

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างทางด้านธรณีวิทยา
โดยวิธีการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น

ปริญญานิพนธ์
ของ
วัชรพงษ์ สังข์ศิริณู

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต วิชาเอกฟิสิกส์
พฤษภาคม 2545
ลิขสิทธิ์เป็นของ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างทางด้านธรณีวิทยา
โดยวิธีการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น

บทคัดย่อ
ของ
วัชรพงษ์ สังข์ศิริณู

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต วิชาเอกฟิสิกส์
พฤษภาคม 2545

h 149546

วัชรพงษ์ สังข์ศิริ. (2545). การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่าง ทางด้านธรณีวิทยาโดยวิธีการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น. ปรินซ์นิพนธ์ กศ.ม. (ฟิสิกส์). กรุงเทพฯ : บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. คณะกรรมการควบคุม: รองศาสตราจารย์อรุณีย์ อินทพร , อาจารย์มาโนชญ์ เสงี่ยมวัฒนะ.

ได้ศึกษาเทคนิคและสร้างฐานข้อมูลในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างดินด้วยเครื่องวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น โดยมีการแก้ไขผลกระทบของเนื้อสารในสารตัวอย่าง พร้อมทั้งปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ เพื่อให้ผลการวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำ โดยได้ทำการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของฐานข้อมูลที่ได้ด้วยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ที่วิเคราะห์จากภาควิชาธรณีวิทยา มหาวิทยาลัยนิวเซาท์เวลส์ ประเทศออสเตรเลีย กับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยฐานข้อมูลนี้ รวมทั้งการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 และ GXR-6 ที่นำมาใช้ในการสร้างฐานข้อมูลในครั้งนี้ด้วย และได้แสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์เชิงปริมาณของ MD-1 ได้รับการปรับปรุงให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่แม่นยำดีกว่าการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณด้วย

QUANTITATIVE ANALYSIS OF TRACE ELEMENT IN GEOLOGICAL MATERIALS BY
WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

AN ABSTRACT
BY
WATCHARAPONG SUNGHIRUN

Presented in partial fulfillment of the requirements
for the Master of Education degree in Physics
at Srinakharinwirot University
May 2002

Watcharapong Sunghirun. (2002). *Quantitative Analysis of Trace Element in Geological Materials by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. Master thesis, M.Ed. (Physics). Bangkok : Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Assoc.Prof. Arunee Intasorn, Manoch Hengwattana.

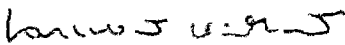
Quantitative analysis of trace elements in soil was studied by using wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry. In order to obtain the good accuracy of the analysis, matrix effect correction and all relevant parameters were taken into account, and then the database for quantitative analysis is provided. The reliability of this database was tested by making the analyses of both certified soil (MD-1) from Department of Geology, University of New South Wales, Australia and some international standard reference materials GXR-1, GXR-2, GXR-3, GXR-4, GXR-5 and GXR-6. Furthermore the semi-quantitative analysis of trace elements in MD-1 was done. The results revealed that the database for quantitative analysis is improved to give much more accurate analysis than that of the semi-quantitative analysis does.

ปริญญานิพนธ์
เรื่อง

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างทางด้านธรณีวิทยา
โดยวิธีการวัดสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น

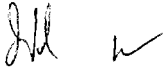
ของ
นายวัชรพงษ์ สังข์ศิริญ

ได้รับอนุมัติจากบัณฑิตวิทยาลัยให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาการศึกษามหาบัณฑิต วิชาเอกฟิสิกส์
ของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. นภาพร หะวานนท์)
วันที่ ..10.. เดือน ..กุมภาพันธ์.. พ.ศ. ..2543..

คณะกรรมการสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธาน
(รองศาสตราจารย์ อรุณย์ อินทศร)

.....กรรมการ
(อาจารย์ มาโนชญ์ เสงี่ยมนะ)

.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศิริกุล รัตนธรรมพันธ์)

.....กรรมการที่แต่งตั้งเพิ่มเติม
(อาจารย์ ดร. พงษ์แก้ว อุดมสมุทรศิริญ)

ประกาศคุณูปการ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ อรุณีย์ อินทสร ประธานควบคุมปริญญานิพนธ์ และอาจารย์มาโนชญ์ เสงี่ยมนะ กรรมการควบคุมปริญญานิพนธ์ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษา และตรวจแก้ไขตลอดจนช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศิริกุล รัตนธรรมพันธ์ และอาจารย์ ดร.พงษ์แก้ว อุดมสมุทรศิริชัย ที่ได้ร่วมเป็นกรรมการสอบปากเปล่าปริญญานิพนธ์และกรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ที่ทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ นิรมล ปิตะนีละผลิน ตลอดจนคณาจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษา ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และให้ความเมตตาแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ คุณสมศักดิ์ แสงศิลา เจ้าหน้าที่กองการวิเคราะห์ กรมทรัพยากรธรณีวิทยา กระทรวงอุตสาหกรรม ที่ได้อนุเคราะห์เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพร้อมให้คำปรึกษาในด้านการใช้เครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ นิสิตปริญญาโท วิชาเอกฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอโน้มรำลึกถึงพระคุณของบิดา มารดา และทุกๆ คนในครอบครัว ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนในการศึกษาแก่ข้าพเจ้า จนสามารถทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

วัชรพงษ์ สังข์ศิริชัย

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง.....	1
จุดมุ่งหมายของงานวิจัย.....	3
ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
ความสำคัญของงานวิจัย.....	4
2 ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
ทฤษฎี.....	5
เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3 วัตถุประสงค์และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	35
วัตถุประสงค์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	35
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	36
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล.....	38
5 สรุปอภิปรายและข้อเสนอแนะ.....	69
สรุปผลการทดลอง.....	69
อภิปรายผลการทดลอง.....	70
ข้อเสนอแนะ.....	71
บรรณานุกรม.....	72
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	75

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 ค่าฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้นสเปกตรัม K และ L ของธาตุที่เลขอะตอมต่างๆ.....	15
2 เส้นสเปกตรัมของโรเดียมที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุที่เลขอะตอมต่างๆ.....	23
3 ชนิดของผลึกที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ.....	25
4 การวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับค่าที่ได้รับการรับ รอง.....	50
5 การวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากการใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่ง ปริมาณกับค่าที่ได้รับการรับรอง.....	53
6 ผลการวิเคราะห์หาความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ทั้งหมด 5 ตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ จากการใช้ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับค่าที่ได้รับการรับรอง.....	62
7 ผลการวิเคราะห์หาความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ทั้งหมด 5 ตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ จากการใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณกับค่าที่ได้รับการรับรอง.....	63

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 แบบจำลองอะตอม.....	5
2 เส้นรังสีเอกซ์ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน.....	7
3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาจาก เป้าแอโนด.....	8
4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล กับพลังงานหรือ ความยาวคลื่นของโฟตอนที่เข้าชน.....	10
5 การกระเจิงแบบยืดหยุ่นของรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ	11
6 การกระเจิงแบบคอมป์ตัน.....	12
7 การเกิดปรากฏการณ์โอเฮอร์ในธาตุแมกนีเซียม.....	14
8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเลขอะตอมกับฟลักออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้น สเปกตรัม K และ L	15
9 การเลี้ยวเบนของเส้นรังสีเอกซ์เมื่อผ่านเข้าไปยังชั้นผลึก ตามกฎของแบรกก์.....	16
10 การเลี้ยวเบนในมุมที่ต่างกันของรังสีที่มีความยาวคลื่นเท่ากัน ทำให้เกิดอันดับ ของการแทรกสอดที่ 1 และ 2	17
11 ระบบวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน.....	18
12 ชุดอุปกรณ์เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่นที่ใช้ใน งานวิจัย.....	20
13 หลอดรังสีเอกซ์ชนิดหน้าต่างด้านข้าง.....	21
14 หลอดรังสีเอกซ์ชนิดหน้าต่างด้านปลาย.....	22
15 ลักษณะภายในของเครื่องนับเชิงสัดส่วน.....	27
16 ลักษณะภายในของเครื่องนับแบบประกายแสง.....	28
17 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ วานาเดียม	40
18 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ โครเมียม.....	40
19 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ โคบอลต์.....	41
20 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ นิกเกิล.....	41

บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
21 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ ทองแดง.....	42
22 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ สังกะสี.....	42
23 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ แกลเลียม.....	43
24 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ อาร์เซนิก.....	43
25 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ รูบิเดียม.....	44
26 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ สตรอนเทียม.....	44
27 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ ยิทเทรียม.....	45
28 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ เซอร์โคเนียม.....	45
29 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ นีโอเบียม.....	46
30 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ โมลิบดีนัม	46
31 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ แวนาเดียม.....	47
32 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ แบเลียม.....	47
33 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ ซีเรียม.....	48
34 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับสำหรับธาตุ ตะกั่ว.....	48

บัญชีภาพประกอบ(ต่อ)[illegible]

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

การเปลี่ยนแปลงทางด้านกายภาพของโลก ส่งผลต่อสิ่งมีชีวิตที่เกิดขึ้น ดำรงอยู่และที่สูญพันธุ์ไปแล้วจากโลก การที่มนุษย์ในยุคปัจจุบันสามารถทราบข้อมูลต่างๆ ที่เกิดขึ้นในอดีตที่ผ่านมาได้ ส่วนหนึ่งก็มาจากการสำรวจและศึกษาของนักธรณีวิทยาที่สามารถทราบได้จากการวิเคราะห์ หิน ดินและแร่ธาตุต่างๆ ที่มีอยู่บนโลก ดังนั้น การวิเคราะห์หาส่วนประกอบทางเคมีของ หิน ดิน และแร่ต่างๆ จึงมีความสำคัญมากต่องานการค้นคว้าทางธรณีวิทยา เพราะผลจากการวิเคราะห์ธาตุเหล่านี้ จะช่วยให้นักธรณีวิทยา นักสำรวจ นักวิทยาศาสตร์ ตลอดจนผู้ที่สนใจศึกษาทางด้านนี้ สามารถนำข้อมูลที่ได้ไปใช้ประโยชน์ตามวัตถุประสงค์ต่างๆ¹ เช่น ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของหิน ดิน แร่ ชนิดต่างๆ เพื่อเป็นการแยกชนิดของสิ่งเหล่านี้ ทำให้ทราบถึงคุณค่าของหิน ดิน แร่ แต่ละชนิดเพื่อจะได้นำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ต่อไป หรือใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของหินแต่ละชนิด ซึ่งข้อมูลนี้จะนำไปสู่การทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของโลก พอที่จะเป็นข้อมูลในการอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นมาแล้วในอดีตได้ นอกจากนี้แล้วยังทำให้ทราบถึงการเกิด และแหล่งกำเนิดของหิน ดิน แร่ เหล่านี้ เพื่อที่จะศึกษาหาแหล่งแร่ต่างๆ ต่อไปได้เช่นกัน

ผู้วิจัยมีความประสงค์ที่จะศึกษาวิธีการวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่างทางด้านธรณีวิทยา โดยทั่วไปในส่วนของวิธีการวิเคราะห์หิน ดิน และแร่ต่างๆ มีอยู่ด้วยกันมากมายหลายวิธีและได้มีการพัฒนามาโดยตลอด นำไปสู่การผลิตเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ที่ทันสมัยมากมายมาใช้ในการวิเคราะห์ โดยการที่จะเลือกวิธีการใดมาใช้นั้นก็ขึ้นอยู่กับความต้องการผลที่แม่นยำในระดับใด หรือต้องการข้อมูลนี้ไปใช้ประโยชน์ในทางด้านใด ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องเลือกวิธีการที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้ในการวิเคราะห์ งานวิจัยชิ้นนี้เลือกใช้วิธีการฟลูออเรสเซนซ์เอกซเรย์ (X-Ray Fluorescence) สำหรับทำการวิเคราะห์ โดยอาศัยระบบการวัดสเปกตรัมของการกระจายความยาวคลื่นจากการฟลูออเรสเซนซ์เอกซเรย์ (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) ซึ่งเป็นระบบที่สามารถ

¹ สมศักดิ์ แสงศิลา. (2539). การวิเคราะห์ธาตุหลักและธาตุปริมาณน้อยในหินซิลิเกต โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์. กรุงเทพฯ : กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม.

ใช้วิเคราะห์ธาตุในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ปริมาณน้อยๆ ในระดับต่อล้านส่วน (ppm) ซึ่งจัดเป็นธาตุปริมาณน้อยๆ (Trace Element) ไปจนถึงการวิเคราะห์ในปริมาณมาก คือในระดับเปอร์เซ็นต์ ซึ่งจัดเป็นธาตุหลัก (Major Element) ได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้แล้วระบบนี้ยังสามารถเลือกการวิเคราะห์ที่ต้องการในแบบต่างๆ ตามความต้องการคุณภาพของการวิเคราะห์ว่ามีความแม่นยำอย่างไร ซึ่งมีสามวิธีดังนี้ คือ การวัดเชิงคุณภาพ (Qualitative Measurement) การวัดเชิงกึ่งปริมาณ (Semi-Quantitative Measurement) และการวัดเชิงปริมาณ (Quantitative Measurement) โดยในสองแบบแรกเป็นวิธีที่สามารถวิเคราะห์ผลออกมาได้ในเวลาอันสั้น เนื่องจากมีโปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการวิเคราะห์ข้อมูลแบบการวัดเชิงกึ่งปริมาณในระบบอยู่แล้ว แต่ในการวัดเชิงปริมาณ จะเป็นวิธีการที่ต้องการความแม่นยำ (Accuracy) สูงกว่าสองแบบแรกมาก โดยผู้วิเคราะห์จะต้องสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้มาตรฐาน โดยใช้หลักวิธีการปรับเทียบ (Calibration Method) ในส่วนของงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ในระดับของธาตุปริมาณน้อยๆ และทำการวิเคราะห์จากการวัดเชิงปริมาณ ดังนั้นจึงต้องทำการสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์ดังกล่าว ซึ่งพอจะสรุปขั้นตอนโดยสังเขปได้ดังนี้ คือ

- 1.เลือกหาสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard Reference Material) ที่เหมาะสมกับสภาพของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องคำนึงถึงผลของเมทริกซ์¹ (Matrix Effect) คือ สารอ้างอิงมาตรฐานจะต้องมีเมทริกซ์ใกล้เคียงกันกับสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์

- 2.เตรียมสารอ้างอิงมาตรฐานในสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ในระดับของธาตุปริมาณน้อยๆ โดยจะต้องเลือกหาสารอ้างอิงมาตรฐานที่ประกอบด้วยธาตุปริมาณน้อยๆ ที่มีปริมาณความเข้มข้น (Concentration) ที่ครอบคลุมหรือใกล้เคียงกับช่วงปริมาณความเข้มข้นที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่สนใจ โดยปริมาณความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดต้องมีการแจกแจงอยู่ในพิสัย (Range) ที่สามารถนำไปสร้างข้อมูลปรับเทียบได้อย่างเหมาะสม

- 3.สร้างข้อมูลปรับเทียบโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ สำหรับเป็นข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างต่อไป

¹ผลของเมทริกซ์ เป็นผลจากองค์ประกอบภายในสารตัวอย่างทั้งทางเคมี และทางกายภาพ ซึ่งสามารถมีผลต่อการวิเคราะห์ เพราะรังสีเอกซ์ที่ถูกคายออกมาในลักษณะของการวาวรังสีเอกซ์ นอกจากจะเกิดได้จากอะตอมของธาตุที่มีอยู่จริงในสารตัวอย่างแล้ว ยังสามารถเกิดได้จากอะตอมของธาตุอื่นๆ ที่อยู่ภายในเนื้อสารได้อีกด้วย เช่น เมื่อรังสีเอกซ์ที่วาวออกมาจากอะตอมของธาตุหนึ่งซึ่งควรจะต้องเปล่งออกมาจากสารตัวอย่าง แต่กลับถูกดูดกลืนหรือเกิดการกระเจิงโดยอะตอมของอีกธาตุหนึ่ง หรืออาจคายรังสีเอกซ์ของอะตอมจากอีกธาตุหนึ่งออกมาแทน จึงทำให้ผลการวัดความยาวคลื่นของธาตุตัวแรกซึ่งมีอยู่จริงในสารตัวอย่างคลาดเคลื่อนไป

4. นำข้อมูลเปรียบเทียบดังกล่าวมาใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณธาตุในสารตัวอย่างประเภทที่มีเมทริกซ์ใกล้เคียงกับชนิดของสารมาตรฐาน หากข้อมูลการเปรียบเทียบที่สร้างไว้มีคุณภาพดี ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะมีความถูกต้อง แม่นยำ และยังสามารถทำการวิเคราะห์ได้ง่าย สะดวกและรวดเร็ว

งานวิจัยนี้มีข้อจำกัดของการวิเคราะห์สารตัวอย่างได้เฉพาะในกลุ่มธาตุทางธรณีวิทยาเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากสารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติที่นำมาใช้ในการสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์นี้ต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศและมีราคาแพง ทำให้สามารถซื้อสารอ้างอิงมาตรฐานได้จำนวนน้อยตามงบประมาณที่มีอยู่ แต่อย่างไรก็ดีวิธีการสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์ และข้อมูลที่ได้นี้ก็ควรจะนำไปสู่การพัฒนาการวิเคราะห์ธาตุได้หลากหลายยิ่งขึ้นสำหรับงานวิจัยในครั้งต่อไป

จุดมุ่งหมายของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการวิเคราะห์ธาตุในสารตัวอย่างทางธรณีวิทยา ในระดับของธาตุปริมาณน้อยๆ โดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ ในการวัดเชิงปริมาณให้ได้ผลที่แม่นยำที่สุด
2. เพื่อสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์ และทดสอบประสิทธิภาพของการใช้ฐานข้อมูลเพื่อการวิเคราะห์ในการวัดเชิงปริมาณโดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์
3. เพื่อคำนวณค่าขีดจำกัดของการวัด (Detection Limit) ของธาตุแต่ละชนิดที่ได้ทำการวิเคราะห์สำหรับระบบการวัดนี้

ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยนี้เพื่อสร้างฐานข้อมูลเพื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณในสารตัวอย่างทางธรณีวิทยาที่ให้ผลแม่นยำ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุในกลุ่มเดียวกันด้วยวิธีการวัดเชิงปริมาณให้เป็นที่เชื่อถือได้ พร้อมกับหาค่าขีดจำกัดของการวัดของธาตุที่วิเคราะห์ โดยตรวจสอบประสิทธิภาพของฐานข้อมูลจากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับการวิเคราะห์สารตัวอย่างเดียวกันที่ทราบผลแล้วจากการวิเคราะห์โดยวิธีเดียวกันนี้ซึ่งมีผลถูกต้องแม่นยำจาก Department of Geology , University of New South Wales ประเทศออสเตรเลีย

ความสำคัญของงานวิจัย

1. ทำให้เข้าใจถึงการนำเทคนิคการวัดการวาวของรังสีเอกซ์มาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ รุ้ขีดความสามารถในการวิเคราะห์ธาตุ รุ้ปัญหาและข้อควรระวังของการวิเคราะห์ธาตุโดยใช้วิธีการนี้
2. ทำให้ได้ฐานข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณจากการสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุ เพื่อประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุในกลุ่มที่มีเมทริกซ์ใกล้เคียงกันได้อย่างรวดเร็ว แม่นยำในเวลาอันสั้น
3. เป็นแนวทางในการพัฒนางานในส่วนของการวิเคราะห์ธาตุโดยใช้เทคนิคการวาว รังสีเอกซ์ต่อไปในอนาคต

บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

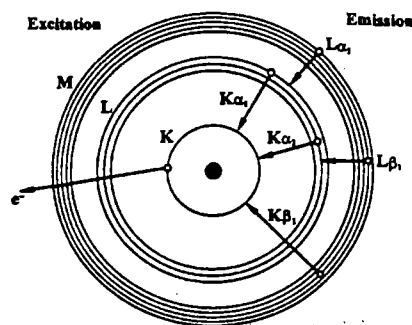
ทฤษฎี

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ แบ่งเป็นหัวข้อที่สำคัญดังนี้

1. หลักการเกิดรังสีเอกซ์
2. การดูดกลืนรังสีเอกซ์
3. การกระเจิงของรังสีเอกซ์
4. การวาวรังสีเอกซ์
5. ปรากฏการณ์ไอเออร์และฟลูออเรสเซนซ์
6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
7. ชนิดของเครื่องมือวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์
8. การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ เชิงกึ่งปริมาณ และเชิงปริมาณ
9. ขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด

1. หลักการเกิดรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นประมาณ 0.01 ถึง 12 นาโนเมตร แต่สำหรับในทางการวิเคราะห์จะใช้รังสีเอกซ์ในช่วงความยาวคลื่น 0.02 ถึง 11.3 นาโนเมตร โดยกระบวนการผลิตรังสีเอกซ์ พิจารณาได้จากแบบจำลองอะตอม ดังภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1 แสดงแบบจำลองอะตอม

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

Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 2

อะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสซึ่งอยู่ใจกลางอะตอมและมีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่วนอยู่รอบๆ โดยอิเล็กตรอนที่มีอยู่นั้นจะอยู่ในระดับชั้นพลังงาน (Shell) ที่ต่างๆ กัน แบ่งเป็นชั้น K,L,M,N,... ในแต่ละชั้นจะมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับสถานะทางควอนตัม (Quantum State) ของแต่ละตัว โดยรังสีเอกซ์จะเกิดอยู่ในระดับของอะตอมกล่าวคือ เมื่อมีอนุภาคที่มีพลังงานสูงเช่น ลำอิเล็กตรอน โปรตอน หรือ โฟตอน (รังสีเอกซ์ หรือรังสีแกมมา) เคลื่อนที่มาชนอิเล็กตรอนในอะตอม แล้วทำให้อิเล็กตรอนชั้นใน (Inner Shell) หลุดออกไป เกิดที่ว่างในชั้นนั้น อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกกว่า (Outer Shell Electron) จึงเปลี่ยนระดับชั้นลงมาแทนที่ตำแหน่งอิเล็กตรอนที่หลุดไป เนื่องจากการที่อิเล็กตรอนชั้นนอกมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนชั้นในจึงมีการปล่อยพลังงานส่วนที่เกินออกมาในรูปโฟตอนซึ่งก็คือรังสีเอกซ์นั่นเอง รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ” (Characteristic X-Ray) โดยพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาจะเท่ากับผลต่างของพลังงานระหว่างชั้นของอิเล็กตรอน การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานหนึ่งมายังอีกระดับชั้นพลังงานหนึ่งนั้นต้องเป็นไปตามกฎการคัดเลือก (Selection Rule) ดังแสดงได้ตามภาพประกอบ 2 ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเลขควอนตัม n , ℓ , j โดยมีเงื่อนไขคือ $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ โดยที่

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

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

j เป็นเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total Angular Momentum Quantum Number) มีค่า $j = \ell + s, \ell + s - 1, \ell + s - 2, \dots, |\ell - s|$ โดยที่ s คือ เลขควอนตัมสปินของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ $\pm\frac{1}{2}$

ตัวอย่างรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนระดับพลังงานตามกฎการคัดเลือก เช่น

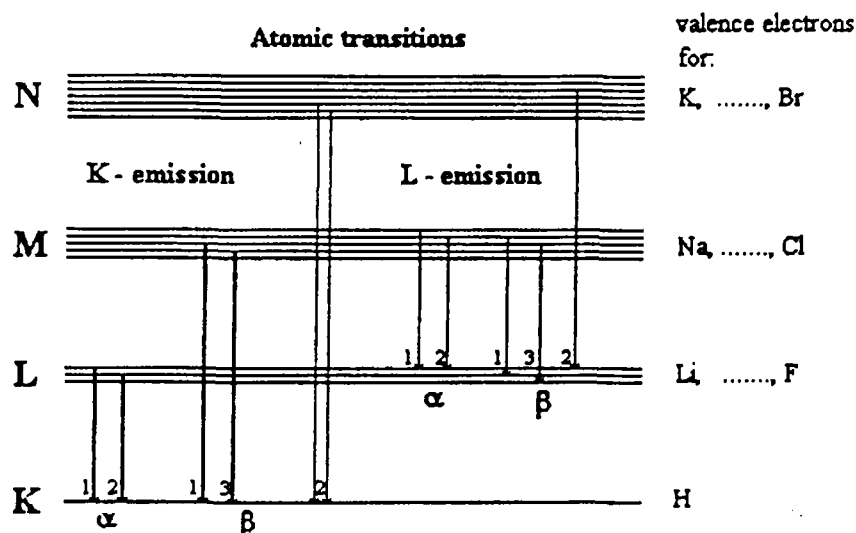
$K_{\alpha 1}$ เกิดจากอิเล็กตรอนจากระดับย่อย L_{III} ลงมายังชั้น K

$K_{\alpha 2}$ เกิดจากอิเล็กตรอนจากระดับย่อย L_{II} ลงมายังชั้น K

$K_{\beta 1}$ เกิดจากอิเล็กตรอนจากระดับย่อย M_{III} ลงมายังชั้น K

$L_{\alpha 1}$ เกิดจากอิเล็กตรอนจากระดับย่อย M_V ลงมายังระดับย่อย L_{III}

ซึ่งสเปกตรัม (Spectrum) ที่ได้จากการคายรังสีเอกซ์ลักษณะนี้จะเป็นสเปกตรัมแบบเส้น (Line Spectrum)



ภาพประกอบ 2 แสดงเส้นรังสีเอกซ์ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน

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

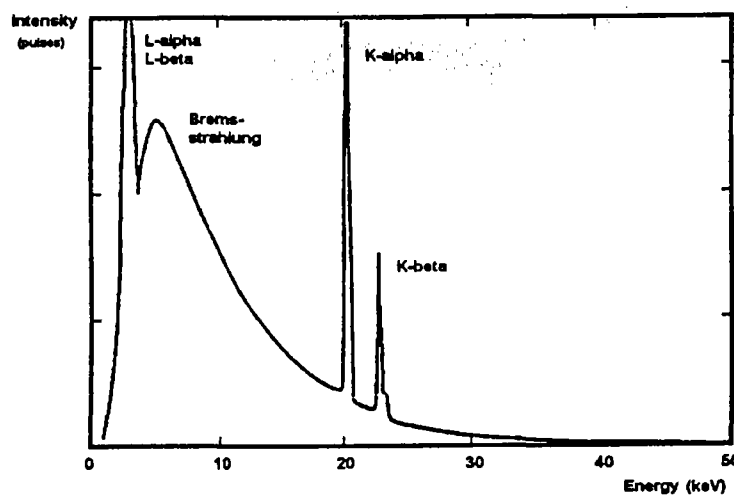
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 4

