

## บรรณานุกรม

### ภาษาไทย

- กองชิวอนามัย กรมส่งเสริมสาธารณสุข กระทรวงสาธารณสุข, "การแพทย์แมงกานีส," บริการอุตสาหกรรมสาร. ปีที่ 4 ฉบับที่ 3, หน้า 34-37, พฤษภาคม-มิถุนายน, 2521.
- ชรรชัย เกரியงไกรอุดม, "การหาความเข้มข้นของแมงกานีสในอากาศในโรงงานอุตสาหกรรม," วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.
- ชยากริต ศิริอุปกัมภ์, "Atomic Absorption Spectrometry," เอกสารประกอบคำสอน. ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.
- เดชนา ชุตินารา, "โลหะกับประโยชน์," ข่าวสารการธรณี. ปีที่ 28 ฉบับที่ 6, หน้า 45-48, มิถุนายน, 2526.
- นเรศร์ จันทน์ขาว, "การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรืองรังสีเอกซ์เชิงปฏิบัติ," เอกสารประกอบคำสอน. ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2524.
- ปิยะรัตน์ โดสุโขวงศ์ และคณะ, "การศึกษาทางคลินิกและชีวเคมีในคนงานโรงงานถ่านไฟฉาย," วารสารวิจัยสภาวะแวดล้อม. ปีที่ 5, หน้า 69-87, ของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2526.
- พิทักษ์ ทองคง, "การวิเคราะห์โพลีบดินัมโดยรวดเร็วในโลหะผสมหลักโพลีบดินัมด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์," วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.
- เพริศพรธ เกรียวสกุล, "ปริมาณตะกั่วและแมงกานีสในอากาศในโรงงานถ่านไฟฉาย," วารสารวิจัยสภาวะแวดล้อม. ปีที่ 7 เล่มที่ 7, หน้า 48-60, ของสถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2528.

วิกรม เสงคิศิริ, "A Study of Managanese poisoning in battery Factories," รายงานการศึกษาปริญญาตรีทางวิทยาศาสตร์ สาขาชีวอนามัย คณะสาธารณสุขศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล, 2513.

#### ภาษาอังกฤษ

"Elemental Analysis of Biological Materials," Technical Report Series, 197, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1980.

Glenn F. Knoll. Radiation Detection and Measurement. pp. 139-141. John Wiley & Sons, Inc., 1979.

H. Aubert, M. Pinta. Trace Element in Soils. pp. 43-51, Eisevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

H. Meier, E. Unger. "On the Application of Radioisotope X-Ray Fluorescence Analysis for the solution of Environmental and Industrial Problems," Journal of Radioanalytical Chemistry Vol. 32 (1976) : 413-445.

I.T. Brakhnova. Environment Hazards of Metals. Consultants Bureau, New York, 1675.

J.C. Bailer, JR. Urbara, H.J. Emeleus, F.R.S. Cambridge, SIR Ronald Nyholm, F.R.S., London, A.F. Trotman Dickenson, Cardiff. Comprehensive Inorganic Chemistry. Volume 3, pp. 771-876, Pergamon Press, Ltd., 1973.

Leo J. Fritschen, Lloyd W. Gay. Environmental Instrumentation. pp. 119-184, Springer-Verlag, New York Inc., 1979.

R.D. Ruves, R.R. Brooks. Trace Element Analysis of Geological Materials. pp. 138-246, John Wiley & Sons, Inc., 1978.

Robert D. Gianque, Fred S. Goulding, Joseph M. Jaklevic, Richard H. Pehl. "Trace Element Determination with Semiconductor

Detector X-Ray Spectrometers," Journal of Analytical Chemistry. Vol. 45, No. 4, (1973) : 671-681.

WHO Task Group on Environmental Health Criteria 17, "Manganese,"  
World Health Organization, Geneva, 1981.

## ภาคผนวก ก

### วิธีอะตอมมิค แออสอร์ปชันสเปคโตรโฟโตเมตรี

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ ในสารละลายโดยวิธี atomic absorption spectrometry (AAS) เริ่มใช้กันในปี ค.ศ. 1955 ถึงแม้ว่าก่อนหน้านี้ประมาณ 10 ปี มีการใช้วิธีเดียวกันนี้วิเคราะห์ปริมาณปรอทในสารละลายตัวอย่างได้แล้ว และการค้นพบการเกิด atomic absorption โดย Prof. Kirchoff (1824-1887) แห่งมหาวิทยาลัย Heidelberg มีชื่อนานมากถึงเกือบ 100 ปี ก่อนหน้านี้ การพัฒนาการวิเคราะห์โดย AAS เป็นไปอย่างช้ามากในช่วงแรกหลังการค้นพบ เนื่องจากเครื่องมือสำเร็จพร้อมวิเคราะห์ยังไม่มีการพัฒนาสร้างขึ้นเพื่อซื้อขายกัน และโดยเฉพาะยังขาดเอกสารอ้างอิงที่จะทำให้เชื่อได้ว่าการวิเคราะห์โดยวิธีนี้ได้ผล ในปัจจุบันการใช้ AAS เพื่องานวิเคราะห์ธาตุเป็นไปอย่างกว้างขวาง ครอบคลุมไปถึงการวิเคราะห์ที่ใช้ในการควบคุมคุณภาพวัตถุดิบ ควบคุมกระบวนการผลิตและผลผลิตในอุตสาหกรรม การวิจัยทางธรณีวิทยา ชีววิทยา วิทยาศาสตร์การแพทย์ การเกษตร ตลอดจนการศึกษามลพิษในสิ่งแวดล้อม

โดยทั่วไปการวิเคราะห์โดย AAS มีข้อดีที่ใช้ตัวอย่างน้อย มีความไวและความแม่นยำในการวิเคราะห์สูง วิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ โดยไม่มีการรบกวนจากธาตุอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการวิเคราะห์ได้เป็นส่วนมาก การวิเคราะห์ทำได้รวดเร็วไม่ต้องมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างมาก นอกจากนี้เนื่องจากตัวอย่างที่วิเคราะห์อยู่ในรูปสารละลายจึงไม่มีปัญหาเรื่อง matrix เรื่องตัวอย่างไม่ homogenous และ การใช้เทคนิค standard addition ในการวิเคราะห์สามารถทำได้โดยสะดวกมาก

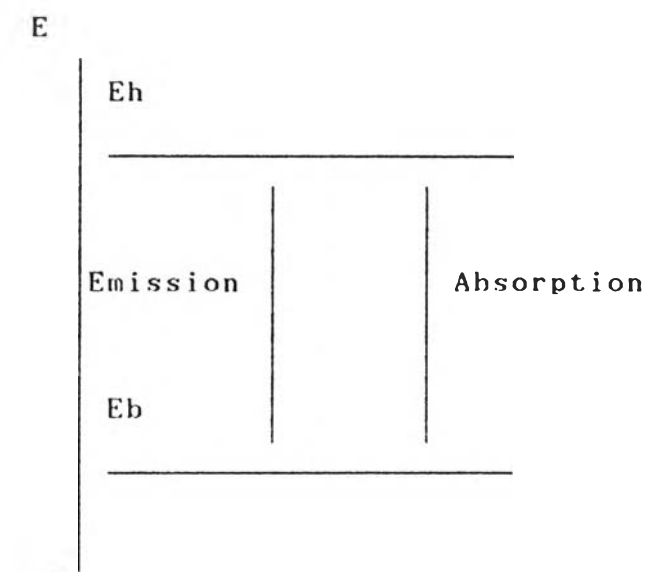
#### ก.1 Atomic Absorption

##### ก.1.1 Resonance line

เมื่อ excited atom เปลี่ยนจากระดับพลังงานหนึ่ง ( $E_2$ ) มาที่อีกระดับพลังงานหนึ่ง นิ่งที่ต่ำกว่า ( $E_1$ ) จะให้คลื่นรังสีที่มีความถี่หนึ่ง ( $\nu$ ) สมพันธ์กับพลังงาน  $E_2 - E_1$

$$E_h - E_b = hv \quad \dots\dots(ก.1)$$

$$E_h - E_b = hv$$



รูปที่ ก.1 Emission-absorption

ในทางกลับกันเมื่ออะตอมสเทินที่ระดับพลังงาน  $E_b$  (ground state) โดยคลื่นรังสีพลังงาน  $hv$  จะดูดกลืนพลังงานรังสีนั้นและมาอยู่ที่ระดับพลังงาน  $E_h$  ตามรูปที่ 1 คลื่นรังสีที่ไป excite อะตอมที่สเทินขนาดพลังงานนี้เรียกว่า resonance line

ถ้ามีลำคลื่นรังสีแคบ ๆ (narrow beam) ที่ resonance line สำหรับธาตุหนึ่งมีความเข้ม  $I_0$  ผ่านไปยังกลุ่มอะตอมสเทินของธาตุนั้น จะเกิดการดูดกลืนทำให้ความเข้มลดลงเป็น  $I$  ความมากน้อยของการดูดกลืนคลื่นรังสีที่ตกกระทบอะตอมสเทินเรียกว่า absorbance (A)

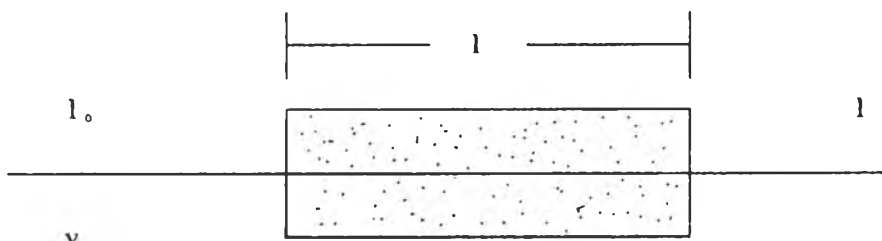
$$A = \log I_0 / I \quad \dots\dots(ก.2)$$

