

## บทที่ 9

# เอกซ์-เรย์ สเปกโทรสโกปี (X-ray Spectroscopy)

## เอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy)

เมื่อปี ค.ศ. 1895 W.C. Rontgen ได้ค้นพบรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงหนึ่ง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1–100 อังสตรอม (Å) หรือ 0.01–10 nm แต่ที่ใช้ในทางเคมีวิเคราะห์จะอยู่ในช่วง 0.07–0.2 nm รังสีเอกซ์จัดว่าเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญในการศึกษาทางวิทยาศาสตร์หลาย ๆ อย่าง ดังที่มีผู้ได้รับรางวัลโนเบลไปแล้วหลายท่าน ซึ่งล้วนแต่ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารทั้งสิ้น การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น เกิดการเปล่งแสงบางชนิด (emission) การดูดกลืน (absorption) การกระเจิง (scattering) หรือเกิดการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นลักษณะเฉพาะ (characteristic) ของแต่ละสารที่เราสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้ดังนี้คือ

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสาร (elemental analysis) ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative)
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

สำหรับตำราในบทนี้จะกล่าวเฉพาะ X-ray Spectroscopy (XRS) หรือ X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRFS) เท่านั้น ซึ่งเทคนิคนี้เป็นที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีเป็นแบบไม่ต้องทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) สามารถทำได้ทั้งวิเคราะห์ธาตุเดี่ยว ๆ ทีละธาตุ (sequential) หรือวิเคราะห์หลายธาตุพร้อมกัน (simultaneous) โดยเฉพาะอย่างยิ่งคอมพิวเตอร์และโปรแกรมที่ทันสมัย มีความสามารถสูง ได้นำมาใช้ในระบบข้อมูลด้วยแล้ว ช่วยทำให้เทคนิคนี้ได้รับความนิยมมากขึ้น ทั้งในด้านอุตสาหกรรมและการวิจัย เพราะสามารถนำไปใช้วิเคราะห์ทางเคมีได้แทบทุกชนิดของสารตัวอย่างในระดับความเข้มข้นสูงถึงระดับความเข้มข้นต่ำ บางครั้งสามารถวิเคราะห์ได้ถึงระดับ trace analysis (ppm) ซึ่งวิเคราะห์ได้ง่ายและรวดเร็ว

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง XRFS นี้มีอยู่ 2 ระบบ คือ

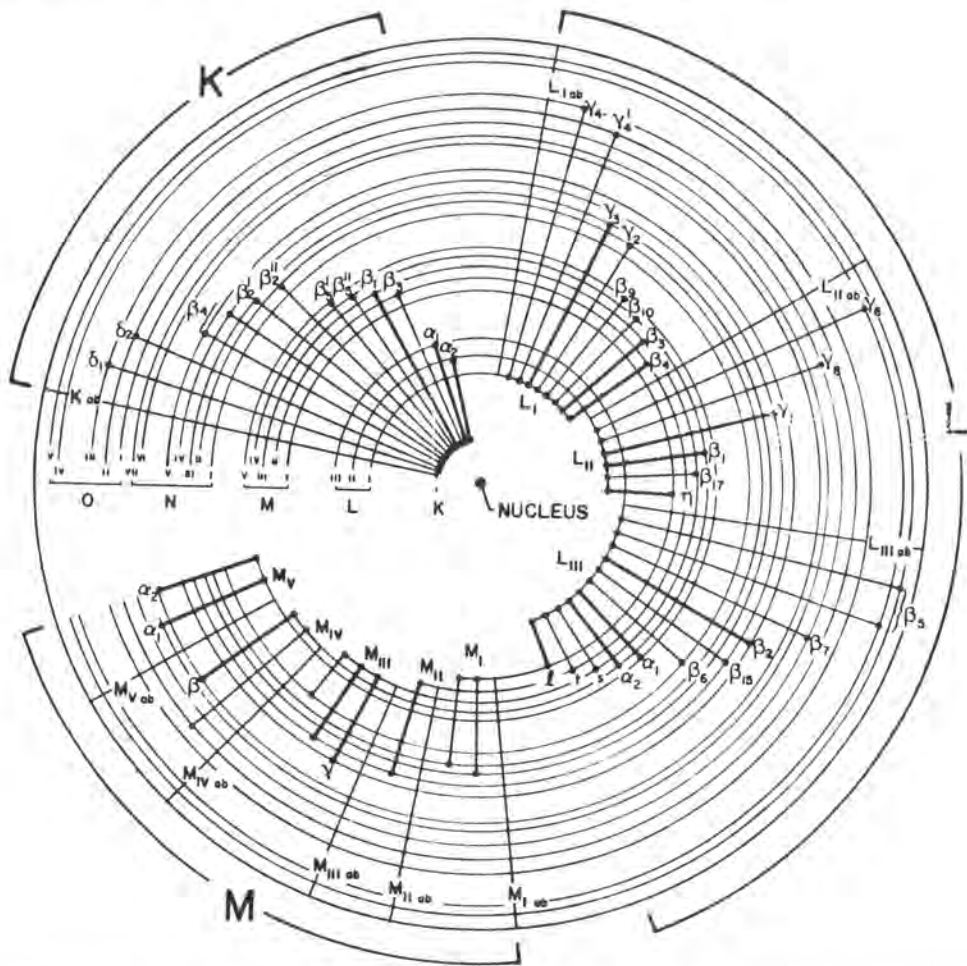
ก. ระบบที่วัดเป็นความยาวคลื่น (wavelength dispersion system)

ข. ระบบที่วัดเป็นพลังงาน (KeV) (energy dispersion system)

ทั้งสองระบบนี้บางส่วนของเครื่องอาจเหมือนกัน และบางส่วนของอาจแตกต่างกัน ซึ่งจะได้กล่าวโดยละเอียดของแต่ละระบบต่อไป

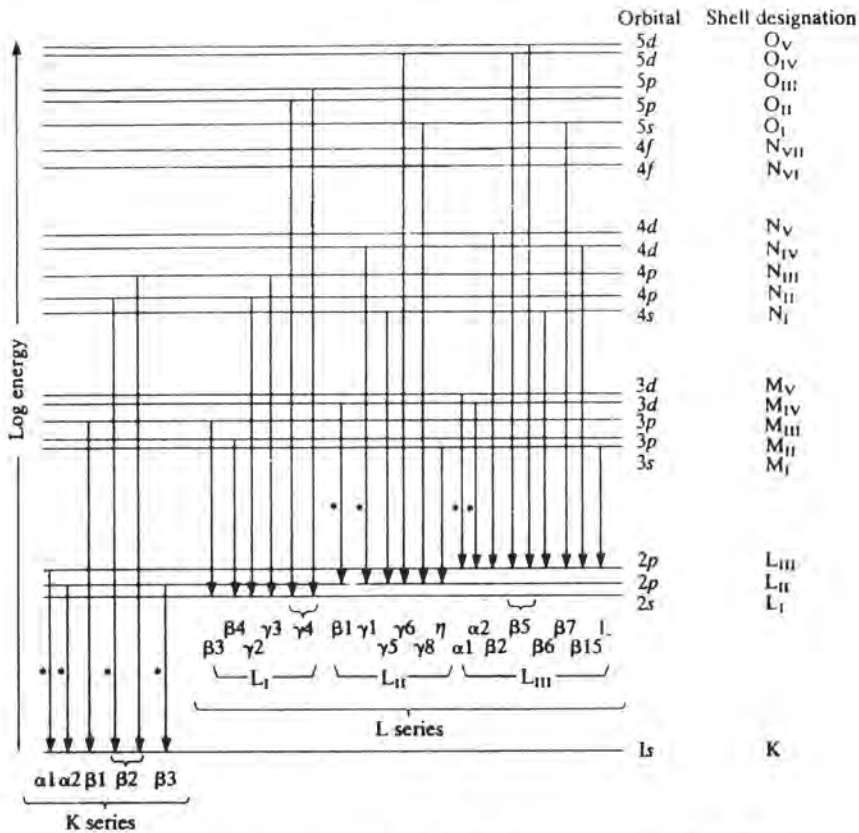
## 9.1 หลักการทั่วไปและการเกิดสเปกตรัมรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เกิดขึ้นได้จากการระดมยิง (bombard) วัตถุ เช่น โลหะ หรือสารประกอบ เป็นต้น ด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เช่น ลำอิเล็กตรอน (electron beam) หรือโปรตอน หรือโฟตอน (รังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา) อิเล็กตรอนของอะตอมที่ประกอบอยู่ในวัตถุนั้นเมื่อถูกระดมยิง ทำให้อิเล็กตรอนในเชลล์ (shell) ในหลุดออกไป เมื่อเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากเชลล์นอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จาก L หรือ M  $\rightarrow$  K, M  $\rightarrow$  L หรือ N  $\rightarrow$  M จะทำให้เกิดรังสีเอกซ์ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 9.1



รูปที่ 9.1 แสดงการเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนโดยใช้อะตอมมิก โมเดล (atomic model)

ตัวอย่างเช่น รังสีเอกซ์ที่เกิดจากทรานซิชันของอิเล็กตรอนในธาตุยูเรเนียม ดังแสดงในรูปที่ 9.2 โดยทั่วไปรังสีเอกซ์ที่เป็น K และ L-series จะให้ความเข้มสูง ดังที่แสดงด้วยเครื่องหมาย \* ซึ่งเป็นสเปกตรัมที่ใช้ในการวิเคราะห์



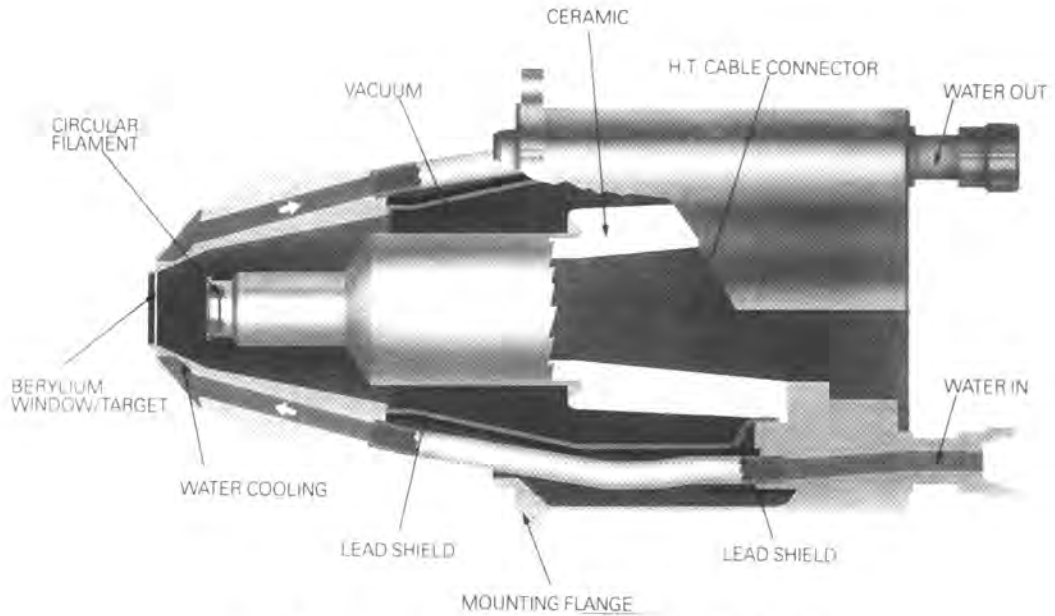
รูปที่ 9.2 แสดงระดับของพลังงานของธาตุยูเรเนียมเมื่อเกิดอิเล็กตรอนทรานซิชันซึ่งแสดงเฉพาะรังสีเอกซ์ของ K และ L-series เท่านั้น

\*แสดงเส้นสเปกตรัมที่ให้ความเข้มสูง

## 9.2 ระบบต่าง ๆ ที่ใช้ผลิตรังสีเอกซ์ (X-ray Productions)

ระบบต่าง ๆ ที่ใช้ผลิตรังสีเอกซ์ที่ใช้กับเทคนิค XRFS ได้แก่

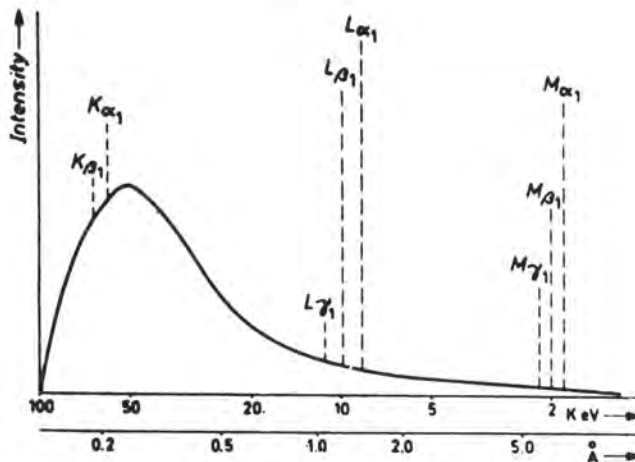
9.2.1 ใช้หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray Tubes) รูปที่ 9.3 แสดงแผนภาพของหลอดรังสีเอกซ์ โดยที่รังสีเอกซ์เกิดจากการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปทำให้ไส้ (filament) ของขั้วแคโทด (cathode) ร้อนขึ้น ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนเกิดขึ้นที่ไส้หลอดนี้อย่างหนาแน่น เมื่อทำให้ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด (anode) มีค่าศักย์ต่างกันมาก ๆ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ ขนาด 100 kV จะทำให้ลำอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนขั้วแอโนด รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นให้ผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียมออกมา หลอดรังสีเอกซ์มีหลายชนิดซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่ใช้ทำขั้วแอโนด เช่น ทำด้วยโลหะ Mo, W, Cr, Cu, Ag หรือ Rh ก็ได้ เป็นต้น



รูปที่ 9.3 แสดงลักษณะแผนภาพของหลอดรังสีเอกซ์

### ลักษณะเฉพาะของรังสีเอกซ์สเปกตรัม

รังสีเอกซ์สเปกตรัมที่เกิดขึ้นนั้นประกอบด้วยสเปกตรัม 2 ชนิด ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ใช้ทำแอโนด คือ สเปกตรัมที่เป็นแถบ (band) แบบต่อเนื่อง (continuum) หรือเรียกว่า white radiation ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง ถูกลดพลังงานลงหรือลดความเร็วลงด้วยการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนเอง หรือชนกับอิเล็กตรอนในวัตถุ ทำให้มีการเปล่งรังสีออกมาเป็นเบรมสตราลุง (Bremsstrahlung) กับสเปกตรัมที่เป็นเส้น (line spectrum) ทับอยู่บนแถบสเปกตรัม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังแสดงในรูปที่ 9.4



รูปที่ 9.4 แสดงการกระจายความเข้มของรังสีเอกซ์ สเปกตรัมของธาตุทั้งสแตน ที่ 100 kV

การเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับพลังงานหนึ่งนั้น จะต้องเป็นไปตาม selection rule ในทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) นั่นคือ แทรนซิชันจะเกิดได้เมื่อ  $\Delta l = \pm 1$  ซึ่งความเป็นไปได้ในการเกิดแทรนซิชัน คือ จากออร์บิทัล  $s \rightarrow p, p \rightarrow s$  หรือ  $d, d \rightarrow p$  หรือ  $f$  การจัดเข้าไปในอนุกรมใดให้ดูจากอิเล็กตรอนไปอยู่ในเชลล์ใด K-series lines สเปกตรัมเกิดจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัลนอกเข้ามาใน K เชลล์ ( $n = 1$ ) ในทำนองเดียวกัน L series lines สเปกตรัมก็เกิดจากอิเล็กตรอนในออร์บิทัลนอก ๆ เข้ามายัง L เชลล์ ( $n = 2$ ) การบอกความแตกต่างของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละเชลล์นั้นให้เขียนด้วยเลขโรมันกำกับไว้ เช่น ใน L เชลล์ ซึ่งมี 3 ระดับพลังงานย่อย (sublevels) ซึ่งบอกความแตกต่างได้โดยระดับพลังงานต่ำสุดให้เป็น  $L_I$  ระดับกลาง ถัดมาเป็น  $L_{II}$  และระดับสูงเป็น  $L_{III}$  ดังแสดงในรูปที่ 9.2 ในบางครั้งขอให้อธิบายว่าระดับพลังงานอยู่ใกล้กันมาก ทำให้บอกความแตกต่างไม่ได้ ส่วนเส้นสเปกตรัมใดมีความเข้มมากกว่ากัน สามารถดูง่าย ๆ คือ  $\alpha$  1 เข้มกว่า  $\alpha$  2 และ  $\alpha$  line เข้มกว่า  $\beta$  line ส่วนความถี่ (frequency) ของรังสีเอกซ์แสดงได้ด้วยกฎของมอสเลย์ (Moseley's law)

$$\nu = k(Z - 1)^2 \quad \text{-----(9.1)}$$

$Z$  = เลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้าหรือแอโนด

$k$  = ค่าคงที่

ถ้าให้  $I$  เป็นความเข้มทั้งหมดของแถบสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง ซึ่งสัมพันธ์กับกระแสไฟฟ้า ( $i$ ) ศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า ( $Z$ ) ดังสมการ

$$I = kiZV^2 \quad \text{-----(9.2)}$$

$i$  = กระแสไฟฟ้าเป็น mA ที่ใช้กับหลอดรังสีเอกซ์

$V$  = ศักย์ไฟฟ้าเป็น kV

ในสมการที่ 9.2 นี้ จะเห็นได้ว่าความเข้มของแถบสเปกตรัม ( $I$ ) เป็นปฏิภาคโดยตรงกับ  $Z$  ดังนั้น จึงนิยมใช้ธาตุที่มีค่า  $Z$  สูง ๆ ทำเป็นเป้า แต่ยังมีสมบัติอื่น ๆ อีกที่นำมาพิจารณาด้วย คือ จุดหลอมเหลวสูง นำไฟฟ้าได้ดี เป็นต้น ประสิทธิภาพในการทำให้เกิดรังสีเอกซ์มีได้น้อยกว่า 1% อีก 99% กว่าของพลังงานอิเล็กตรอนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อนที่ตัวเป้า ดังนั้นจึงต้องใช้น้ำเย็นผ่านเป้าตลอดเวลาการใช้งาน มิฉะนั้นเป้าอาจหลอมเหลวได้

จากสมการที่ 9.2 จะเห็นว่าความเข้มของแถบสเปกตรัมเป็นปฏิภาคกับ  $V^2$  ดังนั้น ถ้าเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้สูงขึ้น พีกของแถบสเปกตรัมจะเคลื่อนย้ายไปทางพลังงานเพิ่มขึ้น หรือความยาวคลื่นสั้นลงจากการคาดคะเนขั้นแรก ความยาวคลื่นที่ความเข้มของสเปกตรัมสูงสุดจะเป็น  $\frac{3\lambda_0}{2}$  เมื่อ  $\lambda_0$  เป็นความยาวคลื่นสั้นจำกัด (short-wavelength limit) เป็นเมตร

Duane และ Hunt ได้แสดงให้เห็นว่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เป็นปฏิภาคกลับกับ  $\lambda_0$  นั่นคือ

$$Ve = \frac{hc}{\lambda_0} = E \quad \text{-----(9.3)}$$

- E = พลังงานของอิเล็กตรอน
- V = ศักย์ไฟฟ้า เป็นโวลต์
- e = ประจุของอิเล็กตรอน
- h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)
- c = ความเร็วของแสงในสุญญากาศ
- $\lambda_0$  = ความยาวคลื่นเป็น nm

เมื่อแทนค่าคงที่ในสมการ (9.3) จะได้

$$V = \frac{1239.8}{\lambda_0} \quad \text{-----(9.4)}$$

$$V = \frac{12.4}{\lambda_0} \quad \text{-----(9.5)}$$

ในสมการ (9.5) V เป็น kV

$\lambda_0$  เป็น Å

ดังนั้นที่ short-wavelength limit พลังงานของอิเล็กตรอนทั้งหมดจะถูกเปลี่ยนไป พลังงานของโฟตอนเมื่อชนเป้าโดยไม่มีพลังงานถูกเปลี่ยนเป็นความร้อนหรือเกิดอิมพัลชันอย่างอื่นเลย

ในกรณีที่ต้องการทำให้เกิดเส้นสเปกตรัมในแต่ละอนุกรม (series) จำเป็นต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อเป้าหมาย Z เพิ่มขึ้น สำหรับพลังงานที่ต่ำที่สุดเป็น keV ที่ต้องใช้เพื่อทำให้เกิดรังสีเอกซ์แบบเส้นในอนุกรม K, L และ M นั้นจะอยู่ในช่วงดังนี้

K-series 1.1–115 keV สำหรับ  $^{11}\text{Na} - ^{92}\text{U}$

L-series 1.2–21.7 keV สำหรับ  $^{30}\text{Zn} - ^{92}\text{U}$

M-series 0.41–5.5 keV สำหรับ  $^{40}\text{Zr} - ^{92}\text{U}$

พลังงานที่ใช้นี้เป็นพลังงานที่ต่ำที่สุดที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอม หรือเป็นพลังงานที่ต่ำที่สุดของโฟตอนที่เกิดขึ้น เรียกว่า absorption edge ของแต่ละระดับพลังงาน ธาตุแต่ละชนิดจะมี absorption edge หลายค่า

K absorption edge มี 1

L absorption edge มี 3

M absorption edge มี 5

เช่น  $K_{ab}$  ของ Ca = 4.038 keV

$L_{ab}$  ของ Pb = 15.870, 15.207 และ 13.044 keV

ตัวอย่าง จงคำนวณหาศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดที่จะต้องใช้เพื่อทำให้เกิด characteristic lines ของ  $WL_{\alpha}$ ,  $CuK_{\alpha}$  และ  $PbK_{\alpha}$

วิธีคำนวณ จากสูตร  $V \text{ (kV)} = \frac{12.4}{\lambda_{\text{ab.edge}} \text{ (Å)}}$

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{ab.edge}} \text{ ของ } WL_{\alpha} &= 1.025 \text{ \AA} \\ CuK_{\alpha} &= 1.380 \text{ \AA} \\ PbK_{\alpha} &= 0.141 \text{ \AA} \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่าลงไปในสมการจะได้

$$\begin{aligned} V \text{ (kV) สำหรับ } WL_{\alpha} &= 12.1 \\ V \text{ (kV) สำหรับ } CuK_{\alpha} &= 8.99 \\ V \text{ (kV) สำหรับ } PbK_{\alpha} &= 87.9 \end{aligned}$$

จะเห็นว่า ถ้ามี high voltage power supply ขนาด 60 kV จะไม่สามารถทำให้เกิด  $K_{\alpha}$  line spectrum ของ Pb ได้

ความเข้มของเส้นสเปกตรัมที่เกิดจากอิเล็กตรอนก็มีความสัมพันธ์กับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ด้วย ดังแสดงในสมการ (9.6)

$$I = ki(V - V_0)^n \tag{9.6}$$

$n$  = ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของศักย์ที่ใช้  $V$  กับ critical energy,  $V_0$  ถ้าใช้ ศักย์น้อยกว่า  $4 V_0$  ค่า  $n$  ใกล้เป็น 2

### 9.2.2 รังสีเอกซ์ได้จากธาตุกัมมันตรังสี (Radioactive Sources)

ไอโซโทปกัมมันตรังสีเป็นอีกแหล่งหนึ่งที่สามารถใช้ผลิตรังสีเอกซ์ได้ และโดยทั่วไปนิยมใช้ทำให้เกิดเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ในระบบ energy dispersion system ดังแสดงในตารางที่ 9.1

การเกิดเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์จากไอโซโทปกัมมันตรังสีนี้ จะดูรายละเอียดได้จากการเกิดอันตรกิริยาของอนุภาคต่าง ๆ กับสสารในบทที่ 11

ตารางที่ 9.1 แสดงไอโซโทปกัมมันตรังสีที่ใช้ในเอกซเรย์ฟลูออโรสเซนซ์

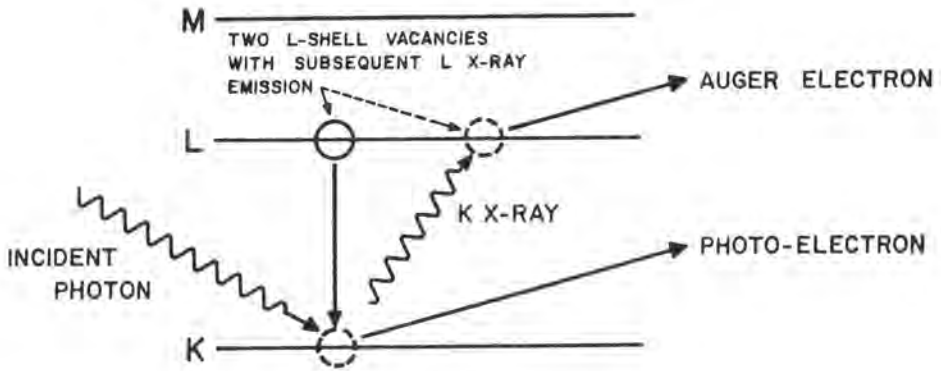
นิวไคลด์	ครึ่งชีวิตครึ่ง ( $t_{1/2}$ )	การสลายตัว (decay)	% yield ต่อ disintegration	อิมิสชัน (emission)
Fe 55	2.7 ปี	E.C.	26	5.9 keV, Mn K X-rays
Cd 109	453 วัน	E.C.	107	22.1 keV, Ag K X-rays
Am 241	458 ปี	$\alpha$ -emission	4	87.7 keV, gamma
			36	59.57 keV, gamma
				*(Np L X-rays)
			40	26.4 keV, gamma
Co 57	270 วัน	E.C.	11.1	136 keV, gamma
			85.2	122 keV, gamma
			9.7	144 keV, gamma
			51.0	*(6.4 keV, Fe K X-rays)
Gd 153	242 วัน	E.C.	20	103 keV, gamma
			30	97 keV, gamma
			2.6	70 keV, gamma
			110.0	41 keV, Eu K X-rays
Pu 238	86.4 ปี	$\alpha$ -emission	10	12-17 keV U - L X-rays
I 125	60 วัน	E.C.		35 keV, gamma
Bremsstrahlung sources				
Pm 147	2.6 ปี	$\beta$ -emission		225 keV
H-3 (Tritium)	12.3 ปี	$\beta$ -emission		18.6 keV

+โดยปกติจะใช้ฟิลเตอร์ตัดออกไป, E.C. = electron capture

### 9.3 การเกิด Auger Effect

เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายในอะตอมแล้วมีผลให้รังสีเอกซ์ที่ควรจะเกิดขึ้นต้องลดลง ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นคล้ายกับ photoelectric effect คือ เมื่ออิเล็กตรอนใน K shell เกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนหรือโฟตอน เช่น รังสีแกมมา อิเล็กตรอนนั้นจะหลุดออกไปจากออร์บิทัลทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนใน L shell เข้ามาแทนที่ ทำให้เกิดรังสีเอกซ์ขึ้น คือ K X-ray รังสีเอกซ์นี้แทนที่จะหลุดออกไปกลับไปเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนใน L shell อีก อิเล็กตรอนนั้นจะหลุดออกไป เรียกว่า Auger electron แล้ว L X-ray ก็จะมีตามมา ดังแสดงในรูปที่ 9.5





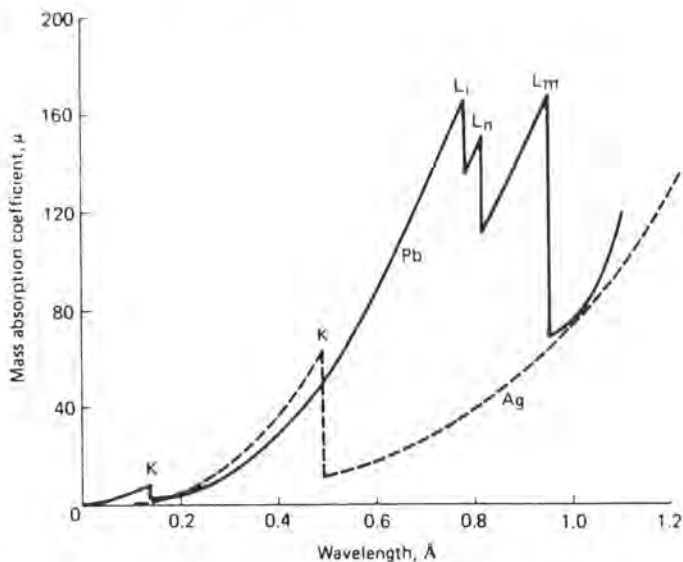
รูปที่ 9.5 แสดงการเกิด Auger effect

## 9.4 สมบัติของรังสีเอกซ์ (Properties of X-rays)

รังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายรังสีแกมมา ดังนั้นเมื่อรังสีเหล่านี้ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น เกิด absorption, diffraction เกิดอันตรกิริยากับวัตถุทำให้วัตถุนั้นเกิดไอออไนเซชัน เป็นต้น

### 9.4.1 การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption of X-rays)

เมื่อให้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ผ่านวัตถุที่บาง ๆ ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์จะลดลงเนื่องจากถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิง ผลที่เกิดจากการกระเจิงสำหรับธาตุเบา ๆ จะมีน้อยมาก การดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นมากกว่า ดังรูปที่ 9.6 ซึ่งแสดงถึงแอบซอร์พชันสเปกตรัมของเงินและตะกั่วที่ปรากฏนั้นเรียกว่า



รูปที่ 9.6 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตะกั่วและเงิน

absorption edge ซึ่งแสดงถึงอิเล็กตรอนในเชลล์ถูกทำให้หลุดออกไปจากอะตอมกลายเป็นไอออน แอ็บซอร์พชันสเปกตรัมของตะกั่วแสดงถึง 4 พีก พีกแรกเกิดที่ 0.14 Å เป็นพีกที่มีพลังงานพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนใน K-shell หลุดออกไป แต่เมื่อเลยจุดนี้ไปค่า mass absorption coefficient ( $\mu_m$ ) จะลดลง แสดงถึงพลังงานไม่พอที่จะทำให้อิเล็กตรอนใน K-shell หลุดได้ แต่จะเห็นว่าเมื่อความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น ค่า  $\mu_m$  กลับเพิ่มขึ้นมาอีก แสดงถึงการทำให้อิเล็กตรอนใน L-shell หลุดได้ ซึ่งมีถึง 3 ชุดมีพลังงานต่างกัน สำหรับสเปกตรัมของเงินนั้น พีกแรกปรากฏที่ความยาวคลื่น 0.485 Å แสดงการทำให้อิเล็กตรอนใน K-shell ของเงินหลุดง่ายกว่าของตะกั่ว โดยที่ตะกั่วมีเลขอะตอม (atomic number) สูงกว่าเงิน ปรากฏการณ์จะเป็นเช่นนี้กับธาตุอื่น ๆ ด้วย นั่นคือ อิเล็กตรอนใน K-shell ของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า จะทำให้หลุดออกไปง่ายกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า

#### 9.4.2 Mass Absorption Coefficient ( $\mu_m$ )

การใช้ได้ คือ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ความยาวคลื่นหนึ่งนั้นสามารถนำเอากฎของเบียร์ (Beer's law) มาใช้ได้ คือ

$$\ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{P_0}{P} = \mu X \quad \text{-----(9.7)}$$

เมื่อ  $I_0$  หรือ  $P_0$  = ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ (incident X-ray)

$I$  หรือ  $P$  = ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์ที่ทะลุออกไป

$X$  = เป็นความหนาของสารตัวอย่าง

$\mu$  = linear absorption coefficient ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของธาตุและขึ้นอยู่กับความเข้มข้นหรือจำนวนอะตอมที่รังสีเอกซ์ผ่าน

$$\mu = \mu_m \rho$$

$\rho$  = ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

$\mu_m$  = mass absorption coefficient ซึ่งเป็นค่าที่ไม่ขึ้นอยู่กับสถานะหรือสมบัติทางกายภาพและเคมีของธาตุ มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^2/\text{g}$

ค่า mass absorption coefficient ของแต่ละธาตุที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ได้แสดงไว้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

สำหรับสารประกอบหรือของผสมซึ่งประกอบด้วยธาตุหลายชนิด สามารถคำนวณหาค่า mass absorption coefficient ได้ ซึ่งโดยปกติจะเรียกว่า "matrix  $\mu$ " ดังสมการ

$$\mu_m \text{ ของสารประกอบ} = \sum (\mu_{mi} w_i) \quad \text{-----(9.8)}$$

$\mu_{mi}$  = mass absorption coefficient ของธาตุที่  $i$

$w_i$  = เศษส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของธาตุที่  $i$

ตัวอย่างที่ 1 จงหาค่า  $\mu_m$  ของโลหะผสมที่ประกอบด้วย Ni 39% และ Cu 61% โดยน้ำหนักที่ความยาวคลื่นของ Cu  $K_\alpha$  (1.542 Å) กำหนดให้  $\mu_m$  ของ Ni = 49.3 cm<sup>2</sup>/g Cu = 52.7 cm<sup>2</sup>/g

$$\therefore \mu_m \text{ ของโลหะผสม} = (0.39 \times 49.3) + (0.61 \times 52.7)$$

$$= 51 \text{ cm}^2/\text{g}$$

ตัวอย่างที่ 2 จงคำนวณหา  $\mu_m$  ของ K Br ที่ความยาวคลื่นของ Cu  $K_\alpha$   
 Cu  $K_\alpha$  มีความยาวคลื่น 1.542 Å จากตารางค่า  $\mu_m$  ของธาตุแต่ละชนิดที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ

$$\mu_m \text{ ของ K} = 150 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_m \text{ ของ Br} = 92 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$w_{\text{Br}} = \frac{80}{80 + 39} = 0.672$$

$$w_{\text{K}} = \frac{39}{80 + 39} = 0.328$$

$$\therefore \mu_m \text{ KBr} = \mu_{\text{K}} w_{\text{K}} + \mu_{\text{Br}} w_{\text{Br}}$$

$$\mu_m \text{ KBr} = (150 \times 0.328) + (92 \times 0.672)$$

$$= 49.2 + 61.8$$

$$= 111 \text{ cm}^2/\text{g}$$

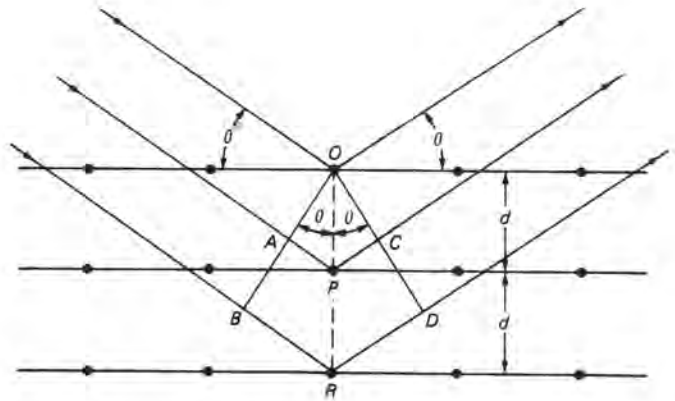
รังสีเอกซ์เมื่อผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดการดูดกลืนและการกระเจิง ซึ่งทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ลดลง นั่นคือ

$$\mu = \tau + \sigma \quad \text{-----(9.9)}$$

เมื่อ  $\tau$  = photoelectric absorption coefficient  
 $\sigma$  = scattering coefficient

### 9.4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 9.7



รูปที่ 9.7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก

ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สิ่งสำคัญในการเกิดเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L. Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบน และการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda$$

เมื่อ  $n$  = ตัวเลขจำนวนเต็ม

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟส (phase) ที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$AP = PC = d \sin \theta \quad \text{-----(9.10)}$$

เมื่อ  $d$  = ระยะระหว่างชั้นของผลึก

ดังนั้น อาจเขียนเสียใหม่ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม  $\theta$  ได้เป็น

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{-----(9.11)}$$

สมการนี้เรียกว่า Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบ

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

ส่วนมุมอื่น ๆ จะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

## 9.5 ลักษณะและองค์ประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง XRFS ชนิด Wavelength Dispersive System

เครื่อง XRFS นั้น โดยทั่วไปจะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญ 3 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 9.8 คือ

### 1. X-Ray Generator ซึ่งประกอบด้วย

- X-ray tube
- X-ray power controller
- high voltage transformer
- X-ray tube cooling unit
- filter

### 2. Spectrometer ประกอบด้วย

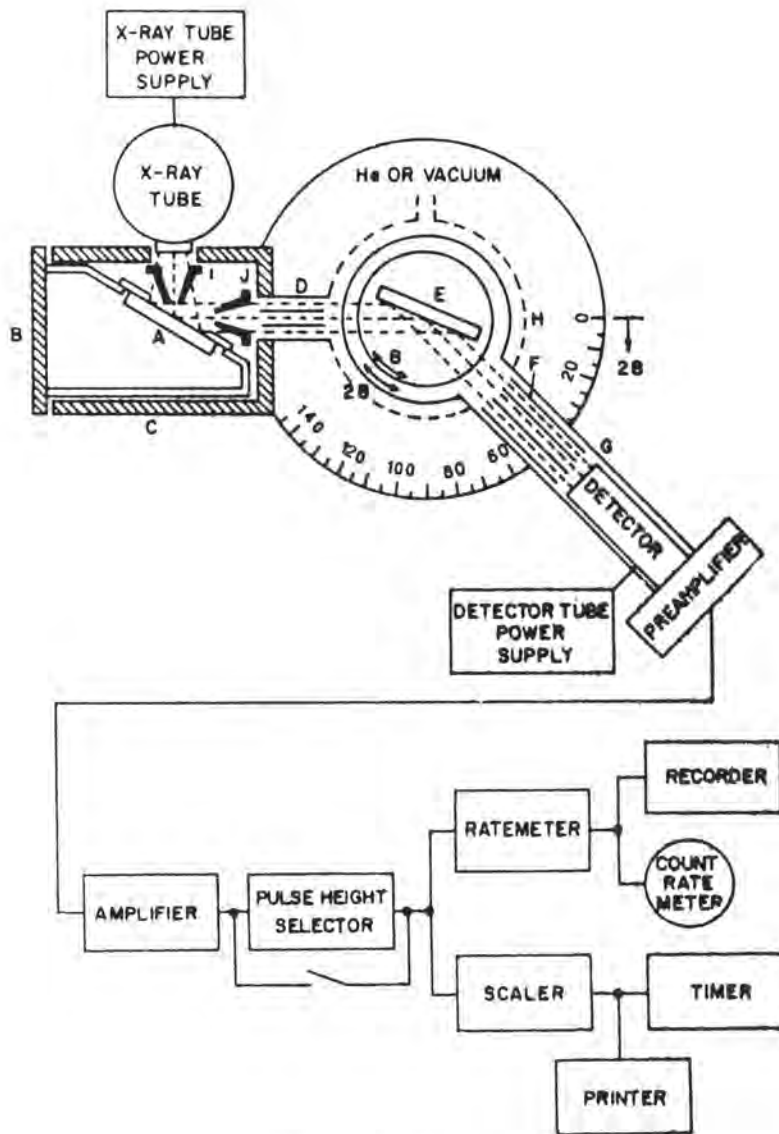
- sample compartment
- collimators
- analysing crystals
- goniometer
- detectors

### 3. data systems

- computer
- printer
- recorder

ในการวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคทาง XRFS นั้นมีขั้นตอนต่าง ๆ ของกระบวนการดังนี้ คือ ลำรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่อง X-ray generator (ซึ่งมีหลอดรังสีเอกซ์อยู่) จะถูกส่งไปยังสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดอันตรกิริยากับธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง แล้วเกิดเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ขึ้นให้เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ผ่านคอลลิเมเตอร์ (collimator) เพื่อทำให้ลำรังสีเอกซ์เป็นลำขนานและไปในทิศทางที่ต้องการ คือ ให้ไปกระทบกับ analysing crystal ซึ่งอยู่ในสเปกโตรมิเตอร์ที่ทำให้เป็นสัญญาณหรือความกดดันต่ำมาก ๆ analysing crystal นี้จะทำหน้าที่กระจายหรือแยกรังสีเอกซ์ออกไปให้มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน คล้ายกับเกรตติงทำหน้าที่แยกแสงในเรื่องของยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กันจะถูกวัดความเข้มหรือกำลัง (power) ด้วยการสแกน (scan) ของดีเทคเตอร์ สัญญาณที่วัดได้จะถูกส่งไปยังเครื่องเก็บข้อมูลแล้วถ่ายทอดออกมาเป็นสเปกตรัมด้วยเครื่อง printer หรือ recorder จากข้อมูลที่เก็บได้ทั้งของสารมาตรฐานและสารตัวอย่างสามารถนำไปใช้วิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณได้ ซึ่งจะได้อีกกล่าวโดยละเอียดในแต่ละตอนต่อไป

ต่อไปนี้จะได้อีกกล่าวถึงองค์ประกอบแต่ละชนิด หน้าที่ และการใช้งานของส่วนต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของเครื่อง XRFS เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ออกมาถูกต้อง



รูปที่ 9.8 แสดงแผนภาพองค์ประกอบต่าง ๆ ของเครื่อง XRF

(A) = sample (B และ C) = sample compartment (D, F, I และ J) = collimators  
 (E) = analysing crystal (G) = detector (H) = goniometer

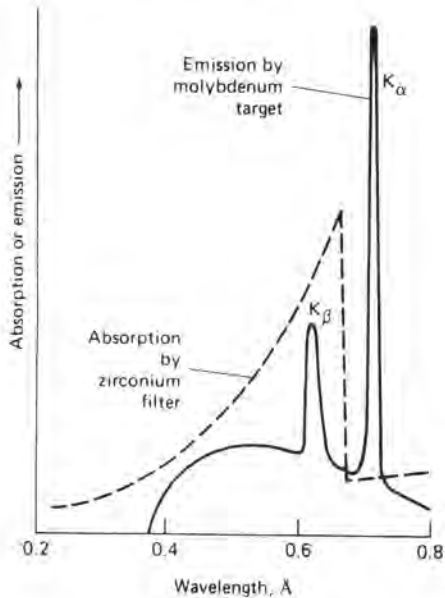
## 9.6 หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray Tube)

ลักษณะของหลอดเอกซ์เรย์และกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ได้กล่าวมาแล้วในข้อ 9.2.1 หลอดรังสีเอกซ์ที่ใช้กับเครื่อง XRF ได้แก่ หลอดรังสีเอกซ์ที่ทำด้วยธาตุ Cr, Rh, Mo, W และ Au ซึ่งจะเลือกใช้ได้ตามต้องการ ลักษณะของสเปกตรัมซึ่งประกอบด้วย white และ characteristic radiation ดังแสดงในรูปที่ 9.9



## 9.8 ฟิลเตอร์สำหรับลำแสงรังสีเอกซ์

เนื่องจากในบางกรณีที่ต้องใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่อนข้างเฉพาะ หรือให้มีช่วงความยาวคลื่นที่แคบ ๆ สามารถทำได้โดยใช้ฟิลเตอร์ตัดออกไป เช่น ใช้เซอร์โคเนียม ฟิลเตอร์ ตัด  $K\beta$  ให้เหลือเฉพาะ  $K\alpha$  ดังแสดงในรูปที่ 9.10 แต่ถ้าจะตัด continuum radiation อาจต้องใช้แผ่นโลหะบาง ๆ แทน



รูปที่ 9.10 แสดงการใช้ฟิลเตอร์ตัดรังสีเอกซ์บางช่วงออกไป

## 9.9 คอลลิเมเตอร์ (Collimators)

เป็นส่วนหนึ่งของเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ คล้าย ๆ กับเลนส์หรือกระจกในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ที่ใช้วัดแสง คอลลิเมเตอร์ทำหน้าที่บังคับให้ลำรังสีเอกซ์เป็นลำขนาน และทำให้โฟกัสไปในทิศทางที่ต้องการและเหมาะสม โดยทั่วไปคอลลิเมเตอร์มี 2 แบบ คือ เป็น multiple tube และ multiple-slit และการจัดยังมีเป็นแบบละเอียด (fine) เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ธาตุเบาซึ่งมีขนาดห่างกัน  $150 \mu\text{m}$  และอย่างหยาบ (coarse) มีระยะห่างกัน  $500 \mu\text{m}$  เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ธาตุหนัก คอลลิเมเตอร์จะถูกจัดไว้ 2 ตำแหน่ง คือ ระหว่างสารตัวอย่างกับ analysing crystal และอีกตำแหน่งหนึ่งที่อยู่ระหว่าง analysing crystal กับ ดีเทคเตอร์ คอลลิเมเตอร์นี้ยังช่วยทำให้ resolution ของสเปกตรัมดีขึ้นอีกด้วย

## 9.10 บริเวณที่ใส่สารตัวอย่าง (Sample Chamber)

เทคนิคทาง XRFS นี้มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีอื่น ๆ ตรงที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยตรงกับสารตัวอย่างประเภทต่าง ๆ กัน ทั้งของแข็งและของเหลว แต่การเตรียมสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์จำเป็นจะต้องให้ความระมัดระวังมาก และมีเทคนิคต่าง ๆ กัน จะได้อีกกล่าวต่อไป

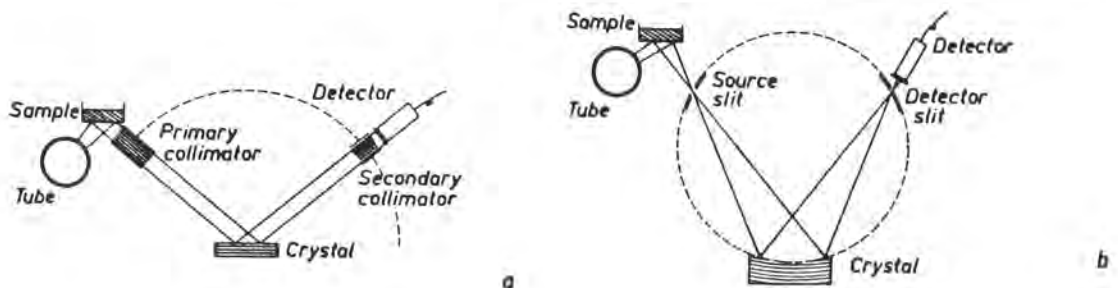


## 9.11 สเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer)

หน้าที่ที่สำคัญของเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ก็คือ การแยกสเปกตรัมจาก polychromatic radiations ให้เป็น monochromatic radiation ตามที่ต้องการ ส่วนที่ทำหน้าที่แยกรังสีเอกซ์เหล่านี้ได้ก็คือ ผลึกของสารบางชนิด โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน (diffraction) ที่รังสีเอกซ์ตกกระทบกับผิวหน้าของผลึกตาม Bragg's law ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) ความยาวคลื่นที่มากที่สุดที่สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้จะมีค่าเท่ากับ  $2d$  ตารางที่ 9.2 แสดงค่าของ  $2d$  และช่วงความยาวคลื่นที่สามารถเลือกใช้แยกสเปกตรัมได้ของผลึกต่าง ๆ ที่ใช้ทำสเปกโตรมิเตอร์

ตารางที่ 9.2 แสดงสมบัติและช่วงความยาวคลื่นที่เกิดการเลี้ยวเบนของผลึกต่าง ๆ

ผลึก	Reflection plane	ค่า $2d$ (Å)	ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้แยก (Å) $2\theta = 10^\circ - 145^\circ$
topaz	(303)	2.712	0.236 – 2.59
lithium fluoride	LiF (220)	2.848	0.248 – 2.72
rock salt	NaCl (200)	5.639	0.492 – 5.38
quartz	(101)	6.686	0.583 – 6.38
quartz	(100)	8.50	0.742 – 8.12
penta erythritol	PET (002)	8.742	0.762 – 8.34
ethylenediamine d-tartrate	EDDT (020)	8.808	0.768 – 8.40
amm. dihydrogen phosphate	ADP (110)	10.65	0.927 – 10.15
gypsum	(020)	15.19	1.32 – 14.48
mica	(002)	19.8	1.73 – 18.92
potassium hydrogen phthalate	KHP (101)	26.4	2.32 – 25.40
lead stearate		100	8.75 – 95.75



รูปที่ 9.11 แสดงการใช้ analysing crystal ในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์

a) ใช้ plane crystal

b) ใช้ curve crystal

Analysing crystal ที่ใช้โนสเปกโทรมิเตอร์นั้นมีการจัดด้วยกันหลายแบบ ที่สำคัญมีอยู่ 2 แบบ ดังรูปที่ 9.11a และ 9.11b

แบบที่ใช้ plane crystal หรือ flat crystal จำเป็นจะต้องมี collimator ลำรังสีเอกซ์ที่ขนานจะตกลงผิวหน้าของผลึก จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีตามกฎของ Bragg ดังสมการที่ (9.11)

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

- $\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
- $d$  = เป็น spacing ของ analysing crystal
- $\theta$  = มุมที่เกิดการเลี้ยวเบน
- $n$  = ตัวเลขจำนวนเต็ม

รังสีเอกซ์ที่เกิดการเลี้ยวเบนจะให้ผ่าน secondary collimator ก่อนที่จะไปยังดีเทคเตอร์ ซึ่งทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ลดลงบ้าง เครื่องสเปกโทรมิเตอร์แบบนี้เป็นการจัดทำที่ง่าย การขยายของสเปกตรัมก็ไม่ขึ้นอยู่กับมุม  $\theta$  จึงเป็นเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ที่นิยมสร้าง

สำหรับแบบที่ใช้ curve crystal (Johann condition) คือ analysing crystal จะทำให้โค้งเป็นรัศมี R และจุดโฟกัสที่มุมของผลึกจะมีรัศมีเท่ากับ R/2 รังสีที่จะมาตกบนผลึกได้จะต้องมีระยะทางมากกว่า R/2 จึงจะเกิดการเลี้ยวเบน ข้อเสียของการใช้ผลึกโค้งก็คือ รังสีที่เกิดจากสารตัวอย่างที่เป็นแผ่นทำให้มีจุดโฟกัสต่าง ๆ กัน และไม่แน่นอน เพื่อตัดปัญหานี้จึงจำเป็นต้องใช้ผลึกให้โค้งด้วย ข้อดีของการจัดโดยใช้ผลึกโค้งนี้คือ ไม่ต้องใช้คอลลิเมเตอร์ ความเข้มของรังสีก็ไม่ลดลง เพียงแต่ใช้ช่องแสงเล็ก ๆ (slit) ควบคุมเท่านั้น และการจัดโดยวิธีนี้ยังใช้ได้ในกรณีที่มีมุมเลี้ยวเบนกว้าง

### 9.12 ประสิทธิภาพของการกระจายรังสีของผลึก (Dispersion Efficiency)

ความสามารถในการแยกหรือการกระจายรังสีของเครื่องสเปกโทรมิเตอร์นั้นขึ้นอยู่กับการจัดเอาผลึกต่าง ๆ ประกอบเข้าไปในเครื่องซึ่งสามารถเลือกใช้ได้ การกระจายรังสีนั้นขึ้นอยู่กับค่า d spacing ของผลึกซึ่งสามารถหาได้จากการดิฟเฟอเรนเชียลของ Bragg's law

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

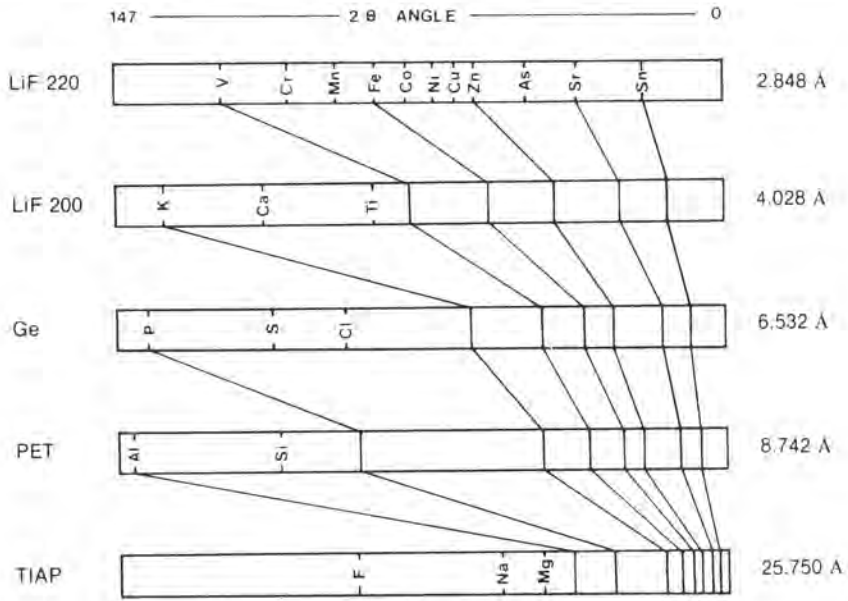
จากการดิฟเฟอเรนเชียล จะได้เป็นค่า resolution ของผลึก คือ

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \tag{9.12}$$

จากสมการนี้จะเห็นได้ว่ากำลังของการกระจายรังสี (dispersing power) ของผลึกใด ๆ จะเพิ่มขึ้นเมื่อมุมของการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้น ( $\theta$ ) และผลึกนั้นมีค่า d spacing ลดลงหรือน้อยลงดังแสดงในรูปที่ 9.12 และรูปที่ 9.13

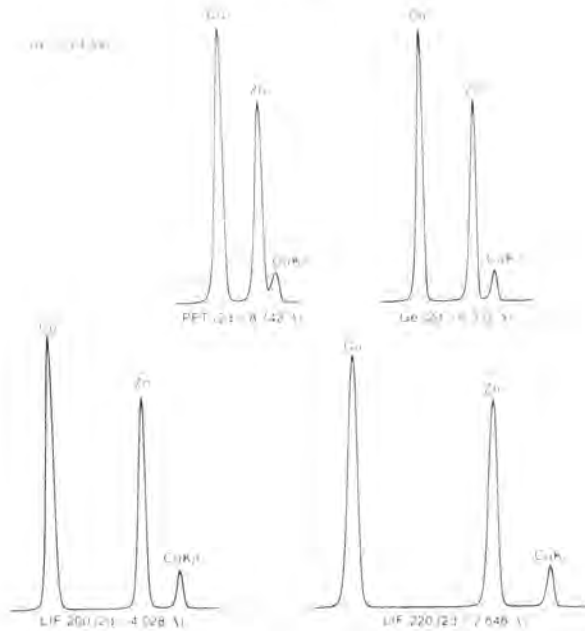
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

### DISPERSION ON VARIOUS CRYSTALS



รูปที่ 9.12 แสดงการกระจายรังสี dispersion ของผลึกต่าง ๆ

### DISPERSION



รูปที่ 9.13 แสดงการกระจายรังสี  $K_{\alpha}$  และ  $K_{\beta}$  ของธาตุ Cu และ Zn ด้วยผลึกต่าง ๆ กัน

โดยทั่วไป ในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ (XRFS) มักจะประกอบด้วยผลึก

LiF 200 และ LiF 220 ใช้วิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ K → U

Ge ใช้วิเคราะห์ธาตุ P S และ Cl

PET หรือ In Sb ใช้วิเคราะห์ธาตุ Al Si

TIAP ใช้วิเคราะห์ธาตุ F Na Mg

ในผลึกแต่ละชนิดจะทำให้รังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุแต่ละชนิดเลี้ยวเบนเป็นมุม ( $2\theta$ ) ต่างกัน ซึ่งเราสามารถคำนวณได้ เช่น รังสี  $K_{\alpha}$  ของธาตุ Fe ซึ่งมีความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) = 1.93659 Å จะเลี้ยวเบนไปปรากฏฟลักที่มุม  $2\theta$  เท่าใด ถ้าใช้ผลึก LiF 200 ( $2d = 4.028$  Å)

วิธีคำนวณ จากกฎของ Bragg  $n\lambda = 2d \sin\theta$

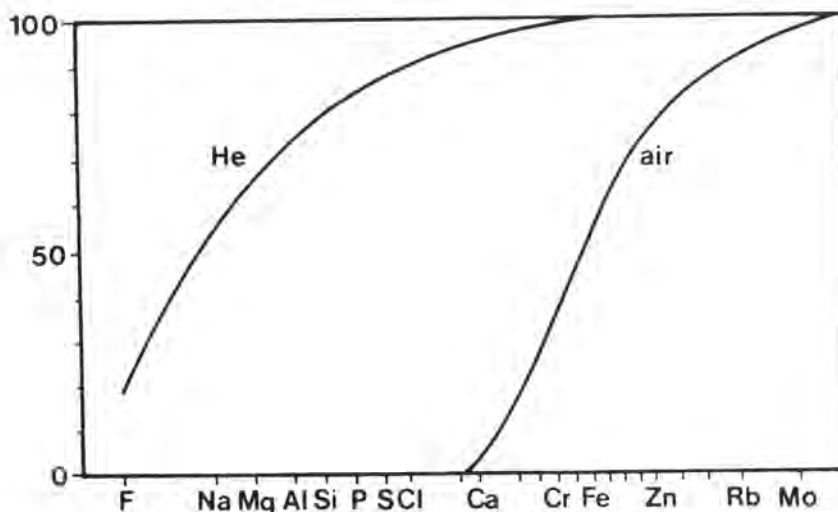
$$\begin{aligned} \text{Fe } K_{\alpha} \quad \lambda &= 1.93659 \text{ \AA} \\ n &= 1 \text{ (first order reflection)} \\ 2d &= 4.028 \text{ \AA} \\ \sin \theta &= \frac{1.93659}{4.028} \\ \theta &= 28.72 \text{ องศา} \\ 2\theta &= 57.44 \text{ องศา} \end{aligned}$$

ดังนั้น ไม่ว่าจะรังสีเอกซ์ของธาตุใด ใช้ผลึกใด เราสามารถคำนวณหาตำแหน่งของฟลักที่จะเกิดขึ้นในสเปกตรัมได้

### 9.13 ระบบของบรรยากาศในสเปกโทรมิเตอร์

บรรยากาศที่จะบรรจุอยู่ในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะต้องทำให้ถูกต้อง มิฉะนั้นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุที่จะวิเคราะห์อาจถูกดูดกลืนหมดไปได้ หรือทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ลดลง ทำให้หาปริมาณผิดพลาดได้ โปรดจำไว้ว่า ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จากธาตุต่าง ๆ นั้นจะแปรไปตามค่าของเลขอะตอมจากความยาวคลื่นมากกว่า 100 Å สำหรับธาตุ Be ( $Z = 4$ ) จนถึง 0.1 Å สำหรับธาตุ U ( $Z = 92$ ) ดังนั้น ถ้ารังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นมาก ๆ (พลังงานต่ำ) จะถูกทำลายหมดไปได้ด้วยบรรยากาศที่บรรจุอยู่ในสเปกโทรมิเตอร์ ถ้าเป็นอากาศบรรจุอยู่จะใช้ได้สำหรับการวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ธาตุวาเนเดียม ( $Z = 23$ ) ขึ้นไป แต่ถ้าเป็นบรรยากาศของฮีเลียม (He) สามารถใช้วิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุ K ( $Z = 19$ ) ขึ้นไป และถ้าสเปกโทรมิเตอร์อยู่ในระบบสุญญากาศจะสามารถทำการวิเคราะห์ได้กับธาตุทุกชนิด ตั้งแต่ธาตุฟลูออรีน ( $Z = 9$ ) เป็นต้นไป การทำให้บรรยากาศในสเปกโทรมิเตอร์เป็นสุญญากาศ บางครั้งก็มีปัญหาเกี่ยวกับสารตัวอย่างที่ใช้ เช่น สารตัวอย่างเป็นของเหลว เป็นต้น อาจต้องใส่ภาชนะพิเศษ

รูปที่ 9.14 นั้นแสดงถึงการเปรียบเทียบของบรรยากาศที่บรรจุในเครื่องสเปกโทรมิเตอร์มีอิทธิพลต่อความเข้มของรังสีเอกซ์ โดยให้ความเข้มที่วัดในสุญญากาศเป็น 100% เพราะถือว่าการดูดกลืนและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์เป็นศูนย์



comparison of helium and air with vacuum (vac = 100)

### รูปที่ 9.14 แสดงอิทธิพลของบรรยากาศในสเปกโตรมิเตอร์ต่อความเข้มของรังสีเอกซ์

ดังนั้น ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง เราอาจเลือกใช้บรรยากาศดังนี้ คือ ถ้าสารตัวอย่างเป็นของแข็ง ให้ใช้ระบบสุญญากาศ ถ้าสารตัวอย่างเป็นของเหลวและวิเคราะห์พวกธาตุหนัก ให้ใช้บรรยากาศเป็นอากาศ แต่ถ้าวิเคราะห์ธาตุเบา ให้ใช้บรรยากาศเป็นฮีเลียม

