



# การวิเคราะห์ทางเคมีรังสี

## Radiochemical Methods of Analysis

ดร. ชานินทร์ แต่งกวารัมย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

เวลาที่สอน 3 ชั่วโมง

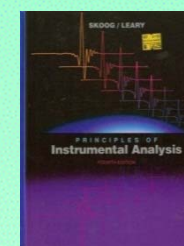
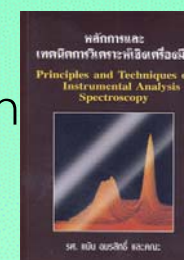
ภาคเรียนที่ 2 ประจำปีการศึกษา 2558





## แหล่งความรู้เพิ่มเติม

- นวลฉวี รุ่งชนเกียรติ. วิทยาศาสตร์นิวเคลียร์. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตร. กรุงเทพฯ 2545.
- แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. Principles and techniques of instrument analysis. ชวนพิมพ์. กรุงเทพฯ 2539.
- D.A. Skoog and J.J. Leary. Principles of instrumental analysis. 4<sup>th</sup> ed. Saunder College Publishing. Fort Worth. 1992.
- สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย <http://www.nst.or.th/>
- สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน) <http://www.tint.or.th/>
- สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ <http://www.oaep.go.th/>





## บทนำ

- เป็นการวิเคราะห์ที่อาศัยสมบัติพิเศษทาง radioactivity
- เป็นสมบัติเฉพาะของธาตุกัมมันตรังสี ที่มีการสลายตัวให้รังสีซึ่งมีพลังงาน และมีค่าครึ่งชีวิต (half life) ของธาตุที่เฉพาะตัว
- เทคนิคดังกล่าวได้แก่ Nuclear Activation Analysis, Isotope Dilution Analysis และ Radiometric Analysis
- เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ให้ความเที่ยงและแม่นยำ มีสภาพไวสูง และขีดจำกัดการตรวจหาต่ำ





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

- นิวเคลียสของธาตุประกอบด้วย โปรตอน และนิวตรอนเรียกว่านิวคลีออน (nucleons) ยกเว้นไฮโดรเจนซึ่งมีเฉพาะโปรตรอน
- อะตอมของธาตุที่เป็นกลางจะมีจำนวนโปรตรอนและอิเล็กตรอนเท่ากัน
- จำนวนโปรตรอนในนิวเคลียสเรียกว่า เลขอะตอม (atomic number,  $z$ )
- ผลรวมของโปรตรอน ( $z$ ) และจำนวนนิวตรอน ( $N$ ) ในนิวเคลียสเรียกว่า เลขมวล (mass number,  $A$ )

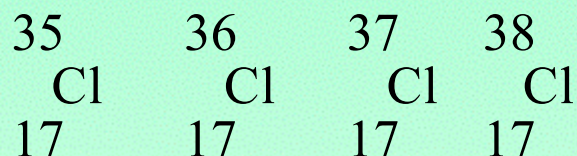
$$A = Z + N$$





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

- ธาตุชนิดเดียวกันจะมีค่า  $z$  เท่ากัน แต่ถ้าต่างกันชนิดกันจะมีค่า  $z$  ต่างกัน การที่ธาตุต่างๆ มีจำนวนโปรตรอนและนิวตรอนต่างกันหรือเหมือนกันทำให้จำแนกธาตุเหล่านั้นเป็นแบบต่างๆ ดังนี้
- ไอโซโทป (Isotopes) อะตอมของธาตุที่มีเลขอะตอมเท่ากัน แต่เลขมวลต่างกัน นั่นคืออะตอมของธาตุเหล่านี้มีจำนวนโปรตรอนเท่ากัน แต่จำนวนนิวตรอนต่างกัน เช่น ไอโซโทปของคลอรีน





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

- ไอโซโทน (Isotones) หมายถึงชนิดอะตอมของธาตุที่มีจำนวนนิวตรอนในนิวเคลียสเท่ากัน แต่มีจำนวนโปรตรอนต่างกัน ดังนั้นจะเห็นว่าไอโซโทนนั้นเป็นกลุ่มธาตุต่างชนิดกัน เช่น

26	27	28
Mg	Al	Si
12	13	14

- ไอโซบาร์ (Isobars) หมายถึงชนิดอะตอมของธาตุที่มีเลขมวลเท่ากัน แต่มีเลขอะตอมต่างกัน เช่น

76	76
Ge	Se
32	34





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

- ไอโซเมอร์ (Isomers) หมายถึง ชนิดอะตอมของธาตุที่มีเลขมวลและเลขอะตอมเท่ากัน แต่มีสมบัติทางนิวเคลียร์ต่างกันเช่นมีระดับพลังงานต่างกัน มีชีวิตยาวต่างกัน
- ไอโซโทปแบ่งออกเป็น 2 ชนิด
  1. ไอโซโทปที่เสถียร (stable isotopes) เป็นชนิดของธาตุต่างๆ ที่พบในธรรมชาติโดยไม่มีการสลายตัว (decay)





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

2. ไอโซโทปกัมมันตรังสี (radioisotopes) เป็นไอโซโทปที่มีการสลายตัว (decay หรือ disintegrate) ให้รังสีบางชนิด เช่น รังสีแอลฟา ( $\alpha$ -rays) หรือรังสีเบต้า ( $\beta$ -rays) หรือรังสีแกมมา ( $\gamma$ -rays) ออกมาอย่างเดี่ยวหรือหลายอย่างก็ได้

ไอโซโทปกัมมันตรังสีของธาตุแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะตัว คือ มีค่าครึ่งชีวิตเฉพาะ และพลังงานของรังสีที่ให้ออกมาก็มีพลังงานเฉพาะและสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ว่าเป็นไอโซโทปของธาตุอะไร

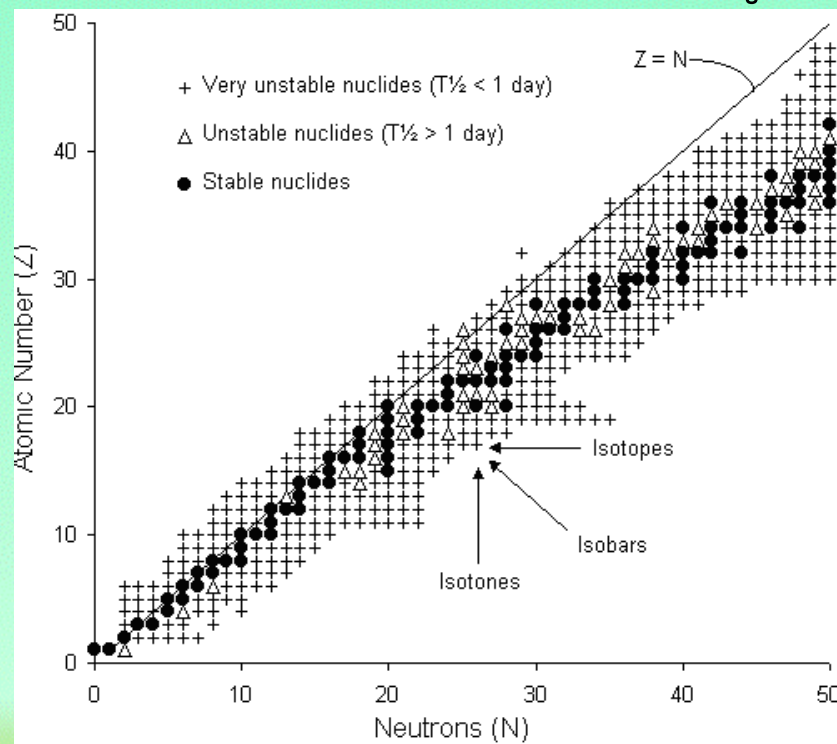






## องค์ประกอบของนิวเคลียส

- ไอโซโทปของธาตุจะเสถียรหรือไม่ขึ้นอยู่กับจำนวนโปรตอนและนิวตรอนในนิวเคลียส กราฟระหว่างเลขอะตอมของไอโซโทปกับจำนวนนิวตรอนที่มีในนิวเคลียสแสดงดังรูป



