



2.1 กระบวนการเฟอร์ไรท์

2.1.1 เฟอร์ไรท์ เป็นชื่อที่ใช้เรียกกลุ่มของสารประกอบที่เป็นแมกเนติกออกไซด์ (magnetic oxide) ซึ่งมีองค์ประกอบสำคัญคือ เหล็กออกไซด์ ตัวอย่างของเฟอร์ไรท์ที่รู้จักมานานคือ แมกเนไตต์ (magnetite) โครงสร้างของกลุ่มสารประกอบเฟอร์ไรท์นี้ ได้แก่ สปิเนล (spinel), แมกเนโตพลัมไบท์ (magnetoplumbite) และการ์เนท (garnet)

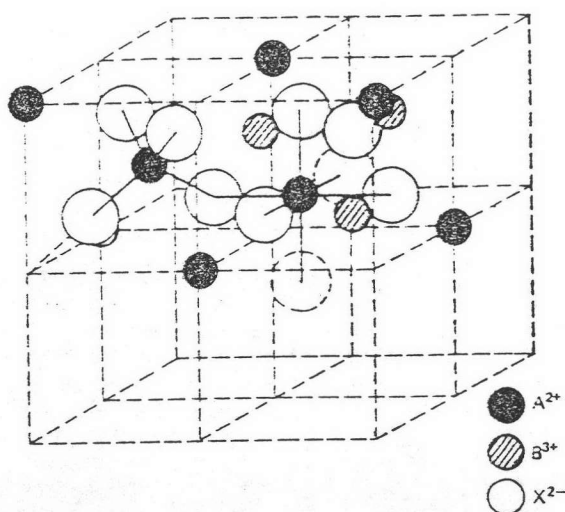
2.1.2 โครงสร้างของสารประกอบเฟอร์ไรท์

คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบเฟอร์ไรท์อนุพันธ์ (derive) โดยตรงกับโครงแบบอิเล็กตรอนของไอออน (the electron configuration of the ions) และอันตรกิริยา (interaction) คู่กันของไอออน แม้ว่าโครงสร้างเฉพาะของพวกเฟอร์ไรท์จะแตกต่างกัน แต่โครงสร้างหลักจะประกอบด้วย 2 สับแลตทิซ (sublattices) ได้แก่ ริจิด แอนไอออน แลตทิซ (rigid anion lattice) ซึ่งประกอบด้วยออกซิเจนไอออน (oxygen ions) ซึ่งมีขนาดสัมพัทธ์ (relative large, r) เป็น 0.132 nm สับแลตทิซที่สองคือ แคทไอออน สับแลตทิซ ซึ่งเกิดโดยการแทรกเข้าไปในช่องว่างด้วยแคทไอออนที่มีขนาดเล็กกว่า โครงสร้างเฟอร์ไรท์แบ่งได้เป็น

2.1.2.1 สปิเนล เฟอร์ไรท์ (Spinel ferrites) เป็นเฟอร์ไรท์ชนิดที่มีความสำคัญ สูตรทั่ว ๆ ไป เป็น AB_2X_4 โดยจะมีโครงสร้างเหมือน $MgAl_2O_4$ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.1 แอนไอออน (x) จะฟอร์มโครงสร้างเป็นคิวบิก โคลส แพคคิง (cubic close packing) A และ B จะเป็นแคทไอออนที่เข้าไปอยู่ในช่องว่าง หน่วยเซลล์ที่เล็กที่สุดของโครงสร้างผลึกจะประกอบด้วยหน่วยของสูตรโครงสร้าง AB_2X_4 8 หน่วย ในแต่ละหน่วยย่อยนี้จะประกอบด้วยอินเตอรัลตีเชียลไซต์ (interstitial site) 2 แบบ ซึ่งแคทไอออน A และ B จะเข้าไปอยู่ ดังนั้นหน่วยเซลล์หนึ่งจะประกอบด้วย 64 เตตระฮีดรอล ไซต์ (tetrahedral sites) และ 32 ออกตะฮีดรอล ไซต์ (octahedral sites) ค่ารัศมีของออกตะฮีดรอล และเตตระฮีดรอล ไซต์ จะมีค่าดังนี้

$$0.055 < \gamma_{\text{tet}} < 0.067 \text{ nm}$$

$$0.070 < \gamma_{\text{oct}} < 0.075 \text{ nm}$$



รูปที่ 2.1 โครงสร้างสไปเนลของเพอร์ไรท์

เมื่อพิจารณาจากค่ารัศมีไอออนิกของโลหะแทรนซิชันที่โครงแบบอิเลคตรอน d ออบิทอลช่วงจาก d^0 ถึง d^{10} ดังแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าสารประกอบเพอร์ไรท์ที่มีโครงสร้างสไปเนลสามารถจะเกิดได้อย่างมากมาย คุณสมบัติของความ เป็นแม่เหล็ก เกิดจากความแตกต่างของสิ่งแวดล้อมของอิเลคตรอนในเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล และปฏิกริยาระหว่างสิ่งที่อยู่แวดล้อมกับ d อิเลคตรอนของโลหะแทรนซิชัน

