

การวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองรังสีเอกซ์

3.1 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ

ในปัจจุบันการวิเคราะห์ธาตุมีหลายวิธี และส่วนใหญ่เป็นวิธีที่อาศัยเทคนิคทางเครื่องมือเข้าช่วย ซึ่งเรียกว่า "instrumental method of analysis" เช่น วิธีอะตอมมิกแอบซอร์พชัน อิมิสชันสเปกโตรกราฟี นิวตรอนแอคติเวชัน และวิธีเรืองรังสีเอกซ์ ซึ่งวิธีต่าง ๆ เหล่านี้ก็ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุในอากาศ วิธีที่สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ในอากาศได้ต้องมีความแม่นยำในการวิเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ธาตุมีปริมาณต่ำมาก คือในช่วงที่มีปริมาณเป็นไมโครกรัม (10^{-6} กรัม) หรือ นาโนกรัม (10^{-9} กรัม) แต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียต่างกัน

การตรวจวัดธาตุต่าง ๆ ในอากาศโดยทั่วไปใช้วิธีดูดอากาศผ่านกระดาษกรอง แล้วนำกระดาษกรองไปผ่านกรรมวิธีย่อยสลายเพื่อนำสารละลายไปวิเคราะห์ ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์ก๊าซหรือแอโรโซล (aerosol) ต้องอาศัยสารเคมีบางชนิดทำปฏิกิริยากับก๊าซหรือแอโรโซล แล้วนำไปวิเคราะห์ เช่นในการตรวจวัดซิลเฟอร์ไดออกไซด์ อาจดูดอากาศผ่านลงไปในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2) เพื่อให้ซิลเฟอร์ไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กลายเป็นกรดกำมะถัน แล้วจึงนำสารละลายไปวิเคราะห์ปริมาณ

วิธีเรืองรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่มีข้อดีข้อหนึ่งเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ คือสามารถวิเคราะห์ได้โดยตรงได้โดยไม่ต้องทำลายตัวอย่าง ดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 1.1 สามารถวิเคราะห์ธาตุได้เกือบทุกธาตุ เว้นแต่ธาตุที่มีหมายเลขอะตอม (atomic number) ตั้งแต่ 8 ลงมา คือตั้งแต่ออกซิเจนลงมา เพราะธาตุเหล่านี้ให้รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-rays) ที่มีพลังงานต่ำมาก จึงมีความยุ่งยากในการวัด

3.2 หลักการของวิธีเครื่องรังสีเอกซ์

โครงสร้างของอะตอมประกอบด้วย นิวเคลียส ซึ่งเป็นแก่นกลางของอะตอม ล้อมรอบด้วยวงโคจรของอิเล็กตรอน มีชั้น K, L, M, ... เรียงลำดับจากนิวเคลียส ออกไปถ้าอะตอมถูกยิงด้วยรังสีปฐมภูมิ (primary radiation) แล้วเกิดไอออนไนเซชัน (ionization) เมื่ออิเล็กตรอนชั้นใน ๆ หลุดออกไป เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจาก วงโคจรนอกซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่ว่าง จะปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมา ในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า "รังสีเอกซ์เรือง (fluorescent x-rays)" รังสีเอกซ์เรืองนี้มีพลังงานเฉพาะตัวสำหรับธาตุแต่ละชนิด จึงเรียกว่า "รังสีเอกซ์-เฉพาะตัว (characteristic x-rays)" ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพสามารถกระทำได้โดยการวัดพลังงานรังสีเอกซ์เรือง ส่วนการวัดเชิงปริมาณจะต้องวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เรือง

ในการไอออนไนซ์อิเล็กตรอนได้นั้น พลังงานของรังสีปฐมภูมิจะต้องมากกว่า พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรนั้น ๆ

3.3 ความสัมพันธ์ของพลังงานรังสีเอกซ์กับความยาวคลื่น

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่นเดียวกับแสง พลังงานของรังสีเอกซ์มี ความสัมพันธ์กับความยาวคลื่น ดังสมการ

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.2)$$

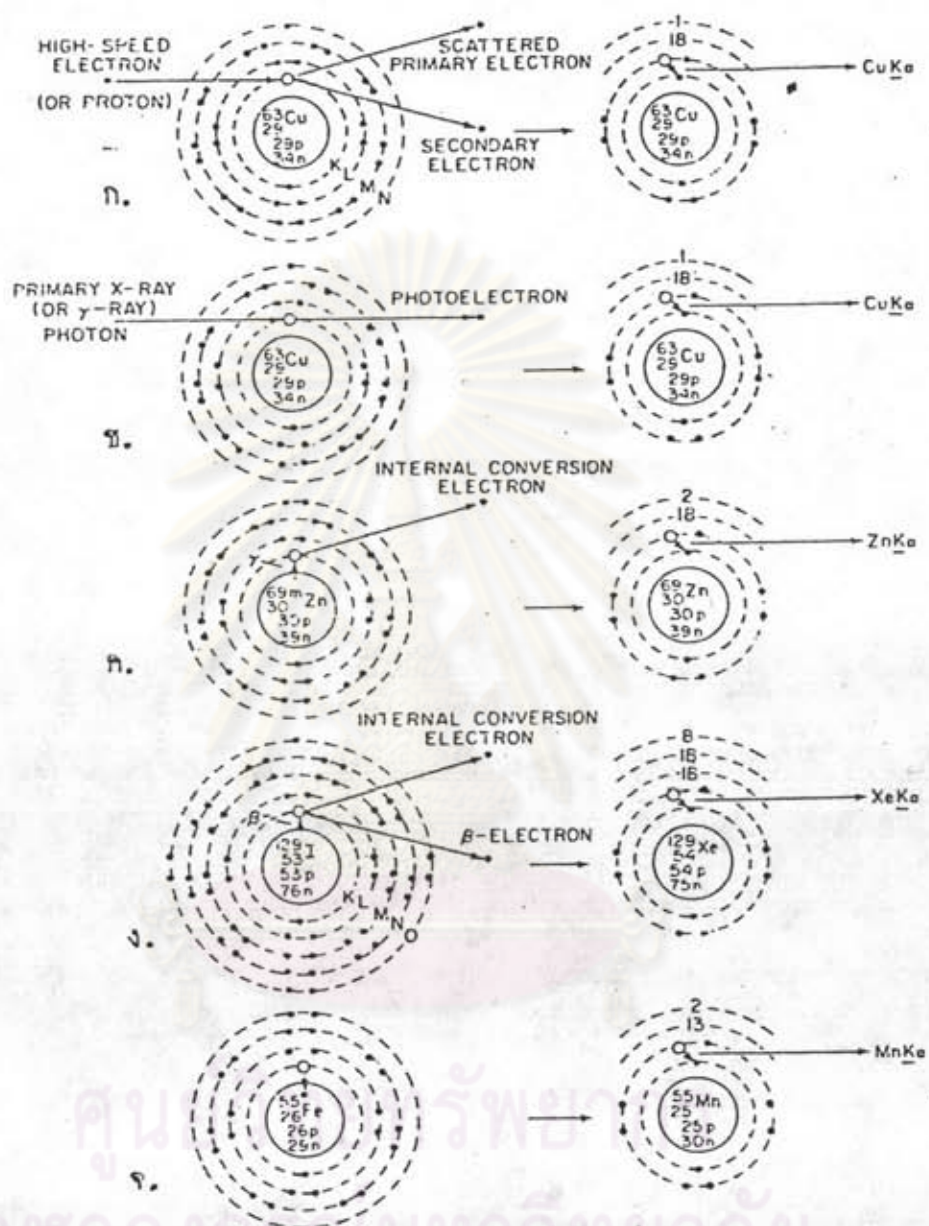
E เป็นพลังงานของรังสีเอกซ์ มีหน่วยเป็น eV

h เป็นค่า Plank 's constant = 6.626×10^{-34} จูล-วินาที

v เป็นความถี่ของรังสีเอกซ์ มีหน่วย ต่อวินาที

c คือความเร็วแสง = 3×10^8 เมตรต่อวินาที

λ คือความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ มีหน่วยเป็น อังสตรอม (angstrom, Å)



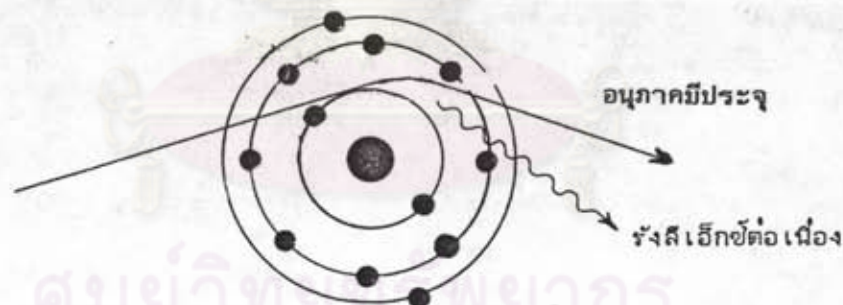
รูปที่ ๑.๑ แผนภาพแสดงการกระตุ้นให้เกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวแบบต่าง ๆ

- (ก) เกิดจากอนุภาคมีประจุภายนอกอะตอม
- (ข) เกิดจากโฟตอนภายนอกอะตอม
- (ค) เกิดจากรังสีแกมมาจากนิวเคลียส
- (ง) เกิดจากรังสีเบตาจากนิวเคลียส
- (จ) เกิดภายหลังการเกิด electron capture

3.4 ชนิดของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ แบ่งตามลักษณะการเกิดได้ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-ray) และรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-ray)

3.4.1 รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง มีลักษณะพลังงานต่อเนื่อง เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคมีประจุพลังงานสูง เคลื่อนที่ผ่านสนามไฟฟ้าของอะตอม จะเกิดแรงผลัก (repulsive force) ระหว่างประจุ ทำให้ทิศทางของอนุภาคเบี่ยงเบนออกจากสนามไฟฟ้าของอะตอม และถูกหน่วงให้ช้าลง (decelerate) ทำให้สูญเสียพลังงานในรูปของรังสีเอกซ์ พลังงานของอนุภาคที่สูญเสีย มีค่าได้ตั้งแต่ ศูนย์ไปจนถึงสูญเสียพลังงานทั้งหมด ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมานี้ จึงมีพลังงานได้ตั้งแต่ศูนย์จนถึงพลังงานสูงสุดของอนุภาคประจุ การสูญเสียพลังงานของอนุภาคมีประจุนั้น เป็นไปแบบสุ่ม (random)



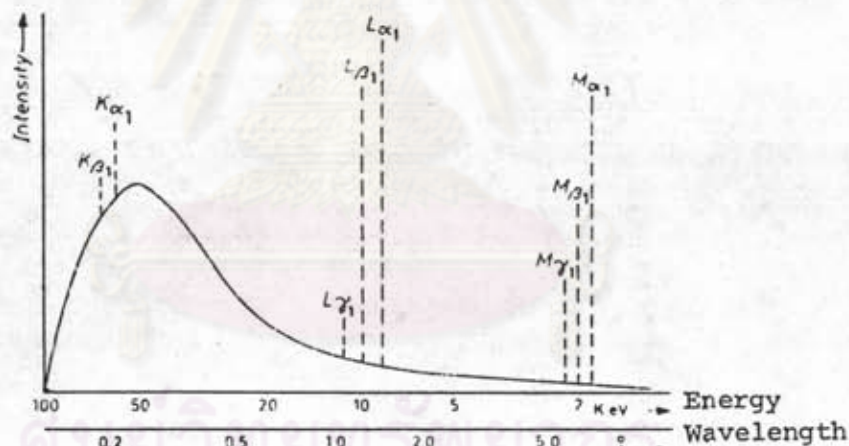
รูปที่ 3.2 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง

การสูญเสียพลังงานของอนุภาคมีประจุ จะเป็นไปตามหลักการอนุรักษ์ของพลังงาน (conservation of energy) ตามสมการ

$$\frac{1}{2}mV^2 - \frac{1}{2}mV'^2 = h\nu^* \quad (3.3)$$

เมื่อ $\frac{1}{2}mV^2$ เป็นพลังงานจลน์ของอนุภาคมีประจุ ก่อนผ่านสนามไฟฟ้าของอะตอม
 $\frac{1}{2}mV'^2$ เป็นพลังงานจลน์ของอนุภาคมีประจุ ภายหลังก้าวผ่านสนามไฟฟ้าของอะตอม
 $h\nu$ เป็นพลังงานรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง

หลักการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องนี้เป็นหลักการผลิตรังสีเอกซ์จากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ออกมาที่มีพลังงานต่อเนื่อง ถ้าพลังงานจลน์ของอนุภาคมากพอที่จะไอออนไนซ์ อิเล็กตรอนให้หลุดออกจากวงโคจร ก็จะมีรังสีเอกซ์เฉพาะตัวรวมอยู่ในสเปกตรัมด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และหลักการดังกล่าวนี้ ยังนำมาทำตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ชนิดไอโซโทป (isotopic x-ray source) ด้วย โดยการคลุกเคล้าต้นกำเนิดรังสีเบต้ากับโลหะบางชนิด เช่น ดริเดียม/ไททาเนียม ($^3\text{H}/\text{Ti}$) และดริเดียม/เซอร์โคเนียม ($^3\text{H}/\text{Zr}$) เป็นต้น



รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัมรังสีเอกซ์ต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

3.4.2 รังสีเอกซ์เฉพาะตัว เกิดจากการแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่

หลุดออกไปโดยอิเล็กตรอนชั้นนอกถัดไป แล้วจะปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์ชนิดนี้ จะมีพลังงานเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด มีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงโคจรนอกกับวงโคจรใน คือ

$$E = E_i - E_f \quad (3.4)$$

เมื่อ E เป็นพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

E_i เป็นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงโคจรนอกที่เข้าไปแทนที่

E_f เป็นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของวงโคจรที่เกิดที่ว่าง

ในวงโคจรของอิเล็กตรอนนั้น ยังแบ่งออกเป็นวงโคจรรย่อย (subshell) อีก มีจำนวน $(2n-1)$ วงโคจรรย่อย เมื่อ n เป็น principal quantum number มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก ตั้งแต่ 1, 2, 3, ... ดังนั้น วงโคจร K, L, M, ... จะมีวงโคจรรย่อยได้ 1, 3, 5, ... วงโคจรรย่อย ตามลำดับ พลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ที่ได้หลายค่าในวงโคจรเดียวกัน ขึ้นกับว่าอิเล็กตรอนไปแทนที่ว่างในวงโคจรรย่อยใด

3.5 การจัดเรียงอิเล็กตรอนในวงโคจร

Dirac ได้สร้างสมการที่อธิบายคุณสมบัติของอะตอมที่ซับซ้อนได้สำเร็จ สมการนี้ เรียกว่า "สมการชโรดิงเงอร์ (schrodinger equation)" กำหนดว่า อิเล็กตรอนใด ๆ ในอะตอมมีเลขควอนตัม 4 ตัว ได้แก่ n , l , m_l และ m_s เหมือนกันทั้งสี่ตัวไม่ได้ ดังนั้น อิเล็กตรอนในวงโคจรแต่ละวงจะมีเลขควอนตัม (quantum number) เฉพาะตัว โดยที่

n เป็น principal quantum number มีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...

สอดคล้องกับวงโคจร K, L, M, ...

l เป็น Orbital quantum number มีค่าตั้งแต่ $l = 0, 1, 2, \dots$

$\dots, n-1$

m_l เป็น magnetic quantum number มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง ± 1

m_s เป็น spin quantum number มีค่าเท่ากับ $\pm \frac{1}{2}$

จำนวนอิเล็กตรอนที่จะมีได้สูงสุดในวงโคจรเท่ากับ $2n^2$ จะจัดเรียงในวงโคจรรย่อย

ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1

แสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในวงโคจรตามค่า principal quantum number ตั้งแต่ 1-4

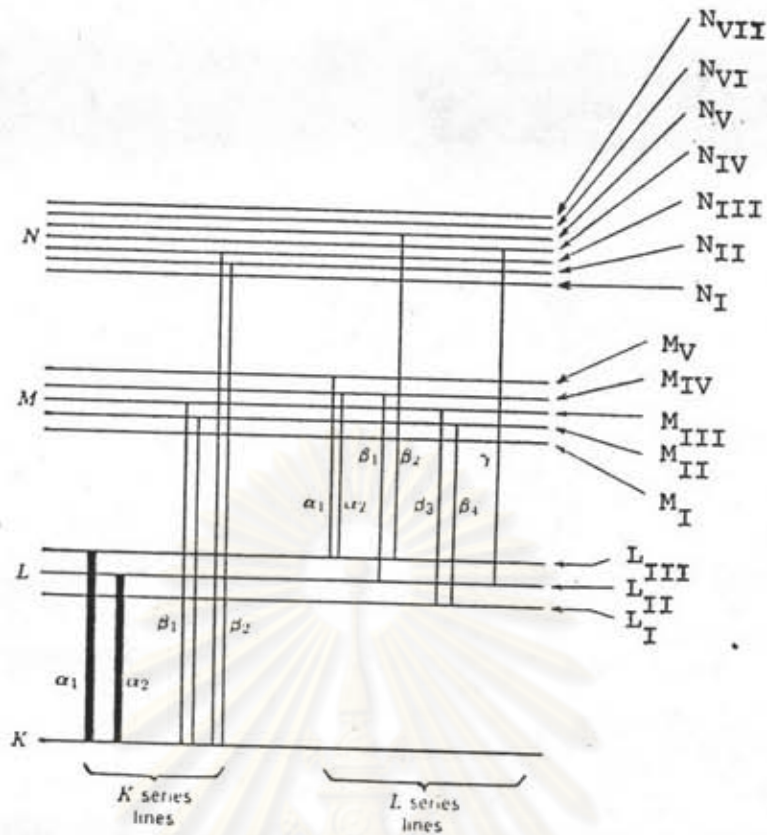
	K	L	M	N
n	1	2	3	4
วงโคจรย่อย	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
อิเล็กตรอนที่จะมีได้สูงสุดในวงโคจรย่อย	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14
จำนวนอิเล็กตรอนที่มีได้ทั้งหมดในวงโคจร ($2n^2$)	2	8	18	32

3.6 การเรียกชื่อรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

การเรียกชื่อรังสีเอกซ์เฉพาะตัว จะเรียกตามการแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในวงโคจรนั้น เช่น การแทนที่ว่างในวงโคจร K เรียกว่า K x-rays แทนที่ว่างในวงโคจร L, M, เรียกว่า L x-rays M x-rays ตามที่กล่าวมาแล้วในตอนต้นวงโคจรเหล่านี้ยังมีวงโคจรย่อยได้อีก การเรียกชื่อรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของวงโคจรย่อยจะใช้อักษรกรีกกำกับ คือ α , β , γ พร้อมทั้งเลขกำกับ

$K_{\alpha 1}$ เกิดจากการแทนที่ของอิเล็กตรอนจากวงโคจรย่อยที่ 3 ของวงโคจร L (L_{III}) ไปยังที่ว่างในวงโคจร ชั้น K

$K_{\alpha 2}$ เกิดจากการแทนที่ของอิเล็กตรอนจากวงโคจรย่อยที่ 2 ของวงโคจร L (L_{II}) ไปยังที่ว่างในวงโคจร ชั้น K ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

ตารางที่ 3.2

ค่า absorption edge และพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุต่าง ๆ (ในหน่วย keV)

X-Ray Critical-Absorption and Emission Energies in keV

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K_{ab}	$K\beta_1$	$K\beta_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$L_{I,ab}$	$L_{II,ab}$	$L_{III,ab}$	$L\gamma_1$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$
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 $\frac{1}{2}$	0.0481	0.022	0.022					
11	Sodium	1.08		1.067		1.041	0.055 $\frac{1}{2}$	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					
21	Scandium	4.496		4.460	4.090	4.085	0.462	0.411	0.406					
22	Titanium	4.964		4.931	4.510	4.504	0.530	0.460	0.454					
23	Vanadium	5.463		5.427	4.952	4.944	0.604	0.519	0.512					
24	Chromium	5.988		5.946	5.414	5.405	0.679	0.583	0.574					
25	Manganese	6.537		6.490	5.898	5.887	0.762	0.650	0.639					
26	Iron	7.111		7.057	6.403	6.390	0.849	0.721	0.708					
27	Cobalt	7.709		7.649	6.930	6.915	0.929	0.794	0.779					
28	Nickel	8.331	8.328	8.264	7.477	7.460	1.015	0.871	0.853					
29	Copper	8.980	8.976	8.904	8.047	8.027	1.100	0.953	0.933					
30	Zinc	9.660	9.657	9.571	8.638	8.615	1.200	1.045	1.022					
										0.344		0.341		
										0.399		0.395		
										0.458		0.452		
										0.519		0.510		
										0.581		0.571		
										0.647		0.636		
										0.717		0.704		
										0.790		0.775		
										0.866		0.849		
										0.948		0.928		
										1.032		1.009		

ตารางที่ 3.2 (ต่อ)

Atomic Number	Element	K series					L series							
		K _{ab}	K β_1	K β_2	K α_1	K α_2	L _{Iab}	L _{IIab}	L _{IIIab}	L γ_1	L β_2	L β_1	L α_1	L α_2
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
38	Strontium	16.106	16.083	15.834	14.164	14.097	2.221	2.008	1.941				1.872	1.806
39	Yttrium	17.037	17.011	16.736	14.957	14.882	2.369	2.154	2.079				1.996	1.922
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
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
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
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
44	Ruthenium	22.118	22.072	21.655	19.278	19.149	3.236	2.966	2.837	2.904	2.836		2.683	2.558
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
46	Palladium	24.347	24.297	23.816	21.175	21.018	3.617	3.329	3.172	3.328	3.172		2.990	2.833
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
48	Cadmium	26.712	26.641	26.093	23.172	22.982	4.019	3.727	3.538	3.716	3.528		3.316	3.133
49	Indium	27.928	27.859	27.274	24.207	24.000	4.237	3.939	3.729	3.920	3.713		3.487	3.279
50	Tin	29.190	29.106	28.483	25.270	25.042	4.464	4.157	3.928	4.131	3.904		3.662	3.443
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
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
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
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
55	Cesium	35.959	35.819	34.984	30.970	30.623	5.720	5.358	5.011	5.280	4.936		4.620	4.272
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
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
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
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
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
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
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
63	Europium	48.515	48.241	47.027	41.529	40.877	8.069	7.624	6.983	7.478	6.842		6.456	5.816
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
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
66	Dysprosium	53.789	53.491	52.178	45.985	45.193	9.063	8.621	7.850	8.418	7.638		7.249	6.495
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
80	Mercury	83.106	82.526	80.258	70.821	68.894	14.841	14.212	12.285	13.828	11.923		11.823	9.967
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
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
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
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
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
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
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
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
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
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
91	Protactinium	112.581	111.575	108.406	95.851	92.271	21.102	20.311	16.731	19.559	16.022		16.700	13.291
92	Uranium	115.591	114.549	111.289	98.428	94.648	21.753	20.943	17.163	20.163	16.425		17.216	13.613
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
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
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
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
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
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
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
100		141.510	140.122	136.075	120.598	114.926	27.503	26.584	20.912	25.475	19.879		21.785	16.379

3.7 ฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ (Fluorescence Yield)

อัตราการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจะน้อยกว่าอัตราการเกิดที่ว่างในวงโคจร อิเล็กตรอนเสมอ ทั้งนี้เนื่องจากรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้น ไปชนอิเล็กตรอนของวงโคจรนอก ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกชนหลุดออกไป แล้วรังสีเอกซ์หายไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า " Auger effect " อิเล็กตรอนที่หลุดออกมา เรียกว่า " Auger electron " ซึ่งมีพลังงานจลน์เท่ากับพลังงานของรังสีเอกซ์ลบด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน

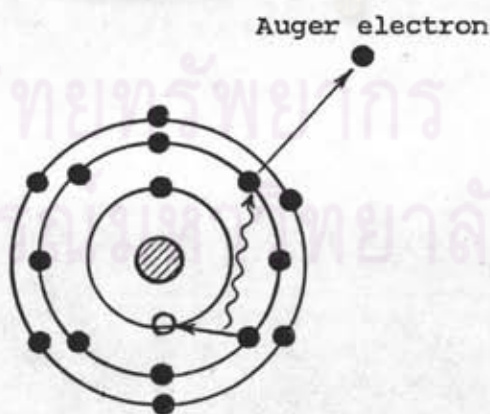
ถ้าให้ W_k เป็น ฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ ของ K x-rays
 n เป็น จำนวน K x-rays ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลา
 N_k เป็น จำนวนที่ว่างที่เกิดขึ้นในวงโคจรของอิเล็กตรอนชั้น K ต่อหน่วยเวลาเดียวกัน

$$W_k = \frac{\text{อัตราการเกิด K x-rays}}{\text{อัตราการเกิดที่ว่างใน K-shell}} \quad (3.5)$$

$$= \frac{\sum (n)_k}{N_k} \quad (3.6)$$

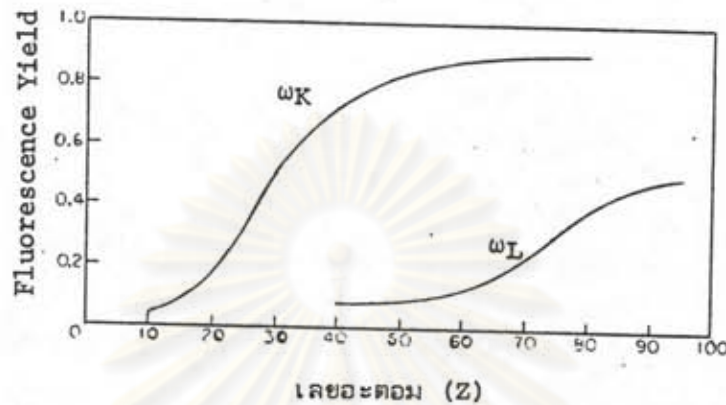
$$= \frac{n(K_{\alpha 1}) + n(K_{\alpha 2}) + n(K_{\beta 1}) + \text{etc..}}{N_k} \quad (3.7)$$

ศูนย์วิทยุทรัพย์สินกร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



- = อิเล็กตรอน
- = ที่ว่างของอิเล็กตรอน
- > = ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน
- ~~~~~> = ทิศทางการเคลื่อนที่ของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงการเกิด Auger Effect



รูปที่ 3.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ กับเลขอะตอม

จากกราฟรูปที่ 3.6 แสดงให้เห็นว่า ค่าฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ มีค่าเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม (Z) ตัวอย่างเช่น

Mg (Z = 12)	$\omega_k = 0.03$
Cu (Z = 29)	$\omega_k = 0.41$
Zn (Z = 30)	$\omega_k = 0.50$
Mo (Z = 42)	$\omega_k = 0.77$

และฟลูออเรสเซนซ์ ยิลด์ ของ K x-rays สูงกว่า L x-rays

3.8 อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับวัตถุ

การที่รังสีเอกซ์ลดความเข้มและ/หรือพลังงานลงไป ก็เนื่องด้วยอันตรกิริยาที่สำคัญ 3 แบบด้วยกันคือ โฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ (photoelectric effect) การกระเจิงแบบคอมพ์ตัน (Compton scattering) และการกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ (coherent scattering)

3.8.1 ไฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ เป็นอันตรกิริยาที่รังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนของอะตอมตัวกลาง แล้วถ่ายเทพลังงานให้อิเล็กตรอนตัวนั้นหมด ผลก็คืออิเล็กตรอนหลุดออกไปนอกอะตอม และรังสีเอกซ์หายไป

3.8.2 การกระเจิงแบบคอมพ์ตัน เป็นอันตรกิริยาที่รังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนของอะตอมตัวกลาง แล้วสูญเสียพลังงานเพียงบางส่วนให้กับอิเล็กตรอน ผลก็คืออิเล็กตรอนหลุดออกไปนอกอะตอม และรังสีเอกซ์มีพลังงานลดลงกระเจิงออกไป การกระเจิงแบบคอมพ์ตัน เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "การกระเจิงแบบอินโคฮีเรนต์ (incoherent scattering)"

3.8.3 การกระเจิงแบบโคฮีเรนต์ เป็นอันตรกิริยาที่รังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนของอะตอมแล้วกระเจิงออกมาโดยไม่สูญเสียพลังงาน

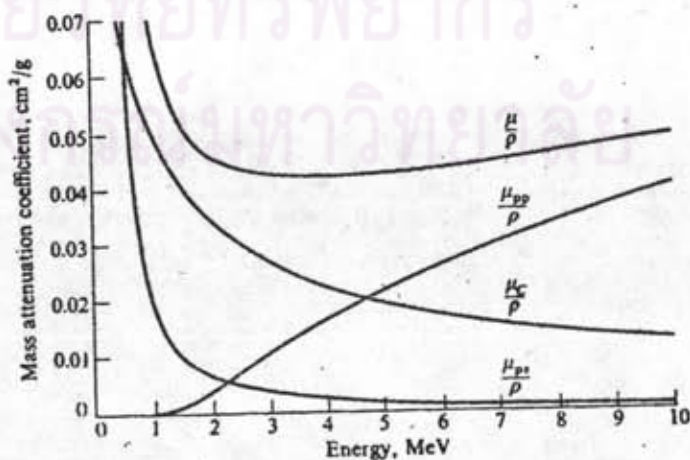


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลของอันตรกิริยาแบบโฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ และการกระเจิงแบบคอมพ์ตันนั้น ก็คือการเกิดไอออนในเซชัน แต่สำหรับการกระเจิงแบบโคฮีเรนซ์ ไม่มีอิเล็กตรอนหลุดออกมาจนอะตอม ก็คือไม่เกิดไอออนในเซชัน

ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีรังสีเอกซ์เรือง อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา ปฏิกิริยากับตัวอย่างก็เป็นไปได้ทั้ง 3 แบบดังกล่าวข้างต้น โฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ เป็นอันตรกิริยาที่ผู้วิเคราะห์ปรารถนาที่สุด เนื่องจากเมื่อเกิดอันตรกิริยาแบบนี้ขึ้น รังสีเอกซ์จะหายไปเลย ทำให้ตัดปัญหาเกี่ยวกับการรบกวนของรังสีปฐมภูมิต่อการวัดรังสีเอกซ์เรือง ส่วนอันตรกิริยากระเจิงแบบคอมพ์ตันนั้นก็เป็นกระบวนการที่สำคัญในการทำให้เกิดรังสีเอกซ์เรือง แต่รังสีเอกซ์ปฐมภูมิที่กระเจิงออกมาอาจไปรบกวนสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เรืองได้ สำหรับการกระเจิงแบบโคฮีเรนซ์นั้น ไม่สามารถทำให้เกิดรังสีเอกซ์เรือง และยังทำให้เกิดการรบกวนต่อการวัดรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาสองแบบแรกด้วย การที่จะเกิดอันตรกิริยาแบบใดมากน้อยขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ประการ คือ

ก. พลังงานของรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ ในช่วงพลังงานต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงประมาณ 50 - 60 keV ลงไป อันตรกิริยาแบบโฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ และการกระเจิงแบบโคฮีเรนซ์ เกิดได้ดี เมื่อพลังงานสูงขึ้นโอกาสที่จะเกิดการกระเจิงแบบคอมพ์ตันก็มีมากกว่าการเกิดอันตรกิริยาแบบโฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ของตะกั่ว

ข. ธาตุที่เป็นส่วนประกอบในตัวอย่าง ธาตุแต่ละชนิดมีการดูดกลืนและการกระเจิงรังสีเอกซ์ต่างกัน ธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดีกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ

การเกิดอันตรกิริยาแบบโฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์ ขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุและพลังงานของรังสี ตามสมการดังนี้

$$\mu_{pe} \propto Z^n E^{-3} \quad (3.8)$$

เมื่อ μ_{pe} เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริก เอฟเฟกต์
 Z เป็นเลขอะตอมของตัวกลาง
 n เป็นค่าคงที่
 E คือพลังงานของรังสี

3.9 เครื่องวิเคราะห์แบบ รังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

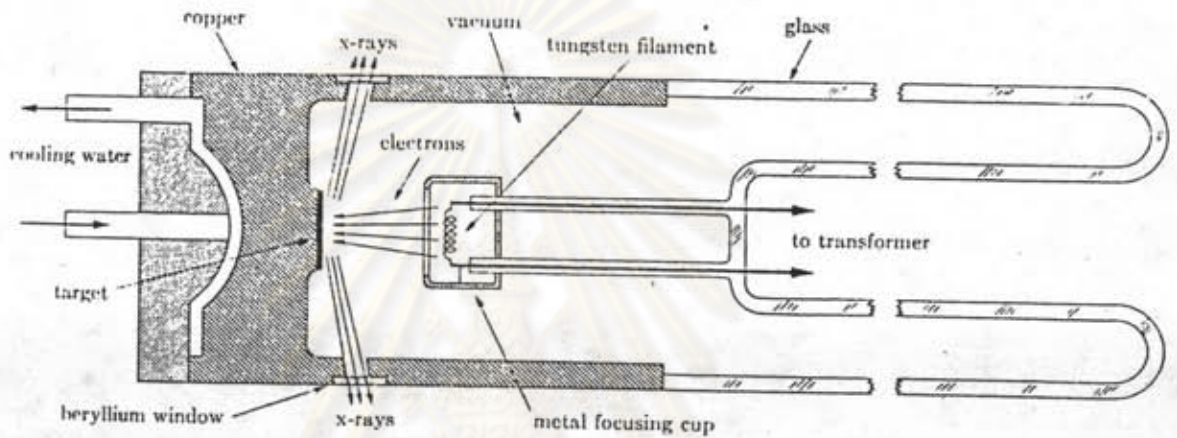
- ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ (Primary radiation Source)
- ตัวอย่าง (Sample)
- ระบบการวัดและวิเคราะห์รังสีเอกซ์ (X-ray detection and analysing system)

3.9.1 ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีทั้งต้นกำเนิดรังสีเอกซ์จากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) และต้นกำเนิดรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมา พลังงานต่ำ ชนิดไอโซโทปรังสี

3.9.1.1 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ เป็นหลอดสุญญากาศ ประกอบด้วยขั้วลบ มีลักษณะเป็นไส้หลอด (filament) ทำด้วยโลหะทังสเตน ขั้วบวกเป็นเป้า (target) ทำด้วยโลหะ เช่น โครเมียม นิกเกิล ทังสเตน และโรเดียม ระหว่างขั้วทั้งสองต่อกับศักดาไฟฟ้าแรงสูง เมื่อเผาไส้หลอดร้อนจะปล่อยอิเล็กตรอน จะถูกเร่งด้วยศักดาไฟฟ้าแรงสูงระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ อิเล็กตรอนจะวิ่งไปชนเป้า (target) เมื่ออิเล็กตรอน

รังผ่านอะตอมของ เป้า จะปล่อยพลังงานจนออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-rays) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานสูงพอที่จะไอออนไนซ์อิเล็กตรอนของเป้าหลุดออกไป จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวขึ้นซ้อนทับกับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.8 ภาพแสดงหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรังสีเอกซ์ที่สูงที่สุด (มีความยาวคลื่นน้อยที่สุด) กับศักดาไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกและขั้วลบของหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{V} = \frac{12,400}{V} \quad (3.9)$$

$$= \frac{12.4}{V \text{ (kV)}} \quad (3.10)$$

ความเข้มรวมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องที่เกิดขึ้น จะขึ้นอยู่กับเลขอะตอม (Z) ของธาตุที่เป็นเป้า กระแส (i) และศักดาไฟฟ้า (V) ที่ให้แก่หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

$$I_{\text{cont. spectrum}} \propto iZV^m \quad (3.11)$$

$I_{\text{cont. spectrum}}$ คือความเข้มของรังสีต่อเนื่อง

m คือค่าคงที่

3.9.1.2 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์และรังสีแกมมาชนิดไอโซโทป

ต้นกำเนิดรังสีเหล่านี้ แบ่งได้ 3 พวก

ก. ต้นกำเนิดที่ให้โฟตอนพลังงานต่ำ เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่ให้

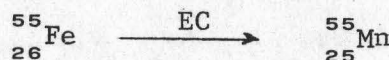
รังสีเอกซ์และรังสีแกมมา หรือรังสีแกมมาแต่อย่างใด พลังงานของรังสีที่ให้ออกมามีพลังงานแยกจากกัน (discrete energy) ให้เห็นเป็นยอด (peak) อย่างเด่นชัด อาจจะมีพลังงานเดียวหรือหลายพลังงานก็ได้ เช่น ^{55}Fe ^{109}Cd

ข. ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง เป็นต้นกำเนิดรังสีที่สร้างขึ้นด้วย

ต้นกำเนิดรังสีเบต้ากับธาตุคงตัว ธาตุพวกนี้ที่ใช้ส่วนมากเป็นโลหะหนักเพราะจะให้รังสีเอกซ์ต่อเนื่องที่มีความเข้มสูงกว่ารังสีเอกซ์ต่อเนื่องของธาตุเบา ธาตุที่ผสมเข้าไปนี้ทำหน้าที่เป็นเป้า เมื่อรังสีเบต้าผ่านอะตอมของธาตุเหล่านี้จะให้รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง ซึ่งนิยมเรียกเป็นภาษาเยอรมันว่า "เบรมสตราห์ลุง (bremsstrahlung)" ซึ่งแปลว่า "braking radiation" ตัวอย่างเช่น $^3\text{H}/\text{Ti}$, $^3\text{H}/\text{Zr}$, $^{147}\text{Pm}/\text{Zr}$

ค. ต้นกำเนิดรังสีพวกอิเล็กตรอนแคปเจอร์ พวกนี้เป็นธาตุกัมมันตรังสี

ที่นิวเคลียสมีจำนวนโปรตอนมากเกินไป ทำให้นิวเคลียสไม่สามารถอยู่ในสภาวะสมดุล จึงมีการดึงอิเล็กตรอนจากวงโคจรใกล้นิวเคลียส ได้แก่ วงโคจร ชั้น K เพื่อรวมกับโปรตอน ซึ่งจะเป็นกลางคือนิวตรอน ได้ธาตุใหม่เกิดขึ้น มีเลขมวล (mass number) เท่าเดิม แต่จำนวนโปรตรอนลดลง 1 ตัว เรียกว่าเป็นไอโซบาร์ (isobar) กับนิวคลีอิดเดิม เมื่ออิเล็กตรอนในวงโคจร ชั้น K หลุดออกไป อิเล็กตรอนจากวงโคจรนอกจะเข้าไปแทนที่ จะคายพลังงานส่วนเกินออกมาเป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เช่น



จะได้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของแมงกานีส K x-rays มีพลังงาน 5.9 keV

ตารางที่ 3.3

แสดงคุณสมบัติของต้นกำเนิดรังสีชนิดไอโซโทปครึ่งสัปดาห์ชนิด

RADIOISOTOPE	HALF-LIFE (Year)	MODE OF DECAY	USEFUL RADIATION EMITTED (keV)	% PHOTON PER DISINTEGRATION	TYPICAL ACTIVITY	
					FOR SCINTILLA- TION & PROPORTIO- NAL COUNTERS	FOR HIGH RESO- LUTION Si AND Ge DETECTORS
^{55}Fe	2.7	EC	5.9 (Mn K X-Rays)	28.5	2 mCi	5 mCi
$^3\text{H}/\text{Zr}$	12.3	β	2-12 (Brems.) 2 (Zr L X-Rays)	4×10^{-3} $10^{-3} - 10^{-2}$	2 Ci	2 Ci
$^3\text{H}/\text{Ti}$	12.3	β	2-12 (Brems.) 4.5 (Ti K X-Rays)	10^{-2} 10^{-2}	2 Ci	2 Ci
^{238}Pu	86.4	α, γ	12-22 (U L X-Rays)	13	10 mCi	30 mCi
^{109}Cd	1.3	EC	22.1 (Ag X X-Rays) 68 (γ -Ray)	107 4	1 mCi	3 mCi
$^{147}\text{Pm}/\text{Al}$	2.6	β	10-100 (Brems.)	0.4	0.5 Ci	10 Ci
^{241}Am	458	α, γ	12-22 (Np L X-Rays) 26 (γ -Ray) 59.6 (γ -Ray)	37 2 3	10 mCi	100 mCi
^{153}Gd	0.65	EC	41 (Eu K X-Rays) 70 (γ -Ray) 97 (γ -Ray) 103 (γ -Ray)	110 2.6 30 20	1 mCi	3 mCi
^{57}Co	0.74	EC	6.4 (Fe K X-Rays) 14 (γ -Ray) 122 (γ -Ray) 136 (γ -Ray) 700 (γ -Ray)	48 8.2 85 11 0.2	1 mCi	3 mCi

3.9.2 การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์หาคุณภาพและปริมาณด้วยวิธีเรืองรังสีเอกซ์ นั้น แบ่งเป็น 2 ชนิด

3.9.2.1 ตัวอย่างที่เป็นของแข็ง จำเป็นต้องนำมาแต่งให้ผิวหน้าเรียบ ตัวอย่าง ชนิดบาง (thin film) จะไม่มีปัญหาเกี่ยวกับ แมทริกซ์ เอฟเฟกต์ (matrix - effect) ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อที่ 3.9.5

3.9.2.2 ตัวอย่างที่เป็นของเหลว จำเป็นต้องมีภาชนะใส่ หรือใช้ หยอดบนกระดาษกรองแล้วนำไปวิเคราะห์

3.9.3 ส่วนของระบบวัดและวิเคราะห์รังสีเอกซ์

การวัดและวิเคราะห์รังสีเอกซ์ด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ แบ่งออก ได้ 2 แบบ คือ non-dispersion และแบบ dispersion

3.9.3.1 Non-dispersion หรือ เรียกว่า energy dispersive x-ray fluorescence analysis ย่อว่า EDX เป็นแบบที่หัววัดรังสี วัดรังสี จากตัวอย่างโดยตรง อาศัยความสามารถในการแยกพลังงาน (energy resolution) ของหัววัดรังสี ระบบนี้ประกอบด้วย

- ก. หัววัดรังสีเอกซ์ (x-ray detector)
- ข. ภาคขยายส่วนหน้า (preamplifier)
- ค. ภาคขยายหลัก (main amplifier)
- ง. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (analyzer)

หัววัดรังสีเอกซ์ที่ใหม่มี 3 ชนิด คือ หัววัดชนิดบรรจุก๊าซ (gas-filled detector) หัววัดชนิดเรืองแสง (Scintillation detector) และหัววัด กึ่งตัวนำ (Semiconductor detector)

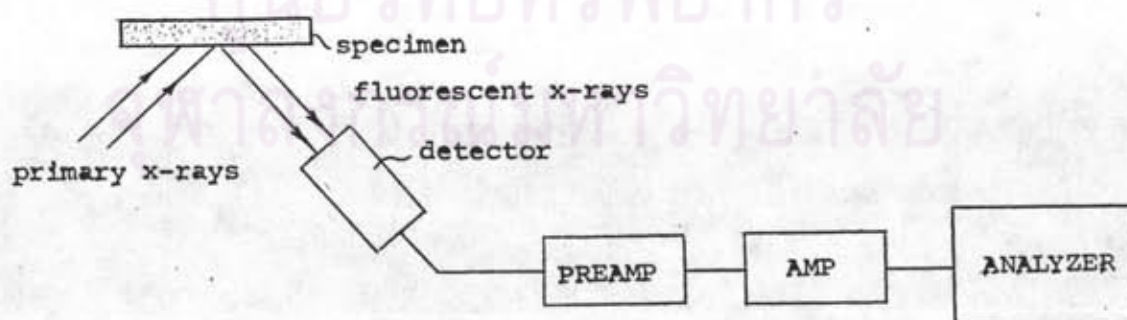
หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดบรรจุก๊าซ ได้แก่ หัววัดพรอพอชันนัล (proportional counters) บรรจุก๊าซเฉื่อย (noble gases) ชนิดบริสุทธิ์หรือผสมกัน 2 ชนิด

ชนิดที่ใช้กันโดยทั่วไปเพราะราคาถูกได้แก่ชนิดบรรจุก๊าซอาร์กอน (Ar) และชนิดผสม ก๊าซอาร์กอน 90% และก๊าซมีเทน (Methane) 10% ที่รู้จักในนามของ P - 10 gas ถ้าต้องการชนิดที่มีประสิทธิภาพสูง จะใช้ก๊าซเฉื่อยชนิดหนัก เช่น คริปทอน (Krypton) หรือ ซีซอน (Xenon) หรือ มีเทน (Methane) เอทิลีน (ethylene) หัววัด ชนิดนี้มี resolution ประมาณ 16% ที่พลังงาน 5.9 keV

หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดเรืองแสง หัววัดเป็นผลึก NaI (Tl) ชนิดบาง มีความสามารถในการแยกพลังงานไม่ดี มีค่า resolution ประมาณ 52% ที่พลังงาน 5.9 keV

หัววัดรังสีเอกซ์กึ่งตัวนำ เป็นหัววัดที่มีความสามารถในการแยกพลังงานได้ดีที่สุด มีค่า resolution ประมาณ 2.7% ที่ 5.9 keV หัววัดกึ่งตัวนำที่ใช้วัดรังสีเอกซ์ มี 3 ชนิด คือ Si(Li) Ge(Li) และ HP Ge (Hyperpure Germanium)

เครื่องวิเคราะห์สัญญาณตามปกตินิยมใช้เครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer หรือ MCA) มากกว่าเครื่องวิเคราะห์แบบช่องเดียว (Singlechannel analyzer หรือ SCA) เพราะสะดวกและรวดเร็วกว่า แต่ บางกรณีไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง



รูปที่ 3.9 แผนผังแสดงระบบวิเคราะห์แบบ non-dispersion หรือ EDX

3.9.3.2 Dispersion หรือเรียกว่า wavelength dispersive - x-ray fluorescence analysis ย่อว่า WDX ระบบวิเคราะห์ประกอบด้วย

- ก. ผลึกเดี่ยว (single crystal)
- ข. หัววัดรังสีเอกซ์
- ค. ภาคขยายส่วนหน้า
- ง. ภาคขยายหลัก
- จ. เครื่องนับสัญญาณ (counter)

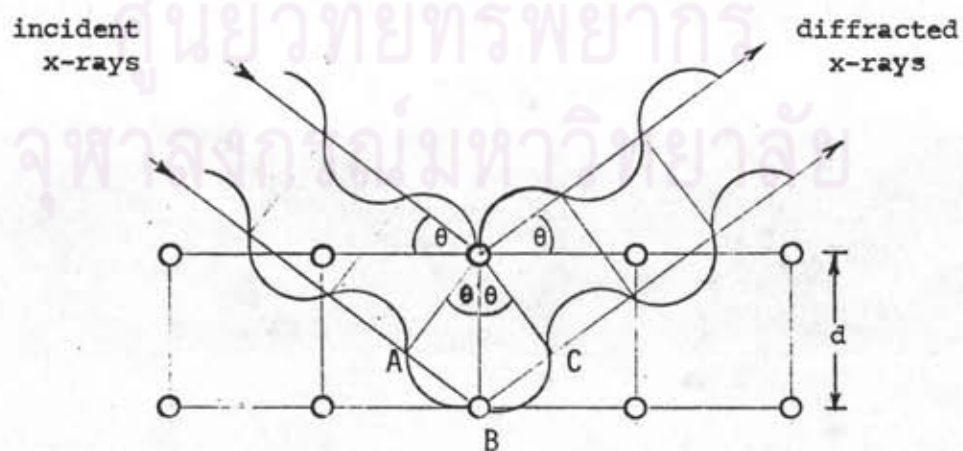
ผลึกเดี่ยวที่ใช้ได้แก่ LiF (Lithium fluoride) EDDT (Ethylene - diamine D-tartrate) NaCl (Sodium chloride) ทำหน้าที่สะท้อนแยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรื่องที่เกิดการกระทบผลึก ตามหลักการของคลื่นสร้างเสริมและคลื่นหักล้าง (constructive and destructive interference) คลื่นที่สะท้อนออกจากผลึกจะเสริมกันเมื่อค่าความยาวคลื่น (λ) รังสีเอกซ์มีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบหรือมุมสะท้อน ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังนี้

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.12)$$

d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสี

n คือ ตัวเลขจำนวนเต็มบวก



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงการเกิดคลื่นเสริมกันของคลื่นรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก

จากรูปที่ 3.10 รังสีเอกซ์จากต้นกำเนิดรังสี ส่วนหนึ่งของคลื่น (รังสีเอกซ์) ตกกระทบแผ่นผิวของอะตอมชั้นแรกด้วยมุม θ และสะท้อนออกด้วยมุม θ เช่นกัน และส่วนอื่นของคลื่น ตกกระทบแผ่นผิวอะตอมชั้นที่ 2 และสะท้อนออกไปจะเห็นได้ว่า ส่วนที่หนึ่งและส่วนที่สอง จะมีความยาวของระยะทางเดินต่างกัน

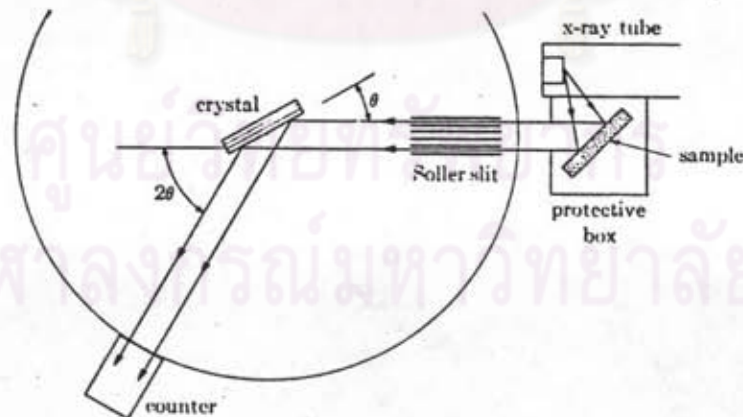
$$(\text{path length difference}) = ABC \quad (AB + BC)$$

$$AB = BC = OB \sin \theta = d \sin \theta$$

แต่ผลต่างของรังสีทั้งสองส่วนจะเป็นจำนวนเต็มของความยาวคลื่น λ คือ

1, 2, 3, ... เท่าของความยาวคลื่น

จากสมการ (3.12) ข้างต้น จะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นจะยาวที่สุด เมื่อ $n \lambda$ มีค่าเท่ากับ $2d$ ดังนั้นในการวิเคราะห์ธาตุที่ใช้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวพลังงานต่ำ ต้องใช้ผลึกที่มีค่า d มาก และการวิเคราะห์ธาตุที่ใช้รังสีเอกซ์พลังงานสูง ต้องใช้ผลึกที่มีค่า d น้อย



รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงระบบวิเคราะห์แบบ dispersion หรือ Wavelength dispersive spectrometer

จากความสัมพันธ์ของ λ และ θ ตามสมการ จะเห็นว่ารังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น 2, 3, 4, ... เท่าของ λ จะเกิดคลื่นเสริมมุม θ เดียวกัน เรียกว่า "harmonic overlapping" คือ first order reflection ($n=1$) ของรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ λ จะซ้อนทับ second order reflection ($n=2$) ของรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ $\lambda/2$ ตัวอย่างเช่น $P K_{\alpha}$ x-ray มี $\lambda = 6.16 \text{ \AA}$ และ $Ca K_{\beta}$ x-ray มี $\lambda = 3.09$ จะเกิดมุมเสริมที่ใกล้เคียงกัน

ตัววัดรังสีของระบบ WDX ตามภาพในรูปที่ 3.11 มีหน้าที่เคลื่อนที่ไปรับรังสีเอกซ์ที่แยกความยาวคลื่นโดยผลึก แล้วผลึกจะหมุนเพื่อเปลี่ยนมุมที่รังสีเอกซ์เรียดกกระทบ ตัววัดจะหมุนตามไปรับรังสีตามมุมที่สอดคล้อง

3.10 การวิเคราะห์คุณภาพ

3.10.1 ระบบวิเคราะห์แบบ non-dispersion เป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว ข้อมูลของผลวิเคราะห์จะแสดงออกทางจอของ CRT (cathode ray tube) ของเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง มีลักษณะเป็นสเปกตรัมของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับพลังงานของรังสีเอกซ์ จะทราบผลการวิเคราะห์ว่ามีธาตุอะไรในตัวอย่างได้ โดยการปรับเทียบกับธาตุที่ทราบแล้ว

3.10.2 ระบบวิเคราะห์แบบ dispersion ข้อมูลของเครื่องวิเคราะห์ระบบนี้จะแสดงผลออกมาในรูปของกราฟระหว่างความเข้มรังสีกับมุม 2θ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.4
ผลึกวิเคราะห์บางชนิด

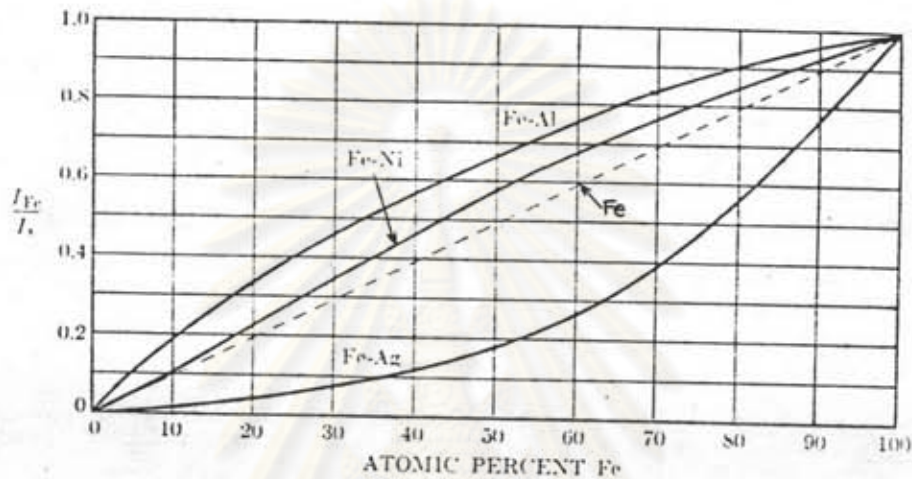
ผลึกวิเคราะห์	Reflecting Plane	2d (Å)	ธาตุที่วิเคราะห์ได้
Lithium fluoride (LiF)	(420)	1.80	high Z, high resolution
Lithium fluoride (LiF)	(200)	4.08	all Z>19
Germanium (Ge)	(111)	6.53	no second order reflection
Pyrolytic graphite (PG)	(002)	6.72	P(15), S(16), and Cl(17)
Pentaerythritol (PET)	(002)	8.74	Al(13) through K(19)
Ammonium dihydrogen phosphate (ADP)	(101)	10.64	Mg(12)
Rubidium acid phthalate (RAP)	(001)	26.1	F(9) and Na(11)

3.11 การวิเคราะห์ปริมาณ

การวิเคราะห์ปริมาณด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ เป็นการวัดความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้น เทียบผลที่ได้กับกราฟปรับเทียบที่ได้จากสารมาตรฐาน ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจะผันแปรไปตามความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ และกับธาตุอื่นที่เป็นตัวประกอบในตัวอย่าง (matrix elements) ผลจากธาตุต่าง ๆ เหล่านี้ เรียกว่า "แมทริกซ์ เอฟเฟกต์ (matrix effect)" ซึ่งมี 2 แบบที่สำคัญคือ

3.11.1 Matrix Absorption เมื่อส่วนประกอบของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลให้การดูดกลืนรังสีเอกซ์ปฐมภูมิและรังสีเอกซ์เรืองเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย โดยที่ธาตุที่เป็นส่วนประกอบที่มีอะตอมสูง จะมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูงกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ เช่น โลหะผสมเหล็กกับเงิน และเหล็กกับอลูมิเนียม ดังแสดงในกราฟที่ 3.12 เมื่อต้องการความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองของเหล็ก พบว่าเมื่อเหล็กปนอยู่กับเงินนั้น จะวัดความเข้มรังสีได้น้อยกว่าปกติ เพราะว่าเงินดูดกลืนรังสีได้ดี

ในทางตรงกันข้าม เมื่อ เหล็กผสมอยู่กับอะลูมิเนียม กลับวัดความเข้มรังสีได้สูงกว่าปกติ ซึ่งเป็นเพราะอะลูมิเนียมดูดกลืนรังสีได้น้อย



รูปที่ 3.12 กราฟแสดงอัตราส่วนของความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของเหล็กในโลหะผสม (I_{Fe}) Fe-Ni, Fe-Al และ Fe-Ag ต่อความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของเหล็กบริสุทธิ์ I_s

3.11.2 Enhancement Effect เกิดขึ้นเนื่องจากรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุในตัวอย่างมีพลังงานสูงกว่า absorption edge ของธาตุอื่นที่เป็นส่วนประกอบ ดังนั้นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุนั้นสามารถกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เรืองของอีกธาตุหนึ่งได้ ปรากฏการณ์เช่นนี้จะมีผลมากในกรณีที่พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุหนึ่งมีค่าสูงกว่า absorption edge ของอีกธาตุหนึ่งเล็กน้อย จากกราฟรูปที่ 3.12 ถ้าเปรียบเทียบระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองของเหล็กในเหล็กผสมกับในเหล็กบริสุทธิ์ จะเห็นว่าความเข้มรังสีในเหล็กผสมเกิดสูงกว่าทั้งนี้เพราะเหล็กมี K absorption edge 7.11 keV

ส่วนนี้เกิด ให้รังสีเอกซ์เฉพาะตัว K_{α} พลังงาน 7.477 keV ซึ่งมากพอที่จะกระตุ้นให้เหล็กเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ ดังนั้นผลรวมของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของเหล็กที่เกิดขึ้นจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิกับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลจึงมากกว่ารังสีเอกซ์เฉพาะตัวในเหล็กบริสุทธิ์

ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์จึงต้องมีเทคนิคในการแก้ปัญหาแมทริกซ์ เอฟเฟกต์ ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลที่ถูกต้อง แต่สำหรับการวิเคราะห์ธาตุที่ติดอยู่บนกระดาษกรองดูดอากาศ ตัวอย่างถือว่าเบาและมีความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ คำนวณ ปัญหาในเรืองแมทริกซ์ เอฟเฟกต์ สามารถตัดไปได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย