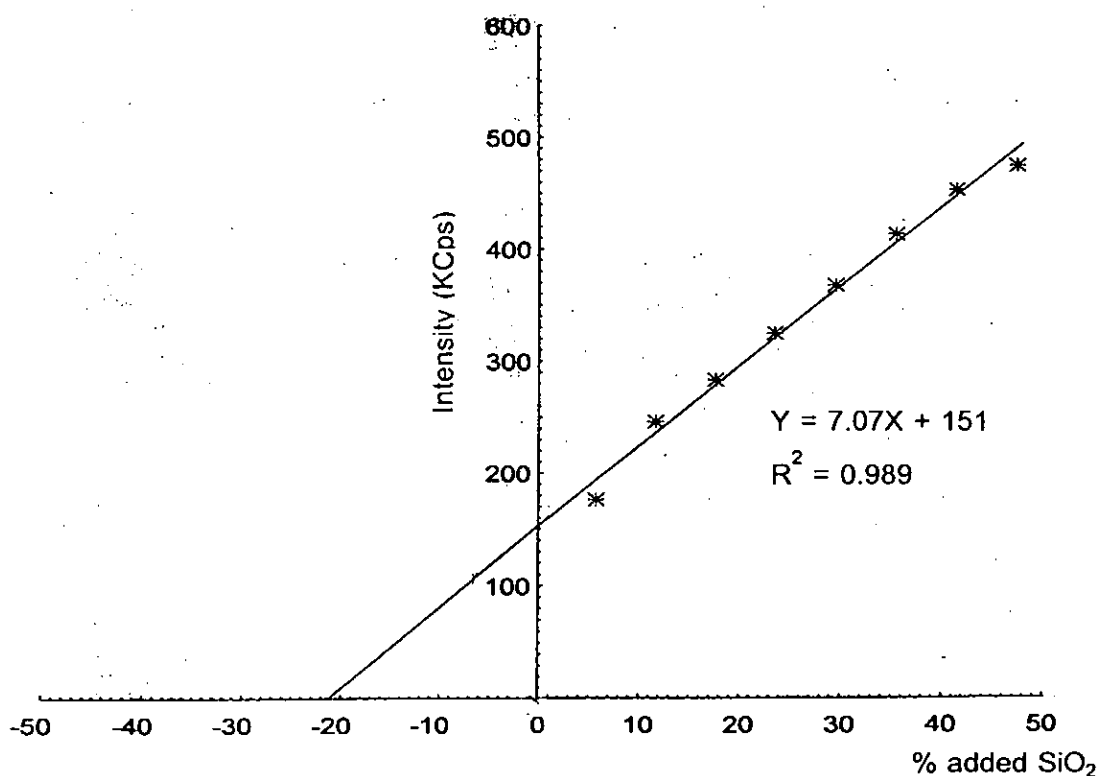
ภาพประกอบ 19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์ (KCps) ที่วัดจากซิลิคอนไดออกไซด์กับค่าปริมาณร้อยละของสารซิลิคอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปในสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต้อกรตบอริกเป็น 95:5 โดยได้จุดตัดบนแกน X เป็น 31.00% โดยน้ำหนัก



ภาพประกอบ 20 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่เพิ่มสารซิลิคอนไดออกไซด์เข้าไปในสารตัวอย่าง 28.57 %

ตาราง 4 ผลการวัดความเข้มของการร้าวรังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  จากชั้นตัวอย่างที่เพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  ปริมาณต่างๆ ด้วยเครื่องวัด WDXRFS สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วน ร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35

ปริมาณ $\text{SiO}_2$ ที่เพิ่มเข้าไป (g)	% ที่เพิ่มขึ้น	ปริมาณความเข้ม (KCps)
0.50	5.99	175.1
1.00	11.98	245.0
1.50	17.97	281.9
2.00	23.96	323.5
2.50	29.95	366.2
3.00	35.94	412.0
3.50	41.93	452.0
4.00	47.92	473.5



ภาพประกอบ 21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์ (KCps) ที่ว้าวจาก ซิลิคอนไดออกไซด์กับค่าปริมาณร้อยละของสารซิลิคอนไดออกไซด์ที่เพิ่มเข้าไปใน สารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35 โดยได้จุดตัด บนแกน X เป็น 21.36% โดยน้ำหนัก

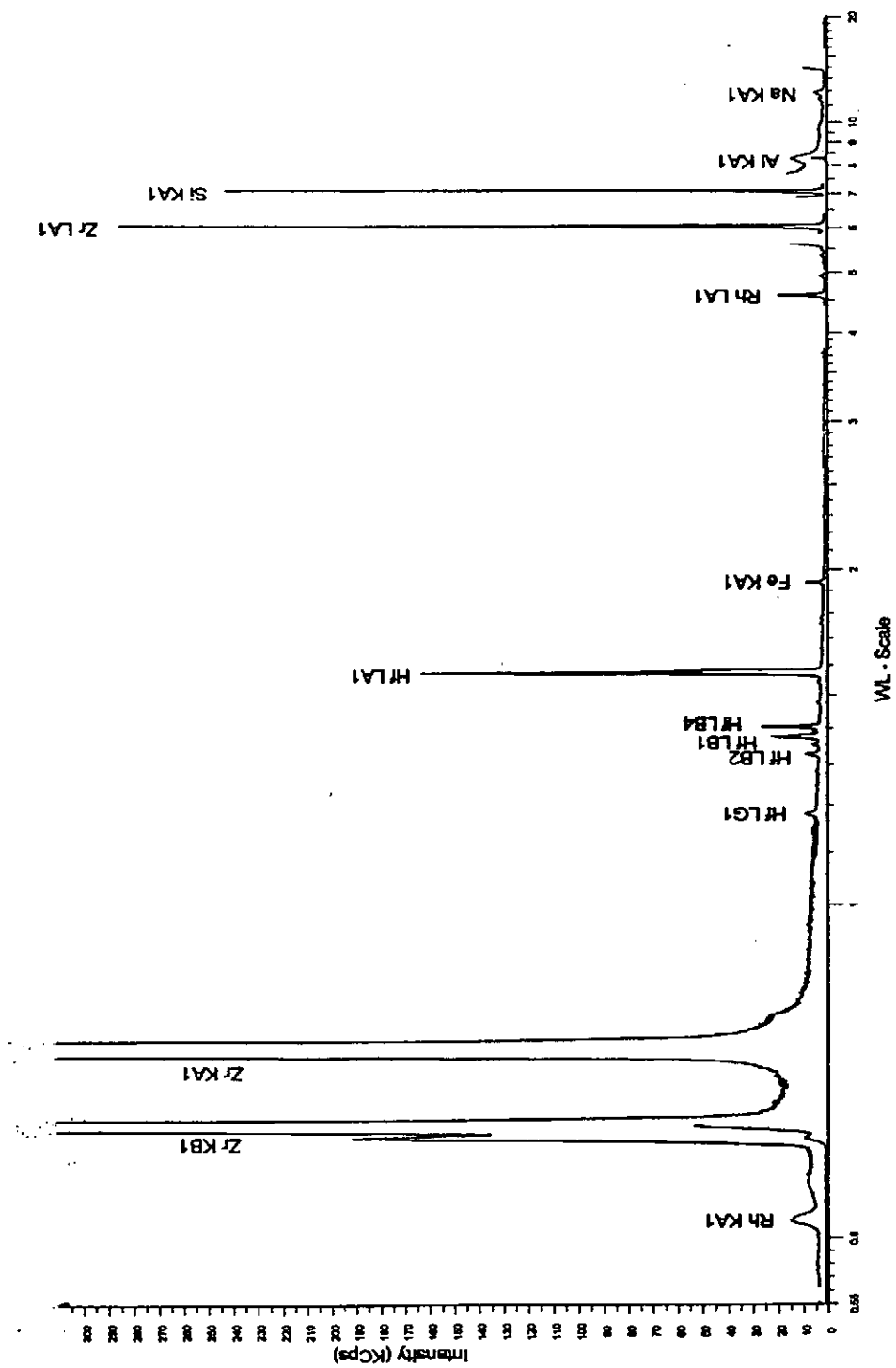
ตาราง 5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ เซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณของธาตุฮาฟเนียที่สำคัญของเซอร์คอน สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS

อัตราส่วนร้อยละของ ZrSiO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (%)	ปริมาณความเข้มข้น (%) (ความคลาดเคลื่อน (%))*		
	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Hf
95 : 5	28.30 (13.72)	69.78 (3.84)	3.88
62 : 38	17.50 (46.65)	79.90 (18.90)	8.68
50 : 50	15.70 (52.13)	81.90 (21.88)	8.55
47 : 53	13.60 (58.54)	84.09 (25.13)	8.48
10 : 90	11.10 (66.16)	87.10 (29.61)	8.62

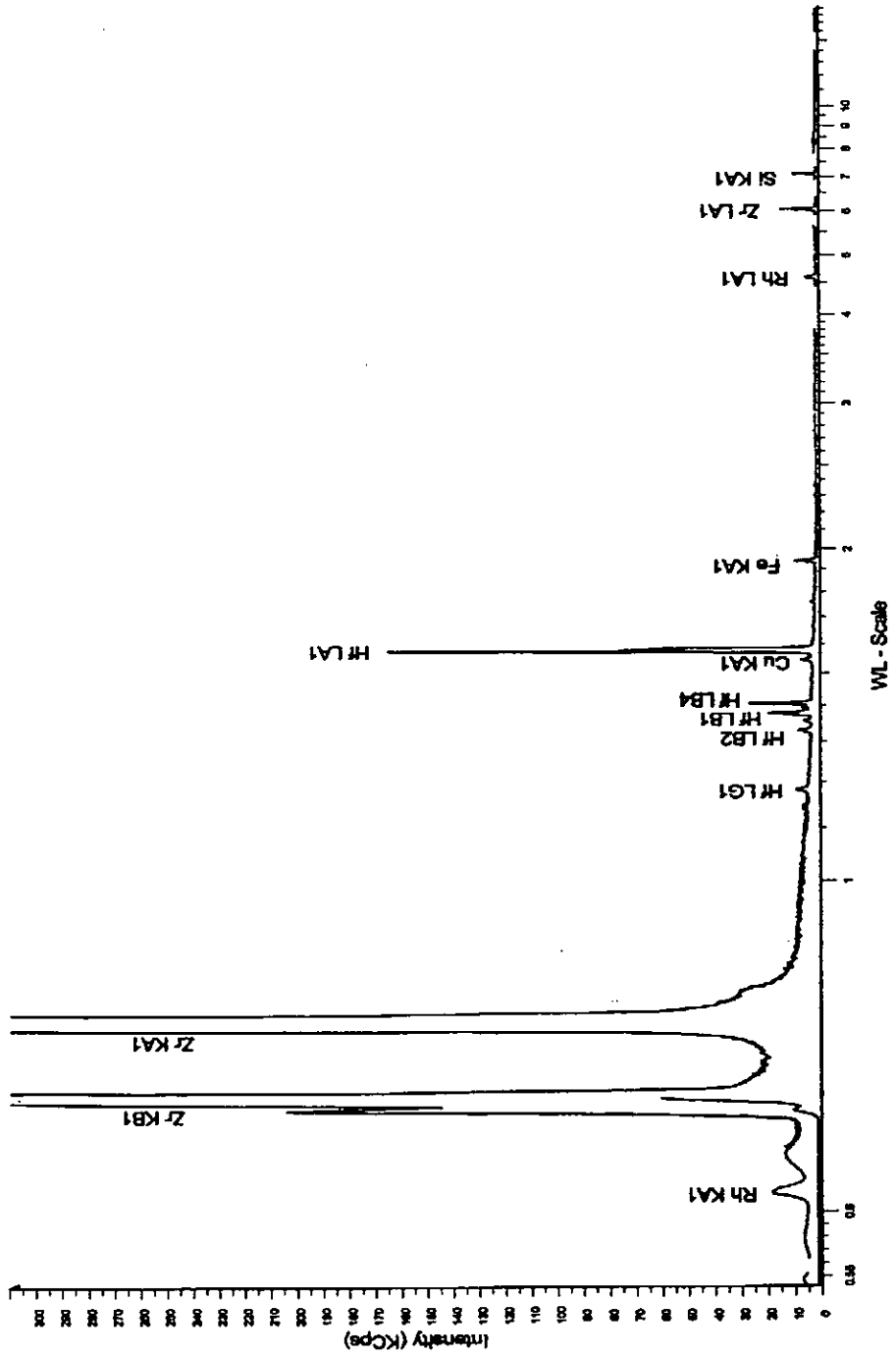
\*ค่าความคลาดเคลื่อนของปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่วิเคราะห์โดยโปรแกรม Semiquant เปรียบเทียบกับปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีของเซอร์คอน (SiO<sub>2</sub> = 32.80% , ZrO<sub>2</sub> = 67.20% โดยน้ำหนัก และ Hf มีค่าเป็น 1-4% (วิไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. 2539 : 383))

ตาราง 6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนตอกรตบอริกเป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS

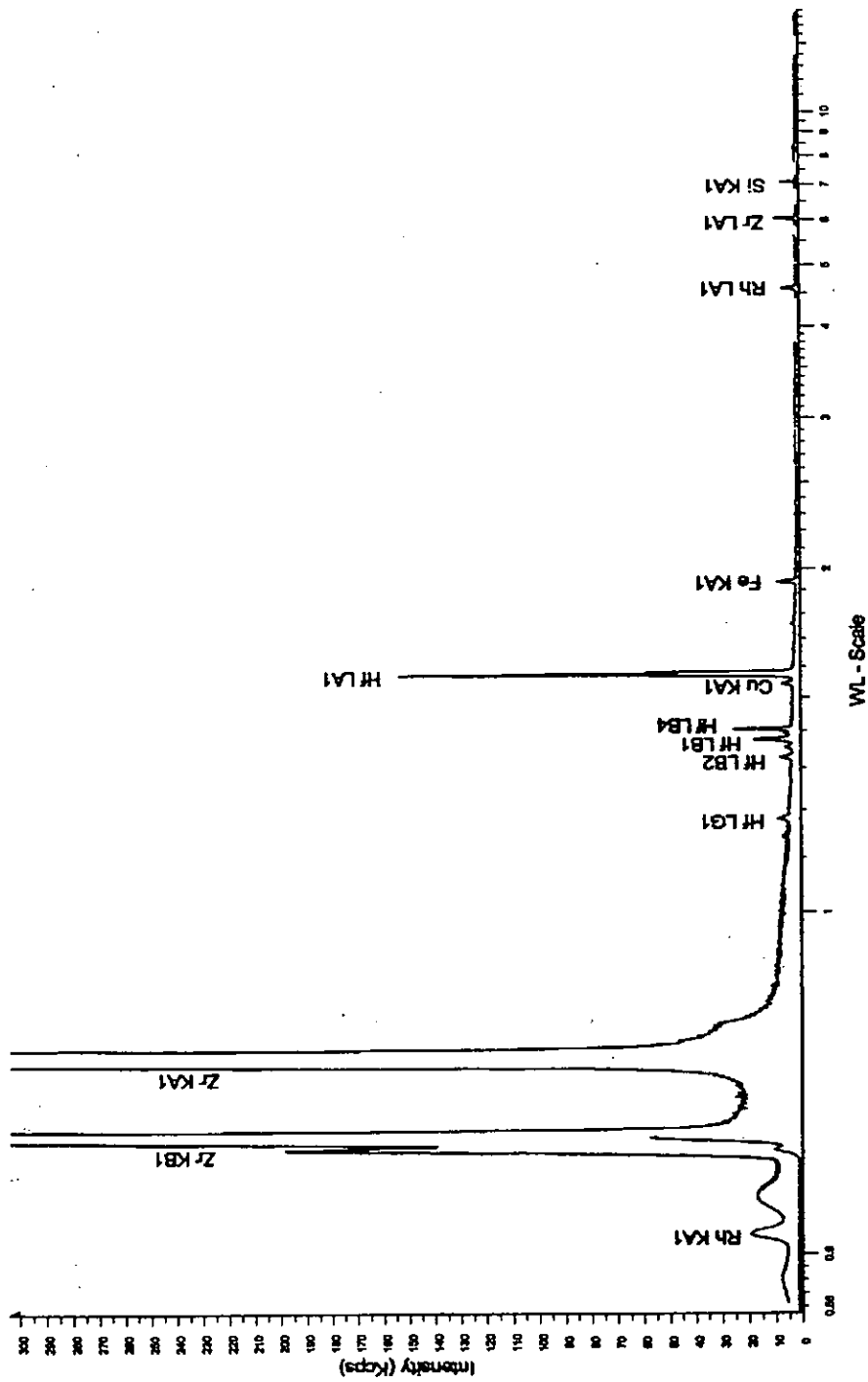
สารประกอบ ออกไซด์	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)				
	95:5	62:38	50:50	47:53	10:90
Na <sub>2</sub> O	8770	1740	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4080	5130	5460	4800	4670
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1280	2840	2540	2630	1720
MoO <sub>3</sub>	1790	8600	9460	9270	6020
MgO	712	1630	1190	1300	-
K <sub>2</sub> O	589	1510	1530	1340	735
CaO	318	784	460	624	823
TiO <sub>2</sub>	-	163	162	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222	239	260	224	206
MnO	144	212	262	250	332
CuO	112	988	963	995	1620
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.3	784	912	1020	1100
WO <sub>3</sub>	490	292	272	309	917
PbO	87.0	-	208	-	307
ThO <sub>2</sub>	123	244	266	-	158
UO <sub>2</sub>	158	153	-	141	-



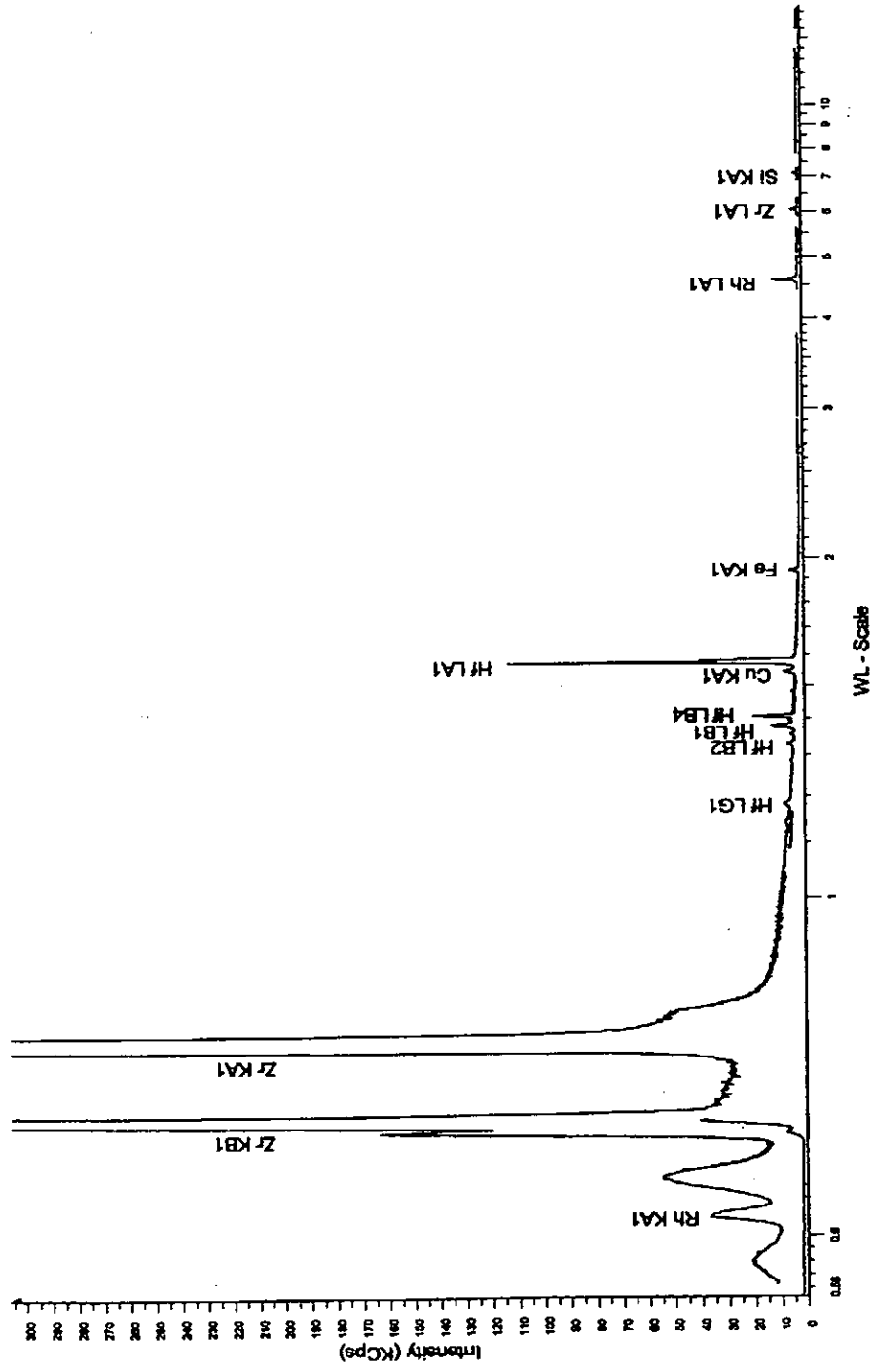
ภาพประกอบ 22 สเปกตรัมของการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับ ความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากขั้นตอนการเตรียมเป็น 95:5



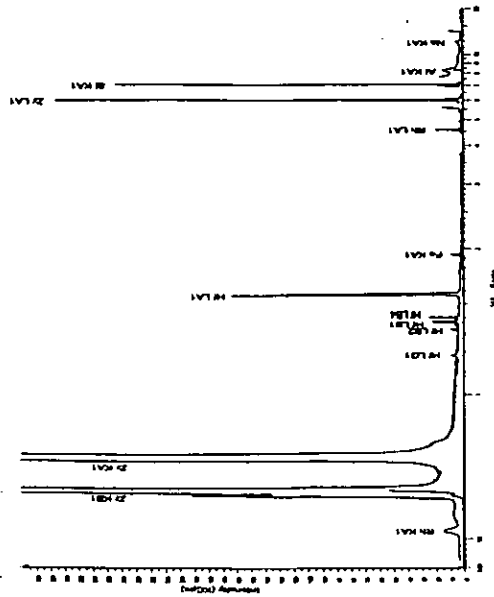
ภาพประกอบ 23 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 62:38



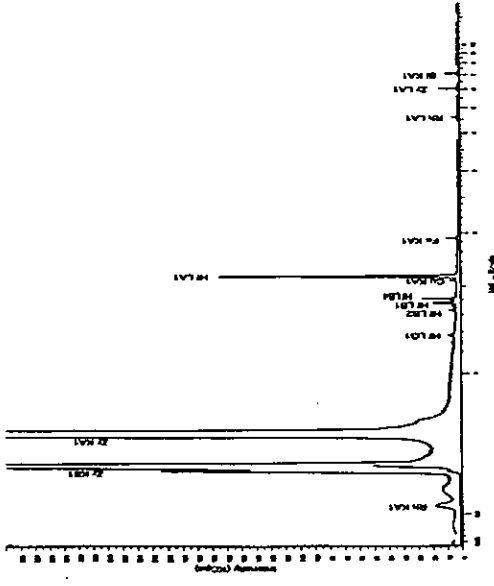
ภาพประกอบ 25 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ซีเอกซที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนตอกรวดบอริกเป็น 47:53



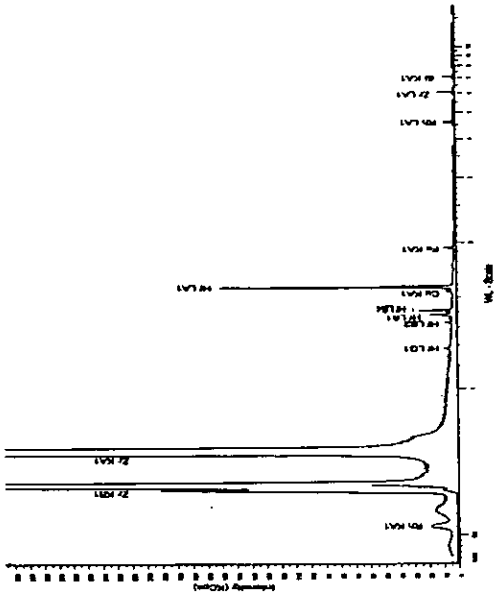
ภาพประกอบ 26 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์โคเนียมต่อกรดบอริกเป็น 10:90



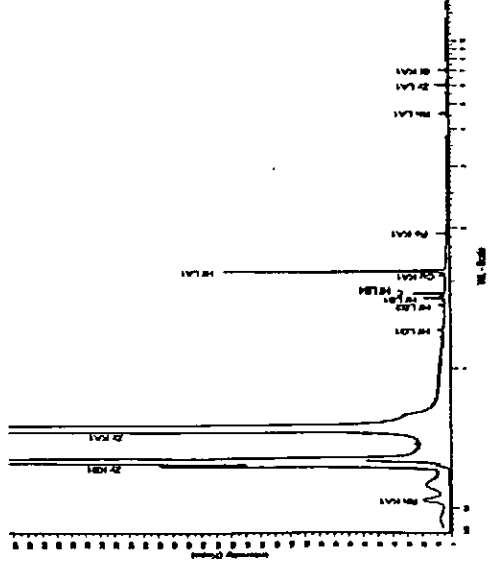
อัตราส่วน 95:5



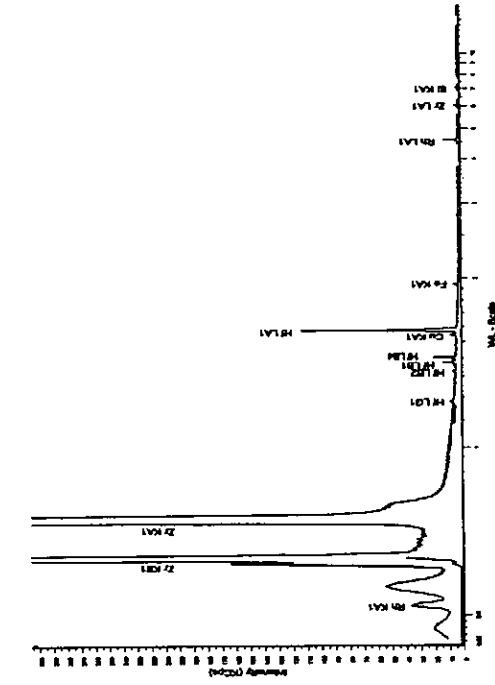
อัตราส่วน 62:38



อัตราส่วน 50:50



อัตราส่วน 47:53



อัตราส่วน 10:90

ภาพประกอบ 27 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนไดออกไซด์เป็น 95:5, 62:38, 50:50, 47:53 และ 10:90

