



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΦΟΡΗΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ
ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

ΟΝΟΜΑ: Μαρία
ΕΠΩΝΥΜΟ: Λυκάκη

XANIA 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά στην ανάλυση σπάνιων γαιών με φορητό σύστημα φθορισμομετρίας ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF).

Καταρχάς, στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιείται παρουσίαση των μετάλλων των σπάνιων γαιών και των κυριότερων ορυκτών τους. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών, είτε στη βιομηχανία με τη χρήση καταλυτών και κεραμικών είτε στη γεωλογία και σε ηλιακά συστήματα. Στη συνέχεια, γίνεται βιβλιογραφική ανάλυση των θεμελιωδών αρχών των ακτίνων X και ειδικότερα της τεχνικής φθορισμού ακτίνων X, δηλαδή των οργάνων που χρησιμοποιεί και των διαφόρων ανιχνευτών και ραδιενεργών πηγών. Η τεχνική XRF έχει πολλά πλεονεκτήματα, καθώς είναι μη καταστροφική για το δείγμα, σε αντίθεση με τις περισσότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων (από ppm μέχρι και εκατοστιαίες περιεκτικότητες) και δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία στα δείγματα.

Στο πειραματικό μέρος, βλέπουμε τη παρουσία των σπάνιων γαιών σε διάφορα ορυχεία. Παρατηρούμε ότι στις περιοχές που είναι εκμεταλλεύσιμες, το λανθάνιο και το δημήτριο παρουσιάζονται σε συγκεντρώσεις αρκετών δεκάδων ppm. Πραγματοποιείται ανάλυση δειγμάτων τυφλού προκειμένου να διευκρινιστεί εάν υπάρχουν χαρακτηριστικές κορυφές στη περιοχή των σπάνιων γαιών στις K ακτίνες X, καθώς σ' αυτές δεν υπάρχουν παρεμποδίσεις από ελαφρότερα στοιχεία. Στη συνέχεια, γίνεται σύγκριση του ανιχνευτή Amptek XR-100CR με τους ανιχνευτές Amptek X-123 και Oxford και παρατηρείται καλύτερη ανάλυση κορυφών με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Έπειτα, γίνεται ανάλυση πρότυπων δειγμάτων σπάνιων γαιών με φορητό σύστημα φθορισμομετρίας ακτίνων X χρησιμοποιώντας ως ραδιενεργή πηγή το αμερίκιο ²⁴¹Am και τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR έχοντας ως επεξεργαστή ψηφιακού σήματος τη μονάδα PX4. Τα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι τα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5 και οι πρότυπες σπάνιες γαίες είναι La, Ce, Eu, Gd και Dy. Οι πρότυπες σπάνιες γαίες La και Ce αναλύονται χρησιμοποιώντας ως μήτρα είτε CaCO₃ είτε SiO₂ και δίνουν ίδια απόδοση στις ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες. Επομένως, οι μετρήσεις για τις υπόλοιπες πρότυπες σπάνιες γαίες (Eu, Gd, Dy) συνεχίζονται χρησιμοποιώντας ως μήτρα ανθρακικό ασβέστιο. Η ανάλυση των φασμάτων των σπάνιων γαιών γίνεται με τη βοήθεια δύο υπολογιστικών λογισμικών.

Τέλος, οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στην εξαγωγή συγκεκριμένων σχέσεων (γραμμικών ή πολυωνυμικών) μεταξύ της ενέργειας με την απόδοση ακτίνων X.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Χημείας Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με κατεύθυνση «Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες» υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Καλλίθρακα-Κόντου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας και τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Βασίλη Χατζησταύρο για τις συμβουλές του στη συγκεκριμένη εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	7
ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....	7
1.1 Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών.....	7
1.2 Παρουσία και αποθέματα.....	9
1.3 Τα κυριότερα ορυκτά.....	10
1.3.1 Μοναζίτης.....	10
1.3.2 Βαστνεσίτης.....	11
1.3.3 Ξενότιμος.....	12
1.4 Καθαρισμός κι εκχύλιση των οξειδίων σπάνιων γαιών.....	13
1.5 Ραδιενέργεια.....	14
1.6 Χώρες και αποθέματα ορυκτών.....	14
1.6.1 Αυστραλία.....	14
1.6.2 Κίνα.....	15
1.7 Κυριότερες χρήσεις των σπάνιων γαιών.....	16
1.7.1 Καταλύτες.....	16
1.7.2 Καταλύτες πυρόλυσης πετρελαίου.....	17
1.7.3 Καταλύτες αυτοκίνησης.....	18
1.7.4 Γυαλί.....	18
1.7.5 Κεραμικά.....	19
1.7.6 Γεωλογία.....	19
1.7.7 Συστήματα ηλιακής ενέργειας.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	21
ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X – ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X.....	21
2.1 Ακτίνες X.....	21
2.1.1 Ιδιότητες ακτίνων X.....	21
2.1.2 Εκπομπή των ακτίνων X.....	21
2.2 Φθορισμός ακτίνων X.....	22
2.2.1 Εισαγωγή.....	22
2.2.2 Αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας XRF.....	23
2.2.3 Φωτοηλεκτρική απορρόφηση.....	26
2.2.4 Φαινόμενο Compton.....	28
2.2.5 Απόδοση φθορισμού.....	28
2.3 Πηγές.....	29
2.3.1 Σωλήνας (λυχνία) ακτίνων X.....	29
2.3.2 Ραδιοϊσότοπα.....	30
2.3.3 Δευτερογενείς φθορίζουσες πηγές.....	31
2.4 Χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X.....	31
2.4.1 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις.....	31
2.4.2 Κρίσιμες ενέργειες διέγερσης.....	34
2.4.3 Γραμμωτά φάσματα από πηγές δέσμης ηλεκτρονίων.....	35
2.4.4 Χαρακτηριστικές γραμμές και κανόνες επιλογής.....	37
2.5 Μέθοδοι φθορισμού ακτίνων X.....	38
2.5.1 Όργανα.....	38
2.5.2 Όργανα διασποράς μήκους κύματος.....	38
2.5.3 Όργανα διασποράς ενέργειας.....	41
2.6 Ανιχνευτές ακτίνων X.....	44

2.6.1 Βασικές ιδιότητες των ανιχνευτών ακτίνων X.....	44
2.6.2 Ημιαγώγιμοι ανιχνευτές.....	44
2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής XRF	48
2.8 Εφαρμογές της τεχνικής XRF.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	49
3.1 Ακτινοβολία X σπάνιων γαιών	49
3.2 Παρουσία σπάνιων γαιών στα ορυχεία	50
3.3 Πρότυπα δείγματα.....	51
3.3.1 Πρότυπο Υλικό 4357 (Περιβαλλοντικό πρότυπο ραδιενέργειας ωκεάνιου ιζήματος, Ocean Sediment).....	51
3.3.2 Πρότυπο Υλικό Αναφοράς, SL-1 (Ιχνοστοιχεία και μερικά άλλα στοιχεία σ' ένα δείγμα ιζήματος λίμνης).....	52
3.3.3 Πρότυπο Υλικό Αναφοράς, SOIL-5 (Ιχνοστοιχεία και μερικά άλλα στοιχεία στο χώμα).....	52
3.4 Πρότυπες σπάνιες γαίες.....	53
3.5 Λεπτή μεμβράνη Mylar	53
3.6 Οργανολογία φορητού συστήματος φθορισμού ακτίνων X.....	54
3.6.1 Ανιχνευτής ακτίνων X (Amptek XR-100CR).....	54
3.6.2 Επεξεργαστής ψηφιακού σήματος (PX4)	55
3.7 Υπολογιστικά προγράμματα.....	56
3.7.1 Λογισμικό ADMCA	56
3.7.2 Λογισμικό AXIL	57
3.8 Καμπύλες Απόδοσης.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	61
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΑ.....	61
4.1 Εισαγωγή.....	61
4.2 Μετρήσεις τυφλού (blank)	61
4.2.1 Δείγμα χαμηλού ατομικού αριθμού.....	61
4.2.2 Λεπτή μεμβράνη Mylar	63
4.3 Σύγκριση ανιχνευτών	64
4.3.1 Σύγκριση ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Amptek X-123.....	64
4.3.2 Σύγκριση ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Oxford.....	67
4.4 Πρότυπο δείγμα SOIL-5.....	76
4.4.1 Αποτελέσματα SOIL-5	76
4.4.2 Φάσματα SOIL-5.....	81
4.5 Πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5	83
4.5.1 Αποτελέσματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5.....	83
4.5.2 Φάσματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5.....	86
4.6 Πρότυπες σπάνιες γαίες έχοντας ως μήτρα ανθρακικό ασβέστιο και διοξείδιο του πυριτίου.....	89
4.6.1 Αποτελέσματα CaCO ₃ και SiO ₂	89
4.6.2 Φάσματα CaCO ₃ και SiO ₂	91
4.6.3 Σύγκριση φασμάτων CaCO ₃ και SiO ₂	95
4.7 Μαζικός συντελεστής απορρόφησης	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	101
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	101
5.1 Αποτελέσματα δειγμάτων τυφλού και σύγκριση ανιχνευτών	101
5.2 Αποτελέσματα για το πρότυπο δείγμα SOIL-5	101
5.2.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια.....	101

5.3 Αποτελέσματα για τα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5	101
5.3.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων Χ από την ενέργεια.....	101
5.4 Αποτελέσματα για τις πρότυπες σπάνιες γαίες σε μήτρα CaCO ₃	102
5.4.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων Χ από την ενέργεια.....	102
5.5 Ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες.....	103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	107

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

1.1 Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών είναι τα 15 εσωτερικά στοιχεία των μετάλλων μετάπτωσης της ομάδας IIIB και της περιόδου 6 του περιοδικού πίνακα, με τους ατομικούς αριθμούς να κυμαίνονται από 57 έως 71. Αυτά τα στοιχεία είναι επίσης γνωστά ως λανθανίδες. Ο όρος «σπάνιες γαίες» που επινοήθηκε απ' τον Johann Gadolin το 1974 είναι μια εσφαλμένη ονομασία, καθώς τα στοιχεία αυτά είναι περισσότερο κοινά απ' ό,τι σπάνια και περισσότερο μέταλλα απ' ό,τι γαίες. [1]

Περιλαμβάνουν:

- λανθάνιο
- δημήτριο
- πρασινοδύμιο
- νεοδύμιο
- προμήθειο
- σαμάριο
- ευρώπιο
- γαδολίνιο
- τέρβιο
- δυσπρόσιο
- όλμιο
- έρβιο
- θούλιο
- υττέρβιο
- λουτήτιο

Το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y) θεωρούνται σπάνιες γαίες καθώς τείνουν να εμφανίζονται στα ίδια ορυκτά αποθέματα με τις λανθανίδες και να παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες. [1] Παρακάτω παρουσιάζεται ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων με έμφαση στις σπάνιες γαίες.

Rare Earth Elements														Sc 21			
Lanthanides														Y 39			
La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71			
H															He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Σχήμα 1. Ο περιοδικός πίνακας. [31]

Κυρίως λόγω των ποικίλων ιοντικών ακτίνων, οι οποίες δίνουν διαφορετικές ιδιότητες, τα στοιχεία των σπάνιων γαιών έχουν ταξινομηθεί σε δύο ομάδες: τα ελαφριά ή την υποομάδα του δημητρίου που περιέχει τα πρώτα επτά μέλη (από La έως Eu) και το σκάνδιο, και τα βαριά ή την υποομάδα του ύττριου που περιέχει τα εναπομείναντα (από Gd έως Lu) και το ύτριο. Αν και το ύτριο έχει μικρό ατομικό βάρος, έχει ταξινομηθεί στην υποομάδα των βαρέων διότι η εμφάνισή του, η ιοντική του ακτίνα και οι ιδιότητές του μοιάζουν περισσότερο με τα μέλη αυτής της ομάδας. Οι ιδιότητες και η αφθονία στο γήινο φλοιό των στοιχείων των σπάνιων γαιών παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Οι σπάνιες γαίες αντιδρούν ισχυρά με το νερό και το οξυγόνο και σχηματίζουν σταθερές ενώσεις με οξειδωτική κατάσταση 3+. Έχουν σχετικά υψηλά σημεία ζέσεως και πυκνότητες που αντικατοπτρίζουν το μικρό τους ατομικό μέγεθος και την υψηλή τους ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. [1]

Πίνακας 1. Ιδιότητες των στοιχείων των σπάνιων γαιών. [1, 32]

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ηλεκτρονική διαμόρφωση	Πυκνότητα (g/cm ³)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Εκτιμώμενη αφθονία στον γήινο φλοιό (ppm)
Σκάνδιο	21	Sc	44.96	[Ar]3d ¹ 4s ²	3.0	1541	2830	-
Ύτριο	39	Y	88.91	[Kr]4d ¹ 5s ²	4.469	1526	3345	28.0
Λανθάνιο	57	La	138.91	[Xe]5d ¹ 6s ²	6.162	920	3464	18
Δημήτριο	58	Ce	140.12	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	6.770	798	3360	46
Πρασινοδύμιο	59	Pr	140.91	[Xe]4f ³ 6s ²	6.773	931	3290	5.5
Νεοδύμιο	60	Nd	144.24	[Xe]4f ⁴ 6s ²	7.007	1021	3100	24
Προμήθειο	61	Pm	146.00	[Xe]4f ⁵ 6s ²	7.260	1042	3000	-
Σαμάριο	62	Sm	150.43	[Xe]4f ⁶ 6s ²	7.520	1072	1803	6.5
Ευρώπιο	63	Eu	152.00	[Xe]4f ⁷ 6s ²	5.243	822	1527	0.5
Γαδολίνιο	64	Gd	157.25	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	7.900	1313	3250	0.9
Τέρβιο	65	Tb	158.93	[Xe]4f ⁹ 6s ²	8.229	1356	3230	5.0
Δυσπρόσιο	66	Dy	162.46	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	8.550	1412	2567	1.2
Όλμιο	67	Ho	164.93	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	8.755	1474	2700	4.0
Έρβιο	68	Er	167.26	[Xe]4f ¹² 6s ²	9.066	1497	2868	0.4
Θούλιο	69	Tm	169.93	[Xe]4f ¹³ 6s ²	9.321	1545	1950	2.7
Υττέρβιο	70	Yb	173.04	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	6.965	819	1196	0.8
Λουτήτιο	71	Lu	174.97	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	9.840	1663	3402	10.0

1.2 Παρουσία και αποθέματα

Καθεμία απ' τις «σπάνιες» γαίες απαντάται πιο πολύ στον φλοιό της Γης από τον άργυρο, και το δημήτριο, το ύτριο, το νεοδύμιο και το λανθάνιο είναι πιο κοινά κι απ' τον μόλυβδο. Τα μέταλλα των σπάνιων γαιών τείνουν να οξειδώνονται γρήγορα στον αέρα, σχηματίζοντας *οξειδία σπάνιων γαιών* (rare earth oxides, REO), το περιεχόμενο των οποίων χρησιμοποιείται για να διαβαθμιστούν τα μεταλλεύματα και τα προϊόντα. [1]

Οι σπάνιες γαίες είναι ευρέως κατανεμημένες σε χαμηλές συγκεντρώσεις σ' όλη την έκταση του γήινου φλοιού. Πάνω από 70 ορυκτά περιέχουν σπάνιες γαίες σε συγκεντρώσεις πάνω από 10% οξειδίων των σπάνιων γαιών, τα πιο σημαντικά ορυκτά παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Η εμπορική εξόρυξη των σπάνιων γαιών ωστόσο κυριαρχείται από τρία ορυκτά: μοναζίτη, βαστνεσίτη και ξενότιμο, τα οποία όλα μαζί αντιπροσωπεύουν πάνω από το 95% της οικονομικής παραγωγής. Μεγαλύτερα συμπυκνώματα των ελαφρύτερων σπάνιων γαιών απαντώνται στον μοναζίτη και βαστνεσίτη, ο ξενότιμος αποτελεί μια σημαντική πηγή βαρέων σπάνιων γαιών και ύττριου, αλλά βρίσκεται σε μικρότερη αφθονία απ' τον μοναζίτη και συναντάται σε λιγότερα αποθέματα. [1]

Πίνακας 2. Οι χημικοί τύποι των σημαντικότερων ορυκτών που περιέχουν σπάνιες γαίες. [1]

Ορυκτό σπάνιων γαιών	Φόρμουλα	Είδος	Μέγιστο σε REO (%)
Βαστνεσίτης	CeFCO_3	Φθοροανθρακικό	75
Μοναζίτης	$(\text{Ce}, \text{Y})\text{PO}_4$	Φωσφορικό	65
Απατίτης	$(\text{Ca}, \text{Ce})_5\{(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4\}_3(\text{O}, \text{F})$	Φωσφορικό	12
Πυροχλωριτικά	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	Οξειδίο	6
Φεργκουσονίτης	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$	Οξειδίο	46
Σαμαρσκήτης	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	Οξειδίο	22
Ευξενίτης	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	Οξειδίο	30
Αλλανίτης	$(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	Πυριτικό	28
Δημητρίτης	$\text{Ca}, \text{Ce}_6\text{Si}_3\text{O}_{13}$	Πυριτικό	70
Φθοροδημητρίτης	CeF_3	Φθοριούχο	70
Βρανερίτης	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Th})_3(\text{Ti}, \text{Si})_5\text{O}_{16}$	Οξειδίο	12
Γαδολινίτης	$(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	Πυριτικό	48
Ξενότιμος	YPO_4	Φωσφορικό	62
Ζιρκονίτης	$(\text{Zr}, \text{Th}, \text{Y}, \text{Ce})\text{SiO}_4$	Πυριτικό	...

1.3 Τα κυριότερα ορυκτά

1.3.1 Μοναζίτης



Ο μοναζίτης (εικόνα [33]) είναι ένα μονοκλινές φωσφορικό ορυκτό σπάνιων γαιών που περιέχει έως 70% οξείδια σπάνιων γαιών και 3.2% οξείδιο του ύττριου. Το χρώμα του ποικίλλει από κίτρινο σε κοκκινωπό καφέ, έχει σκληρότητα 5 στη κλίμακα Mohs και ειδικό βάρος 5 κι είναι ανθεκτικός στις καιρικές συνθήκες. Συνήθως απαντάται σε μικρούς απομονωμένους κρυστάλλους. Υπάρχουν τουλάχιστον τέσσερα διαφορετικά είδη μοναζίτη ανάλογα με τη σχετική στοιχειακή σύνθεση του ορυκτού:

Μοναζίτης-Ce, $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4$

Μοναζίτης-La, $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr})\text{PO}_4$

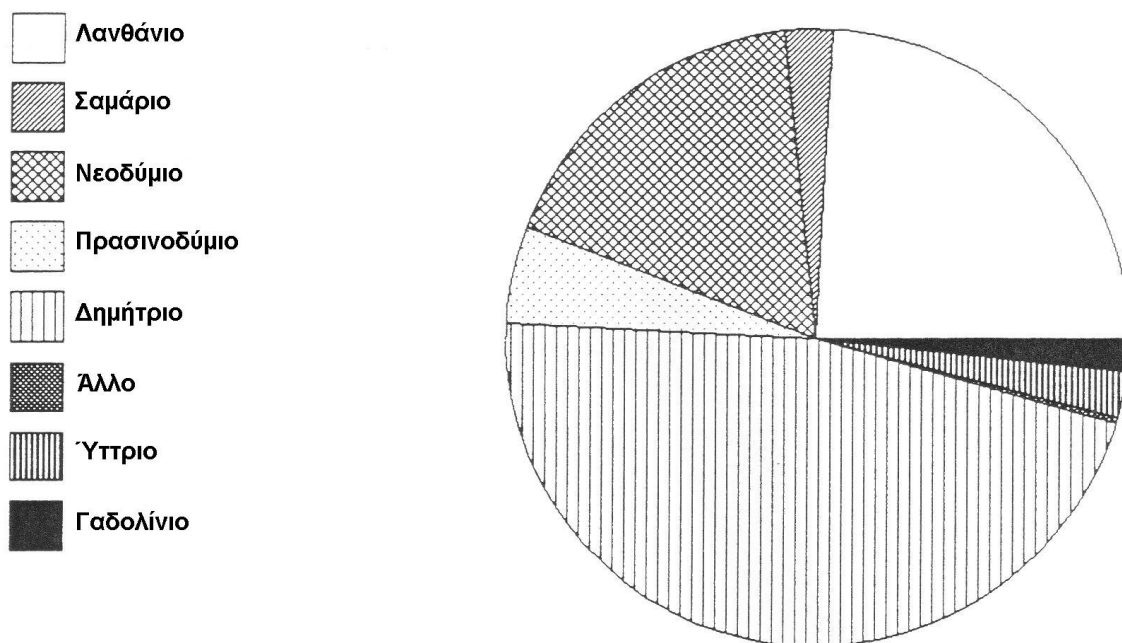
Μοναζίτης-Nd, $(\text{Nd}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr})\text{PO}_4$

Μοναζίτης-Sm, $(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4$

Τα περισσότερα συμπυκνώματα περιέχουν οξείδια σπάνιων γαιών μεταξύ 55% και 65%. Οι κύριες οικονομικές πηγές του μοναζίτη είναι αλλουβιακά αποθέματα ή αποθέματα άμμου θαλάσσης, όπου το ορυκτό μαζί με άλλα βαριά ορυκτά έχει συμπυκνωθεί απ' τη δράση του νερού. Ο μοναζίτης αξιοποιείται ως παραπροϊόν επεξεργασίας ορυκτών άμμων για ιλμενίτη, ρουτίλιο, κασσιτερίτη και ζιρκόνιο. [1]

Τα πιο σημαντικά αποθέματα κοιτασμάτων παραλίας, τα οποία περιέχουν ίσαμε 80% βαριά ορυκτά με 1% έως 20% μοναζίτη, απαντώνται κατά μήκος των ακτών της Αυστραλίας και των πολιτειών Bahia και Kerala στην Ινδία. Άλλες πηγές μοναζίτη βρίσκονται στη Σρι Λάνκα, Μαδαγασκάρη, Νότια Αφρική, Μαλαισία, Ινδονησία, Κίνα, Ταϊλάνδη, Βόρεια και Νότια Κορέα. Τέλος, στη Νότια Αμερική, πέραν της

Βραζιλίας, άμμοι θαλάσσης που περιέχουν μοναζίτη απαντώνται στην Ουρουγουάη και την Αργεντινή. [1]



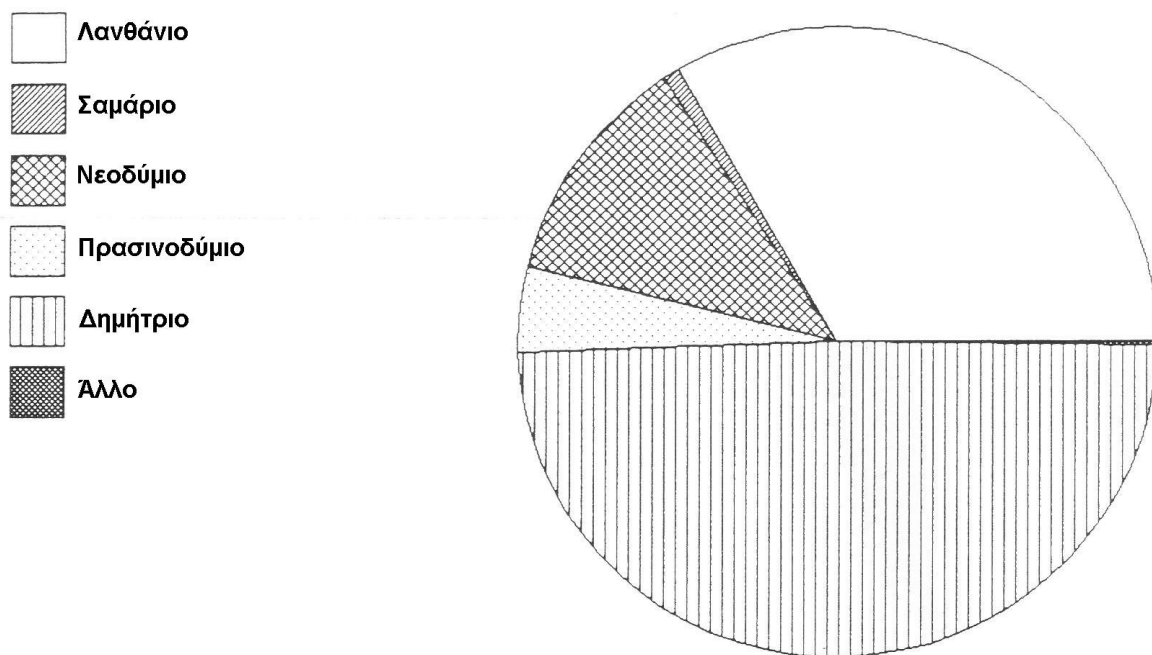
Σχήμα 2. Τυπική σύνθεση του ορυκτού μοναζίτη (%REO). [1]

1.3.2 Βαστνεσίτης



Ο βαστνεσίτης (εικόνα [34]) είναι ένα φθοροανθρακικό άλας της ομάδας του δημητρίου. Το χρώμα του ποικίλλει από το ανοιχτό κίτρινο στο καφέ, με σκληρότητα 4 – 4.5 στη κλίμακα Mohs και ειδικό βάρος 5. Ο βαστνεσίτης περιέχει από 7% έως 10% οξειδία σπάνιων γαιών και πολύ μικρές ποσότητες ύτριοι (μέγιστο 0.5%). [1]

Το μεγαλύτερο γνωστό απόθεμα βαστνεσίτη βρίσκεται στο Bayan Obo στην Ενδότερη Μογγολία (Κίνα) όπου παράγεται, μαζί με τον μοναζίτη. Ο υψηλότερος βαθμός εμπορικού αποθέματος βαστνεσίτη βρίσκεται στο Mountain Pass, Καλιφόρνια (Η.Π.Α.). Αυτό είναι το μόνο απόθεμα βαστνεσίτη στον κόσμο, το οποίο εξορύσσεται για το περιεχόμενό του σε σπάνιες γαίες. [1]



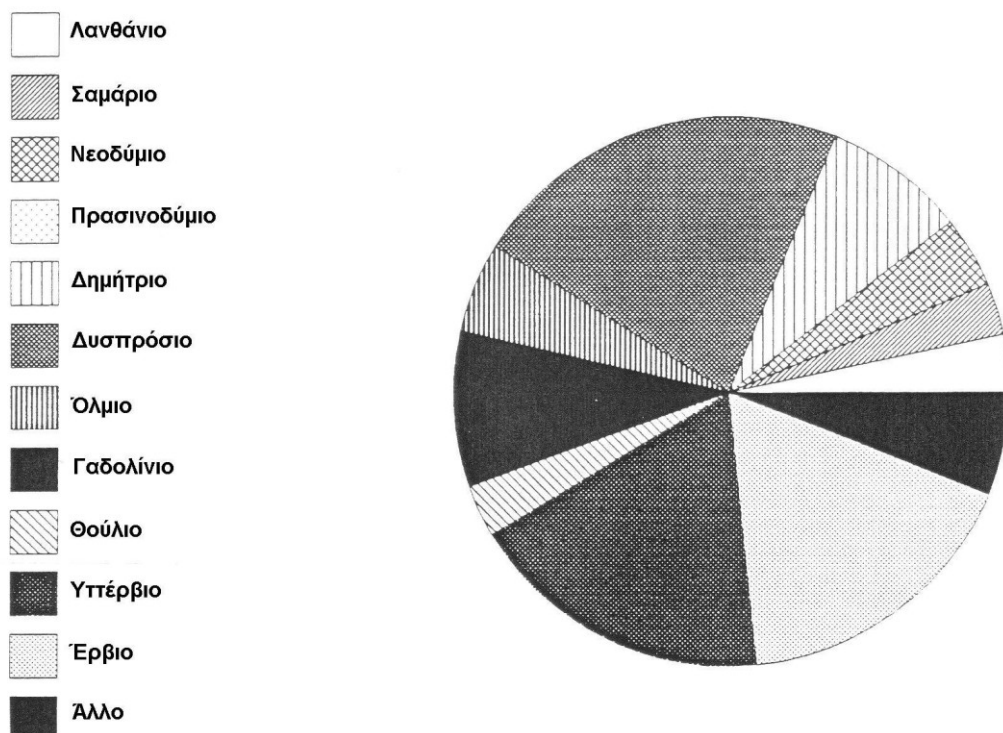
Σχήμα 3. Τυπική σύνθεση του ορυκτού βαστνεσίτη (%REO). [1]

1.3.3 Ξενότιμος



Ο ξενότιμος (εικόνα [35]) είναι ένα φωσφορικό άλας, το οποίο παρουσιάζει ισομορφισμό με τον μοναζίτη. Απαντάται σε πυριγενή και μεταμορφωσιγενή πετρώματα και σε πεγματίτες. Ο ξενότιμος είναι τετραγωνικός, το χρώμα του ποικίλλει από κίτρινο σε καφετί πράσινο, με σκληρότητα 4.5 Mohs και ειδικό βάρος 4.5. Μπορεί να περιέχει ουράνιο και θόριο. Ο ξενότιμος ανακτάται κυρίως ως παραπροϊόν εξόρυξης αλλουβιακού κασσιτέρου στη

Μαλαισία, Ινδονησία και Ταϊλάνδη και ως παραπροϊόν βαρέων ορυκτών κατά την εξόρυξη άμμου στην Αυστραλία. Περιέχει έως 62% οξείδια σπάνιων γαιών και αποτελεί σημαντική πηγή βαρέων σπάνιων γαιών και ύττριου. [1]



Σχήμα 4. Τυπική σύνθεση του ορυκτού ξενότιμου (%REO). [1]

1.4 Καθαρισμός κι εκχύλιση των οξειδίων σπάνιων γαιών

Η εκχύλιση με διαλύτη (εκχύλιση υγρού-υγρού) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία για τον διαχωρισμό μεμονωμένων σπάνιων γαιών. Άλλες διαδικασίες που χρησιμοποιούνται είναι ο διαχωρισμός υγρού-στερεού, ιονανταλλαγή και κλασματική κρυστάλλωση και καθίζηση. Οι διαδικασίες ιονανταλλαγής χρησιμοποιούνται στη παραγωγή μικρών ποσοτήτων βαρέων σπάνιων γαιών. Η εκχύλιση με διαλύτη έχει τα πλεονεκτήματα του συνεχούς διαχωρισμού πολλαπλών σταδίων και είναι εύκολη στην αυτοματοποίηση. Μεγάλες ποσότητες σπάνιων γαιών με καθαρότητα μεγαλύτερη από 99.999% μπορούν να παραχθούν. Η διαδικασία βασίζεται στη διαφορά συγγένειας των στοιχείων σπάνιων γαιών μεταξύ ενός διαλύματος σπάνιων γαιών στο νερό κι ενός χηλικού συμπλόκου σ' έναν οργανικό διαλύτη. Η ανάμιξη των δύο διαλυμάτων και η καθίζηση οδηγεί τη κατανομή των σπάνιων γαιών μεταξύ των δύο φάσεων σε ισορροπία. Τα στοιχεία με τη μεγαλύτερη συγγένεια για το χηλικό σύμπλοκο εμπλουτίζονται στο διαλύτη. Η κατανομή σ' έναν απεριθμητή μπαταρίας πολλαπλών σταδίων μπορεί να επιφέρει τον ολικό διαχωρισμό δύο στοιχείων σπάνιων γαιών ή δύο ομάδων στοιχείων σπάνιων γαιών. Τέσσερις γνωστοί εκχυλιστές χρησιμοποιούνται για τον εμπορικό διαχωρισμό των σπάνιων γαιών. [1]

Αυτοί είναι:

1. Τριφωσφορικό νιτρίλιο (TBP)
2. Τεταρτοταγείς ενώσεις αμμωνίου
3. Τριτοταγές καρβοξυλικό οξύ
4. Δι-2-αιθυλεξυλοφωσφορικό οξύ (DEHPA)

Το TBP είναι λιγότερο επιλεκτικό απ' το DEHPA κι είναι αποτελεσματικό μόνο σε ισχυρά νιτρικά διαλύματα. Το DEHPA μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χλωριούχα, θειικά ή νιτρικά μέσα. [1]

1.5 Ραδιενέργεια

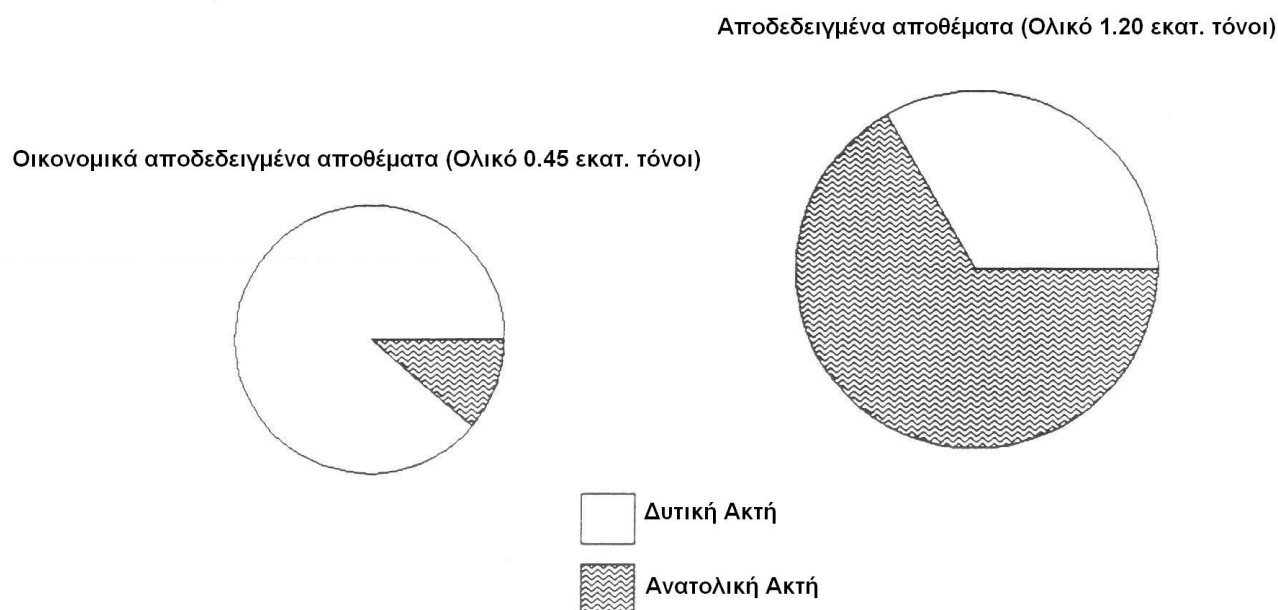
Αν και μόνο το νεοδύμιο, το σαμάριο, το γαδολίνιο και το λουτήτιο έχουν φυσικώς απαντώμενα ραδιενεργά ισότοπα, οι σπάνιες γαίες συχνά υπάρχουν σε μεταλλεύματα και συμπυκνώματα σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, όπως θόριο, τα οποία έχουν ραδιενεργές ιδιότητες. Ο μοναζίτης συγκεκριμένα μπορεί να περιέχει υψηλά επίπεδα ραδιενεργού θορίου (σε κλίμακα από 4% έως 10% ισοδύναμα οξειδίου του θορίου). [1]

1.6 Χώρες και αποθέματα ορυκτών

1.6.1 Αυστραλία

Η Αυστραλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός μοναζίτη παγκοσμίως. Ο μοναζίτης τυπικά περιέχει περισσότερο από 50% οξείδια σπάνιων γαιών. Η παραγωγή 5000 τόνων μοναζίτη το 1992-3 αντιπροσώπευε γύρω στο 30% της παγκόσμιας παραγωγής μοναζίτη και εκτιμάται ότι περιείχε 3850 τόνους οξειδίων σπάνιων γαιών. [1]

Το σχήμα 5 δείχνει τη κατανομή των αυστραλιανών πόρων μοναζίτη στη δυτική ακτή (Δυτική Αυστραλία) και στην ανατολική ακτή (Νέα Νότια Ουαλία και Queensland). [1]



Σχήμα 5. Η κατανομή των αποθεμάτων μοναζίτη στην Αυστραλία. [1]

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, οι οικονομικά αποδεδειγμένοι πόροι μοναζίτη απαντώνται κυρίως στη Δυτική Αυστραλία. Η ανατολική ακτή, η οποία εκτείνεται μεταξύ Newcastle, Νέας Νότιας Ουαλίας και Gladstone στο Queensland, περιέχει αποδεδειγμένα σημαντικούς πόρους μοναζίτη. Ωστόσο, περίπου το 50% αυτών δεν είναι διαθέσιμο για εξόρυξη διότι είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον. [1]

1.6.2 Κίνα

Το 1993 εκτιμήθηκε ότι περίπου το μισό της παγκόσμιας προμήθειας σπάνιων γαιών πηγάει απ' τη Κίνα στη μορφή συμπυκνωμάτων, ενδιάμεσων προϊόντων και οξειδίων σπάνιων γαιών. Η κινέζικη παραγωγή σπάνιων γαιών αυξήθηκε από 2778 τόνους το 1981 σε 29640 τόνους το 1988. [1]

Το 2009, η Κίνα παρήγε πάνω από το 95% της παγκόσμιας προμήθειας σε ορυκτά σπάνιων γαιών. Η Σύνοψη των Ορυκτών Εμπορευμάτων της Γεωλογικής Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Geological Survey, USGS) ανέφερε τόνους παραγωγής για Ινδία, Βραζιλία, Μαλαισία και τις Κοινοπολιτείες των Ανεξάρτητων Κρατών. Αποθέματα είναι γνωστό ότι υπάρχουν στις Η.Π.Α., Καναδά, Νότια Αφρική, Αυστραλία, Ταϊλάνδη, Μαλαισία, Μαλάουι και Σρι Λάνκα. Ωστόσο, για το 2009 η παραγωγή από αυτές τις χώρες ήταν ασήμαντη. [2] Παρακάτω παρουσιάζεται ο παγκόσμιος χάρτης σπάνιων γαιών.



Σχήμα 6. Παγκόσμιος χάρτης παραγωγής και αποθεμάτων σπάνιων γαιών. [2]

Τα αποθέματα των σπάνιων γαιών περιέχονται κυρίως στα ορυκτά βασντεσίτη και μοναζίτη. Τα αποθέματα βασντεσίτη στη Κίνα και στις Ηνωμένες Πολιτείες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των οικονομικά εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων ενώ τα αποθέματα μοναζίτη στην Αυστραλία, Βραζιλία, Κίνα, Ινδία, Μαλαισία, Νότια Αφρική, Σρι Λάνκα, Ταϊλάνδη και Ηνωμένες Πολιτείες αποτελούν το δεύτερο μεγαλύτερο κομμάτι. [3]

Ο επόμενος πίνακας παρουσιάζει τη παγκόσμια παραγωγή των ορυχείων κατά τα έτη 2010 και 2011 καθώς και τα αποθέματα σπάνιων γαιών. [3]

Πίνακας 3. Παγκόσμια παραγωγή των ορυχείων και Αποθέματα (σε τόνους). [3]

	Παραγωγή ορυκτών		Αποθέματα
	2010	2011	
Ηνωμένες Πολιτείες	-	-	13,000,000
Αυστραλία	-	-	1,600,000
Βραζιλία	550	550	48,000
Κίνα	130,000	130,000	55,000,000
Κοινοπολιτείες των Ανεξάρτητων Κρατών	Μη διαθέσιμο	Μη διαθέσιμο	19,000,000
Ινδία	2,800	3,000	3,100,000
Μαλαισία	30	30	30,000
Άλλες χώρες	Μη διαθέσιμο	Μη διαθέσιμο	22,000,000
Παγκόσμιο ολικό (στρογγυλοποιημένο)	133,000	130,000	110,000,000

1.7 Κυριότερες χρήσεις των σπάνιων γαιών

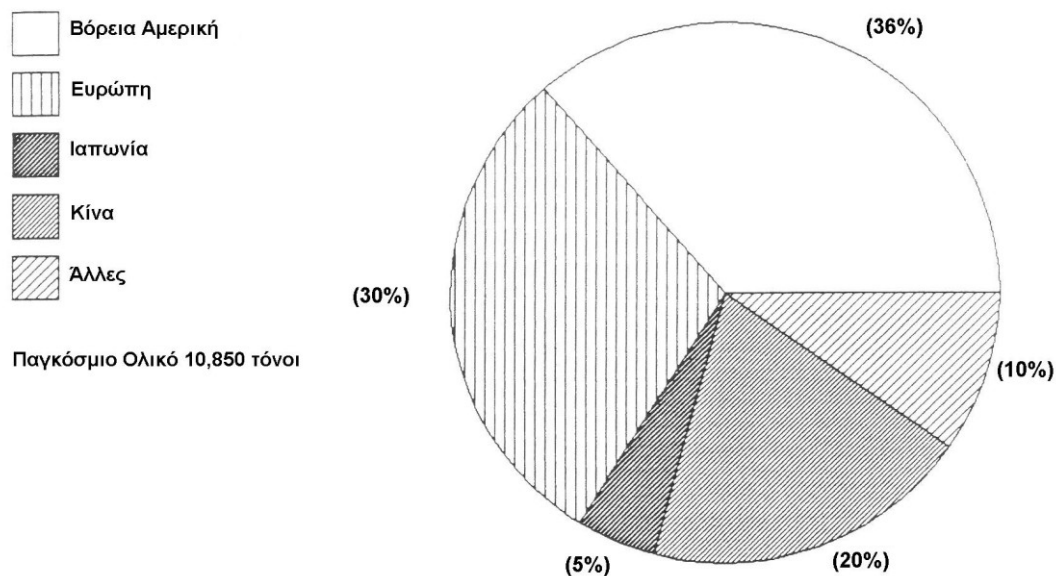
Οι σπάνιες γαίες καταναλώνονται στη μορφή:

- μεταλλευμάτων
- συμπυκνωμάτων των μεταλλευμάτων
- μιγμάτων ενδιάμεσων ενώσεων σπάνιων γαιών, όπως χλωρίδια και υδροξείδια σπάνιων γαιών
- υψηλής καθαρότητας διαχωρισμένα οξείδια, μέταλλα και κράματα. [1]

1.7.1 Καταλύτες

Ο καταλύτης είναι μια ουσία που αλλάζει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς να υπόκειται σε κάποια μόνιμη χημική μεταβολή. Οι ενώσεις σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται σ' έναν αριθμό καταλυτικών εφαρμογών, αλλά οι δύο βασικές χρήσεις τους είναι:

- καταλύτες πυρόλυσης ρευστού πετρελαίου
- καταλύτες ελέγχου εκπομπής καυσαερίων αυτοκίνησης. [1]



Σχήμα 7. Παγκόσμια κατανάλωση σπάνιων γαιών σε καταλυτικές εφαρμογές, 1992 (τόνοι). [1]

Η Βόρεια Αμερική είναι η μεγαλύτερη αγορά και για τις δύο χρήσεις καταλυτών κι αυτό φαίνεται στη κατανομή κατανάλωσης σπάνιων γαιών σε καταλύτες ανά περιοχή (σχήμα 7). [1]

1.7.2 Καταλύτες πυρόλυσης πετρελαίου

Η καταλυτική πυρόλυση παίζει σημαντικό ρόλο στη διύλιση του αργού πετρελαίου. Οι καταλύτες πυρόλυσης πετρελαίου διευκολύνουν τη μετατροπή των κλασμάτων πετρελαίου υψηλού βρασμού, όπως πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, σε μεγαλύτερης ζήτησης προϊόντα όπως βενζίνη και καύσιμα για αεροπλάνα. [1]

Οι σπάνιες γαίες έχουν διάφορες λειτουργίες στους καταλύτες πυρόλυσης. Αυξάνουν την ενεργότητα των καταλυτών και την υδροθερμική και θερμική σταθερότητα του ζεόλιθου. Αυτή η δεύτερη ιδιότητα είναι σημαντική καθώς οι καταλύτες πρέπει να υπόκεινται σε μια υψηλής θερμοκρασίας φάση αναγέννησης για να αποτεφρωθούν οι συσσωματώσεις κοκ (άνθρακα) που απασχολούν σημαντικές θέσεις των πόρων. Η αύξηση του περιεχομένου των σπάνιων γαιών στον χρησιμοποιούμενο καταλύτη έχει ποικίλες σημαντικές επιδράσεις, οι οποίες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. [1]

Πίνακας 4. Επίδραση του αυξανόμενου περιεχομένου σπάνιων γαιών. [1]

Αυξάνει	Μειώνει
Επιλεκτικότητα βενζίνης	Οκτάνια βενζίνης
Αντοχή του μετάλλου καταλύτη	Περιεχόμενο των ολεφινών στη βενζίνη
Κορεσμένα στη βενζίνη	Σχηματισμό ελαφρού αερίου
Σχηματισμό κοκ	

1.7.3 Καταλύτες αυτοκίνησης

Η χρήση καταλυτικών μετατροπέων είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος μείωσης των εκπομπών των αυτοκινήτων. Ένας καταλυτικός μετατροπέας τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων του αυτοκινήτου και μειώνει τη μόλυνση μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων: [1]

- Αναγωγή οξειδίων του αζώτου σε άζωτο και νερό
- Οξείδωση CO προς CO₂
- Οξείδωση υδρογονανθράκων προς CO₂ και H₂O.

Οι ενώσεις σπάνιων γαιών, κυρίως δημητρίου και λανθανίου, που προστίθενται στους καταλύτες αυτοκίνησης σε διάφορα στάδια της κατασκευής τους, έχουν διάφορες λειτουργίες. Αυτές συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα. [1]

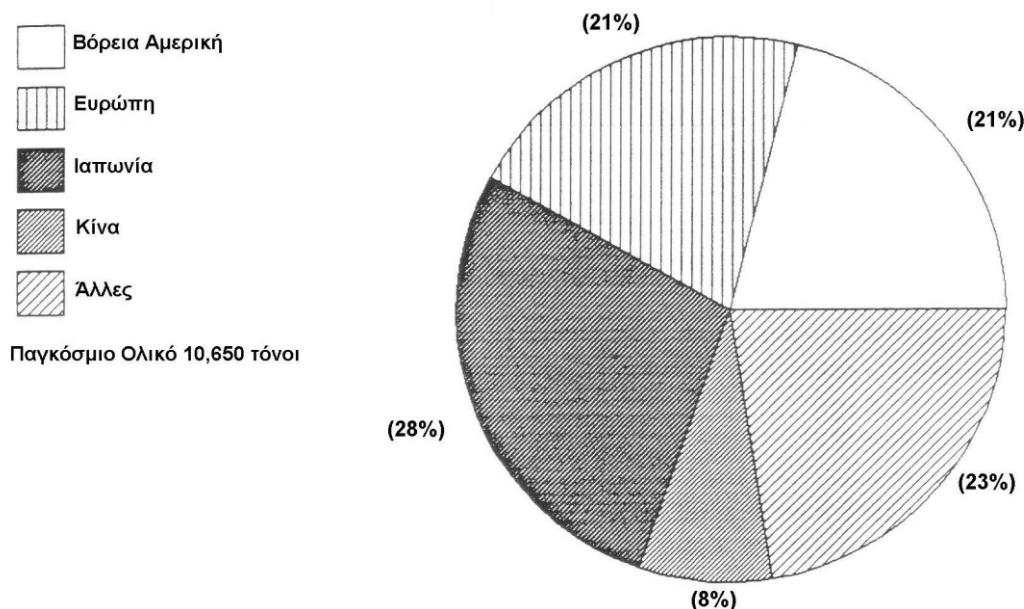
Πίνακας 5. Η λειτουργία των σπάνιων γαιών στους καταλύτες αυτοκίνησης. [1]

Οξείδιο σπάνιων γαιών	Λειτουργία
Ύτριο, δημήτριο	Προστίθεται σε λεπτά φύλλα κραμάτων από ανοξείδωτο ατσάλι για τη βελτίωση της σταθεροποίησης του μοριακού διάκενου, οδηγώντας σε βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης αυξάνει την ανθεκτικότητα στην οξείδωση.
Δημήτριο	Προσθήκη 3.5% $\frac{w}{w}$ CeO ₂ βελτιώνει την ανθεκτικότητα στην οξείδωση του ενδιάμεσου υποστρώματος αλουμίνας σε υψηλές θερμοκρασίες.
Δημήτριο, λανθάνιο	Αυξάνει τη θερμική σταθερότητα του καταλύτη, προλαμβάνει τη μετατροπή της θ-αλουμίνας σε α-αλουμίνα και τη μείωση της επιφάνειας.
Δημήτριο	Σταθεροποιεί τις κατανομές του Pd και του Rh στη καταλυτική επιφάνεια, οδηγώντας σε βελτιωμένες μετατροπές CO και NO _x .
Δημήτριο	Δρα ως συστατικό αποθήκευσης οξυγόνου που μετατρέπει τα οξείδια αζώτου σε άζωτο κάτω από οξειδωτικές συνθήκες.
Λανθάνιο	Αποτελεί αποτελεσματικό φτηνό υποκατάστατο του ροδίου σε μερικούς βασισμένους σε παλλάδιο καταλύτες.

1.7.4 Γυαλί

Οι σπάνιες γαίες καταναλώνονται στο γυαλί με τη μορφή ενδιάμεσων ενώσεων και ως υψηλής καθαρότητας στοιχεία. Συμπυκνώματα δημητρίου χρησιμοποιούνται σε

στιλβωτικές ενώσεις για οφθαλμικούς φακούς, καθρέφτες, κοπή κρυστάλλων, προσόψεις τηλεοράσεων και καθοδικούς σωλήνες. Το οξείδιο του δημητρίου και το οξείδιο του λανθανίου χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία γυαλιού: μικρές ποσότητες οξειδίων των Nd, Pr, Y και Er καταναλώνονται επίσης. [1]



Σχήμα 8. Παγκόσμια κατανάλωση σπάνιων γαιών σε γυαλί. [1]

1.7.5 Κεραμικά

Τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται από εξαιρετική σκληρότητα, υψηλή αντοχή και καλή αντίσταση στη διάβρωση ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. [1]

Μικρές ποσότητες οξειδίων σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται για να παρέχουν χρώμα σε κεραμικά πλακάκια. Επίσης, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πυκνωτών. Ο πυκνωτής είναι μια ηλεκτρική συσκευή που αποτελείται από δύο ηλεκτρικούς αγωγούς απομονωμένους ο ένας απ' τον άλλο μέσω ενός διηλεκτρικού (μη-αγωγίμου) υλικού, ικανού να αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια και να την απελευθερώνει σε προκαθορισμένο χρόνο. Προσθήκες ελαφριών οξειδίων σπάνιων γαιών ή τιτανικών κυρίως La ή Nd, δίνουν μια διηλεκτρική σταθερά σε μία ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών. [1]

1.7.6 Γεωλογία

Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται ως ιχνηθέτες αλληλεπιδράσεων νερού-πέτρας σε υδροθερμικά συστήματα λόγω των προβλέψιμων γεωχημικών ιδιοτήτων τους. Οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν μεταβολές στο πρότυπο κατανομής των αποθεμάτων, ανάλογα με την αλληλουχία των αντιδράσεων στα υδροθερμικά συστήματα. [1]

1.7.7 Συστήματα ηλιακής ενέργειας

Ερευνητές στις Η.Π.Α. έχουν παράγει μια επίστρωση υψηλής θερμοκρασίας που απορροφά ηλιακή ενέργεια χρησιμοποιώντας ψεκασμένο με πλάσμα εξαβορίδιο του

ύττριου και δεκαβορίδιο του έρβιου. Όταν αυτά χρησιμοποιούνται σε συστήματα ηλιακής ενέργειας, οι σκόνες βοριδίων δείχνουν καλή μεταφορά θερμότητας, ηλιακό πορώδες και είναι σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες από 500 °C έως 2000 °C. [1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X – ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

2.1 Ακτίνες X

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται κατά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^{-5} έως $100 \text{ \AA}$, αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή 0.1 έως $25 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$). [4]

Περιορίζονται σε υπεριώδες φως σε μεγάλα μήκη κύματος και ακτίνες γάμμα σε μικρά μήκη κύματος. Ακτίνες X στο εύρος από 50 έως $100 \text{ \AA}$ ορίζονται ως μαλακές ακτίνες X διότι έχουν χαμηλότερες ενέργειες και απορροφώνται εύκολα. [5]

2.1.1 Ιδιότητες ακτίνων X

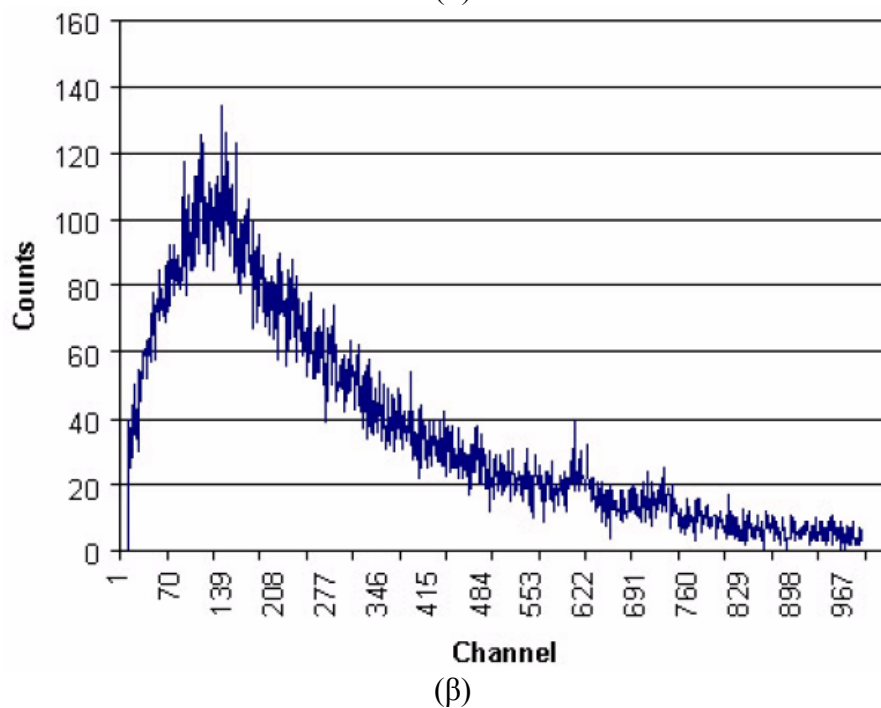
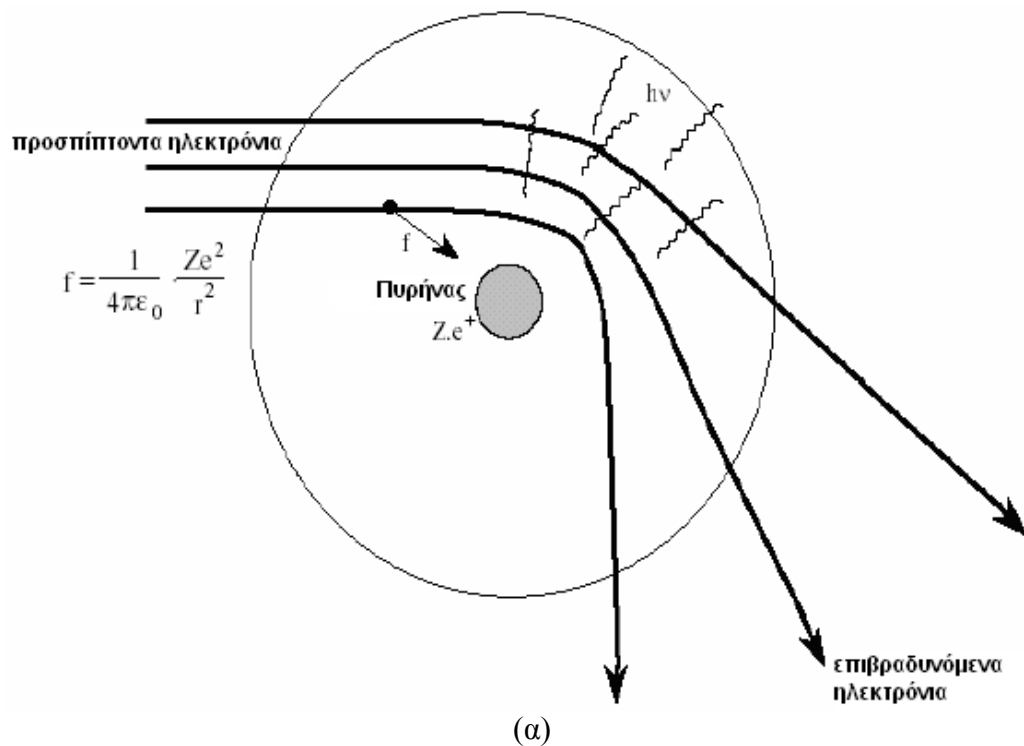
Μια περίληψη των ιδιοτήτων των ακτίνων X παρουσιάζεται παρακάτω:

- Είναι αόρατες,
- Διαδίδονται με ταχύτητα φωτός ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$),
- Δεν επηρεάζονται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία,
- Απορροφώνται διαφορετικά κατά το πέρασμά τους διαμέσου ύλης ποικίλης σύνθεσης, πυκνότητας και πάχους,
- Αντανακλώνται, περιθλώνται, διαθλώνται και πολώνονται,
- Ικανές στον ιονισμό αερίων,
- Ικανές στην επίδραση ηλεκτρικών ιδιοτήτων στερεών και υγρών,
- Ικανές ν' αποχρωματίσουν μια φωτογραφική πλάκα,
- Απελευθερώνουν φωτοηλεκτρόνια και παλινδρομούν ηλεκτρόνια,
- Εκπέμπονται σ' ένα συνεχές φάσμα,
- Εκπέμπονται επίσης με μια γραμμή φάσματος χαρακτηριστική του χημικού στοιχείου,
- Έχουν φάσματα απορρόφησης χαρακτηριστικά του χημικού στοιχείου. [5]

2.1.2 Εκπομπή των ακτίνων X

Οι ακτίνες X λαμβάνονται για αναλυτικούς σκοπούς με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: (1) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, (2) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη ακτίνων X, ώστε να παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων X, (3) με χρήση ραδιενεργού πηγής της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων X και (4) από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου. [4]

Συνεχείς ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνια ή φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας χάνουν ενέργεια κατά τη διέλευσή τους μέσω του πεδίου Coulomb ενός πυρήνα. Σ' αυτή την αλληλεπίδραση, η ακτινοβολός ενέργεια που χάνεται απ' το ηλεκτρόνιο ονομάζεται Bremsstrahlung (σχήμα 9α, β). [5]



Σχήμα 9. (α) Το κλασικό μοντέλο που δείχνει τη παραγωγή Bremsstrahlung. (β) Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων X. [5]

2.2 Φθορισμός ακτίνων X

2.2.1 Εισαγωγή

Η τεχνική φθορισμού ακτίνων X (*X-Ray Fluorescence, XRF*) είναι μία από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές για την ποιοτική ταυτοποίηση στοιχείων με ατομικούς αριθμούς μεγαλύτερους του οξυγόνου (>8). Επιπλέον,

εφαρμόζεται συμπληρωματικά στην ημιποσοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Ένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα της τεχνικής XRF είναι η μη καταστροφική για το δείγμα φύση της, σε αντίθεση με τις περισσότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης. [3] Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής συμπεριλαμβάνονται η ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων (από ppm μέχρι και εκατοστιαίες περιεκτικότητες) καθώς και η ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων. Η βασική αδυναμία της έγκειται στο γεγονός ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση πολύ ελαφρών στοιχείων. [6]

Η φασματομετρική ανάλυση ακτίνων X βασίζεται στο ότι τα χημικά στοιχεία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτινοβολίες όταν υπόκεινται σε κατάλληλη διέγερση. Η εκπομπή χαρακτηριστικών γραμμών στα φάσματα επάγεται είτε από (1) την σύγκρουση επιταχυνόμενων σωματιδίων όπως ηλεκτρόνια, πρωτόνια, σωματίδια α και ιόντα ή από (2) την επίδραση ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας από έναν σωλήνα ακτίνων X ή από μια κατάλληλη ραδιενεργή πηγή. Γενικά, η άμεση ηλεκτρονιακή διέγερση χρησιμοποιείται σε τεχνικές ηλεκτρονιακής μικροανάλυσης, ενώ οι ραδιενεργές πηγές και οι γεννήτριες πρωτονίων είναι συνήθως συνδεδεμένες με τη διασπορά ενέργειας. Για λόγους ευαισθησίας και ευελιξίας, ο συνδυασμός του κλασικού σφραγισμένου σωλήνα ακτίνων X υψηλής ενέργειας και της διασποράς μήκους κύματος μέσω επιλεγμένων κρυστάλλων παραμένει η πρακτική και προτιμώμενη τεχνική για ποσοτική ανάλυση XRF. [7]

Το 1913, ο H.G.J. Moseley έδειξε τη σχέση ανάμεσα στον ατομικό αριθμό (Z) και το αντίστροφο του μήκους κύματος (1/λ) για κάθε φασματική σειρά των γραμμών εκπομπής κάθε στοιχείου. [4] Σήμερα, αυτή η σχέση εκφράζεται ως:

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2$$

όπου K είναι μια σταθερά αναλογίας, σ είναι μια σταθερά προστασίας εξαρτώμενη απ' τη περιοδική σειρά, η τιμή της οποίας είναι λίγο μικρότερη από 1. [5]

2.2.2 Αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας XRF

Η απορρόφηση των ακτίνων X παράγει ηλεκτρονιακά διεγερμένα ιόντα, τα οποία επιστρέφουν στη βασική τους κατάσταση με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από ανώτερα ενεργειακά επίπεδα. Συγχρόνως, το ιόν εκπέμπει ακτινοβολία X (φθορισμό) με μήκη κύματος ίδια με αυτά που παράγονται κατά τη διέγερσή του μετά από βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια. Ωστόσο, τα μήκη κύματος των γραμμών φθορισμού είναι πάντοτε κατά τι μεγαλύτερα από τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις αιχμές απορρόφησης. Αυτό συμβαίνει, επειδή η απορρόφηση απαιτεί πλήρη απομάκρυνση του ηλεκτρονίου (δηλαδή ιοντισμό), ενώ η εκπομπή περιλαμβάνει μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου από υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο εντός του ατόμου. Όταν πρόκειται να διεγερθεί φθορισμός με ακτινοβολία X, το δυναμικό λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων X πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερο, ώστε το μήκος κύματος αποκοπής λ_0 ($\lambda_0 = 12.398/V$, όπου τα λ_0 και V έχουν μονάδες Angström και Volt αντίστοιχα) να είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της αιχμής απορρόφησης του στοιχείου του οποίου πρόκειται να ληφθεί το φάσμα διέγερσης (φθορισμός). [4]

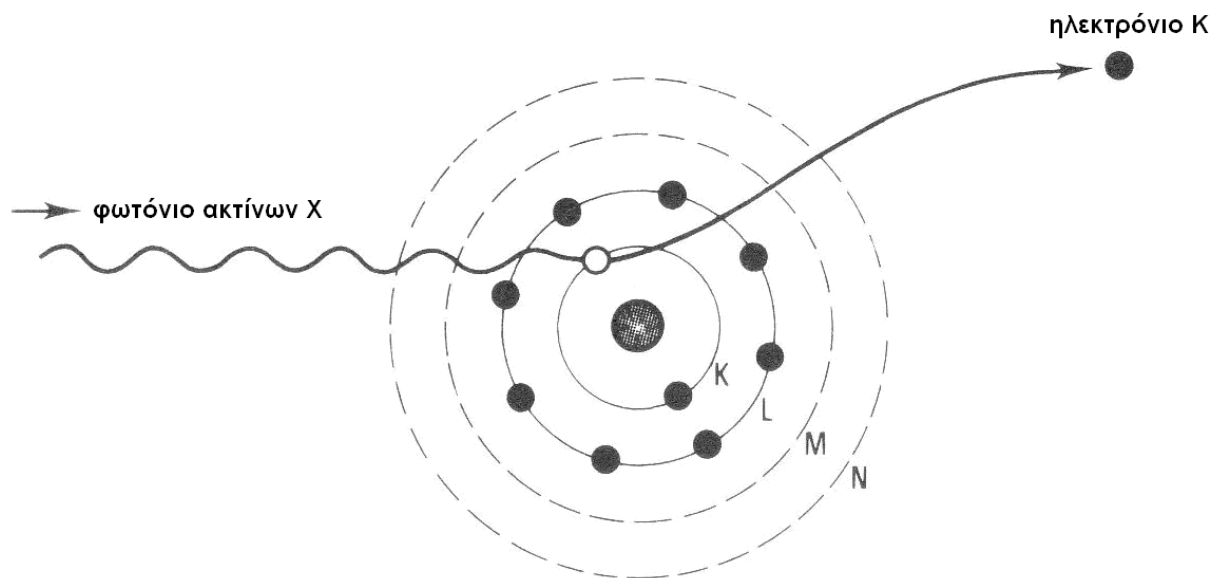
Αν και είναι δυνατή η λήψη φάσματος εκπομπής ακτίνων X με τοποθέτηση του δείγματος στη θέση στόχου ενός σωλήνα (λυχνίας) ακτίνων X, για πολλούς τύπους ουσιών η μέθοδος δεν είναι εφαρμόσιμη. Αντίθετα, συνηθίζεται η διέγερση με ακτινοβόληση του δείγματος με δέσμη ακτίνων X από ένα σωλήνα ακτίνων X ή από μια ραδιενεργό πηγή. Κάτω από τις συνθήκες αυτές τα στοιχεία του δείγματος

διεγείρονται με απορρόφηση της πρωτογενούς δέσμης και εκπέμπουν τα δικά τους χαρακτηριστικά φάσματα φθορισμού ακτίνων X. Η διαδικασία αυτή ορθά αναφέρεται ως τεχνική φθορισμού (ή εκπομπής) ακτίνων X. [4]

Το σύστημα ανίχνευσης συνήθως περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, τον ενισχυτή, ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. [6]

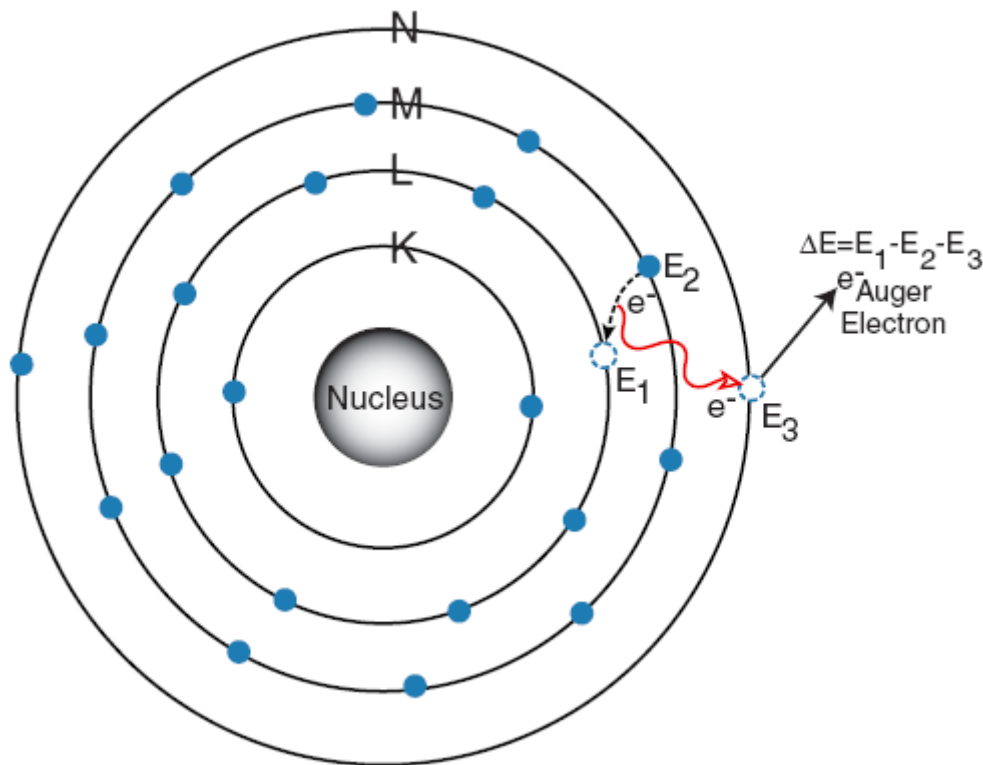
Όταν μια πρωτογενής πηγή διέγερσης ακτίνων X (όπως ένας σωλήνας ακτίνων X ή μια ραδιενεργή πηγή) χτυπήσει ένα δείγμα, οι ακτίνες X μπορούν είτε να απορροφηθούν από το άτομο ή να σκεδασθούν διαμέσου του υλικού. Η διαδικασία στην οποία οι ακτίνες X απορροφώνται από το άτομο μεταφέροντας όλη τους την ενέργεια σ' ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο ονομάζεται *φωτοηλεκτρικό φαινόμενο*. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, αν οι πρωτογενείς ακτίνες X έχουν αρκετή ενέργεια, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τις εσωτερικές στιβάδες δημιουργώντας οπές. Αυτές οι οπές παρουσιάζουν μια ασταθή κατάσταση για το άτομο. [7] Εκπομπή ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου συμβαίνει μόνο εάν η ενέργεια των φωτονίων (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στις στιβάδες αυτές. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η αρχική διέγερση, γίνεται με ακτίνες X, η ενέργεια των οποίων είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα. [5] Καθώς το άτομο επιστρέφει στη σταθερή του κατάσταση, ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στιβάδες μεταφέρονται στις εσωτερικές εκπέμποντας χαρακτηριστικές ακτίνες X, των οποίων η ενέργεια είναι η διαφορά ανάμεσα στις δύο ενέργειες σύζευξης των αντίστοιχων στιβάδων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X που παράγονται απ' αυτή τη διαδικασία ονομάζονται *ακτινοβολία φθορισμού*. [7] Η ενέργεια της ακτινοβολίας αυτής είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των δύο ηλεκτρονίων. Επειδή όμως η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε δύο επίπεδα ενός στοιχείου είναι συγκεκριμένη, το στοιχείο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας την ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπονται. Επιπλέον η ένταση της ακτινοβολίας καθορίζει την ποσότητα του στοιχείου. Επομένως, η μέτρηση της ενέργειας των φωτονίων που εξέρχονται από ένα δείγμα παρέχει την ταυτοποίηση των στοιχείων, ενώ η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας παρέχει πληροφορίες για την ποσότητα του στοιχείου. Έτσι, στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών, η θέση των οποίων οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος. [5]

Όταν ένα επαρκώς ενεργητικό φωτόνιο ακτίνων X αλληλεπιδρά με ένα άτομο, λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα. Η μία αλληλεπίδραση περιλαμβάνει τη μεταφορά της ενέργειας φωτονίου σε ένα απ' τα ηλεκτρόνια του ατόμου (για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K) οδηγώντας στην απομάκρυνσή του από το άτομο (σχήμα 10). Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο ιονισμένο άτομο είναι τότε εκτός ισορροπίας και μέσα σε υπερβολικά σύντομο χρόνο επιστρέφει στη φυσική του κατάσταση, μέσω μεταπτώσεων των ηλεκτρονίων απ' τις εξωτερικές στιβάδες στις εσωτερικές. [7]



Σχήμα 10. Ιοντισμός της στιβάδας K από ένα φωτόνιο ακτίνων X. [7]

Κάθε τέτοια μεταφορά ηλεκτρονίων, για παράδειγμα απ' τη στιβάδα L στη στιβάδα K, αντιπροσωπεύει μια απώλεια στη δυναμική ενέργεια του ατόμου. Αυτή η ενέργεια επανεμφανίζεται ως φωτόνιο (σ' αυτή την περίπτωση ένα φωτόνιο K_α) του οποίου η ενέργεια είναι η διαφορά μεταξύ των ενεργειών σύζευξης των δύο στιβάδων. Μία εκ των δύο διαδικασιών μπορεί να λάβει χώρα, δηλαδή (α) το φωτόνιο ακτίνων X δραπετεύει απ' το άτομο και συνεισφέρει στη χαρακτηριστική ακτινοβολία του ατόμου ή (β) το φωτόνιο απορροφάται μέσα στο ίδιο το άτομο κατά την έξοδό του και ιονίζει το άτομο σε μια εξωτερική στιβάδα, για παράδειγμα ένα φωτόνιο K_α μπορεί να απομακρύνει ένα ηλεκτρόνιο L, M ή N. Αυτό το φαινόμενο λέγεται *φαινόμενο Auger* (σχήμα 11). [7] Ξανά, το ιονισμένο άτομο γίνεται πηγή ακτινοβολίας όπως εξηγείται παραπάνω. Η διαδικασία αυτή είναι ανταγωνιστική της XRF. Η εκπομπή ηλεκτρονίων Auger είναι πιο πιθανή σε στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό. [6]



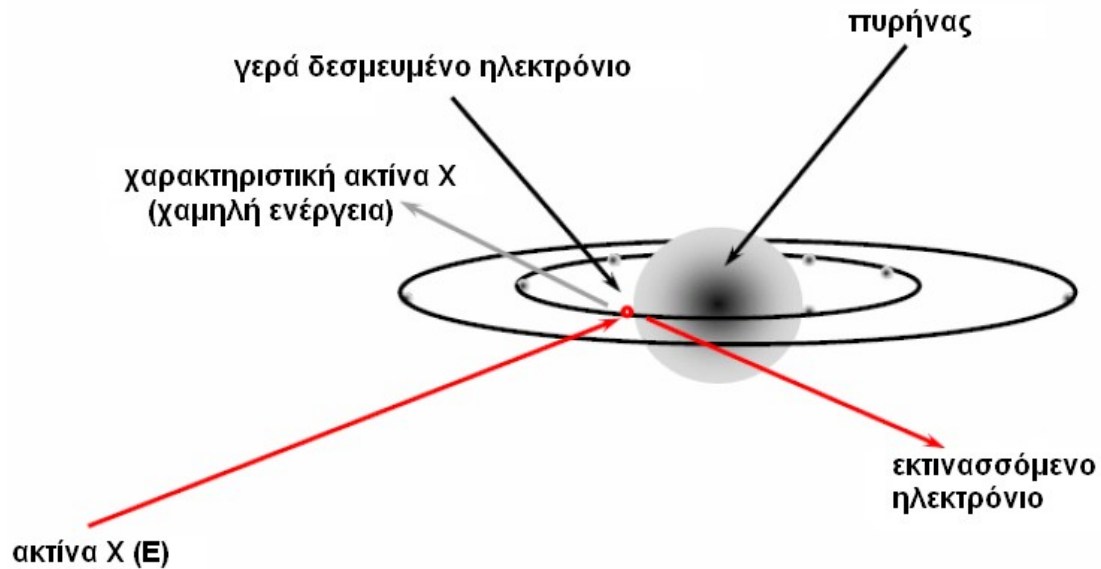
Σχήμα 11. Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger. [8]

2.2.3 Φωτοηλεκτρική απορρόφηση

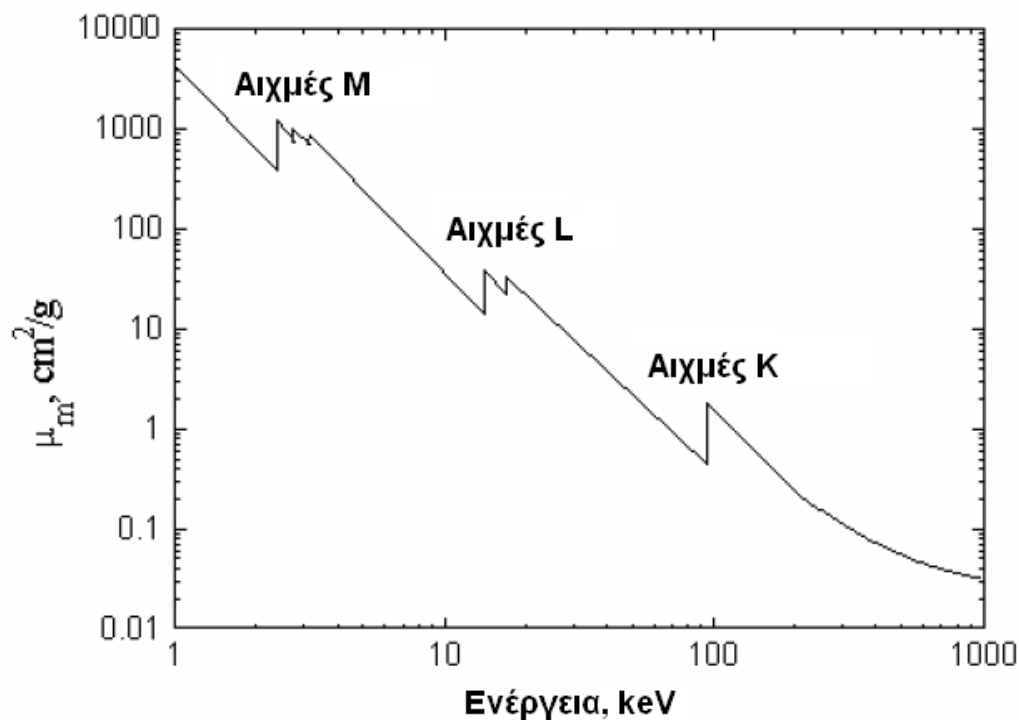
Στη φωτοηλεκτρική αλληλεπίδραση, ένα φωτόνιο μεταφέρει όλη του την ενέργεια σ' ένα ηλεκτρόνιο εντοπισμένο σε μια απ' τις ατομικές στιβάδες (σχήμα 12). Το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται απ' το άτομο κι αρχίζει να περνά διαμέσου της περιβάλλουσας ύλης. Το ηλεκτρόνιο χάνει γρήγορα την ενέργειά του και κινείται μόνο σε μια σχετικά μικρή απόσταση απ' την αρχική του θέση. Η μεταφορά ενέργειας είναι μια διαδικασία δύο σταδίων. Η φωτοηλεκτρική αλληλεπίδραση στην οποία το φωτόνιο μεταφέρει την ενέργειά του στο ηλεκτρόνιο είναι το πρώτο στάδιο. Η κατάθεση της ενέργειας στη περιβάλλουσα ύλη από το ηλεκτρόνιο είναι το δεύτερο βήμα. [5]

Οι φωτοηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις συνήθως συμβαίνουν σε ηλεκτρόνια τα οποία είναι σταθερά συνδεδεμένα στο άτομο, δηλαδή σ' αυτά με μια σχετικά υψηλή ενέργεια σύζευξης. Οι φωτοηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις είναι περισσότερο πιθανές όταν η ενέργεια σύζευξης του ηλεκτρονίου είναι ελάχιστα μικρότερη απ' την ενέργεια του φωτονίου. Αν η ενέργεια σύζευξης είναι περισσότερη απ' την ενέργεια του φωτονίου τότε η φωτοηλεκτρική αλληλεπίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα. Αυτή η αλληλεπίδραση είναι δυνατή μόνο όταν το φωτόνιο έχει αρκετή ενέργεια ώστε να υπερβεί την ενέργεια σύζευξης και ν' απομακρύνει το ηλεκτρόνιο από το άτομο. Η πιθανότητα ώστε να συμβούν οι φωτοηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις εξαρτάται επίσης απ' τον ατομικό αριθμό του υλικού. Μια εξήγηση για την αύξηση είναι ότι οι ενέργειες σύζευξης πλησιάζουν την ενέργεια φωτονίου. Η γενική σχέση είναι ότι η πιθανότητα των φωτοηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων είναι ανάλογη του Z^3 . Γενικά, οι συνθήκες που αυξάνουν τη πιθανότητα των φωτοηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων είναι οι χαμηλές ενέργειες φωτονίου και οι μεγάλοι ατομικοί αριθμοί των υλικών. [5]

Ως αποτέλεσμα της φωτοηλεκτρικής διαδικασίας, ο συντελεστής απορρόφησης μάζας μειώνεται σταθερά με αύξηση της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X. Υπάρχουν οξείες ασυνέχειες στις οποίες η φωτοηλεκτρική διαδικασία είναι αποτελεσματική. Οι ενέργειες στις οποίες συμβαίνουν αυτές οι ασυνέχειες ονομάζονται *αιχμές απορρόφησης* (σχήμα 13). [5]



Σχήμα 12. Σχηματική περιγραφή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. [5]



Σχήμα 13. Αιχμές απορρόφησης για διαφορετικές στιβάδες. [5]

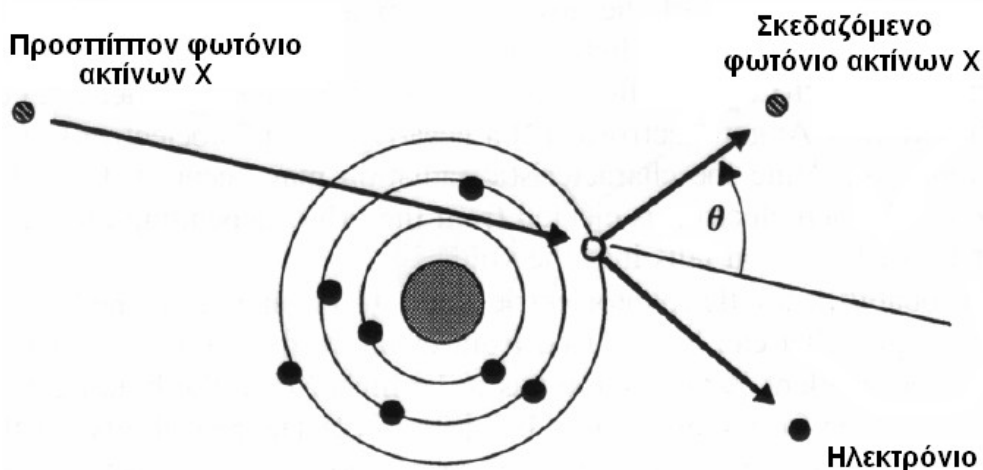
Σύμφωνα με το σχήμα 13 μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω:

Η συνολική πρόοδος του συντελεστή μειώνεται καθώς η ενέργεια αυξάνεται, π.χ. όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια των κβάντων ακτίνων X τόσο λιγότερο απορροφώνται. [5]

Οι γρήγορες μεταβολές στον μαζικό συντελεστή εξασθένισης αποκαλύπτουν τις ενέργειες σύζευξης των ηλεκτρονίων στις κατάλληλες στιβάδες. Αν ένα κβάντο ακτίνων X έχει ένα επίπεδο ενέργειας ισοδύναμο με την ενέργεια σύζευξης ενός ηλεκτρονίου στη κατάλληλη στιβάδα τότε μπορεί να μεταφέρει όλη του την ενέργεια σ' αυτό το ηλεκτρόνιο και να το εκτοπίσει από το άτομο. Σ' αυτή τη περίπτωση, η απορρόφηση αυξάνεται έντονα. Τα κβάντα των οποίων η ενέργεια είναι λίγο χαμηλότερη απ' την αιχμή απορρόφησης απορροφώνται πολύ πιο αργά. [5]

2.2.4 Φαινόμενο Compton

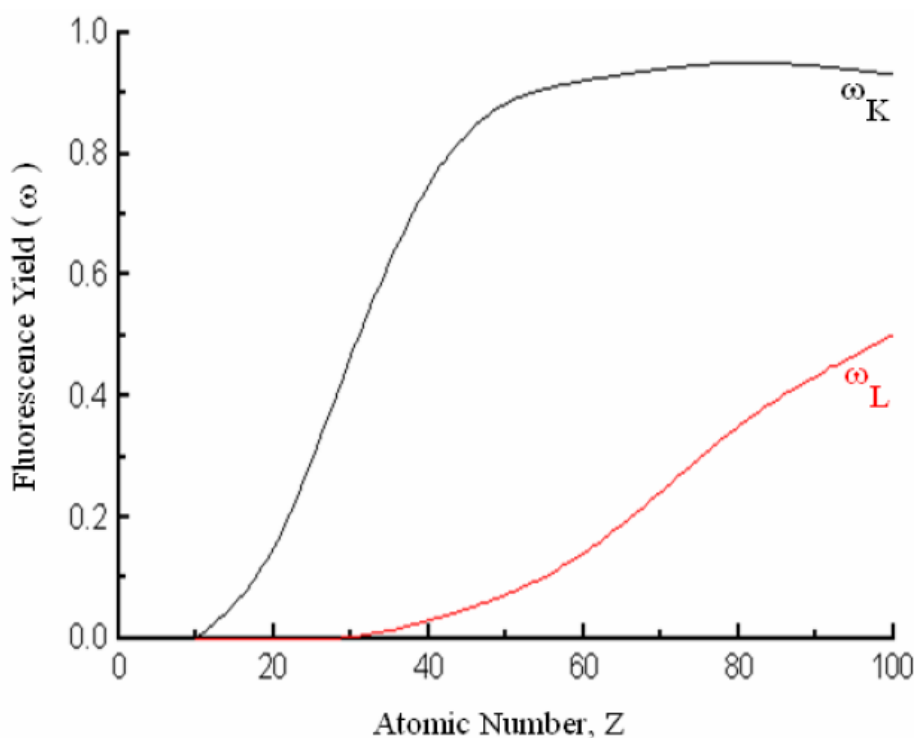
Γνωστό ως και ασύμφωνη σκέδαση, το *φαινόμενο Compton* είναι η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, το οποίο θεωρείται ότι είναι σε ανάπαυση. Η ασθενής σύζευξη των ηλεκτρονίων στα άτομα μπορεί να παραμεληθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι η ορμή που μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο υπερβαίνει σημαντικά την ορμή του ηλεκτρονίου στη δεσμευμένη κατάσταση. Το σχήμα 14 δείχνει το φαινόμενο Compton. [5]



Σχήμα 14. Φαινόμενο Compton. [5]

2.2.5 Απόδοση φθορισμού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από ένα ατομικό τροχιακό μέσω της φωτοηλεκτρικής διαδικασίας, υπάρχουν δύο πιθανά αποτελέσματα: εκπομπή ακτίνων X ή απομάκρυνση ηλεκτρονίου Auger. Ένα απ' αυτά τα δύο γεγονότα συμβαίνει για κάθε διεγερμένο άτομο, αλλά όχι και τα δύο. Το κομμάτι των διεγερμένων ατόμων που εκπέμπει ακτίνες X ονομάζεται απόδοση φθορισμού. Το σχήμα 15 δείχνει ένα διάγραμμα της απόδοσης φθορισμού ακτίνων X ως προς τον ατομικό αριθμό των στοιχείων για τις γραμμές K και L. Ένα ατυχές γεγονός είναι ότι στοιχεία με μικρούς ατομικούς αριθμούς έχουν επίσης μικρή απόδοση φθορισμού. [5]



Σχήμα 15. Απόδοση φθορισμού ως προς τον ατομικό αριθμό για τις γραμμές K και L. [5]

2.3 Πηγές

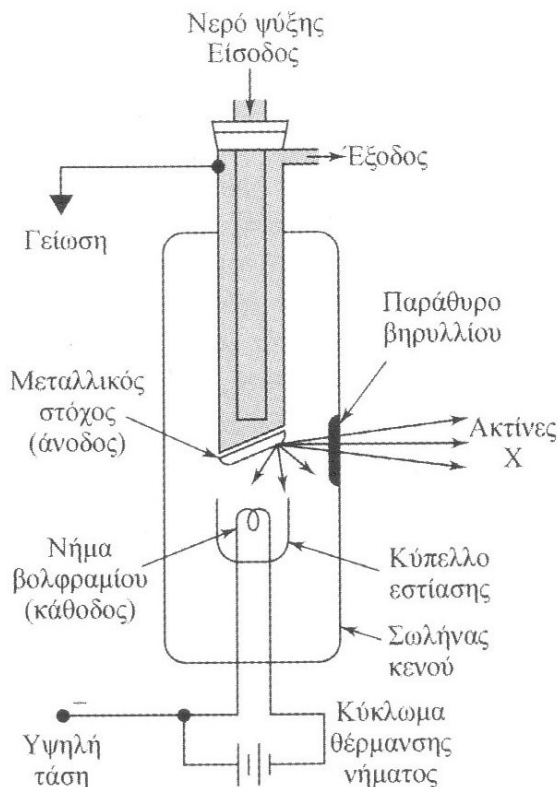
Υπάρχουν τρεις τύποι πηγών για τα όργανα ακτίνων X: οι σωλήνες ακτίνων X, τα ραδιοϊσότοπα και οι δευτερογενείς πηγές φθορισμού. [4]

2.3.1 Σωλήνας (λυχνία) ακτίνων X

Η συνηθέστερη πηγή ακτίνων X για αναλυτικές εφαρμογές είναι ο *σωλήνας (ή λυχνία) ακτίνων X* (μερικές φορές αναφέρεται ως σωλήνας Coolidge), ο οποίος μπορεί να κατασκευασθεί σε διάφορα σχήματα και τύπους. Ένας από αυτούς τους τύπους παρουσιάζεται στο σχήμα 16. Μια πηγή ακτίνων X αποτελείται από ένα σωλήνα-περίβλημα με υψηλό κενό, στον οποίο βρίσκεται μια θερμαινόμενη κάθοδος νήματος βολφραμίου και μία άνοδος αποτελούμενη από ένα συμπαγές τεμάχιο χαλκού. Στην επιφάνεια του χαλκού ηλεκτροαποτίθεται ή προσαρμόζεται το μέταλλο-στόχος. Ως στόχοι χρησιμοποιούνται τα μέταλλα: βολφράμιο, χρώμιο, χαλκός, μολυβδαίνιο, ρόδιο, σκάνδιο, άργυρος, σίδηρος και κοβάλτιο. Για τη θέρμανση του νήματος και την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων προς τον στόχο χρησιμοποιούνται ξεχωριστά κυκλώματα. Με το κύκλωμα θέρμανσης ελέγχεται η ένταση, ενώ η τιμή της επιταχύνουσας τάσης καθορίζει την ενέργεια (ή το μήκος κύματος) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X. Για ποσοτικούς προσδιορισμούς και τα δύο κυκλώματα πρέπει να λειτουργούν με σταθεροποιημένα τροφοδοτικά, που ελέγχουν το ρεύμα ή το δυναμικό, ώστε οι τυχόν διακυμάνσεις τους να μην ξεπερνούν το 0.1%. Η παραγωγή των ακτίνων X με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων είναι μια διαδικασία με εξαιρετικά χαμηλή απόδοση. Πολύ λιγότερο από το 1% της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ενώ το υπόλοιπο διασκορπίζεται ως

θερμότητα. Για τον λόγο αυτό, μέχρι πρόσφατα, ήταν αναγκαία η ψύξη των ανόδων των σωλήνων ακτίνων X. [4]

Στα σύγχρονα όργανα δεν απαιτείται ψύξη, επειδή οι σωλήνες μπορούν να λειτουργούν σε σημαντικά χαμηλότερη ισχύ. Η μείωση αυτή έγινε δυνατή με τη χρήση πιο ευαίσθητων, νέου τύπου, μεταλλακτών ακτίνων X. [4]



Σχήμα 16. Σχηματική διάταξη σωλήνα ακτίνων X. [4]

2.3.2 Ραδιοϊσότοπα

Για τις αναλυτικές εφαρμογές φθορισμού με ακτίνες X ως πηγή έχει χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία ραδιενεργών ισοτόπων (κάποια παρουσιάζονται στον πίνακα 6). [7]

Οι πηγές ραδιενεργού ακτινοβολίας είναι συσκευές στις οποίες το ραδιενεργό υλικό είναι σφραγισμένο μέσω μιας ή περισσότερων ανενεργών καψουλών. Η στεγανότητα και η θωράκιση του σφραγισμένου υλικού είναι τέτοια που καμία ραδιενεργή ένωση δεν μπορεί να ελευθερωθεί κατά τη χρήση ή την αποθήκευση. Το είδος του υλικού φραγής που χρησιμοποιείται εξαρτάται όχι μόνο απ' την ακτινοβολία που εκπέμπεται και τις χημικές ιδιότητες του ραδιονουκλιδίου που χρησιμοποιείται, αλλά επίσης κι απ' τις συνθήκες εφαρμογής. Η χρήση ραδιοϊσοτόπων ως πηγή διέγερσης στην XRF γίνεται κυρίως αντιληπτή μέσω εκπομπών ακτινοβολίας γ. [9]

Πίνακας 6. Συνήθη ραδιοϊσότοπα για φασματομετρία XRF. [7]

Ισότοπο	Χρόνος Ημιζωής (χρόνια)	Ακτινοβολία	Ενέργεια (keV)	Αποτελεσματικό για
⁵⁵ Fe	2.7	Mn K	5.9	Ca(K), V(K)
¹⁰⁹ Cd	1.3	Ag K	22	Fe(K), Cu(K), W(L), Mo(L)
²⁴¹ Am	460	Np L γ	11-22 60	Mo(K), Ag(K)

Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές. Οι κανονισμοί ασφαλείας απαιτούν η εκπομπή ακτίνων X απ' αυτές τις πηγές να περιορίζεται περίπου σε 10^7 φωτόνια s^{-1} steradian⁻¹ σε σύγκριση με τα 10^{12} ή 10^{13} για τους σωλήνες ακτίνων X. Η διαφορά αντισταθμίζεται μόνο μερικώς απ' το μικρό μέγεθος της πηγής που επιτρέπει να κατασκευαστούν πολύ συμπαγείς διατάξεις πηγής-δείγματος-ανιχνευτή, οι οποίες είναι πολύ βολικές λόγω της φορητότητάς τους. Απ' την άλλη μεριά, οι χαμηλές εντάσεις προοιωνίζουν κρυσταλλική διασπορά έτσι ώστε αυτές οι πηγές να χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά σε τεχνικές διασποράς ενέργειας. Ο διαχωρισμός των αναλυτικών γραμμών γίνεται μερικές φορές με επιλεκτικά φίλτρα αλλά πιο συχνά με αναλυτές ύψους παλμών σε συνδυασμό με ημιαγωγικούς ανιχνευτές Si(Li) υψηλής ανάλυσης. [7]

Η ενεργότητα των ραδιοϊσοτόπων καθορίζεται με όρο τον ρυθμό διάσπασης των ραδιενεργών ατόμων, π.χ. διασπάσεις ανά δευτερόλεπτο ή Becquerels (Bq) (το Becquerel αντικαθιστά τη μη-SI μονάδα, το Curie (Ci) που ισούται με $3.7 \cdot 10^7$ Becquerels). [5] Η ενεργότητα μειώνεται με το χρόνο από A_0 σε $A(t)$ μετά από έναν διανυθέντα χρόνο t :

$$A(t) = A_0 \exp\left(\frac{-0.693t}{T_{1/2}}\right)$$

όπου $T_{1/2}$ είναι η ημιζωή του ραδιοϊσοτόπου. Η πηγή διασπάται στο μισό του αρχικού ρυθμού εκπομπής αφού περάσει ο χρόνος που είναι ίσος με την ημιζωή του. [5]

2.3.3 Δευτερογενείς φθορίζουσες πηγές

Σε μερικές εφαρμογές, το φάσμα φθορισμού ενός στοιχείου, το οποίο διεγείρεται με ακτινοβολία, που προέρχεται από σωλήνα ακτίνων X, χρησιμοποιείται ως πηγή σε μελέτες απορρόφησης ή φθορισμού. Η διάταξη αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι εξαφανίζει το συνεχές φάσμα που εκπέμπει η πρωτογενής πηγή. [4]

2.4 Χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X

2.4.1 Ηλεκτρονιακές καταστάσεις

Τα επίπεδα ενέργειας και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που υπάγονται σε κάθε στιβάδα διέπονται από την κβαντική θεωρία της δομής του ατόμου. [7] Η κβαντική θεωρία δηλώνει ότι κάθε ηλεκτρόνιο σ' ένα δεδομένο άτομο κινείται σε μια τροχιά που χαρακτηρίζεται από τέσσερις κβαντικούς αριθμούς:

n , ο κύριος κβαντικός αριθμός ή αριθμός Bohr, συνδέεται με διαδοχικά τροχιακά. Η ενέργεια σύζευξης ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και τον πυρήνα σχετίζεται περίπου με $1/n^2$. Το n είναι ένας θετικός ακέραιος αριθμός 1, 2, 3, 4,... που υποδεικνύει τις στιβάδες K, L, M, N,... αντίστοιχα. [7]

ℓ , ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής ή αζιμουθιακός είναι μέτρο της τροχιακής στροφορμής (τροχιακή γωνιακή ροπή), ο οποίος σύμφωνα με τον Sommerfeld αποδίδει την ύπαρξη ελλειπτικών και κυκλικών ηλεκτρονιακών τροχιακών. Ο ℓ μπορεί να πάρει όλες τις ακέραιες τιμές μεταξύ 0 και $(n-1)$, το $\ell = 0$ αντιστοιχεί σε κυκλικό τροχιακό. [7]

m_ℓ , ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, μπορεί να πάρει όλες τις ακέραιες τιμές μεταξύ $-\ell$ και $+\ell$, συμπεριλαμβανομένου και του 0. [7]

m_s , ο κβαντικός αριθμός της ιδιοπεριστροφής (spin), μπορεί να πάρει δύο πιθανές τιμές $+1/2$ και $-1/2$. [7]

Η διάταξη όλων των πιθανών ηλεκτρονιακών καταστάσεων λαμβάνεται θεωρώντας όλους τους συνδυασμούς των τεσσάρων κβαντικών αριθμών, λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που διέπουν τον καθένα. Επιπλέον, η «Απαγορευτική Αρχή του Pauli» δηλώνει ότι δύο ηλεκτρόνια σ' ένα άτομο δεν μπορούν ποτέ να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις συνήθως υποδηλώνονται με σύμβολα που περιέχουν έναν αριθμό κι ένα γράμμα, π.χ. 3d. Ο αριθμός υποδεικνύει τον κύριο κβαντικό αριθμό n ενώ τα γράμματα s, p, d, f, g αντιπροσωπεύουν τις τιμές ℓ : 0, 1, 2, 3, 4 αντίστοιχα. Οπότε το σύμβολο 3d δηλώνει την κατάσταση με $n = 3$ και $\ell = 2$. Ένας εκθέτης μετά το γράμμα υποδηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχουν αυτοί οι δύο κβαντικοί αριθμοί. Για παράδειγμα το 3d⁶ σημαίνει ότι υπάρχουν 6 ηλεκτρόνια με $n = 3$ και $\ell = 2$. Αυτά τα ηλεκτρόνια διαφέρουν μεταξύ τους στις τιμές των άλλων δύο κβαντικών αριθμών m_ℓ και m_s . [7]

Τα ηλεκτρόνια σε μια στιβάδα δεν έχουν όλα την ίδια ακριβώς ενέργεια. Οι ενέργειές τους αντιπροσωπεύονται απ' τα αποκαλούμενα επίπεδα μετάπτωσης σ' ένα ενεργειακό διάγραμμα. Τα επίπεδα μετάπτωσης εξαρτώνται από τους κβαντικούς αριθμούς n , ℓ κι έναν πέμπτο, τον εσωτερικό ή ολικό κβαντικό αριθμό j , ο οποίος δηλώνει την ολική (γωνιακή και ιδιοπεριστροφής) ροπή. Το j μπορεί να πάρει τιμές

$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|. \quad [7]$$

Στον πίνακα 7 δίνεται ο συμβολισμός των ενεργειακών επιπέδων του ατόμου για τις τρεις πρώτες στιβάδες K, L, M καθώς και οι αντίστοιχες τιμές του j και στον πίνακα 8, ο τρόπος δημιουργίας των ομάδων μετάπτωσης. [10]

Πίνακας 7. Ενεργειακά επίπεδα ατόμου. [10]

Στιβάδα (ηλεκτρόνια)	n	ℓ	m _ℓ	m _s	Τροχιακά	j
K (2)	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s	$\frac{1}{2}$
L (8)	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s	$\frac{1}{2}$
	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	2p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	2p	
	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$	2p	
M (18)	3	0	0	$+\frac{1}{2}$	3s	$\frac{1}{2}$
	3	1	1	$+\frac{1}{2}$	3p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	3	1	0	$+\frac{1}{2}$	3p	
	3	1	-1	$+\frac{1}{2}$	3p	
	3	2	2	$+\frac{1}{2}$	3d	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
	3	2	1	$+\frac{1}{2}$	3d	
	3	2	0	$+\frac{1}{2}$	3d	
	3	2	-1	$+\frac{1}{2}$	3d	
	3	2	-2	$+\frac{1}{2}$	3d	

Πίνακας 8. Ομάδες μετάπτωσης. [10]

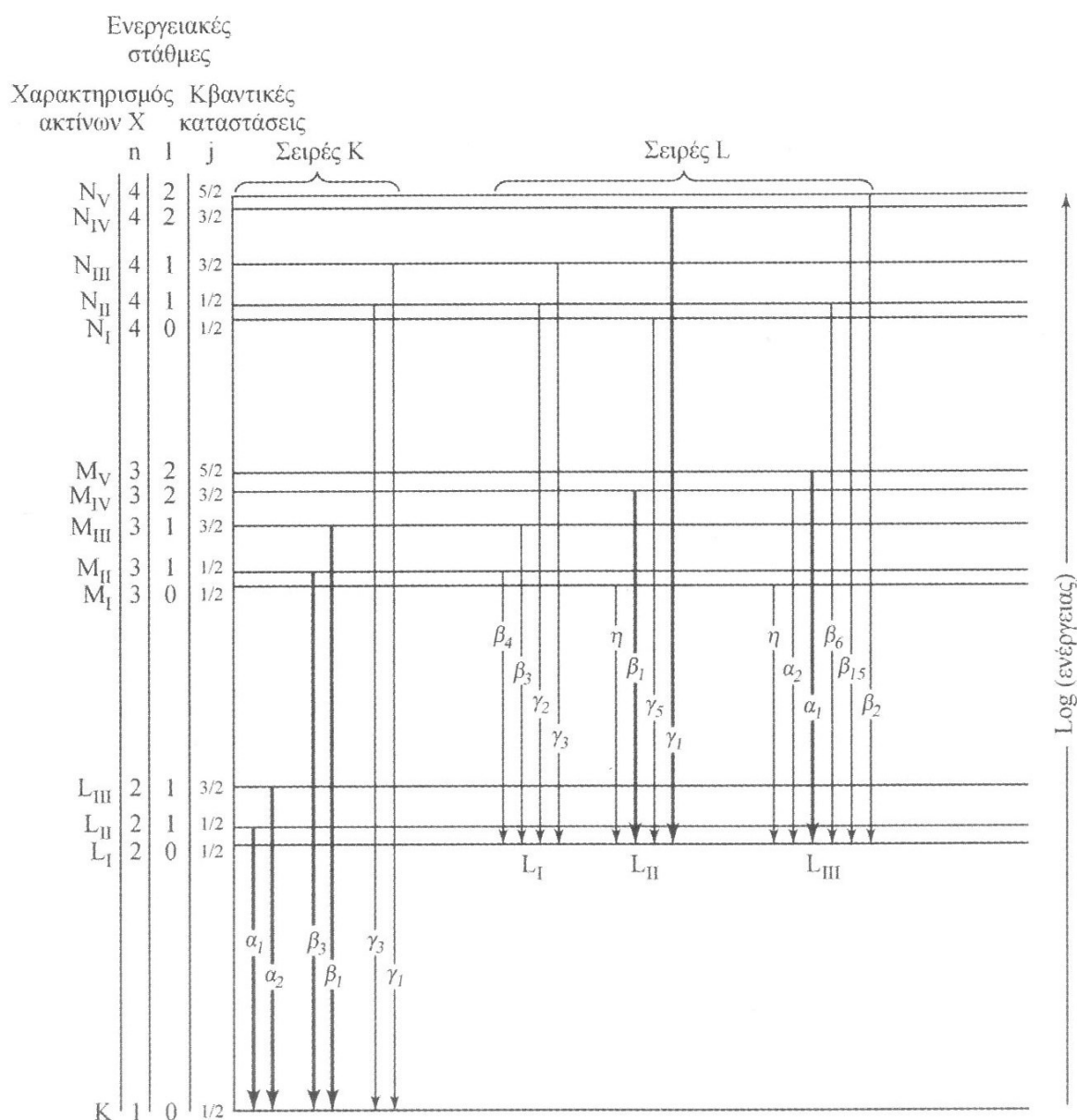
Ομάδα μετάπτωσης	n	ℓ	j
K	1	0	$\frac{1}{2}$
L _I	2	0	$\frac{1}{2}$
L _{II}	2	1	$\frac{1}{2}$
L _{III}	2	1	$\frac{3}{2}$
M _I	3	0	$\frac{1}{2}$
M _{II}	3	1	$\frac{1}{2}$
M _{III}	3	2	$\frac{3}{2}$
M _{IV}	3	1	$\frac{3}{2}$
M _V	3	2	$\frac{5}{2}$
N _I	4	0	$\frac{1}{2}$
N _{II}	4	1	$\frac{1}{2}$
N _{III}	4	1	$\frac{3}{2}$
N _{IV}	4	2	$\frac{3}{2}$
N _V	4	2	$\frac{5}{2}$
N _{VI}	4	3	$\frac{5}{2}$
N _{VII}	4	3	$\frac{7}{2}$

2.4.2 Κρίσιμες ενέργειες διέγερσης

Για ν' απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο K από ένα άτομο, το προσπίπτον φωτόνιο (ή οποιοδήποτε σωματίδιο) πρέπει να υπερβεί την ενέργεια σύζευξης, σ' αυτή την περίπτωση την E_K , μεταξύ του ηλεκτρονίου και του πυρήνα. Συνεπώς, το προσπίπτον φωτόνιο πρέπει να 'χει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη απ' την E_K . Στην περίπτωση ενός προσπίπτοντος φωτονίου με κβαντική ενέργεια $h\nu$, πρέπει να συναντήσουμε την κατάσταση $h\nu \geq E_K$, όπου h είναι η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα του φωτονίου. Στην περίπτωση ενός ηλεκτρονίου η κατάσταση είναι $eV \geq E_K$, όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και V το δυναμικό επιτάχυνσης. Τα ίδια κριτήρια εφαρμόζονται για τη διέγερση σ' οποιαδήποτε άλλη στιβάδα. Στην περίπτωση της στιβάδας L για παράδειγμα, η E_K αντικαθίσταται απ' τις E_{LI} , E_{LII} ή E_{LIII} εξαρτώμενες απ' το επίπεδο μετάπτωσης του απομακρυσμένου ηλεκτρονίου. [7]

2.4.3 Γραμμωτά φάσματα από πηγές δέσμης ηλεκτρονίων

Τα γραμμωτά φάσματα των ακτίνων X παράγονται από μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που γίνονται στα εσωτερικά ατομικά τροχιακά. Οι μικρού μήκους κύματος σειρές K παράγονται, όταν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας της καθόδου απομακρύνουν ηλεκτρόνια από τα τροχιακά του ατόμου-στόχου, που βρίσκονται πολύ κοντά στον πυρήνα. Η σύγκρουση συνεπάγεται τη δημιουργία διεγερμένων ιόντων, τα οποία στη συνέχεια εκπέμπουν κβάντα ακτινοβολίας ακτίνων X, ενώ τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών τροχιακών μεταπίπτουν στα κενά τροχιακά. Όπως δείχνεται στο σχήμα 17, οι γραμμές της σειράς K προκύπτουν από ηλεκτρονιολογικές μεταπτώσεις μεταξύ επιπέδων υψηλής ενέργειας και της στιβάδας K. [4]



Σχήμα 17. Τμήμα διαγράμματος ενεργειακών επιπέδων, στο οποίο απεικονίζονται οι μεταπτώσεις που παράγουν ακτίνες X. Οι πιο έντονες γραμμές εκπομπής δείχνονται με τα παχύτερα βέλη. [4]

Με την ονομασία γραμμές K εννοούνται όλες οι γραμμές των χαρακτηριστικών ακτίνων X, οι οποίες δημιουργούνται από ένα κενό στη στιβάδα K. Το κενό αυτό μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο της L στιβάδας (γραμμές K_{α}) ή από ένα ηλεκτρόνιο της M ή της N στιβάδας (γραμμές K_{β}). Οι γραμμές K_{β} αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη ενέργεια από τις γραμμές K_{α} , λόγω της μεγαλύτερης ενεργειακής απόστασης των στιβάδων M και N από την στιβάδα K. Οι γραμμές αυτές διαχωρίζονται περαιτέρω, ανάλογα με τις υποστιβάδες από τις οποίες γίνεται η μετάπτωση. Έτσι, κατά τη μετάπτωση $L_{III} \rightarrow K$ προκύπτουν οι γραμμές K_{α_2} , ενώ κατά τη μετάπτωση $L_{II} \rightarrow K$ οι γραμμές K_{α_1} . Επειδή η ενεργειακή διαφορά των δύο αυτών γραμμών είναι πολύ μικρή και συχνά δε διακρίνεται με το φασματόμετρο, χρησιμοποιείται η ονομασία K_{α} και για τις δύο αυτές γραμμές. Τα πιο απομακρυσμένα ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη πιθανότητα να μεταπηδήσουν στη στιβάδα K, γι' αυτό οι γραμμές K_{β} αντιπροσωπεύουν μόνο το 13% των γραμμών K. Κατά την ανάλυση με XRF χρησιμοποιούνται συνήθως οι γραμμές K_{α} λόγω της υψηλότερης έντασής τους, ενώ οι γραμμές K_{β} χρησιμοποιούνται μόνο εάν υπάρχει αλληλεπικάλυψη των γραμμών K_{α} με γραμμές άλλου στοιχείου. [6] Οι γραμμές L προκύπτουν, όταν ένα ηλεκτρόνιο χαθεί από το δεύτερο κύριο κβαντικό επίπεδο, είτε ως αποτέλεσμα αποβολής του από τα ηλεκτρόνια της καθόδου, είτε από μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου L προς τη στιβάδα K, που συνοδεύει την παραγωγή ενός κβάντου ακτινοβολίας K. [4] Επειδή το κενό μπορεί να βρίσκεται σε οποιαδήποτε από τις τρεις υποστιβάδες L_I , L_{II} ή L_{III} , το φάσμα των γραμμών L είναι πιο περίπλοκο από ό,τι το φάσμα των γραμμών K. Οι γραμμές L χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό στοιχείων με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 45 (Rh) και βρίσκονται σε χαμηλότερη ενέργεια από τις γραμμές K στο φάσμα των ακτίνων X. Οι γραμμές M, οι οποίες δημιουργούνται εξαιτίας κενού σε μια από τις πέντε M υποστιβάδες, χρησιμοποιούνται σπάνια στην XRF. Οι γραμμές M των βαρέων μετάλλων (Pb) μπορούν να αλληλεπικαλυφθούν με τις γραμμές K και L στοιχείων με μικρότερο ατομικό αριθμό. [6] Να σημειωθεί ότι η κλίμακα ενεργειών στο σχήμα 17 είναι λογαριθμική. Έτσι, η διαφορά ενεργειών μεταξύ των επιπέδων L και K είναι σημαντικά μεγαλύτερη απ' όσο μεταξύ των M και L. Για το λόγο αυτό οι γραμμές K εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές μεταξύ των μεταπτώσεων που συμβολίζονται ως α_1 και α_2 , καθώς και αυτές μεταξύ των β_1 και β_2 είναι τόσο μικρές, ώστε δεν είναι δυνατόν να διακριθούν με συνήθη φασματόμετρα παρά μόνο με εκείνα υψηλής διακριτικής ικανότητας. [4] Το διάγραμμα ενεργειών του σχήματος 17 ισχύει για κάθε στοιχείο με αριθμό ηλεκτρονίων αρκετό για την πραγματοποίηση όλων των μεταπτώσεων που περιλαμβάνονται στο διάγραμμα. Οι διαφορές στις ενέργειες μεταξύ των διαφόρων επιπέδων αυξάνουν κανονικά με τον ατομικό αριθμό, λόγω της αύξησης του φορτίου του πυρήνα. Αυτός είναι ο λόγος της εμφάνισης της ακτινοβολίας της σειράς K σε μικρότερα μήκη κύματος στα βαρύτερα στοιχεία. Η επίδραση του πυρηνικού φορτίου φαίνεται και στην αύξηση της τιμής του απαιτούμενου ελάχιστου δυναμικού για τη διέγερση των φασμάτων των στοιχείων αυτών. [4] Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για όλα τα στοιχεία, εκτός εκείνων με πολύ υψηλό ατομικό αριθμό, τα μήκη κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών των ακτίνων X είναι ανεξάρτητα από τη φυσική και χημική τους κατάσταση. Αυτό οφείλεται στο ότι για τις χαρακτηριστικές γραμμές, υπεύθυνες είναι οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που δεν συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς. [4]

2.4.4 Χαρακτηριστικές γραμμές και κανόνες επιλογής

Η φωτοαπορρόφηση χαρακτηρίζεται από μία ολοκληρωτική μεταφορά της ενέργειας του φωτονίου στο άτομο, όπου το φωτόνιο εκμηδενίζεται. Με τη σειρά του, το άτομο έχει μια κινητική ενέργεια $E_{\text{κιν}} = E_{\text{φωτονίου}} - E_{\text{σύζευξης}}$, καθώς επίσης κι ένα σετ χαρακτηριστικών φωτονίων και ηλεκτρονίων Auger μ' ένα άθροισμα ενέργειας, την $E_{\text{σύζευξης}}$. Για συγκεκριμένη ενέργεια φωτονίου ακτίνων X και δεδομένο είδος ατόμων, αυτή η επίδραση ευνοεί αλληλεπιδράσεις με ηλεκτρονιακές στιβάδες για τις οποίες η $E_{\text{κιν}}$ είναι μικρή, αλλά η $E_{\text{φωτονίου}} > E_{\text{σύζευξης}}$. [9]

Η διεγερμένη (ιοντική) ατομική κατάσταση «ηρεμεί» με επαναπλήρωση του κενού από μια εξωτερική στιβάδα. Αυτό συχνά συνδέεται με εκπομπή ενός χαρακτηριστικού φωτονίου και τη δημιουργία ενός νέου κενού, το οποίο με τη σειρά του καλύπτεται από μια πιο εξωτερική στιβάδα με εκπομπή ενός άλλου φωτονίου. Αυτή η αλληλουχία συνεχίζεται μέχρις ότου όλες οι επιτρεπτές μεταπτώσεις να εξαντληθούν. Τελικά, ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο καλύπτει το εναπομείναν κενό σε μια εξωτερική στιβάδα. [9]

Για παράδειγμα, εάν η στιβάδα K ιονιστεί, η πιο πιθανή ηλεκτρονιακή μετάπτωση στην οπή K είναι η $K \leftarrow L_{\text{III}}$. Επίσης δυνατή, ωστόσο με μικρή πιθανότητα, είναι η $K \leftarrow L_{\text{II}}$ και η $K \leftarrow M_{\text{III}}$ κτλ. Το κενό στην L_{III} μετά από μία μετάπτωση $K \leftarrow L_{\text{III}}$ μπορεί να καλυφθεί με την $L_{\text{III}} \leftarrow M_{\text{V}}$ ή με την $L_{\text{III}} \leftarrow M_{\text{IV}}$ κ.ο.κ. Να σημειωθεί ότι οι μεταπτώσεις $K \leftarrow L_{\text{I}}$ και $L_{\text{I}} \leftarrow M_{\text{I}}$ είναι απαγορευμένες. [9]

Στην κλασική μηχανική, όλα τα υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια μπορούν δυναμικά να μεταφερθούν σ' ένα χαμηλότερο επίπεδο για να γεμίσουν ένα κενό, αλλά στην κβαντική μηχανική πρέπει ν' ακολουθηθούν συγκριμένοι κανόνες. Οι κβαντικοί αριθμοί των αρχικών και τελικών επιπέδων ενέργειας σε οποιαδήποτε μετάπτωση πρέπει να υπακούουν στους ακόλουθους κανόνες επιλογής:

$$\begin{aligned}\Delta n &\geq 1 \\ \Delta \ell &= \pm 1 \\ \Delta j &= \pm 1 \text{ ή } 0\end{aligned}$$

Ενίοτε, οι δύο τελευταίοι κανόνες παραβιάζονται (για παράδειγμα $\Delta \ell = -2$ ή 0, $\Delta j = -2$) και παρατηρούνται «απαγορευμένες» μεταπτώσεις. Ωστόσο, αυτή η πιθανότητα είναι μικρή και οι γραμμές εκπομπής είναι ασθενείς και συνήθως δε δημιουργούν προβλήματα. Μερικές ασθενείς και μη κανονικές γραμμές που αποκαλούνται γραμμές «δορυφόρου» παρατηρούνται επίσης από άτομα που είναι διπλά ιονισμένα. [7]

Κατά σύμβαση, οι διάφορες σειρές στα φάσματα ακτίνων X ονομάζονται ως ακολούθως: οι γραμμές ονομάζονται μ' ένα κεφαλαίο γράμμα δηλώνοντας το τελευταίο επίπεδο της μετάπτωσης που περιλαμβάνεται. Για παράδειγμα, το φάσμα K αντιστοιχεί σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που τελειώνουν στη στιβάδα K. Ομοίως, το φάσμα L αντιστοιχεί σε όλες τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που τελειώνουν στα επίπεδα L_{I} , L_{II} και L_{III} . Κάθε συγκεκριμένη γραμμή διαφοροποιείται κατά Siegbahn προσθέτοντας ένα ελληνικό γράμμα κι έναν δείκτη μετά το κεφαλαίο γράμμα, για παράδειγμα, α_1 , β_3 , γ_6 , η κ.τ.λ. Αυτά τα σύμβολα συνήθως αντικατοπτρίζουν τις σχετικές εντάσεις των γραμμών, με την α_1 να 'ναι η ισχυρότερη γραμμή σ' ένα δεδομένο φάσμα. [7]

Στον πίνακα 9 παρατίθεται η αντιστοιχία των ορολογιών κατά Siegbahn και IUPAC των προαναφερθέντων γραμμών. [10]

Πίνακας 9. Αντιστοιχία ονοματολογίας χαρακτηριστικών ακτίνων X κατά Siegbahn και IUPAC. [10]

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K_{α_1}	K-L ₃	L_{α_1}	L ₃ -M ₅	L_{γ_1}	L ₂ -N ₄
K_{α_2}	K-L ₂	L_{α_2}	L ₃ -M ₄	L_{γ_2}	L ₁ -N ₂
K_{β_1}	K-M ₃	L_{β_1}	L ₂ -M ₄	L_{γ_3}	L ₁ -N ₃
$K_{\beta_2}^I$	K-N ₃	L_{β_2}	L ₃ -N ₅	L_{γ_4}	L ₁ -O ₃
$K_{\beta_2}^{II}$	K-N ₂	L_{β_3}	L ₁ -M ₃	L_{γ_4}'	L ₁ -O ₂
K_{β_3}	K-M ₂	L_{β_4}	L ₁ -M ₂	L_{γ_5}	L ₂ -N ₁
$K_{\beta_4}^I$	K-N ₅	L_{β_5}	L ₃ -O _{4,5}	L_{γ_6}	L ₂ -O ₄
$K_{\beta_4}^{II}$	K-N ₄	L_{β_6}	L ₃ -N ₁	L_{γ_8}	L ₂ -O ₁
$K_{\beta_{4x}}$	K-N ₄	L_{β_7}	L ₃ -O ₁	L_{γ_8}'	L ₂ -N ₆₍₇₎
$K_{\beta_5}^I$	K-M ₅	L_{β_7}	L ₃ -N _{6,7}	L_{η}	L ₂ -M ₁
$K_{\beta_5}^{II}$	K-M ₄	L_{β_9}	L ₁ -M ₅	L_{ℓ}	L ₃ -M ₁
		$L_{\beta_{10}}$	L ₁ -M ₄	L_s	L ₃ -M ₃
		$L_{\beta_{15}}$	L ₃ -N ₄	L_t	L ₃ -M ₂
		$L_{\beta_{17}}$	L ₂ -M ₃	L_u	L ₃ -N _{6,7}
				L_v	L ₂ -N ₆₍₇₎

2.5 Μέθοδοι φθορισμού ακτίνων X

2.5.1 Όργανα

Οι δύο βασικοί τύποι οργάνων που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X 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 X ή μια ραδιενεργό ουσία. [4]

2.5.2 Όργανα διασποράς μήκους κύματος

Τα όργανα διασποράς μήκους κύματος χρησιμοποιούν πάντοτε ως πηγές σωλήνες ακτίνων X λόγω των μεγάλων απωλειών ενέργειας, που παρατηρούνται κατά τη διέλευση της δέσμης μέσα από το κατευθυντήριο σύστημα προκειμένου να αναλυθεί. Οι ραδιενεργές πηγές παράγουν φωτόνια ακτίνων X με ρυθμό μικρότερο από το 10^{-4} του ρυθμού ενός σωλήνα ακτίνων X. Εάν συνυπολογισθεί και η εξασθένιση που εισάγει ο μονοχρωμάτορας, η προκύπτουσα δέσμη είναι δύσκολο έως αδύνατον να ανιχνευθεί και να μετρηθεί με ακρίβεια. [4] Στα όργανα αυτά, η ανίχνευση γίνεται αφού προηγουμένως οι παραγόμενες από το δείγμα ακτίνες X διαχωριστούν με βάση το μήκος κύματος. Η λειτουργία τους βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X (κρυσταλλογραφία) και στην εξίσωση του Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) που ισχύει στις περιπτώσεις συμβολής των κυμάτων. [6]

Υπάρχουν δύο τύποι οργάνων διασποράς μήκους κύματος, τα *μονοδιαυλικά* (single channel) ή *σειριακά* (sequential) και τα *πολυδιαυλικά* (multichannel) ή *σύγχρονα* (simultaneous) όργανα. Τα περισσότερα σύγχρονα μονοδιαυλικά φασματόμετρα είναι

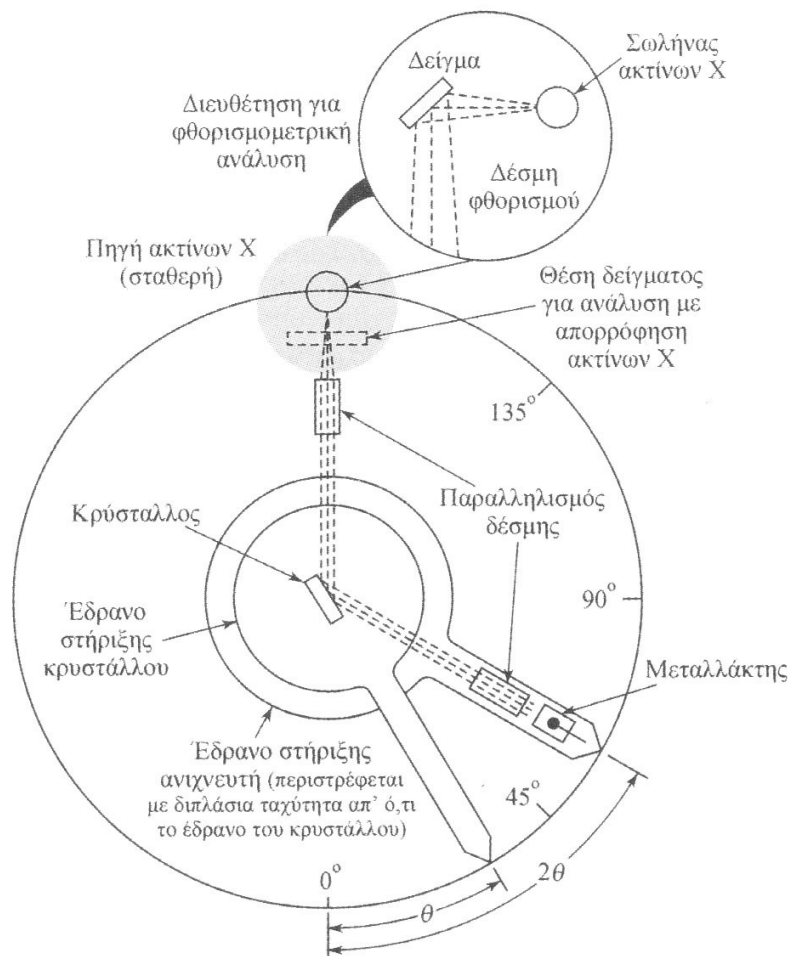
εφοδιασμένα με δύο πηγές ακτίνων X. Γενικά, στη μία ο στόχος είναι χρώμιο και στην άλλη βολφράμιο για εκπομπή μεγαλύτερων και μικρότερων μηκών κύματος, αντίστοιχα. Για μήκη κύματος μεγαλύτερα από $2 \text{ \AA}$, είναι αναγκαία η απομάκρυνση του αέρα μεταξύ της πηγής και του ανιχνευτή με άντληση ή αντικατάστασή του με ήλιο. Το όργανο πρέπει επίσης να διαθέτει έναν τρόπο εναλλαγής των δύο κρυστάλλων διασποράς. [4]

Τα πολυδιαυλικά όργανα διασποράς είναι μεγάλα σε μέγεθος και ακριβά συστήματα, τα οποία επιτρέπουν την ανίχνευση και τον ταυτόχρονο προσδιορισμό 24 στοιχείων. Εδώ, οι διάυλοι (αποτελούμενοι από κατάλληλο κρύσταλλο και έναν ανιχνευτή) διατάσσονται κυκλικά γύρω από την πηγή ακτίνων X και το σύστημα στήριξης του δείγματος. Σε ορισμένα όργανα μπορούν να κινούνται ένας ή περισσότεροι κρύσταλλοι, ώστε να είναι δυνατή η σάρωση του φάσματος. [4]

Κάθε μεταλλάκτης σε ένα πολυδιαυλικό όργανο διαθέτει τον δικό του ενισχυτή, επιλογέα ύψους παλμού, διαιρέτη συχνότητας και απαριθμητή ή ολοκληρωτή. Τα όργανα αυτά είναι συνήθως εφοδιασμένα με υπολογιστή για έλεγχο του οργάνου, επεξεργασία δεδομένων και παρουσίαση των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα ή λεπτά πραγματοποιείται ένας προσδιορισμός 20 ή περισσότερων στοιχείων. [4]

Τα πολυδιαυλικά όργανα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό αρκετών συστατικών σε βιομηχανικά υλικά, όπως χάλυβας, κράματα, τσιμέντα, ορυκτά και πετροχημικά. Τόσο τα πολυδιαυλικά, όσο και τα μονοδιαυλικά όργανα διαθέτουν συστήματα χειρισμού δειγμάτων σε μορφή μετάλλων, στερεών κόνεων, αποθέσεων φιλμ σε επιφάνειες, καθαρών υγρών ή διαλυμάτων. Αν χρειασθεί, τα δείγματα τοποθετούνται σε κυψελίδα με παράθυρο Mylar ή σελλοφάνης (οξική κυτταρίνη). [4]

Το φασματόμετρο του σχήματος 18 είναι ένα σειριακό όργανο, που μπορεί εύκολα να εφαρμοσθεί για ανάλυση με XRF. Εδώ, ο σωλήνας ακτίνων X και το δείγμα διατάσσονται με τον τρόπο που δείχνεται στο κυκλικό ένθεμα στο επάνω μέρος του σχήματος. Τα μονοδιαυλικά όργανα μπορεί να είναι αυτόματα ή όχι. Τα τελευταία είναι κατάλληλα για τον προσδιορισμό μερικών μόνο στοιχείων. Για την εφαρμογή αυτή ο κρύσταλλος και ο μεταλλάκτης τοποθετούνται σε κατάλληλη γωνία (θ και 2θ) και η απαρίθμηση συνεχίζεται έως ότου συσσωρευθεί ικανοποιητικός αριθμός παλμών, ώστε να προκύψουν αποτελέσματα με την επιθυμητή ακρίβεια. [4] Ο κρύσταλλος και ο ανιχνευτής τοποθετούνται σε γωνιόμετρο έτσι ώστε η περιστροφή του κρυστάλλου κατά γωνία θ , να έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του ανιχνευτή κατά γωνία 2θ . Το ελάχιστο και το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να μετρηθεί εξαρτάται από το εύρος των γωνιών 2θ που μπορούν να σαρωθούν καθώς και από την απόσταση d ανάμεσα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Τυπικά, η γωνία 2θ κυμαίνεται από 15° έως 150° . [6]



Σχήμα 18. Μονοχρωμάτορας ακτίνων X με τον ανιχνευτή. [4]

Χρησιμοποιώντας διαφορετικούς κρυστάλλους, είναι δυνατόν να ανιχνευθούν διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας που αντιστοιχούν και σε διαφορετικά στοιχεία. Στον πίνακα 10 φαίνονται μερικοί κρυστάλλοι που χρησιμοποιούνται στα φασματομέτρα διαχωρισμού μήκους κύματος. [6]

Πίνακας 10. Κρυστάλλοι που χρησιμοποιούνται στα φασματομέτρα διασποράς μήκους κύματος. [6]

Κρύσταλλος	2d (nm)	Θεωρητικό μήκος κύματος (Å)	Τυπικό εύρος ανίχνευσης στοιχείων
LiF (200)	0.402	3.88-0.52	K-Cd (γραμμές K)
PET (002)	0.874	8.44-1.14	Sn-U (γραμμές L)
PX-1	5.1	49.3-6.66	Al-Cl
			O-Mg

Η ανίχνευση των ακτίνων X, ο καθορισμός δηλαδή της έντασης των ακτίνων μετρώντας τον αριθμό των φωτονίων σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση αναλογικών απαριθμητών (proportional counters) είτε με τη χρήση απαριθμητών σπινθηρισμού (scintillation counters). [6]

Ο αναλογικός απαριθμητής είναι ένας μεταλλάκτης ιοντισμού αερίου. Κάθε παλμός που παράγεται από ένα φωτόνιο ενισχύεται κατά ένα παράγοντα 500 έως 10,000, αλλά ο αριθμός των θετικών ιόντων είναι αρκετά μικρός και ο νεκρός χρόνος είναι περίπου 1μs. Γενικά, οι παλμοί από έναν αναλογικό απαριθμητή πρέπει να ενισχυθούν πριν απαριθμηθούν. [4]

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά παλμό είναι ανάλογος του ύψους παλμού που παράγεται στην αναλογική περιοχή, εξαρτάται από την ενέργεια και επομένως από τη συχνότητα της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Ο αναλογικός απαριθμητής μπορεί να καταστεί ευαίσθητος σε μια περιορισμένη περιοχή ακτίνων X μέσω ενός αναλυτή ύψους παλμών, ο οποίος ρυθμίζεται έτσι ώστε να απαριθμούνται παλμοί με ύψος μεταξύ συγκεκριμένων ορίων. [4]

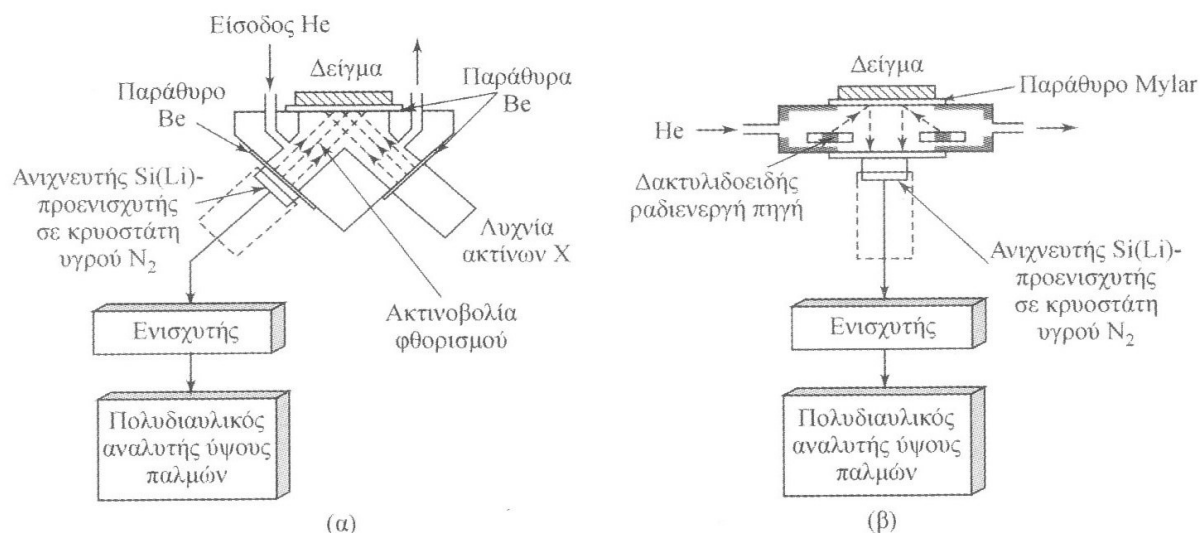
Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι σύγχρονοι ανιχνευτές σπινθηρισμών χρησιμοποιούν διαφανείς κρυστάλλους ιωδιούχου νατρίου, εμβολιασμένους με 0.2% ιωδιούχο θάλλιο. Στους κρυστάλλους αυτούς συχνά δίνεται το σχήμα κυλίνδρου 7-10 cm σε κάθε διάσταση. Μια από τις επίπεδες επιφάνειες τοποθετείται απέναντι από τη φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή. Κατά τη διέλευση της ακτινοβολίας μέσω του κρυστάλλου, η ενέργειά της αρχικά μεταφέρεται στον σπινθηριστή και αμέσως μετά απελευθερώνεται ως φωτόνια ακτινοβολίας φθορισμού. Έτσι παράγονται από κάθε αρχικό σωματίδιο αρκετές χιλιάδες φωτονίων μήκους κύματος περίπου 400 nm ή φωτόνιο σε χρονικό διάστημα περίπου 0.25 μs, που αποτελεί και τον νεκρό χρόνο του ανιχνευτή. Επομένως, ο νεκρός χρόνος ενός απαριθμητή σπινθηρισμών είναι σημαντικά μικρότερος από τον νεκρό χρόνο των ανιχνευτών ιοντισμού αερίων. [4]

Οι λάμπες παλμών που παράγονται στον κρύσταλλο του σπινθηριστή εκπέμπονται προς τη φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή και μετατρέπονται σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι ενισχύονται και απαριθμούνται. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σπινθηριστών είναι ότι ο αριθμός των φωτονίων που παράγονται σε κάθε λάμψη είναι ανάλογος προς την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. [4]

Εκτός από τους κρυστάλλους ιωδιούχου νατρίου, χρησιμοποιούνται και άλλοι κρύσταλλοι-σπινθηριστές, όπως το σιλβένιο, το ανθρακένιο και το τριφαινύλιο. Οι ενώσεις αυτές στην κρυσταλλική τους μορφή παρουσιάζουν χρόνους απόσβεσης των λάμπσεων μεταξύ 0.01 και 0.1 μs. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται με επιτυχία υγροί οργανικοί σπινθηριστές, οι οποίοι έχουν το πλεονέκτημα της περιορισμένης αυτοαπορρόφησης σε σχέση με τους στερεούς σπινθηριστές. [4]

2.5.3 Όργανα διασποράς ενέργειας

Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 19, ένα όργανο διασποράς ενέργειας αποτελείται από μια πολυχρωματική πηγή (η οποία μπορεί να είναι ένας σωλήνας ακτίνων X ή μια ραδιενεργός ουσία), έναν υποδοχέα δείγματος, έναν ημιαγώγιμο ανιχνευτή και από διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα που απαιτούνται για τη διάκριση των ενεργειών. [4] Στα όργανα αυτά ο διαχωρισμός των ακτίνων γίνεται μέσα στον ανιχνευτή με βάση την ενέργεια που έχουν. [6]



Σχήμα 19. Φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων X διασποράς ενέργειας. Διέγερση με ακτίνες X προερχόμενες από (α) σωλήνα ακτίνων X και (β) ραδιενεργό ουσία. [4]

Είτε το δείγμα είναι στερεό, σκόνη, υγρό, λεπτή ταινία ή επίστρωση, στοιχεία με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από επίπεδα ppm έως ποσοστών μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα με μικρή ή καθόλου προετοιμασία δείγματος. Η ανάλυση EDXRF αποτελεί την ακτινοβόληση του δείγματος με ακτίνες X ή γ 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 (τουλάχιστον θεωρητικά) από 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. Το δείγμα επίσης σκεδάζει (συνεκτικά και ασύμφωνα) τη προσπίπτουσα ακτινοβολία, παράγοντας γραμμές κυρίως λόγω των σκεδάσεων Rayleigh (συνεκτική) και Compton (ανελαστική). [11]

Τα φορητά φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDXRF) γίνονται όλο και πιο δημοφιλή σε πολλούς τομείς για την επιτόπια ανάλυση στοιχείων. Αυτό συμβαίνει γιατί η EDXRF είναι μια μη καταστροφική, πολυστοιχειακή τεχνική που έγκειται στην ανάλυση οποιουδήποτε υλικού. [11]

Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις είχαν ως αποτέλεσμα μικρούς, χαμηλής ισχύος σωλήνες ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενους ημιαγωγίμους ανιχνευτές και μικρούς αναλυτές ύψους παλμών. Επομένως, φορητά φασματόμετρα EDXRF είναι διαθέσιμα, τα οποία μπορούν να συναρμολογηθούν επιτόπου, έχουν μέγεθος βιβλίου και το βάρος τους κυμαίνεται από 500 g (με τη χρήση ραδιενεργού πηγής) έως μερικά κιλά (με τη χρήση ενός σωλήνα ακτίνων X). [11]

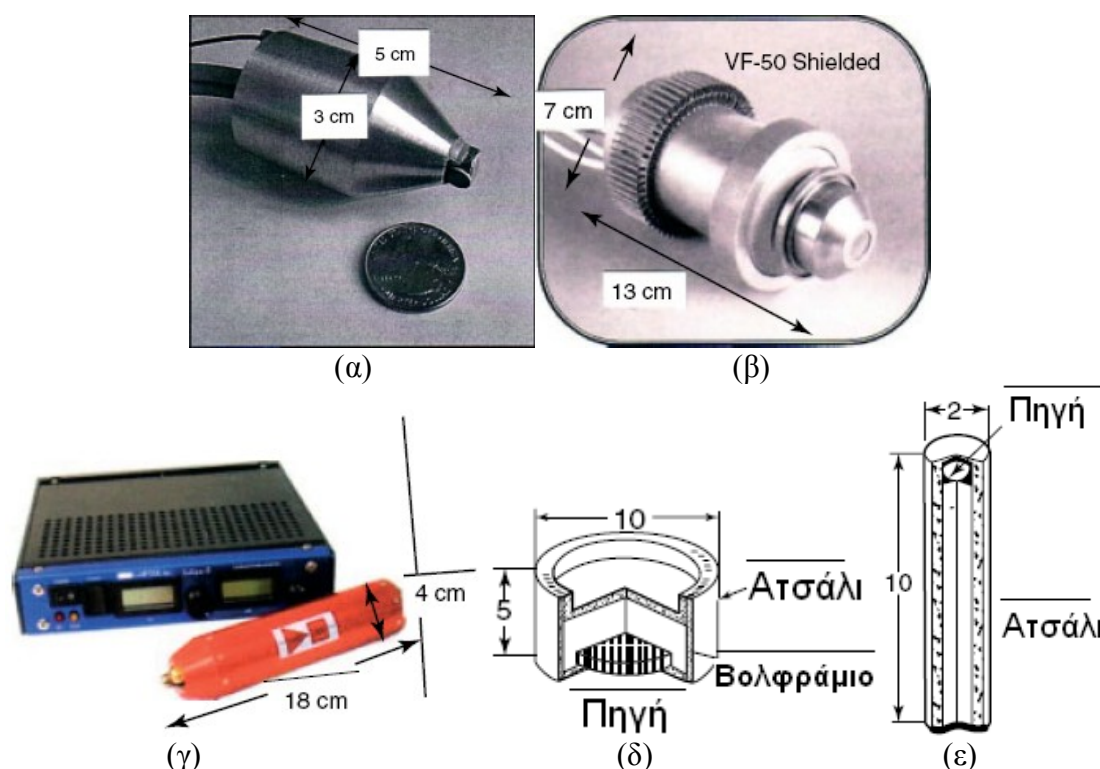
Για τον φορητό εξοπλισμό EDXRF χρησιμοποιούνται σωλήνες ακτίνων X ή ραδιενεργές πηγές. Ένα σωλήνα ακτίνων X τυπικά εκπέμπει ακτινοβολία bremsstrahlung με ενέργεια από το μηδέν (θεωρητικά) έως την τιμή (σε keV) της μέγιστης τάσης σωλήνα, καθώς και χαρακτηριστικές γραμμές X εξαιτίας του υλικού της ανόδου. [11]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σωλήνες ακτίνων X 35-40 kV επαρκούν για τη διέγερση σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα, καθιστώντας ικανή τη διέγερση των γραμμών K στοιχείων ίσαμε περίπου $Z = 56$ και των γραμμών L των βαρέων στοιχείων. [11]

Το σχήμα 20 δείχνει τους πιο συνήθεις και χρήσιμους μικρού μεγέθους σωλήνες ακτίνων X για το φορητό σύστημα EDXRF. Τα τυπικά χαρακτηριστικά αυτών των σωλήνων ακτίνων X είναι: [11]

- μήκος περίπου 10–15 cm,
- διάμετρος περίπου 3–5 cm,
- παράθυρο Be πάχους 100–500 μm και διαμέτρου 0.5–1 cm,
- μάζα περίπου 200–500 g.

Οι τυπικές έξοδοι φωτονίων στους σωλήνες ακτίνων X είναι 3-5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από εκείνες των ραδιενεργών πηγών. [11]



Σχήμα 20. Μικρού μεγέθους σωλήνες ακτίνων X για φορητό εξοπλισμό EDXRF. (α) Moxtek 40kV, 1mA, (β) Varian 50kV, 1mA και (γ) Eclipse III, 30kV 100 μA από AMPTEK-Oxford, (δ) και (ε) Για σύγκριση, παρουσιάζονται επίσης οι ραδιενεργές πηγές (διαστάσεις σε χιλιοστά). [11]

Ένα προφανές πλεονέκτημα των συστημάτων διασποράς ενέργειας είναι η απλότητά τους και η απουσία κινητών τμημάτων στα τμήματα διέγερσης και ανίχνευσης του φασματομέτρου. Επιπλέον, η απουσία κατευθυντήριων συστημάτων και περιθλαστικού κρυστάλλου, καθώς και η μικρή απόσταση μεταξύ ανιχνευτή και δείγματος, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση κατά 100 και πλέον φορές της ενέργειας, που φτάνει τελικά στον ανιχνευτή. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν τη χρήση ασθενών πηγών ακτινοβολίας, όπως είναι τα ραδιενεργά υλικά ή οι σωλήνες ακτίνων X χαμηλής ισχύος που είναι φθηνότερα και λιγότερο καταστρεπτικά για το δείγμα λόγω της ακτινοβολίας. Γενικά, το κόστος των οργάνων διασποράς ενέργειας είναι κατά τέσσερις έως πέντε φορές μικρότερο από εκείνο των οργάνων διασποράς μήκους κύματος. [4]

έχουν πολύ χαμηλότερες ενέργειες (~100 eV) απ' ό,τι στα περισσότερα υλικά. [36] Το σήμα εξόδου λαμβάνεται από την επαφή αργιλίου που καλύπτει το πυρίτιο τύπου n και οδηγείται σε έναν προενισχυτή. Ο προενισχυτής είναι συνήθως ένα *τρανζίστορ επίδρασης πεδίου* (Field Effect Transistor, FET) ενσωματωμένο στον ανιχνευτή. [4]

Οι ανιχνευτές με διάχυση Li σχηματίζονται με απόθεση ατμού λιθίου στην επιφάνεια κρυστάλλου Si εμβολιασμένου με προσμίξεις τύπου p (p-Si). Με θέρμανση στους 400 έως 500 °C, το λίθιο διαχέεται στον κρύσταλλο και επειδή το μέταλλο αυτό χάνει εύκολα ηλεκτρόνια, η παρουσία του μετατρέπει την περιοχή τύπου p σε περιοχή τύπου n. Ενώ ο κρύσταλλος βρίσκεται ακόμα σε υψηλή θερμοκρασία, εφαρμόζεται μια συνεχής τάση κατά μήκος του κρυστάλλου, η οποία προκαλεί απόσπαση των ηλεκτρονίων από τη στιβάδα λιθίου και των οπών από το στρώμα τύπου p. Το ρεύμα κατά μήκος της επαφής pn προϋποθέτει διάχυση (drifting) των ιόντων λιθίου στο στρώμα p και τον σχηματισμό ενδογενούς στιβάδας, όπου τα ιόντα του λιθίου αντικαθιστούν τις οπές που χάνονται κατά την αγωγή ρεύματος μέσω του κρυστάλλου. Μετά την ψύξη, η κεντρική στιβάδα παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση από τα άλλα στρώματα, επειδή τα ιόντα λιθίου στο υλικό αυτό είναι πολύ πιο δυσκίνητα από τις οπές που αντικαθιστούν. [4]

Η ενδογενής ζώνη του αρχικού υλικού του ανιχνευτή πυριτίου λειτουργεί όπως το αέριο αργό στους ανιχνευτές αερίου. Αρχικά, η απορρόφηση ενός φωτονίου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός φωτοηλεκτρονίου υψηλής ενέργειας, το οποίο στη συνέχεια χάνει την κινητική του ενέργεια, ανυψώνοντας αρκετές χιλιάδες ηλεκτρόνια του πυριτίου στις ζώνες αγωγιμότητάς του, αυξάνοντας έτσι σημαντικά την αγωγιμότητά του. Όταν εφαρμοσθεί κατά μήκος του κρυστάλλου ένα δυναμικό, κάθε απορροφούμενο φωτόνιο προκαλεί έναν παλμό ρεύματος, του οποίου το ύψος είναι ανάλογο της ενέργειας του φωτονίου. Σε αντίθεση με τους αναλογικούς ανιχνευτές δεν πραγματοποιείται δευτερογενής ενίσχυση του παλμού. [4]

Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 21, ο ανιχνευτής και ο προενισχυτής μιας τέτοιας συσκευής πρέπει να ψύχονται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) για να μειωθεί ο ηλεκτρονικός (θερμικός) θόρυβος σε ανεκτό επίπεδο. Οι πρώτοι ανιχνευτές Si(Li) έπρεπε να ψύχονται συνεχώς, επειδή τα άτομα λιθίου διαχέονται στο πυρίτιο υποβαθμίζοντας έτσι σταδιακά την απόδοση του ανιχνευτή. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές Si(Li) πρέπει να ψύχονται μόνο κατά τη χρήση τους. [4]

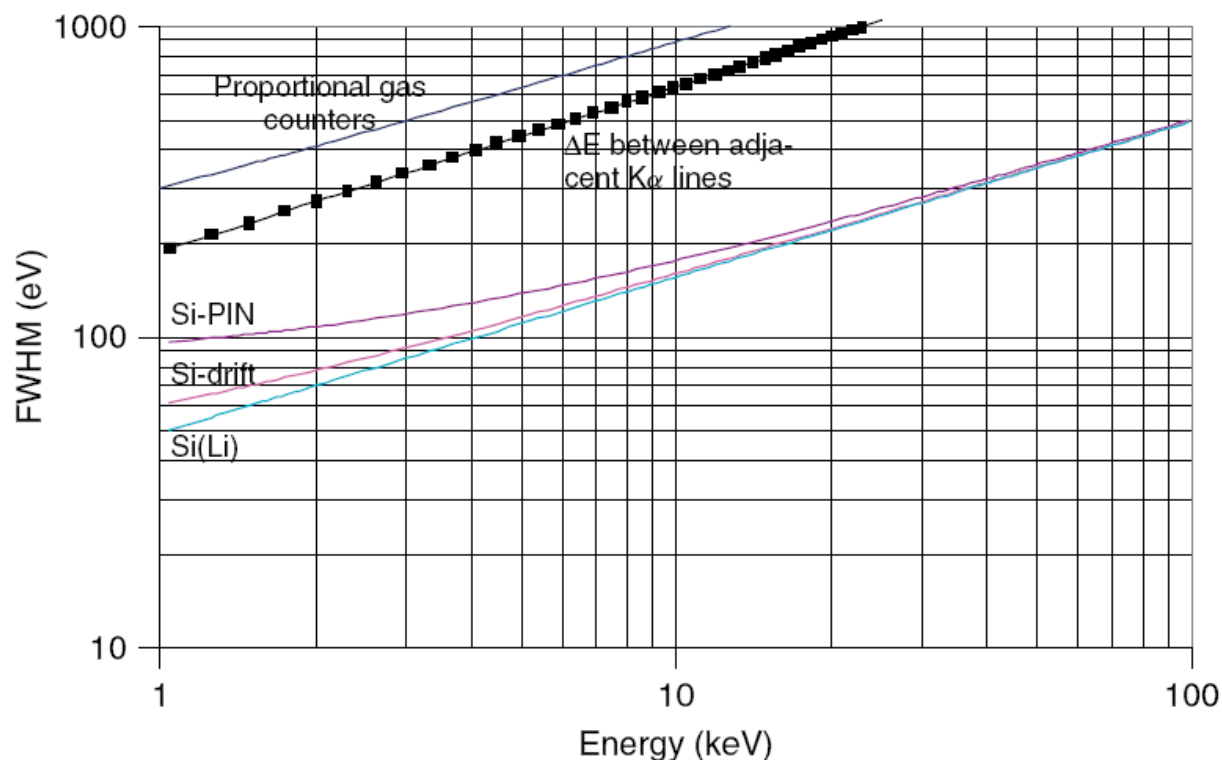
Ο ανιχνευτής Si(Li) είναι ο πιο δημοφιλής ανιχνευτής ακτίνων X στο ενεργειακό εύρος από μερικές εκατοντάδες eV ίσαμε περίπου 40 keV. Η τυπική ενεργειακή ανάλυση των εμπορικών ανιχνευτών είναι της τάξης των 135 eV στα 6 keV. [9]

Σε μερικές εφαρμογές, όπως σε φορητά φασματομέτρα ακτίνων X, οι δυσκολίες που ανακύπτουν απ' τη χρήση ενός κρυοστάτη υγρού αζώτου (μεγάλο μέγεθος κρυοστάτη, επαναπλήρωση αζώτου) μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρήση ενός ανιχνευτή πυριτίου Peltier υπό ψύξη. Οι δίοδοι Si-PIN από την AMPTEK (25mm² ενεργή περιοχή, πάχος 500μm) που ψύχονται περίπου σε -30 °C, προσφέρουν μια ανάλυση ενεργειών της τάξης των 250 eV στα 6 keV σε 20μs χρόνου διαμόρφωσης. Μικρότερες συσκευές (5 mm², πάχος 500μm) έχουν φτάσει σε αναλύσεις ενεργειών τόσο καλές όσο 158 eV FWHM σε 6 keV σε 20μs χρόνου διαμόρφωσης. Επίσης, οι ανιχνευτές μετακίνησης πυριτίου Peltier υπό ψύξη έχουν φτάσει σε αναλύσεις όχι μακρύτερα από τις καλύτερες των ανιχνευτών Si(Li) και Ge, μ' ένα χρόνο διαμόρφωσης της τάξης του 1μs. [9]

Ημιαγώγιμοι ανιχνευτές θερμοκρασίας δωματίου ή Peltier υπό ψύξη υψηλού-Z όπως HgI₂, CdTe (τελλουριούχο κάδμιο), CdZnTe (τελλουριούχο ψευδάργυρο, CZT), GaAs μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση ακτίνων X χωρίς να χρειάζεται κρυοστάτης υγρού αζώτου. Λόγω του υψηλού μέσου ατομικού αριθμού,

πάχος λίγων χιλιοστών είναι αρκετό γι' αυτούς τους ανιχνευτές ώστε να παρέχουν καλή απόδοση σ' ένα πλατύ ενεργειακό εύρος ακτίνων X, ίσαμε μερικές εκατοντάδες keV. [9]

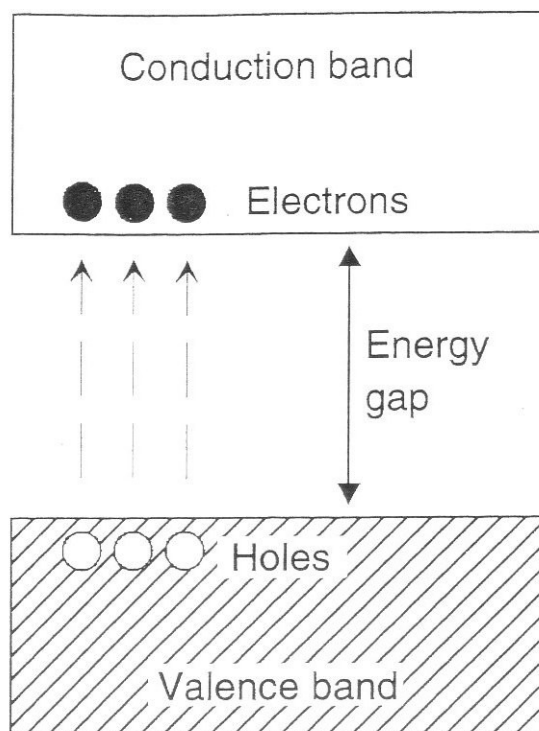
Το σχήμα 22 δείχνει την ενέργεια ανάλυσης ως προς την ενέργεια διαφόρων ανιχνευτών ακτίνων X, αναλογικών αέριων απαριθμητών, Si-PIN, διάχυσης πυριτίου, CdTe και HPGe μέσα στο εύρος ενεργειών των ακτίνων X. [11]



Σχήμα 22. Ανάλυση ενέργειας (σε eV) ως το ολικό εύρος ημιμέγιστου ύψους της κορυφής ακτίνων X ως προς την ενέργεια διαφόρων ανιχνευτών. [11]

Το γερμάνιο χρησιμοποιείται σε αντικατάσταση του πυριτίου για την παραγωγή ανιχνευτών με διάχυση λιθίου που αποκρίνονται σε ακτινοβολίες μήκους κύματος μικρότερες από 0.3 Å. Οι ανιχνευτές αυτοί πρέπει να ψύχονται σε μόνιμη βάση. Έχουν παραχθεί και ανιχνευτές γερμανίου που δεν απαιτούν διάχυση λιθίου, όταν το στοιχείο βρίσκεται σε πολύ καθαρή κατάσταση. Οι ανιχνευτές αυτοί ονομάζονται *ενδογενείς ανιχνευτές γερμανίου* (intrinsic germanium detectors) και απαιτούν ψύξη μόνο κατά τη χρήση τους. [4]

Σ' έναν μόνο κρύσταλλο ημιαγωγικού υλικού όπως πυρίτιο ή γερμάνιο, οι έντονα ορισμένες ατομικές καταστάσεις ηλεκτρονίων διευρύνονται σε ζώνες ενεργειακών καταστάσεων. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια διατηρούνται στη ζώνη σθένους ενώ οι επόμενες υψηλότερες καταστάσεις βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, διαχωρισμένες απ' τη ζώνη σθένους μ' ένα ενεργειακό χάσμα (σχήμα 23). [9]



Σχήμα 23. Δομή ζωνών ενός ημιαγωγικού υλικού. [9]

Τα διάκενα είναι 1.12 eV και 0.74 eV για το πυρίτιο και το γερμάνιο, αντίστοιχα. Σε καθαρούς ημιαγωγούς χωρίς προσμίξεις το χάσμα περιλαμβάνει απαγορευμένες καταστάσεις. Ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να προωθηθεί απ' τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εάν λάβει ενέργεια τουλάχιστον ίση μ' αυτή του διάκενου. Αφού προωθηθεί στη ζώνη αγωγιμότητας, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μετακινηθεί υπό την επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και μπορεί να συλλεχθεί σ' ένα ηλεκτρόδιο. Το κενό ή η οπή που απομένει στη ζώνη σθένους απ' το προωθημένο ηλεκτρόνιο μπορεί επίσης να μετακινηθεί απ' το εφαρμοζόμενο πεδίο στην αντίθετη κατεύθυνση απ' αυτή του ηλεκτρονίου. Οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι διαφορετικές ανάλογα με τις διαφορετικές τους κινητικότητες στον κρύσταλλο (π.χ. $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ για τα ηλεκτρόνια και $505 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ για τις οπές στο πυρίτιο σε θερμοκρασία δωματίου). [9]

Όταν ένα φωτόνιο ακτίνων X αλληλεπιδρά με τον κρύσταλλο, το πρωτογενές ηλεκτρόνιο που δημιουργείται απ' τη διαδικασία ιονισμού διεγείρει τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, εάν είναι αρκετά ενεργητικά, μπορούν να δημιουργήσουν περαιτέρω πρόσθετα ηλεκτρόνια μέσω μιας κλιμακωτής διαδικασίας, η οποία τελικά οδηγεί σ' ένα μεγάλο αριθμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που μπορούν να συλλεχθούν στα ηλεκτρόδια της συσκευής. [9]

Τα ελεύθερα από προσμίξεις υλικά Si και Ge ονομάζονται *εγγενείς ημιαγωγοί*. Όταν τροποποιητές προστίθενται σ' έναν εγγενή ημιαγωγό, οι ιδιότητες αγωγιμότητας του υλικού μπορούν να μεταβληθούν. Προσθέτοντας πεντασθενείς τροποποιητές όπως P ή As σ' έναν τετρασθενή ημιαγωγό Si (ή Ge) θ' αυξηθεί η αγωγιμότητα του υλικού, γιατί μόνο τέσσερα ηλεκτρόνια του πεντασθενούς ατόμου εμπλέκονται στη σύζευξή του με τα άτομα Si (ή Ge) κι επομένως το πέμπτο ηλεκτρόνιο μπορεί εύκολα να προωθηθεί στη ζώνη αγωγιμότητας μόνο με μια μικρή ποσότητα ενέργειας. Τροποποιητές αυτού του είδους ονομάζονται *δότες*, γιατί εισάγουν ελεύθερα

ηλεκτρόνια και ο τροποποιημένος ημιαγωγός αναφέρεται ως *υλικό τύπου n*. Αντίθετα, τρισθενείς τροποποιητές όπως το B που ονομάζονται *δέκτες* παρέχουν ελεύθερες οπές, αυξάνοντας την αγωγιμότητα του υλικού. Οι τροποποιημένοι με δέκτες ημιαγωγοί ονομάζονται *υλικά τύπου p*. [9]

2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής XRF

Η τεχνική XRF παρουσιάζει πολλά και εντυπωσιακά πλεονεκτήματα. Τα φάσματα είναι σχετικά απλά και επομένως οι φασματικές παρεμποδίσεις δεν είναι τόσο συχνές. Συνήθως η τεχνική XRF είναι μη καταστροφική και μπορεί να εφαρμοσθεί σε πολύτιμα αντικείμενα, όπως είναι οι πίνακες ζωγραφικής, αρχαιολογικά ευρήματα, κοσμήματα, νομίσματα, χωρίς να προκληθούν σε αυτά βλάβες. Ακόμα, η τεχνική XRF μπορεί να εφαρμοσθεί σε δείγματα διαφόρων διαστάσεων, από ένα μόλις ορατό κόκκο μέχρι ένα ογκώδες συμπαγές αντικείμενο. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η ταχύτητα και η απλότητα της πορείας εργασίας, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό πολλών στοιχείων σε μερικά λεπτά. [4]

Η τεχνική XRF υστερεί σε ακρίβεια και επαναληψιμότητα ως προς άλλες αναλυτικές τεχνικές, γεγονός που μπορεί να ξεπεραστεί με σωστή βαθμονόμηση του συστήματος για το συγκεκριμένο είδος ανάλυσης και με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού. Η τεχνική XRF γενικά δεν είναι τόσο ευαίσθητη όσο άλλες οπτικές τεχνικές. Στις καλύτερες περιπτώσεις μπορούν να μετρηθούν συγκεντρώσεις μερικών ppm. Συνηθέστερα, η περιοχή συγκεντρώσεων εφαρμογής της τεχνικής είναι 0.01 έως 100%. Για τα ελαφρότερα στοιχεία η τεχνική XRF δεν είναι τόσο εύχρηστη. Οι δυσκολίες στην ανίχνευση και μέτρηση αυξάνουν προοδευτικά, καθώς ο ατομικός αριθμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται μικρότερος από 14 (πυρίτιο), επειδή εμφανίζεται ο ανταγωνιστικός μηχανισμός της εκπομπής Auger, ο οποίος μειώνει την ένταση φθορισμού. Τα σημερινά εμπορικά όργανα φτάνουν στην ανίχνευση μέχρι και του νατρίου (μάλλον ημιποσοτικά). Μειονέκτημα της τεχνικής XRF αποτελεί το υψηλό κόστος των οργάνων (αν και υπάρχουν πιο οικονομικές διατάξεις). [4]

2.8 Εφαρμογές της τεχνικής XRF

Η τεχνική XRF βρίσκει εφαρμογή σε πάρα πολλούς τομείς ανάλυσης στερεών και υγρών, όπου απαιτείται ποιοτικός προσδιορισμός των στοιχείων αλλά και ποσοτική ανάλυση. Μερικοί απ' αυτούς τους τομείς είναι η οικολογία, όπου γίνεται προσδιορισμός των επιπέδων των βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα κλπ., η βιομηχανία καυσίμων όπου γίνεται προσδιορισμός της καθαρότητας καυσίμων (π.χ. ανίχνευση θείου σε βενζίνη), η χημεία τροφίμων όπου γίνεται ανίχνευση βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τρόφιμα, η αρχαιολογία, όπου χρησιμοποιώντας φορητές διατάξεις XRF λαμβάνουν χώρα μελέτες σε μουσεία και χώρους αρχαιολογικών ανασκαφών. [6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

3.1 Ακτινοβολία X σπάνιων γαιών

Όπως έχει προαναφερθεί, κάθε στοιχείο εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία X. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές γραμμές ακτίνων X των σπάνιων γαιών.

Πίνακας 11. Οι χαρακτηριστικές γραμμές ακτίνων X των σπάνιων γαιών. [12]

Στοιχείο	Ενέργεια (keV)			
	K _{α1}	K _{α2}	K _{β1}	K _{β2}
Sc	4.090	4.085	4.460	-
Y	14.957	14.882	16.736	17.011
La	33.440	33.033	37.799	38.728
Ce	34.717	34.276	39.255	40.231
Pr	36.023	35.548	40.746	41.772
Nd	37.359	36.845	42.269	43.298
Pm	38.649	38.160	43.945	44.955
Sm	40.124	39.523	45.400	46.553
Eu	41.529	40.877	47.027	48.241
Gd	42.983	42.280	48.718	49.961
Tb	44.470	43.737	50.391	51.737
Dy	45.985	45.193	52.178	53.491
Ho	47.528	46.686	53.934	55.292
Er	49.099	48.205	55.690	57.088
Tm	50.730	49.762	57.576	58.969
Yb	52.360	51.326	59.352	60.959
Lu	54.063	52.959	61.282	62.946

3.2 Παρουσία σπάνιων γαιών στα ορυχεία

Ο επόμενος πίνακας δείχνει τη συγκέντρωση σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) των σπάνιων γαιών σε διάφορα ορυχεία.

Πίνακας 12. Παρουσία σπάνιων γαιών σε διάφορα ορυχεία.

Τοποθεσία	ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ (ppm)														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Groote Eylandt, Βόρεια Αυστραλία [13]	6–112	7– 417	-	5–316	-	0.2– 98.3	0.1– 19.1	0.5– 112.7	-	-	-	-	-	0.4– 13.4	-
Bayan Obo, Μογγολία, Κίνα [14]	76–14,093	272– 32,347	25– 3,663	94– 10,736	-	18–835	6–216	11.1– 282	1–180	2.05– 103	0.6–74	0.53– 40	0.2– 4.5	1– 14.35	2–3
Ιζήματα ποταμών, Κίνα [15]	7.56–57.25	16.54– 122.59	1.59– 14.35	5.59– 58.54	-	1.09– 10.98	0.05– 1.72	1.64– 16.81	0.12– 1.16	0.53– 4.96	0.09– 0.99	0.26– 2.44	0.06– 0.38	0.22– 2.89	<0.02– 0.42
Ανθρακωρυχείο Sitai, Βόρεια Κίνα [16]	3.65–55.4	7.02– 105	0.76– 11.2	3.08– 42.4	-	0.51– 6.35	0.18– 2.31	0.67– 8.05	0.12– 1.00	0.74– 5.57	0.15– 1.15	0.44– 3.1	0.07– 0.56	0.41– 3.05	0.06– 0.57
Ανθρακοφόρος λεκάνη Huaibei, Κίνα [17]	8.6–378	26– 690.1	2.26– 45.6	8.7– 157	-	2.05– 22.3	0.337– 4.21	1.29– 12.22	0.255– 1.77	1.46– 9.09	0.318– 2.18	0.9– 6.76	0.136– 1.13	0.84– 7.65	0.142– 1.52
Mountain Pass, Καλιφόρνια [18]	12– 437	48– 985	-	-	-	8.3– 77.6	2–20	-	1.0– 4.9	-	-	-	-	<2–2	<0.2
Bayan Obo, Μογγολία, Βόρεια Κίνα [19]	2.66– 55,937	4.73– 95,227	0.51– 10,362	1.78– 27,425	-	0.33– 3,255	0.07– 669	0.33– 1,557	0.05– 125	0.29– 261	0.06– 21.7	0.18– 27.8	0.03– 2.60	0.14– 16.8	0.02– 2.06

Παρατηρούμε ότι στις περιοχές που είναι εκμεταλλεύσιμες, το λανθάνιο και το δημήτριο παρουσιάζονται σε συγκεντρώσεις αρκετών δεκάδων ppm.

3.3 Πρότυπα δείγματα

3.3.1 Πρότυπο Υλικό 4357 (Περιβαλλοντικό πρότυπο ραδιενέργειας ωκεάνιου ιζήματος, Ocean Sediment)

Αυτό το πρότυπο υλικό αναφοράς είναι ένα μίγμα ωκεάνιων ιζημάτων που έχουν συλλεχθεί απ' την ακτή Sellafield στο Ηνωμένο Βασίλειο και τον κόλπο Chesapeake στις Η.Π.Α. Το πρότυπο υλικό αναφοράς έχει αναπτυχθεί σε συνεργασία με εργαστήρια-μέλη της Διεθνούς Επιτροπής για τη Ραδιονουκλιδιακή Μετρολογία και με εξειδικευμένα εργαστήρια. Το συγκεκριμένο πρότυπο υλικό προορίζεται για χρήση σε δοκιμές μέτρησης της περιβαλλοντικής ραδιενέργειας που περιέχεται σε μήτρες παρόμοιες με το δείγμα, για αξιολόγηση των αναλυτικών μεθόδων και ως μια γενικά διαθέσιμη βαθμονομημένη «πραγματική» μήτρα δείγματος για διεργαστηριακές συγκρίσεις. [20]

Το πρότυπο υλικό αναφοράς περιλαμβάνει χαμηλά επίπεδα ανθρωπογενούς και φυσικής ραδιενέργειας. Το υλικό αυτό δεν είναι ραδιολογικά επικίνδυνο και θα πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο από ειδικό προσωπικό ελέγχου ποιότητας. Το πρότυπο υλικό αναφοράς είναι ένα ξηρό αποστειρωμένο ίζημα και δεν αποτελεί χημική απειλή. Ωστόσο, εισπνοή ή κατάποση του υλικού θα πρέπει να αποφεύγονται. [20]

Το υλικό αυτό θα πρέπει ν' αποθηκεύεται σε στεγνό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου και θα πρέπει ν' αναδεύεται πριν ανοιχθεί στην απαγωγό εστία. [20]

Πίνακας 13. Ημιποσοτική Φασματογραφική Ανάλυση Εκπομπής του Πρότυπου Υλικού Αναφοράς 4357. Αυτές οι τιμές δεν είναι πιστοποιημένες. [20]

Στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/g)
Ba	143
Ce	< 43
Dy	< 22
Er	< 4.6
Eu	< 2.2
Gd	< 32
Ho	< 6.8
La	25
Lu	< 15
Nd	< 32
Pr	< 100
Sc	2.8
Sm	< 10
Tb	< 32
Tm	< 4.6
Y	12
Yb	1.8

3.3.2 Πρότυπο Υλικό Αναφοράς, SL-1 (Ιχνοστοιχεία και μερικά άλλα στοιχεία σ' ένα δείγμα ιζήματος λίμνης)

Η προετοιμασία αυτού του πρότυπου υλικού αναφοράς διεξήχθη απ' τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency, IAEA) για να παράσχει στα εργαστήρια των πολιτειών-μελών του τη δυνατότητα να αξιολογήσουν την ακρίβεια των αναλυτικών διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό επιλεγμένων υλικών σε γεωχημικά, περιβαλλοντικά και παρόμοια υλικά. Το δείγμα μπορεί να είναι χρήσιμο στην επαλήθευση διαφόρων αναλυτικών τεχνικών, προετοιμάζοντας δευτερογενή υλικά αναφοράς παρόμοιας σύνθεσης καθώς και για εκπαιδευτικούς σκοπούς. Το ίζημα συλλέχθηκε στη δεξαμενή Sardis στην κομητεία Panola, Μισισσιπή, Η.Π.Α. (βάθος νερού: 15 m). [21]

Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο ίζημα λίμνης της IAEA (SL-1). [21]

Στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/g)
Cs	7.01
Ba	639
Ce	117
La	52.6
Dy	7.40
Nd	43.8
Sm	9.25
Yb	3.42
Eu	1.6
Gd	12
Ho	1.3
Lu	0.54
Tb	1.4
Tm	0.66
Y	85

3.3.3 Πρότυπο Υλικό Αναφοράς, SOIL-5 (Ιχνοστοιχεία και μερικά άλλα στοιχεία στο χώμα)

Το χώμα που συλλέχθηκε στους αγροτικούς πειραματικούς σταθμούς La Molina, Λίμα, Περού (επιφανειακό χώμα βάθους 20 cm) κοσκινίστηκε για να περάσει ένα κόσκινο 0.16 mm. Αυτό το κλάσμα αναμίχθηκε επιμελώς σ' ένα περιστρεφόμενο πλαστικό τύμπανο και διοχετεύθηκε σε πλαστικά δοχεία. Το ξηραμένο με αέρα υλικό έχει μόνο ένα μέτριο περιεχόμενο υγρασκοπικής υγρασίας (απώλεια βάρους σε ποσοστό 1.7% σε ξήρανση στους 105 °C). [22]

Η ομοιογένεια ελέγχθηκε προσδιορίζοντας το περιεχόμενο μερικών στοιχείων (Cs, Co και Fe) με ενόργανη ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων σε διάφορα δείγματα, τα οποία λήφθηκαν από ένα δοχείο και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με ανάλογα δεδομένα από διάφορα τυχαία επιλεγμένα δοχεία. Εφαρμόζοντας τα τεστ F και t βρέθηκε ότι τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν σημαντικά και το υλικό μπορεί να θεωρηθεί ομογενές (τουλάχιστον για μάζα δείγματος ≥ 100 mg). [22]

Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα SOIL-5 της IAEA. [22]

Στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/g)
Cs	56.7
Ba	562
Ce	59.7
La	28.1
Dy	4.0
Eu	1.18
Lu	0.336
Nd	29.9
Sc	14.8
Tb	0.665
Yb	2.24
Gd	35
Ho	0.82
Pr	5.0
Tm	0.42
Y	21

3.4 Πρότυπες σπάνιες γαίες

Στη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες σπάνιες γαίες έχοντας ως μήτρα ανθρακικό ασβέστιο ή διοξείδιο του πυριτίου.

Πίνακας 16. Πρότυπες σπάνιες γαίες.

Ονομασία	Συγκέντρωση Περιεκτικότητα	Αριθμός προϊόντος/Παραγωγός
Lanthanum Standard for AAS (La)	1000mg/ℓ ± 4mg/ℓ c(HNO ₃) = 2% w/w	43678/Fluka Analytical
Cerium Standard for AAS (Ce)	999mg/ℓ ± 4mg/ℓ c(HNO ₃) = 5% w/w	53378/ Fluka Analytical
Europium atomic absorption standard solution (Eu)	c(HNO ₃) = 1% w/w	207128/Sigma - Aldrich
Gadolinium Standard for AAS (Gd)	999mg/ℓ ± 6mg/ℓ c(HNO ₃) = 2% w/w	68837/Fluka Analytical
Dysprosium Standard for AAS (Dy)	997mg/ℓ ± 5mg/ℓ c(HNO ₃) = 2% w/w	78247/Fluka Analytical

3.5 Λεπτή μεμβράνη Mylar

Το εκάστοτε δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστική κυκλική κυψελίδα, η οποία είχε ως βάση τη λεπτή πλαστική μεμβράνη ακτίνων X Mylar Cat. No. 107. Το συγκεκριμένο υλικό είναι υψηλής μηχανικής αντοχής και διαπερατό στις ακτίνες X.

3.6 Οργανολογία φορητού συστήματος φθορισμού ακτίνων X



Τα μηχανικά μέρη από τα οποία αποτελείται το φορητό σύστημα Amptek XR-100CR είναι τα εξής: [23]

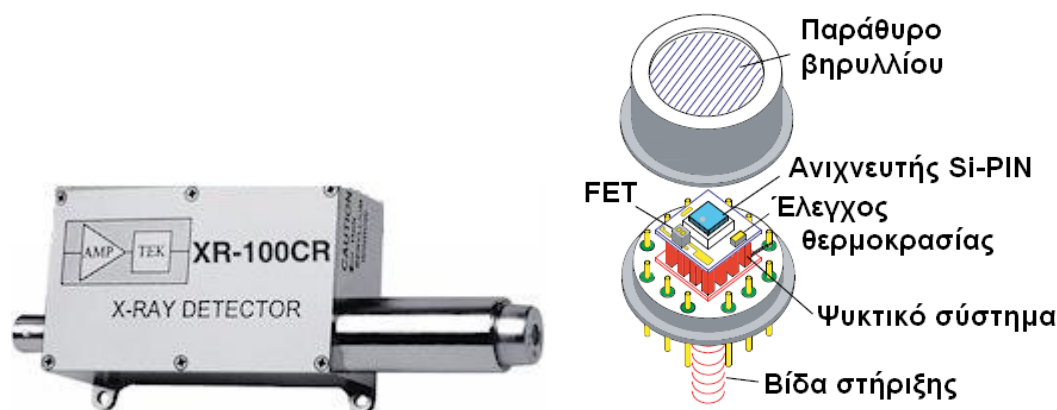
1. Πηγή τροφοδοσίας. Η τάση της εισόδου είναι 5 VDC (Volts συνεχούς ρεύματος) με μέγιστο ρεύματος τα 500 mA.
2. Ενισχυτής σήματος. Ένας τραπεζοειδής τύπος παλμού με 24 προγραμματισμένους χρόνους κορύφωσης μεταξύ 0.8 και 102 μ s (Amptek PX4).
3. Παλμογράφος.
4. Ραδιενεργή πηγή ακτίνων X (στο πειραματικό μέρος χρησιμοποιήθηκε ραδιενεργή πηγή ^{241}Am 50 mCi V-218 1/1/1993). (εικόνα) [23]

3.6.1 Ανιχνευτής ακτίνων X (Amptek XR-100CR)

Το μοντέλο XR-100CR είναι ένας ανιχνευτής ακτίνων X υψηλής απόδοσης, ο οποίος αποτελείται από έναν προενισχυτή κι ένα ψυκτικό σύστημα χρησιμοποιώντας μία θερμοηλεκτρικά ψυχόμενη φωτοδίοδο Si-PIN ως ανιχνευτή ακτίνων X. Στο δεύτερο επίπεδο του ψυκτικού συστήματος βρίσκεται η είσοδος FET κι ένα καινοτόμο κύκλωμα ανατροφοδότησης. Αυτά τα εξαρτήματα διατηρούνται περίπου στους -55°C και ελέγχονται από έναν εσωτερικό αισθητήρα θερμοκρασίας. Το ερμητικό πακέτο TO-8 του ανιχνευτή περιλαμβάνει ένα αδιαπέραστο απ' το φως, αεροστεγές λεπτό παράθυρο βηρυλλίου, το οποίο καθιστά ικανή την ήπια ανίχνευση ακτίνων X. [24]

Το σύστημα XR-100CR/PX4 εξασφαλίζει σταθερή λειτουργία σε λιγότερο από ένα λεπτό από την τροφοδότησή του με ρεύμα. [24]

Η διακριτική ικανότητα της κορυφής του ^{55}Fe στα 5.9 keV είναι μεταξύ 145 eV FWHM και 230 eV FWHM ανάλογα με το είδος του ανιχνευτή και τη σταθερά του χρόνου διαμόρφωσης. [24]



Σχήμα 24. Ανιχνευτής ακτίνων X Amptek XR-100CR. [24]

3.6.2 Επεξεργαστής ψηφιακού σήματος (PX4)

Ο επεξεργαστής ψηφιακού σήματος Amptek PX4 αποτελεί ένα στοιχείο στη συνολική αλυσίδα επεξεργασίας σήματος. Ο PX4 περιλαμβάνει τρία βασικά τμήματα: (1) έναν ενισχυτή διαμόρφωσης που βασίζεται σ' έναν χαμηλής ενέργειας επεξεργαστή ψηφιακού σήματος DP4 υψηλής απόδοσης, (2) έναν πολυδιαυλικό αναλυτή και (3) τις πηγές τροφοδοσίας. [25]

Η είσοδος στον PX4 είναι η έξοδος του προενισχυτή. Ο PX4 ψηφιοποιεί την έξοδο του προενισχυτή, επεξεργάζεται ψηφιακά το σήμα σε πραγματικό χρόνο, ανιχνεύει το πλάτος της κορυφής (ψηφιακά) και αποθηκεύει αυτή την τιμή στην ιστογραμμική του μνήμη, παράγοντας ένα φάσμα ενέργειας. Έπειτα, το φάσμα μεταδίδεται, μέσω μιας σειριακής σύνδεσης USB στον υπολογιστή του χρήστη. Τα ηλεκτρονικά μέρη του επεξεργαστή ελέγχονται μέσω της USB διασύνδεσης, επιτρέποντας στον χρήστη όχι μόνο να εκκινεί και να σταματά τη συλλογή δεδομένων αλλά και να διαλέγει τους χρόνους διαμόρφωσης και την υψηλή τάση BIAS (τάση συνεχούς ρεύματος). [25]

Ο PX4 παράγει από μία μόνο είσοδο ισχύος χαμηλής τάσης, την υψηλή τάση για την πόλωση του ανιχνευτή και την ισχύ ώστε να λειτουργήσει ο θερμοηλεκτρικός ψύκτης, καθώς και τις ποικίλες χαμηλές τάσεις που απαιτούνται απ' τον προενισχυτή, όπως επίσης και από το ίδιο το κύκλωμα του PX4. [25]



Σχήμα 25. Το μπροστινό και πίσω μέρος του PX4. [25]

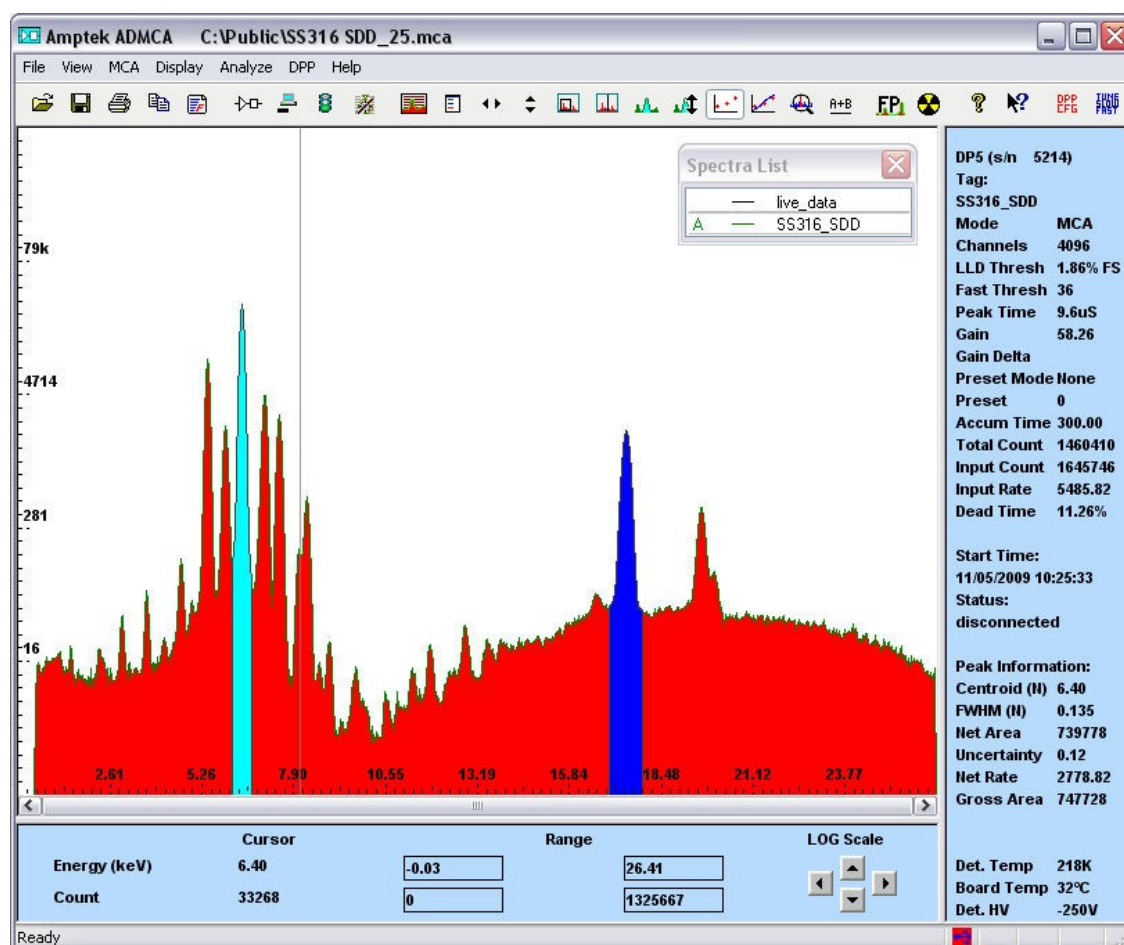
Η πηγή τροφοδοσίας περιλαμβάνει τρία βασικά λειτουργικά τμήματα: (i) ένα τροφοδοτικό χαμηλού δυναμικού με διαφορετικές ξεχωριστές εξόδους τάσης, (ii) ένα τροφοδοτικό υψηλού δυναμικού και (iii) ένα τροφοδοτικό για τους θερμοηλεκτρικούς ψύκτες που βρίσκονται στους ανιχνευτές Amptek. [23]

3.7 Υπολογιστικά προγράμματα

3.7.1 Λογισμικό ADMCA

Τα λογισμικά ADMCA και DPPMCA είναι εφαρμογές για το λογισμικό Windows, οι οποίες παρέχουν παραλαβή, παρουσίαση κι έλεγχο των δεδομένων των επεξεργαστών σήματος Amptek. [26]

Το πρόγραμμα ADMCA είναι συμβατό με τις συσκευές FW4, δηλαδή με τις συσκευές DP4, X-123 με ενσωματωμένο DP4, PX4. Το συγκεκριμένο λογισμικό περιλαμβάνει προεπιλογές απόκτησης δεδομένων, απόδοση, χρόνο κορύφωσης ανιχνευτή υψηλής τάσης, τη θερμοκρασία του ανιχνευτή, τον αριθμό των καναλιών, παραμέτρους διάκρισης χρόνου ανόδου και πολλά άλλα. Επίσης, είναι δυνατή η παρουσίαση του φάσματος σε πραγματικό χρόνο. Μπορεί να δείξει ίσαμε 16000 κανάλια είτε με τη μέθοδο ολοκλήρωσης είτε με τη μέθοδο «δέλτα». Περιλαμβάνει γραμμική και λογαριθμική κάθετη κλίμακα, χειροκίνητη ή αυτόματη, και μεγέθυνση της οριζόντιας κλίμακας. Παρουσιάζει το φάσμα σε πραγματικό χρόνο καθώς και πολλαπλά αποθηκευμένα ή επεξεργασμένα φάσματα. Τα χαρακτηριστικά της φασματικής ανάλυσης περιλαμβάνουν βαθμονόμηση ενέργειας, επιλογή των περιοχών ενδιαφέροντος (ROI), υπολογισμό των πληροφοριών ROI (κεντροειδές, ολική επιφάνεια, καθαρή επιφάνεια, ολικό εύρος ημιμέγιστου ύψους FWHM), εξομάλυνση του φάσματος, άθροισμα των φασμάτων, αφαίρεση και κλιμάκωση των φασμάτων υποβάθρου, ενεργό σύνδεσμο με τη συσκευή XRF. [26]



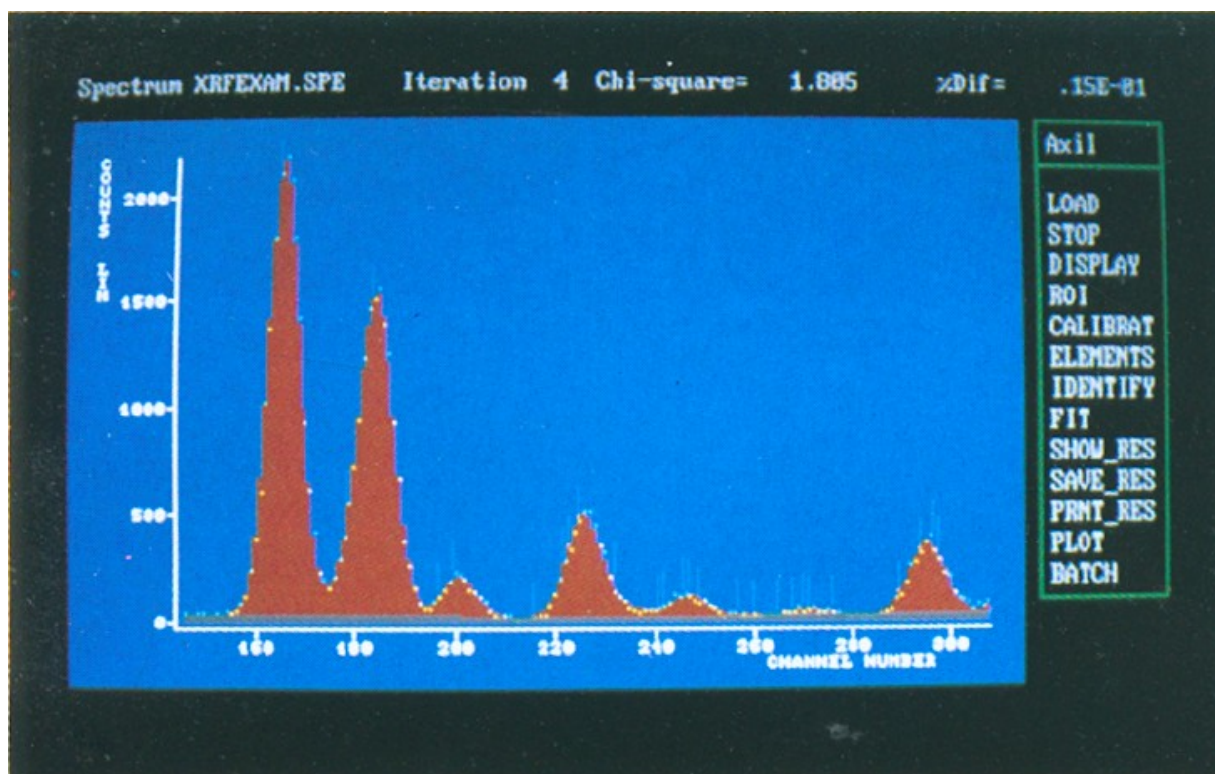
Σχήμα 26. Το κύριο παράθυρο παρουσίασης του λογισμικού ADMCA.

3.7.2 Λογισμικό AXIL

Το πρόγραμμα AXIL (Ανάλυση φασμάτων ακτίνων X μέσω Επαναληπτικών Ελαχίστων τετραγώνων, Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares) είναι ένα πακέτο υπολογιστικού προγράμματος, το οποίο βοηθάει στην εκτίμηση πολύπλοκων φασμάτων ακτίνων X διασποράς ενέργειας. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα βασίζεται στη μη γραμμική εφαρμογή μιας μαθηματικής συνάρτησης (που περιγράφει τις φωτοκορυφές και το φασματικό υπόβαθρο) σε πειραματικά δεδομένα. Καταρχάς, χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος μοντελοποίησης υποβάθρου, ο οποίος βασίζεται στη χρήση αμοιβαία ορθογώνιων πολυωνύμων. Επίσης, το πρόγραμμα περιλαμβάνει πέρα απ' το Γκαουσσσιανό μοντέλο φωτοκορυφών και τα μη-Γκαουσσσιανά μέρη των χαρακτηριστικών κορυφών και των σχετικών συνεισφορών υποβάθρου. [27]

Στο AXIL, η εκτίμηση του φάσματος βασίζεται στη κατασκευή ενός μαθηματικού μοντέλου με το οποίο ο αναλυτής προσπαθεί να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό γίνεται καθορίζοντας τη περιοχή του φάσματος που πρέπει να εφαρμοστεί, [the region-of-interest (ROI), η περιοχή ενδιαφέροντος], την επιλογή μιας κατάλληλης μεθόδου αντιστάθμισης υποβάθρου, την επιλογή ενός αριθμού γραμμών ακτίνων X (π.χ. Fe K, Ba L_{III}, Pb L_I) που πρέπει να συμπεριληφθούν στο μοντέλο, καθιερώνοντας προσεγγιστικά σωστές τιμές για την ενέργεια και τις παραμέτρους της διακριτικής ικανότητας του φασματομέτρου. Οι παράμετροι του μοντέλου βελτιστοποιούνται έπειτα μέσω μιας μη γραμμικής στρατηγικής ελαχίστων τετραγώνων χρησιμοποιώντας έναν τροποποιημένο αλγόριθμο Marquardt ώστε να ελαχιστοποιηθεί το σταθμισμένο άθροισμα των διαφορών ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τη μαθηματική συνάρτηση του μοντέλου. Οι παράμετροι του μοντέλου μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κύριες ομάδες: (α) τις επιφάνειες των ομαδικών κορυφών, (β) τις παραμέτρους βαθμονόμησης (ενέργεια και διακριτική ικανότητα), (γ) τις παραμέτρους υποβάθρου του μοντέλου (εάν υπάρχουν) και (δ) τις παραμέτρους του σχήματος των κορυφών. [27]

Μια από τις μεθόδους εκτίμησης υποβάθρου του συγκεκριμένου προγράμματος είναι η *Στατιστική Μη-γραμμική Επαναληπτική τεχνική ψαλιδισμού Κορυφών*, *Statistical Non-linear Iterative Peak clipping (SNIP)* που βασίζεται στη σύγκριση του περιεχομένου ενός καναλιού i με το μέσο των περιεχομένων των γειτονικών καναλιών απόστασης w απ' το κανάλι i . Το εύρος w αρχικά ορίζεται στο διπλάσιο της κορυφής ολικού εύρους ημιμέγιστου ύψους (peak-full-width-at-half-maximum FWHM(i)). Αυτή η υπό συνθήκες διαδικασία αντικατάστασης εκτελείται για όλα τα κανάλια μέσα στο ROI. Η επανάληψη αυτής της διαδικασίας N φορές (τυπικά 10-20 φορές) προκαλεί βαθμιαία τις κορυφές να «αφαιρεθούν» από τα αρχικά φασματικά δεδομένα, έτσι ώστε να παραμείνει μόνο η εκτίμηση του σχήματος υποβάθρου. [27]

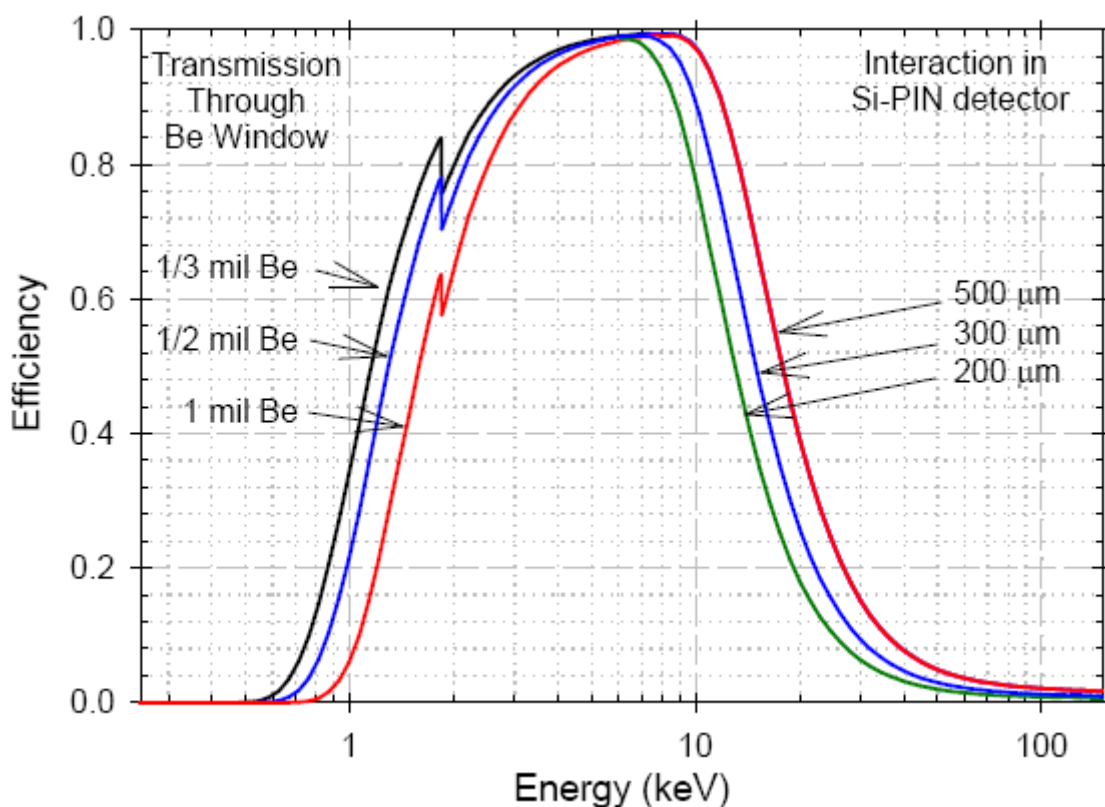


Σχήμα 27. Το κύριο παράθυρο παρουσίασης του λογισμικού AXIL.

3.8 Καμπύλες Απόδοσης

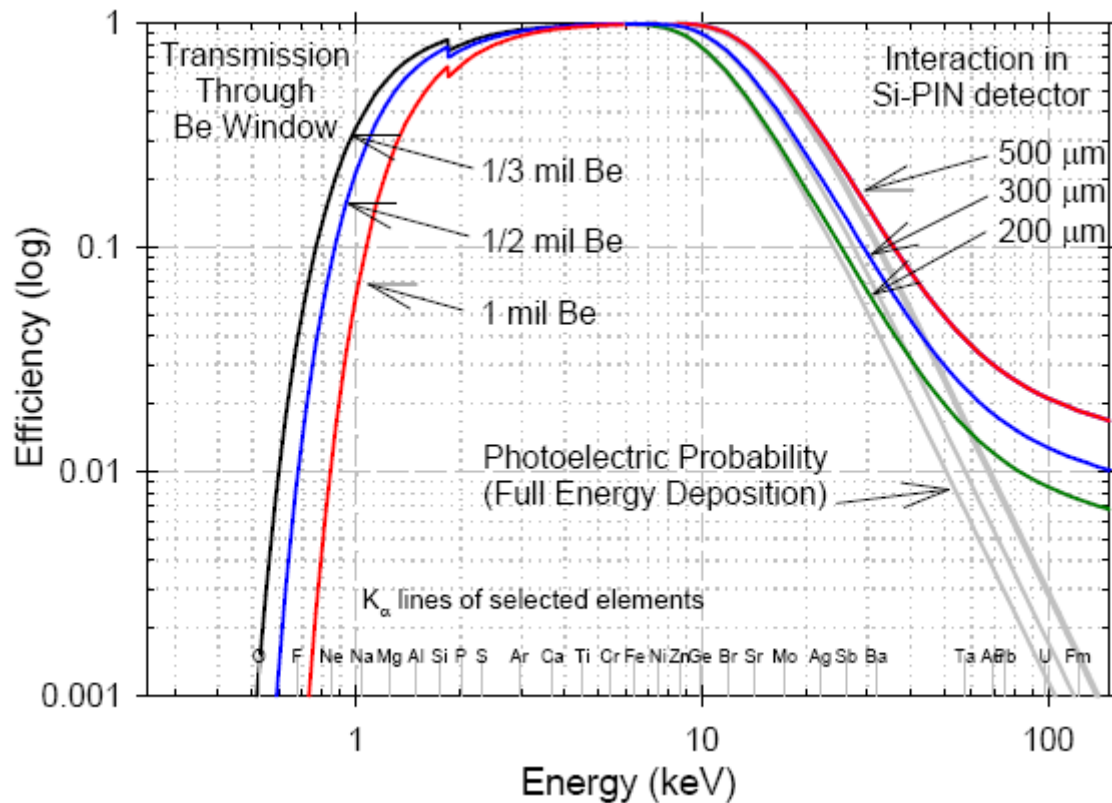
Τα παρακάτω σχήματα αποτελούν διαγράμματα που παρουσιάζουν την απόδοση ως προς την ενέργεια για τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR με τρία διαφορετικά πάχη παραθύρων βηρυλλίου.

Το σχήμα 28 δείχνει την εξάρτηση της απόδοσης από την ενέργεια σε γραμμική κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, το σχήμα αυτό δείχνει την εγγενή ολική ενέργεια απόδοσης ανίχνευσης όλων των ανιχνευτών XR-100CR. Αυτή η απόδοση αντιστοιχεί στη πιθανότητα ότι μια ακτίνα X θα εισέλθει στον ανιχνευτή και θα εναποθέσει όλη της την ενέργεια μέσα στον ανιχνευτή μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. [28]



Σχήμα 28 (γραμμική κλίμακα). Η απόδοση ως προς την ενέργεια για τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR. [28]

Το σχήμα 29 δείχνει την εξάρτηση της απόδοσης από την ενέργεια σε λογαριθμική κλίμακα. Δείχνει την πιθανότητα ένα φωτόνιο να υπόκειται σε οποιαδήποτε αλληλεπίδραση, μαζί με την πιθανότητα μιας φωτοηλεκτρικής αλληλεπίδρασης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση της ολικής ενέργειας. Όπως δείχνεται, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι κυρίαρχο σε χαμηλές ενέργειες αλλά σε υψηλότερες ενέργειες πάνω από 40 keV τα φωτόνια υπόκεινται σε σκέδαση Compton, εναποθέτοντας λιγότερη απ' τη πλήρη ενέργεια στον ανιχνευτή. [28]



Σχήμα 29 (λογαριθμική κλίμακα). Η απόδοση ως προς την ενέργεια για τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR. [28]

Η «πιθανότητα ολικής αλληλεπίδρασης» αντιπροσωπεύει το κλάσμα των φωτονίων που προσπίπτουν στο παράθυρο του ανιχνευτή, τα οποία υπόκεινται σε κάποια αλληλεπίδραση στον ενεργό όγκο του ανιχνευτή. [28]

Και τα δύο σχήματα συνδυάζουν τις επιδράσεις της διάδοσης διαμέσου του παραθύρου βηρυλλίου (συμπεριλαμβανομένης της προστατευτικής επικάλυψης) και της αλληλεπίδρασης στον ανιχνευτή πυριτίου. Το τμήμα χαμηλής ενέργειας των καμπυλών κυριαρχείται από το πάχος του παραθύρου βηρυλλίου, ενώ το τμήμα υψηλής ενέργειας κυριαρχείται από το πάχος του ενεργού βάθους του ανιχνευτή Si. Ανάλογα με το παράθυρο που επιλέγεται, το 90% των φωτονίων που προσπίπτουν φτάνουν στον ανιχνευτή σε ενέργειες που κυμαίνονται από 2 έως 3 keV. Ανάλογα με τον ανιχνευτή που επιλέγεται, το 90% των φωτονίων ανιχνεύεται σε ενέργειες ίσαμε 9 έως 12 keV. [28]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

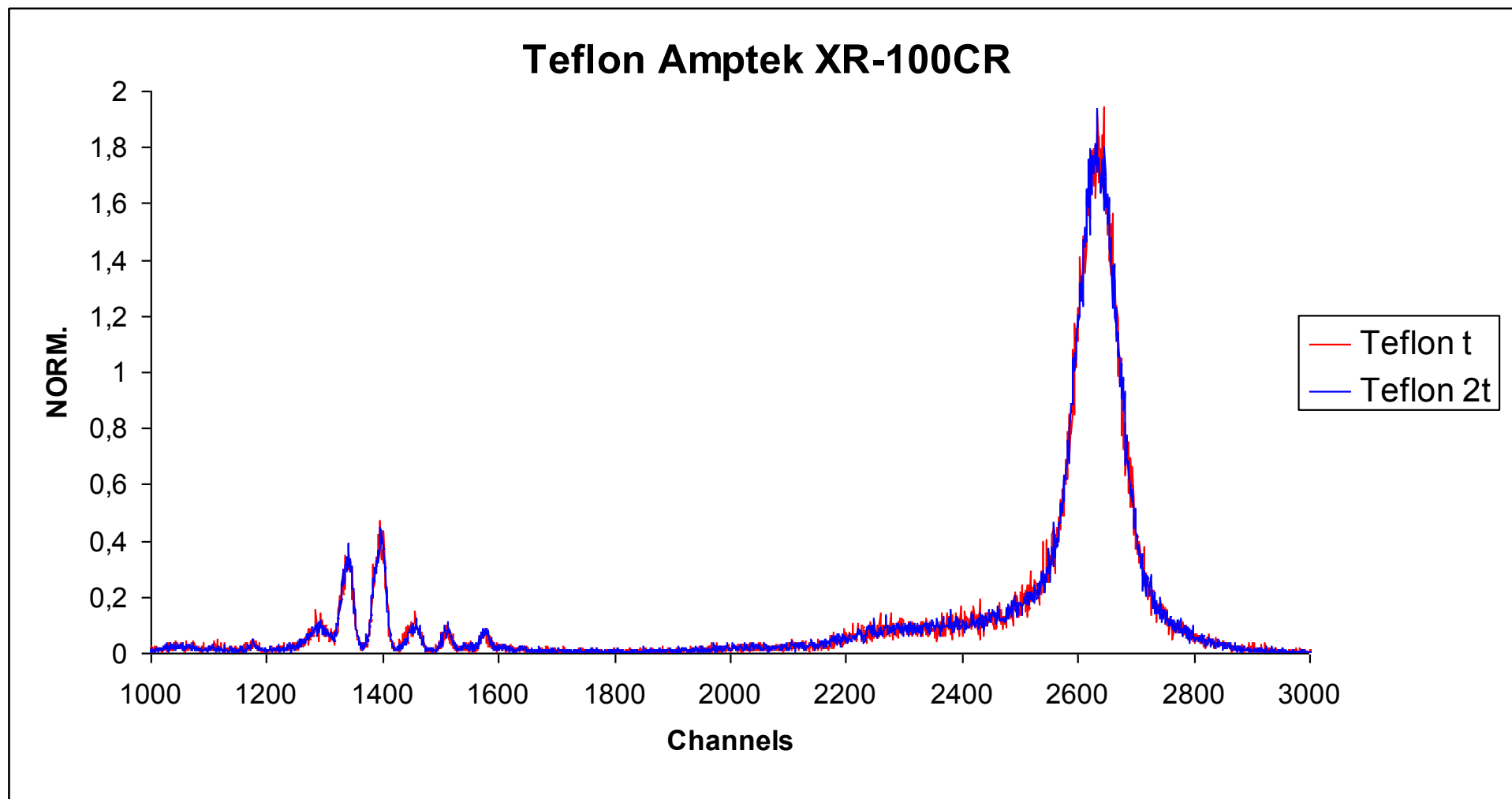
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Amptek XR-100CR και ο επεξεργαστής σήματος PX4. Η ραδιενεργή πηγή ^{241}Am χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση διαφόρων δειγμάτων. Ο αριθμός των καναλιών που μετρήθηκαν με τον πολυδιαυλικό αναλυτή είναι 4096 αλλά η περιοχή καναλιών που μας ενδιαφέρει είναι 1000 – 3000, καθώς στη συγκεκριμένη κλίμακα εμφανίζονται τα υπό ανάλυση στοιχεία (σπάνιες γαίες). Όλα τα φάσματα που αναλύονται παρακάτω βρίσκονται στη συγκεκριμένη περιοχή. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα φάσματα είναι σε λογαριθμική κλίμακα και σε αυτά παρατηρείται μια μεγάλη πλατιά κορυφή στο τέλος, η οποία οφείλεται στην ανελαστική σκέδαση της ραδιενεργού πηγής ^{241}Am .

Τα διαγράμματα των φασμάτων έγιναν με τη χρήση του προγράμματος Microsoft Office Excel 2003. Τα φάσματα παρουσιάζουν τη κανονικοποίηση (NORM.) ως προς τα κανάλια. Η NORM. εξάγεται από τη διαίρεση των δεδομένων που λαμβάνονται σε κάθε μέτρηση μέσω του προγράμματος ADMCA με το χρόνο διάρκειας της συγκεκριμένης μέτρησης.

4.2 Μετρήσεις τυφλού (blank)

4.2.1 Δείγμα χαμηλού ατομικού αριθμού

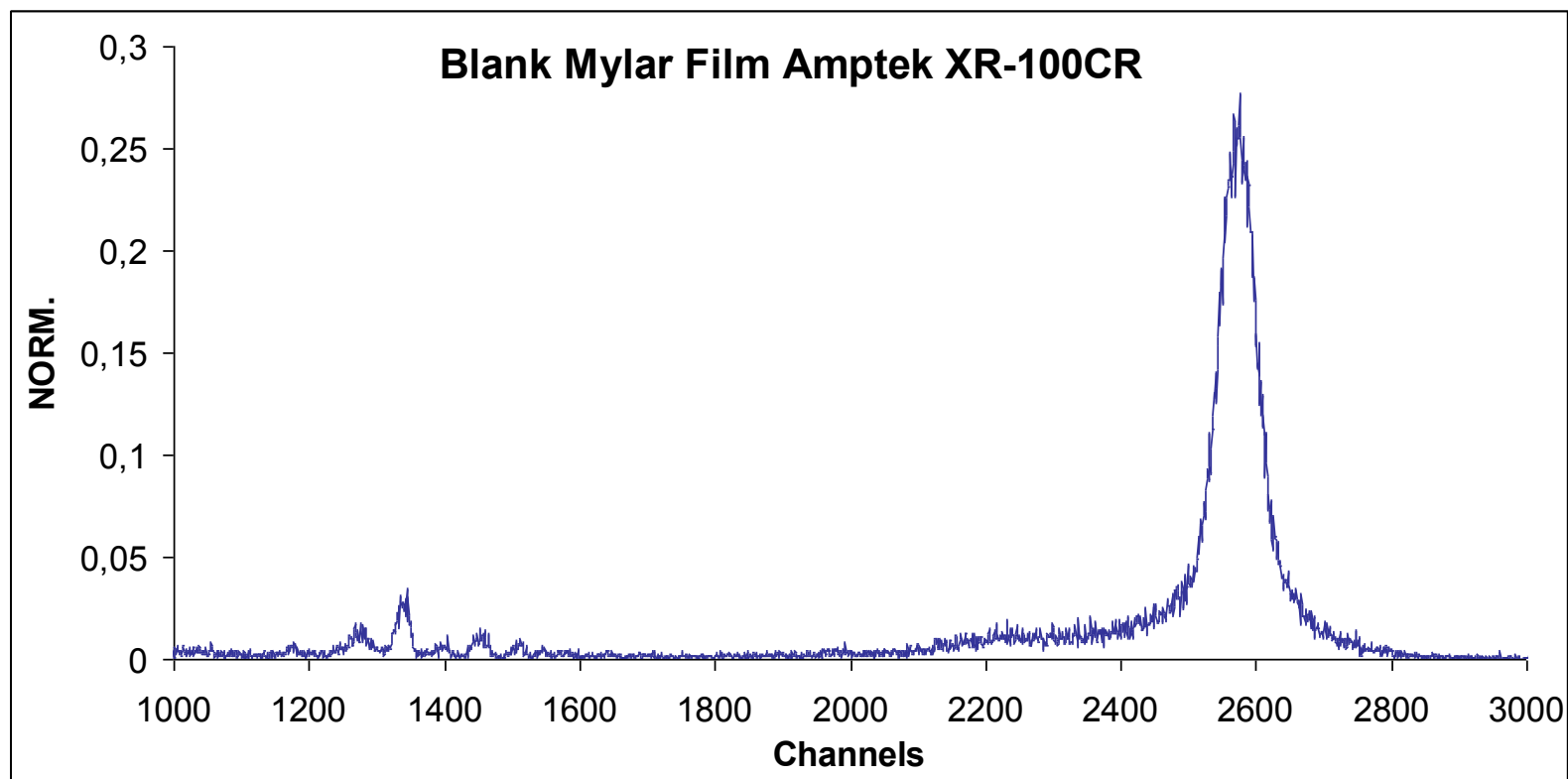
Δύο μετρήσεις έγιναν σε δείγμα χαμηλού ατομικού αριθμού σε δύο χρονικά διαστήματα. Η πρώτη μέτρηση διήρκεσε 200.34 s και η δεύτερη έγινε σε διπλάσιο σχεδόν χρόνο και συγκεκριμένα διήρκεσε 400.61 s. Ως δείγμα χαμηλού ατομικού αριθμού χρησιμοποιήθηκαν δύο κομμάτια Teflon, το οποίο είναι αρκετά καθαρά ως υλικό. Το Teflon τοποθετήθηκε πάνω στη πηγή ^{241}Am και είχε τιμή μάζας ανά επιφάνεια 0.2246 g/cm^2 . Οι παραπάνω μετρήσεις έλαβαν χώρα για να δούμε αν το Teflon παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές στη περιοχή των σπάνιων γαίων στις K ακτίνες X, καθώς σ' αυτές δεν υπάρχουν παρεμποδίσεις από ελαφρότερα στοιχεία, αντίθετα με τις L ακτίνες X και παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν οι εν λόγω κορυφές. Παρακάτω παρουσιάζονται τα δύο φάσματα που ελήφθησαν για το υλικό αυτό.



Σχήμα 30. Τα δύο φάσματα για το Teflon σε χρόνους t και $2t$.

4.2.2 Λεπτή μεμβράνη Mylar

Πραγματοποιήθηκε μια μέτρηση χρησιμοποιώντας τη λεπτή μεμβράνη mylar σε χρόνο 1535.42 s, καθώς σ' αυτή τη μεμβράνη τοποθετούμε τα δείγματά μας. Η συγκεκριμένη μέτρηση δείχνει ότι η μεμβράνη mylar δεν παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές στη περιοχή των σπάνιων γαιών στις K ακτίνες X. Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα που λήφθηκε σ' αυτή τη μέτρηση.



Σχήμα 31. Το φάσμα της λεπτής μεμβράνης mylar σε χρόνο 1535.42 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

4.3 Σύγκριση ανιχνευτών

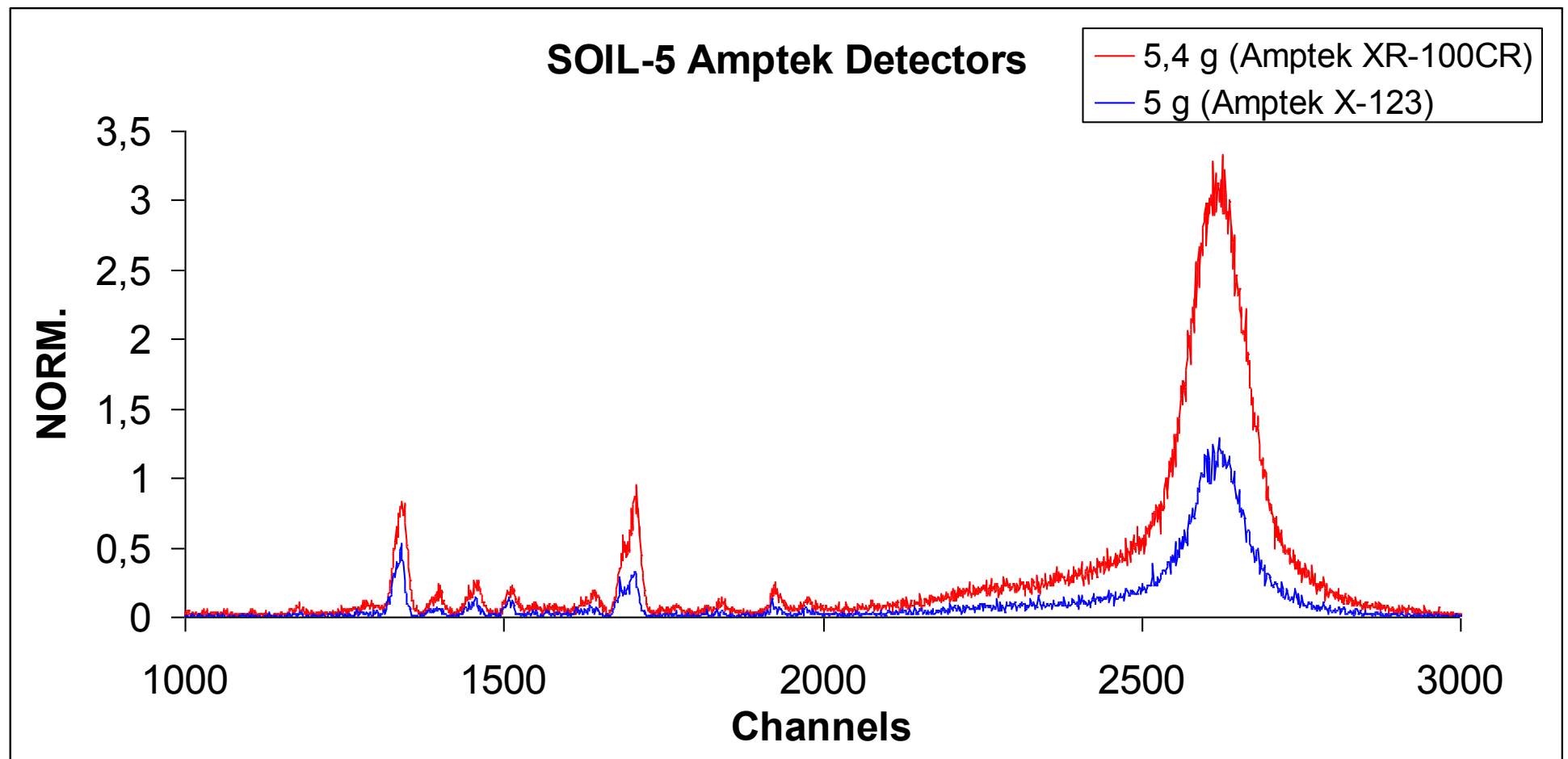
Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία ήταν ο ανιχνευτής Amptek XR-100CR. Πριν τη χρήση όμως του συγκεκριμένου ανιχνευτή έγινε σύγκριση αυτού με άλλους δύο ανιχνευτές, τον ανιχνευτή Amptek X-123 και τον ανιχνευτή Oxford. Παρακάτω παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα των παραπάνω ανιχνευτών.

4.3.1 Σύγκριση ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Amptek X-123

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Amptek X-123 για το πρότυπο δείγμα SOIL-5.

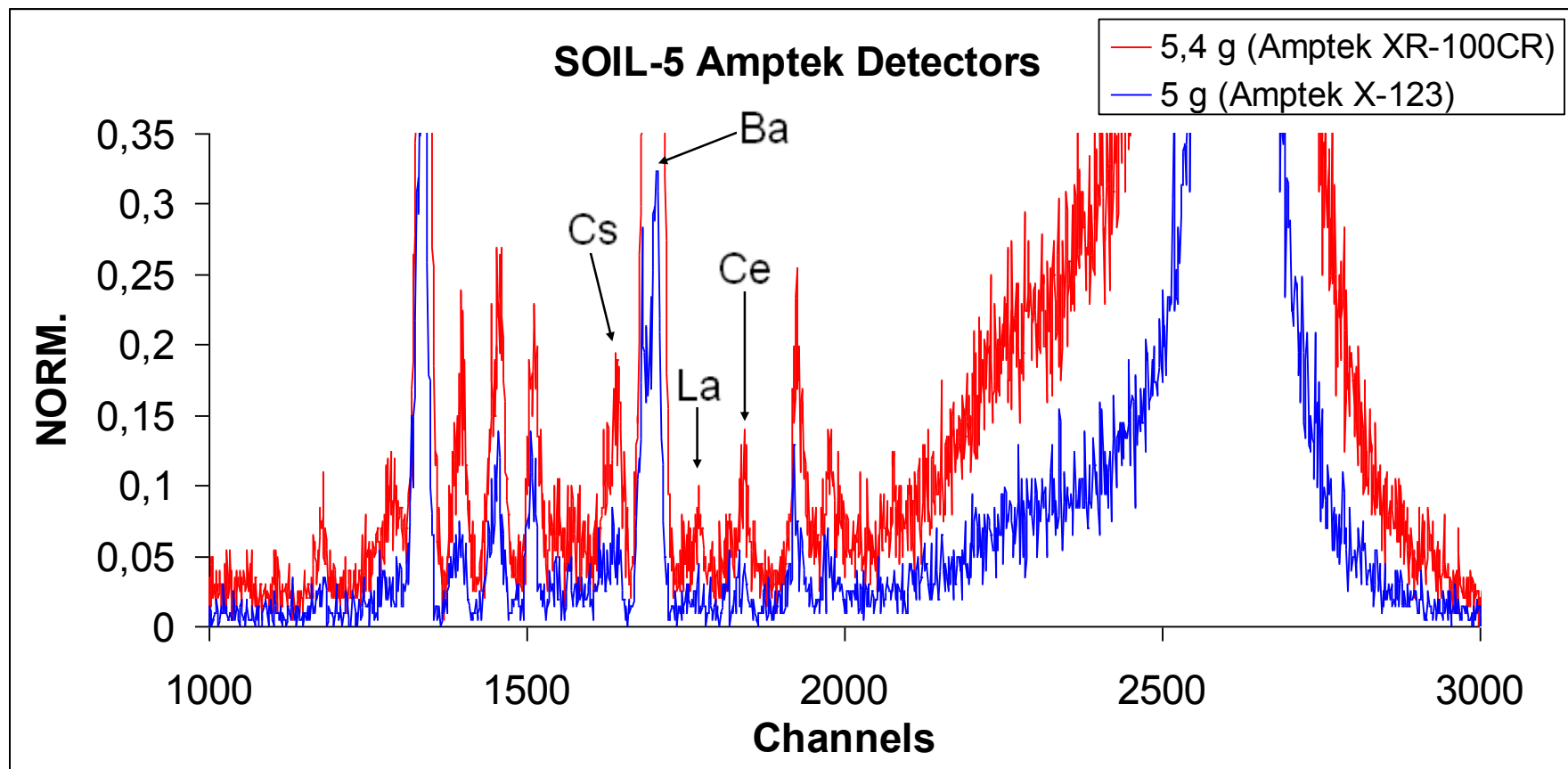
Πίνακας 17. Στοιχεία μέτρησης του δείγματος SOIL-5 για τους ανιχνευτές Amptek XR-100CR και Amptek X-123.

Ανιχνευτής	SOIL-5	
	Μάζα (g)	Χρόνος (s)
Amptek XR-100CR	5.379	200.57
Amptek X-123	5.031	200.96



Σχήμα 32. Σύγκριση φασμάτων του δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (5.379 g, 200.57 s) και Amptek X-123 (5.031 g, 200.96 s).

Το επόμενο φάσμα δείχνει τα στοιχεία καλύτερα. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1639 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1686 και 1708 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1770 και 1841 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.



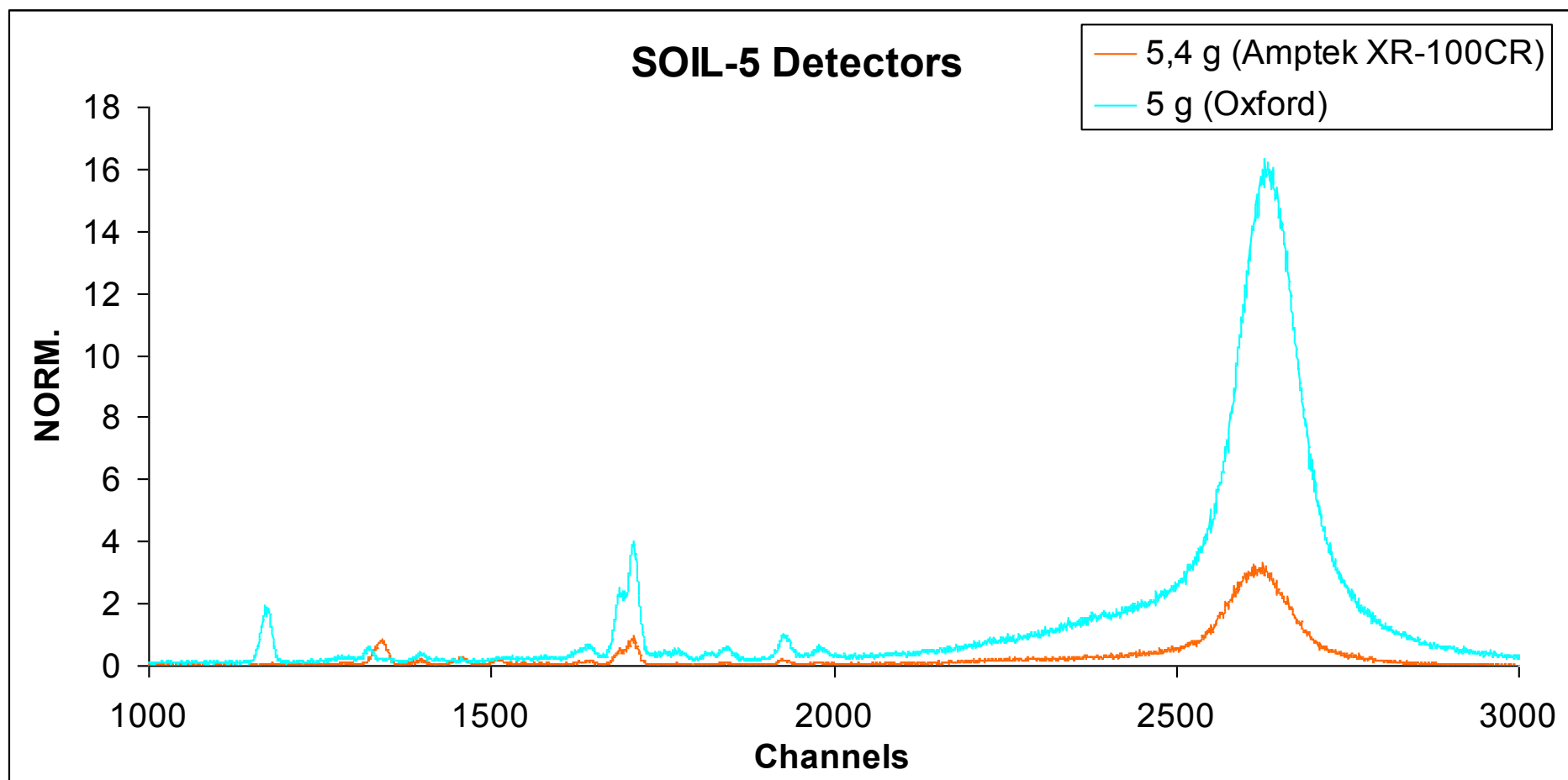
Σχήμα 33. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (5.379 g, 200.57 s) και Amptek X-123 (5.031 g, 200.96 s).

4.3.2 Σύγκριση ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Oxford

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ανιχνευτών Amptek XR-100CR και Oxford για το πρότυπο δείγμα SOIL-5.

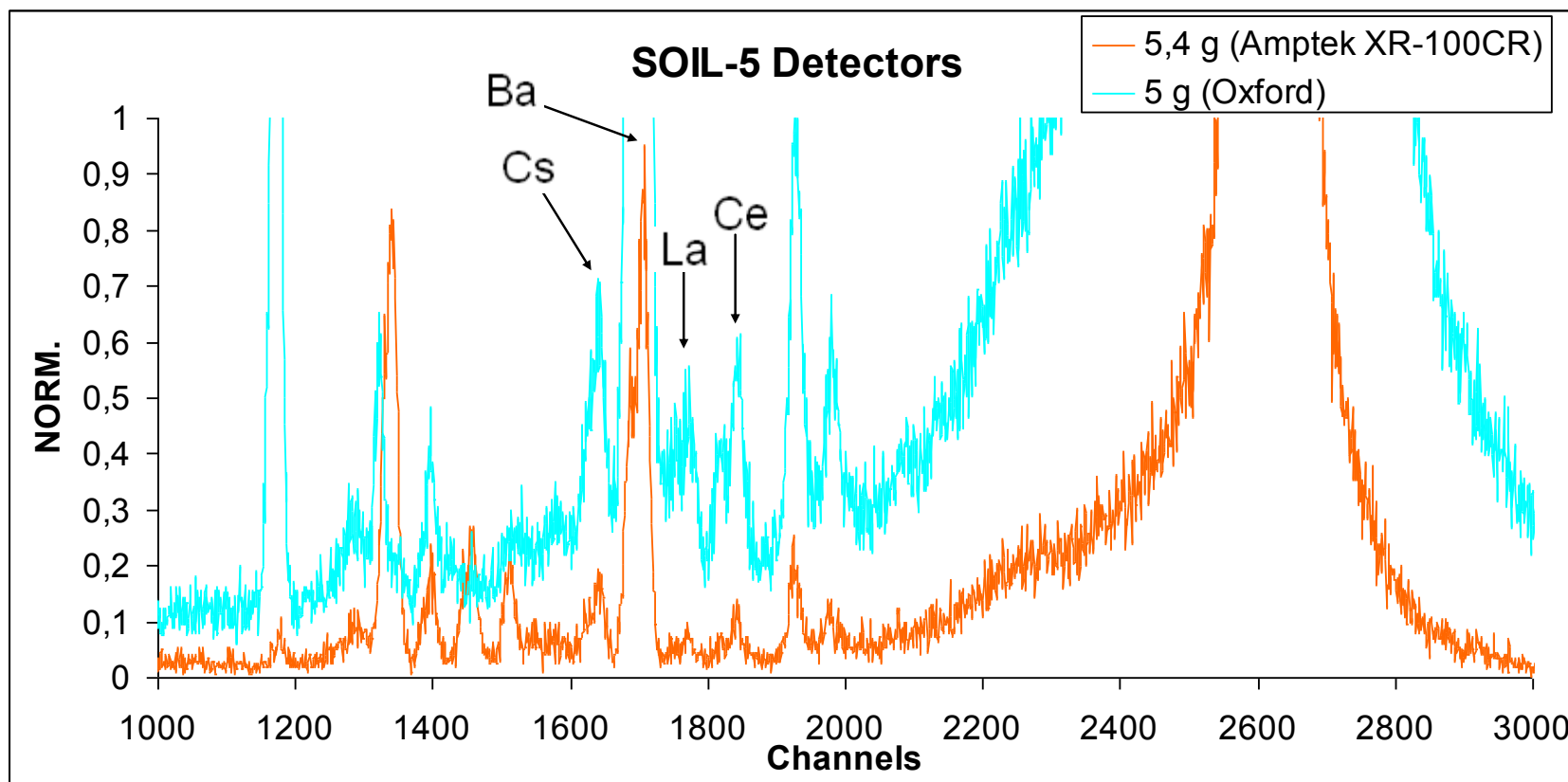
Πίνακας 18. Στοιχεία μέτρησης του δείγματος SOIL-5 για τους ανιχνευτές Amptek XR-100CR και Oxford.

SOIL-5	Ανιχνευτής	
	Amptek XR-100CR	Oxford
Μάζα (g)	5.379	5.004
	6.869	6.875
	8.059	8.048
	11.593	11.581
Χρόνος (s)	200.57	210.29
	200.47	203.64
	200.27	202.35
	100.01	103.11

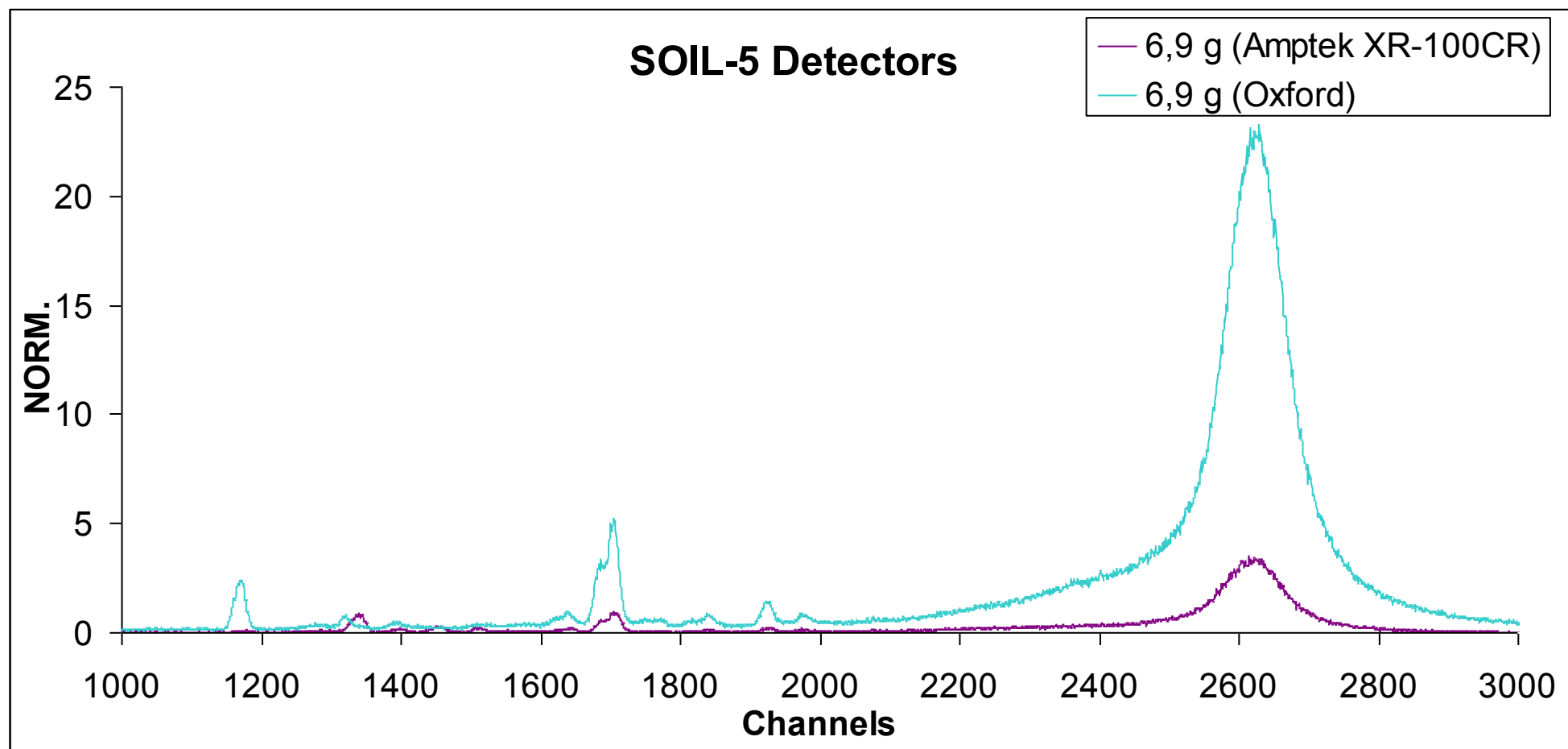


Σχήμα 34. Σύγκριση φασμάτων του δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (5.379 g, 200.57 s) και Oxford (5.004 g, 210.29 s).

Το επόμενο φάσμα δείχνει τις κορυφές των στοιχείων με μεγαλύτερη ευκρίνεια. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1639 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1694 και 1708 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1770 και 1841 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.

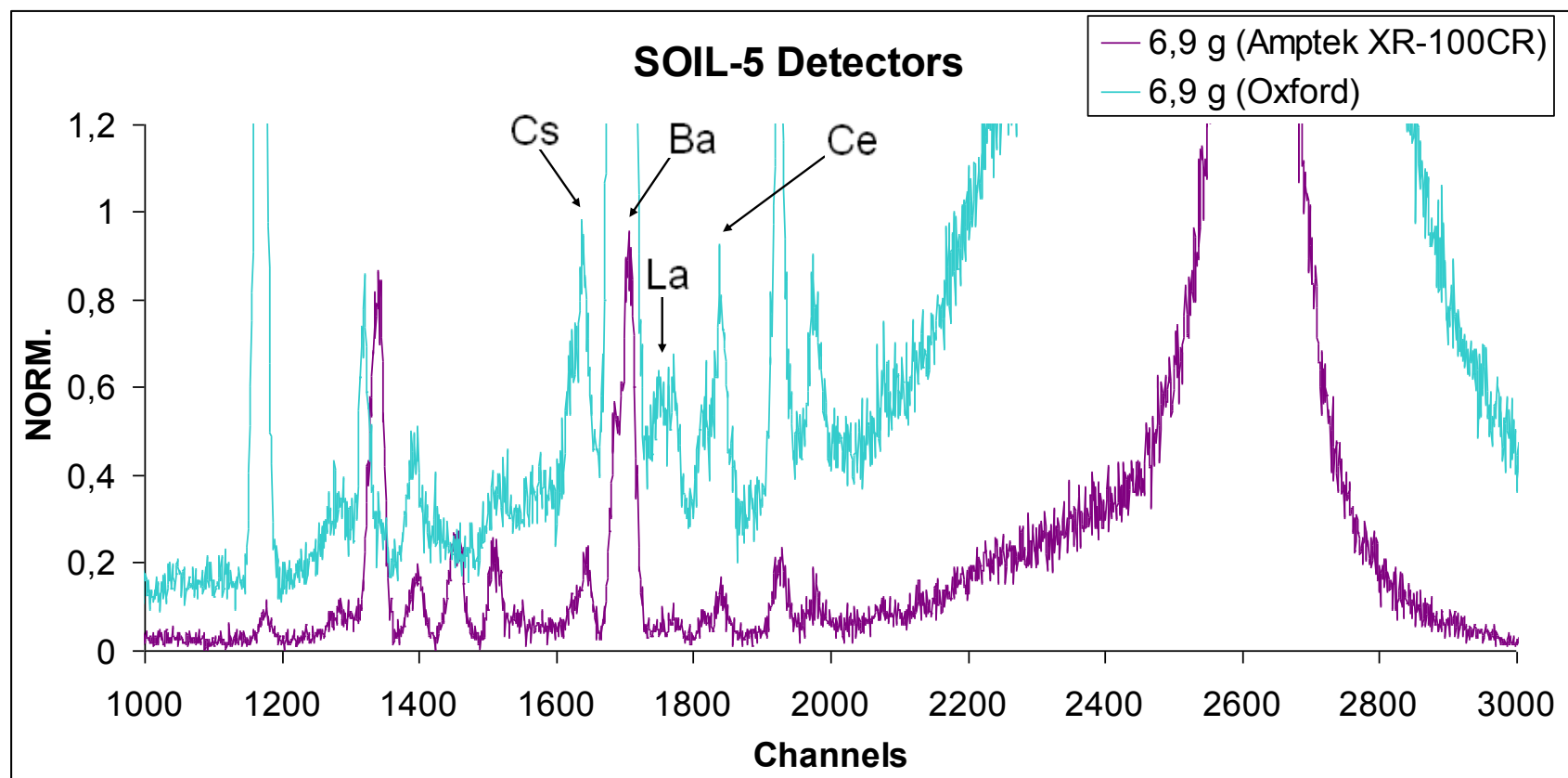


Σχήμα 35. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (5.379 g, 200.57 s) και Oxford (5.004 g, 210.29s).

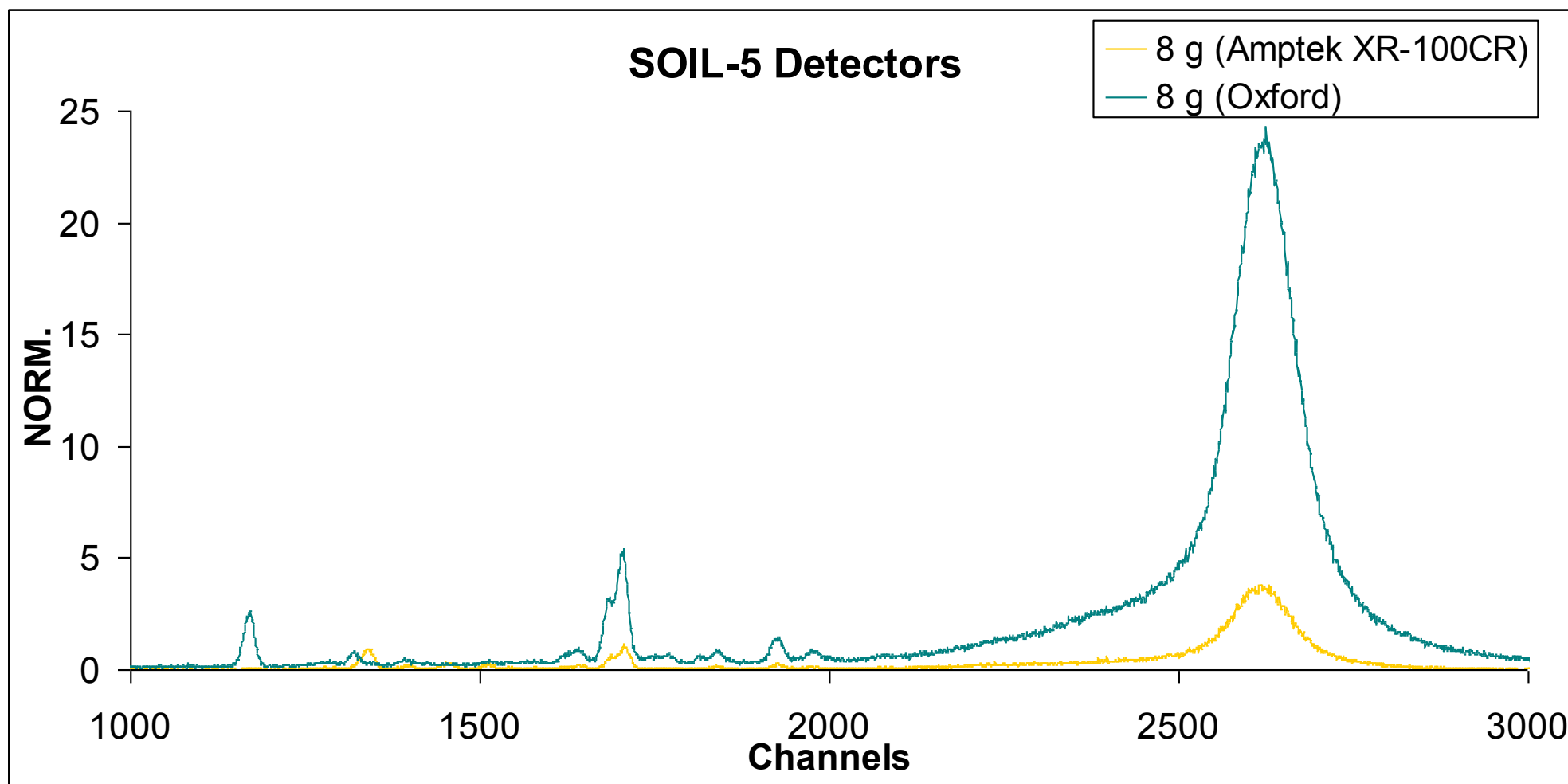


Σχήμα 36. Σύγκριση φασμάτων του δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (6.869 g, 200.47 s) και Oxford (6.875 g, 203.64 s).

Παρακάτω παρουσιάζονται καλύτερα οι κορυφές του προηγούμενου φάσματος. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1646 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1685 και 1705 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1770 και 1839 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.

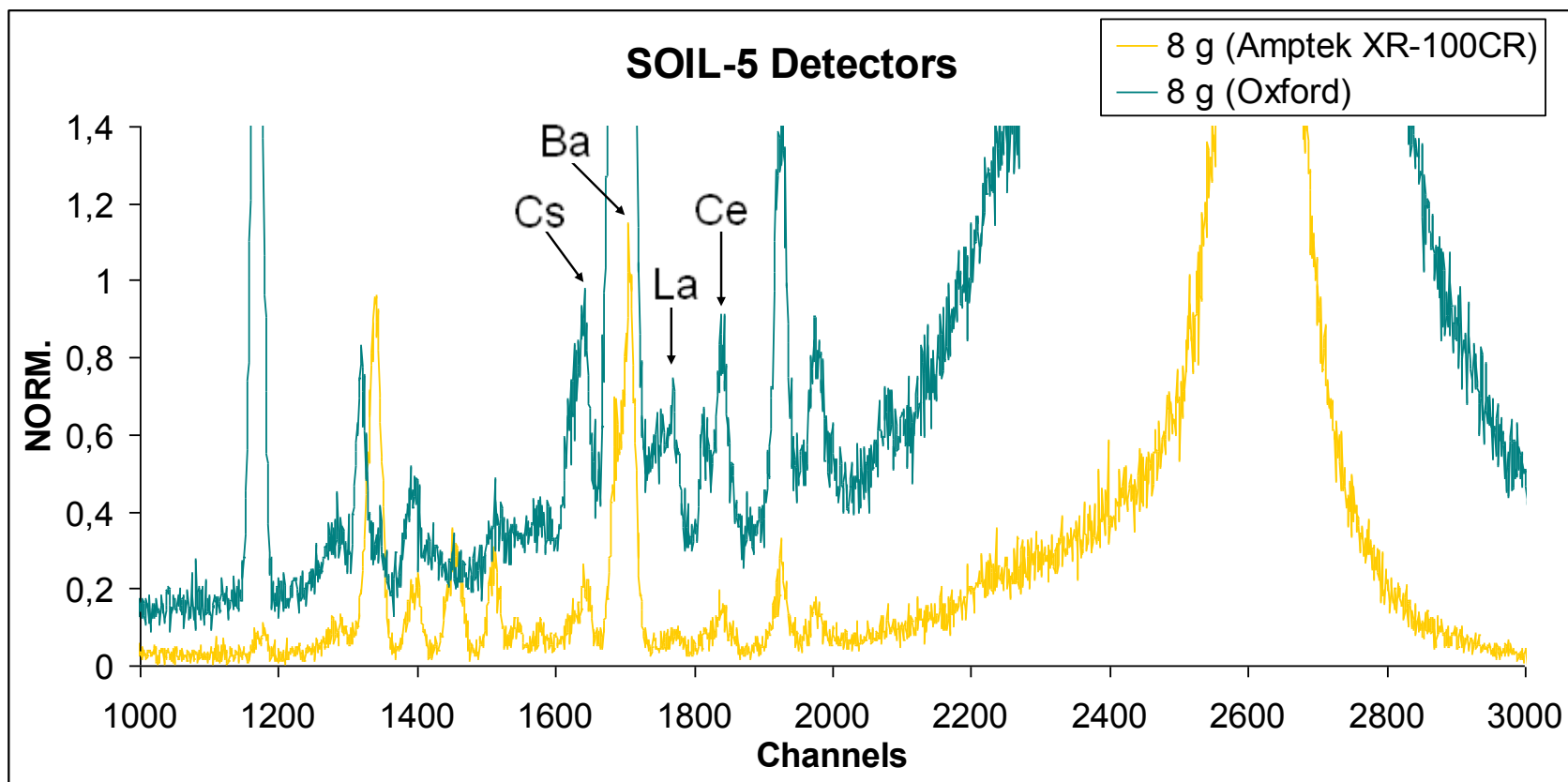


Σχήμα 37. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (6.869 g, 200.47 s) και Oxford (6.875 g, 203.64 s).

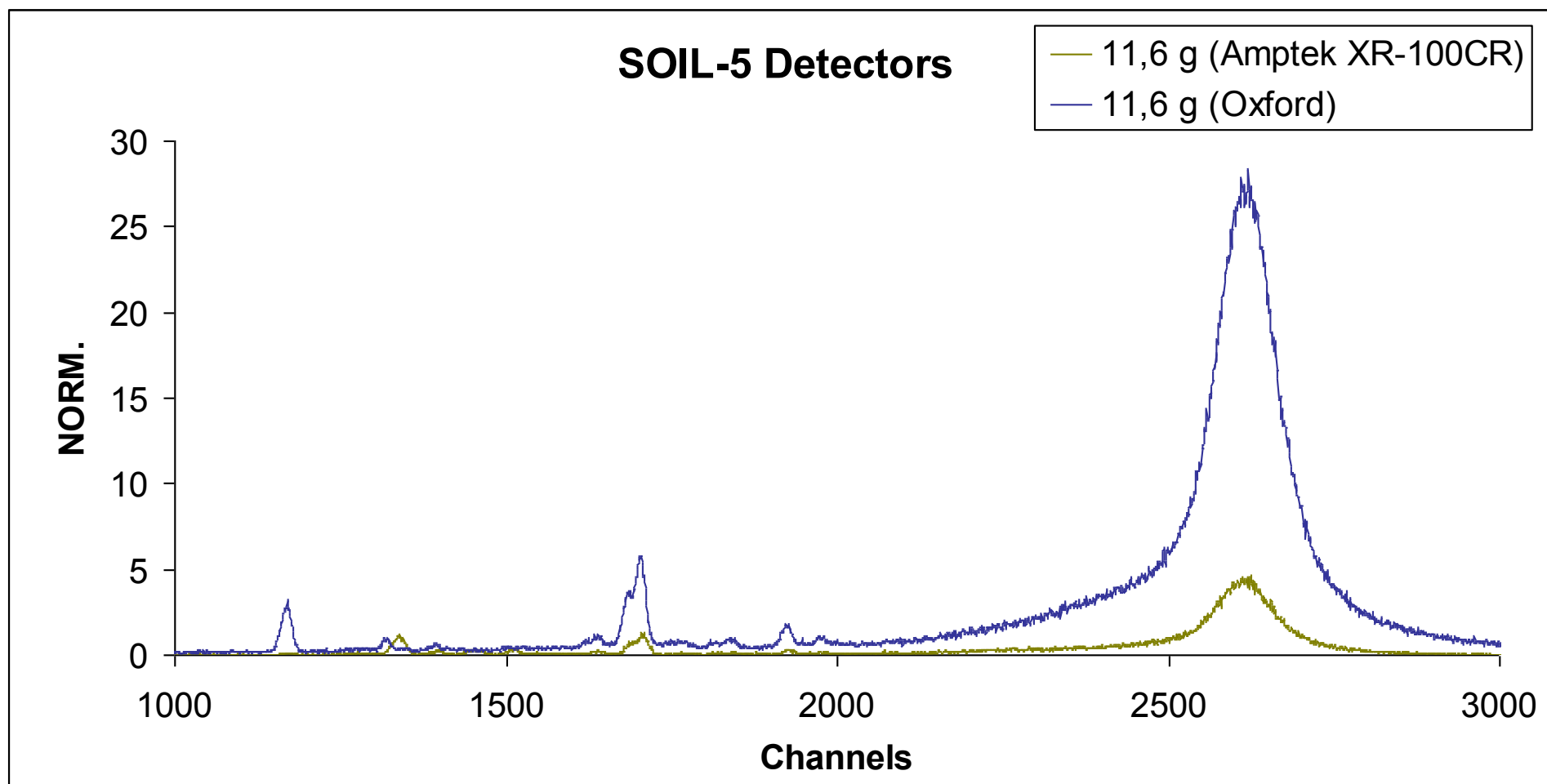


Σχήμα 38. Σύγκριση φασμάτων του δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (8.059 g, 200.27 s) και Oxford (8.048 g, 202.35 s).

Παρακάτω παρουσιάζονται καλύτερα οι κορυφές του προηγούμενου φάσματος. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1640 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1698 και 1705 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1775 και 1836 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.

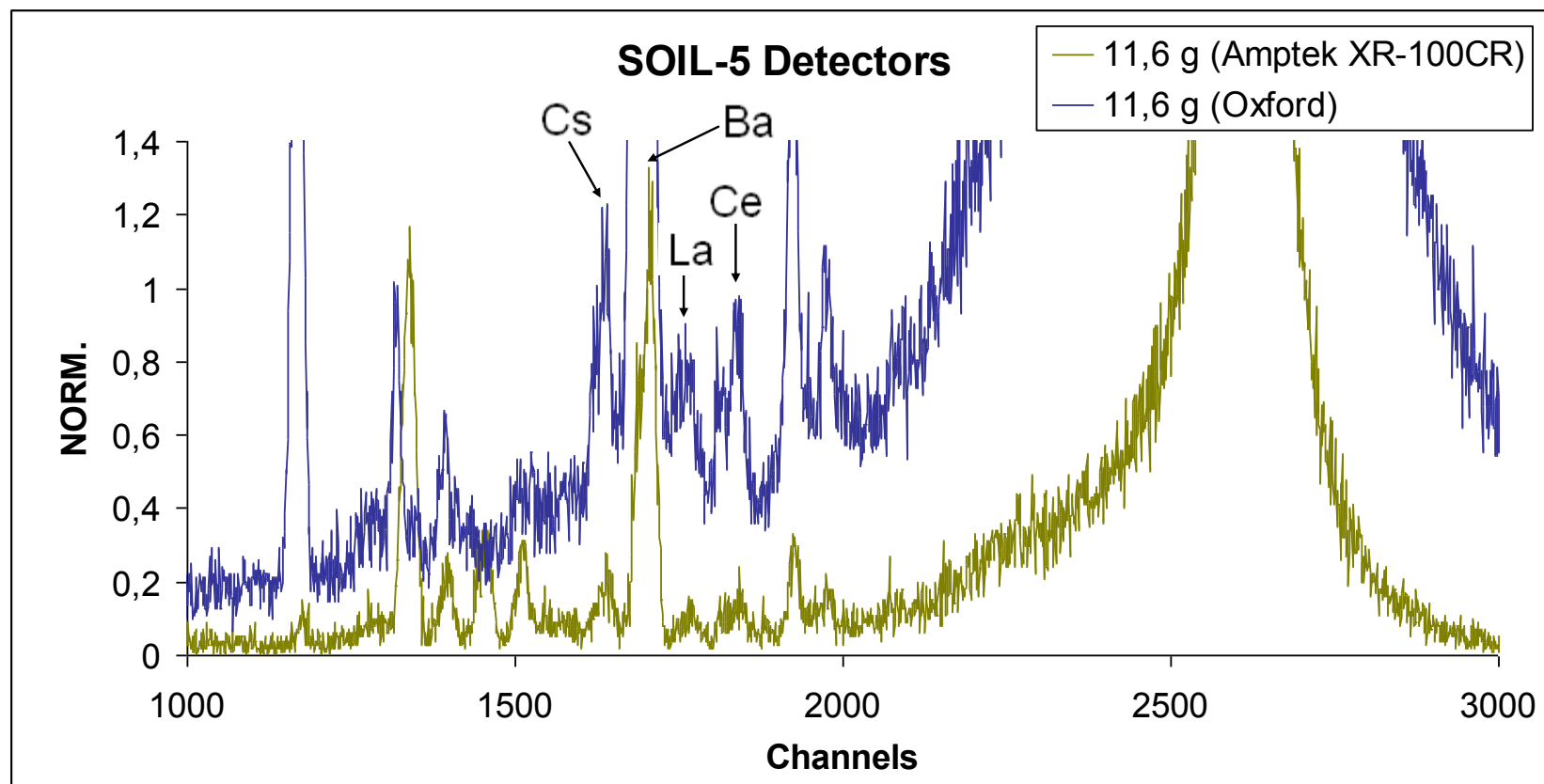


Σχήμα 39. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (8.059 g, 200.27 s) και Oxford (8.048 g, 202.35 s).



Σχήμα 40. Σύγκριση φασμάτων του δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (11.593 g, 100.01 s) και Oxford (11.581 g, 103.11 s).

Το επόμενο φάσμα δείχνει τις κορυφές των στοιχείων πιο λεπτομερώς. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1639 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1685 και 1704 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1764 και 1842 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.



Σχήμα 41. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 των ανιχνευτών Amptek XR-100CR (11.593 g, 100.01 s) και Oxford (11.581 g, 103.11 s).

4.4 Πρότυπο δείγμα SOIL-5

4.4.1 Αποτελέσματα SOIL-5

Το πρότυπο δείγμα SOIL-5 χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των στοιχείων του. Έγιναν διάφορες μετρήσεις για αυτό το πρότυπο δείγμα σε ποικίλες μάζες. Από τις μετρήσεις αυτές εξήχθη ότι το εύρος μαζών που χρειαζόμαστε για τις αναλύσεις είναι 5 – 10 g, καθώς σ' αυτή τη περιοχή λαμβάνουμε τις καλύτερες τιμές για το ελάχιστο όριο ανίχνευσης. Ακολούθως παρατίθενται οι μετρήσεις που έγιναν για τα στοιχεία Cs, Ba, La, Ce. Η πρώτη στήλη του πίνακα περιέχει το κάθε στοιχείο που αναλύθηκε, η δεύτερη στήλη δείχνει την ενέργεια σε keV της K_{α} στο κεντροειδές της κάθε κορυφής, η τρίτη το ολικό εύρος ημιμέγιστου ύψους (Full-Width-at-Half-Maximum, FWHM), η τέταρτη τη συγκέντρωση σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) που έχει το κάθε στοιχείο στο πρότυπο δείγμα SOIL-5, η πέμπτη την ολική επιφάνεια (Gross Area), η έκτη δείχνει τις μετρήσεις της καθαρής επιφάνειας [Counts (Net Area)], η έβδομη στήλη δείχνει τη τιμή της απόδοσης ακτίνων X (απόδοση φθορισμού) [Counts/(s.ppm)], η επόμενη στήλη δείχνει το υπόβαθρο (Background, BG), το οποίο υπολογίζεται από την αφαίρεση της καθαρής επιφάνειας από την ολική επιφάνεια [Gross Area - Counts (Net Area)], η προτελευταία στήλη δείχνει το ελάχιστο όριο ανίχνευσης (σε μετρήσεις της καθαρής επιφάνειας) [Minimum Detection Limit, MDL (counts)], το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο $3\sqrt{BG}$ και η τελευταία στήλη δείχνει το ελάχιστο όριο ανίχνευσης σε ppm [MDL (ppm)], το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο $\frac{MDL (counts)}{Counts (NetArea)} \times C (ppm)$. Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης (MDL)

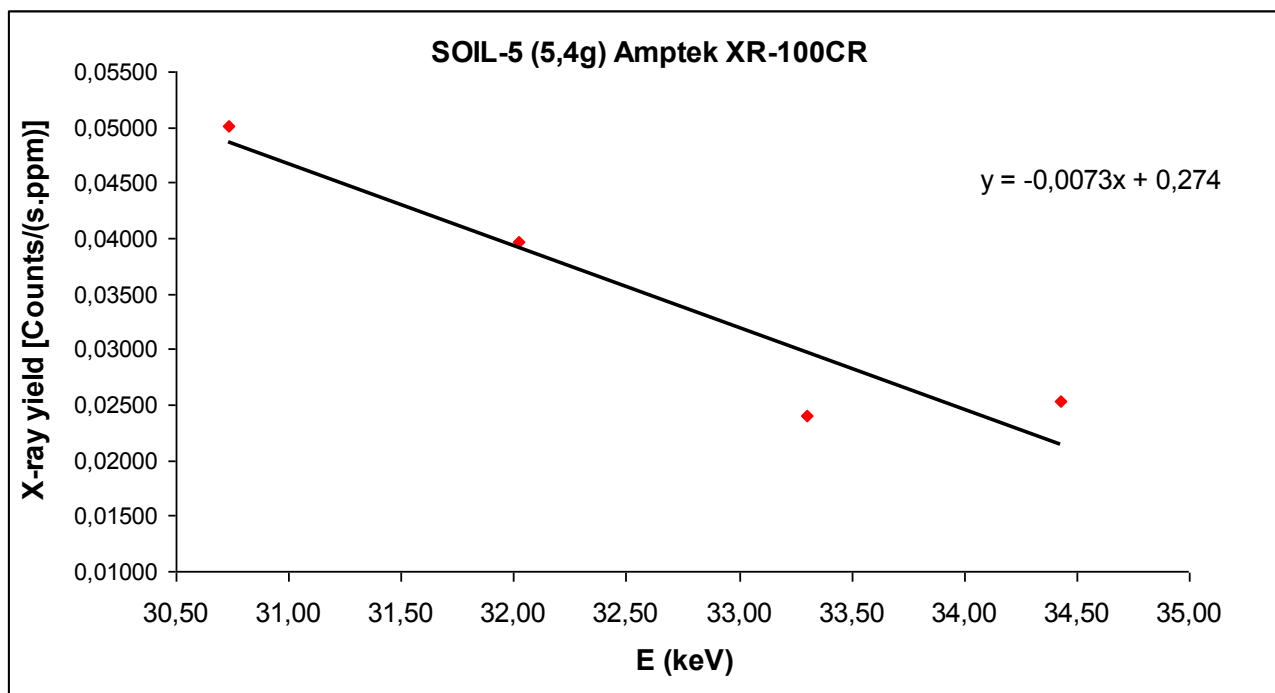
χρησιμοποιείται ως επίπεδο ποσοτικοποίησης και ορίζεται ως το χαμηλότερο επίπεδο στο οποίο ολόκληρο το αναλυτικό σύστημα παρέχει ένα αναγνωρίσιμο σήμα και ένα ανεκτό σημείο βαθμονόμησης. [29]

Η τιμή MDL εξαρτάται από την ενέργεια διέγερσης που έχει ισχυρή επίδραση στην αποτελεσματικότητα της διαδικασίας φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, η οποία προηγείται της εκπομπής ακτινοβολίας φθορισμού. [30]

Τα παρακάτω αποτελέσματα παρουσιάζουν τις μετρήσεις που έγιναν για τα στοιχεία Cs, Ba, La, Ce και τα διαγράμματα της απόδοσης ακτίνων X [X-ray yield, Counts/(s.ppm)] ως προς την ενέργεια (keV) για το εύρος μαζών 5.379 – 11.593 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 19. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 μάζας 5.379 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

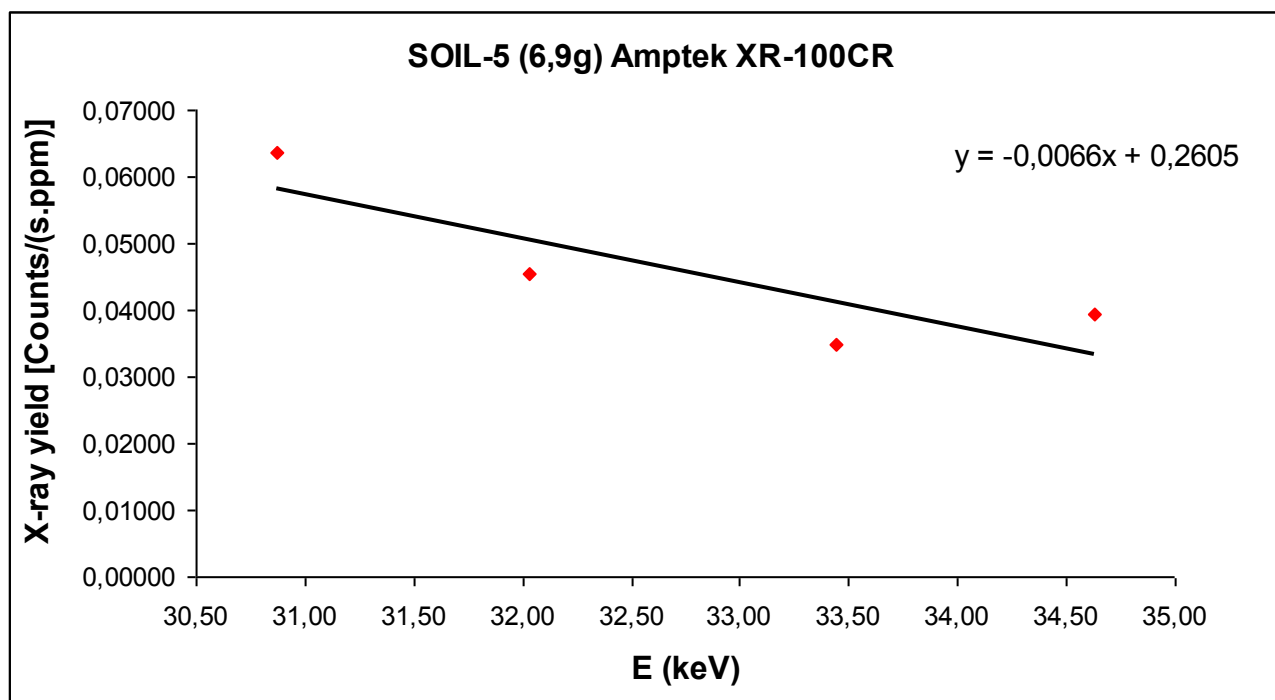
Στοιχείο	E (keV)	FWHM	C (ppm)	Gross Area	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.73	0.145	56.7	1659	851	0.05003	808	85.26	5.7
Ba	32.02	0.333	562	7673	6683	0.03964	990	94.40	7.9
La	33.30	0.174	28.1	879	202	0.02395	678	78.09	10.9
Ce	34.43	0.111	59.7	1361	453	0.02530	908	90.39	11.9



Σχήμα 42. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 μάζας 5.379 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 μάζας 6.869 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

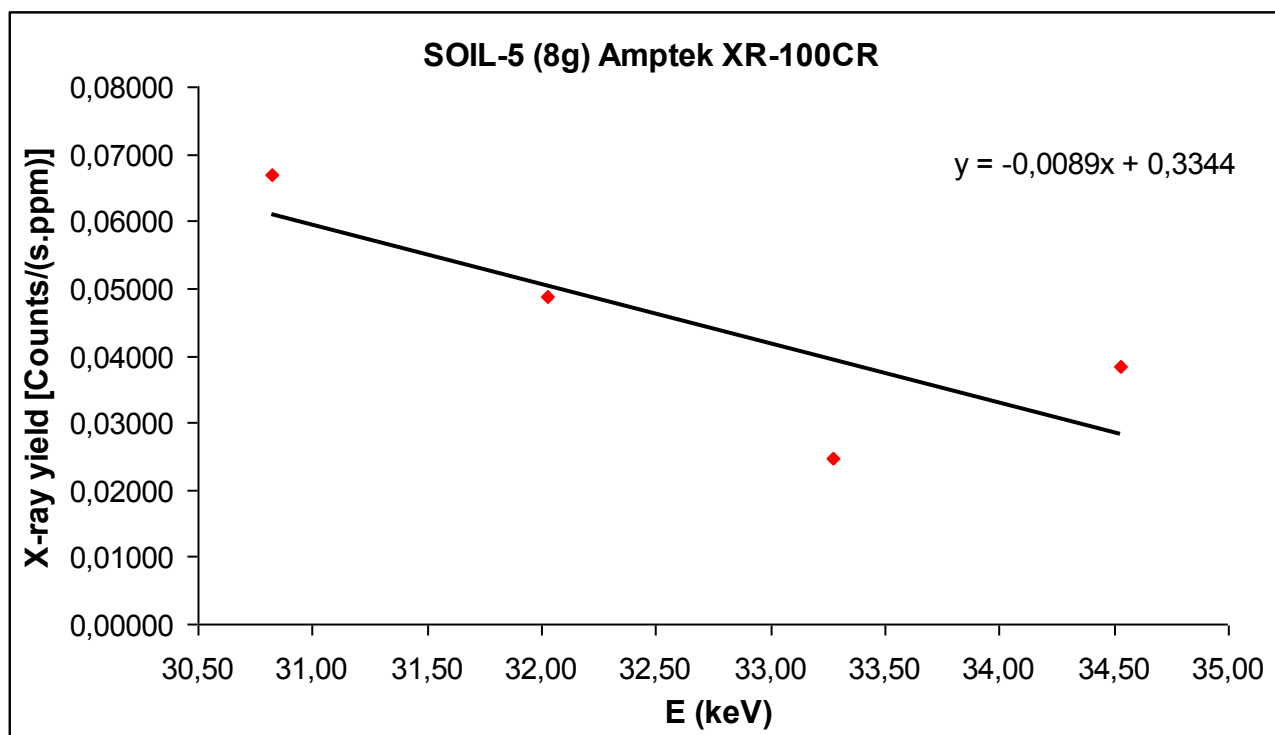
Στοιχείο	E (keV)	FWHM	C (ppm)	Gross Area	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.87	0.232	56.7	1853	1080	0.06352	772	83.36	4.4
Ba	32.03	0.427	562	8657	7683	0.04557	974	93.64	6.8
La	33.44	-	28.1	-	293	0.03479	-	-	-
Ce	34.63	0.086	59.7	1553	705	0.03935	849	87.39	7.4



Σχήμα 43. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 μάζας 6.869 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 21. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 μάζας 8.059 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

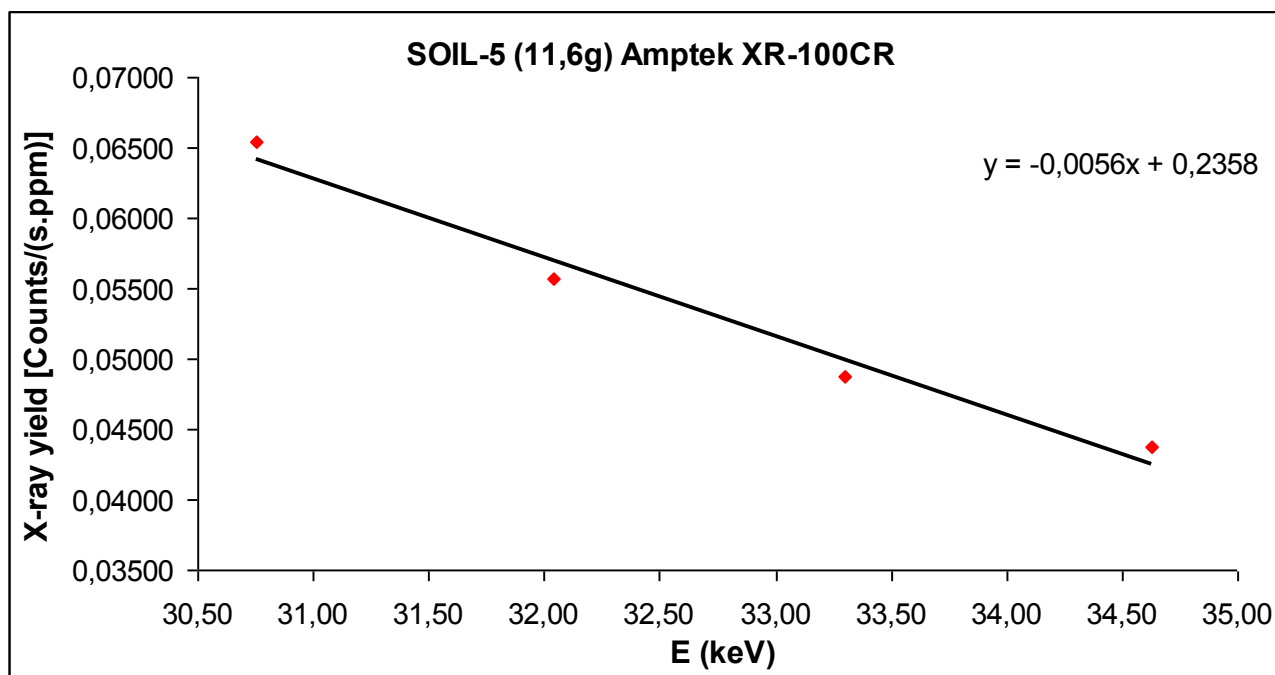
Στοιχείο	E (keV)	FWHM	C (ppm)	Gross Area	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.82	0.120	56.7	1997	1138	0.06693	858	87.89	4.4
Ba	32.03	0.388	562	9487	8248	0.04892	1239	105.59	7.2
La	33.27	0.086	28.1	1059	208	0.02470	851	87.51	11.8
Ce	34.53	0.190	59.7	1831	685	0.03822	1146	101.56	8.9



Σχήμα 44. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 μάζας 8.059 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 μάζας 11.593 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Στοιχείο	E (keV)	FWHM	C (ppm)	Gross Area	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.75	0.073	56.7	2142	1113	0.06543	1029	96.23	4.9
Ba	32.04	0.424	562	10805	9392	0.05571	1413	112.76	6.7
La	33.30	0.039	28.1	1380	411	0.04875	969	93.38	6.4
Ce	34.63	0.028	59.7	2124	783	0.04371	1341	109.85	8.4



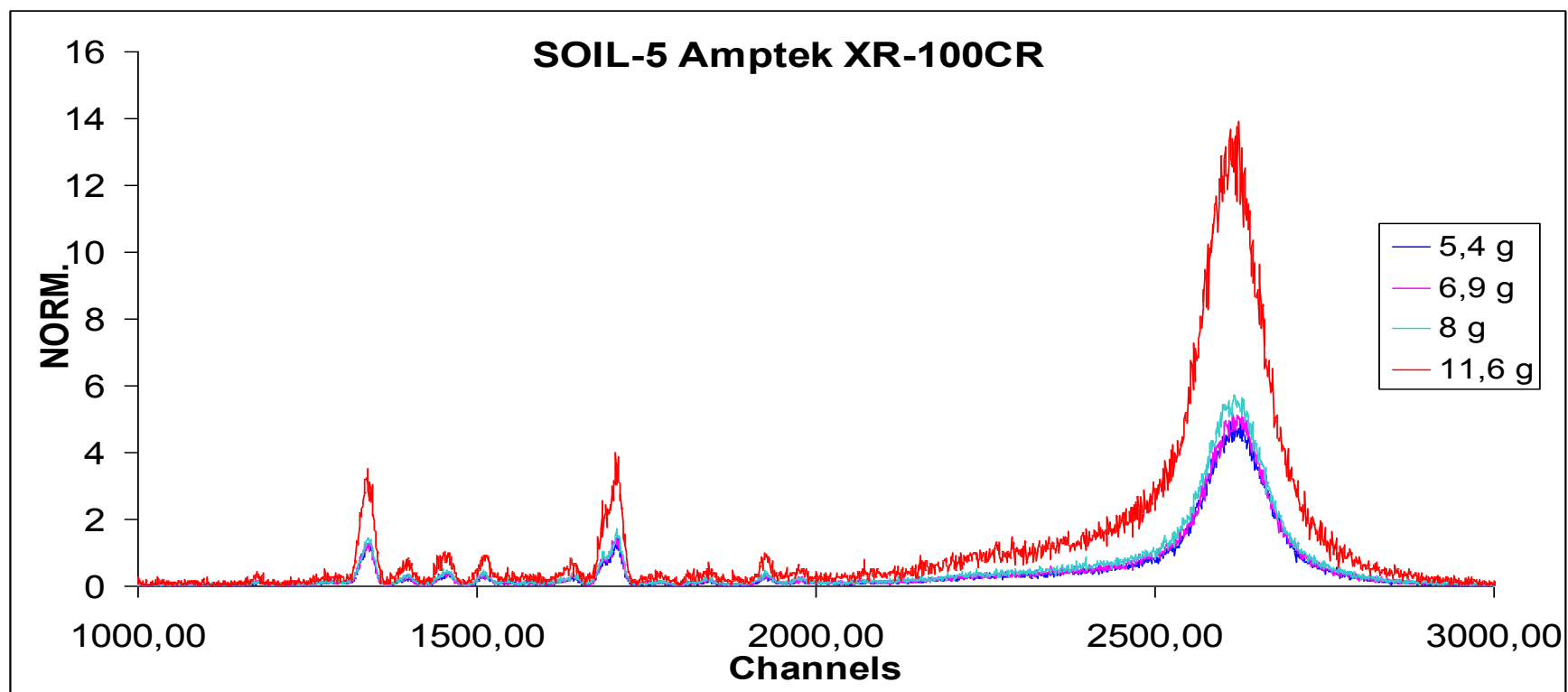
Σχήμα 45. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 μάζας 11.593 g σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Στη περιοχή μαζών 5 – 10 g παρατηρούμε μια σχετική σταθερότητα στο ελάχιστο όριο ανίχνευσης [MDL (ppm)] για το Cs και το Ba.

Παρατηρούμε ότι στο εύρος μαζών 5.379 - 11.593 g η εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια είναι γραμμική με αρνητική κλίση.

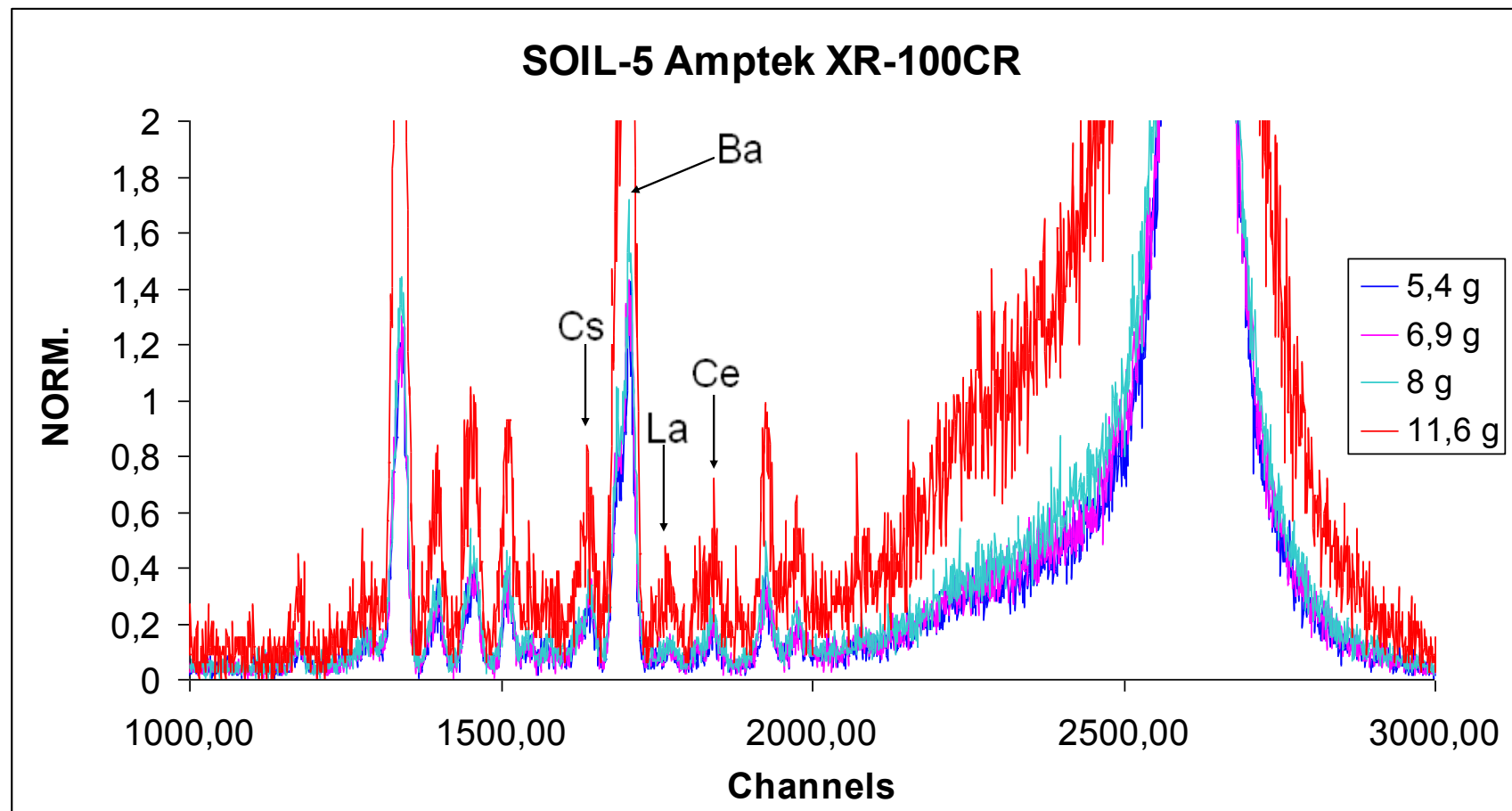
4.4.2 Φάσματα SOIL-5

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα του πρότυπου δείγματος SOIL-5 σε ένα εύρος μαζών 5.4 – 11.6 g. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μάζα του δείγματος τόσο οι κορυφές των φασμάτων μεγαλώνουν, η σταθερά κανονικοποίησης (NORM.) αυξάνεται. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1639 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1690 και 1704 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1764 και 1842 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα.



Σχήμα 46. Τα φάσματα του SOIL-5 σε διάφορες μάζες σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Το επόμενο σχήμα δείχνει ένα τμήμα των φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 προκειμένου να γίνουν καλύτερα αντιληπτές οι προαναφερθείσες κορυφές.



Σχήμα 47. Τμήμα φασμάτων του πρότυπου δείγματος SOIL-5 σε διάφορες μάζες σε χρόνο 300 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

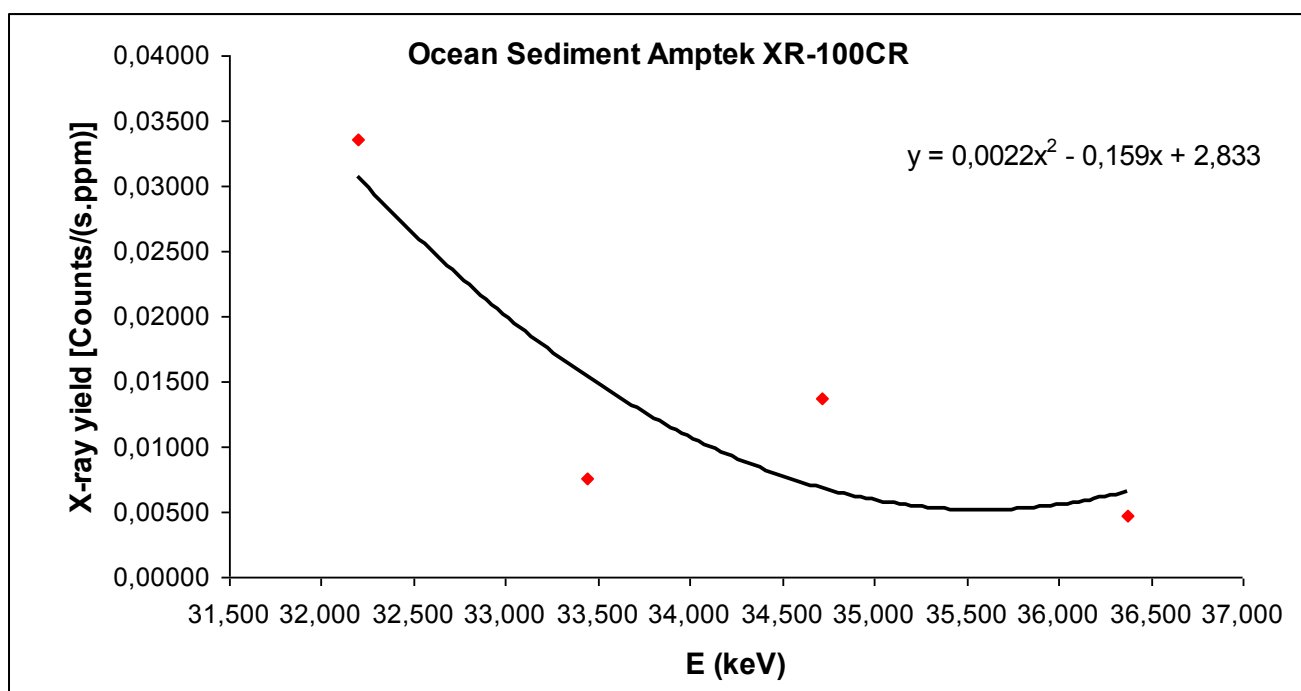
4.5 Πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5

4.5.1 Αποτελέσματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5

Τα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5 αναλύθηκαν σε ίδιο χρόνο και ίδια μάζα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών και συγκεκριμένα για τα στοιχεία Cs, Ba, La και Ce.

Πίνακας 23. Αποτελέσματα μέτρησης για το Ocean Sediment μάζας 5.006 g σε χρόνο 1000.89 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

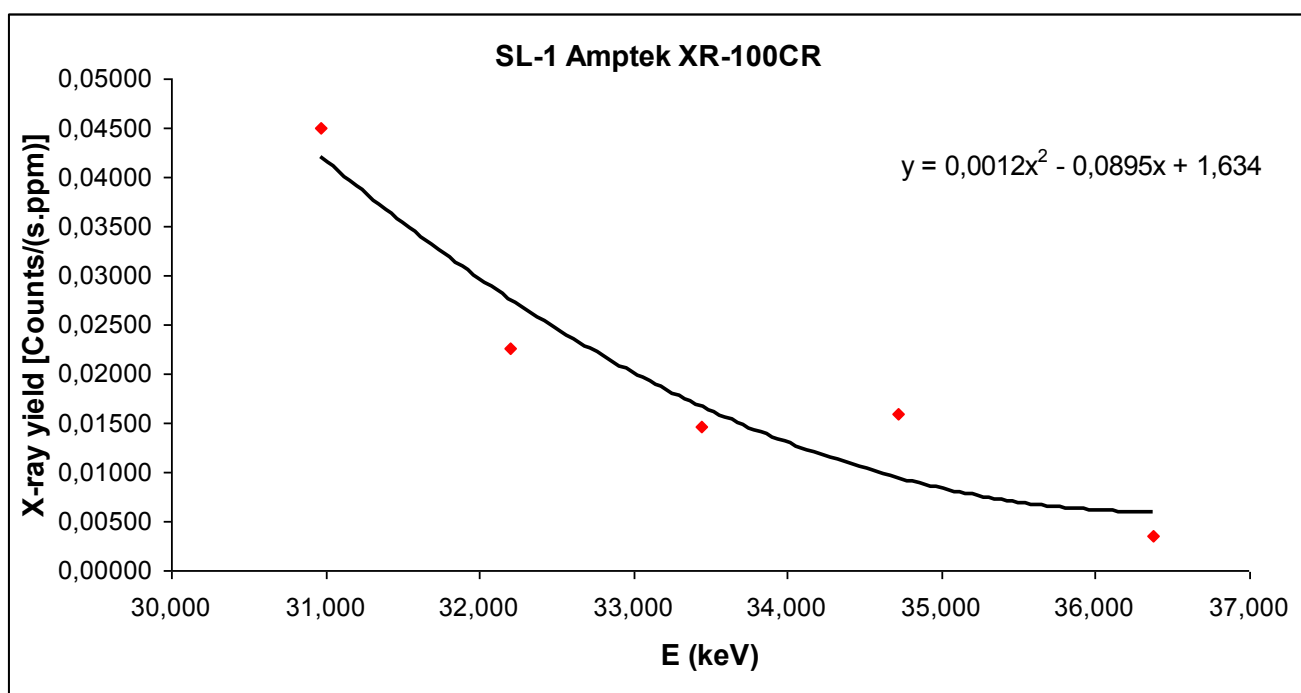
Στοιχείο	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.973	-	252	-	804	85.06	-
Ba	32.197	143	4796	0.03351	760	82.70	2.5
La	33.440	25	188	0.00751	706	79.71	10.6
Ce	34.717	43	588	0.01366	724	80.72	5.9
Ba (K_{β_1})	36.378	143	682	0.00476	972	93.53	19.6



Σχήμα 48. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το Ocean Sediment μάζας 5.006 g σε χρόνο 1000.89 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR (εξαιρείται το στοιχείο Cs από τη γραφική παράσταση καθώς δεν έδωσε τιμή).

Πίνακας 24. Αποτελέσματα μέτρησης για το SL-1 μάζας 5.006 g σε χρόνο 1000.00 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

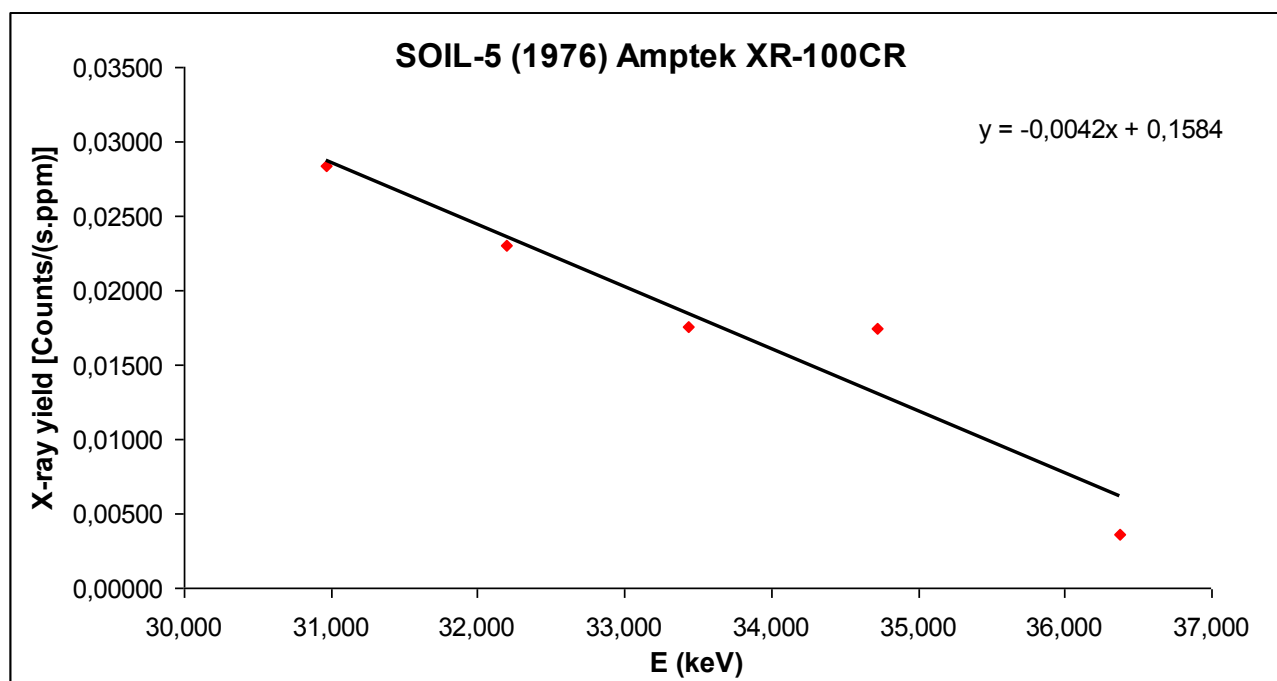
Στοιχείο	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.973	7.01	316	0.04508	1198	103.84	2.3
Ba	32.197	639	14419	0.02256	1127	100.71	4.5
La	33.440	52.6	769	0.01462	1022	95.91	6.6
Ce	34.717	117	1864	0.01593	941	92.03	5.8
Ba (K_{β_1})	36.378	639	2227	0.00348	1223	104.91	30.1



Σχήμα 49. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SL-1 μάζας 5.006 g σε χρόνο 1000.00 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 25. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 (1976) μάζας 5.004 g σε χρόνο 1000.80 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

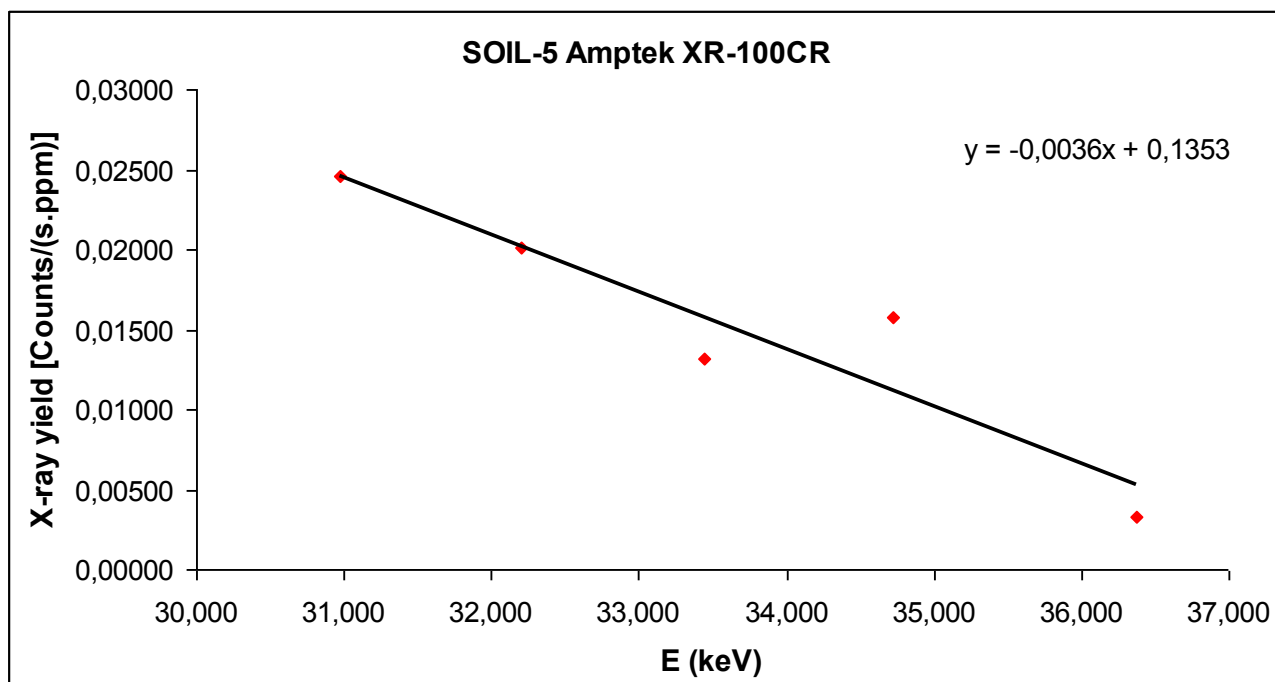
Στοιχείο	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.973	56.7	1607	0.02832	1269	106.87	3.8
Ba	32.197	562	12980	0.02308	1122	100.49	4.4
La	33.440	28.1	495	0.01760	894	89.70	5.1
Ce	34.717	59.7	1044	0.01747	912	90.60	5.2
Ba (K_{β_1})	36.378	562	2040	0.00363	1250	106.07	29.2



Σχήμα 50. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 (1976) μάζας 5.004 g σε χρόνο 1000.80 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Πίνακας 26. Αποτελέσματα μέτρησης για το SOIL-5 μάζας 5.003 g σε χρόνο 1000.48 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Στοιχείο	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/(s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
Cs	30.973	56.7	1395	0.02459	1112	100.04	4.1
Ba	32.197	562	11334	0.02016	970	93.43	4.6
La	33.440	28.1	372	0.01323	784	84.00	6.3
Ce	34.717	59.7	945	0.01582	752	82.27	5.2
Ba (K_{β_1})	36.378	562	1822	0.00324	1016	95.62	29.5

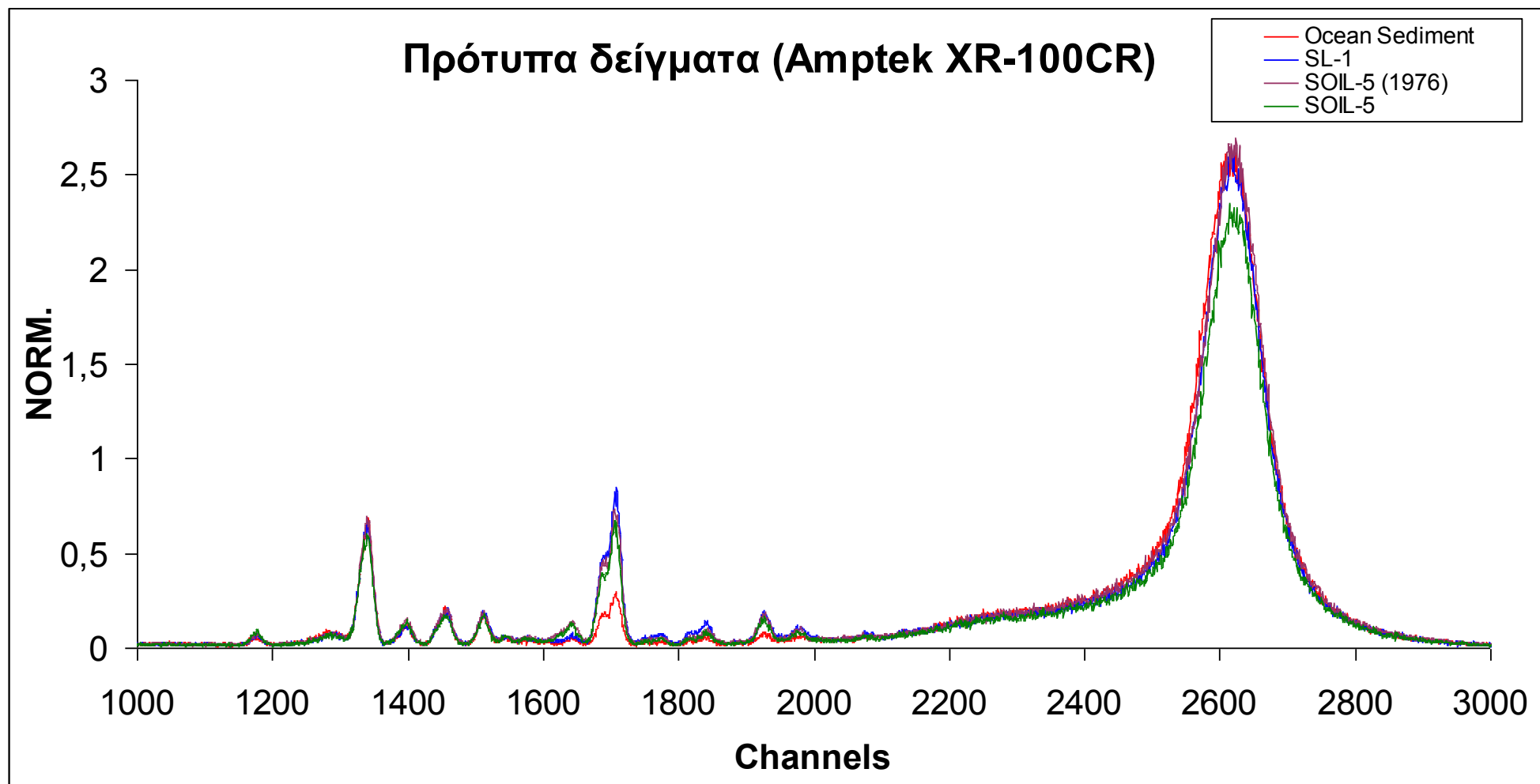


Σχήμα 51. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για το SOIL-5 μάζας 5.003 g σε χρόνο 1000.48 s με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Παρατηρούμε ότι στα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment και SL-1 η εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια είναι πολυωνυμική δευτέρου βαθμού ενώ η συγκεκριμένη εξάρτηση στα πρότυπα δείγματα SOIL-5 (1976) και SOIL-5 είναι γραμμική. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε παρόμοιες μάζες περίπου στα 5 g και σε χρόνο 1000 s περίπου. Είναι φανερό ότι τα πρότυπα δείγματα SOIL-5 (1976) και SOIL-5 δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις τιμών στο ελάχιστο όριο ανίχνευσης [MDL (ppm)]. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς και τα δύο δείγματα αφορούν στο ίδιο δείγμα και συγκεκριμένα σε χώμα.

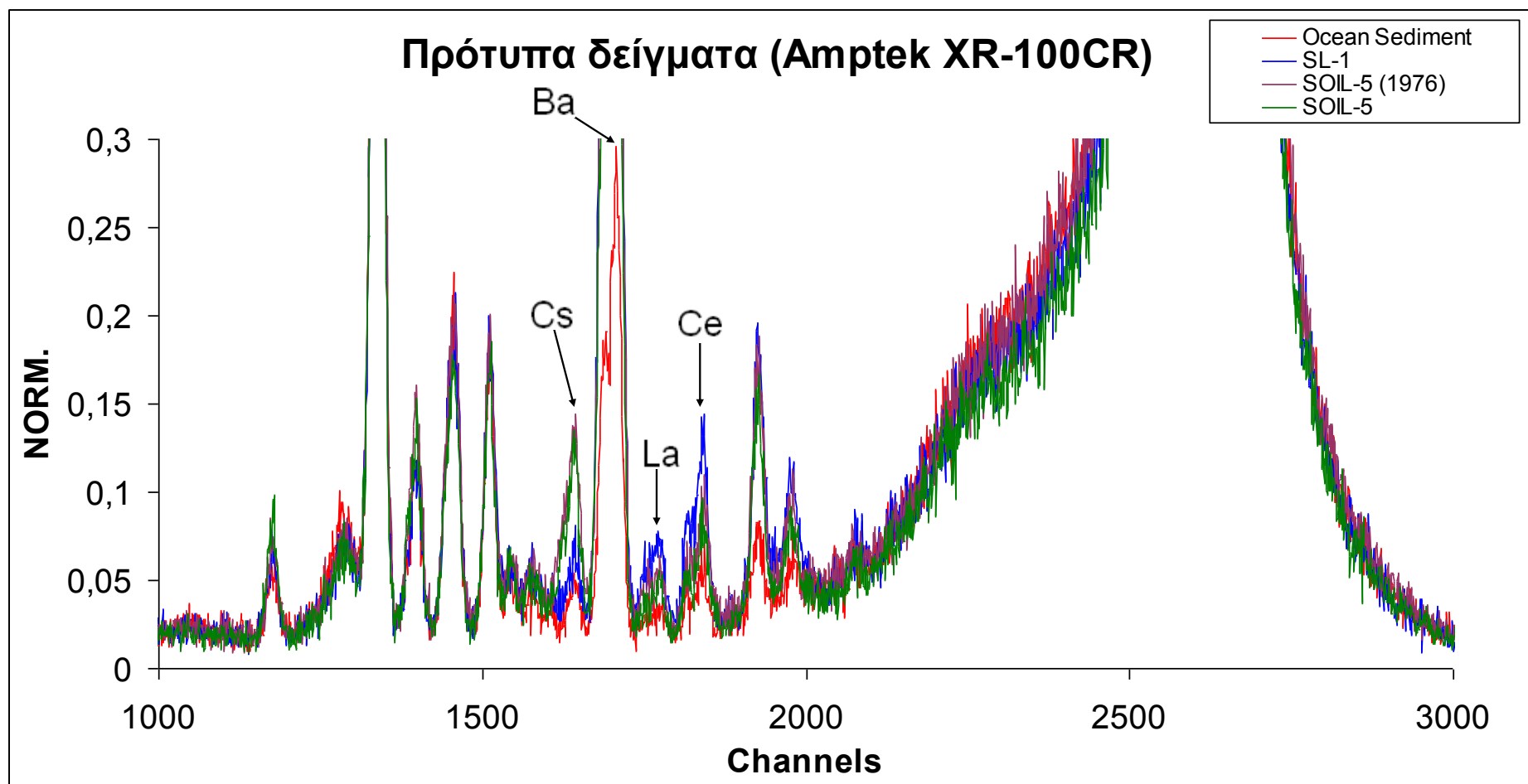
4.5.2 Φάσματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976), SOIL-5. Οι κορυφές των υπό ανάλυση στοιχείων είναι εμφανείς. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1643 ανήκει στο Cs ενώ η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στα κανάλια 1694 και 1708 ανήκει στο Ba. Οι κορυφές στα κανάλια 1773 και 1840 απεικονίζουν τα στοιχεία La και Ce, αντίστοιχα. Τα κανάλια που δόθηκαν παραπάνω είναι κατά προσέγγιση καθώς κάθε δείγμα εμφανίζει μια μικρή απόκλιση στην εκάστοτε κορυφή.



Σχήμα 52. Τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Οι παραπάνω κορυφές παρουσιάζονται καλύτερα στο επόμενο σχήμα, το οποίο αποτελεί μια μεγέθυνση των συγκεκριμένων κορυφών.



Σχήμα 53. Τμήμα φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

4.6 Πρότυπες σπάνιες γαίες έχοντας ως μήτρα ανθρακικό ασβέστιο και διοξείδιο του πυριτίου

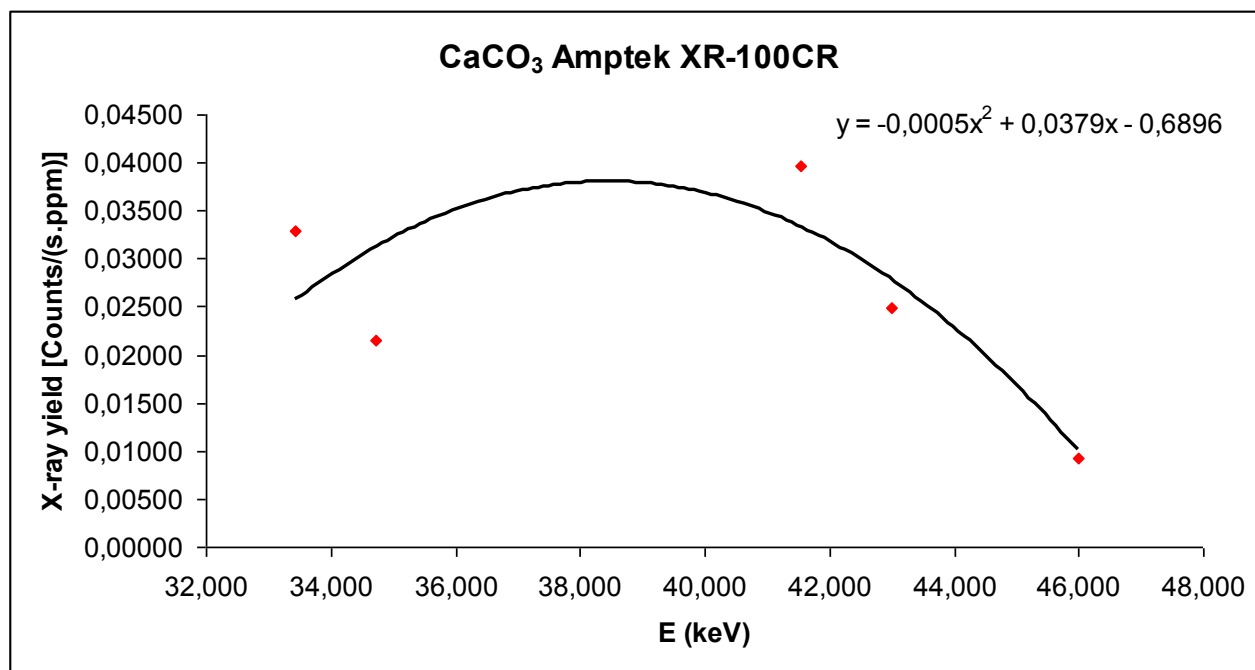
4.6.1 Αποτελέσματα CaCO_3 και SiO_2

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφόρων πρότυπων σπάνιων γαιών χρησιμοποιώντας ως μήτρα CaCO_3 και SiO_2 . Ως διοξείδιο του πυριτίου χρησιμοποιήθηκε άμμος θαλάσσης, η οποία, πριν τη χρήση της, κοσκινίστηκε, υπέστη έκπλυση με νερό της βρύσης και αφέθηκε να στεγνώσει στον ήλιο.

Χρησιμοποιήθηκαν περίπου 5 g CaCO_3 ή SiO_2 στα οποία προστέθηκε ποσότητα απιονισμένου νερού ώστε να δημιουργηθεί μια υδαρής λάσπη και 50 ή 100 ppm της εκάστοτε πρότυπης σπάνιας γαίας. Έπειτα, το μίγμα αφέθηκε να στεγνώσει κάτω από μια λάμπα θερμότητας. Τέλος, έγιναν οι μετρήσεις για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μέτρησης για τις πρότυπες σπάνιες γαίες με μήτρα CaCO_3 με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Ένωση	Μάζα (g)	Χρόνος (s)	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/ (s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
CaCO_3	5.002	1000.17	-	-	-	-	-	-	-
$\text{CaCO}_3_{\text{La}}$	5.002	1000.46	33.440	50	1648	0.03294	502	67.22	2.0
$\text{CaCO}_3_{\text{Ce}}$	5.002	1000.82	34.717	50	1074	0.02146	507	67.55	3.1
$\text{CaCO}_3_{\text{Eu}}$	5.000	1791.44	41.529	50	3553	0.03967	8605	278.29	3.9
$\text{CaCO}_3_{\text{Gd}}$	5.000	1799.42	42.983	100	4479	0.02489	12936	341.21	7.6
$\text{CaCO}_3_{\text{Dy}}$	5.001	1800.80	45.985	100	1677	0.00931	41095	608.16	36.3



Σχήμα 54. Διάγραμμα της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για τις πρότυπες σπάνιες γαίες με μήτρα CaCO_3 με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Συγκεκριμένα για το διοξείδιο του πυριτίου έχουμε:

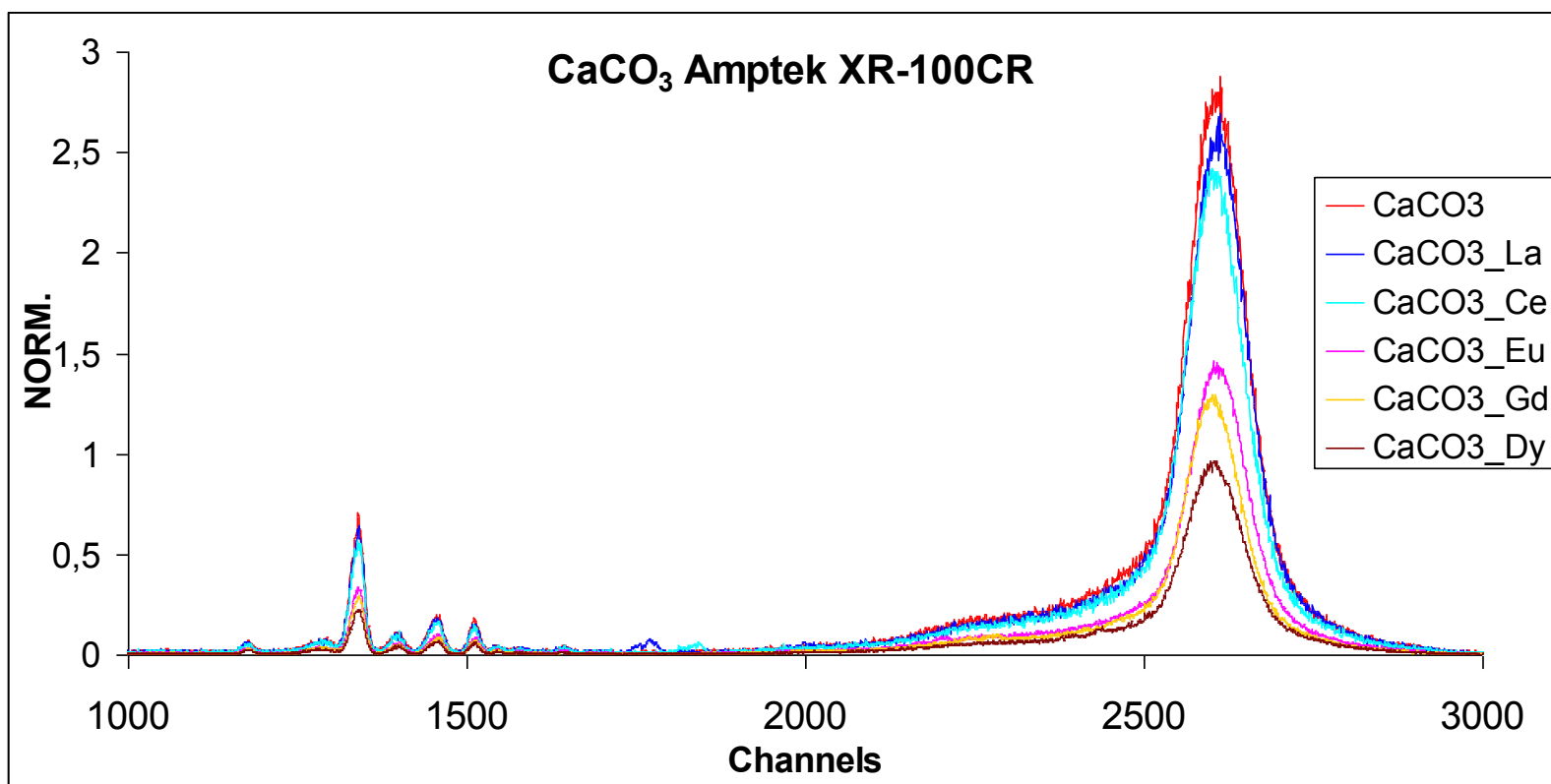
Πίνακας 28. Αποτελέσματα μέτρησης για τα πρότυπα λανθανίου και δημητρίου με μήτρα SiO₂ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Ένωση	Μάζα (g)	Χρόνος (s)	E (keV)	C (ppm)	Counts (Net Area)	Counts/ (s.ppm)	BG	MDL (counts)	MDL (ppm)
SiO ₂	5.004	1000.31	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ _La	5.002	1000.20	33.22	50	2215	0.04429	850	87.46	1.9
SiO ₂ _Ce	5.000	1000.42	34.46	50	2323	0.04644	1088	98.95	2.1

Παρατηρήθηκε ότι τα πρότυπα λανθανίου και δημητρίου δίνουν ίδια απόδοση στις ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες τόσο έχοντας ως μήτρα το ανθρακικό ασβέστιο όσο και το διοξείδιο του πυριτίου. Έτσι, για τις υπόλοιπες πρότυπες σπάνιες γαίες οι μετρήσεις συνεχίστηκαν με το ανθρακικό ασβέστιο.

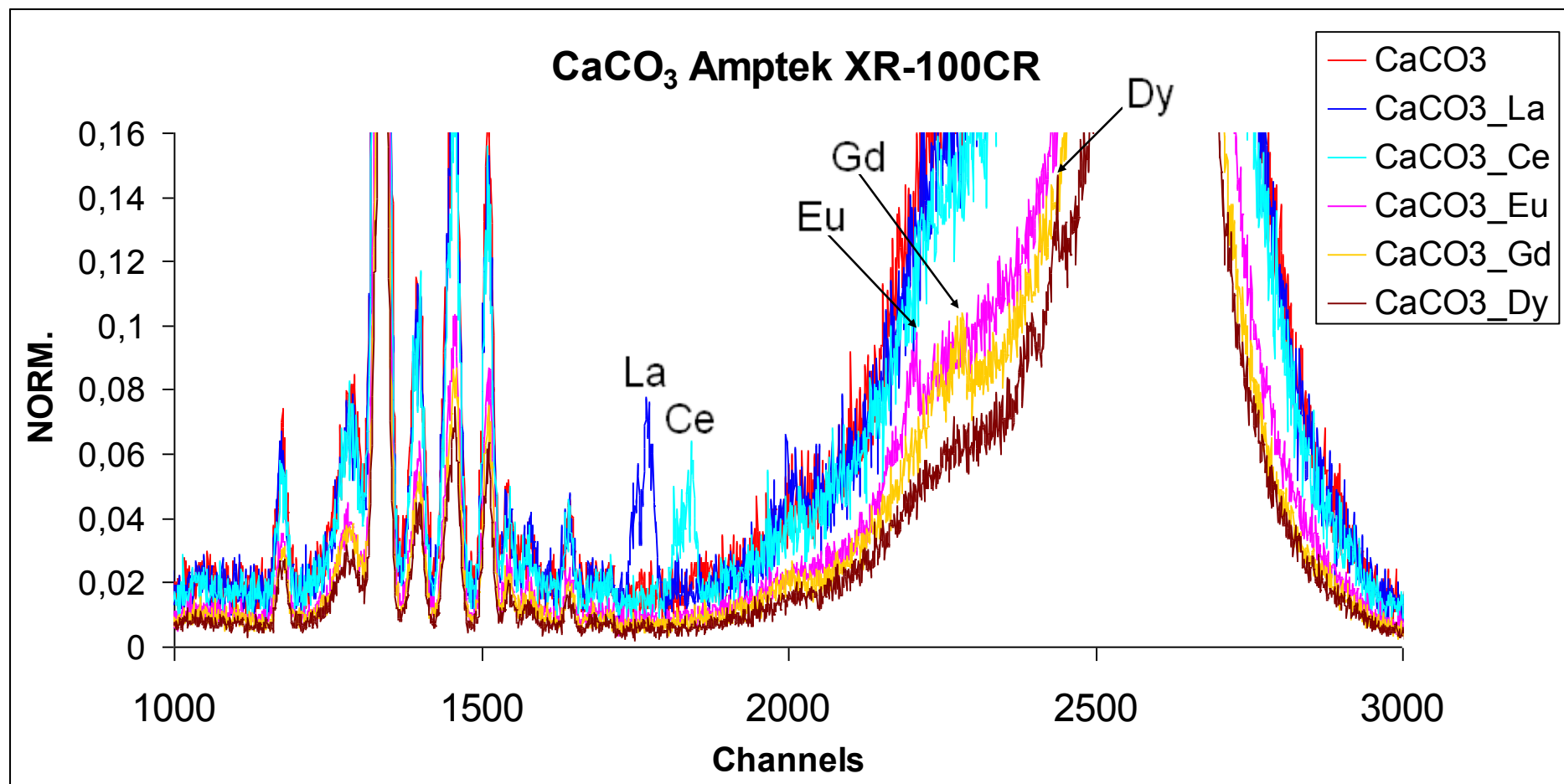
4.6.2 Φάσματα CaCO_3 και SiO_2

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα των πρότυπων σπάνιων γαιών έχοντας ως μήτρα το CaCO_3 , καθώς και το φάσμα του CaCO_3 χωρίς κάποια προσθήκη. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1769 ανήκει στο La, η κορυφή που αντιστοιχεί στο κανάλι 1841 ανήκει στο Ce. Οι κορυφές στα κανάλια 2208, 2283 και 2437 απεικονίζουν τα στοιχεία Eu, Gd και Dy, αντίστοιχα.



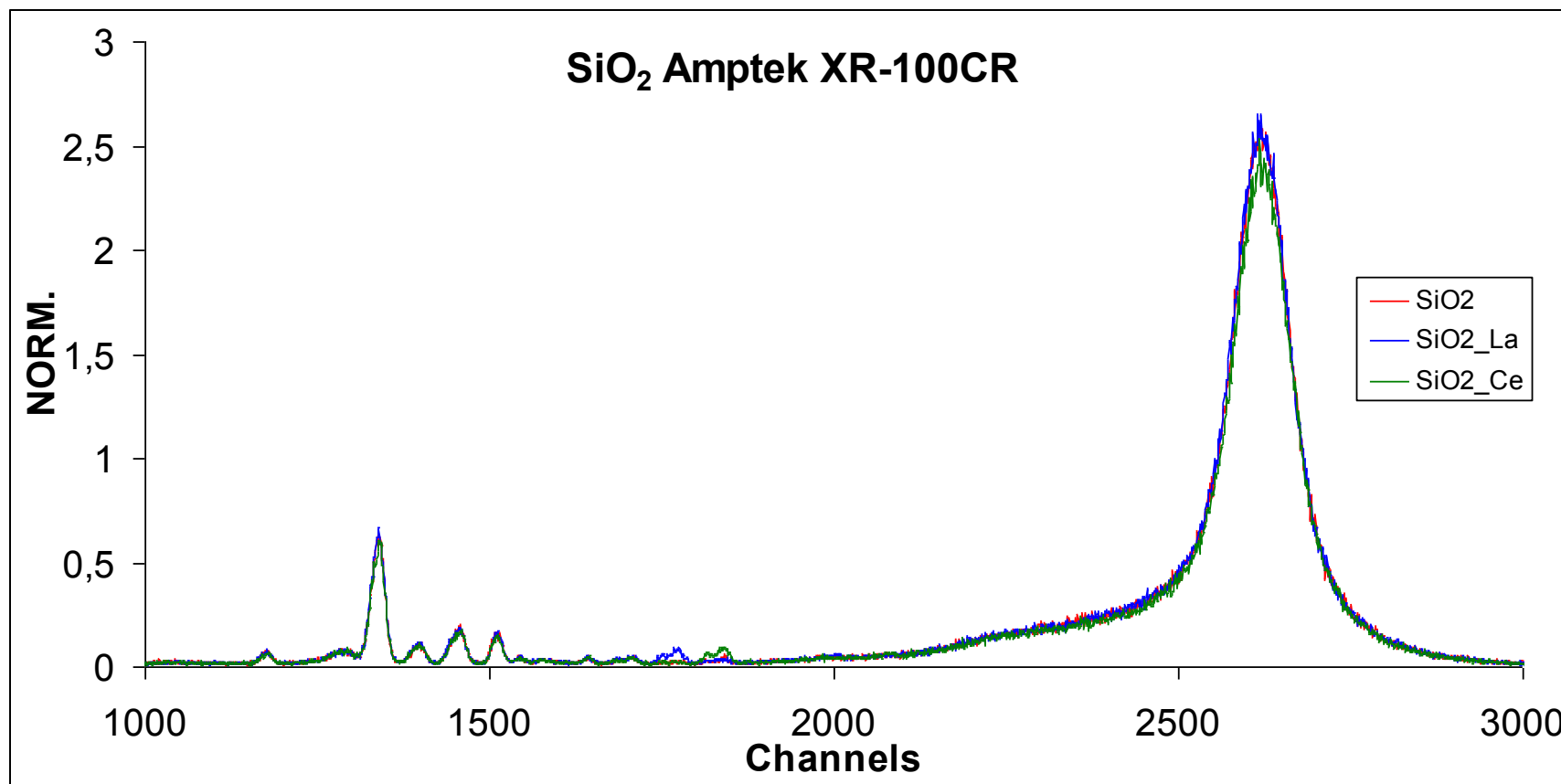
Σχήμα 55. Τα φάσματα των πρότυπων σπάνιων γαιών με μήτρα CaCO_3 με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα μέρος του παραπάνω φάσματος ώστε να γίνουν αντιληπτές οι κορυφές του κάθε στοιχείου.

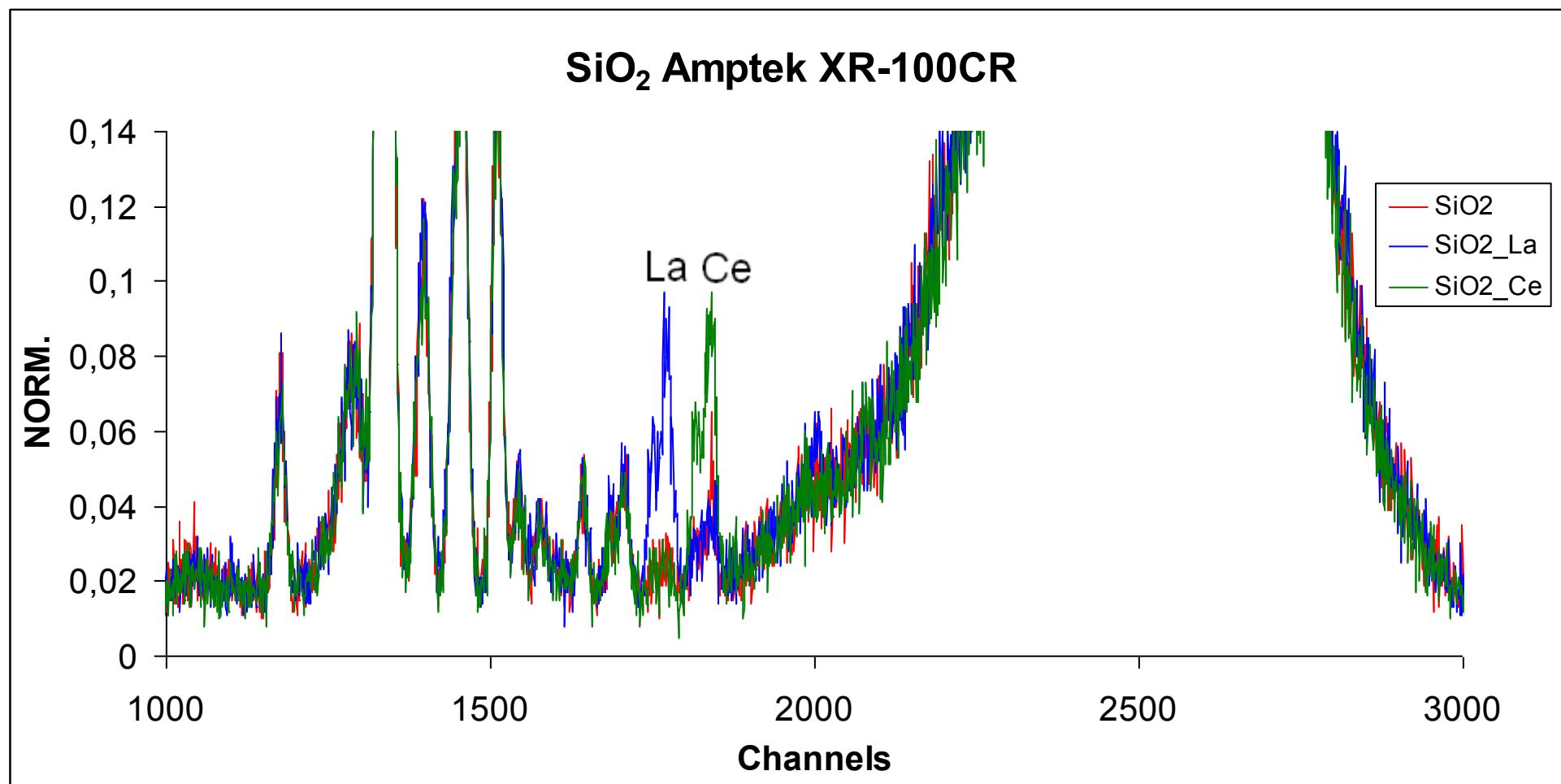


Σχήμα 56. Τμήμα φασμάτων των πρότυπων σπάνιων γαιών με μήτρα CaCO₃ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα των προτύπων λανθανίου και δημητρίου με μήτρα το διοξείδιο του πυριτίου καθώς και το φάσμα του SiO₂ χωρίς τη παρουσία κάποιου πρότυπου. Οι κορυφές στα κανάλια 1774 και 1840 αντιστοιχούν στο La και το Ce. Οι κορυφές διακρίνονται καλύτερα στο σχήμα 58.



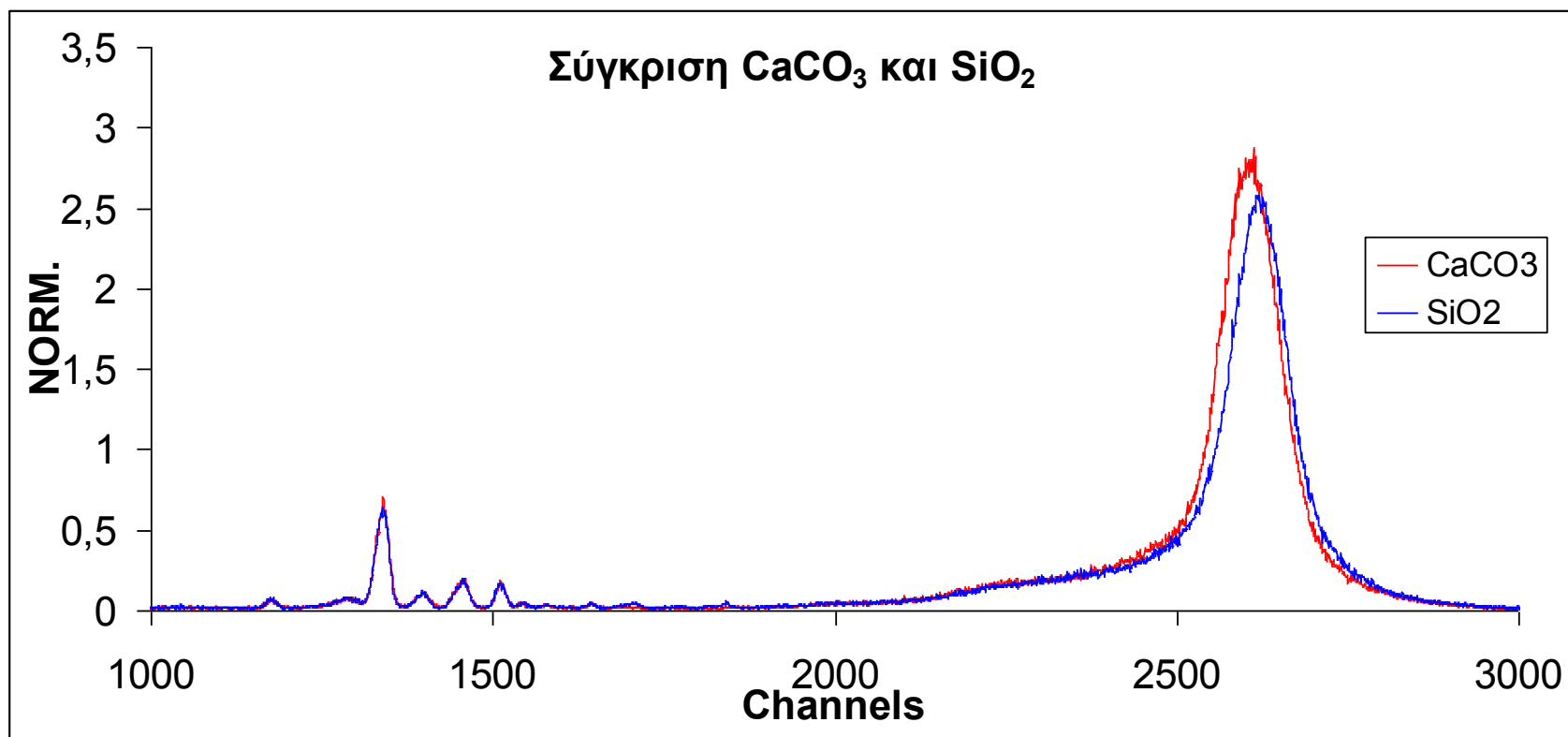
Σχήμα 57. Τα φάσματα των πρότυπων σπάνιων γαιών με μήτρα SiO₂ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.



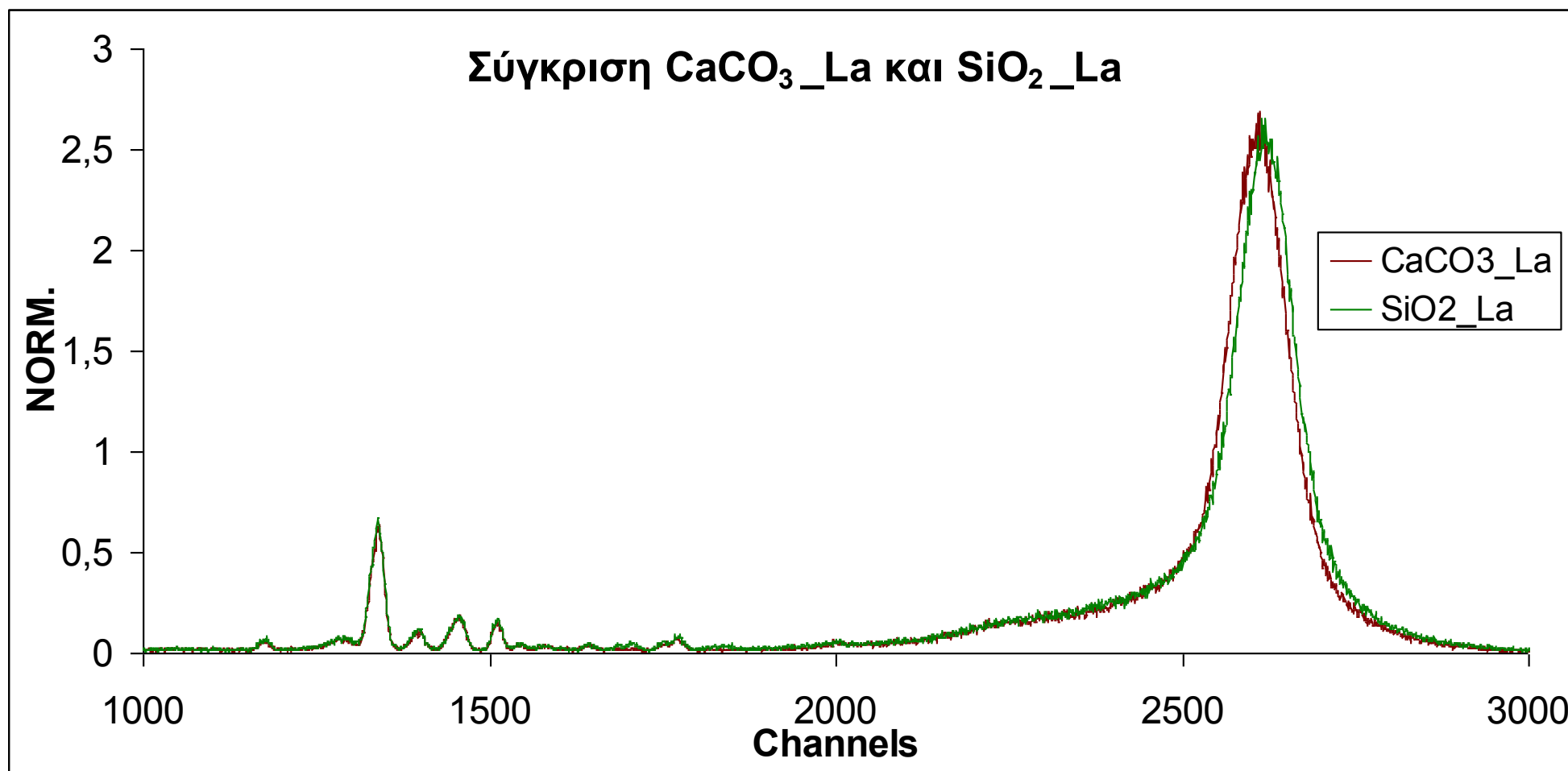
Σχήμα 58. Τμήμα φασμάτων των πρότυπων σπάνιων γαιών με μήτρα SiO₂ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

4.6.3 Σύγκριση φασμάτων CaCO_3 και SiO_2

Παρατηρείται ότι τα πρότυπα λανθανίου και δημητρίου δίνουν ίδια απόδοση στις ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες τόσο έχοντας ως μήτρα το ανθρακικό ασβέστιο όσο και το διοξείδιο του πυριτίου, γι' αυτό και οι μετρήσεις με τις υπόλοιπες πρότυπες σπάνιες γαίες έγιναν με μήτρα το ανθρακικό ασβέστιο. Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά τα φάσματα των CaCO_3 και SiO_2 , $\text{CaCO}_3\text{-La}$ και $\text{SiO}_2\text{-La}$, $\text{CaCO}_3\text{-Ce}$ και $\text{SiO}_2\text{-Ce}$.

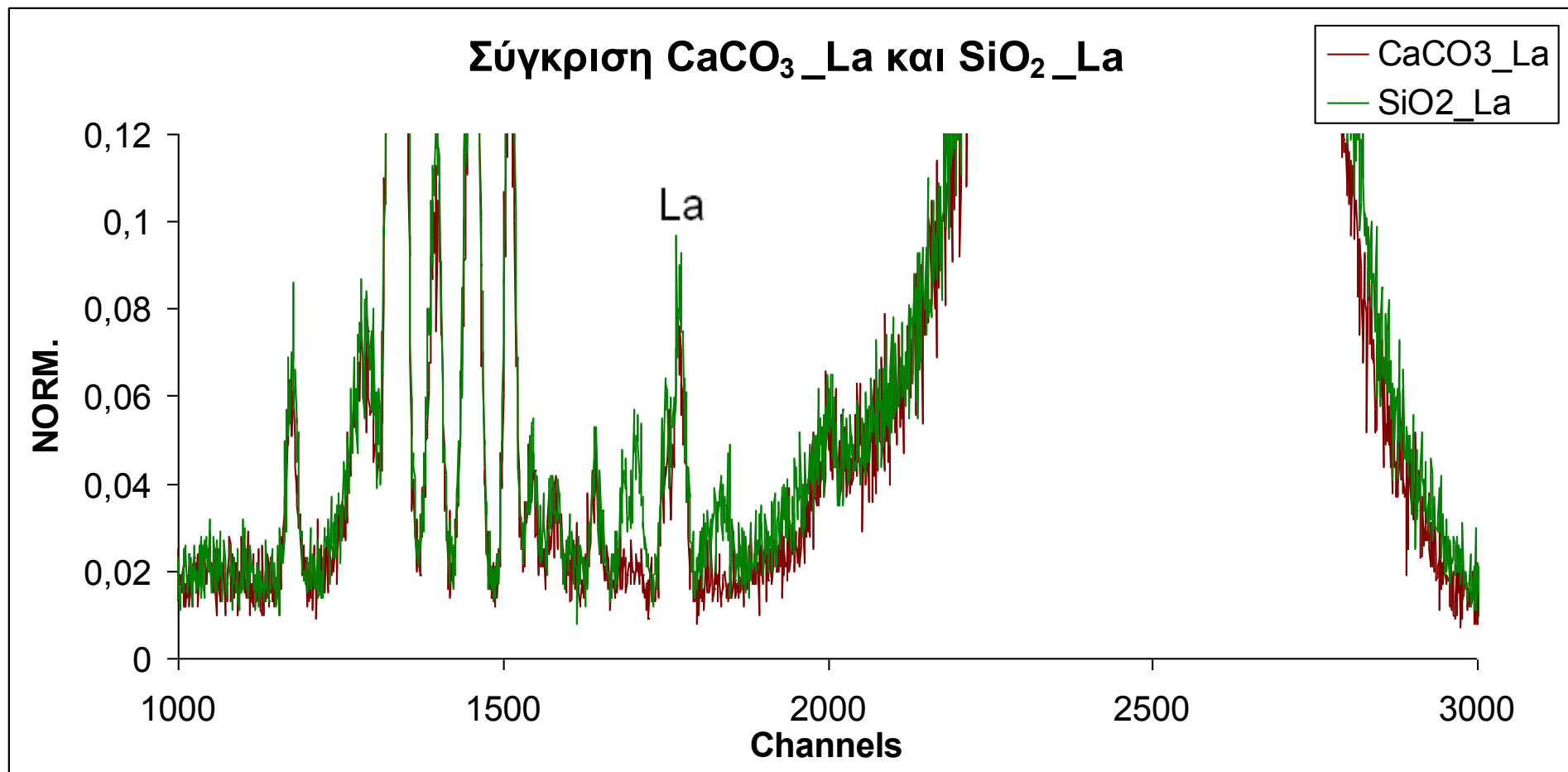


Σχήμα 59. Σύγκριση των φασμάτων CaCO_3 και SiO_2 με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

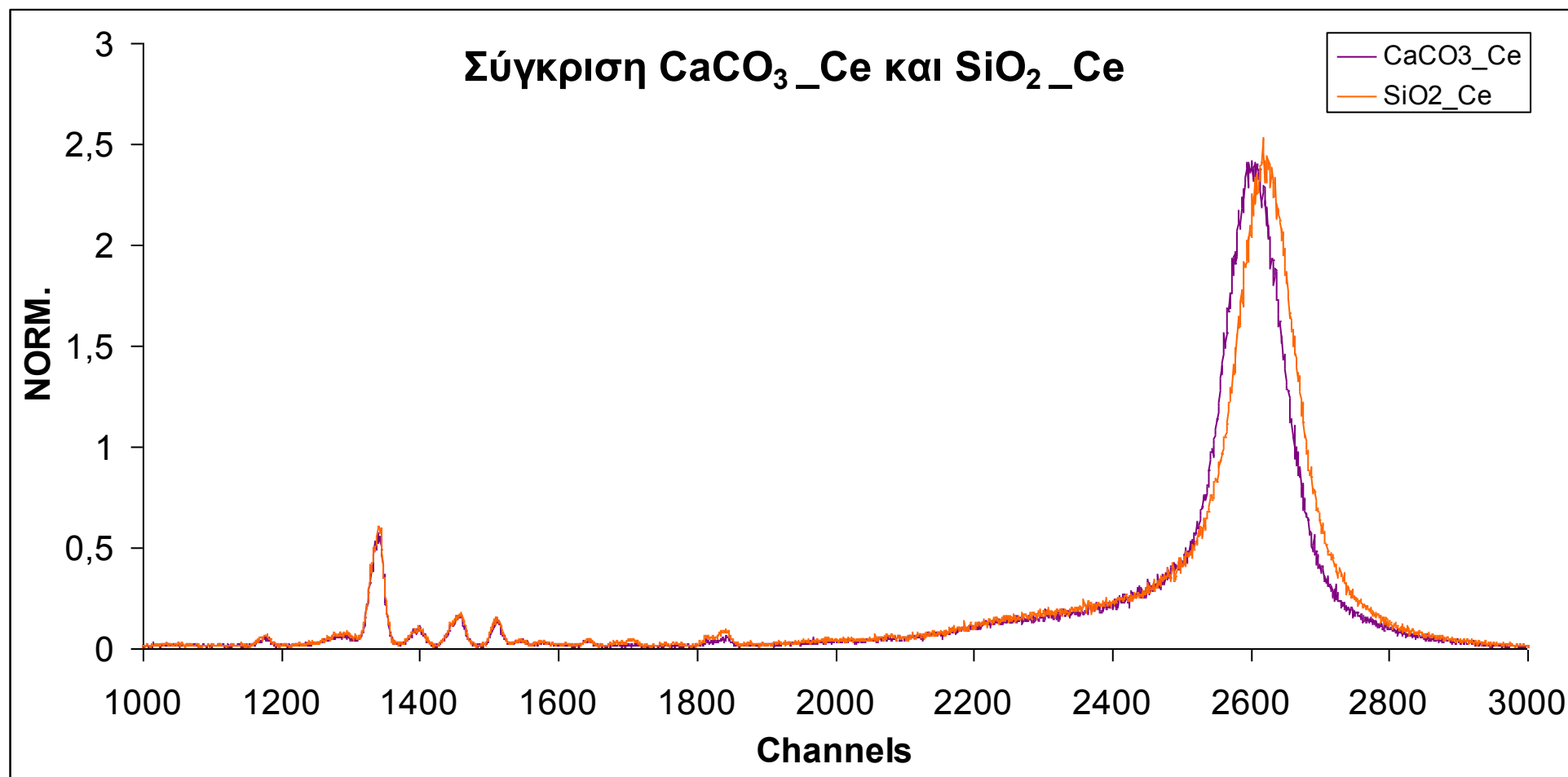


Σχήμα 60. Σύγκριση των φασμάτων CaCO_3 _La και SiO_2 _La με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Στη συνέχεια, παρατίθεται μια μεγέθυνση του παραπάνω φάσματος προκειμένου να γίνει περισσότερο αντιληπτή η κορυφή του λανθανίου.

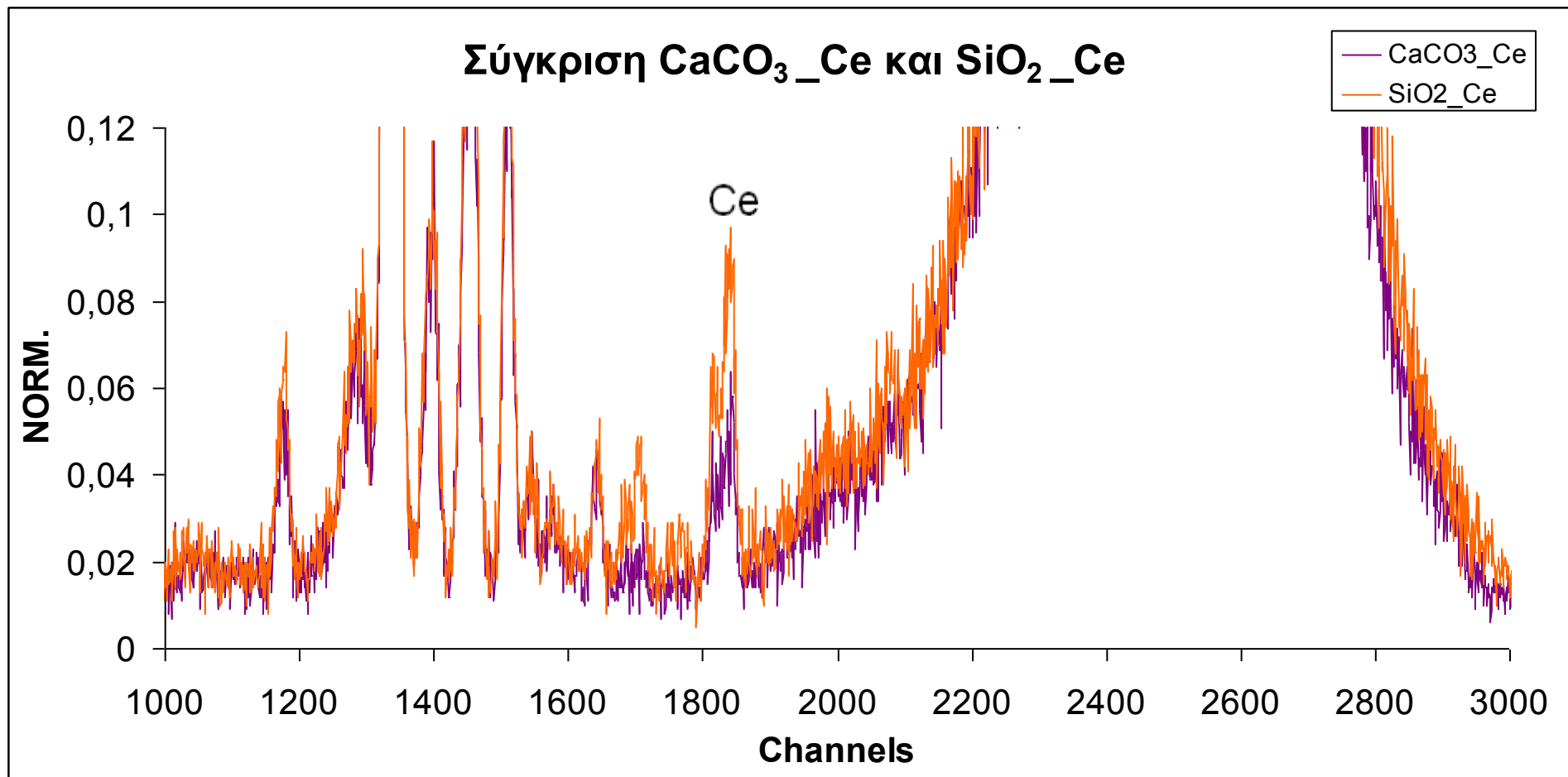


Σχήμα 61. Τμήμα των φασμάτων $\text{CaCO}_3\text{-La}$ και $\text{SiO}_2\text{-La}$ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.



Σχήμα 62. Σύγκριση των φασμάτων $\text{CaCO}_3\text{-Ce}$ και $\text{SiO}_2\text{-Ce}$ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

Το επόμενο φάσμα αποτελεί μια μεγέθυνση των φασμάτων $\text{CaCO}_3\text{-Ce}$ και $\text{SiO}_2\text{-Ce}$ προκειμένου να δειχθεί καλύτερα η κορυφή του δημητρίου.



Σχήμα 63. Τμήμα των φασμάτων $\text{CaCO}_3\text{-Ce}$ και $\text{SiO}_2\text{-Ce}$ με τον ανιχνευτή Amptek XR-100CR.

4.7 Μαζικός συντελεστής απορρόφησης

Για την απορρόφηση της ακτινοβολίας X, όπως και για όλους τους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ισχύει η σχέση: [4]

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\mu \rho x}$$

όπου P και P₀ είναι οι εντάσεις της διερχόμενης και προσπίπτουσας δέσμης, μ είναι ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης (mass absorption coefficient) κι έχει μονάδες cm²/g, ρ είναι η πυκνότητα του δείγματος και x είναι το πάχος του δείγματος σε cm. [4]

Στο συγκεκριμένο πείραμα, μετρήθηκε η ένταση της ακτινοβολίας και λήφθηκαν οι μαζικοί συντελεστές απορρόφησης για τα στοιχεία Cs, Ba, La και Ce χρησιμοποιώντας ως απορροφητές O, Si και Ca. Οι μετρήσεις έγιναν σε δύο επιφανειακές πυκνότητες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 29. Επιφανειακές πυκνότητες.

Μάζα (g)	1	2.5
Εμβαδόν (cm²)	7.065	7.065
Επιφανειακή πυκνότητα (g/cm²)	0.1415	0.3539

Η πλαστική κυψελίδα του δείγματός μας είναι κυκλική κι έτσι το εμβαδόν της λαμβάνεται από τη σχέση: Εμβαδόν = πr² = π · 1.5² = 7.065 cm².

Πίνακας 30. Ένταση ακτινοβολίας και Μαζικοί συντελεστές απορρόφησης.

Απορροφητής g/cm ²		O			Si			Ca		
		0.1415	0.3539		0.1415	0.3539		0.1415	0.3539	
	E (keV)	P/P ₀		^μ (cm ² /g)	P/P ₀		^μ (cm ² /g)	P/P ₀		^μ (cm ² /g)
Cs	30.97	0.99759	0.99399	0.01703	0.99662	0.99157	0.02391	0.99566	0.98918	0.03073
Ba	32.19	0.99760	0.99400	0.01701	0.99661	0.99154	0.02400	0.99563	0.98912	0.03091
La	33.44	0.99760	0.99401	0.01699	0.99660	0.99152	0.02408	0.99561	0.98906	0.03109
Ce	34.72	0.99760	0.99401	0.01697	0.99658	0.99148	0.02417	0.99558	0.98899	0.03128

Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του απορροφητή (⁸O, ¹⁴Si, ²⁰Ca), μεγαλώνει η διαφορά στους μαζικούς συντελεστές απορρόφησης και αυτό οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο ιονισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Αποτελέσματα δειγμάτων τυφλού και σύγκριση ανιχνευτών

Οι μετρήσεις τυφλού που έγιναν είτε σε Teflon είτε σε λεπτή μεμβράνη mylar έδειξαν ότι δεν υπάρχουν χαρακτηριστικές κορυφές στη περιοχή των σπάνιων γαιών στις K ακτίνες X. Η σύγκριση των ανιχνευτών Amptek X-123, Amptek XR-100CR και Oxford σε παρόμοιες μάζες και σε ίδιο χρόνο για το πρότυπο δείγμα SOIL-5 απέδειξε την υπεροχή του ανιχνευτή Amptek XR-100CR σε σχέση με τους άλλους δύο. Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής παρουσίασε καλύτερη ανάλυση κορυφών στον ίδιο χρόνο.

5.2 Αποτελέσματα για το πρότυπο δείγμα SOIL-5

5.2.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια

Το πρότυπο δείγμα SOIL-5 εξετάστηκε σε ένα εύρος μαζών 5 – 11 g περίπου και σε χρόνο 300 s για τα στοιχεία Cs, Ba, La, Ce. Οι εξισώσεις των γραφικών παραστάσεων της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για αυτές τις μετρήσεις συνοψίζονται παρακάτω.

Πίνακας 31. Οι γραμμικές εξισώσεις του συνόλου του πρότυπου δείγματος SOIL-5 σε κάθε μάζα, όπου x = ενέργεια (keV) και y = απόδοση ακτίνων X [Counts/(s.ppm)].

t = 300 s		SOIL-5			
m (g)	5.379	6.869	8.059	11.593	
y = f(x)	$y = -0.0073x + 0.274$	$y = -0.0066x + 0.2605$	$y = -0.0089x + 0.3344$	$y = -0.0056x + 0.2358$	

Παρατηρούμε ότι στο εύρος μαζών 5.379 - 11.593 g η εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια είναι γραμμική με αρνητική κλίση.

5.3 Αποτελέσματα για τα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5

5.3.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια

Τα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5 αναλύθηκαν σε χρόνο περίπου 1000 s και μάζα 5 g για τα στοιχεία Cs, Ba, La, Ce. Οι εξισώσεις των γραφικών παραστάσεων της απόδοσης ακτίνων X ως προς την ενέργεια για αυτές τις μετρήσεις παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 32. Οι εξισώσεις των πρότυπων δειγμάτων Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5, όπου x = ενέργεια (keV) και y = απόδοση ακτίνων X [Counts/(s.ppm)].

Δείγμα	m (g)	t (s)	$y = f(x)$
Ocean Sediment	5.006	1000.89	$y = 0.0022x^2 - 0.159x + 2.833$
SL-1	5.006	1000.00	$y = 0.0012x^2 - 0.0895x + 1.634$
SOIL-5 (1976)	5.004	1000.80	$y = -0.0042x + 0.1584$
SOIL-5	5.003	1000.48	$y = -0.0036x + 0.1353$

Παρατηρούμε ότι στα πρότυπα δείγματα Ocean Sediment και SL-1 η εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια είναι πολυωνυμική δευτέρου βαθμού ενώ η συγκεκριμένη εξάρτηση στα πρότυπα δείγματα SOIL-5 (1976) και SOIL-5 είναι γραμμική με αρνητική κλίση. Τα συγκεκριμένα δείγματα παρουσιάζουν καλή γραμμικότητα, η οποία πιθανόν να οφείλεται στις χαμηλές τιμές των μαζικών συντελεστών απορρόφησης. Το δημήτριο εμφανίζει μια μικρή απόκλιση από την εκάστοτε συνάρτηση σε όλα τα δείγματα.

5.4 Αποτελέσματα για τις πρότυπες σπάνιες γαίες σε μήτρα CaCO_3

5.4.1 Εξάρτηση της απόδοσης ακτίνων X από την ενέργεια

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πρότυπων σπάνιων γαιών χρησιμοποιώντας ως μήτρα CaCO_3 και SiO_2 . Έγινε σύγκριση των προτύπων La και Ce έχοντας ως μήτρα CaCO_3 και SiO_2 και παρατηρήθηκε ότι δίνουν ίδια απόδοση στις ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες τόσο έχοντας ως μήτρα το ανθρακικό ασβέστιο όσο και το διοξείδιο του πυριτίου. Γι' αυτό οι μετρήσεις για τις υπόλοιπες πρότυπες σπάνιες γαίες συνεχίστηκαν περαιτέρω με το CaCO_3 . Παρακάτω παρατίθενται οι εξισώσεις των διαφόρων γραφικών παραστάσεων.

Πίνακας 33. Η εξίσωση των πρότυπων σπάνιων γαιών με μήτρα CaCO_3 , όπου x = ενέργεια (keV) και y = απόδοση ακτίνων X [Counts/(s.ppm)].

Ένωση	m (g)	t (s)	$y = f(x)$
CaCO_3	5.002	1000.17	$y = -0.0005x^2 + 0.0379x - 0.6896$
CaCO_3_La	5.002	1000.46	
CaCO_3_Ce	5.002	1000.82	
CaCO_3_Eu	5.000	1791.44	
CaCO_3_Gd	5.000	1799.42	
CaCO_3_Dy	5.001	1800.80	

Παρατηρούμε ότι η σχέση της απόδοσης ακτίνων X με την ενέργεια είναι πολυωνυμική δευτέρου βαθμού.

5.5 Ανιχνευόμενες σπάνιες γαίες

Στα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων Ocean Sediment, SL-1, SOIL-5 (1976) και SOIL-5 παρατηρούνται οι εξής κορυφές: μια κορυφή στο κανάλι 1638 – 1646 που αντιστοιχεί στο καίσιο (Cs), μια διπλή κορυφή στα κανάλια 1685 – 1698 και 1704 – 1708 που ανήκει στο βάριο (Ba), η κορυφή στο κανάλι 1764 – 1775 απεικονίζει το λανθάνιο (La) και τέλος η κορυφή στο κανάλι 1836 – 1842 αντιστοιχεί στο δημήτριο (Ce). Σε κάθε δείγμα υπάρχει μια μικρή απόκλιση στις κορυφές γι' αυτό και αναφέρονται σ' ένα εύρος καναλιών. Στα φάσματα των προτύπων La, Ce, Eu, Gd και Dy που λαμβάνονται έχοντας ως μήτρα ανθρακικό ασβέστιο παρατηρούνται οι κορυφές των προαναφερθέντων σπάνιων γαιών στα κανάλια 1769, 1841, 2208, 2283 και 2437 αντίστοιχα. Σε όλα τα φάσματα παρατηρείται μια πολύ μεγάλη κορυφή, η οποία οφείλεται στην ανελαστική σκέδαση από τη ραδιενεργή πηγή αμερικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Rare Earths 9, *The Economics of Rare Earths and Yttrium*, Roskill 9th Edition (1994)
2. Keith R. Long, Bradley S. Van Gosen, Nora K. Foley, Daniel Cordier, *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States*, USGS Scientific Investigations Report 2010-5220
3. Daniel J. Cordier, *Rare Earths*, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012
4. Scoog, Holler, Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη (2007)
5. Bounakhla, Tahri, *X-Ray Fluorescence Analytical Techniques*, CNESTEN
6. Κονσολάκης, *Σύγχρονες Τεχνικές Επιφανειακής & Δομικής Ανάλυσης*, (2005)
7. R. Tertian, F. Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, Heyden (1982)
8. AMPTEK, *X-Ray Fluorescence (XRF)*
9. B Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer (2006)
10. Ron Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Wiley (1988)
11. 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)
12. G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer (2007)
13. Bernhard Pracejus, Barrie R. Bolton, Larry A. Frakes, Malcolm Abbott, *Rare-Earth Element Geochemistry of Supergene Manganese Deposits from Groote Eylandt, Northern Territory, Australia*, Ore Geology Reviews 5 (1990) 293-314
14. Yuan Zhongxin, Bai Ge, Wu Chenyu, *Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China*, Applied Geochemistry 7 (1992) 429-442
15. W. Zhu, M. Kennedy, E.W.B. de Leer, H. Zhou, G.J.F.R. Alaerts, *Distribution and modelling of rare earth elements in Chinese river sediments*, The Science of the Total Environment 204 (1997) 233-243
16. Fenghua Zhao, Zhiyuan Cong, Hongfu Sun, Deyi Ren, *The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China*, International Journal of Coal Geology 70 (2007) 184–192

17. Liugen Zheng, Guijian Liu, Chen-Lin Chou, Cuicui Qi, Ying Zhang, *Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China*, Journal of Asian Earth Sciences 31 (2007) 167–176
18. Stephen B. Castor, *The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California*, The Canadian Mineralogist 46 (2008) 779-806
19. Kui-Feng Yang, Hong-Rui Fan, M. Santosh, Fang-Fang Hu, Kai-Yi Wang, *Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements*, Ore Geology Reviews 40 (2011) 122–131
20. National Institute of Standards & Technology, Certificate, *Standard Reference Material 4357, Ocean Sediment Environmental Radioactivity Standard* (1997)
21. International Atomic Energy Agency, Information Sheet, *Certified Reference Material, SL-1* (1979)
22. International Atomic Energy Agency, Information Sheet, *Certified Reference Material, SOIL-5* (1978)
23. AMPTEK, *Digital Pulse Processor, MCA and Power Supply PX4*
24. AMPTEK, *X-Ray Detector XR-100CR*
25. AMPTEK, *PX4 Frequently Asked Questions (FAQ)*
26. AMPTEK, *ADMCA/DPPMCA Display and Acquisition Software*
27. B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, P. Van Espen, *Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments*, X-Ray Spectrometry 23 (1994) 278-285
28. AMPTEK, *Detector Efficiency Frequently Asked Questions (FAQ)*
29. Forum on Environmental Measurements, *Calibration Curves: Program Use/Needs Final*, October 2010
30. R. Simon, G. Buth, M. Hagelstein, *The X-ray-fluorescence facility at ANKA, Karlsruhe: Minimum detection limits and microprobe capabilities*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 199 (2003) 554–558

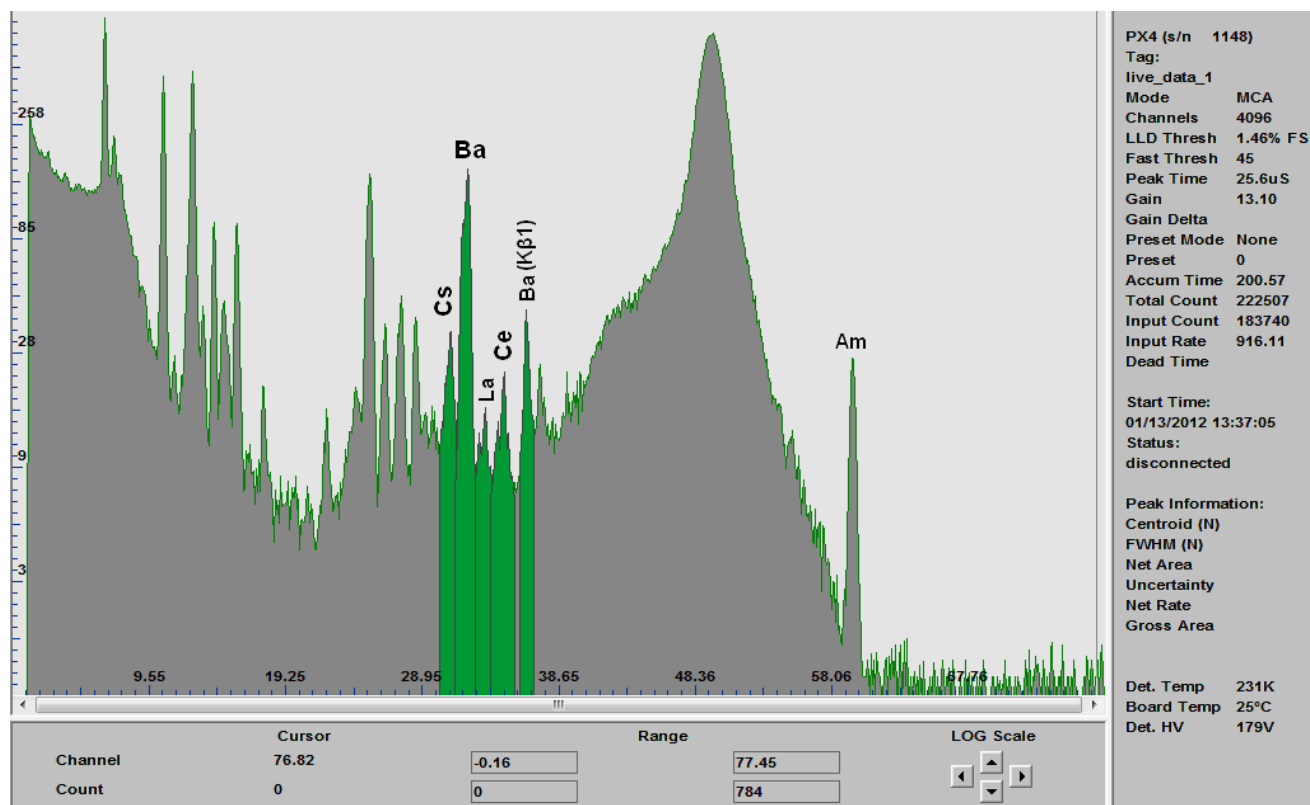
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

31. <http://www.crex.co.jp/e/rareearth/>
32. <http://periodictable.com/Elements/RareEarthMetals/index.html>
33. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monazite-169954.jpg>

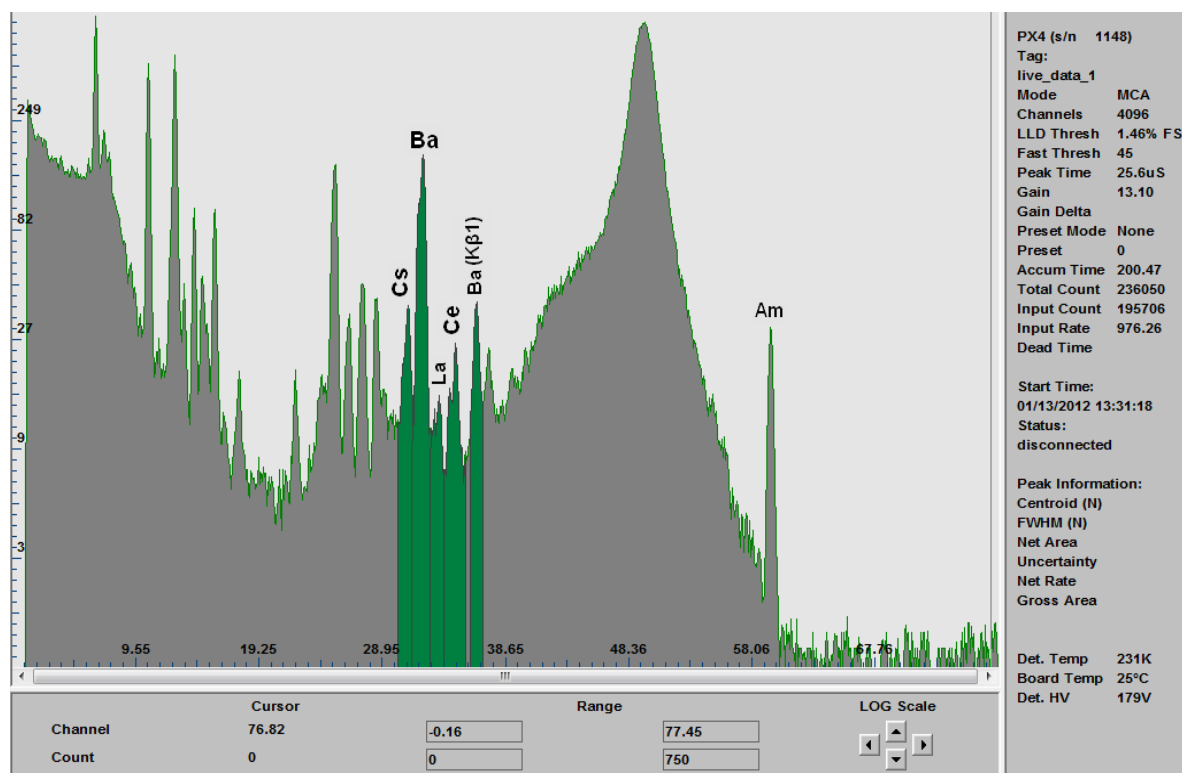
34. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Bastnaesit_Burundi.jpg
35. <http://www.galleries.com/minerals/phosphat/xenotime/xenotime.jpg>
36. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?oldid=531683512>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

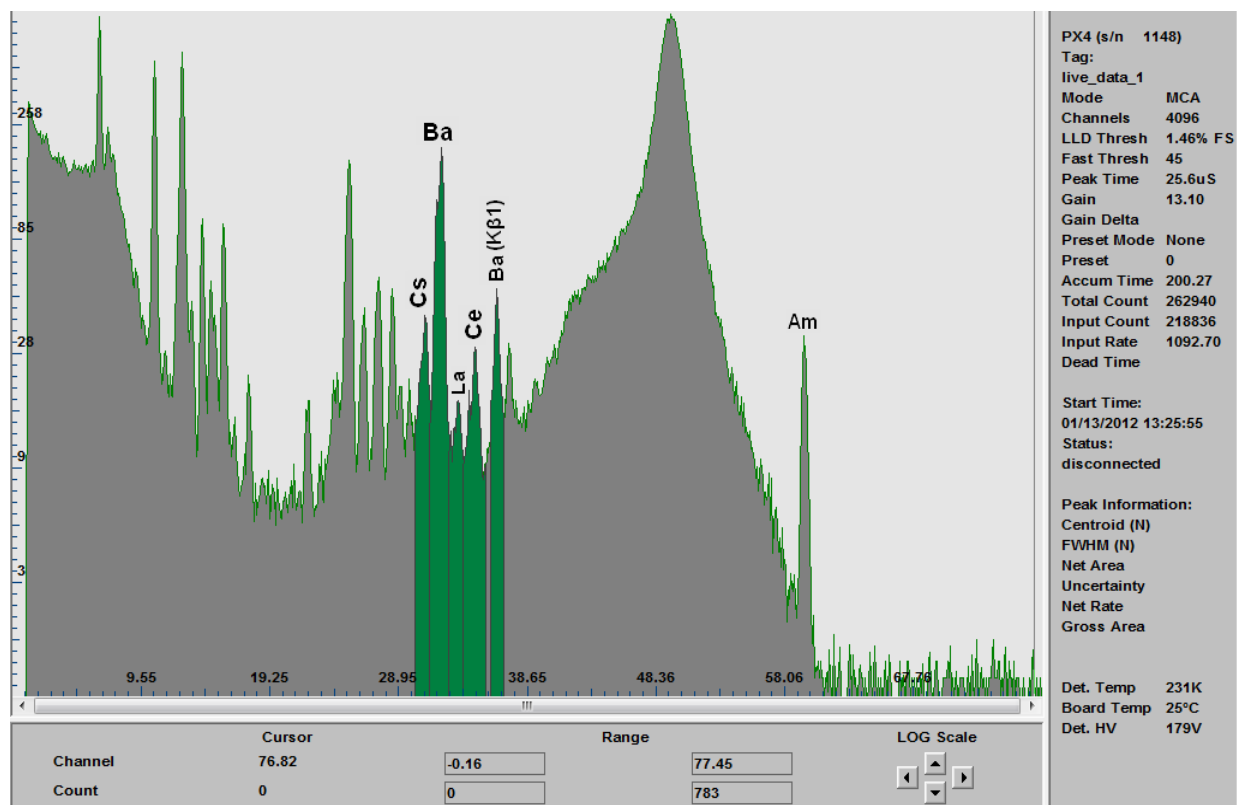
ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ SOIL-5 ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ XR-100CR



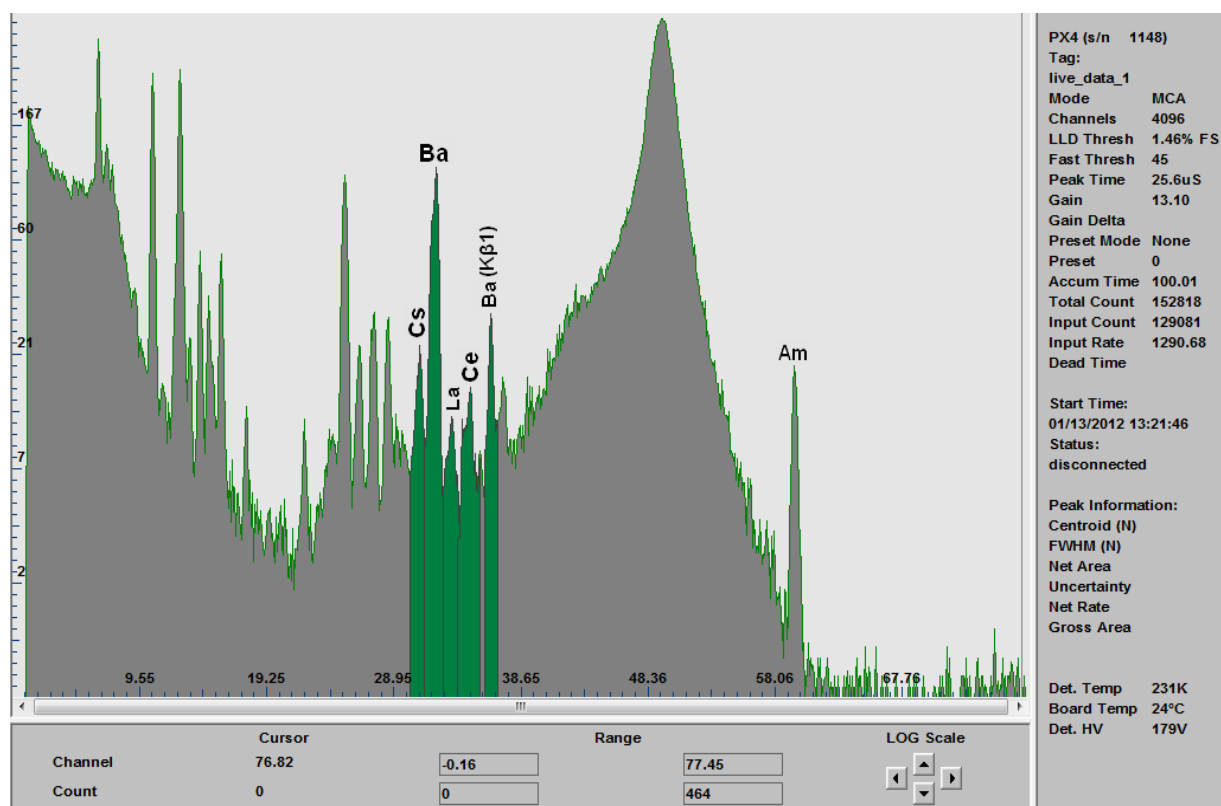
Φάσμα 1. Φάσμα SOIL-5 μάζας 5.379 g σε χρόνο 200.57 s.



Φάσμα 2. Φάσμα SOIL-5 μάζας 6.869 g σε χρόνο 200.47 s.

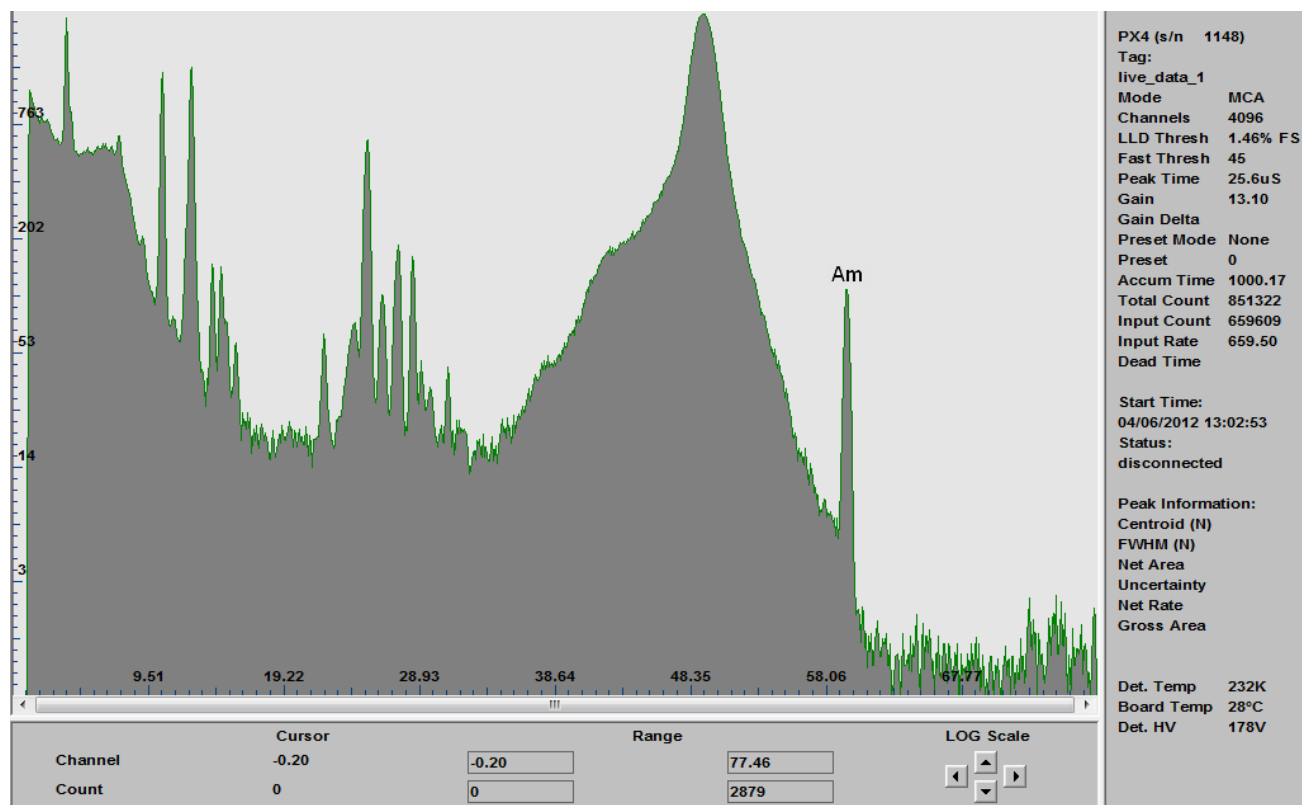


Φάσμα 3. Φάσμα SOIL-5 μάζας 8.059 g σε χρόνο 200.27 s.

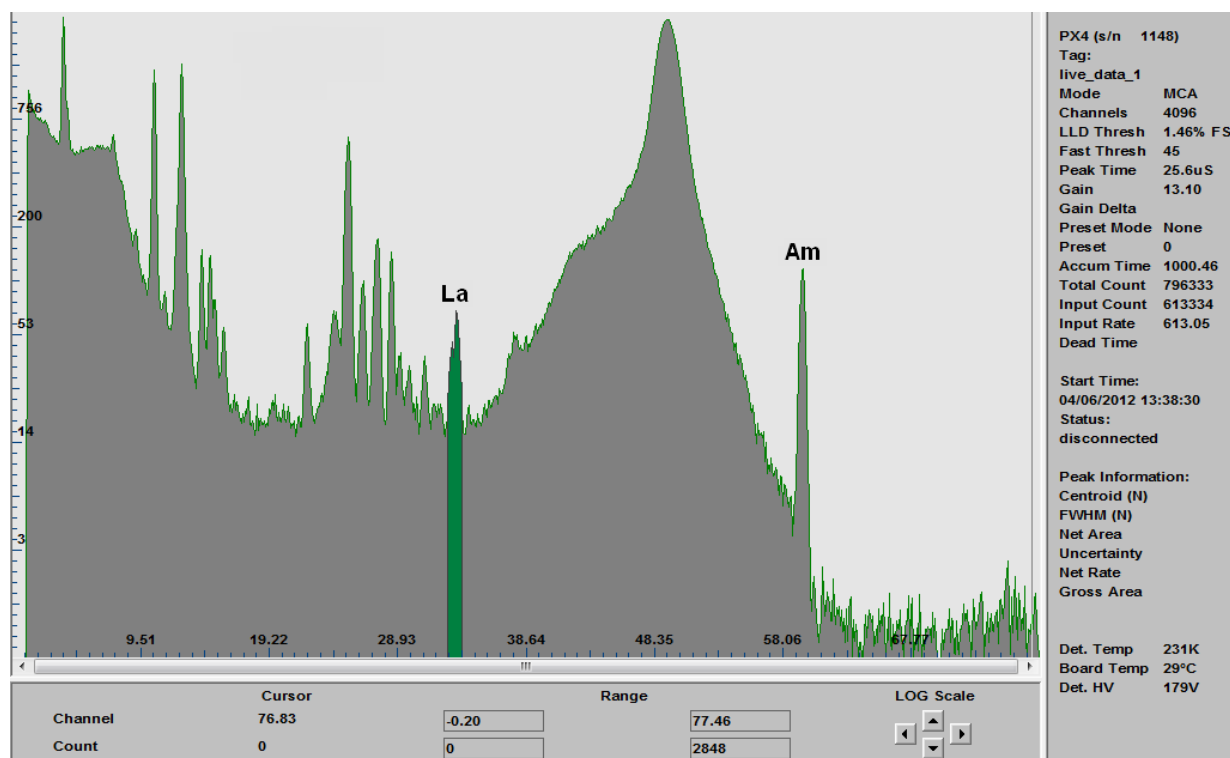


Φάσμα 4. Φάσμα SOIL-5 μάζας 11.593 g σε χρόνο 100.01 s.

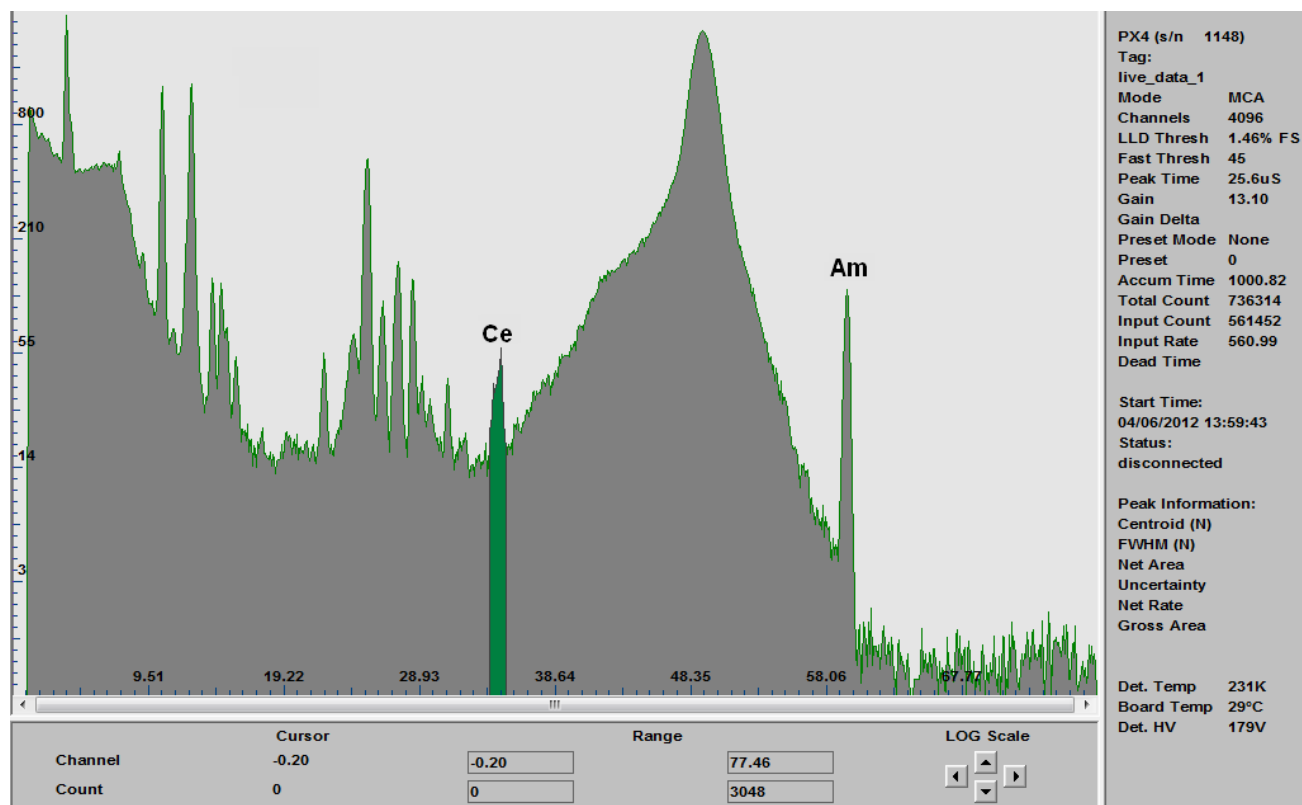
ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΜΗΤΡΑ CaCO_3 ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ XR-100CR



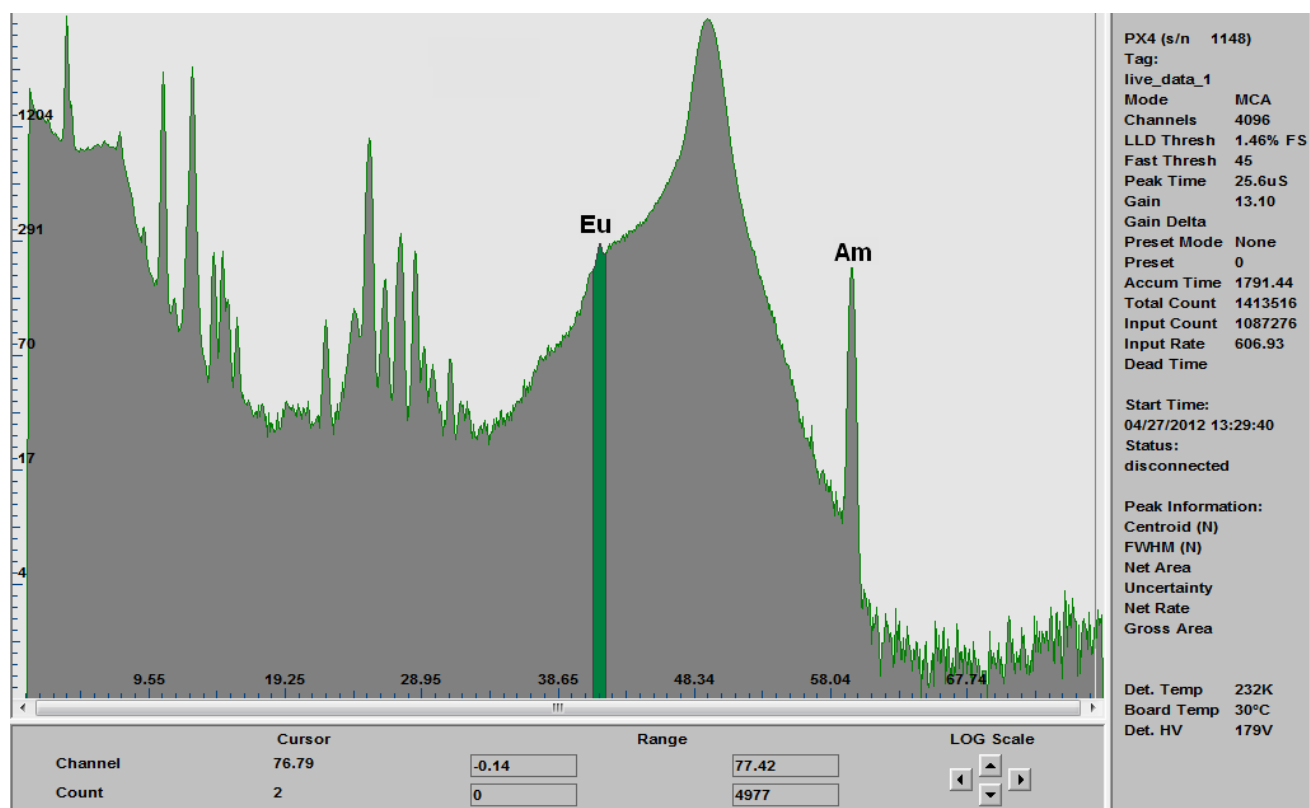
Φάσμα 5. Φάσμα CaCO_3 μάζας 5.002 g σε χρόνο 1000.17 s.



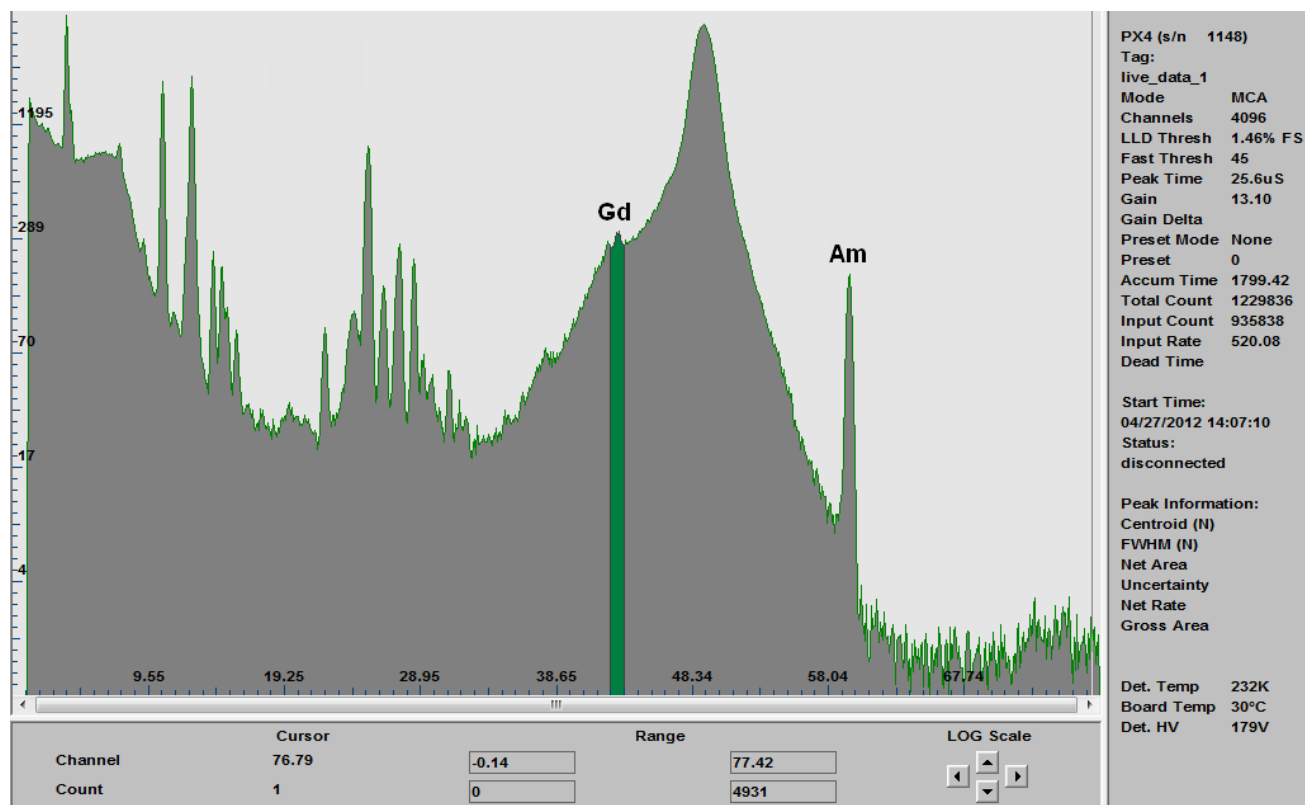
Φάσμα 6. Φάσμα CaCO_3 _La μάζας 5.002 g σε χρόνο 1000.46 s.



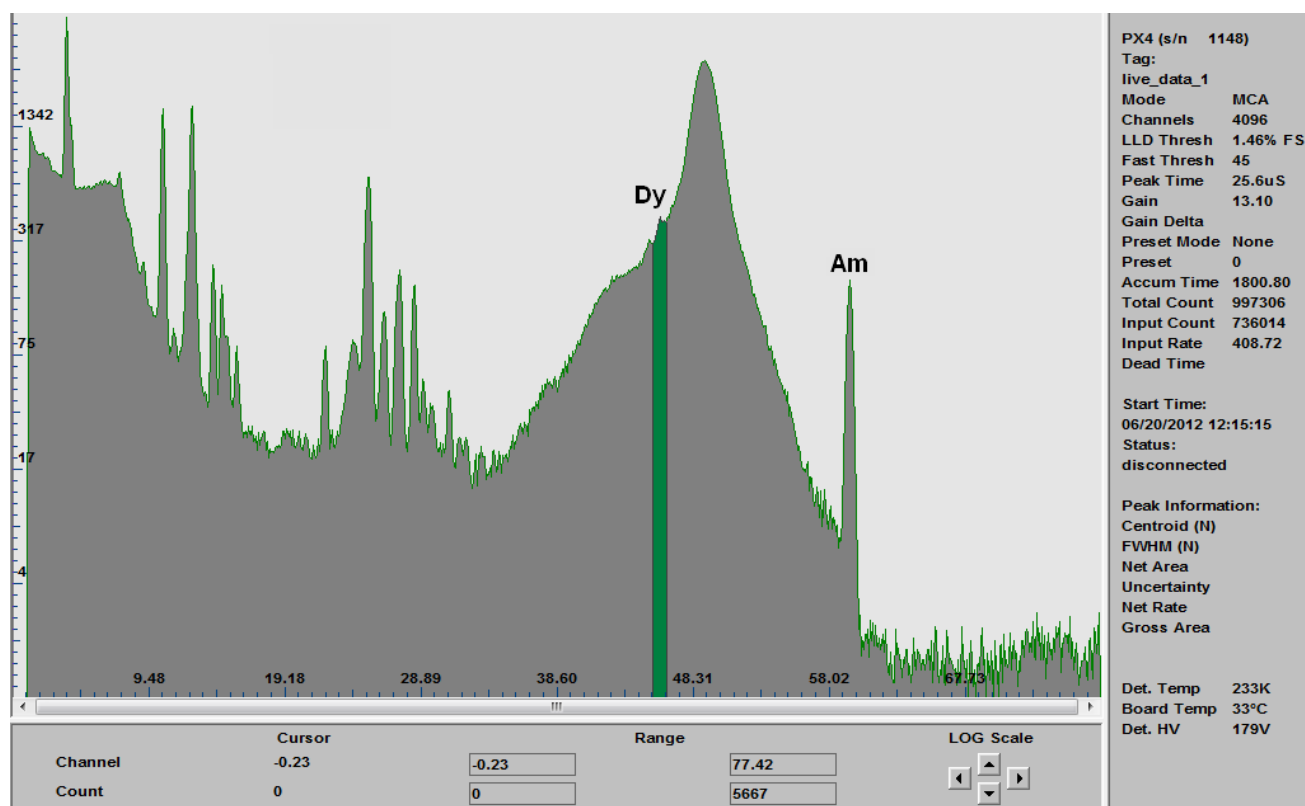
Φάσμα 7. Φάσμα $\text{CaCO}_3\text{-Ce}$ μάζας 5.002 g σε χρόνο 1000.82 s.



Φάσμα 8. Φάσμα $\text{CaCO}_3\text{-Eu}$ μάζας 5.000 g σε χρόνο 1791.44 s.

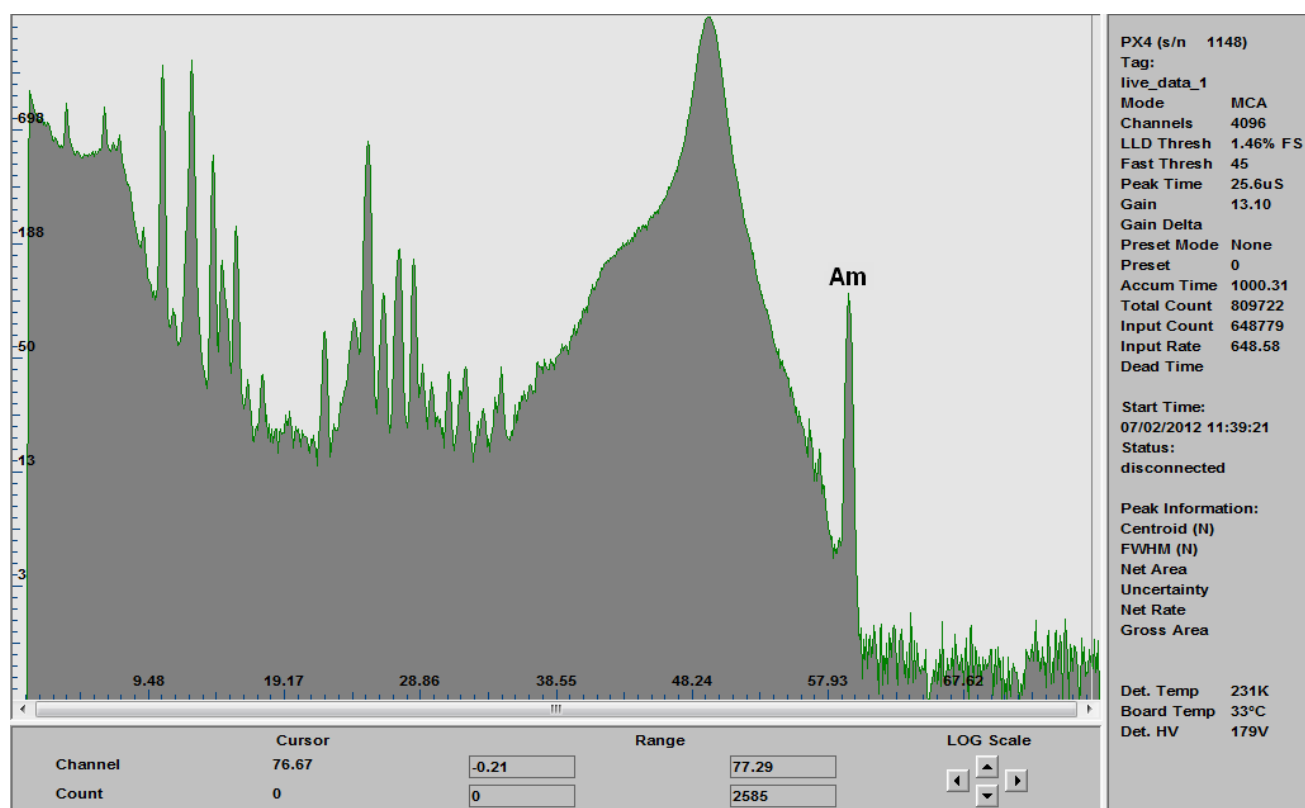


Φάσμα 9. Φάσμα $\text{CaCO}_3\text{-Gd}$ μάζας 5.000 g σε χρόνο 1799.42 s.

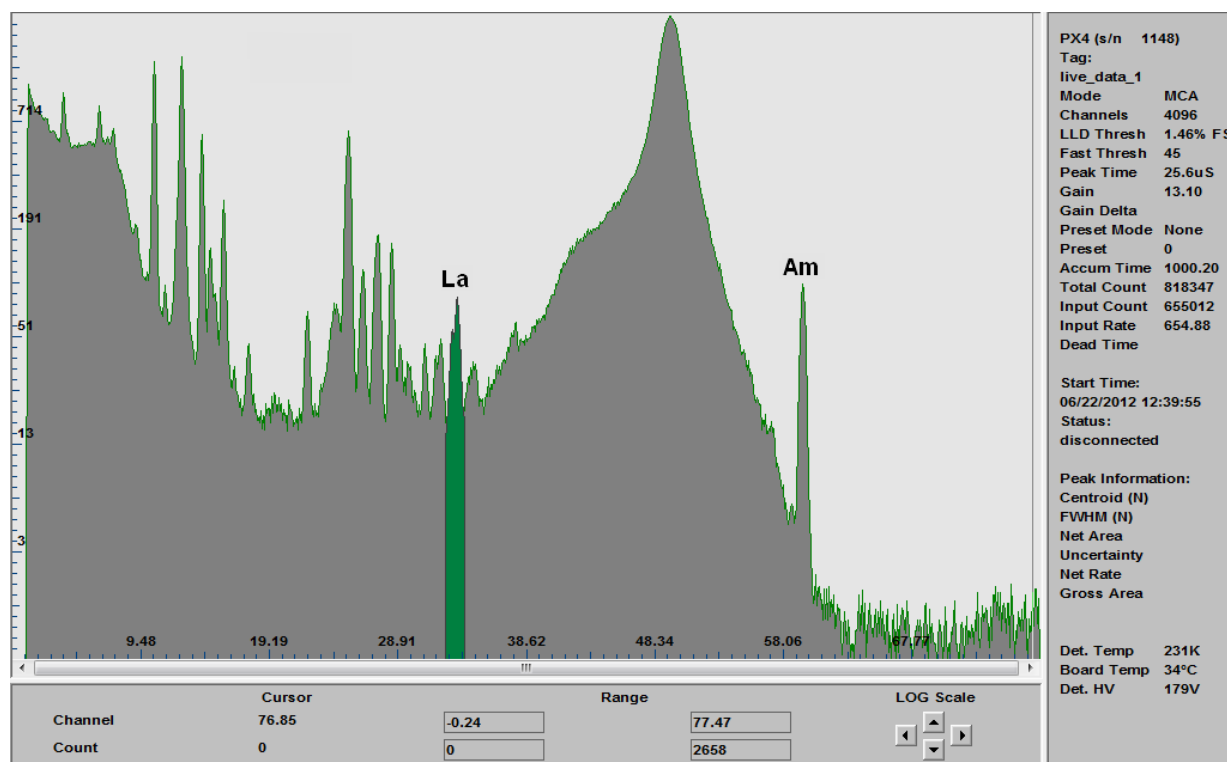


Φάσμα 10. Φάσμα $\text{CaCO}_3\text{-Dy}$ μάζας 5.001 g σε χρόνο 1800.80 s.

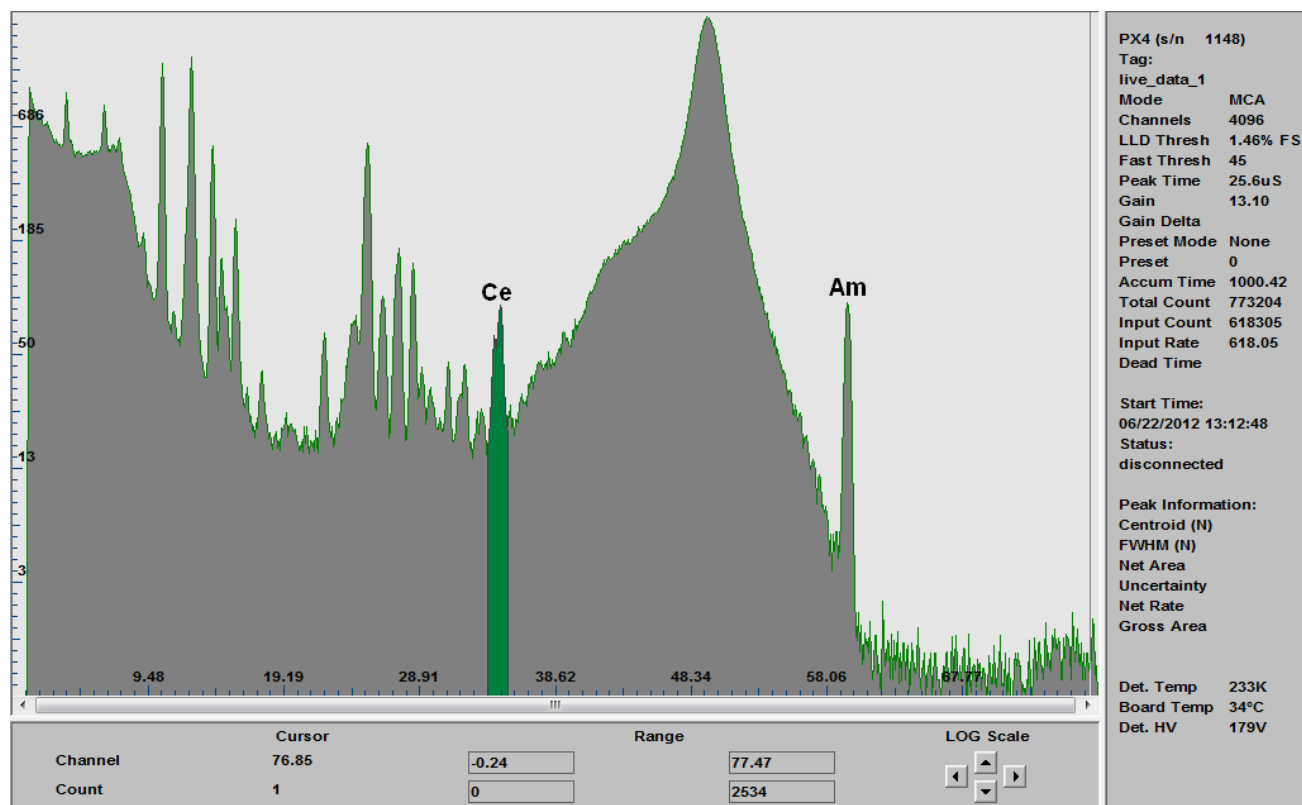
ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΜΗΤΡΑ SiO₂ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ XR-100CR



Φάσμα 11. Φάσμα SiO₂ μάζας 5.004 g σε χρόνο 1000.31 s.



Φάσμα 12. Φάσμα SiO₂_La μάζας 5.002 g σε χρόνο 1000.20 s.



Φάσμα 13. Φάσμα $\text{SiO}_2\text{-Ce}$ μάζας 5.000 g σε χρόνο 1000.42 s.