## 9.14 ดีเทกเตอร์ (Detectors)

ดีเทกเตอร์ที่ใช้ในงานของ XRFS นั้น ที่นิยมมีด้วยกัน 3 แบบ คือ

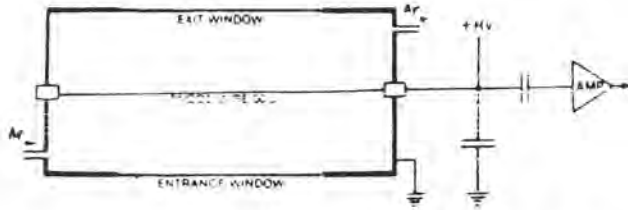
1. gas ionization detectors ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น proportional counter
2. scintillation detector โดยใช้ NaI (TI) เป็นหัววัด ทั้งสองแบบนี้ส่วนมากจะใช้ในระบบ wavelength dispersive system
3. semiconductor detector ดีเทกเตอร์ประเภทนี้จะใช้ในระบบของ energy dispersive system ซึ่งหัววัดอาจเป็น Ge (Li) หรือ Si (Li) แต่เนื่องจากพลังงานของรังสีเอกซ์น้อยกว่าพลังงานของรังสีแกมมา Si (Li) จึงเหมาะกว่าที่จะใช้ใน XRFS ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป และอาจศึกษาเพิ่มเติมได้ในบทที่ 11

ดีเทกเตอร์ทั้งสามแบบนี้ก็มีข้อดีข้อเสียอยู่ในตัวของมันเอง ดังนั้น ในการเลือกใช้ดีเทกเตอร์แต่ละชนิดสำหรับการวิเคราะห์จะต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม

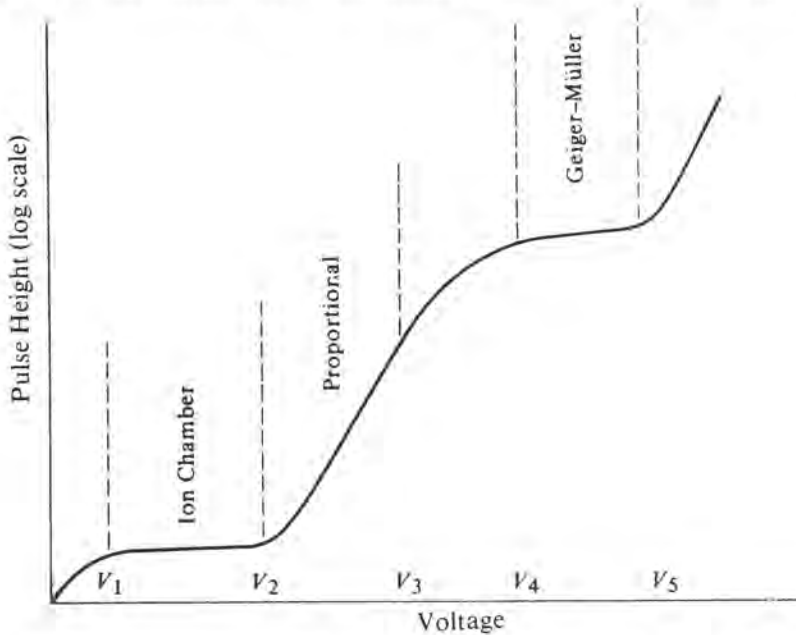
9.14.1 แก๊สไอออไนเซชัน ดีเทกเตอร์ (gas ionization detector) หรือ proportional counter หรือ gas flow detector เป็นดีเทกเตอร์ที่ใช้หลักการทำให้เกิดไอออไนเซชันกับแก๊สที่บรรจุหรือผ่านเข้าไปในกระบอกแก๊ส ดังรูปที่ 9.15 ด้วยรังสีเอกซ์ แก๊สที่ใช้โดยทั่วไปจะเป็นแก๊สผสมของแก๊สอาร์กอน 90% และแก๊สมีเทน (CH<sub>4</sub>) 10% เมื่อแก๊สอาร์กอนเกิดอันตรกิริยากับรังสีเอกซ์ จะเกิดไอออไนเซชัน ดังสมการ



และอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะชนกับโมเลกุลของแก๊สอื่น ๆ อีก จะทำให้เกิดไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งเรียกว่า "ion pairs" มากขึ้น ไอออนบวกและอิเล็กตรอนนี้จะวิ่งไปยังอิเล็กโทรดซึ่งใช้ศักย์ (potential) ในช่วงของ  $V_2 - V_3$  (proportional region) ซึ่งจะเห็นว่าปริมาณของไอออนที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับศักย์ที่ใช้โดยตรง นั่นคือ ถ้าใช้ศักย์สูง อิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้วิ่งเร็วขึ้น การชนกับโมเลกุลของแก๊สก็จะมากขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 9.16



รูปที่ 9.15 แสดงแผนภาพของ proportional counter หรือ gas flow detector



รูปที่ 9.16 แสดงความสัมพันธ์ของ pulse height หรือจำนวน ion pairs ที่เกิดขึ้น กับค่าศักย์ (potential) ที่ใช้

สำหรับ proportional counter นั้น pulse height ที่ได้โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วงตั้งแต่ 1–100 mV และมีค่า gas amplification factor อยู่ในช่วง  $10 - 10^4$  ดีเทคเตอร์ชนิดนี้เหมาะที่จะใช้กับเครื่อง XRFS เพราะมี dead time สั้นมาก และมีสภาวะไวสูง จึงเหมาะที่จะใช้วัดรังสีเอกซ์  $K\alpha$  หรือ  $K\beta$  ของธาตุ F ( $Z = 9$ ) ถึงธาตุ Sr ( $Z = 38$ )

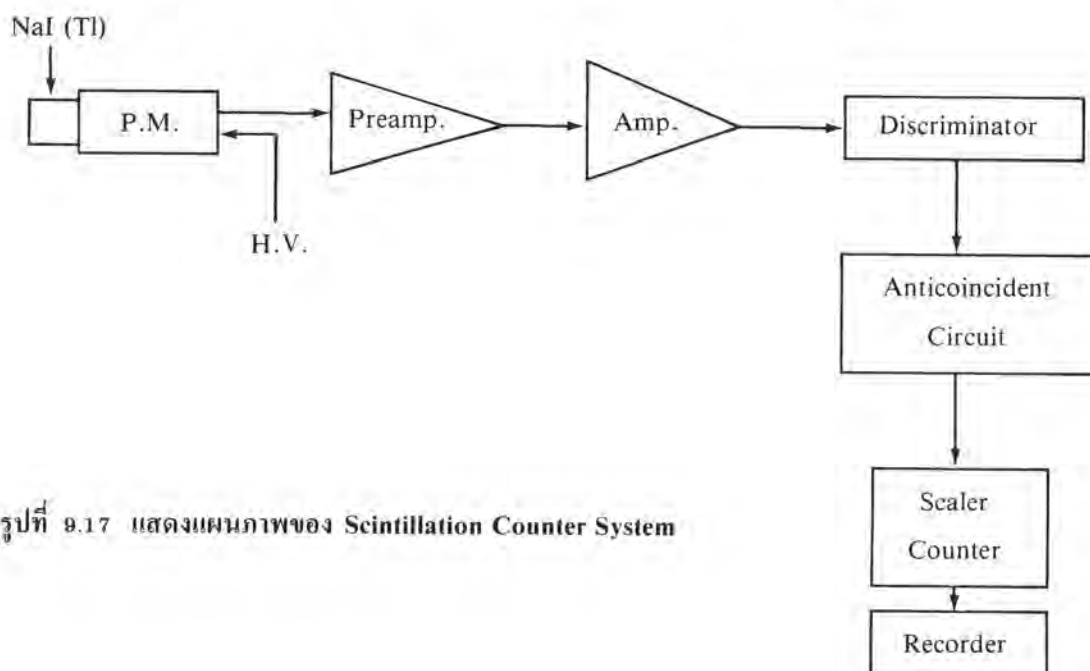
### 9.14.2 ซินทิลเลชัน ดีเทกเตอร์ หรือแกมมาไดเทกเตอร์ (scintillation detector)

ซินทิลเลชันดีเทกเตอร์ เป็นดีเทกเตอร์อีกชนิดหนึ่งที่ยอมรับใช้ โดยเฉพาะใช้สำหรับวัดรังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุหนักซึ่งประสิทธิภาพของ gas flow counter ค่อนข้างต่ำ ดังนั้น จะเห็นว่าในเครื่อง XRFS จะมีดีเทกเตอร์ 2 ชนิดนี้อยู่ด้วยกันเสมอ ซินทิลเลชันดีเทกเตอร์มี dead time สั้นประมาณ  $0.25 \mu\text{s}$  และมีสภาพไวสูง

องค์ประกอบของเครื่องซินทิลเลชันดีเทกเตอร์ มีดังนี้

1. หัววัด NaI (TI) พร้อม PM tube
2. high voltage power supply
3. preamplifier และ amplifier
4. pulse height analyzer หรือ pulse height discriminator
5. anticoincident circuit
6. scaler หรือ recorder

ลักษณะแผนภาพของเครื่อง scintillation counter ดังแสดงในรูปที่ 9.17



รูปที่ 9.17 แสดงแผนภาพของ Scintillation Counter System

เมื่อรังสีเอกซ์ชนเข้ากับผลึก NaI (TI) ไอโอดีนอะตอมจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ทำให้อิโอดีนอะตอมอยู่ในสภาวะกระตุ้น (excited) และจะถ่ายเทพลังงานที่มากเกินไปยังแชนเลียมอะตอม แล้วแชนเลียมอะตอมจะเปล่งแสงออกมาที่มีความยาวคลื่น 410 nm แสงนี้เข้าไปตกกระทบกับ photocathode ของ photomultiplier tube (PM. tube) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและถูก amplified ด้วยไดโอด (dynodes) จนได้ออกมาเป็นกระแส

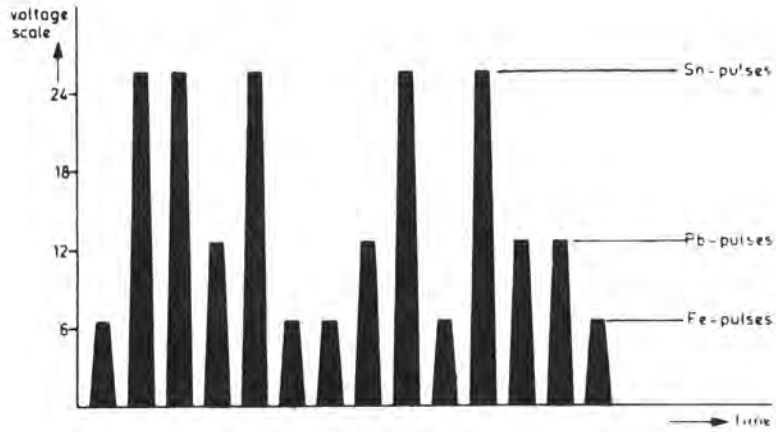
ไหลไปสู่จรรยาภายนอก ขนาดของ pulse ที่ได้ยังไม่ใหญ่พอ จึงจำเป็นต้องผ่านเข้า preamplifier และ amplifier อีกครั้งหนึ่ง ดังนั้น สัญญาณที่ได้จากรังสีเอกซ์ซึ่งมีพลังงานต่าง ๆ กันทำให้ได้สัญญาณหลังจาก amplified แล้วจะมีขนาดต่าง ๆ กัน เมื่อผ่านเข้าไปยัง discriminator ซึ่งสามารถเลือกวัดขนาดของสัญญาณได้โดยใช้วิธีตั้ง window ให้กว้างพอที่จะให้สัญญาณผ่านไปได้ คือ ตั้ง upper level และ lower level (threshold voltage, Thr-2 และ threshold voltage, Thr-1) ดังแสดงในรูปที่ 9.18 a, b และ c จะเห็นว่า discriminator D1 ยอมให้สัญญาณขนาด  $V_1$  และ  $V_2$  ผ่านไปได้ และ discriminator D2 ยอมให้สัญญาณขนาด  $V_1$  เท่านั้น ผ่านไปได้ แต่เมื่อสัญญาณเข้าไปใน anticoincidence circuit สัญญาณ  $V_1$  จะถูกตัดไป ทำให้เราสามารถวัดได้เฉพาะ  $V_2$  เท่านั้น นี่คือหลักการที่ pulse height analyzer ทำงาน ดังนั้น ถ้าเรามีขนาดของสัญญาณต่าง ๆ กัน เราสามารถวัดแต่ละขนาดได้โดยเปลี่ยนขนาดของ window (Thr-2-Thr-1) ไปเรื่อย ๆ เมื่อสัญญาณเข้าเครื่องวัด (scaler หรือ counter) อัตราเร็วของการเกิดสัญญาณซึ่งเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงทำให้เราสามารถทำการวิเคราะห์โดยปริมาณได้ (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมได้ในบทที่ 11)

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRFS โดยใช้เครื่องที่เป็น wavelength dispersion system นั้นจำเป็นต้องจัดพารามิเตอร์ให้เหมาะสม จึงใคร่ขอยกตัวอย่างให้ดูเพื่อความเข้าใจยิ่งขึ้นถึงการเลือกพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 9.3 และลักษณะของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกตรัม มีลักษณะดังรูปที่ 9.19

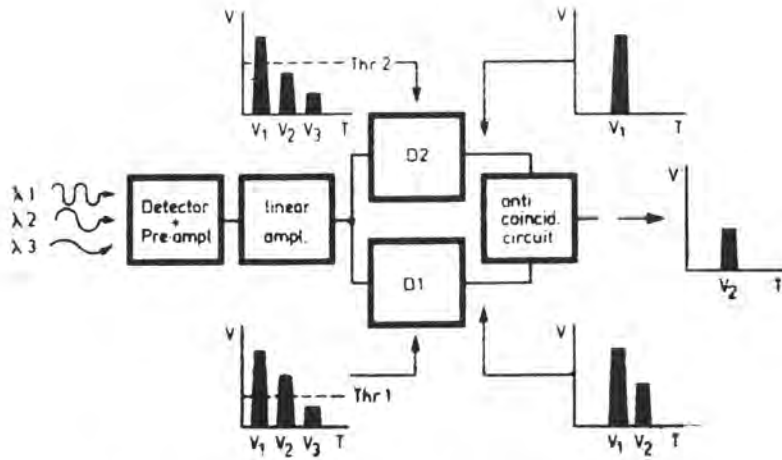
ตารางที่ 9.3 แสดงพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่แนะนำให้เลือกใช้

Wavelength Å	0.4	0.6	0.8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20					
K $\alpha$ -series	Sn	Ag	Mo	Sr	As	Zn	Ni	Fe	Cr	Ti	Ca	K	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na	F
L $\alpha$ -series					Pb	W				Ba	Sn									
Collimator	FINE										COARSE									
Detector	S		FS				F													
Crystal	LiF 200				LiF 220				Ge		PET		TIAP							
	<input type="checkbox"/> InSb																			
PHS-window	WIDE		NARROW			mind escape peak				WIDE										
kV-mA for Cr-tube	100-30		75-40			60-50			50-60											
kV-mA for Rh-tube	100-30		75-40			60-50			50-60		40-75		30-80							
Medium (liquid anal.)	AIR										HELIUM									
Flowdetector window	6A												1A							
Filter (for Cr-tube)	NO						YE			NO										

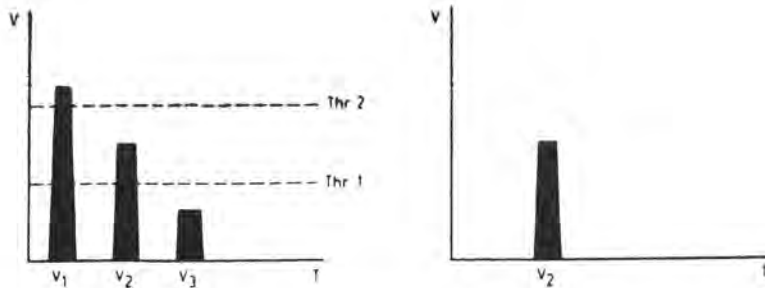




รูปที่ 9.18a แสดงลักษณะของสัญญาณที่วัดได้จากรังสีเอกซ์ของธาตุ Fe, Pb และ Sn



รูปที่ 9.18b แสดงการทำงานของ discriminator  $D_1$  และ  $D_2$

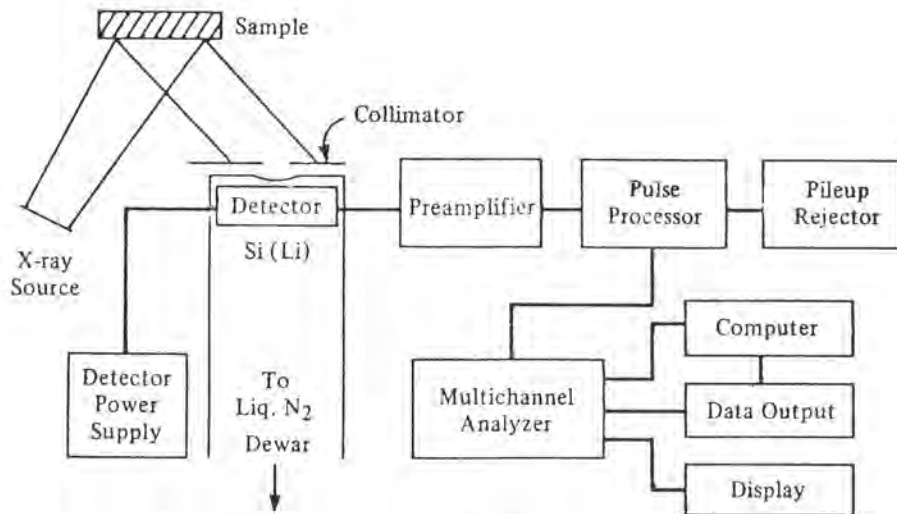


รูปที่ 9.18c แสดงขนาดของ window (Thr 2-Thr 1) ที่ยอมให้สัญญาณ  $V_2$  ผ่านไปได้



## 9.15 ลักษณะและองค์ประกอบของเครื่อง XRFS ชนิด Energy Dispersive System

เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์แบบนี้มีอยู่หลายส่วนที่เหมือนกันกับระบบที่กล่าวมาแล้ว เช่น ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray generator) จากหลอดรังสีเอกซ์เหมือนกัน แต่ในระบบนี้สามารถใช้ธาตุกัมมันตรังสีเป็นตัวที่ทำให้เกิดเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งสามารถเลือกใช้ได้ตามที่ต้องการ รูปที่ 9.20 แสดงแผนภาพของเครื่อง XRFS ที่ใช้ระบบ energy dispersive system



รูปที่ 9.20 แสดงแผนภาพเครื่อง XRFS ชนิด Energy Dispersion System

องค์ประกอบของเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ชนิดนี้ประกอบด้วย

1. หัววัดซึ่งเป็น Si (Li) หรือ Ge (Li)

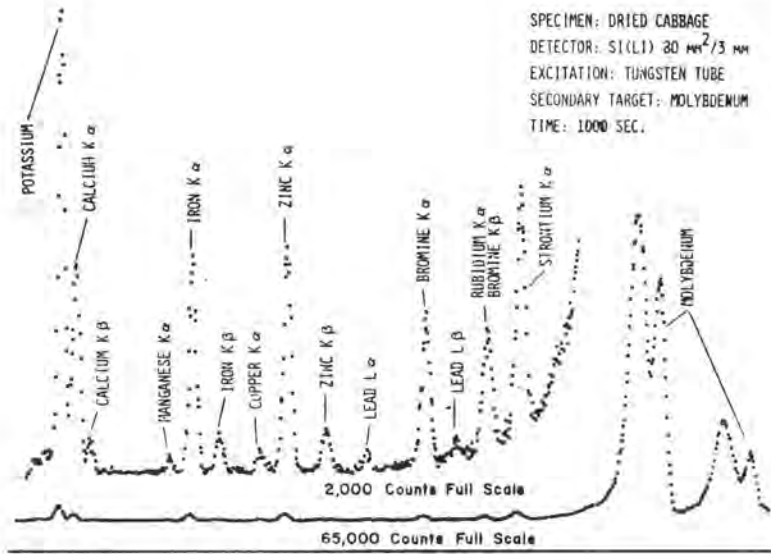
2. detector power supply

3. ระบบ cooling ซึ่งเป็นไนโตรเจนเหลวเพื่อใช้ทำให้ detector เย็น

4. แหล่งผลิตเอกซเรย์ (X-ray sources) ซึ่งอาจใช้ X-ray generator หรือ radioisotopes

5. preamplifier และ amplifier ซึ่งจะทำหน้าที่ขยายสัญญาณให้ใหญ่พอที่จะวัดได้ถูกต้อง

6. multichannel analyzer (MCA) ซึ่งทำหน้าที่เก็บรวบรวมสัญญาณที่ได้จากดีเทคเตอร์ โดยมีการแยกขนาดของพลังงาน โดยที่พลังงานต่ำ ๆ จะอยู่ในช่อง (channel) ต่ำ ๆ แต่ถ้าพลังงานสูงขึ้นก็จะถูกเก็บไว้ในช่องสูงขึ้น ซึ่งถ้ามีสัญญาณที่เก็บรวบรวมไว้ได้นี้มาเขียนกราฟระหว่างปริมาณรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับจำนวนช่องของเครื่อง MCA จะได้เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมดังรูปที่ 9.21



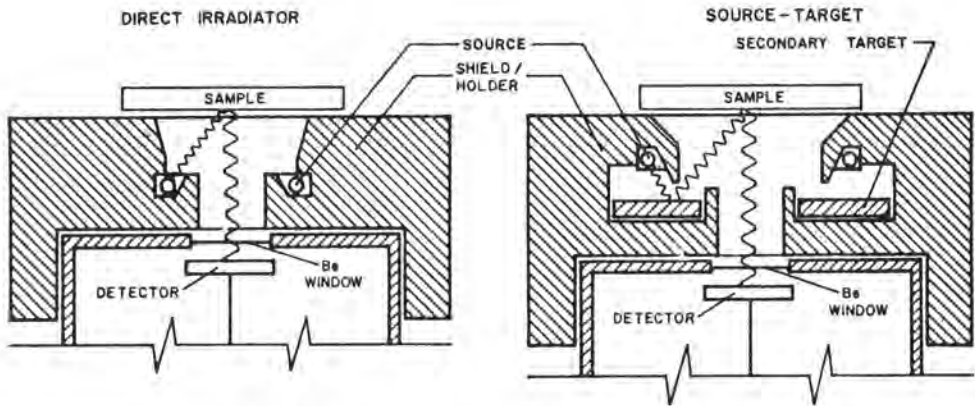
รูปที่ 9.21 แสดงลักษณะของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของกะหล่ำปลีแห้ง

#### 7. data system ซึ่งประกอบด้วย

computer และ software เพื่อใช้ควบคุมการทำงานของเครื่องเก็บข้อมูลต่างๆ และผลการวิเคราะห์ นอกจากนี้ยังมี data analysis system ด้วย ซึ่งจะช่วยให้การวิเคราะห์ผลทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์สำเร็จได้อย่างรวดเร็วและถูกต้อง ง่ายต่อการวิเคราะห์มากขึ้น ผลการวิเคราะห์อาจพิมพ์ออกมาเป็นแบบต่างๆ กันได้โดยใช้ printer หรือ plotter ตามที่ต้องการได้ (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 11)

### 9.16 ลักษณะการจัดเครื่องมือในการวิเคราะห์โดยใช้ระบบ energy dispersion ที่ใช้สารกัมมันตรังสีเป็นแหล่งผลิตเอกซเรย์

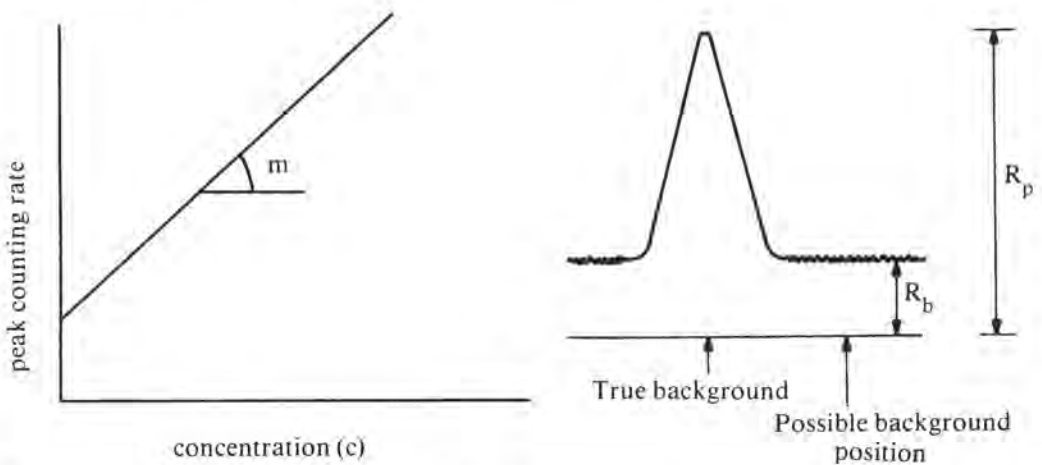
โดยทั่วไปการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRFs ถ้าใช้ไอโซโทปกัมมันตรังสีมักจะทำให้ไอโซโทปมีลักษณะเป็นวงแหวน (annular) และจะต้องมีการป้องกันรังสีที่จะไปถูกดีเทคเตอร์อย่างดีด้วย ลักษณะของการจัดเครื่องมือมีลักษณะดังรูปที่ 9.22



รูปที่ 9.22 แสดงการจัดเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRFS แบบ Energy Dispersive System  
 (a) direct irradiation  
 (b) secondary target irradiation

### 9.17 สถิติกับการวัดรังสีเอกซ์ (Counting Statistics)

ในการวัด X-ray fluorescence intensity ที่เกิดจากราตุที่ทำกรวิเคราะห์ด้วยดีเทคเตอร์ ทั้ง proportional หรือ gas flow counter และ scintillation counter นั้น ผลที่ได้ออกมาจากการวัดจะเป็น count-rate (cpm หรือ cps) ซึ่งจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้นในสารตัวอย่าง การวัดความเข้มของรังสีเอกซ์นี้จัดว่าเป็นการวัดแบบสุ่ม (random) ดังนั้น ความผิดพลาดของค่าที่วัดได้ขึ้นอยู่กับ count rate เพื่อลดความผิดพลาดให้เหลือน้อยที่สุด ควรจะต้งนำเอาหลักการทางสถิติเข้าไปใช้ในการวัดรังสีเอกซ์ด้วย



รูปที่ 9.23 แสดงปริมาณวิเคราะห์ทาง XRFS เมื่อเขียนกราฟระหว่าง peak counting rate ( $R_p$ ) เทียบกับ ความเข้มข้น ( $c$ ) และ  $R_b$  เป็น background

รูปที่ 9.23 แสดงความสัมพันธ์ทางทฤษฎีระหว่างความเข้มของพีก (peak intensity)  $R_p$  ของธาตุกับความเข้มข้น  $c$  และให้ background จริงเป็น  $R_b$  ซึ่งกำหนดให้เป็นจุดตัดบนแกน  $y$  สำหรับค่าความชัน (slope) ของกราฟ บางครั้งเรียกว่า “Calibration Factor” และมีค่าเท่ากับ  $\frac{R_p - R_b}{c}$

$$\begin{aligned} \text{สมการของกราฟที่ได้เป็น } y &= mX + c \\ R_p &= mc + R_b \\ c &= \frac{R_p - R_b}{m} \end{aligned} \quad \text{-----}(9.14)$$

จากการใช้สารมาตรฐานทำการวิเคราะห์ค่าของ  $m$  จะสามารถหาได้สำหรับธาตุหนึ่ง ๆ ในสารตัวอย่างที่กำหนดให้ ถ้าจะหาความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างก็เพียงแต่วัดค่า  $R_p$  และ  $R_b$  แล้วนำไปแทนค่าในสมการ 9.14 ก็จะได้ความเข้มข้นได้ ทั้งนี้จะต้องทำการวัดที่ใช้สภาวะต่าง ๆ เหมือนกัน ผลการวิเคราะห์จะถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับการวัด  $R_p$  และ  $R_b$  นี้ และค่า calibration factor ค่าเหล่านี้จะถูกต้องหรือไม่ขึ้นอยู่กับเครื่องมือที่ใช้วัด, ชนิดของตัวอย่าง และสิ่งแทรกสอด (matrix interferences) รวมทั้งการแปลงและการวัดรังสีเอกซ์ตามหลักทางสถิติ

ต่อไปนี้จะกล่าวเฉพาะความผิดพลาดที่เกิดจากการแปลงและการวัดรังสีเอกซ์ทางสถิติก่อน

## 9.18 บทนิยามบางอย่างทางสถิติ

เพื่อให้ผู้อ่านได้เข้าใจและสามารถนำไปใช้ในการวัดค่าต่าง ๆ ได้อย่างถูกต้องแม่นยำ และเชื่อถือได้ในสิ่งที่เป็นการวัดแบบสุ่ม (random measurements) ซึ่งจะเป็นเรื่องที่เกี่ยวข้องกับการวัดทาง XRFS เท่านั้น

**ค่าที่แท้จริง (true result)** คือ ความเข้มข้นหรือปริมาณของสารจริง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งอาจไม่ใช่เป็นค่าสัมบูรณ์ (absolute value) แต่เป็นค่าที่ได้จากสารมาตรฐานที่มีการยอมรับแล้ว (accepted reference level) ว่าเป็นค่าถูกต้องที่สุด และมักจะใช้เป็นค่าที่แท้จริง

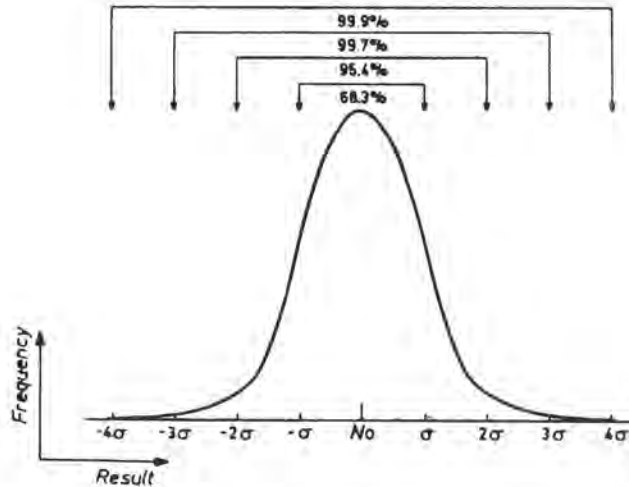
**ค่าเฉลี่ย (mean, average หรือ arithmetic mean,  $\bar{X}$ )** เป็นผลรวมของค่าที่วัดได้แต่ละครั้ง ตั้งแต่  $i$  ถึง  $n$ หารด้วยจำนวนครั้งที่วัด ( $n$ )

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} X_i \quad \text{-----}(9.15)$$

**ค่ามัธยฐาน (median)** เป็นค่าที่อยู่ตรงกลางของชุดการทดลองที่วัดได้ ถ้าบังเอิญผลที่วัดได้เป็นเลขคู่ ค่าเฉลี่ยของคู่ที่อยู่ตรงกลางถือเป็นค่ามัธยฐาน