ตาราง 8 แสดงอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกที่เตรียมขึ้นใหม่

ลำดับที่	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ	อัตราส่วนร้อยละของ
	ZrSiO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g)	ZrSiO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (%)
1	14.175 : 1.575	90 : 10
2	13.388 : 2.363	85 : 15
3	12.600 : 3.150	80 : 20
4	11.813 : 3.938	75 : 25
5	11.025 : 4.725	70 : 30
6	10.238 : 5.513	65 : 35

ตาราง 9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอนไดออกไซด์ เซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณของธาตุฮาฟเนียมที่สำคัญของเซอร์คอน สำหรับชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFs

อัตราส่วนร้อยละของ	ปริมาณความเข้มข้น (%) (ความคลาดเคลื่อน (%))*			
	ZrSiO <sub>4</sub> : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Hf
90 : 10		26.0 (20.73)	71.66 (6.64)	3.79
85 : 15		23.1 (29.57)	75.24 (11.96)	4.10
80 : 20		20.6 (37.19)	77.23 (14.92)	4.01
75 : 25		16.0 (51.22)	82.33 (22.51)	4.26
70 : 30		13.9 (57.62)	84.60 (25.89)	4.32
65 : 35		11.3 (65.55)	87.34 (29.97)	4.35

\*ค่าความคลาดเคลื่อนของปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่วิเคราะห์โดยโปรแกรม Semiquant เปรียบเทียบกับปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีของเซอร์คอน (SiO<sub>2</sub> = 32.80% , ZrO<sub>2</sub> = 67.20% โดยน้ำหนัก และ Hf มีค่าเป็น 1-4% (วิลลิกซ์ ดั้งเจริญ. 2539 : 383))

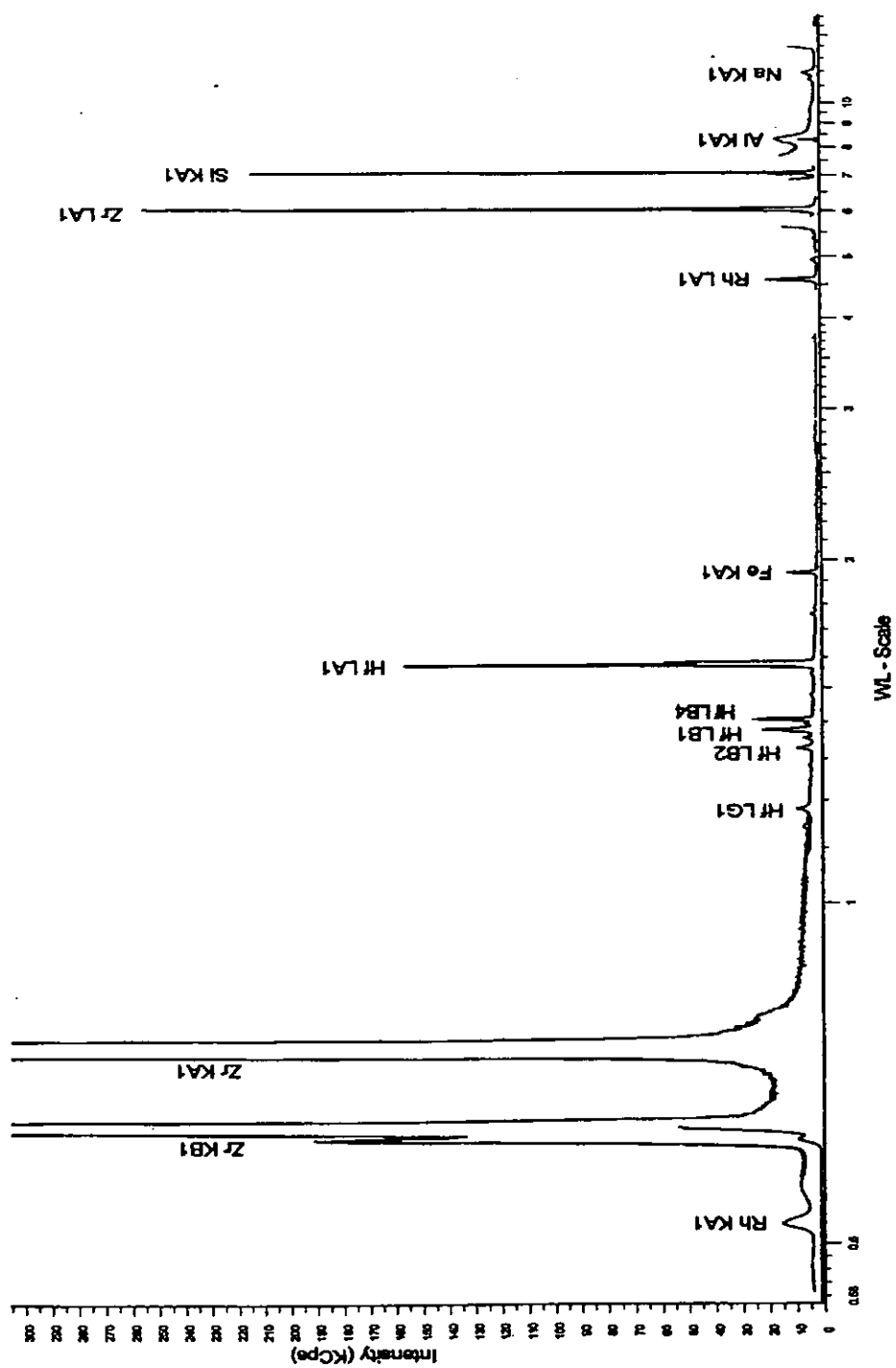
ตาราง 10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ  
สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนตอกรดบอริกเป็น 95:5, 90:10,  
85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด  
WDXRFS

สารประกอบออกไซด์	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)						
	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	65:35
Na <sub>2</sub> O	8770	11200	4990	8850	5440	4150	3020
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4080	5500	5610	5410	4500	4370	3810
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1280	1970	2130	2070	2300	2360	2510
MoO <sub>3</sub>	1790	936	615	1220	1080	764	883
MgO	712	343	648	597	512	318	290
K <sub>2</sub> O	589	799	861	866	977	1010	1120
CaO	318	410	507	580	682	668	690
TiO <sub>2</sub>	-	144	121	80.2	114	126	186
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222	253	213	208	199	215	208
MnO	144	99.4	119	140	130	126	132
CuO	112	131	114	148	142	109	147
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.3	59.1	-	-	23.8	72.8	63.9
WO <sub>3</sub>	490	395	333	287	224	224	229
PbO	87.0	-	70.3	-	-	89.8	171
ThO <sub>2</sub>	123	151	-	114	103	112	-
UO <sub>2</sub>	158	184	162	264	172	98.9	118

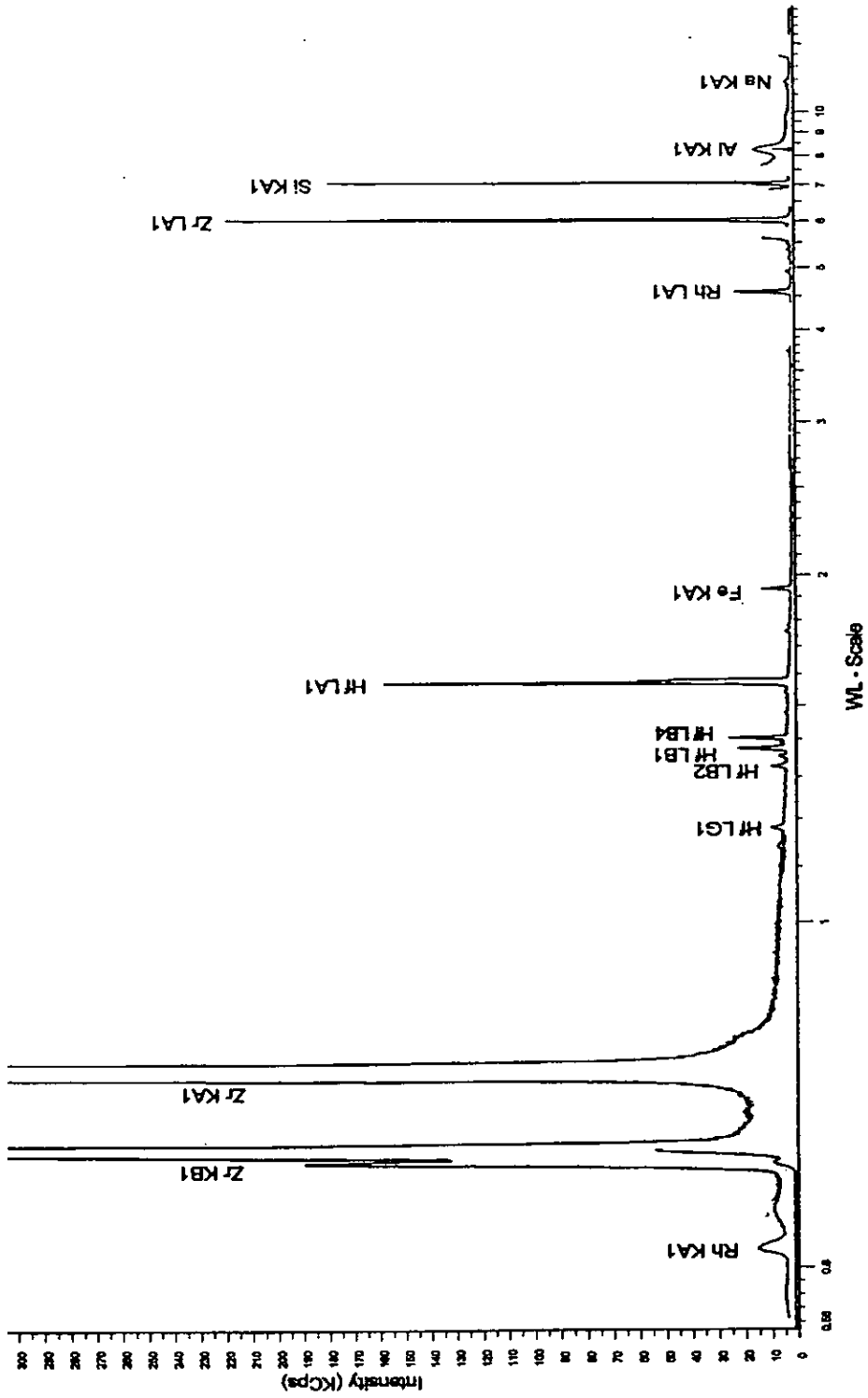
ตาราง 11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนีย และปริมาณธาตุฮาฟเนียมใน เซอร์คอนด้วยโปรแกรม Semiquant โดยการป้อนข้อมูลของ  $\text{SiO}_2=32.63\%$  และ  $\text{SiO}_2 = 32.86\%$  ที่ได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเข้าไปในโปรแกรม Semiquant และ เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับตาราง 9 สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของ เซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35

อัตราส่วน ร้อยละของ	ปริมาณความเข้มข้น (%) (ความคลาดเคลื่อน (%))*					
	โปรแกรม Semiquant		ป้อน $\text{SiO}_2=32.63\%$		ป้อน $\text{SiO}_2=32.86\%$	
ZrSiO <sub>4</sub> :H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Hf	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Hf	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Hf
90 : 10	71.66 (6.64)	3.79	65.17 (3.02)	3.45	64.96 (3.74)	3.44
85 : 15	75.24 (11.96)	4.10	65.85 (2.00)	3.60	65.63 (2.34)	3.59
80 : 20	77.23 (14.92)	4.01	65.43 (2.63)	3.41	65.21 (2.96)	3.40
75 : 25	82.33 (22.51)	4.26	65.96 (1.84)	3.70	65.75 (2.16)	3.69
70 : 30	84.60 (25.89)	4.32	66.16 (1.55)	3.70	65.85 (2.01)	3.69
65 : 35	87.34 (29.97)	4.35	66.28 (1.37)	3.63	65.97 (1.83)	3.62

