บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 การวิเคราะห์ด้วยการเรืองรังสีเอกซ์ (8, 9, 10)

2.1.1 หลักการ

การวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองรังสีเอกซ์เป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยมีหลักการดังนี้คือ ใช้วิธีการใด ๆ ก็ตามที่จะทำให้อีเลคตรอนในอะตอมหลุดออกไปจากวงโคจรเดิม จากนั้นจึงเกิดความไม่สมดุลย์ทางไฟฟ้าภายในอะตอมนั้น ดังนั้นเพื่อที่จะทำให้เกิดภาวะสมดุลย์ทางไฟฟ้าเช่นเดิม จึงเกิดการเคลื่อนย้ายอีเลคตรอนจากชั้นพลังงานวงถัดออกไปเข้ามาแทนที่ในช่องว่างของอีเลคตรอนในวงโคจรเดิมพร้อมกับปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ เรียกขบวนการปล่อยรังสีเอกซ์นี้ว่า "การเรืองรังสีเอกซ์ *(X-ray Fluorescence)*

รังสีเอกซ์ที่ได้มานี้จะมีระดับพลังงานเฉพาะตัวสำหรับแต่ละธาตุต่าง ๆ กัน จึงเรียก "รังสีเอกซ์เฉพาะตัว" *(Characteristic X-ray or Fluorescent X-ray)* จากพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นจะทำให้ทราบได้ว่าเป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุใด และจากปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่วัดได้ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของสารมาตรฐานที่ทราบสัดส่วนของธาตุในสารมาตรฐานอย่างแน่นอน จะทำให้สามารถคำนวณหาสัดส่วนของธาตุในสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ได้

รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นจะมีพลังงานเท่ากับผลต่างระหว่างระดับพลังงานในชั้นเดิมกับระดับพลังงานในชั้นที่เข้าแทนที่ช่องว่างนั้น ซึ่งอาจอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$E = E_i - E_f \qquad (2.1)$$

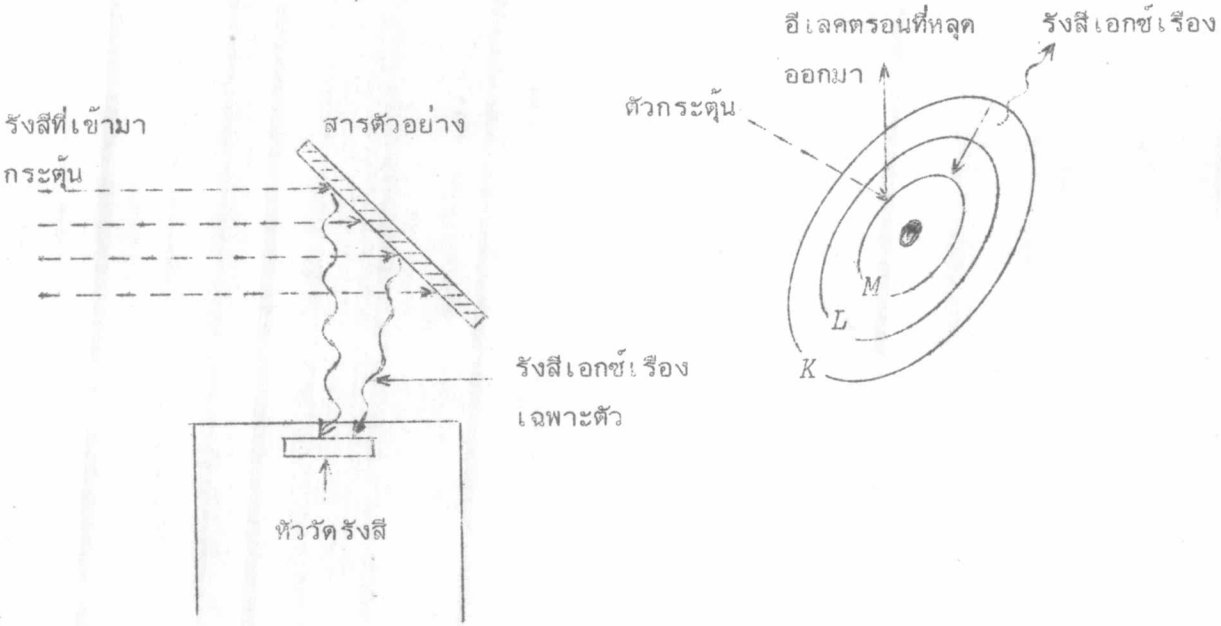
เมื่อ E = ระดับพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้น

E_i = ระดับพลังงานของชั้นพลังงานเดิม

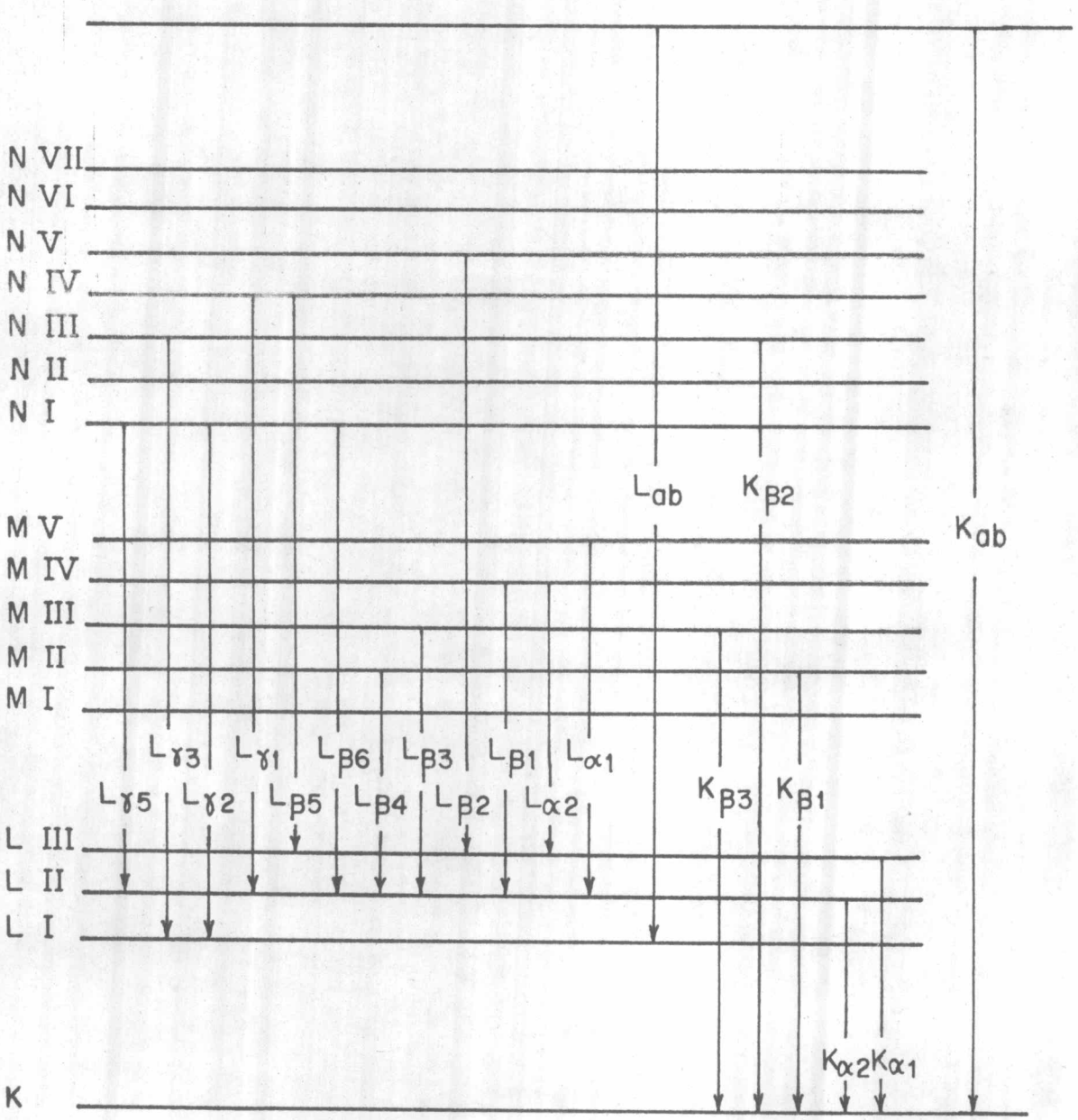
E_f = ระดับพลังงานของชั้นพลังงานที่เกิดช่องว่างและอีเลคตรอนจากพลังงานอื่นที่สูงกว่าได้เข้าแทนที่ในช่องว่างนั้น

