

เทคนิค XAS ในการศึกษาดูดียืดของทองแดงในดินเนื้อปานกลาง

วภากร ศิริวงศ์^{1*} และ เพ็ญพิชชา อมรภัทรกิจ²

¹ภาควิชาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก 65000

²สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

*Corresponding author: wapakorna@nu.ac.th

(Received August 18, 2020; Revised September 7, 2020; Accepted September 23, 2020)

บทคัดย่อ

การศึกษาการดูดียืดของทองแดงโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) เพื่ออธิบายกลไกการดูดียืดระดับอะตอมด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ใช้ตัวอย่างดินอันดับย่อย Ustalfs ที่มีเนื้อดินร่วนปนดินเหนียว มีปริมาณอินทรีย์วัตถุปานกลางและเป็นกรดเล็กน้อย โดยจัดทำให้ดินปนเปื้อนทองแดงระดับความเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ทำการเก็บข้อมูลสเปกตรัมที่ระบบลำเลียงแสงที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ค่าขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของทองแดงในระดับชั้นพลังงาน K ด้วยโหมดการวัดแบบเรืองแสง โดยใช้หัววัด 13-channel array germanium detector วัดรังสีเอกซ์ในช่วง 8,879 ถึง 9,179 eV และ 8,779 ถึง 9,837 eV สำหรับโครงสร้าง XANES และ EXAFS ตามลำดับ เลือกพลังงานแสงด้วยเครื่องคัดกรองพลังงานแสงแบบคู่ผลึกโดยใช้ผลึก Ge (220) การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES ด้วยเทคนิค Linear Combination Fit แบบการรวมค่าน้ำหนัก จากสเปกตรัมของสารประกอบ Cu(OH)_2 , CuPO_4 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$, CuSO_4 พบว่า ทองแดงมีสัดส่วนอะตอมของรูป $\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2$ และ CuSO_4 เป็น 53.9 % และ 46.1 % ตามลำดับ การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS โดยใช้โครงสร้างผลึก copper acetate ($\text{CuH}_6(\text{CO}_2)_4$) พบว่าทองแดงถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม ($\text{CN } 5.99 \pm 0.27$) ในชั้นแรกที่มีระยะ 1.96 Å และล้อมรอบด้วยคาร์บอนจำนวน 3 อะตอม ($\text{CN } 2.97 \pm 0.76$) ในชั้นที่สองที่มีระยะ 3.05 Å การศึกษาด้วยเทคนิค XAS จะให้ข้อมูลในระดับโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมหลักในดินนอกเหนือจากสัดส่วนในองค์ประกอบต่าง ๆ ที่ได้จากการสกัดทางเคมี

คำสำคัญ: ดิน, ทองแดง, แสงซินโครตรอน, XAS

XAS Technique in Copper Binding in Medium Textured Soil

Wapakorn Siri Wong^{1*} and Penphitcha Amonpattaratkit²

¹Department of Natural Resources and Environment, Faculty of Agriculture, Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok Province, 65000, Thailand

²Synchrotron Light Research Institute, 111 University Ave., Muang, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

*Corresponding author: wapakorna@nu.ac.th

(Received August 18, 2020; Revised September 7, 2020; Accepted September 23, 2020)

Abstract

Copper binding in soil using X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) technique was studied in Ustalfs soil suborder. The studied soil is clay loam texture with medium level of organic matter and slightly acidity. Soil was spiked-contaminated with 300 mg copper kg⁻¹. K-edge spectrum were carried out in fluorescence mode using a 13-channel array germanium detector in which XANES and EXAFS spectrum were recorded in a photon energy region of 8,879 to 9,179 eV and 8,779 to 9,837 eV, respectively. A Ge (220) double crystal monochromator was employed for photon energy scanning. XANES structure was analyzed by Linear Combination Fit (LCF) using weighted combination of spectrum from 5 standards. Spectrum of chemical models of Cu(OH)₂, CuPO₄, Cu(NO₃)₂, Cu(CH₃COO)₂, CuSO₄. The result showed that the phase atomic fraction of copper was 53.9 % and 46.1 % of Cu(CH₃COO)₂ and CuSO₄, respectively. EXAFS structure was fitted with chemical model copper acetate (CuH₆(CO₂)₄) revealed that copper was surrounded in the first shell with six oxygen atoms at 5.99±0.27 Å and in the second shell with 3 carbon atoms at 2.97±0.76 Å. It could be concluded that XAS study provide more information in molecular structure of atom apart from a relative portion from chemical extraction method.

Keywords: Soil, Copper, Synchrotron, XAS

บทนำ

ทองแดงเป็นธาตุในกลุ่มทรานสิชันที่พบได้ในดินตามธรรมชาติ ระดับพื้นฐาน (background level) ของทองแดงในดินอยู่ระดับต่ำกว่า 128 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (Hough, 2010) ทองแดงเป็นธาตุที่มีความจำเป็นต่อกิจกรรมของเอนไซม์ต่าง ๆ ของสิ่งมีชีวิตและเป็นธาตุอาหารที่จำเป็น (essential element) ต่อการเจริญเติบโตของพืช อย่างไรก็ตาม ทองแดงในดินในระดับมลพิษสามารถพบได้ในพื้นที่เกษตรที่มีการใช้ปุ๋ยและสารกำจัดศัตรูพืช เช่น พื้นที่เพาะปลูกองุ่นที่มีการใช้สารกำจัดเชื้อรา copper oxychloride (ทองแดง 50% โดยน้ำหนัก) ต่อเนื่องเป็นเวลา 27 ปีในอำเภอดำเนินสะดวก จ.ราชบุรี มีปริมาณทองแดงในดินบนร่องปลูกถึง 353 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (ปราณี และคณะ, 2544) พื้นที่ปลูกองุ่นใน Beaujolais ประเทศฝรั่งเศส ที่ใช้ Bordeaux mixture (copper sulfate) ต่อเนื่องกันกว่า 100 ปี พบการปนเปื้อนทองแดง 1,500 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (Flores-Vélez et al., 1996) การประเมินความเสี่ยงของดินปนเปื้อนทองแดงจำเป็นต้องใช้ข้อมูลด้านความพร้อมทางชีวภาพ (bioavailability) และความสามารถในการเคลื่อนย้าย (mobility)

การศึกษาความสามารถในการเคลื่อนย้ายของทองแดงในดินโดยการสกัดตามลำดับ (sequential extraction) พบว่า ทองแดงเป็นธาตุที่เคลื่อนย้ายได้จำกัด (limited mobile) วิธีการสกัดทางเคมีให้เพียงข้อมูลสัดส่วนของการดูดซับในองค์ประกอบต่าง ๆ ของดิน การดูดซับทองแดงในดินพบว่าอยู่กับอินทรีย์วัตถุ (organic bound) > ออกไซด์ (oxide bound) > คาร์บอเนต (carbonate bound) > ช่องว่างระหว่างผลึกแร่ดินเหนียว (mineral crystal lattice) (วภากร และคณะ, 2561) จัดเป็นข้อมูลในสเกลกว้าง การประเมินพฤติกรรมของธาตุในดินอย่างถูกต้องและเฉพาะกับชนิดธาตุและชนิดดินมีความจำเป็นต้องใช้ข้อมูลระดับโครงสร้างโมเลกุลและอะตอมซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ที่ใช้แสงซินโครตรอนซึ่งมีข้อดีในด้านการผลิตรังสีที่มีความเร็วสูง มีขนาดลำแสงเล็กมาก และมีอำนาจทะลุทะลวงสูง สามารถประยุกต์ในการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอม แสดงจำนวนและระยะอะตอมข้างเคียงของธาตุที่สนใจบนผิวอนุภาคดิน การประยุกต์เทคนิค XAS ในการศึกษาการดูดซับทองแดงในดินให้ผลการวิเคราะห์ Linear Combination Fit (LCF) ที่สอดคล้องกันและยืนยันความชอบของทองแดงบนอินทรีย์วัตถุหรืออินทรีย์วัตถุที่เคลือบอยู่บนอนุภาคแร่ และทองแดงล้อมรอบด้วยออกซิเจน 6 อะตอมในระยะห่างที่เกิดจากการเชิงซ้อนกับอินทรีย์วัตถุแบบ octahedral coordination และการล้อมรอบด้วยคาร์บอนในระยะห่างที่เกิดจากการสร้าง bidentate inner-sphere coordination บนอินทรีย์วัตถุ (Flogea et al., 2004; Frenkel & Korshin, 2001; Strawn & Baker, 2009) การศึกษานี้ จึงได้นำเทคนิคแสงซินโครตรอนมาศึกษาโครงสร้างการดูดซับของทองแดงบนผิวอนุภาคดิน ข้อมูลที่ได้สามารถแสดงพฤติกรรมของธาตุในระดับ microscale ถึงระดับโมเลกุลและมีความจำเพาะเจาะจง อีกทั้งยังเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการรบกวนตัวอย่าง และไม่มีสารเคมีเหลือทิ้งจากห้องปฏิบัติการ

วิธีการศึกษา

ตัวอย่างดินที่ทำการศึกษา

ตัวอย่างดินที่ใช้ศึกษาเป็นดินที่มีเนื้อดินปานกลางที่มีองค์ประกอบที่ง่ายในการติดตามการเคลื่อนย้ายเป็นดินที่จัดอยู่ในอันดับย่อย Ustalfs ซึ่งเป็นกลุ่มชุดดินที่พบทั่วไปในพื้นที่ดอน เก็บตัวอย่างจากพื้นที่เพาะปลูกพืชไร่ ที่ระดับความลึก 15 เซนติเมตรจากผิวดิน การวิเคราะห์คุณสมบัติดิน พบว่า มีเนื้อดินเป็นดินร่วนปนดินเหนียว (Clay Loam) มีสัดส่วนขนาดอนุภาค (วิธี hydrometer method) (Bouyoucos, 1962) เป็นอนุภาคขนาดดินเหนียว 30.6 % อนุภาคขนาดทรายแป้ง 31.0 % และอนุภาคขนาดทราย 38.3 % มีปริมาณ

อินทรีวัตถุ 2.2 % (วิธี Walkley Black modified method) (Walkley & Black, 1974) จัดอยู่ในระดับปานกลาง (medium) มีค่าพีเอช 6.1 (ดินต่อน้ำ 1: 1) จัดเป็นดินที่เป็นกรดเล็กน้อย (slightly acid) โดยทั่วไปมีสมบัติทางกายภาพเหมาะสมต่อการเพาะปลูกพืชไร่ทั่วไป

การเตรียมตัวอย่างดินปนเปื้อนทองแดง

การเตรียมตัวอย่างดินให้มีการปนเปื้อนทองแดง 3,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยใช้ตัวอย่างดินที่ผ่านผึ่งให้แห้ง บดและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2.00 มิลลิเมตร ไปเขย่ากับสารละลายที่มีทองแดงละลายในสารละลายพื้นฐานความเข้มข้น 240 มิลลิกรัมต่อลิตร อัตราส่วน ดิน 2 กรัม ต่อสารละลาย 30 มิลลิลิตร สารละลายพื้นฐานที่ใช้คือ 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ เขย่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนถึงจุดสมดุล นำไปปั่นเหวี่ยงแล้วนำตะกอนดินที่ได้ไปผึ่งให้แห้ง บดตัวอย่างให้ละเอียดและนำไปวิเคราะห์ต่อไป

การเก็บสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)

การเก็บข้อมูลสเปกตรัมดำเนินการที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ระบบลำเลียงแสงที่ 8 (Beamline 8) (Klysubun et al., 2019; Klysubun et al., 2012) โดยนำตัวอย่างดินแห้งที่บดละเอียดไปอัดในเบ้าพิมพ์ (mold) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ทำการวัดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) ของทองแดง ด้วยโหมดการวัดแบบเรืองแสง (fluorescence mode) เนื่องจากตัวอย่างมีความเข้มข้นของทองแดงน้อยกว่า 5% wt โดยใช้หัววัดแบบ 13-channel array germanium detector ที่ย่านรังสีเอ็กซ์ช่วง 8,879 ถึง 9,179 eV และ 8,779 ถึง 9,837 eV สำหรับสเปกตรัม XANES และ EXAFS ตามลำดับ คัดเลือกพลังงานแสงด้วยเครื่องคัดกรองพลังงานแสงแบบคู่ผลึกโดยใช้ผลึก Ge (220) ปรับเทียบค่าพลังงานโฟตอนด้วย Cu-foil ($8,979 \pm 0.3$ eV)

การวิเคราะห์สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้าง XANES และ EXAFS

การแยกสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ใกล้ขอบพลังงาน (X-ray absorption near edge structure : XANES) และ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เหนือขอบพลังงาน (Extend X-ray absorption fine structure spectroscopy : EXAFS) ออกจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) ทำโดยโปรแกรม ATHENA (Demeter version 0.9.26) ตามขั้นตอนต่าง ๆ ได้แก่ 1) Pre-edge subtraction การลบค่าการดูดกลืนภูมิหลังของอะตอมออก 2) Spine removal การประมาณค่าการดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ 3) Conversion การเปลี่ยนฟังก์ชันของพลังงานโฟตรอนเป็นฟังก์ชันของเลขคลื่น (k) ของโฟโตอิเล็กตรอน

การวิเคราะห์สเปกตรัม XANES ทำโดยการหาสัดส่วนของโครงสร้างทางเคมี (Phase fraction) ของทองแดงที่ย่านรังสีเอ็กซ์ช่วง -20 ถึง 80 eV ด้วยการวิเคราะห์ Linear Combination Fit (LCF) แบบรวมค่าน้ำหนัก (weight combination) จากสเปกตรัมของสารประกอบที่ใช้เพื่ออ้างอิงโครงสร้างทางโมเลกุลของทองแดง โดยมีสารประกอบอ้างอิง 5 ชนิด ได้แก่ $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ CuSO_4

การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS ใช้โปรแกรม ARTEMIS (Demeter version 0.9.26) โดยนำสเปกตรัมในย่านรังสีเอ็กซ์ตั้งแต่ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืน k (k-edge) มาทำการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transformation) จากมิติของตัวแปรฟังก์ชันเลขคลื่น (k-space) ไปยังฟังก์ชันของความยาวพันธะระหว่างอะตอม (R-space) เพื่อแยกองค์ประกอบของคลื่นที่มีค่าความถี่เดียว ทำให้แยกสัญญาณออกเป็นชั้นที่มีการกระเจิงอะตอมข้างเคียงเดียวในแต่ละชั้น สามารถนำไปวิเคราะห์โดยใช้สารประกอบ copper acetate

($\text{CuH}_6(\text{CO}_2)_4$) ที่รู้โครงสร้างผลึกการเปรียบเทียบ (fitting) กับโครงสร้างการดูดยึดระหว่างทองแดงกับออกซิเจน (Cu-O) และทองแดงกับคาร์บอน (Cu-C) โดยหาค่าตัวแปรจำนวนอะตอมรอบข้าง (Coordination number : CN) และตัวแปร mean-square relative displacement of the atoms included in path (σ^2) ที่มีค่าไม่เกิน 0.003 ตัวแปร energy shift for each path (E_0) ที่มีค่าในช่วง -10 eV ถึง 10 eV และตัวแปร the path length distance change (ΔR) ที่มีค่าไม่เกิน 0.03 Å โดยใช้ค่า amplitude reduction factor 0.8566 ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สารประกอบ copper acetate อย่างไรก็ตาม ข้อมูลสเปกตรัมที่วิเคราะห์ในเอกสารฉบับนี้ได้จากการศึกษาเบื้องต้น ที่จัดเก็บเพียง 1 สเปกตรัมต่อตัวอย่าง จึงวิเคราะห์ที่ระยะ K 3-6 และ R ที่ 1-4 Å

ผลการทดลองและวิจารณ์

รูปของทองแดงในดิน

การวิเคราะห์ Linear Combination Fit ของโครงสร้าง XANES พบว่า ทองแดงที่ปนเปื้อนในดินอยู่ในรูป copper acetate และ copper sulfate ในสัดส่วนโดยอะตอม 53.9 และ 46.1 % ตามลำดับ ดังแสดงใน Figure 1 ทองแดงเป็นธาตุที่มักดูดยึดอยู่กับอินทรีย์วัตถุในดิน โดยสร้างเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่เฉพาะเจาะจง (Hough, 2010) ผลการวิเคราะห์ XANES แสดงให้เห็นข้อมูลเพิ่มเติมว่าการดูดยึดของทองแดงบนอินทรีย์วัตถุเกิดได้จากลิแกนด์ทั้งคาร์บอกซิลและซัลเฟต ผลที่ได้เกิดจากทองแดงที่เติมลงในดินที่ทำการศึกษาสอดคล้องกับทองแดงในดินที่ปนเปื้อนเป็นเวลานาน เช่น การปนเปื้อนทองแดงในดินสวนองุ่นและดินพื้นที่เผาสาไฟ (Haiso et al., 2007)

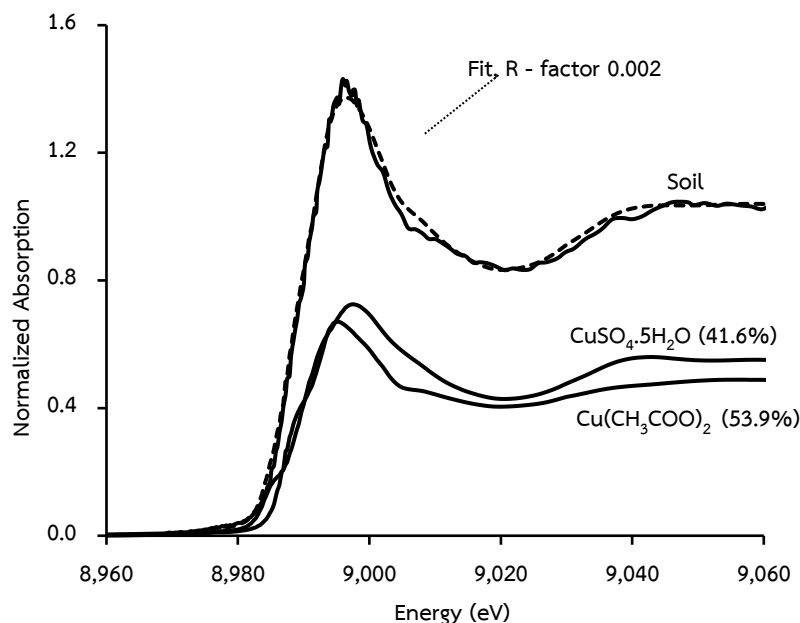


Figure 1 Normalized XANES spectrum and Linear Combination Fit (LCF) of copper in soil, number in parenthesis show the fraction of copper compound found in soil sample

โครงสร้างการยึดทองแดงในดิน

โครงสร้าง EXAFS ของทองแดงในดินแสดงเป็นความสัมพันธ์ในมิติ R K และ Q ใน Figure 2(a), 2(b) และ 2(c) ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ Fitting model เพื่อหาโครงสร้างของอะตอมที่ล้อมรอบทองแดง แสดงเป็นค่าตัวแปรใน Table 1 พบว่า ทองแดงถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม (CN 5.99 ± 0.27) ในชั้นแรกที่ระยะ 1.96 Å และล้อมรอบด้วยคาร์บอนจำนวน 3 อะตอม (CN 2.97 ± 0.76) ในชั้นที่สองที่ระยะ 3.05 Å โครงสร้างอะตอมของ Cu-O ในชั้นแรกสอดคล้องกับโครงสร้างการดูดซับของทองแดงกับออกซิเจนบนแร่ดินเหนียวลูมิโนซิลิเกตที่ระยะ 1.96 Å (Furnace et al., 2005) การดูดซับบนแร่ออกไซด์ที่ระยะ 1.85-2.05 อาร์สตรอง (Peacock and Sherman, 2004) การดูดซับบนอินทรีย์วัตถุในดินที่ระยะ 1.92-19.5 Å (Karlsson et al., 2006) และการดูดซับบนอนุภาคดินที่ระยะ 1.96 และ 2.06 Å (Flogéac et al., 2004) โครงสร้างการจัดเรียงอะตอมของ Cu-C ในชั้นที่สองสอดคล้องกับระยะ 2.79 อาร์สตรอง บน Elliot Humic acid และที่ระยะ 2.76-2.86 ของคาร์บอน 2.0-3.8 อะตอมบนอินทรีย์วัตถุในดินที่แสดงถึงโครงสร้างเชิงซ้อนวงแหวนเตียบบนอินทรีย์วัตถุในดิน (Karlsson et al., 2006)

Table 1 Fit parameters for EXAFS data in *k*-space for copper sorbed in soil samples.

Shell		E_0	CN	ΔR	σ^2	R-factor
1	Cu-O	-2.25 ± 7.85	5.99 ± 0.27	1.96 ± 0.066	0.010 ± 0.003	0.006
2	Cu-C		2.97 ± 0.76	3.05 ± 0.076	0.003 ± 0.014	

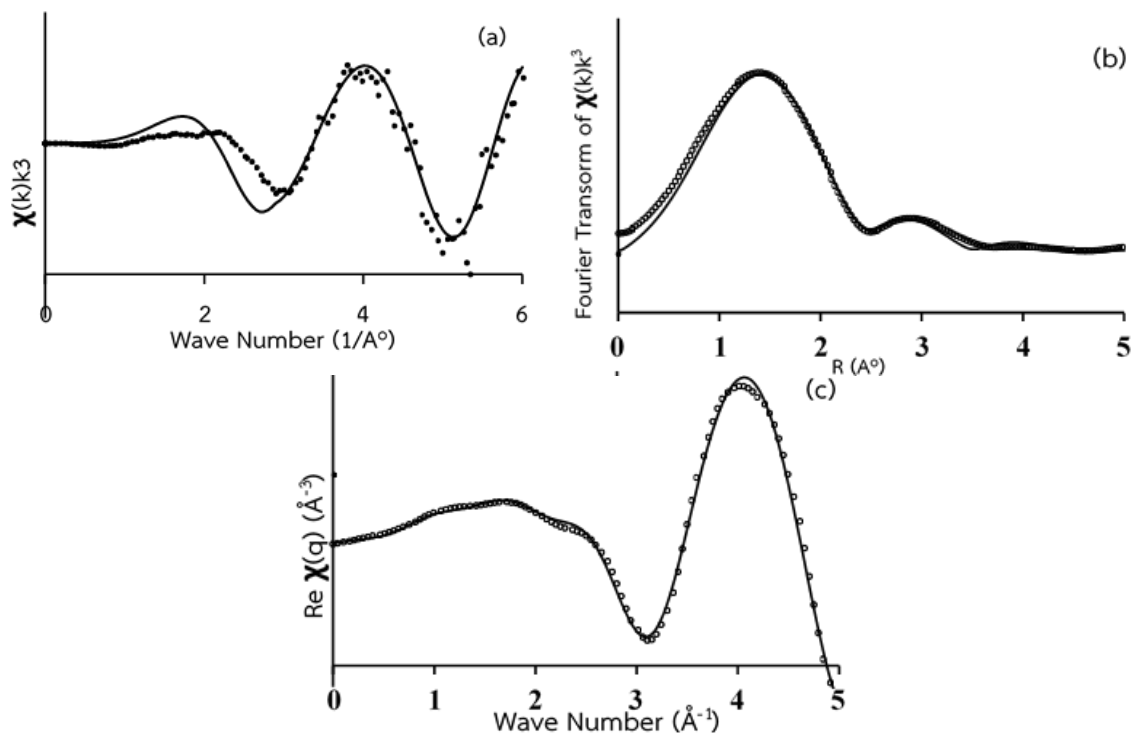


Figure 2 EXAFS spectrum and Fourier transform (a) *k*-space (b) *R*-space และ (c) in *q*-space of copper in soil.

สรุป

การศึกษาการดูดียึดทองแดงในดิน Ustafs เนื้อปานกลางที่มีการปนเปื้อนทองแดงที่สังเคราะห์มีความเข้มข้น 3,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม การศึกษาโดยวิธี XAS ให้ข้อมูลในระดับโครงสร้างการจัดเรียงอะตอมหลักในดินนอกเหนือจากสัดส่วนในองค์ประกอบต่าง ๆ ที่ได้จากการสกัดทางเคมี การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES แสดงให้เห็นว่าทองแดงส่วนใหญ่ดูดียึดอยู่บนอินทรีย์วัตถุโดยลิแกนด์คาร์บอกซิลิกและซัลเฟต การวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างอะตอมที่ล้อมรอบทองแดงเป็นออกซิเจนและคาร์บอน

พฤติกรรมการดูดียึดของทองแดงมีความแตกต่างไปตามชนิดดิน ขนาดอนุภาคและระยะเวลาการปนเปื้อน ดังนั้น ผลจากการศึกษาพฤติกรรมของทองแดงในดินปนเปื้อนจากการสังเคราะห์ระยะสั้นกับในดินที่ปนเปื้อนตามธรรมชาติเป็นระยะเวลานาน อาจมีความแตกต่างกันเนื่องจากทองแดงจะเปลี่ยนรูปร่างจากรูปที่เคลื่อนที่ได้ง่าย เช่น รูปที่แลกเปลี่ยนได้ ไปสู่รูปที่คงที่มากขึ้น เช่น ยึดกับออกไซด์ในดิน หรือตรึงภายในผลึกแร่อะลูมิเนียมซิลิเกตในดิน (Lu et al., 2009; Gräfe et al., 2014)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยได้รับการสนับสนุนงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2560-2562. ผู้วิจัยขอขอบคุณนักวิทยาศาสตร์ของระบบลำเลียงแสงที่ 8 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความปรึกษาและช่วยเหลือในการวัด วิเคราะห์และแปลผลข้อมูล

เอกสารอ้างอิง

- ปราณี ผลยังส่ง, รุ่งนภา ก่อประดิษฐ์สกุล, และ คมสันติ วรเนตรสุตาพิทย์. (2544). ปริมาณทองแดงในดินสวนองุ่นและผลกระทบต่อ Nitrifying bacteria. รายงานสืบเนื่องในการประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 39, กรุงเทพฯ, น. 439-444.
- วภากร ศิริวงศ์, เบญจมาศ อุ่นศรี, และ สุทธิชัย อินทปนาม. (2561). การเคลื่อนย้ายและการดูดซับโลหะหนักโดยผักกาดเขียวปลีตามระดับการปนเปื้อนของดิน. *วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*, 46(1), 44-57.
- Bouyoucos, G.J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agronomy Journal*, 54(5), 44-465.
- Flogeac, K., Guillion, E., & Aplincout, M. (2004). Surface complexation of copper (II) on soil particles: EPR and XAFS studied. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3098-3013.
- Flores-Vélez, L.M., Ducaroir, J., Jaunet, A.M., & Robert, M. (1996). Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science*, 47(4), 523-532.
- Furnare, L.J., Vailionis, A., & Strawn, D.G. (2005). Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper (II) complexes on vermiculite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22), 5219-5231.

- Gräfe, M., Donner, E., Collins, R.M., & Lombi, E. (2014). Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, 822, 1-22.
- Hough, R.L. (2010). Copper and lead. In Hooda, P.S (eds). Trace elements in soils. Blackwell Publishing Ltd., p. 444.
- Karlsson, T., Persson, P., & Skyllberg, U. (2006). Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter- EXAFS evidence for chelate ring structure. *Environmental Science & Technology*, 40(8), 2623-2628.
- Klysubun, W., Tarawarakarn, P., Thamsanong, N., Amonpattaratkit, P., Cholsuk, C., Lapboonrueng, S., Chaochuay, S., & Wongtepa, W. (2019). Upgrade of SLRI BL8 beamline for XAFS spectroscopy in a photon energy range of 1–13 keV. *Radiation Physics and Chemistry*, 175, 108145.
- Klysubun, W., Sombunchoo, P., Deenan, W., & Kongmark, C. (2012). Performance and status of beamline BL8 at SLRI for X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19, 930-936.
- Lu, A., Zhang, S., Qin, X., Wu, W. and Liu. (2009). Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil. *Journal of Environmental Sciences*, 21(2),173-8
- Hsiao, M.C., Wang, H.P., Huang, C.H., Chang, J.E., & Y. L. Wei. (2007). Tracking of Copper in Contaminated Soils. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158, 208 – 210.
- Peacock, C.L. & Sherman, D.M. (2004). Copper(II) Sorption on Goethite, Hematite and Lepidocrocite: A Surface Complexation Model Based on Ab Initio Molecular Geometrics and EXAFS Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12), 2623-2637. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.030>.
- Siriwong. W., Amonpattaratkit, P., & Klysubun, W. (2020). XAS Analysis of Copper Binding in Soils. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30(2), 110-116.
- Walkley, A., & Black, I.A.. (1947). A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils—Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Science*, 63(4), 251-264.