

บทที่ 2

ตะกั่วและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

2.1 แหล่งกำเนิดตะกั่วในสิ่งแวดล้อม

แหล่งสำคัญของตะกั่วในสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีผลร้ายต่อสุขภาพของคนนั้นเกิดจากกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม และการนำน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดผสมตะกั่ว (alkyl lead) ไปใช้ การแพร่กระจายของตะกั่วส่วนหนึ่งจะเป็นการกระจายไปในอากาศ แต่ปริมาณส่วนใหญ่จะถูกปล่อยลงสู่ดินและน้ำ แต่ตะกั่วมักจะตกอยู่แถวบริเวณที่ปล่อย เช่น ตะกั่วที่ถูกปล่อยออกมาบริเวณที่มีการจราจรหนาแน่น จะตกอยู่ภายในเขตตัวเมือง ส่วนฝุ่นขนาดเล็กที่เหลือจะแพร่กระจายอยู่ในอากาศเป็นบริเวณกว้าง ระยะเวลาที่ฝุ่นขนาดเล็กเหล่านี้จะตกอยู่ที่ใดนั้น ขึ้นกับอิทธิพลของฝน ดังนั้นพอจะสรุปได้ว่า แหล่งกำเนิดของตะกั่วมีอยู่ 3 แหล่ง คือ

2.1.1 ในอากาศ ซึ่งจะมีฝุ่นขนาดเล็กของตะกั่วแพร่กระจายอยู่ทั่วไป

2.1.2 ในน้ำ ฝุ่นของสารตะกั่วที่กระจัดกระจายในบรรยากาศจะถูกชะล้างปะปนกับน้ำฝนไหลลงสู่แม่น้ำ ลำคลอง หรือสารตะกั่วที่ละลายอยู่ในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมก็จะทำให้เกิดมลพิษในน้ำได้

2.1.3 ในดิน สารตะกั่วในน้ำทั้งส่วนที่ไม่ละลาย จะจมอยู่ในโคลน ดิน ทราบ ทำให้ดินบริเวณนั้นจะเกิดมลพิษในโอกาสต่อไป

2.2 ลักษณะของตะกั่ว

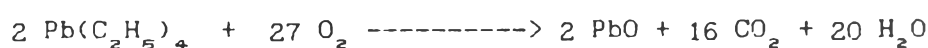
ตะกั่วเป็นโลหะหนักสีเทาเงิน มักอยู่ในรูปของสารประกอบอนินทรีย์ เช่น ซีลไฟด์ ไนเตรท คลอเรท คลอไรด์ เป็นต้น และสารประกอบอินทรีย์ เช่น เตตราเอทิลเลด เตตราเมทิลเลด ซึ่งใช้เป็นสารเติมในน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น

2.3 การนำตะกั่วมาใช้ประโยชน์

ในอุตสาหกรรมหลายชนิดได้นำตะกั่วมาใช้เช่น ทำท่อประปา ทำสีกันสนิม ผสมโลหะบางอย่างให้แข็งขึ้น เช่นทำลูกปืน ใช้ทำแผ่นและขั้วแบตเตอรี่ ทำภาชนะเคลือบ ทำยาฆ่าแมลง น้ำมันเบนซินบางชนิดมีการเติมตะกั่วเพื่อป้องกันการน็อคของเครื่องยนต์ ซึ่งจะเติมในรูปของ

ตะกั่วเตตราเอทิล [Tetra ethyl lead, $Pb(C_2H_5)_4$] หรือ ตะกั่วเตตราเมทิล [Tetra methyl lead, $Pb(CH_3)_4$]

ปฏิกิริยาของตะกั่วเตตราเอทิลในเครื่องยนต์ แสดงได้ดังนี้



ออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) จะทำปฏิกิริยากับสารเติมแต่งอื่น ๆ ในน้ำมันเบนซิน เช่น สารที่มีคลอรีนหรือโบรมีน เพื่อเปลี่ยนตะกั่วออกไซด์ซึ่งจะทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ไปเป็นตะกั่วคลอไรด์ หรือตะกั่วโบรมाइด์ ซึ่งอยู่ในสถานะก๊าซ และถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ

2.4 ทางที่ตะกั่วเข้าสู่ร่างกายมนุษย์

ทางที่สารตะกั่วจะเข้าสู่ร่างกายมี 3 ทาง คือ

2.4.1 ทางอาหาร

2.4.2 ทางน้ำ

2.4.3 ทางอากาศ (หายใจเข้าไป)

ในชีวิตประจำวันมนุษย์มักบริโภคตะกั่วในอาหารและน้ำในปริมาณ 110 ไมโครกรัม ต่อวัน ทุก 100 ไมโครกรัมจะทำให้เกิดตะกั่ว 6-8 ไมโครกรัมในเลือด 100 มิลลิลิตร เมื่อตะกั่วเข้าสู่ร่างกายจะไปสะสมอยู่ในกระดูก โลหิตและสมอง มีผลทำให้เกิดความผิดปกติในระบบ และอวัยวะต่าง ๆ ของร่างกาย เช่น ระบบประสาท ระบบสืบพันธุ์ ระบบทางเดินอาหาร ตับ ไต หัวใจ เป็นต้น กระดูกจะสะสมตะกั่วได้มากที่สุด สารตะกั่วสามารถถ่ายเทผ่านรกจากมารดาไปสู่ทารกในครรภ์ได้ สารตะกั่วเมื่อเข้าไปในร่างกายแล้ว จะถูกขับออกจากร่างกายโดยทางปัสสาวะ ทางเดินอาหาร ผม เล็บและเหงื่อ ตะกั่วจะเข้าสู่ร่างกายต้องมียังองค์ประกอบที่สำคัญ คือ

ก. สถานะทางกายภาพและเคมีของสารตะกั่ว

ข. สภาพของผู้รับตะกั่วเข้าสู่ร่างกาย เช่น อายุ เพศ ลักษณะร่างกาย เป็นต้น

ค. ลักษณะและปริมาณอาหารที่บริโภค

ง. ปริมาณอากาศที่หายใจ

จ. ฤดูกาลและอื่น ๆ

สิ่งมีชีวิตได้รับตะกั่วทั้งจากการทับถมบนพื้นผิวดิน และจากการถ่ายโอนโดยอ้อมจากดินสู่พืช และจากพืชสู่สัตว์

