

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΩΝ (Standard

Addition Method) ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ

ΔΕΙΓΜΑΤΑ

ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: ΠΑΙΓΝΙΩΤΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

A.M: 2005050038

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Χανιά 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα προπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πραγματοποιήθηκε στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης στο Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα για την βοήθεια και την εποικοδομητική συνεργασία κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ.Νόνη Μαραβελάκη Καθηγήτρια του Γενικού Τμήματος Πολυτεχνείου Κρήτης για την μεσολάβηση της στην ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και το ενδιαφέρον της .

Ευχαριστώ την κ.Ελευθερία Ψυλλάκη Καθηγήτρια στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την στήριξη και την παρουσία της.

Επιπλέον ευχαριστώ την κ.Διονυσία Κολοκοτσά, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης για τον χρόνο και την συμμετοχή της.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Νικόλαο Ξεκουκουλωτακη, για τη παρουσία και τη συμμετοχή του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος ευχαριστώ πολύ όλους όσους ήταν δίπλα μου τα χρόνια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1.ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ XRF	8
1.2.ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	10
1.3.ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
2.1.AKTINEΣ X	
2.2.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	14
2.3.ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ	15
2.4.ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	
2.5.ΕΚΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	17
2.6.ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	
2.7.ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	20
2.8.ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	
2.9.ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	
2.9.1.Γραμμικά και Συνεχή Φάσματα	
2.9.2.Ονοματολογία Φασμάτων	23
2.9.3.Επιπλέον Κορυφές κατά την Μέτρηση με XRF	
2.9.4.Παρεμβολές κατά την μέτρηση φασμάτων XRF	29
2.10.ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	
2.11.ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΩΝ	
2.12.Παρεμβολή (interpolation)	
2.13.Σφάλματα	
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 ΥΛΙΚΑ	
3.1.1 ΣΤΕΡΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	39
3.1.2 ΥΓΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	40

3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	41
3.2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ	41
3.2.2 ΖΥΓΙΣΗ	41
3.2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	42
3.2.4 ΛΟΙΠΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΒΟΗΘΗΜΑΤΑ	43
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	44
3.3.1 Επιλογή Πρότυπου Δείγματος	44
3.3.2 Επιλογή Προσθηκών	44
3.3.4 Προσθήκη Υγρού Διαλύματος	47
3.3.5 Ξήρανση	48
3.3.6 Ομοιογενοποίηση	50
3.3.7 Προετοιμασία Κάψουλας Δείγματος (cup)	51
3.3.8 Σταθερές Προσθήκες	52
4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	53
4.1.Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard	53
4.1.1.Φάσματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων	53
4.1.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	54
4.1.3.Αποτελέσματα	59
4.2.Constituent Elements in Coal Fly Ash	60
4.2.1. Φάσματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων	60
4.2.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	61
4.2.3.Αποτελεσματα	66
4.3.IAEA Animal Bone	67
4.3.1.Φασματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων	67
4.3.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	68
4.3.3.Αποτελεσματα	71
4.4.Orchard Leaves	72

5.ΣΥΖΗΤΗΣΗ	77
5.1Γενικές Παρατηρήσεις	77
5.1.1.Γραμμικότητα	77
5.1.2.Αμφιβολίες κατά την Εφαρμογή της Μεθόδου	77
5.2.Σύγκριση των Μεθόδων XRF και St.Addition	78
5.2.1Αποτελέσματα Σταθερών Προσθηκών	78
5.1.1.Αποτελέσματα από Παρεμβολή (Interpolation)	81
5.2.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	84
5.3.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	85
6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	86
7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88
7.1.ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88
7.2.ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89
7.3.ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ	90

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) παρέχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως ανάλυση πολλών στοιχείων ταυτόχρονα σε μεγάλο ευρος στοιχείων του περιοδικού πίνακα, ανάλυσης στοιχείων που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο δείγμα, μη καταστροφή του δείγματος κατά την ανάλυση, ανάλυση στερεών. Έχει όμως και μειονεκτήματα τα κυριότερα από τα οποία είναι η όχι και τόσο ακριβής ποσοτικοποίηση, η μη δυνατότητα μέτρησης στοιχείων ελαφρύτερων από το Φθόριο και η δυσκολία επαλήθευσης των αποτελεσμάτων σε δείγμα εντελώς αγνώστου σύστασης .

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή εφαρμόζεται η μέθοδος των σταθερών προσθηκών με συγκεκριμένες προσθήκες στοιχείων σε τέσσερα διαφορετικά στερεά πρότυπα δείγματα. Κατόπιν με παρεμβολή (interpolation) αυτών των αποτελεσμάτων προκύπτουν πληροφορίες για τα στοιχεία του δείγματος στα οποία δεν έγιναν προσθήκες. Τέλος τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με αυτά που προκύπτουν με την μέθοδο XRF, εξάγονται συμπεράσματα και γίνονται προτάσεις για βελτίωση της μεθόδου.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ XRF

Η στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) παρέχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

- Δυνατότητα ανάλυσης πολλών στοιχείων ταυτόχρονα
- Ανάλυση σχεδόν όλων των στοιχείων με ατομικό αριθμό Z > 14
- Δυνατότητα ανάλυσης στοιχείων που βρίσκονται σε πολύ μικρές
 συγκεντρώσεις στο δείγμα όπως π.χ. της τάξης των ppm
- Τη μη καταστροφή του δείγματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης
- Δυνατότητα ανάλυσης στερεών απευθείας, χωρίς να προηγηθεί επιπλέον
 επεξεργασία (όπως για παράδειγμα διαλυτοποίηση)

Λόγω των παραπάνω προτερημάτων η μέθοδος XRF βρίσκει εφαρμογή σε ποικίλα πεδία, όπως :

- Περιβαλλοντική ανάλυση (π.χ. αναλύσεις των αιωρούμενων σωματιδίων σε φίλτρα αέρα)
- Γεωλογία και ορυκτολογία (π.χ. για ταυτοποίηση διαφόρων ορυκτών που βρίσκονται σε ένα έδαφος)

- Επιστήμη των υλικών (π.χ. για να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη διάβρωση υλικών)
- Φαρμακευτική (π.χ. διαπίστωση της ομοιογένειας ενός φαρμάκου καθώς
 και της αποτελεσματικής ανάμειξής του)
- Χημική βιομηχανία (π.χ. διασφάλιση ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών,
 διαδικασιών παραγωγής και τελικών προϊόντων)
- Χρυσοχοΐα (για μέτρηση περιεκτικότητας των κοσμημάτων σε πολύτιμα μέταλλα)
- Βιομηχανία καυσίμων (π.χ. περιεκτικότητα σε θείο στα προϊόντα πετρελαίου)
- Βιολογία και Ιατρική (π.χ. μελέτη παθήσεων των οστών)
- Αγροτική παραγωγή (π.χ. ανάλυση θρεπτικών στοιχείων σε καλλιεργούμενα εδάφη)
- Αρχαιολογία και αρχαιομετρία (π.χ. προσδιορισμός της διάβρωσης και των αιτίων που την προκαλούν)
- Επιστήμες της Τέχνης : (π.χ.ανάλυση έργων τέχνης με σκοπό την ανάλυση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν).

Παρά τα πλεονεκτήματα και τις ποικίλες εφαρμογές της, η μέθοδος αυτή έχει και κάποια μειονεκτήματα, τα οποία είναι:

- Η ακριβής ποσοτικοποίηση που μερικές φορές είναι δύσκολο να γίνει λόγω
 επιδράσεων μεταξύ των στοιχείων,
- Η δυσκολία επαλήθευσης των αποτελεσμάτων σε ένα δείγμα εντελώς αγνώστου σύστασης,
- Αδυναμία ανάλυσης στοιχείων με ατομικό αριθμό μικρότερο του Φθόριου.

Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι για τη διόρθωση των επιδράσεων και των αλληλοεπικαλύψεων που μπορεί να υπάρχουν μεταξύ των στοιχείων:

- μαθηματικές μέθοδοι, που στηρίζονται σε συντελεστές επιρροής, και οι οποίες είναι εφαρμόσιμες όταν έχει ολοκληρωθεί η στοιχειακή ανάλυση,
- Συγκριτικές μέθοδοι, οι οποίες για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιούν ένα εξωτερικό ή εσωτερικό πρότυπο, διπλή αραίωση ή σταθερή προσθήκη.

1.2.ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι συγκριτικές μέθοδες προσφέρονται περισσότερο για μερική ανάλυση ενός δείγματος. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Η μέθοδος της αραίωσης
- Η μέθοδος εξωτερικού προτύπου
- Η μέθοδος εσωτερικού προτύπου
- Η μέθοδος σταθερών προσθηκών

Για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων η τεχνική της αραίωσης θα πρέπει να αποφεύγεται, ώστε να μην μειωθεί το ποσοστό της γραμμικής αναλογίας. Στη μέθοδο εξωτερικού προτύπου η γενική σύνθεση του δείγματος υποτίθεται ότι είναι σταθερή για όλα τα συστατικά, με σχεδόν ταυτόσημη σύσταση. Αυτό επιτρέπει τη χρήση ενός γραφήματος βαθμονόμησης. Η δημιουργία όμως μονοατομικών γραφημάτων βαθμονόμησης απαιτεί μεγάλο αριθμό προτύπων γνωστής σύνθεσης, κοντά σε αυτή του δείγματος. Επομένως, αυτή η προσέγγιση μπορεί να είναι αρκετά δύσχρηστη. Με τις μεθόδους εσωτερικού προτύπου και σταθερών προσθηκών, μια γνωστή ποσότητα ενός προτύπου προστίθεται στο δείγμα. Στη μέθοδο εσωτερικού προτύπου, τα στοιχεία που προστίθενται δεν πρέπει να υπάρχουν στο δείγμα. Έτσι προκύπτουν προβλήματα όταν η μέθοδος εσωτερικού προτύπου εφαρμόζεται σε πολύπλοκα δείγματα, όπως το coal fly ash. Η δυσκολία αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται παραπάνω από ένα εσωτερικά πρότυπο. Η μέθοδος σταθερής προσθήκης χρησιμοποιεί την προσθήκη του ίδιου του αναλυτή και χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης ιχνοστοιχείων όπως η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας και ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές. Η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε δείγμα, και παράγει τη δικιά του καμπύλη βαθμονόμησης. Δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα ακόμα και για δείγματα αγνώστου μήτρας. Για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου, τα εμβολιασμένα δείγματα πρέπει να είναι ομοιογενή. Αυτές οι συνθήκες είναι εύκολο να επιτευχθούν σε υγρά δείγματα και πρότυπα.

1.3.ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μέθοδος Σταθερών Προσθηκών (ΜΠΣ) είναι μια μέθοδος που έως τώρα εφαρμόζεται κατά κανόνα σε υγρά δείγματα. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής διατριβής είναι ο έλεγχος της μεθόδου σταθερών προσθηκών (Standard Addition Method) στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης στοιχείων σε στερεά δείγματα .O έλεγχος αυτός πραγματοποιείται με σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου σταθερών προσθηκών ορισμένων στοιχείων σε συγκεκριμένα πρότυπα δείγματα ,με αυτά που προκύπτουν με συμβατικό τρόπο ποσοτικοποίησης από τη μέθοδο φασματοσκοπίας με φθορισμό ακτίνων – X (XRF). Επίσης με παρεμβολή (interpolation) στα αποτελέσματα που εξάγονται με τη μέθοδο σταθερών προσθηκών, προσδιορίζονται κατά προσέγγιση οι συγκεντρώσεις ενδιάμεσων στοιχείων, δηλαδή στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα και στα οποία δεν έγιναν προσθήκες, άλλα η θέση τους στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται ανάμεσα στα στοιχεία στα οποία έγιναν προσθήκες. Κατόπιν γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων αυτών με αυτές που προκύπτουν από την μέθοδο XRF.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1.ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον γερμανό φυσικό Wilhelm Röntgen και επειδή επρόκειτο για μια άγνωστη έως τότε ακτινοβολία της δόθηκε το όνομα Χ. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που τοποθετείται στο φάσμα μεταξύ των υπεριωδών (UV) και των ακτινών γ με ενέργεια 1-50 keV και μήκος κύματος 1nm-1pm.



THE ELECTRO MAGNETIC SPECTRUM

Εικόνα 2.1: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ανάλογα με τον τρόπο ανίχνευσης οι αναλυτικές εφαρμογές των ακτίνων x διαχωρίζονται σε δυο κύριες κατευθύνσεις

α) Στην κρυσταλλογραφία ακτίνων x που μελετά τη δομή κρυσταλλικών υλικών

β) Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων x (XRF) για ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση στο δείγμα. Αυτή είναι και η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική διατριβή.

2.2.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Σε σύγκριση με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και Επαγωγικώς Συζευγμένου Πλάσματος (ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί στο ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και οικονομικώς συμφέρουσα.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων σε ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα (Z=14-92), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των μg/g (ppm). Η προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, είναι απλή ενώ η ανάλυση των φασμάτων γενικά δεν είναι περίπλοκη. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις που αφορούν την κατασκευή ανιχνευτών ακτίνων X με δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και μικροσκοπικών λυχνιών ακτίνων X με μικρή κατανάλωση ισχύος, έχουν προσφέρει την δυνατότητα ανάπτυξης εύχρηστων και φορητών συστημάτων φθορισμού ακτίνων X.

2.3.ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ

Η βάση του μηχανισμού φθορισμού ακτίνων Χ είναι η διέγερση των ατόμων του δείγματος με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και κατόπιν η ανίχνευση των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη αρχική τους κατάσταση. Η μέθοδος περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2.2: Αρχή λειτουργίας και τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [Δήμος

2005]

2.4.ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Αρχικά με ακτινοβόληση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να εκβάλουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Το φωτόνιο ακτίνων Χ της πρωτογενούς ακτινοβολίας προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης του ατόμου, π.χ. Κ στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό n=1 (n₁) και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου. Με τον τρόπο αυτό το άτομο επέρχεται σε κατάσταση διέγερσης (ιονισμός).Στη συνέχεια το ιονισμένο άτομο που βρίσκεται σε μια κατάσταση υψηλής αστάθειας, αποδιεγείρεται εκπέμποντας φωτόνια καθορισμένων ενεργειών, χαρακτηριστικών για κάθε στοιχείο. Η αποδιέγερση γίνεται με την πλήρωση της κενής θέσης από ηλεκτρόνιο υψηλότερης στοιβάδας (π.χ. L στιβάδος με n=2) και η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας των δύο στοιβάδων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φθορισμός.

Τα φάσματα εκπομπής των ακτίνων Χ σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς στους οποίους βρίσκονται τα άτομα. Έτσι το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου.



Εικόνα 2.3: Η φωτοηλεκτρική επίδραση: (a) φωτόνιο συγκρούεται με ηλεκτρόνιο Κ στιβάδας, (b) το ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την ενεργειακή του κατάσταση, (c) δημιουργία x-ray φωτονίου[Γλαύκος 2009

2.5.ΕΚΠΟΜΠΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Οι πιο συνηθισμένες πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων Χ είναι :

A) Ραδιοϊσοτοπικές πηγές όπως ²⁴¹Am, ¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ⁵⁵Fe αλλά και πηγές ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung) όπως ³²P. Στην περίπτωση αυτή, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια ή ενεργειακό φάσμα με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να είναι ικανή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία. Έτσι στις περισσότερες διατάξεις XRF με ραδιενεργές πηγές χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία ραδιενεργές πηγές προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

B) Χαμηλής ισχύος σωλήνες ακτίνων Χ που είναι και ο επικρατέστερος τρόπος. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από το νήμα της θερμαινόμενης καθόδου που βρίσκεται στη λυχνία και επιταχύνονται κάτω από την επίδρασή υψηλού δυναμικού(1-50 kV) . Τα μέταλλα που συνήθως χρησιμοποιούνται στο νήμα της καθόδου είναι τα Cr, Mo, W, Rh τα οποία βρίσκονται σε διάφορες προσμίξεις. Κατά την πρόσκρουσή τους στην άνοδο που αποτελείται από ένα καθαρό μέταλλο (Rh, Cr, W, Mo κ.α.) επιβραδύνονται απότομα και εκπέμπουν υπό μορφή ακτινοβολίας την κινητική ενέργεια που είχαν αποκτήσει. Ένα ηλεκτρόνιο που θα επιταχυνθεί σε δυναμικό 1kV αποκτά ενέργεια 1keV. Η άνοδος θερμαίνεται λόγω της πτώσης των ηλεκτρονίων και για αυτό πρέπει να ψύχεται συνεχώς με νερό ή με αέρα. Οι παραγόμενες ακτίνες Χ εξέρχονται από τον σωλήνα διαμέσου ενός παραθύρου Βηρυλλίου, υλικό με χαμηλή απορρόφηση σε ακτίνες Χ και παρατηρούνται σε μία ορισμένη γωνία.



Εικόνα 2.4: Σχηματικό διάγραμμα λυχνίας Coolidge [Όξενκιουν 2006]

2.6.ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Για τη μετατροπή των ακτίνων Χ σε μια μετρήσιμη ποσότητα χρησιμοποιούνται ανιχνευτές ,οι οποίοι απαριθμούν τα μεμονωμένα φωτόνια ακτίνων Χ και τα μετατρέπουν σε μορφή διακεκριμένων ηλεκτρικών παλμών. Με βάση τον αριθμό παλμών ανά λεπτό, *cps* (*counts per second*), των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων κατασκευάζονται οι καμπύλες αναφοράς και προσδιορίζονται τα στοιχεία και ιχνοστοιχεία του δείγματος. Οι ανιχνευτές διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Αναλογικοί ανιχνευτές
- Ανιχνευτές σπινθηριστών
- Ανιχνευτές ημιαγωγών

Οι ανιχνευτές ημιαγωγών έχουν το πλεονέκτημα της πολύ καλύτερης διακριτικής ικανότητας που συνεπάγεται την δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης των στοιχείων του δείγματος. Αποτελούνται από έναν ημιαγωγό μονοκρύσταλλο πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου (Si(Li)) ή από κρυστάλλους καθαρού γερμανίου (Ge(in)). Όταν ένα φωτόνιο ακτίνων Χ εισχωρήσει σε έναν τέτοιο κρύσταλλο, απορροφάται, μεταφέροντας έναν αριθμό ηλεκτρονίων στη στοιβάδα αγωγής. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται με τη βοήθεια εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και δίνουν έναν ηλεκτρικό παλμό με ένταση ανάλογη της ενέργειας της ανιχνευθείσας ακτίνας Χ. Η απόδοση σε υψηλότερες ενέργειες (>5 keV) πλησιάζει τη μονάδα (100%). Επειδή είναι πιθανό να υπάρξουν αλληλοεπικαλύψεις στο φάσμα μερικές φορές απαιτούνται επιπλέον υπολογισμοί για τον διαχωρισμό των στοιχείων.



Εικόνα 2.5: Σχηματική διάταξη ανιχνευτή ημιαγωγών Si (Li). Η κεφαλή του ανιχνευτή βρίσκεται σε κρυοστάτη υγρού αζώτου. (77K) [Όξενκιουν 2006]

2.7.ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η μέθοδος XRF δίνει την δυνατότητα ανάλυσης πολλών στοιχείων ταυτόχρονα. Το φάσμα φθορισμού του δείγματος λαμβάνεται από 10° έως 40° με τον άξονα τετμημένων βαθμονομημένο σε γωνία 2θ. Η μετατροπή σε μήκη κύματος τα οποία ταυτίζονται με συγκεκριμένα στοιχεία γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση Bragg.

Η ταυτοποίηση των στοιχείων γίνεται σε δυο βήματα. Αρχικά αναζητούνται αρχικά οι πιο έντονες φασματικές γραμμές, που αντιστοιχούν σε K_α ή L_α μεταπτώσεις και με τη βοήθεια πινάκων ή κατάλληλου λογισμικού προκύπτει το αντίστοιχο στοιχείο. Στη συνέχεια αναζητούνται άλλες γραμμές του στοιχείου στις αναμενόμενες αναλογίες εντάσεων.

Για να πραγματοποιηθεί η ποιοτική ανάλυση ενός στοιχείου πρέπει να βρεθούν στο φάσμα ακτίνων Χ τουλάχιστον 2 κύριες φασματικές γραμμές του στοιχείου στη συγκεκριμένη αναλογία εντάσεων. Μέσα στο φάσμα του δείγματος περιλαμβάνεται και το φάσμα της λυχνίας.

Πολλές φορές υπάρχουν φαινόμενα που προκαλούν δυσκολίες στην ακριβή ταυτοποίηση στοιχείων, όπως η απορρόφηση της έντασης μιας γραμμής ενός στοιχείου από ένα άλλο του δείγματος .Το αποτέλεσμα είναι να μεταβάλλεται η αναλογία έντασης των γραμμών του αρχικού στοιχείου και δυσχεραίνεται η ταυτοποίησή του. Επίσης υπάρχουν πιθανότητες επικάλυψης μεταξύ γραμμών διαφορετικής τάξης ακτινοβολίας, οι οποίες μπορούν όμως να διαχωριστούν με βάση το μήκος κύματος τους με τη βοήθεια ενός αναλυτή ύψους παλμών.



Εικόνα 2.6: Φάσμα ακτίνων Χ των στοιχείων Νd και La και της λυχνίας βολφραμίου. W(Rö) = φασματικές γραμμές από τη λυχνία βολφραμίου και Cu(Rö) από τις προσμίξεις της [Όξενκιουν 2006]

2.8.ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων μετριέται η ένταση μιας ή περισσοτέρων γραμμών ενός στοιχείου, προσδιορίζοντας τη συχνότητα παλμών ν, με v=N/t όπου Ν ο αριθμός των παλμών και t ο χρόνος μέτρησης. Από τη συχνότητα παλμών του δείγματος πρέπει να αφαιρείται η συχνότητα παλμών του υποστρώματος.

Επειδή οι εντάσεις των γραμμών επηρεάζονται πολύ από τα κύρια στοιχεία του δείγματος θα πρέπει οπωσδήποτε στην ποσοτική ανάλυση το δείγμα να συγκρίνεται με ένα πρότυπο δείγμα αν είναι δυνατόν της ίδιας σύστασης.

Οι καμπύλες αναφοράς που λαμβάνουμε στα κύρια στοιχεία δεν είναι πάντα γραμμικές ενώ στα δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία η ένταση φθορισμού έχει γραμμική αναλογία ως προς τη συγκέντρωσή του.

2.9.ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

2.9.1.Γραμμικά και Συνεχή Φάσματα

Το παραγόμενο φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα που οφείλεται στη πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας και από ένα γραμμικό φάσμα που χαρακτηρίζει το στοιχείο, με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Τα συνεχή φάσματα δεν έχουν ενδιαφέρον από άποψη ταυτοποίησης.





Εικόνα 2.7: Φάσματα εκπομπής συνεχούς ακτινοβολίας που προκύπτουν από μία πηγή ακτίνων χ με στόχο βολφράμιο για διάφορα δυναμικά επιτάχυνσης.



Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων Χ είναι πολύ πιο απλά σε σύγκριση με τα συνεχή και παράγονται καθώς τα βομβαρδίζοντα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια για να διώξουν ένα ηλεκτρόνιο από την στοιβάδα Κ ή L του ατόμου της αντικαθόδου. Η ομάδα μικρών μήκων κύματος, που παράγεται από στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 23 ονομάζεται Κ, ενώ η άλλη L σειρά, ανάλογα με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στοιβάδων που διεγείρονται. Τα φάσματα φθορισμού ακτίνων Χ επειδή παράγονται από ακτίνες Χ υψηλής ενέργειας αποτελούνται μόνο από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων, χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα). Έτσι τα φάσματα φθορισμού εμφανίζουν μεγαλύτερο σήμα ως προς το υπόστρωμα, για αυτό και προτιμούνται για αναλυτική εργασία.

2.9.2. Ονοματολογία Φασμάτων

Η ονομασία κάθε φασματικής γραμμής δίνεται πρώτον ανάλογα με την ενεργειακή στάθμη από την οποία έχει προέλθει το ηλεκτρόνιο και δεύτερον από την ενεργειακή στάθμη και τους δευτερεύοντες κβαντικούς αριθμούς της στοιβάδας από την οποία προέρχεται το ηλεκτρόνιο που συμπληρώνει την κενή θέση.

Κάθε στοιβάδα με κύριο αριθμό n (n=1,2,3,…) έχει 2Ι +1 υποστιβάδες όπου Ι είναι ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός. Επομένως η διέγερση ενός στοιχείου με μετακίνηση ηλεκτρονίου από την Κ στιβάδα δίνει την σειρά των Κ ενώ αντίστοιχα με μετακίνηση από την L στοιβάδα έχουμε την σειρά των L.

Όταν η πλήρωση της κενής θέσης γίνεται από ηλεκτρόνια της αμέσως επόμενης στιβάδας οι φασματικές γραμμές παίρνουν επιπλέον τον δείκτη α ενώ από την μεθεπόμενη το δείκτη β.



Εικόνα 2.9: Ενεργειακά επίπεδα και μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που παράγουν τις σειρές των Κ και L φασματικών γραμμών [Όξενκιουν 2006]

Για την ταυτοποίηση των στοιχείων ενδιαφέρουν λίγες γραμμές, οι πιο έντονες. Αυτές είναι 2 από την σειρά Κ , οι Κ_{α1} και Κ_{α2} και 2 από τη σειρά L ,οι L_{a1} και L_{β1} .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κυριότερες φασματικές γραμμές με την ονομασία που καθιέρωσε ι Siegbahn(1920) και αργότερα η IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), η οποία υποδεικνύει την αρχική και τελική κατάσταση του ηλεκτρονίου καθώς και οι σχετικές εντάσεις των γραμμών αυτών σε σχέση με τη γραμμή μεγαλύτερης έντασης σε κάθε υποστιβάδα. Στα ελαφριά στοιχεία χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση οι γραμμές Κ, ενώ για αυτά με Ζ > 45 χρησιμοποιούνται οι L_α γραμμές.

Φασματικές	HIDAC	Ονομασία	Sieghaha	Successó 'Europe
Ι ραμμές	IUPAC		Slegbann	ZXELIKII EVIGON
К	$K - L_3$		K _a ,	100
	$K - L_2$		K _a	~ 50
	$K - M_3$		K_{β}	~ 17
	$K - M_2$		K_{β_2}	~ 8
L ₃	$L_3 - M_5$		L_{a_1}	100
U U	$L_{3} - M_{4}$		$L_{a_2}^{-1}$	~ 10
	$L_3 - N_{5.4}$		$L_{\beta_{2,15}}$	~ 25
	$L_3 - M_1$		$L_{\ell}^{2,13}$	~ 5
	$L_3 - N_1$		L _{β6}	~ 1
L_2	$L_2 - M_4$		L_{β_1}	100
	$L_2 - N_4$		L_{v_1}	~ 20
	$L_2 - M_1$		L_n	3
	$L_2 - O_1$		L _{v6}	3
L ₁	$L_1 - M_3$		L_{β_3}	100
	$L_1 - M_2$		L_{β_4}	~ 70
	$L_1 - N_3$		L _{y3}	~ 30
	$L_1 - N_2$		L_{y_2}	~ 30
М	$M_{5} - N_{7}$		M _a	
	$M_{5} - N_{6}$		M _a ²	
	$M_4 - N_6$		Μ _β	

Πίνακας 2.1: Κυριότερες φασματικές γραμμές με ονομασία κατά Siegbahn και

IUPAC [Όξενκιουν 2006]

2.9.3.Επιπλέον Κορυφές κατά την Μέτρηση με XRF

Κατά την διαδικασία μέτρησης φασμάτων φθορισμού παρατηρούνται στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές του προς ανάλυση στοιχείου.

2.9.3.α.Γραμμές σκέδασης Rayleigh

Πρόκειται για ακτίνες Χ που προέρχονται από την πηγή, ή το στόχο και δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό, ενώ ενέργεια τους δεν χάνεται κατά την σύγκρουση (ελαστική σκέδαση). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα.



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση της σκέδασης Rayleigh και της καταγραφής της στο φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ [Βαρδάβα 2008]

2.9.3.β. Γραμμές σκέδασης Compton

Πρόκειται για ακτίνες X που προέρχονται από την πηγή, ή το στόχο και δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό, ενώ ενέργεια τους χάνεται κατά την σύγκρουση (ανελαστική σκέδαση). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα, ασθενέστερες ενεργειακά σε σχέση με τις ακτίνες X.



Εικόνα 2.11: Απεικόνιση της σκέδασης Compton και της καταγραφής της στο φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ [Βαρδάβα 2008]

2.9.3.γ.Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)

Εμφανίζονται όταν δύο φωτόνια προσκρούουν στον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή. Ο φθορισμός που ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή, αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια, επομένως η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια Χ (Element keV).

2.9.3.δ.Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)

Μέρος του φθορισμού του πυριτίου από την επιφάνεια του ανιχνευτή διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια ΕΒστοχουΒ keV - Si keV (1.74 keV)



Εικόνα 2.12: Καταγραφή των γραμμών διαφυγής στο φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ [Βαρδάβα 2008]

2.9.3.ε.Συνεχές φάσμα εκπομπής ακτινών X (Brehmstrahlung)

Όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια προσκρούουν σε ένα μεταλλικό στόχο, το μεγαλύτερο μέρος από την κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. Εάν τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχυνθούν από υψηλό δυναμικό, κάποιο μέρος από την ενέργεια τους ακτινοβολείται εκτός στόχου, αλλά με φωτόνια χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο, όταν 35 keV ηλεκτρόνια χτυπήσουν τα ηλεκτρόνια ενός μεταλλικού στόχου, επιβραδύνονται για πολύ μικρή απόσταση και παράγουν το συνεχές φάσμα των ακτινών Χ. Κάποιες από τις κρούσεις προκαλούν απότομη απώλεια αρκετά μεγάλου μέρους της ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με σχετικά μεγάλη ενέργεια (Ακτίνες Χ). Άλλες κρούσεις είναι ασθενέστερες και έχουν ως αποτέλεσμα μόνο μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων. Αυτές οι κρούσεις παράγουν φωτόνια χαμηλής ενέργειας (πχ UV ακτινοβολία). Αφού ο βαθμός της επιβάρυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτων ηλεκτρόνιο, τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν ενέργειες διάφορων τιμών. Τέτοια φωτόνια διαμορφώνουν το συνεχές φάσμα εκπομπής .



Εικόνα 2.13: Φάσμα του Cu, όπου φαίνεται το συνεχές φάσμα και οι χαρακτηριστικές ακτίνες Χ [Βαρδάβα 2008]

2.9.4.Παρεμβολές κατά την μέτρηση φασμάτων XRF

Κατά τη διαδικασία μέτρησης φασμάτων XRF εμφανίζονται σειρά από παρεμβολές που εντάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τις φασματικές παρεμβολές, τις περιβαντολογικές παρεμβολές και τις παρεμβολές μήτρας.

2.9.4.α.Φασματικές παρεμβολές

Πρόκειται για κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές ενδιαφέροντος (του στόχου). Για παράδειγμα αλληλοεπικάλυψη γραμμών Κ και L για τα S & Mo, Cl & Rh, As & Pb, αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών στοιχείων Al & Si, S & Cl, K & Ca. Με κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή μπορούν να διαχωριστούν οι επικαλυπτόμενες φασματικές γραμμές.





2.9.4.β.Περιβαντολογικες παρεμβολές:

Τα ελαφρά στοιχεία (Na - Cl) εκπέμπουν ασθενείς ακτίνες X, που εύκολα απορροφούνται από τον αέρα. Μπορούν όμως να τις ανιχνευτούν εάν εμπλουτιστεί ο αέρας με He ή εάν εκκενωθεί ο χώρος μέτρησης με κατάλληλη αντλία κενού.

2.9.4.γ.Παρεμβολές μήτρας

Κατά τις παρεμβολές μήτρας μπορεί να παρουσιαστούν φαινόμενα απορρόφησης ή ενίσχυσης. Απορρόφηση συμβαίνει όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά ή σκεδάζει τον φθορισμό του προς ανάλυση στοιχείου , ενώ ενίσχυση συμβαίνει όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν ένα άλλο στοιχείο, ενισχύοντας το σήμα του. Για να διορθωθούν οι παρεμβολές μήτρας γίνεται χρήση συντελεστών επιρροής. Για παράδειγμα, κατά την διέγερση ενός στόχου, ο οποίος αποτελείται και από σίδηρο και ασβέστιο, οι προσπίπτουσες ακτίνες Χ διεγείρουν το Σίδηρο, του οποίου ο φθορισμός είναι ικανός να διεγείρει το ασβέστιο. Αυτό οδηγεί στο να ανιχνεύεται το ασβέστιο και όχι ο σίδηρος. Η ανταπόκριση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου.



Εικόνα 2.15: Παρεμβολές μήτρας κατά την μέτρηση με XRF [Βαρδάβα 2008]

2.10.ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Η απορρόφηση που υφίστανται οι ακτίνες Χ καθώς διέρχονται από την ύλη οφείλεται σε τρία φαινόμενα:

Α)Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Β)Ελαστική σκέδαση (αλλαγή διεύθυνσης χωρίς απώλεια ενέργειας)

Γ) Ανελαστική σκέδαση (αλλαγή διεύθυνσης με απώλεια ενέργειας)

Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου ακτίνων Χ από ένα άτομο, μέρος της ενέργειας του φωτονίου καταναλώνεται για να υπερπηδήσει την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και το υπόλοιπο της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο σε μορφή κινητικής ενέργειας.

Μετά τη σύγκρουση του φωτονίου και του ηλεκτρονίου μιας εσωτερικής στοιβάδας, το άτομο παραμένει σε μια διεγερμένη κατάσταση και σχηματίζεται ένα κενό στην εσωτερική στοιβάδα. Καθώς επανέρχεται το άτομο σε μια πιο σταθερή ηλεκτρονιακή κατάσταση εκπέμπει ένα χαρακτηριστικό φωτόνιο ακτίνων Χ. Οι απότομες ασυνέχειες στο φάσμα απορρόφησης ονομάζονται αιχμές απορρόφησης και εμφανίζονται σε μήκη κύματος αμέσως μετά τα μέγιστα απορρόφησης και σημαίνει ότι η ενέργεια των ακτίνων Χ αυξάνεται τόσο ώστε να μπορεί να ιονίσει ακόμα μία ακόμα πιο εσωτερική στιβάδα του ατόμου. Ένα στοιχείο μπορεί να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια όταν η ακτινοβολία για την διέγερσή του έχει τη μέγιστη έντασή της σε μια ενέργεια λίγο μεγαλύτερη από την αιχμή απορρόφησης Κ του στοιχείου.



2.16: Φάσμα απορρόφησης (α) και φάσμα εκπομπής (β) ακτίνων Χ του αργύρου (Ag) [Όξενκιουν 2006]

Για να συμβεί η απορρόφηση ενός φωτοηλεκτρονίου πρέπει η ενέργεια των ακτίνων X να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου σε μια εσωτερική στιβάδα. Γενικά ισχύει ότι τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό απορροφούν τις ακτίνες X λιγότερο από βαρύτερα στοιχεία. Συνήθως είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση όλων των στοιχείων με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 12 με διαφορετικά όρια ανίχνευσης για το καθένα. Με ειδικά συστήματα μπορούν να ανιχνευθούν και πιο ελαφρά στοιχεία. Η απορρόφηση των ακτίνων X αλλάζει δραστικά ανάλογα με το αναλυόμενο στοιχείο. Στοιχεία που δίνουν χαμηλής ενέργειας ακτίνες X υφίστανται μεγάλες απορροφήσεις με αποτέλεσμα η ανάλυση να περιορίζεται σε πάχος μερικών δεκάδων μm από την επιφάνεια του δείγματος ενώ στα βαρύτερα στοιχεία η ανάλυση προχωρά σε μεγαλύτερο βάθος.

2.11.ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΠΡΟΣΘΗΚΩΝ

Με τη μέθοδο σταθερών προσθηκών είναι δυνατός ο προσδιορισμός της αρχικής συγκέντρωσης μίας ή και περισσοτέρων ουσιών που βρίσκονται σε ένα δείγμα. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα ακόμα και σε δείγματα με άγνωστη μήτρα, μειονεκτεί όμως στο ότι απαιτεί πολλές μετρήσεις. Οι προσθήκες είναι καλό να είναι τουλάχιστον τρεις (τέσσερα σημεία μαζί με την αρχική τιμή) για στατιστική ασφάλεια. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, στο προς ανάλυση δείγμα προστίθενται μικρές γνωστές ποσότητες του αναλυτή, τέτοιες ώστε να μην αλλοιώνεται η μήτρα του δείγματος.. Η άγνωστη συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί υπολογιστικά ή γραφικά.

Υπολογιστικά η συγκέντρωση μπορεί να βρεθεί ως εξής:

$$c_x = c_{x+a} \cdot \frac{I_x}{I_{x+a}}$$

Όπου,

c_x = η άγνωστη συγκέντρωση του αναλυτή

α = οι γνωστές προστιθέμενες συγκεντρώσεις του αναλυτή στο δείγμα

 $c_{x+\alpha}$ = οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις του αναλυτή στο δείγμα

 I_x , $I_{x+\alpha}$ = οι αντίστοιχες εντάσεις σημάτων

Προϋπόθεση για τη χρήση της παραπάνω εξίσωσης είναι η καμπύλη αναφοράς να είναι γραμμική.

Γραφικά, η άγνωστη συγκέντρωση c_x προκύπτει από το σημείο τομής της καμπύλης αναφοράς με τον άξονα της συγκέντρωσης.



Εικόνα 2.17: Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο των σταθερών προσθηκών [Όξενκιουν 2006]

Η μέθοδος εώς τώρα εφαρμόζεται κυρίως σε υγρά δείγματα, όμως αποδεικνύεται ότι λειτουργεί εξίσου αποτελεσματικά και για στερεά δείγματα, ειδικά σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ που ενδύκνειται για ανάλυση στερεών καθώς δεν απαιτεί κάποια προεργασία του δείγματος (όπως διαλυτοποίηση) πριν την μέτρηση.

Υπάρχουν δύο τύποι σταθερών προσθηκών. Ο πρώτος και ο ποιο συχνά χρησιμοποιούμενος, γνωστός ως Συμβατική Σταθερή Προσθήκη γίνεται με προετοιμασία αρκετών διαλυμάτων σε ξεχωριστά δοχεία κάθε ένα εκ των οποίων περιέχει την ίδια μάζα δείγματος. Σε κάθε ένα από αυτά προστίθεται διαφορετική ποσότητα από ίδιο πρότυπο, γίνεται η ξήρανση (για στερεά δείγματα) και τέλος αναλύονται χωριστά.



Εικόνα 2.18: Αναπαράσταση τεσσάρων δειγμάτων στα οποία έχει γίνει Συμβατική Σταθερή Προσθήκη [Brown 2007]

Ο δεύτερος τύπος είναι γνωστός ως Διαδοχική Σταθερή Προσθήκη όπου στο δοχείο με το δείγμα μετά από κάθε μέτρηση γίνεται εκ νέου προσθήκη του αναλυτή, μέχρι να έχουμε ικανοποιητικό αριθμό προσθηκών . Ο τύπος αυτός είναι χρήσιμος σε περιπτώσεις όπου για παράδειγμα υπάρχει ανεπαρκής ποσότητα του προς ανάλυση δείγματος ώστε να χωριστεί σε πολλά δοχεία ή όταν οι μέθοδοι χειρισμού και παρασκευής διαφορετικών διαλυμάτων είναι πιθανό να δώσει μεγάλες αναλυτικές αβεβαιότητες, ή όταν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων βρίσκονται κοντά στα όρια ανίχνευσης και μεγάλος διαχωρισμός του δείγματος θα



Εικόνα 2.19: Αναπαράσταση δείγματος στο οποίο έχει εφαρμοστεί Διαδοχική Σταθερή προσθήκη

[Brown 2007]

2.12.Παρεμβολή (interpolation)

Με παρεμβολή στις αρχικές συγκεντρώσεις στοιχείων που έχουν υπολογιστεί με τη μέθοδο των σταθερών προσθηκών είναι δυνατόν να βρεθούν και οι συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων του δείγματος. Για λόγους αξιοπιστίας η θέση των στοιχείων αυτών στον περιοδικό πίνακα πρέπει να είναι ανάμεσα σε στοιχεία στα οποία έχει εφαρμοστεί η μέθοδος σταθερών προσθηκών. Για παράδειγμα εάν έχουν γίνει προσθήκες σε V, Νί ώστε να βρεθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις τους, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε κατά προσέγγιση και τις συγκεντρώσεις των Cr, Mn, Fe, Co, που βρίσκονται ανάμεσα στα δύο πρώτα στοιχεία.

Η παρεμβολή μπορεί να γίνει με τη βοήθεια μίας καμπύλης. Για την δημιουργία της καμπύλης εξισώνεται η κλίση της ευθείας των προσθηκών που προέκυψε σε κάθε στοιχείο(cps/ppm), με κάποιο μέγεθος χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο όπως ο ατομικός αριθμός Ζ ή η ενέργεια Κ_{α1}. Η καμπύλη που θα προκύψει θα είναι της μορφής:



Εικόνα 2.18: Καμπύλη interpolation

Έπειτα αντιστοιχώντας τα χαρακτηριστικά μεγέθη των ενδιάμεσων στοιχείων μπορεί να υπολογιστεί η κλίση και κατόπιν η συγκέντρωση για κάθε ένα από αυτά.
2.13.Σφάλματα

Στις διάφορες φάσεις της πειραματικής διαδικασίας όπως ζύγιση ανάμειξη κλπ δημιουργούνται σφάλματα. Τα σφάλματα αυτά μπορεί να είναι:

- Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα τα οποία είναι δυνατόν να υπολογιστούν. Μπορεί είτε να είναι προσωπικά. είτε να οφείλονται σε ατέλειες του οργάνου, είτε να είναι σφάλματα της μεθόδου. Τα συστηματικά σφάλματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες τα σταθερά σφάλματα και τα αναλογικά σφάλματα.
- Μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα τα οποία προέρχονται από αβεβαιότητες σε μια μέτρηση που είναι άγνωστες και δεν μπορούν να ελεγχθούν. Το αποτέλεσμα αυτών των αβεβαιοτήτων είναι η παραγωγή μιας διασποράς αποτελεσμάτων για επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Οι μεταβολές αυτές μπορούν προκύψουν από πλήθος μεμονωμένων και μη ανιχνεύσιμων αβεβαιοτήτων που προκαλούνται από μη ελεγχόμενες μεταβλητές κατά τη διάρκεια του πειράματος.
- Μεγάλα σφάλματα τα οποία ξεχωρίζουν και γίνονται αντιληπτά πολύ εύκολα.

37

3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά το πειραματικό μέρος γίνεται η επιλογή στερεού δείγματος και υγρών στοιχειακών διαλυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν και έπειτα γίνεται η προετοιμασία του δείγματος για να εισέλθει στον αναλυτή. Τέλος εφαρμόζεται η Μέθοδος Σταθερών Προσθηκών (Standard Additional Method).

Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε δυο φάσεις :

- Δοκιμή της μεθόδου και εξοικείωση με αυτήν. Κατά αυτήν την φάση χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) το οποίο βρισκόταν σε σχετική αφθονία ώστε να γίνει δοκιμή των διαφόρων παραμέτρων όπως :
 - τρόπος ξήρανσης,
 - ποσότητα υγρού στην προσθήκη,
 - χρήση απιονισμένου ή υπερκάθαρου νερού
 - μέγεθος κάψουλας (cup)
 - ≻ κ.α.

Τελικός σκοπός ήταν ο έλεγχος της γραμμικότητας των αποτελεσμάτων κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Εφόσον διαπιστώθηκε καλή γραμμικότητα στα αποτελέσματα περάσαμε στην επόμενη φάση:

 Εφαρμογή της μεθόδου σε στερεά πρότυπα δείγματα. Αυτό αποτελεί και τον κυρίως κορμό του πειράματος. Εδώ έγινε η εφαρμογή της μεθόδου σταθερών προσθηκών σε πρότυπα δείγματα με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που εξάγονται από μέθοδο μας, με αυτά του certificate.

3.1. ΥΛΙΚΑ

3.1.1. ΣΤΕΡΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

3.1.1.α. Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO₃)

Χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό ασβέστιο 12010 Calcium carbonate precipitated, puriss της εταιρίας Riedel de Haen.

3.1.1.β Πρότυπα Δείγματα

Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά στερεά πρότυπα δείγματα υπό μορφή σκόνης, κάθε ένα εκ των οποίον συνοδεύεται από ένα πιστοποιητικό (Certificate) από την εταιρία παρασκευής του, το οποίο αναφέρει τις ακριβείς συγκεντρώσεις ορισμένων στοιχείων που εντοπίζονται μέσα σε αυτό.

Πρότυπο Δείγμα	Κωδικός	Προμηθευτής
Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard	4357	National Institute of Standards & Technology
Bovine Liver	1577	National Bureau of Standards
Orchard Leaves	1571	National Bureau of Standards
Constituent Elements in Coal Fly Ash	1633b	National Institute of Standards & Technology
Animal Bone	H-5	International Atomic Energy Agency

Πίνακας 3.1: Πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν

* Το δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard είναι Cemicertificate (ημιπιστοποιημένο), όμως μπορεί θεωρηθεί αρκετά αξιόπιστο.

* Το δείγμα Bovine Liver εγκαταλείφτηκε λόγω δυσκολίας διαχείρισης του δείγματος)οσμές.

* Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για το δείγμα Orchard Leaves έχουν προέλθει από πειράματα που είχαν διεξαχθή παλαιότερα στο εργαστήριο.

3.1.2 ΥΓΡΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Για εμποτισμό των διαφόρων πρότυπων δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα με την περίσταση πρότυπα υγρά διαλύματα τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά παρακάτω



Εικόνα 3.1 : Υγρά διαλύματα

Διάλυμα	Ένωση	Διαλύτης	Συγκέντρωση(ppm)	Προμηθευτής
К	KCL	H ₂ O	20408	MERC
Ca	CaCl2	6.5%HCL	20408	MERC
V	mola	ar HNO ₃	1000	REAGECON DIAGNOSTICS LIMITED
Fe	2%	HNO3	1000	FLUKA ANALYTICAL
Ni	mola	ar HNO3	1000	REAGECON DIAGNOSTICS LIMITED
Cu	CuSO ₄	H ₂ O	5000	MALLINCKRODT
Cu	CuCl	H ₂ O	20408	MERC
Zn	ZnCl2	0.06% HCI	20408	MERC
As		AsO ₃	1000	
Se			1000	
Sr			1000	REAGECON DIAGNOSTICS LIMITED
Мо			1000	REAGECON DIAGNOSTICS LIMITED

Πίνακας 3.2: Υγρά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν

3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ

Για την ξήρανση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν :

- Εργαστηριακός φούρνος
- Φούρνος μικροκυμάτων
- Λαμπτήρας υπερύθρων



Εικόνα 3.2: Λαμπτήρας υπερύθρων και εργαστηριακός φούρνος

3.2.2 ΖΥΓΙΣΗ

Οι ζυγίσεις έγιναν με ηλεκτρονική ζυγαριά ακρίβειας τριών δεκαδικών.



Εικόνα 3.3: Ζύγιση στην ηλεκτρονική ζυγαριά

3.2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η χημική ανάλυση έγινε με τη βοήθεια στοιχειακού αναλυτή XRF. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το SPECTRO iQ του οίκου SPECTRO Analytical Instruments GmbdH. Παρακάτω παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μοντέλου.

Μηχανισμός Διέγερσης: Η διέγερση των δειγμάτων γίνεται με μια λυχνία ακτίνων X 50 Watt με παράθυρο στο τέλος. Ο εναλλάκτης του στόχου έχει πόλωση μέχρι 8 και υπάρχει ένα διάφραγμα για βελτίωση της σταθερότητας του συστήματος. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και συνεχή απόδοση των ακτίνων X γίνεται με αδιάλειπτης παροχής ρεύματος (UPS), η οποία αντισταθμίζει τις διακυμάνσεις ρεύματος. Οι μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν σε μία ατμόσφαιρα αερίου He ή σε κενό. Στα πειράματα που διεξάχθηκαν έγινε χρήση αέριου He.

Ανιχνευτής: Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από ανιχνευτή 10 mm² Si-Drift Detector (SDD) με ψύξη Peltier. Η φασματική ανάλυση είναι (FWHM) σε Mn Ka ≤ 150 eV. Εσωτερικοί κατευθυντήρες βελτιώνουν το φάσμα, ελαχιστοποιώντας το συνεχές φάσμα της πηγής.

Δίσκος Τοποθέτησης Δειγμάτων: Ο δίσκος τοποθέτησης δειγμάτων δέχεται μέχρι και 12 δείγματα ταυτόχρονα σε ειδικές υποδοχές. Τα δείγματα μπορεί να είναι μεγέθους έως 40 mm.

Λογισμικό: Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση των φασματοφωτομετρικών παραμέτρων, και για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι το X-LAB® Pro. Από τις διάφορες μεθόδους που υπάρχουν στο πρόγραμμα ανάλογα με την κατάσταση στη οποία βρίσκεται το δείγμα (στερεά, υγρή ή σε σκόνη) έγινε χρήση του TurboQuant Powders, καθώς το δείγμα βρίσκονταν υπό μορφή σκόνης. Επίσης για κάθε δείγμα εισάγεται στο πρόγραμμα η μάζα του δείγματος και το μέγεθος του cup στο οποίο βρίσκεται.





Εικόνα 3.4: Ο στοιχειακός αναλυτής του εργαστηρίου.1Σωλήνας παραγωγής ακτίνων Χ,2Εναλάκτης,3.Σύστημα ανίχνευσης,4.Τοποθέτηση Δειγμάτων

3.2.4 ΛΟΙΠΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΒΟΗΘΗΜΑΤΑ

Γουδί, Αναδευτήρι, Σπάτουλα, Πλαστικά- Γυάλινα δοχεία ζέσεως, Πιπέτες, Ειδικά cups και μεμβράνες για τοποθέτηση δειγμάτων στο φασματοφωτόμετρο.

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.3.1 Επιλογή Πρότυπου Δείγματος

Η επιλογή πρότυπου δείγματος γίνεται με βάση την επάρκεια της ποσότητας του για την διεξαγωγή των πειραμάτων, την διαθεσιμότητα σε στοιχειακά διαλύματα των στοιχείων που πιστοποιούνται, καθώς και την ικανότητα του οργάνου να μετρήσει σωστά τις συγκεντρώσεις αυτών. Για παράδειγμα πολύ μικρές συγκεντρώσεις στοιχείων μπορεί να μην ανιχνευθούν σωστά, ενώ πολύ μεγάλες απαιτούν εξίσου μεγάλες προσθήκες, με συνέπεια να έχουμε πιθανή αλλοίωση των αποτελεσμάτων. Επίσης τα δείγματα επιλέγονται έτσι να καλύπτουν μια ευρεία περιοχή ουσιών η οποία περιλαμβάνει τόσο ανόργανα στοιχεία όσο και οργανικά.

3.3.2 Επιλογή Προσθηκών

Ανάλογα με τα στοιχεία που πιστοποιούνται στο certificate του εκάστοτε πρότυπου δείγματος, επιλέγουμε τα στοιχεία που θα προσθέσουμε, καθώς και τις συγκεντρώσεις στις οποίες θα γίνουν οι προσθήκες αυτές. Οι συγκεντρώσεις πρέπει να είναι ανάλογες με αυτές που δίνονται στο certificate και όχι πολύ μεγαλύτερες ή μικρότερες από αυτές, ώστε να έχουμε 'στρωτά' αποτελέσματα. Επίσης φροντίζουμε να υπάρχουν στοιχεία σε ευρεία περιοχή ενεργειών(από υψηλές μέχρι χαμηλές) διότι στα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα σφαλμάτων λόγω μεγάλων απορροφήσεων. Σε κάποια πειράματα χρησιμοποιήθηκαν και στοιχεία που δεν αναφερόντουσαν στο certificate, με σκοπό την παρακολούθηση της γραμμικότητας των αποτελεσμάτων.

44

Οι προσθήκες που έγιναν σε κάθε πρότυπο δείγμα είναι:

Δείγμα	Προσθήκες	Συγκέντρωση(ppm)
CaCO3	Cu	3.125
Ocean Sediment	V, Ni, As	100
Environmental Radioactivity Standard	Sr	50
	Мо	20
	Ni ,Y	0.5
	Sr	20
Orchard Leaves	V, Zn, Pb	10
	Fe	150
	Cu, As, Ru	5
Animal Bone	К	4000
	Fe, Zn, Sr	100
	V, Sr	200
Constituent Elements in Coal Fly Ash	Ni, Cu	100
	Se	50

Πίνακας 3.3: Σταθερές προσθήκες που έγιναν σε κάθε πρότυπο διάλυμα

3.3.3 Παρασκευή Διαλύματος

Για κάθε πρότυπο δείγμα παρασκευάζεται το αντίστοιχο διάλυμα που περιέχει τα στοιχεία με τα οποία θέλουμε να το εμποτίσουμε. Η παρασκευή του διαλύματος έγινε με την ανάμειξη επιμέρους πρότυπων στοιχειακών διαλυμάτων συγκεκριμένης συγκέντρωσης (συνήθως 1000 ppm) και συμπλήρωση με απιονισμένο νερό. Η μέτρηση της ποσότητας των πρότυπων διαλυμάτων καθώς και του νερού έγινε με ζύγιση. Η ποσότητα υγρού που χρειάζεται για να έχουμε καλή ανάμειξη και ταυτόχρονα το μίγμα να μην είναι πολύ υδαρές διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Έτσι η αναλογία ανάμεσα στην ποσότητα προτύπου και υγρού δεν είναι απαραίτητα 1:1.

Συγκεκριμένα στα πρότυπα που χρησιμοποιήσαμε οι αναλογίες ήταν οι εξής :

- Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard \rightarrow 1:2
- Orchard Leaves \rightarrow 1:3
- Animal Bone \rightarrow 1:1.5
- Constituent Elements in Coal Fly Ash \rightarrow 1:0.8

Επομένως το διάλυμα που παρασκευάζεται είναι πιο αραιό ή πιο πυκνό από αυτό που θέλουμε αρχικά. Η ποσότητα του πρότυπου διαλύματος που χρειάζεται για να έχουμε την επιθυμητή αναλογία υπολογίζεται από την σχέση:

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{c}}{\mathbf{C}} \cdot \mathbf{a}$$

όπου

m : η ποσότητα του πρότυπου στοιχειακού διαλύματος που χρειαζόμαστε (gr)

M : η ποσότητα του διαλύματος που θέλουμε να παρασκευάσουμε (gr)

c : η επιθυμητή συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα (ppm)

C : η συγκέντρωση του στοιχείου στο πρότυπο διάλυμα (ppm)

α : η αναλογία μεταξύ στερεού δείγματος και υγρού διαλύματος

Αφού προστεθούν όλες οι επιμέρους ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων,

συμπληρώνουμε με νερό μέχρι να φτάσουμε την επιθυμητή ποσότητα διαλύματος που χρειαζόμαστε.

Στην πράξη είναι δύσκολο να πετύχουμε απόλυτη ακρίβεια στην ζύγιση. Έτσι οι τελικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στο διάλυμα θα είναι κατά ένα μικρό ποσοστό διαφορετικές από αυτές που είχαμε σκοπό να επιτύχουμε. Για να βρούμε την αληθινή συγκέντρωση των συστατικών i ενός διαλύματος n συστατικών εφαρμόζουμε τον παρακάτω τύπο:

$$C_i = \frac{\mathbf{m}_i}{\mathbf{m}_{o\lambda}} \mathbf{C}_{\pi}$$

όπου

C_i : Η πραγματική συγκέντρωση του συστατικού i στο διάλυμα (ppm) C_π : Η συγκέντρωση του συστατικού i στο πρότυπο διάλυμα (ppm) m_i : Η μάζα πρότυπου διαλύματος του συστατικού i που προστέθηκε (gr) m_{ολ} : Η συνολική μάζα του διαλύματος (gr)

3.3.4 Προσθήκη Υγρού Διαλύματος

Σε αυτό το στάδιο προσθέτουμε στο πρότυπο δείγμα (το οποίο βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης) την αντίστοιχη ποσότητα υγρού διαλύματος και αναδεύουμε καλά ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία.

Καθώς οι προσθήκες γίνονται με ζύγιση είναι σχεδόν αδύνατον να προστεθεί ακριβώς η επιθυμητή ποσότητα υγρού διαλύματος στο δείγμα. Επίσης καθώς οι προσθήκες γίνονται διαδοχικά, το σφάλμα από την προηγούμενη προσθήκη μεταφέρεται και στην επόμενη. Για να βρούμε την πραγματική προσθήκη του συστατικού i στο δείγμα ακολουθούμε την εξής διαδικασία :

47

Βρίσκουμε το σφάλμα σε κάθε προσθήκη :

$e = \frac{\prod \rho \alpha \gamma \mu \alpha \tau i \kappa \eta \prod \rho \sigma \sigma \theta \eta \kappa \eta \Delta i \alpha \lambda \delta \mu \alpha \tau \sigma \varsigma}{E \pi i \theta \upsilon \mu \eta \tau \eta \prod \rho \sigma \sigma \theta \eta \kappa \eta \Delta i \alpha \lambda \delta \mu \alpha \tau \sigma \varsigma}$

Οι προσθήκες που έγιναν τελικά σε κάθε δείγμα υπολογίζονται ως εξής :

 $C_{i,j} = C_{i,0} * e_{i,j} + C_{i,j-1}$

όπου

- ί : το στοιχείο που εξετάζεται
- j : ο αριθμός της προσθήκης
- $C_{i,j}$: Η Συγκέντρωση του στοιχείου i στο δείγμα στην προσθήκη j (ppm)
- C_{i,0} : Η Συγκέντρωση του στοιχείου i στο διάλυμα (ppm)
- C_{i,j-1} : Η συγκέντρωση του στοιχείου i στην προηγούμενη προσθήκη (ppm)

3.3.5 Ξήρανση

Ο τρόπος με τον οποίο έγινε η ξήρανση των δειγμάτων διαφέρει από δείγμα σε δείγμα . Ανάλογα με την συμπεριφορά που παρουσίαζε κάθε δείγμα άλλα και με βάση την λογική της επίτευξης όσο το δυνατόν μικρότερων χρόνων αναμονής, χρησιμοποιήθηκαν :

- Εργαστηριακός φούρνος
- Φούρνος μικροκυμάτων
- Λαμπτήρας υπερύθρων

Ο εργαστηριακός φούρνος απαιτούσε μεγάλους χρόνους αναμονής, ενώ στον φούρνο μικροκυμάτων παρατηρήθηκαν εκτινάξεις υγρού καθώς και κάποια μικροφαινόμενα ανάφλεξης, αν και δεν φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά το αποτέλεσμα. Σαν ο πλέον ασφαλής και γρήγορος τρόπος ξήρανσης των δειγμάτων διαπιστώθηκε ο λαμπτήρας υπερύθρων.

Τρόπος Ξήρανσης Διάρκεια (min) Δείγμα Εργαστηριακός φούρνος Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO3) 480 Φούρνος μικροκυμάτων Ocean Sediment Environmental 15 Radioactivity Standard Φούρνος μικροκυμάτων 10 **Bovine Liver** Λαμπτήρας υπερύθρων **Orchard Leaves** 30 Λαμπτήρας υπερύθρων Constituent Elements in Coal Fly 20 Ash Animal Bone 40 Λαμπτήρας υπερύθρων

Συγκεντρωτικά παραθέτουμε τα δείγματα με το χρόνο και το μέσο ξήρανσης:

Πίνακας 3.4: Χρόνος και τρόπος ξήρανσης για κάθε πρότυπο δείγμα

3.3.6 Ομοιογενοποίηση

Μετά την ξήρανση το δείγμα δημιουργεί συσσωματώματα .Για να το επαναφέρουμε στη μορφή σκόνης ώστε να μπορέσει να εισαχθεί στο φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιούμε ένα εργαστηριακό γουδί. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται και ομοιογενοποίηση, διότι περιοχές του δείγματος όπου έχουν συσσωρευτεί μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στοιχείων όπως για παράδειγμα η άνω επιφάνεια , οιμοιοκατανέμονται σε όλο το δείγμα.



Εικόνα 3.5: Ομογενοποίηση του δείγματος με βοήθεια γουδιού

3.3.7 Προετοιμασία Κάψουλας Δείγματος (cup)

Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική κάψουλα (cup) ώστε να εισέλθει στο φασματοφωτόμετρο.

Υπάρχουν κάψουλες δυο διαφορετικών μεγεθών , 32 mm και 24 mm. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν κυρίως αυτές των 24 mm.

Στον πυθμένα της κάψουλας τοποθετείται ειδική μεμβράνη από λεπτό πλαστικό (film) η οποία αφήνει την ακτινοβολία να περάσει στο εσωτερικό της.

Τέλος βάζουμε το δείγμα στην κάψουλα την σφραγίζουμε με πώμα ώστε να μην διαρρεύσει σκόνη στο μηχάνημα και την τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο.

H μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν :Chemplex PROLENE, FILM CAT> NO:CH-416, Gauge 0.00016",4μm,0.16mil,40640Å.



Εικόνα 3.6: Κάψουλες των 24 mm με διάφορα πρότυπα δείγματα

3.3.8 Σταθερές Προσθήκες

Μόλις τελειώσει η μέτρηση παίρνουμε το δείγμα και κάνουμε την επόμενη προσθήκη ,επαναλαμβάνουμε δηλαδή την διαδικασία από την προσθήκη υγρού διαλύματος και μετά (3.3.4). Ο αριθμός προσθηκών που έγινε σε κάθε δείγμα φαίνεται παρακάτω :

Ανθρακικό	Ocean Sediment			Constituent	
		Bovine	Orchard		Animal
Ασβέστιο	Environmental			Elements in	_
(0-00)	De die e stir iter Otere de ed	Liver	Leaves		Bone
(CaCO3)	Radioactivity Standard			Coal Fly Ash	
5	3	1	3 - 5	4	4

Πίνακας 3.5: Αριθμός σταθερών προσθηκών που έγιναν σε κάθε δείγμα

4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard



4.1.1.Φάσματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων

Εικόνα 4.1: Φασματική απεικόνιση του δείγματος Ocean Sediment Environmental

Radioactivity Standard πριν γίνουν προσθήκες







Εικόνα 4.3: Ταυτόχρονη απεικόνιση των φασμάτων του δείγματος Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard πριν γίνει προσθήκη και μετά από

την 3^η προσθήκη.

4.1.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

4.1.2.α.Βανάδιο (V)

	Συγκέντρωση Βαναδίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	2.9091
addition-1	99.94139	14.369
addition-2	201.6866	27.5864
addition-3	302.7627	39.7548

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Βαναδίου (V) σε counts

per second στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard



Εικόνα 4.4: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Βαναδίου (V) στο δείγμα

Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard

4.1.2.β Νικέλιο (Ni)

	Συγκέντρωση Νικελίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	73.8840
addition-1	100.0813	164.6244
addition-2	201.8265	270.9443
addition-3	302.9026	392.2835

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Νικελίου (Ni) σε counts

per second στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard





Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard

4.1.2.γ.Αρσενικό (As)

	Συγκέντρωση Αρσενικού στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	2.9091
addition-1	99.92041	401.6170
addition-2	201.6656	832.0464
addition-3	302.7417	1294.574

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Αρσενικού (Ar) σε counts

per second στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard



Εικόνα 4.6 : Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Αρσενικού (As) στο

δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard

4.1.2.δ.Στρόνδιο (Sr)

	Συγκέντρωση Στρονδίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	764.0754
addition-1	49.98019	1187.0960
addition-2	100.8528	1676.3246
addition-3	151.3909	2172.8150
		F((0) (

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Στρονδίου (Sr) σε counts

per second στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard





Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard

4.1.2.ε. Μολυβδαίνιο (Μο)

	Συγκέντρωση Μολυβδαινίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	0
addition-1	19.98408	14.5621
addition-2	40.33313	31.0202
addition-3	60.54835	45.3529

Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Μολυβδαινίου (Mo) σε

counts per second $\sigma \tau \sigma \delta \epsilon i \gamma \mu \alpha$ Ocean Sediment





4.1.2.στ.Παρεμβολή



Εικόνα 4.9: Καμπύλη παρεμβολής (interpolation) για την εύρεση συγκεντρώσεων ενδιάμεσων στοιχείων στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity

Standard

4.1.3.Αποτελέσματα

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	7	NIST	St.Addition	SpectroTurbo Quant
ZTOIXEIO	2	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
Βανάδιο (V)	23	21	21.5	67
Χρώμιο (Cr)	24	27	53.3	40.2
Μαγγάνιο (Mn)	25	163	130	253
Σίδηρος (Fe)	26	10700	6934	15250
Κοβάλτιο (Co)	27	2.9	2.2	7.5
Νικέλιο (Ni)	28	97	63.3	104.4
Χαλκός (Cu)	29	82	2.6	4.8
Ψευδάργυρος (Zn)	30	45	24.5	41.3
Γάλλιο (Ga)	31	3.5	3.3	4.5
Αρσενικό (As)	33		2.6	1.6
Σελήνιο (Se)	34	2.8	0.3	0.4
Στρόνδιο (Sr)	38	64	79.7	109.8
Μολυβδαίνιο (Μο)	42	1.8	0.36	0

Πίνακας 3.6: Αρχικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard, όπως δίνονται στο certificate (NIST), όπως υπολογίζονται από το μηχάνημα (Spectro Turbo Quant) και όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο σταθερών προσθκών (St.Addition)

4.2.Constituent Elements in Coal Fly Ash



4.2.1. Φάσματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων

Εικόνα 4.10: Φασματική απεικόνιση του δείγματος Constituent Elements in Coal Fly Ash πριν γίνουν προσθήκες



Εικόνα 4.11: Φασματική απεικόνιση της 3^{ης} προσθήκης υγρού διαλύματος στο δείγμα Constituent Elements in Coal Fly Ash



Εικόνα 4.12: Ταυτόχρονη απεικόνιση των φασμάτων του δείγματος Constituent Elements in Coal Fly Ash πριν γίνει προσθήκη και μετά από την 3^η προσθήκη

4.2.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

4.2.2.α.Βανάδιο (V)

	Συγκέντρωση Βαναδίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	52.6612
addition-1	199.128445	73.1944
addition-2	398.632346	95.7272
addition-3	598.460302	124.0329
addition-4	798.925135	152.7012

Πίνακας 3.7: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Βαναδίου (V) σε counts

per second στο δείγμα Coal Fly Ash



Εικόνα 4.13: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Βαναδίου (V) στο δείγμα Coal Fly Ash

4.2.2.β.Νικέλιο (Ni)

	Συγκέντρωση Νικελίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	79.5227
addition-1	103.5360	147.8538
addition-2	207.2672	225.5234
addition-3	307.0533	288.5436
addition-4	407.1575	379.1836

Πίνακας 3.8: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Νικελίου (Ni) σε counts



per second στο δείγμα Coal Fly Ash

Εικόνα 4.14: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Νικελίου (Ni) στο δείγμα Coal Fly Ash

4.2.2.γ.Χαλκός (Cu)

	Συγκέντρωση Χαλκού στο Δείγμα	Counts Per Second		
	ppm	cps		
initial	0	111.523		
addition-1	99.3334	194.4028		
addition-2	198.8541	289.0372		
addition-3	298.7042	367.9198		
addition-4	398.8725	481.2849		

Πίνακας 3.9: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Χαλκού (Cu) σε counts per

second στο δείγμα Coal Fly Ash



Εικόνα 4.15: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Χαλκού (Cu) στο δείγμα Coal Fly Ash

4.2.2.δ.Σελήνιο (Se)

	Συγκέντρωση Σελήνιο στο Δείγμα	Counts Per Second	
	ppm	cps	
initial	0	38.3417	
addition-1	49.76221	279.9313	
addition-2	99.61825	517.6594	
addition-3	149.5113	769.1257	
addition-4	199.5634	1063.6224	

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Σελήνιο (Se) σε counts

per second στο δείγμα Coal Fly Ash



Εικόνα 4.16: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Σεληνίου (Se) στο δείγμα Coal Fly Ash

4.2.2.ε.Στρόνδιο (Sr)

	Συγκέντρωση Στρονδίου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	6113.6797
addition-1	198.9215	7148.5182
addition-2	398.2181	8154.4544
addition-3	562.0521	9154.5234
addition-4	726.4082	10222.9069

Πίνακας 3.11: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Στονδίου (Sr) σε counts

per second στο δείγμα Coal Fly Ash



Εικόνα 4.17: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Στρονδίου (Sr) στο δείγμα Coal Fly Ash

4.1.2.στ.Παρεμβολή



Εικόνα 4.18: Καμπύλη παρεμβολής (interpolation) για την εύρεση συγκεντρώσεων ενδιάμεσων στοιχείων στο δείγμα Coal Fly Ash

4.2.3.Αποτελεσματα

		NIST	St Addition	Spectro
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	z		(Turbo Quant
		(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
Βανάδιο (V)	23	295.7	392.7	1140
Χρώμιο (Cr)	24	192.8	251.9	336
Μαγγάνιο (Mn)	25	131.8	123.4	195.1
Σίδηρος (Fe)	26	77800	70319	115200
Κοβάλτιο (Co)	27	50	13	76
Νικέλιο (Ni)	28	120.6	101.4	165.9
Χαλκός (Cu)	29	112.8	107.2	176.7
Ψευδάργυρος (Zn)	30	210	214	319
Αρσενικό (As)	33	136.2	149.4	204.2
Σελήνιο (Se)	34	10.26	13.22	14.7
Σελήνιο (Se)	34	10.26	5.14	14.7
Βρώμιο (Br)	35	2.9	1.7	2.1
Ρουβίδιο (Rb)	37	140	152	169
Στρόνδιο (Sr)	38	1041	1076	1376

Πίνακας 3.12: Αρχικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα Constituent Elements in Coal Fly Ash όπως δίνονται στο certificate (NIST), όπως υπολογίζονται από το μηχάνημα (Spectro Turbo Quant) και όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο σταθερών

προσθκών (St.Addition)

4.3.IAEA Animal Bone



4.3.1.Φασματική Απεικόνιση αποτελεσμάτων

Εικόνα 4.19: Φασματική απεικόνιση του δείγματος Animal Bone πριν γίνουν

προσθήκες



Εικόνα 4.20: Φασματική απεικόνιση της 3^{ης} προσθήκης υγρού διαλύματος στο

δείγμα Animal Bone

4.3.2.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

4.3.2.α.Κάλιο (Κ)

	Συγκέντρωση Καλίου στο Δείγμα	Counts Per Second	
	ppm	cps	
initial	0	15.1902	
addition-1	4114.9376	168.6431	
addition-2	8202.7176	321.794	
addition-3	12268.1616	446.9879	
addition-4	16342.9270	570.0404	

Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Καλίου (K) σε counts per

second στο δείγμα Animal Bone



Εικόνα 4.21: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Καλίου (Κ) στο δείγμα Animal Bone

4.3.2.β.Σίδηρος (Fe)

	Συγκέντρωση Σιδήρου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	39.6818
addition-1	101.5361	63.49
addition-2	202.4021	101.63
addition-3	302.7169	129.6976
addition-4	403.2617	155.9588

Πίνακας 3.14: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Σιδήρου (Fe) σε counts

per second στο δείγμα Animal Bone



Εικόνα 4.22: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Σιδήρου (Fe) στο δείγμα Animal Bone

4.3.2.γ.Ψευδάργυρος (Zn)

	Συγκέντρωση Ψευδαργύρου στο Δείγμα	Counts Per Second
	ppm	cps
initial	0	133.8320
addition-1	2065.9675	2940.1250
addition-2	4118.3002	5706.7799
addition-3	6159.4187	8357.4265
addition-4	8205.2172	10785.1059

Πίνακας 3.15: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Ψευδαργύρου (Zn) σε

counts per second στο δείγμα Animal Bone



Εικόνα 4.23: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Ψευδαργύρου (Zn) στο δείγμα Animal Bone

4.3.2.δ.Στρόνδιο (Sr)

	Συγκέντρωση Στρονδίου στο Δείγμα	Counts Per Second	
	ppm	cps	
initial	0	670.2552	
addition-1	101.8390	1310.9016	
addition-2	203.0058	1932.8438	
addition-3	303.6198	2519.9329	
addition-4	404.4646	3027.4437	

Πίνακας 3.16: Αποτελέσματα της XRF για τις προσθήκες Στρονδίου (Sr) σε counts

per second στο δείγμα Animal Bone



Εικόνα 4.24: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Στρονδίου (Sr) στο δείγμα Animal Bone

4.3.2.ε.Παρεμβολή



Εικόνα 4.25: Καμπύλη παρεμβολής (interpolation) για την εύρεση συγκεντρώσεων ενδιάμεσων στοιχείων δείγμα Animal Bone

4.3.3.Αποτελεσματα

	z		St.Addition (µg/g)	Spectro
ΣΤΟΙΧΕΙΟ				Turbo Quant
		(µg/g)		(µg/g)
Κάλιο (Κ)	19	680	772	443
Σίδηρος (Fe)	26	79	129	<1.4
Ψευδάργυρος (Zn)	30	89	175	113.8
Βρώμιο (Br)	35	3.5	6.5	5.9
Στρόνδιο (Sr)	38	96	120	107.2

Πίνακας 3.17: Αρχικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα IAEA Animal Bone όπως δίνονται στο certificate (NIST), όπως υπολογίζονται από το μηχάνημα (Spectro Turbo Quant) και όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο σταθερών προσθκών (St.Addition)

4.4.Orchard Leaves

4.4.1.Επεξεργασία Αποτελεσμάτων



Εικόνα 4.26: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Βαναδίου (V) στο δείγμα

Orchard Leaves



Εικόνα 4.27: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Σιδήρου (Fe)






Εικόνα 4.29: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Χαλκού (Cu)



Εικόνα 4.30: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Ψευδαργύρου (Zn)



Εικόνα 4.31: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Αρσενικού (As)



Εικόνα 4.32: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Ρουβιδίου (Rb)



Εικόνα 4.33: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Στρονδίου (Sr)



Εικόνα 4.34: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Ύτριου (Υ)



Εικόνα 4.35: Καμπύλη αναφοράς σταθερών προσθηκών Μολύβδου (Pb)





στοιχείων

4.3.3.Αποτελεσματα

	z	NIST	St.Addition	Spectro Turbo Quant
ΣΤΟΙΧΕΙΟ		(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
Βανάδιο (V)	23		13	92
Χρώμιο (Cr)	24	2.6	6.7	2.2
Μαγγάνιο (Mn)	25	91	65	154
Σίδηρος (Fe)	26	300	362	445
Κοβάλτιο (Co)	27	(0.2)	0.7	3
Νικέλιο (Νί)	28	1.3	3.5	2.8
Χαλκός (Cu)	29	12	12	1.7
Ψευδάργυρος (Zn)	30	25	32	4
Αρσενικό (As)	33	10	13	16
Ρουβίδιο (Rb)	37	12	10	11
Στρόνδιο (Sr)	38	37	32	32
Ύτριο (Υ)	39		1.1	0
Μόλυβδος (Pb)	82	45	35	41

Πίνακας : Αρχικές συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα Orchard Leaves, όπως δίνονται στο certificate (NIST), όπως υπολογίζονται από το μηχάνημα (Spectro

Turbo Quant) και όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο σταθερών προσθκών

(St.Addition)

5.ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1Γενικές Παρατηρήσεις

5.1.1.Γραμμικότητα

Σε όλα τα γραφήματα των σταθερών προσθηκών παρατηρείται μια αρκετά έντονη και ξεκάθαρη γραμμικότητα μεταξύ των αποτελεσμάτων με τυπική απόκλιση που πλησιάζει τη μονάδα. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι υπήρχε αρκετή ακρίβεια κατά την πειραματική διαδικασία.

Στο δείγμα Animal Bone ωστόσο παρατηρείται σε όλα τα γραφήματα μια ελαφρά καμπυλότητα που θυμίζει την καμπύλη της εξίσωσης 2^{ου} βαθμού. Αυτό πιθανώς οφείλεται στις αυξημένες συγκεντρώσεις Καλίου και Ψευδαργύρου που μπορεί να αλλοίωσαν τη μήτρα του δείγματος.

5.1.2.Αμφιβολίες κατά την Εφαρμογή της Μεθόδου

Κατά την πειραματική διαδικασία υπήρξαν διάφοροι παράγοντες που μπορεί να αποτελέσουν πηγή αμφιβολίας για διάφορα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα :

- Τα διαλύματα Se και As που χρησιμοποιήθηκαν είναι πτητικά. Στο Αρσενικό δεν φάνηκε να επηρεάζονται τα αποτελέσματα, το Σελήνιο όμως όπου χρησιμοποιήθηκε δεν έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Πιθανώς λοιπόν χάθηκε κάποιο μέρος κατά την ξήρανση.
- Το πρότυπο Animal Bone είναι οργανικής προέλευσης επομένως είναι πιθανό να υπήρξε κάποια αλλοίωση συστατικών με την πάροδο των χρόνων.

- Οι προσθήκες που έγιναν σε Κ και Zn στο δείγμα Animal Bone ήταν πολύ μεγάλες σε σχέση με αυτές που αρχικά υπήρχαν.
- Κατά την εφαρμογή της μεθόδου Σταθερών Προσθηκών οι προσθήκες έγιναν διαδοχικά. Αυτό σημαίνει ότι εάν υπήρξε κάποιο σφάλμα σε μια προσθήκη, αυτό συνεχίζει να υπάρχει και στις επόμενες.

5.2.Σύγκριση των Μεθόδων XRF και St.Addition

Η διαφορά μεταξύ μιας δεδομένης μέτρησης και της αληθινής τιμής είναι το απόλυτο σφάλμα. Το σχετικό σφάλμα το οποίο εκφράζεται με τη μορφή ενός λόγου βοηθά στη συσχέτιση διαφορετικών ποσοτήτων και περιγράφεται ως:

 $\Sigma \chi \varepsilon \tau \iota \kappa \phi \sigma \phi \dot{\alpha} \lambda \mu \alpha = \frac{\pi \varepsilon \iota \rho \alpha \mu \alpha \tau \iota \kappa \dot{\eta} \tau \iota \mu \dot{\eta} - \alpha \lambda \eta \theta \iota \kappa \dot{\eta} \tau \iota \mu \dot{\eta}}{\alpha \lambda \eta \theta \iota \kappa \dot{\eta} \tau \iota \mu \eta}$

5.2.1Αποτελέσματα Σταθερών Προσθηκών

Στην προκειμένη περίπτωση ως αληθινή τιμή θεωρείται η αρχική συγκέντρωση των στοιχείων σε κάθε δείγμα, όπως αυτή δίνεται στο εκάστοτε certificate και πειραματική τιμή θεωρείται η τιμή που βρίσκουμε μα τη μέθοδο σταθερών προσθηκών στα στοιχεία που επιλέξαμε να κάνουμε τις προσθήκες (St.Addition) και η τιμή που υπολογίζεται συμβατικά με το φασματοφωτόμετρο (XRF). Έτσι το σχετικό σφάλμα για τα τις αρχικές συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπολογίστηκαν και με τις δυο μεθόδους σε κάθε πρότυπο δείγμα δίνεται συγκεντρωτικά σε ποσοστό % στον παρακάτω πίνακα :

ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΟ ΣΧΕΤΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ						
OCEAN CEDIMENT						
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	St.Addition (%)	XRF (%)				
Βανάδιο (V)	2.4	219.0				
Νικέλιο (Ni)	34.7	7.6				
Στρόνδιο (Sr)	24.5	71.6				
Μολυβδαίνιο (Μο)	80.0	100.0				
ORCHARD LEAVES						
Σίδηρος (Fe)	20.7	48.3				
Νικέλιο (Ni)	169.2	115.4				
Χαλκός (Cu)	0.0	85.8				
Ψευδάργυρος (Zn)	28.0	84.0				
Αρσενικό (As)	30.0	60.0				
Ρουβίδιο (Rb)	16.7	8.3				
Στρόνδιο (Sr)	13.5	13.5				
Μόλυβδος (Pb)	22.2	8.9				
COAL FLY ASH						
Βανάδιο (V)	32.8	285.5				
Νικέλιο (Ni)	15.9	37.6				
Χαλκός (Cu)	5.0	56.6				
Σελήνιο (Se)	49.9	43.3				
Στρόνδιο (Sr)	3.4	32.2				
ANIMAL BONE						
Κάλιο (Κ)	13.5	34.9				
Σίδηρος (Fe)	63.3	98.2				
Ψευδάργυρος (Zn)	96.6	27.9				
Στρόνδιο (Sr)	25.0	11.7				

Πίνακας 5.1: Ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό των αρχικών

συγκεντρώσεων στοιχείων στα διάφορα πρότυπα δείγματα, με τις μεθόδους XRF

каı St.Addition

Αρχικά παρατηρώντας συνολικά τα αποτελέσματα του πίνακα 5.1 μπορούμε να πούμε ότι:

- 1) Τα αποτελέσματα της Μεθόδου Σταθερών Προσθηκών είναι αρκετά ακριβή. Συγκεκριμένα σε 16 από τα 21 αποτελέσματα η απόκλιση από την πραγματική τιμή δεν ξεπερνά το 50%. Ακόμα και σε στοιχεία όπου η απόκλιση φαίνεται αρκετά μεγάλη υπάρχει μία μόνο περίπτωση που η διαφορά αυτή υπερβαίνει την μία τάξη μεγέθους.
- 2) Στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε με την μέθοδο των σταθερών προσθηκών είναι πιο ακριβή από αυτά που μας δίνει το φασματοφωτόμετρο. Συγκεκριμένα 14 στις 21 των περιπτώσεων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο των σταθερών προσθηκών (67%) δίνουν αποτελεσματα που βρίσκονται πιο κοντά στην αληθινή τιμή.
- 3) Ακόμα και στις περιπτώσεις όπου τα αποτελέσματα της μεθόδου XRF είναι πιο κοντά στην πραγματική τιμή από ότι αυτά της Μεθόδου Σταθερών προσθηκών, η μεταξύ τους απόκλιση είναι συνήθως μικρή.
- 4) Η απόκλιση των πειραματικών αποτελεσμάτων που υπολογίστηκαν με την St. Addition από τις πραγματικές τιμές, ξεπερνά τη 1 τάξη μεγέθους (>100%) μια φορά ενώ την πλησιάζει (>50%) άλλες τέσσερεις. Αντίστοιχα με την XRF η απόκλιση ξεπερνά τη μία τάξη μεγέθους (>100%) τέσσερεις φορές, ενώ την πλησιάζει (>50%) άλλες πέντε.
- 5) Τα αποτελέσματα της Μεθόδου Σταθερών Προσθηκών στα ελαφρά στοιχεία (π.χ. V) είναι αρκετά καλά. Αντίθετα, με την XRF έχουμε συχνά μεγάλες αποκλίσεις, που πιθανώς οφείλονται στις μεγάλες απορροφήσεις (και κατά συνέπεια μεγάλα σφάλματα) που παρουσιάζουν στα στοιχεία αυτά.

- 6) Τα πιο ανακριβή αποτελέσματα τα έχουμε στο δείγμα Animal Bone, τα οποία μάλιστα φαίνεται να είναι πάντα αυξημένα σε σχέση με αυτά του certificate. Στο δείγμα αυτό είχε γίνει πολύ μεγάλη προσθήκη Καλίου (≈4000ppm) γεγονός που πιθανώς άλλαξε τη μήτρα του δείγματος.
- 7) Στα στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (<5 ppm) έχουμε κατά κανόνα μεγάλες αποκλίσεις από την πραγματική τιμή. Συγκεκριμένα στο πρότυπο δείγμα Ocean Cediment το στοιχείο Μολυβδαίνιο με συγκέντρωση 1.8 ppm έχει απόκλιση 80%, ενώ στο δείγμα Orchard Leaves το Νικέλιο με συγκέντρωση 1.3 ppm έχει απόκλιση 169% από την πραγματική τιμή. Αυτό συμβαίνει διότι τόσο μικρές συγκεντρώσεις βρίσκονται στα όρια ανίχνευσης και κατόπιν ποσοτικοποίησης του οργάνου.

5.1.1.Αποτελέσματα από Παρεμβολή (Interpolation)

Στην προκειμένη περίπτωση ως αληθινή τιμή θεωρείται η αρχική συγκέντρωση των στοιχείων σε κάθε δείγμα, όπως αυτή δίνεται στο εκάστοτε certificate και πειραματική τιμή θεωρείται η τιμή που βρίσκουμε κατασκευάζοντας μια καμπύλη παρεμβολής στο κάθε πρότυπο δείγμα, καθώς και η τιμή που υπολογίζει για αυτά τα στοιχεία το φασματοφωτόμετρο (XRF). Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που βρίσκονται στον περιοδικό πίνακα μεταξύ στοιχείων στα οποία έχουμε εφαρμόσει τη μέθοδο των σταθερών προσθηκών(St.Addition). Έτσι το σχετικό σφάλμα για τα τις αρχικές συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπολογίστηκαν και με τις δυο μεθόδους σε κάθε πρότυπο δείγμα δίνεται συγκεντρωτικά σε ποσοστό % στον παρακάτω πίνακα :

ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΟ ΣΧΕΤΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ							
OCEAN CEDIMENT							
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Interpolation (%)	XRF (%)					
Χρώμιο (Cr)	97.41	48.9					
Μαγγάνιο (Mn)	20.25	55.2					
Σίδηρος (Fe)	35.20	42.5					
Κοβάλτιο (Co)	24.14	158.6					
Χαλκός (Cu)	96.83	94.1					
Ψευδάργυρος (Zn)	45.56	8.2					
Γάλλιο (Ga)	5.71	28.6					
Σελήνιο (Se)	89.29	85.7					
ORCHARD LEAVES							
Χρώμιο (Cr)	157.7	15.4					
Μαγγάνιο (Mn)	28.6	69.2					
Κοβάλτιο (Co)	250	1400					
COAL FLY ASH							
Χρώμιο (Cr)	30.65	74.3					
Μαγγάνιο (Mn)	6.37	48.0					
Σίδηρος (Fe)	9.62	48.1					
Κοβάλτιο (Co)	74.00	52.0					
Ψευδάργυρος (Zn)	1.90	51.9					
Αρσενικό (As)	9.69	49.9					
Σελήνιο (Se)	28.85	43.3					
Βρώμιο (Br)	41.38	27.6					
Ρουβίδιο (Rb)	8.57	20.7					
ANIMAL BONE							
Βρώμιο (Br)	85.71	68.6					

Πίνακας 5.2: Ποσοστιαίο σχετικό σφάλμα στον υπολογισμό των αρχικών

συγκεντρώσεων στοιχείων στα διάφορα πρότυπα δείγματα, με τις μεθόδους XRF

και Interpolation στην St.Addition

Αρχικά παρατηρώντας συνολικά τα αποτελέσματα του πίνακα 5.2 μπορούμε να πούμε ότι:

- Στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε με την μέθοδο των σταθερών προσθηκών είναι πιο ακριβή από αυτά που μας δίνει το φασματοφωτόμετρο. Συγκεκριμένα 13 στις 21 (60%) των περιπτώσεων που υπολογίστηκαν με interpolation στα αποτελέσματα της μεθόδου των σταθερών προσθηκών δίνουν αποτελέσματα που βρίσκονται πιο κοντά στην αληθινή τιμή.
- 2) Η απόκλιση των πειραματικών αποτελεσμάτων που υπολογίστηκαν με παρεμβολή (interpolation), από τις πραγματικές τιμές ξεπερνά τη 1 τάξη μεγέθους (>100%) τρεις φορές ενώ την πλησιάζει (>50%) άλλες πέντε. Αντίστοιχα με την XRF η απόκλιση ξεπερνά τη μία τάξη μεγέθους (>100%) τέσσερεις φορές, ενώ την πλησιάζει (>50%) άλλες οκτώ.
- 3) Στο δείγμα Coal Fly Ash τα αποτελέσματα για τις προσθήκες στο στοιχείο σελήνιο (Se) δεν ήταν τα αναμενόμενα. Αυτό φάνηκε και στην καμπύλη της παρεμβολής όπου παρουσίασε μεγάλη απόκλιση σε σχέση με τα άλλα στοιχεία, για αυτό και δεν λήφθηκε υπόψη για την κατασκευή της. Πάραυτα το αποτέλεσμα που βρίσκουμε από την καμπύλη για το συγκεκριμένο στοιχείο είναι αρκετά αξιόπιστο.

5.2.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα (standards) τα οποία όπως είναι φυσικό δεν βρίσκονται σε αφθονία. Για αυτό το λόγο εφαρμόστηκαν διαδοχικές προσθήκες στο ίδιο δείγμα. Έτσι όμως ένα σφάλμα που γίνεται σε μια μέτρηση συνεχίζει να υπάρχει και στις επόμενες και δύσκολα γίνεται αντιληπτό. Σε πραγματικά δείγματα όπου η ποσότητα είναι μεγαλύτερη είναι προτιμότερο να εφαρμοστεί η συμβατική σταθερή προσθήκη όπου ετοιμάζονται τόσα δείγματα όσες είναι και οι προσθήκες που πρόκειται να γίνουν και σε κάθε ένα από αυτά γίνεται διαφορετική προσθήκη.

Επίσης για τον παραπάνω λόγο η μέτρηση σε κάθε προσθήκη έγινε από μία φορά. Για μεγαλύτερη σιγουριά θα μπορούσαν να προετοιμάζονται περισσότερα από ένα δείγματα για κάθε προσθήκη ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα.

Παρατηρήθηκε ότι στο σελήνιο η παρεμβολή έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από ότι η μέθοδος αυτή καθαυτή. Θα μπορούσε να γίνει έλεγχος και σε άλλα στοιχεία του δείγματος, χρησιμοποιώντας διαφορετικά στοιχεία κάθε φορά για την εφαρμογή του interpolation.

Με κατάλληλη αραίωση με κάποια αδρανή μήτρα θα μπορούσαν να μετρηθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις στο δείγμα.

5.3.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για επιβεβαίωση σε δείγματα στα οποία υπάρχουν σημαντικές αμφιβολίες όσον αφορά τη σύστασή τους.

Επίσης σε κάποιες περιπτώσεις χρειάζεται επιπλέον έλεγχος, ειδικά όταν απαιτείται ακρίβεια στα αποτελέσματα (π.χ. σε βιομηχανίες), επομένως η μέθοδος σταθερών προσθηκών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ώστε να δώσει μεγαλύτερο βαθμό βεβαιότητας στα αποτελέσματα.

Επίσης με κάποιες παραλλαγές η μέθοδος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ώστε να παρακολουθηθεί η πορεία αντιδράσεων διαφορετικών προσθηκών μιας ξένης ουσίας στο δείγμα.

Εφαρμόζοντας interpolation σε διαφορετικά κάθε φορά στοιχεία του δείγματος θα μπορούσαν να διασταυρωθούν τα αποτελέσματα και να εξαχθούν συμπεράσματα με μεγαλύτερη βεβαιότητα.

Τέλος θα μπορούσε με παρέκταση (extrapolation) στα αποτελέσματα να δοκιμαστεί ο υπολογισμός συγκεντρώσεων σε στοιχεία που δεν βρίσκονται ενδιάμεσα σε αυτά που έγιναν προσθήκες, άλλα λίγο πριν ή λίγο μετά από αυτά (στον περιοδικό πίνακα).

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όσον αφορά την εφαρμογή της μεθόδου των σταθερών προσθηκών σε στερεά δείγματα μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Η μέθοδος σταθερών προσθηκών είναι μια μέθοδος αξιόπιστη και απλή στη εφαρμογή. Πάραυτα απαιτείται χρόνος για την εφαρμογή της.
- 2. Η μέθοδος σταθερών προσθηκών δίνει γενικά αρκετά πιο ακριβή από αποτελέσματα από αυτά που προκύπτουν από την συμβατική μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ. Ακόμα, σε περιπτώσεις όπου τα αποτελέσματα της δεύτερης μεθόδου είναι πιο ακριβή, η διαφορά μεταξύ των δύο δεν είναι μεγάλη και βρίσκονται μέσα στο ίδιο εύρος τιμών. Άρα η εφαρμογή της μεθόδου των σταθερών προσθηκών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επιβεβαίωση κάποιων αποτελεσμάτων καθώς και για έλεγχο και διόρθωση κάποιων άλλων.
- 3. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν κατά προσέγγιση για τα ενδιάμεσα σε αυτά που μετρήθηκαν με την μέθοδο σταθερών προσθηκών στοιχεία, είναι πιο ακριβή από τα αποτελέσματα του φασματοφωτόμετρου (XRF). Επίσης είναι δυνατόν με πολλαπλή εφαρμογή του interpolation να επιβεβαιωθούν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν στα στοιχεία όπου έγιναν προσθήκες.
- Η μέθοδος παρουσιάζει μικρότερη ακρίβεια για στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (<10ppm). Αυτό οφείλεται στο ότι βρίσκονται στο όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου.

- Πολύ μεγάλες προσθήκες δίνουν ανακριβή αποτελέσματα, για αυτό για τη μέτρηση στοιχείων που βρίσκονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις είναι προτιμότερο να γίνεται αραίωση του δείγματος.
- Μεγαλύτερη ακρίβεια θα μπορούσε να επιτευχθεί με δημιουργία πολλαπλών δειγμάτων σε κάθε προσθήκη καθώς και με μη διαδοχικές προσθήκες.

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

7.1.ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βαρδάβα Α.Ε.(2008) «Ανάλυση Φασμάτων Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF) Περιβαλλοντικών Δειγμάτων με το Πρόγραμμα WinQXAS» Διπλωματική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Βουλγαρόπουλος/ Ζαχαριάδης/ Στρατής (1999)«Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση Αρχές•Χημειομετρία•Μεθοδολογία•Κατεργασίες» Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη

Γλαύκος Ε.Γ. (2009), «Ιζηματολογική Γεωχημική και Ορυκτολογική Μελέτη των Επιφανειακών Ιζημάτων του Όρμου Ιτέας» Διπλωματική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη

Δήμος Χαράλαμπος (2005), «Μετρήσεις Βαρέων Μέταλλων στον Αέρα της Θεσσαλονίκης» Διπλωματική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη

Ν.Καλλίθρακας-Κόντος (2004), «Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων - Χ» Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Όξενκιουν– Πετροπούλου **Μ.** (2006) «Φασματομετρικές Μέθοδοι» Εκδόσεις ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, Αθήνα

Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam (2000) «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση» Εκδόσεις Γ.Α.ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΟΣ, Αθήνα

7.2.ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bosch-Reig Francisco / Pilar Campins-Falco/Adela Sevillano- Cabeza/Rosa Herraez-Hernandez/Carmen Molins-Legua (1991) «Development of the H-Point Standard-Additions Method for Ultraviolet-Visible Spectroscopic Kinetic Analysis of Two-Component Systems» Departamento de Quimica Analitica, Facultad de Quimica, Universidad de Valencia, Spain, Anal. Chem. 1991, 63, 2424-2429

Brown Richard J.C./Matthew R. Roberts /Martin J.T. Milton(2007) «Systematic error arising from 'Sequential' Standard Addition Calibrations: Quantification and correction» Analytica Chimica Acta 587 (2007) 158–163

Campins-Falco P. /J. Verdu-Andres/F. Bosch-Reig/C. Molins-Legua (1995) «Generalized H-point standard additions method for analyte determinations in unknown samples» Departament de Quimica Analitica, Facultat de Quimica, Universitat de Valencia, Spain, Analytica Chimica Acta 302 (1995) 323-333

Campins -Falco P./ F. Blasco Gomez/F. Bosch-Reig (1998) «The H-point and generalized H-point standard additions methods for flow injection procedures» Departament de Quimica Analitica, Facultat de Quimica; Universitat de Valencia, Spain, Talanta 47 (1998) 193–202

Wegrzynek Dariusz /Barbara Holynska (1993) «Simultaneous Analysis of Trace Concentrations of Lead and Arsenic by Energy-dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry» Faculty of Physics and Nuclear Techniques, University of Mining and Metallurgy, Poland Appl. Radiat. Isot. Vol.44, No.8, pp.1101-1104, Great Britain.

Kalnicky Dennis J. / Raj Singhvi (2001) «Field portable XRF analysis of

environmental samples

Niels Pind (1984) «Standard-Addition Procedure for the Determination of Traces of Lead in Solid Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry» Department of Chemistry, Aarhus University, Denmark, Talanta, Vol.31, No.12, pp. 1118-1120, Great Britain

Nowka R. /I. L. Marr /T. M. Ansari /H. Müller (1999) «Direct analysis of solid samples by GFAAS –determination of trace heavy metals in barytes» Fresenius J Anal Chem (1999) 364 :533–540,

Oi-Wah lau/Sing-Yiu Ho (1993) «Simultaneous Determination of Traces of Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Mercury and Lead in Water by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration as their Piperazino-1,4-Bis (Dithiocarbamate) Complexes» Department of Chemistry,The Chinese University of Hong Kong, Analytica Chimica Acta, 280 269-277, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam

Zendera H.C/ Ponde C./Musekiwa/Musonza T. (2006)«Use of H-Point Standard Addition Method to Compare the Extraction Efficiency of Fe²⁺ And Fe³⁺ from Water by Activated Carbon, Wood Charcoal and Garlic Carbon» Department of Chemistry Bindura University of Science Education, Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, ISSN: 1579-4377

Zschornack G. (2006) «Handbook of X – Ray Data» Springer, Berlin

7.3.ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

http://e-jst.teiath.gr/issue_2_2006/sianoudis.pdf

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html

http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/applications/