

บทที่ 2

ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และวิธีการวิเคราะห์

2.1 ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur Dioxide : SO₂)

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในบรรยากาศส่วนใหญ่ เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงที่มีซัลเฟอร์เจือปนอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านหิน (มีซัลเฟอร์ประมาณตั้งแต่ 0.3% ถึง 5%) และน้ำมัน โรงงานอุตสาหกรรมที่ปล่อยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศในปริมาณสูง ได้แก่ โรงไฟฟ้า โรงงานอุตสาหกรรม ที่ต้องเผาไหม้ปิโตรเลียม โรงงานอุตสาหกรรมโลหะ เป็นต้น ออกไซด์ของซัลเฟอร์ที่ปล่อยออกมาเกือบทั้งหมดเป็น SO₂ และบางส่วนเป็น SO₃ (sulfur trioxide) ภายในครึ่งวันถึงสองวัน SO₂ จะถูกออกซิไดซ์เป็น SO₃ ถ้า SO₃ รวมกับไอน้ำก็จะกลายเป็นกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) อัตราการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ ขึ้นอยู่กับความชื้นและแสงอาทิตย์

2.1.1 คุณสมบัติของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (ที่มา : AIR POLLUTION, HENRY C. PERKINS)

- น้ำหนักโมเลกุล	64.06
- ความหนาแน่น (ก๊าซ), กรัม/ลิตร	2.927 ที่ 0°C, 1 บรรยากาศ
- ความถ่วงจำเพาะ (ของเหลว)	1.434 ที่ -10°C
- ปริมาตรโมเลกุล (ของเหลว), มิลลิลิตร	44.00
- จุดหลอมเหลว, °C	-75.46
- จุดเดือด, °C	-10.02
- อุณหภูมิวิกฤต, °C	157.20
- ความดันวิกฤต, บรรยากาศ	77.70
- ความร้อนของการหลอม, กิโลแคลอรี/โมล	1.769
- ความร้อนของการกลายเป็นไอ, กิโลแคลอรี/โมล	5.96
- ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	13.8 ที่ 14.5°C

- ความหนืด, โคน์ วินาที/ซม² 0.0039 ที่ 0 °C

2.1.2 ประโยชน์ของซิลเฟออร์ไดออกไซด์ (ที่มา : COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY; J.C. BAILAR AND OTHERS)

- ใช้ฟอกสีในอุตสาหกรรมบางประเภท
- ใช้ฆ่าเชื้อโรคบางชนิด
- ใช้ถนอมผลไม้ ผัก
- ใช้ทำกรดซัลฟูริก และสารประกอบซัลไฟต์ หรือไบซัลไฟต์บางอย่างที่มีประโยชน์ เช่น Na_2SO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ เป็นต้น

2.1.3 โทษของซิลเฟออร์ไดออกไซด์ (ที่มา : AIR POLLUTION AND INDUSTRY, R.D. ROSS)

ก. ผลเสียต่อมนุษย์และสัตว์

- ประสาทสัมผัส กล่าวคือ ที่ 0.3 ppm มีผลต่อการรับรส และที่ 1 ppm การรับรสจะไม่ได้เลย
- การหายใจ ที่ 5 ppm จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อการหายใจ มีอาการชักในบางคนจะมีการเปลี่ยนแปลงต่ออัตราการเต้นของหัวใจและชีพจร

ข. ผลเสียต่อพืช

สำหรับพืชมีความไวต่อ SO_2 อย่างมาก ต้นไม้บางชนิดและต้นไม้เตี้ย ๆ จะเป็นสีเหลือง เมื่อได้รับ SO_2 0.3 ถึง 0.5 ppm เป็นเวลาหลายชั่วโมง ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของ SO_2 จะต่ำ แต่เมื่อได้รับเป็นเวลานานก็จะทำให้ใบร่วง และพืชผลจะถูกทำลาย หญ้าชนิดหนึ่งเป็นพวกตระกูลถั่วชื่อ Alfalfa จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านการเจริญเติบโตเมื่อได้รับ SO_2 1.25 ppm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ค. ผลเสียต่อสิ่งก่อสร้าง

ออกไซด์ของซิลเฟออร์ ทำให้สิ่งก่อสร้างที่เป็นหินปูน (Limestone) และหินอ่อน(marble) ชำรุดและสึกกร่อนได้ ปรากฏการณ์นี้เป็นปัญหาหนักมากต่อวัตถุโบราณอนุสาวรีย์ รูปหล่อ ปฎิมากรรม รูปภาพในพิพิธภัณฑ์สถาน นอกจากนี้ ยังทำความเสียหายกับสิ่งก่อสร้างอื่น ๆ เช่น ทำให้สีทาสีบ้านซีดและลอกออก ทำให้โลหะสึกกร่อน สิ่งทอ ที่ทำด้วยผ้าฝ้าย ในลอน วัตถุที่ทำด้วยหนังสัตว์และยาง(ทั้งยางสังเคราะห์และยางธรรมชาติ) เสื่อม

คุณภาพและสีจางลงเร็วกว่าปกติ ซึ่งสรุปไว้ในตารางที่ 2.1.1 (ที่มา : มลภาวะอากาศ, วงศ์พันธ์ ลิ้มปเสนีย์และคณะ)

ตารางที่ 2.1.1 แสดงความเข้มข้นของ SO₂ กับผลที่เกิดขึ้นต่อมนุษย์

ความเข้มข้นของ SO ₂ เป็นไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร(ppm)	ผลที่เกิดขึ้น	ผู้รายงานและปี ค.ศ.
1500 (0.52) (24 - hour average)	เพิ่มอัตราการตาย	McCarroll and Bradley (1966)
> 715 (0.25) (24 - hour mean)	อาจเพิ่มอัตราการตายต่อวัน	Lawther (1963)
500 (0.18) (24 - hour mean)	อาจเพิ่มอัตราการตาย	Brasser (1966)
300-500(0.11-0.19) (24 - hour mean)	เพิ่มอัตราผู้ป่วยเข้ารับการรักษาพยาบาลในโรงพยาบาล ด้วยโรคทางเดินหายใจ	Brasser (1966)
715 (0.25) (24 - hour mean)	อัตราการป่วยเพิ่มขึ้นสูง โดยจับพลนในผู้ป่วยอายุเกิน 54	Carnow (1968)
600 (0.21) (24 hour mean)	ผู้ป่วยด้วยโรคปอดเรื้อรัง อาจมีอาการทรุดลง	Lawther (1958)
100-265(0.037-0.092) (annual mean)	มีอาการโรคทางเดินหายใจบ่อยครั้งขึ้นและอาจเกิดโรคปอด	Petrilli (1966)

ความเข้มข้นของ SO ₂ เป็น ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร(ppm)	ผลที่เกิดขึ้น	ผู้รายงานและปี ค.ศ.
120 (0.042) (annual mean)	เป็นโรคทางเดินหายใจ บ่อยครั้งขึ้นและอาการ ร้ายแรงขึ้น	Lunn (1967)
115 (0.040) (annual mean)	เพิ่มอัตราการตายด้วยโรค หลอดลม (bronchitis) และมะเร็งในปอด	Buck and Wicken (1964)
285(0.10) ผลต่อการมองเห็น	ลดระยะที่เคยเห็นได้ลง ประมาณ 5 ไมล์	Bushtueva (1957, 1960)
345(0.12) ผลต่อวัสดุ	แผ่นเหล็กสุกร้อนเพิ่มขึ้นถึง 50%	Upham (1967)
85(0.03) ผลต่อพืช (annual mean)	เกิดโรคพืชเรื้อรังและใบ ไม้ร่วงมากกว่าปกติ	Linzon (1958)

2.2 วิธีการวิเคราะห์ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ใช้กันทั่วไป มีดังนี้

2.2.1 การวิเคราะห์ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในบรรยากาศ มีดังนี้

1. การวัดความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในบรรยากาศ โดยวิธี West-Gaeke หรือเรียกว่า colorimetric หรือ pararosaniline ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะดูดกลืนในสารละลาย sodium tetrachloromercurate ที่เจือจางในรูปของ dichlorosulfitomercurate ion ที่ไม่ระเหย สารละลายนี้จะทำปฏิกิริยากับ formaldehyde และ bleached pararosaniline ในรูปของ red-purple pararosaniline methylsulfonic acid ความเข้มข้นของ dye วัดที่ 560 mμ (millimicrons) และเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ปฏิกิริยานี้เฉพาะซัลเฟอร์ไดออกไซด์และเกลือซัลไฟต์ ซึ่งใช้วัดความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์จาก

0.002 ppm ถึง 5 ppm ($5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ถึง $14,300 \mu\text{g}/\text{m}^3$) วิธีนี้ EPA (Environmental Protection Agency) ใช้เป็นมาตรฐาน (โปรดดูในภาคผนวก ข)

2. วิธีวัดความนำไฟฟ้า (conductometric) วัดโดยตัวอย่างอากาศ ซึ่งมีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ผ่านไปในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) SO_2 จะทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 และ SO_3 จะทำปฏิกิริยากับน้ำ กลายเป็นกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ทั้งคู่ ความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2 และ SO_3) ในตัวอย่างอากาศหาได้โดยการวัดความนำไฟฟ้าจำเพาะของสารละลายทำปฏิกิริยา ซึ่งจะแปรผันค่าสัดส่วนกับปริมาณของกรดซัลฟูริกที่เกิดขึ้น วิธีนี้จะให้ความเข้มข้นรวมของ SO_2 และ SO_3 ในอากาศ แต่โดยทั่วไปการแสดงผลจะแสดงเป็นความเข้มข้นของ SO_2 และมีข้อดีคือ เป็นการเก็บตัวอย่างอากาศอย่างต่อเนื่อง ซึ่งใช้วัดความเข้มข้นจาก 0.01 ppm ถึง 20 ppm

2.2.2 การวิเคราะห์ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จากปล่องของโรงงาน มีดังนี้

1. การใช้ Detector Tube วัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ชนิด 20/a ใช้หา SO_2 ในอากาศหรือก๊าซในโรงงานอุตสาหกรรม

ส่วนชนิด 1/a ใช้หา SO_2 ในด้านสุขภาพในที่ทำงาน

อุณหภูมิใช้งานเท่ากับ 20°C , 1013 mbar.

หากบีบ 10 strokes จะวัดได้ 20-200 ppm หรือประมาณ 52-524 mg/m^3

หากบีบ 1 stroke จะวัดได้ 200-2000 ppm หรือประมาณ 524-5240 mg/m^3

1 mg/m^3 ของ SO_2 = 0.37 ppm.

1 ppm ของ SO_2 = 2.67 mg/m^3

หากมี SO_2 อยู่ สารเคมีจะเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลเหลือง กลายเป็นสีขาว

ช่วงอุณหภูมิใช้งาน = $0 - 40^\circ\text{C}$ ในช่วงอุณหภูมินี้ไอน้ำในอากาศจะไม่มีผลต่อการวัด

การเปลี่ยนสีเกิดจาก SO_2 ทำปฏิกิริยากับ Iodine, H_2S จะมีผลเช่นเดียวกับ SO_2

ค่าที่ได้คือ ค่าของ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ หากต้องการหา H_2S โดยใช้ detector tube (สำหรับหา H_2S) แล้วหักออกจากค่าแรกที่ได้ ผลคือ จะทราบค่า SO_2

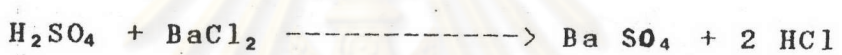
2. วิธีทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

วิธีนี้ทำพร้อมกับการหาปริมาณฝุ่น เมื่อกรองปริมาณฝุ่นแล้วอากาศที่

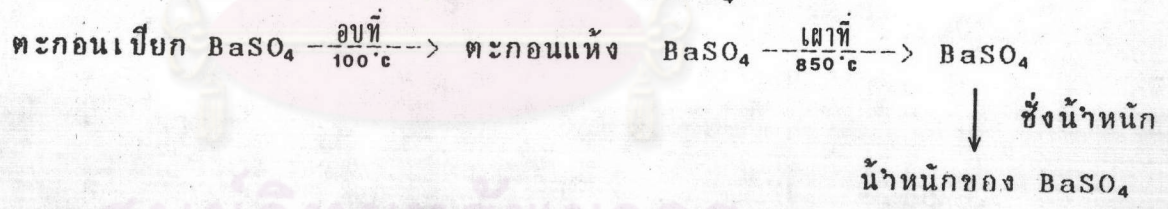
เกลือจะผ่านสู่ขวดที่บรรจุ H₂O₂ (3% 500 cc) ก๊าซ SO₂ และ SO₃ จะทำปฏิกิริยากับ H₂O₂ โดย SO₂ จะทำปฏิกิริยากับ H₂O₂ ส่วน SO₃ จะทำปฏิกิริยากับน้ำ กลายเป็นกรดซัลฟูริกทั้งคู่



จากนั้นนำสารละลายกรดซัลฟูริก มาทำปฏิกิริยากับ BaCl₂ (0.01 N)



เกิดตะกอนของ BaSO₄ ตะกอนนี้จะมีสีขาว นำไปกรองโดยใช้กระดาษกรอง นำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำไปเผาที่ 850 องศา (0.5-1 ชั่วโมง) นำส่วนที่เหลือจากการเผาไปชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่ได้เป็นน้ำหนักของ BaSO₄



นำน้ำหนักของ BaSO₄ ไปแปลงให้อยู่ในรูปน้ำหนักของ SO₂ Y mg = $\frac{64(x)}{137}$: x คือ น้ำหนัก BaSO₄ ที่ชั่งแล้วแปลงเป็น mg/m³ หรือ ppm

- 3. โดยใช้เครื่อง "KIMOTO HANDY SAMPLER" เป็นวิธีการหา SO₂ และ SO₃/H₂SO₄ ตามวิธี EPA method 8 ส่วนประกอบของเครื่อง "KIMOTO HANDY SAMPIER" (ดังรูปที่ 2.2.1) ประกอบด้วย

- Timer ทำหน้าที่เป็น switch ปิด-เปิด เครื่องและตั้งเวลาการเก็บตัวอย่างสามารถตั้งได้สูงสุด 60 นาที หรือถ้าหมุนไปปุ่ม ON จะทำงานตลอดเวลา
- Adjustment Knob for moter Speed
ปรับความเร็วของ motor ให้ช้าหรือเร็ว เพื่อเพิ่มหรือลด flow rate ของก๊าซ
- Exhaust port of pump
เป็นที่ระบายอากาศที่ผ่านเครื่อง แล้วทิ้งสู่บรรยากาศ
- Impinger
ประกอบด้วย Impinger No.1 และ No.2 เป็นชนิด nozzle type มี I.D. 1 มม.
- Surge Tank
มี 2 tank แยกกัน ทำหน้าที่เป็น Buffer และทำให้การไหลของก๊าซเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ
- Rota meter
การไหลสูงสุดของก๊าซเท่ากับ 2.5 ลิตร/นาที
- Adjustment Knob for by pass flow
เป็นตัวปรับปริมาณการไหล ร่วมกับความเร็วของมอเตอร์
- Battery Case
แบตเตอรี่ที่ใช้คือ - Manganic dry cell
- Ni-Cd Cell

วิธีการทดลอง

Impinger No.1 เติม 80% isopropanol (20 c.c.) เพื่อจับ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

Impinger No.2 เติม 3% H_2O_2 (20 c.c.) เพื่อจับ SO_2

การเก็บก๊าซในปล่อง ควรใช้ท่อที่ทำจากแก้ว ทิ้งขึ้นท่อเหล็กอาจทำปฏิกิริยากับ SO_2 หรือ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ โดยเฉพาะเมื่อเกิดการ condense ขึ้นที่ปลายท่อแก้วที่หย่เข้าไปในปล่องใช้ใยแก้วอุดป้องกันฝุ่นเข้า โดยเฉพาะฝุ่นที่มีสภาพเป็นด่าง ระยะระหว่างจุด

เก็บกับ impinger ควรสั้นที่สุดเพื่อป้องกันการ condense ตามท่อหรือสายยาง
ระยะเวลาเก็บนานประมาณ 20 นาที อัตราการไหลที่เก็บควรต่ำๆ (ประ-
มาณ 1.0-2.0 ลิตร/นาที)

เมื่อเก็บตัวอย่างเสร็จแล้ว นำสารละลายมาไทเทรต ดังนี้

- Impinger No.1 ไทเทรตด้วย BaCl_2 0.01 N โดยใช้ Thorine Indicator

- Impinger No.2 ก่อนไทเทรตด้วย BaCl_2 0.01 N ต้องผสม isopropanol ลงไปอีก 4 ส่วน

จากนั้นนำไปเข้าสู่ทรานส์

$$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{49000(V_t - V_{tb})N(V_{\text{sol}}/V_a)}{V_m(\text{STD})}$$

$$\text{SO}_2 = \frac{32000(V_t - V_{tb})N(V_{\text{sol}}/V_a)}{V_m(\text{STD})}$$

$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ = ความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไตรออกไซด์และกรดซัลฟูริก, มล./ลบ.ม.

SO_2 = ความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์, มล./ลบ.ม.

V_t = ปริมาตรของ Thorine Indicator ที่ใช้ไทเทรตกับสารละลายตัวอย่าง, มล.

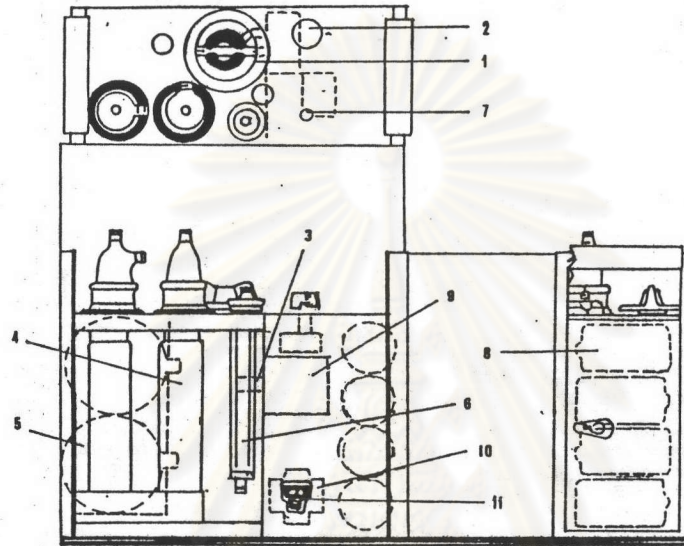
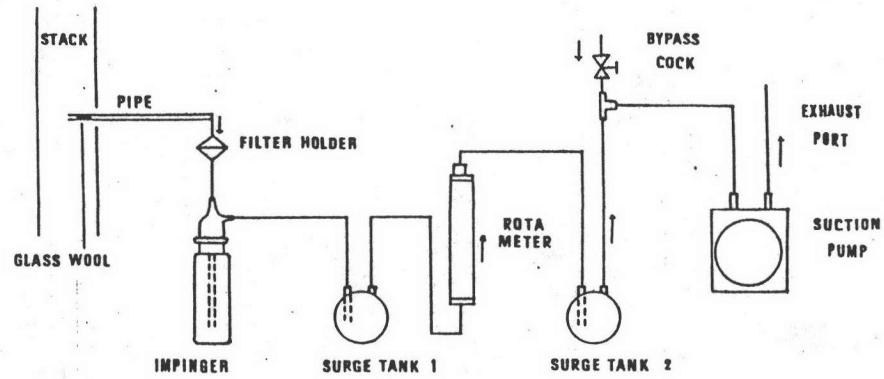
V_{tb} = ปริมาตรของ Thorine Indicator ที่ใช้ไทเทรตกับสารละลาย blank, มล.

N = Normality ของ Thorine Indicator = 0.01

V_{sol} = ปริมาตรของสารละลาย ที่มีก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ละลายอยู่, 20 มล.

V_a = ปริมาตรของสารละลายที่นำไปไทเทรต, มล.

V_m = ปริมาตรของก๊าซที่ผ่าน flow meter, มล.



1. Timer
2. Setting Knob for (hanging motor speed)
3. Exhaust outlet of pump
4. Impinger
5. Surge tank
6. Rota meter
7. Setting knob for bypass flow
8. case of battery
9. suction pump
10. Charger (HS-6A type only)
11. Socket for charging (HS-6A type only)

รูปที่ 2.2.1 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง KIMOTO HANDY SAMPLER

2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ซีลเฟอร์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

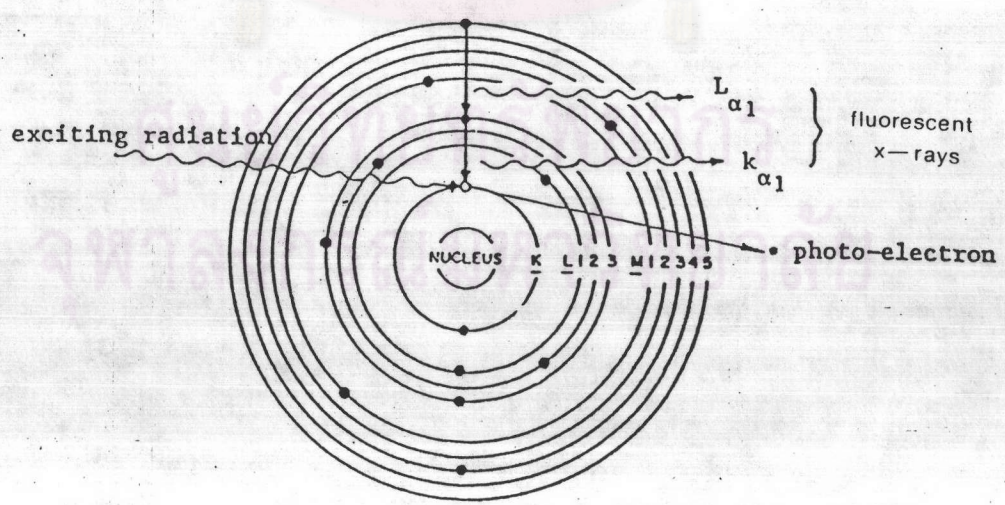
2.3.1 หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระทำให้หลุดออกไปจากวงโคจรชั้นใน ๆ (ชั้น K หรือชั้น L) ก็จะทำให้เกิดที่ว่างชั้น อิเล็กตรอนที่อยู่วงโคจรชั้นนอก ๆ ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าก็จะเข้าไปแทนที่ว่างนั้น พร้อมปลดปล่อยพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก) เรียกว่ารังสีเอกซ์เรือง (fluorescent x-rays) และเรียกกระบวนการนี้ว่า การเรืองรังสีเอกซ์ (x-ray fluorescence) ดังแสดงในรูปที่ 2.3.1

พลังงานรังสีเอกซ์มีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด ซึ่งมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอก ที่เข้าไปแทนที่กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดที่ว่างลง สามารถเขียนสมการได้ ดังนี้

$$E_x = E_i - E_f \dots\dots\dots (2.1)$$

- เมื่อ E_x คือ พลังงานของรังสีเอกซ์เรือง
- E_i คือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่
- E_f คือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงโคจรชั้นในที่เกิดที่ว่างขึ้น

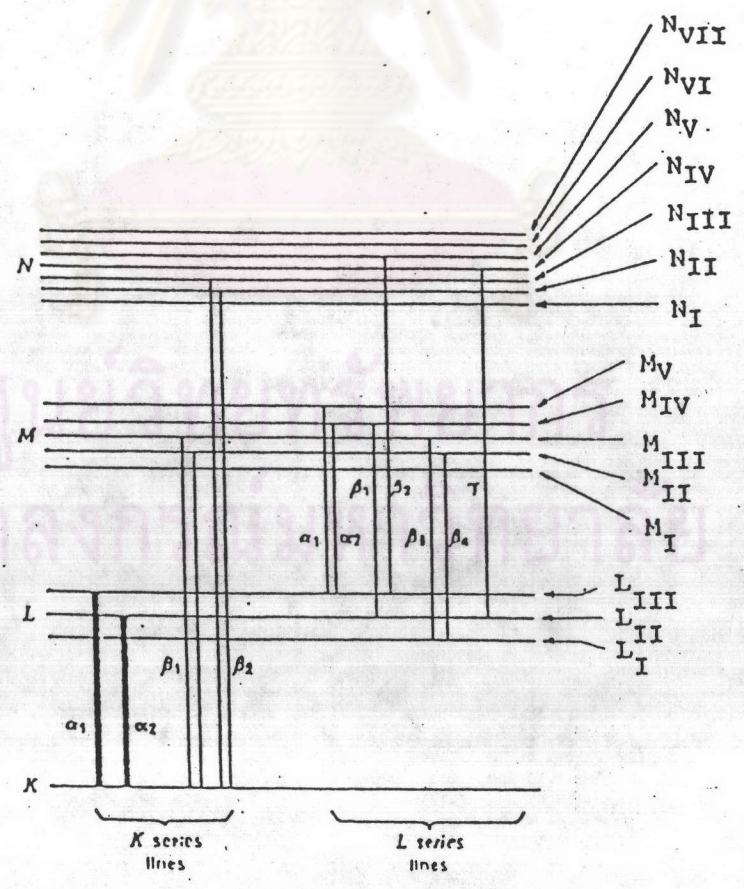


o ตำแหน่งอิเล็กตรอนที่ว่างลง

รูปที่ 2.3.1 การกำเนิดรังสีเอกซ์เรือง

เมื่อต้องการให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจรจะต้องใช้พลังงานที่มีค่าสูงกว่าระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรนั้น ซึ่งพบว่าขนาดพลังงานนี้ต้องสูงกว่าแอมซอร์พชันเอจ (absorption edge) (ดังรายละเอียดในภาคผนวก ก) จึงสามารถกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวอนุกรม (series) นั้น ๆ ได้ และเนื่องจากในวงโคจรของอิเล็กตรอนนั้น ยังแบ่งออกเป็นวงโคจรย่อย (subshell) อีกมีจำนวน $(2n-1)$ วงโคจรย่อย เมื่อ n เป็น principal quantum number มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก ตั้งแต่ 1, 2, 3, ดังนั้น วงโคจร K, L, M, จะมีวงโคจรย่อยได้ 1, 3, 5, วงโคจรย่อยตามลำดับ พลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวมีได้หลายค่าในวงโคจรเดียวกันขึ้นกับว่าอิเล็กตรอนไปแทนที่ว่างในวงโคจรย่อยใด ดังรูปที่ 2.3.2

พลังงานของรังสีเอกซ์เรียงที่ปล่อยออกมาแต่ละวงย่อย สำหรับซิลเฟอร์แสดงดังตารางที่ ก.2.1 ในภาคผนวก ก. หัวข้อที่ ก.2 จากหลักการที่กล่าวมาแล้ว จึงได้มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์ที่มีค่าเฉพาะตัวที่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.3.2 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

2.3.2 ระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ แบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือระบบ EDX และระบบ WDX ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

ระบบ EDX หรือ Non-dispersive เป็นระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรืองที่เกิดขึ้น หลังจากกระตุ้นอะตอมให้เกิดการเปลี่ยนแปลงแล้ว ซึ่งประกอบด้วยส่วนสำคัญคือ

ก. หัววัดรังสีเอกซ์ (x-ray detector) ที่ใช้กันมีอยู่ 3 ชนิด คือ

- หัววัดชนิดเรืองแสง มีประสิทธิภาพสูงถึง 100%
- หัววัดชนิดพรอพอซันนัล แบบบรรจุก๊าซ (gas-filled) หรือแบบก๊าซไหลผ่าน (gas-flow) มีประสิทธิภาพการวัดต่ำแต่สามารถที่จะเลือกวิเคราะห์ธาตุโดยการเปลี่ยนก๊าซที่บรรจุและมีอำนาจการแยกพลังงานปานกลาง

- หัววัดชนิดกึ่งตัวนำ ซึ่งอยู่ในไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen) มีอำนาจการแยกดีและมีประสิทธิภาพสูง

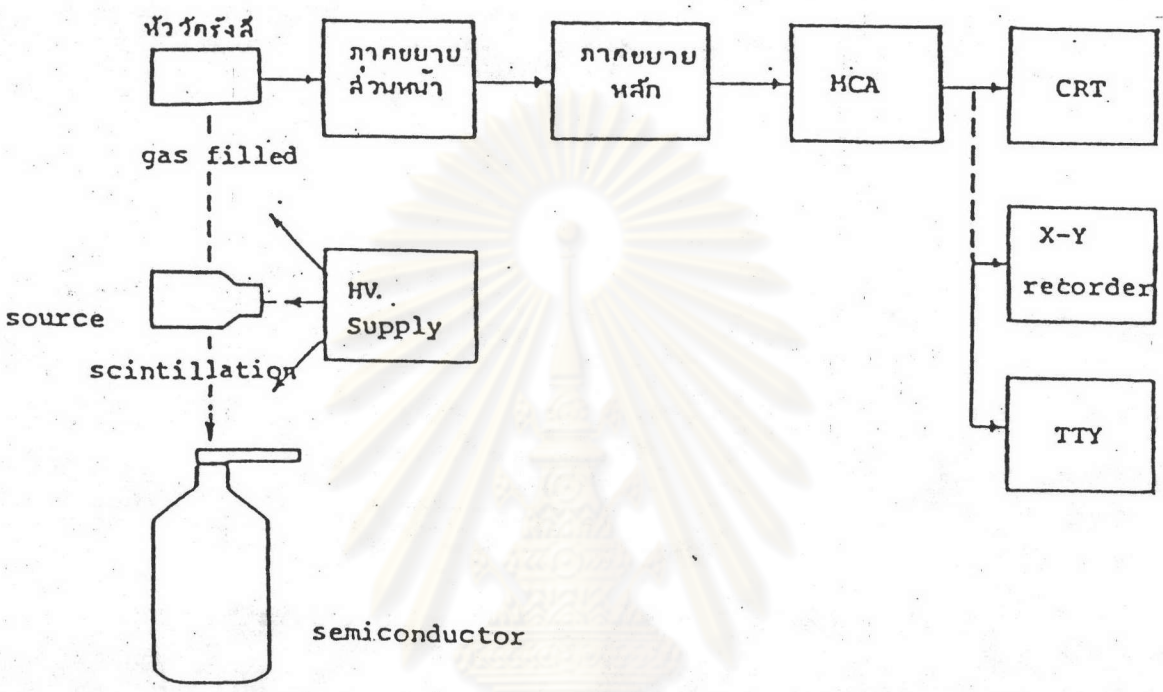
สำหรับหัววัด Si(Li) มีอำนาจการแยกอยู่ในช่วง 100-300 eV ที่ 5.9 keV ขึ้นอยู่กับขนาดของหัววัด หัววัดแบบนี้ใช้สำหรับโฟตอนของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงกว่า 30 keV เพราะมีประสิทธิภาพของหัววัดขึ้นอยู่กับพลังงานของโฟตอนที่เข้ามา

เมื่อเปรียบเทียบหัววัดทั้งสามชนิดถึงความสามารถในการแยกพลังงาน (energy resolution) ที่ 5.9 keV สำหรับหัววัดชนิดเรืองแสง หัววัดชนิดพรอพอซันนัล และหัววัดชนิดกึ่งตัวนำเป็น 52%, 16% และ 2.7% ตามลำดับ ทั้งนี้ในการเลือกใช้ต้องพิจารณาถึงระดับพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่างรวมถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการแยกพลังงานของหัววัดให้เหมาะสม จึงจะได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและแม่นยำ

ข. ภาคขยายส่วนหน้า (preamplifier) และภาคขยายหลัก (amplifier) เป็นส่วนที่ทำหน้าที่สำหรับปรับแต่งสัญญาณที่ได้จากหัววัดให้มีรูปร่าง และขนาดที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์

ค. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (analyzer) เป็นส่วนที่เก็บข้อมูลที่ได้ปรับแต่งและขยายสัญญาณแล้ว โดยจะทำการแยกนับและเก็บรวบรวมจากรังสีเอกซ์เรืองจากหัววัดไว้ในส่วนความจำ (memory) โดยจะแยกเป็นแต่ละช่วงพลังงาน ซึ่งส่วนใหญ่ใช้เป็นเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer : MCA) และสามารถ

แสดงผลในรูปแบบสเปกตรัมของพลังงานและความเข้มรังสี ทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณธาตุ
ในตัวอย่างได้สะดวกและรวดเร็ว



รูปที่ 2.3.3 ภาพแสดงระบบวิเคราะห์ธาตุด้วยพลังงานของรังสีเอกซ์เรียง

ระบบ WDX (wavelength dispersive x-ray fluorescence analysis) หรือ Dispersive ซึ่งประกอบด้วยส่วนสำคัญ คือ

ก. ผลึกวิเคราะห์ (analyzing crystal) เป็นผลึกเดี่ยวชนิด monochromator ซึ่งทำหน้าที่แยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรียงที่ได้จากสารตัวอย่างหลังจากถูกกระตุ้นและสะท้อนพลังงานที่มีค่าความยาวคลื่นไปเป็นมุมต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามหลักการสร้างเสริมและหักล้างของคลื่น (constructive and destructive interference) ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เรียงที่เกิดขึ้นเสริมกัน จะมีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบตามกฎของ Bragg สามารถเขียนสมการได้ ดังนี้

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

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึกวิเคราะห์

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เรียง

n คือ ค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3,

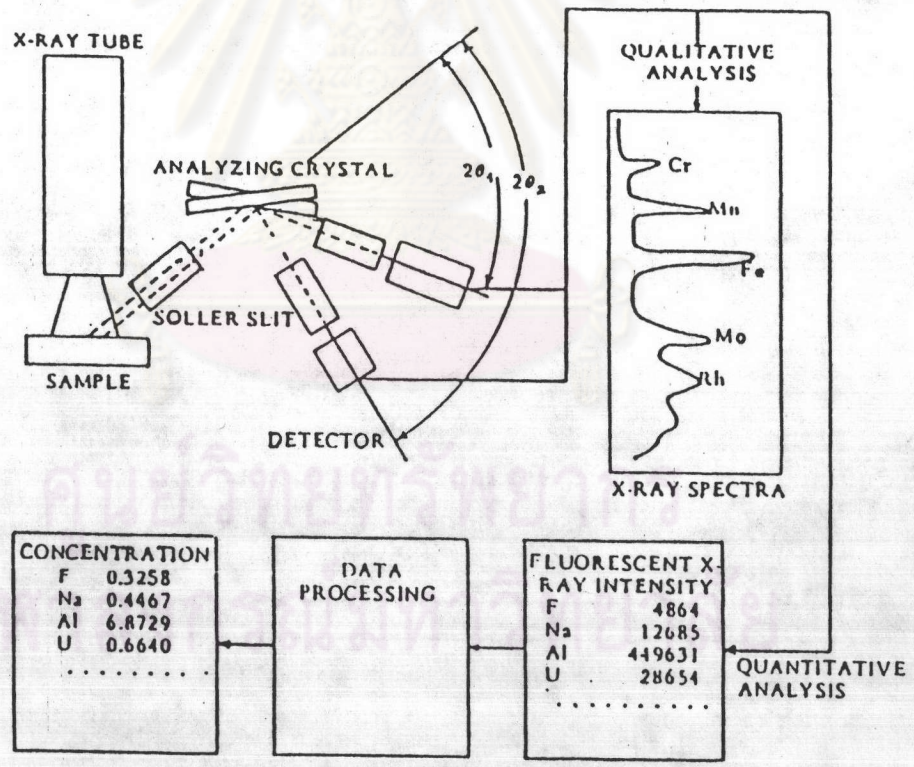
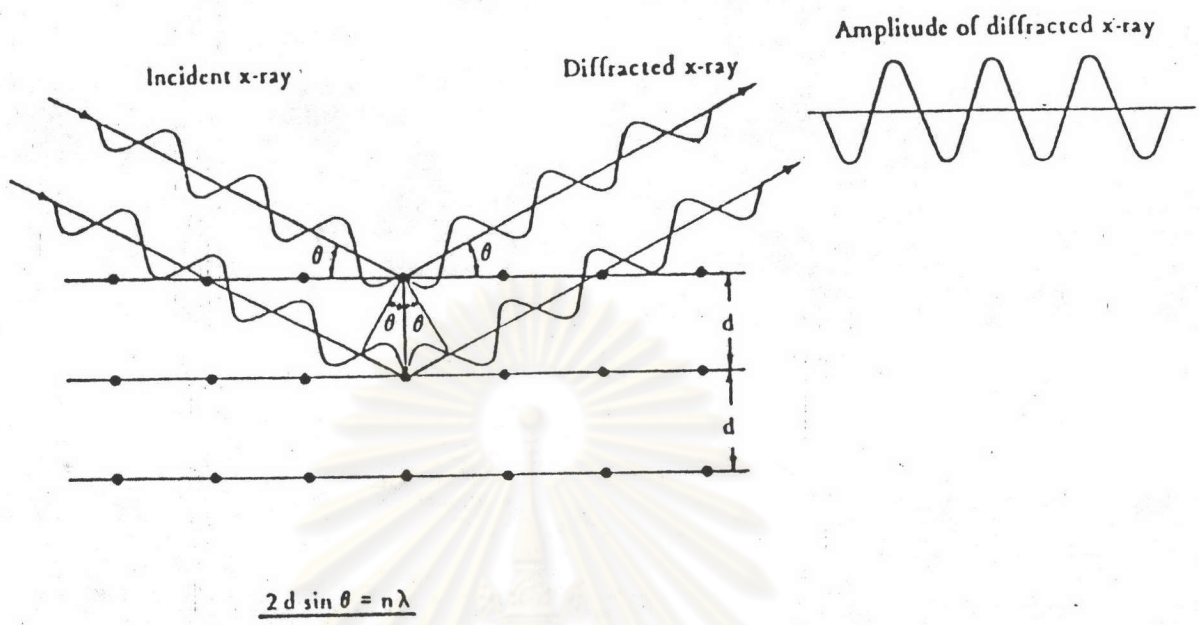
หวัตรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่เคลื่อนไปรับรังสีเอกซ์ที่แยกระดับของพลังงานในรูปของความยาวคลื่นโดยผลึกวิเคราะห์แล้ว ดังนั้น หวัตรังสีระบบนี้ จึงไม่จำเป็นต้องมีความสามารถในการแยกพลังงานได้เหมือนกับระบบ EDX ส่วนใหญ่จะใช้หวัตรังสีชนิด NaI (Tl) ชนิดบาง และพรอพอซันนัล

