หน่วยที่ 6
วิธีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเอ็กซ์เรย์และนิวเคลียร์

บทเรียน 6.1 เทคนิครังสีเอกซ์

จุดประสงค์การสอน

1. บอกสมบัติรังสีเอกซ์
2. อธิบายเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)
3. อธิบายเทคนิค X-ray Fluorescence (XRF)
4. ปฏิบัติการทดสอบวัสดุและวัตถุดิบ

6.1.1 สมบัติรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง อยู่ในย่านความยาวคลื่นประมาณ 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร (nm) หรือความถี่ในย่านประมาณ 3×10^{16} ถึง 3×10^{19} เฮิรตซ์ (Hz) สมบัติทั่วไปของรังสีเอกซ์ เช่น

- ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า
- มีพลังทะลุทะลวงสูง สามารถทะลุผ่านวัสดุได้หลายชนิด โดยเฉพาะวัสดุที่มีความหนาแน่นต่ำ เช่น เนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต แต่จะถูกดูดกลืนหรือสะท้อนกลับเมื่อพบวัสดุที่มีเลขอะตอมสูง เช่น กระดูก หรือโลหะ
- เดินทางเป็นเส้นตรง เช่นเดียวกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอื่น ๆ รังสีเอกซ์สามารถเดินทางในสุญญากาศได้ด้วยความเร็วเท่ากับความเร็วแสง
- สามารถก่อให้เกิดการวาวแสง (fluorescence) วัสดุบางชนิดสามารถเรืองแสงได้เมื่อถูกรังสีเอกซ์กระตุ้น
- สามารถก่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอม ส่งผลให้เกิดไอออน

1) การเกิดรังสีเอกซ์

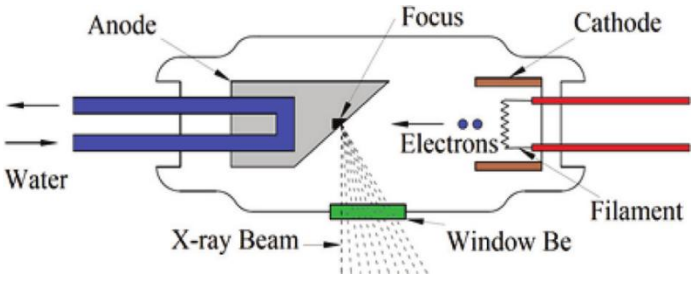
รังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนอิสระซึ่งมีพลังงานจลน์สูงและถูกทำให้ลดความเร็วหรือถูกหยุดนิ่งโดยกระทันหันได้เมื่ออิเล็กตรอนอิสระวิ่งไปกระทบเป้าโลหะ (metal target) พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนอิสระจะถูกถ่ายเทให้กับเป้าโลหะและถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนร้อยละ 99 ซึ่งถูกดูดกลืนไว้ที่ผิวของเป้าโลหะ ส่วนอีกประมาณร้อยละ 1 จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของโลหะที่เป็นเป้า ผลของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เกิดรังสีเอกซ์ที่ถูกนำมาใช้งาน

ต่อไป ในทางปฏิบัตินั้นจะใช้หลอดรังสีเอกซ์ (x-ray tube) เป็นเครื่องมือในการผลิตรังสีเอกซ์ ภายในหลอดรังสีเอกซ์จะประกอบด้วยส่วนที่สำคัญดังนี้

- แคโทด หรือแหล่งผลิตอิเล็กตรอนอิสระจะใช้ไส้หลอด (filament) ที่ทำจากโลหะทังสเตน ซึ่งถูกเผาให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ไส้หลอดนี้ทำหน้าที่เป็นแคโทด (ขั้วลบ) ของหลอดรังสีเอกซ์ เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าจะเกิดความร้อน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา (thermionic emission)
- แอโนด (anode) หรือ เป้าโลหะ (target) เป็นขั้วบวก เป็นบริเวณที่ทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์ ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากแคโทด ทำจากโลหะที่มีเลขอะตอมสูง เช่น ทังสเตน (W) โมลิบดีนัม (Mo) หรือทองแดง (Cu) จุดที่อิเล็กตรอนชนกับแอโนดเรียกว่า focal spot ธาตุที่จะนำมาทำเป็นเป้าโลหะควรมีสมบัติดังนี้

  - เป็นธาตุที่มีเลขอะตอมสูง (เลขอะตอมอยู่ระหว่าง 25 ถึง75) เช่น Mo, W, Cr, Cu, Ag, Rh หรือ Pt
  - เป็นธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูง
  - เป็นธาตุที่นำความร้อนได้ดี (high thermal conductivity)
  - เป็นธาตุที่มีความดันไอต่ำ (เปลี่ยนเป็นไอได้ยาก)
- หลอดสุญญากาศ (vacuum tube) บรรจุแคโทดและแอโนดไว้ภายใน เพื่อให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระโดยไม่ชนกับโมเลกุลของอากาศ
- แหล่งให้ความต่างศักย์สูง (high acceleration voltage) หรือศักย์ไฟฟ้าเร่ง เพื่อเร่งพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระให้เคลื่อนที่จากแคโทดไปยังแอโนด ด้วยแรงดันไฟฟ้าระหว่าง 20–150 kV

หลอดรังสีเอกซ์เป็นหลอดสุญญากาศทำจากแก้วทนความร้อนหรือเซรามิก ซึ่งจะทนต่อความร้อนและขั้วไฟฟ้าเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ เพื่อทำให้อิเล็กตรอนอิสระที่ขั้วลบเคลื่อนที่ไปยังเป้าโลหะ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน และเพื่อให้ปืนฉนวนไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง



ภาพที่ 6.1 ส่วนประกอบหลอดรังสีเอกซ์

จากภาพที่ 6.1 รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจากหลอดรังสีเอกซ์จะถูกส่งผ่านออกมาทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบริลเลียม (beryllium window) เป็นบริเวณที่บางและทนต่อความดันสุญญากาศภายในหลอดรังสีเอกซ์ได้ เพื่อลดปริมาณการสูญเสียรังสีเอกซ์

เมื่อไส้หลอดทังสเตนถูกเผาให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าจากภายนอก จะได้อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกมาจากผิวไส้หลอดทังสเตนและถูกเร่งไปที่เป้าโลหะด้วยแหล่งให้ความต่างศักย์สูงระหว่างขั้วบวก

และขั้วลบ เมื่ออิเล็กตรอนอิสระชนเป้าโลหะจะทำให้เกิดความร้อน รังสีเอกซ์ และการกระเจิงของอิเล็กตรอน

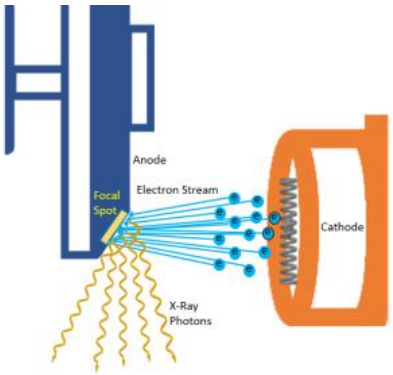
ขั้นตอนในการผลิตรังสีเอกข์ของหลอดรังสีเอกซ์ สรุปได้ดังนี้

1. การปล่อยอิเล็กตรอนจากแคโทด กล่าวคือเมื่อไส้หลอดถูกทำให้ร้อน อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาเนื่องด้วยความร้อน (thermionic emission)

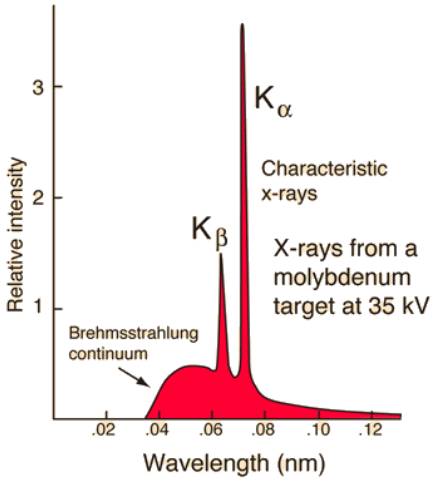
2. การเร่งอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนอิสระที่หลุกจากผิวใส้หลอดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ด้วยแรงดันไฟฟ้าสูง ไปยังแอโนดด้วยความเร็วสูงมาก

3. การชนของอิเล็กตรอนกับเป้าโลหะ (target) เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงชนกับอะตอมของโลหะในแอโนด จะเกิดการปล่อยพลังงานในรูปของรังสีเอกซ์ ซึ่งเกิดได้ 2 แบบ คือ รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (Bremsstrahlung) เกิดจากการเบี่ยงเบนของอิเล็กตรอนเมื่อเข้าใกล้นิวเคลียส และ รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะตัว (characteristic) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนดีดอิเล็กตรอนชั้นในของอะตอมเป้าออก แล้วมีอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานที่สูงกว่าลงมาแทนที่ พร้อมปล่อยพลังงานในรูปของรังสีเอกซ์

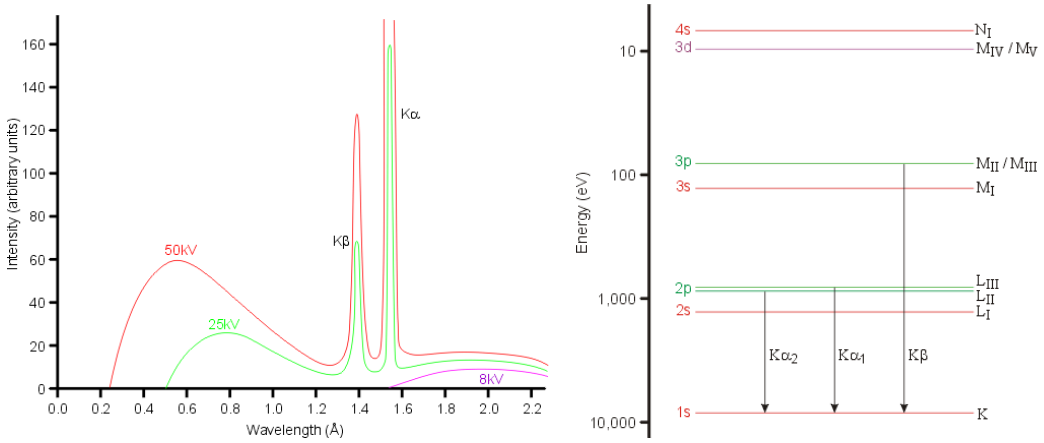
4. การควบคุมลำแสงรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจะถูกกำหนดทิศทางและกรองด้วย collimator และ filter เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน เช่น การถ่ายภาพหรือการวิเคราะห์



อิเล็กตรอนอิสระที่มีพลังงานสูงวิ่งชนเป้าโลหะจะเกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอนพร้อมกับปลดปล่อยรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (continuous x-ray หรือ polychromatic หรือ white-radiation หรือ bremsstrahlung หรือ breaking radiation) ออกมา แต่เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าเร่งให้มากพอกว่าแรงยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นใน (inner electron shell) ของโลหะที่เป็นเป้า ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะตัวออกมาด้วย ดังนั้น สเปกตรัมที่ได้จากหลอดรังสีเอกซ์จะมีลักษณะเป็นสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง หรือรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง และสเปกตรัมแบบเส้น (line spectrum) หรือรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ซ้อนอยู่บนสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง เราเรียกสเปกตรัมนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) ซึ่งจะมีลักษณะเป็นพีกที่ชัดเจน (discrete peaks) โดยพลังงาน (หรือความยาวคลื่น) ของพีกเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนดเท่านั้น และเกิดจากการที่อิเล็กตรอนในอะตอมของโลหะเป้าถูกทำให้หลุดออกจากชั้นพลังงานวงโคจรชั้นใน



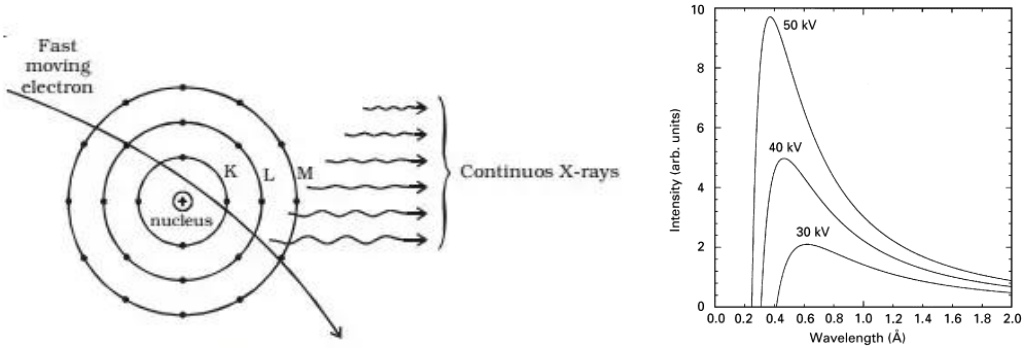
ภาพที่ 6.2 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ใช้เป้าโลหะ Mo



ภาพที่ 6.3 สเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ใช้เป้าโลหะ Cu และแผนภาพระดับพลังงาน

1.1) รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง

รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (continuous X-ray) เกิดจากการที่อิเล็กตรอนพลังงานสูง ซึ่งถูกเร่งให้เคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอกซ์ วิ่งเข้าใกล้นิวเคลียสของอะตอมจะชะลอความเร็วอย่างรวดเร็ว อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจลน์บางส่วนในรูปของรังสีเอกซ์ (พร้อมปล่อยโฟตอนรังสีเอกซ์) ออกมา พลังงานจลน์ที่ลดลงจะเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ยิ่งอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าใกล้นิวเคลียสมากเท่าใด พลังงานจลน์ก็ยิ่งลดลง เป็นผลให้พลังงานของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาก็จะยิ่งสูงขึ้น เกิดเป็นสเปกตรัมต่อเนื่องของรังสีเอกซ์ โดยพลังงานที่ปล่อยออกมามีค่าหลากหลายขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนสูญเสียในแต่ละการชน ดังภาพที่ 6.4



ภาพที่ 6.4 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง

เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดของหลอดรังสีเอกซ์ ทั้งพลังงานและความเข้มของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องจะเพิ่มขึ้น

$$I = kiZV^2 \qquad .....(6.1)$$

เมื่อ I = ความเข้ม

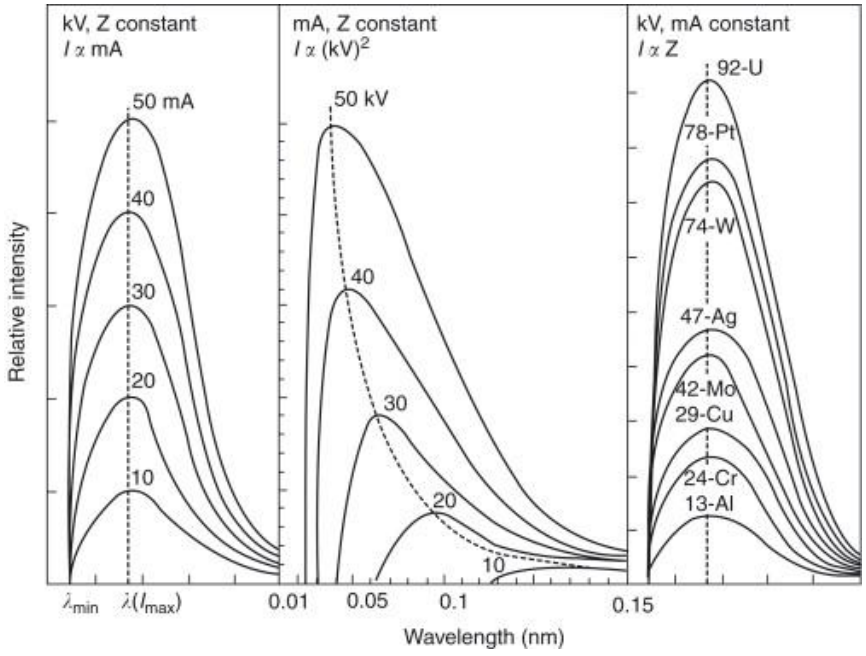
i = กระแสไฟฟ้าของรังสีเอกซ์

V = ศักย์ไฟฟ้า

Z = เลขอะตอมของธาตุที่ใช้ทำแอโนด

k = ค่าคงที่

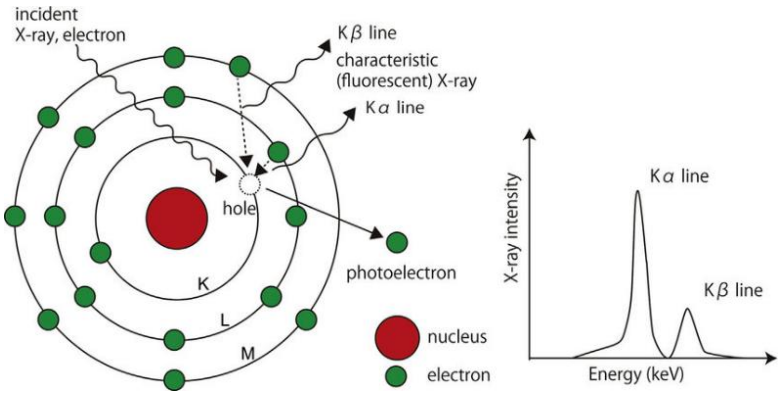
จากสมการ 6.1 ความเข้มของรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องขึ้นอยู่กับกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์และเลขอะตอมของธาตุที่ใช้ทำเป้า



ภาพที่ 6.5 สเปกตรัมรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องเมื่อความต่างศักย์แตกต่างกัน

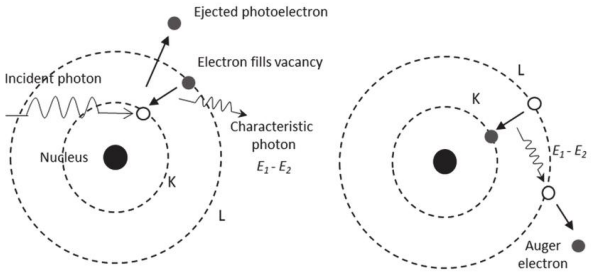
1.2) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว

เมื่ออิเล็กตรอนอิสระที่มีพลังงานจลน์สูง (high kinetic energy electrons) ซึ่งถูกเร่งด้วยแรงดันไฟฟ้าในหลอดรังสีเอกซ์ เคลื่อนที่ไปชนกับวัสดุเป้าหมายที่เป็นโลหะ (เช่น ทังสเตน โมลิบดีนัม หรือทองแดง) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมในเป้า เช่น ชั้น K, L หรือ M ถ้าอิเล็กตรอนอิสระมีพลังงานมากเพียงพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสที่ยึดอิเล็กตรอนไว้ในชั้นโคจร (binding energy) อิเล็กตรอนในชั้นโคจรนั้นจะหลุดออกจากอะตอม ทำให้เกิดช่องว่างในระดับพลังงานภายในอะตอม ส่งผลให้อะตอมอยู่ใน สถานะกระตุ้น (excited state) หลังจากนั้น เพื่อกลับสู่สถานะพื้น (ground state) อิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานที่สูงกว่าจะเคลื่อนที่ลงมาแทนที่ตำแหน่งที่ว่างอยู่ในชั้นพลังงานที่ต่ำกว่า การเปลี่ยนแปลงนี้จะปล่อยพลังงานส่วนต่างออกมาในรูปของโฟตอนรังสีเอกซ์ ซึ่งมีพลังงานเฉพาะตามผลต่างระหว่างสองระดับพลังงานนั้น เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) ดังภาพที่ 6.6



ภาพที่ 6.6 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะตัว

จากภาพที่ 6.6 เมื่ออิเล็กตรอนอิสระที่มีพลังงานจลน์สูงชนอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K ทำให้อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K หลุดออกมา เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า photoelectron ทำให้อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนจากระดับพลังงานชั้น L จะเข้ามาแทนที่พร้อมกับให้รังสีเอกซ์ขึ้น คือรังสีเอกซ์ชั้น K (K-shell X-ray) รังสีเอกซ์นี้แทนที่จะหลุดออกไปแต่กลับไปเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น L อีก อิเล็กตรอนในระดับพลังงาน L จะหลุดออกไปและเรียกว่า Auger electron อิเล็กตรอนจากระดับพลังงานชั้น M จะเข้ามาแทนที่พร้อมกับปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาเป็น L-shell X-ray

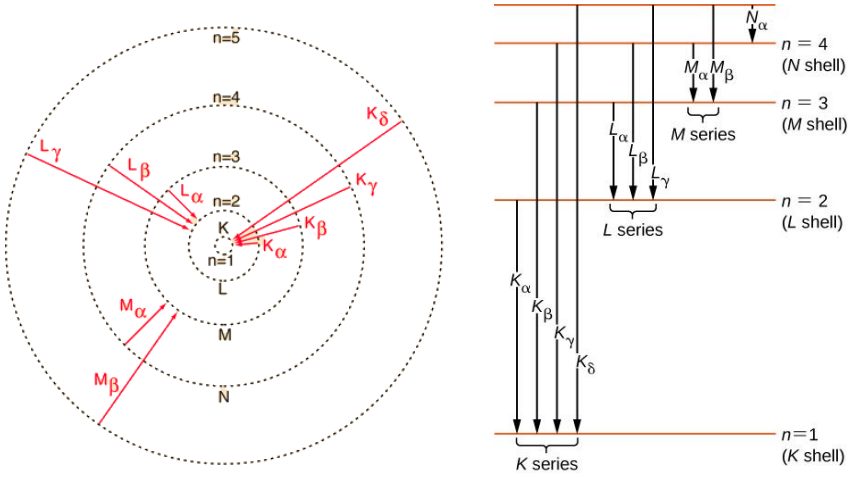


ภาพที่ 6.7 การเกิด Auger electron

อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น L, M และ N เข้ามาแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น K พร้อมกับปลดปล่อยรังสีเอกซ์เฉพาะตัวออกมา จะได้รังสีเอกซ์กลุ่มชุดชั้น K (K-series line spectrum) และเรียกว่า $K\alpha$, $K\beta$ และ $K\gamma$ ตามลำดับ

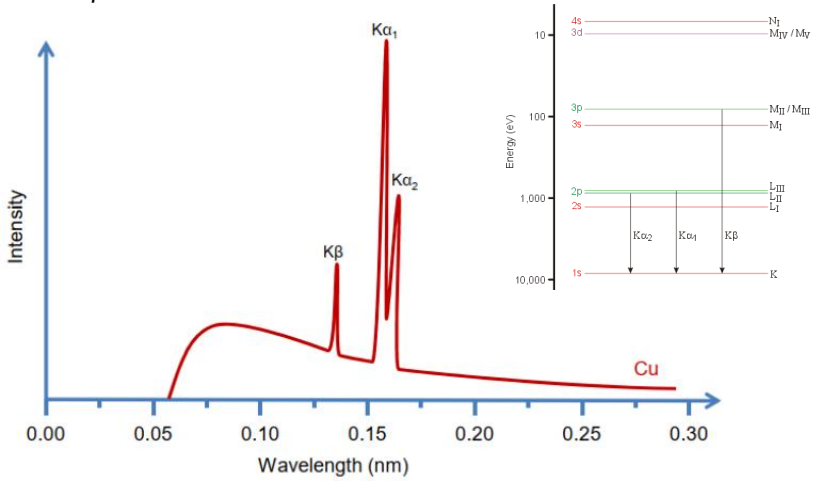
อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น M และ N เข้ามาแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น L พร้อมกับปลดปล่อยรังสีเอกซ์เฉพาะตัวออกมา จะได้รังสีเอกซ์กลุ่มชุดชั้น L (L-series line spectrum) และเรียกว่า $L\alpha$ และ $L\beta$ ตามลำดับ

อิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น N เข้ามาแทนที่ว่างของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้น M พร้อมกับปลดปล่อยรังสีเอกซ์เฉพาะตัวออกมา จะได้รับรังสีเอกซ์กลุ่มชุดชั้น M (M-series line spectrum) และเรียกว่า $M\alpha$



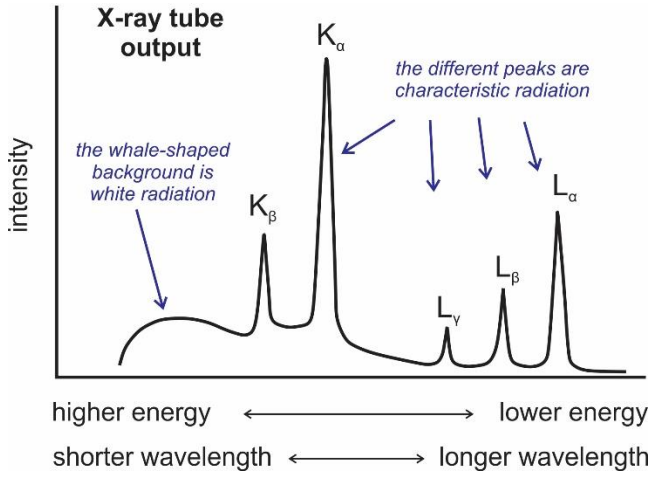
ภาพที่ 6.8 รังสีเอกซ์กลุ่มชุดชั้น K, L, และ M

ภาพที่ 6.9 ในหลอดรังสีเอกซ์ที่มีทองแดงเป็นเป้า จะเห็นเส้นสเปกตรัมที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่มีความเข้มค่อนข้างสูง มีความยาวคลื่นประมาณ ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์กลุ่มชุดชั้น K จำนวน 3 เส้น คือ $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ และ $K\beta$



ภาพที่ 6.9 สเปกตรัมหลอดรังสีเอกซ์ที่มีทองแดงเป็นเป้า

การเห็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่ซ้อนอยู่บนรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุแต่ละธาตุ ธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า 23 จะให้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของกลุ่มชุดชั้น K และธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 23 จะมีทั้งรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของกลุ่มชั้น K และกลุ่มชั้น L โดยที่รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของกลุ่มชั้น K จะมีพลังงานมากกว่ากลุ่มชั้น L แต่มีความยาวคลื่นสั้นกว่ากลุ่มชั้น L แต่ในกรณีธาตุหนัก อาจมีรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวของกลุ่ม M และ N แต่มีความยาวคลื่นยาวและมีความเข้มต่ำจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ได้น้อย



ภาพที่ 6.10 รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของกลุ่มชั้น K และกลุ่มชั้น L

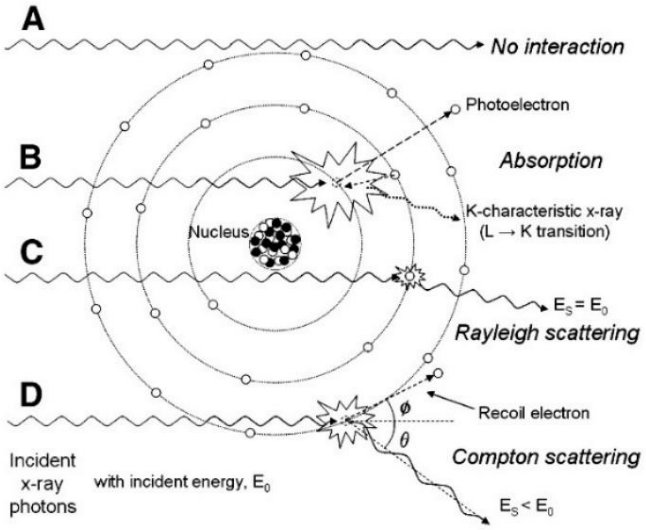
2) อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับวัตถุ

อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสาร เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบวัสดุแล้วจะเกิดอันตรกิริยาได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับพลังงานของรังสีเอกซ์ และชนิดของวัสดุที่รังสีตกกระทบ เช่น

1) การดูดกลืนแบบโฟโตอิเล็กทริก (photoelectric absorption) เกิดเมื่อรังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนในชั้นในของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม (เกิดการไอออนไนซ์) กระบวนการนี้เกิดขึ้นมากเมื่อใช้รังสีเอกซ์พลังงานต่ำ และวัสดุมีเลขอะตอมสูง (Z สูง)

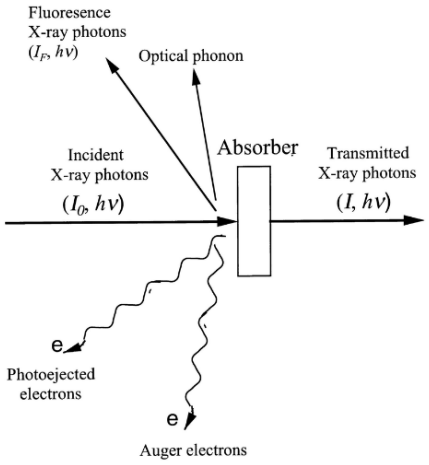
2) การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering) เกิดเมื่อรังสีเอกซ์ชนกับอิเล็กตรอนชั้นนอก ทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีและอิเล็กตรอน พลังงานบางส่วนของรังสีเอกซ์จะถูกถ่ายโอนไปยังอิเล็กตรอน ทำให้รังสีเอกซ์ที่เหลือมีพลังงานลดลง มักเกิดขึ้นในย่านพลังงานรังสีเอกซ์ระดับกลาง และเกี่ยวข้องกับวัสดุที่มีเลขอะตอมต่ำถึงปานกลาง

3) การกระเจิงแบบเรย์ไลย์ (Rayleigh or coherent scattering) เป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่น รังสีเอกซ์ชนกับอะตอมโดยไม่สูญเสียพลังงาน แต่มีการเบี่ยงเบนของทิศทาง พบน้อยเมื่อเทียบกับ photoelectric และ Compton



ภาพที่ 6.11 อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสาร

รังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายรังสีแกมมา ดังนั้นเมื่อรังสีเหล่านี้ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น การดูดกลืน (absorption) การเลี้ยวเบน (diffraction) การเรืองรังสีเอกซ์ (fluorescence) หรือเกิดอันตรกิริยากับวัตถุทำให้วัตถุนั้นเกิดไอออนไนเซชัน



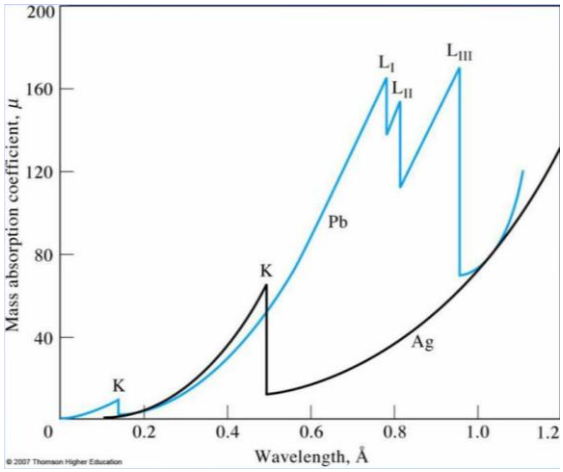
ภาพที่ 6.12 อันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับวัตถุ

2.1) การดูดกลืนรังสีเอกซ์

เมื่อให้ลำรังสีเอกซ์ย่านแคบ ผ่านวัตถุที่เป็นชั้นบาง ๆ ความเข้มหรือกำลังของรังสีเอกซ์จะลดลงเนื่องจากถูกดูดกลืนและเกิดการกระเจิง แต่ผลที่เกิดจากการกระเจิงสำหรับธาตุเบา ๆ นั้นจะมีผลน้อยมาก ดังนั้นหากพลังงานของรังสีเอกซ์มีค่ามากพอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยว (binding energy) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นพลังงาน อิเล็กตรอนเหล่านั้นจะถูกทำให้หลดออกจากอะตอม ทำให้เกิดลักษณะพีกหรือขอบการดูดกลืน (absorption edges) ที่เฉพาะตัว

กระบวนการดูดกลืนของรังสีเอกซ์เกิดจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่มีค่ามากพอชนอิเล็กตรอนวงในสุดหลุดออกมาทำให้เกิดไอออนในสถานะกระตุ้น โอกาสของการดูดกลืนมีค่าสูงสุดเมื่อพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับพลังงานที่ต้องใช้ในการดึงอิเล็กตรอนจากวงในสุดของอะตอม (พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมามีค่าเป็นศูนย์)

ภาพที่ 6.13 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนของตะกั่วและซิลเวอร์คล้ายกับสเปกรัมเปล่งออก สเปกตรัมดูดกลืนของรังสีเอกซ์มีเพียง 2-3 พีก ความยาวคลื่นของพีกนี้มีค่าเฉพาะขึ้นกับชนิดของธาตุ แต่ไม่ขึ้นกับสภาพทางเคมี สเปกตรัมดูดกลืนรังสีเอกซ์เห็นได้ชัดและไม่ต่อเนื่อง เรียกว่า แอบซอร์บชันเอดจ์ (absorption edge) กล่าวคือ บริเวณความยาวคลื่นที่มีการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนมากสุด ค่าการดูดกลืนลดลงทันทีเมื่อความยาวคลื่นเปลี่ยนไปเล็กน้อย



ภาพที่ 6.13 สเปกตรัมดูดกลืนของตะกั่วและซิลเวอร์

ภาพที่ 6.13 สเปกตรัมดูดกลืนของตะกั่วมี 4 พีก ดังนี้

พีกแรกเกิดที่ความยาวคลื่น 0.14 อังสตรอม (Å) ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนในวง K (K-shell) หลุดออกมา

- ถ้าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มากกว่า 0.14 Å (พลังงานต่ำลง) รังสีจะไม่มีพลังงานมากพอที่จะดึงอิเล็กตรอนจากวง K ออกมาได้ ส่งผลให้ค่าการดูดกลืน (absorbance) ลดลงอย่างชัดเจนทันที เรียกว่า K-absorption edge
- เมื่อความยาวคลื่นต่ำกว่า 0.14 Å (พลังงานสูงขึ้น) แม้จะไม่มีการเกิด K-edge ใหม่ แต่พลังงานส่วนเกินที่ได้รับจะกลายเป็นพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน ที่หลุดออกมาจาก K-shell พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นต่อเนื่อง เมื่อความยาวคลื่นของรังสีลดลง

พีกถัดมา ที่พบในสเปกตรัมเกิดจากอิเล็กตรอนในวง L (L-shell) ของตะกั่วถูกทำให้หลุดออกมา

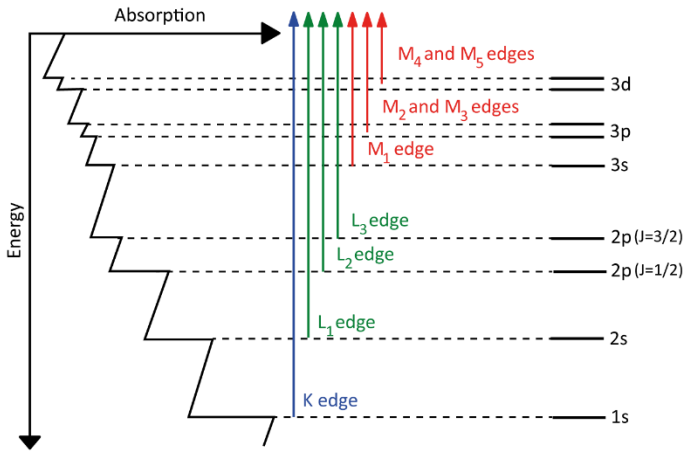
- L-shell มี 3 ระดับย่อย (L_I, L_{II}, L_{III}) ซึ่งเกี่ยวข้องกับออร์บิทัล p_x, p_y และ p_z ที่มีพลังงานต่างกัน

- จึงปรากฏเป็น 3 พีกย่อยของ L-edge (L_I, L_{II}, L_{III}) ในย่านความยาวคลื่นที่มากกว่า K-edge

นอกจากนี้ อาจพบพีกเพิ่มเติมที่เกิดจากอิเล็กตรอนในวง M (M-shell) หลุดออกมา โดยพีกนี้จะอยู่ที่ความยาวคลื่นมากกว่าพีกของ L-edge เนื่องจาก M-shell มีพลังงานยึดเหนี่ยวน้อยกว่า L-shell

ส่วน K-absorption edge ของเงินเกิดที่ 0.485 อังสตรอม พีกของเงินเกิดที่ความยาวคลื่นมากกว่าพีกของตะกั่ว เนื่องจากเงินมีเลขอะตอมน้อยกว่าตะกั่ว

ภาพที่ 6.14 ซึ่งแสดงสเปกตรัมการดูดกลืน และพีก absorption edge ซึ่งแสดงถึงอิเล็กตรอนในเชลล์ (shell) หลุดออกจากอะตอมกลายเป็นไอออน

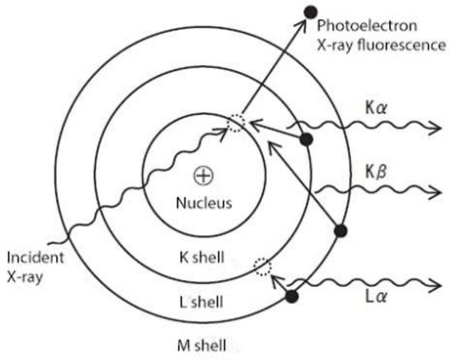


ภาพที่ 6.14 แผนภาพการแทรนซิชันใน X-ray absorption spectroscopy (XAS)

2.2) การเรืองรังสีเอกซ์

การทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรที่อยู่ใกล้นิวเคลียส เช่นวงโคจร K และวงโคจร L เกิดไอออไนซ์ (ionization) คือการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมโดยการยิงรังสีปฐมภูมิ (primary radiation) เข้าไป อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron)

การเกิดโฟโตอิเล็กตรอนทำให้เกิดที่ว่างขึ้น (vacancy) ซึ่งจะอาศัยช่วงเวลาที่เร็วมาก และจะมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรถัดไปซึ่งมีพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่พร้อมกับปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอกซ์เรือง (fluorescent X-rays) และเรียกกระบวนการการเกิดรังสีเอกซ์เรืองว่า การเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence) เนื่องจากพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองนั้นมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด จึงเรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว



ภาพที่ 6.15 การเกิดรังสีเอกซ์เรือง

พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละธาตุคือมีค่าเท่ากับความแตกต่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้ามาแทนที่กับระดับพลังอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดว่างลง ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

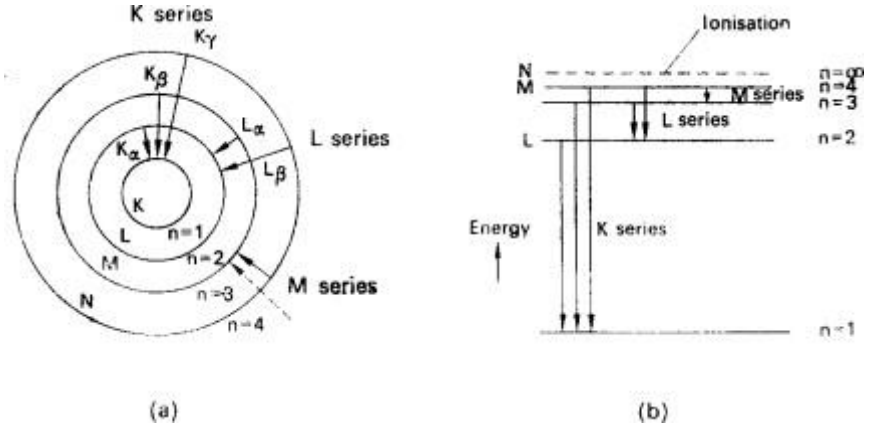
$$E_X = E_i - E_f$$

เมื่อ E_X = พลังงานของรังสีเอกซ์

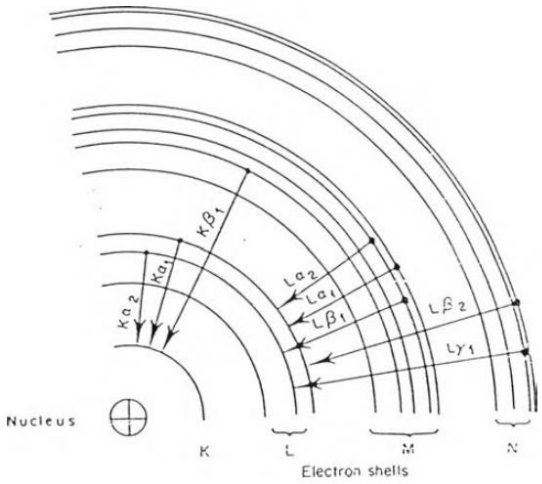
E_i = ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่

E_f = ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่เกิดว่างขึ้น

เราจะเรียกชื่อรังสีเอกซ์ตามเชลล์ (shell) หรือวงโคจรที่เกิดที่ว่างขึ้น เช่น วงโคจร K เกิดที่ว่างขึ้น อิเล็กตรอนในวงโคจรอื่น ๆ เข้ามาแทนที่และปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาเราจะเรียกรังสีเอกซ์นั้นว่า K X-rays. และนอกจากนี้ ในชั้นหนึ่ง ๆ ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย (subshell) อีก มีจำนวน (2n-1 subshell เมื่อ n เป็นเลขควอนตัมหลัก (principal quantum number) มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก ตั้งแต่ 1, 2, 3,... ดังนั้น K, L, M.... จะมีวงโคจรย่อยได้ 1, 3, 5.. ตามลำดับ ทำให้เห็นว่าพลังเฉพาะตัวในวงโคจรหนึ่ง ๆ สามารถมีได้หลายค่า ดังภาพที่ 6.16 และ 6.17



ภาพที่ 6.16 รังสีเอกซ์ตามวงโคจร (shell)



ภาพที่ 6.17 รังสีเอกซ์ตามวงโคจรย่อย (subshell)

2.3) การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เป็นเทคนิคพื้นฐานในการศึกษาความเป็นผลึกและลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมองค์ประกอบต่าง ๆ ภายในโครงสร้างผลึกของสาร โดยพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏนั้นมีความจำเพาะซึ่งสามารถใช้ในการระบุอัตลักษณ์ของผลึกของสารแต่ละชนิด เฟสองค์ประกอบ รวมถึงความบริสุทธิ์ของสารที่นำมาทดสอบได้

ภายในระบบผลึกหนึ่ง ๆ ประกอบด้วยระนาบผลึก (lattice planes) ซึ่งเป็นระนาบสมมติที่พาดผ่านบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเป็นบริเวณที่พบอะตอมของธาตุองค์ประกอบภายในโครงสร้างผลึก เมื่อพิจารณาระนาบผลึกในระบบเดียวกันจะพบว่าระนาบผลึกเหล่านี้ จะเรียงขนานกันอย่างเป็นระเบียบ โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบผลึกชนิดเดียวกัน (d-spacing) เป็นค่าที่แน่นอนและมีความจำเพาะในแต่ละชนิดผลึก เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบผลึกชุดใด ๆ จะพบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ที่เป็นไปตามเงื่อนไขของการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ก็ต่อเมื่อเป็นการกระเจิงแบบอนุรักษ์พลังงานและทำให้เกิดการแทรกสอดกันแบบเสริม ซึ่งทำให้สามารถระบุความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Bragg angle, or theta) ที่มีค่าจำเพาะต่อระยะห่างระหว่างระนาบผลึกหนึ่ง ๆ ตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \text{.....(6.2)}$$

เมื่อ d = ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์

n = ค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวกใด ๆ เช่น 1, 2, 3....

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

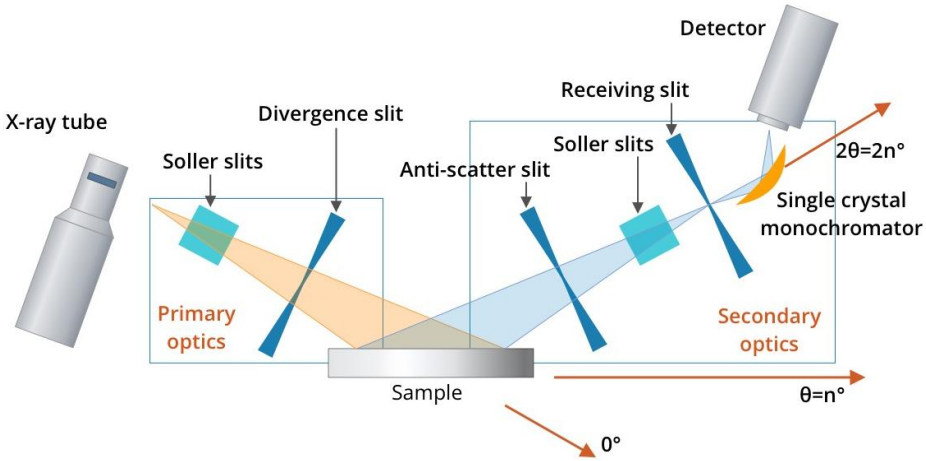
ในการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารที่มีลักษณะเป็นผงผลึกขนาดเล็ก (polycrystalline powder) ซึ่งจะประกอบด้วยผลึกเดี่ยวขนาดเล็กจำนวนมากเรียงตัวกันแบบกระจัดกระจาย จะพบสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สัมพันธ์กับระนาบผลึกชุดหนึ่ง ๆ ด้วยมุมของการ

เลี้ยวเบนที่มีค่าเฉพาะตัว แต่ทิศทางของการเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นในทุกทิศทางเนื่องจากเป็นผลรวมของการเลี้ยวเบนของผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางการจัดวางของแต่ละผลึกต่อทิศทางที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอย่างกระจัดกระจาย ส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เป็นผงผลึกจึงมีลักษณะเป็นโคนของการเลี้ยวเบน (Debye diffraction cones) กระจายออกจากสารตัวอย่างอย่างต่อเนื่องด้วยมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามสมการของแบรกซ์ นอกจากนี้ ในกรณีที่สารตัวอย่างที่เป็นฟิล์มบางของผลึกที่เคลือบอยู่บนผิวของวัสดุรองรับอาจจะเกิดการจัดเรียงตัวของทิศทางของผลึกขนาดเล็กในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง (preferred orientation) จึงทำให้โคนของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอและมีความเข้มเฉพาะจุดที่สัมพันธ์กับทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกขนาดเล็กนั้น ๆ บนพื้นผิวของวัสดุรองรับ

6.1.2 เทคนิค X-ray Diffraction

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่ไม่ทำลายตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบผิวหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กันโดยอาศัยหลักการของ Bragg’s law คือ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบรังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ทำให้มีการนำมาใช้ศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ซึ่งผลึกของสารตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของเซลล์หน่วย (unit cell) ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ออกมาแตกต่างกัน สามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่าง ๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ (identification) โครงสร้างผลึกของวัสดุหรือสารตัวอย่างได้

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่เป็นหลอดปิดและอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งรังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวด (filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุด ออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจวัดรังสีเอกซ์ (detector)



ภาพที่ 6.18 แผนภาพเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

6.1.3 เทคนิค X-ray Fluorescence (XRF)

1) หลักการเทคนิค XRF

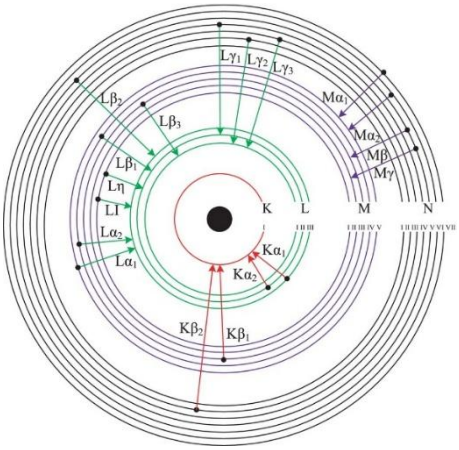
เทคนิค X-ray fluorescence (XRF) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นพลังงานแก่สารตัวอย่าง ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมสารตัวอย่าง ทำให้เกิดการคายพลังงานอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์รังสีเอกซ์ หรือ เรืองรังสีเอกซ์ เทคนิค XRF จะสามารถวิเคราะห์ผลได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพเกิดจากสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์มีค่าพลังงานเฉพาะธาตุ หรือมีความยาวคลื่นเฉพาะตัว จึงทำให้สามารถบ่งบอกได้ถึงชนิดธาตุในสารตัวอย่างและความเข้ม (intensity) ของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์สามารถบ่งบอกผลในเชิงปริมาณธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้

การวิเคราะห์ผลเชิงปริมาณ สามารถทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ที่วัดได้กับปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่อยู่ในสารมาตรฐาน โดยกราฟนี้จะสร้างขึ้นมาจากสารมาตรฐานที่ทราบค่าความเข้มข้นของธาตุที่แน่นอน เมื่อต้องการหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุในสารตัวอย่างจะสามารถนำค่าความเข้มฟลูออเรสเซนซ์ของสารตัวอย่างมาเทียบในกราฟมาตรฐาน ซึ่งจะทำให้ทราบค่าความเข้มข้นธาตุที่สนใจในสารตัวอย่างได้ ดังนั้นในการสร้างกราฟมาตรฐานจึงจำเป็นต้องมีการเตรียมสารมาตรฐานเพื่อนำมาใช้เปรียบเทียบ ซึ่งลักษณะของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานควรมีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ ควรมีสถานะและองค์ประกอบเดียวกันในเนื้อสาร วิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมสารมาตรฐานเพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐาน จะสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการหลอม (fusion method) และเตรียมด้วยวิธีอัดให้เป็นเม็ด (pressed powder) ดังนั้นในการทดลองครั้งนี้จะศึกษาผลการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพของสารมาตรฐานที่ถูกเตรียมด้วยวิธีต่างชนิด รวมไปถึงผลการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ โดยจะศึกษาผลของการเตรียมสารมาตรฐานต่างวิธีที่มีผลต่อลักษณะของกราฟมาตรฐาน ตามลำดับ

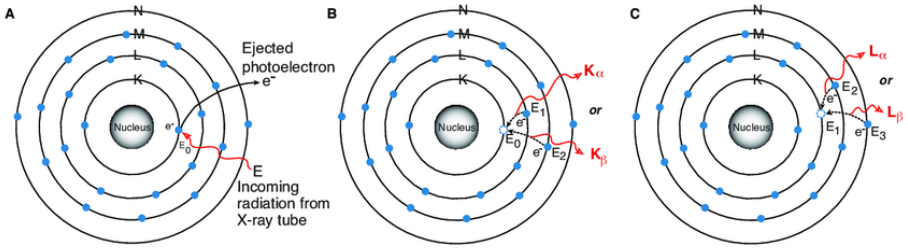
วิธีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมเปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่า และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะเฉพาะตัว (characteristic

X ray) ของแต่ละธาตุ อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (energy level) ต่ำสุด ถัดออกมาเป็นชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ L_I, L_{II}, L_{III} และ M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจรมีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้นิวเคลียสจะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก ๆ และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้นจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น



ภาพที่ 6.19 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน

เมื่อยิงพลังงานภายนอก (รังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอน) ไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว

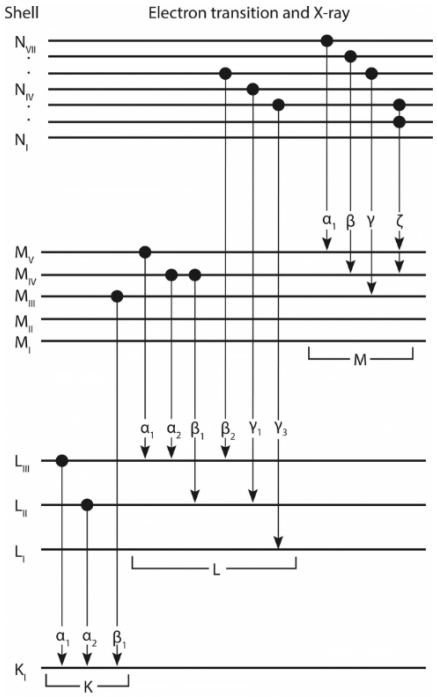


ภาพที่ 6.20 รังสีเอกซ์ (ก) อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร (ข) อิเล็กตรอนในชั้น L หรือ M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่ และ (ค) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว

รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (characteristic X-ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่า ลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K X-ray และเรียกว่า L X-ray ถ้าเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่

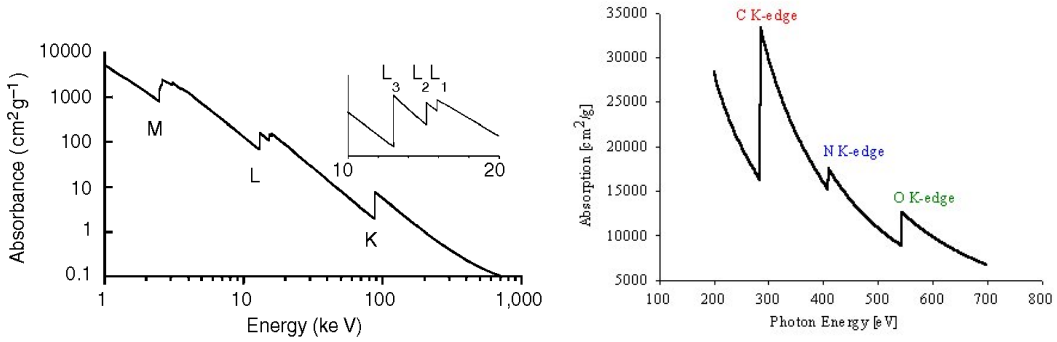
ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-ray มากกว่า L X-ray รังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าหนึ่งระดับจะกำกับด้วยเครื่องหมาย α เช่น อิเล็กตรอนจากชั้น L ไป K = K_α หรือ อิเล็กตรอนจากชั้น M ไป L = L_α

รังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่าง จะกำกับเพิ่มด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ L_{III} ไป K = $K_{\alpha 1}$ และ L_{II} ไป K = $K_{\alpha 2}$ หรือ M_V ไป L_{III} = $L_{\alpha 1}$ และ M_{IV} ไป L_{III} = $K_{\alpha 2}$ นอกจากนั้น รังสีเอกซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน เช่น $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$ ดังภาพที่ 6.21



ภาพที่ 6.21 รังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อย

รังสีที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอม จะต้องมีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือ แอบซอร์บชันเอดจ์ (absorption edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีพลังงานใกล้กับ absorption edge และจะมีค่าลดลงเมื่อรังสีที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ ดังภาพ 6.23



ภาพที่ 6.22 แอบซอร์บชันเอดจ์ของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M และแอบซอร์บชันเอดจ์ของคาร์บอน ไนโตรเจนและออกซิเจน

การหาชนิดของธาตุ สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ขณะที่การหาปริมาณธาตุ สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่คายออกมา ตารางที่ 6.1 แสดงค่าของ absorption edge ของอิเล็กตรอนในชั้น K และชั้น L และค่าของพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของแต่ละธาตุ

การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไปจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม โดยใช้รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากหลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) หรือไอโซโทปรังสี (radio isotope) ที่ให้รังสีเอกซ์หลอดรังสีเอกซ์ประกอบด้วยไส้หลอด (filament) ที่เป็นแคโทด (cathode) หรือขั้วลบ และแอโนด (anode) หรือขั้วบวกที่มีความต่างศักย์สูง (high voltage) ทำด้วยโลหะที่มีเลขอะตอมสูงและทนความร้อนได้ดี เช่น W, Mo หรือ Rh เมื่อป้อนไฟฟ้าเข้าไป จะทำให้เกิดความร้อนที่คาโทดและมีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ความต่างศักย์จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าชนแอโนดที่เป็นเป้า (target) และปล่อยรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง หรือเบรมสตราห์ลุง (Bremsstrahlung) ออกมา

ตารางที่ 6.1 ขอบการดูดกลืนและพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (keV) ของธาตุ

Element	Z	K_{abs}	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	L-III$_{abs}$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
F	9	0.687	0.677				
Na	11	1.072	1.041	1.067			
Mg	12	1.305	1.253	1.295			
Al	13	1.559	1.486	1.553			
Si	14	1.838	1.740	1.829			
P	15	2.142	2.013	2.136			
S	16	2.472	2.307	2.464			
Cl	17	2.822	2.622				
Ar	18	3.202	2.957	3.190			
K	19	3.607	3.313	3.589			
Ca	20	4.038	3.691	4.012	0.346	0.341	0.345
Sc	21	4.496	4.090	4.460	0.403	0.395	0.400

Element	Z	K_{abs}	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\text{-}III_{abs}$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
Ti	22	4.965	4.510	4.931	0.454	0.452	0.458
V	23	5.465	4.951	5.426	0.513	0.511	0.519
Cr	24	5.989	5.414	5.946	0.574	0.573	0.583
Mn	25	6.540	5.898	6.489	0.641	0.637	0.649
Fe	26	7.112	6.403	7.057	0.709	0.705	0.718
Co	27	7.709	6.929	7.648	0.779	0.776	0.791
Ni	28	8.333	7.477	8.263	0.855	0.851	0.869
Cu	29	8.979	8.046	8.904	0.932	0.930	0.950
Zn	30	9.659	8.637	9.570	1.021	1.012	1.034
Sr	38	16.105	14.163	15.833	1.940	1.806	1.871
Zr	40	17.998	15.772	17.665	2.223	2.042	2.124
Ba	56	37.441	32.188	36.372	5.247	4.465	4.827
La	57	38.925	33.436	37.795	5.483	4.650	5.041
Ce	58	40.449	34.714	39.251	5.724	4.839	5.261
Nd	60	43.571	37.355	42.264	6.208	5.229	5.721
Hf	72	65.351	55.781	63.222	9.561	7.898	9.021
Pb	82	88.006	74.965	84.922	13.035	10.550	12.612
Th	90	109.646	93.334	105.591	16.300	12.967	16.199
U	92	115.036	98.422	111.281	17.167	13.612	17.217

2) ระบบและส่วนประกอบเครื่อง XRF

2.1) ระบบกระจายความยาวคลื่น (wavelength dispersive X-ray fluorescence, WDX) เป็นระบบที่มีการแจกแจงพลังงานของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว (single crystal) เช่น ลิเทียมฟลูออไรด์ (LiF) ซึ่งทำหน้าที่เลี้ยวเบนแยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองที่ตกกระทบผลึกตามหลักการของคลื่นสร้างเสริมและคลื่นหักล้าง คลื่นที่สะท้อนออกจากผลึกจะเสริมกันเมื่อค่าความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์มีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบหรือมุมสะท้อนตามสมการของแบรกก์

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

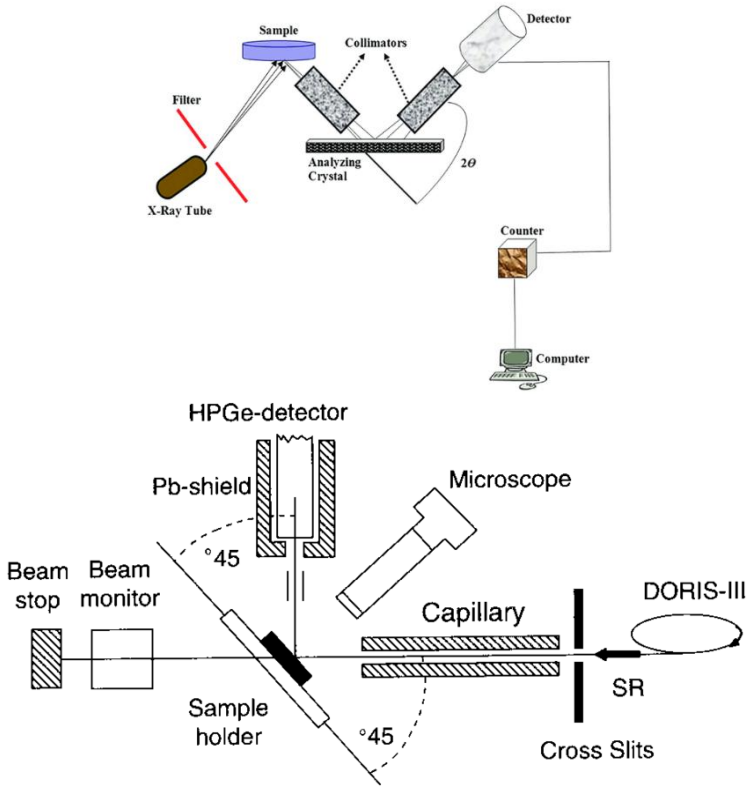
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างอะคอมของผลึก

θ คือมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์

n คือค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวกใด ๆ เช่น 1, 2, 3....

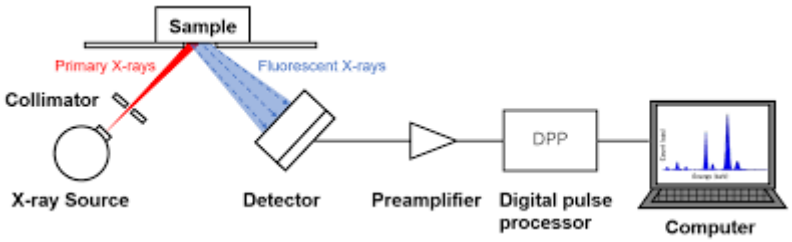
ระบบวิเคราะห์แบบ WDX ใช้หลอดรังสีเอกซ์เป็นต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิยิงรังสีเอกซ์ไปยังตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์เรืองของธาตุต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อตกกระทบผลึกวิเคราะห์ (analyzing crystal) จะสะท้อนกระขายรังสีเอกซ์ไปที่มุมต่าง ๆ โดยมีหัววัดรังสีเคลื่อนที่อยู่รอบวงกลมที่มีผลึกเป็นจุดศูนย์กลาง เมื่อรังสีเอกซ์ทำมุมกับผลึกเท่ากับ θ หัววัดรังสีจะอยู่ที่มุม 2θ สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ได้จากระบบนี้เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มรังสีเอกซ์กับมุม 2θ ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงานดีมาก โดยเฉพาะในช่วงต่ำกว่า 10 keV ลงมา หัววัดรังสีเอกซ์ที่

ใช้กับระบบนี้ส่วนใหญ่ใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบพรอพอร์ชันแนล (proportional X-ray detector) สำหรับรังสีเอกซ์พลังงานต่ำและใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบบโซเดียมไอโอโอไลด์ (แทลเลียม) ชนิดบาง [thin Nal (Tl)] สำหรับรังสีเอกซ์พลังงานสูง หัววัดรังสีแบบกึ่งตัวนำ ได้แก่ ซิลิกอน (ลิเทียม) [Si(Li)] และเจอร์เมเนียมบริสุทธิ์สูง (high purity germanium, HPGe) ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงานดีกว่าไม่จำเป็นต้องใช้ในระบบนี้ เพราะผลึกวิเคราะห์ทำหน้าที่แยกพลังงานก่อนถึงหัววัดรังสีแล้ว



ภาพที่ 6.23 ระบบวิเคราะห์แบบ WDX

2.2) ระบบวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray fluorescence, EDX) ระบบนี้ไม่ใช้ผลึกวิเคราะห์ในการกระจายเพื่อแยกพลังงานให้หัววัดรังสี แต่ใช้หัววัดรังสีทำการวัดรังสีเอกซ์เรืองที่เกิดจากตัวอย่างโดยตรง ความสามารถในการแยกพลังงานจึงขึ้นอยู่กับชนิดของหัววัดรังสีที่ใช้การที่ใช้หัววัดรังสีทำการวัดรังสีเอกซ์เรืองโดยตรงโดยไม่ใช้ผลึกวิเคราะห์ ทำให้การสูญเสียรังสีเอกซ์เรืองมีน้อยและสามารถวางหัววัดรังสีใกล้กับตัวอย่างได้ ซึ่งสามารถใช้แหล่งกำเนิดรังสีชนิดไอโซโทปรังสีได้ด้วย ระบบนี้จึงใช้แหล่งกำเนิดรังสีได้ทั้งหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์และไอโซโทปรังสี เนื่องจากการวิเคราะห์ในระบบนี้แสลงผลออกมาในรูปพลังงาน



ภาพที่ 6.24 ระบบวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน

6.1.4 ปฏิบัติการทดสอบวัสดุและวัตถุดิบ

1) ปฏิบัติการทดสอบด้วยเทคนิค XRD
2) ปฏิบัติการทดสอบด้วยเทคนิค XRF
(ดูคู่มือปฏิบัติการ)

สรุปท้ายบทเรียน

รังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดปรากฏการณ์หลาย ๆ อย่าง เช่น การดูดกลืน การเลี้ยวเบน การเรืองรังสีเอกซ์ หรือเกิดอันตรกิริยากับวัตถุทำให้วัตถุนั้นเกิดไอออไนเซชัน เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่ไม่ทำลายตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบผิวหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กันโดยอาศัยหลักการของ Bragg's law ส่วนเทคนิค XRF เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการกระตุ้นพลังงานแก่สารตัวอย่าง ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมสารตัวอย่าง ทำให้เกิดการคายพลังงานอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ เทคนิค XRF จะสามารถวิเคราะห์ผลได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

สื่อการสอนและอุปกรณ์การสอน

1. เอกสาร powerpoint
2. เอกสารประกอบการสอน
3. https://th.jeol.com/products/science/sx.php

งานที่หมอบหมาย

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

การวัดผล

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

แบบฝึกหัด

1. ทำกิจกรรม
2. ใบกิจกรรม

บรรณานุกรม

1. แม้น อมรสิทธิ์, และอมร เพชรสม. (2550). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. สำนักพิมพ์ชวนชม
2. นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์. (2547). *สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์*. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
3. Averill, B. A. (2012). *Principles of General Chemistry*. https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html
4. Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons
5. *Generation of X-rays*. (n.d.). http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm
6. Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). W.H. Freeman and Company
7. Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. https://chem.libretexts.org/
8. Robinson, J. W., Frame, E. M. S, & Frame G. M. (2021). *Instrumental Analytical Chemistry*. CRC Press

หน่วยที่ 6
วิธีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเอ็กซ์เรย์และนิวเคลียร์

บทเรียน 6.2 นิวเคลียร์สเปกโทรสโกปี

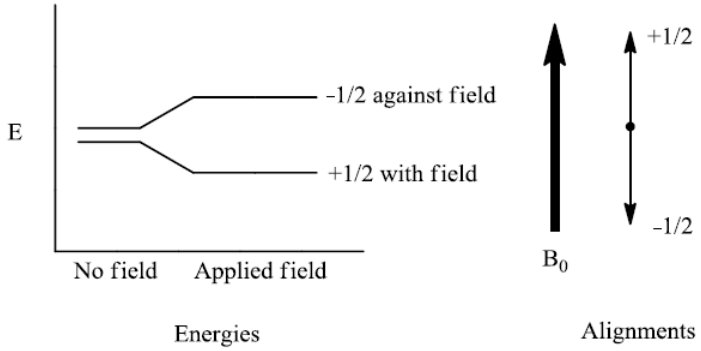
จุดประสงค์การสอน

1. อธิบายนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี
2. บอกส่วนประกอบเครื่อง NMR
3. ปฏิบัติการทดสอบเชิงคุณภาพด้วย NMR

6.2.1 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี

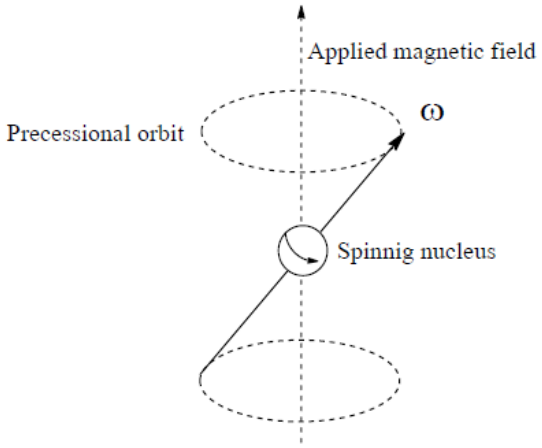
นิวเคลียสทุกชนิดมีประจุและสมบัติที่เรียกว่า เลขสปิน (spin quantum number) สามารถเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ I โดยเลขสปินจะขึ้นอยู่กับเลขเชิงมวล (mass number) และเลขเชิงอะตอม (atomic number) ของนิวเคลียสนั้น ๆ ปรากฏการณ์ NMR จะเกิดขึ้นได้เฉพาะกับนิวเคลียสที่มีเลขสปินมากกว่าศูนย์ ($I > 0$) ถ้านิวเคลียส มีเลขเชิงมวลและเลขเชิงอะตอมเป็นเลขคู่ เช่น ^{12}C หรือ ^{16}O ซึ่งมีเลขสปินเท่ากับศูนย์ ($I = 0$) จะไม่สามารถเกิดปรากฏการณ์ NMR ได้ แต่ถ้านิวเคลียสมีเลขเชิงมวล และ/หรือเลขเชิงอะตอมเป็นเลขคี่ ซึ่งจะมีเลขสปินมากกว่าศูนย์ ($I > 0$) ทำให้สามารถเกิดปรากฏการณ์ NMR ได้เช่น ^{1}H, ^{2}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{17}O และ ^{19}F เป็นต้น การที่นิวเคลียสมีเลขสปินมากกว่าศูนย์ทำให้นิวเคลียสสามารถหมุนรอบตัวเองได้ ซึ่งจะทำให้มีสนามแม่เหล็กเกิดขึ้น ดังนั้นนิวเคลียสเหล่านี้จึงประพฤติตัวเหมือนกับแท่งแม่เหล็กเล็ก ๆ ที่มีแกนไปในทิศเดียวกับสปินของนิวเคลียส และเกิดแมกเนติกโมเมนต์ (magnetic moment) เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ μ

ในสภาวะปกติสปินของนิวเคลียสเหล่านี้จะมีพลังงานเท่ากัน สำหรับโปรตอนมีค่า I เท่ากับ 1/2 จะมี spin state ได้ $2I+1 = 2x(1/2) + 1 = 2$ ทิศทางคือ ชี้ขึ้นและชี้ลงซึ่งมีพลังงานเท่ากัน แต่เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอกมา กระทำจะส่งผลให้สปินของโปรตอนในแต่ละทิศมีพลังงานต่างกัน แบบแรกคือสปินในทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก (ชี้ลง) จะมีระดับพลังงานสูงกว่าระดับพลังงานเดิม แบบที่สองคือสปินในทิศตามแกนสนามแม่เหล็กภายนอก (ชี้ขึ้น) จะมีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานเดิม ดังภาพที่ 6.25



ภาพที่ 6.25 แสดงการจัดเรียงตัวของสปินของโปรตอนเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก

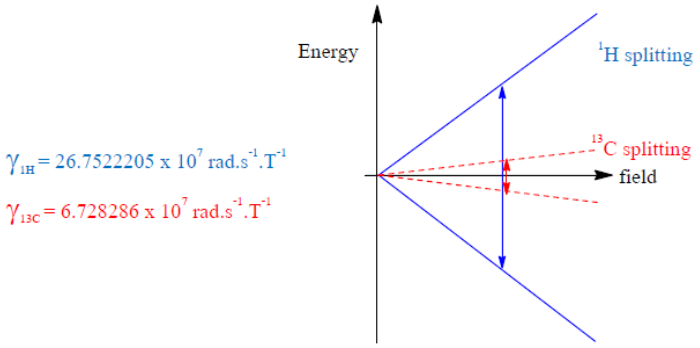
โปรตอนสามารถหมุนรอบตัวเองได้ การหมุนนี้จะทeให้โปรตอนส่ายเป็นวงกลมรอบแนวสนามแม่เหล็กภายนอก (B^0) ลักษณะเหมือนลูกข่าง ทำให้โปรตอนมีความถี่เชิงมุม (ω) ตามสมการของ Larmor โดยลักษณะการเคลื่อนที่แบบนี้เรียกว่า precession ดังภาพที่ 6.26



ภาพที่ 6.26 แสดงการเคลื่อนที่ของโปรตอนในสนามแม่เหล็ก

จากสมการของ Larmor กล่าวไว้ว่า $\omega = \gamma B_0$

เมื่อความเข้มของสนามแม่เหล็ก B_0 มีค่าเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ความถี่เชิงมุม (ω) มีค่าเพิ่มมากขึ้น และเนื่องจากสมการ $\omega = 2\pi\nu$ มีความสัมพันธ์กับสมการ $\Delta E = h\nu$ จึงส่งผลให้ผลต่างของระดับพลังงานทั้งสอง (ΔE) มีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่า Gyromagnetic ratio (γ) ของแต่ละนิวเคลียสด้วย ดังภาพที่ 6.27



ภาพที่ 6.27 แสดงผลต่างของระดับพลังงานของ ^{1}H และ ^{13}C

เมื่อระดับพลังงานของสถานะการเกิดสปินของนิวเคลียสต่างกันจำนวนนิวเคลียสในแต่ละสถานะจึงต่างกันด้วยโดยสถานะที่มีพลังงานต่ำกว่าจะมีจำนวนนิวเคลียสมากกว่า ซึ่งสามารถคำนวณจำนวนโปรตอนที่วางตัวในสนามแม่เหล็กทั้งสองทิศทางได้โดยใช้สมการของ Boltzmann ดังนี้

$$\frac{N_{upper}}{N_{lower}} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT}$$

เมื่อ N_{upper} = จำนวนโปรตอนที่วางตัวในทิศต้านสนามแม่เหล็กภายนอก

N_{lower} = จำนวนโปรตอนที่วางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอก

k = ค่าคงที่ของ Boltzmann (1.380x10^{-23} J/K)

T = อุณหภูมิ (K)

h = ค่าคงที่ของแพลงค์ (6.624x10^{-34} J/sec)

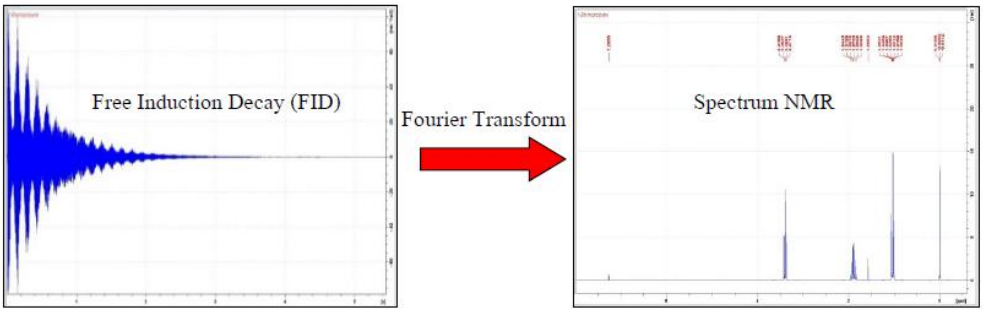
ν = ความถี่ (Hz)

ถ้ามีโปรตอนประมาณสองล้านตัววางตัวอยู่ในสนามแม่เหล็ก 300 MHz ที่อุณหภูมิ 298 K จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Boltzmann พบว่ามีโปรตอนที่วางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็ก 1,000,048 ตัวและวางตัวในทิศต้านสนามแม่เหล็ก 1,000,000 ตัว แสดงว่ามีโปรตอนที่วางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กมากกว่าทิศต้านสนามแม่เหล็กเพียง 48 ตัวเท่านั้น โปรตอนจำนวนนี้เรียกว่า excess nuclei โดยจำนวนโปรตอนเพียง 48 ตัวนี้เองที่ทำให้มีสัญญาณ NMR จึงทำให้เทคนิคนี้มีสภาพไวน้อยกว่าเทคนิคอื่น ๆ เช่น UV และ IR spectroscopy เป็นต้น

จากสมการของ Boltzmann พบว่าถ้าผลต่างของระดับพลังงานทั้งสอง (ΔE) มีค่าสูงขึ้น ค่า N_{upper}/N_{lower} ก็จะมีค่าสูงขึ้นด้วย กล่าวคือ excess nuclei มีปริมาณมากขึ้น ทำให้สัญญาณ NMR ที่ได้มีความเข้มสูงขึ้นด้วย

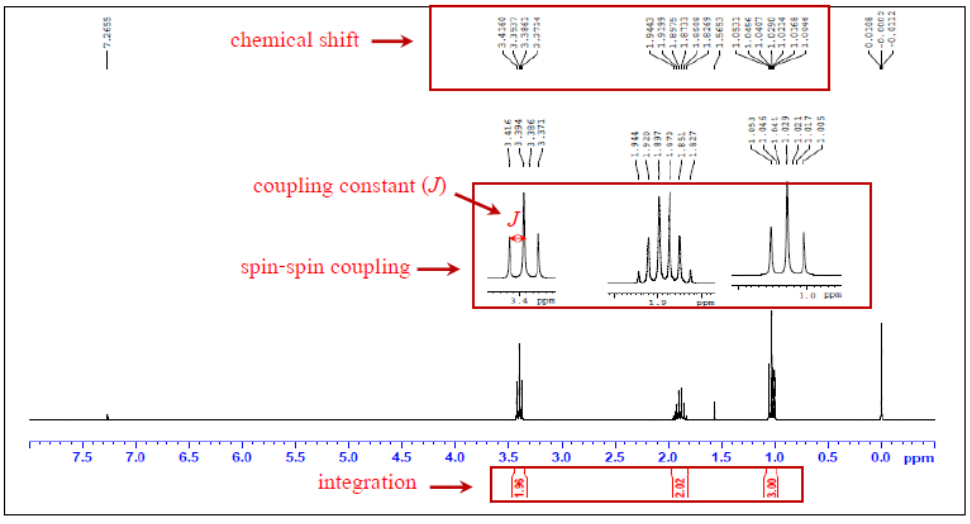
เมื่อโปรตอนที่วางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กซึ่งมีระดับพลังงานต่ำได้รับพลังงานในย่านความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสม โปรตอนจะดูดกลืนพลังงานแล้วเปลี่ยนไปวางตัวในทิศต้านสนามแม่เหล็กซึ่งมีระดับพลังงานสูง การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) และเนื่องจาก ΔE มีค่าน้อย ดังนั้นในขณะที่เกิดเรโซแนนซ์ โปรตอนตัวอื่นที่วางตัวในทิศต้าน

สนามแม่เหล็กสามารถคายพลังงานและตกกลับมาวางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กได้ เรียกกระบวนการนี้ว่า relaxation เวลาที่ใช้ในการเกิด relaxation จะขึ้นอยู่กับชนิดของนิวเคลียสและสิ่งแวดล้อมของนิวเคลียสนั้น ๆ โดยพลังงานที่โปรตอนคายออกมาเพื่อกลับมาวางตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กนี้คือสัญญาณ NMR ซึ่งจะถูกเก็บในรูปของสัญญาณ Free Induction Decay (FID) เป็นค่าของสัญญาณกับเวลา และสามารถเปลี่ยนจากเวลาเป็นค่า chemical shift (δ, ppm)ได้โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ Fourier Transform ซึ่งจะได้สเปกตรัม NMR ดังภาพที่ 6.28



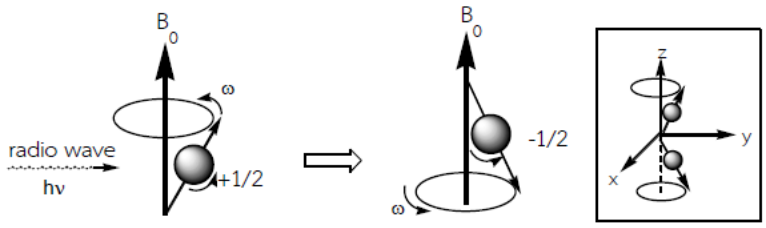
ภาพที่ 6.28 การเปลี่ยนสัญญาณ Free Induction Decay (FID) เป็นสเปกตรัม NMR

ข้อมูลที่ใช้ในการแปลผลสเปกตรัม NMR ประกอบไปด้วยค่า chemical shift ใช้ในการบอกตาแหน่งของสัญญาณ integration บอกถึงพื้นที่ใต้สัญญาณ spin-spin coupling อธิบายถึงรูปแบบของสัญญาณที่แตกต่างกันและ coupling constant บอกถึงระยะห่างระหว่างสัญญาณดังภาพที่ 6.29



ภาพที่ 6.29 แสดงองค์ประกอบของข้อมูลที่ใช้ในการแปลผลสเปกตรัม NMR

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance; NMR) เกิดได้โดยให้ความถี่คลื่นวิทยุ (ν) ตรงกับความถี่เชิงมุม (ω) เช่น โปรตอนที่อยู่ในความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0) เท่ากับ 1.41 เทสลา จะเกิดการหมุนควงรอบแกน z ด้วยความถี่เชิงมุม เท่ากับ 60 MHz ต้องให้ความถี่คลื่นวิทยุเท่ากับ 60 MHz ด้วยเช่นกัน ส่งผลให้นิวเคลียสโปรตอนส่วนเกินที่สถานะแอลฟา (สภาวะสปิน $+^1/_2$) ดูดกลืนพลังงาน เปลี่ยนไปสู่สถานะบีตา และเปลี่ยนสภาวะสปินเป็น $-^1/_2$ ดังภาพที่ 6.30 เรียกปรากฏการณ์ว่า เรโซแนนซ์ ซึ่งสัญญาณจะปรากฏขึ้น โดยเรโซแนนซ์จะเกิดอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งจำนวนนิวเคลียสโปรตอนที่สถานะทั้งสองเท่ากัน เรียกว่า การอิ่มตัว (saturation) ซึ่งจะไม่ปรากฏสัญญาณ แล้วโปรตอนสภาวะสปิน $-^1/_2$ (สถานะบีตา) จะกลับลงสู่สถานะแอลฟา พร้อมทั้งเปลี่ยนสภาวะสปินเป็น $+^1/_2$ และคายพลังงานออกมาเท่ากับพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดโปรตอน เรียกการกลับสู่สถานะเดิมนี้ว่า การผ่อนคลาย (relaxation)



ภาพที่ 6.30 การดูดกลืนพลังงานย่านความถี่คลื่นวิทยุของโปรตอนและการเกิดเรโซแนนซ์

ปัจจัยที่สำคัญต่อความเข้มสัญญาณนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ คือ จำนวนนิวเคลียสส่วนเกินที่สถานะแอลฟา กล่าวคือ ถ้ามีจำนวนนิวเคลียสส่วนเกินยิ่งมาก ความเข้มสัญญาณจะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการเพิ่มนิวเคลียสส่วนเกินอาจทำได้โดยเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกและความถี่คลื่นวิทยุ ดังตารางที่ 6.2 ซึ่งใช้เป็นหลักการในการพัฒนาเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์หรือเครื่อง เอ็นเอ็มอาร์ (NMR)

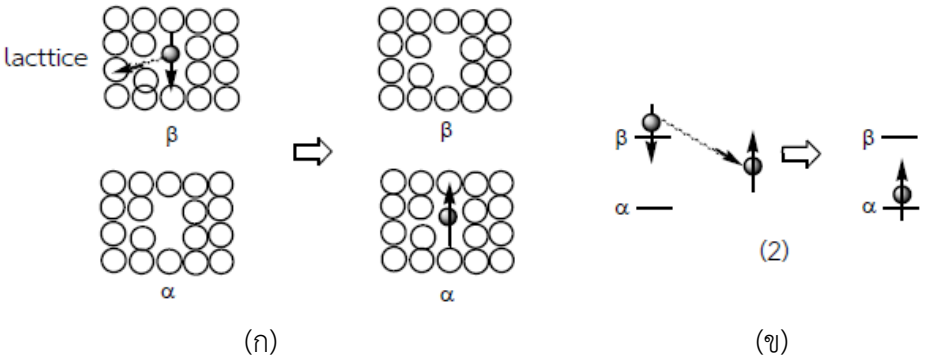
ตารางที่ 6.2 จำนวนนิวเคลียสส่วนเกินที่ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกและความถี่คลื่นวิทยุ

ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0) (เทสลา, Tesla)	**ความถี่คลื่นวิทยุ (ν) (เมกกะเฮิรตซ์, MHz)**	**นิวเคลียสส่วนเกิน**
1.41	60	9
2.35	100	16
4.70	200	32
7.05	300	48
14.09	600	96

การผ่อนคลายของโปรตอนที่สถานะถูกกระตุ้นกลับลงสู่สถานะพื้นเกิดผ่านกระบวนการ 2 แบบ ดังภาพที่ 6.31 ดังนี้

1. การผ่อนคลายแบบสปินกับแลตทิช (spin-lattice relaxation) หรือการผ่อนคลายตามยาว (longitudinal relaxation, T_1) คือ โปรตอน (สภาวะสปิน $-^1/_2$) คายพลังงานให้แลตทิชหรือสปินของ นิวเคลียสอื่นภายในโมเลกุลเดียวกันหรือระหว่างโมเลกุล การผ่อนคลายเกิดตามทิศทางแกน z (ตามแนว เดียวกับสนามแม่เหล็ก B_0)

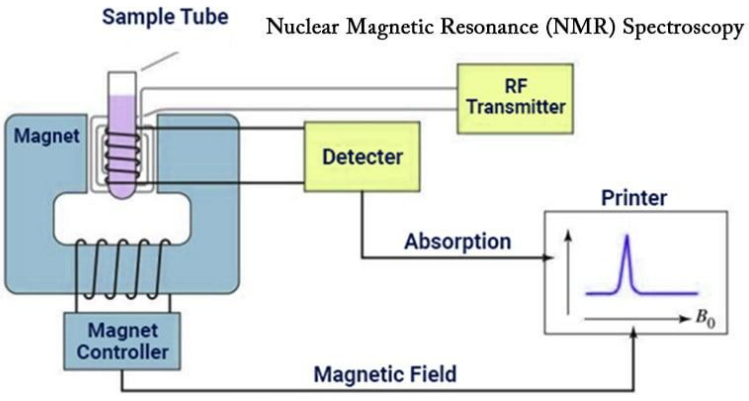
2. การผ่อนคลายแบบสปินกับสปิน (spin-spin relaxation) หรือการผ่อนคลายตามขวาง (transverse relaxation; T_2) คือ โปรตอน (สภาวะสปิน $-^1/_2$) คายพลังงานให้โปรตอนข้างเคียงในทิศทางระนาบ xy (แนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก B_0)



ภาพที่ 6.31 การผ่อนคลาย (ก) แบบสปินกับแลตทิช และ (ข) แบบสปินกับสปิน

6.2.2 ส่วนประกอบเครื่อง NMR

เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สามารถแบ่งตามความถี่ เช่น 60, 100, 300 หรือ 600 MHz เป็นต้น โดยความถี่มากขึ้นจะเพิ่มประสิทธิภาพการแยกและความเข้มสัญญาณ แต่เครื่องก็จะมีราคาแพงมากขึ้นด้วย การเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนจะขึ้นอยู่กับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0) และความถี่คลื่นวิทยุ (ν) ดังนั้น การพัฒนาเครื่อง NMR จึงสามารถทำได้ 2 แบบ ได้แก่ คงที่ B_0 และเปลี่ยน ν หรือคงที่ ν และเปลี่ยน B_0 ซึ่งแบบหลังนี้จะพัฒนาเครื่องมือง่ายกว่า



ภาพที่ 6.32 องค์ประกอบหลักของเครื่อง NMR

เครื่อง NMR สามารถจำแนกออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เครื่องสเปกโทรมิเตอร์ NMR แบบคลื่นต่อเนื่อง (continuous-wave NMR spectrometer, CW-NMR) และเครื่องสเปกโทรมิเตอร์ NMR แบบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม (fourier transform NMR spectrometer, FT-NMR) โดยเครื่องทั้งสองประเภทมีส่วนประกอบที่สำคัญเหมือนกัน ดังนี้

1. แม่เหล็ก (magnet) ทำหน้าที่ให้ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก

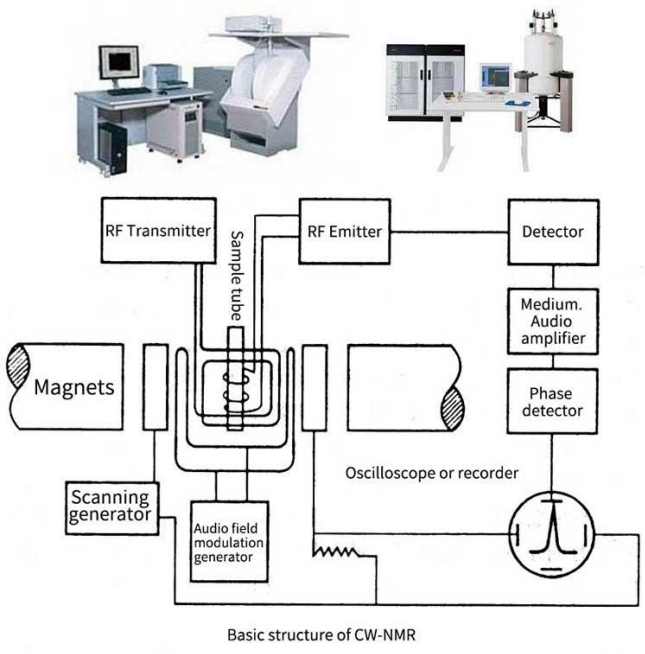
2. โพรบ (NMR probe) ประกอบด้วยขดลวดความถี่คลื่นวิทยุและอยู่บริเวณตรงกลางของสนามแม่เหล็กภายนอก เมื่อเซลล์ตัวอย่างถูกใส่เข้าไปในโพรบ ซึ่งทำหน้าที่กระตุ้นสภาวะสปินของโปรตอนและตรวจหาสัญญาณ NMR ของตัวอย่าง

3. เครื่องกำเนิดสัญญาณกวาด (sweep generator) ทาหน้าที่เปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก

4. ที่ควบคุมปฏิบัติการ (NMR console) ส่วนนี้ประกอบด้วยเครื่องกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุ เครื่องตรวจหาความถี่คลื่นวิทยุ และเครื่องขยายสัญญาณ

5. เครื่องบันทึกสัญญาณ

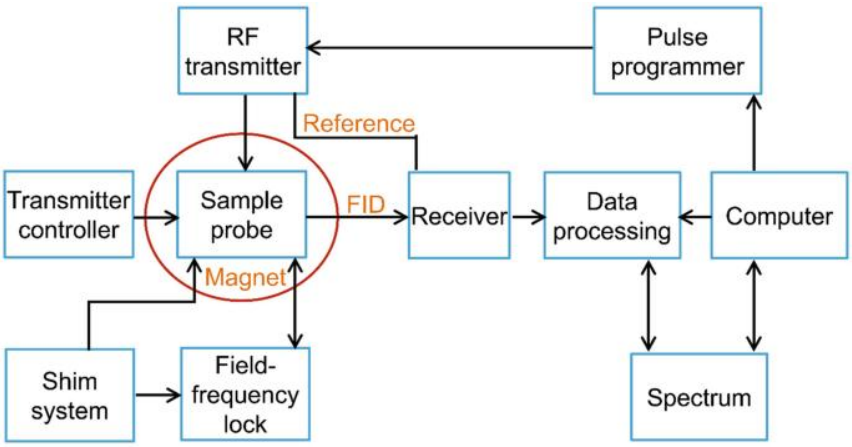
เครื่อง CW-NMR มีหลักการทำงานคือ คงที่ ν และเปลี่ยน B_0 ซึ่งเครื่องกำเนิดสัญญาณกวาดจะค่อย ๆ เพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็ก (B_0) เช่น ความเข้มสนามแม่เหล็กประมาณ 14,100 เกาส์ สำหรับเครื่อง NMR วามถี่ 60 MHz หรือความเข้มสนามแม่เหล็กประมาณ 23,500 เกาส์ สำหรับเครื่อง NMR ความถี่ 100 MHz เป็นต้น ในขณะที่ B_0 เพิ่มขึ้นนั้น ความถี่เชิงมุมของโปรตอนจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งเท่ากับความถี่คลื่นวิทยุ เช่น 60 หรือ 100 MHz เป็นต้น ระหว่างแท่งแม่เหล็กซึ่งมีขวดลวดพันรอบหลอดบรรจุตัวอย่างต่อไปยังเครื่องรับและส่งความถี่คลื่นวิทยุ ส่งผลให้โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ จากนั้นตรวจหาและบันทึกสัญญาณปรากฏเป็นสเปกตรัม ^{1}H NMR



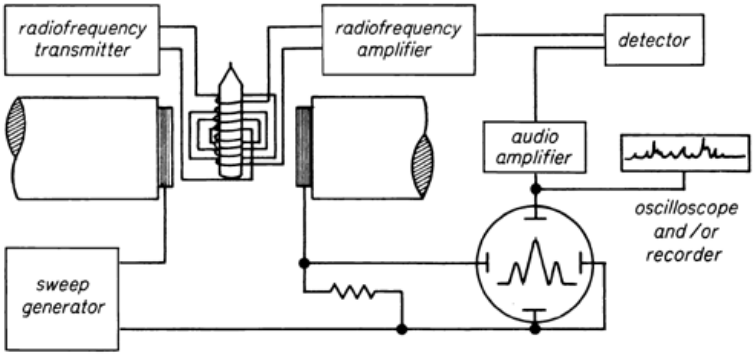
ภาพที่ 6.33 แผนภาพส่วนประกอบของเครื่อง CW-NMR

ข้อเสียของเครื่อง CW-NMR คือ โปรตอนภายในโมเลกุลจะถูกกระตุ้นให้เกิดเรโซแนนซ์ไม่พร้อมกัน โดยความถี่เรโซแนนซ์ของแต่ละโปรตอนจะถูกบันทึกไว้จนกระทั่งครบทุกโปรตอน หลังจากนั้นจึงเกิดการประมวลผลเป็นสเปกตรัม ^{1}H NMR ทำให้การวิเคราะห์ใช้เวลานาน

ในปัจจุบัน เครื่อง FT-NMR จึงถูกพัฒนาขึ้นและเป็นที่นิยมมากกว่าเครื่อง CW-NMR มีส่วนประกอบดังภาพที่ 6.34 หลักการทำงานจะคล้ายกับเครื่อง CW-NMR แต่จะเปิดปิดเครื่องกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุช่วงระยะเวลาสั้นประมาณ 10^{-5} วินาที เกิดพัลส์ (pulse) ซึ่งพัลส์จะเกิดไม่ต่อเนื่อง ทำให้โปรตอนชนิดต่าง ๆ ภายในโมเลกุลถูกกระตุ้นและเหนี่ยวนำให้เกิดเรโซแนนซ์พร้อมกัน

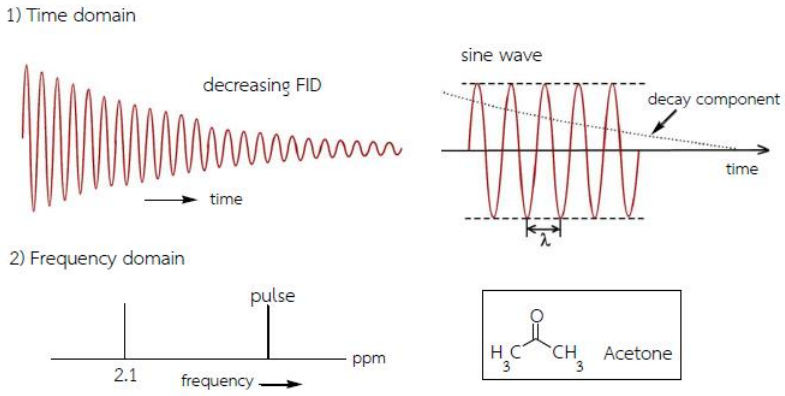


ภาพที่ 6.34 ส่วนประกอบของเครื่อง FT-NMR



ภาพที่ 6.35 แผนภาพส่วนประกอบของเครื่อง FT-NMR

หลังจากโปรตอนถูกกระตุ้นไปที่สถานะบีตาแล้ว รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะคายพลังงานออกมาเพื่อกลับลงมาสู่สถานะเดิม (สถานะแอลฟา) ทั้งนี้โปรตอนชนิดต่าง ๆ จะคายพลังงานออกมาไม่เท่ากัน เรียกว่า การสลายแบบการเหนี่ยวนำอิสระ (free-iInduction decay, FID) เมื่อเวลาผ่านไปแต่ละนิวเคลียสโปรตอนจะมีความเข้ม FID ลดลง จนกระทั่งเป็นศูนย์เมื่อกลับสู่สถานะแอลฟา แต่ถ้าความเข้ม FID ไม่ลดลง จะมีลักษณะเป็นคลื่นไซน์ (sine wave) หรือคลื่นโคไซน์ (cosine wave) ดังภาพที่ 6.36 สัญญาณในสเปกตรัมเกิดจากการแปลงฟูเรียร์จากโดเมนเวลา (time domain) ให้เป็นโดเมนความถี่ (frequency domain)



ภาพที่ 6.36 การแปลงฟูเรียร์ของแอซีโตน (1) โดเมนเวลา และ (2) โดเมนความถี่

6.2.3 ปฏิบัติการทดสอบเชิงคุณภาพด้วย NMR

1) การแปรผลสเปกตรัม ^{1}H-NMR
2) การแปรผลสเปกตรัม ^{13}C-NMR
(ดูคู่มือปฏิบัติการ)

สรุปท้ายบทเรียน

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เกิดเฉพาะอะตอมที่มีเลขสปินควอนตัมมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ เช่น ^{1}H ^{13}C ^{19}F และ ^{31}P เป็นต้น สังเกตได้ว่านิวเคลียสของอะตอมเหล่านี้จะมีจำนวนนิวตรอนรวมกับจำนวนโปรตอนเป็นเลขคี่ ได้แก่ ^{1}H ^{13}C ^{19}F ^{31}P และ ^{37}Cl หรือนิวเคลียสมีจำนวนนิวตรอนและโปรตอนเป็นเลขคี่ทั้งคู่ ได้แก่ ^{2}H เมื่ออะตอมเหล่านั้นดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าคลื่นวิทยุย่านความถี่ 3 Hz ถึง 300 GHz ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสปินภายในนิวเคลียส

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์หรือเรียกว่า ^{1}H-NMR มีประโยชน์สำคัญต่อการพิสูจน์โครงสร้างในเคมีอินทรีย์สังเคราะห์และเคมีผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้ในงานวิจัยอื่นอีก เช่น ยาง วัสดุศาสตร์ พอลิเมอร์สังเคราะห์ และอาหาร เป็นต้น

วิธีการสอนและกิจกรรม

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

สื่อการสอนและอุปกรณ์การสอน

1. เอกสาร powerpoint
2. เอกสารประกอบการสอน

งานที่หมอบหมาย

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

การวัดผล

1. ทำกิจกรรมกลุ่ม
2. ใบกิจกรรม

แบบฝึกหัด

1. ทำกิจกรรม
2. ใบกิจกรรม

บรรณานุกรม

1. แม้น อมรสิทธิ์, และอมร เพชรสม. (2550). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. สำนักพิมพ์ชวนชม
2. Averill, B. A. (2012). *Principles of General Chemistry*. https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html
3. Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A. (2014). *Analytical Chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons
4. Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). W.H. Freeman and Company
5. Harvey, D. (2019). *Analytical Chemistry 2.1*. https://chem.libretexts.org/
6. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to Spectroscopy* (4th ed.). Brooks/Cole Publishing
7. Robinson, J. W., Frame, E. M. S, & Frame G. M. (2021). *Instrumental Analytical Chemistry*. CRC Press