บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ก่อนที่ผู้วิจัยจะทำการวิจัยในเรื่องการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยใช้น้ำสกัดจากเปลือกทุเรียนรีดิวซ์ Ag^+ ในสารละลาย $AgNO_3$ ให้กลายเป็นอนุภาคนาโนเงิน (Ag^0) ภายใต้สภาวะที่มีแสง ได้ศึกษาเกี่ยวกับหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในการวิจัยดังนี้ นาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) อนุภาคนาโน สมบัติของอนุภาคนาโน สมบัติของธาตุเงินและการใช้ประโยชน์ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน โครงสร้างและส่วนประกอบของเปลือกทุเรียน หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์ของเครื่องมือต่างๆ เช่น โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (high performance liquid chromatography หรือ HPLC) เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope หรือ TEM) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction หรือ XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope หรือ SEM) เครื่องอินดักทีฟลีคับเปิลพลาสมา อะตอมมิก อิมิสชัน สเปกโทรมิเตอร์ (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer หรือ ICP-AES) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy หรือ FT-IR) สำหรับใช้ในการตรวจสอบองค์ประกอบของเปลือกทุเรียน ค่าการดูดกลืนแสงของสาร ขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน โครงสร้างผลึกของสาร ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสาร ปริมาณอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ และหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลธาตุ ตามลำดับ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 นาโนเทคโนโลยี [12-13]

นาโนเทคโนโลยีเป็นการศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคของอะตอมหรือโมเลกุลที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร (ความยาว 1 nm เท่ากับ 10^{-9} m) เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กในระดับนาโน จะทำให้สมบัติต่างๆ ของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไป เช่น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลหรืออะตอม อัตราส่วนของจำนวนอะตอมต่อพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กลง โดยบทบาทของนาโนเทคโนโลยีมีความสำคัญต่อศาสตร์ 3 แขนงใหญ่ คือ วัสดุนาโน (nanomaterials) นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics) และ นาโนเทคโนโลยีชีวภาพ (bionanotechnology) ซึ่งต้องอาศัยวิทยาการหลากหลายสาขาวิชา เช่น เคมี ฟิสิกส์ ชีววิทยา และอิเล็กทรอนิกส์ บุคคลที่ได้รับการยกย่องให้เป็นบิดาแห่งนาโนเทคโนโลยี คือ ริชาร์ด ฟายน์แมน (Richard Feynman) ซึ่งเป็นผู้เปิดความคิดเกี่ยวกับความเป็นไปได้ของนาโนเทคโนโลยีวิทยาศาสตร์ โดยเขาได้กล่าวไว้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1965 ว่า “ในอนาคตข้างหน้ามนุษย์จะสามารถสร้างสิ่งต่างๆ ด้วยการจัดเรียงอะตอมได้ในระดับที่แม่นยำ ซึ่ง ณ วันนี้ยังไม่มีกฎฟิสิกส์ใดๆ หรือรวมทั้งกฎ

แห่งความไม่แน่นอนใดๆ มาขัดขวางความเป็นไปได้นี้” จากนั้นจนถึงปัจจุบันจึงมีการพัฒนาอย่างสืบเนื่องมาเป็นลำดับ

2.1.1 ประเภทของนาโนเทคโนโลยี

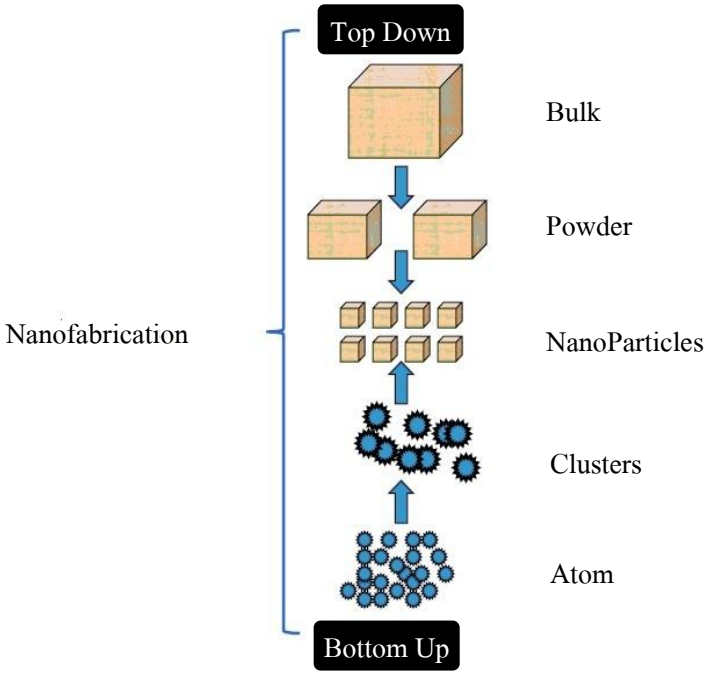
นาโนเทคโนโลยีถูกนิยามว่าเป็นเทคโนโลยีแห่งการประกอบและผลิตสิ่งต่างๆ จากการจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลเข้าด้วยกันด้วยความแม่นยำและถูกต้องในระดับนาโนเมตร อาจนิยามเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นเป็น 2 แบบ ดังนี้

1) เทคโนโลยีแบบหยาบ (bulk technology)

เป็นการผลิตหรือการจัดการกับสิ่งของต่างๆ โดยวิธีกล เช่น การตัด การกลึง การอัด การต่อ และการงอ หรือเป็นวิธีเคมีที่เกิดจากการผสมสารให้ทำปฏิกิริยากัน โดยพยายามควบคุมสภาวะแวดล้อมต่างๆ ให้เหมาะสม เทคโนโลยีแบบนี้สามารถสร้างสิ่งเล็กๆ ได้ในระดับหนึ่ง แต่ยังขาดความแม่นยำ และมีความบกพร่องสูง การนำเทคโนโลยีอย่างหยาบไปสร้างสิ่งของเล็กๆ เช่น ไมโครชิพ เราเรียกว่าเป็นการใช้เทคโนโลยีแบบบนลงล่าง (top–down technology) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งมีขีดจำกัดสูง จึงเรียกเทคโนโลยีประเภทนี้ว่าเทคโนโลยีอย่างหยาบ

2) เทคโนโลยีระดับโมเลกุล (molecular technology)

เป็นการผลิตหรือการจัดการกับสิ่งของต่างๆ โดยนำเอาอะตอมหรือโมเลกุลมาจัดเรียง ณ ตำแหน่งที่ต้องการอย่างแม่นยำ สิ่งที่ผลิตได้อาจเป็นสิ่งเล็กๆ หรือเป็นสิ่งขนาดใหญ่ก็ได้ การนำเอาเทคโนโลยีระดับโมเลกุลไปสร้างสิ่งใหญ่ๆ เรียกว่า การใช้เทคโนโลยีแบบล่างขึ้นบน (bottom–up technology) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งเทคโนโลยีระดับโมเมกุลนี้เองที่พัฒนามาเป็นนาโนเทคโนโลยี



รูปที่ 2.1 แสดงกระบวนการประดิษฐ์วัสดุนาโนแบบ top-down และ bottom-up [12]

2.1.2 ประโยชน์ของนาโนเทคโนโลยี

วัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโน (nanoparticles) คือ โลหะ เซรามิก พอลิเมอร์ และคอมโพสิทต่างๆ ที่สร้างหรือสังเคราะห์ให้มีขนาด nm ซึ่งเมื่อวัตถุมีขนาดที่เล็กมาก ก็จะมีผลให้อะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าเพิ่มมากขึ้น อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มมากขึ้น ทำให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติที่พิเศษไปจากเดิม เช่น สมบัติการนำไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และสมบัติทางแม่เหล็ก วัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ในการตรวจวิเคราะห์หรือวินิจฉัย และใช้ในการห่อหุ้ม (encapsulation) เพื่อนำส่งสารในร่างกาย ปัจจุบันผลิตภัณฑ์ที่มีการใช้นาโนเทคโนโลยี ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ด้านสุขภาพต่างๆ เครื่องสำอาง ยา เวชภัณฑ์ เครื่องนุ่งห่ม สินค้าประเภทอิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนั้นยังมีผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่มอีกด้วย การนำนาโนเทคโนโลยีมาใช้ให้เกิดประโยชน์จำต้องมีความรู้ด้านวิทยาศาสตร์นาโน (nanoscience) เพื่อทำให้ทราบถึงคุณสมบัติของวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนที่นำมาใช้

2.2 หลักการของเซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ [14-16]

ความสามารถในการลดขนาดของอนุภาคให้มีขนาดในระดับ nm ส่งผลให้เกิดความเปลี่ยนแปลงต่อสมบัติทางกายภาพหลายประการ นำไปสู่การศึกษาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ให้เหมาะสม สมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจต่อการศึกษา ได้แก่

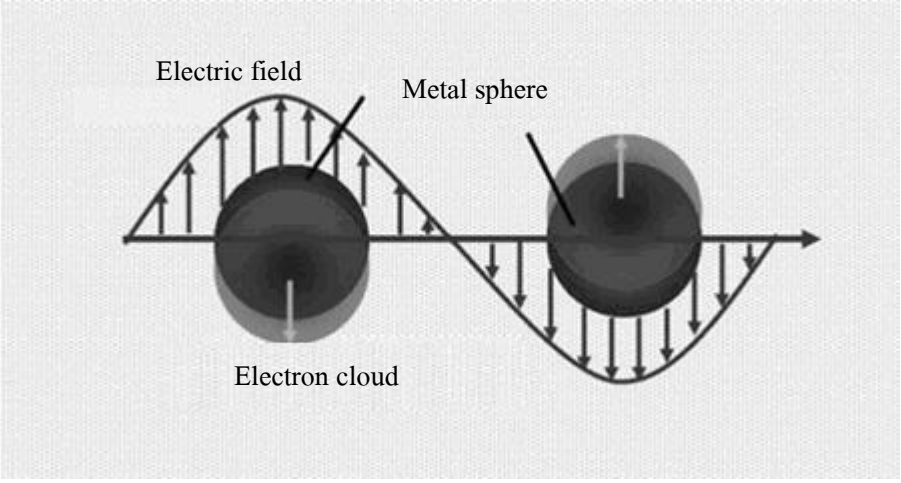
- สมบัติทางด้านรูปร่างและโครงสร้าง (morphological/structural properties)
- สมบัติทางความร้อน (thermal properties)
- สมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties)
- สมบัติทางแม่เหล็ก (magnetic properties)
- สมบัติทางแสง (optical properties)
- สมบัติเชิงกล (mechanical properties)
- สมบัติอื่นๆ (other properties)

สำหรับในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงสมบัติทางแสงที่เกิดจากผลของการเปลี่ยนขนาดของอนุภาค

สมบัติทางแสงซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของโลหะและโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะโลหะ เช่น อนุภาคนาโนทองคำและเงินจะแสดงสมบัติทางแสงอย่างเด่นชัด อธิบายด้วยปรากฏการณ์ SPR ซึ่งเป็นคลื่นความหนาแน่นของประจุที่เกิดจากการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระ ที่มีลักษณะการสั่นพร้อมเพรียงกัน เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวรอยต่อของโลหะกับสารไดเล็กทริก เช่น ระหว่างทองคำหรือเงินกับอากาศหรือสารละลาย โดยที่ขนาด ยอดคลื่น และความกว้างของสเปกตรัมพลาสมอนเรโซแนนซ์ของวัสดุต่างๆ จะขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่าง ประเภทของวัสดุ และสภาพแวดล้อมรอบๆ วัสดุนั้น ดังนั้นอนุภาคนาโนทองคำจะมีสีแดงแทนที่จะเป็นสีเหลืองวาวอย่างที่พบได้ทั่วไป ในกรณีของการดูดกลืน

แสงของอนุภาคนาโนทองพบว่าอนุภาคที่มีขนาด 15 nm จะมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 525 nm และจะมีการเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดออกไปเป็น 550 nm เมื่อขนาดอนุภาคของทองเปลี่ยนเป็น 40 nm โลหะชนิดอื่นที่นอกเหนือไปจากทองคำก็สามารถแสดงปรากฏการณ์เชิงแสงในลักษณะเดียวกันนี้ได้เช่นกัน เช่น อนุภาคนาโนเงินจะมีสีเหลืองเข้มแทนที่จะเป็นสีเงินวาวที่เราคุ้นเคย การดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโนเงินพบว่าอนุภาคที่มีขนาด 12 nm จะมีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 400 nm และจะมีการเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดออกไปเป็น 420 nm เมื่อขนาดอนุภาคของเงินเปลี่ยนเป็น 40 nm อย่างไรก็ตามโลหะส่วนใหญ่จะมีความถี่เรโซแนนซ์ อยู่ในช่วงใกล้รังสียูวีซึ่งอยู่นอกสเปกตรัมของช่วงแสงที่มองเห็น นอกจากนี้อนุภาคนาโนของโลหะเกือบทุกชนิดไม่สามารถคงตัวอยู่ในรูปอนุภาคนาโนได้นานในสภาวะแวดล้อมตามปกติทำให้เราไม่ค่อยพบปรากฏการณ์นี้ในโลหะชนิดอื่นๆ

สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนของโลหะ เกิดจากการสั่น (oscillation) ของอิเล็กตรอนที่ผิวของอนุภาคนาโน (localized surface plasmons) เป็นขบวนการควอนไทซ์ (quantized) กล่าวคือ เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบลงบนอนุภาค localized surface plasmons จะเกิดการสั่นพ้องก็ต่อเมื่อความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเท่ากับความถี่ในการสั่นของอิเล็กตรอน (plasmon frequency) เนื่องจากการแทรกสอดแบบเสริม เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า เซอร์เฟส พลาสมอน เรโซแนนซ์ ซึ่งปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงที่ความถี่เฉพาะเจาะจงค่าหนึ่งๆ ส่งผลให้อนุภาคนาโนมีสีที่แตกต่างออกไปจากโลหะแบบก้อน



รูปที่ 2.2 กระบวนการสั่นของพลาสมอน สำหรับอนุภาคทรงกลม [14]

รูปที่ 2.2 แสดงกระบวนการสั่นพ้องของพลาสมอน แสดงให้เห็นการกระจัดของกลุ่มประจุอิเล็กตรอน (conduction electron charge cloud) สัมพัทธ์กับนิวเคลียสเมื่อได้รับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการสั่นพ้อง โดยความถี่ของการสั่นนี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) มวลสัมพัทธ์อิเล็กตรอน (effective electron mass) ขนาด รูปร่างของการกระจายของประจุ (charge distribution) โดยการสั่นของอิเล็กตรอนสำหรับอนุภาคขนาดเล็ก จะแตกต่างจาก พลาสมอน เอกซ์ไซเตชัน (plasmon excitation) ของโลหะแบบก้อน (bulk metal)

สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนของโลหะสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการประมาณทางไฟฟ้าสถิต (electrostatics approximation) แสดงดังสมการที่ (2.1) – (2.6)

$$P = 4\pi\varepsilon_0 r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} E_0 \tag{2.1}$$

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \tag{2.2}$$

โดยที่ P คือ ไดโพลโมเมนต์เหนี่ยวนำ (induced dipole moment)
α คือ ความแยกขั้วได้ (polarizability)
r คือ รัศมีของอนุภาค
ε คือ ไดอิเล็กทริกฟังก์ชันของโลหะ
ε_0 คือ ไดอิเล็กทริกฟังก์ชันของตัวกลาง
E_0 คือ สนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอก

การเกิดอันตรกิริยาของแสงกับอนุภาคนาโนทรงกลมของโลหะ จะทำให้แสงที่ตกกระทบเกิดการสูญเสียความเข้ม (extinction) ในแต่ละความถี่ไม่เท่ากัน ขึ้นกับขนาด รูปร่าง ชนิดของโลหะ และชนิดของตัวกลาง ซึ่งจัดว่าเป็นสมบัติเฉพาะตัวที่ใช้จำแนกชนิดของอนุภาคนาโนของโลหะ การสูญเสียความเข้มแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากแสงที่ตกกระทบกับอนุภาคทรงกลมของโลหะมีการกระเจิง (scattering) และการดูดกลืน (absorption) โดยอนุภาค

ตามหลักการประมาณทางไฟฟ้าสถิต สามารถเขียนสัมประสิทธิ์การสูญเสีย ดังสมการที่ (2.3) – (2.5)

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \tag{2.3}$$

$$Q_{ext} = 4x\,\mathrm{Im}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}\right) \tag{2.4}$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right|^2 \tag{2.5}$$

โดยที่ $x = \frac{2\pi a(\varepsilon_0)^{1/2}}{\lambda}$

Q_{ext} คือ สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction efficiency)

Q_{sca} คือ สัมประสิทธิ์การกระเจิง (scattering efficiency)

Q_{abs} คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption efficiency)

ในทฤษฎีของมี (Mie's theory) ได้เสนอว่าสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนเกิดจากอันตรกิริยาของกลุ่มประจุอิเล็กตรอนที่ผิวอนุภาคกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า สำหรับอนุภาคที่ศึกษามีขนาดเล็ก scattering efficiency จะมีค่าน้อยกว่า extinction efficiency มากๆ จะได้ว่า $Q_{sca} << Q_{ext}$

ดังนั้นสมการที่ (2.3) จะลดรูปดังสมการที่ (2.6)

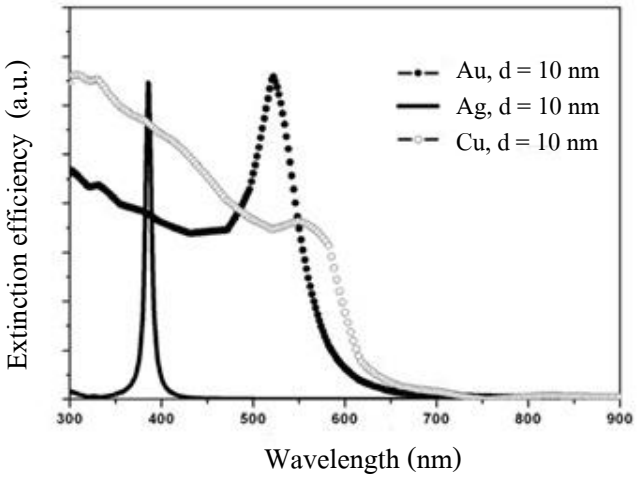
$$Q_{ext} = Q_{abs} \tag{2.6}$$

หรือเขียนให้อยู่ในรูปพื้นที่ตัดขวางของการสูญเสีย (extinction cross-section) และพื้นที่ตัดขวางของการดูดกลืน (absorption cross-section) ได้ว่า

$$C_{ext} = C_{abs} \tag{2.7}$$

เมื่อ $Q = C / \pi a^2$

จากสมการที่ (2.3) – (2.7) สมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนของโลหะเป็นผลลัพธ์จากอันตรกิริยาของกลุ่มประจุอิเล็กตรอนที่ผิวอนุภาคกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัว (characteristic peak) ของแต่ละธาตุ รวมทั้งขึ้นอยู่กับขนาด รูปร่างของอนุภาคนาโนของโลหะเหล่านั้น สำหรับสมบัติทางแสงที่ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยตำแหน่ง extinction efficiency หรือยอดการดูดกลืน (absorption peak) จะสัมพันธ์กับการมองเห็นสีของอนุภาคนาโนของโลหะ เช่น อนุภาคนาโนทองคำ เงิน และทองแดง จะปรากฏสีแดง เหลือง และเขียวตามลำดับ



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงกับ extinction efficiency ของอนุภาคนาโนทองคำ เงิน และทองแดง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 nm [15]

ในปี ค.ศ. 2005 Slistan และคณะ ได้ศึกษาแบบจำลองเพื่อคำนวณค่าการดูดกลืนและการกระเจิงแสงของคอลลอยด์ของอนุภาคนาโนเงินซึ่งสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค โดยศึกษาลักษณะการดูดกลืนและการกระเจิงแสงของอนุภาคขนาดเล็ก เมื่อลำแสงตกกระทบบนอนุภาคของโลหะขนาด nm จะทำให้เกิดการสั่นของสนามไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาคนั้น ในกรณีนี้คือการสั่นของอิเล็กตรอนอิสระ แล้วส่งผลให้สีที่มองเห็นเปลี่ยนไป

นอกจากนี้การดูดกลืนหรือการกระเจิงของแสงนั้นขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมี ขนาด รูปร่าง วัสดุโครงสร้าง ส่วนผสมของคอลลอยด์ และการดูดกลืนของสารละลาย ในกรณีนี้พิจารณาที่อนุภาคนาโนของเงินนั้นมีลักษณะกลมมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งที่ผิวของอนุภาคเรียบและความหนาแน่นของเงิน คือ 10.5 g/cm^3 จะทำให้สามารถหาค่าการดูดกลืนได้จากสมการที่ (2.8)

$$A = lC_{ext}\frac{C_{Ag}}{fr^3} \tag{2.8}$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืน ไม่มีหน่วย

C_{ext} คือ พื้นที่ตัดขวางทั้งหมดของอนุภาคเดียว หน่วย nm^2

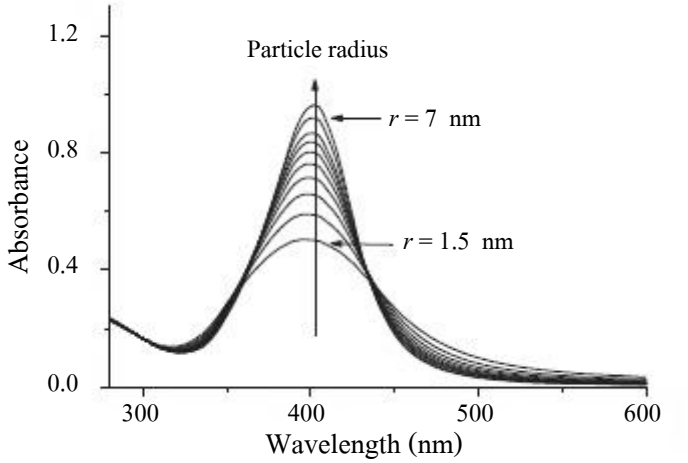
l คือ ความยาวแสง (optical path length) หน่วย nm

C_{Ag} คือ ความเข้มข้นของเงิน หน่วย g/cm^3

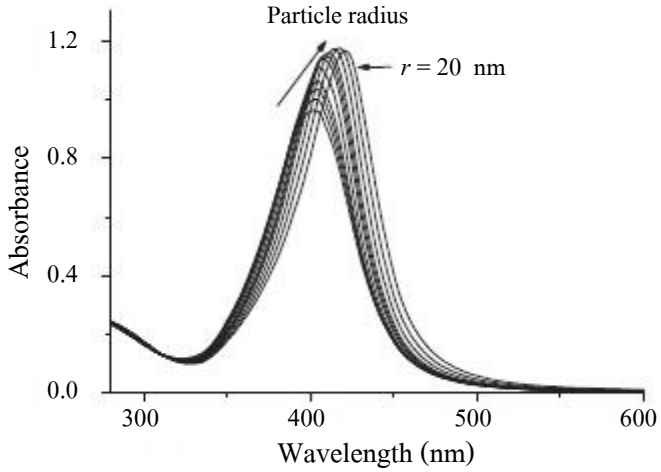
r คือ รัศมีของอนุภาค หน่วย nm

f คือ ค่าคงที่จากความหนาแน่นของโลหะเงิน มีค่า 101.273 g/cm^3

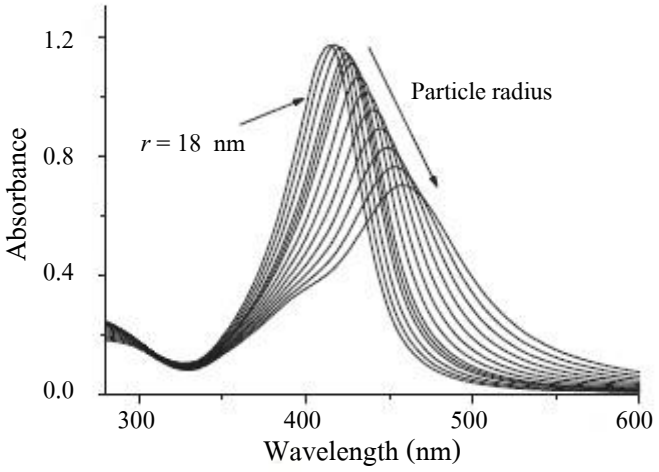
เมื่อนำสมการที่ (2.8) ไปทำการคำนวณและสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคของเงินตั้งแต่ขนาด 1.5 – 40 nm กับค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 2.4



(ก) ขนาดรัศมีของอนุภาคเงิน 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6 และ 7 nm



(ข) ขนาดรัศมีของอนุภาคเงิน 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18 และ 20 nm



(ค) ขนาดรัศมีของอนุภาคเงิน 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38 และ 40 nm

รูปที่ 2.4 ผลการคำนวณค่าการดูดกลืนแสงในทางทฤษฎีของคอลลอยด์เงินในน้ำเมื่อขนาดของอนุภาคมีรัศมีเป็น (ก) 1.5 – 7 nm (ข) 7 – 20 nm และ (ค) 18 – 40 nm [16]

จากที่กล่าวมาแล้วว่าเมื่อโลหะถูกทำให้มีขนาดเล็กลงจนถึงขนาดในระดับนาโนเมตรพบว่าสีที่สังเกตได้จะเปลี่ยนไปตามขนาดของอนุภาค อันเนื่องมาจากปรากฏการณ์เชิงแสง หรือ SPR เป็นสมบัติที่สำคัญของอนุภาคนาโน ในการนำไปประยุกต์ใช้งานของอนุภาคนาโนนั้นโดยส่วนใหญ่จะเตรียมได้จากโลหะมีตระกูล ท่ามกลางอนุภาคนาโนของโลหะมีตระกูล อนุภาคนาโนเงินได้รับความสนใจจากนักวิจัยค่อนข้างมาก เนื่องจากสีที่เปลี่ยนไปตามขนาดของอนุภาคนาโนเงิน สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ในทางอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมอาหาร ตรวจวัดปริมาณน้ำตาลกลูโคสในเลือด เป็นต้น ในหัวข้อต่อไปจะกล่าวถึงสมบัติของเงิน อนุภาคนาโนเงิน การใช้ประโยชน์ และการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน

2.3 เงิน [13, 17-18]

ธาตุเงิน (silver) คือ ธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 47 และสัญลักษณ์ คือ Ag (เป็นตัวย่อมาจากคำในภาษาละตินว่า Argentums) เงินเป็นโลหะทรานซิชันสีขาวเงิน เงินเป็นโลหะที่ขาวที่สุด สามารถดึงเป็นเส้นและตีเป็นแผ่นบางๆ ได้ดีมาก รองลงมาจากทองคำและแพลเลเดียม นอกจากนี้แล้วเงินบริสุทธิ์สามารถนำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดีที่สุดของโลหะ คุณสมบัติของเงินสามารถทำปฏิกิริยาได้โดยง่ายเมื่อปล่อยให้โดนอากาศ ในธรรมชาติอาจรวมอยู่ในแร่อื่นๆ หรืออยู่อิสระ เงินใช้ประโยชน์ในการทำเหรียญ เครื่องประดับ ภาชนะบนโต๊ะอาหาร และอุตสาหกรรม และมีสมบัติทั่วไปดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของธาตุเงิน [17]

คุณสมบัติทางเคมี	**ลักษณะที่ปรากฏ**
ชื่อ, สัญลักษณ์, เลขอะตอม	เงิน, Ag, 47
อนุกรมเคมี	โลหะทรานซิชัน
ลักษณะ	สีขาวเป็นประกาย
มวลอะตอม	107.8682 g/mol
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Kr] $4d^{10}$ $5s^{1}$
สถานะ	ของแข็ง
ความหนาแน่น	10.49 g/cm^{3}
จุดหลอมเหลว	1,234.93 K (961.78 °C)
จุดเดือด	2,435 K (2162 °C)
ความร้อนของการหลอมเหลว	11.28 kJ/mol
ความร้อนของการกลายเป็นไอ	258 kJ/mol
ความร้อนจำเพาะ	(25 °C) 25.350 J/(mol·K)
โครงสร้างผลึก	cubic face centered
ความต้านทานไฟฟ้า	(20 °C) 15.87 nΩ·m
การนำความร้อน	(300 K) 429 W/(m·K)

2.3.1 อนุภาคนาโนเงิน [18]

อนุภาคนาโนเงิน คือ โลหะเงินที่มีขนาดนาโน เตรียมขึ้นจากการรีดิวซ์อนุมูลเงิน (silver cation) ให้กลายเป็นโลหะเงิน ในทางวิทยาศาสตร์พบว่าอนุภาคเงินสามารถฆ่าแบคทีเรียได้มากถึง 600 กว่าชนิด เนื่องจากอนุภาคนาโนเงินสามารถแทรกซึมเข้าไปสู่ผนังของแบคทีเรียโดยจะเข้าไปจับกับหมู่ sulphydryl (-SH) ของเอนไซม์ในแบคทีเรียและทำให้แบคทีเรียตายลงในที่สุด นอกจากนี้อนุภาคนาโนเงินมีปฏิกิริยาตอบโต้อย่างมากกับโปรตีนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของจุลินทรีย์ เมื่อจุลินทรีย์สัมผัสกับอนุภาคนาโนเงินจะมีผลต่อระบบเมแทบอลิซึม เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์ ทำลายระบบหายใจ และยับยั้งการเพิ่มจำนวนและการเจริญของจุลินทรีย์ที่เป็นสาเหตุของการติดเชื้อ กลิ่น อาการคัน และการเกิดแผล

2.3.2 ประโยชน์ของเทคโนโลยีนาโนเงิน [13, 18]

เทคโนโลยีนาโนเงินถูกนำมาประยุกต์อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นผลิตภัณฑ์อุปโภค บริโภค อุปกรณ์ทางการแพทย์ และเครื่องใช้ไฟฟ้า ตัวอย่างการใช้อนุภาคนาโนเงิน เช่น การป้องกันกลิ่นอันไม่พึงประสงค์ที่เกิดขึ้นได้ในเสื้อผ้าที่สวมใส่ จากงานวิจัยพบว่าการผสมเงินนาโนลงไปในเนื้อผ้า เมื่อมีการใช้งานอนุภาคนาโนเงินจะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์จำพวก *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus* ได้ถึง 100% นอกจากนี้ในกลุ่มสิ่งทอยังนิยมนำอนุภาคนาโนเงินไปประยุกต์ในการผลิตผ้ากันน้ำ ในการผสมอนุภาคนาโนเงินลงในเส้นใยผ้ามักจะใช้อัตราส่วนนาโนเงิน 1 ส่วนต่อเส้นใยผ้า 1 ล้านส่วน เพื่อหยุดยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียและจุลินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และช่วยระงับกลิ่นเหงื่อ นอกจากนี้มีการนำอนุภาคนาโนเงินมาใช้ในการผลิตตู้เย็น เนื่องจากพบว่าสามารถช่วยรักษาความเย็นและยังช่วยยืดอายุของอาหารที่เก็บไว้ในตู้เย็น รวมทั้งมีการนำเทคโนโลยีนาโนเงินมาใช้ในการผลิตเครื่องซักผ้าด้วย

2.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน [19-20]

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนา เพื่อให้ได้สมบัติของอนุภาคนาโนเงินตามต้องการ เช่น ขนาด รูปร่าง ผลผลิตที่ได้ของอนุภาค และการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยที่การเตรียมอนุภาคนาโนเงินนั้นสามารถแบ่งการเตรียมได้เป็น 3 วิธีใหญ่ๆ ดังนี้

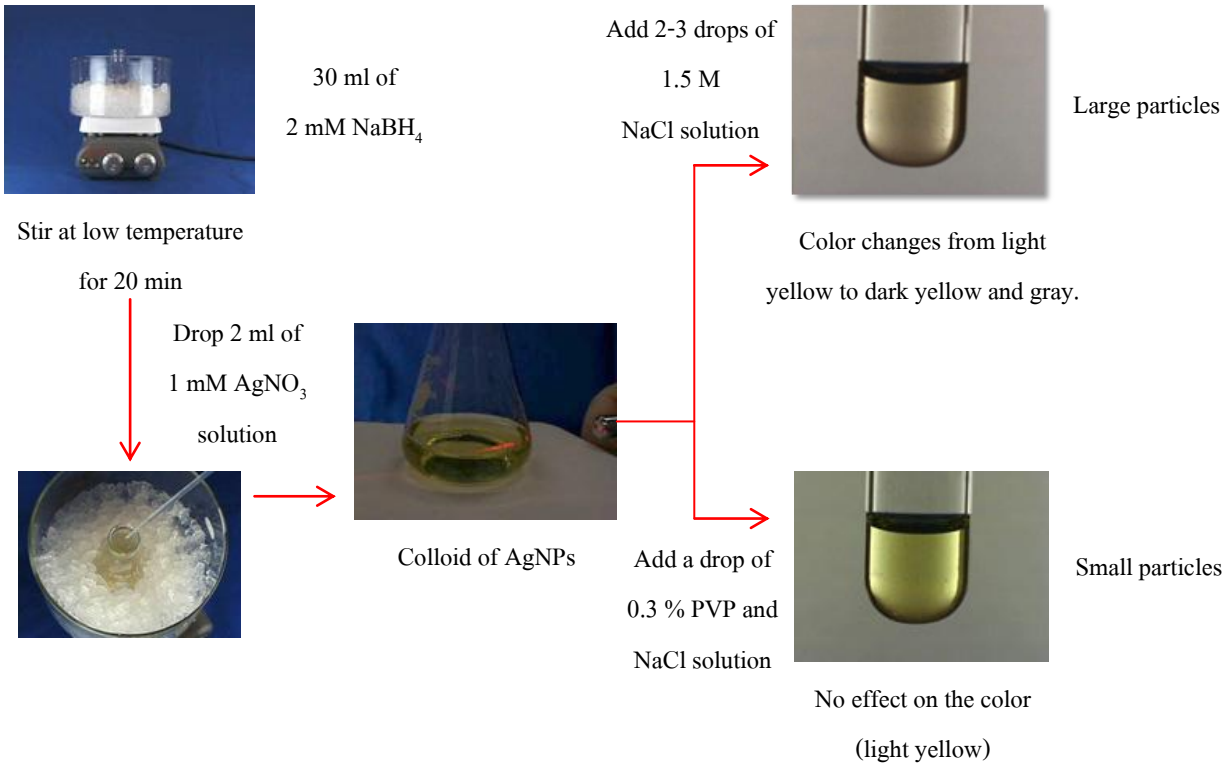
2.4.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีทางกายภาพ

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีทางกายภาพจะไม่ใช้การทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมี แต่จะใช้กระบวนการทางกายภาพอย่างอื่นมาช่วย เช่น เทคนิคการระเหยสาร เทคนิคการยิงด้วยเลเซอร์ เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น การระเหยสารจะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็ก และการกระจายตัวของอนุภาคมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มๆ การใช้กระแสไฟฟ้าเหนี่ยวนำเป็นวิธีที่สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้อย่างแน่นอน แต่เป็นการยากที่จะได้อนุภาคออกมาในปริมาณมาก ส่วนการยิงด้วยเลเซอร์โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบโลหะดีกว่าการยิงด้วยอิเล็กตรอน แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง และอนุภาคนาโนเงินที่เตรียมได้จะไม่มีความเสถียรภาพ กล่าวคือ เมื่อปล่อยทิ้งไว้ อนุภาคนาโนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น

2.4.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยการรีดักชันด้วยวิธีการทางเคมี

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยการรีดักชันด้วยวิธีการทางเคมีทำได้โดยการรีดิวซ์เกลือของเงินด้วยตัวรีดิวซ์ที่เป็นสารเคมี เพื่อให้ Ag^{+} กลายเป็น Ag^{0} วิธีการทางเคมีจะใช้สารเคมีที่ค่อนข้างเป็นพิษและติดไฟได้ง่าย เช่น โบโรไฮไดรด์ ซิเตรท และแอลกอฮอล์ โบโรไฮไดรด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง นอกจากนั้นยังมีการใช้โพลีไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone หรือ PVP) เป็นสารคงสภาพซึ่ง

เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ละลายน้ำได้ เพื่อให้อนุภาคมีความเสถียรภาพ (ดังรูปที่ 2.5) อนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีขนาดเล็ก ในสภาวะที่เหมาะสมจะได้อนุภาคที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่น้อย แต่การควบคุมขนาดของอนุภาคให้ใหญ่ขึ้นจะทำได้ยาก ส่วนการใช้ซิเตรทหรือแอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนกว่าโบโรไฮไดรด์ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่จะทำให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคมากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจากที่กล่าวมาแสดงให้เห็นว่าวิธีการรีดักชันด้วยสารเคมีจะควบคุมขนาดได้ยาก เนื่องจากแต่ละอนุภาคสามารถเกิดการรวมตัวกันได้หรืออาจเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ถึงอย่างไรก็ตามวิธีการนี้ก็เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน



รูปที่ 2.5 แผนภาพการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธีการทางเคมี [20]

2.4.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นวิธีการสังเคราะห์แบบใหม่ที่เกิดขึ้นประมาณปี ค.ศ. 2009 มีแนวทางในการสังเคราะห์ คือ เลือกใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ใช้ตัวรีดิวซ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และใช้สารที่ไม่เป็นพิษเป็นสารคงสภาพ ดังนั้นวิธีการทางชีวภาพจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนและมีความเหมาะสมสำหรับการพัฒนากระบวนการทางชีวภาพต่อไปในอนาคต ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการนี้ในการสังเคราะห์ โดยในช่วง 2 – 3 ปี ที่ผ่านมา มีผู้วิจัยได้ทำการวิจัยในเรื่องการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยวิธีนี้อยู่มากพอสมควร ดังจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2009 Misra และคณะ [5] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้น้ำยางดิบจากสบู่ดำ (*Jatropha curcas*) เป็นทั้งตัวรีดิวซ์และตัวรักษาเสถียรภาพ โดยเตรียมน้ำยางดิบ 1 ml ผสมน้ำกลั่น 300 ml นำน้ำยางที่ผสมแล้วจนเป็นสารละลาย 20 ml ผสมกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) 20 ml ที่ความเข้มข้น 5 mM ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 85 °C เป็นเวลา 4 h พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 10 – 20 nm และอนุภาคมีรูปร่างไม่แน่นอน

ต่อมาในปีเดียวกัน Misra และคณะ [6] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้น้ำสกัดจากเมล็ดสบู่ดำ โดยเตรียมเมล็ด *Jatropha curcas* 50 g นำมาบด และผสมน้ำปราศจากไอออน (deionized water หรือ DI) 500 ml ต้มให้เดือดเป็นเวลา 2 h กรองได้สารละลายออกมา หลังจากนั้นเตรียมสารสกัด 5 ml เติมลงในสารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้น 1 mM ปริมาตร 20 ml ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C พบว่าสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีแดงเรื่อ ปฏิกิริยาสิ้นสุดที่ 15 min หลังจากที่ให้ความร้อน อนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 15 – 50 nm

ในปี ค.ศ. 2010 Sharma และคณะ [7] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้ใบกะเพรา (*Ocimum sanctum*) สกัดจากส่วนลำต้นและรากเป็นตัวรีดิวซ์ โดยนำใบกะเพราผสมน้ำกลั่น 100 ml ต้มเดือดเป็นเวลา 15 – 20 min จนสีของตัวทำละลายเปลี่ยน ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วกรองผ่านกระดาษกรองได้สารละลายออกมา นำสารสกัดที่ได้ปริมาตร 40 ml ผสมกับสารละลาย $AgNO_3$ 10 ml ที่ความเข้มข้น 0.025 M ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 10 min จนสีของสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอมน้ำตาล พบว่าอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้จากส่วนรากและลำต้นมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 10 ± 2 และ 5 ± 1.5 nm ตามลำดับ อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีความเสถียรภาพ

ต่อมาในปีเดียวกัน Philip [8] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้น้ำผึ้ง ซึ่งมีน้ำตาลทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์และโปรตีนที่อยู่ในน้ำผึ้งเป็นตัวรักษาเสถียรภาพ โดยเตรียมน้ำผึ้ง 20 g ละลายในน้ำ DI 80 ml จากนั้นนำไปผสมกับสารละลาย $AgNO_3$ 20 ml ที่ความเข้มข้น 1 mM กวนเป็นเวลา 1 min โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) สำหรับปรับค่า pH ของสารละลาย สีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทอง ในงานวิจัยนี้ Philip ได้ศึกษาผลของค่า pH (6.5, 7, 7.5, 8 และ 8.5) ของสารละลายต่อขนาดของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อค่า pH สูงขึ้น และมีลักษณะค่อนข้างเป็นทรงกลม โดยคอลลอยด์ของเงินจะเสถียรภายใน 6 เดือน ที่ pH ต่ำอนุภาคนาโนมีการกระจายตัวแบบ poly-dispersed ที่ pH 8.5 อนุภาคนาโนเงินมีการกระจายตัวแบบ monodispersed

ในปี ค.ศ. 2012 Sharma และ Ahmad [21] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้สับปะรด (*Ananas comosus*) เป็นตัวรีดิวซ์ โดยเตรียมสารละลาย $AgNO_3$ ที่มีความเข้มข้น 10,000 ppm ผสมกับสารสกัดจากผลสับปะรดในอัตราส่วน 1:10 พบว่าสารละลายเปลี่ยนสีภายในไม่กี่นาที สีที่เปลี่ยนไปเกิดจากการรีดักชัน Ag^+ กลายเป็น Ag^0 อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 12 nm

ในปี ค.ศ. 2011 Arunachalam และ Rastogi [22] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้น้ำสกัดจากกลีบกระเทียม (*Allium sativum*) เป็นตัวรีดิวซ์ โดยนำกลีบกระเทียม 10 g มาบด และผสมน้ำกลั่น 100 ml หลังจากนั้นนำสารสกัด 1 ml เติมลงในสารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 19 ml ภายใต้สภาวะที่มีแสงอาทิตย์ สารละลายเปลี่ยนสีจากไม่มีสีกลายเป็นสีเหลืองอมน้ำตาล ปฏิกิริยาสิ้นสุดที่ 15 min อนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีขนาดอยู่ที่ 7.3 ± 4.4 nm

ในปี ค.ศ. 2012 Liu และคณะ [23] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินโดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ *Bacillus amyloliquefaciens* เป็นตัวรีดิวซ์ โดยเตรียมสารละลาย $AgNO_3$ ที่มีความเข้มข้น 1 mM ผสมกับเชื้อภายใต้สภาวะที่มีแสงอาทิตย์ อนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมและสามเหลี่ยม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 14.6 nm

จากงานวิจัยที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า สามารถนำผลิตภัณฑ์จากพืชที่มีอยู่ในธรรมชาติมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินได้ โดยปัจจัยที่มีผลต่อขนาด รูปร่าง และปริมาณของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ ชนิดของพืช/จุลินทรีย์ (ตัวรีดิวซ์) ความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ อัตราส่วนระหว่างสารสกัดจากพืชและสารละลาย $AgNO_3$ ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความร้อน หรือแสงอาทิตย์ และระยะเวลาในการสังเคราะห์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงินด้วยวิธี green method โดยใช้น้ำสกัดจากเปลือกทุเรียนเป็นตัวรีดิวซ์ และแสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แสงจากหลอดไฟที่สามารถปรับความเข้มแสง (dimmer lamp) ได้ แทนแสงอาทิตย์ เนื่องจากข้อจำกัดของแสงอาทิตย์ที่ไม่สามารถควบคุมให้มีความเข้มแสงคงที่ตลอดการทดลองและทำซ้ำได้ยาก ในงานวิจัยนี้กำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ และอัตราส่วนระหว่างสารสกัดจากพืชและสารละลาย $AgNO_3$ มีค่าคงที่ และศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มแสง ต่อขนาด รูปร่าง และปริมาณของอนุภาคนาโนเงินที่สังเคราะห์ได้

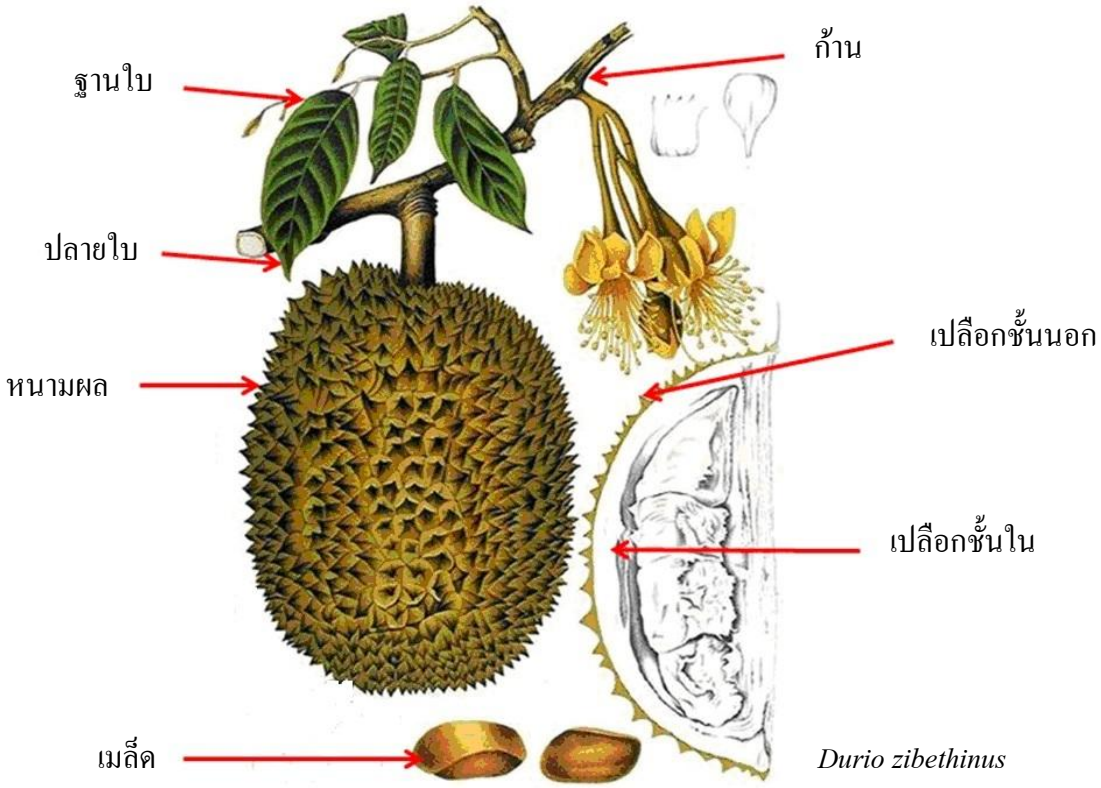
ในหัวข้อต่อไปจะกล่าวถึงประวัติความเป็นมาของทุเรียน โครงสร้างและส่วนประกอบของทุเรียน

2.6 ทุเรียน [24-26]

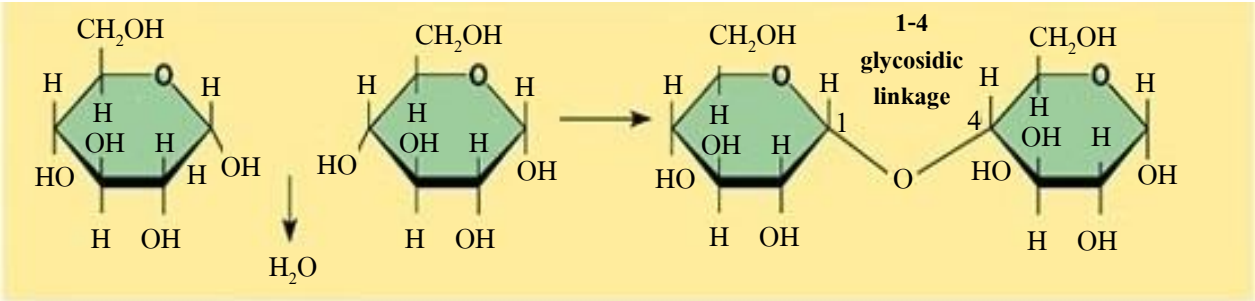
ทุเรียนเป็นพืชซึ่งมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Durio zibethinus* Murray โดย *Durio* เป็นชื่อสกุล *zibethinus* เป็นชื่อวงศ์ และ Murray เป็นชื่อของบุคคลผู้ค้นพบหรือกล่าวพรรณนาถึงพืชชนิดนี้เป็นครั้งแรก ทุเรียนมีชื่อเรียกต่างกันไปในแต่ละท้องถิ่น แต่ชื่อที่รู้จักกันแพร่หลาย คือ ทุเรียน ในภาษาไทย และ ดูเรียน (Durian) ในภาษามลายู อินโดนีเซีย และภาษาอังกฤษ ชื่อของทุเรียนในภาษาไทยมีรากศัพท์มาจากคำในภาษามลายูและอินโดนีเซียว่า “ดูเรียน” ซึ่งมาจากคำว่า “ดูริ (Duri)” ที่แปลว่า “หนาม” และแปลงสำเนียงเป็น “ทูลเรียน” และ “ทุเรียน” ในที่สุด ทุเรียนมีความสำคัญทางเศรษฐกิจและมีการปลูกเชิงการค้ากันอย่างแพร่หลายในประเทศไทย มาเลเซีย อินโดนีเซีย บรูไน-ดารุสซาลาม และฟิลิปปินส์ รวมทั้งบางส่วนของประเทศออสเตรเลียที่มีภูมิอากาศร้อน ทุเรียนนับเป็นพืชเศรษฐกิจในลักษณะไม้ผลที่สำคัญของประเทศไทย เพราะเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางทั้งในประเทศและต่างประเทศ คนไทยและคนในประเทศใกล้เคียงนิยมรับประทาน จึงมีการเพาะปลูกและส่งออกมากที่สุดของโลก จากผลผลิต 781,000 ตัน ที่ผลิตได้ในประเทศไทย และในปี พ.ศ. 2554 มีการส่งออกถึง 289,665 ตัน [9] ประเทศไทยส่งออกทุเรียนเกินกว่าร้อยละ 50 ของทุเรียนที่มีจำหน่ายในตลาดโลก ปริมาณการกินทุเรียนในตลาดโลกเมื่อ 10 ปีที่แล้ว ในปี พ.ศ. 2542 คือ 1.4 ล้านตัน [23] ตลาดขยายไกลไปจนถึงญี่ปุ่น ออสเตรเลีย สหภาพยุโรป และสหรัฐอเมริกา บางส่วนในรูปของผลิตภัณฑ์แช่แข็ง

2.6.1 โครงสร้างของเปลือกทุเรียนและการจำแนกกลุ่มพันธุ์ทุเรียน

ทุเรียนเป็นผลไม้ที่มีเปลือกค่อนข้างหนาและแข็ง ประกอบด้วยเปลือกชั้นนอก (ส่วนสีเขียว) และเปลือกชั้นใน (ส่วนสีขาว) ดังรูปที่ 2.6 มีส่วนประกอบของไฟเบอร์มาก ซึ่งสารเหล่านี้เป็นสารพวกพอลิแซ็กคาไรด์ ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวมากกว่า 10 โมเลกุลขึ้นไป (100 – 1,000 โมเลกุล) เรียงต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) ชนิดกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วย $\beta(1\rightarrow4)$ โดยจะพบอยู่ในเปลือกชั้นในเป็นส่วนใหญ่ [10] ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.6 โครงสร้างและส่วนประกอบของเปลือกทุเรียน [25]



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

ทุเรียนพันธุ์ปลูกของประเทศไทยจำแนกเป็น 6 ชนิด คือ กลุ่มกบ กลุ่มลวง กลุ่มก้านยาว กลุ่มกำปั่น กลุ่มทองย้อย และกลุ่มเบ็ดเตล็ด โดยใช้ลักษณะรูปร่างใบ ปลายใบ ฐานใบ ทรงผล และหนามผล ซึ่งเป็นลักษณะที่ค่อนข้างคงที่ ไม่แปรปรวนไปตามสภาพแวดล้อม เป็นเกณฑ์กำหนดแนวทางในการจำแนกทุเรียนไทยอย่างเป็นระบบ สามารถใช้อ้างอิงในเชิงวิทยาศาสตร์ให้เป็นแนวทางเดียวกันได้

1) กลุ่มกบ

กลุ่มกบ มีลักษณะรูปทรงใบเป็นแบบรูปไข่ขอบขนาน (oval-oblong) ปลายใบแหลมโค้ง (acuminate-curve) ฐานแบบกลมมน (rounded-obtuse) และลักษณะทรงผลของกลุ่มกบนี้จะกระจายอยู่ใน 3 ลักษณะ คือ กลม (rounded) กลมรี (oval) กลมแป้น (oblate) รูปร่างของหนามผลมีลักษณะโค้งงอ (hooked) ได้แก่ กบแม่เฒ่า กบเล็บเหยี่ยว กบตาขำ เป็นต้น

2) กลุ่มลวง

กลุ่มลวง มีลักษณะรูปทรงใบป้อมกลางใบ (elliptical) ปลายใบเรียวแหลม (acuminate-acute) ฐานใบแหลม (acute) และมน (obtuse) ลักษณะทรงผลกระจายอยู่ใน 2 ลักษณะ คือ ทรงกระบอก (cylindrical) และรูปรี (elliptic) รูปร่างของหนามผลมีลักษณะเว้า (concave) ได้แก่ ลวง ลวงทอง ลวงมะรุม ชะนี ชะนีกิ่งม้วน เป็นต้น

3) กลุ่มก้านยาว

กลุ่มก้านยาว มีลักษณะรูปทรงใบแบบป้อมปลายใบ (obovate-lanceolate) ปลายใบเรียวแหลม (acuminate) ฐานใบเรียว (caunate acute) ลักษณะทรงผลเป็นรูปไข่กลับ (obovate) และกลม (rounded) รูปร่างของหนามผลมีลักษณะนูน (convex) ได้แก่ ก้านยาว ก้านยาววัดสัก (เหลืองประเสริฐ) ก้านยาวสีนาค ก้านยาวพวง ก้านยาวใบด่าง ทองสุก ชมภูบาน เป็นต้น

4) กลุ่มกำปั่น

กลุ่มกำปั่น มีลักษณะรูปทรงใบยาวเรียว (linear-oblong) ปลายใบเรียวแหลม (caudate-acuminate) ฐานใบแหลม (acute) ลักษณะทรงผลเป็นทรงขอบขนาน (oblong) รูปร่างของหนามผลมีลักษณะแหลมตรง (pointed) ได้แก่ กำปั่นเดิม (กำปั่นขาว) กำปั่นเหลือง (เจ้ากรม) กำปั่นแพง กำปั่นตาแพ กำปั่นพวง ชายมะไฟ ปิ่นทอง หมอนเดิม หมอนทอง เป็นต้น

5) กลุ่มทองย้อย

กลุ่มทองย้อย มีลักษณะรูปทรงใบแบบป้อมปลายใบ (obovate lanceolate) ปลายใบเรียวแหลม (acuminate) ฐานใบมน (obtuse) ลักษณะทรงผลเป็นรูปไข่ (ovate) รูปร่างของหนามผล มีลักษณะนูนปลายแหลม (pointed-convex) ได้แก่ ทองย้อยเดิม ทองย้อยฉัตร ฉัตร ฉัตรสีนาค ฉัตรสีทอง พวงฉัตรทองใหม่ นมสวรรค์ ทับทิม ธรณีไหว นกหยิบ เป็นต้น

6) กลุ่มเบ็ดเตล็ด

ทุเรียนที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้มีลักษณะไม่แน่ชัด บางลักษณะอาจเหมือนกับกลุ่มใดกลุ่มหนึ่งใน 5 กลุ่มแรก ขณะเดียวกันก็มีลักษณะที่ผันแปรออกไป เช่น ลักษณะรูปทรงใบจะมีลักษณะป้อมกลางใบ (elliptical) หรือรูปไข่ขอบขนาน (oval-oblong) ปลายใบเรียวแหลม (acuminate-acute หรือ cuspidate-acuminate)

ฐานใบแหลม (acute) หรือมน (obtuse) ลักษณะทรงผลกระจายกันอยู่ใน 3 ลักษณะ คือ กลมแป้น (oblate) กลมรี (oval) และทรงกระบอก (cylindrical) รูปร่างของหนามผล มีลักษณะเว้าปลายแหลม (pointed-concave) หรือนูนปลายแหลม (pointed-convex)

2.6.2 ประโยชน์ของทุเรียน

นอกจากเนื้อทุเรียนใช้รับประทานหรือกวน ทุเรียนยังมีคุณค่าทางอาหาร โดยในทุเรียน 100 g มีส่วนประกอบทางโภชนาการดังนี้

พลังงาน	144	cal
โปรตีน	25	g
แป้งและน้ำตาล	30.4	g
แคลเซียม	9	mg
ฟอสฟอรัส	0.44	mg
เหล็ก	0.9	mg
วิตามิน เอ	30	units
ไทอามีน	0.24	mg
ไรโบเฟลวิน	0.2	mg
ไนอาซิน	0.7	mg
แอสคอบิคแอซิด	24	mg

ประโยชน์ทางยาแผนไทยเป็นสมุนไพรที่ใช้เป็นยา ได้แก่

1) ใบ มีรสขม เย็นเฝื่อน สรรพคุณ แก้ไข้ แก้ดีซ่าน ขับพยาธิ และทำให้หนองแห้ง
2) เนื้อหุ้มเมล็ด มีรสหวาน สร้างความร้อน แก้โรคผิวหนัง ทำให้ฝีแห้ง และขับพยาธิ
3) เปลือก มีรสฝาดเฝื่อน สมานแผล แก้น้ำเหลืองเสีย พุพอง แก้ฝี ตาน ซาง คุมธาตุ แก้คางทูม และไล่ยุงไล่แมลง
4) ราก มีรสฝาดขม แก้ไข้ และแก้ท้องร่วง

2.6.3 พันธุ์ทุเรียนทางการค้าปัจจุบัน

ทุเรียนทางการค้าปัจจุบันมี 4 พันธุ์ ได้แก่

1) พันธุ์ชะนี ผลมีขนาดปานกลาง เนื้อละเอียดสีเหลืองจัดเกือบเป็นสีจำปา รสหวานมัน
2) พันธุ์หมอนทอง ผลมีขนาดใหญ่ เนื้อหนาสีเหลืองอ่อนละเอียด เนื้อแห้งไม่ติดมือ รสหวานมัน เมล็ดน้อยและลีบ
3) พันธุ์ก้านยาว ผลมีขนาดปานกลาง ก้านยาวกว่าพันธุ์อื่น เนื้อละเอียดสีเหลืองหนาปานกลาง รสหวานมัน เมล็ดมากค่อนข้างใหญ่

4) พันธุ์กระดุม ผลมีขนาดค่อนข้างเล็ก เนื้อละเอียดอ่อนนุ่มสีเหลืองอ่อน เนื้อค่อนข้างบางและง่ายเมื่อสุกจัด เมล็ดมีขนาดใหญ่

จากที่กล่าวมาแล้วว่าในเปลือกทุเรียนนั้นมีสารพอลิแซ็กคาไรด์อยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ประโยชน์จากขยะเปลือกทุเรียนมาสังเคราะห์อนุภาคนาโนเงิน ในหัวข้อต่อไปจะศึกษาหลักการและเทคนิคการวิเคราะห์ของเครื่องมือต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 วิธีการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยเทคนิคและเครื่องมือต่างๆ

เทคนิค/เครื่องมือ	วิเคราะห์
high performance liquid chromatography (HPLC)	องค์ประกอบของเปลือกทุเรียน
UV-visible spectrophotometer	ค่าการดูดกลืนแสงของสาร
transmission electron microscope (TEM)	ขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน
X-ray diffraction (XRD)	โครงสร้างผลึกของสาร
scanning electron microscope (SEM/EDX)	ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสาร
inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES)	ปริมาณอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้
fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	หมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลธาตุ

2.7 โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง [27]

2.7.1 หลักการของเครื่อง HPLC

HPLC เป็นเครื่องมือใช้สำหรับแยกสารประกอบที่สนใจที่ผสมอยู่ในตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.8 โดยกระบวนการแยกสารประกอบที่สนใจจะเกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส คือ เฟสอยู่กับที่ (stationary phase) หรือ คอลัมน์(column) กับเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) ซึ่งจะถูกแยกออกมาในเวลาที่ต่างกัน สารผสมที่อยู่ในตัวอย่างสามารถถูกแยกออกจากกันได้นั้นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการเข้ากันได้ดีของสารนั้นกับเฟสที่เคลื่อนที่หรือเฟสที่อยู่กับที่ โดยสารประกอบตัวไหนที่สามารถเข้ากันได้ดีกับเฟสที่เคลื่อนที่ สารนั้นก็จะถูกแยกออกมาก่อน ส่วนสารที่เข้ากันได้ไม่ดีกับเฟสที่เคลื่อนที่หรือเข้ากันได้ดีกับเฟสอยู่กับที่ ก็จะถูกแยกออกมาทีหลัง โดยสารที่ถูกแยกออกมาได้นี้จะถูกตรวจวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจวัดสัญญาณ (detector) และสัญญาณที่บันทึกได้จากตัวตรวจวัดจะมีลักษณะเป็นพีค ซึ่งจะเรียกว่าโครมาโตแกรม (chromatogram)

รูปที่ 2.8 เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง [27]

2.7.2 การวิเคราะห์

HPLC สามารถตรวจวัดได้ทั้งเชิงคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis) และเชิงปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis) โดยการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน ส่วนใหญ่นิยมใช้วิเคราะห์สารประกอบที่ระเหยยาก (low volatile substation) หรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (high molecular weight compounds)

เทคนิค HPLC นี้ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ตัวอย่างจากหลากหลายอุตสาหกรรม ทั้งด้านยา สิ่งแวดล้อม รวมถึงใช้มากในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น การวิเคราะห์หาปริมาณวิตามิน สารปนเปื้อนในอาหาร สารพิษที่ผลิตจากเชื้อรา (mycotoxin) ทั้งในด้านเพื่อการบริโภคภายในประเทศ และเพื่อการส่งออกไปจำหน่ายยังต่างประเทศ

2.7.3 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง HPLC

ส่วนประกอบหลักของเครื่อง HPLC ประกอบด้วย

1) mobile phase/solvent (reservoir): ตัวทำละลายที่ใช้ในการชะหรือแยกตัวอย่าง เป็นเฟสเคลื่อนที่ มีลักษณะเป็นของเหลว ทำหน้าที่ในการนำสารตัวอย่างและตัวทำละลายเข้าสู่เฟสที่อยู่กับที่ที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ ซึ่งกระบวนการแยกจะเกิดขึ้นภายในคอลัมน์

2) pump: ทำหน้าที่ดึงตัวทำละลายซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบ HPLC

3) injector/auto sampler: ทำหน้าที่ในการฉีดสารตัวอย่างเข้าระบบ HPLC

4) column: ภายในบรรจุด้วยเฟสที่อยู่กับที่ มีลักษณะเป็นของแข็งหรือเจล ทำให้เกิดกระบวนการแยกองค์ประกอบของสารที่สนใจ โดยกระบวนการแยกเกิดขึ้นระหว่างเฟสที่เคลื่อนที่ กับเฟสที่อยู่กับที่

5) detector: เป็นตัวตรวจวัดสัญญาณ ทำหน้าที่ในการตรวจวัดสัญญาณของสารที่สนใจที่ได้จากกระบวนการแยก ซึ่งเครื่องนี้มี detector 3 ชนิด คือ photodiode array detector, fluorescence detector, refractive index detector

2.8 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [28-29]

2.8.1 หลักการทำงานของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [28]

UV-visible spectrum เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีแถบสเปกตรัมตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นสั้น (รวมทั้งรังสีแกมมาและรังสีเอกซ์) ไปจนถึงช่วงความยาวคลื่นยาว (รวมถึงไมโครเวฟและคลื่นวิทยุ) รังสียูวีและแสงขาวเป็นเพียงส่วนเล็กๆ ส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยมีความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 nm

เมื่อแสงส่องผ่านสารที่สามารถดูดกลืนแสงได้ แสงจะถูกดูดกลืน เรียกว่า ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance, A) โดยสัมพันธ์กับค่าการส่องผ่าน (transmittance, T)

$$A = \log \frac{I_0}{I} \tag{2.9}$$

$$A = 2 - \log \%T = -\log T = \log \frac{1}{T} \tag{2.10}$$

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.11}$$

เมื่อ I_0 คือ ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ

I คือ ความเข้มของแสงที่ส่องผ่าน

$\%T$ คือ ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ตามกฎของเบียร์ (Beer's law) อื่นๆ ที่ควรทราบ คือ

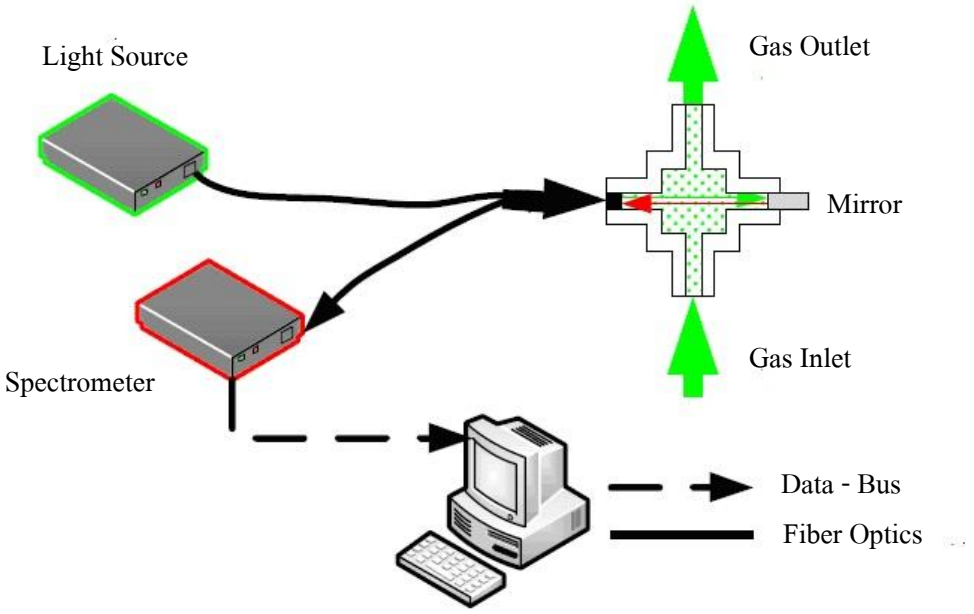
$$A = abc \text{ หรือ } A = \varepsilon bc$$

โดยที่ a = absorptivity (หรือ ε = molar absorptivity)

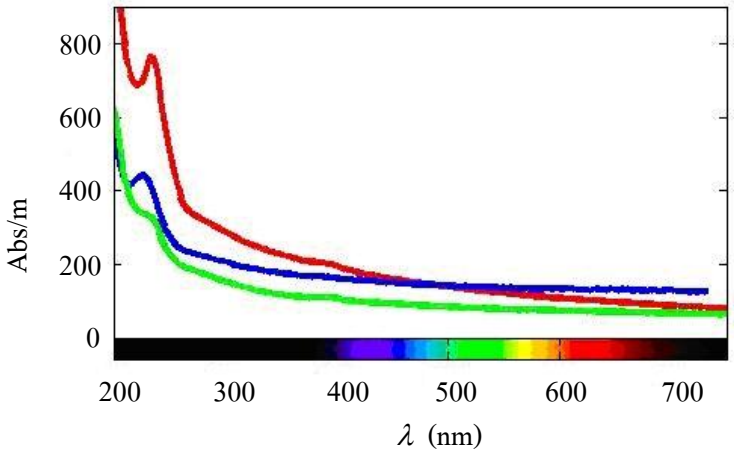
b คือ ระยะทางที่แสงส่องผ่าน หรือความกว้างของช่องใส่ตัวอย่าง

c คือ ความเข้มข้นของตัวอย่าง

UV-visible spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่นำเทคนิค UV-visible spectroscopy ไปใช้งาน เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดสมบัติทางแสงหรือความเข้มแสงในช่วงรังสียูวี และช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนของตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ ซึ่งเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด ดังรูปที่ 2.9 ความยาวคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ แสดงดังรูปที่ 2.10 เครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบหลักๆ ที่เหมือนกัน ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติงหรือโมโนโครเมเตอร์ (monochromator) ช่องบรรจุสารตัวอย่าง (cuvettes) และเครื่องตรวจวัด



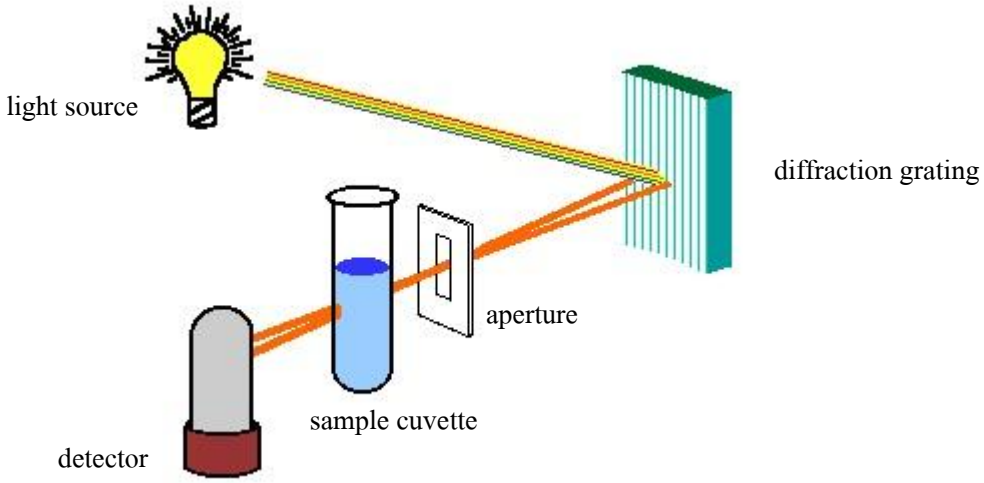
รูปที่ 2.9 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [28]



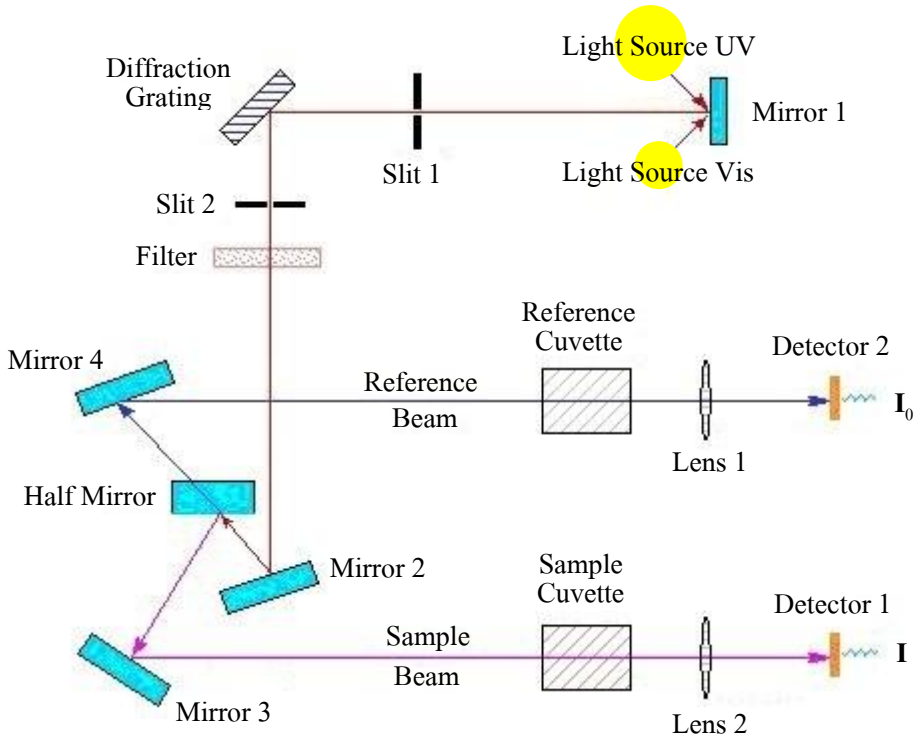
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer [28]

แหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง แหล่งกำเนิดแสงที่นิยมใช้ คือ หลอดทังสเตน-แฮโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320 – 2,500 nm สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีนั้น จะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดดิวทีเรียม ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160 – 375 nm แต่แสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดนั้น จะมีความยาวคลื่นต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้โมโนโครเมเตอร์เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ หลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นเดียวค่าเดียวจะผ่านไปยังช่องใส่ตัวอย่าง และสารเปรียบเทียบซึ่งมีรูปร่างต่างกันออกไป แต่โดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นกล่องทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้างภายใน 1 cm เครื่อง UV-visible spectrophotometer บางรุ่นสามารถใช้หลอดทดลองเป็นช่องใส่ตัวอย่างได้ แต่ช่องใส่ตัวอย่างที่ดีที่สุดนั้นทำมาจากควอตซ์ที่มีคุณภาพสูง สำหรับช่องบรรจุสารที่ทำจากแก้วหรือพลาสติกนั้นก็เป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป แต่แก้วไม่สามารถใช้ได้ในช่วงแสงยูวีเนื่องจากแก้วและพลาสติกดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวี

แสงที่สามารถส่องผ่านออกมาจากตัวอย่างได้จะถูกแปรสัญญาณด้วยเครื่องตรวจวัดแสง สำหรับเครื่องตรวจวัดแสงที่นิยมใช้ ได้แก่ PMT (photomultiplier tube), diode arrays และ CCDs (charge coupled devices) เครื่องจะทำการบันทึกค่าความยาวคลื่นร่วมกับค่ามุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการส่องผ่าน ผลของสเปกตรัมที่ได้จะแสดงในรูปของกราฟระหว่างค่าการส่องผ่าน (transmittance) และค่าความยาวคลื่น เครื่อง UV-visible spectrophotometer สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ แบบลำแสงเดี่ยว และแบบลำแสงคู่ สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดียวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.11 เครื่องมือนี้ได้รับการออกแบบให้สามารถใช้งานได้ง่าย สะดวก และมีราคาไม่แพงนัก สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่นั้น แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิง ขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัว เพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง เครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 แผนผังส่วนประกอบของเครื่อง UV-visible spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว [28]



รูปที่ 2.12 แผนผังส่วนประกอบของเครื่อง UV-visible spectrophotometer แบบลำแสงคู่ [28]

2.8.2 องค์ประกอบของเครื่อง UV-visible spectrophotometer [29]

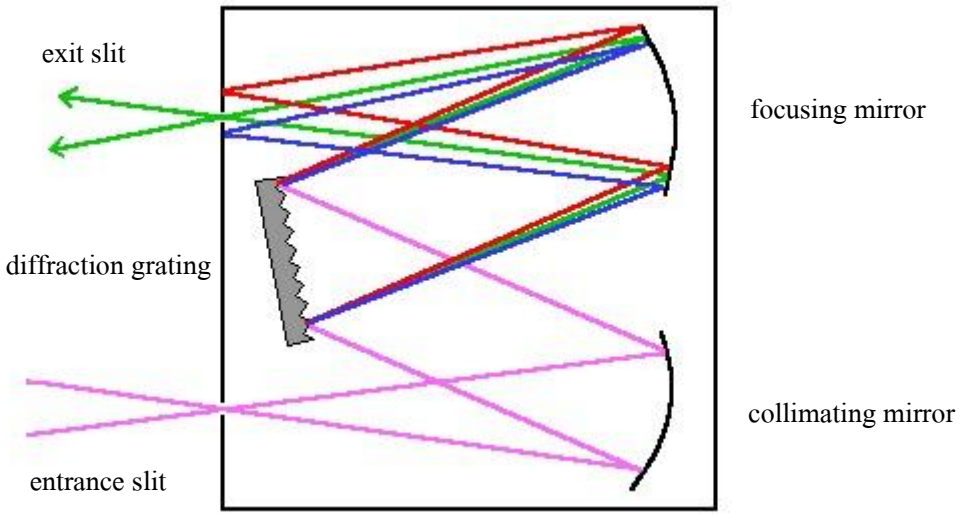
เครื่อง UV-visible spectrophotometer ทุกชนิดประกอบด้วยองค์ประกอบหลักดังนี้

- แหล่งกำเนิดแสง ให้แสงช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม เช่น ระหว่าง 190 – 1,000 nm
- โมโนโครเมเตอร์ เป็นส่วนที่ใช้จัดการเกี่ยวกับแสงทำให้ผู้ใช้เลือกช่วงแสงที่จะนำมาวัดได้
- ช่องใส่ตัวอย่าง ใช้ใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัด
- ดีเทคเตอร์ ใช้วัดแสงที่เหลือจากการดูดกลืนของตัวอย่าง

แหล่งกำเนิดแสง ที่ดีควรให้แสงที่มีความเข้มสม่ำเสมอ และความเข้มแสงคงที่ตลอดช่วงความยาวคลื่นที่ใช้งาน นอกจากนี้ควรมีช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม ทนทาน และราคาไม่แพง แต่ในความเป็นจริงไม่สามารถใช้หลอดเพียงชนิดเดียวเนื่องจากไม่สามารถครอบคลุมช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการได้ทั้งหมด จึงต้องมีหลอดอย่างน้อย 2 ชนิด ที่จะครอบคลุมความต้องการดังกล่าว หลอดที่ว่านั้นคือ หลอดดิวทีเรียมและหลอดทังสเตน

- หลอดทังสเตน นำมาใช้ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น โดยหลอดชนิดนี้ให้พลังงานตั้งแต่ 300 – 2,000 nm ปกติแล้วหลอดนี้มีไส้หลอดที่ทำจากทังสเตนครอบด้วยควอตซ์ แก๊สภายในเป็นพวกกลุ่มแฮโลเจน (halogen) เช่น ไอโอดีน เป็นต้น หลอดชนิดนี้มีข้อดีในด้านให้พลังงานสูง โดยเฉพาะในช่วงความยาวคลื่น 300 – 400 nm
- หลอดดิวทีเรียม เป็นหลอดที่ทำงานได้ดีที่สุดในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 300 nm โดยปกติแล้วหลอดนี้จะให้แสงที่ต่อเนื่องและสม่ำเสมอในช่วง 180 – 400 nm ส่วนที่ครอบของหลอดนี้จะทำจากควอตซ์เช่นกัน

โมโนโครเมเตอร์ ทำหน้าที่แยกแสงออกเป็นแต่ละความยาวคลื่น และแยกส่วนความยาวคลื่นที่ต้องการไปใช้วัดตัวอย่าง โมโนโครเมเตอร์โดยทั่วไปแล้วประกอบด้วย สลิทขาเข้า (entrance slit) ที่ใช้จำกัดให้แสงผ่านเข้าไปในกรอบการใช้งานที่ต้องการ จากนั้นกระจกคอลิเมติง (collimating mirror) จะนำแสงเข้าระบบไปสู่ส่วนเกรตติงเลี้ยวเบน (diffraction grating) ซึ่งจะแตกแสงออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ โดยที่กระจกรวมแสง (focusing mirror) จะเล็งแสงที่แตกแล้วนี้ผ่านออกไปยังสลิทขาออก (exit slit) ไปยังตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดง Czerny-Turner monochromator [29]

ช่องใส่ตัวอย่าง ปกติจะออกแบบให้มีฝาครอบหรือเลื่อนปิดอย่างมิดชิด เพื่อไม้ให้แสงจากภายนอกตกไปยังดีเทคเตอร์ สำหรับหลอดใส่ตัวอย่างนี้จะมีรูปทรงต่างๆ โดยวัสดุที่ใช้ทำหลอดใส่ตัวอย่าง คือ แก้วควอตซ์ (quartz optical glass) และพลาสติก การเลือกวัสดุสำหรับทำหลอดใส่ตัวอย่างขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นที่ใช้วัดและลักษณะของตัวอย่าง ถ้าจะใช้ความยาวคลื่นต่ำกว่า 350 nm ต้องใช้หลอดใส่ตัวอย่างที่ทำจากแก้วควอตซ์ที่สามารถใช้กับความยาวคลื่นตั้งแต่ 190 – 1,000 nm เป็นต้น ส่วนช่องใส่ตัวอย่างที่ทำจากแก้วธรรมดาใช้ได้ในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 300 nm และสำหรับพลาสติกจะใช้ได้ในช่วงแสงที่ตามองเห็นเท่านั้น คือ ตั้งแต่ 350 nm เป็นต้นไป ขนาดของหลอดใส่ตัวอย่างทั่วๆ ไป คือ 10 mm รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสมีความสูงที่จุสารละลายได้ประมาณ 2 – 3 mm แต่ถ้าหากมีตัวอย่างจำกัด ผู้ใช้สามารถเลือกใช้หลอดใส่ตัวอย่างซึ่งจะลดขนาดลง โดยลดความกว้างของช่องใส่ตัวอย่าง แต่ระยะทางเดินแสง (path length) ยังคงเดิม

ดีเทคเตอร์ ทำหน้าที่แปลงพลังงานแสงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าที่มีใช้กันใน UV-visible spectrophotometer มี 2 ชนิด คือ

- silicon photodiode ใช้หลักการเมื่อแสงตกกระทบผิวดีเทคเตอร์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น
- photomultiplier tube detector ชนิดนี้ประกอบไปด้วยหลอดภาพ (photo tube) และอุปกรณ์ขยายกระแสไฟฟ้า (high gain amplifier) ข้อดีของดีเทคเตอร์แบบนี้ คือ สามารถปรับความไวในการตรวจวัดโดยการปรับกระแสไฟฟ้าที่ให้ และวัดได้ดีในช่วง 200 – 600 nm แต่ถ้าความยาวคลื่นเกิน 900 nm ความไวในการตรวจวัดจะลดลงมาก

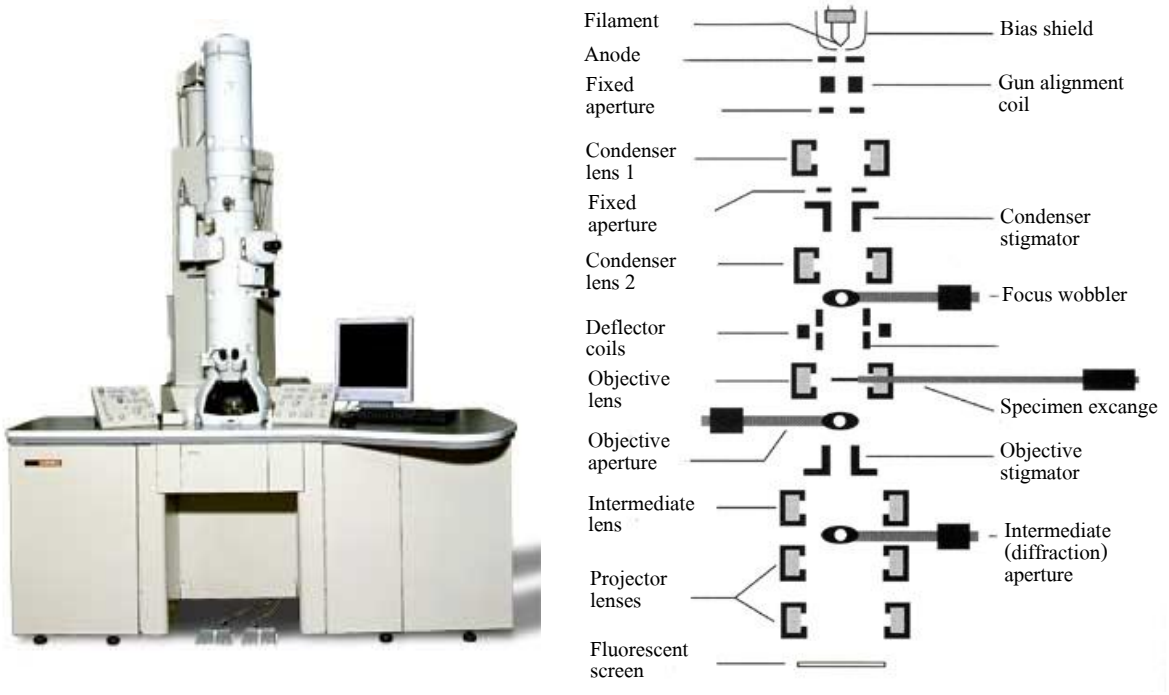
2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [30-32]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน เป็นเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวอย่างโดยการถ่ายภาพ (bright-field image, dark-field image และ electron diffraction pattern) ซึ่งตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ควรจะมีความหนาไม่เกิน 100 nm และยังสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งวัสดุศาสตร์และชีวภาพ โดยจะมีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่แตกต่างกัน เช่น ทางด้านวัสดุศาสตร์ 1) การบดให้เป็นผงละเอียด (ตัวอย่างที่แตกหักง่าย) 2) bollman electropolishing (ตัวอย่างโลหะ) 3) ion beam tinning (ตัวอย่างเซรามิกหรือสารกึ่งตัวนำ) และทางด้านชีวภาพ 1) การย้อมตัวอย่างโดยโลหะหนักเพื่อเพิ่ม contrast ของภาพ และ 2) การตัด section เป็นต้น [30]

2.9.1 หลักการทำงานและส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [31]

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านโดยการยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะที่บาง อิเล็กตรอนสามารถทะลุ

ผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ของผลึกตัวอย่าง รูปที่ 2.14 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและส่วนประกอบของกล้อง



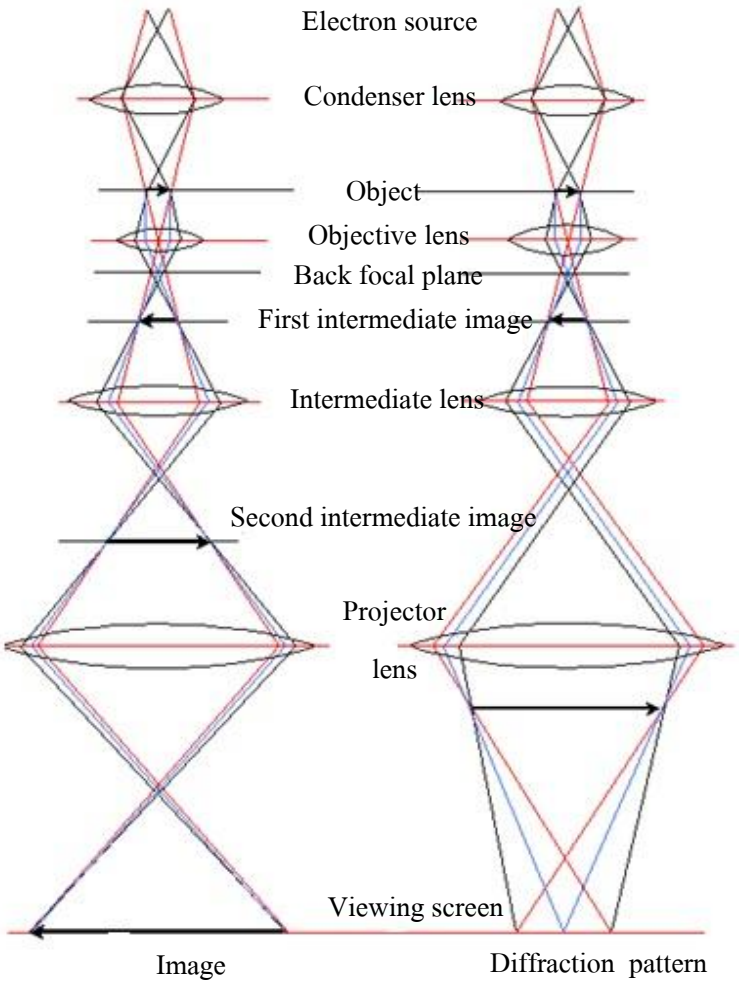
รูปที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและส่วนประกอบของกล้อง [32]

กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำมาจากทังสเตน แลนธานัมเฮกซะบอไรด์หรือทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ ความต่างศักย์ที่ใช้ในกล้อง TEM สูงถึง 100 – 400 kV กล้อง TEM ทำงานโดยใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) 2 ชุด โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง (น้อยกว่า 500 nm) และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบนที่ระนาบโฟกัสด้านหลัง (back focal plane) ด้วยเลนส์วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัว เพื่อขยายภาพและแสดงบนจอฟลูออเรสเซนต์ของกล้อง TEM

2.9.2 ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [31]

เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลใน 2 ลักษณะ ได้แก่

- ภาพขยาย (image) ซึ่งให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 2.15
- รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงลักษณะการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนและภาพขยายของกล้อง TEM [31]

2.9.3 ความรู้พื้นฐานในการใช้งานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [31]

ในการใช้ TEM จะต้องมีความรู้พื้นฐานทางด้านผลึกวิทยา (crystallography) แลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice) และการเลี้ยวเบนของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการพื้นฐานเช่นเดียวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงขาว

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ใน TEM (แสดงดังรูปที่ 2.16) เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนระนาบหนึ่งในชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนในมุมที่เท่าๆ กัน เมื่อลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่งๆ ผ่านชิ้นงานออกมา ก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกัน การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังสมการที่ (2.12)

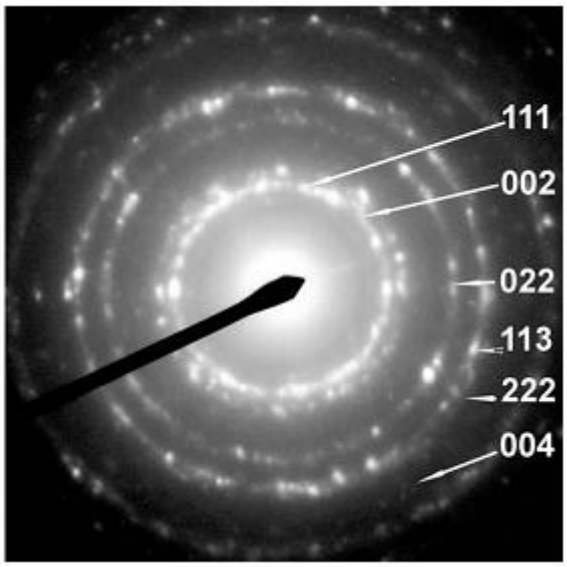
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (2.12)$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบ *(hkl)* หน่วย m

θ คือ มุมตกกระทบ หน่วย degree

λ คือ ความยาวคลื่น หน่วย m

n คือ เลขจำนวนเต็มสำหรับภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ศึกษากันโดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า $n = 1$



รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของอนุภาคของเงินด้วยกล้อง TEM [31]

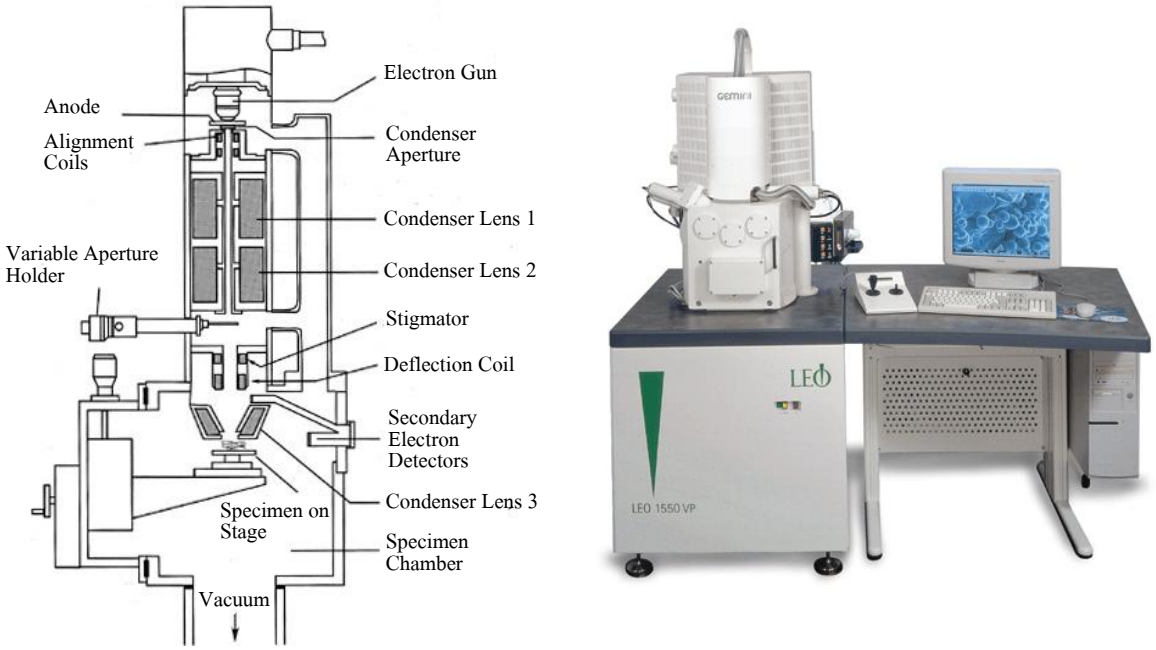
2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [32, 34-35]

กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้ใช้สำหรับการศึกษาลักษณะของวัตถุที่มีขนาดเล็ก โดยมีอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบแสง ทั้งนี้เป็นเพราะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและกล้องจุลทรรศน์แบบแสงนั้นใช้แหล่งกำเนิดคลื่นต่างกัน โดยจุลทรรศน์แบบแสงจะใช้แสงที่ตาเรามองเห็นเป็นแหล่งกำเนิดคลื่นซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 380 – 760 nm ทำให้ไม่สามารถแยกแยะวัตถุที่มีขนาดเล็กในระดับ 200 nm ได้ ส่วน SEM จะใช้สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวคลื่นของแสง ทำให้ SEM มีอำนาจในการแยกแยะได้มากถึง 0.2 nm และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ ได้ ทำให้ได้ภาพที่มีความชัดลึกสูง นอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS หรือ EDX) และ wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDX หรือ WDS) เพื่อให้ข้อมูลในเชิงเคมีได้อีกด้วย

2.10.1 หลักการทำงานและส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของ SEM แสดงไว้ในรูปที่ 2.17 ในส่วนบนสุดจะเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) หรือปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งนับว่าเป็นหัวใจของ

SEM อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ที่ภายในมีสภาพเป็นสุญญากาศ ด้วยความต่างศักย์ในช่วง 0 – 50 kV โดยทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และจำนวนของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยแอพเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่างๆ กันตามลักษณะการใช้งาน



รูปที่ 2.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่วนประกอบของกล้อง [32]

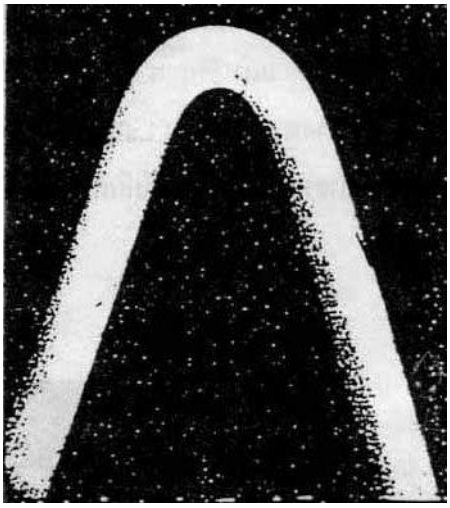
เลนส์คอนเดนเซอร์ชุดแรกนับว่าเป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญสูงสุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์ของอิเล็กตรอน (electron optics) เนื่องจากเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากแหล่งกำเนิดให้มีขนาดลำอิเล็กตรอนที่มีขนาดเล็ก ส่วนเลนส์วัตถุซึ่งเป็นเลนส์อันสุดท้ายนั้น ทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบกับผิวของวัสดุเป้าหมาย โดยมีคอยล์กวาดภาพ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนผิววัสดุในตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ [34]

2.10.2 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน [34]

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการผลิตอิเล็กตรอนจำนวนมาก โดยวัสดุที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนนี้ต้องมีความเสถียรภาพ ในปัจจุบันมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน 3 ประเภทหลัก ได้แก่

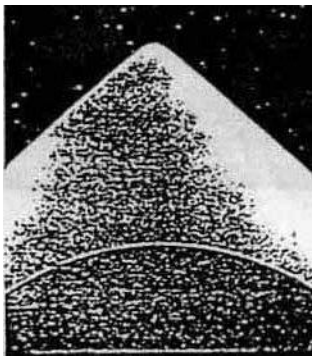
- ลวดทังสเตน (tungsten filament) เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่นิยมกันมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกและไม่ต้องการสภาพสุญญากาศที่พิเศษมากนัก ดังรูปที่ 2.18 ซึ่งในการใช้งานจะให้ความร้อนกับลวดและใช้ความต่างศักย์ดึงอิเล็กตรอนออกมาจากบริเวณปลายแหลม ซึ่งเป็นกลไกที่เรียกว่า เทอร์มิออนิกอิมิชชัน (thermionic emission) หรือการปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากความร้อน เนื่องจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดนี้จะต้องให้ความร้อนประมาณ 2,700 K ช่วยให้อิเล็กตรอนที่ผิวทังสเตนมีพลังงานสูงขึ้นและหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนของ

ทังสเตนจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (work function) E_w ประมาณ 4.5 eV ถ้าต้องการทำให้อิเล็กตรอนของทังสเตนหลุดออกมา จะต้องให้พลังงานความร้อนแก่ลวดทังสเตนจนมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว เพื่อเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมของทังสเตนได้



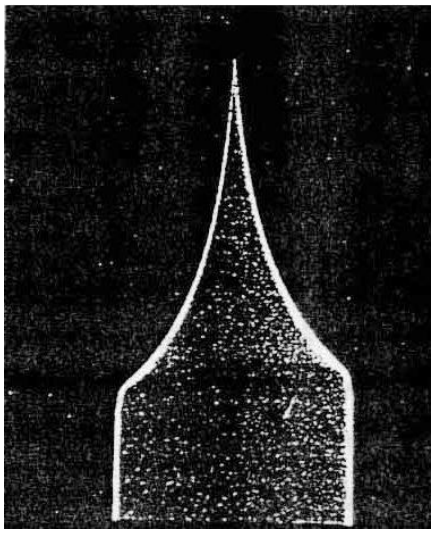
รูปที่ 2.18 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบลวดทังสเตน [34]

- ผลึก LaB_6 (lanthanum hexaboride crystal) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดนี้จะให้ความเข้ม (สว่าง) ของลำอิเล็กตรอนสูงกว่าชนิดทังสเตน และมีอายุการใช้งานนานกว่า (อายุมากกว่า 100 ชั่วโมง) เนื่องจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิด LaB_6 (LaB_6 filament) จะมีค่า work function ประมาณ 2.5 eV ซึ่งน้อยกว่าชนิดทังสเตน (E_w= 4.5 eV) ดังนั้นจึงทำให้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิด LaB_6 สามารถให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้สูงกว่าแคโทดชนิดลวดทังสเตน แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดทังสเตนมีอุณหภูมิการใช้งานที่ต่ำกว่า คือ ประมาณ 1,800 K จึงทำให้อายุการใช้งานยาวนานกว่า แต่แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิด LaB_6 ต้องทำงานในความดันสุญญากาศให้อยู่ในระดับ 10^{-5} Pa ขณะใช้งานนี้เป็นสิ่งสำคัญมาก ถ้ามีการรั่วของอากาศเข้าไปในระหว่างใช้งาน จะทำให้ LaB_6 เกิดแตกร้าวได้ เนื่องจาก LaB_6 มีลักษณะเป็น single crystal ดังรูปที่ 2.19 แต่หลักการใช้งานจะมีลักษณะที่ใกล้เคียงกับการใช้งานแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดทังสเตน



รูปที่ 2.19 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ LaB_6 [34]

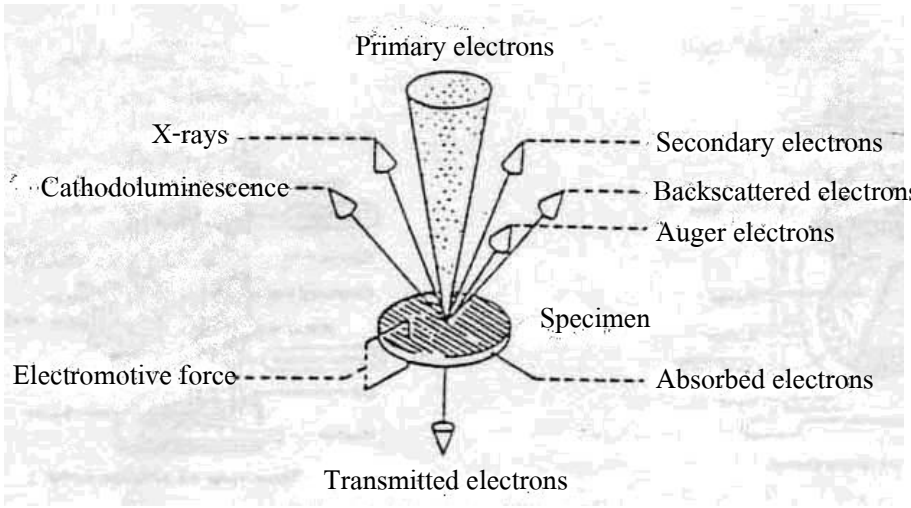
- แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบฟิลด์อิมิชชัน (field emission source) แสดงในรูปที่ 2.20 หลักการทำงานของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดฟิลด์อิมิชชัน คือ การปลดปล่อยอิเล็กตรอนเกิดจากการดึงอิเล็กตรอนออกจาก single-crystal tungsten ด้วยสนามไฟฟ้าตรงบริเวณปลายซึ่งบริเวณปลายนี้มีความเล็กมากมีรัศมีประมาณ 100 nm หรือน้อยกว่า ปลายของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดนี้จะเล็กกว่าปลายของ LaB_6 จึงทำให้มีความสามารถในการแจกแจงความละเอียดภาพสูงขึ้น และมีความสว่างของลำอิเล็กตรอนมากกว่า LaB_6 และเนื่องจากปลายของแคโทดนี้มีขนาดเล็กมากและมีการควบคุมลำอิเล็กตรอนเริ่มต้นด้วยเลนส์ไฟฟ้าสถิตย์ก่อน จึงทำให้แคโทดชนิดฟิลด์อิมิชชันมีความสามารถปล่อยอิเล็กตรอนได้สูงมาก กล่าวคือจะสามารถให้ความสว่างของลำอิเล็กตรอนสูงกว่าแบบ LaB_6 ถึง 100 เท่า จึงเหมาะสำหรับงานที่ต้องการความสามารถในการแจกแจงรายละเอียดภายในระดับสูง (ultra high resolution) เช่น การถ่ายภาพของอนุภาคที่มีขนาดน้อยกว่า 10 nm ด้วยความสามารถของแคโทดที่สามารถผลิตความเข้ม (สว่าง) ของลำอิเล็กตรอนได้มาก จึงทำให้แคโทดชนิดนี้มีราคาที่สูงกว่าแคโทดชนิดอื่น และยังต้องการความเป็นสุญญากาศในการทำงานสูงถึง 10^{-8} torr



รูปที่ 2.20 แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบฟิลด์อิมิชชัน [34]

2.10.3 สัญญาณแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสสาร [34]

สัญญาณแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสสาร และอันตรกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นมาแสดงไว้ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 แผนภาพแสดงสัญญาณต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสสาร [35]

- อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron หรือ SE) ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่เรานำมาสร้างภาพที่มีความละเอียดสูง
- อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (back scattered electron หรือ BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมี และลักษณะภาพของพื้นผิว
- รังสีเอกซ์ ให้ข้อมูลเกี่ยวกับธาตุและองค์ประกอบ เป็นสัญญาณที่ใช้ในเทคนิค EDS หรือ EDX และ WDX หรือ WDS

2.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [36-37]

หัวข้อนี้จะนำเสนอทฤษฎีพื้นฐานของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก ประกอบด้วยหัวข้อสำคัญ คือ ทฤษฎีการเลี้ยวเบนของเลาอี กฎของแบรกก์ และการคำนวณแฟกเตอร์โครงสร้าง ซึ่งนำไปสู่กฎการคัดเลือกระนาบที่ให้การเลี้ยวเบน

2.11.1 ระยะระหว่างอะตอมในผลึกและความยาวคลื่นรังสีเอกซ์

1) ระยะระหว่างอะตอมในผลึก

โดยทั่วไปจะสมมติอะตอมเป็นทรงกลม ซึ่งจะมีขนาดรัศมีระหว่าง 1 – 2 Å เมื่ออะตอมมาจัดกันอย่างเป็นระเบียบเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างผลึก ระยะระหว่างอะตอมจะมีค่าในช่วง 2 – 4 Å ขึ้นกับลักษณะ

การจัดอะตอมในโครงสร้างผลึก สำหรับค่าคงที่แลตทิซหรือระยะห่างระหว่างระนาบในโครงสร้างผลึก โดยทั่วไปมีค่าในระดับขนาด 2 – 10 Å

2) การกำเนิดและสมบัติของรังสีเอกซ์

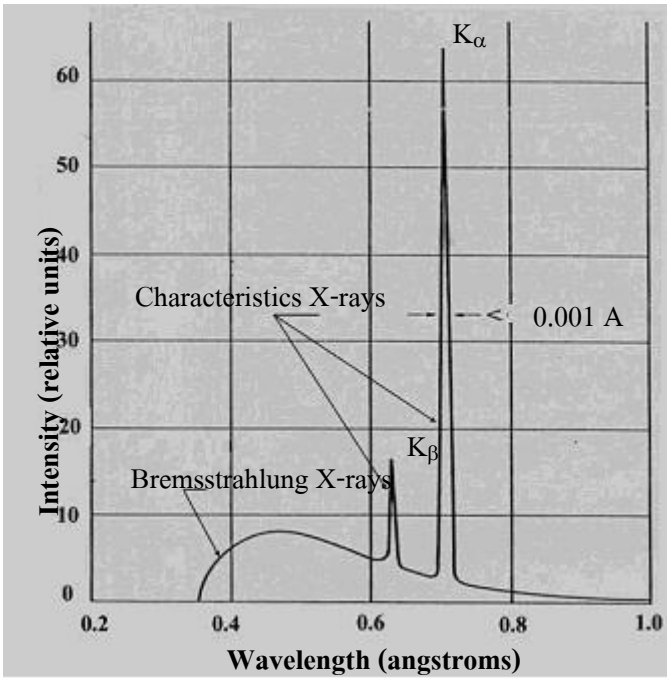
- ฟิสิกส์ของการเกิดรังสีเอกซ์

ถ้ายิงอิเล็กตรอนพลังงานสูงเข้าชนอะตอมซึ่งอยู่นิ่ง อาจทำให้เกิดปรากฏการณ์หลายอย่างรวมทั้ง 2 ปรากฏการณ์ต่อไปนี้

- อิเล็กตรอนในอะตอมที่ระดับชั้นพลังงานลึกๆ (core electron) เช่น ชั้น K หรือ L ถูกกระแทกให้หลุดจากอะตอม เกิดระดับพลังงานว่าง โดยธรรมชาติแล้วอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานที่สูงกว่าจะลดระดับพลังงานลงมายังระดับพลังงานที่ว่าง เกิดการปลดปล่อยโฟตอนพลังงานในย่านรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าเฉพาะสำหรับอะตอมนั้นๆ เรียกว่า characteristics X-ray รังสีเอกซ์เฉพาะที่เด่นๆ ของอะตอม และนำมาใช้ในการทดลองเลี้ยวเบน คือ K_α และ K_β ซึ่งเกิดจากการย้ายระดับพลังงานจากชั้น L ไปยัง K และจากชั้น M ไปยัง K ตามลำดับ

- อิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนถูกทำให้ช้าลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการผลักของสนามไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในอะตอม จากทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอิเล็กตรอนที่มีความหน่วงจะปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าแบบพลังงานต่อเนื่อง ได้สเปกตรัมรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง เรียกว่า Bremsstrahlung X-rays

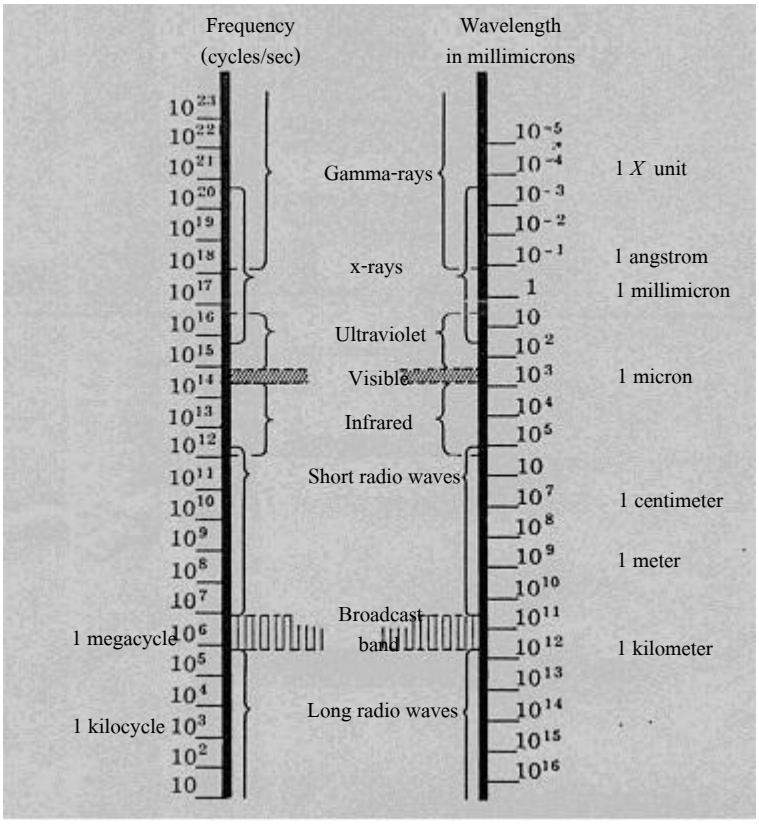
สเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ได้จากอะตอมจะมีลักษณะดังตัวอย่างในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 สเปกตรัมรังสีเอกซ์จากอะตอมโมลิบดินัมที่พลังงานอิเล็กตรอนกระตุ้น 35 kV [36]

- ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์และอันตราย

พิจารณาสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทั้งหมด ตามรูปที่ 2.23 จะเห็นได้ว่ารังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นระหว่าง 0.01 – 10 Å หรือมีพลังงานในย่านระหว่างรังสีอัลตราไวโอเลตกับรังสีแกมมา จึงจัดได้ว่าเป็นรังสีอันตรายเนื่องจากมีพลังงานสูง ดังนั้นในการใช้งานรังสีเอกซ์ควรเข้าใจและตระหนักอยู่เสมอถึงอันตรายที่อาจจะได้รับจากรังสี และรู้วิธีการป้องกัน

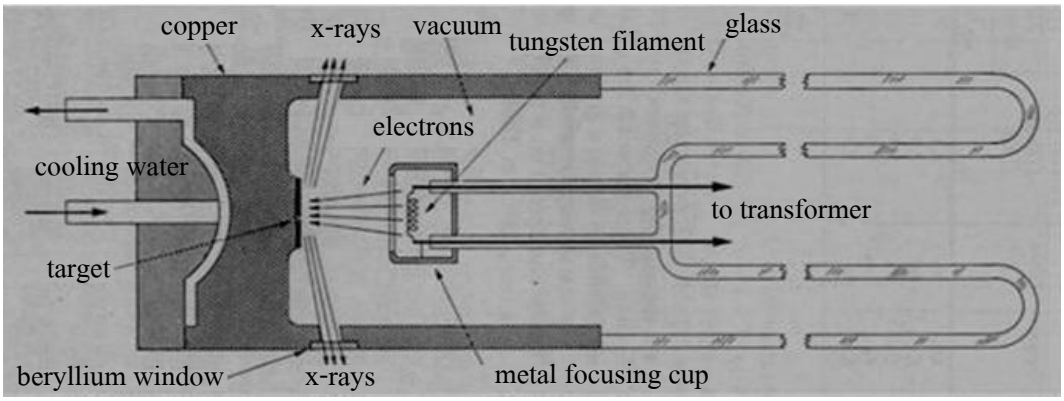


รูปที่ 2.23 สมบัติของรังสีเอกซ์ [36]

- การผลิตรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์สามารถผลิตได้จากหลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) มีหลักการ คือ ต้องทำให้อะตอมจำนวนมากปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาพร้อมๆ กัน เพื่อที่จะได้รังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูงพอที่จะนำไปใช้งานได้ โครงสร้างของหลอดรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.24 ประกอบด้วยหลอดแก้วผนึกติดกับฐานโลหะทองแดง ภายในหลอดเป็นสุญญากาศ มีไส้ทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งจะปล่อยอิเล็กตรอนเมื่อถูกเผาให้ร้อนด้วยไฟฟ้ากระแสสูง อิเล็กตรอนจำนวนมากที่หลุดจากไส้ทังสเตนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงขนาด 30 – 50 kV ซึ่งป้อนระหว่างทังสเตนกับเป้า (target) โดยที่เป้าเป็นขั้วบวก เมื่อกระแสอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้า จะเกิดการปลดปล่อยรังสีเอกซ์เฉพาะจากอะตอมของเป้าพร้อมๆ กับรังสีเอกซ์ Bremsstrahlung ที่เกิดเนื่องจากการที่อิเล็กตรอนมีความหน่วงขณะพุ่งชนเป้า รังสีเอกซ์ส่วนหนึ่งจะพุ่งออกทางหน้าต่างเบอริลเลียม (beryllium window) และจะถูกส่งต่อไปยังชุด

กรองหรือแยกความยาวคลื่น (filter) และอุปกรณ์จัดลำรังสี (collimator) จนได้รังสีเอกซ์เฉพาะความยาวคลื่นเดียวที่จะนำไปใช้งานต่อไป ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ได้ขึ้นกับชนิดของธาตุที่เป็นเป้า สำหรับเป้าทองแดงจะให้ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์เฉพาะ K_α เฉลี่ยเท่ากับ 1.54178 Å เนื่องจากพลังงานของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนที่เป้า จึงต้องมีการระบายความร้อนออกจากเป้า ส่วนใหญ่เป็นวิธีใช้น้ำไหลเวียนในระบบปิดเพื่อดึงความร้อนจากเป้า แล้วถ่ายเทออกไปผ่านระบบทำความเย็น



รูปที่ 2.24 โครงสร้างของหลอดรังสีเอกซ์ [36]

2.11.2 สมมติฐานและการทดลองของเลาอี

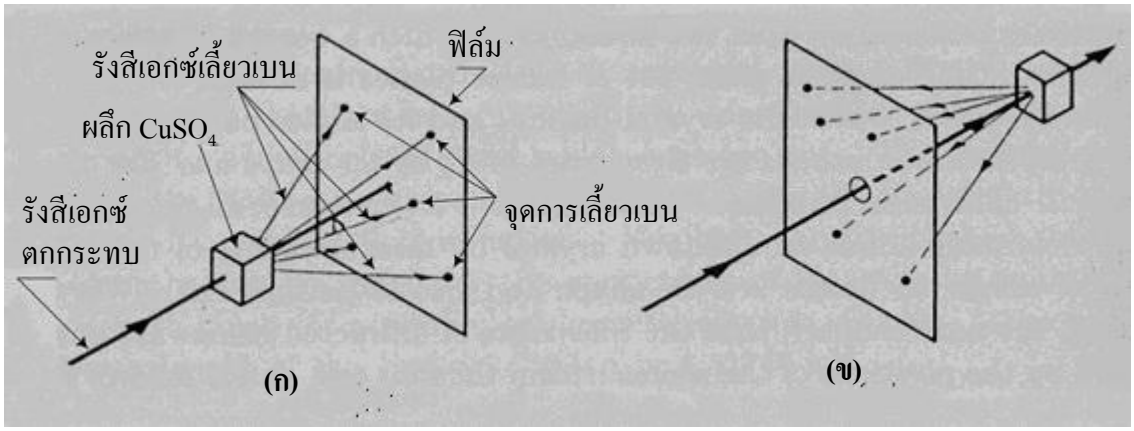
การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลของอันตรกริยาระหว่างรังสีเอกซ์กับอะตอมในผลึก กุญแจสำคัญของการเกิดการเลี้ยวเบน คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ต้องใกล้เคียงกับระยะระหว่างอะตอมในผลึก จากข้อมูลที่กล่าวถึงข้างต้นพอจะสรุปได้ว่า

ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ~ 1 – 2 Å

ระยะระหว่างอะตอมในผลึก ~ 2 – 5 Å

ดังนั้นการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึกน่าจะเป็นไปได้ ซึ่ง Max von Laue นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันได้ตั้งสมมติฐานเมื่อปี ค.ศ. 1912 ดังนี้ “ถ้าผลึกประกอบด้วยอะตอมที่เรียงกันอย่างเป็นระเบียบแล้ว อะตอมเหล่านี้จะเป็นศูนย์กลางการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และหากความยาวคลื่นรังสีเอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกแล้ว ควรเกิดปรากฏการณ์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก”

จากสมมติฐานดังกล่าว เลาอีได้ทดลองยิงรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นผสม (white X-ray) ให้ตกกระทบแผ่นผลึกบางๆ ของ $CuSO_4$ ผลปรากฏว่าพบรังสีเอกซ์ทะลุผ่านด้านหลังผลึก (transmitted) ในแนวซึ่งเบนออกจากแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.25 (ก) และเมื่อวางฟิล์มรับรังสีเอกซ์ทางด้านหน้าของผลึกตัวอย่าง ก็จะพบร่องรอยรังสีเอกซ์ซึ่งพุ่งเข้าหาแผ่นฟิล์มในทิศย้อนหลังและเบนจากแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.25 (ข)



รูปที่ 2.25 การทดลองของเลาอี (ก) แบบทะลุผ่าน และ (ข) แบบย้อนกลับ [36]

ผลการทดลองของเลาอีแสดงให้เห็นว่า

1) รังสีเอกซ์มีการเลี้ยวเบนเมื่อผ่านผลึก มุมการเลี้ยวเบนมีได้ระหว่าง 0° – 180°
2) ผลึกมีความเป็นระเบียบของการจัดเรียงอะตอม และโฟตอน (รังสีเอกซ์ในที่นี้) มีสมบัติความเป็นคลื่น

2.11.3 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของเลาอี

1) สมมติฐานของเลาอี

เมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบอะตอม สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมสั่นด้วยความถี่เท่ากับความถี่ของรังสีเอกซ์ อิเล็กตรอนจึงมีความเร่ง และปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เท่ากันกับรังสีเอกซ์ตกกระทบออกมาในทุกทิศทาง เรียกว่า รังสีเอกซ์กระเจิง (scattered X-ray) ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เลาอีได้ตั้งสมมติฐานเพื่ออธิบายปรากฏการณ์นี้ ดังนี้

- เมื่อมีรังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอมในผลึก อิเล็กตรอนในแต่ละอะตอมจะปล่อยรังสีเอกซ์กระเจิงออกมาในทุกทิศทาง
- รังสีเอกซ์กระเจิงส่วนใหญ่จะมีเฟสต่างกัน และหักล้างกันไป
- มีเฉพาะบางทิศทางเท่านั้นที่รังสีเอกซ์กระเจิง มีการรวมกันแบบเสริมกัน
- แนวรังสีเอกซ์ตกกระทบและรังสีเลี้ยวเบน ไม่จำเป็นต้องอยู่บนระนาบเดียวกัน

2) การเลี้ยวเบนจากผลึก 1 มิติ (1-dimentional crystal)

พิจารณารูปที่ 2.26 รังสีเอกซ์ตกกระทบผลึก 1 มิติ ซึ่งมีค่าคงที่ของผลึกเท่ากับ a ด้วยมุมตกกระทบ α_o AB เป็นหน้าคลื่นตกกระทบ CD เป็นหน้าคลื่นเลี้ยวเบนทำมุม α กับแกนผลึก ในที่นี้แนวรังสีเอกซ์ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และแนวแกนผลึก ไม่จำเป็นต้องอยู่บนระนาบเดียวกัน คลื่นที่กระเจิงจากอะตอมที่อยู่ติดกันจะมีการแทรกสอดแบบเสริมกัน และทำให้เราพบการเลี้ยวเบนได้ถ้า

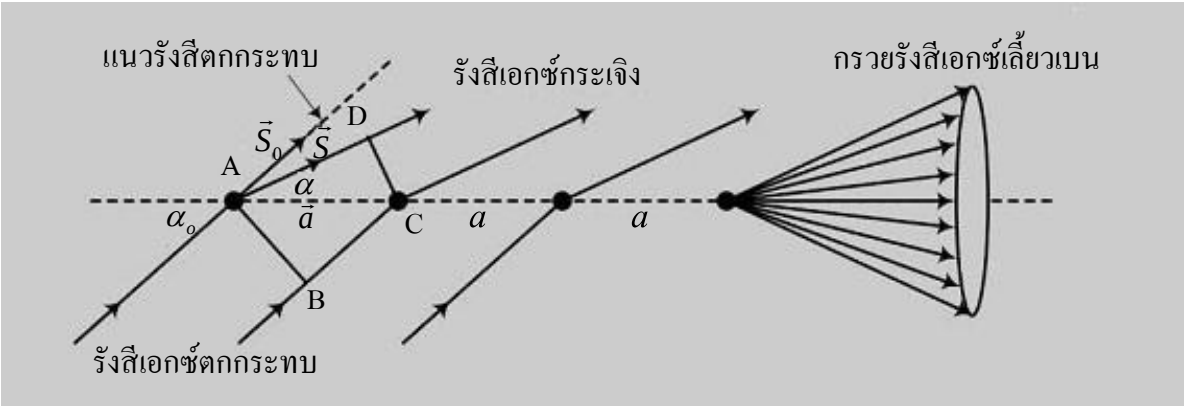
$$\text{path difference} = \text{AC} - \text{BD} = p\lambda \tag{2.13}$$

เมื่อ $p = 1, 2, 3,...$ จากรูปสามารถแสดงได้ว่า $\text{AC} - \text{BD} = a\cos\alpha - a\cos\alpha_0$ ดังนั้นเขียนสมการที่ (2.13) ได้เป็น

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = p\lambda \tag{2.14}$$

สมการที่ (2.14) เป็นเงื่อนไขของการเกิดการเลี้ยวเบนตามการวิเคราะห์ของเลาอี ซึ่งจะเห็นว่า

- ถ้ากำหนด a, α_o, p, และ λ คงที่แล้ว ค่า α ที่เป็นไปได้จะมีเพียงค่าเดียว นั่นคือการเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นในทิศเฉพาะเท่านั้น
- เนื่องจากอะตอมกระเจิงรังสีเอกซ์ในทุกทิศทาง รังสีเอกซ์กระเจิงในแนวที่อยู่บนผิวกรวยซึ่งมีมุมยอดเท่ากับ α และมีแกน $\vec{a}$ เป็นแกนของกรวย ก็จะทำให้เงื่อนไขในสมการที่ (2.14) เป็นจริงได้เช่นกัน นั่นคือรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากอะตอม 1 มิติ ทั้งหมดจะประกอบกันเป็นกรวยการเลี้ยวเบน



รูปที่ 2.26 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก 1 มิติ [36]

กำหนดให้ $\vec{S}_0$ เป็นเวกเตอร์หน่วยในทิศของรังสีเอกซ์ตกกระทบ $\vec{S}$ เป็นเวกเตอร์หน่วยในทิศของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน และ $\vec{a}$ เป็นเวกเตอร์แลตทิซสามารถแสดงได้ว่า

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = \vec{a}\cdot(\vec{S} - \vec{S}_0)$$

ดังนั้นจึงเขียนเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของเลาอีจากผลึก 1 มิติ ได้ในรูป

$$\vec{a}\cdot(\vec{S} - \vec{S}_0) = p\lambda \tag{2.15}$$

3) การเลี้ยวเบนจากผลึก 3 มิติ (3-dimentional crystal)

เมื่อขยายจากผลึก 1 มิติ เป็นผลึก 3 มิติ สามารถพิจารณาได้ว่ารังสีเอกซ์กระเจิงในทิศใดๆ จะประกอบด้วย 3 ส่วน แต่ละส่วนได้จากการกระเจิงโดยอะตอมที่เรียงกันในแนวแกนผลึก $\vec{a}$ $\vec{b}$ และ $\vec{c}$ ของเซลล์หน่วย ทำให้ได้เงื่อนไขของเลาอีที่กำหนดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึก 3 มิติ คือ

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= \vec{a}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_0) = p\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= \vec{b}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_0) = q\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= \vec{c}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_0) = r\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (2.16)$$

เมื่อ p, q, r เป็นจำนวนเต็ม

$\vec{S}_0$, $\vec{S}$	เป็นเวคเตอร์หน่วยของทิศรังสีเอกซ์ตกกระทบและเลี้ยวเบนตามลำดับ
$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$	เป็นมุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบ ($\vec{S}_0$) กระทำกับ $\vec{a}$ $\vec{b}$ และ $\vec{c}$ ตามลำดับ
α, β, γ	เป็นมุมที่รังสีเอกซ์เลี้ยวเบน ($\vec{S}$) กระทำกับ $\vec{a}$ $\vec{b}$ และ $\vec{c}$ ตามลำดับ

วิเคราะห์สมการเลาอีจะเห็นว่า

- การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ $\vec{S}_0$ และ $\vec{S}$ ต้องทำให้ชุดสมการที่ (2.16) เป็นจริงพร้อมกัน นั่นคือ สำหรับ $\vec{S}_0$ ที่กำหนดให้ การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นถ้ากรวยการเลี้ยวเบนบนแกน $\vec{a}$ $\vec{b}$ และ $\vec{c}$ มาตัดกันแล้วได้เป็นเส้นตรงในทิศ $\vec{S}$
- สำหรับ $\vec{S}_0$ ที่กำหนดให้จะมีโอกาสน้อยที่สามารถหา $\vec{S}$ ที่ทำให้ชุดสมการที่ (2.16) เป็นจริงได้พร้อมกันได้ นั่นคือ ยิงรังสีเอกซ์ตกกระทบในทิศ $\vec{S}_0$ ส่วนใหญ่ไม่เกิดการเลี้ยวเบน แต่มี $\vec{S}_0$ และ $\vec{S}$ เฉพาะบางทิศทางเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนได้

2.11.4 กฎของแบรกก์

ในปีเดียวกันที่ Laue ได้ทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก W.L. Bragg ได้วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเชิงเรขาคณิต และสามารถวิเคราะห์เงื่อนไขสำคัญของกระบวนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึกได้ เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) และได้ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer สามารถวิเคราะห์ผลึก NaCl KCl KBr และ KI พบว่า ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ fcc

ในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แบรกก์พิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอมที่ขนานกัน เหมือนกับกฎการสะท้อนแสง ดังนี้

- ลำรังสีตกกระทบ ลำรังสีเลี้ยวเบน (สะท้อน) และเส้นปกติอยู่บนระนาบเดียวกัน (ต่างจากการพิจารณาของเลาอี)
- มุมที่ลำรังสีเลี้ยวเบน (สะท้อน) ทำกับระนาบของอะตอม จะเท่ากับมุมที่ลำรังสีตกกระทบทำกับระนาบของอะตอม

นั่นคือ ภายใต้เงื่อนไขเฉพาะบางอย่าง จะมีรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนในทิศทางที่ทำมุมกับระนาบเท่ากับมุมตกกระทบ

พิจารณาภาพภาคตัดขวางของผลึกขยายให้เห็นการเรียงกันของอะตอมบนชุดระนาบ (hkl) ซึ่งมีระยะระหว่างระนาบเป็น d_{hkl} ดังรูปที่ 2.27 ชุดระนาบ (hkl) ประกอบด้วยระนาบจำนวนมาก (สำหรับผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่า 1 μm) แทนด้วย A, B, C,…. ซึ่งขนานกันและห่างกันเป็นระยะ d_{hkl} เท่ากัน สมมติรังสีเอกซ์ขนานมีความยาวคลื่น λ ตกกระทบทำมุม θ กับชุดระนาบ (hkl) นี้ โดยธรรมชาติรังสีเอกซ์จะสามารถทะลุทะลวงไปถึงอะตอมบนระนาบที่ลึกลงไปเป็นหลายร้อยชั้นจากผิวหน้าของผลึก อะตอมเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการกระเจิงรังสีเอกซ์ออกไปในทุกทิศทาง ในที่นี้เราต้องการทราบว่ารังสีเอกซ์ตกกระทบจะถูกเลี้ยวเบนโดยผลึกหรือไม่ (หรือกล่าวว่าจะเกิดการเลี้ยวเบนหรือไม่) และถ้าเกิด จะเกิดภายใต้เงื่อนไขใด สำหรับการเกิดการเลี้ยวเบนนั้นหมายความว่า เราจะพบรังสีเอกซ์ซึ่งเลี้ยวเบนจากแนวรังสีตกกระทบ (โดยการตรวจวัดด้วยอุปกรณ์วัดรังสีเอกซ์ เป็นต้น) ซึ่งลำรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนนี้จะเป็นลำรังสีที่ประกอบด้วยรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริม จากรูปที่ 2.27 สามารถวิเคราะห์ได้ว่า

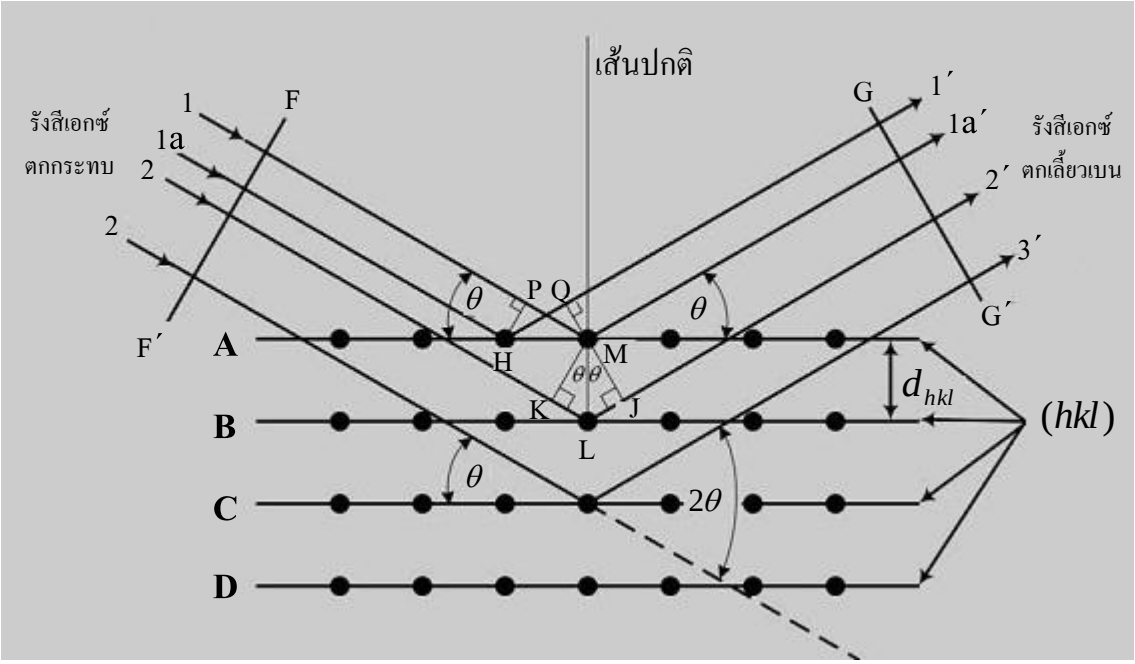
- path difference ของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบเดียวกันจะเท่ากับ 0 เช่น อะตอม H และ M ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบเดียวกันจะมีเฟสตรงกันและสามารถรวมกันแบบเสริม กลายเป็นส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน
- path difference ของรังสีเอกซ์ที่กระเจิงจากอะตอมบนระนาบที่อยู่ติดกัน เช่น รังสีกระเจิงจากอะตอม M บนระนาบ A (รังสี 1M1') และจากอะตอม L บนระนาบ B (รังสี 2M2') จะมีขนาดเท่ากับ

$$\text{path difference} = \text{KL} + \text{LJ} = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{2.17}$$

ซึ่งรังสีกระเจิงจากทั้งสองระนาบนี้จะมีเฟสตรงกัน จนเกิดการรวมกันแบบเสริมก็ต่อเมื่อ path difference มีขนาดเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ นั่นคือ จะได้ว่า

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{2.18}$$

เมื่อ $n = 1, 2, 3,...$



รูปที่ 2.27 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก เมื่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เท่ากับ θ การเลี้ยวเบนจะเกิดที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ 2θ ถ้าความยาวคลื่นรังสีเอกซ์และระยะระหว่างระนาบเข้ากับกฎของแบรกก์ [36]

สมการที่ (2.18) คือ กฎของแบรกก์ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ d_{hkl}, θ, และ λ ทำให้สมการนี้เป็นจริง สำหรับ $n = 1,\ 2,\ 3,...$ มุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบน เรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg angle) ค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน มุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับ d_{hkl} และ λ ที่กำหนดให้ จะเป็นมุมที่ให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$)

สรุปปรากฏการณ์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบรกก์ได้ว่า เมื่อรังสีเอกซ์ขนานที่มีความยาวคลื่น λ ตกกระทบระนาบ (hkl) ด้วยมุมตกกระทบ θ เราจะพบรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่มุม 2θ (วัดความเข้มรังสีเอกซ์ในทิศนี้ได้สูงมากเมื่อเทียบกับทิศทางอื่น) ก็ต่อเมื่อมุมตกกระทบ θ ความยาวคลื่น λ และระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} เป็นไปตามเงื่อนไขในสมการของแบรกก์ โดย $n = 1,\ 2,\ 3,...$ เป็นลำดับที่ของการเลี้ยวเบน ถ้า d_{hkl} และ λ มีค่าคงที่แล้ว การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อมุมตกกระทบเท่ากับ θ_1, θ_2, θ_3,... ซึ่งสอดคล้องกับ $n = 1, 2, 3,...$ ตามลำดับ กล่าวได้ว่า ถ้ากำหนดให้ d_{hkl} และ λ คงที่แล้ว การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นได้ที่มุมตกกระทบค่าเฉพาะเพียงบางค่าเท่านั้น

จากสมการแบรกก์แทนค่า $\sin\theta = 1$ จะได้ว่า ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ยาวที่สุดที่ยังคงเกิดการเลี้ยวเบนได้ เป็นไปตามเงื่อนไข $\frac{n\lambda}{2d} \le 1$ หรือ

$$\lambda_{\max} < 2d \qquad (2.19)$$

แบรกก์พิจารณาเฉพาะรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกในทิศทำมุมกับระนาบการกระเจิงเท่ากับมุมตกกระทบเท่านั้น ซึ่งโดยธรรมชาติแล้วรังสีเอกซ์ที่กระเจิงโดยอะตอมแต่ละอะตอมในผลึก (จริงๆ แล้วโดยอิเล็กตรอนในอะตอม) จะกระเจิงในทุกทิศทาง แต่เนื่องจากความเป็นระเบียบของผลึกทำให้มีเฉพาะบางทิศทางเท่านั้นที่จะพบการเลี้ยวเบน ซึ่งก็คือทิศทางที่เสนอโดยแบรกก์นั่นเอง

2.11.5 ประโยชน์ของการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ปัจจุบันมีการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการศึกษาวัสดุกันอย่างกว้างขวาง เพื่อวัตถุประสงค์หลายๆ ประการแตกต่างกัน เช่น

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพหาองค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์เชิงปริมาณหาสัดส่วนโดยน้ำหนักขององค์ประกอบซึ่งเป็นผลึกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์หาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซของสารตัวอย่าง
- การวิเคราะห์ตำแหน่งของอะตอมในเซลล์หน่วยโดยละเอียด
- การวัดความเค้นสารตัวอย่าง เช่น ฟิล์มบาง
- การหาขนาดของเม็ดผลึกผง

2.11.6 เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มี 3 แบบหลักๆ คือ วิธีของเลาอี (Laue method) วิธีผลึกหมุน (rotating crystal method) และวิธีผลึกผง (powder method) ความแตกต่างของแต่ละวิธีขึ้นอยู่กับว่ามีการเปลี่ยนแปลงหรือควบคุมตัวแปรต่างๆ ในสมการของแบรกก์ คือ λ และ θ อย่างไร ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 2.3 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยวิธีผลึกผงเป็นวิธีที่ใช้อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เฉพาะรายละเอียดของวิธีนี้เท่านั้นที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้

ตารางที่ 2.3 เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [37]

วิธีการวัด	λ	θ
วิธีของเลาอี	แปรค่า	คงที่
วิธีผลึกหมุน	คงที่	แปรค่า
วิธีผลึกผง	คงที่	แปรค่า

2.11.7 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึกผง

1) นิยามผลึกผง

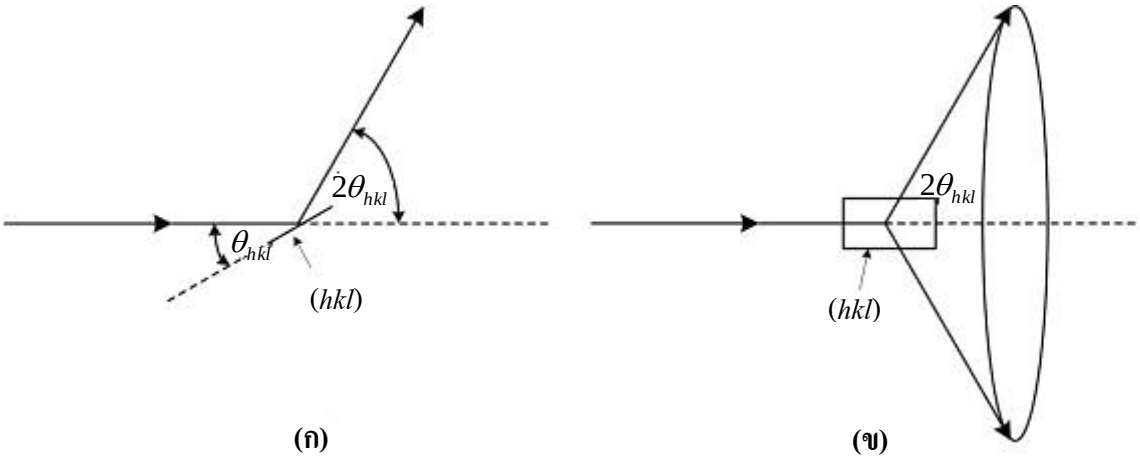
ผลึกผงประกอบด้วยเม็ดผลึกขนาดเล็กวางตัวแบบสุ่ม (random orientation) อาจได้จากการบดก้อนสารที่เป็นผลึกเดี่ยว (single crystalline bulk specimen) หรือก้อนสารแบบผลึกพหุ (polycrystalline bulk specimen) ให้เป็นผงละเอียด โดยแต่ละเม็ดของผลึกผงอาจมีขนาดตั้งแต่ 0.1 – 100 μm ผลึกผงที่ได้จากการบดก้อนสารแบบผลึกเดี่ยวจะได้เม็ดผลึกผงแต่ละเม็ดเป็นผลึกเดี่ยว ส่วนผลึกผงที่ได้จากการบดก้อนสารแบบผลึกพหุอาจประกอบด้วยเม็ดผลึกขนาดเล็กที่เป็นผลึกเดี่ยวหรือผลึกพหุก็ได้ขึ้นอยู่กับความละเอียดในการบดย่อย นอกจากนี้ผลึกผงอาจได้จากกระบวนการสังเคราะห์โดยตรงก็ได้

สำหรับก้อนสารตัวอย่างแบบผลึกพหุ โดยธรรมชาติก็จะประกอบด้วยเม็ดผลึกเดี่ยว (single crystalline grain) ขนาดเล็กจำนวนมากยึดติดกันเป็นชิ้นสารทั้งก้อน เม็ดผลึกเดี่ยวเหล่านี้ส่วนใหญ่จะวางตัวแบบสุ่ม ดังนั้นในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถพิจารณาได้ว่า ชิ้นสารแบบผลึกพหุก็จะเป็นผลึกผงในตัวโดยไม่ต้องบดให้เป็นเม็ดละเอียด อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกผงอุดมคติจะลดลงในกรณีที่กระบวนการสังเคราะห์ทำให้ได้ชิ้นสารตัวอย่างแบบผลึกพหุที่มีเม็ดผลึกวางตัวในทิศที่ชอบ (preferred orientation) เช่น วัสดุฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีตกสะสมไอเชิงฟิสิกส์ (physical vapor deposition) เป็นต้น

2) ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึกผง

เมื่อยิงรังสีเอกซ์ไปตกกระทบสารตัวอย่างชนิดผลึกผง จากลักษณะการวางตัวแบบสุ่มของเม็ดผลึกผงจะทำให้มีเม็ดผลึกจำนวนหนึ่งที่วางตัวในทิศทางที่ทำให้ระนาบ (*hkl*) ที่สนใจ เข้าเงื่อนไขของแบรกก์เสมอ นั่นคือ เราจะมีโอกาสพบการเลี้ยวเบนจากระนาบ (*hkl*) เสมอโดยไม่ต้องหมุนตัวอย่าง

สมมุติมีเม็ดผลึกผงจำนวนหนึ่งที่วางตัวในทิศที่ทำให้ระนาบ (*hkl*) ทำมุม θ_{hkl} กับรังสีเอกซ์ตกกระทบ เมื่อ θ_{hkl} เป็นมุมแบรกก์สำหรับระนาบ (*hkl*) เราจะพบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบ (*hkl*) ในทิศ $2\theta_{hkl}$ ดังรูปที่ 2.28 (ก) จากนั้นสมมุติว่าทำการหมุนระนาบ (*hkl*) รอบแกนของแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบ โดยที่รักษาให้มุม θ_{hkl} คงที่ จะได้รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากระนาบ (*hkl*) พุ่งตามแนวบนผิวกรวยซึ่งมีขนาดมุมยอดเท่ากับ $4\theta_{hkl}$ และมีแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบเป็นแกนของกรวย ดังรูปที่ 2.28 (ข) จริงๆ แล้วการเรียงตัวแบบสุ่มของเม็ดผลึกผงจะให้ผลเทียบเท่ากับการหมุนระนาบในลักษณะดังกล่าวนี้ โดยที่ไม่ต้องหมุนตัวอย่าง ดังนั้นสารตัวอย่างแบบผลึกผงจึงให้รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากระนาบ (*hkl*) ใดๆ ตามแนวบนผิวกรวยซึ่งมีขนาดมุมยอดเท่ากับ $4\theta_{hkl}$ และมีแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบเป็นแกนของกรวย



รูปที่ 2.28 กรวยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากสารตัวอย่างชนิดผลึกผง [37]

3) เทคนิควัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผลึกผง

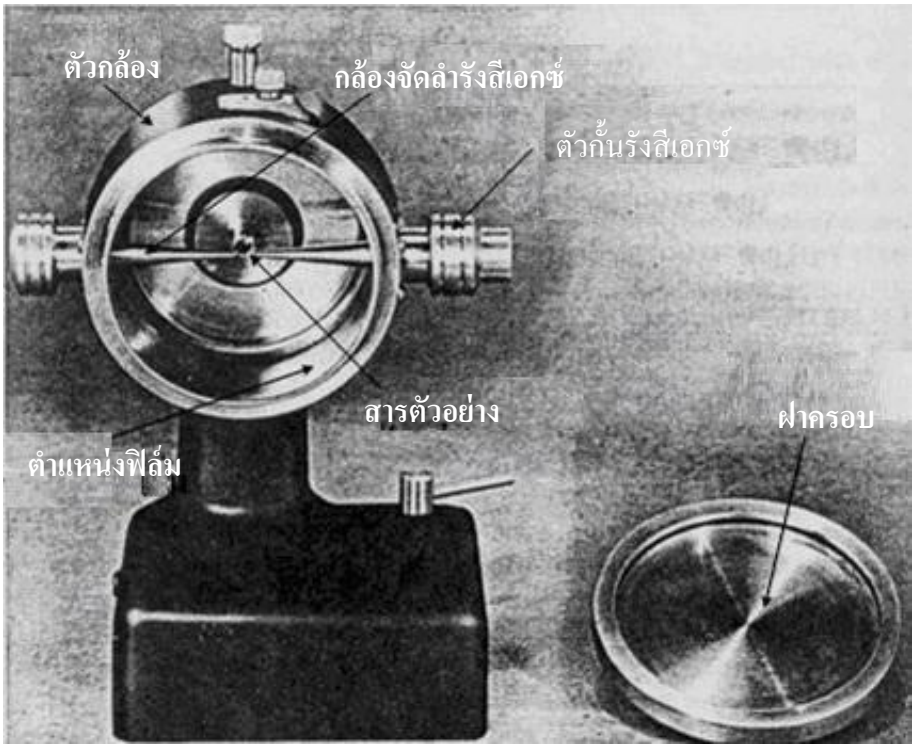
เครื่องมือที่ใช้วัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึกผง มี 2 แบบที่สำคัญ คือ กล้องเดอบาย-เชียเรอร์ (Debye-Scherrer camera) และเครื่องแบรกก์-เบรนทาโน (Bragg-Brentano diffractometer) ซึ่งแบบหลังจะมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย และจัดเป็นเครื่องมือมาตรฐานอย่างหนึ่งที่ใช้ในงานวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของวัสดุ

2.11.8 กล้องเดอบาย-เชียเรอร์

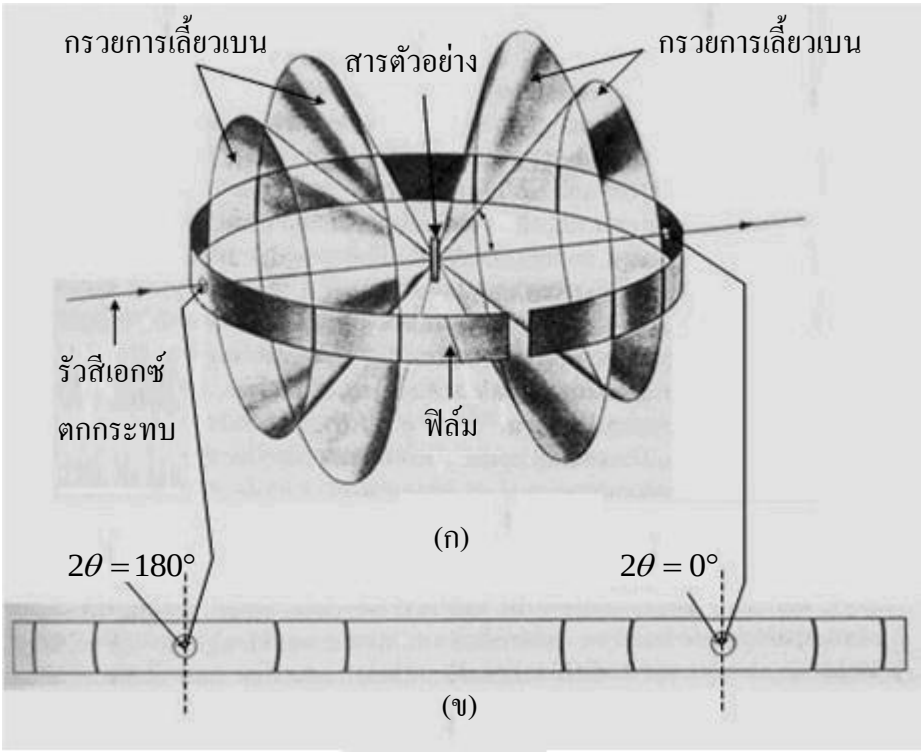
กล้องเดอบาย-เชียเรอร์ มีลักษณะแสดงดังรูปที่ 2.29 ตัวกล้องเป็นทรงกระบอกทำด้วยโลหะ มีฝาด้านหน้าสำหรับเปิดเพื่อใส่สารตัวอย่างและปิดแน่นขณะทำการวัดการเลี้ยวเบน ภายในตัวกล้องมี collimator สำหรับจัดลำรังสีเอกซ์ตกกระทบ ตัวกั้นรังสีเอกซ์ที่ทะลุผ่านจากสารตัวอย่าง อุปกรณ์สำหรับยึดฟิล์มไวรังสีเอกซ์ให้แนบกับผนังของทรงกระบอก และที่ยึดสารตัวอย่างซึ่งหมุนได้รอบแกนของตัวกล้อง สารตัวอย่างจะเป็นผลึกผงที่อัดให้เป็นแท่งทรงกระบอกเล็กๆ ยึดติดกับที่จับสารตัวอย่างที่จุดศูนย์กลางกล้อง โดยให้แกนของทรงกระบอกของสารตัวอย่างซ้อนกับแกนทรงกระบอกของตัวกล้อง

รังสีเอกซ์จะถูกยิงให้ตกกระทบสารตัวอย่างในทิศตั้งฉากกับแกนทรงกระบอก ทำให้ได้กรวยของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนตามลักษณะดังรูปที่ 2.30 (ก) กรวยแต่ละอันจะได้จากการเลี้ยวเบนจากชุดระนาบ (*hkl*) 1 ชุดระนาบ ซึ่งระนาบที่มีดัชนีมิลเลอร์เป็นตัวเลขน้อยๆ จะให้กรวยแคบ (มุม 2θ เล็ก เนื่องจาก d_{hkl} มีขนาดใหญ่) แนวที่กรวยของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากระนาบ (*hkl*) ใดๆ ตัดกับฟิล์ม จะปรากฏเป็นเส้นส่วนโค้งวงกลมบนฟิล์ม เมื่อคลี่ฟิล์มออกจะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนลักษณะดังรูปที่ 2.30 (ข) ซึ่งแต่ละเส้นประกอบด้วยจุดเล็กๆ จำนวนมาก แต่ละจุดเกิดจากรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่มาจากอนุภาคผลึกผงจำนวนหนึ่งที่วางตัวในลักษณะเดียวกันและหันระนาบ (*hkl*) ทำมุมแบรกก์กับรังสีเอกซ์ตกกระทบ เนื่องจากอนุภาคผลึกผงวางตัวแบบสุ่มทำให้ได้จุดการเลี้ยวเบนจำนวนมากใกล้ๆ กัน รอยของรังสี

เอกซ์เลี้ยวเบนจึงปรากฏเป็นเส้นต่อเนื่อง และส่วนใหญ่จะเป็นส่วนของเส้นโค้งวงกลม ยกเว้นในกรณีที่ $2\theta = 90°$ เส้นการเลี้ยวเบนจะเป็นเส้นตรง



รูปที่ 2.29 กล้องเดอบาย-เชียเรอร์ และฝาครอบ [37]



รูปที่ 2.30 (ก) เดอบาย-เชียเรอร์ และ (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม [37]

รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฟิล์ม (ข้อมูลที่สนใจ คือ จำนวน ตำแหน่ง และความเข้มของเส้นการเลี้ยวเบน) จะขึ้นกับชนิดและโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง จากการวัดตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนบนฟิล์ม จะสามารถคำนวณหามุม θ ได้ และถ้าทราบค่า λ เราก็สามารถหาค่า d-spacing ของระนาบที่ให้การเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งนี้ได้โดยใช้สมการแบรกก์ ซึ่งสามารถนำไปหาค่าคงที่แลตทิซและชนิดของแลตทิซต่อไป

ในทางกลับกัน ถ้ารู้ขนาดและรูปร่างของเซลล์หน่วยของสารตัวอย่าง เราสามารถทำนายตำแหน่งของเส้นการเลี้ยวเบนที่เป็นไปได้ทั้งหมด เส้นการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เล็กที่สุดจะได้จากการเลี้ยวเบนโดยระนาบที่มีค่า d-spacing มากที่สุดสำหรับโครงสร้างผลึกนั้น ตัวอย่างเช่น ระบบผลึกลูกบาศก์ d-spacing จะมีค่ามากที่สุด เมื่อ $h^2+k^2+l^2$ มีค่าน้อยที่สุด คือ เท่ากับ 1 สอดคล้องกับ (hkl) เป็น (100) ดังนั้นการเลี้ยวเบนจากระนาบ (100) จะอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เล็กที่สุด เส้นการเลี้ยวเบนลำดับถัดไปจะเกิดจากระนาบที่ให้ $h^2+k^2+l^2$ ขนาดใหญ่ ลำดับถัดจาก 1 คือ 2 ซึ่งระนาบที่มีดัชนี (hkl) เป็น (110)

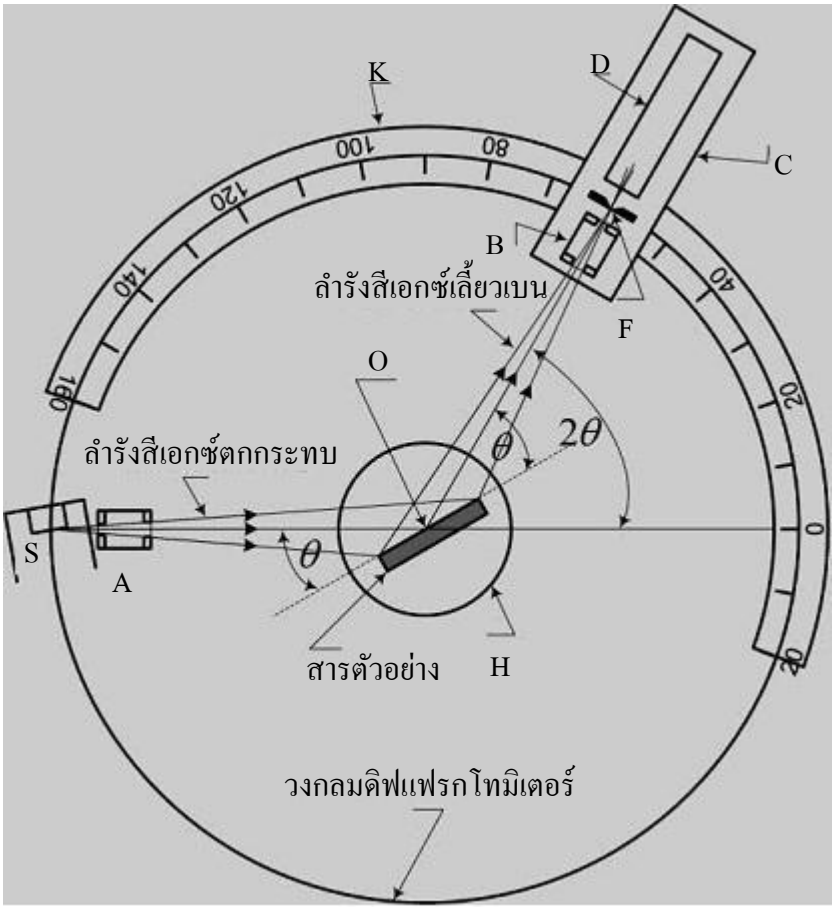
2.11.9 ดิฟแฟรกโทมิเตอร์

เครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์เป็นเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากมีข้อได้เปรียบหลายประการเมื่อเทียบกับวิธีการวัดรูปแบบการเลี้ยวเบนโดยใช้ฟิล์มในกล้องเดอบายเชียเรอร์ เช่น ได้รับการออกแบบให้ง่ายต่อการใช้งาน ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ และเก็บข้อมูลแบบดิจิทัล ลดขั้นตอนการล้างฟิล์มและอ่านความเข้มจากฟิล์ม มีฐานข้อมูลสำหรับวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ การเตรียมสารตัวอย่างไม่ยุ่งยาก ฯลฯ

1) โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์

โครงสร้างพื้นฐานของเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์แสดงได้ดังรูปที่ 2.31 ประกอบด้วยแท่นจับสารตัวอย่างที่สามารถหมุนได้รอบแกนของดิฟแฟรกโทมิเตอร์ O (ตั้งฉากกับหน้ากระดาษ) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ S ที่ให้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยวและความเข้มคงที่ และหัววัดรังสีเอกซ์ D

สารตัวอย่างแบบแผ่นราบจะถูกยึดบนแท่นจับสารตัวอย่าง โดยให้ระนาบของผิวหน้าสารตัวอย่างขนานกับแกน O แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ S จะให้รังสีเอกซ์พุ่งออกจากจุดโฟกัสของแหล่งกำเนิดไปตกกระทบสารตัวอย่าง แล้วถูกเลี้ยวเบนเป็นลำรังสีเอกซ์ลู่เข้าซึ่งไปโฟกัสที่ตำแหน่งสลิท (F) ก่อนที่จะถูกส่งเข้าไปในหัววัดรังสีเอกซ์ D โดยมี A และ B เป็น collimator สำหรับกำหนดและเรียงลำรังสีเอกซ์ตกกระทบและรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน ตามลำดับ



รูปที่ 2.31 ไดอะแกรมแสดงโครงสร้างของดิฟแฟรกโทมิเตอร์ [37]

ตัวจัดลำรังสี B ช่องเปิดรับรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน F และหัววัดรังสีเอกซ์ D จะติดตั้งภายในชุดเลื่อน C ซึ่งสามารถหมุนรอบแกน O ไปตามแนวเส้นรอบวงของวงกลมดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ตำแหน่งเชิงมุม 2θ (ตำแหน่งหัววัด) ของชุดเลื่อนนี้สามารถอ่านได้จากสเกลบนเส้นรอบวง K ในกรณีที่เป็นระบบที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ จะมีโปรแกรมและอุปกรณ์เชื่อมต่อสำหรับอ่านและบันทึกตำแหน่งของหัววัดโดยอัตโนมัติ แท่นจับสารตัวอย่างและชุดเลื่อนจะหมุนรอบแกน O พร้อมๆ กัน กลไกขับเคลื่อนคู่ควบจะทำให้ขณะที่สารตัวอย่างหมุนไปอยู่ในตำแหน่งที่ทำมุมกับรังสีเอกซ์ตกกระทบเท่ากับ θ หัววัดรังสีเอกซ์จะเลื่อนไปที่ตำแหน่ง 2θ จากแนวรังสีเอกซ์ตกกระทบ เรียกการหมุนลักษณะนี้ว่า การกวาด (scan) แบบ $\theta - 2\theta$ ทั้งนี้เพื่อรักษาให้ระยะโฟกัสของรังสีเอกซ์อยู่บนเส้นรอบวงของวงกลมดิฟแฟรกโทมิเตอร์เสมอ ให้สังเกตว่าการกวาดแบบ $\theta - 2\theta$ จะบันทึกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (*hkl*) ใดๆ จากเม็ดผลึกที่วางตัวหันระนาบ (*hkl*) นั้นขนานกับระนาบสารตัวอย่างเท่านั้น

2) การเตรียมสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่จะนำเข้าไปวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์มีได้หลายลักษณะขึ้นกับรูปแบบและปริมาณสารที่มีอยู่ วัสดุที่เป็นแผ่นราบอยู่แล้ว เช่น แผ่นโลหะบาง วัสดุ ฟิล์มบางที่เคลือบบนกระจกสไลด์ สามารถใช้สำหรับการวัดได้โดยตรง เพียงแต่ตัดให้ได้ขนาดพอเหมาะที่จะใส่เข้าไปในหัวจับสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตามวัสดุเหล่านี้มักมีโครงสร้างจุลภาคแบบผลึกพหุที่มีเม็ดผลึกวางตัวในทิศที่ชอบ (preferred orientation) ดังนั้นจะต้องระมัดระวังในการวิเคราะห์ความเข้มสัมพัทธ์ของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่วัดได้

สารตัวอย่างแบบผลึกผงที่มีปริมาณมากพอ สามารถเตรียมได้สะดวกที่สุดโดยการใส่ลงในหลุมที่ทำบนแผ่นพลาสติกหรืออะลูมิเนียม แล้วกดด้วยแรงพอประมาณที่จะทำให้ผงเกาะติดกันโดยไม่ต้องใช้ตัวประสาน และปาดผิวหน้าให้เรียบได้ระดับ ขนาดของพื้นที่หน้าตัดหลุมบรรจุผงผลึกต้องใหญ่กว่าลำรังสีเอกซ์และความลึกต้องมากพอ เพื่อหลีกเลี่ยงการเลี้ยวเบนจากวัสดุที่อยู่ด้านล่างของของผงสารตัวอย่าง นอกจากนี้อาจใช้วิธีการผสมผงผลึกกับตัวประสาน เช่น เมทานอล แล้วเกลี่ยอย่างสม่ำเสมอบนกระจกสไลด์ เมื่อตัวประสานระเหยหมดก็สามารถนำกระจกสไลด์เข้าไปวางบนแท่นจับสารตัวอย่างเพื่อทำการวัดการเลี้ยวเบนได้

ขนาดของเม็ดผลึกผงของสารตัวอย่างที่จะใช้ในเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์ควรจะเล็กกว่า 10 μm โดยเฉพาะในกรณีที่ต้องการวัดความเข้มสัมพัทธ์ให้มีความแม่นยำสูงและทำซ้ำได้ ทั้งนี้การลดขนาดของเม็ดผลึกผงจะช่วยเพิ่มจำนวนเม็ดผลึกที่จะให้การเลี้ยวเบนสำหรับระนาบ (*hkl*) ให้มีปริมาณมากพอ นอกจากนี้ความขรุขระของผิวตัวอย่างก็จะมีผลอย่างมากต่อความเข้มสัมพัทธ์ของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน สารตัวอย่างที่ผิวขรุขระมาก อย่างเช่นในกรณีการใช้ผลึกผงที่หยาบๆ จะให้ความเข้มของการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ น้อยๆ ต่ำกว่าปกติ เนื่องรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนถูกดูดกลืนมากที่ผิว วิธีเลี่ยง คือ ต้องใช้ผลึกผงที่ละเอียดมากๆ และอัดให้แน่น หรือใช้สารตัวอย่างที่ขัดผิวเรียบ

3) ลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบน

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกผงที่ได้จากเครื่องดิฟแฟรกโทมิเตอร์ โดยทั่วไปจะเป็นกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์เลี้ยวเบนกับมุม 2θ หน่วยของความเข้มอาจจะเป็นจำนวนนับ (counts) หรืออัตราการนับ (count/s) ความเข้มที่วัดได้นี้จะเป็นความเข้มสัมพัทธ์ ซึ่งจะขึ้นกับปัจจัยหลายประการ

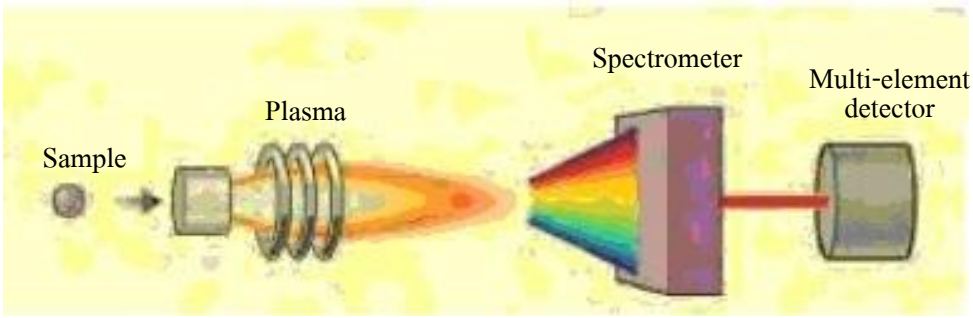
2.12 เครื่องอินดักทิฟลีคับเปิลพลาสมา อะตอมมิก อิมิสชัน สเปกโทรมิเตอร์ [38-39]

ICP-AES มักจะเรียกเทคนิคกันอย่างสั้นๆ ว่า ICP เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุที่สามารถวิเคราะห์ธาตุได้หลายธาตุพร้อมกัน (multi-element) โดยใช้พลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงถึง 10,000 °C เผาตัวอย่างให้แตกตัวเป็นอะตอมหรือไอออน ซึ่งจะปล่อยแสงสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นเฉพาะตัวออกมา แล้ววัดความเข้มแสงและคำนวณเป็นความเข้มข้นของธาตุในตัวอย่าง เทคนิคนี้สามารถวัดได้ในระดับ ppb และวิเคราะห์ธาตุประเภท refractory element ได้ทุกตัว นิยมใช้ในการวิเคราะห์ธาตุในสิ่งแวดล้อม และวิเคราะห์สารพิษหรือธาตุอาหารในอุตสาหกรรมอาหารและการเกษตร

ICP มี 2 แบบ คือ แบบ radial และแบบ axial โดยแบบ radial จะมีแหล่งกำเนิดพลาสมาอยู่ทางด้านข้าง ปล่อยผ่านช่องแคบที่อยู่ตรงกลางของพลาสมา ส่วนแบบ axial จะวางช่องนี้ในแนวนอน ซึ่งจะทำให้เพิ่ม pathlength และลดสัญญาณรบกวนได้ ผลก็คือ จะได้ detection limit ต่ำกว่าแบบ radial ถึง 5 – 10 เท่า ปัจจุบันมี ICP ชนิด simultaneous ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุได้พร้อมกันถึง 70 ธาตุ (ในทางทฤษฎี) ได้ในตัวอย่างเดียวกัน โดยใช้เวลาเพียงไม่ถึง 1 s และไม่ต้องกังวลเกี่ยวกับค่าความแม่นยำ หรือ detection limit ในขณะที่ ICP แบบ sequential จะสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ 5 ธาตุต่อนาที

2.12.1 หลักการของ ICP-AES

รูปที่ 2.32 แสดงแผนผังของ ICP-AES โดยในรูปได้แสดงถึงแหล่งกำเนิดพลาสมาที่ใช้เพื่อทำให้ธาตุชนิดต่างๆ ปล่อยแสงสเปกตรัมออกมา ซึ่งจะมีสเปกโทรมิเตอร์ทำการแยกแสงเหล่านี้ที่ความยาวคลื่นเฉพาะของแต่ละธาตุเหล่านั้น



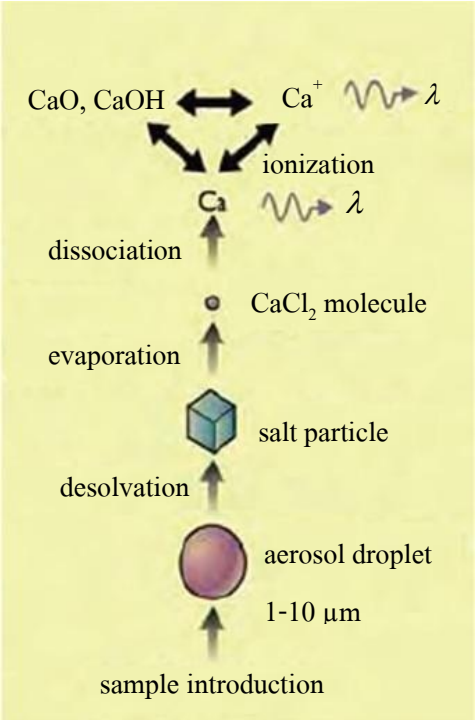
รูปที่ 2.32 แผนผังของ ICP-AES [38]

2.12.2 การเตรียมตัวอย่าง

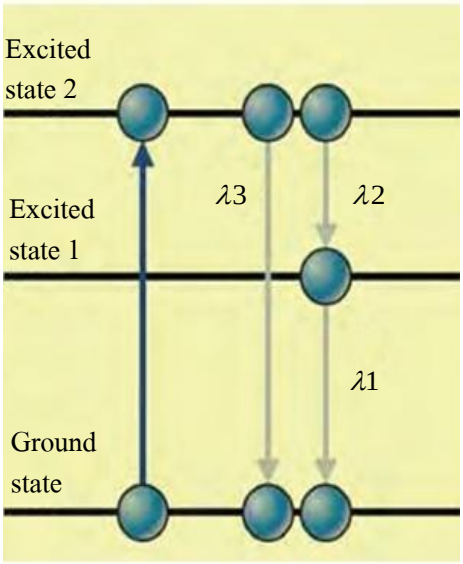
ICP-AES สามารถตรวจสอบได้เพียงตัวอย่างที่เป็นของเหลวเท่านั้น ดังนั้นหากตัวอย่างเป็นของแข็งจำเป็นต้องนำไปละลายก่อน จากนั้นเมื่อนำตัวอย่างเข้าสู่การวิเคราะห์โดยเครื่อง ICP ตัวอย่างซึ่งเป็นสารละลายจะถูกเปลี่ยนสภาพไปเป็นละอองของเหลว (aerosol) โดย nebulizer ซึ่งละอองขนาดใหญ่จะถูกแยกออกจากละอองขนาดเล็กใน spray-chamber โดยที่ละอองขนาดเล็ก (ประมาณ 1 – 10 μm) จะถูกเคลื่อนย้ายโดยแก๊สอาร์กอนและไหลเวียนเข้าสู่ใจกลางของ ICP-AES (เป็นอาร์กอนพลาสมา) ส่วนละอองขนาดใหญ่กว่า 90% จะถูกปั๊มออกไปเป็นของเสีย

2.12.3 พลาสมา

การจะสร้างให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานอะตอมออกมาจากธาตุแต่ละชนิดนั้น จำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิของเปลวไฟโดยปกติทั่วไป โดยอุณหภูมิที่เกิดการปลดปล่อยอะตอมที่สูงที่สุดอยู่ในช่วงประมาณ 7,000 – 10,000 K วิธีการที่จะทำให้สามารถกำเนิดอุณหภูมิได้สูงขนาดนี้ทำโดยการให้กำเนิดพลาสมาของแก๊สเฉื่อย ซึ่งพลาสมา คือ แก๊สที่มีความเข้มข้นของอิเล็กตรอนอิสระและมีไอออนที่มีประจุมาก และถือเป็นตัวกลางที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับการระเหยกลายเป็นไอและการแตกตัวเป็นอะตอมหรือไอออนของละอองของเหลว และเมื่อละอองของเหลวเข้าไปสู่พื้นที่ร้อนของพลาสมา พวกมันจะถูกปกคลุมด้วยอนุภาคเกลือโดยกระบวนการ desolvation ซึ่งอนุภาคเกลือเหล่านี้จะถูกแยกออกเป็นโมเลกุลเดี่ยวๆ ซึ่งจะเกิดภายหลังจากการแยกเป็นอะตอมหรือไอออนแล้ว ธาตุส่วนใหญ่จะถูกไอออไนซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (กว่า 90%) โดยแทบจะไม่มีโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นปรากฏในพลาสมาเลย แสดงดังรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 การกำเนิดพลาสมาใน ICP-AES [38]



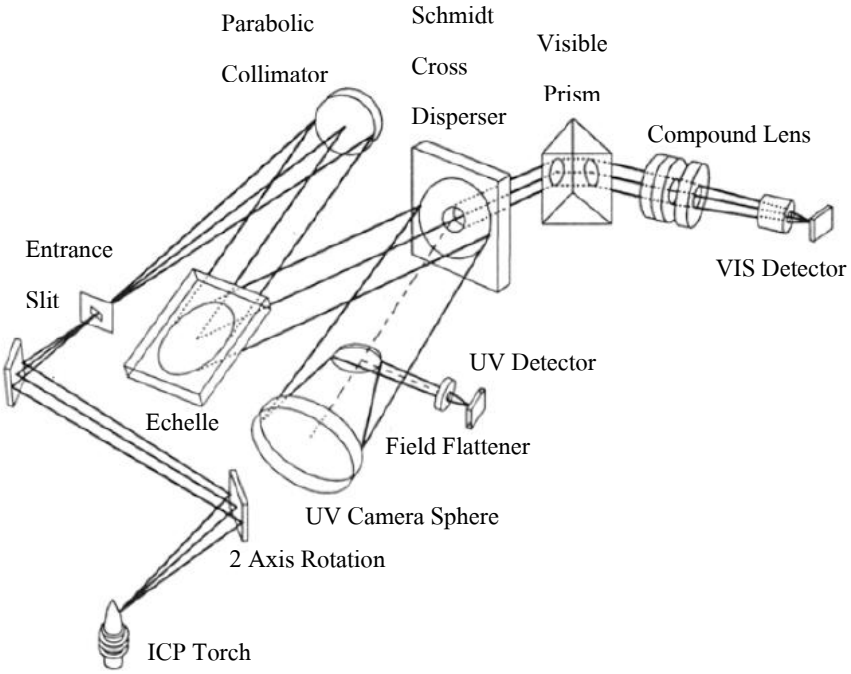
รูปที่ 2.34 การปล่อยคลื่นสเปกตรัมออกจากอิเล็กตรอน [38]

ในพลาสมาจะมีพลังงานที่ถูกถ่ายเทเข้าสู่อะตอมและไอออนจำนวนมาก ซึ่งเป็นการช่วยให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้สามารถเข้าสู่ช่วงระดับพลังงานสูงได้ และเมื่ออะตอมและไอออนที่ถูกกระตุ้นเหล่านี้กลับเข้าสู่สภาวะพื้น (ground state) หรือกลับเข้าสู่สภาวะพลังงานกระตุ้นระดับต่ำกว่า ก็จะปลดปล่อยรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงสเปกตรัมของรังสีเหนือม่วงดังรูปที่ 2.34 ธาตุที่ถูกกระตุ้นแต่ละชนิดจะปล่อยสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นเฉพาะของแต่ละธาตุออกมา ความเข้มของการแผ่รังสีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของธาตุ ทำให้สามารถวัดความเข้มข้นของธาตุนั้นได้ ปัจจุบัน

มีธาตุมาตรฐานที่ใช้กับ ICP-AES ซึ่งช่วยให้สามารถวิเคราะห์ธาตุในปริมาณมากได้ และช่วยให้การวิเคราะห์มีความแม่นยำมากขึ้น

2.12.4 สเปกโทรมิเตอร์และตัวตรวจวัด

สเปกโทรมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่มีองค์ประกอบหลายอย่างดังรูปที่ 2.35 โดยจะประกอบไปด้วยส่วนกระจกหรือปริซึมและตัวตรวจวัด โดยกระจกหรือปริซึมจะใช้เพื่อแยกสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นที่สนใจออกมา และเพราะทิศทางการแผ่รังสีของอะตอมนั้นจะเป็นเส้นที่แคบมาก จึงจำเป็นต้องมีตัวตรวจวัดที่มีความละเอียดสูง เพื่อให้สามารถตรวจวัดได้อย่างแม่นยำ นอกจากนี้ยังต้องทำการตรวจวัดหลายๆ คลื่น เพื่อให้สามารถวัดปริมาณธาตุทุกชนิดที่สนใจในเวลาเดียวกันได้ โดยตัวตรวจวัดที่นิยมใช้ในเครื่อง ICP-AES ในปัจจุบัน คือ ตัวตรวจวัดชนิด CCD เพราะมีคุณสมบัติที่ที่สามารถทำได้ทั้ง 2 อย่าง (ทั้งมีความละเอียดสูงและตรวจวัดได้พร้อมกัน)

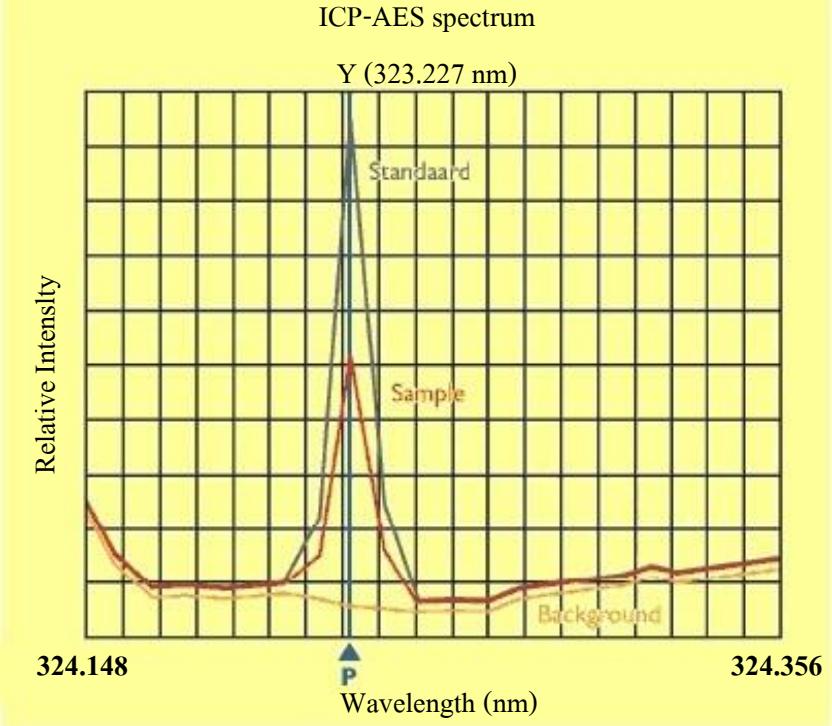


รูปที่ 2.35 แผนผังภายในของสเปกโทรมิเตอร์ใน ICP-AES [39]

2.12.5 การปลดปล่อยสเปกตรัม

สามารถนำมาเขียนกราฟของความเข้มของการแผ่รังสี (แกน y) กับ ความยาวคลื่น (แกน x) ได้ดังรูปที่ 2.36 โดยจะสังเกตได้ว่าแม้สัญญาณจากพลาสมาไอออนที่ถูกสร้างขึ้นจะมีมากกว่า แต่ก็ยังคงมีอะตอมอิสระปรากฏอยู่บ้าง ซึ่งทั้งคู่จะถูกกระตุ้นและปล่อยรังสีออกมา และเพราะว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกันมากมายเกิดขึ้นระหว่างสภาวะกระตุ้นทั้งหลาย เช่น โซเดียมมีสภาวะกระตุ้น 6 ขั้น ซึ่งจะสามารถให้กำเนิดคลื่นสเปกตรัมได้ถึง 15 ช่วงคลื่น จึงทำให้ยากในการจะตรวจวัดตรวจวัดสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาว่าเป็นของธาตุชนิดใด และสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมานี้ยังอาจมีความยาวคลื่น

ซ้อนทับกับสเปกตรัมที่ปล่อยมาจากธาตุอื่นได้ แต่สำหรับในธรรมชาติแล้ว สเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาของธาตุแต่ละชนิดจะมีลักษณะค่อนข้างคงที่ ดังนั้นการซ้อนทับกันของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่นต่างๆ จากธาตุที่แตกต่างกันจึงสามารถคาดเดาได้ และใช้เก็บเป็นข้อมูลในการวิเคราะห์ผลได้



รูปที่ 2.36 กราฟการวัดสเปกตรัมของตัวอย่าง [38]

2.12.6 การเชื่อมต่อ ICP กับ MS

ICP-MS นิยมใช้ในการวิเคราะห์แบบหลายธาตุ (multi-element) โดยใช้พลาสมาเผาตัวอย่างให้แตกตัวเป็นอะตอมหรือไอออนเช่นเดียวกับ ICP แต่แตกต่างกันที่ตัวตรวจวัดไม่ใช่สเปกโทรมิเตอร์จึงไม่ได้ตรวจวัดด้วยปริมาณแสงหรือสเปกตรัม แต่จะตรวจวัดด้วยปริมาณไอออน โดยเมื่อเกิดไอออนของธาตุที่นำมาวิเคราะห์แล้ว จะนำกลุ่มของไอออนเหล่านั้นผ่านออกมาจากช่องตรงกลางของพลาสมาแล้วเข้าไปยัง mass spectrometer จากนั้นจึงแยกไอออนออกเป็นส่วนๆ โดยอาศัยความแตกต่างของสัดส่วนมวลต่อประจุของไอออนแต่ละชนิด โดยใช้ quadrapole หรือ magnetic sector analyzer โดยไอออนที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะมีค่า background ต่ำมาก จึงมี detection limit ที่ดีมากกับทุกๆ ธาตุ ซึ่งโดยปกติแล้วจะสามารถวัดได้ถึงระดับ ppt ภายใต้การควบคุมสภาพแวดล้อมที่ดี

2.12.7 ข้อดีและข้อจำกัดของ ICP-AES

1) ข้อดีของ ICP-AES

- ตรวจวัดธาตุได้มากถึง 70 ชนิด (ตามทฤษฎี) ได้ภายในการวิเคราะห์เพียงครั้งเดียว
- เครื่องมือทำงานได้อย่างอัตโนมัติ ทำให้สามารถปรับปรุงความแม่นยำ ความถูกต้อง และทำงานได้มากในเวลาอันรวดเร็ว
- ให้ผลผลิตสูงและใช้ค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ที่คุ้มค่ากับผลที่ได้รับ
- สามารถส่งข้อมูลเข้าสู่ระบบ LIMS ได้ทันที โดยที่ไม่ต้องกังวลถึงความผิดพลาดระหว่างการใส่ข้อมูลใหม่ด้วยตัวเอง (manual)

2) ข้อจำกัดของ ICP-AES

- เครื่องมือมีความซับซ้อนทำให้ต้องการผู้เชี่ยวชาญในการควบคุมเครื่องมือ
- ช่วงความยาวคลื่นของสเปกตรัมแต่ละธาตุมีความใกล้เคียงกันมากและมีความซับซ้อน จึงอาจเกิดสัญญาณรบกวนในการตรวจวัดได้
- เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง AA แล้ว ตัวอย่างที่จะใช้กับ ICP จะต้องผ่านการย่อยและทำให้เป็นสารละลายก่อนจึงจะนำมาวิเคราะห์ได้
- ต้องควบคุมอุณหภูมิและความชื้นอย่างเข้มงวด เพื่อให้การทำงานสามารถทำได้อย่างไม่ผิดพลาด

2.12.8 การใช้ประโยชน์ของ ICP

1) การวิเคราะห์ด้านสิ่งแวดล้อม

ICP มีประโยชน์อย่างมากในงานวิเคราะห์ทางด้านสิ่งแวดล้อม โดยมักจะใช้ ICP-MS หรือ LC-ICP-MS ในการวิเคราะห์ โดยเฉพาะในการจำแนกและวิเคราะห์ชนิดของธาตุต่างๆ ในสิ่งแวดล้อมธรรมชาติ ไม่ว่าจะเป็น ดิน น้ำ หิน แร่ หรือพืช แม้ว่าตัวอย่างเหล่านี้จะมีองค์ประกอบของธาตุในปริมาณที่แตกต่างกัน แต่ก็สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วย ICP ได้ เพราะ ICP มี detection limit ต่ำ และมีความไวสูง สามารถตรวจสอบผลที่เกิดจากการรบกวนของอะตอมได้ในระดับต่ำ และสามารถระบุความเข้มข้นของธาตุได้ในระดับถึง ppb หรือ ppt นอกจากนี้ ICP ยังไม่ได้เพียงแค่วิเคราะห์เฉพาะธาตุคนละชนิดกันเท่านั้น แต่ยังสามารถวิเคราะห์ธาตุชนิดเดียวกันที่มีไอโซโทปต่างกันได้อีก

2) การวิเคราะห์อาหาร

เนื่องจาก ICP นิยมใช้ในการตรวจสอบสารอนินทรีย์ จึงสามารถนำมาใช้ในการหาสารพิษในตัวอย่างอาหารรวมทั้งสามารถนำไปตรวจสอบหาโลหะที่ปนเปื้อนอยู่ในอาหารได้ด้วย นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมอาหารและการเกษตร ยังสามารถใช้ ICP ในการตรวจสอบสารพิษและสารอาหารที่

จำเป็นใน ดิน ปุ๋ย เนื้อเยื่อพืช และเนื้อเยื่อสัตว์ได้ และยังมีความแม่นยำสูงในการตรวจหาปริมาณโซเดียม เหล็ก และแคลเซียมในอาหารอีกด้วย

2.13 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [40-42]

2.13.1 อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี [40]

อินฟราเรดให้ข้อมูลที่รวดเร็วและมีประสิทธิภาพในการหาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ ย่านอินฟราเรดในสเปกตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ให้ประโยชน์มากที่สุดต่อนักเคมีอินทรีย์ คือ ย่านความถี่ระหว่าง 4,000 – 650 cm^{-1} (cm^{-1} เป็นหน่วยของจำนวนคลื่นต่อวินาที หรือเรียกว่า เลขคลื่น) และความยาวคลื่นระหว่าง 2.5 – 15 μm (1 μm = 10^{-6} m) สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและเลขคลื่น คือ

$$\text{ความยาวคลื่น } (\mu m) = 10{,}000/\text{เลขคลื่น } (cm^{-1})$$

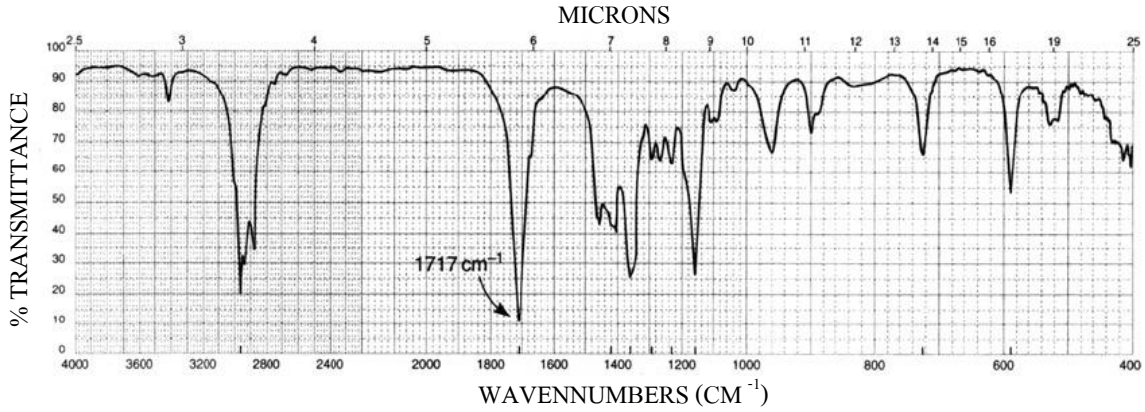
อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นการพล็อตระหว่างความถี่ (เลขคลื่น, cm^{-1}) หรือความยาวคลื่น (μm) และ transmittance (T) (รูปที่ 2.37) transmittance เป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่าง (transmitted radiation, I) และ ความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างและความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง คือ

$$\text{Transmittance} = \frac{I}{I_0} \tag{2.21}$$

เมื่อ I = ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลาง

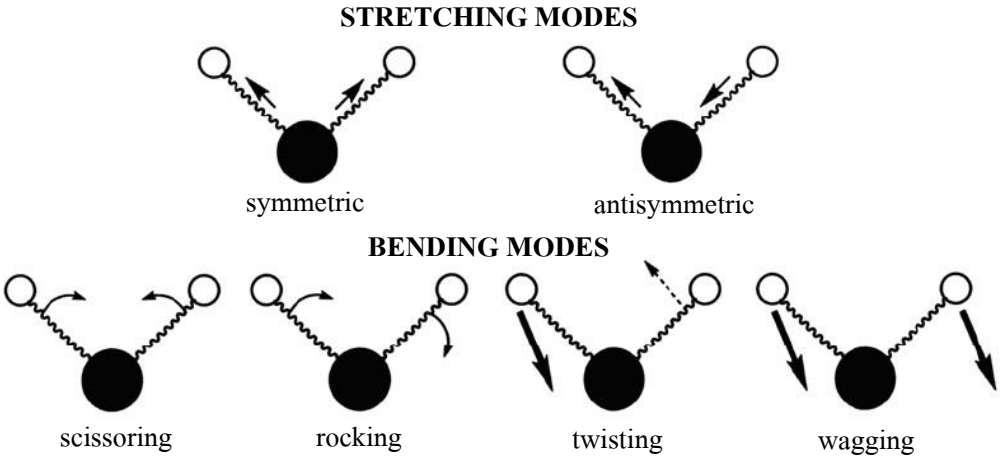
I_0 = ความเข้มของรังสีที่ตกกระทบตัวกลาง



รูปที่ 2.37 อินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-pentanone [41]

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดตรงกับพลังงานในช่วง 2 – 10 kcal/mol พลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านนี้ก่อให้เกิดการสั่นแบบยืด (stretching) และแบบงอ (bending) ของพันธะในโมเลกุลของสาร การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเป็นขบวนการควอนไทซ์ (quantized) กล่าวคือ การที่สารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น ความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืนจะต้องตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะเท่านั้น

นอกจากนี้การสั่นของพันธะทุกประเภทในโมเลกุล มิได้ให้พีคใน IR สเปกตรัมเสมอไป การสั่นของพันธะที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) เท่านั้น ที่จะมีพีคปรากฏใน IR สเปกตรัม ตัวอย่างเช่น การสั่นของพันธะ C=C ใน RCH=CHR ไม่มีพีคใน IR สเปกตรัม ส่วนการสั่นของ C=O ในสารประกอบคาร์บอนิลเกิดพีคที่มีความเข้มสูงใน IR สเปกตรัม โดยทั่วไปแถบที่เกิดใน IR สเปกตรัม เกิดจากการสั่นแบบพื้นฐาน ได้แก่ การยืดและการงอ ยังมีแถบที่มีความเข้มต่ำเกิดที่ความถี่ 2 เท่า 3 เท่า หรือ 4 เท่าของความถี่แบบพื้นฐาน แถบเหล่านี้ เรียกว่า overtone ซึ่งเกิดเมื่อความถี่พื้นฐานมีความเข้มสูง บางครั้งอาจมีแถบเกิดที่ความถี่ที่เป็นผลบวกหรือผลต่างของความถี่แบบพื้นฐาน แถบเหล่านี้เรียกว่า combination bands ถ้า overtone หรือ combination bands เกิดใกล้กับแถบพื้นฐาน ผลก็คือ ทำให้ความเข้มของแถบพื้นฐานลดลง แต่ไปเพิ่มความเข้มของ overtone และ combination bands ปรากฏการณ์นี้ คือ เกิด Fermi resonance และพีคทั้งคู่บางครั้งเรียกว่า Fermi doublet รูปที่ 2.38 แสดงการสั่นแบบพื้นฐานของหมู่ CH_2



รูปที่ 2.38 รูปแบบการสั่นของพันธะในหมู่เมทีลีน [41]

2.13.2 การวิเคราะห์ IR สเปกตรัม [40]

IR สเปกตรัมมีประโยชน์ในการหาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล แต่เนื่องจากมีพีคจำนวนมากใน IR สเปกตรัม เราคงไม่สามารถคาดหวังว่าจะรู้ทุกพีคใน IR สเปกตรัม ขั้นตอนต่อไปนี้อาจเป็นแนวทางเริ่มต้นในการแปรข้อมูลจาก IR สเปกตรัมได้

1) ตรวจสอบว่ามีหมู่คาร์บอนิลหรือไม่

หมู่คาร์บอนิลให้แถบที่มีความเข้มสูงในย่าน 1680 – 1820 cm^{-1}

2) ถ้ามีหมู่คาร์บอนิล ให้วิเคราะห์ต่อไปว่าเป็นสารประกอบคาร์บอนิลประเภทใด โดยตรวจสอบว่าสารประกอบคาร์บอนิลนั้นยังมีหมู่ฟังก์ชันอื่นที่พบใน IR สเปกตรัม หรือไม่

กรดคาร์บอกซิลิก

การยืด O–H ให้แถบกว้างและความเข้มสูงมากในย่าน 2400 – 3400 cm^{-1} และมักเกยกับแถบการยืด C–H

แอลดีไฮด์

การยืด C–H ให้แถบที่มีความเข้มปานกลางถึงอ่อนที่ 2750 cm^{-1} และ 2850 cm^{-1} แถบ 2850 cm^{-1} อาจถูกบดบังจากแถบการยืด C–H ของหมู่ CH_3 และ CH_2

เอไมด์

การยืด N–H ให้แถบที่มีความเข้มปานกลางใกล้ 3500 cm^{-1} อาจมีหนึ่งหรือสองแถบ

แอนไฮไดรด์

การยืด C=O มี 2 แถบใกล้ 1760 – 1810 cm^{-1}

เอสเทอร์

การยืด C–O ให้แถบที่มีความเข้มปานกลางถึงเข้มในย่าน 1000 – 1300 cm^{-1} อาจมีมากกว่าหนึ่งแถบ

คีโตน

ถ้าไม่มีแถบสำคัญอื่นๆ ที่กล่าวมาข้างต้น ก็น่าจะเป็นสารประกอบคีโตน

3) ถ้าไม่ใช่สารประกอบคาร์บอนิล

แอลกอฮอล์และฟีนอล

การยืด O–H ให้แถบที่มีความเข้มสูงและกว้างในย่าน 3200 – 3600 cm^{-1} และแถบการยืด C–O ในย่าน 1000 – 1300 cm^{-1}

เอมีน

การยืด N–H ให้หนึ่งหรือสองแถบที่มีความเข้มปานกลางใกล้ 3500 cm^{-1}

อีเทอร์

การยืด C–O ให้แถบที่มีความเข้มปานกลางถึงเข้มในย่าน 1000 – 1300 cm^{-1} อาจมีมากกว่าหนึ่งแถบ **อัลกิลอีเทอร์** ให้แถบเดียวในย่าน 1085 – 1150 cm^{-1}

เอลิล อัลกิล อีเทอร์ ให้ 2 แถบ แถบหนึ่งในย่าน 1200 – 1275 cm^{-1} และ อีกหนึ่งแถบในย่าน 1020 – 1075 cm^{-1}

สารประกอบไนโตร

การยืด N=O ให้แถบที่มีความเข้มสูง 2 แถบในย่าน 1500 – 1600 cm^{-1} และย่าน 1300 – 1390 cm^{-1}

ไนทริล

การยืด C≡N ให้แถบที่มีความเข้มค่อนข้างอ่อนในย่าน 2150 – 2260 cm^{-1}

แฮโลเจน

ฟลูออรีน: การยืด C–F ให้แถบที่มีความเข้มสูงในย่าน 1000 – 1400 cm^{-1}

คลอรีน: การยืด C–Cl ให้แถบที่มีความเข้มสูงในย่าน 600 – 800 cm^{-1}

โบรมีน: การยืด C–Br ให้แถบในย่าน 400 – 600 cm^{-1} ซึ่งมักไม่เห็นใน IR สเปกตรัม

ไอโอดีน: การยืด C–I ให้แถบในย่าน 400 – 600 cm^{-1} ซึ่งมักไม่เห็นใน IR สเปกตรัม

4) ไฮโดรคาร์บอน

อะโรเมติก

การยืด =C–H ที่ 3000 – 3100 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคเล็กและแหลมคม อาจมีหลายพีค

การยืด C=C เกิดในช่วง 1450 – 1600 cm^{-1} อาจมีถึง 4 แถบ คือ ที่ 1450, 1500, 1580 และ 1600 cm^{-1}

การงอของ C–H (ออกนอกระนาบ) เป็นแถบที่มีความเข้มสูงเกิดในย่าน 675 – 900 cm^{-1}

ใช้บอกรูปแบบการแทนที่บนวงเบนซีนได้

- วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ เกิดที่ 690 และ 750 cm^{-1}
- วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบออโท เกิดที่ 750 cm^{-1}
- วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบเมตา เกิดที่ 690, 780 cm^{-1} และอาจมีอีก 1 แถบ ที่มีความเข้มปานกลางใกล้ 880 cm^{-1}

- วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบพารา เกิดที่ 800 – 850 cm^{-1} แถบคอมบีเนชั่นและโอเวอร์โทนเกิดในช่วง 1667 – 2000 cm^{-1}

อัลเคน

การยืดของ C–H ให้แถบที่มีความเข้มสูงที่ 2850 – 2960 cm^{-1}

การงอของ C–H ให้แถบที่มีความเข้มปานกลางใกล้ 1375 cm^{-1} และ 1450 cm^{-1}

อัลคีน

การยืด C=C ให้แถบที่มีความเข้มต่ำใกล้ 1650 cm^{-1} (ถ้าเป็นอัลคีนที่มีความสมมาตร แถบนี้จะไม่ปรากฏใน IR สเปกตรัม)

การยืด =C–H ของไวนิลที่ 3000 – 3100 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคเล็กและแหลมคม

อัลไคน์

การยืด C≡C ให้แถบที่มีความเข้มต่ำใกล้ 2150 cm^{-1} (ถ้าเป็นอัลไคน์ที่มีความสมมาตร แถบนี้จะไม่ปรากฏใน IR สเปกตรัม)

การยืด ≡C–H ที่มีความเข้มสูงใกล้ 3300 cm^{-1}

ตารางสหสัมพันธ์ (ตารางที่ 2.4) เป็นตารางที่รวบรวมความยาวคลื่นของแถบ IR ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในย่าน 4000 – 600 cm^{-1}

ตารางที่ 2.4 ความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ [40]

cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	รายละเอียด
3600 – 3400	O–H stretching	3650 – 3590 cm^{-1} (sh, w) แอลกอฮอล์อิสระ 3400 – 3200 cm^{-1} (b) แอลกอฮอล์ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน 3400 – 2400 cm^{-1} (vs, vb) กรดคาร์บอกซิลิก
3500 – 3200	N–H stretching	3200 – 3400 cm^{-1} (m) 1^{O} เอมีนและเอมีด มี 2 แถบ 3200 – 3400 cm^{-1} (w) 2^{O} เอมีนและเอมีด มี 1 แถบ
3300 (vs)	=C–H stretching	3300 cm^{-1} อัลไคน์ที่มี =C–H ที่ปลายโซ่
3100 – 3000 (w, sh)	=C–H stretching	อัลคีนและเบนซีน (อาจมีหลายพีค)
3000 – 2800	C–H stretching	หมู่ CH_3, CH_2 และ CH ของอัลเคน
2850 – 2780	C–H stretching	แอลดีไฮด์
2250 – 2225	C=N stretching	ไนทริล (m)
2260 – 2100	C=C stretching	อัลไคน์ (w) โมเลกุลที่สมมาตรจะไม่มีแถบนี้ปรากฏ
1820 – 1760 (s)	C=O stretching	แอนไฮไดรด์ (s) มี 2 แถบ
1800 (s)	C=O stretching	กรดคลอไรด์
1770 (s)	C=O stretching	แกมม่า-แลกโตน
1735 (s)	C=O stretching	เอสเทอร์
1725 (s)	C=O stretching	แอลดีไฮด์

ตารางที่ 2.4 ความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ (ต่อ)

cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	รายละเอียด
1715 (s)	C=O stretching	คีโตน
1710 (s)	C=O stretching	กรดคาร์บอกซิลิก
1690 – 1650 (s)	C=O stretching	เอไมด์
1650 – 1600 (w)	C=C stretching	อัลคีน
1650 – 1590 (s-m)	N–H bending	1^{O} เอมีน
1650 – 1550 (w)	N–H bending	2^{O} เอมีน
1620 – 1590 (s)	N–H bending	1^{O} เอมีด
1550 – 1510 (s)	N–H bending	2^{O} เอมีด
1600, 1580, 1500 และ 1450	C=C stretching	เบนซีนและเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ ความเข้มไม่แน่นอน อาจมี 2, 3 หรือมีทั้ง 4 แถบ
1520 (s) และ 1350 (s)	NO_2 bending	สารประกอบไนโตร
1465 – 1450	C–H bending	หมู่ CH_2
1450 – 1375	C–H bending	หมู่ CH_3
1400 – 1000	C–F stretching	สารประกอบฟลูออไรด์
1300 – 1150	CH_2–X	สารประกอบแฮโลเจน
1300 – 1000	C–O stretching	อีเธอร์และเอสเทอร์
1220	C–O stretching	ฟีนอล
1150	C–O stretching	3^{O} แอลกอฮอล์
1100	C–O stretching	2^{O} แอลกอฮอล์
1050	C–O stretching	1^{O} แอลกอฮอล์
990 และ 910	C–H (OOP bending)	อัลคีน (หมู่แทนที่ 1 หมู่, $RCH=CH_2$)
970	C–H (OOP bending)	อัลคีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่, trans)
890	C–H (OOP bending)	อัลคีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่, $R_2C=CH_2$)
815	C–H (OOP bending)	อัลคีน (หมู่แทนที่ 3 หมู่, $R_2C=CHR$)
700 – 690	C–H (OOP bending)	อัลคีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่, cis)

ตารางที่ 2.4 ความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ (ต่อ)

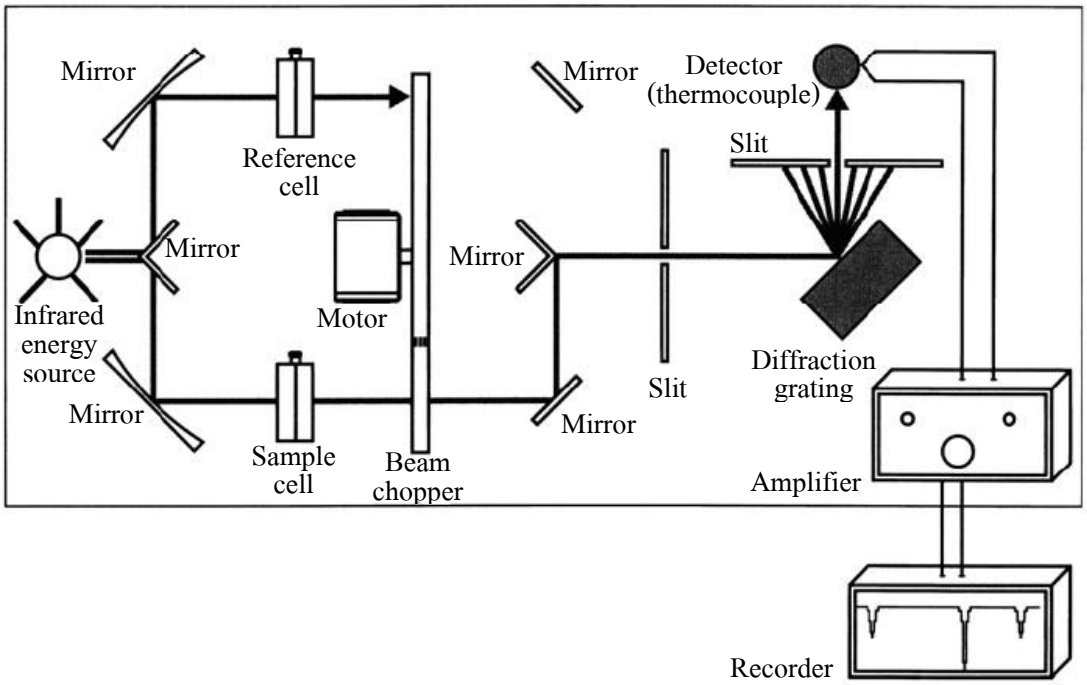
cm^{-1}	หมู่ฟังก์ชัน	รายละเอียด
750 และ 690	C–H (OOP bending)	เบนซีน (หมู่แทนที่ 1 หมู่)
750	C–H (OOP bending)	เบนซีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่แบบ **ออโท**)
780 และ 700	C–H (OOP bending)	เบนซีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบ **เมตา**)
825 – 800	C–H (OOP bending)	เบนซีน (หมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบ **พารา**)
800 – 600	C–Cl	สารประกอบคลอไรด์
600 – 500	C–Br	สารประกอบโบรไมด์
~ 500	C–I	สารประกอบไอโอไดด์

2.13.3 IR สเปกโทรมิเตอร์ [40]

เครื่องมือที่ใช้บันทึก IR สเปกตรัม คือ IR สเปกโทรมิเตอร์ ซึ่งอาจเป็นแบบธรรมดา (รูปที่ 2.39) หรือ FT-IR สเปกโทรมิเตอร์ (รูปที่ 2.40)

1) IR สเปกโทรมิเตอร์แบบธรรมดา

IR สเปกโทรมิเตอร์แบบธรรมดา ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสีเป็น nernst glower ซึ่งเป็นสารผสมของออกไซด์ของ zirconium, yttrium และ thorium จะถูกเผาด้วยไฟฟ้าแรงสูง และให้กำเนิดรังสี IR รังสี IR จะถูกแยกออกเป็นลำรังสีสองลำโดยการสะท้อนด้วยกระจก ลำรังสีลำหนึ่งจะผ่านเซลล์ของสารตัวอย่าง อีกลำหนึ่งเรียกว่า ลำรังสีอ้างอิง ซึ่งจะผ่านเซลล์สารอ้างอิง ลำรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างและลำรังสีอ้างอิงจะวิ่งไปยัง beam chopper ซึ่งเป็นเสี้ยวกระจกเงาที่หมุนได้



รูปที่ 2.39 อินฟราเรด สเปกโทรมิเตอร์ แบบธรรมดา [42]

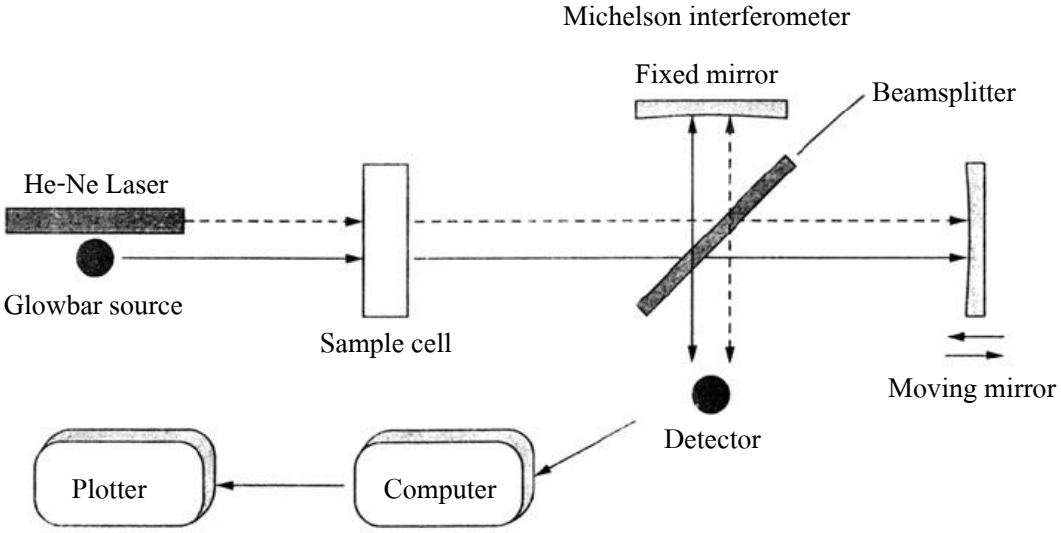
2) FT-IR สเปกโทรมิเตอร์

หัวใจของ FT-IR สเปกโทรมิเตอร์ เป็น Michelson interferometer ดังแสดงในรูปที่ 2.40 ใน FT-IR สเปกโทรมิเตอร์ รังสี IR จากแหล่งกำเนิด glowbar ผ่านสารตัวอย่าง และต่อไปยัง beam splitter (อุปกรณ์แยกลำรังสี) ซึ่งจะแยกลำรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่หมุนได้ (moving mirror) และสะท้อนลำรังสีอีกกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่ยึดกับที่ ทั้งลำรังสีที่สะท้อนและที่ผ่านสารตัวอย่าง (transmitted beam) จะถูกสะท้อนกลับไปที่ beam splitter

IR สเปกโทรมิเตอร์แบบเดิมบันทึกทีละเลขคลื่นในแต่ละครั้ง แต่ FT-IR สเปกโทรมิเตอร์เก็บข้อมูลเลขคลื่นทั้งหมดในครั้งเดียว และเนื่องจากมีจุดข้อมูล (data points) มาก จึงต้องมีคอมพิวเตอร์เป็นส่วนประกอบสำคัญใน FT-IR สเปกโทรมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์ข้อมูล He-Ne laser เป็นตัวเปล่งแสงสีแดง (632.8 nm) ซึ่งเป็นความยาวคลื่น (ความถี่) มาตรฐานอ้างอิงสำหรับความถี่ที่บันทึกใน IR สเปกตรัม

FT-IR มีข้อดีหลายข้อ ข้อแรก คือ มีค่าสัญญาณต่อคลื่นรบกวน (signal-to-noise) สูง ช่วยให้สัญญาณชัดเจน และเนื่องจากสเปกตรัมทั้งหมดถูกส่องกราด (scan) ภายในช่วงเวลาสั้น (ไม่เกิน 1 s) การส่องกราดหลายครั้งจึงสามารถทำได้รวดเร็วและนำข้อมูลมารวมกัน สัญญาณจากพีคแท้ๆ เป็นบวก และมักเกิดที่ความถี่เดียวกันเวลาส่องกราด ส่วนพีคของสัญญาณรบกวนเป็นทั้งบวกและลบและเกิดที่เลขคลื่นแบบสุ่ม ทำให้สัญญาณของพีคแท้ๆ ถูกย้ำหลายๆ ครั้ง แต่สัญญาณของคลื่นรบกวนถูกหักล้าง

ออกไป ดังนั้นเราจึงได้ IR สเปกตรัมที่ชัดเจนโดยใช้สารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย (1 mg หรือน้อยกว่า) ได้ และได้สเปกตรัมที่มีคุณภาพดีพอๆ กับใช้สารตัวอย่างขนาด 10 mg ข้อได้เปรียบอีกข้อหนึ่ง คือ จะได้ความถี่ที่ถูกต้องแม่นยำเพราะเทียบมาตรฐานจากพีคของ He-Ne laser



รูปที่ 2.40 Michelson interferometer ใน FT-IR สเปกโทรมิเตอร์ [42]