นอกจากการเกิดรังสีเอกซ์ตามกระบวนการที่กล่าวมาแล้วแล้วยังมีรังสีเอกซ์อีกชนิดหนึ่งคือรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) ซึ่งเป็นผลมาจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนจากลำอิเล็กตรอนกับอะตอมของวัสดุที่ใช้เป็นเป้า การชนแต่ละครั้งอิเล็กตรอนจะลดความเร็วและให้โฟตอนในรูปรังสีเอกซ์ออกมา พลังงานของรังสีเอกซ์ที่คายออกมามีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนก่อนและหลังการชน โดยปกติอิเล็กตรอนที่เข้าชนจะลดความเร็วเมื่อมีการชนหลายๆ ครั้ง พลังงานที่ลดลงจากการชนแต่ละครั้งจึงมีค่าต่างกันเล็กน้อย ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์จึงมีได้หลายค่าอย่างต่อเนื่อง โดยพลังงานสูงสุดของโฟตอนรังสีเอกซ์เกิดจากการชนกันของอิเล็กตรอนเพียงครั้งเดียวแล้วพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนเป็นศูนย์สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = eV$$

- เมื่อ E คือ พลังงานของรังสีเอกซ์
 h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ (Plank's Constant)
 ν_0 คือ ความถี่สูงสุดของรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมา
 c คือ ความเร็วแสง
 λ_0 คือ ขีดจำกัดความยาวคลื่นต่ำสุดของรังสี
 V คือ ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอน
 e คือ ประจุของอิเล็กตรอน

สเปกตรัมที่ได้จากรังสีเอกซ์ชนิดนี้เป็นสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง หรือเรียกว่า เบรมห์สเปกตรัม (Bremsstrahlung spectrum) สเปกตรัมแบบเส้น และสเปกตรัมแบบต่อเนื่องแสดงได้ตามภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมาจากเป้าแอโนด

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

Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 6

2. การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption of X-Ray)

เมื่อให้ลำรังสีเอกซ์ช่วงแคบๆ ผ่านเข้าไปในวัสดุชั้นบางๆ จะทำให้ความเข้มของลำรังสีลดลงเนื่องจากการดูดกลืนและการกระเจิง แต่ผลที่เกิดจากการดูดกลืนจะมีมากกว่า การดูดกลืนจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพลังงานหรือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์และตัววัสดุที่ให้รังสีผ่าน โดยรังสีเอกซ์พลังงานต่ำจะถูกดูดกลืนได้ง่ายกว่ารังสีเอกซ์พลังงานสูงและธาตุหนักจะดูดกลืนรังสีได้ดีกว่าธาตุเบา ถ้าให้รังสีเอกซ์มีพลังงานค่าหนึ่งและความเข้มของรังสีเป็น I_0 ผ่านเข้าไปในวัสดุ ได้ความเข้มของรังสีที่ผ่านออกมาเป็น I โดยที่ $I < I_0$ ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืน ความสัมพันธ์ของ I และ I_0 จะเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

เมื่อ x คือ ความหนาของวัสดุ มีหน่วยเป็น cm

μ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงเส้น (Linear Absorption Coefficient) มีหน่วยเป็น cm^{-1} ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของธาตุแต่ละธาตุ ขึ้นกับความหนาแน่นของจำนวนอะตอมที่รังสีเอกซ์ผ่าน โดยที่

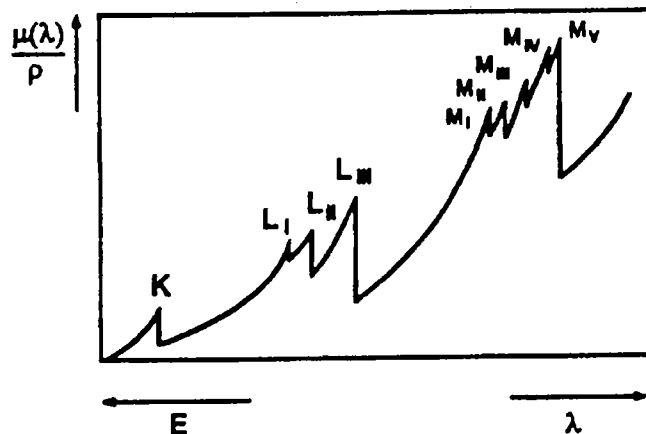
$$\mu = \mu_m \rho$$

ρ คือ ความหนาแน่นของวัสดุ มีหน่วยเป็น g/cm^3

μ_m คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (Mass Attenuation Coefficient) ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับสถานะหรือสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของธาตุ แต่จะขึ้นอยู่กับเลขอะตอม มีหน่วยเป็น cm^2/g

จากภาพประกอบ 4 พบว่าลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล กับพลังงานหรือความยาวคลื่นของโฟตอนเป็นฟังก์ชันไม่ต่อเนื่องเรียกบริเวณที่เป็นฟัคดังกล่าวว่า สันของการดูดกลืน (Absorption Edge) สันของการดูดกลืน เป็นบริเวณที่พลังงานหรือความยาวคลื่นของโฟตอนมีการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนมากที่สุด อันเกิดเนื่องมาจากเมื่อพลังงานของโฟตอนที่เข้าชนสารตัวอย่างเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นใดๆ ของสารตัวอย่างนั้น จะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นนั้นๆ พอดีหลุดออกจากชั้นอะตอม ในช่วงดังกล่าวจึงมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน และเมื่อพลังงานของโฟตอนนั้นเพิ่มขึ้นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลก็จะค่อยๆ ลดลงอีกจนกระทั่งมีพลังงานพอเหมาะกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นถัดไปอีกการดูดกลืนก็จะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง และจะเกิดเหตุ

การแผ่รังสีเดียวกันนี้ต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งพลังงานของโฟตอนมีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่วงในสุดของธาตุนั้นๆ การดูดกลืนก็จะลดลงมากที่สุด



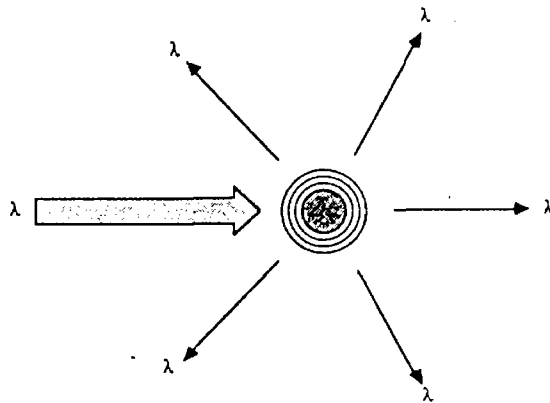
ภาพประกอบ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล กับพลังงานหรือความยาวคลื่นของโฟตอนที่เข้าชน

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 12

3. การกระเจิงของรังสีเอกซ์ (Scattering of X-Ray)

เมื่อรังสีเอกซ์เข้าสู่สารตัวอย่างนอกจากจะได้รับผลจากการดูดกลืนแล้ว การกระเจิงของรังสีเอกซ์เป็นอีกปรากฏการณ์หนึ่งซึ่งจะต้องเกิดขึ้นในการใช้เทคนิคนี้สำหรับวิเคราะห์สารตัวอย่าง โดยการกระเจิงที่เกิดขึ้นดังกล่าวแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. การกระเจิงแบบเรย์เลย์ (Rayleigh Scattering) หรือเรียกว่า การกระเจิงแบบโคเฮเรนต์ (Coherent Scattering) เป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่นซึ่งไม่มีการสูญเสียพลังงานจลน์หลังการชน เกิดขึ้นเมื่อโฟตอนของรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมของธาตุในสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมเกิดการสั่นในทิศทางเดียวกันกับรังสีที่มาตกกระทบ และเกิดการแผ่รังสีเอกซ์ออกมาในทุกทิศทางด้วยความถี่เดิม นั่นก็คือความยาวคลื่นและพลังงานไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงได้ดังภาพประกอบ 5



ภาพประกอบ 5 แสดงการกระเจิงแบบยืดหยุ่นของรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น λ

ที่มา : Williams, K. L. (1987). *An Introduction to X-Ray Spectrometry X-ray fluorescence and microprobe analysis*. London : ALLEN & UNWIN.

2. การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton Scattering) หรือเรียกว่าการกระเจิงแบบอินโคเฮเรนท์ (Incoherent Scattering) เป็นการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น แสดงดังภาพประกอบ 6 เกิดจากโฟตอนรังสีเอกซ์ซึ่งมีพลังงานเพียงพอเมื่อชนกับอิเล็กตรอนวงนอกสุดของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมซึ่งมีการยึดเหนี่ยวอย่างหลวมๆ หลุดออกจากอะตอม ในขณะที่เดียวกันรังสีเอกซ์ที่เข้าชนก็มีการเปลี่ยนทิศทางแล้วเปลี่ยนเป็นรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น สามารถคำนวณค่าความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไปได้ตามสมการ

$$\lambda'_{\text{cm}} - \lambda_{\text{cm}} = \Delta\lambda_{\text{cm}} = \left(\frac{h}{mc} \right) (1 - \cos \phi)$$

โดย λ_{cm} คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ตกกระทบในหน่วย cm

λ'_{cm} คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่กระเจิง ในหน่วย cm

h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ มีค่าเป็น 6.6×10^{-34} J·s

m คือ มวลของอิเล็กตรอนมีค่าเป็น 9.11×10^{-31} kg

c คือ ความเร็วแสง มีค่าเป็น 3×10^{10} cm/s

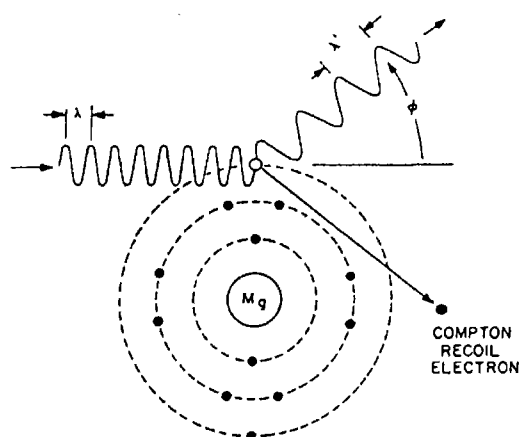
ϕ คือ มุมของทิศที่กระเจิงเป็นองศา

เมื่อแทนค่าต่างๆ ดังกล่าวลงในสมการ จะได้ค่าความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไปในหน่วยอังสตรอม (Å) คือ

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

ตามสมการจะเห็นได้ว่าค่าความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไป ไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นที่มาตกกระทบและชนิดของธาตุที่ถูกตกกระทบ แต่จะขึ้นอยู่กับค่ามุมของการกระเจิง ϕ เท่านั้น โดยความยาวคลื่นเปลี่ยนไปจะมากที่สุดเมื่อมุม ϕ มีค่าเป็น 90 องศา ระบบการทำงานของสเปกโตรมิเตอร์ ลำรังสีเอกซ์ที่ออกจากแหล่งกำเนิดมีทิศตั้งฉากกับตัวทำชนานที่อยู่ในห้อง (Chamber) เชื่อมต่อกับผลึกวิเคราะห์และตัวเครื่องนับรังสี ซึ่งตามระบบของเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์มุมระหว่างทิศของรังสีเอกซ์ที่เข้าสู่ตัวอย่างจะค่อนข้างตั้งฉากกับทิศของการวาวรังสีจากตัวอย่าง ดังนั้นหากมุมกระเจิงที่เกิดขึ้นมีค่าใกล้เคียงหรือเท่ากับ 90 องศา ก็จะเข้าสู่ตัวทำชนานได้ดีที่สุดและทำให้เกิดความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไปมากที่สุด

การกระเจิงแบบคอมป์ตันจะเพิ่มขึ้นเมื่อ (1) พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เข้าสู่ตัวอย่างมีค่าเพิ่มมากขึ้นหรือความยาวรังสีเอกซ์ลดลง (2) พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอมลดลง และ (3) มุมกระเจิง ϕ มีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งถ้าพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เข้าชนมีพลังงานพอดีกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอกก็จะเกิดการกระเจิงคอมป์ตันได้ดีและหากพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เข้าสู่ตัวอย่างมีค่าน้อยกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอก การกระเจิงแบบเรย์เลย์จะเกิดได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามการกระเจิงทั้งสองแบบก็ทำให้เกิดการแทรกสอดต่อเส้นรังสีเอกซ์ที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการวาวรังสีเอกซ์



ภาพประกอบ 6 แสดงการกระเจิงแบบคอมป์ตัน

ที่มา : Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New Jersey : RCA Laboratories David Sarnoff Research Center Princeton. p. 49

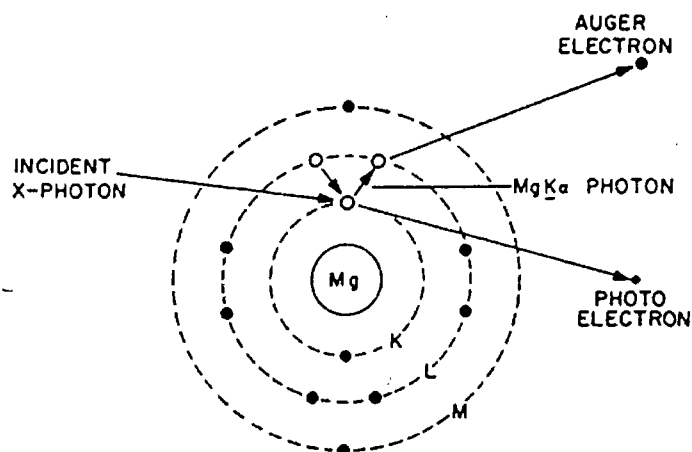
4. การร้าวของรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence)

เมื่อรังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง ถ้าพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปนั้นมีค่าพอติดกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนหรือพอติดกับพลังงานของสั่นการดูดกลืนของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างนั้นจะทำให้อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกจากอะตอมแล้วอิเล็กตรอนในชั้นนอกจะเข้ามาแทนที่จึงเกิดการคายรังสีเอกซ์ออกมา เรียกปรากฏการณ์การคายรังสีเอกซ์แบบนี้ว่า “การร้าวรังสีเอกซ์” โดยรังสีเอกซ์ที่ร้าวออกมาเป็นรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะที่มีพลังงานน้อยกว่าพลังงานของสั่นของการดูดกลืนของอะตอมที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง หลักการนี้เป็นที่นิยมนำมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ

5. ปรากฏการณ์โอเยร์และฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์

5.1 ปรากฏการณ์โอเยร์ (Auger Effect)

เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่ออะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้นคืออิเล็กตรอนชั้นในถูกทำให้หลุดออกจากอะตอมและเกิดที่ว่างในชั้นนั้น อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นสูงกว่าจะเปลี่ยนระดับชั้นลงมาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปและคายโฟตอนของรังสีเอกซ์ออกมา แต่รังสีที่คายออกมานี้กลับถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นสูงกว่าเนื่องจากมีพลังงานเพียงพอกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนนั้นและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม เรียกว่า โอเยร์อิเล็กตรอน (Auger Electron) กระบวนการดังกล่าวส่งผลให้ไม่เกิดการร้าวรังสีเอกซ์จากการเปลี่ยนระดับพลังงานในครั้งแรกออกมาจากอะตอมเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์โอเยร์ ดังภาพประกอบ 7 แสดงตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์โอเยร์ในธาตุแมกนีเซียม (Magnesium) เมื่อมีการกระตุ้นอะตอมให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K หลุดออกจากอะตอม อิเล็กตรอนในชั้น L จะเปลี่ยนระดับพลังงานเข้ามาแทนที่และคายโฟตอนของรังสีเอกซ์ที่เส้น K_{α} แต่โฟตอนนี้ก็ไปชนอิเล็กตรอนในชั้น L อีกตัวให้หลุดออกจากอะตอมเป็นโอเยร์อิเล็กตรอน ปรากฏการณ์นี้มีโอกาสเกิดมากสำหรับธาตุเบา เพราะอิเล็กตรอนภายในถูกยึดเหนี่ยวเอาไว้อย่างหลวมๆ



ภาพประกอบ 7 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ไอเออร์ในธาตุแมกนีเซียม

ที่มา : Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New Jersey : RCA Laboratories David Sarnoff Research Center Princeton. p. 60

5.2 ฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ (Fluorescence Yield)

เป็นผลที่ต่อเนื่องมาจากปรากฏการณ์ไอเออร์ซึ่งเกิดในระดับอะตอมโดยตรง คือ พิจารณาระหว่างอัตราการคายสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ออกจากอะตอม กับอัตราการเกิดที่ว่างในชั้นอะตอมที่สามารถทำให้เกิดการคายรังสีเอกซ์ได้ อัตราส่วนของค่าทั้งสอง คือ ค่าฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ เขียนสมการได้ว่า

$$\omega_K = \frac{\sum (n_K)_i}{N_K} = \frac{n_{K\alpha 1} + n_{K\alpha 2} + n_{K\beta 1} + \dots}{N_K}$$

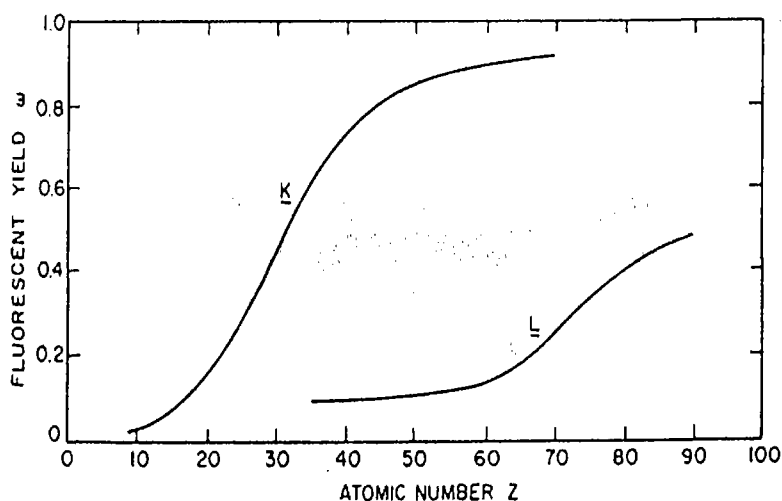
โดยที่ ω_K คือ ฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้นสเปกตรัม K

N_K คือ อัตราการเกิดที่ว่างในชั้น K

$(n_K)_i$ คือ อัตราการคายรังสีเอกซ์ที่เกิดจากเส้นสเปกตรัม K ใดๆ

หากพิจารณาฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ที่เกิดจากชั้นอื่นๆ ก็สามารถเขียนเป็นสมการในลักษณะเดียวกันได้ เช่น ω_L , ω_M จากความสัมพันธ์ตามสมการ ค่า ω จะมีค่าไม่เกินหนึ่งเสมอ ดังภาพประกอบ 8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเลขอะตอม กับฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์

ของเส้นสเปกตรัม K และ L ส่วนตาราง 1 แสดงค่าฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้นสเปกตรัม K และ L ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่างๆ กัน จะเห็นได้ว่าปรากฏการณ์ไอเออร์ ทำให้อัตราการเกิดที่ว่างในอะตอมไม่แปรผันตรงกับอัตราการคายรังสีเอกซ์ที่ควรจะเป็น



ภาพประกอบ 8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเลขอะตอมกับฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้นสเปกตรัม K และ L

ที่มา : Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New Jersey : RCA Laboratories David Sarnoff Research Center Princeton. p. 61

ตาราง 1 แสดงค่าฟลูออเรสเซนซ์ยิลด์ของเส้นสเปกตรัม K และ L ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่างๆ

เลขอะตอม – ธาตุ	ω_K	ω_L
8 – O	0.08	-
29 – Cu	0.40	-
42 – Mo	0.75	0.07
62 – Sm	-	0.19
92 – U	-	0.45

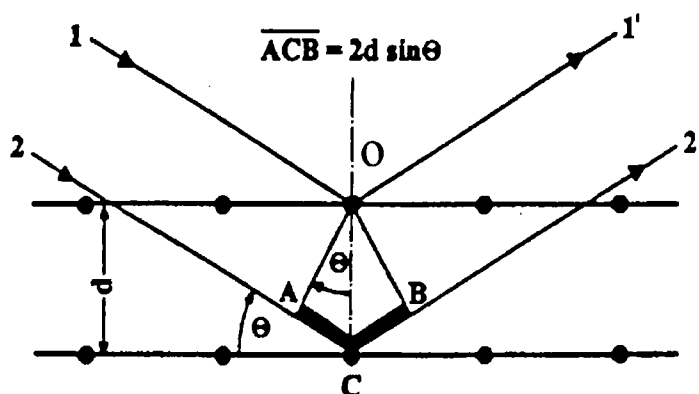
ที่มา : Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New Jersey : RCA Laboratories David Sarnoff Research Center Princeton. p. 62

6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผลึกจะเกิดการเลี้ยวเบน การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของโครงผลึก ถ้าอะตอมในโครงผลึกเรียงตัวกันอย่างมีระเบียบ และห่างเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปตกกระทบบนโครงผลึกแต่ละชั้นจะมีการสะท้อนออกมา และแทรกสอดกัน กล่าวได้ว่าการเลี้ยวเบน (Diffraction) ในผลึกเกิดขึ้น สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะสองประการคือ

1. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
2. รังสีที่ตกกระทบบน รังสีที่เลี้ยวเบน (รังสีสะท้อน) และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

ในปี 1912 แברก (W.L.Bragg) อธิบายเกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นแคบๆ โดยผลึกที่มีระยะห่างระหว่างโครงตาข่าย (Lattice) ที่แน่นอนเป็นระยะ d และตกกระทบบนโดยทำมุม θ กับผิวผลึก ดังภาพประกอบ 9



ภาพประกอบ 9 แสดงการเลี้ยวเบนของเส้นรังสีเอกซ์เมื่อผ่านเข้าไปยังชั้นผลึก ตามกฎของแบรกก์

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 24

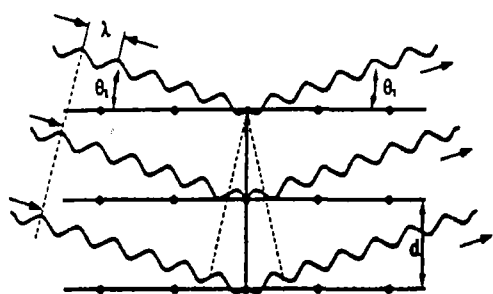
ลำรังสีเส้นที่ 1 และเส้นที่ 2 ตกกระทบในชั้นที่ต่างกัน ที่จุด O และ C และมีการสะท้อนออกไปเป็นมุมที่เท่ากัน ถ้าระยะทางเดินที่แตกต่างกันของลำรังสีทั้งสองมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น รังสีที่ถูกกระเจิงที่จุด O และ C จะอยู่ในเฟสตรงกัน ดังนั้นจะได้

$$\begin{aligned} AC + CB &= n\lambda \\ AC &= CB = d \sin\theta \\ \text{ดังนั้น} \quad ACB &= 2d \sin\theta \end{aligned}$$

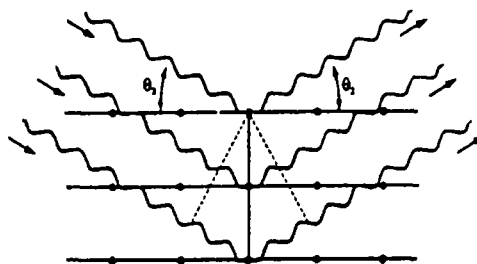
เมื่อรังสีเอกซ์มีการแทรกสอดแบบเสริม (Constructive Interference) ที่มุม θ นี้ จะได้

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

โดย n แสดงอันดับของการแทรกสอดเป็นเลขจำนวนเต็ม 1,2,3,... เป็นไปตามภาพประกอบ 10



ภาพ 10.1 1st order reflection: $\lambda = 2d \sin\theta_1$



ภาพ 10.2 2nd order reflection: $2\lambda = 2d \sin\theta_2$

ภาพประกอบ 10 แสดงการเลี้ยวเบนในมุมที่ต่างกันของรังสีที่มีความยาวคลื่นเท่ากัน ทำให้เกิดอันดับของการแทรกสอดที่ 1 และ 2

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 25

สมการนี้เรียกว่าสมการของแบรกก์ (Bragg's Equation) กล่าวโดยสรุปคือ ถ้ามุมตกกระทบเป็นไปตามเงื่อนไข

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

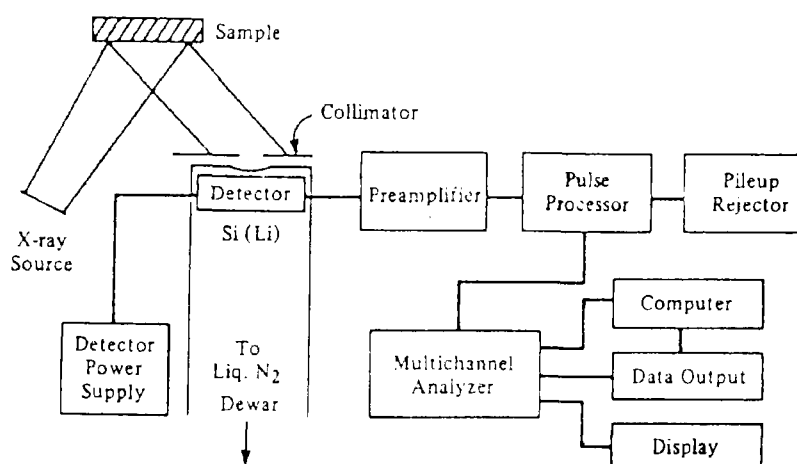
รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นพอดี จะเกิดการสะท้อนโดยเกิดการแทรกสอดแบบเสริม ส่วนที่มุมอื่นๆ จะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง

7. ชนิดของเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ที่นิยมใช้โดยทั่วไปมี 2 ชนิด ได้แก่

1. เครื่องมือวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer) หรือ EDXRFS
2. เครื่องมือวิเคราะห์แบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer) หรือ WDXRFS

