

บทที่ 2

ทฤษฎี

ในงานวิจัยนี้เป็นการวิเคราะห์ซิลิกาที่เตรียมจากแคลบทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ โดยกล่าวถึงกระบวนการเตรียมซิลิกาและขั้นสุดท้ายคือการเตรียมซิลิกอน ซึ่งเป้าหมายสูงสุดของการเตรียมวัสดุสารกึ่งตัวนำ และในตอนท้ายของบทนี้ได้นำเสนอทฤษฎีเกี่ยวกับรังสีเอกซ์ เพื่อให้เกิดความเข้าใจในหลักการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ ดังจะได้กล่าวในลำดับต่อไป

2.1 การเตรียมซิลิกาจากแคลบ

ซิลิกาโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปสินแร่ตามธรรมชาติ ซึ่งมีสารเจือปนจำนวนมากและยากต่อการกำจัดออกไป อีกทั้งต้องอาศัยกระบวนการบดย่อยหลายขั้นตอนเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคของซิลิกาที่เล็กพอ นั่นคือ ต้องอาศัยพลังงานจำนวนมากต่อการเตรียมแต่ละครั้ง แต่อีกทางเลือกหนึ่ง คือการเตรียมซิลิกาจากแคลบ ข้อดีของซิลิกาในแคลบคือ จำนวนสารเจือปนตามธรรมชาติมีจำนวนน้อย และขนาดอนุภาคมีขนาดเล็ก ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เมื่อเปรียบเทียบสารเจือปนของซิลิกาจากแคลบและซิลิกาจากทราย พบว่าสินแร่ควอตซ์ที่ใช้เตรียมซิลิกาจะมีองค์ประกอบของสารเจือปน เช่น เหล็ก อะลูมิเนียม โลหะผสม เซอร์คอน เป็นต้น ซึ่งเซอร์คอนเป็นสารประกอบที่ยากต่อการแยกออกจากซิลิกา ทำให้การเตรียมจากสินแร่ควอตซ์ต้องใช้กระบวนการหลายขั้นตอนเพื่อให้ซิลิกาที่บริสุทธิ์

ตารางที่ 2.1 แสดงขนาดอนุภาคของซิลิกาที่ได้จากแคลบ (Seo, 2000)

วัสดุเริ่มต้น	ความบริสุทธิ์(%)	ขนาดอนุภาค(μm)
SiO_2	99.99	0.8
กากคาร์บอน	<2*	0.04-0.01

หมายเหตุ * กากคาร์บอนหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมงและผ่านการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 3 N



ภาพประกอบที่ 2.1 แสดงผลึกของสินแร่ควอตซ์

(<http://www.mii.org/Minerals/photosil.html>)

ในทางอุตสาหกรรมมีการนำเอาสินแร่ควอตซ์มาบดให้ละเอียด หลังจากเผาในอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียสเพื่อกำจัดคาร์บอนในสินแร่ควอตซ์ แล้วชะล้างด้วยกรดแก่ (เช่น กรดไฮโดรคลอริก หรือ กรดไนตริก) แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง สุดท้ายวิเคราะห์ปริมาณสารเจือปนที่ตกค้างด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (อาจเป็น ICP หรือ XRF)

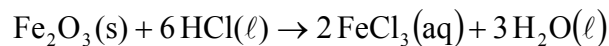
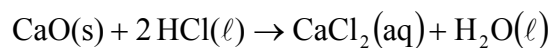
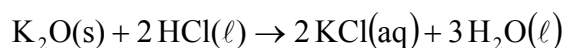
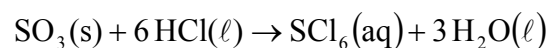
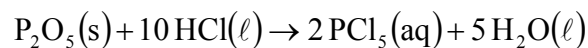
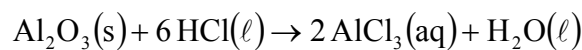
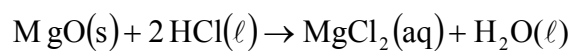
ตารางที่ 2.2 แสดงสารเจือปนของสินแร่ควอตซ์

(<http://www.mii.org/Minerals/photosil.html>)

สารเจือปน	ปริมาณ(%)
Fe	4-5
Mg	10-15
Zr	8-9
Al	2-3
C	5-8
S	น้อยกว่า 1
Mn	7-9.5
Ti	8-11
K	4.5-5

2.1.1 การชะล้างด้วยกรด (acidic leach)

ในแถบโดยทั่วไปจะมีองค์ประกอบหลักสามส่วนคือ 1. ซิลิกา 2. สารประกอบออกไซด์ 3. ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเมื่อพิจารณาสารประกอบออกไซด์มีอยู่ด้วยกันดังนี้คือ MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO และ Fe_2O_3 Krishnarao (2001) สารประกอบออกไซด์เหล่านี้ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรด ไฮโดรคลอริกจะอยู่ในรูปละลายของสารประกอบของคลอไรด์ เช่น $MgCl_2$, $CaCl_2$ เป็นต้น ซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้



นอกจากกรดจะละลายสารประกอบออกไซด์ได้แล้ว กรดสามารถทำให้คาร์บอนในแถบ อยู่ในรูปคาร์บอนที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมี (activated carbon) และเมื่อได้รับความร้อนในช่วง 350 ถึง 450 จะสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ Banerjee (1982) ในที่สุดจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือซิลิกา

2.1.2 การสลายตัวเชิงความร้อนของไฮโดรคาร์บอน

อัตราการสลายตัวเชิงความร้อนของไฮโดรคาร์บอนของแถบ ($\frac{d\alpha}{dt}$) สามารถเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ว่า (ที่มา: Real C., 1996)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.1)$$

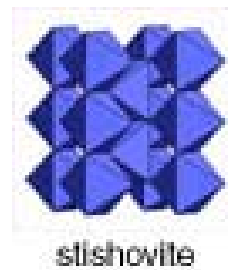
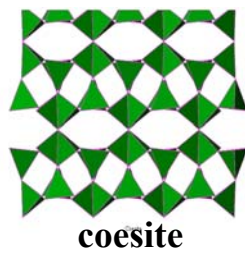
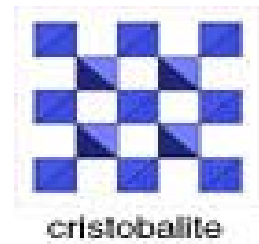
เรียกสมการข้างต้นว่า สมการของ Arrhenius เป็นสมการที่อธิบายการสลายเชิงความร้อนของสารต่างๆ โดยที่ α คือ อัตราส่วนของน้ำหนักสารตอนเริ่มต้นต่อน้ำหนักสารตอนสุดท้าย t คือ

