

บทที่ 1

บทนำ

การที่พืชจะเจริญเติบโตและให้ผลผลิตสูง สภาพคุณลักษณะและองค์ประกอบของดินที่เหมาะสมรวมทั้งปริมาณธาตุอาหารต่าง ๆ ในดินนับเป็นปัจจัยที่สำคัญ ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์ทางดินได้เจริญก้าวหน้าขึ้นเป็นลำดับ เกษตรกรส่วนมากหันมาสนใจเกี่ยวกับการปรับปรุงดิน ซึ่งจำเป็นต้องทราบถึงสภาพของดินนั้น ๆ เป็นพื้นฐานก่อน การวิเคราะห์ดินจึงมีความสำคัญอย่างมากที่จะช่วยให้การปรับปรุงดินเป็นไปได้อย่างมีประสิทธิภาพ การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีไอโซโทปริงส์เอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นวิธีหนึ่งที่สามารถทำได้รวดเร็วกับตัวอย่างจำนวนมาก โดยการวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งแปรผันตามปริมาณของธาตุนั้น ๆ ในตัวอย่าง ความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับความถูกต้องของการวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งโดยทั่วไปในค่าที่วัดได้จะผิดไปจากความเป็นจริง เนื่องจากรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวของธาตุต่าง ๆ มีพลังงานต่ำ (1-100 keV) จึงถูกดูดกลืนโดยธาตุอื่น ๆ ที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างได้ง่าย จึงได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของแมทริกซ์ (matrix effect) เพื่อหาวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุอาหารในตัวอย่างดินเพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้องยิ่งขึ้น

1.1 ประเภทของธาตุอาหารที่พืชต้องการ^{1,2}

ธาตุอาหารในดินที่พืชต้องการเพื่อสร้างความเจริญเติบโต แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

ก. ธาตุอาหารหลัก (primary elements) ได้แก่ ไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) และโปแตสเซียม (K) (รวมทั้งคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน)

ข. ธาตุอาหารรอง (secondary elements) ได้แก่ แคลเซียม (Ca) แมกนีเซียม (Mg) และกำมะถัน (S) ส่วนใหญ่พืชผักไม่แสดงอาการขาดธาตุเหล่านี้ อาจพบบ้างในพืชที่ปลูกซ้ำหลายครั้งโดยไม่มีการใส่ปุ๋ยหรือยิบซัมเลย ดินที่จะมีปัญหาก็คือ ดินกรดจัดหรือด่างจัด

ค. ธาตุอาหารเสริม (trace elements) ได้แก่ เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) สังกะสี (Zn) ทองแดง (Cu) โบรอน (B) โมลิบดีนัม (Mo) คลอรีน (Cl) ซึ่งพืชต้องการในปริมาณที่น้อยมากแต่ต้องการในปริมาณที่พอเหมาะ ถ้าพืชขาดจะแสดงอาการทำให้คุณภาพของผลผลิตต่ำลงในทำนองเดียวกัน ถ้าธาตุอาหารเสริมมีมากเกินไปก็จะเป็นพิษต่อพืช ทำให้ผลผลิตลดลง รายละเอียดของธาตุอาหารเสริมที่น่าสนใจ ได้แก่

(1) เหล็ก (Fe) เป็นส่วนประกอบของ เหล็กพorphyrin และเฟอร์ริดอกซิน ซึ่งเป็นสารสำคัญในกระบวนการถ่ายเทอิเล็กตรอนในพืช นอกจากนี้เหล็กยังเป็นสารประกอบของฮีมโกลบินซึ่งมีส่วนสำคัญในการจับไนโตรเจนจากอากาศโดยแบคทีเรียไรโซเบียม เหล็กจึงมีความสำคัญ

สำหรับพืชตระกูลถั่วมากกว่าพืชอื่น ๆ เหล็กที่เกิดขึ้นในดินดั้งเดิมมีอยู่ในแร่หลายชนิด พบในหินอัคนี และหินตะกอน ส่วนใหญ่เหล็กจะอยู่ในรูปของ ออกไซด์ , ไฮดรอกไซด์ , ซัลไฟด์ และสารประกอบ ซัลเฟต นอกจากนี้พบติดอยู่ในโครงสร้างของดินเหนียวหลายชนิด ในดินที่เป็นกรด การละลายของ เหล็กจะมีมากขึ้นและเหล็กจะอยู่ในรูปของไอออน (Fe^{3+}) ในดินนาหรือดินที่มีน้ำขังเหล็กจะอยู่ในรูป ลดยออกซิเจน คือ Fe^{2+} ซึ่งพืชนำไปใช้ได้ทั้งสองรูป

เนื่องจากเหล็กช่วยในกระบวนการเสริมสร้างคลอโรฟิลล์ พืชที่ขาดเหล็กจะมีใบสี เหลืองซีด ลักษณะต้นและทรงพุ่มแคระแกร็นมีขนาดเล็ก ลักษณะขาดธาตุเหล็กจะเกิดขึ้นที่ยอดและใบ อ่อนมากกว่าใบแก่ เส้นแขนใบจะเขียวในขณะที่พื้นที่ระหว่างโครงใบจะมีสีเหลืองทำให้เกิดสลาย ของเส้นแขน (vein) ชัดเจน พืชที่ขาดเหล็กมักมีใบหนาเล็กและหยาบกระด้าง บางครั้งไม่ให้ผลผลิต เลย เหล็กจะขาดมากในดินที่มีหินปูนมากและในดินที่เป็นด่าง สำหรับดินที่มีการระบายน้ำแล้ว มีสภาพ น้ำขังติดต่อกันเป็นเวลานานพืชก็อาจขาดเหล็กได้

(2) แมงกานีส (Mn) มีหน้าที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) และรีดักชัน (reduction) ในกระบวนการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนและเป็นตัวกระตุ้นให้เอนไซม์ทำงาน แมงกานีสที่ พบส่วนมากอยู่ในรูปของออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ ซิลิเกต และซัลไฟด์ ส่วนใหญ่ปริมาณแมงกานีสทั้ง หมด (total form) พบในหน้าดินโดยเฉลี่ยประมาณ 2,500 ส่วนต่อล้านส่วน แมงกานีสในดินส่วนใหญ่ ได้มาจากการสลายตัวของแร่ธาตุพวกไฟโรลูไซต์ สตูร์มานท์ แมนไนท์ และพวกสารอินทรีย์วัตถุใน ดินที่มีสภาพเป็นกรดแมงกานีสจะอยู่ในรูปสารละลายและพืชสามารถดูดไปใช้ได้สะดวก รูปของ แมงกานีสที่เป็นประโยชน์อยู่ในดินคือ Mn^{2+} และ Mn^{3+}

ธาตุอาหารแมงกานีสที่มีอยู่ในดิน ถ้ามีมากเกินไปก็จะเกิดเป็นพิษและขาดความ สมดุลกับธาตุอื่น ถ้ามีน้อยไปจะเกิดการขาดธาตุอาหารขึ้นในพืช ลักษณะการขาดธาตุแมงกานีสที่เกิด ขึ้นในพืชสามารถสังเกตได้คือ พืชจะแสดงการขาดสารคลอโรฟิลล์ทำให้ใบเป็นสีเหลืองหรือขาวใน บริเวณพื้นใบระหว่างเส้นใบ หรือเป็นแถบสีเขียวแก่อ่อนขนานไปกับเส้นใบและเส้นกลางใบ ซึ่ง ลักษณะอาการนี้บางครั้งก็เหมือน ๆ กับการขาดธาตุสังกะสีและเหล็ก หากพืชขาดธาตุแมงกานีสมาก ๆ ใบอาจเป็นสีขาวหรือไหม้แห้งตายไปในที่สุด

(3) สังกะสี (Zn) มีหน้าที่เกี่ยวกับกระบวนการเมตาโบลิซึมของออกซิน (auxin) ซึ่งเป็นสารที่ควบคุมการเจริญเติบโตของพืช ธาตุสังกะสียังมีหน้าที่ในการสร้างนิวคลีโอไทด์และเป็น ส่วนประกอบของเอนไซม์ ดีไฮโดรจีเนส สังกะสีพบได้ในดินในรูปของแร่ธาตุที่สลายตัวได้ดี และ ยังพบได้ในอินทรีย์วัตถุ ในดินทั่ว ๆ ไปจะมีสังกะสีที่ละลายได้อยู่ประมาณ 1-20 ส่วนต่อล้านส่วน และสังกะสีนี้จะพบว่าการละลายตัวได้ดีในดินที่มีสภาพเป็นกรด