**ค่าความเที่ยง (precision)** เป็นค่าของความใกล้เคียงของผลการวัดที่ทำซ้ำ ๆ กันหลาย ๆ ครั้ง ในสภาวะที่กำหนดให้ โดยทั่วไปมักหาออกมาเป็นค่า relative error เมื่อกล่าวว่าค่าความเที่ยง เพิ่มขึ้น ตัวเลขของค่า relative error จะน้อยลง

**Random error** ความผิดพลาดนี้เกิดขึ้นจากการทดลองที่ไม่แน่นอน ค่าที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอยู่เสมอ คือ มีค่าเพิ่มขึ้น หรือลดลงไม่แน่นอน (fluctuations) ถ้าการเปลี่ยนแปลงนั้นเกิดขึ้นตามธรรมชาติจะเป็นไปตาม Gaussian distribution นั่นคือ ถ้าในการทดลองนั้นมีการวัดผลเป็นจำนวนมาก ๆ โอกาสที่ค่าที่วัดได้แต่ละครั้งจะอยู่ในระหว่าง  $N_0 \pm \sigma$  มีถึง 68.3% จะมีค่าอยู่ในระหว่าง  $N_0 \pm 2\sigma$  มีถึง 95.4% และจะมีค่าอยู่ในระหว่าง  $N_0 \pm 3\sigma$  มีถึง 99.7% และจะมีค่าอยู่ในระหว่าง  $N_0 \pm 4\sigma$  ถึง 99.9% ดังนั้น นัยสำคัญ (significance) ของความผิดพลาดใด จึงนิยามในรูปของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ของการกระจายผลนั้น ๆ



รูปที่ 9.24 แสดงลักษณะของ Gaussian distribution

**ความแม่นยำ (accuracy)** เป็นค่าที่วัดได้ใกล้เคียงกับค่าจริง หรือเป็นค่าเฉลี่ยที่ใกล้เคียงที่สุดกับค่าจริง ผลการวัดที่นั่นว่าแม่นยำนั้นควรจะต้องมีความเที่ยงและใกล้เคียงกับค่าจริงที่สุด ผลต่างระหว่างค่าจริงกับค่าที่วัดได้จากการทดลองเรียกว่า bias หรือ systematic error ดังนั้น ในการวัดอย่างหนึ่งอาจมีความเที่ยงสูง แต่ไม่แม่นยำต้องได้เหมือนกัน

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) แสดงได้ด้วยสมการ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \mu)^2}{n}} \quad \text{-----(9.16)}$$

$\mu$  = ค่าเฉลี่ยจากการวัดมาก ๆ (infinite number)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \text{-----(9.17)}$$

$\bar{X}$  = ค่าเฉลี่ยจากการวัดจำนวนหนึ่ง (finite number, n)

$$\text{Varian (V)} = S^2 \quad \text{-----}(9.18)$$

**Coefficient of Varian (C.V.)** เป็น standard deviation ที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์จากค่าเฉลี่ย

$$\text{C.V.} = \frac{100 S}{\bar{X}} \% \quad \text{-----}(9.19)$$

**Confidence Limits (C.L.)** เป็นค่าที่สูงกว่าหรือต่ำกว่าจากการวัดจริง ๆ ซึ่งอยู่ระหว่างค่าที่มีโอกาส (probability) จะวัดได้ เช่น จากการวัดจำนวนมาก ๆ confidence limit จะเป็น  $\pm\sigma$  มีได้ถึง 68.3%

### 9.19 Random Distribution of X-rays

ถ้าในการวัดรังสีเอกซ์ซ้ำ ๆ กันหลาย ๆ ครั้ง ปรากฏว่าได้จำนวนนับทั้งหมดเป็น  $N$  ซึ่งอยู่ในช่วง distribution ของค่าจริง  $N_0$  ของ Gaussian distribution ความจริง random distribution ของการวัดรังสีเอกซ์ก็ยังเป็นไปตาม Poisson distribution ด้วย

$$P_N = \frac{(N_0)^N}{N!} \exp[-N_0] \quad \text{-----}(9.20)$$

$P_N$  = probability

ถ้าเปลี่ยนมาเป็น Gaussian distribution

$$P_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left[-\frac{(N - N_0)^2}{2N}\right] \quad \text{-----}(9.21)$$

ถ้า  $N$  มีค่ามาก นั่นคือ  $N \gg 1$  ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ( $\sigma$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\sqrt{N_0}$  ซึ่งมีค่าโดยประมาณเท่ากับ  $\sqrt{N}$  และอยู่ใน 68.3% ของ Gaussian distribution เช่น ถ้า  $N = 10,000$  ดังนั้น โอกาส (probability) ที่จะวัดได้ค่าอยู่ในระหว่าง 9,800 และ 10,200 ( $10,000 \pm 2\sigma = 10,000 \pm 2 \cdot \sqrt{10,000}$ ) มีได้ถึง 95.4%

โดยทั่วไป ค่า  $N$  จะทราบ และใช้มากกว่า  $N_0$  โดยเฉพาะถ้าเป็น Gaussian distribution ด้วยแล้ว ค่า  $\sqrt{N}$  และ  $\sqrt{N_0}$  จะแตกต่างกันน้อยมาก จึงคิดเสียว่า  $N_0$  อยู่ในช่วง  $\pm 2\sigma$  ด้วย เช่น ถ้าวัดค่า  $N$  ได้ 9,900 ก็ให้ถือเสียว่า 95.4% ของ  $N_0$  อยู่ในระหว่าง  $N \pm 2\sigma$  นั่นคือ อยู่ในระหว่าง  $9,900 \pm 2\sqrt{9,900}$  หรือ 9,700 และ 10,100

ในทางปฏิบัติ เมื่อใช้ค่าเฉลี่ย ( $\bar{N}$ ) เป็นค่า  $N_0$  โดยประมาณ นับว่าดี ถ้าบังเอิญการวัดค่า  $N$  แตกต่างกันมากกว่า  $3\sigma$  จากค่า  $\bar{N}$  ให้ถือว่ามีแฟกเตอร์อื่นที่ทำให้ค่าเปลี่ยนแปลงไปมาเกี่ยวข้องด้วย



ความจริงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของการวัดใด ๆ ขึ้นอยู่กับจำนวนที่วัดได้ ทำให้สามารถทำนายความผิดพลาดของการวัดนั้นได้ ทั้งนี้ systematic error จาก matrix effect จะต้องมี

$$\therefore \text{relative error } (\epsilon) = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{RT}} \quad \text{-----(9.22)}$$

R = counting rate

T = counting time

$$\text{ถ้าคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ } \epsilon \text{ หรือ } \sigma\% = \frac{100}{\sqrt{N}} \text{ หรือ } \frac{100}{\sqrt{RT}} \quad \text{-----(9.23)}$$

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ counting rate (R) จะมีค่าเป็น

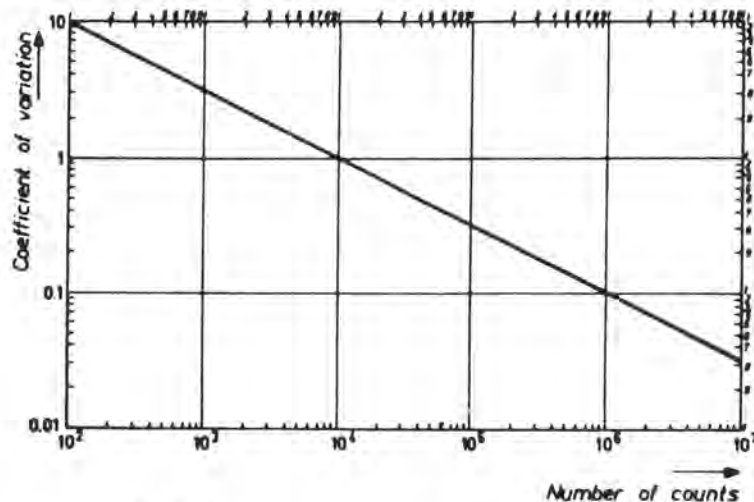
$$\sigma_R = \epsilon \cdot R = \sqrt{\frac{R}{T}} \quad \text{-----(9.24)}$$

จากตารางข้างล่างนี้แสดงให้เห็นว่า ถ้าใช้ counting time นาน ๆ จะทำให้ค่า  $\epsilon$  ต่ำลงเมื่อเครื่องวัดอยู่ที่สภาวะเหมาะสม

กำหนดให้ R = 100 cps (counts per second)

T (s)	1	4	10	40	100
$\epsilon\%$	10	5	3.17	1.58	1

ค่า  $\sigma\%$  อาจเรียกชื่ออีกอย่างหนึ่งได้เป็น coefficient of variation หรือ **relative standard deviation** ค่านี้จะลดลงเมื่อค่า N เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 9.25



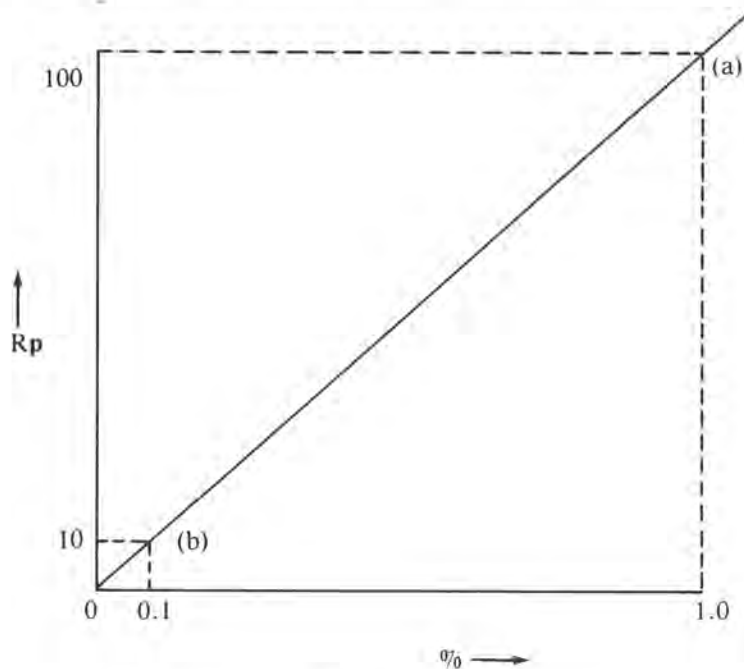
รูปที่ 9.25 แสดงความสัมพันธ์ของ Coefficient of Variation กับจำนวนนับ (counts)

## 9.20 การเลือกวิธีวัดปริมาณรังสีเอกซ์

สามารถทำได้ 3 วิธี คือ

1. ใช้วิธีกำหนดจำนวนนับ (fixed count method, FC)
2. ใช้วิธีกำหนดเวลาวัด (fixed time method, FT)
3. ใช้วิธีกำหนดเวลาวัดที่เหมาะสม (fixed time optimal, FTO)

การจะเลือกใช้วิธีไหนวัดนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะต่าง ๆ เช่น ความสะดวก ง่าย ตลอดจนความเที่ยงหรือชนิดของตัวอย่าง เป็นต้น แต่โดยทั่วไปมักจะนิยมใช้วิธีวัดแบบกำหนดเวลาวัด เพราะทำได้สะดวกกว่า ไม่เสียเวลามาก บางทีอาจทำให้จำนวนนับมีการสูญเสียไปได้ ถ้าบังเอิญความเข้มข้นอยู่นอก calibration range แต่ถ้าสารตัวอย่างมีความเข้มข้นอยู่ในช่วง เช่น ประมาณ 15–20% จะใช้วิธีไหนก็ได้ผลเหมือนกัน อีกประการหนึ่งที่ FT ได้เปรียบกว่า FC ดังในรูปที่ 9.26 โดยสมมติว่าได้ทำ calibration curve สำหรับหาปริมาณของธาตุในช่วง 0–1% โดยไม่ได้คิดถึง background ความชันของเส้นตรง (slope) มีค่าเท่ากับ 100 cps/% ถ้าตัดสินใจว่าให้ความเที่ยง ( $\sigma$ ) เป็น 1% นั่นคือ  $1 \pm 0.01\%$  ( $\sigma$ ) ในกรณีที่ใช้วิธีกำหนดจำนวนนับ (F.C.) เวลาที่ใช้นับจะเป็น 1,000 วินาที ถ้าต้องการความเที่ยง  $0.1 \pm 0.001\%$  ( $\sigma$ ) แต่ถ้าใช้วิธีกำหนดเวลาวัด (F.T.) ให้  $N = 10^3$  และเวลาที่วัดเท่ากับ 100 วินาที จะได้ความเที่ยงเป็น  $0.1 \pm 0.003\%$  ( $\sigma$ ) สำหรับการวิเคราะห์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ โดยทั่วไปนักวิเคราะห์พยายามที่จะทำให้การวิเคราะห์มีความเที่ยงกว่า 1% เช่น



รูปที่ 9.26 แสดงการเลือกวิธีวัดแบบ F.T. และ F.C.

		F.C.	F.T.
	%	1	1
สารตัวอย่าง (a) (1%)	N	10,000	10,000
	R	100	100
	T	100	100
	ผล	1±0.01 (100 s)	1±0.01 (100 s)
สารตัวอย่าง (b) (0.1%)	N	10,000	1,000
	R	10	10
	T	1,000	100
	ผล	0.1±0.001 (1000 s)	0.1±0.003 (100 s)

ข้อได้เปรียบของ F.C. นั้นคือ เมื่อมีความจำเป็นต้องแก้เกี่ยวกับ dead time ของเครื่องวัด การทำ dead time correction สามารถทำได้ง่าย ๆ โดยหารจำนวนนับที่วัดได้ด้วยเวลาที่ใช้นับลบด้วย dead time ที่ต่างไป เช่น เครื่องนับอันหนึ่งมี dead time 3  $\mu$ s เวลาที่ผิดไปจะเป็น 3 วินาที ดูตารางที่ 9.4 เมื่อ N เป็น  $10^6$  โดยใช้เวลาวัด 23 วินาที

$$\text{ดังนั้น count rate ที่แท้จริง} = \frac{10^6}{23 - 3} = 50,000 \text{ c/s}$$

ถ้าใช้วิธี F.T. การคำนวณค่อนข้างยุ่งยาก

ในทางปฏิบัติ ปัญหาต่าง ๆ ที่เข้ามาเกี่ยวข้องมีอีกหลายอย่าง เช่น background จะตัดทิ้งไม่ได้ ทำให้ต้องใช้วิธีที่สาม คือวิธีกำหนดเวลาที่เหมาะสม (F.T.O.) เพื่อหาค่า R หรือ  $(R_p - R_b)$

ตารางที่ 9.4 แสดงค่าของเวลาที่ใช้ลบออกจากเวลานับ เมื่อทำ background correction จากจำนวนนับ (counts)

จำนวนนับ (counts)	เวลาที่ใช้ลบออกจากเวลานับ
$10^6$	3 วินาที
$10^5$	0.3 ..
$10^4$	0.03 ..
$10^3$	0.003 ..

## 9.21 ขีดจำกัดของ Counting Error

โดยทั่วไป random error ทั้งหมดขึ้นอยู่กับ counting statistics แหล่งผลิตรังสีเอกซ์ (X-ray tube และ generator) และอุปกรณ์อื่น ๆ ที่สามารถทำให้เกิดความผิดพลาดได้ นั่นคือ

$$\text{total relative error } (\epsilon_T) = \sqrt{\underbrace{(\epsilon^2)}_{\text{counting statistic}} + \underbrace{(\epsilon)^2}_{\text{generator}} + \underbrace{(\epsilon)^2}_{\text{อุปกรณ์อื่น ๆ}}}$$
 -----(9.25)

จริง ๆ แล้ว ความผิดพลาดจากอุปกรณ์อื่น หรือแม้แต่ความไม่แน่นอนของ generator นั้นมีน้อยอาจจะตัดทิ้งได้ นอกจากกรณีพิเศษ ดังนั้น ความผิดพลาดจึงอยู่ที่ counting error เป็นหลัก

## 9.22 Counting Error ในการหาความเข้มของรังสีเอกซ์

เทคนิคทาง X-ray spectrometry นั้น background เป็นสิ่งที่ยากในการตัดสินใจว่าจะตัดทิ้งได้หรือไม่ เมื่อคิดว่า background มีส่วนเกี่ยวข้องในการวัดจึงยุ่งยากขึ้น เพื่อให้การวัดความเข้มที่พิกและ background มีความเที่ยงเบนมาตรฐานที่แน่นอน

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{R_p}{T_p}}$$

ความเที่ยงเบนมาตรฐานของ  $\sigma_b = \sqrt{\frac{R_b}{T_b}}$

ความเที่ยงเบนมาตรฐานของความเข้มแท้ ๆ  $\sigma_d = \sqrt{\sigma_p^2 - \sigma_b^2}$

หรือ  $\sigma_d = \sqrt{\frac{R_p}{T_p} + \frac{R_b}{T_b}}$  -----(9.26)

∴ relative standard deviation  $\epsilon$  ของ  $(R_p - R_b)$   $= \frac{\sqrt{\frac{R_p}{T_p} + \frac{R_b}{T_b}}}{R_p - R_b}$  -----(9.27)

มีสูตรที่ใช้ในการวัดปริมาณรังสีเอกซ์ทั่ว ๆ ไป ทั้ง 3 แบบ คือ FT, FC และ FTO ดังต่อไปนี้

### 1. Fixed Time (F.T.) Method

$$T_p = T_b = \frac{T}{2}$$

$T_p + T_b = T$  คือเวลาทั้งหมดที่ใช้วัด

$$\sigma_{FT} = \sqrt{\frac{2}{T}} \cdot \sqrt{R_p + R_b} \quad \text{-----(9.28)}$$

$$\varepsilon\% = \frac{100\sqrt{2}}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{R_p + R_b}}{R_p + R_b} \quad \text{-----(9.29)}$$

### 2. Fixed Time Optimal (F.T.O.) Method

$$T_p + T_b = T$$

$$\frac{T_p}{T_b} = \sqrt{\frac{R_p}{R_b}} \quad \text{-----(9.30)}$$

$$\sigma_{FTO} = \frac{1}{\sqrt{T}} (\sqrt{R_p} + \sqrt{R_b}) \quad \text{-----(9.31)}$$

$$\varepsilon\% = \frac{100}{\sqrt{T}} \cdot \frac{(\sqrt{R_p} + \sqrt{R_b})}{R_p - R_b} \quad \text{-----(9.32)}$$

$$\text{หรือ } \varepsilon\% = \frac{100}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R_p} - \sqrt{R_b}} \quad \text{-----(9.33)}$$

### 3. Fixed Count (FC) Method

$$R_p \cdot T_p = R_b \cdot T_b = N$$

$$\sigma_{FC} = \frac{1}{\sqrt{T}} \sqrt{R_p + R_b} \cdot \sqrt{\frac{R_p}{R_b} + \frac{R_b}{R_p}} \quad \text{-----(9.34)}$$

ตัวอย่างแสดงการเปรียบเทียบข้อผิดพลาดของวิธีการวัดทั้ง 3 วิธี โดยกำหนดให้

count rate ที่พีค  $R_p$  เป็น 10000

count rate ของ background  $R_b$  เป็น 100

และให้เวลาทั้งหมดที่ใช้วัด  $T$  เป็น 100 วินาที

$$\begin{aligned} \therefore \sigma_{FTO} &= \frac{1}{\sqrt{T}} (\sqrt{R_p} + \sqrt{R_b}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{100}} (\sqrt{10000} + \sqrt{100}) \\ &= 11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{FT} &= \sqrt{\frac{2}{T}} \cdot \sqrt{R_p + R_b} \\ &= \sqrt{\frac{2}{100}} \cdot \sqrt{10000 + 100} \\ &= 14.2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{FC} &= \frac{1}{\sqrt{T}} \sqrt{R_p + R_b} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{R_p} + \frac{R_p}{R_b}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{100}} \cdot \sqrt{10100} \cdot \sqrt{100.01} \\ &= 100\end{aligned}$$

จากการคำนวณนี้แสดงให้เห็นว่า  $\sigma$  ของ FTO <  $\sigma$  ของ FT <  $\sigma$  ของ FC

### 9.23 การเลือกเวลาวัดที่เหมาะสมที่สุด (Optimum Counting Time)

เนื่องจากมีเวลาในการวัดตัวอย่างและ background จำกัด จึงต้องแบ่งเวลาให้เหมาะสม เพื่อให้มีข้อผิดพลาดน้อยที่สุด หรือให้มีข้อผิดพลาดได้ตามที่ต้องการ เช่น

ให้ count rate ของพิทเป็น 10,000 cps

count rate ของ background เป็น 100 cps

ต้องการให้มี relative standard deviation  $\varepsilon\% = 0.1\%$  ควรจะแบ่งเวลาวัดอย่างไร

$$\text{จากสูตรในสมการที่ (9.33) } \varepsilon\% \text{ FTO} = \frac{100}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R_p} - \sqrt{R_b}}$$

$$\therefore \sqrt{T} = \frac{100}{0.1} \cdot \frac{1}{100 - 10}$$

$$= \frac{100}{9}$$

$$\text{ใช้เวลาวัดทั้งหมด } T = 123 \text{ วินาที}$$

$$\text{แต่ } T_p + T_b = T$$

$$\text{และ } \frac{T_p}{T_b} = \sqrt{\frac{R_p}{R_b}}$$

แทนค่าในสมการทั้งสองนี้จะได้เป็น

$$T_p + T_b = 123$$

$$\frac{T_p}{T_b} = 100$$

$$\therefore T_p = 112 \text{ วินาที}$$

$$T_b = 11 \text{ วินาที}$$

ในทางปฏิบัติเราอาจจะวัดสารตัวอย่าง 100 หรือ 120 วินาที และวัด background 10 วินาทีเพื่อให้ง่ายขึ้นต่อการตั้งเวลา และถ้าจะตรวจว่า % relative standard deviation (%e) เป็นเท่าไรก็สามารถทำได้ เช่น ถ้าใช้  $T_p = 100$  วินาที  $T_b = 10$  วินาที

$$\begin{aligned} \%e &= \frac{100}{\sqrt{110}} \cdot \frac{1}{\sqrt{10000} - \sqrt{100}} \\ &= 0.106\% \end{aligned}$$

หรือถ้าใช้  $T_p = 120$  วินาที  $T_b = 12$  วินาที

$$\%e = 0.097\% \text{ ซึ่งเป็นไปตามที่ต้องการ}$$

## 9.24 ผลของเมทริกซ์ (Matrix Effects)

### ก. ความผิดพลาดต่าง ๆ ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRFS

ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุด้วยเทคนิคทาง XRFS นั้น จะต้องวิเคราะห์ให้แน่ใจเสียก่อนว่าธาตุนั้นเป็นธาตุอะไร และมีธาตุอะไรบ้างในสารตัวอย่าง (matrix) โดยอาศัยดู characteristic lines ของสเปกตรัมซึ่งอาจเป็นความยาวคลื่นหรือพลังงานของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้น และเมื่อวัดความเข้มของเอกซ์เรย์นั้นได้ก็จะสามารถทราบปริมาณของธาตุได้ โดยอ่านจากกราฟมาตรฐาน ซึ่งความเข้มของเอกซ์เรย์เป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุ ดังในรูปที่ 9.27 แสดงถึงลักษณะทั่วไปของกราฟมาตรฐานซึ่งเป็นกราฟเส้นตรงตามสมการ

$$y = mx + c$$

$$(R_p)_i = m_i (\%i) + (R_b)_i$$

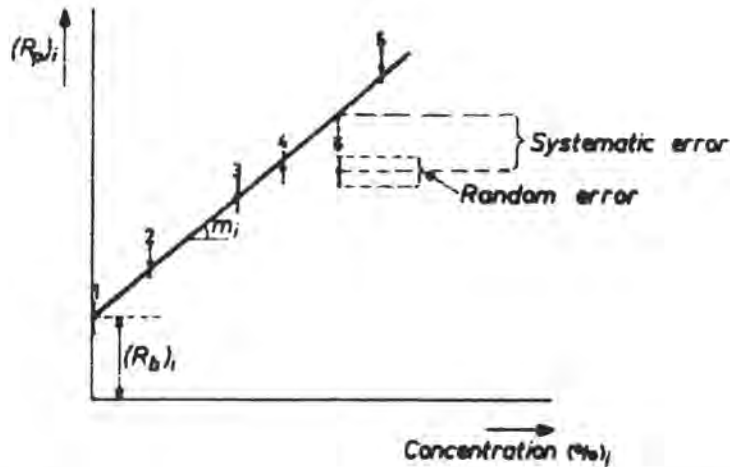
$$(R_p)_i = \text{peak counting rate ของธาตุ } i \text{ (cps)}$$

$$(R_b)_i = \text{background counting rate (cps)}$$

$$m = \text{slope (cps/\%)}$$

$$i = \text{ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์}$$

$$\therefore \%i = \frac{(R_p)_i - (R_b)_i}{m_i} \quad \text{-----(9.35)}$$



รูปที่ 9.27 แสดงกราฟมาตรฐานในการหาปริมาณธาตุและแสดง Random และ Systematic Errors

สารมาตรฐานที่นำมาทำกราฟมาตรฐาน count rate ที่วัดได้แต่ละครั้งจะไม่เท่ากัน จากการวัดหลาย ๆ ครั้งก็จะได้ random errors ซึ่งใช้บอกความเที่ยงของการวัดได้ random errors นี้เกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุ ที่สำคัญได้แก่

1. counting statistics
2. X-ray generator และ X-ray tube stability
3. ความผิดพลาดที่เกิดจากอุปกรณ์อื่น ๆ

อย่างไรก็ตาม กราฟมาตรฐานควรจะต้องอยู่ในช่วงของค่าที่วัดได้ แต่ถ้ามีบางจุด เช่น จุดที่ 6 (ในรูปที่ 9.27) มีช่วงของค่า  $(R_p)_i$  ออกไปอยู่นอกเส้นกราฟ คือค่าที่วัดได้ต่ำเกินไป อาจเนื่องมาจากความผิดพลาดอย่างอื่น ความผิดพลาดนี้เรียกว่า systematic error ในการวิเคราะห์ทั่วไปความผิดพลาดนี้จะพบเสมอ ๆ เช่น สารมาตรฐานที่ใช้ไม่เป็นสารมาตรฐานจริง ๆ หรือเครื่องมือทำงานไม่ถูกต้อง เป็นต้น สาเหตุใหญ่ ๆ ที่ทำให้เกิด systematic errors คือ

1. ความผิดพลาดเนื่องจากเครื่องมือ (equipment errors)
2. ความผิดพลาดเนื่องจากสารตัวอย่างเอง

ความผิดพลาดเหล่านี้จะเห็นได้ว่าบางอย่างสามารถควบคุมได้ หรือให้มีความผิดพลาดได้ค่าหนึ่งหรือให้น้อยที่สุดได้ เช่น เกี่ยวกับเครื่องมือต่าง ๆ และวิธีการ แต่สาเหตุที่ทำให้เกิดความผิดพลาดที่สำคัญที่เหลือก็คือ สารตัวอย่างซึ่งเรียกว่า Matrix Effects ดังแสดงในตารางที่ 9.5



ตารางที่ 9.5 แสดงสาเหตุของความผิดพลาดในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง XRFs

Random Errors	counting statistics generator and X-ray tube stability (~ 0.1%) equipment errors (< 0.05%)	
Systematic Errors	sample errors  equipment errors (< 0.05%)	absorption (100%) enhancement (10%) particle effects (100%) chemical state (5%)
standard deviation ของการวัด ( $\sigma$ ) <sup>2</sup> = $\Sigma$ (standard deviation แต่ละชนิด) <sup>2</sup>		
$\epsilon_{\text{total}} = \sqrt{\underbrace{\epsilon_{\text{counting}}^2 + \epsilon_{\text{generator}}^2 + \epsilon_{\text{equipment}}^2}_{\text{random}} + \underbrace{\epsilon_{\text{sample}}^2 + \epsilon_{\text{equipment}}^2}_{\text{Systematic}}}$		

ผลของเมทริกซ์ (matrix effects) อาจแบ่งออกได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุ (elemental interactions) กับผลทางกายภาพ (physical effects) และผลทั้งสองนี้ยังแบ่งออกเป็นส่วนย่อย ๆ ได้อีก คือ

Elemental interactions : 1. absorption – primary  
– secondary

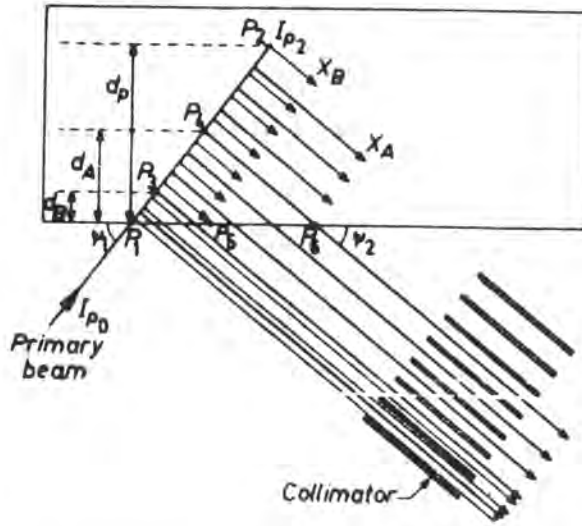
2. enhancement

Physical effects : 1. particle size และ surface effects  
2. effects เนื่องจาก chemical state

ในทางปฏิบัติแล้ว สาเหตุเหล่านี้อาจเกิดขึ้นหลาย ๆ อย่างพร้อม ๆ กัน ดังนั้น ผู้ทำการวิเคราะห์จะต้องหาทางกำจัดหรือหาทางลดให้เหลือน้อยที่สุด ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

**ข. การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุ (elemental interactions)**

1. การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (absorption) การเกิดเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์กับอะตอมของธาตุในสารตัวอย่างนั้น จะต้องไม่ลืมว่าทั้งอะตอมของธาตุที่อยู่ผิวและอะตอมที่อยู่ลึกเข้าไปในสารตัวอย่างสามารถเกิดได้เช่นเดียวกัน ดังนั้น ทั้ง primary X-rays และ secondary X-rays (X-rays fluorescence) ที่จะต้องผ่านความหนาของสารตัวอย่างเข้าไป และที่จะต้องผ่านออกมาจากสารตัวอย่าง จึงมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมด้วยการถูกดูดกลืน หรือเกิดการกระเจิงไปอย่างมีนัยสำคัญ (significant) ทั้งนี้การดูดกลืนรังสีจะมีผลมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของสารตัวอย่าง mass absorption coefficient ของธาตุต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบ ความหนาของสารตัวอย่าง เป็นต้น ดังแสดงในสมการที่ 9.36 และรูปที่ 9.28



รูปที่ 9.28 แสดงความเข้ม (intensity) ที่เปลี่ยนไปของธาตุที่จุด P<sub>2</sub>

$$I_{P_2} = I_{P_0} \exp(-\mu(\lambda) \rho \frac{dp}{\sin \psi_1}) \quad \text{-----(9.36)}$$