แผนภูมิของนิวไคลด์ (nuclides) ต่างๆ

จุดดำแสดงถึงไอโซโทปที่เสถียร

สามเหลี่ยมแสดงนิวไคลด์ที่ไม่เสถียรมีครึ่งชีวิตมากกว่า 1 วัน

+ แสดงนิวไคลด์ที่ไม่เสถียรมีครึ่งชีวิตน้อยกว่า 1 วัน





## องค์ประกอบของนิวเคลียส

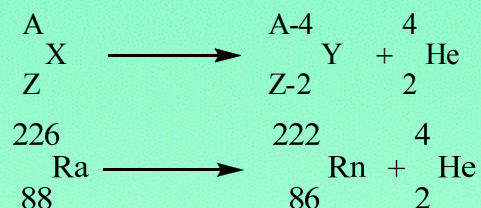
- ไอโซโทปที่มีโปรตอนมากจะสลายตัวให้โพซิตรอน ( $\beta^+$ ) หรือด้วยวิธีการจับอิเล็กตรอน (electron capture) ซึ่งทำให้โปรตรอนลดลงและนิวตรอนเพิ่มขึ้น เพื่อให้อัตราส่วนของ  $Z/N$  เข้าใกล้ 1
- ไอโซโทปที่มีนิวตรอนมาก (neutron rich) จะมีการสลายตัวให้บีตาหรือเนกาตรอน เพื่อเพิ่มโปรตรอนและลดนิวตรอน
- ไอโซโทปหนักๆ จะใช้วิธีสลายตัวด้วยการให้อนุภาคแอลฟาเพื่อจะลดทั้งโปรตรอนและนิวตรอน



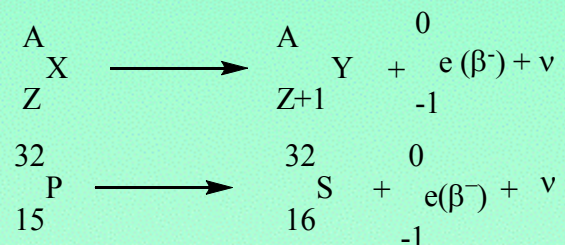


## การสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี

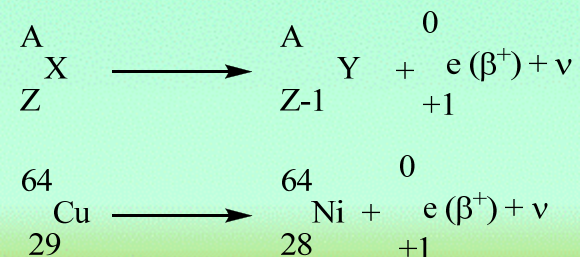
- การสลายตัวให้แอลฟา



- การสลายตัวให้บีต้ามินัส



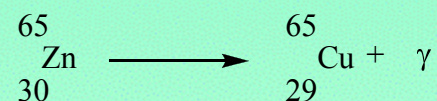
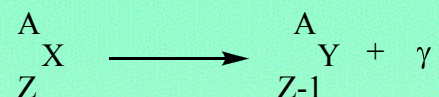
- การสลายตัวให้โพซิตรอน



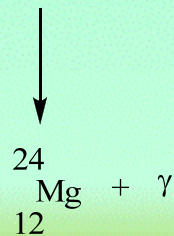
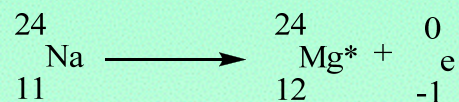
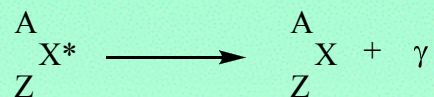


## การสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี

- การสลายตัวแบบ electron capture



- การสลายตัวให้แกมมา





## การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี

- อัตราการสลายตัว จะแปรผันตรงกับจำนวนอะตอมที่มีอยู่

$$-\frac{dN}{dt} \propto N$$

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t}$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

$N$  = จำนวนอะตอมของธาตุกัมมันตรังสีที่มีอยู่ในเวลา  $t$

$\lambda$  = ค่าคงที่การสลายตัว มีหน่วยเป็น  $\text{sec}^{-1}$  หรือ  $\text{min}^{-1}$

$-\frac{dN}{dt}$  = จำนวน disintegrate ต่อเวลา





## การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{2} \quad \text{ที่} \quad t = t_{1/2} \quad \text{เรียกว่า half life}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

เรียกว่ากัมมันตภาพ (activity)





## หน่วยต่างๆ ที่ใช้บอกกัมมันตภาพ

- Disintergrate (การสลายตัวของสารกัมมันตรังสี)
  - per seconds (dps)
  - per min. (dpm)
- Curie, Ci (การสลายตัวของเรเดียม 1 g)  
 $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ dps}$
- Becquerel, Bq (การสลายตัวของสารกัมมันตรังสีต่อวินาที)  
 $1 \text{ Bq.} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ Ci}$   
 $= 2.7 \times 10^{-11} (\text{Ci}) \times 3.7 \times 10^{10} (\text{dps/Ci})$   
 $= 1 \text{ dps}$





## หน่วยต่างๆ ที่ใช้บอกกัมมันตภาพ

- Count rate (count)

$$\text{Activity} = \frac{\text{Count rate}}{\text{Detector coefficient}}$$

$$\text{Detector coefficient} = \frac{\text{cps}}{\text{dps}} = \frac{\text{cpm}}{\text{dpm}}$$

$$\begin{aligned} \text{Count rate} &= \text{Activity} \times \text{Detector coefficient} \\ &= \lambda N \times \text{Detector coefficient} \end{aligned}$$







## การเกิดอันตรกิริยาของรังสีกับสสาร

- รังสีแกมมากับสสาร
  - photoelectric effect รังสีแกมมาชนกับอิเล็กตรอนในออร์บิทัลแล้วถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากออร์บิทัล
  - Compton scattering โฟตอนบางส่วนมีพลังงานปานกลางจะชนกับอิเล็กตรอนแล้วถ่ายเทพลังงานบางส่วน ตัวโฟตอนเองจะกระเจิงออกไปด้วยพลังงานที่เหลือ
- โพซิตรอน และเนกาตรอน กับสสาร
  - เกิดไอออไนเซชัน
  - เกิดการกระเจิง (scattering)
  - เกิด Bremsstrahlung เป็นโฟตอนที่เกิดจากการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอน





## การเกิดอันตรกิริยาของรังสีกับสสาร

- นิวตรอนกับสสาร
  - นิวตรอนไม่มีประจุ แต่มีมวลเท่ากับอนุภาคโปรตรอน
  - ไม่เกิดไอออไนเซชัน
  - เกิดการชนทั้งแบบยืดหยุ่นและไม่ยืดหยุ่น
  - เกิดการชนแบบถูกจับ (captured) ในนิวเคลียสแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์เช่น  $(n,p)$ ,  $(n,\alpha)$  หรือ  $(n,2n)$