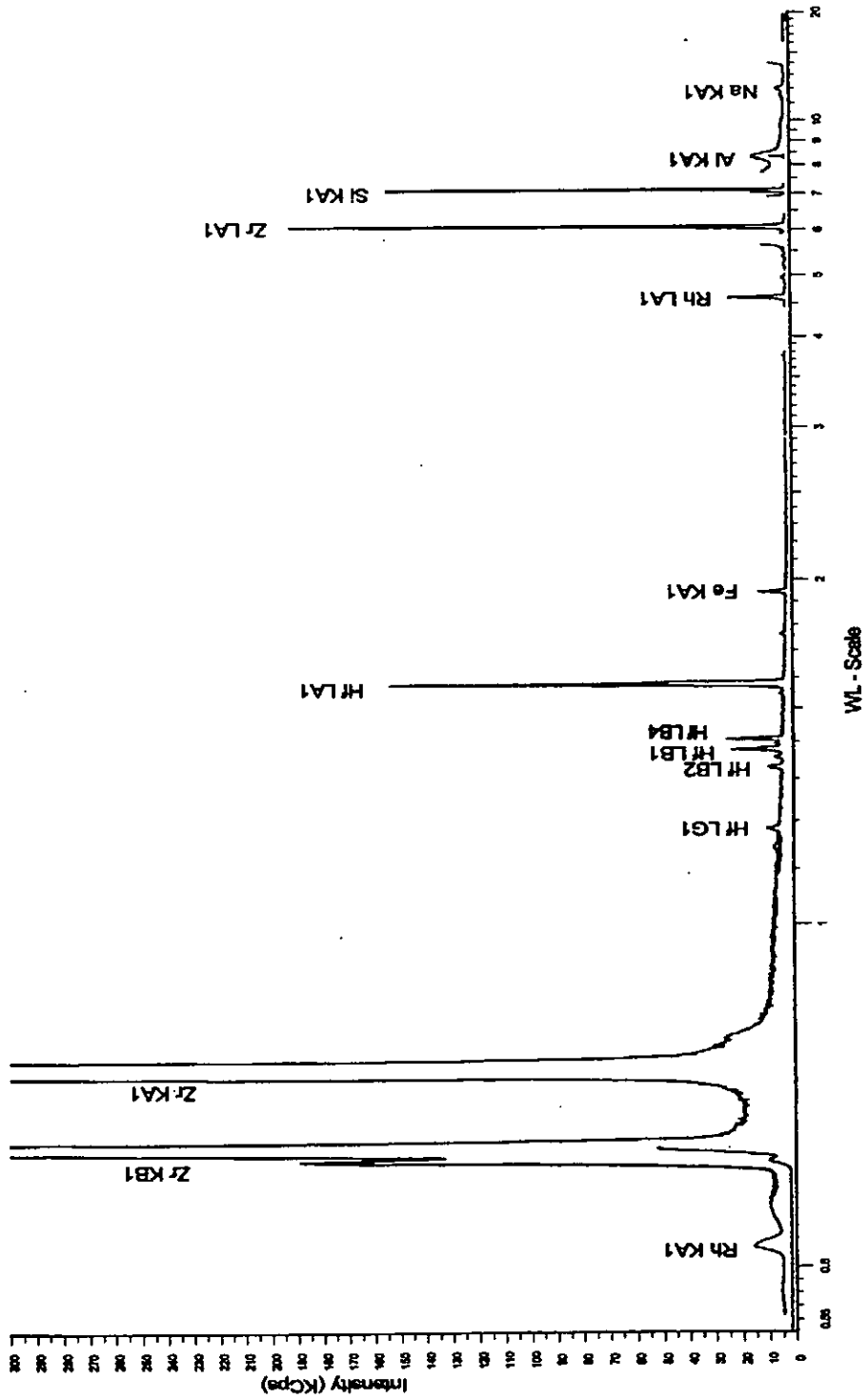
\*ค่าความคลาดเคลื่อนของปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่วิเคราะห์โดยโปรแกรม Semiquant และ โดยการป้อนข้อมูลของ  $\text{SiO}_2$  ที่ได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเข้าไปในโปรแกรม Semiquant เปรียบเทียบกับปริมาณสารประกอบออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีของเซอร์คอน ( $\text{ZrO}_2 = 67.20\%$  โดยน้ำหนัก และ Hf มีค่าเป็น 1-4% (วิไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. 2539 : 383))



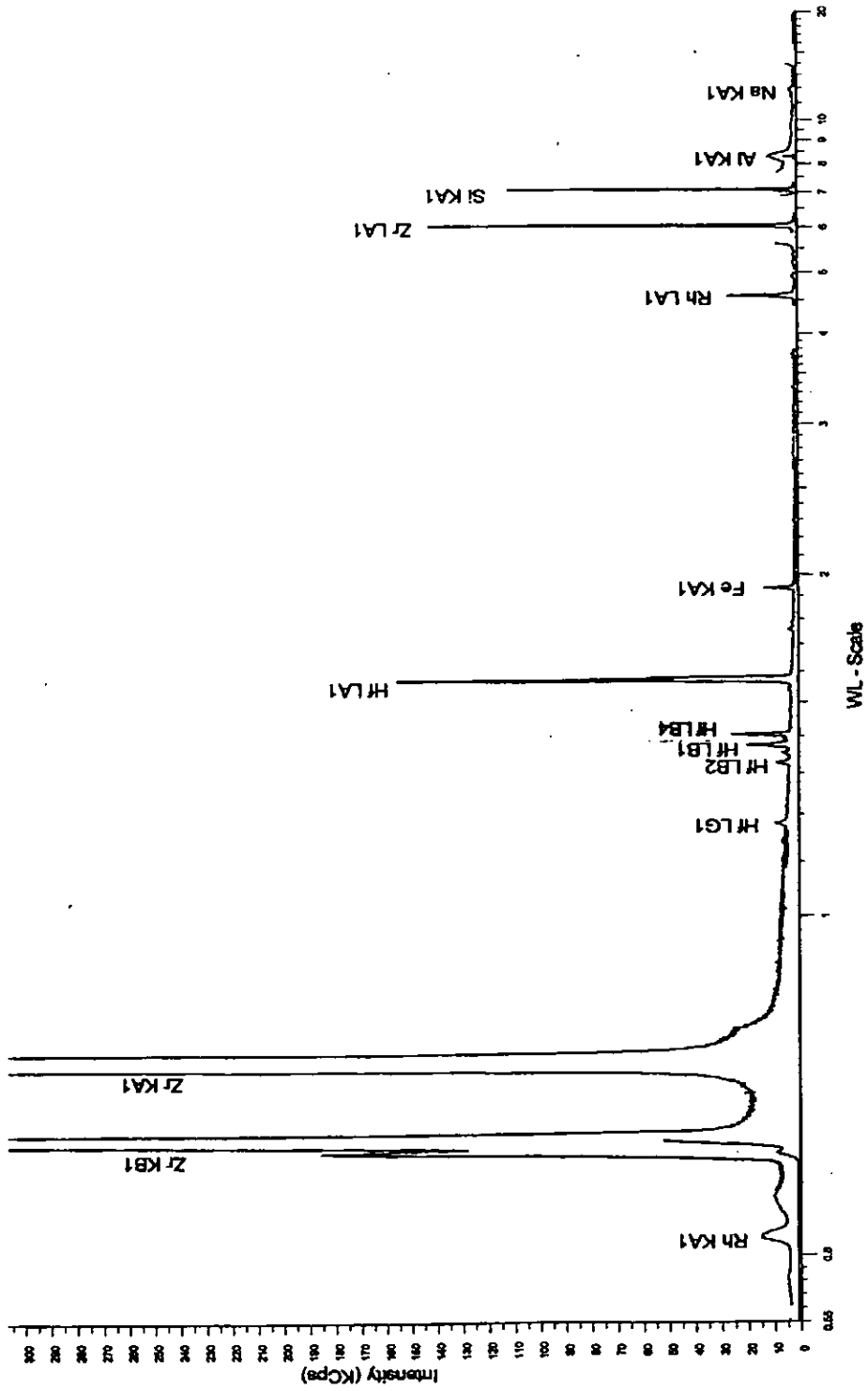
ภาพประกอบ 28 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนเตอการตรบอริกเป็น 90:10



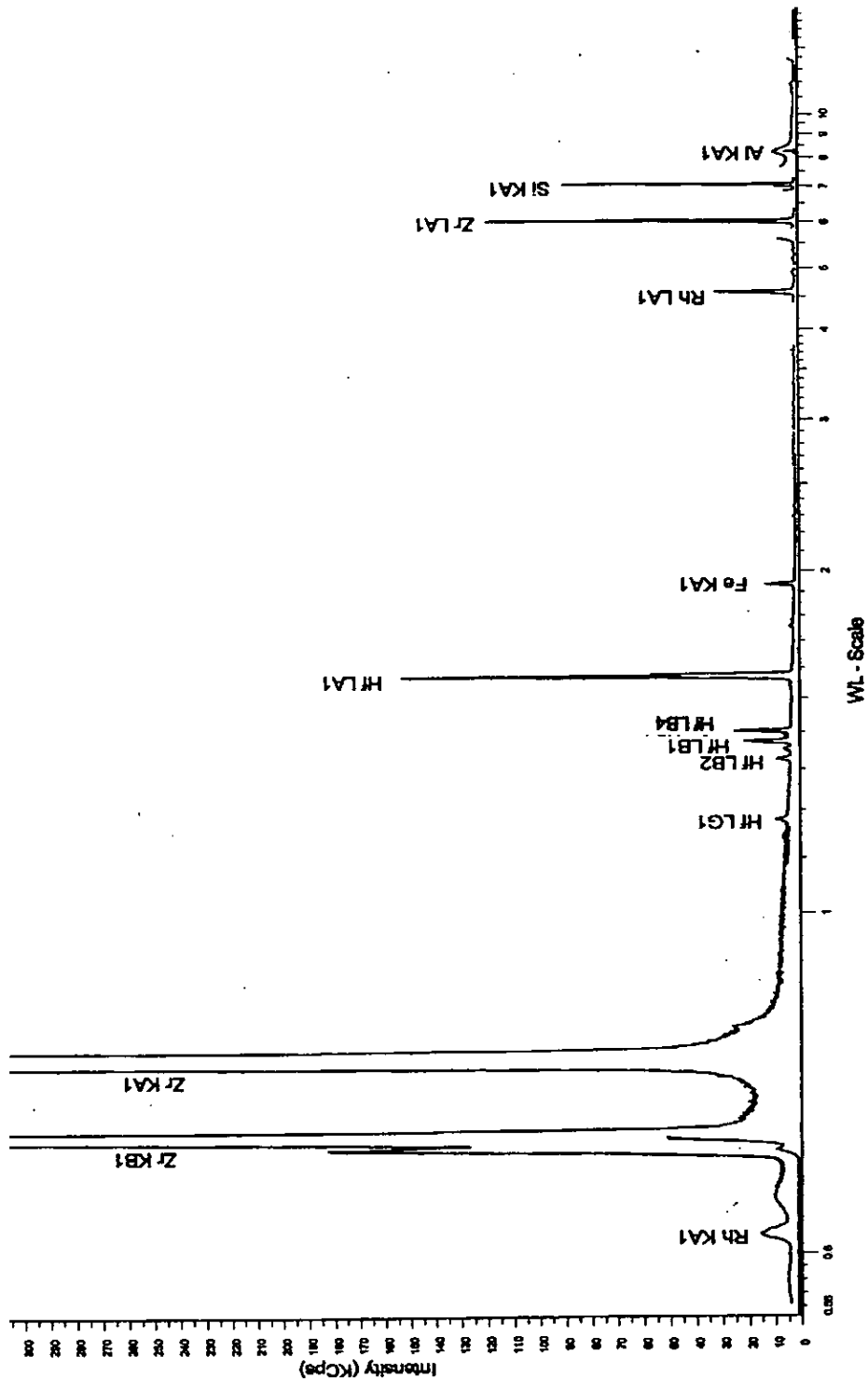
ภาพประกอบ 29 สเปกตรัมของการวัดรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับ ความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง 85:15



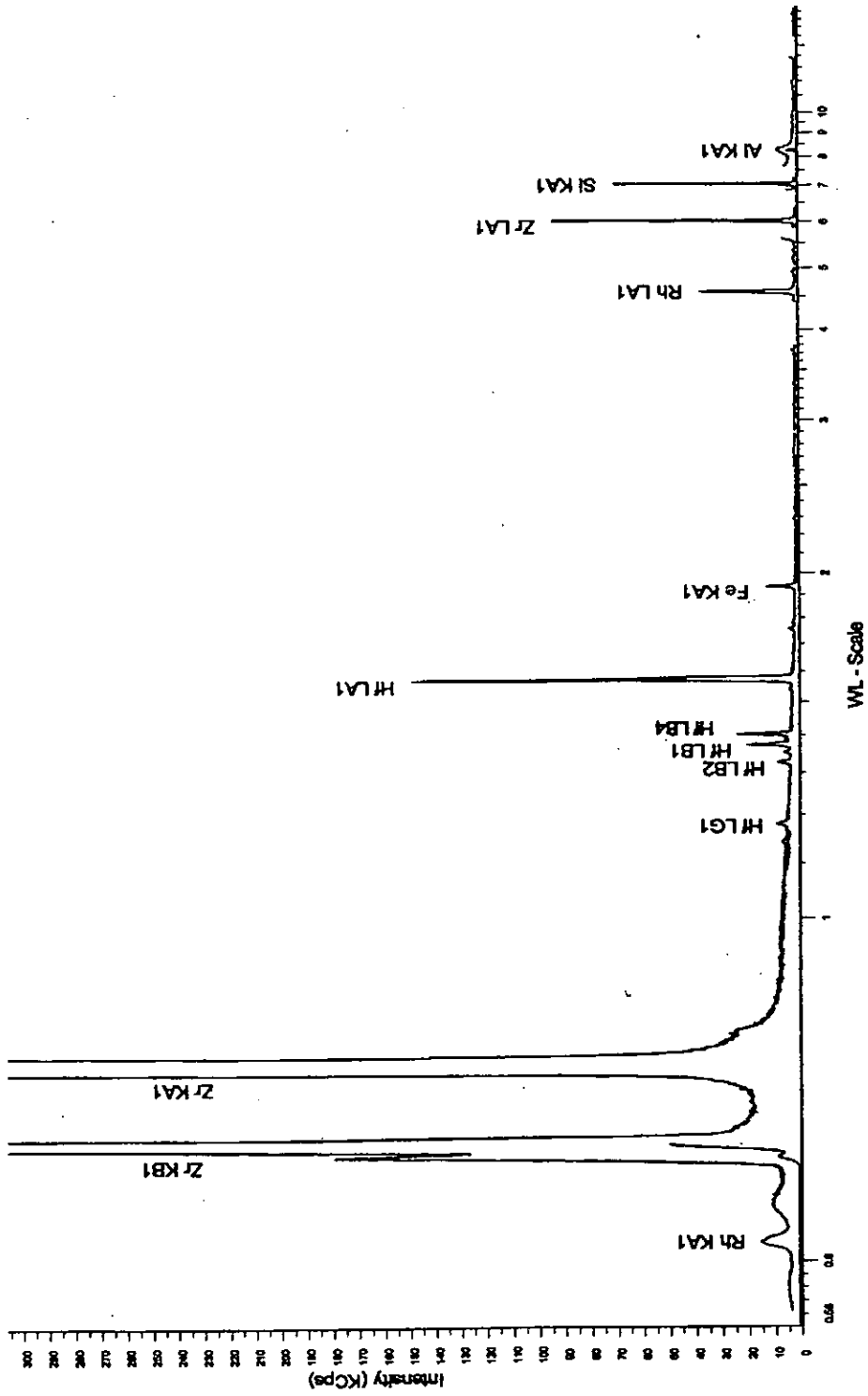
ภาพประกอบ 30 สเปกตรัมของการวิเคราะห์เชิงสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากนั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อคาร์บอนอีกเป็น 80:20