$\mu(\lambda)$  = absorption coefficient ของเมทริกซ์ที่ความยาวคลื่น  $\lambda$

$\rho$  = ความหนาแน่นของเมทริกซ์

$dp$  = ความหนาจากผิวถึงจุด P<sub>2</sub>

$\psi_1$  และ  $\psi_2$  = เป็นมุมของ primary และ secondary X-rays

ผลที่เกิดจากการดูดกลืนนี้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุ

2. การเสริมให้รังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น (enhancement effect) ผลที่เกิดจากเมทริกซ์นี้ทำให้ได้ผลการวิเคราะห์มากกว่าที่เป็นจริง ทั้งนี้เนื่องจากธาตุที่ทำการวิเคราะห์สามารถให้รังสีเอกซ์จาก primary และ secondary excitation จึงทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้มากกว่าปกติ

ตัวอย่างที่แสดงผลของเมทริกซ์ทั้ง absorption และ enhancement effects เช่น ในสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุ Cr, Fe และ Ni

	K <sub>ab</sub>	K <sub>α</sub>
Cr	5.989 keV	5.414 keV
Fe	7.112 keV	6.40 keV
Ni	8.33 keV	7.477 keV

ถ้าต้องการหาปริมาณของธาตุทั้งสาม พลังงานของรังสีเอกซ์ที่จะทำให้ธาตุทั้งสามเกิดการกระตุ้นเพื่อให้เกิดเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์จะต้องมีพลังงานมากกว่า  $K_{ab}$  หรือ 8.33 keV

เมื่อ Ni ให้รังสีเอกซ์  $K_{\alpha}$  มีพลังงาน 7.477 keV ถ้าวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้เทียบกับสารมาตรฐานก็จะหาปริมาณได้ แต่จะเห็นว่าพลังงานของ Ni  $K_{\alpha}$  สูงกว่า  $K_{ab}$  ของ Fe (7.112 keV) และ Cr (5.989 keV) รังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุ Ni นี้จะถูกดูดกลืนได้ด้วยธาตุ Fe และ Cr เมื่อเป็นเช่นนี้ ปริมาณของรังสีเอกซ์ที่วัดได้จากธาตุ Ni จะน้อยกว่าปกติเป็น matrix effect

สำหรับการหาปริมาณของ Fe นั้น matrix effects เป็นได้ทั้งเกิด absorption จากธาตุ Cr และเกิด enhancement ได้จากธาตุ Ni ปัญหาว่าผลการวิเคราะห์จะผิดพลาดมากน้อยอย่างไรขึ้นอยู่กับปริมาณของ Cr และ Ni และค่า  $\mu_m$  ของธาตุทั้งสองด้วย ถ้าหาก absorption มีมากกว่า enhancement ผลการวิเคราะห์จะได้ต่ำกว่าที่เป็นจริง แต่ถ้า enhancement มีมากกว่า absorption ผลการวิเคราะห์จะได้สูงกว่าที่เป็นจริง

แต่การหาปริมาณของ Cr พลังงานของ  $K_{\alpha}$  จากธาตุ Ni และ Fe ยังสูงกว่า  $K_{ab}$  ของ Cr ดังนั้น  $K_{\alpha}$  ของธาตุทั้งสองนี้จะช่วยเสริมให้เกิด Cr  $K_{\alpha}$  มากขึ้น อย่างนี้จะได้เฉพาะ enhancement เท่านั้นที่เป็น matrix effect

#### ค. ผลทางกายภาพของสารตัวอย่าง (physical effects)

สมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานถ้ามีความแตกต่างกันย่อมมีผลต่อผลการวิเคราะห์ ดังนั้น การเตรียมตัวอย่างและสารมาตรฐานควรจะต้องให้ใกล้เคียงกันมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ผลทางกายภาพแบ่งออกได้เป็น

##### 1. เนื่องจากขนาดของอนุภาคและผิวหน้าของสารตัวอย่าง (particle size and surface effects)

เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดจากธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างจะเกิดขึ้นมากขึ้นขึ้นอยู่กับปริมาณของรังสีเอกซ์ที่จะสามารถผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง และเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่จะออกมาจากสารตัวอย่าง ดังนั้น ถ้าการเตรียมสารตัวอย่างไม่ดีพอ เช่น มีขนาดใหญ่บ้าง เล็กบ้าง ไม่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว ผิวหน้าไม่เรียบ ทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์แตกต่างกัน ดังนั้นสิ่งเหล่านี้จึงมีผลอย่างมากต่อความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ นอกจากนี้ เลขอะตอม (atomic number) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบก็ยังมีผลต่อการผ่านของรังสีเอกซ์ด้วย การบดสารให้มีความละเอียดตามต้องการนั้นบางครั้งทำได้ยาก ขึ้นอยู่กับความแข็งของสารตัวอย่างด้วย ตารางที่ 9.6 แสดงให้เห็นถึงการกระจายของขนาดอนุภาคต่าง ๆ จากวิธีการบดต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 9.6 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาค

Type of Grinding Technique	Optimum Load	Particles Microscopic > 150 $\mu$ Examination	Particles Microscopic 150 $\mu$ Examination	Particles Microscopic 80 $\mu$ Examination	Particles Microscopic < 50 $\mu$
Mechanical Agate Mortar 2 hrs. Dry Grinding	20 g	2% Particles up to 300 $\mu$ 90% Mica	15% Rounded Particles 30% Mica	29%	54%
Mechanical Agate Mortar 2 hrs. Wet Grinding	20 g	0.2% Very large Particles up to 600 $\mu$	1.7% Rounded Particles 90% Mica	0.4% 60% Mica	97.7%
Tema Disc Mill 12 minutes Dry Grinding	75 g	0.1% Particles up to 300 $\mu$ 95% Mica	1.7% Rounded particles 95% Mica	3.3% 40% Mica	94.9%
Glen Creston 270 M & Special Agate Ball Mill 30 mins. dry grinding	1.6 g	0% —	<0.01% a few particles of Mica	<0.01% few particles of Mica	100%

ตารางที่ 9.7 แสดงผลของขนาดอนุภาคต่อความเข้มของรังสีเอกซ์ (particle size effects)

องค์ประกอบในเม็ดตัวอย่าง	ผลที่คาดว่าจะเกิดขึ้น	ข้อแนะนำในการปฏิบัติ
ทุกเม็ดมีขนาดเท่ากัน มีความแข็งเท่ากัน องค์ประกอบทางเคมีเหมือนกัน	เมื่อลดขนาดของอนุภาคจะทำให้ต้องเพิ่มปริมาณสารตัวอย่างที่มีหน้า และจะได้รับความเข้มของรังสีเอกซ์มากขึ้น	บดให้ละเอียด แล้วอัดภายใต้สภาวะคงที่
ขนาดอนุภาคต่างกัน ความแข็งต่างกัน องค์ประกอบต่างกัน	ในระหว่างที่ทำการบด เม็ดไหนอ่อนกว่าจะละเอียดก่อนเม็ดไหนแข็งกว่าจะละเอียดภายหลัง ปริมาณของธาตุที่อยู่ในเม็ดจะเพิ่มขึ้นและจะลดลง เมื่อเม็ดแข็งละเอียดขึ้น	บดให้ละเอียดอย่างสม่ำเสมอ ในกรณีที่มีความแข็งแตกต่างกันมาก ควรใช้วิธีหลอม
องค์ประกอบต่างกัน ชุดกลืนรังสีเอกซ์ต่างกัน มีขนาดเหมือนหรือต่างกัน	เมื่อลดขนาดอนุภาคลงจะทำให้การดูดกลืนรังสีเอกซ์ มีผลเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของอนุภาคและความลึกที่รังสีผ่าน	บดให้ละเอียดมาก ๆ อาจต้องใช้วิธีเปียก (= 5 $\mu$ m) หรือหลอมเพื่อให้ได้ขนาดพอ ๆ กัน
ทุกธาตุมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ ตลอดเม็ด มีธาตุบางตัวเท่านั้นที่อยู่ในสารประกอบบางชนิด		บดให้เหมือนกันทุกครั้ง แล้วอัดใช้วิธีหลอม

ตารางที่ 9.7 ได้สำรวจผลที่เกิดจากขนาดของอนุภาคในสารตัวอย่างต่อการวิเคราะห์เพื่อให้ได้ข้อแนะนำต่าง ๆ ในการเตรียมสารตัวอย่างที่ถูกต้อง ขนาดของอนุภาคยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วย

## 2. เนื่องจากผลของ chemical state

เนื่องจากเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนจากเชลล์นอกเข้ามาสู่เชลล์ใน ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่เกิดจะเป็นปฏิกิริยาหักเหกับความแตกต่างของพลังงานจากสถานะแรกเริ่มกับ สถานะสุดท้าย ซึ่งส่วนมากจะเกิดจาก K หรือ L ออร์บิทัลเท่านั้น การทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) เปลี่ยนไปเนื่องจากการเปลี่ยน valence หรือ co-ordination มักจะทำให้ความยาวคลื่น เปลี่ยนแปลงได้ จึงทำให้มีผลต่อการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ อย่างไรก็ตาม ความผิดพลาดนี้มีผลต่อการ วิเคราะห์น้อย

## 9.25 การเตรียมสารตัวอย่าง (Sample Preparation)

เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาง XRFS ใช้วิธีเปรียบเทียบสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ดังนั้นสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้เปรียบเทียบจะต้องเหมือนกัน เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องแม่นยำ เช่น ช่วงของ ความเข้มข้น ขนาดของอนุภาค ความหนาแน่น องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และ mass absorption coefficient เป็นต้น อย่างไรก็ตาม วิธีที่ใช้เตรียมสารตัวอย่างนั้นควรจะต้องทำได้รวดเร็ว ราคาถูก ไม่ทำให้ สารตัวอย่างมีการปนเปื้อน หรือทำให้เกิด systematic errors ดังกล่าวมาแล้ว

หลักการทั่วไป สารตัวอย่างจะแบ่งออกได้เป็น 3 พวกใหญ่ ๆ คือ

1. สารตัวอย่างที่สามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยตรง หรืออาจใช้วิธีเตรียมง่าย ๆ เช่น นำไปอัดแผ่น หรือขีดผิวได้เลย ได้แก่ สารตัวอย่างที่เข้ากันเป็นเนื้อเดียวกัน อาจเป็นผง ก้อนโลหะ หรือของเหลว ซึ่งจะได้ กล่าวต่อไป

2. สารตัวอย่างที่ต้องมีการเตรียมพอสมควร เช่น สารตัวอย่างที่มีเนื้อไม่เข้ากัน ต้องทำให้เจือจางลง เพื่อลดผลของเมทริกซ์

3. สารตัวอย่างที่ต้องมีการเตรียมด้วยวิธีพิเศษ เช่น สารตัวอย่างที่มีปริมาณจำกัด ต้องการเพิ่มความ เข้มข้น ทำให้บริสุทธิ์ก่อนด้วยการแยกเสียก่อน หรือสารตัวอย่างที่เป็นสารกัมมันตรังสี เป็นต้น

ชนิดและวิธีเตรียมสารตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 9.8



## 1. สารตัวอย่างที่เป็นก้อนใหญ่ ๆ (bulk sample)

### 1.1 ขัดมันด้วยเครื่องขัดสายพานหรือหินขัด

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นโลหะที่เป็นก้อนหรือเป็นแผ่น ให้ตัดออกมาตามขนาดที่ต้องการ แล้วขัดมันให้สะอาด หรือนำสารตัวอย่างนั้นหลอม (melt) แล้วนำไปหล่อให้เข้ารูป หรือตัดให้ได้ขนาดตามที่ต้องการ แล้วขัดด้วยเครื่องขัดให้สะอาด เพื่อวิเคราะห์ต่อไป

### 1.2 ขัดมันด้วยเครื่องกลึง (lathe)

ในกรณีที่สารตัวอย่างค่อนข้างอ่อน ให้ใช้เครื่องกลึงทำให้ผิวหน้าเรียบโดยนำสารตัวอย่างมาหลอมใหม่ ตัดให้ได้ขนาดที่ต้องการและขัดมัน ทำความสะอาดเพื่อวิเคราะห์ต่อไป

## 2. สารตัวอย่างที่เป็นผง (powder sample)

### 2.1 ใช้วิธีอัดให้เป็นแผ่นหรือเป็นเม็ด (pelletizing)

วิธีนี้จำเป็นจะต้องบดให้ละเอียด เพื่อให้ตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่ออัดให้เป็นเม็ดหรือเป็นแผ่น จะได้ผิวหน้าเรียบ

วิธีทำ นำสารตัวอย่างมาบดในเครื่องบด (disc หรือ ball mill) ประมาณ 3–5 นาที หรือจนได้สารตัวอย่างละเอียดมีขนาดเล็กกว่า 200 เมช (นำไปใส่ในถ้วยอะลูมิเนียมสำหรับอัด) แล้วนำไปอัดด้วยเครื่องอัดขนาด 20–30 ตัน เวลา 10–20 วินาที จะได้สารตัวอย่างเป็นเม็ดหรือเป็นแผ่น เมื่อวางใน sample holder สามารถนำไปวิเคราะห์ได้เลย

ในกรณีที่สารตัวอย่างไม่สามารถอัดให้เป็นเม็ดหรือเป็นแผ่นได้ เพราะร่วนเกินไป จำเป็นต้องใส่ตัวยึดเหนี่ยว (binder) ผสมเข้าไปตามอัตราส่วนดังต่อไปนี้

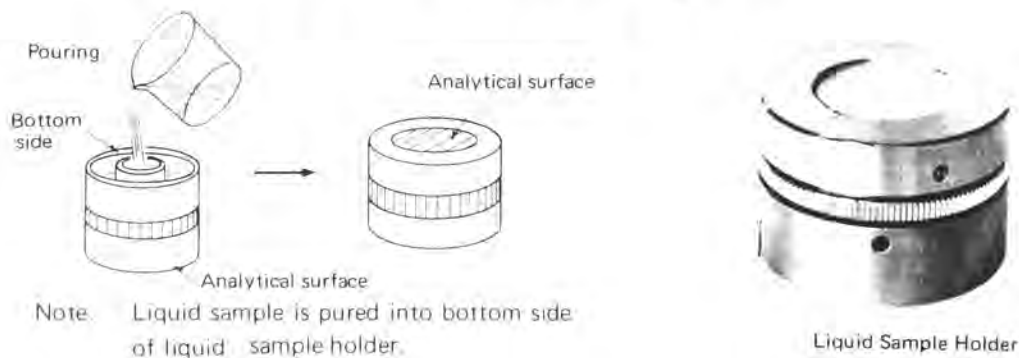
ตัวยึดเหนี่ยว	อัตราส่วนที่ใช้ผสม
1:5 butyl metacrylate ในอะซิโตน	ใช้ 1 mL สารละลายต่อสารตัวอย่าง 10 กรัม
เซลลูโลส (cellulose)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 1 กรัม
โพลีสไตรีน (polystyrene)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 2 กรัม
ขี้ผึ้ง (wax)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 4 กรัม
เกล็ดสบู่ (soap flake)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 4 กรัม
แป้ง (starch)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 5 กรัม
ยูเรีย (urea)	ใช้ 1 กรัม ต่อสารตัวอย่าง 5 กรัม
พลาสติก + hardener	ขึ้นอยู่กับชนิดของพลาสติก

### 2.2 ใช้วิธีหลอมเหลว (fusion method)

วิธีการนี้จะช่วยตัดปัญหาเกี่ยวกับความแตกต่างของแร่ธาตุที่ปนกันอยู่ จึงใช้วิธีนำสารตัวอย่างมาบดให้ละเอียดขนาดเล็กลงกว่า 200 เมช ในเครื่องบดประมาณ 3–5 นาที นำมาผสมกับฟลักซ์ (flux) โดยใช้สารตัวอย่าง 0.7 กรัม ผสมกับฟลักซ์ซึ่งเป็น  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  7 กรัม บดให้เข้ากันแล้วนำไปหลอมเหลวใน crucible ที่อุณหภูมิประมาณ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลาประมาณ 10–15 นาที เมื่อทิ้งไว้ให้เย็นจะได้เป็น glass bead เมื่อใส่ sample holder นำไปวิเคราะห์ได้เลย

## 8. สารตัวอย่างที่เป็นของเหลว (liquid sample)

### 3.1 ใช้สารตัวอย่าง ใส่ในเซลล์ที่ใช้เฉพาะของเหลว ดังรูปที่ 9.29



รูปที่ 9.29 แสดงวิธีใช้ liquid cell และ liquid sample holder

### 3.2 ใช้ filter method

3.2.1 Spotting method เป็นเทคนิคใหม่ที่ทำได้ง่าย ๆ โดยเปลี่ยนจากของเหลวให้กลายเป็นของแข็ง โดยใช้กระดาษกรองขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 47 มม. แล้วนำไป stamp พาราฟินให้เป็นวงกลม จากนั้นนำสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหยดลงไปประมาณ 150  $\mu\text{L}$  นำกระดาษกรองนั้นไปใส่ filter holder เพื่อวิเคราะห์ต่อไป

#### 3.2.2 ใช้ DDTC ตกตะกอน

วิธีนี้ใช้ได้เฉพาะตัวอย่างของเหลวที่มีธาตุที่เป็นโลหะเท่านั้น โดยนำตัวอย่างของเหลวมา 100 mL ปรับ pH ให้เป็น  $7.0 \pm 0.1$  ด้วย  $\text{CH}_3\text{COOH}$  และ  $\text{NH}_4\text{OH}$  แล้วเติม 1% sodiumdiethyl dithiocarbamate ลงไป 5 mL ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 1 ชม. แล้วนำไปกรองผ่านกระดาษกรองมิลลิพอร์ขนาด  $0.47 \mu$  ทำให้แห้ง ใส่ใน filter holder ทำการวิเคราะห์ต่อไป

#### 3.3.3 ใช้วิธี ion exchange แล้วกรอง

ธาตุต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 9.9 เหมาะที่จะทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคนี้ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ช่วยเพิ่มความเข้มข้นและเปลี่ยนจากตัวอย่างของเหลวให้เป็นตัวอย่างของแข็งโดยการกรองผ่าน ion exchange filter paper วิธีการทำดังนี้

นำสารตัวอย่างมาปรับ pH ให้เหมาะสมว่าจะใช้ filter F-1 หรือ F-2 ถ้าใช้ F-1 ซึ่งเป็นสีน้ำตาลและเป็นแคตไอออน จะต้องปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 1-3 ถ้าใช้ F-2 ซึ่งเป็นสีขาวยและเป็น chelating agent จะต้องปรับ pH ให้อยู่ระหว่าง 5-7 โดยใช้  $\text{CH}_3\text{COOH}$  กับ  $\text{NH}_4\text{OH}$  จากนั้นนำไปกรองผ่าน filter แล้วทำให้แห้ง ใส่ใน filter holder นำไปวิเคราะห์ต่อไป



ตารางที่ 9.9 แสดงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ ion exchange filter paper

แบบ	F-2	F-1
ลักษณะ	สีขาว	สีน้ำตาล
หมู่ฟังก์ชันหลัก	โซเดียมอิมิโนไดอะซีติกแอซิด	โซเดียมซัลโฟนิคแอซิด
total ion exchange capacity (mg/sheet)	5.5 (Cu)	6.0 (Na)
catchable ions	Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Ni, Co etc.	cation
หน. (g/sheet)	0.29	0.33
(g/cm <sup>2</sup> )	170	200
ความหนา (mm.)	0.29	0.34
เส้นผ่าศูนย์กลาง (mm.)	47	47
rate of filtration under pressure (mL/cm <sup>2</sup> /min)	~ 2.0	~ 1.0
applicable pH range	0-14	0-14

4. ตัวอย่างเหล็กและเหล็กกล้า (iron and steel)

ในการวิเคราะห์เหล็กหล่อและเหล็กกล้า เหล็กผสม เหล็กไร้สนิม เป็นต้น ใช้วิธีเตรียมตามข้อ 1.1 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณของ Mo ในเหล็กผสม หรือหาปริมาณของ P ในเหล็กหล่อ เป็นต้น

5. ตัวอย่างโลหะที่ไม่ใช่เหล็ก (nonferrous metals) เป็นโลหะผสมของ Al, Cu, Ni และโลหะผสมอย่างอื่น ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 1.1 หรือ 1.2 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณของ Cu ในโลหะผสม หรือวิเคราะห์หาปริมาณของ Si ในโลหะผสม

6. ตัวอย่างตะกรันแร่ (slag) ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณของ MgO หรือ CaO ใน slag เป็นต้น

7. ตัวอย่างที่เป็นเหล็กผสม เช่น โลหะผสมของ Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Si และอื่น ๆ ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณของ Ba ในโลหะผสม Fe-Si หรือหาปริมาณของ Cr ในตัวอย่าง Fe-Mn

8. ตัวอย่างที่เป็นโลหะมีค่า (precious metals) เช่น โลหะผสมที่มี Au, Ag และ Pt ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 1.2 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณของ Ag และ Cu ในทองผสม

9. ตัวอย่างที่เป็นแก้วหรือกระจก (glass) ถ้าตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่น ใช้วิธีตัดตัวอย่างออกมาให้มีขนาดตามที่ต้องการ แต่ถ้าตัวอย่างมีลักษณะไม่เป็นแผ่นให้ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือใช้วิธีหลอมเหลวตามข้อ 2.2 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณของ SiO<sub>2</sub> หรือ Na<sub>2</sub>O ในกระจก เป็นต้น

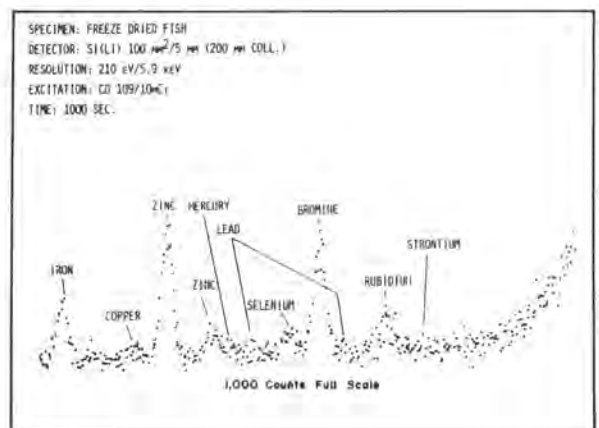
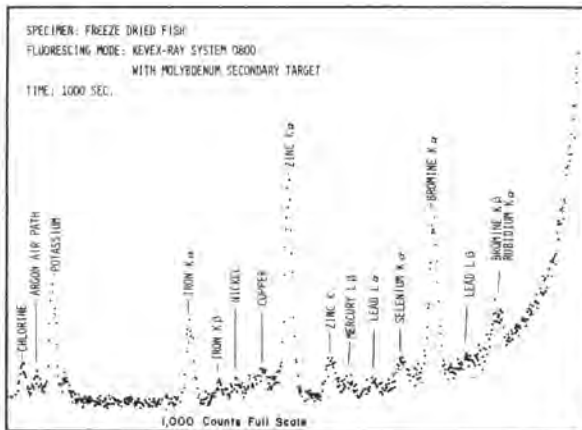
10. ตัวอย่างซีเมนต์ (cement) ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น วิธีวิเคราะห์หาปริมาณของ CaO และ SiO<sub>2</sub> ในซีเมนต์ เป็นต้น
11. ตัวอย่างเซรามิกส์ (ceramics) ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณของ SiO<sub>2</sub> และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในเซรามิกส์ เป็นต้น
12. ตัวอย่างที่เป็นสารตัวเร่ง (catalysis) ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณของ TiO<sub>2</sub> หรือ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในตัวเร่งบางชนิด เป็นต้น
13. ตัวอย่างที่เป็นยางและพอลิเมอร์ (rubber, polymers) ถ้าตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่น ให้ตัดออกมาเป็นแผ่นใสในสำหรับใส่สารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ (sample holder) แล้วนำไปวิเคราะห์ แต่ถ้าตัวอย่างไม่เป็นแผ่นให้นำไปบดแล้วอัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องอัด 20–30 ตัน เป็นเวลาประมาณ 10–15 วินาที แล้วใส่ใน sample holder เพื่อวิเคราะห์ต่อไป เช่น วิเคราะห์หาปริมาณคลอรีน หรือ Ti ในพอลิเมอร์ เป็นต้น
14. ตัวอย่างที่เป็นน้ำมันหรือปิโตรเลียม (oil and petroleum) ให้ใช้วิธีเตรียมสารตัวอย่างตามข้อ 3.1 หรือ 3.2.1 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณของ S ในปิโตรเลียม วิเคราะห์หาปริมาณ Ca ในน้ำมัน เป็นต้น
15. ตัวอย่างที่ได้จากสิ่งแวดล้อม (environmental samples) เช่น ฝุ่น น้ำ และดินตัวอย่าง เป็นต้น วิเคราะห์ฝุ่นในอากาศ เก็บตัวอย่างด้วยการกรองอากาศผ่านกระดาษกรอง โดยใช้ air volume sampler แล้วนำไปวิเคราะห์ สำหรับตัวอย่างที่เป็นน้ำใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 3.1 หรือ 3.2.1, 3.2.2 หรือ 3.2.3 ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตัวอย่างที่เป็นดิน การเตรียมตัวอย่างใช้วิธีทำให้ตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ให้แห้งเสียก่อน แล้วใช้วิธีเตรียมต่อไปตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณ Pb ในฝุ่นจากอากาศ หรือวิเคราะห์หาปริมาณของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในดิน เป็นต้น
16. ตัวอย่างที่เป็นแร่ หิน ทราช เป็นต้น ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างตามข้อ 2.1 หรือ 2.2 เช่น วิเคราะห์หาปริมาณ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ในแร่ เป็นต้น
17. ตัวอย่างเนื้อเยื่อ (tissue) เช่น ตัวอย่างเลือด กระดูก หรือเนื้อเยื่อ เป็นต้น อาจใช้วิธีเตรียมได้ 2 แบบ คือ ถ้าเป็นของเหลว ทำให้แห้ง แล้วใช้วิธีเตรียมตามข้อ 2.1 เช่น วิเคราะห์เลือด เนื้อเยื่อ หรือกระดูก เป็นต้น แต่ถ้าตัวอย่างเป็นของเหลวอาจใช้วิธีละลายในน้ำหรือแอลกอฮอล์ แล้วใช้วิธีเตรียมตัวอย่างต่อไปตามข้อ 3.1 หรือ 3.2.1, 3.2.2 หรือ 3.2.3 เพื่อวิเคราะห์ต่อไป
18. ตัวอย่างพืช (plant) อาจทำการวิเคราะห์ในสภาพที่เป็นของแข็ง โดยนำพืชมาทำให้แห้ง แล้วใช้วิธีเตรียมต่อไปตามข้อ 2.1 หรืออาจใช้วิธีทำให้เป็นสารละลายเสียก่อน แล้วใช้วิธีเตรียมต่อไปตามข้อ 3.1 หรือ 3.2.1, 3.2.2 หรือ 3.2.3
19. ตัวอย่างสี (paint) ใช้วิธีวิเคราะห์แบบตัวอย่างที่เป็นของเหลวตามข้อ 3.1 หรืออาจใช้วิธีเตรียมโดยนำสีมาทาบกระดาษกรองหรือกระดาษกรอง แล้วทำให้แห้ง แล้วใส่ใน filter holder เพื่อวิเคราะห์ต่อไป
20. ตัวอย่างอาหารและยา (food and medicine) นำตัวอย่างไปอบให้แห้ง แล้วใช้วิธีเตรียมตามข้อ 2.1 หรือนำตัวอย่างไปละลายในน้ำหรือแอลกอฮอล์ แล้วเตรียมต่อไปตามข้อ 3.1 หรือ 3.2.1, 3.2.2 หรือ 3.2.3 เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณของ Mg หรือ I ในยา เป็นต้น

## 9.26 เทคนิคการวิเคราะห์

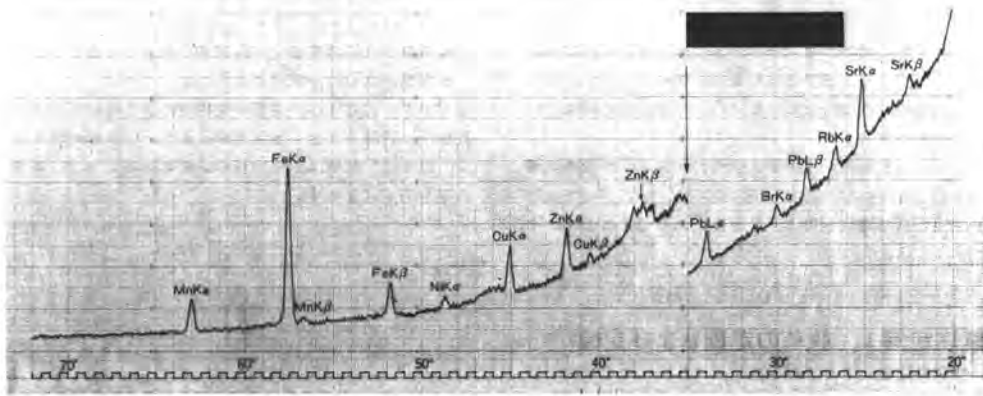
### ก. การทำคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis)

ได้กล่าวมาแล้วว่าเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดจากราตุแต่ละชนิดนั้นมีลักษณะเฉพาะตัว นั่นคือจะมีพลังงาน (keV) หรือความยาวคลื่น (Å) ของรังสีเอกซ์เฉพาะ เมื่อวัดรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจากราตุตัวอย่างได้แล้วเป็นสเปกตรัม แล้วหาว่าพีกแต่ละพีกในสเปกตรัมนั้นมีพลังงานเท่าใด หรือมีความยาวคลื่นเท่าใด แต่ทั้งนี้จะต้องดูด้วยว่าการวิเคราะห์นั้นใช้ analysing crystal เป็นอะไร ก็จะทำให้เราได้ทราบว่ามีธาตุอะไรบ้างในตัวอย่าง (ดูตารางท้ายบท) และในการพิจารณานี้ขอให้พิจารณาจากพีกใหญ่ ๆ ก่อน เพราะเป็นองค์ประกอบหลักแล้วจึงค่อยพิจารณาพีกเล็ก ๆ ต่อไป จะทำให้ง่ายและลดความผิดพลาดของการวิเคราะห์ได้ดียิ่งขึ้น

ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวอย่างนั้น วิธีที่นิยมใช้เพราะทำได้ง่าย รวดเร็ว และเป็นอัตโนมัติ คือ ใช้ XRFS ชนิด energy dispersive system ซึ่งเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมมีลักษณะดังรูปที่ 9.30-9.31 ส่วน wavelength dispersion system ก็สามารทำได้แต่ยุ่งยากและช้ากว่า



รูปที่ 9.30 แสดงลักษณะของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย XRFS ชนิด energy dispersion system



รูปที่ 9.31 แสดงลักษณะของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย XRFS ชนิด wavelength dispersion system

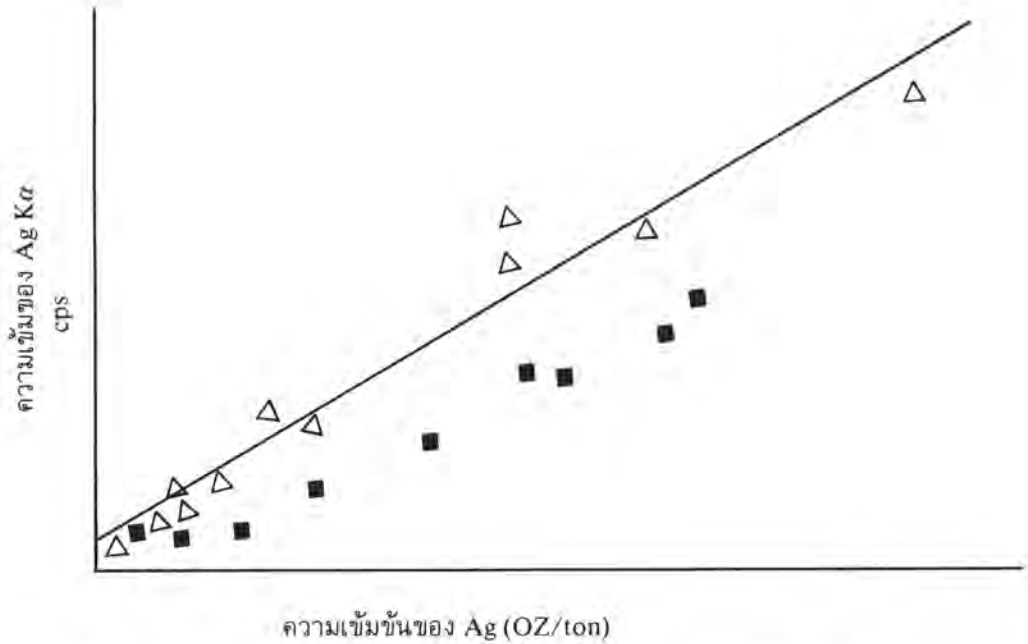
#### ข. การทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRFS

ในการทำปริมาณวิเคราะห์นั้นสามารถทำได้โดยการเปรียบเทียบความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้จากสารตัวอย่าง กับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้จากสารมาตรฐาน แต่สิ่งที่สำคัญที่จะเปรียบเทียบกันได้นั้นขึ้นอยู่กับความใกล้เคียงกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานมีมากน้อยเพียงใด ซึ่งถ้าใกล้เคียงกันมาก ๆ correction factor ก็จะมีค่าน้อยหน่อย แต่ถ้าต่างกันมาก correction factor ก็จะต้องมากขึ้น

การวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น หรือปริมาณของธาตุที่จะวิเคราะห์ และขึ้นอยู่กับองค์ประกอบต่าง ๆ ที่มีในสารตัวอย่าง ตัวอย่างเช่น ในการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ของ Ag, K $\alpha$  จากแร่เงินชนิดต่าง ๆ กันนั้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของ Ag หรือความเข้มข้นของ Ag ในแร่ กับองค์ประกอบต่าง ๆ ในแร่ (matrix composition) ดังแสดงในรูปที่ 9.32 ซึ่งสารตัวอย่างเหล่านั้นประกอบด้วยธาตุต่าง ๆ มีปริมาณต่าง ๆ กัน คือ ตะกั่ว, แบเรียม ธาตุแทรนซิชัน และรวมทั้งควอร์ตซ์และเฟลด์สปาร์ ดังนั้นนักวิเคราะห์จะต้องทราบดีว่าอย่างไรจึงจะลด matrix effect ได้ เพื่อให้ได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง

ในทางปฏิบัติ มีวิธีอยู่หลายวิธีที่ใช้วัดความเข้มของรังสีเอกซ์ในตัวอย่าง โดยมีการลด matrix effect ให้เหลือน้อย ๆ หรือมีการทำ matrix correction วิธีดังกล่าวนี้ ได้แก่

1. ใช้วิธีเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน
2. ใช้ thin film technique
3. ใช้ dilution technique
4. ใช้ standard addition technique
5. ใช้ internal standard technique
6. ใช้ scatter correction



รูปที่ 9.32 แสดงความเข้มของ Ag K α จากแร่ต่าง ๆ กัน เส้นตรงเป็น calibration curve ของ Ag standard โดยมี silica matrix

△ = low Z matrix      ■ = high Z matrix

### 7. ใช้ mathematical correction

ทุกวิธีทั้ง 7 วิธีนี้จะต้องไม่ลืมว่า การเตรียมสารตัวอย่างจะต้องเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกัน ขนาดของอนุภาคจะต้องละเอียดมาก ๆ และผิวหน้าจะต้องเรียบ ทั้งนี้ยกเว้นวิธี thin film technique

#### 1. ใช้วิธีเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน (Comparison Standards)

วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยการทำการฟามาตรฐาน (calibration) จากการใช้สารมาตรฐานซึ่งมีองค์ประกอบใกล้เคียงกัน หรืออาจใช้วิธีเปรียบเทียบกันโดยตรงดังสมการที่ 9.37

$$\frac{I_u}{I_s} = \frac{C_u}{C_s} \quad \text{-----(9.37)}$$

$I_u$  และ  $I_s$  = ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่วัดได้จากสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

$C_u$  และ  $C_s$  = ความเข้มข้นของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

#### 2. ใช้ Thin Film Technique

เนื่องจากลักษณะของสารตัวอย่างเป็นฟิล์มบาง ๆ (thin film) ดังนั้น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างธาตุในสารตัวอย่างจึงมีน้อยมาก การดูดกลืนรังสีเอกซ์ทั้ง primary และ secondary จะไม่มีการรบกวน

ซึ่งกันและกัน ดังนั้น เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจึงเป็นปรากฏการณ์โดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้น และมีลักษณะเป็นเส้นตรง เพราะทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเตรียมในลักษณะเดียวกัน วิธีนี้เหมาะที่จะใช้ในกรณีที่มีสารตัวอย่างน้อย ๆ

### 3. วิธี Dilution (Dilution Technique)

วิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้กันทั่วไปเพื่อลด matrix effect โดยใช้วิธีทำให้สารมาตรฐานและสารตัวอย่างเจือจางลงด้วยการเติมตัวทำละลาย (solvent) หรือ diluent ลงไป สารพวกนี้จะมีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ต่ำ เช่น  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  หรืออาจใช้วิธีหลอมสารตัวอย่างกับฟลักซ์ เช่น พวบกบอแรกซ์ คาร์บอนเนต หรือไพโรซิลเฟต ดังนั้น

$$\lim_{W_u \rightarrow 0} \mu_{\text{sample}} = \mu_{\text{solvent}} \quad \text{-----(9.38)}$$

$W_u$  = weight fraction ของสารตัวอย่าง

$\mu$  = ค่าเฉลี่ยของ linear absorption coefficient ของสารตัวอย่างและตัวทำละลายที่ความยาวคลื่นกำหนดให้

ดังนั้นธาตุที่จะทำการวิเคราะห์จึงถูกทำให้เจือจางลงกลายเป็นองค์ประกอบรอง ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับความเข้มข้นมีลักษณะเป็นเส้นตรง จึงเป็นการลด matrix effect

### 4. วิธี Internal Standard

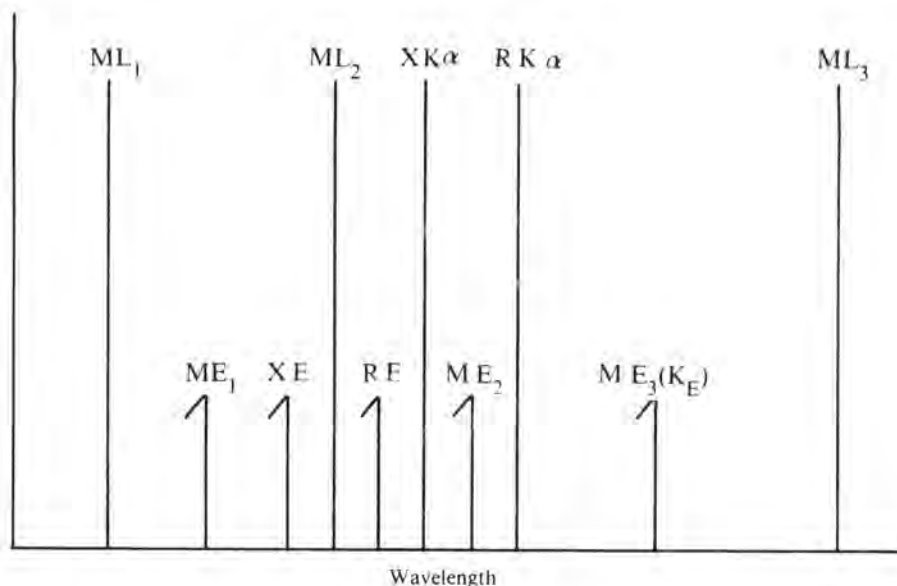
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ใช้วิธีเติมธาตุที่ใช้เป็นมาตรฐาน (reference element) และทราบความเข้มข้นแน่นอนลงไปในการตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ ในเทคนิคทาง XRF นั้น ธาตุที่จะใช้เป็น reference ควรจะต้องมีสมบัติคล้ายกับธาตุที่จะวิเคราะห์ นั่นคือ การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์ การดูดกลืนรังสีเอกซ์คล้ายกัน โดยทั่วไปแล้วธาตุที่จะใช้เป็น reference นั้นจะเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่าหรือต่ำกว่าหนึ่งของธาตุที่จะวิเคราะห์ แต่อาจจะใช้ธาตุที่เป็น reference มีค่าเลขอะตอมสูงกว่าธาตุที่จะวิเคราะห์มาก ๆ ก็ได้ โดยที่การวิเคราะห์นั้นต้องการใช้ L หรือ M X-ray เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ Br ซึ่งให้  $K\alpha$  11.9 keV สามารถใช้ทอง (Au) เป็นธาตุ reference ได้ โดยที่ Au  $L\beta_1$  ให้พลังงาน 11.4 keV เป็นต้น

ในการเลือกใช้ธาตุที่เป็น reference ถ้าไม่คำนึงถึงเส้นสเปกตรัมของ reference เมทริกซ์อาจจะส่งผลต่อความเข้มรังสีเอกซ์ของธาตุที่ใช้เป็น reference และของสารตัวอย่างไม่อย่างใดก็อย่างหนึ่งในสิ่งต่อไปนี้

1. เมทริกซ์จะมีค่า absorption coefficient สูงกว่าเล็กน้อยสำหรับเส้นสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นยาวกว่า
2. ธาตุอื่น ๆ ในเมทริกซ์จะมีค่า absorption edge อยู่ระหว่างเส้นสเปกตรัมของ reference และของธาตุที่จะวิเคราะห์
3. รังสีเอกซ์ที่เกิดจากเมทริกซ์จะสามารถกระตุ้นธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่าได้

ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 9.33 โดยให้ M เป็นธาตุที่เป็นเมทริกซ์ X เป็นธาตุที่จะวิเคราะห์ R เป็นธาตุ reference ธาตุเมทริกซ์ M มีค่า absorption edge เป็น  $E_1$  และ  $E_2$  โดยให้รังสีเอกซ์ออกมาเป็น

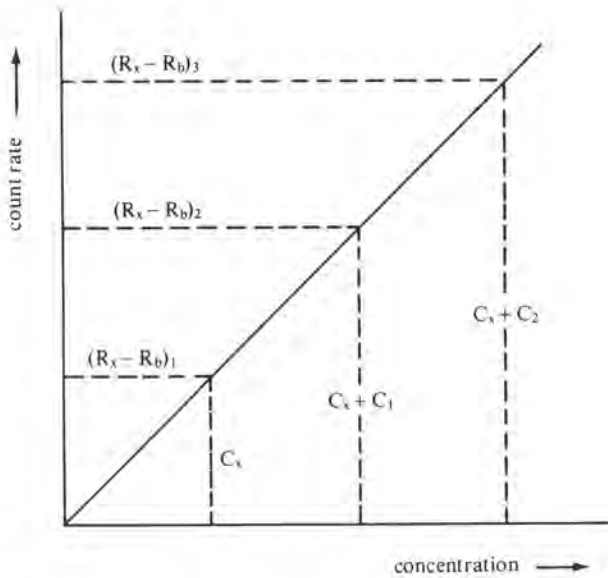
$L_1$  และ  $L_3$  ทั้ง R และ X ไม่มีการให้ enhancement หรือมีการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นพิเศษ ถ้าธาตุเมทริกซ์ M มี absorption edge ที่  $E_2$  ดังนั้น  $K\alpha$  ของธาตุ X ในตัวอย่างจะถูกดูดกลืนได้ด้วยธาตุเมทริกซ์ M สำหรับ internal standard R ซึ่งมีค่า absorption edge RE จึงใช้ไม่ได้ systematic error อย่างอื่นซึ่งเกิดขึ้นได้ คือธาตุเมทริกซ์ M ให้รังสีเอกซ์  $L_2$  สามารถทำให้ธาตุ reference R ถูกกระตุ้นเกิดรังสีเอกซ์ได้ ทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์จากธาตุ reference วัดได้มากกว่าปกติ อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์พวกแร่ต่าง ๆ ได้อย่างกว้างขวาง โดยจะต้องบดตัวอย่างกับธาตุ reference ให้เข้ากันอย่างดีและละเอียดมากหรือไม่เช่นนั้นก็ใช้วิธีหลอมก็ได้



รูปที่ 9.33 แสดงผลของเมทริกซ์ absorption edge เมื่อใช้เทคนิค internal standard

### 5. ใช้วิธี Standard Addition

เทคนิคนี้คล้ายกับเทคนิค internal standard ต่างกันที่ธาตุที่จะเติมลงไปเป็นสารมาตรฐาน และทราบความเข้มข้นนั้น เป็นธาตุชนิดเดียวกับกับธาตุที่จะวิเคราะห์ ในการทำการวิเคราะห์จึงใช้วิธีวัดความเข้มของรังสีเอกซ์จากธาตุที่จะวิเคราะห์ก่อน และหลังการเติมสารมาตรฐาน โดยให้คิดว่าความสัมพันธ์ของความเข้มรังสีเอกซ์ที่วัดได้กับความเข้มข้นจะต้องเป็นเส้นตรง (linear relationship) ดังแสดงในรูปที่ 9.34



รูปที่ 9.34 แสดงลักษณะกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค standard addition

ค่าของ  $C_x$  อาจจะคำนวณได้จากสูตร

$$\frac{(R_x - R_b)_1}{(R_x - R_b)_2} = \frac{C_x}{C_x + C_1} \quad \text{-----(9.39)}$$

$R_x$  และ  $R_b$  = count rate ของสารตัวอย่างและ background

$C_x$  = ความเข้มข้นของธาตุ X ในสารตัวอย่าง

$C_1$  และ  $C_2$  = ความเข้มข้นของสารมาตรฐานที่เติมลงไป

เทคนิคนี้อาจเรียกได้อีกอย่างหนึ่งว่า Spiking Technique และเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์ธาตุเดี่ยวในสารตัวอย่างที่ซับซ้อน แต่เทคนิคนี้มีข้อจำกัดที่ใช้ได้เฉพาะความเข้มข้นต่ำ ๆ และกราฟที่ได้จะต้องเป็นเส้นตรง

### 6. การใช้ Scatter Correction

สารตัวอย่างนอกจากจะเปล่งเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของธาตุแล้ว ยังสามารถทำให้รังสีเอกซ์จากหลอดเอกซ์เรย์เกิดการกระเจิง (scatter) ได้ การกระเจิงนี้อาจเป็น coherent นั่นคือ รังสีที่กระเจิงมีความยาวคลื่นเท่ากับรังสีเอกซ์เดิม หรืออาจเป็น incoherent ซึ่งรังสีที่กระเจิงนั้นมีความยาวคลื่นยาวกว่าเดิมเล็กน้อย (compton scatter) การกระเจิงนี้สามารถนำมาใช้แก้ matrix effects ได้ เพราะทั้งรังสีเอกซ์ที่ใช้วิเคราะห์ และรังสีที่กระเจิงต่างก็มีผลกระทบกับ total mass absorption coefficient ของตัวอย่าง เทคนิคนี้ให้ผลดีโดยเฉพาะกับสารตัวอย่างที่มีเลขอะตอมต่ำ หรืออัตราส่วนของ coherent/incoherent scatter สามารถใช้วิเคราะห์ทางเคมีของธาตุเบา ๆ ในเมทริกซ์ที่เบาปานกลาง

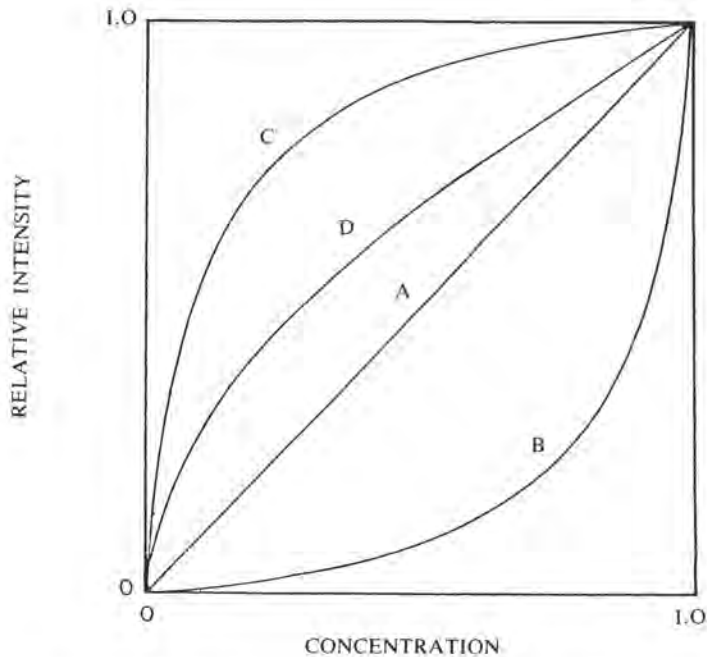
### 7. ใช้วิธี Mathematical Correction

ได้มีผู้พยายามที่จะพัฒนาวิธีการทางคณิตศาสตร์เพื่อนำมาใช้แก้ปัญหาเกี่ยวกับ matrix effects เป็นเวลานานมาแล้วนับสิบ ๆ ปี และปัจจุบันความสามารถของนักวิทยาศาสตร์สามารถคิดโปรแกรมในการ



เก็บข้อมูล พารามิเตอร์ต่าง ๆ เช่น absorption coefficient, fluorescence yield, สเปกตรัม ความเข้มของรังสีเอกซ์ ความเข้มข้น เป็นต้น จากข้อมูลเหล่านี้ สามารถนำไปใช้ทำนายความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นกับธาตุในสารตัวอย่างซึ่งมีองค์ประกอบต่าง ๆ กัน โดยการสร้างสูตรเพื่อหาความเข้มของรังสีเอกซ์ตามทฤษฎีขึ้น จากนั้นใช้สารมาตรฐานที่มีองค์ประกอบเหมือนกันนำไปปรับแก้ความเข้มที่หาได้ตามทฤษฎีให้มีสภาพเหมือน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ถูกต้องขึ้น

ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุในสารตัวอย่างซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นหรือสัดส่วนโดยน้ำหนักของธาตุนั้น และค่า mass absorption coefficients ของธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างต่อ primary radiation ในทำนองเดียวกัน ธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างก็จะดูดกลืนเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ด้วย และขึ้นอยู่กับค่า mass absorption coefficients ของธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง ผลกระทบต่าง ๆ เหล่านี้สามารถสรุปออกมาเป็นรูปที่ 9.35 เพื่อความสะดวก ความเข้มของรังสีเอกซ์ของธาตุที่วิเคราะห์แสดงเป็นความสัมพันธ์สัมพัทธ์ (relative intensity) ต่อ 100% ธาตุที่วิเคราะห์ แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับความเข้มข้น



รูปที่ 9.35 แสดงความสัมพันธ์ของความเข้มข้นสัมพัทธ์ของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์กับความเข้มข้นของธาตุที่วิเคราะห์

- A เป็นกราฟเส้นตรง
- B เป็นกราฟโค้งลงแสดงเมทริกซ์ดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี
- C เป็นกราฟโค้งขึ้น แสดงว่าธาตุที่ทำกรวิเคราะห์ดูดกลืน primary radiation ได้ดี
- D เป็นกราฟเส้นโค้งขึ้นแสดง secondary fluorescence effect

ในรูปที่ 9.35 A เป็น calibration curve ที่เป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นที่กว้างเมื่อธาตุต่าง ๆ ในสารตัวอย่างมีการดูดกลืน primary radiation จาก X-rays source แล้วได้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เป็นลักษณะเฉพาะของธาตุที่วิเคราะห์นั้นคงที่ตลอดช่วงของความเข้มข้น รูปร่างของ B เป็นเส้นโค้งลงแสดงว่าการดูดกลืนของเมทริกซ์ที่มีต่อ primary และ fluorescence radiation มีมากกว่าการดูดกลืนของธาตุที่วิเคราะห์ ส่วน C มีลักษณะเป็นเส้นโค้งขึ้น แสดงว่าเมทริกซ์มีการดูดกลืน primary และ fluorescence radiation นั้นน้อยกว่าการดูดกลืนของธาตุที่ทำการวิเคราะห์ ลักษณะอย่างนี้บางที่เรียกว่า negative absorption effect ซึ่งทำให้เกิด positive interference ถ้าไม่มีการแก้ไขให้ถูกต้องผลการวิเคราะห์นั้นจะแสดงผลออกมาสูงกว่าที่เป็นจริง

ทั้งกราฟ B และ C ในรูปที่ 9.35 สามารถอธิบายได้ด้วยสมการไฮเปอร์โบลาลสำหรับสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุ ดังสมการ

$$R = \frac{C}{1 + \alpha(I - C)} \quad \text{-----}(9.40)$$

เมื่อ R = ความเข้มสัมพัทธ์

C = ความเข้มข้น (mass fraction) ของธาตุที่วิเคราะห์

$\alpha$  = ค่าคงที่หาได้จากการคำนวณโดยใช้สารมาตรฐาน หรือทดลองด้วยสารมาตรฐาน หรือเรียกว่า influence coefficient หรือ interelement-effect coefficient

$\alpha = 0$  ใน curve A

$\alpha = +$  ใน curve B

$\alpha = -$  ใน curve C

สมการที่ 9.40 สามารถเขียนเสียใหม่เมื่อมีธาตุที่วิเคราะห์ 2 ชนิด จากการใช้ LaChance-Trail (J. Can. Spect. 11(1) 43(1966))

$$R_A = \frac{C_A}{1 + \alpha_{AB} C_B} \quad \text{-----}(9.41)$$

เมื่อ  $R_A$  = ความเข้มสัมพัทธ์ของ A

$C_A$  และ  $C_B$  = ความเข้มข้นของ A และ B ในสารตัวอย่าง

$\alpha_{AB}$  = influence coefficient จากเมทริกซ์ A และ B

การหาค่า  $\alpha_{AB}$  จากการทดลองนั้นจำเป็นต้องมีสารมาตรฐาน ซึ่งประกอบด้วยธาตุ A และ B ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันในช่วงกว้าง ค่า  $\alpha_{AB}$  จะหาได้จากสมการ

$$\alpha_{AB} = \frac{(C_A/R_A - 1)}{C_B} \quad \text{-----}(9.42)$$

จากการใช้สารมาตรฐาน  $R_A$  สามารถหาได้

$C_A$  และ  $C_B$  ทราบแน่นอน

$\alpha_{AB}$  สามารถคำนวณได้

ในทางปฏิบัติค่า  $\alpha_{AB}$  จะหาได้ดีที่สุดโดยเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $[C_A/R_A - 1]$  กับ  $C_B$  ความชัน (slope) ของเส้นตรงคือค่า  $\alpha_{AB}$

ผลกระทบระหว่างธาตุต่าง ๆ ในตัวอย่างนั้นยังพบว่ามีอีก เช่น curve D เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจากเมทริกซ์จะช่วยเพิ่ม (enhancement) ความเข้มของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของธาตุที่วิเคราะห์ให้สูงขึ้น ส่วน curve D ผลที่ได้รับไม่รุนแรงเท่ากับ curve C จึงเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า secondary fluorescence effect

จากสมการข้างบนนี้สามารถขยายออกไปเพื่อนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีหลาย ๆ ธาตุได้ ดังสมการ

$$R_i = \frac{C_i}{1 + \sum \alpha_{ij} C_j} \quad \text{-----}(9.43)$$

เมื่อ  $i$  และ  $j$  = ธาตุที่วิเคราะห์และธาตุที่เป็นเมทริกซ์ตามลำดับ

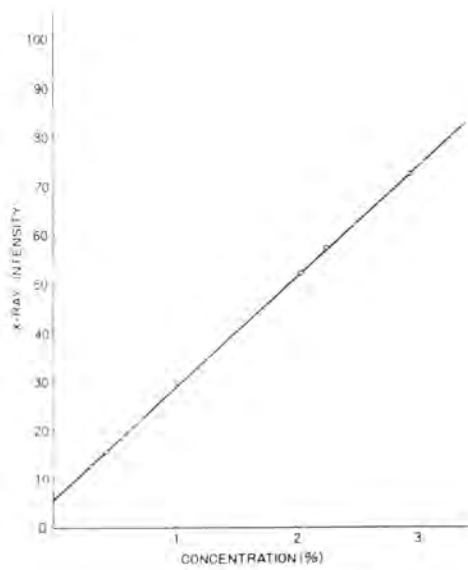
ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่สารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด คือ A, B และ C เราสามารถเขียนสมการได้ 3 สมการ คือ

$$R_A = \frac{C_A}{1 + \alpha_{AB} C_B + \alpha_{AC} C_C} \quad \text{-----}(9.44)$$

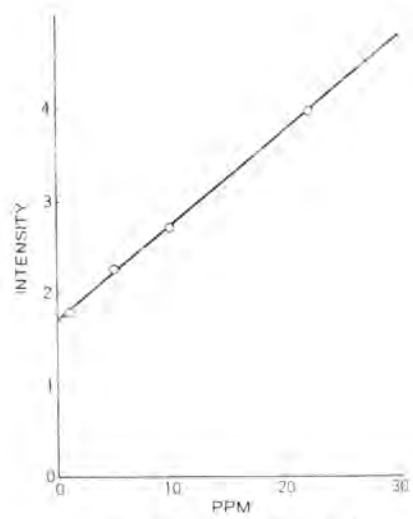
$$R_B = \frac{C_B}{1 + \alpha_{BA} C_A + \alpha_{BC} C_C} \quad \text{-----}(9.45)$$

$$R_C = \frac{C_C}{1 + \alpha_{CA} C_A + \alpha_{CB} C_B} \quad \text{-----}(9.46)$$

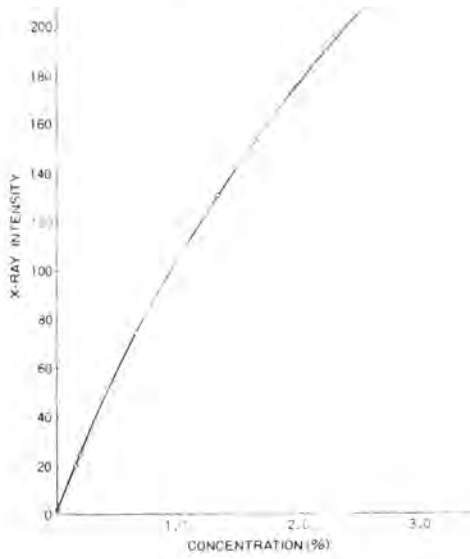
ดังนั้น ในการหาปริมาณของแต่ละธาตุจึงจำเป็นต้องหาค่าคงที่ของ coefficient ทั้ง 6 ตัวนั้นให้ได้ ในการทดลอง เราใช้ regression method สำหรับหาค่า coefficients โดยจะต้องมีสารมาตรฐานหลาย ๆ ชนิดที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เมื่อหาค่า coefficients ได้แล้วก็จะหาความเข้มข้นได้ โดยใช้คอมพิวเตอร์ จะทำให้ง่ายและสะดวกขึ้นในการคำนวณ ต่อไปนี้เป็น calibration curve ที่ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRFs โดยใช้ wavelength dispersion system และแสดงให้เห็นถึงเมทริกซ์มีผลต่อการวิเคราะห์