การดูดกลืนนี้เกิดขึ้นในทิศทางของคลื่นรังสีที่ตกกระทบเท่านั้น ดังนั้นการ emission โดย resonance fluorescence จะไปเสริมความเข้มคลื่นรังสีและทำให้เสมือนว่าไม่มีการดูดกลืนไม่ได้ เนื่องจากการ emission เป็นไปทุกทิศทุก

ทาง หรือเป็น spherical beam ความเข้มของ resonance fluorescence ในทิศทางที่ตกกระทบอะตอมสเทินมีน้อยมากและตัดทิ้งได้

ก.1.2 Absorption Coefficient

absorbance A จะขึ้นโดยตรงกับจำนวนอะตอมสเทินที่ ground state ( $N_0$ ) และสามารถวัดค่าได้ โดยวิธี spectrophotometry



$$N = N_0 + N_1$$

รูปที่ ก.2 การดูดกลืนคลื่นรังสีโดยอะตอมสเทิน  $N_0$ .

$$I = I_0 e^{-K_0 N_0 l} \dots\dots\dots(ก.3)$$

หรือ  $\log I_0 / I = K_0 N_0 l \dots\dots\dots(ก.4)$

$K_0$  คือ absorption coefficient ที่ความถี่คลื่นรังสี  $\nu$  ไม่ขึ้นกับค่า  $l$  และ  $N_0$ .

$N_0$  คือ ความเข้มข้นของอะตอมสเทินที่ ground state ในลำคลื่นรังสี

ก.1.3 การเกิด excitation และแตกตัวเป็นอิออนในเปลวไฟ

ในการทำให้ธาตุในสารละลายโดยใช้ atomizer-burner system จะมีอะตอมบางส่วน ( $N_1$ ) ในเปลวไฟดูดพลังงานความร้อนและมาอยู่ที่ excited state ได้โดยที่

$$N_1 / N_0 = g_1 / g_0 e^{-E_1 / KT} \dots\dots(ก.5)$$

$g_1$  และ  $g_0$  เป็น statistical weights ของ excited และ ground

atomic state เป็นค่าจำนวน coincident state ที่พลังงาน  
เดียวกันของ excited atom หนึ่ง

$E_i$  คือ excitation energy

$K$  คือ Boltzmann constant

$T$  คือ absolute temperature

ตารางที่ ก.1 ค่า  $N_i/N_0$  ที่ thermal equilibrium ที่อุณหภูมิต่างๆของเปลวไฟ

Chemical Species	nm	g1/go	Excitation Energy (in eV)	N1/No		
				T=2000° K	T=2500° K	T=3000° K
Na	589.0	2	2.10	$0.99 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$5.83 \times 10^{-4}$
Ba	553.6	3	2.24	$6.83 \times 10^{-6}$	$3.19 \times 10^{-5}$	$5.19 \times 10^{-4}$
Sr	460.7	3	2.69	$4.99 \times 10^{-7}$	$11.32 \times 10^{-6}$	$9.07 \times 10^{-5}$
V	437.9	-	3.13	$6.87 \times 10^{-9}$	$2.50 \times 10^{-7}$	$2.73 \times 10^{-6}$
Ca	422.7	3	2.93	$1.22 \times 10^{-7}$	$3.67 \times 10^{-6}$	$3.55 \times 10^{-5}$
Fe	372.0	-	3.33	$2.29 \times 10^{-9}$	$1.04 \times 10^{-7}$	$1.31 \times 10^{-6}$
Co	352.7	-	3.51	$6.03 \times 10^{-10}$	$3.41 \times 10^{-8}$	$5.09 \times 10^{-7}$
Ag	338.3	1	3.66	$5.85 \times 10^{-10}$	$4.11 \times 10^{-8}$	$6.99 \times 10^{-7}$
	328.1	2	3.78	$6.03 \times 10^{-10}$	$4.84 \times 10^{-8}$	$8.99 \times 10^{-7}$
Cu	324.7	2	3.82	$4.82 \times 10^{-10}$	$4.04 \times 10^{-8}$	$6.55 \times 10^{-7}$
Mg	285.2	3	4.35	$3.35 \times 10^{-11}$	$5.02 \times 10^{-9}$	$1.50 \times 10^{-7}$
Pb	283.3	3	4.375	$2.83 \times 10^{-11}$	$4.55 \times 10^{-9}$	$1.34 \times 10^{-7}$
Au	267.6	1	4.63	$2.12 \times 10^{-12}$	$4.60 \times 10^{-10}$	$1.65 \times 10^{-8}$
Zn	213.9	3	5.795	$7.45 \times 10^{-15}$	$6.22 \times 10^{-12}$	$5.50 \times 10^{-1}$

จากตารางที่ ก.1 จะเห็นว่าจำนวน excited atom ( $N_1$ ) มีน้อยเมื่อเปรียบกับอะตอมสเทินที่ ground state ( $N_0$ ) โดยเฉพาะในเปลวไฟที่มีอุณหภูมิต่ำ และโดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์แบบ AAS จะถือว่า  $N_0 \sim N$

สำหรับโลหะบางชนิดโดยเฉพาะโลหะ alkali และ alkali-earth มีค่า ionization potentials ต่ำ ดังนั้นจึงสามารถเกิดเป็น ionized atoms ได้ และจะเกิดได้มาก

$$N_0 = N^+ + e^-$$

เมื่ออุณหภูมิมากเมื่ออุณหภูมิสูงมากขึ้น ดังนั้นจำนวนอะตอมสเทินที่ ground state จะลดลงซึ่งการเกิด atomic absorption จะลดลงด้วย ตารางที่ ก.2 แสดงการเกิด ionized atom ที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับโลหะ alkali-earth

ตารางที่ ก.2 การเกิด ionized atoms ของพวก alkali และ alkali-earth (%)

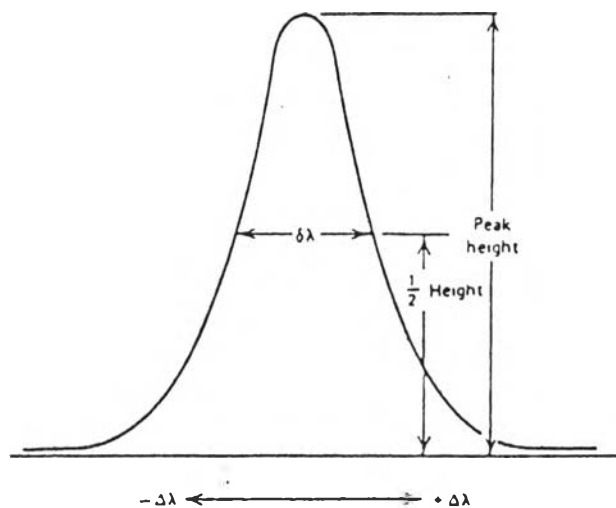
	Ionization Potential (eV)	Air-Propane Flame (2200° K)	Oxygen-Hydrogen Flame (2900° K)	Nitrous Oxide Acetylene Flame (3200° K)
Lithium	5.37	0.01	1	68
Sodium	5.12	0.3	5	82
Potassium	4.32	2.5	31	98
Rubidium	4.16	13.5	44	99
Cesium	3.87	28.5	69	100
Calcium	6.11	-	1	43
Strontium	5.69	-	2.7	71
Barium	5.21	-	8.6	



การแก้ไขเพื่อให้ ionized atoms ที่ต้องการวิเคราะห์ลดน้อยลง จะทำได้โดยเติมธาตุอีกธาตุหนึ่งที่ ionize ได้ง่ายในปริมาณที่มาก ซึ่งจะทำให้ธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ที่ ionized เกิด electron capture และกลับไปอยู่ที่ ground state

#### ก.1.4 Absorption Line Width

เนื่องจาก atomic absorption เป็น monochromatic phenomenon จึงควรเป็น line (มีความกว้างของ  $\lambda$  เป็นศูนย์) แต่ตามความเป็นจริงจะมีความกว้างค่าหนึ่งเนื่องจากการเกิดเป็น random processes และมีค่าของ absorption มากที่สุดที่ resonance radiation frequency  $\nu_0$ . ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงสุดนี้เรียกว่า half-width ของ absorption line ( $\Delta\lambda$ ) ค่า radiant energy ทั้งหมดที่ line นี้มีค่าเท่ากับผลคูณของ half width กับความสูงสุดของ peak การลดค่า  $\Delta\lambda$  สามารถทำได้แต่จะลดลงเหลือศูนย์ไม่ได้



รูปที่ ก.3 ตัวอย่าง profile ของ spectrum line

ปกติการเกิด line width เป็นผลมาจาก Doppler effect (ความเร็วสัมพัทธ์ของอะตอม)  $\Delta\lambda_D$  และ Lorentz effect (การชนกันของโมเลกุล)  $\Delta\lambda_L$  ในทางปฏิบัติ absorption line width มีค่าประมาณ 0.001-0.01 nm ค่า  $\Delta\lambda$  ขึ้นโดยตรงกับ  $\sqrt{T}$  และค่า  $K$ , ใน atomic absorption แปรผกผันกับ  $\sqrt{T}$  ดังนั้นการแปรปรวนของอุณหภูมิจึงไม่มีความสำคัญมากนักในการวัดค่า atomic absorption เมื่อเปรียบกับการวัดค่า emission intensity จะแปรโดยตรงกับจำนวน excited atoms หรือ  $e^{-E/kT}$  ตามสมการ (ก.5)

