บทที่ 6

การคำนวณ

6.1 การหา resolution ของหัววัดแบบพรอพพอร์ชันเนิล (proportional)[1]

ในการกระจายข้อมูลเป็นแบบเกาเซียน (Gaussian)

ความเบี่ยงเบนของข้อมูล (σ) = $\sqrt{\bar{N}}$

เมื่อ $\bar{N}$ = จำนวนคู่ของอิออนเฉลี่ยที่เกิดจากเอกซเรย์โฟตอน

full width at half-maximum ($W_{\frac{1}{2}}$) = 2σ

resolution (R) = $100\ (W_{\frac{1}{2}}/\bar{N})$ ..(6.1)

6.1.1 ตัวอย่างการหา resolution ของ CuK_α

พลังงานของ CuK_α = 8040 eV

หัววัดแบบพรอพพอร์ชันเนิล ที่บรรจุด้วยก๊าซอาร์กอน (Ar) มีคุณสมบัติดังนี้ Effective ionization potential ของ Ar = 26.4 eV ต่อ Ar^+, e^- 1 คู่ ดังนั้นถ้ามีโฟตอนของ CuK_α 1 ตัว เข้าหัววัดจะทำให้คู่ของ Ar^+, e^- เกิดขึ้น ;

$$\bar{N} = \frac{8040}{26.4} = 305 \text{ คู่}$$

$$\sigma = \sqrt{\bar{N}} = \sqrt{305} = 17.5 \text{ คู่}$$

$$W_{\frac{1}{2}} = 2\sqrt{305} = 35 \text{ คู่}$$

ปริมาณของคู่ของอิออนที่ FWHM จะเพิ่มอีก 1.3 เท่า เนื่องจากกระบวนเกิด avalanche

$\therefore$ จำนวนคู่ของอิออนที่เกิดที่ $W_{\frac{1}{2}}$ = 35 x 1.3 = 45.5 คู่

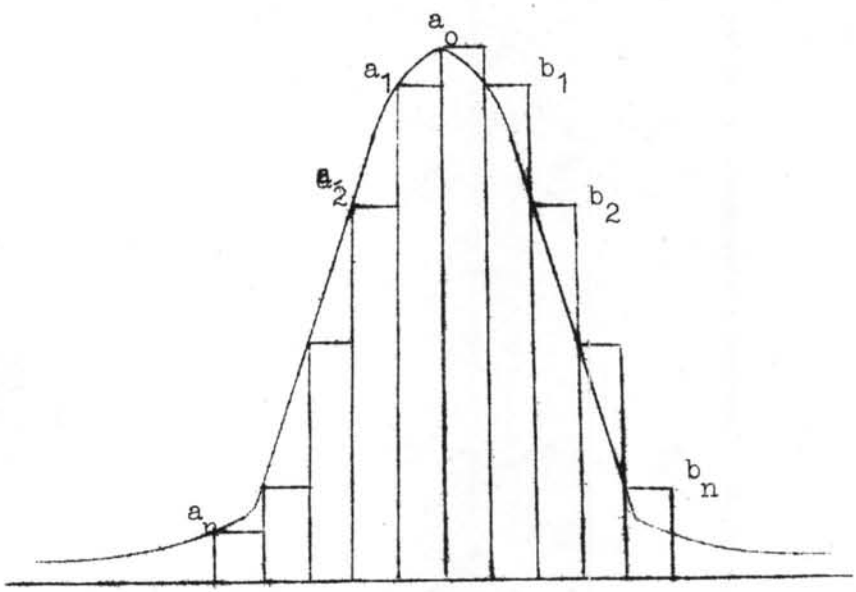
แทนค่าใน (6.1)

ดังนั้น resolution ของหัววัดต่อ CuK_{α} = 15 %

ซึ่งในการหา resolution ของรังสีเอกซ์ตัวอื่นก็ทำในทำนองเดียวกัน

6.2 การหาจำนวนนับของพีค หรือคำนวณหาพื้นที่ของสเปคตรัม

ในการหา ปริมาณของธาตุโดยวิธีการเปรียบเทียบพีคของสเปคตรัมของรังสี ที่วัดได้กับสารมาตรฐานนั้น เราจะต้องคำนวณพื้นที่ใต้พีค ทั้งของสารตัวอย่างและของสารมาตรฐาน ในกรณีที่สเปคตรัมของธาตุที่ต้องการจะวิเคราะห์มีสเปคตรัมของธาตุต่าง ๆ ปนอยู่หลาย ๆ ธาตุ ดังเช่นสเปคตรัมที่ได้จากการวัดด้วยวิธีการเรืองรังสี - เอกซ์ พีคของสเปคตรัมต่าง ๆ เหล่านี้จะมีการรบกวนกัน การแก้การรบกวนนี้ นิยมใช้การคำนวณพื้นที่ที่เรียกว่าพื้นที่เบส (base area) แล้วหักออกจากพื้นที่ทั้งหมดของพีคตามวิธีของ covell



รูปที่ 6.1 แสดงพีคของสเปคตรัมที่ได้จากการวัดรังสี

ให้ a_o = จำนวนที่นับได้มากที่สุดของพีค

$a_1, a_2....a_n$ = จำนวนนับที่ได้จากช่อง (channel) ที่น้อยกว่าช่องของ

$b_1, b_2 \ldots b_n$ = จำนวนนับที่ได้จากช่องที่มีค่ามากกว่าช่องของ b_n

P = จำนวนที่นับได้ทั้งหมดตั้งแต่ a_n ถึง b_n

Q = จำนวนที่นับได้ของ พื้นที่เบส

N = จำนวนนับสุทธิ

N = $P - Q$

$$N = a_o + \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i - (n+\tfrac{1}{2})(a_n + b_n) \ldots\ldots (6.2)$$

แต่ถ้าสเปคตรัมที่วัดเป็นสเปคตรัมของธาตุเดียว หรือเป็นสเปคตรัมที่ไม่มีการรบกวนกัน การหาจำนวนนับของพีกหนึ่ง ๆ ก็คือการหาพื้นที่ทั้งหมดของพีค ลบด้วยแบคกราวน์ของจำนวนที่วัดในช่วงนั้น

6.3 การคำนวณหาปริมาณธาตุ

บริมาณของธาตุที่ประกอบอยู่ในสารตัวอย่าง เราคำนวณโดยใช้พื้นที่ภายใต้พีคที่สมนัยกับ สารตัวอย่าง และ สารมาตรฐานที่ได้เลือกไว้แล้ว แล้วใช้ความสัมพันธ์ทั้งสมการ

$$W = W_s \cdot \frac{A}{A_s} \qquad (6.3)$$

เมื่อ W = อัตราส่วนน้ำหนัก หรือปริมาณร้อยละของธาตุในสารตัวอย่าง

W_s = อัตราส่วนน้ำหนัก หรือปริมาณร้อยละของธาตุในสารมาตรฐาน

A = พื้นที่ใต้พีคในสารตัวอย่าง

A_s = พื้นที่ใต้พีคในสารมาตรฐาน

6.4 สถิติที่ใช้ในการทดลอง

จากการทดลองวัดสารตัวอย่าง โดยวัดตัวอย่างละหลายครั้ง นำผลการวิเคราะห์ของแต่ละครั้งมาหาความผิดพลาดโดยเฉพาะในตอนวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เราหาความเบี่ยงเบนมาตรฐาน(σ) = $\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x - \bar{x})^2/n-1}$ (6.4)

เมื่อ x = ข้อมูลที่เก็บได้แต่ละครั้ง

$\bar{x}$ = ข้อมูลเฉลี่ยจากการทดลอง n ครั้ง

n = จำนวนครั้งที่ทำการทดลอง

ดังนั้นผลที่ได้จากการวิเคราะห์ = $\bar{x} \pm \sigma$

จาก (6.4) เราจะหา σ แบบง่าย ๆ = $\sqrt{\bar{x}}$ (6.5)

6.4.1 การหาเปอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อน

ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานจะเกิดความผิดพลาดเนื่องจาก การนับทั้งของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน เราจะหา

$$\% \text{ ความคลาดเคลื่อน} = \sqrt{\left[\frac{\sigma_1}{x_1}\right]^2 + \left[\frac{\sigma_2}{x_2}\right]^2} \times 100 \ \% \qquad (6.6)$$

เมื่อ σ_1 และ σ_2 เป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

x_1 และ x_2 จำนวนนับของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานตามลำดับ

6.5 Method of least squares (9)

ในการทำ calibration curve ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างหมายเลขช่อง (channel no) และ พลังงานจะแปรผันโดยตรงต่อกัน ซึ่งกราฟ ที่ได้จากการทดลองจะได้เป็นเส้นตรง ในการลากเส้นด้วย จุดตัดบน แกน y และความชันที่ถูกต้องจะทำให้การวิเคราะห์เชิงคุณภาพถูกต้องยิ่งขึ้น

สมการของกราฟเส้นตรง

$$y = a_o + a_1 x$$

เมื่อ a_o = ค่าคงที่ซึ่งเป็นจุดตัดบนแกน y

a_1 = ความชัน (slope) ของเส้นกราฟ

n = จำนวนข้อมูลทั้งหมด

เราจะหาค่า a_o และ a_1 ได้ตามสมการ

$$a_0 = \frac{(\Sigma y)(\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad (6.7)$$

$$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \qquad (6.8)$$

จากข้อมูลในตารางข้อมูลที่ 5.4 เราจะหา a_0 และ a_1 ได้ดังนี้

x หมายเลขช่อง	y พลังงาน(keV)	xy	x^2
38	4.651	176.738	1,444
40	4.840	193.600	1,600
45	5.414	243.630	2,025
50	5.898	294.900	2,500
54	6.403	345.762	2,916
60	6.930	415.800	3,600
66	7.477	493.482	4,356
71	8.047	571.337	5,041
74	8.396	621.304	5,476
$\Sigma x = 498$	$\Sigma y = 58.06$	$\Sigma xy = 3356.55$	$\Sigma x^2 = 28,958$

แทนค่าใน (6.7)

$$a_0 = \frac{(58.06)\ (28,958) - (498)\ (3356.55)}{9(28,958) - (498)^2}$$

$$= 0.103$$

แทนค่าใน (6.8)

$$a_1 = \frac{9(3356.55) - (498)(58.06)}{9(28,958) - (498)^2}$$

$$= 0.763$$

$$y = 0.103 + 0.763\,x \qquad \text{...............*}$$

6.6 การหาความสัมพันธ์ของตัวแปร x และ y

ในการทดลองอย่างเช่น calibration curve ซึ่งเราได้ว่า เป็นเส้นตรงในกระดาษกราฟธรรมดา ส่วนข้อมูลระหว่างความหนาแน่น (g/cm^2) และความเข้ม (I) จะต้องมีวิธีการบอกความเกี่ยวข้องระหว่างตัวแปรทั้งสองจำนวน ว่าน่าเชื่อถือเพียงใด โดยดูจากสัมประสิทธิ์ของความเกี่ยวพัน (coefficient of correlation) = r ส่วน r^2 เป็นสัมประสิทธิ์ของความแน่ใจ (coefficient of determination)

การหาค่า r หาได้จากสมการ

$$r = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{\left[n\sum x^2 - (\sum x)^2\right]\left[n\sum y^2 - (\sum y)^2\right]}} \qquad (6.9)$$

r = สัมประสิทธิ์ของความเกี่ยวพันของตัวแปร x และ y

n = จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

การหา r หาได้อีกวิธีหนึ่งคือ

$$r = \frac{\sum xy}{\sqrt{(\sum x^2)(\sum y^2)}} \qquad (6.10)$$

เมื่อ $x = X - \bar{X}$

และ $y = Y - \bar{Y}$

เมื่อ X และ Y เป็นตัวแปรทั้งสองที่ต้องการจะหาความเกี่ยวพันกัน

$\bar{X}$ และ $\bar{Y}$ เป็นค่าเฉลี่ยของตัวแปร X และ Y ตามลำดับ

6.6.1 ตัวอย่างการหาสัมประสิทธิ์ของความเกี่ยวพันแบบเส้นตรงจากข้อมูลที่ได้จากการหาขีดจำกัดของเครื่องวัด โดยใช้ทองแดงเป็นตัวอย่าง

ถ้าข้อมูลมีความสัมพันธ์แบบ :

$$ID^{\gamma} = C \qquad (6.11)$$

เมื่อ D = ความหนาแน่น หน่วย กรัมต่อตารางเซนติเมตร

I = ความเข้มรังสีของสารตัวอย่าง

γ = ค่าความชันของเส้นกราฟ

C = ค่าคงที่

take log (6.11)

$$\log I + \gamma \log D = \log C$$

$$\log I = \log C - \gamma \log D$$

หรือ $$y = a_0 + a_1 x$$

เมื่อ $y = \log I$; $a_0 = \log C$; $a_1 = -\gamma$; $x = \log D$

จากตารางข้อมูลที่ 5.9 เราจะหา a_0 และ a_1 ได้ดังนี้

$x = \log D$	$y = \log I$	x^2	xy
-4.57	2.29	20.88	-10.47
-4.34	2.45	18.84	-10.63
-4.10	2.53	16.81	-10.37
-3.73	3.62	13.91	-13.50
-3.24	4.81	10.50	-15.58
-2.90	5.05	8.41	-14.65
$\Sigma x = -22.89$	$\Sigma y = 20.75$	$\Sigma x^2 = 89.35$	$\Sigma xy = -75.20$

$$a_0 = \frac{(\Sigma y)(\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

$$= \frac{(20.75)(89.35) - (-22.89)(-75.20)}{6(89.35) - (-22.89)^2}$$

$$= 10.92$$

$$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

$$= \frac{6(-75.20) - (-22.89)(20.75)}{6(89.35) - (-22.89)^2}$$

$$= 1.96$$

∴ สมการ $y = 10.92 + 1.96x$ (6.12)

การหา r และ r^2

จาก $r = \dfrac{\Sigma xy}{\sqrt{(\Sigma x^2)(\Sigma y^2)}}$ (6.13)

$\overline{X} = -3.81$; $\overline{Y} = 3.46$

$x = X - \overline{X}$	$y = Y - \overline{Y}$	xy	x^2	y^2
-0.76	-1.17	0.89	0.58	1.37
-0.53	-1.01	0.54	0.28	1.02
-0.29	-0.93	0.27	0.08	0.86
0.08	0.16	0.01	0.01	0.03
0.57	1.35	0.77	0.32	1.82
0.91	1.59	1.45	0.83	2.53
$\Sigma x = 0$	$\Sigma y = 0$	$\Sigma xy = 3.93$	$\Sigma x^2 = 2.10$	$\Sigma y^2 = 7.64$

แทนค่าใน (6.13); $r = \dfrac{3.93}{\sqrt{(2.10)(7.64)}}$

$= 0.98$

$\therefore \quad r^2 = 0.96$

แสดงว่าใน regression line ที่หาได้ใน (6.12) เชื่อถือได้ 96 %

การหา regression line ของชุดข้อมูลที่ใช้ Fe และ Mn เป็นตัวอย่างก็เช่นเดียวกัน โดยได้ความสัมพันธ์ดังนี้

เมื่อใช้ Fe เป็นตัวอย่าง

regression line : $y = 9.42 + 1.57\,x$

$r = 0.98$

$r^2 = 0.96$

เมื่อใช้ Mn เป็นตัวอย่าง

regression line : $y = 11.60 + 2.24x$

$r = 0.99$

$r^2 = 0.98$

....