7.1 เครื่องมือวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน



ภาพประกอบ 11 แสดงระบบวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน

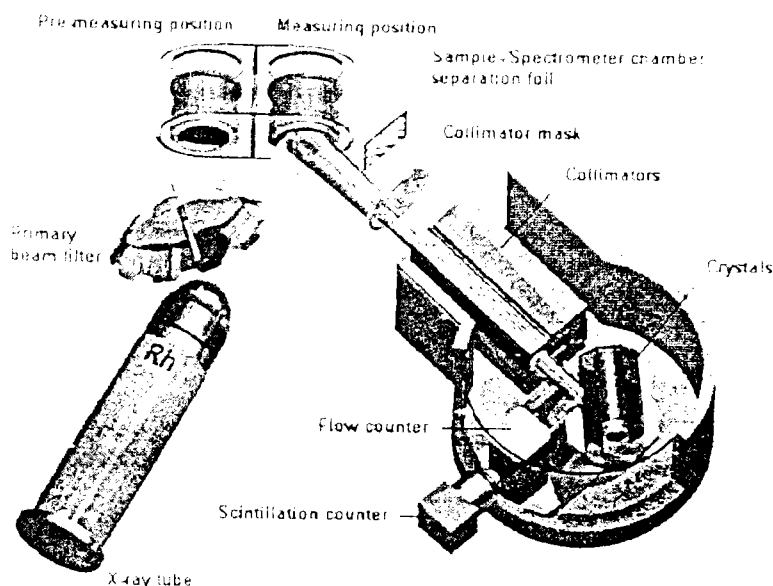
ที่มา : แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. (2534). *Principle and Techniques of Instrumental Analysis*. : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. หน้า. 450

เครื่องมือชนิดนี้สามารถใช้แหล่งกำเนิดรังสีได้จากทั้งหลอดรังสีเอกซ์ และจากวัสดุกัมมันตรังสี อุปกรณ์ชุดนี้มีองค์ประกอบดังภาพประกอบ 11 ซึ่งในส่วนของสเปกโตรมิเตอร์ไม่มีความซับซ้อนมากนักหากเทียบกับเครื่องมือแบบกระจายความยาวคลื่น โดยแหล่งกระตุ้นและหัววัดจะถูกตรึงอยู่กับที่ ไม่มีผลึกที่ใช้เลี้ยวเบนรังสี สารตัวอย่างอยู่ใกล้กับหัววัด ความแรงของรังสีที่เข้าสู่หัววัดชนิดนี้มากกว่าแบบกระจายความยาวคลื่นถึง 100 เท่า เครื่องมือชุดนี้จึงสามารถใช้ไอโซโทปกัมมันตรังสีเป็นแหล่งกำเนิดได้ นอกจากนี้ยังสามารถวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาได้พร้อมๆ กันหลายช่อง ส่วนข้อเสียของเครื่องแบบนี้คือ การแยกที่ความยาวคลื่นยาว (มากกว่า 1 อังสตรอม) ไม่ดี แต่สามารถแยกความยาวคลื่นสั้นได้ดี

7.2 เครื่องมือวิเคราะห์แบบกระจายความยาวคลื่น

เป็นเครื่องมือชนิดเดียวกับที่ใช้ในงานวิจัยชิ้นนี้ เครื่องมือชนิดนี้ต้องใช้หลอดรังสีเอกซ์เป็นแหล่งกำเนิดรังสี เพราะการจัดอุปกรณ์แบบนี้มีขั้นตอนการสูญเสียพลังงานมาก โดยเฉพาะการสูญเสียที่เกิดจากตัวทำขนาน (Collimator) ซึ่งทำหน้าที่จัดให้ลำรังสีเอกซ์ ขนานก่อนเข้าสู่ผลึก (Crystal) เพื่อกระจายความยาวคลื่นของรังสีที่มุมต่างๆ กัน และเข้าสู่หัววัดต่อไป มีลักษณะการจัดวางอุปกรณ์ดังภาพประกอบ 12 โดยมีส่วนประกอบหลักๆ ของอุปกรณ์ดังนี้

- 1 หลอดรังสีเอกซ์
- 2 แผ่นกรองล่ำปฐุมภูมิ
- 3 ระบบบรรยากาศภายในสเปกโตรมิเตอร์
- 4 หน้ากากที่เป็นตัวทำขนาน
- 5 ตัวทำขนาน
- 6 ผลึกกระจายแสง
- 7 หัววัดรังสี



ภาพประกอบ 12 แสดงชุดอุปกรณ์เครื่องวิเคราะห์การวางรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่นที่ใช้ในงานวิจัย

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 40

7.2.1 หลอดรังสีเอกซ์

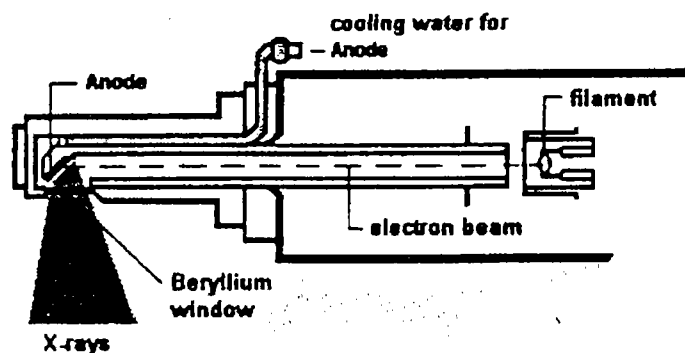
เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-Ray) สำหรับกระตุ้นสารตัวอย่าง มีส่วนประกอบที่สำคัญได้แก่ ไส้หลอด (Cathode) ขั้วหลอด (Anode) ซึ่งใช้เป็นเป้า และหน้าต่างหลอด (Exit Window) หลอดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 2 ชนิด คือ

- 1 ชนิดหน้าต่างด้านข้าง (Side Window)
- 2 ชนิดหน้าต่างด้านปลาย (End Window)

1 หลอดรังสีชนิดหน้าต่างด้านข้าง

มีลักษณะของอุปกรณ์ดังภาพประกอบ 13 มีหลักการทำงานคือ โดยการเร่งอิเล็กตรอนจากไส้หลอดแคโทดที่ทำให้ร้อนเข้าสู่เป้าแอโนด โดยการปรับโวลเตจ (Voltage) หรือปรับให้มีความต่างศักย์เกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่ออิเล็กตรอนเข้าชนขั้วแอโนดทำให้เกิด

การคายรังสีเอกซ์ตามกระบวนการการเกิดรังสีเอกซ์ หลอดรังสีชนิดนี้ต้องปรับความต่างศักย์ระหว่างขั้วทั้งสองค่อนข้างสูงถึงประมาณ 100 kV ส่งผลให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอนสูงซึ่งจะเป็นผลเสีย เนื่องจากอิเล็กตรอนที่กระเจิงนี้ทำให้เกิดความร้อนที่เป่าแอนด์และวัสดุรอบๆ สูง โดยเฉพาะที่หน้าต่างหลอด ดังนั้นจึงต้องเลือกวัสดุที่มีความต้านทานความร้อนสูงมาใช้ทำเป็นหน้าต่างหลอด เช่น หากใช้เบริลเลียม (Beryllium) ต้องใช้ที่ความหนา 300 ไมโครเมตร ซึ่งจัดว่าหนามาก เพราะมันจะดูดซับ รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่ำเอาไว้ เช่น รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะจากชั้นแอล (L-X-Ray) ทำให้แหล่งกำเนิดชนิดนี้ ไม่สามารถกระตุ้นสารตัวอย่างที่เป็นธาตุเบาได้

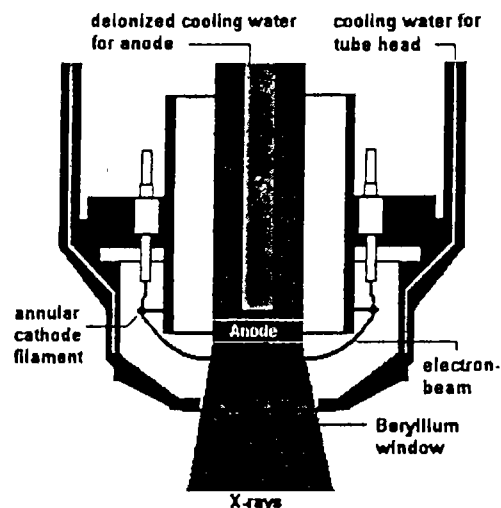


ภาพประกอบ 13 แสดงหลอดรังสีเอกซ์ชนิดหน้าต่างด้านข้าง

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 7

2 หลอดรังสีชนิดหน้าต่างด้านปลาย

มีลักษณะภายในดังภาพประกอบ 14 หลอดรังสีชนิดนี้แตกต่างจากหลอดรังสีชนิดหน้าต่างด้านข้างที่การจัดวางตำแหน่งของไส้หลอดแคโทดและขั้วหลอดแอโนดที่ใช้เป็นเป้า โดยจัดให้ไส้หลอดเป็นลักษณะรูปวงแหวน (Annular Cathode) รอบๆ เป้าแอโนด แต่หลักการเกิดรังสีเอกซ์โดยพื้นฐานแล้วเหมือนกัน แต่ก็มีข้อแตกต่างตรงที่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนไม่สูงมากนัก (ไม่เกิน 60 kV) จึงทำให้มีการกระเจิงของอิเล็กตรอนน้อย ความร้อนที่เกิดกับหน้าต่างหลอดไม่สูงมากนัก ดังนั้นหากใช้เบริลเลียมเป็นหน้าต่างหลอดจะใช้ที่ความหนาเพียง 75 – 125 ไมโครเมตร เท่านั้น รังสีเอกซ์ที่ออกมาจึงไม่โดนดูดซับมากจึงสามารถนำไปกระตุ้นสารตัวอย่างที่เป็นธาตุเบาได้ดีกว่าชนิดแรก



ภาพประกอบ 14 แสดงหลอดรังสีเอกซ์ชนิดหน้าต่างด้านปลาย

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

Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 8

อย่างไรก็ดี หลอดรังสีทั้งสองชนิดนี้ก็จำเป็นต้องมีระบบหล่อเย็นซึ่งใช้น้ำเป็นตัวหมุนเวียนเพื่อระบายความร้อนที่เกิดกับเป่าตลอดเวลาที่ทำการผลิตรังสี

วัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำเป่าหรือขั้วหลอดแอโนด คือ ธาตุโรเดียม (Rhodium, Rh) เนื่องจาก Rh เป็นเป่าแอโนดที่สามารถให้รังสีเอกซ์สำหรับกระตุ้นธาตุเบาตั้งแต่ Be – Cl โดยใช้รังสีที่เกิดจาก Rh-L ซึ่งสามารถส่งผ่านหน้าต่างหลอดออกมาได้ โดยความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้มาจากสารตัวอย่างซึ่งเป็นธาตุเบาก็อยู่ในระดับที่สามารถวัดได้ ส่วนการกระตุ้นธาตุตั้งแต่ Mo ขึ้นไป ใช้รังสีที่เกิดจาก Rh-K ในการกระตุ้น และหากเป็นธาตุที่หนักกว่า Rh เองก็จะใช้รังสีแบบต่อเนื่องที่มีพลังงานสูงไปทำการกระตุ้นได้ จะเห็นได้ว่าหลอดรังสีเอกซ์ที่ใช้ Rh เป็นเป่าแอโนดสามารถให้รังสีเอกซ์ในช่วงพลังงานที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ทั้งธาตุหนักและธาตุเบา หรือวิเคราะห์ตัวอย่างต่างๆ ไปได้ แสดงได้ดังตาราง 2 แสดงเส้นสเปกตรัมของธาตุโรเดียมที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ ธาตุในช่วงเลขอะตอมต่างๆ

ตาราง 2 แสดงเส้นสเปกตรัมของโรเดียมที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุที่เลขอะตอมต่างๆ

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	รูเทเนียม (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)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 9

7.2.2 แผ่นกรองลำปฐมภูมิ (Primary Beam Filter)

แผ่นกรองลำปฐมภูมิที่มีในอุปกรณ์ชุดนี้ มีอยู่ 7 ชนิด เลือกใช้ตามรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมสำหรับกระตุ้นสารตัวอย่าง โดยวางไว้ระหว่างหลอดรังสีเอกซ์กับสารตัวอย่าง ทำหน้าที่ในการกรองรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นในช่วงที่ไม่ต้องการออกก่อนที่จะกระทบสารตัวอย่าง การกรองรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดชนิดนี้จะใช้หลักการการดูดกลืนรังสี กล่าวคือ หากต้องการกำจัดรังสีที่เป็นแบบลักษณะเฉพาะที่ไม่ต้องการออกให้ใช้ตัวกรองที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในเท่ากับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ไม่ต้องการนั้นเพื่อจะดูดกลืนรังสีในช่วงพลังงานนั้นไว้ การดูดกลืนนี้นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวกรองแล้วยังขึ้นอยู่กับความหนาของตัวกรองนั้นด้วย ส่วนการกรองรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องเพื่อลดความเข้มของรังสีที่มีความยาวคลื่นต่ำทำได้โดยใช้แผ่นโลหะบางๆ จะได้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นมากและมีความเข้มลดลง รังสีที่เป็นพื้นหลัง(Background) ก็จะลดลงเช่นกัน

7.2.3 ระบบบรรยากาศภายในสเปกโตรมิเตอร์

การจัดระบบบรรยากาศภายในสเปกโตรมิเตอร์ มีความสำคัญมากเพราะจะส่งผลโดยตรงต่อผลการวิเคราะห์ ซึ่งโดยหลักการแล้วความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการวาวของธาตุต่างๆ จะแปรค่าตามเลขอะตอม ถัรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นมากๆ (เกิดจากธาตุเบา) อาจถูกทำลายได้โดยบรรยากาศที่บรรจุอยู่ในสเปกโตรมิเตอร์ ดังนั้นในการวิเคราะห์ธาตุ

แต่ละชนิดจะต้องมีระบบบรรยากาศที่เหมาะสม โดยทฤษฎีแล้ว ถ้าต้องการวิเคราะห์ตัวอย่างธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 23 ขึ้นไป ระบบบรรยากาศที่ใช้ควรเป็นบรรยากาศปกติ ถ้าต้องการวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 19 ขึ้นไป ควรใช้บรรยากาศของฮีเลียม (He) และหากสนใจธาตุเบาที่มีเลขอะตอมสูงกว่า 8 ควรใช้ระบบสุญญากาศ นอกจากนี้แล้วยังต้องคำนึงถึงสถานะของสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ด้วย โดยถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็งให้ใช้ระบบสุญญากาศ ส่วนกรณีที่เป็นของเหลวและต้องการวิเคราะห์ธาตุหนักให้ใช้อากาศ แต่ถ้าวิเคราะห์ธาตุเบาบรรยากาศที่ควรใช้คือฮีเลียม

7.2.4 หน้ากากที่เป็นตัวทำขนาน (Collimator Masks)

วางไว้ระหว่างสารตัวอย่างกับตัวทำขนาน มีลักษณะเป็นช่องกลมขนาดเล็ก ทำหน้าที่ในการตัดลำรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาจากสารตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลงก่อนผ่านเข้าสู่ตัวทำขนาน โดยจะยอมให้รังสีส่วนที่เกิดจากบริเวณส่วนกลางสารตัวอย่างผ่านช่องออกไปได้เท่านั้น ส่วนบริเวณขอบของลำรังสีไม่สามารถผ่านไปได้ เนื่องจากลำรังสีที่เกิดจากบริเวณขอบของสารตัวอย่างนั้นอาจเป็นส่วนที่เกิดจากขอบของภาชนะใส่สารตัวอย่างซึ่งเป็นส่วนที่ไม่ต้องการนำมาวิเคราะห์

7.2.5 ตัวทำขนาน (Collimator)

วางไว้ระหว่างหน้ากากที่เป็นตัวทำขนาน กับ ผลึกกระจายแสง มีลักษณะภายในเป็นแผ่นโลหะยาววางขนานกันเป็นจำนวนมากและห่างกันเล็กน้อย ทำหน้าที่ในการจัดรังสีที่เข้ามาให้อยู่ในแนวขนานเพื่อป้องกันไม่ให้รังสีที่ลู่ออก (ไม่อยู่ในแนวขนาน) เข้าสู่ผลึกกระจายแสง และยังช่วยลดปัญหาพื้นหลังที่เกิดจากรังสีที่กระจายอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้เครื่องวัดสามารถแยกรังสีที่มีพลังงานใกล้เคียงกันออกจากกันได้ นอกจากนี้แล้วการเลือกใช้ตัวทำขนานมีผลกับความเข้มรังสีที่ส่งผ่านออกมาด้วย คือ ตัวทำขนานแบบหยาบ (Coarse Collimator) เหมาะที่จะใช้กับรังสีที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 3 – 4 อังสตรอม หรือธาตุเบา ส่วนอะตอมของธาตุหนักควรใช้ตัวทำขนานแบบละเอียด (Fine Collimator)

7.2.6 ผลึกกระจายแสง

วางอยู่ถัดจากตัวทำขนาน ทำหน้าที่ในการกระจายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นแตกต่างกันออกจากกัน โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนตามกฎของแบรกก์ การกระจายความยาวคลื่น

ขึ้นอยู่กับมุมที่ตกกระทบผลึก และชนิดของผลึกซึ่งมีระยะระหว่างชั้นของผลึกที่ต้องเหมาะสมกับความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่เข้าไป โดยรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นหนึ่งๆ จะตกกระทบชั้นผลึกในมุมที่เหมาะสมแล้วสะท้อนออกไปแทรกสอดแบบเสริมกันที่มุมสะท้อนที่เท่ากัน ดังนั้นจะทำให้ทราบได้ว่าธาตุที่มีในสารตัวอย่างมีธาตุอะไรบ้างเพราะความยาวคลื่นของแต่ละธาตุที่ไม่เท่ากันนี้จะให้มุมของการเลี้ยวเบนที่ไม่ตรงกัน ดังนั้นในขณะที่ทำการวิเคราะห์สาร ผลึกจะต้องมีการหมุนเปลี่ยนแนวการตกกระทบเพื่อปรับมุมให้เหมาะสมกับแต่ละความยาวคลื่นที่ออกมาจากสารตัวอย่างนั่นเอง

ตาราง 3 แสดงชนิดของผลึกที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ

ชนิดผลึก	ชื่อผลึก	ธาตุที่วิเคราะห์ได้	ค่า 2d (nm)
LIF(420)	Lithiumfluoride	$\geq \text{Co K}\beta$ 1	0.1801
LIF(220)	Lithiumfluoride	$\geq \text{V K}\alpha$ 1	0.2848
LIF(200)	Lithiumfluoride	$\geq \text{K K}\alpha$ 1	0.4028
Ge	Germanium	P , S , Cl	0.653
InSb	Indiumantimonide	Si	0.7418
PET	Pentaerythrite	Al – Ti	0.874
AdP	Ammoniumdihydrogenphosphate	Mg	1.0648
TIAP	Thalliumhydrogenphthalate	F , Na	2.5760
OVO-55	Multilayer [W/Si]	O – Si (C)	5.5
OVO-160	Multilayer [Ni/C]	B , C	16
OVO-N	Multilayer [Ni/BN]	N	11
OVO-C	Multilayer [V/C]	C	12
OVO-B	Multilayer [Mo/B ₄ C]	B (Be)	20

ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 27

เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 4 (ธาตุเบริลเลียม) ขึ้นไปโดยช่วงความยาวคลื่นที่สามารถวัดได้อยู่ระหว่าง 0.01 – 11.3 นาโนเมตร ผลึกกระจายความยาวคลื่นเป็นอุปกรณ์ชิ้นหนึ่งที่ช่วยทำให้การใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบนี้สมบูรณ์แบบยิ่งขึ้น ในทางทฤษฎีค่าของมุมที่เลี้ยวเบนผ่าน

ผลึกที่สามารถวัดได้อยู่ระหว่าง 0 ถึง 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจริงแล้วสามารถวัดได้ในช่วง 2 ถึง 75 องศา เท่านั้น อาจเกิดปัญหาว่ามุมที่ทำการวัดได้จริงนี้ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุในช่วงที่กล่าวมาได้ทั้งหมด แต่หากพิจารณาตามกฎของแบรกก์ $n\lambda = 2d\sin\theta$ จะเห็นได้ว่า ค่าของความยาวคลื่นนอกจากจะขึ้นอยู่กับค่าของมุมของการเลี้ยวเบนแล้วยังขึ้นอยู่กับค่าของระยะระหว่างแลตทิซ (Lattice) (คือค่าของ d) ของผลึกวิเคราะห์ด้วย ด้วยเหตุนี้จึงเป็นการชี้ให้เห็นว่าการเลือกชนิดของผลึกกระจายแสงก็มีความจำเป็นอย่างมากเช่นกัน ซึ่งตามเงื่อนไขของแบรกก์ ค่าของ d จะต้องมีความใกล้เคียงกับค่าของ λ ตาราง 3 แสดงชนิดของผลึกที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ในขณะที่เดียวกันนอกจากการพิจารณาค่า d ยังต้องคำนึงถึงกำลังแยก (Resolution) ความยาวคลื่น และความเข้มของคลื่นที่สะท้อนออกมาอีกด้วย

7.2.7 เครื่องนับรังสี

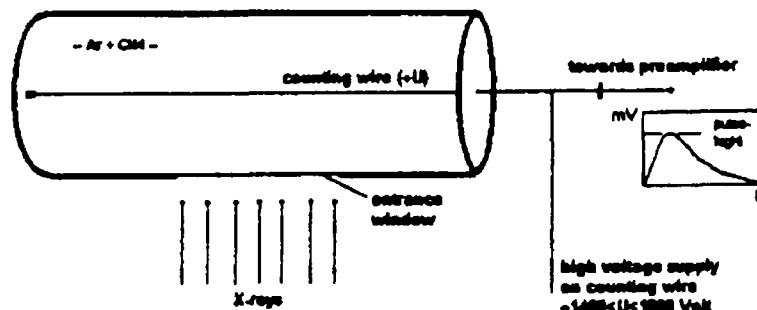
เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับตรวจนับหรือวัดรังสีเอกซ์ที่ถูกส่งออกมาจากการเลี้ยวเบนของผลึก ซึ่งสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ กัน ขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของรังสีที่เข้าไป ในเครื่องมือชุดนี้ ใช้เครื่องนับรังสีสองชนิด คือ

- 1 เครื่องนับเชิงสัดส่วน (Proportional Counter)
- 2 เครื่องนับแบบประกายแสง (Scintillation Counter)

1. เครื่องนับเชิงสัดส่วน

ประกอบด้วยทรงกระบอกกลวง ซึ่งภายในมีเส้นลวดเป็นแกนของทรงกระบอกกลวง มีแก๊สบรรจุอยู่ภายในทรงกระบอก ดังภาพประกอบ 15 ทรงกระบอกถูกจัดให้เป็นขั้วไฟฟ้าลบ (Cathod) เส้นลวดเป็นขั้วไฟฟ้าบวก (Anode) โวลเตจสูง บริเวณด้านข้างทรงกระบอก มีช่องซึ่งเรียกว่าหน้าต่าง (Window) ซึ่งจะกันไม่ให้ก๊าซซึ่งอยู่ภายในออกไปด้านนอก และขณะเดียวกันก็ไม่ให้อากาศภายนอกเข้าสู่ภายในได้ แต่ยอมให้รังสีเอกซ์ซึมผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับแก๊สภายในได้ โดยรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปชนแก๊สภายในให้แตกตัวเป็นไอออนบวกและไอออนลบ ไอออนบวกและลบที่ได้จากการแตกตัวนี้จะเคลื่อนที่ไปยังผนังทรงกระบอกและเส้นลวดตามลำดับ และเนื่องจากเครื่องนับชนิดนี้มีโวลเตจสูง จึงทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า การทวีคูณของแก๊ส (Gas Multiplication) โดยที่อิเล็กตรอน (ไอออนลบ) เมื่อเข้าไปใกล้เส้นลวดตรงกลางซึ่งเป็นบริเวณที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงก็มีพลังงานจลน์เพียงพอจนสามารถทำให้เกิดคู่อิออนขึ้นใหม่ระหว่างการชนกับโมเลกุลของแก๊สอีก และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นครั้งหลังนี้ ก็สามารถทำให้เกิดเหตุการณ์แบบเดียวกันนี้ต่อเนื่องไปอีก เรียกว่าเกิด “การถล่ม”

(Avalanche) ของอิเล็กตรอน โดยมีขนาดเป็นสัดส่วนกับการเกิดไอออนตอนเริ่มแรก การเก็บรวบรวมประจุที่เกิดขึ้นทั้งหมดนี้ทำให้เกิดพัลส์ (Pulse) โดยเครื่องนับชนิดนี้จะมีขนาดของพัลส์เพิ่มขึ้นเมื่อโวลเตจเพิ่มขึ้นไปจนถึงขีดจำกัดที่แน่นอนค่าหนึ่ง ขนาดของพัลส์จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของการเกิดไอออนปฐมภูมิ (Primary Ionization)



ภาพประกอบ 15 แสดงลักษณะภายในของเครื่องนับเชิงสัดส่วน

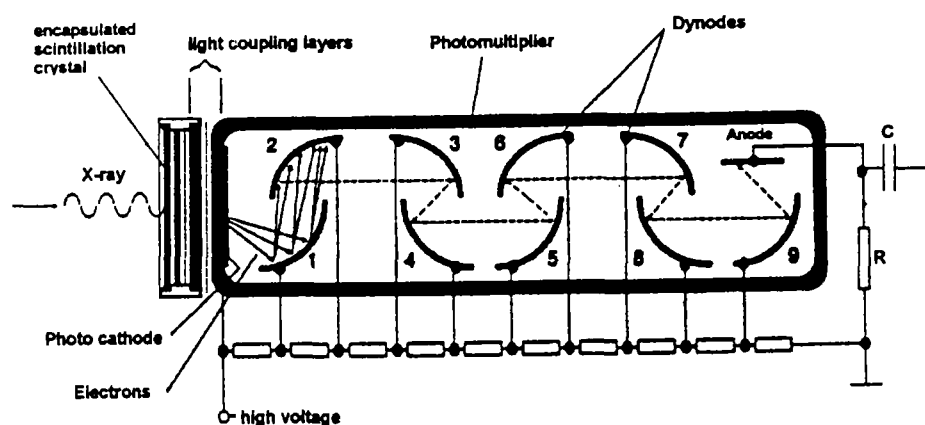
ที่มา : Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*.
Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 15