#### ก.1.5 การเลือกคลื่นรังสีตกกระทบ

อะตอมหนึ่ง ๆ จะอยู่ได้ที่หลายระดับพลังงาน ( $E_i$ ) ระดับพลังงานต่ำสุดเรียกว่า "ground state" มีพลังงานเป็นศูนย์  $E_0 = 0$  resonance lines ต่าง ๆ ที่เกิดได้จากการเปลี่ยนไปสู่ ground state จะมีความถี่ตามสมการ (ก.1)

$$\nu = (E_i - E_0)/h$$

จาก atomizer จะได้จำนวนอะตอมที่ ground state  $N_0$  และอะตอมที่ excited state ระดับพลังงาน  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_i$  เป็นจำนวน  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$  สัดส่วนของจำนวนอะตอมที่ excited state กับที่ ground state หาได้จากสมการ (ก.5)

โดยหลักการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดย AAS จะต้องมีจำนวนอะตอม (ที่ดูดกลืนคลื่นรังสีได้) มากที่สุดเป็นสำคัญ ปกติแล้วใน air-acetylene flame จะมีอะตอมที่ ground state มาก จึงใช้ resonance line ที่ ground state ในการวิเคราะห์ แต่ถ้าเป็นพวกโลหะ alkaline earth ใน nitrous oxide-acetylene flame จะมี ionized atom มาก เช่น Ba จะเกิด ionized atom ถึง 42 % จึงอาจใช้ nonresonance line ที่ 455.4 nm เพื่อให้ ionized atoms absorp ก็ได้ หรือจะใช้ resonance line ที่ 553.5 nm ให้ ground state atoms absorp ก็ได้ ตามตารางที่ ก.3 แสดงถึง sensitivity ที่สูง

กว่าสำหรับ nonresonance lines ในการวิเคราะห์ธาตุเหล็ก

ในอีกตัวอย่างคือ การวิเคราะห์ Si จะใช้ nonresonance line ที่ 251.6 nm เนื่องจากที่ resonance line 212.4 nm จะให้ absorption น้อยกว่า

อย่างไรก็ตามปกติแล้วสำหรับการวิเคราะห์โดยทั่วไปแล้วจะใช้ resonance lines เป็นหลัก และจะเลือกรังสีตกกระทบที่มี resonance line สำหรับ excitation energy ต่ำที่สุดเนื่องจากจะให้ detection limit ต่ำกว่า ดังแสดงในตารางที่ ก.4

ตารางที่ ก.3 แสดง iron lines ที่ใช้ในการวิเคราะห์

$\lambda$ nm	Energy Level in Kayser cm <sup>-1</sup>	Excitation Potential (eV)	Detection Limit in Air-Acetylene Flame (ug/ml)
372.0	0-26875	3.3	1
271.9	0-36767	4.6	0.4
252.7	416-39970	4.9	0.6
252.3	0-39626	4.9	0.2
248.8	416-40594	4.6	0.2

ตารางที่ ก.4 แสดง resonance lines และ excitation potential ที่ให้ detection limit ต่าง ๆ กัน

Wavelength	nm	Excitation Potential (eV)	Detection Limit (ug/ml)
Na	589.0/589.6	2.1	0.005
	330.3/330.2	3.7	0.5
Li	670.8	1.8	0.005
	323.3	3.8	2.00
	274.1	4.5	
Ca	422.7	2.9	0.05
	396.9	9.4	
	327.4	3.8	0.2
	324.7	3.8	0.1

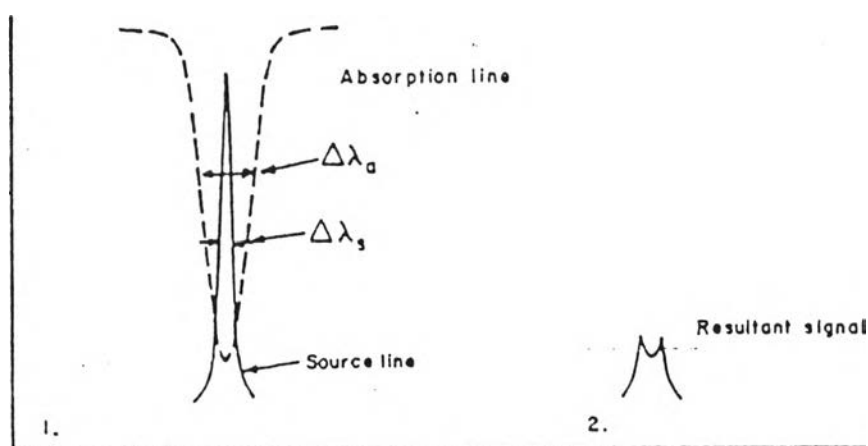
## ก.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณโดย AAS

### ก.2.1 วิธีวิเคราะห์

ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณโดยปกติจะใช้คลื่นแสงที่ให้ resonance line จาก Hollow cathode lamp และตัวกลางที่ให้อะตอมสเทิน เกิดขึ้นและมีอยู่ได้จะใช้เปลวไฟจาก fuel gas และอากาศหรือก๊าซอื่น (Flame atomic absorption spectrometry) โดยให้สารละลายที่ต้องการวิเคราะห์เกิดเป็นหยดเล็ก ๆ โดย nebulizer ก่อนเกิด atomization อาจเรียกว่าเป็น atomizer-burner system หรืออาจใช้วิธี nonflame atomization โดยใช้ furnace แทน flame

ถ้าประสิทธิภาพของ atomizer คงที่ จะถือได้ว่า absorbance ที่วัดได้เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุที่ละลายอยู่ในสารละลายนั้น

absorption ที่เกิดขึ้นวัดได้โดยหาผลต่างของความเข้มคลื่นรังสีระหว่างเมื่อไม่มีธาตุที่จะวิเคราะห์กับธาตุที่จะวิเคราะห์ในลำรังสีตกกระทบ และเมื่อมีธาตุที่จะวิเคราะห์ในลำรังสีตกกระทบ



รูปที่ ก.4 Source emission และ sample absorption

ความเข้มรังสีที่เหลืออยู่หลังการดูดกลืนจะผ่านเข้าไปใน monochromator ซึ่งจะเลือกความยาวคลื่นที่เหมาะสมเพื่อการวัดค่า absorbance การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยวิธี AAS ไม่เป็นวิธี absolute จะต้องใช้ Beer-Lambert Law เพื่อหาความเข้มข้นของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ในสารละลายตัวอย่าง

#### ก.2.2 Calibration curve และเทคนิค standard-addition

ธาตุในสารละลายมาตรฐานที่จะทำ calibration curve ควรจะให้ความเข้มข้นที่เหมาะสมในการวัด absorption ปกติจะให้ absorption อยู่ระหว่าง 0-80 % โดยปรับ slit และ source intensity ให้ได้ 100 % absorption สำหรับ blank และปรับ 0 % transmission เมื่อปิดลำรังสี

ปกติสำหรับเครื่องวัดที่ให้ linear readout วิธีที่ทำ calibration

จะเปลี่ยนค่า % absorption ให้เป็นค่า absorbance (A) ก่อน

$$\begin{aligned} A &= \log (I_0 / I_1) \\ &= \log 100 - \log \% T \end{aligned}$$

เมื่อ  $I_0$  และ  $I$  เป็น source intensity เมื่อ run กับ blank และกับตัวอย่าง หรือธาตุมาตรฐานตามลำดับ

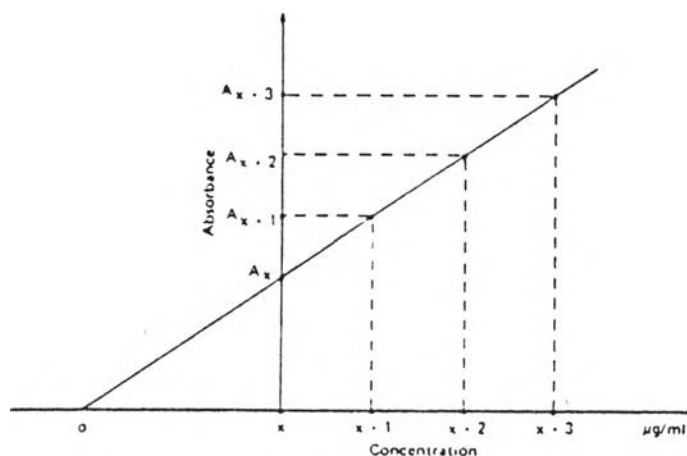
Calibration curve ทำได้โดย plot absorbance กับ ความเข้มข้นต่าง ๆ ของธาตุที่วิเคราะห์ curve อาจไม่เป็นเส้นตรงที่ absorbance สูง ๆ ซึ่งจะต้องแก้โดยการเพิ่มความเข้มข้นที่ต่าง ๆ กันของธาตุที่จะวิเคราะห์ให้มากขึ้นในช่วงนั้น

ถ้ามี standard 2 ค่า คือ ที่ความเข้มข้น  $C_1$  และ  $C_2$  ให้ค่า absorbance  $A_1$  และ  $A_2$  ตามลำดับ ถ้าสารละลายตัวอย่างให้ค่า absorbance  $A_x$  จะหาความเข้มข้นของธาตุ  $C_x$  ในสารละลายตัวอย่างได้จากการคำนวณคือ

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) (A_x - A_1) / (A_2 - A_1)$$

ในกรณีที่ไม่สามารถจะ suppress interferences จากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ได้จะใช้วิธี standard-addition เข้าช่วยได้ ในช่วงที่ absorbance-concentration เป็นเส้นตรงและผ่านจุดศูนย์