จากทฤษฎีอะตอมของบอร์ *(Bohr's Model)* และกฎการเลือก *(Selection Rule)* ซึ่งอธิบายเกี่ยวกับความเป็นไปได้ของการเข้าแทนที่ของอีเลคตรอนในชั้นพลังงานต่าง ๆ อันเป็นคุณสมบัติทางควอนตัมแมคแคนนิคส์ *(Quantum Mechanics)* ทำให้เรา

สามารถอธิบายการเคลื่อนย้ายของอีเลคตรอน และการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ ดังแสดงในรูปที่ (2.1) และรูปที่ (2.2) รวมทั้งได้รวบรวมค่าพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากธาตุต่าง ๆ ไว้ในตารางที่ (2.1)



รูปที่ (2.1)[11] แสดงการเกิดรังสีเอกซ์เรือง



รูปที่ 2.2 (9) แสดงชั้นพลังงานของอะตอม และการเคลื่อนที่ของอิเลคตรอนเมื่อเกิดที่ว่าง พร้อมทั้งชนิดของรังสีเอ๊กซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้น

ตารางที่ (2.1)[12] แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเลคตรอนรอบนิวเคลียส และ-พลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (keV)

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K_{ab}	$K\beta_2$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	L_{Iab}	L_{IIab}	L_{IIIab}	$L_{\gamma 1}$	$L\beta_2$	$L\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$
1	Hydrogen	0.0136‡												
2	Helium	0.0246‡												
3	Lithium	0.055			0.052									
4	Beryllium	0.116§			0.110									
5	Boron	0.192†			0.185									
6	Carbon	0.283			0.282									
7	Nitrogen	0.399			0.392									
8	Oxygen	0.531			0.523									
9	Fluorine	0.687†			0.677									
10	Neon	0.874*			0.851§		0.048†	0.022†	0.022†					
11	Sodium	1.08*		1.067	1.041		0.055§	0.034§	0.034§					
12	Magnesium	1.303		1.297	1.254		0.063	0.050	0.049					
13	Aluminum	1.559		1.553	1.487	1.486	0.087	0.073**	0.072**					
14	Silicon	1.838		1.832	1.740	1.739	0.118*	0.099**	0.098**					
15	Phosphorus	2.142		2.136	2.015§	2.014§	0.153*	0.129§	0.128§					
16	Sulphur	2.470		2.464	2.308	2.306	0.193*	0.164**	0.163**					
17	Chlorine	2.819¶		2.815	2.622	2.621	0.238*	0.203§	0.202§					
18	Argon	3.203		3.192§	2.957	2.955	0.287*	0.247**	0.245**					
19	Potassium	3.607		3.589	3.313	3.310	0.341*	0.297**	0.294**					
20	Calcium	4.038		4.012	3.691	3.688	0.399*	0.352	0.349			0.344		0.341
21	Scandium	4.496		4.460	4.090	4.085	0.462*	0.411**	0.406**			0.399		0.395
22	Titanium	4.964		−4.931	4.510	4.504	0.530*	0.460**	0.454**			0.458		0.452
23	Vanadium	5.463		−5.427	4.952	4.944	0.604*	0.519**	0.512**			0.619		0.510
24	Chromium	5.988		−5.946	5.414	5.405	0.679*	0.583**	0.574**			0.581		0.571
25	Manganese	6.537		6.490	5.898	5.887	0.762*	0.650**	0.639**			0.647		0.636
26	Iron	7.111		7.057	6.403	6.390	0.849*	0.721**	0.708**			0.717		0.704
27	Cobalt	7.709		7.649	6.930	6.915	0.929*	0.794**	0.779**			0.790		0.775
28	Nickel	8.331	8.328	8.264	7.477	7.460	1.015*	0.871**	0.853**			0.866		0.849
29	Copper	8.980	8.976	8.904	8.047	8.027	1.100*	0.953	0.933			0.948		0.928
30	Zinc	9.660	9.657	9.571	8.638	8.615	1.200*	1.045	1.022			1.032		1.009
31	Gallium	10.368	10.365	10.263	9.251	9.234	1.30*	1.134**	1.117**			1.122		1.096
32	Germanium	11.103	11.100	10.981	9.885	9.854	1.42*	1.248**	1.217**			1.216		1.186
33	Arsenic	11.863	11.863	11.725	10.543	10.507	1.529	1.359	1.323			1.317		1.282
34	Selenium	12.652	12.651	12.495	11.221	11.181	1.652	1.473	1.434			1.419		1.379
35	Bromine	13.475	13.465	13.290	11.923	11.877	1.794§	1.599**	1.552**			1.526		1.480
36	Krypton	14.323	14.313	14.112	12.648	12.597	1.931§	1.727**	1.675**			1.638§		1.587**
37	Rubidium	15.201	15.184	14.960	13.394	13.335	2.067	1.866	1.806			1.752	1.694	1.692
38	Strontium	16.106	16.083	15.834	14.164	14.097	2.221	2.008	1.941			1.872	1.806	1.805
39	Yttrium	17.037	17.011	16.736	14.957	14.882	2.369	2.154	2.079			1.996	1.922	1.920
40	Zirconium	17.998	17.969	17.666	15.774	15.690	2.547	2.305	2.220	2.302	2.219	2.124	2.042	2.040
41	Niobium	18.987	18.951	18.621	16.614	16.520	2.706	2.467**	2.374	2.462	2.367	2.257	2.166	2.163
42	Molybdenum	20.002	19.964	19.607	17.478	17.373	2.884	2.627	2.523	2.623	2.518	2.395	2.293	2.290
43	Technetium	21.054§	21.012§	−20.585¶	18.410¶	18.328¶	3.054§	2.795§	2.677§	2.792§	2.674§	2.538§	2.424§	2.420§
44	Ruthenium	22.118	22.072	21.655	19.278	19.149	3.236§	2.966	2.837	2.964	2.836	2.683	2.558	2.554
45	Rhodium	23.224	23.169	22.721	20.214	20.072	3.419	3.145	3.002	3.144	3.001	2.834	2.696	2.692
46	Palladium	24.347	24.297	23.816	21.175	21.018	3.617	3.329	3.172	3.328	3.172	2.990	2.838	2.833
47	Silver	25.517	25.454	24.942	22.162	21.988	3.810	3.528	3.352	3.519	3.348	3.151	2.984	2.978
48	Cadmium	26.712	26.641	26.093	23.172	22.982	4.019	3.727	3.538	3.716	3.526	3.316	3.133	3.127
49	Indium	27.928	27.859	27.274	24.207	24.000	4.237	3.939	3.729	3.920	3.713	3.487	3.287	3.279
50	Tin	29.190	29.106	28.483	25.270	25.042	4.464	4.157	3.928	4.131	3.904	3.662	3.444	3.435

ตารางที่ (2.1)(ต่อ) แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเลคตรอนรอบนิวเคลียส และ-
พลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (keV) .

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K_{ab}	$K\beta_2$	$K\beta_1$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	L_{Iab}	L_{IIab}	L_{IIIab}	$L\gamma_1$	$L\beta_2$	$L\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$
51	Antimony	30 486	30 387	29 723	26 357	26 109	4 697	4 381	4 132	4 347	4 100	3 843	3 605	3 595
52	Tellurium	31 809	31 698	30 993	27 471	27 200	4 938	4 613	4 341	4 570	4.301	4 029	3 769	3 758
53	Iodine	33 164	33 016	32 292	28 610	28 315	5 190	4 856	4 559	4 800	4 507	4 220	3 937	3 926
54	Xenon	34 579	34 446¶	33 644	29 802¶	29 485¶	5 452	5 104	4 782	5 036§	4 720§	4.422§	4.111§	4 098§
55	Cesium	35.959	35 819	34.984	30 970	30 623	5.720	5 358	5 011	5 280	4.936	4.620	4.286	4 272
56	Barium	37 410	37.255	36 376	32 191	31 815	5 995	5.623	5 247	5 531	5 156	4 828	4.467	4 451
57	Lanthanum	38 931	38 728	37 799	33 440	33 033	6 283	5 894	5 489	5.789	5 384	5.043	4.651	4 635
58	Cerium	40 449	40.231	39.255	34.717	34.276	6 561	6 165†	5.729	6 052	5 613	5.262	4.840	4 823
59	Praseodymium	41 998	41.772	40.746	36 023	35 548	6 846	6.443	5 968	6 322	5.850	5 489	5.034	5 014
60	Neodymium	43.571	43.298¶	42.269	37.359	36 845	7.144	6.727	6.215	6 602	6.090	5.722	5.230	5.208
61	Promethium	45.207§	44.955§	43.945¶	38.649¶	38.160¶	7.448§	7.018§	6.466§	6 891§	6.336§	5.956	5.431	5 408§
62	Samarium	46.846	46.553¶	45.400	40.124	39.523	7.754	7.281¶	6.721	7.180	6.587	6.206	5.636	5 609
63	Europium	48 515	48.241	47.027	41.529	40.877	8.069	7.624	6.983	7.478	6.842	6.456	5.846	5 816
64	Gadolinium	50.229	49.961	48.718	42.983	42.280	8.393	7.940	7.252	7.788	7.102	6.714	6.059	6 027
65	Terbium	51.998	51.737	50.391	44.470	43.737	8.724	8.258	7.519	8.104	7.368	6.979	6.275	6 241
66	Dysprosium	53.789	53.491	52.178	45.985	45.193	9.083	8.621¶	7.850¶	8.418	7.638	7.249	6.495	6.457
67	Holmium	55.615	55.292**	53.934§	47.528	46.686	9.411	8.920	8.074	8.748	7.912	7.528	6.720	6 680
68	Erbium	57 483	57.088	55 690	49.099	48.205	9.776	9.263	8.364	9 089	8.188	7.810	6.948	6.904
69	Thulium	59 335¶	58.969**	57.576¶	50.730	49.762	10 144	9 628	8.652	9.424	8.472	8.103	7.181	7.135
70	Ytterbium	61.303	60.959	59 352	52.360	51.326	10.486	9.977	8.943	9.779	8 758	8 401	7.414	7 367
71	Lutecium	63.304	62.946	61.282	54.063	52.959	10 867	10.345	9.241	10 142	9.048	8 708	7 654	7.604
72	Hafnium	65 313	64.936	63.209	55 757	54.579	11.264	10 734	9 556	10 514	9 346	9 021	7.898	7 843
73	Tantalum	67 400	66 999	65.210	57 524	56.270	11.676	11.130	9 876	10 892	9 649	9 341	8.145	8 087
74	Tungsten	69 508	69 090	67 233	59 310	57.973	12 090	11.535	10 198	11.283	9.959	9.670	8.396	8 333
75	Rhenium	71 662	71.220	69 298	61 131	59.707	12.522	11.955	10.531	11.684	10 273	10 008	8 651	8 584
76	Osmium	73.860	73.393	71.404	62.991	61.477	12.965	12.383	10 869	12 094	10 596	10 354	8.910	8 840
77	Iridium	76 097	75.605	73.549	64.886	63.278	13 413	12 819	11.211	12.509	10.918	10.706	9.173	9 098
78	Platinum	78.379	77.866	75 736	66 820	65.111	13 873	13.268	11.559	12 939	11.249	11.069	9.441	9.360
79	Gold	80.713	80.165	77.968	68 794	66 980	14.353	13.733	11.919	13.379	11.582	11.439	9.711	9.625
80	Mercury	83 106	82.526	80.258	70 821	68.894	14.841	14.212	12.285	13.828	11.923	11.823	9 987	9 896
81	Thallium	85 517	84.904	82.558	72.860	70.820	15.346	14.697	12.657	14.288	12.268	12.210	10.266	10.170
82	Lead	88 001	87.343	84.922	74.957	72.794	15.870	15.207	13.044	14.762	12.620	12.611	10.549	10 448
83	Bismuth	90.521	89.833	87.335	77.097	74.805	16.393	15.716	13.424	15.244	12.977	13.021	10.836	10.729
84	Polonium	93.112	92.386	89.809	79.296	76.868	16.935	16.244	13.817	15.740	13.338	13.441	11.128	11.014
85	Astatine	95.740	94.976	92.319	81.525	78.956	17.490	16.784	14.215	16.248	13.705	13.873	11.424	11.304
86	Radon	98.418	97.616	94.877	83.800	81.080	18.058	17.337	14.618	16.768	14.077	14.316	11.724	11.597
87	Francium	101.147	100.305	97.483	86.119	83.243	18.638	17.904	15.028	17.301	14.459	14.770	12.029	11 894
88	Radium	103.927	103.048	100.136	88.485	85.446	19.233	18.481	15.442	17.845	14.839	15.233	12.338	12 194
89	Actinium	106.759	105 838	102.846	90.894	87.681	19.842	19.078	15.865	18.405	15.227	15.712	12.650	12 499
90	Thorium	109 630	108.671	105.592	93.334	89.942	20.460	19.688	16.296	18.977	15.620	16.200	12.966	12.808
91	Protactinium	112.581	111.575	108.408	95.851	92.271	21.102	20.311	16.731	19.559	16.022	16.700	13 291	13 120
92	Uranium	115 591	114 549	111.289	98.428	94.648	21.753	20 943	17.163	20.163	16 425	17.218	13.613	13 438
93	Neptunium	118 619	117 533	114 181	101.005	97.023	22.417	21.596	17.614	20.774	16 837	17.740	13 945	13 758
94	Plutonium	121.720	120 592	117 146	103 653	99 457	23.097	22.262	18.066	21.401	17.254	18.278	14 279	14 082
95	Americium	124 876	123 706	120 163	106 351	101 932	23.793	22 944	18.525	22.042	17.677	18 829	14 618	14 411
96	Curium	128.088	126 875	123 235	109 098	104 448	24 503	23 640	18.990	22 699	18 106	19 393	14 961	14 743
97	Berkelium	131.357	130 101	126 362	111.896	107 023	25.230	24 352	19 461	23.370	18.540	19 971	15 309	15 079
98	Californium	134.683	133 383	129 544	114 745	109 603	25.971	25 080	19 938	24 056	18 980	20.562	15 661	15 420
99		138 067	136.724	132 781	117 646	112 244	26 729	25 824	20 422	24.758	19 426	21.166	16 018	15 764
100		141.510	140.122	136 075	120 598	114 928	27 503	26 584	20 912	25 475	19 879	21.785	16 379	16 113

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรืองและอัตราการส่งออกรังสีเอกซ์เรือง *(Absorption and Fluorescent Yield)*

เมื่อรังสีเอกซ์ถูกกั้นโดยวัตถุ เช่น แผ่นกั้น *(absorber)* บางส่วนของรังสีเอกซ์จะผ่านไปได้ แต่บางส่วนจะถูกกลืนหายไป การดูดกลืนรังสีเอกซ์นั้นเป็นไปตามความสัมพันธ์ ดังนี้

$$I = Io\ exp\ (-\mu t) \qquad (2.2)$$

เมื่อ I = ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ผ่านวัตถุไปได้

Io = ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวลของรังสี *(mass absorption coefficient)*

t = ความหนาของแผ่นกั้น (มีหน่วยกรัม ต่อตารางเซนติเมตร เป็นต้น)

การดูดกลืนรังสีเอกซ์ดังแสดงในสมการ *(2.2)* นั้น การดูดกลืนบางส่วนเกิดจากปฏิกริยาการกระเจิง แต่ส่วนใหญ่นั้นเกิดจากปฏิกริยาโฟโตอีเลคตริก *(Photoelectric Effect)* ซึ่งมีหลักการย่อ ๆ ดังนี้ เมื่อรังสีเอกซ์ถูกดูดกลืน จึงถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับอีเลคตรอนที่วิ่งรอบนิวเคลียส เช่น อีเลคตรอนในวง K ทำให้อีเลคตรอนหลุดออกไปจากวงโคจรโดยที่

พลังงานรังสีเอกซ์ = พลังงานจลน์ของอีเลคตรอน + พลังงานยึดเหนี่ยวของอีเลคตรอนในวงโคจรนั้น

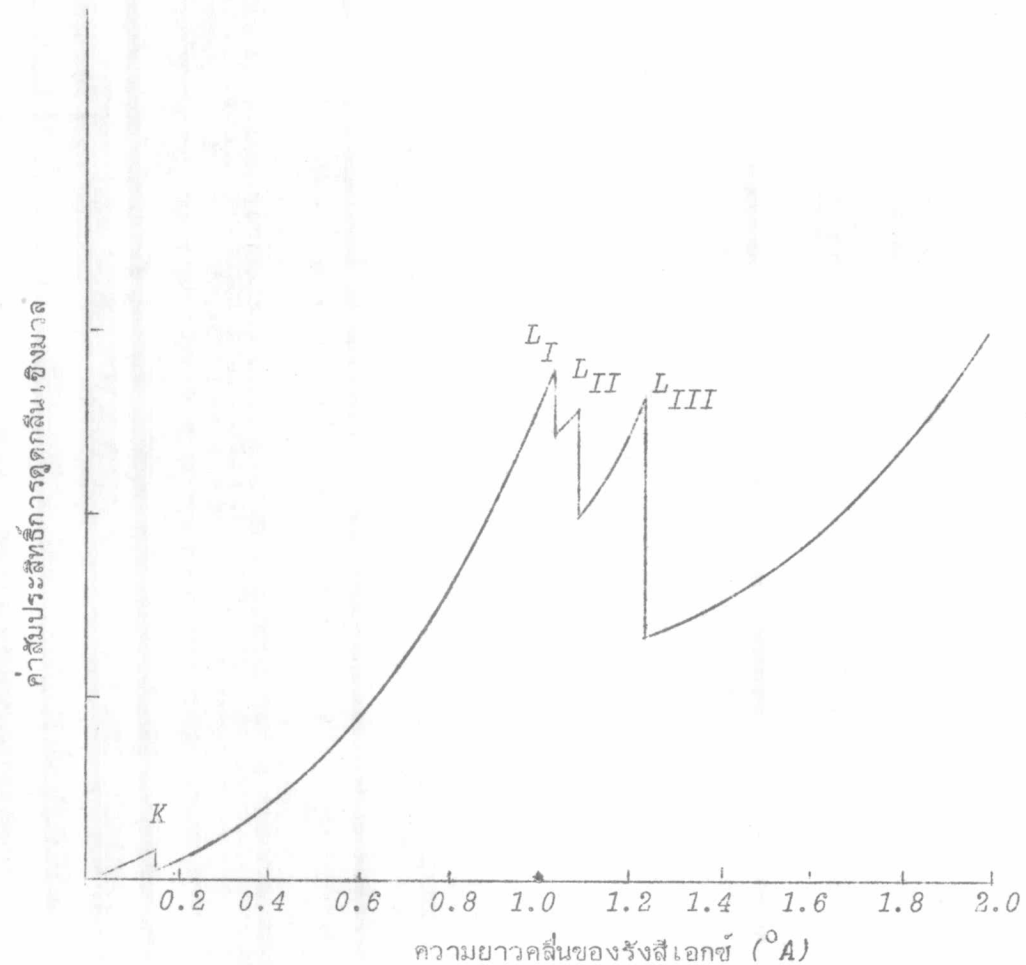
หรือ $$h\nu = \tfrac{1}{2} mv^2 + w$$

ค่า μ*(mass absorption coefficient)* ในสมการที่ *(2.2)* นั้นเป็นค่าที่คิดจากทั้งสองปฏิกริยาดังกล่าว ค่า μ ของสารหนึ่ง ๆ จะแปรตามค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ *(2.3)*

จากรูป *(2.3)* จะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเพิ่มขึ้น เมื่อความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น (หรือกล่าวได้ว่าพลังงานรังสีเอกซ์ลดลงนั่นเอง) ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ ดังนี้

$$\mu \ \alpha \ \lambda^3 Z^4 \qquad (2.3)$$

แต่จะพบว่ามีเส้นกราฟบางช่วงไม่ต่อเนื่อง เราเรียกตำแหน่งที่กราฟไม่ต่อเนื่องนี้ว่า "แอบซอร์พชันเอดจ์" *(absorption edge)* ซึ่งพอดีกับค่าความยาวคลื่นหรือพลังงานรังสีเอกซ์ที่เท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอีเลคตรอนในอะตอม *(Binding energy of electron in orbital shell)* ธาตุหนึ่ง ๆ จะมีแอบซอร์พชันเอดจ์หลายค่าตาม



รูปที่ (2.3)[13] ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของทังเสตน ซึ่งเปลี่ยนแปลงไปสำหรับพลังงานหรือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ถูกดูดกลืนโดยทังเสตน

ลักษณะชั้นพลังงานของอีเลคตรอน เช่น วง K มีชั้นพลังงานเดียวจึงมีค่า K_{ab} *(K-absorption)* ค่าเดียว วง L มี 3 ชั้นพลังงานจึงมีค่าแอบซอร์พชันเอดจ์ 3 ค่าคือ L_{Iab}, L_{IIab} และ L_{IIIab} เป็นต้น

ค่าแอบซอร์พชันเอดจ์ของ K, L, M มีค่าจากมากไปหาน้อยตามลำดับ และจะเป็นปฏิภาคกับหมายเลขอะตอมของธาตุนั้นดังสมการ *(2.3)* ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ *(2.4)*

เมื่อเกิดการเรืองรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวบางส่วนแทนที่จะปล่อยออกมากลับเข้าชนอีเลคตรอนในวงนอกถัดไป ทำให้เกิดขบวนการซึ่งเรียกว่า "อินเทอร์นัลโฟโต-อีเลคตริค" *(Internal Photoelectric)* และผลที่ตามมาก็คือเกิด "โอเจอีเลคตรอน" *(Auger Electron)* หลุดออกมาจากวงโคจรดังกล่าว ดังนั้นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นจึงลดจำนวนลงไปจากที่ควรจะเป็นดังแสดงไว้ด้วยสมการ

$$W_K = \frac{(n_K)_i}{N_K} = \frac{n_{K_1} + n_{K_2} + \ldots}{N_K} \qquad (2.4)$$

W_K = อัตราการส่งออกของรังสีเอกซ์เรือง

N_K = อัตราการเกิดที่ว่างอีเลคตรอนในวงโคจร K

$(n_K)_i$ = รังสีเอกซ์เรืองที่ได้ออกมา

2.1.3 ความเข้มของรังสีเอกซ์เรือง[14]

ความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากการกระตุ้นจากต้นกำเนิด อาจคำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$dI_f = kAoW\zeta C\xi \exp\frac{-\mu_e \xi x}{\sin\alpha} \exp\frac{-\mu_f \xi f}{\sin\beta} dx \qquad (2.5)$$

เมื่อ dI_f = ความเข้มรังสีเอกซ์เรืองของธาตุที่ถูกกระตุ้น

k = ประสิทธิภาพรวมในการวัดรังสี

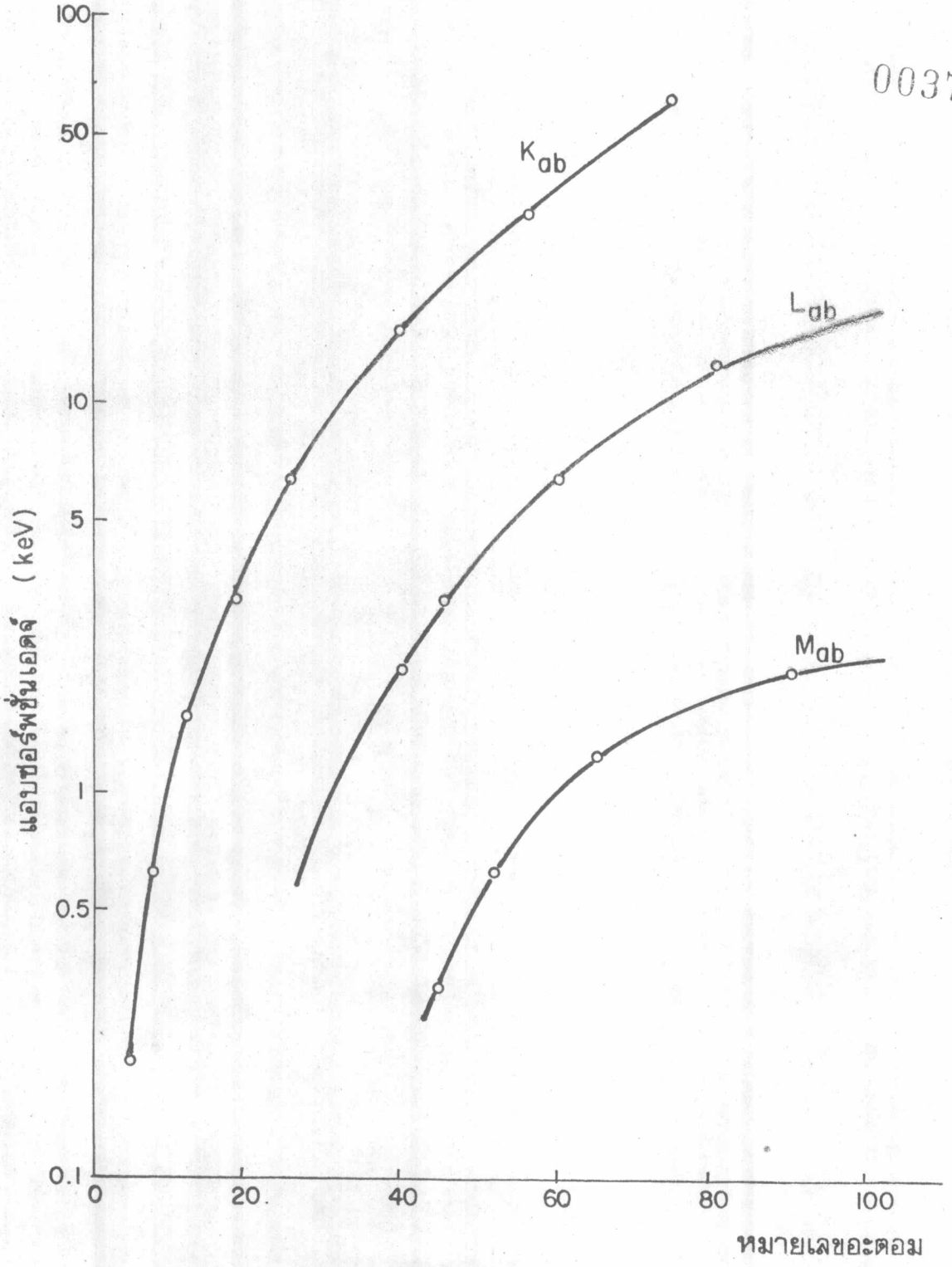
W = อัตราการส่งออกของรังสีเอกซ์เรือง

ζ = *Photoelectric mass absorption coefficient* ของสาร สำหรับพลังงานของโฟตอนที่เข้ามากระตุ้น

C = ความเข้มข้น *(concentration)* ของธาตุที่ปล่อยรังสีเอกซ์เรืองที่สนใจในสารตัวอย่าง

μ_e = *Mass Absorption Coefficient* ของสารตัวอย่างสำหรับรังสีที่เข้ามากระตุ้น

003788



รูปที่ 2.4[9] แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง แอบซอร์พชั่นเอดจ์ กับเลขอะตอมของธาตุ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

μ_f = *Mass Absorption Coefficient* ของสารตัวอย่างสำหรับรังสีเอกซ์เรือง

α = มุมระหว่างรังสีที่เข้ามากระตุ้นกับสารตัวอย่าง ดังรูป *(2.5)*

β = มุมระหว่างรังสีเอกซ์เรืองกับสารตัวอย่าง ดังรูป *(2.5)*

Ao = ความแรงของรังสีจากต้นกำเนิด

ξ = ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

x = ความหนาของสารตัวอย่าง

เมื่ออินทิเกรต *(Integrate)* สมการ *(2.5)* สำหรับความหนา $x = d$ จะได้

$$I_f = \frac{kAoWC\zeta}{\mu_e + \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\mu_f}\left[1-\exp\left(\frac{\mu_e}{\sin\alpha}+\frac{\mu_f}{\sin\beta}\right)\xi d\right] \quad (2.6)$$

ในกรณีที่ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นแบบวงแหวน *(annular source)* วางอยู่ในแนวเดียวกันและอยู่ระหว่างสารตัวอย่างกับหัววัดรังสี *(central and annular source geometry)* แม้ว่ามุม α และ β จะมีค่าได้มากมาย *Rhodes*[15] ลงความเห็นว่าในการคำนวณอาจถือว่ารังสีที่เข้ามากระตุ้นกับรังสีเอกซ์เรืองที่ออกมาจะมีทิศตั้งฉากกับผิวของสารตัวอย่าง ดังนั้นสมการ *(2.6)* จึงประมาณได้เป็น

$$I_f = \frac{kAoW\zeta C}{\mu_e + \mu_f}\left[1-\exp-(\mu_e + \mu_f)\xi d\right] \quad (2.7)$$

เมื่อสารตัวอย่างมีความหนาวิกฤต d_s ซึ่งทำให้ค่าความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองมีค่าประมาณ *95 %* ของความเข้มรังสีเอกซ์เรือง เมื่อสารตัวอย่างมีความหนาอนันต์

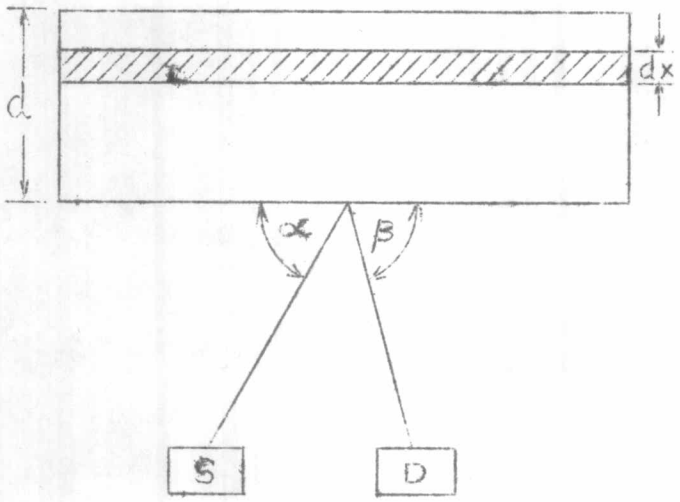
$$d_s = \frac{1}{\xi}\cdot\frac{3}{\mu_e + \mu_f} \quad (2.8)$$

ดังนั้นที่ความหนาอนันต์สมการ *(2.7)* จะได้

$$I_f = kAoW\zeta \frac{C}{\mu_e + \mu_f}$$

$$= K\frac{C}{\mu_e + \mu_f} \quad (2.9)$$

ค่าคงที่ $K = kAoW\zeta$ เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับต้นกำเนิดรังสี, เครื่องวัดรังสี และสารที่สนใจ



รูปที่ (2.5) แผนภาพแสดงการกระตุ้นสารตัวอย่างด้วยรังสีเอกซ์ อธิบายประกอบสมการที่ (2.5)

ในการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุ วิธีที่นิยมมากคือวิธีการเปรียบเทียบความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจที่สมนัยกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานที่ทราบปริมาณของธาตุนั้นแน่นอน เราสามารถนำสมการ *(2.9)* มาอธิบายความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

$$I_A = \frac{KC_A}{\mu_{eA} + \mu_{fA}} \qquad (2.10)$$

$$I_S = \frac{KC_S}{\mu_{eS} + \mu_{fS}} \qquad (2.11)$$

จากสมการ *(2.10)* และ *(2.11)* จะได้

$$C_A = C_S \frac{I_A}{I_S} \cdot \frac{\mu_{eS} + \mu_{fS}}{\mu_{eA} + \mu_{fA}} \qquad (2.12)$$

เมื่อ I_A, I_S = ความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุ A ในสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน ตามลำดับ

C_A, C_S = ความเข้มข้นของธาตุ A ในสารตัวอย่างและสารมาตรฐานตามลำดับ

μ_{eA}, μ_{eS} = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีที่เข้ามากระตุ้นของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานตามลำดับ

μ_{fA}, μ_{fS} = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์เรืองของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน ตามลำดับ

ถ้าสารตัวอย่างและสารมาตรฐานมีลักษณะและส่วนประกอบเหมือนกันทุกประการจะได้

$$\mu_{eA} + \mu_{fA} = \mu_{eS} + \mu_{fS}$$

สมการ *(2.12)* จะเป็น

$$C_A = \frac{C_S I_A}{I_S} \qquad (2.13)$$

ในทางปฏิบัติพบปัญหามากเกี่ยวกับการจัดหาหรือจัดทำสารมาตรฐานที่มีลักษณะและส่วนประกอบเหมือนกับสารตัวอย่างทุกประการ

2.1.4 เทคนิคที่เลือกใช้สำหรับลดปัญหาความผิดพลาดของการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ด้วยการเรืองรังสีเอกซ์เป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุที่ดีวิธีหนึ่ง เนื่องจากข้อดีในด้านต่าง ๆ อันได้แก่ ความสะดวกรวดเร็ว, ใช้สารตัวอย่างจำนวนน้อยและ

ไม่ต้องทำลายสารตัวอย่าง เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามยังพบปัญหาการวิเคราะห์ปริมาณเกี่ยวกับการจัดหาสารมาตรฐานซึ่งจะส่งผลเสียดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อ *(2.1.3)* เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้ซึ่งนิยมเรียกว่าผลของเมทริกซ์ *(matrix effects)* ได้มีการคิดค้นเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณหลายวิธี เช่น การเปรียบเทียบสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงกันที่สุด ซึ่งจะได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องมากน้อย ขึ้นกับสารมาตรฐานที่หาได้, วิธีการเติมธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ปริมาณแน่นอนในสารตัวอย่าง *(addition method)*, วิธีการเจือจางสารตัวอย่าง *(dilution method)* และเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของพีค *(Internal Standard)* เป็นต้น

ในที่นี้จะขอกล่าวเฉพาะเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของพีค *(Internal Standard)* ซึ่งใช้ในการวิจัยครั้งนี้เท่านั้น

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของพีคมีหลักการพอสรุปได้ง่าย ๆ คือ ต้องการพีคหนึ่งไม่ว่าจะมีอยู่ในการวัดแล้วหรือเติมธาตุเข้าไปด้วยปริมาณคงที่เท่ากัน ทั้งในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน โดยมีสมมติฐานว่า ธาตุที่เติมเข้าไปและธาตุที่จะวิเคราะห์จะได้รับผลจากการดูดกลืนและการเสริมปริมาณรังสี *(Absorption-enhancement effect)* เหมือนกัน นั่นคือ ควรเลือกธาตุที่เติมให้มีค่าเลขอะตอม *(atomic number)* ใกล้กันที่สุด โดยมีข้อควรคำนึงถึงดังนี้

(ก) ต้องไม่ให้มีธาตุอื่นซึ่งมีค่าแอบซอร์พชันเอดจ์อยู่ระหว่างพีค ที่เกิดจากธาตุที่จะเติมกับพีคของธาตุที่วิเคราะห์ ซึ่งเลือกใช้วิเคราะห์หาปริมาณดังรูปที่ *2.6* (ก)

(ข) ต้องไม่ให้มีธาตุอื่นซึ่งมีพีคแทรกอยู่ระหว่างแอบซอร์พชันเอดจ์ของธาตุที่เติมกับธาตุที่จะวิเคราะห์ดังรูป *2.6* (ข)

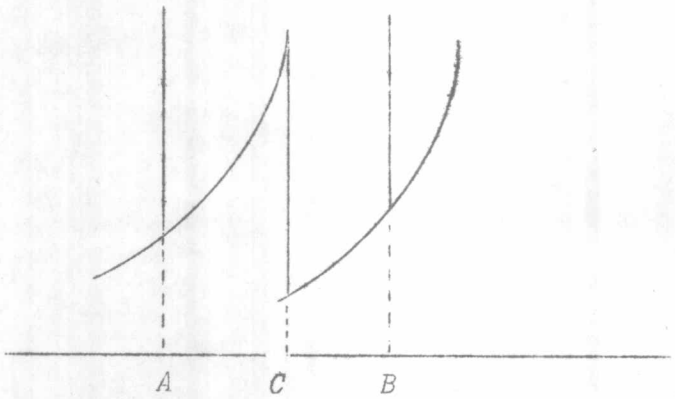
อธิบายประกอบรูปที่ *(2.6)*

A, B	=	พีคของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์และธาตุที่เติม
C	=	ค่าแอบซอร์พชันเอดจ์ของธาตุอื่นที่ปนอยู่ในสารตัวอย่าง
D, E	=	ค่าแอบซอร์พชันเอดจ์ของธาตุที่วิเคราะห์และธาตุที่เติม
F	=	พีคของธาตุอื่นที่ปนอยู่ในสารตัวอย่าง

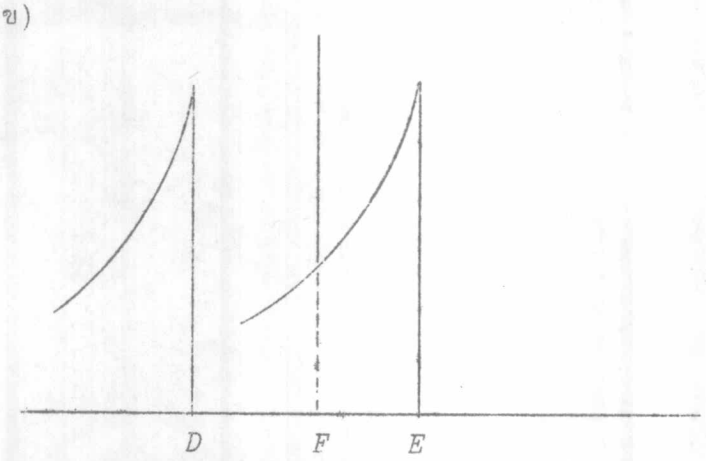
เราสามารถนำความสัมพันธ์ในสมการ *(2.9)* มาอธิบายวิธีการวิเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของพีคได้ดังนี้

ถ้าเติมธาตุที่เลือกเป็นอินเทอร์นัลแสตนดาร์ด *(Internal Standard)* ด้วยปริมาณที่เท่ากันทั้งในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน อัตราส่วนของรังสีเอกซ์เรืองจากธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ต่อรังสีเอกซ์เรืองจากธาตุที่เติม ที่เกิดในสารตัวอย่างและสารมาตรฐานมีความสัมพันธ์ เช่นนี้

รูปที่ 2.6 (ก)



รูปที่ 2.6 (ข)



รูปที่ (2.6) แสดงข้อจำกัดในการเลือกใช้ธาตุที่จะเติมเป็นอินเทอร์นัลแสตนดาร์ด สำหรับวิธีการวิเคราะห์ปริมาณด้วยอัตราส่วนของพีค

สำหรับสารตัวอย่าง :

$$I_A = K_A \frac{C_A}{\mu_{eA} + \mu_{fA}} \qquad (2.14)$$

สำหรับสารมาตรฐาน :

$$I_S = K_S \frac{C_S}{\mu_{eS} + \mu_{fS}} \qquad (2.15)$$

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_A}{K_S} \cdot \frac{C_A}{C_S} \cdot \frac{\mu_{eS} + \mu_{fS}}{\mu_{eA} + \mu_{fA}} = R_A \qquad (2.16)$$

ในสารตัวอย่างที่วัดครั้งเดียวกันและธาตุที่วิเคราะห์มีค่าเลขอะตอมใกล้กันจะให้ฟิค I_A และ I_S มีพลังงานใกล้กัน

ดังนั้น

$$K_A \tilde{=} K_S$$

และ

$$\mu_{eS} + \mu_{fS} \tilde{=} \mu_{eA} + \mu_{fA}$$

$$C_A \tilde{=} R_A C_S \qquad (2.17)$$

สำหรับสารมาตรฐาน :

$$I'_A = K'_A \frac{C'_A}{\mu'_{eA} + \mu'_{fA}} \qquad (2.18)$$

$$I'_S = K'_S \frac{C'_A}{\mu'_{eS} + \mu'_{fS}} \qquad (2.19)$$

$$\frac{I'_A}{I'_S} = \frac{K'_A}{K'_S} \cdot \frac{C'_A}{C'_S} \cdot \frac{\mu'_{eS} + \mu'_{fS}}{\mu'_{eA} + \mu'_{fA}} = R'_A \qquad (2.20)$$

$$C'_A = R'_A C'_S \qquad (2.21)$$

จากสมการ (2.17) และ (2.21) ได้ความสัมพันธ์ใหม่เป็น

$$\frac{C_A}{C'_A} = \frac{R_A}{R'_A} \cdot \frac{C_S}{C'_S}$$

เนื่องจาก $C_S = C'_S$

จะได้ $$\frac{C_A}{C'_A} = \frac{R_A}{R'_A}$$

นั่นคือ $$C_A = \frac{R_A}{R'_A} \cdot C'_A \qquad (2.22)$$

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 การวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอคติเวชัน (16, 17, 18)

2.2.1 หลักการ

การวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอคติเวชันเป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยมีหลักการพอสรุปได้ย่อ ๆ ดังนี้คือ เมื่ออนุภาคนิวตรอนถูกยิงเข้าใส่อะตอมของธาตุที่จะวิเคราะห์ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในนิวเคลียสของอะตอมแล้วเกิดเป็น "เรดิโอไอโซโทป" ซึ่งอาจเป็นเรดิโอไอโซโทปของธาตุเดิม หรือธาตุใหม่ก็ได้ จากคุณสมบัติเฉพาะตัวของเรดิโอไอโซโทปที่เกิดขึ้นนี้ทั้งในด้านชนิดของรังสีที่ปล่อยออกมา, ระดับพลังงานของรังสี และครึ่งชีวิต เป็นต้น จะทำให้ทราบได้ว่าเรดิโอไอโซโทปที่เกิดขึ้นนั้นเกิดมาจากธาตุใด จากปริมาณรังสีที่วัดได้จากเรดิโอไอโซโทปที่เกิดขึ้น เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับปริมาณรังสีของสารมาตรฐานของธาตุนั้น ๆ ที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จะทำให้สามารถคำนวณหาปริมาณของธาตุที่จะวิเคราะห์ได้

2.2.2 ปฏิกริยานิวเคลียร์ที่เกิดขึ้น

เมื่อยิงอนุภาคนิวตรอนเข้าไปในนิวเคลียสของธาตุ ปฏิกริยานิวเคลียร์ที่มีโอกาสจะเกิดขึ้น มีดังนี้

2.2.2.1 ปฏิกริยานิวตรอน-แกมมา *{(n, γ)reaction}* คือปฏิกริยาที่เกิดขึ้นจากการยิงอนุภาคนิวตรอนเข้าในนิวเคลียสของธาตุทำให้เกิดเป็น "เรดิโอไอโซโทปของธาตุเดิม" พร้อมกับมีการปล่อยรังสีแกมมาออกมา ปฏิกริยาชนิดนี้นิยมใช้ในการวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอคติเวชันมาก เพราะเกิดได้ดีกับ "เทอร์มัลนิวตรอน" *(thermal neutron)*

ตัวอย่างปฏิกริยา เช่น

$$_{11}Na^{23} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{11}Na^{24} + \gamma$$ เขียนย่อเป็น $Na^{23}(n, \gamma)Na^{24}$

$$Ta^{181} + {}_0n^1 \rightarrow Ta^{182} + \gamma$$ เขียนย่อเป็น $Ta^{181}(n, \gamma)Ta^{182}$

2.2.2.2 ปฏิกริยานิวตรอน-โปรตอน *{(n, p)reaction}* คือปฏิกริยาที่เกิดจากการยิงอนุภาคนิวตรอนที่มีพลังงานสูงเข้าในนิวเคลียสของธาตุ เกิดเป็น

"เรดิโอไอโซโทปของธาตุใหม่" พร้อมกับการปล่อยอนุภาคโปรตอนออกมา ปฏิกริยานี้อาจนำมาใช้ในการวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอคติเวชันได้เช่นกัน แต่ก็ใช้น้อยกว่าปฏิกริยานิวตรอน-แกมมา เนื่องจากธาตุมีความสามารถในการจับนิวตรอนพลังงานสูงได้น้อยกว่านิวตรอนพลังงานต่ำ อย่างไรก็ตามปฏิกริยานี้ยังนิยมนำไปใช้ในการผลิตสารกัมมันตรังสีต่าง ๆ เพราะเกิดเรดิโอไอโซโทปของธาตุใหม่ ซึ่งแยกให้บริสุทธิ์ได้ง่ายด้วยวิธีการทางเคมี

ตัวอย่างปฏิกริยา เช่น

$${}_{7}N^{14} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{6}C^{14} + {}_{1}H^{1}$$ เขียนย่อเป็น $${}_{7}N^{14}(n, p){}_{6}C^{14}$$

$${}_{16}S^{32} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{15}P^{32} + {}_{1}H^{1}$$ เขียนย่อเป็น $${}_{16}S^{32}(n, p){}_{15}P^{32}$$

2.2.2.3 ปฏิกริยาอื่น ๆ เช่น ปฏิกริยานิวตรอน-อัลฟา *{(n, α)reaction}*, ปฏิกริยานิวตรอน-นิวตรอน *{(n, 2n)reaction}* และปฏิกริยานิวตรอน-ฟิชชัน *{(n, f)reaction}* เป็นต้น

2.2.3 ความแรงรังสีของเรดิโอไอโซโทปที่เกิดขึ้น

เมื่ออนุภาคนิวตรอนเข้าทำปฏิกริยากับธาตุไอโซโทปเสถียรของธาตุนั้น จะกลายเป็นเรดิโอไอโซโทปซึ่งมีความแรงรังสีดังสมการ

$$A = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (2.23)$$

เมื่อ A = ความแรงรังสีที่เกิดขึ้นหลังจากการอาบด้วยอนุภาคนิวตรอนมีหน่วยเป็น จำนวนอนุภาคหรือรังสีที่ปลดปล่อย ต่อวินาที *(disintegration per second)*

N = จำนวนอะตอมของธาตุที่นำเข้าอาบด้วยอนุภาคนิวตรอน

σ = ความสามารถในการเข้าทำปฏิกริยากับนิวตรอน *(neutron activation cross section)* ของไอโซโทปเสถียรของธาตุที่นำเข้าอาบด้วยอนุภาคนิวตรอน มีหน่วยเป็น บาร์น *(barn)* โดยที่ *1* บาร์น เท่ากับ 10^{-24} ตารางเซนติเมตร

ϕ = ความเข้มของอนุภาคนิวตรอน *(neutron flux)* มีหน่วยเป็นนิวตรอน ต่อตารางเซนติเมตร ต่อวินาที *(neutron/cm^2/sec)*

λ = ค่าคงตัวในการสลายตัวของเรดิโอไอโซโทปที่เกิดขึ้น *(decay constant)* มีค่าเท่ากับ $\frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}}$

$T_{\frac{1}{2}}$ = ค่าครึ่งชีวิตของเรดิโอไอโซโทป มีหน่วยเป็นหน่วยของเวลา เช่น วินาที, นาที, วัน, เดือน และ ปี เป็นต้น

t = ช่วงเวลาที่นำธาตุเข้าอาบรังสี มีหน่วยเป็นหน่วยของเวลา

ค่าจำนวนอะตอมของไอโซโทปเสถียรของธาตุที่นำเข้าอาบนิวตรอน *(N)* สามารถคำนวณได้จาก น้ำหนักทั้งหมดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่นำเข้าอาบนิวตรอน ดังความสัมพันธ์นี้

$$N = \frac{N_o W f}{M} \qquad (2.24)$$

N_o = ค่าคงที่อโวกาโดร *(Avogadro's number)* มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} อะตอมต่อโมล

W = น้ำหนักของธาตุ มีหน่วยเป็น กรัม

f = สัดส่วนปริมาณไอโซโทปเสถียรของธาตุนั้นที่มีในธรรมชาติ *(abundance)*

M = น้ำหนักอะตอมของธาตุ

ดังนั้นเมื่อแทนค่า N จากสมการ *(2.24)* ลงในสมการ *(2.23)* จะได้ความสัมพันธ์ของความแรงรังสีเป็น

$$A = \frac{NoWf\phi\sigma\{1-exp(-\lambda t)\}}{M} \qquad (2.25)$$

หรือ

$$W = \frac{MA}{Nof\phi\sigma\ \{1-exp(-\lambda t)\}} \qquad (2.26)$$

จากสมการ *(2.25)* และ *(2.26)* จะเห็นว่าเราสามารถหาน้ำหนักของธาตุที่มีในสารตัวอย่างได้ ถ้าเราทราบค่าที่แน่นอนของความแรงรังสีและค่าที่แน่นอนของตัวแปรอื่น ๆ ในสมการที่ *(2.26)* แต่ในทางปฏิบัติเพื่อตัดปัญหาความยุ่งยากเกี่ยวกับความเข้มนิวตรอน *(neutron flux)*, ความผิดพลาดของการจับเวลาในการอาบนิวตรอน ตลอดจนความผิดพลาดของการวัดความแรงรังสีที่เกิดขึ้นจริง ๆ จึงใช้วิธีการเปรียบเทียบความแรงรังสีที่วัดได้จากสารตัวอย่างและสารมาตรฐานโดยจัดสภาวะการอาบนิวตรอนของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานในเรื่องเวลาของการอาบ, ตำแหน่งของการอาบให้เหมือนกัน จากนั้นจะสามารถคำนวณปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างได้ง่าย ๆ ดังนี้

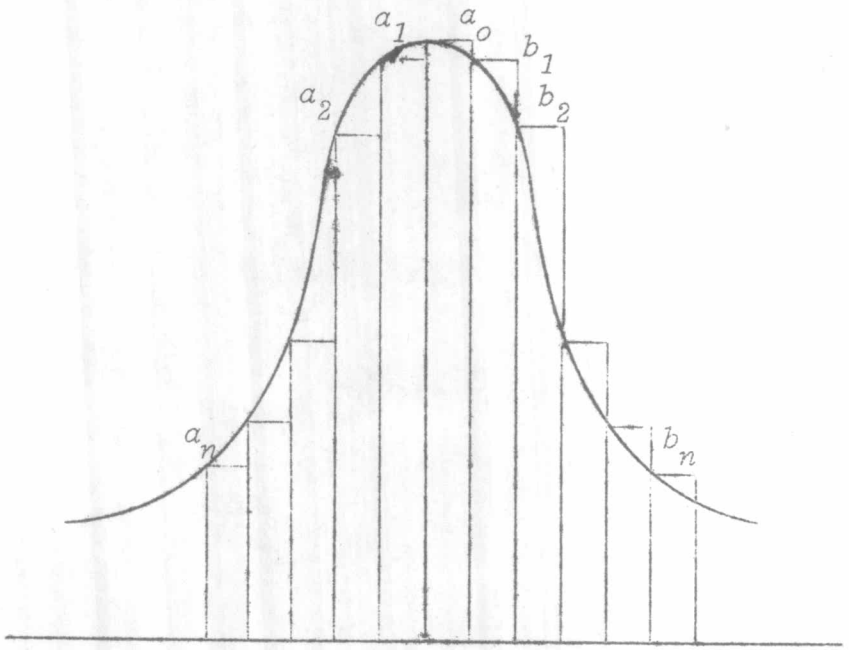
$$\frac{\text{นน. ของธาตุในสารตัวอย่าง}}{\text{นน. ของธาตุในสารมาตรฐาน}} = \frac{\text{ความแรงรังสีของสารตัวอย่าง}}{\text{ความแรงรังสีของสารมาตรฐาน}} \qquad (2.27)$$

2.2.4 การวัดและการคำนวณปริมาณความแรงรังสี

ในการวัดรังสีต้องเลือกใช้หัววัดรังสีที่เหมาะสม โดยพิจารณาความเหมาะสมในด้านต่าง ๆ อันได้แก่ ชนิดของรังสี, ระดับพลังงานของรังสี, ประสิทธิภาพของการวัด *(Efficiency)* ตลอดจนความสามารถในการแยกระดับพลังงาน *(Resolution)* เป็นต้น ในปัจจุบันมีหัววัดชนิดต่าง ๆ มากมาย เช่น หัววัดไกเกอร์ *(Geiger Muller*

Counter), หัววัดแบบสารกึ่งตัวนำ *(Semiconductor Detector)* และหัววัดแบบ-ซินทิลเลชัน *(Scintillation detector)* เป็นต้น แต่ในทางปฏิบัติสำหรับการวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอคติเวชัน นิยมใช้หัววัดแบบสารกึ่งตัวนำชนิด *Lithium Drifted Germanium {Ge (Li)}* และ *Hyperpure Germanium (HPGe)* ซึ่งมีขีดความสามารถในการแยกระดับพลังงาน *(Resolution)* ดี

การคำนวณค่าความแรงรังสี นิยมใช้การคำนวณพื้นที่ภายใต้พีค *(peak)* จากเสปคตรัม *(spectrum)* ของรังสีที่ปรากฏ โดยคิดคำนวณหาพื้นที่ฐาน *(Base Area)* แล้วหักออกจากพื้นที่ทั้งหมดของพีคด้วยวิธีการของ โคเวลล์[19] *(Covell's method)*



รูปที่ *(2.7)* การคำนวณหาพื้นที่ใต้พีคโดยวิธีการของโคเวลล์ *(Covell's Method)*

เมื่อ a_o = จำนวนนับมากที่สุดของพีค

$a_1, a_2, .., a_n$ = จำนวนนับจากช่อง *(channel)* ในทางพีคทางซ้ายมือของ a_o

$b_1, b_2, .., b_n$ = จำนวนนับจากช่อง *(channel)* ในทางพีคทางขวามือของ a_o

P = จำนวนนับทั้งหมดจาก a_n ถึง b_n

Q = จำนวนนับของพื้นที่ฐาน

N = จำนวนสุทธิของพีค

ฉะนั้น $N = P - Q$ *(2.28)*

เมื่อ

$$P = a_o + \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i$$

และ $$Q = (2n - 1)\frac{(a_n + b_n)}{2} + (a_n + b_n)$$

$$= \frac{(2n + 1)(a_n + b_n)}{2}$$

แทนค่า P และ Q ในสมการ (2.28) จะได้ว่า

$$N = a_o + \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i - (n + \tfrac{1}{2})(a_n + b_n) \qquad (2.29)$$