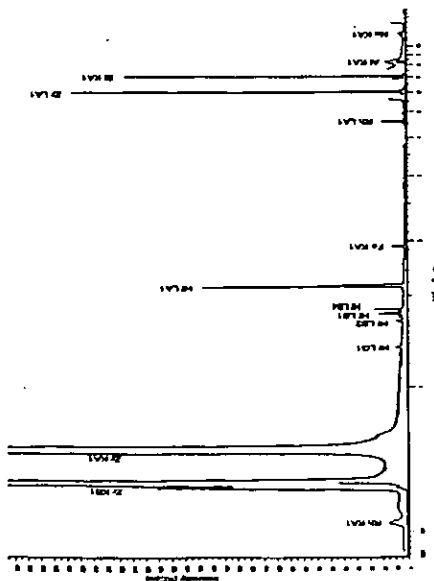
ภาพประกอบ 31 สเปกตรัมของการร่วรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับ ความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 75:25



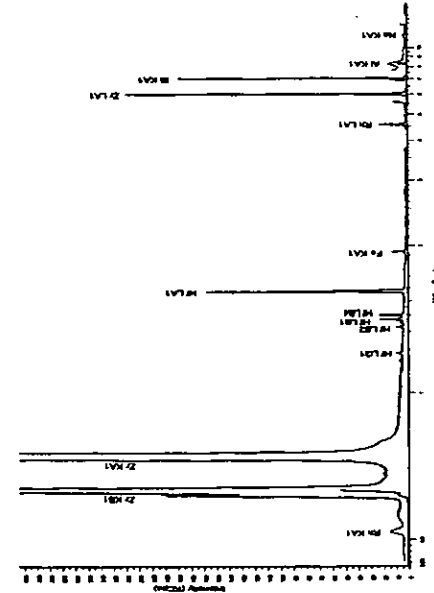
ภาพประกอบ 32 สเปกตรัมของการวาระรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับ ความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาระจากขั้นตอนวิธีของเทอร์คอตอร์คอบริกเป็น 70:30



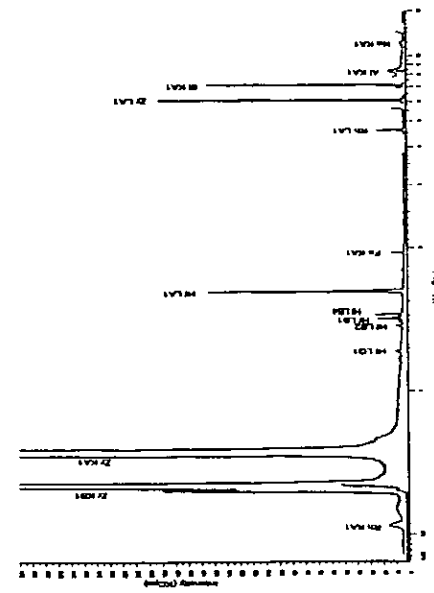
ภาพประกอบ 33 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับ ความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนไดออกไซด์เป็น 65:35



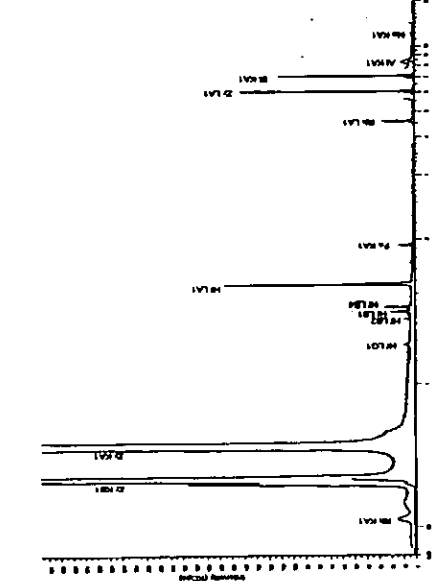
อัตราส่วน 90:10



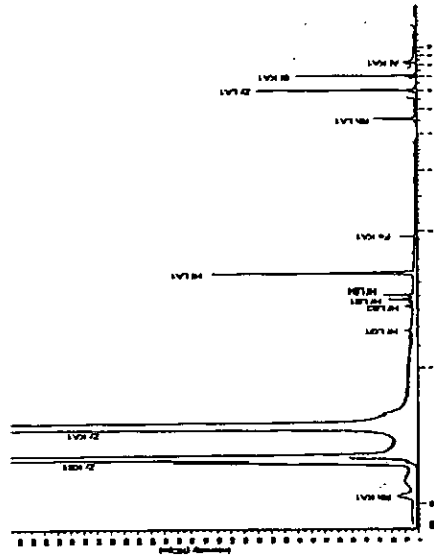
อัตราส่วน 85:15



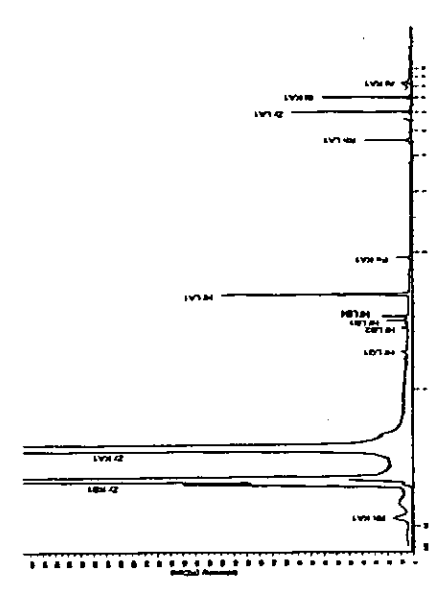
อัตราส่วน 80:20



อัตราส่วน 75:25



อัตราส่วน 70:30



อัตราส่วน 65:35

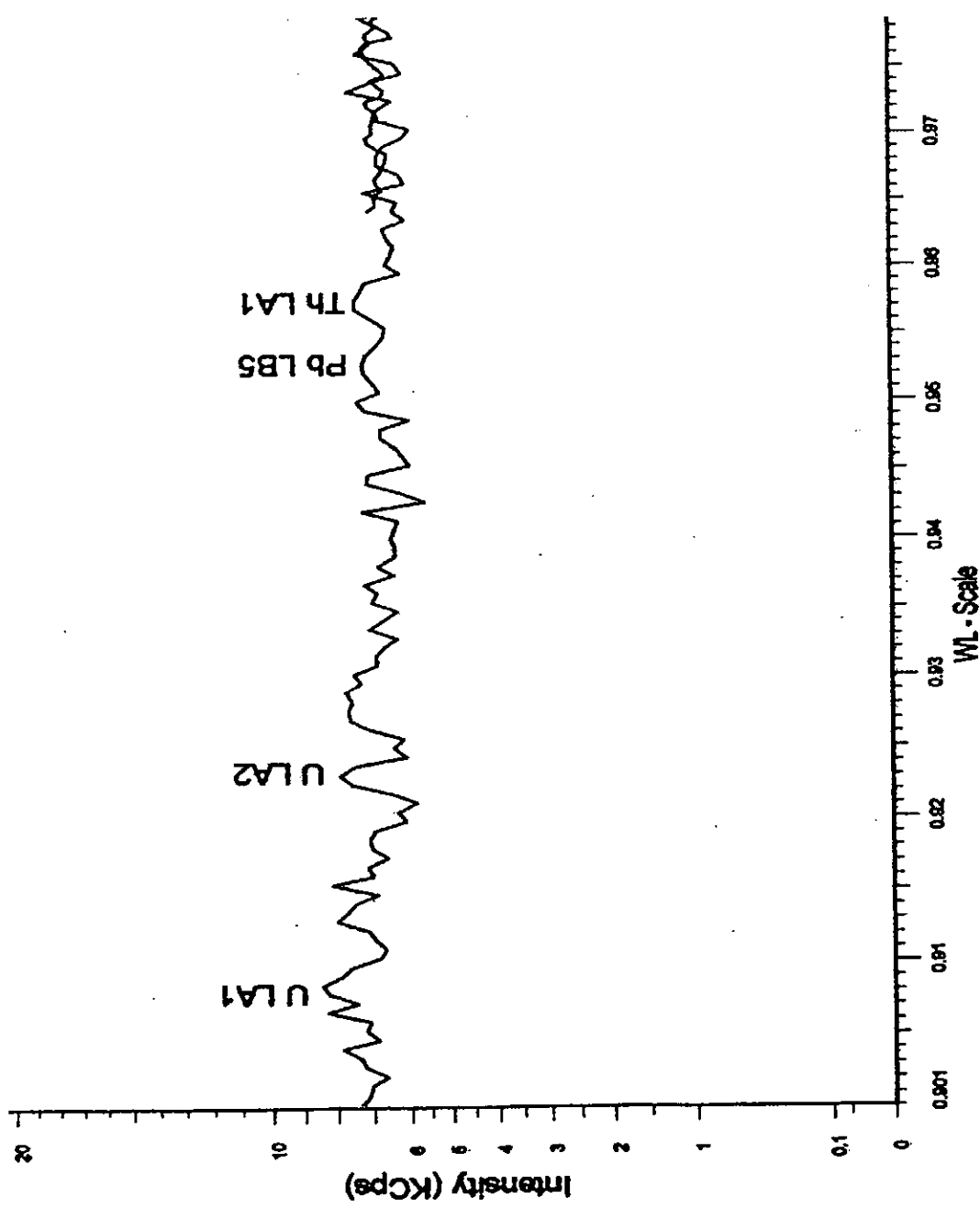
ภาพประกอบ 34 สเปกตรัมของการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเทอร์คอนดักทอริกเป็น 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35

ตาราง 12 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ เมื่อ  
 ป้อน  $\text{SiO}_2=32.63\%$  สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น  
 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์  
 ชั้นตัวอย่างด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS

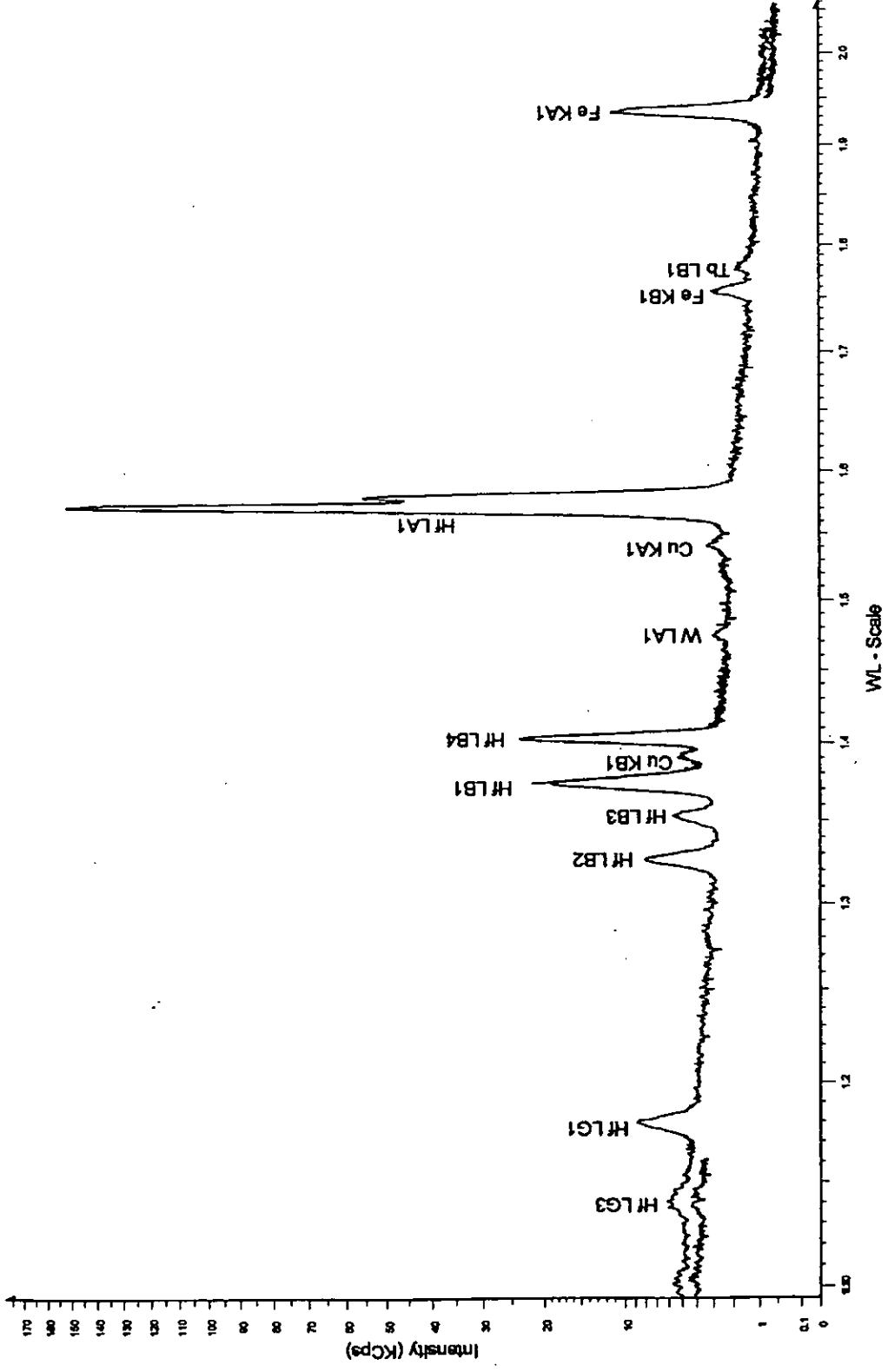
สารประกอบออกไซด์	โปรแกรม							
	Semiquant	ป้อน $\text{SiO}_2=32.63\%$						
	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)						
	95:5	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30	65:35
$\text{Na}_2\text{O}$	8770	8590	10900	4780	8380	4940	3730	2690
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4080	3960	5260	5270	5010	4010	3860	3330
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1280	1210	1820	1900	1800	1950	1960	2040
$\text{MoO}_3$	1790	1780	999	741	1290	660	365	453
$\text{MgO}$	712	694	329	613	557	458	281	254
$\text{K}_2\text{O}$	589	566	751	789	776	824	833	908
$\text{CaO}$	318	305	384	463	518	576	553	560
$\text{TiO}_2$	-	-	140	117	80.3	90.7	97.5	145
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	222	211	233	190	180	162	171	161
$\text{MnO}$	144	137	92.2	107	123	111	105	108
$\text{CuO}$	112	106	121	101	128	121	91.5	120
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	54.3	65.4	76.3	-	-	40.0	82.9	78.8
$\text{WO}_3$	490	457	355	287	238	192	189	188
$\text{PbO}$	87.0	81.5	-	61.0	-	-	72.2	134
$\text{ThO}_2$	123	115	136	-	94.5	83.6	88.6	-
$\text{UO}_2$	158	147	165	140	220	140	78.6	91.0