ข้าวโพดและถั่วบางตระกูลจะมีความไวกับธาตุนี้ ลักษณะอาการจะแสดงออกในใบอ่อนที่เริ่มเจริญเติบโต เช่น ใบยอดของข้าวโพดจะเป็นสีขาวและลักษณะของข้อหรือปล้อง ยอดใบจะรวมกันคล้าย ๆ กับพุ่มโดยทั่วไปเรียกอาการนี้ว่า “rosetting” หรือมีลักษณะใบส่วนล่างเป็นทางขาว เรียกว่า “white bud” อาการคล้ายกับโรคราน้ำค้างมาก บางครั้งจะทำให้ใบร่วง หรือไม่ออกดอกในพืชบางชนิด ที่แสดงอาการขาดธาตุอย่างหนัก ปริมาณธาตุอาหารสังกะสีในระดับปกติจะอยู่ในระดับประมาณ 25-150 ส่วนในล้านส่วนในดินพืช

(4) ทองแดง (Cu) มีหน้าที่เกี่ยวกับการสร้างลิกนิน (lignin) และเป็นส่วนประกอบของ เอนไซม์ แอสคอบิก ออกซิเดส (ascobic oxidase) ทองแดงมีความสำคัญในการสะสมธาตุเหล็ก และมีส่วนเกี่ยวข้องกับการเมตาบอลิซึมของพวกไขมัน ในกระบวนการและปฏิกิริยาของระบบหายใจ

ธาตุทองแดงที่พืชดูดไปใช้อยู่ในรูปของ Cu^{2+} บางครั้งอยู่ในรูปของเกลือและสารประกอบอินทรีย์ แร่ทองแดงในดินส่วนใหญ่อยู่ในรูปของออกไซด์และซัลเฟต

พืชที่ขาดธาตุทองแดงจะพบได้ทั้งในใบอ่อน คือจะเหลืองซีดและจะเริ่มไหม้ จนในที่สุดจะทำให้พืชแกร็นและตายในที่สุด อาการขาดธาตุนี้จะมีส่วนคล้ายกับการขาดธาตุโปแตสเซียมในพืช เช่น ข้าวโพด จะมีสีซีดในใบอ่อนและจะแห้งตายไป พืชผักใบจะแห้งไม่เต่งน้ำใบอาจม้วนและไม่ออกดอก

1.2 การวิเคราะห์ด้วยวิธีรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์⁴

1.2.1 ทฤษฎีพื้นฐานของรังสีเอกซ์

ก. ประวัติของรังสีเอกซ์

1895 Roentgen ค้นพบรังสีเอกซ์และได้อธิบายถึงสมบัติมูลฐาน

1905 Barkla ได้ศึกษารังสีเอกซ์และสมบัติการแผ่รังสี (fluorescent radiation)

1912 Laue ได้แสดงให้เห็นถึงปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction phenomenon) ในผลึกของแข็ง

1913 Bragg พบว่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่าน้อยกว่าความยาวคลื่นของแสงสีขาว (visible) ประมาณ 1,000 เท่า

1913 Moseley ได้ค้นพบความสัมพันธ์ที่ว่า $E_{XR} \approx Z^2$ และ $I_{XR} \approx c$ เมื่อ E_{XR} และ I_{XR} เป็นพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์
Z คือเลขอะตอม c คือความเร็วแสง

1914 โครงสร้างอะตอมของ Bohr สามารถใช้อธิบายกำเนิดของรังสีเอกซ์ได้

1948 Friedman และ Birks ร่วมกันสร้าง X-ray spectrometer ได้เป็นครั้งแรก

และตั้งแต่ปี 1965 ก็ได้มีการนำวิธี X-ray Fluorescence Analysis (XRFA) ไปใช้กันอย่างแพร่หลาย

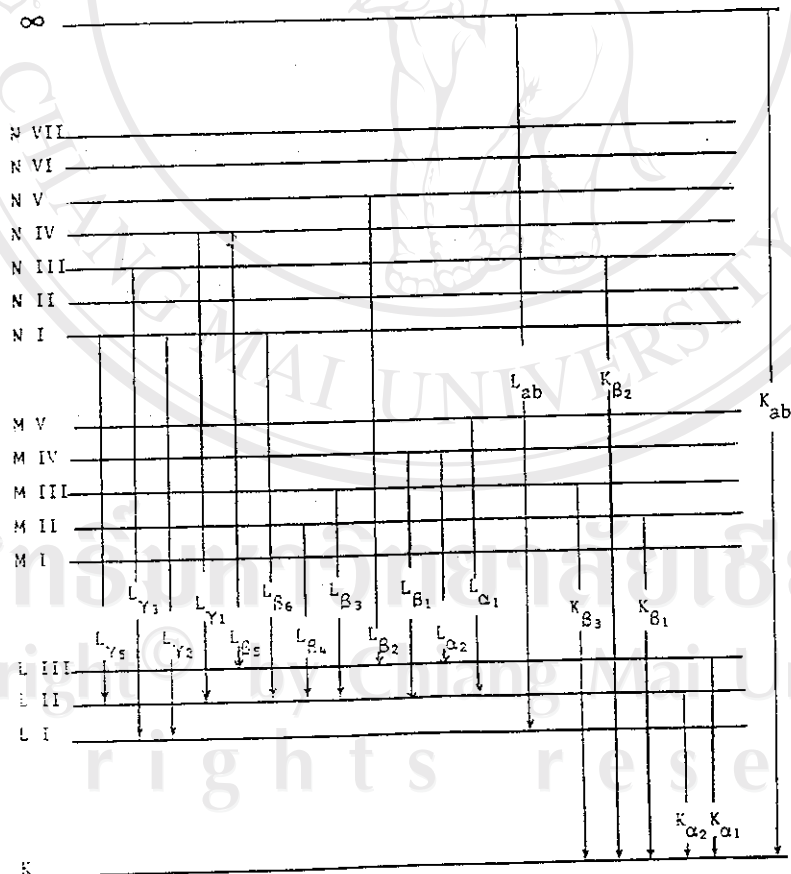
ข. ธรรมชาติของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานอยู่ระหว่างพลังงานของช่วงอุลตราไวโอเล็ต (UV) และรังสีแกมมา (gamma ray) คือมีความยาวคลื่นประมาณ 1-100 keV หรือ 0.1-10 Å และจาก $E = h\nu$ จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับความยาวคลื่น ดังนี้

$$E \text{ (keV)} = 12.4 / \lambda \text{ (Å)}$$

1.2.2 การวาวรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence)

เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานชั้นในสุด ได้รับพลังงานจากรังสีเอกซ์จะหลุดออกจากอะตอม ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดความไม่สมดุลทางไฟฟ้า อิเล็กตรอนจากสถานะที่มีพลังงานสูงกว่าจึงเข้ามาแทนที่ เพื่อปรับให้เกิดสถานะสมดุลทางไฟฟ้าเช่นเดิม ในการเข้ามาแทนที่นี้ จะมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ขาว (fluorescence X-ray) ที่เรียกว่ารังสีเอกซ์เฉพาะตัว เนื่องจากพลังงานหรือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์นี้จะมีค่าเฉพาะตัว สำหรับธาตุนั้น ๆ ซึ่งจะมีผลในทางวิเคราะห์



รูปที่ 1.1 ชั้นพลังงานของอะตอม และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเมื่อเกิดที่ว่าง พร้อมทั้งชนิดของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้น

จากรูปที่ 1.1 แสดงให้เห็นถึงการย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนระหว่างชั้นพลังงาน (electron transition) ภายในอะตอมจากชั้น $L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$, $M \rightarrow K$ พลังงานของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวมีค่าเท่ากับ ผลต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนในชั้นที่เกิดทรานซิชัน (transition probability) คือ $\alpha > \beta > \gamma$ การเปลี่ยนระดับพลังงานที่ให้รังสีเอ็กซ์ออกมา จะกำหนดด้วยสัญลักษณ์ เช่น $Ni - K_{\alpha_1}$, $U - L_{\alpha_2}$

ตารางที่ 1.1 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส และพลังงานรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว⁵

X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies in kev														
Atomic Number	Element	K series					L series							
		K_{α_2}	$K\beta_1$	$K\beta_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	L_{α_2}	$L_{II\alpha_2}$	$L_{III\alpha_2}$	$L\gamma_1$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$
1	Hydrogen	0.0136†												
2	Helium	0.0246†												
3	Lithium	0.055			0.052									
4	Beryllium	0.116‡			0.110									
5	Boron	0.192†			0.185									
6	Carbon	0.283			0.282									
7	Nitrogen	0.399			0.392									
8	Oxygen	0.531			0.523									
9	Fluorine	0.687†			0.677									
10	Neon	0.874*			0.851‡		0.048†	0.022†	0.022†					
11	Sodium	1.08*	1.067		1.041		0.055‡	0.034‡	0.034‡					
12	Magnesium	1.303	1.297		1.254		0.063	0.050	0.049					
13	Aluminum	1.559	1.553	1.487	1.486		0.087	0.073**	0.072**					
14	Silicon	1.838	1.832	1.740	1.739		0.118*	0.099**	0.098**					
15	Phosphorus	2.142	2.136	2.015‡	2.014‡		0.153*	0.129‡	0.128‡					
16	Sulphur	2.470	2.464	2.308	2.306		0.193*	0.164**	0.163**					
17	Chlorine	2.819‡	2.815	2.622	2.621		0.238*	0.203‡	0.202‡					
18	Argon	3.203	3.192‡	2.957	2.955		0.287*	0.247**	0.245**					
19	Potassium	3.607	3.589	3.313	3.310		0.341*	0.297**	0.294**					
20	Calcium	4.038	4.012	3.691	3.688		0.399*	0.352	0.349			0.344	0.341	
21	Scandium	4.496	4.460	4.090	4.085		0.462*	0.411**	0.406**			0.399	0.395	
22	Titanium	4.964	4.931	4.510	4.504		0.530*	0.460**	0.454**			0.458	0.452	
23	Vanadium	5.463	5.427	4.952	4.944		0.604*	0.510**	0.512**			0.519	0.510	
24	Chromium	5.988	5.946	5.414	5.405		0.679*	0.583**	0.574**			0.581	0.571	
25	Manganese	6.537	6.400	5.898	5.887		0.762*	0.650**	0.639**			0.647	0.636	
26	Iron	7.111	7.057	6.403	6.390		0.849*	0.721**	0.708**			0.717	0.704	
27	Cobalt	7.709	7.649	6.930	6.915		0.929*	0.794**	0.779**			0.790	0.775	
28	Nickel	8.331	8.329	7.477	7.460		1.015*	0.871**	0.853**			0.866	0.849	
29	Copper	8.980	8.976	8.004	8.007		1.100*	0.953	0.933			0.948	0.928	
30	Zinc	9.060	9.057	8.171	8.163		1.200*	1.045	1.022			1.032	1.009	
31	Gallium	10.368	10.365	10.263	9.251	9.234	1.30*	1.134**	1.117**			1.122	1.096	
32	Germanium	11.103	11.100	10.981	9.885	9.854	1.42*	1.248**	1.217**			1.216	1.186	
33	Arsenic	11.863	11.863	11.725	10.543	10.507	1.529	1.359	1.323			1.317	1.282	
34	Selenium	12.652	12.651	12.495	11.221	11.181	1.652	1.473	1.434			1.419	1.379	
35	Bromine	13.475	13.465	13.290	11.923	11.877	1.794‡	1.599**	1.552**			1.526	1.480	
36	Krypton	14.323	14.313	14.112	12.648	12.597	1.931‡	1.727**	1.675**			1.638‡	1.587**	
37	Rubidium	15.201	15.184	14.960	13.394	13.335	2.067	1.866	1.806			1.752	1.694	1.692
38	Strontium	16.106	16.083	15.834	14.164	14.097	2.221	2.008	1.941			1.872	1.806	1.805
39	Yttrium	17.037	17.011	16.736	14.957	14.882	2.369	2.154	2.079			1.996	1.922	1.920
40	Zirconium	17.998	17.969	17.666	15.774	15.690	2.547	2.305	2.220	2.302	2.219	2.124	2.042	2.040
41	Niobium	18.987	18.951	18.621	16.614	16.520	2.706	2.467**	2.374	2.462	2.367	2.257	2.166	2.163
42	Molybdenum	20.002	19.964	19.607	17.478	17.373	2.884	2.627	2.523	2.623	2.518	2.395	2.293	2.290
43	Technetium	21.054‡	21.012‡	20.585‡	18.410‡	18.328‡	3.054‡	2.795‡	2.677‡	2.792‡	2.674‡	2.538‡	2.424‡	2.420‡
44	Ruthenium	22.118	22.072	21.655	19.278	19.149	3.236‡	2.966	2.837	2.964	2.836	2.683	2.558	2.554
45	Rhodium	23.224	23.169	22.721	20.214	20.072	3.419	3.145	3.002	3.144	3.001	2.834	2.696	2.692

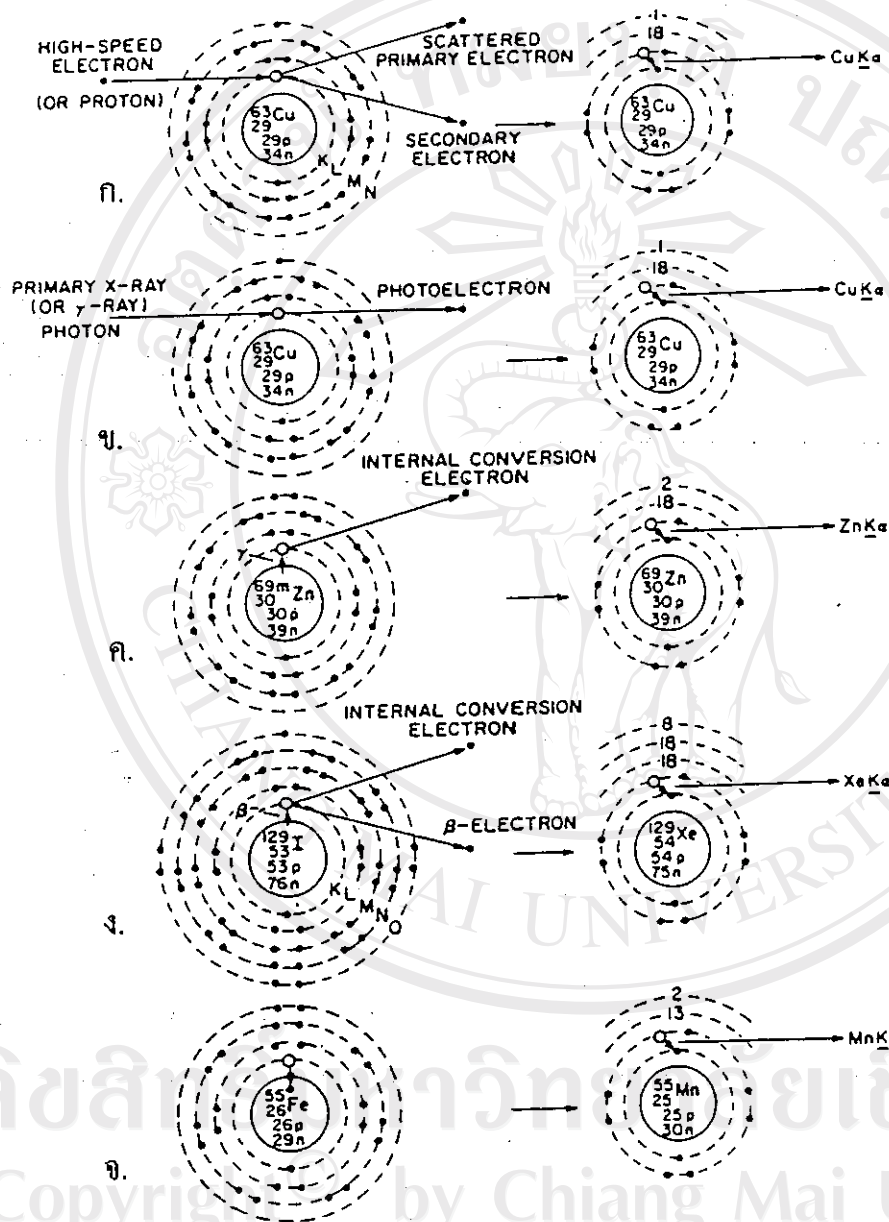
ตารางที่ 1.1 (ต่อ)

