

การศึกษาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ ไมโครโพรบ (EPMA)

โสภิต พุ่มพวง

ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

อีเมลของผู้ประพันธ์บทความ: Sopit.P@chula.ac.th

บทคัดย่อ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักของแร่ซิลิเกต ซึ่งประกอบด้วย โซเดียมออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ เหล็ก (II) ออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์ ฟอสฟอรัส (V) ออกไซด์ ไททานเนียมไดออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาออกไซด์ และ แมงกานีสไดออกไซด์ โดยกำหนดตัวแปรสภาวะการทำงาน ที่ ค่ากระแสคือ 25 นาโนแอมป์ ค่าแรงดันไฟฟ้าคือ 15 และ 20 กิโลโวลต์ ค่าเวลาในการวัดคือ 10 15 20 และ 30 วินาที ค่าเวลาพื้นหลังคือ 5 และ 10 วินาที จากผลการศึกษาพบว่า อัตราส่วนที่เหมาะสมของค่า ค่าเวลาในการวัด : ค่าเวลาพื้นหลัง ของโซเดียมออกไซด์ และ อะลูมิเนียมออกไซด์ เหล็ก (II) ออกไซด์ คือ 10:5 วินาที เหล็ก (II) ออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมออกไซด์ คือ 10:10 วินาที ฟอสฟอรัส (V) ออกไซด์ ไททานเนียมไดออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาออกไซด์ แมงกานีสไดออกไซด์ คือ 10:15 วินาที โดยเมื่อนำสภาวะที่เหมาะสมนี้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน ผลการวิเคราะห์มีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 1% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสภาวะใหม่ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการตรวจวัดของเครื่องมือได้ดีกว่าสภาวะเดิมที่ใช้ในการวิเคราะห์

คำสำคัญ: แร่ซิลิเกต, การวิเคราะห์เชิงปริมาณ, วัสดุอ้างอิงมาตรฐาน, เครื่องอิเล็กทรอนิกส์ไมโครโพรบ

The Study of Optimal Conditions for the Quantitative Analysis of Silicate Minerals with Electron Probe Micro Analyzer

Sopit Poompuang

Department of Geology, Faculty of science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Corresponding author's e-mail: Sopit.P@chula.ac.th

Abstract

The purpose of this study was to determine the optimal operating conditions for the analysis of the main compositions of silicate minerals. These consist of Na₂O, Al₂O₃, FeO, CaO, K₂O, P₂O₅, TiO₂, MgO, SiO₂ and MnO. The working conditions were designed at 25 nA beam current, 15 and 20 kV acceleration voltage, measurement times of 10, 15, 20, and 30 seconds, and background times of 5 and 10 seconds, respectively. The results showed that the optimum ratio of measurement time to background time for Na₂O and Al₂O₃ was 10:5 seconds; for FeO, CaO and K₂O was 10:10 seconds; and for P₂O₅, TiO₂, MgO, SiO₂ and MnO was 10:15 seconds. When this optimized condition was analyzed and compared with the standard reference material, the analytical results showed an error of less than 1%, demonstrating that the new condition improved the instrument's measurement efficiency more effectively than the original condition used in the analysis.

Keywords: Silicate minerals, Quantitative analysis, Standard reference material, Electron probe micro analyzer

บทนำ

เครื่องอิเล็กตรอนไมโครโพรบ (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณและคุณภาพที่มีความแม่นยำสูง โดยสามารถวิเคราะห์ได้ในระดับไมครอน และตรวจจับองค์ประกอบตั้งแต่เบริลเลียม (Be) ถึงยูเรเนียม (U) ด้วยการติดตั้งอุปกรณ์วิเคราะห์เอกซเรย์แบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive Spectrometer: WDS) ทำให้สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีขนาดเล็กหรือปริมาณน้อยได้ และให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณที่ละเอียดถึงระดับ ppm (Batanova et al., 2018; Reed, 2000) องค์ประกอบหลักของเครื่อง EPMA ประกอบด้วย 1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ที่ใช้ทั้งสแตน (W) เป็นวัสดุหลัก 2) คอลัมน์อิเล็กตรอน (electron column) 3) ช่องใส่ตัวอย่าง (sample chamber) 4) ตัวจับวัดสัญญาณ (detector) 5) ระบบสุญญากาศสำหรับคอลัมน์และห้องตัวอย่าง 6) สเปกโตรมิเตอร์ WDS 7) กล้องจุลทรรศน์สำหรับส่องแสงตัวอย่าง และ 8) ระบบควบคุมและคอมพิวเตอร์สำหรับประมวลผล (Zhao et al., 2015)

หลักการทำงานของ EPMA ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดที่ถูกกระตุ้นด้วยแรงดันไฟฟ้าที่เร่งความเร็วและปรับเข้าหากันผ่านเลนส์อิเล็กตรอน เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนกระทบกับตัวอย่าง รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นจากตัวอย่าง โดยสัญญาณที่ถูกตรวจจับสามารถตรวจสอบองค์ประกอบของทางเคมีและนำมาวิเคราะห์โครงสร้างได้ โดยจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวจับสัญญาณที่ใช้ในการวิเคราะห์ (JEOL, n.d.)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative Analysis) ด้วย EPMA เป็นกระบวนการวัดค่าความเข้มข้นขององค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการความแม่นยำสูง ซึ่งอาศัยการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาเป็นสเปกตรัมแบบต่อเนื่อง โดยมีส่วนประกอบของค่าพื้นฐาน (background) หรือที่เรียกว่า เบรมสตราลุง (Bremsstrahlung) การวัดนี้ต้องอาศัยสเปกโตรมิเตอร์แบบ WDS ซึ่งสามารถแยกแยะความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ได้อย่างละเอียด ผลลัพธ์จากตัวอย่างจะถูกเปรียบเทียบกับค่าของสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน (Carpenter, 2017) การคำนวณองค์ประกอบทางเคมีต้องใช้เทคนิคการแก้ไขเมทริกซ์ (Matrix Corrections) เช่น "ZAF Corrections" ซึ่งพิจารณาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ 1) การแก้ไขค่าความแตกต่างของเลขอะตอม (Z) 2) การดูดกลืนรังสี (A) และ 3) การเรืองรังสี (F) เพื่อเพิ่มความแม่นยำในการวิเคราะห์ (Carpenter, 2017; Donovan et al., 1996) โดยทั่วไปตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ต้องอยู่ในรูปของของแข็ง (solid solution) และขัดหน้ามัน (Geller et al., 2002)

ภาควิชาธรณีวิทยา ได้ติดตั้งเครื่อง EPMA, model JXA8100 JAPAN ตั้งแต่ พ.ศ. 2547 ซึ่งปัจจุบันเครื่องมืออายุการใช้งานกว่า 17 ปี ด้วยอายุการใช้งานมากทำให้สมรรถภาพของเครื่องเริ่มลดลงตามกาลเวลา ปัจจัยที่ส่งผลต่อคุณภาพของสัญญาณรังสีเอกซ์ในเครื่อง EPMA มีหลายปัจจัย ได้แก่

1. กระแสอิเล็กตรอน (Beam current): ค่ากระแสที่สูงขึ้นช่วยเพิ่มความเข้มของสัญญาณรังสีเอกซ์ ทำให้สามารถตรวจจับธาตุที่มีปริมาณต่ำได้ดีขึ้น แต่หากสูงเกินไปอาจทำให้ตัวอย่างร้อนและเกิดความเสียหาย หรือสูญเสียธาตุระเหยง่าย เช่น Na และ K

2. แรงดันเร่งอิเล็กตรอน (Acceleration Voltage): ค่าที่สูงช่วยให้ลำแสงอิเล็กตรอนเจาะลึกลงในตัวอย่างมากขึ้น ส่งผลต่อการวิเคราะห์ธาตุหนัก ขณะที่ค่าต่ำจะเพิ่มความแม่นยำของสัญญาณรังสีเอกซ์สำหรับธาตุเบา เช่น Na, Al, Mg และลดการเรืองรังสีจากธาตุข้างเคียง

3. ระยะเวลาวัดสัญญาณ (Measurement Time): หากเพิ่มขึ้น จะช่วยลดค่าความแปรปรวนของสัญญาณ และเพิ่มความแม่นยำของข้อมูล แต่หากลดลงจะลดเวลาการวิเคราะห์แต่เพิ่มโอกาสผิดพลาดของข้อมูล

4. เวลาวัดสัญญาณพื้นหลัง (Background Time): หากสั้นเกินไปอาจทำให้การหักล้างสัญญาณพื้นหลังไม่เพียงพอ ส่งผลต่อความถูกต้องของผลการวิเคราะห์ แต่หากยาวเกินไปจะเพิ่มความถูกต้องของข้อมูลแต่ใช้เวลามากขึ้น

5. ตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) และเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายความยาวคลื่น (Wavelength Dispersive Spectrometer; WDS): โดย WDS มีความละเอียดสูงกว่า เอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometer; EDS) แต่ต้องใช้ระยะเวลาวัดสัญญาณนานกว่า

เนื่องจาก Acceleration Voltage, Measurement Time และ Background Time เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อความแม่นยำของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยกำหนดสถานะในการวิเคราะห์ที่ beam current 25 nA ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Reed, 2005) Acceleration Voltage (15 และ 20 kV) ที่ 15 kV เหมาะกับธาตุเบา และที่ 20 kV เหมาะกับธาตุหนัก (Goldstein et al., 2017) Measurement Time (10, 15, 20 และ 30 วินาที) โดยค่า Measurement time ที่ยาวขึ้นช่วยลด noise และเพิ่มความแม่นยำ (Donovan et al., 2016) และ Background Time (5 และ 10 วินาที) จะมีผลต่อการหักค่าพื้นหลังและค่าความถูกต้อง การศึกษานี้จึงมุ่งเน้นการปรับปรุงเงื่อนไขเหล่านี้เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยเครื่อง EPMA โดยพิจารณาผลกระทบต่อค่าความคลาดเคลื่อน (%Error) และค่าความถูกต้อง (%Accuracy) เมื่อเปรียบเทียบกับค่าวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน (Reference Standard) โดยเริ่มจากกลุ่มแร่ซิลิเกตที่มี Si (Silicon) และ O (Oxygen) เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ กลุ่มแร่เฟลด์สปาร์ (Albite, K-Feldspar), กลุ่มแร่ไพร็อกซีน (Jadeite), กลุ่มแร่โอลิวีน (Fayalite, Forsterite) และกลุ่มแร่แคลเซียมซิลิเกต (Wollastonite) ซึ่งเป็นแร่พื้นฐานที่ใช้ในงานวิจัยของนิสิตและอาจารย์ที่เข้ามาใช้บริการทดสอบด้วยเครื่อง EPMA การปรับเงื่อนไขที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มความแม่นยำในการวิเคราะห์และลดค่าความคลาดเคลื่อนของผลลัพธ์ ทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการวิจัยได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อการศึกษาสถานะการทำงานที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไมโครโพรบที่ใช้มานานเป็นระยะเวลานาน
2. เพื่อนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างแร่ซิลิเกตสำหรับงานการเรียนการสอน การวิจัย และงานบริการวิชาการ

ระเบียบวิธีวิจัย

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของตัวอย่าง

สภาวะการวิเคราะห์

การวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่อง EPMA Model JXA8100 มีการกำหนดตัวแปรสภาวะได้แก่ beam current 25 nA, acceleration voltage ที่ 15 kV และ 20 kV measurement time ที่ 10 15 20 และ 30 วินาที และ background time ที่ 5 และ 10 วินาที มีการเลือกชนิดของคริสตัลที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้ คริสตัล TAP ใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุ ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) แมกนีเซียม (Mg) และ โซเดียม (Na) คริสตัล PET ใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุ แคลเซียม (Ca) ไทเทเนียม (Ti) ฟอสฟอรัส (P) และ โพแทสเซียม (K) คริสตัล LIF ใช้สำหรับวิเคราะห์ธาตุ แมงกานีส (Mn) และ เหล็ก (Fe) สำหรับเครื่อง EPMA มีการปรับเทียบก่อนการตรวจวัดโดยใช้วัสดุมาตรฐานของ JEOL Standard reference material ดังนี้ ควอตซ์ (Quartz) (99.99 wt.% SiO₂), คอรันดัม (Corundum) (99.99 wt.% Al₂O₃), เพอริเคลส (Periclase) (99.99 wt.% MgO) แมนกานอสไซด์ (Manganosite) (99.9 wt.% MnO) เฮมาไทต์ (Hematite) (99.9 wt.% Fe₂O₃) เจไดต์ (Jadeite) (15.10 wt.% Na₂O) วอลลาสโตไนต์ (Wollastonite) (48.0 wt.% CaO) โพแทสเซียมไททาเนียมฟอสเฟต (Potassium Titanium Phosphate) (40.33 wt.% P₂O₅, 23.80 wt.% K₂O, 35.87 wt.% TiO₂)

วิธีการวิเคราะห์

การวิเคราะห์ตัวอย่างจะทำการปรับเทียบก่อนการตรวจวัด โดยวิธี standard analysis ก่อน ในการวิเคราะห์ใช้สภาวะเพื่อวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่อง EPMA กับตัวอย่างแร่ซิลิเกตนั้น ตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์จะเป็นวัสดุอ้างอิงมาตรฐานที่ทราบค่าความเข้มข้นแน่นอนของ JEOL Standard reference material ในกลุ่ม mineral standard ดังนี้ แอลไบต์ (Albite) (68.32 wt.% SiO₂, 19.11 wt.% Al₂O₃, 11.48 wt.% Na₂O) ฟายาลไลต์ (Fayalite) (70.51 wt.% FeO, 29.49 wt.% SiO₂) ฟอรัสเตอไรต์ (Forsterite) (50.83 wt.% MgO, 39.85 wt.% SiO₂, 8.77 wt.% FeO) เจไดต์ (Jadeite) (59.40 wt.% SiO₂, 25.10 wt.% Al₂O₃, 15.10 wt.% Na₂O) โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ (K-Feldspar) (65.11 wt.% SiO₂, 20.44 wt.% Al₂O₃, 7.07 wt.% Na₂O, 5.62 wt.% K₂O) โพแทสเซียมไททาเนียมฟอสเฟต (Potassium Titanium Phosphate) (40.33 wt.% TiO₂, 35.87 wt.% P₂O₅, 23.80 wt.% K₂O) ไพโรฟิลไลต์ (Pyrophanite) (53.48 wt.% TiO₂, 46.83 wt.% MnO) วอลลาสโตไนต์ (Wollastonite) (50.49 wt.% SiO₂, 48.00 wt.% CaO) โดยจะวิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างละ 10 จุด

การวิเคราะห์เปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน

เมื่อวิเคราะห์จนได้สภาวะที่เหมาะสมแล้วนำสภาวะที่ได้มาวิเคราะห์กับตัวอย่างซิลิเกตที่เป็นตัวอย่างวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน เพื่อเปรียบเทียบกับค่าของวัสดุอ้างอิงมาตรฐานที่ใช้การวิเคราะห์ด้วยสภาวะเดิม ที่ค่า measurement time 10 วินาที และ ค่า background time 10 วินาที โดยจะวิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างละ 10 จุด จากนั้นวิเคราะห์ข้อมูลด้วย ค่าความคลาดเคลื่อน ค่าความต่าง ค่าความถูกต้อง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

ผลการวิจัย

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของตัวอย่าง โดยการวิเคราะห์วัสดุตัวอย่างจะต้องมีการเปรียบเทียบกับค่าวัสดุมาตรฐานที่ทราบค่าที่แน่นอน เพื่อให้ได้ค่าที่มีความถูกต้อง โดยจะวิเคราะห์ที่ ค่า acceleration 15 kV และ 20 kV จากการทดลองได้ผลดังนี้

ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณของตัวอย่างตามสภาวะ

การวิเคราะห์ตัวอย่างจะทำมาตรฐานการสอบเทียบ (calibrate standard) ก่อน ตามสภาวะที่ได้กำหนดไว้ ก่อนเริ่มทำการวิเคราะห์ในแต่ละตัวอย่าง โดยมีการเปลี่ยนสภาวะ ตามอัตราส่วน measurement time : background time ดังนี้ 10:5 10:10 15:10 20:10 และ 30:10 ซึ่งแต่ละสภาวะจะทำการวิเคราะห์ตัวอย่างแร่ ซิลิเกต 8 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 10 จุด

ตารางที่ 1 แสดงค่าวิเคราะห์ด้วย EPMA ที่ acceleration voltage 15 kV เมื่อมีการเปลี่ยน measurement time และ background time

แร่	องค์ประกอบทางเคมี	Ref.-Std	10:05	%Error	10:10	%Error	15:10	%Error	20:10	%Error	30:10	%Error
Albite	Na ₂ O	11.48	11.50	0.13	11.98	4.35	11.01	4.06	11.73	2.21	11.96	4.19
	SiO ₂	68.32	69.25	1.37	69.22	1.32	68.4	0.11	69.33	1.48	68.55	0.34
	Al ₂ O ₃	19.11	19.74	3.30	20.48	7.19	21.95	14.85	22.38	17.13	22.5	17.74
Fayalite	FeO	70.51	69.88	0.90	70.56	0.07	71.37	1.22	71.33	1.17	70.6	0.12
	SiO ₂	29.49	25.54	13.40	28.74	2.53	28.97	1.77	26.25	10.98	28.08	4.77
Wollastonite	CaO	48.00	46.94	2.20	47.99	0.01	47.54	0.97	49.00	2.08	47.93	0.15
	SiO ₂	50.94	48.45	4.90	48.26	5.26	50.92	0.04	51.59	1.28	52.46	2.98
Pyrophanite	TiO ₂	53.48	51.09	4.47	51.86	3.03	53.86	0.71	52.62	1.61	52.25	2.30
	MnO	46.83	46.94	0.24	46.13	1.50	46.71	0.25	46.99	0.34	47.46	1.34
Forsterite	FeO	8.77	8.97	2.30	9.04	3.02	9.04	3.06	9.07	3.40	8.91	1.64
	MgO	50.83	49.55	2.51	50.27	1.10	50.89	0.12	50.49	0.68	49.19	3.22
	SiO ₂	39.85	38.20	4.14	39.00	2.15	39.74	0.28	38.95	2.26	40.57	1.81
K-Ti- P	K ₂ O	23.80	23.29	2.15	23.73	0.30	23.28	2.18	23.33	1.99	23.38	1.75
	P ₂ O ₅	35.87	35.29	1.63	35.43	1.22	35.86	0.02	35.32	1.52	34.01	5.19
	TiO ₂	40.33	39.73	1.49	40.79	1.15	40.28	0.13	39.83	1.24	39.82	1.27
K-Feldspar	Na ₂ O	7.07	7.08	0.14	7.33	3.72	7.69	8.76	7.96	12.64	7.86	11.17
	K ₂ O	5.62	5.49	2.30	5.66	0.64	5.54	1.39	5.35	4.79	5.21	7.22
	SiO ₂	65.11	64.21	1.38	64.48	0.97	65.25	0.22	65.62	0.78	65.48	0.57
	Al ₂ O ₃	20.44	20.46	0.09	21.97	7.49	21.35	4.45	19.81	3.09	19.23	5.92
Jadeite	Na ₂ O	15.10	15.13	0.18	15.50	2.64	15.29	1.28	15.81	4.68	15.35	1.66
	SiO ₂	59.40	58.89	0.86	59.05	0.58	59.33	0.11	59.69	0.49	59.64	0.41
	Al ₂ O ₃	25.10	25.15	0.18	25.31	0.83	25.71	2.42	26.09	3.96	26.19	4.33

ตารางที่ 2 แสดงค่าวิเคราะห์ด้วย EPMA ที่ acceleration voltage 20 kV เมื่อมีการเปลี่ยน measurement time และ background time

แร่	องค์ประกอบทางเคมี	Ref.-Std	10:05	%Error	10:10	%Error	15:10	%Error	20:10	%Error	30:10	%Error
Albite	Na ₂ O	11.48	11.43	0.45	11.58	0.88	11.98	4.37	12.02	4.73	11.96	4.19
	SiO ₂	68.32	68.78	0.68	68.42	0.15	68.40	0.12	69.02	1.02	69.12	1.16
	Al ₂ O ₃	19.11	19.10	0.05	19.30	1.02	19.19	0.44	19.70	3.10	19.20	0.44
Fayalite	FeO	70.51	70.69	0.26	70.60	0.12	70.79	0.39	70.87	0.50	70.70	0.26
	SiO ₂	29.49	29.04	1.52	29.67	0.62	29.46	0.11	30.01	1.75	29.80	1.05
Wollastonite	CaO	48.00	46.88	2.33	47.95	0.11	48.34	0.72	48.73	1.53	48.77	1.60
	SiO ₂	50.94	49.80	2.25	50.67	0.52	50.92	0.04	52.00	2.07	51.99	2.06
Pyrophanite	TiO ₂	53.48	52.69	1.48	52.87	1.14	53.40	0.16	54.09	1.14	54.24	1.42
	MnO	46.83	46.65	0.38	46.90	0.15	46.84	0.01	47.88	2.24	47.45	1.32
Forsterite	FeO	8.77	8.91	1.55	8.77	0.05	8.92	1.66	8.91	1.62	8.89	1.41
	MgO	50.83	50.18	1.27	50.33	0.99	50.82	0.01	50.50	0.66	50.89	0.12
	SiO ₂	39.85	40.18	0.83	40.02	0.43	39.90	0.13	38.38	3.68	39.31	1.37
K-Ti- P	K ₂ O	23.8	23.59	0.90	23.82	0.08	23.53	1.15	23.33	1.98	23.26	2.26
	P ₂ O ₅	35.87	34.14	4.83	34.38	4.16	35.84	0.07	35.43	1.23	35.25	1.74
	TiO ₂	40.33	40.07	0.63	40.13	0.51	40.26	0.18	39.93	1.00	39.73	1.49
K-Feldspar	Na ₂ O	7.07	7.08	0.14	7.33	3.72	7.69	8.76	7.96	12.64	7.86	11.17
	K ₂ O	5.62	5.49	2.30	5.66	0.64	5.54	1.39	5.35	4.79	5.21	7.22
	SiO ₂	65.11	64.21	1.38	64.48	0.97	65.25	0.22	65.62	0.78	65.48	0.57
	Al ₂ O ₃	20.44	20.46	0.09	21.97	7.49	21.35	4.45	19.81	3.09	19.23	5.92
Jadeite	Na ₂ O	15.10	15.13	0.18	15.50	2.64	15.29	1.28	15.81	4.68	15.35	1.66
	SiO ₂	59.40	58.89	0.86	59.05	0.58	59.33	0.11	59.69	0.49	59.64	0.41
	Al ₂ O ₃	25.10	25.15	0.18	25.31	0.83	25.71	2.42	26.09	3.96	26.19	4.33

จากข้อมูลตารางที่ 1 และ 2 พบว่าค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุของแร่ซิลิเกต ด้วยการใช้สภาวะในอัตราส่วนของ measurement time : background time ที่ 10:5 10:10 15:10 20:10 30:10 มีค่าเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน เมื่อพิจารณาจากค่าความคลาดเคลื่อน (% Error) คำนวณได้จาก $((\text{Mean}-\text{Ref.Std.})/\text{Ref.Std.})\times 100$ จะเห็นว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมของแต่ละธาตุจะมีค่าเข้าใกล้ 0 มากที่สุด โดยสรุปสภาวะที่เหมาะสมได้ตามตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของ Measurement time : Background time สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของแร่ซิลิเกต ด้วยเครื่อง EPMA ที่ acceleration voltage 15 kV และ acceleration voltage 20 kV

Element	Acceleration voltage 15 kV และ 20 kV	
	Measurement time (วินาที)	Background time (วินาที)
Na ₂ O, Al ₂ O ₃	10	5
FeO, CaO, K ₂ O	10	10
P ₂ O ₅ , TiO ₂ , MgO, SiO ₂ , MnO	15	10

การวิเคราะห์เปรียบเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน

นำสภาวะที่เหมาะสมมาวิเคราะห์กับตัวอย่างซิลิเกต ที่เป็นตัวอย่างวัสดุอ้างอิงมาตรฐานเพื่อนำมาค่าเปรียบเทียบกับค่าที่วิเคราะห์ด้วยสภาวะเดิม ที่ค่า measurement time 10 วินาที และ ค่า background time 10 วินาที

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่วิเคราะห์ด้วยสภาวะเดิม (measurement time : background time เป็น 10:10 วินาที) และค่าที่วิเคราะห์ด้วยสภาวะใหม่ (measurement time : background time เป็น 10:5 10:10 15:10 วินาที) ที่ acceleration voltage 15 kV

Element	Ref.std (%wt)	สภาวะเดิม (%wt, n = 10)			สภาวะใหม่ (%wt, n = 10)		
		Mean ± SD	%Accuracy	%Error	Mean ± SD	%Accuracy	%Error
Na ₂ O	15.10	15.78 ± 0.41	95.69	4.31	15.15 ± 0.09	99.66	0.34
Al ₂ O ₃	20.44	22.54 ± 0.51	90.70	9.30	20.41 ± 0.03	99.83	0.17
FeO	70.51	70.58 ± 0.32	99.90	0.10	70.56 ± 0.29	99.93	0.07
CaO	48.00	48.10 ± 0.78	99.79	0.21	47.99 ± 0.75	99.99	0.01
K ₂ O	23.80	23.94 ± 0.38	99.42	0.58	23.73 ± 0.37	99.70	0.30
P ₂ O ₅	35.87	35.43 ± 0.37	98.77	1.23	35.86 ± 0.31	99.98	0.02
TiO ₂	53.48	51.86 ± 0.45	96.87	3.13	53.86 ± 0.31	99.29	0.71
MgO	50.83	50.27 ± 0.78	98.89	1.11	50.89 ± 0.46	99.88	0.12
SiO ₂	68.32	69.22 ± 0.50	98.70	1.30	68.40 ± 0.32	99.89	0.11
MnO	46.83	46.13 ± 0.66	98.48	1.52	46.81 ± 0.45	99.96	0.04

ตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่วิเคราะห์ด้วยสถานะเดิม (measurement time : background time เป็น 10:10 วินาที) และค่าที่วิเคราะห์ด้วยสถานะใหม่ (measurement time : background time เป็น 10:5 10:10 15:10 วินาที) ที่ acceleration voltage 20 kV

Element	Ref.std (%wt)	สถานะเดิม (%wt, n = 10)			สถานะใหม่ (%wt, n = 10)		
		Mean $\pm$ SD	%Accuracy	%Error	Mean $\pm$ SD	%Accuracy	%Error
Na ₂ O	15.10	15.50 $\pm$ 0.40	97.43	2.57	15.13 $\pm$ 0.12	99.82	0.18
Al ₂ O ₃	20.44	21.97 $\pm$ 0.33	93.04	6.96	20.46 $\pm$ 0.31	99.91	0.09
FeO	70.51	70.57 $\pm$ 0.52	99.91	0.09	70.60 $\pm$ 0.46	99.88	0.12
CaO	48.00	47.92 $\pm$ 0.42	99.84	0.16	47.95 $\pm$ 0.34	99.89	0.11
K ₂ O	23.80	23.85 $\pm$ 0.56	99.79	0.21	23.82 $\pm$ 0.45	99.92	0.08
P ₂ O ₅	35.87	34.38 $\pm$ 0.67	95.66	4.34	35.84 $\pm$ 0.48	99.93	0.07
TiO ₂	53.48	52.87 $\pm$ 0.28	98.84	1.16	53.40 $\pm$ 0.26	99.84	0.16
MgO	50.83	50.33 $\pm$ 0.56	99.00	1.00	50.82 $\pm$ 0.51	99.99	0.01
SiO ₂	68.32	68.42 $\pm$ 0.41	99.85	0.15	68.40 $\pm$ 0.14	99.88	0.12
MnO	46.83	46.90 $\pm$ 0.07	99.86	0.14	46.84 $\pm$ 0.33	99.99	0.01

จากตารางที่ 4 และ 5 เมื่อมีการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากสถานะเดิมและสถานะใหม่ เพื่อศึกษาค่าความถูกต้อง (%Accuracy) และค่าความคลาดเคลื่อน (%Error) ของแต่ละธาตุเมื่อเทียบกับค่ามาตรฐาน (Reference Standard, Ref. Std.) พบว่าการวิเคราะห์ที่สถานะเดิม ที่ background time 10 วินาที ค่าความคลาดเคลื่อน (%error) ส่วนใหญ่สูงกว่า 1% แต่เมื่อมีการลดค่า background time ลงจากเดิม 5 วินาที ใน Na₂O, Al₂O₃ และเพิ่มค่า ขึ้นจากเดิม 5 วินาที ใน P₂O₅, TiO₂, MgO, SiO₂, MnO ค่าของวัสดุตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ มีค่าความคลาดเคลื่อน(%error) น้อยกว่า 1% ทำให้ค่าใกล้เคียงกับของวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน ส่วน FeO, CaO, K₂O นั้นสามารถใช้สถานะเดิมที่เครื่องกำหนดมาได้ เมื่อพิจารณาค่าความถูกต้อง (%accuracy) ค่าที่วิเคราะห์ได้จากสถานะใหม่มีค่าเข้าใกล้ 100 มากกว่าการวิเคราะห์สถานะเดิม โดยค่าความคลาดเคลื่อน (% Error) คำนวณได้จาก ((Mean-Ref.Std.)/ Ref.Std.) $\times$ 100 และ ค่าความถูกต้อง (%Accuracy) คำนวณได้จาก 100 - %Error ส่วนค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของทั้งก่อนและหลังการเปลี่ยนแปลงสถานะมีค่าเข้าใกล้ 0 แสดงให้เห็นถึงความกระจ่ายตัวน้อยของค่าที่วัดได้ซึ่งทำให้เห็นว่าเครื่อง EPMA ยังมีความเที่ยงของการตรวจวัดอยู่

อภิปรายผล

ผลการศึกษาการทำงานที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไมโครโพรบ (EPMA) พบว่าเมื่อเครื่องมืออายุการใช้งานมาก ค่า measurement time และ ค่า background time ที่เคยกำหนดไว้เริ่มมีผลกับค่าการวิเคราะห์เมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน ทำให้ต้องมีการเพิ่มและลดค่า measurement time และ background time ให้เหมาะสมกับธาตุที่วิเคราะห์ จากผลการศึกษาพบว่าการเปลี่ยนค่า

measurement time และ ค่า background time ทั้ง acceleration voltage 15 kV และ 20 kV ทำให้ผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของกลุ่มธาตุหลักเปลี่ยนแปลงไปโดยเฉพาะค่า measurement time ซึ่งเดิมกำหนดที่ 10 วินาที ควรเพิ่มมาใช้ที่ 15 วินาที และค่า background time ควรลดลงจากเดิม 5 วินาที ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ (Donovan, 1996) ที่ได้กล่าวถึงผลกระทบของการปรับค่า measurement time และ ค่า background time ต่อความแม่นยำในการวิเคราะห์ ในกลุ่มของธาตุหลักสำหรับการวิเคราะห์ทุกธาตุ โดยสามารถแยกปัจจัยที่สำคัญในการเลือกค่า measurement time และ ค่า background time ได้ดังนี้

1. ความเข้มของสัญญาณรังสีเอ็กซ์ (X-ray Intensity)

ธาตุความเข้มของสัญญาณสูง (High intensity) เช่น FeO และ CaO สามารถใช้ค่า measurement time และ background time ที่สั้นกว่า เนื่องจากการวัดสัญญาณมีความแรงเพียงพอ ทำให้ได้ค่าที่แม่นยำแม้ใช้เวลาน้อย (Goldstein et al., 2017)

ธาตุที่มีความเข้มของสัญญาณต่ำ (low intensity) เช่น P_2O_5 ต้องใช้เวลาในการวัดนานขึ้นเพื่อให้ได้ความละเอียดและสัญญาณที่เพียงพอ

2. ธาตุองค์ประกอบที่วิเคราะห์ เช่น Na_2O และ Al_2O_3 ที่มีสัญญาณชัดเจนกว่าและต้องการ background time สั้นลง

3. ธาตุที่มีความเข้มข้นต่ำ เช่น P_2O_5 หรือ MnO จำเป็นต้องใช้ measurement time นานขึ้นเพื่อเพิ่มสัญญาณที่ตรวจจับได้ ส่วนธาตุที่มีความเข้มข้นสูง สามารถใช้ measurement time สั้นกว่าได้

จากการเปลี่ยนแปลงค่า measurement time และ background time พบว่าผลวิเคราะห์เชิงปริมาณของกลุ่มธาตุหลักเมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นของวัสดุอ้างอิงมาตรฐานที่ acceleration voltage 15 kV มีค่าความคลาดเคลื่อน (%error) น้อยกว่า 1% (0.01% - 0.71%) (Vaggelli et al., 1999) เมื่อเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน %accuracy ใกล้เคียง 100% (99.29% - 99.99%) และที่ acceleration voltage 20 kV ค่าความคลาดเคลื่อน (%error) น้อยกว่า 1% (0.01% - 0.18%) (Vaggelli et al., 1999) เมื่อเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน %accuracy ใกล้เคียง 100% (99.82% - 99.99%) อย่างไรก็ตาม FeO, CaO, K_2O มีเงื่อนไขการทำงานเหมือนเดิมไม่เปลี่ยนแปลงไปจากการตั้งค่าเริ่มต้นเมื่อติดตั้งเครื่องมือ หากมีการปรับสภาวะที่เหมาะสมและเพิ่มขีดความสามารถในการวิเคราะห์ ตัวอย่าง เครื่อง EPMA ที่มีอายุการใช้งานนาน 17 ปี ยังคงสามารถใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ช่วยลดต้นทุนการจัดซื้อเครื่องใหม่ที่มีมูลค่าสูงและเพิ่มมูลค่าการใช้งานของเครื่องเก่าในสถาบันการศึกษา รวมถึงการปรับปรุงการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ให้มีประสิทธิภาพสูงสุด สนับสนุนทั้งงานวิจัย การเรียนการสอนและงานบริการวิชาการ

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยเครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) ซึ่งมีอายุการใช้งานมานาน พบว่า

1. การปรับเปลี่ยนค่า Measurement Time และ Background Time มีสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ดังนี้

Na₂O และ Al₂O₃: ใช้ measurement time : background time = 10:5 วินาที

FeO, CaO, K₂O: ใช้ measurement time : background time = 10:10 วินาที

P₂O₅, TiO₂, MgO, SiO₂, MnO: ใช้ measurement time : background time = 15:10 วินาที

2. การเปรียบเทียบสภาวะเดิมและสภาวะใหม่

สภาวะใหม่ช่วยลดความคลาดเคลื่อน (%Error) ได้อย่างชัดเจน โดยเฉพาะ Na₂O และ Al₂O₃ ที่ acceleration voltage 15 kV

Na₂O: %Error ลดจาก 4.31% เหลือ 0.34%

Al₂O₃: %Error ลดจาก 9.30% เหลือ 0.17%

เห็นได้ว่าสภาวะใหม่ส่งผลให้ประสิทธิภาพการตรวจวัดแร่ซิลิเกตมีความแม่นยำและความเที่ยงดีขึ้น เนื่องจากค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนน้อยกว่า 1% และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำ (SD เข้าใกล้ 0)

3. ความถูกต้องของผลการวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์ที่ใช้สภาวะใหม่แสดงถึงความถูกต้องและแม่นยำสูงที่ acceleration voltage 15 kV และที่ 20 kV มีค่า %Error น้อยกว่า 1% เมื่อเทียบกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน ค่า %Accuracy ใกล้เคียง 100% สำหรับทุกธาตุ แสดงถึงความถูกต้องในการวิเคราะห์

4. ประสิทธิภาพของเครื่อง EPMA

การปรับสภาวะการทำงานของเครื่อง EPMA ซึ่งมีอายุการใช้งานกว่า 17 ปี ยังคงสามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพ เพิ่มความน่าเชื่อถือของผลการวิเคราะห์ ยืดอายุการใช้งานของเครื่อง ลดงบประมาณการจัดซื้อเครื่องใหม่ซึ่งมีราคาสูง โดยจะต้องใช้งบประมาณ 30 - 50 ล้านบาท และช่วยให้การวางแผนการลงทุนด้านครุภัณฑ์มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อมหาวิทยาลัยและนิสิต อาจารย์ นักวิจัย ที่ใช้เครื่องมือด้วย

ข้อเสนอแนะการวิจัย

ข้อเสนอแนะในการนำผลการศึกษาไปใช้ประโยชน์

ผลการศึกษาในครั้งนี้เป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ธาตุในแร่ซิลิเกตโดยได้นำสภาวะที่ศึกษาไปทดสอบกับแร่ซิลิเกตพบว่าได้ค่าตรงตามชนิดของแร่ซิลิเกต ทำให้นิสิต อาจารย์ ที่มีความสนใจในงานทางด้านแร่ซิลิเกตได้ใช้เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพ ช่วยเพิ่มความแม่นยำในงานวิจัยด้านธรณีวิทยา เช่น การวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของหินในพื้นที่สำรวจต่าง ๆ

ข้อเสนอแนะในการวิจัยครั้งต่อไป

การวิเคราะห์แร่ซิลิเกตด้วยวิธี quantitative analysis ของเครื่อง EPMA ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมนี้จะเป็นต้นแบบในการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ธาตุปริมาณต่ำ (trace composition) ด้วยเครื่อง EPMA ในช่วงความเข้มข้น 200 - 1500 ppm ที่ acceleration voltage 20 kV ได้ต่อไปในอนาคต

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีโดยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยสายสนับสนุน จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยปีงบประมาณ พ.ศ. 2563 ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.จักรพันธ์ สุทธิรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ และขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อลงกต ฝั้นกา และ อาจารย์ ดร.สิริวิทย์ แก้วพลี ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำวิจัยครั้งนี้จนสำเร็จได้ด้วยดี

เอกสารอ้างอิง

- Batanova, V. G., Sobolev, A. V., & Magnin, V. (2018). Trace element analysis by EPMA in geosciences: Detection limit, precision and accuracy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 304, 012001.
- Bonetto, R., Castellano, G., & Trincavelli, J. (2001). Optimization of parameters in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrometry*, 30(5), 313–319.
- Carpenter, P. K., & Vicenzi, E. P. (2017). Use of mineral reference standards in EPMA: Instrumental calibration, standards comparison, and quality control. *Microscopy and Microanalysis*, 23(S1), 496-497.
- Donovan, J. J., & Tingle, T. N. (1996). An improved mean atomic number background correction for quantitative microanalysis. *Microscopy and Microanalysis*, 2(1), 1–7.
- Donovan, J. J., Singer, J. W., & Armstrong, J. T. (2016). A new EPMA method for fast trace element analysis in simple matrices. *American Mineralogist*, 101(8), 1839–1853.
- Geller, J. D., & Engle, P. D. (2002). Sample preparation for electron probe microanalysis: Pushing the limits. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(6), 627–638.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (4th ed.). Springer.
- JEOL. (n.d.). *EPMA (Electron Probe Microanalyzer)*. <https://th.jeol.com/products/science/epma.php>
- Reed, S. J. B. (2000). Quantitative trace analysis by wavelength-dispersive EPMA. *Mikrochim Acta*, 132, 145-151.

- Reed, S. J. B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology* (2nd ed.). Cambridge University Press.
- Vaggelli, G., Olmi, F., & Conticelli, S. (1999). Quantitative electron microprobe analysis of reference silicate mineral and glass samples. *Acta Vulcanologica*, 11(2), 297-303.
- Zhao, D., Zhang, Y., & Essene, E. J. (2015). Electron probe microanalysis and microscopy: Principles and applications in characterization of mineral inclusions in chromite from diamond deposit. *Ore Geology Reviews*, 65(4), 733-748.