ถ้า absorbance ของตัวอย่างที่ไม่ได้เติม standard เป็น  $A_x$  และที่เติมค่าต่าง ๆ กันของ standard  $x+1, x+2, x+3$   $\mu\text{m/ml}$  มีค่า absorbance  $A_{x+1}, A_{x+2}, A_{x+3}$  จะได้เส้นกราฟตามรูปที่ ก.5



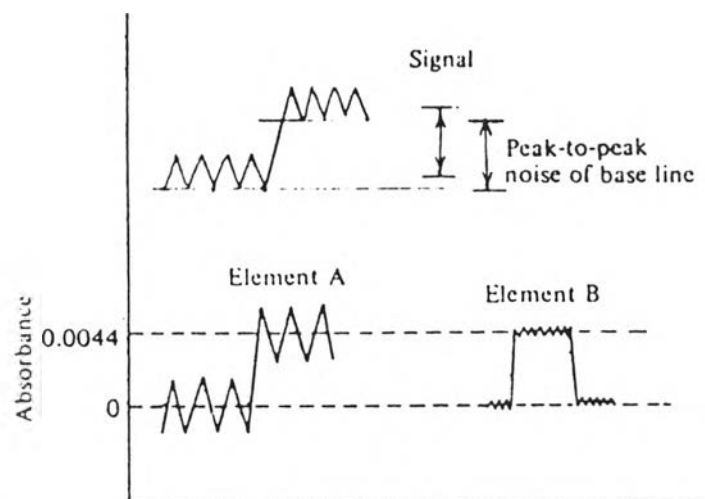
รูปที่ ก.5 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุในสารละลายโดยวิธี standard-addition

ตามตัวอย่างข้างบนจะหาความเข้มข้นธาตุโดยต่อเส้นกราฟไปที่ abscissa เท่ากับศูนย์

### ก.2.3 Detection Limit และ Sensitivity

Detection limit หมายถึง ค่าความเข้มข้น (ug/ml) ของธาตุที่วิเคราะห์ซึ่งจะทำให้ค่า absorbance เปลี่ยนไปค่าหนึ่งเท่ากับ peak-to-peak noise ของ base line (หรือ background)

ค่าความเข้มข้นตามตัวอย่างนี้จะให้ signal-to-noise (S/N) ratio เป็น 2 ตามรูปที่ ก.6



รูปที่ ก.6 Detection limit สำหรับ  $S/N = 2$  และ sensitivity ของธาตุ A และ B

**Sensitivity** ในการวิเคราะห์แบบ AAS หมายถึงความเข้มข้นธาตุที่ให้ค่า absorbance เท่ากับ 0.0044 (หรือ 1 % absorption) มักจะใช้หน่วยเป็น  $\mu\text{g/ml}/1\% \text{ Abs}$

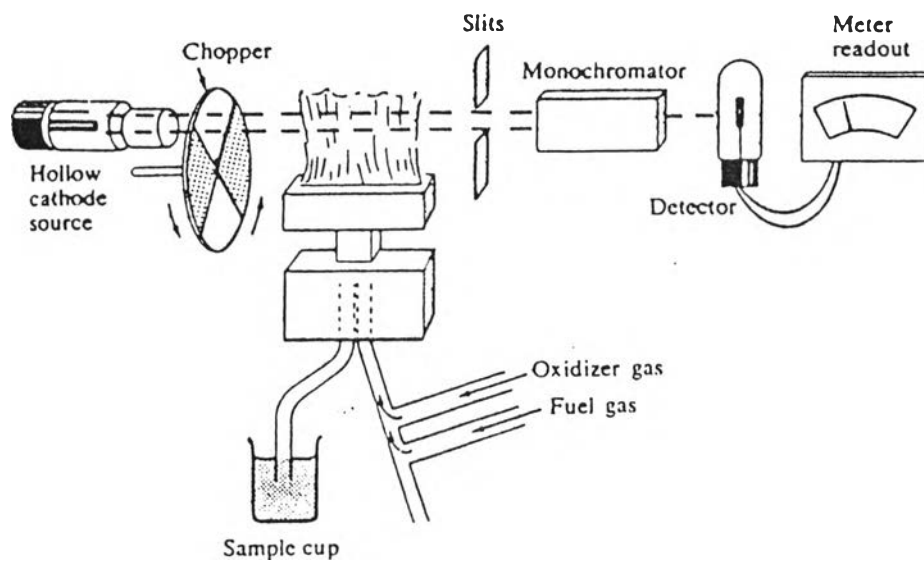
ตามรูปที่ ก.6 ธาตุ A มีค่า detection limit เท่ากับค่า sensitivity สำหรับ ธาตุ B เนื่องจาก noise ต่ำกว่าในกรณีธาตุ A มาก ถึงแม้จะมีค่า sensitivity เท่ากัน แต่ค่า detection limit จะต่ำกว่าธาตุ A มาก ในกรณีธาตุ B ตามตัวอย่างนี้ ถ้าเครื่องมือสามารถเพิ่มค่า amplification ได้อีกจนระดับของ noise เท่ากับกรณีธาตุ A จะได้ค่า sensitivity ของธาตุ B สูงกว่าธาตุ A มาก

### ก.3 ส่วนประกอบของเครื่องมือ AAS

สำหรับ flame atomic absorption spectrometer ประกอบด้วย 5 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดคลื่นรังสี แหล่งให้กำเนิดอะตอม (atomization



source) monochromator ระบบวัดคลื่นรังสีและอุปกรณ์อ่านวัดค่า (readout device) ส่วนประกอบของ flame atomic absorption spectrometer แสดงไว้ตามรูปที่ ก.7



รูปที่ ก.7 แผนภาพ flame atomic absorption spectrometer

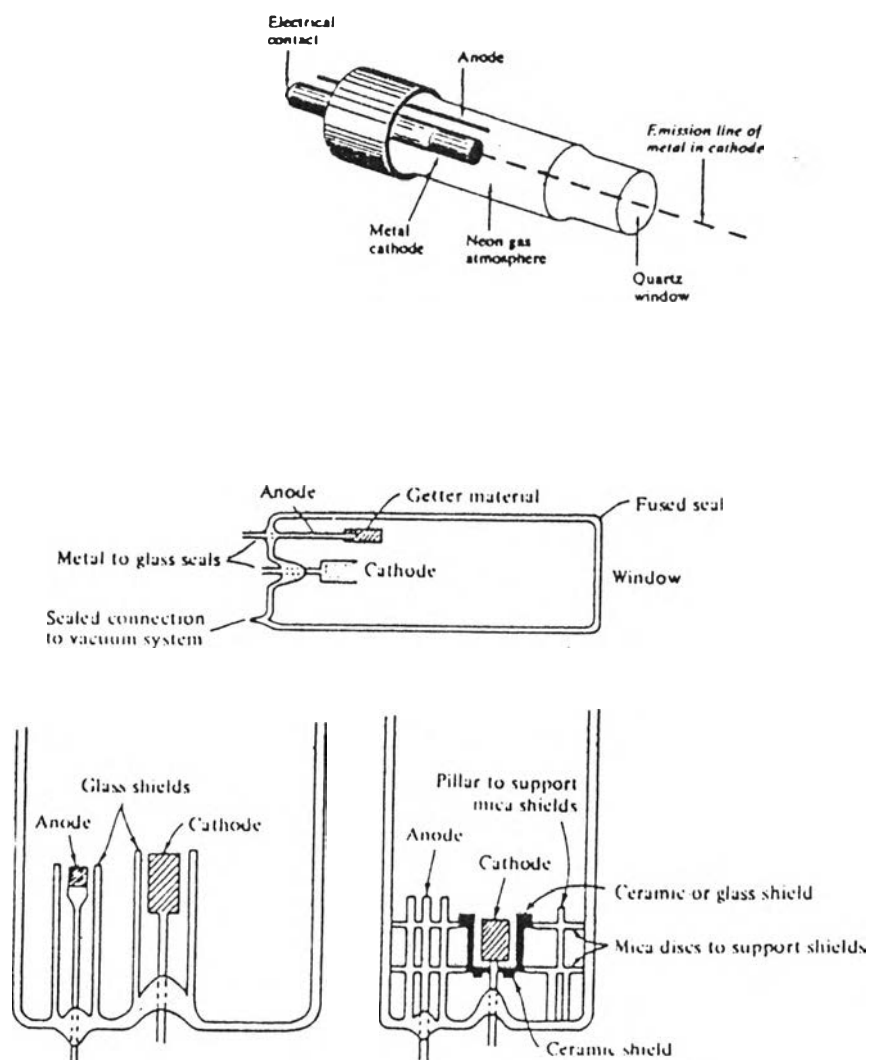
### ก.3.1 แหล่งกำเนิดคลื่นรังสี

แหล่งกำเนิดคลื่นรังสีที่ใช้ปกติสำหรับ AAS คือ hollow cathode lamp มีส่วนประกอบและรูปตามรูปที่ ก.8 และรูปที่ ก.9 ตามลำดับ

Hollow cathode lamp (HCL) ประกอบด้วย cathode ซึ่งทำหรือบุด้วยอโลหะ หรือโลหะผสมตัวที่ต้องการวิเคราะห์ เป็นรูปทรงกระบอกกลางหรือรูปถ้วย บรรจุอยู่ในหลอดแก้วปิดสนิทภายในบรรจุก๊าซเฉื่อย เช่น นีออน หรือ อาร์กอนที่ความดันต่ำประมาณ 1-2 ทอร์

เมื่อให้ศักดาไฟฟ้าสูงกับ electrodes อโลหะของก๊าซเฉื่อยจะชนผิวของ cathode อย่างแรงทำให้อะตอมของ cathode หลุดออกมาอยู่ในวัฏภาคของก๊าซ และจะถูก ionized และ excited โดยการชนกับอโลหะก๊าซและอิเล็กตรอนให้

