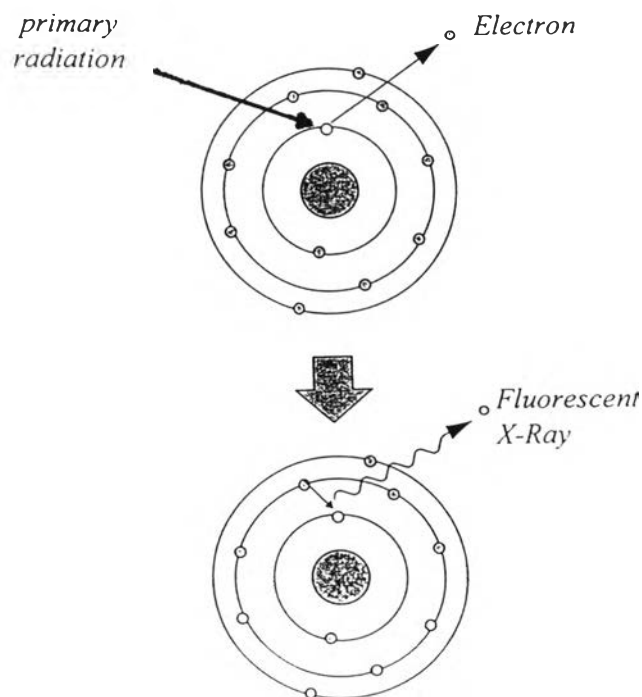


บทที่ 2

หลักการเรืองรังสีเอกซ์และระบบในการวิเคราะห์แบบเรืองรังสีเอกซ์

2.1. หลักการเรืองรังสีเอกซ์

การทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรที่อยู่ใกล้นิวเคลียส เช่นวงโคจร K และวงโคจร L เกิดไอออนไนเซชัน (Ionization) คือ การทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมโดยการยิงรังสีปฐมภูมิ (Primary Radiation)เข้าไป อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) การเกิดโฟโตอิเล็กตรอนทำให้เกิดที่ว่างขึ้น (Vacancy) ซึ่งจะอาศัยช่วงเวลาเร็วมาก และจะมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรถัดไป ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าเข้ามาแทนที่พร้อมกับปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า “ รังสีเอกซ์เรือง (Fluorescent X-Rays) “ และเรียกกระบวนการการเกิดรังสีเอกซ์เรืองว่า “การเรืองรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence)” เนื่องจากพลังงานของรังสีเอกซ์เรืองนั้นมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด จึงเรียกว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว(Characteristic X-Rays)”



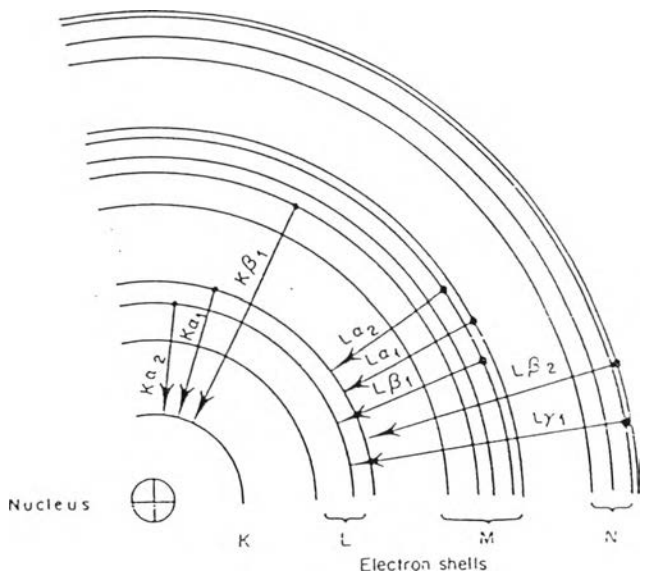
รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดรังสีเอกซ์เรือง

พลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละธาตุคือมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้ามาแทนที่กับระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นในที่เกิดว่างลง ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้...

$$E_x = E_i - E_f$$

- เมื่อ... E_x คือพลังงานของรังสีเอกซ์
- E_i คือระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกที่เข้าไปแทนที่
- E_f คือระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่เกิดว่างขึ้น

และเราจะเรียกชื่อรังสีเอกซ์ตามวงโคจร (Shell) ที่เกิดที่ว่างขึ้น เช่น วงโคจร K เกิดที่ว่างขึ้นอิเล็กตรอนในวงโคจรอื่น ๆ เข้ามาแทนที่และปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาเราจะเรียกรังสีเอกซ์นั้นว่า K X-RAYS. และนอกจากนี้ ใน Shell หนึ่งๆยังแบ่งเป็น Subshell ย่อยๆอีก มีจำนวน $(2n-1)$ Subshell เมื่อ n เป็น Principal Quantum Number มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มบวก ตั้งแต่ 1,2,3,... ดังนั้น วงโคจร K,L,M,... จะมีวงโคจรย่อยได้ 1,3,5,... วงโคจรย่อย ตามลำดับ ซึ่งให้เห็นว่าพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัวในวงโคจรหนึ่งๆ สามารถมีได้หลายค่า ดังรูป 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการแทนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวขึ้น ¹¹¹

