



เทคนิคการวิเคราะห์ไมลิตินัม โดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ เป็นวิธีการวิเคราะห์ธาตุแบบหนึ่งที่ทำหลายอย่างรวดเร็วจึง และเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางในแทบทุกสาขา ว่าเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่เที่ยงตรงแม่นยำและใช้ได้สะดวกรวดเร็ว

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์นี้สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ฟลูออรีน [(fluorine, F) เลขอะตอมเท่ากับ 9] ขึ้นไป

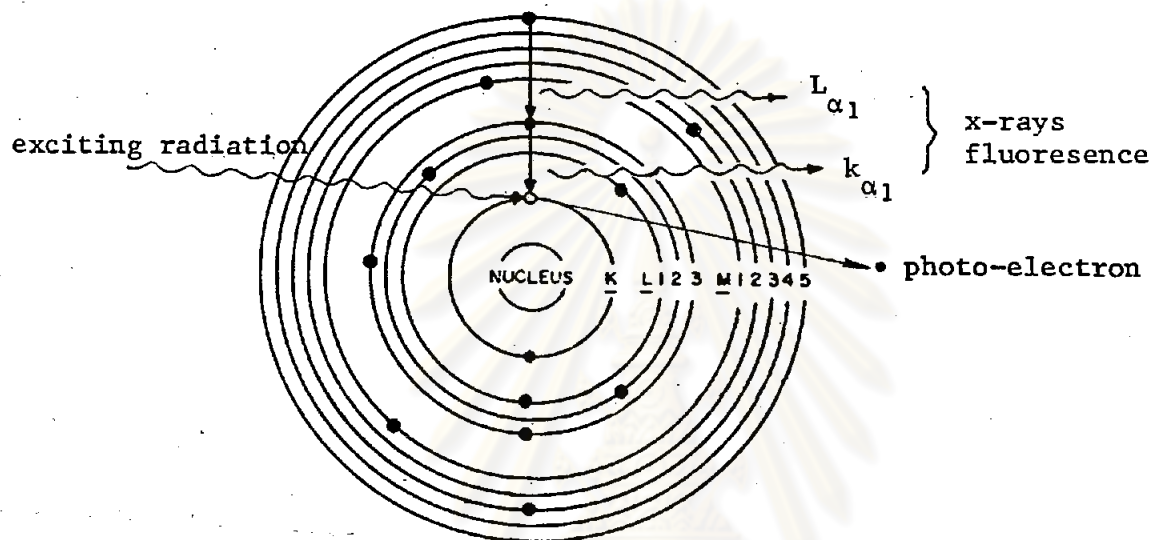
2.1 หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

เมื่ออิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม (orbital electron) ขึ้นใน n คือ ชั้น K หรือชั้น L ถูกทำให้หลุดออกจากวงโคจรโดยวิธีใดก็ตามซึ่งจะเกิดที่ว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนจากวงโคจรชั้นนอกซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งที่ว่าง และจะปลดปล่อยพลังงานส่วนที่เกินออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก. หัวข้อ 6.1) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 พลังงานนี้เรียกว่า รังสีเอกซ์เรือง (fluorescent x-rays) และเรียกกระบวนการข้างต้นนี้ว่า การเรืองรังสีเอกซ์

พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉพาะสำหรับแต่ละธาตุ คือมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่ กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดว่างลง และสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E_x = E_i - E_f \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

- | | | |
|-------|-------|--|
| เมื่อ | E_x | คือพลังงานของรังสีเอกซ์เรือง |
| | E_i | คือระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่ |
| | E_f | คือระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่เกิดว่างขึ้น |