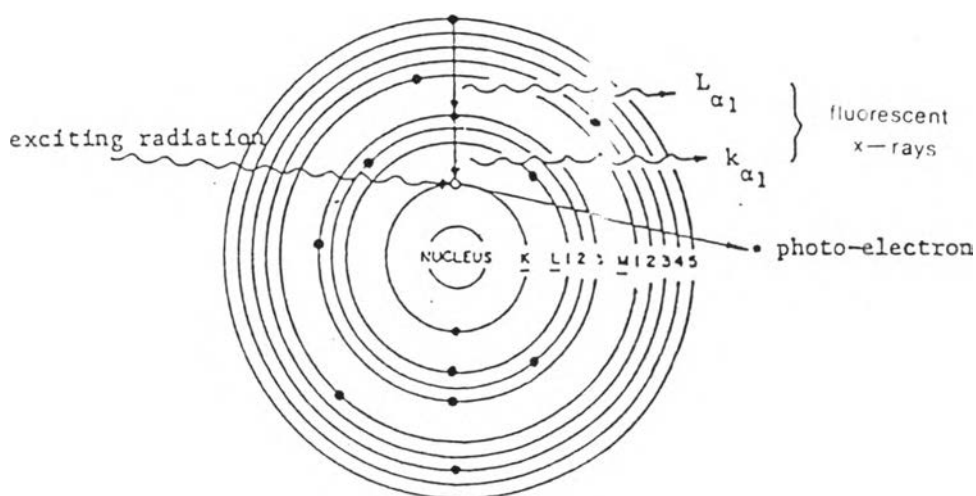
2.5 ผลของตะกั่วต่อโลหิต

เมื่อเม็ดโลหิตแดง (Erythrocyte) รับสารตะกั่วจะปรากฏว่าเพิ่มแรงต้านต่อการออสโมซิส (Osmotic resistance) และเพิ่มความเปราะบางทางกายภาพ นอกจากนี้ยังยับยั้งการสังเคราะห์เอนไซม์ Na-K-AT Pasa ซึ่งทำให้สูญเสียโปแตสเซียมภายในเซลล์มากขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวควบคู่กับอาการโลหิตจางในโรคตะกั่วเป็นพิษ คาดว่าเป็นเหตุให้วงจรชีวิตของเม็ดเลือดแดงสั้นลง ตะกั่วจะมีผลต่อการสังเคราะห์ฮีโมโกลบิน (Haemoglobin) ผลสุดท้ายก็คือเป็นโรคโลหิตจาง (Anaemia)

2.6 การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

2.6.1 หลักการของเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

เมื่ออิเล็กตรอนถูกชนหรือทำปฏิกิริยาให้หลุดออกจากวงโคจร (shell) ชั้นในๆ (ชั้น K หรือ L) โดยการยิงรังสีปฐมภูมิ (primary radiation) เข้าไปก็จะทำให้เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากวงโคจรชั้นนอกซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้าไปแทนที่ว่างนั้น พร้อมปลดปล่อยพลังงานส่วนหนึ่งออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า "รังสีเอกซ์เรือง (fluorescent x-ray)" และเรียกกระบวนการนี้ว่า "การเรืองรังสีเอกซ์ (x-ray fluorescence)" ดังแสดงในรูปที่ 2.1



o ตำแหน่งอิเล็กตรอนที่ว่างลง

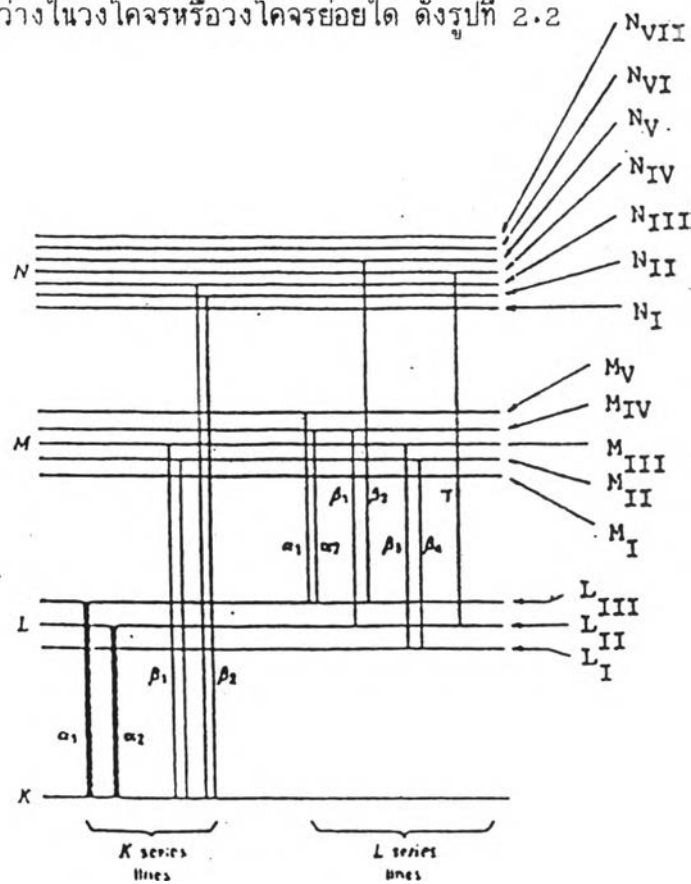
รูปที่ 2.1 การกำเนิดรังสีเอกซ์เรือง

พลังงานรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด ซึ่งมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่ กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดที่ว่าง สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