คลื่นรังสีที่มี spectrum lines แคบมากเนื่องจากการ discharge ที่ความดันต่ำ และอุณหภูมิต่ำ (500-600 K) แอกจากนี้ discharge ยัง stable ดีมากเนื่องจากสามารถควบคุม power supply ได้ คุณสมบัติ 2 ข้อนี้ คือให้ sharp lines และ stable emission ทำให้ HCL เหมาะกับการวิเคราะห์โดย AAS



รูปที่ ก.8 แผนภาพของ hollow cathod lamp

โดยทั่วไปความต่างศักย์ที่ใช้ประมาณ 300-400 V และใช้กระแสไม่เกิน 50 mA

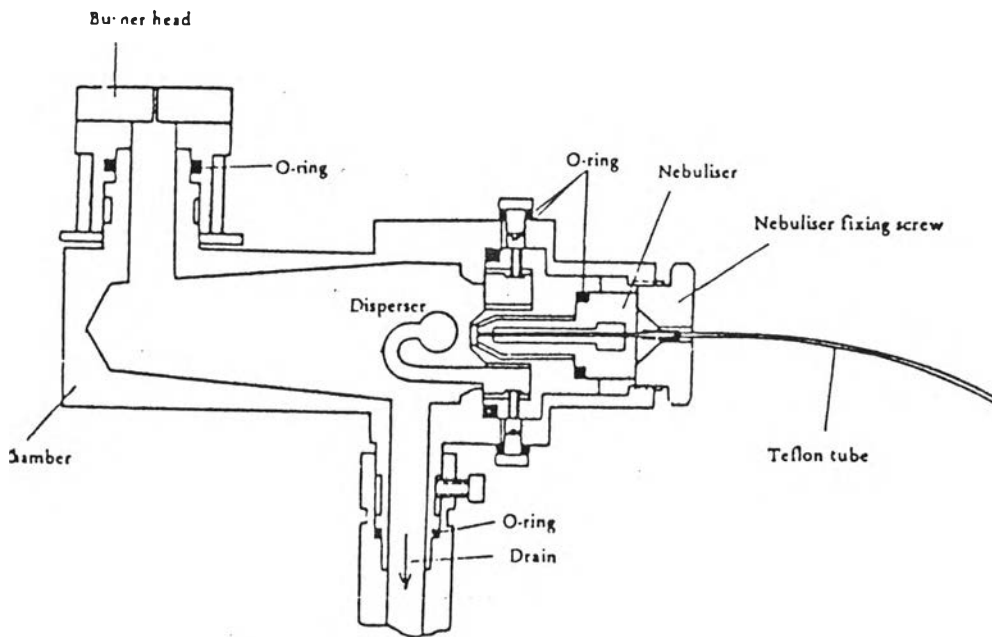
อายุการใช้งานของ HCL จะขึ้นอยู่กับค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้ แต่ความเข้มคลื่นแสงที่ให้จะขึ้นกับกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยที่ใช้ ถ้าแหล่งกำเนิดกำลังไฟฟ้าเป็นกระแสตรง กระแสจะมีค่าเดียว และจะยืดอายุการใช้งานของ HCL ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสสลับ

ขณะที่หลอดถูกใช้งาน ก๊าซที่บรรจุไว้จะมีความดันลดลงเรื่อย ๆ เนื่องจากถูกดูดซึมด้วยวัสดุภายในหลอด (gas clean up) ถ้าความดันต่ำลงถึงค่าหนึ่ง HCL จะใช้ไม่ได้ต่อไป และจะต้องเปลี่ยนใหม่ โดยเฉลี่ย HCL มีอายุการใช้งานประมาณ 28 ถึง 65 Ahr ขึ้นอยู่กับขนาดปริมาตรของ lamp

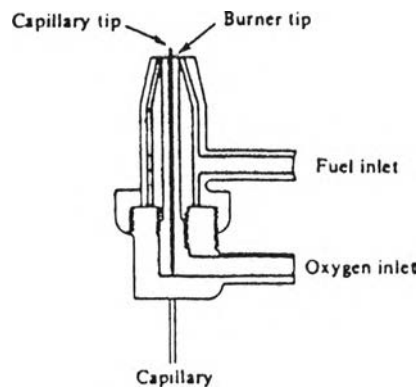
### ก.3.2 Atomization Sources

#### ก.3.2.1 Nebulizer-Burner System

อุปกรณ์ในระบบ Nebulizer-Burner จะทำให้สารที่ต้องการวิเคราะห์ซึ่งละลายอยู่ในสารละลายกลายเป็น atomic vapor แบบที่ใช้มี 2 แบบ คือ Premixed Burner หรือ Laminar-Flow Burner และ Turbulent Burner หรือ Sprayer-Burner แบบหลังเหมาะกับ emission spectrometry มากกว่า เนื่องจาก flame ที่ให้คลื่นแสงผ่านมีระยะสั้น รูปที่ ก.9 เป็นแบบ Premixed Burner และรูปที่ ก.10 แสดงแบบ sprayer-Burner



รูปที่ ๓.๙ Premixed Burner



รูปที่ ๓.๑๐ Sprayer Burner

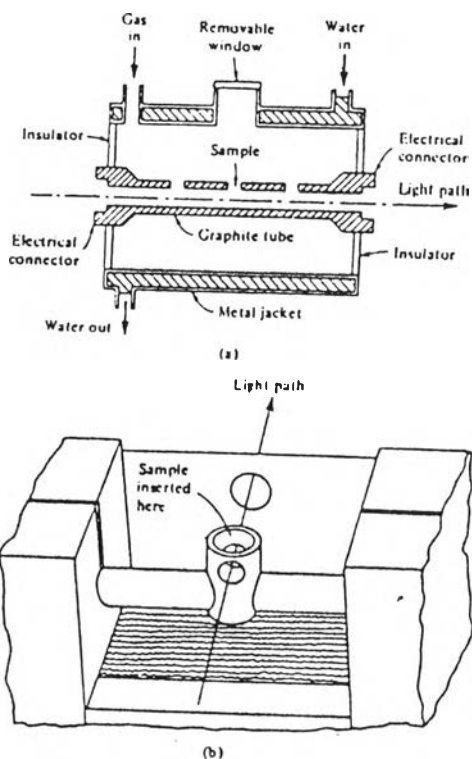
Burner จะให้ flame โดยมี fuel gas และ oxidant flame ที่ได้ทำหน้าที่ระเหยตัวทำละลาย สลายและ dissociate โมเลกุลของสารที่จะวิเคราะห์ให้กลายเป็นอะตอมสเทินที่ ground state flame จะต้องให้อุณหภูมิที่สูงพอที่จะ molecular bonds แตกแต่ต้องไม่สูงจนทำให้อะตอมเกิดเป็นไอออน

ตาราง ก.5 แสดงอุณหภูมิของเปลวไฟสำหรับ Premixed Burner

Fuel	Oxidant	Temperature, °C	Burning Velocity,
			cm/sec
Natural gas	Air	1700-1900	55
Propane	Air	1925	-
Propane	Oxygen	2800	-
Hydrogen	Air	2000-2050	320-440
Acetylene	Air	2120-2400	160
Hydrogen	Oxygen	2550-2700	915
Acetylene	Nitrous oxide	2600-2800	460
Acetylene	Oxygen	3050-3130	1100

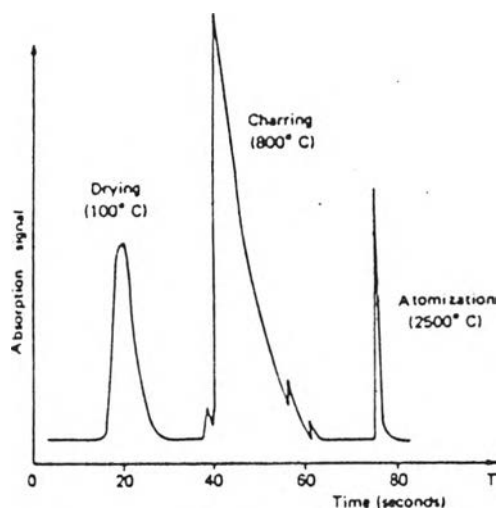
#### ก.3.2.2 Nonflame Atom Cells

ใน atomization แบบใช้ flame จะใช้หลอดเล็ก ๆ ถูกสารละลายตัวอย่างให้เกิด nebulization และ atomization ภายใน flame จะเป่าสารละลายตัวอย่างและมีเวลาของอะตอมอิสระใน flame สั้น ปกติอยู่ในช่วงของ milliseconds แทนที่จะใช้ระบบ Nebulizer-Burner อาจใช้เตาเผาเล็ก ๆ ทำด้วยกราไฟต์ (graphite furnace) หรือใช้ carbon rod and cup furnace เป็นอุปกรณ์ที่ทำให้เกิด atomization ก็ได้



รูปที่ ก.11 Graphite furnace และ Carbon rod and cup furnace

โดยวิธีดังกล่าวจะสามารถใช้สารละลายตัวอย่างน้อยลงเหลือเพียง 1-100  $\mu\text{l}$  และยังสามารถใช้ตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้ (2-3 mg) การเผาเพื่อให้เกิด atomization ทำในกาชเฉื่อย เช่น Ar หรือ  $\text{N}_2$  หรือกาช H<sub>2</sub> โดยมีขั้นตอนของการเพิ่มอุณหภูมิเพื่อทำให้ตัวทำละลายระเหยแห้ง (Drying) ทำให้เป็นแก้ว (ashing or charring) และทำให้เกิด atomization ตามลำดับ โดยวิธีนี้จะได้อะตอมสเทินที่ ground state ในลำคลื่นรังสีนานถึง 2-3 seconds รูปที่ ก.12 แสดงถึง absorption signal ที่ขั้นตอนต่าง ๆ ในการทำ atomization สังเกตว่าจะได้ peak ที่ต้องเลือกวัดเมื่อเกิด atomization เท่านั้น