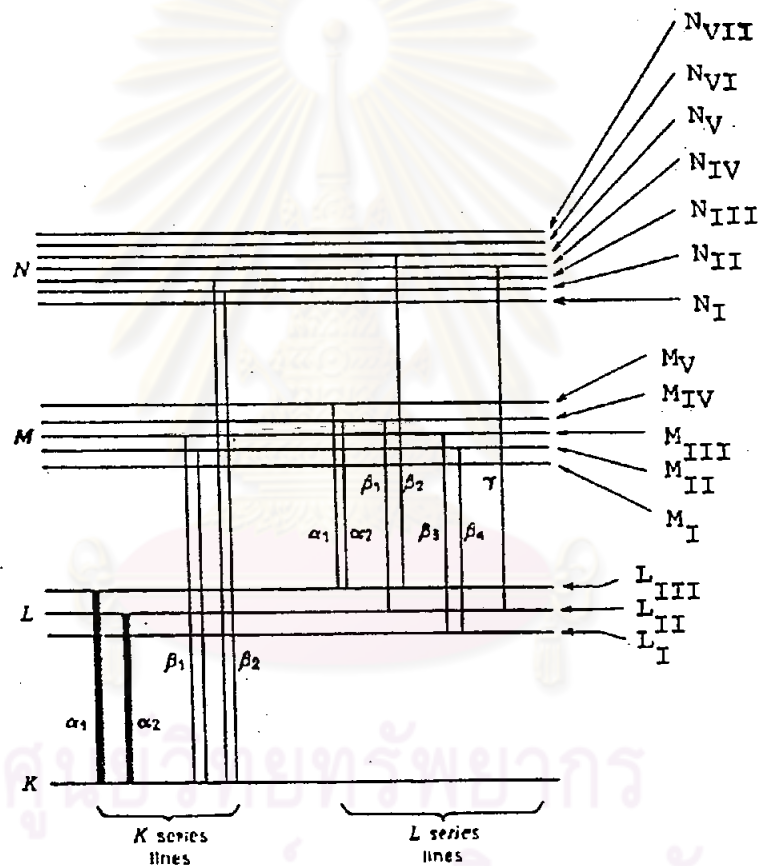
๐ ตำแหน่งอิเล็กตรอนที่ว่างลง

รูปที่ 2.1 การกำเนิดรังสีเอกซ์เรือง

สำหรับโมลิบดีนัม พลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 6.1 ในภาคผนวก ก.หัวข้อ 6.2.1

เมื่อต้องการให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจรก็จะต้องใช้พลังงานที่มีค่าสูงกว่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรเข้าที่ระดับ ซึ่งหมายความว่าขนาดพลังงานนี้ต้องสูงกว่าแอมซอร์พชันเอจ (absorption edge) (ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก.หัวข้อ 6.3) จึงสามารถกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวอนุกรม (series) นั้น ๆ ได้ และเนื่องจากในวง

โคจรของอิเล็กตรอนนั้น ยังแบ่งออกเป็นวงโคจรย่อย (subshell) อีก มีจำนวน $(2n-1)$ วงโคจรย่อย เมื่อ n เป็น principal quantum number มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก ตั้งแต่ 1, 2, 3, ... ดังนั้น วงโคจร K, L, M, ... จะมีวงโคจรย่อยได้ 1, 3, 5, ... วงโคจรย่อย ตามลำดับ พลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวมีได้หลายค่าในวงโคจรเดียวกัน ขึ้นกับว่าอิเล็กตรอนไปแทนที่ว่างในวงโคจรย่อยใด ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

สำหรับ โมลิบดีนัมพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมา แต่ละวงโคจรย่อย มีค่าแสดงดังตารางที่ 6.2 ถึง 6.5 (ภาคผนวก ก.)