2.2 ระบบในการวิเคราะห์แบบเรืองรังสีเอกซ์

2.2.1 ระบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) หรือนิยมเรียกย่อ ๆ ว่า “ระบบ WDX” เป็นระบบที่มีการแจกแจงพลังงานของรังสีเอกซ์ในผลึกเดี่ยว (single Crystal) เช่น ลิเทียมฟลูออไรด์ (LiF : LITHIUM FLUORIDE) ซึ่งทำหน้าที่เลี้ยวเบนแยกพลังงานของรังสีเอกซ์เรื่องที่เกิดกระทบผลึกตามหลักการของคลื่นสร้างเสริมและคลื่นหักล้าง (CONSTRUCTIVE AND DESTRUCTIVE INTERFERANCE) คลื่นที่สะท้อนออกจากผลึกจะเสริมกันเมื่อค่าความยาวคลื่น (λ) ของรังสีเอกซ์มีความสัมพันธ์กับมุมตกกระทบหรือมุมสะท้อนตามสมการของ Bragg คือ $2d \sin \theta = n \lambda$ โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมของผลึก θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ และ n คือค่าตัวเลขจำนวนเต็มบวกใดๆ เช่น 1,2,3,...

จากสมการของ Bragg จะได้คลื่นเสริมของรังสีเอกซ์ที่มุม $\theta = \sin^{-1} [n\lambda / 2d]$ ซึ่งหมายความว่าที่มุมหนึ่ง ๆ จะมีรังสีเอกซ์เกิดคลื่นเสริมขึ้นเพียงความยาวคลื่นค่าเดียว ดังนั้นที่มุม ๆ หนึ่งจะมีพีครังสีเอกซ์เพียงความยาวคลื่นเดียวที่สามารถวัดความเข้มได้ อย่างไรก็ตามรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น $\frac{1}{2}$ หรือ $\frac{1}{3}$ เท่า อาจปรากฏที่มุมเดียวกันนี้ได้ เช่น

เมื่อ $n = 1$ (เรียกว่า “First Order Of Reflection”), ความยาวคลื่น = λ คลื่นเสริมของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นที่มุม

$$\theta = \sin^{-1} [\lambda / 2d]$$

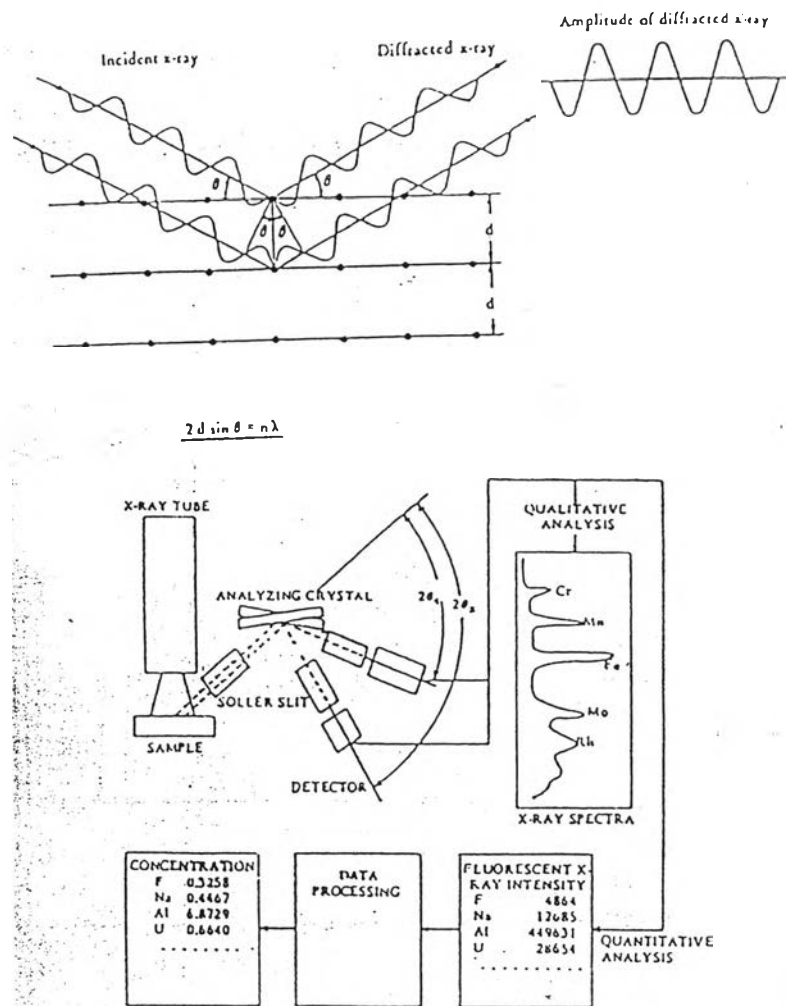
เมื่อ $n = 2$ (เรียกว่า “Second Order Of Reflection”), ความยาวคลื่น = $\lambda / 2$ คลื่นเสริมของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นที่มุม

$$\theta = \sin^{-1} [(2*\lambda/2) / 2d] = \sin^{-1} [\lambda / 2d]$$

เมื่อ $n = 3$ (เรียกว่า “Third Order Of Reflection”), ความยาวคลื่น = $\lambda / 3$ คลื่นเสริมของรังสีเอกซ์เกิดขึ้นที่มุม

$$\theta = \sin^{-1} [(3*\lambda/3) / 2d] = \sin^{-1} [\lambda / 2d]$$

โดยการใช้เครื่องวิเคราะห์แบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) ที่มุมหนึ่ง ๆ สามารถเลือกวัดรังสีเอกซ์เพียงพลังงานเดียวได้ เนื่องจากสัญญาณจากหัววัดรังสีที่ได้จากรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น $\lambda/2$ และ $\lambda/3$ มีความสูงมากกว่าความยาวคลื่น (λ) 2 และ 3 เท่าตามลำดับ