เวลาของการสลายตัวเชิงความร้อน k_0 คือ ตัวประกอบความถี่ R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ E_a คือ พลังงานกระตุ้นของการสลายตัวเชิงความร้อน T คือ อุณหภูมิของการสลายตัวในหน่วยเคลวิน และ $f(\alpha)$ คือ ฟังก์ชันของการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนซึ่งไม่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ จากสมการข้างต้นสามารถอธิบายการสลายตัวของไฮโดรคาร์บอนได้ นั่นคือ เมื่อเวลาและอุณหภูมิที่ให้แก่วัสดุไฮโดรคาร์บอนมากขึ้นการสลายตัวเชิงความร้อนจะเพิ่มขึ้น จนในที่สุดไม่เหลือไฮโดรคาร์บอนตกค้างในสารตัวอย่าง

2.1.3 โครงสร้างของซิลิกา (Silica polymorphs)

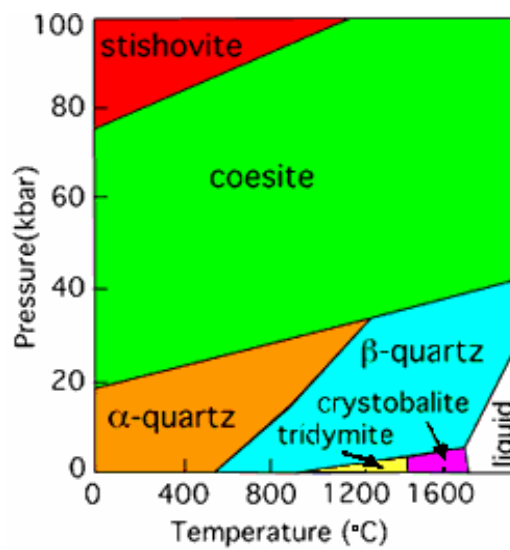
ซิลิกา(ซิลิกอนไดออกไซด์: SiO_2) ที่ความดันบรรยากาศปกติ (ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน บรรยากาศ 1 atm) ผลึกของซิลิกามีได้สามรูปแบบ คือ

1. ควอตซ์ (quartz) ได้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 870 องศาเซลเซียส
 - แอลฟา-ควอตซ์ (α -quartz) เกิดขึ้นในรูป SiO_2 ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 573 องศาเซลเซียส
 - บีตา-ควอตซ์ (β -quartz) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 573 ถึง 873 องศาเซลเซียส
2. ไตรไดไมท์ (tridymite) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 870 ถึง 1,470 องศาเซลเซียส
 - แอลฟา-ไตรไดไมท์ (α -tridymite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 117 องศาเซลเซียส
 - บีตา-ไตรไดไมท์ (β -tridymite) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 870 ถึง 1,470 องศาเซลเซียส
3. คริสโตบาไลท์ (cristobalite) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 1,470 ถึง 1,710 องศาเซลเซียส
 - แอลฟา-คริสโตบาไลท์ (α -cristobalite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ในเฟสอื่นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง จนถึงอุณหภูมิ 200 ถึง 275 องศาเซลเซียส แต่ไม่เสถียร
 - บีตา- คริสโตบาไลท์ (β -cristobalite) เป็นเฟสที่แฝงอยู่ในเฟสอื่น เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 200 ถึง 275 และ 275 ถึง 1,470 องศาเซลเซียส และจะเสถียรในรูปซิลิกาที่อุณหภูมิ 1,470 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะเริ่มหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1,713 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิที่สูงกว่าเฟสของคริสโตบาไลท์ ยังมีเฟสของซิลิกาอีกสองเฟสที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงๆ
 - โคอีไซต์ (coesite) จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันสูงประมาณ 2.3 GPa ถึง 7.8 GPa
 - สทิสโฮไวท์ (stishovite) จะเกิดขึ้นที่ความดันสูงกว่า 7.8 GPa



ภาพประกอบที่ 2.2 แสดงโครงสร้างของซิลิกาที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะต่างๆ
(ที่มา:

<http://www.crystallmaker.com/library/silica.html>)



ภาพประกอบที่ 2.3 แสดงเฟสต่างของซิลิกา ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะต่างๆ

(ที่มา:

<http://www.crystallmaker.com/library/silica.html>)

2.2 การเตรียมซิลิกอนบริสุทธิ์

ซิลิกอน ในธรรมชาติอยู่ในรูปของซิลิกาหรือซิลิเกต โดยส่วนใหญ่จะใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสารกึ่งตัวนำ ในปัจจุบันซิลิกอนเป็นวัสดุพื้นฐานที่ใช้ทำสารกึ่งตัวนำในโลกคิดเป็นร้อยละ 98 ของการผลิตเมื่อจำหน่ายทั่วโลก ซิลิกอนเป็นธาตุที่สำคัญตัวหนึ่งที่มีการศึกษาในตารางธาตุ ซึ่งสังเกตได้จากวารสารอ้างอิงที่วิจัยกันทั่วโลกกว่า 25,000 เอกสารอ้างอิง

ซิลิกอนเป็นธาตุมีความสำคัญอย่างมากในเชิงพาณิชย์เพราะเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมอื่นๆ ตัวอย่างเช่น การผลิตแก้วหรือแก๊สทอน มูลค่าทางการค้าของสิ่งประดิษฐ์ซิลิกอนในบางส่วนได้มากจากสินแร่ ซึ่งซิลิกอนโดยส่วนใหญ่มาจากธรรมชาติ และบางส่วนได้จากการสังเคราะห์

ซิลิกาเป็นวัสดุหลักของการผลิตแก้วหรือบางอุตสาหกรรมที่ใช้ซิลิกาเข้าร่วมในการผลิตส่วนซิลิเกต มีค่าสูงในด้านการเจียรไน เช่น การเจียรไน โกเมน เซอร์คอน และ หยก เป็นต้นโดยทั่วไปซิลิกอนจะพบซิลิกอนในรูปของออกไซด์เป็นส่วนใหญ่

ถึงแม้ว่าซิลิกอนจะเตรียมด้วยวิธีการโซลิตสเททในรูปของซิลิกอนชิป ซึ่งใช้งานในหลอดสุญญากาศอิเล็กทรอนิกส์(ซิลิกาใช้เป็นฝาครอบของอุปกรณ์) ไมก้า ซิลิเกต ใช้งานในด้านตัวเก็บประจุไดอิเล็กตริก ควอตซ์ หรือซิลิการูปอื่นๆ ใช้งานในด้านการกรอง

วิธีการทางโซลิตสเททอิเล็กทรอนิกส์สามารถนำมาใช้ในการเตรียมทรานซิสเตอร์ชนิดสองขั้วซึ่งคิดค้นโดย Bardeen และ Shockley เป็นเทคนิคที่เกิดขึ้นก่อนปี ค.ศ. 1905 โดยใช้เจอร์มาเนียมเป็นสารกึ่งตัวนำ อย่างไรก็ตาม เจอร์มาเนียมยังไม่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานเพราะทำให้เกิดการรั่วของกระแสไฟฟ้าที่เนวรอยต่อ เนื่องจากเจอร์มาเนียมมีแถบพลังงานแคบ (0.66 eV) จึงทำให้เกิดกระแสรั่วได้ง่ายกว่าซิลิกอนมีแถบพลังงานสูงกว่า(1.1 eV) ทำให้ซิลิกอนเข้ามาแทนที่เจอร์มาเนียมในการผลิตอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ ซึ่งซิลิกอนสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าเจอร์มาเนียม คือซิลิกอนใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 150 องศาเซลเซียส ส่วนเจอร์มาเนียมใช้งานที่อุณหภูมิต่ำเพียง 100 องศาเซลเซียส

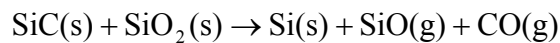
กระบวนการพลาเนียร์(planar processing) เป็นเทคนิคที่ประสบความสำเร็จในการเตรียมซิลิกอนให้ได้ซิลิกอนคุณภาพสูงโดยอาศัยกระบวนการเชิงความร้อนของสารตั้งต้นซิลิกามาผลิตเป็นซิลิกอน เหตุผลที่ไม่ใช้เจอร์มาเนียมไดออกไซด์มาผลิตเป็นสารกึ่งตัวนำเพราะเจอร์มาเนียม ไดออกไซด์สามารถละลายน้ำได้จึงไม่เหมาะสำหรับการเตรียมด้วยวิธีนี้ เจอร์มาเนียมบริสุทธิ์มีสภาพต้านทาน $47 \Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งเป็นไปไม่ได้ที่จะประดิษฐ์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเรกติไฟ(rectify device) ที่มี

ค่าความต่างศักย์เบรกคาว์สูงได้ ในทางตรงกันข้าม สภาพความต้านทานของซิลิกอนบริสุทธิ์มีค่าประมาณ 230,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ ดังนั้นที่ความต่างศักย์สูงซิลิกอนสามารถใช้งานได้ดีกว่าเจอร์มาเนียมและไม่มีข้อผิดพลาดในการประดิษฐ์เป็นหัววัดอินฟราเรดที่เตรียมจากซิลิกอน ในทางเศรษฐกิจการค้าของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดเจอร์มาเนียมสูงกว่า 10 เท่าของราคาซิลิกอน

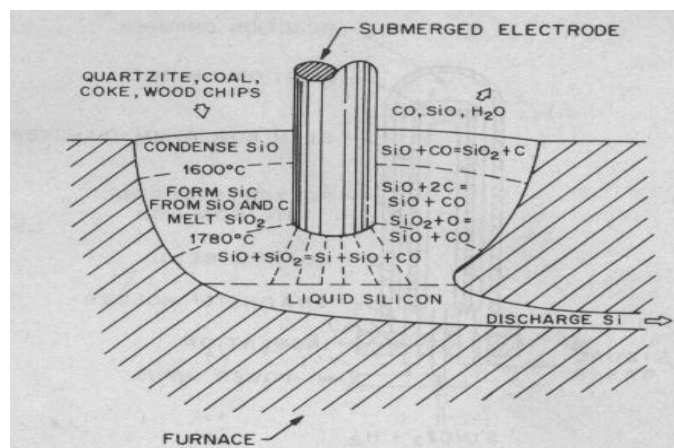
2.2.1 การเตรียมสารกึ่งตัวนำซิลิกอน

สารกึ่งตัวนำชนิดซิลิกอน มีโครงสร้างผลึกหลายอัญรูป(polycrystalline) ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งนำไปสู่การเตรียมซิลิกอนชนิดผลึกเดี่ยว สารเจือปนหลักได้แก่ บอรอน คาร์บอน และกาทัวให้สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ทั่วไปจะมีสารเจือของเบริลเลียมอยู่ในช่วงหนึ่งในร้อยล้านส่วน (ppb) คาร์บอนน้อยกว่า 2 หนึ่งในล้านส่วน (ppm) โดยทั่วไปจะมีเนื้อโลหะเจือปนอยู่ในสารกึ่งตัวซิลิกอนในกรณีของการเติมสารเจือ ระดับหนึ่งในร้อยล้านส่วนซึ่งเกินกว่าความสามารถที่จะเตรียมได้ในห้องปฏิบัติการ

สิ่งที่ได้จากการเตรียมซิลิกอนบริสุทธิ์มีหลายขั้นตอน อันดับแรก นำแร่ที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบมาจุ่มในขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้ประกายไฟให้ความร้อนในเตาเผา ซึ่งแสดงดังรูป คิวดซ์ที่ได้ความร้อนจากเตาเผาจะเปลี่ยนเป็นซิลิกาบริสุทธิ์ คาร์บอนที่อยู่ในรูปถ่านโค้กจะเข้าทำปฏิกิริยากับซิลิกาตามสมการ



ในกระบวนการนี้จะต้องพลังงาน 13 kWh/kg สารกึ่งนำซิลิกอนที่ได้มีความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีสารเจือที่อยู่ในซิลิกอนที่ผ่านการเผาในเตา สารกึ่งตัวนำซิลิกอนที่ได้ยังรูปโลหะผสมไม่เพียงพอที่ใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์

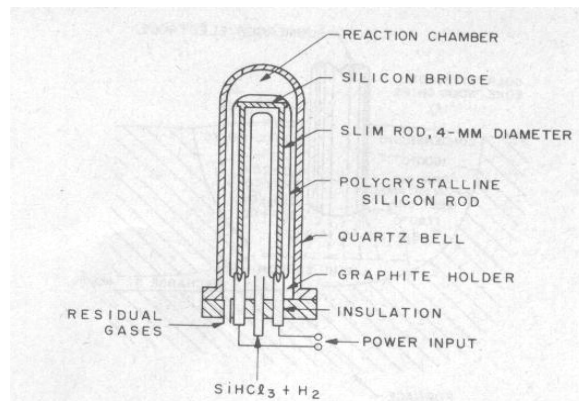


ภาพประกอบที่ 2.4 แสดงแผนภาพการเตรียมซิลิกอนจากถ่านโค้ก (Sze, 1983)

กระบวนการถักดมนำสารตัวอย่างมาบดแล้วทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก ซิลิกอนจะอยู่ในรูปไตรคลอโรไซเลน (SiHCl_3) เป็นไปตามสมการ

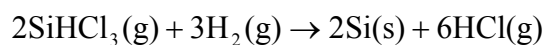


ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้น fluidized bed ที่อุณหภูมิสูง 300 องศาเซลเซียส ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ในที่นี้เกิดเป็นซิลิกอนเตตระคลอไรด์ และคลอไรด์เป็นสารเจือปนเกิดขึ้น ในกระบวนการนี้ทำให้ตัวอย่างบริสุทธิ์ขึ้น ไตรคลอโรไซเลนอยู่ในรูปของเหลวที่อุณหภูมิห้อง (จุดเดือดอยู่ที่ 32 องศาเซลเซียส) สิ่งไม่ต้องการเกิดขึ้นคือ คลอไรด์ ซึ่งกำจัดได้ด้วยการกลั่นออกไป



ภาพประกอบที่ 2.5 แสดงการเตรียมซิลิกอนบริสุทธิ์ในเตา fluidized bed (Sze, 1983)

สารกึ่งตัวนำซิลิกอนบริสุทธิ์ที่เตรียมจากสารบริสุทธิ์ SiHCl_3 ด้วยวิธีการระเหยกลายเป็นไอ (CVD) ปฏิกิริยาที่ได้จากการเติมก๊าซไฮโดรเจนกับสาร ไตรคลอโรไซเลนเป็นดังสมการ



ปฏิกิริยาดังกล่าวต้องใช้เวลาหลายชั่วโมง และเกิดขึ้นในหลอด สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนบริสุทธิ์ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกหลายอัญรูป (polycrystalline structure) มีเส้นผ่านศูนย์กลางสูงถึง 20 เซนติเมตร (8 นิ้ว) เป็นแท่งยาว ในขั้นสุดท้ายซิลิกอนบริสุทธิ์ที่ได้ผ่านการบด แล้วบรรจุเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อจำหน่ายต่อไป

2.3 ทฤษฎีและหลักการเบื้องต้นของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ (x-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 ถึง 100 อังสตรอม (หรือ 0.01-10 นาโนเมตร) ค้นพบเป็นครั้งแรกโดยเรินต์เกน (W.C.Röntgen) ในปี ค.ศ.1895 ต่อมาได้มีการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ การเกิดอันตรกิริยาต่อสสาร ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น เกิดการเปล่งรังสี การดูดกลืน การกระเจิง และการเลี้ยวเบน เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้ล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดซึ่งหลักการดังกล่าวนี้สามารถนำมาวิเคราะห์สารนั้นได้ เช่น

1. ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลการเกิดพันธะเคมี
2. ใช้ศึกษาโครงผลึกของสาร

2.3.1 การเกิด รัง สี เอก ซ์

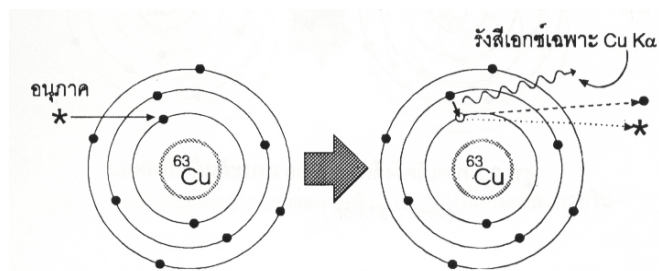
รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่ปล่อยออกมาโดยอะตอมของธาตุภายหลังจากถูกกระตุ้นด้วยวิธีใดวิธีหนึ่ง การกระตุ้นดังกล่าวอาจแบ่งเป็นสองประเภทใหญ่ ประเภทแรกเป็นการกระตุ้นโดยอาศัยพลังงานจากภายนอกของอะตอม ประเภทที่สองเป็นการกระตุ้นโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอม ในประเภทที่สองนี้เกิดขึ้นในอะตอมของธาตุที่เป็นกัมมันตรังสี การเกิดรังสีเอกซ์ที่จะอธิบายในหัวข้อนี้สามารถนำมาอธิบายในเรื่อง XRF (x-ray fluorescence) ได้ทั้งในส่วนของการเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะจากสารตัวอย่างและการเกิดรังสีเอกซ์จากหลอดที่จะใช้ในการกระตุ้นสารตัวอย่าง

2.3.1.1 การกระตุ้นโดยอาศัยพลังงานจากนอกอะตอม

พลังงานจากภายนอกอะตอมนี้อาจอยู่ในรูปของอนุภาคที่มีพลังงานสูงหรือโฟตอนซึ่งอาจเป็นรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาก็ได้ ซึ่งแยกอธิบายได้ดังนี้

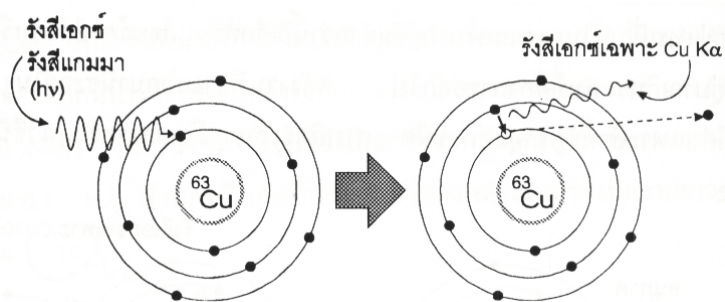
ก . อนุภาคพลังงานสูง (High energy particles) อนุภาคในที่นี่มักเป็นอิเล็กตรอน หรือโปรตอน ในกรณีนี้อนุภาคจะถูกปล่อยมาจากแหล่งอื่นและถูกเร่งให้เคลื่อนที่อย่างรวดเร็วมีพลัง

งานจลน์สูง เมื่ออนุภาคนี้ผ่านเข้ามาในอะตอม อนุภาคบางส่วนก็มีความน่าจะเป็นที่จะชนกับอิเล็กตรอนในอะตอม ในการชนนี้จะถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นและโดยทั่วไปมักจะสูงมากพอที่จะหลุดออกจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ที่ชั้นสูงกว่าก็จะตกลงมาอยู่แทนที่ โดยในการตกลงมาอยู่ชั้นต่ำกว่านี้ อิเล็กตรอนก็ต้องปล่อยหรือคายพลังงานที่มีอยู่มากเกินระดับที่ต้องการออกไป พลังงานที่คายออกมาจะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์มีค่าเฉพาะสำหรับธาตุแต่ละชนิด การเกิดรังสีเอกซ์โดยการกระตุ้นวิธีนี้ ดังภาพประกอบที่ 2.6



ภาพประกอบที่ 2.6 การเกิดรังสีเอกซ์โดยการกระตุ้นด้วยอนุภาค (สัมพันธ์, 2535)

ข. โฟตอนพลังงานสูง (High energy photon) โฟตอนที่ใช้ในกรณีนี้อาจเป็นรังสีเอกซ์หรือรังสีแกมมาที่ปล่อยมาจากแหล่งอื่น เมื่อโฟตอนผ่านเข้ามาในอะตอมบางส่วนมีความน่าจะเป็นที่จะชนและถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนในอะตอม ถ้าอิเล็กตรอนได้รับพลังงานมากพอ ก็จะหลุดออกไปนอกจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (โฟโตอิเล็กตรอน: photoelectron) ดังภาพประกอบที่ 2.7 ปล่อยให้ที่ว่างในอะตอมซึ่งอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานที่สูงกว่าก็จะตกลงมาแทนที่ และมีการปล่อยพลังงานออกมาเช่นกันเป็นรังสีเอกซ์เฉพาะของธาตุนั้น

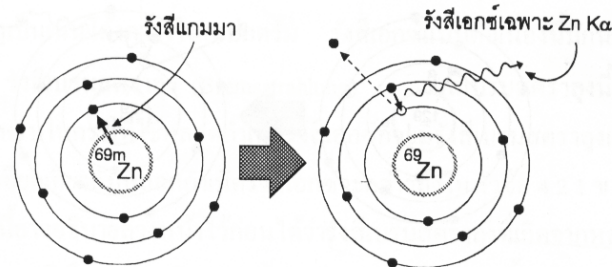


ภาพประกอบที่ 2.7 การเกิดรังสีเอกซ์โดยการกระตุ้นด้วยโฟตอน (สัมพันธ์, 2535)

2.3.1.2 การกระตุ้น โดยพลังงานจากการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอม

การเปลี่ยนแปลงภายในระดับอะตอม อะตอมที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบนี้จะต้องเป็นอะตอมของสารกัมมันตรังสีซึ่งมีการเปลี่ยนแปลง(หรือการสลายตัว) เกิดขึ้นตลอดเวลาโดยธรรมชาติ การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้จึงเป็นการเปลี่ยนแปลงทางนิวเคลียร์นั่นเอง ซึ่งในที่นี้จะนำมากล่าวเฉพาะบางวิธีที่มีผลทำให้เกิดรังสีเอกซ์ ดังนี้

ก . การสลายตัวแบบการเปลี่ยนแปลงภายใน(Internal conversion) เกิดจากนิวเคลียสของธาตุกัมมันตรังสีผ่อนคลาย (relax) จากสถานะกระตุ้นลงสู่สถานะพื้น(ground state) และคายพลังงานออกมาเนื่องจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานภายในนิวเคลียสเป็นการเปลี่ยนช่วงพลังงานที่สูงมาก พลังงานที่ปล่อยออกมาเป็นโฟตอนพลังงานสูงเรียกว่า รังสีแกมมา รังสีแกมมาเมื่อออกจากนิวเคลียสก็มีความน่าจะเป็นที่จะชนกับอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียส ในการชนกับอิเล็กตรอนจะถ่ายทอดพลังงานให้อิเล็กตรอนจนอิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอและหลุดออกไปจากอะตอมได้ อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาโดยวิธีนี้ เรียกว่า อิเล็กตรอนจากการเปลี่ยนแปลงภายใน (internal conversion electron) และเกิดที่ว่างขึ้นภายในอะตอม ซึ่งอิเล็กตรอนอื่นที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานสูงกว่าก็จะตกลงมาแทนที่และคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.8



ภาพประกอบที่ 2.8 การเกิดรังสีเอกซ์โดยการสลายตัวแบบการเปลี่ยนแปลงภายใน (สัมพันธ, 2535)

ข . การสลายตัวแบบจับอิเล็กตรอน (Electron capture) ในการสลายตัวแบบนี้ อิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสโดยเฉพาะในชั้นที่อยู่ใกล้นิวเคลียสถูกจับหรือดึงดูเข้าสู่ นิวเคลียส ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นสูงกว่าก็จะตกลงมาอยู่แทนพร้อมทั้งคายรังสีเอกซ์ออกมา

2.4 ประเภทของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น จากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสี และที่มนุษย์ทำให้เกิดขึ้น เช่น การเร่งอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้าสูงวิ่งเข้าชนอิเล็กตรอนของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมหลุดไป อิเล็กตรอนวงนอกเข้าไปแทนที่ ปลดปล่อยพลังงานในรูปรังสีเอกซ์ เรียกว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ส่วนรังสีกรณีรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่เร่งด้วยสนามไฟฟ้ากับอิเล็กตรอนของอะตอมเรียกว่ารังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง

2.4.1 รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง

รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง เป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานในช่วงกว้าง รังสีเอกซ์แบบต่อเนื่องนี้มักนิยมเรียกในอีกชื่อหนึ่งว่า “**รังสีเบรมสตราลุง (Bremsstrahlung)**” อนึ่ง รังสีเบรมสตราลุงนี้อาจเกิดขึ้นได้หลายวิธี สำหรับในกรณีที่ใช้หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ก็มีรังสีเบรมสตราลุงเกิดขึ้นด้วยเสมอ โดยอิเล็กตรอนถูกปล่อยออกมาจากแคโทด(ขั้วลบ) และถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ไปที่แอโนด(ขั้วบวก) อย่างรวดเร็วจึงมีพลังงานจลน์สูง เมื่ออิเล็กตรอนเข้าใกล้แอโนดจะเกิดการผลักรันกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมที่แอโนด การผลักรันนี้จะทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนลดลงซึ่งก็หมายความว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนลดลงด้วยนั่นเอง พลังงานส่วนที่ถูกลดลงนี้จะถูกคายออกมาในรูปเป็นแถบพลังงานครอบคลุมช่วงบริเวณกว้างซึ่งเรียกว่า รังสีเบรมสตราลุง นั่นเอง จากหลักการที่อธิบายมานี้ถ้าหากพิจารณาในรายละเอียดลงไป ก็จะทำให้เข้าใจเกี่ยวกับรังสีเบรมสตราลุงมากขึ้น คือ

- การผลักรันระหว่างอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่กับอิเล็กตรอนในอะตอมนั้น จะเห็นได้ว่า ถ้าอะตอมขนาดใหญ่ก็จะมีอิเล็กตรอนมาก การผลักรันก็จะเกิดได้มากและรุนแรงขึ้น ดังนั้นถ้าแอโนดทำด้วยธาตุที่เป็นอะตอมใหญ่(มีเลขอะตอมสูง) ก็จะเกิดรังสีเบรมสตราลุงได้มาก คือ รังสีมีความเข้มมาก(หมายถึงมีปริมาณรังสีมากไม่เกี่ยวกับค่าพลังงานสูงหรือต่ำ)
- ถ้าปริมาณอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เข้าหาแอโนดมีมากก็จะทำให้เกิดรังสีเบรมสตราลุงได้มากเช่นกัน ทั้งนี้ ปริมาณอิเล็กตรอนจะมากหรือน้อยถูกกำหนดโดยกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่แคโทด

- อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เข้าหาแอโนดจะมีพลังงานจลน์ด้วย พลังงานจลน์จะมากหรือน้อยขึ้นกับสนามไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ระหว่างแคโทดกับแอโนด ถ้าความต่างศักย์สูง อิเล็กตรอนก็จะถูกเร่งมากมีพลังงานจลน์สูง การผลัดกันกับอะตอมที่แอโนดก็จะเกิดได้รุนแรงขึ้น รังสีเบรมสตราลูงก็จะเกิดได้มากขึ้นหรือมีความเข้มมากขึ้นนั่นเอง (แม้จะเกิดผลัดกันแล้วแต่อิเล็กตรอนก็จะยังคงเคลื่อนที่ต่อไปได้และชนกับอะตอมในที่สุด)

พลังงานสูงสุดที่รังสีเบรมสตราลูงจะมีได้ก็คือ ไม่เกินค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วิ่งมาจากแคโทดซึ่งจะถูกกำหนดโดยความแรงของสนามไฟฟ้า(หรือค่าความต่างศักย์ระหว่างแคโทดกับแอโนดที่ใช้เร่งอิเล็กตรอน)

2.5 ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์ (fluorescence yield)

ผลที่เกิดขึ้นจากการเรืองรังสีเอกซ์เป็นค่าที่บอกถึงประสิทธิภาพของธาตุที่ปลดปล่อยให้รังสีเอกซ์ เมื่ออิเล็กตรอนของธาตุถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก ทำให้เกิดที่ว่างขึ้น ความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอนตัวเดียวกันจะกลับเข้าสู่ชั้นระดับพลังงานเดิมก็เป็นไปได้ ซึ่งจะไม่มีผลแผ่รังสีเอกซ์เกิดขึ้น ความน่าจะเป็นที่ที่ว่างในชั้นพลังงานของอะตอมหรือชั้นย่อยของอะตอม แล้วมีอิเล็กตรอนตัวอื่นในอะตอมเดียวกันมาแทนที่ขณะที่มีการปลดปล่อยพลังงานรังสีเอกซ์ออกมา เรียกว่า “ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์” การจำกัดความของชั้น K ที่อยู่ด้านหน้าอะตอมซึ่งให้ผลการเรืองรังสีเอกซ์ของชั้น K เป็นดังนี้

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (2.2)$$

เมื่อ I_K คือ จำนวนโฟตอนทั้งหมดของรังสีเอกซ์เฉพาะ K ที่ปลดปล่อยจากสารตัวอย่าง และ n_K จำนวนที่ว่างเบื้องต้นของชั้น K

ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์มีค่าสูงที่ชั้นอะตอมระดับสูงเป็นสิ่งที่ซับซ้อน เนื่องจากเหตุผลสองข้อต่อไปนี้

ก. ชั้นพลังงานที่สูงกว่าชั้น K ประกอบด้วยชั้นพลังงานย่อยที่มากกว่าหนึ่ง ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์เฉลี่ยขึ้นอยู่กับการเกิดเป็น ไอออนของชั้นที่อิเล็กตรอนหลุดออกจากชั้นพลังงาน

ข. การเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning จะไม่มีผลแผ่รังสีระหว่างชั้นย่อยของอะตอมที่มีเลขควอนตัมหลักเดียวกัน

ในกรณีที่ปราศจากการเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์ของ
ชั้นพลังงานย่อยกับชั้นพลังงาน ที่มีเลขควอนตัมหลักกำกับได้ด้วย $X(X=L, M \dots)$ มีสมการเป็น

$$\omega_i^X = \frac{I_i^X}{n_i^X} \quad (2.3)$$

ผลที่เกิดขึ้นจากการเรืองรังสีเอกซ์โดยเฉลี่ย $\bar{\omega}_X$ สำหรับชั้น X เขียนได้ในรูป

$$\bar{\omega}_X = \sum_{i=1}^k N_i^X \omega_i^X \quad (2.4)$$

เมื่อ N_i^X เป็นจำนวนที่ว่างเบื้องต้นสัมพัทธ์ในระดับพลังงานย่อย i ของชั้น X

$$N_i^X = \frac{n_i^X}{\sum_{i=1}^k n_i^X} \quad \sum_{i=1}^k N_i^X = 1 \quad (2.5)$$

เครื่องหมายการรวมกันทั้งหมดในสมการ (2.4) และ (2.5) เป็นการรวมของระดับพลังงาน
ย่อยของชั้นพลังงาน X สำหรับคำจำกัดความของผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์เฉลี่ย การกระจาย
ของที่ว่างเบื้องต้นจะต้องคงที่และไม่มีการเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning น่าสังเกตว่าค่า $\bar{\omega}_X$ โดย
ทั่วไปไม่ใช่สมบัติทั่วไปของอะตอม แต่ขึ้นอยู่กับผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์ของอะตอมในชั้น
พลังงานย่อย ω_i^X และขึ้นอยู่กับจำนวนที่ว่างเริ่มต้น N_i^X ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวิธีการที่ทำให้
อะตอมอยู่สถานะไอออน

ในกรณีที่มีการปรากฏขึ้นของการเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning สามารถปรับปรุงการ
กระจายของที่ว่างภายในอะตอมที่อยู่สถานะไอออนจากหนึ่งระดับพลังงานย่อยที่ได้รับพลังงาน
หรือสูญเสียพลังงาน ผลการเรืองรังสีเอกซ์เฉลี่ยสามารถคำนวณได้สองวิธี วิธีที่หนึ่ง ผลการเรือง
รังสีเอกซ์เฉลี่ย $\bar{\omega}_X$ จะเป็นการรวมกันเชิงเส้น ผลที่ได้จากการเรืองรังสีเอกซ์ของชั้นระดับพลังงาน
ย่อย ω_i^X กับค่าการกระจายของที่ว่างภายในอะตอมที่ปรับปรุงโดยการเคลื่อนย้ายของ Coster-
Kroning เป็นดังสมการ

$$\bar{\omega}_X = \sum_{i=1}^k V_i^X \omega_i^X \quad \sum_{i=1}^K V_i^X > 1 \quad (2.6)$$

เมื่อ V_i^X เป็นจำนวนที่ว่างสัมพัทธ์ของพลังงานย่อย i ในชั้นพลังงาน X ซึ่งประกอบด้วย การเลื่อนที่ว่างภายในอะตอมแต่ละชั้นระดับพลังงานย่อยโดยใช้ การเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning ค่า V_i^X สามารถอธิบายในรูปจำนวนสัมพัทธ์ N_i^X ของที่ว่างภายในอะตอมเบื้องต้น และความน่าจะเป็นการเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning สำหรับการเลื่อนที่ว่างพลังงานภายในอะตอมจากระดับพลังงานย่อย x_i ไปยัง X_i แสดงด้วย f_{ij}^X

$$V_1^X = N_1^X \quad (2.7)$$

$$V_2^X = N_2^X + f_{12}^X N_1^X \quad (2.8)$$

$$V_3^X = N_3^X + f_{23}^X N_2^X + (f_{13}^X + f_{12}^X f_{23}^X) N_1^X \quad (2.9)$$

อีกวิธีการหนึ่ง ผลที่ได้จากการเรียงรังสีเอกซ์เฉลี่ย $\bar{\omega}_X$ การรวมกันเชิงเส้นของที่ว่างภายในอะตอม เริ่มต้นสัมพัทธ์ N_i^X

$$\bar{\omega}_X = \sum_{i=1}^k N_i^X V_i^X \quad (2.10)$$

เมื่อ V_i^X เป็นจำนวนของรังสีเอกซ์เฉพาะทั้งหมดต่อที่ว่างภายในอะตอมเริ่มต้นในชั้นพลังงานย่อย X_i การแปลงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ (v_i^X) และ การเรียงรังสีเอกซ์ของระดับพลังงานย่อย (ω_i^X) จากสมการ (2.7) ถึงสมการ (2.10)

ระหว่างค่าผลที่ได้จากการเรียง (ω_i^X) กับผลที่ได้จาก Auger (a_i^X) และความน่าจะเป็นของการเคลื่อนย้ายของ Coster-Kroning f_{ij}^X จะต้องเป็นไปตามความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\omega_i^X + a_i^X + \sum_{j=1}^k f_{ij}^X = 1 \quad (2.11)$$

ผลที่ได้จากค่าเฉลี่ย Auger a_i^X หาได้จาก

$$\bar{a}_X = \sum_{i=1}^k V_i^X a_i^X = 1 \quad (2.12)$$

ในทางปฏิบัติผลการเรียงรังสีเอกซ์เป็นฟังก์ชันอยู่เลขอะตอมของธาตุ ตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์ธาตุที่มีเลขอะตอมในช่วง $12 \leq Z \leq 42$

$$\omega_K = 3.3704 \times 10^{-1} - 6.0047 \times 10^{-2} Z + 3.3133 \times 10^{-3} Z^2 - 3.9251 \times 10^{-5} Z^3 \quad (2.13a)$$

และเลขอะตอมในช่วง $38 \leq Z \leq 79$

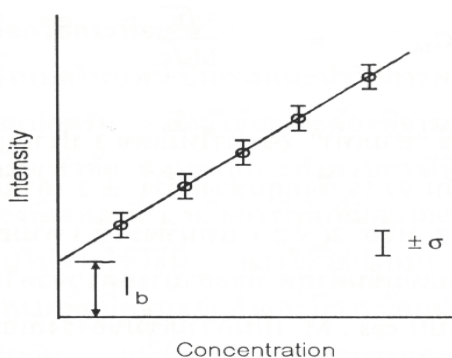
$$\omega_{\text{LIII}} = 4.41 \times 10^{-2} - 4.7559 \times 10^{-3} Z + 1.1494 \times 10^{-4} Z^2 - 1.8594 \times 10^{-7} Z^3 \quad (2.13b)$$

ต้องย้ำอีกว่า สำหรับธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า 20 มีผลที่เกิดจากการเรืองรังสีเอกซ์ต่ำมาก ดังนั้นธาตุที่มีเลขอะตอมน้อยจะมีผลการเรืองรังสีเอกซ์ต่ำ ซึ่งเป็นขีดจำกัดของวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ที่ไม่สามารถระบุยอดกราฟของธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า 20 ได้ (ข้อจำกัดของเครื่องมือ)

2.6 วิธีต่าง ๆ ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

2.6.1 วิธีเทียบกับสารมาตรฐาน

วิธีนี้เป็นวิธีที่ธรรมดาที่สุดและเป็นวิธีแรกที่ใช้ใช้งานมักนึกถึงก่อนวิธีอื่นๆ และเป็นวิธีเดียวกับที่ใช้เครื่องอื่นๆ เช่นกัน วิธีนี้จะมีการสร้างสารมาตรฐานขึ้นมาจำนวนหนึ่ง ในสารมาตรฐานเหล่านี้จะมีธาตุที่ต้องการวิเคราะห์อยู่ในปริมาณที่ทราบแน่นอน หลังจากทำการตรวจวัดสเปกตรัมแล้ว อ่านค่าความเข้มของยอดกราฟจากรังสีเอกซ์ เฉพาะธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ นำมาสร้างกราฟซึ่งจะใช้กราฟสำหรับเทียบมาตรฐาน (calibration graph) หลังจากนั้นจึงอ่านค่าความเข้มจากยอดกราฟเดียวกันของสารตัวอย่าง



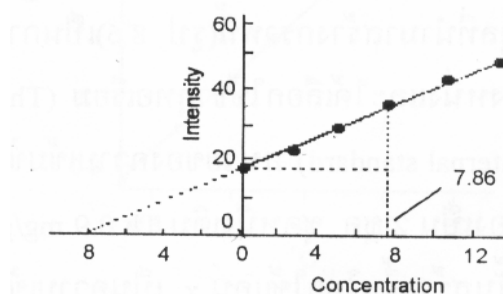
ภาพประกอบที่ 2.9 แสดงกราฟที่สร้างสำหรับวิธีเทียบมาตรฐาน (สัมพันธ์, 2535)

ในการสร้างสารมาตรฐานนั้นต้องใช้สารที่มีลักษณะเนื้อสารคล้ายกับสารตัวอย่างให้มากที่สุด ถ้าเนื้อสารต่างกันจะมีปัญหาผลเมทริกซ์ทำให้ผลลัพธ์ผิดพลาดจากความเป็นจริง

2.6.2 วิธีเติมสารมาตรฐาน

ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ x ในสารตัวอย่าง สมมุติว่ามีความเข้มข้นเป็น C_x ชั้นแรก แบ่งสารตัวอย่างดังกล่าวมาส่วนหนึ่ง ชั่งให้ทราบน้ำหนักแน่นอน หลังจากนั้นนำมาทำให้อยู่ในรูปร่างที่จะใช้งาน แล้วนำไปตรวจสอบเปกตรัม อ่านค่าความเข้มของยอดกราฟที่เป็นของธาตุ x สมมุติว่าความเข้มรังสีเอกซ์เป็น I_x หลังจากนั้นก็แบ่งสารตัวอย่างมาอีกและเติมธาตุ x เพิ่มลงไป ปริมาณที่ทราบแน่นอน สมมุติว่าส่วนที่เพิ่มลงไปนี้เป็น ΔC_x ผสมสารให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้วทำให้อยู่ในรูปร่างเหมือนอันแรก นำไปตรวจวัดสเปกตรัม อ่านค่าความเข้มของยอดกราฟ x เดิมซึ่งควรจะมีความเข้มข้น สมมุติว่าเป็น $I_x + \Delta I_x$ จากนั้นก็จะสามารถหาค่า C_x ที่ต้องการได้โดยใช้สูตร

$$\frac{I_x}{I_x + \Delta I_x} = \frac{C_x}{C_x + \Delta C_x} \quad (2.14)$$



ภาพประกอบที่ 2.10 แสดงตัวอย่างกราฟจากวิธีการเติมสารมาตรฐาน (สัมพันธ์, 2535)

ถ้าหาทำการทดลองหลายๆ ครั้ง โดยใช้ค่า ΔC_x ต่างๆ กันก็จะมีข้อมูลค่าความเข้มหลายค่า ซึ่งสามารถนำมาสร้างกราฟเพื่อหาค่า C_x ได้ แทนการคำนวณจากสูตรข้างต้น

2.6.3 วิธีทำมาตรฐานภายใน

ต้องการหาค่า C_x ของธาตุ x ในสารตัวอย่างเช่นกัน แต่แทนที่จะเติมธาตุ x เหมือนในวิธีการในข้อ 2.5.2 วิธีการนี้จะเติมธาตุอื่นแทน ธาตุอื่นที่จะเติมนั้น จะต้องเป็นธาตุที่ไม่อยู่ในข่ายที่ต้องการวิเคราะห์แต่อย่างใดและพิจารณาแล้วเห็นว่าเป็นธาตุที่มีความเหมาะสมที่จะใช้ได้ สมมติให้

เป็นธาตุ IS หลังจากนั้นจึงเติมธาตุ IS ลงไปในสารตัวอย่างในปริมาณที่แน่นอน สมมุติว่าเท่ากับ C_{IS} ถ้ามีสารตัวอย่างหลายรายการก็เติมธาตุ IS ลงไปทุกรายการในปริมาณเท่าๆกัน (ปริมาณของ IS จะคงที่) ในทำนองเดียวกันก็สามารถคำนวณ ค่า C_x ได้จากสูตร

$$\frac{I_x}{I_{IS}} = \frac{C_x}{C_{IS}} \quad (2.15)$$

ข้อดีของวิธีนี้ก็คือ เป็นการชดเชยความแปรปรวนหรือความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยๆที่อาจเกิดจากเครื่องมือได้ (instrumental variation or drifts) รวมทั้งตัดผลกระทบที่อาจเกิดจากเมทริกซ์ได้ด้วย (elimination of matrix influences) ทำให้วิธีการนี้สามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ถูกต้องอีกวิธีหนึ่ง

2.6.4 การวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณ (semiquantitative analysis)

การวิเคราะห์เชิงกึ่งปริมาณเป็นวิธีที่เหมาะสมกับเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ เพราะข้อได้เปรียบของวิธีการนี้คือ ไม่มีการแปรเปลี่ยนของธาตุหนึ่งไปเป็นอีกธาตุหนึ่ง (มีความเสถียรเกี่ยวกับการระบุนิวเคลียสได้แน่นอน) เพราะให้กราฟของกระจายรังสีเอกซ์ที่ค่อนข้างเรียบ ไม่มีการกระจายของกราฟเมื่อพารามิเตอร์ของเครื่องมือวิเคราะห์เปลี่ยนไป ในปัจจุบันมีคอมพิวเตอร์ที่ช่วยประมวลผลให้ถูกต้องและรวดเร็วยิ่งขึ้น ปริมาณของธาตุที่วิเคราะห์จะเป็นค่าปริมาณอย่างคร่าว ๆ เท่านั้น โดยใช้ฐานข้อมูลของเครื่องประมวลผล (Jenkin, 1999)