เครื่องนับเชิงสัดส่วนซึ่งอาศัยหลักการแตกตัวของแก๊ส สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบคือ Flow Counter (FC) และแบบ Proportion Counter (PC) ซึ่งอาศัยหลักการเดียวกันทั้งหมด แต่แบบ Flow Counter เป็นการพัฒนาจากแบบ Proportion Counter คือใช้หน้าต่างที่บางกว่า ทำให้สามารถวัดรังสีที่มีพลังงานต่ำ ซึ่งเกิดจากธาตุเบาในช่วงของธาตุ Be ถึง Na ได้

2. เครื่องนับแบบประกายแสง

ประกอบด้วยผลึกของสารประกายแสง ในที่นี้ใช้โซเดียมไอโอไดด์ (Sodiumiodide) ที่มี ธอลเลียม (Thallium) เจือปนอยู่ (NaI[Tl]) สำหรับรับรังสีเอกซ์เข้าสู่ระบบการวัด มีหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier) ซึ่งภายในมีไดโนด (Dynode) จัดเรียงดังภาพประกอบ 16 ผลึกของสารประกายแสงจะถูกห่อหุ้มด้วยอลูมิเนียม (Al) บางๆ ไว้ทุกด้าน ยกเว้นด้านที่เชื่อมต่อกับหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ ภายในแผ่นอลูมิเนียมบางๆ จะเคลือบ

ด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesiumoxide) เพื่อให้เป็นตัวสะท้อนแสง เมื่อรังสีเอกซ์เข้าสู่ผลึก จะเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากในผลึก และเมื่ออิเล็กตรอนนี้ กลับสู่ที่ว่าง จะปล่อยแสงออกมาในช่วงของแสงที่มองเห็นได้ด้วยตา และเนื่องจากตัวประกายแสงเป็นตัวกลางโปร่งใส (Transparent) สำหรับแสงของมันเอง แสงที่คายออกมาและที่สะท้อนจากด้านข้างก็จะตกบนโฟโตแคโทด (Photocathode) ของหลอดมัลติพลายเออร์จะได้ อิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่ง เข้าไปตกกระทบบนไดโนดอันแรกจะได้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons) หลุดออกมา 2 – 5 ตัวต่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron) 1 ตัว และอิเล็กตรอนครั้งหลังก็จะถูกเร่งไปตกกระทบบนไดโนดอันที่สองและจะได้อิเล็กตรอนออกไปเป็นจำนวนทวีคูณต่อไปเรื่อยๆ จนครบทุกอันก่อนจะเข้าสู่ขั้วแอโนด และทำให้เกิดโวลเตจพัลส์ (Voltage Pulse) ขึ้น โดยความสูงของพัลส์เป็นสัดส่วนกับพลังงานของอนุภาคหรือโฟตอนที่ตกกระทบบนผลึกเช่นเดียวกับในกรณีของเครื่องนับเชิงสัดส่วน



ภาพประกอบ 16 แสดงลักษณะภายในของเครื่องนับแบบประกายแสง

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

Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems. p. 17

8. การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ เชิงปริมาณ และเชิงปริมาณ

8.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ชนิดของธาตุในสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ อุปกรณ์วิเคราะห์รังสีเอกซ์แบบกระจายความยาวคลื่น ใช้หลักการวัดโดย รังสีเอกซ์ที่วาวออกมาจากสารตัวอย่าง จะถูกส่งผ่านเข้ามายังผลึกวิเคราะห์ในเครื่อง และสะท้อนเข้าสู่หัววัดเป็นมุม 2 θ โดยหัววัดจะทำการตรวจวัดตั้งแต่มุมน้อยที่สุดจนถึงมุมมากที่สุดตามประสิทธิภาพของหัววัดเพื่อทำการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์จากแต่ละธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีการนี้ แสดงออกมาในรูปสเปกตรัมระหว่างค่ามุม 2 θ กับค่าของความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้ เมื่อทราบระยะห่างระหว่างชั้นของผลึกวิเคราะห์ที่ใช้ในเครื่องมือวัดและทราบค่ามุม 2 θ ตรงตำแหน่งที่มีความเข้มของการวาวรังสีเอกซ์สูง ก็จะทราบความยาวคลื่นของการวาวรังสีเอกซ์ของแต่ละธาตุในสารตัวอย่างได้ตามสมการของแบรกก์ หรืออาจทราบได้จากการเทียบค่าจากตารางสารอ้างอิงได้

8.2 การวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ (Semi-Quantitative Analysis)

มีหลักการวิเคราะห์ที่คล้ายคลึงกับการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ คือมีขั้นตอนในการวัดเหมือนกัน แต่ในขั้นของการแสดงผลการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณสามารถแสดงผลได้ทั้งชนิดธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ปริมาณความเข้มของรังสีที่วัดได้ และแสดงผลการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของแต่ละธาตุจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้โดยไม่ต้องอาศัยสารอ้างอิงมาตรฐานเลย การวิเคราะห์วิธีนี้จึงเป็นวิธีการที่สะดวก รวดเร็ว เหมาะสำหรับงานที่ไม่ต้องการความแม่นยำมากนัก

8.3 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative Analysis)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็นวิธีการที่ทำให้ทราบถึงปริมาณที่แน่นอนของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งมีอยู่ในสารตัวอย่างที่มีความซับซ้อนได้เป็นอย่างดี แต่ต้องมีการควบคุมปัจจัยหลักที่มีผลโดยตรงกับการวิเคราะห์ซึ่งก็คือ ผลของเมทริกซ์ ผลของเมทริกซ์เกิดจากในสารตัวอย่างมีหลายๆ ธาตุประกอบกัน ซึ่งตามหลักการของการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวาวของรังสีเอกซ์นี้ รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไม่ได้เกิดจากธาตุที่ทำการวิเคราะห์เพียงอย่าง

เดียวแต่อาจเกิดได้จากธาตุอื่นๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง อันจะทำให้ผลของการวิเคราะห์ธาตุที่สนใจไม่เป็นไปตามค่าที่มีอยู่จริง ผลดังกล่าวนี้แบ่งได้เป็น 3 ลักษณะคือ

1.ผลของการดูดกลืนเบื้องต้น (Primary Absorption) เป็นการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เข้าไปในสารตัวอย่าง ทำให้ไม่เกิดการรบกวนของรังสีเอกซ์

2.ผลของการดูดกลืนลำดับที่สอง (Secondary Absorption) เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ถูกคายออกมาจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ ทำให้ไม่เกิดการรบกวนของรังสีเอกซ์

3.การเสริมให้รังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น เป็นการเกิดการรบกวนรังสีเอกซ์มากกว่าความเป็นจริง กล่าวคือรังสีเอกซ์ที่ถูกคายออกมาจากธาตุที่วิเคราะห์ในสารตัวอย่างอาจไม่ได้เกิดจากการกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดเพียงอย่างเดียว แต่อาจถูกกระตุ้นโดยรังสีเอกซ์ที่คายออกมาจากธาตุที่มีอยู่ภายในซึ่งมีความยาวคลื่นพอดีกับสันของการดูดกลืนของธาตุที่วิเคราะห์นั้น ทำให้มีการคายรังสีเอกซ์เสริมกับการคายรังสีเอกซ์ที่เกิดตามปกติ

วิธีการที่สามารถนำมาใช้ในการแก้ผลของเมทริกซ์ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญมากในการทำปริมาณวิเคราะห์ มีอยู่หลายวิธี เช่น วิธีการสร้างกราฟปรับเทียบ (Calibration Curve) วิธีการคำนวณทางคณิตศาสตร์ (Mathematics Method) วิธีการใช้เทคนิคฟิล์มบาง (Thin Film Technique) วิธีการใช้สารมาตรฐานภายใน (Internal Standard) วิธีการเจือจางตัวอย่างและสารมาตรฐาน (Dilution of Sample and Standard) เป็นต้น แต่ สองวิธีแรก เป็นวิธีการหลักที่นำมาใช้ในงานวิจัยขั้นนี้

วิธีการสร้างกราฟปรับเทียบเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากในการทำปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งจะต้องใช้สารอ้างอิงมาตรฐานในการนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ โดยวิธีการนี้จะต้องมีสารอ้างอิงมาตรฐานที่ทราบปริมาณที่แน่นอนของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในจำนวนที่มากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ เพื่อนำมาสร้างกราฟปรับเทียบสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุจากสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่า (Unknown Sample) ในกลุ่มเดียวกันให้ได้ผลที่แม่นยำ โดยมีหลักการคือนำสารอ้างอิงมาตรฐานมาทำการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ของแต่ละธาตุที่สนใจ โดยผลที่วัดได้จะถูกนำมาใช้เป็นข้อมูลในการปรับเทียบระหว่างความเข้มกับปริมาณความเข้มข้นของธาตุ เมื่อนำสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่ามาทำการวิเคราะห์ในภายหลังภายใต้เงื่อนไขการวัดแบบเดียวกันก็จะทราบถึงปริมาณความเข้มข้นของแต่ละธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างนั้น โดยในเงื่อนไขเบื้องต้นสารอ้างอิงมาตรฐานกับสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่าจะต้องมีองค์ประกอบเหมือนกันหรือใกล้เคียงกันทั้งในทางกายภาพ และทางเคมีให้มากที่สุด ดังนั้นในขั้นตอนของการเตรียมสารจึงเป็นขั้นตอนที่ต้องระมัดระวังเป็นอย่างมาก

นอกจากนี้แล้ววิธีการที่มักใช้ควบคู่ไปกับการสร้างกราฟปรับเทียบ คือวิธีการคำนวณทางคณิตศาสตร์เป็นวิธีการคำนวณโดยการหาความสัมพันธ์ของธาตุต่างๆ ที่มีต่อธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อลดปัญหาของเมทริกซ์ โดยเลือกใช้สมการพื้นฐานสำหรับอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ การใช้สมการของเซอร์มาน (Sherman Equation) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุที่ต้องการวิเคราะห์กับปริมาณธาตุอื่นในสารตัวอย่างซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$c_i = c_{0i} + m_i I_i (1 + \sum \alpha_{ij} c_j)$$

โดยที่ c_i คือ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่วิเคราะห์

c_{0i} คือ จุดตัดแกนของกราฟปรับเทียบของธาตุที่วิเคราะห์

m_i คือ ส่วนกลับของความชันของกราฟปรับเทียบของธาตุที่วิเคราะห์

I_i คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์ของธาตุที่วิเคราะห์

α_{ij} คือ การแก้ไขเชิงสัมประสิทธิ์ของแอลฟา (Alpha Coefficient Correction)

c_j คือ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่มีผลกระทบต่อธาตุที่วิเคราะห์

นอกจากผลของเมทริกซ์แล้ว ยังมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงอีก คือ ผลจากการแทรกสอดของสเปกตรัม (Spectra Interference) ซึ่งเกิดจากเส้นที่ต้องการวิเคราะห์ถูกแทรกสอดโดยเส้นอื่น ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดย การเลือกเส้นที่ไม่มีการแทรกสอดจากเส้นอื่น หรือเปลี่ยนเงื่อนไขการวัดต่างๆ เพื่อหลีกเลี่ยงผลเหล่านี้ เช่น การปรับโวลต์เตจ การเลือกแผ่นกรองลำปฐมภูมิ ตัวทำขนาหรือการเปลี่ยนผลึกที่เหมาะสม ซึ่งวิธีการเหล่านี้จะสามารถหลีกเลี่ยงผลจากการแทรกสอดได้

9. ขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด (Lower Limit of Detection)

ขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัดนี้ เป็นการแสดงผลของปริมาณความเข้มข้นต่ำสุดของธาตุที่วัดได้ โดยคำนวณได้จากสมการ

$$LLD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_b}{T_b}}$$

ในที่นี้	LLD	คือ ขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด
	m	คือ ค่าความไวของการวัด (Sensitivity)
	R _b	คือ ค่าอัตราการนับของพื้นหลัง (Background Count Rate)
	T _b	คือ ระยะเวลาที่วัดพื้นหลัง (Total Analysis Time on Background)

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1992 บรอลล์ , คาส์ซิน และปีเตอร์¹ ได้กล่าวถึงวิธีการสัมประสิทธิ์ยังผล (Effective Coefficient Method) สำหรับการวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ในแบบที่มีสารมาตรฐานเพียงตัวเดียวสำหรับใช้ในการเปรียบเทียบเพื่อหาปริมาณธาตุในสารตัวอย่างซึ่งเป็นสารที่ไม่ทราบค่า (Unknown) การใช้โปรแกรม SFP (Siemens Fundamental Parameter) ในกรณีที่มีสารมาตรฐานหลายๆ ตัว และการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีธาตุที่ไม่ต้องการวิเคราะห์รวมอยู่ด้วยการตัดธาตุนี้ออกจากการวิเคราะห์โดยไม่ส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์ธาตุตัวอื่น การสร้างแบบวิธีการวิเคราะห์ซึ่งเรียกว่ารูปแบบการตามร่องรอย (Trace Model) สำหรับนำไปใช้ในการวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยๆ และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์โดยวิธีการดังกล่าวกับวิธีการรูปแบบความเข้มของรังสี (Intensity Model)

ในปี 1994 สวามี , คาเลียเปอรุมอล และสวามินาธาน² ทำการวิเคราะห์ควันที่เกิดจากการเชื่อมโลหะโดยอุปกรณ์วิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น (WDXRFS) โดยใช้การสังเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานซึ่งกำหนดให้มีธาตุ Si, Mn, Cr, Fe, Pb, Cu, Al และ Ni ในปริมาณต่างๆ เพื่อนำไปสร้างกราฟเปรียบเทียบและเตรียมตัวอย่างโดยเก็บควันที่ได้จากการเชื่อมโลหะโดยกระดาดทรงกรวย แล้วนำไปวิเคราะห์พบว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเฉลี่ยมีค่าเป็น 7 %

ในปี 1994 เฟเร็ท³ วิเคราะห์กากน้ำมัน (Pitch) โดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์ พบว่าขนาดหรือความละเอียดของอนุภาคซิลิกอนในเนื้อสารตัวอย่างซึ่งเป็นกากน้ำมันมีผลต่อความเข้มที่วัดได้ อธิบายได้โดยอาศัยการคำนวณทางทฤษฎี ความหนาของตัวอย่างจะทำให้เกิดผลของเมทริกซ์ซึ่งสามารถแก้ได้โดยใช้ทฤษฎีสัมประสิทธิ์ของแอลฟา ส่วนค่าความไวของการวัดและ ขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัดก็สามารถคำนวณได้จากการวิเคราะห์นี้ โดยใช้เครื่อง Philips PW 1400 Spectrometer

¹Broll, N., Caussin, P. & Peter, M. (1992). "Matrix Correction in X-Ray Fluorescence Analysis by the Effective Coefficient Method". *X-Ray Spectrometry*. (21) : 43-49.

²Swamy, K., Kaliaperumal, R. & Swaminathan, G.S. (1994). "Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Technique for Determining Elements in Weld Fumes". *X-Ray Spectrometry*. (23) : 71-74.

³Feret, F.R. (1994). "Silicon Particle Effect in X-Ray Fluorescence Analysis of Pitch" *X-Ray Spectrometry*. (23) : 130-136.

ในปี 1996 ซัลคอฟสกี และเฮอร์เนอร์¹ ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างประเภทฝุ่น เศษแร่ และเศษดิน ที่มีในปริมาณที่จำกัด ($< 50 \text{ mg}$) โดยใช้อุปกรณ์เครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น (WDXRFS) โดยการเตรียมสารตัวอย่างบน Polypropylene Filter และเลือกใช้วัสดุแผ่นรองด้านหลัง (Backing) ซึ่งทำจากโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) รองไว้ และทำการเตรียมสารอ้างอิงมาตรฐานที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันและใช้วัสดุรองชนิดเดียวกัน แล้วทำการสร้างข้อมูลเปรียบเทียบเพื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างนั้น พบว่าสามารถทำการวิเคราะห์ได้ถึงในระดับธาตุปริมาณน้อยๆ ของธาตุที่มีเลขอะตอมตั้งแต่ 22 ขึ้นไปได้

ในปี 1997 แกซเกส และคณะ² ใช้วิธีเอ็มไพริคัล ในการแก้ไขสเปกตรัมที่มีการแทรกสอดระหว่างเส้นรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวาวรังสีเอกซ์เป็นวิธีการที่ขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์ที่ประกอบด้วยพารามิเตอร์ของเครื่องมือวัด และคุณสมบัติของอะตอม ที่หามาได้จากสารตัวอย่างมาตรฐานเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ วิธีการนี้แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ได้ในพิสัยของปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ศึกษา และนำวิธีการนี้ไปอธิบายการแทรกสอดของ $\text{Rb } K\beta_1$ บน $\text{Y } K\alpha_1$ ในตัวอย่างหินประเภทซิลิเกต และทำการพิสูจน์ความถูกต้องของผลการทดลองนี้โดยใช้วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรอง และสารตัวอย่างที่วิเคราะห์โดยการทดลองจากที่อื่นแล้ว

¹Sulkowski, M. and Hirner, A.V. (1996). "Determination of Trace Elements in Small Amounts of Specimen on Filter Material by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry". *X-Ray Spectrometry* (25) : 83-88.

²Gasques, J.A. and others. (1997). "Correction of Line Interference in X-Ray Fluorescence Trace Analysis Application to Yttrium Determination in Silicate Rock". *X-Ray Spectrometry* (26) : 272-274.

บทที่ 3

วัสดุอุปกรณ์และขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. สารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารทางธรณีวิทยา ที่ได้รับการรับรองค่ามาตรฐานในระดับนานาชาติ คือ GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 GXR-6 ซึ่งเป็นสารมาตรฐาน USG-AEG จาก United States Geological Survey, Reston และ MD-1 ซึ่งรับรองโดย Department of Geology , University of New South Wales ประเทศออสเตรเลีย

2. กรดบอริก (H_3BO_3 , Boric Acid)

3. ตู้อบสาร

4. เครื่องขังสาร

5. เครื่องบด (Ring Mill)

6. ภาชนะบด (Grinding Vessel)

7. ถ้วยอลูมิเนียม (Aluminium Cup)

8. เครื่องอัด (Pressing Tool)

9. เครื่องวิเคราะห์การวางรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่นของ BRUKER SRS 3400 Spectrometer โดยหลอดรังสีเอกซ์เป็นชนิดหน้าต่างด้านปลายที่มีโรเตียมเป็นเป้า แผ่นกรองลึปฐมภูมิมีให้เลือก 7 แบบ คือ None (ไม่มีแผ่นกรอง) 200 μm Cu 800 μm Al 500 μm Al 200 μm Al 100 μm Al และ 12.5 μm Al มีการจัดระบบภายในเป็นสุญญากาศ หน้ากากที่เป็นตัวทำนนวนมีขนาดของช่องเป็น 34 มิลลิเมตร และแบบเปิด ส่วนตัวทำนนวนเป็นแบบ fine 0.15° แบบ medium 0.46° ผลึกกระจายความยาวคลื่นมี 4 ชนิดคือ LiF 200 LiF 220 PET และ OVO-55 และในส่วนของเครื่องนับรังสีใช้แบบบรรจุแก๊สเชิงสัดส่วน และแบบประกายแสง

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ขั้นตอนการเตรียมสารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1.1 นำสารอ้างอิงมาตรฐานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 GXR-6 และสารสำหรับยึดเหนี่ยว (Binder) H_3BO_3 ไปอบในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

1.2 นำ GXR-1 ที่ผ่านการอบแล้วมาชั่ง 10.00 กรัม และชั่ง H_3BO_3 0.50 กรัม แล้วผสมสารทั้งสองเข้าด้วยกัน

1.3 นำสารที่ผสมแล้วใส่ลงในภาชนะบด แล้วนำไปบดด้วยเครื่องบดเป็นเวลา 2 นาที

1.4 นำสารตัวอย่างที่บดแล้วเทลงในถ้วยอลูมิเนียม แล้วนำไปอัดโดยเครื่องอัดที่แรงดัน 200 กิโลนิวตัน จะได้สารตัวอย่าง ที่เตรียมตามวิธีการอัดสำหรับนำไปวิเคราะห์

1.5 ทำการเตรียมสารอ้างอิงมาตรฐานอื่นๆ คือ GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 และ GXR-6 ตามขั้นตอนที่ 1.1 ถึง 1.4

2 ขั้นตอนการสร้างฐานข้อมูลการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยการสร้างกราฟเปรียบเทียบทำได้โดย

2.1 นำสารอ้างอิงมาตรฐานที่เตรียมไว้ในข้อ 1 มาวัดในโปรแกรม FQuant ด้วยเครื่องวิเคราะห์การวาวรังสีเอกซ์ชนิดกระจายความยาวคลื่น BRUKER SRS 3400 Spectrometer โดยในการวัดสารแต่ละตัวอย่างจะต้องทำการเลือกธาตุที่ต้องการทำการวิเคราะห์ ซึ่งเป็นธาตุที่รู้ปริมาณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารอ้างอิงมาตรฐานโดยใส่ข้อมูลปริมาณความเข้มข้นของธาตุเข้าไป เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบค่าที่วัด ทำการเลือกเส้นรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ของแต่ละธาตุ และกำหนดช่วงเวลาในการวัด 100 วินาทีต่อ 1 เส้นรังสีเอกซ์

2.2 เมื่อวัดครบทั้ง 6 ตัวอย่างแล้วจะได้กราฟเปรียบเทียบของแต่ละธาตุที่มีข้อมูลจากการทดลอง 6 จุดที่ยังไม่ได้แก้ไข ทำการปรับแก้กราฟเปรียบเทียบของแต่ละธาตุ โดยใช้โปรแกรม Compute Coefficients ซึ่งเป็นโปรแกรมย่อยในโปรแกรม FQuant สำหรับวิธีการแก้ไขเส้นกราฟหลักๆ คือ การปรับสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบโดยวิธีแอลฟา (Alpha Method) สำหรับการแก้เมทริกซ์ และการปรับโดยวิธีการแก้ไขการซ้อนทับของเส้นสเปกตรัม (Overlap Correction) ทั้งสองวิธีดังกล่าวเป็นไปตามหลักการวิเคราะห์แบบการถดถอย (Regression)

Analysis) โดยการแก้ไขกราฟเปรียบเทียบในแต่ละธาตุอาจใช้วิธีการที่เหมือนกันหรือต่างกัน ตามความเหมาะสม และตามคุณสมบัติของธาตุนั้นๆ ปรับแก้จนได้กราฟเปรียบเทียบของแต่ละธาตุที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยที่สุด จะได้ฐานข้อมูลชุดหนึ่งสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุน้อยๆ ในเชิงปริมาณ

2.3 ทำการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานชนิดเดิมที่นำมาสร้างกราฟเปรียบเทียบทั้ง 6 ตัวอย่างจากฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น แต่เตรียมตัวอย่างเหล่านั้นอีกครั้งโดยใช้วิธีการเตรียมเช่นเดียวกันตามข้อ 1. เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้จากฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับค่าที่ได้รับการรับรอง เพื่อเป็นการตรวจสอบฐานข้อมูลในเบื้องต้น

2.4 ทดสอบความแม่นยำในการวิเคราะห์ของฐานข้อมูล จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างมาตรฐาน MD1 โดยทำการเตรียมจำนวน 5 ตัวอย่าง ตามข้อ 1. เพื่อหาค่าความเที่ยงตรง (Precision) ของการวิเคราะห์ เปรียบเทียบผลที่วิเคราะห์ได้กับผลที่ได้รับการรับรอง

2.5 หากผลการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานในข้อ 2.3 และตัวอย่างมาตรฐาน MD1 ในข้อ 2.4 มีความคลาดเคลื่อนเกินกว่าที่จะยอมรับได้ จะต้องทำการปรับแก้เส้นกราฟในแต่ละธาตุที่คลาดเคลื่อน ตามขั้นตอนในข้อ 2.2 - 2.4 อีก จนกว่าผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความแม่นยำ

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ข้อมูล

ฐานข้อมูลการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

ผลจากการใช้สารอ้างอิงมาตรฐาน ซึ่งมี 6 ตัวอย่าง คือ GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 และ GXR-6 มาสร้างกราฟเปรียบเทียบเพื่อทำการวิเคราะห์ธาตุ 20 ธาตุ คือ V Cr Co Ni Cu Zn Ga As Rb Sr Y Zr Nb Mo Sb Ba Ce Pb Th และ U โดยในแต่ละธาตุจะเลือกเส้นสเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมสำหรับการสร้างเส้นกราฟเปรียบเทียบ แล้วจึงทำการแก้ไขเส้นกราฟเปรียบเทียบตามสมการการถดถอย (Regression Equation) ผลของเส้นกราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่มีการซ้อนทับซึ่งนำมาใช้ในการแก้ไขของทั้ง 20 ธาตุ แสดงดังภาพประกอบ 17 – 36 โดยเรียงตามลำดับเลขอะตอม

ผลการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน

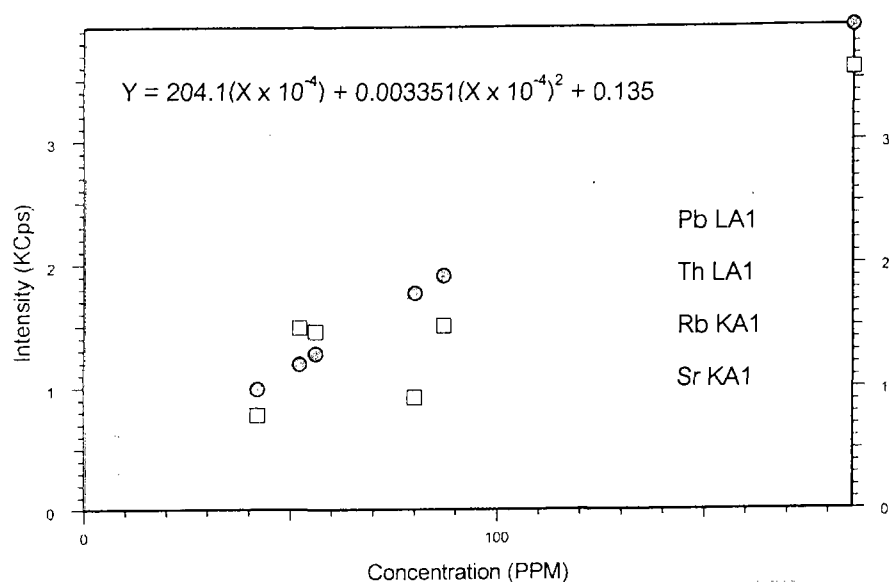
1. ผลการวิเคราะห์ด้วยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น (Database) ตาราง 4 แสดงการตรวจสอบความแม่นยำของการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างอ้างอิงมาตรฐานด้วยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น โดยเทียบผลการวิเคราะห์กับค่าที่ได้รับการรับรอง (Certified values) สำหรับสารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติที่ใช้ นั้น พร้อมค่าขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด (LLD) ของแต่ละธาตุสำหรับระบบนี้

2. ผลการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative) แสดงการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างในข้อ 1 จากโปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ เทียบกับค่าที่ได้รับการรับรอง แสดงได้ดังตาราง 5

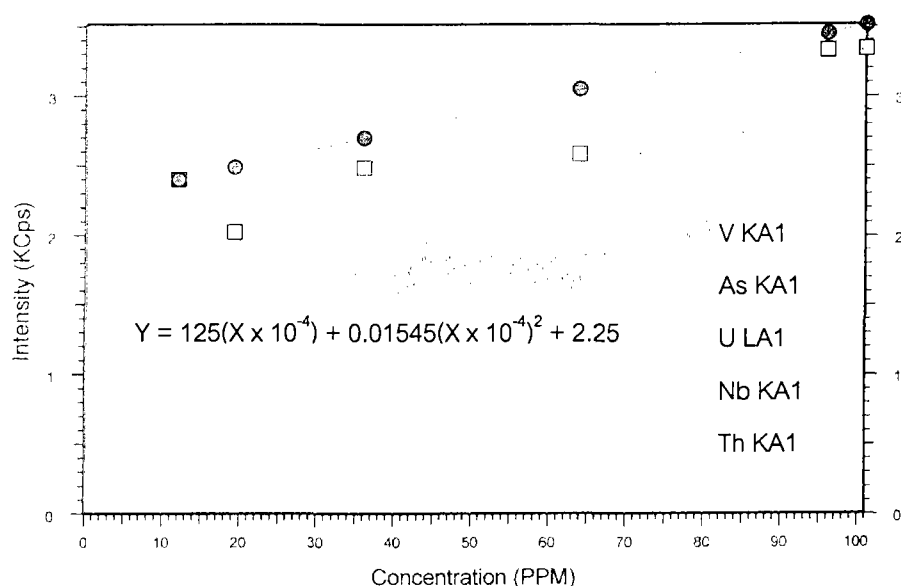
3. สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานโดยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น สเปกตรัมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยวิธีการนี้ เป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยใช้เครื่องนับรังสีสองชนิดคือเครื่องนับเชิงสัดส่วนและเครื่องนับแบบประกายแสง โดยในการตรวจนับเป็นการเลือกวัดเฉพาะเส้นสเปกตรัมที่ต้องการวิเคราะห์เท่านั้น สเปกตรัมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 และ GXR-6 แสดงได้ดังภาพประกอบ 37 – 42 ตามลำดับ

ผลการตรวจสอบความเที่ยงตรงและความน่าเชื่อถือของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1

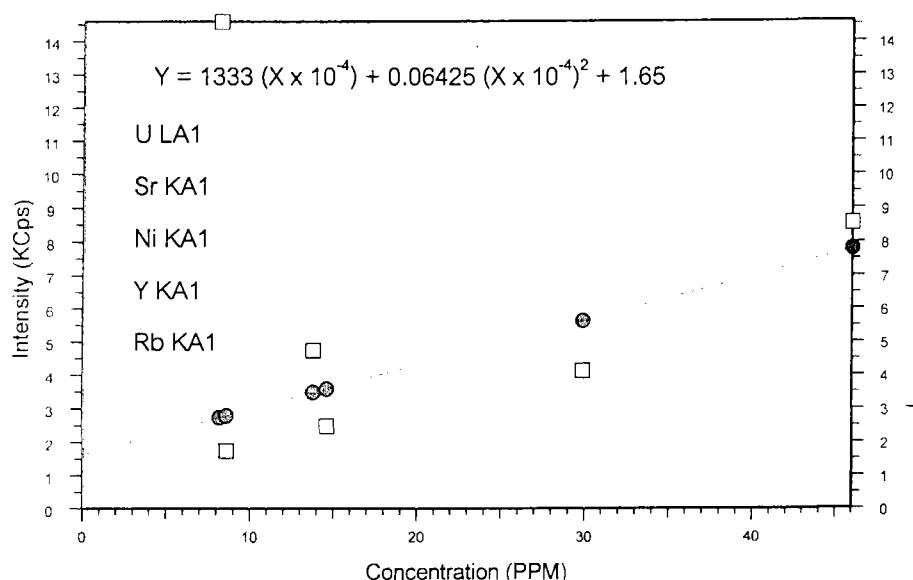
- 1. ผลการวิเคราะห์ด้วยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น** ตาราง 6 แสดงผลการศึกษาความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์ด้วยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น โดยการวัดสารตัวอย่าง MD-1 ที่เตรียมขึ้นในลักษณะเดียวกันจำนวน 5 ตัวอย่าง เปรียบเทียบผลกับค่าที่ได้รับการรับรอง
- 2. ผลการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ** ตาราง 7 แสดงความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 จำนวน 5 ตัวอย่าง ในข้อ 1 ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ เปรียบเทียบกับค่าที่ได้รับการรับรอง
- 3. สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ทั้ง 5 ตัวอย่างโดยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้น** แสดงดังภาพประกอบ 43-47



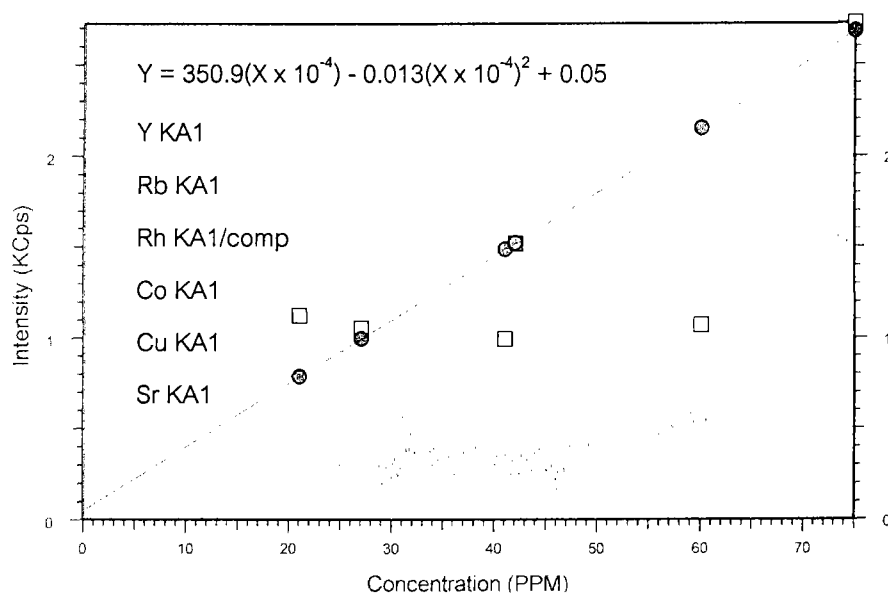
ภาพประกอบ 17 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น สำหรับธาตุวานาเดียม (Vanadium) $V K_{\alpha_1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



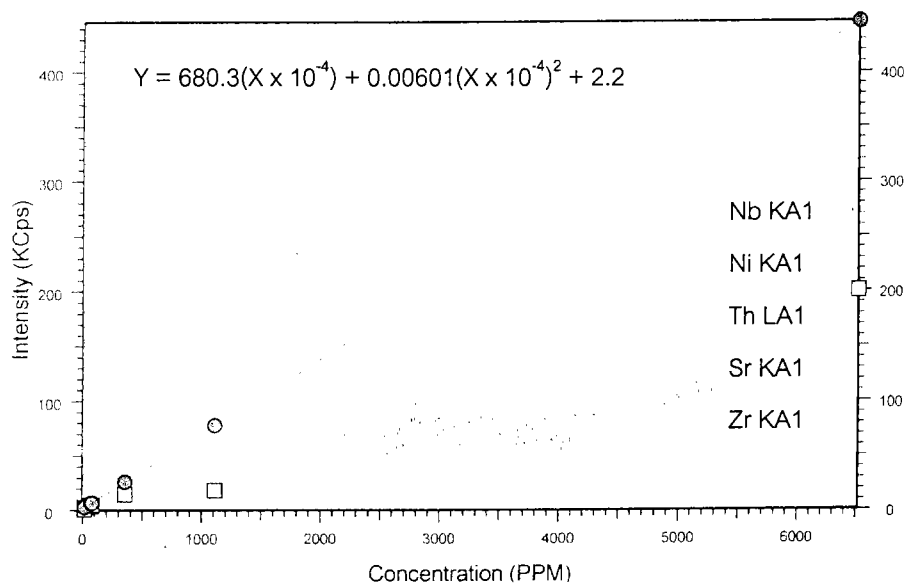
ภาพประกอบ 18 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุโครเมียม (Chromium) $Cr K_{\alpha_1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



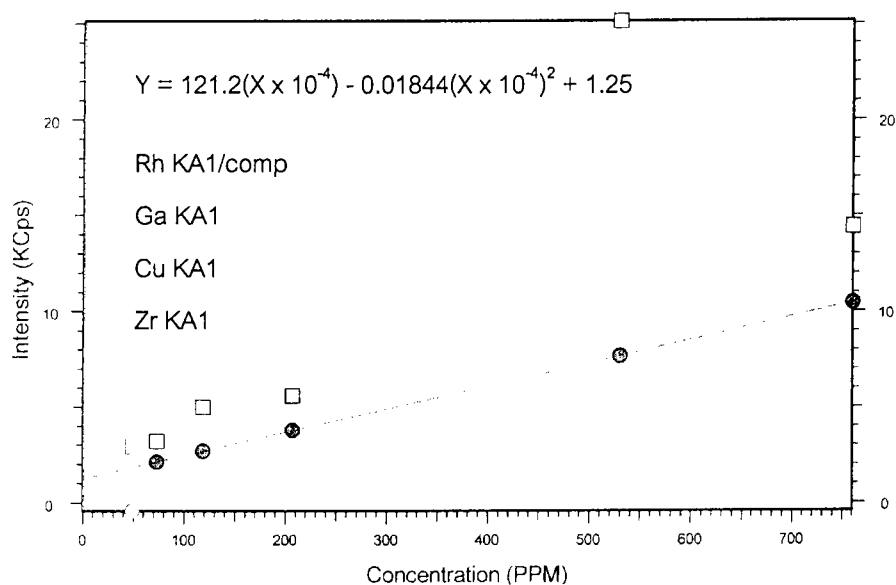
ภาพประกอบ 19 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุโคบอลต์ (Cobalt) Co K_{α1} โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้
● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



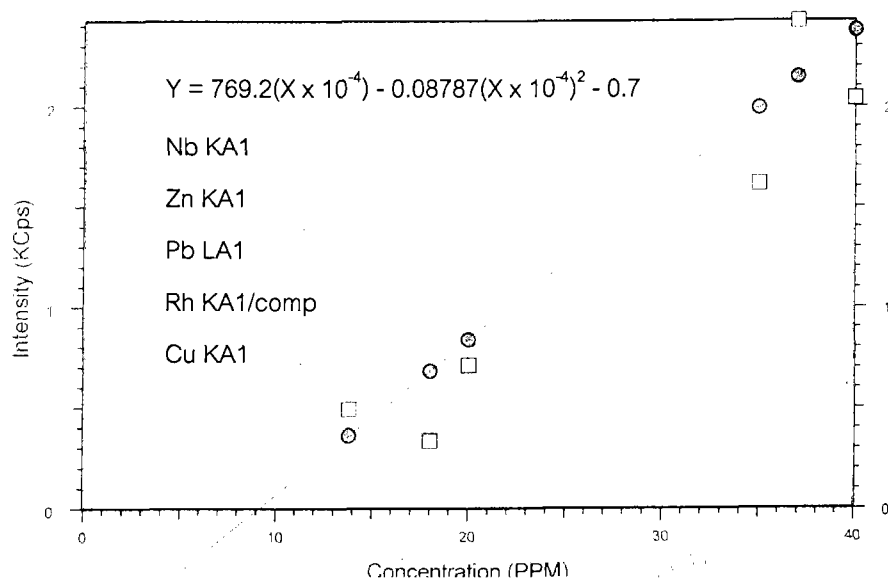
ภาพประกอบ 20 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 6 เส้น สำหรับธาตุนิเกิล (Nickel) Ni K_{α1} โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้
● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



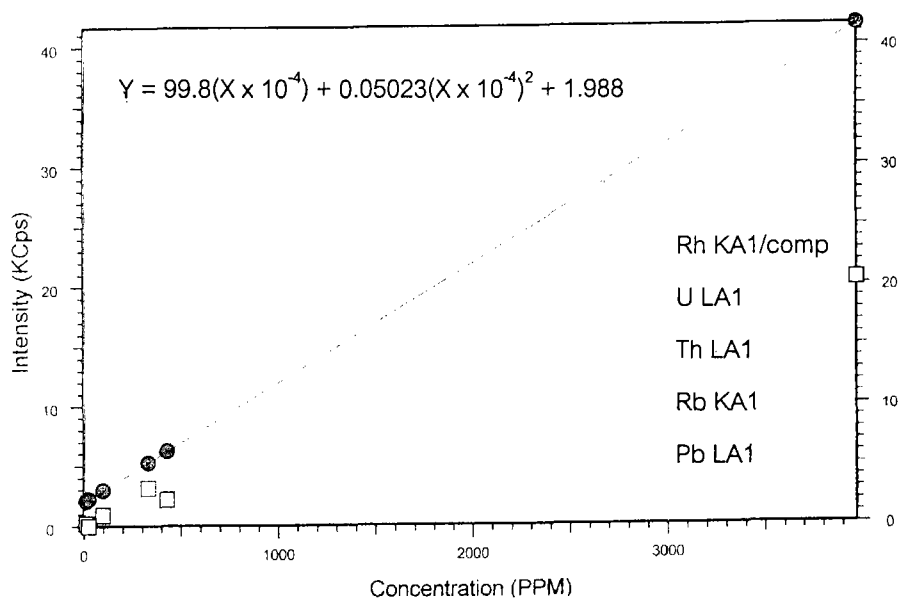
ภาพประกอบ 21 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น
สำหรับธาตุทองแดง (Copper) $\text{Cu K}\alpha_1$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัด
ได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



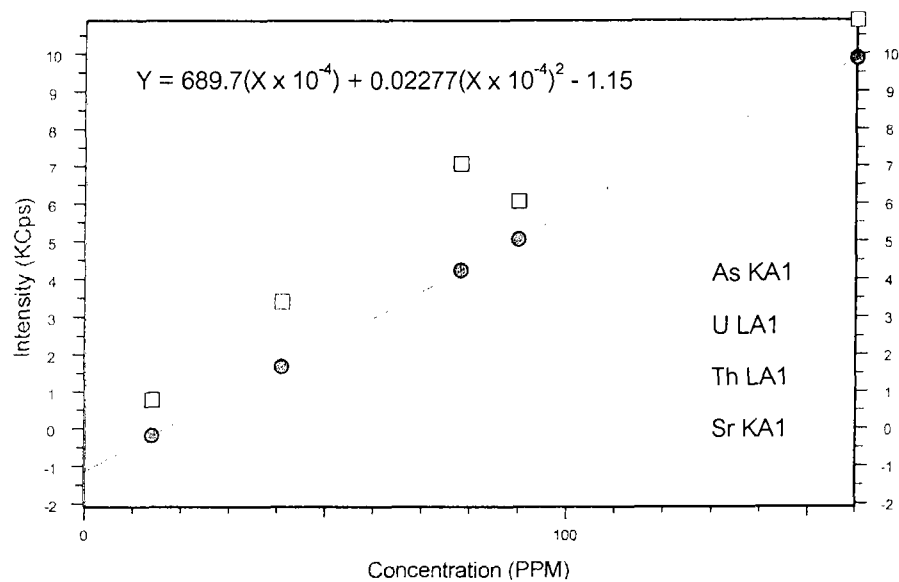
ภาพประกอบ 22 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น
สำหรับธาตุสังกะสี (Zinc) $\text{Zn K}\alpha_1$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$
คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



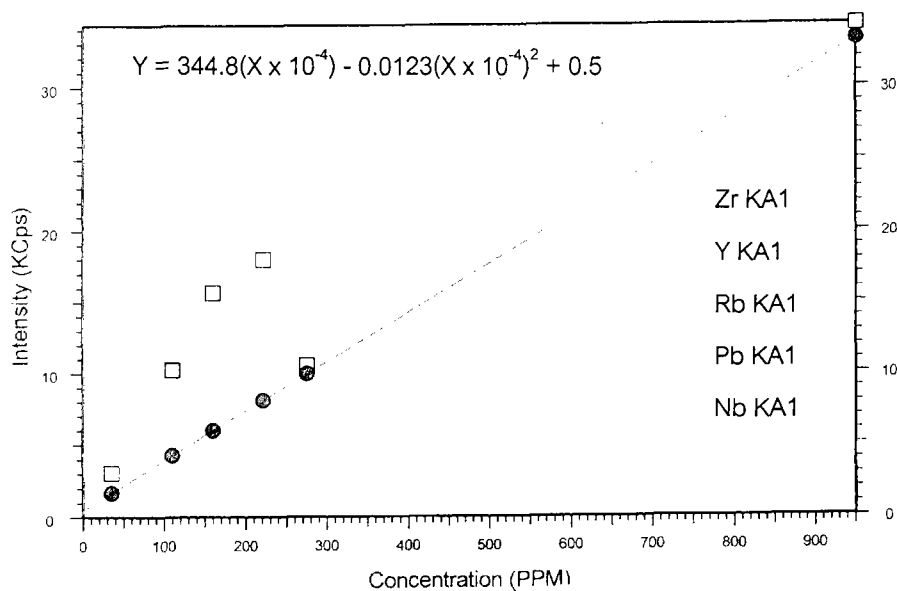
ภาพประกอบ 23 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุแกลเลียม (Gallium) Ga $K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



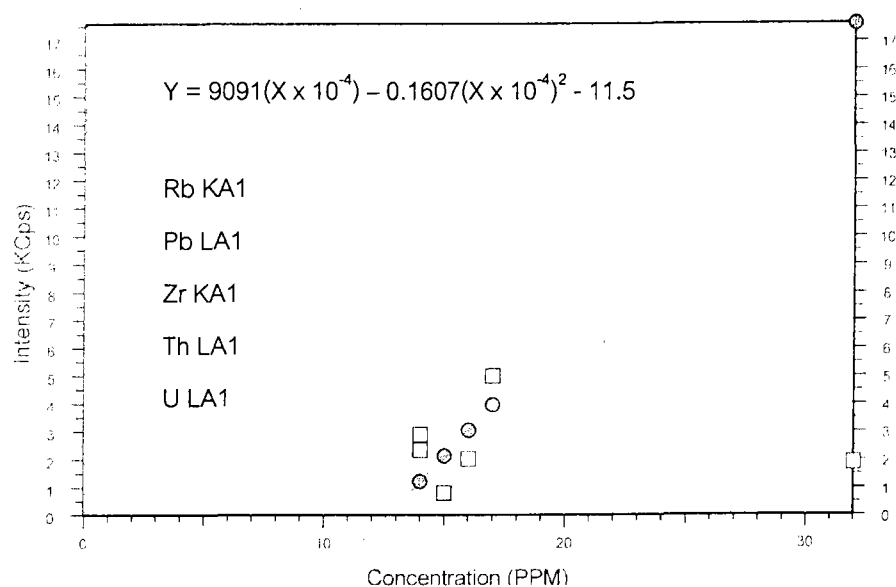
ภาพประกอบ 24 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุอาร์เซนิก (Arsenic) As $K_{\beta 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



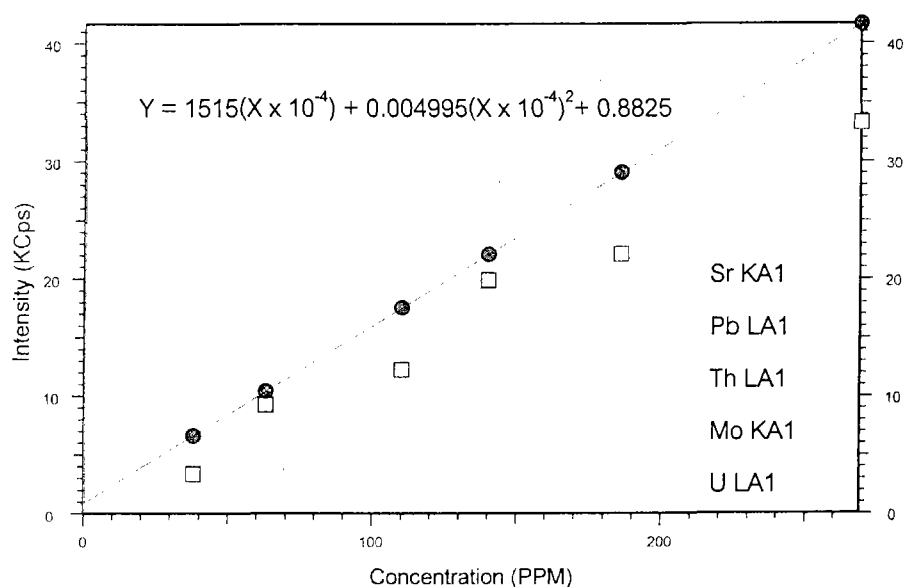
ภาพประกอบ 25 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น สำหรับธาตุรูบิเดียม (Rubidium) Rb $K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



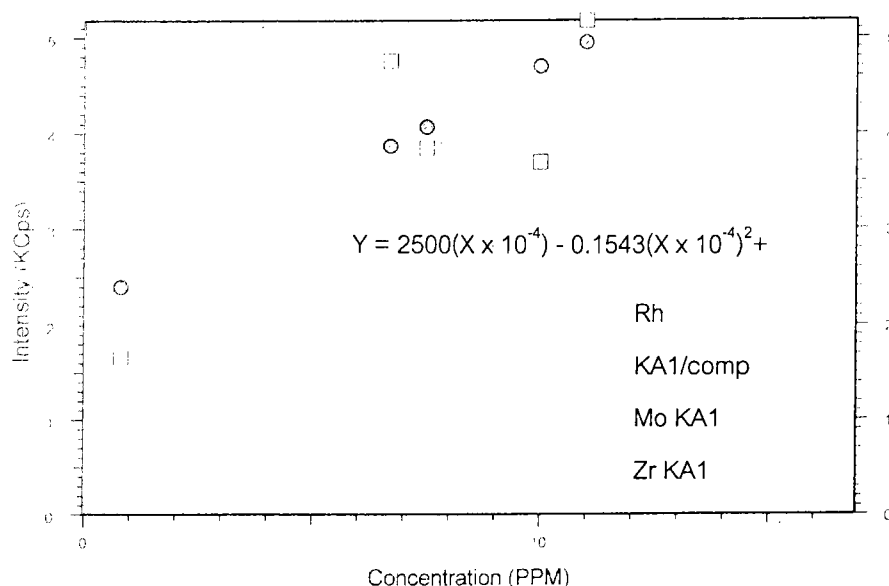
ภาพประกอบ 26 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุสตรอนเทียม (Strontium) Sr $K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



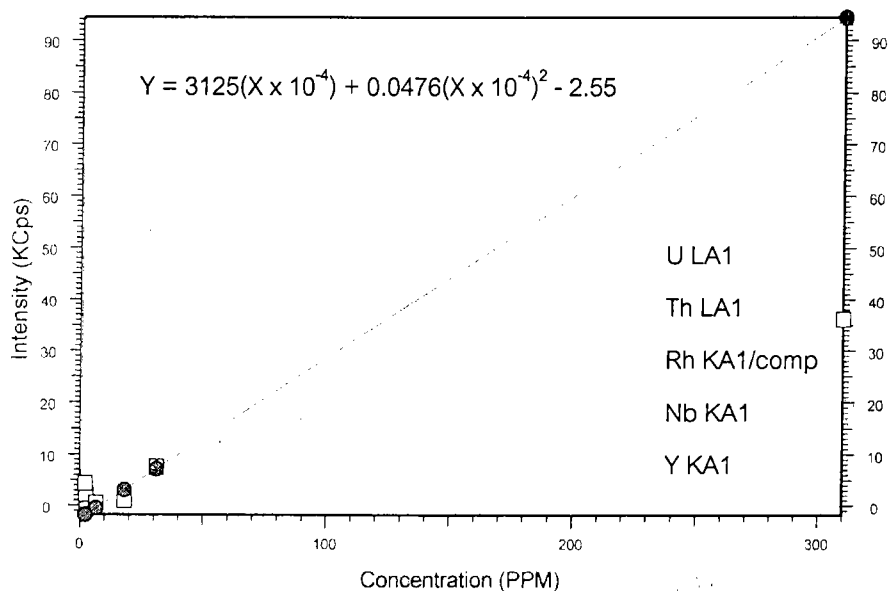
ภาพประกอบ 27 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุยทเทรียม (Yttrium) $Y K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



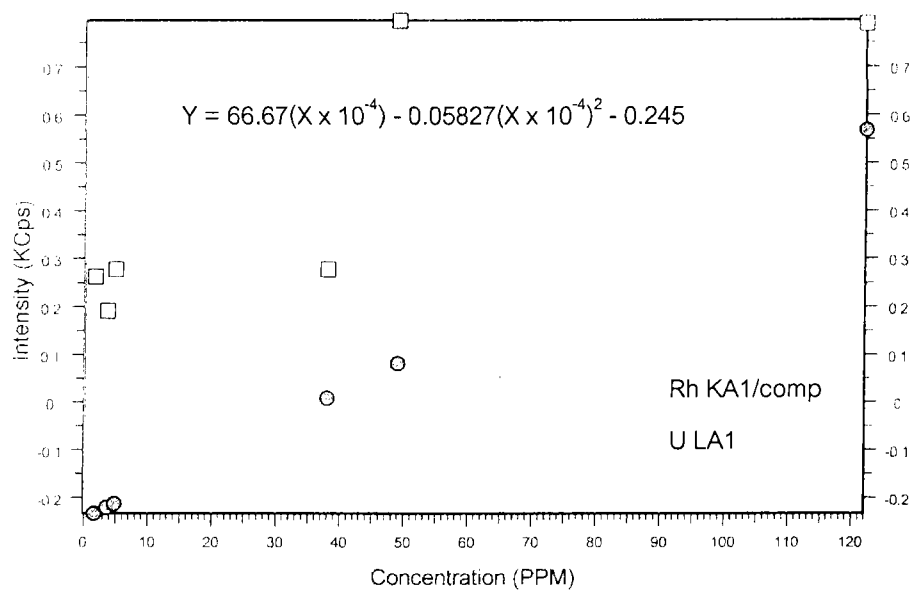
ภาพประกอบ 28 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุเซอร์โคเนียม (Zirconium) $Zr K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