## หลักการของการวิเคราะห์เชิงกัมมันตภาพรังสี

### (Activation analysis)

- เป็นการทำให้สารหรือธาตุที่วิเคราะห์กลายเป็นกัมมันตรังสี (radioactive nuclides) ด้วยการทำปฏิกิริยานิวเคลียร์
- วัดปริมาณของกัมมันตภาพ (radioactivity) แล้วนำค่าที่วัดไปเทียบกับสารมาตรฐานก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างได้





## เทคนิคต่างๆ ของ activation analysis

- ใช้อนุภาคนิวตรอนเป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์เรียกว่า Neutron activation analysis (NAA)

อนุภาคนิวตรอนแบ่งออกได้เป็น

1. นิวตรอนช้า (Slow neutron) คือนิวตรอนที่มีพลังงานต่ำกว่า 1 keV
  - Thermal neutrons (ต่ำกว่า 0.025 eV),
  - Epithermal neutrons (0.1 eV)
  - Resonance neutrons (1eV - 100 eV)
2. นิวตรอนเร็ว (Fast neutrons) คือนิวตรอนที่มีพลังงานสูงกว่า 1 keV
  - Intermediate neutrons (1 – 500 keV)
  - High energy neutrons (500 keV – 20 MeV)
  - Relative neutron (ตั้งแต่ 20 MeV ขึ้นไป)





- ใช้อนุภาคที่มีประจุ (charged particles) เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์ เช่น ใช้อนุภาคโปรตอน ดิวทีรอน และแอลฟา โดยใช้เครื่องเร่งอนุภาคเช่น เครื่องไซโคลตรอน (cyclotron) เรียกการวิเคราะห์แบบนี้ว่า Charged particles activation analysis (CPAA)



## เทคนิคต่างๆ ของ activation analysis

- ใช้รังสีแกมมาหรือโฟตอนที่มีพลังงานมากกว่า (5 MeV) ในการ activate เรียกว่า Photon activation analysis (PAA) โดยรังสีดังกล่าวได้จากเครื่องเบตาทรอน





## Neutron activation analysis (NAA)

- ข้อดี
  - มี sensitivity สูง
  - ทำคุณภาพวิเคราะห์ได้อย่างแม่นยำ โดยอาศัยครึ่งชีวิตและพลังงานของแกมมาที่เฉพาะตัว
  - ให้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้องดี มีความแม่นยำสูง
  - ทำ simultaneous determination ได้ถึง 45 ธาตุ
  - ใช้วิเคราะห์ trace analysis ได้อย่างแม่นยำ





## Neutron activation analysis (NAA)

- ข้อดี
- ทำการวิเคราะห์ได้ซ้ำเมื่อเทียบกับเทคนิค AAS
- บางธาตุไม่สามารถวิเคราะห์ด้วย NAA เช่น Pb
- ค่าใช้จ่ายแพงและมี facilities จำกัด







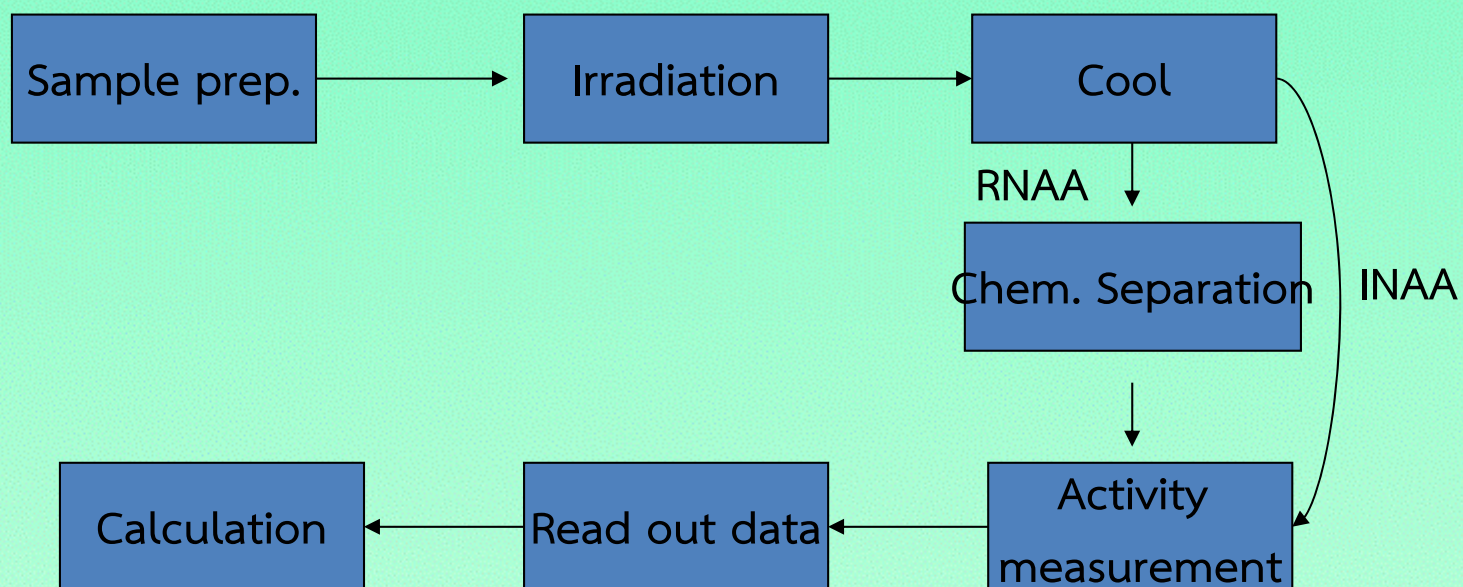
## ข้อผิดพลาดของการวิเคราะห์ด้วย NAA

- สารตัวอย่างเกิดการปนเปื้อนทำให้สารตัวอย่างสูญหายไป หรือภาชนะบรรจุไม่สะอาด
- การเตรียมสารตัวอย่างไม่ดีพอ แก้ไขได้โดยการเตรียมสารมาตรฐานพร้อมกับสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์
- นิวตรอนฟลักไม่ homogeneous หรือเกิด self-shielding แก้ไขโดยการหมุนสารตัวอย่างขณะอบรังสี และใช้ขนาดสารตัวอย่างใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน
- เกิดจากการสอดแทรกทางปฏิกิริยานิวเคลียร์ เช่น Fe และ Co แทรกสอดการวิเคราะห์ Mn
- เกิดจากความผิดพลาดทางสถิติของเครื่องมือการวัดกัมมันตภาพ
- เกิดจากเวลาการอบรังสีและการนับรังสี
- เกิดจาก spectral interference เนื่องจาก detector ไม่สามารถแยกสเปกตร้าได้





## ขั้นตอนของการวิเคราะห์ด้วย NAA



RNAA = Radiochemical separation NAA

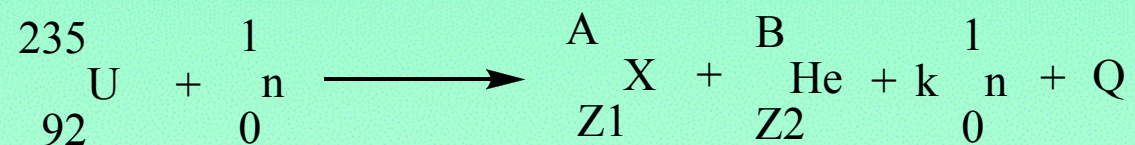
INAA = Instrumental NAA





## แหล่งผลิตนิวตรอน

ใช้เครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ (nuclear reactor) โดยอาศัยกระบวนการฟิชชันของธาตุยูเรเนียม 235



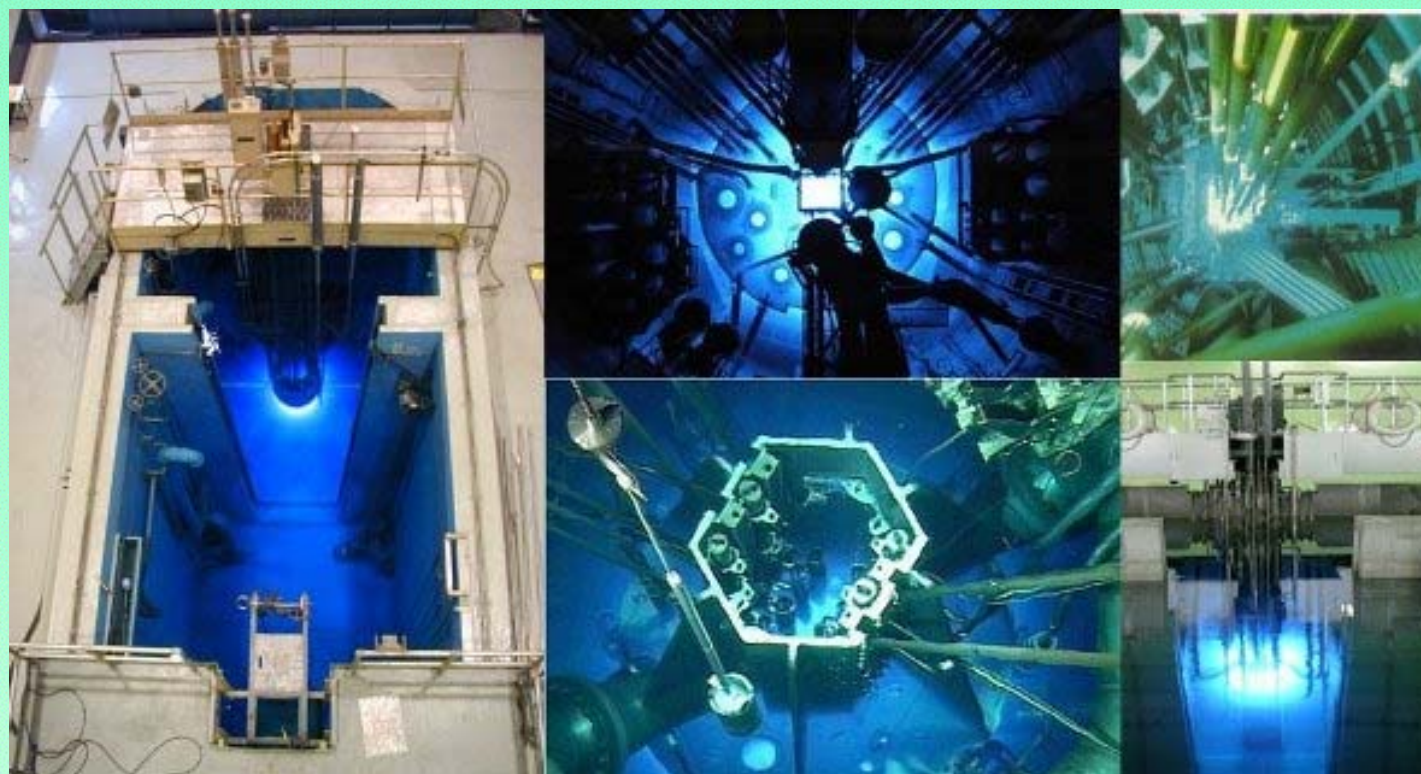
$$A+B+k = 236$$

$$Z1+Z2 = 92$$





## เตาปฏิกรณ์



[http://www.tint.or.th/reactor/what\\_is\\_reactor.html](http://www.tint.or.th/reactor/what_is_reactor.html)

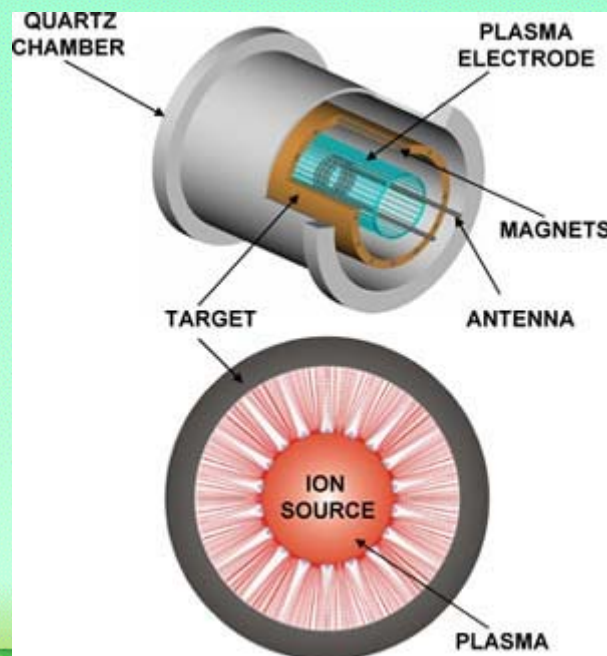
ดูข้อมูลอื่นที่ <http://www.oaep.go.th/images/news/20100512141431.pdf>





## แหล่งผลิตนิวตรอน

- Neutron generators
- ทำให้โมเลกุลของ Deuterium, Hydrogen หรือ Helium เกิดไอออนแล้วเร่งด้วยสนามไฟฟ้าไปชนกับ target เช่น tritium เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์ได้นิวตรอน





## แหล่งผลิตนิวตรอน

### Photo neutron source

- ได้จากปฏิกิริยานิวเคลียร์ที่เกิดจาก photon หรือรังสีแกมมา จากสารกัมมันตรังสีชนกับ target ที่เป็นธาตุ Be ดังสมการ  ${}^9\text{Be}(\gamma, n){}^8\text{Be}$

### Isotopic neutron Sources

- ธาตุกัมมันตรังสีหนักสลายตัวให้รังสีแอลฟา แล้วรังสีแอลฟาทำปฏิกิริยานิวเคลียร์กับ Be ได้นิวตรอน ดังสมการ  ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$  นิวตรอนเหล่านี้จะเป็น fast และ epithermal neutron ถ้าต้องการให้เป็น thermal neutrons จะใช้ซีฟี่เป็น moderator





## Flux monitors

- เป็นการตรวจวัดจำนวนของ neutron ต่อพื้นที่ที่ neutron เคลื่อนผ่าน เรียกว่า Flux เพื่อต้องการรู้ว่า flux มีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ ธาตุที่ใช้วัด flux เรียกว่า flux monitors





## Nuclear detector

- จะใช้ transducer เพื่อเปลี่ยนพลังงานของรังสีที่เกิดอันตรกิริยากับดีเทคเตอร์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า (electrical signal) ซึ่งใช้หลักการต่อไปนี้
  - จำนวน voltage pulse ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิภาคกับจำนวนโฟตอนหรือเป็นปฏิภาคกับจำนวนอนุภาคที่เกิดปฏิกิริยากับดีเทคเตอร์
  - จำนวนพลังงานที่หายไปเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยากับดีเทคเตอร์ของ voltage pulse หรือ pulse height ควรเป็นสภาพเชิงเส้น

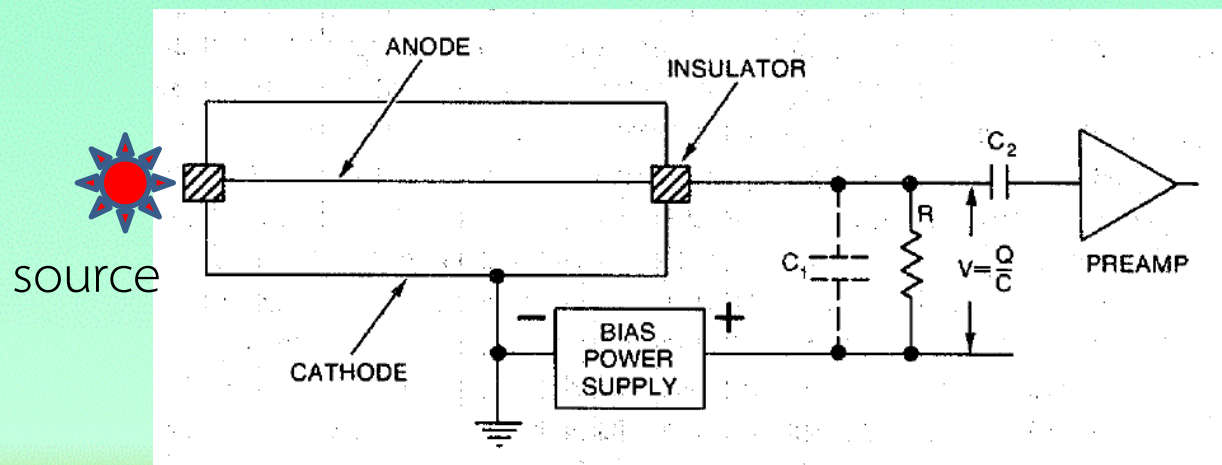






# Nuclear detector

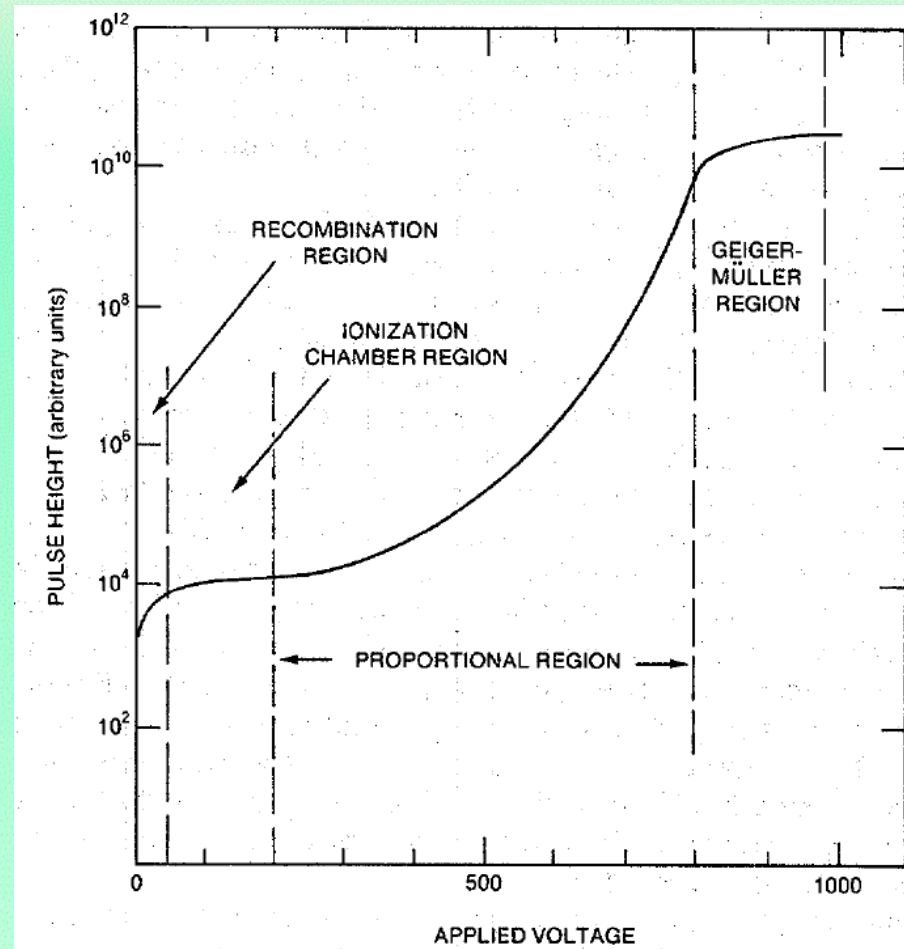
- แบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่คือ
  1. ดีเทคเตอร์ที่บรรจุด้วยแก๊ส (Gas filled หรือ Gas-ionization detectors)  
อาศัยหลักการเกิดไอออนไนซ์ของแก๊ส ดีเทคเตอร์นี้ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว มีศักย์ไฟฟ้าต่างกัน ภายในบรรจุด้วยแก๊ส เมื่อรังสีผ่านแก๊สเข้าไปจะทำให้แก๊สเกิดไอออนไนซ์ ดังนั้นดีเทคเตอร์ชนิดนี้จึงเหมาะสำหรับอนุภาคที่มีประจุหรือรังสีเช่น  $\beta^-$   $\beta^+$   $\alpha$





หลักการทำงานของดีเทคเตอร์ชนิดแก๊สฟิลดีเทคเตอร์คือ ถ้าไม่มีรังสีผ่านเข้ามา จะไม่มีกระแสไหลในวงจร แต่เมื่อมีรังสีเข้ามาจะทำให้แก๊สในหลอดเกิดไอออไนเซชัน ทำให้ความต้านทานในหลอดลดลง ทำให้กระแสไหลในวงจรได้

วงจรนี้ จะให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน (applied bias voltage ; V) และภายในหลอดบรรจุแก๊สไว้ต่างชนิดกัน ทำให้แบ่ง detector พวกนี้ออกเป็น 3 แบบย่อยได้แก่ Ionization chambers, Proportional counters และ Geiger-Muller counters ดังกราฟที่พล็อตระหว่าง pulse height (PH) กับ applied voltage ดังรูปข้างล่าง



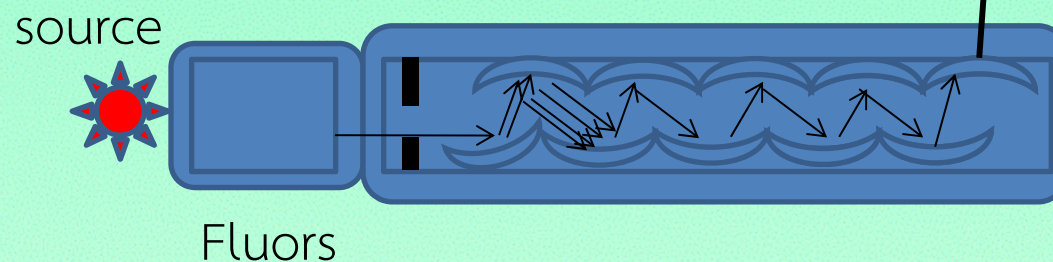
ความสัมพันธ์ระหว่าง pulse height (PH) กับ applied voltage ของแก๊สไอออไนเซชัน  
ดีเทคเตอร์





## Nuclear detector

- 2. ซินทิลเลชัน ดีเทคเตอร์ (Scintillation detectors) ดีเทคเตอร์พวกนี้อาศัยหลักการที่รังสีบางชนิดถูกดูดกลืนด้วยสารฟอสฟอรัส (Phosphor) หรือ ฟลูออโร (Fluors) แล้วเกิดโฟตอนขึ้น แล้วผ่านเข้าไปยังหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (PMT) ดีเทคเตอร์กลุ่มนี้นิยมใช้วัดรังสีบีตาและแกมมา





## Nuclear detector

- 3. Solid state detector (SSD) อาศัยหลักการเดียวกันกับ gas ionization detector โดยใช้สารกึ่งตัวนำเช่น Ge(Li) หรือ Si(Li) แทนแก๊ส เมื่อรังสีผ่านเข้ามาไปในผลึกจะทำให้เกิดไอออนที่มีประจุบวกและลบเท่าๆ กัน เมื่อให้สนามไฟฟ้าจะทำให้ไอออนวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้าได้พลังงานไฟฟ้าออกมา พลังงานไฟฟ้าที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออนจะเป็นปฏิภาคกับรังสีที่ตกกระทบ ดีเทคเตอร์นี้เหมาะสำหรับวัดรังสีแกมมาและรังสีเอ็กซ์





## Isotope Dilution Analysis (IDA)

- คศ. 1932 Havesy และ Hobbie ได้นำ radioactive ของ Pb ไปหาปริมาณของ Pb ในหิน โดยวิธี Electro deposition แต่การใช้ยังไม่เป็นที่ยอมรับ
- คศ.1940 Rittenburg และ Foster ได้ส่งเสริมการใช้ isotope dilution และชี้ให้เห็นถึงประโยชน์จนเป็นที่ยอมรับ
- เทคนิค IDA อาศัยหลักการเติมไอโซโทปกัมมันตรังสีที่เป็นชนิดเดียวกันกับสารที่ต้องการหาปริมาณลงไป โดยทราบปริมาณที่แน่นอน ทั้งน้ำหนักและกัมมันตภาพ หลังจากผสมกันอย่างดีแล้ว แยกเอาสารที่ต้องการออกมาให้บริสุทธิ์ จากน้ำหนักของสารกัมมันตภาพที่แยกออกมา สามารถคำนวณหาปริมาณของสารที่ต้องการได้





## Isotope Dilution Analysis (IDA)

- อาศัยการเปลี่ยนแปลง specific activity

$$\text{specific activity} = \frac{\text{activity}}{\text{mass}}$$

$$= \frac{A}{W}$$

carrier-free radioisotope มี atomic mass = M, หนัก = W

$$W^* = \frac{N^*}{N_0} M$$

$N^*$  = จำนวนอะตอมของ radio isotopes

$N_0$  = Avogadro number





## Isotope Dilution Analysis (IDA)

$$S = \frac{AN_o}{N^*M}$$

$$A = \lambda N^* = \frac{0.693}{t_{1/2}} N^*$$

$$S = 0.693 \frac{N_o}{t_{1/2} M} = 4.17 \times 10^{23} \times \frac{1}{t_{1/2} M} \text{ dps/g}$$

หน่วยที่ใช้ในการวัด specific activity (s) มี  
uCi/g, mCi/mmol, dps/mL, Bq/Kg

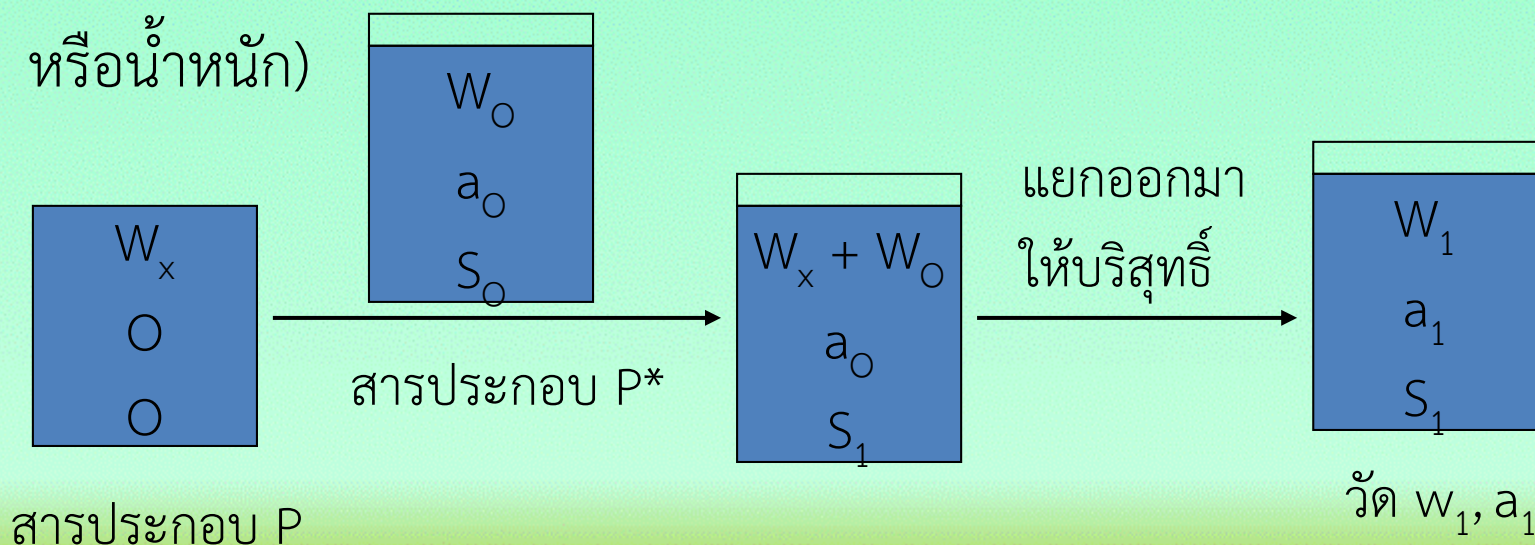






# 1. Direct Isotope Dilution Analysis (DIDA)

- ใช้การเติมธาตุที่เป็นกัมมันตรังสีที่ทราบปริมาณที่แน่นอนลงไปในการละลายตัวอย่าง แล้วผสมกันให้ดี นำไปแยกเอาสารที่ต้องการที่ต้องการหาปริมาณออกมาบางส่วนให้บริสุทธิ์พอที่จะสามารถหาน้ำหนักได้ หรือน้ำหนักและวัดกัมมันตภาพของสารที่แยกออกมาได้ แล้วคำนวณหาน้ำหนักของสารตัวอย่าง ( $a$ =activity,  $S$ =specific activity,  $W$  = มวล หรือน้ำหนัก)





## DIDA

specific activity เริ่มต้น  $S_o = \frac{a_o}{W_o}$

specific activity หลัง dilution  $S_1 = \frac{a_o}{W_x + W_o}$

specific activity หลังแยก  $S_1 = \frac{a_1}{W_1}$

} เท่ากัน

$$W_x = W_o \left[ \frac{a_o}{W_o} \times \frac{W_1}{a_1} - 1 \right] = W_o \left[ \frac{S_o}{S_1} - 1 \right]$$





## ข้อดีของเทคนิค DIDA

- สารที่ทำการแยกไม่จำเป็นต้อง Quantitative
- เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว
- เป็นวิธีที่ให้ความถูกต้องดี แต่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ  $W_o/W_x$
- ปัญหาเกี่ยวกับการแทรกสอดไม่มี
- ใช้วิเคราะห์หาสารปริมาณน้อยๆ ได้
- เป็นวิธีวิเคราะห์ที่ดีเมื่อวิธีอื่นใช้ไม่ได้





