หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทที่ 2

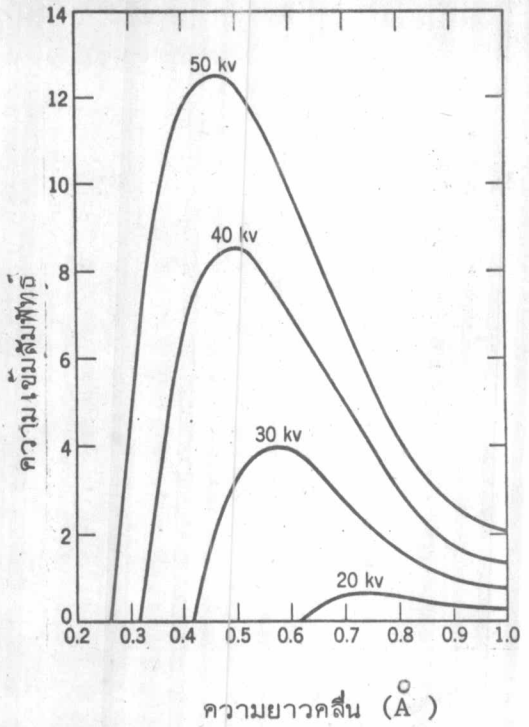
เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันและเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับรังสีเอ็กซ์

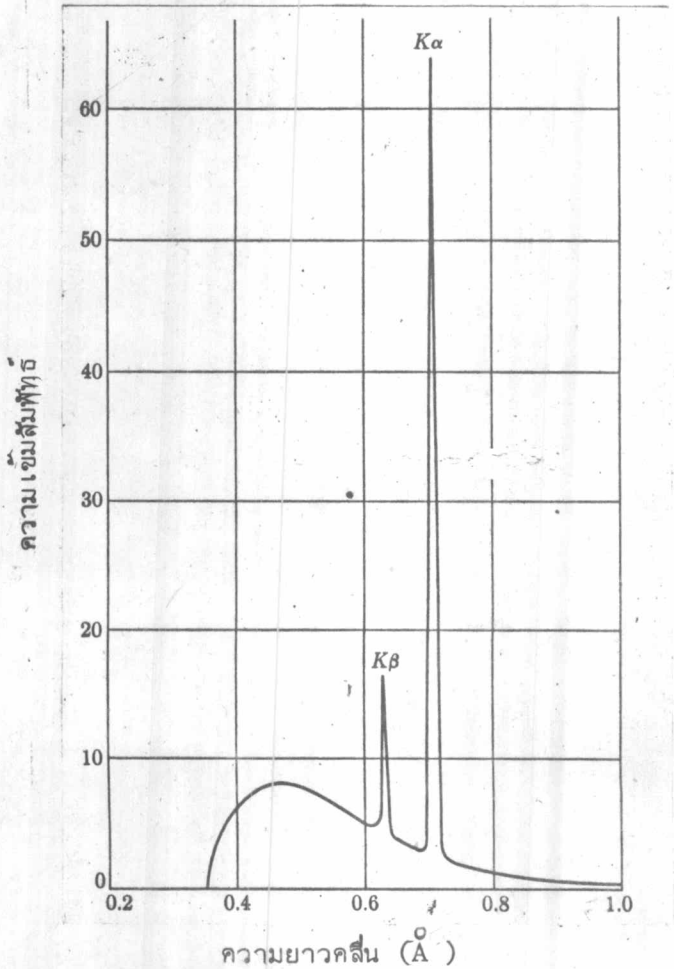
เมื่ออะตอมถูกกระตุ้น (excite) และอิเลกตรอนวงใน (inner shell) หลุดออกจากอะตอม โดยทั่วไปอิเลกตรอนที่อยู่ในวงที่สูงกว่าก็จะย้ายลงมาแทนที่ เพื่อที่จะให้อะตอมนั้นอยู่ในสภาวะที่มีพลังงานน้อยและเสถียรภาพสูง ในการย้ายอิเลกตรอนลงมาอยู่ในตำแหน่งที่ต่ำกว่านี้จะคายพลังงานออกมาในแบบของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นโฟตอน (photon) ที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นสั้น

2.1.1 การทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์และเอ็กซ์เรย์สเปกตรา (Production of x-rays and x-ray spectra) แหล่งที่ทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ส่วนใหญ่ได้มาจากหลอดรังสีเอ็กซ์ (x-ray tube) ซึ่งประกอบด้วย แคทโทด (cathode) ซึ่งเป็นตัวให้อิเลกตรอนออกไป (electron emitter) และแอโนด (anode) หรือเป้า (target) ที่มีน้ำหล่อไหลเพื่อทำให้เย็นตลอดเวลา ทั้งสองอิเลกโตรด (electrode) วางอยู่ในภาชนะที่เป็นแก้วหรือโลหะห่อหุ้มอยู่ อิเลกตรอนที่เกิดจากแคทโทดจะถูกเร่งไปยังแอโนดโดยใช้ความต่างศักย์ที่อาจมากถึง 100 กิโลโวลต์ (Kv) เมื่ออิเลกตรอนปะทะกับแอโนดก็จะทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์ ในบางสภาวะจะทำให้เกิดเป็นสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง (x-ray continuous spectrum) ดังรูปที่ 2.1

สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง เกิดขึ้นเนื่องจากอิเลกตรอนที่มีพลังงานสูงจากแคทโทดวิ่งชนโลหะที่ใช้ทำเป็นเป้า เช่น โมลิบดินัมหรือทองแดงเป็นต้น อิเลกตรอนนี้จะถูกลดความเร็ว (decelerate) เกิดการสูญเสียพลังงานซึ่งปล่อยออกมาในรูปของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีความยาวคลื่นต่าง ๆ กันทำให้เกิดสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง จากรูปที่ 2.1 จะเห็นว่า สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่องค่อย ๆ ลดลงไปจนถึงขีดจำกัดหนึ่งซึ่งเรียกว่า short wavelength limit (λ_{SWL}) ซึ่งขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ของหลอดรังสีเอ็กซ์ แต่ไม่ขึ้นอยู่กับโลหะที่ใช้เป็นเป้า ดังนั้น λ_{SWL} สำหรับสเปกตรัมที่เกิดจากโมลิบดินัมจะมีค่าเท่ากับที่เกิดจากทังสเตนหรือทองแดง ที่ใช้เป็นเป้าที่ความต่างศักย์เดียวกัน โดย λ_{SWL} จะมีค่าเท่ากับ 12,400/v ในเมื่อ v เป็นความต่างศักย์ของหลอดรังสีเอ็กซ์มีหน่วยเป็นโวลต์ และ λ_{SWL} มีหน่วยเป็นอังสตรอม ($\mathring{A}$)

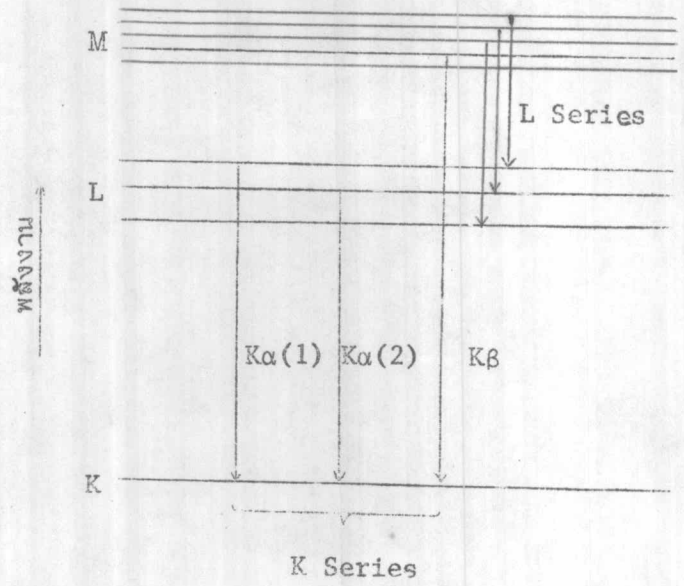


รูปที่ 2.1 สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่องของทังสเตนที่ศักดาไฟฟ้าต่าง ๆ



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุของโมลิบดินัม

ในบางสภาวะอาจทำให้เกิดสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุ (x-ray characteristic spectrum) ซึ่งอยู่ติดกับรังสีเอ็กซ์ สเปกตรัมแบบต่อเนื่องดังรูปที่ 2.2 ซึ่งเกิดจากการเร่งอิเลกตรอนให้ชนเป้าโมลิบดินัม ทำให้เกิดการคายพลังงานที่มีความเข้มค่อนข้างสูงที่ประมาณ 0,63 และ 0.71 Å ซึ่งเป็นลักษณะสเปกตรัมเฉพาะแต่ละธาตุ เกิดได้จากการเคลื่อนย้ายอิเลกตรอนวงในสุดของอะตอมทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์อนุกรม K (K series) ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นที่สุดเกิดจากการดึงอิเลกตรอนที่อยู่ในวง K ออกและอิเลกตรอนที่อยู่ในวงที่สูงกว่าจะย้ายมาแทนที่ ขบวนการนี้จะคายพลังงานออกมาในแบบของรังสีเอ็กซ์ ในรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่า รังสีเอ็กซ์อนุกรม K เกี่ยวข้องกับการย้ายอิเลกตรอนจากระดับพลังงาน (energy level) ที่สูงกว่ามายังวง K ส่วน L series อธิบายได้ในทำนองเดียวกัน



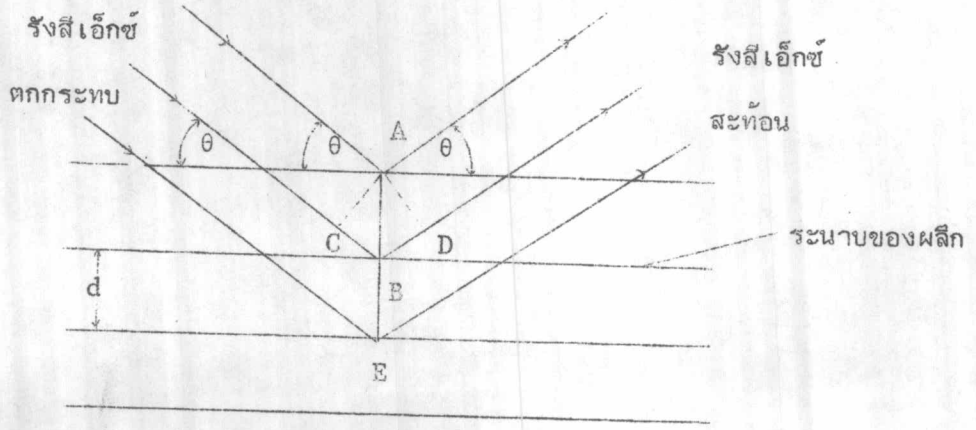
รูปที่ 2.3 การแสดงระดับพลังงานและการเกิดสเปกตรัมรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุ

2.1.2 <u>การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์</u> (Absorption of x-rays) โดยทั่วไปการทำให้ธาตุต่าง ๆ เกิดรังสีเอ็กซ์ได้โดยการให้พลังงานเพียงพอที่จะเคลื่อนย้ายอิเลกตรอนจากวงในสุดของอะตอม แหล่งของพลังงานที่ใช้คือหลอดรังสีเอ็กซ์ พลังงานที่จำเป็นที่ได้จากหลอดรังสีเอ็กซ์จะต้องมีมากกว่าพลังงานของธาตุที่ต้องการทำให้เกิดสเปกตรา เมื่อพลังงานของรังสีที่ใช้ในการกระตุ้น (exciting radiation) เท่ากับพลังงานที่จำเป็นในการเคลื่อนย้ายอิเลกตรอนออกจากอะตอมของธาตุ รังสีที่ใช้ในการกระตุ้นนี้จะถูกดูดกลืน (absorb) ทำให้เกิดการดูดกลืนอย่างมากเรียก

