

## กระดาษ

กระดาษของชาวอียิปต์โบราณ ผลิตจากกกชนิดหนึ่ง ที่เรียกว่า พาไพรัส (papyrus) และเรียกว่า กระดาษพาไพรัส พบว่ามีการใช้จารึกบทสวดและคำสาบาน บรรจุไว้ในพีระมิดของอียิปต์นักประวัติศาสตร์ เชื่อว่ามีการใช้กระดาษที่ทำจากพาไพรัสมาตั้งแต่ปฐมราชวงศ์ของอียิปต์ (ราว 3,000 ปีก่อนคริสตกาล)

สำหรับวัสดุที่ใช้เขียนนั้น ในสมัยโบราณมีด้วยกันหลายอย่าง เช่น แผ่นโลหะ หิน ใบลาน เปลือกไม้ ผ้าไหม ฯลฯ ผู้คนสมัยโบราณคงจะใช้วัสดุต่างๆ หลากหลายเพื่อการบันทึก ครั้นเมื่อราว ค.ศ. 105 สมัยพระเจ้าจักรพรรดิโฮตี ชาวจีนได้ประดิษฐ์กระดาษโดยชาวเมืองลิบงชื่อว่า 'ไซลุง (Ts'ai'Lung) ใช้เปลือกไม้เศษแหวนเก่าๆมาต้มจนได้เยื่อกระดาษและมาเกลี่ยบนตระแกรงปล่อยให้แห้งและหลังจากนั้นได้มีการใช้วิธีผลิตกระดาษเช่นนี้แพร่หลายอย่างรวดเร็ว

กระดาษถูกนำจากประเทศจีนสู่โลกมุสลิมผ่านสงครามทัลลัส (Tallas) ในปี ค.ศ. 751 ที่กองทัพจีนรบกับกองทัพมุสลิม เซลซีกชาวจีน 2 คนได้เปิดเผยวิธีการทำกระดาษแก่ชาวมุสลิมก่อนได้รับการปล่อยตัวไป จากนั้นมุสลิมได้ทำให้การทำกระดาษเปลี่ยนจากศิลปะไปเป็นอุตสาหกรรมกระดาษ ทำให้มีการพัฒนาการศึกษาในโลกมุสลิมอย่างกว้างขวาง มุสลิมในสมัยกลางจึงเจริญก้าวหน้าด้านศิลปวิทยาการที่สุดในโลก ชาวมุสลิมปรับปรุงวิธีการทำกระดาษใช้ผ้าลินินแทนเปลือกของต้นหม่อนอย่างที่ชาวจีนทำ เศษผ้าลินินไม่น่าเบื่อ แต่จะเปียกโชกอยู่ในน้ำ และหมักอยู่ในนั้น เศษผ้าที่ต้มแล้วจะปราศจากกากที่เป็นด่างและสิ่งสกปรกอื่น ๆ จากนั้นเศษผ้าจะถูกนำมาตอกด้วยก้อนให้เป็นเยื่อ เทคนิคที่ทำให้เป็นเยื่อแบบนี้ถูกพัฒนาโดยชาวมุสลิม

แบกแดด ราชธานีของอาณาจักรอับบาซิด สมัยนั้นเต็มไปด้วยโรงงานทำกระดาษ จากนั้นยังกระจายไปสู่อีกหลาย ๆ ส่วนของโลก กระดาษที่ส่งออกไปยุโรปโดยมากทำในเมืองดามัสกัส (ซีเรีย) เมื่อขยายการผลิตเพิ่มขึ้น กระดาษจึงมีราคาถูกลง คุณภาพดีขึ้นและมีจำหน่ายแพร่หลายจากนั้น โรงงานกระดาษที่เฟื่องฟูอยู่ในอิรัก ซีเรีย และปาเลสไตน์ ก็ขยายตัวไปสู่ทางตะวันตก ในทวีปอาฟริกา โรงงานกระดาษแห่งแรกของประเทศอียิปต์ตั้งขึ้นในปีค.ศ. 850 จากนั้นขยายไปมอร็อกโค และในปีค.ศ. 950 ได้ขยายไปยังอันดาลูเซีย อาณาจักรมุสลิมสเปน

กระดาษถูกผลิตขึ้นครั้งแรกในยุโรปโดยมุสลิมมัวร์ โดยวัสดุที่ใช้ทำกระดาษคือปอชั้นดิของบาเลนเซียและมัวร์เซีย โดยมีศูนย์กลางโรงงานกระดาษของอันดาลูเซีย ที่เมืองซาติวา (Xativa หรือ Jativa) ใกล้บาเลนเซีย จากสเปนและเกาะซิซิลีซึ่งในขณะนั้นเป็นอาณาจักรมุสลิม การทำกระดาษได้ขยายไปสู่ชาวคริสเตียนในอิตาลี จากนั้นในปีค.ศ. 1293 มีการตั้งโรงงานกระดาษที่โบโลญญา (Bologna) ในปีค.ศ. 1309 เริ่มมีการใช้กระดาษเป็นครั้งแรกในอังกฤษ จากนั้นในปลายศตวรรษที่ 14 ชาวเยอรมันจึงเพิ่งรู้จักกระดาษ

## การผลิตกระดาษในปัจจุบัน

วัตถุดิบที่สำคัญในกระบวนการผลิตกระดาษคือเยื่อกระดาษ ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจากไม้โดยเริ่มต้นจากการตัดไม้ที่ได้อายุ และ ขนาดตามความต้องการจากป่า ขนส่งลำเลียงเข้าสู่โรงงานในลักษณะของไม้ซุง แล้วเข้าสู่กระบวนการลอกเปลือก (debarking) จากนั้นเป็นการสับย่อยไม้เป็นชิ้นเล็กๆ (chipping) ปัจจุบันนี้ในต่างประเทศมีเทคโนโลยีที่ทันสมัย สามารถ ถอนต้นไม้ทั้งต้นแล้วป้อนเข้าเครื่องสับออกมาเป็นชิ้นไม้ได้ทันที วิธีนี้จะทำได้ในป่าและช่วยให้ใช้ไม้ได้ทั้งกิ่ง ก้าน และยอด ไม่มีเศษเหลือทิ้งเหมือนการตัดซุง แต่การสับไม้ทั้งต้นนี้มีข้อเสียตรงที่มีเปลือกไม้ปนเข้าสู่กระบวนการต้มเยื่อ ซึ่งทำให้เกิด ปัญหาในการฟอกเยื่อ การผลิตกระดาษมีหลายวิธี จำแนกออกเป็นวิธีกว้างๆ ได้ดังนี้

### การผลิตเยื่อกระดาษโดยวิธีทางกล (mechanical pulping)

ใช้หลักการบดไม้ให้ปน เป็นเยื่อด้วยเครื่องมือแบบต่างๆ กัน เช่น ใช้หินบด เรียกว่า stone groundwood pulping ใช้จานหรือเฟืองบด เรียกว่า refiner groundwood pulping ใช้ความร้อนช่วยขณะที่ใช้จานหรือเฟืองบดเรียกว่า thermomechanical pulping

### การผลิตเยื่อกระดาษโดยวิธีกึ่งเคมี (semichemical pulping)

เป็นการผลิตเยื่อโดยใช้กระบวนการสองขั้นตอน โดยที่กระบวนการเคมีจะใช้สารเคมีน้อยกว่าวิธีทางเคมี และกระบวนการทางกลจะใช้การบดที่แยกเส้นใย ออกเท่านั้น เยื่อที่ได้มักจะมีลิกนินเหลืออยู่ครึ่งหนึ่งของปริมาณที่มีอยู่ในวัตถุดิบ การผลิตเยื่อโดยวิธีนี้จะเรียกว่า chemimechanical pulping หรือ chemithermomechanical pulping ก็ได้

### การผลิตเยื่อกระดาษโดยวิธีเคมี (chemical pulping)

เป็นการผลิตเยื่อโดยใช้สารเคมีสกัดลิกนิน และส่วนประกอบทางเคมีอื่นๆ ออกจากเนื้อไม้ให้มากที่สุดเหลือไว้แต่เซลลูโลส สารเคมีที่ใช้มีหลายชนิด และเรียกชื่อกรรมวิธีต่างๆ กัน ตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ เช่น sulphate pulping, sulphite pulping, soda pulping เยื่อที่ได้จะมีคุณภาพดีกว่าเยื่อชนิดอื่นๆ ทางด้านความเหนียวและปฏิกิริยาต่อการฟอกสี แต่ผลผลิตเยื่อจะต่ำกว่า ขึ้นอยู่กับปริมาณของเซลลูโลสที่มีอยู่ในวัตถุดิบ เยื่อกระดาษที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าวมาแล้ว ถ้าต้องการนำไปใช้ทำกระดาษที่มีสีขาวก็ต้องผ่านกระบวนการฟอกเยื่อ โดยใช้สารเคมีจำพวก ผงฟอกสี เช่น ไฮโปคลอไรต์ (hypochlorite) คลอรีนไดออกไซด์ (chlorinedioxide) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogenperoxide) การผลิตกระดาษได้ จากการนำเยื่อ กระดาษหลายชนิด ในอัตราส่วนที่เหมาะสมผสมกัน ในน้ำเพื่อให้ได้กระดาษคุณภาพตามต้องการ ก่อนการผสมเยื่อต้องบดเยื่อแต่ละ ชนิดให้เส้นใย แดกแขนงสำหรับจับสานกัน แล้วกวนเยื่อผสมให้กระจายตัวสม่ำเสมอ ถ้าจะเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อช่วยเพิ่มคุณภาพของกระดาษ (fillers, sizings, wet-strength resin) ก็ทำได้ในขั้นตอนนี้ ผ่านเยื่อผสมนี้ไปตามตะแกรงลวดซึ่งเคลื่อนที่ ส่วน

ที่เป็นน้ำจะไหลผ่านตะแกรง เหลือเยื่อจับตัวสานกัน เป็นแผ่น แล้วผ่านเข้าลูกอบทำให้แห้ง จะได้กระดาษตามต้องการ

### ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับกระดาษ

องค์ประกอบของกระดาษแบ่งออกเป็น 2 จำพวก คือ

#### องค์ประกอบที่เป็นเส้นใย

กระดาษสามารถยึดตัวเป็นแผ่นได้เกิดจากเส้นใยเป็นจำนวนมากสานกันอย่างไม่เป็นระเบียบ เส้นใยดังกล่าวโดยทั่วไปจะใช้เส้นใยจากธรรมชาติจากพืช อาจมีการใช้เส้นใยจากสัตว์หรือจากแร่ก็ได้ นอกจากนี้ยังมีการใช้เส้นใยสังเคราะห์ เช่น พอลิเอไมด์ (Polyamide) ซึ่งช่วยทดแทนการใช้เส้นใยจากธรรมชาติ และเพื่อเป็นการใช้ทรัพยากร ได้คุ้มค่าประกอบกับการลดต้นทุนของกระดาษ ได้มีการนำกระดาษใช้แล้วมาใช้ในการผลิตกระดาษอีกครั้งหนึ่ง เยื่อที่ได้จากกระดาษที่ใช้แล้วจะมีความขาวและความแข็งแรงต่ำลง เนื่องจากต้องผ่านขบวนการจัดสิ่งที่เป็นเนื้อมาด้วย

เส้นใยจากพืชที่เป็นตัวหลักของกระดาษ ทำมาจากไม้เนื้ออ่อน เช่น ต้นสน ต้นยูคาลิปตัส ซึ่งมีเส้นใยยาวช่วยให้กระดาษมีความแข็งแรงและเหนียว และมีการนำไม้เนื้อแข็งจำพวก ต้นโอ๊ก ต้นเมเปิล มาใช้ทำเส้นใยซึ่งจะได้เส้นใยที่สั้นกว่าแต่ช่วยทำให้ผิวกระดาษเรียบและทึบแสงมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีการนำพืชล้มลุก เช่น ต้นกก ปอกระเจา อ้อย ฝ้าย มาใช้ทำเยื่อกระดาษด้วย เส้นใยจะประกอบด้วยเซลลูโลส (Cellulose) ซึ่งเป็นสารประเภทคาร์โบไฮเดรตที่มีโครงสร้างโมเลกุลของน้ำตาลกลูโคสมาเรียงต่อกัน กับเฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) ซึ่งเป็นสารประเภทคาร์โบไฮเดรตที่มีโครงสร้างโมเลกุลของกลูโคสและน้ำตาลอื่น ๆ เช่น แมนโนส (Mannose) ฟูโคส (Fucose) ไซโลส (Xylose) มาต่อกัน เส้นใยยังมีส่วนที่เป็นลิกนิน (Lignin) ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมเส้นใยให้อยู่ด้วยกัน ในขบวนการผลิตกระดาษ ลิกนินจะถูกขจัดออกจากเยื่อกระดาษ หากมีลิกนินหลงเหลืออยู่ในกระดาษ จะทำให้กระดาษเปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่อได้รับแสง

#### องค์ประกอบที่ไม่ใช่เส้นใย

จะเป็นสารเติมแต่ง (Additives) ที่เติมเข้าไประหว่างการผลิตกระดาษเพื่อช่วยให้กระดาษที่ได้ ออกมามีคุณสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องการได้ดียิ่งขึ้น สารเติมแต่งมีมากมายแล้วแต่กรรมวิธีการผลิตของแต่ละโรงงาน แต่ที่ใช้นั้นมากมีดังนี้

1. ฟิลเลอร์ (Filler) ใช้เพื่อให้กระดาษมีความขาวขึ้นเรียบขึ้น ทึบแสงมากขึ้น รับหมึกดีขึ้น ตลอดจนลดการซึมผ่านของหมึกพิมพ์ สารที่ใช้เติมเข้าไปมี ปูนขาว ดินเหนียว ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น สารเหล่านี้ยังช่วยทำให้น้ำหนักกระดาษมากขึ้นเป็นการลดต้นทุนในการใช้เยื่อกระดาษได้

2. สารยึดติด (Adhesive) เป็นสารที่ช่วยให้เส้นใยและส่วนผสมอื่น ๆ ยึดติดกันได้ดี อีกทั้งช่วยให้ผิวหน้ายึดติดกับเนื้อกระดาษ สารยึดติดมีทั้งสารที่ทำมาจากธรรมชาติ เช่น แป้งข้าวโพด แป้งมัน โปรตีนที่มีอยู่ในนม และสารที่สังเคราะห์ขึ้น เช่น อากิริลิก (Acrylic) สารจำพวกโพลีไวนิล (Polyvinyl) เป็นต้น

3. สารกันซึม (Sizing Agent) เป็นสารที่ใช้เติมลงในน้ำเยื่อเพื่อช่วยลดการซึมของของเหลวเข้าไปในเนื้อกระดาษ กระดาษที่ใช้ในการพิมพ์ด้วยระบบออฟเซ็ทจำเป็นต้องเติมสารประเภทนี้ สารกันซึมที่ใช้มีทั้งสารที่ทำจากธรรมชาติและสารที่สังเคราะห์ขึ้น

4. สารเพิ่มความแข็งแรงของผิว (Surface Sizing) เป็นสารที่ถูกเคลือบบนผิวกระดาษในขั้นตอนการผลิตที่กระดาษที่เป็นแผ่นแล้ว เพื่อช่วยให้เส้นใยที่ผิวมีการยึดเกาะกับเส้นใยชั้นถัดลงไปได้ดีขึ้น ทำให้ผิวมีความแข็งแรงทนต่อการขูดขีด แรงดึง แรงกดทะลุ การถอนของผิว สารเพิ่มความแข็งแรงของผิวที่ใช้กันมากและราคาไม่สูงคือ แป้งอย่างละเอียด (Starch)

## เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

XRD X-ray diffraction techniques

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

### XRD (เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงเป็นเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ทำให้ข้อมูล เช่น ค่าคงที่โครงสร้างผลึก ที่ได้จากการทดลองมีความแม่นยำสูงถึงทศนิยมตำแหน่งที่สามสำหรับผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง และมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการตรวจสอบการกระจายตัวของระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกถึงแม้ว่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกนั้นจะมีค่าใกล้เคียงกัน จากกฎของแบรกก์สำหรับรังสีเอกซ์ที่มีช่วงความกว้างของความยาวคลื่น  $\Delta\lambda$  แคบมาก จะได้ว่า

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \quad (3)$$

เมื่อ  $\Delta d$  คือ ความคลาดเคลื่อนของระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม,  $\Delta\lambda$  คือ ช่วงความกว้างของความ

ยาวคลื่นของรังสีเอกซ์, และ  $\Delta\theta$  คือ การกระจายตัวของมุมตกกระทบ  $\theta$  จากสมการจะเห็นว่าเมื่อค่า  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  มี

ค่าน้อยจะส่งผลให้มีค่า  $\frac{\Delta d}{d}$  น้อยด้วย ตัวอย่างเช่น รังสีเอกซ์ที่ผลิตออกมาจากเป้าทองแดง (Cu) ที่ใช้สำหรับ

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในงานทั่วไป จะมีค่า  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-3}$  ส่วนเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนั้นจะ

มีค่า  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$  ทำให้  $\frac{\Delta d}{d}$  จากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้กันทั่ว ๆ ไปมีค่ามากกว่าจากเครื่องเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์กำลังแยกสูง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนี้มีความแม่นยำสูงกว่าการ

เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับงานทั่วไปมาก นอกจากนี้สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง

ฐานสำหรับวางชิ้นงานที่ต้องการตรวจสอบ โครงสร้างผลึกนั้นจะสามารถหมุนได้ใน 3 ทิศทาง เพื่อ

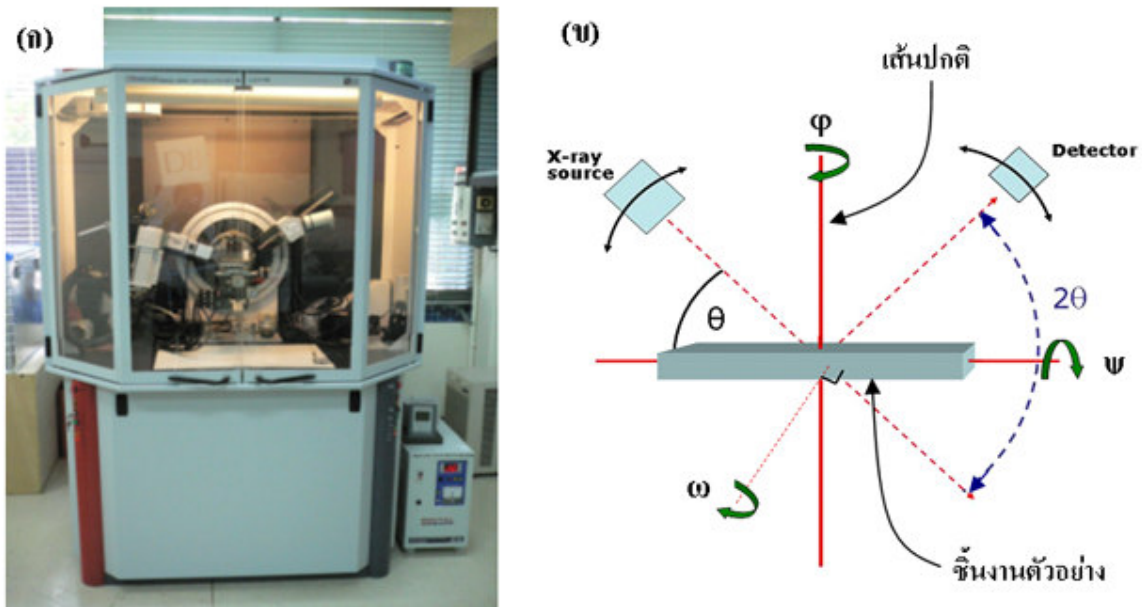
กำหนดการวางตัวของระนาบของผลึกในชิ้นงาน โดยเฉพาะผลึกเดี่ยว ให้ตรงตามเงื่อนไขของแบรกก์ ซึ่ง

การที่ฐานวางชิ้นงานสามารถหมุนได้ใน 3 ทิศทางนี้จะทำให้สัญญาณที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความ

เข้มสูงขึ้น รูปที่ 3(ก) แสดงเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงที่มีฐานวางชิ้นงานสามารถหมุนได้ 3

ทิศทาง คือ หมุนตามมุม  $\psi$  ซึ่งเป็นการหมุนชิ้นงานรอบแกนที่มีทิศขนานกับระนาบทางเดินรังสีเอกซ์ และ

ตั้งฉากกับเส้นปกติ หมุนตามมุม  $\omega$  ซึ่งเป็นการหมุนชิ้นงานรอบแกนที่มีทิศตั้งฉากกับระนาบรังสีเอกซ์และเส้นปกติ และสุดท้ายหมุนตามมุม  $\psi$  ซึ่งเป็นการหมุนชิ้นงานรอบแกนเส้นปกติ ดังใน รูปที่ 3 (ข) ซึ่งแสดงภาพจำลองการหมุนในแต่ละทิศทาง



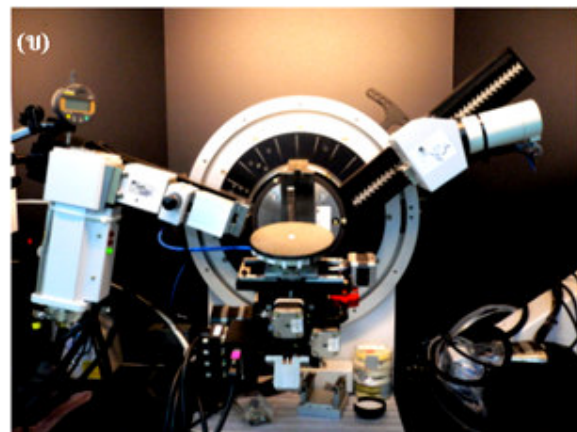
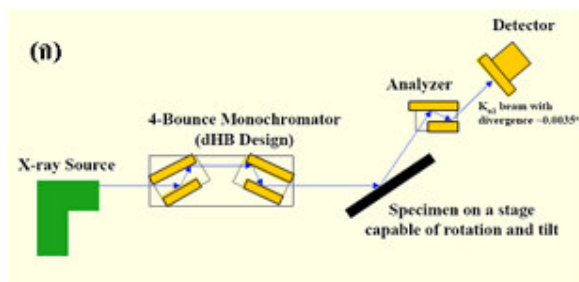
รูปที่ 3 (ก) เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (รูปถ่ายจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) (ข) แสดงภาพจำลองฐานวางชิ้นงานที่สามารถหมุนได้ 3 ทิศทาง คือ หมุนตามมุม  $\omega$ ,  $\psi$  และ  $\phi$

### องค์ประกอบเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง

รังสีเอกซ์ที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดจะมีค่าความยาวคลื่นหลายค่า เมื่อนำรังสีเอกซ์ไปใช้ในการทดลองจะทำให้ได้ข้อมูลที่มีความซับซ้อนและยากต่อการวิเคราะห์ผล เพื่อลดปัญหาดังกล่าว ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองจึงจำเป็นต้องมีเพียงค่าเดียว (coherent source) หรือช่วงความกว้างของความยาวคลื่นแคบมาก (หรือ  $\Delta\lambda$  มีค่าน้อยมาก) สามารถทำได้โดยการใส่ตัวกรองรังสีเอกซ์เข้าไปด้านหน้าของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ซึ่งเรียกว่า ตัวทำแสงเอกรงค์ และอีกตัวข้างหน้าตัวตรวจจับรังสีเอกซ์ (X-ray detector) ซึ่งเรียกว่า ตัววิเคราะห์ (analyzer) เพื่อจะทำหน้าที่ในการกรองรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนมาจากชิ้นงาน สำหรับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองนั้นจะใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ชั้น  $K_{\alpha 1}$  เนื่องจากเป็นความยาวคลื่นที่มีความเข้มสูงสุด (ดู รูปที่ 2 (ค) ) โดยตัวกรองส่วนใหญ่จะประดิษฐ์จากผลึกของของแข็ง เช่น Ge (220) และ Si (220) เนื่องจากเป็นผลึกของแข็งที่สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและมีคุณภาพ

เชิงผลึกสูงที่สุดในโลกปัจจุบัน ตัวทำแสงเอกรงค์ที่แสดงใน **รูปที่ 4 (ก)** นั้นเป็นการออกแบบโดยใช้ผลึกตัวกรอง 4 ชั้น เรียกว่า 4-bounce monochromator สำหรับตัววิเคราะห์นั้นทำจากแท่งผลึกตัวกรองเพียง 2 ชั้น เท่านั้น จาก **รูปที่ 4** พบว่ารังสีเอกซ์ที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดจะตกกระทบทำมุมกับผลึกตัวกรอง ซึ่งการตกกระทบบนผลึกตัวกรองแต่ละครั้งส่งผลให้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นที่แตกต่างกันกระเจิงออกมาด้วยมุมที่ต่างกันตาม กฎของแบรกก์ จะเห็นได้ว่าผลึกตัวกรองแต่ละอันสามารถแยกความยาวคลื่นเฉพาะของรังสีเอกซ์ที่ต้องการ โดยใช้ช่องเปิด (aperture) ในการเลือกช่วงของความยาวคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์ โครงสร้างผลึก เมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นที่เลือกดังกล่าวตกกระทบกับชิ้นงานจะได้รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนออกมาจากชิ้นงาน แต่ก่อนที่รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจะเข้าสู่ตัวตรวจจับรังสีเอกซ์นั้น รังสีเอกซ์ดังกล่าวจะผ่านการกรองอีกครั้งหนึ่งที่ตัววิเคราะห์ซึ่งใช้หลักการเดียวกับตัวทำแสงเอกรงค์ ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่ตัวตรวจจับรังสีเอกซ์รับได้จะมีความคลาดเคลื่อนในระดับ  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$  เท่านั้น

อย่างไรก็ตามพบว่าเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงนี้เป็นเทคนิคที่มีข้อจำกัดบางประการ คือ สามารถใช้ในการตรวจสอบ โครงสร้างผลึกที่มีความสมบูรณ์สูงเท่านั้น ซึ่งข้อจำกัดนี้เกิดจากการที่รังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ถูกกรองด้วยตัวกรองรังสีเอกซ์ถึง 2 ครั้ง ทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เข้าสู่ตัวตรวจจับรังสีเอกซ์ลดลงอย่างมาก ส่งผลให้การวัดสัญญาณความเข้มรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนจากโครงสร้างผลึกที่มีความสมบูรณ์ต่ำทำได้ยาก ดังนั้นเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูงจึงมักถูกนำไปประยุกต์ใช้กับการตรวจสอบหาความบกพร่องในผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง เช่น การตรวจสอบผลึกของชั้นฟิล์มบาง สารกึ่งตัวนำที่ปลูกด้วยวิธีเอพิแทกซี ใน อุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ หรือผลึกเชิงเดี่ยวแบบบัลล์ที่มีทิศทางของผลึกที่แน่นอนซึ่งนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตแผ่นเวเฟอร์ (wafer) ที่เป็นฐานรองรับการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น



**รูปที่ 4 (ก)** แสดงภาพจำลองขององค์ประกอบในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง (ข) แสดงภาพองค์ประกอบของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับในรูป (ก) (รูปถ่ายจากศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

### Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

รังสีอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นในช่วง 0.78 – 1000  $\mu\text{m}$  หรือ wavenumber ในช่วง 12800 – 10  $\text{cm}^{-1}$  โดย  $\text{wavenumber}(\text{cm}^{-1}) = 1/\text{wavelength}(\text{cm})$  โดยในช่วงของรังสีอินฟราเรดจะแบ่งเป็น 3 ช่วง ได้แก่

1. Near Infrared คือช่วง wavenumber 12800 – 4000  $\text{cm}^{-1}$
2. Middle Infrared คือช่วง wavenumber 4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$
3. Far Infrared คือช่วง wavenumber 200 – 10  $\text{cm}^{-1}$

ช่วงของอินฟราเรดที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ ช่วง Middle Infrared ซึ่งมีประโยชน์ในการให้ข้อมูลด้านโครงสร้างโมเลกุล โดยรังสีอินฟราเรดจะมีพลังงานต่ำกว่ารังสี UV เมื่อโมเลกุลของสารดูดซับรังสีอินฟราเรดจะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนของพันธะ โมเลกุลจะดูดซับรังสีอินฟราเรดที่ความถี่เดียวกันกับความถี่ในการสั่นของโมเลกุลของสารนั้น ดังนั้นสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ในการสั่นจำเพาะที่แตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์แต่ละชนิดได้คุณสมบัตินี้เรียกว่า finger print และนอกจากนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ด้านคุณภาพ เช่นการวิเคราะห์ชนิดของ functional group แล้วยังสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วย โดยอาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ Beer-Lambert's Law ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของสารตัวอย่างในสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าการดูดซับ Absorbance ของสารละลายนั้นดังสมการ

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Absorbance } A = \text{constant } \times \text{ path length } \times \text{ concentration})$$

เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซ อีกทั้งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว มีความแม่นยำสูงและเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่างอีกด้วย เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์



### ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR สามารถแบ่งออกได้เป็น

**Source** หรือแหล่งกำเนิดแสงจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงประมาณ 1500 – 2000 K และจะปลดปล่อยแสงที่มีความถี่ในช่วงอินฟราเรดออกมา ซึ่งมีหลายชนิด ดังนี้

1. The Nernst glower สามารถถูกให้ความร้อนได้ถึง 2200 K อายุการใช้งานนาน แต่ไม่เสถียรที่ความร้อนสูงมากอาจเกิดการไหม้ได้ง่ายเนื่องจากมันจะมีความต้านทานลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจึงต้องมีการควบคุมกระแสที่แน่นอนในการใช้
2. The Global source สามารถถูกให้ความร้อนได้ถึง 1500 K จะมีความเสถียรและให้แสงที่มีความเข้มมากกว่าแบบ Nernst glower
3. The incandescent wire source ใช้ Nichrome wire สามารถถูกให้ความร้อนได้ถึง 1100 K ซึ่งชนิดนี้จะใช้กระแสและความต่างศักย์ในการทำงานที่ต่ำกว่าทั้งสองชนิดข้างต้นและมีอายุการใช้งานที่นานกว่า

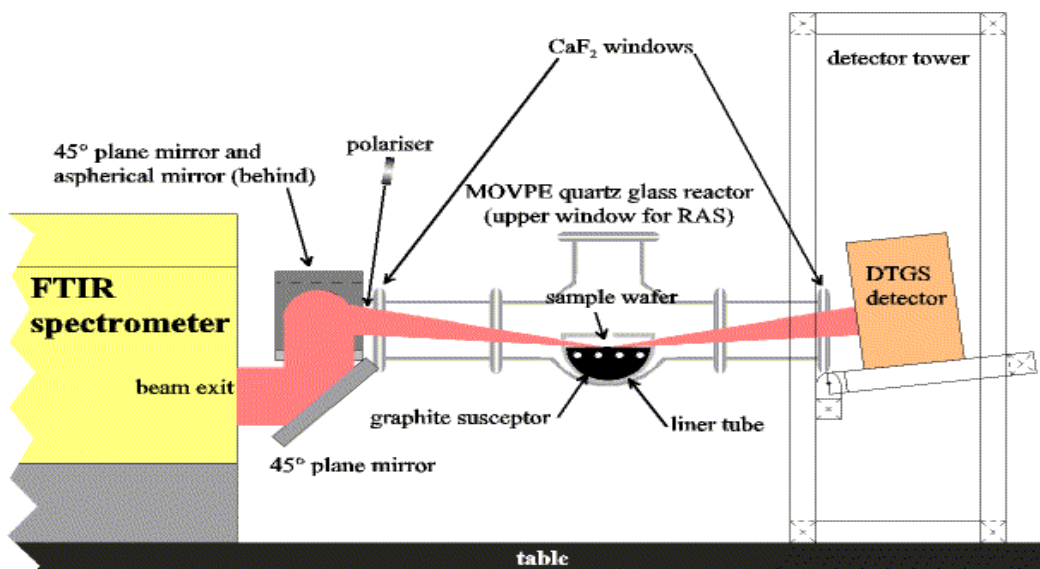
**Interferometer** สัญญาณแสงที่ผ่าน interferometer จะออกมาในรูปแบบสัญญาณที่เรียกว่า interferogram ซึ่งต้องแปลงสัญญาณนี้เป็นให้เป็น spectrum อีกที โดยใช้การคำนวณด้วย Fourier transform โดยใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการคำนวณ ซึ่งจะดีกว่าการใช้ Monochromator ที่จะแยกลำแสงเป็นลำแสงความยาวคลื่นเดี่ยวทำให้แสงแต่ละความยาวคลื่นถูกตรวจวัดในเวลาที่แตกต่างกันแต่ interferometer สามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถตรวจวัดพลังงานของทุกความยาวคลื่นแสงได้ในเวลาเดียวกัน

**Sample** ตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ได้ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลวและก๊าซ โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างในการวัดตัวอย่างแบบต่าง ๆ เช่นการใช้ KBr disk สำหรับตัวอย่างของแข็งหรือการใช้ liquid cell สำหรับตัวอย่างของเหลว หรือ gas cell สำหรับตัวอย่างที่เป็นก๊าซ เป็นต้น

**Detector** ทำหน้าที่ตรวจวัดพลังงานแสงที่ผ่านออกมาจากตัวอย่าง

1. Pyroelectric detectors จะแปลงสัญญาณแสงอินฟราเรดเป็นค่าทางไฟฟ้า ให้ค่า sensitivity สูง คือ Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) สามารถตรวจวัดได้ช่วง  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  และสามารถใช้ในการตรวจวัดแสงที่มีความเข้มสูงได้ดี มีข้อดีคือสามารถวัดได้ที่อุณหภูมิห้องปกติ จึงเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไปสำหรับ FTIR
2. Semiconductor detector ได้แก่ Mercury Cadmium Tellurium (MCT) detector สามารถตรวจวัดได้ช่วง  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  มีข้อดีคือให้ sensitivity สูงกว่าแบบ Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS)

ตรวจวัดได้เร็ว แต่มีข้อจำกัดคือ จะใช้ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ดังนั้น ก่อนการใช้งานต้องหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวทำให้สิ้นเปลือง โดยมากจะนิยมใช้เป็น detector ของ FT-IR Microscope นอกจากการวิเคราะห์โดยใช้ช่วงของ Middle Infrared ในการหาข้อมูลทางโครงสร้างของสารแล้ว แสงช่วง Near Infrared ก็สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ได้เช่นกัน โดยเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยพันธะ O-H, N-H และ C=O ซึ่ง Near Infrared จะมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์และการวิจัยทางยา ทางการแพทย์ และทางด้านอาหาร



## การทดลอง

### กลุ่มตัวอย่าง

กระดาษขาวขนาด 80 แกรมจำนวน 19 รีมต่างชนิดกัน

Sample	Brand
A	Staples
B	Volumax
C	Viking
D	Burgo Repro
E	Xerox
F	Oisco
G	Opportunity
H	Pigna
I	Navigator
J	White Speed
K	Pigna Ink jet
L	Get Copy
M	IQ
N	Regata
O	Fabriano
P	Copy Blu
Q	Golden Plus
R	Diatec Group

### วิธีทดลอง

#### เทคนิคFTIR

สุ่มกระดาษจากแต่ละรีมจำนวน 5 แผ่นทำการวัดที่  $4000$  ถึง  $650\text{ cm}^{-1}$  สุ่มวัด 5 จุดทั้งสองด้านในแต่ละแผ่น

#### เทคนิคXRD

เก็บข้อมูลWAXD patternของกระดาษแต่ละชนิด ในระหว่างช่วง  $10-60^{\circ} 2\theta$

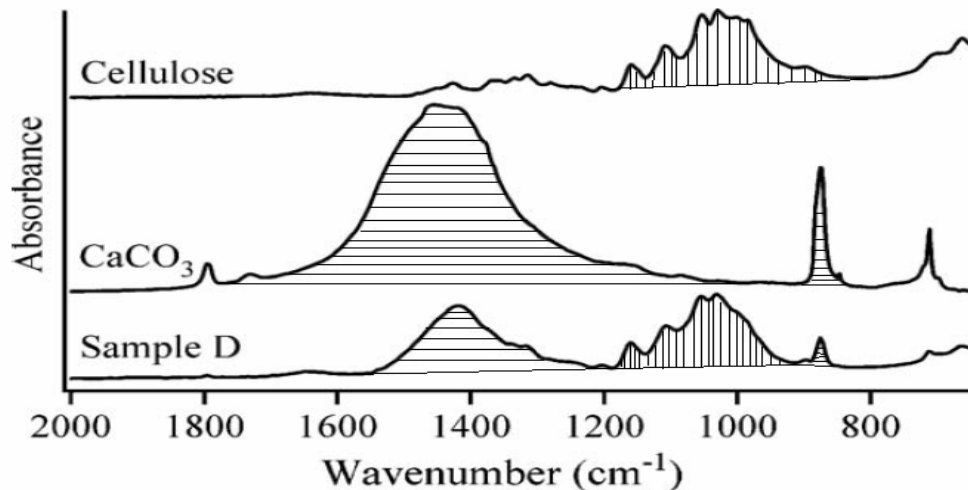
## ผลการทดลอง

ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ( $R_A, R_B$ ) และ XRD ( $C_{\parallel}, C_{\perp}$ , Extra peak)

Sample	Brand	$R_A$	$R_B$	$C_{\parallel}$	$C_{\perp}$	Extra peaks ( $^{\circ} 2\theta$ ) <sup>a</sup>
A	Staples	$0.82 \pm 0.01$	$0.82 \pm 0.04$	$58 \pm 1$	$40 \pm 1$	30.9; 31.4; 41.0
B	Volumax	$1.04 \pm 0.02$	$0.67 \pm 0.30$	$49 \pm 1$	$46 \pm 1$	
C	Viking	$0.86 \pm 0.05$	$0.54 \pm 0.02$	$49 \pm 1$	$47 \pm 1$	31.4
D	Burgo Repro	$0.99 \pm 0.02$	$0.70 \pm 0.01$	$48 \pm 1$	$45 \pm 1$	
E	Xerox	$0.95 \pm 0.07$	$0.92 \pm 0.01$	$58 \pm 1$	$50 \pm 1$	30.9; 31.4
F	Oisco	$0.90 \pm 0.04$	$0.84 \pm 0.02$	$48 \pm 1$	$44 \pm 1$	30.9; 41.0
G	Opportunity	$0.95 \pm 0.04$	$0.66 \pm 0.01$	$51 \pm 1$	$36 \pm 1$	
H	Pigna	$0.78 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.01$	$44 \pm 1$	$44 \pm 1$	
I	Navigator	$1.24 \pm 0.06$	$0.53 \pm 0.01$	$58 \pm 1$	$58 \pm 1$	31.4
J	White Speed	$0.68 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.04$	$52 \pm 1$	$47 \pm 1$	31.4
K	Pigna Ink jet	$0.78 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.01$	$52 \pm 1$	$47 \pm 1$	30.9; 31.4
L	Get Copy	$0.86 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.04$	$53 \pm 1$	$44 \pm 1$	
M	IQ	$3.30 \pm 1.60$	0	$55 \pm 1$	$49 \pm 1$	45.4
N	Regata	$0.60 \pm 0.06$	$0.56 \pm 0.02$	$44 \pm 1$	$29 \pm 1$	31.4
O	Fabriano	$1.16 \pm 0.04$	$0.55 \pm 0.03$	$54 \pm 1$	$52 \pm 1$	31.4
P	Copy Blu	$0.66 \pm 0.02$	$0.59 \pm 0.03$	$48 \pm 1$	$32 \pm 1$	31.4
Q	Golden Plus	$0.67 \pm 0.04$	$0.65 \pm 0.01$	$53 \pm 1$	$42 \pm 1$	
R	Diatec Group	$0.20 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$44 \pm 1$	$31 \pm 1$	See Fig. 6: starkly different inorganic profile
S	Golden Star	$0.41 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.03$	$51 \pm 1$	$50 \pm 1$	31.4

ค่า R คือ อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ (FTIR) ของ  $\text{CaCO}_3$  ต่อ พื้นที่ใต้กราฟของ Cellulose

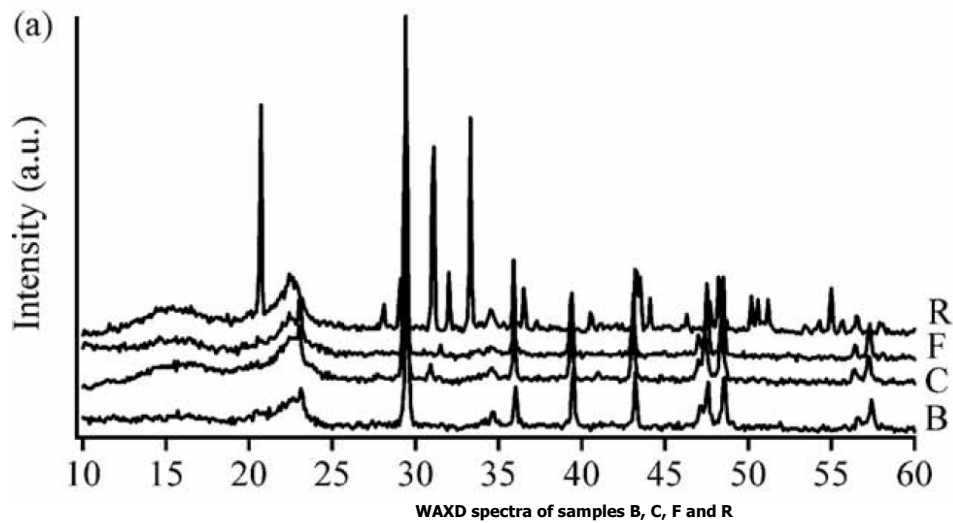
$$R = \frac{A_{880}^{\text{CaCO}_3} + A_{1420}^{\text{CaCO}_3}}{A^{\text{Cell}}}$$



IR spectra of sample D, and of reference cellulose and CaCO<sub>3</sub>

ค่า C คือ อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ(WAXD) ของ Cellulose ต่อ พื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด

$$C = I_{10-27} / I_{10-60}$$



สรุปผลการทดลอง

discriminating power ของเทคนิค FTIR = 97.6%

discriminating power ของเทคนิค XRD= 95.3%

discriminating power เมื่อใช้ทั้งสองเทคนิคร่วมกัน= 99.0%

มีคู่ตัวอย่างที่ไม่สามารถแยกความแตกต่างออกจากกันได้คือระหว่าง Volumax กับ Burgo Repro

### วิจารณ์ผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ของกระดาษแต่ละยี่ห้อด้วยเทคนิค FTIR และ XRD เป็นวิธีที่ทำได้ง่ายไม่ต้องการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก และยังสามารถรักษาพยานหลักฐานไว้ในสภาพเดิม แต่งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทดลองกับตัวอย่างที่เป็นกระดาษใหม่ที่เพิ่งแกะออกจากกริมและที่ยังไม่ได้ใช้งาน จึงน่าจะมีการศึกษาต่อในเรื่องผลของระยะเวลาที่กระดาษถูกใช้งานซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในเนื้อกระดาษได้ด้วย ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อมซึ่งเช่น อุณหภูมิ ความชื้น และแสงเป็นต้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะทำให้คุณสมบัติของกระดาษแต่ละยี่ห้อมีการเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ไม่สามารถระบุถึงยี่ห้อได้เหมือนกับตอนที่กระดาษยังไม่ผ่านการใช้งาน