รูปที่ ก.12 Absorption signal ที่ได้จาก desolvation, decomposition และ atomization

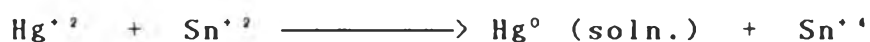
ปกติความถูกต้องของการอ่านค่า absorption จาก nonflame atomization จะไม่ดีเท่าการใช้ flame ความผิดพลาดประมาณ 5-10 % เป็นปกติของการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ นอกเหนือจากการที่ความผิดพลาดจากการใช้ตัวอย่างปริมาณน้อย นอกจากนี้ยังมีสิ่งรบกวนอื่น ๆ เช่น สารอื่น ๆ ที่อยู่ในสารละลายตัวอย่างระเหยได้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับสารที่จะวิเคราะห์ซึ่งทำให้เกิด nonspecific absorption และถ้าในขั้น charring ยังมีบางส่วนที่ยังไม่ decompose หมดจะเกิดควันในขั้น atomization ซึ่งจะรบกวน atomic absorption

การทำ nonflame atomization จึงต้องมี HCL ที่ให้ continuous background เช่น hydrogen lamps (190-280 nm) หรือ deuterium

lamps (190-325 nm) ไว้แก้ background เพราะถือว่า D<sub>2</sub> lamp ไม่ให้ lines ที่เกิด atomic absorption แต่ให้ molecular absorption และ การ scattering ในที่นี้จะ assume ว่า molecular absorption และ scattering ใน beam ของ D<sub>2</sub> lamp มีค่าเท่ากับใน HCL ที่ให้ resonance lines ระบบเครื่องมือที่ใช้ควรรักษาแบบนี้ได้ต้องเป็นการวัดโดยวิธี double-beam วิธีเดียวกันนี้โดยไม่ต้องมี D<sub>2</sub> lamp ยังใช้ได้ดีกับ flame atomic absorption เพื่อลดการแปรปรวน lamp intensity ในกรณีเช่นนี้จะไม่ต้องอุ่น HCL เป็นเวลา 30 นาทีหรือกว่านี้ก่อนการวิเคราะห์

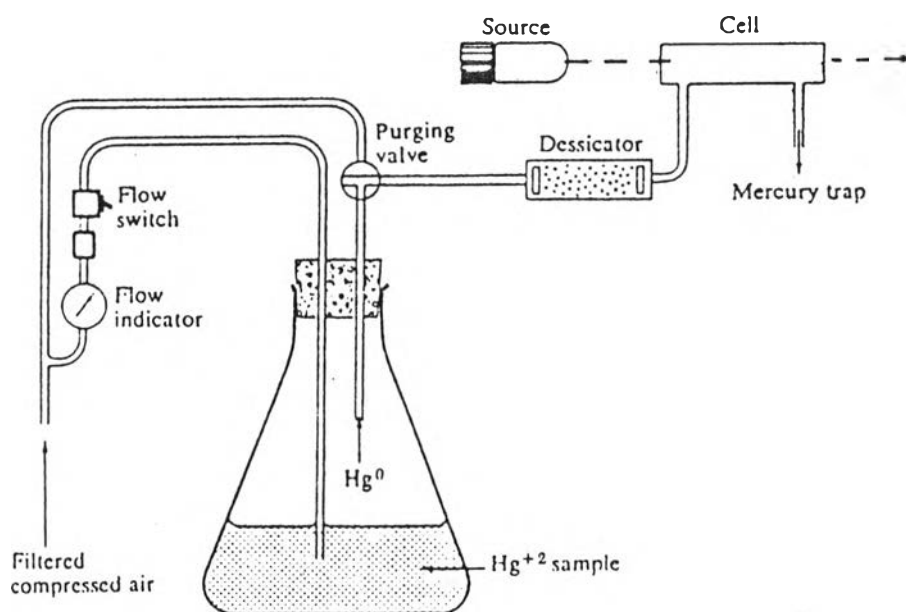
### ก.3.2.3 Optical cell สำหรับวิเคราะห์ปรอทในสารละลาย

ปรอทเป็นธาตุระเหยกายเป็นไอได้ง่ายจึงสามารถใช้วิธีที่ง่ายในการทำให้เกิดอะตอมอิสระ ปกติขั้นตอนจะประกอบด้วย การ oxidise ปรอท ให้มี Oxidation state สูงก่อน (Hg<sup>2+</sup>) แล้วจึงเติม stannous salt (Sn<sup>2+</sup>) ที่อยู่ในสารละลายกรดลงจะได้ Hg<sup>0</sup> ในสารละลายนั้น



หลังจากนี้จะใช้อากาศผ่านสารละลายนี้ไล่เอา Hg<sup>0</sup> ออกไปจาก reaction flask เข้าไปยัง optical cell ยาว ๆ โดยที่ผ่าน dessicant เพื่อทำให้ไอปรอทแห้งก่อน ในกรณีเช่นนี้จะได้อะตอมปรอทสเทินที่ ground state ใน optical cell นั้น การจัดเครื่องมือเพื่อวิเคราะห์ทำได้ตามรูปที่ ก.13





รูปที่ ๓.13 Schematic diagram of apparatus for the flameless atomic absorption determination of mercury

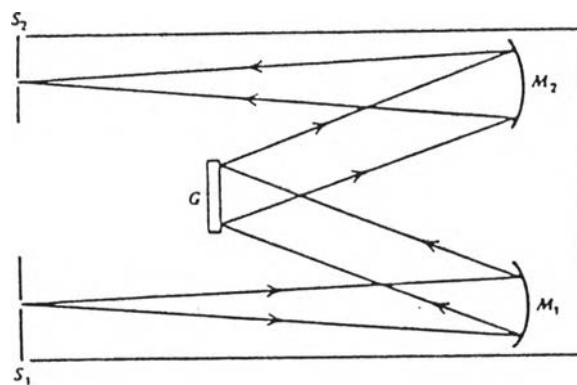
### ๓.3.3 Monochromators

Monochromators ทำหน้าที่เลือกคลื่นรังสีเพียง single line จาก spectrum ที่ได้จากสารที่วิเคราะห์ ในปัจจุบันส่วนมากใช้ diffraction แทนที่จะใช้ prism หรือใช้ interferences filters

Grating ให้ข้อดีคือ ความยาวคลื่นที่ได้กว้าง ความเข้มของลำคลื่นรังสีที่ reflect ออกมาไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นรังสีที่ตกกระทบมาก และการกระจายคลื่นรังสีที่ได้จะเป็น linear ทำให้ทำ scale อ่านค่าง่าย

ในเครื่องมือ AAS มักใช้ monochromators ที่มีการจัดตามแบบของ

Ebert, Czerny-Turner และ Littrow แบบทางเดินของแสงตามแบบของ Czerny-Turner แสดงไว้ตามรูปที่ ก.14



รูปที่ ก.14 Monochromator แบบของ Czerny-Turner

monochromators ที่ดีจะต้องแยก lines 2 lines ที่ห่างกันน้อย ๆ มากจากกันได้ เช่น 1.0 nm ค่า bandwidth (มีค่าเท่ากับผลคูณของความกว้างของ slit (nm) กับ dispersion (nm/mm) ควรมีค่าต่ำ เช่น 1.0 nm และเพื่อให้ได้ sensitivity ในการวิเคราะห์สูง Monochromator ควรมี aperture โด เช่น  $f/5$

#### ก.3.4 ระบบวัดคลื่นรังสี

ในปัจจุบันจะใช้หลอดทวีคูณแสง (photomultiplier tube-PMT) แทน photocell ที่เคยใช้มาก่อน เพื่อให้เกิดการขยายสัญญาณที่ได้รับภายใน PMT นั้นโดยตรง PMT เป็นหลอดแก้วสุญญากาศมีหน้าด่างให้แสงเข้า ที่มี

photocathode ที่โพรงแสงบ้าง ไว้ทำหน้าที่ให้ photoelectron เมื่อมีคลื่นรังสีมากระทบ ซึ่งจะถูกขยายให้มีปริมาณมากขึ้นโดยชุดของ dynodes ที่มีความต่างศักย์มากขึ้นโดยลำดับ และรับ electrons ทั้งหมดไว้ที่ anode ถ้ามีจำนวนอิเล็กตรอนปฐมภูมิ  $N_0$  และอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากแต่ละ dynode เป็น  $N_1$  การขยายทั้งหมดจะเป็น  $N_0 (N_1)^n$  เมื่อ  $n$  คือจำนวน dynodes

### ก.3.5 อุปกรณ์อ่านวัดค่า (Readout device)

การเกิด absorption โดยก๊าซอะตอมจะเป็นไปตาม Beer-Lambert Law คือ ความเข้มข้นของอะตอมที่ถูก excite โดย absorbed beam จะแปรผันโดยตรงกับค่า logarithm ของการ absorption ถ้า  $C$  คือ ความเข้มข้นอะตอม

$$kC = \log I_0 / I$$

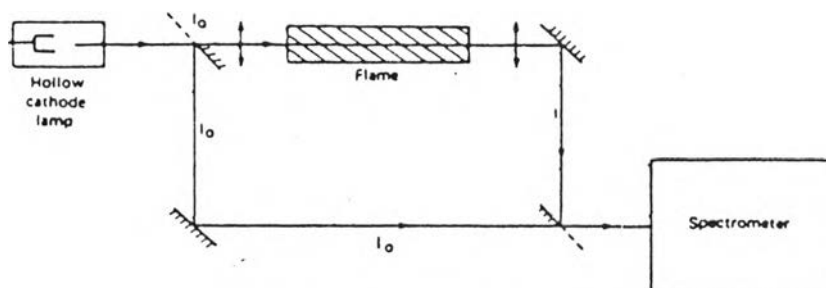
ดังนั้นถ้า plot  $\log I_0 / I$  หรือค่า absorption กับความเข้มข้นธาตุในสารละลายจะได้เส้นตรง