แอบซอร์พชันเอดจ์ (absorption - edge) มีหน่วยซึ่งสามารถเขียนได้ในหน่วยของพลังงานหรือความยาวคลื่น ดังนั้น λ_{SWL} จะต้องมีความยาวอย่างน้อยเท่ากับหรือสั้นกว่าความยาวคลื่นของแอบซอร์พชันเอดจ์ ตัวอย่างการคำนวณหาค่า λ_{SWL} สำหรับหลอดรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีค่าความต่างศักย์ 50 Kv, $\lambda_{SWL} = 12,400/50,000 = 0.248$ Å ถ้าใช้รังสีเอ็กซ์ซึ่งเกิดจากหลอดรังสีเอ็กซ์นี้ไปอาบธาตุยูโรเพียม (Europium, Z = 63) ซึ่งมีแอบซอร์พชันเอดจ์เป็น 0.255 Å ก็จะทำให้เกิดสเปกตราของรังสีเอ็กซ์อนุกรมK ได้ แต่พลังงานนี้ไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดรังสีเอ็กซ์อนุกรม K ของแกโดลิเนียม (Gadolinium, Z = 64) ซึ่งมีค่าของแอบซอร์พชันเอดจ์เท่ากับ 0.247 Å

2.2 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของผลึกผง (X-ray powder diffraction)

2.2.1 สภาวะที่ทำให้เกิดดิฟแฟรกชัน เมื่อมีลำแสงของรังสีเอ็กซ์มาปะทะกับผิวของผลึกที่มุมใดมุมหนึ่งก็จะถูกทำให้กระจัดกระจาย (scatter) ที่ผิวซึ่งเป็นชั้น (layer) ของอะตอม รังสีเอ็กซ์ส่วนที่ไม่ถูกทำให้กระจัดกระจายก็จะซึมทะลุผ่านไปยังชั้นที่สองของอะตอมและในชั้นนี้ส่วนหนึ่งของรังสีเอ็กซ์ก็จะกระจัดกระจายบนชั้นอะตอมนี้อีกส่วนหนึ่งก็จะถูกเลี้ยวเบน (diffract) ไปยังชั้นที่สาม ผลที่ได้ก็คือลำแสงของรังสีเอ็กซ์ก็จะถูกเลี้ยวเบนไปในแบบเดียวกับการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจากเกรติง (grating) แบรกก์ (Bragg) ได้หาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์เมื่อลำแสงของรังสีเอ็กซ์ปะทะผิวของผลึกเป็นมุม θ การเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นผลจากการกระทำระหว่างรังสีเอ็กซ์กับระนาบของอะตอมที่ A, B และ E ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึก

สำหรับรังสีเอ็กซ์ที่ถูกเลี้ยวเบนด้วยระนาบที่สองของผลึก ระยะทาง CBD เป็นระยะทางส่วนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับรังสีเอ็กซ์ที่ถูกหักเหจากพื้นผิวของผลึก มุม CAB และมุม BDA ทั้งสองเท่ากับมุม θ ดังนั้น

$$CB = BD = AB\sin\theta$$

หรือ $$CBD = CB + BD = 2AB\sin\theta$$

AB เป็นระยะระหว่างระนาบ (interplanar spacing, d) การที่สังเกตเห็นรังสีเอ็กซ์ในทิศทางที่เป็นรังสีที่ถูกเลี้ยวเบน CBD จะต้องมีความยาวเป็นพหุคูณของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจะทำให้รังสีทั้งสองอยู่เป็นแบบเสริมสร้าง (constructive interference) และทำให้มีรังสีสะท้อนออกมาได้ ดังนั้นจึงเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2\text{-}1)$$

สมการนี้เรียกว่าสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) สิ่งที่น่าสังเกตก็คือรังสีเอ็กซ์จะเลี้ยวเบนออกมาจากผลึกก็ต่อเมื่อมุมของการตกกระทบ (angle of incident) เป็นไปตามสมการ (2-1) เท่านั้น ส่วนมุมอื่น ๆ นั้นก็จะเป็นแบบการทำลาย (destructive interference) ทำให้ไม่มีรังสีสะท้อนเกิดขึ้นได้เลย การเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้ทำให้เกิดดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น (diffraction pattern) สำหรับธาตุหรือสารประกอบนั้น ๆ ได้

2.2.2 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยใช้หลักการของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันมีหลายวิธีด้วยกัน วิธีหลักที่ใช้กันมากคือ การวิเคราะห์โดยใช้กล้องและดิฟแฟรกทอมิเตอร์ (diffractometer) กล้องที่นำมาใช้วิเคราะห์มีด้วยกันหลายแบบ ซึ่งในที่นี้จะกล่าวเฉพาะกล้องกิเนียร์-เฮกก์ (*Guinier* -Hägg camera) และไกเกอร์เคาน์เตอร์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์ (*Geiger* counter diffractometer)

2.2.2.1 กล้องกิเนียร์-เฮกก์ (The Guinier-Hägg focusing camera) ในการทดลองนี้ได้นำกล้องกิเนียร์-เฮกก์มาใช้ ซึ่งกล้องชนิดนี้อาศัยหลักการของกิเนียร์ เป็นที่ทราบกันดีว่าวิธีการของกิเนียร์-เฮกก์นั้น ลำแสงของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้จะเป็นลำแสงความยาวคลื่นเดียว (monochromatic x-ray) และภาพถ่ายที่ได้จากกล้องกิเนียร์-เฮกก์ จะให้ประโยชน์ได้มากในการวิเคราะห์ เพราะมีกำลังในการแยกแยะ (resolution power) สูง, มีแบคกราวด์ (background) ต่ำ, ใช้เวลาในการถ่ายภาพน้อยและใช้ปริมาณสารใช้วิเคราะห์น้อย

หลักการของกิเนียร์แสดงได้โดยภาพประกอบดังรูปที่ 2.5 กล้องชนิดนี้ใช้โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) ตามแบบของโจฮันส์สัน (Johansson type) โดยใช้ผลึกของควอทซ์ (quartz) ซึ่งผิวเป็นรูปทรงกระบอกและทำให้โค้ง รัศมีของความโค้งควบคุมโดยความโค้งของควอทซ์และระยะทางระหว่างโมโนโครเมเตอร์กับเส้นโฟกัสของรังสี และรัศมีของความโค้งจะแปรโดยตรงกับความยาวคลื่น จึงทำให้ระยะทางดังกล่าวคงที่ กล้องกิเนียร์ที่ใช้ควอทซ์เป็นผลึกนี้ใช้ได้ดีกับรังสีของ CuKα, FeKα และ CrKα แต่ใช้ได้ไม่ดีกับ MoKα เพราะในสามชนิดแรกใช้รัศมีประมาณ 600 และ 300 mm. แต่ MoKα ต้องใช้รัศมีถึง 600 และ 1200 mm. ซึ่งใช้ไม่ได้ สำหรับกล้องชนิดนี้ต้องใช้ระบบสูญญากาศโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับรังสี Cr เพื่อลดการดูดกลืนโดยอากาศ

จากรูป 2.5 ลำแสงรังสีเอ็กซ์จากหลอดรังสีเอ็กซ์ตกกระทบโมโนโครเมเตอร์ C ทำมุม θ กับผลึกและถูกเลี้ยวเบนด้วยมุม 2θ ดังรูป 2.6 ซึ่งเป็นค่ามุมที่วัดได้ แน่นอนและแม่นยำจากค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ รังสีเอ็กซ์ที่ถูกเลี้ยวเบนจากโมโนโครเมเตอร์จะถูกโฟกัสไปตกที่จุด F โดยโค้ง SFA เป็นส่วนที่บรรจุฟิล์มและจุด F เป็นจุดซึ่งไม่เกิดการเลี้ยวเบน ซึ่งเรียกว่าเส้นปฐมภูมิ (primary beam, So) จากนั้นลำแสงที่ถูกโฟกัสเมื่อผ่านสารใช้วิเคราะห์จะถูกกวาดไปเป็นมุมต่าง ๆ กันทำให้เกิดดิฟแฟรกเตดไลน์ (diffracted line, S) ที่จุดใด ๆ บนฟิล์มก็ได้ การกวาดของรังสีที่ถูกเลี้ยวเบนผ่านตัวอย่างนั้นอาจจะกวาดไปทาง FS ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนในทางลบ หรือกวาดไปในทาง FA ซึ่งเป็นทางบวก แต่ในทางปฏิบัติแล้วจะเลือกให้กวาดไปเป็นมุมคงที่มุมหนึ่ง ซึ่งขึ้นอยู่กับการออกแบบเครื่อง สำหรับกล้องกิเนียร์-เฮกก์ จะออกแบบให้รังสีที่ถูกเลี้ยวเบนกวาดไปเป็นมุมคงที่มุมหนึ่งในทางบวก

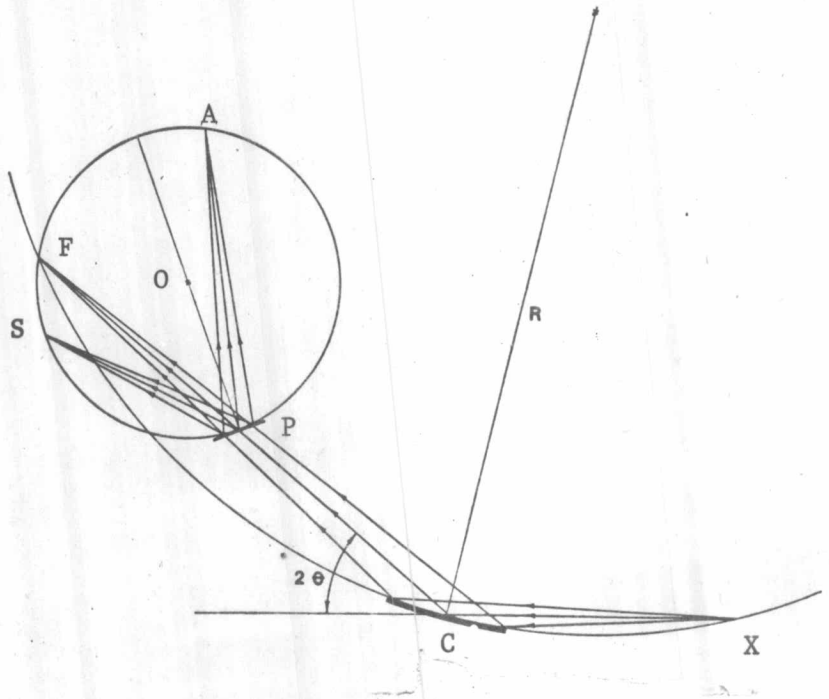
การถ่ายภาพโดยใช้กล้องกิเนียร์-เฮกก์ นั้น ก่อนที่จะถ่ายภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ผ่านผลึก จะต้องถ่ายภาพรังสีปฐมภูมิเพื่อใช้เป็นเส้นอ้างอิงในการวัดตำแหน่งของดิฟแฟรกเตดไลน์อื่น ๆ ลักษณะของฟิล์มที่ถ่ายภาพด้วยกล้องชนิดนี้แสดงดังรูปที่ 2.7 ตำแหน่งของดิฟแฟรกเตดไลน์บนฟิล์มมีความสำคัญกับมุมของแบรกก์ดังสมการ

$$\theta = k(S - So)$$

เมื่อ So = เป็นตำแหน่งเส้นปฐมภูมิ

S = เป็นตำแหน่งดิฟแฟรกเตดไลน์

θ = เป็นมุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



X จุดโฟกัสของหลอดรังสีเอ็กซ์

C แกนหมุนของผลึกโมโนโครเมเตอร์

R รัศมีของวงกลมโฟกัสของโมโนโครเมเตอร์

O จุดศูนย์กลางของที่บรรจุฟิล์ม

P จุดศูนย์กลางของตัวอย่างผลึกผง

F จุดโฟกัส

A เส้นที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในทางบวก

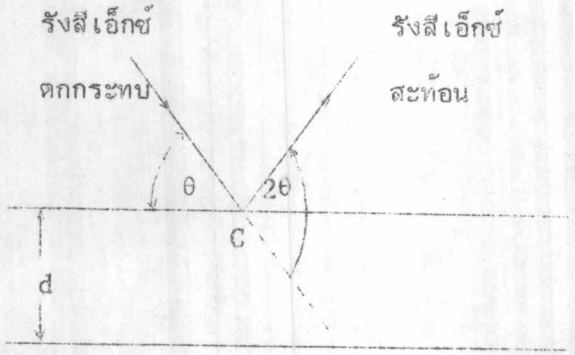
S เส้นที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในทางลบ

2θ เป็นมุมที่เลี้ยวเบนเนื่องจากโมโนโครเมเตอร์

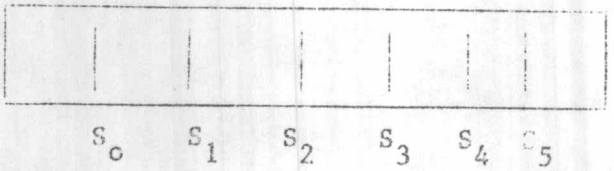
รูปที่ 2.5 รูปแบบที่แสดงหลักการของกินิเยร์

k เป็นค่าคงที่ของกล้องซึ่งจะแปรผกผันกับรัศมีของกล้อง สำหรับกล้องกีเนียร์-เฮกก์ มีค่า k = 0.28600

เมื่อทราบค่า θ แล้วนำไปคำนวณหาระยะระหว่างระนาบ, d ได้ตามกฎของแบรกก์, $\lambda = 2d\sin\theta$ จึงสามารถคำนวณค่า d ได้ในหน่วยอังสตรอม



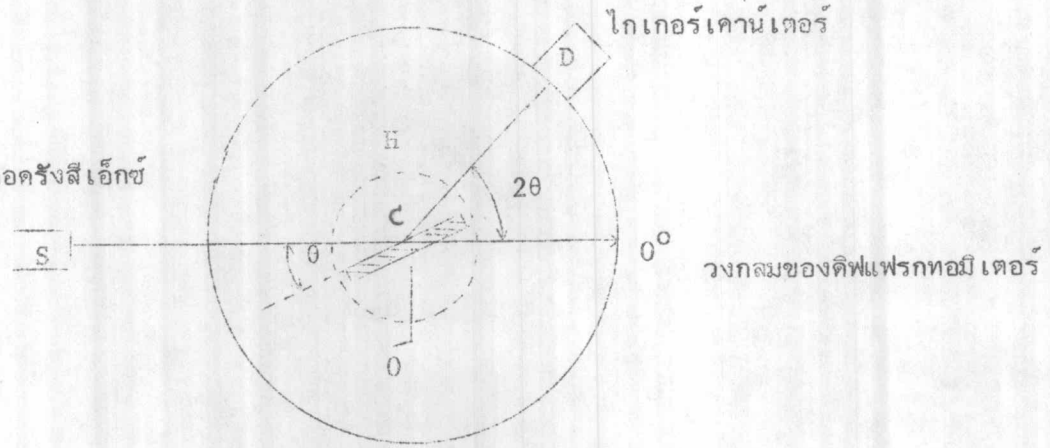
รูปที่ 2.6 การเลี้ยวเบนค่ามุม 2θ ของลำแสงรังสีเอ็กซ์เนื่องจากโมโนโครเมเตอร์



รูปที่ 2.7 รูปแบบของฟิล์มที่ได้จากกล้องกีเนียร์-เฮกก์

2.2.2.2 ไกเกอร์เคาน์เตอร์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์ ฟิล์มที่กล้องกีเนียร์-เฮกก์ จะประกอบด้วยดิฟแฟรกเตดไลน์หลายเส้นซึ่งจะต้องวัดความเข้มโดยการวัดความดำของฟิล์มด้วยไมโครเดนซิโตมิเตอร์ (microdensitometer) ซึ่งจะเปลี่ยนความดำมากหรือน้อยของดิฟแฟรกเตดไลน์เป็นความเข้มของรังสีเอ็กซ์ แต่สำหรับดิฟแฟรกทอมิเตอร์ ความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์จะถูกวัดโดยตรงด้วยอิเลกโตรนิกเคาน์เตอร์ (electronic counter) เคาน์เตอร์ที่ใช้ในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิด แต่ทุกชนิดมีหลักการอยู่ว่าจะเปลี่ยนรังสีเอ็กซ์ที่เข้ามาตกกระทบบนเคาน์เตอร์ให้เป็นพัลซ์ (pulse) ต่อหน่วยต่อเวลา และจำนวนของพัลซ์จะแปรโดยตรงกับความเข้มของลำแสงรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้ามาในเคาน์เตอร์นั้น ๆ

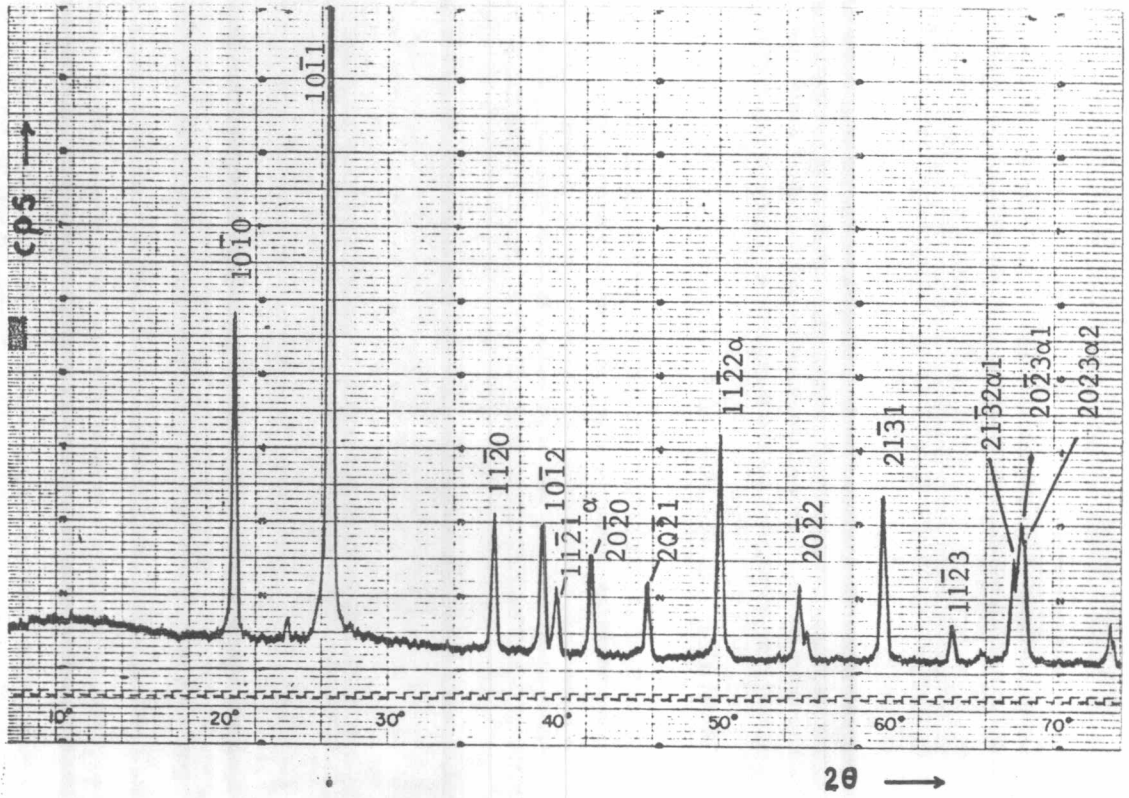
โดยพื้นฐานแล้วการออกแบบดิฟแฟรกทอมิเตอร์จะคล้ายคลึงกับกล้องของแบบเตอบาย-เชอเรอร์ เพียงแต่ในดิฟแฟรกทอมิเตอร์มีเคาน์เตอร์ที่เคลื่อนที่แทนที่จะเป็นแผ่นฟิล์มที่อยู่นิ่ง การออกแบบเครื่องมือทั้งสองชนิดนี้ก็คือ การจัดให้เคาน์เตอร์และฟิล์มอยู่บนเส้นรอบวงซึ่งมีสารใช้วิเคราะห์เป็นจุดศูนย์กลาง หลักการของไกเกอร์เคาน์เตอร์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แผนผังของไกเกอร์เคาน์เตอร์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์

จากรูป 2.8 ตัวอย่างผลึกผงจะถูกอัดให้เป็นแผ่นและวางไว้ที่ตำแหน่ง C ซึ่งถูกยึดไว้บนฐาน H ซึ่งสามารถหมุนได้รอบแกน O ซึ่งตั้งฉากกับกระดาษ รังสีเอ็กซ์จากหลอดรังสี S จะถูกทำให้แผ่ออก (diverge) จากแหล่งกำเนิดและถูกเลี้ยวเบนโดยผลึกผง จากนั้นรังสีเอ็กซ์ก็จะถูกทำให้ลำแสงเบนเข้าหากัน (converge) และถูกโฟกัสไปยังไกเกอร์เคาน์เตอร์ D และรังสีเอ็กซ์เมื่อเข้ามาในไกเกอร์เคาน์เตอร์ก็จะถูกนับมีหน่วยเป็นเคาน์ต่อนาที (counts per second, cps) ซึ่งต่ออยู่กับเครื่องบันทึก (recorder) ซึ่งจะบันทึกดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นบนแผ่นกระดาษ

ไกเกอร์เคาน์เตอร์จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเชิงมุม คงที่ โดยเคลื่อนที่เร็วเป็น 2 เท่าของตัวอย่างผลึกผงโดยไกเกอร์เคาน์เตอร์เคลื่อนที่เป็นมุม 2θ ต่อนาที ส่วนตัวอย่างผลึกผงจะเคลื่อนที่เป็นมุม θ ต่อนาที ไกเกอร์เคาน์เตอร์จะเริ่มเคลื่อนจากจุดซึ่งค่า 2θ ใกล้ศูนย์ และความเร็วของไกเกอร์จะเคลื่อนด้วยอัตราเร็วต่างๆ กันได้ อัตราการเคลื่อนที่มีดังนี้ 2^{o}, $\frac{1}{2}^{o}$, $\frac{1}{4}^{o}$ และ $\frac{1}{8}^{o}$ 2θ ต่อนาที ตัวอย่างดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นแสดงได้ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของควอทซ์ในช่วงมุม $2\theta = 0 - 70^{\circ}$
โดยซแกนด้วยความเร็ว 2° 2θ ต่อนาที ใช้ $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54184$ Å

2.2.2.3 รูปทรงเรขาคณิตของดิฟแฟรกทอมิเตอร์ (Diffractometer geometry) ในการวิเคราะห์ธาตุหรือสารประกอบใด ๆ ให้ได้ผลดี สิ่งที่จำเป็นสำหรับเครื่องมือชนิดนั้น ๆ คือ กำลังในการแยกแยะ ในเครื่องดิฟแฟรกทอมิเตอร์ทำได้โดยอาศัยรูปทรงทางเรขาคณิตที่มีการโฟกัส การพัฒนาทางด้านนี้เริ่มแรกโดยซีมันน์ (Seemann) (3) และโบอ์ลิน (Bohlin) (4) ซึ่งถูกนำไปใช้ครั้งแรกในกล้องผลึกผงต่อมาจึงดัดแปลงมาใช้กับเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์ หลักการของซีมันน์และโบอ์ลินแสดงดังภาพประกอบที่ 2,10

ในรูปที่ 2,10 เมื่อมีรังสีเอ็กซ์จากแหล่ง S มาตกกระทบบนผลึกซึ่งมีลักษณะโค้งก็จะเกิดการสะท้อนจากระนาบของผลึก โดยที่ระยะระหว่างระนาบของผลึก, d ต่าง ๆ กันคือ d_1, d_2 และ d_3 ซึ่งจะโฟกัสที่จุด F_1, F_2 และ F_3 บนฟิล์ม รัศมีของวงโฟกัส (focusing

000120

circle) จะคงที่แต่ระยะ OF_1, OF_2 และ OF_3 จะแตกต่างกันไป เมื่อนำหลักการนี้มาใช้ดิฟ-แฟรกทอมิเตอร์ซึ่งมีแกนหมุนอยู่ที่จุด C ซึ่งเป็นสารใช้วิเคราะห์จะโฟกัสไปที่จุดต่าง ๆ บนวงกลมโฟกัส โดยพยายามให้ระยะ OF คงที่ ในการที่จะทำให้ระยะ OF คงที่ได้ก็ต่อเมื่อลักษณะของสารที่ใช้วิเคราะห์จะต้องแบนระนาบแทนที่จะเป็นรูปโค้งและสัมผัสกับวงกลมโฟกัสที่จุด O อยู่ตลอดเวลา ในขณะที่จุด F หมุนรอบจุด O จนมีมุม 2θ โตขึ้นรัศมีวงกลมโฟกัส (R) จะลดลงซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.11 รัศมี R_1, R_2 และ R_3 จะสัมพันธ์กับมุม $2\theta_1$, $2\theta_2$ และ $2\theta_3$ เมื่อมุม $2\theta = 0$ ค่า $R = \infty$ ในขณะที่มุม $2\theta = 180^{\circ}$ R จะถึงจุดที่มีค่าน้อยที่สุด $= OS/2 = OF/2$ ในดิฟแฟรกทอมิเตอร์ไม่ว่าเคาน์เตอร์จะอยู่ที่ตำแหน่งใดก็ตาม รีซีพวิง ซลิต F (receiving slit) และจุดโฟกัสจากหลอดรังสีเอ็กซ์ S จะต้องอยู่บนวงกลมดิฟแฟรกทอมิเตอร์เสมอ

จากรูป 2.8 ลำแสงรังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิด S จะถูกส่งออกไปทุกทิศทุกทางทั้งบนและล่างระนาบของรูป แต่การโฟกัสในดิฟแฟรก ทอมิเตอร์ต้องการลำแสงรังสีเอ็กซ์ที่ขนานกับระนาบของรูปเท่านั้น ในการทดลอง, สภาวะดังกล่าวสามารถทำได้โดยให้รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดและรังสีเอ็กซ์ซึ่งถูกเลี้ยวเบนผ่านไปยังซอเลอร์ ซลิต (Soller slit) ซึ่งประกอบด้วยแผ่นโลหะบาง ๆ หลาย ๆ แผ่นวางขนานและอยู่ใกล้ ๆ กันโดยที่ ซอเลอร์ ซลิตจะวางให้ขนานกับระนาบของวงกลมดิฟแฟรกทอมิเตอร์ การจัดตำแหน่งของซลิตในดิฟแฟรกทอมิเตอร์แสดงดังรูป 2.12

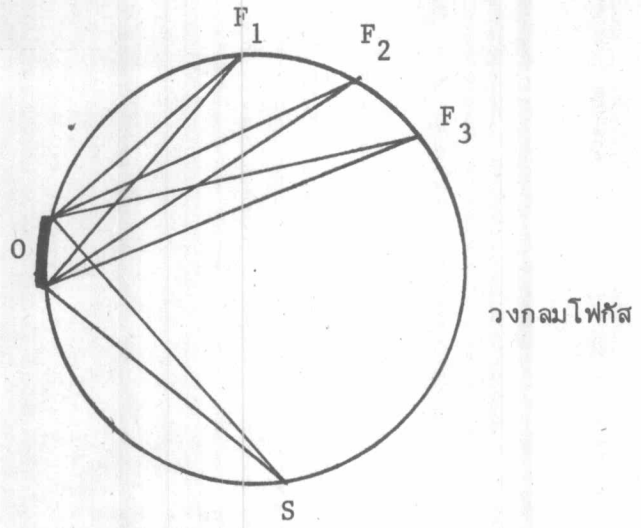
ในรูป 2.12 รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดจะผ่านมายังไดเวอเจนซ์ ซลิต(divergence slit) a จากนั้นผ่านไปยังซอเลอร์ซลิต, ไดเวอร์เจนซ์ซลิต b และสารใช้วิเคราะห์ O จากนั้นลำแสงจะถูกเลี้ยวเบนโดยตัวอย่างและผ่านไปยังซอเลอร์ซลิตอันที่สอง, รีซีพวิง ซลิต F และสุดท้ายจะตกกระทบที่ไกเกอร์เคาน์เตอร์ จากที่กล่าวมาแล้วพอจะสรุปได้ว่า

1. จุดโฟกัสของหลอดรังสีเอ็กซ์, ผิวหน้าของสารใช้วิเคราะห์และแกนของรีซีพวิงซลิตจะขนานซึ่งกันและกัน

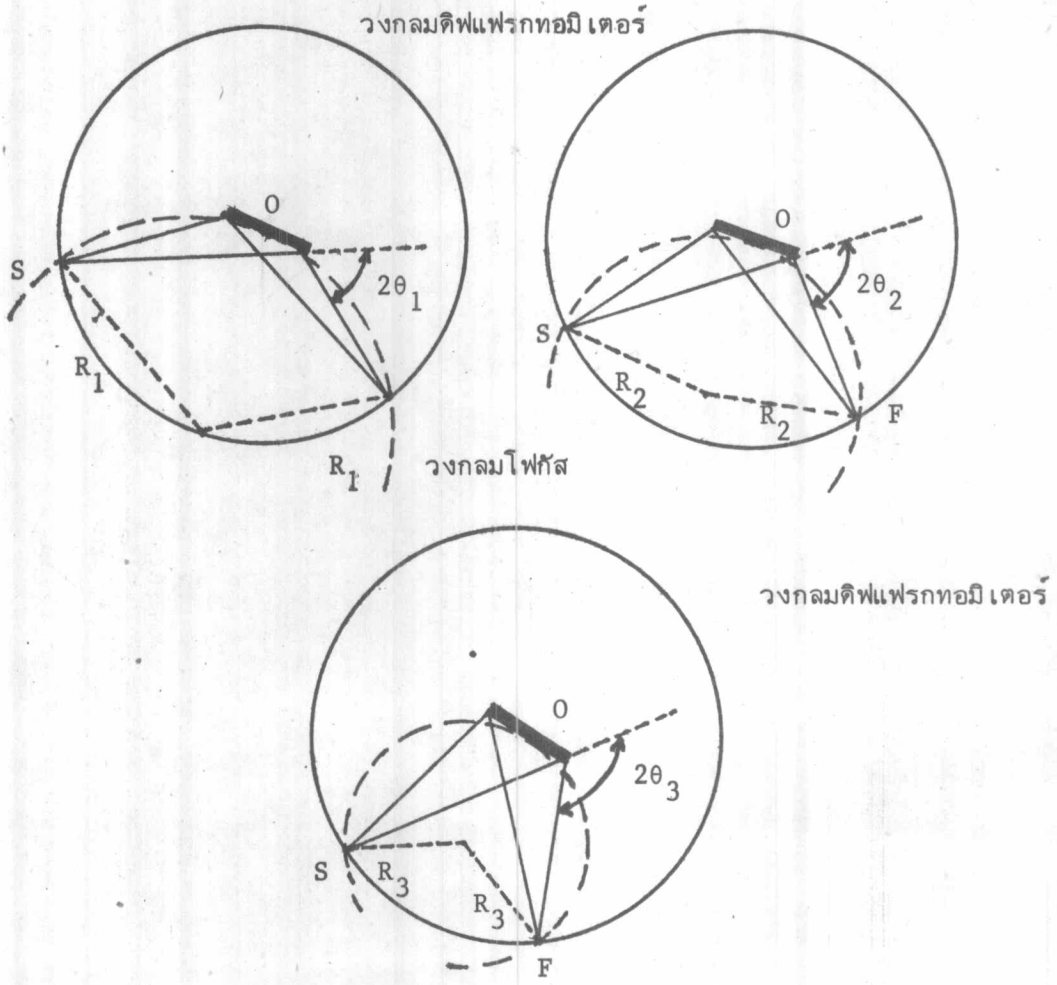
2. ผิวหน้าของสารใช้วิเคราะห์จะมีจุดศูนย์กลางร่วมกับวงกลมดิฟแฟรกทอมิเตอร์

3. ทั้งจุดโฟกัสของหลอดรังสีเอ็กซ์และรีซีพวิง ซลิตจะอยู่บนวงกลมดิฟแฟรกทอมิเตอร์

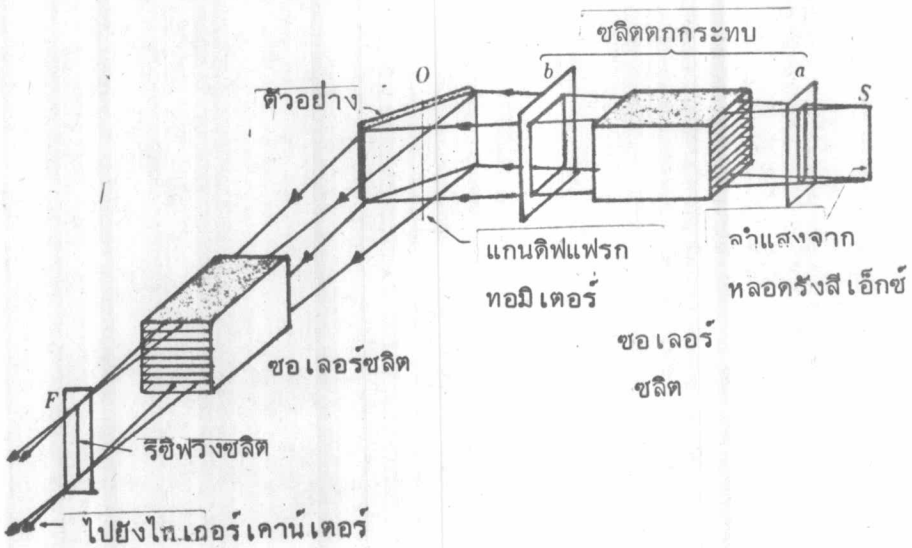
การวางตัวของส่วนประกอบแต่ละชนิดแสดงไว้ดังรูปที่ 2.13



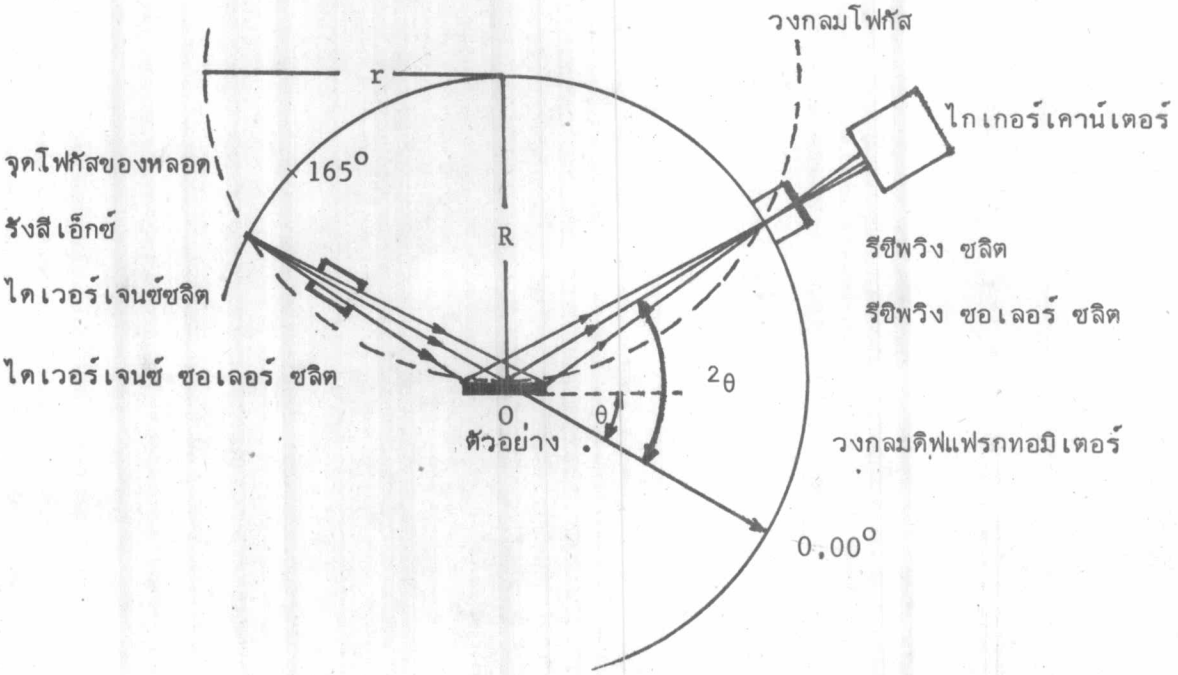
รูปที่ 2.10 หลักการโฟกัสตามแบบของซี มันน์ - โบย์ลิน



รูปที่ 2.11 การโฟกัสของซี มันน์ - โบย์ลิน เมื่อนำมาใช้ในเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์



รูปที่ 2.12 การจัดตำแหน่งของชลิตในดิฟแฟรกทอมิเตอร์

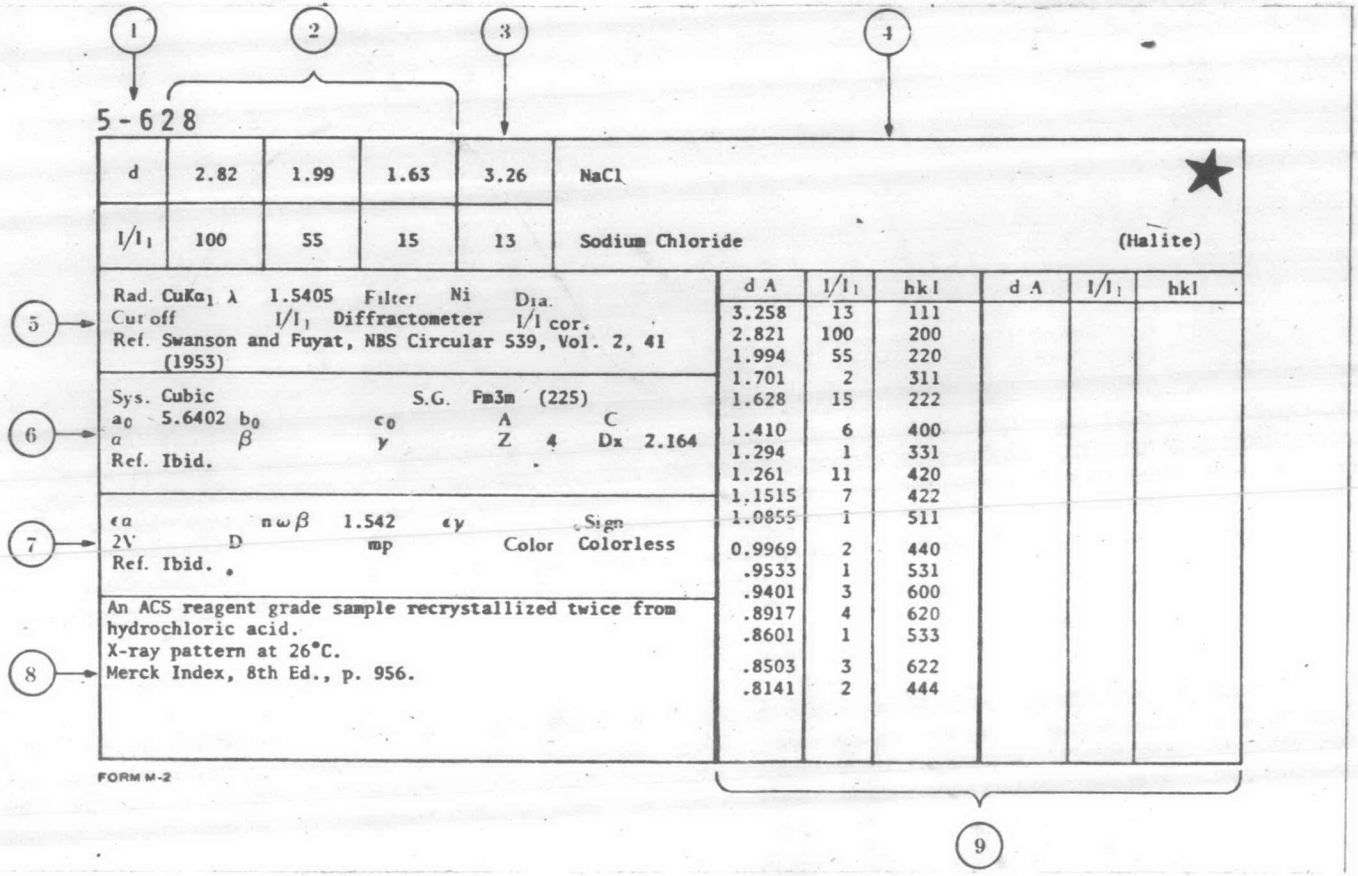


รูปที่ 2.13 การจัดการวางตัวของส่วนประกอบในไกเกอร์ดิฟแฟรกทอมิเตอร์
โดย R เป็นรัศมีของวงกลมดิฟแฟรกทอมิเตอร์หรือโกนิออมิเตอร์
r เป็นรัศมีของวงกลมโฟกัส, θ เป็นแกนของดิฟแฟรกทอมิเตอร์

2.2.3 การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (Chemical analysis by x-ray diffraction)

2.2.3.1 การวิเคราะห์ทางคุณภาพ ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของตัวอย่างผลึกผงซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะเจาะจงของสารนั้น ๆ สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาส่วนผสมในสารผสมได้ โดยที่มีการรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของสารแต่ละชนิดไว้มาก ๆ การวิเคราะห์ทางคุณภาพทำได้โดยเปรียบเทียบดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของสารที่ไม่ทราบ (unknown) กับดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของสารที่ทราบแล้วทำให้ทราบส่วนประกอบของสารนั้น ๆ ได้ วิธีที่จะทำให้การวิเคราะห์เป็นไปอย่างรวดเร็วก็คือการจัดระบบหรือรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นไว้อย่างเป็นระเบียบ ซึ่งจัดทำครั้งแรกโดย ฮานาวาลต์ (Hanawalt) ในปี ค.ศ. 1936 ซึ่งดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นได้ถูกอธิบายไว้ด้วยกลุ่มของดิฟแฟรกเตดไลน์ด้วยค่ามุม 2θ และค่าความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensity, I) แต่ค่าเชิงมุม 2θ ขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ ซึ่งถ้านำกฎของแบรกก์มาใช้ก็สามารถเปลี่ยนค่ามุม 2θ เป็นค่า d ได้ ดังนั้นฮานาวาลต์จึงอธิบายดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นด้วยค่า I และ d ของดิฟ - แฟรกเตดไลน์แต่ละเส้น

2.2.3.2 พาวเดอร์ ดิฟแฟรกชัน ไฟล์ (Powder diffraction file) การรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของสารที่ทราบแล้วนั้นทำขึ้นครั้งแรกโดย ฮานาวาลต์ รินน์ และ ฟรีเวล (Ha - nawalt, Rinn and Frevel) (5) โดยบริษัท โดว์ เคมมิเคิล (Dow Chemical Company) ซึ่งจัดและแบ่งชนิดของดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นกว่า 1,000 ชนิด การรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นได้เริ่มต้นอย่างจริงจังเมื่อมีสมาคมทางวิทยาศาสตร์ เช่น สมาคมอเมริกันโซไซเอที ฟอร์ เทสติง แอนด์ มะเทียเรียลส์ (American Society for Testing and Materials) หรือมีชื่อย่อว่า ASTM เข้ามาร่วมดำเนินงานด้วย จากปี ค.ศ. 1941 ถึง 1969 ASTM ได้จำหน่ายดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นโดยจำหน่ายในรูปของบัตร (card) มีขนาด 3 x 5 นิ้ว โดยใช้บัตร 1 ใบต่อดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของสาร 1 ตัว จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1969 กิจกรรมอันนี้ได้เจริญรุดหน้าไปอย่างมากโดยตั้งเป็นคณะกรรมการในการรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นเรียกว่า JCPDS (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ซึ่งมีสมาคมทางวิทยาศาสตร์ 10 แห่ง ทั้งอเมริกา, แคนาดา, อังกฤษ และฝรั่งเศส รวมอยู่ด้วย ในปี ค.ศ. 1976 JCPDS ได้ตีพิมพ์ PDF (Powder Diffraction File) ขึ้นเป็นเล่มซึ่งรวบรวมดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นไม่น้อยกว่า 26,000 แพทเทิร์น



รูปที่ 2.14 บัตร JCPDS ของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หมายเลข (1) แสดงถึงลำดับที่ของไฟล์, (2) เป็นสามเส้นแรกที่มีความเข้มสูงสุด (3) เส้นที่มีค่ามุมน้อยที่สุด (4) สูตรและชื่อทางเคมี (5) รายละเอียดที่ใช้ในการวิเคราะห์ (6) รายละเอียดทางผลึก (7) รายละเอียดทางกายภาพของตัวอย่าง (8) รายละเอียดของตัวอย่าง (9) ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์น ความเข้มแสดงเป็นความเข้มสัมพัทธ์ของ I_1 ซึ่งเป็นความเข้มสูงสุดในแพทเทิร์น (ในที่นี้ได้แก่ค่า d = 2.821 Å) สัญญลักษณ์ทางขวามือแสดงถึงคุณภาพของการวิเคราะห์ : ★ (วิเคราะห์ได้สมบูรณ์)

ไว้ 26 ชุด (set) ซึ่งแต่ละปีจะมีดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นเพิ่มขึ้นถึง 2,000 แพทเทิร์น แพทเทิร์นเหล่านี้รวบรวมทั้งธาตุ, สารผสม, สารประกอบอนินทรีย์, สารประกอบอินทรีย์ และแร่รวมอยู่ด้วย

วิธีของฮานาวาลต์ (Hanawalt method) เนื่องจากว่ามีสารมากกว่า 1 ชนิดที่สามารถมีค่า d เท่ากันหรือใกล้เคียงกัน ทำให้เกิดความสับสนในการใช้ ฮานาวาลต์จึงใช้ความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์มาเป็นตัวชี้ความแตกต่าง โดยมีการเรียงตามดิฟแฟรกเตดไลน์ที่มีความเข้มต่างกัน ซึ่งเส้นที่มีความเข้มมากที่สุดมีค่า d เป็น d_1 เส้นที่มีความเข้มที่ 2 เป็น d_2 และเส้นที่มีความเข้มที่ 3 เป็น d_3 และกำกับด้วยความเข้มสัมพัทธ์ของแต่ละค่าของค่า d ซึ่งทำให้สะดวกในการวิเคราะห์สารที่ไม่ทราบอย่างรวดเร็ว

รูปแบบของบัตรที่อธิบายมาข้างต้นจาก JCPDS ไฟล์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.14 บัตรเหล่านี้จะถูกแยกเป็น 2 กลุ่มคือ สารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ ซึ่งอาจตีพิมพ์ออกมาเป็นบัตรขนาด 3 x 5 นิ้ว หรือเป็นฟิล์ม หรือเป็นหนังสือซึ่ง 1 หน้า จะมี 3 บัตร ในขณะนี้ได้ตีพิมพ์แล้วตั้งแต่ชุดที่ 1 ถึงชุดที่ 26

เนื่องจากดิฟแฟรกชันไฟล์ในปัจจุบันได้ตีพิมพ์ไปแล้วถึง 26 ชุด ดังนั้นการหารายละเอียดในดิฟแฟรกชันไฟล์จำเป็นต้องใช้ดัชนีซึ่งฮานาวาลต์ได้จัดทำดังนี้คือ

1. ดัชนีที่เป็นตัวอักษร (alphabetical) โดยดัชนีนี้จะจัดเรียงชื่อของสารประกอบเรียงตามตัวอักษร A ถึง Z หลังชื่อสารประกอบจะเป็นสูตรทางเคมี, ค่า d 3 ค่าแรกซึ่งมีความเข้มสูงสุดพร้อมทั้งความเข้มสัมพัทธ์และลำดับที่ของไฟล์

2. ดัชนีที่เป็นตัวเลขของค่า d โดยนำค่า d 3 ค่าแรกซึ่งมีความเข้มสูงสุดเป็น d_1, d_2, d_3 พร้อมทั้งความเข้มสัมพัทธ์ จากนั้นเป็นค่า d อีก 5 ค่าสำหรับสารแต่ละตัวรวมทั้งสูตรทางเคมีและลำดับที่ของไฟล์ สารแต่ละตัวจะถูกบันทึกไว้ในดัชนี 3 ครั้ง ครั้งแรกเริ่มด้วยค่า d_1 ซึ่งมีความเข้มสูงสุดเป็น $d_1d_2d_3$ ครั้งที่สองเริ่มด้วยค่า d_2 ซึ่งมีความเข้มที่ 2 เป็น $d_2d_3d_1$ และครั้งที่ 3 เป็น $d_3d_1d_2$ การเรียงค่า d เช่นนี้เพื่อประโยชน์ในการเปรียบเทียบตัวอย่างที่ไม่ทราบกับไฟล์ได้อย่างสะดวก เพราะบางครั้งความเข้มสัมพัทธ์ไม่เป็นไปตามที่ไฟล์กำหนดไว้ทำให้เกิดความยุ่งยาก ถ้าจะมีแต่เฉพาะค่า $d_1d_2d_3$ เพียงอย่างเดียว

2.2.3.2 การวิเคราะห์ทางปริมาณของสารผสม การวิเคราะห์ทางปริมาณโดยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน อาศัยหลักที่ว่าความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ของสารประกอบที่สนใจในสารผสมจะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารประกอบในสารผสมนั้น ๆ

พิจารณาตัวอย่างซึ่งอยู่ในรูปของแผ่นบาง ๆ ซึ่งมีความหนาน้อยมาก นำไปวิเคราะห์ด้วยดิฟแฟรกทอมิเตอร์ ซึ่งสมมุติว่าในสารผสมนั้น ๆ มีสารประกอบ A และ B อยู่ ซึ่งสามารถแสดงได้ว่า (6)

$$\frac{I_A(hkl)}{I_B(HKL)} = \frac{\left\{\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\, pF^2(hkl)\right\}_A}{\left\{\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\, pF^2(HKL)\right\}_B} \times \frac{\rho_B U_B^2}{\rho_A U_A^2} \cdot \frac{X_A}{X_B}$$

$$= G_{AB}\,\frac{X_A}{X_B} \qquad (2\text{-}2)$$

$I_A(hkl)$ = ความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ที่สนใจซึ่งมีระนาบ hkl ของสารประกอบ A

θ = มุมของแบรกก์

p = multiplicity

F(hkl) = structure factor ของระนาบ hkl

ρ_A = ความหนาแน่นของสารประกอบ A

U_A = ปริมาตรต่อหนึ่งหน่วยเซลของสารประกอบ A

X_A = สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบ A

สัญญลักษณ์ B ก็อธิบายได้ในทำนองเดียวกัน

จากสมการ (2-2) แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ที่สนใจในสารประกอบ A ต่อความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ในสารประกอบ B จะแปรโดยตรงกับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของ A และ B ในสารผสมนั้น ค่าคงที่ G_{AB} สามารถคำนวณได้จากสมการ (2-2) เมื่อทราบโครงสร้างของ A และ B ดังนั้นค่า G_{AB} สามารถคำนวณได้ทั้งจากสมการ (2-2) และ

จากการทดลอง สมการ (2-2) เป็นสมการมาตรฐานซึ่งนำไปใช้วิเคราะห์หาปริมาณของสารที่สนใจในของผสมได้

เนื่องจากสารผสมมีสารประกอบอย่างน้อยสองชนิดขึ้นไป ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดมีค่า mass absorption coefficient ต่าง ๆ กัน วิธีที่จะทดลองหาปริมาณของสารประกอบที่สนใจในของผสมก็คือ การเติมสารมาตรฐานซึ่งส่วนมากมักใช้ควอทซ์หรือซิลิกอนลงไปในของผสมที่ต้องการศึกษา เช่นถ้าเติมสารมาตรฐาน S น้ำหนัก W_s กรัมลงในสารผสมซึ่งมีน้ำหนัก W กรัม เพื่อหาปริมาณสารประกอบ A ในสารผสม สามารถนำสมการ (2-2) มาใช้ดังนี้คือ

$$\frac{I_A}{I_S} = C_{AS}\frac{WX_A}{W_S} \qquad (2\text{-}3)$$

I_A เป็นความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ที่สนใจของสารประกอบ A

I_B เป็นความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ที่สนใจของสารประกอบ B

เช่นต้องการหาปริมาณยูเรียในปุ๋ยผสมโดยใช้ซิลิกอนเป็นสารมาตรฐาน ขั้นแรกต้องหาค่าคงที่ C_{AS} ก่อนโดยนำยูเรียและซิลิกอนซึ่งทราบน้ำหนักที่แน่นอนมาบดเข้าด้วยจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วไปวิเคราะห์ด้วยดิฟแฟรกทอมิเตอร์โดยเลือกดิฟแฟรกเตดไลน์ที่เหมาะสม และวัดความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์นั้น ๆ ทั้งของยูเรียและซิลิกอน นำค่าความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์และน้ำหนักที่แน่นอนของยูเรียและซิลิกอนไปคำนวณหาค่า C_{AS} จากนั้นนำปุ๋ยผสมที่ต้องการหายูเรียซึ่งทราบน้ำหนักที่แน่นอนมาเติมน้ำหนักที่แน่นอนของซิลิกอน บดให้ละเอียดจนเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปวิเคราะห์ด้วยดิฟแฟรกทอมิเตอร์หาความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาค่า คงที่ในตอนแรก นำไปคำนวณหาปริมาณยูเรียจากสมการ (2-3) ซึ่งการวิเคราะห์หาปริมาณในสารผสมนั้นนิยมใช้เทคนิคทางดิฟแฟรกทอมิเตอร์มากกว่าการใช้ฟิล์มเพราะการวัดความเข้มของดิฟแฟรกเตดไลน์จากฟิล์มนั้นไม่แน่นอน

2.3 เอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (X-ray fluorescence spectroscopy, XRFS)

เมื่อนำธาตุหรือสารประกอบมาอาบด้วยรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีพลังงานมากพอที่จะทำให้อิเลกตรอนวงในสุดหลุดออกจากอะตอม ก็จะทำให้เกิดที่ว่างขึ้นในวงโคจรของอิเลกตรอน จึงทำให้อิเลกตรอน

วงนอกย้ายเข้ามาแทนที่ พร้อมทั้งปล่อยพลังงานออกมาซึ่งอยู่ในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electro-magnetic wave) ซึ่งเรียกว่ารังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิ(secondary x-ray) หรือเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ความถี่, ν ของรังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาจะเป็นไปตามกฎ $E = h\nu$ เมื่อ E เป็นความแตกต่างระหว่างพลังงานของวงโคจรทั้งสองที่เกิดการแทนที่กัน และ h คือค่าคงที่ของพลางค์ (Planck's constant) ความถี่ของฟลูออเรสเซนซ์สามารถหาได้จากสมการดัดแปลงของบอร์ (modified Bohr equation)

$$\nu = R\,(Z - k)^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (2\text{-}4)$$

เมื่อ R คือค่าคงตัวของไรด์เบิร์ก (Rydberg constant) Z เป็นอะตอมมิกนัมเบอร์, k เป็นค่าคงที่ของการบดบัง (screening constant), n_1 และ n_2 เป็นควอนตัมนัมเบอร์ (quantum number) ของวงโคจรของอีเลกตรอนที่ถูกแทนที่และวงโคจรของอีเลกตรอนที่ย้ายมาแทนที่ เช่น ถ้าเกิดที่ว่างในวง K($n_1 = 1$) ถูกแทนที่ด้วยวง L($n = 2$) ฟลูออเรสเซ็นซ์ที่ได้เรียกว่า Kα แต่ถ้าเกิดการแทนที่จากวง M ไปวง K เรียกว่า Kβ ในกรณีเดียวกันสามารถเกิดในวง L ได้

รังสีจากฟลูออเรสเซนซ์ที่ให้ออกมาดังกล่าวจะต้องมีความเข้มสูงพอสมควร เพื่อสามารถจะตรวจสอบด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ได้ ความเข้มจากรังสีฟลูออเรสเซนซ์จะขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นและความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ เช่นถ้าใช้รังสีเอ็กซ์ซึ่งมีความเข้มคงที่และความยาวคลื่น λ ใช้ในการกระตุ้นธาตุ ๆ หนึ่งซึ่งมีความยาวคลื่นของ K แอบซอร์พชันเป็น λ_K จากนั้นค่อย ๆ ลดหรือเพิ่มค่า λ ของรังสีที่ใช้อาบสาร เมื่อ λ มีค่ามากกว่า λ_K จะไม่มีฟลูออเรสเซนซ์เกิดขึ้นจนกว่าค่า λ จะน้อยกว่า λ_K เล็กน้อย ฟลูออเรสเซนซ์จึงจะมีความเข้มสูงสุด แต่เมื่อ λ ลดลงไปเรื่อย ๆ จะทำให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ลดลงไปมาก นั่นคือจะได้ความเข้มของฟลูออเรสเซ็นซ์มากที่สุดเมื่อความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการกระตุ้นน้อยกว่าความยาวของแอบซอร์พชันเอดจ์ของธาตุที่ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ในทางปฏิบัติมักนิยมใช้หลอดรังสีเอ็กซ์ซึ่งมีเป้าเป็นทังสเตน (W) หรือโครเมียม (Cr) W ใช้ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้ดีกับธาตุที่มีอะตอมมิกนัมเบอร์สูง ส่วน Cr ใช้ได้ดีกับธาตุที่มีอะตอมมิกนัมเบอร์ต่ำ ๆ ดังนั้นในการผลิตหลอดรังสีเอ็กซ์อาจจะมีเป้าทั้งสองชนิดอยู่รวมกันเพื่อสะดวกในการใช้

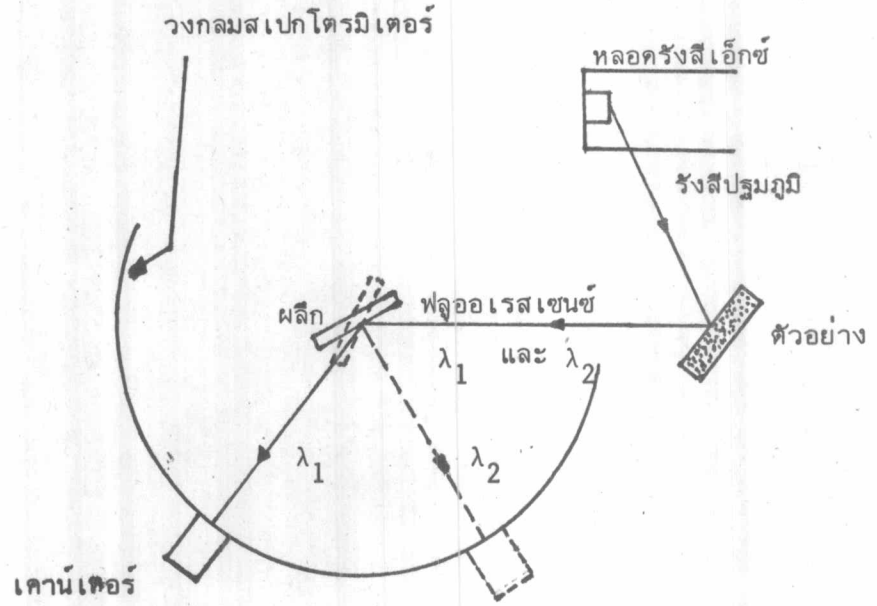
2.3.1 ชนิดของสเปกโตรมิเตอร์ เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดมีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เป็นแบบเฉพาะเจาะจง ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่าง ๆ ได้โดยการวัดความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้จากสารใช้วิเคราะห์ การวิเคราะห์ทางคุณภาพสามารถทำได้เช่นเดียวกัน การวิเคราะห์ดังกล่าวทำได้โดยอาศัยเอ็กซ์เรย์สเปกโตรมิเตอร์ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 2 ชนิดคือ

1. สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายความยาวคลื่น (Wavelength dispersion spectrometer) สเปกโตรมิเตอร์แบบนี้จะให้รังสีของฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกเลี้ยวเบนด้วยระนาบของผลึกซึ่งทราบค่า d แล้ว การเลี้ยวเบนจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ ซึ่งผลึกดังกล่าวสามารถแยกความยาวคลื่นของแต่ละธาตุออกมาได้ ซึ่งเป็นลักษณะของแต่ละธาตุและจะถูกตรวจสอบได้ด้วยดีเทกเตอร์ สเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้บางครั้งจึงเรียกว่า crystal spectrometer ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.15 a

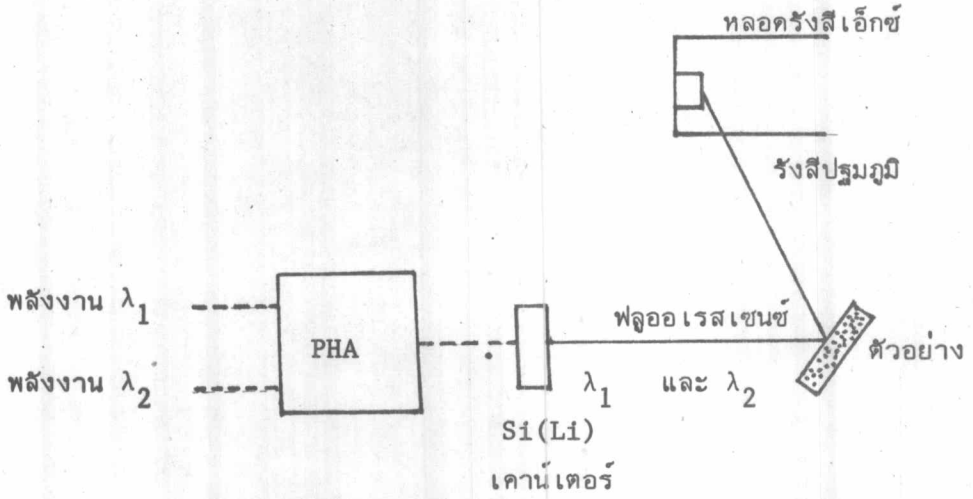
2. สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายพลังงาน (Energy dispersion spectrometer) สเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้ไม่มีการเลี้ยวเบนมาเกี่ยวข้องความยาวคลื่นที่มีขนาดต่าง ๆ กันของรังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่ถูกส่งออกมาจากสารวิเคราะห์ ก็จะถูกส่งเข้าไปในดีเทกเตอร์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเซมิคอนดักเตอร์ (semiconductor) แบบ Si(Li) ซึ่งจะเปลี่ยนพัลซ์และถูกส่งไปยังพัลซ์ไฮท์อนาไลเซอร์ (Pulse Height Analyser, PHA) ซึ่งเป็นสัดส่วนกับพลังงานของรังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่ส่งเข้าไป ก็จะทราบความยาวคลื่นที่ผสมอยู่ด้วยกันในหน่วยของพลังงาน แสดงดังรูป 2.15b

ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะสเปกโตรมิเตอร์ ชนิดกระจายความยาวคลื่นซึ่งเกี่ยวข้องกับการทดลองโดยตรง

2.3.2 สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายความยาวคลื่น สเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ ผลึกที่ใช้วิเคราะห์ (analysing crystal) กับดีเทกเตอร์ จะถูกจัดตำแหน่งเหมือนกับในดิฟแฟรกทอมิเตอร์ เมื่อผลึกถูกจัดให้สอดคล้องกับมุมของแบรกก์, θ ดีเทกเตอร์ก็จะเคลื่อนที่อย่างอัตโนมัติซึ่งสอดคล้องกับมุม 2θ และดีเทกเตอร์จะต่ออยู่กับเครื่องบันทึกซึ่งชแกนอย่างต่อเนื่อง จากรูป 2.16 แสดงฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมซึ่งเป็นการชแกนอย่างต่อเนื่อง เมื่อพิจารณาสเปกตรัมแล้ว ก็คล้าย ๆ กับสเปกตรัมที่ได้จากดิฟแฟรกทอมิเตอร์ (รูปที่ 2.9) แต่แตกต่างตรงที่ ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นจากรูป 2.9 มีดิฟแฟรกเตดไลน์ซึ่งมีค่าดัชนีของระนาบ (plane indices) แตกต่างกัน แต่ทุก ๆ เส้นจะมีความยาวคลื่นเดียวกัน ในรูป 2.16 ทุก ๆ พีคบนฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมจะมีค่าดัชนีของระนาบซึ่งเป็นค่าเดียวกับผลึกที่ใช้ในการวิเคราะห์ ในที่นี้ใช้ไมกาซึ่งมีดัชนีของระนาบ



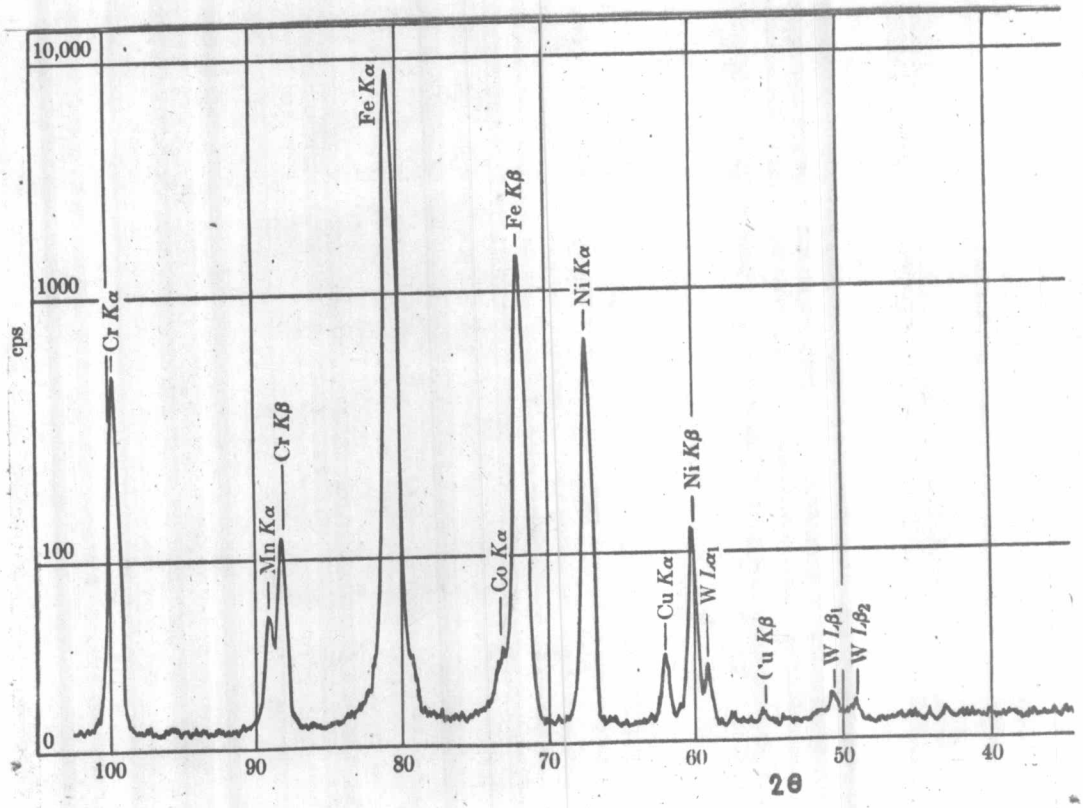
a) สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายความยาวคลื่น



b) สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายพลังงาน

รูปที่ 2.15 เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งสามารถแยกความยาวคลื่น λ_1 และ λ_2 ออกจากกันโดยใช้การเลี้ยวเบนด้วยผลึกใน (a) หรือการวิเคราะห์ด้วย PHA ใน (b)

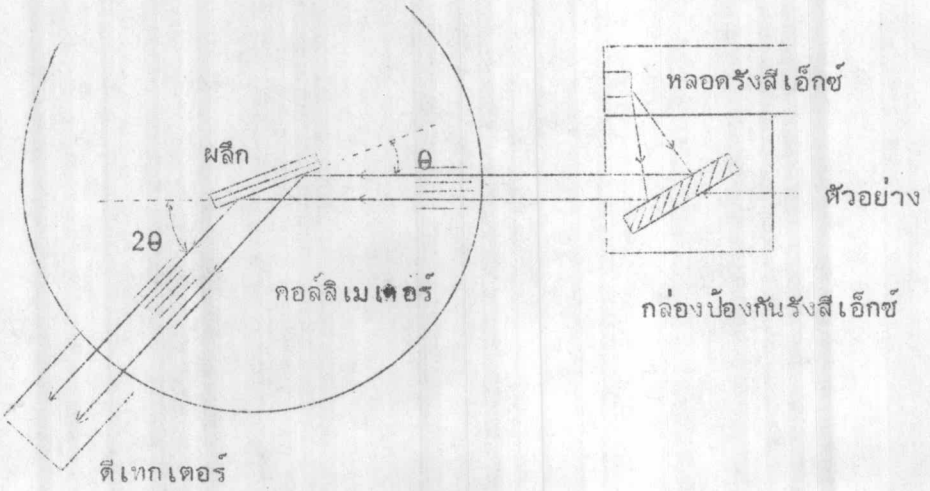
ที่ 002 ดังนั้นพีคทุกพีคในสเปกตรัมจะมีดัชนีของระนาบที่ 002 ด้วย แต่มีความยาวคลื่นไม่เท่ากัน ซึ่งความยาวคลื่นสามารถคำนวณได้จากค่ามุมของแบรกก์ และระยะระหว่างระนาบ, d ของผลึก



รูปที่ 2.16 ฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของเหล็กกล้าไร้สนิมโดยใช้ไมกา (002) เป็นผลึกที่ใช้ในการวิเคราะห์

ลักษณะของผลึกที่ใช้ในการวิเคราะห์จะต้องมีลักษณะแบบราบ เช่น เดียวกับดิฟแฟรกทอมิเตอร์ และหลอดรังสีเอ็กซ์จะต้องวางให้ใกล้กับสารใช้วิเคราะห์มากที่สุดและสารใช้วิเคราะห์จะต้องมีพื้นที่ผิวมากอย่างน้อยต้องมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 cm เพื่อให้มีความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์มากที่สุด เนื่องจากพื้นที่ผิวของสารใช้วิเคราะห์มีมากรังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่ปล่อยออกมาจะมีลำแสงแผ่ออกทุกทิศทุกทางจึงจำเป็นต้องใช้คอล์ลิเมเตอร์ (collimator) ก่อนที่รังสีฟลูออเรสเซนซ์จะไปกระทบกับผลึกคอล์ลิเมเตอร์ที่ใช้กันทั่ว ๆ ไปประกอบด้วยซอเลอร์ซลิทหลาย ๆ แผ่นวางใกล้ ๆ กัน รังสีฟลูออเรสเซนซ์จากสารใช้วิเคราะห์ผ่านคอล์ลิเมเตอร์ไปยังผลึกซึ่งแบนระนาบ ซึ่งรังสีจะถูกเลี้ยวเบนโดยระนาบของผลึก เนื่องจากไม่มีการโฟกัสของลำแสงที่ถูกเลี้ยวเบนจากผลึก จึง

จำเป็นต้องใช้คอล์สิเมเตอร์ซึ่งวางอยู่ระหว่างผลึกที่ใช้วิเคราะห์กับดีเทกเตอร์ตำแหน่งของส่วนประกอบดังกล่าวแสดงดังรูป 2.17



รูปที่ 2.17 เอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซ็นซ์สเปกโตรมิเตอร์ชนิดกระจายความยาวคลื่น

2.3.3 ผลึกที่ใช้ในการวิเคราะห์ (Analysing crystal) มุม 2θ ซึ่งถูกสะท้อนจากผลึกจะขึ้นอยู่กับค่า d กฎของแบรกก์แสดงให้เห็นว่าความยาวคลื่นจะมีค่าได้มากที่สุดเท่ากับ 2d ในกรณีที่จะศึกษาถึงเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของธาตหนัก (มีความยาวคลื่นสั้น) จะต้องใช้ผลึกที่มีค่า d น้อย ส่วนผลึกที่มีค่า d มากใช้ได้ดีกับธาตุเบา ๆ (ความยาวคลื่นยาว) ตารางที่ 2.1 แสดงผลึกต่าง ๆ ที่นิยมใช้ในเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

2.3.4 ดีเทกเตอร์ ดีเทกเตอร์ที่ใช้กันส่วนใหญ่ในเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ได้แก่ กาซโฟลวดีเทกเตอร์ (gas flow detector) และซินทิเลชันดีเทกเตอร์ (scintillation detector) กาซที่ใช้ในกาซโฟลวดีเทกเตอร์ได้แก่กาซผสมระหว่าง กาซมีเทน 10 เปอร์เซนต์ และกาซอาร์กอน 90 เปอร์เซนต์ ซึ่งดีเทกเตอร์ชนิดนี้นำมาใช้ศึกษาเกี่ยวกับธาตุที่มีความยาวคลื่นยาว เพราะมีหน้าต่างซึ่งบางมากและดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ต่ำ ส่วนซินทิเลชันดีเทกเตอร์ใช้ได้ดีกับธาตุที่มีความยาวคลื่นสั้น เพราะมีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์ธาตุซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 1 - 2 Å ในปัจจุบันสเปกโตรมิเตอร์ส่วนใหญ่จะมีดีเทกเตอร์ทั้งสองชนิดอยู่ด้วยกัน โดยกาซโฟลวดีเทกเตอร์จะมีหน้าต่างทั้งสองด้านอยู่ในแนวเดียวกัน และตรงกันข้ามซึ่งกันและกันซึ่งอยู่ในแนวเดียวกับซินทิเลชันดีเทกเตอร์ เมื่อต้องการวิเคราะห์

ตารางที่ 2.1 ผลึกที่ใช้วิเคราะห์สำหรับเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

ผลึก	Reflecting plane	2d(Å)	ความสามารถในการวิเคราะห์
Lithium fluoride (LiF)	(200)	4,03	ทุกธาตุที่มี Z > 19
Lithium fluoride (LiF)	(220)	2.85	V(23) - Ce(58)
Pentaerythritol (PE)	(002)	8.74	P(15), S(16) และ Cl(17)
Pyrolytic graphite (PG)	(002)	6.72	Al(13) - K(19)
Ammonium dihydrogen phosphate (ADP)	(101)	10,64	Mg(12)
Mica	(002)	19.80	F(9) - Fe(26)
Gypsum	(020)	15.19	Na(11) - Cu(29)
Potassium hydrogen phthalate (KAP)	(10$\bar{1}$1)	26.40	O(8) - V(23)
Quartz	(10$\bar{1}$1)	6.69	P(15) - Zr(40)
Thallium hydrogen phthalate (TLAP)	–	25.75	ทุกธาตุที่มี Z < 13

ธาตุเบาลำแสงของรังสีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์จะผ่านกาซโฟลวดีเทกเตอร์โดยตรง แต่ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์ธาตุหนัก ลำแสงของรังสีเอ็กซ์จะผ่านหน้าต่างอันแรกและทะลุผ่านหน้าต่างอันที่สองของกาซโฟลวดีเทกเตอร์ และผ่านเข้าไปในซินทิเลชันดีเทกเตอร์ เมื่อใช้ดีเทกเตอร์ทั้งสองเข้าด้วยกันจะทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการวิเคราะห์ทั้งธาตุหนัก และธาตุเบา

2.3.5 การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนต์ (Chemical analysis by x-ray fluorescence)

2.3.5.1 การวิเคราะห์ทางคุณภาพ วิธีการก็เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ด้วยเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน โดยธาตุต่าง ๆ จะเกิดแพทเทิร์นที่ค่ามุม 2θ คงที่ และแน่นอนไม่ว่าธาตุนั้น ๆ จะอยู่ในรูปของสารประกอบใดก็ตาม ค่า 2θ ที่ได้จะขึ้นอยู่กับผลึกที่ใช้ในการวิเคราะห์เช่น ทองแดงเมื่อนำมาอาบด้วยรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะทำให้เกิดเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ขึ้น ถ้าผลึกที่ใช้วิเคราะห์เป็น LiF(200) แพทเทิร์นที่ได้จะมีมุม 2θ ไม่เท่ากับมุม 2θ ที่ใช้ไมกา (002) เป็นผลึกที่ใช้วิเคราะห์

2.3.5.2 การวิเคราะห์ทางปริมาณ จากสเปกตรัมของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ สามารถหาความเข้มของพีคที่ปรากฏบนแพทเทิร์นได้ และความเข้มของพีคของแต่ละธาตุจะขึ้นอยู่กับปริมาณธาตุนั้น ๆ การประมาณค่าของ unknownอาจทำได้โดยใช้ความสัมพันธ์

$$Px = PsWx \qquad (2\text{-}4)$$

เมื่อ Px เป็นความเข้มสัมพัทธ์ซึ่งวัดในเทอมของ cps ของสารใช้วิเคราะห์

Wx เป็นอัตราส่วนของน้ำหนักของธาตุที่สนใจในสารใช้วิเคราะห์

Ps เป็นความเข้มสัมพัทธ์ของสารมาตรฐานที่ควรจะวัดได้ในสภาวะอย่างเดียวกันหาก Wx มีค่าเป็นหนึ่ง

ค่า P_s อาจหาได้โดยใช้ตัวอย่างที่เป็นธาตุบริสุทธิ์หรือสารมาตรฐานที่ทราบส่วนประกอบอย่างแน่นอนโดยเฉพาะเกี่ยวกับธาตุที่เป็น unknown ในสารใช้วิเคราะห์นั้น ๆ จากสมการ (2-4) สมมุติว่าธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ในสารใช้วิเคราะห์ไม่ได้ทำให้ค่าที่ต้องการหามีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจจะเป็นการสมมุติที่ไม่เป็นความจริงนัก เพื่อที่จะให้ค่าที่ได้ถูกต้องจะต้องมาพิจารณาว่ามีอะไรบ้างที่เป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าที่ได้ผิดไปจากความเป็นจริง

สาเหตุที่เห็นได้ก็คือ ผลที่มาจากการดูดกลืน (absorption effect) ซึ่งเห็นได้ว่าเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นนั้นไม่ได้เกิดขึ้นที่ผิวของตัวอย่างเท่านั้น แต่เกิดขึ้นกับอะตอมที่ไม่

ได้อยู่บนผิวด้วย ดังนั้นทั้งรังสีที่ตกกระทบพื้นผิวของตัวอย่างและรังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นต้องผ่านความหนาของตัวอย่างซึ่งจะทำให้เกิดการดูดกลืนและการกระจัดกระจาย ซึ่งจะเกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ mass absorption coefficient ของตัวกลางในสารตัวอย่าง นั่นก็หมายความว่าฟลูออเรสเซนซ์ไม่ได้เกิดเฉพาะแต่ธาตุที่สนใจ แต่เกิดขึ้นกับธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่างนอกเหนือจากธาตุที่สนใจหรือเรียกกันว่าธาตุข้างเคียง (matrix element) , ความเข้มของรังสีฟลูออเรส - เซนซ์ของธาตุที่สนใจจะขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุที่สนใจและขณะเดียวกันจะขึ้นอยู่กับธาตุข้างเคียงอีกด้วย การดูดกลืนรังสีฟลูออเรสเซนซ์เนื่องจากธาตุข้างเคียงดังกล่าวทำให้ค่าที่คำนวณได้จากสมการ (2-4) สูงขึ้นหรือต่ำลงได้ เป็นต้นว่าถ้าตัวอย่างมีอีกธาตุหนึ่งซึ่งสามารถดูดกลืนรังสีฟลูออเรสเซนซ์ได้มากกว่าธาตุที่ต้องการหา จะทำให้ค่า Wx ต่ำ เนื่องจาก Ps ได้ถูกเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่มีการดูดกลืนน้อย ในทางตรงกันข้ามถ้าธาตุข้างเคียงของสารตัวอย่างมีการดูดกลืนรังสีฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่าธาตุซึ่งอยู่ในสารมาตรฐานจะทำให้ค่า Wx สูง

สาเหตุอันที่สองก็คือผลของการทำให้เพิ่มขึ้น (enhacement effect) จะทำให้ค่าที่คำนวณได้สูงกว่าความเป็นจริง พฤติกรรมอันนี้เกิดขึ้นเมื่อธาตุใดธาตุหนึ่งในสารตัวอย่างที่กำลังศึกษามีการปล่อยรังสีฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งถูกกระตุ้นโดยรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการอาบรังสี จึงทำให้ความเข้มของรังสีฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างสูงขึ้นด้วย

วิธีกำจัดอุปสรรคทั้งสองมีหลายวิธีเช่น

1. เตรียมสารมาตรฐานให้มีส่วนประกอบคล้าย ๆ กับตัวอย่างที่กำลังศึกษา โดยคำนวณหาปริมาณของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างจากเส้นมาตรฐาน วิธีนี้จะกำจัดปัญหาซึ่งเกิดจาก absorption effect และ enhancement effect ได้ เพราะถือว่าปัญหาทั้งสองอย่างเกิดขึ้นทั้งในสารมาตรฐานและสารตัวอย่าง

2. วิธีนี้อาจทำได้โดยใช้ อินเตอร์นัล สแตนดาร์ด (internal standard) โดยเติมธาตุอีกธาตุหนึ่งซึ่งไม่มีในสารตัวอย่างใส่เข้าไปในสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน จากนั้นหาอัตราส่วนของความเข้มของพีคที่สนใจของธาตุที่ต้องการหาต่อความเข้มของพีคของสารมาตรฐานที่เติมลงไป ทั้งในสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเปรียบเทียบอัตราส่วนกันก็จะทราบปริมาณของธาตุที่ต้องการหาได้

3. วิธีทำให้เจือจาง โดยเจือจางทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐานด้วยสารที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เพียงเล็กน้อย (ส่วนใหญ่ใช้ธาตุที่มีอะตอมมิกนัมเบอร์ต่ำ) สารที่ใช้กันมากได้แก่อลูมินา (Al_2O_3) โดยเจือจางให้เกินพอซึ่งจะทำให้ matrix effect มีค่าคงที่ทั้งสารตัวอย่างและสารมาตรฐานซึ่งจะหักล้างกันเอง วิธีนี้นิยมใช้กันมากในการวิเคราะห์แร่ต่าง ๆ