



«Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας»

«Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση»

Διπλωματική Εργασία

Συγκριτικός Προσδιορισμός μετάλλων και φωσφόρου με ICP-MS
και pXRF Σε Εδαφικού Τύπου Δείγματα

Κωνσταντίνος Β. Αβραμίδης

Επιβλέπων καθηγητής: Γεώργιος Λαγουμιντζής

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



«Συγκριτικός Προσδιορισμός μετάλλων και φωσφόρου με ICP-MS
και pXRF Σε Εδαφικού Τύπου Δείγματα»

Κωνσταντίνος Β. Αβραμίδης

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:
Γεώργιος Λαγουμιντζής
Επίκουρος Καθηγητής,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Συν-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:
Σουλτάνα Μαρκοπούλου
Μέλος ΣΕΠ
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

«στη γυναίκα μου και στον λίγων ημερών γιο μου»

Περίληψη

Τα φορητά φασματομέτρα φθορισμομετρίας ακτίνων Χ (pXRF) έχουν συνδεθεί κυρίως με τη μέτρηση κραμάτων, πολύτιμων μετάλλων και μεταλλικών υλικών προς ανακύκλωση. Οι πρόσφατες βελτιώσεις στην ενέργεια πηγής, ανιχνευτές, φίλτρα και γεωμετρία των οργάνων δίνουν πλέον τη δυνατότητα προς χρήση τους σε πολλά πεδία για ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις. Στην εργασία που ακολουθεί ελέγχονται οι δυνατότητες της τεχνικής στην ποσοτική ανάλυση δειγμάτων εδάφους και λυματολάσπης στο εργαστήριο, με χρήση της βαθμονόμησης του κατασκευαστή και με τη λιγότερη δυνατή προκατεργασία δείγματος, που υπό συνθήκες μπορεί να εφαρμοστεί και στο πεδίο, δηλαδή ξήρανση, κονιοποίηση με γουδί και κοσκίνηση (<500μm). Έξι (6) δείγματα εδάφους και πέντε (5) δείγματα λυματολάσπης προετοιμάστηκαν κατάλληλα και στάλθηκαν προς ανάλυση με την τεχνική ICP-MS ως μέθοδο αναφοράς. Τα δείγματα εδάφους υπήρχαν ως στοκ στο εργαστήριο από παλιότερες αναλύσεις. Η λυματολάσπη προέρχεται, στα τρία δείγματα, από βιομηχανικά λύματα και στα υπόλοιπα δύο από αστικά. Έγιναν μετρήσεις σε βαρέα μέταλλα και στον φώσφορο (δείγματα εδάφους), με συγκεντρώσεις που αναμένονταν σχετικά υψηλές ή και μετρώνται συχνά σε τέτοιου είδους δείγματα. Τα δείγματα μετρήθηκαν και με pXRF τοποθετημένα σε ειδικούς δειγματοφορείς. Το όργανο ήταν προσαρμοσμένο σε ειδική φορητή βάση. Δόθηκε προσοχή ώστε να χρησιμοποιηθούν τιμές της ICP-MS κοντά ή πάνω από τα LOQ της XRF ώστε να είναι σχετικά δίκαιη η σύγκριση με την ευαίσθητη και με πολύ χαμηλά LOD τεχνική ICP-MS. Η σύγκριση των μετρήσεων έγινε κατασκευάζοντας τις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων των τιμών ανά στοιχείο και τεχνική για κάθε ομάδα δειγμάτων (εδάφους και λυματολάσπης) και υπολογίζοντας τα R^2 και κλίση (slope) της ευθείας. Υψηλές υπερεκτιμήσεις παρατηρήθηκαν σχεδόν σε όλα τα στοιχεία με την τεχνική XRF και αρκετά χαμηλές τιμές του R^2 . Η επίδραση της μήτρας και η πιθανή ανομοιογένεια στα περιβαλλοντικά δείγματα εδαφικού τύπου φαίνεται να είναι ισχυρές και απρόβλεπτες παράμετροι που οδήγησαν μέχρι και στην μη ανίχνευση κάποιων στοιχείων στα δείγματα λυματολάσπης.

Λέξεις – Κλειδιά

pXRF, ICP-MS, έδαφος, λυματολάσπη, βαρέα μέταλλα

«Comparative determination of metals and phosphorus with ICP-MS and pXRF in Soil Type Samples»

«Konstantinos Avramidis»

Abstract

Portable X-ray fluorimetry spectrometers (pXRF) have been mainly associated with measuring alloys, precious metals, and metal materials for recycling. Recent improvements in source energy, detectors, filters, and instrument geometry enable them to be used in many fields for qualitative and quantitative measurements. In the following work, the capabilities of the technique in the quantitative analysis of soil and sewage sludge samples in the laboratory are tested using the manufacturer's calibration and with the least possible sample pretreatment, which can be applied under conditions in the field, i.e., drying, pulverization with mortar and sieve ($<500\mu\text{m}$). Six soil samples and five sewage sludge samples were properly prepared and sent for analysis using ICP-MS as the reference method. The soil samples from previous analyses were kept in stock in the laboratory. In three samples, sewage sludge comes from industrial wastewater, and the remaining two are from urban wastewater. Measurements were made on heavy metals and phosphorus (soil samples), whose concentrations were expected to be relatively high or often measured in such samples. The samples were then measured in the laboratory with pXRF after being placed in special samplers (plastic cups). The instrument was attached to a portable stand. Care was taken to use ICP-MS values near or above XRF LOQs to compare fairly with the sensitive and extremely low LODs of ICP-MS's technique. The measurements were compared by constructing the least squares lines of values per element and technique for each sample group (soil and sewage sludge) and calculating R^2 and slope of the line. High overestimations were observed in almost all elements with the XRF technique and relatively low values of R^2 . The matrix effect and possible heterogeneity in soil-type environmental samples appear to be strong and unpredictable parameters that even led to the non-detection of some elements in the sewage sludge samples.

Keywords

pXRF, ICP-MS, soil, sewage sludge, heavy metals

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	v
Abstract	vi
Κατάλογος Εικόνων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xi
Συντομογραφίες & Ακρωνύμια.....	xii
1 Η Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF).....	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Ακτίνες Χ	2
1.3 Φάσματα.....	3
1.3.1 Φάσματα Εκπομπής	3
1.3.2 Φάσματα Απορρόφησης.....	5
1.4 Σκέδαση.....	8
1.5 Τμήματα και είδη οργάνων	9
1.5.1 Πηγές.....	9
1.5.2 Φίλτρα	10
1.5.3 Μονοχρωμάτορας.....	10
1.5.4 Ανιχνευτές ή μεταλλάκτες	12
1.5.5 Αναλυτής ύψους παλμών	15
2 Φασματοόμετρα XRF.....	16
2.1 WDXRF φασματοόμετρα	16
2.2 EDXRF φασματοόμετρα.....	16
2.3 Μετρήσεις με φασματοόμετρα EDXRF.....	19
2.3.1 Γενικά.....	19
2.3.2 Ημιποσοτική ανάλυση με EDXRF.....	20
2.3.3 Ποσοτική ανάλυση-βαθμονόμηση	20
2.3.4 Προετοιμασία δειγμάτων	23
3 Φορητές συσκευές EDXRF (Portable X-ray Fluorescence, pXRF)	26
3.1 Γενικά.....	26
3.2 Περιβαλλοντικές μετρήσεις με pXRF σε εδαφικού τύπου δείγματα.....	26
3.2.1 Παράγοντες που επιδρούν στις μετρήσεις δειγμάτων εδαφικού τύπου με φορητή συσκευή.....	29
4 Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).....	34
4.1 Γενικά.....	34
4.2 Οργανολογία	34
4.2.1 Εισαγωγή δείγματος.....	34
4.2.2 Πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP)	35
4.2.3 Σύζευξη κενού.....	36
4.2.4 Φακοί ιόντων.....	36
4.2.5 Τετραπολικός αναλυτής μαζών.....	36
Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής.....	38
4.3 Παρεμποδίσεις στην ICP-MS.....	39
5 Σύγκριση pXRF με υγροχημικές μεθόδους	41
6 Σκοπός της Διπλωματικής.....	43
7 Υλικά και Μέθοδοι	44
7.1 Δείγματα εδάφους	44

7.2	Δείγματα λυματολάσπης	44
7.3	Μετρήσεις με ICP-MS	46
7.4	Μετρήσεις με pXRF	46
7.5	Σύγκριση μετρήσεων.....	48
8	Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	49
8.1	Γενικά.....	49
8.2	Δείγματα εδάφους	49
8.3	Δείγματα λυματολάσπης	49
8.4	Γενικές παρατηρήσεις	50
9	Συμπεράσματα	55
	Βιβλιογραφικές αναφορές	57
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: «τεχνική XRF»	59
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: «μετρήσεις με pXRF»	61

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1-1 Τυπικό φάσμα εδαφικού δείγματος προερχόμενο από μέτρηση με EDXRF όπου οι κορυφές είναι εμφανείς. (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	2
Εικόνα 1-2 Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).....	5
Εικόνα 1-3 Τυπικό φάσμα εκπομπής ακτίνων X με στόχο Cu όπου φαίνονται τα συνεχή και γραμμωτά φάσματα (παρουσιάζονται μόνο οι K γραμμές) με εφαρμογή διάφορων δυναμικών. (Vamvakeros, 2017)	6
Εικόνα 1-4 Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων όπου φαίνονται οι επιτρεπόμενες ενεργειακές μεταπτώσεις που παράγουν K και L ακτίνες X (στόχος Fe) (Carlos & Dias Andrade, 2015)	6
Εικόνα 1-5 Απορρόφηση σε σχέση με την προσπίπτουσα ενέργεια (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	7
Εικόνα 1-6 Βάθος ανάλυσης για τρεις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές σε διάφορα υλικά (σε μm, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	8
Εικόνα 1-7 Βασική σχεδίαση σωλήνα (λυχνίας) ακτίνων X (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	10
Εικόνα 1-8 Φάσμα εκπομπής σωλήνα γαδολινίου (Gd) στη λειτουργία των 30kV (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	11
Εικόνα 1-9 Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή διόδου πυριτίου (Beckhoff, 2006)	14
Εικόνα 2-1 Σύγκριση φασματομέτρων EDXRF και WDXRF (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	17
Εικόνα 2-2 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου WDXRF (Singh et al., 2020)	18
Εικόνα 2-3 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου EDXRF (Beckhoff, 2006)	18
Εικόνα 2-4 Εξασθένηση και δευτερογενής φθορισμός (ενίσχυση) ακτίνων X (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)	21
Εικόνα 2-5 Δειγματοφορέας με φιλμ και έτοιμο δισκίο με το καλούπι που τοποθετείται στην πρέσα (https://www.911metallurgist.com)	24
Εικόνα 2-6 Παρασκευή συντηγμένου δισκίου (από το χωνευτήριο πλατίνας στο καλούπι) και έτοιμα δισκία (https://www.axt.com.au/).....	25
Εικόνα 3-1 Σχηματική διάταξη φορητού οργάνου EDXRF (pXRF) (https://www.portableas.com/).....	27
Εικόνα 3-2 Ομαδοποίηση στοιχείων του περιοδικού πίνακα ως προς την αναλυτική απόδοση με φορητό φασματόμετρο EDXRF (pXRF) (https://www.911metallurgist.com)	29
Εικόνα 4-1 Τυπική σχηματική διάταξη ICP-MS (https://www.agilent.com)	35
Εικόνα 4-2 Τυπική πηγή ICP (https://www.thermofisher.com)	36
Εικόνα 4-3 Μετατροπή σταγονιδίων αεροζόλ σε ιόντα μέσα στο πλάσμα (https://www.agilent.com).....	37
Εικόνα 4-4 Τετραπολικός αναλυτής μαζών	38
Εικόνα 4-5 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (https://www.agilent.com)	38
Εικόνα 4-6 Από το τετράπολο Q1 διέρχονται ιόντα με m/z 80, στο κελί αντίδρασης το Se ⁺ μετατρέπεται σε ⁸⁰ Se ¹⁶ O ⁺ και στο Q2 διέρχονται μόνο m/z 96 οπότε αργό, ζirkόνιο, μολυβδαίνιο, ρουθίνιο έχουν απομακρυνθεί (https://www.agilent.com).....	40
Εικόνα 7-1 Φούρνος ξήρανσης, πορσελάνινα γουδί και γουδοχέρι, κόσκινο 500μm, περιέκτης πολυπροπυλενίου (PP) έτοιμου δείγματος και συναρμολογημένος δειγματοφορέας	46

Εικόνα 7-2 Δείγματα έτοιμα προς μέτρηση και η συσκευασία του φιλμ προστασίας, η συσκευή μέτρησης στη βάση της με το δείγμα τοποθετημένο πάνω από την πηγή και το καπάκι προστασίας ανασηκωμένο	47
--	----

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 8-1 Αποτελέσματα μετρήσεων με ICP-MS στα δείγματα εδάφους	51
Πίνακας 8-2 Αποτελέσματα μετρήσεων με ICP-MS στα δείγματα λυματολάσπης	52
Πίνακας 8-3 Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα εδάφους και παράμετροι ευθείας.....	53
Πίνακας 8-4 Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα λυματολάσπης και παράμετροι ευθείας.....	54

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

EDXRF	energy-dispersive X-ray fluorescence
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
LOD	limit of detection
LOQ	limit of quantification
pXRF	portable X-ray fluorescence
SDD	silicon drift detector
WDXRF	wavelength-dispersive X-ray fluorescence
XRF	X-ray fluorescence
ΕΕΛ	εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων
ΟΥ	οργανική ουσία

1 Η Τεχνική Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

1.1 Γενικά

Η φασματομετρία ακτίνων Χ βασίζεται στη μέτρηση της εκπομπής, απορρόφησης, σκέδασης, φθορισμού και περίθλασης της ακτινοβολίας (Skoog et al., 2018). Η τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ (X-ray fluorescence), από εδώ και στο εξής XRF, χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική, ημιποσοτική και ποσοτική ταυτοποίηση όλων των στοιχείων εκτός των πολύ ελαφρών (με χαμηλό ατομικό αριθμό) [Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a]. Τα δείγματα μπορεί να είναι στερεά, υγρά, σκόνες, υλικό σε φίλτρα και άλλες μορφές. Είναι μέθοδος γρήγορη, ακριβής, υψηλής πιστότητας, μη καταστροφική, με πολύ χαμηλό λειτουργικό κόστος και με μικρές απαιτήσεις για την προετοιμασία του δείγματος. Εφαρμογές περιλαμβάνουν χρήση στις βιομηχανίες μετάλλου, τσιμέντου, πετρελαίου, πολυμερών, σε ορυχεία, γεωλογικές έρευνες, σε περιβαλλοντικές αναλύσεις όπως ακόμα και στην έρευνα και στη φαρμακολογία.

Τα φασματόμετρα είναι δύο τύπων: φθορισμού ακτίνων Χ διασποράς μήκους κύματος (wavelength-dispersive), στο εξής WDXRF, και φθορισμού ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (energy-dispersive), στο εξής EDXRF. Τα πρώτα ανιχνεύουν σε ένα εύρος από το Βηρύλλιο (Be) έως το Ουράνιο (U) ενώ τα δεύτερα σε μικρότερο εύρος από το Νάτριο (Na) έως το Ουράνιο (U) και σε συγκεντρώσεις από περίπου δέκατα των ppm έως 100% [Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002].

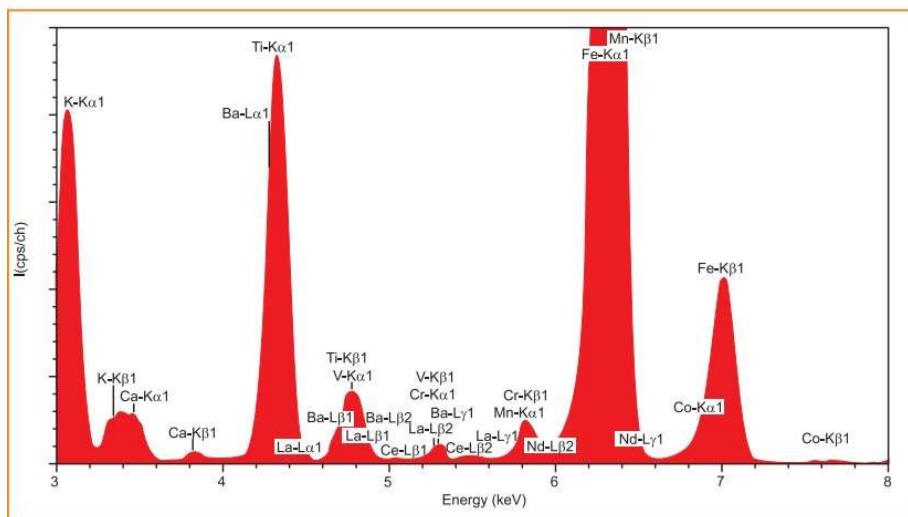
Στοιχεία βαριά, με υψηλούς ατομικούς αριθμούς, παρουσιάζουν όρια ανίχνευσης αισθητά χαμηλότερα από τα ελαφρύτερα (Skoog et al., 2018). Με χρήση πρότυπων δειγμάτων με σύσταση όσο πιο κοντά σε αυτή των δειγμάτων αλλά και σε εφαρμογές όπου πρότυπα δεν είναι διαθέσιμα, η μέθοδος XRF είναι δυνατό να οδηγήσει σε ακριβή αποτελέσματα. Ο χρόνος ανάλυσης, αναλόγως του αριθμού των στοιχείων που επιβάλλεται να μετρηθούν και τις ακρίβειας που απαιτείται, μπορεί να κυμανθεί από μερικές δεκάδες δευτερόλεπτα έως κάποια λεπτά [AXS GmbH, 2016; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a].

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ακτίνων Χ προερχόμενη από μία πηγή (σωλήνας ακτίνων Χ, ραδιενεργή πηγή, ακτινοβολία συγχροτρονίου) διεγείρει το δείγμα του οποίου τα στοιχεία εκπέμπουν ακτινοβολία (φθορισμός) ακτίνων Χ με ενέργειες χαρακτηριστικές για το κάθε στοιχείο. Η μέτρηση της ενέργειας οδηγεί σε προσδιορισμό του στοιχείου (ποιοτική

ανάλυση) ενώ η ένταση της κάθε χαρακτηριστικής ενέργειας, με την οποία εκπέμπεται, μπορεί να οδηγήσει στην ποσοτικοποίηση των στοιχείων μέσα στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση), αφού έχει προηγηθεί κατάλληλη βαθμονόμηση (**Εικόνα 1.1**) (López-Núñez, 2022; Skoog et al., 2018).

1.2 Ακτίνες X

Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος κατά προσέγγιση από 0,005 έως 10 nm ή φωτόνια με ενέργεια περίπου από 0.125 έως 125 keV. Και οι δύο προσεγγίσεις είναι σωστές και χρήσιμες αναλόγως του φαινομένου που αναλύεται. Επικαλύπτονται στα μικρά μήκη κύματος με την ακτινοβολία γ ενώ στα μεγάλα μήκη προσεγγίζουν την υπέρυθη [AXS GmbH, 2016; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002]. Παράγονται, για αναλυτικούς σκοπούς, κυρίως με την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων και μέσω του μηχανισμού διάσπασης ραδιενεργού πηγής (Skoog et al., 2015).



Εικόνα 1-1 Τυπικό φάσμα εδαφικού δείγματος προερχόμενο από μέτρηση με EDXRF όπου οι κορυφές είναι εμφανείς. Η θέση τους προσδιορίζει το στοιχείο ενώ το ύψος τους τη συγκέντρωση του (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

1.3 Φάσματα

1.3.1 Φάσματα Εκπομπής

Για αναλυτικούς σκοπούς ακτίνες X λαμβάνονται με:

- βομβαρδισμό μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας
- έκθεση ουσίας σε δέσμη ακτίνων X με αποτέλεσμα παραγωγή δευτερογενούς δέσμης ακτίνων X φθορισμού
- χρήση ραδιενεργούς πηγής
- πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου (Skoog et al., 2018)

Για τις ανάγκες του συγγράμματος θα επικεντρωθούμε στις δύο πρώτες τεχνικές. Είναι δυνατόν να παραχθούν συνεχή αλλά και γραμμωτά φάσματα εκπομπής.

Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ακτίνων X

Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ακτίνων X ή λευκή ακτινοβολία ή Bremsstrahlung παράγεται όταν στη δέσμη ηλεκτρονίων, επιταχυνόμενη με δυναμικό V σε σωλήνα ακτίνων X υπό κενό, ηλεκτρόνια επιβραδύνονται είτε λόγω συγκρούσεων μεταξύ τους είτε με τα άτομα της ουσίας στόχου. Η ενέργεια του φωτονίου που παράγεται είναι ίση με τη διαφορά στην κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου πριν και μετά τη σύγκρουση. Σε κάθε σύγκρουση η διαφορά αυτή είναι διαφορετική καλύπτοντας μεγάλο εύρος ενέργειας φωτονίων ή μήκους κύματος ακτινοβολίας με μεγαλύτερη ενέργεια ή μικρότερο μήκος κύματος από το ηλεκτρόνιο που ακινητοποιείται με μία μόνο σύγκρουση και παράγει χαρακτηριστική για κάθε V ακτινοβολία μήκους κύματος λ_0 (AXS GmbH, 2016; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Γραμμωτά φάσματα εκπομπής

Γραμμωτά φάσματα εκπομπής χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο από δέσμη ηλεκτρονίων ή και φωτόνια παράγονται υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας από την θερμαινόμενη κάθοδο και επιταχυνόμενα με δυναμικό V ή φωτόνια εκτοπίζουν ηλεκτρόνια από τα εσωτερικά, κοντά στον πυρήνα, τροχιακά ή κβαντικά επίπεδα του ατόμου στόχου. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο εξαρτάται από το στοιχείο στο οποίο ανήκει το άτομο (πρωτόνια πυρήνα) και τη στοιβάδα στην οποία ανήκει. Το άτομο μεταβαίνει σε διεγερμένη, υψηλότερης ενέργειας κατάσταση με την επιπλέον ενέργεια αυτή να ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από τη στοιβάδα σε ηρεμία έξω από το άτομο. Στη συνέχεια ηλεκτρόνια από τα εξωτερικά τροχιακά, υψηλότερης ενέργειας, μεταπίπτουν στα κενά τροχιακά (**Εικόνα 1.2**). Η διαφορά

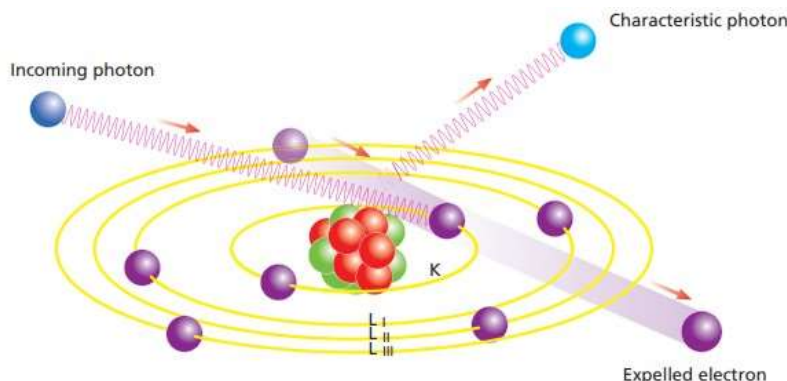
ενέργειας εμφανίζεται ως εκπομπή φωτονίων ενέργειας ακτίνων Χ. Όταν ηλεκτρόνιο εκτοπίζεται από το τροχιακό K τότε εμφανίζονται η γραμμές K ενώ όταν χάνεται από το τροχιακό L τότε εμφανίζονται οι γραμμές L. Όταν το K τροχιακό συμπληρώνεται με ηλεκτρόνιο από το L τροχιακό (ένα επίπεδο διαφορά) προκύπτει η γραμμή K_{α} ενώ όταν συμπληρώνεται με ηλεκτρόνιο από το M (δύο επίπεδα διαφορά) τροχιακό προκύπτει η γραμμή K_{β} . Με τον ίδιο τρόπο προκύπτουν και οι γραμμές L_{α} και L_{β} . Τα επιπλέον κενά που παράγονται μπορεί και αυτά να συμπληρωθούν από ηλεκτρόνια ανώτερων στοιβάδων και να προκαλέσουν εκπομπή (**Εικόνα 1.1**) (AXS GmbH, 2016; Beckhoff, 2006; Skoog et al., 2018).

