การเปรียบเทียบธาตุองค์ประกอบของฝุ่นแขวนลอยรวมและฝุ่นขนาด 10 ไมครอน โดยใช้เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

นายเหงียน ตวน ไค

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-505-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I18980764

COMPARISON BETWEEN ELEMENTAL CONSTITUENTS OF TOTAL SUSPENDED AIR PARTICULATE MATTER AND TEN-MICRON PARTICULATE MATTER USING THE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE

Mr. NGUYEN TUAN KHAI

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Nuclear Technology

Department of Nuclear Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1998

ISBN 974-331-505-5

Thesis Title: COMPARISON BETWEEN ELEMENTAL CONSTITUENTS OF TOTAL SUSPENDED AIR PARTICULATE MATTER AND TEN-MICRON PARTICULATE MATTER USING THE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE

By: Mr. Nguyen Tuan Khai

Department : Nuclear Technology

Thesis Advisor: Associate Professor Dr. Tatchai Sumitra

Thesis Co-advisor : Assistant Professor Nares Chankow

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Chyagrit Siri-Upathum)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Dr.Tatchai Sumitra)

..... Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Nares Chankow)

..... Member

(Associate Professor Siriwattana Banchorndhevakul)

..... Member

(Assistant Professor Dr. Visit Thaveeprungsriporn)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

เหงียน ตวน ไค : การเปรียบเทียบธาตุองค์ประกอบของฝุ่นแขวนลอยรวมและฝุ่นขนาด 10 ไมครอนโดยใช้เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (COMPARISON BETWEEN ELEMENTAL CONSTITUENTS OF TOTAL SUSPENDED AIR PARTICULATE MATTER AND 10-MICRON PARTICULATE MATTER USING THE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ชัชชัย สุมิตร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. นเรศร์ จันทน์ขาว, 74 หน้า. ISBN 974-331-505-5

ได้ใช้เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ในการจำแนกฝุ่นแขวนลอย และเปรียบธาตุองค์ประกอบของฝุ่นแขวนลอยรวมและฝุ่นขนาด 10 ไมครอนใกล้โรงงานอุตสาหกรรมเคมีสองแห่งที่จังหวัดระยอง การวิจัยนี้ได้จำแนกองค์ประกอบของฝุ่นทั้งฝุ่นแขวนลอยรวมและฝุ่นขนาด 10 ไมครอนออกเป็นสองกลุ่มคือ กลุ่มธาตุปริมาณมาก ได้แก่ อะลูมิเนียม ซิลิกอน แคลเซียม โซเดียม โปแตสเซียม แมกนีเซียม กำมะถัน เหล็ก และกลุ่มธาตุปริมาณน้อย ได้แก่ ตะกั่ว โบรมีน นิเกิล แมงกานีส สังกะสี ไทเทเนียม ทองแดง โดยใช้เครื่องวิเคราะห์รังสีเอกซ์แบบ WD Sequential X-Ray Spectrometer PHILIPS 2400 ในการหาความเข้มข้นของธาตุเหล่านี้ และได้ใช้วิธีเติมสารมาตรฐานลงในทุกตัวอย่าง ทำการสร้างกราฟปรับเทียบโดยการหยดสารละลายมาตรฐานของแต่ละธาตุที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ด้วยวิธีอะตอมิกแอบซอร์ปชันลงบนกระดาษกรอง ผลการวิจัยพบว่าธาตุปริมาณมาก คือ อะลูมิเนียม ซิลิกอน แคลเซียม แมกนีเซียม โปแตสเซียม โซเดียม เหล็ก และกำมะถัน ในฝุ่นแขวนลอยมีความเข้มข้นมากกว่าในฝุ่นขนาด 10 ไมครอน โดยเฉลี่ยประมาณ 6.6, 5.4, 5.43, 3.03, 5.31, 2.84, 5.07 และ 2.54 เท่า ตามลำดับ สำหรับธาตุปริมาณน้อย คือ แมงกานีส และไทเทเนียม ในฝุ่นแขวนลอยมีความเข้มข้นมากกว่าในฝุ่นขนาด 10 ไมครอน ประมาณ 2.29 และ 9.4 เท่า ตามลำดับ ได้ใช้วิธีวัดอัตราส่วนของพีคต่อแบคกราวด์ในการตรวจสอบความแปรปรวนของผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีการเติมสารมาตรฐาน จากผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า สำหรับธาตุหนักและธาตุกลาง ๆ เช่น ตะกั่ว และสังกะสี มีความเข้มข้นสูงมากเมื่อเทียบกับธาตุที่มีปริมาณน้อย สำหรับธาตุเบาที่มีปริมาณมาก เช่น อะลูมิเนียม ซิลิกอน และกำมะถัน ผลจากความแปรปรวนขององค์ประกอบอาจทำให้ผลการวิเคราะห์ผิดพลาดได้ถึงร้อยละ 2 - 4 แต่สำหรับธาตุอื่น ๆ ความผิดพลาดมีน้อยกว่าความแปรปรวนจากสถิติการนับรังสีมาก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่อนิสิต N. T. Khai

สาขาวิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวเพียงแผ่นเดียว

407052421 : MAJOR NUCLEAR TECHNOLOGY
KEY WORD: AIR PARTICULATE / X-RAY FLUORESCENCE / ELEMENTAL ANALYSIS
NGUYEN TUAN KHAI : COMPARISON BETWEEN ELEMENTAL CONSTITUENTS OF TOTAL SUSPENDED AIR PARTICULATE MATTER AND TEN-MICRON PARTICULATE MATTER USING THE X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE.
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. TATCHAI SUMITRA, Dr.Ing., THESIS CO-ADVISOR : ASST.PROF. NARES CHANKOW, 74 pp. ISBN 974-331-505-5

Characterization of air particulate and comparison between elemental constituents of total suspended particulate matters (TSP) and 10-micron particulate matters (PM-10) in ambient air at two industrial plants, in Rayong chemical industrial area, were performed using x-ray fluorescence technique. In this work, the elemental constituents in particulate for both types of dust, i.e. TSP and PM-10, were characterized into a group of major elements, such as Al, Si, Ca, Na, K, Mg, S and Fe, and a group of minor and trace elements, such as Pb, Br, Ni, Mn, Zn, Ti, and Cu.. Concentrations of these elements were analyzed on WD Sequential X-ray Spectrometer PHILIPS 2400. In order to determine concentrations of all elements of interest, the addition method, i.e. self – standardization, was used. In this method, calibration curves were prepared by spiking atomic absorption grade solutions of that element onto the filters. The experimental results showed that for the group of major elements such as Al, Si, Ca, Mg, K, Na, Fe and S the average concentrations in TSP were about 6.6, 5.4, 5.43, 3.03, 5.31, 2.84, 5.07 and 2.54. times greater than in PM-10, respectively, and for the group minor and trace elements such as Mn and Ti, the concentrations in TSP were larger than in PM-10 by factors of 2.29 and 9.4, respectively. Variations of chemical composition caused by the spiking was tested by the peak-to-background method. The experimental results demonstrated that for the medium and heavy elements such as Zn and Pb having relatively high concentrations compared with other trace elements and for the light elements with high concentrations such as Al, Si and S , the effect of the matrix variations can cause the errors about 2 to 4 % in concentration. For other elements, the errors caused by this effect were much less than the counting uncertainties and may be ignored.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่อนิสิต N. T. Khai

สาขาวิชา นิวเคลียร์เทคโนโลยี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Tatchai Sumitra

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Nares Chankow

CHAPTER 1: INTRODUCTION Page

1.1 Background of problem..... 1
1.2 Objectives of thesis. 1
1.3 Scopes of study. 2
.....

CHAPTER 2: NATURE OF X-RAY, X-RAY SPECTRA AND INTERACTION OF X-RAYS WITH MATTER

2.1 Brief history of development..... 3
2.2 Nature of x-rays..... 3
2.3 X-ray spectra..... 4
2.3.1 The continuous spectrum..... 4
2.3.2 The characteristic line spectrum..... 6
2.3.3 The fluorescence yield..... 7
2.3.4 Absorption jump ratio..... 8
2.4 Phenomena in interaction of x-rays with matter..... 8
2.4.1 Attenuation of x-rays 8
2.4.2 Photoelectric absorption - Absorption edges..... 10
2.4.3 Scattering..... 11
2.4.3.1 Coherent and incoherent scattering..... 11
2.4.3.2 Diffraction by crystal..... 13

CHAPTER 3: X-RAY SPECTROMETRY SYSTEMS, SENSITIVITY, SPECTRAL-LINE INTERFERENCE AND ABSORPTION-ENHANCEMENT EFFECTS, COUNTING STATISTICS.

3.1 X-ray spectrometry systems..... 15
3.1.1 Introduction..... 15
3.1.2 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)..... 16
3.1.3 Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer (WDS)..... 18

3.2 Sensitivity..... 21
3.3 Factors affecting sensitivity..... 21
3.3.1 Excitation conditions..... 21
3.3.2 Specimen conditions..... 21
3.4 Spectral-line interference..... 22
3.4.1 Definition..... 22
3.4.2 Common sources of spectral interference..... 22
3.4.3 Reduction of spectral interference..... 23
3.5 Absorption-enhancement effects..... 24
3.5.1 Nonspecific absorption effects..... 24
3.5.2 Specific absorption-enhancement effects..... 26
3.6 Counting statistics..... 26
3.6.1 Counting error for accumulated counts..... 26
3.6.2 Counting error for intensity..... 27
3.7 Detection limit..... 27

CHAPTER 4: METHODS OF QUANTITATIVE ANALYSIS AND SAMPLING PROCEDURE.