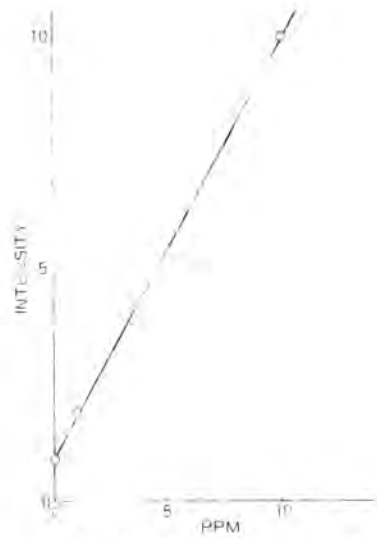
S in Petroleum with Liquid method



Mg in Medicine with Powder Method

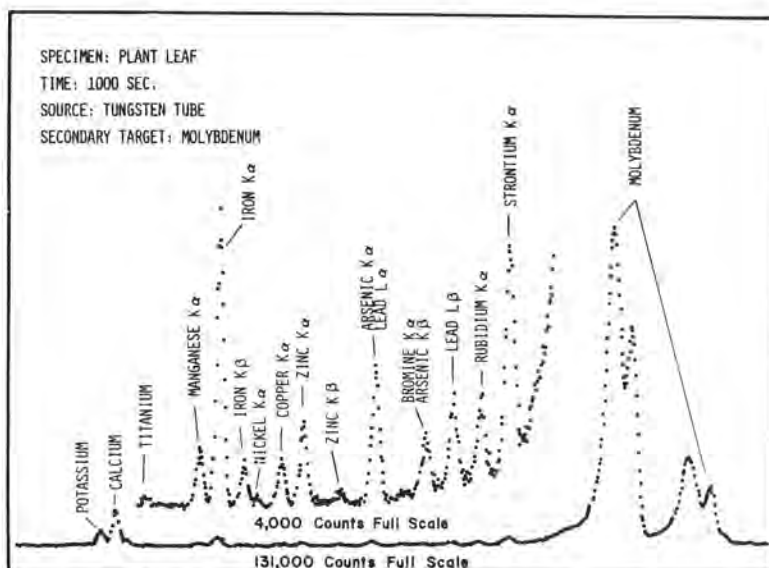
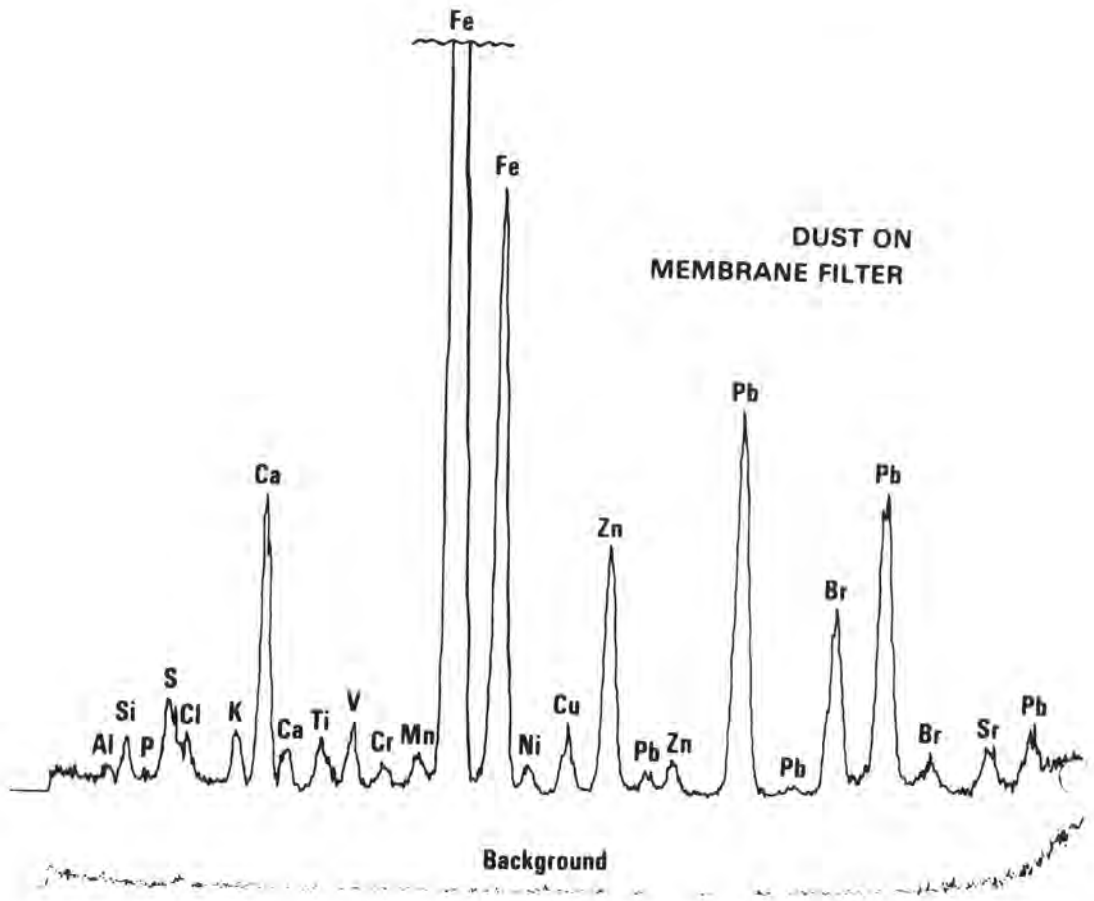


Ca in Oil with Liquid Method



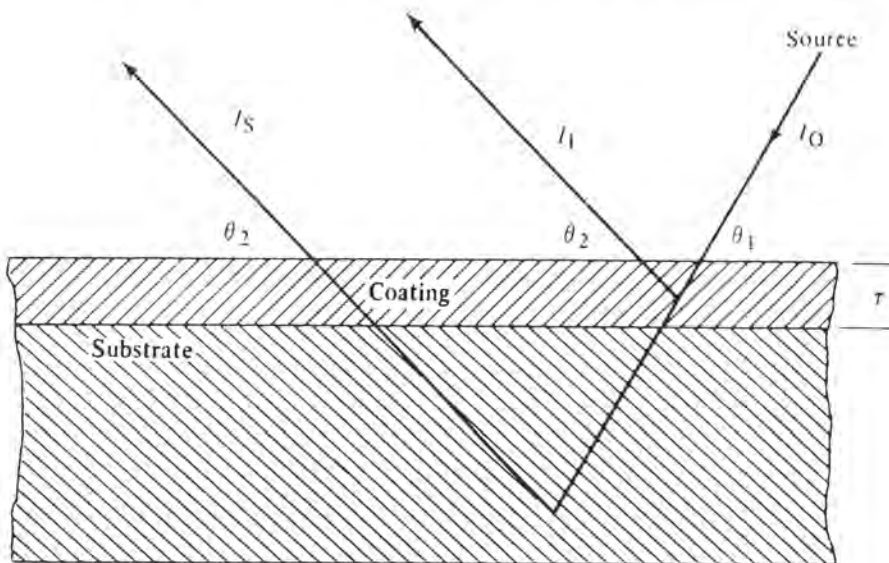
I in Medicine with Powder Method

ตัวอย่างแสดงการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย XRFS ชนิด energy dispersion system



## 9.26 การใช้เทคนิค XRFS ศึกษาหาความหนาของโลหะที่เคลือบหรือชุบ (Coating and Film-Thickness)

ในการใช้เทคนิค XRFS เพื่อหาความหนาของโลหะที่เคลือบหรือชุบบนวัสดุบางชนิดนั้น สามารถจะคำนวณหาได้โดยใช้วิธีวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เฉพาะจากวัตถุนั้น (substrate) เมื่อมีการชุบหรือเคลือบโลหะแล้ว ( $I_s$ ) และวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เฉพาะของสารที่เคลือบหรือชุบ ( $I_f$ ) ดังรูปที่ 9.36 ข้อมูลที่ได้ก็นำไปอ่านจากกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับความหนาที่ทราบจากสารมาตรฐานก็จะหาความหนาได้ วิธีนี้ทำได้ง่าย รวดเร็ว ไม่มีการทำลายตัวอย่างด้วย ดังแสดงในรูปที่ 9.36



รูปที่ 9.36 แสดงการหาความหนาของวัตถุที่ชุบหรือเคลือบ

ประโยชน์อย่างหนึ่งที่ได้นำเทคนิคนี้ไปใช้ควบคุมความหนาของการชุบเหล็กด้วยดีบุกโดยวิธีวัดความเข้มของ  $Fe K\alpha$  ที่ลดลง เมื่อเหล็กถูกชุบด้วยดีบุก และวัดความเข้มของ  $Fe K\alpha$  เมื่อไม่มีการชุบด้วยดีบุกจากสมการ

$$\frac{I_s}{I_s(\tau = 0)} = e^{-(\mu_1 \text{ cosec } \theta_1 + \mu_2 \text{ cosec } \theta_2) \tau} \quad \text{-----(9.47)}$$

- เมื่อ  $I_s(\tau = 0)$  = ความเข้มเมื่อความหนาของการชุบ-เคลือบเป็นศูนย์  
 $\mu_1$  = linear absorption coefficient ( $\text{cm}^{-1}$ ) ของส่วนที่เคลือบต่อ primary radiation  
 $\mu_2$  = linear absorption coefficient ของส่วนที่เคลือบต่อ secondary radiation  
 $\tau$  = ความหนาของการเคลือบ เป็น cm

ตัวอย่าง จงคำนวณความหนา ( $\tau$ ) เป็นไมโครเมตรของการชุบตีบุก ( $\rho = 7.3 \text{ g/cm}^3$ ) บนตัวอย่างเหล็กอย่างสม่ำเสมอ โดยกำหนดให้  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1.54 \text{ \AA}$ ) เป็นแหล่งให้เอกซ์เรย์  $\text{Fe K}\alpha$  ( $1.93 \text{ \AA}$ ) เป็น secondary radiation  $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$  และ  $I_s/I_{s(\tau=0)} = 0.50$

วิธีคำนวณ ค่าของ  $\tau$  จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับค่า mass absorption coefficient ( $\mu_m$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\mu/\rho$  เมื่อ  $\rho$  เป็นความหนาแน่นของวัตถุนั้น จากข้อมูล

$$\mu_m \text{ ของตีบุก} = 247 \text{ ที่ } 1.54 \text{ \AA}$$

$$\mu_m \text{ ของตีบุก} = 470 \text{ ที่ } 1.93 \text{ \AA}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_1 = \mu_{(m, 1.54 \text{ \AA})} \cdot \rho &= 247 \times 7.3 \\ &= 1803 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_2 = \mu_{(m, 1.93 \text{ \AA})} \cdot \rho &= 470 \times 7.3 \\ &= 3431 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{cosec } 45^\circ = 2^{1/2} = 1.41$$

จากสมการ 9.47

$$\frac{I_s}{I_{s(\tau=0)}} = e^{-(\mu_1 \text{ cosec } \theta_1 + \mu_2 \text{ cosec } \theta_2) \tau}$$

$$0.50 = e^{-[(1803 \times 1.41) + (3431 \times 1.41)] \tau}$$

$$= e^{-7379 \tau}$$

$$0.50 = e^{-7400 \tau}$$

$$-7400 \tau = -0.69$$

$$\tau = 9.32 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 0.93 \text{ } \mu\text{m}$$

มีจุดที่สำคัญเกี่ยวกับการใช้พารามิเตอร์ซึ่งมีค่าเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 2–10% หรือมากกว่าในการแก้ปัญหา ทำให้ค่าที่คำนวณได้ต้องเกี่ยวพันกันด้วย

ช่วงความหนาที่วิธีนี้จะสามารถใช้คำนวณหาได้โดยเฉลี่ย ค่า  $\mu_1$  และ  $\mu_2$  ถ้าค่า  $\mu$  มาก แต่ช่วงของความหนาแคบจะสามารถวัดได้ เช่น ในกรณีการหาความหนาของตีบุกที่ชุบบนเหล็กปกติจะอยู่ในช่วง 0.1–2.5  $\mu\text{m}$

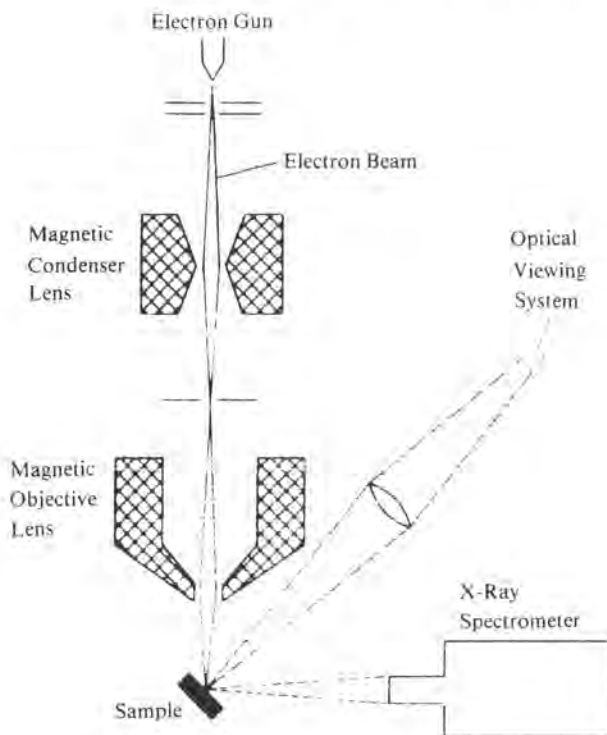
## 9.28 Electron Probe Microanalysis

ในตอนต้น ๆ ปี ค.ศ. 1940 Hillier ของบริษัท RCA ได้ความคิดที่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่โฟกัสลงไปยังตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ของสารตัวอย่างน่าจะทำได้ ดังนั้น หลังจากนั้นอีกหลายปีจึงได้มี Castaing จากมหาวิทยาลัยปารีส ได้ออกแบบเครื่องเอกซ์เรย์สเปกโทรมิเตอร์ โดยใช้ electron probe ขึ้น ทำให้การวิเคราะห์สารปริมาณน้อย ๆ และเป็นแบบ non-destructive สามารถทำได้ดียิ่งขึ้น

การวิเคราะห์สารระดับไมโครโดยใช้ electron-probe เรียกว่า EPMA (electron-probe microanalysis) นี้ใช้ลำอิเล็กตรอนขนาดพลังงาน 10–50 keV โดยโฟกัสให้ตกลงไปที่ตำแหน่งที่จะวิเคราะห์ ห่วงศ์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ธาตุเหล่านั้นจะถูกกระตุ้นให้ได้รังสีเอกซ์เกิดขึ้น ปริมาตรจริงของสารตัวอย่างที่ถูกวิเคราะห์นั้นขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายอย่าง เช่น ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอน พลังงานของลำอิเล็กตรอน การแพร่ของลำอิเล็กตรอนเข้าไปในสารตัวอย่าง ความลึกและการกระเจิงของ primary และ secondary X-rays

จนกระทั่งปี ค.ศ. 1960 จึงได้มีบริษัทผลิตเครื่อง EPMA ขึ้นมาใช้ ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญ 4 ส่วนด้วยกัน คือ

1. electron optical system ซึ่งผลิตลำอิเล็กตรอนที่มีความเสถียรขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1  $\mu\text{m}$  หรือเล็กกว่า
2. optical viewing system เพื่อใช้สำหรับส่องดูบริเวณเล็ก ๆ ที่ทำการศึกษา
3. ที่ใส่สารตัวอย่างเพื่อให้ลำอิเล็กตรอนชนได้พอดี
4. เครื่องที่ใช้วัดรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น คือ X-ray spectrometer ดังแสดงในรูปที่ 9.37



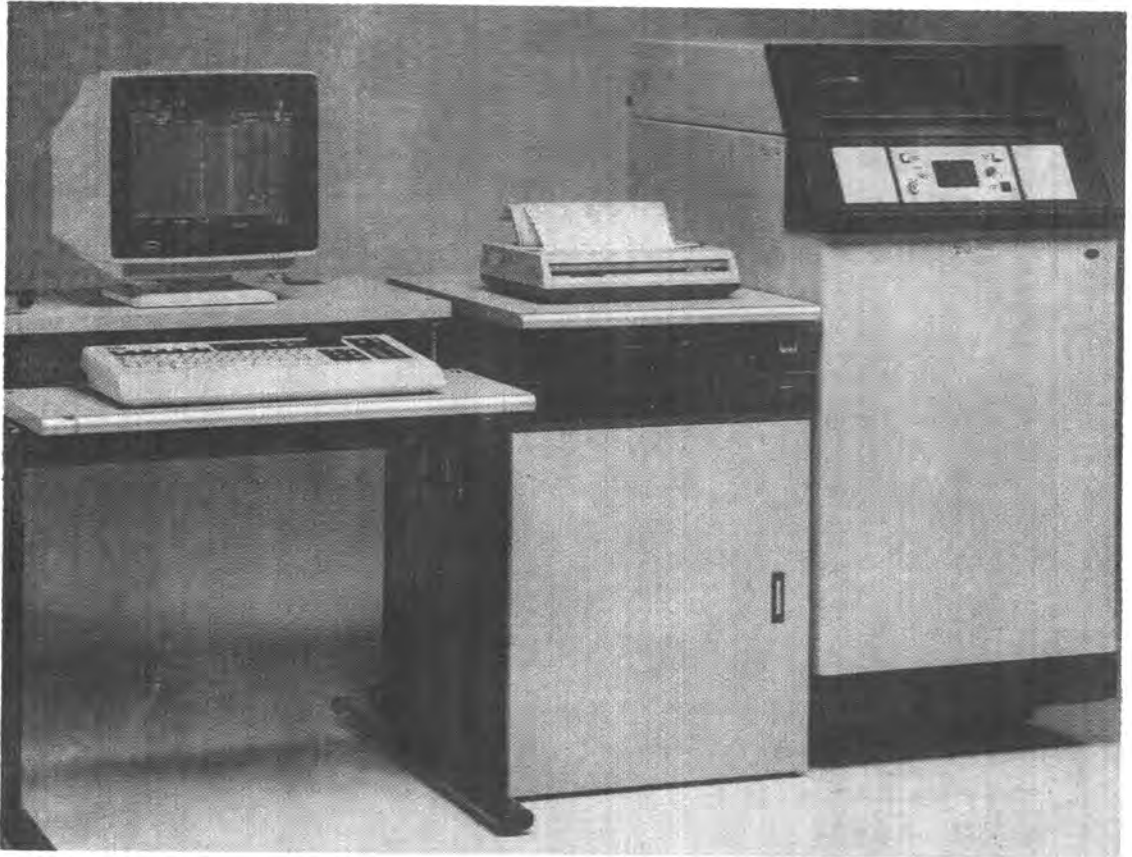
รูปที่ 9.37 (แสดงแผนภาพของเครื่อง electron-probe microanalysis (EPMA))



การหองค์ประกอบของธาตุนั้นสามารถทำได้โดยใช้วิธีวิเคราะห์ทาง energy dispersive system เทคนิคนี้สามารถใช้วิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ได้ โดยมีสภาพไวอยู่ในช่วง 0.01–0.1% โดยน้ำหนัก และมีค่า relative accuracy 1–5% ซึ่งขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ต่าง ๆ อีกหลายอย่าง ขีดความสามารถของการวัดจะอยู่ในช่วง  $10^{-12} - 10^{-16}$  กรัม

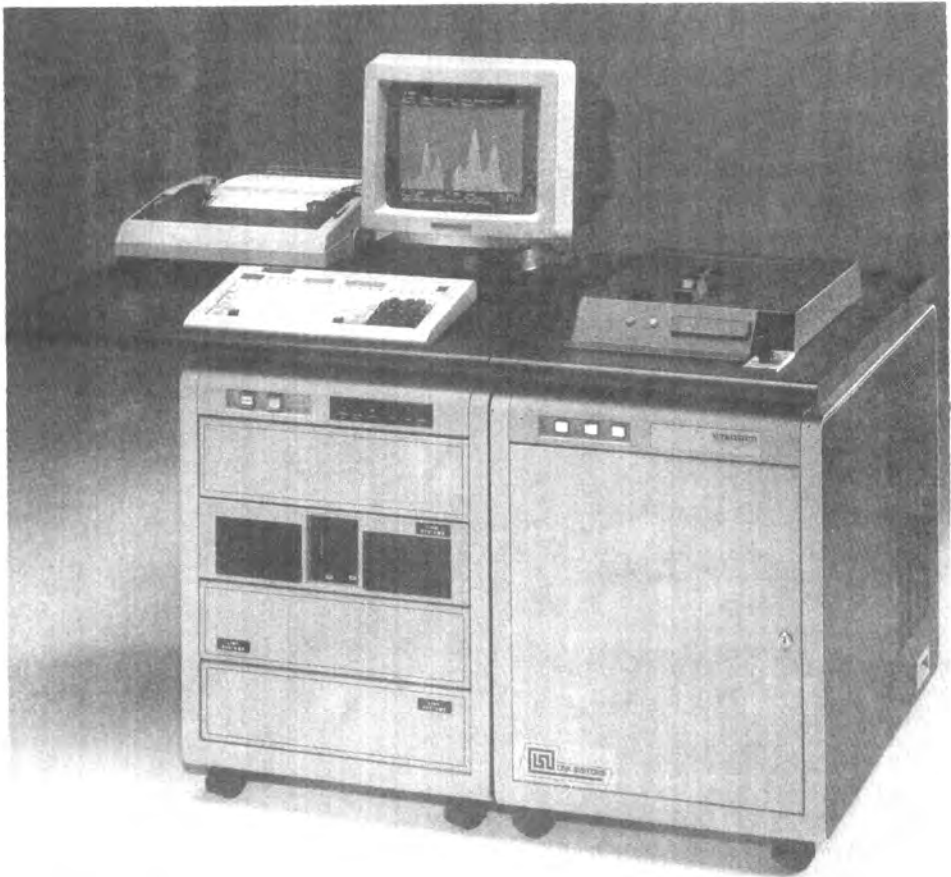
ต่อไปนี้เป็นลักษณะของเครื่อง X-ray fluorescence spectrometer ที่ผลิตจำหน่ายและใช้กันทั่วไป ในงานวิเคราะห์ ทั้งงานประจำและงานวิจัย

เครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometer ผลิตโดยบริษัท KeveX Instruments

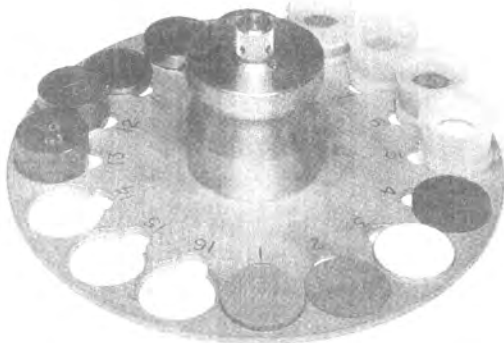


เครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDXRF) เป็นเครื่องที่ใช้วิเคราะห์ธาตุ เหมาะสำหรับห้องปฏิบัติการของวัสดุในอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้รวดเร็ว ใช้ตัวอย่างไม่มาก และไม่ถูกทำลาย X-ray source เป็น 60 kV X-ray tube มี software package สำหรับ KeveX Delta XRF Analyst Spectrometer ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่ซับซ้อนโดยอัตโนมัติ

เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometers ชนิด energy dispersive ผลิตโดยบริษัท Link Analytical



เครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers model XR 200/300 EDXRF โดยใช้ Si (Li) detector เป็นเครื่องที่ใช้วิเคราะห์ธาตุได้รวดเร็วทั้ง qualitative และ quantitative analysis โดยควบคุมการทำงานและประมวลผลการวิเคราะห์ด้วยคอมพิวเตอร์ high speed CPU 128K Byte Ram และสามารถขยายได้ถึง 512 K Bytes

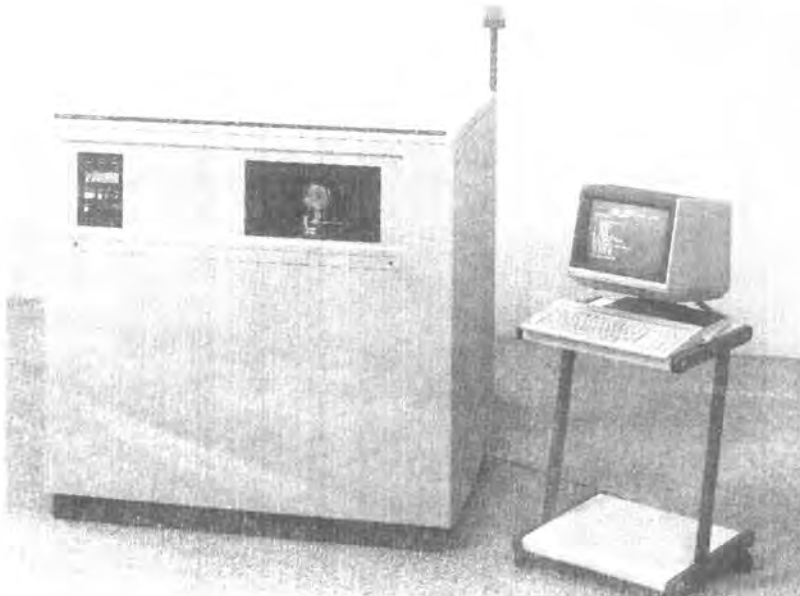


แสดงลักษณะของ sample tray ซึ่งสามารถใส่ตัวอย่างได้ 16 ตัวอย่าง เพื่อความสะดวกรวดเร็วของการวิเคราะห์

## เครื่อง X-Ray Spectrometers ผลิตโดยบริษัทฟิลิปส์

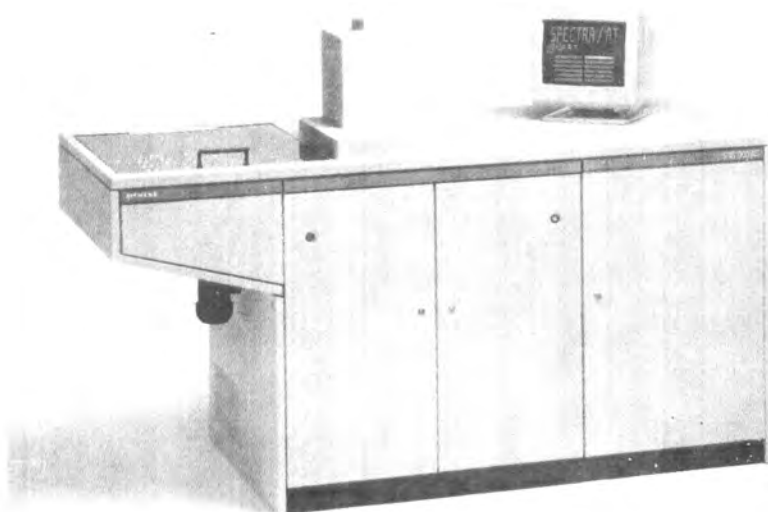


เครื่อง Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer, model PV 9550. ใช้ excitation source เป็น X-rays หรือ electron beam detector เป็น Si (Li) และใช้วิเคราะห์สารต่าง ๆ แบบ non-destructive ได้ดี โดยควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์

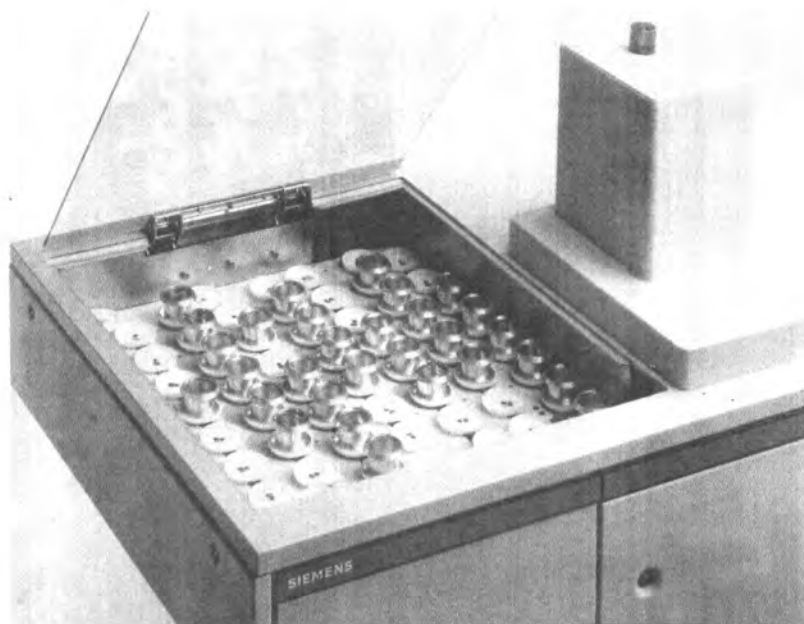


เครื่อง Simultaneous X-Ray Spectrometer, model PW 1660 เป็นเครื่องที่ออกแบบใหม่เพื่อความประหยัด กะทัดรัด และใช้กับ X-ray tube ที่ผลิตขึ้นใหม่ เหมาะที่จะใช้กับอุตสาหกรรม

## เครื่อง X-ray spectrometer ผลิตโดยบริษัท SIEMENS



ใช้งานวิเคราะห์ได้ทั้งปริมาณและคุณภาพวิเคราะห์ ตั้งแต่ธาตุโบรอนถึงธาตุยูเรเนียม ในระดับ ppm ถึงความเข้มข้น 100%



ลักษณะของ Sample Changer ของ X-ray spectrometer สามารถใส่สารตัวอย่างได้ 72 ตัวอย่าง การเปลี่ยนสารตัวอย่างเป็นแบบอัตโนมัติ



### บรรณานุกรม

1. Rolf Woldseth, "X-ray Energy Spectrometry" 1<sup>st</sup> Edition, Kevex Corporation, Burlingame, California, 1973.
2. R. Jenkins, J.L. de Vries, "Practical X-ray Spectrometry" Macmillan and Co., Ltd., 1970.
3. Shimadzu Corporation, "Introduction XRF & XRD, X-ray Analysis.
4. G.H. Morrison, "Trace Analysis" Interscience Publishers, John Wiley and Sons, 1967.
5. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3<sup>rd</sup> Edition, Saunders College Publishing, 1985.
6. G.D. Christian and J.E.O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2<sup>nd</sup> Edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986
7. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis" Mc Graw-Hill Book Co., N.Y., 1987.
8. H.H. Willard, L.L. Merritt and J. Dean, "Instrumental Methods of Analysis" 6<sup>th</sup> Edition. D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y. 1981.
9. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis" 3<sup>rd</sup> Edition Mc Graw-Hill Book Co., N.Y.

