

วัสดุมาตรฐานสำหรับเทคนิควิเคราะห์ EPMA เพื่อการวิเคราะห์ยูเรเนียมและทอเรียม

Standard Material for EPMA Technique for Uranium and Thorium Analyses

โสภิต พุ่มพวง^{1*}
Sopit Poompuang^{1*}

บทคัดย่อ

ยูเรเนียม (U) และ ทอเรียม (Th) เป็นธาตุกัมมันตรังสีที่พบในปริมาณน้อยมากในธรรมชาติ ที่นักธรณีวิทยานิยมใช้ในการหาอายุหิน โดยในปัจจุบันได้พัฒนาวิธีการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค Electron Probe Micro Analysis (EPMA) โดยตัวอย่างที่ใช้เป็นของแข็งและต้องมีการปรับค่าอ้างอิงกับวัสดุมาตรฐาน (standard material) ซึ่งในปัจจุบันมีราคาแพงและต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศเท่านั้น จึงมีความสนใจที่จะทำศึกษาการเตรียมวัสดุมาตรฐานขึ้นมาใช้เอง โดยการเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐานของยูเรเนียมและทอเรียมในรูปของผงตัวอย่างที่มีค่ารับรองจากสถาบันผู้ผลิต กับวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นในรูปของของแข็งที่ได้มาจากการเตรียมโดยการนำวัสดุมาตรฐานยูเรเนียมและทอเรียมแบบผงมาหลอมให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิประมาณ 1,200 องศาเซลเซียส จากนั้นนำวัสดุมาตรฐานที่ได้มา หลอมด้วยเรซินและขัดชิ้นงานให้ผิวหน้ามัน แล้วนำวัสดุมาตรฐานไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA- ICP-MS) และเครื่อง EPMA นำค่าที่ได้มาเปรียบกับค่าวัสดุมาตรฐานในรูปของผง จากการศึกษาและทดสอบใช้กับเครื่อง EPMA พบว่า วัสดุมาตรฐานยูเรเนียมและทอเรียมที่เตรียมขึ้นมานั้น มีค่าใกล้เคียงกันทั้งหมด ดังนั้นวัสดุมาตรฐานยูเรเนียมและทอเรียมที่เตรียมขึ้น ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีของวัสดุมาตรฐาน และเป็นการพัฒนาวัสดุมาตรฐานสำหรับเครื่อง EPMA ที่มีราคาถูกและผลิตใช้ได้เอง

คำสำคัญ: วัสดุมาตรฐาน สารกัมมันตรังสี EPMA ยูเรเนียม ทอเรียม

Abstract

Uranium (U) and thorium (Th) are radioactive elements that constitute trace amount in the nature. Geologists usually use these elements to determine age of rocks and determination of U and Th has been developed using Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) technique. The EPMA needs for solid sample and also requires standard samples that have been imported at high cost. Therefore it is interesting to prepare the standard sample for our domestic use. Using the certified standard material of uranium and thorium in preparation of uranium and thorium standards, the standard powdered material is melted at temperatures about 1200°C to make a homogenized solid before it is molded by resin prior to surface polishing. Standard samples are then analyzed by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and EPMA. The obtained values are compared to the certified standard material. The results indicated that the values of uranium and thorium were similar reflecting the standard samples were homogeneous, which is the crucial characteristic of standard materials. This developing project of standard samples for EPMA at cheaper price for domestic uses is proved possible.

Keywords: standard materials, radioactive substances, EPMA, uranium, thorium

¹ ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

¹ Department of Geology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330

*Corresponding author: e-mail: Sopitp@hotmail.com

Received: 20 September 2018, Revised: 2 October 2018, Accepted: 25 October 2018, Published: 28 December 2018



บทนำ

ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม เป็นธาตุกัมมันตรังสีซึ่งเป็นธาตุที่สลายตัวได้ ยูเรเนียมและทอเรียมเป็นธาตุที่มีอยู่ในเปลือกโลก ในธรรมชาติจะพบปริมาณน้อยและมีอัตราการสลายตัวหรือค่าครึ่งชีวิต(half life) ที่ยาวนาน โดย ยูเรเนียมและทอเรียมที่พบธรรมชาติส่วนใหญ่ได้แก่ U_{238} มีค่าครึ่งชีวิต 4,500 ล้านปี และ Th_{232} มีค่าครึ่งชีวิต 14 พันล้านปี ด้วยคุณสมบัติของธาตุยูเรเนียมและทอเรียม ที่มีค่าครึ่งชีวิตยาวนาน นักธรณีวิทยาจึงได้นำมาใช้ประโยชน์ในการหาอายุหินทางธรณีวิทยา ในการหาอายุทางธรณีวิทยาด้วยยูเรเนียมและทอเรียม ต้องการเครื่องมือที่สามารถวัดปริมาณของยูเรเนียมและทอเรียมที่มีปริมาณน้อยได้ ด้วยคุณสมบัติของเครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) ที่สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็งได้นั้นเหมาะสมกับงานทางด้านธรณีวิทยาที่ตัวอย่างส่วนใหญ่เป็นตัวอย่างหิน เครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณและคุณภาพที่มีความแม่นยำ เป็นเทคโนโลยีในการวิเคราะห์ระดับไมครอน มีการติดตั้งอุปกรณ์วิเคราะห์เอกซเรย์ Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS) เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ธาตุตั้งแต่ เบริลเลียม (Be) ถึง ยูเรเนียม (U) การวิเคราะห์สามารถทำได้ในตัวอย่างที่มีขนาดเล็กหรือมีตัวอย่างปริมาณน้อยและความละเอียดระดับ ppm เครื่อง EPMA เปรียบเหมือนการรวมเครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) กับ เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) เข้าด้วยกัน เครื่องนี้สามารถวิเคราะห์พื้นผิวตัวอย่าง โดยการขยายภาพได้ 40-3,000,000 เท่าพร้อมกับวิเคราะห์ปริมาณธาตุได้ทั้งปริมาณและคุณภาพ ในเชิงปริมาณเป็นรายจุด (spot analysis) รายเส้น (line analysis) และรายพื้นที่ (mapping analysis)

เครื่อง EPMA JEOL JXA-8100 ของภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยใช้สำหรับวิเคราะห์มีอุปกรณ์ตรวจจับ WDS 5 ชุดโดยแต่ละชุดจะมีคริสตัล 2 แบบ และสามารถเปลี่ยนคริสตัลได้ตามธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านระบบคอมพิวเตอร์ คริสตัลของเครื่อง EPMA มีดังนี้ LDE1, JDE2, TAP, PETJ, LIF มีเครื่องตรวจจับสัญญาณ 2 แบบ คือ แบบ gas-flow counter และ แบบ gas-filled counter (Shukuno, 2003) เงื่อนไขในการวิเคราะห์ประกอบด้วย accelerating voltage, probe current, probe diameter, count time, peak position and background position และมีการเทียบค่าของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์กับวัสดุอ้างอิงในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณสำหรับเครื่อง EPMA นั้นต้องมีการเปรียบค่าที่ได้กับวัสดุมาตรฐานซึ่งจะใช้แร่มาตรฐาน (Mineral Standard) หรือวัสดุสังเคราะห์ (Synthetic Material) ซึ่งปัจจุบันวัสดุมาตรฐานส่วนใหญ่ต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศซึ่งมีราคาสูงและมีวิธีการรวมถึงระเบียบการจัดซื้อที่ยุ่งยาก จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ผู้วิจัยอยากที่จะพัฒนาวัสดุมาตรฐานสำหรับเครื่อง EPMA ขึ้นใช้เองเพื่อลดค่าใช้จ่ายงบประมาณของหน่วยงานและลดต้นทุนในการวิเคราะห์ รวมทั้งเป็นต้นแบบในการผลิตวัสดุมาตรฐานสำหรับเครื่อง EPMA ต่อไปได้ในอนาคต

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อเตรียมวัสดุมาตรฐาน (Standard material) ให้เหมาะสมกับเครื่อง EPMA ในการวิเคราะห์ยูเรเนียมและทอเรียมที่มีปริมาณน้อย
2. เพื่อช่วยพัฒนาวัสดุมาตรฐานสำหรับการเรียน/การสอน และการวิจัยในหน่วยงานและงานบริการวิชาการ
3. เพื่อช่วยพัฒนาวัสดุมาตรฐานที่มีราคาถูกและสามารถผลิตขึ้นได้เองในประเทศ

ระเบียบวิธีวิจัย

1. การเตรียมตัวอย่าง

การเตรียมวัสดุมาตรฐาน U และ Th ได้จากสารตั้งต้นวัสดุอ้างอิงจากสถาบัน IAEA (International Atomic Energy Agency) ซึ่งมีสถานะเป็นผง โดยจะต้องเตรียมสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นผงให้เป็นสถานะของแข็ง เพื่อที่จะได้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ได้

1.1 การเตรียมตัวอย่าง Glass bead เป็นขั้นตอนที่เปลี่ยนสารตั้งต้นวัสดุอ้างอิงที่มีสถานะเป็นผงให้เป็นสถานะของแข็งด้วยการหลอมตัวอย่างที่อุณหภูมิสูง โดยทำการผสมสารตั้งต้นวัสดุอ้างอิงที่เป็นผงละเอียด 1 กรัม กับ สาร lithium tetraborate 6 กรัม ใน platinum crucible (ทำจาก Pt 95% และ Au 5%) จากนั้นเติม 4% lithium bromide (เตรียมจาก สารละลาย LiBr กับน้ำ 50 กรัม) จำนวน 2 หยด เพื่อช่วยลดความหนืดของสารที่หลอมและช่วยให้ลดการติด crucible (Nakayama and Nakamura, 2008) นำ platinum crucible วางที่เครื่องหลอมแบบแก้ว (Fusion bead) (Wilson *et al.*, 2002) ซึ่งเป็นเครื่องที่ให้ความร้อนในการหลอมตัวอย่างด้วยระบบไฟฟ้าที่สามารถทำให้อุณหภูมิสูง 1,200-1,300°C ทำการหลอมและเทขึ้นรูปตัวอย่างโดยอัตโนมัติ จากนั้นทิ้งตัวอย่างไว้ให้เย็นและแกะออกจากแบบ

1.2 การเตรียมตัวอย่างขัดมัน ด้วยวิธี Polished section เป็นการขัดผิวหน้าของตัวอย่างให้มีความเรียบและมันซึ่งเป็นการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA

1.2.1 การหล่อเรซิน นำตัวอย่าง glass bead มาตัดให้ได้ขนาด 0.5 x 0.5 เซนติเมตร ด้วยเครื่อง Low Speed Saw จากนั้น นำตัวอย่างที่ได้ขนาดแล้วมาใส่ในแบบหล่อ โดยทาวาสลินที่แบบหล่อก่อนเพื่อกันเรซินติดแบบหล่อ (ขนาดแบบหล่อ เส้นผ่าศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร) เตรียมชุดหล่อเรซินประกอบด้วย เครื่อง Vacuum Impregnation พร้อม ปัมลม และ ชุดน้ำยาหล่อ EpoFix Kit ประกอบด้วย Resin และ Hardener ผสมน้ำยาหล่อในอัตราส่วน Resin 10 : 1.5 Hardener เทน้ำยาลงแบบหล่อ แล้วใส่ลงในเครื่อง Vacuum Impregnation เปิดปัม เพื่อไล่อากาศข้างในออกจนเป็นระบบสุญญากาศ ใช้เวลาประมาณ 5 นาที จากนั้นค่อยๆเปิดให้อากาศจากข้างนอกเข้าไปภายในเครื่อง เมื่อปรับความดันภายในและภายนอกเครื่องเท่ากันแล้วเปิดเครื่องออกแล้วนำตัวอย่างวางไว้ข้างนอกให้แห้ง ใช้เวลาประมาณ 8-12 ชั่วโมง เมื่อตัวอย่างแห้งสนิทแกะตัวอย่างออกจากแบบพิมพ์ ล้างทำความสะอาดด้วยน้ำยาทำความสะอาดให้เรียบร้อย

1.2.2 การขัด Grinding เป็นขั้นตอนที่ทำให้ผิวตัวอย่างเรียบ โดยการนำตัวอย่างขัด กับผงซิลิกอนคาร์ไบด์ ขนาด 400, 600, 1,000 และ 1,200 ไมครอน ตามลำดับ บนกระจกโดยใช้น้ำในการหล่อลื่น ขัดจนผิวชิ้นงานเรียบเสมอเท่ากัน (Geller and Engle, 2002)

1.2.3 การขัด Polishing เป็นขั้นตอนสุดท้ายในการขัดผิวตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างที่ผ่านการขัด Grinding ทำความสะอาดด้วยเครื่อง Ultrasonic 2 นาที แล้วมาขัดต่อด้วยเครื่อง Grinding-Polishing 6 ไมครอน โดยมีลำดับการขัดดังนี้

- ใช้แผ่น MD-Allegro + น้ำ แรงกด 35 N เวลา 15 นาที
- ใช้แผ่นผ้า MD-Plan + Diamond Paste ขนาด 6 ไมครอน แรงกด 40 N เวลา 30 นาที
- ทำความสะอาดด้วยเครื่อง Ultrasonic 2 นาที
- นำมาขัดต่อด้วยเครื่อง Grinding-Polishing 3 ไมครอน
- ใช้แผ่นผ้า DP-Dur 3 Micron + Diamond Paste ขนาด 3 ไมครอน ใช้เวลา 30 นาที
- ทำความสะอาดด้วยเครื่อง Ultrasonic 2 นาที
- นำมาขัดต่อด้วยเครื่อง Grinding -Polishing 1 ไมครอน
- ใช้แผ่นผ้า DP-Nap 1 Micron + Diamond Paste ขนาด 1 ไมครอน ใช้เวลา 10 นาที
- ทำความสะอาดด้วยเครื่อง Ultrasonic 2 นาที

1.3 การฉาบผิวด้วยคาร์บอน การฉาบผิวเป็นขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมตัวอย่างเพื่อทำให้พื้นผิวมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า การฉาบผิวด้วยคาร์บอนจะประกอบด้วย แท่งคาร์บอน 2 แท่ง แท่งหนึ่งจะฉนให้เป็นปลายตัดเรียบ อีกแท่งหนึ่งจะเหลาให้เรียบ แล้วนำไปติดตั้งในเครื่องมือ Vacuum evaporator โดยให้ปลายทั้งสองชนกัน และอยู่เหนือตัวอย่างขึ้นมาประมาณ 5-10 เซนติเมตร การฉาบจะทำภายใต้สภาวะสุญญากาศสูง (10-6 Torr) โดยปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่แท่งคาร์บอน ซึ่งถูกยึดติดกับขั้วไฟฟ้า คาร์บอนจะถูกเผาจนร้อนแดง ทำให้ตรงปลายแหลมกลายเป็นไอ และเคลือบลงบนผิวตัวอย่าง (สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม, 2560)

2. การวิเคราะห์หาค่าประกอบทางเคมีของวัสดุมาตรฐาน

2.1 การวิเคราะห์หาค่าประกอบทางเคมีของวัสดุมาตรฐานด้วยเครื่อง LA-ICP-MS วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (Thermo; iCAP Q ICP-MS with ESI Laser Ablation NWR213) มีการใช้ standards ในการสอบเทียบกับค่าที่วัดได้ ซึ่งมีเงื่อนไขในการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างด้วยเครื่อง LA-ICP-MS ดังตารางที่ 1 โดยใช้ standards ดังนี้

1. NIST Standard reference material[®] 610 Trace elements in glass of Thorium 457.2±1.2 mg/kg and Uranium 461.5 ± 1.1 mg/kg.
2. NIST Standard reference material[®] 612 Trace elements in glass of Thorium 457.2±1.2 mg/kg and Uranium 461.5 ± 1.1 mg/kg.
3. NIST Standard reference material[®] 614 Trace elements in glass of Thorium 0.748±0.006 mg/kg and Uranium 0.823 ± 0.02 mg/kg.
4. NIST Standard reference material[®] 616 Trace elements in glass of Thorium 0.0252±0.0007 mg/kg and Uranium 0.0721 ± 0.0013 mg/kg.

ตารางที่ 1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างด้วยเครื่อง LA-ICP-MS

NIST Standard reference material	Concentration of Th (ppm)	Concentration of U (ppm)
616	0.025	0.072
614	0.748	0.823
612	37.790	37.380
610	457.200	461.500

การวิเคราะห์ตัวอย่างทุกๆ ตัวอย่าง จะทำการวิเคราะห์ 3 ซ้ำ เวลาในการวิเคราะห์ตัวอย่าง (ยิงเลเซอร์) 10 วินาที ขนาดของพื้นที่ในตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 50 ไมโครเมตร พลังงานของเลเซอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างคือ 10 เฟอร์เซ็นต์ เริ่มเก็บข้อมูลทีวินาทีที่ 10 และทำการเก็บข้อมูลเป็นเวลา 70 วินาที ใช้สำหรับทุกสารมาตรฐานและทุกตัวอย่าง และทำการเคลียร์ระบบโดยการไล่สารที่คาดว่าจะตกค้างภายในระบบเป็นเวลา 200 วินาที ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ในแต่ละตัวอย่าง

2.2 การวิเคราะห์หาค่าประกอบทางเคมีของวัสดุมาตรฐานด้วยเครื่อง EPMA วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Electron Probe Micro analyzer (EPMA) JEOL JXA8100 ภายใต้เงื่อนไขดังนี้ Accelerating voltage 15 KeV , Beam current 250 nm. , Beam size < 1 µm มีการใช้ standards ในการสอบเทียบกับค่าที่วัดได้ โดยใช้ standards ดังนี้

1. NIST Standard reference material[®]610 Trace elements in glass of Thorium 457.2 ± 1.2 mg/kg and Uranium 461.5 ± 1.1 mg/kg.
2. NIST Standard reference material[®]616 Trace elements in glass of Thorium 0.0252 ± 0.0007 mg/kg and Uranium 0.0721 ± 0.0013 mg/kg.

โดยใช้วิธี standard analysis ในการวิเคราะห์เพื่อทำการ calibrate standard ก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างมาตรฐานที่เตรียมขึ้น

ผลการวิจัย

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของตัวอย่างที่ต้องการความถูกต้องแม่นยำ โดยการวิเคราะห์วัสดุมาตรฐานของ U และ Th ที่เตรียมขึ้นนี้ได้มีการเทียบอ้างอิงกับค่าวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA ที่เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุมาตรฐาน U และ Th ในการทดสอบได้มีการเตรียมวัสดุมาตรฐาน 2 ชุด โดยเตรียม glass bead ในอัตราส่วนของ สารตัวอย่าง : alkaliflux (Li₂B₄O₇) 1:10 และ 1:5 (Yamada, 2010) เพื่อเปรียบเทียบที่ได้และอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียม glass bead สำหรับวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้น เมื่อเตรียมวัสดุมาตรฐานได้แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA ได้ผลการทดลองดังนี้

1. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LA-ICP-MS

การวิเคราะห์ที่ได้มีการเตรียมวัสดุมาตรฐาน 2 ชุด โดยเตรียม glass bead ในอัตราส่วนของ สารตัวอย่าง : alkali flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 1:10 และ 1:5 (Yamada, 2010) เพื่อเปรียบเทียบที่ได้และอัตราส่วนที่เหมาะสม ในการเตรียม glass bead สำหรับวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LA-ICP-MS ได้ผลวิเคราะห์ตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LA-ICP-MS ของวัสดุมาตรฐาน U และ Th (หน่วย : Wt%) ที่เตรียมขึ้นได้

Spot number	U (1:10)	U (1:5)	Th (1:10)	Th (1:5)
1	0.028	0.036	0.053	0.079
2	0.025	0.036	0.057	0.077
3	0.019	0.037	0.053	0.076
4	0.027	0.034	0.053	0.075
5	0.029	0.032	0.053	0.075
6	0.027	0.038	0.054	0.076
7	0.026	0.038	0.058	0.077
8	0.025	0.039	0.052	0.074
9	0.029	0.036	0.056	0.079
10	0.025	0.035	0.060	0.075
\bar{x}	0.026	0.036	0.055	0.074
S.D.	0.003	0.002	0.003	0.002

จากข้อมูลตารางที่ 1 พบว่า วัสดุมาตรฐาน U ที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:10 มีค่าเฉลี่ย 0.026 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.003 และในอัตราส่วน 1:5 มีค่าเฉลี่ย 0.036 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.002 เมื่อเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:5 มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่าอัตราส่วน 1:10 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้มีความแม่นยำกว่าเพราะค่าของข้อมูลที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกันและค่าเฉลี่ยที่วัดได้ใกล้เคียงกับค่าของวัสดุอ้างอิง (0.04% หรือ 400 ppm) ทำให้มีความถูกต้องมากกว่าในอัตราส่วน 1:10 วัสดุมาตรฐาน Th ที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:10 มีค่าเฉลี่ย 0.055 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.003 และในอัตราส่วน 1:5 มีค่าเฉลี่ย 0.074 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.002 เมื่อเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:5 มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่าอัตราส่วน 1:10 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้มีความแม่นยำกว่า เพราะค่าของข้อมูลที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกัน และค่าเฉลี่ยที่วัดได้ในอัตราส่วน 1:5 (0.074) ยังใกล้เคียงกับค่าของวัสดุอ้างอิง (0.08% หรือ 800 ppm) ทำให้มีความถูกต้องมากกว่าในอัตราส่วน 1:10 ที่วัดได้ 0.055 อีกด้วย ดังนั้นจากผลวิเคราะห์จะเห็นว่าค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ในอัตราส่วน 1:5 ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS มีความถูกต้องและแม่นยำมากกว่าค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่เตรียมในอัตราส่วน 1:10

2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA

สำหรับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ดังสรุปข้อมูลในตารางที่ 2 พบว่า วัสดุมาตรฐาน U ที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:10 มีค่าเฉลี่ย 0.017 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.005 และในอัตราส่วน 1:5 มีค่าเฉลี่ย 0.035 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.002 เมื่อเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:5 มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่าอัตราส่วน 1:10 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้มีความแม่นยำกว่า เพราะค่าของข้อมูลที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกันนอกจากนี้ค่าเฉลี่ยที่วัดได้ (0.035) ยังใกล้เคียงกับค่าของวัสดุอ้างอิง (0.04% หรือ 400 ppm) ทำให้มีความถูกต้องมากกว่าในอัตราส่วน 1:10 วัสดุมาตรฐาน Th ที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:10 มีค่าเฉลี่ย 0.053 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.004 และในอัตราส่วน 1:5 มีค่าเฉลี่ย 0.073 และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 0.003 เมื่อเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมจาก glass bead อัตราส่วน 1:5 มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่าอัตราส่วน 1:10 แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้มีความแม่นยำกว่าเพราะ

ค่าของข้อมูลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันและค่าเฉลี่ยที่วัดได้ใกล้เคียงกับค่าของวัสดุอ้างอิง (0.08% หรือ 800 ppm) ทำให้มีความถูกต้องมากกว่าในอัตราส่วน 1:10 จากผลวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ในอัตราส่วน 1:5 ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง EPMA มีความถูกต้องและแม่นยำมากกว่าค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ในอัตราส่วน 1:10 (ตารางที่ 3)

ตารางที่ 3 แสดงค่าวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ของวัสดุมาตรฐาน U และ Th (หน่วย : Wt%) ที่เตรียมขึ้น

Spot number	U (1:10)	U (1:5)	Th (1:10)	Th (1:5)
1	0.021	0.036	0.056	0.080
2	0.014	0.037	0.046	0.079
3	0.027	0.035	0.047	0.076
4	0.018	0.037	0.054	0.073
5	0.016	0.034	0.052	0.072
6	0.011	0.034	0.048	0.073
7	0.017	0.038	0.058	0.077
8	0.012	0.034	0.059	0.074
9	0.015	0.036	0.046	0.069
10	0.017	0.038	0.055	0.072
11	0.025	0.039	0.058	0.072
12	0.017	0.036	0.057	0.078
13	0.015	0.035	0.042	0.076
14	0.015	0.038	0.056	0.073
15	0.012	0.039	0.055	0.073
16	0.014	0.038	0.051	0.076
17	0.019	0.035	0.051	0.071
18	0.019	0.036	0.057	0.076
19	0.010	0.034	0.059	0.075
20	0.018	0.038	0.052	0.071
21	0.011	0.033	0.054	0.076
22	0.015	0.028	0.052	0.073
23	0.024	0.036	0.054	0.071
24	0.023	0.034	0.058	0.074
25	0.013	0.033	0.050	0.072
26	0.016	0.033	0.057	0.080
27	0.014	0.038	0.050	0.071
28	0.011	0.032	0.059	0.074
29	0.027	0.034	0.053	0.077
30	0.012	0.036	0.054	0.076
\bar{x}	0.017	0.035	0.053	0.073
S.D.	0.005	0.002	0.004	0.003

3. การเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐาน U ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA

ค่าของวัสดุมาตรฐาน U วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA นั้นพบว่าค่าวัสดุมาตรฐาน U ที่วิเคราะห์จากเครื่อง LA-ICP-MS มี %Accuracy มากกว่า และ %Error ที่เกิดขึ้นน้อยกว่าค่าวิเคราะห์ได้จากเครื่อง EPMA รวมถึงค่าวัดได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกว่าเมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง แสดงให้เห็นว่า การวิเคราะห์จากเครื่อง LA-ICP-MS มีความถูกต้องและแม่นยำกว่าการวิเคราะห์จากเครื่อง EPMA จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งสองเครื่องที่มีค่าการกระจายตัวน้อยแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นด้วย (ตารางที่ 4)

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐาน U ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA

(Wt%)	ค่าที่วัดได้	ค่าวัสดุอ้างอิง	ค่าความต่าง	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	%Accuracy	%Error
U LA-ICP-MS	0.036	0.040	0.004	0.002	90.00	10.00
U EPMA	0.035	0.040	0.005	0.002	87.50	12.50

4. การเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐาน Th ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และเครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA

ค่าของวัสดุมาตรฐาน Th วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA นั้นพบว่าค่าวัสดุมาตรฐาน Th ที่วิเคราะห์จากเครื่อง LA-ICP-MS มี %Accuracy มากกว่า และ %Error ที่เกิดขึ้นน้อยกว่าค่าวิเคราะห์ได้จากเครื่อง EPMA รวมถึงค่าวัดได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกว่าเมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง แสดงให้เห็นว่าการวิเคราะห์จากเครื่อง LA-ICP-MS มีค่าความถูกต้องและแม่นยำกว่าการวิเคราะห์จากเครื่อง EPMA จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งสองเครื่องที่มีค่าการกระจายตัวน้อยแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นด้วย จากข้อมูลผลวิเคราะห์พบว่าค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS มี %Accuracy (ค่าความถูกต้อง) และค่าใกล้เคียงกับค่าวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA มากกว่า ค่า %Error (ค่าความผิดพลาด) ที่เกิดขึ้นน้อยกว่าการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้บ่งบอกถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่เตรียมขึ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีของวัสดุมาตรฐาน (ตารางที่ 4)

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบค่าของวัสดุมาตรฐาน Th ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS และเครื่อง EPMA กับค่าของวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA

(Wt%)	ค่าที่วัดได้	ค่าวัสดุอ้างอิง	ค่าความต่าง	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	%Accuracy	%Error
Th LA-ICP-MS	0.074	0.080	0.006	0.002	92.50	7.50
Th EPMA	0.073	0.080	0.007	0.003	91.25	8.75

อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ

อภิปรายผล

1. การเตรียมตัวอย่าง glass bead ในอัตราส่วนของ ตัวอย่าง : Alkaliflux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ที่เหมาะสมมีผลกับค่าของวัสดุมาตรฐานเมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง เมื่อได้ทำการทดสอบด้วยเครื่อง LA-ICP-MS และ เครื่อง EPMA พบว่าในส่วนของการทดสอบด้วยเครื่อง LA-ICP-MS ค่าของวัสดุมาตรฐาน U วัดได้ 360 ppm ลดลง 10% ค่าวัสดุมาตรฐาน Th วัดได้ 740 ppm ลดลง 7.50% เมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง และในการทดสอบด้วยเครื่อง EPMA ค่าของวัสดุมาตรฐาน U วัดได้ 350 ppm ลดลง 12.50% ค่าวัสดุมาตรฐาน Th วัดได้ 730 ppm ลดลง 8.75% เมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง จะเห็นว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง LA-ICP-MS มีค่าใกล้เคียงกับค่าวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA มากกว่าการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA เพราะว่าเครื่อง LA-ICP-MS มี detection limit ในระดับ ppb ซึ่งต่ำกว่าของเครื่อง EPMA ที่มี detection limit ในระดับ ppm ทำให้สามารถวัดค่าของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่มีค่าน้อยๆ ได้ดีกว่า เครื่อง EPMA

จากค่าที่วัดได้ของเครื่องมือทั้งสองชนิด พบว่าค่าวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง LA-ICP-MS มี %Accuracy (ค่าความถูกต้อง) และค่าที่วัดได้ใกล้เคียงกับค่าวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA มากกว่า ค่า %Error (ค่าความผิดพลาด) ที่เกิดขึ้นน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานทั้งสองเครื่องมีค่าการกระจายตัวน้อยที่ได้บ่งบอกถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่เตรียมขึ้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีของวัสดุมาตรฐาน

2. การเตรียมวัสดุมาตรฐาน (Standard material) ยูเรเนียมและทอเรียม สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการหาอายุของแร่และหินทางธรณีวิทยาซึ่งเป็นการพัฒนาการเรียน/การสอน และการวิจัยในหน่วยงานรวมถึงงานบริการวิชาการจากหน่วยงานราชการและเอกชนที่เข้ามาขอรับบริการ

3. การเตรียมวัสดุมาตรฐานมีต้นทุนในการเตรียมคิดเป็นจำนวนเงิน 8,500 บาท แต่วัสดุมาตรฐานที่สั่งซื้อจากต่างประเทศมีราคา 18,500 บาท วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นใช้เองนี้มีราคาถูกกว่าสั่งซื้อจากต่างประเทศ 45.84% ซึ่งช่วยลดงบประมาณของหน่วยงานในการจัดซื้อวัสดุมาตรฐานจากต่างประเทศที่มีราคาสูงพร้อมทั้งยังลดต้นทุนในการวิเคราะห์ของเครื่อง EPMA ด้วย

ข้อเสนอแนะ

1. การเตรียมวัสดุมาตรฐานสำหรับเครื่อง EPMA จะต้องมีการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมตัวอย่าง glass bead ของธาตุที่ต้องการเตรียม

2. การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EPMA ถ้ามีการเพิ่มเงื่อนไขในการวิเคราะห์ ได้แก่ การเพิ่มขนาด beam size, beam current ให้มากพอก็อาจจะให้ค่าที่วัดได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งจะการเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาต่อไปได้ในอนาคต

สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิจัยพบว่า การเตรียมวัสดุมาตรฐาน (Standard material) ให้เหมาะสมกับเครื่อง EPMA ในการวิเคราะห์ ยูเรเนียมและทอเรียมที่มีปริมาณน้อย จะต้องมีการเตรียมตัวอย่าง glass bead ในอัตราส่วนของตัวอย่าง : Alkaliflux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ที่เหมาะสมมีผลกับค่าของวัสดุมาตรฐานเมื่อเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิง โดยเมื่อลดอัตราส่วนของ Alkaliflux ลง ค่าที่วัดได้จะใกล้เคียงกับค่าวัสดุอ้างอิงมากขึ้น วัสดุมาตรฐานที่เตรียมขึ้นได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีในการเป็นวัสดุมาตรฐานของเครื่องมือแล้วยังสามารถประหยัดต้นทุนในการจัดซื้อวัสดุมาตรฐาน (Standard material) จากต่างประเทศและเป็นต้นแบบในการเตรียมวัสดุมาตรฐานตัวอื่นที่ใช้กับเครื่อง EPMA ได้อีกด้วย ในทางด้านธรณีวิทยาวัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่เตรียมขึ้นสามารถใช้เป็นวัสดุอ้างอิงในการหาปริมาณของหินและแร่ เช่น แร่ Zircon เพื่อนำไปคำนวณหาอายุของหินได้ ซึ่งช่วยให้งานทางด้านธรณีวิทยามีประสิทธิภาพมากขึ้นด้วย

เนื่องจากวัสดุมาตรฐาน U และ Th เป็นสารกัมมันตภาพรังสี โดยเตรียมจากวัสดุอ้างอิงของสถาบัน IAEA ที่ผลิตจากการสังเคราะห์สารอนินทรีย์ธรรมชาติ เพื่อความปลอดภัยในการปฏิบัติงาน ได้นำวัสดุมาตรฐานมาทดสอบด้วยเครื่องวัดรังสี จากสถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน) โดยค่าปริมาณรังสีที่วัดได้มีค่าเท่ากับค่ารังสีพื้นหลังที่พบในธรรมชาติ และอยู่ภายใต้ปริมาณที่กฎหมายกำหนดแสดงให้เห็นว่า วัสดุมาตรฐาน U และ Th ที่เตรียมขึ้นได้นี้มีความปลอดภัยกับผู้ปฏิบัติงาน

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยสายสนับสนุน จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 อีกทั้งได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังรายนามต่อไปนี้ รองศาสตราจารย์ ดร.จักรพันธ์ สุทธิรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำวิจัย คุณพงษ์ยุทธ ศรีพลอย และ คุณเฉลิมพงศ์ โพธิ์ลี เจ้าหน้าที่บริการวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมนิวเคลียร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์สารมาตรฐาน U และ Th ในการทำวิจัย คุณอุษณีย์ พันธลาภ ศูนย์เชี่ยวชาญด้านแก้ว กองวัสดุวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ และคุณเบญจมา คมวงษ์เทพ นักวิทยาศาสตร์ (ชำนาญการ) กองวิเคราะห์และตรวจสอบทรัพยากรธรณี กรมทรัพยากรธรณี ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องหลอมแก้ว เพื่อเตรียมตัวอย่าง Fuse bead และดร.อุษา สุขชา นักวิทยาศาสตร์ระบบลำเลียงแสง สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง LA-ICP-MS ตรวจวิเคราะห์วัสดุมาตรฐาน

เอกสารอ้างอิง

- สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์อุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษม. 2560. การฉาบผิว (Coating). [Online]. Available: <http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/sem/w5.3/5.3.html>. (สืบค้นเมื่อวันที่ มีนาคม 2560)
- Geller, J.D. and P.D. Engle. 2002. Sample preparation for electron probe microanalysis-pushing the limits. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 107: 627-638.
- Nakayama. K. and T. Nakamura. 2008. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analyses of geochemical sample. *X-Ray Spectrom*. 37: 204-209.
- Shukuno. H. 2003. Quantitation analysis of rock-forming minerals and volcanic glasses by electron probe microanalyzer. *Frontier Research on Earth Evolution* 1: 129-136.
- Yamada.Y. 2010. X-ray Fluorescence analysis by fusion bead method for ores and rocks.*The Rigaku Journal*. 26(2): 15-22.
- Wilson, S.A., Ridley, W.I. and A.E. Koenig. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *The Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 17: 406-409.