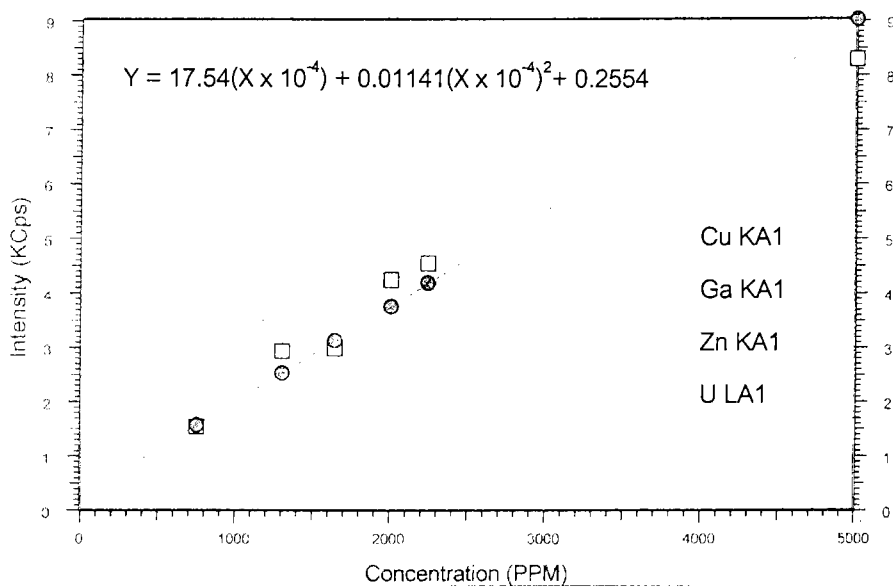
ภาพประกอบ 29 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น สำหรับธาตุนิโอเบียม (Niobium) Nb $K_{\beta 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



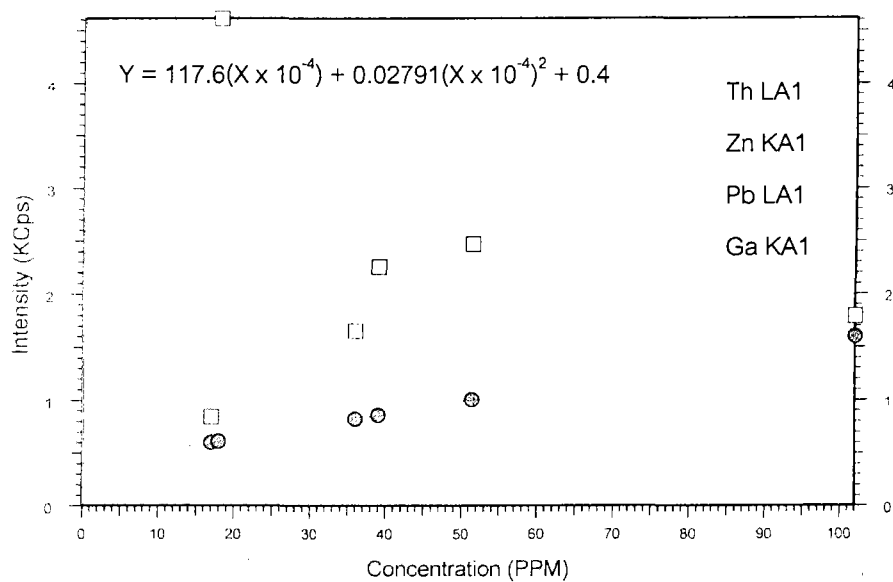
ภาพประกอบ 30 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุโมลิบดีนัม (Molybdenum) Mo $K_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ $\bullet$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



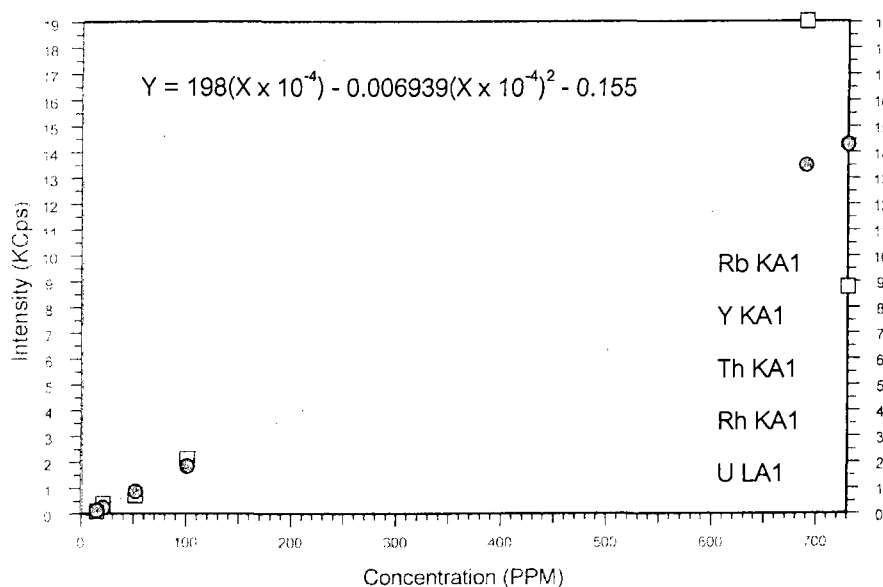
ภาพประกอบ 31 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 2 เส้น สำหรับธาตุแอนติโมนี (Antimony) $Sb K_{\alpha 1}$ โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ ● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



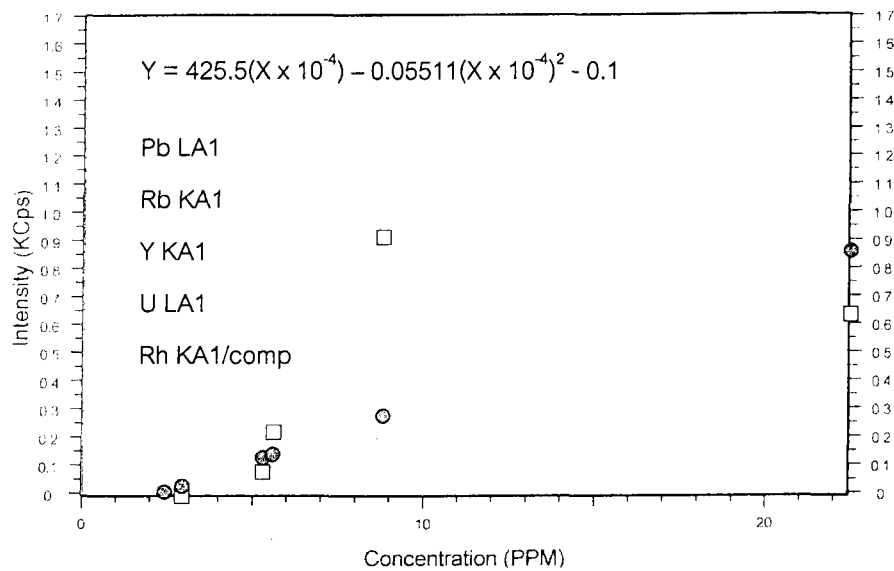
ภาพประกอบ 32 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น สำหรับธาตุแบเรียม (Barium) $Ba L_{\alpha 1}$ โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ ● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



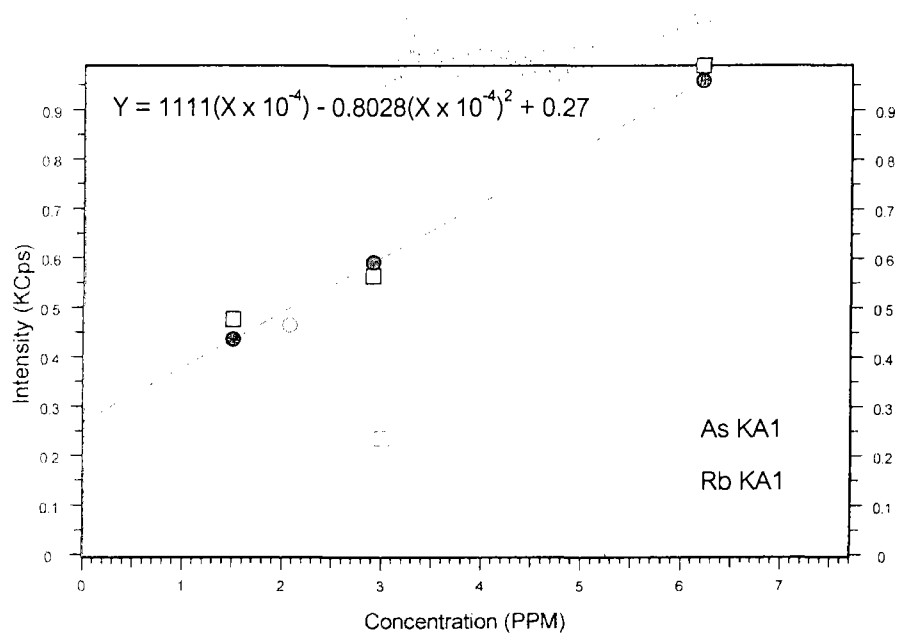
ภาพประกอบ 33 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 4 เส้น สำหรับธาตุซีเรียม (Cerium) $Ce L_{\alpha 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้
● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



ภาพประกอบ 34 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุตะกั่ว (Lead) $Pb K_{\beta 1}$ โดย $\square$ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้
● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



ภาพประกอบ 35 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 5 เส้น สำหรับธาตุ แรลเลียม (Thallium) Th $L_{\alpha 1}$ โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ ● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข



ภาพประกอบ 36 กราฟเปรียบเทียบ สมการ และเส้นรังสีเอกซ์ในสเปกตรัมที่ซ้อนทับทั้ง 2 เส้น สำหรับธาตุยูเรเนียม (Uranium) U $L_{\alpha 1}$ โดย □ คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์สุทธิที่วัดได้ ● คือ ความเข้มของเส้นรังสีเอกซ์ที่แก้ไข

ตาราง 4 แสดงการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับค่าที่ได้รับการรับรอง โดยที่ a คือ ค่าที่ได้รับการรับรอง (ppm) , b คือ ค่าที่วัดได้ (ppm) , c คือ ค่าความคลาดเคลื่อน (%) โดย ค่า LLD แสดงขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัดโดยเครื่อง Bruker SRS 3400 WDXRF Spectrometer สำหรับการวัดในเวลา 100 วินาที

ธาตุ (ppm)	สารตัวอย่าง						LLD
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6 (ppm)
V	a	80.0	52.0	42.0	87.0	56.0	186.0
	b	78.6	56.9	40.7	88.1	56.6	185.3
	c	1.8	9.4	3.1	1.3	1.1	0.4
Cr	a	12.0	36.0	19.3	64.0	101.0	96.0
	b	-*	29.8	-*	68.2	103.2	96.1
	c	-	17.2	-	6.6	2.2	0.1
Co	a	8.2	8.6	46.0	14.6	29.9	13.8
	b	9.4	10.6	46.0	14.3	28.4	14.1
	c	14.6	23.3	0.0	2.0	5.0	2.2
Ni	a	41.0	21.0	60.0	42.0	75.0	27.0
	b	42.3	27.4	59.3	42.9	72.5	29.9
	c	3.2	30.5	1.2	2.1	3.3	10.7
Cu	a	1110.0	76.0	15.0	6520.0	354.0	66.0
	b	1105.8	85.9	17.9	6414.2	338.8	79.2
	c	0.4	13.0	19.3	1.6	4.3	20.0
Zn	a	760.0	530.0	207.0	73.0	49.0	118.0
	b	766.3	521.4	212.6	76.5	-**	117.8
	c	0.8	1.6	2.7	4.8	-	0.2
Ga	a	13.8	37.0	18.0	20.0	40.0	35.0
	b	13.0	37.2	17.2	18.7	38.8	33.9
	c	5.8	0.5	4.4	6.5	3.0	3.1
As	a	427.0	25.0	3970.0	98.0	11.2	330.0
	b	425.6	-*	3933.5	103.6	-*	301.0
	c	0.3	-	0.9	5.7	-	8.8

ตาราง 4 (ต่อ)

ธาตุ (ppm)		สารตัวอย่าง						LLD (ppm)
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6	
Rb	a	14.0	78.0	92.0	160.0	41.0	90.0	10.7
	b	11.8	77.7	-**	160.3	38.1	89.5	
	c	15.7	0.4	-	0.2	7.1	0.6	
Sr	a	275.0	160.0	950.0	221.0	110.0	35.0	5.8
	b	276.8	169.9	944.4	219.2	112.3	35.0	
	c	0.65	6.2	0.6	0.8	2.1	0.0	
Y	a	32.0	17.0	15.0	14.0	16.0	14.0	12.6
	b	31.8	17.3	15.0	14.1	15.8	13.8	
	c	0.6	1.8	0.0	0.7	1.2	1.4	
Zr	a	38.0	269.0	63.0	186.0	140.0	110.0	1.8
	b	34.8	281.4	60.4	192.0	146.3	116.5	
	c	8.4	4.6	4.1	3.2	4.5	5.9	
Nb	a	0.8	11.0	44.0	10.0	6.7	7.5	1.7
	b	-*	11.8	-**	10.7	7.3	8.1	
	c	-	7.3	-	7.0	9.0	8.0	
Mo	a	18.0	2.1	6.6	310.0	31.0	2.4	1.4
	b	16.6	2.7	6.4	306.8	24.7	3.2	
	c	7.8	28.6	3.0	1.0	20.3	33.3	
Sb	a	122.0	49.0	38.0	4.8	1.6	3.6	36.7
	b	118.5	55.6	37.8	-*	-*	-*	
	c	2.9	13.5	0.5	-	-	-	
Ba	a	750.0	2240.0	5000.0	1640.0	2000.0	1300.0	81.5
	b	755.7	2279.8	4902.8	1704.7	2027.7	1340.7	
	c	0.8	1.8	1.9	3.9	1.4	3.1	
Ce	a	17.0	51.4	18.0	102.0	39.0	36.0	15.2
	b	19.0	50.7	28.3	107.1	55.6	38.2	
	c	11.8	1.4	57.2	5.0	42.6	6.1	

ตาราง 4 (ต่อ)

ธาตุ (ppm)	สารตัวอย่าง						LLD
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6 (ppm)
Pb	a	730.0	690.0	15.0	52.0	21.0	101.0
	b	722.6	703.5	16.7	50.8	-**	90.0
	c	1.0	2.0	11.3	2.3	-	10.9
Th	a	2.4	8.8	2.9	22.5	5.6	5.3
	b	-*	8.7	-*	22.8	-**	-**
	c	-	1.1	-	1.3	-	-
U	a	34.9	2.9	3.0	6.2	2.07	1.54
	b	-**	2.8	-**	5.5	2.10	1.60
	c	-	3.4	-	11.3	1.4	3.9

หมายเหตุ : * มีค่าต่ำกว่า LLD

** พิกัดปรากฏอยู่บนพื้นหลังของการกระเจิงคอมป์ตันแบบต่อเนื่อง

ตาราง 5 แสดงการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐานนานาชาติ โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากการใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณกับค่าที่ได้รับ การรับรอง โดยที่ a คือ ค่าที่ได้รับการรับรอง (ppm) , b คือ ค่าที่วัดได้ (ppm) , c คือ ค่า ความคลาดเคลื่อน (%)

ธาตุ (ppm)		สารตัวอย่าง					
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6
V	a	80.0	52.0	42.0	87.0	56.0	186.0
	b	83.7	44.8	49.3	72.0	64.5	204.0
	c	4.6	13.8	17.4	17.2	15.2	9.7
Cr	a	12.0	36.0	19.3	64.0	101.0	96.0
	b	37.3	62.6	71.0	183.0	150.0	137.0
	c	210.8	73.9	267.9	185.9	48.5	42.7
Co	a	8.2	8.6	46.0	14.6	29.9	13.8
	b	303	19.1	246.0	40.0	50.9	66.3
	c	3595.1	122.1	434.8	174.0	70.2	380.4
Ni	a	41.0	21.0	60.0	42.0	75.0	27.0
	b	55.2	34.2	88.8	54.0	91.0	37.7
	c	34.6	62.8	48.0	28.6	21.3	39.6
Cu	a	1110.0	76.0	15.0	6520.0	354.0	66.0
	b	1200.0	182.0	182.0	6200.0	470.0	171.0
	c	8.1	139.4	1113.3	4.9	32.7	159.1
Zn	a	760.0	530.0	207.0	73.0	49.0	118.0
	b	728.0	554.0	316.0	72.1	57.1	127.0
	c	4.2	4.5	52.6	1.2	16.5	7.6
Ga	a	13.8	37.0	18.0	20.0	40.0	35.0
	b	9.8	38.6	16.7	20.4	43.1	31.3
	c	29.0	4.3	7.2	2.0	7.8	10.6
As	a	427.0	25.0	3970.0	98.0	11.2	330.0
	b	403.0	20.9	3940.0	102.0	31.9	353.0
	c	5.6	16.4	0.8	4.1	184.8	7.0

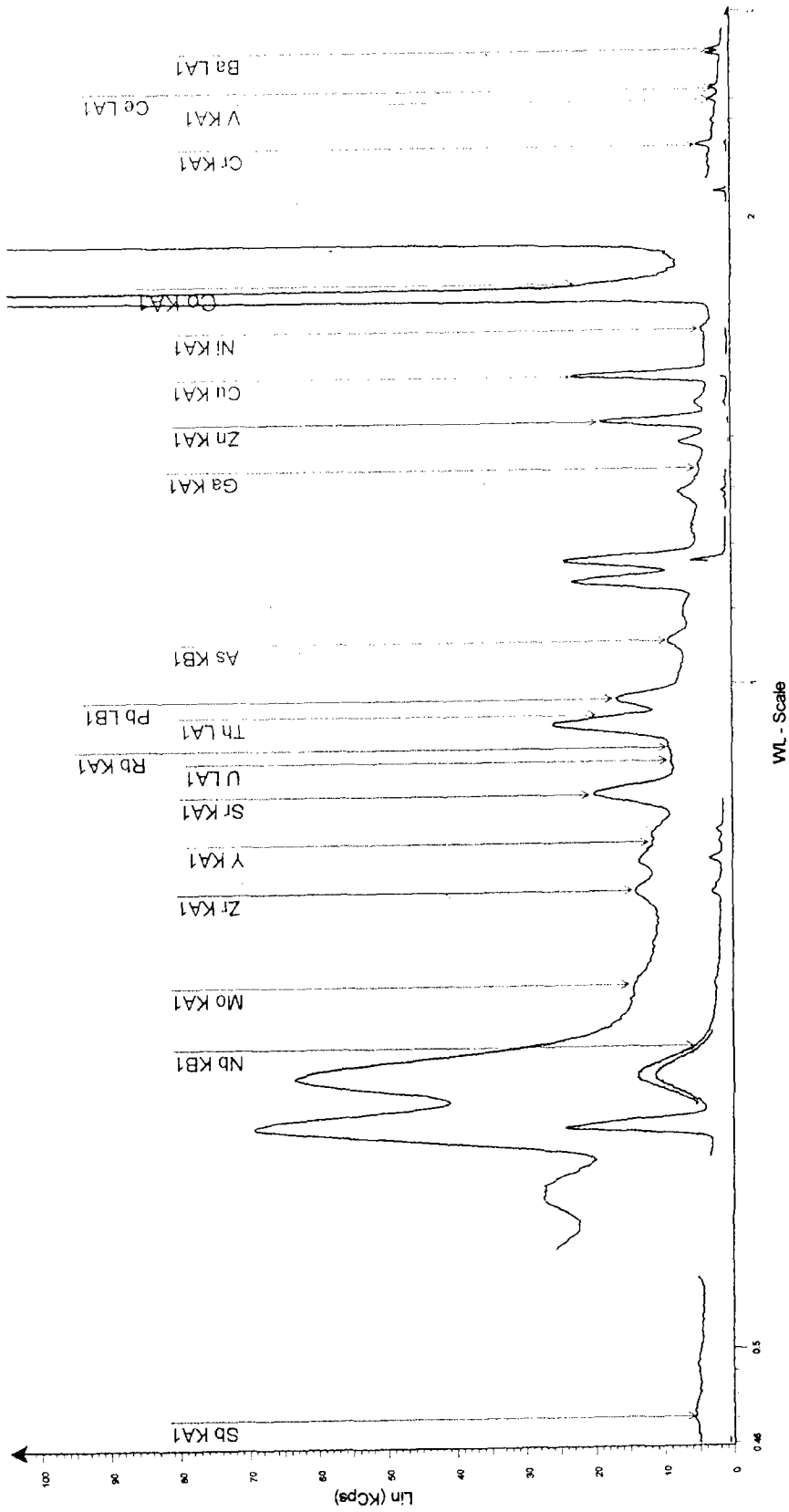
ตาราง 5 (ต่อ)

ธาตุ (ppm)		สารตัวอย่าง					
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6
Rb	a	14.0	78.0	92.0	160.0	41.0	90.0
	b	-*	66.9	71.2	122.0	33.6	67.7
	c	-	14.2	22.6	23.8	18.0	24.8
Sr	a	275.0	160.0	950.0	221.0	110.0	35.0
	b	256.0	154.0	987.0	210.0	105.0	37.6
	c	6.9	3.8	3.9	5.0	4.5	7.4
Y	a	32.0	17.0	15.0	14.0	16.0	14.0
	b	26.2	24.3	16.3	20.3	18.9	20.9
	c	18.1	42.9	8.7	45.0	18.1	49.3
Zr	a	38.0	269.0	63.0	186.0	140.0	110.0
	b	-*	303.0	87.7	213.0	173.0	138.0
	c	-	12.6	39.2	14.5	23.6	25.4
Nb	a	0.8	11.0	44.0	10.0	6.7	7.5
	b	-*	8.6	-*	4.4	1.2	-*
	c	-	21.8	-	56.0	82.1	-
Mo	a	18.0	2.1	6.6	310.0	31.0	2.4
	b	12.2	0.8	-*	350.0	33.9	-*
	c	32.2	61.9	-	12.9	9.4	-
Sb	a	122.0	49.0	38.0	4.8	1.6	3.6
	b	49.1	-*	32.1	-*	-*	-*
	c	59.8	-	15.5	-	-	-
Ba	a	750.0	2240.0	5000.0	1640.0	2000.0	1300.0
	b	730.0	2360.0	6080.0	1610.0	2080.0	1370.0
	c	2.7	5.4	21.6	1.8	4.0	5.4
Ce	a	17.0	51.4	18.0	102.0	39.0	36.0
	b	243.0	33.1	191.0	76.6	112.0	33.3
	c	1329.4	35.6	961.1	24.9	187.2	7.5

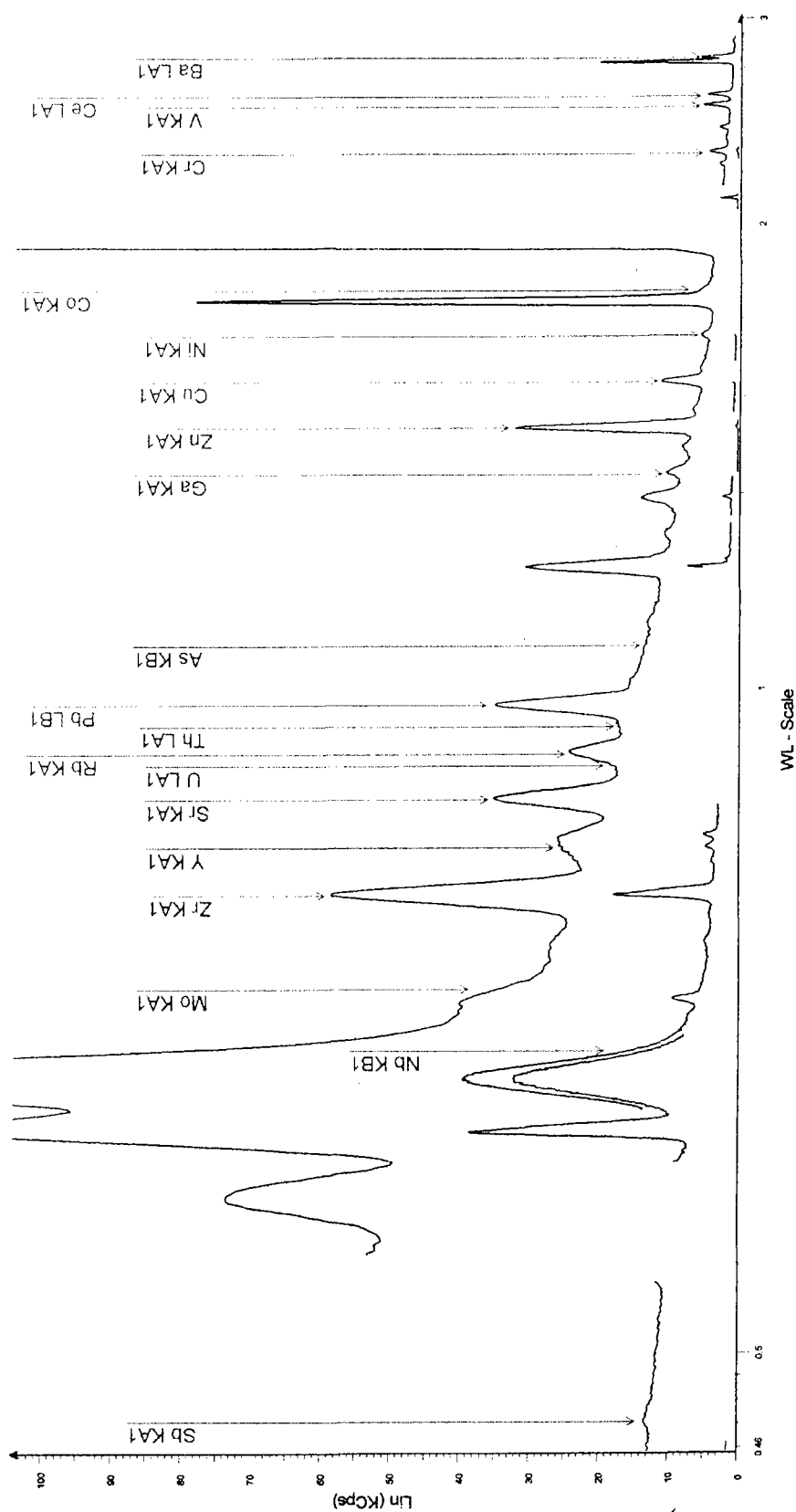
ตาราง 5 (ต่อ)