ตาราง 13 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ เมื่อ ป้อน  $\text{SiO}_2=32.86\%$  สำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนตอกรตบอริกเป็น 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 โดยเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ ชั้นตัวอย่างด้วยโปรแกรม Semiquant ในเครื่องวัด WDXRFS

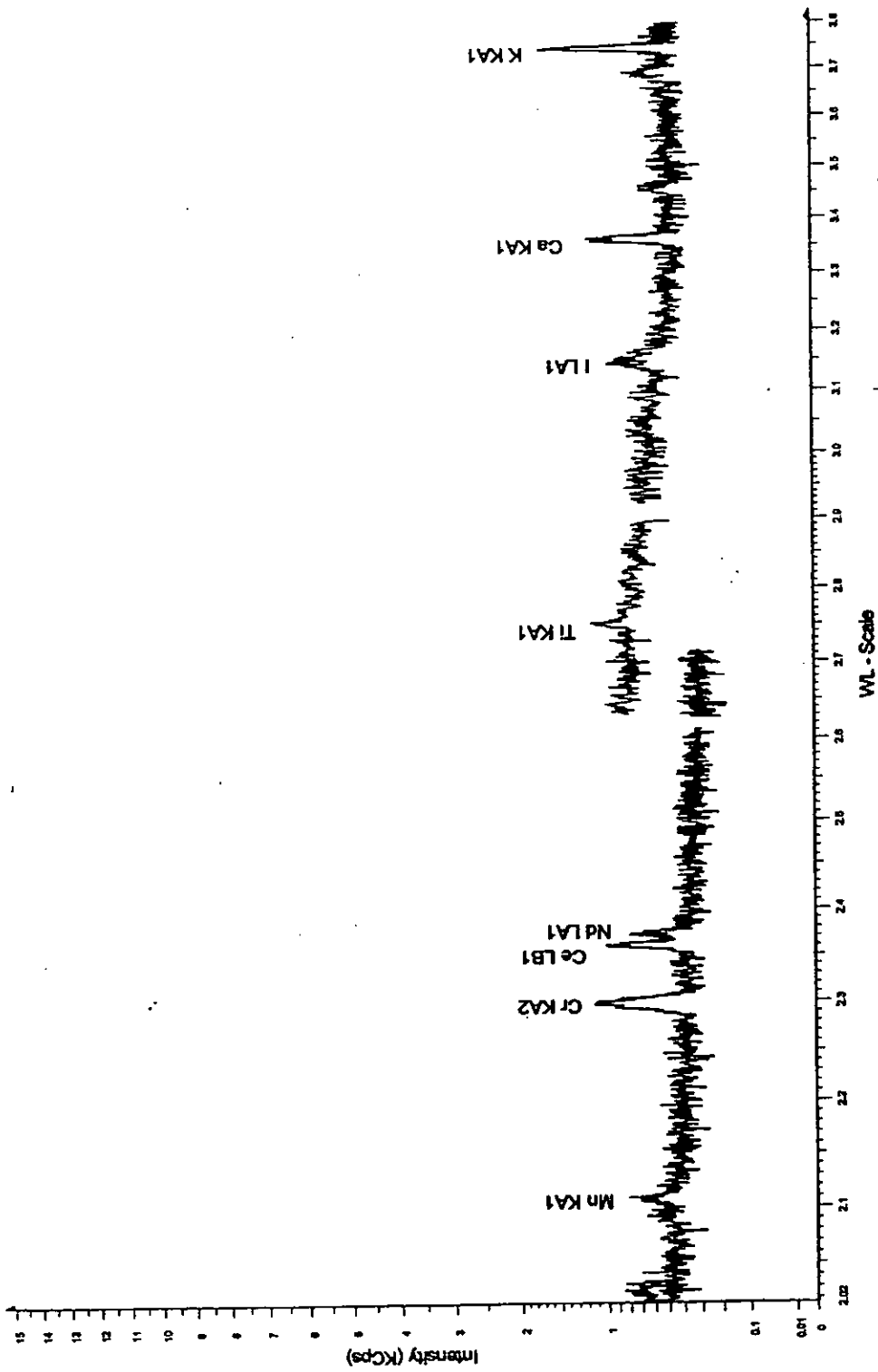
สารประกอบออกไซด์	โปรแกรม		ป้อน $\text{SiO}_2=32.86\%$					
	Semiquant	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)						
	ปริมาณความเข้มข้น (ppm)	95:5	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30
$\text{Na}_2\text{O}$	8770	8590	10800	4770	8370	4930	3730	2680
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4080	3960	525	5260	5000	4010	3860	3320
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1280	1210	1810	1900	1800	1940	1960	2030
$\text{MoO}_3$	1790	1780	1000	743	1290	657	364	452
$\text{MgO}$	712	693	329	612	556	457	281	254
$\text{K}_2\text{O}$	589	565	749	788	774	822	831	906
$\text{CaO}$	318	305	383	463	516	575	551	558
$\text{TiO}_2$	-	-	140	117	80.2	90.5	97.2	145
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	222	211	233	189	179	162	170	160
$\text{MnO}$	144	137	91.9	107	122	110	105	107
$\text{CuO}$	112	106	120	101	127	121	91.3	120
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	54.3	66.5	76.7	-	-	-	83.2	79.1
$\text{WO}_3$	490	-	354	-	237	191	189	187
$\text{PbO}$	87.0	81.2	-	60.8	-	-	72.0	133
$\text{ThO}_2$	123	114	135	-	94.1	83.3	88.2	-
$\text{UO}_2$	158	147	165	140	219	140	78.3	90.6



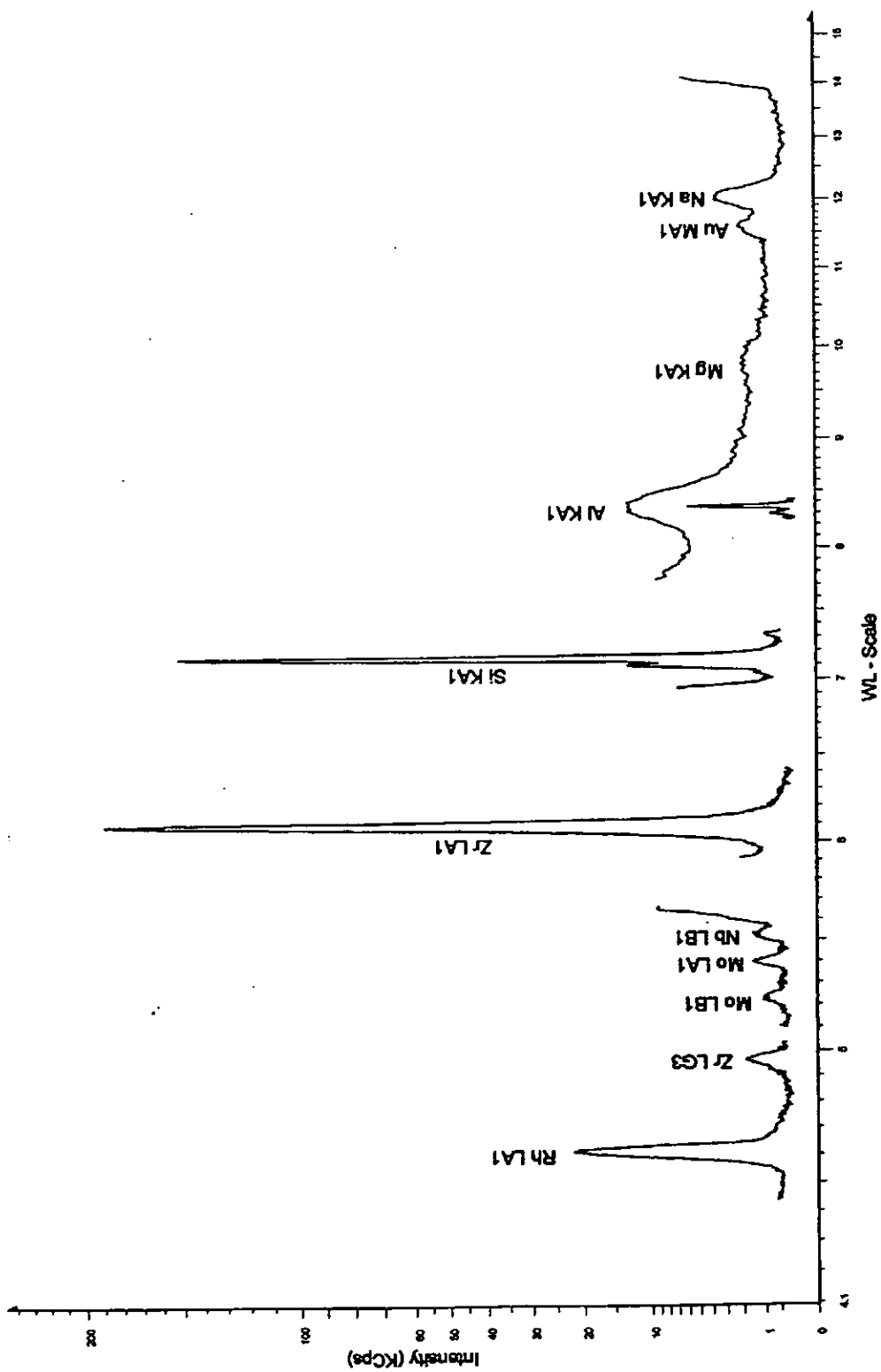
ภาพประกอบ 35 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ของ U, Pb และ Th ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเจือจางของเซอร์คอนต่อการตบอริก