แอนไอออนของเพอร์ไรท์ที่มีโครงสร้างสไปเนลนี้อาจจะเป็นซัลเฟอร์ (sulfur), คลอรีน (chlorine) หรือออกซิเจน (oxygen) สำหรับแคทไอออนนั้นจะต้องมีขนาดที่พอเหมาะและทำให้ประจุเป็นกลางจึงจะเกิดได้ สูตรอย่างง่ายของเพอร์ไรท์ที่มีโครงสร้างสไปเนล คือ $A^{m+}B_2^{n+}O_4$ นั่นคือ $m + 2n = 8$ เพอร์ไรท์โครงสร้างสไปเนลที่ได้รับความสนใจคือ ส่วนที่เกี่ยวข้องกับการค้าซึ่งเป็นออกไซด์ของเหล็ก (เพอร์ไรสไปเนล) สูตรโครงสร้างจะเป็น

ตารางที่ 2.1 ค่ารัศมีไอออนิกของโลหะทรานซิชัน, nm

Element	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁶	d ⁸	d ⁷	d ⁹	d ¹⁰
titanium	Type VI ^a 0.0685	Ti ³⁺ VI 0.067	Ti ²⁺ VI 0.086							
vanadium		V ³⁺ VI 0.059	V ²⁺ VI 0.0640	V ²⁺ VI 0.079						
tantalum		Ta ³⁺ VI 0.066	Ta ²⁺ VI 0.067							
niobium		Nb ³⁺ VI 0.069	Nb ²⁺ VI 0.070	Ni ²⁺ VI 0.071						
chromium		Cr ⁶⁺ IV 0.0350	Cr ³⁺ IV 0.044	Cr ³⁺ VI 0.0615						
molybde- num		Mo ⁶⁺ VI 0.063	Mo ³⁺ VI 0.0650	Mo ³⁺ VI 0.067						
manga- nese				Mn ³⁺ VI 0.0540	Mn ³⁺ VI I.S. ^b 0.058	Mn ²⁺ VI I.S. 0.067				
tungsten					HS 0.065	HS 0.0820				
iron										
cobalt										
nickel										
copper										
cobalt zinc										
gallium										

^a Roman numeral indicates coordination number.

^b I.S = low spin; HS = high spin.

$M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ โดย M^{2+} คือ โลหะแทรนซิชันชนิดที่มีขนาดรัศมีไอออนิกขนาดเล็กพอที่จะเข้าไปในช่องว่าง (ได้แก่ Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu และอื่น ๆ)

เฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างสไปเนลนี้มักใช้ประโยชน์โดยการเป็นตัวนำไฟฟ้า และหม้อแปลงไฟฟ้าที่มีความถี่สูง

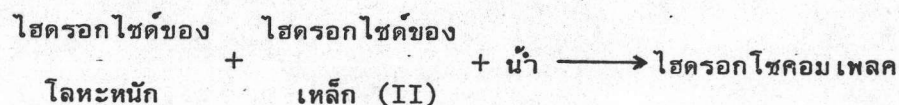
2.1.2.2 เฮกซาโกนาล เฟอร์ไรต์ (Hexagonal Ferrite) หรือแมกเนโตพลูมบิท (Magnetoplumbite) เป็นกลุ่มออกไซด์ของเฟอร์ไรต์แมกเนติก ซึ่งมีองค์ประกอบหลักของ Fe_2O_3 กับไดวาเลนท์ออกไซด์ (BaO , SrO หรือ PbO) หรือกับออกไซด์ของโลหะแทรนซิชันที่เป็นไดวาเลนท์ เฟอร์ไรต์ประเภทนี้มักจะถูกใช้เป็นสารแม่เหล็กชนิดถาวร ดังแสดงในรูป 2.2

2.1.2.3 การ์เนท (Garnet) เป็นสารแม่เหล็กที่มีโครงสร้างทั่วไปเป็น $M_3Fe_5O_{12}$ มีโครงสร้างเช่นเดียวกับ $M_3Al_2Si_3O_{12}$ ซึ่งความสลับซับซ้อนมาก เฟอร์ไรต์ชนิดนี้ไม่ได้กล่าวถึงประโยชน์ที่นำไปใช้

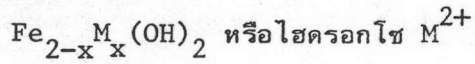
2.1.3 การเกิดสารประกอบเฟอร์ไรต์ สารประกอบเฟอร์ไรต์ที่เกิดจากผลพลอยได้ในการกำจัดโลหะหนักจะเกิดได้เมื่อผสม Fe^{2+} กับ M^{2+} เข้าด้วยกัน จากนั้นปรับพีเอชเป็นด่าง และนำการออกซิไดส์ต่อด้วยอากาศในเงื่อนไขที่เหมาะสม (พีเอช, อุณหภูมิ) จะเกิดการรวมตัวเป็นสารคอมเพลกซ์ซึ่งเป็นตะกอนเฟอร์ไรต์ ขั้นตอนการเกิดดังรูปที่ 2.3

Hayashi (1975) ได้กล่าวถึงกลไกการเกิดสารประกอบเฟอร์ไรต์ที่คาดว่าน่าจะเป็นไปได้นั้นแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนโดย

เมื่อผสมต่างในสารผสม Fe^{2+} และ M^{2+} ในสารละลายก็จะปรากฏตะกอนสีฟ้าปนขาว ซึ่งเป็นพวกนอนเฟอร์โรแมกเนติก (nonferromagnetic) ในสารละลายนี้ไฮดรอกไซด์ คอมเพลกซ์ (hydroxo complex) ของ M^{2+} และ Fe^{2+} จะถูกละลายได้ในบางส่วนโดยเกิดปฏิกิริยาดังนี้