การวัดค่า absorption ทำได้โดยใช้ microammeter ซึ่งเพื่อความสะดวกในการอ่าน อาจมี recorder และการให้ผลอ่านได้เป็นเชิงตัวเลข

## ก.4 การแก้การแปรปรวนของความเข้ม Resonance line และ Background

### ก.4.1 วิธี Double beam

การแปรปรวนของความเข้ม Resonance line จาก HCL สามารถแก้ไขได้โดยจัด dispersive system แบบ double beam ดังแผนภาพในรูป ก.15 ซึ่งส่วนหนึ่งของคลื่นรังสีจาก HCL จะถูก chopped และ bypass ไปยัง detector เพื่อเปรียบเทียบกับ absorbed line วิธีนี้จะยืดอายุการใช้งาน HCL ได้มากขึ้น เนื่องจากไม่ต้องเสียเวลา warm up ก่อน



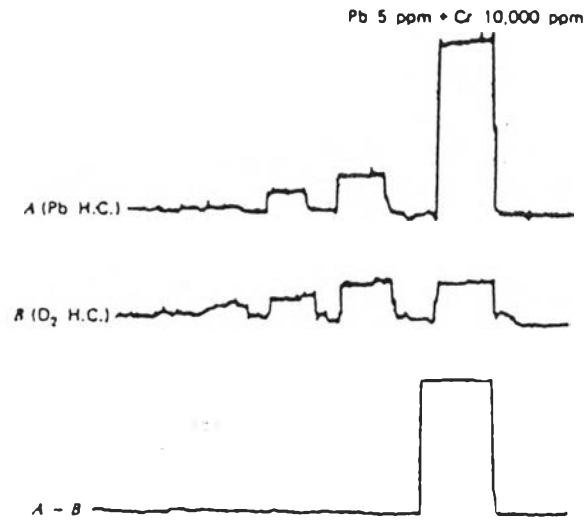
รูปที่ ก.15 แผนภาพ Spectrometer แบบ double beam

#### ก.4.2 การแก้ Background โดยใช้ $D_2$ Lamp

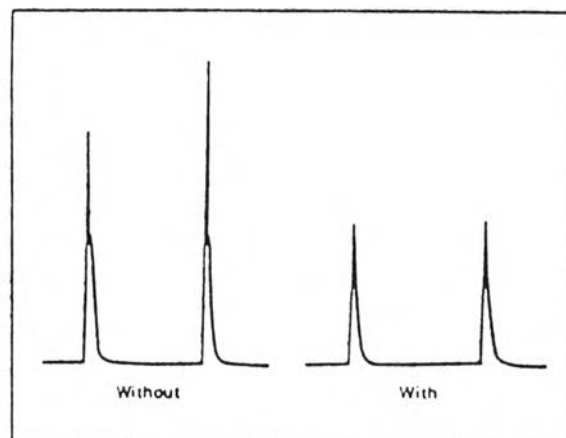
Background ที่เกิดในการรับสัญญาณจาก Atomic Absorption เกิดจากการ scatter ของ molecular species พวกอนุภาคแก๊สอนุภาคเล็ก ของควันที่เกิดขึ้น การจัด dispersive system แบบ double beam ไม่สามารถแก้ไขได้ การลดค่า background สามารถทำได้ด้วยการใช้ continuum beam เช่น จาก  $D_2$  lamp (190-325 nm) โดยให้ continuum beam นี้ผ่านเข้าไป optical path สลับกับ resonance line จาก HCL โดยการหักค่า absorption ที่ continuum beam จาก total absorption ที่ได้จาก HCL จะได้ net atomic absorption ดังรูปที่ ก.16

การแก้ไข background อาจใช้วิธี manual ธรรมดาโดย run ตัวอย่างที่ใช้  $D_2$  lamp และ HCL ทีละครั้งก็ได้ แต่ต้องคิดว่าการแปรปรวนความเข้มคลื่นรังสีจาก lamps ทั้งสองไม่มี ซึ่งทำได้โดยใช้ double beam mode

การจัด dispersive system สำหรับการวัดแบบ atomic absorption โดยใช้วิธี double beam, atomic absorption ตัดค่า background การวัด background absorption โดยใช้วิธี double beam และการวิเคราะห์โดย flame emission แสดงไว้ตามแผนภาพที่ ก.17

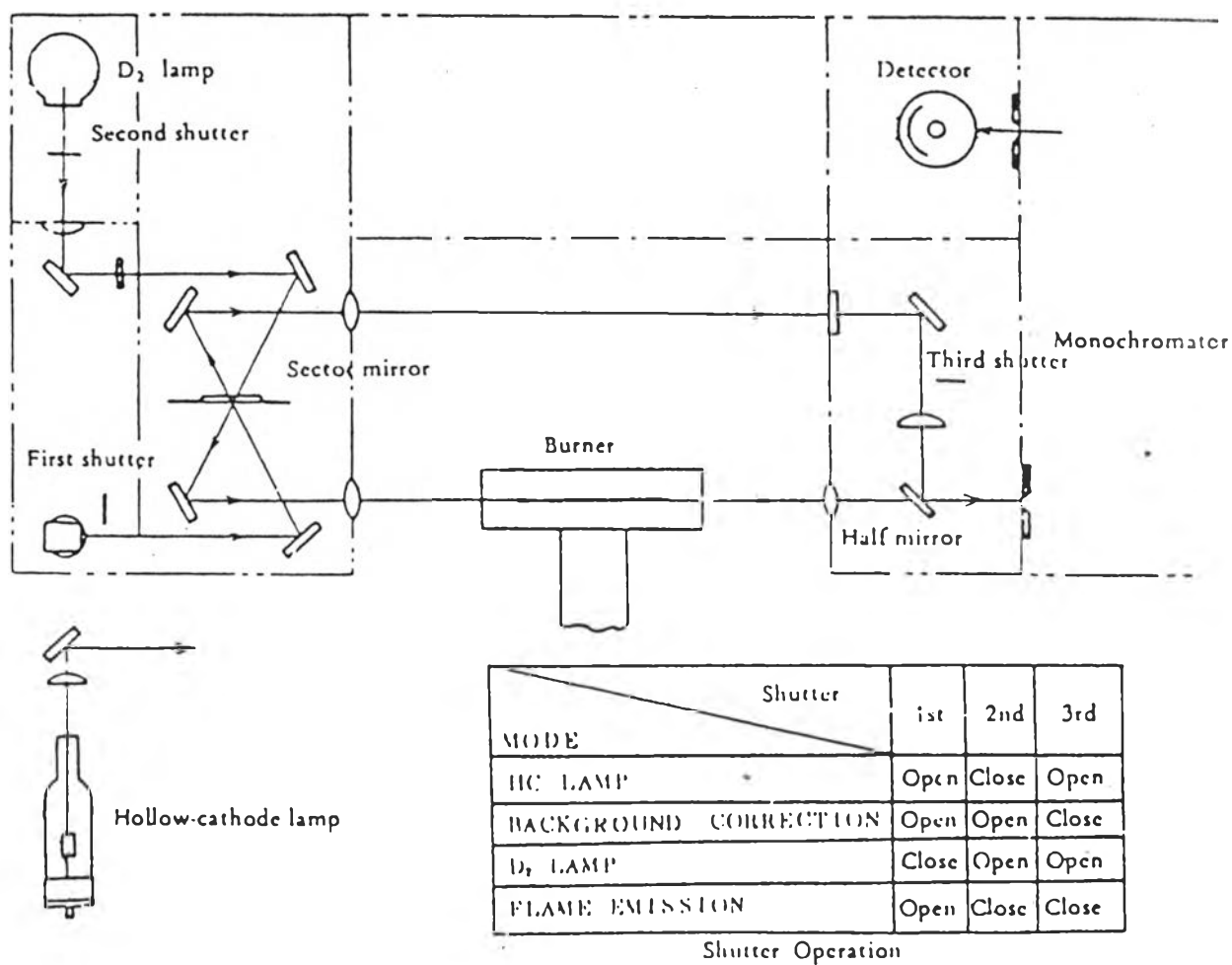


Deuterium lamp background correction. Recorder trace *A* is of the sample absorption alone. Trace *B* is of the deuterium lamp alone. Trace *C* is the result of electronically subtracting trace *B* from trace *A*.