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

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

เนื่องจากวงโคจรของอิเล็กตรอน (electron shell) ยังแบ่งออกเป็นวงโคจรย่อย (subshell) อีก มีจำนวนเท่ากับ $(2n-1)$ วงโคจรย่อยเมื่อ n คือ principal quantum number มีค่าเป็นจำนวนเต็มบวกตั้งแต่ 1, 2, 3..... ดังนั้นวงโคจร K, L, M,จะมีวงโคจรย่อยได้ 1, 3, 5..... วงโคจรย่อยตามลำดับ ดังนั้นการแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากวงโคจรวงใน จึงทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้หลายพลังงาน โดยขึ้นกับว่าอิเล็กตรอนไปแทนที่ว่างในวงโคจรหรือวงโคจรย่อยใด ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

2.6.2 ระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ แบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ ระบบ EDX และระบบ WDX ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.6.2.1 ระบบ EDX หรือ non - dispersion เป็นระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรืองที่ส่งออกมาจากตัวอย่างโดยตรง หลังจากถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอมของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยอุปกรณ์ที่สำคัญ คือ

ก. หัววัดรังสีเอกซ์ (x-ray detector) ที่ใช้กันมี 3 ชนิด

คือ

1. หัววัดชนิดเรืองแสง(scintillation detector)

มีประสิทธิภาพสูง

2. หัววัดชนิดพรอพอซันแนล(proportional detector)

แบบบรรจุก๊าซ(gas-filled) หรือแบบก๊าซไหลผ่าน(gas-flow) สามารถเลือกวิเคราะห์ธาตุโดยการเปลี่ยนก๊าซที่บรรจุและความสามารถปานกลางในการแยกพลังงาน

3. หัววัดชนิดกึ่งตัวนำ (semiconductor detector)

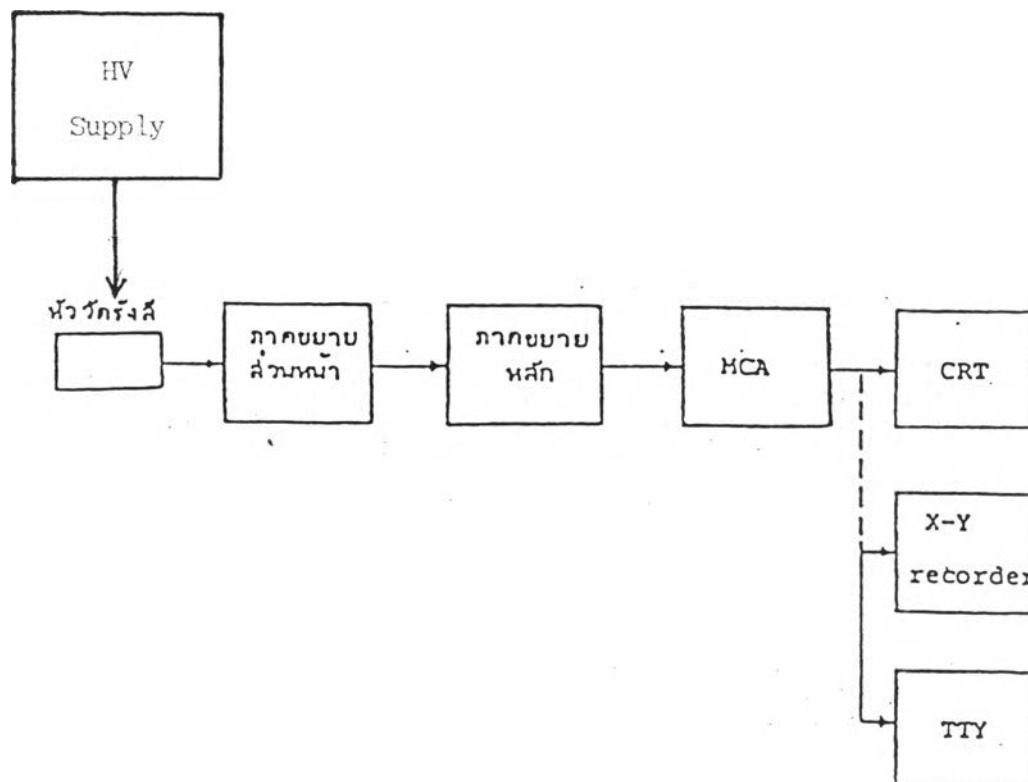
ซึ่งอยู่ในไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen) มีประสิทธิภาพสูงและความสามารถสูงในการแยกพลังงาน

หัววัดทั้งสามชนิดนี้มีความสามารถในการแยกพลังงาน (energy resolution) ที่ 5.9 keV ได้ต่างกัน คือ หัววัดเรืองแสง 52% หัววัดพรอพอซันแนล 16% และหัววัดชนิดกึ่งตัวนำ 2.7% ทั้งนี้ในการเลือกใช้ต้องพิจารณาถึงช่วงพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์เรืองที่ได้จากสารตัวอย่างรวมถึงประสิทธิภาพ และความสามารถในการแยกพลังงานของหัววัดให้เหมาะสม จึงจะได้ผลการวิเคราะห์ถูกต้องและแม่นยำ

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

ค. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ(analyzer) เป็นส่วนที่เก็บข้อมูลที่ได้รับการตั้งและขยายสัญญาณแล้ว โดยจะทำการแยกนับและเก็บรวบรวมรังสีเอกซ์เรืองจากหัววัดไว้ในหน่วยความจำ (memory) โดยจะแยกเป็นแต่ละช่วงพลังงาน ซึ่งส่วนใหญ่ใช้เป็นเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (multichannel analyzer : MCA) และสามารถแสดงผลในรูปแบบสเปกตรัมของพลังงานและความเข้มรังสีทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณธาตุในตัวอย่างได้สะดวกและรวดเร็ว

เนื่องจากการวิเคราะห์ในระบบนี้แสดงผลออกมาในรูปพลังงาน จึงได้เรียกระบบการวิเคราะห์นี้ว่า energy dispersive x-ray fluorescence analysis หรือเรียกย่อ ๆ ว่า "EDX" ซึ่งได้แสดงขั้นตอนของระบบไว้ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ระบบวิเคราะห์ธาตุด้วยพลังงานของรังสีเอกซ์เรียงระบบ EDX



2.6.2.2 ระบบ WDX หรือ dispersion ซึ่งประกอบด้วยส่วนสำคัญ

คือ

ก. ผลึกวิเคราะห์ (analyzing crystal) เป็นผลึกเดี่ยวชนิด monochromator ทำหน้าที่แยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรือง ที่ได้จากสารตัวอย่างหลังจากถูกกระตุ้นและสะท้อนพลังงานที่มีค่าความยาวคลื่นไปที่มุมต่าง ๆ ซึ่งเป็นไปตามหลักการเสริมสร้างและหักล้างกันของคลื่น (constructive and destructive interference) ความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดคลื่นเสริมกัน จะมีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบตามกฎของ Bragg ซึ่งสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

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

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึกวิเคราะห์

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เรือง

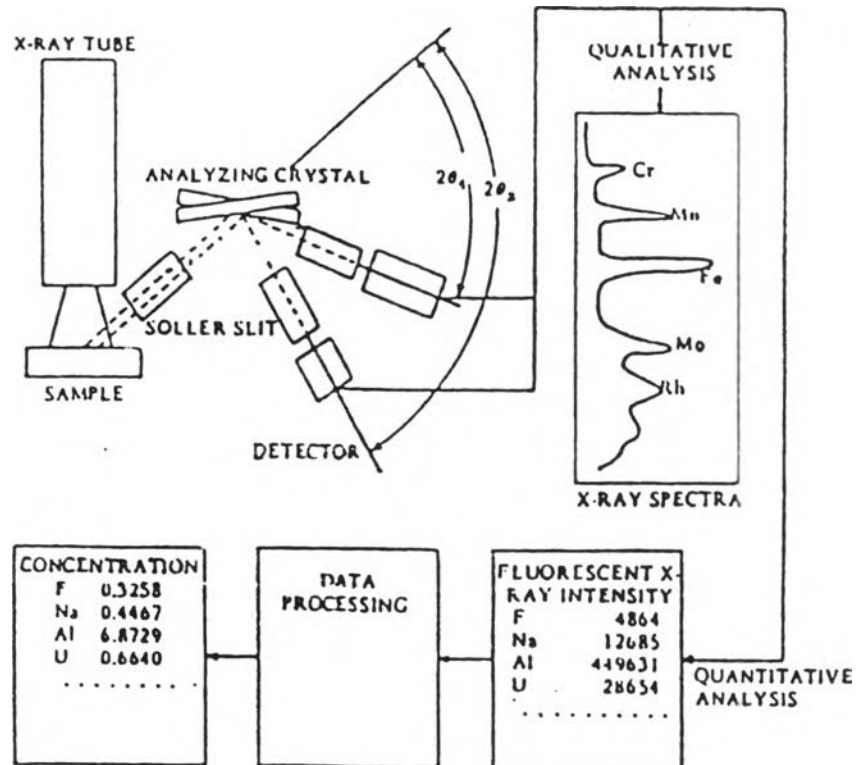
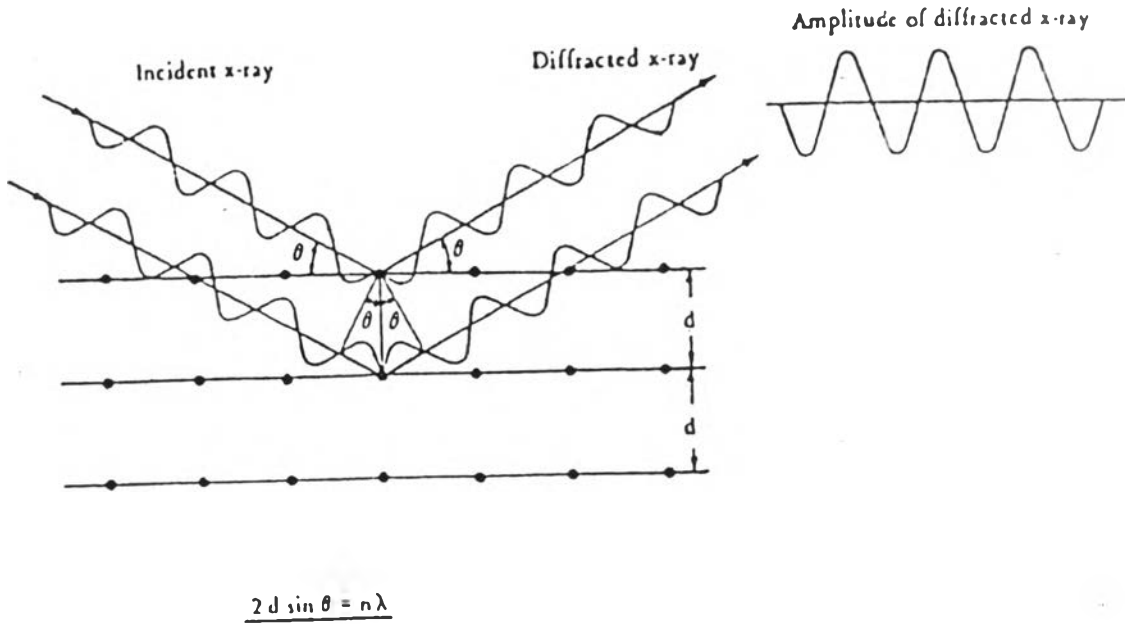
n คือ ค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวก 1,2,3.....

เนื่องจากหัววัดรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่เคลื่อนไปรับรังสีเอกซ์ที่แยกระดับพลังงานในรูปของความยาวคลื่นโดยผลึกวิเคราะห์แล้ว ดังนั้นหัววัดรังสีระบบนี้จึงไม่จำเป็นต้องมีความสามารถในการแยกพลังงานได้เหมือนกับระบบ EDX ส่วนใหญ่จะใช้หัววัด NaI(Tl) ชนิดบาง และหัววัดพรอพอร์ชันแนล

ข. ภาคขยาย จะเหมือนระบบ EDX

ค. เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ จะนับรังสีจากหัววัดซึ่งสามารถใช้เครื่องนับรังสีชนิดช่องเดี่ยว (SCA) และอาจใช้ร่วมกับอุปกรณ์อื่น ๆ เพื่อจะแสดงผลได้รวดเร็วและสะดวกในการวิเคราะห์

จากกระบวนการวิเคราะห์ธาตุ ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ในระบบ WDX นี้ แสดงผลออกมาในรูปของความยาวคลื่น จึงนิยมเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "wavelength dispersive x-ray fluorescence analysis" เรียกย่อ ๆ ว่า "WDX" แผนผังการทำงานของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.4

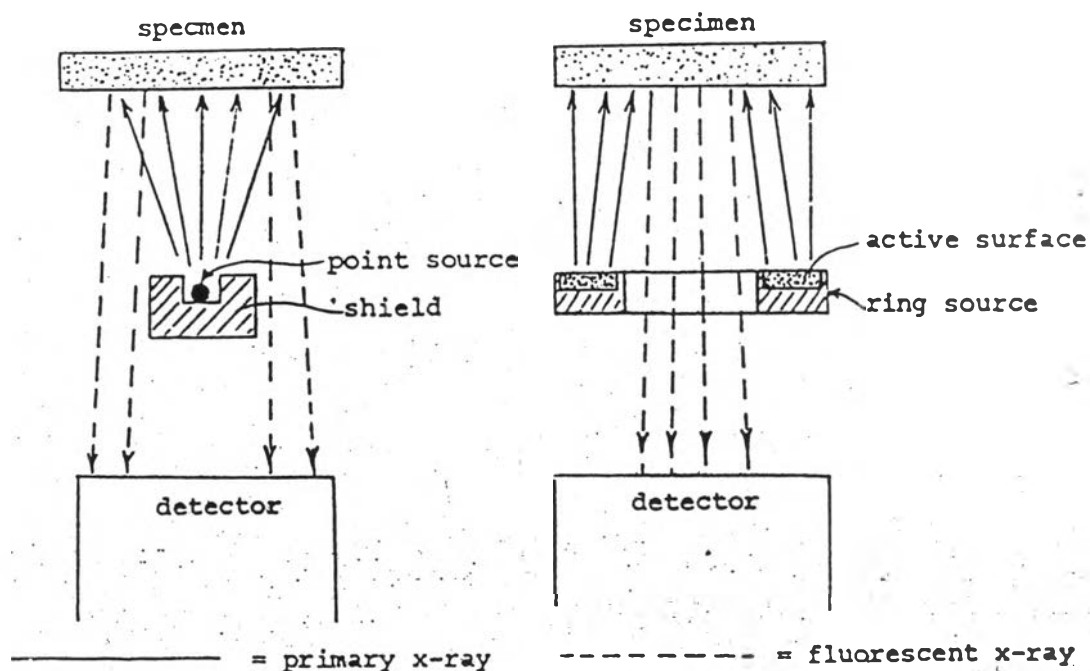


รูปที่ 2.4 แผนภูมิของระบบวัดรังสีเอกซ์เรืองแสง WDX

2.6.3 การจัดระบบการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

ระบบการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ ส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ส่วนของตัวอย่างและส่วนของระบบวัดและวิเคราะห์รังสีเอกซ์ การจัดระบบโดยยึดถือการจัดวาง (geometry) ของส่วนหลัก 3 ส่วนนี้เป็นหลัก สามารถจำแนกออกได้เป็น 2 แบบ คือ

2.6.3.1 coaxial geometry เป็นระบบที่จัดส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ตัวอย่าง และส่วนของหัววัดรังสีอยู่ในแนวแกนเดียวกัน (coaxial) การจัดระบบในลักษณะนี้จะจัดได้เมื่อต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิเป็นชนิดไอโซโทปรังสี ซึ่งใช้ได้กับระบบวิเคราะห์แบบ EDX (non-dispersion) ดังรูปที่ 2.5

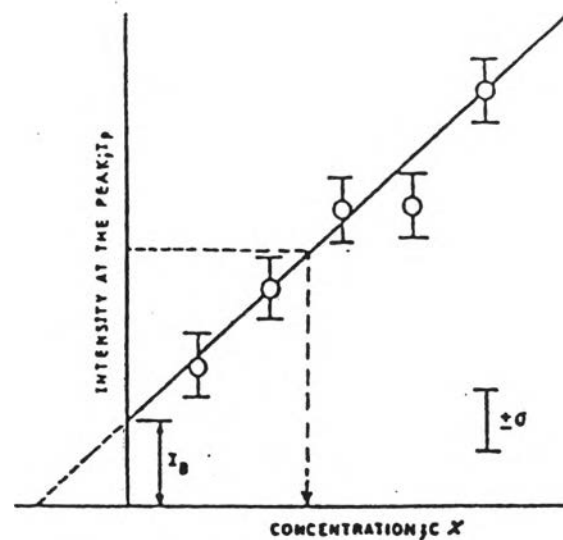


รูปที่ 2.5 การจัดระบบวิเคราะห์แบบ Coaxial geometry

2.6.3.2 non-coaxial geometry เป็นระบบที่จัดส่วนของต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ตัวอย่าง และส่วนของหัววัดรังสีให้อยู่ในแนวแกนเดียวกันไม่ได้ การจัดวางลักษณะนี้ ได้แก่การจัดระบบวิเคราะห์แบบ WDX (dispersion) ซึ่งจำเป็นต้องใช้หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ ส่วนระบบวิเคราะห์แบบ EDX สามารถจัดแบบ non-coaxial ได้ทั้งกรณีที่ใช้ต้นกำเนิดรังสีชนิดไอโซโทปรังสีและหลอดกำเนิดรังสี

2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ ที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ วิธีการสร้างกราฟเปรียบเทียบ (calibration curve) เป็นเทคนิคการสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์ เรืองที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ กราฟนี้สร้างขึ้นมาจากการนำสารมาตรฐานซึ่งทราบความเข้มข้นแน่นอนต่าง ๆ กัน มาอัตราับรังสีต่อหน่วยเวลา ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราับรังสีเอกซ์ เรืองกับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของธาตุในสารมาตรฐาน

เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างก็นำสารตัวอย่างนับรังสีเอกซ์เรื่องซึ่งเกิดจากการกระตุ้นด้วยรังสี วัดอัตรานับรังสีต่อหน่วยเวลา ตัวอย่างในรูปที่ 2.6 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 เป็นอัตรานับที่นับได้จากสารตัวอย่าง
 I_b เป็นอัตรานับที่นับได้เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (background)
 C เป็นปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่าง (mg/ml, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, etc.)
 m เป็นความชันของเส้นกราฟซึ่งเป็น calibration factor ของระบบวัดได้ (counts per unit time per unit concentration)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยวิธีนี้ สารตัวอย่าง และสารมาตรฐานจะต้องมีลักษณะเหมือนกันหรือใกล้เคียงกัน กล่าวคือมีสถานะเดียวกันและองค์ประกอบในเนื้อสารต้องเหมือนกัน