ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας:

" Μελέτη δυνατοτήτων φορητού συστήματος φθορισμομετρίας ακτίνων-Χ (ED-XRF) καθώς και φασματομετρίας υπερύθρων (FT-IR), για την ανάλυση κονιαμάτων και λίθων μνημειακών κατασκευών "

Ευαγγελία Ν. Κυρίμη

Εξεταστική επιτροπή:

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κοντός, Επιβλέπων Καθηγητής, Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Παγώνα Μαραβελάκη-Καλλαϊτζάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών

Βασίλειος Περδικάτσης, Ομότιμος Καθηγητής, Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Χανιά

Μάρτιος, 2015

<u>Ευχαριστίες</u>

Πριν προχωρήσουμε στο θεωρητικό και πειραματικό μέρος αυτής της διπλωματικής εργασίας θα αποτελούσε μεγάλη παράληψη η μη αναφορά σε όλους όσους με στήριξαν σε αυτή την προσπάθεια.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Καλλίθρακα, που με την καθοδήγησή του και την ουσιαστική υποστήριξή του με βοήθησε να ολοκληρώσω την διπλωματική μου εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κα. Νόνη Μαραβελάκη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο που με ενδιέφερε και την εξαιρετική συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα.

Νοιώθω όμως την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά, τις υποψήφιες διδάκτορες Αναστασία Βεργανελάκη και Χρύσα Καρπιδάκη (εργαστήριο Περιβαλλοντικής και Αναλυτικής Χημείας) αλλά και, τη Γωγώ Καραμπάτσου (εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας) για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου έδωσαν και για την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε όποιο πρόβλημα και αν αντιμετόπιζα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους, Ανθή Καραμπούζη, Γωγώ Λιάκου, Μάριο Μεσαρίτη και Άκη Ξύδη για την πολύτιμη ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υλική και ηθική στήριξη που μου παρείχε απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια. Η αγάπη και η ευγνωμοσύνη μου θα είναι παντοτινή.

Abstract

The goal of the analysis of mortars and stones is not only the gathering of data related to mortar construction technology but also the identification of the mineralogical characteristics of stones, in order to acquire the ability to composite compatible mortars and replace stones for monument conservation and restoration. A common problem during this procedure is that the samples need to be destroyed and transferred to the laboratory in order to be analyzed. In this thesis the X-ray fluorescence (XRF) method has been particularly examined as it constitutes a non-destructive method of analysis which can be applied in situ, given the right equipment. Stone and mortar samples from various monuments and periods have been collected, so the results would reflect a vast range of cases, while a comparison with other methods was carried out as well.

For the elemental analysis of unknown samples using the XRF method the following were used: two types of standards, fabricated samples with known ratio in the laboratory and certified samples by NIST and IAEA. Based on the absorption of every chemical element, including the standards and the unknown samples, we decided on a semi-quantitative approach for the monument samples. In addition, enhancement assays for the absorption of low-energy elements were conducted. The results from the XRF method were compared with the ones from infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, thermal analysis and measurement of calcium carbonate. Hence, the aforementioned measurements and results lead to various conclusions and suggestions for the enhancement of the methods and techniques.

<u>Εισαγωγή</u>

Σκοπός της ανάλυσης κονιαμάτων και λίθων είναι η λήψη στοιχείων σχετικών με την τεχνολογία κατασκευής κονιαμάτων αλλά η αναγνώριση των ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των λίθων με σκοπό τη δυνατότητα σύνθεσης συμβατών κονιαμάτων και αντικατάσταση λίθων για τη συντήρηση και αποκατάσταση των μνημειακών κατασκευών. Ένα σύνηθες πρόβλημα σε αυτή τη διαδικασία είναι ότι τα δείγματα πρέπει να καταστραφούν και να μεταφερθούν στο εργαστήριο προς ανάλυση. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε ιδιαίτερα η μέθοδος φθορισμομετρίας ακτίνων Χ (XRF), καθώς αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης η οποία με κατάλληλο εξοπλισμό μπορεί να εφαρμοστεί in situ. Συλλέχθηκαν δείγματα λίθων και κονιαμάτων διαφόρων μνημείων και περιόδων, ώστε τα αποτελέσματα να αντιπροσωπεύουν μια ευρεία γκάμα περιπτώσεων, ενώ έγινε και σύγκριση με άλλες μεθόδους.

Για την στοιχειακή ανάλυση των αγνώστων δειγμάτων με την τεχνική XRF χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι προτύπων, παρασκευασμένα δείγματα γνωστών αναλογιών στο εργαστήριο και πιστοποιημένα δείγματα από NIST και IAEA. Βάσει της απορρόφησης κάθε χημικού στοιχείου, τόσο των προτύπων όσο και των αγνώστων δειγμάτων καταλήξαμε σε μια ημιποσοτική προσέγγιση για τα δείγματα των μνημείων. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές βελτίωσης των απορροφήσεων για τα στοιχεία χαμηλών ενεργειών. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την μέθοδο XRF, συγκρίθηκαν με αυτά της φασματοσκοπίας υπερύθρου, της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, θερμικής ανάλυσης και της μεθόδου μέτρησης ανθρακικού ασβεστίου. Έτσι, οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στην εξαγωγή συμπερασμάτων και σε προτάσεις για τη βελτίωση των μεθόδων.

<u>Περιεχόμενα</u>

Ευχαριστίες	1
Abstract	2
Περίληψη	3

Κεφάλαιο 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1	Φασμ	ατοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence Analysis)8
	1.1.1	Αρχή Λειτουργίας8
	1.1.2	Απορρόφηση Ακτίνων Χ9
	1.1.3	Φθορισμός Ακτίνων Χ10
	1.1.4	Επιπλέον Κορυφές κατά τη Μέτρηση στο Φθορισμό Ακτίνων Χ11
	1.1.5	Παρεμβολές12
	1.1.6	Οργανολογία13
1.2	Υπέρυ	θρη Φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy IR)14
	1.2.1	Αρχή Λειτουργίας14
	1.2.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρων με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)15
	1.2.3	Οργανολογία15
	1.2.4	Το Συμβολόμετρο15
	1.2.5	Ικανότητα Διαχωρισμού16
	1.2.6	Ερμηνεία Φασμάτων16
1.3	Μέθο	δων Σταθερών
	Προσθ	θηκών17
1.4	Πετρο	γραφικής Μέθοδος Ανάλυσης -Περιθλασίμετρία Ακτίνων Χ (XRD) 18
	1.4.1	Αρχή Λειτουργίας18
	1.4.2	Οργανολογία19
	1.4.3	Περιγραφή Τεχνικών Χαρακτηρισμού19
1.5	Προσδιο	ρισμός Ανθρακικού Ασβεστίου (Ασβεστιμετρία)20
1.6	Кокко	μετρική Ανάλυση20

Κεφάλαιο 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1	Φορητ	ό Σύστημα XRF	21
	2.1.1	Εξοπλισμός	21

	2.1.2	Πηγή Διέγερσης Ακτίνων Χ	21
	2.1.3	Ανιχνευτής Ακτίνων Χ	22
	2.1.4	Βαθμονόμηση Διάταξης	22
	2.1.5	Προετοιμασία Δειγμάτων	23
	2.1.6	Ακτινοβόληση Δειγμάτων	24
	2.1.7	Αντικατάσταση αέρα με Ήλιο	24
	2.1.8	Όρια Ανίχνευσης	24
2.2	Φασμ	ατοσκοπία Υπερύθρων	28
	2.2.1	Προετοιμασία δειγμάτων	28
	2.2.2	Εξοπλισμός	29
2.3	Περιθλα	σιμετρία ακτίνων Χ	29
2.4	Μέτρησι	η Ανθρακικού Ασβεστίου	30

Κεφάλαιο 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1	Φασματομετρία Φθορισμού Ανάλυσης Ακτίνων Χ (XRF)	31
	3.1.1 Πρότυπα Δείγματα	31
	3.1.2 Δείγματα Μνημείων	34
	3.1.3 Πιστοποιημένα Δείγματα NIST και IAEA	38
	3.1.4 Ακτινοβολημένα Δείγματα με Ήλιο	38
	3.1.5 Δείγματα σε μορφή	
	Δισκίου	40
	3.1.6 Ημιποσοτική Ανάλυση δειγμάτων μνημείων	41
3.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FTIR)	42
	3.2.1 Πρότυπα Δείγματα	42
	3.2.2 Δείγματα Μνημείων	43
3.3	Σύγκριση Αποτελεσμάτων Μεθόδων	45
3.4	Περιθλασίμετρία Ακτίνων Χ (XRD) – Ακτινοδιαγράμματα	46
3.5	Ασβεστιμετρία	55
3.6	Κοκκομετρική Ανάλυση	57
Κεφάλαιο 4 Συμπεράσμα	ατα – Προτάσεις	60

Παράρτημα

i.	Κάρτες Στοιχείων	61
ii.	Φάσματα XRF	70
iii.	Φάσματα FTIR	71
Βιβλιογραφι	κές Αναφορές	74

Κεφάλαιο 1[°] **Θεωρητικό Μέρος**

1.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ανάλυσης Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence)

1.1.1 Αρχή λειτουργίας

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ, φωτόνια εκπέμπονται από μία πηγή και χτυπάνε το προς εξέταση δείγμα. Μια τυπική δίάταξη της μεθόδου, περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας και ένα σύστημα ανίχνευσης δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.

Κατά την ακτινοβόληση, η διεγείρουσα δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει στο δείγμα προκαλώντας την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την εσωτερική ατομική στιβάδα – σειρά Κ. Η διαδικασία στην οποία οι ακτίνες Χ απορροφώνται από το άτομο μεταφέροντας όλη τους την ενέργεια σ' ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο ονομάζεται φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Η εκπομπή ηλεκτρονίων συμβαίνει μόνον όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία που απορροφά είναι κατάλληλης ενέργειας, δηλαδή εάν η ενέργεια των φωτονίων (hv) είναι μεγαλύτερη ή ίση της ενέργειας δεσμού των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα. Η πλήρωση της οπής που δημιουργείται, επιτυγχάνεται με την μετάπτωση ηλεκτρονίων των εξωτερικών στιβάδων – σειρά 4L, M και συνοδεύεται από εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (ακτίνες X) ή και ηλεκτρονίων Auger. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X που εκπέμπονται από αυτή τη διαδικασία ονομάζονται *ακτινοβολία* φθορισμού. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας των επιπέδων που εμπλέκονται στη μετάπτωση.



Σχήμα 1 Ιοντισμός της στιβάδας Κ από ένα φωτόνιο ακτίνων Χ

Επειδή κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα έχει συγκεκριμένη ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα επίπεδα που καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια, εκπέμπει ακτίνες Χ χαρακτηριστικής ενέργειας, η οποίες πιστοποιούν την ύπαρξή του. Επίσης, η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται, καθορίζεται από την ποσότητα ενός στοιχείου στο δείγμα. Έτσι, στο φάσμα ακτίνων Χ του δείγματος

που υποβάλλεται στην ως άνω διαδικασία εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών η θέση των οποίων οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ η έντασή τους είναι χαρακτηριστική της συγκέντρωσης του στοιχείου που αναλύεται (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Τις χαρακτηριστικές ακτινοβολίες που δημιουργούνται τις αποκαλούμε με το όνομα της σειράς τους, π.χ. από τη σειρά Κ διακρίνουμε τις γραμμές Κα και Κβ ενώ από τη σειρά L τις Lα2,1, Lβ1,...Lγ1.



Σχήμα 2 Τμήμα διαγράμματος ενεργειακών επιπέδων, στο οποίο απεικονίζονται οι μεταπτώσεις που παράγουν οι ακτίνες Χ.

1.1.2 Απορρόφηση ακτίνων Χ. Νόμος Beer- Lambert

Η απορρόφηση μιας δέσμης ακτίνων Χ, ενέργειας *Εο*, εκφράζεται από τον ολικό συντελεστή εξασθένησης μ (cm²/g) ο οποίος συμπεριλαμβάνει όλες τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ακτίνων Χ – ύλης και εξαρτάται από την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης και τον ατομικό αριθμό του απορροφητή. Ο συντελεστής *ξ*, εκφράζει το πάχος του απορροφητή σε μονάδες επιφανειακής πυκνότητας και ισούται με το γινόμενο της πυκνότητας ρ με το πάχος.



Σχήμα 3 Ο νόμος απορρόφησης των Beer-Lambert

Κατά την καταγραφή του συντελεστή απορρόφησης μ σε σχέση με το μήκος κύματος των ακτινων Χ που απορροφώνται, εμφανίζεται μια γραφική παράσταση με έντονες ασυνέχειες οι οποίες ονομάζονται *αιχμές απορρόφησης (absorption edges)*. Τα "σκαλοπάτια" αυτά, είναι τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην ενέργεια που χρειάζεται για τη διέγερση μιας ακόμα στιβάδας του ατόμου.



Σχήμα 4 Αιχμές απορρόφησης για διαφορετικές στιβάδες

1.1.3 Φθορισμός ακτίνων Χ

Στο ενεργειακό φάσμα το οποίο συλλέγεται κατά την ανάλυση ενός δείγματος με την τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ, καταγράφονται:

- Ακτίνες Χ από την πηγής, οι οποίες σκεδάζονται (ελαστικά ή μη ελαστικά) στο δείγμα.
- Χαρακτηριστικές ακτίνες Χ από το δείγμα, οι οποίες εκπέμπονται λόγω του φαινομένου του φθορισμού.



Επίσης, ανεξάρτητα από την αρχική τους προέλευση, οι ακτίνες Χ που φτάνουν στον ανιχνευτή είναι δυνατό να αποθέσουν ολόκληρο ή τμήμα της ενέργειας τους καθιστώντας πολύπλοκη την μελέτη του φάσματος. Έτσι, στο φάσμα φθορισμού πέρα από το συνεχές τμήμα του και τις χαρακτηριστικές ακτίνες Χ (λόγω φθορισμού) παρατηρούνται και άλλες κορυφές, η προέλευση κάποιων εξ' αυτών αναλύεται στη συνέχεια.

1.1.4 Επιπλέον κορυφές κατά τη μέτρηση φθορισμου ακτίνων Χ

Κορυφές, πέραν των χαρακτηριστικών, που παρατηρούνται στα φάσματα:

- Γραμμές σκέδασης Rayleigh
- Γραμμές σκέδασης Compton
- Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)

Παρουσιάζονται όταν κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου ενέργειας Ε με τον ανιχνευτή, παράγεται ακτίνα Χ χαρακτηριστική του υλικού του ανιχνευτή, ενέργειας E_{det} η οποία διαφεύγει από αυτόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφής στο φάσμα με ενέργεια Ε – E_{det} . Συνεπώς για κάθε φωτοκορυφή που ανιχνεύεται στο φάσμα , αναμένεται να υπάρχει και μία αιχμή διαφυγής.



Σχήμα 6 Γραμμές διφυγής (escape peaks)

• Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)

Σχηματίζονται εξαιτίας φωτονίων που προσπίπτουν στον ανιχνευτή συγχρόνως. Σε αυτή την περίπτωση, ο φθορισμός που ανιχνεύεται αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση του άθροισμα των ενεργειών φωτονίων. Συνεπώς, η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια. Το φαινόμενο αυτό επιτείνεται με την αύξηση του ρυθμού άφιξης φωτονίων στη διάταξη (count rate).

• Γραμμές πέδησης Bremsstrahlung (συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων Χ)

Όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια χτυπούν ένα στόχο, το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής τους ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω συγκρούσεων των ηλεκτρονίων αυτών με τα ηλεκτρόνια σθένους του στόχου. Κατά τη σύγκρουση, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται (από τα ηλεκτρόνια του στόχου) με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων Χ (εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λόγω επιβράδυνσης). Εφόσον ο βαθμός επιβράδυνσης για κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο είναι διαφορετικός, τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν ενέργειες διαφόρων τιμών. Έτσι διαμορφώνεται το συνεχές φάσμα με σαφές όριο προς την πλευρά των υψηλών ενεργειών που καθορίζεται από την υψηλή τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου.

1.1.5 Φασματικές παρεμβολές

Κατά τη διαδικασία μέτρησης φασμάτων XRF,εμφανίζονται μια σειρά από παρεμβολές και δυσκολίες ανίχνευσης:

• Φασματικές παρεμβολές

Πρόκειται για κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές ενδιαφέροντος. Για παράδειγμα, αλληλοεπικάλυψη γραμμών K, L για τα στοιχεία As – Pb, Ti – Kb, V-Ka αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών των στοιχείων. Με κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή μπορούμε να διαχωρίσουμε τις επικαλυπτόμενες φασματικές γραμμές.

• Φαινόμενα απορρόφησης από τον αέρα

Τα ελαφρά στοιχεία, εκπέμπουν χαμηλής ενέργειας ακτίνες Χ που απορροφόνται εύκολα από τον αέρα. Σε αυτή την περίπτωση, μπορούμε να εμπλουτίσουμε τον αέρα με He, μειώνοντας έτσι την εξασθένηση λόγω του ότι ρ_{He} < ρ_{αέρα} ή να δημιουργήσουμε κενό σ το χώρο μέτρησης με κατάλληλη αντλία κενού.

• Παρεμβολές μήτρας-Φαινόμενα απορρόφησης/ενίσχυσης.

Απορρόφηση: όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά ή σκεδάζει τον φθορισμό του στοιχείου που μας ενδιαφέρει.

Ενίσχυση: όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν κάποιο άλλο, ενισχύοντας το σήμα του.

Και στις δύο περιπτώσεις, χρησιμοποιούμε κατάλληλους συντελεστές ή και μαθηματικά μοντέλα για να διορθωθούν τέτοια φαινόμενα.

1.1.6 Οργανολογία

Οι δύο βασικοί τύποι οργάνων που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ είναι τα όργανα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive XRF, WDXRF) και τα όργανα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive XRF, EDXRF). Αυτοί οι τύποι οργάνων μπορούν να διακριθούν ανάλογα με το αν διαθέτουν ως πηγή ακτινοβολίας ένα σωλήνα ακτίνων Χ, μια ραδιενεργό ουσία, ταχέως κινούμενα σωματίδια σε επιταχυντές ή και ακτινοβολία σύγχρωτρο.

<u>Όργανα διασποράς ενέργειας</u>

Όπως απεικονίζεται στο σχήμα, ένα όργανο διασποράς ενέργειας αποτελείται από μια πολυχρωματική πηγή (σωλήνας ακτίνων Χ ή μια ραδιενεργή ουσία), έναν υποδοχέα δείγματος, έναν ανιχνευτή και ένα ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης του σήματος.

Στα όργανα αυτά ο διαχωρισμός των ακτίνων γίνεται μέσα στον ανιχνευτή με βάση την ενέργεια που έχουν. Είτε το δείγμα είναι στερεό, σκόνη, υγρό, λεπτή ταινία ή επίστρωση, στοιχεία με συγκεντρώσεις μερικών ppm μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα με μικρή προετοιμασία δείγματος. Η ανάλυση EDXRF συνίσταται την ακτινοβόληση του δείγματος με ακτίνες X και την ανίχνευση του δευτερογενούς φάσματος ακτίνων X που εκπέμπεται από το ίδιο δείγμα. Κάθε στοιχείο εκπέμπει μια τυπική ομάδα γραμμών ακτίνων X και χαρακτηρίζεται από την ενέργειά τους. Το φάσμα ακτίνων X επομένως αποτελείται από τουλάχιστον τόσες γραμμές όσα τα στοιχεία απ' τα οποία αποτελείται το δείγμα. Η ένταση κάθε γραμμής είναι ανάλογη με κάποιο τρόπο με τη συγκέντρωση των στοιχείων.



Σχήμα 7 Διάταξη συστήματος φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ

<u>Φορητά φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων Χ</u>

Τα φορητά φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDXRF) γίνονται όλο και πιο δημοφιλή σε πολλούς τομείς για την *in situ* ανάλυση στοιχείων. Αυτό συμβαίνει γιατί η EDXRF είναι μια μη καταστροφική, πολυστοιχειακή τεχνική που έγκειται στην ανάλυση οποιουδήποτε υλικού. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις είχαν ως αποτέλεσμα μικρούς, χαμηλής ισχύος λυχνίες (σωλήνες) ακτίνων Χ, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενους ημιαγώγιμους ανιχνευτές (έτσι ώστε να αποφύγουμε την ανάγκη ψύξης με υγρό άζωτο) και σμίκρυνση των χρησιμοποιούμενων ηλεκτρονιακών συστημάτων. Επομένως, τα φορητά φασματόμετρα EDXRF μπορούν να μεταφερθούν επιτόπου, έχουν μέγεθος και μορφή και βάρος που παραπέμπει σε στεγνωτήριο μαλλιών (σεσουάρ).

1.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared spectroscopy IR)

Η υπέρυθρη φασματασκοπία αποτελεί σημαντική τεχνική της Οργανικής Χημείας, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρέως κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

1.2.1 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα από το υλικό στο οποίο αυτή προσπίπτει. Η εφαρμογή υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μία ουσία, προκαλεί δονήσεις ή κάμψεις στους δεσμούς των μορίων των ενώσεων της ουσίας με μόνιμη διπολική ροπή, με αποτέλεσμα την απορρόφηση ενός ποσοστού των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια της ουσίας. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ (Εικόνα 4.4).



Σχήμα 8 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών

Η περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε δύο επιμέρους περιοχές η διαφορά μεταξύ των οποίων, έγκειται στο ότι στη μία (4.000 έως 1.400 cm-1), οι κύριες ζώνες απορροφήσεως οφείλονται στη δόνηση ομάδων που αποτελούνται από δύο άτομα, ενώ στην άλλη (1.400 έως 400 cm-1), οι κύριες ζώνες σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, εφ' όσον κάθε άτομο επιδρά και με όλα τα άλλα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή λήψη πληροφοριών σχετικά με βασικά χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως για παράδειγμα τη διάταξη των ατόμων του στο χώρο, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους, αλλά και τη φύση τους. Η ποιότητα του φάσματος εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζεται αλλά και τον τρόπο παρασκευής του δείγματος.

1.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότατα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, καθιστώντας εφικτή τη σάρωση του δείγματος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (< 5s) και καταγράφοντας φάσματα απαλλαγμένα από θόρυβο για μικρή ποσότητα δείγματος. Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος.

1.2.3 Οργανολογία

Στην φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45°.

1.2.4 Το συμβολόμετρο

Η πηγή φωτός εκπέμπει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το κυριότερο μειονέκτημα των πηγών φωτός είναι η άνιση κατανομή ενέργειας σε σχέση με το μήκος κύματος και η μικρή ένταση τους. Έτσι, στας καλής ποιότητας φασματόμετρα (όπως το FTIR), χρησιμοποιείται η λάμπα Globar η οποία έχει σημαντικά μεγαλύτερη ένταση και είναι κατασκευασμένη από καρβίδιο του πυριτίου.

Η πολυχρωματική IR ακτίνοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαιρέτη δέσμης ο οποίος είναι κατασκευασμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως καλιούχο βρώμιο (KBr). Ο διαιρέτης είναι τοτοθετημένος με κλίση 45° ως προς την προσπίπτουσα δέσμη ώστε να λαμβάνουμε μέγιστες εντάσεις. Η μία δέσμη της ακτινοβολίας διαπερνά τον διαιρέτη δέσμης και κτυπά στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη ανακλάται στον διαιρέτη δέσμης και προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες, οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν, έπειτα κατευθύνονται στο δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρούν. Με την μετακίνηση του ενός κατόπτρου η ένταση της δέσμης μεταβάλλεται και καταγράφεται στον ανιχνευτή. Το διάγραμμα της έντασης της ακτινοβολίας ως προς τη διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών καλείται συμβολογράφημα (interferogram). Το συμβολογράφημα μετατρέπεται με μετασχηματισμό fourier στο τυπικό φάσμα υπερύθρου. Για να λάβουμε ένα ολοκληρωμένο φάσμα συμβολής ο κινητός καθρέπτης πρέπει να απομακρυνθεί από τον διαιρέτη δέσμης και να επανέλθει στην αρχική του θέση (scan). Αυτή συνοπτικά η πορεία που ακολουθεί μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR.



Σχήμα 9 Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου Michelson

1.2.5 Ικανότητα διαχωρισμού

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή 4000 – 400 cm⁻¹ όπου η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών είναι περίπου 4cm⁻¹. Η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του κατότρου. Τα πλεονέκτημα του F.T.-IR είναι η ταχύτητά του διότι, ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, με το συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

1.2.6 Ερμηνεία φασμάτων

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία αλλά απαιτεί πρακτική εξάσκηση. Απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμός για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και απλών οργανικών ενώσεων. Επίσης, υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων. Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να πάρουμε υπόψη μας τα παρακάτω σημεία:

- Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή 4000-1500 cm⁻¹.
- Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm⁻¹ (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.
- Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.
- Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι δύσκολο να διακριθούν.
- Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.
- Οι πίνακες ΙR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.
- Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.

1.3 Μέθοδος Σταθερών Προσθηκών

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:

$$c_x = c_x + a \frac{l_x}{l_{x+a}}$$

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 ευθείας αναφοράς με τον άξονα της συγκέντρωσης.



Σχήμα 10 Διάγραμμα μεθόδου σταθερών προσθηκών

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.

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 και τέλος αναλύονται χωριστά.

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.

1.4 Πετρογραφική μέθοδος ανάλυσης - Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων) κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.





Σχήμα 11 Περίθλαση φωτός λόγω λεπτής σχισμής & Συμβολή περιθλώμενων ακτίνων φωτός

1.4.1 Αρχή λειτουργίας

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος λ, πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινόμενων της διάθλασης και της ανάκλασης . Συγκεκριμένα, ένα κρυσταλλικό σώμα χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του επανεκπέμπει μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X, ενώ ένα άμορφο σώμα απλώς διαχέει τις ακτίνες X με άλλα λόγια τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις (περίθλασης ή απλής διάχυσης) υπάρχουν όλες οι δυνατές διαβαθμίσεις. Ανάλογα με την τελειότητα της δομής τους, τα στερεά σώματα μπορούν να ανακατανείμουν τις ακτίνες X, δίνοντας από το τέλειο φάσμα της περίθλασης ως το ασαφές της διάχυσης.

1.4.2 Οργανολογία

Το όργανο που χρησιμοποιούμε είναι φασματόμετρο ακτίνων Χ ή αλλιώς περιθλασίμετρο, το οποίο μετράει και καταγράφει την ένταση των ακτίνων Χ που περιθλώνται. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό και αποτελείται από μια πηγή (λυχνία χαλκού) εκπομπής ακτίνων Χ, μία κάθοδο της λυχνίας από νήμα βολφραμίου και μία άνοδο από χαλκό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του χαλκού διεγείρονται, μεταπηδούν σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν φωτόνια.Η άνοδος του χαλκού παράγει ακτίνες μήκους κύματος λ=1,5406 Arm ενώ η κάθοδος W διαρέεται από ρεύμα έντασης I=40 Ma και τάσης V=40 Kv. Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία θ (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ γωνίας θ, του μήκους κύματος λ και των ακτινών Χ και της διαπλεγματικής απόστασης d, δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg. Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασίμετρου ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκε ήταν Siemens D 500 diffractometter (Cu

– Ka).

Νόμος του Bragg

Οι ακτίνες - Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. αν ακτίνες - Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ, οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους.



1.4.3 Περιγραφή τεχνικών χαρακτηρισμού

Υπάρχουν δύο μέθοδοι ανάλυσης βασιζόμενες στην ανίχνευση των ακτίνων Χ:

α) WDS (Wavelength Dispersive X- Ray Spectrometry) Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα, περιθλάται από ένα κρύσταλλο, του οποίου το είδος ποικίλει, κατά γωνία που εξαρτάται από το μήκος κύματός της σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

όπου n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης. Ο κρύσταλλος μπορεί να είναι LiF, PET, TAP, STE, κ.λπ. Βάσει του είδους του, οι ανιχνευτές κατορθώνουν να καλύψουν μήκη κύματος της περιοχής από 0,87 έως και 93Å, πετυχαίνοντας την ανίχνευση των στοιχείων με ατομικό αριθμό 5 (B) έως 93 (Np).

B) EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα προσπίπτει σε κρύσταλλο πυριτίου και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Με κατάλληλη ενίσχυση των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ανιχνευτές δύναται να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11 (Na) έως 92 (U). Η μέθοδος ανάλυσης EDS πλεονεκτεί έναντι της WDS, κυρίως ως προς την ταχύτητα και την ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των στοιχείων. Ωστόσο μειονεκτεί ως προς το βαθμό ευαισθησίας και ακρίβειας, αφού η διακριτική του ικανότητα περιορίζεται στα 150Εν, έναντι του WDS του οποίου φτάνει μέχρι και 20Εν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευση ιχνοστοιχείων. Παρ' όλα αυτά και οι δύο μέθοδοι μικροανάλυσης ηλεκτρονιακής δέσμης επιτυγχάνουν την ποιοτική και ποσοτική (με ακρίβεια 2-5%) μικροανάλυση του δείγματος (ο αναλυόμενος όγκος είναι σφαίρα των 2μm) επιτρέποντας (ιδίως το EDS) τη χαρτογράφηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων στοιχείων στο δείγμα. Στην παρούσα εργασία ο τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν FEI – Quanta Inspect D8334.

1.5 Μέθοδος Προσδιορισμού Ανθρακικού Ασβεστίου (Ασβεστιμετρία)

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη (CaCO₃), έγινε με ασβεστίμετρο προσδιορισμού διοξειδίου του άνθρακα(CO₂), τύπου Dietrich-Fruhling, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με το ασβεστίμετρο υπολογίζεται άμεσα το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που εκλύεται. Στη συνέχεια, αυτό ανάγεται σε ασβεστίτη (CaCO₃).

1.6 Κοκκομετρική Ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση προσδιορίζει το μέγεθος των κόκκων και την κατανομή τους. Η κατανομή αποτυπώνεται με κοκκομετρικές καμπύλες των χαρακτηριστικών διαμέτρων των διαφόρων κόκκων που συνθέτουν τα εν λόγω δείγματα.

Κεφάλαιο 2⁰ Πειραματικό Μέρος

2.1 Φορητό XRF2.1.1 Εξοπλισμός

Το σύστημα που έχουμε αναπτύξει είναι ένα φορητό φασματόμετρο XRF κατάλληλο για εξωτερικές εκτός εργαστηρίου μετρήσεις. Η βασική του διάταξη αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη :

- Πηγή ακτίνων Χ
- Ανιχνευτής ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς
- Πολυκαναλικός αναλυτής, MCA
- Ηλεκτρονικές μονάδες τροφοδοτικών και ενισχυτών σήματος
- Σταθερός Ηλεκτρονικός υπολογιστής (μπορεί να αντικατασταθεί με φορητό)

2.1.2 Πηγή διέγερσης ακτίνων Χ

Η παραγωγή ακτίνων Χ μπορεί να γινει με ποικίλους τρόπους, ωστόσο η πιο διαδεδομένη είναι οι λυχνίες ακτίνων Χ με κατάλληλο υλικό στην άνοδο, των οποίων η τροφοδοσία πραγματοποιείται με υψηλής τάσεως και ισχύος, γεννήτρια. Στο εργαστήριο χρησιμοποιήσαμε λυχνία ακτίνων Χ της εταιρείας Amptek.



Εικόνα 1: Πηγή διέγερσης ακτίνων Χ της ΑΜΡΤΕΚ

Συγκεκριμένα, το *Mini X*, αποτελεί ένα αυτοδύναμο σύστημα το οποίο περιλαμβάνεται σωλήνας ακτίνων X, παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου και USB για επικοινωνία με τον υπολογιστή. Διαθέτει 50 Kv / 80 Ma τροφοδοτικό, στόχο μετάδοσης Αργύρου (Au) και ένα παράθυρο βηρυλλίου. Για να απλοποιηθεί περαιτέρω η χρήση του Mini – X παρέχεται μετασχηματιστής AC ο οποίος τροφοδοτεί το σύστημα με 12 VDC. Οι μόνες συνδέσεις που απαιτούνται για τη λειτουργία του σωλήνα είναι ένα καλώδιο USB και τροφοδοτικό. Μια κόκκινη ένδειξη LED και ένας βομβητής προειδοποιεί το χρήστη όταν ακτίνες X είναι σε λειτουργία.

<u>Αρχή λειτουργίας λυχνίων</u>

Κατά τη θέρμανση ενός μετάλλου εκπέμπονται ηλεκτρόνια των οποίων ο αριθμός μεγαλώνει με την αύξηση θερμοκρασίας. Τα ηλεκτρόνια αυτά συγκρατούνται γύρω από το μέταλλο επειδή αυτό φορτίζεται θερικά (λόγω εκπομπής ηλεκτρονίων). Αν τη στιγμή αυτή, το μέταλλο συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο μιας γεννήτριας ηλεκτρικού ρεύματος, τότε θα τροφοδοτείται συνεχώς με νέα ηλεκτρόνια. Αυτή η διαδικασία θα έχει ως αποτέλεσμα να εξέρχονται συνεχώς ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς την θετικά φορτισμένη άνοδο. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην κάθοδο, μετατρέπεται σε θερμότητα και κατά ένα μέρος σε ακτίνες Χ λόγω πέδησης ή ιονισμού.

2.1.3 Ανιχνευτές ακτίνων Χ

Το σύστημα ανίχνευσης είναι μια πολύ σημαντική συνιστώσα στην μέθοδο XRF και αποτελείται από τον ανιχνευτή και την διάταξη μέτρησης. Η ακτινοβολία που προσπίπτει στον ανιχνευτή παράγει ηλεκτρικό φορτίο το οποίο κατά την συλλογή του μέσα στον ανιχνευτή παράγει ηλεκτρικό σήμα, συνήθως παλμό τάσης. Η επεξεργασία του δείγματος πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψιν την διάταξη μέτρησης.

Πιο συγκεκριμένα για το φθορισμό ακτίνων Χ, απαιτείται η ανάλυση του ενεγειακού φάσματος των ακτίνων Χ το οποίο εκπέμπεται από το ακτινοβολούμενο δείγμα και θεωρείται σχετικά περίπλοκο, ιδίως όταν πρόκειται για φωτόνια χαμηλών ενεργειών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ανισχνευτές- ημιαγωγοί, κατάλληλων προδιαγραφών, οι οποίοι έχουν την ικανότητα ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών και χαρακτηρίζονται από εξαιρετική διακριτική ικανότητα. Για την ανίχνευση δευτερογενούς ακτινοβολίας, παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ανιχνευτές στερεάς κατάστασης τύπου Si(Li), που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Όμως, έχει πλέον καθιερωθεί και η χρήση μικρών ημιαγωγών όπως ο Si-PIN, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων στους -40°C. Παρότι μειονεκτούν λίγο στη διακριτική ικανότητα, αυτό έχει σχεδόν εξαληφθεί ενώ είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί για φορητές διατάξεις λόγω των διαστάσεών τους και της ευκολίας ψύξης τους.



Εικόνα 2: Ανιχνευτής Si-PIN της AMPTEK

Στο εργαστήριο χρησιμοποιήσαμε ανιχνευτή τύπου Si-PIN, της εταιρίας Amptek. Συγκεκριμένα, τον *Si-PIN X-123* με παράθυρο βηρυλλίου (Be) 1.0 mil, ενεργό επιφάνεια 6mm², πάχος 500 μm, διακριτική ικανότητα 145 Ev στα 5.9 keV, 1.5 inch detector extension και θερμοηλεκτρική ψύξη δύο σταδίων.

2.1.4 Βαθμονόμηση διάταξης

Για ποσοτική μελέτη, είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης στην περιοχή του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της

βαθμονόμησης έχει άμεση σχέση με τη μορφολογία του δείγματος και κατά πόσο αυτή συμπίπτει με την αντίστοιχη του πρότυπου, καθώς επίσης και από τη σταθερή γεωμετρία κατά τη Παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στην XRF.

2.1.5 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Τα δειγματα σε μορφή λεπτών κόκκων τοποθετούνται σε δοχεία με λεπτό πολυμερές ως πυθμένα (π.χ Mylar) ή κατά περίπτωση διαμορφώνονται σε παστίλιες με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου, ή και σε δισκία μετά από σύντηξη. Πριν την ακτινοβόληση, η ξήρανση των δειγμάτων είναι απαραίτητη λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος.

<u>Πρότυπα παρασκευασμένα δείγματα</u>

Παρασκευάστηκε σειρά δειγμάτων για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ σε ποικίλους συνδιασμούς, συγκεντρώσεις και αναλογίες.

<u>Πρότυπα δέιγματα NIST</u>

Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα του Διεθνούς Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας (National Institute of Standards and Technology).

<u>Δείγματα μνημείων</u>

1. Ενετικό Τείχος Χανίων (λόφος Καστελλίου)

Συλλέχθηκαν 8 δείγματα, τα οποία κρίθηκαν αντιπροσωπευτικά του μνημείου. Ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν προς ξήρανση σε φούρνο 60°C για 24 ώρες. Ζυγίστηκαν εκ νέου για να υπολογιστεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν με γουδί και ίγδιο αχάτη, μέχρι να φτάσουν σε μορφή πούδρας.

<u>Παλιό Λιμάνι Χανίων (πλακόστρωση)</u>

Συλλέχθηκαν 6 δείγματα. Ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν προς ξήρανση σε φούρνο 60°C για 24 ώρες. Ζυγίστηκαν εκ νέου για να υπολογιστεί η περιεχόμενη υγρασία. Στη συνέχεια έγινε θραύση με σφυρί και λειοτρίβηση με γουδί και ίγδιο από αχάτη, μέχρι να φτάσουν σε μορφή πούδρας.

3. <u>Μονή Άγ.Παύλου, Άγιον Όρος</u>

Λάβαμε 4 δείγματα εσωτερικής τοιχοποιίας. Αρχικά ζυγίστηκαν και μεταφέρθηκαν σε φούρνο ξήρανσης 60°C για 24 ώρες. Μετά την ξήρανσή τους, τοποθετήθηκαν σε αφυγραντήρα και όταν έφτασαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ξαναζυγίστηκαν ώστε να υπολογιστεί η περιεχόμενη υγρασία. Επειδή κάθε δείγμα αποτελούταν από διαφορετικά στρώματα, έγινε διαχωρισμός αυτών με τη βοήθεια ατσάλινου νιστεριού. Στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν όλα τα στρώματα με ίγδιο και γουδί αχάτη. Για όλα τα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε 1g υλικού το οποίο τοποθετήθηκε σε ειδικές κάψουλες (cups) και συγκρατείτω από ένα πολυεστερικό φιλμ (Mylar). Με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνεται η προετοιμασία, των προς ακτινοβόληση, δειγμάτων.

2.1.6 Ακτινοβόληση δειγμάτων

Για την ακτινοβόληση των δειγμάτων, ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία η οποία αποτελούταν από τα παρακάτω βήματα και ήταν ίδια για όλα τα δείγματα.

- Η πηγή διέγερσης και ο ανιχνευτής, συνδέονται σε παροχή ρεύματος
- Το δείγμα τοποθετείται σε βάση δακτυλίου
- Ανοίγει το πρόγραμμα ADMCA, στο οποίο θα παρακολουθείται η πορεία των φασμάτων
- Γίνεται ενεργειακή βαθμονόμηση του προγράμματος, με τη χρήση ενός υπάρχοντος φάσματος το οποίο έχει ληφθεί από την ακτινοβόληση πρότυπου δείγματος, ή εφόσον είναι απαραίτητο με την ακτινοβόληση γνωστών χημικών ουσιών.
- Ανοίγει το πρόγραμμα Launch Mini X, στο οποίο ορίστηκαν τιμές τάσης 15Κν και ρεύματος 15Μα. Ενεργοποιούμε την εκπομπή ακτίνων X και μόλις το πρόγραμμα δείξει ότι έχει φτάσει στις επιθυμητές ορισμένες τιμές (Κν / Μα), ενεργοποιούμε την καταγραφή φάσματος στο ADMCA.
- Όταν πλέον έχουμε διακριτές κορυφές με σχετικά καλή στατιστική, των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν, σταματάμε τη λήψη φάσματος και απενεργοποιούμε τις ακτίνες Χ.
- Το τελικό φάσμα αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή και στη συνέχεια τροποποιείται σε αρχείο .dat ώστε να αναγνωρίζεται από το πρόγραμμα AXIL με το οποίο γίνεται η ολοκλήρωση των κορυφών.

2.1.7 Αντικατάσταση αέρα με Ήλιο κατά την ακτινοβόληση

Τα ελαφρά στοιχεία εκπέμπουν ακτίνες – Χ, που εύκολα απορροφούνται από τον αέρα. Μπορούμε όμως να τις ανιχνεύσουμε καλύτερα αν αντικαταστήσουμε τον αέρα με Ήλιο (ή κενό) το οποίο είναι πολύ μικρότερης πυκνότητας από ότι ο αέρας και κατά συνέπεια μας παρέχει πολύ μικρότερη εξασθένηση. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται και αποφυγή της κορυφής του Αργού, που δυσχεραίνει την ανίχνευση του Χλωρίου και του Καλίου.

Διαπιστώθηκε με εκτόπιση νερού (και με βάση την μη ανίχνευση της κορυφής του Αργού) ότι χρησιμοποιώντας τη χαμηλότερη δυνατή κλίμακα πίεσης Ηλίου, είχαμε κατανάλωση αερίου Ηλίου 50ml/s το οποίο αντιστοιχεί για τη δεδομένη φιάλη που χρησιμοποιήθηκε σε 840min ακτινοβόλησης (ή 168 πειραματικές μετρήσεις των 5min η κάθε μία).

2.1.8 Όρια ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης μας δίνουν τις ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF. Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που

προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος, τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως

		1633b	soil 1	4357	soil 5	1c	plastic clay
element	E (keV)	det.limit (ppm)	det.limit (ppm)	det.limit (ppm)	det.limit (ppm)	det.limit (ppm)	det.limit (ppm)
Al	1.49	11272.53	33406.30	1994.58	7558.09		
Si	1.74	4295.09		1404.46	3474.78	1136.22	2745.53
Р	2.02		125.69		360.68		277.21
S	2.31		8156.94				
К	3.31	549.43	372.11	188.49	242.53		295.67
Ca	3.69	338.85	122.49	109.46	182.55	58.97	181.81
Ti	4.51	203.69	119.71		119.32		178.72
V	4.95	99.49	78.32	46.51	101.34		
Cr	5.41	107.40	40.70	32.24			44.39
Mn	5.9	61.86	51.88	27.83	48.37	21.76	
Fe	6.4	135.86	49.28	46.82	59.58	20.53	67.16
Ni	7.48		91.39	21.83			
Cu	8.05	65.27	17.88	24.57	40.78		
Zn	8.64	79.36	53.43		67.96		

Πίνακας 1: Όρια ανίχνευσης χημικών στοιχείων σε πιστοποιημένα δείγματα



Διάγραμμα 1: Όρια ανίχνευσης δείγματος 1633b







Διάγραμμα 3:Όρια ανίχνευσης δείγματος 4357







Διάγραμμα 5:Όρια ανίχνευσης δείγματος 1c



Διάγραμμα 6:Όρια ανίχνευσης δείγματος plastic clay

2.2 Φασματασκοπία υπερύθρου2.2.1 Προετοιμασια δειγματων

Η ποιότητα του φάσματος εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαρότητας κλπ) και από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος. Οι πελέτες παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας η οποία έχει λειοτριβηθεί ώστε να αποφεύγεται η σκέδαση του προσπίπτοντως φωτός, με καλιούχο βρώμιο (KBr) το οποίο είναι διαυγές κατά την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20 mg ουσίας με 200 mg KBr και ανακατεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού γουδιού και γουδοχέρι από αχάτη. Το μίγμα πιέζεται σε 10-14 τόννους με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού για την παραλαβή ιχνών υγρασίας. Η πελέτα έχει διάμετρο ~13 mm και πάχος ~0.3 mm.



Σχήμα 11 Δειγματοφορέας υδραυλικής πρέσσας

Συγκεκριμένα, για κάθε πελέτα τηρήθηκε η αναλογία ανάμιξης 1:100 δηλαδή, 1mg δείγματος με 100mg καλιούχου βρώμιου (KBr). Τόσο το KBr όσο και τα προς ανάλυση δείγματα, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και αναμίχθηκαν με γουδί και ίγδιο από αχάτη. Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετείται μεταξύ δύο μεταλλικών πλακιδίων σε ειδικό δειγματοφορέα και μεταφέρεται σε υδραυλική πρέσσα όπου του ασκείται πίεση 10 τόννων. Η τελική μορφή της πελέτας είναι ένα ημιδιάφανο δισκίο διαμέτρου ~13 mm και πάχους ~0.3 mm.

2.2.2 Εξοπλισμός

Το όργανο που χρησιμοποιείται στις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000, και το κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) της Specac model 7009 με ZnSe παράθυρα (part 59No. 7096) με πάχος 5 cm, του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογοαναθράκων. Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με το πρόγραμμα Spectrum v2.00.



Εικόνα 3: Το φασματόμετρο υπερύθρου της Perkin-Elmer

2.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

Η προετοιμασία των δειγμάτων αποτελεί το μεγαλύτερο και πιο χρονοβόρο μέρος της μεθόδου. Κάθε δείγμα πρέπει να θραυστεί και να κονιοποιηθεί σε γουδί και ίγδιο αχάτη μέχρι να φτάσει σε κοκκομετρία πούδρας, ώστε η σκόνη που τελικά θα πάρουμε να αποτελείται από κόκκους που ο καθένας αποτελείται από μία μόνο ορυκτολογική φάση. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε ειδικούς δειγματοφορείς και με ένα γυαλάκι συμπιέζεται η ποσότητα του δείγματος μέχρι να δημιουργηθεί ισόπεδη και λεία επιφάνεια.

2.4 Μέτρηση ανθρακικού ασβεστίου

Η μεθοδολογία της ανάλυσης, σύμφωνα με την προδιαγραφή (ASTM D 4373-84) έχει ως εξής:

 Αρχικά καταγράφονται οι συνθήκες πίεσης (mmHg) και θερμοκρασίας (ºC) που επικρατούν στον χώρο που γίνεται η μέτρηση ώστε να χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχοι συντελεστές διόρθωσης.

Στη συνέχεια, ζυγίζεται ποσότητα πρότυπου δείγματος ασβεστίτη 0,6 – 0,7 g (m), περιεκτικότητας 99% σε ανθρακικό ασβέστιο, ώστε να υπολογισθεί ο συντελεστής διόρθωσης (ΣΔ), καθώς επίσης και ίδια ποσότητα από τα δείγματα προς ανάλυση.

Αναλόγως με τον αριθμό των δειγμάτων στα οποία θα γίνει ο προσδιορισμός του ασβεστίτη, χρησιμοποιούνται περισσότερα από ένα πρότυπα. Για αριθμό δειγμάτων μεγαλύτερο από 4 – 5 χρησιμοποιούνται 2 πρότυπα.

Το κάθε δείγμα τοποθετείται στη φιάλη του ασβεστιμέτρου, μαζί με δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει HCL 1:3. Η φιάλη κλείνεται, αδιάζεται το HCL από το δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινείται μέχρι το πέρας της παρακάτω χημικής αντίδρασης: CaCO₃→ CaCl + CO₂ + H₂O.

Το εκλυόμενο αέριο CO₂ που οδηγείται στον βαθμονομημένο σωλήνα, κατεβάζει την στάθμη του υγρού (νερό ελαφρά οξυνισμένο με HCL και ερυθρό του μεθυλίου), λόγω της πίεσης που του ασκεί. Έπειτα, αφού εξισορροπηθεί η υδροστατική πίεση, καταγράφεται η ένδειξη (x) του απελευθερωμένου αερίου σε ml. Σημειώνεται ότι η τάση ατμών του νερού, P(H₂O), για την συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, λαμβάνεται από τον αντίστοιχο πίνακα των φυσικών αντιδράσεων.





Εικόνα 5: Φιάλη και δοκιμαστικός σωλήνας

Εικόνα 4: Διάταξη ασβεστίμετρου

Κεφάλαιο 3[°] **Αποτελέσματα**

3.1 Αποτελέσματα XRF

3.1.1 Πρότυπα Δείγματα

<u>1^η σειρά δειγμάτων</u>

Πίνακας 2 Επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητες της 1^{ης} σειράς δειγμάτων

CaCO3	<u>SiO2</u>
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60
30	70
20	80

time	Ca		Si	
5	g/g	c/s	g/g	c/s
1121	0.4	909.0	0	0
2161	0.38	764.4	0.05	1.08
1430	0.36	645.6	0.09	2.48
1001	0.33	535.7	0.14	3.48
1002	0.31	447.6	0.19	4.94
901	0.27	353.4	0.23	5.84
500.9	0.24	306.8	0.28	6.55
613	0.19	210.5	0.33	7.8
500.9	0.14	153.9	0.37	9.56

Πίνακας 3 Αποδόσεις των στοιχείων



Διάγραμμα 7 Απεικόνιση αποδόσεων ασβεστίου

Παρατηρείται ότι μέχρι το 5° κατά σειρά δείγμα, διατηρείται μια σχετική γραμμικότητα.





2^η σειρά δειγμάτων

Πίνακας 4 Οι επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητες 2ης σειράς δειγμάτων

CaCO3	SiO2	Al2O3	Fe2O3
71	25	3	1
70	25	3	2
69	25	3	3
67	25	3	5

time Ca		Si	Si		Al		Fe	
S	g/g	c/s	g/g	c/s	g/g	c/s	g/g	c/s
1361.74	0.28	589.403	0.12	6.114	0.02	1.232	0.01	40.105
3130.97	0.28	582.641	0.12	4.613	0.02	0.962	0.01	79.632
1354.49	0.28	548.806	0.12	6.289	0.02	0.918	0.02	110.445
1243.24	0.27	550.633	0.12	5.373	0.02	0.960	0.04	189.240

Πίνακας 5 Αποδόσεις των στοιχείων



Διάγραμμα 9 Απεικόνιση αποδόσεων σιδήρου

3.1.2 Δείγματα Μνημείων

<u>Ενετικό Τείχος Χανίων</u>

r						-	-	
<u>sample</u>								
<u>element</u>	D17	D20	D24	D27	D28	D29	D30	D38
Mg	0.35	0.77	0.29	0.91	0.98	1.25	0.72	0.58
AI	0.69	1.10	0.71	1.19	1.46	2.02	1.16	0.96
Si	5.13	2.04	5.11	1.99	1.16	1.37	3.72	3.01
S	18.05	43.70	16.09	49.65	59.70	65.24	35.96	33.99
CI		0.87		0.84	2.83	0.94	0.47	0.44
к	7.24	5.49	7.52	4.66	5.11	4.84	9.80	10.66
Са	315.94	672.07	286.85	744.45	826.37	905.00	551.59	553.17
Cr	0.38	0.39	0.38	0.30	0.44	0.78	0.31	0.34
Fe	150.02	40.18	157.05	20.61	11.48	4.07	62.80	73.67
Cu	149.99	0.03	0.13	22.57	0.01	3.44	0.02	37.06
Zn	1.24	0.76	1.10	0.61	0.52	0.55	0.95	0.79
Ва				0.09	0.18	0.37		
Ti	4.31	0.90	5.89				2.88	2.09

Πίνακας 6 Αποδόσεις (c/s) στοιχείων σε κάθε δείγμα

Δείγματα Λιμανιού

Πίνακας 7 Αποδόσεις (c/s) στοιχείων σε κάθε δείγμα

<u>Sample</u>						
Element	LT-A	LT-A2	LT-B	LT-K	LT-P	LT-R
Mg	0.05	0.02	0.76			0.53
AI	0.61	0.56	1.02	0.31	0.48	0.84

Si	5.67	5.61	0.54	8.74	5.49	4.54
S	6.33	4.86	38.26	10.09	1.27	8.39
Cl		0.13	0.37	5.20	0.05	
к	9.09	12.73	2.08	10.05	11.33	9.07
Са	127.66	105.59	581.68	183.94	10.72	426.10
Cr	0.73	0.41	1.19	0.18	0.49	1.46
Mn	8.14	8.16	0.25	2.57	6.93	2.62
Fe	453.11	433.90	2.10	91.91	376.71	106.81
Ni	0.81	0.55	0.57	1.27	0.40	1.93
Cu	1.62	1.96	2.31	2.08	1.62	1.77
Zn	0.91	0.92	1.15	1.70	0.94	0.86
Ва	0.22	0.44	0.38		0.19	
Ті	23.83	21.57		2.78	20.36	3.69

<u>Μονή Αγ. Παύλου - Άγιον Όρος</u>

Πίνακας 8 Αποδόσεις	(c/s)	στοιχείων	σε κάθε	δείγμα
---------------------	-------	-----------	---------	--------

	AG01_	AG01_	AGO2_L	AGO2_	AGO3_	AGO3_	AGO4_	AGO4_L	AGO4
	L2	L3	2	L3	L2	L3	L2	3	_L4
Mg		0.77	0.94	0.61	0.84	0.81	0.95	0.83	0.75
Al		1.16	1.37	1.00	1.19	1.14	1.28	1.21	1.78
Si		2.32	1.16	3.04	1.62	2.46	1.14	3.07	0.89
S		42.19	54.64	36.89	44.51	39.94	55.22	40.54	88.88
Cl		0.54	2.41	0.98				0.17	
К		8.14	5.26	8.47	4.68	8.24	4.54	9.04	1.51
Са		626.48	785.05	559.78	695.29	626.47	780.23	602.97	451.36
Cr		0.44	0.48	0.36	0.17	0.96	0.21	0.51	0.25
Fe		20.85	5.93	31.55	9.93	70.39	6.27	34.54	5.50
Cu		1.57	1.48	1.52	1.62	1.54	1.68	1.69	1.55
Zn		0.52	4.49	0.52	22.77	0.60	16.26	0.59	0.54
Ва		0.26	0.21	0.42	0.36		0.11		0.16
Pb		0.84	2.47	0.81	3.21	1.00	1.14	0.84	1.01
Ti				1.05	3.64	1.80	3.72	0.50	

<u>Κτίριο Παπαδοπέτρου – Πολυρρήνια</u>

<u>Sample</u>			
<u>element</u>	PAR3	PAR4	PT3
Al	0.44	0.39	0.81
Si	7.31	5.39	3.55
S	5.89	5.69	10.51
К	6.92	6.74	9.57
Ca	327.27	367.63	572.00
Fe	99.64	213.15	73.24

Πίνακας 9 Αποδόσεις (c/s) στοιχείων σε κάθε δείγμα
Ti 3.97 3.23	1.87
--------------	------

3.1.3 Πιστοποιημένα Δείγματα NIST και ΙΑΕΑ

Sample				
element	1633b	soil-5	4357	Soil1
AI	4.41	2.58	0.37	0.36
Si	17.95	23.03	15.62	7.01
к	21.43	21.91	5.78	11.65
Са	27.18	42.38	13.81	7.19
Fe	484.86	367.57	94.44	630.45
Ті	27.80	15.85	6.95	16.42

Πίνακας 10 Αποδόσεις (c/s) στοιχείων σε κάθε δείγμα

Πίνακας 11 Αποδόσεις (c/s) ανά χαρατκηριστική ενέργεια (keV) στοιχείου

E (keV)	1633b	soil-5	4357	Soil1	average
1.49	0.29	0.32	0.15	0.04	0.20
1.74	0.78	0.70	0.46		0.65
3.31	10.99			7.77	9.38
3.69	18.22	19.42	21.92	28.75	22.08
4.51	35.15	33.72		31.75	33.54
6.4	62.32	82.60	88.26	93.54	81.68



Διάγραμμα 10 Απεικόνιση δεδομένων του Πίνακα 11

Χρησιμοποιώντας κατάλληλο πρόγραμμα καταλήξαμε σε προσαρμογή των παραπάνω δεδομένων σε μια σιγμοειδή καμπύλη η οποία εκφράζει την απόδοση των στοιχείων σε συνάρτηση με την ενέργεια των ακτίνων Χ.



Εικόνα 5 Απόδοση των στοιχείων συναρτήσει της ενέργειας των ακτίνων Χ

Σε μια προσπάθεια ποιοτικής περιγραφής της καμπύλης αυτής, συμπεραίνουμε ότι στις χαμηλές ενέργειες έχουμε μικρή απόδοση η οποία οφείλεται στην μεγάλη απορρόφηση από τον αέρα αλλά και από το παράθυρο βηρυλλίου του ανιχνευτή. Ενώ, στις υψηλές ενέργειες η απόδοση μειώνεται σταδιακά διότι κάποιες ακτίνες Χ διαπερνούν τον αέρα(χάεται μέρος της ακτινοβολίας).

3.1.4 Δείγματα ακτινοβολημένα με αντικατάσταση του αέρα με He

Για να προκύψουν οι τιμές των απόρροφήσεων κάθε στοιχείου, τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν δύο φορές μία με και μία χωρίς Ήλιο.

Πρότυποι μεταλλικοί στόχοι και ουσίες

sample								
element	AI	Si	Р	S	Cl	к	Fe	Ті
КСІ					100.11	102.34		
KCl He					262.29	196.62		
S				249.48				
3				471.15				
Р			32.20					
P He			70.53					
AI	18.37							
Al He	96.45							
Si		13.25						
Si He		46.72						
Fe							16033.81	
Fe He							567.12	
Ti								2827.63
Ti He								2120.53
absorption	0.19	0.28	0.46	0.53	0.38	0.52	28.27	1.33

Πίνακας 12 Απορρόφηση στοιχείου ανά μεταλλικό στόχο/ουσία

Έτσι, έχουμε την απορρόφηση κάθε στοιχείου σε σχέση με την ενέργεια του.

Πίνακας 13 Απορρόφηση στοιχείου συναρτήσει της χαρακτηριστικής του ενέργειας

	Absorption	
element	factor	E (keV)
AI	0.19	1.49
Si	0.28	1.74
Р	0.46	2.015
S	0.53	2.308
Cr	0.97	5.41
Ni	0.99	7.48

Η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 11 Απεικόνιση στοιχείου συναρτήσει της χαρακτηριστικής του ενέργειας

Δείγματα Κτίριο Παπαδοπέτρου – Πολυρρήνια

Ακτινοβολήθηκαν τα ίδια δείγματα των συγκεκριμένων μνημείων, ακτινοβολήθηκαν εκ νέου με αντικατάσταση του αέρα με Ήλιο. Υπολογίστηκε το yield [counts/(s*%)] και στη συνέχεια η απορρόφηση. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

element			
sample	PAR3 He	PAR4 He	PT3 He
AI	0.86	0.81	1.60
Si	24.29	19.52	10.56
S	6.81	6.76	12.77
К	8.87	8.27	12.16
Са	390.37	433.46	676.76
Fe	103.29	219.78	75.56
Ti	4.50	3.44	1.97

Πίνακας 14 Αποδόσεις	(c/s)	στοιχείων	σε κάθε	δείγμα
----------------------	-------	-----------	---------	--------

Πίνακας 15 Απορροφήσεις στοιχείου ανά δείγμα

sample							
element	AI	Si	S	К	Са	Fe	Ті
PAR3	0.1	0.2	1.9	6.3	7.5	24.3	10.2
PAR3 He	0.2	0.6	2.2	8.1	8.9	25.2	11.5
absorption	0.5	0.3	0.9	0.8	0.8	1.0	0.9
PAR4	0.1	0.2	40.6	6.5	7.5	28.8	7.2
PAR4 <i>He</i>	0.2	0.6	48.3	7.5	8.9	29.7	7.6

absorption	0.5	0.3	0.8	0.9	0.8	1.0	0.9
РТЗ	0.2	0.2	61.8	11.7	9.0	26.3	5.2
РТЗ <i>Не</i>	0.3	0.4	75.1	14.8	10.6	27.2	5.5
absorption	0.5	0.3	0.8	0.8	0.8	1.0	0.9

Έτσι, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας απορρόφησης- χαρακτηριστικής ενέργειας κάθε στοιχείου για τα τρία δείγματα που εξετάστηκαν, καθώς και η γραφική τους απεικόνιση.

E (keV)	element	PAR3	PAR4	PT3	Average
		absorption	absorption	absorption	absorption
1.49	Al	0.5	0.5	0.5	0.50
1.74	Si	0.3	0.3	0.3	0.30
2.308	S	0.9	0.8	0.8	0.84
3.313	К	0.8	0.9	0.8	0.81
3.69	Са	0.8	0.8	0.8	0.84
4.51	Ti	0.9	0.9	0.9	0.92
6.4	Fe	1.0	1.0	1.0	0.97

Πίνακας 16 Απορροφήσεις στοιχείων, συναρτήσει της χαρακτηριστικής ενέργειας



Διάγραμμα 12 Απεικόνιση της απορροφήσης στοιχείου, συναρτήσει της χαρακτηριστικής ενέργειας

3.1.6 Δείγματα ακτινοβολούμενα σε μορφή δισκίου

Σε αυτή την περίπτωση, είναι απαραίτητη η χρήση υδραυλικής πρέσσας. Περίπου 4g κονιοποιημένου δείγματος, τοποθετείται μεταξύ δύο μεταλλικών πλακιδίων σε ειδικό δειγματοφορέα και μεταφέρεται στην υδραυλική πρέσσα όπου του ασκείται πίεση 15-20 τόννων. Στη συνέχεια τοποθετείται με μεγάλη προσοχή στη βάση δακτυλίου της διάταξης

XRF, προς ακτινοβόληση. Έτσι το ίδιο δείγμα ακτινοβολήθηκε 1 φορά σε ελεύθερη μορφή μέσα σε cup με χρήση Mylar, και 1 φορά ως δισκίο χωρίς Mylar. Οι αποδόσεις τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

	Al	Si	Са
Mylar	0.05		0.14
Blank	0.07	0.18	0.53
average	0.06	0.09	0.33

Πίνακας 17 Αποδόσεις (c/s) στοιχείων του δείγματος

Ο μέσος όρος των δύο ακτινοβολήσεων χρησιμοποιήθηκε ώστε να υπολογιστούν οι θεωρητικές αποδόσεις των παρακάτω δειγμάτων, εάν αυτά είχαν ακτινοβοληθεί υπό μορφή δισκίου και χωρίς πολυεστερικό φιλμ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Τα δείγματα είναι τα εξής

Πίνακας 18 Οι επί τις εκατό (%) περιεκτικότητες των δειγμάτων

CaCO3	SiO2	Al2O3	Fe2O3
71	25	3	1
70	25	3	2
69	25	3	3
67	25	3	5

sample	Al	Si	Са	Fe
71-25-3-1	1.17	6.02	589.07	30.50
70-25-3-2	0.90	4.52	582.31	14.56
69-25-3-3	0.86	6.20	548.47	9.48
67-25-3-5	0.90	5.28	550.30	5.82

Πίνακας 19

3.1.6 Ημιποσοτική Ανάλυση δειγμάτων μνημείων

Χρησιμοποιώντας τον μέσο όρο της απόδοσης του ασβεστίου που προέκυψε από την ανάλυση των πιστοποιημένων δειγμάτων, υπολογίστηκε η επί τοις εκατό περιεκτικότητα των άγνωστων δειγμάτων σε ασβέστιο [Ca = 22.08 (c/s)*%] και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

sample	
name	%Ca
AGO1_L2	36.2
AGO1_L3	28.4
AGO2_L2	35.6
AGO2_L3	25.4
AGO3_L2	31.5
AGO3_L3	28.4
AGO4_L2	35.3
AGO4_L3	27.3
AGO4_L4	20.4
LT-A	5.8
LT-A2	4.8
LT-B	26.3
LT-K	8.3
LT-P	0.5
LT-R	19.3
MRX_17	14.3
MRX_20	30.4
MRX_24	13.0
MRX_27	33.7
MRX_28	37.4
MRX_29	41.0
MRX_30	25.0
MRX_38	25.1

Πίνακας 20 Περιεκτικότητα Ca στα δείγματα

3.2 Αποτελέσματα FTIR3.2.1 Πρότυπα Δείγματα

Ακτινοβολήθηκαν όλα τα παρασκευασμένα πρότυπα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και στην XRF. Τελικά επιλέχθηκαν μόνο κάποια από αυτά για να καταλήξουμε σε μια σχετική ποσοτικοποίηση των άγνωστων δειγμάτων (δείγματα μνημείων).

Το ύψος της χαρακτηριστική κορυφή του CaCO₃ η οποία εμφανίζεται στα 710 cm⁻¹ δίνει τις παρακάτω απορροφήσεις για τα αντίστοιχα δείγματα:

sample	Corrected Height 710
604040	0.1796
505050	0.1281
406060	0.0988

Πίνακας 21 Απορροφήσεις CaCO3 ανά δέιγμα στην επιλεγμένη κορυφή

307070	0.0244
208080	0.0194
109090	0.0065



Διάγραμμα 13 Απεικόνιση απορροφήσεων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CaCO3

Βάσει της εξίσωσης που προκύπτει από την χαρακτηριστική καμπύλη των πρότυπων δειγμάτων, θα υπολογιστούν στη συνέχεια οι επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητες ασβεστίου για τα άγνωστα δείγματα.

3.2.2 Δείγματα Μνημείων

Πίνακας 22 Απορροφήσεις και περιεκτικότητες CaCO3 ανά δείγμα
Sample Corrected Height %CaCO

Sample Name	Corrected Height 710	%CaC0₃
MRX_20	0.055	27
MRX_24	0.0456	24.31
MRX_27	0.0642	29.63
MRX_28	0.0674	30.54
MRX_29	0.0738	32.37
MRX_30	0.0741	32.46
AGO1_L1	0.0362	21.63
AGO1_L2	0.0818	34.66
AGO1_L3	0.0428	23.51
AGO2_L1	0.0208	17.23

AGO2_L2	0.062	29.00
AGO2_L3	0.0419	23.26
AGO3_L1	0.0483	25.09
AGO3_L2	0.0637	29.49
AGO3_L3	0.0813	34.51
AGO4_L2	0.0665	30.29
AGO4_L3	0.0458	24.37
LT_K	0.0515	26.00
LT_R	0.1023	40.51
LT_B	0.2028	69.23

3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων των διαφόρων μεθόδων για την περιεκτικότητας σε ασβέστιο των άγνωστων δειγμάτων.

Για τα δείγματα του ενετικού τείχους τα οποία αναλύθηκαν με όλες τις παραπάνω μεθόδους αλλά και με θερμική ανάλυση της οποίας τα αποτελέσματα μας λάβαμε από το εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας.

sample name	XRF	FTIR	Ασβεστιμετρία	Θερμική
MRX_20	30.4	27.0	23.3	33.9
MRX_24	7.9	24.3	11.0	14.0
MRX_27	33.7	29.6	32.4	37.5
MRX_28	37.4	30.5	14.8	39.4
MRX_29	41.0	32.4	30.7	45.4
MRX_30	25.0	32.5	24.6	29.1

Πίνακας 23 Περικετικότητα Ασβεστίου ανά διαφορετικές μεθόδους, για τα ίδια δείγματα

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως, εάν αφαιρεθεί το δείγμα MRX_24 το οποίο παρουσιάζει μεγάλη στατιστική αβεβαιότητα μεταξύ των μεθόδων, αλλά και αν δεν ληφθεί υπόψιν η ασβεστιμετρία θα προκύψει μια κοινή τάση μεταξύ των υπολοίπων. Στην κοινή αυτή τάση, παρατηρούνται σαφέστατα κάποιες διαφορές μεταξή των μεθόδων οι οποίες όμως είναι αποδεκτές εάν ληφθούν υπόψιν οι αβεβαιότητες κάθε μεθόδου. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε πως υπάρχει ένα μικρό συστηματικό σφάλμα το οποίο θα μπορούσε να βελτιωθεί εφόσον εάν υπολογιζόταν ένας παράγοντας διότθωσης.



Διάγραμμα 14 Απεικόνιση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 23

Αν και η XRF μας παρέχει αποτελέσματα για όλες τις ενώσεις του ασβεστίου ενώ η FTIR μόνο για το ανθρακικό ασβέστιο, ο λόγος που προχωρήσαμε σε σύγκριση των δύο μεθόδων είναι ότι πρόκειται για δομικά υλικά τα οποία έχουν συνήθως ανθρακική σύσταση.

3.4 Αποτελέσματα XRD

Παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα



Παλιό Λιμάνι Χανίων









LTP









Μονή Αγ.Παύλου - Άγιον Όρος











AGO2L1











AGO3L2













AGO4L4

3.5 Αποτελέσματα Ασβεστιμετρίας

Ο υπολογισμός του περιεχόμενου ασβεστίτη βάσει των παραπάνω γίνεται ως εξής (ASTM D 4373-84):

 Ο όγκος του εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα V(CO₂), σε κανονικές συνθήκες, δίνεται από τον τύπο:

$$V(CO_2) = \frac{273 * x * [P(CO_2) - P(H_2O)]}{760 * (273 - T)}$$

όπου x, η ένδειξη του απελευθερωμένου αερίου σε mL.

Η επί τοις % περιεκτικότητα (Π) του πρότυπου δείγματος ασβεστίτη σε CO2 είναι:

$$\Pi = \frac{x}{0.196*m}$$

όπου m, η μάζα του πρότυπου δείγματος ασβεστίτη = μάζα δείγματος (g).

Ο συντελεστής διόρθωσης (ΣΔ) είναι:

$$\Sigma \Delta = 43,56 * \Pi$$

Έτσι, με βάση τις παραπάνω σχέσεις, η επί τοις % περιεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) είναι:

$$(\mathrm{CO}_2) = \frac{0.196 * \mathrm{V}(\mathrm{CO}_2) * \Sigma \Delta}{m}$$

Συνεπώς, το ποσοστό του ασβεστίτη (CaCO₃) είναι:

$$(CaCO_3) = \frac{(CO_2) * MB(CaCO_3)}{MB(CO_2)}$$

Και τελικά, εφόσον Μοριακό Βάρος (CaCO₃) = 100 και Μοριακό Βάρος (CO₂) = 44:

$$(CaCO_3) = 2.273 * (CO_2)$$

Πίνακας 24 Δεδοένα και Αποτελέσματ της ασβεστιμετρίας

Ασβεστίτης	%	99.01	99.01	24.88	58.26	27.61	80.89	36.97	76.66	61.44	58.98
% CO2	ασβεστίτη	43.56	43.56	10.95	25.63	12.15	35.59	16.27	33.73	27.03	25.95
% CO2	std aoßeo.	43.61	42.45	43.09	43.09	43.09	43.09	43.09	43.09	43.09	43.09
VCO2 ασβεστ.	K \U (ml)	135.62	130.73	33.35	77.82	37.35	108.50	49.36	103.61	82.26	79.60
VCO2 total	(ml)	152.5	147	37.5	87.5	42	122	55.5	116.5	92.5	89.5
PH2O		19.113	19.113	19.113	19.113	19.113	19.113	19.113	19.113	19.113	19.113
Ξ	(J°)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Р	(mm Hg)	747	747	747	747	747	747	747	747	747	747
3άρος δείγμ.	(gr)	0.6095	0.6036	0.6037	0.6015	0.6092	0.6041	0.6012	0.6087	0.603	0.6078
Δείγμα Ε		Πρότυπο Cc-1	Πρότυπο Cc-2	D.17	D.20	D.24	D.27	D.28	D.29	D.30	D.38

3.6 Αποτελέσματα Κοκκομετρικής Ανάλυσης

AGO1_L3 αρχικό βάρος: 187.117 g

Πίνακας 25 Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος AGO1_L3

διάμετρος οπών		%	% αθροιστικώς	% αθροιστ.
(mm)	συγκρατούμενο (g)	συγκρατούμενο	συγκρατούμενο	διερχόμενο
9	0	0.00	0.00	100.00
4.5	0.625	0.59	0.59	99.41
2	10.173	9.55	10.14	89.86
1	14.148	13.28	23.42	76.58
0.5	31.625	29.69	53.12	46.88
0.25	14.28	13.41	66.52	33.48
0.125	20.09	18.86	85.39	14.61
0.063	15.564	14.61	100.00	0.00
σύνολο	106.505	100.00		



Διάγραμμα 15 Απεικόνιση διερχόμενου υλικού συναρτήσει του μεγέθους οπών ανά κόσκινο

AGO4_L3 αρχικό βάρος: 187.117 g

διάμετρος οπών (mm)	συγκρατούμενο (g)	% συγκρατούμενο	% αθροιστικώς συγκρατούμενο	% αθροιστ. διερχόμενο
9	0	0.00	0.00	100.00
4.5	1.122	1.12	1.12	98.88
2	7.521	7.51	8.63	91.37
1	12.832	12.82	21.45	78.55
0.5	26.596	26.57	48.02	51.98
0.25	24.559	24.53	72.56	27.44
0.125	16.708	16.69	89.25	10.75
0.063	10.76	10.75	100.00	0.00
σύνολο	100.098	100.00		

Πίνακας 26 Κοκκομετρική ανάλυση δείγματος AGO4_L3



Διάγραμμα 16 Απεικόνιση διερχόμενου υλικού συναρτήσει του μεγέθους οπών ανά κόσκινο

Κεφάλαιο 4⁰

Συμπεράσματα – Προτάσεις

Όπως διαπιστώσαμε,το φορητό σύστημα *φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ* είναι σε θέση να μας προσδιορίσει ποσοτικά τα στοιχεία ενός δείγματος, λαμβάνοντας πάντα υπόψιν τις αβεβαιότητες της μεθόδου.

Σε μια προσπάθεια όμως βελτιστοποίησης των αποτελεσμάτων καταλήξαμε πως εάν προετοιμάσουμε το δείγμα ως δισκίο, θα κερδίσουμε ένα παράγοντα απορρόφησης της κατηγορίας του 2 για το Πυρίτιο (Si), ενώ παράγοντα του 3 για το Αργίλιο (Al). Εάν δε, αντικαταστήσουμε τον αέρα με Ήλιο (He), κερδίζουμε έναν επιπλέον παράγοντα απορρόφησης της κατηγορίας του 4 με ελάχιστη μάλιστα κατανάλωση He. Έτσι, θα προτείναμε τη κατασκευή ενός μικρού θαλάμου κενού αέρα ο οποίος θα περικλείει ττην πηγή διέγερσης και των ανιχνευτή ακτίνων X, ενώ θα περιλαμβάνει και μια υποδοχή στην οποία θα εφαρμόζει η παροχή Ηλίου στο σύστημα.

Ο χαρακτηρισμός των άγνωστων δειγμάτων με τη μέθοδο *φασματοσκοπίας υπερύθρων*, αποδείχθηκε δυσκολότερος. Ακτινοβολήθηκαν περίπου 40 πρότυπα παρασκευασμένα δείγματα και από αυτά, τελικά μόνο 5 ήταν αξιοποιήσημα. Η προετοιμασία των δειγμάτων, φάνηκε να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα. Παρατηρήθηκε ότι, όταν η κονιοποίηση και η ομογενοποίηση πραγματοποιείται με το χέρι, τα φάσματά των δειγμάτων παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Επίσης,ακόμα και για δείγματα με παρόμοιες συστάσεις, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση μεταξύ των ημερών κονιοποίησης. Φαίνεται πως ακόμα και αν η προετοιμασία γίνεται από τον ίδιο άνθρωπο και κατά το δυνατό, υπό τις ίδιες συνθήκες, δεν επιτυχγάνεται όμοια παρασκευή. Έτσι, θα ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιείται μηχάνημα ομογενοποίησης. Είναι γνωστό ότι, στα φάσματα κάθε στοιχείο μπορεί να εμφανίζει περισσότερες από μία κορυφές, ενώ οι κορυφές των διαφόρων στοιχείων, συχνά αλληλοεπικαλύπτονται καθιστώντας ακόμα δυσκολότερη την ανάλυσή τους. Τελικά, το ύψος της κορυφή των 710 cm⁻¹ για το Ασβέστιο, ήταν αντιπροσωπευτικό των άγνωστων δειγμάτων και μας έδωσε μια αποδεκτή καμπύλη χαρακτηρισμού.

Συνεπώς, η φασματοσκοπία υπερύθρων δεν είναι ακόμα σε θέση να ανταγωνιστεί τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ ως τρόπος ποσοτικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό της επί τις εκατό περιεκτικότητας του ασβεστίου στα άγνωστα δείγματα. Ωστόσο, αν λάβουμε υπόψιν και τις αβεβαιότητες κάθε μέθοδου, αποτελεί ένα γρήγορο μέσο για τον προσδιορισμό της φύσης και ημι-ποσοτικής σύνθεσης δειγάτων.

Σχετικά με την ασβεστιμετρία, χρησιμοποιήθηκε ως μια επιπλεόν μέθοδος για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων των άλλων μεθόδων. Όμως, το γεγονός ότι έχει τη δυνατότητα να παρέχει αποτελέσματα μόνο για το ασβέστιο που είναι συνδεδεμέπο με ανθρακική ρίζα , σε συνδιασμό με την ανακριβή πειραματική διαδικασία της μεθόδου (περιέχει πολλά στάδια που υπολογίζονται "με το μάτι") τελικά δεν προσέφερε αξιοποιήσιμα αποτελέσματα.

<u>Παράρτημα</u>

i. <u>Κάρτες Στοιχείων</u>

Όνομα μνημείου: Ενετικό Τείχος Χανίων, Λόφος Καστελλίου – Ακτή Τομπάζη



Σημείο δειγματοληψίας: Β εσωτερικός τοίχος

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανοκόκκινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή και εγκλωβισμένους σβόλους ασβεστίτη. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις.

Σημείο δειγματοληψίας:

Β εξωτερικός τοίχος, εσωτερικό δείγμα

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανοκίτρινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή. Παρουσιάζει εγκλωβισμένα κελύφη θαλάσσιων στράκων. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις.



Σημείο δειγματοληψίας: Β εσωτερικός τοίχος

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανοκόκκινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή και εγκλωβισμένους σβώλους ασβεστίτη. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις. Μακροσκοπικά όμοιο με το MPX 17.



Σημείο δειγματοληψίας: Δ εσωτερικός τοίχος

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα (εξαιρετικά συμπαγές), καστανοκίτρινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή και κομμάτια κάρβουνου διαμέτρου έως 1,5cm. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις.



Σημείο δειγματοληψίας: Δ εσωτερικός τοίχος

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανοκόκκινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή και εγκλωβισμένους σβώλους ασβεστίτη. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις.



Σημείο δειγματοληψίας: Δ εσωτερικός τοίχος

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανοκόκκινου χρώματος με ψαμμιτικά αδρανή και εγκλωβισμένους σβώλους ασβεστίτη. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις



Σημείο δειγματοληψίας:

Δ εσωτερικός τοίχος

Sample MPX 38

Σημείο δειγματοληψίας: Δ εσωτερικός τοίχος - στηθαίο

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, καστανότεφρου έως καστανοκίτρινου χρώματος με λεπτόκοκκα ψαμμιτικά αδρανή και κομμάτια κάρβουνου διαμέτρου έως 0.5 cm. Ρυπασμένο από επιχωματώσεις.

Περιγραφή:

Ασβεστιτικό κονίαμα, λευκότεφρου έωςκαστανότεφρου. Περιέχει ψαμμιτικά αδρανή – κόκκοι χαλαζία, κόκκοι ασβεστίτη, κόκκοι μαρμαρυγιών καθώς επίσης και θραύσματα κεραμικών και κομμάτια κάρβουνου μήκους έως 0.5 cm.

Όνομα μνημείου: Ιερά Μονή Αγίου Παύλου, Άγιον Όρος

Είδος δείγματων: Επιχρίσματα





Το δείγμα AGO1 αποτελείται από 4 διαφορετικά στρώματα.

Ο κωδικός L1αφορά την επιφάνεια του δείγματος (στρώμα ελάχιστων χιλιοστών και καστανού χρώματος).

Ο κωδικός L2 αφορά το στρώμα κάτω από την επιφάνεια, με πάχος περίπου 10 mm (λεπτόκοκκο υλικό και υποκίτρινο χρώμα).

Ο κωδικός L3 αφορά το αμέσως επόμενο στρώμα (επίχρισμα) με πάχος 1.5 περίπου cm (λευκό χρώμα και φαίνεται να περιέχει άχυρο).

Ο κωδικός L4 εφορά το τελευταίο στρώμα πάχους περίπου 20 mm (πολύ λεπτόκοκκο και λευκού χρώματος).





Το δείγμα AGO2, μακροσκοπικά, δείχνει τα ίδια χαρακτηριστικά με το AGO1. Αποτελείται και αυτό από 4 στρώματα, τα οποία μοιάζουν πολύ με τα αντίστοιχα στρώματα του AGO1.

Ο κωδικός L1 αφορά το πρώτο στρώμα (πολύ λεπτό και σκούρο καστανό χρώμα)

Ο κωδικός L2 αφορά το επ΄ μενο στρώμα πάχους περίπου 10 mm(λεπτόκοκκο και υποκίτρινου χρώματος).

Τα τελευταία στρώματα με κωδικούς L3 και L4 εμφανίζουν τα ίδια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά με αυτά του AGO1_L3 και AGO1_L4 αντίστοιχα.





Το δείγμα AGO3 διαφέρει από τα δύο προηγούμενα δείγματα. Αποτελείται και αυτό από 4 στρώματα.

Ο κωδικός L1 αφορά την εξωτερική επιφάνεια η οποία είναι πάχους ελάχιστων χιλιοστών (υπόλευκο χρώμα).

Το επόμενο στρώμα με κωδικό L2 παρουσιάζει ομοιότητες με τα αντίστοιχα στρώματα των δειγμάτων AGO1 και AGO2.

Το στρώμα με κωδικό L3 έχει πάχος περίπου 0.5 cm (λευκό χρώμα). Συγκριτικά με το αντίστοιχο στρώμα των δειγμάτων AGO1 και AGO2, το στρώμα του AGO3 είναι πιο λεπτό και τελείως διαφορετικής σύστασης.

Το τελευταίο στρώμαμε κωδικό L4 (λεπτόκοκκο και χρώματος λευκού).



Το δείγμα AGO4 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το δείγμα AGO3. Αποτελείται από 4 στρώματα.

Το πρώτο στρώμα με κωδικό L1 αφορά την εξωτερική επιφάνεια, πάχους ελάχιστων χιλιοστών (πλαστικό λευκό χρώμα).

Το επόμενο στρώμα με κωδικό L2 παρουσιάζει ομοιότητες με τα αντίστοιχα στρώματα των δειγμάτων AGO1, AGO2 και AGO3.

Το στρώμα με κωδικό L3 έχει πάχος περίπου 0.5 cm (χρώματος λευκού). Και παρουσιάζει ομοιότητες με το αντίστοιχο στρώμα του δείγματος AGO3,ενώ περιέχει άχυρο όπως και τα στρώματα των AGO1 και AGO2.

Το τέταρτο στρώμα με κωδικό L4 έχει πάχος περίπου 30 χιλιοστών και μοιάζει ιδιαίτερα με γύψινη επιφάνεια (λεπτόκοκκο και χρώματος λευκού).

Όνομα μνημείου: Πλακόστρωτο δάπεδο, Παλιό Λιμάνι Χανίων



Το δείγμα με κωδικό LT-Α, πρόκειται για λίθο Βεζουβίου είναι δηλαδή ηφαιστειακό (βασάλτης) πέτρωμα βασικής σύστασης.



Το δείγμα με κωδικό LT-A2, είναι όμοι με το LT-A.



Το δείγμα με κωδικό LT-B, αφορά πέτρωμα δολομιτικής σύστασης το οποίο προέρχεται από λατομείο της περιοχής του Ρεθύμνου.

Το δείγμα με κωδικό LT-R, αφορά πέτρωμα που προέρχεται από λατομείο της Ρόδου και πρόκειται για χαλαζιακό ψαμμίτη ο οποίος περιέχει ασβεστίτη ως συνδετικό υλικό.



Τέλος, το δείγμα με κωδικό LT-P, είναι πέτρωμα όμοιο με το LT-A και αποτελεί το ήδη υπάρχον υλικό πλακόστρωσης του λιμανιού.

ii. Φάσμα XRF

Παρουσίαζεται ενδεικτικά ένα φάσμα του προγράμματος ADMCA.



iii. Φάσματα FTIR

Παρουσιάζονται ενδεικτικά μερικά φάσματα από τα διάφορα δείγματα των μνημείων.



Διαγράμματα μνημείων




em-1

0.3

0.2

0.1

-0.05 L -0.05 L -4000.0



400.0

<u>Βιβλιογραφικές Αναφορές</u>

<u>Φθορισμομετρία Ανάλυσης ακτινων Χ</u>

- 1. Aretaki I., Kallithrakas-Kontos N.G., Total reflection X-Ray fluorescence selenium analysis after element reduction and quartz reflector absorption. J. Anal. At. Spectrom, 2009, 24, 979-982
- 2. Introduction to X-ray spectrometric Analysis by Eugene P. Bertin : Plenum Press, New York, 1978
- Σιανούδης Ι.Α., Καρυδάς Α.Γ., Ζαρκάδας Χ., Δρακάκη Ε., Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF): Μια πρόταση για αξιοποίησή της στην εκπαιδευτική διαδικασία, e- Περιοδικό Επιστήμης και Τεχνολογίας, 2006
- 4. Γαλάνη-Νικολακάκη Σ., Ιχνοστοιχειακές Αναλύσεις Οινικών Προϊόντων Νομού Χανίων, Διδακτορική Διατριβή, Γενικό Τμήμα Πολυτεχνείου Κρήτης, 2000
- Κονσολάκης, Γενική Χημεία: Θεωρία και Εφαρμογές, Εκδόσεις Αέναος, Αθήνα, 2008
- 6. Skoog, Holler, Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2005
- 7. David L. Zellmer, Standard Addition, Ph.D. Department of Chemistry, California State University, Fresno, 1998
- Βαρδάβα Α.Ε., Ανάλυση Φασμάτων Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF) Περιβαλλοντικών Δειγμάτων με το Πρόγραμμα WinQXAS, Διπλωματική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2008
- 9. Ladislav Musílek[,], Tomáš Čechák, Tomáš Trojek, X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds, Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, 2011
- 10. AMPTEK, Si- PIN X-Ray Detector, X123
- 11. AMPTEK, X-Ray Sources, Mini-X
- 12. AMPTEK, Digital Pulse Processors, PX4

13. Roberto Cesareo, Giovanni E. Gigante, Alfredo Castellano, Stefano Ridolfi, Portable and Handheld Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, 2009.

Φασματοσκοπία Υπερύθρων

- Καλαμάρας Χ., Φασματοσκοπικές Τεχνικές FTIR και EELS: Βασικές Αρχές και Εφαρμογές στην Ετερογενή Κατάλυση, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας, 2007
- 15. Τσιάπα Ε., Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές της στην οφθαλμολογία, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2008
- 16. Φιλιππάτου Δ., Ποσοτικός προσδιορισμός της δραστικής ουσίας Δικαλουταμίδη (Bicalutamide) σε δισκία, με χρήση μη καταστροφικών μεθοδολογιών, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών
- 17. Λιονάκης Ε., Μελέτη Σύνθεσης Κομιαμάτων με Νανο-υλικά και Ιπτάμενη Τέφρα, Διπλωματική Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, 2011
- 18. Abigail Matteson and Michael M. Herron, Quantitave Mineral Analysis by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, SCA Conference Paper Number 9308, 1993
- 19. Hans H. Adler and Paul F. Kerr, Infrared Study of Aragonite and Calcite, U.S. Atomic Energy Commission, Washington, D. C. and Columbia University, The American Mineralogist, Vol 47, May-June 1962

<u>Περίθλαση ακτίνων Χ</u>

20. Στεργιούδης Γ., Ακτίνες Χ (XRD), Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007

<u>Κοκκομετρική Ανάλυση</u>

- 21. Χρηστάρας Β., Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- 22. Σταμπολιάδης Η., Μηχανική των Τεμαχιδίων, 2008