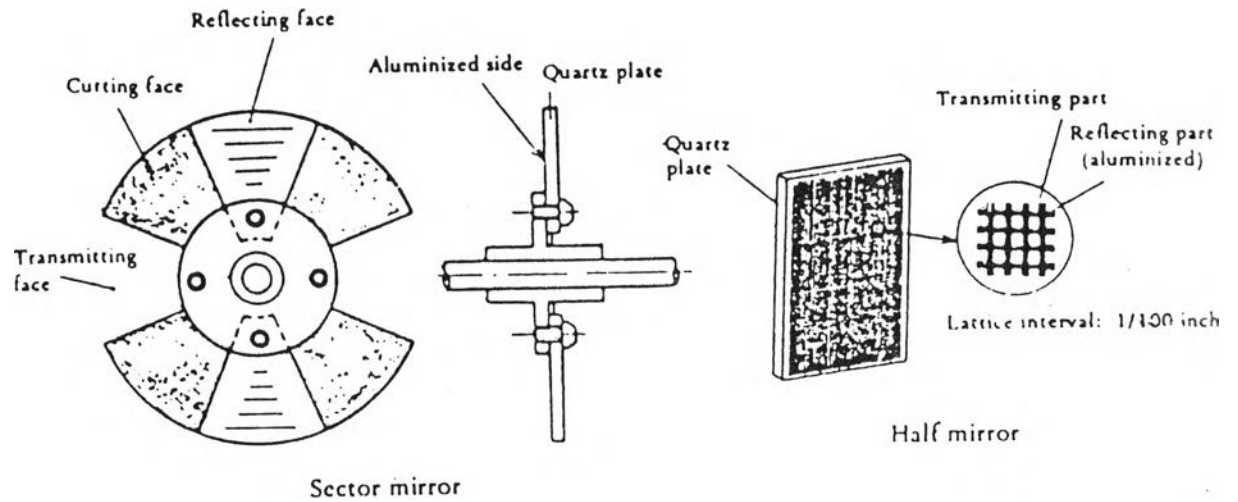


Correction for fume interference. (Left) Atomization of the sample, copper in seawater, causes fume to appear in the cuvet because of the high salt concentration, thus obscuring the copper peaks. (Right) With background correction, the fume spikes are removed.

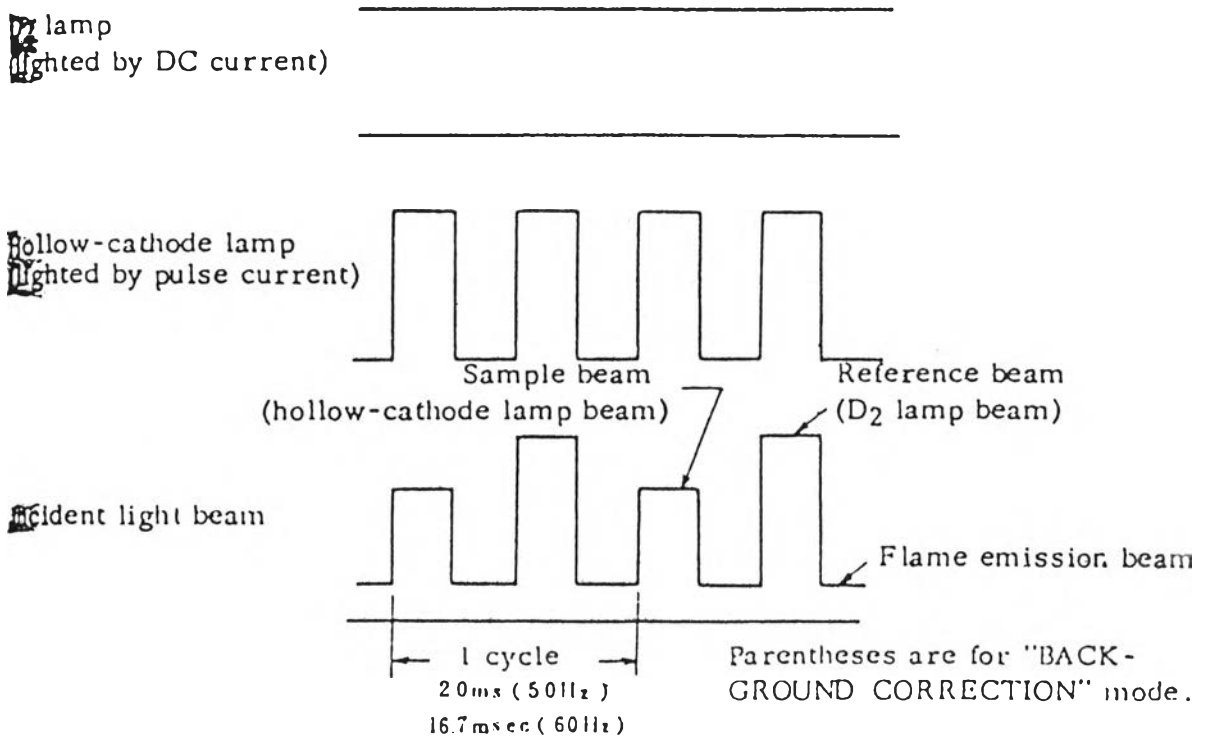
รูปที่ ก.16 การแก้ background โดยใช้ D<sub>2</sub> lamp



รูปที่ ก.17 แสดงแผนภาพการจัด dispersive system ให้ทำงานได้หลาย mode



รูปที่ ก.18 แสดง Sector Mirror และ Half-Mirror



รูปที่ ก.19 การจัดความเข้มของลำคลื่นรังสีให้เข้าอุปกรณ์วัดที่เวลาต่าง ๆ กัน โดยการใช sector mirror

ภาคผนวก ข.  
ตารางและวิธีการคำนวณ

ข.1 ตารางค่าวิกฤตของการแจกแจง t

v	α				
	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
1	3.078	6.314	12.706	13.821	63.657
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20	1.325	1.725	2.086	2.538	2.845
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
inf.	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576



๖.2 วิธีการคำนวณในตารางที่ 5.11

แผนก	แหล่งกำเนิดรังสี	จำนวนตัวอย่าง (N)	ความเข้มข้นของแมกกาซีนในอากาศ (มก.ลบ.ม.)		Sp	✓	T (คำนวณ)	$t_{\frac{\alpha}{2}}$ (ตาราง)	บริเวณการยอมรับ
			$\bar{X}$	SD					
บด	Pu-238	17	11.360	9.867	9.075	32	0.133	2.576	T > 2.576 หรือ
	Am-241	17	10.943	8.208					T < 2.576
	Pu-238	17	11.360	9.867	10.330	32	0.311	2.576	T > 2.576 หรือ
	Cd-109	17	10.256	10.775					T < 2.576
	Am-241	17	10.943	8.208	9.577	32	0.209	2.576	T > 2.576 หรือ
	Cd-109	17	10.256	10.775					T < 2.576
ผสม	Pu-238	50	6.772	4.977	5.034	98	0.416	2.576	T > 2.576 หรือ
	Am-241	50	6.353	5.091					T < 2.576
	Pu-238	50	6.772	4.977	4.333	98	1.524	2.576	T > 2.576 หรือ
	Cd-109	50	5.415	3.576					T < 2.576
	Am-241	50	6.353	5.091	3.840	98	1.174	2.576	T > 2.576 หรือ
	Cd-109	50	5.451	3.576					T < 2.576

$$T = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / S_p \sqrt{1/n_1 + 1/n_2} \quad ; \quad \text{มีระดับนัยสำคัญ } (\alpha) \quad 0.01$$

$$\checkmark = n_1 + n_2 - 2$$

$$S_p = \sqrt{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2 / n_1 + n_2 - 2}$$

ข.3 วิธีการคำนวณในตารางที่ 5.13

เทคนิคการวิเคราะห์ตัวอย่าง	จำนวนตัวอย่าง	$\bar{d}$	$S_d$	$\nu$	T (คำนวณ)	$t_{\frac{\alpha}{2}}$ (ตาราง)	บริเวณการยอมรับ
Pu-238 AAS	15	0.6966	1.3394	14	2.014	2.977	$T > -2.977$ หรือ $T < 2.977$
Am-241 AAS	14	0.7921	1.1223	13	2.640	3.012	$T > -3.012$ หรือ $T < 3.012$
Cd-109 AAS	13	-0.5492	1.1466	12	-1.726	3.055	$T > -3.055$ หรือ $T < 3.055$
WDX AAS	28	0.1178	0.8972	27	0.694	2.771	$T > -2.771$ หรือ $T < 2.771$
Pu-238 WDX	15	0.0006	1.5392	14	1.624	2.977	$T > -2.977$ หรือ $T < 2.977$
Pu-238 Am-241	15	-0.5153	1.0720	14	-1.861	2.977	$T > -2.977$ หรือ $T < 2.977$
Cd-109 WDX	15	-1.7593	2.4536	14	-2.776	2.977	$T > -2.977$ หรือ $T < 2.977$

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^n d_i / n$$

$$T = (\bar{d} - \mu_d) / S_d / \sqrt{n} \quad ; \quad \text{ระดับนัยสำคัญ } (\alpha) \text{ 0.01}$$

$$\nu = n - 1$$

$$S_d = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n d_i^2 - (\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n(n-1)}}$$

ช.4 วิธีการคำนวณในตารางที่ 5.14

เทคนิคการวิเคราะห์ตัวอย่าง	จำนวนอยู่ตัวอย่าง	$\bar{d}$	$S_d$	$\nu$	T (คำนวณ)	$t_{\alpha/2, \nu}$ (ตาราง)	บริเวณการยอมรับ
WDX	9	0.1011	3.3024	8	0.091	3.355	$T > -3.355$ หรือ $T < 3.355$
AAS	9	0.0388	3.4081	8	0.034	3.355	$T > -3.355$ หรือ $T < 3.355$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

$$\nu = n - 1$$

$$S_d = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n d_i^2 - (\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n(n-1)}}$$

$$T = (\bar{d} - \mu_d) / S_d / \sqrt{n} \quad ; \quad \text{ระดับนัยสำคัญ } (\alpha) 0.01$$

### ประวัติผู้เขียน

นาย สุทธิพงษ์ กองสมบัติสุข เกิดเมื่อวันที่ 1 ธันวาคม พ.ศ. 2501 ที่จังหวัด ศรีสะเกษ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาคณิตศาสตร์ คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรม และวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี ปี พ.ศ. 2525 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จาก จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2527

