

บทที่ 3

เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

3.1 การวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์เป็นวิธี การวิเคราะห์ธาตุแบบหนึ่งที่เริ่มแพร่หลายอย่างรวดเร็ว และเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในแทบทุกสาขา ว่าเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่เที่ยงตรง แม่นยำ ใช้ได้สะดวกรวดเร็ว

การวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์นี้สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ ธาตุที่มีเลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 9 คือ ฟลูออรีน (fluorine, F) ขึ้นไป

3.1.1 หลักการของเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

หลักการของเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ คือ ทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจร (shell) ชั้นใน ๆ (ชั้น K หรือชั้น L) เกิดการไอออไนเซชัน (ionization) หลุดออกจากอะตอม โดยการยิงรังสีปฐมภูมิ (primary radiation) เข้าไป เมื่ออิเล็กตรอนในวงโคจรใน หลุดไปจะเกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอน จากวงโคจรนอกซึ่งมีระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ว่างจะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า "รังสีเอกซ์เรือง (fluorescent x-ray)" และเรียกกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์เรืองว่า "การเรืองรังสีเอกซ์ (x-ray fluorescence)"

เนื่องจากว่าพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองนั้น มีค่าเฉพาะตัวสำหรับธาตุแต่ละชนิด จึงเรียกรังสีเอกซ์เรืองอีกชื่อหนึ่งว่า "รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic x-rays)" การวิเคราะห์คุณภาพและปริมาณของธาตุโดยวิธีนี้วิเคราะห์ได้โดยการวัดพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองนั่นเอง

พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉพาะสำหรับแต่ละธาตุนั้น จะมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่าง ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดว่างลง สามารถเขียน เป็นสม

การดังนี้

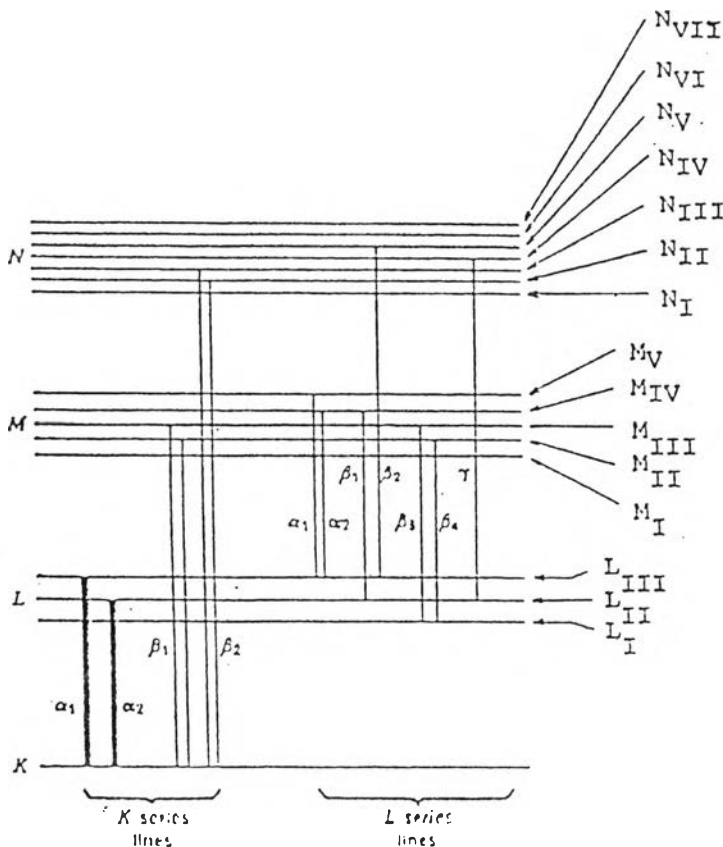
$$E_x = E_1 - E_2 \dots \dots \dots (3.1)$$

เมื่อ E_x คือ พลังงานของรังสีเอกซ์เรือง

E_1 คือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่

E_2 คือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่เกิดที่ว่างขึ้น

เนื่องจากว่าวงโคจรของอิเล็กตรอน (electron shell) ยังแบ่งออกเป็นวงโคจรย่อย (subshell) อีก ซึ่งมีจำนวนเท่ากับ $(2n-1)$ subshells (เมื่อ n คือ principal quantum number มีค่าเป็นจำนวนเต็มบวกตั้งแต่ 1, 2, 3, ... ดังนั้น วงโคจร K, L, M, ... มีจำนวนวงโคจรย่อยเท่ากับ 1, 3, 5, ... วงโคจรย่อยตามลำดับ ดังนั้นการแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากวงโคจรวงใน จึงทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้หลายพลังงาน แล้วแต่ว่าเกิดจากการแทนที่ระหว่างอิเล็กตรอนในวงโคจร หรือวงโคจรย่อยใด ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

3.2 ระบบการวิเคราะห์ธาตุโดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

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

3.2.1 นอนดิสเพอร์ชัน เป็นระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรืองที่ส่งออกมาจากตัวอย่างโดยตรง หลังจากถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอมของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยอุปกรณ์ที่สำคัญคือ

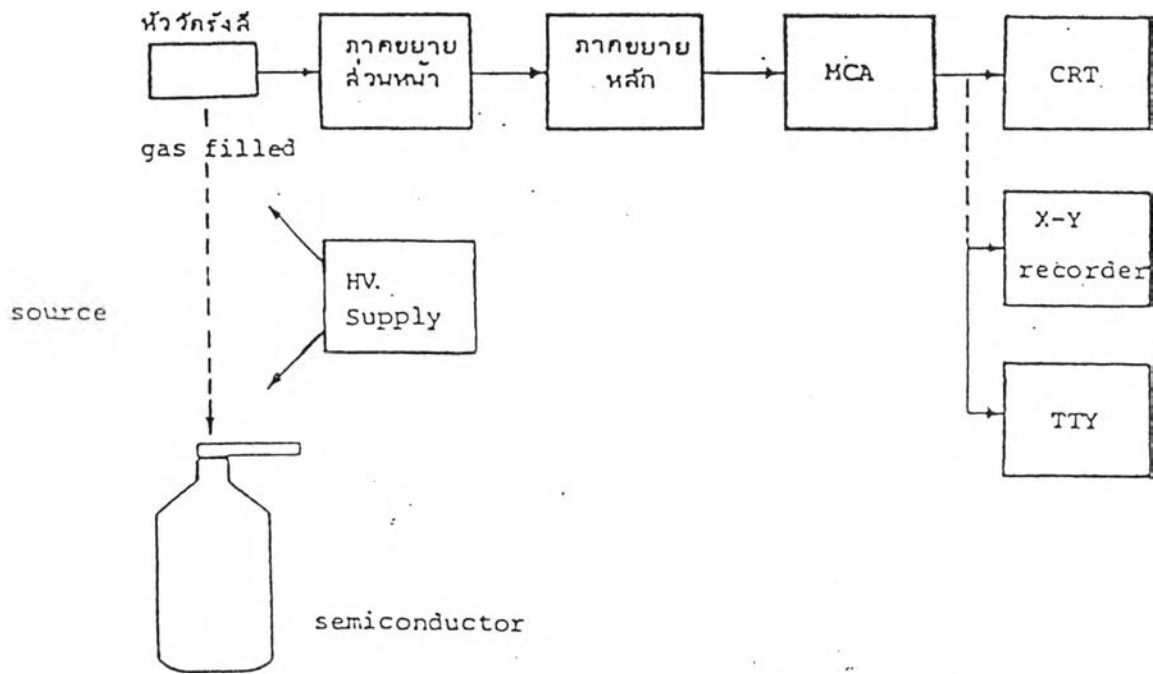
- หัววัดรังสีเอกซ์ (x-ray detector) เนื่องจากหัววัดรังสีเอกซ์นี้ใช้วัดรังสีที่ส่งออกมาจากวัตถุโดยตรง และเนื่องจากธาตุแต่ละธาตุให้พลังงานที่มีค่าแตกต่างกัน หัววัดที่ใช้จึงจำเป็นต้องสามารถแยกพลังงานได้ ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ ชนิดบรรจุก๊าซ (gas-filled detector) และหัววัดชนิดกึ่งตัวนำ (semiconductor detector) ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงาน (energy resolution) ที่ 5.9 keV เป็น 16% และ 2.7% ตามลำดับ ทั้งนี้ในการเลือกใช้ต้องพิจารณาถึงระดับพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่าง รวมทั้งประสิทธิภาพและความสามารถในการแยกพลังงานของ หัววัดให้เหมาะสมจึงจะให้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและแม่นยำ

- ภาคขยายส่วนหน้า (preamplifier) และภาคขยายหลัก (amplifier) เป็นส่วนที่ทำหน้าที่ปรับแต่งสัญญาณที่ได้จากหัววัดรังสีให้มีรูปร่างและขนาดที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

- เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (analyzer) เป็นส่วนที่เก็บข้อมูลที่ได้ปรับแต่งและขยายสัญญาณแล้ว โดยจะทำการแยกนับและเก็บรวบรวมรังสีเอกซ์เรืองจากหัววัดไว้ในส่วนความจำ (memory) โดยจะแยกเป็นแต่ละช่วงพลังงาน ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้เป็นที่ชนิดเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer; MCA.) และสามารถแสดงผลในรูปแบบสเปกตรัมของความเข้มรังสีและพลังงาน ทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณของธาตุในตัวอย่างได้สะดวกและรวดเร็ว

สำหรับลำดับขั้นของระบบวิเคราะห์ชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 3.2 และเนื่องจากการวิเคราะห์แบบนอนดิสเพอร์ชันแสดงผลให้เป็นในรูปของพลังงาน จึงมักเรียก

แบบการวิเคราะห์นี้ว่า energy dispersive x-ray fluorescence analysis หรือเรียกย่อ ๆ ว่า "EDX"



รูปที่ 3.2 ภาพแสดงระบบวิเคราะห์ธาตุด้วยพลังงานของรังสีเอกซ์ เรือง

3.2.2 ดิสเพอร์ชัน ระบบวิเคราะห์นี้ประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ
ดังนี้ คือ

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

ผลึกวิเคราะห์ เป็นผลึกเดี่ยวชนิด monochromator เช่น LiF (lithium fluoride, NaCl (sodium chloride) ทำหน้าที่แยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่างหลังจากถูกกระตุ้น และสะท้อนพลังงานที่มีค่าความยาวคลื่นไปที่มุมต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามหลักการเสริมสร้างและหักล้างกันของคลื่น (constructive and destructive interference) ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดคลื่นเสริมกัน จะมีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบตามกฎของ Bragg ดังนี้คือ

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

เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึกวิเคราะห์

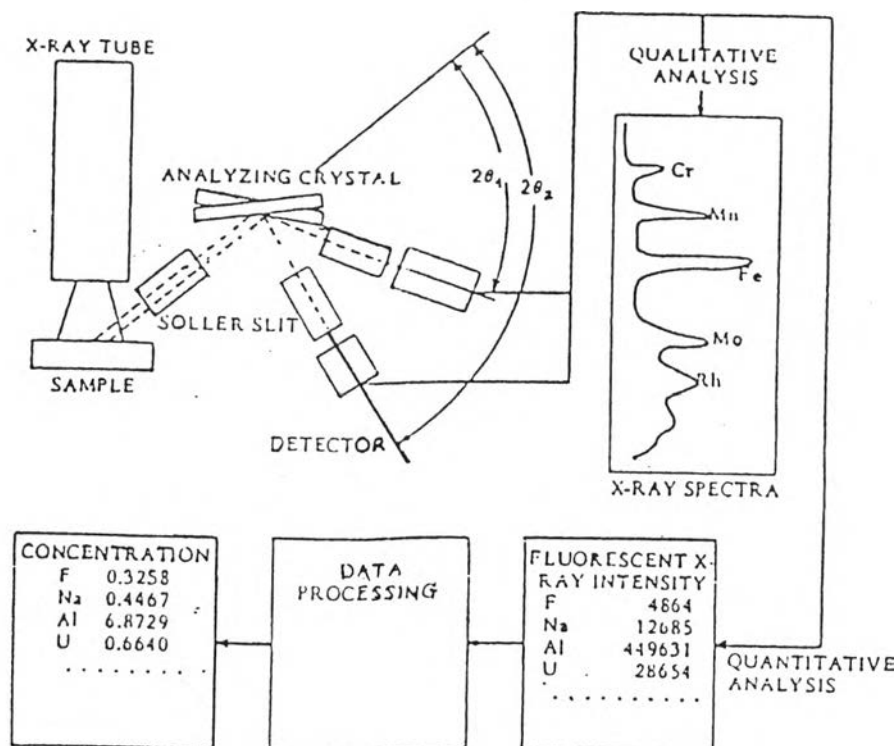
θ คือมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เรือง

n คือค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3,

หัววัดรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่เปลี่ยนที่ไปรับรังสีเอกซ์ที่แยกแยะระดับของพลังงานในรูปของความยาวคลื่นโดยผลึกวิเคราะห์แล้ว ดังนั้นหัววัดรังสีระบบดีสเพอร์ชันนี้จึงไม่จำเป็นต้องมีความสามารถในการแยกพลังงานได้เหมือนกับแบบนอนดีสเพอร์ชัน ส่วนใหญ่ หัววัดเป็นชนิด NaI(Tl) ชนิดผนังบาง และพรอพอชันนัล

สำหรับภาคขยายจะเหมือนแบบนอนดีสเพอร์ชัน และส่วนของภาคับรังสีจะเป็นนับรังสีจากหัววัด ซึ่งสามารถใช้เครื่องนับรังสีชนิดช่องเดียว (SCA) และอาจใช้ร่วมกับอุปกรณ์อื่น ๆ เพื่อจะแสดงผลได้อย่างรวดเร็วและสะดวกในการวิเคราะห์

จากกระบวนการวิเคราะห์ ชาติด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์แบบดีสเพอร์ชัน แสดงผลออกมาในรูปของความยาวคลื่น จึงนิยมเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "wavelength dispersive x-ray fluorescence analysis) เรียกย่อ ๆ ว่า "WDX" แผนผังการทำงานของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภูมิของระบบวัดรังสีเอกซ์เรียงแบบ WDX

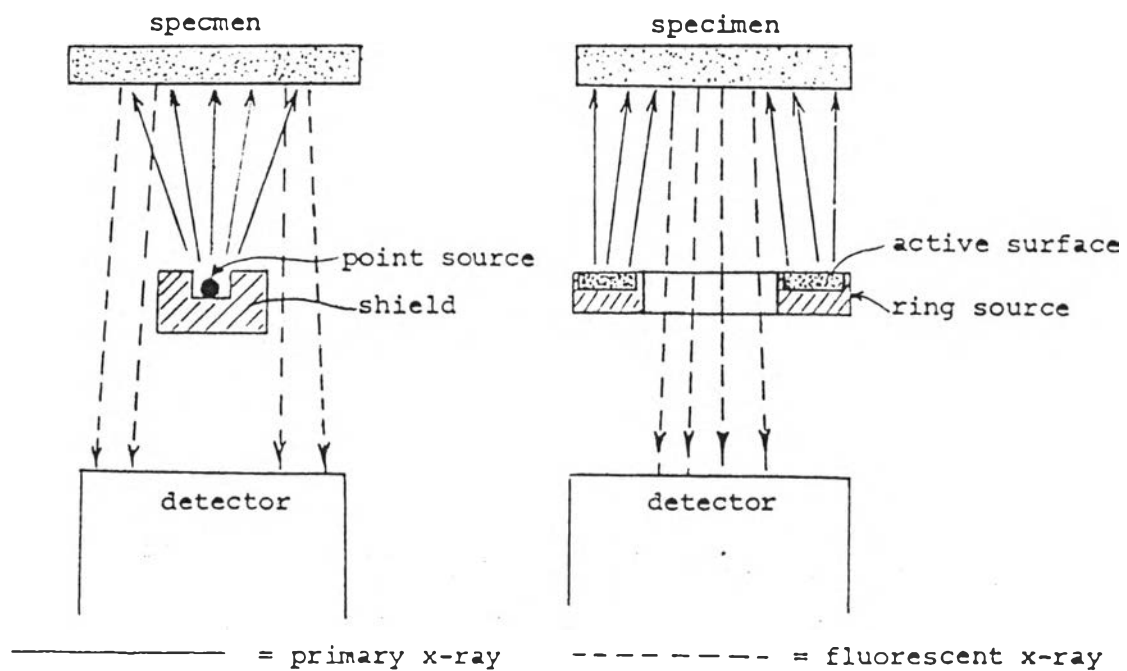
3.3 การจัดการระบบการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเรียงรังสีเอกซ์

ระบบวิเคราะห์โดยเทคนิคการเรียงรังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ ส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ส่วนของตัวอย่าง และส่วนของระบบวัด และวิเคราะห์รังสีเอกซ์ การจัดการระบบโดยยึดถือ geometry ของส่วนหลัก 3 ส่วน เหล่านี้เป็นหลัก สามารถจำแนกออกได้เป็น 2 แบบ คือ

3.3.1 coaxial geometry เป็นระบบที่จัดส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ตัวอย่าง และส่วนของหัววัดรังสีอยู่ในแนวแกนเดียวกัน (coaxial) การจัดการระบบในลักษณะนี้จัดได้ในกรณีที่ใช้ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิเป็นชนิดไอโซโทปรังสีซึ่งจะใช้ได้กับระบบวิเคราะห์แบบ non-dispersion

3.3.2 non-coaxial geometry เป็นระบบที่จัดส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ตัวอย่าง และส่วนของหัววัดรังสีให้อยู่ในแนวแกนเดียวกันไม่ได้ การวัด geometry ลักษณะนี้ได้แก่การจัดการระบบวิเคราะห์แบบ dispersion ซึ่งจำเป็นต้องใช้หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ เป็นต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ส่วนระบบวิเคราะห์แบบ non-

dispersion สามารถจัดแบบ non-coaxial ได้ทั้งกรณีที่ใช้ต้นกำเนิดรังสีชนิดไอโซโทปรังสีและหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ และหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

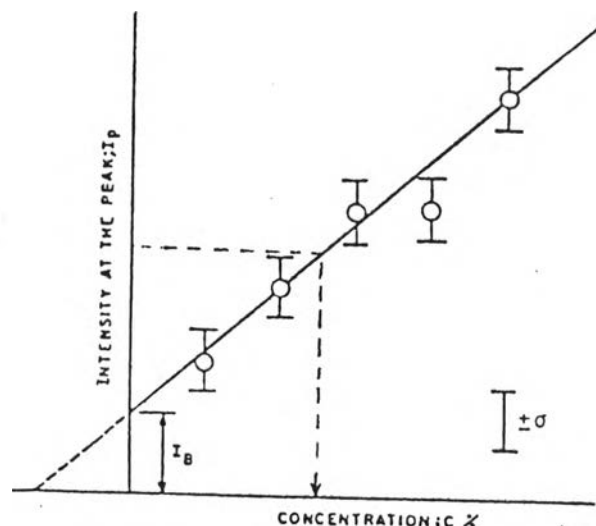


รูปที่ 3.4 การจัดระบบวิเคราะห์แบบ Coaxial geometry

3.4 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณ

เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์มีหลายแบบ เฉพาะที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ

3.4.1 วิธีการสร้างกราฟปรับเทียบ (calibration curve) เป็นเทคนิคการสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจโดยกราฟนี้จะสร้างขึ้นมาจากการนำสารมาตรฐานซึ่งทราบค่าความเข้มข้นแน่นอนต่าง ๆ กัน มาวัดปริมาณรังสีต่อหน่วยเวลาดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรานับรังสีเอกซ์ เรืองกับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของธาตุในสารมาตรฐาน

เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง ก็นำสารตัวอย่างนับรังสีเอกซ์ เรืองซึ่งเกิดจากการกระตุ้นด้วยรังสีวัดอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ตัวอย่างในรูปที่ 3.5 ได้อัตรานับรังสีของสารตัวอย่างเป็น I_p จะได้ปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่าง เป็น C % นั่นคือ

$$I_p = mC + I_b \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

$$C = (I_p - I_b) / m \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

- เมื่อ
- I_p เป็นอัตรานับที่นับได้จากสารตัวอย่าง
 - I_b เป็นอัตรานับที่นับได้เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (background)
 - C เป็นปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
(w/o, mg/ml, ug/cm², etc)
 - m เป็นความชันของเส้นกราฟซึ่งเป็น calibration factor ของ

ระบบวัดนี้ (counts per unit time per unit concentration)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธีนี้ สารตัวอย่างและสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ มีสถานะเดียวกันและองค์ประกอบในเนื้อสารต้องเหมือนกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีตัวอย่างที่เตรียมขึ้นเป็นผง จะต้องเตรียมให้มีขนาดเม็ดละเอียดและความหนาแน่นใกล้เคียงกับ ที่ในหน้าตัด และตำแหน่งที่รับรังสีจะต้องเท่ากันด้วยจึงจะ เปรียบเทียบกันได้ถูกต้อง