ข. ภาคขยายก็จะเหมือนกับระบบ EDX

ค. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ สามารถใช้เครื่องนับรังสีชนิดช่องเดี่ยว (SCA) และอาจใช้ร่วมกับอุปกรณ์อื่น ๆ เพื่อจะแสดงผลได้รวดเร็วและสะดวกในการวิเคราะห์

ในกรณีของซิลเฟอร์นั้นค่า $2 d$ มีค่าเท่ากับ 8.808 \AA (อังสตรอม) และ θ มีค่าเท่ากับ 37.445 ซึ่งรูปที่ 2.3.4 ได้แสดงแผนภูมิของระบบหวัตรังสีเอกซ์เรียงแบบ WDX

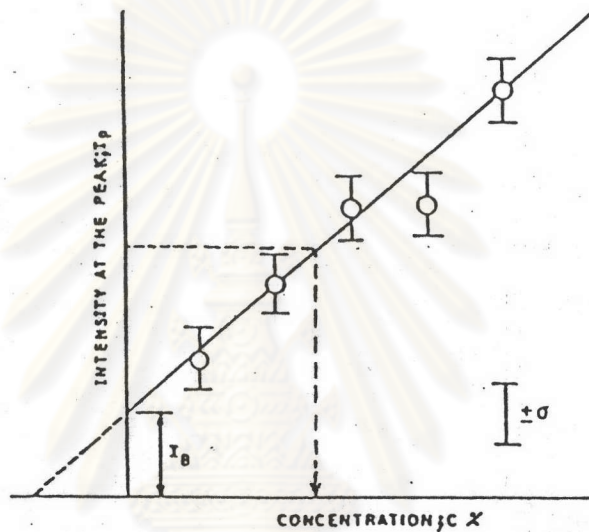
ศูนย์วิทยพัทยาการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3.4 แผนภูมิของระบบวัดรังสีเอกซ์เรืองแบบ WDX

2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณ

เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ ที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ วิธีการสร้างกราฟเปรียบเทียบ (calibration curve) เป็นเทคนิคการสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจโดยกราฟนี้จะสร้างขึ้นมาจากการนำสารมาตรฐาน ซึ่งทราบความเข้มข้นแน่นอนต่าง ๆ กัน ทำอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ดังรูปที่ 2.4.1



รูปที่ 2.4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับรังสีเอกซ์เรือง กับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของธาตุในสารมาตรฐาน

เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง ก็นำสารตัวอย่างนับรังสีเอกซ์เรือง ซึ่งเกิดจากการกระตุ้นด้วยรังสีวัดอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ตัวอย่างในรูปที่ 2.4.1 ได้อัตรานับรังสีของสารตัวอย่างเป็น I_p จะได้ปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างเป็น $C\%$ 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 คือ อัตรานับที่นับได้จากสารตัวอย่าง
 I_B คือ อัตรานับที่นับได้เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (background)
 C คือ ปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (mg/ml, g/cm², etc)
 m คือ ความชันของเส้นกราฟซึ่งเป็น calibration factor ของระบบวัดนี้ (counts per unit time per unit concentration)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธีนี้ สารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ มีสถานะเดียวกันและองค์ประกอบในเนื้อสารต้องเหมือนกัน

2.5 การหาปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งมีผู้ทดลองมาแล้ว

2.5.1 การหาปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอากาศ โดยวิธีเรืองรังสีเอกซ์ ระบบ EDX ซึ่ง J. HARDIN, B. SHLEIEN เป็นผู้ทดลอง โดยใช้กระดาษกรองเมมเบรน (pore size 0.8 ไมครอน ชนิด AA) ชุบสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและกลีเซอรอลอย่างละ 5% โดยน้ำหนัก หัววัดพรอพอชันนัลบรรจุก๊าซมีเทน ต้นกำเนิดรังสีเหล็ก-55 1 mCi วัดก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ 30 μg (0.01 ppm) โดยเก็บซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 1 ชั่วโมง และอัตราการเก็บตัวอย่าง 20 ลิตรต่อนาที

2.5.2 การตรวจสอบธาตุต่าง ๆ ในอากาศ โดยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ ซึ่ง คงศักดิ์ ตั้งพูนผลวิวัฒน์ ทดลองและหาขีดจำกัดของซัลเฟอร์ได้ 79 ไมโครกรัม โดยวัดระบบ EDX ใช้ต้นกำเนิดรังสีเหล็ก-55 5 mCi หัววัดพรอพอชันนัลอยู่ติดกับต้นกำเนิดรังสี ระยะระหว่างต้นกำเนิดรังสีกับตัวอย่างเป็น 3 มิลลิเมตร และวัดระบบ WDX ได้ขีดจำกัดในการวิเคราะห์ซัลเฟอร์เป็น 1.33 ไมโครกรัม ได้ทดลองหาประสิทธิภาพของกระดาษกรองได้ 60.33% โดยใช้กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 ชุบสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและกลีเซอรอลอย่างละ 5% โดยน้ำหนัก