ธาตุ (ppm)		สารตัวอย่าง					
		GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6
Pb	a	730.0	690.0	15.0	52.0	21.0	101.0
	b	704.0	688.0	23.5	55.7	15.4	89.3
	c	3.6	0.3	56.7	7.1	26.7	11.6
Th	a	2.4	8.8	2.9	22.5	5.6	5.3
	b	28.0	.*	.*	5.6	.*	.*
	c	1047.5	-	-	75.1	-	-
U	a	34.9	2.9	3.0	6.2	2.1	1.5
	b	25.4	.*	.*	.*	.*	.*
	c	27.2	-	-	-	-	-

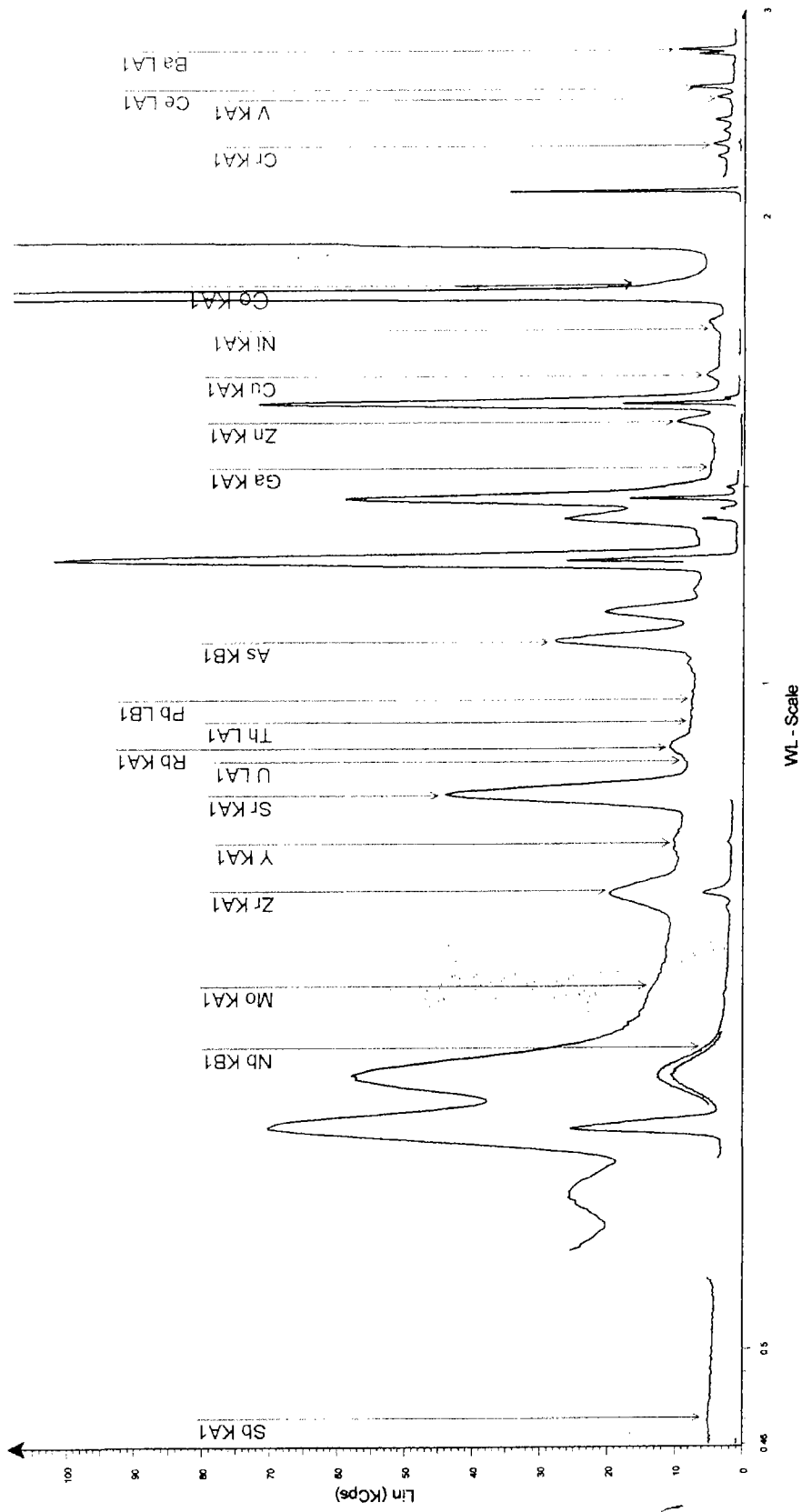
หมายเหตุ : * โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณไม่สามารถวิเคราะห์ได้



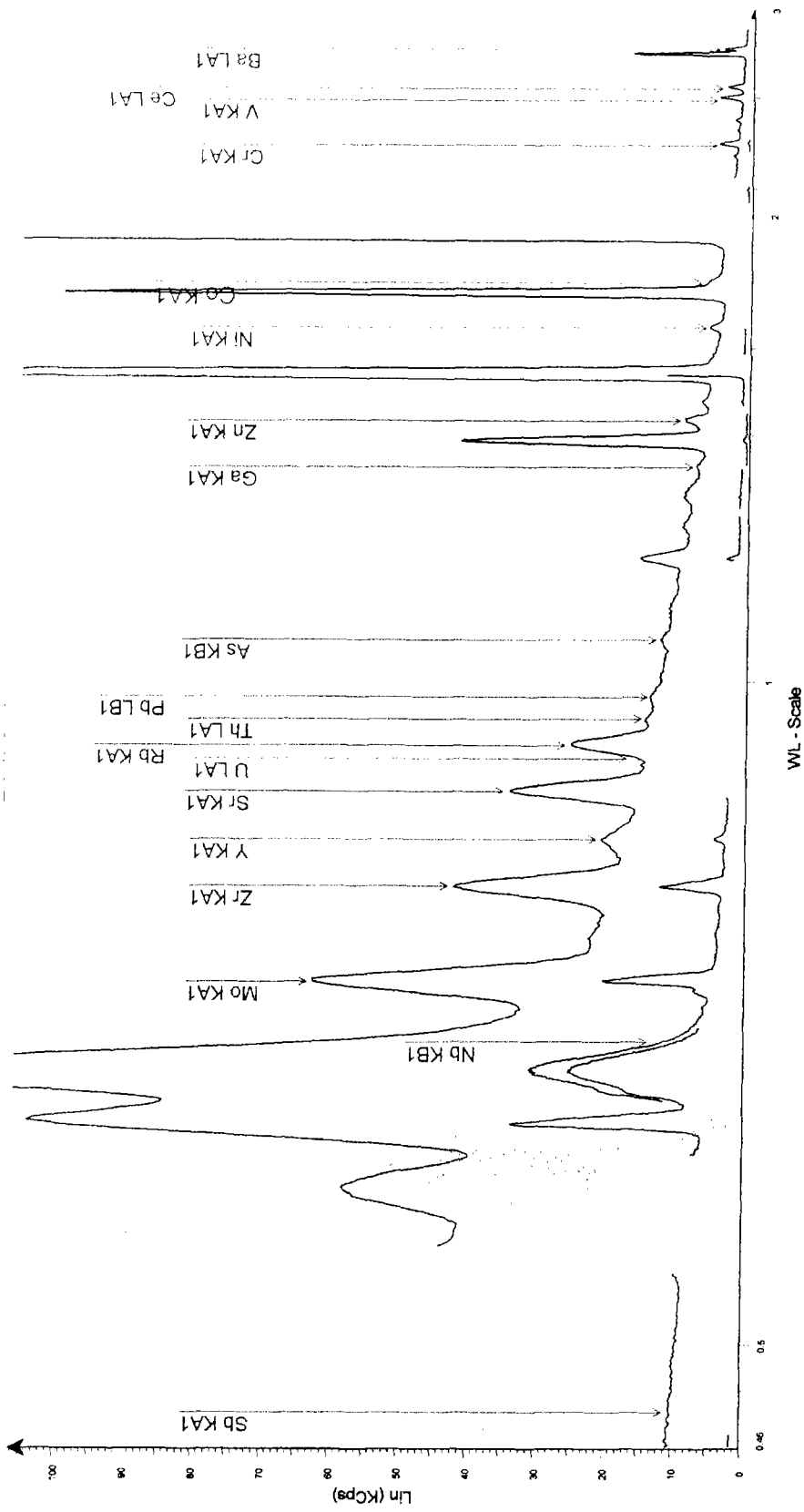
ภาพประกอบ 37 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่มาจากสารตัวอย่าง GXR-1 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเชิงสถิติ ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบกระแส



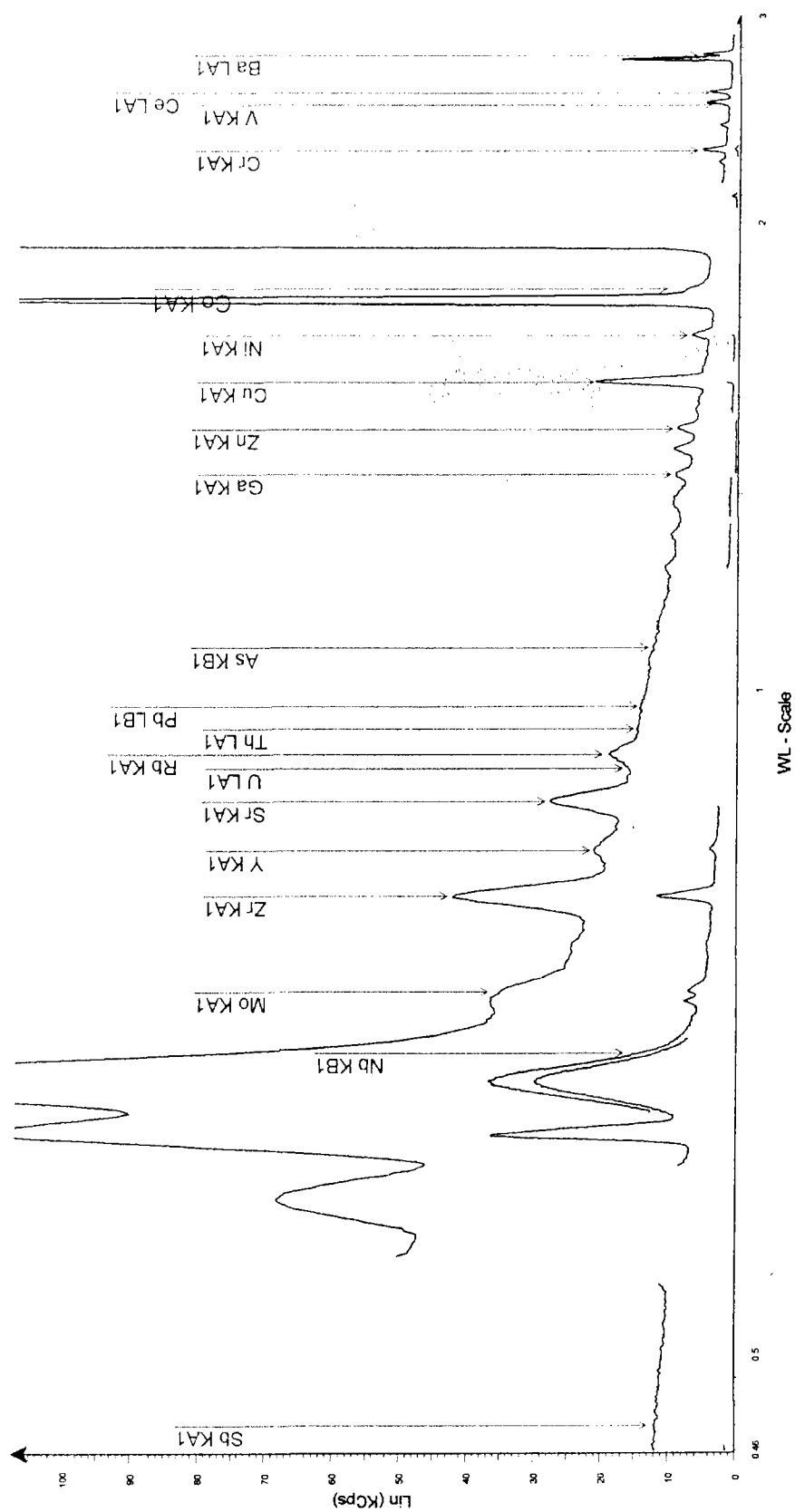
ภาพประกอบ 38 สเปกตรัมของการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่ได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่มาจากสารตัวอย่าง GXR-2 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเชิงสัดส่วน ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



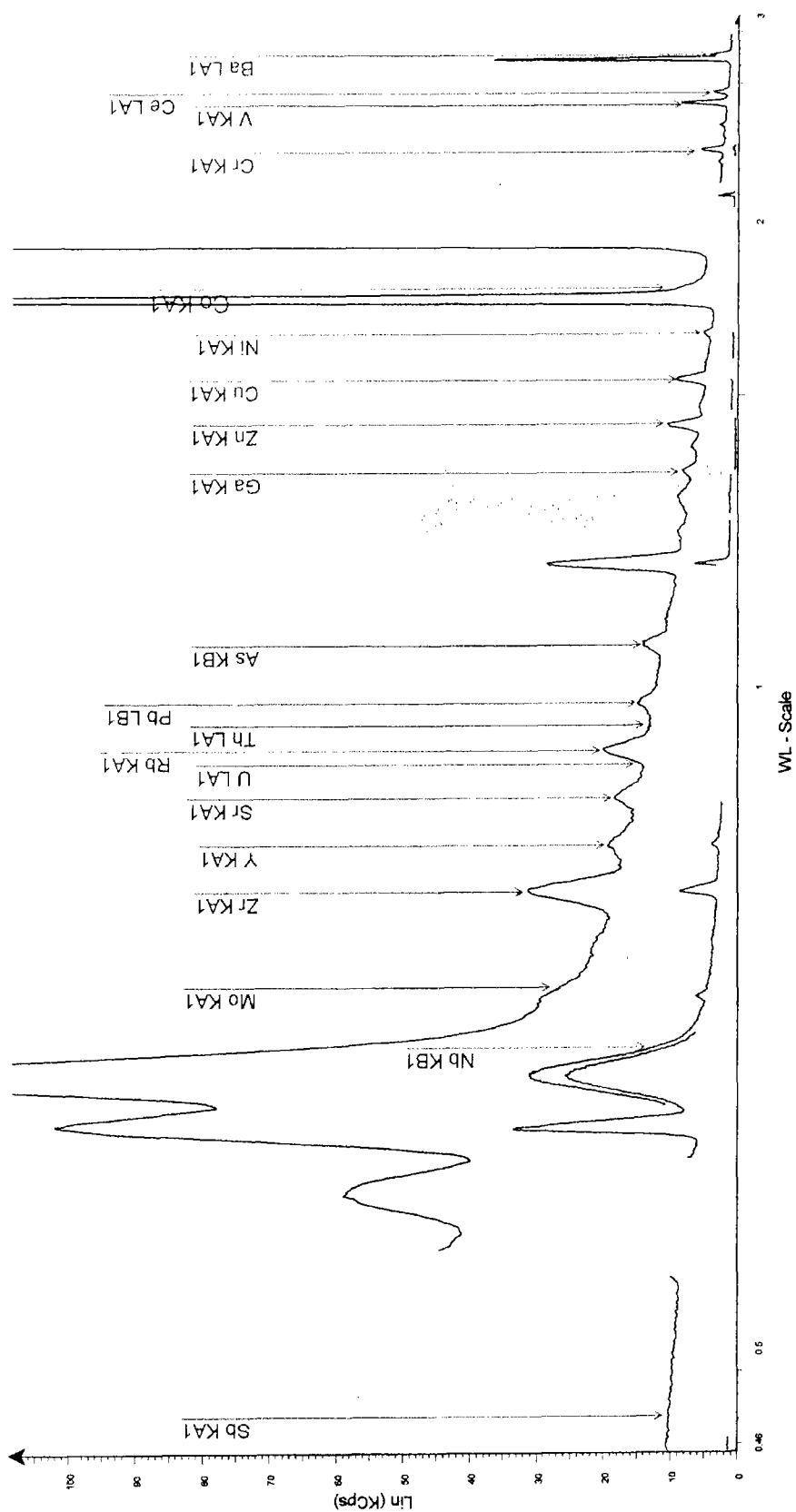
ภาพประกอบ 39 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากสารตัวอย่าง GXR-3 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเชิงสัดส่วน ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



ภาพประกอบ 40 สเปกตรัมของการวัดรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากสารตัวอย่าง GXR-4 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดย



ภาพประกอบ 41 สเปกตรัมของการวัดรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากสารตัวอย่าง GXR-5 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเชิงสัดส่วน ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบปรอท



ภาพประกอบ 42 สเปกตรัมของการวิเคราะห์สเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่มาจากสารตัวอย่าง GXR-6 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเชิงสัดส่วน ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง

ตาราง 6 แสดงผลการวิเคราะห์หาความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ที่ได้รับการรับรองจาก Department of Geology, University of New South Wales ทั้งหมด 5 ตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากการใช้ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับค่าที่ได้รับการรับรอง

ธาตุ	ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่าง MD-1(ppm)						SD	AUS (ppm)	RE (%)
	1	2	3	4	5	ค่าเฉลี่ย			
V	170.1	165.9	171.3	171.0	175.0	170.7	3.2	172.0	0.8
Cr	238.2	217.9	244.4	241.3	244.2	237.2	11.1	240.1	1.2
Co	31.4	31.9	30.7	30.6	30.1	30.9	0.7	31.6	2.1
Ni	75.7	74.3	76.3	77.2	78.0	76.3	1.4	77.8	1.9
Cu	37.5	41.0	41.2	47.7	51.5	43.8	5.7	43.6	0.4
Zn*	-	-	-	-	-	-	-	77.9	-
Ga	24.5	22.6	23.7	24.9	24.0	23.9	0.9	19.4	23.4
As	16.0	-	-	15.0	23.0	18.0	4.4	10.8	66.6
Rb	281.0	280.8	278.1	275.5	282.6	279.6	2.8	278.9	0.3
Sr	256.6	256.4	261.0	260.0	258.4	258.5	2.0	524.1	50.7
Y	12.3	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	0.0	19.3	36.7
Zr	323.8	322.9	329.2	326.0	326.2	325.6	2.4	330.7	1.5
Nb	19.4	19.4	20.3	20.0	19.9	19.8	0.4	19.8	0.0
Mo*	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-
Sb*	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-
Ba	633.2	619.2	636.6	612.3	553.8	611.0	33.5	691.6	11.6
Ce	120.2	114.8	124.9	116.1	106.8	116.6	6.7	108.4	7.5
Pb*	-	-	-	-	-	-	-	21.3	-
Th	13.0	12.0	-	-	12.0	12.3	0.6	19.0	35.3
U	3.5	3.6	1.0	1.5	2.4	2.4	1.2	7.4	67.6

หมายเหตุ : SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
RE คือ ค่าความคลาดเคลื่อน

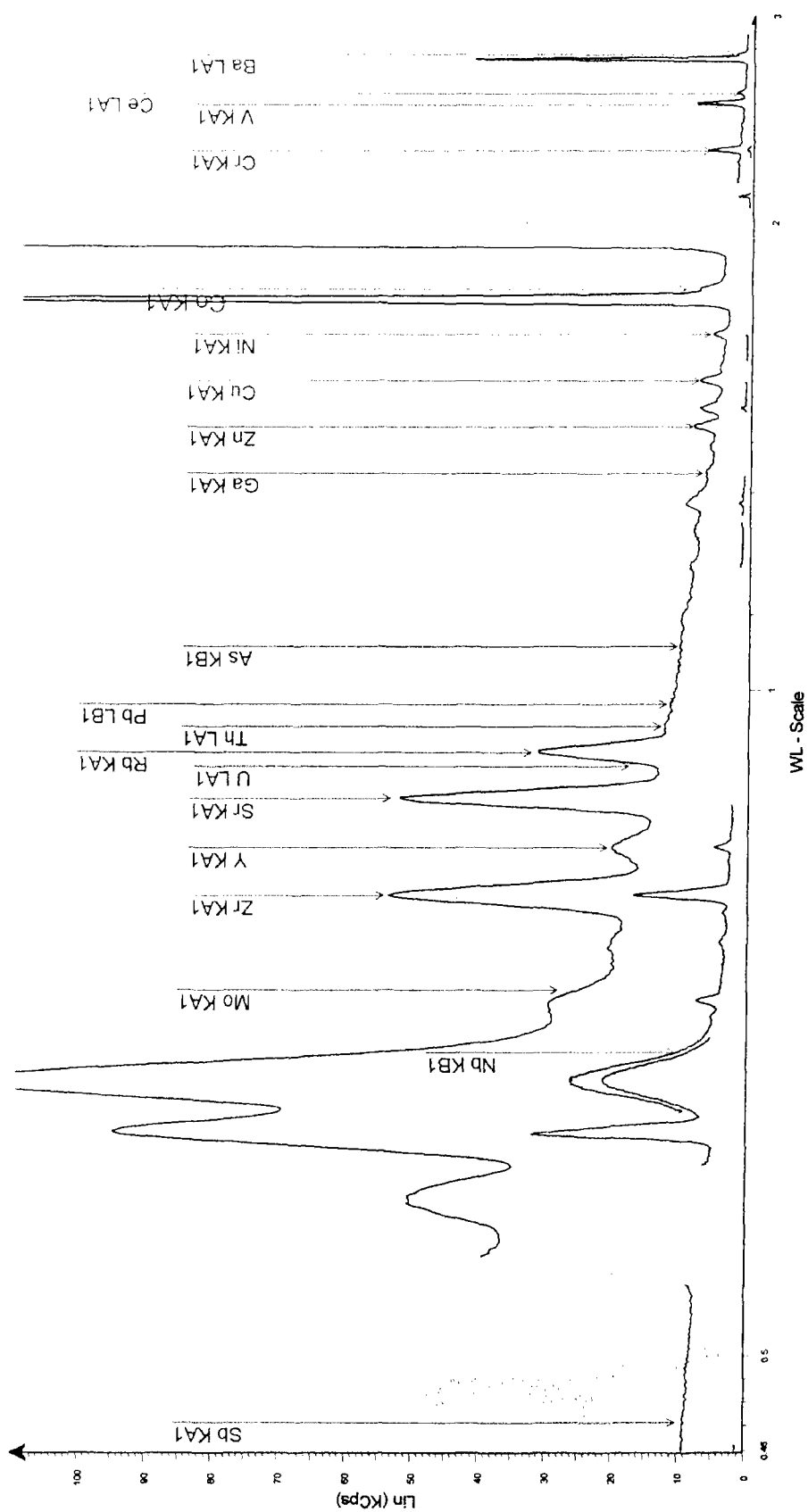
AUS คือ ค่าที่ได้รับการรับรอง
* ฐานข้อมูลไม่สามารถวิเคราะห์ได้

ตาราง 7 แสดงผลการวิเคราะห์หาความเที่ยงตรงของการวิเคราะห์สารตัวอย่าง MD-1 ที่ได้รับการรับรองจาก Department of Geology, University of New South Wales ทั้งหมด 5 ตัวอย่าง โดยเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุจากการใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณกับค่าที่ได้รับการรับรอง