TABLE I. PRINCIPAL EMISSION LINES OF X-RAY SPECTRA (EMISSION WAVELENGTHS IN Å UNITS)

K Series											K Series														
Line	$n^*$	$n_1$	$n_2$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$p_6$	$p_7$	$R$ Absorption Edge	Line	$n^*$	$n_1$	$n_2$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$p_6$	$p_7$	$R$ Absorption Edge		
Transition $K \rightarrow$		$L_{III}$	$L_{II}$	$M_{III}$	$M_{II}$	$N_{III}, N_{II}$	$N_{IV}, N_V$	$M_{IV}, M_V$	$O_{II}, O_{III}$			Transition $K \rightarrow$		$L_{III}$	$L_{II}$	$M_{III}$	$M_{II}$	$N_{III}, N_{II}$	$N_{IV}, N_V$	$M_{IV}, M_V$	$O_{II}, O_{III}$				
Approximate Intensity (Rel. K $\alpha$ )	100	100	100	10			2	<1	<1	<1		Approximate Intensity (Rel. K $\alpha$ )	100	100	100	10			2	<1	<1	<1			
Li 3	240.										226.951	Rh 45	0.014	0.613	0.617	0.546	0.546	0.535						0.534	
Be 4	115.											Rd 46	0.587	0.587	0.590	0.521	0.521	0.510							0.509
B 5	67.											Ag 47	0.561	0.559	0.564	0.497	0.498	0.487							0.486
C 6	44.										43.767	Cd 48	0.536	0.535	0.530	0.475	0.476	0.465							0.464
N 7	31.603										31.052	In 49	0.514	0.512	0.517	0.455	0.455	0.445							0.444
O 8	25.707										23.367	Sn 50	0.492	0.491	0.495	0.435	0.436	0.426							0.425
F 9	18.307											Sb 51	0.472	0.470	0.475	0.417	0.418	0.408							0.407
Ne 11	11.909			11.617								Te 52	0.453	0.451	0.456	0.400	0.401	0.391							0.390
Mg 12	9.889			9.558							9.512	I 53	0.435	0.433	0.438	0.384	0.385	0.376							0.374
Al 13	8.339	8.338	8.341	7.981							7.951	X 54	0.418	0.416	0.421	0.369		0.360							0.359
Si 14	7.128	7.125	7.127	6.769							6.744	Ce 55	0.402	0.401	0.405	0.355	0.355	0.346							0.345
P 15	6.135			5.804							5.787	Ba 56	0.387	0.385	0.390	0.341	0.342	0.333							0.332
S 16	5.375	5.372	5.375	5.023							5.018	La 57	0.373	0.371	0.376	0.328	0.329	0.320							0.319
Cl 17	4.759	4.756	4.751	4.403							4.397	Ce 58	0.359	0.357	0.362	0.316	0.317	0.309							0.307
A 18	4.192	4.191	4.194								3.871	Pr 59	0.346	0.344	0.349	0.305	0.305	0.297							0.298
K 19	3.744	3.742	3.745	3.454					3.442		3.437	Nd 60	0.334	0.332	0.337	0.294	0.294	0.287							0.285
Ca 20	3.360	3.359	3.362	3.089					3.074		3.070	II 61	0.322	0.321	0.325	0.283									
Sc 21	3.032	3.031	3.034	2.780					2.764		2.758	Sm 62	0.311	0.309	0.314	0.274	0.274	0.267							0.266
Ti 22	2.750	2.749	2.753	2.514					2.498		2.497	Eu 63	0.301	0.299	0.304	0.264	0.265	0.258							0.256
V 23	2.505	2.503	2.507	2.285					2.270		2.269	Cd 64	0.291	0.289	0.294	0.255	0.256	0.249							0.246
Cr 24	2.291	2.290	2.294	2.085					2.071		2.070	Th 65	0.281	0.279	0.284	0.246	0.246	0.239							0.238
Mn 25	2.103	2.102	2.105	1.910					1.897		1.897	Dy 66	0.272	0.270	0.275	0.237	0.237	0.231							0.230
Fe 26	1.937	1.936	1.940	1.757					1.745		1.744	Ho 67	0.265	0.263	0.266										0.263
Co 27	1.771	1.769	1.773	1.621					1.609		1.608	Er 68	0.255	0.253	0.258	0.222	0.223	0.217							0.215
Ni 28	1.659	1.658	1.661	1.500		1.489			1.489		1.488	Tu 69	0.246	0.244	0.250	0.215	0.216								0.209
Cu 29	1.542	1.540	1.544	1.392	1.381				1.382		1.381	Yb 70	0.238	0.236	0.241	0.208	0.209	0.203							0.202
Zn 30	1.437	1.435	1.439	1.296					1.285		1.281	Lu 71	0.231	0.229	0.234	0.202	0.203	0.197							0.195
Ga 31	1.341	1.340	1.344	1.207	1.208	1.196			1.197		1.195	Hf 72	0.224	0.222	0.227	0.195	0.196	0.190							0.189
Ge 32	1.256	1.255	1.258	1.129	1.129	1.117			1.119		1.116	Ta 73	0.217	0.215	0.220	0.190	0.191	0.185							0.184
As 33	1.177	1.175	1.179	1.057	1.058	1.045			1.049		1.045	W 74	0.211	0.209	0.213	0.184	0.185	0.179							0.178
Se 34	1.105	1.105	1.109	0.992	0.993	0.980			0.984		0.980	Re 75	0.204	0.202	0.207	0.179	0.179	0.174							0.173
Br 35	1.041	1.040	1.044	0.933	0.933	0.921			0.925		0.920	Ce 76	0.198	0.196	0.201	0.173	0.174	0.169							0.168
Kr 36	0.981	0.980	0.984	0.879	0.879	0.866	0.866		0.871		0.866	Ir 77	0.193	0.191	0.196	0.168	0.169	0.164	0.163		0.167	0.163		0.163	
Rb 37	0.927	0.926	0.930	0.829	0.830	0.817			0.816		0.816	Pt 78	0.187	0.185	0.190	0.163	0.164	0.159	0.159	0.162	0.156			0.158	
Sr 38	0.877	0.875	0.880	0.783	0.784	0.771			0.770		0.770	Au 79	0.182	0.180	0.185	0.159	0.160	0.155	0.154	0.158	0.153			0.153	
Y 39	0.831	0.829	0.833	0.740	0.741	0.728	0.727		0.727		0.727	Hg 80													0.149
Zr 40	0.788	0.786	0.791	0.701	0.702	0.690			0.688		0.688	Tl 81	0.175	0.170	0.175	0.150	0.151								0.146
Db 41	0.748	0.747	0.751	0.665	0.666	0.654			0.653		0.653	Pb 82	0.167	0.165	0.170	0.146		0.147	0.141		0.145	0.141		0.141	
Hf 42	0.710	0.708	0.713	0.632	0.633	0.621	0.620		0.620		0.620	Bi 83	0.162	0.161	0.165	0.143	0.143	0.138							0.137
Ta 43	0.674	0.673	0.676	0.600								Th 90	0.135	0.133	0.138	0.117	0.118	0.114			0.116	0.113			0.113
Ra 44	0.644	0.643	0.647	0.572	0.573	0.562					0.560	U 92	0.128	0.126	0.131	0.111	0.112	0.108							0.107



TABLE II. PRINCIPAL EMISSION LINES OF X-RAY SPECTRA (EMISSION WAVELENGTHS IN Å UNITS)

Line	L Series																L Absorption Edges							
	La	Lb	Lc	Ld	Le	Lf	Lg	Lh	Li	Lj	Lk	Ll	Lm	Ln	Lo	Lp	Lq	Lr	La	Lb	Lc			
Cl 17																			67.84	67.25				
A 18																			56.212	56.813				
K 19																			67.855	67.325	42.184			
Ca 20	36.293			36.022															61.042	40.542	35.200	35.561		
Sc 21	31.293			31.072															35.675	35.200				
Ti 22	27.645			27.074															31.423	30.943	27.29			
V 23	24.309			23.898															27.886	27.275				
Cr 24	21.713			21.323															24.840	24.339	16.7	17.9		
Mn 25	19.609			19.158															22.315	21.864				
Fe 26	17.602			17.290															20.201	19.73				
Co 27	16.000			15.698															18.358	17.86				
Ni 28	14.595			14.308															16.663	16.304				
Cu 29	13.357			13.079															15.297	14.940	13.010	13.299		
Zn 30	12.252			12.039															14.081	13.719	11.861	12.150		
Ga 31	11.313			11.065															12.976	12.620				
Ge 32	10.456			10.194															11.944	11.608				
As 33	9.711			9.414															11.069	10.732	9.126	9.367		
Se 34	8.990			8.735															10.293	9.959	8.417	8.645		
Br 35	8.375			8.136															9.583	9.253				
Kr 36																								
Rb 37	7.318	7.325	7.075		6.788	6.821			6.984						6.045		6.754		8.363	8.042	5.997	6.743		
Sr 38	6.863	6.870	6.623		6.367	6.403			6.519						5.644		6.297		7.836	7.517	5.582	6.172		
Y 39	6.449	6.456	6.211		5.983	6.018			6.094						5.283		5.875		7.356	7.040	5.235	5.756		
Zr 40	6.070	6.077	5.836	5.586	5.632	5.668			5.710						5.384	4.953	5.497		6.918	6.606	4.867	5.378		
Nb 41	5.725	5.732	5.492	5.238	5.310	5.346			5.361						5.036	4.654	5.151		6.517	6.210	4.581	5.223		
Mo 42	5.406	5.414	5.176	4.923	5.013	5.048			5.048						4.726	4.380	4.837		6.150	5.847	4.299	4.913		
Tc 43																								
Ru 44	4.846	4.854	4.620	4.372	4.487	4.523			4.487						4.182	3.897	4.288		5.503	5.204	4.179	4.369		
Rh 45	4.597	4.605	4.374	4.130	4.253	4.289			4.243						3.944	3.685	4.045		5.217	4.922	3.626	3.942		
Pd 46	4.368	4.376	4.146	3.909	4.034	4.071			4.016						3.792	3.799			4.952	4.660	3.428	3.724		
Ag 47	4.154	4.162	3.935	3.703	3.834	3.870			3.808						3.523	3.507			4.707	4.418	3.254	3.514		
Cd 48	3.956	3.965	3.739	3.514	3.644	3.681			3.614						3.336	3.337			4.480	4.193	3.084	3.326		
In 49	3.752	3.781	3.555	3.339	3.470	3.507			3.436						3.162	2.980	2.926	3.249		4.269	3.983	2.926	3.147	
Sn 50	3.600	3.609	3.385	3.175	3.308	3.344			3.270	3.155	3.115	3.121			3.001	2.835	2.778	3.085		4.071	3.789	2.778	2.982	
Sb 51	3.439	3.448	3.226	3.023	3.152	3.190			3.115	3.005	2.973	2.979			2.852	2.695	2.639	2.932		3.888	3.607	2.639	2.830	
Te 52	3.290	3.299	3.077	2.882	3.009	3.046			2.971	2.863	2.839	2.847			2.712	2.567	2.511	2.790		3.716	3.438	2.510	2.687	
I 53	3.148	3.157	2.937	2.751	2.874	2.912			2.837	2.730	2.713	2.720			2.582	2.447	2.391	2.657		3.557	3.280	2.389	2.553	
X 54																								
Ce 55	2.892	2.902	2.683	2.511	2.628	2.666			2.593	2.485	2.478	2.483			2.348	2.237	2.233	2.174	2.417		3.267	2.994	2.167	2.314
Ba 56	2.776	2.785	2.567	2.404	2.516	2.555			2.482	2.382	2.376	2.387			2.242	2.138	2.134	2.075	2.309		2.222	2.135	2.068	2.204
La 57	2.665	2.674	2.458	2.303	2.410	2.449			2.379	2.275	2.282	2.290			2.141	2.046	2.041	1.983	2.205		2.006	2.740	1.973	2.103
Ce 58	2.561	2.570	2.356	2.208	2.311	2.349			2.282	2.180	2.188	2.195			2.048	1.960	1.955	1.899	2.110		2.023	2.892	2.620	1.890
Pr 59	2.463	2.473	2.259	2.119	2.216	2.255			2.190	2.091	2.100	2.107			1.961	1.875	1.874	1.819	2.030		1.956	2.784	2.512	1.811
Nd 60	2.370	2.382	2.166	2.035	2.136	2.166			2.103	2.009	2.016	2.023			1.878	1.801	1.797	1.745	1.935	1.855		2.675	2.409	1.735
Bi 61	2.283		2.081																					
Sm 62	2.199	2.210	1.998	1.882	1.965	2.000	1.779	1.946	1.856	1.862	1.870				1.726	1.659	1.655	1.606						
Eu 63	2.120	2.131	1.920	1.812	1.897	1.926			1.875	1.788	1.792	1.800			1.657	1.597	1.591	1.544	1.708		1.632	2.395	1.536	
Gd 64	2.046	2.057	1.847	1.746	1.835	1.853			1.807	1.723		1.731			1.592	1.534	1.529	1.485						
Tb 65	1.976	1.986	1.777	1.682	1.747	1.785	1.577	1.742	1.659		1.667				1.530	1.477	1.471	1.427						
Dy 66	1.909	1.920	1.710	1.623	1.681	1.720			1.681	1.599					1.473	1.423	1.417	1.374	1.518		2.158	1.896	1.365	
Ho 67	1.845	1.856	1.647	1.567	1.619	1.658			1.622						1.417	1.371	1.364	1.323	1.462		2.086	1.826	1.318	
Er 68	1.785	1.796	1.587	1.514	1.561	1.601			1.567	1.494	1.485	1.494			1.364	1.321	1.315	1.276	1.406		2.019	1.757	1.269	
Ta 69	1.726	1.738	1.530	1.463	1.505	1.544			1.515						1.316	1.274	1.268	1.235						
Yb 70	1.672	1.682	1.474	1.416	1.452	1.491	1.387	1.466	1.395	1.384	1.392				1.268	1.226	1.222	1.185	1.307	1.243	1.250	1.194	1.181	
Lu 71	1.619	1.630	1.426	1.370	1.402	1.441	1.343	1.419	1.350	1.336	1.343	1.372			1.222	1.185	1.179	1.143	1.260	1.198	1.204	1.836	1.478	
Hf 72	1.569	1.580	1.374	1.327	1.353	1.392	1.298	1.374	1.306	1.291	1.299	1.328	1.437	1.179	1.144	1.138	1.103	1.215	1.155	1.161	1.782	1.523	1.663	
Ta 73	1.523	1.533	1.327	1.285	1.307	1.346	1.256	1.331	1.264	1.247	1.254	1.287			1.138	1.105	1.099	1.065	1.173	1.114	1.120	1.728	1.471	
W 74	1.476	1.487	1.282	1.245	1.263	1.302	1.215	1.290	1.224	1.204	1.212	1.247	1.339	1.098	1.068	1.062	1.028	1.132	1.074	1.081	1.678	1.421	1.024	
Re 75	1.433	1.444	1.238	1.206	1.220	1.260	1.177	1.252	1.186	1.165	1.172	1.208	1.293	1.061	1.032	1.026	993	1.094	1.037	1.044	1.630	1.374	990	
Os 76	1.391	1.402	1.197	1.169	1.179	1.218	1.140	1.213	1.149	1.126	1.133	1.171			1.025	998	992	959	1.057	1.001	1.005	1.585	1.128	
Ir 77	1.352	1.363	1.158	1.135	1.141	1.179	1.106	1.179	1.115	1.090	1.097	1.137			991	966	959	928	1.022	967	974	1.541	1.285	
Pt 78	1.313	1.325	1.120	1.102	1.104	1.142	1.072	1.143	1.082	1.054	1.062				1.166	958	934	928	897	988	934	1.491	1.243	
Au 79	1.277	1.288	1.083	1.070	1.068	1.106	1.040	1.111	1.050	1.021	1.028	1.072	1.128	927	905	898	867	956	903	910	1.460	1.202		
Hg 80	1.242	1.253	1.049	1.040	1.034	1.072	1.010	1.080	1.019	986	996	1.041	1.090	897	876	869	839	925	873	880	1.422	1.164	836	
Tl 81	1.207	1.218	1.015	1.010	1.001	1.039	981	1.050	990	957	964	1.012	1.056	868	848	842	812	895	845	852	1.385	1.137		
Pb 82	1.175	1.186	982	983	969	1.007	953	1.021	962	927	934	984	1.022	840	822	815	787	871	824	1.350	1.092			

Z Element	K-SERIES						L-SERIES										M-SERIES					Z Element			
	K (ab)	K β <sub>1</sub>	K β <sub>2</sub>	K γ <sub>1</sub>	K γ <sub>2</sub>	K γ <sub>3</sub>	L I			L II			L III				M W		M V						
							L (ab)	L γ <sub>1</sub>	L γ <sub>2</sub>	L γ <sub>3</sub>	L (ab)	L γ <sub>1</sub>	L γ <sub>2</sub>	L γ <sub>3</sub>	L (ab)	L β <sub>1</sub>	L γ <sub>1</sub>	L γ <sub>2</sub>	L γ <sub>3</sub>	M (ab)	M β		M (ab)	M γ <sub>1</sub>	M γ <sub>2</sub>
1 H	0.0136																							1 H	
2 He	0.025																								2 He
3 Li	0.055					0.052																			3 Li
4 Be	0.112					0.110																			4 Be
5 B	0.182					0.185																			5 B
6 C	0.283					0.277																			6 C
7 N	0.399					0.392																			7 N
8 O	0.531					0.525																			8 O
9 F	0.687					0.677																			9 F
10 Ne	0.867					0.848																			10 Ne
11 Na	1.072		1.067			1.041																			11 Na
12 Mg	1.305		1.295			1.253																			12 Mg
13 Al	1.559		1.553		1.486	1.486																			13 Al
14 Si	1.838		1.829		1.740	1.738																			14 Si
15 P	2.142		2.136		2.013	2.012																			15 P
16 S	2.472		2.464		2.307	2.306																			16 S
17 Cl	2.822				2.672	2.620																			17 Cl
18 Ar	3.202	3.190			2.957	2.953																			18 Ar
19 K	3.607	3.589			3.313	3.310							0.262										0.260		19 K
20 Ca	4.038	4.012			3.691	3.687	0.400					0.350	0.345	0.306	0.345							0.341		0.303	20 Ca
21 Sc	4.496	4.460			4.090	4.085	0.453					0.407	0.400	0.353	0.403							0.395		0.348	21 Sc
22 Ti	4.965	4.921			4.510	4.504	0.530					0.460	0.458	0.401	0.454							0.452		0.395	22 Ti
23 V	5.465	5.426			4.981	4.944	0.604	0.585				0.520	0.519	0.453	0.513							0.511		0.446	23 V
24 Cr	5.989	5.946			5.414	5.405	0.682	0.654				0.583	0.581	0.510	0.574							0.573		0.500	24 Cr
25 Mn	6.540	6.489			5.898	5.890	0.754	0.721				0.652	0.649	0.567	0.641							0.637		0.556	25 Mn
26 Fe	7.112	7.057			6.403	6.397	0.842	0.805				0.721	0.718	0.628	0.709							0.705		0.615	26 Fe
27 Co	7.709	7.648			6.929	6.914	0.929	0.886				0.794	0.791	0.694	0.779							0.776		0.678	27 Co
28 Ni	8.333	8.263			7.477	7.460	1.017	0.941				0.872	0.865	0.762	0.855							0.851		0.743	28 Ni
29 Cu	8.979	8.904			8.046	8.028	1.100	1.023				0.952	0.950	0.832	0.932							0.930		0.811	29 Cu
30 Zn	9.659	9.570	8.656	8.637	8.814	1.196	1.107					1.044	1.034	0.906	1.021							1.012		0.884	30 Zn
31 Ga	10.368	10.259	10.263	10.365	9.250	9.223	1.200	1.107				1.134	1.125	0.984	1.117							1.099		0.957	31 Ga
32 Ge	11.104	10.976	10.960	11.099	9.885	9.854	1.420	1.294	1.288			1.249	1.218	1.068	1.218							1.188		1.038	32 Ge
33 As	11.868	11.718	11.724	11.862	10.542	10.506	1.530	1.388				1.360	1.317	1.155	1.325							1.282		1.120	33 As
34 Se	12.658	12.437	12.494	12.650	11.220	11.179	1.653	1.490				1.477	1.418	1.244	1.438							1.379		1.204	34 Se
35 Br	13.474	13.282	13.289	13.467	11.922	11.876	1.794	1.596	1.596			1.526	1.439	1.250								1.480		1.293	35 Br
36 Kr	14.322	14.102	14.110	14.312	12.648	12.596	1.920	1.706	1.697	1.756		1.638	1.519	1.275								1.675		1.506	36 Kr
37 Rb	15.201	14.949	14.959	15.183	13.393	13.333	2.067	1.826	1.817	1.866		1.752	1.542	1.286								1.634	1.652	1.482	37 Rb
38 Sr	16.105	15.822	15.833	16.062	14.163	14.095	2.214	1.947	1.936	2.007		1.871	1.649	1.340								1.806	1.804	1.582	38 Sr
39 Y	17.032	16.723	16.735	17.013	14.956	14.880	2.349	2.072	2.060	2.145		1.995	1.761	1.418								1.922	1.920	1.685	39 Y
40 Zr	17.994	17.651	17.665	17.967	15.772	15.680	2.547	2.201	2.187	2.307	2.302	2.124	1.876	1.523	2.219							2.042	2.040	1.792	40 Zr
41 Nb	18.986	18.603	18.619	18.949	16.612	16.518	2.698	2.334	2.319	2.455	2.441	2.257	1.996	1.627	2.367	2.166	2.163	1.902							41 Nb
42 Mo	20.002	19.587	19.605	19.962	17.478	17.371	2.866	2.473	2.455	2.625	2.623	2.394	2.120	1.750	2.518	2.293	2.289	2.015							42 Mo
43 Tc	21.054	20.595	20.615	21.002	18.384	18.244	3.054	2.654	2.635	2.795		2.536	2.267												43 Tc
44 Ru	22.118	21.631	21.653	22.070	19.276	19.147	3.236	2.763	2.741	2.966	2.964	2.683	2.382	2.037	2.635	2.358	2.354	2.052							44 Ru
45 Rh	23.224	22.695	22.720	23.169	20.213	20.070	3.419	2.915	2.890	3.146	3.143	2.834	2.519	2.163	2.763	2.461	2.457	2.176							45 Rh
46 Pd	24.350	23.787	23.815	24.295	21.174	21.017	3.617	3.072	3.045	3.320	3.328	2.990	2.660	2.313	3.171	2.838	2.833	2.503							46 Pd
47 Ag	25.514	24.907	24.938	25.452	22.159	21.987	3.806	3.249	3.224	3.503	3.514	3.150	2.806	2.451	3.347	2.984	2.978	2.633							47 Ag
48 Cd	26.711	26.057	26.091	26.639	23.170	22.980	4.019	3.401	3.367	3.727	3.718	3.316	2.956	2.537	3.528	3.133	3.126	2.767							48 Cd
49 In	27.940	27.233	27.271	27.856	24.206	23.998	4.237	3.572	3.535	3.938	3.920	3.483	3.112	2.700	3.713	3.286	3.279	2.904							49 In
50 Sn	29.200	28.439	28.481	29.104	25.247	25.040	4.465	3.750	3.708	4.156	4.130	3.662	3.272	2.829	3.904	3.443	3.435	3.044							50 Sn
51 Sb	30.491	29.674	29.721	30.388	26.355	26.106	4.698	3.932	3.888	4.381	4.347	3.843	3.436	3.132	4.100	3.604	3.595	3.188							51 Sb
52 Te	31.813	30.938	30.990	31.698	27.468	27.197	4.939	4.100	4.049	4.612	4.570	4.029	3.605	3.341	4.301	3.759	3.750	3.335							52 Te
53 I	33.168	32.234	32.289	33.036	28.607	28.312	5.188	4.313	4.257	4.852	4.800	4.220	3.780	3.467	4.507	3.927	3.925	3.494							53 I
54 Xe	34.582	33.556	33.619	34.408	29.774	29.453	5.452	4.500		5.100					4.781	4.109									54 Xe
55 Ba	35.959	34.913	34.981	35.815	30.968	30.620	5.720	5.552	4.716	4.649	5.358	5.279	4.619	4.141	5.011	4.395	4.386	4.272	3.794						55 Ba
56 La	37.441	36.296	36.372	37.251	32.148	31.812	5.995	5.808	4.924	4.851	5.624	5.530	4.827	4.330	5.247	4.586	4.583	4.450	3.953						56 La
57 Ce	38.925	37.714	37.795	38.723	33.426	33.029	6.267	6.075	5.142	5.061	5.891	5.788	5.041	4.524	5.683	5.083	4.950	4.833	4.128	0.851	0.854				57 Ce
58 Pr	40.445	39.163	39.251	40.226	34.714	34.273	6.549	6.340	5.384	5.276	6.165	6.051	5.261	4.731	5.724	5.612	4.820	4.287	0.902	0.902					58 Pr
59 Sm	41.998	40.646	40.741	41.767	36.020	35.544	6.844	6.615	5.591	5.497	6.441	6.321	5.488	4.935	5.969	5.849	5.033	5.513	4.452			0.945			59 Sm
60 Eu	43.571	42.159	42.264	43.327	37.355	36.841	7.126	6.900	5.828	5.721	6.722	6.601	5.771	5.145	6.208	6.088	5.229	5.207	4.402	1.004	0.996				60 Eu
61 Gd	45.207	43.705	43.818	44.829	38.718	38.163	7.448	7.206	6.070		7.018	6.891	5.960		6.466	6.338	5.432	5.407							61 Gd
62 Tb	46.835	45.281	45.405	46.568	40.111	39.516	7.737	7.485	6.317	6.195	7.312	7.177	6.205	5.588	6.717	6.586	5.635	5.607	4.994	1.108	1.100				62 Tb
63 Dy	48.515	46.896	47.030	48.248	41.525	40.895	8.069																		

Z Element	I - SERIES														M - SERIES					Z Element						
	I - SERIES						L - SERIES				L - SERIES				M - SERIES		M - SERIES									
	K (a)	K (1)	K (2)	K (3)	K (4)	K (5)	L (a)	L (1)	L (2)	L (3)	L (4)	L (a)	L (1)	L (2)	L (3)	L (4)	L (5)	M (a)	M (1)		M (2)	M (3)	M (4)	M (5)		
69 Tm	59.390	57.293	57.506	59.085	50.733	49.764	10.116	9.778	8.229	8.024	9.618	9.424	8.100	7.308	6.646	8.467	7.179	7.132	6.341	1.515	1.503				69 Tm	
70 Yb	61.332	59.141	59.354	60.974	52.380	51.345	10.486	10.141	8.535	8.312	9.978	9.778	8.400	7.579	6.943	8.757	7.414	7.366	6.544	1.578	1.567				70 Yb	
71 Lu	63.304	61.037	61.272	62.956	54.061	52.956	10.867	10.509	8.845	8.605	10.345	10.142	8.708	7.856	7.241	9.047	7.654	7.604	6.752	1.631					71 Lu	
72 Hf	65.351	62.969	63.222	64.969	55.781	54.602	11.264	10.889	9.162	8.904	10.739	10.514	9.071	8.138	7.561	9.346	7.998	7.843	6.958	1.718	1.697				72 Hf	
73 Ta	67.414	64.938	65.212	67.001	57.523	56.267	11.680	11.276	9.486	9.211	11.139	10.893	9.342	8.427	7.861	9.650	8.145	8.086	7.172	1.793	1.765				73 Ta	
74 W	69.524	66.940	67.233	69.089	59.308	57.972	12.098	11.672	9.817	9.524	11.542	11.284	9.671	8.723	8.104	9.960	8.396	8.334	7.386	1.871	1.835	1.809	1.775	1.773	74 W	
75 Re	71.662	68.983	69.298	71.219	61.130	59.708	12.522	12.080	10.158	9.845	11.955	11.683	10.008	9.026	8.401	10.274	8.651	8.585	7.602	1.906					75 Re	
76 Os	73.860	71.065	71.401	73.390	62.990	61.476	12.965	12.498	10.500	10.174	12.383	12.093	10.354	9.335	8.709	10.597	8.910	8.840	7.821	1.978					76 Os	
77 Ir	76.112	73.190	73.548	75.626	64.885	63.276	13.424	12.922	10.866	10.509	12.824	12.510	10.706	9.649	9.015	10.919	9.174	9.098	8.040	2.116	2.053	2.041	1.980	1.975	77 Ir	
78 Pt	78.295	75.355	75.725	77.864	66.821	65.112	13.892	13.359	11.232	10.852	13.273	12.940	11.069	9.973	9.341	11.249	9.441	9.360	8.267	2.202	2.127	2.122	2.050	2.046	78 Pt	
79 Au	80.723	77.547	77.971	80.172	68.792	66.978	14.353	13.807	11.608	11.203	13.733	13.379	11.440	10.307	9.671	11.583	9.712	9.626	8.493	2.291	2.204	2.206	2.123	2.118	79 Au	
80 Hg	83.103	79.809	80.240	82.530	70.807	68.883	14.846	14.262	11.993	11.561	14.209	13.828	11.821	10.649	10.011	11.922	9.987	9.896	8.770	2.385	2.282	2.295			80 Hg	
81 Tl	85.528	82.104	82.562	84.933	72.859	70.820	15.344	14.734	12.488	11.929	14.688	14.289	12.211	10.992	10.357	12.270	10.267	10.171	8.952	2.485	2.362	2.389	2.270	2.265	81 Tl	
82 Pb	88.006	84.836	84.922	87.351	74.956	72.792	15.860	15.215	12.791	12.304	15.198	14.762	12.612	11.347	10.695	12.621	10.550	10.448	9.183	2.586	2.442	2.484	2.345	2.338	82 Pb	
83 Bi	90.527	86.819	87.328	89.846	77.095	74.802	16.385	15.708	13.208	12.689	15.708	15.245	13.021	11.710	11.031	13.418	12.978	10.837	10.729	2.687	2.525	2.579	2.422	2.416	83 Bi	
84 Po	93.112	89.231	89.781	92.383	79.279	76.851	16.925		13.635	13.083	16.244	15.741	13.445		11.817	13.338	11.129	11.014	9.642						84 Po	
85 At	95.740	91.707	92.287	94.974	81.499	78.930	17.490		14.065		16.784	16.249	13.874		14.215		11.425	11.303							85 At	
86 Rn	98.418	94.230	94.850	97.622	83.764	81.051	18.058		14.509		17.337	16.768	14.213		14.618		11.725	11.596							86 Rn	
87 Fr	101.147	96.791	97.460	100.307	86.089	83.217	18.638		14.974		17.904	17.300	14.768		15.028	14.448	12.029	11.893							87 Fr	
88 Ra	103.927	99.415	100.113	103.051	88.454	85.419	19.233	18.354	15.442	14.745	19.078	18.445	15.233	13.661	13.442	14.839	12.338	12.194	10.620						88 Ra	
89 Ac	106.759	102.004	102.829	105.849	90.868	87.640	19.842		15.929		19.078	18.405	15.710		15.865		12.650	12.499							89 Ac	
90 Th	109.643	104.813	105.591	108.659	93.234	89.938	20.470	19.503	16.423	15.640	19.632	18.979	16.199	14.507	14.300	15.621	12.967	12.807	11.117	3.491	3.145	3.332	2.996	2.986	90 Th	
91 Pa	112.581	107.576	108.409	111.605	95.852	92.271	21.102	20.094	16.977	16.101	20.311	19.545	16.699	14.944	14.731	16.022	13.288	13.120	11.364		3.239		3.082	3.072	91 Pa	
92 U	115.603	110.387	111.281	114.587	98.822	94.649	21.756	20.709	17.452	16.573	20.947	20.164	17.217	15.257	15.047	16.425	13.612	13.437	11.616		3.728	3.336	3.552	3.170	3.159	92 U
93 Np	118.619		119.725	118.057	100.781	96.844	22.417	21.336	17.966	17.058	21.596	20.781	17.787	15.874	15.618	16.837	13.943	13.757	11.887						93 Np	
94 Pu	121.760		119.943	120.350	103.300	99.148	23.095	21.978	18.537	17.553	22.263	21.414	18.291	16.330	16.053	17.252	14.276	14.082	12.122						94 Pu	
95 Am	124.876		120.350	121.960	105.949	101.607	23.792		19.103	18.060	22.944	22.061	18.849		18.525	17.673	14.615	14.409	12.381						95 Am	
96 Cm	128.088		122.733	124.490	108.737	104.168	24.503				23.640	22.703	19.399		18.990	18.096	14.953	14.740							96 Cm	
97 Bk	131.257		124.490	130.464	111.676	106.862	25.230				24.352	23.389	19.961		19.461	18.529	15.304	15.080							97 Bk	
98 Cf	134.683		127.794	133.290	114.778	109.699	25.971				25.080	24.070	20.507		19.938	18.983	15.652	15.418							98 Cf	