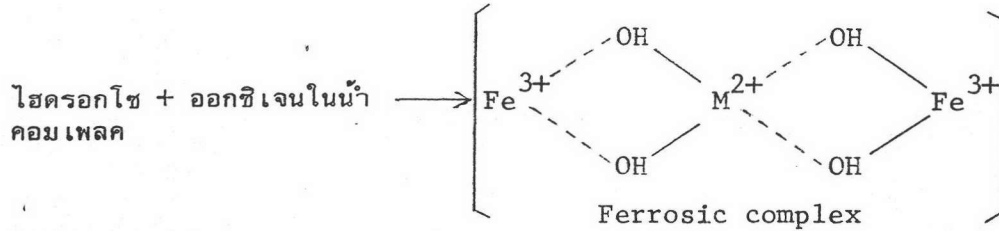


ส่วนของตะกอนนี้จะประกอบด้วยผลึกของสารที่มีโครงสร้างเหมือนกับโครงสร้าง CdI_2 ได้แก่ MO (เช่น ZnO , CuO) ละลายอยู่ใน solid solution ของ $Fe(OH)_2$, $M(OH)_2$, หรือ

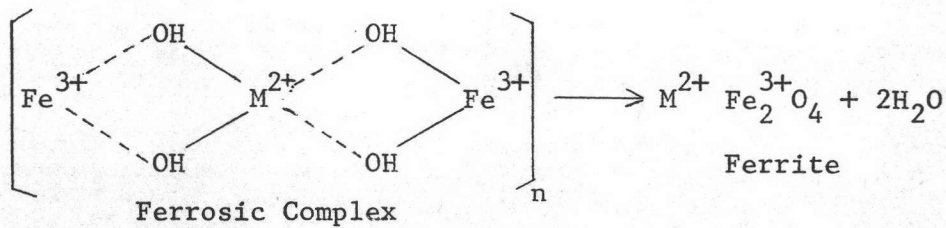


เมื่อผ่านแก๊สซึ่งมีออกซิเจนลงในสารละลายซึ่งมี M^{2+} และ Fe^{2+} ไฮดรอกไซด์-คอมเพล็กซ์ ออกซิเจนละลายในสารละลาย

เมื่อออกซิเจนละลายน้ำแล้วจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ คอมเพล็กซ์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม เกิดเป็นเฟอโรไซด์ คอมเพล็กซ์

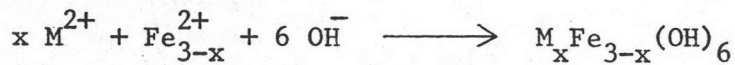


ต่อจากนั้นเฟอโรไซด์ คอมเพล็กซ์จะถูกโพลีเมอไรซ์ (Polymerized) ต่อด้วยค่าทำให้เกิดเป็นสารประกอบเฟอร์ไรต์



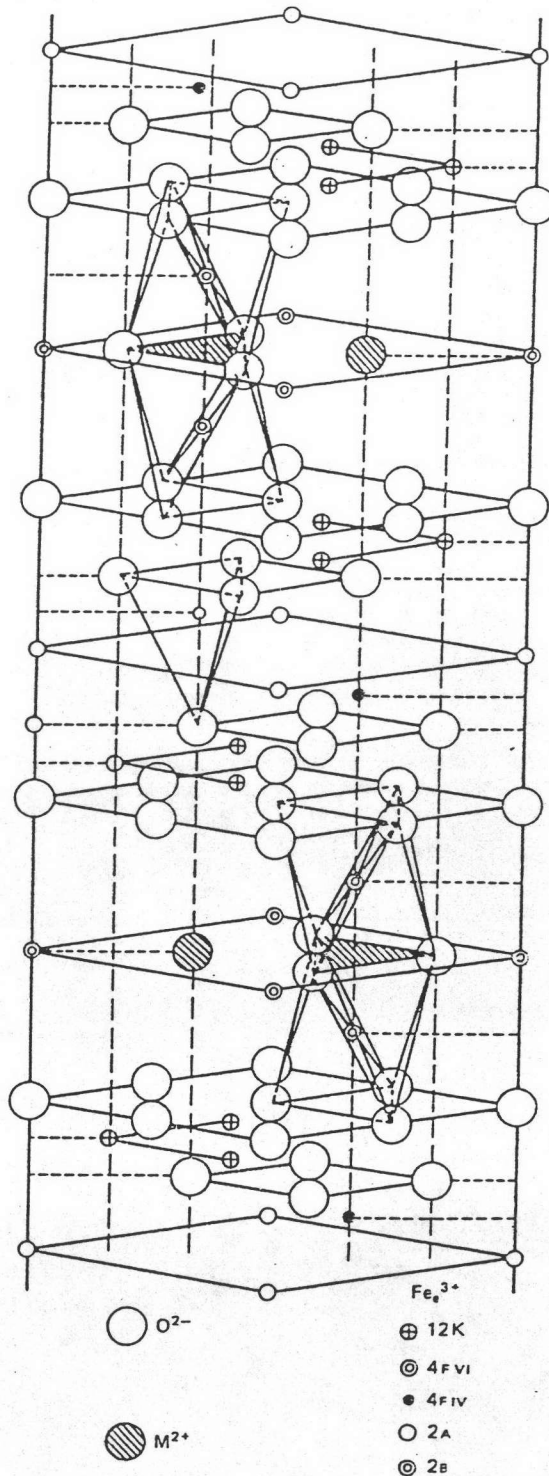
สำหรับกลไกที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายพอสังเขปได้ว่า

เมื่อผสม Fe^{2+} และโลหะอื่นที่ไม่ใช่เหล็กซึ่งเป็นไดวาเลนต์ (M^{2+}) ในสารละลายภายหลังที่ใส่ค่าปริมาณที่พอเหมาะจะเกิดสารผสมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีสปีชีส์เขียนดังสมการต่อไปนี้

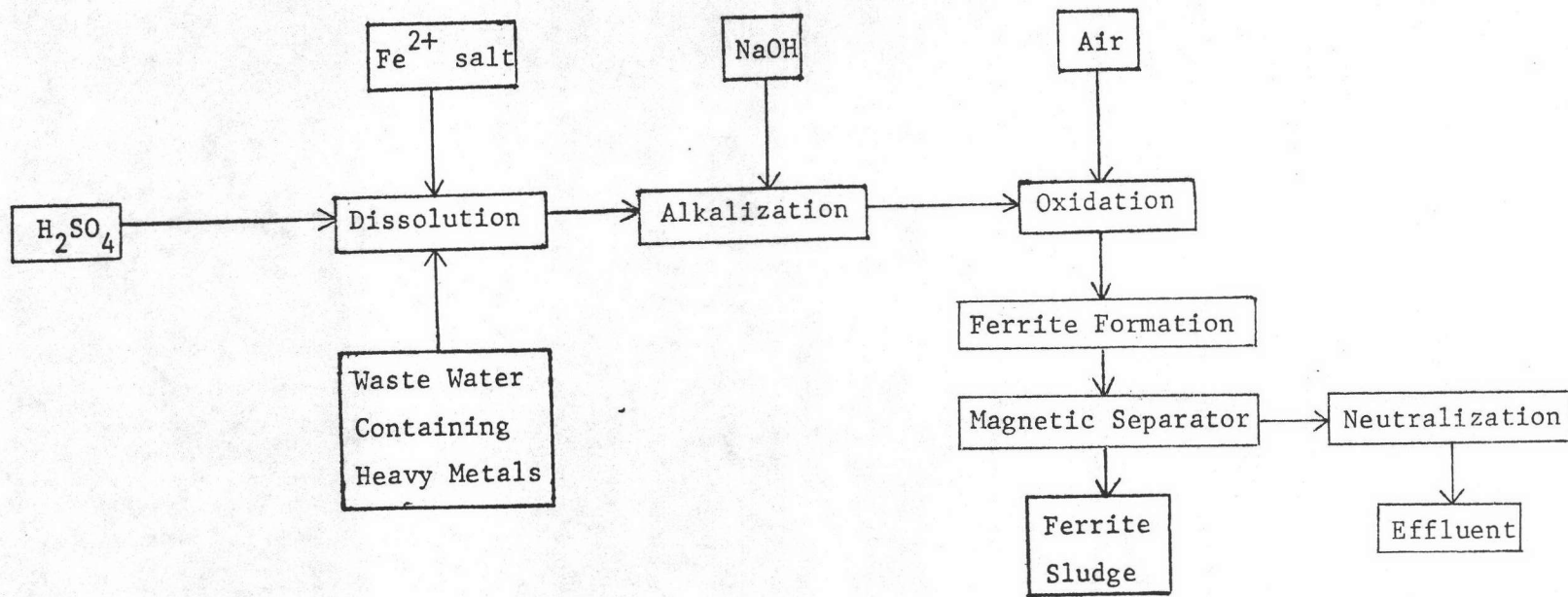


เมื่อออกซิโดส์ต่อภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมจะเกิดสารประกอบสีดำ และมีลักษณะเป็นตะกอนหนัก และถูกดูดด้วยอำนาจแม่เหล็กได้ เรียกว่า เฟอร์ไรต์





รูปที่ 2.2 โครงสร้างเฮกซาโกนาล เฟอร์ไรท์



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงขั้นตอนทดลองกำจัดโลหะหนักโดยกระบวนการเฟอร์ไรท์

2.1.4 คุณลักษณะเด่นของกระบวนการเฟอร์ไรท์

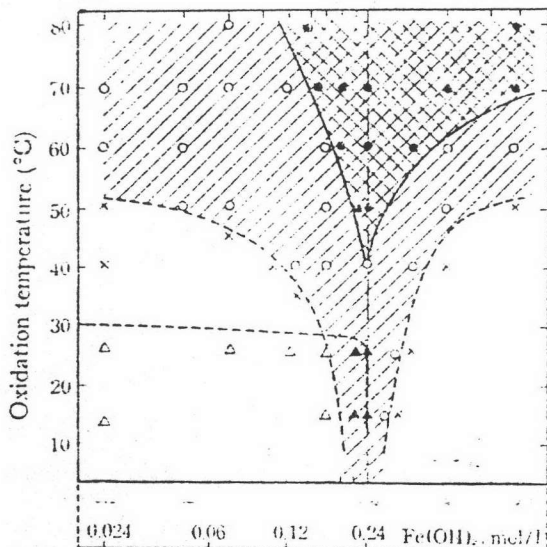
กระบวนการเฟอร์ไรท์ได้ถูกทดลองนำไปใช้กำจัดโลหะหนักซึ่งมีในน้ำเสียหลายแห่ง เนื่องจากมีลักษณะเด่นที่ดีกว่าวิธีอื่น ๆ

1. สามารถกำจัดโลหะหนักที่ปนกันอยู่หลายชนิดในน้ำเสียได้พร้อม ๆ กัน ในการทดลองกำจัดด้วยกระบวนการเฟอร์ไรท์
2. ปริมาณของโลหะหนักจะลดลงได้มากเมื่อใช้กระบวนการนี้ กล่าวคือ กระบวนการนี้ให้ประสิทธิภาพในการทดลองกำจัดโลหะหนักสูง
3. ตะกอนเฟอร์ไรท์ที่ได้จะมีสีดำ, หนัก และไม่ละลายในน้ำ สามารถกรองแยกจากสารละลายได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถแยกออกได้ง่ายจากสารละลายด้วยเครื่องแยกแบบแม่เหล็ก (Magnetic Separator)
4. ของแข็งที่แขวนลอย (Suspended Solids) สามารถจะถูกกำจัดออกได้ด้วยในขณะเดียวกันกับการกำจัดโลหะหนัก
5. สาร $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้กำจัดโลหะหนักในกระบวนการเฟอร์ไรท์ เป็นสารที่มีราคาถูก และเป็นผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมผลิตเหล็กและชุบโลหะด้วยไฟฟ้า
6. ตะกอนเฟอร์ไรท์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อได้อีกโดยอาจจะใช้เป็นไมโครเวฟแอบซอบเบอร์, วัสดุที่ใช้ในการสื่อสาร เป็นต้น

2.1.5 ตัวอย่างการศึกษากระบวนการเฟอร์ไรท์

Kiyama (1973) ได้เป็นผู้เริ่มศึกษาการเกิดสารประกอบเฟอร์ไรท์ โดยทำการศึกษาการเกิดสารแมกเนไทต์ (Fe_3O_4) จากการผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเฟอร์รัสซัลเฟต จะได้เฟอร์รัสไฮดรอกไซด์ ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) จากนั้นจึงทำการออกซิไดส์ต่อด้วยอากาศ โดยเงื่อนไขที่ใช้ทดลองที่เอช 2.6-12, อุณหภูมิ 10-80^oซ. นอกจากนั้นได้ทำการศึกษาคูสมบัติของตะกอนที่ได้จากการทดลองโดยใช้เครื่องเอกเรย์ดิฟแฟรคชัน (x-ray diffraction) และอิเล็กตรอน ไมโครสโคปิก (electron microscopic) พบว่า ตะกอนที่ได้คือ Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ โดยอาจจะเกิดเป็นสารเดี่ยว ๆ หรือสารผสม โดยโอกาสที่จะเกิดสารดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการทดลอง ดังสรุปไว้ในรูปที่ 2.3

จากรูปที่ 2.2 Kiyama (1973) ได้ปรับถึงอุณหภูมิและพีเอชที่จะเกิด Fe_3O_4 ได้มากที่สุดคือ อุณหภูมิ 55 ถึง 75^oซ. และพีเอช 9 ถึง 10



●: Fe₃O₄, x: α-FeOOH, ○: A mixture of Fe₃O₄ and α-FeOOH, ▲: A mixture of Fe₃O₄, α-FeOOH and γ-FeOOH, △: A mixture of α-FeOOH and γ-FeOOH.

รูปที่ 2.4 เงื่อนไขการออกซิไดส์ของการเกิด Fe₃O₄

Kiyama (1973) ทดลองผสมโลหะหนักที่เป็นไดวาเลนทึ่ป่นกับเฟอร์ริสซัลเฟต ซึ่งโลหะหนักชนิดที่ทดลอง ได้แก่ Mg²⁺, Mn²⁺, และ Co²⁺ พบว่าจะได้ตะกอนที่เป็นไพโรแมกเนติกมีสูตรเมื่อ M_xFe_{3-x}O₄ และจากผลการทดลองนี้ยังสรุปต่ออีกว่าเงื่อนไขการเกิดสารไพโรแมกเนติก ซึ่งเป็นสารประกอบเฟอร์ไรท์ที่มีเงื่อนไขการเกิดคือ พีเอช และอุณหภูมิ เช่นเดียวกับการเกิดสารแมกเนไตต์

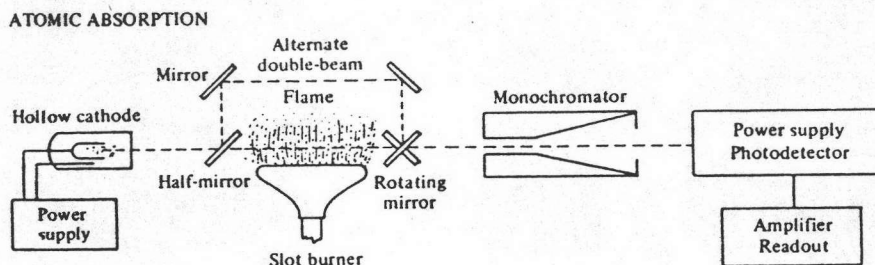
2.2 อะตอมมิก แอบซอร์ปชัน สเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy)

เป็นการศึกษาถึงความสามารถของอะตอมในการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอัลตราไวโอเลตหรือวิสิเบิล โดยการผ่านสารละลายเกลืออนินทรีย์เข้าไปในเปลวไฟที่ได้จากออกซิแดนต์ และเชื้อเพลิงซึ่งทำหน้าที่อะตอมโมเลกุลตัวอย่างให้เป็นอะตอมอิสระที่เป็นไอและอยู่ที่สภาวะพื้น (ground state) เมื่อมีคลื่นแสงจากแหล่งกำเนิดคลื่นแสงที่เหมาะสมผ่านเข้าไปชนอะตอมอิสระที่เป็นไอและอยู่ที่สภาวะพื้น อะตอมนี้จะดูดกลืนปริมาณแสงไว้ทำให้ปริมาณแสง

ผ่านเข้าเครื่องวัดน้อยลง ปริมาณแสงที่ถูกดูดกลืนไว้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของอะตอมนั้น หลักการนี้จึงสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ได้ สำหรับเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer โดยทั่วไปมีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light Source)
2. แหล่งกำเนิดอะตอม (Atomizer)
3. เครื่องแยกแสง (Monochromator)
4. ระบบวัดแสง (Photo Detector)
5. อุปกรณ์วัดค่า (Readout Device)

ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.5 แผนผังแสดงเทคนิคการวัดโดยอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน-สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

(1) แหล่งกำเนิดแสง (Light Source) ประกอบด้วย hollow cathode lamp ซึ่งแอโนดเป็นทั้งสแตน ส่วนแคโทดทำหรือบุด้วยอโลหะหรือโลหะผสมของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์เป็นรูปทรงกระบอก ขั้วทั้งสองบรรจุในหลอดแก้วปิดสนิทภายในบรรจุด้วยก๊าซเฉื่อย

ได้แก่ แก๊สนีออนหรืออาร์กอน เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าคร่อมขั้วไฟฟ้าทั้งสองนี้สูงพอ แคทออดจากแก๊สเฉื่อย (Ar^+ หรือ Ne^+) ที่ได้จากการทำให้แตกตัวเป็นไอออนก็จะมีพลังงานมากพอทำให้อะตอมโลหะหลุดจากผิวแอโนดให้กลุ่มอะตอมอิสระ ไอของโลหะนี้จะอยู่ในสภาวะเร้าไม่เสถียร จะคายคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะออกมา ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับการดูดกลืนของธาตุที่ต้องการ

(2) แหล่งกำเนิดอะตอม (Atomizer) เป็นส่วนที่ทำให้ธาตุในสารประกอบตัวอย่างกลายเป็นไอหรืออะตอมอิสระ ประกอบด้วยเนบิวไลเซอร์ (nebulizer) และตะเกียง (burner) เมื่อผ่านของเหลวเข้าไปในเนบิวไลเซอร์เกิดแอโรซอล (aerosol) ภายในสเปร์รี่แชมเบอร์ แอโรซอลผ่านเข้าสู่เปลวไฟมีขั้นตอนการเกิดดังนี้

1. ตัวทำละลายระเหยออก เกิดอนุภาคเกลือของแข็งที่มีขนาดเล็ก
2. ของแข็งนี้ถูกเผาไหม้ละลายตัวเป็นโมเลกุล
3. โมเลกุลแตกตัวเกิดอะตอมหรือเรดิคัลที่เป็นกลาง

อะตอมที่เป็นกลางทำหน้าที่ดูดกลืนคลื่นแสง

4. อะตอมที่เป็นกลางอาจเปลี่ยนไปสู่สภาวะเร้าหรือเกิดการไอออไนซ์

ในเปลวไฟ

(3) เครื่องแยกแสง (Monochromator) ทำหน้าที่เลือกคลื่นแสงที่เหมาะสมเพียงความยาวคลื่นเดียวที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ธาตุที่ศึกษา ประกอบด้วยช่องแสงเข้า กระจกทำหน้าที่ผลิตลำแสงในแนวขนาน เกรตติง (grating) เป็นวัตถุที่ใช้กระจายแสง และวัตถุรวมแสง ทำหน้าที่รวมภาพ (คลื่นแสง) ที่เข้าสู่ช่องแสงเข้าไปตกบนผิวราบ (focus plane) หรือออกสู่ช่องแสง (exit slit)

(4) ระบบวัดคลื่นแสง (Photo Detector) โดยการใช้หลอดทวีคูณแสง (photomultiplier tube) วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนแสง และขยายให้มีปริมาณมากขึ้น หลอดทวีคูณแสงนี้จะประกอบด้วยไดโนด (dynode) ซึ่งคล้ายกับโฟโตทิวบ์ (โฟโตทิวบ์เป็นหลอดสูญญากาศ และมีขั้วแคโทดเป็นรูปทรงกระบอก ขั้วแอโนดเป็นเส้น) แต่อิเล็กโทรดภายในเพิ่มจากปกติอีก 9 อัน ไดโนดหนึ่งได้รับศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูงกว่าแคโทด 90 โวลต์ อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแคโทดถูกเร่งไปชนไดโนดที่หนึ่ง เกิดอิเล็กตรอนจำนวนมากออกมา และวิ่งไปชนไดโนดตัวที่สอง ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่าไดโนดที่หนึ่ง 90

โวลต์ และเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้จนครบวงจร อิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าสู่แอนโนดมีค่าถึง 10^6 ถึง 10^7 เท่าของของเดิมแล้วผ่านเข้าสู่เครื่องขยายและวัดสัญญาณออกมา

(5) อุปกรณ์อ่านวัดค่า (Readout Device) เป็นเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากหลอดทวิคูณแสง ซึ่งเป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มของแสง สำหรับเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer ที่ใช้ในงานวิทยานิพนธ์นี้เป็นชนิดที่ผลิตโดยบริษัท Perkin-Elmer model 4000 ซึ่งใช้เงื่อนไขในการวิเคราะห์ (operating parameters) หาปริมาณตะกั่วและแคดเมียม ดังนี้

ความยาวคลื่น (Wavelength)	ตะกั่ว 283.3	แคดเมียม 228.8
ความกว้างของช่องแสง(nm) (Slit Width)	0.7	0.7
แหล่งกำเนิดแสง (Light Source)	Electrodeless Discharge Lamp or Hollow Cathode Lamp	Electrodeless Discharge Lamp or Hollow Cathode Lamp
ชนิดของเปลวไฟ (Flame Type)	Air-Acetylene Flame	Air-Acetylene Flame

2.3 การวิเคราะห์โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของเอกซเรย์จากผลึก (X-ray powder diffraction)

การเลี้ยวเบนของลำแสงเอกซเรย์จากผลึกเดี่ยว (Single crystal) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาโครงสร้างของสารและการจัดตัวของสาร เงื่อนไขการเลี้ยวเบนคลื่นเอกซเรย์บนผิวของผลึกจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) กล่าวคือ เมื่อลำแสงเอกซเรย์ชนผลึกที่ผิวและทำมุม θ อะตอมที่ผิวจะเลี้ยวเบนลำแสงนี้ ลำแสงที่ไม่ถูกเลี้ยวเบนจะผ่านเข้าสู่อะตอมที่อยู่ชั้นที่สอง และเกิดการเลี้ยวเบน ลำแสงส่วนที่เหลือผ่านเข้าสู่อะตอมชั้นที่สามและเกิดการเลี้ยวเบน ผลของการเลี้ยวเบนที่เกิดจากอะตอมที่อยู่ในแนวเดียวกันและมีระยะห่างระหว่างอะตอม เท่ากัน เป็นการเลี้ยวเบนของลำแสงคล้ายกับการเลี้ยวเบนของคลื่นแสง โดยเกรตติงแบบสะท้อนแสง

การเลี้ยวเบนของคลื่นแสงเกิดได้เมื่อ

1. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นแสง
2. ศูนย์กลางการเลี้ยวเบนทำหน้าที่การกระจายเหมือนกัน

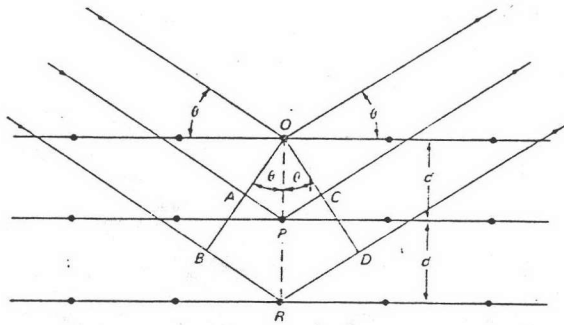
ปี 1912 W.L. Bragg ศึกษาการเลี้ยวเบนของลำแสงเอกซเรย์โดยผลึกดังรูปที่ 2.5 ลำแสงช่วงความยาวคลื่นแคบ ๆ ชนผลึกที่มุม θ การเลี้ยวเบนเกิดขณะที่มีแรงดึงดูดของคลื่นแสงกับอะตอมที่ตำแหน่ง O, P และ R การเลี้ยวเบนเกิดขึ้นได้เมื่อ n เป็นตัวเลข คลื่นแสงที่เลี้ยวเบนที่ OCD จะอยู่ในเฟสเดียว ผลึกจะทำหน้าที่สะท้อนคลื่นแสงเอกซเรย์ ดังนั้นจะได้

$$AP = PC = d \sin \theta$$

d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นผลึก เมื่อคลื่นแสงมีการอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference)

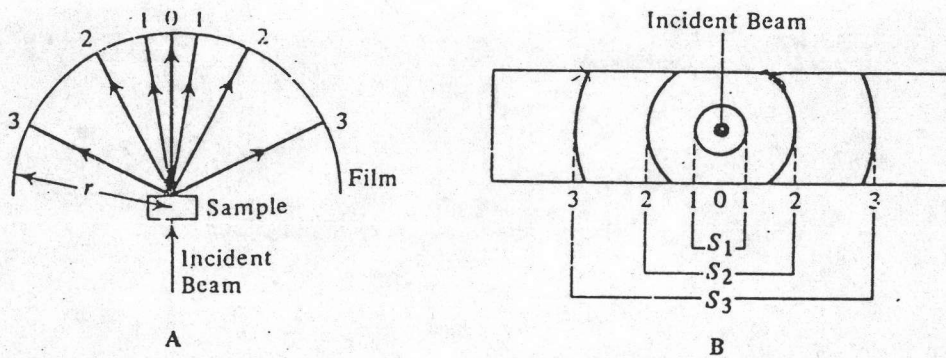
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

สมการนี้เป็นสมการของแบรกก์ เอกซเรย์ที่เกิดจากการสะท้อนจากผลึกจะเกิดเมื่อมุมตกกระทบมีค่า $\sin \theta = n\lambda/2d$ ส่วนที่มุมอื่นจะเกิดการหักล้างกัน สารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จะต้องบดให้เป็นผงละเอียดขนาด 200 ถึง 300 เมช นำสารตัวอย่างไปวางบนแก้วบาง ๆ โดยนำไปวางทางเดินแสงแคบ ๆ ของเอกซเรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียว และมีความยาวคลื่นพอ ๆ กับระยะระหว่างอะตอมของผลึก เมื่อเอกซเรย์ชนผลึกจะเกิดการสะท้อนบริเวณผิวหน้าและชั้นถัดไปของ



รูปที่ 2.6 การเลี้ยวเบนของเอกซเรย์โดยผลึก

อะตอมที่จัดตัวอยู่อย่างเป็นระเบียบ ปรากฏการณ์นี้การเลี้ยวเบนของผลึกสารตัวอย่างดูได้จากฟิล์มถ่ายรูปที่จัดไว้ให้ตั้งฉากกับลำแสงที่ชน รูปวงกลมบนแผ่นฟิล์ม เกิดจากเอกซเรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวชนอะตอมของผลึกที่อยู่บนชั้นต่าง ๆ ทำหน้าที่สะท้อนแสง เนื่องจากผลึกมีหลายระนาบจึงมีหลายมุม ภาพที่ได้จึงเป็นรูปกรวย แต่แผ่นฟิล์มบางมากจึงเห็นเป็นรูปวงกลม หลังจากนำฟิล์มไปถ่ายรูปดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.7 การเลี้ยวเบนของเอกซเรย์เมื่อชนผลึกที่เป็นผง

ตัวเลขเดียวกันที่อยู่ด้านตรงข้ามกันแทนรูปกรวย รูป A การจัด เครื่องมือ รูป B
ฟิล์มที่ล้างเรียบร้อยแล้วรัศมีของฟิล์ม (x) ระยะห่างระหว่างเส้นรอบวงของแต่ละรูปกรวย (S)

แผ่นฟิล์มถูกจัดไว้เป็นรูปวงกลม (ครึ่งวงกลมหรือเต็มวงกลม) โดยมีสารตัวอย่างอยู่
ตรงจุดศูนย์กลาง การจัดแบบนี้ได้

$$4\theta = \frac{S}{\gamma}$$

γ แทนรัศมีของฟิล์ม เป็นมิลลิเมตร S ระยะห่างระหว่างภาพที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของเอกซเรย์ เป็นมิลลิเมตร
 θ มุมของการเลี้ยวเบน เป็นเรเดียน

$$2 \text{ เรเดียน} = 360 \text{ องศา}$$

$$1 \text{ ๓ เรเดียน} = 360/2 \text{ ๓} = 180/\text{๓}$$

$$= 57.296 \text{ องศา}$$

ดังนั้น $4\theta = \frac{S}{\gamma} (57.296)$

ปกติปรับ γ ให้เป็นตัวเลขหรือตัวหารของ 57.296 การวัดมุม θ ทำได้โดยปรับเส้น
ผ่าศูนย์กลางของกล้องมีค่า 57.296 มิลลิเมตร เพื่อให้รัศมีของกล้องมีค่า 28.65 มิลลิเมตร

$$4\theta = \frac{S(57.296)}{57.296}$$

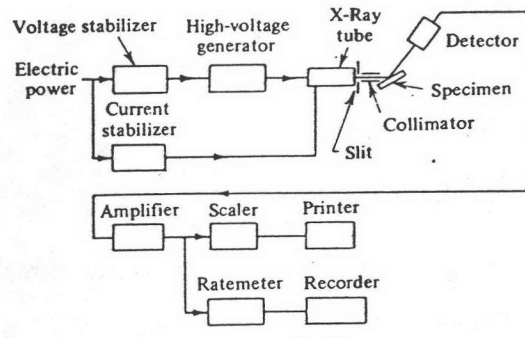
S เป็นมิลลิเมตร 2

$$4\theta = 2S$$

$$S = 2\theta$$

ความเข้มและระยะห่างที่วัดได้จากฟิล์มที่เกิดจากการเลี้ยวเบนใช้หาคุณภาพได้ เมื่อนำค่านี้ไป เปรียบเทียบกับความเข้ม และระยะห่างของสเปกตรัมของสารมาตรฐานเพื่อหาระยะห่าง แผ่นที่เก็บข้อมูลสารมาตรฐานจัด เรียงลำดับตามความเข้มของเส้น การวิเคราะห์สารตัวอย่างต้องเปรียบเทียบความเข้มของเส้นต่าง ๆ ที่ได้กับความเข้มเส้นที่หนึ่ง สอง สาม และเส้นอื่น ๆ

ส่วนประกอบเครื่อง X-ray Diffractometer โดยทั่วไปแล้วจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดแสง อุปกรณ์ที่ใช้จำกัดช่วงความยาวคลื่นแสงที่ต้องการใช้ ที่ใส่สารตัวอย่าง เครื่องวัดแสงหรือทรานส์คิวเซอร์ และระบบอ่านสัญญาณ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์โดยทั่วไป