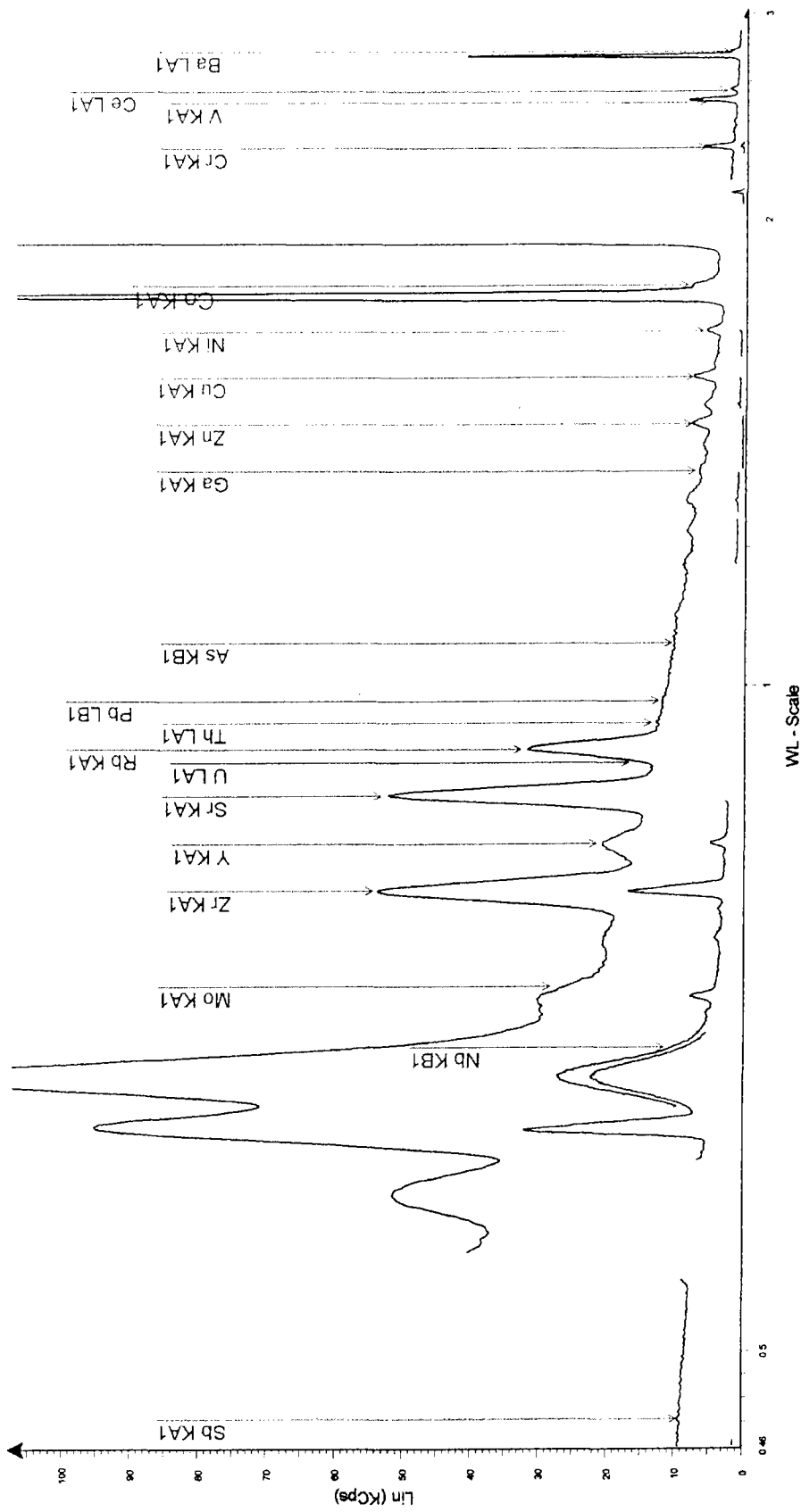
ธาตุ	ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่าง MD-1(ppm)						SD	AUS (ppm)	RE (%)
	1	2	3	4	5	ค่าเฉลี่ย			
V	159.0	164.0	161.0	139.0	159.0	156.4	9.9	172.0	9.1
Cr	315.0	287.0	285.0	287.0	305.0	295.8	13.5	240.1	23.2
Co	103.0	107.0	60.1	79.6	71.1	84.2	20.3	31.6	166.3
Ni	76.8	78.2	81.0	80.5	88.4	81.0	4.5	77.8	4.1
Cu	159.0	149.0	152.0	151.0	144.0	151.0	5.4	43.6	246.3
Zn	94.2	76.1	69.9	71.5	69.6	76.3	10.4	77.9	2.1
Ga	20.7	20.7	15.6	21.2	15.6	18.8	2.9	19.4	3.3
As	-	-	23.0	-	-	23.0	-	10.8	113.0
Rb	215.0	218.0	217.0	215.0	218.0	216.6	1.5	278.9	22.3
Sr	480.0	462.0	468.0	470.0	474.0	470.8	6.7	524.1	10.2
Y	33.1	34.4	32	33.2	33.4	33.22	0.8	19.3	72.1
Zr	344.0	344.0	346.0	340.0	346.0	344.0	2.4	330.7	4.0
Nb	21.1	20.3	15.2	17.1	18.4	18.4	2.4	19.8	7.0
Mo*	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-
Sb*	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-
Ba	588.0	608.0	594.0	595.0	567.0	590.4	15.0	691.6	14.6
Ce	52.7	142.0	114.0	76.4	254.0	127.8	78.4	108.4	17.9
Pb	20.3	22.5	19.1	23.7	36.1	24.3	6.8	21.3	14.3
Th	4.6	7.2	11.3	-	7.2	7.6	2.9	19.0	60.0
U*	-	-	-	-	6.7	6.7	-	7.4	9.5

หมายเหตุ : SD คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
RE คือ ค่าความคลาดเคลื่อน

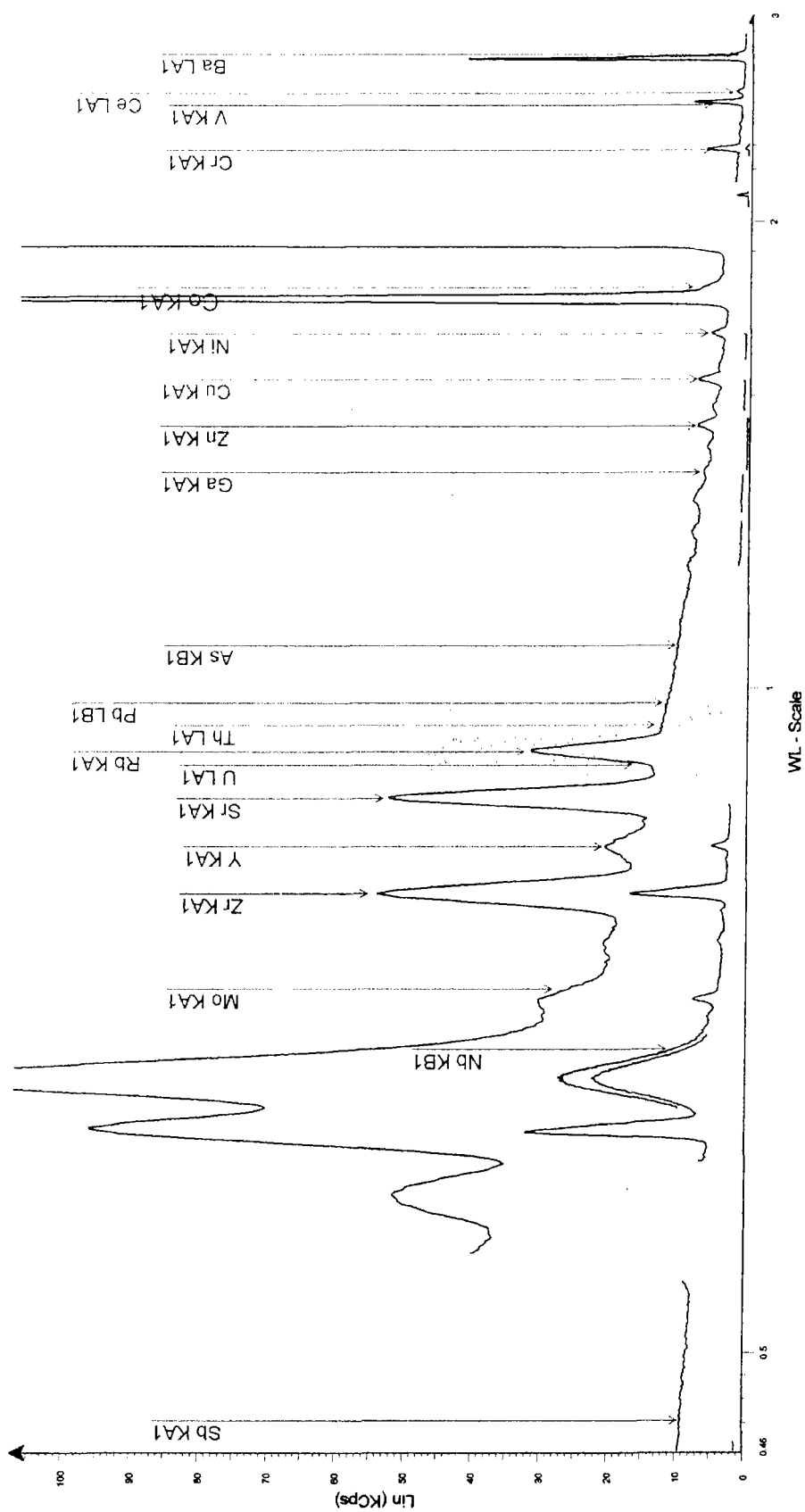
AUS คือ ค่าที่ได้รับการรับรอง
* โปรแกรมไม่สามารถวิเคราะห์ได้



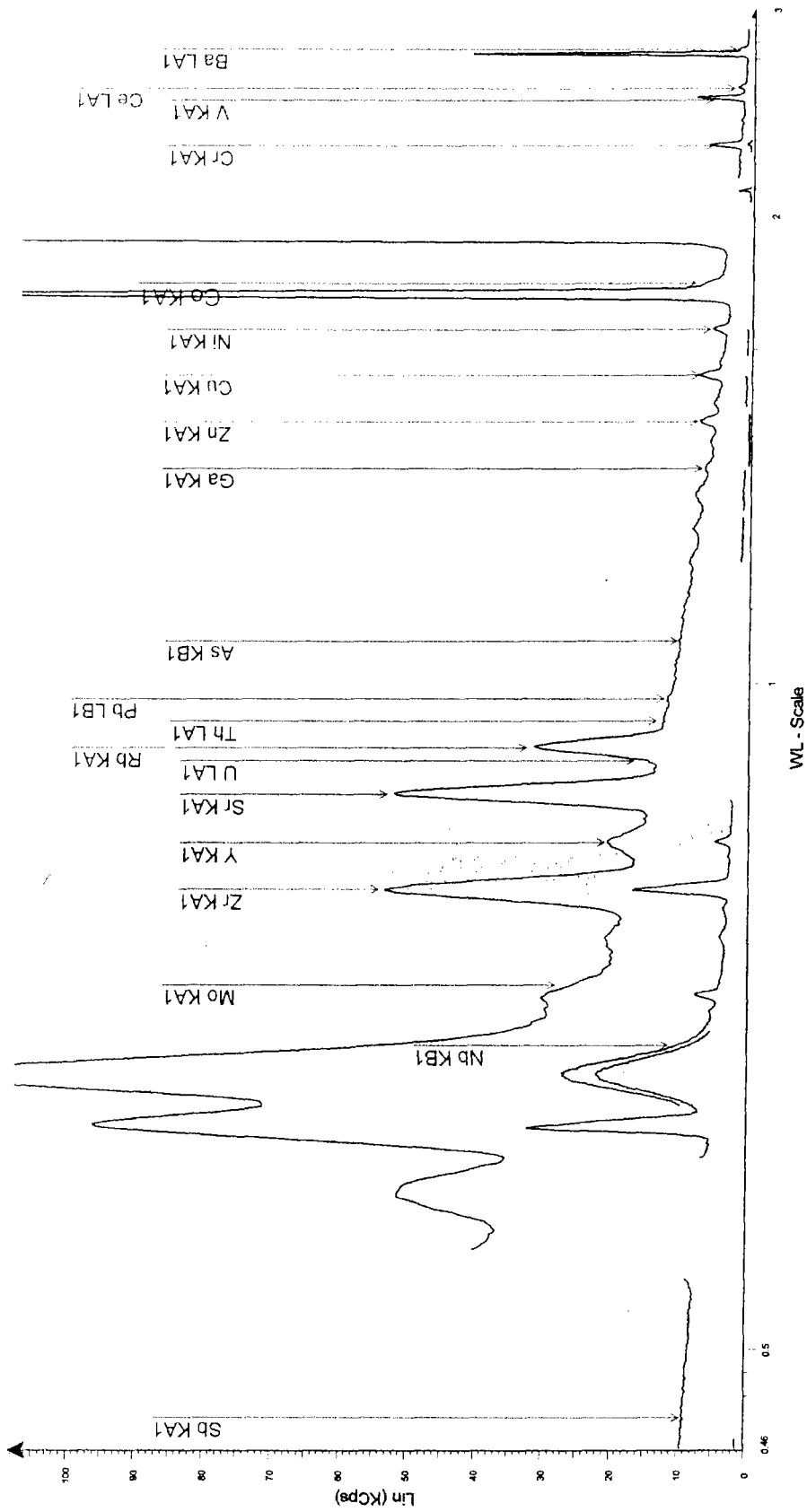
ภาพประกอบ 43 สเปกตรัมของการวาร์รังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่มาจากสารตัวอย่าง MD-1 ชิ้นที่ 1 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับเบ็งสตัดส่วน ส่วนด้านล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



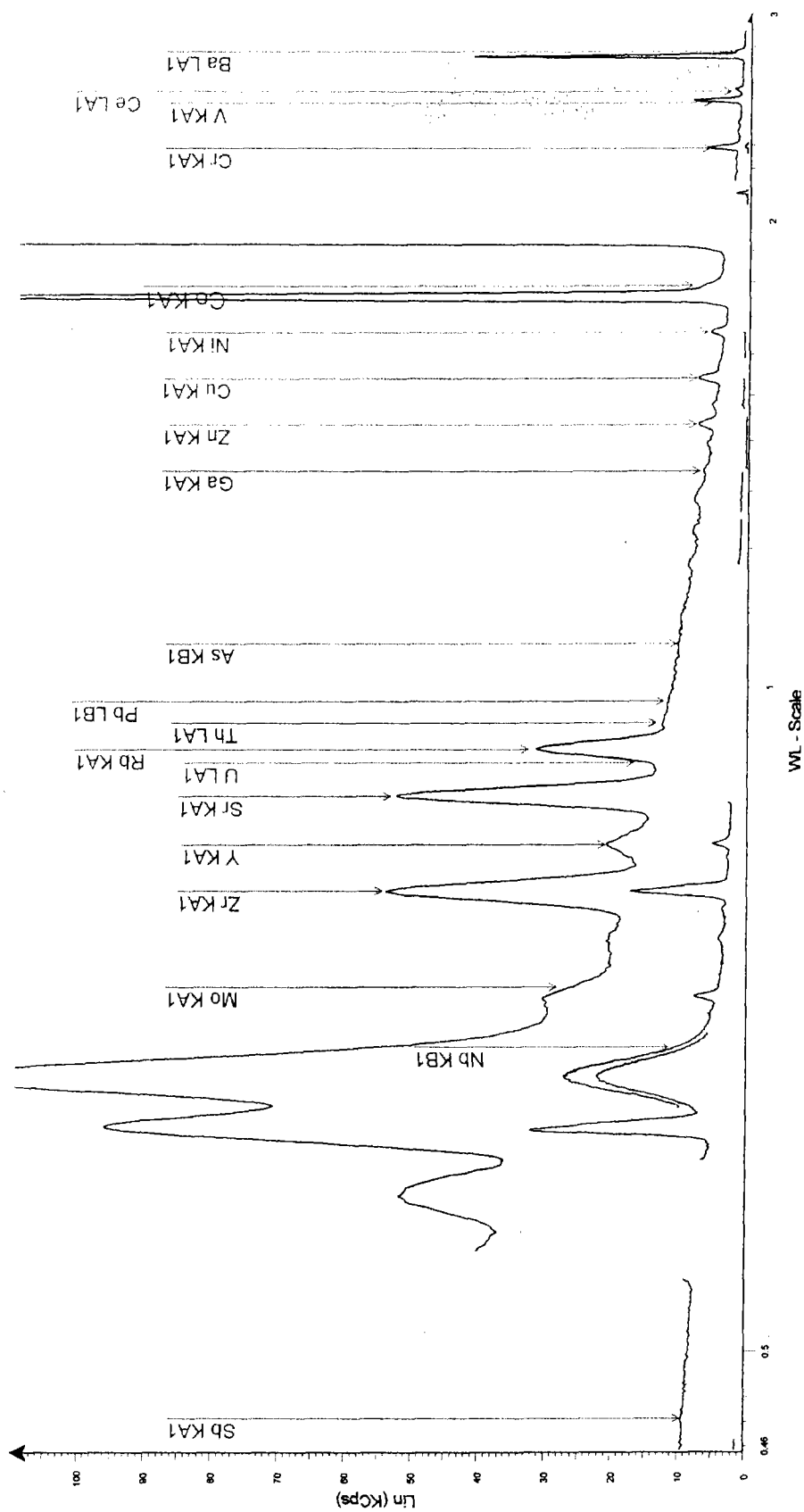
ภาพประกอบ 44 สเปกตรัมของการวาวรังสีเอกซ์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวจากสารตัวอย่าง MD-1 ชั้นที่ 2 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยตรง ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



ภาพประกอบ 45 สเปกตรัมของการวิเคราะห์เชิงสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากสารตัวอย่าง MD-1 ชั้นที่ 3 โดยเส้นบนแสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง ส่วนเส้นล่างแสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



ภาพประกอบ 46 สเปกตรัมของการวิเคราะห์เชิงสเปกตรัมที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากสารตัวอย่าง MD-1 ชั้นที่ 4 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยตรง ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง



ภาพประกอบ 47 สเปกตรัมของการวิเคราะห์ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่วัดได้กับความยาวคลื่นของเส้นรังสีเอกซ์ที่วัดจากสารตัวอย่าง MD-1 ชั้นที่ 5 โดยเส้นบนแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยตรง ส่วนเส้นล่างแสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดโดยเครื่องนับแบบประกายแสง

บทที่ 5

สรุป อภิปราย และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นในโปรแกรม FQuant สำหรับสมการเส้นกราฟเปรียบเทียบทั้ง 20 ธาตุ ซึ่งสร้างโดยอาศัยสารอ้างอิงมาตรฐาน 6 ตัวอย่าง เมื่อนำมาวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อยๆ ในสารตัวอย่าง MD-1 พบว่าในการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ V Cr Co Ni Cu Rb Zr และ Nb มีความแม่นยำที่ดี โดยมีความคลาดเคลื่อนจากค่าที่ได้รับการรับรองต่ำกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าความเที่ยงตรงสูง พิจารณาจากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้ต่ำกว่า 4 ppm ยกเว้นธาตุ Cu และ Cr ซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเป็น 5.7 ppm และ 11.1 ppm ตามลำดับ

สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุ Ga As Sr Y Ba Ce Th และ U ในสารตัวอย่าง MD-1 พบว่ามีความแม่นยำที่ไม่ดีนัก โดยมีความคลาดเคลื่อนของปริมาณความเข้มข้นสูงกว่า 10 เปอร์เซ็นต์ ธาตุในกลุ่มนี้จึงไม่เหมาะสำหรับการวิเคราะห์โดยฐานข้อมูลนี้

ในการทดลองนี้ไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุ Zn Mo Sb และ Pb ในสารตัวอย่าง MD-1 แต่ถ้าวัดด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณจะสามารถวิเคราะห์ Zn ได้ผลที่แม่นยำดี แต่โปรแกรมหดงกล่าวให้ผลการวิเคราะห์ธาตุ Pb ที่มีความคลาดเคลื่อนสูง และไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุ Mo และ Sb ได้เช่นเดียวกับการวิเคราะห์โดยฐานข้อมูล

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน GXR-1 GXR-2 GXR-3 GXR-4 GXR-5 และ GXR-6 ของธาตุทั้ง 20 ธาตุนี้ ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นกับผลที่วิเคราะห์ได้โดยโปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ พบว่าการวิเคราะห์โดยใช้ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นโดยภาพรวมแล้วมีความแม่นยำกว่า

สำหรับการทดลองนี้พบว่าธาตุที่มีขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัดต่ำกว่า 10 ppm คือ ธาตุ V Co Ni Cu Ga Sr Zr Nb Mo Pb Th และ U

อภิปรายผลการทดลอง

จากการที่ผลการวิเคราะห์ธาตุ V Cr Co Ni Cu Rb Zr และ Nb มีผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ เนื่องจากเส้นกราฟเปรียบเทียบของธาตุกลุ่มนี้มีการกระจายของข้อมูลปริมาณความเข้มข้นของสารอ้างอิงมาตรฐานมีค่าใกล้เคียงกันภายในพิสัยแคบๆ และในขณะเดียวกันปริมาณความเข้มข้นของธาตุเหล่านี้ในสารตัวอย่าง MD-1 อยู่ในพิสัยของเส้นกราฟเปรียบเทียบ จึงทำให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความแม่นยำกว่าธาตุอื่นๆ

ในกรณีของธาตุ Zn Mo Sb และ Pb ซึ่งไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้เนื่องมาจากเส้นกราฟเปรียบเทียบของธาตุทั้ง 4 นี้ มีการกระจายปริมาณความเข้มข้นของสารอ้างอิงมาตรฐานในพิสัยที่กว้าง ในขณะเดียวกันธาตุ Mo และ Sb มีค่าปริมาณความเข้มข้นที่ต่ำกว่าค่าขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด ส่วนธาตุ Zn และ Pb ถึงแม้จะมีปริมาณความเข้มข้นสูงกว่าขีดจำกัดขั้นต่ำของการวัด แต่เนื่องจากธาตุ Zn มีค่าปริมาณความเข้มข้นอยู่ภายนอกพิสัยของฐานข้อมูล และฟีดของธาตุ Pb มีค่าความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกับความเข้มข้นของสเปกตรัมแบบต่อเนื่องเนื่องจากการกระเจิงคอมป์ตัน โดยเหตุผลทั้งหมดนี้จึงทำให้ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุทั้ง 4 นี้ได้

ในการวิเคราะห์สารอ้างอิงมาตรฐาน GXR-1 – GXR-6 พบว่า ผลการวิเคราะห์ธาตุ U ใน GXR-1 ธาตุ Nb Th และ U ใน GXR-3 ธาตุ Pb และ Th ใน GXR-5 และธาตุ Th ใน GXR-6 ก็ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ เนื่องจากฟีดของธาตุ U Nb Th และ Pb มีค่าความเข้มข้นที่ใกล้เคียงกับความเข้มข้นของสเปกตรัมแบบต่อเนื่องเนื่องจากการกระเจิงคอมป์ตันเช่นเดียวกัน

นอกจากนี้แล้วปัญหาการขาดความแม่นยำที่นอกเหนือจากเหตุผลในข้างต้นสำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุอื่นๆ ในสารตัวอย่าง MD-1 และ ใน GXR-1 – GXR-6 จากการใช้เทคนิคนี้ยังขึ้นอยู่กับจำนวนของสารอ้างอิงมาตรฐานที่นำมาสร้างเส้นกราฟเปรียบเทียบน้อยเกินไป ผลของเมทริกซ์หรือผลจากการรบกวนของฟีดที่เกิดจากธาตุที่มีปริมาณมากในระดับของธาตุหลักซึ่งมีอยู่ในตัวอย่างต่างกัน และการดูดกลืนเส้นรังสีเอกซ์ที่วาวออกมาโดยอุปกรณ์ภายในเครื่องวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์ธาตุที่มีปริมาณความเข้มข้นน้อยๆ โดยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นซึ่งอาจพบว่าค่าความคลาดเคลื่อนค่อนข้างสูง ทั้งนี้เนื่องจากค่าที่วิเคราะห์เหล่านี้มีค่าในระดับส่วนในล้าน ดังนั้นการเทียบความคลาดเคลื่อนซึ่งเป็นระดับของเปอร์เซ็นต์จึงเป็นตัวเลขที่สูง แต่อย่างไรก็ตามในกรณีของการใช้โปรแกรมการวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณก็ยังคงมีความคลาดเคลื่อนสูงกว่าหรือไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้เลย ดังนั้นการวิเคราะห์โดยฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นจึงมีความสามารถในการวิเคราะห์สูงกว่า

ข้อเสนอแนะ

1. สารอ้างอิงมาตรฐานที่นำมาใช้สร้างเส้นกราฟเปรียบเทียบในแต่ละธาตุควรมีการกระจายของปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่ใกล้เคียงกันภายในพิสัยแคบๆ
2. จำนวนของสารอ้างอิงมาตรฐานควรมีจำนวนมากกว่านี้ ซึ่งจะช่วยให้ฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น
3. การเตรียมสารอ้างอิงมาตรฐาน และสารตัวอย่าง เป็นขั้นตอนที่ต้องอาศัยความระมัดระวังมากในเรื่องของการปนเปื้อน ความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และความเรียบของผิวหน้าของสารตัวอย่างซึ่งเหตุการณ์ดังกล่าวจะทำให้ผลของเมทริกซ์ในสารตัวอย่างมีความแตกต่างกัน และจะส่งผลต่อการนำฐานข้อมูลไปวิเคราะห์ตัวอย่างเป็นอย่างมาก

บรรณานุกรม

กรมส่งเสริมการค้าระหว่างประเทศ
กระทรวงพาณิชย์

บรรณานุกรม

- แม่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. (2534). *พริ้นซิเพิล แอนด์ เทคนิค ออฟ อินสตรูเมนทอลส์ อนาไลซิส (Principle and Techniques of Instrumental Analysis)*. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สมศักดิ์ แสงศิลา. (2539). *การวิเคราะห์ธาตุหลักและธาตุปริมาณน้อยในหินซิลิเกตโดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์*. กรุงเทพฯ : กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม.
- สาหร่าย เล็กชะอุ่ม. (2536). *เอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (X-Ray Fluorescence Spectrometer)*. กรุงเทพฯ : ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อรุณีย์ แสงอริยวนิช. (2527). *นิวเคลียร์ฟิสิกส์*. กรุงเทพฯ : ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
- Bertin, E.P. (1970). *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New Jersey : RCA Laboratories David Sarnoff Research Center Princeton.
- Broll, N., Caussin, P. & Peter, M. (1992). "Matrix Correction in X-Ray Fluorescence Analysis by the Effective Coefficient Method," *X-Ray Spectrometry*. (21) : 43-49.
- Bruker AXS. (1999). *Introduction Tutorial Sample Preparation Catalog Reference*. Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems.
- Dyson, N.A. (1990). *X-Rays in Atomic and Nuclear Physics*. 2nd ed. Newyork : The Press Syndicate University of Cambridge.
- Feret, F.R. (1994, February). "Silicon Particle Effect in X-Ray Fluorescence Analysis of Pitch," *X-Ray Spectrometry*. (23) : 130-136.
- Gasques, J.A. and others. (1997). "Correction of Line Interference in X-Ray Fluorescence Trace Analysis Application to Yttrium Determination in Silicate Rock," *X-Ray Spectrometry* (26) : 272-274.
- Schlotz, R. & Uhlig, S. (2000). *Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Karlsruhe : Bruker Analytical X-Ray Systems.
- Scott, R.M. (1978). *Modern Methods for Trace Element Analysis*. ANN ARBOR SCIENCE.

- Sulkowski, M. & Hirner, A.V. (1996). "Determination of Trace Elements 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 Technique for Determining Elements in Weld Fumes," *X-Ray Spectrometry*. (23) : 71-74.
- Whiston, C. (1991). *X-Ray Methods*. London : ACO.
- Williams, K. L. (1987). *An Introduction to X-Ray Spectrometry X-ray fluorescence and microprobe analysis*. London : ALLEN & UNWIN.

ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ	นายวัชรพงษ์	ชื่อสกุล	สังข์หิรัญ
เกิดวันที่	10	เดือน	พฤษภาคม พุทธศักราช 2518
สถานที่เกิด		อำเภอเมือง	จังหวัด ยะลา
สถานที่อยู่ปัจจุบัน		63 / 5 ถ.พังงา-ทับปุด ม.6 ต.บ่อแสน อ.ทับปุด จ.พังงา	
		82180	

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2535	มัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนรือเสาะชนูปถัมภ์ จังหวัดนราธิวาส
พ.ศ. 2539	กศ.บ. วิทยาศาสตร์ ฟิสิกส์ จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ภาคใต้
พ.ศ. 2545	กศ.ม. (วิชาเอกฟิสิกส์) จากมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