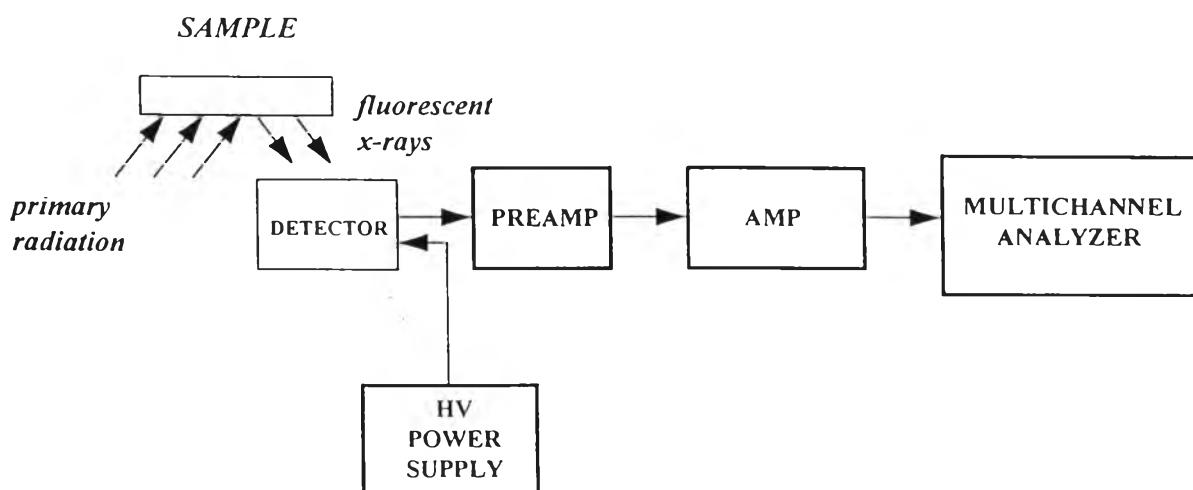


รูปที่ 2.3 แผนผังของระบบวัดรังสีเอกซ์เรืองแสงแบบ WDX

ระบบวิเคราะห์แบบ WDX ใช้หลอดรังสีเอกซ์เป็นต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิรังสีเอกซ์ไปยังตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอกซ์เรืองแสงของธาตุต่างๆ ที่เกิดขึ้นเมื่อตกกระทบผลึกวิเคราะห์ (Analyzing Crystal) จะสะท้อนกระจายรังสีเอกซ์ไปที่มุมต่างๆ โดยมีหัววัดรังสีเคลื่อนที่อยู่รอบวงกลมที่มีผลึกเป็นจุดศูนย์กลาง เมื่อรังสีเอกซ์ทำมุมกับผลึกเท่ากับ θ หัววัดรังสีจะอยู่ที่มุม 2θ สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ได้จากระบบนี้เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มรังสีเอกซ์กับมุม 2θ ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงานดีมาก โดยเฉพาะในช่วงต่ำกว่า 10 keV ลงมา หัววัดรังสีเอกซ์ที่ใช้กับระบบนี้ส่วนใหญ่ใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบพรอพอร์ชันแนล (Proportional X-Ray Detector) สำหรับรังสีเอกซ์พลังงานต่ำและใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบโซเดียมไอโอไดด์ (ทัลเลียม) ชนิดบาง [Thin NaI (TI)] สำหรับรังสีเอกซ์พลังงานสูง หัววัดรังสีแบบกึ่งตัวนำ

ได้แก่ ซิลิกอน (ลิเทียม) [Si(Li)] และเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium,HPGe) ซึ่งมีความสามารถในการแยกพลังงานดีกว่าไม่จำเป็นต้องใช้ในระบอบนี้ เพราะผลึกวิเคราะห์ทำหน้าที่แยกพลังงานก่อนถึงหัววัดรังสีแล้ว

2.2.2 ระบบวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) หรือนิยมเรียกว่า “ระบบ EDX” ระบบนี้ไม่ใช้ผลึกวิเคราะห์ในการกระจายเพื่อแยกพลังงานให้หัววัดรังสีแต่ใช้หัววัดรังสีวัดรังสีเอกซ์เรื่องที่เกิดจากตัวอย่างโดยตรง ความสามารถในการแยกพลังงานจึงขึ้นอยู่กับชนิดของหัววัดรังสีที่ใช้ การที่ใช้หัววัดรังสีวัดรังสีเอกซ์เรื่องโดยตรงโดยไม่ใช้ผลึกวิเคราะห์ ทำให้การสูญเสียรังสีเอกซ์เรื่องมีน้อยและสามารถวางหัววัดรังสีใกล้กับตัวอย่างได้ จึงสามารถใช้คานำเนิครังสีชนิดไอโซโทปริงสีได้ด้วย ระบบนี้จึงใช้คานำเนิครังสีได้ทั้งหลอดคานำเนิครังสีเอกซ์และไอโซโทปริงสี เนื่องจากการวิเคราะห์ในระบบนี้แสดงผลออกมาในรูปพลังงาน จึงเรียกระบบการวิเคราะห์นี้ว่า energy dispersive x-ray fluorescence analysis หรือเรียกย่อ ๆ ว่า “ EDX “ ซึ่งแสดงขั้นตอนของระบบไว้ในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนผังระบบวิเคราะห์รังสีเอกซ์เรื่องแบบ EDX

ส่วนของระบบวิเคราะห์และการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ ประกอบด้วย

- ต้นกำเนิดรังสีกระตุ้น (Source) แสดงในหัวข้อ 2.3
- หัววัดรังสีเอกซ์ (X-Ray Detector) แสดงในหัวข้อ 2.4
- ภาคขยายส่วนหน้า (Preamplifier)
- ภาคขยายหลัก (Amplifier)
- เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (Analyzer)

- ภาคขยายส่วนหน้า (Preamplifier) และ ภาคขยายหลัก (Amplifier)

เป็นส่วนที่ทำหน้าที่สำหรับปรับแต่งสัญญาณที่ได้จากหัววัดให้มีรูปร่าง และขนาดที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์

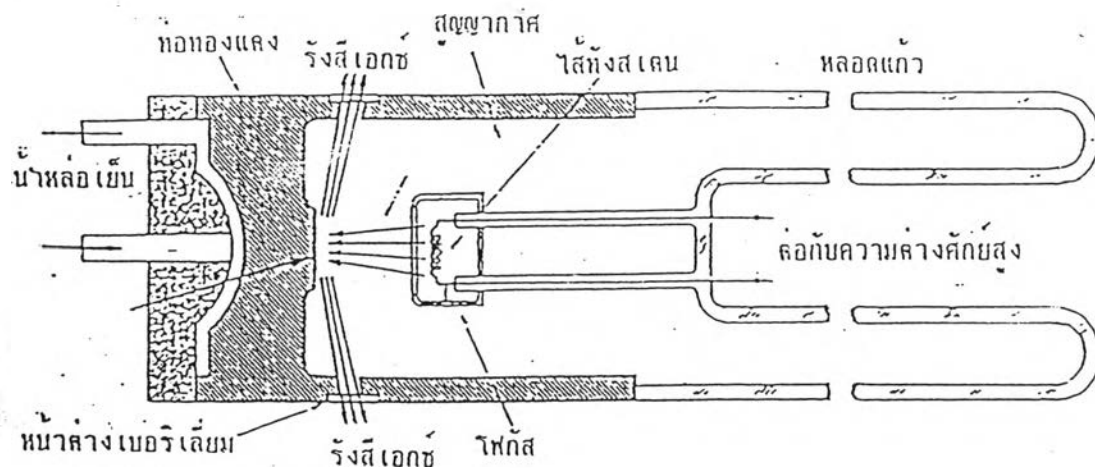
- เครื่องวิเคราะห์สัญญาณ (Analyzer)

เป็นส่วนที่เก็บข้อมูลที่ปรับแต่งและขยายสัญญาณแล้ว โดยจะทำการแยกนับและเก็บรวบรวมรังสีเอกซ์เรื่องจากหัววัดไว้ในหน่วยความจำ (Memory) โดยจะแยกเป็นแต่ละช่วงพลังงาน ส่วนใหญ่ใช้เป็นเครื่องวิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multichannel Analyzer ; MCA) และสามารถแสดงผลในรูปแบบสเปกตรัมของพลังงานและความเข้มรังสีทำให้ทราบถึงชนิดและปริมาณธาตุในตัวอย่างได้สะดวกและรวดเร็ว

2.3. ต้นกำเนิดรังสีปฐมภูมิ

ต้นกำเนิดรังสีกระตุ้นแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.3.1 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ มีลักษณะเป็นหลอดแก้วสุญญากาศ (ดังรูปที่ 2.3) เมื่อขั้วลบถูกต่อกับศักดาไฟฟ้าแรงสูง อิเล็กตรอนจากขั้วลบจะหลุดออกมาแล้ววิ่งไปชนกับขั้วบวกซึ่งทำเป็นแผ่นโลหะ เรียกว่า เป้า (Target) ก็จะเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง หรือ เบรมส์สตราห์ลุง (Bremsstrahlung) และใช้เป็นต้นกำเนิดรังสีกระตุ้นได้



รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์

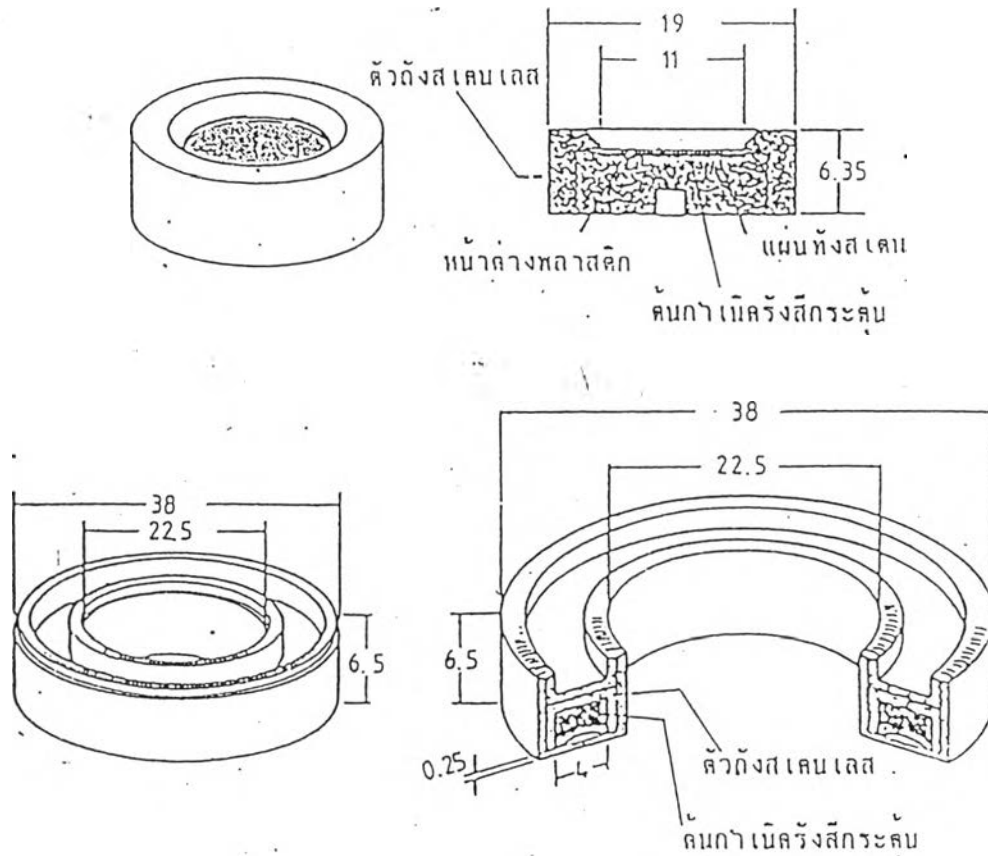
2.3.2 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาชนิดไอโซโทปริงสี เป็นต้นกำเนิดรังสีที่ปลดปล่อยรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาออกมาจากไอโซโทปริงสีของธาตุบางชนิดแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ ต้นกำเนิดรังสีที่ให้โฟตอนพลังงานต่ำ (Low Energy Photon Source) ต้นกำเนิดรังสีประเภทอิเล็กตรอนแคปเจอร์ (Electron Capture Source) และต้นกำเนิดรังสีแกมมา (Continuous X-Ray Source)

ตารางที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพของต้นกำเนิดรังสีชนิดไอโซโทป

PHYSICAL PROPERTIES OF RADIOISOTOPES USED IN NON-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

| Radioisotope | Half-life (years) | Photon Energy in keV (%) | Elements Excited | |
|-------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|---------|
| | | | K X-rays | L X-ray |
| ⁵⁵ Fe | 2.7 | 5.9 - 6.5 Mn K X-rays (28.5%) | Al - V | - |
| ²³⁸ Pu | 86 | 13.6 - 20 U L X-rays (13%) | Ti - As | Nd - Bi |
| ²⁴⁴ Cm | 17.6 | 14 - 21 Pu L X-rays (10%) | Ti - As | Nd - Bi |
| ¹⁰⁹ Cd | 1.3 | 22 - 25 Ag K X-rays (107%) | Ti - Mo | Nd - U |
| ²⁴¹ Am | 458 | 88 gamma-ray (4%) | Tm - Pb | - |
| | | 13.7 - 20.8 Np L X-rays (37%) | Ti - Br | - |
| ⁵⁷ Co | 0.74 | 59.5 gamma-ray (37%) | As - Tm | - |
| | | 122 gamma-ray (89%) | } Nd - U | - |
| | | 136 gamma-ray (8.8%) | | |

ลักษณะของต้นกำเนิดรังสีแบบไอโซโทปรังสี แบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ ต้นกำเนิดรังสีแบบจุดและแบบวงแหวน



รูปที่ 2.6 ลักษณะของต้นกำเนิดชนิดไอโซโทปรังสีแบบจุด (ภาพบน) และแบบวงแหวน (ภาพล่าง)

2.4 หัววัดรังสีเอกซ์

หัววัดรังสีเอกซ์ที่ใช้กันมี 3 ชนิดคือ

2.4.1 หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดเรืองแสง (Scintillation Detector) ได้แก่ หัววัดโซเดียมไอโอไดด์ (NaI (TI)) แบบบาง มีความสามารถในการแจกแจงพลังงานไม่ดี โดยมีความสามารถในการแจกแจงประมาณ 52% ที่ 5.9 keV เหมาะสำหรับใช้วัดพลังงานต่ำๆ ตั้งแต่ 4.5 keV ขึ้นไป (Ti - K_{α}) และธาตุที่จะวิเคราะห์จะต้องมีความแตกต่างของเลขอะตอม (Atomic Number) ประมาณ 7-10 เลขอะตอม

2.4.2 หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดบรรจุก๊าซ เป็นหัววัดรังสีเอกซ์ที่เหมาะสมในการวัดพลังงานต่ำ ได้แก่ หัววัดรังสีเอกซ์แบบพรอพพอร์ชันแนล (Proportional Detector) ที่บรรจุก๊าซ อาร์กอน(Ar) , ซีซอน (Xe), คริปทอน (Kr) หรือ มีเทน (CH₄) เมื่อใช้หน้าต่างเบอริเลียม (Be-WINDOW) หนา 0.05 มม. จะสามารถวัดพลังงานตั้งแต่ 1.74 keV (Si-K_α) สำหรับพลังงานที่ต่ำกว่านี้จะใช้หัววัดแบบพรอพพอร์ชันแนลโฟลคาเตอร์ (Proportional Flow Counter)

โดยทั่วไปหัววัดชนิดนี้มีความสามารถในการแจกแจงพลังงานปานกลาง โดยมีค่าในการแจกแจงพลังงานประมาณ 16% ที่ 5.9 keV และธาตุที่จะวิเคราะห์จะต้องมีความแตกต่างของเลขอะตอมประมาณ 2-3 เลขอะตอม

2.4.3 หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดกึ่งตัวนำ ซึ่งแบ่งเป็นลิเทียมคริปต์ซิลิกอน (Si(Li)), เจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe) และลิเทียมคริปต์เจอร์มาเนียม (Ge(Li)) หัววัดแต่ละชนิดจะใช้ในการวัดพลังงานสูงขึ้นไปตามลำดับ หัววัดรังสีเอกซ์ชนิดนี้มีความสามารถในการแจกแจงพลังงานดีที่สุดเมื่อเทียบกับหัววัด 2 แบบแรกคือประมาณ 2.7 % ที่ 5.9 keV จึงสามารถใช้วิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมติดกันได้

2.5 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

เนื่องจากพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวแต่ละเส้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม การวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างจึงทำได้สะดวกและรวดเร็ว ยกเว้นธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำ ๆ ตั้งแต่เลขอะตอม 8 คือ ออกซิเจน ลงไป ซึ่งหมายความว่าธาตุเพียง 8 ธาตุคือ ไฮโดรเจน ฮีเลียม ลิเทียม โบรอน เบริลเลียม คาร์บอน ไนโตรเจน และออกซิเจน ที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ แต่เครื่องวิเคราะห์ระบบ WDX ในปัจจุบันสามารถวิเคราะห์ลงไปได้ถึงธาตุโบรอน โดยใช้ผลึกวิเคราะห์ (Analysing Crystal) ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ การวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์สามารถทำได้รวดเร็วและถูกต้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ระบบ EDX ที่ใช้หัววัดรังสีแบบกึ่งตัวนำ คือ Si(Li) หรือ HPGe และระบบ WDX เนื่องจากมีความสามารถในการแยกพลังงาน (Energy Resolution) ดีมาก อย่างไรก็ตามก็วิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวไม่ได้แปรผันตรงกับความเข้มข้นของธาตุนั้น ๆ เพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นอยู่กับชนิดและความเข้มข้นของธาตุอื่น ๆ ที่เป็นองค์ประกอบ (เรียกว่า “Matrix Element”) ด้วย ผลเนื่องมาจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบนี้เรียกว่า “ผลของแมทริกซ์ (Matrix Effects)” ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 แบบดังนี้

1. การดูดกลืนของแมทริกซ์ (Matrix Absorption) มี 2 กรณีคือ

กรณีที่ 1 : ธาตุที่เป็นองค์ประกอบมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูง เป็นผลให้สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของตัวอย่างสูงหรือต่ำผิดปกติ ความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจจึงต่ำกว่าที่ควรเป็น เช่น ในกรณีของโลหะผสม เหล็กกับเงิน (Ag) ถ้าธาตุที่สนใจคือเหล็ก ความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของเหล็กในเงินจะต่ำกว่าที่ควรจะเป็น เนื่องจากเงินมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูงกว่าของเหล็กมาก

กรณีที่ 2 : มีธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบมีค่า Absorption Edge ต่ำกว่าพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจ โดยที่ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย ในกรณีนี้ธาตุนั้นจะดูดกลืนรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจได้มากกว่าปกติ ความเข้มจึงต่ำกว่าปกติ เช่น ในกรณีของโลหะผสมเหล็กกับนิกเกิล (Ni) Ni $K\alpha_1$ มีพลังงาน 7.477 keV ในขณะที่ K_{α} ของเหล็กมีค่า 7.111 keV ถ้าต้องการวัด Ni K_{α} จะได้ค่าความเข้มต่ำเนื่องจากถูกเหล็กดูดกลืนไป

2. การเสริมของแมทริกซ์ (Matrix Enhancement) มี 2 กรณี คือ

กรณีที่ 1 : กรณีนี้ตรงกันข้ามกับกรณีที่ 1 ของการดูดกลืนของแมทริกซ์ กล่าวคือธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ต่ำกว่าของธาตุที่สนใจ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจจึงสูงกว่าปกติ เช่น ในกรณีของโลหะผสมเหล็ก / อะลูมิเนียม เมื่อวัดความเข้มรังสีเอกซ์ของเหล็กจะสูงกว่าปกติ

กรณีที่ 2 : กรณีนี้คล้าย ๆ กับกรณีที่ 2 ของการดูดกลืนของแมทริกซ์ แต่ธาตุที่สนใจมีค่า Absorption Edge ต่ำกว่าธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ โดยที่มีค่าต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย เช่น กรณีของโลหะผสมเหล็ก / นิกเกิล ถ้าธาตุที่สนใจคือเหล็ก ความเข้มของ Fe K_{α} จะสูงกว่าที่ควรจะเป็นเนื่องจากมี Ni K_{α} กระตุ้นให้เกิด Fe K_{α} นอกเหนือจากรังสีปฐมภูมิ

จากผลของแมทริกซ์ทำให้การวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยวิธีเรืองรังสีเอกซ์ต้องมีการปรับเทียบและใช้เทคนิคการวิเคราะห์ที่เหมาะสม จึงจะสามารถให้ผลได้ถูกต้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ตัวอย่างกับสารมาตรฐานมีส่วนประกอบแตกต่างกันมาก การลดและการแก้ผลของแมทริกซ์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทำให้เจือจาง การเติมสารมาตรฐาน การปรับเทียบด้วยสารมาตรฐานที่มีส่วนประกอบเหมือนตัวอย่าง หรือการคำนวณแก้ผลวิเคราะห์ เป็นต้น

2.6 โปรแกรม NBSGSC ¹³¹

โปรแกรม NBSGSC เป็นโปรแกรมสำหรับใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยวิธีการเรืองรังสีเอกซ์ที่พัฒนาขึ้นโดย National Bureau of Standards (NBS) แห่งประเทศสหรัฐอเมริกา

(ปัจจุบัน NBS ได้เปลี่ยนชื่อเป็น “ NIST ” ซึ่งย่อมาจาก National Institute of Standards and Technology) และ Geological Survey of Canada (GSC) โดยใช้ขั้นตอนวิธี (Algorithm) แบบ Comprehensive Lachance (COLA) ในการแก้ผลของแมทริกซ์ซึ่งมีหลักการดังนี้

ถ้าให้ C_i เป็นความเข้มข้นของธาตุที่สนใจ

และ R_i เป็นอัตราส่วนของความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สนใจในตัวอย่าง ต่อความเข้มข้นของธาตุที่สนใจเมื่อเป็นธาตุบริสุทธิ์ (ความเข้มข้น 100%)

จะได้
$$C_i = R_i \left(1 + \sum_j \alpha'_{ij} C_j + \sum_j \sum_k \alpha'_{ijk} C_j C_k \right) \dots\dots\dots(1)$$

เมื่อ α'_{ij} คือ สัมประสิทธิ์ผลของแมทริกซ์ของธาตุ i ต่อธาตุ j

α'_{ijk} คือ สัมประสิทธิ์ผลของแมทริกซ์ของธาตุ j และ k ต่อธาตุ i

C_j และ C_k คือความเข้มข้นของธาตุ j และ k ตามลำดับ

โดยที่
$$\alpha'_{ij} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_m}{1 + \alpha_3 (1 - C_m)} \dots\dots\dots(2)$$

C_m คือ ความเข้มข้นของธาตุอื่น ๆ ทั้งหมดรวมกันยกเว้นธาตุ i

$\therefore C_m = C_j + C_k + \dots\dots$

$$\alpha'_{ijk} = \frac{1}{C_j C_k} \left[\frac{C_i}{R_i} - (1 + \alpha'_{ij} C_j + \alpha'_{ik} C_k) \right] \dots\dots\dots(3)$$

α'_{ik} คือ สัมประสิทธิ์ผลของแมทริกซ์ของธาตุ k ต่อธาตุ i

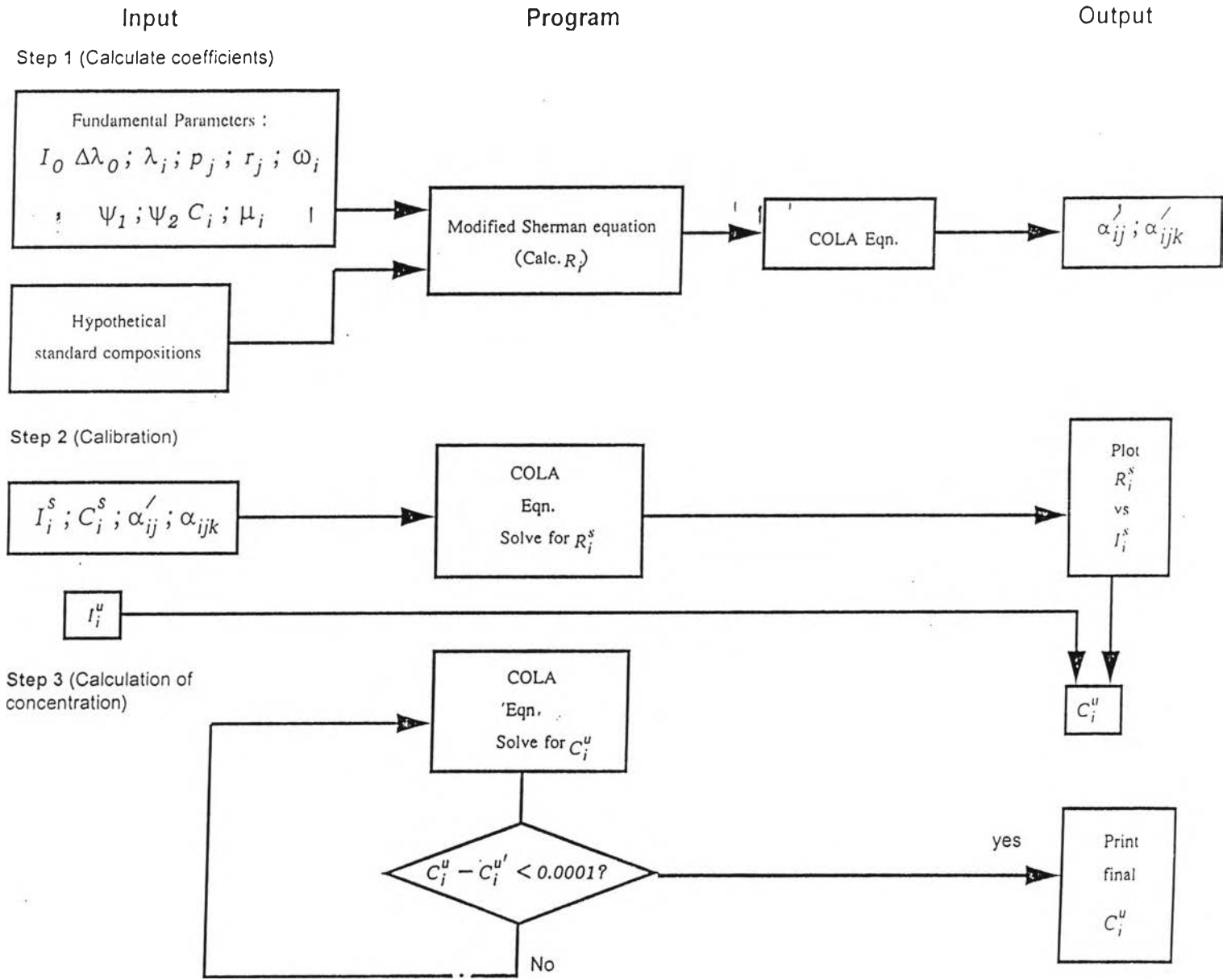
โปรแกรม NBSGSC แบ่งออกเป็นโปรแกรมย่อยที่สำคัญ 4 โปรแกรม ดังนี้คือ

1. CALCO87 : เป็นโปรแกรมที่ใช้คำนวณ สัมประสิทธิ์แอลฟา (α Coefficient) โดยวิธีพารามิเตอร์หลักมูล (fundamental parameter) ด้วยขั้นตอนวิธีแบบ COLA เพื่อนำค่าสัมประสิทธิ์แอลฟาไปใช้ในการคำนวณแก้ค่าความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งเกิดขึ้น

เนื่องจากผลของแมทริกซ์ โปรแกรมนี้มีพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่จำเป็นในการคำนวณ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวและค่าแอมชอร์พชันเอจ (absorption edge) ของแต่ละธาตุ ค่าจัมปีเรโซ (jump ratio) ยีลด์ (yield) ของรังสีเอกซ์เรืองและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยผู้ใช้งานสามารถใช้ข้อมูลสเปกตรัมของรังสีปฐมภูมิได้ จากการคำนวณสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ด้วยวิธี NBS หรือ จากการสร้างแฟ้มข้อมูล (data file) ขึ้นเองตามรูปแบบที่กำหนดให้ การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอลฟาที่ CACO87 ได้แบ่งตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ออกเป็น 3 ประเภท คือ ประเภทโลหะ ประเภทออกไซด์ และประเภทตัวอย่างที่ทำให้เจือจางโดยการหลอมรวม (fused) ซึ่งมีความรุนแรงจากผลของแมทริกซ์น้อยลงตามลำดับ

2. COMP87 : เป็นโปรแกรมคำนวณความเข้มข้นของธาตุแต่ละธาตุในตัวอย่าง โดยอาศัยค่าสัมประสิทธิ์แอลฟาที่ได้จาก CALCO87 ประกอบกับข้อมูลต่าง ๆ ของสารมาตรฐานที่ได้จากโปรแกรม STDMAKE และของตัวอย่างจากโปรแกรม UNKMAKE โปรแกรม COMP87 จะทำการคำนวณแก้ค่าผลของแมทริกซ์ในสารมาตรฐานและตัวอย่าง ทำการสร้างกราฟปรับเทียบ (calibration) คำนวณผล และแสดงผลความเข้มข้นของธาตุ
3. STDMAKE : เป็นโปรแกรมสำหรับเตรียมข้อมูลต่าง ๆ ของสารมาตรฐานที่จำเป็นต้องใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของธาตุ คือ ชนิดและความเข้มข้นของธาตุที่เป็นองค์ประกอบชนิดของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ให้สอดคล้องกับ COMP87 และ CALCO87 รวมทั้งความเข้ม รังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่สามารถจัดได้
4. UNKMAKE : เป็นโปรแกรมสำหรับเตรียมข้อมูลของตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ ให้สอดคล้องกับโปรแกรม CALCO87, COMP87 และ STDMAKE

นอกจากนี้โปรแกรม NBSGSC ยังมีโปรแกรมอื่น ๆ ที่ให้ผู้ใช้งานสะดวกยิ่งขึ้นในบางกรณี เช่น QC87 สำหรับใช้แทน COMP87 เมื่อเงื่อนไขการวิเคราะห์เป็นเงื่อนไขปกติ SDCC สำหรับปรับค่าความเข้มรังสีเอกซ์เฉพาะตัวอย่างที่มีความหนาไม่ถึงความหนาอิ่มตัว (Saturation thickness) รวมทั้งโปรแกรมเสริม (Utility program) สำหรับการจัดการเรื่องแฟ้มข้อมูล และกราฟิกอีก แผนผังหลักของโปรแกรม NBSGSC แสดงไว้ในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนผังของโปรแกรม NBSGSC