## สิ่งที่ต้องระวังเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย DIDA

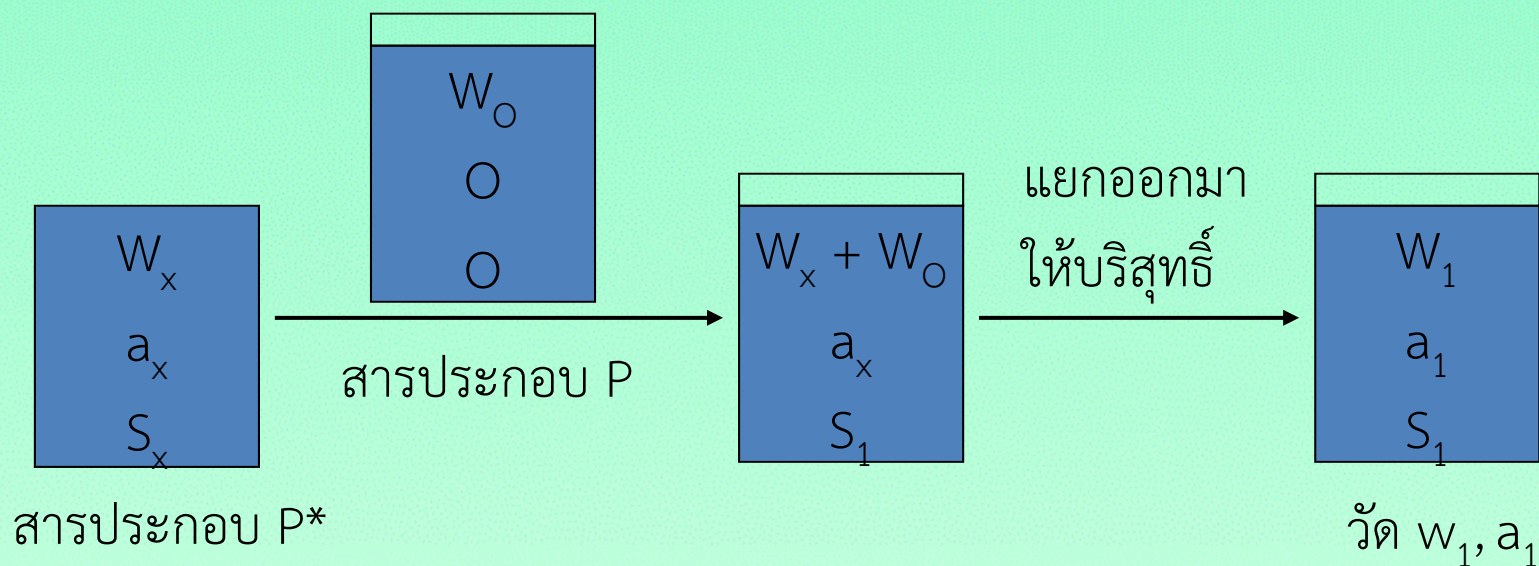
- การผสมระหว่าง P และ P\* ต้องให้เข้ากันดีและสมมูล
- P และ P\* จะต้องเป็นสารเดียวกัน มีเลขออกซิเดชันเท่ากัน
- จะต้องไม่มีการแลกเปลี่ยนธาตุกัมมันตรังสี
- การหาค่า  $W_1$  อาจใช้วิธีใดก็ได้ เช่น ชั่ง, สเปกโทรสโกปี, หรือโพราโรกราฟี แต่ควรมีความถูกต้อง
- ต้องเลือกธาตุที่มี  $t_{1/2}$  ที่ยาวพอที่จะทดลองได้ และมี specific activity สูง
- ความผิดพลาดจะขึ้นอยู่กับ  $W_0/W_1$





## 2. Inverse IDA

- เป็นการวิเคราะห์ที่ตรงข้ามกับวิธีแรก คือต้องการวิเคราะห์สารกัมมันตรังสี ดังนั้นสารที่ต้องเติมคือสารที่อยู่ตัวธรรมดา





specific activity เริ่มต้น  $S_x = \frac{a_x}{W_x}$

specific activity หลัง dilution  $S_1 = \frac{a_x}{W_x + W_o}$

specific activity หลังแยก  $S_1 = \frac{a_1}{W_1}$

$$\frac{a_x}{W_x + W_o} = \frac{a_1}{W_1}$$

$$W_x = W_o \left[ \frac{a_x}{a_1} \times \frac{W_1}{W_o} - 1 \right]$$

$$a_x = a_1 \left[ \frac{W_x + W_o}{W_1} \right]$$





ให้  $W_0 \gg W_x$

$$a_x = a_1 \left[ \frac{W_0}{W_1} \right] \text{ หรือ } S_x W_x = S_1 (W_x + W_0)$$

$$W_x (S_x - S_1) = W_0 S_1$$

$$W_x = \frac{W_0 S_1}{S_x - S_1}$$

$$W_x = W_0 \left[ \frac{S_1}{S_x - S_1} \right]$$





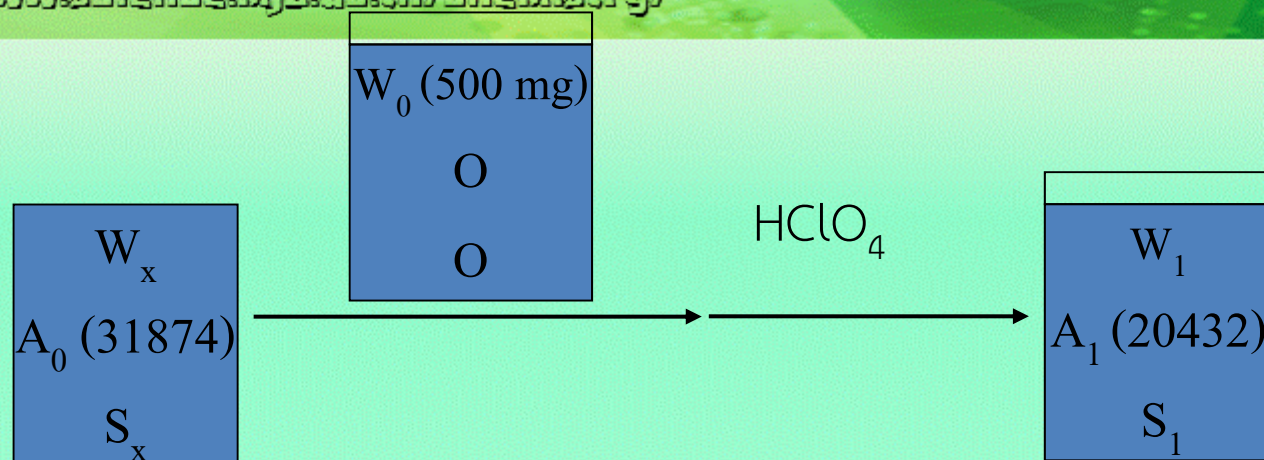
## ข้อดีของ Inverse IDA

- หาสารปริมาณน้อยๆ ได้ดีกว่าวิธีแรก
- ได้ผลมีความถูกต้องดี เพราะเติมลงไปได้มาก
- สารที่เติมลงไปมีความเสถียร ทำให้หาได้ง่าย สะดวก

**ตัวอย่าง** ในการหาปริมาณของ  $^{42}\text{K}$  โดยนำสารละลายมาจำนวนหนึ่ง วัดกัมมันตภาพได้ 31874 cpm ทำการเติมสารละลาย K ลงไป 500 mg ผสมให้เข้ากัน แล้วเติมกรด  $\text{HClO}_4$  เพื่อตกตะกอน  $\text{KClO}_4$  ทำให้ตะกอนแห้ง ชั่งน้ำหนักได้ 1152 mg วัดกัมมันตภาพได้ 20432 cpm จงคำนวณหาปริมาณของ  $^{42}\text{K}$







1152 mg  $KClO_4 \Rightarrow W_1 = 325 \text{ mg K}$

$$W_x = W_0 \left[ \frac{a_x}{a_1} \times \frac{W_1}{W_0} - 1 \right]$$
$$= 500 \left[ \frac{31874}{20432} \times \frac{325}{500} - 1 \right]$$
$$= 7 \text{ mg}$$





ถ้า  $w_x \lll w_0$

ตรวจสอบ  $a_x$  ได้โดยแทนค่า

$$w_x = 7 \text{ mg}, w_0 = 500 \text{ mg}, w_1 = 500 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 \left[ \frac{w_x + w_0}{w_1} \right] \\ &= 20432 \left[ \frac{7 + 500}{325} \right] \\ &= 31874 \text{ cpm} \end{aligned}$$

ถ้า  $w_x \ll w_0$  ;

ตรวจสอบ  $a_x$  ได้โดยแทนค่า

$$w_0 = 500 \text{ mg}, w_1 = 500 \text{ mg}$$

$$a_x = a_1 \frac{w_0}{w_1} = 20432 \times \frac{500}{325} = 31433 \text{ cpm}$$

จะเห็นว่าค่าที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับสารที่ใช้จริง





### 3. Substoichiometric IDA

- หลักการ

1) เติมสารกัมมันตรังสีลงไปในสารตัวอย่าง (คล้ายกับเทคนิค DIDA จะได้ว่า)

$$W_x = W_o \left[ \frac{a_o}{W_o} \times \frac{W_1}{a_1} - 1 \right] = W_o \left[ \frac{S_o}{S_1} - 1 \right]$$

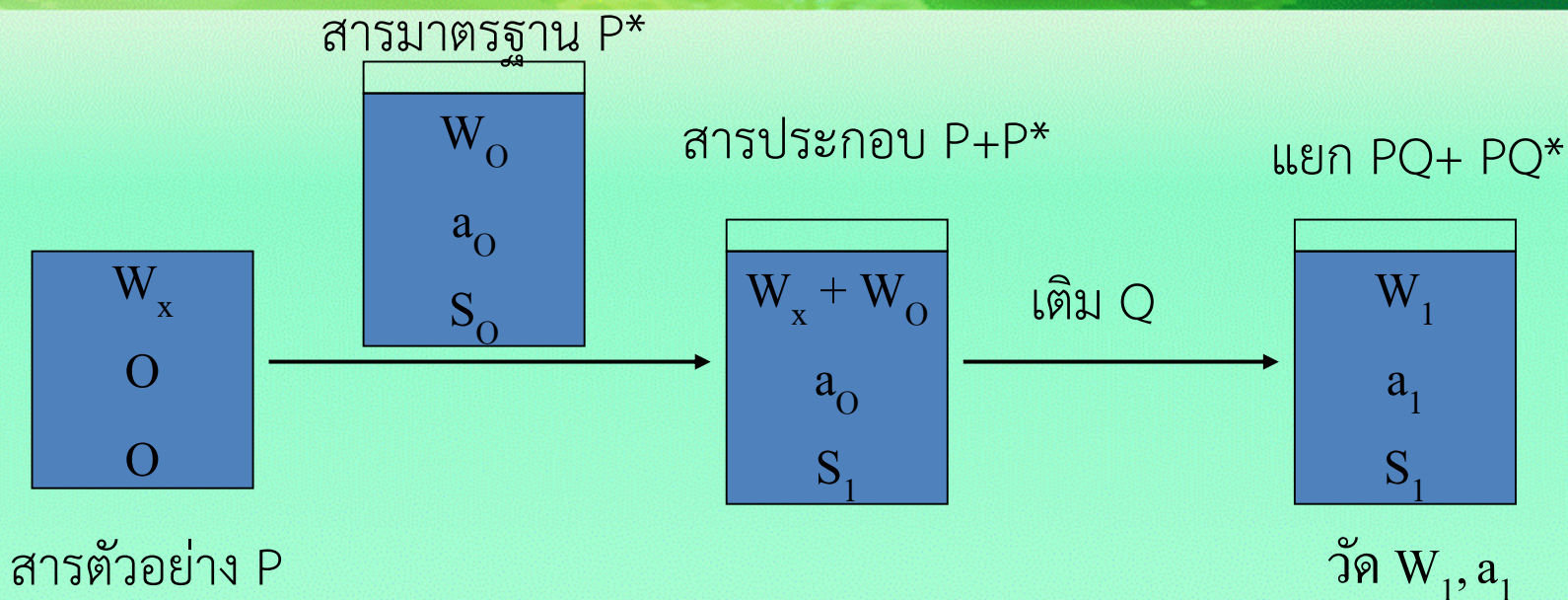
specific activity เริ่มต้น  $S_o = \frac{a_o}{W_o}$

specific activity หลังแยก  $S_1 = \frac{a_1}{W_1}$

เติมสาร chelating agent เพื่อให้สารตัวอย่างมี  $W_1 = W_o$  นำไปสกัด แล้วแยกสารนั้น  
ให้ได้ปริมาณเท่ากัน วัดกัมมันตภาพ ( $a_1$ ) และ วัด  $W_1$  คำนวณหา  $W_x$  ได้จาก

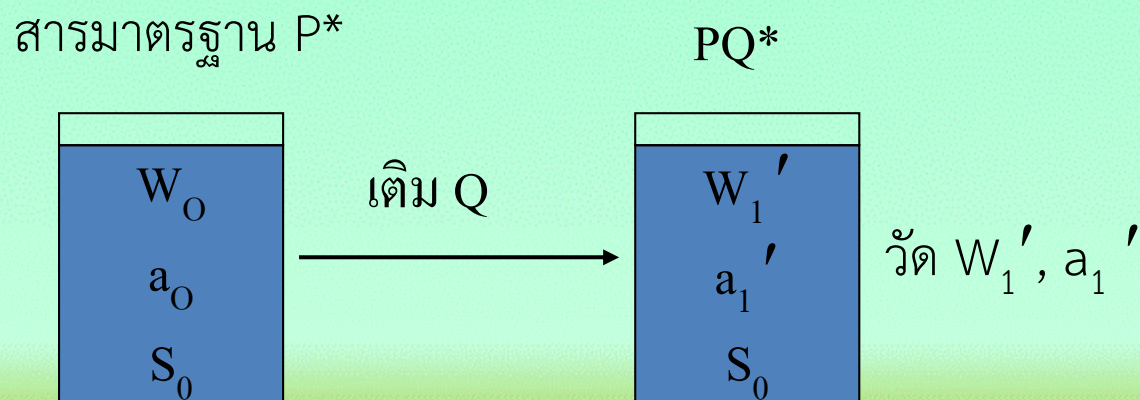
$$W_x = W_o \left[ \frac{a_o}{a_1} - 1 \right]$$





2) เติม chelating agent ลงในสารกัมมันตรังสี วัดกัมมันตภาพ ( $a_1'$ ) และน้ำหนัก ( $W_1'$ )

จะได้  $S_0 = \frac{a_1'}{W_1'}$





สามารถหา  $W_x$  ได้จาก

$$W_1 = W'_1$$

$$W_x = W_0 \begin{bmatrix} \frac{a'_1}{a_1} - 1 \\ a_1 \end{bmatrix}$$

### ข้อดี

1. การแยกธาตุจากธาตุรบกวนไม่จำเป็นต้อง quantitative
2. อุปกรณ์หาได้ง่าย ราคาถูก
3. ใช้ไอโซโทปกัมมันตรังสีเพียงเล็กน้อย
4. ให้ sensitivity สูง
5. ทำได้รวดเร็ว
6. ใช้หาธาตุที่หาได้ยากแก่การหาปริมาณด้วยวิธีธรรมดา