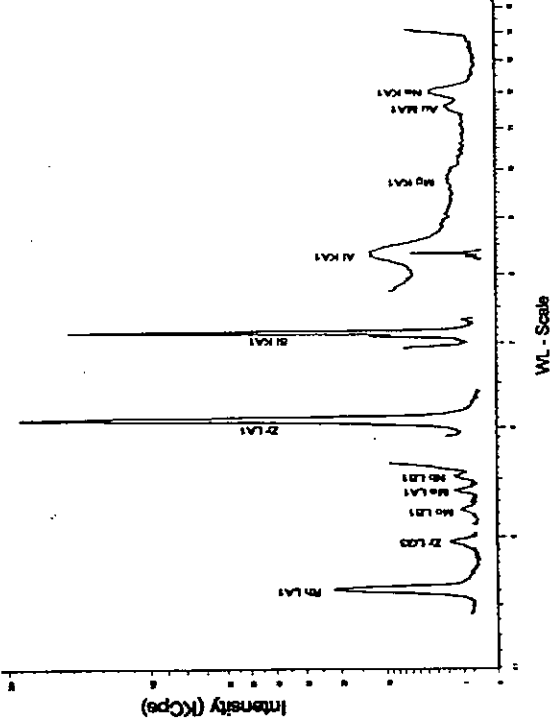
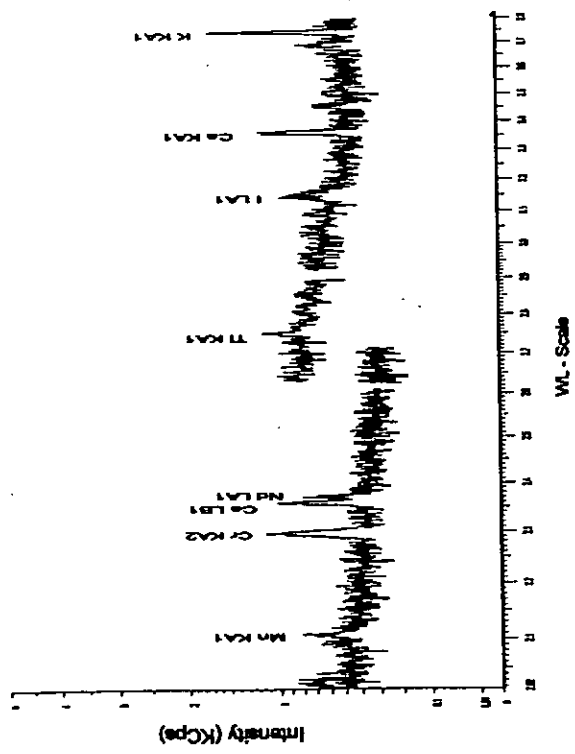
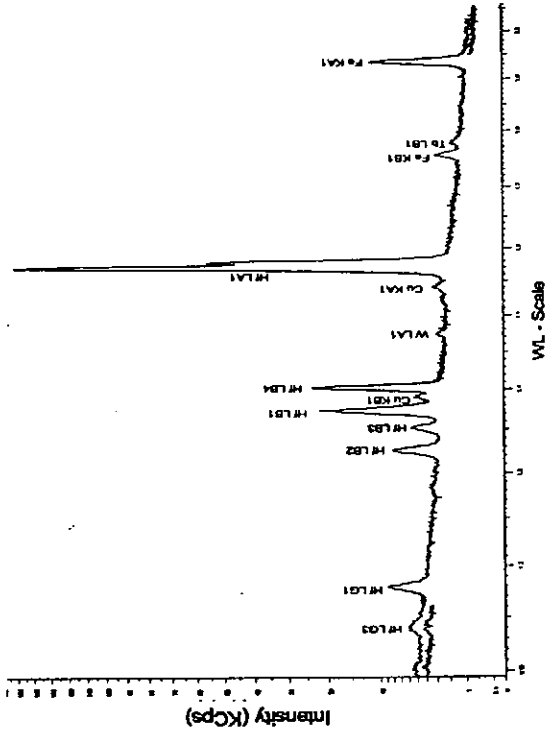
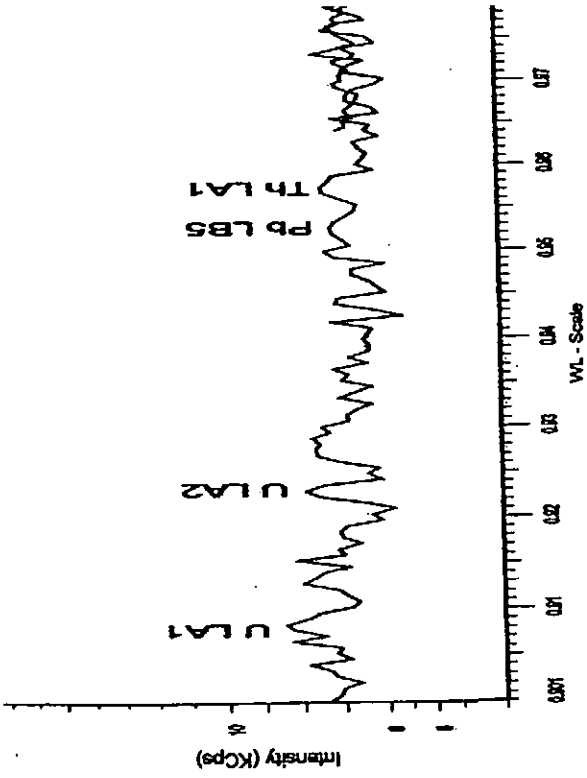
ภาพประกอบ 36 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ของ Hf, Cu, W, Fe, และ Tb ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเชิงอาจของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์



ภาพประกอบ 37 สเปกตรัมของการวิเคราะห์สเปกตรัมของ Mn, Cr, Ce, Nd, Ti, I, Ca และ K ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วากซ์ตันตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเชิงมวลของเซอร์คอนต่อกรดบอริก



ภาพประกอบ 38 สเปกตรัมของการร่วรังสีเอกซ์ของ Rh, Mo, Nb, Si, Al, Mg, Au และ Na ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วางจากชิ้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนเชิงองค์ประกอบอริก



ภาพประกอบ 39 เปรียบเทียบสเปกตรัมของการวางรังสีเอกซ์ของสารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดได้ที่มีอัตราส่วนเงาของเซอร์คอนต่อกราฟิก

## บทที่ 5

### สรุป อภิปราย และข้อเสนอแนะ

#### สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ในบทที่ 4 แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของสารยึดเหนี่ยวในชั้นตัวอย่างเซอริกอนแบบอัดเม็ดที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุด้วยการวัดการวาวรังสีเอกซ์รวมทั้งการใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเข้าไปสามารถสรุปได้ผลดังนี้

1. การหาปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานในชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอริกอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ดีและเหมาะสมโดยทั่วไปที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่างแบบอัดเม็ดระหว่างสารตัวอย่างกับสารยึดเหนี่ยวที่เป็นกรดบอริกให้ผลเป็นที่น่าพอใจ โดยการนำค่าความเข้มของการวาวรังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  จากการวัดด้วยเครื่อง WDXRF กับปริมาณร้อยละของสาร  $\text{SiO}_2$  ที่เพิ่มเข้าไปในสารตัวอย่างมาเขียนกราฟ ได้เส้นกราฟมีสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination :  $R^2$ ) เป็น 0.998 พบว่ามีปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ในชั้นตัวอย่างเซอริกอนเท่ากับ 32.63% โดยน้ำหนัก นับว่าให้ผลที่สอดคล้องเป็นอย่างดีกับที่คำนวณได้จากทฤษฎีที่พบว่าภายในแร่เซอริกอนจะประกอบด้วย  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 32.80% โดยน้ำหนัก ซึ่งแตกต่างกันเพียง 0.52% และพบว่าการหาปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานในชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอริกอนต่อกรดบอริกเป็น 65:35 ให้ผลการวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  เท่ากับ 32.86% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่มีร้อยละของเซอริกอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 และค่าที่คำนวณจากทฤษฎีด้วย และเส้นกราฟมีสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ( $R^2$ ) เป็น 0.989

2. การวิเคราะห์ส่วนประกอบหลักของเซอริกอนด้วยโปรแกรม Semiquant ในชั้นตัวอย่างที่มีเซอริกอนเจือจางพบว่าปริมาณของเซอริกโคเนียมเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลกระทบต่อการใช้ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่ได้ปริมาณลดลงคลาดเคลื่อนจากค่าที่ถูกต้อง โดยผลที่ได้นี้อาจเกิดขึ้นจากธาตุเซอริกโคเนียมดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่วาวจากซิลิกอนทำให้เกิดการวาวรังสีเอกซ์ของธาตุเซอริกโคเนียมเพิ่มเติมจากรังสีเอกซ์ที่วาวจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิจึงทำให้ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ลดลง นอกจากนี้ชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอริกอนต่อกรดบอริกเจือจางจะมีการกระเจิงแบบคอมปีตันมากขึ้นเพราะเนื้อสารตัวอย่างจะมีส่วนประกอบของกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) เพิ่มขึ้นโดยกรดบอริกประกอบด้วยธาตุเบาจึงทำให้เกิดการกระเจิงของคอมปีตันมากขึ้นมีผลให้การวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ลดลงจากค่าที่ถูกต้องได้ และนอกจากนี้สารตัวอย่างที่เป็นธาตุหลักและธาตุรองมักจะได้รับผลกระทบของเนื้อสารมากกว่าธาตุปริมาณน้อยๆ เนื่องจากการเตรียมชั้นตัวอย่างไม่เป็นเอกพันธ์ ขนาดของอนุภาคไม่เท่ากัน ผิวหน้าของชั้นตัวอย่างไม่เรียบพอ ดังนั้นจากการวิจัยในครั้งนี้นับว่าในการเตรียมสารตัวอย่าง

แบบอัดเม็ดและวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant ผลการวิเคราะห์จะมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือ จะต้องม้อัตราส่วนร้อยละของสารตัวอย่างต่อสารยึดเหนี่ยวไม่น้อยกว่า 90:10

3. การหาปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานที่อัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 แสดงให้เห็นว่าภายในเซอร์คอนจะประกอบด้วย  $\text{SiO}_2$  32.63% โดยน้ำหนัก เพราะฉะนั้นไม่ว่าชั้นตัวอย่างที่ใช้จะมีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็นเท่าไรก็ตาม เมื่อวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ก็ควรได้ปริมาณเท่ากันทุก ๆ อัตราส่วน แต่ในการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant เมื่อขึ้นตัวอย่างมีสารตัวอย่างที่เจือจางลงผลการวิเคราะห์มีความผิดพลาดเนื่องจากเกิดผลกระทบของเนื้อสาร ดังนั้นจึงนำข้อมูลปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ที่หาได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน ป้อนเข้าไปในโปรแกรม Semiquant ในชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนต่างๆ ตามตาราง 2 และตาราง 7 พบว่าให้ผลการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้องแม่นยำน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้นสำหรับชั้นตัวอย่างที่มีอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกเป็น 95:5 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30 และ 65:35 ซึ่งพิจารณาจากปริมาณของเซอร์โคเนียรวมกับฮาฟเนียจะต้องมีค่าเท่ากับ 67.20% โดยน้ำหนัก โดยปริมาณของฮาฟเนียจะต้องมีค่าเท่ากับ 1-4% ดังนั้นในกรณีที่มีสารตัวอย่างปริมาณน้อย ในการเตรียมสารตัวอย่างแบบอัดเม็ดแล้วสามารถวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบออกไซด์ให้มีค่าถูกต้องแม่นยำโดยใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน  $\text{SiO}_2$  ร่วมเข้าไปในการวิเคราะห์ ซึ่งพบว่าอัตราส่วนของสารตัวอย่างต่อกรดบอริกต้องไม่น้อยกว่า 65:35 โดยต้องมีการป้อนปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  ซึ่งเป็นค่าปริมาณที่ถูกต้องเข้าไปในโปรแกรมการวิเคราะห์เพื่อให้ได้ค่าปริมาณของเซอร์โคเนียและฮาฟเนียที่มีค่าถูกต้องแม่นยำมากยิ่งขึ้น ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าอัตราส่วนร้อยละของเซอร์คอนต่อกรดบอริกที่ให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือต้องไม่ต่ำกว่า 90:10 แต่ถ้าทราบปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ที่ถูกต้องแน่นอนก็อาจจะนำค่าปริมาณ  $\text{SiO}_2$  เป็นข้อมูลป้อนเข้าไปในการคำนวณก็พบว่าอัตราส่วนที่ไม่น้อยกว่า 65:35 ก็สามารถให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือได้

4. จากการวิเคราะห์แร่เซอร์คอนด้วยโปรแกรม Semiquant และวิธีการป้อนข้อมูลที่ได้จากวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานในโปรแกรม Semiquant พบว่านอกจากจะวิเคราะห์ได้  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  แล้วสามารถวิเคราะห์สารประกอบเจือปนที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ด้วยและผลรวมของสารประกอบทั้งหมดต้องได้ 100% โดยแตกต่างจากปริมาณที่แสดงจากทฤษฎีที่มีเพียง 3 สารประกอบหลักคือ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  และ  $\text{HfO}_2$  ที่คิดเป็น 100% ซึ่งเป็นข้อมูลที่ไม่ละเอียดเหมือนการวิเคราะห์ด้วยวิธี WDXRF นี้จึงทำให้ค่าที่ได้แตกต่างกัน สารประกอบเจือปนของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ที่พบคือ  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  และ  $\text{PbO}$  ซึ่ง  $\text{ThO}_2$  และ  $\text{UO}_2$  เป็นสารประกอบที่เจือปนอยู่ในแร่เซอร์คอนเสมอ ส่วนสารประกอบเจือปนอื่นๆ อาจจะเป็นสารที่พบในแร่เซอร์คอนด้วยแต่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องมือชนิดอื่น เพราะมีปริมาณน้อยจึงไม่มีการกล่าวถึง สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Semiquant นี้ได้มี การศึกษาความน่าเชื่อถือจากงานวิจัยของรองศาสตราจารย์อรุณี อินทศร เรื่องการศึกษาผลกระทบของเนื้อสารในตะกั่วที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวางรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม Semiquant ให้ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบออกไซด์

ของธาตุหลัก ธาตุรอง และธาตุปริมาณน้อยๆ มีความถูกต้องน่าเชื่อถือสำหรับชิ้นตัวอย่างที่มีการผสมระหว่างสารตัวอย่างกับกรดบอริกในอัตราส่วนสารตัวอย่างต่อกรดบอริกเป็น 95:5 สำหรับการวิจัยนี้พบว่าการวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ด้วยโปรแกรม Semiquant ให้ปริมาณที่มีค่าถูกต้องแม่นยำน่าเชื่อถือระดับหนึ่งสำหรับธาตุที่สามารถวิเคราะห์ได้จากเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ดีมีการกระเจิงคอปมันตันที่ต่ำและไม่มีการรบกวนจากเส้นรังสีเอกซ์ข้างเคียง โดยปริมาณสารประกอบของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ ที่วิเคราะห์ได้สำหรับอัตราส่วนที่เจือจางลงของแร่เซอร์คอนนี้ควรมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วน 95:5 จึงจะมีความถูกต้องแม่นยำน่าเชื่อถือ แต่จากผลการวิเคราะห์ในตาราง 10 ตาราง 12 และตาราง 13 พบว่าอัตราส่วนที่มีเซอร์คอนเจือจางลงเมื่อวิเคราะห์โดยโปรแกรม Semiquant และวิธีการป้อนข้อมูลที่ถูกต้องของ  $\text{SiO}_2$  เข้าไปในการคำนวณพบว่าปริมาณของสารประกอบออกไซด์จะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปจากอัตราส่วน 95:5 ดังนั้นแสดงว่าอัตราส่วนที่มีสารตัวอย่างเจือจางลงเหมาะสำหรับใช้วิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุหลักแต่ไม่เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบของธาตุรองและธาตุปริมาณน้อยๆ แต่ยังสามารถวิเคราะห์หาส่วนประกอบของสารตัวอย่างได้

## อภิปรายผลการทดลอง

จากการหาปริมาณของสารประกอบออกไซด์ของธาตุหลัก ธาตุรอง และธาตุปริมาณน้อยๆ โดยการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ และเชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐาน ค่าปริมาณของสารประกอบที่ได้มีความผิดพลาดสาเหตุมาจาก

1. ในกรณีสารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์มีปริมาณน้อยโดยทั่วไปจะใช้วิธีหลอมเป็นแก้วเพราะใช้ในปริมาณน้อยและช่วยลดผลกระทบของเนื้อสารได้ส่วนหนึ่ง แต่เนื่องจากเซอร์คอนเป็นสารตัวอย่างที่มีจุดหลอมเหลวสูงไม่สามารถหลอมได้ด้วยเครื่องมือที่มีในภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ จึงใช้วิธีการอัดเม็ด โดยหาอัตราส่วนระหว่างเซอร์คอนกับกรดบอริกที่ให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องน่าเชื่อถือเหมือนกับอัตราส่วนที่ใช้ทั่วไป โดยต้องทราบค่าของ  $\text{SiO}_2$  ที่ถูกต้องและนำไปป้อนเข้าเพื่อคำนวณหาปริมาณของสารประกอบของเซอร์คอน เนื่องจากสารตัวอย่างเซอร์คอนส่วนมากประกอบด้วย  $\text{SiO}_2$  และปริมาณของการวิเคราะห์  $\text{SiO}_2$  มักจะได้รับผลกระทบได้ง่ายขึ้นกับลักษณะของเนื้อสารตัวอย่างนั้น ดังนั้นจึงควรใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐานหา ค่า  $\text{SiO}_2$  ที่ถูกต้องก่อน

2. วิธีการวัดเชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเหมาะสำหรับการวัดสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวมากกว่าของแข็งหรือผงเพราะในการเตรียมสารตัวอย่างจะต้องให้สารตัวอย่างแต่ละชิ้นอยู่ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน ดังนั้นในการใช้วิธีการเพิ่มสารมาตรฐานนับว่าการเตรียมค่อนข้างยากเพราะอาจจะเกิดการสูญหายหรือเกิดการปนเปื้อนจากสิ่งแวดล้อมได้ขณะที่ทำการกะเทาะชิ้นตัวอย่างออกมาเพื่อเพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  เข้าไป

3. ในการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์การวางรังสีเอกซ์ในเชิงปริมาณผลที่ได้มีความถูกต้องแม่นยำอยู่ในระดับ 5%-15% relative สำหรับธาตุหลักในสารตัวอย่างเนื่องจากไม่มีการแก้ไขผลกระทบของเนื้อสาร และผลรวมของปริมาณสารประกอบทั้งหมดต้องมีค่าเป็น 100% ซึ่งเป็นผลรวมของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในชิ้นตัวอย่าง จึงทำให้ผลการวิเคราะห์ปริมาณของ  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  มีค่าแตกต่างไปจากค่าที่คำนวณจากทฤษฎีของเซอร์คอนที่แสดงผลเป็นสารประกอบเป็น 2 ชนิดนี้คิดเป็น 100% แต่ในความเป็นจริงนอกจาก  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  แร่เซอร์คอนยังมีสารประกอบเจือปนอื่นๆ อีกด้วย

4. สารยึดเหนี่ยวที่ผสมเข้าไปอาจจะไปลดส่วนประกอบรองของสารตัวอย่างให้น้อยลงจนมีค่าต่ำกว่าขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด (Lower Limit of Detection : LLD) โดยขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัดนี้เป็นการแสดงผลของปริมาณต่ำสุดของสารประกอบที่วัดได้

5. ในการนำข้อมูลความเข้มการวางรังสีเอกซ์ของ  $\text{SiO}_2$  มาเขียนกราฟให้ได้ผลออกมา มีความถูกต้องแม่นยำสูงต้องใช้ข้อมูลที่มากเพียงพอเพราะข้อมูลยิ่งมากความถูกต้องก็จะน่าเชื่อถือมากขึ้น แต่ในการทดลองมีข้อจำกัดเพราะในการเพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  ในถ้วยอลูมิเนียมไม่สามารถเพิ่มสารได้มากกว่านี้เนื่องจากถ้วยอลูมิเนียมมีปริมาตรจำกัด

6. การกระเจิงของคอมปัดตันที่เกิดขึ้นไม่เท่ากันในแต่ละอัตราส่วนคือชิ้นตัวอย่างที่ประกอบด้วยเซอร์คอนมากจะเกิดการกระเจิงแบบคอมปัดตันน้อยเพราะเซอร์คอนมีส่วนประกอบหลักเป็นธาตุหนักแต่ในกรณีที่ชิ้นตัวอย่างมีสารยึดเหนี่ยวมากจะเกิดการกระเจิงแบบคอมปัดตันมากเพราะสารยึดเหนี่ยวมีส่วนประกอบของธาตุเบาส่งผลให้การวิเคราะห์ชิ้นตัวอย่างที่มีสารตัวอย่างเจือจางให้ผลที่มีความถูกต้องน้อยลง

## ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาสัดส่วนของสารยึดเหนี่ยวในชิ้นตัวอย่างเซอร์คอนแบบอัดเม็ดที่มีผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวัดการวางรังสีเอกซ์มีข้อเสนอแนะดังนี้

1. การเตรียมสารตัวอย่างเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากคือการชั่งมวลจะต้องให้ความถูกต้องที่สุด การบดควรให้มีขนาดเล็กเพียงพอและมีขนาดเท่ากัน การผสมสารตัวอย่างต้องเป็นเนื้อเดียวกัน และการอัดเม็ดต้องให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างเรียบที่สุด เพราะสิ่งเหล่านี้จะส่งผลต่อการวิเคราะห์ปริมาณธาตุเป็นอย่างมาก

2. สารตัวอย่างที่สามารถหลอมเป็นแก้วได้ควรจะใช้วิธีการหลอมเป็นแก้วโดยพิจารณาก่อนว่าสารตัวอย่างนั้นสามารถหลอมได้ง่ายกับเครื่องมือที่มีอยู่ หลอมแล้วไม่เป็นริ้วรอย ไม่มีเนื้อสารตกค้างกับภาชนะที่ใช้หลอม และไม่แตกร้าวง่าย เพราะการหลอมเป็นแก้วทำให้ลดผลกระทบของเนื้อสารได้ส่วนหนึ่งทำให้ผลการวิเคราะห์จะมีความถูกต้องแม่นยำน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น

3. การเตรียมสารตัวอย่างในขั้นตอนการเพิ่มสาร  $\text{SiO}_2$  ซึ่งจะต้องนำสารตัวอย่างเดิมมากะเทาะออก จะต้องทำด้วยความระมัดระวังไม่ให้อาหารตัวอย่างมีการสูญหายหรือมีการปนเปื้อนจากสิ่งแวดล้อม ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธีการเพิ่มสารมาตรฐานเป็นวิธีที่เหมาะสมกับสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวมากกว่าสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือผง เพราะในขั้นตอนการเพิ่มสารสามารถทำได้ง่ายกว่าทำให้เกิดการปนเปื้อนหรือสูญหายได้น้อยกว่าสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือผง ทำให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำเชื่อถือมากยิ่งขึ้น

4. ก่อนเตรียมชิ้นตัวอย่างควรทำความสะอาดสารตัวอย่างจำพวกแร่ที่นำมาจากดินหรือสารตัวอย่างที่สามารถล้างทำความสะอาดได้เพื่อลดสิ่งปนเปื้อนที่ติดมากับตัวอย่าง

5. ในกรณีที่มีสารตัวอย่างปริมาณน้อยและไม่สามารถใช้วิธีหลอมเป็นแก้วได้ อาจเตรียมชิ้นตัวอย่างแบบอัตราส่วนไม่น้อยกว่า 90:10 แต่ถ้าทราบปริมาณ  $\text{SiO}_2$  ในสารตัวอย่างซึ่งส่วนมากสารตัวอย่างโดยทั่วๆ ไปมักมี  $\text{SiO}_2$  ประกอบอยู่ก็อาจจะเตรียมชิ้นตัวอย่างแบบอัตราส่วนที่ไม่น้อยกว่า 65:35 โดยป้อนข้อมูลปริมาณ  $\text{SiO}_2$  เข้าไปในการวิเคราะห์

บรรณานุกรม

## บรรณานุกรม

- กัลยา วาณิชยัญญา. (2544). *การวิเคราะห์สถิติ:สถิติเพื่อการตัดสินใจ*. พิมพ์ครั้งที่ 5. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. (2525). *สารานุกรมธาตุ (Encyclopedia of the Elements)*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์.
- แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2534). *พริ้นซิเพิล แอนด์ เทคนิก ออฟ อินสตรูเมนทอลส์ อนาไลซิส (Principle and Techniques of Instrumental Analysis)*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วัชรพงษ์ สังข์หิรัญ. (2545). *การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างทางด้านธรณีวิทยาโดยวิธีการวัดสเปกตรัมของการร้าวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น*. ปริญญาโท กศ.ม. กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. ถ่ายเอกสาร.
- วีไลลักษณ์ ตั้งเจริญ. (2539). *วิทยาแร่*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สถาบันราชภัฏจันทรเกษม.
- สมศักดิ์ แสงศิลา. (2539). *การวิเคราะห์ธาตุหลักและธาตุปริมาณน้อยในหินซิลิเกตโดยวิธีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์*. กรุงเทพฯ: กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม.
- เสมา สอนประสม (2533). *การหาปริมาณกำมะถันในถ่านหินลิกไนต์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์*. กรุงเทพฯ: ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อรุณีย์ อินทรศร. (2546). *การศึกษาผลกระทบของเนื้อสารในตะกอนที่มีต่อการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยการวัดการร้าวรังสีเอกซ์*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
- อัญชลี สุทธิประการ. (2534). *แร่ในดิน*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาปฐพีวิทยา มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Batley, M.H. and Pring, A. (1998). *Mineralogy for Students*. England: John Wiley & Sons.
- Buhrke, E. (1998). *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis*. Canada : John Wiley & Sons.
- Bryant,C. (1960). *Statistic Analysis*. U.S.A.: McGraw-Hill Book Company.
- Gambogi, Joseph. (1996). *Zirconium and Hafnium*. (Online). Available: U.S. Geological Survey-Minerals Information. June 10,2003.

- Gunzler, Helmut and Williams, Alex. (2001). *Handbook of Analytical Techniques*. Germany : John Wiley & Sons.
- Haken, Hermann and Wolf, Hans Christoph. (1993). *The Physics of Atoms and Quanta*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Khazanie, Remakant. (1996). *Statistics in a World of Applications*. New York: HarperCollins College Publishers.
- Quisefit, J.P. and others. (1994). *Quantitative Analyses of Aerosol Filters by Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry from Bulk Reference Sample*. (23) : 59-64.
- Read, H.H. (1947). *Elements of Mineralogy*. London : THOMAS MURBY & CO.
- Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Karlsruhe: Bruker Analytical X-Ray Systems.
- Sulkowski, M. and Hirner, A.V. (1996). "Determination of Trace Element in Small Amounts of Specimen on Filter Material by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry," *X-Ray Spectrometry*. (25) : 83-88.
- Swamy, K., Kaliaperumal, R. & Swaminathan, G.S. (1994). "Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Techniques for Determining Elements in Weld Fumes," *X-Ray Spectrometry*. (23) : 71-74.
- Whiston, C. (1991). *X-Ray Methods Analytical Chemistry by Open Learning*. London: ACOL.
- Willis, J.P. (2002). *Course on Theory and Practice of XRF Spectrometry*. London, Ontario : University of Western Ontario Departments of Earth Sciences Publishing.
- Zararsiz, A. and others. (2000). *Determination of Thorium in Solution by Using Standard Addition Method of X-Ray Spectrometry*. p. 481-485.

ประวัติย่อผู้วิจัย

## ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ นางสาวสุนันท์ ชื่อสกุล ทวีตา  
 เกิดวันที่ 3 เดือน พฤศจิกายน พุทธศักราช 2516  
 สถานที่เกิด อำเภอเมือง จังหวัดพัทลุง  
 สถานที่อยู่ปัจจุบัน 8 ม.16 ต.ควนมะพร้าว อ.เมือง จ.พัทลุง 93000  
 ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2535 มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนพัทลุงพิทยาคม จังหวัดพัทลุง  
 พ.ศ. 2539 วท.บ. วิทยาศาสตร์ (ศึกษาศาสตร์) จากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 วิทยาเขตปัตตานี  
 พ.ศ. 2547 กศ.ม. (สาขาวิชาฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