Σημειώνονται τα παρακάτω:

- για κάθε στοιχείο απαιτείται ένα ελάχιστο δυναμικό επιτάχυνσης για την παραγωγή γραμμωτού φάσματος που αυξάνει μαζί με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου (λόγω αύξησης του πυρηνικού φορτίου)
- στοιχεία με ατομικό αριθμό κάτω από 23 παράγουν μόνο γραμμές K (λιγότερες πιθανές μεταπτώσεις)
- οι γραμμές με τις μεγαλύτερες εντάσεις (υψηλότερη πιθανότητα μεταπτώσεων) και περισσότερο χρήσιμες στην ποσοτική αναλυτική διαδικασία είναι οι K και L.
- οι K_{α} και K_{β} γραμμές εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος από τις L (μεγαλύτερες διαφορές ενέργειας) με την K_{α} σε μικρότερη ενέργεια από την K_{β} αλλά με μεγαλύτερη ένταση (πιθανότερη μετάπτωση) (**Εικόνα 1.3**).
- Η στοιβάδα L έχει τρεις υποστοιβάδες (L_I έως L_{III}), η M πέντε (M_I έως M_V). Η στοιβάδα K δέχεται έως 2 ηλεκτρόνια, η L έως 8 και η M έως 18.
- διαφορές μεταπτώσεων α_1 με α_2 ή β_1 με β_2 είναι διακριτές μόνο από όργανα μεγάλης διακριτικής ικανότητας (κβαντικά υποεπίπεδα)
- στα βαρύτερα στοιχεία οι γραμμές K παρουσιάζονται σε μικρότερα μήκη κύματος λόγω της μεγαλύτερης διαφοράς ενεργειών από τα ελαφρύτερα που οφείλεται στο αυξημένο φορτίο του πυρήνα τους
- τα μήκη κύματος ή ενέργεια των χαρακτηριστικών γραμμών του φάσματος των στοιχείων επειδή προκύπτουν από μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που δεν συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς είναι σταθερά και ανεξάρτητα από την φυσική ή χημική κατάσταση του (καθαρό μέταλλο, οξείδιο ή άλλη ένωση)

- βάσει της κβαντικής μηχανικής δεν είναι όλες οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις δυνατές (**Εικόνα 1.4**) (AXS GmbH, 2016; Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018).

Στο **Παράρτημα Α** παρουσιάζονται πίνακες με τις χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής των στοιχείων του περιοδικού πίνακα.



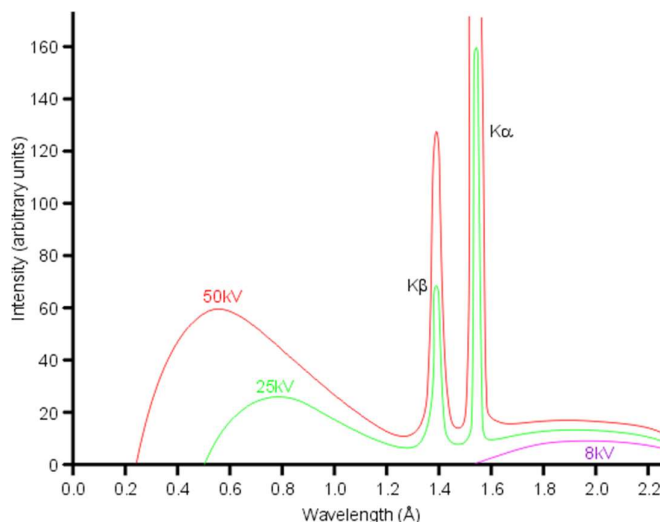
Εικόνα 1-2 Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

Η απόδοση φθορισμού ενός ατόμου (fluorescence yield), δηλαδή η πιθανότητα ένα κενό σε στοιβάδα ή υποστοιβάδα να εξουδετερωθεί με ακτινοβολιακή μετάπτωση, δεν είναι πάντα η αναμενόμενη. Αυτό παρατηρείται κυρίως στα ελαφριά, χαμηλού ατομικού αριθμού, άτομα και οφείλεται στο φαινόμενο Auger. Βάσει του τελευταίου είναι πιθανό ένα άτομο να επανέλθει από τη διεγερμένη κατάσταση σε χαμηλότερης ενέργειας, απομακρύνοντας ένα ηλεκτρόνιο με ασθενή δεσμό με τον πυρήνα του (ηλεκτρόνιο Auger). Επιπλέον ηλεκτρόνιο, τρίτο, μπορεί να απομακρυνθεί και από την M στοιβάδα. Αυτή η στερούμενη ακτινοβολίας μετάπτωση ονομάζεται φαινόμενο Auger. Τα επιπλέον κενά που δημιουργούνται καλύπτονται με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που παράγουν ασθενείς φασματικές γραμμές εκπομπής (Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018).

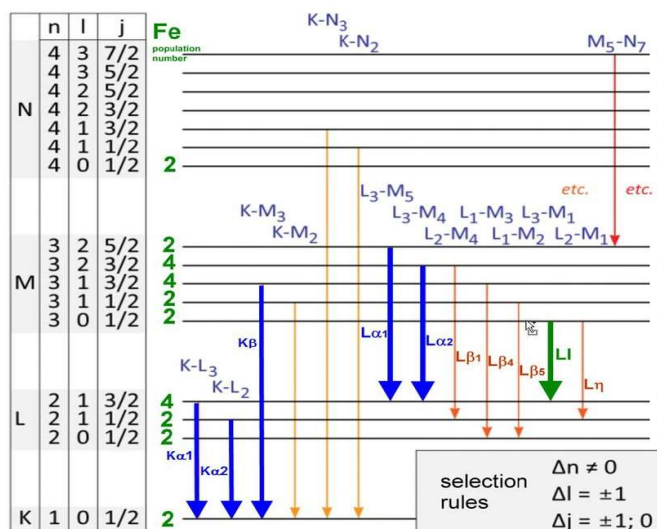
1.3.2 Φάσματα Απορρόφησης

Εάν δέσμη ακτίνων X, που έχει παραχθεί με οποιονδήποτε τρόπο, διέλθει μέσα από λεπτό στρώμα υλικού η ένταση της θα ελαττωθεί λόγω απορρόφησης και σκέδασής της. Η σκέδαση είναι μικρή στις περιοχές μήκους κύματος όπου παρατηρείται απορρόφηση και αγνοείται. Η ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας κατανέμεται μεταξύ της κινητικής

ενέργειας του ηλεκτρονίου που αποβάλλεται και της δυναμικής ενέργειας του διεγερμένου ιόντος. Όταν η ενέργεια του φωτονίου συμπίπτει με την ενέργεια που απαιτείται για την αποβολή ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό, οπότε και η κινητική του ενέργεια πλησιάζει στο μηδέν καθώς αυτό εξέρχεται από το άτομο, παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση. Αμέσως μετά παρατηρείται απότομη μείωση της απορρόφησης (Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003b; Skoog et al., 2018).



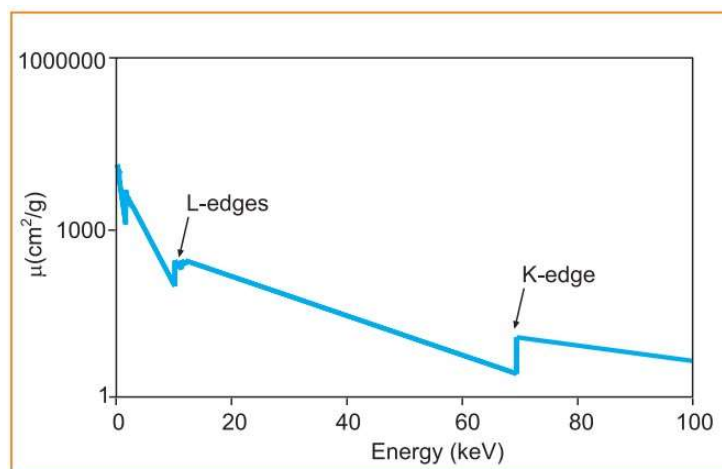
Εικόνα 1-3 Τυπικό φάσμα εκπομπής ακτίνων X με στόχο Cu όπου φαίνονται τα συνεχή και γραμμωτά φάσματα (παρουσιάζονται μόνο οι K γραμμές) με εφαρμογή διάφορων δυναμικών. Να σημειωθεί ότι το δυναμικό των 8kV είναι πολύ μικρό ώστε να παράξει γραμμωτό φάσμα και ότι η K α γραμμή έχει μεγαλύτερη ένταση (πιθανότερη μετάπτωση) (Vamvakeros, 2017)



Εικόνα 1-4 Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων όπου φαίνονται οι επιτρεπόμενες ενεργειακές μεταπτώσεις που παράγουν K και L ακτίνες X (στόχος Fe) (Carlos & Dias Andrade, 2015)

Σε μικρότερα μήκη κύματος η απορρόφηση συνεχώς μειώνεται ενώ σε μεγαλύτερα συνεχώς αυξάνεται έως ότου η ενέργεια του φωτονίου ισοσταθμιστεί με την ενέργεια αποβολής ηλεκτρονίου στο επόμενο τροχιακό οπότε και θα παρατηρηθεί πάλι μέγιστο απορρόφησης (**Εικόνα 1.5**) (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018).

Γενικότερα, για να γίνει πιο κατανοητό, όσο υψηλότερη είναι η απορρόφηση τόσο μεγαλύτερη η απόδοση του φθορισμού. Όπως διακρίνεται στην **Εικόνα 1.5**, υψηλές ενέργειες δεν απορροφώνται επαρκώς, καθώς κυρίως διαπερνούν το άτομο, και η απόδοση του φθορισμού είναι μικρή. Όσο η ενέργεια των φωτονίων μειώνεται και προσεγγίζει την ενέργεια δεσμού της K στοιβάδας η απορρόφηση αυξάνεται και μεγιστοποιείται όταν η ενέργειά τους πλησιάσει λίγο πριν από την ενέργεια δέσμευσης του ηλεκτρονίου. Σε μικρότερη ενέργεια παρουσιάζεται η απότομη μείωση της απορρόφησης καθώς δεν επαρκεί πλέον για την αποβολή ηλεκτρονίου από την K στοιβάδα αλλά είναι και αρκετά υψηλή για την αποβολή ηλεκτρονίου από την L στοιβάδα. Όσο επιπλέον μειώνεται η ενέργεια των φωτονίων αυξάνεται συνεχώς η απορρόφηση πλησιάζοντας την ενέργεια δέσμευσης στις τρεις υποστοιβάδες L_I, L_{II}, L_{III} (**Εικόνα 1.5**) (Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018).



Εικόνα 1-5 Απορρόφηση σε σχέση με την προσπίπτουσα ενέργεια (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

Σημειώνονται τα παρακάτω:

- όταν οι ακτίνες X εισέρχονται σε ένα δείγμα απορροφώνται κατά τη διάρκεια της πορείας τους μέσα από αυτό και η ακτινοβολία που επακολουθώς εκπέμπεται (φθορισμός) απορροφάται κατά την έξοδό της από το δείγμα

- η απορρόφηση που παρατηρείται εξαρτάται από το μήκος της διαδρομής, την ενέργεια της εισερχόμενης ακτινοβολίας, την πυκνότητα του δείγματος και τον ατομικό αριθμό των ατόμων (μεγάλος ατομικός αριθμός, υψηλή απορρόφηση)
- η απορρόφηση που παρατηρείται στην εισερχόμενη αλλά και στην φθορίζουσα ακτινοβολία είναι αρκετά υψηλή ώστε μόνο μετρήσεις κοντά στην επιφάνεια του δείγματος είναι δυνατές
- από κάποιο συγκεκριμένο βάθος του δείγματος και κάτω δεν είναι δυνατόν πλέον η ακτινοβολία φθορισμού να εξέλθει από το δείγμα καθώς απορροφάται πλήρως
- το οριακό αυτό βάθος (βάθος ανάλυσης ή κρίσιμο πάχος αναλύτη) εξαρτάται από το στοιχείο (αναλύτης) και το είδος του δείγματος (μήτρα) **(Εικόνα 1.6)**
- η εκπεμπόμενη (φθορίζουσα) ακτινοβολία ακτίνων X καθώς εξέρχεται από το δείγμα είναι δυνατόν να διεγείρει και άλλα άτομα στη διαδρομή της, λειτουργώντας ως ακτινοβολία πηγής γι' αυτά, παράγοντας δευτερογενή φθορισμό συνεισφέροντας στον πρωτογενή έως και 20%
- τριτογενής ή και τεταρτογενής φθορισμός είναι συνήθως ασήμαντος (AXS GmbH, 2016; Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018)

Material	Mg K α	Cr K α	Sn K α
Lead	0.7	4.5	55
Iron	1	35	290
SiO ₂	8	110	0.9 cm
Li ₂ B ₄ O ₇	13	900	4.6 cm
H ₂ O	16	1000	5.3 cm

Εικόνα 1-6 Βάθος ανάλυσης για τρεις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές σε διάφορα υλικά (σε μm , εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

1.4 Σκέδαση

Σκέδαση της ακτινοβολίας ακτίνων X παρατηρείται όταν φωτόνια της εισερχόμενης από τον σωλήνα ακτινοβολίας, συγκρούονται με ηλεκτρόνια του ατόμου και είτε απομακρύνονται και τα δύο (όταν η δέσμευση του ηλεκτρονίου είναι αδύναμη) και το φωτόνιο χάνει ενέργεια είτε απομακρύνεται μόνο το φωτόνιο (όταν η δέσμευση του ηλεκτρονίου ισχυρή) και το φωτόνιο δεν χάνει ενέργεια ενώ το ηλεκτρόνιο παραμένει να

δονείται σε συχνότητα ίση με της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Η πρώτη περίπτωση ονομάζεται σκέδαση Compton ενώ η δεύτερη σκέδαση Rayleigh. Όπως είναι αναμενόμενο ελαφριά στοιχεία παρουσιάζουν κυρίως σκέδαση Compton ενώ βαριά κυρίως σκέδαση Rayleigh (AXS GmbH, 2016; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Ακτίνες X φτάνουν στον ανιχνευτή ως σκεδασμένο συνεχές φάσμα ή και ως γραμμωτό από το υλικό ανόδου του σωλήνα και εμφανίζονται στο υπόβαθρο. Οι γραμμές ροδίου (άνοδος σωλήνα) π.χ. εμφανίζονται αυτούσιες στο φάσμα (σκέδαση Rayleigh) ή διευρύνουν τη γραμμή ροδίου προς τη μεριά της χαμηλής ενέργειας (σκέδαση Compton, κορυφές Compton) (AXS GmbH, 2016).

1.5 Τμήματα και είδη οργάνων

Βασικά τμήματα των φασματομέτρων φθορισμού ακτίνων X αποτελούν η πηγή, ο μονοχρωμάτορας ή φίλτρα (περιορισμός περιοχής μήκους κύματος εισερχόμενης ακτινοβολίας), ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος, ανιχνευτής ή μεταλλάκτης της εξερχόμενης ακτινοβολίας και το σύστημα ανάγνωσης του σήματος (Skoog et al., 2018).

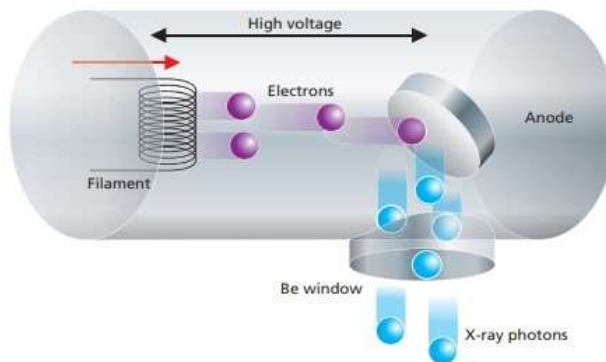
1.5.1 Πηγές

Η πηγή μπορεί να είναι σωλήνας ακτίνων X, ραδιοϊσότοπα ή και δευτερογενής φθορισμός από στοιχείο που διεγείρεται από σωλήνα ακτίνων X (Skoog et al., 2018). Η συνηθέστερη πηγή που χρησιμοποιείται στις εφαρμογές XRF είναι **ο σωλήνας ή λυχνία ακτίνων X**. Μέσα σε ένα σωλήνα υψηλού κενού (**Εικόνα 1.7**), η θερμαινόμενη κάθοδος (νήμα-σύρμα) βολφραμίου εκπέμπει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται μέσω εφαρμογής τάσης (20-100kV) προς την άνοδο-στόχο που μπορεί να είναι βολφράμιο, χρώμιο, χαλκός, μολυβδαίνιο, ρόδιο, σκάνδιο, άργυρος, σίδηρος ή κοβάλτιο. Παράγεται λευκή ακτινοβολία ή Bremsstrahlung (συνεχές φάσμα) όπως περιγράφεται παραπάνω και γραμμωτό από τη διέγερση των ατόμων του μετάλλου στόχου (**Εικόνα 1.8**). Τα φωτόνια με ενέργειες που εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη τάση και εντάσεις που εξαρτώνται από το κύκλωμα θέρμανσης (λειτουργούν ανεξάρτητα), εξέρχονται από παράθυρο βηρυλλίου σχήμα. Σημειώνονται ότι η ενέργεια των ακτίνων X δεν είναι δυνατό να υπερβεί την εφαρμοζόμενη τάση και ότι πολύ χαμηλές

ενέργειες αποκόπτονται από το παράθυρο βηρυλλίου (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018).

1.5.2 Φίλτρα

Στις εφαρμογές XRF χρησιμοποιούνται συνήθως λεπτά φύλλα αλουμινίου ή ορείχαλκου (100-1000μm) για τον περιορισμό του υποβάθρου, ακτινοβολίας προεχόμενης από σκέδαση στον σωλήνα, που φτάνει στον ανιχνευτή. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται ο λόγος σήματος/θόρυβος και τα όρια ανίχνευσης. Επίσης σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατό γραμμές εκπομπής από τον σωλήνα να επηρεάσουν απευθείας τον ανιχνευτή. Φίλτρα γενικώς, λεπτές μεταλλικές λωρίδες, χρησιμοποιούνται ανάμεσα από την πηγή και το δείγμα ώστε να απορροφούν στις περιοχές εκπομπής της ανόδου του σωλήνα και να επιτρέπουν μια σχετικά μονοχρωματική ακτινοβολία να φτάσει στο δείγμα. Φυσικά εξασθένηση των αναλυτικών γραμμών παρατηρείται αλλά μικρότερη από του υποβάθρου (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018).



Εικόνα 1-7 Βασική σχεδίαση σωλήνα (λυχνίας) ακτίνων X (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

1.5.3 Μονοχρωμάτορας

Στους μονοχρωμάτορες βασικό στοιχείο (διασποράς) είναι ένας μονοκρυστάλλος με την τιμή του d (σταθερά πλέγματος) προσδιορισμένη με ακρίβεια. Έτσι όταν ακτινοβολία ακτίνων X προσπέσει στον κρύσταλλο υπό συγκεκριμένη γωνία θ , σκεδάζεται και παρατηρείται ενισχυτική συμβολή μόνο στις ακτίνες με μήκος κύματος λ , που τηρούν την

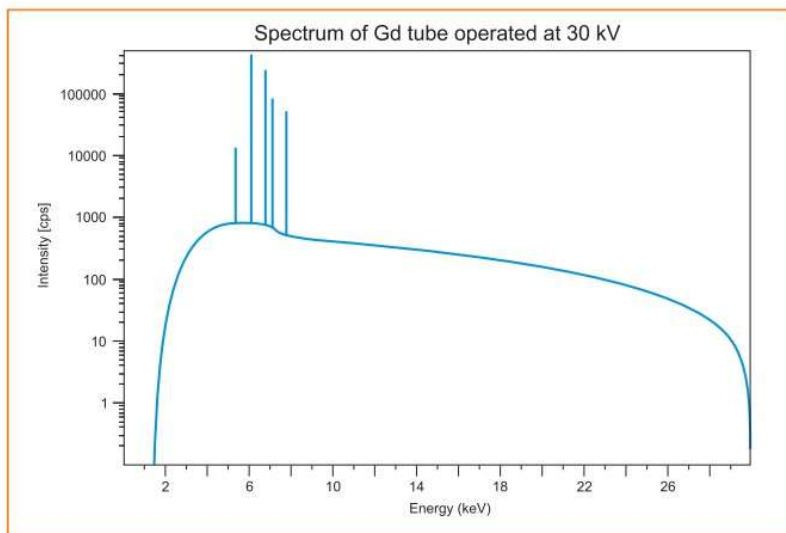
παρακάτω εξίσωση γνωστή ως νόμος ή εξίσωση του Bragg (σε όλα τα άλλα μήκη κύματος θα παρατηρηθεί καταστρεπτική συμβολή):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

Βασικές προϋποθέσεις για να παρατηρηθεί περίθλαση είναι το d να προσεγγίζει το λ και να εμφανίζεται υψηλή κανονικότητα στην κατανομή των κέντρων σκέδασης στο χώρο (Skoog et al., 2018). Ακτινοβολώντας λοιπόν σε συγκεκριμένη γωνία τον κρύσταλλο είναι δυνατόν να ληφθεί ακτινοβολία με ζητούμενα μήκη κύματος ($\lambda, \lambda/2 \dots \lambda/n$) (Skoog et al., 2018).

Εφαρμογή των παραπάνω συναντάται στα φασματόμετρα WDXRF όπου οι ακτίνες X από το φθορίζον δείγμα προσπίπτουν στον κρύσταλλο ο οποίος κινείται υπό διάφορες γωνίες σε σχέση με τον ανιχνευτή οπότε με δεδομένα τα d, θ προσδιορίζονται τα μήκη κύματος των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα.

Για να καλυφθεί όλη η περιοχή των μηκών κύματος που έχουν ενδιαφέρον (περίπου 0,1-10 Å) απαιτείται να υπάρχουν διαθέσιμοι περισσότεροι από ένας κρύσταλλοι. Σημειώνεται ότι μεγάλη σταθερά d καλύπτει μεγάλο εύρος μηκών κύματος αλλά παρουσιάζει πιο μικρή διασπορά ακτινοβολίας ($d\theta/d\lambda$) (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002).



Εικόνα 1-8 Φάσμα εκπομπής σωλήνα γαδολινίου (Gd) στη λειτουργία των 30kV (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

1.5.4 Ανιχνευτές ή μεταλλάκτες

Η ικανότητα των ακτίνων X να ιονίζουν άτομα και μόρια χρησιμοποιείται για τη μέτρησή τους. Ηλεκτρικοί παλμοί παράγονται σε κατάλληλα υλικά, με την επίδραση της ακτινοβολίας, των οποίων η ένταση είναι ανάλογη της ενέργειας των φωτονίων ακτίνων X. Οι παλμοί αφού ενισχυθούν μετρώνται συνήθως από πολυδιαυλικούς αναλυτές. Το ύψος του παλμού δίνει πληροφορία σχετικά με την ενέργεια του φωτονίου (ποιοτική πληροφορία) ενώ ο αριθμός των παλμών ανά δευτερόλεπτο (cps) δίνει πληροφορία ως προς την ένταση τους (ποσοτική πληροφορία) δηλαδή τη συγκέντρωση των στοιχείων (AXS GmbH, 2016).

Η ευαισθησία ανιχνευτή (sensitivity) θεωρείται η ικανότητά του να ανιχνεύει τα εισερχόμενα φωτόνια. Όταν ο λόγος εισερχόμενων φωτονίων προς των παραγόμενων παλμών είναι υψηλός τότε η ευαισθησία είναι κι αυτή υψηλή (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Διακριτικότητα (resolution) είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να διακρίνει μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων. Υψηλή διακριτικότητα σημαίνει ότι ο ανιχνευτής μπορεί να διακρίνει μεταξύ δύο ενεργειών E_1 και E_2 με πολύ μικρό ΔE μεταξύ τους (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Ανιχνευτής με υψηλή διασπορά (dispersion) έχει την ικανότητα διαχωρίζει αποτελεσματικά ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Στα φασματομέτρα WDXRF χρησιμοποιούνται ο αναλογικός απαριθμητής (μεταλλάκτης ιοντισμού αερίου) και ο απαριθμητής σπινθηρισμών. Οι πρώτοι ανιχνεύουν στοιχεία από Be έως Cu και οι δεύτεροι από Cu έως U (AXS GmbH, 2016).

Μεταλλάκτες ιοντισμού αερίου

Στους μεταλλάκτες ιοντισμού αερίου η ακτινοβολία διέρχεται μέσα από αδρανές αέριο (Ar, Xe, Kr). Τα διερχόμενα φωτόνια αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του αερίου και αναλόγως της ενέργειας τους παράγουν μεγάλο αριθμό θετικών ιόντων και ηλεκτρονίων. Η αρχή της μέτρησης των εισερχομένων ακτίνων X βασίζεται στην αύξηση της αγωγιμότητας του αερίου. Τρεις (3) είναι οι τύποι αυτού του είδους των μεταλλακτών: 1) θάλαμοι ιοντισμού, 2) αναλογικοί απαριθμητές και 3) σωλήνες Geiger (Skoog et al., 2018).

Απαριθμητές σπινθηρισμών

Κατά τη χρήση απαριθμητών σπινθηρισμών παράγεται φωταύγεια με την πρόσπτωση της προς μέτρηση ακτινοβολίας σε φωσφορίζοντα υλικά (π.χ. διαφανείς κρύσταλλοι ιωδιούχου νατρίου). Παράγονται φωτόνια ακτινοβολίας φθορισμού (περίπου 400nm), σε αριθμό ανάλογο με την ενέργεια της ακτινοβολίας, και μετατρέπονται σε ηλεκτρικούς παλμούς στη φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Ημιαγωγοί μεταλλάκτες

Οι ημιαγωγοί μεταλλάκτες χρησιμοποιούνται κυρίως στα φασματομέτρα EDXRF και θα περιγραφούν πιο αναλυτικά. Είναι ανιχνευτές μεγάλου εύρους καθώς ανιχνεύουν στοιχεία από Na έως U. Κατασκευάζονται σε έναν δίσκο κρυσταλλικού πυριτίου ή γερμάνιου και χωρίζεται σε τρεις στοιβάδες (ενεργειακές ζώνες). Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους με τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας παρουσιάζουν ενεργειακό κενό της τάξης των 1.12 eV στο πυρίτιο και 0.74 eV στο γερμάνιο. Τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εάν λάβουν ενέργεια τουλάχιστον ίση με το ενεργειακό κενό. Σε αυτήν την περίπτωση, υπό την επίδραση πεδίου το ηλεκτρόνιο κινείται προς το ένα ηλεκτρόδιο και το ελεύθερο από ηλεκτρόνιο άτομο στο αντίθετο ηλεκτρόδιο με διαφορετικές ταχύτητες (Beckhoff, 2006).

Με την επίδραση φωτονίου ακτίνων X στον κρύσταλλο παράγεται ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο. Ηλεκτρόνια δεσμευμένα είναι δυνατό να διεγερθούν από το πρωτογενές και να περάσουν στη ζώνη αγωγιμότητας και με τη σειρά τους να διεγείρουν επιπλέον ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα ένας αρκετά μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και των αντίστοιχων θετικά φορτισμένων ατόμων να οδηγούνται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια (Beckhoff, 2006).

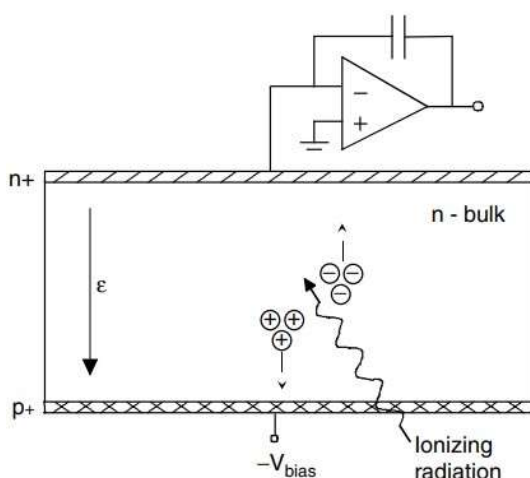
Εισάγοντας φώσφορο ή αρσενικό (πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα) σε καθαρό πυρίτιο ή γερμάνιο βελτιώνεται η αγωγιμότητα του υλικού διότι μένει ένα ηλεκτρόνιο αδέσμευτο (τέσσερα ηλεκτρόνια δεσμεύονται) και παράγεται ο ημιαγωγός τύπου n. Με την εισαγωγή τρισθενούς π.χ. B, βελτιώνεται επίσης η αγωγιμότητα του υλικού αλλά διότι παραμένει μία θέση ελεύθερη από ηλεκτρόνιο και παράγεται το υλικό τύπου p (Grieken & Markowicz, 2002).

Στον μεταλλάκτη διόδου πυριτίου (**Εικόνα 1.9**), κατασκευάζεται επαφή pn σε ψηφίδα πυριτίου. Πολώνεται ανάστροφα και παράγεται η στιβάδα απογύμνωσης (bulk) όπου σχεδόν απαλείφεται η αγωγιμότητα γιατί τα φορτία συγκεντρώνονται στα ηλεκτρόδια. Όταν

προσπίπτει λοιπόν η ακτινοβολία στην περιοχή αυτή τα παραγόμενα φορτία, μέσω του πεδίου, κινούνται προς τα ηλεκτρόδια ενώ το σκοτεινό ρεύμα (θερμικά παραγόμενο) που λειτουργεί ως θόρυβος, περιορίζεται μέσω ψύξης με υγρό άζωτο (Beckhoff, 2006; Grieken & Markowicz, 2002).

Ο ιονισμός συμπερασματικά του υλικού από φωτόνια παράγει φορτία που παράγουν ηλεκτρικά σήματα παλμούς, ανάλογα της ενέργειας του φωτονίου, οι οποίοι επεξεργάζονται από ηλεκτρονικά συστήματα. Οι ανιχνευτές αυτού του τύπου είναι πιο μικροί σε μέγεθος, πιο αποδοτικοί καθώς ακόμα και σχετικά χαμηλής ενέργειας φωτόνια διεγείρουν μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων-οπών και με υψηλή διακριτική ικανότητα ενεργειών (έως περίπου 123eV για το Mn, γραμμή Kα). Σημειώνεται ότι απαιτούν τροφοδοτικό χαμηλής τάσης οπότε είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε φορητά όργανα που λειτουργούν με μπαταρίες. Νεότεροι ανιχνευτές πλέον όπως οι SDD (silicon drift detectors) περιορίζουν αισθητά τον θόρυβο των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και ψύχονται μόνο κατά τη λειτουργία τους, χωρίς τη χρήση υγρού αζώτου, βασίζόμενοι στο φαινόμενο Peltier (Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Grieken & Markowicz, 2002; Skoog et al., 2018).

Σημειώνεται ότι γραμμές διέγερσης από το υλικό του ανιχνευτή (Si, Ge, As) όπως και περιπτώσεις όπου φωτόνια διαφορετικών ενεργειών φτάνουν συγχρόνως στον ανιχνευτή είναι δυνατό να παράγουν πλαστά αποτελέσματα (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).



Εικόνα 1-9 Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή διόδου πυριτίου (σημειώνεται ότι η τάση που εφαρμόζεται για τη δημιουργία της στιβάδας απογύμνωσης (bulk) είναι η ίδια που οδηγεί τα παραγόμενα, από τον βομβαρδισμό φωτονίου, φορτία στα ηλεκτρόδια) (Beckhoff, 2006)

1.5.5 Αναλυτής ύψους παλμών

Ο αναλυτής ύψους παλμών μετράει πόσοι ηλεκτρικοί παλμοί ανά ύψος (ενέργεια) παράγονται από το δείγμα. Αναλυτές υψηλής ανάλυσης (resolution) έχουν την ικανότητα να διακρίνουν και να μετρήσουν μικρές διαφορές μεταξύ ηλεκτρικών παλμών (ενεργειών). Οι μονοδιαυλικοί αναλυτές δέχονται σήμα μέχρι 10V ή και παραπάνω παρατηρώντας σε ένα εύρος 0,1-0,5V με το «παράθυρο» παρατήρησης να κινείται χειροκίνητα ή αυτόματα ώστε να σαρώσει όλο το εύρος της περιοχής τάσης (φάσμα ενεργειών). Οι πολυδιαυλικοί αναλυτές διαθέτουν έως και χιλιάδες διαύλους κάθε ένας από τους οποίους μετράει παλμούς συγκεκριμένης τάσης (ενέργειας) καταγράφοντας ουσιαστικά ταυτόχρονα το πλήρες φάσμα ενεργειών (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018).

2 Φασματόμετρα XRF

Δύο είναι οι βασικοί τύποι φασματομέτρων φθορισμού ακτίνων X: διασποράς μήκους κύματος (wavelength-dispersive X-ray fluorescence, WDXRF) και διασποράς ενέργειας (energy-dispersive X-ray fluorescence, EDXRF). Στην **Εικόνα 2.1** παρουσιάζεται συνοπτικά η σύγκριση των δύο τύπων φασματομέτρων.

2.1 WDXRF φασματόμετρα

Στα φασματόμετρα WDXRF ως πηγή εφαρμόζονται σωλήνες ακτίνων X υψηλής ισχύος λόγω της μεγάλης εξασθένησης που παρατηρείται στον κρύσταλλο – μονοχρωμάτορα και στο κατευθυντήριο σύστημα (**Εικόνα 2.2**) (Skoog et al., 2018). Μεταλλάκτες ιοντισμού αερίου χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση χαμηλών ενεργειών (<Fe) και απαριθμητές σπινθηρισμών για τη μέτρηση υψηλότερων ενεργειών (Beckhoff, 2006). Για τη μέτρηση ελαφριών στοιχείων είναι πολλές φορές απαραίτητη η δημιουργία κενού ή περιβάλλοντος ηλίου ανάμεσα από την πηγή και τον ανιχνευτή (Skoog et al., 2018).

Η μέτρηση μπορεί να γίνει σταδιακά ανά στοιχείο (μονοδιαυλικά ή σειριακά όργανα) με κίνηση του ανιχνευτή σε σχέση με τον κρύσταλλο (θ , 2θ) διαδοχικά που οδηγεί όμως σε χρονοβόρα διαδικασία. Χρησιμοποιούν συνήθως δύο πηγές, μία με άνοδο χρωμίου και μία με άνοδο βολφραμίου για την εκπομπή σε μεγάλα ή μικρά κύματα αντίστοιχα (Beckhoff, 2006; Skoog et al., 2018).

Στα πολυδιαυλικά όργανα ο κάθε δίαυλος διαθέτει τον δικό του μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή σε σταθερή διάταξη όπως και δικό του επεξεργαστή σημάτων και είναι δυνατή η χρήση περισσότερων του ενός κρυστάλλων. Τοποθετούνται κυκλικά γύρω από την πηγή και το δείγμα. Η μέτρηση τουλάχιστον 20 στοιχείων πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά ή και δευτερόλεπτα (Beckhoff, 2006; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

2.2 EDXRF φασματόμετρα

Σε ένα φασματόμετρο EDXRF διακρίνονται η πηγή, που μπορεί να είναι σωλήνας ακτίνων X ή ραδιενεργός πηγή, ο υποδοχέας δείγματος που μπορεί να βρίσκεται υπό κενό ή περιβάλλον ηλίου, ο ημιαγωγός ανιχνευτής και όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρονικά συστήματα

για τη μέτρηση και επεξεργασία των παραγόμενων παλμών (**Εικόνα 2.3**) (Skoog et al., 2018).

Κινητά μέρη δεν υπάρχουν, η λειτουργία τους είναι απλή, η ενέργεια που φτάνει στον ανιχνευτή είναι έως και 100 φορές μεγαλύτερη καθώς η απόσταση ανιχνευτή και δείγματος είναι πολύ μικρή και δεν παρατηρείται εξασθένηση σε κατευθυντήρια συστήματα ή κρύσταλλο. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί λοιπόν ασθενής πηγή ακτινοβολίας, όπως η ραδιενεργή ή σωλήνας χαμηλότερης ισχύος, που είναι φθηνότερη, πιο ασφαλής και λιγότερο καταστρεπτική για το δείγμα. Το κόστος είναι πολύ χαμηλότερο από τα WDXRF (Skoog et al., 2018).

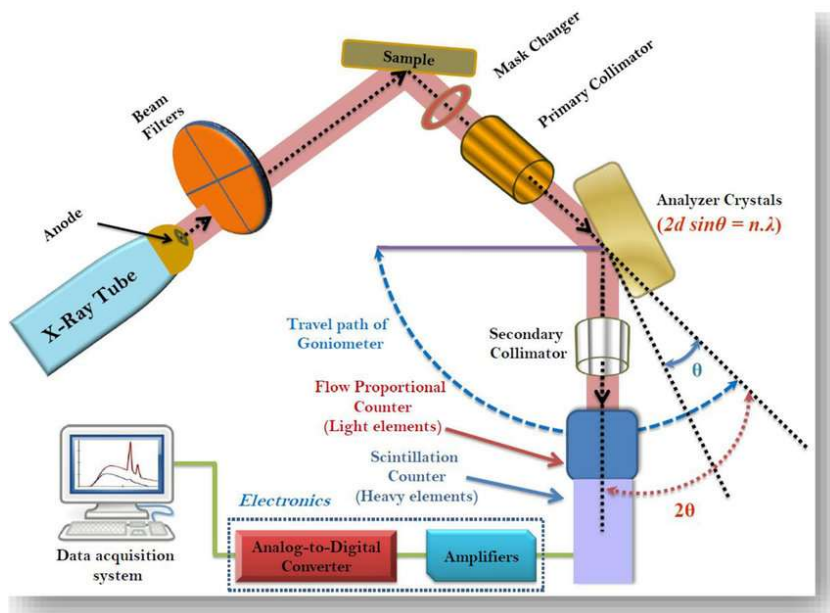
	EDXRF	WDXRF
Elemental range	Na .. U (sodium .. uranium)	Be .. U (beryllium .. uranium)
Detection limit	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Good for Be and all heavier elements
Sensitivity	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Reasonable for light elements Good for heavy elements
Resolution	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Good for light elements Less optimal for heavy elements
Costs	Relatively inexpensive	Relatively expensive
Power consumption	5 .. 1000 W	200 .. 4000 W
Measurement	Simultaneous	Sequential/simultaneous
Critical moving parts	No	Crystal, goniometer

Εικόνα 2-1 Σύγκριση φασματομέτρων EDXRF και WDXRF (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

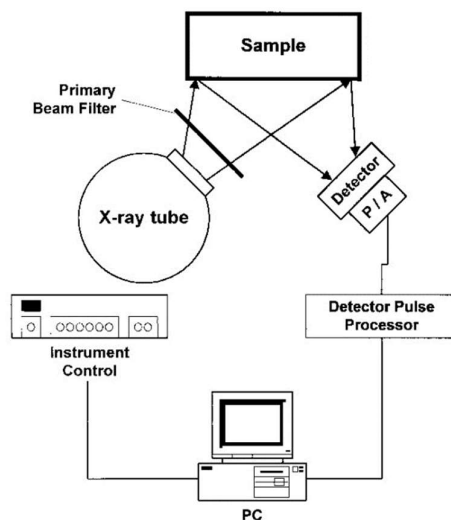
Στα πολυδιαυλικά συστήματα ή μέτρηση των διαφόρων παλμών-ενεργειών πραγματοποιείται φυσικά ταυτόχρονα και η διακριτική τους ικανότητα είναι σχετικά χαμηλή σε χαμηλές ενέργειες ($>1\text{\AA}$) αλλά βελτιωμένη στις πιο υψηλές (Skoog et al., 2018).

Για την επιλεκτική διέγερση στοιχείων στο δείγμα εφαρμόζονται τεχνικές όπως φίλτρα για την ακτινοβολία της πηγής που τροποποιούν το φάσμα της ή και η χρήση του μονοπατιού: σωλήνας - δευτερογενής στόχος – δείγμα – ανιχνευτής όπου μειώνεται αρκετά το συνεχές φάσμα στη φθορίζουσα ακτινοβολία καθώς δεν παρατηρείται σκέδαση στον ανιχνευτή από

την πολωμένη ακτινοβολία αφού ήδη έχει σκεδαστεί στον δευτερογενή στόχο (*Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF)*, 2005).



Εικόνα 2-2 Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου WDXRF (Singh et al., 2020)



Εικόνα 2-3 Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου EDXRF (Beckhoff, 2006)

2.3 Μετρήσεις με φασματομέτρα EDXRF

2.3.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι δυνατή η ποιοτική, ημιποσοτική, ποσοτική ανάλυση στερεών, υγρών ακόμα και κόνεων, με σχετικά μικρή προετοιμασία των δειγμάτων και χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα υλικού. Η θέση των γραμμών προσδιορίζει το στοιχείο ενώ η έντασή της (ύψος ή επιφάνεια) τη συγκέντρωσή του.

Ρύθμιση του δυναμικού του σωλήνα (kV) ή και των παραμέτρων του ανιχνευτή για τη μέτρηση των ζητούμενων αναλυτών βελτιώνει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Η μέτρηση της επιφάνειας της κορυφής, όπως συνήθως εφαρμόζεται στα φασματομέτρα EDXRF, δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα από ότι η μέτρηση του ύψους καθώς είναι λιγότερη ευαίσθητη στην επίδραση του θορύβου (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Υψηλή ένταση σημάτων, χαμηλός θόρυβος και μικρή επικάλυψη κορυφών οδηγούν στις ιδανικές συνθήκες μέτρησης. Όταν η ενέργεια διέγερσης είναι λίγο μεγαλύτερη από την ενέργεια απορρόφησης (**Εικόνα 1.5**), παρατηρείται η υψηλότερη ένταση φθορισμού. Με κατάλληλες ρυθμίσεις του δυναμικού του σωλήνα και χρήση δευτερογενών στόχων επιτυγχάνεται πολλές φορές το ζητούμενο. Το πρόβλημα των επικαλύψεων λύνεται με τη χρήση ανιχνευτών και αναλυτές ύψους παλμών υψηλής διακριτικής ικανότητας και κατάλληλα ρυθμισμένους. Πολλές φορές είναι χρησιμότερη και η μέτρηση των ασθενέστερων κορυφών όταν οι ισχυρές επικαλύπτονται. Μπορεί επίσης να εφαρμοστεί η διέγερση στοιχείων που έχουν ενδιαφέρον και όχι αυτών που δίνουν κορυφές που μπορεί να επικαλύψουν τις ζητούμενες με τη χρήση κατάλληλων δευτερογενών στόχων, (AXS GmbH, 2016; Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Η μέτρηση για μεγαλύτερο χρόνο οδηγεί σε ανίχνευση περισσότερων φωτονίων, αυξάνεται ο λόγος σήματος/θορύβου και επιτυγχάνονται μικρότερα όρια ανίχνευσης και μεγαλύτερη ακρίβεια. Ο θόρυβος μειώνεται οπότε και ασθενείς γραμμές είναι δυνατό να ανιχνευθούν. Για την ποιοτική ανάλυση και μικροί χρόνοι μέτρησης είναι επαρκείς (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018).

2.3.2 Ημιποσοτική ανάλυση με EDXRF

Πληροφορίες από την **Εικόνα 1.1** είναι δυνατό, εκτός από ποιοτική ανάλυση, να επιτρέψουν την εξαγωγή ημιποσοτικών δεδομένων, μετρώντας το ύψος των κορυφών και με χρήση δείγματος του καθαρού στοιχείου ή πρότυπου δείγματος.

Εφαρμόζεται η παρακάτω σχέση:

$$P_X = W_X P_S \quad (2)$$

Όπου: P_X είναι η ένταση (ύψος) της κορυφής του στοιχείου, W_X είναι το κλάσμα βάρους του και P_S η ένταση (ύψος) της γραμμής εάν W_X ήταν ίσο με ένα (δείγμα καθαρού στοιχείου) (Skoog et al., 2018).

Βέβαια η παραδοχή ότι δεν υπάρχει επίδραση από τα άλλα στοιχεία στο δείγμα δεν ισχύει συνήθως (Skoog et al., 2018).

2.3.3 Ποσοτική ανάλυση-βαθμονόμηση

Στην ποσοτική ανάλυση είτε με EDXRF είτε με WDXRF, ουσιαστικά, η ένταση των γραμμών για κάθε στοιχείο (εμβαδόν για EDXRF και ύψος κορυφής για WDXRF) αντιστοιχίζεται στη συγκέντρωση του σε ppm ή επί τοις εκατό κατά βάρος (% κ.β). Για να αντιστοιχηθεί η ένταση κορυφής σε συγκέντρωση απαιτείται μαθηματικός τύπος και ο τύπος αυτός προκύπτει από βαθμονόμηση. Μετρώνται οι εντάσεις των κορυφών πρότυπων υλικών με γνωστές συγκεντρώσεις και προκύπτει η σχέση μεταξύ εντάσεων και συγκέντρωσης. Δύο κύριοι τύποι βαθμονομήσεων επικρατούν: α) η εμπειρική βαθμονόμηση και β) η βαθμονόμηση θεμελιωδών παραμέτρων.

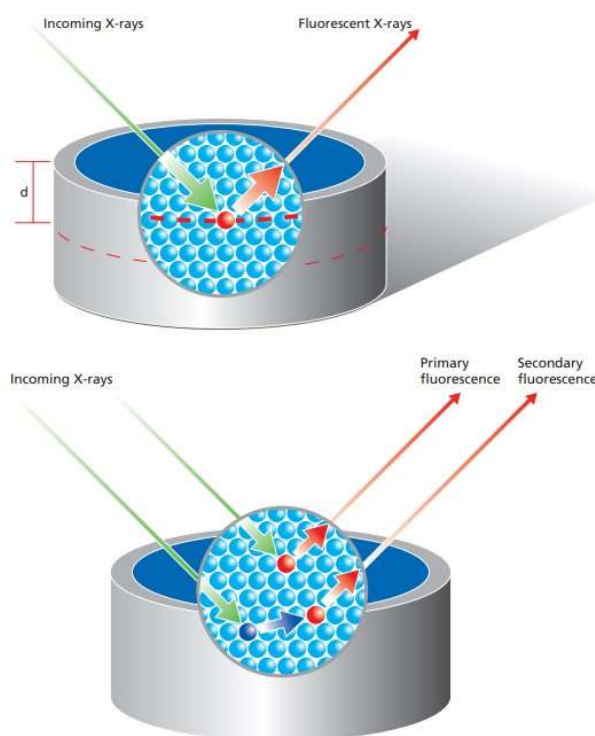
Οφείλουν να τηρούνται βέβαια κάποιοι κανόνες για την λήξη αξιόπιστων ποσοτικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα:

- το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές
- πρέπει να τηρείται η συνθήκη του “απείρου πάχους” δηλαδή φωτόνια να μην διαφεύγουν από την άλλη μεριά του δείγματος
- τα πρότυπα και τα άγνωστα δείγματα να προσομοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο ώστε να αποφευχθούν οι επιδράσεις της μήτρας στη μέτρηση (Skoog et al., 2018)

Η επίδραση της μήτρας του δείγματος στη μέτρηση της έντασης της φθορίζουσας ακτινοβολίας από ένα άτομο συνίσταται από φαινόμενα απορρόφησης της προσπίπτουσας και φθορίζουσας ακτινοβολίας και παρουσιάζονται στην **Εικόνα 2.4** (Φθορισμός Ακτίνων Χ. εκπαιδευτικό υλικό ΕΑΠ)

Στο πάνω σχήμα φαίνεται πώς η ακτινοβολία της πηγής διασχίζει το δείγμα για να αφιχθεί στο άτομο ενδιαφέροντος και πώς η φθορίζουσα ταξιδεύει εκτός δείγματος. Εάν τα άτομα που συναντάει η ακτινοβολία εισερχόμενη ή εξερχόμενη απορροφούν εντονότερα (βαρύτερα) και είναι σε υψηλότερη συγκέντρωση από το πρότυπο δείγμα τότε θα προκύψουν υποεκτιμημένα αποτελέσματα. Στην αντίθετη περίπτωση θα προκύψουν υπερεκτιμημένα αποτελέσματα (Φθορισμός Ακτίνων Χ. εκπαιδευτικό υλικό ΕΑΠ).

Στο κάτω σχήμα, παρατηρείται το φαινόμενο δευτερογενούς διέγερσης (ενισχυτική επίδραση) όπου η φθορίζουσα ακτινοβολία στη διαδρομή της προκαλεί φάσμα εκπομπής από άτομο που διεγείρεται από αυτήν την ενέργεια, ίδιο ή και διαφορετικό με του αναλύτη.



Εικόνα 2-4 Εξασθένηση και δευτερογενής φθορισμός (ενίσχυση) ακτίνων Χ (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a)

Εμπειρική βαθμονόμηση

Κατά την εμπειρική βαθμονόμηση χρησιμοποιούνται πρότυπα υλικά για την κατασκευή καμπύλης που χρησιμοποιείται μετά για την μέτρηση των αγνώστων. Η βαθμονόμηση γίνεται κάθε φορά που θα πραγματοποιηθεί μέτρηση αγνώστων και με πρότυπα που η μήτρα τους είναι παρόμοια με των προτύπων (Φθορισμός Ακτίνων Χ. εκπαιδευτικό υλικό ΕΑΠ).

Βαθμονόμηση θεμελιωδών παραμέτρων

Η βαθμονόμηση θεμελιωδών παραμέτρων εφαρμόζεται όταν η μήτρα του προς μέτρηση δείγματος είναι άγνωστη, όταν πρότυπα είναι δύσκολο να βρεθούν ή και όταν απαιτείται γρήγορη μέτρηση χωρίς να είναι αναγκαία υψηλή ακρίβεια στη μέτρηση. Στο εργοστάσιο, για συγκεκριμένο όργανο, γίνεται μέτρηση προτύπων με πολλά στοιχεία και υπολογίζεται για συγκεκριμένη μήτρα δειγμάτων η απόκριση (ευαισθησία) του φασματόμετρου για κάθε στοιχείο. Αποθηκεύονται οι πληροφορίες και πλέον γίνεται χρήση αυτής της βαθμονόμησης για ίδιου τύπου άγνωστα δείγματα με σχετικά μικρότερη βέβαια ακρίβεια αλλά γρήγορα και οικονομικά. Είναι δυνατή η χρήση ενός δείγματος αναφοράς για έλεγχο της βαθμονόμησης, π.χ. ολίσθηση (drift) του οργάνου, για να αποσταλεί και να γίνουν οι απαραίτητες διορθώσεις στο εργοστάσιο ή στο εργαστήριο με επίσκεψη ειδικευμένου τεχνικού (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018), (Φθορισμός Ακτίνων Χ. εκπαιδευτικό υλικό ΕΑΠ)

Για να προκύψει ο μαθηματικός τύπος της βαθμονόμησης θεμελιωδών παραμέτρων που εφαρμόζεται ανά στοιχείο και είναι της μορφής:

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot M_i \quad (3)$$

(όπου: C η συγκέντρωση, D η τεταγμένη επί της αρχής, R η ένταση γραμμής και M ο συντελεστής διόρθωσης μήτρας)

είναι απαραίτητη η χρήση τουλάχιστον δύο προτύπων με πολλά στοιχεία και πλήρη γνώση των συστατικών της μήτρας για να ληφθούν υπόψη τα φαινόμενα απορρόφησης και ενίσχυσης (θεμελιώδης εξισώσεις, φυσικές σταθερές) και να υπολογιστεί ανά είδος προτύπου ο συντελεστής M. Απαιτούνται πολύπλοκοι υπολογισμοί αλλά τελικά προκύπτουν εξισώσεις που μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και πολλά είδη δειγμάτων (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Χρήση εσωτερικού προτύπου

Με τη χρήση εσωτερικού προτύπου στοιχείο που δεν υπάρχει στο δείγμα και με γνωστή συγκέντρωση, προστίθεται σε πρότυπα και δείγματα και ως μεταβλητή χρησιμοποιείται ο λόγος έντασης αναλύτη και εσωτερικού προτύπου με αποτέλεσμα να αντισταθμίζονται οι επιδράσεις της μήτρας αφού είναι ίδιες και στα δύο (Skoog et al., 2018).

Αραίωση δείγματος και προτύπου

Η επίδραση της μήτρας εξασθενεί επίσης με τη χρήση ουσίας αποτελούμενης από ελαφριά στοιχεία (απορροφούν ελάχιστα). Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί νερό, οργανικοί διαλύτες, αργίλιο, άμυλο αλλά και υλικά όπως το τετραβορικό λίθιο για την παρασκευή συντηγμένων δισκίων (beads) που περιγράφεται παρακάτω (AXS GmbH, 2016).

2.3.4 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μετρήσεις είναι επιφανειακές (σε βάθος έως κάποια mm) οπότε απαιτείται πολύ καλά ομογενοποιημένο και αντιπροσωπευτικό δείγμα. Ο χειρισμός του πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά καθώς ακόμα και μικρή επιμόλυνση ή αλλοίωση, π.χ. δακτυλικό αποτύπωμα στην επιφάνεια, είναι δυνατόν να επηρεάσει τη μέτρηση. Επίσης σημαντική παράμετρος είναι το πάχος του δείγματος το οποίο πρέπει να είναι αρκετό ώστε η ακτινοβολία να αλληλοεπιδρά με το υλικό και όχι να το διαπερνάει (δείγμα “απείρου πάχους”) (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Στερεά δείγματα

Σε στερεά δείγματα καθαρισμός ή και γυάλισμα της επιφάνειας από χρώματα ή οξειδωμένα σημεία είναι συνήθως επαρκής προετοιμασία. Τραχιές επιφάνειες μπορεί να προκαλέσουν σκέδαση της ακτινοβολίας και να επηρεαστεί αρνητικά η απόδοση ειδικά για ελαφριά στοιχεία. Σε κάποιες περιπτώσεις, όπως πετρώματα-ορυκτά, απαιτείται κονιορτοποίηση, άλεση και επιπλέον χειρισμός, που θα περιγραφεί παρακάτω στις σκόνες. Σε κάθε περίπτωση το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές και αντιπροσωπευτικό του συνολικού υλικού ή παρτίδας (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a).

Δείγματα μορφής κόνεων

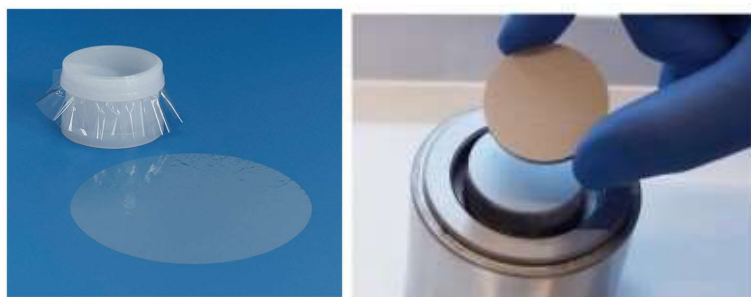
Σε δείγματα μορφής κόνεων που είναι δυνατόν να προήλθαν και από άλεση αρχικά στερεού υλικού, η μέτρηση μπορεί να γίνει στη μορφή αυτή απευθείας (loose powder) σε ειδικούς

πλαστικούς δειγματοφορείς (sample cups) με μεμβράνη από πολυμερές κατάλληλης διαπερατότητας και αντοχής (**Εικόνα 2.5**). Η επιφάνεια της μεμβράνης είναι επίπεδη σε επαφή με τις ακτίνες X. Με καλή κονιοποίηση μειώνονται τα κενά ανάμεσα από τους κόκκους και με την εξασφάλιση “απείρου” πάχους και ομοιογένειας του δείγματος διασφαλίζεται η σωστή ποσοτική ανάλυση.

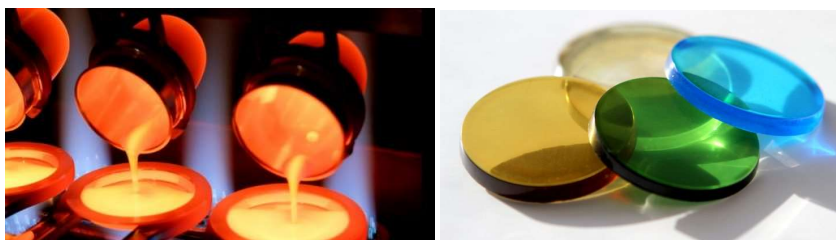
Το υλικό μπορεί επίσης να συμπιεστεί σε **μορφή δισκίου** (20-30tn πίεση) με ή χωρίς τη χρήση συνδετικού υλικού (**Εικόνα 2.5**). Το δείγμα είναι πιο ομοιογενές και συμπαγές με μικρότερα κενά οπότε παράγονται μεγαλύτερες εντάσεις γραμμών. Το συνδετικό υλικό (μίγμα κεριού και κυτταρίνης) αναμιγνύεται σε ποσοστό 20-30% και πρέπει να ληφθεί υπόψιν στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων (αραίωση). Η δημιουργία δισκίου απαιτεί κονιοποίηση σε μέγεθος κόκκων $<75\mu\text{m}$ (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; *Handbook of sample preparation & handling 14 Th Edition SPEX® SamplePrep®® A SPEX SamplePrep Company*, n.d.; Takahashi, n.d.).

Συντηγμένα δισκία (fusion beads)

Παρασκευάζονται συνήθως με ανάμιξη της κόνεως ($<75\mu\text{m}$) με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (τετραβορικό λίθιο) σε αναλογία 1:5 έως 1:10. Ακολουθεί θέρμανση στους 1000-1200°C σε χωνευτήριο πλατίνας και μορφοποίηση σε καλούπι (**Εικόνα 2.6**). Παράγεται διαφανής δίσκος έτοιμος προς μέτρηση. Η μέτρηση θεωρείται πιο ακριβής αλλά το κόστος και χρόνος προετοιμασίας, η υψηλή αραίωση και η πιθανότητα απώλειας μέρους στοιχείων όπως S, Hg, Cd αποτελούν μειονεκτήματα της μεθόδου (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003b; *Handbook of sample preparation & handling 14 Th Edition SPEX® SamplePrep®® A SPEX SamplePrep Company*, n.d.; *Sampling, Storage and Sample Preparation Procedures for X Ray Fluorescence Analysis of Environmental Materials IAEA*, 1997).



Εικόνα 2-5 Δειγματοφορέας με φιλμ και έτοιμο δισκίο με το καλούπι που τοποθετείται στην πρέσα
(<https://www.911metallurgist.com>)



Εικόνα 2-6 Παρασκευή συντηγμένου δισκίου (από το χωνευτήριο πλατίνας στο καλούπι) και έτοιμα δισκία (<https://www.axt.com.au/>)

Υγρά δείγματα

Υγρά δείγματα τοποθετούνται στους πλαστικούς δειγματοφορείς με μεμβράνη που περιγράφηκαν παραπάνω. Να σημειωθεί ότι μέτρηση υπό κενό δεν είναι δυνατή γιατί υπάρχει κίνδυνος εξάτμισης του δείγματος και η μέτρηση είναι δυνατή σε περιβάλλον ηλίου. Επίσης πρέπει να προβλεφθεί η επίδραση του υγρού στην προστατευτική μεμβράνη (π.χ. pH υγρού) (Brouwer & PANalytical (Almelo), 2003a; Skoog et al., 2018).

3 Φορητές συσκευές EDXRF (Portable X-ray Fluorescence, pXRF)

3.1 Γενικά

Φορητά φασματόμετρα EDXRF είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στο πεδίο, λειτουργούν με μπαταρία, χρησιμοποιούν συνήθως ως πηγή σωλήνα ακτίνων X και τα πιο σύγχρονα ανιχνευτές SDD. Έχουν μικρό μέγεθος ή την διάταξη πιστολιού όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.1**. Είναι δυνατό να συνδεθούν με υπολογιστή αλλά τα πιο σύγχρονα έχουν ενσωματωμένο υπολογιστικό σύστημα, λογισμικό και οθόνη. Είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να είναι ανθεκτικά σε σκληρές συνθήκες θερμοκρασιών, υγρασίας, σκόνης και τραχιών επιφανειών. Ενσωματώνονται εναλλακτικά σε ειδικές βάσεις για μετρήσεις σε εργαστηριακές συνθήκες.

Είναι δυνατό να συνδεθούν με υπολογιστή αλλά τα πιο σύγχρονα έχουν ενσωματωμένο υπολογιστικό σύστημα, λογισμικό και οθόνη. Είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να είναι ανθεκτικά σε σκληρές συνθήκες θερμοκρασιών, υγρασίας, σκόνης και τραχιών επιφανειών. Ενσωματώνονται εναλλακτικά σε ειδικές βάσεις για μετρήσεις σε εργαστηριακές συνθήκες.

Η δυνατότητα εφαρμογής στο πεδίο και σε γραμμές παραγωγής με μη καταστροφικό τρόπο και η γρήγορη και οικονομική εξαγωγή αποτελεσμάτων έχουν πολλαπλασιάσει τα τελευταία χρόνια τις χρήσεις τους και ενδεικτικά αναφέρονται εφαρμογές σε περιβαλλοντικές μετρήσεις, ορυχεία, γεωλογικές έρευνες, γραμμές παραγωγής υλικών κατασκευής και ανακύκλωσης ή διάθεσης αποβλήτων.

Οι σωλήνες ακτίνων X λειτουργούν με τάσεις 40 ή 50kV. Οι τελευταίοι παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση. Ακτινοβολία εκπέμπεται μόνο κατά τη λειτουργία (ελλείψει ραδιενεργού υλικού). Επικινδυνότητα κατά τη χρήση εμφανίζεται σε χρήση στον αέρα, σε μη ορθή επαφή της συσκευής με το δείγμα, ακατάλληλη γωνία σκόπευσης του δείγματος και ελαττωματική συσκευή. Προβλέπονται τακτική συντήρηση του οργάνου και δείκτες ελέγχου ακτινοβολίας (Lemière, 2018).

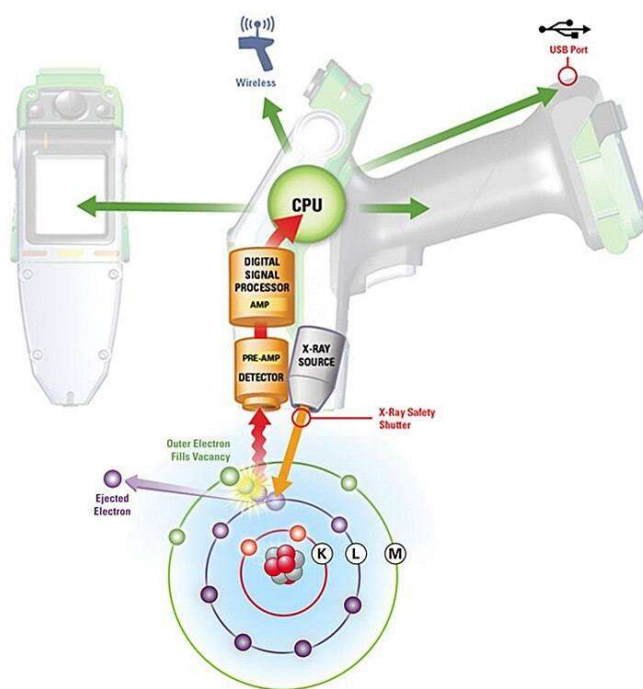
3.2 Περιβαλλοντικές μετρήσεις με pXRF σε εδαφικού τύπου δείγματα

Αρκετά διαδεδομένη είναι η χρήση των pXRF σε περιβαλλοντικές μετρήσεις που αφορούν εδαφικού τύπου δείγματα όπως χώμα, λυματολάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων και βελτιωτικά εδαφών υψηλής οργανικής ουσίας όπως κομπόστ, κοπριά δηλαδή φυσικά οργανικά λιπάσματα (López-Núñez, 2022).

Ελέγχεται η πιθανή μόλυνση εδαφών ή η καταλληλότητα στερεών αποβλήτων προς διάθεση και χρήση σχετικά με τις συγκεντρώσεις τους σε βλαπτικά ή ωφέλιμα στοιχεία. Επιπλέον η εφαρμογή γρήγορης και οικονομικής μέτρησης πολλών δειγμάτων που σαρώνουν

ολόκληρες περιοχές ή πολλές παρτίδες υλικών και η επόμενη ανάλυση των ύποπτων μόνο δειγμάτων με τις πιο ακριβείς, χρονοβόρες και κοστοβόρες εργαστηριακές μεθόδους, έχει αποδειχθεί αρκετά αποδοτική (Shefsky et al., n.d.).

Οι κλασσικές υγροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη στοιχειακή ανάλυση όπως ICP-MS ή AAS εκτός του υψηλού κόστους απόκτησης των οργάνων, του υψηλού λειτουργικού κόστους, της κοστοβόρας και χρονοβόρας συντήρησης και της ανάγκης χειρισμού από εξειδικευμένο προσωπικό, απαιτούν χώνευση των δειγμάτων εδαφικού τύπου για την απελευθέρωση των προς ανάλυση στοιχείων από οργανικούς δεσμούς και τους δεσμούς πυριτίου.



Εικόνα 3-1 Σχηματική διάταξη φορητού οργάνου EDXRF (pXRF) (<https://www.portableas.com/>)

Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται ισχυρά οξέα και υψηλές θερμοκρασίες με όλες τις συνέπειες της χρήσης τους και χωρίς πάντα την ολοκληρωτική ανάκτηση των στοιχείων του δείγματος. Η χρήση υδροφθορικού οξέος και επεξεργασίας με μικροκύματα θεωρείται ότι αποδίδουν την υψηλότερη ανάκτηση αλλά με θέματα να ανακύπτουν που αφορούν την ασφάλεια, το κόστος εφαρμογής και την παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων. Αντίθετα η τεχνική XRF αποτελεί φυσική μέθοδο που μετράει συνολικά τα στοιχεία ανεξαρτήτως των χημικών δεσμών (Al Maliki et al., 2017; López-Núñez, 2022).

Παρόλο που η χρήση του pXRF φαντάζει η ιδανική εναλλακτική έναντι των υγροχημικών μεθόδων παρουσιάζονται κάποια μειονεκτήματα. Αρχικά αναφέρονται τα αρκετά υψηλότερα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Στην περίπτωση μέτρησης στο πεδίο, συνθήκες όπως η μη επίπεδη επιφάνεια μέτρησης, η υγρασία, η ανομοιογένεια του δείγματος οδηγούν σε σημαντική ελάττωση της ακρίβειας και επαναληψιμότητας. Στο εργαστήριο, με χρήση της ειδικής βάσης, προβλήματα όπως η επιπεδότητα, υγρασία και ανομοιογένεια των δειγμάτων αντιμετωπίζονται με ξήρανση, κονιοποίηση, χρήση ειδικών δειγματοφορέων. Οι επιδράσεις της μήτρας αντιμετωπίζονται με τις κατάλληλες βαθμονομήσεις αλλά επειδή πολλές φορές η χρήση κατάλληλων προτύπων (με παρόμοια μήτρα) είναι από δύσκολη, χρονοβόρος και ακριβή έως ανέφικτη, και ακυρώνει τα πλεονεκτήματα της μεθόδου, γίνεται χρήση της βαθμονόμησης θεμελιωδών παραμέτρων (άνευ προτύπων) που οδηγεί πολλές φορές σε μη ακριβή αποτελέσματα αναλόγως της διαφοροποίησης της μήτρας, των συγκεντρώσεων των στοιχείων (πολύ υψηλών ή πολύ χαμηλών) και του είδους τους, δηλαδή χαμηλού ατομικού αριθμού με μικρή απορρόφηση και υψηλού ατομικού αριθμού με υψηλή απορρόφηση (Croffie et al., 2020). Σε πολλά όργανα εφαρμόζονται διαφορετικές βαθμονομήσεις για δείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις (soil mode) και υψηλές συγκεντρώσεις (mining mode) και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη και να γίνουν οι ορθές ρυθμίσεις για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ακρίβεια. Πλέον, συχνά, παρέχεται η δυνατότητα ρυθμίσεων για προσαρμογή της βαθμονόμησης από τον χρήστη (Lemière, 2018).

Η απόδοση γενικά των pXRF στη μέτρηση των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.2**. Μετρώνται συγκεντρώσεις από μερικά ppm (mg/kg) έως κάποιες % μονάδες. Οι αδυναμίες μέτρησης πολύ ελαφριών στοιχείων όπως Al, Mg, P αντιμετωπίζονται με τη χρήση νέων υψηλής απόδοσης SDD ανιχνευτών ή και τη χρήση κενού κατά τη μέτρηση. Η ακρίβεια φυσικά είναι υψηλότερη για πιο βαριά στοιχεία. Αναλόγως της τάσης του σωλήνα και της ανόδου (Rh, Ag, W), της τεχνολογίας του ανιχνευτή, της δυνατότητας χρήσης φίλτρων ή και της χρήσης δευτερογενούς στόχου, διαμορφώνεται το εύρος των στοιχείων που είναι δυνατό να μετρηθούν και τα όρια ανίχνευσης. Σημαντικές συγκεντρώσεις βαριών στοιχείων δυσχεραίνουν τις μετρήσεις σε στοιχεία πιο ελαφριά και σε μικρές συγκεντρώσεις. Υψηλής απόδοσης σύγχρονα όργανα επιτυγχάνουν όρια ανίχνευσης μεταξύ 5 και 100 ppm για στοιχεία με ατομικό αριθμό από 19 (K) έως 68 (Pb) (Lemière, 2018).

Να σημειωθεί ότι δεν έχει συμφωνηθεί ακόμα κοινό πρωτόκολλο ή οδηγία εργασίας διεθνώς αναγνωρισμένα για την προετοιμασία εδαφικού τύπου δειγμάτων προς μέτρηση με pXRF (Madden et al., 2022).



Εικόνα 3-2 Ομαδοποίηση στοιχείων του περιοδικού πίνακα ως προς την αναλυτική απόδοση με φορητό φασματόμετρο EDXRF (pXRF) (<https://www.911metallurgist.com>)

3.2.1 Παράγοντες που επιδρούν στις μετρήσεις δειγμάτων εδαφικού τύπου με φορητή συσκευή

Περιεκτικότητα σε νερό

Για περιεκτικότητα σε νερό πάνω από 20% και ειδικότερα για στοιχεία με χαμηλούς ατομικούς αριθμούς (ενέργειες φθορισμού <5keV) παρατηρείται υποεκτίμηση των μετρούμενων συγκεντρώσεων έως και 40%. Αυτές οι αποκλίσεις αποδίδονται σε φαινόμενα αραίωσης, απορρόφησης και ισχυρής σκέδασης λόγω του περιεχόμενου νερού. Επιπλέον επίδραση παρατηρείται σε υλικά που το νερό προκαλεί φαινόμενα συρρίκνωσης και διόγκωσης οπότε και επηρεάζεται το κρίσιμο πάχος από το οποίο προέρχεται το 99% του σήματος φθορισμού. Έχει υπολογιστεί ότι η συγκέντρωση υποεκτιμάται κατά 1,15-1,75%

για κάθε αύξηση 1% στην περιεκτικότητα στο νερό για τα στοιχεία από το Mn έως το As και ακόμα περισσότερο για στοιχεία ελαφρύτερα (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Στις *ex-situ* μετρήσεις, οι αποκλίσεις αυτές παρακάμπτονται με την ξήρανση του δείγματος.

Ετερογένεια του δείγματος

Τα δείγματα εδαφικού τύπου παρουσιάζουν διακυμάνσεις στην χημική σύσταση, φυσική δομή και κοκκομετρία. Είναι λοιπόν πολύ πιθανό στοιχεία σε χαμηλές συγκεντρώσεις να είναι εγκλωβισμένα σε σβώλους ή κάποια στοιχεία ανθρωπογενούς κυρίως προέλευσης να συγκεντρώνονται στο λεπτόκοκκο κλάσμα του εδάφους και κυρίως στο ανώτερο τμήμα του εδαφικού προφίλ.

Σε *ex-situ* μετρήσεις η κονιοποίηση, κοσκίνηση και ομογενοποίηση του δείγματος εξασφαλίζει ακριβέστερες μετρήσεις. Έχουν εφαρμοστεί τεχνικές όπως οι πολλαπλές μετρήσεις με αναομογενοποίηση του δείγματος μεταξύ τους, με επανατοποθέτηση του δείγματος σε διαφορετικό σημείο κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, με χρήση διαφορετικής διαμέτρου ακτίνας (3mm ή 8mm) ή και με ανακίνηση του δείγματος μεταξύ των μετρήσεων. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το υλικό τόσο πιο αξιόπιστες οι μετρήσεις και μέγεθος <60μm προτείνεται ως ιδανικό από τους πιο πολλούς κατασκευαστές οργάνων και ερευνητές (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Διάρκεια μέτρησης

Έχουν εφαρμοστεί χρόνοι ανάλυσης από 30 έως 500s. Αυξάνοντας το χρόνο ανάλυσης μειώνονται τα όρια ανίχνευσης ως ένα βέλτιστο σημείο ιδιαίτερα για ελαφριά στοιχεία καθώς αυξάνεται η ένταση του σήματος. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου σε πολλές περιπτώσεις δεν επιφέρει στατιστικά σημαντικό όφελος. Ο βέλτιστος χρόνος καθορίζεται μετά από δοκιμές σε υλικά αναφοράς και συνυπολογίζοντας το σκοπό της μέτρησης, τους προς μέτρηση αναλύτες και τη μέθοδο προετοιμασίας του δείγματος (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Σταθερότητα συσκευής κατά τη μέτρηση

Μικρές πλευρικές ή και κάθετες κινήσεις κατά τη διάρκεια της μέτρησης μεταβάλλουν την περιοχή μέτρησης και την απόσταση δείγματος ανιχνευτή αντίστοιχα. Η χρήση βάσης στήριξης κυρίως στις *ex-situ* μετρήσεις σταθεροποιεί δείγμα και συσκευή εξαλείφοντας το πρόβλημα (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Χρήση φιλμ προστασίας

Η χρήση προστατευτικών φιλμ πάνω από το δείγμα για την αποφυγή επιμόλυνσης της συσκευής εξασθενεί ή προκαλεί σκέδαση των σημάτων φθορισμού. Η επίδραση είναι σημαντική κυρίως για τα ελαφριά στοιχεία. Για παράδειγμα φιλμ 50μm από PP εξασθενεί κατά 94% την γραμμή K_{α} του αργιλίου. Φιλμ γραφενίου που αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα και παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή και μικρό βαθμό εξασθένησης του σήματος αποτελεί πολύ καλή επιλογή για χρήση κυρίως σε *in-situ* μετρήσεις για ελαφριά στοιχεία και σκληρές συνθήκες μετρήσεων (σκληρές και τραχιές επιφάνειες) (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Η ενέργεια πηγής

Για την ανίχνευση συγκεκριμένων αναλυτών η ενέργεια της ακτινοβολίας της πηγής είναι δυνατό να ρυθμιστεί μέσω του δυναμικού του σωλήνα σε τιμές λίγο πάνω από τις ενέργειες των K_{α} και L_{α} ώστε να μειωθεί ο θόρυβος υποβάθρου και υπερεκτιμήσεις λόγω δευτερογενούς ακτινοβολίας. Επιπλέον βελτίωση παρατηρείται με τη χρήση φίλτρων που αποκλείουν ενέργειες φωτονίων που δεν ενδιαφέρουν προς χρήση για τους συγκεκριμένους αναλύτες (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Διαστάσεις δείγματος

Για *in-situ* μετρήσεις οι παρακάτω παρατηρήσεις δεν έχουν χρησιμότητα. Στις *ex-situ* όμως μετρήσεις, οι διαστάσεις του δείγματος και κύρια του πάχους επηρεάζουν σημαντικά την ορθότητα της μέτρησης.

Κρίσιμο πάχος ενός αναλύτη, σε συγκεκριμένη μήτρα, αποτελεί το μήκος διαδρομής που διανύει το σήμα φθορισμού μέσα στο δείγμα έως ότου εξασθενήσει κατά 99%. Δείγματα με μεγαλύτερο πάχος θεωρούνται "άπειρου πάχους" και σε τέτοια πρέπει να πραγματοποιείται η μέτρηση. Σε μικρότερα πάχη καταγράφονται μικρότερες εντάσεις φθορισμού (φθορισμός όχι εξολοκλήρου από το δείγμα αλλά ίσως και από τον υπερκείμενο αέρα). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται απαιτούμενα πάχη από 5mm έως 250mm. Όπως και να έχει η διάμετρος του δείγματος πρέπει να είναι αρκετή ώστε να μη χάνεται η συνεισφορά από πιθανό πλευρικό φθορισμό. Απαιτούμενες διαμέτροι από 25mm έως >40mm έχουν αναφερθεί. Ο αναλύτης με τον υψηλότερο φθορισμό σε ένα συγκεκριμένο δείγμα απαιτεί το μεγαλύτερο πάχος και διάμετρο.

Σημειώνεται ότι σε υλικά με υψηλή συγκέντρωση σε οργανική ουσία ή νερό το κρίσιμο πάχος και η διάμετρος μπορεί να είναι αρκετά υψηλά (διόγκωση του εδάφους). Όμως το πάχος που θα χρησιμοποιηθεί αρχικά πρέπει να είναι αρκετό ίσως και $>25\text{mm}$ και η χρήση μεγαλύτερου πάχους να μη δίνει διαφορετικά αποτελέσματα για τους αναλύτες που μετρώνται.

Συνήθως στις επονομαζόμενες υγρές μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης το δείγμα χωνεύεται σε υψηλές θερμοκρασίες με τη δράση ισχυρών οξέων και η αρχική ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι 0,5gr. Η ποσότητα αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που μετράει ένα φορητό όργανο XRF που ακτινοβολεί μια περιοχή διαμέτρου λίγων mm (π.χ. 5mm) και βάθους μερικών μm (αναλόγως του κρίσιμου πάχους). Για αυτό το λόγο απαιτείται πολύ καλή ομογενοποίηση του στερεού δείγματος και περισσότερες μετρήσεις ανάμεσα από επαναμίξεις του δείγματος (π.χ. διπλές μετρήσεις μεταξύ 3 ή και περισσότερων “αναταράξεων” του δείγματος και υπολογισμός μέσου όρου) ώστε να επιτευχθεί με το όργανο XRF ισοδύναμη μέτρηση όγκου δείγματος με αυτήν των υγρών μεθόδων όπως ICP-MS ή FLAME-AAS (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Διακριτική ικανότητα ανιχνευτή

Σε στοιχεία με κοντινές ενέργειες φθορισμού είναι δυνατό να παρατηρηθεί αλληλοεπικάλυψη των κορυφών στο φάσμα. Διάκριση μεταξύ των κορυφών είναι αδύνατη όταν η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή είναι μικρότερη από τη διαφορά ενεργειών μεταξύ τους. Για παράδειγμα, οι κορυφές L_{α} του μόλυβδου και K_{α} του αρσενικού με διαφορά στις ενέργειές τους 20eV, αλληλεπικαλύπτονται, καθώς ένα φορητό όργανο διασποράς ενέργειας με ανιχνευτή SDD προσφέρει διακριτική ικανότητα 120-150eV. Στα ελαφρύτερα στοιχεία όπου και εμφανίζονται τα μεγαλύτερα προβλήματα οι ενέργειες των K_{α} κορυφών τους είναι εγγύτερες σε σύγκριση με τα βαρύτερα στοιχεία (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Ολίσθηση του οργάνου

Φαινόμενα ολίσθησης παρατηρούνται σε μετρήσεις σε διαφορετικές ατμοσφαιρικές συνθήκες και ειδικά στα ελαφριά στοιχεία όπως π.χ. υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων σε υψηλό υψόμετρο με χαμηλή πίεση και υγρασία. Με την πάροδο του χρόνου μπορεί επίσης να παρατηρηθεί και φθορά του ανιχνευτή λόγω του υψηλού ρυθμού βομβαρδισμού του με

φωτόνια (διαρροή ρεύματος) και αναλόγως να εντοπιστεί αλλοίωση του σήματος. Είναι λοιπόν απαραίτητο να ελέγχεται η λειτουργία του οργάνου κατά διαστήματα π.χ. ανά 20 μετρήσεις με δείγματα αναφοράς και την κατασκευή διαγραμμάτων ελέγχου (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

Οργανική ουσία

Η επίδραση της παρουσίας μέτριων και υψηλών συγκεντρώσεων οργανικής ουσίας (2-40% περίπου) σε εδαφικού τύπου δείγματα δεν έχει μελετηθεί και κατανοηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η παρουσία της προκαλεί σκέδαση και εξασθένηση των εισερχομένων ακτίνων X από την πηγή του οργάνου και επιδράει αναμφίβολα στη μέτρηση.

Σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και στις οποίες μετρήθηκαν δείγματα εδάφους με διάφορες συγκεντρώσεις οργανικής ουσίας (από εδώ και στο εξής ΟΥ), ή δείγματα αναφοράς στα οποία προστέθηκε ΟΥ (κυτταρίνη, σκόνη γραφίτη ή ζάχαρη) σε διάφορες συγκεντρώσεις ή εδαφικού τύπου δείγματα επηρεασμένα από λυματολάσπη προέκυψαν αποτελέσματα που κατεδείκνυν διαφορές στα αποτελέσματα των μετρήσεων και κυρίως για τα ελαφριά στοιχεία (Si, Al) και εξασθένηση του σήματος. Η επίδραση ήταν ισχυρά εξαρτώμενη από το προς μέτρηση στοιχείο. Σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και για το ίδιο στοιχείο προέκυπταν υποεκτιμήσεις όπως και υπερεκτιμήσεις. Είναι πιθανή η επιρροή της βαθμονόμησης κάθε κατασκευαστή ή ακόμα και του μοντέλου του pXRF που χρησιμοποιούνται. Η έλλειψη πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM) που να προσομοιάζουν τη μήτρα δειγμάτων εδαφικού τύπου με υψηλές συγκεντρώσεις ΟΥ οδηγεί πολλές φορές στη χρήση των βαθμονομήσεων των κατασκευαστών και κυρίως της "Soil" που αφορά εδάφη με μηδαμινή έως πολύ χαμηλή συγκέντρωση ΟΥ και ιζήματα (López-Núñez, 2022; Madden et al., 2022; Ravansari et al., 2020).

4 Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

4.1 Γενικά

Η Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος, από εδώ και στο εξής ως ICP-MS, αποτελεί τεχνική στοιχειακής ανάλυσης. Το δείγμα είναι είτε υγρό π.χ. νερό, είτε διαλύεται στο νερό ή ακόμα και σε οργανικούς διαλύτες ή υφίσταται χώνευση με οξέα αλλά με την κατάλληλη πρόσθετη οργανολογία είναι δυνατή ανάλυση και σε στερεά δείγματα ή αέρια. Το δείγμα μετατρέπεται σε ιόντα μέσω πλάσματος Αργού (Ar) τα οποία στη συνέχεια ανιχνεύονται και μετρώνται με το συζευγμένο φασματόμετρο μάζας. Είναι εφικτή η μέτρηση πολύ μικρών συγκεντρώσεων της τάξης των 0,1ppb μέχρι και 100-1000ppm ή 0,1% δηλαδή καλύπτονται σχεδόν 10 τάξεις μεγέθους. Αδυναμία στην ανίχνευση και μέτρηση εμφανίζεται σε στοιχεία όπως H και He των οποίων τη μάζα αδυνατεί να ανιχνεύσει το φασματόμετρο μάζας, τα Ar, O, N διότι υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο πλάσμα και F, Ne γιατί δεν ιονίζονται στο πλάσμα.

Οι εφαρμογές της τεχνικής είναι αναρίθμητες: περιβαλλοντικές - γεωχημικές μετρήσεις, έλεγχος τροφίμων, φαρμακολογία, βιοχημεία, έλεγχος καθαρότητας στην παραγωγή ημιαγωγών, πετροχημικά και άλλα.

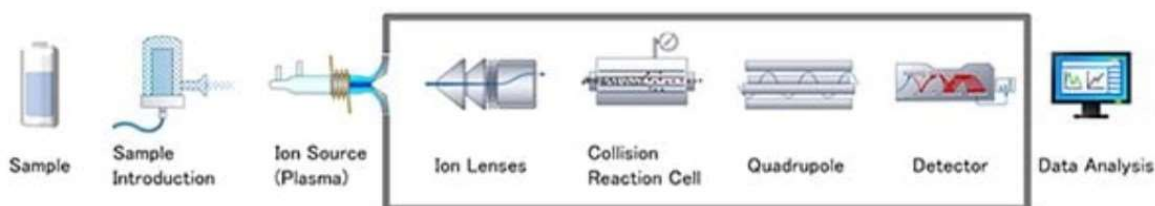
4.2 Οργανολογία

Η τυπική διάταξη ενός συστήματος ICP-MS με τετραπολικό αναλυτή μαζών φαίνεται στην **Εικόνα 4.1**.

4.2.1 Εισαγωγή δείγματος

Το δείγμα εισάγεται στο ICP ή πυρσό (περιγράφεται παρακάτω) με ροή αργού 1lt/min μέσω συνήθως γυάλινου εκνεφωτή όπου γίνεται εφαρμογή του φαινομένου Bernoulli (μείωση της πίεσης και αναρρόφηση του δείγματος) που οδηγεί σε ψεκασμό του. Το δείγμα είναι αερόλυμα, θερμικά παραγόμενο αέριο ή σκόνη. Το δείγμα είναι δυνατό να μεταφερθεί στον πυρσό, μέσω του ρεύματος αργού, μετά από εξάερωση του, όχι ατομοποίηση, σε φούρνο γραφίτη (ηλεκτροθερμική εξάερωση) ή και μετά από αποσύνθεση στερεού δείγματος με δέσμη λέιζερ, σπινθήρα ή ηλεκτρικό τόξο. Η ατομοποίηση και παραγωγή ιόντων ακολουθεί στον πυρσό (Skoog et al., 2018). Το δείγμα εισέρχεται και σε ένα θάλαμο όπου μεγάλα

σταγονίδια απομακρύνονται. Αεροζόλ με μικρά και ομοιόμορφου μεγέθους σταγονίδια διεσπαρμένα στον κεντρικό τομέα του πλάσματος παράγουν ιόντα με υψηλή αποτελεσματικότητα (<https://www.agilent.com>).



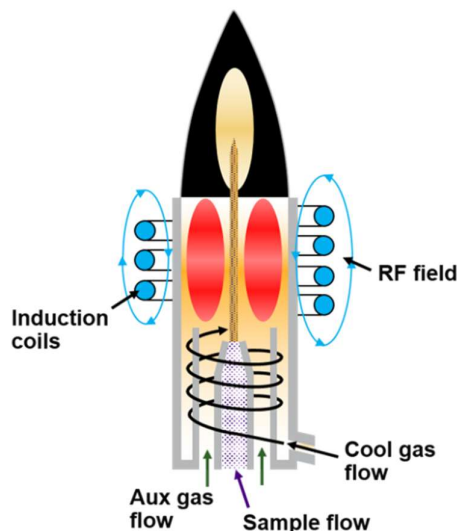
Εικόνα 4-1 Τυπική σχηματική διάταξη ICP-MS (<https://www.agilent.com>)

4.2.2 Πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP)

Πλάσμα είναι ιονισμένο ηλεκτρικά αγωγίμο αέριο. Στο πλάσμα αργού π.χ. υπάρχουν μεγάλες ποσότητες κατιόντων αργού και ηλεκτρόνια όπως και κατιόντα του δείγματος σε μικρότερη συγκέντρωση (Skoog et al., 2018).

Στην πηγή ICP (Εικόνα 4.2) παρατηρούνται τρεις ομόκεντροι κύλινδροι χαλαζία. Και στους τρεις ρέει αργό με παροχή 5-20lt/min. Το υδρόψυκτο επαγωγικό πηνίο, όπως φαίνεται στο σχήμα, τροφοδοτούμενο από γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων, 27.12 MHz, περίπου 1,5kW, αναγκάζει, μέσω του μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου που παράγεται, τα ιόντα και κατιόντα αργού, που δημιουργήθηκαν από σπινθήρα πηνίου Tesla, να κινούνται σε τροχιές δακτυλιοειδής όπως φαίνονται στο σχήμα. Η θέρμανση που παράγεται από την κίνηση αυτή μπορεί να παράξει θερμοκρασίες που φτάνουν έως και 10.000K. Για τη μόνωση του σωλήνα από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες εφαρμόζεται ροή αργού εφαπτομενικά όπως φαίνεται και στο σχήμα. Στον εσωτερικό σωλήνα ρέει το αργό με το δείγμα (Skoog et al., 2018), (<https://www.agilent.com>).

Τα σταγονίδια του αεροζόλ φτάνουν στο κέντρο του πλάσματος από τον εσωτερικό σωλήνα δείγματος όπου ξηραίνονται και ακολουθεί ατομοποίηση και ιονισμός (Εικόνα 4.3). Η παραγωγή ιόντων από την πηγή ICP την χρήζει ιδανική για σύζευξη με φασματομέτρο μάζας. Να σημειωθεί ότι το αργό έχει δυναμικό πρώτου (ένα ηλεκτρόνιο) ιονισμού μεγαλύτερο από τα περισσότερα στοιχεία όμως μικρότερο δυναμικό δεύτερου ιονισμού οπότε σχηματίζονται κατά μεγαλύτερο ποσοστό απλά φορτισμένα κατιόντα (M^+) (Skoog et al., 2018), (<https://www.agilent.com>).



Εικόνα 4-2 Τυπική πηγή ICP (<https://www.thermofisher.com>)

4.2.3 Σύζευξη κενού

Η πηγή ICP λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση ενώ το φασματόμετρο μαζών σχεδόν σε απόλυτο κενό (10^{-4} torr). Απαιτείται λοιπόν διάταξη σύζευξης για τη διαχείριση του φαινομένου. Αποτελείται συνήθως από δύο κώνους νικελίου με μικρή οπή στο κέντρο ($<1\text{mm}$) με τον πρώτο να επιτρέπει τα ιόντα του πλάσματος να περάσουν σε μία περιοχή με ένα 1torr πίεση όπου το αέριο διαστέλλεται και ψύχεται και τον δεύτερο, ονομαζόμενο αποκορυφωτή (skimmer), να οδηγεί ένα κλάσμα μόνο του αερίου σε θάλαμο κενού ιδίου με του φασματόμετρου μάζας (Skoog et al., 2018), (<https://www.agilent.com>).

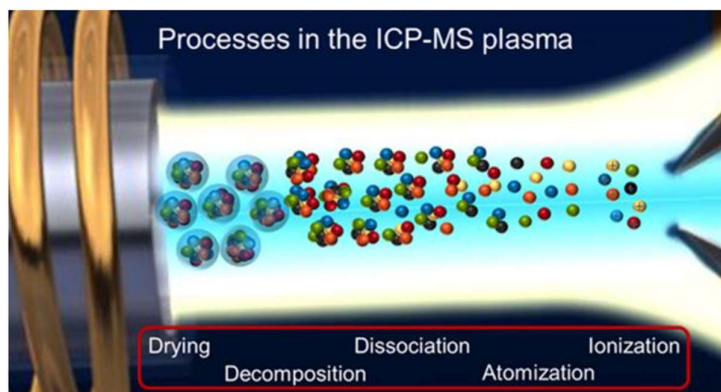
4.2.4 Φακοί ιόντων

Στον θάλαμο κενού μεταλλικές πλάκες με προσαρμόσιμα δυναμικά είτε απωθούν και εκτρέπουν τα θετικά ιόντα είτε τα έλκουν και με αυτόν τον τρόπο τα καθοδηγούν και τα εστιάζουν κατάλληλα. Επίσης ουδέτερα σωματίδια και φωτόνια, που θα προκαλούσαν σήματα υποβάθρου, ακολουθούν ευθύγραμμη πορεία, μακριά από τα καθοδηγούμενα προς τον τετραπολικό αναλυτή μαζών ιόντα (<https://www.agilent.com>).

4.2.5 Τετραπολικός αναλυτής μαζών

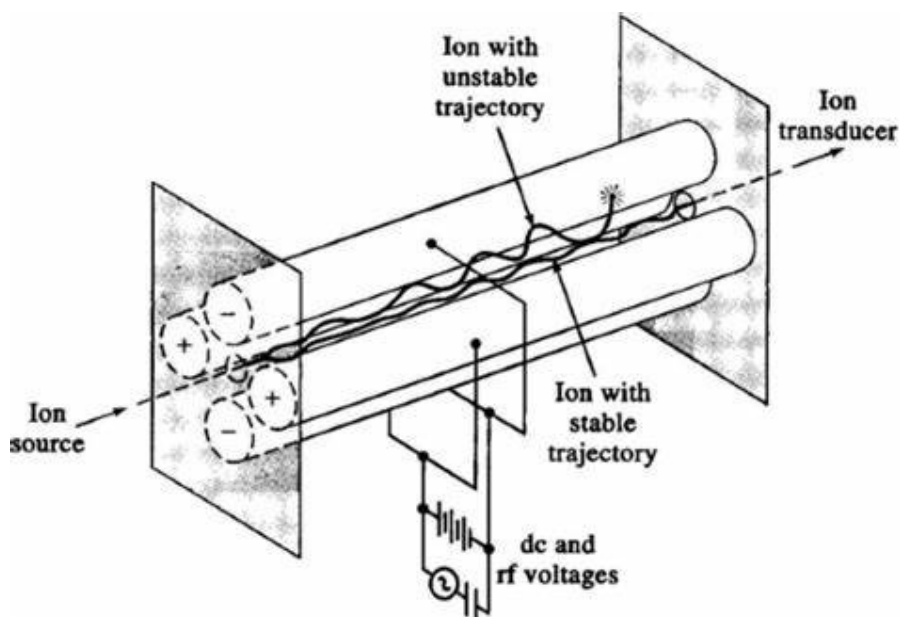
Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους-ηλεκτρόδια σε διάταξη όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.4**. Συνδέονται με μια πηγή συνεχούς

ρεύματος DC (οι διαγώνιες με τον ίδιο πόλο) και μία εναλλασσόμενου ρεύματος AC, σε συχνότητα ραδιοσυχνοτήτων, ανά ζεύγη με διαφορά φάσης 180^0 . Τα ιόντα φιλτράρονται, διέρχονται ή παγιδεύονται, καθώς διασχίζουν το τετράπολο ανάλογα με τον λόγο τους m/z (μάζα προς φορτίο) και αφού η πλειοψηφία τους είναι μονά φορτισμένα, τελικά βάσει της μάζας τους. Όταν ένα θετικό ιόν που κινείται ανάμεσα από τις θετικές ράβδους είναι βαρύ και η συχνότητα του AC μεγάλη δεν θα επηρεαστεί και θα φτάσει στον ανιχνευτή. Εάν είναι ελαφρύ και η συχνότητα χαμηλή, θα συγκρουστεί με τη ράβδο και θα εξουδετερωθεί. Όταν ένα θετικό ιόν που κινείται ανάμεσα από τις αρνητικές ράβδους είναι ελαφρύ η συχνότητα του AC θα το επιτρέψει να φτάσει στον ανιχνευτή. Για να διασχίσει ένα ιόν το τετράπολο είναι αναγκαίο να διατηρήσει σχετικά σταθερή τροχιά και στα δύο κάθετα επίπεδα που σχηματίζουν οι όμοια φορτισμένες ράβδοι. Πρέπει δηλαδή να είναι αρκετά βαριά ώστε να μην παγιδευτούν στις θετικές ράβδους και αρκετά ελαφριά ώστε να μην παγιδευτούν στις αρνητικές ράβδους.



Εικόνα 4-3 Μετατροπή σταγονιδίων αεροζόλ σε ιόντα μέσα στο πλάσμα (<https://www.agilent.com>)

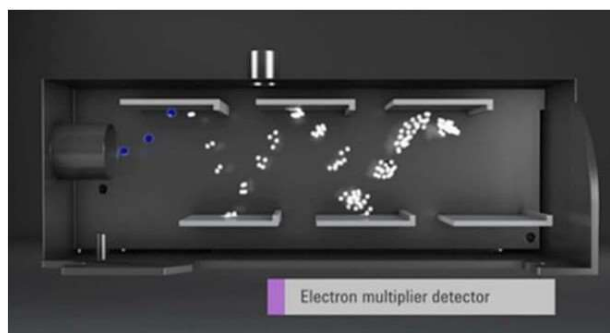
Κατά τη σάρωση που διαρκεί μερικά ms τα δυναμικά των AC και DC αυξάνουν συγχρόνως με λόγο σχεδόν ίσο με έξι (όπου η διακριτική ικανότητα του αναλυτή μεγιστοποιείται) από το μηδέν έως τα $\pm 1500V$ και $\pm 250V$ αντίστοιχα. Ανά εφαρμοζόμενο συνδυασμό δυναμικών διακρίνονται ιόντα με διαφορά μάζας μίας μονάδας. Είναι δυνατή η σάρωση μαζών από το λίθιο μέχρι το ουράνιο περισσότερες από 10 φορές ανά sec (Skoog et al., 2018).



Εικόνα 4-4 Τετραπολικός αναλυτής μαζών (*Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry as a Tool for High-Throughput Analysis of Plants, n.d.*)

Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής

Τα ιόντα εξερχόμενα από το τετράπολο εισέρχονται στον σωλήνα του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Εικόνα 4.5) όπου συναντούν μία ακολουθία διόδων όπου μετά από αλληπάλληλες συγκρούσεις παράγεται ένας καταρράκτης ηλεκτρονίων που καταγράφεται ως παλμός. Είναι δυνατόν να καταγραφούν πολύ μικρές συγκεντρώσεις αλλά και ένα εύρος συγκεντρώσεων που φτάνει στις 10 τάξεις μεγέθους.



Εικόνα 4-5 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (<https://www.agilent.com>)

4.3 Παρεμποδίσεις στην ICP-MS

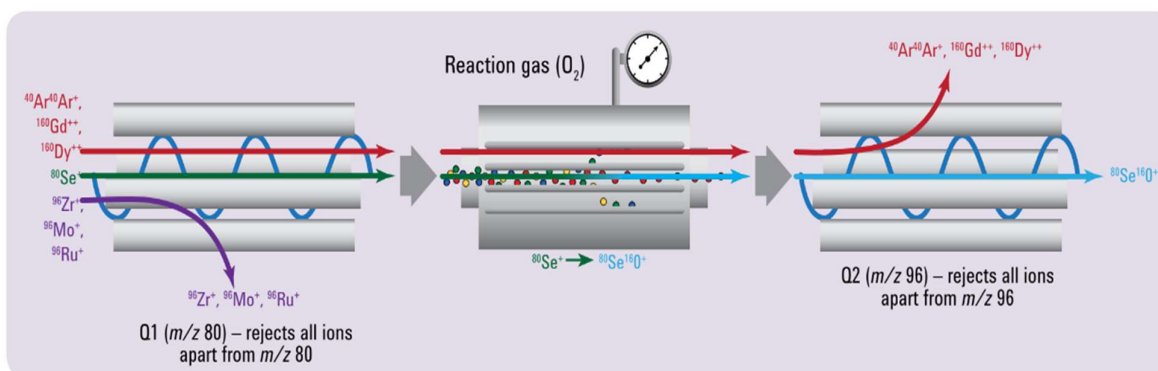
Αν και τα φάσματα μαζών με ICP-MS είναι πολύ απλούστερα από τα αντίστοιχα οπτικά φάσματα παρεμποδίσεις φασματοσκοπικές και μη (μήτρα δείγματος) εξακολουθούν να υφίστανται.

Στις φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις πρόβλημα δημιουργούν ιόντα με ίδιο λόγο m/z με του αναλύτη:

- Αυτό μπορεί να είναι κάποιο από τα δύο ή τρία ισότοπα ενός στοιχείου που επικαλύπτει την κορυφή του αναλύτη (ισοβαρικές παρεμποδίσεις) οπότε είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί άλλη κορυφή, ισότοπου του αναλύτη ή του στοιχείου που παρεμποδίζει και βάσει της φυσικής αφθονίας ισωτόπων να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του αναλύτη ή και της συνεισφοράς του στοιχείου που παρεμποδίζει στην κορυφή του αναλύτη.
- Με χρήση τυφλού ή άλλης κορυφής ισότοπου του αναλύτη διορθώνονται παρόμοιες παρεμποδίσεις αλλά από πολυατομικά-μοριακά ιόντα που σχηματίζονται από το πλάσμα, μήτρα του δείγματος και ατμόσφαιρα.
- Οξείδια και υδροξείδια σχηματίζονται από τον αναλύτη, τη μήτρα, τον διαλύτη και το πλάσμα με m/z πολύ πιθανόν ίδιο με του αναλύτη. Έτσι οξείδια ή και υδροξείδια ισωτόπων ακόμα και του ίδιου στοιχείου είναι δυνατό να προκαλέσουν επικαλύψεις κορυφών πολλών στοιχείων. Εξουδετέρωση του προβλήματος σχηματισμού αυτών των ενώσεων επιτυγχάνεται με ρύθμιση παραμέτρων λειτουργίας της διάταξης όπως απομάκρυνση διαλύτη και οξυγόνου, εισαγωγή δείγματος, ισχύς ραδιοσυχνοτήτων, ταχύτητα ροής εκτοξευτή, αποκορυφωτής, σύσταση αερίων πλάσματος.

Η χρήση τριπλού τετραπύλου σε συγκεκριμένα όργανα τα τελευταία χρόνια οδηγεί σε εξουδετέρωση παρεμποδίσεων όπως περιγράφεται στο σχήμα 4.6 με παράδειγμα το σελήνιο.

Επίδραση της μήτρας (μη φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις) παρατηρείται σε περιπτώσεις που συγκεντρώσεις οποιουδήποτε συστατικού του δείγματος υπερβαίνει τα 500-1000ppm οπότε και εξασθενεί το σήμα του αναλύτη. Αραίωση, απομάκρυνση της ουσίας με υψηλή συγκέντρωση ή χρήση του κατάλληλου εσωτερικού προτύπου αντιμετωπίζουν σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα (Skoog et al., 2018).



Εικόνα 4-6 Από το τετράπολο Q1 διέρχονται ιόντα με m/z 80, στο κελί αντίδρασης το Se^+ μετατρέπεται σε $^{80}Se^{16}O^+$ και στο Q2 διέρχονται μόνο m/z 96 οπότε αργό, ζirkόνιο, μολυβδαίνιο, ρουθένιο έχουν απομακρυνθεί (<https://www.agilent.com>)

5 Σύγκριση pXRF με υγροχημικές μεθόδους

Όταν συγκρίνονται αποτελέσματα μετρήσεων μεταξύ XRF και υγροχημικών μεθόδων, π.χ. AAS ή ICP-MS, είναι σημαντικό να στηρίζονται σε όμοια προετοιμασία των δειγμάτων πριν τη μέτρηση. Σημαντικότερη παράμετρο αποτελεί και η ανάκτηση που συντελείται κατά τη χώνευση των δειγμάτων. Ενδείκνυται ισχυρή χώνευση με χρήση υδροφθορικού οξέος και μικροκυμάτων διότι όπως έχει προαναφερθεί με την τεχνική XRF μετράται η ολική συγκέντρωση (ανεξαρτήτως των χημικών δεσμών) ενώ με τις τεχνικές που στηρίζονται στην ατομοποίηση υγρού δείγματος απαιτείται επιπλέον το στάδιο της χώνευσης του στερεού δείγματος, για το σπάσιμο των χημικών δεσμών, κατά το οποίο η τελική ανάκτηση των αναλυτών είναι πιθανό να μην είναι πλήρης. Γενικά οι μετρήσεις με pXRF τείνουν να δίνουν υψηλότερα αποτελέσματα από τις υγροχημικές μεθόδους όπου η χώνευση είναι αναγκαία.

Το δείγμα πρέπει να χωριστεί όσο το δυνατόν αργότερα στη διαδικασία προετοιμασίας του. Όταν και οι δύο μετρήσεις γίνονται στο εργαστήριο το στερεό δείγμα ξηραίνεται, κονιοποιείται, κοσκινίζεται, ομογενοποιείται και αμέσως μετά χωρίζεται και οδηγείται προς ανάλυση με τις δύο μεθόδους ή μετά τη μέτρηση με XRF λαμβάνεται ο δειγματοφορέας και το ίδιο δείγμα αναλύεται με τη δεύτερη τεχνική. Όταν η μέτρηση με την τεχνική XRF γίνεται στο πεδίο (*in situ*) και προσδιορίζεται η σύσταση σε ένα σημείο, το οποίο θα έχει διάμετρο μόνο κάποιων mm (5-8mm) και βάθος <1mm, τότε λαμβάνεται δείγμα από αυτό ακριβώς το σημείο για ανάλυση με την υγροχημική μέθοδο (Al Maliki et al., 2017; Shelsky et al., n.d.).

Ουσιαστικά γίνεται σύγκριση των μετρήσεων της μεθόδου XRF, στο πεδίο ή στο εργαστήριο και με οποιονδήποτε τρόπο προετοιμασίας του δείγματος, με τον συνδυασμό των διαδικασιών χώνευσης και μετρήσεων με την υγροχημική μέθοδο. Με αυτόν τον τρόπο οι διαφορές στις μετρήσεις θα αποδοθούν μόνο στη χώνευση και στις αναλυτικές τεχνικές αυτές καθαυτές και όχι σε διαφοροποιήσεις στη δειγματοληψία ή τον χειρισμό του δείγματος (Al Maliki et al., 2017).

Η σύγκριση μεταξύ μετρήσεων με pXRF και μετρήσεων με υγροχημική μέθοδο έχει πραγματοποιηθεί σε όλες σχεδόν τις μελέτες με χρήση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων και υπολογισμό του συντελεστή προσδιορισμού προσαρμογής R^2 και της κλίσης της ευθείας. Στον άξονα των τετμημένων τοποθετούνται συνήθως οι τιμές των μετρήσεων της

υγροχημικής μεθόδου και στον άξονα των τεταγμένων οι τιμές με την τεχνική XRF. Απόλυτη ταύτιση των τιμών οδηγεί σε $R^2=1$ και κλίση (slope) της ευθείας=1. Έχει αμφισβητηθεί η επάρκεια αυτής της μεθόδου σύγκρισης στην περίπτωση που συγκρίνονται δύο μέθοδοι σε συγκεντρώσεις κοντά στο LOQ με τη μία μέθοδο να είναι πολύ πιο ακριβής σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ICP-MS) από την άλλη (XRF) (López-Núñez, 2022).

6 Σκοπός της Διπλωματικής

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να ελεγχθούν οι δυνατότητες και η αξιοπιστία της τεχνικής pXRF στην ποσοτική ανάλυση δειγμάτων εδάφους και λυματολάσπης στο εργαστήριο, με χρήση βαθμονόμησης του κατασκευαστή και με τη λιγότερη δυνατή προκατεργασία δείγματος, που υπό συνθήκες μπορεί να εφαρμοστεί και στο πεδίο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της υπό ελέγχου τεχνικής συγκρίνονται με τις μετρήσεις μιας τεχνικής αναφοράς (ICP-MS).

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία, η ανάλυση με ICP-MS πραγματοποιήθηκε με ανάθεση παροχής υπηρεσιών (εργολαβικά), σε εξωτερικό διαπιστευμένο εργαστήριο, ενώ η ανάλυση με XRF έγινε στις εγκαταστάσεις της AnraChem (Κων/νος Β. Αβραμίδης), με ίδια μέσα και πόρους.

7 Υλικά και Μέθοδοι

7.1 Δείγματα εδάφους

Χρησιμοποιήθηκαν στοκ δείγματα εδάφους του εργαστηρίου AnraChem - Κων/νος Β. Αβραμίδης από παλαιές δειγματοληψίες. Στα πιο πολλά είχαν μετρηθεί αποκλειστικά pH, μηχανική σύσταση και οργανική ουσία με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (0,8-1,2%). Όλα είχαν ήδη υποστεί κατεργασία δηλαδή ξήρανση και κοσκίνιση (<500μm) και ήταν αποθηκευμένα σε περιέκτες πολυπροπυλενίου **Εικόνα 7.1**.

Επιλέχθηκαν έξι (6) δείγματα που θεωρήθηκαν, βάσει των μετρήσεων που προαναφέρθηκαν, ως διαφορετικής σύστασης, ομογενοποιήθηκαν με ανακίνηση και στάλθηκε ποσότητα περίπου 10g ανά δείγμα προς ανάλυση με ICP-MS. Να σημειωθεί ότι τα δείγματα λήφθηκαν μέσα από τους περιέκτες βυθίζοντας σε όλο τον όγκο του κονιοποιημένου στερεού λεπτό γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα ώστε να ληφθεί όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερο δείγμα.

Αποφασίστηκε να μετρηθούν οι παράμετροι Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, K, Se, Zn, P. Οι λόγοι που οδήγησαν σε αυτή την επιλογή είναι οι παρακάτω:

- Ανευρίσκονται συνήθως στις συγκεντρώσεις που προβλέπει η βαθμονόμηση της pXRF που θα χρησιμοποιηθεί (μερικά ppm και πάνω). Πληροφορίες για τη βαθμονόμηση (Soil), δίνονται στο **Παράρτημα Β**.
- Στοιχεία που προέρχονται κυρίως από μόλυνση ανθρωπογενούς προέλευσης ή και σπανίως εμφανίζονται στην περιοχή, αποκλείστηκαν.
- Τα πολύ ελαφριά στοιχεία Mg, Si, Al δεν επιλέχθηκαν καθώς δεν συνιστάται η μέτρησή τους, όπως έχει ήδη περιγραφεί, με την τεχνική XRF.
- Τα στοιχεία που επιλέχθηκαν μετρώνται συχνά σε αναλύσεις εδάφους.
- Επιλογή περισσότερων στοιχείων οδηγεί σε κοστοβόρες αναλύσεις με ICP-MS.

7.2 Δείγματα λυματολάσσης

Τα δείγματα λυματολάσσης συλλέχθηκαν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων (ΕΕΛ). Δύο (2) δείγματα συλλέχθηκαν από ΕΕΛ αστικών και τρία (3) δείγματα από ΕΕΛ μονάδων φινιρίσματος και βαφής γουνοδερμάτων. Τα δείγματα

συλλέχθηκαν από τις κλίνες ξήρανσης των εγκαταστάσεων (υγρασία 70-80%), ακολούθησε, στο εργαστήριο, ήπια ξήρανσή τους σε φούρνο στους 70°C για 3 ώρες, κονιοποίηση σε πορσελάνινο γουδί και κοσκίνηση σε κόσκινο 500μm (**Εικόνα 7.1**). Ομογενοποιήθηκαν με ανακίνηση και στάλθηκε ποσότητα περίπου 10g ανά δείγμα προς ανάλυση με ICP-MS και στοιχειακό αναλυτή για τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Τα δείγματα λήφθηκαν μέσα από τους περιέκτες βυθίζοντας σε όλο τον όγκο του κονιοποιημένου στερεού λεπτό γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα ώστε να ληφθεί όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερο δείγμα. Πιθανή επιμόλυνση κατά την κονιοποίηση από Si ή Al (Yamasaki, 2018) της πορσελάνης δεν επηρεάζει το σκοπό της εργασίας διότι οι μετρήσεις γίνονται όλες στα ομοίως προετοιμασμένα δείγματα.

Η μήτρα της λυματολάσπης αναμένεται ελαφρώς διαφοροποιημένη, με υψηλές συγκεντρώσεις για κάποια στοιχεία (Cr, Fe, Mn, Al), και την οργανική ουσία, ειδικά στη λάσπη αστικών λυμάτων, αυξημένη σε σχέση με τα δείγματα εδάφους.

Η λυματολάσπη έχει παραχθεί σε δεξαμενές κατά τη φυσικοχημική και βιολογική επεξεργασία των αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων μέσω της καθίζησης συσσωμάτων-κροκίδων που σχηματίζονται κατά τη διεργασία. Ακολουθεί άντλησή της, αφυδάτωση σε ταινιοφιλτρόπρεσσα ή φυγόκεντρο διαχωριστή και ξήρανση της σε κλίνες προς ελάττωση, κυρίως, του όγκου της. Οι λυματολάσπη αποτελείται κατά κύριο λόγο από βακτήρια, πρωτόζωα, αποικοδομημένη ή μη οργανική ύλη προερχόμενη από άλλες πηγές (κόπρانا, υπολείμματα φυτών, τρόφιμα, τρίχες κτλ.), μέταλλα, οξείδια μετάλλων και ένα κλάσμα άμμου προερχόμενο συνήθως από τα δίκτυα όμβριων υδάτων και γενικότερα από ανόργανη ύλη που συμπαρασύρεται μαζί με τα υγρά απόβλητα στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Πιθανόν στα βιομηχανικά λύματα το κλάσμα άμμου να είναι μικρότερο. Έτσι ενώ στη λυματολάσπη αστικών λυμάτων η οργανική ουσία είναι αυξημένη, και τη διαφοροποιεί αρκετά από τα δείγματα εδάφους, το κλάσμα άμμου, που προσομοιάζει στα δείγματα εδάφους, είναι επίσης αυξημένο σε σχέση με τα βιομηχανικά λύματα.

Αποφασίστηκε να μετρηθούν οι παράμετροι Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg. Αν και για κάποια στοιχεία από αυτά δεν υπήρχαν πολλές ελπίδες για ανίχνευσή τους σε υψηλές συγκεντρώσεις (Hg, Cd), επιλέχθηκαν γιατί αποτελούν τις παραμέτρους που μετρώνται συνήθως για τον έλεγχο της λυματολάσπης προς διάθεση σε αγροτικές καλλιέργειες (Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg) (Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection

of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture). Τα εναπομείναντα δύο αναμένονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Fe, Mn).

7.3 Μετρήσεις με ICP-MS

Οι μετρήσεις με την τεχνική ICP-MS πραγματοποιήθηκαν σε εξωτερικό εργαστήριο (υπεργολάβο) με το όργανο “Agilent 8900 Triple Quadrupole ICP-MS” τριπλού τετραπόλου. Η χώνευση των δειγμάτων έγινε σε φούρνο μικροκυμάτων με χρήση HNO_3 , HCl και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι αναλύσεις έγιναν με διαπιστευμένες μεθόδους εκτός από τον Fe. Για τον ολικό οργανικό άνθρακα οι μετρήσεις έγιναν σε στοιχειακό αναλυτή (διαπιστευμένη μέθοδος).



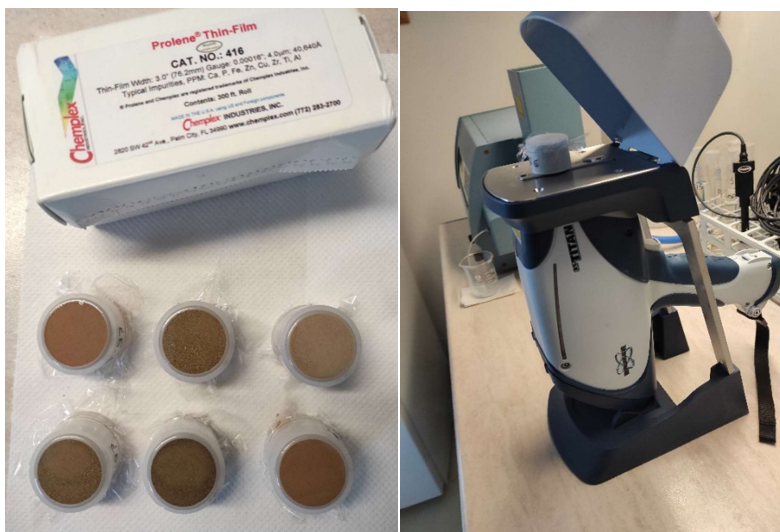
Εικόνα 7-1 Φούρνος ξήρανσης, πορσελάνινα γουδί και γουδοχέρι, κόσκινο 500 μm , περιέκτης πολυπροπυλενίου (PP) έτοιμου δείγματος και συναρμολογημένος δειματοφορέας

7.4 Μετρήσεις με pXRF

Οι μετρήσεις με την τεχνική pXRF εκτελέστηκαν στο εργαστήριο AvraChem-Κων/νος Β. Αβραμίδης με το όργανο S1 TITAN 800 της εταιρίας BRUKER με πηγή ροδίου (Rh), τάσης 6-50 kV, έντασης 5-200 μA και δυνατότητα χρήσης 5 φίλτρων που στις βαθμονομήσεις του κατασκευαστή αλλάζουν αυτόματα σε κάθε φάση μέτρησης (Nano Analytics, n.d.). Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με το όργανο τοποθετημένο στη βάση του (Εικόνα 7.2).

Χρησιμοποιήθηκε η βαθμονόμηση του κατασκευαστή “Soil” πληροφορίες για την οποία παρουσιάζονται στο **Παράρτημα Β**. Η βαθμονόμηση “Soil”, θεωρείται ικανοποιητική για τα προς μέτρηση δείγματα εδάφους διότι έχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση σε οργανική ουσία. Για τα δείγματα λυματολάσπης όπου η μήτρα διαφοροποιείται ως ένα βαθμό και η οργανική ουσία αναμένεται και είναι, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 8.2**, αυξημένη, θα

μπορούσαν να αποκτηθούν ή να παρασκευαστούν υλικά αναφοράς για τη διόρθωση της βαθμονόμησης, αλλά είναι δύσκολο να βρεθούν ή να παρασκευαστούν τα κατάλληλα, είναι συνήθως οικονομικά ασύμφορα, και ξεφεύγουν από τα πλαίσια και σκοπό της παρούσας εργασίας που είναι η μελέτη της αξιόπιστης χρήσης της τεχνικής pXRF με τη μικρότερη δυνατή προκατεργασία δείγματος για γρήγορες *ex-situ* μετρήσεις υπό προϋποθέσεις, αλλά και για *in-situ* μετρήσεις με τις ήδη διαθέσιμες βαθμονομήσεις.



Εικόνα 7-2 Δείγματα έτοιμα προς μέτρηση και η συσκευασία του φιλμ προστασίας, η συσκευή μέτρησης στη βάση της με το δείγμα τοποθετημένο πάνω από την πηγή και το καπάκι προστασίας ανασηκωμένο

Η βαθμονόμηση “Soil” αφορά σε δείγματα εδάφους και ιζημάτων, όπου η οργανική ουσία ανευρίσκεται σε συγκεντρώσεις μίας τάξης μεγέθους μικρότερης από τη λυματολάσπη, για συγκεντρώσεις αναλύτη περίπου 0,1-10% (αναλόγως του αναλύτη) και με τη μήτρα του δείγματος να αποτελείται κυρίως από ελαφριά στοιχεία. Χρησιμοποιείται κατά κόρον σε ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών μετρήσεων όπου αποδίδει αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα και στηρίζεται στην κανονικοποίηση κατά Compton (εμπειρική μέθοδος διόρθωσης μήτρας) (López-Núñez, 2022).

Τα ξηραμένα και κονιοποιημένα δείγματα (<500μm) αφού ανακινήθηκαν για να ομογενοποιηθούν, τοποθετήθηκαν στους πλαστικούς δειγματοφορείς (cups), σε πάχος 15-20mm. Στο μικρό κενό που παρέμεινε τοποθετήθηκε υδρόφοβο βαμβάκι για να

συμπιεστούν οι κόκκοι και να μειωθούν τα κενά μεταξύ τους μετά τη σφράγιση τους με το πλαστικό καπάκι. Χρησιμοποιήθηκε φιλμ prolene 4μm ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στη βαθμονόμηση “Soil” (**Εικόνα 7.2**). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε το φιλμ μετά τη συναρμολόγηση να σχηματίζει όσο το δυνατόν πιο λεία και επίπεδη επιφάνεια καθαρή από πτυχώσεις, ακαθαρσίες και δακτυλικά αποτυπώματα. Τα δείγματα λήφθηκαν μέσα από τους περιέκτες βυθίζοντας σε όλο τον όγκο του κονιοποιημένου στερεού λεπτό γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα ώστε να ληφθεί όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερο δείγμα.

Ο δειγματολήπτης τοποθετείται στη συσκευή (**Εικόνα 7.2**) η οποία ενεργοποιείται, μέσω σύνδεσης με USB, από λογισμικό που έχει εγκατασταθεί σε υπολογιστή.

Το πλάνο ήταν σε κάθε δείγμα να ληφθεί μέτρηση τρεις φορές με μικρή μετακίνηση του δειγματοφορέα μετά από κάθε μέτρηση και να υπολογίζεται αυτόματα ο μέσος όρος των μετρήσεων ο οποίος και να χρησιμοποιείται για τους περαιτέρω υπολογισμούς. Όμως το όργανο παραλήφθηκε με μεγάλη καθυστέρηση (μέσα Δεκεμβρίου 2023 αντί αρχές Οκτωβρίου), οι μετρήσεις έγιναν παρουσία του τεχνικού της προμηθεύτριας εταιρίας με περιορισμό στο χρόνο και το όργανο επιστράφηκε σχεδόν άμεσα στην εταιρία. Τελικά εκτελέστηκαν μονές μετρήσεις.

7.5 Σύγκριση μετρήσεων

Η εξαγωγή των γραφημάτων της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων ανά στοιχείο και μήτρα (έδαφος και λυματολάσπη) πραγματοποιήθηκε με χρήση του προγράμματος EXCEL. Οι τιμές των παραμέτρων R^2 και slope (κλίση της ευθείας) χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

8 Αποτελέσματα-Συζήτηση

8.1 Γενικά

Στους Πίνακες 8.1 και 8.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με ICP-MS στα δείγματα εδάφους και λυματολάσπης, αντίστοιχα.

Στα δείγματα εδάφους οι συγκεντρώσεις Se είναι πολύ χαμηλές και δεν λήφθηκαν υπόψη, ενώ το ίδιο ισχύει για τα Pb, Cd και Hg στα δείγματα λυματολάσπης. Για το Mn στα δείγματα εδάφους χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι τέσσερις τιμές καθώς οι άλλες δύο κινούνται κάτω από τα όρια ανίχνευσης της βαθμονόμησης "Soil" του οργάνου pXRF ενώ για το χαλκό αν και οι τιμές είναι σχετικά χαμηλές κυμαίνονται σχετικά κοντά στο LOQ της "Soil". Για το Ni στα δείγματα λυματολάσπης χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι τέσσερις τιμές καθώς μία βρίσκεται κάτω από τα όρια ανίχνευσης της βαθμονόμησης "Soil" του οργάνου pXRF.

Στους Πίνακες 8.3 (δείγματα εδάφους) και 8.4 (δείγματα λυματολάσπης) παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι μετρήσεις ανά τεχνική, δείγμα και στοιχείο μαζί με τις τιμές παραμέτρων (R^2 και slope) από τις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων ανά στοιχείο. Στο Παράρτημα Β προσαρτήθηκαν οι αναφορές του λογισμικού του οργάνου pXRF ανά δείγμα και τα γραφήματα των ευθειών ελαχίστων τετραγώνων βάσει των Πινάκων 8.3 και 8.4.

8.2 Δείγματα εδάφους

Όπως γίνεται άμεσα αντιληπτό από την ανάγνωση του Πινάκα 8.3, για τα δείγματα εδάφους, αν εξαιρεθούν ο φώσφορος και το ασβέστιο, παρατηρείται πολύ υψηλή υπερεκτίμηση των μετρήσεων με την τεχνική XRF. Στο ασβέστιο ή υπερεκτίμηση είναι μικρότερη ενώ στον φώσφορο παρατηρείται υποεκτίμηση. Επίσης για τα στοιχεία Cr, Fe, Mn και σε μικρότερο βαθμό για τον φώσφορο δεν υπάρχει ουσιαστική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από τις δύο τεχνικές.

8.3 Δείγματα λυματολάσπης

Στα δείγματα λυματολάσπης η εικόνα ακόμα πιο διαφοροποιημένη. Ο Zn και ο Cu στα δείγματα βιομηχανικών λυμάτων δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθούν αν και βάσει της

ανάλυσης με ICP-MS κυμαίνονταν σε συγκεντρώσεις μέσα στο εύρος ανάλυσης της βαθμονόμησης. Το Cr στα δύο από τα τρία δείγματα λάσπης βιομηχανικών λυμάτων δεν ανιχνεύθηκε ενώ με την ICP-MS μετρήθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις. Για τα παραπάνω τρία στοιχεία, προφανώς, δεν κατασκευάστηκαν ευθείες ελαχίστων τετραγώνων. Για τον Fe δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων (πολύ μικρό R^2) ενώ για τα Mn και Ni παρατηρούνται μεν σχετικά υψηλότερα R^2 αλλά και υψηλές υπερεκτιμήσεις.

8.4 Γενικές παρατηρήσεις

Οι μετρήσεις με την τεχνική pXRF αποδείχτηκαν απρόβλεπτες και υψηλές σε σχέση με τις μετρήσεις που έγιναν με ICP-MS. Είναι βέβαια λίγες για να προκύψει κάποιο οριστικό συμπέρασμα. Λαμβάνεται ως δεδομένο ότι οι μετρήσεις της υγρής μεθόδου είναι ορθές, με τη διευρυμένη αβεβαιότητα που έχει υπολογίσει το εργαστήριο (υπεργολάβος). Με την τεχνική XRF παρατηρούνται υψηλές αποκλίσεις και σε πολλές περιπτώσεις πολύ χαμηλή συσχέτιση με τις μετρήσεις της τεχνικής αναφοράς. Για το ίδιο στοιχείο διαπιστώνεται διπλή συμπεριφορά, υπερεκτιμήσεις και υποεκτιμήσεις, όπως για το ασβέστιο και τον φώσφορο στα δείγματα εδάφους και για χρώμιο και σίδηρο στα δείγματα λυματολάσπης. Η μη ανίχνευση ψευδαργύρου, χρωμίου και χαλκού στη λυματολάσπη βιομηχανικών λυμάτων θα μπορούσε να αποδοθεί σε μη καλή ομοιογένεια του δείγματος, διότι έγιναν μονές μετρήσεις, αλλά παρατηρήθηκε και στα τρία δείγματα. Τα σφάλματα στις μετρήσεις είναι καταφανή και θα μπορούσαν να οφείλονται σε βλάβη του οργάνου, λάθος βαθμονόμηση ή και επιμόλυνση των δειγμάτων.

Να σημειωθεί ότι αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν, χωρίς όμως να γίνει επεξεργασία και καταγραφή των μετρήσεων, και με το όργανο επίδειξης pXRF όπου εφαρμόστηκε επιπλέον και η βαθμονόμηση GeoExploration (για δείγματα πετρωμάτων και ορυκτών με υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων) με παρόμοια αποτελέσματα. Συμπερασματικά δυσλειτουργία οργάνου ή χρήση λάθος βαθμονόμησης μπορούν πιθανότατα να αποκλειστούν.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε θεωρείται από τις πιο αξιόπιστες και αποτελεσματικές στην αγορά, ως προς την ισχύ της πηγής, τα εφαρμοζόμενα φίλτρα όπως και για τον ανιχνευτή και το λογισμικό της.

Σύμφωνα με πληροφορίες από τον υπεργολάβο, η ανάκτηση που έχει υπολογιστεί από τη διαδικασία χώνευσης κυμαίνεται από 80-120%. Βάσει αυτών των τιμών οι υπερεκτιμήσεις της τεχνικής XRF δεν μπορούν να αποδοθούν σε μειωμένη ανάκτηση κατά τη διαδικασία της χώνευσης.

Πίνακας 8-1. Αποτελέσματα μετρήσεων με ICP-MS στα δείγματα εδάφους σε mg/kg ή ppm, με κόκκινο χρώμα κάτω από το όριο ανίχνευσης της “Soil”, με πράσινο χρώμα κάτω από το ελάχιστο όριο (ή LOQ) του εύρους ανάλυσης της “Soil”, η οργανική ουσία σε όλα τα δείγματα σε πολύ χαμηλά επίπεδα (0,8-1,2%).

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Εύρος ανάλυσης με βαθμονόμηση “Soil”	LOD “Soil” σε καθαρό SiO ₂
Ασβέστιο (Ca)	1825	2497	46988	10800	10250	25636	50-85000	15
Χρώμιο (Cr)	9,2	53	112	39	38	52	30-11000	8
Χαλκός (Cu)	7,0	11	18	11	10	11	20-32000	4
Σίδηρος (Fe)	3531	13728	4802	1073	131	168	30-250000	8
Μαγγάνιο (Mn)	193	444	69	69	6,2	5,1	50-2200	15
Νικέλιο (Ni)	13	66	130	54	55	76	30-2800	10
Κάλιο (K)	178	1742	1963	1676	1611	1219	120-40000	35
Σελήνιο (Se)	0,076	0,32	0,20	0,071	0,074	0,034	10-110	3
Ψευδάργυρος (Zn)	29	39	72	35	35	36	10-105000	2
Ολ. Φώσφορος (P)	377	389	418	315	314	610	50-2000	20

Πίνακας 8-2. Αποτελέσματα μετρήσεων με ICP-MS στα δείγματα λυματολάσπης (mg/kg ή ppm), με κόκκινο χρώμα κάτω από το όριο ανίχνευσης της “Soil”, με πράσινο χρώμα κάτω ή λίγο πάνω από το ελάχιστο όριο (ή LOQ) του εύρους ανάλυσης της “Soil”, η οργανική ουσία ως ολικός οργανικός άνθρακας (organic matter = $1,724 \times \text{TOC}$), (*βιομηχανικά λύματα).

	Δείγμα 1*	Δείγμα 2*	Δείγμα 3*	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Εύρος ανάλυσης με βαθμονόμηση “Soil”	LOD “Soil” σε καθαρό SiO ₂
Χρώμιο (Cr)	6483	9660	11606	759	68	30-11000	8
Χαλκός (Cu)	113	57	119	144	179	20-32000	4
Σίδηρος (Fe)	7048	5367	39743	8320	18240	30-250000	8
Μαγγάνιο (Mn)	1267	1722	3030	476	220	50-2200	15
Νικέλιο (Ni)	13	6,3	59	28	62	30-2800	10
Ψευδάργυρος (Zn)	943	283	498	619	597	10-105000	2
Κάδμιο (Cd)	<0,125	<0,125	0,21	0,72	0,75	40-460	14
Μόλυβδος (Pb)	7,1	7,1	9,2	35	28	30-23000	10
Υδράργυρος (Hg)	<0,5	ΔΑ	ΔΑ	1,6	<0,5	30-90	8
Ολ. Οργαν. Άνθρ. (TOC), %	16,4	7,6	9,1	36,2	29,8	-	-

Πίνακας 8-3. Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα εδάφους (ppm) και παράμετροι ευθείας.

Έδαφος	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF
	Ca		Cr		Cu		Fe		Mn	
δείγμα 1	1825	9665	9.2	67	7.0	31	3531	16059	193	764
δείγμα 2	2497	7816	53	360	11	41	13728	29860	444	747
δείγμα 3	46988	68634	112	192	18	57	4802	53377	69	577
δείγμα 4	10800	4018	39	261	11	25	1073	23462	69	1189
δείγμα 5	10250	3969	38	266	10	33	131	23782	6,2	1381
δείγμα 6	25636	31064	52	127	11	39	168	24975	5,1	637
R ² =	0,946		0,674		0,975		0,442		0,513	
slope =	1,34		3,23		3,26		3,35		2,46	
Έδαφος	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF	ICP-MS	pXRF
	Ni		K		Zn		P			
δείγμα 1	13	58	178	20907	29	60	377	572		
δείγμα 2	66	163	1742	15736	39	87	389	229		
δείγμα 3	130	236	1963	17077	72	146	418	606		
δείγμα 4	54	131	1676	15943	35	52	315	198		
δείγμα 5	55	130	1611	15692	35	50	314	236		
δείγμα 6	76	143	1219	11704	36	58	610	393		
R ² =	0,975		0,998 (μη χρήση δείγματος 1)		0,979		0,844			
slope =	2,03		9,23		1,89		0,90			

Πίνακας 8-4. Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα λυματολάσπης (ppm) και παράμετροι ευθείας, (*βιομηχανικά λύματα).

Λυματο- λάσπη	ICP- MS	pXRF	ICP- MS	pXRF	ICP- MS	pXRF	ICP- MS	pXRF	ICP- MS	pXRF	ICP- MS	pXRF
	Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Zn	
δείγμα 1*	6483	2553	113	0	7048	10564	1267	3916	13	54	943	0
δείγμα 2*	9660	0	57	0	5367	5510	1722	3755	6,3	18	283	0
δείγμα 3*	11606	0	119	0	39743	2151	3030	3640	59	66	498	0
δείγμα 4	759	1681	144	539	8320	34452	476	1717	28	159	619	1934
δείγμα 5	68	263	179	455	18240	108122	220	1128	62	165	597	1290
R ² =	-		-		0,223		0,841		0,752		-	
slope =	-		-		1,19		1,68		2,33		-	

9 Συμπεράσματα

Η χρήση των φορητών οργάνων XRF με εφαρμογή της βαθμονόμησης θεμελιωδών παραμέτρων σε δείγματα με σχετικά «τυποποιημένη» μήτρα όπως εμπορικά κράματα, μετάλλων, πετρελαιοειδή, συνθετικά λάδια-λιπαντικά, δομικά υλικά (τσιμέντο, κονιάματα κτλ.), κοσμήματα πολύτιμων μετάλλων, κεραμικά, έργα τέχνης, ημιαγωγούς, ενδιάμεσα αντίστοιχα προϊόντα σε γραμμές παραγωγής, ή και για τον έλεγχο στερεών κυρίως αποβλήτων ως προς την παρουσία και μόνο συγκεκριμένων επιμολυντών, έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική και αξιόπιστη (Lemière, 2018) .

Όμως, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματά μας, όταν η εφαρμογή αφορά περιβαλλοντικά δείγματα εδαφικού τύπου, που έχουν συνήθως απρόβλεπτη μήτρα, και το ζητούμενο είναι με χρήση της κατάλληλης βαθμονόμησης του οργάνου (βαθμονόμηση θεμελιωδών παραμέτρων), μικρή προκατεργασία του δείγματος και μονές μετρήσεις να παραχθούν σχετικά αξιόπιστα αποτελέσματα , τότε απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή.

Η επίδραση της μήτρας του δείγματος αποδεικνύεται εξαιρετικά σημαντική. Οι βαθμονομήσεις του οργάνου (βαθμονόμηση θεμελιωδών παραμέτρων) εξάγονται με χρήση τεχνητά παραγόμενων δειγμάτων που προσπαθούν να προσομοιάσουν όσο το δυνατόν τη μήτρα των προς μέτρηση κάθε φορά υλικών. Στην περίπτωση των προϊόντων που αναφέρονται στην αρχή του κεφαλαίου, οι βαθμονομήσεις τέτοιου τύπου το επιτυγχάνουν καθώς εμπορικές ή και τεχνικές προδιαγραφές καθορίζουν με σαφήνεια και αυστηρότητα τη σύστασή τους ή και η μήτρα τους είναι σχετικά απλή, καλά καθορισμένη και συνήθως προβλέψιμη. Όμως σε εδαφικού τύπου περιβαλλοντικά δείγματα όπου οι διαφοροποιήσεις από περιοχή σε περιοχή, χρονική περίοδο, βαθμό και είδος ανθρώπινης δραστηριότητας, γεωλογικές και κλιματικές συνθήκες, οργανική ύλη και γενικότερα στις φυσικές και χημικές διεργασίες που υφίστανται, είναι -κατά κανόνα- σημαντικές, η προσομοίωση των δειγμάτων είναι πολύ δύσκολο έως και μάταιο να εφαρμοστεί πάντα επιτυχώς. Ειδικότερα, ο βαθμός εξασθένησης της εισερχόμενης και φθορίζουσας ακτινοβολίας, ο δευτερογενής φθορισμός και οι επικαλύψεις των γραμμών είναι πολύ δύσκολο έως αδύνατο να παραμετροποιηθούν.

Η χρήση εμπειρικής βαθμονόμησης με δείγματα αναφοράς από την περιοχή που μελετάται ή που παράγονται από συγκεκριμένη πηγή (στερεά απόβλητα, λυματολάσπη) και που μετρήθηκαν με μία τεχνική αναφοράς (π.χ. ICP-MS, AAS), είναι μάλλον επιβεβλημένη για την εξαγωγή πιο αξιόπιστων μετρήσεων και συμπερασμάτων. Βέβαια αυτό είναι οικονομικά

και πρακτικά βιώσιμο όταν τα προς μέτρηση δείγματα προβλέπεται να είναι πολλά ή να μετρώνται συστηματικά για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Η επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης ομογενοποίησης του δείγματος και η χρήση πολλαπλών μετρήσεων ανά δείγμα σε διαφορετικά σημεία ή με αναταράξεις του δείγματος πριν από κάθε μέτρηση ώστε να προσεγγιστεί όσο το δυνατό ο μεγαλύτερος και ομοιογενής όγκος δείγματος που μετράται με τις υγρές μεθόδους (ICP-MS, AAS) οδηγεί σίγουρα σε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Να σημειωθεί ότι με χρήση και άλλων οργάνων του ιδίου τύπου, με περισσότερα δείγματα σε αριθμό και είδος, ίσως με εντονότερη προκατεργασία των δειγμάτων (καλύτερη κονιοποίηση και συμπίεση), διαφορετικές μεθόδους μέτρησης (π.χ. πολλαπλές και σε πολλά σημεία του δείγματος) και χρήση και άλλων βαθμονομήσεων (π.χ. GeoExploration), ίσως να εξάγονταν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα. Οι αποκλίσεις βέβαια και συσχετίσεις των μετρήσεων είναι μεγάλες και αδύναμες αντίστοιχα, και τα αποτελέσματα απρόβλεπτα. Ίσως πιο ενδελεχής μελέτη να οδηγούσε σε επικύρωση των συμπερασμάτων της συγκεκριμένης εργασίας ή σε ως ένα βαθμό εξορθολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς τις τιμές των R^2 και κλίσης της ευθείας (slope) με καλύτερη συσχέτιση των τιμών (υψηλότερα R^2) και μικρότερη υπερεκτίμηση (χαμηλότερες κλίσεις) αναλόγως του οργάνου, του είδους των εδαφικών δειγμάτων (π.χ. % ΟΥ), του τύπου της εφαρμοζόμενης βαθμονόμησης του οργάνου και των προς μέτρηση στοιχείων.

Η βαθμονόμηση "Soil" δεν έχει χρησιμοποιηθεί από την εταιρία BRUKER σε pXRF στην Ελλάδα και ενδεχομένως ελάχιστα ή και καθόλου από αντίστοιχα όργανα άλλων εταιριών. Ίσως πρώτη φορά πραγματοποιήθηκε σύγκριση μετρήσεων σε δείγματα εδαφικού τύπου με τις δύο τεχνικές και τη συγκεκριμένη βαθμονόμηση.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Al Maliki, A., Al-lami, A. K., Hussain, H. M., & Al-Ansari, N. (2017). Comparison between inductively coupled plasma and X-ray fluorescence performance for Pb analysis in environmental soil samples. *Environmental Earth Sciences*, 76(12). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6753-z>
- AXS GmbH, B. (2016). *Introduction to X-ray Fluorescence (XRF)*. www.bruker.com
- Beckhoff, B. (Burkhard). (2006). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer.
- Brouwer, P. (Peter N.), & PANalytical (Almelo). (2003a). *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*. PANalytical.
- Brouwer, P. (Peter N.), & PANalytical (Almelo). (2003b). *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*. PANalytical.
- Carlos, D., & Dias Andrade, L. (2015). *ACCURATE EPMA QUANTIFICATION OF THE FIRST SERIES TRANSITION METALS USING L LINES*. <https://www.researchgate.net/publication/280254540>
- Croffie, M. E. T., Williams, P. N., Fenton, O., Fenelon, A., Metzger, K., & Daly, K. (2020). Optimizing sample preparation and calibrations in EDXRF for quantitative soil analysis. *Agronomy*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/agronomy10091309>
- Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF)*. (2005). www.rsc.org/amc
- Grieken, R. van (René), & Markowicz, Andrzej. (2002). *Handbook of X-ray spectrometry*. Marcel Dekker.
- HANDBOOK OF SAMPLE PREPARATION & HANDLING 14 th Edition SPEX ® SamplePrep ®* ® A SPEX SamplePrep Company. (n.d.).
- Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry as a Tool for High-Throughput Analysis of Plants*. (n.d.).
- Lemière, B. (2018). A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. In *Journal of Geochemical Exploration* (Vol. 188, pp. 350–363). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- López-Núñez, R. (2022). Portable X-ray Fluorescence Analysis of Organic Amendments: A Review. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 14). MDPI. <https://doi.org/10.3390/app12146944>

- Madden, C., Pringle, J. K., Jeffery, A. J., Wisniewski, K. D., Heaton, V., Oliver, I. W., Glanville, H., Stimpson, I. G., Dick, H. C., Eeley, M., & Goodwin, J. (2022). Portable X-ray fluorescence (pXRF) analysis of heavy metal contamination in church graveyards with contrasting soil types. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(36), 55278–55292. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19676-z>
- Nano Analytics, B. (n.d.). *SI TITAN Handheld XRF Analyzer for Elemental Analysis Handheld XRF Innovation with Integrity*.
- Ravansari, R., Wilson, S. C., & Tighe, M. (2020). Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method. In *Environment International* (Vol. 134). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105250>
- Sampling, storage, and sample preparation procedures for X ray fluorescence analysis of environmental materials IAEA*. (1997).
- Shefsky, S., Vegas, L., & Usa, N., (n.d.). *Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) To Laboratory Analysis Of Heavy Metals In Soil >Presented at the International Symposium of Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*. <http://www.niton.com/shef02.html>
- Singh, V. K., Jaswal, B. S., Sharma, J., & Rai, P. K. (2020). Analysis of stones formed in the human gall bladder and kidney using advanced spectroscopic techniques. In *Biophysical Reviews* (Vol. 12, Issue 3). <https://doi.org/10.1007/s12551-020-00697-2>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). Instrumental Analysis Principles. In *Veronika R. Meyer*.
- Takahashi, G. (n.d.). Sample preparation for X-ray fluorescence analysis III.Pressed and loose powder methods. In *Rigaku Journal* (Vol. 31, Issue 1).
- Vamvakeros, A. (2017). *Operando chemical tomography of packed bed and membrane reactors for methane processing*.
- Yamasaki, T. (2018). Contamination from mortars and mills during laboratory crushing and pulverizing Toru Yamasaki (2018) Contamination from mortars and mills during laboratory crushing and pulverizing. In *Bull. Geol. Surv. Japan* (Vol. 69, Issue 3).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Τεχνική XRF

Bruker Nano Analytics

Elemental Analysis – Precise. Fast. Unmatched.


1 H 1.01 0.0007 Hydrogen	3 Li 6.94 0.53 Lithium	4 Be 9.01 1.85 Beryllium	5 B 10.81 2.34 0.183 Carbon	6 C 12.01 2.27 Carbon	7 N 14.01 0.001 Nitrogen	8 O 16.00 0.001 Oxygen	9 F 18.99 0.001 Fluorine	10 Ne 20.18 0.0009 Neon	11 Na 22.99 0.97 Sodium	12 Mg 24.31 1.74 Magnesium	13 Al 26.98 2.70 1.486 Aluminum	14 Si 28.09 2.33 Silicon	15 P 30.97 1.82 Phosphorus	16 S 32.07 2.07 Sulfur	17 Cl 35.45 0.003 Chlorine	18 Ar 39.95 0.002 Argon	19 K 39.10 0.86 Potassium	20 Ca 40.08 1.54 Calcium	21 Sc 44.96 2.98 Scandium	22 Ti 47.87 4.54 Titanium	23 V 50.94 6.11 Vanadium	24 Cr 52.00 7.15 Chromium	25 Mn 54.94 7.44 Manganese	26 Fe 55.85 7.87 Iron	27 Co 58.93 8.66 Cobalt	28 Ni 58.69 8.91 Nickel	29 Cu 63.55 8.93 Copper	30 Zn 65.38 7.13 Zinc	31 Ga 69.72 5.32 Gallium	32 Ge 72.64 5.32 Germanium	33 As 74.92 5.32 Arsenic	34 Se 78.96 4.81 Selenium	35 Br 79.90 3.12 Bromine	36 Kr 83.80 0.004 Krypton	37 Rb 85.47 1.53 Rubidium	38 Sr 87.62 2.64 Strontium	39 Y 88.91 4.47 Yttrium	40 Zr 91.22 6.51 Zirconium	41 Nb 92.91 8.57 Niobium	42 Mo 95.94 10.22 Molybdenum	43 Tc 98.91 11.50 Technetium	44 Ru 101.07 12.37 Ruthenium	45 Rh 102.91 12.41 Rhodium	46 Pd 106.42 12.02 Palladium	47 Ag 107.87 10.50 Silver	48 Cd 112.41 8.69 Cadmium	49 In 114.82 7.31 Indium	50 Sn 118.71 7.29 Tin	51 Sb 121.76 6.69 Antimony	52 Te 127.60 6.23 Tellurium	53 I 126.90 4.93 Iodine	54 Xe 131.29 0.006 Xenon	55 Cs 132.91 1.87 Cesium	56 Ba 137.33 3.59 Barium	57 La 138.91 6.15 Lanthanum	58 Ce 140.12 6.77 Cerium	59 Pr 140.91 6.77 Praseodymium	60 Nd 144.24 7.01 Neodymium	61 Pm 145 7.26 Promethium	62 Sm 150.36 7.52 Samarium	63 Eu 151.96 5.24 Europium	64 Gd 157.25 7.90 Gadolinium	65 Tb 158.93 8.23 Terbium	66 Dy 162.50 8.35 Dysprosium	67 Ho 164.93 8.80 Holmium	68 Er 167.26 9.07 Erbium	69 Tm 168.93 9.32 Thulium	70 Yb 173.04 6.97 Ytterbium	71 Lu 174.97 9.84 Lutetium	72 Hf 178.49 13.31 Hafnium	73 Ta 180.95 16.65 Tantalum	74 W 183.84 19.25 Tungsten	75 Re 186.21 21.02 Rhenium	76 Os 190.23 22.61 Osmium	77 Ir 192.22 22.65 Iridium	78 Pt 195.08 21.46 Platinum	79 Au 196.97 19.28 Gold	80 Hg 200.59 13.53 Mercury	81 Tl 204.37 11.85 Thallium	82 Pb 207.20 9.81 Lead	83 Bi 208.98 9.32 Bismuth	84 Po 209 9.32 Polonium	85 At 210 7.00 Astatine	86 Rn 222 9.01 Radon	87 Fr 223 1.87 Francium	88 Ra 226 5.50 Radium	89 Ac 227 10.07 Actinium	90 Th 232.04 11.72 Thorium	91 Pa 231.04 15.37 Protactinium	92 U 238.03 18.95 Uranium	93 Np 237 20.45 Neptunium	94 Pu 244 19.84 Plutonium	95 Am 243 13.69 Americium	96 Cm 247 13.51 Curium	97 Bk 247 14.79 Berkelium	98 Cf 251 15.1 Californium	99 Es 252 13.5 Einsteinium	100 Fm 257 13.5 Fermium	101 Md 258 13.5 Mendelevium	102 No 259 13.5 Nobelium	103 Lr 262 13.5 Lawrencium
--------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--	-----------------------------------	--------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	--	--	--------------------------------------	--	------------------------------------	--	-------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	--	-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	--	-------------------------------------	--	--------------------------------------	--	--	--	--	--	---------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--	---	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	---	--------------------------------------	--	---	---------------------------------------	--	--	--	---------------------------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---	--	--	---	--	--	---------------------------------------	--	---	-------------------------------------	--	---	------------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	---	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

Atomic number	Atomic weight	Density (g/cm ³)	Symbol	Element name	Element name	Spectral line
35	79.90	3.12	Br	Bromine		
51	126.90	4.93	I	Iodine		
83	208.98	9.32	Pb	Lead		
84	209	9.32	Po	Polonium		
85	210	7.00	At	Astatine		
86	222	9.01	Rn	Radon		
87	223	1.87	Fr	Francium		
88	226	5.50	Ra	Radium		
89	227	10.07	Ac	Actinium		
90	232.04	11.72	Th	Thorium		
91	231.04	15.37	Pa	Protactinium		
92	238.03	18.95	U	Uranium		
93	237	20.45	Np	Neptunium		
94	244	19.84	Pu	Plutonium		
95	243	13.69	Am	Americium		
96	247	13.51	Cm	Curium		
97	247	14.79	Bk	Berkelium		
98	251	15.1	Cf	Californium		
99	252	13.5	Es	Einsteinium		
100	257	13.5	Fm	Fermium		
101	258	13.5	Md	Mendelevium		
102	259	13.5	No	Nobelium		
103	262	13.5	Lr	Lawrencium		

support.bna.emea@bruker.com info.bna@bruker.com
 support.bna.apac@bruker.com www.bruker.com/nano-analytics
 support.bna.america@bruker.com

support.bna.emea@bruker.com
support.bna.apac@bruker.com
support.bna.america@bruker.com

info.bna@bruker.com
www.bruker.com/nano-analytics



Z	Element	K_{α_1}	K_{β_1}	L_{α_1}	L_{β_1}	Z	Element	K_{α_1}	K_{β_1}	L_{α_1}	L_{β_1}	Z	Element	K_{α_1}	K_{β_1}	L_{α_1}	L_{β_1}	M_{α_1}	M_{β_1}		
3	Li	Lithium	0.054			34	Se	Selenium	11.224	12.497	1.379	1.419	65	Tb	Terbium	44.482	50.385	6.273	6.975	1.240	1.269
4	Be	Beryllium	0.109			35	Br	Bromine	11.924	13.292	1.481	1.526	66	Dy	Dysprosium	45.959	52.113	6.498	7.248	1.293	1.325
5	B	Boron	0.183			36	Kr	Krypton	12.648	14.112	1.585	1.636	67	Ho	Holmium	47.547	53.877	6.720	7.526	1.348	1.383
6	C	Carbon	0.277			37	Rb	Rubidium	13.396	14.961	1.692	1.751	68	Er	Erbium	49.128	55.674	6.949	7.811	1.404	1.448
7	N	Nitrogen	0.392			38	Sr	Strontium	14.105	15.835	1.806	1.871	69	Tm	Thulium	50.742	57.505	7.180	8.102	1.462	1.503
8	O	Oxygen	0.525			39	Y	Yttrium	14.958	16.739	1.922	1.996	70	Yb	Ytterbium	52.388	59.382	7.416	8.402	1.526	1.574
9	F	Fluorine	0.677			40	Zr	Zirconium	15.775	17.668	2.042	2.124	71	Lu	Lutetium	54.070	61.290	7.655	8.710	1.580	1.630
10	Ne	Neon	0.849			41	Nb	Niobium	16.615	18.625	2.166	2.257	72	Hf	Hafnium	55.790	63.244	7.889	9.023	1.646	1.700
11	Na	Sodium	1.040			42	Mo	Molybdenum	17.480	19.606	2.293	2.395	73	Ta	Tantalum	57.535	65.222	8.146	9.343	1.712	1.787
12	Mg	Magnesium	1.254	1.302		43	Tc	Technetium	18.367	20.626	2.423	2.535	74	W	Tungsten	59.318	67.244	8.398	9.672	1.775	1.836
13	Al	Aluminium	1.487	1.557		44	Ru	Ruthenium	19.279	21.656	2.559	2.683	75	Re	Rhenium	61.141	69.309	8.652	10.010	1.843	1.906
14	Si	Silicon	1.740	1.837		45	Rh	Rhodium	20.216	22.724	2.697	2.834	76	Os	Osmium	63.000	71.414	8.911	10.354	1.907	1.978
15	P	Phosphorus	2.014	2.134		46	Pd	Palladium	21.177	23.818	2.838	2.990	77	Ir	Iridium	64.896	73.560	9.175	10.708	1.980	2.052
16	S	Sulfur	2.307	2.464		47	Ag	Silver	22.163	24.941	2.983	3.150	78	Pt	Platinum	66.831	75.750	9.442	11.071	2.051	2.128
17	Cl	Chlorine	2.622	2.812		48	Cd	Cadmium	23.173	26.093	3.133	3.315	79	Au	Gold	68.806	77.982	9.713	11.443	2.123	2.203
18	Ar	Argon	2.958	3.190		49	In	Indium	24.210	27.275	3.286	3.487	80	Hg	Mercury	70.818	80.255	9.989	11.824	2.195	2.281
19	K	Potassium	3.314	3.590		50	Sn	Tin	25.271	28.485	3.444	3.663	81	Tl	Thallium	72.872	82.573	10.269	12.213	2.271	2.363
20	Ca	Calcium	3.692	4.013	0.341	51	Sb	Antimony	26.359	29.725	3.604	3.843	82	Pb	Lead	74.970	84.939	10.551	12.614	2.345	2.444
21	Sc	Scandium	4.090	4.460	0.395	52	Te	Tellurium	27.473	30.993	3.768	4.029	83	Bi	Bismuth	77.107	87.349	10.839	13.023	2.423	2.526
22	Ti	Titanium	4.512	4.933	0.452	53	I	Iodine	28.612	32.294	3.938	4.221	84	Po	Polonium	79.291	89.803	11.131	13.446	2.499	2.614
23	V	Vanadium	4.952	5.427	0.510	54	Xe	Xenon	29.775	33.620	4.110	4.418	85	At	Astatine	81.516	92.304	11.427	13.876	2.577	2.698
24	Cr	Chromium	5.415	5.947	0.572	55	Cs	Cesium	30.973	34.982	4.285	4.619	86	Rn	Radon	83.785	94.896	11.727	14.315	2.654	2.784
25	Mn	Manganese	5.859	6.491	0.637	56	Ba	Barium	32.194	36.378	4.467	4.828	87	Fr	Francium	86.106	97.474	12.031	14.771	2.732	2.868
26	Fe	Iron	6.404	7.058	0.705	57	La	Lanthanum	33.442	37.797	4.647	5.038	88	Ra	Radium	88.478	100.130	12.339	15.236	2.806	2.949
27	Co	Cobalt	6.930	7.649	0.775	58	Ce	Cerium	34.720	39.256	4.839	5.262	89	Ac	Actinium	90.884	102.846	12.652	15.713	2.900	3.051
28	Ni	Nickel	7.478	8.265	0.851	59	Pr	Praseodymium	36.027	40.749	5.035	5.492	90	Th	Thorium	93.351	105.605	12.968	16.202	2.986	3.149
29	Cu	Copper	8.048	8.905	0.928	60	Nd	Neodymium	37.361	42.272	5.238	5.719	91	Pa	Protactinium	95.868	108.427	13.291	16.703	3.082	3.240
30	Zn	Zinc	8.639	9.570	1.012	61	Pm	Promethium	38.725	43.827	5.432	5.961	92	U	Uranium	98.440	111.303	13.614	17.220	3.171	3.336
31	Ga	Gallium	9.251	10.267	1.098	62	Sm	Samarium	40.118	45.414	5.633	6.201	93	Np	Neptunium	101.059	114.234	13.946	17.751	3.250	3.435
32	Ge	Germanium	9.886	10.982	1.188	63	Eu	Europium	41.542	47.038	5.850	6.458	94	Pu	Plutonium	103.754	117.228	14.282	18.296	3.339	3.534
33	As	Arsenic	10.543	11.726	1.282	64	Gd	Gadolinium	42.996	48.695	6.053	6.708	95	Am	Americium	106.472	120.284	14.620	18.856	3.438	3.646

support.bna.emea@bruker.com
support.bna.apac@bruker.com
support.bna.america@bruker.com
info.bna@bruker.com
www.bruker.com/nano-analytics

info.bna@bruker.com
www.bruker.com/nano-analytics

support.bna.emea@bruker.com
support.bna.apac@bruker.com
support.bna.america@bruker.com

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Μετρήσεις με pXRF

Βαθμονόμηση "Soil"



S1 TITAN / CTX 800 - Graphene
SOIL - heavy metals and nutrients - 8 mm or 5 mm spot (P/N 730.0202)
rev 02

SOIL	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Analysis Range [%]	0.12-25	0.31-10	<47	0.005-0.2	0.004-13.5	0.012-4	0.005-8.5	0.006-1.4	0.001-0.035	0.003-1.1	0.005-0.22	0.003-25	0.001-0.03	0.003-0.24	0.002-3.2
LOD in pure SiO ₂ [ppm]	400	950	NA	20	20	35	15	20	3	8	15	8	3	10	4
Analysis Phase	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

SOIL	Zn	As	Se	Rb	Sr	Zr	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb
Analysis Range [%]	0.001-10.5	0.002-0.16	0.001-0.011	0.001-0.012	0.002-0.06	0.002-0.055	0.003-0.011	0.004-0.046	0.004-1.2	0.013-0.02	0.04-0.27	0.003-0.009	0.002-0.011	0.003-2.3
LOD in pure SiO ₂ [ppm]	2	3	3	3	4	4	10	14	8	40	120	8	6	10
Analysis Phase	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Soil: This calibration is intended for elemental analysis of dried and powdered soil. For best results sample should be packed in a sample cup using 4um Prolene film.

Analysis Range: The concentration range that calibration is intended for. The minimum concentration is determined by the Limit of Quantification (LOQ) or based on other analytical limitations.

Limit of Detection (LOD): The smallest concentration which can be detected in ideal condition when the sample fully covers the analysis spot

a) In this document LOD is specified for a given matrix in three sigma 99.7% confidence level (3 sigma); 60 sec analysis time/ phase

b) Individual elemental LOD's improve as a function of the square root of the analysis time.

c) Actual LOD depends on several factors such as matrix interferences, overlapping elements, level of statistical confidence and testing time.

Limit of Quantification (LOQ): Limit of Quantification (LOQ): The smallest concentration which can be reliably analyzed in ideal conditions is 3.3 times LOD (10 sigma).

Αναφορές αποτελεσμάτων συσκευής (έδαφος)



00006-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 6:40:39	ElapsedTime: 71
Alloy 1:	Match No:	

Field Info	Supervisor	Name	edafos 1
Operator			

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	5610	0	3040
Al	0	65893	0	2033
Si	0	336530	0	1691
P	0	372	0	92
S	0	434	0	96
K	0	20907	0	350
Ca	0	9665	0	179
Ti	0	3279	0	104
V	0	47	0	5
Cr	0	67	0	26
Mn	0	764	0	45
Fe	0	16059	0	148
Co	0	0	0	14
Ni	0	58	0	12
Cu	0	31	0	6
Zn	0	60	0	6
As	0	5	0	3
Se	0	1	0	3
Rb	0	99	0	6
Sr	0	167	0	5
Zr	0	154	0	5
Ag	0	6	0	14
Cd	0	0	0	18
Sn	0	35	0	16
Sb	0	4	0	45
Ba	0	1046	0	158

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00006-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 6:40:39	ElapsedTime: 71
Alloy 1:	Match No:	

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	12
Tl	0	2	0	6
Pb	0	10	0	11

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2



00008-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 6:42:52	ElapsedTime: 72
Alloy 1:	Match No:	

Field Info	Supervisor	Name	edafos 2
Operator			

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	9983	0	5059
Al	0	57353	0	1694
Si	0	281930	0	1318
P	0	229	0	71
S	0	0	0	109
K	0	15736	0	284
Ca	0	7816	0	159
Ti	0	3922	0	101
V	0	115	0	8
Cr	0	360	0	29
Mn	0	747	0	41
Fe	0	29860	0	205
Co	0	5	0	22
Ni	0	163	0	16
Cu	0	41	0	8
Zn	0	87	0	8
As	0	11	0	3
Se	0	1	0	3
Rb	0	134	0	7
Sr	0	107	0	5
Zr	0	218	0	6
Ag	0	0	0	18
Cd	0	0	0	20
Sn	0	23	0	17
Sb	0	8	0	46
Ba	0	553	0	168

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00008-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 6:42:52	ElapsedTime: 72
Alloy 1:	Match No:	

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	2	0	13
Tl	0	2	0	6
Pb	0	12	0	12

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2



00004-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 6:25:34	ElapsedTime: 86
Alloy 1:		Match No:	
Field Info	Supervisor	Name	edafos 3
Operator			
Element Name Min PPM Max +/- [%]			
Hg	0	24280	0 4641
Al	0	66539	0 1026
Si	0	209944	0 627
P	0	606	0 58
S	0	78	0 102
K	0	17077	0 172
Ca	0	68634	0 286
Ti	0	3865	0 70
V	0	182	0 9
Cr	0	192	0 18
Mn	0	577	0 28
Fe	0	53377	0 313
Co	0	0	0 29
Ni	0	236	0 19
Cu	0	57	0 10
Zn	0	146	0 11
As	0	12	0 4
Se	0	1	0 4
Rb	0	176	0 9
Sr	0	108	0 6
Zr	0	132	0 6
Ag	0	0	0 14
Cd	0	0	0 22
Sn	0	32	0 17
Sb	0	0	0 46
Ba	0	427	0 178

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00004-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 6:25:34	ElapsedTime: 86
Alloy 1:		Match No:	
Element Name	Min	PPM	Max +/- [%]
Hg	0	1	0 12
Ti	0	5	0 7
Pb	0	12	0 13

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2



00003-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 6:22:17	ElapsedTime: 79
Alloy 1:		Match No:	
Field Info	Supervisor	Name	edafos 4
Operator			
Element Name Min PPM Max +/- [%]			
Mg	0	5633	0 2165
Al	0	59387	0 1344
Si	0	330411	0 1157
P	0	198	0 47
S	0	0	0 56
K	0	15943	0 214
Ca	0	4018	0 85
Ti	0	5360	0 82
V	0	89	0 4
Cr	0	261	0 20
Mn	0	1189	0 34
Fe	0	23462	0 176
Co	0	0	0 19
Ni	0	131	0 14
Cu	0	25	0 6
Zn	0	52	0 6
As	0	6	0 3
Se	0	1	0 3
Rb	0	96	0 6
Sr	0	89	0 5
Zr	0	270	0 7
Ag	0	3	0 16
Cd	0	9	0 19
Sn	0	37	0 17
Sb	0	24	0 44
Ba	0	638	0 152

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00003-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 6:22:17	ElapsedTime: 79
Alloy 1:		Match No:	
Element Name	Min	PPM	Max +/- [%]
Hg	0	0	0 13
Ti	0	3	0 6
Pb	0	14	0 12

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2



00009-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 6:43:49 ElapsedTime: 74

Alloy 1: Match No:

Field Info
Operator Supervisor Name edafos 5

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	4258	0	2106
Al	0	66585	0	1657
Si	0	337820	0	1398
P	0	236	0	61
S	0	0	0	65
K	0	15692	0	261
Ca	0	3969	0	103
Ti	0	4998	0	97
V	0	77	0	4
Cr	0	266	0	24
Mn	0	1381	0	43
Fe	0	23782	0	177
Co	0	0	0	19
Ni	0	130	0	14
Cu	0	33	0	6
Zn	0	50	0	6
As	0	9	0	3
Se	0	3	0	3
Rb	0	84	0	5
Sr	0	86	0	5
Zr	0	263	0	7
Ag	0	0	0	16
Cd	0	14	0	20
Sn	0	23	0	17
Sb	0	0	0	44
Ba	0	309	0	149

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00009-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 6:43:49 ElapsedTime: 74

Alloy 1: Match No:

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	12
Tl	0	3	0	6
Pb	0	10	0	12

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2



00007-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 6:41:48 ElapsedTime: 73

Alloy 1: Match No:

Field Info
Operator Supervisor Name edafos 6

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	22755	0	5973
Al	0	56132	0	1393
Si	0	253233	0	1098
P	0	393	0	75
S	0	264	0	134
K	0	11704	0	226
Ca	0	31064	0	284
Ti	0	3005	0	89
V	0	115	0	10
Cr	0	127	0	24
Mn	0	637	0	38
Fe	0	24975	0	196
Co	0	0	0	20
Ni	0	143	0	15
Cu	0	39	0	8
Zn	0	58	0	7
As	0	1	0	3
Se	0	2	0	3
Rb	0	97	0	7
Sr	0	152	0	6
Zr	0	140	0	6
Ag	0	10	0	17
Cd	0	16	0	20
Sn	0	47	0	17
Sb	0	4	0	47
Ba	0	321	0	184

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 1 of 2



00007-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 6:41:48 ElapsedTime: 73

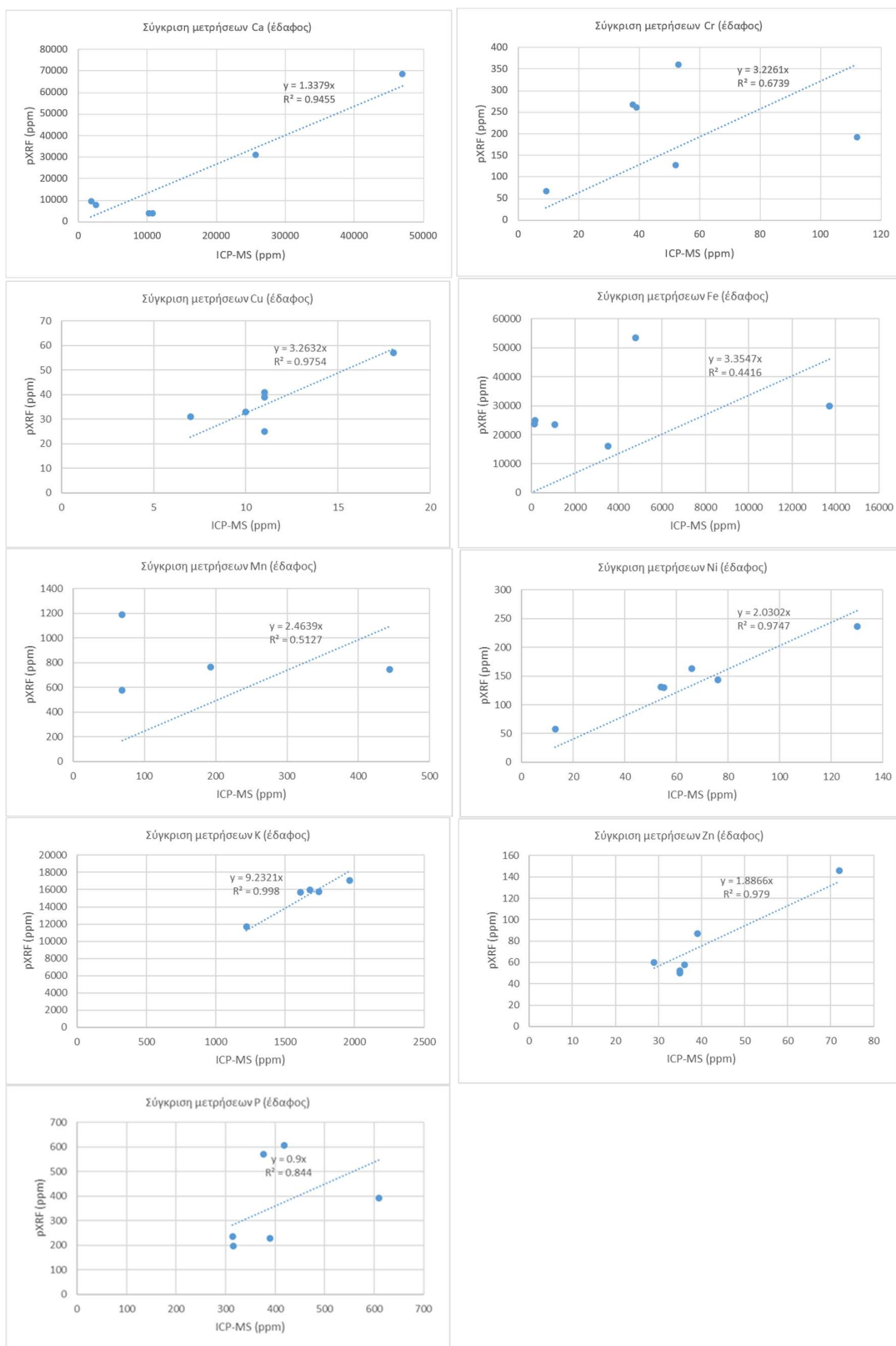
Alloy 1: Match No:

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	13
Tl	0	4	0	6
Pb	0	20	0	12

Printed: 12-Dec-23 12:46 PM

Page No: 2 of 2

Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων (έδαφος)



Αναφορές αποτελεσμάτων συσκευής (λυματολόαση)

01430-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 4:46:59	ElapsedTime: 65
----------------	------------------------------	-----------------

Alloy 1:	Match No:
----------	-----------

Field Info			
Operator	Supervisor	Name	

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	0	0	0
Al	0	446561	0	8658
Si	0	705493	0	651
P	0	7136	0	758
S	0	0	0	0
K	0	1061	0	358
Ca	0	4706	0	238
Ti	0	657	0	192
V	0	0	0	0
Cr	0	2553	0	29
Mn	0	3916	0	271
Fe	0	10564	0	102
Co	0	0	0	11
Ni	0	54	0	11
Cu	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0
As	0	0	0	3
Se	0	0	0	2
Rb	0	0	0	0
Sr	0	291	0	6
Zr	0	10	0	4
Ag	0	4	0	16
Cd	0	0	0	11
Sn	0	0	0	5
Sb	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 1 of 2

01430-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 4:46:59	ElapsedTime: 65
----------------	------------------------------	-----------------

Alloy 1:	Match No:
----------	-----------


Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	1
Tl	0	5	0	5
Pb	0	23	0	10


Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 2 of 2



01430-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 4:46:59		ElapsedTime: 65	
Alloy 1:			Match No:		
Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]	
Hg	0	0	0		
Tl	0	5	0		
Pb	0	23	0	1	





01426-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 4:43:16	ElapsedTime: 65
Alloy 1:	Match No:	

Field Info			
Operator	Supervisor	Name	

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	0	0	0
Al	0	455594	0	8723
Si	0	775010	0	877
P	0	2647	0	564
S	0	0	0	0
K	0	1209	0	378
Ca	0	7086	0	256
Ti	0	69	0	167
V	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0
Mn	0	3755	0	270
Fe	0	5510	0	71
Co	0	0	0	9
Ni	0	18	0	9
Cu	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0
As	0	1	0	3
Se	0	0	0	3
Rb	0	0	0	0
Sr	0	174	0	5
Zr	0	8	0	4
Ag	0	9	0	19
Cd	0	3	0	12
Sn	0	0	0	6
Sb	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0

01426-Soil.pdz	AssayTime: 12-Dec-23 4:43:16	ElapsedTime: 65
Alloy 1:	Match No:	

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	0
Tl	0	4	0	6
Pb	0	6	0	10

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 1 of 2

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 2 of 2



01426-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 4:43:16		ElapsedTime: 65	
Alloy 1:			Match No:		
Element Name	Min	PPM	Max	+/- : [%]	
Hg	0	0	0	0	
Tl	0	4	0	6	
Pb	0	6	0	10	



01429-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 4:46:05 ElapsedTime: 65
Alloy 1: Match No:

Field Info
Operator Supervisor Name

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	17288	0	0
Al	0	486153	0	5888
Si	0	962228	0	840
P	0	2654	0	668
S	0	0	0	0
K	0	2169	0	443
Ca	0	0	0	104
Ti	0	555	0	189
V	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0
Mn	0	3640	0	274
Fe	0	2151	0	94
Co	0	0	0	26
Ni	0	66	0	10
Cu	0	0	0	0
Zn	0	0	0	0
As	0	0	0	3
Se	0	1	0	3
Rb	0	0	0	0
Sr	0	133	0	6
Zr	0	11	0	5
Ag	0	4	0	29
Cd	0	0	0	16
Sn	0	0	0	8
Sb	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 1 of 2



01429-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 4:46:05 ElapsedTime: 65
Alloy 1: Match No:

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	0	0	0
Tl	0	2	0	7
Pb	0	34	0	13

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 2 of 2



01427-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 4:44:13 ElapsedTime: 75
Alloy 1: Match No:

Field Info
Operator Supervisor Name

Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Mg	0	8164	0	3430
Al	0	102127	0	908
Si	0	259025	0	363
P	0	15608	0	265
S	0	26902	0	397
K	0	8942	0	183
Ca	0	74059	0	415
Ti	0	3243	0	102
V	0	103	0	11
Cr	0	1681	0	38
Mn	0	1717	0	61
Fe	0	34452	0	266
Co	0	0	0	11
Ni	0	159	0	17
Cu	0	539	0	22
Zn	0	1934	0	32
As	0	13	0	3
Se	0	3	0	3
Rb	0	47	0	8
Sr	0	121	0	4
Zr	0	27	0	3
Ag	0	0	0	5
Cd	0	0	0	11
Sn	0	0	0	5
Sb	0	0	0	37
Ba	0	296	0	144

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 1 of 2



01427-Soil.pdz AssayTime: 12-Dec-23 4:44:13 ElapsedTime: 75
Alloy 1: Match No:

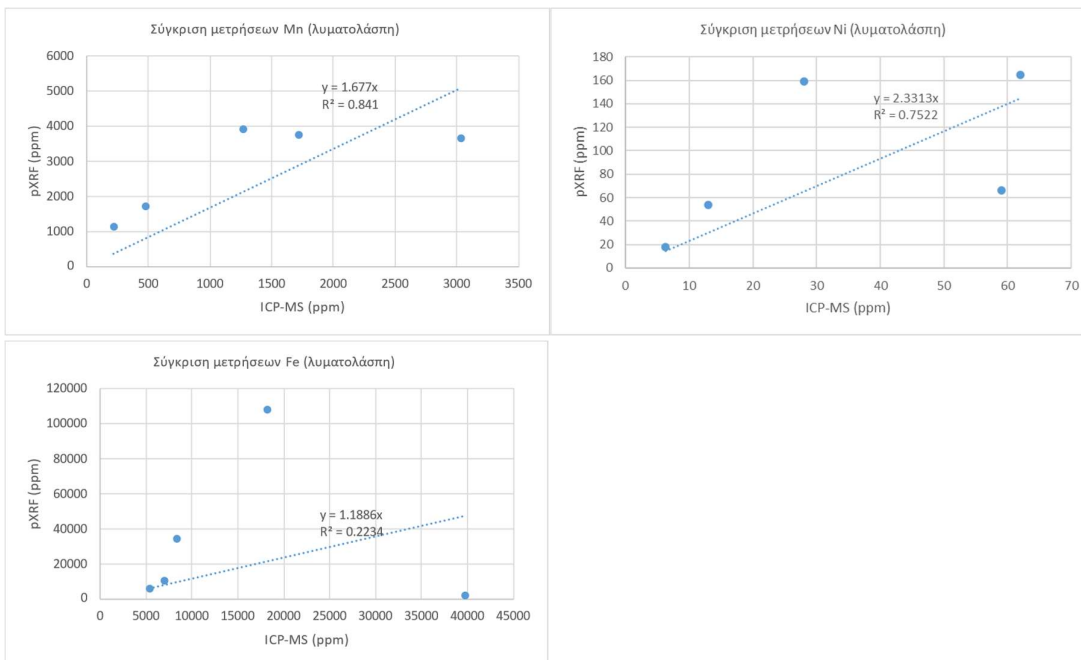
Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%]
Hg	0	5	0	12
Tl	0	0	0	5
Pb	0	65	0	10

Printed: 12-Dec-23 4:40 PM

Page No: 2 of 2

01428-Soil.pdz		AssayTime: 12-Dec-23 4:45:14		ElapsedTime: 65	
Alloy 1:		Match No:			
Field Info					
Operator	Supervisor	Name			
Element Name	Min	PPM	Max	+/- [%2]	
Mg	0	3952	0	25049	
Al	0	89674	0	3290	
Si	0	185222	0	1402	
P	0	18786	0	1051	
S	0	27948	0	1804	
K	0	7005	0	578	
Ca	0	159971	0	2204	
Ti	0	4118	0	442	
V	0	140	0	60	
Cr	0	263	0	113	
Mn	0	1128	0	243	
Fe	0	108122	0	542	
Co	0	0	0	21	
Ni	0	165	0	21	
Cu	0	455	0	25	
Zn	0	1290	0	33	
As	0	6	0	3	
Se	0	6	0	3	
Rb	0	131	0	10	
Sr	0	161	0	5	
Zr	0	30	0	4	
Ag	0	0	0	1	
Cd	0	8	0	13	
Sn	0	0	0	5	
Sb	0	4	0	40	
Ba	0	330	0	163	

Ευθείες ελαχίστων τετραγώνων (λυματολόαση)



Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.