จากหลักการข้างต้น จึงได้มีการคิดนำกระบวนการนี้มาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพ โดยการยิงรังสีเข้าสู่อะตอมของวัตถุนั้น ๆ เพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมในวัตถุที่ต้องการวิเคราะห์หลุดออกไป เกิดการแทนที่ของอิเล็กตรอน และคายพลังงานที่มีค่าเฉพาะตัวดังกล่าวขึ้น จากนั้นในการวิเคราะห์จะทำได้โดยการวัดพลังงานก็จะทราบชนิดของธาตุที่มีในวัตถุนั้น และเนื่องจากความเข้มของรังสีเอกซ์เป็นปฏิภาคกับจำนวนอะตอมจึงทำให้เราทราบถึงปริมาณของธาตุได้

2.2 ระบบการวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

ระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ แบ่งได้เป็น 2 แบบใหญ่ ๆ คือ นอนดิสเพอร์ชัน (non dispersion) และดิสเพอร์ชัน (dispersion) รายละเอียดดังนี้คือ

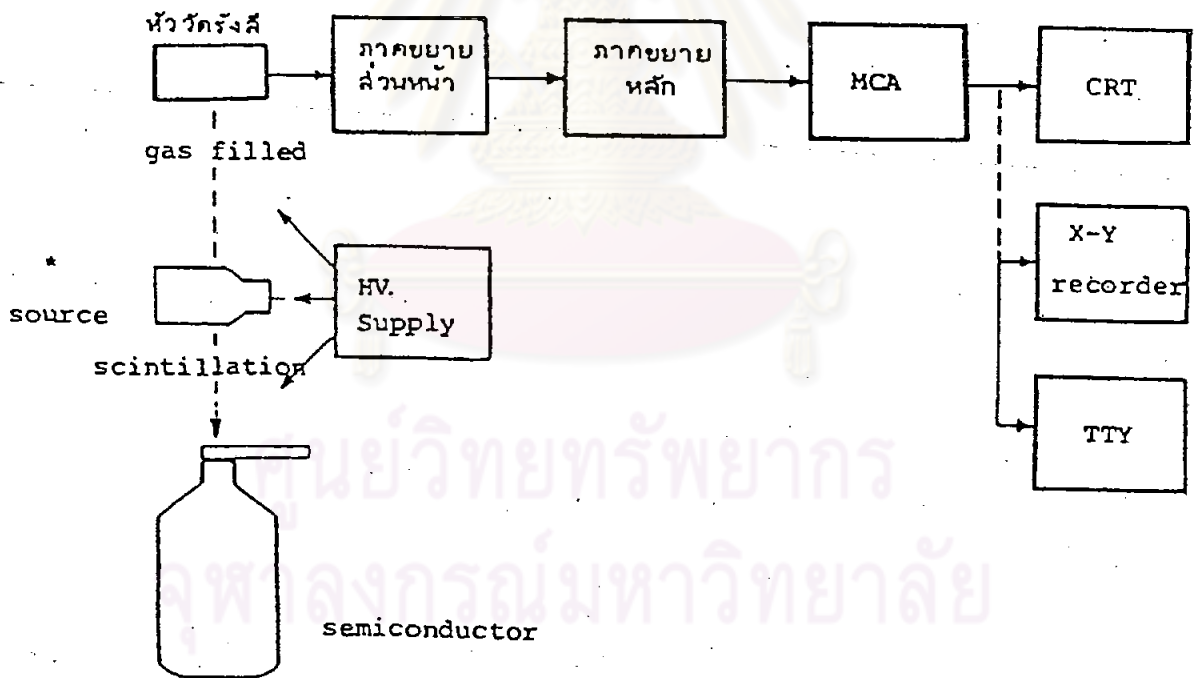
2.2.1 นอนดิสเพอร์ชัน เป็นระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรืองที่ส่งออกมาจากตัวอย่างโดยตรงหลังจากถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอมของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยอุปกรณ์ที่สำคัญคือ

- หัววัดรังสีเอกซ์ (x-ray detector) เนื่องจากหัววัดรังสีเอกซ์นี้ใช้วัดรังสีซึ่งส่งออกมาจากวัตถุโดยตรง และเนื่องจากธาตุแต่ละธาตุให้พลังงานที่มีค่าแตกต่างกัน หัววัดที่ใช้จึงจำเป็นต้องสามารถแยกพลังงานได้ ที่นิยมใช้มี 3 ชนิด คือ หัววัดรังสีชนิดเรืองแสง (scintillation detector) หัววัดชนิดบรรจุก๊าซ (gas-filled detector) และหัววัดชนิดกึ่งตัวนำ (semiconductor detector) ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงาน (energy resolution) ที่ 5.9 keV เป็น 52% 16% และ 2.7% ตามลำดับ ทั้งนี้ในการเลือกใช้ต้องพิจารณาถึงระดับพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่าง รวมทั้งประสิทธิภาพและความสามารถในการแยกพลังงานของหัววัดให้เหมาะสมจึงจะให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและแม่นยำ

- ภาคขยายส่วนหน้า (preamplifier) และภาคขยายหลัก (amplifier) เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ปรับแต่งสัญญาณที่ได้จากหัววัดรังสีให้มีรูปร่างและขนาดที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

- เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (analyzer) เป็นส่วนที่เก็บข้อมูลที่ปรับแต่งและขยายสัญญาณแล้ว โดยจะทำการแยกนับและเก็บรวบรวมรังสีเอกซ์เรียงจากหัววัดไว้ในส่วนความจำ (memory) โดยจะแยกเป็นแต่ละช่วงพลังงาน ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้เป็นชนิดเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer; MCA.) และสามารถแสดงผลในรูปสเปกตรัมของความเข้มรังสีและพลังงาน ทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณของธาตุในตัวอย่างได้สะดวกและรวดเร็ว

สำหรับลำดับขั้นของระบบวิเคราะห์ชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.3 และเนื่องจากการวิเคราะห์แบบนอนคิสเพอร์ชันแสดงผลให้เป็นในรูปของพลังงาน จึงมักเรียกแบบการวิเคราะห์นี้ว่า energy dispersive x-ray fluorescence analysis หรือเรียกย่อ ๆ ว่า "EDX"



รูปที่ 2.3 ภาพแสดงระบบวิเคราะห์ธาตุด้วยพลังงานของรังสีเอกซ์เรียง

2.2.2 ดิสเพอร์ชัน ระบบวิเคราะห์ที่ประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญดังนี้ คือ

- ผลึกวิเคราะห์ (analyzer crystal)
- ภาคนขยายสัญญาณ
- หัววัดรังสีเอกซ์
- เครื่องนับสัญญาณ

ผลึกวิเคราะห์ เป็นผลึกเดี่ยวชนิด monochromator เช่น LiF (lithium fluoride, NaCl (sodium chloride) ทำหน้าที่แยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรื่องที่ได้จากสารตัวอย่างหลังจากถูกกระตุ้น และสะท้อนพลังงานที่มีค่าความยาวคลื่นไปที่มีมุมต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามหลักการสร้างเสริมและหักล้างกันของคลื่น (constructive and destructive interference) ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เรื่องที่เกิดคลื่นเสริมกัน จะมีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบตามกฎของ Bragg ดังนี้คือ

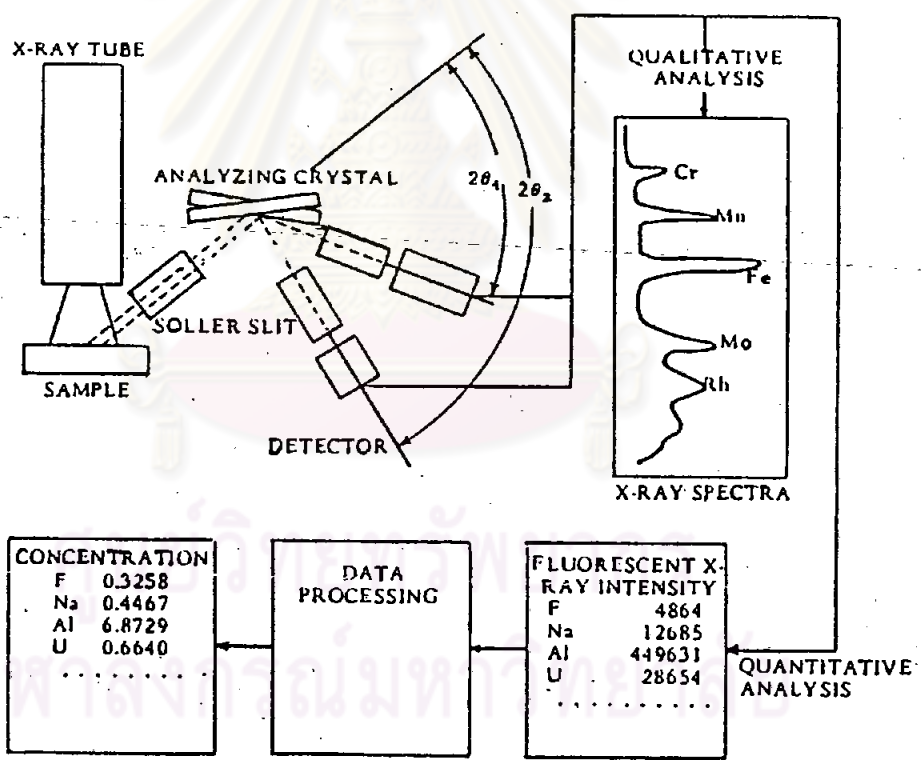
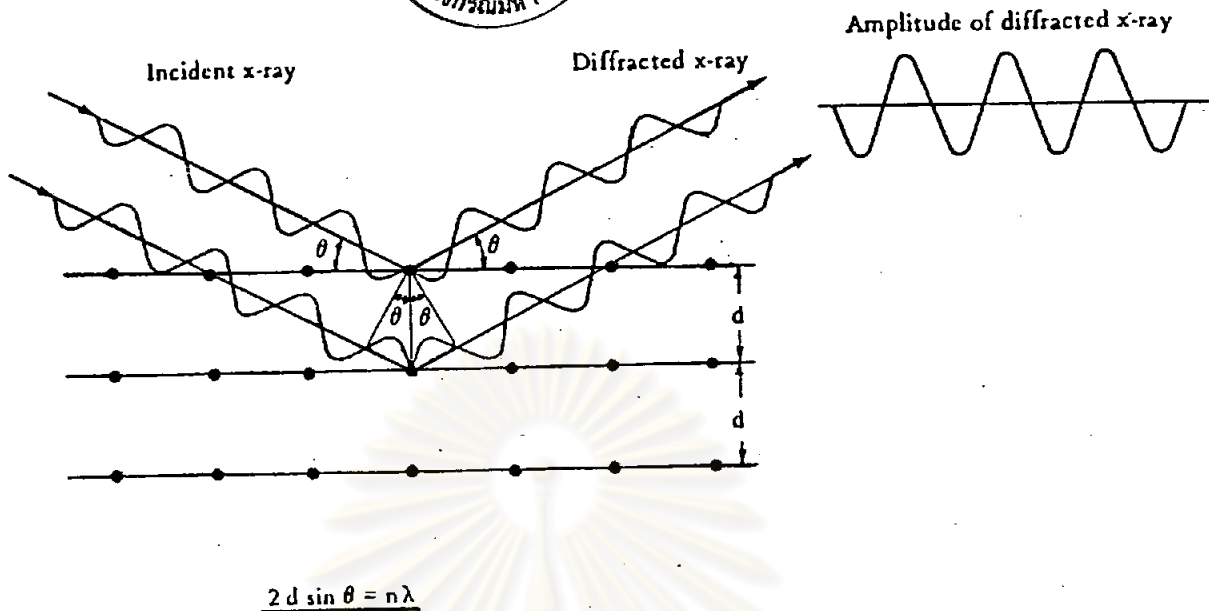
$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

- เมื่อ
- d คือระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึกวิเคราะห์
 - θ คือมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เรื่อง
 - n คือค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3,

หัววัดรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่เคลื่อนที่ไปรับรังสีเอกซ์ที่แยกระดับของพลังงานในรูปของความยาวคลื่นโดยผลึกวิเคราะห์แล้ว ดังนั้นหัววัดรังสีระบบดิสเพอร์ชันนี้จึงไม่จำเป็นต้องมีความสามารถในการแยกพลังงานได้เหมือนกับแบบนอนดิสเพอร์ชัน ส่วนใหญ่จะใช้หัววัดเป็นชนิด NaI(Tl) ชนิดหนึ่งบาง และพรอพอชันนัล

สำหรับภาคนขยายจะเหมือนแบบดิสเพอร์ชันและส่วนของภาคนับรังสีจะเป็นนับรังสีจากหัววัด ซึ่งสามารถใช้เครื่องนับรังสีชนิดช่องเดียว (SCA) และอาจใช้ร่วมกับอุปกรณ์อื่น ๆ เพื่อจะแสดงผลได้รวดเร็วและสะดวกในการวิเคราะห์

จากกระบวนการวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีเรื่องรังสีเอกซ์แบบดิสเพอร์ชัน แสดงผลออกมาในรูปของความยาวคลื่น จึงนิยมเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "wavelength dispersive x-ray fluorescence analysis) เรียกย่อ ๆ ว่า "WDX" แผนผังการทำงานของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.4

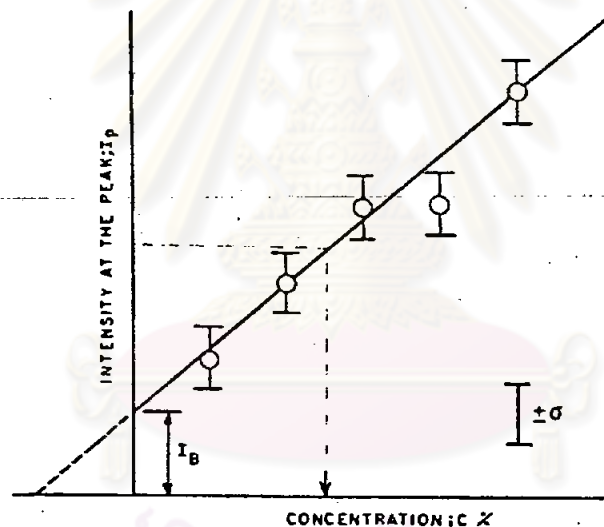


รูปที่ 2.4 แผนภูมิของระบบวัดรังสีเอกซ์เรืองแสง WDX

2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณ

เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์มีหลายแบบ เฉพาะที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ

2.3.1 วิธีการสร้างกราฟเทียบปรับ (calibration curve) เป็นเทคนิคการสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ โดยกราฟนี้จะสร้างขึ้นมาจากการนำสารมาตรฐานซึ่งทราบค่าความเข้มข้นแน่นอนต่าง ๆ กัน ทำอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับรังสีเอกซ์เรืองกับ เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของธาตุในสารมาตรฐาน

เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง ก็นำสารตัวอย่าง นับรังสีเอกซ์เรืองซึ่งเกิดจากการกระตุ้นด้วยรังสีวัดอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ตัวอย่างในรูปที่ 2.5 ได้อัตรานับรังสีของสารตัวอย่างเป็น I_p จะได้ปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง เป็น $C\%$ นั่นคือ

$$I_p = mC + I_B \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

$$C = (I_p - I_B)/m \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

- เมื่อ I_p เป็นอัตรานับที่นับได้จากสารตัวอย่าง
- I_B เป็นอัตรานับที่นับได้เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (background)
- C เป็นปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
($^{w/o}$, mg/ml, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, etc)
- m เป็นความชันของเส้นกราฟซึ่งเป็น calibration factor ของระบบ
วัดนี้ (counts per unit time per unit concentration)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธีนี้สารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ มีสถานะเดียวกันและองค์ประกอบในเนื้อสารต้องเหมือนกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมขึ้นเป็นผง จะต้องเตรียมให้มีขนาด เม็ดละเอียดยุทธศาสตร์และความหนาแน่นใกล้เคียงกัน พื้นที่หน้าตัด และตำแหน่งที่รับรังสีจะต้องเท่ากันด้วยจึงจะเปรียบเทียบกันได้อย่างถูกต้อง

2.3.2 วิธีการเติมธาตุมาตรฐานและการเจือจาง (standard addition and dilution methods)

2.3.2.1 วิธีการเจือจางสารตัวอย่าง (dilution method) ประการแรกเนื่องจากธรรมชาติการเกิดรังสีเอกซ์ เรืองของธาตุจะแปรผันตรงกับจำนวนอะตอมที่มีอยู่ และปริมาณอะตอมของธาตุที่สนใจที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง มีค่าสูงมากขึ้นถึงระดับหนึ่ง อัตราการให้รังสีเอกซ์ เรืองจะมีค่าคงที่ ซึ่งปริมาณธาตุนั้นจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุนั้น ๆ และประกอบกับเมื่อค่าปริมาณธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างมีมาก อัตราการเกิดรังสีเอกซ์สูง หัววัดซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ dead time สูง จะนับ counts ของรังสีได้ไม่ทัน ทำให้ได้ค่าสูงสุดที่ปริมาณหนึ่ง

จากเหตุผลข้างต้นจึงจำเป็นต้องทำการเจือจางสารตัวอย่าง เพื่อให้การวิเคราะห์ถูกต้อง

ประการที่สอง เนื่องจากตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์มักมีสารอื่นเจือปนอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกที่มีการรบกวนต่ออัตราการเกิดของรังสีเอกซ์เรืองของธาตุที่สนใจ การทำให้ตัวอย่างเจือจางลงจะทำให้อิทธิพลของการรบกวนที่เกิดขึ้นของสารอื่น ๆ ลดลง

ส่วนใหญ่วิธีเจือจางสารตัวอย่างนี้มักจะใช้ควบคู่ไปกับเทคนิคการวิเคราะห์แบบอื่น ๆ

2.3.2.2 วิธีเติมธาตุมาตรฐาน (standard addition method)

เป็นวิธีวิเคราะห์ธาตุโดยการเติมสารมาตรฐาน เช่นเดียวกับธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ลงในตัวอย่างซึ่งทำให้ในปริมาณที่น้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับสารตัวอย่างเพื่อหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของจำนวนรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง

I_x = อัตรานับรังสีเอกซ์เรืองของสารตัวอย่าง

C_x = ความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง

Δx = ปริมาณธาตุมาตรฐานที่เติม

$C_{\Delta x}$ = ความเข้มข้นของธาตุมาตรฐานในตัวอย่าง

และจาก

$$I_x \propto C_x \implies I_x = K C_x \dots\dots\dots (2.5)$$

จะได้

$$I_{x+\Delta x} \propto C_{x+\Delta x} \implies I_{x+\Delta x} = K' C_{x+\Delta x} \dots\dots (2.6)$$

$$\text{เมื่อ } \Delta x \ll x \text{ จะได้ } \frac{K'}{K} \cong 1 \dots\dots\dots (2.7)$$

และเนื่องจากการเติมสารมาตรฐานลงในตัวอย่างทำให้ปริมาณธาตุที่สนใจในตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเป็น DC_x

เมื่อให้ D เป็นค่า dilution factor คือ

$$D = \frac{\text{น้ำหนักรวมของตัวอย่าง}}{\text{น้ำหนักรวมของตัวอย่าง + น้ำหนักของสารมาตรฐานที่เติม}} \dots\dots (2.8)$$

จาก 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 จะได้

$$\frac{I_x}{I_{x+\Delta x}} = \frac{C_x}{DC_x + C_{\Delta x}} \dots\dots\dots (2.9)$$

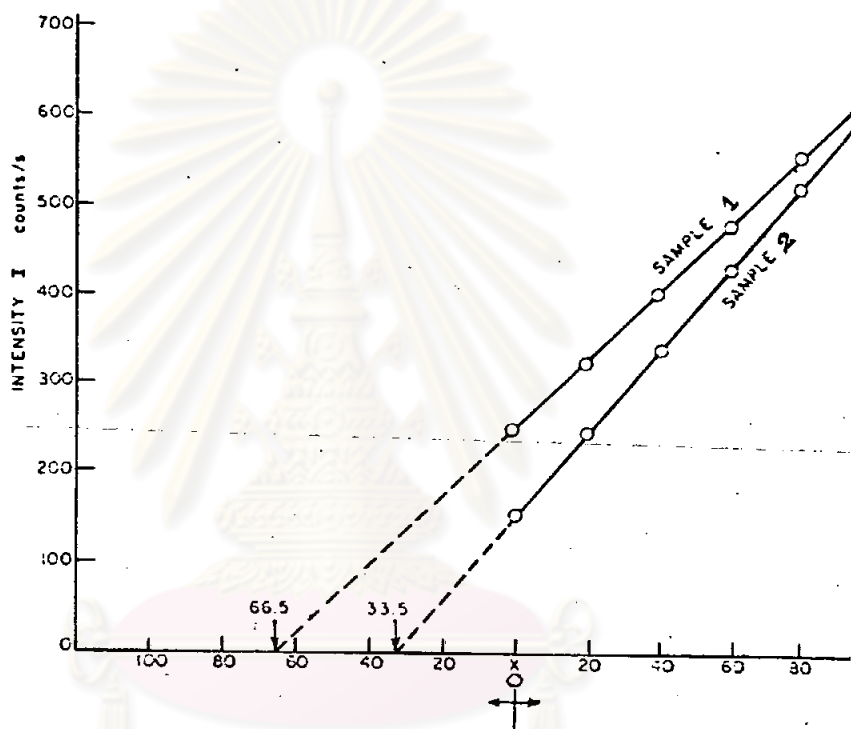
$$C_x = \frac{C_{\Delta x}}{\frac{I_{x+\Delta x}}{I_x} - D} \dots\dots\dots (2.10)$$

เนื่องจากวิธีนี้เป็นการเติมสารมาตรฐานลงในเนื้อของตัวอย่างและเปรียบเทียบอัตรา
นับรังสีเอกซ์เรอองที่ได้ระหว่างสารตัวอย่างกับสารตัวอย่างที่เติมสารมาตรฐาน (ปริมาณน้อยมาก
เมื่อเทียบกับสารตัวอย่าง) จึงทำให้องค์ประกอบภายในของสารมาตรฐานกับตัวอย่าง เหมือนกัน
อันเป็นวิธีการแก้มATRIXเอฟเฟคต์ (matrix effect) ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก. หัวข้อ
6.4

วิธีวิเคราะห์โดยอัตราส่วนความชันของการเติมสารมาตรฐาน

เป็นวิธีหาปริมาณธาตุที่สนใจโดยเติมสารมาตรฐานลงในสารตัวอย่าง ดังวิธีที่กล่าว
แล้วในหัวข้อ 2.3.3.2 โดยทำการเติมสารมาตรฐานหลาย ๆ ค่า จากนั้นนำอัตราวัดที่ได้จาก
สารตัวอย่างมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณสารมาตรฐานที่เติมลงไปดังรูปที่ 2.6 ลาก
เส้นหาค่าความชันของจุดที่ได้ ค่อนแนวเส้นไปตัดแกน X ณ จุดนี้จะเป็นปริมาณธาตุที่สนใจซึ่งมีอยู่ใน
สารตัวอย่าง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.6 กราฟตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยหาอัตราส่วน
ความชันของการเติมสารมาตรฐาน

010702