4.1 Introduction 29
4.2 Relationship between intensity and concentration 31
4.3 Standard addition method..... 35
4.3.1 Principles..... 35
4.3.2 Method..... 35
4.4 Internal standardization..... 36
4.4.1 Principles..... 36
4.4.2 Selection of internal standard element..... 37
4.5 Dilution method..... 37
4.6 Correction for matrix absorption effects..... 38
4.6.1 Correction for effects of absorption coefficients of matrix..... 38
4.6.2 Matrix correction using incoherent scattered radiation..... 39

4.7 Sampling procedure..... 40
4.7.1 Principle and applicability..... 40
4.7.2 Interference..... 41
4.7.3 Sampling area..... 42

CHAPTER 5: EXPERIMENTAL RESULTS

5.1 Measuring instrument..... 43
5.2 Analytical method..... 43
5.3 Statistical errors of concentration..... 45
5.3.1 Once addition..... 45
5.3.2 Several additions..... 45
5.4 Experimental results of analysis..... 46

CHAPTER 6: DISCUSSION, CONCLUSION AND RECOMMENDATION

6.1 Discussion..... 57
6.2 Conclusion and Recommendation 58

References..... 61

APPENDIX

Appendix A: Calibration Curves for elements determined in TSP and PM-10 64

Appendix B: Program "**error**" for calculating errors of concentration of element..... 72

Biography..... 74

FIGURE INDEX

Page

Figure 2.1 Typical emission spectrum from a W-target X-ray tube at 50 kV... 5

2.2 Typical series of electron transitions..... 6

2.3 Transmission of x-ray through a layer of material..... 9

2.4 Photoelectric absorption coefficient of W as a function of Wavelength..... 10

2.5 Compton scattering of an incident x-ray photon..... 12

2.6 Diffraction by crystal according to Bragg's description..... 13

3.1 The X-ray spectrometer schematic system..... 15

3.2 Energy Dispersive Spectrometer (EDS)..... 17

3.3 WD Sequential Spectrometer..... 20

3.4 Absorption-enhancement effects..... 25

4.1 The sample is excited by primary photons..... 32

4.2 Net intensity is plotted versus amount of analyte added..... 36

4.3 Specific absorption-enhancement effects and selection of IS..... 37

4.4 Assempled sampler and shelter for TSP..... 42

5.1 Net intensity is plotted versus amount of analyte added..... 44

A1 Calibration curves for Al 64

A2 Calibration curves for Si 65

A3 Calibration curves for Ca 66

A4 Calibration curves for Na 67

A5 Calibration curves for K..... 68

A6 Calibration curves for Mn 69

A7 Calibration curves for Mg 70

TABLE INDEX

Page

Table 5.1: Average mass concentration of TSP matter in ambient air at Plant A 47

Table 5.2a: Average mass concentration of TSP matter in ambient air at Plant B 47

Table 5.2b: Average mass concentration of PM-10 matters in ambient air at Plant B..... 48

Table 5.3: Trace elements in the blank filters analyzed by AAS..... 48

Table 5.4: Lower limit of detection for elements (LLD) 49

Table 5.5: Concentrations of major elements for TSP matter in ambient air at Plant A..... 51

Table 5.6: Concentrations of trace elements for TSP matter in ambient air at Plant A..... 52

Table 5.7: Concentrations of major elements for TSP matter in ambient air at Plant B..... 53

Table 5.8: Concentrations of major elements for PM-10 matter in ambient air at Plant B..... 54

Table 5.9: Concentrations of trace elements for TSP-10 matter in ambient air at Plant B..... 55

Table 5.10: Concentrations of trace elements for PM-10 matter in ambient air at Plant B..... 57

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Acknowledgement

I would like to express my sincere gratitude to Assos. Prof. Dr. Tatchai Sumitra and Asst. Prof. Nares Chankow, my thesis advisors. They conducted and encouraged me to complete this thesis.

Thanks to SECOT officers, Mr. Khunchai Kriengkrai-Udom and Mrs. Sununta Sirawuttinaon, for helping in sampling trips.

Thanks to Assoc. Prof. Chayagrit Siri-Upathum, Mr. Utai Tiyawisutsri and Mr. Somboon Rhianphumikrakit of Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University. They created appropriate conditions in using WDX-ray spectrometer and gave me useful suggestions.

On this occasion, I would like to express deep gratitude to the Atomic Energy of Canada Ltd. (AECL) and Dr. George Bereznai, AECL professor, for the scholarship and support during my study.

Thanks to teachers and friends in the Department of Nuclear Technology.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย