

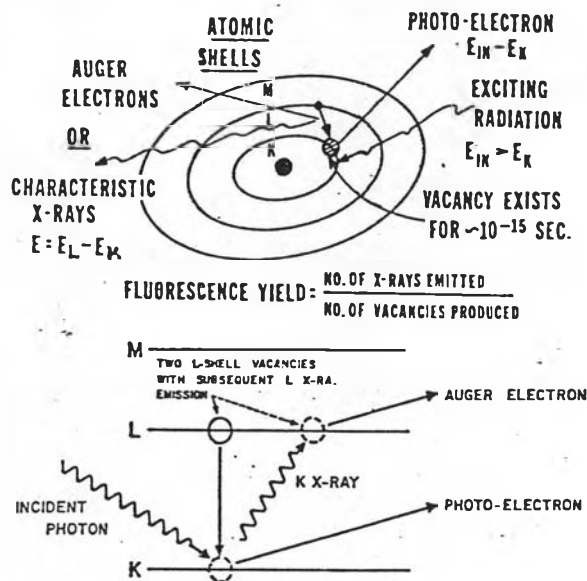
บทที่ 3

เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

3.1 หลักการของวิธีเรืองรังสีเอกซ์

ถ้าทำให้อิเลคตรอนในวงโคจร (Shell) ชั้นใน ๆ เช่น ชั้น K หรือชั้น L เกิดไอออนไนเซชัน (Ionization) หลุดออกไปจากอะตอมโดยการยิงรังสีปฐมภูมิ (Primary radiation) เข้าไป จะทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเลคตรอนจากวงโคจรถัดไปซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่าจะกระโดดเข้ามาแทนที่ พร้อมกับปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเรียกว่า "รังสีเอกซ์เรือง (Fluorescent x-rays)" และ เรียกขบวนการเกิดรังสีเอกซ์เรืองว่า "การเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence)"

เนื่องจากพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองนั้นเป็นค่าเฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้น จึงเรียกรังสีเอกซ์เรือง อีกชื่อหนึ่งว่า "รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic x-rays)" การประยุกต์ใช้เทคนิคนี้ ในการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ ทำได้โดยการวัดค่าพลังงาน และ ความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้นจากตัวอย่าง

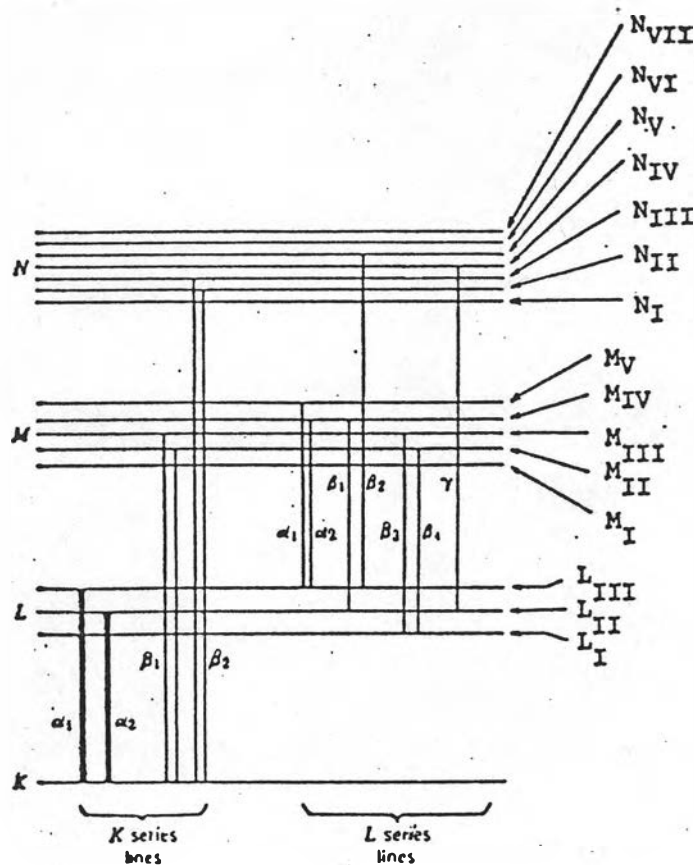


รูปที่ 3.1 การกำเนิดรังสีเอกซ์เรือง และวงโคจรของอิเลคตรอน

จากรูปที่ 2.1 ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจร L มีค่าเท่ากับ E_L และพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจร K มีค่าเท่ากับ E_K ถ้ากำหนดให้ E แทนระดับพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้น อาจเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$E = E_L - E_K \dots\dots\dots (3.1)$$

เนื่องจากในแต่ละวงโคจรหลัก (L, M, N, ...) ยังมีการจัดแบ่งเป็นวงโคจรย่อย ๆ อีก (Sub-shell) ดังนั้นในการเกิดรังสีเอกซ์เรือง จึงทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้หลายพลังงาน แล้วแต่ว่าการแทนที่ของอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นจากระดับใด ดังในรูปที่ 3.2 สำหรับค่าพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุต่าง ๆ แสดงไว้ในตาราง ข.1 (ภาคผนวก ข)



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

3.2 เครื่องมือวิเคราะห์แบบเรืองรังสีเอกซ์

เครื่องมือวิเคราะห์แบบรังสีเอกซ์โดยทั่วไป แบ่งแยกออกเป็น 2 ระบบใหญ่ ๆ ได้แก่

ก. Non-dispersion หรือ Energy Dispersive X-ray Fluorescence analysis (เขียนย่อเป็น EDX หรือ EDXRF)

ข. Dispersion หรือ Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence analysis (เขียนย่อเป็น WDX หรือ WDXRF)

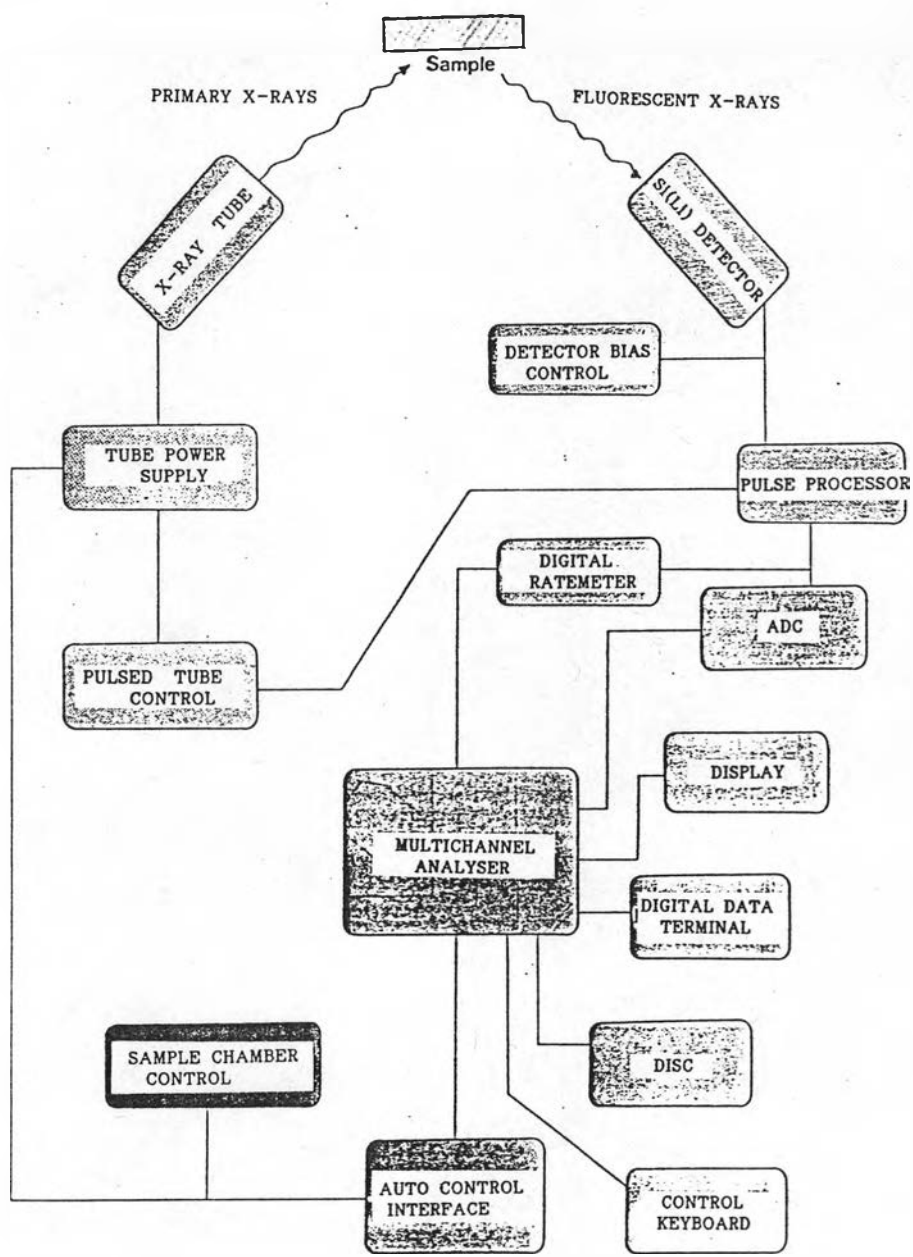
3.2.1 ระบบ EDX เป็นระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรืองที่เกิดจากตัวอย่างโดยตรง เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ระบบนี้จะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญคือ

ก. ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ (Primary radiation source) ซึ่งมีทั้งต้นกำเนิดรังสีเอกซ์จากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ และต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ และ/หรือรังสีแกมมา พลังงานต่ำชนิดไอโซโทปรังสี

ข. หัววัดรังสีเอกซ์ (X-ray detector) ที่ใช้กันทั่วไปมี 3 ชนิด ได้แก่ หัววัดชนิดเรืองแสง (Scintillation detector) หัววัดพรอพอชันนัล (Proportional detector) มีทั้งแบบให้ก๊าซไหลผ่าน (Gas-flow type) และชนิดบรรจุก๊าซ (Gas-filled type) หัววัดชนิดกึ่งตัวนำ (Semiconductor detector) เช่น Si(Li) HPGe (Hyperpure Germanium) สำหรับหัววัดรังสีเอกซ์ทั้ง 3 ประเภทนี้ หัววัดชนิดกึ่งตัวนำจะมีความสามารถในการแยกพลังงานได้ดีที่สุด รองลงมา ได้แก่ หัววัดพรอพอชันนัล และหัววัดชนิดเรืองแสง ตามลำดับ

ค. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (Analyzer) ส่วนใหญ่ที่ใช้กันจะเป็นชนิดที่สามารถวิเคราะห์สัญญาณพร้อมกันที่เคียวหลายช่วงพลังงาน เรียกว่า เครื่องวิเคราะห์สัญญาณแบบหลายช่อง (Multichannel analyzer หรือ MCA)

ความสัมพันธ์ของส่วนประกอบต่าง ๆ สำหรับระบบการวิเคราะห์แบบ EDX แสดงได้ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพระบบการวัดการเรืองรังสีเอกซ์แบบ EDX

3.2.2 ระบบการวิเคราะห์แบบ WDX เป็นระบบการวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรือง โดยอาศัยหลักที่ว่า รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าสามารถเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) และการแทรกสอด (Interference) ได้ เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ระบบนี้ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ที่สำคัญคือ

ก. ผลึกวิเคราะห์ (Analyzing crystal) จะทำหน้าที่แยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่างหลังจากถูกกระตุ้นและสะท้อนพลังงานที่มีค่าความยาวคลื่นไปที่มุมต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามหลักการเสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น (Constructive and Destructive interference) ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดคลื่นเสริมกัน จะมีความสัมพันธ์กับมุมที่รังสีตกกระทบบนผลึกตามกฎของ Bragg สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เรือง

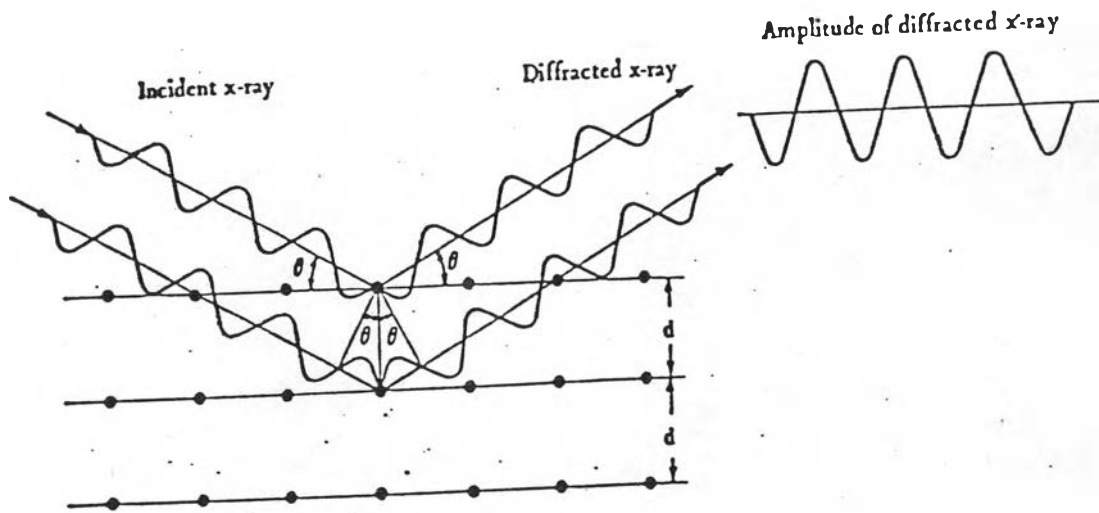
n คือ ค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3, ...

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรืองเมื่อตกกระทบบนผลึก แสดงในรูปที่ 3.4 ส่วนตัวอย่างของชนิดของผลึกวิเคราะห์ที่ใช้กัน แสดงในรูปที่ 3.1

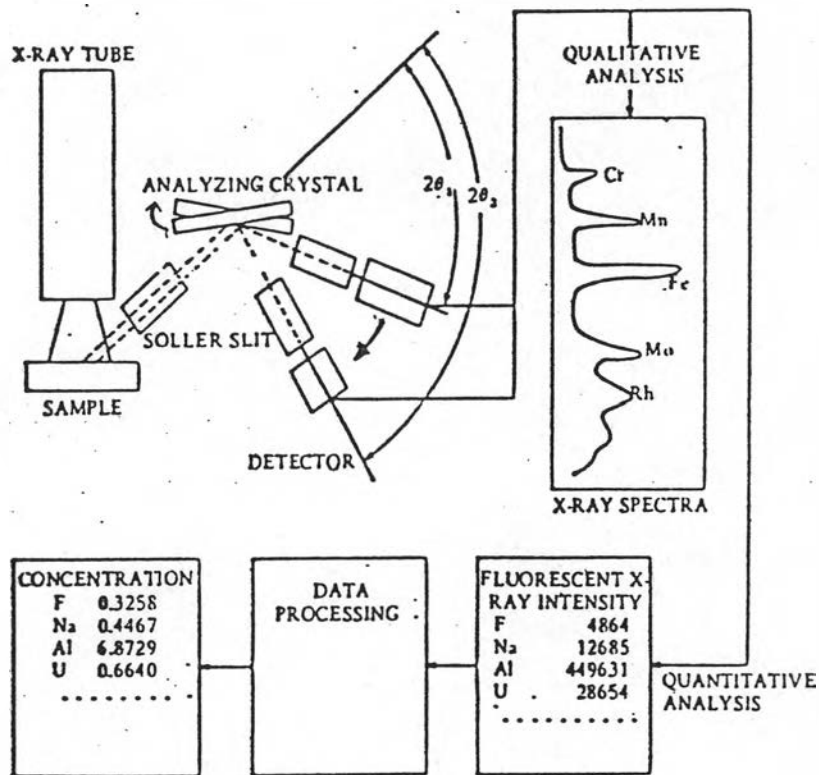
ข. คันกำเนิดรังสีเอกซ์ปรุทมิ ได้แก่ หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นชนิดที่ต้องใช้กำลังงานสูง (High power x-ray tube)

ค. หัววัดรังสีเอกซ์ส่วนมากจะใช้หัววัดชนิดเรืองแสงและหัววัดพรอพอซันนัล

ง. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ เป็นแบบเครื่องวิเคราะห์สัญญาณช่องเดียว (Single channel analyzer, SCA)



$$2d \sin \theta = n\lambda$$



รูปที่ 3.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบผลึก และแสดงการเคลื่อนที่ของหัววัดรังสีเอกซ์และผลึกวิเคราะห์

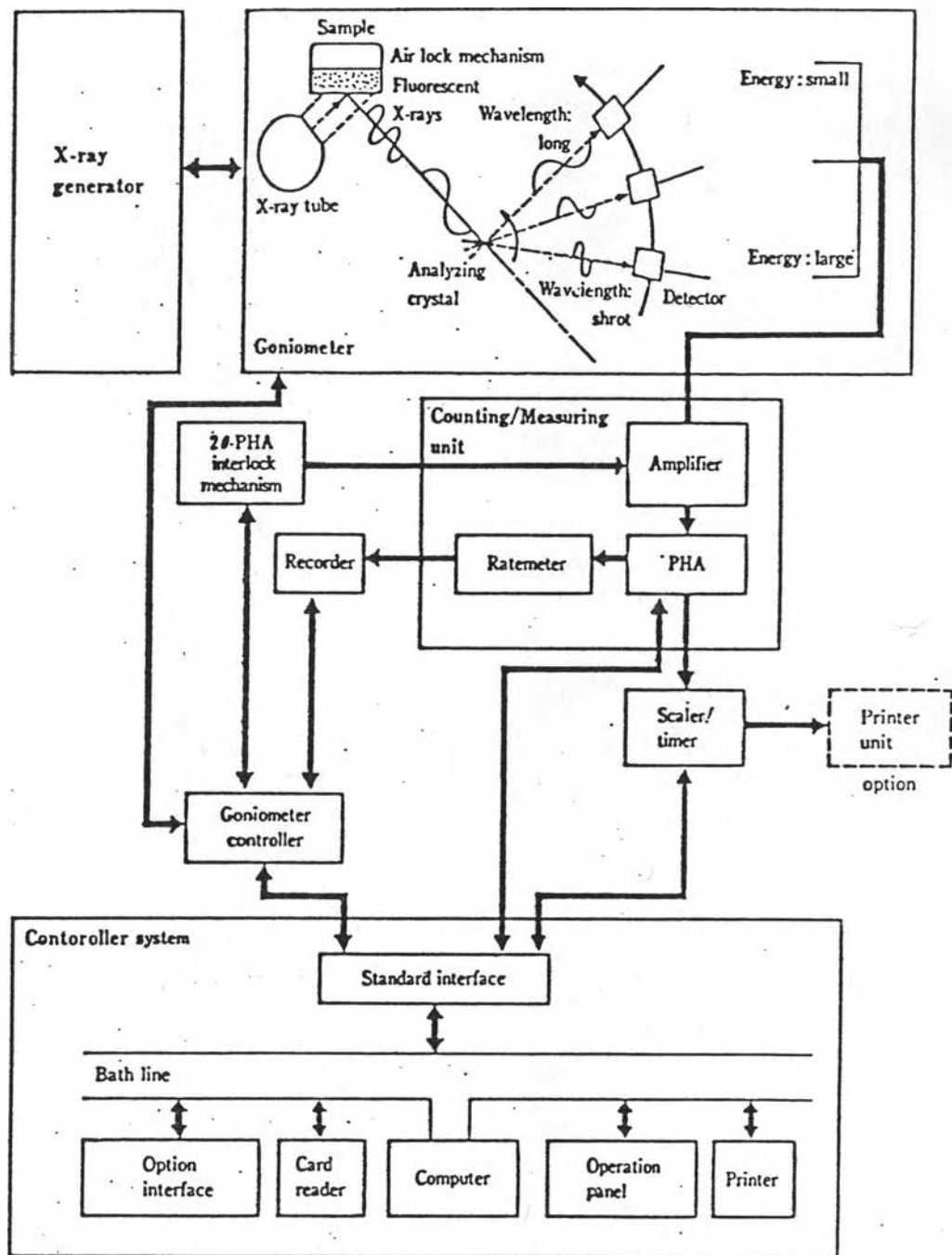
ตารางที่ 3.1 ผลึกวิเคราะห์และคุณสมบัติบางอย่างของผลึกวิเคราะห์

Analysing Crystals

Crystal	Reflection Plane	2d Spacing (° A)	Lowest Atomic Number Detectable		Reflection Efficiency
			K Series	L Series	
Topaz	(303)	2.712	V (23)	Ce (58)	Average
Lithium Fluoride	(220)	2.848	V (23)	Ce (58)	High
Lithium Fluoride	(200)	4.028	K (19)	In (49)	Intense
Sodium Chloride	(200)	5.641	S (16)	Ru (44)	High
Quartz	(1011)	6.686	P (15)	Zr (40)	High
Quartz	(1010)	8.50	Si (14)	Rb (37)	Average
Penta erythritol	(002)	8.742	Al (13)	Rb (37)	High
Ethylenediamine D-Tartrate	(020)	8.808	Al (13)	Br (35)	Average
Ammonium Dihydrogen Phosphate	(110)	10.65	Mg (12)	As (33)	Low
Gypsum	(020)	15.19	Na (11)	Cu (29)	Average
Mica	(002)	19.8	F (9)	Fe (26)	Low
Potassium Hydrogen Phthalate	(1011)	26.4	O (8)	V (23)	Average
Lead Stearate	Film	100.7	B (5)	Ca (20)	Average

จ. ระบบประมวลผล และควบคุมการทำงานอุปกรณ์ส่วนต่าง ๆ ได้แก่ ไมโครโปรเซสเซอร์ (microprocessor) หรือคอมพิวเตอร์

ความสัมพันธ์ของส่วนประกอบต่าง ๆ สำหรับระบบการวิเคราะห์แบบ WDX แสดงได้ ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนภาพระบบการวัดการเรืองรังสีเอกซ์แบบ WDX

3.3 การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

3.3.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพ เพื่อหาส่วนประกอบในตัวอย่าง นับว่าสะดวก รวดเร็วและแม่นยำมาก แต่อย่างไรก็ตามขีดความจำกัดในการวิเคราะห์ขึ้นอยู่กับเครื่องมือวิเคราะห์ ซึ่งแต่ละชนิดมีขีดความจำกัดต่างกัน

ระบบวิเคราะห์แบบ WDX เป็นระบบที่มีความสามารถในการแยกพลังงาน (หรือ ความยาวคลื่น) ของรังสีเอกซ์เรื่องได้ดีกว่าระบบวิเคราะห์แบบ EDX ดังนั้นในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพจึงมีความแม่นยำมากกว่า แต่มีข้อเสียคือการวิเคราะห์ต้องใช้เวลามากกว่า ข้อมูลของเครื่องวิเคราะห์ระบบนี้ ส่วนใหญ่จะออกมาเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรื่องกับค่ามุม 2θ การวิเคราะห์เชิงคุณภาพกระทำโดย

ก. บันทึกสเปกตรัมของรังสีเอกซ์เรื่อง (X-ray fluorescence spectrum) พร้อมด้วยข้อมูลเงื่อนไขของเครื่องมือวิเคราะห์ เช่น กำลังงานของหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (ทั้งค่าศักดาไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับหลอด) ผลึกวิเคราะห์ที่เลือกใช้ และข้อมูลบางอย่างเกี่ยวกับระบบการวัดรังสีเอกซ์

ข. หาค่าตำแหน่งยอดพีค (Peak) ของสเปกตรัม บันทึกค่ามุม 2θ ที่ตำแหน่งที่ปรากฏยอดพีค

ค. นำข้อมูลค่ามุม 2θ ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับตารางข้อมูลมาตรฐาน เช่น ตารางข้อมูลมาตรฐานที่จัดทำโดย American Society for Testing and Materials (ASTM) เรื่อง "X-RAY AND ABSORPTION WAVELENGTHS AND TWO-THETA TABLES" หรือ อาจคำนวณหาค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรื่องจากมุม 2θ ที่ปรากฏโดยใช้สมการที่ 3.2 แล้วเปรียบเทียบค่าที่ได้กับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ของธาตุต่าง ๆ จากหนังสืออ้างอิงทั่วไป

การวิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ระบบ EDX จะสะดวกและรวดเร็วกว่า เพราะระบบนี้ มักจะใช้กับเครื่องวิเคราะห์สัญญาณแบบหลายช่อง (MCA) ทำให้สามารถจัดแบ่งช่องรับสัญญาณให้ครอบคลุมช่วงพลังงานกว้าง ๆ ได้ ดังนั้น การตรวจวัดพลังงานของรังสีเอกซ์เรื่องที่เข้าสู่หัววัดรังสี จึงกระทำได้พร้อมกันหลาย ๆ ระดับพลังงาน

ครอบคลุมตลอดช่วงพลังงานที่ต้องการ ข้อเสียของระบบนี้ได้แก่ ข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการแยกพลังงาน ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาการเกิดการซ้อนกัน (Overlapping) ของพีคที่มีพลังงานใกล้เคียงกัน ข้อมูลที่ได้จากระบบวิเคราะห์แบบนี้ ส่วนใหญ่จะแสดงผลออกมาเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ เรื่องกับค่าพลังงาน การวิเคราะห์ข้อมูลก็ทำได้ในตนเองเดียวกันกับระบบ WDX แต่ที่ใช้ตารางข้อมูลมาตรฐานที่แตกต่างกัน หรืออาจใช้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องในหน่วยความจำของเครื่องมือนั้น

3.3.2 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์นั้น ทำได้โดยการหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุกับความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้น ความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้นของธาตุใดธาตุหนึ่งนั้น จะเกี่ยวข้องกับการดูดกลืน และการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ของธาตุนั้น และธาตุนิตต่าง ๆ ที่เป็นส่วนประกอบในตัวอย่าง (ซึ่งเรียกว่า "matrix elements") ผลจาก matrix elements นั้น จะเรียกว่า matrix effects

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุด้วยเทคนิคนี้อาจกระทำได้หลายวิธี วิธีที่การสร้างกราฟเปรียบเทียบ (Calibration curve) ก็เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการหาปริมาณธาตุในตัวอย่าง ซึ่งทำได้โดยการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่วัดได้กับปริมาณความเข้มของธาตุที่สนใจ วิธีนี้มีข้อจำกัดอยู่ที่สารมาตรฐานที่ใช้ในการเตรียมกราฟเปรียบเทียบจะต้องมีองค์ประกอบเหมือนกันหรือใกล้เคียงกันกับตัวอย่างมากที่สุด ทั้งคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

การหาค่ามาตรฐานที่มีคุณสมบัติเหมือนตัวอย่าง กระทำได้ค่อนข้างยาก ดังนั้นอาจจำเป็นต้องใช้วิธีการอื่นประกอบกัน เพื่อแก้ปัญหาคความคลาดเคลื่อนที่อาจเกิดขึ้น วิธีที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ได้แก่ thin-film method ร่วมกับการแก้ไขผลรบกวนด้วย scattered x-rays

Gunn (Bertin, Eugene P., 1979 :622) ได้แสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวอย่างที่มีลักษณะเป็น thin-film ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองของธาตุใดธาตุหนึ่ง และจำนวนอะตอมของธาตุนั้นบน thin-film จะเป็นความสัมพันธ์อย่างง่าย ๆ ถ้าให้ dI เป็นความเข้มของรังสีเอกซ์เรือง ที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณของธาตุที่อยู่บนพื้นที่คงที่ มีความหนา dt ที่ความลึก t ดังนั้น

$$dI = k(\operatorname{cosec} \phi) I_0 \exp - \left\{ \left[(\mu/\rho)_{\lambda_{\text{ori}}} \cdot \operatorname{cosec} \phi + (\mu/\rho)_{\lambda_L} \cdot \operatorname{cosec} \psi \right] \rho t \right\} dt \dots\dots\dots (3.3)$$

- เมื่อ I_0 คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์ปฐมภูมิที่ตกกระทบบนตัวอย่าง
- ϕ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ปฐมภูมิกับตัวอย่าง
- ψ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์เรอื่งกับตัวอย่าง
- $\lambda_{\text{ori}}, \lambda_L$ คือ ความยาวคลื่นของรังสีปฐมภูมิและความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เรอื่งของธาตุที่จะวิเคราะห์
- μ/ρ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเชิงมวล (mass-absorption coefficient) ของตัวอย่าง มีหน่วยเป็น cm^2/g
- ρ คือ ความหนาแน่นของตัวอย่าง มีหน่วยเป็น g/cm^3
- t คือ ความหนาของฟิล์ม มีหน่วยเป็น cm
- $t \cdot \operatorname{cosec} \phi, t \cdot \operatorname{cosec} \psi$ คือ ระยะทางซึ่งรังสีเอกซ์ปฐมภูมิผ่านเข้าไปในตัวอย่าง และระยะทางรังสีเอกซ์เรอื่งผ่านออกมาจากตัวอย่าง
- k คือ ค่าคงที่

จากสมการที่ 3.3 ถ้า t มีค่าน้อยมาก เทอมที่อยู่ในวงเล็บปีกกาจะมีค่าน้อยมาก สามารถละทิ้งได้ ดังนั้นจะได้

$$dI = k(\operatorname{cosec} \phi) I_0 dt \dots\dots\dots (3.4)$$

หรือ

$$\Delta I = k(\operatorname{cosec} \phi) I_0 \Delta t \dots\dots\dots (3.5)$$

ถ้าพื้นที่ของการวัดมีค่าคงที่ และ $\Delta n \propto \Delta t$ เมื่อ n คือจำนวนของอะตอมของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์บนส่วนบาง ๆ นั้น (layer) จะได้

$$\Delta I = k' (\operatorname{cosec} \phi) I_0 \Delta n \dots \dots \dots (3.6)$$

ดังนั้น สำหรับตัวอย่างที่เป็น thin films แล้ว จะได้

$$\Delta I \propto \Delta n$$