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K_{α_1}	K_{β_1}	K_{β_2}	K_{α_2}	K_{α_3}	$L_{I\alpha_1}$	$L_{II\alpha_1}$	$L_{III\alpha_1}$	L_{γ_1}	L_{β_1}	L_{β_2}	L_{α_1}	L_{α_2}
46	Palladium	24.347	24.297	23.816	21.175	21.018	3.617	3.329	3.172	3.328	3.172	2.990	2.838	2.833
47	Silver	25.517	25.454	24.942	22.162	21.988	3.810	3.528	3.352	3.519	3.348	3.151	2.984	2.978
48	Cadmium	26.712	26.641	26.093	23.172	22.982	4.019	3.727	3.538	3.716	3.528	3.316	3.133	3.127
49	Indium	27.928	27.859	27.274	24.207	24.000	4.237	3.939	3.729	3.920	3.713	3.487	3.287	3.279
50	Tin	29.190	29.106	28.483	25.270	25.042	4.464	4.157	3.928	4.131	3.904	3.662	3.444	3.435
51	Antimony	30.486	30.387	29.723	26.357	26.109	4.697	4.381	4.132	4.347	4.100	3.843	3.605	3.595
52	Tellurium	31.809	31.698	30.993	27.471	27.200	4.938	4.613	4.341	4.570	4.301	4.029	3.769	3.758
53	Iodine	33.164	33.016	32.292	28.610	28.315	5.190	4.856	4.559	4.800	4.507	4.220	3.937	3.926
54	Xenon	34.579	34.446	33.644	29.802	29.485	5.452	5.104	4.782	5.036	4.720	4.422	4.111	4.098
55	Cesium	35.959	35.819	34.984	30.970	30.623	5.720	5.358	5.011	5.280	4.936	4.620	4.286	4.272
56	Barium	37.410	37.255	36.376	32.191	31.815	5.995	5.623	5.247	5.531	5.156	4.828	4.467	4.451
57	Lanthanum	38.931	38.728	37.799	33.440	33.033	6.283	5.894	5.489	5.789	5.384	5.043	4.651	4.635
58	Cerium	40.449	40.231	39.255	34.717	34.276	6.561	6.165	5.729	6.052	5.613	5.262	4.840	4.823
59	Praseodymium	41.998	41.772	40.746	36.023	35.548	6.846	6.443	5.968	6.322	5.850	5.489	5.034	5.014
60	Neodymium	43.571	43.298	42.269	37.359	36.845	7.144	6.727	6.215	6.602	6.090	5.722	5.230	5.208
61	Promethium	45.207	44.955	43.945	38.649	38.160	7.448	7.018	6.466	6.891	6.336	5.956	5.431	5.408
62	Samarium	46.846	46.553	45.400	40.124	39.523	7.754	7.281	6.721	7.180	6.587	6.206	5.636	5.609
63	Europium	48.515	48.241	47.027	41.529	40.877	8.069	7.624	6.983	7.478	6.842	6.456	5.846	5.816
64	Gadolinium	50.229	49.961	48.718	42.983	42.280	8.393	7.940	7.252	7.788	7.102	6.714	6.059	6.027
65	Terbium	51.998	51.737	50.391	44.470	43.737	8.724	8.258	7.519	8.104	7.368	6.979	6.275	6.241
66	Dysprosium	53.789	53.491	52.178	45.985	45.193	9.083	8.621	7.850	8.418	7.638	7.249	6.495	6.457
67	Holmium	55.615	55.292	53.934	47.528	46.686	9.411	8.920	8.074	8.748	7.912	7.528	6.720	6.680
68	Erbium	57.483	57.088	55.690	49.099	48.205	9.776	9.263	8.364	9.089	8.188	7.810	6.948	6.904
69	Thulium	59.335	58.969	57.575	50.737	49.762	10.144	9.628	8.652	9.424	8.472	8.103	7.181	7.135
70	Ytterbium	61.303	60.959	59.352	52.360	51.326	10.486	9.977	8.943	9.779	8.758	8.401	7.414	7.367
71	Lutecium	63.304	62.946	61.282	54.063	52.959	10.867	10.345	9.241	10.142	9.048	8.708	7.654	7.604
72	Hafnium	65.313	64.936	63.209	55.757	54.579	11.264	10.734	9.556	10.514	9.346	9.021	7.898	7.843
73	Tantalum	67.400	66.999	65.210	57.524	56.270	11.676	11.130	9.876	10.892	9.649	9.341	8.145	8.087
74	Tungsten	69.508	69.090	67.233	59.310	57.973	12.090	11.535	10.198	11.283	9.959	9.670	8.396	8.333
75	Rhenium	71.662	71.220	69.298	61.131	59.707	12.522	11.955	10.531	11.684	10.273	10.008	8.651	8.584
76	Osmium	73.860	73.393	71.404	62.991	61.477	12.965	12.383	10.869	12.094	10.596	10.354	8.910	8.840
77	Iridium	76.097	75.605	73.549	64.886	63.278	13.413	12.819	11.211	12.509	10.918	10.706	9.173	9.098
78	Platinum	78.379	77.866	75.736	66.820	65.111	13.873	13.268	11.559	12.939	11.249	11.069	9.441	9.360
79	Gold	80.713	80.165	77.968	68.794	66.980	14.353	13.733	11.919	13.379	11.582	11.439	9.711	9.625
80	Mercury	83.106	82.526	80.258	70.821	68.894	14.841	14.212	12.285	13.828	11.923	11.823	9.987	9.896
81	Thallium	85.517	84.904	82.558	72.860	70.820	15.346	14.697	12.657	14.288	12.268	12.210	10.266	10.170
82	Lead	88.001	87.343	84.922	74.957	72.794	15.870	15.207	13.044	14.762	12.620	12.611	10.549	10.448
83	Bismuth	90.521	89.833	87.335	77.097	74.805	16.393	15.716	13.424	15.244	12.977	13.021	10.836	10.729
84	Polonium	93.112	92.386	89.809	79.296	76.868	16.935	16.244	13.817	15.740	13.338	13.441	11.128	11.014
85	Astatine	95.740	94.976	92.319	81.525	78.956	17.490	16.784	14.215	16.248	13.705	13.873	11.424	11.304
86	Radon	98.418	97.616	94.877	83.800	81.080	18.058	17.337	14.618	16.768	14.077	14.316	11.724	11.597
87	Francium	101.147	100.305	97.483	86.119	83.243	18.638	17.904	15.028	17.301	14.459	14.770	12.029	11.894
88	Radium	103.927	103.048	100.136	88.485	85.446	19.233	18.481	15.442	17.845	14.839	15.233	12.338	12.194
89	Actinium	106.759	105.838	102.846	90.894	87.681	19.842	19.078	15.865	18.405	15.227	15.712	12.650	12.499
90	Thorium	109.630	108.671	105.592	93.334	89.942	20.460	19.688	16.296	18.977	15.620	16.200	12.966	12.808
91	Protactinium	112.581	111.575	108.408	95.851	92.271	21.102	20.311	16.731	19.559	16.022	16.700	13.291	13.120
92	Uranium	115.591	114.549	111.289	98.428	94.648	21.753	20.943	17.163	20.163	16.425	17.218	13.613	13.438
93	Neptunium	118.619	117.533	114.181	101.005	97.023	22.417	21.596	17.614	20.774	16.837	17.740	13.945	13.758
94	Plutonium	121.720	120.592	117.146	103.653	99.457	23.097	22.262	18.066	21.401	17.254	18.278	14.279	14.082
95	Americium	124.876	123.706	120.163	106.351	101.932	23.793	22.944	18.525	22.042	17.677	18.829	14.618	14.411
96	Curium	128.088	126.875	123.235	109.098	104.448	24.503	23.640	18.990	22.699	18.106	19.393	14.961	14.743
97	Berkelium	131.357	130.101	126.362	111.896	107.023	25.230	24.352	19.461	23.370	18.540	19.971	15.309	15.079
98	Californium	134.683	133.383	129.544	114.745	109.603	25.971	25.080	19.938	24.056	18.980	20.562	15.661	15.420
99		138.067	136.724	132.781	117.646	112.244	26.729	25.824	20.422	24.758	19.426	21.166	16.018	15.764
100		141.510	140.122	136.075	120.598	114.926	27.503	26.584	20.912	25.475	19.879	21.785	16.379	16.113

For $Z \leq 69$, values without symbols are derived from (1). Values prefixed with a - sign are $K\beta_{1,2}$.
 For $Z \geq 70$, absorption-edge values are from (4) in the case of $Z = 70-83, 88, 90$, and 92; remaining absorption edges to $Z = 100$ are obtained from these by least-squares quadratic fitting. All emission values for $Z \geq 70$ are derived from the preceding absorption edges, and others based on (4), using the transition relations $K\alpha_1 = K\alpha_2 - L_{III}$, $K\alpha_2 = K\alpha_3 - L_{II}$, $K\beta_1 = K\alpha_2 - M_{III}$, etc.
 * Obtained from R. D. Hill, E. L. Church, J. W. Muehlich (5). † Derived from Compton and Allison (2). ‡ Derived from C. E. Moore (3).
 § Values derived from Cauchois and Hulubei (1) which deviate from the Moseley law. Better-fitting values are: $Z = 17$, $K\alpha_1 = 2.826$; $Z = 43$, $K\alpha_1 = 18.370$, $K\alpha_2 = 18.250$, $K\beta_1 = 20.612$; $Z = 54$, $K\alpha_1 = 29.779$, $K\alpha_2 = 29.463$, $K\beta_1 = 34.398$; $Z = 60$, $K\beta_1 = 43.349$; $Z = 61$, $K\alpha_1 = 38.726$, $K\alpha_2 = 38.180$, $K\beta_1 = 43.811$; $Z = 62$, $K\beta_1 = 46.581$, $L_{II} = 7.312$; $Z = 66$, $L_{II} = 8.591$, $L_{III} = 7.790$; $Z = 69$, $K\alpha_1 = 59.382$, $K\beta_1 = 57.487$.
 § Calculated by method of least squares. ** Calculated by transition relations.

1.2.3 การเกิดรังสีเอกซ์ (generation of X-ray)

รังสีเอกซ์อาจเกิดได้จากการกระตุ้นสสาร โดยการยิงอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น อิเล็กตรอน โฟตอน หรือ รังสีเอกซ์โฟตอน (X-ray photon) จนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจรภายในอะตอม นอกจากนั้นรังสีเอกซ์ยังเกิดจากการสลายตัวของไอโซโทปรังสีได้เช่นกัน



รูปที่ 1.2 กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์⁴

ก. การกระตุ้นแบบปรมณูมิ

ข. การกระตุ้นแบบทุติยภูมิ

ค., ง., จ. เกิดต่อเนื่องจากการสลายตัวของไอโซโทปรังสี

1.2.3.1 การวาวรังสีเอกซ์จากการกระตุ้นอะตอม อาจแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

(1) การกระตุ้นแบบปฐมภูมิ (primary excitation) โดยการทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมหลุดออกไปโดยการยิง (bombard) อะตอมของสารด้วยอนุภาค เช่น อิเล็กตรอน , โปรตอน , แอลฟา หรือไอออนที่มีความเร็วสูง ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังรูปที่ 1.2 (ก) รังสีเอกซ์ที่เกิดแบบนี้พบในหลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) และในเครื่องเร่งอนุภาคต่าง ๆ ความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวขึ้นอยู่กับความเร็วของอนุภาคที่ใช้ยิง ส่วนพลังงานขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เป็นเป้า

(2) การกระตุ้นแบบทุติยภูมิ (secondary excitation) หรือการวาวรังสีเอกซ์ (fluorescence) คือการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมโดยใช้โฟตอน ซึ่งอาจเป็นรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา โฟตอนจะถ่ายเทพลังงานให้อะตอม พลังงานส่วนหนึ่งจะถูกนำไปใช้ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป พลังงานส่วนที่เหลือเป็นพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกที่เรียกว่า Photoelectron จึงเกิดการวาวรังสีเอกซ์ตามมาดังรูปที่ 1.2 (ข)

1.2.3.2 การวาวรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องจากการสลายตัวของไอโซโทปรังสี

อาจแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

(1) ไอโซโทปที่สลายตัวให้รังสีแกมมา ถ้ารังสีแกมมามีพลังงานพอเหมาะก็สามารถทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมไอโซโทปนั้นหลุดออกไปได้ แต่กระบวนการนี้เกิดขึ้นในอะตอมเองซึ่งเรียกว่า internal conversion electron และเกิดการวาวรังสีเอกซ์ติดตามออกมาดังแสดงในรูปที่ 1.2 (ค)

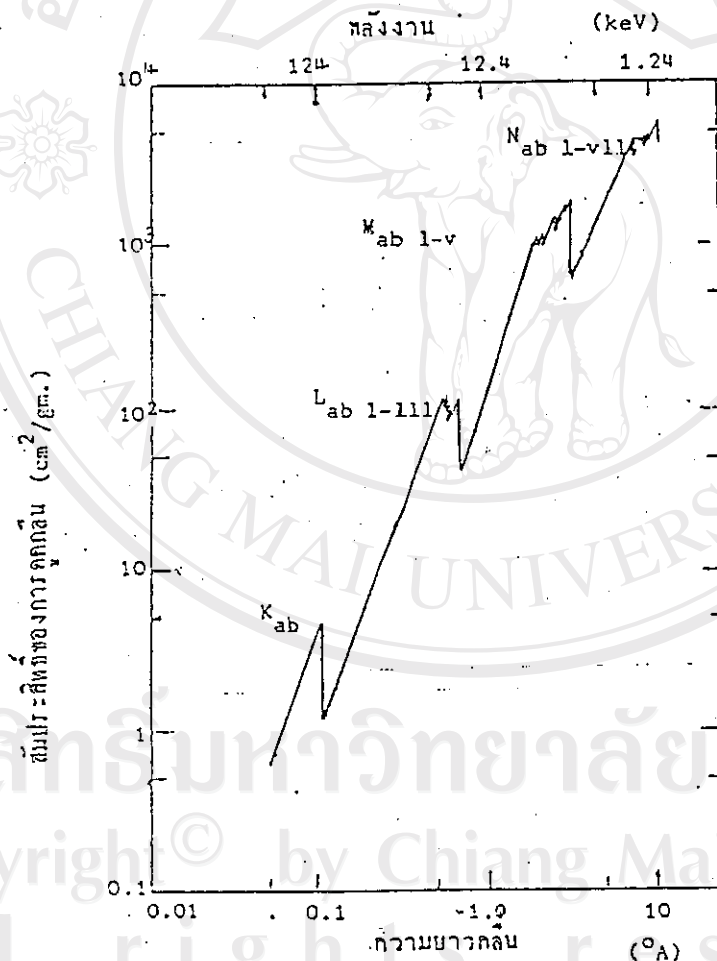
(2) ไอโซโทปที่สลายตัวให้รังสีเบต้าหรือแอลฟา อนุภาคเบต้าหรือแอลฟาอาจทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมลูกหลุดออกไปเช่นเดียวกับข้อ 1.2.3.1 (ก) ทำให้เกิดการวาวรังสีเอกซ์ของอะตอมลูกดังแสดงในรูปที่ 1.2 (ง)

(3) ไอโซโทปที่สลายตัวแบบจับอิเล็กตรอน (electron capture) การสลายตัวของไอโซโทปแบบนี้ นิวเคลียสจับอิเล็กตรอนของอะตอมเข้าไปทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในอะตอมลูก จึงเกิดการวาวรังสีเอกซ์ของอะตอมลูก ดังแสดงในรูปที่ 1.2 (จ)

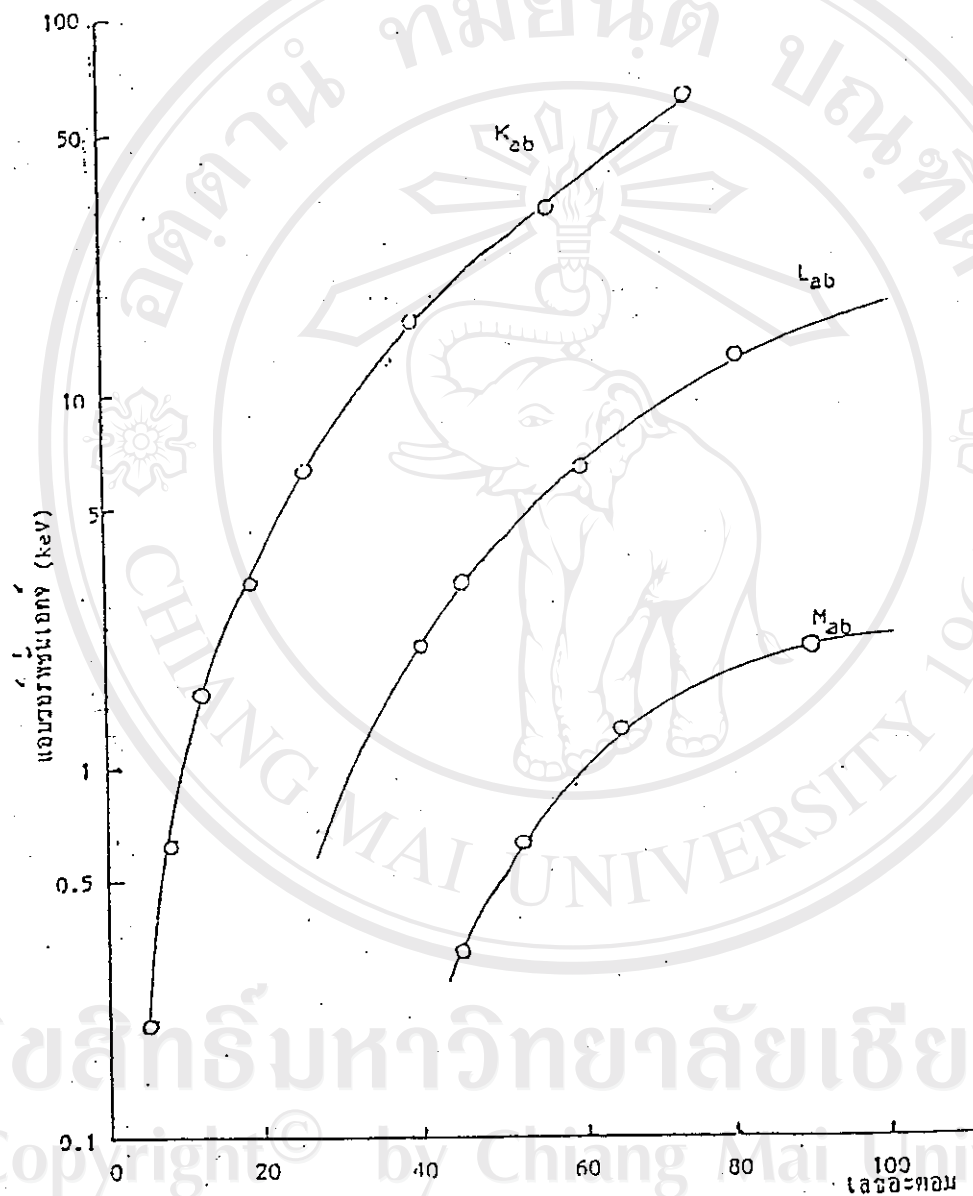
การวาวรังสีเอกซ์โดยการกระตุ้นอะตอมแบบปฐมภูมิและแบบต่อเนื่องจากการสลายตัวของไอโซโทปรังสีที่สลายตัวให้รังสีเบต้า นอกจากจะได้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของอะตอมของธาตุแล้ว ยังเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous X-ray) ที่เรียกว่า Bremsstrahlung หรือ white radiation ซึ่งเกิดจากการสูญเสียพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน การกระตุ้นแบบทุติยภูมิมีรังสีเอกซ์ต่อเนื่องน้อยกว่า ส่วนการวาวรังสีแบบต่อเนื่องจากการสลายตัวของไอโซโทปรังสีที่สลายตัวแบบจับอิเล็กตรอน จะได้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวอย่างเดียว

1.2.4 แอ็บซอร์พชันเอจ (absorption edge)

ความสามารถในการดูดกลืนโฟตอนของสาร คูได้จากค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน (absorption coefficient) ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามขนาดของพลังงานของโฟตอนที่ตกกระทบ ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนโฟตอนจะลดลงเมื่อพลังงานของโฟตอนเพิ่มขึ้นแต่จะมีขนาดของพลังงานของโฟตอนขนาดหนึ่ง ที่สารสามารถดูดกลืนได้ดีเป็นพิเศษ เรียกพลังงานที่จุดนั้นว่า เป็นแอ็บซอร์พชันเอจของสารนั้น ๆ ซึ่งตรงกับพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) อิเล็กตรอนในอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 1.3 แต่ละธาตุจะมีหลายแอ็บซอร์พชันเอจตามลักษณะชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน เช่น $1K_{ab}$, $3L_{ab}$ (L_1 , L_{11} และ L_{111}) เป็นต้น สำหรับแอ็บซอร์พชันเอจที่เด่นที่สุดในวงโคจรของอิเล็กตรอนที่มีมากกว่า 1 ชั้น พลังงานย่อย วง L คือ L_{ab} วง M คือ M_{vab} วง N คือ N_{v11ab} เป็นต้น ค่า $K_{ab} > L_{ab} > M_{ab}$ และจะเป็นปฏิภาคกับเลขอะตอมของธาตุดังแสดงในรูปที่ 1.4

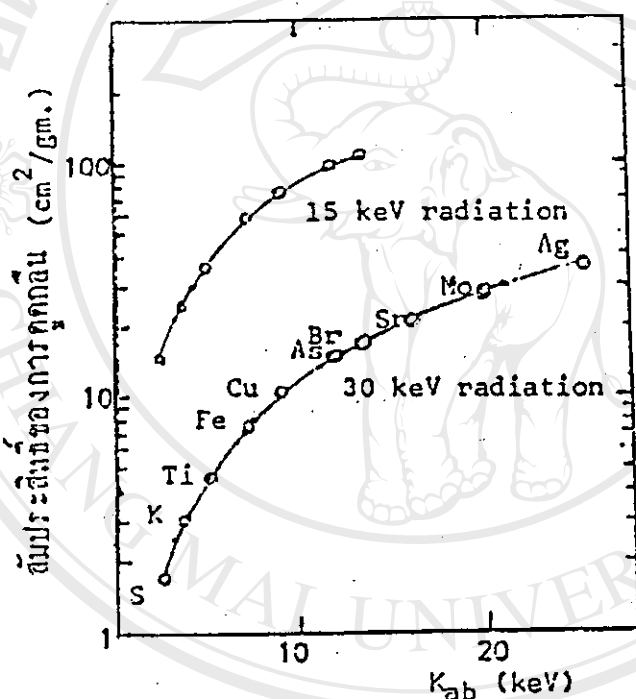


รูปที่ 1.3 ลักษณะแอ็บซอร์พชันเอจของธาตุยูเรเนียม



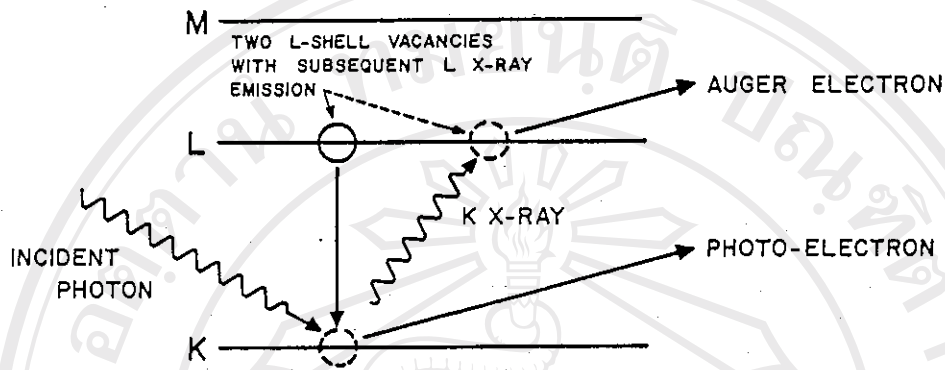
รูปที่ 1.4 ความสัมพันธ์ระหว่างแอมพลิจูดของเส้นเอ็กซ์เรย์กับเลขอะตอม
ของ K_{ab}, L_{ab} และ M_{ab}⁶

การกระตุ้นอะตอมให้เกิดการวาวรังสีโดยใช้โฟตอนนั้น หากใช้โฟตอนที่มีพลังงานมากกว่าแอมชอร์พชั่นแอดจ์เล็กน้อย จะทำให้เกิดการวาวรังสีได้ดีกว่าโฟตอนที่มีพลังงานสูงกว่าแอมชอร์พชั่นแอดจ์มาก ๆ ทั้งนี้เนื่องจากโฟตอนที่มีพลังงานสูงมีอำนาจทะลุทะลวงมาก จึงถูกสารดูดกลืนได้น้อย จะเห็นได้ว่าสารที่มี K_{ab} ระหว่าง 2-15 keV เมื่อถูกกระตุ้นโดยโฟตอนขนาด 15 keV จะเกิดการวาวรังสีได้ดีกว่าเมื่อถูกกระตุ้นโดยโฟตอนขนาด 30 keV ประมาณ 7 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนขนาดพลังงาน 15 keV และ 30 keV ของธาตุที่มี K_{ab} ระหว่าง 2-15 keV⁷

เมื่อเกิดการวาวรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่ได้ออกมาบางส่วนจะถูกดูดกลืนหายไป เช่น ไปชนอิเล็กตรอนในวงโคจรถัดมาทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปตามผลของโอเจ (Auger effect) เป็นต้น ทำให้ปริมาณรังสีเอ็กซ์วาวที่ได้ (fluorescence yield) น้อยกว่าที่ควร ดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 แผนภาพแสดงการเกิด โอเจ เอฟเฟค

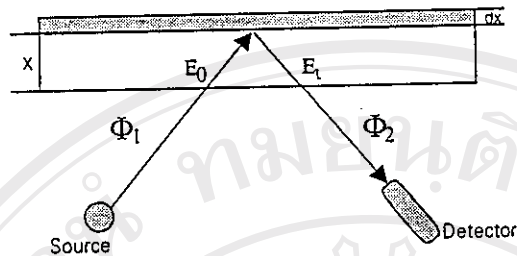
จากรูปที่ 1.6 เค เอ็กซ์เรย์ (K X-ray) ที่เกิดขึ้นจะหายไปและมีที่ว่างเกิดขึ้นสองแห่งในชั้น L ผลที่ได้ก็คือการเกิด แอล เอ็กซ์เรย์ (L X-ray) แทน ปริมาณรังสีเอ็กซ์ขาวที่สามารถหาได้จากสมการ⁶

$$\omega_K = \frac{\sum_i (n_K)_i}{N_K}$$

$$= \frac{n_{K\alpha_1} + n_{K\alpha_2} + n_{K\beta_1} + \dots}{N_K}$$

ω_K = ปริมาณรังสีเอ็กซ์ขาวที่ได้
 N_K = จำนวนที่ว่างทั้งหมดในชั้น K
 $(n_K)_i$ = จำนวนที่ว่างในชั้น K ของธาตุ i

1.2.5 ความเข้มรังสีเอกซ์



รูปที่ 1.7 ลักษณะการกระตุ้นตัวอย่างและการเกิดรังสีเอกซ์ของธาตุ

เมื่อใช้โฟตอนที่มีพลังงานเดี่ยว (E_0) จากต้นกำเนิดรังสี กระตุ้นตัวอย่างที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีความหนา D ความเข้มรังสีเอกซ์ (K_α) ของธาตุ i (I_i) ในตัวอย่างสามารถคำนวณได้จาก⁸

(1) ความน่าจะเป็น (P_1) ของการแผ่รังสีของโฟตอนพลังงาน E_0 ถึงระยะความลึก X หาได้จาก

$$P_1 = \exp [-\mu_m(E_0) \rho_m X / \sin \phi_1] \text{ ----- 1}$$

โดยที่ $\mu_m(E_0)$ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (mass absorption coefficient) ของสารตัวอย่างสำหรับโฟตอนที่มีพลังงาน E_0 .

