

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Ποσοτικός προσδιορισμός Λανθανίου (La) και Δημητρίου (Ce) σε περιβαλλοντικά δείγματα με Φασματομετρία Ακτίνων-Χ Φθορισμού Ενεργειακής Διασποράς.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κασιώτη – Βοναπάρτη Ειρήνη

Τριμελής Εξεταστική επιτροπή :

Επικ. Καθ. Πεντάρη Δέσποινα (επιβλέπουσα)

Καθ. Βάμβουκα Δέσποινα

Δρ. Μακρή Παγώνα (ΕΔΙΠ)

Χανιά 2018

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν ο ποσοτικός προσδιορισμός λανθανίου και δημητρίου σε περιβαλλοντικά δείγματα με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού ενεργειακής διασποράς (XRF-EDS). Τα στοιχεία αυτά επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπάνιων γαιών (LREE) στο γεωλογικό υλικό.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, αναλύθηκε η επίδραση του χρόνου ανάλυσης στον λόγο σήματος προς θόρυβο και αναπτύχθηκαν τρεις διαδικασίες βαθμονόμησης. Η απόδοση των προτεινόμενων διαδικασιών αξιολογήθηκε με την ανάλυση τεσσάρων προτύπων δειγμάτων αναφοράς (Sy3, 1633b, AGV1, BHVO1). Για κάθε μέθοδο υπολογίστηκε το όριο ανίχνευσης και η μεροληψία.

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα που προέκυψαν από την ανάλυση των προτύπων αναφοράς με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) και με ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (INAA), οι οποίες αποτελούν καθιερωμένες μεθόδους για τον προσδιορισμό των λανθανιδών σε γεωλογικό υλικό.

Το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξε ότι με την προτεινόμενη μέθοδο και κατάλληλη βαθμονόμηση τα στοιχεία Λανθανίου (La) και Δημητρίου (Ce) μπορούν να προσδιοριστούν σε γεωλογικό υλικό.

Abstract

The aim of the present work was to evaluate the applicability of Energy Dispersive X - ray Fluorescence (EDS XRF) Spectroscopy for the determination of light Rare Earth Elements (REE) in geological material. The elements Ce and La were chosen as representative of their group in geological material. The effect of analysis time to the signal to noise ratio was investigated and three calibration procedures were developed. The performance of the proposed methods was evaluated by analyzing four certified reference materials (Sy3, 1633b, AGV1, BHVO1), bias and corresponding limits of detection were calculated. The results were compared to laboratory analysis of the certified reference materials using Inductively Coupled Plasma Atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) as established methods for the lanthanides determination in geological material. A comparison was also made to the results obtained by the standardless analysis performed by the operating software of the instrument used. The outcome of the investigation is that EDS XRF is a feasible method for determining La and Ce in geological material.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	σελ. 2
ABSTRACT	σελ. 3

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	 σελ.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	 σελ.

$\mathsf{KE}\Phi\mathsf{A}\Lambda\mathsf{A}\mathsf{IO} 1{:} \Sigma\Pi\mathsf{A}\mathsf{N}\mathsf{I}\mathsf{E}\Sigma \ \Gamma\mathsf{A}\mathsf{I}\mathsf{E}\Sigma$

1.1 Σπάνιες Γαίεςσελ	8
1.2 Τα κυριότερα ορυκτά των σπάνιων γαιώνσελ.	.9
1.3 Κύρια ορυκτά και κοιτάσματα σπάνιωνσελ	11
1.4 Εφαρμογές και χρήσειςσελ	13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

2.1 Γενικάσελ.17
2.2 Σημαντικότερες μέθοδοι ανάλυσης σπάνιων γαιώνσελ.17
2.3Φασματομετρία ακτίνων –Χ φθορισμού (XRF)σελ.19
2.3.1 Ακτίνες Χσελ.19
2.3.2 Φθορισμός ακτινών Χσελ.20
2.3.3 Πλεονεκτήματα της φασματομετρίας XRFσελ.20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣσελ.24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Καμπύλες βαθμονόμησης	5ελ.25
---------------------------	--------

4.2 Όρια ανίχνευσης επαναλιψημότητα	σελ.25
4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μεθόδους	σελ.34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	σελ.28
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	σελ.29

Εισαγωγή

Είναι γεγονός ότι σε πολλά υλικά υψηλής τεχνολογίας όπως οι οθόνες υγρών κρυστάλλων, οι μπαταρίες των υβριδικών αυτοκινήτων, οι καταλύτες για την διύλιση του πετρελαίου, τα φάρμακα και πολλά αλλά περιέχουν σπάνιες γαίες και οφείλουν σε αυτές τις ξεχωριστές ιδιότητες τους. Οι ξεχωριστές ιδιότητες, όπως οι μαγνητικές ιδιότητες, που έχουν οι σπάνιες γαίες, τις κατατάσσουν στα κρίσιμα μέταλλα ή μέταλλα στρατηγικής σημασίας, ή μέταλλα υψηλής τεχνολογίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, διερευνάται η καταλληλόλητα της φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού ενεργειακής διασποράς (EDXRF) για τον προσδιορισμό λανθάνιου (La) και δημητρίου (Ce) σε γεωλογικά δείγματα. Η μέθοδος που αποτελεί μέθοδο ρουτίνας γεωλογικού/περιβαλλοντικού υλικού είναι ακριβής και ταχεία και η εφαρμογή της στον προσδιορισμό των στοιχείων αυτών θα προσέφερε προφανή πλεονεκτήματα. Η επιλογή των συγκεκριμένων στοιχείων σπάνιων γαιών έγινε λόγω του ότι αυτά κυρίως είναι αντιπροσωπευτικά για την ομάδα τους, σε γεωλογικά υλικά.

Συγκεκριμένα, αναλύθηκε η επίδραση του χρόνου ανάλυσης στον λόγο σήματος προς θόρυβο και αναπτύχθηκαν τρεις διαδικασίες βαθμονόμησης. Η απόδοση των προτεινόμενων διαδικασιών αξιολογήθηκε με την ανάλυση τεσσάρων προτύπων δειγμάτων αναφοράς (Sy3, 1633b, AGV1, BHVO1). Για κάθε μέθοδο υπολογίστηκε το όριο ανίχνευσης και η μεροληψία. Η διάρθρωση της εργασίας ακολουθεί την επόμενη σειρά. Αρχικά παρουσιάζονται οι σπάνιες γαίες η σημασία και οι εφαρμογές τους. Εν συνεχεία αναφέρονται οι διάφορες χημικές μέθοδοι προσδιορισμού τους δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στην φασματομετρία ακτίνων–Χ φθορισμού αφού αποτελεί αντικείμενο της παρούσας μελέτης. Ακολουθεί η περιγραφή του πειραματικού μέρους καθώς και των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν. Τέλος καταγράφονται τα αποτελέσματα ώστε τελικά να παρουσιαστούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη μελέτη.

Κεφάλαιο 1 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

1.1 Γενικά για τις Σπάνιες Γαίες

Με τον όρο σπάνιες γαίες (Rare-earth elements, REE), η αλλιώς λανθανίδες εννοούμε την ομάδα 17 (δεκαεπτά) χημικών στοιχείων, που περιλαμβάνει τα 15 (δεκαπέντε) στοιχεία των μετάλλων μετάπτωσης του περιοδικού συστήματος, των οποίων οι ατομικοί αριθμοί κυμαίνονται μεταξύ του 57 Λανθάνιο (La) και του 71 Λυτήτιο (Lu) καθώς και τα επιπλέον δυο στοιχεία, το Ύττριο (Y) και το Σκάνδιο (Sc). Τα τελευταία δυο στοιχεία εντάσσονται στην ομάδα αυτή, λόγω της χημικής και φυσικής συγγένειας τους με τις λανθανίδες αλλά και της εμφάνισης τους σε κοινές εναποθέσεις ορυκτών.

Οι ξεχωριστές ιδιότητες, όπως οι μαγνητικές ιδιότητες, που έχουν οι σπάνιες γαίες, τις κατατάσσουν στα κρίσιμα μέταλλα ή μέταλλα στρατηγικής σημασίας, ή μέταλλα υψηλής τεχνολογίας. Τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολλών προϊόντων υψηλής τεχνολογίας χωρίς να υπάρχουν άλλα υποκατάστατα γι' αυτά συνεπώς η ζήτηση τους παραμένει διαχρονικά σταθερή έως και αυξανόμενη. Εξ' αιτίας των ιδιόμορφων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που έχουν, χρησιμοποιούνται στην παραγωγή διαφόρων τεχνολογικών προϊόντων όπως είναι οι λάμπες εξοικονόμησης ενέργειας, επίπεδες οθόνες, τηλεοράσεις, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και πολύ ισχυροί μαγνήτες. Τα ποσοστά της χρήσης των σπάνιων γαιών με βάση το USGS για το 2018 εκτιμώνται να είναι 75% σε καταλύτες, 5% σε μεταλλουργικές εφαρμογές και κράματα, 5% στα κεραμικά και στο γυαλί και 15% σε άλλες χρήσεις.



Εικόνα 1.1: Θέση στοιχείων σπάνιων γαιών στον περιοδικό πίνακα. (http://www.crex.co.jp/e/rareearth/)

Τα στοιχεία της ομάδας των σπάνιων γαιών χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στις ελαφριές (Light-rare earth elements, LREE) και στις βαριές σπάνιες γαίες (Heavyrare-earth elements, HREE). Ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση τα ποικίλα μεγέθη ιοντικής ακτίνας που παρουσιάζουν. Λόγω των διαφορετικών ιοντικών ακτινών υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες των στοιχείων και για το λόγο αυτό ταξινομήθηκαν στις δυο παραπάνω κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται οι σπάνιες γαίες με μεγάλη ιοντική ακτίνα (LREE) ενώ στην δεύτερη αυτές με σχετικά μικρότερη ακτίνα ιόντος (HREE). (Jaireth S.*et al.*, 2014).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρόλο το χαρακτηρισμό τους ως «σπάνιες γαίες» ορισμένες από αυτές συμμετέχουν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο φλοιό της γης συγκριτικά με άλλα συνήθη μέταλλα (Roskill, 1994).

1.2 Τα κυριότερα ορυκτά των σπάνιων γαιών

Τα χημικά στοιχεία που απαρτίζουν την ομάδα των σπάνιων γαιών ή αλλιώς των λανθανίδων είναι κατά σειρά όπως εμφανίζονται στον περιοδικό πίνακα: το Λανθάνιο (La), το Δημήτριο (Ce), το Πρασινοδύμιο (Pr), το Νεοδύμιο (Nd), το Προμήθειο (Pm), το Σαμάριο (Sm), το Ευρώπιο (Eu), το Γαδόλινιο (Gd), το Τέρβιο (Tb), το Δυσπρόσιο (Dy), το Όλμιο(Ho), το Έρβιο (Er), το Όούλιο(Tm), το Υττερβιο (Yb) και το Λουτήτιο(Lu). Στις ελαφριές ανήκουν κατά σειρά απο το Λανθάνιο (La) μεχρι και το Ευρώπιο (Eu), ενώ στις βαριές ανήκουν απο το Γαδόλινιο (Gd) έως και το Λουτήτιο (Lu) (Jaireth S.*et al.*, 2014).

Τα συγκεκριμένα στοιχεία συμμετέχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα διαφορών ορυκτών με τα πιο σημαντικά από αυτά να παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Ορυκτό σπάνιων	Χημικός τύπος Είδος		Μέγιστο REO
γαιών			(%)
Μπαστναισίτης	$(Ce, La)(CO_3)F$	Φθοροανθρακικό	75
(<i>Ce</i>)			
Μοναζίτης (Ce)	$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$	Φωσφορικό	71
Ξενότιμος	YPO_4	Φωσφορικό	62
Απατίτης	$(Ca, Ce)_{5}\{(P, Si)O_{4}\}_{3(O, F)}$	Φωσφορικό	12
Πυροχλωριτικά	(Na, Ca, Ce) 2Nb 2O6F	Οζείδιο	6
Φεργκουσονίτης	$(Ce, La, Y)NbO_4$	Οζείδιο	46
(<i>Ce</i>)			
Σαμαρσκίτης	$(Y, Fe3+, U)(Nb,Ta)O_4$	Οζείδιο	22
Ευζενίτης (Υ)	$(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2$	Οζείδιο	30
	O_6		
Βρανερίτης	$(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe_2)O_6$	Οζείδιο	12
Αλλανίτης (Ce)	$(Ce, Ca, Y)_2(Al, Fe^{+2},$	Πυριτικό	51
	Fe^{+3}) $3(SiO_4)_3(OH)$		
Δημητρίτης	Ca, Ce6Si3O13	Πυριτικό	70
Ζιρκονίτης	$(Zr, Th, Y, Ce)SiO_4$	Πυριτικό	-
Γαδολινίτης (Υ)	$Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	Πυριτικό	48
Φθοροδημητρίτης	CeF3	Φθοριούχο	70

Πινακας 1: Ορυκτά των σπάνιων γαιών και οι ιδιότητες τους. (Roskill, 1994; Anthony et al., 2001; Long et al., 2010; Rosenblum and Brownfield, 1999).

Τα μέταλλα των σπάνιων γαιών έχουν την τάση να οξειδώνονται εύκολα στον αέρα έχοντας ως άμεση συνέπεια τον σχηματισμό **οξειδίων σπάνιων γαιών** (rare earth

oxides, REO), το περιεχόμενο των οποίων χρησιμοποιείται κυρίως για τη διαβάθμιση των μεταλλευμάτων και των προϊόντων τους (Roskill, 1994).

1.3 Κύρια ορυκτά και κοιτάσματα σπανίων γαιών

Παρά το όνομά τους, η αφθονία των στοιχείων σπάνιων γαιών στο φλοιό της γης είναι πραγματικά σημαντικά υψηλότερη από άλλα κοινώς εκμεταλλευόμενα στοιχεία (Gupta and Krishnamurthy, 1992). Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών εμφανίζονται σε έναν μεγάλο αριθμό αποθέσεων ορυκτών. Ωστόσο λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων τους στα κοιτάσματα, δεν επιφέρουν κερδοφόρες εκμεταλλεύσεις. Λαμβάνονται κυρίως ως παραπροϊόντα άλλων εκμεταλλεύσεων (Long *et al.*, 2010).

Οι σπάνιες γαίες είναι στοιχεία τα οποία απαντούν σε ορυκτά πυριγενών πετρωμάτων ή υποκαθιστούν άλλα μέταλλα σε πετρογενετικά ορυκτά (π.χ. Ασβέστιο Ca στον Απατίτη). Τα πιο σημαντικά ορυκτά των σπανίων γαιών δίνονται στον Πίνακα 1.1 Ωστόσο, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την παραγωγή σπάνιων γαιών (REE), εστιάζεται σε τρία από τα παρακάτω ορυκτά, λόγω της εμπορικής τους σημασίας τα οποία είναι :

- ο Μπαστναισίτης (bastnaesite (Ce,La)(CO3)F),
- ο **Μοναζίτης** (monazite ((Ce,L*a*,*Nd*,*Th*)PO₄)), και
- το **Ξενότιμο** (xenotime (YPO₄)).

Ο Μπαστναισίτης είναι ένα φθοροανθρακικό άλας της ομάδας του Δημητρίου (Ce) με περιεκτικότητα σε οξείδια σπάνιων γαιών (REO) περίπου 70%, τα οποία περιέχουν κυρίως Ce, La, Pr και Nd (97,95% των συνολικών REO) (Gupta and Krishnamurthy,1992, 2005).

Αποτελεί ορυκτό υδροθερμικής προέλευσης με εξαίρεση το κοίτασμα Mountain Pass της Καλιφόρνιας, στο οποίο η προέλευσή του είναι πυριγενής (σε καρμπονατίτη). Το κοίτασμα Mountain Pass είναι το μοναδικό στον κόσμο από το οποίο ο Μπαστναισίτης παραλαμβάνεται ως κύριο προϊόν (31 εκατ. τόνοι με 8.9% οξείδια των REE κυρίως LREE), ενώ στα υπόλοιπα κοιτάσματα -όπως και τα άλλα ορυκτά REE- παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν (Χρηστίδης, 2015).

Τα τελευταία 50 χρόνια, ο Μπαστναισίτης αποτέλεσε κύρια πηγή ορυκτών των στοιχείων σπάνιων γαιών αντικαθιστώντας τον Μοναζίτη. (Ozbayoglu and Umit Atalay, 2000). Αυτό συνέβη κυρίως λόγω της ανακάλυψης και της ανάπτυξης των

δυο μεγαλυτέρων στον κόσμο ορυχείων σπάνιων γαιών, το ορυχείο Bayan Obo στην Κίνα και το Mountain Pass στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Gupta και Krishnamurthy, 2005).

Ο Μοναζίτης αποτελεί φωσφορικό ορυκτό των σπάνιων γαιών που περιέχει εως 70% των οξειδίων τους. Εντοπίζεται κυρίως σε αλλουβιακές αποθέσεις ή αποθέσεις άμμου θαλάσσης (Gupta και Krishnamurthy, 2005). Εμφανίζεται συνήθως ως δευτερεύον ορυκτό σε γρανιτοειδή και μεταμορφωμένα πετρώματα και περιέχει κατά προτίμηση ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE).

Τα σημαντικότερα προσχωματικά κοιτάσματα Μοναζίτη εντοπίζονται κατά μήκος των ακτών της Αυστραλίας (δυτική και ανατολική ακτή), στη Βραζιλία, στις Ινδίες, και στη Φλόριδα (ΗΠΑ) (Χρηστίδης, 2015). Άλλες πηγές μοναζίτη εχουν εντοπιστεί στη Σρι Λάνκα, Μαδαγασκάρη, Νότια Αφρική, Μαλαισία Ινδονησία, Κίνα, Ταϊλάνδη, Βόρεια και Νότια Κορέα. Τέλος στην νότια Αμερική άμμοι θαλάσσης που εντοπίζεται ο Μοναζίτης απαντώνται στην Ουρουγουάη και την Αργεντινή (Roskill, 1994).

Αλλα συμπλέγματα καρμπονατιτών με αυξημένες συγκεντρώσεις REE, έχουν εντοπιστεί στις περιοχές: Burundi (μπαστναισίτης και μοναζίτης), Malawi (μοναζίτης), Barrairo do Araxa, Minas Gerais στην Βραζιλία (μοναζίτης), Pocos de Caldas Βραζιλίας (μοναζίτης), Εσωτερική Μογγολία Κίνας (μπαστναισίτης και μοναζίτης).

Το Ξενότιμο είναι ένα φωσφορικό ορυκτό της ομάδας του Υτρίου (Υ). Το ποσοστό σε οξείδια σπάνιων γαιών (REO) του ανέρχεται στο 67% και περιέχει Ce, La, Pr και Nd σε μικρότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τον Μοναζίτη και τον Μπαστναισίτη (8.4%) (Gupta and Krishnamurthy, 1992, 2005).

Το Ξενότιμο έχει δομή παρόμοια με αυτή του ορυκτού Ζιρκονίου και περιέχει βαρειές σπάνιες γαίες (HREE) και Ύτριο (Υ). Απαντάται σε μικρές ποσότητες ως επουσιώδες ορυκτό σε ποικιλία γεωλογικών περιβαλλόντων, που περιλαμβάνουν όξινα και αλκαλικά μαγματικά πετρώματα, σε πηγματίτες, σε γνευσίους και σε σχιστολίθους. Συνήθως, όμως, λαμβάνεται όπως και ο Μοναζίτης, ως παραπροϊόν από προσχωματικά κοιτάσματα κατά την επεξεργασία μεταλλεύματος κασσιτέρου και τιτανίου (Μαλαισία, Ταιλάνδη και Αυστραλία) και ως παραπροϊόν σε μεταλλεύματα κασσιτερίτη-κολουμβίτη από βιοτιτικούς γρανίτες στη Νιγηρία.

Τέλος στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών υποκαθιστούν μέρος του ασβεστίου (Ca) στο πλέγμα του απατίτη, ιδιαίτερα σε μερικούς καρμπονατίτες (π.χ. Palabora της Ν. Αφρικής) και σε φωσφορίτες. Από τα κοιτάσματα απατίτη της χερσονήσου Kola στη Ρωσία πιστεύεται ότι παραλαμβάνονται και REE ως παραπροϊόντα. Πλούσιοι σε REE απατίτες αποτελούν δυνητική πηγή αυτών των στοιχείων. (Χρηστίδης, 2015, σελ.83).

	Παραγωγή REO	Αποθέματα		
2016		2017		
Ηνωμένες	-	-	1,400,000	
Πολιτείες				
Αυστραλία	15,000	20,000	3,400,000	
Βραζιλία	2,200	2,000	22,000,000	
Καναδάς	-	-	830,000	
Κίνα	105,000	105,000	44,000,000	
Γροιλανδία	-	-	1,500,000	
Ινδία	1,500	1,500	6,900,000	
Μαλαούι	-	-	140,000	
Μαλαισία	300	300	30,000	
Ρωσία	2,800	3,000	18,000,000	
Νότια Αφρική	-	-	860,000	
Ταϊλάνδη	1,600	1,600	NA	
Βιετνάμ	220	100	22,000,000	
Παγκόσμιο Σύνολο	129,000	130,000	120,000,000	
(στρογγ.)				

Πίνακας 1.2: Παγκόσμια παραγωγή REO των ορυχείων και Αποθέματα (tn) (Gambogi J., 2018)

1.4 Εφαρμογές και χρήσεις τους

Οι σπάνιες γαίες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών καθώς τα τελευταία χρόνια ολοένα και αυξάνεται η χρήση τους σε διάφορους τομείς, οδηγώντας στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών έχουν χαρακτηριστεί ως «κρίσιμα υλικά» σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Επιστήμης και Τεχνολογίας, το οποίο ορίζει τα κρίσιμα στοιχεία ως στοιχεία που εξυπηρετούν μια βασική λειτουργία

στην κατασκευή ενός προϊόντος, η απουσία του οποίου θα προκαλούσε σημαντικές κοινωνικές συνέπειες (Telleen, 2012). Παρόλο που παλαιότερα μίγματα σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά στην σιδηροβιομηχανία και στην χαλυβουργία, σήμερα η χρησιμότητα τους έχει επεκταθεί σε όλους σχεδόν τους τομείς καθώς αποτελούν «τα μυστικά συστατικά των νέων βιομηχανιών» (A. Jordens et al., 2013). Ορισμένες από τις προηγμένες εφαρμογές τους συγκεντρώνονται παρακάτω.

• <u>Καταλύτες</u>

Η καταλυτική επιστήμη και η τεχνολογία βασίζονται σε καταλυτικά υλικά, θέτοντας έτσι το θεμέλιο για την ανάπτυξη της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας. Περίπου το 90% των χημικών διεργασιών εξαρτώνται από τους καταλύτες. Οι σπάνιες γαίες αποτελούν σημαντικό και αναντικατάστατο συστατικό σε πολλά καταλυτικά υλικά λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους (Wangcheng Zhan et al.,2014).

Ωστόσο το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως σε δύο βασικούς καταναλωτές. Αναμφισβήτητα πρωτεύοντα καταναλωτή μιγμάτων σπάνιων γαιών και συγκεκριμένα λανθανίου και δημητρίου αποτελεί πλέον η βιομηχανία διύλισης πετρελαίου. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στους καταλύτες για την πυρόλυση ρευστού πετρελαίου η οποία με τη σειρά της παίζει σημαντικό ρόλο στην διύλιση του (Jordens A. et al., 2013). Ένας εξίσου βασικός καταναλωτής σπάνιων γαιών είναι και η αυτοκινητοβιομηχανία η οποία χρησιμοποιεί ιδιαιτέρως οξείδια του λανθανίου και του δημητρίου, προκειμένου να αυξήσει την αντοχή των καταλυτών των αυτοκινήτων, αλλά και για να μειώσει τα ποσοστά των εκπεμπόμενων ρύπων στους καταλυτικούς μετατροπείς τους. (Swift T K. et al. 2014.)

<u>Υαλοι</u>

Οι ύαλοι καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Αποτελούν άρρηκτα συνδεδεμένο υλικό με τη χρήση σπάνιων γαιών, αφού οι σπάνιες γαίες προσδίδουν στις υάλους σημαντικές ιδιότητες. Κυρίως το Δημήτριο (Ce), αλλά και το Λανθάνιο (La), το Νεοδύμιο (Nd), το Πρασεοδύμιο και το Έρβιο (Er) αποτελούν τα βασικότερα πρόσθετα στις υάλους ανάλογα με τις χρήσεις για τις οποίες προορίζονται. Οι σπάνιες γαίες προσδίδουν χρώματα σε διάφορα γυαλιά που χρησιμοποιούνται στην τέχνη λειτουργώντας σαν χρωστικές, ενισχύουν τους δείκτες διάθλασης τόσο στα γυαλιά οράσεως όσο και στις οθόνες των ηλεκτρονικών συσκευών, αποτελούν ισχυρά φίλτρα έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας, εξουδετερώνουν το χρώμα διαφόρων άλλων στοιχείων που περιέχονται στα γυαλιά κατά την παρασκευή τους, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την καθαρότητα (διαυγεια) των υάλων καθώς χρησιμοποιούνται ακόμα και σε πολλές άλλες κατεργασίες στη βιομηχανία υάλων.

<u>Μεταλλουργία</u>

Τα χημικά στοιχεία των σπάνιων γαιών εμφανίζουν μεγάλη χρησιμότητα σε διάφορες μεταλλουργικές εφαρμογές, αυξάνοντας έτσι την ζήτηση στην αγορά των μετάλλων. Στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιούνται χάλυβες με προσθετά σπάνιων γαιών, κυρίως Δημητρίου (Ce) και Υτερβίου, καθώς με την προσθήκη τους καθίστανται περισσότερο όλκιμοι και ανθεκτικοί. Επιπλέον χημικά στοιχεία όπως το Λανθάνιο (La), το Ύττριο, το Γαδολήνιο και άλλες λανθανίδες χρησιμοποιούνται σε κράματα μετάλλων που προορίζονται για την κατασκευή ελαφριών μετάλλων όπως στις τουρμπίνες (στροβιλοκινητήρες) των αεροσκαφών, στους αγωγούς, καθώς και ως βασικά μέταλλα σε ναυπηγικές βιομηχανίες και σε σιδηρόδρομους. Επίσης η προσθήκη σπάνιων γαιών σε κράματα με βάση το νικέλιο ή το κοβάλτιο τα οποία προορίζονται για κατασκευές υψηλών θερμοκρασιών, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής αντοχής σε διάφορα υλικά όπως στους καυστήρες, στα φλόγιστρα αλλά και στα ακροφύσια εξόδου των αεροστροβίλων των αεροσκαφών. Η είσοδος των σπάνιων γαιών στην μεταλλουργία έχει ως άμεση συνέπεια, εκτός των άλλων, την βελτίωση και της βιομηχανίας όπλων καθώς χρησιμοποιούνται σε κρίσιμα οπλικά συστήματα όπως τηλεκατευθυνόμενα πυρομαχικά αλλά και στον βασικό εξοπλισμό της όπως σε ελικόπτερα και πυραύλους.

Ιατρική - φαρμακοβιομηχανία

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών είναι απαραίτητα για τη σύγχρονη ιατρική καθώς παρέχουν βελτιωμένες τεχνολογίες σε όλους σχεδόν τους τομείς της. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικά προϊόντα και εφαρμογές

υγειονομικής περίθαλψης. Ενώσεις τους βρίσκονται στα πιο συνήθη φάρμακα, όπως προληπτικά για τη ναυτία, αντιπηκτικά, αντισηπτικά και σε πολλά άλλα Για φαρμακευτικά σκευάσματα. παράδειγμα, το Δημήτριο (Ce) χρησιμοποιείται κυρίως σε φάρμακα για κινησιακές θεραπείες, το Νεοδύμιο (Nd) για τη θεραπεία της θρόμβωσης, το νιτρικό άλας του λανθανίου ως αντισηπτικό και το Ύττριο (Υ) σε φάρμακα που θεραπεύουν τον καρκίνο. Επιπρόσθετα τα στοιχεία των σπάνιων γαιών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βιολογική και ιατρική έρευνα. Στην έρευνα των ιστών, χρησιμοποιείται το Ευρωπίο (Er) ως ετικέτα των βιο-χημικών ουσιών, λόγω της ευαισθησίας που εμφανίζει στη φωταύγεια, βελτιώνοντας την ανίχνευση τους σε πραγματικό χρόνο. Ωστόσο οι μόνιμοι μαγνήτες σπάνιων γαιών έχουν διευκολύνει την εξέλιξη της ιατρικής τεχνολογίας. Παράγουν ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο που χρησιμοποιείται σε ιατρικές συσκευές απεικόνισης, επιτρέποντας εύκολα στους γιατρούς να διαγνώσουν ασθένειες που διαφορετικά θα ήταν πολύ πιο δύσκολο να εντοπιστούν. Χρησιμοποιούνται επίσης σε πολύ σύγχρονα χειρουργικά μηχανήματα, όπως αυτά για χειρουργικές επεμβάσεις με ρομπότ και σε πρωτοποριακές τεχνολογίες, όπως κοχλιακά εμφυτεύματα.

Κεφάλαιο 2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

2.1 Γενικά

Η χημική μέθοδος προσδιορισμού αποτελεί μια διαδικασία εφαρμογής ορισμένων τεχνικών προκειμένου να εξεταστούν και να προσδιοριστούν διάφορες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στα υπό μελέτη δείγματα. Οι τεχνικές αυτές πραγματοποιούνται με τη χρήση εξειδικευμένων οργάνων και εργαλείων μέσω των οποίων γίνονται εφικτές οι αναλύσεις.

Οι μελετητές στην προσπάθεια τους να προσδιορίσουν κάθε φορά τα χημικά στοιχειά που ανέλυαν μέσα από δείγματα πολλαπλών διαφορετικών χημικών στοιχείων, χρειάστηκε να αντιμετωπίσουν διαφορά προβλήματα ώστε τελικά να καταφέρουν να διαχωρίσουν τα επιθυμητά στοιχεία. Τα προβλήματα αυτά τους οδήγησαν στην εφαρμογή διαφόρων τεχνικών ανάλυσης, ώστε να προσεγγίζουν όσο το δυνατόν καλύτερα το προσδοκώμενο αποτέλεσμα.

Όλα τα παραπάνω αποτέλεσαν την αφορμή για την χρησιμοποίηση διαφορετικών τεχνικών στις μεθόδους χημικής ανάλυσης, ακόμη και αν επρόκειτο για τα ίδια

στοιχεία κάθε φορά. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι διάφορες μέθοδοι χημικών αναλύσεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων σπανίων γαιών ανάλογα με τα ευρήματα διαφόρων μελετητών.

2.2 Οι σημαντικότερες μεθόδοι ανάλυσης των σπάνιων γαιών

Υπάρχουν πολλές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των σπάνιων γαιών. Οι πιο κοινές από αυτές είναι η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES), η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η φασματομετρία ακτίνων - Χ φθορισμού (XRF), η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (INAA) και η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (CE). (Zawisza B., *et al.*, 2011)

Ωστόσο η ομοιότητα μεταξύ των στοιχείων των σπάνιων γαιών μπορεί να κάνει δυσκολότερο τον προσδιορισμό τους. Ιδιαιτέρως σοβαρά προβλήματα προκύπτουν εάν τα στοιχεία που επιλέχθηκαν προς ανάλυση πρέπει να προσδιοριστούν από μείγμα σπάνιων γαιών, λόγω των πολλαπλών παρεμβολών που παρουσιάζονται κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η <u>ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση</u> (INAA) επιτρέπει την άμεση ανάλυση των στερεών δειγμάτων χωρίς καμία προετοιμασία και αποτελεί μια πολύ ευαίσθητη τεχνική. Ωστόσο, μειονεκτεί στην ύπαρξη παρεμποδίσεων από τα κύρια στοιχεία καθώς και από τον μεγάλο χρόνο ακτινοβολίας/αναμονής που απαιτείται για τον προσδιορισμό των στοιχείων σπάνιων γαιών, ειδικά στην απευθείας ανάλυση στερεών δειγμάτων.

Στην περίπτωση της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-AES, δεν μπορούν να αναλυθούν στερεά δείγματα, όμως η τεχνική χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό των σπάνιων γαιών λόγω της δυνατότητας γρήγορης ανίχνευσης πολλών στοιχείων σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων (R. Djingova and Ju. Ivanova.,2002). Ωστόσο, η συγκέντρωση τους στα δείγματα είναι συνήθως πολύ χαμηλότερη από τα όρια ανίχνευσης της συγκεκριμένης τεχνικής και τα κύρια συστατικά, όπως οι οργανικές ενώσεις και τα ανόργανα άλατα, μπορεί να προκαλέσουν παρεμποδίσεις στην ανάλυση. Έτσι, προκειμένου να επιτευχθούν ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα, απαιτούνται αποτελεσματικές μέθοδοι προ-συγκέντρωσης και διαχωρισμού των στοιχείων των σπάνιων γαιών από την μήτρα.

Η φασματομετρία μαζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) έχει γίνει μια από τις πιο ισχυρές τεχνικές στον προσδιορισμό λανθανιδών. (Wang Z. et al., 2006). Η υψηλή ευαισθησία, η μεγάλη δυναμική γραμμική περιοχή, η δυνατότητα ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων και η δυνατότητα εκτέλεσης ισοτοπικών μετρήσεων χαρακτηρίζουν αυτή την τεχνική. Η ICP-MS παρέχει απλούστερα φάσματα και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από την ICP-AES, επιτρέποντας τον προσδιορισμό στοιχείων σπάνιων γαιών στα εδάφη, αποφεύγοντας γενικά τον διαχωρισμό του υποβάθρου. Ωστόσο, οι φασματικές παρεμβολές εξακολουθούν να είναι ένα από τα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν στην ανάλυση με την τεχνική της ICP-MS (Zawisza B., et al., 2011).

Η φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) αποτελεί μια τεχνική η οποία γρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό πολλών στοιγείων. συμπεριλαμβανομένων των λανθανιδών και των ακτινιδών. Δίνει τη δυνατότητα για απευθείας ανάλυση των γεωλογικών υλικών χωρίς να είναι καταστρεπτική για το δείγμα (Daniel J., 2012). Πολλές εφαρμογές της για τον προσδιορισμό στοιχείων σπάνιων γαιών δεν απαιτούν καμία επεξεργασία υλικών ακόμη και αν υπάρχουν μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις. Δυστυχώς, ένα μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι σε μια τυπική ανίγνευση, τα όρια για τον εντοπισμό των στοιγείων σπάνιων γαιών είναι της τάξης των ppm. Η συγκεκριμένη τάξη δεν είναι ικανοποιητική για πολλές εφαρμογές όπως για παράδειγμα στην ανάλυση περιβαλλοντικών ή βιολογικών δειγμάτων. Επίσης σοβαρό πρόβλημα στην τεχνική XRF είναι οι φασματικές παρεμβολές. Για το λόγο αυτό κατά τον προσδιορισμό σπάνιων γαιών γρησιμοποιούνται κυρίως τα φασματόμετρα WDXRF αντί των EDXRF (Beata Zawisza *et al.*,2011).

Ο διαχωρισμός των ιόντων των στοιχείων των λανθανιδών μέσω της τεχνικής της <u>Τριχοειδούς Ηλεκτροφόρησης (CE)</u>, είναι περίπλοκη καθώς βασίζεται στις μικρές διαφοροποιήσεις της συμπλοκοποίησης τους με τα υδροξυ-οξέα (κιτρικό, γλυκολικό) (Janos P., 2003). Παρόλα αυτά υπάρχουν δυνητικά πλεονεκτήματα της παρούσας μεθόδου σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό στοιχείων σπάνιων γαιών. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι ο

ταυτόχρονος προσδιορισμός όλων των στοιχείων των λανθανιδών με χαμηλό όριο ανίχνευσης (LOD), η λεπτομερής και αποτελεσματική προετοιμασία των δειγμάτων καθώς και το χαμηλό κόστος αλλά και η διαθεσιμότητα του εξοπλισμού (Ε.Kratii *et al.*, 2016).

2.3 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού XRF

Η φασματομετρία XRF χρησιμοποιείται ευρέως σε πάρα πολλούς τομείς αλλά κυρίως στις παρακάτω εφαρμογές:

- Ανάλυση εδαφών, ειδικότερα σε αγροτικές και ρυπασμένες περιοχές για τον έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών.
- Παρακολούθηση περιβαλλοντικών συνθηκών σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση.
- Έλεγχος των βιομηχανικών διεργασιών για την παραγωγή πρώτων υλών.
- Γεωχημική χαρτογράφηση και έρευνα για τον εντοπισμό ορυκτών αποθεμάτων.
- Διαχωρισμός των μεταλλικών απορριμμάτων (scrap) και πλαστικών με σκοπό να αυξήσουν την αξία των ανακυκλώσιμων υλικών.
- Προσδιορισμός καθαρότητας καυσίμων.
- Αρχαιολογία και παλαιοντολογία για την ανάλυση των ευρυμάτων.

2.3.1 Ακτίνες Χ

Οι ακτίνες X αποτελούν μια πολύ διεισδυτική μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία προκύπτει από την μετατροπή μέρους της κινητικής ενέργειας, που αποκτά δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας όταν τα τελευταία βομβαρδιστούν πάνω σε μεταλλικό στόχο. Οι ακτίνες X εμφανίζουν ομοιότητες με άλλες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται από 0,1 έως 25 Å (1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m), τιμές κατά πολύ μικρότερες από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας. (Σταύρος Βολιώτης).

2.3.2 Φθορισμός ακτινών Χ

Κατά την ακτινοβόληση ενός ατόμου με ενέργεια μεγαλύτερη (διεγείρουσα ακτινοβολία) από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, εκτοξεύονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να εκτοξευθεί από

την ατομική του τροχιά μέσω της απορρόφησης ενός φωτεινού κύματος (φωτόνιο) επαρκούς ενέργειας.

Η ενέργεια του φωτονίου (hv) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια με την οποία το ηλεκτρόνιο συνδέεται με τον πυρήνα του ατόμου. Όταν ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική ενεργειακή στάθμη απομακρύνεται (Εικόνα 2.1) από τη θέση του, τότε η κενή θέση συμπληρώνεται με μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από στιβάδα υψηλότερης ενέργειας και ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνας X (δευτερογενώς εκμπεμπόμενη ακτινοβολία X) με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο στιβάδων που εμπλέκονται στη μετάβαση. Το φαινόμενο ονομάζεται φθορισμός και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού.



Εικόνα2.1 : Φαινόμενο φθορισμού.

Λόγω του γεγονότος ότι τα ατομικά ηλεκτρόνια κάθε στοιχείου καταλαμβάνουν θέσεις σε στιβάδες συγκεκριμένης ενέργειας η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο συγκεκριμένων στοιβάδων σε ένα δεδομένο στοιχείο είναι πάντοτε η ίδια (χαρακτηριστικό ενός συγκεκριμένου στοιχείου). Επομένως το φωτόνιο που εκπέμπεται όταν μεταπίπτει ένα ηλεκτρόνιο από τις στοιβάδες αυτές θα έχει πάντα την ίδια ενέργεια. . Κατά συνέπεια, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία Χ έχει ενέργεια χαρακτηριστική του στοιχείου και μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίησή του. (Gill R., 1997).

Η φασματομετρία φθορισμού ακτινών-X (XRF) περιλαμβάνει τη μέτρηση της έντασης των ακτινών X που εκπέμπονται από ένα δείγμα συναρτήσει της ενέργειας ή του μήκους κύματος. Οι ενέργειες των γραμμών μεγάλης έντασης είναι χαρακτηριστικές των ατόμων του δείγματος. Οι εντάσεις των παρατηρούμενων γραμμών για ένα δεδομένο άτομο μεταβάλλονται ανάλογα με την ποσότητα του ατόμου αυτού που περιέχεται στο δείγμα επιτρέποντας τόσο την ποιοτική όσο και την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων.

Η ποιοτική ανάλυση περιλαμβάνει την αναγνώριση των ατόμων που υπάρχουν σε ένα δείγμα συσχετίζοντας τα άτομα αυτά με ήδη υπάρχουσες παρατηρημένες χαρακτηριστικές γραμμές.

Η ποσοτική ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της ποσότητας κάθε υπάρχοντος ατόμου στο δείγμα από την ένταση των μετρούμενων χαρακτηριστικών γραμμών των ακτίνων X (Bounakhla *et al.*).

Η αρχή της φασματομετρίας XRF βασίζεται στη δημιουργία πρωτογενούς ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει πάνω στο υπο μελέτη δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων-Χ. (Gill R., 1997). Οι δυο βασικοί τύποι οργάνων που χρησιμοποιούνται ευρέως στην φασματομετρία φθορισμού ακτίνων – Χ είναι οι παρακάτω :

- τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive XRF, WDXRF) όπου η ανάλυση γίνεται με βάση τον διαχωρισμό του μήκους κύματος μέσω κρύσταλλου αναλυτή.
- τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive XRF, EDXRF)
 όπου η ανάλυση γίνεται με βάση τον διαχωρισμό της ενέργειας μέσω πολυδίαυλου αναλυτή.

Η τυπική διάταξη φασματομετρίας ED-XRF (Εικόνα 2.2) αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας έναν υποδοχέα δείγματος και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα και αποτελεί το φάσμα ακτίνων- X (Scoog, et al., 2007, (Cesareo R., 2009, Gill R., 1997).



Εικόνα 2.2: Τα βασικά μέρη μιας διάταξης φασματομετρίας.

2.3.3 Πλεονεκτήματα της φασματομετρίας XRF

Η φασματομετρία XRF εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα. Για το λόγο αυτό η χρήση της είναι ευρέως διαδεδομένη. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της είναι ότι αποτελεί μη καταστρεπτική τεχνική, καθώς δεν επηρεάζει τη φυσική ακεραιότητα του υλικών με αποτέλεσμα να γίνει ιδανική για την ανάλυση πολύτιμων αντικειμένων, αρχαιολογικών δειγμάτων, ιστορικών και καλλιτεχνικών έργων (Smith D., 2012). Επιπλέον είναι γρήγορη καθώς παρέχει πολλαπλές μετρήσεις σε ένα αντικείμενο χωρίς να είναι χρονοβόρες, είναι ευαίσθητη με χαμηλά όρια ανίχνευσης, καθιστώντας εφικτή την ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων και τέλος αποτελεί πολυστοιχειακή τεχνική καθώς από μια μέτρηση μπορεί να παρέχει πληροφορίες για πολλά χημικά στοιχεία (P.A. Russell, 2006).

Κεφάλαιο 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Με στόχο την αξιολόγηση της Φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού, ενεργειακής διασποράς, για τον ποσοτικό προσδιορισμό λανθανίου και δημητρίου αναπτύχθηκαν τρεις καμπύλες βαθμονόμησης ενώ αναλύθηκαν τέσσερα πρότυπα δείγματα αναφοράς (CRM). Για κάθε καμπύλη αναφοράς υπολογιστήκαν η μεροληψία (bias) και το όριο ανίχνευσης (LOD). Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα που προέκυψαν από αναλύσεις με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) και ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (INAA). Οι μέθοδοι αυτές επιλέχτηκαν αφού θεωρούνται μέθοδοι ρουτίνας στην ανάλυση σπάνιων γαιών σε γεωλογικά δείγματα ενώ οι αναλύσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στα OMAC Labs, Ιρλανδία και στο ...ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος αντίστοιχα.

Εξοπλισμός

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το S2 Ranger (Εικ. 3.1) της Bruker, με λυχνία Pd και ανιχνευτή πυριτίου το οποίο λειτουργεί στο εργαστήριο Γεωχημείας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Προκειμένου να επιλεγούν οι βέλτιστες συνθήκες μέτρησης πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από δοκιμαστικές μετρήσεις σε διαφορετικούς χρόνους και τάσεις ώστε τελικά επιλέχθηκαν τα 800 s χρόνου, τα 40 kV τάση της λυχνίας και 250μA. Χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Al (500μm) και αξιοποιήθηκαν οι Lal εκπομπές του La και του Ce.



Εικόνα 3.1: Φασματόμετρο ακτινών- Χφθορισμού ενεργειακής διασποράς.

Δείγματα και προετοιμασία δειγμάτων

Τα πρότυπα δείγματα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τα παρακάτω:

- 1. Ιπτάμενη τέφρα (1633b)
- 2. Ανδεσίτης (AGV 1)
- 3. Συενίτης (Sy 3)
- 4. Βασάλτης (BHVO 1)

Το πρώτο προέρχεται από το NIST και τα τρία άλλα από το USGS.

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν «αναλυτικώς καθαρά» και προέρχονται από τη Merck.

Για την παρασκευή των δισκίων (ταμπλετών), που απαιτούνται για τη μέτρηση, 5g ξηρού δείγματος αναμίχθηκαν με ποσότητα 0,5g κατάλληλου συνδετικού υλικού και ύστερα από ομογενοποίηση τοποθετήθηκαν σε κατάλληλη μήτρα. Στη θέση αυτή έγινε επιπλέον προσθήκη ποσότητας βορικού οξέος και τελικά τοποθετήθηκαν στην πρέσα, όπου ύστερα από άσκηση πίεσης 50bar παρασκευάστηκαν τα δισκία (Εικ. 3.2-3.4).



Εικόνα 3.2: Ομογενοποίηση δείγματος σε γουδί από αχάτη και χρήση ακετόνης.



Εικόνα 3.3 : Διαμορφωμένα δισκία (δεξιά) και δείγματα (αριστερά).



Εικόνα 3.4 :Παρασκευή δισκίου (ταμπλέτας).

Καμπύλες βαθμονόμησης

Κατασκευάστηκαν τρεις καμπύλες αναφοράς (C1, C2, C3). Για τις C1 και C2 χρησιμοποιήθηκε μια συνθετική βάση που παρασκευάστηκε με ανάμιξη οξειδίων πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου σε αναλογίες που να οδηγούν σε μια σύσταση σε κύρια συστατικά που να ομοιάζει με αυτή των προτύπων αναφοράς. Συγκεκριμένα

για την παρασκευή της συνθετικής βάσης επιλέχθηκαν τα οξείδια: διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) και οξείδιο του σιδήρου III (Fe₂O₃), σε αναλογία 56% SiO₂, 30% Al₂O₃ και 14% Fe₂O₃. Σε αυτή τη βάση προστέθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες La και Ce με τη μορφή διαλύματος νιτρικών αλάτων των προς προσδιορισμό στοιχείων (καμπύλη βαθμονόμησης C1) και στερεών οξειδίων δημητρίου (CeO₂) και λανθανίου (La₂O₃) (καμπύλη βαθμονόμησης C2).

Για την τρίτη καμπύλη βαθμονόμησης (C3) σαν βάση χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο δείγμα αναφοράς 1633b στο οποίο προστέθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες των προς προσδιορισμό στοιχείων, με τη μορφή των οξειδίων τους όπως και στη καμπύλη C2.



Εικόνα 3.5 : Παρασκευή προτύπων. Προσθήκη La, Ce στη συνθετική βάση με τη μορφή διαλύματος.

Για κάθε καμπύλη βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν και στη συνέχεια αναλύθηκαν, 4 πρότυπα δείγματα και ένα τυφλό. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στους πίνακες 3.1-3.3.

Πίνακας 3.1: Οι περιεκτικότητες La, Ce (ppm) στο κάθε πρότυπο δείγμα. Καμπύλη Cl

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Τυφλό
La (ppm)	10	100	250	500	1000	0
Ce (ppm)	20	40	500	1000	2000	0

Πίνακας 3.2 : Οι περιεκτικότητες La, Ce (ppm) στο κάθε πρότυπο δείγμα. Καμπύλη C2.

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Τυφλό
La (ppm)	200	500	1000	2000	0
Ce(ppm)	200	500	1000	2000	0

Πίνακας 3.3 : Οι περιεκτικότητες La ,Ce (ppm) στο κάθε πρότυπο δείγμα. Καμπύλη C3

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Τυφλό
La (ppm)	90	184	274	344	0
Ce(ppm)	190	370	550	690	0

Υπολογισμοί

Για κάθε καμπύλη αναφοράς υπολογίστηκε το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD), η επαναληψιμότητα (reproducibility) και η μεροληψία (bias). Ως όριο ανίχνευσης θεωρήθηκε η περιεκτικότητα που αντιστοιχεί σε σήμα ίσο με τη μέση τιμή δεκαπέντε μετρήσεων τυφλού αυξημένο κατά το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης που προέκυψε από τη μέτρηση των τυφλών δειγμάτων κάθε φορά. Η επαναληψιμότητα εκφράστηκε ως η σχετική τυπική απόκλιση επί τοις εκατό (percent relative standard deviation, %RSD) και υπολογίστηκε κάθε φορά από το λογισμικό του οργάνου για μια σειρά πέντε μετρήσεων. Η μεροληψία υπολογίστηκε ως ο λόγος της διαφοράς μεταξύ της πιστοποιημένης περιεκτικότητας (certified concentration, CC) και της μέσης τιμής (n=5) της παρατηρούμενης περιεκτικότητα.

Κεφάλαιο 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Καμπύλες βαθμονόμησης / μετρήσεις

Τα αποτελέσματα οδήγησαν στις τρείς καμπύλες αναφοράς για το κάθε στοιχείο που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.1 και 4.2. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για κάθε πρότυπο δείγμα αναφοράς για τα στοιχεία λανθάνιο και δημήτριο παρουσιάζονται στους πίνακες 4.1 και 4.2 που ακολουθούν. Κάθε καμπύλη αναφοράς χαρακτηρίζεται με το γράμμα C. Όπως προκύπτει από τους πίνακες με τις καμπύλες C₁ και C₂ προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (μεροληψία μικρότερη από 0,5) για το πρότυπο δείγμα αναφοράς του συενίτη (Sy 3). Η μεγάλη απόκλιση από την πραγματική τιμή που παρατηρείται, στα άλλα πρότυπα αναφοράς, μπορεί να αποδοθεί στο τιτάνιο που περιέχεται σε περιεκτικότητες μέχρι 3% στα πρότυπα δείγματα αναφοράς 1633b, AGV 1 και BHVO 1 ενώ απουσιάζει από τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης C1 και C2 και το πρότυπο αναφοράς Sy 3. Με την καμπύλη C3 προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (μεροληψία μικρότερη από 0,5) για τα τρία πρότυπα αναφοράς (1633b, AGV 1 και BHVO 1) ενώ το δείγμα Sy 3 δεν μετρήθηκε αφού η περιεκτικότητά του σε λανθάνιο και δημήτριο είναι υψηλότερη από αυτή του μεγαλύτερου προτύπου και για τα δύο προς προσδιορισμό στοιχεία.



Σχήμα 4.1: Οι τρείς καμπύλες αναφοράς για το στοιχείο του La.



Σχήμα 4.2: Οι τρείς καμπύλες αναφοράς για το στοιχείο του Ce.

, , , ,	2 7.1						
La							
	C ₁	C ₂	C ₃	C.V.			
AGV 1	420	412	32	37			
BHVO 1	366	365	13	17			
1633B	390	385	85	94			

1050

_

1350

Πίνακας 4.1: Οι περιεκτικότητες σε ppm που προέκυψαν για το La, για κάθε μια καμπύλη αναφοράς. Η αντίστοιχη πιστοποιημένη τιμή (CV).

Πίνακας 4.2: Οι περιεκτικότητες σε ppm που προέκυψαν για το Ce, για κάθε μια καμπύλη αναφοράς. Η αντίστοιχη πιστοποιημένη τιμή (CV).

		Ce		
	<i>C</i> ₁	C_2	<i>C</i> ₃	<i>C.V.</i>
AGV 1	630	614	61	66
BHVO 1	580	576	32	39
1633B	550	580	182	190
Sy 3	1985	1960	-	2250

Ορια ανίχνευσης / επαναλαψιμότητα

1150

Sy 3

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η περιεκτικότητα, του προς προσδιορισμό στοιχείου, που αντιστοιχεί σε σήμα ίσο με τη μέση τιμή δεκαπέντε μετρήσεων τυφλού αυξημένο κατά το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης που προέκυψε από τη μέτρηση δεκαπέντε τυφλών δειγμάτων κάθε φορά. Τα όρια ανίχνευσης που προέκυψαν για κάθε καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. Οι τιμές που προέκυψαν χαρακτηρίζονται ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης για τα υπό μελέτη στοιχεία σε γεωλογικά /περιβαλλοντικά δείγματα.

Σε ότι αφορά την επαναληψιμότητα, όπως καταγράφτηκε από το λογισμικό του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις, ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ικανοποιητική (%RSD μικρότερη του 3,5).

Πίνακας 4.3: Όρια ανίχνευσης για την κάθε καμπύλη αναφοράς.

	C1	C2	C3
La (µg/g)	1,5	1,8	6,5
Ce (µg/g)	3	2,5	5

4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μεθόδους

Στους πίνακες 4.4 και 4.5 που ακολουθούν παρουσιάζεται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων αναφοράς, που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, με τη φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού ενεργειακής διασποράς με αντίστοιχα, που προέκυψαν από την ανάλυση των προτύπων αναφοράς με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) και με ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (INAA), οι οποίες αποτελούν καθιερωμένες μεθόδους για τον προσδιορισμό των λανθανιδών σε γεωλογικό υλικό.

			La				
	ICP AES		INAA		EDXRF		
	OC	bias	OC	bias	OC	bias	CV
AGV 1	32	0.14	40	-0.08	32	0.14	37
BHVO 1	20	-0.18	16	0.06	13	0.24	17
1633b	131	-0.39	92	0.02	85	0.10	94
Sy 3	1210	0.10	1195	0.11	1150	0.15	1350

Πίνακας 4.4 : Σύγκριση μεθόδων για το στοιχείο του La.

11170000077000007700000000000000000000	Πίνακας 4.5 :	Σύγκριση	μεθόδων γι	ια το	στοιχείο	του Ce.
--	---------------	----------	------------	-------	----------	---------

			Ce				
	ICP AES		INAA		EDXRF		
	OC	bias	OC	bias	OC	bias	CV
AGV 1	63	0.05	68	-0.03	61	0.08	66
BHVO 1	37	0.05	37	0.05	32	0.18	39
1633b	181	0.05	187	0.02	182	0.04	190
Sy 3	2020	0.10	2100	0.07	1985	0.12	2250

Σε ο τι αφορά την EDXRF τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες είναι αυτά που προήρθαν από την καμπύλη βαθμονόμησης C3 για όλα τα πρότυπα αναφοράς εκτός του συενίτη για τον οποίο οι τιμές προέρχονται από τη καμπύλη αναφοράς C1. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση αυτή τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού στο πλαίσιο αυτής της εργασίας δίνουν ικανοποιητική μεροληψία, συγκρίσιμη με αυτή που επιτυγχάνεται από τις άλλες δύο αξιόπιστες μεθόδους. Η καλή συσχέτιση των παρατηρούμενων τιμών με τις πιστοποιημένες φαίνεται επίσης στο σχήμα 4.3.





Σχήμα 4.3 : Η συσχέτιση μεταζύ της μετρούμενης με EDXRF και της πιστοποιημένης περιεκτικότητας για το La και το Ce.

Κεφάλαιο 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραπάνω μελέτη οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

- Οι βέλτιστες συνθήκες για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ήταν: χρόνος για να διεξαχθούν οι μετρήσεις 800s, με τάση λυχνίας 40KV και ένταση 250μA.
- Οι δυο τρόποι παρασκευής προτύπων δειγμάτων, δηλαδή προσθήκη διαλυμάτων οξειδίων ή προσθήκη στερεών οξειδίων, δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.
- Επιτεύχθηκαν ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης και για τα δυο υπό μελέτη στοιχεία (La, Ce) σε δείγματα γεωλογικού υλικού και καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων %RSD < 3,5
- Η καμπύλη βαθμονόμησης C3 έδωσε ακριβή αποτελέσματα για το λανθάνιο και το δημήτριο για τα πρότυπα αναφοράς AGV 1, BHVO 1, and 1633b συγκρίσιμα με αυτά που προκύπτουν από καθιερωμένες μεθόδους όπως η ICP AES και η INAA.
- Με κατάλληλη βαθμονόμηση που προβλέπει παρασκευή πρότυπων δειγμάτων με όμοιο κατά το δυνατόν υπόβαθρο με τα άγνωστα, μπορεί να επιτευχθεί ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός.

Βιβλιογραφία

Adam Jordens, Ying Ping Cheng, Kristian E. Waters., 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals

Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., 2001. *Handbook of Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA, USA.

Beata Zawisza,* Katarzyna Pytlakowska, Barbara Feist, Marzena Polowniak, Andrzej Kita and Rafal Sitko., 2011. *Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review*

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

Daniel J. Cordier, January 2012. *Rare Earths*, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.

Djingova R. and Ivanova Ju., 2002. Talanta, 2002. 57, 821-829.

Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 1992. *Extractive metallurgy of rare earths*. International Materials Reviews 37 (5), 197–248.

Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Janos P., 2003. Analytical separations of lanthanides and actinides by capillary electrophoresis, Electrophoresis 24 1982–1992.

Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., Cordier, D., 2010. *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States* — A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective – U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220, Reston, VA, USA, pp. 1–104.

P.A. Russell, X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Liquid Environmental Samples. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley, 2006.

Rosenblum, S., Brownfield, I.K., 1999. *Magnetic Susceptibilities of Minerals* – Report for U.S. Geological Survey. pp. 1–33.

Scoog, Holler, Nieman, 2007. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη

Smith D., 2012 Handheld X-ray Fluorescence analysis of Renaissance bronzes: Practical approaches to quantification and acquisition. In Shugar AA and Mass JL (Eds): *Studies in archaeological sciences, Handheld XRF for art and archaeology*. Leuven: Leuven University Press,.

Swift T K, Moore M G, Rose-Glowacki H R, Sanchez E. The Economic Benefits of the North American RareEarths Industry. Rare Earth Technology Alliance. 2014.)

Wangcheng Zhan, Yun Guo, Xueqing Gong, Yanglong Guo, Yanqing Wang, Guanzhong Lu*.,2014. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis.

Wang Z.-H., X.-P. Yan, Z.-P. Wang, Z.-P. Zhang and L.-W. Liu., 2006. J.Am. Soc. Mass Spectrom., 17, 1258–1264.

Telleen, Paul 2012. *Critical Materials Assessment and Early Warning*. Department of Energy. Retrieved February 3, 2013 from (http://lct.jrc.ec.europa.eu/file-work shop131412mancini/TelleenCritical%20Materials%20Assessment.pdf).

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

http://omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/method.htm