ϕ_1 = มุมระหว่างรังสีที่เข้ามากับตัวอย่างกับสารตัวอย่าง

ρ_m = ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

(2) ความน่าจะเป็น (P_2) ของการเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุ (i) บนพื้นผิว X , $X + dX$ และของการเกิดการวาร์รังสีในชั้น K_α หาได้จาก

$$P_2 = \tau_i(E_0) \omega_{K_i} (1 - f_i) \frac{f_i}{J_{K_i}} \rho_i dX \text{ ----- 2}$$

โดยที่ $\tau_i(E_0)$ = Photoelectric mass absorption coefficient ของธาตุ i สำหรับพลังงานของโฟตอนที่เข้ามากระตุ้น

f_i = สัดส่วนการเกิด K_α ใน K series ของธาตุ i

J_{K_i} = อัตราการย้ายชั้นของอิเล็กตรอนระหว่างชั้น K และ L ของธาตุ i

ω_{K_i} = ปริมาณรังสีเอกซ์ขาวที่ได้จากชั้น K ของธาตุ i

$\rho_i dX$ = มวลต่อหน่วยพื้นที่ (g/cm^2) ของธาตุ i บนพื้นผิว dX ที่ความลึก X

เมื่อรวมค่าตัวแปรต่าง ๆ ให้อยู่ในเทอม K_i ซึ่งเป็นเทอมที่เกี่ยวข้องกับธาตุ i จะได้

$$P_2 = K_i \rho_i dX \quad \text{-----} 3$$

$$\text{เมื่อ } K_i = \tau_i(E_0) \omega_{K_i} (1 - \frac{1}{J_{K_i}}) f_i$$

(3) ความน่าจะเป็น (P_3) ของการเกิดการวาร์รังสี จากพื้นผิว dX ที่ได้จากระบบวัดรังสี

$$P_3 = \varepsilon(E_i) \exp [-\mu_m(E_i) \rho_m X / \sin \theta_2] \quad \text{-----} 4$$

โดยที่ $\varepsilon(E_i)$ = ประสิทธิภาพของหัววัดสำหรับพลังงาน (E_i)

$\mu_m(E_i)$ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของสารตัวอย่างสำหรับรังสีเอกซ์ขาว

E_i = พลังงานเฉพาะตัวของแต่ละธาตุที่เกิดการวาร์รังสี

θ_2 = มุมระหว่างรังสีเอกซ์ขาวกับสารตัวอย่าง

ρ_m = ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

X = ความลึกที่โฟตอนจะเข้าไปในตัวอย่าง

เมื่อคุณสมบัติที่ 1, 3 และ 4 เข้าด้วยกัน จะให้ความเข้มรังสีเอ็กซ์วาวจากธาตุ (i) บนพื้นผิว dX ที่มีความลึก dX ดังนี้

$$dI_i \propto \exp \left[\frac{-\mu_m(E_o) \rho_m X}{\sin \theta_1} \right] K_i \rho_i dx \varepsilon(E_i) \exp \left[\frac{-\mu_m(E_i) \rho_m X}{\sin \theta_2} \right]$$

$$dI_i \propto K_i \rho_i \varepsilon(E_i) \exp \left[\frac{-\mu_m(E_o) \rho_m X}{\sin \theta_1} \right] + \left[\frac{-\mu_m(E_i) \rho_m X}{\sin \theta_2} \right] dX$$

ถ้ากำหนดให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลรวม (total mass absorption coefficient), (χ) ของสารตัวอย่างสำหรับรังสีที่เข้ามากระตุ้น (E_o) และจากสารตัวอย่างสำหรับรังสีเอ็กซ์วาว (E_i) เป็นดังนี้

$$\chi_i = \exp \left[\frac{\mu_m(E_o)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu_m(E_i)}{\sin \theta_2} \right] \text{----- 5}$$

โดยที่ μ_m จะหาได้จากผลรวมของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของแต่ละธาตุ (μ_i) คูณกับค่าเศษส่วนโดยน้ำหนักของแต่ละธาตุ (w_i) ในสารตัวอย่าง

$$\mu_m(E) = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i(E)$$

เมื่อ $dI_i \propto \varepsilon(E_i) K_i \exp(-\chi_i \rho_m X) \rho_i dX$

$$dI_i = G \varepsilon(E_i) K_i \exp(-\chi_i \rho_m X) \rho_i dX \text{----- 6}$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 6 โดยใช้สารตัวอย่างที่มีความหนา D จะได้ปริมาณรังสีเอ็กซ์วาวที่ได้เป็นดังนี้

$$I_i = G \varepsilon(E_i) K_i \rho_i \frac{1}{\chi_i \rho_m} [1 - \exp(-\chi_i \rho_m D)]$$

ถ้า w_i อาจหาได้จาก ρ_i / ρ_m ดังนั้น

$$I_i = G \varepsilon(E_i) K_i w_i \frac{1 - \exp[-\chi_i \rho_m D]}{\chi_i}$$

และกำหนดให้

$$S_i = G \varepsilon(E_i) K_i$$

โดยที่ S_i เป็นความไวของการวิเคราะห์ธาตุ i

ทำให้

$$I_i = S_i w_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_m D)]}{\chi_i} \quad 7$$

โดยที่

G = ประสิทธิภาพรวมในการวัดรังสี ซึ่งรวมถึงผลทางเรขาคณิตของการจัดระบบวัดรังสี ความแรง และพลังงานโฟตอนของต้นกำเนิดรังสีและอื่น ๆ แต่ไม่เกี่ยวข้องกับธาตุในตัวอย่างโดยตรง

1.2.6 การคำนวณปริมาณธาตุ

ปริมาณธาตุ i ในตัวอย่าง (w_i) สามารถคำนวณได้จาก

$$w_i = \frac{I_i}{S_i} \left[\frac{\chi_i}{1 - \exp(-\chi_i \rho_m D)} \right]$$

หรือ

$$w_i = \frac{I_i F_i}{S_i} \quad 8$$

เมื่อ

$$F_i = \frac{\chi_i}{[1 - \exp(-\chi_i \rho_m D)]} \quad \text{----- 9}$$

F_i เป็นค่าแก้การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (absorption correction factor) ของธาตุในสารตัวอย่าง ซึ่งแปรเปลี่ยนไปตามส่วนประกอบของตัวอย่างที่เป็นเหตุให้ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i (I_i) ที่วัดได้ผิดไปจากความเป็นจริง S_i เป็นค่าความไวของการวิเคราะห์ธาตุ มีค่าคงที่สำหรับการวิเคราะห์ของธาตุใด ๆ สำหรับอุปกรณ์และเครื่องมือในห้องปฏิบัติการที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งได้จากการทดลองวัดตัวอย่างมาตรฐานที่ทราบส่วนผสมแน่นอน ดังนั้นปริมาณธาตุ (w_i) จึงแปรผันโดยตรงกับผลคูณของ I_i และ F_i

$$w_i \propto I_i F_i$$

ค่า F_i ขึ้นอยู่กับความหนาเชิงมวล ($\rho_m D$) ของตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมา และค่า χ_i ของสารตัวอย่างสำหรับพลังงานของโฟตอนที่เข้ามากระตุ้น (E_0) และพลังงานรังสีเอ็กซ์ขาวของธาตุ (E_i) ค่า χ_i เป็นค่าที่แปรเปลี่ยนตามส่วนประกอบของธาตุในตัวอย่าง ซึ่งจะต้องคำนวณหรือทดลองวัดจากสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์

1.2.7 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนรวม (χ_i)

ตัวอย่างที่ทราบส่วนประกอบแน่นอน สามารถคำนวณค่า χ_i จากสมการที่ 5 ดังนี้

$$\chi_i = \mu_m(E_0) / \sin \theta_1 + \mu_m(E_i) / \sin \theta_2$$

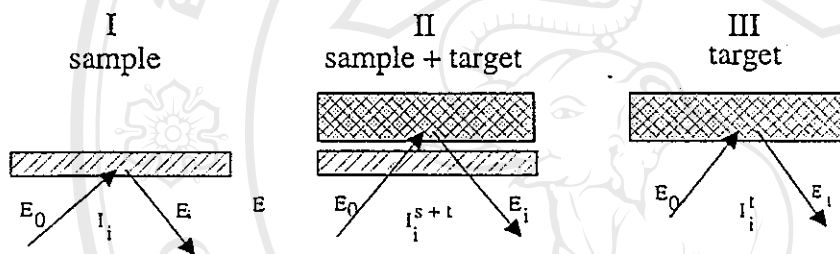
1.2.8 การทดลองหาค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนรวม (χ_i)

ตัวอย่างที่ไม่ทราบส่วนประกอบที่แน่นอน จะไม่สามารถคำนวณ χ_i ได้จึงต้องทำการทดลองหาค่า χ ได้โดยอาศัยสมการ

$$I = I_0 \exp(-\mu X) \quad \text{----- 10}$$

เมื่อ I_0 และ I = ความเข้มรังสีก่อนและหลังการดูดกลืนตามลำดับ
 μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแบบเชิงเส้น (linear absorption coefficient)
 X = ความหนาของตัวอย่าง

ในการทดลองหาค่า χ_i ได้ใช้วิธีอีมิสชัน - ทรานสมิสชัน (Emission - Transmission method) ⁹ โดยวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i (I_i) จากตัวอย่างมาตรฐานโดยตรง และวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i รวม (I_i^{s+t}) เมื่อนำตัวอย่างที่ทำกรวิเคราะห์มาบังเป้า (target) ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 การจัดตัวอย่างและเป้า ในการวัดรังสีเอ็กซ์ของธาตุ เพื่อหาค่าแก้การดูดกลืนโดยวิธี E-T method

สมการที่ 10 อาจเขียนใหม่ เป็น

$$I_i^{s+t} - I_i = I_i^t \exp(-\chi_i \rho_m D) \quad \text{----- 11}$$

โดยที่ I_i = ความเข้มรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i ที่ได้จากสารตัวอย่าง
 I_i^{s+t} = ความเข้มรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i ที่ได้จากการวัดเมื่อนำตัวอย่างมาบังเป้า
 I_i^t = ความเข้มรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i เมื่อวัดเป้าโดยตรง

ดังนั้น
$$\ln (I_1^{S+t} - I_1) / I_1^t = -\chi_i \rho_m D$$

หรือ
$$\chi_i = -\ln (I_1^{S+t} - I_1) / I_1^t \text{ ----- 12}$$

1.2.9 ความหนาวิกฤติของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์⁸

จากสมการที่ (7) ถ้าสารตัวอย่างมีความหนาอนันต์ (Infinite thickness) โดยที่ $\chi_i \rho_m D$ มีค่าเข้าใกล้ ∞ ทำให้สมการที่ 8 เขียนใหม่ได้เป็น

$$I_1^\infty = \frac{S_i W_i}{\chi_i} \text{ ----- 13}$$

ดังนั้นถ้านำสมการที่ 13 ไปหารสมการที่ 7 จะได้

$$\frac{I_1}{I_1^\infty} = [1 - \exp(-\chi_i \rho_m D)]$$

หรือ
$$\chi_i \rho_m D = -\ln \left[1 - \frac{I_1}{I_1^\infty} \right]$$

ถ้าความหนาวิกฤติของตัวอย่างมีความหนา 99.9 % ของความหนาอนันต์ ทำให้ค่า $I_1 / I_1^\infty = 0.999$ จะได้ความหนาวิกฤติของตัวอย่าง $(\rho_m D)_c$ เท่ากับ $6.9068 / \chi_i$

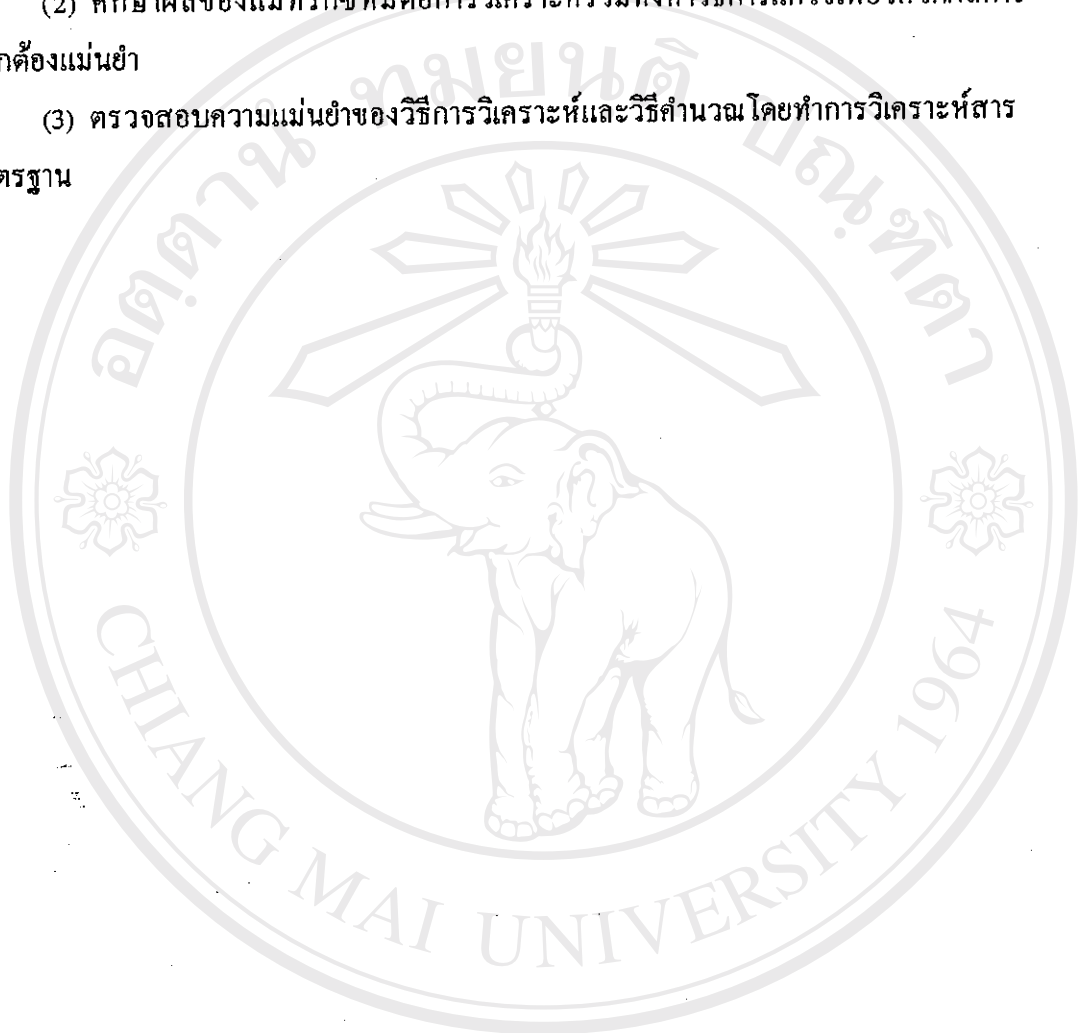
ดังนั้นตัวอย่างที่จะใช้ในการทดลองเมื่อคำนวณค่า χ_i ในการแก้ค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของธาตุของสารตัวอย่างโดย E - T method ต้องมีความหนาไม่เกินความหนาวิกฤติสำหรับการวิเคราะห์แต่ละธาตุ โดยทั่วไปตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ต้องมีความหนาไม่เกิน 99.5 % ของความหนาอนันต์ หรือค่า $\chi_i \rho_m D$ ต้องไม่เกิน 5.298 เพราะจะทำให้ไม่สามารถวัดค่า $I_1^{S+t} - I_1$ ในสมการ 12 ได้

1.8 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

(1) ศึกษาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณธาตุ Fe , Cu , Zn และ Mn ซึ่งเป็นธาตุปริมาณน้อยในตัวอย่างดินด้วยวิธีไอโซโทปเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์โดยใช้ฟลูโดเนียม-23 เป็นต้นกำเนิดรังสี และทำการวิเคราะห์พลังงานด้วยหัววัด Si(Li) ซึ่งเป็นหัววัดแบบสารกึ่งตัวนำ

(2) ศึกษาผลของแมทริกซ์ที่มีต่อการวิเคราะห์รวมทั้งหาวิธีการแก้ไขเพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้องแม่นยำ

(3) ตรวจสอบความแม่นยำของวิธีการวิเคราะห์และวิธีคำนวณโดยทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างมาตรฐาน



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved