

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Στοιχειακές και Ισοτοπικές Αναλύσεις Ουρανίου σε Υγρά Δείγματα

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΟΥ

ΑΓΓΕΛΟΥ Β. ΕΥΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ, BEng, DIC, MSc

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού
εκ Πανεπιστημίου του Λονδίνου

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Σ.Ε. ΣΙΜΟΠΟΥΛΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2010

ΑΓΓΕΛΟΣ Β. ΕΥΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΣ

**ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΙΣΟΤΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ
ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΕ ΥΓΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΜΠ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ δραστηριοποιείται στις μετρήσεις ουρανίου με εφαρμογή διαφόρων μετρητικών τεχνικών. Προς επέκταση της αναλυτικής δυνατότητας του Εργαστηρίου προσετέθη στο μετρητικό του δυναμικό μια μονάδα Ανάλυσης Κινητικής Φωσφορισμού ΚΡΑ-11, για τον φωσφοριμετρικό προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε υγρά δείγματα. Η παρούσα ΔΔ αφιερώθηκε στην μελέτη, ανάπτυξη, εφαρμογή και βελτιστοποίηση πρακτικών που θα καθιστούσαν την φωσφοριμετρική διάταξη του Εργαστηρίου μια αξιόπιστη μετρητική τεχνική ανάλυσης υγρών δειγμάτων ουρανίου. Αφού μελετήθηκε το θεωρητικό υπόβαθρο της φωσφοριμετρίας και επήλθε εξοικείωση με τις λειτουργίες της μονάδας ΚΡΑ-11, αναπτύχθηκε μεθοδολογία για την παρασκευή προτύπων βαθμονόμησης ουρανίου, ενώ βελτιστοποιήθηκε το πρωτόκολλο βαθμονόμησης, με συνέπεια την μείωση της συνεισφερόμενης αβεβαιότητας στην τελική μέτρηση σε αποδεκτά επίπεδα. Διενεργήθηκαν μετρήσεις πολυάριθμων διαλυμάτων ουρανίου και περιβαλλοντικών νερών στο πλαίσιο αξιολόγησης της μετρητικής διαδικασίας, ενώ βελτιστοποιήθηκαν τα προτεινόμενα πρωτόκολλα. Αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν μέθοδοι χημικής επεξεργασίας για υγρά δείγματα με πιο σύνθετες ή ρυπασμένες μήτρες. Η μεθοδολογία πιστοποιήθηκε μέσω επιτυχούς συμμετοχής στην ραδιοπεριβαλλοντική άσκηση διασύγκρισης ALMERA 2009, ενώ τέθηκε σε εφαρμογή σε βρόχινα νερά από επιβαρυσμένη ραδιολογικά περιοχή στο πλαίσιο ραδιοπεριβαλλοντικής έρευνας του ΕΠΤ. Τα αποτελέσματα συμφωνούσαν με α-φασματοσκοπικές αναλύσεις επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία της μεθόδου, βελτιώνοντας παράλληλα έως και 10 φορές τον χρόνο εκτίμησης του τελικού αποτελέσματος. Αναπτύχθηκε επίσης η μεθοδολογία για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε δείγματα ούρων με την φωσφοριμετρική διάταξη. Προσαρμόσθηκε μέθοδος χημικής επεξεργασίας και εφαρμόσθηκε σε δείγματα ούρων μελών του προσωπικού του Εργαστηρίου, τα οποία βρέθηκαν να εμπίπτουν στα φυσιολογικά όρια της ICRP. Η μεθοδολογία επεξεργασίας ούρων πιστοποιήθηκε μέσω επιτυχούς ανάλυσης δείγματος της ραδιοτοξικολογικής άσκησης διασύγκρισης PROCORAD 2010. Τέλος, στο πλαίσιο περιορισμού του λειτουργικού κόστους της μονάδας ΚΡΑ-11 διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών υλικών ανάλυσης. Παρασκευάσθηκε διάλυμα συμπλοκοποίησης για την προστασία του φωσφορισμού από απλό φωσφορικό οξύ το οποίο, καίτοι φτωχότερο σε συμπλοκοποιητική ικανότητα από το αντίστοιχο εμπορικό διάλυμα, δεν υστερούσε σε ακρίβεια, ενώ επιμήκυνε σημαντικά την ωφέλιμη διάρκεια μιας βαθμονόμησης.

ABSTRACT

The Nuclear Engineering Laboratory of the NTUA is involved in uranium analysis by using various measurement techniques. In order to extend the Laboratory's analytical capabilities, a Kinetic Phosphorescence Analyser KPA-11 was added to the methods employed, to conduct phosphorimetric determination of uranium concentration in liquid samples. The present Thesis describes the study, development, application and optimisation of practices that constituted the phosphorimetric apparatus of the Laboratory a reliable technique for determining uranium concentration in liquid samples. After reviewing the theoretical principles governing phosphorimetry and becoming familiar with the main functions of the KPA-11 unit, the methodology for the production of uranium calibration standards was developed, and the calibration protocol was optimised, leading to reduced contribution of uncertainty in the final measurement result. Numerous measurements of uranium solutions and environmental waters were conducted in order to assess the measurement process, while optimising the recommended measurement protocols. Chemical treatment methods were developed and applied for liquid samples of more complex or polluted matrices. The methodology's validity was verified by successfully participating in the ALMERA 2009 intercomparison, while its efficacy was tested in an environmental radiation study conducted by the Laboratory in rain water samples collected from a radiologically burdened location. Results were in agreement with a-spectroscopic analyses, verifying the method's reliability, while reducing by tenfold the time required for obtaining a result. The methodology for determining uranium concentration in urine samples with the phosphorimetric apparatus was also developed. A chemical treatment method was adjusted and applied to urine samples of staff members of the Laboratory, the uranium concentration of which was found within the ICRP limits. The method's validity was verified by successfully determining the uranium concentration of a urine sample from the PROCORAD 2010 intercomparison. Finally, in order to reduce running costs of the KPA-11 unit, the possibility of using alternative analysis objects was examined. A complexant solution for phosphorescence protection was prepared from phosphoric acid that, despite its poorer complexing capabilities compared to its commercial counterpart, did not lack in accuracy, while it prolonged a calibration's lifetime significantly.

Στον πατέρα μου, Βασίλη

Στην μητέρα μου, Ιορδάνια

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|-------------------|------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | i |
| ABSTRACT | iii |
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ | vii |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | xvii |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

| | |
|------------------------------------------------------|---|
| 1.1 Το Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής | 1 |
| 1.2 Η Διάρθρωση της Διδακτορικής Διατριβής | 3 |
| 1.2.1 Βιβλιογραφική Επισκόπηση | 3 |
| 1.2.2 Λειτουργία της Φωσφοριμετρικής Διάταξης | 4 |
| 1.2.3 Βαθμονόμηση της Φωσφοριμετρικής Διάταξης | 5 |
| 1.2.4 Μετρήσεις με την Φωσφοριμετρική Διάταξη | 5 |
| 1.2.5 Αναζήτηση Εναλλακτικών Υλικών Ανάλυσης | 6 |
| 1.3 Ειδικοί Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής | 6 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Ιστορική Αναδρομή | 9 |
| 2.1.1 Οι Πρώτες Αναφορές | 10 |
| 2.1.2 Η Επιστημονική Προσέγγιση | 10 |
| 2.1.2.1 Είδη Φωταύγειας | 11 |
| 2.1.3 Η Φωτοφωταύγεια | 12 |
| 2.2 Φυσικές Αρχές Φωτοφωταύγειας | 12 |
| 2.2.1 Ενεργειακές Καταστάσεις Μορίων | 13 |
| 2.2.1.1 Ηλεκτρονική Δομή | 13 |
| 2.2.1.2 Ηλεκτρονική Κατάσταση | 14 |
| 2.2.1.3 Ιδιότητες Μορίου βάσει Ηλεκτρονικής Κατάστασης | 15 |
| 2.2.1.4 Διαφοροποίηση Χαρακτηρισμού Φωτοφωταύγειας | 16 |
| 2.2.2 Μηχανισμοί Αποδιέγερσης | 17 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.2.1 Δονητική Αποδιέγερση (Vibrational Relaxation) | 18 |
| 2.2.2.2 Εσωτερική Μετατροπή (Internal Conversion) | 18 |
| 2.2.2.3 Φθορισμός (Fluorescence) | 19 |
| 2.2.2.4 Διασυστηματική Διασταύρωση (Intersystem Crossing) | 20 |
| 2.2.2.5 Φωσφορισμός (Phosphorescence) | 21 |
| 2.2.2.6 Απόσβεση Φωταύγειας (Luminescence Quenching) | 21 |
| 2.2.3 Παράγοντες Καθορισμού Μηχανισμών Αποδιέγερσης | 22 |
| 2.2.3.1 Κβαντική Απόδοση Φωτοφωταύγειας | 23 |
| 2.2.3.2 Μέση Διάρκεια Φωτοφωταύγειας | 25 |
| 2.2.3.3 Σταθερές Σχετικής Ταχύτητας Μηχανισμών Αποδιέγερσης | 27 |
| 2.2.3.4 Προστασία Φωτοφωταύγειας | 28 |
| 2.3 Μετρητικές Τεχνικές Μοριακής Φωταύγειας | 29 |
| 2.3.1 Εφαρμογές & Ειδικά Χαρακτηριστικά | 30 |
| 2.3.2 Βασικά Μέρη Μετρητικών Συστημάτων | 32 |
| 2.3.2.1 Πηγή Ενέργειας | 32 |
| 2.3.2.2 Συσκευές Καθορισμού Συχνότητας Ακτινοβολίας | 33 |
| 2.3.2.3 Συσκευές Ανίχνευσης και Καταγραφής Φωταύγειας | 34 |
| 2.4 Φωσφοριμετρία | 35 |
| 2.4.1 Μηχανικά Συστήματα | 36 |
| 2.4.1.1 Φωσφοροσκόπιο Περιστρεφόμενου Κάνιστρου | 36 |
| 2.4.1.2 Φωσφοροσκόπιο Περιστρεφόμενου Δίσκου | 37 |
| 2.4.1.3 Συνεισφορά των Μηχανικών Συστημάτων | 37 |
| 2.4.2 Ηλεκτρονικά Συστήματα | 38 |
| 2.4.2.1 Φωσφοριμετρία Χρονικής Ανάλυσης Παλλόμενης Πηγής | 38 |
| 2.4.3 Εφαρμογές της Φωσφοριμετρίας | 40 |
| 2.4.3.1 Φωσφοριμετρία Χαμηλής Θερμοκρασίας LTP | 40 |
| 2.4.3.2 Φωσφοριμετρία Θερμοκρασίας Δωματίου RTP | 41 |
| 2.5 Ανίχνευση Ουρανίου με Φωσφοριμετρία | 43 |

| | |
|------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.1 Το Ουράνιο | 43 |
| 2.5.1.1 Σημασία Ανίχνευσης Ουρανίου | 44 |
| 2.5.1.2 Μέθοδοι Ανίχνευσης του Ουρανίου..... | 44 |
| 2.5.2 Προστασία Φωσφορισμού | 45 |
| 2.5.3 Μέθοδος Ανάλυσης της Κινητικής του Φωσφορισμού | 47 |
| 2.5.3.1 Θεωρία της Κινητικής του Φωσφορισμού | 48 |
| 2.5.4 Η ΚΡΑ στην βιβλιογραφία | 50 |
| 2.5.4.1 Μετρήσεις Δειγμάτων Νερού | 50 |
| 2.5.4.2 Μετρήσεις Δειγμάτων Ούρων | 51 |
| 2.5.4.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Βιολογικών Ιστών | 52 |
| 2.5.4.4 Άλλες Έρευνες | 53 |
| 2.6 Σύνοψη Κεφαλαίου | 54 |
| 2.7 Σχήματα Κεφαλαίου | 57 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΡΑ-11

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 3.1 Η Φωσφομετρική Διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ | 63 |
| 3.1.1 Σύνοψη Μεθοδολογίας Φωσφομετρικής Ανάλυσης | 64 |
| 3.1.1.1 Η Προσδιοριζόμενη Ουσία | 64 |
| 3.1.1.2 Στάδια Μετρητικής Διαδικασίας | 65 |
| 3.1.1.3 Η Διαδικασία Βαθμονόμησης | 68 |
| 3.1.2 Ο Αναλυτής Κινητικής Φωσφορισμού ΚΡΑ-11 | 71 |
| 3.1.2.1 Εσωτερική Διάταξη της Μονάδας ΚΡΑ-11 | 71 |
| 3.1.2.2 Οι Εξωτερικές Επιφάνειες της ΚΡΑ | 72 |
| 3.1.3 Περιβάλλον Εργασίας, Εξοπλισμός και Αναλώσιμα | 73 |
| 3.1.4 Αρχές Λειτουργίας της ΚΡΑ | 74 |
| 3.1.4.1 Διαχείριση Δεδομένων Έντασης Φωτοφωταύγειας | 75 |
| 3.1.4.2 Διαχωρισμός Φθορισμού-Φωσφορισμού | 75 |
| 3.1.4.3 Ευθεία Αναδρομής και Σημείο Τομής | 76 |
| 3.1.4.4 Μετατόπιση και Πτώση Χρονικών Θυρών | 76 |

| | |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.4.5 Περιοχές Μετρητικής Λειτουργίας | 77 |
| 3.2 Το Συνοδευτικό Λογισμικό KPAWin® | 78 |
| 3.2.1 Κύριες Οθόνες Εργασίας | 79 |
| 3.2.1.1 Οθόνη Εισαγωγής Στοιχείων Μέτρησης | 79 |
| 3.2.1.2 Οθόνη Αναφοράς Μέτρησης | 84 |
| 3.2.2 Ρυθμίσεις | 87 |
| 3.2.2.1 Ρυθμίσεις Ελάσσονος Σημασίας | 87 |
| 3.2.2.2 Ρυθμίσεις Ορίων Κανονικής Λειτουργίας | 88 |
| 3.2.2.3 Ρυθμίσεις Βαθμονόμησης | 89 |
| 3.2.3 Βάση Δεδομένων | 90 |
| 3.3 Βαθμονόμηση Μονάδας KPA-11 | 91 |
| 3.3.1 Διαδικασία Βαθμονόμησης | 92 |
| 3.3.1.1 Μέτρηση Υποστρώματος | 92 |
| 3.3.1.2 Μετρήσεις Προτύπων Βαθμονόμησης | 93 |
| 3.3.2 Λογισμικό Βαθμονόμησης | 93 |
| 3.3.2.1 Συναγερμοί σε Σημείο Βαθμονόμησης | 94 |
| 3.3.3 Ποιοτική Αξιολόγηση Βαθμονόμησης | 95 |
| 3.3.3.1 Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης | 95 |
| 3.3.3.2 Απόκλιση Πειραματικών και Προσαρμοσμένων Σημείων | 95 |
| 3.3.3.3 Λόγος Αναφοράς | 96 |
| 3.3.3.4 Μετρήσεις Ελέγχου | 98 |
| 3.4 Προεργασία Μετρήσεων | 98 |
| 3.4.1 Συντήρηση μονάδας | 99 |
| 3.4.1.1 Το Laser Μοριακού Αζώτου | 99 |
| 3.4.1.2 Το Φιαλίδιο Χρωστικής Ουσίας | 101 |
| 3.4.1.3 Άλλα Εξαρτήματα | 102 |
| 3.4.2 Παρασκευή και Διατήρηση Αντιδραστηρίων | 102 |
| 3.4.2.1 Διάλυμα Στιλβενίου-240 (Διάλυμα Χρωστικής) | 103 |

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.2.2 Διάλυμα Uraplex® (Διάλυμα Συμπλοκοποίησης) | 104 |
| 3.4.2.3 Διαλύματα Καθαρισμού | 106 |
| 3.4.2.4 Το Διάλυμα Υποστρώματος | 108 |
| 3.4.3 Προετοιμασία Δείγματος | 109 |
| 3.4.3.1 Εσωτερικός Καθαρισμός Φιαλιδίων Χαλαζία | 109 |
| 3.4.3.2 Παρασκευή Δείγματος προς Μέτρηση | 111 |
| 3.4.3.3 Προμετρητικός Έλεγχος | 113 |
| 3.4.3.4 Εξωτερικός Καθαρισμός Φιαλιδίων Χαλαζία | 116 |
| 3.5 Μέτρηση και Διαχείριση Αποτελέσματος | 117 |
| 3.5.1 Διεξαγωγή Μέτρησης | 117 |
| 3.5.1.1 Υπολογισμοί | 118 |
| 3.5.2 Ποιοτική Αξιολόγηση Αποτελέσματος | 118 |
| 3.5.2.1 Αξιολόγηση Προσαρμογής Καμπύλης Εξασθένησης | 119 |
| 3.5.2.2 Αξιολόγηση Μέσης Διάρκειας Φωσφορισμού | 121 |
| 3.5.2.3 Λόγος Αναφοράς και Απόκριση Δείγματος Αναφοράς | 123 |
| 3.5.3 Διαχείριση Αποτελέσματος | 124 |
| 3.5.3.1 Ραδιομετρική και Ισοτοπική Ανάλυση | 124 |
| 3.5.3.2 Ολική Αβεβαιότητα Μέτρησης | 126 |
| 3.6 Σύνοψη Κεφαλαίου | 128 |
| 3.7 Πίνακες Κεφαλαίου | 131 |
| 3.8 Σχήματα Κεφαλαίου | 133 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΡΑ-11 | |
| 4.1 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης | 163 |
| 4.1.1 Αρχικές Ενέργειες | 164 |
| 4.1.1.1 Η Πρότυπος Πηγή WRC006 | 165 |
| 4.1.1.2 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά Α» | 167 |
| 4.1.1.3 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά Β» | 169 |
| 4.1.1.4 Αναδρομική Ανάλυση Δεδομένων Αρχικών Βαθμονομήσεων | 171 |

| | |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.2 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά C» | 175 |
| 4.1.2.1 Σχεδιασμός της Σειράς C | 175 |
| 4.1.2.2 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς C | 176 |
| 4.1.2.3 Έκπλυση Φυσικού Ουρανίου από Γυάλινα Τοιχώματα | 178 |
| 4.1.2.4 Αξιολόγηση της Σειράς C | 179 |
| 4.1.3 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά D» | 181 |
| 4.1.3.1 Προσεγγίσεις Άλλων Ερευνητών | 182 |
| 4.1.3.2 Η Επιλογή Συγκεντρώσεων-Στόχων | 182 |
| 4.1.3.3 Επεξεργασία Φιαλιδίων Φύλαξης | 183 |
| 4.1.3.4 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς D | 184 |
| 4.1.3.5 Αξιολόγηση της Σειράς D | 184 |
| 4.1.4 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά E» | 188 |
| 4.1.4.1 Αντιμετώπιση της Μετατόπισης Θυρών | 188 |
| 4.1.4.2 Σχεδιασμός της Σειράς E | 189 |
| 4.1.4.3 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς E | 190 |
| 4.1.4.4 Αξιολόγηση της Σειράς E | 190 |
| 4.1.5 Βελτιστοποίηση Αξιοπιστίας Βαθμονόμησης | 193 |
| 4.1.5.1 Προσαρμογή Καμπύλης Αναδρομής | 193 |
| 4.1.5.2 Διερεύνηση Εναλλακτικών Προσαρμογών | 194 |
| 4.2 Υπόστρωμα & Διασφάλιση Ποιότητας | 196 |
| 4.2.1 Γενικές Παρατηρήσεις Μετρήσεων Υποστρώματος | 197 |
| 4.2.1.1 Παράγοντες Επιρροής Υποστρώματος | 198 |
| 4.2.1.2 Αρχείο Υποστρώματος | 200 |
| 4.2.2 Διασφάλιση Ποιότητας | 202 |
| 4.2.2.1 Έλεγχος Υποστρώματος | 202 |
| 4.2.2.2 Κατώτερο Όριο Ανίχνευσης | 204 |
| 4.3 Σύνοψη Κεφαλαίου | 207 |
| 4.4 Πίνακες Κεφαλαίου | 211 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5 Σχήματα Κεφαλαίου | 241 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΝΑΔΑ ΚΡΑ-11 | |
| 5.1 Μετρήσεις Ελέγχου | 263 |
| 5.1.1 Διακρίβωση Μετρητικής Αξιοπιστίας | 265 |
| 5.1.1.1 Επιλογή Δειγμάτων Ελέγχου | 265 |
| 5.1.1.2 Διαδικασία Μέτρησης | 266 |
| 5.1.1.3 Στατιστική Αξιολόγηση | 267 |
| 5.1.1.4 Μετρήσεις Ελέγχου | 271 |
| 5.1.2 Επίδραση Λόγου Αναφοράς | 274 |
| 5.1.2.1 Ωφέλιμη Διάρκεια Βαθμονόμησης | 275 |
| 5.1.2.2 Επέκταση Ωφέλιμης Διάρκειας Ζωής Βαθμονόμησης | 277 |
| 5.1.3 Σύγκριση Ραδιομετρικών Μεθόδων με την Μέθοδο ΚΡΑ | 278 |
| 5.1.3.1 Σύγκριση με α-Φασματοσκοπία | 278 |
| 5.1.3.2 Σύγκριση με γ-Φασματοσκοπία | 280 |
| 5.1.3.3 Αξιολόγηση Συγκριτικών Μετρήσεων | 281 |
| 5.2 Μετρήσεις Δειγμάτων Περιβαλλοντικών Νερών | 281 |
| 5.2.1 Σημασία Ανάλυσης Περιβαλλοντικών Δειγμάτων Νερού | 282 |
| 5.2.1.1 Ενδεικτικές Τιμές Συγκέντρωσης 238U σε Περιβαλλοντικά Νερά ... | 282 |
| 5.2.2 Μετρήσεις Ανεπεξέργαστων Πρωτογενών Δειγμάτων | 283 |
| 5.2.2.1 Δείγμα Νερού Φυσικής Πηγής «Καρβουνάρι» | 284 |
| 5.2.2.2 Δείγμα Νερού Δικτύου Ύδρευσης Πολυτεχνειούπολης ΕΜΠ | 285 |
| 5.2.2.3 Δείγμα Νερού Ψύκτη ΕΠΤ-ΕΜΠ | 288 |
| 5.2.2.4 Συμπέρασμα Μετρήσεων Άνευ Επεξεργασίας | 289 |
| 5.2.3 Μετρήσεις με Επεξεργασία Πρωτογενούς Δείγματος | 290 |
| 5.2.3.1 Μέθοδος Επεξεργασίας ASTM | 290 |
| 5.2.3.2 Πιστότητα Μεθόδου Επεξεργασίας ASTM | 293 |
| 5.2.4 Άσκηση Διασύγκρισης ALMERA 2009 | 296 |
| 5.2.4.1 Μετρήσεις με Επεξεργασία ASTM | 297 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.4.2 Μετρήσεις με Εναλλακτική Προσέγγιση | 297 |
| 5.2.4.3 Απολογισμός Αναλύσεων Δειγμάτων ALMERA 2009 | 300 |
| 5.2.5 Ανάλυση Δειγμάτων Βρόχινου Νερού | 301 |
| 5.2.5.1 Προσδιορισμός Ουρανίου σε Ιπτάμενη Τέφρα | 301 |
| 5.2.5.2 Συλλογή, Προεπεξεργασία και Ραδιομετρική Ανάλυση Δειγμάτων | 302 |
| 5.2.5.3 Φωσφομετρική Ανάλυση με την Μονάδα ΚΡΑ-11 | 303 |
| 5.2.5.4 Φωσφομετρική Ανάλυση με Προσθήκη Εσωτερικού Προτύπου .. | 306 |
| 5.2.5.5 Σύγκριση με α-Φασματοσκοπικές Αναλύσεις και Απολογισμός | 311 |
| 5.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Ούρων | 313 |
| 5.3.1 Σημασία Ανάλυσης Δειγμάτων Ούρων | 314 |
| 5.3.2 Χημική Επεξεργασία Δειγμάτων Ούρων | 315 |
| 5.3.2.1 Εφαρμογή Μεθόδου Επεξεργασίας Moore | 316 |
| 5.3.2.2 Παραλλαγή Μεθόδου Επεξεργασίας Moore του ΕΠΤ | 317 |
| 5.3.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Μη Εκτεθειμένου Πληθυσμού | 322 |
| 5.3.3.1 Συλλογή Δειγμάτων Ούρων και Επεξεργασία | 323 |
| 5.3.3.2 Αποτελέσματα και Συνακόλουθοι Υπολογισμοί | 324 |
| 5.3.3.3 Αξιολόγηση Αποτελέσματος | 326 |
| 5.3.4 Μετρήσεις Δείγματος PROCORAD | 327 |
| 5.3.4.1 Υπολογισμός Συγκέντρωσης | 328 |
| 5.3.4.2 Αξιολόγηση Αποτελέσματος και Απολογισμός Αναλύσεων | 329 |
| 5.4 Σύνοψη Κεφαλαίου | 330 |
| 5.5 Πίνακες Κεφαλαίου | 333 |
| 5.6 Σχήματα Κεφαλαίου | 355 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

| | |
|---------------------------------------------------|-----|
| 6.1 Λειτουργικό Κόστος Μονάδας ΚΡΑ-11 | 367 |
| 6.1.1 Πάγιες και Εφάπαξ Δαπάνες Λειτουργίας | 368 |
| 6.1.1.1 Φυσίγγιο Μοριακού Αζώτου | 369 |
| 6.1.1.2 Συμπλοκοποιητής Uraplex® | 370 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.1.3 Φιαλίδια Χαλαζία | 371 |
| 6.1.2 Αναζήτηση Εναλλακτικών Λύσεων | 372 |
| 6.1.2.1 Εναλλακτικά Φιαλίδια | 372 |
| 6.1.2.2 Εναλλακτικοί Συμπλοκοποιητές | 373 |
| 6.1.2.3 Επαναπλήρωση Φυσιγγίου Μοριακού Αζώτου | 374 |
| 6.2 Δοκιμές Εναλλακτικών Υλικών | 375 |
| 6.2.1 Δοκιμή Φιαλιδίων Χαλαζία της Sigma-Aldrich | 375 |
| 6.2.1.1 Βαθμονόμηση με τα Φιαλίδια | 376 |
| 6.2.1.2 Ακαταλληλότητα των Φιαλιδίων | 377 |
| 6.2.1.3 Απολογισμός Χρήσης Εναλλακτικών Φιαλιδίων | 378 |
| 6.2.2 Δοκιμή Φωσφορικού Οξέος ως Συμπλοκοποιητή | 379 |
| 6.2.2.1 Απαραίτητη Προεργασία | 379 |
| 6.2.2.2 Προκαταρκτικές Δοκιμές | 380 |
| 6.2.2.3 Προκαταρκτική Βαθμονόμηση | 382 |
| 6.2.2.4 Απολογισμός Προκαταρκτικών Δοκιμών Φωσφορικού Οξέος | 383 |
| 6.3 Συμπλοκοποίηση με Ορθοφωσφορικό Οξύ | 384 |
| 6.3.1 Αναζήτηση Βέλτιστου Διαλύματος | 384 |
| 6.3.1.1 Παρασκευή Φωσφορικών Διαλυμάτων | 384 |
| 6.3.1.2 Επιλογή Βέλτιστου Συμπλοκοποιητικού Διαλύματος | 385 |
| 6.3.1.3 Συνδυασμός Νιτρικού με Φωσφορικό Οξύ | 386 |
| 6.3.2 Λειτουργία της KPA-11 με Συμπλοκοποιητή 2M H ₃ PO ₄ | 387 |
| 6.3.2.1 Βαθμονόμηση με Συμπλοκοποιητή 2M H ₃ PO ₄ | 388 |
| 6.3.2.2 Μετρητική Λειτουργία με Χρήση Συμπλοκοποιητή 2M H ₃ PO ₄ | 390 |
| 6.3.2.3 Υπόστρωμα και Κατώτερο Όριο Ανίχνευσης | 391 |
| 6.3.3 Αξιολόγηση Συμπλοκοποιητή 2M H ₃ PO ₄ | 391 |
| 6.3.3.1 Οφέλιμη Διάρκεια Βαθμονόμησης με Διάλυμα 2M H ₃ PO ₄ | 392 |
| 6.3.3.2 Μετρητική Αξιοπιστία | 393 |
| 6.3.3.3 Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων με 2M H ₃ PO ₄ | 396 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3.3.4 Συμπέρασμα από την Χρήση 2M H ₃ PO ₄ για Συμπλοκοποίηση | 400 |
| 6.4 Σύνοψη Κεφαλαίου | 401 |
| 6.5 Πίνακες Κεφαλαίου | 405 |
| 6.6 Σχήματα Κεφαλαίου | 423 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΕΠΙΛΟΓΟΣ | |
| 7.1 Ανακεφαλαίωση της Εκπονηθείσας Διατριβής | 433 |
| 7.1.1 Σύνοψη του Ερευνητικού Έργου | 434 |
| 7.2 Απολογισμός της Διατριβής | 439 |
| 7.2.1 Σημεία Συνεισφοράς & Πρωτοτυπίας | 440 |
| 7.2.2 Δημοσιεύσιμο Αντικείμενο | 442 |
| 7.3 Προτάσεις για Μελλοντικό Έργο | 442 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ | |
| ΟΔΗΓΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ | 447 |
| ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΡΑWin® | 448 |
| ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΝΤΑΣΗΣ | 449 |
| ΕΞΑΓΩΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΕ ΑΡΧΕΙΟ ASCII | 450 |
| ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ WRC006A | 451 |
| ΑΝΑΦΟΡΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Q1032 | 456 |
| ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΠΗΓΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ QCY.44 | 458 |
| ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ WRC008A | 459 |
| ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ALMERA 2009 | 464 |
| ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PROCORAD 2010 | 465 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ | 469 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο στοιχειακός και ο ισοτοπικός προσδιορισμός ουρανίου απασχολεί ενεργά το επιστημονικό δυναμικό του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου εδώ και πάνω από μια δεκαετία, με αναγνωρισμένες δημοσιευθείσες έρευνες στην διεθνή βιβλιογραφία, αλλά και σημαντική ανεπτυγμένη τεχνογνωσία στην ανάλυση δειγμάτων ουρανίου, κυρίως μέσω γ-φασματοσκοπίας και α-φασματοσκοπίας, ενώ σε μικρότερο βαθμό έχει επιχειρηθεί η ανάλυση ουρανίου με φθορισμομετρία ακτινών-χ και νετρονική ενεργοποίηση.

Η απόφαση για επέκταση των δυνατοτήτων ανάλυσης δειγμάτων ουρανίου μέσω προμήθειας κατάλληλου εξοπλισμού για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας συνέπεσε χρονικά με την ανάθεση στον υποφαινόμενο της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής με θέμα τις αναλύσεις ουρανίου σε υγρά δείγματα. Η συνάφεια του θέματος με την ιδιαιτερότητα της επιλεχθείσας φωσφοριμετρικής τεχνικής να ειδικεύεται στην ανάλυση υγρών δειγμάτων ουρανίου αποτέλεσε εξαιρετική ευκαιρία για να αποτελέσει η φωσφοριμετρική διάταξη αντικείμενο ενδελεχούς μελέτης, εξυπηρετώντας παράλληλα και τον αντικειμενικό στόχο της ΔΔ.

Με την ολοκλήρωση του ερευνητικού και πειραματικού έργου η φωσφοριμετρική διάταξη αποδίδεται προς ένταξη στο υφιστάμενο μετρητικό δυναμικό του Εργαστηρίου πλήρως λειτουργική, με τα συνοδευτικά πρωτόκολλα ποιοτικού ελέγχου και μεθοδολογίας για την ανάλυση περιβαλλοντικών και βιολογικών υγρών δειγμάτων ουρανίου να αποτελούν προϊόντα έρευνας του Εργαστηρίου, προσαρμοσμένα στα δεδομένα του, και πιστοποιημένα για την μετρητική τους αξιοπιστία. Κυρίως όμως αποδίδεται ως παρακαταθήκη η παρούσα ΔΔ, ώστε να αποτελεί ένα πολύτιμο βοήθημα στον ερευνητή που επιθυμεί να ασχοληθεί με την εφαρμογή φωσφοριμετρίας ουρανίου στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Η πενταετής διαδρομή υπήρξε, ως όφειλε άλλωστε για να είναι επιτυχής, ιδιαίτερα διδακτική. Κλείνοντας το σημαντικότερο μέχρι στιγμής κεφάλαιο της ζωής μου, δράπτομαι της ευκαιρίας να εκφράσω βαθιά εκτίμηση και ευγνωμοσύνη απέναντι στον Καθηγητή Σίμο Ε. Σιμόπουλο, Πρύτανη ΕΜΠ, χωρίς την πολύτιμη – σε πολλαπλά επίπεδα – καθοδήγηση του οποίου δεν θα βρισκόμουν στην παρούσα θέση.

Ευχαριστώ τους Επίκ. Καθηγητές ΕΜΠ Μάριο Ι. Αναγνωστάκη και Ευάγγελο Π. Χίνη για την επικουρική τους εποπτεία, ενώ ιδιαίτερες ευχαριστίες αποδίδω στον Λέκτορα ΕΜΠ Νικόλαο Π. Πετρόπουλο, η στήριξη και οι παρεμβάσεις του οποίου στο έργο μου υπήρξαν καταλυτικές. Ευχαριστώ όλους τους υπόλοιπους συνεργάτες μου στον

Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας· τον Δρ. Δημήτριο Ι. Καράγγελο για τον συμβουλευτικό ρόλο του στην ολοκλήρωση του έργου μου, τον Δρ. Ανδρέα Ν. Νικόγλου για την σύμπνοια απόψεων σε ευαίσθητους τομείς, τον Δρ. Νικόλαο Κ. Παπαδόπουλο για την ευχάριστη συνύπαρξη στον κοινό μας εργασιακό χώρο, και την Δρ. Παναγιώτα Κ. Ρούνη. Ευχαριστώ επίσης τον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Ν. Παπαδάκο για την συμβολή του στην ομαλή προσαρμογή μου στα δεδομένα του Ιδρύματος, τον φίλο μου Υποψήφιο Διδάκτορα Κωνσταντίνο Λ. Καρφόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του, και την Υποψήφια Διδάκτορα Μαρίλια Ι. Σάββα, συνοδεύοντας τις ευχαριστίες μου με την ευχή να ολοκληρώσουν σύντομα το έργο τους.

Τέλος, αξίζει να αναφερθώ στην πολύτιμη συνεισφορά της Δρ. Κωνσταντίνας Κεχαγιά στην ολοκλήρωση του πειραματικού έργου της παρούσης ΔΔ, όπως επίσης και να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Ρόζα Ζάννη-Βλαστού, Καθηγήτρια ΕΜΠ, Εμμανουήλ Κακαρά, Καθηγητή ΕΜΠ, Άννη Λουίζη-Σκυλλάκου, Επίκ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ, και Παναγιώτη Δημητρίου, Αναπ. Καθηγητή ΕΚΠΑ, για τον χρόνο που διέθεσαν για την συμμετοχή τους στην εξεταστική διαδικασία.

Αθήνα, Νοέμβριος 2010
Άγγελος Β. Ευσταθόπουλος

Κεφάλαιο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγική ενότητα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής· ορίζεται το γενικότερο πλαίσιο μέσα στο οποίο εκτυλίχθηκε το ερευνητικό και πειραματικό έργο που διεξήχθη, και το οποίο έργο θα περιγραφεί διεξοδικά στις σελίδες των κεφαλαίων που ακολουθούν, παρατίθεται η διάρθρωση της διατριβής, ενώ τίθενται οι αντικειμενικοί στόχοι με βάση τους οποίους πορεύθηκε η ερευνητική διαδικασία.

1.1 Το Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής

Εν έτει 1789, ο Πρώσος χημικός Martin Klaproth (1743-1817) ανακαλύπτει μια ουσία η οποία, αν και αποτέλεσε ανακάλυψη σχετικά περιορισμένου ενδιαφέροντος για περίπου 100 χρόνια, οδήγησε στο τέλος του 19^{ου} αιώνα στην ανακάλυψη της ραδιενέργειας, αλλά και συνέβαλε στην αποσαφήνιση της δομής του ατόμου. Η ονομασία της ουσίας, εμπνευσμένη από τον πλανήτη Ουρανό ο οποίος είχε ανακαλυφθεί λίγα χρόνια νωρίτερα, ήταν «ουράνιο».

Το ουράνιο απέκτησε ιδιαίτερη σημασία από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα, ως μέσο για την ενεργειακή και στρατιωτική υπεροχή των υπερδυνάμεων της εποχής. Η παραγωγή ενέργειας κυρίως, και η πολεμική βιομηχανία δευτερευόντως, αποτελούν έως και σήμερα τα δυο πεδία στα οποία συγκεντρώνεται η πλειονότητα των χρήσεων του ουρανίου. Παράλληλα με την εκμετάλλευση του ουρανίου, παρουσιάσθηκε και η ανάγκη ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης και παρακολούθησής του. Αρχικά, η ώθηση για την ανάπτυξη μετρητικών μεθόδων δόθηκε από την βιομηχανία, αλλά αργότερα το βάρος μετατοπίστηκε προς την διασφάλιση της δημόσιας υγείας, καθώς

το ουράνιο, ως ραδιενεργό και ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο της φύσης, μπορεί να καταστεί επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Για τον λόγο αυτόν αναπτύχθηκε πληθώρα μετρητικών τεχνικών βασισμένων σε διαφορετικές θεωρητικές αρχές για την ανάλυση δειγμάτων ουρανίου, είτε περιβαλλοντικών, είτε βιολογικών.

Το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΠΤ-ΕΜΠ) διαθέτει εμπειρία σε ραδιοπεριβαλλοντικές έρευνες πλέον των τριών δεκαετιών. Το ερέθισμα για να στραφεί το ενδιαφέρον του Εργαστηρίου προς την ανάλυση ουρανίου αποτέλεσαν οι εχθροπραξίες που έλαβαν χώρα στα Δυτικά Βαλκάνια κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1990, έως και τις αρχές της τρέχουσας, όπου η εκτενής χρήση του ουρανίου στην απεμπλουτισμένη του μορφή, αλλά και η εγγύτητα των εν λόγω περιοχών με την Ελλάδα, ώθησαν στην ανάπτυξη μεθοδολογιών και στην εφαρμογή διαφόρων μετρητικών τεχνικών για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της ραδιενέργειας του ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα. Οι μετρητικές τεχνικές με τις οποίες το ΕΠΤ-ΕΜΠ πλέον διεξάγει πιστοποιημένη ισοτοπική ανάλυση ουρανίου αποτελούν η γ-φασματοσκοπία [1] και η α-φασματοσκοπία [2], ενώ έχει διερευνηθεί στο Εργαστήριο η προσέγγιση της ανάλυσης ουρανίου μέσω νετρονικής ενεργοποίησης [3] και μέσω φθορισμομετρίας ακτινών-χ [2].

Το καλοκαίρι του 2003 ελήφθη η απόφαση της ένταξης μίας ακόμα μετρητικής τεχνικής στο δυναμικό του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ειδικής για μετρήσεις ουρανίου και ταχύτερης των προηγούμενων, ώστε να επεκταθεί περαιτέρω η δυνατότητα ανάλυσης σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα ανίχνευσης από αυτά που προσέφεραν για το ουράνιο οι ραδιομετρικές μετρητικές τεχνικές της α-φασματοσκοπίας και της γ-φασματοσκοπίας. Έτσι, τον Δεκέμβριο του 2003 εγκαταστάθηκε στο Εργαστήριο μια μονάδα ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού KPA-11 της εταιρίας ChemChek™ Instruments Inc., μιας εξελιγμένης εφαρμογής της τεχνικής της φωσφοριμετρίας για τον μοριακό (στοιχειακό) προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε δείγματα υγρής μορφής. Η φωσφοριμετρία εκμεταλλεύεται την ιδιότητα των μορίων του ουρανίου να φωσφορίζουν, και διενεργεί ποσοτικό προσδιορισμό της μοριακής συγκέντρωσης του ουρανίου μέσω συσχέτισής της με τον παραγόμενο φωσφορισμό, κατόπιν τεχνητής διέγερσης του δείγματος.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή (ΔΔ), φέρουσα τον τίτλο «Στοιχειακές και Ισοτοπικές Αναλύσεις Ουρανίου σε Υγρά Δείγματα», ως ορίζει ο τίτλος της είχε γενικευμένο αντικείμενο τις αναλύσεις ουρανίου σε υγρά δείγματα, ειδικότερα όμως αφιερώθηκε στο μεγαλύτερο ποσοστό της στην μελέτη, την ανάπτυξη, την εφαρμογή και την βελτιστοποίηση μεθόδων και πρακτικών ώστε να καταστεί η φωσφοριμετρική

διάταξη του Εργαστηρίου πλήρως λειτουργική και μετρητικά αξιόπιστη, ανοίγοντας το πεδίο για την μετέπειτα διεξαγωγή μετρήσεων υγρών δειγμάτων ουρανού διαφόρων τύπων. Καθιστώντας την φωσφοριμετρική διάταξη ενεργή συνιστώσα του μετρητικού δυναμικού του ΕΠΤ-ΕΜΠ, αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν στο πλαίσιο της ΔΔ οι μεθοδολογίες για την επεξεργασία και μέτρηση περιβαλλοντικών και βιολογικών υγρών δειγμάτων ουρανού.

1.2 Η Διάρθρωση της Διδακτορικής Διατριβής

Η παρούσα ΔΔ διαρθρώνεται σε επτά κεφάλαια, τα πέντε εκ των οποίων περιγράφουν εκτενώς το διεξαχθέν ερευνητικό και πειραματικό έργο, πλαισιωμένα από το παρόν εισαγωγικό κεφάλαιο και από τον επίλογο, όπου συγκεντρώνονται τα ευρήματα, τα συμπεράσματα, τα σημεία πρωτοτυπίας της ΔΔ και οι προτάσεις για μελλοντική επέκταση της έρευνας. Τα κεφάλαια συνοδεύονται επίσης από τις βιβλιογραφικές αναφορές που απαντώνται στην ΔΔ, και από ένα παράρτημα όπου παρατίθενται συμπληρωματικά στοιχεία για το έργο που περιγράφεται. Η περιγραφή του ερευνητικού και του πειραματικού έργου με την σειρά της διακρίνεται στο κεφάλαιο της βιβλιογραφικής επισκόπησης, στα κεφάλαια σχετικά με την λειτουργία και την βαθμονόμηση της φωσφοριμετρικής διάταξης, στο κεφάλαιο για το διεξαχθέν μετρητικό έργο, και στο κεφάλαιο όπου αναζητούνται εναλλακτικά υλικά ανάλυσης για την μετρητική διαδικασία.

1.2.1 Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Στο κεφάλαιο της βιβλιογραφικής επισκόπησης (Κεφάλαιο 2) παρατίθενται στον αναγνώστη ιστορικά στοιχεία, θεωρητικές αρχές και έννοιες οι οποίες θα δημιουργήσουν ένα πληροφοριακό υπόβαθρο που θα καταστήσει ευανάγνωστη την ΔΔ. Αρχικά, περιγράφεται το φαινόμενο της φωταύγειας, δηλαδή του φυσικού φαινομένου στο οποίο βασίζεται η μετρητική μέθοδος της φωσφοριμετρίας, από την ανακάλυψή του έως και την σύγχρονη εκμετάλλευσή του προς όφελος της αναλυτικής έρευνας. Κατόπιν, αναλύονται διεξοδικά οι θεωρητικές αρχές που διέπουν το εν λόγω φυσικό φαινόμενο και αναλύονται οι μηχανισμοί που οδηγούν στην εμφάνιση του φωσφορισμού, ο οποίος και αποτελεί το μετρούμενο μέγεθος της τεχνικής της φωσφοριμετρίας.

Δίνεται έπειτα μια γενική εικόνα για τις τεχνικές μοριακής φωταύγειας που εκμεταλλεύονται το φυσικό φαινόμενο, και περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο αντλείται η ποσοτική πληροφορία μέσω της φωταύγειας. Το ενδιαφέρον κατόπιν

εστιάζεται στην ίδια την φωσφοριμετρία, μια κατεξοχήν τεχνική μοριακής φωταύγειας, και παρουσιάζεται η εξέλιξή της, με έμφαση ειδικά στην χρήση της για μετρήσεις ουρανίου. Το κεφάλαιο καταλήγει με την εφαρμογή της περιγραφείσας θεωρίας στην φωσφοριμετρική μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού που θα απασχολήσει στο σύνολό της την παρούσα ΔΔ. Τέλος, παρατίθεται μια συνοπτική παρουσίαση του ερευνητικού έργου που έχει δημοσιευθεί στην βιβλιογραφία για την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού.

1.2.2 Λειτουργία της Φωσφοριμετρικής Διάταξης

Το Κεφάλαιο 3 συντάχθηκε ως ένα βοηθητικό συμπλήρωμα του συνοδευτικού εγχειριδίου χρήσης της φωσφοριμετρικής διάταξης, στο οποίο κατατίθεται το εμπειρικό απόσταγμα της πολυετούς της χρήσης από τον γράφοντα, όπου περιγράφονται με απλοϊκή προσέγγιση οι κυριότερες λειτουργίες της και τα πρωτόκολλα ορθής χρήσης της. Έτσι, μετά από μια απαραίτητη συνοπτική εισαγωγή στον τρόπο λειτουργίας της φωσφοριμετρικής διάταξης ώστε να εξοικειωθεί ο αναγνώστης με την μη διαδεδομένη αυτή μέθοδο, περιγράφονται αναλυτικά τα μέρη που απαρτίζουν την μονάδα ανάλυσης κινητικής φωσφορισμού ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, περιγράφεται ο εξοπλισμός που συμπληρώνει την φωσφοριμετρική διάταξη, καθώς και τα απαραίτητα αναλώσιμα υλικά και αντιδραστήρια. Ύστερα, παρατίθεται ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η θεωρία του προηγούμενου κεφαλαίου στην υπολογιστική διαδικασία, ώστε να διενεργείται ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου στα μετρούμενα δείγματα.

Ακολουθεί μια παρουσίαση και επεξήγηση του συνοδευτικού λογισμικού μέσω του οποίου ελέγχεται το σύνολο των λειτουργιών της φωσφοριμετρικής μονάδας. Τέλος, παρατίθενται με λεπτομέρεια όλα τα πρωτόκολλα που αναπτύχθηκαν, εφαρμόστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, τα οποία διασφαλίζουν την ομαλή μετρητική της λειτουργία· περιγράφεται ο έλεγχος της ορθής λειτουργίας και οι απαραίτητες διαδικασίες συντήρησης της μονάδας, η προετοιμασία των αντιδραστηρίων και η σωστή διατήρησή τους ώστε να εξασφαλίζεται υψηλό επίπεδο μετρητικής αξιοπιστίας, γίνεται μια περιγραφή του πρωτοκόλλου βαθμονόμησης, και περιγράφεται διεξοδικά το πρωτόκολλο προετοιμασίας μιας μέτρησης, αλλά και η τελική διαχείριση του αποτελέσματος.

1.2.3 Βαθμονόμηση της Φωσφοριμετρικής Διάταξης

Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται όλο το πειραματικό έργο που διεξήχθη ώστε να καταστεί η φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ πλήρως λειτουργική, αλλά κυρίως αξιόπιστη στο μετρητικό της έργο, μέσω της ανάπτυξης και βελτιστοποίησης της μεθοδολογίας για την ορθή βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11. Στις σελίδες του κεφαλαίου περιγράφεται λεπτομερώς η στρατηγική επιλογή, στο πλαίσιο της απεξάρτησης του μετρητικού έργου από προμηθευτές, της ανάπτυξης μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων διαλυμάτων ουρανίου για την διεξαγωγή βαθμονόμησης της μονάδας. Εξιστορείται η εξέλιξή της, από τις πρώτες διερευνητικές και ατυχείς ως προς το αποτέλεσμα απόπειρες παρασκευής προτύπων, έως τα πλέον επιτυχημένα σετ προτύπων βαθμονόμησης, που εξασφάλισαν, παράλληλα με την βελτίωση των βαθμονομητικών πρακτικών, τις εξαιρετικά ποιοτικές βαθμονομήσεις που παρατηρήθηκαν την τελευταία περίοδο της ΔΔ.

Επιπρόσθετα, παρατίθεται η ποιοτική αξιολόγηση μέσω στατιστικής ανάλυσης του βαθμονομητικού έργου, ενώ το κεφάλαιο συνοδεύεται από αναλυτικούς πίνακες με τα δεδομένα των βαθμονομήσεων. Τέλος, αφιερώνεται μια ενότητα στην παρακολούθηση της διακύμανσης του υποστρώματος και στην διασφάλιση ποιότητας της μετρητικής τεχνικής, με έμφαση στον προσδιορισμό του κατώτερου ορίου ανίχνευσης των μεθόδων που εφαρμόστηκαν.

1.2.4 Μετρήσεις με την Φωσφοριμετρική Διάταξη

Στο πέμπτο κατά σειρά κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5) παρατίθεται το σύνολο των μετρήσεων υγρών δειγμάτων ουρανίου που διεξήχθη κατά την εκπόνηση της παρούσης ΔΔ, είτε στο πλαίσιο αξιολόγησης της μετρητικής αξιοπιστίας της φωσφοριμετρικής διάταξης, είτε στο πλαίσιο της συμμετοχής σε ραδιοπεριβαλλοντικές έρευνες του Εργαστηρίου, ή στο πλαίσιο της ανάπτυξης μεθοδολογίας για την επεξεργασία δειγμάτων ώστε να καταστούν μετρήσιμα με την φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Γίνεται αναλυτική παρουσίαση των στατιστικών μεθόδων βάσει των οποίων γίνεται η αξιολόγηση της μετρητικής ακρίβειας, ενώ το κεφάλαιο συνοδεύεται από εκτενείς πίνακες που περιέχουν όλα τα δεδομένα των διεξαχθεισών μετρήσεων, μαζί με την στατιστική τους αξιολόγηση.

Ειδικότερα, σε ό,τι αφορά στις μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου, περιγράφεται η χρήση πρότυπων διαλυμάτων ουρανίου για την διεξαγωγή ελέγχου μετρητικής ποιότητας και αξιοπιστίας, παρατίθενται οι μετρήσεις διαφόρων περιβαλλοντικών δειγμάτων

νερού, άνευ ή κατόπιν χημικής επεξεργασίας κατάλληλης για φωσφοριμετρία, αναπτύσσεται η μεθοδολογία για την επεξεργασία ιδιαίτερα ρυπασμένων περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού, αλλά και η μεθοδολογία για την επεξεργασία δειγμάτων ούρων, ώστε να καθίστανται τα δείγματα κατάλληλα για φωσφοριμετρική ανάλυση. Στο κεφάλαιο τέλος περιγράφεται η συμβολή της φωσφοριμετρικής διάταξης σε ραδιοπεριβαλλοντική έρευνα του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ενώ γίνεται αναφορά και στην πιστοποίηση της ακρίβειας της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 μέσω ανεπίσημης συμμετοχής στις διεθνείς ραδιοπεριβαλλοντικές και ραδιοτοξικολογικές ασκήσεις διασύγκρισης ALMERA 2009 και PROCORAD 2010, για υγρά περιβαλλοντικά δείγματα (νερό) και βιολογικά δείγματα (ούρα) αντίστοιχα.

1.2.5 Αναζήτηση Εναλλακτικών Υλικών Ανάλυσης

Το τελευταίο κεφάλαιο που αφορά στο έργο της ΔΔ (Κεφάλαιο 6) αφιερώνεται στην διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης εναλλακτικών υλικών ανάλυσης αντί των κύριων υλικών που εμπορεύεται η κατασκευάστρια της μονάδας ΚΡΑ-11 εταιρία, στο πλαίσιο της απεξάρτησης του μετρητικού έργου από μεσάζοντες και προμηθευτές, αλλά και αποσκοπώντας στον περιορισμό του λειτουργικού κόστους της μονάδας. Περιγράφεται η διαδικασία αναζήτησης εναλλακτικών λύσεων για τα υλικά ανάλυσης που επιδέχονται αντικατάστασης, η προκαταρκτική τους δοκιμή και η μετέπειτα παρακολούθηση της επίδοσής τους σε βάθος χρόνου, και τέλος η αξιολόγησή τους σε σχέση με το κύριο υλικό.

1.3 Ειδικοί Στόχοι της Διδακτορικής Διατριβής

Πέραν του γενικού αντικειμενικού στόχου που ορίζεται από το θέμα της ΔΔ, η ίδια η διαδρομή προς την επίτευξή του θέτει τους επί μέρους ειδικούς στόχους της ΔΔ, οι οποίοι συνοψίζονται ως εξής:

- Η διεξαγωγή εκτενούς μελέτης και καταγραφής των θεωρητικών αρχών που διέπουν την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, για να δημιουργηθεί η θεωρητική βάση για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας ουρανίου στο Εργαστήριο.
- Η διεξαγωγή ενδελεχούς μελέτης και καταγραφής της δημοσιευμένης σχετικής βιβλιογραφίας, ώστε να υπάρχει συγκεντρωμένο και καταγεγραμμένο τεχνογνωσιακό υλικό στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού.

- Η ανάπτυξη πρωτοκόλλου για την άρτια ποιοτικά βαθμονόμηση της μονάδας ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού ΚΡΑ-11, παράλληλα με την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την παρασκευή εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης ουρανίου στο Εργαστήριο.
- Η ανάπτυξη πρωτοκόλλων ποιοτικού ελέγχου και στατιστικής αξιολόγησης της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11, ώστε να διασφαλίζεται το υψηλό επίπεδο αξιοπιστίας που χαρακτηρίζει τις μετρητικές τεχνικές που εφαρμόζονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.
- Η ανάπτυξη της μεθοδολογίας για την διαχείριση, επεξεργασία και μέτρηση περιβαλλοντικών και βιολογικών δειγμάτων ουρανίου με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.
- Η πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας και αξιοπιστίας της μονάδας ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού του ΕΠΤ-ΕΜΠ μέσω συμμετοχής σε διεθνώς αναγνωρισμένες ραδιοπεριβαλλοντικές και ραδιοτοξικολογικές ασκήσεις διασύγκρισης.
- Η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων σε ό,τι αφορά τις προμήθειες διαφόρων υλικών ανάλυσης, ώστε να απεξαρτηθεί το μετρητικό έργο από έξω-ερευνητικούς και απρόβλεπτους παράγοντες, αλλά και να περιοριστεί στο μέτρο του δυνατού το λειτουργικό κόστος της εφαρμογής φωσφοριμετρίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Κεφάλαιο 2

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το φαινόμενο της **φωταύγειας** από την ανακάλυψή του έως και την σύγχρονη εκμετάλλευσή του προς όφελος της αναλυτικής έρευνας· παρατίθεται αρχικά το θεωρητικό υπόβαθρο που διέπει το φαινόμενο, δίνεται μια εικόνα για τις **τεχνικές μοριακής φωταύγειας** που το εκμεταλλεύονται, και τον τρόπο με τον οποίο αντλείται η πληροφορία **μοριακής συγκέντρωσης** μέσω της φωταύγειας του εκάστοτε αναλύτη υπό εξέταση. Το ενδιαφέρον κατόπιν εστιάζεται σε μια από αυτές τις ειδικές οπτικές τεχνικές, την **φωσφοριμετρία**, ενώ δίνεται έμφαση στην εξέλιξή της και στην χρήση της για **μετρήσεις ουρανίου**, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής (ΔΔ). Το κεφάλαιο καταλήγει με την εφαρμογή της θεωρίας στην φωσφοριμετρική μέθοδο της **Ανάλυσης της Κινητικής του Φωσφορισμού** που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΠΤ-ΕΜΠ), όπως και με συνοπτική παρουσίαση του ερευνητικού έργου που έχει δημοσιευθεί στην βιβλιογραφία για την συγκεκριμένη μέθοδο.

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Η φωταύγεια (luminescence), δηλαδή η εκπομπή φωτός από ένα «κρύο» σώμα, ως φυσική διεργασία συνόδευε ανέκαθεν τον άνθρωπο. Εντυπωσιακά, αλλά ταυτόχρονα δυσεξήγητα φαινόμενα όπως το Βόρειο και το Νότιο Σέλας, η λάμψη των πυγολαμπίδων, η «λάμπουσα σάρκα» και το «λάμπον ξύλο» [4-7] γοήτευαν και προβλημάτιζαν τον εκάστοτε παρατηρητή, δίνοντας το ερέθισμα για την απεικονιστική και μετέπειτα γραπτή αποτύπωσή τους.

2.1.1 Οι Πρώτες Αναφορές

Η πρώτη χρονολογικά καταγραφή φαινομένων φυσικής φωταύγειας απαντάται στο «Βιβλίο των Ωδών», την παλαιότερη διασωθείσα συλλογή αρχαίας κινεζικής ποίησης, ηλικίας άνω των τριών χιλιάδων ετών, όπου υπάρχουν σαφείς αναφορές σε έντομα που λάμπουν στο σκοτάδι [8]. Σχεδόν μια χιλιετία αργότερα, ο Αριστοτέλης (384-322 π.Χ.) παραθέτοντας προβληματισμούς σχετικά με την όραση, τα χρώματα και τη φύση του φωτός στο βιβλίο του «Περί Ψυχής», έχει ήδη αναγνωρίσει τους μύκητες πάνω στο κρέας και τα ψάρια ως δυνάμει λαμπυρίζοντα σώματα στο σκοτάδι, αναφέροντας χαρακτηριστικά:

«..ένια γὰρ ἐν μὲν τῷ φωτὶ οὐχ ὁρᾶται, ἐν δὲ τῷ σκότει ποιεῖ αἴσθησιν, οἷον τὰ πυρώδη φαινόμενα καὶ λάμποντα..»

(..διότι ορισμένα δεν τα βλέπουμε στο φως, ενώ δημιουργούν αίσθηση στο σκοτάδι, όπως όσα έχουν όψη σαν της φωτιάς και όσα λάμπουν..) [9]

Παρόμοιες αναφορές απαντώνται στο έργο του Ρωμαίου Πλίνιου του Πρεσβύτερου (23-79 μ.Χ.), όπως επίσης και σε Ινδουιστικά κείμενα της ίδιας εποχής. Η απλή καταγραφή της φωταύγειας – ζωντανών κυρίως οργανισμών – κυριαρχούσε στην κλασική περίοδο της αρχαιότητας. Πέραν όμως της φιλοσοφικής αναζήτησης του αίτιου πίσω από τα φαινόμενα δεν απαντώνται αναφορές σε πιο αναλυτικές έρευνες. Στην εποχή του Σκοταδισμού, αλλά και κατά τον Μεσαίωνα, η επιρροή της θρησκείας και ο αυστηρός έλεγχος της εκκλησίας δεν ευνόησαν ή δεν επέτρεψαν την περαιτέρω εμβάθυνση, με αποτέλεσμα η επιστημονική προσέγγιση στα φωταυγάζοντα φαινόμενα που περιέγραφαν οι επιφανείς φιλόσοφοι των κλασικών χρόνων να έρθει πολύ αργότερα, κατά την εποχή της Αναγέννησης [10].

2.1.2 Η Επιστημονική Προσέγγιση

Το πρώτο βιβλίο που αφορούσε αποκλειστικά στην φωταύγεια, οργανική αλλά και ανόργανη, κυκλοφορεί το 1555 στη Ζυρίχη και πιστώνεται στον Ελβετό φυσιοδίφη Conrad Gessner (1516-1565) [11]. Σε αυτό, διαχωρίζεται η ιδιότητα της λάμπης ενός αντικειμένου στο σκοτάδι από την λάμπη ενός φλεγόμενου αντικειμένου. Ακολουθεί ο 17^{ος} αιώνας, κατά τη διάρκεια του οποίου δραστηριοποιούνται στο θέμα της φωταύγειας σημαντικές μορφές της ιστορίας της επιστήμης. Αναγνωρίζονται διάφορα είδη φωταύγειας και συγκεντρώνεται μεγάλος όγκος πληροφοριών σχετικά με τις ιδιότητές της, ενώ εδραιώνεται η διαφοροποίησή της από την πυράκτωση

(incandescence), δηλαδή το «κρύο» φως όπως πολύ εύστοχα είχε χαρακτηρίσει ο Αριστοτέλης δυο χιλιετίες πριν, από το «θερμό» φως.

Τον 18^ο αιώνα τονίζονται τα προβλήματα που προκύπτουν από τις ανεπτυγμένες θεωρίες και δημιουργείται το πλαίσιο μέσα στο οποίο θα αναλυθεί πειραματικά η προέλευση του «κρύου» φωτός. Η εξέλιξη του τεχνολογικού εξοπλισμού όμως δεν συμβαδίζει με την σημαντική εξέλιξη της γνώσης γύρω από το φαινόμενο, με αποτέλεσμα η αναλυτική εξήγηση να καθυστερήσει έως και το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα, όπου η ισορροπία μεταξύ επιστήμης και τεχνολογίας σταδιακά αρχίζει να αποκαθίσταται, μέχρι και τον 20^ο αιώνα, όπου πλέον τα μυστικά της φωταύγειας αποκαλύπτονται [12].

Ο ίδιος ο όρος «Φωταύγεια» πρωτοεμφανίζεται το 1888 αποδιδόμενος στα γερμανικά ως «Luminescenz» σε δημοσίευση του Γερμανού φυσικού Eilhardt Wiedemann (1852-1928). Ο όρος περιγράφει όλα τα φαινόμενα εκπομπής φωτός που δεν προέρχονται από μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας ενός σώματος όπως συμβαίνει στην πυράκτωση, αλλά αυτά που πηγάζουν από «κρύο» σώμα κατόπιν διέγερσής του με κάποια μορφή ενέργειας. Προϊόν της ίδιας έρευνας είναι και ο διαχωρισμός των έξι βασικών ειδών φωταύγειας, μια κατηγοριοποίηση που εξακολουθεί σε γενικές γραμμές να ισχύει έως σήμερα, ίσως με μερικές ανακατατάξεις ή διορθώσεις, και στην οποία κατηγοριοποίηση απλά έχουν προστεθεί έκτοτε νέες υποκατηγορίες, των οποίων τα μεταξύ τους όρια βέβαια είναι συχνά δυσδιάκριτα και συγκεχυμένα [13].

2.1.2.1 Είδη Φωταύγειας

Με κριτήριο κατάταξης την πηγή ενέργειας που διεγείρει ένα σώμα και προκαλεί την εκπομπή φωτός από αυτό, ο Wiedemann αναγνώρισε τα εξής είδη: την Θερμοφωταύγεια, δηλαδή την φωταύγεια που προκαλείται κατόπιν ελαφριάς θέρμανσης του σώματος· την Ηλεκτροφωταύγεια, όπως ονομάζεται το φως που πηγάζει από εκκενώσεις ηλεκτρικού ρεύματος· την Κρυσταλλοφωταύγεια και την Τριβοφωταύγεια, δηλαδή φως προερχόμενο από την δημιουργία κρυστάλλων ή την θραύση τους αντίστοιχα· την Χημειοφωταύγεια, όπου μια χημική αντίδραση παράγει φως, και την Φωτοφωταύγεια, όπου το ίδιο το φως προκαλεί εκπομπή φωτός.

Αργότερα προστέθηκαν κι άλλες κατηγορίες οι οποίες πιθανότατα να εμπίπτουν στις ήδη υπάρχουσες, όπως η Ηχοφωταύγεια, δηλαδή η εκπομπή φωτός από φουσαλίδες που καταρρέουν λόγω ηχητικών παλμών· δημιουργήθηκαν νέες υποκατηγορίες, όπως η Βιοφωταύγεια, το αρχαιότερο καταγεγραμμένο είδος φωταύγειας που αποτελεί ειδική περίπτωση Χημειοφωταύγειας ζώντων οργανισμών, ή κατατάχθηκαν

ήδη υπάρχουσες σε μεγαλύτερες κατηγορίες, όπως η Κρυσταλλοφωταύγεια, η Τριβοφωταύγεια, η Πιεσοφωταύγεια και άλλες, που συγκαταλέχθηκαν στην Μηχανοφωταύγεια.

2.1.3 Η Φωτοφωταύγεια

Μεταξύ των έξι βασικών κατηγοριών φωταύγειας που όρισε ο Wiedemann βρίσκεται και το αντικείμενο ενδιαφέροντος του παρόντος κεφαλαίου, αλλά και της ίδιας της ΔΔ. Η φωτοφωταύγεια (photoluminescence) είναι η φωταύγεια που παράγεται κατόπιν διέγερσης ενός φωταυγάζοντος σώματος από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή φωτόνια. Αποτελεί είδος με ιδιαίτερη σημασία, καθώς από την ανάλυση του παραγόμενου φωτός μέσω ειδικών οπτικών τεχνικών εξάγονται πληροφορίες σχετικά με το ίδιο το φωταυγάζον σώμα.

Η φωτοφωταύγεια έχει διαχωριστεί σε δυο κύριες υποκατηγορίες, τον φθορισμό (fluorescence) και τον φωσφορισμό (phosphorescence). Ο διαχωρισμός αυτός είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών φυσικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την εμφάνιση του φαινομένου, και έχουν δώσει έδαφος για την ανάπτυξη δυο παρεμφερών μεθόδων που εκμεταλλεύονται την φωτοφωταύγεια για τις ανάγκες της αναλυτικής έρευνας, την φθορισμομετρία (fluorimetry) και την φωσφοριμετρία (phosphorimetry).

Οι πολύπλοκοι φυσικοί μηχανισμοί που διαφοροποιούν τα δυο είδη φωτοφωταύγειας λειτουργούν με βάση θεωρητικές αρχές που ξεφεύγουν των ορίων της κλασικής φυσικής. Επειδή όμως η ειδοποιός διαφορά τους αποτελεί θεμελιώδη αρχή της φωσφοριμετρίας που θα απασχολήσει το σύνολο της ΔΔ, κρίνεται σκόπιμο σε αυτό το σημείο να παρατεθεί το θεωρητικό υπόβαθρο που διέπει το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας, ώστε αφενός να γίνουν επαρκώς κατανοητοί οι μηχανισμοί παραγωγής φωτός και ο ρόλος τους στην αναλυτική έρευνα, αφετέρου να τονιστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν ή αλλοιώνουν τη φύση των μηχανισμών και του παραγόμενου φωτός, πριν αυτό γίνει αντικείμενο ερευνητικής εκμετάλλευσης.

2.2 Φυσικές Αρχές Φωτοφωταύγειας

Εν γένει, η φωταύγεια ορίζεται ως το φαινόμενο της εκπομπής ακτινοβολίας ορατού φωτός από άτομα ή μόρια, κατά την μετάβαση τους από ένα διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο σε ένα χαμηλότερο· για την αρχική μετάβασή τους στο διεγερμένο επίπεδο απαιτείται προσθήκη ενέργειας. Στην περίπτωση της φωτοφωταύγειας η ενέργεια

αυτή προστίθεται εκθέτοντας το σώμα σε ακτινοβολία υπό τη μορφή φωτονίων, αποκαλούμενη εφεξής προσπίπτουσα ακτινοβολία.

2.2.1 Ενεργειακές Καταστάσεις Μορίων

Οι βασικές αρχές αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης ορίζουν, κατ' εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας, πως η προσπίπτουσα σε ένα μόριο ύλης ακτινοβολία μεταφέρει ανάλογα με τη φύση της αλληλεπίδρασης ένα μέρος ή το σύνολο της ενέργειάς της στο μόριο με το οποίο αλληλεπιδρά [14]. Η μεταφορά ενέργειας αυτή φέρνει το μόριο από την κατάσταση ηρεμίας (ground state) στην οποία βρίσκεται, σε μία διεγερμένη κατάσταση (excited state), δηλαδή σε μια κατάσταση όπου η δυναμική του ενέργεια είναι πλέον μεγαλύτερη της κατάστασης ηρεμίας κατά μέγεθος που εξαρτάται αφενός από το μέγεθος της ενέργειας που απορροφήθηκε κατά την αλληλεπίδραση, αφετέρου από τις διακριτές ενεργειακές καταστάσεις που δύναται να λάβει το μόριο. Η φυσική τάση κάθε διεγερθέντος μορίου είναι η αποβολή της απορροφηθείσας και πλεονάζουσας ενέργειας και η επαναφορά στην αρχική του κατάσταση, δηλαδή την κατάσταση ηρεμίας.

Σε αντίθεση με την κατάσταση ηρεμίας, η οποία για κάθε μόριο είναι μοναδική, διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις υπάρχουν αρκετές, ανάλογα με την προσροφηθείσα ενέργεια, και διακριτές, καθοριζόμενες από την μοριακή δομή. Επιπλέον, εκτός από το μέγεθος της δυναμικής ενέργειας που μπορεί να διαθέτει ένα μόριο άμα τη διεγέρσει του, ένα χαρακτηριστικό περαιτέρω διαφοροποίησης των ενεργειακών καταστάσεων είναι και το είδος της ενεργειακής κατάστασης συναρτήσει της ηλεκτρονιακής δομής, ή αλλιώς η ηλεκτρονιακή κατάσταση (electronic state) του μορίου. Οι επόμενες παράγραφοι αποσαφηνίζουν τα είδη ενεργειακών καταστάσεων, καθώς κάθε μια έχει τον δικό της ρόλο στην εμφάνιση του φαινομένου της φωτοφωταύγειας, και ειδικά στην διαφοροποίηση του φθορισμού από τον φωσφορισμό.

2.2.1.1 Ηλεκτρονιακή Δομή

Σύμφωνα με την νεώτερη κβαντομηχανική εικόνα για τη δομή του ατόμου, σε αντίθεση με τις τροχιές του κλασικού προτύπου του Bohr, η αναπαράσταση των θέσεων που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου ή μορίου περιγράφονται ούτως ώστε να αποδοθεί καλύτερα το φυσικό φαινόμενο ως αφηρημένα ηλεκτρονιακά «νέφη». Τα νέφη αυτά, οριζόμενα από μαθηματικές συναρτήσεις που προκύπτουν από την θεμελιώδη για την κβαντομηχανική εξίσωση του Schrödinger [15], αποκαλούνται «τροχιακά» (orbitals) [17].

Η ατομική δομή γενικότερα, και κατ' επέκταση η μοριακή, διέπεται από κανόνες της κβαντικής θεωρίας που ξεφεύγουν του σκοπού της παρούσας ΔΔ. Εν γένει, η ατομική δομή υπακούει σε τρεις κανόνες: i) την Αρχή του Aufbau, ii) τον Κανόνα του Hund, και iii) την Απαγορευτική Αρχή του Pauli [16]. Συνοπτικά μπορεί να ειπωθεί πως ο πρώτος κανόνας καθορίζει την διάταξη των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο και την σειρά με την οποία κατανέμονται, ο δεύτερος καθορίζει την ενεργειακή του στάθμη βάσει διάταξης ηλεκτρονίων, ενώ ο τελευταίος ορίζει τον μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων που επιτρέπεται να υπάρχει σε κάθε τροχιακό.

Σύμφωνα με την τελευταία αρχή, ένα οποιοδήποτε τροχιακό επιτρέπεται να φιλοξενεί μέχρι δύο ηλεκτρόνια, και τα ηλεκτρόνια αυτά πρέπει να διαθέτουν αντιπαράλληλες, δηλαδή παράλληλες αλλά αντίθετες σε κατεύθυνση, ηλεκτρονιακές ιδιοστροφορμές. Η ιδιοστροφορμή (spin) είναι μια εσωτερική ιδιότητα των υποατομικών σωματιδίων, διαθέτει κατεύθυνση καθώς αποτελεί μέγεθος διανυσματικό, και είναι υπεύθυνη για την μαγνητική ροπή την οποία εμφανίζουν τα σωματίδια [17].

2.2.1.2 Ηλεκτρονιακή Κατάσταση

Λόγω των αντίθετων κατευθύνσεων των ιδιοστροφορμών των δυο ηλεκτρονίων ενός τροχιακού δημιουργείται μεταξύ τους μια σύζευξη, και έτσι προκύπτει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Ως μεγέθη διανυσματικά, οι αντίθετες ιδιοστροφορμές αλληλοεξουδετερώνονται, επομένως η συνολική ιδιοστροφορμή ενός ζεύγους ηλεκτρονίων, και κατ' επέκταση του τροχιακού στο οποίο αυτά βρίσκονται, είναι ίση με το μηδέν. Ένα μόριο συνήθως διαθέτει περισσότερα του ενός τροχιακά. Η μοριακή ηλεκτρονιακή κατάσταση, δηλαδή το είδος ενεργειακής κατάστασης που αναφέρθηκε πρωτίτερα, κατά την οποία όλες οι ηλεκτρονιακές ιδιοστροφορμές είναι συζευγμένες, και κατ' επέκταση η συνολική ηλεκτρονιακή ιδιοστροφορμή του μορίου μηδενική, ονομάζεται απλή κατάσταση (singlet state). Κατά κανόνα, όταν ένα άτομο ή μόριο βρίσκεται στην κατάσταση ηρεμίας του, τότε η ηλεκτρονιακή του κατάσταση είναι απλή. Εάν ένα μόριο για οποιονδήποτε λόγο ιονιστεί, δηλαδή απολέσει ένα ηλεκτρόνιο, στο μόριο θα παραμένει ένα ηλεκτρόνιο ασύζευκτο, και η συνολική ηλεκτρονιακή ιδιοστροφορμή θα είναι διάφορη του μηδενός. Η μοριακή ηλεκτρονιακή κατάσταση σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται διπλή (doublet state).

Όταν ένα ηλεκτρόνιο ενός μορίου κατόπιν αλληλεπίδρασης με προσπίπτουσα ακτινοβολία διεγερθεί σε ανώτερο (διεγερμένο) ενεργειακό επίπεδο, δεν παύει να είναι συζευγμένο με το έτερο του ζεύγους ηλεκτρόνιο που παραμένει στην βασική (μη διεγερμένη) απλή κατάσταση. Συνήθως, ακόμα και μετά την διέγερση οι ιδιοστροφορμές τους παραμένουν αντίθετες σε κατεύθυνση και το ζεύγος – και κατ'

επέκταση το μόριο στο οποίο ανήκουν – βρίσκεται σε διεγερμένη απλή κατάσταση (excited singlet state). Υπό προϋποθέσεις, και μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού που θα περιγραφεί παρακάτω (βλέπε ενότητα §2.2.2.4), η ιδιοστροφορμή του διεγερθέντος ηλεκτρονίου μπορεί να αλλάξει κατεύθυνση και να γίνει παράλληλη με αυτήν του έτερου ηλεκτρονίου της βασικής κατάστασης. Σε αυτήν την περίπτωση επέρχεται αποσύζευξη των ηλεκτρονίων, η συνολική ηλεκτρονιακή ιδιοστροφορμή γίνεται διάφορη του μηδενός, ενώ η ηλεκτρονιακή κατάσταση του ζεύγους, και κατ' επέκταση του μορίου, ονομάζεται πλέον τριπλή (triplet state). Η τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση αποτελεί την ειδοποιό διαφορά μεταξύ του φθορισμού και του φωσφορισμού, για λόγους που θα εξηγηθούν στην συνέχεια.

2.2.1.3 Ιδιότητες Μορίου βάσει Ηλεκτρονιακής Κατάστασης

Η αιτιολόγηση της ονοματολογίας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων προέρχεται από την θεώρηση της πολλαπλότητας (multiplicity), η οποία είναι μια έκφραση ποσοτικοποίησης του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονιακών ιδιοστροφορμών ενός ατόμου ή μορίου, και βοηθά στο να ξεχωρίζουν καταστάσεις που θα ανήκαν στην ίδια ενεργειακή στάθμη εάν δεν διέφεραν στην μοριακή συμμετρία, είναι δηλαδή της ίδιας ενεργειακής κατάστασης αλλά διαφορετικής ηλεκτρονιακής κατάστασης [18].

Ένα μόριο, διεγερμένο και μη, διαθέτοντας όλα του τα ηλεκτρόνια συζευγμένα δεν λαμβάνει κανένα προσανατολισμό κατά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, καθώς η συνολική ιδιοστροφορμή που θα του προσέδιδε μαγνητική ροπή είναι μηδενική. Το μόριο λέγεται ότι είναι διαμαγνητικό, και η κατάσταση του ονομάζεται απλή. Αντίθετα, όταν το μόριο απολέσει ένα ηλεκτρόνιο (ιονιστεί) η συνολική του ιδιοστροφορμή γίνεται διάφορη του μηδενός, καθώς πλέον διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο ασύζευκτο. Η μη εξουδετερωμένη ιδιοστροφορμή του ασύζευκτου ηλεκτρονίου καθιστά την συνολική ιδιοστροφορμή του μορίου διάφορη του μηδενός, προσδίδοντάς του μαγνητική ροπή η οποία είναι ελεύθερη να λάβει δύο πιθανούς μαγνητικούς προσανατολισμούς σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Επομένως, η ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου ονομάζεται διπλή. Αντίστοιχα, στην περίπτωση που ένα μόριο διεγερθεί και λάβει χώρα η αλλαγή κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής στο διεγερμένο ηλεκτρόνιο του, το μόριο πλέον διαθέτει συνολική ιδιοστροφορμή διάφορη του μηδενός με δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, και επομένως τρεις πιθανούς προσανατολισμούς σε μαγνητικό πεδίο. Η ηλεκτρονιακή κατάσταση του μορίου ονομάζεται τριπλή. Τα μόρια στην διπλή και στην τριπλή κατάσταση λέγεται ότι είναι παραμαγνητικά.

Η ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός μορίου, ή αλλιώς η πολλαπλότητά του, εκτός από την μαγνητική του συμπεριφορά καθορίζει σε ένα βαθμό και το ενεργειακό επίπεδο το

οποίο θα λάβει άμα τη διεγέρσει του το μόριο. Γυρνώντας πίσω στους κανόνες της ατομικής δομής που αναφέρθηκαν στην §2.2.1.1, σύμφωνα με τον Κανόνα του Hund [16], η ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός ενεργειακού επιπέδου η οποία δίνει τη μέγιστη πολλαπλότητα, είναι και η χαμηλότερη ενεργειακά. Επομένως η τριπλή κατάσταση, εξ' ορισμού διεγερμένη, είναι ελαφρώς χαμηλότερη ενεργειακά από την απλή διεγερμένη κατάσταση του αντίστοιχου ενεργειακού επιπέδου. Αυτό οφείλεται στο ότι οι απωστικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ηλεκτρονίων στην τριπλή κατάσταση, λόγω των παράλληλων ιδιοστροφορμών τους και των θέσεων που λαμβάνουν τα ηλεκτρόνια, είναι ασθενέστερες αυτών που ασκούνται μεταξύ τους στην απλή διεγερμένη [19].

Όπως αναφέρθηκε πρωτίτερα, η φυσική τάση κάθε διεγερθέντος μορίου, είτε αυτό βρίσκεται σε απλή διεγερμένη είτε σε τριπλή διεγερμένη κατάσταση, είναι η επαναφορά του στην αρχική του κατάσταση, δηλαδή την απλή κατάσταση ηρεμίας. Το πόσος χρόνος θα μεσολαβήσει έως ότου πραγματοποιηθεί μια τέτοια μετάπτωση (αποδιέγερση), ουσιαστικά δηλαδή για πόσο χρόνο το μόριο θα παραμείνει διεγερμένο, είναι και αυτό μια παράμετρος που εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή του κατάσταση. Στην περίπτωση που πληρούνται οι προϋποθέσεις ενεργοποίησης του πολύπλοκου μηχανισμού που αλλάζει την ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός διεγερμένου μορίου φέρνοντάς το από την απλή στην τριπλή κατάσταση, τότε η μετάπτωση από τριπλή σε απλή κατάσταση κατά την αποδιέγερση του μορίου διαρκεί από τέσσερις έως οκτώ τάξεις μεγέθους περισσότερο χρόνο συγκριτικά με την μετάπτωση από απλή διεγερμένη σε βασική απλή.

Ο λόγος αυτής της χρονικής καθυστέρησης οφείλεται στην μηδενική σύμφωνα με την κλασική μηχανική πιθανότητα εμφάνισης της αλλαγής κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής ενός ηλεκτρονίου, που καθιστά μια μετάβαση από τριπλή κατάσταση σε απλή (και το αντίστροφο) ιδιοστροφορμιακά απαγορευμένη (spin-forbidden). Η κβαντομηχανική από την άλλη πλευρά δίνει στην αλλαγή κατεύθυνσης ιδιοστροφορμής δεδομένη πιθανότητα – μικρή μεν, υπαρκτή δε – να συμβεί. Πρακτικά, η μικρή πιθανότητα εμφάνισης σημαίνει ότι η διαδικασία αποδιέγερσης από τριπλή κατάσταση σε απλή (και το αντίστροφο) καθίσταται χρονοβόρα.

2.2.1.4 Διαφοροποίηση Χαρακτηρισμού Φωτοφωταύγειας

Συνέπεια των ιδιοτήτων που περιγράφηκαν είναι να διαφοροποιείται και ο χαρακτηρισμός του τρόπου αποδιέγερσης ανάλογα με την ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός μορίου. Όταν ένα διεγερμένο μόριο βρεθεί στην τριπλή κατάσταση και αποδιεγερθεί μέσω εκπομπής φωτονίου, λέγεται ότι φωσφορίζει. Αντίθετα, όταν το

μόριο παραμένει στην απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση κατά την διέγερση, αποδιεγειρόμενο μέσω εκπομπής φωτονίου λέγεται ότι φθορίζει. Παρόλα ταύτα, πρακτικά, ο διαχωρισμός των δύο φαινομένων φωτοφωταύγειας είναι δύσκολος, μιας και το προϊόν αποδιέγερσης και στις δύο περιπτώσεις είναι το ίδιο: φως, κυρίως στο ορατό φάσμα. Ο διαχωρισμός τους έχει ιδιαίτερη σημασία από ερευνητικής σκοπιάς όπως θα φανεί στην συνέχεια, καθώς με βάση αυτόν λειτουργούν και διαφοροποιούνται οι δυο τεχνικές ανάλυσης της φωτοφωταύγειας. Το χαρακτηριστικό που στην πράξη καθιστά δυνατό τον διαχωρισμό τους είναι η χρονική καθυστέρηση που χαρακτηρίζει τον φωσφορισμό, την ακτινοβόλο αποδιέγερση δηλαδή της τριπλής κατάστασης.

Η παράθεση όλων των ανωτέρω εννοιών, αν και χρήσιμη για την ευκολότερη κατανόηση της φυσικής της φωτοφωταύγειας, είναι εισαγωγικού χαρακτήρα και σχετικά απλοϊκή· δεν δίνει πλήρη εικόνα για το τί συμβαίνει πραγματικά στο αποδιεγειρόμενο μόριο. Σε αυτό το σημείο λοιπόν κρίνεται σκόπιμο να περιγραφεί διεξοδικά και παραστατικά η διαδικασία διέγερσης-αποδιέγερσης ενός μορίου, ώστε να εξηγηθεί λεπτομερέστερα το φαινόμενο της παραγωγής φωτοφωταύγειας.

2.2.2 Μηχανισμοί Αποδιέγερσης

Όπως προαναφέρθηκε, η φωτοφωταύγεια περιλαμβάνει δυο μηχανισμούς παραγωγής φωτονίων, τον φθορισμό (fluorescence) και τον φωσφορισμό (phosphorescence), ανάλογα με την ηλεκτρονιακή κατάσταση που θα βρεθεί το μόριο κατόπιν διεγέρσεως. Οι μηχανισμοί αυτοί αποτελούν και τις δυο υποκατηγορίες φωτοφωταύγειας που αναφέρθηκαν στην ενότητα §2.1.3. Υπάρχουν και μη ακτινοβόλοι μηχανισμοί αποδιέγερσης, διόλου αμελητέας πιθανότητας εμφάνισης, οι οποίοι «ανταγωνίζονται» τους φωταυγάζοντες κατά την διαδικασία αποδιέγερσης ενός μορίου. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.1, όπου παρατίθεται ένα ενεργειακό διάγραμμα Jablonski, ονομασμένο προς τιμήν του εξέχοντα πολωνού φυσικού Alexander Jablonski (1898-1980) που πρωτοπαρουσίασε σε απλή μορφή την διαγραμματική αυτή απεικόνιση το 1935 [20]. Σε αυτό παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα που ορίζονται από την γεωμετρία ενός τυπικού φωτοφωταυγάζοντος μορίου για τις δυο ηλεκτρονιακές καταστάσεις που αφορούν στο φαινόμενο τις φωτοφωταύγειας, δηλαδή την απλή και την τριπλή, με όλες τις πιθανές μεταπτώσεις και τους μηχανισμούς που τις προκαλούν, ακτινοβόλους και μη.

2.2.2.1 Δονητική Αποδιέγερση (Vibrational Relaxation)

Σε θερμοκρασία δωματίου, η πλειονότητα των μορίων σε ένα διάλυμα βρίσκονται σε απλή κατάσταση ηρεμίας, δηλαδή στο κατώτερο ενεργειακό επίπεδο (energy level) S_0 στη βάση του διαγράμματος Jablonski (Σχ. 2.1). Κατόπιν αλληλεπίδρασης με προσπίπτον φωτόνιο, ένα μόριο διεγείρεται και ανεβαίνει ενεργειακό επίπεδο. Τα διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα είναι διακριτά για κάθε άτομο ή μόριο και καθορίζονται από την ηλεκτρονιακή δομή του [21]. Το μέγεθος της απορροφηθείσας ενέργειας καθορίζει και το ενεργειακό επίπεδο που θα βρεθεί το μόριο, αναπαριστάμενο στο διάγραμμα από τα πιθανά διεγερμένα επίπεδα S_1 και S_2 . Η ιδιοστροφορμιακά επιτρεπτή μετάβαση από την βασική απλή σε μία διεγερμένη απλή κατάσταση, παραδείγματος χάριν $S_0 \rightarrow S_1$ ή $S_0 \rightarrow S_2$, πραγματοποιείται τάχιστα μέσα σε 10^{-15} δευτερόλεπτα.

Κατόπιν διέγερσης, ένα μόριο μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε από τα δονητικά επίπεδα (vibrational levels) του ενεργειακού επιπέδου S_n στο οποίο ανυψώθηκε, τα οποία αναπαριστώνται από τις παράλληλες γραμμές που βρίσκονται ακριβώς πάνω από κάθε ενεργειακό επίπεδο του διαγράμματος Jablonski. Τα δονητικά επίπεδα ενός ενεργειακού επιπέδου S_n προκύπτουν λόγω παραμόρφωσης της μοριακής γεωμετρίας (ουσιαστικά λόγω ταλάντωσης) από την αναδιάταξη της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που λαμβάνει χώρα κατά την διέγερση, και η οποία παραμόρφωση διεγείρει το μόριο έτι περαιτέρω. Η επαναφορά της γεωμετρίας σε αυτήν που απαιτεί κάθε ενεργειακό επίπεδο S_n γίνεται με δονητική αποδιέγερση (vibrational relaxation), όπου η πλεονάζουσα ενέργεια λόγω δονητικής διέγερσης αποβάλλεται είτε ως υπέρυθη ακτινοβολία, είτε μεταφέρεται ως κινητική στα γειτονικά μόρια. Η δονητική αποδιέγερση διαρκεί από 10^{-14} έως 10^{-12} δευτερόλεπτα.

2.2.2.2 Εσωτερική Μετατροπή (Internal Conversion)

Μόλις το μόριο ισορροπήσει και φτάσει στο κατώτερο δονητικό επίπεδο, που είναι ταυτόχρονα και το ενεργειακό επίπεδο S_n που αντιστοιχεί στην ενέργεια που έχει απορροφηθεί κατά τη διέγερση από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, μπορεί να απολέσει την απορροφηθείσα ενέργεια με μια σειρά μηχανισμών. Η αποδιέγερση, τι μορφή κι αν λαμβάνει, έχει κατεύθυνση πάντα από τα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα στα κατώτερα. Εάν τα δονητικά επίπεδα του αμέσως κατώτερου ενεργειακού επιπέδου υπερκαλύπτουν αυτά του ενεργειακού επιπέδου που ήδη βρίσκεται το μόριο (βλέπε Σχ. 2.1), τότε είναι πολύ εύκολο το μόριο να κατέβει επίπεδο μέσω συνεχιζόμενης δονητικής αποδιέγερσης ή να αποδιεγερθεί πλήρως εάν το επόμενο κατώτερο ενεργειακό επίπεδο είναι το S_0 , δηλαδή η κατάσταση ηρεμίας. Εάν τα

δονητικά επίπεδα δεν υπερκαλύπτονται, αλλά το ανώτερο δονητικό επίπεδο του κατώτερου ενεργειακού επιπέδου είναι πολύ κοντά στο διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο του μορίου, πάλι μπορεί να επιτραπεί μέσω ενός – απαγορευμένου θεωρητικά – διαύλου η μετάβαση του μορίου στο κατώτερο επίπεδο ακολουθώντας δονητική αποδιέγερση όπως και πριν. Φυσικά, αυτό μπορεί να συμβεί και μεταξύ τριών διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων, καθώς επίσης και συνδυαστικά.

Όλοι οι ανωτέρω μηχανισμοί είναι διαφορετικές παραλλαγές του φαινομένου της εσωτερικής μετατροπής (internal conversion). Η εμφάνισή τους καθορίζεται από την γεωμετρία της μοριακής δομής του διεγερμένου μορίου, που ορίζει πόσο απέχουν τα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ τους και πόσο διεσπαρμένα είναι τα αντίστοιχα δονητικά τους επίπεδα. Γενικά, κρίνοντας από το πόσο περιορισμένα είναι τα στοιχεία και οι ενώσεις που υπό κανονικές συνθήκες στην καθημερινότητά μας παράγουν φως, γίνεται κατανοητό πως οι μη ακτινοβόλοι μηχανισμοί εσωτερικής μετατροπής είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί, υπό την έννοια ότι μέσω αυτών αποδιηγείρονται κατά κύριο λόγο όσα μόρια βρεθούν σε διεγερμένη κατάσταση. Η αυξημένη αυτή απόδοση οφείλεται μεταξύ άλλων και στην μικρή τους διάρκεια ολοκλήρωσης, της τάξης των 10^{-12} δευτερόλεπτων.

2.2.2.3 Φθορισμός (Fluorescence)

Στην περίπτωση που τα ανώτερα δονητικά επίπεδα του κατώτερου ενεργειακού επιπέδου δεν βρίσκονται σε κοντινή απόσταση ώστε να ευνοείται η αποδιέγερση μέσω εσωτερικής μετατροπής, το μόριο παραμένει για ένα χρονικό διάστημα της τάξης των 10^{-10} με 10^{-7} δευτερόλεπτων στο διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο S_n της απλής κατάστασης στο οποίο βρίσκεται, προτού μεταβεί σε κατώτερο εκπέμποντας την πλεονάζουσα ενέργειά του, δηλαδή την ενεργειακή διαφορά των δυο ενεργειακών επιπέδων, μέσω ενός φωτονίου στο εύρος μήκους κύματος του ορατού ή υπεριώδους φάσματος. Το παραγόμενο φως ονομάζεται φθορισμός. Η εμφάνιση του φαινομένου εκπομπής φθορισμού ολοκληρώνεται τάχιστα, μέσα σε 10^{-15} δευτερόλεπτα.

Η απόσταση μεταξύ διεγερμένων επιπέδων που ευνοεί το φαινόμενο του φθορισμού είναι συνηθέστερα η απόσταση που χωρίζει την κατάσταση ηρεμίας ενός μορίου (ενεργειακό επίπεδο S_0) με το πρώτο διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο της απλής κατάστασης, δηλαδή το S_1 . Επομένως, ο φθορισμός παρατηρείται κυρίως κατά την μετάπτωση $S_1 \rightarrow S_0$, χωρίς βέβαια αυτό να αποκλείει την πιθανότητα παρατήρησης φθορισμού σε οποιαδήποτε μετάπτωση $S_n \rightarrow S_{n-1}$ εάν η μοριακή δομή το ευνοεί. Κατά την αποδιέγερση μέσω φθορισμού, εάν η γεωμετρία ισορροπίας της

διεγερμένης κατάστασης δεν είναι όμοια με την μοριακή γεωμετρία της κατάστασης ηρεμίας – περίπτωση που είναι και η πιο πιθανή – τότε το μόριο θα βρεθεί σε ένα από τα δονητικά επίπεδα της κατάστασης ηρεμίας του, απ' όπου και θα μεταβεί μέσω δονητικής αποδιέγερσης στο επίπεδο της κατάστασης ηρεμίας S_0 . Τα δονητικά επίπεδα της κατάστασης ηρεμίας εξηγούν και την ύπαρξη φάσματος εκπομπής φθορισμού ενός μορίου, και όχι φωτονίων μίας μόνο ενέργειας.

2.2.2.4 Διασυστηματική Διασταύρωση (Intersystem Crossing)

Από την απλή διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση S_n , ένα μόριο αντί να αποδιεγερθεί μέσω φθορισμού μπορεί υπό ορισμένες προϋποθέσεις να βρεθεί στην τριπλή ηλεκτρονιακή κατάσταση T_n , η οποία, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα §2.2.1.3, βρίσκεται ενεργειακά κοντά αλλά πάντα πιο κάτω από την αντίστοιχη απλή διεγερμένη κατάσταση S_n . Τα δονητικά επίπεδα της T_n , όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.2, υπερκαλύπτουν την ίδια την S_n και τα δονητικά της επίπεδα. Με κάποιο μηχανισμό παραπλήσιο των μηχανισμών της εσωτερικής μετατροπής, ο οποίος όμως περιλαμβάνει και την αλλαγή κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής του διεγερμένου ηλεκτρονίου, το μόριο αλλάζει πολλαπλότητα και περνάει στην λεγόμενη τριπλή ενεργειακή κατάσταση. Ο δυσνόητος μηχανισμός αλλαγής κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής δεν εξηγείται με την κλασική μηχανική καθώς μια τέτοια αλλαγή κατεύθυνσης θεωρείται μη πιθανή και ιδιοστροφορμιακά απαγορευμένη, έχει όμως δεδομένη πιθανότητα σύμφωνα με την κβαντομηχανική. Η ιδιοστροφορμιακά απαγορευμένη αυτή μετάπτωση που μπορεί να λάβει χώρα ονομάζεται διασυστηματική διασταύρωση (intersystem crossing).

Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η διασυστηματική διασταύρωση σε σχέση με τις ιδιοστροφορμιακά επιτρεπτές μεταπτώσεις, αυτές δηλαδή που δεν περιλαμβάνουν αλλαγή κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής του διεγερμένου ηλεκτρονίου, είναι υποπολλαπλάσια κατά ένα εκατομμύριο φορές [22]. Η περιορισμένη πιθανότητα σημαίνει πρακτικά ότι οι χρόνοι που μεσολαβούν για κάθε μετάπτωση της απλής κατάστασης σε τριπλή κατάσταση ή το αντίστροφο, είναι πολύ μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους χρόνους για μεταπτώσεις από απλή σε απλή κατάσταση.

Το μόριο μετά την διασυστηματική μετάπτωση, ανάλογα με το ενεργειακό επίπεδο T_n που βρίσκεται, την διασπορά των δονητικών επιπέδων του ενεργειακού επιπέδου T_n αλλά και την εγγύτητα τους με τα δονητικά επίπεδα της απλής κατάστασης ηρεμίας S_0 , μπορεί να ακολουθήσει οποιοδήποτε μηχανισμό ή συνδυασμούς μηχανισμών εσωτερικής μετατροπής με διασυστηματική διασταύρωση για να επιστρέψει σε κατάσταση ηρεμίας· επί παραδείγματι, μια δονητική αποδιέγερση από $T_n \rightarrow S_0$

(βλέπε Σχ. 2.2). Για να γίνει αντιληπτή και η επίπτωση της διασυστηματικής διασταύρωσης στον χρόνο ολοκλήρωσης ενός φαινομένου φωτοφωταύγειας, μια τέτοια μετάπτωση εάν ήταν ιδιοστροφορμιακά επιτρεπτή, δηλαδή σαν την $S_n \rightarrow S_0$, θα ολοκληρωνόταν μέσα σε 10^{-14} δευτερόλεπτα, ενώ ούσα ιδιοστροφορμιακά απαγορευμένη ολοκληρώνεται σε 10^{-8} δευτερόλεπτα.

2.2.2.5 Φωσφορισμός (Phosphorescence)

Όπως και στο φαινόμενο του φθορισμού, στην περίπτωση που δεν εκπληρώνονται οι προϋποθέσεις που ευνοούν αποδιέγερση μέσω μηχανισμών εσωτερικής μετατροπής, το μόριο πραγματοποιεί την μετάπτωση $T_n \rightarrow S_0$, μεταβαίνει δηλαδή στην απλή κατάσταση ηρεμίας, εκπέμποντας την ενεργειακή διαφορά των δυο επιπέδων μέσω ενός φωτονίου στο εύρος μήκους κύματος του ορατού ή υπεριώδους φάσματος. Σε αντίθεση με τον ταχύ φθορισμό, λόγω της ιδιοστροφορμιακά απαγορευμένης αλλαγής κατεύθυνσης της ιδιοστροφορμής του αποδιεγειρόμενου ηλεκτρονίου κατά την μετάβαση από τριπλή σε απλή κατάσταση, δηλαδή μιας ακόμα χρονοβόρας διασυστηματικής διασταύρωσης, η ολοκλήρωση του κύκλου διέγερσης-αποδιέγερσης πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα από 10^{-5} έως και αρκετά δευτερόλεπτα. Το φαινόμενο της καθυστερημένης αποδιέγερσης με εκπομπή φωτός ονομάζεται φωσφορισμός.

Όπως και στο φαινόμενο του φθορισμού, κατά την αποδιέγερση μέσω φωσφορισμού το μόριο θα βρεθεί σε ένα από τα δονητικά επίπεδα της κατάστασης ηρεμίας του, απ' όπου και θα μεταβεί μέσω δονητικής αποδιέγερσης στο επίπεδο της κατάστασης ηρεμίας S_0 , εκπέμποντας φάσμα εκπομπής φωσφορισμού. Το φάσμα εκπομπής του φωσφορισμού είναι πάντα χαμηλότερων ενεργειών συγκριτικά με του φθορισμού, λόγω του ότι η τριπλή κατάσταση είναι χαμηλότερη ενεργειακά της απλής, αλλά και επειδή χάνεται ενέργεια κατά τις διασυστηματικές διασταυρώσεις, όμως τα φάσματα των δυο μηχανισμών είναι αλληλοκαλυπτόμενα κατά το μεγαλύτερο μέρος τους.

2.2.2.6 Απόσβεση Φωταύγειας (Luminescence Quenching)

Ο πλέον ανταγωνιστικός προς τους φωτοφωταυγάζοντες μηχανισμούς αποδιέγερσης είναι περισσότερο ένα φαινόμενο αλληλεπίδρασης ύλης με ύλη το οποίο διεκδικεί ένα μεγάλο κομμάτι του συνόλου των αποδιεγέρσεων που λαμβάνουν χώρα, παρά ένας εγγενής μηχανισμός αποδιέγερσης του συστήματος. Ένα μόριο είναι ελεύθερο να αλληλεπιδράσει με τα μόρια του περιβάλλοντός του, το οποίο αποκαλείται μήτρα (matrix). Όσο περισσότερο χρόνο διαρκεί ο κύκλος διέγερσης-αποδιέγερσης του μορίου, με λίγα λόγια όσο περισσότερο χρόνο παραμένει το μόριο σε διεγερμένη

κατάσταση, τόσο αυξάνουν οι πιθανότητες να συγκρουστεί με κάποιο μόριο της μήτρας. Μέσω κρουστικής αλληλεπίδρασης, η απορροφηθείσα και πλεονάζουσα ενέργεια του διεγερμένου μορίου μεταφέρεται σε μόριο της μήτρας, το οποίο είναι συνήθως μη φωταυγάζον. Αυτή η μεταφορά ενέργειας έχει ως συνέπεια την μη ακτινοβόλο αποδιέγερση του μορίου, αλλά και την συνολική μείωση της παραγωγής φωτός, καθώς το μη φωταυγάζον μόριο που προσέλαβε την πλεονάζουσα ενέργεια αποδιεγείρεται με μη ακτινοβόλο μηχανισμό. Τέτοιες αποδιεγέρσεις αναφέρονται συνολικά και ως εξωτερική μετατροπή (external conversion), κρουστική απόσβεση (collisional quenching) ή δυναμική απόσβεση (dynamic quenching).

Ένας ακόμα τρόπος να μην αποδιεγερθεί με εκπομπή φωτονίου ένα δυνάμει φωταυγάζον μόριο είναι να συμπλεχθεί ενόσω βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας με κάποιο μόριο της μήτρας, και η ένωση που θα προκύψει να μην είναι φωταυγάζουσα. Το είδος απόσβεσης αυτό ονομάζεται στατική απόσβεση (static quenching). Εν γένει, το φαινόμενο της μείωσης της αναμενόμενης παραγωγής φωτός, είτε οφείλεται σε μη ακτινοβόλο αποδιέγερση (εσωτερική μετατροπή ή στατική απόσβεση), είτε σε κρουστική απόσβεση (εξωτερική μετατροπή), χαρακτηρίζεται απλά ως απόσβεση φωταύγειας (luminescence quenching).

2.2.3 Παράγοντες Καθορισμού Μηχανισμών Αποδιέγερσης

Στο πλαίσιο της ερευνητικής εκμετάλλευσης της φωτοφωταύγειας, η σημαντικότερη παράμετρος για την ανάλυση ενός στοιχείου ή ένωσης, αναφερόμενου εφεξής και ως «αναλύτης» (analyte), είναι ο κύριος μηχανισμός αποδιέγερσης του στοιχείου να είναι φωταυγάζων. Το είδος της φωτοφωταύγειας έχει σημασία μόνο σε ό,τι αφορά στην επιλογή αναλυτικής τεχνικής. Το ποιοί μηχανισμοί από όσους περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα θα ενεργοποιηθούν ώστε να αποδιεγερθεί ένα διεγερμένο μόριο, αλλά κυρίως το ποιος θα επικρατήσει, εξαρτάται από παράγοντες που ανήκουν είτε στα εγγενή του αναλύτη χαρακτηριστικά, είτε στις επικρατούσες συνθήκες και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντός του, δηλαδή της μήτρας του. Εν γένει, τα μοριακά δομικά χαρακτηριστικά καθορίζουν εάν τα μόρια του αναλύτη είναι φωταυγάζοντα, ενώ από τις επικρατούσες συνθήκες και τα μόρια της μήτρας εξαρτάται τον αν η φωτοφωταύγεια θα αποσβεστεί.

Δυνατότητα παρέμβασης του ερευνητή υπάρχει κυρίως στο χημικό περιβάλλον του αναλύτη, καθώς η μοριακή δομή – ως εγγενές χαρακτηριστικό – είναι δεδομένη, και απλά καθορίζει το είδος φωτοφωταύγειας που ο αναλύτης θα παράγει. Η παραγόμενη φωτοφωταύγεια με τη σειρά της είναι επαρκής για ανάλυση μόνο όταν

επικρατούν οι κατάλληλες συνθήκες ώστε οι φωταυγάζοντες μηχανισμοί αποδιέγερσης να επιβληθούν στους ανταγωνιστικούς και συνάμα εξαιρετικά αποδοτικούς μη ακτινοβόλους μηχανισμούς. Απώτερος στόχος λοιπόν της όποιας παρέμβασης του ερευνητή, είναι η διαμόρφωση κατάλληλων συνθηκών ώστε να «προστατευτεί» η φωτοφωταύγεια του αναλύτη από την απόσβεση. Για να αναγνωρισθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν και εν τέλει καθορίζουν την παραγωγή φωτός αλλά και την ποιότητα της εκπομπής, εισάγονται σε αυτό το σημείο οι όροι της απόδοσης και της μέσης διάρκειας της φωτοφωταύγειας.

2.2.3.1 Κβαντική Απόδοση Φωτοφωταύγειας

Η απόδοση της φωτοφωταύγειας ενός στοιχείου ή ένωσης μπορεί να εκφρασθεί ως η κβαντική απόδοση (quantum yield) ϕ των φωτοφωταυγαζόντων μηχανισμών, δηλαδή του φθορισμού και του φωσφορισμού. Η κβαντική απόδοση καθενός εκ των δυο ορίζεται ως ο λόγος των κβάντων (φωτόνια) που εκπέμπονται ως φθορισμός ή φωσφορισμός αντίστοιχα, προς τα κβάντα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που έφεραν κάποιο μόριο σε απλή διεγερμένη κατάσταση. Με πιο απλά λόγια, η κβαντική απόδοση ενός φωτοφωταυγάζοντος μηχανισμού είναι ο λόγος των μορίων τα οποία εξέπεμψαν φως, προς τον ολικό αριθμό διεγερμένων μορίων.

Η κβαντική απόδοση προσδιορίζεται από την σταθερά σχετικής ταχύτητας k καθενός εκ των προαναφερθέντων μηχανισμών αποδιέγερσης (βλέπε ενότητα §2.2.2), και την σχέση που αυτές έχουν μεταξύ τους. Η σταθερά σχετικής ταχύτητας k εκφράζει το πόσο ταχύς είναι ένας μηχανισμός, ενώ μπορεί να εκληφθεί και ως η σχετική πιθανότητα να εμφανιστεί ο μηχανισμός έναντι των άλλων. Έτσι, στην περίπτωση του φθορισμού, η κβαντική απόδοση ορίζεται ως εξής [23]:

$$\phi_f = \frac{k_f}{(k_f + k_i + k_r)} \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

- όπου ϕ_f η κβαντική απόδοση φθορισμού
- k_f η σταθερά σχετικής ταχύτητας φθορισμού
- k_i η σταθερά σχετ. ταχ. διασυστηματικής διασταύρωσης
- k_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης

Παρατηρώντας την Εξ. 2.1 γίνεται προφανές πως όταν $k_f \gg (k_i + k_r)$ τότε $\phi_f \rightarrow 1$, ενώ όταν $k_f \ll (k_i + k_r)$ τότε $\phi_f \rightarrow 0$. Με απλά λόγια, όταν σε ένα συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον και για μια δεδομένη μοριακή γεωμετρία η σταθερά σχετικής ταχύτητας φθορισμού k_f είναι πολύ μεγαλύτερη του αθροίσματος της σταθεράς διασυστηματικής διασταύρωσης k_i και της συνολικής σταθεράς μη ακτινοβόλων

μηχανισμών αποδιέγερσης k_r (ισούται με το άθροισμα των σταθερών σχετικής ταχύτητας των μηχανισμών εσωτερικής και εξωτερικής μετατροπής, k_{ic} και k_{ec} αντίστοιχα), τα διεγερμένα μόρια ενός στοιχείου ή μιας ένωσης υπό εξέταση θα φθορίσουν στην συντριπτική πλειονότητά τους κατά τη μετάπτωση $S_1 \rightarrow S_0$ (Σχ. 2.1) αντί να αποδιεγερθούν μέσω μη ακτινοβόλων μηχανισμών.

Αντίθετα, όταν η σταθερά σχετικής ταχύτητας φθορισμού k_f είναι πολύ μικρότερη του αθροίσματος των k_i και k_r , τότε τα μόρια ακολουθούν δύο πορείες. Εάν η k_r είναι πολύ μεγαλύτερη της k_i τότε τα μόρια στην πλειονότητά τους αποβάλλουν την προσροφηθείσα ενέργεια ως θερμότητα μέσω εσωτερικής ή εξωτερικής μετατροπής, ενώ εάν ισχύει το αντίθετο ($k_i \gg k_r$) τότε ευνοείται η διασυστηματική διασταύρωση και τα διεγερμένα μόρια περνάνε από την απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση στην τριπλή (βλέπε ενότητες §2.2.1.2 και §2.2.2.4), πραγματοποιούν δηλαδή την μετάβαση $S_1 \rightarrow T_1$. Εξυπακούεται πως για οποιαδήποτε ενδιάμεση σχέση μεταξύ των σταθερών σχετικής ταχύτητας, αντιστοιχεί και ανάλογη ποσόστωση εμφάνισης των μηχανισμών αποδιέγερσης.

Στην περίπτωση που η τιμή της σταθεράς k_i είναι επαρκώς υψηλή, τότε πληρούται η βασική προϋπόθεση για την εμφάνιση του έτερου είδους φωτοφωταύγειας, του φωσφορισμού. Η κβαντική απόδοση ϕ_p του φωσφορισμού με τη σειρά της ορίζεται ως εξής:

$$\phi_p = \left(\frac{k_p}{k_p + k_r'} \right) \left(\frac{k_i}{k_i + k_f + k_r} \right) \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

- όπου ϕ_p η κβαντική απόδοση φωσφορισμού
 k_p η σταθερά σχετικής ταχύτητας φωσφορισμού
 k_r' η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης triplet state
 k_f η σταθερά σχετ. ταχ. φθορισμού
 k_i η σταθερά σχετ. ταχ. διασυστηματικής διασταύρωσης
 k_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης

Στην Εξ. 2.2 παρατηρείται μια διαφοροποίηση στον ορισμό της κβαντικής απόδοσης του φωσφορισμού σε σχέση με αυτόν για τον φθορισμό. Αφενός, όπως φαίνεται και από τον δεύτερο κατά σειρά όρο $[k_i / (k_i + k_f + k_r)]$, ο φωσφορισμός εξαρτάται από την απόδοση της ίδιας της διασυστηματικής διασταύρωσης (k_i) που λαμβάνει χώρα σε ένα στοιχείο ή μια ένωση, η οποία διασυστηματική διασταύρωση ανταγωνίζεται τον φθορισμό (k_f) και την μη ακτινοβόλο αποδιέγερση (k_r). Όσο περισσότερα διεγερμένα μόρια περάσουν στην τριπλή κατάσταση μέσω διασυστηματικής

διασταύρωσης ($k_i > k_f, k_r$), τόσο περισσότερα δυνητικά θα φωσφορίσουν αποδιεγείρομενα κατά την μετάπτωση $T_1 \rightarrow S_0$. Αφετέρου, ο φωσφορισμός ανταγωνίζεται επιπλέον την μη ακτινοβόλο αποδιέγερση της τριπλής κατάστασης, πάλι μέσω εσωτερικής ή εξωτερικής μετατροπής κατά την μετάπτωση $T_1 \rightarrow S_0$, εξ ου και ο πρώτος όρος $[k_p / (k_p + k'_p)]$. Έτσι λοιπόν, για $\phi_p \rightarrow 1$ τότε $k_i \gg (k_f + k_r)$ αλλά και $k_p \gg k'_p$, ενώ σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση $\phi_p \rightarrow 0$.

2.2.3.2 Μέση Διάρκεια Φωτοφωταύγειας

Η μέση διάρκεια ενός φωτοφωταυγάζοντος μηχανισμού είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της φωτοφωταύγειας. Αποτελεί δείκτη του ρυθμού αποδιέγερσης των μορίων ενός αναλύτη, ή αλλιώς του ρυθμού εξασθένησης της φωτοφωταύγειας που προέρχεται από αυτόν, και είναι μια ένδειξη για το κατά πόσον ο μηχανισμός παραγωγής φωτός υπερσχύει των μηχανισμών δυναμικής και στατικής απόσβεσης. Υπό ιδανικές συνθήκες, εάν δηλαδή δεν υφίσταται δυναμική ή στατική απόσβεση, η φωτοφωταύγεια των μορίων ενός αναλύτη αμέσως μετά την διέγερση εξασθενεί εκθετικά ακολουθώντας την παρακάτω εξίσωση πρώτου βαθμού [23]:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{Εξ. 2.3})$$

- όπου I_0 η ένταση αμέσως μετά την διέγερση ($t = 0$)
- I η ένταση κάποια τυχαία χρονική στιγμή t
- t κάποια τυχαία χρονική στιγμή μετά την διέγερση
- τ η μέση διάρκεια φωτοφωταύγειας

Την χρονική στιγμή $t = \tau$ η ένταση I της φωτοφωταύγειας ισούται με $1/e$ της αρχικής έντασης I_0 μετά την διέγερση. Η παράμετρος τ είναι γνωστή ως η *μέση διάρκεια εξασθένησης* (mean decay lifetime) του φωτοφωταυγάζοντος μηχανισμού, και μπορεί να θεωρηθεί απλά ως η μέση διάρκεια παραμονής των μορίων ενός αναλύτη στην διεγερμένη κατάσταση πριν την αποδιέγερσή τους. Η *μέση διάρκεια εξασθένησης* της φωτοφωταύγειας ενός αναλύτη, είτε αφορά στον φθορισμό είτε στον φωσφορισμό, είναι ένα χαρακτηριστικό του μέγεθος που περιγράφει τον ρυθμό αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασής του, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση όλων των πιθανών ακτινοβόλων και μη ακτινοβόλων μηχανισμών.

Η *μέση διάρκεια εξασθένησης* τ ορίζεται ως το γινόμενο της *εγγενούς μέσης διάρκειας εξασθένησης* τ^0 ενός αναλύτη και της απόδοσης ϕ της φωτοφωταύγειας. Η *εγγενής μέση διάρκεια εξασθένησης* τ^0 ενός αναλύτη περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο θα αποδιεγείρονταν τα μόρια του αναλύτη στην υποθετική περίπτωση της απουσίας μη ακτινοβόλων μηχανισμών εσωτερικής και εξωτερικής μετατροπής, εάν

δηλαδή η αποδιέγερση εξαρτιόταν μόνο από την σταθερά σχετικής ταχύτητας k του φωτοφωταυγάζοντος μηχανισμού (k_f για τον φθορισμό και k_p για τον φωσφορισμό αντίστοιχα), και η οποία ισούται με $1/k$. Η απόδοση ϕ της φωτοφωταύγειας συμπεριλαμβάνει στον ορισμό όλους τους υπόλοιπους πιθανούς μηχανισμούς που συντελούν στην αποδιέγερση των μορίων του αναλύτη. Στην περίπτωση λοιπόν του φθορισμού [23]:

$$\tau_f = \phi_f \times \tau_f^0 \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

άρα, από την Εξ. 2.1:

$$\tau_f = \frac{1}{(k_f + k_i + k_r)} \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

- όπου ϕ_f η κβαντική απόδοση φθορισμού
 τ_f^0 η εγγενής μέση διάρκεια εξασθένησης φθορισμού
 τ_f η μέση διάρκεια εξασθένησης φθορισμού
 k_f η σταθερά σχετικής ταχύτητας φθορισμού
 k_i η σταθερά σχετ. ταχ. διασυστηματικής διασταύρωσης
 k_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης singlet state

Στην περίπτωση του φωσφορισμού, η μέση διάρκεια εξασθένησης διαφοροποιείται καθώς εξαρτάται και από την κβαντική απόδοση ϕ_i της μετατροπής της απλής σε τριπλή κατάσταση. Επομένως [23]:

$$\tau_p = \frac{\phi_p \times \tau_p^0}{\phi_i} \quad (\text{Εξ. 2.6})$$

άρα, από την Εξ. 2.2:

$$\tau_p = \frac{1}{(k_p + k'_r)} \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

- όπου ϕ_p η κβαντική απόδοση φωσφορισμού
 ϕ_i η κβαντική απόδοση μετατροπής singlet to triplet
 τ_p^0 η εγγενής μέση διάρκεια εξασθένησης φωσφορισμού
 τ_p η μέση διάρκεια εξασθένησης φωσφορισμού
 k_p η σταθερά σχετικής ταχύτητας φωσφορισμού
 k'_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης triplet state

2.2.3.3 Σταθερές Σχετικής Ταχύτητας Μηχανισμών Αποδιέγερσης

Με την παρουσίαση των δυο ανωτέρω όρων, δηλαδή της απόδοσης και της μέσης διάρκειας εξασθένισης, οι οποίοι είναι θεμελιώδεις στην εφαρμογή της θεωρίας της φωτοφωταύγειας για αναλυτικούς σκοπούς, εισήχθη ο όρος της σταθεράς σχετικής ταχύτητας k των μηχανισμών αποδιέγερσης που περιγράφηκαν στην ενότητα §2.2.2. Κατά την μετάπτωση από μια διεγερμένη κατάσταση στην κατάσταση ηρεμίας, οι μηχανισμοί αποδιέγερσης δρουν ανταγωνιστικά αναμεταξύ τους. Εκείνοι που ευνοούνται από την φυσική της αποδιέγερσης είναι συνήθως οι πιο ταχείς, αυτοί δηλαδή που επιτρέπουν στον κύκλο διέγερσης-αποδιέγερσης να ολοκληρωθεί στον ελάχιστο δυνατό χρόνο. Η σταθερά σχετικής ταχύτητας k εκφράζει το πόσο ταχύς είναι ένας μηχανισμός, επομένως είναι και μια έκφραση της σχετικής πιθανότητας να ενεργοποιηθεί και να υπερισχύσει ένας μηχανισμός έναντι των υπολοίπων. Όπως φαίνεται και από τις Εξ. 2.2 και Εξ. 2.3 για την κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας, όσο μεγαλύτερο είναι το k ενός μηχανισμού, τόσο πιθανότερο είναι αυτός ο μηχανισμός να αποτελέσει και τον τρόπο αποδιέγερσης των διεγερμένων μορίων.

Οι τιμές των σταθερών σχετικής ταχύτητας k καθορίζονται είτε από δομικούς είτε από περιβαλλοντικούς παράγοντες του στοιχείου ή της ένωσης υπό διερεύνηση, δηλαδή είτε από την φύση του ίδιου του αναλύτη είτε από την φύση της μήτρας του, ενώ ακόμα συνηθέστερα επηρεάζονται και από τους δύο. Στην πρώτη περίπτωση εμπίπτουν κυρίως οι σταθερές σχετικής ταχύτητας του φθορισμού και του φωσφορισμού, k_f και k_p . Χάριν παραδείγματος, ας θεωρηθεί προς στιγμήν πως η επίδραση του περιβάλλοντος του αναλύτη είναι αμελητέα, δηλαδή η σταθερά εξωτερικής μετατροπής k_{ec} είναι χαμηλή. Η μοριακή δομή είναι αυτή που καθορίζει τις αποστάσεις (ενεργειακές διαφορές) μεταξύ των διακριτών ενεργειακών επιπέδων του αναλύτη. Επιπλέον, η διασπορά των δονητικών επιπέδων κάθε ενεργειακού επιπέδου είναι και αυτή συνάρτηση της ίδιας της γεωμετρίας του μορίου. Ένα συμμετρικό μόριο είναι πιο στιβαρό ως κατασκευή από ένα μη συμμετρικό, άρα ταλαντώνεται λιγότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της διασποράς των δονητικών επιπέδων όπως αυτά απεικονίζονται σε ένα διάγραμμα Jablonski, και κατ' επέκταση την εξάλειψη της υπερκάλυψης ενεργειακών επιπέδων από τις δονητικές στάθμες του κατώτερου ενεργειακού επιπέδου που ευνοούν την δονητική αποδιέγερση (βλέπε ενότητες §2.2.2.1, §2.2.2.2 και Σχ. 2.1). Συνεπώς, ένα συμμετρικό φωταυγάζον μόριο έχει χαμηλή σταθερά σχετικής ταχύτητας εσωτερικής μετατροπής (k_{ic}), και υψηλή σταθερά σχετικής ταχύτητας φθορισμού (k_f), άρα αποδιεγειρόμενο θα φθορίσει.

Εάν πάλι η k_f παραμένει χαμηλή, θα είναι γιατί ευνοείται η άκρως ανταγωνιστική για τον φθορισμό διασυστηματική διασταύρωση που συνεπάγεται υψηλό k_i και δυνητικά υψηλό k_p . Όπως όμως προαναφέρθηκε στις ενότητες §2.2.1.2 και §2.2.2.4, μεταπτώσεις μεταξύ καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας δεν επιτρέπονται, επομένως η σταθερά σχετικής ταχύτητας διασυστηματικής διασταύρωσης k_i είναι συνήθως πολύ μικρή. Η τιμή της αυξάνεται σημαντικά με τρόπους που εμπίπτουν και στις δυο κατηγορίες παραγόντων, δηλαδή δομικών και περιβαλλοντικών. Από την μια πλευρά, η παρουσία στοιχείων με μεγάλο ατομικό αριθμό ως συνιστώσες μονάδες της μοριακής δομής του αναλύτη πληροί τις προϋποθέσεις ώστε να ευνοείται η διασυστηματική διασταύρωση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επίδραση του βαρέως ατόμου (heavy atom effect) και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του k_i μίας ένωσης. Από την άλλη, αυξημένο k_i υπάρχει και όταν βαρύτερα στοιχεία βρεθούν εξωτερικά του αναλύτη ως συστατικά του χημικού του περιβάλλοντος [24], ή ακόμα πιο έντονα όταν περιέχονται – ή προστεθούν σκόπιμα – στην περιβάλλουσα ουσία παραμαγνητικές ενώσεις, όπως οξυγόνο ή οξειδίο του αζώτου [25].

Στην περίπτωση παρουσίας παραμαγνητικών ενώσεων υπάρχει όμως και η αρνητική πλευρά, καθώς οι παραμαγνητικές ενώσεις αυξάνουν κατακόρυφα τις σταθερές σχετικής ταχύτητας μη ακτινοβόλων μηχανισμών αποδιέγερσης k_r και k'_r , εν ολίγοις τις σταθερές που σχετίζονται με την απόσβεση της φωταύγειας. Ειδικά το μοριακό οξυγόνο θεωρείται κατ' εξοχήν αποσβέστης (quencher) φωταύγειας. Σημειωτέον πως η k_r και η k'_r δεν διαφοροποιούνται με κάποιο τρόπο, απλά η πρώτη αφορά στην απόσβεση της αποδιέγερσης που θα οδηγούσε σε φθορισμό ενώ η άλλη σε αυτήν που θα οδηγούσε σε φωσφορισμό, ό,τι λοιπόν ισχύει για την k_r ισχύει και για την k'_r . Γενικά, οι ανωτέρω σταθερές είναι οι πιο επιρρεπείς σε μεταβολές του περιβάλλοντος ενός αναλύτη. Είναι αθροιστικά προϊόντα όλων των σταθερών k των μη ακτινοβόλων μηχανισμών αποδιέγερσης, κυρίως όμως εξαρτώνται από τις σταθερές εσωτερικής και εξωτερικής μετατροπής k_{ic} και k_{ec} . Βαρύνοντα ρόλο στον καθορισμό της τιμής των σταθερών k_r έχει η σταθερά εξωτερικής μετατροπής k_{ec} , καθώς η εξωτερική μετατροπή εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται ο αναλύτης υπό προσδιορισμό, δηλαδή την μήτρα (βλέπε ενότητα §2.2.2.6), ειδικά στην περίπτωση της k'_r , σε αντίθεση με την k_{ic} που, όπως φάνηκε παραπάνω, επηρεάζεται κυρίως από την μοριακή δομή, δηλαδή τον ίδιο τον αναλύτη.

2.2.3.4 Προστασία Φωτοφωταύγειας

Συνοπτικά, η μοριακή δομή ενός αναλύτη καθορίζει εάν ο αναλύτης είναι φωταυγάζων. Επίσης καθορίζει και τις σταθερές σχετικής ταχύτητας του φθορισμού

και του φωσφορισμού, k_f και k_p . Από εκεί και πέρα, το αν η φωτοφωταύγεια θα αποσβεστεί εξαρτάται κυρίως από το χημικό περιβάλλον, δηλαδή την μήτρα. Το ίδιο το χημικό περιβάλλον του αναλύτη είναι και το πεδίο δράσης του ερευνητή, στην προσπάθεια να τονωθεί η παραγόμενη από τον αναλύτη φωτοφωταύγεια. Κρατώντας τις k_f και k'_f σε χαμηλό επίπεδο, τουλάχιστον τέτοιο ώστε να μην υπερισχύουν των k_f και k_p στις οποίες δεν υπάρχει μεγάλο περιθώριο επέμβασης, επιτυγχάνονται αυτομάτως επαρκείς μέσες διάρκειες εξασθένησης φωτοφωταύγειας τ_f και τ_p , και αυξημένες αποδόσεις φωτοφωταύγειας ϕ_f και ϕ_p , εάν φυσικά το επιτρέπει η μοριακή δομή. Για να συμβεί αυτό, πρέπει τα φωταυγάζοντα μόρια του αναλύτη να προστατευτούν από τις κρούσεις με τα μόρια της μήτρας όταν τα πρώτα βρίσκονται σε διέγερση.

Η προστασία αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση των φωσφοριζόντων μορίων, καθώς αυτά παραμένουν σε διέγερση για σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο σε σύγκριση με τα φθορίζοντα, είναι δηλαδή για περισσότερο χρόνο εκτεθειμένα, και συνεπώς πιο ευάλωτα. Ενδεικτικό της ευαισθησίας της τριπλής κατάστασης είναι πως η παρουσία μοριακού οξυγόνου, που ως συστατικό του νερού βρίσκεται εν αφθονία στα υγρά δείγματα, αυξάνει κυρίως την k'_f , αποτελώντας πρόβλημα για τον φωσφορισμό, ενώ τα φθορίζοντα μόρια δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από την παρουσία οξυγόνου στο περιβάλλον της ουσίας υπό διερεύνηση.

Όπως είναι λογικό, οποιοσδήποτε παράγοντας αυξάνει την κίνηση των μορίων του αναλύτη μέσα σε ένα διάλυμα δρα ανασταλτικά στην παραγωγή φωτοφωταύγειας, όπως φέρ' ειπείν οι αυξημένες θερμοκρασίες. Επίσης, εάν η συγκέντρωση των μορίων του αναλύτη είναι πάρα πολύ μεγάλη, τότε αυξάνεται και η πιθανότητα κρούσεων. Αντιθέτως, οποιαδήποτε παρέμβαση παρέχει στα μόρια του αναλύτη ένα σταθερό πλαίσιο ώστε να περιοριστεί η σχετική τους κίνηση και η συνεπαγόμενη κρουστική απόσβεση, αποτελεί παρέμβαση που αυξάνει την παραγωγή φωτός. Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να δώσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα, η επικόλληση του αναλύτη σε στέρεα επιφάνεια ή το υψηλό ιξώδες του περιβάλλοντος διαλύματος μειώνουν σημαντικά τις σταθερές k_f και k'_f σε τέτοιο επίπεδο, ώστε οι σταθερές k_f και k_p ανάλογα με την περίπτωση να δίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή επαρκή φωτοφωταύγεια [25].

2.3 Μετρητικές Τεχνικές Μοριακής Φωταύγειας

Οι τεχνικές μέτρησης που χρησιμοποιούν την φωταύγεια στοιχείων ή ενώσεων για την διεξαγωγή ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης είναι γνωστές συνολικά ως τεχνικές

μοριακής φωταύγειας (molecular luminescence techniques). Η ονομασία προέρχεται από την βασική αρχή που διέπει τις οπτικές αυτές τεχνικές, που είναι η συσχέτιση της έντασης του παραγόμενου φωτός από έναν αναλύτη υπό διερεύνηση κατόπιν διέγερσής του, με την μοριακή του συγκέντρωση στο δείγμα υπό ανάλυση.

Από τα είδη φωταύγειας που παρατέθηκαν στην ενότητα §2.1.2.1, ευρύτερη εφαρμογή στην χημική ανάλυση ουσιών με οπτικές τεχνικές μέτρησης έχει βρει κυρίως η φωτοφωταύγεια, και σε μικρότερο βαθμό η χημειοφωταύγεια. Όπως προαναφέρθηκε, με βάση την φωτοφωταύγεια έχουν αναπτυχθεί δύο μετρητικές τεχνικές, η φθορισμομετρία (fluorimetry) και η φωσφοριμετρία (phosphorimetry). Εκτενέστερη χρήση απολαμβάνει αναμφίβολα η φθορισμομετρία, κυρίως επειδή η φυσική της αποδιέγερσης ευνοεί τον φθορισμό, όπως φάνηκε και στην προηγούμενη ενότητα, αλλά και λόγω των λιγότερων απαιτήσεων σε εξοπλισμό για την εφαρμογή της. Η παρούσα ΔΔ έχει ως αποκλειστικό αντικείμενο την φωσφοριμετρία, αλλά η συνάφειά τους είναι τέτοια που επιτρέπει να γίνει παράλληλη εισαγωγική περιγραφή και των δύο.

Στην βιβλιογραφία, ειδικότερα σε δημοσιεύσεις παλαιότερων δεκαετιών επικρατεί μια σύγχυση σχετικά με την ονοματολογία των δυο τεχνικών, με την ονομασία «fluorimetry» (φθορισμομετρία) – καθότι ευρύτερα διαδεδομένη ως τεχνική – να χρησιμοποιείται ώστε να περιγράψει και την έτερη μετρητική τεχνική, ενώ πρόκειται για δυο παρεμφερή μιν, διακριτά δε, είδη τεχνικών μέτρησης. Οι βασικές αρχές μέτρησης και για τα δύο είδη φωτοφωταύγειας είναι ίδιες, ειδικές προσθήκες όμως στα συνιστώμενα μέρη του εξοπλισμού και ειδική ανάλυση των δεδομένων είναι απαραίτητες στην περίπτωση της φωσφοριμετρίας, ώστε να καθίσταται αποδοτικότερη η καταγραφή του φωσφορισμού και να διασφαλίζεται ο διαχωρισμός του από τον φθορισμό. Εάν το επιτρέπει ο αναλύτης υπό διερεύνηση, εάν δηλαδή μπορεί και να φωσφορίσει και να φθορίσει, οι δυο τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και συμπληρωματικά, καθώς κάθε μια πλεονεκτεί της άλλης σε διαφορετικούς τομείς [26]. Η ανάλυση όμως ολικού παραγόμενου φωτός ενός αναλύτη ο οποίος και φωσφορίζει και φθορίζει δεν συνιστάται, καθώς δίνει παραπλανητικό αποτέλεσμα.

2.3.1 Εφαρμογές & Ειδικά Χαρακτηριστικά

Πεδίο εφαρμογής των ανωτέρω οπτικών τεχνικών αποτελεί ένα ευρύ φάσμα επιστημών και τεχνολογιών που περιλαμβάνουν χημικές αναλύσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι κλινικές και οι φαρμακολογικές έρευνες, η μικροβιολογία, η

εγκληματολογία, οι βιομηχανικές και οι αγροτικές εφαρμογές, οι ραδιοχρονολογήσεις, οι περιβαλλοντικές μετρήσεις και φυσικά η πυρηνική τεχνολογία. Σε ό,τι αφορά στην τελευταία, που αποτελεί και την επιστήμη που πλαισιώνει την παρούσα ΔΔ, πρέπει να τονιστεί πως οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας διαφοροποιούνται από τις κλασικές ανιχνευτικές μεθόδους ακτινοβολίας και ραδιενέργειας που χρησιμοποιούνται στην πυρηνική τεχνολογία, καθώς δεν ποσοτικοποιούν την ίδια την ραδιενέργεια που πηγάζει από ένα ραδιενεργό υλικό, ούτε μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την ισοτοπική σύσταση ενός στοιχείου· οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας είναι μη ραδιομετρικές και μη ισοτοπικές.

Οι μέθοδοι μοριακής φωταύγειας που βρίσκουν εφαρμογή στην πυρηνική τεχνολογία εκμεταλλεύονται την ιδιότητα ορισμένων λανθανιδών και ακτινιδών να φωταυγάζουν, και μέσω της φωταύγειας ποσοτικοποιούν εμμέσως την μάζα του ραδιενεργού υλικού σε ένα δείγμα υπό διερεύνηση. Ο ερευνητής αποκτά μια εκτίμηση της μάζας του ραδιενεργού στοιχείου, από την οποία με κατάλληλους υπολογισμούς μπορεί να καταλήξει σε εκτίμηση της συνολικής ενεργότητας του στοιχείου στο δείγμα, όπου με βάση την φυσιολογική ισοτοπική κατανομή μπορεί να υπολογίσει και τις σχετικές ενεργότητες.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των τεχνικών μοριακής φωταύγειας είναι η εξαιρετική εγγενής ευαισθησία (sensitivity) τους, που εξασφαλίζει στον ερευνητή πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης της τάξεως των νανογραμμαρίων ανά λίτρο μετρούμενου διαλύματος (ng/L). Συνεπώς οι τεχνικές αυτές είναι από τις πλέον κατάλληλες για ανίχνευση και ανάλυση ιχνοποσοτήτων (trace analysis). Επίσης, οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν χαρακτηριστική επιλεκτικότητα (selectivity), υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα να αντληθεί πληροφορία κατ' επιλογήν και αποκλειστικά από την εκάστοτε ουσία υπό διερεύνηση, ακόμα και μεταξύ άλλων ουσιών. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των τεχνικών μοριακής φωταύγειας είναι η γραμμική απόκριση των συστημάτων μέτρησης σε μια ευρεία περιοχή λειτουργίας, που επιτρέπει να είναι δυνατή η ανίχνευση ουσιών από ιχνοποσότητες έως και συγκεντρώσεις αρκετών μιλιγραμμαρίων ανά λίτρο διαλύματος (mg/L), χωρίς ιδιαίτερες υπολογιστικές απαιτήσεις [27].

Από την άλλη πλευρά, τα ίδια τα πλεονεκτήματα γεννούν και τα ανάλογα προβλήματα. Λόγω της υψηλής τους ευαισθησίας, οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας είναι εξαιρετικά ευάλωτες σε παρεμποδίσεις από την μήτρα του δείγματος. Λαμβάνοντας υπόψη πως η πλειονότητα των δειγμάτων ενδιαφέροντος είναι δείγματα περιβαλλοντικά, ο ανωτέρω περιορισμός αποκτά ιδιαίτερο βάρος. Συστατικά της μήτρας μπορούν κάλλιστα να προκαλέσουν απόσβεση της

φωταύγειας, είτε δυναμικά είτε στατικά (βλέπε ενότητα §2.2.2.6), ή ακόμα χειρότερα μπορούν να αποδειχθούν δυνατότερες και αποδοτικότερες πηγές φωταύγειας από την ίδια την ουσία υπό μέτρηση. Και στις δύο περιπτώσεις το σήμα που καταγράφεται από την μετρητική διάταξη είναι αλλοιωμένο, γι' αυτό και οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας πρέπει να συνοδεύονται από εξειδικευμένες μεθόδους διαχωρισμού ή προστασίας του αναλύτη υπό διερεύνηση από τα συστατικά της μήτρας. Εξυπακούεται πως ο βασικότερος περιορισμός στην χρήση των τεχνικών μοριακής φωταύγειας είναι ο αναλύτης υπό διερεύνηση να είναι φωταυγάζων, κάτι που δεν αποτελεί τον κανόνα στην φύση.

2.3.2 Βασικά Μέρη Μετρητικών Συστημάτων

Για να καταγραφούν τα δεδομένα φωταύγειας ενός αναλύτη υπό μέτρηση, ώστε αυτός να προσδιοριστεί ποιοτικά ή κυρίως ποσοτικά σε ένα δείγμα, είναι απαραίτητα για την μετρητική διάταξη τα παρακάτω συνιστώμενα μέρη: α) μια πηγή ενέργειας για να διεγείρει τον αναλύτη στο δείγμα, β) μια συσκευή καθορισμού συχνότητας ακτινοβολίας απορρόφησης, ώστε να γίνει αποδοτικότερη η διέγερση του αναλύτη υπό μέτρηση, γ) ένας θάλαμος δείγματος, δ) μια συσκευή καθορισμού συχνότητας ακτινοβολίας ανίχνευσης, ώστε να γίνει αποδοτικότερη η ανίχνευση της φωταύγειας του αναλύτη, ε) μια συσκευή ανίχνευσης, και στ) μια συσκευή καταγραφής [28]. Μια τυπική αναπαράσταση απλής διάταξης μοριακής φωταύγειας παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3 [28]. Όλες οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας απαρτίζονται από τα παραπάνω μέρη, όμως για τις ανάγκες της φωσφοριμετρίας, η οποία είναι και η τεχνική στην οποία επικεντρώνεται η παρούσα ΔΔ, είναι απαραίτητος με κάποιο τρόπο και ο διαχωρισμός του φωσφορισμού από τον φθορισμό [26].

2.3.2.1 Πηγή Ενέργειας

Η πηγή ενέργειας διεγείρει τον αναλύτη ώστε να τον φέρει στην διεγερμένη κατάσταση που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο (βλέπε ενότητα §2.2). Το είδος της πηγής εξαρτάται από το είδος φωταύγειας που εξετάζεται. Στην περίπτωση της χημειοφωταύγειας φέρ' ειπείν, η πηγή ενέργειας είναι μια χημική ουσία-διεγέρτης που αναμειγνύεται με το δείγμα προς μέτρηση φέρνοντας τον αναλύτη σε διεγερμένη κατάσταση μέσω χημικής αντίδρασης. Για την φωτοφωταύγεια το ρόλο του διεγέρτη παίζει το φως που προέρχεται από συμβατικές λυχνίες βολταϊκού τόξου ή συσκευές laser. Τα πλεονεκτήματα των συσκευών laser είναι σημαντικά συγκριτικά με τις λυχνίες, παρά ταύτα η χρήση τους στην φθορισμομετρία μειώνει τον λόγο σήματος-

προς-θόρυβο. Αντίθετα για την φωσφοριμετρία οι συσκευές laser αποτέλεσαν την σημαντικότερη εξέλιξη, όπως θα φανεί στην συνέχεια.

Οι συνηθέστερες λυχνίες χρησιμοποιούν τεχνολογία εκκένωσης αερίων υψηλής πίεσης, συνήθως ξένο (Xe) ή υδράργυρο (Hg). Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση του ευγενούς αερίου, τόσο πιο συνεχές είναι το φάσμα συχνοτήτων που είναι διαθέσιμο για διέγερση ουσιών, άρα επιτρέπει μεγαλύτερη ευελιξία. Η επιλογή αερίου γίνεται με βάση την περιοχή απορρόφησης του αναλύτη υπό διερεύνηση, με το ξένο να προσφέρει μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων. Οι λυχνίες είναι φθηνές και έχουν περιορισμένες απαιτήσεις σε τροφοδοσία, τα laser όμως υπερτερούν ποιοτικά καθώς έχουν συγκριτικά μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας η οποία είναι λιγότερο επιρρεπής σε αυξομειώσεις της τάσης τροφοδοσίας.

Υπενθυμίζεται ότι η ένταση της προϊούσας φωτοφωταύγειας είναι ανάλογη της έντασης της ακτινοβολίας διέγερσης. Αυτό είναι μειονέκτημα για την φθορισμομετρία, καθώς συνεπάγεται περισσότερη σκεδασμένη ακτινοβολία από το δείγμα σαν παράγωγο, η οποία μπερδεύεται με τον φθορισμό και αυξάνει τον θόρυβο [29]. Η φωσφοριμετρία δεν επηρεάζεται από το φαινόμενο λόγω επιλεκτικής ανίχνευσης της φωτοφωταύγειας. Επιπλέον, σε αντίθεση με το φάσμα εκπομπής των λυχνιών υψηλής πίεσης, το οποίο θέλει διαχείριση για να καταστεί χρήσιμο, η ακτινοβολία ενός laser είναι πρακτικά μονοχρωματική, επομένως το εξαιρετικά μικρό εύρος συχνοτήτων στο οποίο εκπέμπει ένα laser είναι πάντα μικρότερο από το εύρος συχνοτήτων στο οποίο απορροφάει ο εκάστοτε αναλύτης, με αποτέλεσμα η διέγερση να είναι αποδοτικότερη. Συνηθέστερα laser για φωτοδιέγερση είναι τα laser ιόντων αργού (Ar) και τα laser αζώτου (N) [26, 28].

2.3.2.2 Συσκευές Καθορισμού Συχνότητας Ακτινοβολίας

Για να καταστεί η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή ικανή να διεγείρει τον εκάστοτε αναλύτη υπό μέτρηση, πρέπει να αποκτήσει το κατάλληλο μήκος κύματος που θα βρίσκεται μέσα στο παράθυρο απορρόφησης του αναλύτη, καθώς κάθε στοιχείο απορροφά αποδοτικότερα ακτινοβολία σε διαφορετικό εύρος μήκους κύματος. Ακόμα, ένας αναλύτης που φθορίζει όταν διεγείρεται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, μπορεί να φωσφορίσει εάν διεγερθεί σε άλλο μήκος κύματος, δίνοντας περισσότερη ή άλλου είδους πληροφορία. Όλα τα παραπάνω αποτελούν προνόμια της επιλεκτικότητας που παρέχουν στον ερευνητή οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας.

Ο καθορισμός της συχνότητας της εισερχόμενης ακτινοβολίας επιτυγχάνεται σε διατάξεις με λυχνία κυρίως με την χρήση μονοχρωμάτορα (monochromator), ο

οποίος επιτρέπει την έξοδο σε ρυθμισμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας. Οι μονοχρωμάτορες αποτελούνται είτε από πρίσματα χαλαζία, είτε από ειδικές διατάξεις μικρών περσίδων που προσυγκεντρώνουν την ακτινοβολία, τα λεγόμενα περιθλαστικά διαφράγματα (diffraction gratings), και από ειδικές κατευθυντήριες σχισμές οι οποίες δίνουν το επιθυμητό μήκος κύματος. Τα περιθλαστικά διαφράγματα προτιμούνται διότι επιτρέπουν μεγαλύτερο εύρος ρυθμίσεων και είναι σημαντικά φθηνότερα, αλλά η ικανότητα μονοχρωματισμού μιας ακτίνας είναι φτωχότερη ποιοτικά. Με την χρήση laser ως πηγή διέγερσης η παρουσία μονοχρωμάτορα δεν είναι αναγκαία, καθώς τα laser συνοδεύονται από ειδική διάταξη όπου η πρακτικά μονοχρωματική ακτίνα laser περνά μέσα από χρωστικές ουσίες (dyes) οι οποίες μεταβάλλουν την συχνότητα της ακτινοβολίας εκπομπής του laser στην επιθυμητή συχνότητα απορρόφησης του αναλύτη υπό διερεύνηση.

Μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούνται επίσης και για την ακτινοβολία εκπομπής του αναλύτη, η οποία υπόκειται σε ρύθμιση πριν φτάσει στις συσκευές ανίχνευσης. Αυτό γίνεται ώστε να διασφαλίζεται ότι τα φωτόνια που εκπέμπονται διαθέτουν ενέργειες που εμπίπτουν στο εύρος ενεργειών για το οποίο η συσκευή ανίχνευσης είναι αποδοτικότερη. Απουσία μονοχρωματόρων, όπως στην περίπτωση της χρήσης συσκευών laser, η ρύθμιση της συχνότητας της ακτινοβολίας εκπομπής γίνεται με ειδικά οπτικά φίλτρα.

2.3.2.3 Συσκευές Ανίχνευσης και Καταγραφής Φωταύγειας

Η πλειονότητα των μεταλλακτών που έχουν χρησιμοποιηθεί και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ακόμα ως συσκευές ανίχνευσης είναι οι φωτοπολλαπλασιαστές, ενώ με μικρότερη συχνότητα απαντώνται άλλου είδους οπτικοηλεκτρικοί μεταλλάκτες. Παράμετρος διαφοροποίησης των φωτοπολλαπλασιαστών αποτελεί το υλικό της φωτοκαθόδου, το οποίο καθορίζει και την ευαισθησία τους. Αποδοτικότερη απορρόφηση ακτινοβολίας εκπομπής του δείγματος παρατηρείται στους περισσότερους φωτοπολλαπλασιαστές στο εύρος μήκους κύματος από 300 nm έως 600 nm, το οποίο είναι αρκετό για τις ανάγκες των μετρήσεων μοριακής φωταύγειας. Άλλο χαρακτηριστικό είναι ο χρόνος απόκρισης, ο οποίος είναι συνήθως της τάξης των 10^{-8} δευτερολέπτων ώστε να μπορεί να καταγράψει τα περισσότερα φωτοφωταυγάζοντα φαινόμενα πλην των εξαιρετικά σύντομων γεγονότων φθορισμού. Κάθε φωτόνιο προκαλεί ηλεκτρικό σήμα στην φωτοάνοδο, το οποίο προσαρμόζεται κατάλληλα από το ηλεκτρονικό κύκλωμα του μετρητικού συστήματος και προωθείται για καταγραφή. Οι ανιχνευτές βρίσκονται συνήθως σε ορθή γωνία με

την πηγή διέγερσης, ώστε να περιορίζεται ο θόρυβος από σκεδασμένη ακτινοβολία διέγερσης.

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή άρχισε να αντικαθιστά σταδιακά τις αναλογικές καταγραφικές μονάδες που χρησιμοποιούνταν αρχικά, όπως ήταν τα γαλβανόμετρα, οι παλμογράφοι, και οι ηλεκτρονικοί καταμετρητές. Σήμερα τα δεδομένα τροφοδοτούνται και αποθηκεύονται αποκλειστικά σε ψηφιακή μορφή σε ειδικά διαμορφωμένα λογισμικά για περαιτέρω ανάλυση.

2.4 Φωσφοριμετρία

Η φωσφοριμετρία είναι η μέθοδος μοριακής φωταύγειας που αναλύει την φύση και ποσοτικοποιεί το μέγεθος ενός κατάλληλα διεγερμένου στοιχείου ή ένωσης με βάση τον παραγόμενο κατά την αποδιέγερσή του φωσφορισμό. Αποτελεί μια εναλλακτική αλλά και συμπληρωματική μέθοδο της ευρέως διαδεδομένης για χημική ανάλυση φθορισμομετρίας. Διαφοροποιείται από την φθορισμομετρία εκμεταλλευόμενη την αυξημένη σε σχέση με τον φθορισμό διάρκεια παραγωγής φωτός που χαρακτηρίζει τον φωσφορισμό (βλέπε ενότητα §2.2.1.4), ενώ πλεονεκτεί στο ότι μπορεί να παράσχει καλύτερη επιλεκτικότητα και ευαισθησία για ορισμένες ουσίες, πάντα υπό την προϋπόθεση ότι οι εν λόγω ουσίες δύνανται να φωσφορίσουν.

Ο εξοπλισμός που απαιτείται για την καταγραφή του φωσφορισμού είναι ο τυπικός μιας τεχνικής μοριακής φωταύγειας όπως αυτός περιγράφηκε πιο πάνω, απαιτείται όμως είτε μια επιπλέον προσθήκη στην μετρητική διάταξη, είτε μια διαφοροποίηση στον τρόπο που καταγράφονται και αναλύονται τα δεδομένα φωταύγειας, ώστε να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός των φωτονίων που εκπέμπονται λόγω φθορισμού από αυτά που εκπέμπονται λόγω φωσφορισμού. Η ανάγκη αυτή παρουσιάζεται διότι οι συσκευές ανίχνευσης καταγράφουν συνολική φωτοφωταύγεια. Όπως όμως εξηγήθηκε σε προηγούμενη ενότητα, δεν αποκλείονται αποδιεγέρσεις φθορισμού σε μια ουσία που κατά κύριο λόγο φωσφορίζει, ενώ είναι εξαιρετικά πιθανό πέραν της ουσίας υπό διερεύνηση να παρατηρηθούν γεγονότα φθορισμού από μόρια ενώσεων που περιέχονται στην μήτρα (βλέπε ενότητα §2.2.3).

Ο φασματοσκοπικός διαχωρισμός των φωτονίων μέσω των φυσικών τους χαρακτηριστικών δεν είναι χρήσιμος, καθώς είτε μέσω του μηχανισμού του φθορισμού είτε μέσω του φωσφορισμού το προϊόν είναι το ίδιο· και οι δύο μηχανισμοί εκπέμπουν φωτόνια ενεργειών που εμπίπτουν κυρίως στο ορατό φάσμα, και λιγότερο στο υπεριώδες. Σημειωτέον πως η ανάλυση των δυο ειδών φωτοφωταύγειας συνολικά δεν ενδείκνυται καθώς οδηγεί σε λανθασμένες εκτιμήσεις.

Συνεπώς, ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με εκμετάλλευση της χρονικής καθυστέρησης που παρουσιάζει το φαινόμενο του φωσφορισμού, σε σχέση με τον φθορισμό. Στην φθορισμομετρία η λύση είναι απλή, με τον ορισμό χρονικού παραθύρου ανίχνευσης που να διασφαλίζει ότι η συντριπτική πλειονότητα των μορίων που έχουν τυχόν περιέλθει στην τριπλή ηλεκτρονική κατάσταση δεν θα προλάβουν να αποδιεγερθούν, οδηγώντας στην καταγραφή μόνο γεγονότων που προέρχονται από τον βραχύβιο φθορισμό. Στην φωσφοριμετρία όμως, η λύση είναι πιο σύνθετη, και οι διαφορετικές προσεγγίσεις που έχουν εφαρμοσθεί στην πράξη παραθέτονται στις ενότητες που ακολουθούν.

2.4.1 Μηχανικά Συστήματα

Η πρόταση εκμετάλλευσης της φωταυγούς αποδιέγερσης της τριπλής κατάστασης παρουσιάστηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1940 [30], ενώ η πρακτική εφαρμογή της για αναλυτικό προσδιορισμό ουσιών μετουσιώθηκε περισσότερο από μια δεκαετία αργότερα. Η αρχική προσέγγιση στην απομόνωση του βραχύβιου φθορισμού προς όφελος της ανίχνευσης του φωσφορισμού είχε μηχανική βάση. Απλές συσκευές στην σύλληψη τους, τοποθετημένες ανάμεσα στο δείγμα και τον μεταλλάκτη-ανιχνευτή, τα φωσφοροσκόπια (phosphoroscopes) όπως χαρακτηριστικά ονομάστηκαν, διέκοπταν περιοδικά με μηχανικά μέσα την ανίχνευση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Η διακοπή γινόταν σε συντονισμό με την εκπομπή ακτινοβολίας διέγερσης από την πηγή, ώστε να μην επιτρέπεται στον βραχύβιο φθορισμό που παρουσιάζεται αμέσως μετά την διέγερση να καταγραφεί. Ο φωσφορισμός αντίθετα εξακολουθούσε να υφίσταται ακόμα και μετά την άρση του μηχανικού κόφτη, και η ανίχνευσή του διεξαγόταν ανεμπόδιστη.

Δύο βασικά σχέδια φωσφοροσκοπίων αναπτύχθηκαν, το περιστρεφόμενο κάνιστρο (rotating can) και ο περιστρεφόμενος δίσκος (rotating disk), και παρουσιάζονται στα Σχ. 2.4 και Σχ. 2.5 αντίστοιχα. Τα είδη φωσφοροσκοπίων αυτά κατέχουν περισσότερο διδακτική αξία, καθώς η ανάπτυξη προηγμένων ηλεκτρονικών συστημάτων τα κατέστησε σχετικά σύντομα ανενεργά, δεν παύουν όμως να αποτελούν την ιστορική βάση της μετρητικής τεχνικής της φωσφοριμετρίας.

2.4.1.1 Φωσφοροσκόπιο Περιστρεφόμενου Κάνιστρου

Αν και δεύτερος κατά σειρά εμφάνισης, ο τύπος περιστρεφόμενου κάνιστρου [31] αποτέλεσε το κύριο μέσο διαχωρισμού των δυο ειδών φωτοφωταύγειας, έως ότου αντικατασταθούν τα μηχανικά μέσα από τις νεότερες μεθόδους που θα περιγραφούν στην ενότητα §2.4.2. Ένα κυλινδρικό κάνιστρο το οποίο διέθετε στο σώμα του δυο

ανοίγματα αντιδιαμετρικά, περιέκλειε το δείγμα υπό μέτρηση (Σχ. 2.4). Η περιστροφή του κανίστρου – ανεξάρτητη του σταθερού δείγματος – γύρω από τον άξονα του, έφερνε τις οπές στις κατάλληλες θέσεις την κατάλληλη στιγμή. Όταν η πηγή ενέργειας έβρισκε άνοιγμα και διέγειρε το δείγμα με την συνεπακόλουθη άμεση και βραχύβια εκπομπή φθορισμού, η όψη του τοποθετημένου στις 90° από την ακτίνα διέγερσης μεταλλάκτη ήταν καλυμμένη από το σώμα του κανίστρου. Ο μεταλλάκτης εξετίθετο στην ακτινοβολία εκπομπής μόλις η περιστροφή του κανίστρου έφερνε την δεύτερη οπή μπροστά του, το οποίο γινόταν σε χρονικό διάστημα μικρό μεν, ικανό δε για να έχουν εξασθενήσει τα φαινόμενα φθορισμού και να παραμένουν μόνο τα φαινόμενα φωσφορισμού.

2.4.1.2 Φωσφοροσκόπιο Περιστρεφόμενου Δίσκου

Το φωσφοροσκόπιο περιστρεφόμενου δίσκου, αποδιδόμενο στον Alexandre-Edmond Becquerel (1820-1891) [32], απαντάται και αυτό σε διαφορετικές παραλλαγές στην βιβλιογραφία, ειδικά στα αρχικά στάδια της φωσφοριμετρίας [33, 34]. Αποτελείται από δυο δίσκους με ειδικές εσοχές στις άκρες της επιφάνειάς τους, περιστρεφόμενους γύρω από κοινό κεντρικό άξονα (Σχ. 2.5). Το δείγμα τοποθετείτο ανάμεσα στους δύο δίσκους, και η εσοχή ή οι εσοχές του εγγύτερου στην πηγή διέγερσης δίσκου φρόντιζαν με την περιστροφή του να επιτρέπουν την διέλευση της ακτινοβολίας ώστε το δείγμα να διεγείρεται περιοδικά, την ώρα που η εσοχή του άλλου δίσκου ήταν σε σημείο μη ευθυγραμμισμένο με την ακτινοβολία διέγερσης και τον μεταλλάκτη. Έτσι, η ακτινοβολία εκπομπής δεν έφτανε στον μεταλλάκτη για χρονικό διάστημα αρκετό ώστε να έχει εξασθενήσει ο φθορισμός. Αντίστοιχα, όταν λόγω περιστροφής του άξονα ο πρώτος δίσκος διέκοπτε την ακτινοβολία διέγερσης, σε κάποιο σημείο μετά από αυτό η εσοχή του εγγύτερου στον μεταλλάκτη δίσκου επέτρεπε στην ακτινοβολία εκπομπής, ουσιαστικά στον φωσφορισμό δηλαδή, να καταγραφεί.

2.4.1.3 Συνεισφορά των Μηχανικών Συστημάτων

Τα δύο είδη φωσφοροσκοπίων που περιγράφηκαν αντικαταστάθηκαν σχετικά γρήγορα από πιο προηγμένα ηλεκτρονικά συστήματα, έχοντας όμως προλάβει να θέσουν τα θεμέλια για την ανάπτυξη και εφαρμογή της φωσφοριμετρίας χρονικής ανάλυσης (time-resolved phosphorimetry). Μέχρι τότε οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας – κυρίως η φθορισμομετρία δηλαδή – βασίζονταν στην αρχή της ισορροπίας. Εφαρμοζόταν συνεχής ακτινοβολία του δείγματος έως ότου αυτό δεν διεγειρόταν περαιτέρω, και απλά καταγραφόταν η συνολική ένταση της

φωτοφωταύγειας κατά την αποδιέγερση, η οποία μετά συσχετιζόταν με την συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα. Με την χρονική ανάλυση που εφαρμόσθηκε αναγκαστικά λόγω της φύσης της λειτουργίας των φωσφοροσκόπιων ως διαχωριστές φθορισμού από φωσφορισμό, περιγράφηκε η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο της εξασθένησης του φωσφορισμού, εισήχθη δηλαδή στην ανάλυση η παράμετρος του χρόνου.

Στο Σχ. 2.6 [31] παρουσιάζεται η καμπύλη της παραγόμενης έντασης φωσφορισμού I_p ενός δείγματος στην διάρκεια ενός κύκλου του φωσφοροσκόπιου, χρονικής διάρκειας t_c . Η ένταση αυξάνει σταδιακά στο αριστερό κομμάτι του γραφήματος διάρκειας t_e , όσο το δείγμα ακτινοβολείται (excitation exposure)· μόλις διακοπεί με μηχανικά μέσα η ακτινοβολήση η ένταση παίρνει την ανώτερη τιμή της. Στο διάστημα t_d που το δείγμα είναι οπτικά αποκλεισμένο από τον ανιχνευτή, ξεκινάει η αποδιέγερση των μορίων του δείγματος και καταγράφεται η εξασθένηση της έντασης, η οποία ένταση σε εκείνο το διάστημα είναι κυρίως λόγω φαινομένων φθορισμού που είναι ανεπιθύμητα για καταγραφή. Όταν αποκαθίσταται η οπτική επαφή με τον ανιχνευτή στο τέλος του διαστήματος t_d , η καταγραφόμενη καμπύλη έντασης αφορά σε φαινόμενα φωσφορισμού και μόνο. Επομένως στο διάστημα t_e στο δεξί κομμάτι του γραφήματος (emission exposure) καταγράφεται η εξασθένηση του φωσφορισμού στον χρόνο. Η καμπύλη εξασθένησης του φωσφορισμού ήταν η απαρχή της φωσφοριμετρίας χρονικής ανάλυσης, η οποία εφαρμόζεται έως και σήμερα [33].

2.4.2 Ηλεκτρονικά Συστήματα

Η μετάβαση στα ηλεκτρονικά συστήματα ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από την ίδια ερευνητική ομάδα που είχε συντελέσει σημαντικό έργο στην ανάπτυξη της φωσφοριμετρίας χρονικής επίλυσης με μηχανικά μέσα. Η θεωρία της χρονικής επίλυσης προσαρμόσθηκε κατάλληλα για εκμετάλλευση με ηλεκτρονικά μέσα [35] και προωθήθηκε η εφαρμογή της με την χρήση εξελιγμένων ηλεκτρονικών συσκευών, η μέθοδος όμως βελτιώθηκε κυρίως όταν παρουσιάσθηκε μια καινοτόμος διαφοροποίηση, η παλλόμενη πηγή ενέργειας [34].

2.4.2.1 Φωσφοριμετρία Χρονικής Ανάλυσης Παλλόμενης Πηγής

Η παλλόμενη πηγή διοχέτευε την ακτινοβολία διέγερσης σε παλμούς αντί της συνεχούς ακτινοβολήσης που επικρατούσε έως τότε. Η συνεχής ακτινοβολήση απαιτούσε μηχανική παρέμβαση για να δημιουργήσει παλμό, ώστε να επιτρέψει χρονική ανάλυση του φωσφορισμού. Με την πηγή να εκπέμπει σε παλμούς και σε συντονισμό με ειδικό φωτοπολλαπλασιαστή ο οποίος ετίθετο σε λειτουργία με μικρή

καθυστέρηση μετά τον κάθε παλμό, ανιχνεύονταν μόνο τα φωτόνια που προέρχονταν από γεγονότα φωσφορισμού, καθώς ο φθορισμός εξασθενούσε πριν αρχίσει η καταγραφή της φωταύγειας. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.7, το δείγμα διεγείροταν για t_f από την πηγή, και η εξασθένηση της έντασης καταγραφόταν μετά από χρονικό διάστημα t_d , για ένα μικρό αλλά ικανό για ανάλυση χρονικό διάστημα t_p .

Ειδικότερα με την εξάπλωση της χρήσης των lasers ως παλλόμενης πηγής ενέργειας, και με τα πλεονεκτήματα που αυτά προσέφεραν, η φωσφοριμετρία χρονικής ανάλυσης παλλόμενης πηγής (pulsed-source time-resolved phosphorimetry) σύντομα επικράτησε ως η προσφορότερη τεχνική φωσφοριμετρίας καθώς προσέφερε καλύτερο λόγο σήματος-προς-θόρυβο από τα συμβατικά φωσφοροσκόπια και συνεπώς χαμηλότερα όρια ανίχνευσης.

Η καταγραφή δεδομένων στο πεδίο του χρόνου με πιο εξελιγμένα μέσα επέτρεψε επίσης την λεπτομερέστερη καταγραφή της καμπύλης εξασθένησης του φωσφορισμού και διευκόλυνε τον ακριβέστερο υπολογισμό ενός ακόμα χαρακτηριστικού μεγέθους του φαινομένου πέραν της έντασης, την *μέση διάρκεια εξασθένησης φωσφορισμού* (phosphorescence mean decay lifetime) τ_p (βλέπε ενότητα §2.2.3.2), το οποίο συνέβαλε σημαντικά στην ποιοτική ανάλυση δειγμάτων, καθώς η *μέση διάρκεια εξασθένησης* αποτελεί μέγεθος χαρακτηριστικό για κάθε ουσία υπό μέτρηση.

Για το συγκεκριμένο μέγεθος επικράτησε μια άλλη μέθοδος φωσφοριμετρίας, η φωσφοριμετρία φασικής επίλυσης (phase-resolved phosphorimetry) που χρησιμοποιούσε ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενες πηγές ενέργειας [36]. Η αρχή της μεθόδου στηριζόταν στο ότι η ακτινοβολία εκπομπής που καταγράφεται παρουσιάζει διαφορά φάσης με την ακτινοβολία διέγερσης, η οποία διαφορά είναι ανάλογη της *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* μιας ουσίας.

Με την διάδοση της χρήσης ηλεκτρονικών υπολογιστών, η συλλογή δεδομένων κατέστη δυνατόν να μεγαλώσει σε όγκο, όπου μια αντιπροσωπευτική μέση καμπύλη εξασθένησης φωσφορισμού μπορούσε να εξαχθεί από μεγάλο πλήθος μετρήσεων, και τα δεδομένα μπορούσαν να αναλυθούν ποικιλοτρόπως, επιτρέποντας ακόμα και την ταυτόχρονη ανάλυση περισσότερων της μιας ουσιών σε ένα δείγμα [37].

Σήμερα, μην υπολογίζοντας τον παράγοντα της τεχνολογικής εξέλιξης, τα βασικά μέρη των μετρητικών τεχνικών μοριακής φωταύγειας και ειδικότερα της φωσφοριμετρίας δεν έχουν αλλάξει, με την διαφορά ότι η διαχείριση της πληροφορίας όπως ο διαχωρισμός φθορισμού-φωσφορισμού για παράδειγμα [27], γίνεται εξ' ολοκλήρου σε ψηφιακό επίπεδο από ειδικά λογισμικά, βασιζόμενο όμως πάντα σε

αναλυτικές και υπολογιστικές αρχές που παρουσιάστηκαν από τους πρωτοπόρους της φωσφοριμετρίας χρονικής ανάλυσης.

2.4.3 Εφαρμογές της Φωσφοριμετρίας

Σε όλη την διάρκεια της ιστορικής διαδρομής της φωσφοριμετρίας, η χρήση του φωσφορισμού για τον αναλυτικό προσδιορισμό ουσιών παρουσίαζε ιδιαίτερες δυσκολίες, γι' αυτό και υστέρησε τόσο πολύ στην διάδοση του προς όφελος της τεχνικής της φθορισμομετρίας. Ο λόγος πίσω από αυτό είναι το ότι, σε αντίθεση με τον φθορισμό, η ένταση φωσφορισμού της συντριπτικής πλειονότητας των ουσιών που φωσφορίζουν δεν επαρκεί για ανάλυση όταν επιχειρείται να μετρηθούν απευθείας – δηλαδή χωρίς κάποιου είδους επεξεργασία – σε υγρό διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου, κυρίως λόγω της κρουστικής απόσβεσης στην οποία υπόκεινται τα διεγερμένα μόρια του αναλύτη υπό μέτρηση από τα μόρια της μήτρας του (βλέπε ενότητα §2.2.2.6). Για να τονωθεί η παραγωγή φωτός των δειγμάτων προτάθηκαν και εφαρμόστηκαν διάφορες προσεγγίσεις, που διασφάλιζαν επαρκή φωσφορισμό για αναλυτική έρευνα.

2.4.3.1 Φωσφοριμετρία Χαμηλής Θερμοκρασίας LTP

Η πρώτη προσέγγιση στην αντιμετώπιση του προβλήματος της κρουστικής απόσβεσης του φωσφορισμού ήταν ο περιορισμός της σχετικής κίνησης των μορίων ενός διαλύματος μέσω υπερψύξης του δείγματος, δηλαδή εφαρμογή κρυογενικής. Το είδος αυτό αναφέρεται ως φωσφοριμετρία χαμηλής θερμοκρασίας (low temperature phosphorimetry - LTP) και ήταν ο τρόπος με τον οποίο προστατευόταν ο φωσφορισμός στα αρχικά στάδια της φωσφοριμετρίας, όταν ακόμα τα δυο είδη φωτοφωταύγειας διαχωριζόταν με μηχανικά μέσα (βλέπε ενότητα §2.4.1). Τα δείγματα συντηρούνταν με ειδικές διατάξεις σε κρυογενικές θερμοκρασίες χαμηλότερες των -195°C (περίπου 77K), ώστε ανάλογα με τη χημική σύσταση του διαλύματος να δημιουργήσουν ένα στέρεο διαφανές ή ραγισμένο κρύσταλλο, ή νιφάδες. Ο συνήθης τρόπος εφαρμογής ήταν η διατήρηση του δείγματος σε μακρόστενα φιαλίδια χαλαζία τα οποία βυθίζονταν σε υγρό άζωτο.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου LTP ήταν τα πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, η ευρεία γραμμική συμπεριφορά και η πολύ καλή επιλεκτικότητα. Όμως η ανάγκη χρήσης του εξειδικευμένου και ογκώδους κρυογενικού εξοπλισμού, η δυσκολία εισαγωγής των δειγμάτων στο φωσφοριμετρικό σύστημα, αλλά και ο χρόνος που απαιτούσε η διαδικασία δεν ευνόησε την διάδοση αυτού του είδους φωσφοριμετρίας, για το οποίο

μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1970 δεν παρουσιάστηκε οποιαδήποτε εξέλιξη, έως ότου παραμερισθεί πλήρως από τα είδη φωσφοριμετρίας που ακολούθησαν.

2.4.3.2 Φωσφοριμετρία Θερμοκρασίας Δωματίου RTP

Όπως προαναφέρθηκε, οι ουσίες που παρουσιάζουν επαρκή φωσφορισμό για αναλυτική χρήση σε θερμοκρασία δωματίου είναι σπάνιες, λόγω της απόσβεσης η οποία κυριαρχεί, δυναμική και στατική, σε αυτές τις συνθήκες. Όμως η ευκολία που μια τέτοια προσέγγιση θα προσέφερε ήταν αρκετό κίνητρο ώστε να αναπτυχθούν αρκετά νωρίς τεχνικές οι οποίες προστατεύουν τον φωσφορισμό χωρίς την ανάγκη κρυογενικού εξοπλισμού. Οι διάφορες παραλλαγές του είδους που ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 άρχισαν να κάνουν την εμφάνιση τους, συλλεκτικά αναφέρονται ως φωσφοριμετρία θερμοκρασίας δωματίου (room temperature phosphorimetry - RTP). Οι τεχνικές βασίζονταν στην ίδια αρχή που έδινε το επιθυμητό αποτέλεσμα υπό θερμοκρασίες υπερψύξης, δηλαδή τον περιορισμό της σχετικής κίνησης των μορίων του αναλύτη και της μήτρας του δείγματος.

RTP Στέρεας Επιφάνειας

Το ίδιο αποτέλεσμα παρείχε και η διατήρηση της ουσίας υπό διερεύνηση σε σταθερή μήτρα. Η ουσία εμποτιζόταν και στέγνωνε πάνω σε ειδικά φίλτρα, δίνοντας έτσι επαρκή φωσφορισμό για αναλυτική εκμετάλλευση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κατάλληλων υλικών για στερεή επιφάνεια αποτελούν η κυτταρίνη, το πυρίτιο, το οξείδιο αλουμινίου και το οξικό νάτριο [38]. Με αυτόν τον τρόπο προέκυψε η φωσφοριμετρία θερμοκρασίας δωματίου στέρεας επιφάνειας (Solid-Surface RTP), η οποία πέραν της απαλλαγής από την χρήση κρυογενικού εξοπλισμού προσέφερε επίσης χαμηλά όρια ανίχνευσης, ευρεία γραμμική συμπεριφορά, αλλά και επαναληψιμότητα της τάξης του 10% ανάλογα με την επιφάνεια στήριξης, υπέφερε όμως από υψηλό φωσφορισμό υποστρώματος.

RTP με Διαλύματα Μικκυλίων

Η ανάγκη διατήρησης ενός δείγματος σε υγρή μορφή, καθώς είναι το σύνηθες προϊόν μιας χημικής επεξεργασίας, οδήγησε στην ανάπτυξη και άλλων μεθόδων RTP. Προς αυτήν την κατεύθυνση, οι φωσφορίζουσες ουσίες ενσωματώθηκαν σε μικκύλια. Τα μικκύλια είναι συσσωματώματα πολύ μικρών διαστάσεων αποτελούμενα από μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες αμφιφιλικών μορίων, τα οποία δημιουργούνται σε υγρό διάλυμα, και ουσιαστικά καλύπτουν τα μόρια του αναλύτη από την επαφή τους με τα μόρια της μήτρας, προστατεύοντας έτσι την τριπλή κατάσταση από μη ακτινοβόλο αποδιέγερση. Η τεχνική ονομάστηκε φωσφοριμετρία θερμοκρασίας δωματίου με

διαλύματα μικκυλίων (micellar solutions RTP). Πλεονεκτήματά της, η πιο γρήγορη προετοιμασία δείγματος από άλλες παραλλαγές της RTP, τα συνήθη για φωσφοριμετρική μέθοδο χαμηλά όρια ανίχνευσης, η ευρεία γραμμική συμπεριφορά, αλλά και αξιοσημείωτη ευαισθησία και βελτιωμένη επαναληψιμότητα της τάξης του 6% [39].

RTP με Ευαισθητοποίηση

Μετρήσεις φωσφοριμετρίας υγρών δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου επιχειρήθηκε και με άλλους τρόπους. Ένας από αυτούς ήταν και η εκμετάλλευση της κατά τα άλλα δυσχερούς κρουστικής αλληλεπίδρασης που κανονικά οδηγεί στην απόσβεση υπό αυτές της συνθήκες. Στο διάλυμα γινόταν εισαγωγή μορίων τα οποία ανήκαν στην σπάνια κατηγορία που μπορεί να δώσει επαρκή φωσφορισμό σε υγρό διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Με αυτόν τον τρόπο τα εν λόγω μόρια, μέσω της αναπόφευκτης κρουστικής αλληλεπίδρασης, ενεργούσαν ως μόρια-δέκτες της ενέργειας διέγερσης της τριπλής κατάστασης του αναλύτη υπό προσδιορισμό, και αυτά με την σειρά τους αποδιεγείρονταν παράγοντας φωσφορισμό ο οποίος μπορούσε να αντιστοιχηθεί στην ποσότητα του αναλύτη [40]. Η τεχνική ονομάστηκε ευαισθητοποιημένη φωσφοριμετρία θερμοκρασίας δωματίου (sensitised RTP).

RTP με Συμπλοκοποίηση

Εκτός από τις προαναφερθείσες εναλλακτικές μεθόδους φωσφοριμετρίας θερμοκρασίας δωματίου, οι οποίες παρόλα τα πλεονεκτήματά τους εξακολουθούν να μην αποτελούν πρακτικές λύσεις, υπάρχουν διάσπαρτες στην βιβλιογραφία αναφορές σε ουσίες οι οποίες μπορούν να παίξουν έναν ιδιαίτερα προστατευτικό ρόλο στη φωτοφωταύγεια συγκεκριμένων ουσιών. Τέτοιες ουσίες ή ενώσεις-προστάτες ουσιαστικά πετυχαίνουν τον σκοπό των γενικευμένων μεθόδων που περιγράφηκαν πιο πάνω, προστατεύουν δηλαδή την τριπλή κατάσταση των μορίων ενός αναλύτη από την αλληλεπίδραση με τα μόρια της μήτρας του διαλύματος, μέσω δημιουργίας σύμπλοκων ενώσεων.

Οι σύμπλοκες ενώσεις επιδεικνύουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην αποδιέγερση μέσω κρουστικής απόσβεσης, πρακτικά αυξάνοντας την μέση διάρκεια παραμονής των μορίων του αναλύτη – που πλέον αποτελούν συνιστώσα της σύμπλοκης ένωσης – στην τριπλή κατάσταση. Συνεπώς, μειώνεται ο ρυθμός εξασθένησης της φωτοφωταύγειας του αναλύτη, επιτρέποντάς του να φωσφορίσει επαρκώς για αναλυτική ερευνητική επεξεργασία. Οι ενώσεις-προστάτες αυτές αναφέρονται ως συμπλοκοποιητές (complexants). Με αυτόν τον τρόπο κατέστη δυνατή η

φωσφοριμετρική ανάλυση στοιχείων και ενώσεων οι οποίες δεν παρουσίαζαν φωσφορισμό [41].

2.5 Ανίχνευση Ουρανίου με Φωσφοριμετρία

Η φωσφοριμετρία έχει βρει εφαρμογή στην πυρηνική τεχνολογία με την εκμετάλλευση της ιδιότητας ορισμένων λανθανίδων και ακτινίδων να φωταυγάζουν. Κυρίως, έχει επικρατήσει ως μια εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδος ανίχνευσης ιχνοποσοτήτων ουρανίου, αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται η παρούσα ΔΔ. Από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα, το ουράνιο είχε αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία για την ενεργειακή και στρατιωτική υπεροχή των υπερδυνάμεων της εποχής, επομένως η ανίχνευση νέων κοιτασμάτων ουρανίου απαιτούσε την ανάπτυξη μεθόδων ευαίσθητων, επιλεκτικών, γρήγορων αλλά και με ευκολία εφαρμογής [42], δίνοντας έτσι ώθηση στην ανάπτυξη και την βελτιστοποίηση της φωσφοριμετρίας ουρανίου.

Σήμερα, το βάρος έχει μετατοπισθεί σε μετρήσεις υγειονομικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, ενώ έχει αναπτυχθεί πληθώρα εναλλακτικών μετρητικών τεχνικών βασισμένων σε διαφορετικές φυσικές αρχές για την διεξαγωγή μετρήσεων συγκέντρωσης ουρανίου. Παρόλα ταύτα, λόγω της ευκολίας εφαρμογής αλλά και της αμεσότητας των αποτελεσμάτων η χρήση της φωσφοριμετρίας παραμένει καίρια, καθώς εκτός από τις συνήθεις περιβαλλοντικές μετρήσεις έχει επικεντρωθεί στην παρακολούθηση ρουτίνας βιολογικών δειγμάτων ατόμων που εκτίθενται με κάποιον τρόπο σε ουράνιο, όπως οι εργάτες στην βιομηχανία του κύκλου παραγωγής ουρανίου ως πυρηνικό καύσιμο [43], αλλά και οι στρατιώτες που λαμβάνουν μέρος σε στρατιωτικές επιχειρήσεις όπου χρησιμοποιείται απεμπλουτισμένο ουράνιο [44].

2.5.1 Το Ουράνιο

Το ουράνιο είναι μεταλλικό χημικό στοιχείο της σειράς των ακτινίδων του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 92, που το καθιστά το βαρύτερο φυσικό στοιχείο. Στην απλή του μορφή το ουράνιο είναι βαρύ μέταλλο με πυκνότητα σχεδόν δυο φορές μεγαλύτερη του μολύβδου (19100 kg/m^3) και διαθέτει επιφάνεια αργυρού χρώματος. Τα άτομα του ουρανίου απαντώνται στην φύση ως τρία διαφορετικά ισότοπα, με μαζικό αριθμό 238, 235 και 234. Το πρώτο ισότοπο είναι και το πλέον άφθονο, καθώς σύμφωνα με την φυσική ισοτοπική σύσταση του ουρανίου ένα ποσοστό 99.27% είναι άτομα ^{238}U , ενώ μόλις 0.72% και 0.0055% είναι άτομα ^{235}U και ^{234}U αντίστοιχα. Το ουράνιο είναι έντονα ηλεκτροθετικό και αντιδρά με το οξυγόνο, γι' αυτό και στην φύση απαντάται κυρίως ως οξειδίο. Οι πιο κοινές μορφές οξειδίων ουρανίου

είναι το οκτοξείδιο του τριουρανίου (U_3O_8), και το διοξείδιο του ουρανίου (UO_2). Τα συγκεκριμένα οξείδια έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό και είναι αρκετά σταθερά σε μεγάλο εύρος διαφορετικών περιβαλλοντικών συνθηκών.

Τα πιο συχνά σθένη του ουρανίου είναι το τετρασθενές (+4) και το εξασθενές (+6). Το εξασθενές ουράνιο είναι φωταυγάζον, και παράγει κατά την αποδιέγερσή του χαρακτηριστικό πράσινο-κίτρινο φωσφορισμό. Τα υπόλοιπα σθένη είναι κατά κανόνα μη φωταυγάζοντα [45]. Στην χημεία του ουρανίου η πιο κοινή μορφή ελεύθερων ιόντων που απαντάται σε υγρά διαλύματα είναι το διθετικό κατιόν του διοξειδίου του ουρανίου UO_2^{+2} , ονομαζόμενο ιόν ουρανούλιο (uranyl ion). Το ουρανούλιο, ως ιόν εξασθενούς ουρανίου, έχει την ιδιότητα να παράγει φωσφορισμό όταν αποδιεγείρεται. Από το ουρανούλιο και τον φωσφορισμό του μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η συγκέντρωση στοιχειακού (ολικού) ουρανίου σε ένα δείγμα [46].

2.5.1.1 Σημασία Ανίχνευσης Ουρανίου

Το ουράνιο χρησιμοποιείται ευρέως εδώ και πάνω από μισό αιώνα στον νευραλγικό τομέα της παραγωγής ενέργειας, αλλά και στην πολεμική βιομηχανία. Είναι στοιχείο της φύσης που χρειάζεται ειδικό χειρισμό, καθώς μπορεί να καταστεί επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Όλα τα ισότοπα του ουρανίου είναι εξαιρετικά μακρόβια και α-ραδιενεργά, ενώ είναι επίσης ιδιαίτερα τοξικά [47]. Ως φυσικό ραδιενεργό στοιχείο, αλλά και λόγω της λιθοφιλικής του φύσης, το ουράνιο βρίσκεται παντού. Κατά μέσο όρο, υπάρχουν περίπου 1 με 2 mg ουρανίου σε κάθε κιλό χώματος, στα νερά η συγκέντρωση κυμαίνεται από νανογραμμάρια έως και μικρογραμμάρια ανά λίτρο, ενώ σε κάθε κυβικό μέτρο αέρα υπάρχουν αιωρούμενα γύρω στα 100 ng ουρανίου [48]. Το ουράνιο λοιπόν είναι ευρύτατα δισεπαρμένο για πρόσληψη από τον άνθρωπο μέσω εισπνοής, κατάποσης ή επιδερμικής προσρόφησης. Η επικινδυνότητα της μόλυνσης καθιστά την μελέτη και την παρακολούθηση του ουρανίου απαραίτητη, ειδικά όταν αφορά σε εργαζόμενους στην βιομηχανία παραγωγής πυρηνικών καυσίμων, καθώς σε αυτά τα περιβάλλοντα οι συγκεντρώσεις είναι πολλαπλάσιες των φυσιολογικών, αλλά και του γενικότερου πληθυσμού που εκτίθεται στο φυσικό αυτό ραδιενεργό στοιχείο.

2.5.1.2 Μέθοδοι Ανίχνευσης του Ουρανίου

Η ανίχνευση του ουρανίου πραγματοποιείται είτε προ, είτε μετά την έκθεση σε αυτό. Οι μετρήσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων αφορούν στο πρώτο στάδιο, και δίνουν μια εικόνα για τον βαθμό στον οποίο εκτίθενται ομάδες ανθρώπων σε ένα περιβάλλον που περιέχει ουράνιο, όπως τα νερά ή οι τροφές που καταναλώνουν, ή το έδαφος

στο οποίο ζουν. Το δεύτερο στάδιο αφορά σε μετρήσεις βιολογικών δειγμάτων, οι οποίες δίνουν μια εκτίμηση της πρόσληψης και παρακράτησης του ουρανίου από τον ανθρώπινο οργανισμό στο πλαίσιο της μελέτης ή της παρακολούθησης ρουτίνας.

Οι μέθοδοι ανίχνευσης ουρανίου μπορεί να είναι είτε ραδιομετρικές είτε μη ραδιομετρικές, ενώ μπορεί να είναι καταστροφικές ή μη καταστροφικές για το δείγμα υπό μέτρηση. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις ισοτοπικές, οι οποίες δίνουν πληροφορία για την ισοτοπική σύσταση του ουρανίου που μετριέται, και τις μη ισοτοπικές, οι οποίες μετρούν μόνο ολικό ουράνιο. Οι κυριότερες ισοτοπικές μέθοδοι είναι η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (inductively coupled plasma mass spectrometry) [49] και η α-φασματοσκοπία (alpha spectroscopy). Αν και η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος είναι η πλέον αποδεκτή, λαμβάνοντας υπόψη το εξαιρετικά υψηλό της κόστος η α-φασματοσκοπία παραμένει η ευρύτερα εφαρμοζόμενη για μετρήσεις είτε περιβαλλοντικών είτε βιολογικών δειγμάτων για ανίχνευση ουρανίου. Ραδιομετρικά, η α-φασματοσκοπία προσφέρει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης για κάθε ισότοπο, όμως τα όρια ανίχνευσης μάζας είναι μάλλον υψηλά.

Πέραν των ισοτοπικών μεθόδων που αναφέρθηκαν, υπάρχουν και οι μη ισοτοπικές. Μη ισοτοπική μέθοδος για μετρήσεις ουρανίου είναι η φωσφοριμετρία. Η φωσφοριμετρία όπως προαναφέρθηκε, ως μη ραδιομετρική μέθοδος δεν ανιχνεύει την ακτινοβολία του ουρανίου για να το ποσοτικοποιήσει, παρά ποσοτικοποιεί την μάζα του στοιχειακού ουρανίου, χωρίς να κάνει διάκριση μεταξύ των ισοτόπων του. Λόγω της εξαιρετικής της ευαισθησίας ως μέθοδος μοριακής φωταύγειας, το όριο ανίχνευσης της μάζας του ουρανίου πέφτει έως και τρεις τάξεις μεγέθους κάτω από αυτό της α-φασματοσκοπίας [50]. Αυτό το πλεονέκτημα σε συνδυασμό με τον σχετικά μικρότερο χρόνο επεξεργασίας των δειγμάτων σε σχέση με τις ισοτοπικές μεθόδους και τον μικρό απαιτούμενο χρόνο μέτρησης, καθιστά την φωσφοριμετρία του ουρανίου ως μια μέθοδο που κατακτά όλο και μεγαλύτερο μερίδιο στις μετρήσεις ουρανίου.

2.5.2 Προστασία Φωσφορισμού

Ο φωσφορισμός του ουρανίου σε υγρό διάλυμα και σε θερμοκρασία δωματίου υπόκειται σε εκτεταμένη κρουστική απόσβεση, λόγω του χημικού περιβάλλοντος της μήτρας [51, 52], των ακαθαρσιών αλλά και του μοριακού οξυγόνου που περιέχονται σε αυτό [53]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι ανιχνεύσιμη η φωτοφωταύγεια του ουρανίου υπό αυτές τις ευνοϊκές για την διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων

φωσφοριμετρίας συνθήκες, χωρίς απαραίτητη προστασία από την απόσβεση. Στο πλαίσιο της ΔΔ διεξήχθη πειραματική έρευνα που άπτεται του φαινομένου, όπως διεξοδικότερα αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 6, γι' αυτό ακολουθεί μια συνοπτική παράθεση του γνωστικού υποβάθρου σχετικά με την προστασία του φωσφορισμού.

Η ευεργετική επίδραση σε ότι αφορά στον φωσφορισμό που έχουν οι φωσφορικές ενώσεις όταν δημιουργούν σύμπλοκα με τα μόρια του ουρανίου, απαντάται συχνά στην βιβλιογραφία. Παρόμοια ευεργετική επίδραση παρουσιάζουν και ενώσεις με βάση το φθόριο, το άζωτο και το θείο [54]. Αναφορές για την ανάλυση του φωσφορισμού του ουρανίου στην βιβλιογραφία αρχίζουν να εμφανίζονται από τα τέλη της δεκαετίας του 1920 [55], περισσότερο έργο όμως πραγματοποιήθηκε κυρίως κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου στο πλαίσιο του Manhattan Project [56] αλλά και στην δεκαετία που ακολούθησε [57]. Η προστασία του ασθενούς φωσφορισμού σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιούνταν με την χρήση στέρεων επιφανειών, δεσμεύοντας το ουράνιο κυρίως σε μήτρες με βάση το φθόριο, όπου τα δείγματα ουρανίου έπαιρναν την μορφή σφαιρών ή δισκίων.

Σε υγρό διάλυμα, η παρατήρηση του φαινομένου της παρατεταμένης και χαρακτηριστικής κίτρινο-πράσινης φωταύγειας του ουρανίου με την προσθήκη φωσφορικών αλάτων καταγράφηκε πρώτη φορά το 1947 [58]. Στην δεκαετία που ακολούθησε, η χρήση συμπυκνωμένων οξέων για την συμπλοκοποίηση ουρανίου και την προστασία του φωσφορισμού του ερευνήθηκε εκτενέστερα [59-61]. Η χρήση φωσφορικού οξέος ως συμπλοκοποιητή είχε εξεταστεί και στο πλαίσιο του Manhattan Project, αλλά όμως δεν οδηγούσε σε υγρό τελικό δείγμα [57]. Εκτενές έργο για την ανάλυση ουρανίου με φωσφοριμετρία σε υγρά διαλύματα πραγματοποιήθηκε την δεκαετία του '60 και στην τότε Σοβιετική Ένωση, κυρίως με την χρήση νιτρικών, φωσφορικών και θειικών ενώσεων [45]. Παρά την έρευνα όμως για την ανάπτυξη μεθόδων παρασκευής υγρών δειγμάτων ουρανίου για φωσφοριμετρία, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά μιας μέτρησης υγρού δείγματος, όπως η ένταση φωσφορισμού, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* του, αλλά και τα όρια ανίχνευσης υστερούσαν σημαντικά αυτών των δειγμάτων στερεάς επιφάνειας.

Στην δεκαετία του 1970, με την χρήση πιο εξελιγμένου και ευαίσθητου εξοπλισμού, αλλά και την συνεχή έρευνα και βελτιστοποίηση των συμπλοκοποιητών ουρανίου, οι μετρήσεις υγρών δειγμάτων άρχισαν να κερδίζουν έδαφος σε βάρος των κλασικών μεθόδων στερεάς επιφάνειας, έως ότου παρατηρήθηκαν *μέσες διάρκειες φωσφορισμού* ίδιας τάξης μεγέθους με αυτούς που παρατηρούνταν με τα στερεά δείγματα [62]. Από όλους τους συμπλοκοποιητές ουρανίου που προαναφέρθηκαν, αυτοί που ενίσχυαν την ένταση του φωσφορισμού και τον προστάτευαν από την

απόσβεση σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν οι φωσφορικές ενώσεις και το φωσφορικό οξύ, τα οποία εν τέλει και επικράτησαν ως οι ιδανικότεροι συμπλοκοποιητές ουρανίου για μετρήσεις με φωσφοριμετρία.

Στα χρόνια που ακολούθησαν τα διαλύματα φωσφορικών ενώσεων εμπλουτίστηκαν και με άλλες ενώσεις για την βελτιστοποίηση της προστατευτικής ικανότητας των συμπλοκοποιητών, ώστε να δώσουν ακόμα καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά μέτρησης. Από την δεκαετία του 1990 κυκλοφορούν στους καταλόγους χημικών αντιδραστηρίων ειδικά φωσφορικά οξέα για μετρήσεις μοριακής φωταύγειας, ενώ η σύνθεση ορισμένων εξ' αυτών των βελτιστοποιημένων και με βάση τον φώσφορο συμπλοκοποιητών έχει κατοχυρωθεί ως ευρεσιτεχνία από εταιρίες, ώστε να αποτελέσουν προϊόντα εμπορικής εκμετάλλευσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το Fluran[®] της Καναδέζικης εταιρίας Scintrex[™] Ltd. και το Uraplex[®] της Αμερικανικής εταιρίας ChemChek[™] Instruments Inc. Το δεύτερο είναι και ο συμπλοκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στην παρούσα ΔΔ.

2.5.3 Μέθοδος Ανάλυσης της Κινητικής του Φωσφορισμού

Οι διατάξεις φωσφοριμετρίας που απαντώνται στην βιβλιογραφία είναι στην πλειονότητά τους διατάξεις που απαρτίζονται από ξεχωριστά συνιστώντα μέρη, όπως αυτά περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα, που συναρμολογούνται ειδικά για τις ανάγκες των μετρήσεων φωσφοριμετρίας, και η συνέργειά τους έδινε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, παρουσιάστηκε από την Αμερικανική εταιρία ChemChek[™] Instruments Inc. μια μετρητική διάταξη μοριακής φωταύγειας ειδικά για φωσφοριμετρική ανάλυση βαρέων μετάλλων, η οποία αποτελούσε μια ενιαία μονάδα που συμπεριλάμβανε όλα τα συνιστώντα μέρη, δηλαδή πηγή ενέργειας, θάλαμο δείγματος και ανιχνευτές, και επέτρεπε σύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων από ειδικά διαμορφωμένο λογισμικό.

Η μετρητική μονάδα έφερε την ονομασία «Αναλυτής Κινητικής Φωσφορισμού» (Kinetic Phosphorescence Analyser - KPA), και υιοθετούσε την μέθοδο της φωσφοριμετρίας χρονικής επίλυσης παλλόμενης πηγής (βλέπε ενότητα §2.4.2.1) με εφαρμογή φωσφοριμετρίας θερμοκρασίας δωματίου, προστατεύοντας την φωταύγεια των ουσιών υπό ανάλυση με κατάλληλο συμπλοκοποιητή (βλέπε ενότητα §2.4.3.2). Η μονάδα KPA και η μέθοδος της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού γρήγορα αναγνωρίστηκε ως μια αξιόπιστη, γρήγορη και εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδος για μετρήσεις λανθανίδων, αλλά κυρίως ως μια μέθοδος με πολύ χαμηλά

όρια ανίχνευσης για ανίχνευση στοιχειακού ουρανίου σε υγρά ή επεξεργασμένα ανεξαρτήτως φύσεως δείγματα [27].

Από τον Δεκέμβριο του 2003 το ΕΠΤ-ΕΜΠ ενέταξε στο μετρητικό δυναμικό του μια τέτοια μονάδα ΚΡΑ για την διεξαγωγή μετρήσεων ουρανίου σε υγρά δείγματα με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού. Για την συγκεκριμένη μονάδα ΚΡΑ θα γίνει εκτενής λόγος στο Κεφάλαιο 3. Στο σύνολό της η παρούσα ΔΔ πραγματεύεται την μελέτη του τρόπου λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ, αλλά και στην ανάπτυξη, εφαρμογή και περαιτέρω βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας για την διεξαγωγή αξιόπιστων αναλύσεων ουρανίου σε διάφορα είδη δειγμάτων.

2.5.3.1 Θεωρία της Κινητικής του Φωσφορισμού

Η θεωρητική βάση των μεθόδων ανάλυσης της κινητικής της μοριακής φωταύγειας είναι πως ο ρυθμός εξασθένησης της έντασης της φωταύγειας στη μονάδα χρόνου, με κατάλληλη προσαρμογή έχει γραμμική συσχέτιση με την συγκέντρωση του φωταυγούς αναλύτη σε ένα δείγμα [63]. Η αρχή αυτή υπήρξε θεμελιώδης για την εφαρμογή της φωσφοριμετρίας χρονικής επίλυσης παλλόμενης πηγής. Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται εφικτή η συσχέτιση έντασης φωσφορισμού και μοριακής συγκέντρωσης είναι διατυπωμένος αρκετά πριν την εμφάνιση της ΚΡΑ [34]. Οι τρεις προταθείσες μέθοδοι για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός αναλύτη από τον φωσφορισμό του είναι: i) η μέθοδος πολλαπλών αναλυτικών καμπυλών, ii) η εκθετική μέθοδος, και iii) η μέθοδος της λογαριθμικής εξασθένησης [26, 34]. Η ανάπτυξη της θεωρίας όλων των ανωτέρω μεθόδων υπερβαίνει τον σκοπό της ΔΔ, οπότε αρκεί να αναφερθεί πως η ΚΡΑ εφαρμόζει την μέθοδο της λογαριθμικής εξασθένησης, όπως θα περιγραφεί ευθύς αμέσως.

Κάνοντας την παραδοχή πως η ένταση I του παραγόμενου φωσφορισμού από ένα δείγμα είναι ευθέως ανάλογη του πληθυσμού U των μορίων ενός φωταυγούς αναλύτη, τότε σύμφωνα με την Εξ. 2.3 της ενότητας §2.2.3.2 που περιγράφει την εκθετική εξασθένηση της φωτοφωταύγειας ενός αναλύτη αμέσως μετά την διέγερση, η εξίσωση που περιγράφει την εξασθένηση του φωσφορισμού των διεγερμένων φωταυγών μορίων για κάθε χρονική στιγμή t μετά την διέγερση, φέρ' ειπείν των ιόντων ουρανιίου για το ουράνιο, έχει ως εξής:

$$U_t = U_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{Εξ. 2.8})$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. 2.8 την Εξ. 2.7 της ενότητας §2.2.3.2 για την έκφραση της μέσης διάρκειας φωσφορισμού τ των ιόντων ουρανιίου και λογαριθμίζοντας, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση πρώτου βαθμού της κινητικής του φωσφορισμού:

$$\ln U_t = \ln U_0 - (k_p + k'_r)t \quad (\text{Εξ. 2.9})$$

- όπου U_0 το πλήθος των διεγερμένων μορίων αμέσως μετά την διέγερση ($t = 0$)
 U_t το πλήθος των διεγερμένων μορίων μια χρονική στιγμή t
 t μια χρονική στιγμή μετά την διέγερση
 k_p η σταθερά σχετικής ταχύτητας φωσφορισμού
 k'_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης triplet state

Σύμφωνα με την παραδοχή της προηγούμενης παραγράφου, εφόσον η ένταση του καταγραφόμενου φωσφορισμού I θεωρείται ανάλογη του πληθυσμού U των μορίων του φωταυγούς αναλύτη, τότε η Εξ. 2.9 γράφεται:

$$\ln I_t = \ln I_0 - (k_p + k'_r)t \quad (\text{Εξ. 2.10})$$

- όπου I_0 η ένταση αμέσως μετά την διέγερση ($t = 0$)
 I_t η ένταση μια χρονική στιγμή t
 t μια χρονική στιγμή μετά την διέγερση
 k_p η σταθερά σχετικής ταχύτητας φωσφορισμού
 k'_r η σταθερά σχετ. ταχ. μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης triplet state

Η Εξ. 2.10 είναι η γραμμική έκφραση της εκθετικής εξασθένησης του φωσφορισμού ενός αναλύτη. Προσαρμόζοντας ευθεία αναδρομής της μορφής $y = b - ax$ στην γραμμική έκφραση προκύπτουν πολύ σημαντικά από αναλυτικής πλευράς μεγέθη. Ο συντελεστής a , δηλαδή η κλίση της ευθείας, βάσει της Εξ. 2.7 είναι το αρνητικό αντίστροφο της μέσης διάρκειας φωσφορισμού τ του δείγματος υπό μέτρηση, άρα το αρνητικό αντίστροφο της κλίσης της ευθείας δίνει απευθείας την μέση διάρκεια φωσφορισμού τ της μέτρησης (measurement mean phosphorescence lifetime).

Το σημείο όπου η ευθεία προσαρμογής τέμνει την τεταγμένη, δηλαδή ο συντελεστής b , δίνει την μέγιστη θεωρητική ένταση που μπορεί να παραχθεί κατά την μέτρηση πριν αρχίσει να εξασθενεί ο φωσφορισμός, όταν δηλαδή ο όρος x που εκφράζει τον χρόνο καταγραφής της μέτρησης είναι μηδέν. Επομένως, ο συντελεστής b αποτελεί το έτερο μέγεθος ενδιαφέροντος, το λεγόμενο σημείο τομής της μέτρησης (measurement intercept).

Με βάση πάλι την παραδοχή πως η ένταση I του παραγόμενου φωσφορισμού από ένα δείγμα είναι ευθέως ανάλογη του πληθυσμού U των μορίων ενός φωταυγούς αναλύτη, η μέγιστη θεωρητική τιμή έντασης παρατηρείται όταν όλα τα μόρια του αναλύτη φωσφορίζουν. Με κατάλληλη βαθμονόμηση της τεταγμένης λοιπόν, ποσοτικοποιείται μέσω του σημείου τομής που εκφράζεται από τον συντελεστή b η

ολική μοριακή συγκέντρωση του αναλύτη που εκφράζεται από τον όρο y , καθώς όταν $x = 0$ τότε $y = b$.

2.5.4 Η ΚΡΑ στην βιβλιογραφία

Η μέθοδος της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού είναι μια σχετικά νέα μέθοδος συγκριτικά με τις εναλλακτικές μεθόδους προσδιορισμού συγκεντρώσεων και ραδιενέργειας ουρανίου· σχετικές με την ΚΡΑ δημοσιεύσεις δεν υπάρχουν πέραν της εικοσαετίας. Στην πλειονότητά τους οι δημοσιεύσεις περιγράφουν αναλύσεις ούρων και μεθόδους βελτιστοποίησης αυτών, καθώς η αμεσότητα των αποτελεσμάτων της ΚΡΑ σε συνδυασμό με την ευκολία εφαρμογής της την κατέστησε σύντομα ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο στην παρακολούθηση της έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στο ουράνιο. Προέκταση αυτού ήταν και η διερεύνηση της δυνατότητας επεξεργασίας και μέτρησης διαφορετικών βιολογικών δειγμάτων, όπως ιστοί διαφορετικών τύπων.

Διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα και η κατάλληλη επεξεργασία τους έχουν επίσης ερευνηθεί εκτενώς, καθώς η εκτίμηση της συγκέντρωσης του ουρανίου σε αυτά συντελεί στην γνώση γύρω από την έκθεση του οργανισμού στο ουράνιο. Τα περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να αφορούν σε γεωλογικά δείγματα, ή δείγματα νερών, περιλαμβάνουν όμως ακόμα και τροφές μέσω των οποίων πραγματοποιείται η πρόσληψη. Τέλος, διαφορετικής φύσεως έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας της ΚΡΑ, κυρίως σε ό,τι έχει να κάνει με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά μιας μέτρησης, αλλά και τον περιορισμό της απόσβεσης. Όλες οι ανωτέρω δημοσιεύσεις έχουν κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με το είδος δείγματος, και παρατίθενται συνοπτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

2.5.4.1 Μετρήσεις Δειγμάτων Νερού

Ένα από τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της ΚΡΑ είναι ότι επιτρέπει την διεξαγωγή μετρήσεων περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού χωρίς προηγούμενη επεξεργασία του δείγματος, υπό την προϋπόθεση ότι το δείγμα θα είναι διαυγές και χωρίς αιωρούμενα σωματίδια. Οι ίδιοι οι ερευνητές της κατασκευάστριας εταιρίας στα αρχικά στάδια πραγματοποίησαν έρευνες σχετικά με την πιστότητα των αποτελεσμάτων μέτρησης περιβαλλοντικών νερών με ΚΡΑ σε σύγκριση με την επικρατούσα μέθοδο προσδιορισμού του ουρανίου α-φασματοσκοπία, αλλά και την απλή φθορισμομετρία στερεάς επιφάνειας [27, 46]. Τα αποτελέσματα φέρνουν την ΚΡΑ σε πλεονεκτική θέση έναντι της α-φασματοσκοπίας, καθώς πέραν του ότι τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν σημαντικά από στατιστικής πλευράς μεταξύ τους, η προεργασία μιας

μέτρησης για ΚΡΑ είναι συγκριτικά απλούστερη και σημαντικά πιο σύντομη. Η φθορισμομετρία από την άλλη δεν απεδείχθη ικανή να ανιχνεύσει τόσο χαμηλά.

Όσον αφορά στα μη διαυγή και ρυπασμένα (ακάθαρτα) περιβαλλοντικά δείγματα, που είναι και τα πιο συνήθη στην αναλυτική έρευνα, ειδικά για τις ανάγκες των μετρήσεων μοριακής φωταύγειας ο διεθνής οργανισμός πιστοποίησης American Society for Testing and Materials (ASTM) ανέπτυξε μέθοδο χημικής επεξεργασίας απλή και γρήγορη, με νιτρικό οξύ (HNO_3) και υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) [64], που καθιστά οποιοδήποτε δείγμα νερού κατάλληλο για μέτρηση με ΚΡΑ. Η μέθοδος επεξεργασίας δειγμάτων κατά ASTM χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στην παρούσα ΔΔ, και παρουσιάζεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 5. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της ΚΡΑ για μετρήσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού είναι ο ισχυρισμός της κατασκευάστριας εταιρίας πως η ΚΡΑ είναι μέθοδος που δεν χρήζει εσωτερικού προτύπου για να διεξάγει μέτρηση, κάτι που όμως αντίκειται στα ευρήματα των πειραμάτων του παρόντος έργου, και θα συζητηθεί εκτενέστερα επίσης στο Κεφάλαιο 5.

2.5.4.2 Μετρήσεις Δειγμάτων Ούρων

Στην βιβλιογραφία η πλειονότητα των δημοσιεύσεων αφορά σε μετρήσεις ούρων, καθώς η ΚΡΑ είναι μια αξιόπιστη και γρήγορη μέθοδος προσδιορισμού της πρόσληψης ουρανίου σε εργαζόμενους, στρατιώτες ή και τον γενικό πληθυσμό, στο πλαίσιο δοσιμετρικού ελέγχου. Τα ούρα διαθέτουν μια σημαντικά πιο σύνθετη μήτρα από τα περιβαλλοντικά νερά. Επομένως, ειδικά για την φωσφοριμετρία που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε παρεμποδίσσεις, αλλά και για το ειδικό βάρος που κατέχουν οι μετρήσεις προσδιορισμού δόσης ανθρώπινου δυναμικού, οι μέθοδοι επεξεργασίας των δειγμάτων ούρων αποκτούν ιδιαίτερη σημασία και αποτελούν αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Η κατασκευάστρια εταιρία υποστηρίζει πως μια αραίωση της τάξης των 10^3 στο δείγμα, και απουσία εμφανούς ρύπανσης, είναι ικανή να δώσει ποιοτική μέτρηση δείγματος ούρων, υπό την προϋπόθεση η συγκέντρωση του ουρανίου να είναι άνω των $20 \mu\text{g/L}$ [65]. Ένας τέτοιος περιορισμός αναιρεί φυσικά την ίδια την χρησιμότητα της μεθόδου ΚΡΑ, καθώς ένα από τα συγκριτικά της πλεονεκτήματα είναι η ανίχνευση στα επίπεδα των νανογραμμάρων ανά λίτρο. Σε αυτά τα επίπεδα άλλωστε κυμαίνονται οι συγκεντρώσεις που απαντώνται στο γενικότερο πληθυσμό, όπως θα συζητηθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 5.

Αρκετά πρωτόκολλα έχουν αναπτυχθεί για την επεξεργασία δειγμάτων ούρων που προορίζονται για μέτρηση με την ΚΡΑ. Από τα πρώτα που δημοσιεύθηκαν με τη εμφάνιση της ΚΡΑ, και είναι και αυτό που αποτέλεσε την βάση του πρωτοκόλλου που υιοθετήθηκε στην παρούσα ΔΔ (βλέπε ενότητα §5.3.2). Το δείγμα πρώτα

υπόκειται σε ομογενοποίηση και χώνευση με πρόσθεση πυκνού HNO_3 , πυκνού υδροχλωρικού οξέως (HCl) και H_2O_2 , αλλά και συνεχή ανάδευση. Μετά από την ομογενοποίηση και την χώνευση, που απαιτούν αρκετές ώρες, γίνεται επεξεργασία υγρής διάλυσης (wet ashing) μέρους του ομογενοποιημένου δείγματος με πυκνό HNO_3 και με υπερχλωρικό οξύ (HClO_4), σε θερμαινόμενη στους 270°C εστία. Το υπόλειμμα αραιώνεται με νιτρικό οξύ κανονικότητας κοντά στο 1N, και φυγοκεντρίζεται πριν αναλυθεί [66].

Η υγρή διάλυση (wet ashing) με πυκνό HNO_3 και H_2O_2 είναι μια μέθοδος που απαντάται αρκετά συχνά στα προτεινόμενα πρωτόκολλα επεξεργασίας [67, 27], ενώ προτείνεται και από την ASTM γενικά για την επεξεργασία υγρών δειγμάτων για μοριακή φωταύγεια, μοιάζει όμως μάλλον ανεπαρκής από μόνη της να διαλύσει την σύνθετη μήτρα ενός δείγματος ούρων. Πολλοί ερευνητές συνδυάζουν την υγρή διάλυση με την ξηρή διάλυση, αλλιώς αναφερόμενη ως ξήρανση (dry ashing), ξηραίνοντας το υπόλειμμα της υγρής διάλυσης σε φούρνους υψηλών θερμοκρασιών. Οι θερμοκρασίες ποικίλλουν, κυμαινόμενες από 450°C έως 600°C ανάλογα με την έρευνα. Τα δείγματα μετά την ξήρανση είτε αραιώνονται απευθείας για να μετρηθούν [67], είτε υπόκεινται σε επαναλήψεις της διαδικασίας υγρής και ξηρής διάλυσης, πριν αραιωθούν για μέτρηση [44]. Οι αραιώσεις γίνονται πάντα με 0.8N-1N HNO_3 . Εναλλακτική μέθοδος που έχει προταθεί για τον διαχωρισμό του ουρανίου από τη μήτρα του δείγματος είναι η ανταλλαγή ιόντων, και εφαρμόζεται μετά την ξήρανση και πριν την αραιώση του δείγματος με 0.8N HNO_3 [43].

Εν γένει, μπορεί να ειπωθεί πως όλες οι μέθοδοι προσφέρουν ικανοποιητική ακρίβεια στον προσδιορισμό του ουρανίου, οι προτεινόμενες διαδικασίες όμως τείνουν να γίνονται χρονοβόρες όσο αυξάνονται τα βήματα και τα είδη επεξεργασίας, φτάνοντας ακόμα και τις τρεις ημέρες επεξεργασίας για μια μέτρηση του ενός λεπτού. Από την άλλη πλευρά, η μέθοδος της απλής αραιώσης δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη από την στιγμή που θέτει απαγορευτικούς περιορισμούς, τόσο ποσοτικούς όσο και ποιοτικούς.

2.5.4.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Βιολογικών Ιστών

Σημαντικό έργο έχει πραγματοποιηθεί για την ανάλυση δειγμάτων με ακόμα πιο σύνθετη δομή από τα ούρα, όπως είναι οι διαφόρων τύπων βιολογικοί ιστοί που απαρτίζουν το σώμα και μπορούν να συκρατήσουν ουράνιο μετά την πρόσληψή του. Παραδείγματα αποτελούν δείγματα αίματος και πλάσματος, το συκώτι, τα νεφρά, ο πνεύμονας, τα διάφορα οστά, η σπλήνα και τα δείγματα μαλακού συνδετικού ιστού. Οι μέθοδοι δεν διαφέρουν πολύ από τις μεθόδους διάλυσης της μήτρας των

δειγμάτων ούρων, αλλά τα προβλήματα απόσβεσης φωταύγειας που ανακύπτουν και χρήζουν ειδικής μεταχείρισης ποικίλλουν κατά περίπτωση, λόγω της διαφορετικής φύσης κάθε τύπου ιστού. Χαρακτηριστικός αποσβέστης είναι ο σίδηρος (Fe) που βρίσκεται στο συκώτι και στο αίμα σε μεγάλη συγκέντρωση. Απλή αραίωση του επεξεργασμένου δείγματος [67] ή μικρότερα δείγματα ιστού [44] φαίνεται να αντιμετωπίζουν το πρόβλημα, αλλά λόγω της σύνθετης φύσης των δειγμάτων, μια μέθοδος εσωτερικού προτύπου προσφέρει την απαραίτητη διόρθωση στην μέτρηση [50].

Η επεξεργασία περιλαμβάνει αρχική ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο (ξηρή διάλυση) και μετέπειτα υγρή διάλυση συνήθως με πυκνό HNO_3 ώστε να έρθουν στην υγρή μορφή που απαιτεί η ΚΡΑ [67]. Η θερμοκρασία της ξήρανσης στον φούρνο αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης, καθώς υπάρχουν ενδείξεις πως θερμοκρασίες ξήρανσης μεγαλύτερες των 450°C προκαλούν εξάχνωση του ουράνιου, ενώ μικρότερες θερμοκρασίες αυξάνουν τις επαναλήψεις υγρής διάλυσης που είναι απαραίτητες, μιας και δεν διαλύουν επαρκώς την μήτρα του δείγματος [44]. Αναφορές τέλος υπάρχουν και για την χρήση μεθόδων ανταλλαγής ιόντων και συνδυασμό α-φασματοσκοπίας με ΚΡΑ ώστε να προσδιοριστεί το ουράνιο σε τόσο σύνθετα δείγματα [68]. Σε κάθε περίπτωση, όλες οι παραπάνω μέθοδοι είναι κατάλληλες για όλα τα είδη ιστών, αρκεί να λαμβάνεται υπόψη η ιδιαιτερότητα του καθενός και να επαναλαμβάνονται οι διαδικασίες διάλυσης για όσο αυτό είναι αναγκαίο.

2.5.4.4 Άλλες Έρευνες

Πέραν των βιολογικών δειγμάτων και των δειγμάτων νερού, η ΚΡΑ έχει χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση διαφορετικών ειδών περιβαλλοντικών δειγμάτων. Τέτοια είδη δειγμάτων αποτελούν το χώμα, η βλάστηση, το γάλα, τα φίλτρα αέρα, και άλλα υλικά διαφόρων τύπων. Η διαδικασία διαχωρισμού του ουρανίου από την μήτρα περιλαμβάνει είτε έκπλυση (leaching) με HNO_3 , είτε βράσιμο του δείγματος με HNO_3 , και αν κρίνεται αναγκαίο για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, την συνήθη υγρή διάλυση με HNO_3 και H_2O_2 [27, 46]. Αυτή η απλή μέθοδος είναι εφαρμόσιμη στην πλειονότητα των πιθανών δειγμάτων που θα μπορούσαν να αναλυθούν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου.

Έρευνες έχουν τέλος πραγματοποιηθεί και στην κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της μετρητικής λειτουργίας ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης, κυρίως σε ό,τι αφορά στην επίδραση της μήτρας στην παραγόμενη φωτοφωταύγεια, στην μέση διάρκειά της και στην ομαλή εξασθένησή της, που οδηγούν σε αξιόπιστες μετρήσεις.

Δεδομένου ότι τα περισσότερα χημικά επεξεργασμένα δείγματα για μέτρηση με την ΚΡΑ καταλήγουν σε μήτρα αραιού HNO_3 , καθώς το HCl δρα αποσβεστικά, έχει αναφερθεί συσχέτιση της κανονικότητας του τελικού δείγματος προς μέτρηση με την *μέση διάρκεια φωσφορισμού*, όπου σε δείγματα με μήτρα 0.1N HNO_3 παρατηρείται έως και 20% μεγαλύτερη από αυτήν της συνηθισμένης για μετρήσεις ΚΡΑ μήτρας γύρω στο 1N HNO_3 . Για μήτρες μεγαλύτερες του 1N HNO_3 η τάση αντιστρέφεται, μειώνοντας την *μέση διάρκεια φωσφορισμού*, παράλληλα με πτώση της ανιχνευόμενης συγκέντρωσης ουρανίου ενός δείγματος [69]. Επίσης έχει μελετηθεί ο βαθμός απόσβεσης φωσφορισμού λόγω παρουσίας ανόργανων ανιόντων ή μεταλλικών κατιόντων [66, 69], που είναι συνήθη στα περιβαλλοντικά δείγματα.

2.6 Σύνοψη Κεφαλαίου

Η **εκπομπή φωτός** από ένα «κρύο» σώμα – δηλαδή μη πυρακτωμένο – αποκαλείται **φωταύγεια**. Η φωταύγεια είναι φαινόμενο που απαντάται σε πολλές εκφάνσεις στον φυσικό κόσμο. Ιστορικές αναφορές διαφόρων ειδών φυσικής φωταύγειας υπάρχουν από αρχαιοτάτων χρόνων, όμως η επιστημονική ανάλυση του φαινομένου ξεκίνησε μόλις πριν 500 χρόνια, ενώ η σε βάθος κατανόηση και η θεωρητική του εξήγηση ήρθε τον 20^ο αιώνα.

Με απλά λόγια, η φωταύγεια περιγράφεται ως το φως που παράγεται κατά την **αποδιέγερση** ενός διεγερμένου σώματος. Το ερευνητικό ενδιαφέρον για την φωταύγεια έγκειται στο ότι η ανάλυση του εκπεμπόμενου φωτός μπορεί να δώσει πολύτιμες **ποιοτικές** και **ποσοτικές** πληροφορίες για το ίδιο το σώμα. Για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκαν οι **τεχνικές μοριακής φωταύγειας**, που ποσοτικοποιούν την **μοριακή συγκέντρωση** ενός αναλύτη με βάση την φωταύγεια που αυτός παράγει κατόπιν διέγερσης.

Από τα πολλά είδη φωταύγειας που έχουν αναγνωρισθεί, μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την αναλυτική έρευνα παρουσιάζει η **φωτοφωταύγεια**. Η φωτοφωταύγεια παρατηρείται όταν τα μόρια ενός σώματος διεγείρονται από **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία**, δηλαδή **φωτόνια**, και αποδιεγειρόμενα τα μόρια του σώματος εκπέμπουν με την σειρά τους φωτόνια στο ορατό φάσμα, δηλαδή φώς. Οι τεχνικές μοριακής φωταύγειας που εκμεταλλεύονται την φωτοφωταύγεια είναι η **φθορισμομετρία** και η **φωσφοριμετρία**.

Ο λόγος που υπάρχουν δυο είδη μετρητικών τεχνικών για την φωτοφωταύγεια είναι ακριβώς επειδή υπάρχουν δυο είδη φωτοφωταύγειας, ανάλογα με την **κατάσταση** που θα βρεθεί ένα μόριο κατά την διέγερσή του. Εάν το μόριο παραμείνει στην

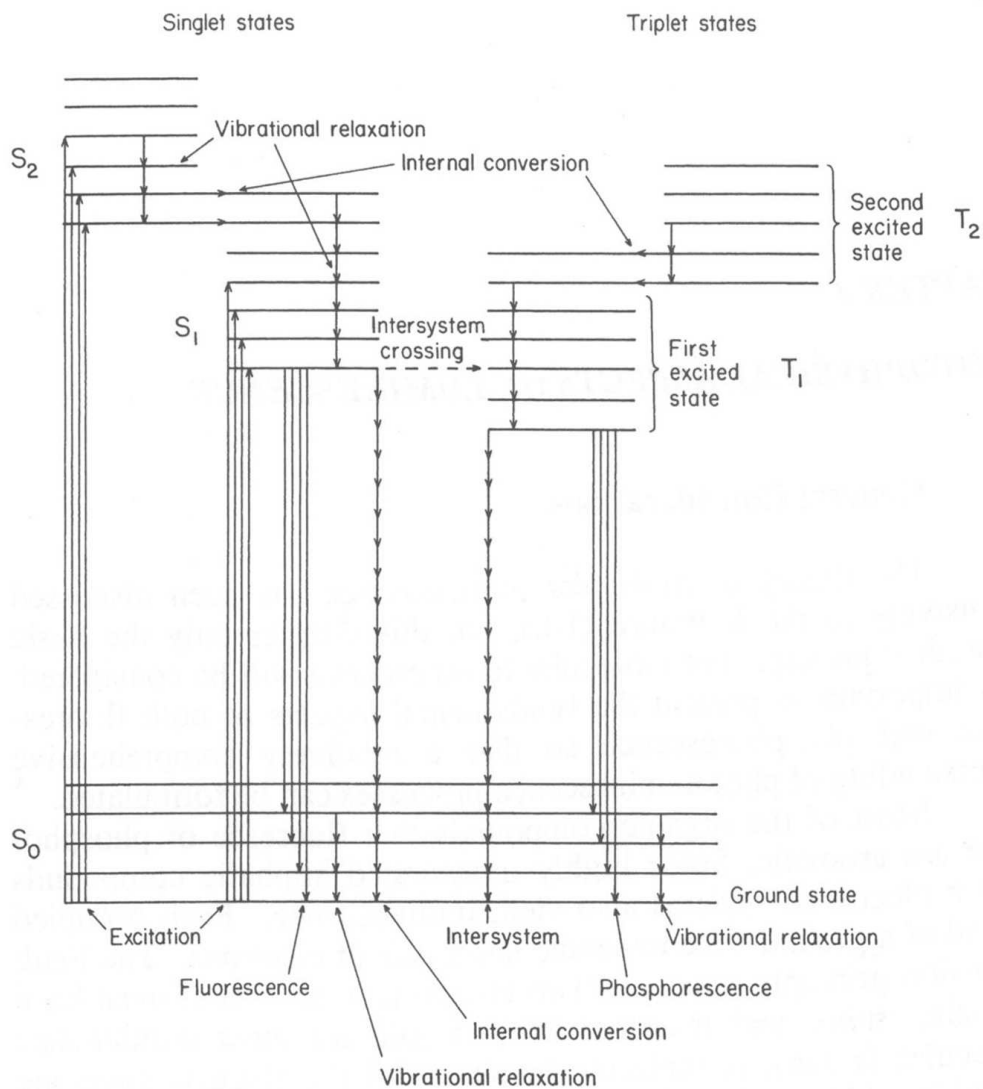
λεγόμενη **απλή κατάσταση**, τότε αποδιεγειρόμενο εκπέμποντας φως λέγεται ότι παράγει **φθορισμό**. Αντίθετα εάν κατά την διέγερση βρεθεί στην **τριπλή κατάσταση**, τότε αποδιεγειρόμενο παράγει **φωσφορισμό**. Σε ποια κατάσταση θα βρεθεί το μόριο άμα τη διεγέρσει του είναι συνάρτηση **δομικών** και **περιβαλλοντικών** του μορίου **παραγόντων**.

Οι τυπικές μετρητικές διατάξεις μοριακής φωταύγειας, αποτελούνται από μια **πηγή ενέργειας** για την διέγερση του δείγματος, ένα **θάλαμο δείγματος**, και έναν **ανιχνευτή** για την εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Η φωσφομετρία, ως τυπική μέθοδος μοριακής φωταύγειας, απαιτεί μεν τα παραπάνω συνιστώμενα μέρη, χρειάζεται δε την προσθήκη μιας συσκευής που θα **φιλτράρει τυχόν φθορισμό** που λαμβάνει χώρα **κατά την μέτρηση του φωσφορισμού** ενός δείγματος. Παλαιότερα ο διαχωρισμός των δυο ειδών φωτοφωταύγειας γινόταν με μηχανικά μέσα, τα οποία γρήγορα αντικαταστάθηκαν με ηλεκτρονικά συστήματα. Πλέον ο διαχωρισμός γίνεται σε επίπεδο ψηφιακής πληροφορίας.

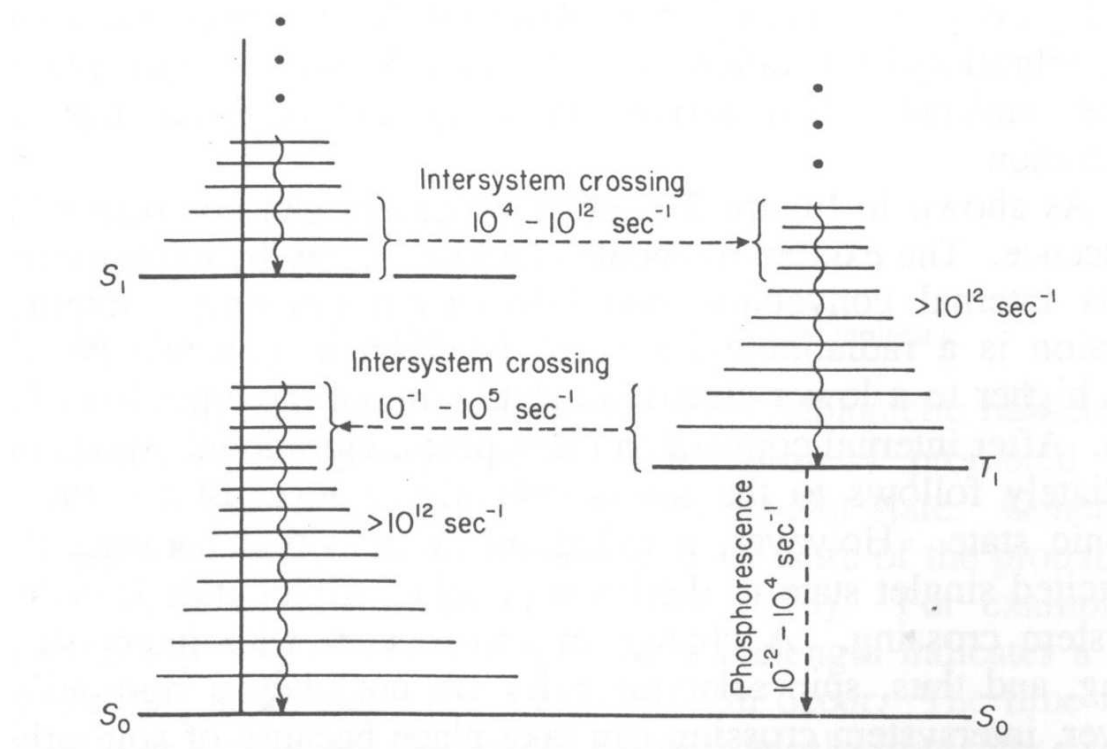
Για την διεξαγωγή φωσφομετρίας πρέπει να αντιμετωπιστεί ένα θεμελιώδες πρόβλημα: ο φωσφορισμός στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, και σε υγρό δείγμα είναι σχεδόν ανύπαρκτος για ανίχνευση, καθώς αποσβένεται εν τη γενέσει του. Δυο διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν δοκιμαστεί· η **φωσφομετρία χαμηλής θερμοκρασίας** και η **φωσφομετρία θερμοκρασίας δωματίου**. Η πρώτη εφαρμόζει κρυογενική για την προστασία του φωσφορισμού, ενώ η δεύτερη έχει πολλές παραλλαγές. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραλλαγή όπου τα μόρια του αναλύτη δημιουργούν **σύμπλοκες ενώσεις** με τα μόρια ενός **ειδικού διαλύματος**, και **προστατεύονται από την απόσβεση**.

Η **φωσφομετρία** βρίσκει εφαρμογή στην **πυρηνική τεχνολογία** κυρίως για την **ανάλυση ουρανίου**. Μια σχετικά νέα φωσφομετρική μέθοδος ειδική στην ανάλυση ουρανίου είναι η **ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού**. Η μέθοδος εφαρμόζει την λεγόμενη **φωσφομετρία χρονικής ανάλυσης παλλόμενης πηγής**, όπου καταγράφεται η εξασθένιση του φωσφορισμού του δείγματος και από την **καμπύλη εξασθένισης ποσοτικοποιείται ο αναλύτης**. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για μετρήσεις περιβαλλοντικών άλλα και βιολογικών δειγμάτων, κυρίως για νερά και ούρα.

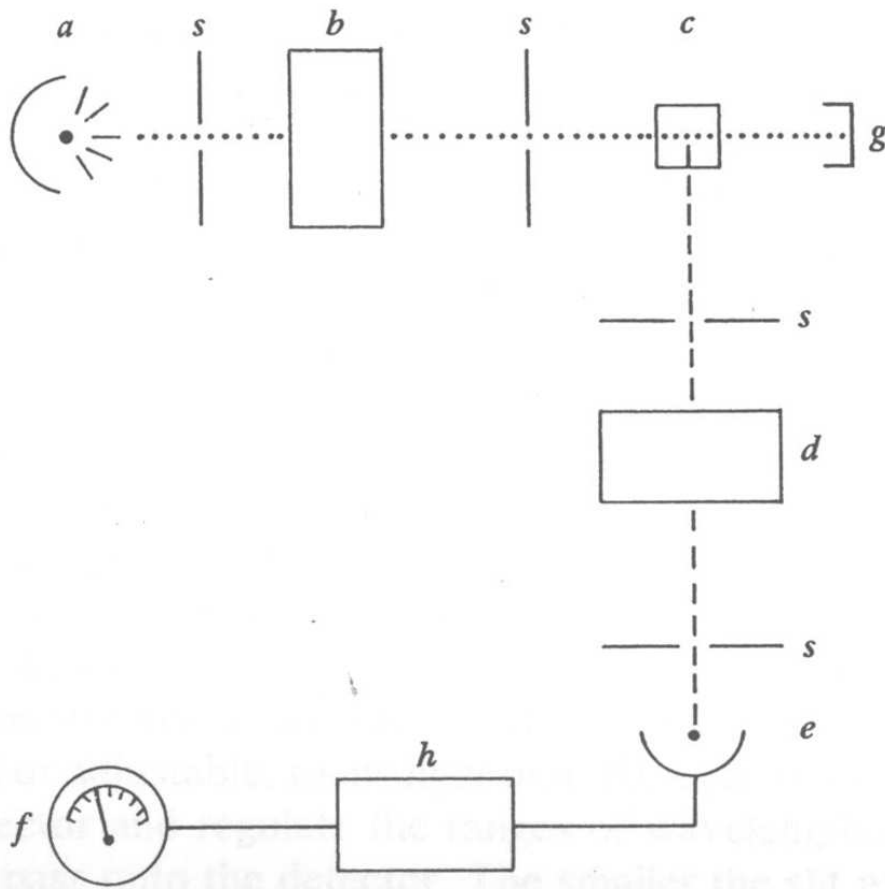
2.7 Σχήματα Κεφαλαίου



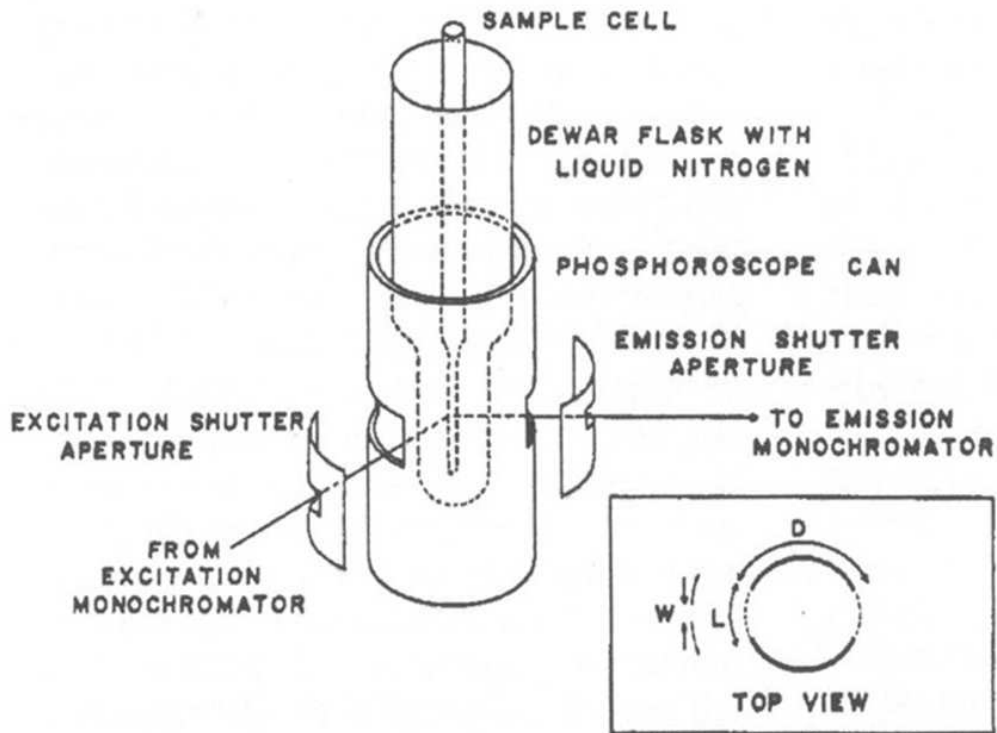
Σχήμα 2.1 - Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski. Παρουσιάζονται οι δονητικές στάθμες (vibrational levels) των διεγερμένων ενεργειακά επίπεδων S_n της απλής κατάστασης (singlet state), T_n της τριπλής κατάστασης (triplet state), το επίπεδο S_0 της κατάστασης ηρεμίας (ground state), και, μαζί με όλους τους πιθανούς μηχανισμούς αποδιέγερσης. [23]



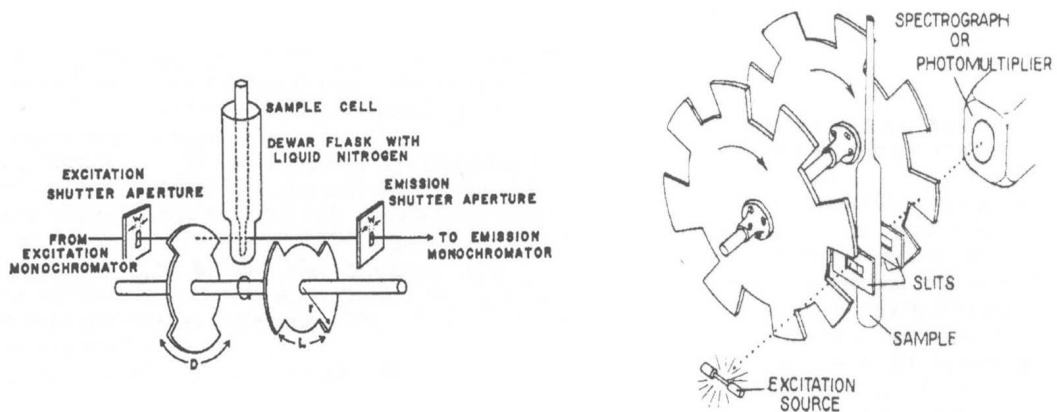
Σχήμα 2.2 - Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski. Παρουσιάζονται τα δονητικά επίπεδα του επιπέδου T_n της τριπλής κατάστασης που υπερκαλύπτουν αυτά του S_n της απλής κατάστασης, έτσι ώστε να διευκολύνεται η διασυστηματική διασταύρωση, που δυνητικά μπορεί να οδηγήσει σε φωσφορισμό. [23]



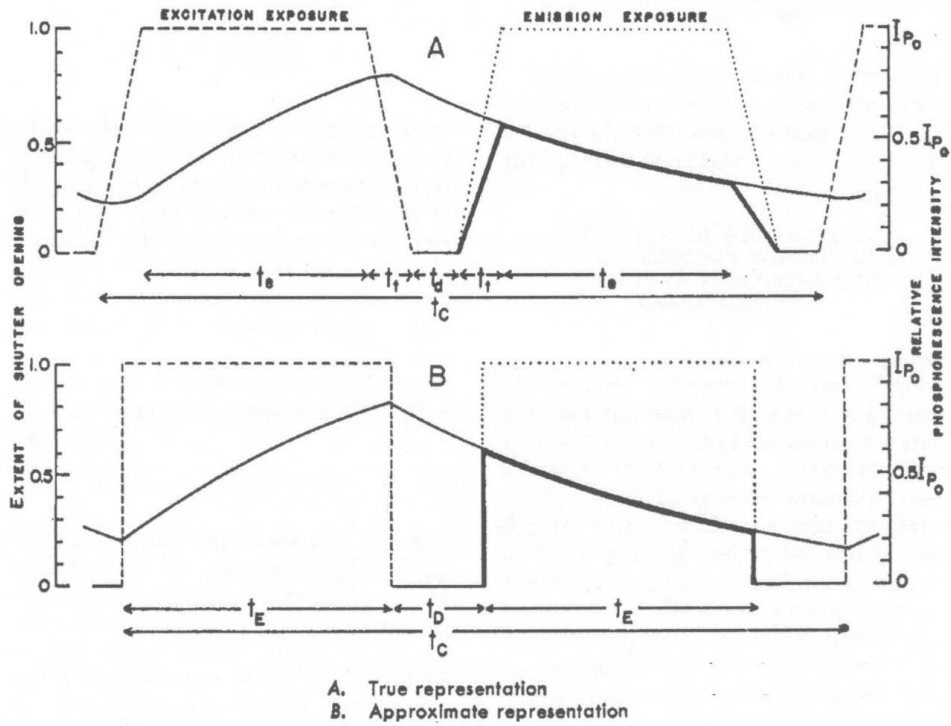
Σχήμα 2.3 -Τυπική αναπαράσταση απλής διάταξης μοριακής φωταύγειας, με τα βασικά της σημεία να είναι τα: a) πηγή ενέργειας για να διεγείρει το δείγμα, b) συσκευή καθορισμού συχνότητας ακτινοβολίας απορρόφησης, ώστε να γίνει αποδοτικότερη η διέγερση της ουσίας υπό μέτρηση, c) θάλαμος δείγματος με το δείγμα, d) συσκευή καθορισμού συχνότητας ακτινοβολίας ανίχνευσης, ώστε να γίνει αποδοτικότερη η ανίχνευση της φωταύγειας της ουσίας υπό μέτρηση, e) συσκευή ανίχνευσης, h) συσκευή καταγραφής, και f) συσκευή απεικόνισης. [28]



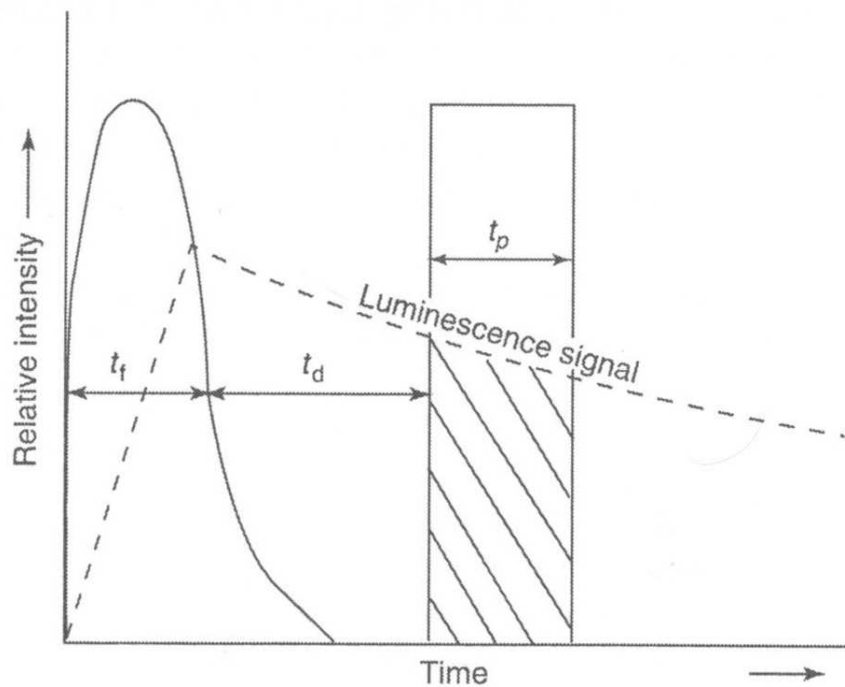
Σχήμα 2.4 - Φωσφοροσκόπιο κυλινδρικού κάνιστρου [31]



Σχήμα 2.5 - Φωσφοροσκόπιο περιστρεφόμενου δίσκου [33, 34]



Σχήμα 2.6 - Καμπύλη παραγόμενης έντασης φωσφορισμού με χρήση φωσφοροσκοπίου (Α). Η καμπύλη (Β) είναι κατά προσέγγιση απόδοση της (Α). [31]



Σχήμα 2.7 - Καμπύλη εξασθένησης φωσφορισμού με φωσφοριμετρία χρονικής ανάλυσης παλλόμενης πηγής. [34]

Κεφάλαιο 3

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΡΑ-11

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται διεξοδικά η **φωσφοριμετρική διάταξη** της μονάδας **ανάλυσης κινητικής φωσφορισμού ΚΡΑ-11** του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και οι **λειτουργίες** της· παρατίθεται ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η θεωρία του προηγούμενου κεφαλαίου στις μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου, περιγράφεται ο **εξοπλισμός** που απαρτίζει την διάταξη, καθώς και τα **απαραίτητα αναλώσιμα** και **αντιδραστήρια**. Ακολουθεί μια παρουσίαση του **συνοδευτικού λογισμικού** μέσω του οποίου ελέγχεται το σύνολο των λειτουργιών της μονάδας. Τέλος, παρατίθενται με λεπτομέρεια όλα τα **πρωτόκολλα** που βελτιστοποιήθηκαν ή αναπτύχθηκαν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, τα οποία διασφαλίζουν την ομαλή μετρητική της λειτουργία, δηλαδή ο **έλεγχος** και η **συντήρηση της μονάδας**, η **προετοιμασία** και η **διατήρηση των αντιδραστηρίων**, η **διαδικασία βαθμονόμησης**, η **προετοιμασία της μέτρησης** και η **διαχείριση του αποτελέσματος**.

3.1 Η Φωσφοριμετρική Διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η θεωρητικές αρχές που διέπουν την λειτουργία της μονάδας ΚΡΑ περιγράφηκαν αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §2.5.3.1). Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η μονάδα ΚΡΑ του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΠΤ-ΕΜΠ) και θα επιχειρηθεί μια πιο πρακτική προσέγγιση στην λειτουργία της, με έντονο το απόσταγμα της εμπειρίας που αποκομίσθηκε κατά την διάρκεια του παρόντος ερευνητικού έργου, ώστε να μπορεί να χρησιμεύσει το παρόν κεφάλαιο ως ένα απλουστευμένο εγχειρίδιο χρήσης για τον χρήστη / ερευνητή, που επιθυμεί να αποκτήσει μια πρώτη εικόνα των λειτουργιών της μονάδας ΚΡΑ του ΕΠΤ-ΕΜΠ, αλλά και να πραγματοποιήσει μετρήσεις ουρανίου.

3.1.1 Σύνοψη Μεθοδολογίας Φωσφοριμετρικής Ανάλυσης

Για τον μη εξοικειωμένο με την ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού αναγνώστη θα παρουσιαστούν εισαγωγικά και συνοπτικά τα βασικότερα σημεία της μετρητικής διαδικασίας, εισάγοντας ταυτόχρονα ορισμένους όρους που θα απαντώνται συχνά στην συνέχεια. Ο σκοπός αυτής της εισαγωγικής ενότητας είναι να αποτυπωθεί η βασική εικόνα της τεχνικής και της μεθοδολογίας της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, πάνω στην οποία θα συμπληρώνονται οι λεπτομέρειες όσο προχωράει το παρόν κεφάλαιο.

Υπενθυμίζεται πως η βασική μετρητική αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την διέγερση με ακτινοβολία μιας ουσίας υπό διερεύνηση, εν προκειμένω το ουράνιο, την καταγραφή της ακτινοβολίας εκπομπής όσο η ουσία αποδιεγείρεται, και τέλος την ποσοτικοποίηση της ουσίας υπό διερεύνηση μέσω της ακτινοβολίας εκπομπής που παράγαγε.

3.1.1.1 Η Προσδιοριζόμενη Ουσία

Η ουσία μέσω της οποίας γίνεται η ανάλυση, δηλαδή η προσδιοριζόμενη ουσία, αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως «αναλύτης» (analyte) [70], όρος ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί τόσο στο παρόν κεφάλαιο όσο και σε άλλα σημεία της ΔΔ. Το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται ο αναλύτης, ουσιαστικά δηλαδή το χημικό περιβάλλον του δείγματος υπό μέτρηση, αναφέρεται ως «μήτρα» (matrix). Για το σύνολο του πειραματικού έργου που διεξήχθη στην παρούσα ΔΔ, ο αναλύτης υπό διερεύνηση ήταν το ουρανύλιο (uranyl ion), η πιο κοινή μορφή ελευθέρων ιόντων ουρανίου σε υγρά διαλύματα (βλέπε ενότητα §2.5.1), ενώ η μήτρα, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, ήταν πολύ αραιό νιτρικό οξύ (HNO_3) κανονικότητας 0.8N.

Η χρήση ενός ουδέτερου όρου – ευρύτατα χρησιμοποιούμενου στην βιβλιογραφία – όπως «αναλύτης» για την προσδιοριζόμενη ουσία κρίθηκε προτιμότερη διότι εκτός του ότι καθιστά το κείμενο περισσότερο ευανάγνωστο, υποδηλώνει επίσης εμμέσως πως η μεθοδολογία που θα παρουσιαστεί στο παρόν κεφάλαιο, μπορεί να εφαρμοστεί και με όποιον άλλον φωταυγάζοντα αναλύτη για τον οποίο προβλέπεται η μέτρησή του από την μονάδα με κατάλληλη τροποποίησή της. Κάτι τέτοιο ξεφεύγει του σκοπού της ΔΔ, και για το παρόν έργο ως αναλύτης αναφέρεται αποκλειστικά το ουρανύλιο που περιέχεται σε υγρά δείγματα προς μέτρηση.

Το Μετρούμενο Μέγεθος

Αξίζει διευκρίνησης πως στις μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ το μετρούμενο μέγεθος δεν είναι ο ίδιος ο αναλύτης υπό διερεύνηση, εν προκειμένω τα ιόντα ουρανίου, αλλά ο φωσφορισμός που παράγεται από αυτόν. Διεγείροντας σκόπιμα τον αναλύτη και απομονώνοντας από την ακτινοβολία εκπομπής που καταγράφεται τον φωσφορισμό που παράγεται κατά την αποδιέγερση των μορίων του, καταγράφεται ένα μέγεθος που θεωρητικά είναι ανάλογο του αριθμού των μορίων αναλύτη από τα οποία πηγάζει ο φωσφορισμός (βλέπε ενότητα §2.5.3.1). Με κατάλληλη βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ, η διαδικασία της οποίας περιγράφεται στην συνέχεια, η ένταση του φωσφορισμού μετατρέπεται ώστε να αποδώσει την μοριακή συγκέντρωση του αναλύτη.

3.1.1.2 Στάδια Μετρητικής Διαδικασίας

Εν γένει, αφού επιλεγεί το πρωτογενές δείγμα στο οποίο θα γίνει ο προσδιορισμός συγκέντρωσης του αναλύτη, τα στάδια στα οποία διακρίνεται ολοκληρωμένη η μετρητική διαδικασία συνοψίζονται ως εξής: i) στην κατάλληλη χημική επεξεργασία του πρωτογενούς δείγματος ώστε να έλθει στην μορφή που απαιτεί η φωσφοριμετρική μέθοδος, ii) στην μέτρηση του επεξεργασμένου δείγματος με την μετρητική διάταξη, και τέλος iii) στην διαχείριση του αποτελέσματος.

Χημική Επεξεργασία Πρωτογενούς Δείγματος

Για να είναι ποσοτικοποιήσιμος ο αναλύτης από την φωσφοριμετρική διάταξη πρέπει να βρίσκεται σε κατάλληλο περιβάλλον για διεξαγωγή μέτρησης. Το κατάλληλο περιβάλλον είναι αυτό που δεν αποτελεί «οπτικό» εμπόδιο στα φωτόνια που εκπέμπονται από την ουσία. Η ιδανικότερη μήτρα που πληροί την ανωτέρω προϋπόθεση είναι μια μήτρα διαυγής. Η συνηθέστερη και πιο εύκολα παρασκευάσιμη διαυγής μήτρα είναι το υγρό υδάτινο περιβάλλον, επομένως τα δείγματα προς μέτρηση με την μονάδα ΚΡΑ είναι απαραίτητως υγρά και διαυγή. Με αυτές τις προδιαγραφές άλλωστε είναι σχεδιασμένη η μετρητική της λειτουργία.

Οι δυο προϋποθέσεις αυτές, δηλαδή δείγματα υγρά και διαυγή, δρουν περιοριστικά για τα είδη πρωτογενών δειγμάτων που είναι δυνητικά μετρήσιμα με την μονάδα, καθώς μόνο δείγματα περιβαλλοντικών νερών πληρούν τις προϋποθέσεις για προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε αυτά. Με κατάλληλη χημική επεξεργασία όμως όλα σχεδόν τα περιβαλλοντικά δείγματα, ανεξαρτήτως φύσεως, αλλά ακόμα και βιολογικά δείγματα, μπορούν να μετατραπούν σε διαυγή υγρά διαλύματα. Έτσι, το εύρος πρωτογενών δειγμάτων που μπορούν να μετρηθούν με την μονάδα αυξάνεται

σημαντικά. Η χημική επεξεργασία είναι ένα πολύ σημαντικό μέρος της μετρητικής μεθοδολογίας, καθώς η ορθή διεξαγωγή της διασφαλίζει την αξιοπιστία της μέτρησης. Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφονται εκτενώς οι μέθοδοι χημικής επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΔ.

Μέτρηση Δείγματος με την Μονάδα ΚΡΑ

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, φωσφορισμός σε θερμοκρασία δωματίου και από υγρό διάλυμα είναι δύσκολα ανιχνεύσιμος, διότι τα μόρια του αναλύτη σε αυτές τις συνθήκες είναι ιδιαίτερα ευάλωτα σε δυναμική ή στατική απόσβεση (βλέπε ενότητα §2.2.2.6). Η προετοιμασία του δείγματος προς μέτρηση λοιπόν περιλαμβάνει την ανάμειξη στο ειδικό φιαλίδιο μέτρησης του επεξεργασμένου πρωτογενούς δείγματος με ένα ειδικό διάλυμα.

Το διάλυμα αυτό περιέχει μόρια κατάλληλης ουσίας, γνωστής ως «συμπλοκοποιητής» (complexant), η οποία δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με τον αναλύτη. Οι προκύπτουσες σύμπλοκες ενώσεις αποτρέπουν την μη ακτινοβόλο αποδιέγερση του αναλύτη, διασφαλίζοντας ότι η παραγόμενη φωτοφωταύγεια δεν αποσβένεται σε βαθμό που να καθίσταται μη ανιχνεύσιμη (βλέπε ενότητα §2.4.3.2). Καταλληλότεροι συμπλοκοποιητές για μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου είναι οι φωσφορικές ενώσεις (βλέπε ενότητα §2.5.2). Βελτιστοποιημένα φωσφορικά διαλύματα συμπλοκοποίησης των ιόντων ουρανυλίου είναι διαθέσιμα και στο εμπόριο, όπως το διάλυμα με την εμπορική ονομασία Uraplex[®] που χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στην παρούσα ΔΔ (βλέπε ενότητα §3.4.2.2), το Fluran[®] που απαντάται στην βιβλιογραφία [71, 72], αλλά και φωσφορικά οξέα προοριζόμενα ειδικά για μετρήσεις μοριακής φωταύγειας [73].

Η αναλογία επεξεργασμένου δείγματος (ή όποιου άλλου διαλύματος υπό ανάλυση που δεν χρήζει χημικής επεξεργασίας) και διαλύματος συμπλοκοποίησης που εφαρμόσθηκε είναι η προτεινόμενη από τον κατασκευαστή αναλογία 1:1.5 [65], δηλαδή 1 mL δείγματος και 1.5 mL διαλύματος συμπλοκοποιητή, για να προκύψει δείγμα προς μέτρηση 2.5 mL στο φιαλίδιο μέτρησης. Αυτή η αναλογία ισχύει ανεξαρτέτως για όλα τα δείγματα που εισάγονται στην μονάδα. Το δείγμα προς μέτρηση, δηλαδή το διάλυμα 2.5 mL επεξεργασμένου πρωτογενούς δείγματος αναμειγμένου με διάλυμα συμπλοκοποίησης μέσα στο ειδικό φιαλίδιο, τοποθετείται στην μονάδα, διεγείρεται με ακτινοβολία και αφήνεται να αποδιεγερθεί, ώστε να ανιχνευτεί και να καταγραφεί η φωτοφωταύγειά του.

Τα αρχικά δεδομένα (raw data) της μέτρησης ενός δείγματος είναι ζεύγη τιμών έντασης φωτοφωταύγειας ως προς τον χρόνο καταγραφής, και έχουν την μορφή

(I_i, t_i) . Τα ζεύγη τιμών της μέτρησης δίνουν καμπύλη εκθετικής εξασθένησης της καταγραφόμενης φωτοφωταύγειας I_i vs t_i , όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Με την λογαρίθμηση των τιμών έντασης φωτοφωταύγειας του Σχ. 3.1 προκύπτει η πρακτικά γραμμική εξάρτηση της εξασθένησης της ακτινοβολίας του δείγματος $\ln(I_i)$ vs t_i , η οποία παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2.

Προσαρμόζοντας ευθεία αναδρομής στην γραμμική εξάρτηση της εξασθένησης, και παρεκτείνοντάς την (extrapolation) προς την τεταγμένη, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3, προκύπτει η θεωρητική μέγιστη ένταση φωτοφωταύγειας I_0 που μπορεί να παραγάγει το δείγμα υπό μέτρηση, η οποία σύμφωνα με την θεωρία που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων του αναλύτη U_0 , ουσιαστικά δηλαδή της συγκέντρωσής του στο δείγμα (βλέπε ενότητα §2.5.3.1). Η θεωρητική μέγιστη ένταση αναφέρεται από τον κατασκευαστή ως το *σημείο τομής έντασης* (intensity intercept) της μέτρησης, ή απλά ως το *σημείο τομής*.

Με μετρήσεις δειγμάτων αναλύτη γνωστής συγκέντρωσης C_i παράγεται καμπύλη αναδρομής μέγιστης έντασης φωτοφωταύγειας (δηλαδή *σημείου τομής*) και συγκέντρωσης αναλύτη $f_{calibration}(I_{0i}, C_i)$, η οποία αποτελεί και την καμπύλη βαθμονόμησης της μονάδας. Από την καμπύλη βαθμονόμησης ποσοτικοποιείται η συγκέντρωση αναλύτη C κάθε μετρούμενου δείγματος βάσει του *σημείου τομής* που προέκυψε από την μέτρησή του.

Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω είναι στην πράξη ελαφρώς πιο σύνθετη, καθώς περιλαμβάνει και άλλες διαδικασίες που τρέχουν ταυτόχρονα, οι οποίες παραλείπονται σκόπιμα προς το παρόν. Διεξοδικότερη ανάλυση των ανωτέρω παρατίθεται στην ενότητα §3.1.4. Για την καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την μέτρηση με την ΚΡΑ παρατίθεται στο Σχ. 3.4 το διάγραμμα ροής μιας μέτρησης. Στο άνω τμήμα του διαγράμματος (ΜΟΝΑΔΑ ΚΡΑ) περιγράφεται το σκέλος που λαμβάνει χώρα μέσα στην μονάδα, ενώ το κάτω τμήμα (ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΚΡΑWin[®]) περιλαμβάνει το υπολογιστικό σκέλος της μέτρησης που διεξάγεται από ειδικό λογισμικό που συνοδεύει την μονάδα (βλέπε ενότητα §3.2), μέσω του οποίου παράγεται το αποτέλεσμα της μέτρησης.

Στο διάγραμμα ροής παρουσιάζεται ότι στην διαδικασία της μέτρησης εμπλέκεται και ένα δείγμα που αναφέρεται ως «δείγμα αναφοράς». Το δείγμα αναφοράς διαθέτει την δική του θέση στον μετρητικό θάλαμο, πλάι στο δείγμα υπό μέτρηση, και μετριέται πάντα παράλληλα και ταυτόχρονα με το εκάστοτε δείγμα υπό μέτρηση. Το δείγμα αναφοράς λειτουργεί ως εξωτερικό πρότυπο (external standard), κανονικοποιώντας την μέτρηση του εκάστοτε δείγματος υπό μέτρηση ώστε να διορθώνονται

αυξομειώσεις έντασης της ακτινοβολίας διέγερσης, της παρεχόμενης τάσης λειτουργίας της μονάδας και της επικρατούσας θερμοκρασίας, σε σχέση με τις συνθήκες βαθμονόμησης. Η λειτουργία του δείγματος αναφοράς θα περιγραφεί διεξοδικά παρακάτω.

Διαχείριση Αποτελέσματος

Το αποτέλεσμα δίνεται σε όρους συγκέντρωσης αναλύτη, συνοδευόμενο από την στατιστική του αβεβαιότητα. Ταυτόχρονα, δίνονται και ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης τα οποία καθορίζουν τον βαθμό αξιοπιστίας της μέτρησης. Στο αποτέλεσμα γίνονται από τον χρήστη / ερευνητή όσες διορθώσεις είναι απαραίτητες, φέρ' ειπείν λόγω αραιώσεων, και εισάγεται η αβεβαιότητα που εισήχθη κατά την διενέργεια των υπόλοιπων σταδίων της μετρητικής διαδικασίας, όπως η αβεβαιότητα της προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης, η αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης και ούτω καθ' εξής. Έτσι, υπολογίζεται το τελικό αποτέλεσμα και η τελική ολική αβεβαιότητα που συνοδεύει την μέτρηση.

3.1.1.3 Η Διαδικασία Βαθμονόμησης

Μια από τις πιο βασικές συνιστώσες της μετρητικής διαδικασίας η οποία όμως δεν εμπλέκεται άμεσα στην διεξαγωγή μετρήσεων, είναι η βαθμονόμηση της φωσφοριμετρικής μονάδας, ώστε να μπορεί να μετατρέπει αξιόπιστα την ανιχνευόμενη ακτινοβολία σε όρους μοριακής συγκέντρωσης αναλύτη. Η βαθμονόμηση είναι η πρώτη κατά σειρά διαδικασία που διεξάγεται ώστε να καταστεί λειτουργική η μονάδα ΚΡΑ. Διενεργώντας μετρήσεις ενός αριθμού πρότυπων δειγμάτων βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη C_i για όλο το μετρητικό εύρος που καλύπτει η μονάδα, αντιστοιχίζεται η παραγόμενη από τα πρότυπα ακτινοβολία I_{0i} (δηλαδή τα σημεία τομής τους) με την ονομαστική τους συγκέντρωση, και προκύπτει μια καμπύλη βαθμονόμησης $f_{calibration}(I_{0i}, C_i)$, όπως αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 3.5. Η καμπύλη εκφράζει την αναλογία έντασης ανιχνευόμενης ακτινοβολίας με την μοριακή συγκέντρωση αναλύτη σε οποιοδήποτε δείγμα. Προφανώς, η αξιοπιστία της βαθμονόμησης καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και την αξιοπιστία μιας μέτρησης. Η εγκυρότητα της καμπύλης βαθμονόμησης φθίνει με τον χρόνο, εξαιτίας της φυσικής φθοράς ως προς την ικανότητα προστασίας της φωτοφωταύγειας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την αρχική βαθμονόμηση, και κατ' ακολουθίαν για τις συνακόλουθες μετρήσεις. Η ωφέλιμη διάρκεια ζωής μιας βαθμονόμησης είναι ανάλογη των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, όπως αποδείχτηκε στην παρούσα ΔΔ. Η διαδικασία μιας βαθμονόμησης περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα §3.3, ενώ ειδικά για το έργο

πάνω στην βελτιστοποίηση του πρωτοκόλλου βαθμονόμησης αφιερώνεται όλο το Κεφάλαιο 4.

Η διαδικασία βαθμονόμησης περιλαμβάνει και δυο μετρήσεις που είναι χαρακτηριστικές και μοναδικές για κάθε βαθμονόμηση. Αυτές είναι η *μέτρηση υποστρώματος* και η *πρώτη μέτρηση του δείγματος αναφοράς*. Οι δύο αυτές μετρήσεις διενεργούνται ταυτόχρονα, ως φαίνεται και στο Σχ. 3.4, με το δείγμα υποστρώματος στην θέση του δείγματος υπό μέτρηση και του δείγματος αναφοράς στην ομώνυμη θέση (Σχ. 3.10), τα αποτελέσματά τους καταχωρούνται στην μνήμη της μονάδας, και οι καταχωρημένες τιμές παραμένουν ίδιες προς χρήση για όσο διάστημα χρησιμοποιείται η συγκεκριμένη βαθμονόμηση.

Μέτρηση Δείγματος Υποστρώματος

Η μέτρηση υποστρώματος είναι πάντα η πρώτη μέτρηση κατά την έναρξη της διαδικασίας βαθμονόμησης. Διενεργείται με μέτρηση διαλύματος μήτρας (ελεύθερης από αναλύτη) αναμειγμένης με διάλυμα συμπλοκοποίησης σε αναλογία όγκου 1:1.5, ως δείγμα υπό μέτρηση, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.4. Ως ακτινοβολία υποστρώματος θεωρείται η φωταύγεια που δεν προέρχεται από τα μόρια του αναλύτη, αλλά από μόρια που περιέχονται στην μήτρα τα οποία πιθανώς συνεισφέρουν στον ανιχνευμένο φωσφορισμό, ή ακόμα και φωτόνια ανεξαρτήτως προελεύσεως που παρεισφρέουν στην ανιχνευτική διάταξη. Με μέτρηση δείγματος που διαθέτει την σύνθεση του διαλύματος της μήτρας, δηλαδή εν προκειμένω δείγματος 0.8N HNO₃, αναπαράγεται όσο πιστότερα γίνεται η συνεισφορά του υποστρώματος σε φωτοφωταύγεια.

Τα δεδομένα έντασης που καταγράφονται στον χρόνο λόγω ακτινοβολίας υποστρώματος, αφαιρούνται από οποιαδήποτε άλλη μέτρηση διενεργηθεί με αυτήν την βαθμονόμηση (που μόλις αρχίζει), είτε πρόκειται για τις μετρήσεις προτύπων βαθμονόμησης που θα ακολουθήσουν, είτε πρόκειται για μετρήσεις στο πλαίσιο της κανονικής μετρητικής λειτουργίας. Χαρακτηριστική καταγραφή υποστρώματος από πραγματικά δεδομένα μέτρησης δείγματος υποστρώματος παρουσιάζεται στο Σχ. 3.20. Στο Σχ. 3.21 παρουσιάζεται η καταγεγραμμένη φωτοφωταύγεια ενός περιβαλλοντικού δείγματος νερού με πολύ χαμηλή συγκέντρωση ουρανίου, της τάξης του 1 μg/L, και στο Σχ. 3.22 τα δεδομένα της ίδιας μέτρησης έχοντας αφαιρέσει την ακτινοβολία υποστρώματος του Σχ. 3.20. Από τα δυο γραφήματα παρατηρείται πως ακόμα και για δείγματα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης, η συνεισφορά υποστρώματος είναι δύσκολα ανιχνεύσιμη με γυμνό μάτι.

Το Δείγμα Αναφοράς

Παράλληλα και ταυτόχρονα με την μέτρηση υποστρώματος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής του Σχ. 3.4, διενεργείται και η *πρώτη μέτρηση του δείγματος αναφοράς* της βαθμονόμησης. Το δείγμα αναφοράς είναι ένα διάλυμα ουρανίου αναμειγμένο με διάλυμα συμπλοκοποιητή, συνολικά 2.5 mL σε αναλογία 1:1.5 κατ' όγκο, με συγκέντρωση ουρανίου περίπου στο μέσο του μετρητικού εύρους της μονάδας. Το δείγμα αναφοράς παραμένει μέσα στην μετρητική διάταξη, στην ειδική θέση που προβλέπεται για το φιαλίδιο δείγματος αναφοράς στον μετρητικό θάλαμο, (βλέπε Σχ. 3.10) για όσο διάστημα διαρκεί μια βαθμονόμηση.

Μετρείται για πρώτη φορά ταυτόχρονα με την μέτρηση υποστρώματος και το *σημείο τομής* που προκύπτει καταχωρείται στην μνήμη ως *σημείο τομής αναφοράς*. Σε κάθε επόμενη μέτρηση που διενεργείται με την συγκεκριμένη βαθμονόμηση, είτε στο πλαίσιο της βαθμονόμησης (δηλαδή σε κάθε μέτρηση προτύπου βαθμονόμησης), είτε στο πλαίσιο της κανονικής μετρητικής λειτουργίας, το δείγμα αναφοράς δεν αλλάζει, και μετρούμενο παράλληλα με το εκάστοτε δείγμα υπό μέτρηση δίνει νέο *σημείο τομής*, η τιμή του οποίου διαιρείται με εκείνη του αρχικού *σημείου τομής αναφοράς*, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος *λόγος αναφοράς* (reference ratio) της εκάστοτε μέτρησης.

Ο Λόγος Αναφοράς

Ο *λόγος αναφοράς* είναι ο λόγος της έντασης φωτοφωταύγειας του δείγματος αναφοράς που παράγεται σε κάθε μέτρηση ως προς την ένταση φωτοφωταύγειας του ίδιου δείγματος αναφοράς που ανιχνεύθηκε στην πρώτη μέτρηση της κάθε βαθμονόμησης, η οποία όπως προαναφέρθηκε είναι πάντα η μέτρηση υποστρώματος. Κατά την μέτρηση υποστρώματος συνεπώς ο *λόγος αναφοράς* έχει εξ ορισμού τιμή ίση με την μονάδα, ενώ φθίνει σταδιακά σε κάθε επόμενη μέτρηση λόγω φυσικής φθοράς των αντιδραστηρίων του δείγματος αναφοράς (βλέπε ενότητα §3.3.3.3).

Ο *λόγος αναφοράς* θα απαντάται συχνότατα στην παρούσα ΔΔ, και θα αναλυθεί εκτενώς σε διάφορα σημεία του παρόντος κεφαλαίου. Ο σημαντικός του ρόλος είναι διττός: αφενός χρησιμοποιείται για την διόρθωση και κανονικοποίηση του αποτελέσματος που δίνει κάθε μέτρηση ώστε να διορθώνονται αυξομειώσεις έντασης της ακτινοβολίας διέγερσης, της παρεχόμενης τάσης λειτουργίας της μονάδας και της επικρατούσας θερμοκρασίας σε σχέση με τις αρχικές συνθήκες βαθμονόμησης, αφετέρου λειτουργεί ως δείκτης της ωφέλιμης διάρκειας ζωής, και κατ' επέκταση της αξιοπιστίας, μιας βαθμονόμησης, καθώς κάτω από μια ορισμένη τιμή η διόρθωση του

αποτελέσματος με τον λόγο αναφοράς γίνεται ανακριβής, όπως θα φανεί στην ενότητα §3.5.2.3. Η μονάδα τότε χρήζει επαναβαθμονόμησης και φυσικά αλλαγής του δείγματος αναφοράς.

3.1.2 Ο Αναλυτής Κινητικής Φωσφορισμού ΚΡΑ-11

Ο Αναλυτής Κινητικής Φωσφορισμού της ChemChek™ Instruments Inc., μοντέλο ΚΡΑ-11, που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ περιλαμβάνει όλα τα συνιστώσα μέρη μιας φωσφοριμετρικής διάταξης, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §2.3.2), σε μία ενιαία μονάδα (Σχ. 3.7). Αφαιρώντας το προστατευτικό μεταλλικό περίβλημα, στο εσωτερικό της μονάδας διακρίνονται με την σειρά που αναπαρίστανται στο Σχ. 3.8^α και παρουσιάζονται στο Σχ. 3.8^β: (α) η συσκευή του laser μοριακού αζώτου, (β) η θέση της χρωστικής ουσίας για την προσαρμογή της ακτίνας, (γ) η φωτοστεγανή διάταξη που περιλαμβάνει τον θάλαμο δειγμάτων και τους δυο φωτοπολλαπλασιαστές, (δ) η παροχή υψηλής τάσης, (ε) η παροχή χαμηλής τάσης, (στ) τα ηλεκτρονικά κυκλώματα της μονάδας, και (ζ) η θύρα εξόδου RS232.

3.1.2.1 Εσωτερική Διάταξη της Μονάδας ΚΡΑ-11

Η μονάδα ΚΡΑ-11 διαθέτει την τυπική μετρητική διάταξη μιας τεχνικής μοριακής φωταύγειας όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα §2.3.2. Η πηγή ενέργειας είναι μια συσκευή παλλόμενου laser με μοριακό άζωτο (N_2) σε αέρια μορφή ως ενεργό υλικό ενίσχυσης. Το laser μοριακού αζώτου είναι τριών ενεργειακών επιπέδων, και διεγείρεται για την παραγωγή παλμών ακτινοβολίας από σπίθα βολταϊκού τόξου. Είναι μέγιστης ισχύος 5 kW και μέσης ισχύος λειτουργίας 0.5 mW. Εκπέμπει μονοχρωματική ακτίνα στο υπεριώδες, μήκους κύματος 337 nm, σε παλμούς διάρκειας 3 ns και έχει εργοστασιακή ρύθμιση ρυθμού επανάληψης παλμών 20 ανά δευτερόλεπτο. Η ενέργεια που εκπέμπεται με κάθε παλμό είναι περίπου 20 μJ.

Η ακτίνα διέγερσης των 337 nm περνά μέσα από θάλαμο στον οποίο είναι τοποθετημένο φιαλίδιο χαλαζία (quartz cuvette) που περιέχει ειδικό διάλυμα χρωστικής ουσίας (dye solution). Το διάλυμα μεταβάλλει το μήκος κύματος της ακτίνας διέγερσης, ώστε το μήκος κύματος της να πέσει μέσα στο «παράθυρο» απορρόφησης του αναλύτη υπό εξέταση. Για το σύνολο των μετρήσεων της $\Delta\Delta$ η χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το σιλβένιο-420 [74] της εταιρίας Exciton. Το σιλβένιο αυξάνει το μήκος κύματος της ακτίνας διέγερσης από 337 nm σε 420 nm, που είναι πολύ κοντά στην κύρια κορυφή απορρόφησης των 425 nm του

φάσματος απορρόφησης της πιο κοινής μορφής ελευθέρων ιόντων ουρανίου σε υγρά διαλύματα, του ιόντος ουρανυλίου (βλέπε ενότητα §2.5.1).

Η ακτίνα του laser με διαμορφωμένο το μήκος κύματός της φτάνει στον ειδικό φωτοστεγανό θάλαμο δείγματος και διεγείρει το δείγμα υπό μέτρηση, ενώ ταυτόχρονα διεγείρει και το δείγμα αναφοράς, ολοκληρώνοντας σε αυτό το σημείο τον ρόλο της. Τα δύο δείγματα αποδιεγειρόμενα εκπέμπουν φωτόνια τα οποία περνούν σε ξεχωριστές διαδρομές από ειδικούς συγκεντρωτικούς φακούς και ειδικά ζωνοπερατά φίλτρα (band-pass filters), στις 90° από την ακτίνα διέγερσης. Οι θέσεις των δυο δειγμάτων στον φωτοστεγανό θάλαμο, καθώς και οι ειδικοί συγκεντρωτικοί φακοί στο εσωτερικό του θαλάμου είναι εμφανείς στο Σχ. 3.10. Το φάσμα εκπομπής του ουρανυλίου έχει τέσσερις κύριες κορυφές στα 494, 515, 540 και 565 nm, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6, όμως η κορυφή των 515 nm δίνει τον καλύτερο λόγο σήματος-προς-θόρυβο, και σε αυτήν επικεντρώνεται η ανίχνευση. Τα ζωνοπερατά φίλτρα επιτρέπουν μόνο τα φωτόνια αυτού του μήκους κύματος, με ζώνη διέλευσης ± 10 nm.

Η φιλτραρισμένη ακτινοβολία, που πλέον περιέχει την πληροφορία που θα καταλήξει να μετατραπεί σε μοριακή συγκέντρωση αναλύτη, φτάνει στους δύο φωτοπολλαπλασιαστές που περιέχονται στον φωτοστεγανό θάλαμο. Οι φωτοπολλαπλασιαστές διαθέτουν εύρος λειτουργίας (ανίχνευσης) από 300 nm έως 650 nm, και βρίσκονται σε ρύθμιση λειτουργίας απλής καταμέτρησης φωτονίων. Ο ένας εξυπηρετεί το δείγμα αναφοράς και ο άλλος το δείγμα υπό μέτρηση. Οι ανιχνευτές έχουν ρυθμιζόμενο διάφραγμα, η χρησιμότητα του οποίου θα γίνει προφανής παρακάτω (βλέπε ενότητα §3.1.4.5).

Η απαραίτητη διαφορά δυναμικού μεταξύ των φωτοκαθόδων και φωτοανόδων των δυο φωτοπολλαπλασιαστών εξασφαλίζεται από την αντίστοιχη μονάδα υψηλής τάσης της ΚΡΑ-11. Το ηλεκτρικό σήμα που εξέρχεται των φωτοπολλαπλασιαστών κατευθύνεται στα ηλεκτρονικά κυκλώματα της μονάδας για επεξεργασία, όπου κυρίως καταμετρείται και ταξινομείται στον πολυκαναλικό κλιμακωτή (multichannel scaler). Με την ολοκλήρωση μιας μέτρησης τα δεδομένα όλων των παλμών που την απαρτίζουν τροφοδοτούνται μέσω της θύρας RS232 σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y) για περαιτέρω επεξεργασία.

3.1.2.2 Οι Εξωτερικές Επιφάνειες της ΚΡΑ

Οι εξωτερικές επιφάνειες της μονάδας δεν είναι ιδιαίτερα διαδραστικές, καθώς ο έλεγχος της μονάδας γίνεται αποκλειστικά μέσω του συνοδευτικού λογισμικού, εγκατεστημένου σε συνδεδεμένο με την μονάδα H/Y τύπου PC, που θα περιγραφεί στην αντίστοιχη ενότητα (βλέπε ενότητα §3.2). Πέραν του διακόπτη έναρξης

λειτουργίας στο πίσω μέρος, αλλά και του μοχλού που ασφαλίζει και απασφαλίζει το πορτάκι του θαλάμου δειγμάτων, στην μονάδα δεν υπάρχει κάποιο άλλο εξωτερικό στοιχείο που να επιδέχεται χειρισμού. Στο οπίσθιο μέρος υπάρχει η θύρα εξόδου RS232 για σύνδεση με Η/Υ, ο ανεμιστήρας του τροφοδοτικού και η σύνδεση με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος (Σχ. 3.9). Στις πλαϊνές πλευρές υπάρχουν από τρεις βίδες που συγκρατούν το μεταλλικό περίβλημα της μονάδας. Στο εμπρόσθιο μέρος της μονάδας βρίσκεται ο θάλαμος των δειγμάτων, ο οποίος διαθέτει κλειδωμα ασφαλείας. Το πορτάκι στην εσωτερική του πλευρά φέρει τις θέσεις των φιαλιδίων χαλαζία, στα οποία μπαίνουν τα δυο υγρά δείγματα, το δείγμα υπό μέτρηση και το δείγμα αναφοράς. Στο Σχ. 3.10, είναι εμφανείς οι θέσεις των φιαλιδίων όπως επίσης και οι δύο οπτικοί φακοί με τα ζωνοπερατά φίλτρα στο εσωτερικό του θαλάμου, πίσω ακριβώς από τα οποία βρίσκονται οι φωτοπολλαπλασιαστές της μονάδας. Το Σχ. 3.13 παρουσιάζει ένα φιαλίδιο χαλαζία. Μια φωτεινή ένδειξη στο δεξι άνω άκρο της πόρτας του θαλάμου, είναι πράσινη όταν η μονάδα είναι σε λειτουργία, και κόκκινη όταν το laser ακτινοβολεί.

3.1.3 Περιβάλλον Εργασίας, Εξοπλισμός και Αναλώσιμα

Το περιβάλλον εργασίας της φωσφομετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ συμπληρώνεται από την επιφάνεια όπου παρασκευάζονται τα δείγματα πριν από την μέτρησή τους, αλλά και καθαρίζονται τα φιαλίδια για επόμενη χρήση. Στο Σχ. 3.11 διακρίνεται η μονάδα ΚΡΑ-11 με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο είναι εγκατεστημένο το συνοδευτικό λογισμικό, ενώ στο Σχ. 3.12 διακρίνονται τα απαραίτητα σύνεργα για την προετοιμασία και την διεξαγωγή μετρήσεων. Αυτά περιλαμβάνουν ένα δοχείο με μεγάλη επιφάνεια και κοντά κυρτά άκρα (α), που εξασφαλίζει τον περιορισμό του κίνδυνου διαρροής κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Σε αυτό είναι τοποθετημένη μια αυτοσχέδια βάση από αφρολέξ (β) για την τοποθέτηση των φιαλιδίων χαλαζία ώστε να ελαχιστοποιείται η επαφή με τα τοιχώματά τους κατά την προετοιμασία δείγματος ή τον καθαρισμό τους, καθώς και ένα δοχείο απόρριψης υγρών καθαρισμού και μετρημένων δειγμάτων (γ). Υπάρχει τέλος έξω από το πλατύ δοχείο ένα άλλο δοχείο για κάθε είδους στέρεα απορρίμματα των ανωτέρω διαδικασιών (δ).

Ο εξοπλισμός περιλαμβάνει έναν αναδευτήρα φιαλιδίων τύπου Vortex (Σχ. 3.14) ο οποίος συνεισφέρει στον καλύτερο καθαρισμό του εσωτερικού των φιαλιδίων, και μια πιπέτα ακριβείας τύπου Eppendorf, για μεταγγίσεις κατά την παρασκευή των δειγμάτων (Σχ. 3.15). Ο αναλώσιμος εξοπλισμός αποτελείται από ρύγχη για την πιπέτα ακριβείας, πιπέτες μιας χρήσης, χαρτί καθαρισμού και γάντια νιτριλίου μιας

χρήσης. Οι πιπέτες μιας χρήσης, χωρητικότητας περίπου 3 mL, είναι δυο διαφορετικών ειδών. Οι μακριές χρησιμοποιούνται κυρίως για την μετάγγιση υγρών καθαρισμού, ενώ οι κοντές για τις υπόλοιπες χρήσεις. Και τα δυο είδη έχουν απαραίτητα λεπτό σώμα για να χωράνε στα φιαλίδια. Οι πιπέτες και τα ρύγγη της πιπέτας ακριβείας φαίνονται στο Σχ. 3.16. Τα απαραίτητα σύνεργα συμπληρώνονται με τα διαλύματα για τον καθαρισμό των φιαλιδίων και τα αντιδραστήρια για τις μετρήσεις, για τα οποία θα ακολουθήσουν ειδικές ενότητες με αναλυτική περιγραφή στο παρόν κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.4.2).

3.1.4 Αρχές Λειτουργίας της ΚΡΑ

Μια μέτρηση ενός δείγματος με την ΚΡΑ-11 ξεκινάει με μια αλληλουχία καθορισμένου αριθμού παλμών του laser. Την χρονική στιγμή $t_0 = 0$ πυροδοτείται το laser και ο πρώτος παλμός διεγείρει για 0.003 μs τα ιόντα ουρανυλίου στο δείγμα υπό μέτρηση, αλλά και στο δείγμα αναφοράς ταυτόχρονα. Τα δυο δείγματα από την στιγμή $t = 0.003 \mu\text{s}$ αρχίζουν να φωτοφωταυγάζουν, έως ότου τα διεγερμένα μόριά τους αποδιεγερθούν πλήρως. Η παύση του παλμού εκκινεί την διαδικασία καταγραφής της φωτοφωταύγειας. Ο συνολικός χρόνος καταγραφής διακρίνεται σε 127 *χρονικές θύρες* (time gates), διάρκειας 13 μs η κάθε μία, επομένως το συνολικό χρονικό διάστημα καταγραφής είναι 1664 μs για κάθε παλμό.

Η χρονική θύρα αντιστοιχεί πρακτικά στην διάρκεια κατά την οποία μένει ανοιχτός ο κάθε φωτοπολλαπλασιαστής, πριν καταχωρηθούν οι ανιχνευμένες κρούσεις φωτονίων για το χρονικό διάστημα που της αντιστοιχεί, μηδενιστεί ο καταμετρητής και επανεκκινήσει η διαδικασία για την επόμενη χρονική θύρα. Έτσι, καταγράφεται και καταχωρείται στον πολυκαναλικό κλιμακωτή η εξασθένηση της έντασης φωτοφωταύγειας του δείγματος, που όπως ορίζει η θεωρία από την Εξ. 2.3, αλλά και όπως φαίνεται στο γράφημα του Σχ. 3.17 από πραγματικά πειραματικά στοιχεία, έχει μορφή εκθετική. Μετά το πέρας των 1664 μs , δηλαδή των 127 *χρονικών θυρών*, όπου η φωτοφωταύγεια των δειγμάτων εκτός απρόοπτου έχει εξασθενήσει πλήρως, πυροδοτείται νέος παλμός και ο κύκλος ξαναρχίζει.

Ενδεικτικά, μια μέτρηση ενός δείγματος είναι εργοστασιακά ρυθμισμένη να περιλαμβάνει 1000 παλμούς. Όλες οι ρυθμίσεις που αφορούν στον αριθμό των *χρονικών θυρών*, την διάρκειά τους, ή και τον αριθμό παλμών ανά μέτρηση είναι οι βελτιστοποιημένες για μετρήσεις ουρανίου εργοστασιακές ρυθμίσεις, οι οποίες όπως θα φανεί παρακάτω (βλέπε ενότητα §3.2.2) είναι στην διάθεση του χρήστη / ερευνητή για αλλαγή, στο πλαίσιο προσαρμογής των ρυθμίσεων στα επιθυμητά όρια

3.1.4.1 Διαχείριση Δεδομένων Έντασης Φωτοφωταύγειας

Τα συλλεχθέντα δεδομένα έντασης φωτοφωταύγειας τροφοδοτούνται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή τύπου PC με τον οποίο είναι συνδεδεμένη η μονάδα μέσω της θύρας RS232, και στον οποίο είναι εγκατεστημένο το λογισμικό λειτουργίας ΚΡΑWin[®] που θα περιγραφεί στην ενότητα §3.2. Το λογισμικό αναλαμβάνει το υπολογιστικό σκέλος της φωσφοριμετρικής μέτρησης με βάση την θεωρία που παρουσιάστηκε στην ενότητα §2.5.3.1. Αρχικά, αφαιρείται από την καταχωρημένη ένταση κάθε *χρονικής θύρας* η ακτινοβολία υποστρώματος που έχει καταγραφεί για την αντίστοιχη θύρα κατά την μοναδική μέτρηση υποστρώματος της ισχύουσας βαθμονόμησης (βλέπε Σχ. 3.20). Έπειτα πραγματοποιείται λογαρίθμηση της μέσης τιμής των διορθωμένων για υπόστρωμα καταγεγραμμένων εντάσεων σε κάθε *χρονική θύρα*, για το σύνολο των παλμών μιας μέτρησης. Σε γράφημα με τις *χρονικές θύρες* στην τετμημένη (ουσιαστικά τον χρόνο καταγραφής) και τον φυσικό λογάριθμο της μέσης τιμής της καταγραφείσας και διορθωθείσας για υπόστρωμα έντασης στην τεταγμένη, η καμπύλη παίρνει μορφή ευθείας που εκφράζεται από την Εξ. 2.10. Αυτή η φθίνουσα ευθεία (Σχ. 3.18) αποτελεί την επεξεργασμένη *μέση καμπύλη εξασθένησης* (mean decay curve) της φωτοφωταύγειας του δείγματος υπό μέτρηση. Το ίδιο συμβαίνει και για το δείγμα αναφοράς αντίστοιχα.

3.1.4.2 Διαχωρισμός Φθορισμού-Φωσφορισμού

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητες §2.2.1.4 και §2.4), κατά την καταγραφή της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος σε μια μέτρηση φωσφοριμετρίας πρέπει να γίνει διαχωρισμός του βραχύβιου φθορισμού από τον φωσφορισμό, διότι ο πρώτος αλλοιώνει την πληροφορία που μπορεί να δώσει ο δεύτερος. Η μονάδα ΚΡΑ-11 διαχωρίζει τα δυο είδη φωτοφωταύγειας αποκλειστικά σε επίπεδο διαχείρισης δεδομένων. Θεωρώντας ότι κάθε φαινόμενο φθορισμού, είτε προέρχεται από τα ίδια τα ιόντα ουρανιλίου είτε από άλλες ουσίες της μήτρας του δείγματος υπό μέτρηση, δεν θα διαρκέσει για πάνω από 50-60 μs, απορρίπτει τις μέσες τιμές έντασης φωτοφωταύγειας που έχουν καταχωρηθεί στις 5 πρώτες *χρονικές θύρες*. Έτσι διασφαλίζεται σε μεγάλο βαθμό ότι δεν θα συνυπολογισθούν δεδομένα φωταύγειας που δεν προέρχονται από φωσφορισμό.

Το ίδιο συμβαίνει και με όλες τις *χρονικές θύρες* πέραν της 49^{ης}, καθώς και αυτές είναι επιρρεπείς σε αλλοιωμένη πληροφορία αγνώστου προελεύσεως φωταύγειας, αν το δείγμα δεν είναι καθαρό. Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές μέσης έντασης φωτοφωταύγειας των θυρών 5-49, δηλαδή η φωτοφωταύγεια που καταγράφηκε από $t_1 \approx 65 \mu s$ έως $t_2 \approx 650 \mu s$, θεωρούνται αρκετές ώστε να είναι εκμεταλλεύσιμες

υπολογιστικά, διατηρώντας ταυτόχρονα την μορφή της μέσης καμπύλης εξασθένησης με καθαρή πληροφορία φωσφορισμού.

3.1.4.3 Ευθεία Αναδρομής και Σημείο Τομής

Εφόσον η εξασθένηση του λογαρίθμου της έντασης του φωσφορισμού σχετίζεται γραμμικά με τον χρόνο (βλέπε ενότητα §2.5.3), τότε είναι δυνατή η προσαρμογή ευθείας αναδρομής στα πειραματικά δεδομένα των θυρών 5-49 με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων [77]. Παρεκτείνοντας (extrapolating) την ευθεία αναδρομής προς την τεταγμένη, προκύπτει ο φυσικός λογάριθμος της έντασης του φωσφορισμού στην χρονική στιγμή t_0 , ακριβώς στο σημείο όπου η παρέκταση της ευθείας τέμνει την τεταγμένη, δηλαδή στο *σημείο τομής* (intercept), όπως φαίνεται στο Σχ. 3.19.

Δεδομένου ότι κάθε χρονική στιγμή όλο και λιγότερα μόρια του αναλύτη φωταυγάζουν, η παρέκταση της ευθείας αναδρομής δίνει μια εκτίμηση της θεωρητικής μέγιστης έντασης φωσφορισμού I_0 που θα καταγραφόταν αμέσως μετά την διέγερση (πρακτικά στο t_0), απουσία άλλων μηχανισμών αποδιέγερσης ή απόσβεσης. Και επειδή η ένταση του φωσφορισμού είναι ανάλογη του πλήθους των μορίων του φωταυγούς αναλύτη, με κατάλληλη βαθμονόμηση της τεταγμένης, μια διαδικασία που θα περιγραφεί εκτενώς στην ενότητα §3.3, από το *σημείο τομής* της τεταγμένης προκύπτει η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα υπό μέτρηση (βλέπε ενότητα §2.5.3.1).

Το *σημείο τομής* είναι το «ακατέργαστο» αποτέλεσμα μιας μέτρησης με την μονάδα ΚΡΑ-11, και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μεγέθη που θα αναφερθούν στην διάρκεια της παρούσης ΔΔ. Είναι ένα αναπαραξίμο μέγεθος που αποτελεί έμμεση ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης ενός αναλύτη σε ένα δείγμα. Εν τέλει, μέσω αυτού του μεγέθους, που εκφράζεται σε τυχαίες μονάδες έντασης φωταύγειας, η ΚΡΑ-11 πραγματοποιεί τον τελικό μοριακό προσδιορισμό της μάζας του αναλύτη υπό διερεύνηση, εν προκειμένω του ουρανίου.

3.1.4.4 Μετατόπιση και Πτώση Χρονικών Θυρών

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως το λογισμικό μπορεί να χρησιμοποιήσει κατά περίπτωση και άλλες χρονικές θύρες αντί των θυρών 5-49. Αυτό γίνεται σε δυο περιπτώσεις: α) όταν η φωτοφωταύγεια ενός δείγματος είναι πολύ μεγαλύτερης έντασης από αυτή που μπορεί να διαχειριστεί το σύστημα, και β) όταν η φωτοφωταύγεια εξασθενεί πολύ απότομα, λόγω απόσβεσης. Όταν λαμβάνει χώρα

κάποιο από τα δυο φαινόμενα, υπάρχει σχετική προειδοποίηση του χρήστη, διότι στις ακραίες μορφές των δύο φαινομένων το αποτέλεσμα καθίσταται αμφισβητήσιμο.

Στην πρώτη περίπτωση, λόγω της έντονης ακτινοβολίας του δείγματος επέρχεται κορεσμός των ηλεκτρονικών του συστήματος, οπότε τα δεδομένα είναι ούτως ή άλλως μη επεξεργάσιμα και εκμεταλλεύσιμα. Το λογισμικό όμως αναγνωρίζει την χρονική στιγμή πέραν της οποίας η καταγεγραμμένη ακτινοβολία πέφτει σε διαχειρίσιμα επίπεδα, και ξεκινά την ανάλυση από εκείνη την χρονική θύρα και για τις επόμενες 45. Επομένως, δεν είναι απίθανο σε ένα δείγμα υψηλής συγκέντρωσης οι θύρες που θα επιλεγούν για να προκύψει η καμπύλη εξασθένησης να είναι οι 20-65, ή οι 30-75. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται *μετατόπιση θυρών* (gate shifting). Γενικά, όσο μετατοπίζονται στο χρόνο οι θύρες η παρέκταση της ευθείας αναδρομής γίνεται πιο ανακριβής λόγω αύξησης της απόστασης από την τεταγμένη, ειδικά όταν η ανάλυση ξεκινά μετά την 80^η θύρα. Αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα πως δεν αποδίδεται ποσοτικά κατά προσέγγιση το ζητούμενο μέγεθος, αυξάνεται όμως η αβεβαιότητα του προκύπτοντος *σημείου τομής*.

Στην δεύτερη περίπτωση, η φωτοφωταύγεια ενός δείγματος είναι πολύ σύντομη σε διάρκεια και η καμπύλη εξασθένησης φθίνει πολύ γρηγορότερα από τα 624 μs, οπότεν ξεκινά η τελευταία χρονική θύρα (η 49^η) που χρησιμοποιείται κανονικά στο υπολογιστικό κομμάτι. Το λογισμικό κρατάει όσες χρονικές θύρες διαθέτουν επαρκή τιμή καταγεγραμμένης φωταύγειας, φέρ' ειπείν οι 5-25 ή οι 5-35, και σε αυτές διεξάγει την προσαρμογή και την παρέκταση της ευθείας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *πτώση θυρών* (gate droppng). Και σε αυτή την περίπτωση το *σημείο τομής*, περισσότερο από την προηγούμενη λόγω ανεπαρκών δεδομένων, καθίσταται αμφισβητήσιμο.

3.1.4.5 Περιοχές Μετρητικής Λειτουργίας

Εμμέσως σχετική με τα ανωτέρω είναι και μια άλλη λειτουργία της μονάδας ΚΡΑ-11. Πέραν της πρόβλεψης για επεξεργασία μιας μέτρησης ανάλογα με τα επίπεδα ακτινοβολίας που ανιχνεύθηκαν, η μονάδα παρέχει την δυνατότητα να αυξομειώνεται το δυναμικό εύρος διαχείρισης ακτινοβολίας a-risigi, μέσω ειδικών ρυθμιζόμενων διαφραγμάτων που βρίσκονται μπροστά από τους φωτοπολλαπλασιαστές. Μικραίνοντας την οπή του διαφράγματος περίπου 30 φορές, περιορίζεται δραστικά η ισχυρή ακτινοβολία ενός δείγματος υψηλής συγκέντρωσης που κανονικά θα προκαλούσε κορεσμό στα ηλεκτρονικά του συστήματος, και η εισερχόμενη ακτινοβολία παραμένει σε διαχειρίσιμα επίπεδα. Αυτή η λειτουργία δημιουργεί δυο μετρητικές περιοχές για την μονάδα ΚΡΑ-11, την υψηλή περιοχή (High Range) με το

μικρό διαφραγματικό άνοιγμα διαμέτρου μόλις 0.5 mm, και την χαμηλή περιοχή (Low Range), με διαφραγματικό άνοιγμα διαμέτρου 1.6 cm. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται έτσι τεχνητά το δυναμικό εύρος μετρητικής ικανότητας της μονάδας.

Το εύρος συγκεντρώσεων που μπορεί να διαχειρισθεί κάθε περιοχή, είναι συνάρτηση της απόκρισης κάθε μονάδας ΚΡΑ ξεχωριστά. Ειδικά για την διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ, η μεγαλύτερη συγκέντρωση που μπορεί να διαχειρισθεί η χαμηλή περιοχή δεν ξεπερνά τα 6-7 µg/L ολικού ουρανίου πριν συμβεί *μετατόπιση θυρών*, την ώρα που ο κατασκευαστής τοποθετεί το όριο αυτό στα 10-15 µg/L για τις μονάδες ΚΡΑ [65], ενώ στην βιβλιογραφία αναφέρονται τιμές έως και 20 µg/L [27]. Το διάφραγμα στην ρύθμιση των 0.5 mm, περιορίζοντας την εισερχόμενη ακτινοβολία, εξασφαλίζει άλλη μια μετρητική περιοχή πέραν της «κανονικής» χαμηλής περιοχής, την υψηλή, η οποία χειρίζεται συγκεντρώσεις έως και 5 mg/L, πριν συμβεί *μετατόπιση θυρών*. Στην περίπτωση της διάταξης του ΕΠΤ η τιμή αυτή κυμαίνεται στα 2-3 mg/L.

3.2 Το Συνοδευτικό Λογισμικό ΚΡΑWin[©]

Ο χειρισμός της μονάδας ΚΡΑ-11 πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω του λογισμικού ΚΡΑWin[©] που συνοδεύει την μετρητική διάταξη, το οποίο εγκαθίσταται σε συνδεδεμένο μέσω της θύρας RS232 ηλεκτρονικό υπολογιστή τύπου PC, και τρέχει σε περιβάλλον Microsoft[®] Windows[®]. Πέραν του χειρισμού της μονάδας, οι βασικές λειτουργίες του λογισμικού ΚΡΑWin[©] είναι η εκτέλεση του υπολογιστικού μέρους που περιγράφηκε στην ενότητα §2.5.3.1 και διεξοδικότερα πιο πάνω, η επακόλουθη παραγωγή αποτελεσμάτων, η διεξαγωγή βαθμονομήσεων και η διαχείριση της βάσης δεδομένων όπου αποθηκεύονται όλες οι μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ.

Εκτός από τον υπολογιστή που συνδέεται με την μονάδα, το λογισμικό μπορεί να εγκατασταθεί σε υπολογιστή μη συνδεδεμένο, αποκλειστικά για την διαχείριση δεδομένων αναλύσεων. Η ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζει τις βασικές λειτουργίες του λογισμικού ώστε να καθίσταται δυνατή σε ικανοποιητικό επίπεδο η χρήση της μονάδας για διεξαγωγή μετρήσεων. Το λογισμικό συνοδεύεται από εγχειρίδιο χρήσης [78] στο οποίο περιγράφονται εκτενέστερα όλες οι λειτουργίες, αλλά και παράμετροι που δεν κρίνεται αναγκαίο να αναφερθούν στην ΔΔ.

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως το αντικείμενο που αναλύει η ενότητα που ακολουθεί καλύπτει όλο το φάσμα των θεωρητικών αρχών, λειτουργιών και πρακτικών που σχετίζονται με την μονάδα. Η προσοχή σε αυτήν την ενότητα εστιάζεται στο ίδιο το λογισμικό σύστημα, και όχι στις έννοιες ή στα φαινόμενα που άπτονται των λειτουργιών του, των οποίων η ανάλυση παρατίθεται σε άλλα σημεία

της ΔΔ. Ειδικά σε ό,τι αφορά στην βαθμονόμηση της φωσφοριμετρικής μονάδας και στον καίριο ρόλο του λογισμικού σε αυτήν, σχετική υποενότητα έχει ενσωματωθεί στην ενότητα που περιγράφεται η βαθμονόμηση διεξοδικά (βλέπε ενότητα §3.3.2).

3.2.1 Κύριες Οθόνες Εργασίας

Με την εκκίνηση του προγράμματος *krawin.exe*, η αρχική οθόνη του ΚΡΑWin[®] ζητά την σύνδεση του χρήστη με το σύστημα μέσω της επιλογής *Login Menu* στο αριστερό άνω άκρο του παραθύρου. Στο παράθυρο που αναδύεται ο χρήστης επιλέγει σύνδεση είτε ως *analyst* είτε ως *supervisor* (Σχ. 3.23) Η δεύτερη επιλογή απαιτεί κωδικό καθώς δίνει δικαίωμα επέμβασης στο σύνολο των ρυθμίσεων του συστήματος. Η επιλογή *analyst* επιτρέπει μόνο διεξαγωγή μετρήσεων και βαθμονόμησης, ενώ δίνει πρόσβαση και στη βάση δεδομένων. Σε κάθε περίπτωση, μετά την σύνδεση οι επιλογές μενού γίνονται οι οκτώ ακόλουθες, με την σειρά που εμφανίζονται στο αριστερό άνω άκρο του παραθύρου: *Logout Menu*, *Exit KPAWin*, *Analysis Input Form*, *Sample Reports*, *Configuration Tabs*, *Initialise KPA*, *Tickler Menu* και *Help Menu*. Υπάρχουν περισσότερα μενού πέραν των κύριων οκτώ στο επάνω μέρος της οθόνης εργασίας, αλλά επιτελούν συμπληρωματικές λειτουργίες των οκτώ προαναφερθεισών και θα αναφερθούν όπου κριθεί αναγκαίο.

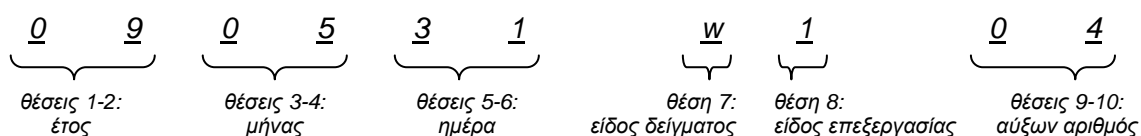
3.2.1.1 Οθόνη Εισαγωγής Στοιχείων Μέτρησης

Επιλέγοντας το *Analysis Input Form* ανοίγει το κυρίως περιβάλλον χειρισμού της μονάδας ΚΡΑ-11, όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχ. 3.24. Η οθόνη χωρίζεται σε δύο μέρη, το άνω και το κάτω. Στο κάτω μισό παρατίθενται όλες οι διεξαχθείσες μετρήσεις της τρέχουσας *παρτίδας* (batch). Ως τρέχουσα *παρτίδα* μετρήσεων θεωρούνται όλες οι μετρήσεις που έχουν διεξαχθεί με την καταχωρημένη και ισχύουσα βαθμονόμηση. Η επόμενη ενότητα (βλέπε ενότητα §3.3) αναλύει διεξοδικά την βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11. Απόσυρση μετρήσεων από την επιφάνεια εργασίας και καταχώρησή τους στην βάση δεδομένων πραγματοποιείται κάθε φορά που η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης, οπότε οι μετρήσεις «εγκρίνονται» μέσω μιας απλής διαδικασίας και αποσύρονται. Κατόπιν ανοίγει νέα κενή *παρτίδα*. Οι μετρήσεις της τρέχουσας *παρτίδας* παρατίθεται με όλα τα στοιχεία που χαρακτηρίζουν την κάθε μέτρηση, όπως αυτά εισήχθησαν στην *φόρμα εισαγωγής στοιχείων ανάλυσης* (analysis input form) κατά την διεξαγωγή της. Η φόρμα αυτή αποτελεί το άνω μισό της οθόνης (Σχ. 3.24), και όπως δηλώνει και η ονομασία της, είναι η φόρμα στην οποία εισάγονται στοιχεία για το δείγμα προς μέτρηση, στα αντίστοιχα πεδία που παρέχονται.

Προσθήκη Νέου Δείγματος

Εισαγωγή στο *Analysis Input Form* (φόρμα εισαγωγής στοιχείων ανάλυσης), πέραν των κύριων οκτώ επιλογών που προαναφέρθηκαν, ανοίγει ακριβώς από κάτω τους άλλες δέκα επιλογές, κυριότερες εκ των οποίων είναι οι *Add New Sample*, *Analyse Selection* και *Display Calibration*. Επιλέγοντας το *Add New Sample*, το σύστημα είναι έτοιμο να δεχτεί στοιχεία για την επόμενη μέτρηση. Χωρίς απαραίτητα να τηρείται η παρακάτω σειρά, στην αριστερή πλευρά της *φόρμας εισαγωγής στοιχείων ανάλυσης* (Σχ. 3.24) και στο πεδίο *Sample Type* επιλέγεται ο τύπος δείγματος, ανάλογα με το είδος της μέτρησης που πρόκειται να διεξαχθεί, είτε δηλαδή αυτή γίνεται στο πλαίσιο της βαθμονόμησης της μονάδας, είτε για διασφάλιση ποιότητας, ή απλά στο πλαίσιο της κανονικής μετρητικής λειτουργίας. Για τους τύπους δείγματος αφιερώνεται ξεχωριστή ενότητα παρακάτω.

Στο πεδίο *Sample ID* δίνεται κωδική ονομασία στο δείγμα προς μέτρηση, όπως προβλέπει η κωδικοποίηση που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ για την καλύτερη αρχειοθέτηση των μετρήσεων με ΚΡΑ στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Έτσι, από τους δέκα διαθέσιμους για κωδικοποίηση χαρακτήρες που προσφέρει το λογισμικό, οι έξι πρώτοι αφιερώθηκαν στην ημερομηνία διεξαγωγής της μέτρησης, ο έβδομος στο είδος πρωτογενούς δείγματος, ο όγδοος στο είδος της επεξεργασίας που το δείγμα υπέστη, και οι δυο τελευταίοι στον αύξοντα αριθμό της μέτρησης για την εν λόγω ημερομηνία, της μορφής *090531w104*, όπως εξηγείται παρακάτω:



Στον Πίνακα 3.1 παρατίθενται τα είδη πρωτογενών δειγμάτων με τα κωδικά γράμματα που τους αντιστοιχούν, και τα είδη χημικών επεξεργασιών (βλέπε Κεφάλαιο 5) με τα κωδικά νούμερα που τους αντιστοιχούν. Οι δυο εξαιρέσεις στην ανωτέρω κωδικοποίηση αφορούν στις μετρήσεις υποστρώματος κατά την βαθμονόμηση, και στις μετρήσεις προτύπων βαθμονόμησης. Για τις πρώτες προτάσσονται τα αρχικά *bgd* ακολουθούμεθα από την ημερομηνία λήψης υποστρώματος, με ένα αναγνωριστικό αλφαβητικό (λατινικό) δείκτη, της μορφής *bgd090531a*, ενώ για τα δευτέρα προτάσσεται η ονομασία του προτύπου βαθμονόμησης (βλέπε Κεφάλαιο 4) ακολουθούμενη από αλφαβητικό (λατινικό) δείκτη, της μορφής *D_High_4_b*.

Στο πεδίο *Analysis Number* το σύστημα εισάγει τον αύξοντα αριθμό μέτρησης για την τρέχουσα *παρτίδα* όπως αυτή παρατίθεται στο κάτω μισό της οθόνης. Το πεδίο

Description είναι διαθέσιμο για περιγραφή του δείγματος προς μέτρηση. Συνήθως περιλαμβάνεται περιγραφή του υγρού δείγματος υπό μέτρηση και το είδος του συμπλοκοποιητικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε, ενίοτε με την προσθήκη άλλων αναγνωριστικών της μέτρησης στοιχείων, όπως υποδεικνύεται παρακάτω:

1.0mL ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ + 1.5mL ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΗ (Άσκηση Διασύγκρισης 2009)

Υπενθυμίζεται πως ο συμπλοκοποιητής είναι μια ουσία που αναμειγνύεται με το δείγμα προς μέτρηση για την προστασία της φωτοφωταύγειας (βλέπε ενότητες §2.4.3.2 και §2.5.2). Σε παλαιότερες μετρήσεις ο συμπλοκοποιητής προηγούταν του δείγματος στην περιγραφή μιας μέτρησης, αλλά αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται καθαρά το δείγμα κατά την εκτύπωση της αναφοράς μιας μέτρησης, γι' αυτό και η σειρά αντιστράφηκε.

Το πεδίο *Sample Status* αφορά στην κατάσταση του δείγματος προς μέτρηση, την οποία την ρυθμίζει το λογισμικό. Πριν την μέτρηση το δείγμα περιγράφεται ως «εισαχθέν» (*Entered*) ενώ μετά την μέτρηση το δείγμα περιγράφεται ως «επεξεργασμένο» (*Processed*). Σημειωτέον πως στην περίπτωση που μια *παρτίδα* προορίζεται για απόσυρση στην βάση δεδομένων, όλες οι μετρήσεις πρέπει να εγκριθούν με απλό δεξί κλικ, δηλαδή το *Sample Status* τους να χαρακτηριστεί «εγκεκριμένο» (*Approved*). Τα πεδία *Procedure ID*, *Customer ID*, και *Basis ID* παραβλέπονται καθώς δεν προσθέτουν κάτι ουσιώδες, ενώ τα πεδία *Rack* και *Vial* δεν βρίσκουν εφαρμογή στις μετρήσεις με την υπάρχουσα διάταξη του ΕΠΤ.

Στις μετρήσεις βαθμονόμησης είναι απαραίτητο να συμπληρωθούν τα πεδία *Standard ID* και *Standard Concentration* ώστε να είναι δυνατή η αντιστοίχιση έντασης φωταύγειας με συγκέντρωση αναλύτη. Τα πεδία αυτά για οποιονδήποτε άλλο τύπο δείγματος είναι ανενεργά. Όλα τα πεδία που ζητούν όγκους διαλύματος (*Prediluted Volume*, *Diluted Volume*, *Sample Volume*, *Analysis Volume* και *Standard Volume*) αφορούν σε πρόβλεψη του λογισμικού για διορθώσεις αραίωσης και αναγωγή μετρούμενης συγκέντρωσης στον αρχικό όγκο δείγματος, τα οποία στο πλαίσιο της ΔΔ δεν χρησιμοποιήθηκαν, καθώς οι αναγωγές έγιναν με εξωτερικούς του λογισμικού υπολογισμούς (βλέπε Κεφάλαιο 5). Με την εισαγωγή μονάδας στα αντίστοιχα πεδία το αποτέλεσμα δεν επηρεάζεται. Η επιλογή *Specific Gravity* φέρει επίσης την τιμή μονάδας για να μην επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα, ενώ οι επιλογές *Specific Activity* και *Atomic Mass* που αναφέρονται στον αναλύτη υπό εξέταση, ορίζονται αποκλειστικά στις ρυθμίσεις.

Η μοναδική μέτρηση υποστρώματος κάθε *παρτίδας* καθορίζει και τα *Calibration Configuration*, *Performance Limits*, *Alarms / Warnings* και *QC Limits*, τα

οποία είναι ρυθμίσεις του συστήματος που θα περιγραφούν εκτενέστερα παρακάτω. Επίσης καθορίζει και την μονάδα μέτρησης στην οποία εισάγονται οι συγκεντρώσεις και δίνονται τα τελικά αποτελέσματα, στην θέση *Concentration Units*. Η μονάδα που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ είναι η αδιάστατη ποσότητα των μερών ανά εκατομμύριο ή αλλιώς ppm (parts per million), ένας καθαρός αριθμός που αντιστοιχεί σε μιλιγραμμαμάρια αναλύτη ανά λίτρο διαλύματος (mg/L).

Η επιλογή *Preferred Range* αφορά όλες τις μετρήσεις και ουσιαστικά ρυθμίζει το άνοιγμα του διαφράγματος των φωτοπολλαπλασιαστών της μονάδας, ώστε να ελέγχεται η ποσότητα εισερχόμενης ακτινοβολίας, όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα §3.1.4.5. Έτσι, με την επιλογή *High* μικραίνει το διάφραγμα ώστε να μετριοούνται δείγματα υψηλής συγκριτικά συγκέντρωσης στην αντίστοιχη περιοχή, ενώ η επιλογή *Low* μεγαλώνει το διάφραγμα για να ανιχνεύεται περισσότερη ακτινοβολία για την περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων. Οι ανωτέρω επιλογές είναι χρήσιμες όταν είναι γνωστό εκ των προτέρων που κυμαίνεται η συγκέντρωση του δείγματος, ή κατά την μέτρηση προτύπων βαθμονόμησης για την βαθμονόμηση της αντίστοιχης περιοχής. Σε περίπτωση που δεν είναι δυνατή η εκτίμηση της συγκέντρωσης, επιλέγεται η ρύθμιση *Auto*, και η μονάδα πυροδοτεί το laser δοκιμαστικά ώστε να διερευνήσει με βάση την παραγόμενη φωτοφωταύγεια σε ποια περιοχή είναι καλύτερα να μετρηθεί το δείγμα. Τελευταία επιλογή, είναι η ρύθμιση *Both*, όπου η μονάδα διεξάγει μετρήσεις και στις δύο περιοχές. Η επιλογή αυτή εφαρμόζεται κυρίως για μετρήσεις υποστρώματος βαθμονόμησης.

Τύποι Δειγμάτων

Το λογισμικό στο πεδίο *Sample Type* παρέχει την δυνατότητα χαρακτηρισμού 19 διαφορετικών ειδών δειγμάτων, στο πλαίσιο της ΔΔ όμως βρήκαν εφαρμογή τα εξής πέντε: *BckGnd*, *CalStd*, *CChkBlk*, *lChkBlk*, και *Sample*. Η επιλογή *BckGnd* είναι αυστηρά για την πρώτη μέτρηση κάθε *παρτίδας* κατά την έναρξη της βαθμονόμησης και δεν επιτρέπεται από το λογισμικό να επιλεγεί ξανά στην ίδια *παρτίδα*. Αφορά στην μέτρηση υποστρώματος της βαθμονόμησης και συνοδεύεται από την επιλογή *Both* στο *Preferred Range*. Η επιλογή *CalStd* αφορά στα πρότυπα βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση της μονάδας. Σε αυτά, επιλέγεται απαραίτητα στο *Preferred Range* η περιοχή ενδιαφέροντος *Low* ή *High* και δηλώνεται στη θέση *Standard Concentration* η ονομαστική συγκέντρωση του προτύπου δείγματος.

Οι επιλογές *IChkBlk* και *CChkBlk* είναι για δείγματα υποστρώματος (κενά δείγματα) στο πλαίσιο μετρήσεων ελέγχου και διασφάλισης ποιότητας, με το πρώτο να ελέγχει το υπόστρωμα αμέσως μετά την ολοκλήρωση της βαθμονόμησης, δίνοντας μια εικόνα του κατά πόσον η καμπύλη βαθμονόμησης περνάει από την αρχή των αξόνων, ενώ το δεύτερο να ελέγχει κάθε φορά που τίθεται σε λειτουργία η μονάδα με την ισχύουσα βαθμονόμηση κατά πόσον το υπόστρωμα διαφοροποιείται από το καταχωρημένο. Οι μετρήσεις αυτές είναι περισσότερο συμβουλευτικού χαρακτήρα καθώς δεν διορθώνουν το καταχωρημένο υπόστρωμα της ισχύουσας βαθμονόμησης, απλά δίνουν μια ένδειξη της διακύμανσής του (βλέπε Κεφάλαιο 4).

Τέλος, η επιλογή *Sample* είναι και η πιο συνήθης, καθώς αφορά σε οποιοδήποτε δείγμα μετριέται με την ΚΡΑ-11 για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσής του. Σημειωτέον πως για δείγματα τύπου *Sample*, σε όλα τα πεδία όπου ζητούνται όγκοι διαλύματος (*Prediluted Volume*, *Diluted Volume*, *Sample Volume*, *Analysis Volume*) συμπληρώνεται η τιμή της μονάδας, ώστε να αποφεύγονται διορθώσεις αναγωγής στο τελικό αποτέλεσμα.

Εκκίνηση Μονάδας και Διεξαγωγή Μέτρησης

Άμα τη εκκινήσει της μονάδας, πριν την διεξαγωγή οποιασδήποτε μέτρησης, αλλά και πριν την εισαγωγή στο *Analysis Input Form*, είναι καλό το σύστημα να προετοιμάζεται και να αυτοελέγχεται μέσω της επιλογής *Initialise KPA*. Η επιλογή αυτή φορτώνει τις ισχύουσες ρυθμίσεις, την ισχύουσα βαθμονόμηση, τσεκάρει την παροχή υψηλής τάσης και την σταθερότητά της, πυροδοτεί το laser για προθέρμανση, επικοινωνεί με την μονάδα, ελέγχει τις ρυθμίσεις συντήρησης, και τέλος επισημαίνει τα σημεία που χρειάζονται προσοχή. Εάν δεν γίνει η προτεινόμενη εκκίνηση, το σύστημα πάλι θα λειτουργήσει κανονικά φορτώνοντας δεδομένα και βαθμονομήσεις, χωρίς όμως τους διάφορους ελέγχους, ενώ πριν την πρώτη μέτρηση θα πυροδοτήσει το laser για 200 παλμούς δοκιμαστικά. Σε κάθε περίπτωση συνιστάται η επιλογή του *Initialise KPA*. Επίσης, η εμπειρία χρήσης της ΚΡΑ έχει υποδείξει πως συνιστάται η προθέρμανση και σταθεροποίηση των ηλεκτρονικών της μονάδας, μέσω εκκίνησής της τουλάχιστον 30 λεπτά προ της χρήσης της.

Έχοντας παρασκευάσει το δείγμα όπως προβλέπεται από τα πρωτόκολλα προετοιμασίας (βλέπε ενότητα §3.4.3), και έχοντας εισαγάγει τα απαραίτητα στοιχεία για το δείγμα προς μέτρηση στα αντίστοιχα πεδία, επιλέγεται το *Analyse Selection* ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της μέτρησης. Το σύστημα πυροδοτεί το laser, και η φωτοφωταύγεια των δειγμάτων καταγράφεται. Στο μέσο του κάτω άκρου της αρχικής οθόνης υπάρχει μετρητής για τους παλμούς του laser. Περίπου ένα λεπτό αργότερα

η μέτρηση ολοκληρώνεται και εμφανίζεται η αναφορά της μέτρησης, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 3.25.

3.2.1.2 Οθόνη Αναφοράς Μέτρησης

Η οθόνη αναφοράς χωρίζεται σε τέσσερα μέρη (Σχ. 3.25). Το άνω αριστερό περιέχει τα στοιχεία της μέτρησης όπως αυτά περιγράφονται στην §3.2.1.1, ενώ στο κάτω αριστερό περιέχονται τα στοιχεία της ισχύουσας βαθμονόμησης μαζί με τον λόγο αραίωσης, που για τις μετρήσεις με την ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι πάντα ίσος με την μονάδα. Το άνω δεξί μέρος περιέχει το τελικό αποτέλεσμα της μέτρησης στην επιλεγμένη μονάδα μέτρησης, συνοδευόμενο από την στατιστική αβεβαιότητα της μέτρησης που δίνει η ΚΡΑ. Σημειωτέον πως η αβεβαιότητα αυτή δεν είναι η τελική αβεβαιότητα της μέτρησης, παρά μόνο η αβεβαιότητά της εξαιτίας της εφαρμογής ευθείας αναδρομής μέσω ελαχίστων τετραγώνων στην καμπύλη εξασθένησης του φωσφορισμού, όπως θα εξηγηθεί διεξοδικότερα στην ενότητα §3.5.3.2. Μαζί με το αποτέλεσμα, υπάρχει πρόβλεψη να δίνεται το ελάχιστο ανιχνεύσιμο επίπεδο MDL για την μέτρηση, μια δυνατότητα η οποία δεν χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό έργο της παρούσας ΔΔ, καθώς το κατώτερο όριο ανίχνευσης υπολογιζόταν πειραματικά (βλέπε Κεφάλαιο 4).

Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Μέτρησης

Στο κάτω δεξί μέρος της οθόνης αναφοράς μέτρησης δίνονται πληροφορίες σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης, ώστε ο ερευνητής να διαπιστώσει εάν η μέτρηση είναι αξιόπιστη ή εάν παρουσιάστηκαν παρεμβολές που την καταστούν μη ρεαλιστική, ή έστω αμφίβολη.

Συγκεκριμένα, αναφέρεται αρχικά στο πεδίο *Range* η περιοχή στην οποία μετρήθηκε το δείγμα, την υψηλή ή την χαμηλή. Στο πεδίο *Time Gates* ορίζονται οι χρονικές θύρες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ευθείας αναδρομής που δίνει το *σημείο τομής*. Συνήθως χρησιμοποιούνται από το λογισμικό οι θύρες 5 έως 49, εάν όμως η ακτινοβολία είναι ισχυρή τότε χρησιμοποιούνται επόμενες θύρες ώστε να έχει εξασθενήσει η ακτινοβολία σε διαχειρίσιμα επίπεδα, τη λεγόμενη *μετατόπιση θυρών*. Αντίθετα, εάν η ακτινοβολία δεν είναι ισχυρή και ο φωσφορισμός φθίνει αρκετά γρήγορα, τότε χρησιμοποιούνται λιγότερες θύρες από τις συνήθεις 45 που χρειάζονται, και το φαινόμενο λέγεται *πτώση θυρών* (βλέπε ενότητα §3.1.4.4).

Στο πεδίο *Reference Ratio* δίνεται ο *λόγος αναφοράς* μεταξύ της αρχικής έντασης φωταύγειας του δείγματος αναφοράς, και της έντασής του κατά την μέτρηση. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγική ενότητα του παρόντος κεφαλαίου, με αυτόν τον λόγο

διορθώνεται το τελικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Ταυτόχρονα όμως, ο λόγος αναφοράς αποτελεί και την κυριότερη ένδειξη ποιότητας της ισχύουσας βαθμονόμησης, καθώς εάν ο λόγος αυτός πέσει κάτω από ένα όριο που ορίζει ο ερευνητής, τότε η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3.3.3).

Το αποτέλεσμα της μέτρησης δίνεται άλλη μια φορά στο πεδίο *Concentration*, ενώ πιο κάτω ακολουθούν τα κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης, συγκεκριμένα η μέση διάρκεια φωσφορισμού (mean phosphorescence lifetime) του δείγματος στο πεδίο *Sample Lifetime*, ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης της ευθείας εξασθένησης στο πεδίο R^2 , το σημείο τομής που προέκυψε από την ευθεία και την τεταγμένη στο πεδίο *Sample Intercept*, και η μέση διάρκεια φωσφορισμού του δείγματος αναφοράς στο πεδίο *Reference Lifetime*. Ενδεικτικές τιμές για όλα τα ανωτέρω από ένα δείγμα για άσκηση διασύγκρισης είναι εμφανείς στην οθόνη αναφοράς του Σχ. 3.25, ενώ διεξοδική επεξήγησή τους ακολουθεί στην ενότητα §3.5.2. Οι τιμές είναι εμφανείς και στην εκτύπωση της αναφοράς της εν λόγω μέτρησης που παρατίθεται στο Παράρτημα της ΔΔ, ως ενδεικτικό μιας εκτυπωμένης αναφοράς μέτρησης.

Μέσες καμπύλες Εξασθένησης και Δεδομένα Εξασθένησης.

Στην αναφορά μέτρησης τέλος εμφανίζονται ακόμα δυο, κάτω από τα οκτώ κύρια, μενού που χρήζουν αναφοράς, το *Display Plots* και *Display Intensities*. Το πρώτο εμφανίζει τις μέσες καμπύλες εξασθένησης φωσφορισμού όπως αυτές καταγράφηκαν κατά την μέτρηση και μετά υπέστησαν υπολογιστική επεξεργασία, για το δείγμα υπό μέτρηση αλλά και για το δείγμα αναφοράς, τονίζοντας με διαφορετικό χρώμα το κομμάτι στο οποίο εφαρμόσθηκε η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων (τις χρονικές θύρες δηλαδή), για να προκύψει η ευθεία αναδρομής που δίνει με παρέκταση το σημείο τομής. Χαρακτηριστικές μέσες καμπύλες εξασθένησης που προέκυψαν από πραγματικές μετρήσεις, ενός δείγματος με ισχυρό και ενός με ασθενή φωσφορισμό, φαίνονται στα Σχ. 3.26 και Σχ. 3.27 αντίστοιχα. Εν γένει, οι καμπύλες που φαίνονται στα δυο αυτά σχήματα έχουν την επιθυμητή «κανονική» μορφή μέσης καμπύλης εξασθένησης για μία μέτρηση με την ΚΡΑ.

Οποιαδήποτε παρέκκλιση από το κανονικό εντοπίζεται αυτόματα στην μορφή της καμπύλης, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στις μέσες καμπύλες εξασθένησης ενός δείγματος που υποφέρει από ακτινοβολία παρεμβολής, αλλά και ενός δείγματος με ανεπαρκή για μέτρηση φωσφοριμετρίας φωτοφωταύγεια. Η ακτινοβολία παρεμβολής είναι ακτινοβολία που δεν προέρχεται μόνο από τον αναλύτη υπό διερεύνηση, αλλά και από διάφορες άλλες ουσίες ή ενώσεις παρούσες στην μήτρα του δείγματος,

συνήθως λόγω πλημμελούς χημικής επεξεργασίας του πρωτογενούς δείγματος. Η ακτινοβολία παρεμβολής κάνει την καταγραφόμενη φωτοφωταύγεια ενός δείγματος να δείχνει ότι δεν εξασθενεί σχεδόν καθόλου κατά την διάρκεια καταγραφής από την μονάδα, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο Σχ. 3.28, καθιστώντας το προκύπτον *σημείο τομής* μη αξιόπιστο. Στην περίπτωση του ανεπαρκούς φωσφορισμού, η καμπύλη δεν σχηματίζεται ποτέ για να προκύψει *σημείο τομής*, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.29.

Σε ότι αφορά στα καταγραμμένα δεδομένα για κάθε *χρονική θύρα* από τα οποία προκύπτουν οι *μέσες καμπύλες εξασθένησης* του δείγματος υπό μέτρηση και του δείγματος αναφοράς, αυτά είναι διαθέσιμα με την επιλογή *Display Intensities*. Εκτυπώσεις των δεδομένων έντασης παρατίθενται στο Παράρτημα.

Συναγερμοί

Στην περίπτωση που κάποιο από τα παραπάνω στοιχεία της μέτρησης λάβει τιμή εκτός των ορίων που έχουν καθοριστεί ως αποδεκτά από τον χρήστη / ερευνητή στις ρυθμίσεις της μονάδας (βλέπε ενότητα §3.2.2.2), τότε στο πεδίο *Sample Alarms* εμφανίζεται ο αντίστοιχος ή οι αντίστοιχοι συναγερμοί (Σχ. 3.25). Η εμφάνιση συναγερμών δεν σημαίνει απαραίτητα ότι μια μέτρηση είναι άκυρη, σίγουρα όμως η εγκυρότητά της είναι συνάρτηση των ειδικών συνθηκών κάτω από τις οποίες διεξήχθη το πείραμα και δεν της επέτρεψε να έχει χαρακτηριστικά που έχει ορίσει ο ερευνητής ως κανονικά.

Άλλες φορές όμως η εμφάνιση συναγερμών καθιστά μια μέτρηση άκυρη, όπως στην διαδικασία βαθμονόμησης, όπου οι μετρήσεις συνιστάται να είναι μέσα στα αποδεκτά όρια που ορίζονται στις ρυθμίσεις. Συνηθέστεροι συναγερμοί είναι αυτοί του υψηλού υποστρώματος στην χαμηλή περιοχή (A2), της χαμηλής ή υψηλής *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* (A9 και A10), της χαμηλής *πολλαπλής συσχέτισης* (A8), του *gate shifting* (A71) και διάφοροι άλλοι.

Επίσης υπάρχουν και οι κωδικοί σφάλματος (error codes) της ΚΡΑ, οι οποίοι εμφανίζονται όπως οι συναγερμοί και αφορούν σε διαφορετικού είδους παρεκκλίσεις. Οι κωδικοί σφάλματος φέρουν το γράμμα E αντί για το A των συναγερμών, και συνήθως όταν εμφανιστούν η μέτρηση δεν δύναται να διεξαχθεί ή ακυρώνεται. Επί παραδείγματι, όταν η ακτινοβολία ενός δείγματος είναι ελάχιστη ή η φωταύγειά του εξαιρετικά βραχύβια, όπως για παράδειγμα στο δείγμα του Σχ. 3.29, δεν μπορεί να παραχθεί ευθεία ικανή να δώσει *σημείο τομής*. Τότε το σύστημα σημαίνει κωδικό σφάλματος E202 (Unable to Calculate Sample Intercept), και το αποτέλεσμα που αποτυπώνεται στην αναφορά μέτρησης είναι μηδέν. Αναλυτικά όλοι οι συναγερμοί

και οι κωδικοί σφάλματος παρατίθενται στην σελίδα 32 του εγχειριδίου χρήσης του λογισμικού ΚΡΑWin[®] [78].

3.2.2 Ρυθμίσεις

Οι ρυθμίσεις της μονάδας ΚΡΑ-11, και κατ' ακολουθίαν το μενού των ρυθμίσεων του λογισμικού, αποτελούν μια από τις πλέον σημαντικές συνιστώσες της μετρητικής διαδικασίας. Το μενού είναι προσβάσιμο στο σύνολό του μόνο μέσω σύνδεσης ως *supervisor* (βλέπε ενότητα §3.2.1), και επιτρέπει τον έλεγχο και την ρύθμιση όλων των παραμέτρων που προσαρμόζουν τις μετρήσεις στις ανάγκες του ερευνητή, ανάλογα με τις ειδικές συνθήκες μιας μέτρησης, για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος.

Εισαγωγή στο μενού των ρυθμίσεων γίνεται είτε μέσω της επιλογής *Configuration Tabs*, είτε μέσω του μενού *Settings > General Configuration* στο πάνω μέρος της οθόνης. Στο αναδυόμενο παράθυρο εμφανίζονται οι εξής οκτώ καρτέλες ρυθμίσεων, όπως παρουσιάζονται στο Σχ. 3.30: *General Items*, *Hardware Settings*, *Quality Control Limits*, *Alarms / Warnings*, *Performance Limits*, *KPA Unit Settings*, *Maintenance*, και *Calibration Settings*. Από αυτές, μόνο οι τέσσερις τελευταίες υπέστησαν επεμβάσεις κατά την χρήση της μονάδας, καθώς οι πρώτες τέσσερις είτε δεν έβρισκαν εφαρμογή στην παρούσα ΔΔ, είτε οι εργοστασιακές τους ρυθμίσεις ήταν ικανοποιητικές.

3.2.2.1 Ρυθμίσεις Ελάσσονος Σημασίας

Συγκεκριμένα, από τις καρτέλες που δεν είχαν κάποιον ιδιαίτερο ρόλο, η καρτέλα *General Items* αφορά στην παρουσίαση και την εκτύπωση της αναφοράς μέτρησης και στην εισαγωγή κωδικών για σύνδεση με το σύστημα. Τα *Hardware Settings* αφορούν σε τεχνικές ρυθμίσεις της επικοινωνίας της μονάδας με εξωτερικές μονάδες, που δεν βρήκαν εφαρμογή στο πειραματικό έργο της ΔΔ. Η καρτέλα *Quality Control Limits* αφορά σε εισαγωγή δεδομένων στο λογισμικό της μονάδας από τον ίδιο τον χρήστη / ερευνητή ώστε με βάση αυτά να διενεργείται υπολογιστικός έλεγχος διασφάλισης ποιότητας ταυτόχρονα με την μέτρηση, κυρίως ο υπολογισμός του ελάχιστου ανιχνεύσιμου επιπέδου. Όπως προαναφέρθηκε, η εσωτερική διασφάλιση ποιότητας δεν χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΔ, καθώς ο υπολογισμός του κατώτερου ορίου ανίχνευσης προτιμήθηκε να διενεργείται εξωτερικά, με τρόπους που θα περιγραφούν στο Κεφάλαιο 4. Η καρτέλα *Alarms / Warnings* ρυθμίζει ποιοι συναγερμοί θα είναι ενεργοί, και εάν θα έχουν την δυνατότητα να διακόπτουν μια μέτρηση άμα τη εμφανίσει τους. Για το πειραματικό

έργο της ΔΔ όλοι οι συναγερμοί παρέμειναν ενεργοί, αλλά μόνο με προειδοποιητικό ρόλο, και όχι επεμβατικό.

Η προσαρμογή της λειτουργίας της μονάδας στις ανάγκες των εκάστοτε πειραμάτων αλλά και γενικά στην απόκριση της μετρητικής διάταξης διενεργείται μέσω της καρτέλας *KPA Unit Settings*. Εάν κριθεί απαραίτητο, από εκεί ελέγχονται οι ρυθμίσεις του laser, οι ρυθμίσεις των φωτοπολλαπλασιαστών αλλά και γενικά όλες οι παράμετροι ανίχνευσης, από την διάρκεια των *χρονικών θυρών*, τους παλμούς ανά λεπτό, έως και τον αριθμό παλμών για κάθε μέτρηση. Οι εργοστασιακές ρυθμίσεις είναι βελτιστοποιημένες για μετρήσεις ουρανού, και είναι αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις του πειραματικού έργου της ΔΔ.

3.2.2.2 Ρυθμίσεις Ορίων Κανονικής Λειτουργίας

Επεμβάσεις στις ρυθμίσεις της μονάδας έγιναν κυρίως στα *Performance Limits*, και συχνότερα στα *Calibration Settings*, ενώ ενίοτε ενημερωνόταν και η καρτέλα του *Maintenance*. Η καρτέλα *Maintenance* λειτουργεί κυρίως ως αφύπνιση για την διάρκεια ζωής των αναλώσιμων της μονάδας όπως αυτά περιγράφονται στις ενότητες §3.4.1 και §3.4.2. Η καρτέλα *Performance Limits* (Σχ. 3.31) είναι η καρτέλα όπου ρυθμίζονται τα όρια αποδοχής με τα οποία διενεργείται ο ποιοτικός έλεγχος των χαρακτηριστικών μιας μέτρησης. Οι παρακάτω ρυθμίσεις μπορούν να αυστηροποιηθούν ή να ελαστικοποιηθούν ανάλογα με το που εστιάζεται το ενδιαφέρον μιας σειράς μετρήσεων, και αποθηκεύονται ως πρωτόκολλα ορίων κανονικής λειτουργίας.

Επεμβάσεις μπορούν να γίνουν είτε στα όρια που αφορούν στις μετρήσεις βαθμονόμησης, είτε στα των κανονικών μετρήσεων. Φέρ' ειπείν, στα *Calibration Limits* ορίζεται κατά την εκτίμηση του χρήστη / ερευνητή και ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, τις ειδικές συνθήκες μιας πειραματικής διαδικασίας, αλλά και την απόκριση της μονάδας, το ανώτερο *σημείο τομής* (βλέπε ενότητα §3.1.4.3) που μπορεί να γίνει αποδεκτό ως λογικό υπόστρωμα, πέραν του οποίου είναι πολύ πιθανό να υπάρχει κάποια ακτινοβολία παρεμβολής που αλλοιώνει την μέτρηση. Ενδεικτικά, για την μονάδα του ΕΠΤ το όριο αυτό φέρει την τιμή 1500 (τυχαίες μονάδες έντασης). Εδώ επίσης ορίζεται, πάλι κατ' εκτίμηση του χρήστη / ερευνητή, η μέγιστη απόκλιση ενός πειραματικού σημείου βαθμονόμησης από το σημείο που προκύπτει από την ίδια την προσαρμοσμένη καμπύλη βαθμονόμησης, αλλιώς το σημείο δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο.

Στα *Analysis Limits* ρυθμίζεται το όριο *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* κάτω του οποίου η καμπύλη δεν αναπαριστά ομαλή εξασθένιση φωσφορισμού, η κατώτερη

και η ανώτερη μέση διάρκεια φωσφορισμού για να θεωρηθεί αξιόπιστη η μέτρηση και το όριο του λόγου αναφοράς κάτω του οποίου η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης. Για όλα τα παραπάνω όρια υπάρχουν συνιστώμενα εύρη τιμών από τον κατασκευαστή, τα οποία και παρουσιάζονται στην ενότητα §3.5.2. Παρόλα ταύτα, πολλά από αυτά αναθεωρήθηκαν κατά την διάρκεια εκπόνησης της ΔΔ ή προσαρμόστηκαν στις ανάγκες του πειραματικού της έργου, και αναφέρονται στην ίδια ενότητα, αλλά και στα κεφάλαια που περιγράφουν το πειραματικό έργο της ΔΔ (βλέπε Κεφάλαια 4, 5 και 6). Τα διάφορα πρωτόκολλα ορίων κανονικής λειτουργίας που δημιουργήθηκαν στο πλαίσιο του πειραματικού έργου της παρούσης ΔΔ παρατίθενται στον Πίν. 3.3.

3.2.2.3 Ρυθμίσεις Βαθμονόμησης

Η καρτέλα *Calibration Settings* αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στην διάθεση του χρήστη της μονάδας ΚΡΑ, καθώς η προσεκτική ρύθμιση των παραμέτρων που ελέγχονται μέσω αυτής μπορεί να βελτιώσει την μετρητική ικανότητα της μονάδας, προσαρμόζοντάς την στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε βαθμονόμησης. Αυτό γίνεται κυρίως μέσω της δημιουργίας πρωτοκόλλου προσαρμογής, δηλαδή του βαθμού του πολυώνυμου που θα προσαρμοσθεί μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία μιας βαθμονόμησης, ώστε να προκύψει η καμπύλη βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3). Επίσης, μέσω του *Calibration Settings* επιλέγονται και οι κάθε είδους διορθώσεις που θα υποστούν τα δεδομένα προτού παραχθεί το τελικό αποτέλεσμα, ήτοι εξομάλυνση (smoothing), διόρθωση υποστρώματος, και διόρθωση αναφοράς (βλέπε ενότητα §3.1.1.3).

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.32, η καρτέλα *Calibration Settings* περιλαμβάνει την επιλογή του αναλύτη, και ανάλογα ορίζει αυτόματα την ατομική του μάζα. Η επιλογή του αναλύτη είναι απενεργοποιημένη στην μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς χρειάζεται ειδική μετατροπή για μέτρηση άλλων αναλύτων, πέραν του ουρανίου. Η ειδική ραδιενέργεια του αναλύτη ορίζεται στην θέση *Specific Activity*. Για το σύνολο των μετρήσεων της ΔΔ ο αναλύτης ήταν το ουράνιο, και η ειδική ραδιενέργεια ήταν ορισμένη από τον κατασκευαστή χονδρικά στα 25 KBq/g. Η ειδική ραδιενέργεια χρησιμεύει στην περίπτωση που το αποτέλεσμα επιλεγθεί να δίνεται σε μονάδες ραδιενέργειας ουρανίου, κάτι που δεν επελέγη για το πειραματικό έργο που πραγματοποιήθηκε.

Πρωτόκολλο Προσαρμογής Πολυωνύμων για τις Καμπύλες Βαθμονόμησης

Στα πεδία *Equation Type* για την υψηλή μετρητική περιοχή (*High Range*) και την χαμηλή (*Low Range*) επιλέγεται ο τύπος πολυώνυμου στο οποίο θα προσαρμοσθούν τα πειραματικά δεδομένα της βαθμονόμησης. Με την επιλογή *Linear* η προσαρμογή έχει την μορφή της ευθείας, ενώ με την επιλογή *Quadratic* η προσαρμογή γίνεται με δευτεροβάθμια εξίσωση. Επίσης είναι δυνατόν να επιλεγεί η εισαγωγή ενός επιπλέον σημείου στην προσαρμογή, του σημείου μηδέν, ώστε να βελτιώνονται οι μετρήσεις στα χαμηλά της κάθε περιοχής. Οι ανωτέρω ρυθμίσεις προσαρμογής, μαζί με τις επιθυμητές ρυθμίσεις διόρθωσης, αποθηκεύονται ως πρωτόκολλο προσαρμογής, το οποίο είναι διαθέσιμο προς επιλογή κατά την βαθμονόμηση της μονάδας.

Ο διερευνητικός χαρακτήρας του πειραματικού έργου οδήγησε στην δημιουργία στο σύνολο περί των επτά διαφορετικών πρωτοκόλλων προσαρμογής, με διαφορετικές ρυθμίσεις το καθένα σε ό,τι αφορά την προσαρμογή και τις διορθώσεις, τα οποία παρατίθενται στον Πίν. 3.2. Ο κατασκευαστής και η βιβλιογραφία θεωρούν πως μια γραμμική προσαρμογή στην χαμηλή περιοχή, και μια πολυωνυμική δεύτερου βαθμού στην υψηλή είναι ικανοποιητικές (Πρωτόκολλο Προσαρμογής 1001) [27, 65]. Για την υψηλή περιοχή δεν έχει προκύψει αντένδειξη για την προτεινόμενη προσαρμογή, η εμπειρία χρήσης της μονάδας όμως έχει αποδείξει στην πράξη πως είναι καλό να εφαρμόζεται προσαρμογή εξίσωσης δεύτερου βαθμού και στην χαμηλή περιοχή αντί της προτεινόμενης γραμμικής, καθώς συνήθως παρέχει μικρότερη απόκλιση πειραματικού με προσαρμοσμένο σημείο (Πρωτόκολλο Προσαρμογής 1002). Περισσότερα για την παρατήρηση αυτήν αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4. Η επιλογή να περνάει η καμπύλη από την αρχή των αξόνων, βελτιώνει την απόκλιση των σημείων κοντά στο όριο ανίχνευσης, αλλά όχι σε τέτοιο βαθμό ώστε να δικαιολογείται τέτοια επέμβαση, επομένως στο πλαίσιο των πειραμάτων της ΔΔ σπανίως επελέγη η συγκεκριμένη ρύθμιση σε κάποια βαθμονόμηση (Πρωτόκολλο Προσαρμογής 1007).

3.2.3 Βάση Δεδομένων

Η βάση δεδομένων των διεξαχθεισών μετρήσεων με την μονάδα ΚΡΑ-11 αποτελεί αρχείου τύπου Microsoft® Access® (*.mdb), με κωδική ονομασία ΚΡΑ_NED.mdb. Στο αρχείο αυτό περιέχονται όλα τα εισαχθέντα δεδομένα που συνοδεύουν ένα δείγμα, αλλά και τα δεδομένα που είναι προϊόντα της μέτρησής του. Τα δεδομένα που φυλάσσονται στην βάση δεδομένων αποτελούν το σημαντικότερο εργαλείο για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία μιας μεμονωμένης μέτρησης ή μιας ομάδας μετρήσεων. Η βάση ενημερώνεται αυτόματα κάθε φορά που εγκρίνονται μετρήσεις

προς αποθήκευση, ενώ σε αυτήν φυλάσσονται προσωρινά οι μετρήσεις της τρέχουσας *παρτίδας* που δεν έχουν εγκριθεί, οι οποίες και φορτώνονται ως τρέχουσα *παρτίδα* κατόπιν επιλογής του *Analysis Input Form*.

Η διαχείριση της βάσης δεδομένων ως αρχείο Microsoft® Access® μέσω του αντίστοιχου προγράμματος συνιστάται μόνο σε περίπτωση που παρουσιαστεί πρόβλημα λειτουργικότητας στην βάση, για παράδειγμα λόγω αύξησης του όγκου του αρχείου σε βαθμό που δυσχεραίνει την υπολογιστική και διαχειριστική ικανότητα του Η/Υ, κάτι που αντιμετωπίστηκε στη διάρκεια του παρόντος έργου. Με την επιλογή *Sample Reports* από τις οκτώ κύριες επιλογές μετά την σύνδεση στο σύστημα, η διαχείριση της βάσης δεδομένων γίνεται μέσω του λογισμικού ΚΡΑWin®.

Η οθόνη διαχείρισης της βάσης δεδομένων παρουσιάζεται στο Σχ. 3.33. Σε αυτή παρέχονται αρχικά μόνο οι επιλογές *Retrieve* και *Exit*. Η επιλογή *Retrieve* φορτώνει όλες τις εγκεκριμένες μετρήσεις που περιέχονται στην βάση και ανοίγει τις επιλογές *Export Reports* και *Display*. Η επιλογή *Display* προβάλλει στην οθόνη την αναφορά μέτρησης του επιλεχθέντος δείγματος. Η επιλογή *Export Reports* εξάγει τα δεδομένα των μετρήσεων σε μορφή ASCII Text File (*.txt). Η επιλογή του συγκεκριμένου μενού αναδύει άλλο παράθυρο όπως φαίνεται στο Σχ. 3.34, στο οποίο επιλέγονται τα πεδία ενδιαφέροντος του ερευνητή από την λίστα *Available Export Fields*, και κατόπιν επιλέγεται το *Export Data*. Τα δεδομένα είναι διαθέσιμα για περαιτέρω επεξεργασία. Στο Παράρτημα της ΔΔ παρατίθεται ένα αρχείο ASCII με τα δεδομένα των επιλεγμένων για εξαγωγή πεδίων.

3.3 Βαθμονόμηση Μονάδας ΚΡΑ-11

Η μονάδα ΚΡΑ-11 για να καταστεί ικανή να μεταφράζει αξιόπιστα τα δεδομένα φωτοφωταύγειας που καταγράφει σε συγκέντρωση του αναλύτη υπό εξέταση, απαιτεί την διεξαγωγή βαθμονόμησης ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μέσω μέτρησης κατάλληλων πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη C_i , προκύπτουν ζεύγη ονομαστικής συγκέντρωσης προτύπου και πειραματικού σημείου τομής έντασης φωσφορισμού I_{0i} . Με εφαρμογή μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων προσαρμόζεται στα πειραματικά σημεία βαθμονόμησης καμπύλη αναδρομής $f_{calibration}(I_{0i}, C_i)$, η οποία αποθηκεύεται στο σύστημα ως η καμπύλη βαθμονόμησης της μονάδας. Από αυτήν την καμπύλη υπολογίζεται η συγκέντρωση αναλύτη C κάθε δείγματος που μετριέται για τον αντίστοιχο φωσφορισμό που θα ανιχνευθεί κατά την μέτρηση.

3.3.1 Διαδικασία Βαθμονόμησης

Η διαδικασία βαθμονόμησης αποτελείται από μια σειρά μετρήσεων, των οποίων το αποτέλεσμα, δηλαδή το *σημείο τομής* της μέτρησης, αποθηκεύεται σε όρους έντασης φωσφορισμού εκφρασμένο σε τυχαίες μονάδες έντασης. Οι μετρήσεις της διαδικασίας βαθμονόμησης περιλαμβάνουν κατά σειρά: α) μια καταγραφή της ακτινοβολίας υποστρώματος, β) μια σειρά μετρήσεων για την βαθμονόμηση της περιοχής χαμηλών συγκεντρώσεων, και γ) μια αντίστοιχη σειρά για την περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων. Τα πρότυπα βαθμονόμησης φροντίζεται να διαθέτουν γνωστές ονομαστικές συγκεντρώσεις κατάλληλα κατανεμημένες στο εύρος λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11, και για τις δυο περιοχές λειτουργίας. Τα πρότυπα βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό έργο παρασκευάζονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, και αποτελούν προϊόν έρευνας της παρούσης ΔΔ. Τα πρότυπα είναι βελτιστοποιημένα για χρήση με την ΚΡΑ-11, καθώς τα διαθέσιμα στο εμπόριο πρότυπα διαλύματα δεν ικανοποιούσαν ορισμένες συνθήκες. Σχετική αναλυτική περιγραφή παρατίθεται στο επόμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 4).

3.3.1.1 Μέτρηση Υποστρώματος

Πρώτη μέτρηση κατά σειρά στην διαδικασία βαθμονόμησης της ΚΡΑ-11 είναι πάντα η μέτρηση υποστρώματος. Η επιλογή είδους δείγματος (βλέπε ενότητα §3.2.1.1) μπαίνει αυτόματα από το λογισμικό ως *BckGnd*, καθώς χωρίς μέτρηση υποστρώματος καταχωρημένη η μονάδα θεωρείται αβαθμονόμητη και δεν επιτρέπει να πραγματοποιηθεί κάποια άλλη μέτρηση. Η επιλογή εύρους ρυθμίζεται στο *Both*, και το σύστημα πραγματοποιεί μέτρηση υποστρώματος και για τις δυο περιοχές λειτουργίας ξεχωριστά. Τα δεδομένα έντασης φωτοφωταύγειας ανά *χρονική θύρα* της μέτρησης υποστρώματος, όπως φαίνονται στο Σχ. 3.20, αφαιρούνται από τα δεδομένα έντασης φωτοφωταύγειας κάθε επόμενης μέτρησης στην αντίστοιχη περιοχή, είτε στο πλαίσιο της βαθμονόμησης της μονάδας είτε στην κανονική μετρητική της λειτουργία, ώστε να επιτυγχάνεται διόρθωση ακτινοβολίας υποστρώματος (Σχ. 3.21 και Σχ. 3.22).

Οι μετρήσεις υποστρώματος γίνονται με διάλυμα του οποίου η μήτρα είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερη σε αυτήν των δειγμάτων υπό μέτρηση, και που προφανώς δεν περιέχει τον αναλύτη υπό διερεύνηση. Λεπτομερής περιγραφή της παρασκευής δειγμάτων θα παρατεθεί παρακάτω (βλέπε ενότητα §3.4.3.2), προς το παρόν αναφέρεται ξανά πως για το πειραματικό έργο φωσφοριμετρίας της παρούσας ΔΔ η μήτρα των υγρών δειγμάτων ουρανίου ήταν περιβάλλον αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N (0.8N HNO₃), εκτός εάν το δείγμα μπορούσε να μετρηθεί

ανεπεξέργαστο. Περιβάλλον νιτρικού οξέως για μετρήσεις ΚΡΑ απαντάται ευρέως στην βιβλιογραφία, καθώς περιβάλλοντα με υδροχλωρικό οξύ (HCl) προκαλούν εκτεταμένη απόσβεση, λόγω του χλωρίου που θεωρείται ισχυρός αποσβέστης [27]. Έχει αναφερθεί πως χαμηλότερη κανονικότητα έως και 0.1N αυξάνει την *μέση διάρκεια φωσφορισμού* [69]. Παρόλα ταύτα, η επιλογή χημικού περιβάλλοντος μήτρας έγινε κυρίως με γνώμονα την χημική επεξεργασία ASTM [64], η οποία εφαρμόστηκε στην πλειονότητα των δειγμάτων που έχρηζαν επεξεργασίας, τα προϊόντα της οποίας καταλήγουν πάντα σε 0.8N HNO₃ (βλέπε Κεφάλαιο 5). Ο σκοπός της επιλογής μήτρας είναι διπλός, καθώς εκτός από την καλύτερη διατήρηση των δειγμάτων ουρανίου στο νιτρικό περιβάλλον, όπως θα φανεί κυρίως Κεφάλαιο 4, επιτυγχάνεται κυρίως κοινή βάση και συνοχή στις μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ, ώστε οι συγκρίσεις να είναι εφικτές και αξιόπιστες.

3.3.1.2 Μετρήσεις Προτύπων Βαθμονόμησης

Μόλις καταχωρηθεί μέτρηση υποστρώματος για την βαθμονόμηση, παρασκευάζονται με τον προβλεπόμενο τρόπο και μετριοούνται κατά σειρά ονομαστικής συγκέντρωσης τα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης. Επιλέγεται το είδος δείγματος *CalStd* για κάθε ένα από τα πρότυπα βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.2.1.1) και επιλέγεται η αντίστοιχη περιοχή ανίχνευσης, δηλαδή *Low* για κάθε πρότυπο της χαμηλής περιοχής και *High* για κάθε ένα της υψηλής. Έτσι το λογισμικό αναγνωρίζει ποιες μετρήσεις θα χρησιμοποιηθούν σε κάθε περιοχή λειτουργίας για την διαδικασία της βαθμονόμησης.

Όταν ολοκληρωθεί η μέτρηση όλων των προτύπων βαθμονόμησης, επιλέγεται το επιθυμητό πρωτόκολλο προσαρμογής (βλέπε ενότητα §3.2.2.3). Η βαθμονόμηση της μονάδας πραγματοποιείται κάνοντας δεξί κλικ στις μετρήσεις της τρέχουσας *παρτίδας* και επιλέγοντας *Calibrate*. Συνήθως μέχρι εκείνη την στιγμή η τρέχουσα *παρτίδα* αποτελείται απλά από την μέτρηση υποστρώματος και τις μετρήσεις των προτύπων. Το σύστημα αναλαμβάνει την διεξαγωγή της προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία σύμφωνα με τις ρυθμίσεις του επιλεχθέντος πρωτοκόλλου προσαρμογής, και εμφανίζει την αναφορά της βαθμονόμησης στην οθόνη που παρουσιάζεται στο Σχ. 3.35.

3.3.2 Λογισμικό Βαθμονόμησης

Το τμήμα *Calibration Details* στο επάνω αριστερά μέρος της οθόνης ανάλυσης της βαθμονόμησης (Σχ. 3.35) παραθέτει στοιχεία της βαθμονόμησης, ενώ πιο δεξιά αφιερώνεται ένα ξεχωριστό τμήμα σε κάθε μετρητική περιοχή, όπου παρατίθεται η

ποιοτική αξιολόγηση της προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων, η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης, και τυχόντες συναγερμοί που σήμαναν σε κάποια μέτρηση ή στους υπολογισμούς της βαθμονόμησης. Επιλέγοντας το *User Cal* ο χρήστης μπορεί να παρέμβει σε κάποιο βαθμό στην βαθμονόμηση.

Στην περίπτωση που κάποιο σημείο κριθεί προβληματικό, είναι δυνατή η εξαίρεσή του από τη βαθμονόμηση, αλλάζοντας με διπλό κλικ το θετικό πρόσημο που το χαρακτηρίζει στην στήλη *Sel*, στο κάτω μέρος της οθόνης όπου παρατίθενται όλες οι μετρήσεις των προτύπων βαθμονόμησης (Σχ. 3.35). Ο ελάχιστος αριθμός σημείων καθορίζεται από το *Min. No. Stds*, το οποίο με την σειρά του ορίζεται στις ρυθμίσεις (βλέπε ενότητα §3.2.2). Συνιστάται για προσαρμογή δευτεροβάθμιας τα σημεία να είναι τουλάχιστον πέντε. Με το *User Cal* μπορεί να δοθεί και κωδική ονομασία στην βαθμονόμηση. Όταν γίνουν οι επιθυμητές αλλαγές, τότε επιλέγεται το *Calibrate* στο δεξί μέρος της οθόνης και το σύστημα επαναβαθμονομείται.

Η επιλογή *Plot* παράγει γραφήματα των καμπυλών βαθμονόμησης (calibration curves) και για τις δύο περιοχές. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.36, η καμπύλη βαθμονόμησης κάθε μετρητικής περιοχής, είναι μια καμπύλη αναδρομής που προσαρμόζεται στα πειραματικά σημεία των προτύπων βαθμονόμησης. Ο βαθμός του πολυωνύμου που προσαρμόζεται στα πειραματικά σημεία είναι στην κρίση του χρήστη / ερευνητή (βλέπε ενότητα §3.2.2.3). Η καμπύλη αναδρομής αυτή αντιστοιχίζει την εκφραζόμενη από το προκύπτον σημείο τομής ένταση I_{0i} , του ανιχνευμένου φωσφορισμού μιας μέτρησης (βλέπε ενότητα §3.1.4.3) που βρίσκεται στην τεταγμένη (intensity intercept), με την συγκέντρωση αναλύτη C_i που βρίσκεται στην τετμημένη (concentration). Έτσι το σημείο τομής κάθε μέτρησης, μετατρέπεται σε συγκέντρωση αναλύτη.

3.3.2.1 Συναγερμοί σε Σημείο Βαθμονόμησης

Στην στήλη *Alarms*, αλλά και στο ομώνυμο πεδίο, επισημαίνονται συναγερμοί που πυροδοτήθηκαν από την μέτρηση. Όπως προαναφέρθηκε, στην στήλη *Sel* (Σχ. 3.35) το θετικό πρόσημο σημαίνει πως το σημείο βαθμονόμησης συμπεριλαμβάνεται στον υπολογισμό της καμπύλης. Εάν κάποιος συναγερμός όμως συνοδεύει μια μέτρηση βαθμονόμησης, τότε το πρότυπο δεν συνιστάται ή δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί στην διαδικασία βαθμονόμησης. Επομένως είναι σημαντικό οι μετρήσεις προτύπων βαθμονόμησης να είναι μέσα στα καθορισμένα στα *Performance Limits* όρια, ώστε να μην βαθμονομείται η μονάδα με λιγότερα σημεία.

3.3.3 Ποιοτική Αξιολόγηση Βαθμονόμησης

Η βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11 αξιολογείται κυρίως με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία. Ορισμένα από αυτά υπολογίζονται από το λογισμικό της μονάδας, ορισμένα άλλα όμως υπολογίζονται εξωτερικά από τον χρήστη γιατί παίζουν τον δικό τους ρόλο στην ολοκληρωμένη εικόνα μιας βαθμονόμησης. Πέραν αυτών, διενεργείται και συνεχής αξιολόγηση της μετρητικής ακρίβειας και της αξιοπιστίας μιας βαθμονόμησης μέσω του λόγου αναφοράς που υπολογίζεται σε κάθε μέτρηση. Αυτή η αξιολόγηση καθορίζει και την ωφέλιμη διάρκεια ζωής της βαθμονόμησης προτού κριθεί μη αξιόπιστη, όταν δηλαδή ο λόγος αναφοράς πέσει κάτω από το ορισμένο από τον χρήστη / ερευνητή όριο (βλέπε ενότητα §3.3.3.3).

3.3.3.1 Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης

Ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2 της καμπύλης βαθμονόμησης είναι η πρώτη ένδειξη ότι η καμπύλη αναδρομής αποδίδει την εικόνα που δίνουν τα πειραματικά σημεία. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία βαθμονόμησης, ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης δίνεται για κάθε περιοχή στο αντίστοιχο πεδίο της οθόνης βαθμονόμησης (Σχ. 3.35). Η χρήση αξιόπιστων σετ προτύπων βαθμονόμησης διασφαλίζει πως η προσαρμογή θα είναι συνήθως πολύ καλή και ο συντελεστής θα προσεγγίζει την μονάδα. Το νούμερο που παράγει το λογισμικό διαθέτει ακρίβεια μέχρι και οκτώ δεκαδικών. Πολύ σπάνια θα προκύψει συντελεστής μικρότερος του $R^2 > 0.9999$ για μια καμπύλη βαθμονόμησης. Σε διαφορετική περίπτωση η ποιότητα της βαθμονόμησης είναι κατώτερη του επιθυμητού επιπέδου. Κάτω ακριβώς από τον συντελεστή συσχέτισης δίνεται και η μεταβλητότητα της προσαρμογής στο πεδίο *Variance*. Ως ποιοτικό χαρακτηριστικό δεν είναι άμεσα συγκρίσιμο με κάποια επιθυμητή τιμή, αλλά όσο πιο μικρή είναι η μεταβλητότητα, τόσο λιγότερο απέχουν τα σημεία της καμπύλης από αυτά που προκύπτουν πειραματικά.

3.3.3.2 Απόκλιση Πειραματικών και Προσαρμοσμένων Σημείων

Η μεταβλητότητα λοιπόν είναι άμεσα συνδεδεμένη με την απόκλιση των πειραματικών σημείων των προτύπων βαθμονόμησης από τα προσαρμοσμένα σημεία, που προκύπτουν από την καμπύλη βαθμονόμησης για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των προσαρμοσμένων σημείων παρατίθενται στην στήλη % *Disc* της οθόνης βαθμονόμησης (Σχ. 3.35). Οι αποκλίσεις αποτελούν ενδεικτικό της ποιότητας της προσαρμογής χαρακτηριστικό, καθώς μέσω αυτών προκύπτει η μέση τετραγωνική απόκλιση (RMS) της καμπύλης

βαθμονόμησης, η οποία όπως θα φανεί σε επόμενη ενότητα συνυπολογίζεται στο τελικό σφάλμα μιας μέτρησης με την ΚΡΑ-11 (βλέπε ενότητα §3.5.3.2). Επομένως επιδιώκεται οι αποκλίσεις των πειραματικών σημείων να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες.

Για τα περισσότερα πρότυπα βαθμονόμησης, οι αποκλίσεις των προσαρμοσμένων τους σημείων είναι συνήθως μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερες του 1%, εκτός από τα ευαίσθητα σημεία κοντά στο όριο ανίχνευσης, όπου παρατηρούνται τιμές στο εύρος 5%-10%. Σε γενικές γραμμές, αν και το όριο συναγερμού υψηλής απόκλισης χαμηλής περιοχής A6 (High Percentage Discrepancy – Low Region) είναι καθορισμένο στις ρυθμίσεις από τον κατασκευαστή στο 20%, αποκλίσεις μεγαλύτερες του 10% στα σημεία πλησιέστερα στο όριο ανίχνευσης για την περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων γίνονται δεκτές με επιφύλαξη στις βαθμονομήσεις της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς το συγκριτικό πλεονέκτημα της ΚΡΑ είναι η μετρητική της ικανότητα στα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων.

Με σκοπό την επίτευξη καλύτερης προσαρμογής και μικρότερων αποκλίσεων, ειδικά στα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης, κρίθηκε προτιμότερη στις βαθμονομήσεις της μονάδας του ΕΠΤ-ΕΜΠ η προσαρμογή δευτεροβάθμιας εξίσωσης αντί ευθείας στην χαμηλή περιοχή (Πρωτόκολλο Προσαρμογής 1002). Με αυτόν τον τρόπο η απόκλιση του κοντινότερου στο όριο ανίχνευσης πειραματικού σημείου συνήθως δεν ξεπερνάει το 5%, όπως θα φανεί στο Κεφάλαιο 4. Σημειωτέον πως αποκλίσεις στο επίπεδο του 10% σπανίως παρουσιάζονται σε άλλο σημείο από το σημείο πλησιέστερα στο όριο ανίχνευσης για την περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων, και στο πρώτο πειραματικό σημείο της υψηλής περιοχής. Εάν παρουσιαστούν σε άλλο σημείο, η βαθμονόμηση θεωρείται μη αξιόπιστη.

3.3.3.3 Λόγος Αναφοράς

Όπως έχει αναφερθεί αρκετές φορές έως τώρα, σε κάθε μέτρηση δείγματος που πραγματοποιείται με την μονάδα ΚΡΑ-11 μετρίεται ταυτόχρονα και το δείγμα αναφοράς, το οποίο εισήχθη άπαξ προ της έναρξης της διαδικασίας της ισχύουσας βαθμονόμησης, και παραμένει στον θάλαμο δείγματος έως ότου η μονάδα επαναβαθμονομηθεί. Το δείγμα αναφοράς λειτουργεί ως εξωτερικό πρότυπο, κανονικοποιώντας την μέτρηση του εκάστοτε δείγματος υπό μέτρηση. Η φωτοφωταύγεια που παραγάγει σε κάθε μέτρηση το δείγμα αναφοράς, διαιρείται με την φωταύγεια που παρήγαγε στην μέτρηση υποστρώματος στην αρχή της διαδικασίας βαθμονόμησης. παρέχοντας τον λεγόμενο *λόγο αναφοράς* (reference ratio).

Ο λόγος αναφοράς διαιρείται με το προκύπτον *σημείο τομής* μιας μέτρησης, ούτως ώστε οι αυξομειώσεις λόγω αστάθειας του συστήματος σε μία σταθερή ποσότητα – την συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς δηλαδή – να συνυπολογίζονται και να διορθώνεται το τελικό αποτέλεσμα. Η διόρθωση αυτή έχει συμπεριληφθεί κυρίως για να αντισταθμίζει την αυξομείωση που παρατηρείται μεταξύ της έντασης των παλμών του laser σε μια μέτρηση, η οποία πλησιάζει το 6% σύμφωνα με τον κατασκευαστή, αλλά και οποιαδήποτε άλλη τυχαία παρεμβολή, όπως οι πτώσεις τάσης τροφοδοσίας.

Δείκτης Ωφέλιμης Διάρκειας Ζωής Βαθμονόμησης

Ο λόγος αναφοράς όμως επιτελεί και έναν ακόμα πολύ σημαντικό ρόλο. Λειτουργεί ως ένδειξη της ωφέλιμης διάρκειας ζωής μια βαθμονόμησης, καθώς όταν πέφτει κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο, τότε η διόρθωση των αποτελεσμάτων με τον λόγο αναφοράς περισσότερο αλλοιώνει το τελικό αποτέλεσμα παρά το διορθώνει.

Ο λόγος αυτής της πτώσης της καταγραφόμενης έντασης φωσφορισμού που παρατηρείται στο δείγμα αναφοράς έχει συγκεκριμένη αιτιολογία. Όπως έχει προαναφερθεί, τα υγρά δείγματα για να παράγουν επαρκή φωσφορισμό για τις ανάγκες της φωσφοριμετρικής διάταξης αναμιγνύονται με ένα διάλυμα συμπλοκοποιητή, το οποίο προστατεύει την παραγωγή φωταύγειας από την απόσβεση (βλέπε ενότητα §2.4.3.2). Ο συμπλοκοποιητής όμως χάνει αυτή την προστατευτική του ιδιότητα σταδιακά. Στα δείγματα προς μέτρηση η απώλεια της προστατευτικής ιδιότητας δεν γίνεται αντιληπτή καθώς κάθε δείγμα που μετριέται ετοιμάζεται λίγο πριν τη μέτρηση με φρέσκο διάλυμα συμπλοκοποιητή. Αντίθετα, το δείγμα αναφοράς ετοιμάζεται πρώτο πριν την βαθμονόμηση και παραμένει έως ότου κριθεί ότι η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης.

Αυτό γίνεται όταν η τιμή του *λόγου αναφοράς* πέσει κάτω από ένα ορισμένο επίπεδο. Ο κατασκευαστής έχει ορίσει αυτό το επίπεδο στο 0.8, δηλαδή όταν το δείγμα αναφοράς μπορεί να δώσει μόνο το 80% του φωσφορισμού που ανιχνεύθηκε την πρώτη φορά που μετρήθηκε κατά την διαδικασία βαθμονόμησης. Πειράματα που διεξήχθησαν στο πλαίσιο της ΔΔ για να εξακριβωθεί η επίδραση της διόρθωσης του αποτελέσματος με τον *λόγο αναφοράς*, τα οποία θα παρουσιασθούν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5, αυστηροποίησαν το κριτήριο σε ανώτερο του 0.8 επίπεδο (βλέπε επίσης ενότητα §3.5.2.3).

Στο Σχ. 3.37 παρουσιάζεται ενδεικτικά μια τυπική απόκριση ενός δείγματος αναφοράς μιας βαθμονόμησης. Ο συμπλοκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στην βαθμονόμηση είναι το Uraplex® (βλέπε ενότητα §3.4.2.2). Στο σχήμα φαίνεται ο

λόγος αναφοράς διαφόρων μετρήσεων που διεξήχθησαν σε ένα διάστημα μιας εβδομάδας. Κατά την πρώτη μέρα ισχύος της βαθμονόμησης οι προκύπτοντες λόγοι αναφοράς για κάθε μέτρηση κυμαίνονταν κοντά στην τιμή της μονάδας, ενώ μέρα με την μέρα η τάση εκφυλισμού του δείγματος αναφοράς της συγκεκριμένης βαθμονόμησης και η συνεπακόλουθη πτώση του λόγου αναφοράς είναι ξεκάθαρη. Με το που η τιμή του λόγου αναφοράς έφτασε κοντά στο 0.8, η μονάδα επαναβαθμονομήθηκε, και το δείγμα αναφοράς άλλαξε.

3.3.3.4 Μετρήσεις Ελέγχου

Πέραν της ποιοτικής αξιολόγησης μιας βαθμονόμησης, διεξάγεται και ποσοτική αξιολόγηση με την μέτρηση δειγμάτων ελέγχου. Οι μετρήσεις αυτές περιλαμβάνουν αξιολόγηση του περάσματος της καμπύλης από την αρχή των αξόνων με μέτρηση κενού δείγματος, με επιλογή στην *φόρμα εισαγωγής στοιχείων ανάλυσης* το *IChkBlk* ή το *CChkBlk* ως *Sample Type*. Ενδεικτικά, το αποδεκτό αποτέλεσμα μια τέτοιας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνά ποτέ τα μερικά νανογραμμάρια αναλύτη ανά λίτρο διαλύματος (ng/L, ή αλλιώς ppt), σε διαφορετική περίπτωση η βαθμονόμηση δεν θα έχει την επιθυμητή απόκριση στα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης (βλέπε Κεφάλαιο 4). Επίσης, τον ρόλο δειγμάτων ελέγχου παίζουν τα ίδια τα πρότυπα βαθμονόμησης, ή προτιμότερα δείγματα που ανήκουν στην ίδια σειρά βαθμονόμησης, αλλά δεν χρησιμοποιούνται ως σημεία στην βαθμονόμηση, όπως είναι τα ενδιάμεσα διαλύματα, ή και πρότυπα που για κάποιο λόγο δεν χρησιμοποιούνται.

Τέλος, ως δείγματα ελέγχου χρησιμεύουν περιβαλλοντικά δείγματα για τα οποία έχουν διενεργηθεί πολυάριθμες μετρήσεις σε βάθος χρόνου, ώστε να είναι γνωστή εμπειρικά η αναμενόμενη απόκριση της μονάδας και να είναι εφικτός ο ποσοτικός αλλά και ο ποιοτικός έλεγχος μιας βαθμονόμησης. Τέτοια διαλύματα στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ αποτέλεσαν περιβαλλοντικά δείγματα νερού, όπως νερό από το δίκτυο ύδρευσης του ΕΜΠ, και ένα δείγμα από πηγή φυσικού νερού στην περιοχή Καρβουνάρι Αρκαδίας της Πελοποννήσου το οποίο μετριόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα με την μονάδα ΚΡΑ (βλέπε Κεφάλαιο 5).

3.4 Προεργασία Μετρήσεων

Για την πλήρη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων της ΚΡΑ, απαιτούνται ειδικές πρακτικές προεργασίας των μετρήσεων υγρών δειγμάτων ώστε να εξασφαλίζεται η βέλτιστη λειτουργία της. Η προσεκτική εφαρμογή των πρακτικών αυτών είναι μια αρκετά απαιτητική και χρονοβόρα διαδικασία. Η πρακτική εξάσκηση σαφώς και

διασφαλίζει καλύτερο επίπεδο χειρισμού, ενώ η απόκτηση εμπειρίας αφήνει και περιθώριο διαφορετικής προσέγγισης. Σε κάθε περίπτωση, για να επιτευχθεί ικανοποιητικό επίπεδο αξιοπιστίας πρέπει να ακολουθούνται συγκεκριμένα πρωτόκολλα μεθοδολογίας που προτείνει ο κατασκευαστής και η βιβλιογραφία. Στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ τα εν λόγω πρωτόκολλα τροποποιήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν όπου παρουσιάστηκε ανάγκη, αλλά και δοκιμάστηκαν για την αξιοπιστία τους σε βάθος χρόνου, τουλάχιστον για όσο διήρκεσε το παρόν έργο.

Η προεργασία μετρήσεων περιλαμβάνει την ίδια την συντήρηση της μονάδας ΚΡΑ-11 και την διατήρησή της σε ικανοποιητικό επίπεδο λειτουργίας, την διατήρηση της ποιότητας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις της ΚΡΑ-11, τον προσεκτικό καθαρισμό των φιαλιδίων και άλλων δοχείων που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις, αλλά κυρίως την ορθή σύμφωνα με την προβλεπόμενη διαδικασία παρασκευή των δειγμάτων προς μέτρηση.

3.4.1 Συντήρηση μονάδας

Τα εξαρτήματα της ΚΡΑ-11 που χρήζουν περιοδικής συντήρησης ή αντικατάστασης, είναι κυρίως το φυσίγγιο μοριακού αζώτου της συσκευής του laser, και το διάλυμα χρωστικής ουσίας που ρυθμίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης. Η διατήρηση των εξαρτημάτων σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο λειτουργίας ωφελεί στην συνέπεια και συνοχή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων, και επιτρέπει συγκρίσεις μετρήσεων που έχουν διεξαχθεί χρονικά μακριά η μία με την άλλη. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία στην διατήρηση αρχείων μετρήσεων υποστρώματος, μετρήσεων δειγμάτων και βαθμονομήσεων.

3.4.1.1 Το Laser Μοριακού Αζώτου

Το laser μοριακού αζώτου που παίζει τον ρόλο της παλλόμενης πηγής ενέργειας της φωσφοριμετρικής διάταξης ΚΡΑ-11 έχει σύμφωνα με τον κατασκευαστή διάρκεια ζωής από 18 έως 24 μήνες, υπό συνθήκες κανονικής καθημερινής λειτουργίας [65]. Κάθε παλμός του laser πυροδοτείται από ηλεκτρικό σπινθήρα. Ο ηλεκτρικός σπινθήρας που παράγεται φθείρει – ελάχιστα κάθε φορά – το κεραμικό υλικό που περιβάλλει την διάταξη. Συν τω χρόνω όμως, το διάστημα μεταξύ των ηλεκτροδίων που παράγουν τον σπινθήρα-πυροκροτητή μεγαλώνει, με αποτέλεσμα ο σπινθήρας να γίνεται ασθενέστερος, συμπαρασύροντας στην πτώση έντασης τον παραγόμενο παλμό, την συνεπακόλουθη διέγερση του αναλύτη, και φυσικά την φωτοφωταύγεια που αυτός παράγει. Επιπλέον, το κεραμικό υλικό-προϊόν της φθοράς επικάθεται στις εσωτερικές επιφάνειες του laser, απορροφώντας μέρος της ακτινοβολούμενης

ενέργειας ενός παλμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την σταδιακή εξασθένηση του laser, την περιορισμένη διέγερση των δειγμάτων προς μέτρηση και κατά συνέπεια τον περιορισμένο φωσφορισμό τους προς ανάλυση.

Η πτώση της απόδοσης του laser αζώτου γίνεται αντιληπτή μόνο με συγκριτική αξιολόγηση της έντασης φωσφορισμού δειγμάτων διασφάλισης ποιότητας σε βάθος χρόνου. Τον ρόλο των δειγμάτων διασφάλισης ποιότητας μπορούν να παίξουν δείγματα ίδιας συγκέντρωσης που μετρούνται συστηματικά για μεγάλα χρονικά διαστήματα, όπως είναι τα πρότυπα βαθμονόμησης. Στα Σχ. 3.39 και Σχ. 3.40 φαίνεται η απόκριση σε όρους έντασης φωσφορισμού των προτύπων βαθμονόμησης δυο διαφορετικών σετ βαθμονόμησης, της Σειράς Α και της Σειράς Ε αντίστοιχα (βλέπε Κεφάλαιο 4), με διαφορετικά laser για ισόχρονο διάστημα 14 μηνών.

Στο Σχ. 3.40 διακρίνεται η πρακτικά σταθερή καταγραφείσα ένταση για κάθε πρότυπο δείγμα την περίοδο που ήταν σε χρήση η Σειρά Ε, πράγμα που πιστοποιεί την σταθερότητα της ακτίνας διέγερσης του laser εκείνης της περιόδου. Αντίθετα, την περίοδο που ήταν σε χρήση η Σειρά Α, παρατηρείται η πτώση στην διεγερτική ικανότητα του προηγούμενου laser, μέσω της πτώσης την ανιχνευόμενης έντασης των προτύπων, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.39. Η ξεκάθαρη μείωση της έντασης ακτινοβολίας διέγερσης για το δεύτερο διάστημα παρουσιάζεται καλύτερα στο Σχ. 3.41 από την πτώση της ανιχνευόμενης ακτινοβολίας σε μετρήσεις υποστρώματος. Με αυτόν τον τρόπο αναδεικνύεται και η αξία διατήρησης αρχείου μετρήσεων, βαθμονομήσεων και υποστρώματος (βλέπε Κεφάλαιο 4).

Η εξασθένηση του laser είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει αργά και σταδιακά. Ελλείπει κάποιου ποιοτικού ορίου με βάση το οποίο να ορίζεται το πότε είναι απαραίτητη η αντικατάσταση του laser, το ακριβές χρονικό σημείο αντικατάστασης είναι ασαφές. Η σωστή βαθμονόμηση της μονάδας ακόμα και με εξασθενημένο laser εξακολουθεί να την καθιστά λειτουργική, φυσικά με πολύ μικρότερη διακριτική ικανότητα. Επομένως εναπόκειται στην κρίση του χρήστη / ερευνητή το πότε είναι αναγκαία η αντικατάσταση.

Αντικατάσταση Φυσιγγίου Μοριακού Αζώτου

Η διαδικασία αντικατάστασης του ανταλλακτικού φυσιγγίου που περιέχει το μοριακό άζωτο (Σχ. 3.42) της συσκευής του laser περιλαμβάνει την επέμβαση στο εσωτερικό της μονάδας, την αποσύνδεση της συσκευής laser (θέση α στο Σχ. 3.8^β) και την αφαίρεση του χρησιμοποιημένου ανταλλακτικού φυσιγγίου από αυτήν, την τοποθέτηση του νέου ανταλλακτικού, και την επανασύνδεση της συσκευής laser στην μονάδα. Η διαδικασία δεν απαιτεί ιδιαίτερες τεχνικές γνώσεις, ενώ περιγράφεται βήμα

προς βήμα στην σελίδα 48 του εγχειριδίου χρήσης (service manual) της μονάδας ΚΡΑ-11 [65].

3.4.1.2 Το Φιαλίδιο Χρωστικής Ουσίας

Η ακτινοβολία του laser μοριακού αζώτου εκπέμπεται πρακτικά μονοχρωματικά, στα 337 nm. Για να είναι πιο αποδοτική η διέγερση του αναλύτη υπό εξέταση σε κάποιο δείγμα, πρέπει να μεταβληθεί το μήκος κύματός της σε κάποιο που θα απορροφάται αποδοτικότερα από τον αναλύτη. Για τον λόγο αυτό η ακτίνα περνάει μέσα από το ειδικό φιαλίδιο στο οποίο περιέχεται διάλυμα χρωστικής ουσίας, το οποίο μεταβάλλει το μήκος κύματος της ακτίνας στο επιθυμητό μήκος κύματος απορρόφησης. Όπως προαναφέρθηκε, για το σύνολο των μετρήσεων της ΔΔ η χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το στιλβένιο-420 σε διάλυμα μεθανόλης (CH₃OH), που είναι το κατάλληλο για διέγερση ουρανού.

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, το διάλυμα στιλβενίου μπορεί να διατηρήσει τις ιδιότητές του στο ειδικό φιαλίδιο για περίπου δυο μήνες πριν χρειαστεί αντικατάσταση. Αν και δεν είναι άμεσα εμφανής η επίπτωση ενός εξασθενημένου διαλύματος στιλβενίου σε μια μέτρηση, επηρεάζει κυρίως τον λόγο αναφοράς μιας μέτρησης, ο οποίος με την σειρά του επηρεάζει αρνητικά το αποτέλεσμα, καθώς μικρότερος λόγος αναφοράς συνεπάγεται υπερεκτίμηση συγκέντρωσης. Σε περιπτώσεις μετρήσεων όπου ο λόγος αναφοράς εμφανίζεται να μειώνεται πολύ σύντομα, ακόμα και κατά 50% χωρίς προφανή λόγο μέσα στην ίδια μέρα, και η επαναβαθμονόμηση της μονάδας δεν διορθώνει το πρόβλημα, τότε είναι πιθανότατα απαραίτητη η αντικατάσταση του διαλύματος στιλβενίου. Αυτό γίνεται διότι καθώς φθίνει ποιοτικά το διάλυμα, η μεταβολή του μήκους κύματος της ακτίνας πιθανώς να μην συμπίπτει με τις κορυφές απορρόφησης του ουρανού και η διέγερση να μην είναι όσο αποδοτική μπορεί να είναι με ένα φρέσκο διάλυμα.

Αντικατάσταση Διαλύματος Χρωστικής Ουσίας

Η αντικατάσταση του διαλύματος περιλαμβάνει επέμβαση στο εσωτερικό της μονάδας ΚΡΑ-11. Στην αριστερή κάτω γωνία όπου υπάρχει ο θάλαμος για το φιαλίδιο του διαλύματος χρωστικής ουσίας (θέση β στο Σχ. 3.8^β), αφαιρείται το κουμπωτό καπάκι, και τραβιέται το φιαλίδιο από το πώμα (Σχ. 3.43). Το περιεχόμενο λήξαν διάλυμα απορρίπτεται και το φιαλίδιο καθαρίζεται εσωτερικά. Ο εσωτερικός καθαρισμός είναι προτιμότερο να γίνεται με πλύσεις καθαρής μεθανόλης (CH₃OH) και απιονισμένου νερού (H₂O), καθώς το διάλυμα χρωστικής είναι στην βάση του διαλύματος μεθανόλης, και όχι σύμφωνα με την προβλεπόμενη γενικά για τα φιαλίδια

μετρήσεων διαδικασία που θα περιγραφεί στη συνέχεια, ώστε να μην επηρεάσουν τα οξέα καθαρισμού την δράση του διαλύματος.

Μετά την εσωτερική πλύση, φρέσκο διάλυμα χρωστικής που φυλάσσεται όπως θα περιγραφεί παρακάτω (βλέπε ενότητα §3.4.2.1) εισάγεται στο φιαλίδιο έως ένα με δύο χιλιοστά (mm) πάνω από τον «λαιμό» του φιαλιδίου, σφίγγεται το βιδωτό πώμα και το φιαλίδιο καθαρίζεται εξωτερικά σύμφωνα με την προβλεπόμενη διαδικασία εξωτερικού καθαρισμού που θα περιγραφεί στην ενότητα §3.4.3.4, η οποία διασφαλίζει εξαιρετική οπτική διαύγεια. Τέλος, τοποθετείται το φιαλίδιο στην θέση του στον θάλαμο, με την ένδειξη 7Q που είναι χαραγμένη σε μια από τις επιφάνειές του να κοιτάει την αριστερή πλευρά της μονάδας ΚΡΑ-11, και επανατοποθετείται το κουμπωτό καπάκι. Η διαδικασία περιγράφεται βήμα προς βήμα στην σελίδα 6 του εγχειριδίου χρήσης της μονάδας ΚΡΑ-11 [65].

3.4.1.3 Άλλα Εξαρτήματα

Σε γενικές γραμμές, τα υπόλοιπα εξαρτήματα της μονάδας ΚΡΑ-11 δεν χρήζουν επιπλέον φροντίδας πέραν αυτής που απαιτεί μια οποιαδήποτε ηλεκτρονική συσκευή, όμως η οπτική φύση αυτής της τεχνικής μοριακής φωταύγειας επιβάλλει να διατηρούνται τα οπτικά μέρη του εξοπλισμού σε καλή κατάσταση. Στο πέρασμα του χρόνου πιθανώς να παρατηρηθεί αλλοίωση της ζωνοπερατότητας των φίλτρων, επιτρέποντας να περνάει μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων, αυξάνοντας ουσιαστικά τον θόρυβο.

Ο έλεγχος της κατάστασης των οπτικών φίλτρων είναι ποιοτικός. Τα φίλτρα αφαιρούνται από τον φωτοστεγανό θάλαμο μαζί με την ειδική τους βάση, που αποτελεί και τον εσωτερικό «τοίχο» του θαλάμου των δειγμάτων. Η βάση τοποθετείται σε άσπρη επιφάνεια και τα φίλτρα αξιολογούνται με οπτική επιθεώρηση. Εάν παρατηρηθεί μια χαρακτηριστική ροζ απόχρωση όταν τα διαυγή φίλτρα επιθεωρούνται κατακόρυφα, τότε συνιστάται η αντικατάστασή τους. Σε κάθε περίπτωση, ο κατασκευαστής υποστηρίζει πως ακόμα και με σχετικά παλαιά οπτικά μέρη η ΚΡΑ-11 παραμένει λειτουργική και αξιόπιστη. Σε ό,τι αφορά στην μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, στα 6 έτη από την πρώτη χρήση της δεν έχει παρουσιαστεί ανάγκη αντικατάστασης των οπτικών μερών της διάταξης.

3.4.2 Παρασκευή και Διατήρηση Αντιδραστηρίων

Τα υγρά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση μετρήσεων με την ΚΡΑ-11, αποτελούν πολύ σημαντικές συνιστώσες της ομαλής μετρητικής

λειτουργίας, καθιστώντας την παρασκευή και διατήρησή τους ένα από το πλέον νευραλγικά κομμάτια της προεργασίας μετρήσεων. Τα αντιδραστήρια είναι τεσσάρων ειδών:

- i) το διάλυμα χρωστικής για τον έλεγχο της μετατόπισης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης,
- ii) το διάλυμα συμπλοκοποίησης αναλύτη για την προστασία του φωσφορισμού,
- iii) τα διάφορα διαλύματα καθαρισμού
- iv) το διάλυμα υποστρώματος.

Στα ανωτέρω αντιδραστήρια θα μπορούσε να συμπεριληφθεί και το πρότυπο διάλυμα ουρανίου από το οποίο προκύπτουν τα πρότυπα βαθμονόμησης, που όπως προαναφέρθηκε παρασκευάζονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ και αποτελούν προϊόν έρευνας της παρούσης ΔΔ. Παρόλα ταύτα επιλέγεται σκόπιμα να μην αναφερθεί ακόμα κάτι σχετικό, καθώς αφενός η χρήση του δεν είναι της ίδιας φύσης με τα ανωτέρω, ούτε η συχνότητά της το ίδιο συχνή, αφετέρου το επόμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 4) έχει εκτενή και αναλυτική αναφορά σε αυτό. Για όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια ακολουθεί αναλυτική περιγραφή σε αυτήν την ενότητα, ενώ στο Παράρτημα της ΔΔ παρατίθεται πίνακας με όλα τα χαρακτηριστικά τους συγκεντρωτικά.

3.4.2.1 Διάλυμα Στιλβενίου-240 (Διάλυμα Χρωστικής)

Η επιλογή χρωστικής ουσίας, αλλά και η επιλογή διαλύτη της χρωστικής ουσίας, ώστε να προκύψει το διάλυμα που θα χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή της συχνότητας της ακτινοβολίας διέγερσης εξαρτάται αποκλειστικά από τον αναλύτη υπό διερεύνηση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για το σύνολο των μετρήσεων στο πλαίσιο της παρούσας ΔΔ ο αναλύτης υπό διερεύνηση ήταν το ουράνιο. Για την διέγερση του ιόντος ουρανιίου, το οποίο διαθέτει φάσμα απορρόφησης με μια κύρια κορυφή κοντά στα 425 nm και άλλες δυο μικρότερες εκατέρωθεν όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6, η καταλληλότερη χρωστική ουσία είναι το στιλβένιο-240 [74] της εταιρίας Exciton. Το στιλβένιο όταν διαλύεται σε μεθανόλη (CH₃OH) σε διάλυμα μοριακότητας 0.0018M, αυξάνει το μήκος κύματος της ακτίνας διέγερσης του laser από 337 nm σε 420 nm, που είναι πολύ κοντά στην κύρια κορυφή απορρόφησης των 425 nm του ουρανιίου.

Άλλες χρωστικές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μια μονάδα ΚΡΑ-11 κατάλληλα τροποποιημένα για την διέγερση Λανθανίδων είναι το BPBD-365 (Butyl-PBD) [75] όταν ο αναλύτης υπό διερεύνηση είναι το τέρβιο (Tb) ή το δυσπρόσιο (Dy),

και το PBBO [76] όταν ο αναλύτης είναι το ευρώπιο (Eu) ή το σαμάριο (Sm). Η επιλογή διαλύτη διαφοροποιεί την ιδιότητα του διαλύματος και το καθιστά κατάλληλο για διέγερση διαφορετικών στοιχείων.

Η προμήθεια στιλβενίου γίνεται κυρίως μέσω της κατασκευάστριας της ΚΡΑ-11 εταιρίας ChemChek, άλλα προέρχεται από την παρασκευάστρια εταιρία Exciton. Παρέχεται σε μορφή λεπτόκοκκης κίτρινης σκόνης (πούδρας) από την προμηθεύτρια εταιρία σε γυάλινο φιαλίδιο των 10 g, και με αυτήν την σκόνη παρασκευάζεται το διάλυμα μεθανόλης (CH₃OH), το οποίο και αποτελεί το διάλυμα χρωστικής ουσίας που μπαίνει στο ειδικό φιαλίδιο του θαλάμου προσαρμογής της ακτίνας διέγερσης.

Προετοιμασία Διαλύματος Στιλβενίου

Η προετοιμασία του διαλύματος στιλβενίου γίνεται με την διάλυση 0.0956 g σκόνης στιλβενίου σε 100 mL καθαρής μεθανόλης (CH₃OH), ώστε να προκύψει διάλυμα μοριακότητας 0.0018M. Η πούδρα ζυγίζεται σε ζυγαριά ακριβείας, μεταφέρεται σε ογκομετρικό φλασκό, το οποίο κατόπιν πληρώνεται έως τα 100 mL με καθαρή μεθανόλη (CH₃OH). Το διάλυμα μεταφέρεται σε γυάλινο δοχείο το οποίο διατηρείται στο ψυγείο. Από εκεί απομαστεύεται η κατάλληλη ποσότητα κάθε φορά που κρίνεται αναγκαία η αλλαγή του διαλύματος χρωστικής του θαλάμου προσαρμογής της ακτίνας διέγερσης (βλέπε ενότητα §3.4.1.2).

Διάρκεια Ζωής Διαλύματος και Πούδρας Στιλβενίου

Σύμφωνα με τον κατασκευαστή της ΚΡΑ-11, ο χρόνος δεν επηρεάζει τις ιδιότητες της πούδρας εάν το φιαλίδιο της διατηρείται σε μέρος σκιερό και ξηρό. Το διάλυμα στιλβενίου σε CH₃OH αντίθετα διατηρούμενο στο ψυγείο ερμητικά κλειστό, μπορεί να αντέξει αναλλοίωτο μέχρι και δυο χρόνια. Γι' αυτόν τον λόγο συνιστάται η ευδιάκριτη αναγραφή της ημερομηνίας παρασκευής του στο δοχείο που το περιέχει.

3.4.2.2 Διάλυμα Uraplex[®] (Διάλυμα Συμπλοκοποίησης)

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αφιερώθηκε μια ενότητα στην ανάγκη προστασίας του φωσφορισμού από την απόσβεση λόγω του χημικού περιβάλλοντος της μήτρας ενός δείγματος. Συνοπτικά αναφέρεται πως ο φωσφορισμός κατά την αποδιέγερση ενός αναλύτη δύσκολα ανιχνεύεται σε υγρά διαλύματα και σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου, καθώς είναι εξαιρετικά πιθανή η στατική ή η δυναμική απόσβεσή του (βλέπε ενότητα §2.2.2.6). Οι ανωτέρω προϋποθέσεις, δηλαδή υγρό δείγμα και θερμοκρασία δωματίου, είναι από τα βασικά χαρακτηριστικά μιας μέτρησης με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού. Επομένως, για μια μέτρηση

με την ΚΡΑ-11 είναι αναγκαία η προστασία του παραγόμενου φωσφορισμού μέσω συμπλοκοποίησης των μορίων του αναλύτη υπό εξέταση με κατάλληλο διάλυμα συμπλοκοποιητή που εξασφαλίζει επαρκή φωσφορισμό για ανίχνευση και ανάλυση (βλέπε ενότητα §2.4.3.2).

Επί παραδείγματι, για την προστασία του φωσφορισμού των Λανθανιδών που μπορούν να μετρηθούν με μια μονάδα ΚΡΑ-11 (δυσπρόσιο, ευρώπιο, σαμάριο, τέρβιο, κ.α.) η ουσία αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ, ευρύτερα γνωστή ως EDTA, είναι ο κατάλληλος συμπλοκοποιητής. Σε ό,τι αφορά το αντικείμενο της ΔΔ, το ουράνιο, το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) ή κάποιο διάλυμα φωσφορικών αλάτων προσφέρει επαρκή προστασία (βλέπε ενότητα §2.5.2). Η ερευνητική ομάδα της κατασκευάστριας εταιρίας της μονάδας ΚΡΑ-11 έχει πατεντάρει ένα τέτοιο διάλυμα φωσφορικού άλατος, άγνωστης λοιπής συνθέσεως, βελτιστοποιημένο ειδικά για χρήση με την ΚΡΑ, και η εταιρία το διαθέτει με την εμπορική ονομασία Uraplex[®]. Το Uraplex[®] εξασφαλίζει αυξημένη *μέση διάρκεια φωσφορισμού* των ιόντων ουρανιού σε ένα δείγμα, που ξεπερνά τα 200 μs για την πλειονότητα των υγρών δειγμάτων που μετρούνται. Όπως θα φανεί σε επόμενη ενότητα (βλέπε ενότητα §3.5.2.2) μια τέτοια τιμή είναι πολύ ικανοποιητική για μετρήσεις ουρανίου με την ΚΡΑ.

Το φωσφορικό διάλυμα Uraplex[®] διατίθεται συμπυκνωμένο από την ChemChek™ σε πλαστικά δοχεία των 25 mL. Διατηρείται μόνο στο ψυγείο και η διάρκεια ζωής του είναι περίπου έξι μήνες, με την ημερομηνία συνιστώμενης τελευταίας χρήσης ευδιάκριτα αναγραμμένη σε κάθε δοχείο, μαζί με τον αριθμό της *παρτίδας* από την οποία προήλθε. Το συμπυκνωμένο Uraplex[®] δεν είναι το διάλυμα συμπλοκοποιητή που αναμειγνύεται με τα δείγματα προς μέτρηση. Αντίθετα χρήζει αραιώσης για να επιτελέσει το προστατευτικό του έργο, καθώς συμπυκνωμένο μάλλον θα συνεισέφερε στην δυναμική απόσβεση του φωσφορισμού. Η αραιώση του συμπυκνωμένου Uraplex[®] πραγματοποιείται σε μικρές δόσεις, καθώς το αραιωμένο τελικό διάλυμα συμπλοκοποιητή Uraplex[®] έχει ακόμα μικρότερη διάρκεια ζωής, που δεν ξεπερνά τις δύο εβδομάδες.

Αξίζει να επανατοπιστεί σε αυτό το σημείο πως η διάρκεια ζωής του αραιωμένου Uraplex[®], ουσιαστικά καθορίζει την ωφέλιμη διάρκεια ζωής μιας βαθμονόμησης. Αυτό συμβαίνει διότι ο συμπλοκοποιητής Uraplex[®] που περιέχεται στο δείγμα αναφοράς και από το οποίο προκύπτει ο *λόγος αναφοράς* μίας μέτρησης, που είναι και ο κατεξοχήν δείκτης ποιότητας μιας βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3.3.3), φθίνει ποιοτικά σταδιακά σε μια με δυο εβδομάδες, συμπαρασύροντας στην ποιοτική υποβάθμιση και την ίδια τη βαθμονόμηση. Επομένως όταν ο *λόγος αναφοράς* πέσει

σε μη αποδεκτά επίπεδα, είναι γιατί ο συμπλοκοποιητής πλέον δεν επιτελεί το προστατευτικό του έργο και η ένταση του φωσφορισμού έχει μειωθεί αισθητά.

Προετοιμασία Διαλύματος Uraplex®

Η παρασκευή διαλύματος αραιωμένου Uraplex® περιλαμβάνει την αρραίωση 1.25 mL συμπυκνωμένου Uraplex® με απιονισμένο νερό (H₂O) ώστε να προκύψουν 25 mL διαλύματος συμπλοκοποιητή αραιωμένου Uraplex® για μετρήσεις ουρανίου. Η ποσότητα αυτή (25 mL) είναι αρκετή για περίπου 15 μετρήσεις, καθώς κάθε δείγμα απαιτεί 1.5 mL διαλύματος συμπλοκοποιητή, όπως θα φανεί και στην ενότητα που θα παρουσιαστεί η προετοιμασία των δειγμάτων (βλέπε ενότητα §3.4.3.2). Ενδεικτικά, 15 μετρήσεις με την ΚΡΑ-11 απαιτούνται για: i) μια πλήρη βαθμονόμηση, που περιλαμβάνει δείγμα αναφοράς, δείγμα υποστρώματος, και δέκα πρότυπα βαθμονόμησης, ii) μια μέτρηση ελέγχου της καμπύλης βαθμονόμησης, και iii) δυο ακόμα μετρήσεις δειγμάτων. Παρασκευή μεγαλύτερης ποσότητας από 25 mL αραιωμένου Uraplex® δεν κρίνεται λοιπόν συμφέρουσα εάν προγραμματίζονται απλές μετρήσεις ρουτίνας.

3.4.2.3 Διαλύματα Καθαρισμού

Η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού είναι ιδιαίτερα ευάλωτη σε παρεμποδισείς της ακτινοβολίας διέγερσης ή της ακτινοβολίας εκπομπής του δείγματος. Η εξαιρετική ευαισθησία της την καθιστά ευάλωτη σε κάθε είδους «οπτική» παρενόχληση που μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία. Η ευαισθησία της μονάδας είναι και ο λόγος που ακούσιες επιμολύνσεις με μικρές ποσότητες αναλύτη μπορούν να αλλοιώσουν το αποτέλεσμα μιας μέτρησης, ειδικά κοντά στο όριο ανίχνευσης. Οι παρεμποδισείς της ακτινοβολίας είναι συνήθως αποτέλεσμα μη επαρκούς διαύγειας των φιαλιδίων χαλαζία που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις, και σπανιότερα ελλιπούς καθαρότητας των αντιδραστηρίων. Οι επιμολύνσεις, είναι στην πλειονότητα τους το αποτέλεσμα του ελλιπούς καθαρισμού των φιαλιδίων χαλαζία μεταξύ μετρήσεων, δημιουργούνται όμως και από επιμολυσμένα με αναλύτη αντιδραστήρια λόγω κακής εφαρμογής των πρακτικών σωστής προετοιμασίας.

Η διαύγεια των αντιδραστηρίων, δηλαδή του διαλύματος συμπλοκοποιητή, του υγρού δείγματος προς μέτρηση, αλλά και σε μικρότερο βαθμό του διαλύματος χρωστικής, επιτυγχάνεται με την προσεκτική εφαρμογή όσων περιγράφονται παραπάνω κατά την παρασκευή τους. Η διαύγεια των φιαλιδίων χαλαζία από την πλευρά της απαιτεί σχολαστικό καθαρισμό. Ο καθαρισμός των φιαλιδίων χαλαζία ώστε να αυτά να είναι πάντα διαυγή και καθαρά από υπολείμματα αναλύτη απαιτεί με την σειρά του υγρά

καθαρισμού ανάλογης καθαρότητας. Τα υγρά καθαρισμού που είναι απαραίτητα για τον καθαρισμό των φιαλιδίων της ΚΡΑ-11 είναι κατά κύριο λόγο ένα διάλυμα αραιού θειικού οξέως (H_2SO_4), και συμπληρωματικά απιονισμένο νερό (H_2O) και καθαρή μεθανόλη (CH_3OH).

Διάλυμα Θειικού Οξέως

Το διάλυμα θειικού οξέως είναι το πιο σημαντικό υγρό αναλώσιμο για τον καθαρισμό του εσωτερικού των φιαλιδίων χαλαζία. Ο ρόλος του, πέραν του αρχικού ξεπλύματος του εσωτερικού του φιαλιδίου, είναι κυρίως η αποτελεσματική απομάκρυνση του ουρανίου από τα εσωτερικά τοιχώματα του φιαλιδίου. Το καθαριστικό διάλυμα H_2SO_4 είναι αραιό, καθώς τα πυκνά οξέα συνεισφέρουν στην απόσβεση της φωτοφωταύγειας. Η κανονικότητα του θειικού οξέως που προτείνεται από τον κατασκευαστή είναι 1N. Για την παρασκευή λοιπόν ενός λίτρου διαλύματος 1N H_2SO_4 προστίθενται σε φλασκή ανάμειξης 28 mL πυκνού θειικού οξέως 95-97% κατά βάρος ($36.4N H_2SO_4$) τα οποία αραιώνονται έως τα 1000 mL διαλύματος με απιονισμένο νερό. Σημειωτέον πως στο φλασκή ανάμειξης προστίθεται πρώτα λίγο απιονισμένο νερό (περίπου 100 mL για παράδειγμα), μετά η απαραίτητη ποσότητα θειικού οξέως, και τελευταία έρχεται η πλήρωση με απιονισμένο νερό έως την ένδειξη του ενός λίτρου.

Το καθαριστικό διάλυμα δεν χρειάζεται ειδικές συνθήκες φύλαξης. Φυλάσσεται, σε μέρος σκιερό, μέσα σε καλά κλεισμένο δοχείο πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE). Από αυτό το δοχείο αναπληρώνεται όποτε παρουσιάζεται ανάγκη στο μικρότερο δοχείο πολυαιθυλενίου το υγρό καθαριστικό 1N H_2SO_4 που υπάρχει στον χώρο εργασίας της μονάδας ΚΡΑ-11 (βλέπε ενότητα §3.1.3).

Απιονισμένο Νερό και Μεθανόλη

Ο εσωτερικός καθαρισμός των φιαλιδίων συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό (H_2O) από την διάταξη απιονισμού του ΕΠΤ-ΕΜΠ [2]. Η διάταξη είναι εφοδιασμένη με ειδική στήλη ανταλλαγής ιόντων πέραν της κύριας αποστακτικής μονάδας, για να αντιμετωπίζεται η σκληρότητα του νερού του εσωτερικού δικτύου ύδρευσης του ΕΜΠ. Το απιονισμένο νερό για τον καθαρισμό διατηρείται στο χώρο εργασίας της μονάδας σε ειδικό υδροβολέα με βραχύ, λεπτό και δύσκαμπτο ρύγχος, χωρητικότητας περίπου 500 mL. Στον χώρο εργασίας διατηρείται επίσης και φιάλη με καθαρή μεθανόλη (CH_3OH). Η μεθανόλη είναι το απαραίτητο αναλώσιμο υγρό για τον καθαρισμό των εξωτερικών επιφανειών των φιαλιδίων χαλαζία, καθώς πέραν της

αποτελεσματικής απομάκρυνσης λιπαρών λεκέδων ή θαμπάδων από τις επιφάνειες, δρα αποτρεπτικά στην επικάλυψη σκόνης.

3.4.2.4 Το Διάλυμα Υποστρώματος

Σε προηγούμενη ενότητα έγινε αναφορά στο διάλυμα που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις κενών δειγμάτων και τις μετρήσεις υποστρώματος με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ (βλέπε ενότητα §3.3.1.1). Το διάλυμα αυτό – ελεύθερο από αναλύτη – οφείλει να έχει όσο το δυνατόν πλησιέστερο χημικό περιβάλλον σε αυτό που έχουν τα δείγματα που μετριοούνται με την μονάδα ΚΡΑ-11 ώστε να αποδίδει την συνεισφορά του υποστρώματος και μόνο στις μετρήσεις δειγμάτων, αλλά και να επιδεικνύει την ίδια χημική συμπεριφορά σε ό,τι αφορά στην παραγωγή και στην προστασία της φωτοφωταύγειας από το διάλυμα συμπλοκοποίησης. Τα είδη δειγμάτων και τα χημικά τους περιβάλλοντα όμως που μπορούν να μετρηθούν με την ΚΡΑ-11 ποικίλλουν. Πέραν των διάφορων ειδών νερών (θαλασσινά, βρόχινα, διαυγή ή μη, με ακαθαρσίες) και φυσικά των διαφόρων ειδών βιολογικά δείγματα, πιθανά δείγματα μπορούν να αποτελέσουν άλλα είδη υγρών και μη δειγμάτων, όπως το γάλα, η βλάστηση και το χώμα.

Οι περιορισμοί που θέτει η ευαισθησία της οπτικής μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, και η απαραίτητη χημική επεξεργασία που αυτοί συνεπάγονται ώστε τα δείγματα να καταστούν επαρκώς διαυγή για μέτρηση, προσφέρουν παραπλεύρως την ομογενοποίηση της μήτρας των τελικών δειγμάτων προς μέτρηση, καθώς μετά την χημική επεξεργασία όλα τα δείγματα καταλήγουν σε διάλυμα με συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον, το οποίο εν τέλει το καθορίζει το τελευταίο βήμα της μεθόδου επεξεργασίας.

Για την επιλογή μήτρας για τα κενά υγρά δείγματα προς μέτρηση με την μονάδα ΚΡΑ-11, όπως άλλωστε και για την μήτρα των προτύπων βαθμονόμησης, καθοριστικό ρόλο έπαιξε η μήτρα του προϊόντος διαλύματος της μεθόδου χημικής επεξεργασίας ASTM [64], που προτείνεται ως η καταλληλότερη για χημική επεξεργασία περιβαλλοντικών δειγμάτων προς μέτρηση με φωσφοριμετρία. Η μέθοδος χημικής επεξεργασίας βιολογικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν έργο [66] δίνει τελικό διάλυμα σε ίδιο με την μέθοδο ASTM χημικό περιβάλλον (βλέπε Κεφάλαιο 5).

Οι συγκεκριμένες μέθοδοι επεξεργασίας δειγμάτων που υιοθετήθηκαν δίνουν τελικό διάλυμα σε περιβάλλον αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N (0.8N HNO₃). Το διάλυμα 0.8N HNO₃ καθιερώθηκε ως το κοινό χημικό περιβάλλον για μετρήσεις με την ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Έτσι επιτυγχάνεται κοινή βάση και συνοχή στις μετρήσεις

με την μονάδα ΚΡΑ. Η επιλογή αραιού νιτρικού διαλύματος ως μήτρα εξυπηρετεί και άλλο έναν σκοπό, καθώς το νιτρικό περιβάλλον εξασφαλίζει την καλύτερη διατήρηση των δειγμάτων ουρανίου, το οποίο στην περίπτωση των προτύπων δειγμάτων βαθμονόμησης είναι ιδιαίτερα σημαντικό, όπως θα φανεί στο Κεφάλαιο 4.

Για την παρασκευή ενός λίτρου διαλύματος 0.8N HNO₃ προστίθενται 50 mL πυκνού νιτρικού οξέως 65% κατά βάρος (16N HNO₃) τα οποία αραιώνονται έως τα 1000 mL διαλύματος με απιονισμένο νερό (H₂O). Σημειωτέον πως στο φλασκί ανάμειξης προστίθεται πρώτα λίγο απιονισμένο νερό (περίπου 100 mL για παράδειγμα), μετά η απαραίτητη ποσότητα νιτρικού οξέως, και τελευταία έρχεται η πλήρωση με απιονισμένο νερό έως την ένδειξη του ενός λίτρου. Συνιστάται να υπάρχει πάντοτε επαρκές απόθεμα 0.8N HNO₃, καθώς αποτελεί το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται περισσότερο από τα υπόλοιπα.

3.4.3 Προετοιμασία Δείγματος

Όλα τα δείγματα που πρόκειται να μετρηθούν με την ΚΡΑ υπόκεινται στην ίδια διαδικασία προετοιμασίας δείγματος. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει: α) τον σχολαστικό εσωτερικό καθαρισμό του ειδικού φιαλιδίου χαλαζία, β) την προσθήκη του δείγματος προς μέτρηση και την ανάμειξή του με το ειδικό διάλυμα συμπλοκοποιητή για την προστασία της φωτοφωταύγειας, γ) τον σχολαστικό καθαρισμό των εξωτερικών επιφανειών του φιαλιδίου όποτε κρίνεται αναγκαίο, και τέλος δ) την οπτική επιθεώρηση προ της τοποθέτησης του φιαλιδίου στον θάλαμο δείγματος. Για την διευκόλυνση της διαδικασίας αλλά και την ελαχιστοποίηση κινδύνου επιμόλυνσης, το φιαλίδιο χαλαζία τοποθετείται σε ειδική βάση από αφρολέξ που το διατηρεί σε κατακόρυφη θέση. Όλοι οι χειρισμοί που θα ακολουθήσουν γίνονται απαραίτητως με την χρήση γαντιών νιτριλίου.

3.4.3.1 Εσωτερικός Καθαρισμός Φιαλιδίων Χαλαζία

Τα φιαλίδια χαλαζία απαιτούν σχολαστικό εσωτερικό καθαρισμό ώστε να διασφαλίζεται ότι δεν παραμένουν υπολείμματα αναλύτη από προηγούμενα δείγματα, τα οποία δυνητικά θα συνεισφέρουν στην μέτρηση του επόμενου. Το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο κυρίως όταν μετριέται ένα ασθενές σε όρους ακτινοβολίας δείγμα αμέσως μετά από ένα ισχυρό, ή όταν διεξάγονται μετρήσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης και μετρήσεις υποστρώματος. Μια τέτοιου είδους επιμόλυνση είναι δύσκολο να γίνει αντιληπτή σε μια κατά τα άλλα φυσιολογική μέτρηση, επομένως η αυστηρή τήρηση του πρωτοκόλλου καθαρισμού των φιαλιδίων είναι ο μόνος τρόπος για την αποφυγή αλλοίωσης του αποτελέσματος.

Η εμπειρία έχει διδάξει πως ένα δείγμα δεν αφήνεται να παραμείνει ποτέ για μεγάλο χρονικό διάστημα στο φιαλίδιο χαλαζία, γιατί αυτό ευνοεί την παρακράτηση του αναλύτη από τα τοιχώματα του φιαλιδίου. Ειδικά στην περίπτωση του ουρανού το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο, και έχει επίπτωση σε επόμενες μετρήσεις κενών ή κοντά στο όριο ανίχνευσης δειγμάτων. Ένα δείγμα λοιπόν παραμένει στο φιαλίδιο για όσο χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί μια μέτρηση. Αυτό φυσικά δεν ισχύει για το δείγμα αναφοράς το οποίο παραμένει για όσο χρόνο απαιτεί η λειτουργία του ως δείκτης ποιότητας της βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3.3.3). Γι' αυτόν τον λόγο το φιαλίδιο χαλαζία στο οποίο παρασκευάζεται το δείγμα αναφοράς δεν μπερδεύεται ποτέ με αυτά που προορίζονται για μετρήσεις δειγμάτων, καθώς τα σχετικά ισχυρά διαλύματα που χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς θα αλλοίωναν μετρήσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης.

Ο εσωτερικός καθαρισμός ενός φιαλιδίου χαλαζία μετά την απομάστευση με πιπέτα μιας χρήσης του προηγούμενου διαλύματος περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Προσθήκη 0.1N H₂SO₄ έως το χείλος του φιαλιδίου με την αποκλειστική πιπέτα του θειικού οξέως.
2. Καθαρισμός με χαρτί καθαρισμού εμποτισμένο με 0.1N H₂SO₄ του πώματος του φιαλιδίου.
3. Απομάστευση του καθαριστικού θειικού οξέως με νέα πιπέτα μιας χρήσης. Η πιπέτα μετά απορρίπτεται.
4. Προσθήκη 0.1N H₂SO₄ έως την μέση του φιαλιδίου με την πιπέτα του θειικού οξέως, τοποθέτηση του πώματος και ανάδευση του φιαλιδίου στον αναδευτήρα.
5. Απομάστευση του καθαριστικού θειικού οξέως με νέα πιπέτα μιας χρήσης. Η πιπέτα μετά απορρίπτεται.
6. Προσθήκη απιονισμένου νερού (H₂O) έως το χείλος του φιαλιδίου με τον υδροβολέα.
7. Καθαρισμός με χαρτί καθαρισμού εμποτισμένο με απιονισμένο νερό του πώματος του φιαλιδίου.
8. Απομάστευση του απιονισμένου νερού με νέα πιπέτα μιας χρήσης. Η πιπέτα μετά απορρίπτεται.

9. Προσθήκη απιονισμένου νερού έως την μέση του φιαλιδίου με τον υδροβολέα, τοποθέτηση του πώματος και ανάδευση του φιαλιδίου στον αναδευτήρα.
10. Απομάστευση του απιονισμένου νερού με νέα πιπέτα μιας χρήσης. Στο πλαίσιο οικονομικής διαχείρισης υλικών, η πιπέτα φυλάσσεται για να χρησιμοποιηθεί για την απομάστευση και απομάκρυνση του επόμενου δείγματος. Το φιαλίδιο είναι έτοιμο για χρήση.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό να τονιστεί πως όλα τα παραπάνω βήματα απαιτούν σχολαστικότητα και συναίσθηση του ότι στα τόσο χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης που λειτουργεί η ΚΡΑ, ακόμα και η παραμικρή παρέκκλιση μπορεί να αλλοιώσει το αποτέλεσμα μιας μέτρησης, είτε εισάγοντας θόρυβο στην μέτρηση αλλοιώνοντας την *μέση καμπύλη εξασθένισης*, όπως στο παράδειγμα του Σχ. 3.28, ή ακόμα χειρότερα υπερεκτιμώντας μια χαμηλή συγκέντρωση, χωρίς η υπερεκτίμηση να γίνει αντιληπτή. Εξυπακούεται λοιπόν πως οι πιπέτες που επαναχρησιμοποιούνται, όπως αυτή του καθαριστικού θειικού οξέως, δεν ακουμπάνε ποτέ κάποια άλλη επιφάνεια εκτός από το ίδιο το οξύ ή το δοχείο του εσωτερικά. Επίσης καλό είναι προ της εισαγωγής στο φιαλίδιο χαλαζία η κάθε πιπέτα να τινάζεται έντονα ώστε να απομακρυνθούν χνούδια και σκόνες που επικάθονται στο σώμα της και μεταφέρονται στο φιαλίδιο.

Στην περίπτωση που κρίνεται αναγκαίο, όταν για παράδειγμα μετά από ένα πολύ ισχυρό δείγμα, όπως το τελευταίο πρότυπο βαθμονόμησης της υψηλής περιοχής, πρέπει να μετρηθεί υπόστρωμα για να διαπιστωθεί πόσο κοντά βρίσκεται η καμπύλη βαθμονόμησης στην αρχή των αξόνων, τότε ο αριθμός των επαναλήψεων του κύκλου πλύσεων με θειικό οξύ και απιονισμένο νερό είναι στην κρίση του ερευνητή. Το μόνο κόστος από την αύξηση των επαναλήψεων είναι χρονικό. Σε κάθε περίπτωση, τα ανωτέρω βήματα έχουν δοκιμαστεί σε βάθος χρόνου και έχουν κριθεί επαρκή για να μην υπάρχει αισθητή αλλοίωση στα αποτελέσματα λόγω επιμόλυνσης.

3.4.3.2 Παρασκευή Δείγματος προς Μέτρηση

Η παρασκευή των δειγμάτων προς μέτρηση με την ΚΡΑ είναι μια σχετικά απλή και σύντομη διαδικασία. Όπως όλες οι διαδικασίες στο πλαίσιο της προετοιμασίας μιας μέτρησης για την ΚΡΑ, η παρασκευή δείγματος απαιτεί σχολαστικότητα και συναίσθηση της ευαισθησίας της τεχνικής, ώστε να περιορίζεται ο κίνδυνος επιμόλυνσης.

Πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι στην παρασκευή του δείγματος προς ανάλυση δεν περιλαμβάνεται η χημική επεξεργασία του πρωτογενούς δείγματος

ώστε αυτό να περιέλθει σε υγρή διαυγή μορφή και να είναι μετρήσιμο με την ΚΡΑ-11. Η χημική επεξεργασία των δειγμάτων αποτελεί ξεχωριστό και ιδιαίτερα σημαντικό κομμάτι της ΔΔ, ενώ το είδος, η πολυπλοκότητα και η διάρκεια της κάθε μεθόδου ποικίλλει, ανάλογα με την φύση του πρωτογενούς δείγματος. Η χημική επεξεργασία αναλόγως του πρωτογενούς δείγματος θα παρουσιαστεί εκτενώς στο Κεφάλαιο 5.

Αποσαφηνίζοντας λοιπόν την έννοια της παρασκευής δείγματος τονίζεται πως ό,τι ακολουθεί αφορά στο τελικό διαυγές υγρό δείγμα το οποίο αποτελεί – συνήθως – προϊόν χημικής επεξεργασίας. Αυτό το δείγμα προς μέτρηση διαφέρει σε σύσταση από το πρωτογενές, καθώς έχει υποστεί την μετάλλαξη της μήτρας του μέσω της χημικής επεξεργασίας σε αυτήν που έχει επιλεγεί για τις μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, δηλαδή 0.8N HNO₃. Παρά την αλλαγή σύστασης, το επεξεργασμένο δείγμα εξακολουθεί να διαθέτει ανάλογη συγκέντρωση αναλύτη με το πρωτογενές, λαμβάνοντας υπόψη τις αραιώσεις.

Η μόνη περίπτωση το πρωτογενές δείγμα να χρησιμοποιείται ανεπεξέργαστο ως τελικό δείγμα προς μέτρηση, είναι να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις της οπτικής διαύγειας και της καθαρότητας, που μόνο δείγματα καθαρών νερών τις πληρούν. Συγκριτικές μελέτες στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ έδειξαν ότι δεν διαφέρει στατιστικά η μετρούμενη συγκέντρωση αναλύτη σε ανεπεξέργαστο καθαρό περιβαλλοντικό δείγμα νερού, από την συγκέντρωση του ίδιου νερού μετά από χημική επεξεργασία και μετατροπή της μήτρας του σε 0.8N HNO₃ (βλέπε Κεφάλαιο 5).

Στο τελικό δείγμα προστίθεται το κατάλληλο διάλυμα συμπλοκοποιητή για την προστασία της φωτοφωταύγειας. Η διαδικασία παρασκευής είναι ίδια για όλα τα είδη μετρήσεων, ήτοι μετρήσεις βαθμονόμησης, υποστρώματος, ή μετρήσεις ρουτίνας, ανεξαρτήτως είδους δείγματος ή επεξεργασίας την οποία υπέστη το δείγμα για να έρθει στην κατάλληλη για φωσφοριμετρία μορφή. Πιο αναλυτικά, αμέσως μετά το 10^ο βήμα του εσωτερικού καθαρισμού του φιαλιδίου (βλέπε ενότητα §3.4.3.1), τα βήματα παρασκευής του δείγματος έχουν ως εξής:

1. Τοποθετείται νέο ρύγχος στην πιπέτα ακριβείας.
2. Στο καθαρισμένο εσωτερικά φιαλίδιο χαλαζία, εισάγεται 1 mL τελικού υγρού διαλύματος με την πιπέτα ακριβείας. Το ρύγχος απορρίπτεται.
3. Τοποθετείται νέο ρύγχος στην πιπέτα ακριβείας.
4. Προστίθεται στο φιαλίδιο 1.5 mL από το κατάλληλο για τον αναλύτη υπό διερεύνηση διάλυμα συμπλοκοποιητή. Το ρύγχος απορρίπτεται.

5. Τοποθετείται το πώμα στην κορυφή, το φιαλίδιο αφαιρείται προσεκτικά από την βάση του και αναποδογυρίζεται μερικές φορές απαλά, ώστε να διασφαλιστεί επαρκής μίξη των δύο διαλυμάτων. Το υγρό δείγμα είναι έτοιμο προς μέτρηση.

Η ανακίνηση του υγρού δείγματος είναι σημαντικό να διενεργείται απαλά, καθώς οι βίαιες κινήσεις ευνοούν την δημιουργία φυσαλίδων και αφρού που αποτελούν πολύ δυνατούς αποσβέστες της φωτοφωταύγειας. Γι' αυτόν τον λόγο δεν χρησιμοποιείται ποτέ ο αναδευτήρας τύπου Vortex για την ανάμειξη του τελικού υγρού δείγματος με το διάλυμα συμπλοκοποιητή. Επίσης για την διατήρηση της καθαρότητας των εξωτερικών επιφανειών, όταν τα φιαλίδια δεν είναι τοποθετημένα στην ειδική βάση από αφρολέξ, ο ενδεδαιγμένος χειρισμός τους γίνεται με τον δείκτη του χεριού στο πώμα και τον αντίχειρα στην βάση του φιαλιδίου, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.44.

Η πιπέτα ακριβείας είναι ρυθμισμένη σε δόσεις των 500 μL για την διευκόλυνση της εισαγωγής των διαλυμάτων, καθώς έτσι δεν απαιτούνται ενδιάμεσες επαναρυθμίσεις της πιπέτας· αρκούν δυο επαναλήψεις για το διάλυμα δείγματος και τρεις για το διάλυμα συμπλοκοποιητή. Σημειωτέον πως στο πλαίσιο της οικονομικότερης διαχείρισης των αναλωσίμων της μονάδας ΚΡΑ, το ρύγχος για την μετάγγιση του διαλύματος συμπλοκοποιητή μπορεί να χρησιμοποιείται ξανά για τον ίδιο σκοπό, αρκεί να απορρίπτεται στο τέλος μιας σειράς μετρήσεων, και ανάμεσα στις μετρήσεις να τοποθετείται με την άκρη του ρύγχους επάνω σε καθαρή επιφάνεια που υπάρχει ειδικά για την φύλαξή του.

3.4.3.3 Προμετρητικός Έλεγχος

Έχοντας ολοκληρώσει την προετοιμασία του δείγματος προς ανάλυση, επόμενο βήμα είναι ο οπτικός έλεγχός του. Ο έλεγχος είναι ποιοτικός και γίνεται σε δυο βήματα. Στο πρώτο ελέγχεται η οπτική διαύγεια των επιφανειών του φιαλιδίου χαλαζία, η οποία μπορεί να αλλοιωθεί από λεκέδες, σκόνη ή δακτυλικά αποτυπώματα. Έμφαση δίνεται στο κυρίως σώμα του παραλληλόγραμμου φιαλιδίου, δηλαδή στο μέσον των εδρών του. Για την ορθή διεξαγωγή μιας μέτρησης, ειδικά όταν πρόκειται για μετρήσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης ή γενικά στην χαμηλή μετρητική περιοχή της ΚΡΑ, οι επιφάνειες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν καθαρότερες. Η χρήση γαντιών νιτριλίου, η χρήση της βάσης από αφρολέξ κατά την προετοιμασία του δείγματος, και εν γένει η σχολαστικότητα στην τέλεση των διαδικασιών βοηθούν στο να διατηρούνται οι επιφάνειες πολύ καθαρές για αρκετές μετρήσεις. Στην περίπτωση που ο οπτικός ποιοτικός έλεγχος των εξωτερικών επιφανειών του φιαλιδίου βρει την διαύγεια των επιφανειών κατώτερη του

επιθυμητού, τότε ακολουθείται η διαδικασία εξωτερικού καθαρισμού του φιαλιδίου που περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα. Σε κάθε περίπτωση, ακόμα και αν δεν κρίνεται ο καθαρισμός απαραίτητος, συνιστάται να διεξάγεται εξωτερικός καθαρισμός περίπου κάθε 10 μετρήσεις.

Πέραν της αξιολόγησης της διαύγειας των εξωτερικών επιφανειών, το δεύτερο βήμα του οπτικού ελέγχου, και πιο σημαντικό για την επερχόμενη μέτρηση, περιλαμβάνει την αξιολόγηση της διαύγειας και καθαρότητας του υγρού δείγματος προς μέτρηση. Το τελευταίο, είτε είναι το ίδιο το πρωτογενές δείγμα, είτε αποτελεί προϊόν χημικής επεξεργασίας του πρωτογενούς δείγματος, πρέπει να είναι πλήρως διαυγές, ομογενές και άχρωμο, να μην έχει οποιοδήποτε είδους αιωρούμενα σωματίδια, να μην έχει φυσαλίδες, και γενικά να μην έχει κάποιο χαρακτηριστικό που κατά τον οπτικό έλεγχο να τραβάει την προσοχή.

Διαύγεια Υγρού Δείγματος

Η διαύγεια του υγρού δείγματος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απομείωση που θα υποστεί η ακτίνα διέγερσης του laser, αλλά και την απομείωση της παραγόμενης ακτινοβολίας φωτοφωταύγειας από τον αποδιεγειρόμενο αναλύτη. Ένα ημιδιαφανές υγρό δείγμα όχι μόνο διεγείρεται ημιτελώς, επομένως παράγει αποδιεγειρόμενο λιγότερη φωτοφωταύγεια από όση δύναται, αλλά και η ίδια η παραγόμενη φωταύγεια αποσβένεται μερικώς, με αποτέλεσμα την αλλοίωση του υπολογιζόμενου τελικού αποτελέσματος συγκέντρωσης. Το ανωτέρω πρόβλημα είναι μια μορφή του φαινομένου που αποκαλείται *επίδραση του εσωτερικού φίλτρου* (inner filter effect). Το εν λόγω φαινόμενο αρχικά αφορούσε σε διαλύματα πολύ πυκνά σε συγκέντρωση αναλύτη, στα οποία η πλευρά του φιαλιδίου στην οποία έφτανε πρώτα η ακτινοβολία διέγερσης λειτουργούσε ως φίλτρο λόγω της υψηλής της συγκέντρωσης, μην επιτρέποντας την πλήρη διέγερση των μορίων στην άλλη πλευρά του φιαλιδίου, με αποτέλεσμα την μειωμένη εκπομπή ακτινοβολίας αποδιέγερσης [79]. Αργότερα, ο ορισμός του φαινομένου συμπεριέλαβε όλες τις περιπτώσεις κατά τις οποίες η ίδια η φύση του υγρού διαλύματος υπό ανάλυση δυσχεραίνει την μέτρησή του. Για παράδειγμα, όταν το δείγμα είναι χρωματισμένο, ειδικά εάν η απόχρωσή του είναι κιτρινωπή, παρατηρείται σημαντική απορρόφηση της ακτινοβολίας των 420 nm που εξέρχεται από το θάλαμο χρωστικής ουσίας, ιδιότητα που αποδίδεται στο κίτρινο χρώμα [27].

Η διαύγεια του υγρού διαλύματος περιορίζεται και από αιωρούμενα σωματίδια κάθε είδους, συμπεριλαμβανομένων και των μικροφυσαλίδων, καθώς δρουν ως αποσβέστες της παραγόμενης φωτοφωταύγειας και αλλοιώνουν ποιοτικά την

μέτρηση. Τέλος, η ανομοιογένεια ενός δείγματος, δηλαδή η ατελής μίξη του διαλύματος συμπλοκοποίησης με το υγρό δείγμα στο φιαλίδιο χαλαζία, περιορίζει τον αριθμό μορίων αναλύτη που δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με τον συμπλοκοποιητή, και κατά συνέπεια μειώνεται ο βαθμός προστασίας της φωτοφωταύγειας.

Ο έλεγχος για την εμφάνιση οποιουδήποτε από τα παραπάνω φαινόμενα διενεργείται κατά το 5^ο βήμα της παρασκευής του δείγματος προς μέτρηση (βλέπε ενότητα §3.4.3.2). Μετά την ελαφριά ανακίνηση του σφραγισμένου με το πώμα φιαλιδίου χαλαζία, τα βήματα έχουν ως εξής:

1. Το φιαλίδιο, πάντα με τον αντίχειρα στην βάση και τον δείκτη στο πώμα (Σχ. 3.44), κρατείται μπροστά από πηγή λευκού φωτός, όπως η λάμπα φωτισμού του χώρου, και ανακινείται αργά σε όλες τις κατευθύνσεις.
2. Αναζητούνται εμφανή αιωρούμενα σωματίδια ή φυσαλίδες. Αναζητούνται επίσης διαθλάσεις του φωτός κατά την αργή και ελαφριά ανακίνηση, οι οποίες υποδηλώνουν ανομοιογένεια στην μίξη.
3. Ελέγχονται οι εξωτερικές επιφάνειες για πιθανούς λεκέδες.
4. Εάν η οπτική διαύγεια είναι αποδεκτή, το φιαλίδιο χαλαζία είναι έτοιμο για τοποθέτηση στον θάλαμο φιαλιδίων της μονάδας ΚΡΑ-11.

Με την κατάλληλη χημική επεξεργασία αλλά και την ορθή εφαρμογή των πρωτοκόλλων προετοιμασίας αντιμετωπίζονται τα περισσότερα από τα παραπάνω ζητήματα. Το πρόβλημα που εξακολουθεί συνηθέστερα να παρατηρείται είναι η παρουσία λεπτών ινών από χνούδι ή σωματίδια σκόνης αιωρούμενα στο υγρό δείγμα, τα οποία μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το εισερχόμενο και εξερχόμενο φως. Τα χνούδια και η σκόνη συνήθως μεταφέρονται με τις πιπέτες μιας χρήσης που χρησιμοποιούνται για τις πλύσεις του εσωτερικού των φιαλιδίων. Μια βίαιη ανακίνηση της κάθε πιπέτας προ της εισαγωγής στο φιαλίδιο περιορίζει την μεταφορά σκόνης. Τα χνούδια πολλές φορές λόγω δυνάμεων συνάφειας διατηρούνται στην επιφάνεια του υγρού και εκ πρώτης όψεως δεν φαίνονται, όμως μια απαλή ανακίνηση του φιαλιδίου τα αναδεικνύει. Βίαιη ανακίνηση έχει αθέμιτο αποτέλεσμα καθώς δημιουργεί φυσαλίδες.

Αν και συνιστάται τα δείγματα να είναι ελευθέρως αιωρούμενων σωματιδίων, στην περίπτωση που όντως παρατηρηθεί αιωρούμενη κάποια ίνα ικανού μεγέθους και η απόρριψη του δείγματος δεν αποτελεί δυνατή επιλογή, με κατάλληλες κινήσεις του

φιαλιδίου φροντίζεται η ίνα να παραμείνει στην επιφάνεια του υγρού ώστε να μην βρίσκεται στο κυρίως σώμα του φιαλιδίου.

Οι εξωτερικές επιφάνειες συνιστάται να είναι πεντακάθαρες, αλλά ακόμα και αν παρατηρηθεί κάποιος λεκές, η αυστηρότητα εξαντλείται στην επιφάνεια με την χαρακτηριστική ένδειξη «6» που είναι χαραγμένη στο άνω δεξί άκρο της, καθώς και στην επιφάνεια εκ δεξιών αυτής, καθώς από αυτές τις δύο διέρχεται η εισερχόμενη και η εξερχόμενη του φιαλιδίου ακτινοβολία. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί λεκές σε αυτές τις δύο, και δη στο μέσον αυτών, ο καθαρισμός τους είναι απαραίτητος.

3.4.3.4 Εξωτερικός Καθαρισμός Φιαλιδίων Χαλαζία

Σε περίπτωση που οι εξωτερικές επιφάνειες του φιαλιδίου χρήζουν καθαρισμού, η διαδικασία απομάκρυνσης των λεκέδων περιλαμβάνει πλύσεις με καθαρή μεθανόλη (CH_3OH) και απιονισμένο νερό (H_2O) διαδοχικά, ενώ οι επιφάνειες στεγνώνονται με κοινό χαρτί καθαρισμού. Εάν λοιπόν κατά το 4^ο βήμα της διαδικασίας οπτικής αξιολόγησης του φιαλιδίου (βλέπε ενότητα §3.4.3.3) η οπτική του διαύγεια κριθεί μη αποδεκτή λόγω λεκιασμένων εξωτερικών επιφανειών, τα βήματα εξωτερικού καθαρισμού του δείγματος έχουν ως εξής:

1. Το φιαλίδιο, περιέχοντας το έτοιμο δείγμα προς μέτρηση και σφραγισμένο με το πώμα του, κρατείται με τον ενδεδειγμένο τρόπο πάνω από το δοχείο απόρριψης υγρών (Σχ. 3.12).
2. Με την πιπέτα μιας χρήσης που υπάρχει αποκλειστικά για πλύσεις με μεθανόλη, ρίχνονται περίπου 3-5 mL σε κάθε επιφάνεια με φορά από πάνω προς τα κάτω. Η μεθανόλη αφήνεται να στάξει στο δοχείο.
3. Χωρίς να σκουπιστεί το φιαλίδιο, ακολουθούν πλύσεις των επιφανειών με απιονισμένο νερό με την χρήση του υδροβολέα. Το νερό αφήνεται να στάξει στο δοχείο.
4. Το φιαλίδιο τοποθετείται όρθιο σε επίπεδη επιφάνεια, πάνω σε χαρτί καθαρισμού ώστε να σκουπιστεί η βάση του.
5. Η άκρη ενός χαρτιού καθαρισμού πλησιάζεται στο αυλάκι μεταξύ πώματος και άνω επιφάνειας του φιαλιδίου ώστε να απορροφήσει τα υγρά που παραμένουν σε εκείνο το σημείο.
6. Διπλώνεται χαρτί καθαρισμού αρκετές φορές ώστε να δημιουργηθεί μια στενή και παχιά λωρίδα χαρτιού για απορρόφηση. Η διπλωμένη πλευρά του χαρτιού περνιέται από κάθε επιφάνεια του φιαλιδίου μια

φορά από πάνω προς τα κάτω, από στεγνό σημείο της κάθε φορά, ώστε να απομακρύνει της σταγόνες που έχουν απομείνει πάνω στις επιφάνειες.

7. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 1, 3 και 4 της διαδικασίας οπτικής αξιολόγησης του φιαλιδίου.

Με τον καθαρισμό των εξωτερικών επιφανειών του φιαλιδίου, η διαδικασία προετοιμασίας δείγματος ολοκληρώνεται και το δείγμα είναι έτοιμο για να τοποθετηθεί στον θάλαμο δειγμάτων της μονάδας ΚΡΑ-11.

3.5 Μέτρηση και Διαχείριση Αποτελέσματος

Η μέτρηση του δείγματος είναι το προτελευταίο στάδιο στην ανάλυση δειγμάτων με την μέθοδο της ΚΡΑ. Το πρωτογενές δείγμα, χημικά επεξεργασμένο ή ανεπεξεργαστο υπό προϋποθέσεις, αναμειγμένο στο ειδικό φιαλίδιο με το κατάλληλο διάλυμα συμπλοκοποίησης για την προστασία της φωτοφωταύγειας που θα παραγάγει, υπόκειται σε ακτινοβολή ώστε να διεγερθούν οι σύμπλοκες ενώσεις μορίων αναλύτη-συμπλοκοποιητή, και αποδιεγειρόμενες να φωταυγάζουν, ώστε να τροφοδοτήσουν με δεδομένα την ανιχνευτική διάταξη της μονάδας ΚΡΑ-11.

3.5.1 Διεξαγωγή Μέτρησης

Η διεξαγωγή μιας μέτρησης είναι μια διαδικασία η οποία ελέγχεται εξ ολοκλήρου από το συνοδευτικό λογισμικό ΚΡΑWin[®], και περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα §3.2. Συνοπτικά, στην κύρια οθόνη εργασίας της τρέχουσας *παρτίδας* προστίθεται νέο δείγμα για το οποίο εισάγονται τα απαραίτητα στοιχεία, και δίνεται η εντολή διεξαγωγής μέτρησης *Analyse Selection* (Σχ. 3.24). Με το που δίνεται η εντολή, ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενεργοποίησης των εσωτερικών κλειδωμάτων ασφαλείας της μονάδας (interlocks), ενώ η ενδεικτική φωτεινή λυχνία στο άνω δεξί άκρο της πόρτας του θαλάμου δειγμάτων γίνεται κόκκινη, από πράσινη που είναι για όσο διάστημα η μονάδα ΚΡΑ-11 βρίσκεται σε λειτουργία. Η διάρκεια μιας μέτρησης δεν διαρκεί πάνω από ένα λεπτό της ώρας, για ακτινοβολή της τάξης των χιλίων παλμών. Άμα τη λήξει της, ακούγεται πάλι ο χαρακτηριστικός ήχος ξεκλειδώματος των εσωτερικών κλειδωμάτων ασφαλείας και η φωτεινή λυχνία ξαναγίνεται πράσινη.

3.5.1.1 Υπολογισμοί

Από εκείνο το σημείο μεσολαβούν μερικά δευτερόλεπτα μέχρι το λογισμικό να επεξεργαστεί τα δεδομένα που του τροφοδοτεί η μονάδα, και σύντομα εμφανίζεται στην οθόνη η αναφορά της μέτρησης (Σχ. 3.25). Το υπολογιστικό κομμάτι της διαχείρισης των δεδομένων περιγράφηκε στην ενότητα §3.1.4. Συνοπτικά αναφέρεται πως, στην καμπύλη εξασθένησης της λογαριθμισμένης μέσης έντασης φωσφορισμού του δείγματος υπό μέτρηση μπορεί να προσαρμοσθεί ευθεία αναδρομής, της οποίας η παρέκταση στην τεταγμένη δίνει την θεωρητική μέγιστη ένταση που δύνανται να παράγουν αποδιεγειρόμενα όλα του τα μόρια αναλύτη (βλέπε Σχ. 3.1, Σχ. 3.2, Σχ. 3.3 και Σχ. 3.17, Σχ. 3.18, Σχ. 3.19). Συνεπώς, με κατάλληλα βαθμονομημένη την τεταγμένη, η ένταση φωταύγειας μπορεί να μεταφραστεί σε ποσότητα αναλύτη υπό διερεύνηση. Σημειωτέον πως προηγείται αφαίρεση υποστρώματος και ελαφριά εξομάλυνση της καμπύλης εξασθένησης, προτού προσαρμοσθεί ευθεία αναδρομής για να προκύψει το *σημείο τομής*.

Το *σημείο τομής* είναι το «ακατέργαστο» αποτέλεσμα μιας μέτρησης, και είναι διαθέσιμο στο πεδίο *Intercept* της αναφοράς μέτρησης, εκφραζόμενο σε τυχαίες μονάδες έντασης φωταύγειας. Η μόνη παρέμβαση που έχει υποστεί, είναι η διόρθωση με τον *λόγο αναφοράς*, η αποκαλούμενη *διόρθωση αναφοράς* (reference correction). Όπως προαναφέρθηκε, μαζί με την καμπύλη εξασθένησης του δείγματος υπό μέτρηση, παράλληλα τροφοδοτείται στο λογισμικό και η καμπύλη εξασθένησης του δείγματος αναφοράς που μετρείται ταυτόχρονα. Το *σημείο τομής* του δείγματος αναφοράς συγκρίνεται με το *σημείο τομής* για το ίδιο δείγμα που προέκυψε την πρώτη φορά που μετρήθηκε κατά την βαθμονόμηση. Από αυτό προκύπτει ο *λόγος αναφοράς*, με τον οποίο διαιρείται το *σημείο τομής* του δείγματος υπό μέτρηση (βλέπε ενότητα §3.3.3.3). Με την αντιστοίχιση του προκύπτοντος διορθωμένου *σημείου τομής* στην καμπύλη βαθμονόμησης με την συγκέντρωση αναλύτη, προκύπτει το τελικό αποτέλεσμα. Η *διόρθωση αναφοράς* μπορεί να απενεργοποιηθεί από τις ρυθμίσεις, εάν είναι επιθυμητό. Το ίδιο μπορεί να γίνει και για τις διορθώσεις υποστρώματος και εξομάλυνσης της καμπύλης εξασθένησης (βλέπε ενότητα §3.2.2.3).

3.5.2 Ποιοτική Αξιολόγηση Αποτελέσματος

Η εγκυρότητα του αποτελέσματος που αποτυπώνεται στην αναφορά μέτρησης, και επομένως η αξιοπιστία της μετρητικής ικανότητας της μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, σχετίζεται άμεσα με την ομαλή διεξαγωγή μιας

μέτρησης σε όλα τα στάδια που την απαρτίζουν, δηλαδή από την επεξεργασία του πρωτογενούς δείγματος, την προετοιμασία του επεξεργασμένου δείγματος, μέχρι και την ανάλυσή του. Από την πλευρά της η μονάδα ΚΡΑ-11, υπό την προϋπόθεση ότι συντηρείται επαρκώς, διασφαλίζει ότι το τελευταίο στάδιο διεξάγεται με συνέπεια και αξιοπιστία. Στα πρώτα δυο στάδια όμως όπου η επίδραση του ανθρώπινου παράγοντα είναι καθοριστική, λόγω της πολυπλοκότητας της χημικής επεξεργασίας και γενικά της ευαισθησίας της μεθόδου στην καθαρότητα των αντιδραστηρίων, η πιθανότητα λάθος χειρισμού ή μη επιθυμητής έκβασης που μπορεί να παρεκτρέψει το αποτέλεσμα είναι αυξημένη.

Η επίδραση ενός λάθους, ανεξαρτήτως είδους, δεν είναι άμεσα αντιληπτή στο τελικό αποτέλεσμα, ειδικά όταν πρόκειται για μέτρηση για την οποία δεν υπάρχουν εναλλακτικοί τρόποι επαλήθευσής της. Για τον λόγο αυτό, το τελικό αποτέλεσμα συνοδεύεται στην αναφορά μέτρησης από διάφορα άλλα υπολογισμένα μεγέθη τα οποία παίζουν τον ρόλο των ποιοτικών δεικτών, ώστε να δημιουργείται μια πλήρης εικόνα της συμπεριφοράς ενός δείγματος κατά την μέτρηση, αλλά και της ποιότητας των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν, ώστε ο χρήστης / ερευνητής να αξιολογεί την πιστότητα της μέτρησης. Τα μεγέθη αυτά είναι η μέση διάρκεια εξασθένησης φωσφορισμού τ του μετρημένου δείγματος, και ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2 της προσαρμοσμένης ευθείας αναδρομής στα λογαριθμισμένα δεδομένα έντασης φωτοφωταύγειας του δείγματος.

3.5.2.1 Αξιολόγηση Προσαρμογής Καμπύλης Εξασθένησης

Σύμφωνα με τη θεωρία, όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα §2.5.3.1, η εξασθένηση της έντασης της ανιχνευόμενης φωτοφωταύγειας που παράγεται από το αποδιεγειρόμενο δείγμα υπό μέτρηση είναι εκθετικής μορφής, όπως δηλώνει και η Εξ. 2.3 που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Επομένως, η καμπύλη εξασθένησης του φυσικού λογάριθμου των πειραματικών σημείων έντασης φωταύγειας, λαμβάνει την μορφή φθίνουσας ευθείας. Στο πλαίσιο των υπολογισμών για να βρεθεί το σημείο τομής της μέτρησης, όπως περιγράφηκε πρωτίτερα (βλέπε ενότητα §3.1.4) και φαίνεται και στα Σχ. 3.18 και Σχ. 3.19, το λογισμικό ΚΡΑWin[®] διενεργεί προσαρμογή ευθείας της μορφής $y = b - ax$ στα λογαριθμισμένα πειραματικά δεδομένα με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Το πόσο καλή είναι η προσαρμογή ευθείας μέσω ελαχίστων τετραγώνων στα λογαριθμισμένα δεδομένα μιας μέτρησης, συνεπώς κατά πόσον αυτά προσομοιάζουν μια ευθεία, είναι μια ένδειξη του κατά πόσον η πραγματική εξασθένηση των πειραματικών δεδομένων προ της λογαρίθμησης, ήταν όντως

εκθετικής μορφής. Η ποιότητα προσαρμογής της ευθείας στα πειραματικά δεδομένα φαίνεται από τον *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 . Το R^2 είναι δείκτης του πόσο καλά τα πειραματικά σημεία κείνται επί της ευθείας αναδρομής [77], παίρνοντας τιμές από 0 έως 1, με την τιμή της μονάδας να υποδηλώνει πως τα πειραματικά σημεία κείνται πάνω στην ευθεία αναδρομής. Κάθε μέτρηση δείγματος με την μονάδα ΚΡΑ-11 συνοδεύεται στην αναφορά μέτρησης από τον *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 της προσαρμογής της καμπύλης εξασθένησης.

Εάν ο φωσφορισμός ενός δείγματος υπό μέτρηση εξασθενεί όπως ορίζει η θεωρία, δηλαδή εκθετικά, τότε το δείγμα συμπεριφέρεται ποιοτικά όπως ακριβώς χρειάζεται για να διεξαχθεί ομαλά η μέτρηση, καθώς τα εκθετικά φθίνοντα πειραματικά της σημεία προσαρμόζονται απόλυτα σε μια ευθεία όταν λογαριθμιστούν, δίνοντας *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* ίσο με την μονάδα. Συνεπώς η ευθεία αναδρομής αναπαριστά πιστά την συμπεριφορά εξασθένησης του φωσφορισμού του δείγματος, άρα μπορεί να εκτιμήσει αξιόπιστα μέσω παρέκτασής της την μέγιστη θεωρητική τιμή έντασης φωταύγειας στο σημείο $x = 0$ (δηλαδή την χρονική στιγμή t_0).

Αντίθετα, εάν για κάποιο λόγο η εξασθένηση του φωσφορισμού του δείγματος δεν έχει εκθετική μορφή, τα λογαριθμισμένα πειραματικά σημεία δεν προσαρμόζονται καλά σε ευθεία, με αποτέλεσμα το *σημείο τομής* που προκύπτει από την παρέκταση αυτής της ευθείας να μην είναι αξιόπιστο. Η διατάραξη της αναμενόμενης εκθετικής εξασθένησης του φωσφορισμού ενός δείγματος με την επακόλουθη άμεση πτώση του *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 της μέτρησης μπορεί να οφείλεται σε διάφορες αιτίες. Συνήθης ύποπτος είναι μη επιθυμητή φωταύγεια παρεμβολής προερχόμενη από ουσίες που δεν αφαιρέθηκαν κατά την χημική επεξεργασία, η οποία παρεμβολή επιμηκύνει χρονικά την εξασθένηση, αλλοιώνοντας ταυτόχρονα μορφολογικά την γραφική αναπαράστασή της (Σχ. 3.28).

Η εξασθένηση αλλοιώνεται μορφολογικά και όταν δεν ανιχνεύεται επαρκής φωσφορισμός για να δημιουργηθούν καμπύλες, κάτι που συμβαίνει σε κατάσταση εκτεταμένης απόσβεσης φωταύγειας λόγω ακάθαρτης μήτρας δείγματος, λόγω φτωχής συμπλοκοποίησης ή ελλιπούς προστασίας της φωτοφωταύγειας από τον συμπλοκοποιητή (Σχ. 3.29). Σε κάθε περίπτωση, ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης* της μέτρησης πέφτει πολύ κάτω από την συνιστώμενη από τον κατασκευαστή τιμή των $R^2 > 0.99$.

Εν γένει, οποιαδήποτε τιμή *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* μικρότερης του $R^2 < 0.99$ μπορεί να αποτελέσει βάση αμφισβήτησης της αξιοπιστίας μιας μέτρησης, πρακτικά όμως αυτό δεν συμβαίνει συχνά. Ακολουθώντας πιστά τα πρωτόκολλα

επεξεργασίας και προετοιμασίας δείγματος, οι μετρήσεις με την ΚΡΑ δίνουν $R^2 > 0.999$. Το λογισμικό της μονάδας είναι ρυθμισμένο να εμφανίζει την καμπύλη εξασθένησης της μέτρησης για κάθε $R^2 < 0.96$. Σε αυτή την μάλλον οριακή κατάσταση, εναπόκειται πλέον στην κρίση και στην εμπειρία του χρήστη / ερευνητή να αξιολογήσει οπτικά ο ίδιος την καμπύλη εξασθένησης, στο τμήμα των *χρονικών θυρών* (συνήθως των 5-49) που χρησιμοποιείται για την προσαρμογή της ευθείας, ώστε να αποφανθεί εάν η εξασθένηση είναι επαρκώς γραμμική ώστε η χαμηλή της συσχέτιση να μην την καθιστά αναξιόπιστη. Σε κάθε περίπτωση, οποιαδήποτε τιμή κατώτερη του $R^2 > 0.9$ καθιστά μια μέτρηση μη αποδεκτή, εκτός και αν αφορά μέτρηση κενού δείγματος ή υποστρώματος, όπου η απουσία αναλύτη συνεπάγεται ανεπαρκή φωτοφωταύγεια.

3.5.2.2 Αξιολόγηση Μέσης Διάρκειας Φωσφορισμού

Το έτερο μέγεθος που αποτελεί ποιοτικό χαρακτηριστικό μιας μέτρησης είναι η *μέση διάρκεια εξασθένησης του φωσφορισμού* (βλέπε ενότητα §2.2.3.2). Η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* (mean phosphorescence lifetime) όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία χάριν συντομίας, είναι ουσιαστικά μια ένδειξη του πόσο διατηρούνται κατά μέσο όρο στην διεγερμένη τους κατάσταση τα μόρια του αναλύτη, πριν αυτά αποδιεγερθούν και φωταυγασούν. Η έννοια αυτή δεν πρέπει να συγχέεται με την χρονική διάρκεια που παρατηρείται, ανιχνεύεται και καταγράφεται φωτοφωταύγεια κατά την διεξαγωγή μιας μέτρησης.

Στην περίπτωση του ουρανίου, του αναλύτη που απασχόλησε εξ ολοκλήρου την παρούσα ΔΔ, τα ιόντα ουρανού διεγείρονται όλα μαζί, αποδιεγείρονται όμως σε διαφορετικούς χρόνους, με τα μακροβιότερα να διατηρούνται στη τριπλή διεγερμένη κατάσταση ακόμα και για πάνω 1000 μs . Κατά μέσο όρο όμως η παραμονή τους στην τριπλή κατάσταση είναι για 200 με 300 μs , και αυτό ανάλογα με το είδος του συμπλοκοποιητή που θα χρησιμοποιηθεί για να τα προστατέψει από την κρουστική απόσβεση, όπως θα φανεί σε επόμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 6).

Ενδεικτικά για λόγους σύγκρισης, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* άλλων αναλύτων με τους κατάλληλους συμπλοκοποιητές ποικίλει: το ευρώπιο παρουσιάζει περίπου ίδια συμπεριφορά με το ουράνιο, αν όχι ελαφρώς μακροβιότερη. Το δυσπρόσιο και το σαμάριο ανήκουν στο ένα άκρο με μέσες διάρκειες φωσφορισμού από 10 μs έως 20 μs αντίστοιχα, ενώ στο άλλο άκρο το τέρβιο φτάνει τα 1200 μs [65].

Η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* μιας μέτρησης είναι περισσότερο μια ενδεικτική τιμή που πρέπει να εμπίπτει σε ένα ορισμένο εύρος τιμών, ώστε να καθίσταται μια μέτρηση αποδεκτή. Το εύρος αυτό ορίζεται στις ρυθμίσεις θέτοντας τα άνω και κάτω

όρια συναγερμών (βλέπε ενότητα §3.2.2.2), και είναι συνάρτηση των ειδικών συνθηκών μιας μέτρησης. Για το ουράνιο, σύμφωνα με τον κατασκευαστή αυτό το εύρος κυμαίνεται από 150 έως 350 μs , αν και το κάτω άκρο στην πράξη μπορεί να χαμηλώσει αξιόπιστα περαιτέρω έως και τα 100 μs , όπως αποδείχθηκε στο πειραματικό έργο της ΔΔ, ενώ δεν αποκλείεται να δοθεί ακριβές αποτέλεσμα και με μικρότερη τιμή (βλέπε Κεφάλαια 5 και 6).

Η μέση διάρκεια φωσφορισμού προκύπτει από την κλίση της ευθείας αναδρομής που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα εξασθένησης του φωσφορισμού (βλέπε ενότητα §2.5.3.1). Όπως προαναφέρθηκε, η προσαρμοσμένη ευθεία της μορφής $y = b - ax$ αναπαριστά όσο το δυνατόν πλησιέστερα την γραμμική εξασθένηση του φωσφορισμού ενός δείγματος, όπως αυτό περιγράφεται από την Εξ. 2.10, δηλαδή $\ln I_t = \ln I_0 - (k_p + k'_r)t$. Η κλίση αυτής της ευθείας εξασθένησης ισούται με $-(k_p + k'_r)$, επομένως από την Εξ. 2.7 προκύπτει πως η μέση διάρκεια φωσφορισμού του αναλύτη είναι ίση με το αρνητικό αντίστροφο της κλίσης της ευθείας αναδρομής, δηλαδή το αντίστροφο του συντελεστή a .

Για να είναι αξιόπιστη μία μέτρηση, πρέπει από την κλίση της ευθείας να προκύπτει $\tau > 100 \mu\text{s}$. Σε αντίθετη περίπτωση η κλίση της ευθείας θεωρείται αρκετά απότομη ώστε να προκύψει αξιόπιστο σημείο τομής από την παρέκτασή της (Σχ. 3.29). Αντίστοιχα, μέση διάρκεια φωσφορισμού μεγαλύτερη των 350 μs είναι πάλι ένδειξη κακής ποιότητας μέτρησης, καθώς η ευθεία εξασθένησης – η κλίση της οποίας την καθιστά πρακτικά οριζόντια – υποδηλώνει ύπαρξη ουσιών που συνεισφέρουν φωταύγεια παρεμβολής, δηλαδή θόρυβο (Σχ. 3.28).

Ο συμπλοκοποιητής Urplex[®] που προωθεί η κατασκευάστρια εταιρία της ΚΡΑ-11 προς χρήση για μετρήσεις ουρανίου εξασφαλίζει αυξημένη μέση διάρκεια φωσφορισμού των ιόντων ουρανυλίου σε ένα δείγμα που ξεπερνά τα 200 μs για την πλειονότητα των υγρών δειγμάτων που μετρούνται. Υπάρχει όμως πιθανότητα η συμπλοκοποίηση να είναι ελλιπής για λόγους που άπτονται κυρίως της χημικής σύστασης του δείγματος, να υπάρχει δηλαδή στατική απόσβεση όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα ιόντα ουρανυλίου τότε αποδιεγείρονται απότομα και η μέση διάρκεια φωσφορισμού πέφτει δραματικά. Η ίδια η μονάδα εάν διαπιστώσει ότι $\tau < 60 \mu\text{s}$, τότε δεν ολοκληρώνει την μέτρηση αδυνατώντας να καταλήξει σε σημείο τομής (Σχ. 3.29). Με μεγαλύτερο τ , δηλαδή με ελαφρώς μικρότερη κλίση, αλλά πάλι μικρότερο από το συνιστώμενο των 100 μs , η μέτρηση ναι μεν θα ολοκληρωθεί, αλλά η αξιοπιστία της θα είναι αμφισβητήσιμη. Συνήθως μετρήσεις με τόσο χαμηλό τ συνοδεύονται από χαμηλό συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης R^2 .

Η μέση διάρκεια φωσφορισμού είναι ένας πολύτιμος ποιοτικός δείκτης μιας μέτρησης, είναι όμως ανοιχτός σε ερμηνεία εάν δεν υπάρχει σχετική εμπειρία, και πάντα πρέπει να κρίνεται με βάση τις ειδικές συνθήκες που χαρακτηρίζουν ένα πείραμα, αλλά και σε συνδυασμό με τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά της μέτρησης. Σαν γενικός κανόνας για την περίπτωση του ουρανίου, μετρήσεις με $\tau > 350 \mu\text{s}$ θεωρούνται επηρεασμένες από φωταύγεια παρεμβολής, ενώ μετρήσεις με $\tau < 100 \mu\text{s}$, ανεξαρτήτως συμπλοκοποιητή ουρανίου, θεωρούνται περιορισμένης αξιοπιστίας. Πάντα όμως οι κρίσεις, όπως και στην περίπτωση των *συντελεστών πολλαπλής συσχέτισης*, πρέπει να συνοδεύονται από οπτική αξιολόγηση της ίδιας της καμπύλης εξασθένησης της μέτρησης.

3.5.2.3 Λόγος Αναφοράς και Απόκριση Δείγματος Αναφοράς

Στην αναφορά μέτρησης, όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.25, μαζί με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του δείγματος υπό μέτρηση αποτυπώνονται και ορισμένα στοιχεία που αφορούν το δείγμα αναφοράς που μετριέται ταυτόχρονα. Αυτά τα δεδομένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω αξιολόγηση της ομαλής διεξαγωγής μιας μέτρησης. Ο λόγος αναφοράς όπως προαναφέρθηκε (βλέπε ενότητα §3.3.3.3) χρησιμοποιείται για την τελική διόρθωση του αποτελέσματος, ώστε να λαμβάνονται υπόψη αυξομειώσεις που παρατηρούνται στην ένταση του laser. Όσο πιο κοντά στην μονάδα παραμένει ο λόγος αναφοράς μιας μέτρησης, τόσο λιγότερο υπερεκτιμάται η συγκέντρωση του δείγματος υπό μέτρηση, παραμένοντας στο επίπεδο που αντιστοιχεί στο σημείο τομής που έδωσε ο φωσφορισμός του.

Αντίθετα, όσο φθίνει το δείγμα αναφοράς ποιοτικά, συμπαρασύροντας στην πτώση τον λόγο αναφοράς, τόσο αλλοιώνεται το αποτέλεσμα της μέτρησης. Η επιρροή του προκύπτοντος λόγου αναφοράς φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχ. 3.38, ανεξαρτήτως δείγματος αναφοράς. Στο σχήμα παρατίθεται από πραγματικά πειραματικά δεδομένα σε βάθος χρόνου ενός έτους η ανιχνευόμενη συγκέντρωση ενός διαλύματος σε μία σειρά πολυάριθμων μετρήσεων, οι οποίες έγιναν φυσικά με διαφορετικές βαθμονομήσεις, συνεπώς με διαφορετικά δείγματα αναφοράς. Η ανιχνευόμενη συγκέντρωση υπολογίζεται υψηλότερη όσο φθίνει ο λόγος αναφοράς.

Συνεπώς όσο η τιμή του λόγου αναφοράς απομακρύνεται από την μονάδα, τόσο μειώνεται η ακρίβεια της μέτρησης. Γι' αυτό άλλωστε και ο λόγος αναφοράς αποτελεί κριτήριο για το πότε η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης. Η διερεύνηση της επιρροής του λόγου αναφοράς σε μια μέτρηση παρουσιάζεται εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 5. Η παρακολούθηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του δείγματος αναφοράς λοιπόν, κυρίως της ομαλότητας της καμπύλης εξασθένησης, της μέσης

διάρκειας φωσφορισμού, αλλά και του σημείου τομής του που παρατίθενται στην αναφορά μέτρησης, δίνει μια εικόνα της κατάστασης του δείγματος αναφοράς.

3.5.3 Διαχείριση Αποτελέσματος

Ολοκληρώνοντας την ποιοτική αξιολόγηση μιας μέτρησης και έχοντας αποφανθεί για την αξιοπιστία της, απομένει το τελευταίο στάδιο στην ανάλυση ενός δείγματος: η επεξεργασία των υπολογισμένων μεγεθών ανάλογα με τις απαιτήσεις της έρευνας. Το αποτέλεσμα όπως αποτυπώνεται στην αναφορά μέτρησης τις περισσότερες φορές δεν είναι η πραγματική συγκέντρωση αναλύτη στο πρωτογενές δείγμα, που είναι και το αντικείμενο ανάλυσης. Η χημική επεξεργασία που συνήθως έχει μεσολαβήσει, και οι αραιώσεις ή οι συμπυκνώσεις που αυτή συνεπάγεται, επιβάλλει να γίνουν οι απαραίτητες διορθώσεις αναγωγής συγκέντρωσης στον αρχικό όγκο. Εκτενέστερη αναφορά στις απαραίτητες διορθώσεις αναγωγής που χρειάζονται με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στην παρούσα ΔΔ θα παρατεθεί στο Κεφάλαιο 5 όπου θα περιγραφεί αναλυτικά η μεθοδολογία χημικής επεξεργασίας. Τέλος, πρέπει οι αδιάστατες μονάδες του αποτελέσματος της ΚΡΑ-11 να μετατραπούν σε μονάδες ποιο συναφείς με μετρήσεις πυρηνικής τεχνολογίας για άμεσες συγκρίσεις με ραδιομετρικές μεθόδους, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και ο ορθός υπολογισμός της αβεβαιότητας που συνοδεύει την μέτρηση, καθώς η μονάδα υπολογίζει μόνο αβεβαιότητα Τύπου Α [80].

3.5.3.1 Ραδιομετρική και Ισοτοπική Ανάλυση

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, ως τυπική μέθοδος μοριακής φωταύγειας, δεν δύναται να διεξάγει ραδιομετρική ή ισοτοπική ανάλυση σε ένα δείγμα. Σε επίσημο επίπεδο όμως, ειδικά σε ό,τι έχει να κάνει με ασκήσεις διασύγκρισης μετρήσεων ουρανίου, ζητείται να δίνονται αποτελέσματα σε μονάδες ενεργότητας στην μονάδα όγκου ή στην μονάδα μάζας, αλλά και ισοτοπική ανάλυση του δείγματος ουρανίου. Οι μονάδες μέτρησης του αποτελέσματος συγκέντρωσης ουρανίου που δίνει η ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ έχουν επιλεγεί να είναι αδιάστατες, ενώ στην βιβλιογραφία συνηθίζονται μονάδες μάζας προς όγκο. Οι απαραίτητες μετατροπές των τριών διαβαθμίσεων των αδιάστατων μονάδων συγκέντρωσης που χρησιμοποιούνται με την ΚΡΑ-11 είναι απλή διαδικασία, και γίνονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιστοιχίες:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ }\mu\text{g/L}$$

$$1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng/L}$$

Η μετατροπή του αποτελέσματος από μονάδες μοριακής συγκέντρωσης που δίνει η μονάδα σε μονάδες ενεργότητας είναι πιο σύνθετη διαδικασία, και απαιτεί και μια παραδοχή. Για αρχή να ξεκαθαριστεί πως η μονάδα ΚΡΑ-11 ως τυπική μέθοδος μοριακής φωταύγειας, δεν μπορεί να διεξάγει ιστοτοπική ανάλυση. Τα φωτόνια που εκπέμπονται από τα μόρια του ουρανίου που περιέχονται σε ένα δείγμα δεν είναι η πρωτογενής ακτινοβολία λόγω της ραδιενεργής φύσης του στοιχείου και των ισοτόπων του. Είναι ακτινοβολία αποδιέγερσης στο ορατό φάσμα λόγω τεχνητά προκληθείσας διέγερσης, και προέρχεται από όλα τα μόρια ουρανίου. Επομένως τα φωτόνια που εκπέμπονται αφενός είναι πολύ μικρότερης ενέργειας από τα φωτόνια των ακτινών-γ που εκπέμπονται κατά την διάσπαση πυρήνων ουρανίου, αφετέρου δεν διαφοροποιείται η ενέργεια τους βάσει ισοτόπου προέλευσης, ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους φασματοσκοπικά. Κάτι τέτοιο άλλωστε θα ξέφευγε του σκοπού της τεχνικής της φωσφοριμετρίας.

Συνεπώς, η ΚΡΑ-11 μετράει ολικό ουράνιο σε ένα δείγμα. Με βάση την φυσιολογική ιστοτοπική σύσταση, αλλά και τις ειδικές ραδιενέργειες των ισοτόπων του, μπορεί να υπολογιστούν οι επί μέρους συγκεντρώσεις και ραδιενέργειες. Στο ΕΠΤ-ΕΜΠ υιοθετήθηκε η εξής προσέγγιση: υπό φυσιολογική ιστοτοπική σύσταση, το ισότοπο ^{238}U αποτελεί το 99.27% της μάζας του φυσικού ουρανίου, δηλαδή η απόκλιση της μάζας του ολικού ουρανίου από την μάζα του ^{238}U είναι μικρότερη από 1%. Οι βαθμονομήσεις γίνονται με ονομαστικές συγκεντρώσεις στα πρότυπα βαθμονόμησης που εκφράζονται ως συγκεντρώσεις ^{238}U , η μονάδα λοιπόν βαθμονομείται για μετρήσεις του ισοτόπου ^{238}U , και το αποτέλεσμα που δίνει είναι και αυτό σε όρους συγκέντρωσης ^{238}U . Λαμβάνοντας υπόψη πως η αβεβαιότητα που συνοδεύει την προσαρμογή ευθείας αναδρομής στα δεδομένα εξασθένησης φωσφορισμού πάντα κυμαίνεται γύρω από το 3%, άρα το *σημείο τομής* που προκύπτει από την ευθεία έχει απόκλιση 3%, οι μετρήσεις του συγκεκριμένου ισοτόπου είναι πρακτικά και μετρήσεις ολικού ουρανίου.

Η σκοπός της προσέγγισης αυτής είναι διπλός. Αφενός, όταν χρειάζονται αποτελέσματα για σύγκριση με ραδιομετρικές μεθόδους που είναι ικανές να διεξάγουν ιστοτοπική ανάλυση, από την ΚΡΑ-11 δίνεται αυτόματα αποτέλεσμα σε όρους ^{238}U , αφετέρου, όταν διεξάγονται απλές αναλύσεις δειγμάτων για μέτρηση συγκέντρωσης ουρανίου, το αποτέλεσμα της ΚΡΑ-11 μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρηση ολικού ουρανίου, καθώς η διόρθωση του κατά 1% ούτως ή άλλως περιλαμβάνεται στην τελική αβεβαιότητα της μέτρησης.

3.5.3.2 Ολική Αβεβαιότητα Μέτρησης

Η μονάδα ΚΡΑ-11 και το λογισμικό ΚΡΑWin[®] δίνουν το τελικό αποτέλεσμα συγκέντρωσης αναλύτη σε μονάδες αδιάστατης ποσότητας μερών ανά εκατομμύριο (ppm), συνοδευόμενο από την αβεβαιότητα της μέτρησης. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η αβεβαιότητα αυτή ισούται με την αβεβαιότητα της προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων προσαυξημένη κατά ένα ποσοστό της τάξης του 1% για την χαμηλή μετρητική περιοχή της ΚΡΑ και 3% για την υψηλή, ώστε να λαμβάνεται υπόψη και η αβεβαιότητα που εισάγεται κατά την προετοιμασία δείγματος [65]. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η αβεβαιότητα που δίνει η ΚΡΑ-11 πρόκειται για στατιστική αβεβαιότητα Τύπου Α [80], η οποία συνήθως δεν ξεπερνάει το 3-4%, για κάθε μέτρηση που δεν υστερεί ποιοτικά.

Η αβεβαιότητα της προσαρμογής ευθείας αναδρομής όμως μαζί με την όποια προσαύξηση, δεν αποδίδει σε καμία περίπτωση την πλήρη διάσταση των αβεβαιοτήτων που εισάγονται καθόλα τα στάδια προεργασίας μιας μέτρησης με την μονάδα ΚΡΑ-11, δηλαδή όλων των αβεβαιοτήτων Τύπου Β [80]. Για τον λόγο αυτό στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ αναγνωρίστηκαν οι επί μέρους συνεισφορές αβεβαιότητας και δημιουργήθηκε το πρωτόκολλο που περιγράφεται παρακάτω, βάσει του οποίου γίνεται ο υπολογισμός της τελικής ολικής αβεβαιότητας μιας μέτρησης δείγματος με την μονάδα ΚΡΑ-11.

Αβεβαιότητα Χημικής Επεξεργασίας (Αραιώσεων)

Κατ' αρχάς, στην συνήθη περίπτωση που ένα δείγμα έχει υποστεί χημική επεξεργασία για να μετρηθεί με την ΚΡΑ, εξυπακούεται πως έχει υποστεί και μεταβολές στον όγκο του που έχουν μεταβάλει και την συγκέντρωση του προϊόντος διαλύματος. Επομένως, όπως το αποτέλεσμα της μέτρησης της ΚΡΑ ανάγεται στον αρχικό όγκο του πρωτογενούς δείγματος, έτσι και η αβεβαιότητα της μέτρησης πρέπει να διορθωθεί για όλα τα επιμέρους στάδια, καθώς σε κάθε βήμα εισάγεται αβεβαιότητα. Ειδικά με τις μεθόδους χημικής επεξεργασίας που εφαρμόστηκαν στην παρούσα ΔΔ και θα περιγραφούν στο Κεφάλαιο 5 διεξοδικά, ο σωστός υπολογισμός της αβεβαιότητας της μέτρησης της ΚΡΑ αποτελεί σημαντική συνιστώσα του υπολογισμού της ολικής αβεβαιότητας της μέτρησης ενός δείγματος. Ενσωματώνοντας τις επιμέρους αβεβαιότητες της επεξεργασίας δείγματος, η αβεβαιότητα μέτρησης με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ συνήθως κυμαίνεται χονδρικά γύρω στο 10% όπως θα φανεί στο Κεφάλαιο 5, ανάλογα με την ορθότητα εφαρμογής της μεθοδολογίας.

Αβεβαιότητα Πηγής Βαθμονόμησης

Πέραν του υπολογισμού της αβεβαιότητας της μέτρησης της μονάδας ΚΡΑ-11, στην οποία περιλαμβάνονται και οι αβεβαιότητες των επιμέρους σταδίων της χημικής επεξεργασίας, σημαντικό ρόλο στην ολική αβεβαιότητα παίζει και η βαθμονόμηση της μονάδας. Η ίδια η βαθμονόμηση από την πλευρά της για να διεξαχθεί χρειάζεται πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης τα οποία κουβαλούν και αυτά μια αβεβαιότητα από την πρότυπη πηγή τους. Ανάλυση σε βάθος σχετικά με τα πρότυπα βαθμονόμησης και τον υπολογισμό της αβεβαιότητάς τους θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 4). Προς το παρόν, αρκεί να ειπωθεί πως οι σειρές πρότυπων βαθμονόμησης ουρανίου φέρουν την αβεβαιότητα του πρότυπου διαλύματος ουρανίου WRC006 από το οποίο προέκυψαν με διάλυση, του οποίου η αβεβαιότητα μέσω γ-φασματοσκοπίας βρέθηκε να είναι περίπου 4.5%, σε 1σ.

Αβεβαιότητα Προσαρμογής Καμπύλης Βαθμονόμησης

Η αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης όμως δεν δίνει ολοκληρωμένη εικόνα για την αβεβαιότητα που εισάγεται σε μια μέτρηση από την βαθμονόμηση της μονάδας, καθώς σημαντικό ρόλο παίζει και η προσαρμογή της καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις των προτύπων βαθμονόμησης. Για τον λόγο αυτό, η αβεβαιότητα της καμπύλης βαθμονόμησης, εκφραζόμενη από την μέση τετραγωνική απόκλιση (RMS) της αναδρομής, συνυπολογίζεται στην τελική ολική αβεβαιότητα της μέτρησης ώστε να είναι πλήρης η εικόνα του εύρους τιμών που μπορεί να εμπίπτει το πραγματικό μετρούμενο μέγεθος. Το RMS μιας βαθμονόμησης εξαρτάται από τις μετρήσεις των προτύπων, κάτι που θα φανεί στην διεξοδική ανάλυση του επόμενου κεφαλαίου. Η βελτίωση των μεθόδων και η εξοικείωση με τις πρακτικές βελτίωσαν και το προκύπτον RMS, το οποίο κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 1% και 5% και για τις δυο μετρητικές περιοχές, σε 1σ.

Τελική Ολική Αβεβαιότητα

Συνοψίζοντας, η ολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης με την μονάδα ΚΡΑ-11 δεν εκφράζεται από την αποτυπωμένη στην αναφορά μέτρησης αβεβαιότητα Τύπου Α που την συνοδεύει. Ο υπολογισμός είναι πιο σύνθετος και περιλαμβάνει τον συμψηφισμό των αβεβαιοτήτων Τύπου Β της αβεβαιότητας που διαδίδεται λόγω των χειρισμών κατά την επεξεργασία του δείγματος στην αβεβαιότητα μέτρησης, και τον συνυπολογισμό των υπόλοιπων αβεβαιοτήτων Τύπου Β στην ολική αβεβαιότητα, δηλαδή την αβεβαιότητα της καμπύλης βαθμονόμησης, καθώς και την αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης. Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις τρεις συνιστώσες και

εφαρμόζοντας διάδοση της αβεβαιότητας, υπολογίζεται η ολική αβεβαιότητα μέτρησης ενός δείγματος. Όπως θα φανεί και στα επόμενα κεφάλαια που περιγράφεται το κυρίως πειραματικό έργο της ΔΔ, η συνήθης ολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης με την ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ χονδρικά κυμαίνεται από 5% έως 10%, σε 1σ.

3.6 Σύνοψη Κεφαλαίου

Η φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ αποτελείται από την **μονάδα ανάλυσης κινητικής φωσφορισμού ΚΡΑ-11** της **Chemchek Instruments Inc.** και έναν Ηλεκτρονικό Υπολογιστή **τύπου PC**. Η μονάδα περιλαμβάνει ένα **laser μοριακού αζώτου** ως πηγή ενέργειας, έναν **θάλαμο** για φιαλίδιο διαλύματος **χρωστικής ουσίας στιλβενίου-240** ειδικό για μετρήσεις **ουρανίου**, έναν φωτοστεγανό **θάλαμο δειγμάτων** μέτρησης και αναφοράς, δυο **φωτοπολλαπλασιαστές** τροφοδοτούμενους από **μονάδα υψηλής τάσης**, **μονάδα χαμηλής τάσης** και τέλος τα ηλεκτρονικά του κυκλώματος.

Η ακτίνα διέγερσης του laser προσαρμόζεται από το διάλυμα στιλβενίου ώστε να διεγείρει ουράνιο, και ακτινοβολεί τα δυο δείγματα ταυτόχρονα. Τα διεγερθέντα δείγματα αποδιεγείρονται παράγοντας φωτοφωταύγεια, η οποία ανιχνεύεται και καταγράφεται από την διάταξη. Τα δεδομένα τροφοδοτούνται σειριακά (RS232) στον Η/Υ και ακολουθεί διαχείριση δεδομένων από το **λογισμικό σύστημα ΚΡΑWin[®]** που συνοδεύει την μονάδα ΚΡΑ-11.

Το λογισμικό ΚΡΑWin[®] **ελέγχει το σύνολο** των λειτουργιών της ΚΡΑ-11. Μέσω αυτού διεξάγονται οι μετρήσεις και ρυθμίζεται / προσαρμόζεται η μονάδα στις ανάγκες της εκάστοτε έρευνας. Μέσω του λογισμικού διεξάγεται και η **βαθμονόμηση** των δυο μετρητικών περιοχών της μονάδας. Η **εφαρμογή καμπύλης αναδρομής** στα πειραματικά σημεία δίνει την **καμπύλη βαθμονόμησης** του συστήματος. Η ποιότητα της βαθμονόμησης ελέγχεται με βάση τα **ποιοτικά χαρακτηριστικά** της καμπύλης, ήτοι τον **συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης** και την **μέση τετραγωνική απόκλιση**.

Η ομαλή μετρητική λειτουργία της μονάδας διασφαλίζεται με τον **τακτικό έλεγχο και συντήρηση** των **εξαρτημάτων** και των **αναλωσίμων** της μονάδας, όπως επίσης και από την καλή κατάσταση των **αντιδραστηρίων**. Το φυσίγγιο μοριακού αζώτου, και τα οπτικά μέρη της μονάδας χρήζουν περιοδικής συντήρησης, ενώ συχνή αλλαγή απαιτεί το διάλυμα στιλβενίου.

Το **πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος προς μέτρηση** με την ΚΡΑ διασφαλίζει την ελαχιστοποίηση οπτικών παρεμποδίσεων και ανεπιθύμητων επιμολύνσεων που αλλοιώνουν την ποιότητα και την ομαλότητα μιας μέτρησης. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τον σχολαστικό **εσωτερικό καθαρισμό** του φιαλιδίου χαλαζία, την **ανάμειξη του δείγματος** με το **διάλυμα συμπλοκοποίησης**, τον **εξωτερικό καθαρισμό** του φιαλιδίου, και τέλος την **οπτική επιθεώρηση** του δείγματος.

Το **αποτέλεσμα της μέτρησης** αξιολογείται με βάση τα **ποιοτικά χαρακτηριστικά** της εξασθένησης του φωσφορισμού, ήτοι των **συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης** της προσαρμογής και την **μέση διάρκεια φωσφορισμού** του δείγματος. Προσοχή δίνεται και στον **λόγο αναφοράς** κάθε μέτρησης. Αφού αξιολογηθεί το αποτέλεσμα, γίνεται η τελική διαχείριση του, που περιλαμβάνει κυρίως τον **υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας** της μέτρησης συμπεριλαμβάνοντας και αβεβαιότητες Τύπου Β.

3.7 Πίνακες Κεφαλαίου

| Κωδική Ονοματολογία Πρωτογενών Δειγμάτων ΚΡΑ | | |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Κωδικός Δείγματος (θέση 7) | Προέλευση Κωδικής Ονομασίας | Χρήση |
| 1 0 0 0 0 0 b 0 0 0 | background | Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις κενών δειγμάτων (δειγμάτων μήτρας) που δεν αποτελούν δείγματα υποστρώματος βαθμονόμησης |
| 2 0 0 0 0 0 w 0 0 0 | water | Χρησιμοποιείται σε δείγματα περιβαλλοντικών νερών |
| 3 0 0 0 0 0 u 0 0 0 | uranium | Χρησιμοποιείται σε δείγματα προτύπων διαλυμάτων ουρανίου (που βρίσκονται δηλαδή σε μήτρα αραιού νιτρικού οξέος, συνήθως 0.8N HNO ₃) |
| 4 0 0 0 0 0 o 0 0 0 | other | Χρησιμοποιείται σε βιολογικά δείγματα (δείγματα ούρων, ιστών, κτλ) |
| 5 0 0 0 0 0 s 0 0 0 | soil | Χρησιμοποιείται σε περιβαλλοντικά δείγματα (δείγματα χώματος, βλάστησης, κτλ) |
| 6 0 0 0 0 0 m 0 0 0 | milk | Χρησιμοποιείται σε δείγματα γαλακτοκομικών προϊόντων και λοιπών τροφών |

| Κωδικός Δείγματος (θέση 8) | Χρήση |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 0 0 0 0 0 x 0 0 0 | Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις πρωτογενών δειγμάτων ανευ επεξεργασίας |
| 2 0 0 0 0 0 x 1 0 0 | Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις δειγμάτων χημικά επεξεργασμένων με την μέθοδο ASTM |
| 3 0 0 0 0 0 x 2 0 0 | Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις δειγμάτων χημικά επεξεργασμένων με μέθοδο ειδική για δείγματα ουρανίου προς μέτρηση με α-φασματοσκοπία |
| 4 0 0 0 0 0 x 3 0 0 | Χρησιμοποιείται σε μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου χημικά επεξεργασμένων με την μέθοδο Moore, ή παραλλαγές της |

Πίνακας 3.1 - Κωδικοποίηση δειγμάτων προς μέτρηση για φωσφοριμετρικό προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

| Πρωτόκολλα Προσαρμογής Καμπύλης Αναδρομής | | | | | | | |
|-------------------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------|-----------------------|-------------------|
| Κωδική Ονομασία | | Προσαρμογή στην χαμηλή περιοχή | Προσαρμογή στην υψηλή περιοχή | Διέλευση από την αρχή των αξόνων | Εξομάλυνση | Διόρθωση Υποστρώματος | Διόρθωση Αναφοράς |
| 1000 | (Εργοσασιακή) | Γραμμική | Πολυωνυμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ |
| 1001 | NED Config | Γραμμική | Πολυωνυμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ |
| 1002 | 20081031 | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ |
| 1003 | 20090202 | Πολυωνυμική | Γραμμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΌΧΙ |
| 1004 | 20090218 | Γραμμική | Πολυωνυμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΌΧΙ |
| 1005 | 20090219 | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | ΌΧΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΌΧΙ |
| 1006 | 20100126 | Γραμμική | Πολυωνυμική | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΌΧΙ |
| 1007 | 20100126 | Γραμμική | Πολυωνυμική | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ | ΝΑΙ |

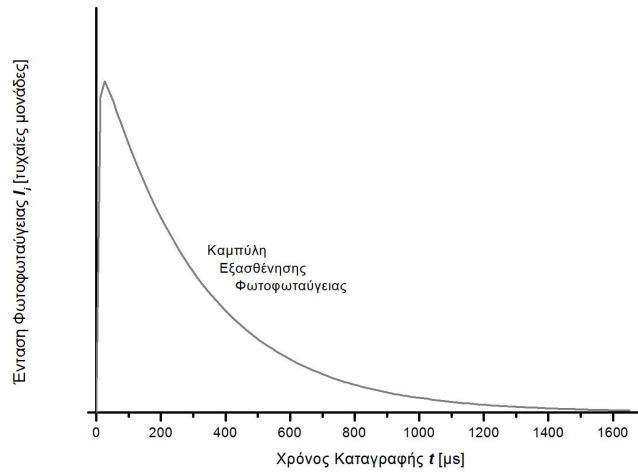
Πίνακας 3.2 - Πρωτόκολλα προσαρμογής που είναι καταχωρημένα στην βάση δεδομένων της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

| Πρωτόκολλα Ορίων Κανονικής Λειτουργίας | | | | | | | |
|----------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Κωδική Ονομασία | | Σημείο Τομής- Όριο Σήμανσης Συναγερμού A2 (Background High - Low range) | Όριο Σήμανσης Συναγερμού A9 (Sample Lifetime Low) | Όριο Σήμανσης Συναγερμού A11 (Reference Lifetime Low) | Όριο Σήμανσης Συναγερμού A10 (Sample Lifetime High) | Όριο Σήμανσης Συναγερμού A8 (Sample Correlation Low) | Όριο Σήμανσης Συναγερμού A12 & A13 (Reference Ratio High & Low) |
| 1000 | (Εργοσασιακή) | 1500 | 150 μs | 150 μs | 350 μs | 0.90 | 0.200 |
| 1001 | 20080228 | 2500 | 150 μs | 150 μs | 350 μs | 0.90 | 0.200 |
| 1002 | 20081030 | 1500 | 150 μs | 150 μs | 350 μs | 0.90 | 0.125 |
| 1003 | 20090219 | 1500 | 80 μs | 80 μs | 350 μs | 0.90 | 0.125 |

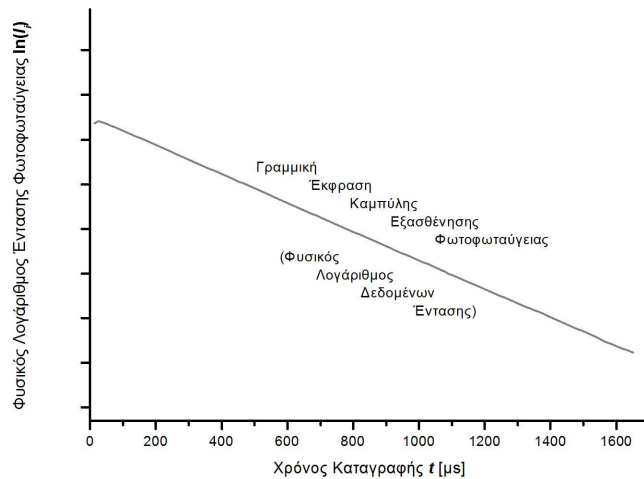
Πίνακας 3.3 - Πρωτόκολλα ορίων κανονικής λειτουργίας που είναι καταχωρημένα στην βάση δεδομένων της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

3.8 Σχήματα Κεφαλαίου

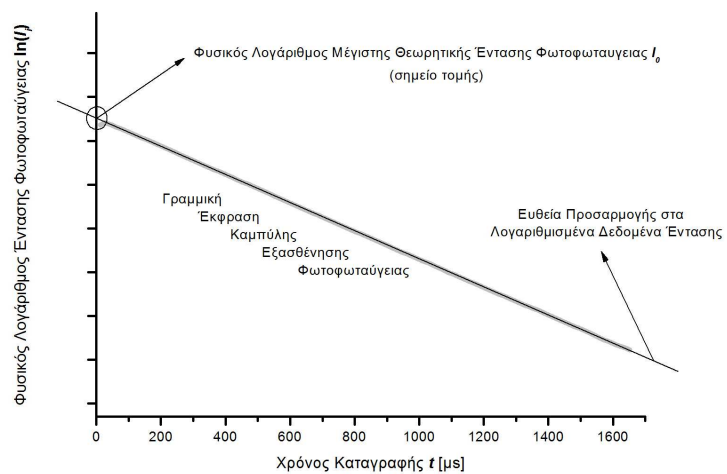
Σχήμα 3.1 -
Καμπύλη εκθετικής
εξασθένησης της
καταγραφόμενης
φωτοφωταύγειας.

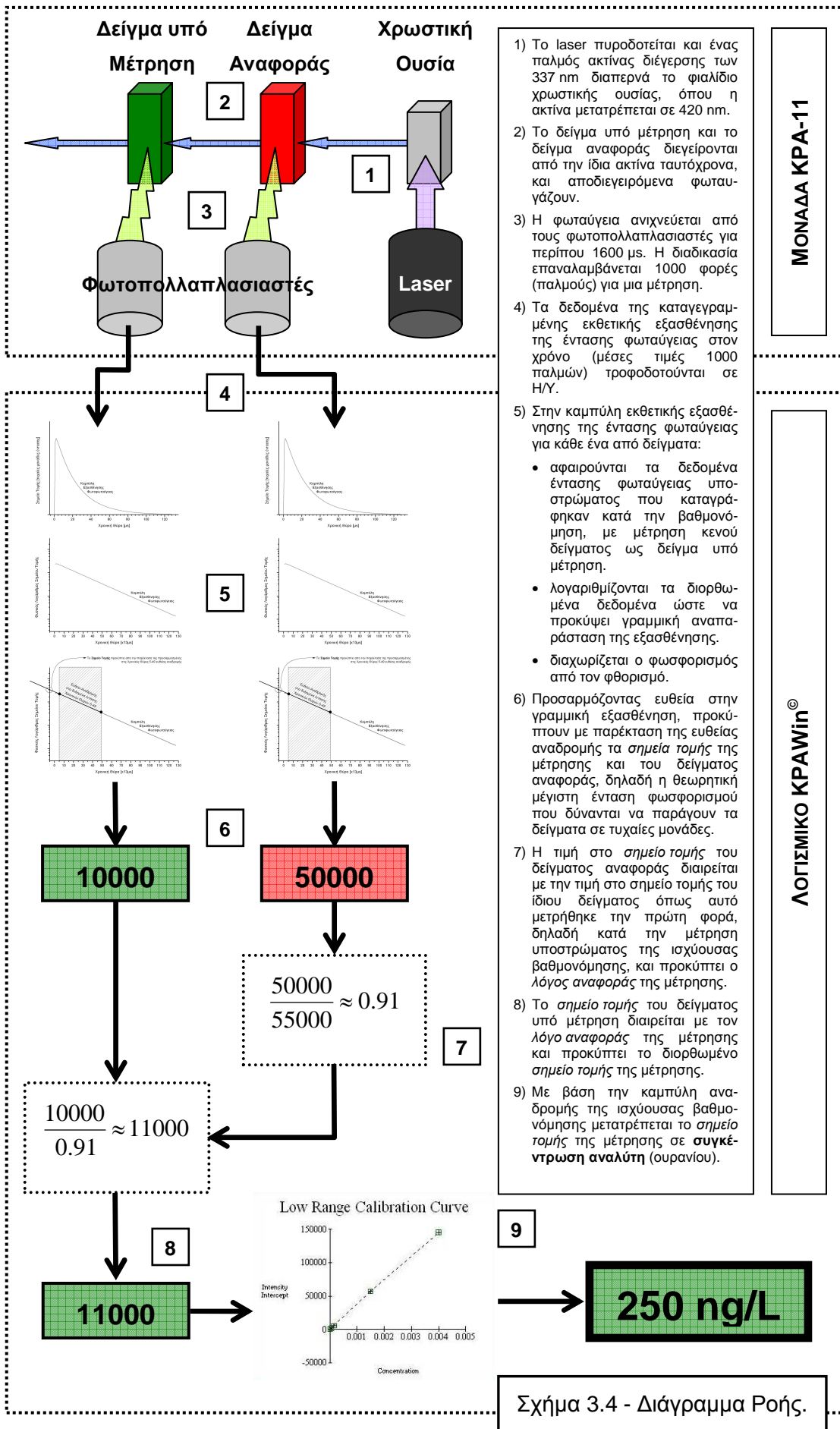


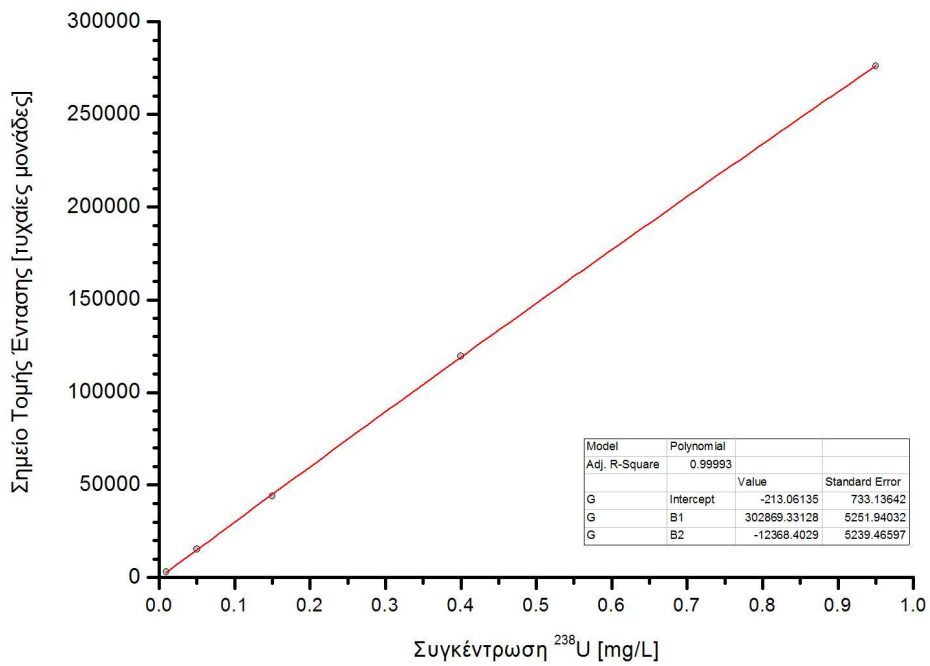
Σχήμα 3.2 -
Γραμμική έκφραση
εξασθένησης της
καταγραφόμενης
φωτοφωταύγειας.



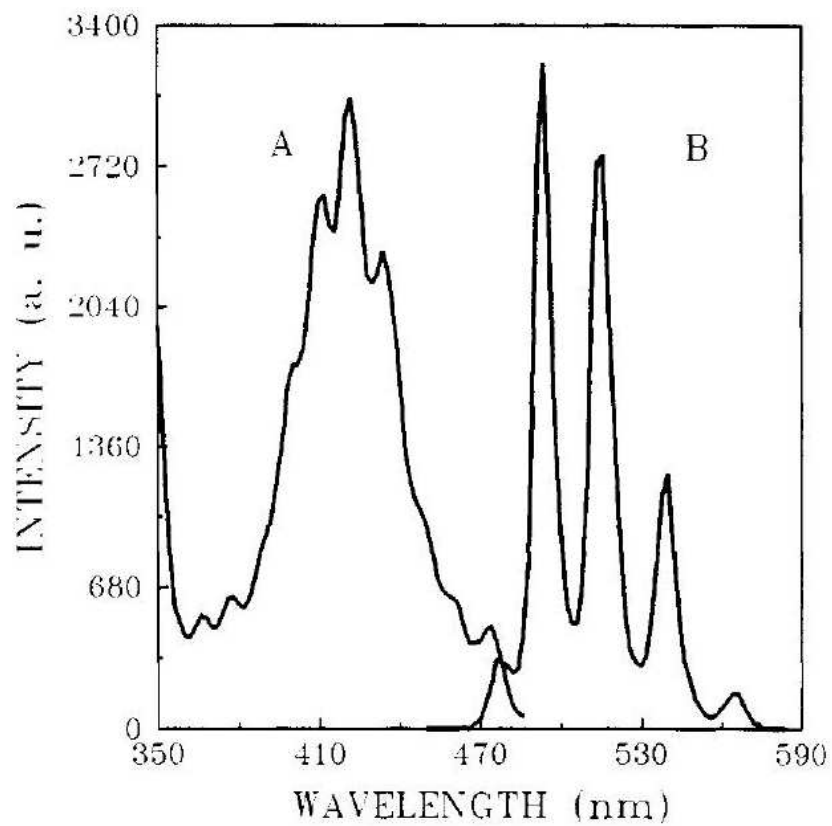
Σχήμα 3.3 -
Προσαρμογή ευθείας
αναδρομής στην
γραμμική έκφραση
της εξασθένησης.







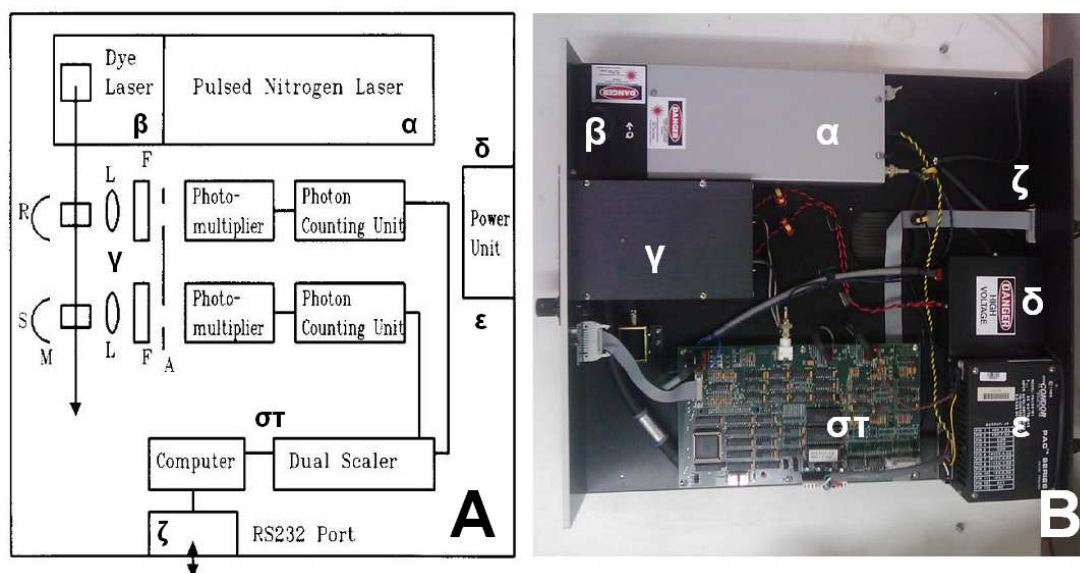
Σχήμα 3.5 - Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης (από πραγματικά δεδομένα).



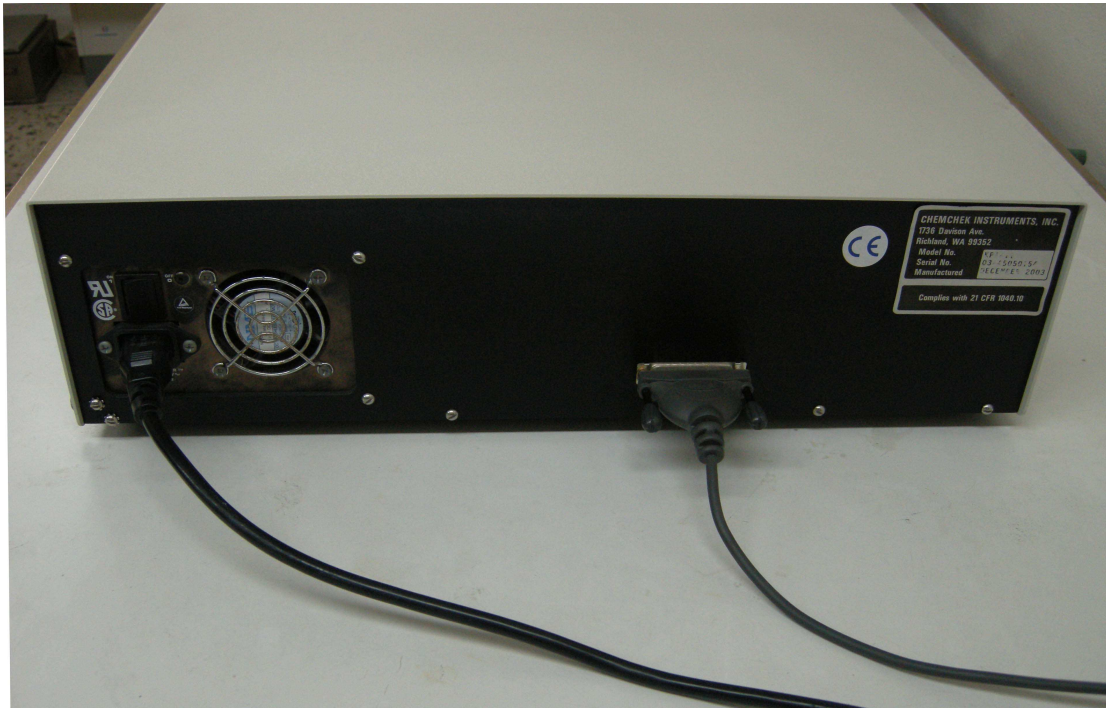
Σχήμα 3.6 - Φάσμα απορρόφησης (A) και φάσμα εκπομπής (B) ουρανιίου. [27]



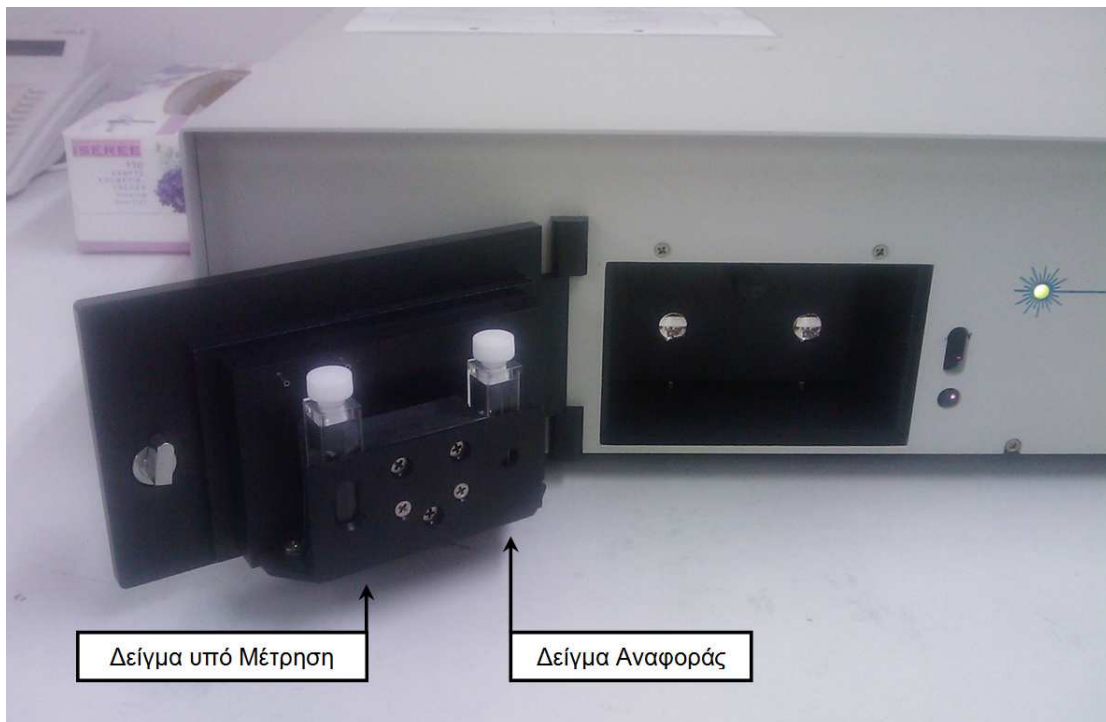
Σχήμα 3.7 - Αναλυτής Κινητικής Φωσφορισμού ΚΡΑ-11.



Σχήμα 3.8 - Διαγραμματική (Α) και απεικονιστική (Β) εσωτερική διάταξη της ΚΡΑ-11, όπου διακρίνονται: η συσκευή του laser (α), η θέση της χρωστικής ουσίας (β), η φωτοστεγανή διάταξη θαλάμου δειγμάτων και φωτοπολλαπλασιαστών (γ), η παροχή υψηλής (δ) και χαμηλής (ε) τάσης, τα ηλεκτρονικά κυκλώματα της μονάδας (στ), και η σειριακή έξοδος RS232 (ζ). (Τμήμα Α από [27])



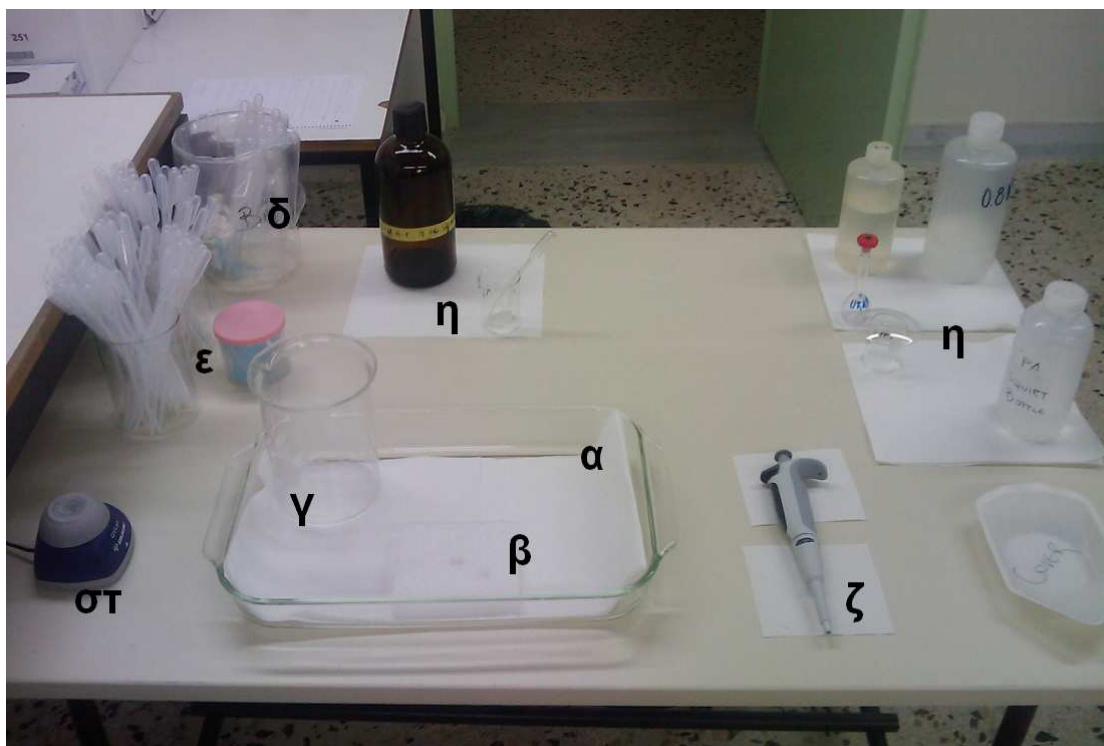
Σχήμα 3.9 - Οπίσθια όψη της μονάδας ΚΡΑ-11.



Σχήμα 3.10 - Θάλαμος δειγμάτων (από αριστερά, δείγμα υπό μέτρηση και δείγμα αναφοράς) με τα φιαλίδια χαλαζία στις αντίστοιχες θέσεις. Στο εσωτερικό του θαλάμου διακρίνονται οι οπτικοί φακοί (ζωνοπερατά φίλτρα).



Σχήμα 3.11 - Μονάδα ΚΡΑ-11 και συνδεδεμένος Η/Υ στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.



Σχήμα 3.12 - Περιβάλλον εργασίας της ΚΡΑ με τα απαραίτητα σύνεργα: δοχείο με μεγάλη επιφάνεια και κοντά κυρτά άκρα (α), αυτοσχέδια βάση από αφρολέξ (β) ένα δοχείο απόρριψης υγρών (γ), δοχείο για στέρεα απορρίμματα (δ), πιπέτες μιας χρήσης (ε), αναδευτήρας (στ), πιπέτα ακριβείας (ζ), και διάφορα αντιδραστήρια (η).



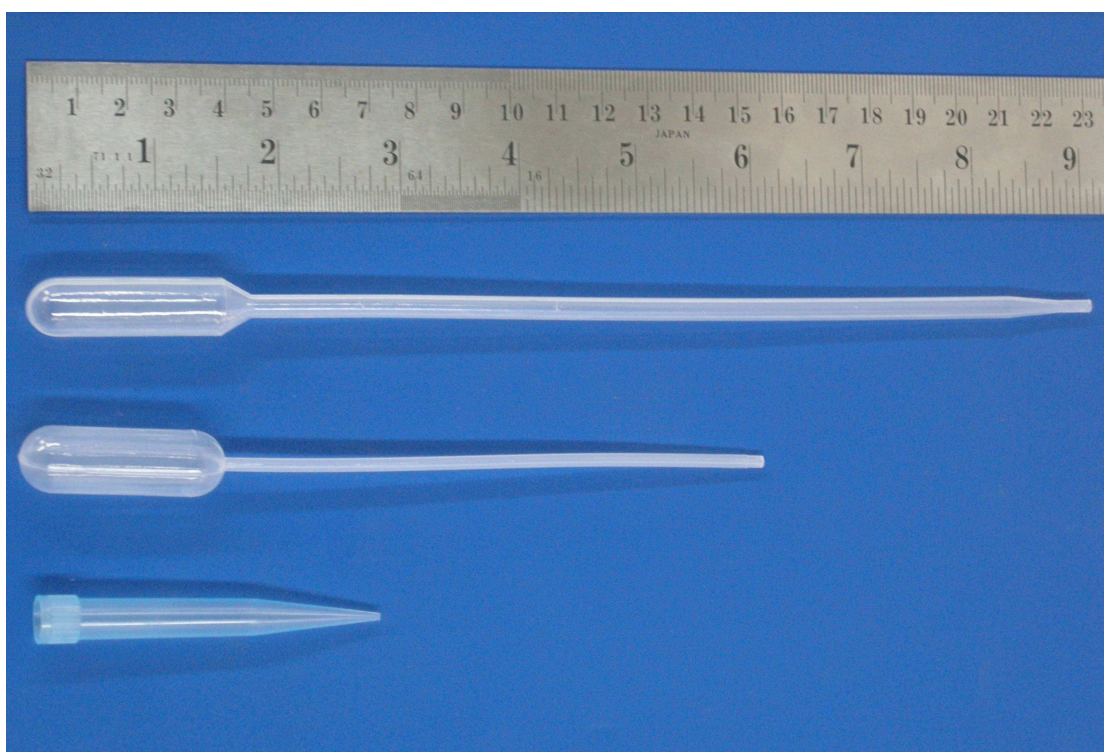
Σχήμα 3.13 - Φιαλίδιο χαλαζία για μετρήσεις με την ΚΡΑ-11.



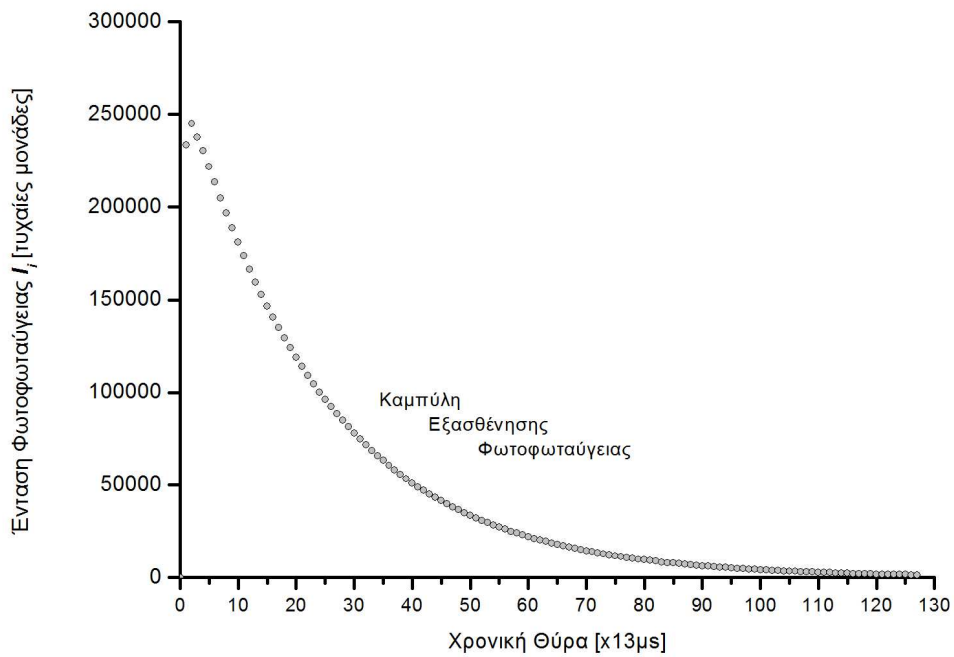
Σχήμα 3.14 - Αναδευτήρας τύπου Vortex, και φιαλίδιο χαλαζία.



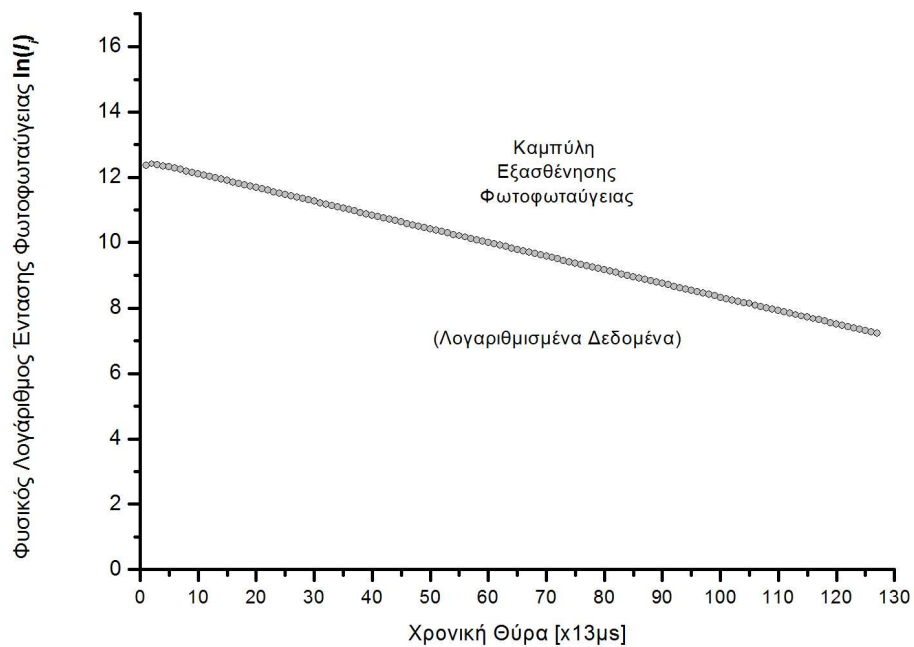
Σχήμα 3.15 - Πιπέτα Ακριβείας τύπου Eppendorf, και ρύγχος μιας χρήσης.



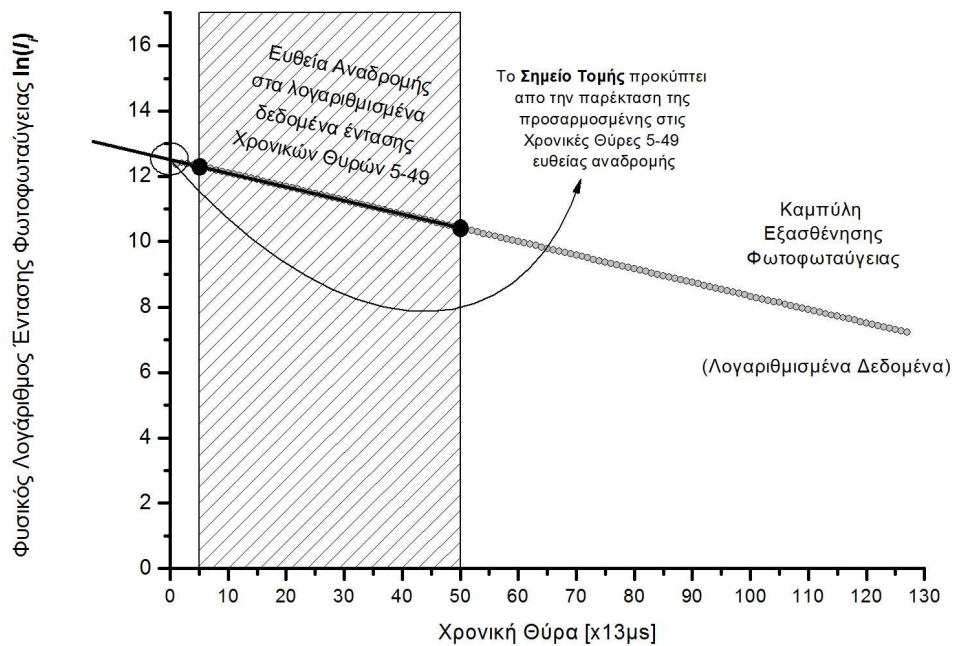
Σχήμα 3.16 - Είδη πιπετών μιας χρήσης, για τις μεθόδους προετοιμασίας δείγματος.



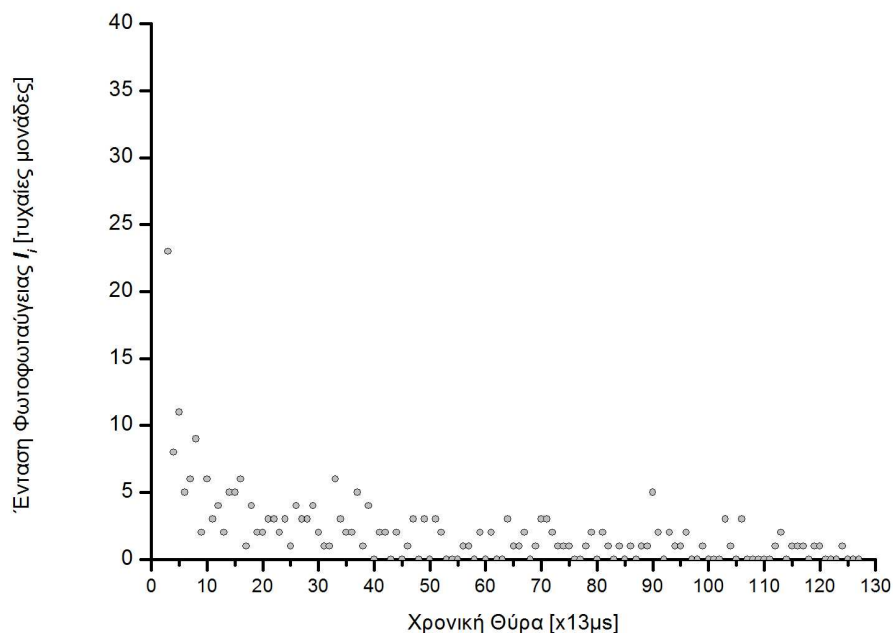
Σχήμα 3.17 - Τυπική καμπύλη καταγεγραμμένης εξασθένησης της έντασης φωτοφωταύγειας δείγματος μετρημένου με ΚΡΑ (από πραγματικά δεδομένα)



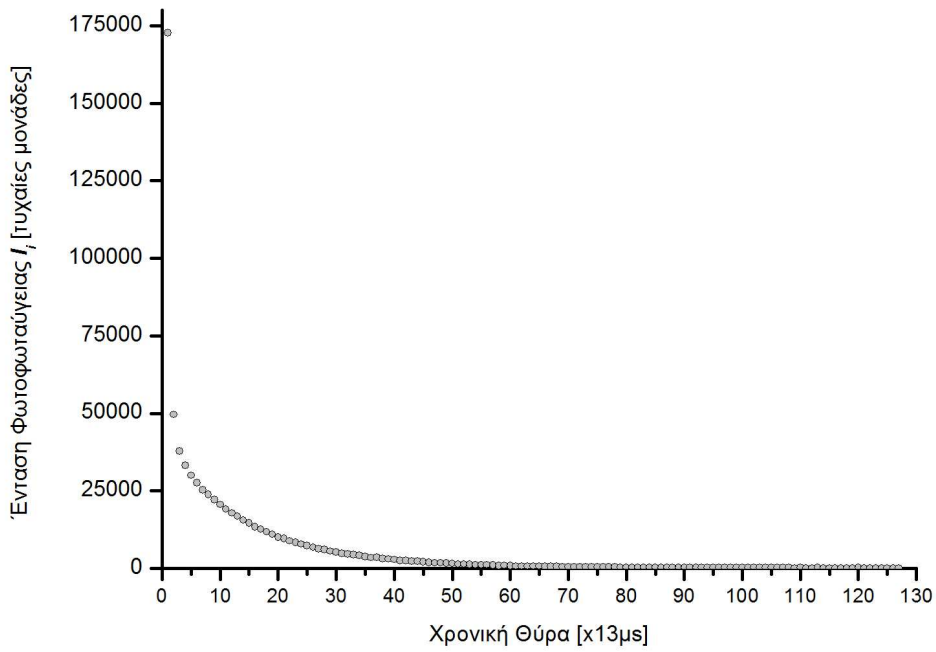
Σχήμα 3.18 - Μέση καμπύλη εξασθένησης της φωτοφωταύγειας δείγματος υπό μέτρηση (λογαριθμισμένα δεδομένα της καμπύλης του Σχ. 3.17)



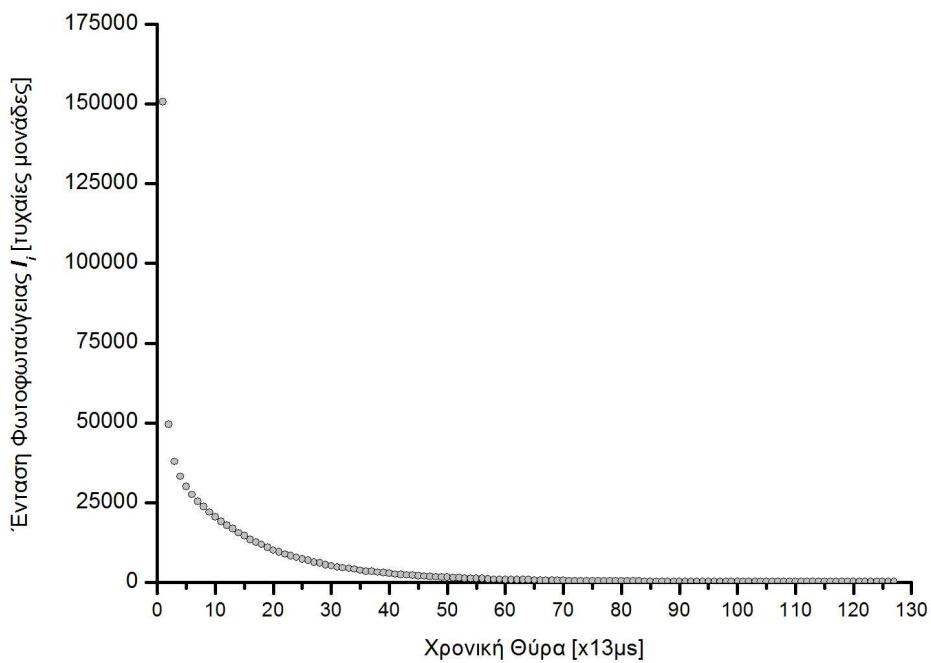
Σχήμα 3.19 - Προσαρμογή ευθείας αναδρομής στα επιλεγμένα δεδομένα της μέσης καμπύλης εξασθένησης της φωτοφωταύγειας δείγματος υπό μέτρηση, από την παρέκταση της οποίας προκύπτει το σημείο τομής της μέτρησης.



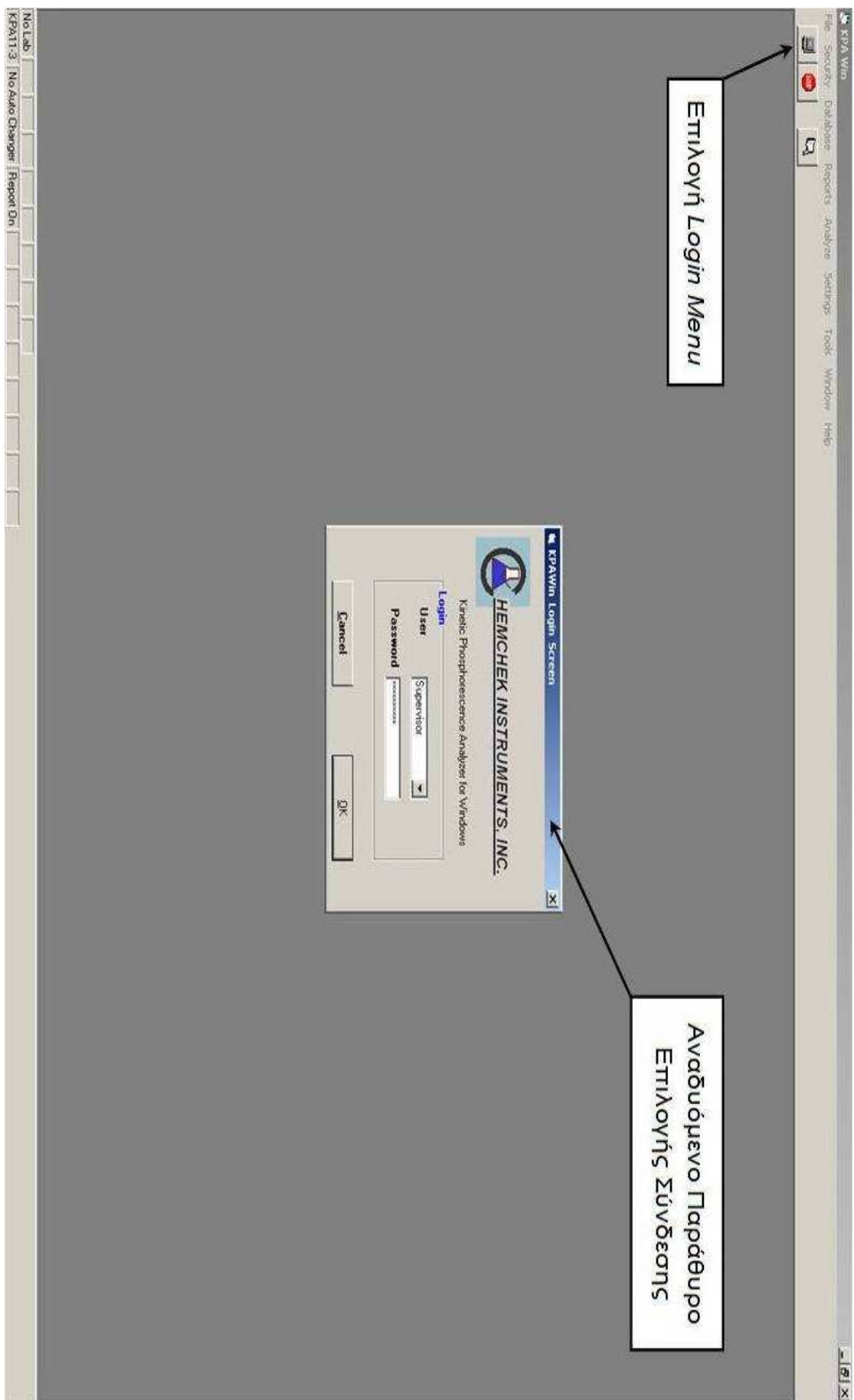
Σχήμα 3.20 - Χαρακτηριστική καταγραφή υποστρώματος από πραγματικά δεδομένα μέτρησης δείγματος υποστρώματος (οι χρονικές θύρες 1 και 2 είναι εκτός κλίμακας).



Σχήμα 3.21 - Καταγεγραμμένη φωτοφωταύγεια δείγματος πολύ χαμηλής συγκέντρωσης ουρανίου (από πραγματικά δεδομένα).



Σχήμα 3.22 - Η καταγεγραμμένη φωτοφωταύγεια του δείγματος του Σχ. 3.21 αφού έχει αφαιρεθεί η ακτινοβολία υποστρώματος του Σχ. 3.20.



Σχήμα 3.23 - Login Menu του λογισμικού KPAWin®.

KPA Win - [Sample Input Config *Genz.NED.config *Hwr:EProm3-Man *Maintanc:20100510]

File Edit Reports Analyze Tools Window Help

Επιλογή Add New Sample

Φόρμα Εισαγωγής Στοιχείων Ανάλυσης

Sample ID: 1005310302 Procedure ID: None Basis ID: None Vol: Standard ID: Standard Concentration (ppm): Standard Volume (l): Preferred Range: None
 Sample Number: 13 Sample Type: Sample Description: 1.0ml PROCORAD Sample A (LL Moore) + 1.5ml Urplex
 Predicted Volume (l): 1 Diluted Volume (l): 1 Sample Volume (l): 1 Analysis Volume (l): 1

Calibration Config: 1002-20081031
 KPA Unit Settings: Release-KPA1
 Performance Limits: 1001-20090219
 QC Limits: 1000 Release
 Concentration Units: ppm
 Specific Gravity (g/ml): 1
 Specific Activity (Bq/g): 25000
 Atomic Mass: 238.0289

| Analysis | Cust ID | Proc ID | Sample Status | Sample Type | Sample ID | Description | Sample SpG | SpA | Atomic Mass | Basis ID | Std ID | Std Conc. | Std Range | Predl. Vol. | Dil. Vol. | Sample Vol. | Analy. Vol. | AW Config | Cal Config | KPA | |
|----------|---------|---------|---------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------|-------------|----------|----------|-----------|-----------|-------------|-----------|---------------|-------------|-----------|------------|------|---|
| 1 | None | None | Processed | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Urplex | 1005310302 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_Low_1 | 0.00005 | Both | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 2 | None | None | Processed | E_Low_1.m | CaStd | 1.0ml E_Low_1 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_Low_2 | 0.00015 | Low | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 3 | None | None | Processed | E_Low_2.m | CaStd | 1.0ml E_Low_2 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_Low_3 | 0.00015 | Low | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 4 | None | None | Processed | E_Low_3.m | CaStd | 1.0ml E_Low_3 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_Low_4 | 0.0004 | Low | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 5 | None | None | Processed | E_Low_4.m | CaStd | 1.0ml E_Low_4 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_Low_5 | 0.0095 | Low | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 6 | None | None | Processed | E_Low_5.m | CaStd | 1.0ml E_Low_5 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_1 | 0.0095 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 7 | None | None | Processed | E_High_1.m | CaStd | 1.0ml E_High_1 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_2 | 0.05 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 8 | None | None | Processed | E_High_2.m | CaStd | 1.0ml E_High_2 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_3 | 0.15 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 9 | None | None | Processed | E_High_3.m | CaStd | 1.0ml E_High_3 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_4 | 0.4 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 10 | None | None | Processed | E_High_4.m | CaStd | 1.0ml E_High_4 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_5 | 0.95 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 11 | None | None | Processed | E_High_5.m | CaStd | 1.0ml E_High_5 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | E_High_5 | 0.95 | High | 1.001 | 20090219 | 1002-20081031 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | |
| 12 | None | None | Processed | 100531b001 ICh4-Bk | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Urplex | 100531b001 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | Auto | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| -13 | None | None | Processed | 1005310302 Sample A (LL Moore) + 1.5ml Urplex | 1005310302 | 1.0ml PROCORAD Sample A (LL Moore) + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | Auto | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| -14 | None | None | Processed | 1005310303 Sample A (Spiked - LL Moore) + 1.5ml Urplex | 1005310303 | 1.0ml PROCORAD Sample A (Spiked - LL Moore) + 1.5ml Urplex | 1 | 25000 | 238.0289 | None | Auto | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Τρέχουσα Παρτίδα Διαξαφθείσων Μετρήσεων

No Lab | Supervisor | 1005310302 / Sample | Data Entry | Check Complete | KPA11:3 | No Auto Change | Report On | Low Cal | High Cal | 15 : 49 | 0 - 0 | Smooth On | Ref Cor On | Bck.Gnd Cor On

Σχήμα 3.24 - Analysis Input Form του λογισμικού KPAWin®.

Sample Details:

- Sample ID: [P904140103]
- Customer ID: [None]
- Sample Type: [Sample]
- Procedure ID: [None]
- Basis ID: [None]
- Analyst: [Analyst]
- Description: [1.5ml Urineplex + 1.0ml ALMERA Sample 02 (ASTM treat)]
- Date / Time: [04/14/2009 01:16 PM]
- Total Dilution Factor: [1.0]
- Calibration Configuration ID: [T002 20081031]
- Calibration Data ID: [X301]
- Calibration Alarms: []

Final Results:

- Final Result: [9.93E-02 ± 3.08E-03 ppm]
- MDL: [MDL is NOT Available]
- Range: [High]
- Time Gates: [5 - 49]
- Reference Ratio: [0.9303]
- Concentration: [9.93E-02 ± 3.08E-03 ppm]
- Sample Lifetime: [244 ± 1 μs]
- R²: [0.9998]
- Sample Intercept: [29578]
- Reference Lifetime: [298]
- Sample Alarms: []

Analysis Details:

- Calibration Configuration ID: [T002 20081031]
- Calibration Data ID: [X301]
- Calibration Alarms: []

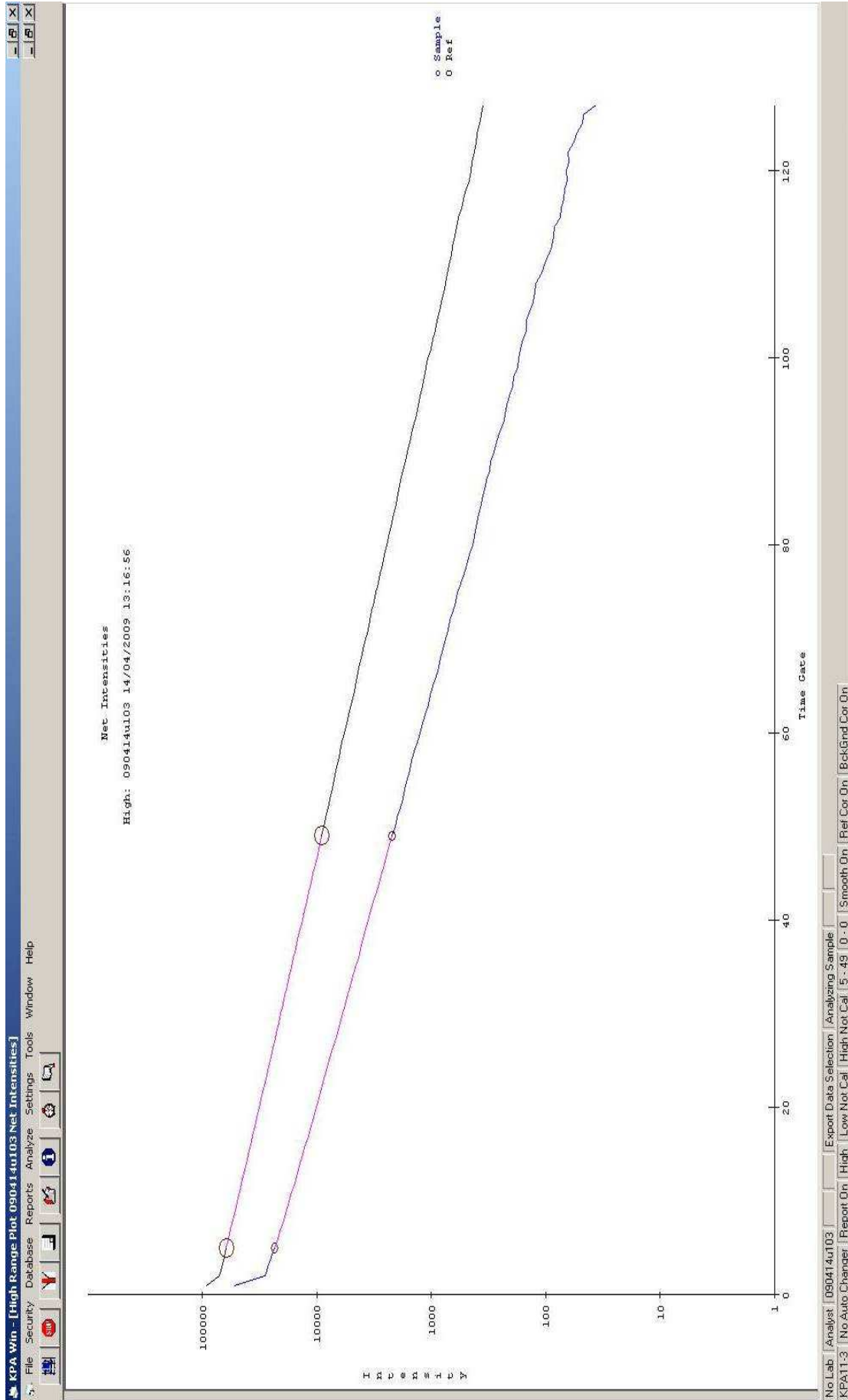
Callouts:

- Στοιχεία Ισχύουσας Βαθμονόμησης (points to Calibration Data)
- Στοιχεία Δείγματος υπό Μέτρηση (points to Sample Information)
- Αποτελεσμα Μέτρησης (points to Final Results)
- Ποιοτικά Χαρακτηριστικά Μέτρησης (points to Analysis Details)

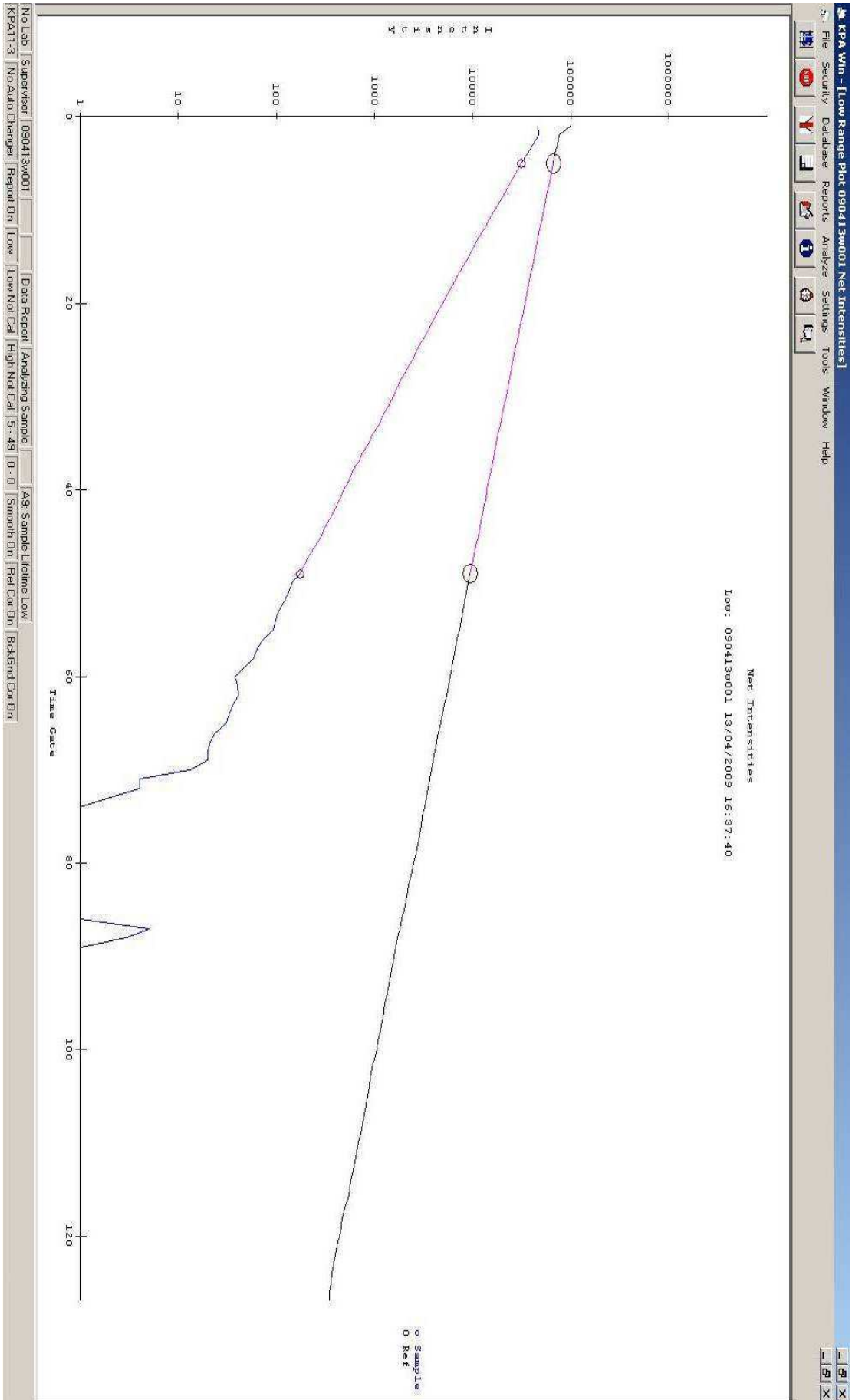
Bottom Bar:

No Lab: [P904140103] | Analyst: [P904140103] | Report On: [High] | Low No Cal | High Cal | 5 : 49 | 0 : 0 | Smooth On | Ref Cor On | Background Cor On

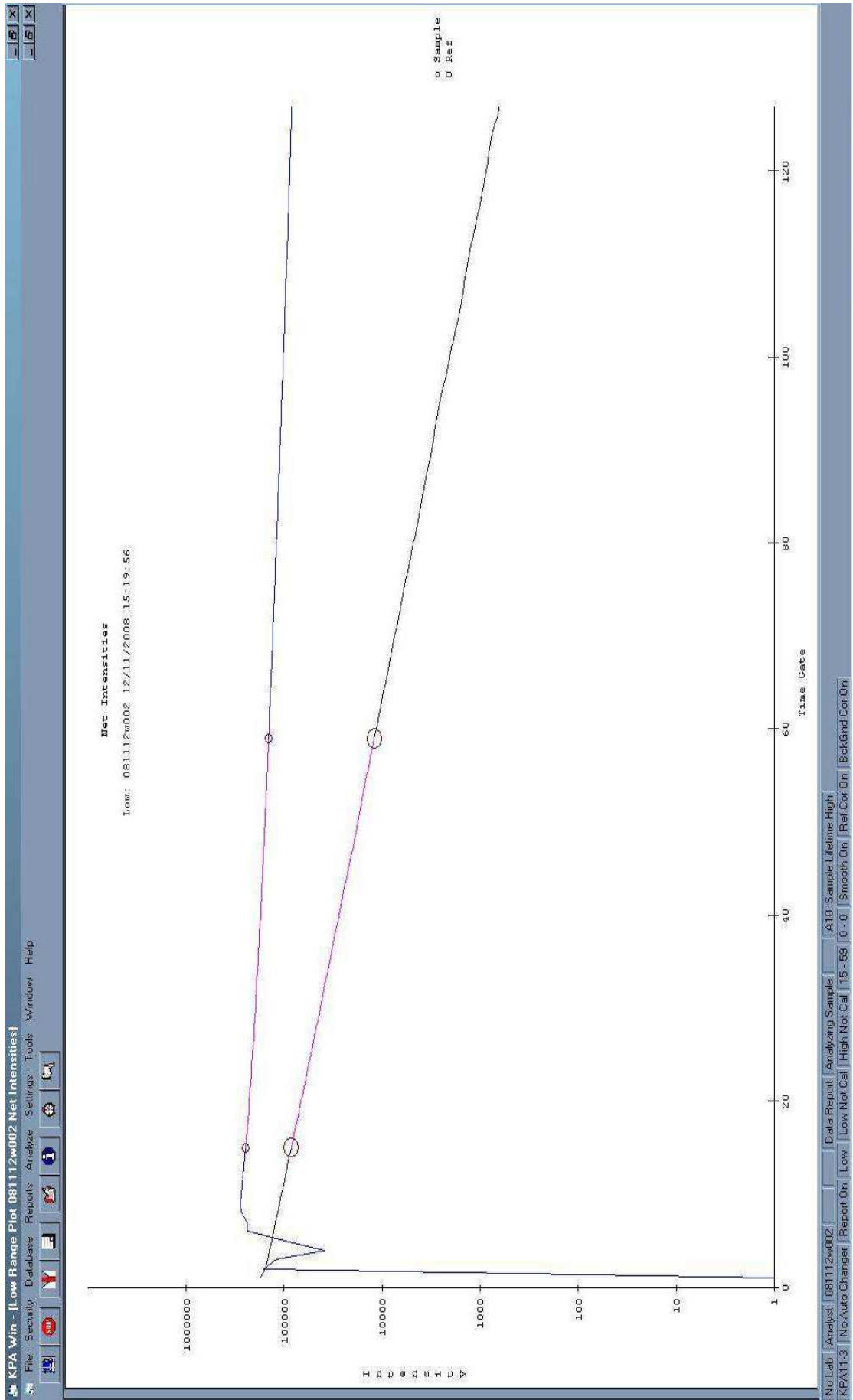
Σχήμα 3.25 - Analysis Report (αναφορά μέτρησης) του λογισμικού KPAWin®.



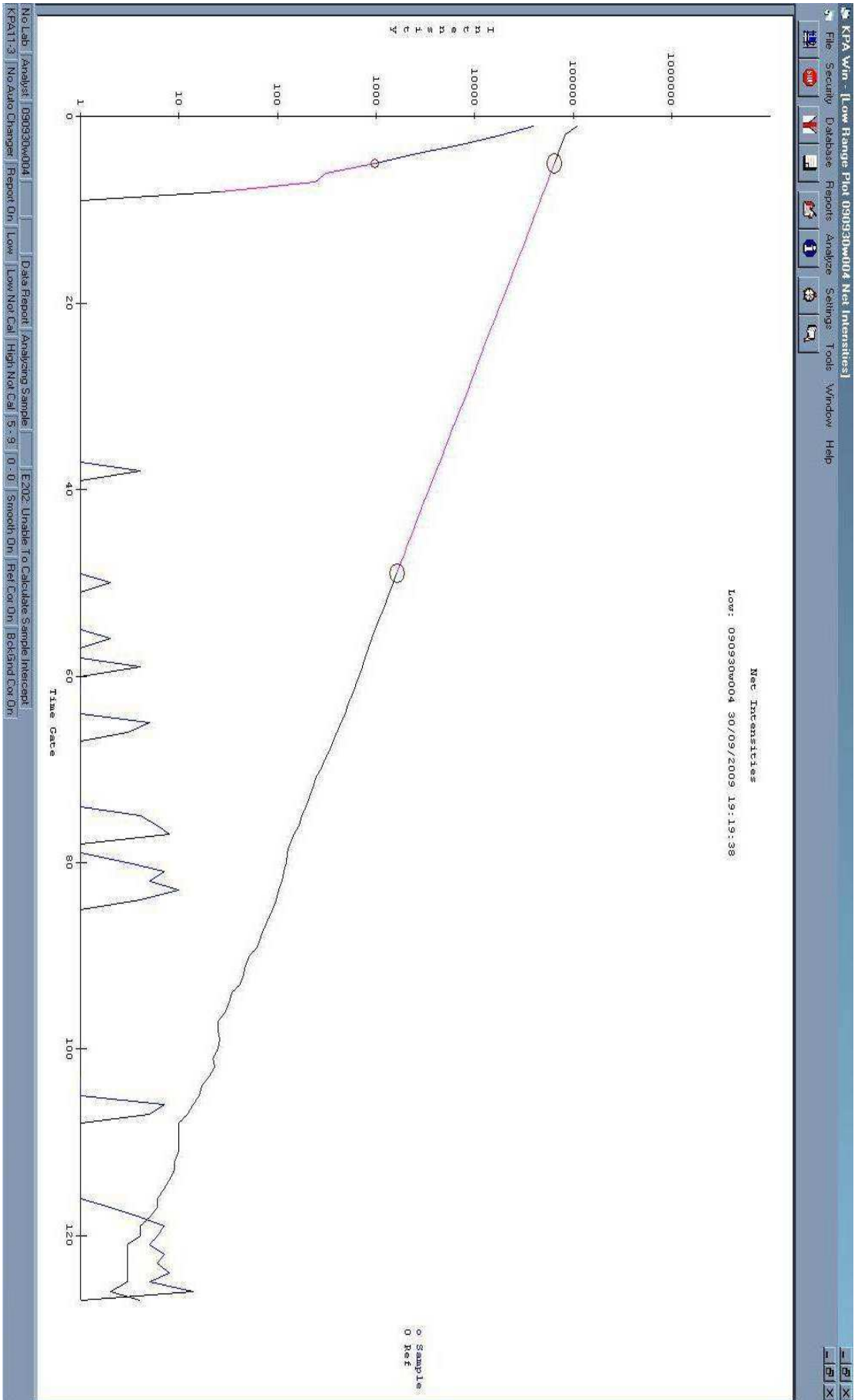
Σχήμα 3.26 - Προβολή καμπύλης (Display Plots) από την αναφορά μέτρησης, για δείγμα με σχετικά ισχυρή φωτοφωταύγεια (η πάνω καμπύλη αφορά στο δείγμα αναφοράς).



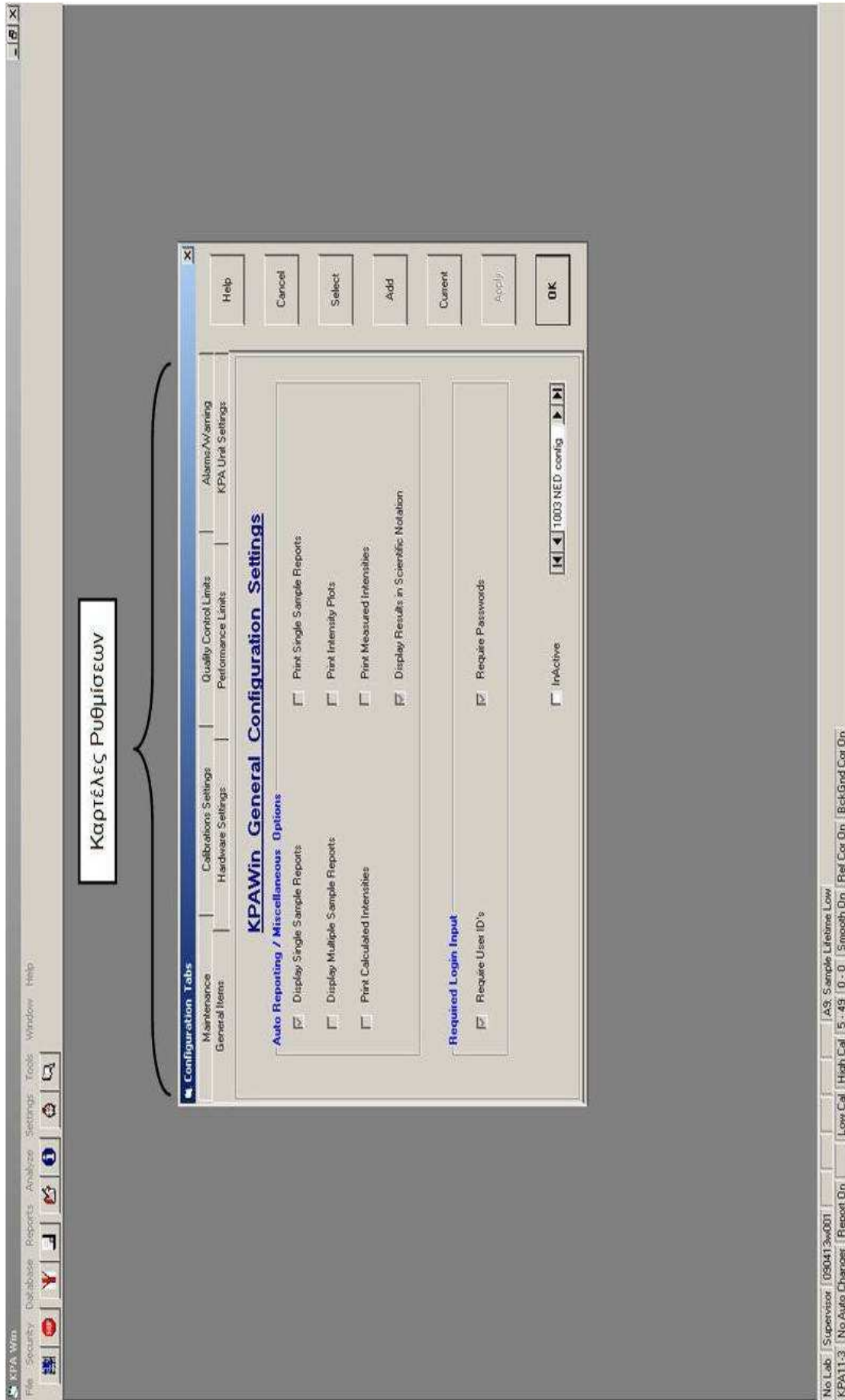
Σχήμα 3.27 - Προβολή καμπύλης (Display Plots) από την αναφορά μέτρησης, για δείγμα με ασθενή φωτοφωταύγεια (η πάνω καμπύλη αφορά στο δείγμα αναφοράς).



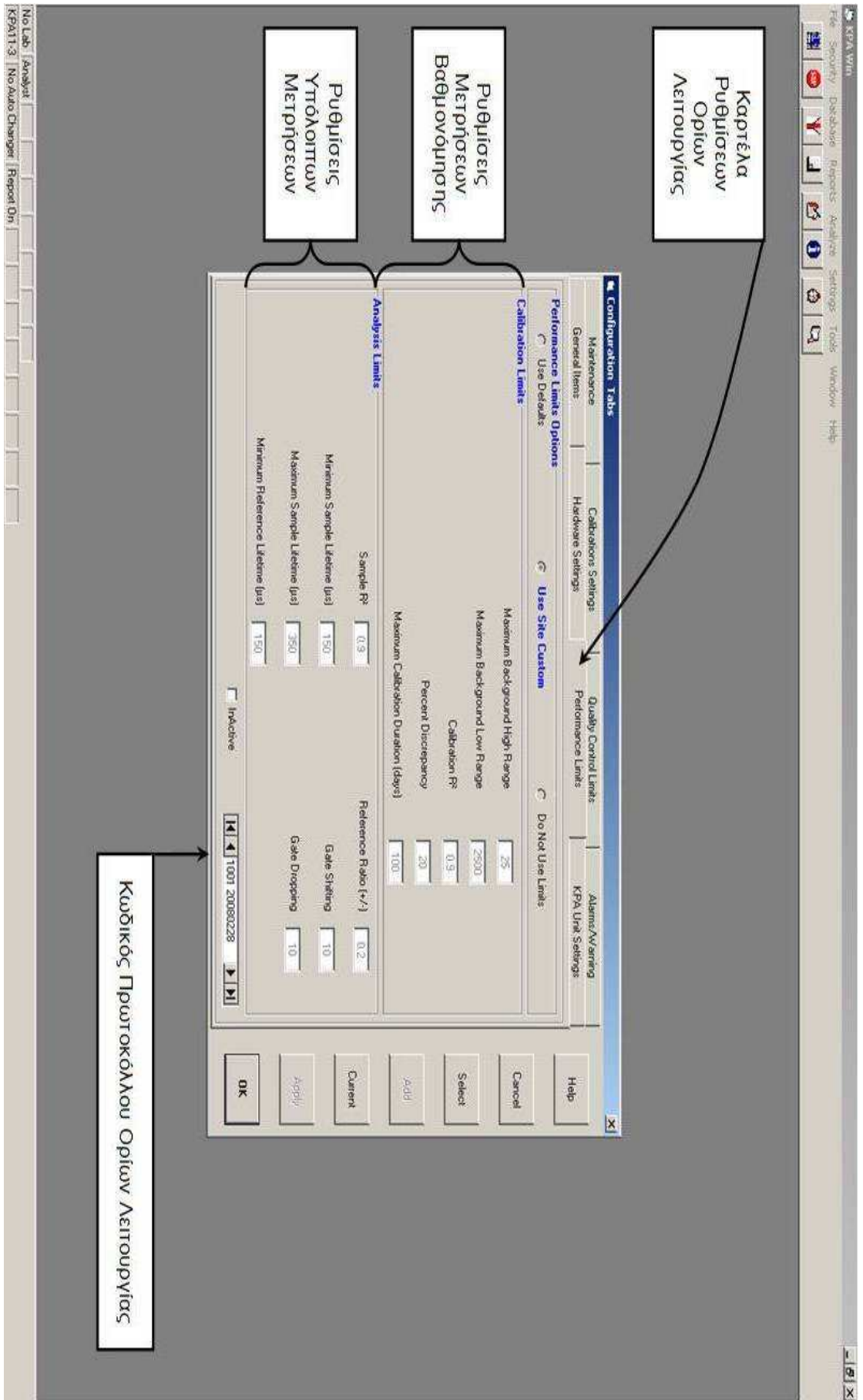
Σχήμα 3.28 - Προβολή καμπύλης (Display Plots) από την αναφορά μέτρησης, για δείγμα με αγνώστου προελεύσεως φωταύγεια παρεμβολής (η κάτω καμπύλη αφορά στο δείγμα αναφοράς).



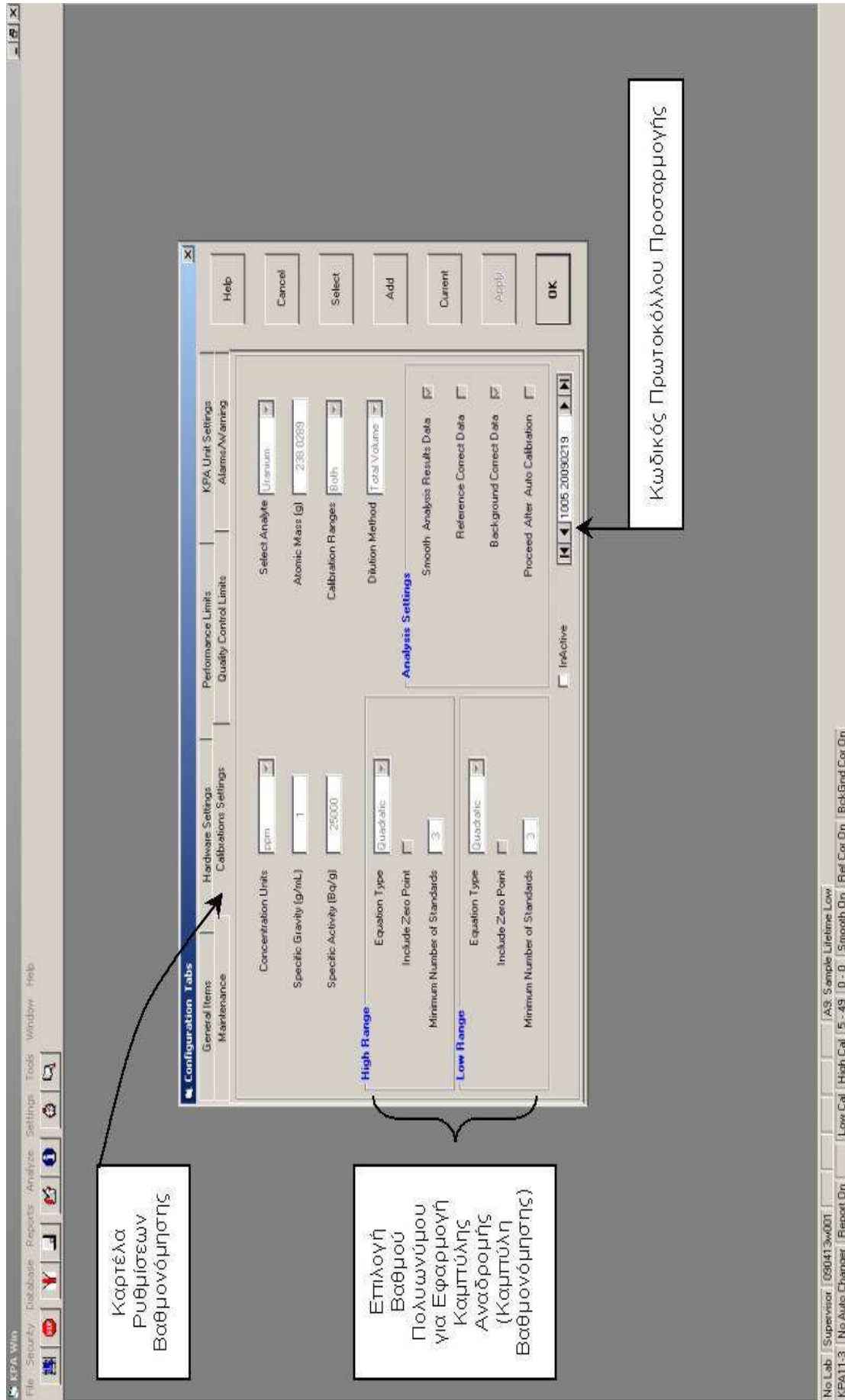
Σχήμα 3.29 - Προβολή καμπύλης (Display Plots) από την αναφορά μέτρησης, για δείγμα με ελάχιστη φωτοφωταύγεια (η πύκνω καμπύλη αφορά στο δείγμα αναφοράς).



Σχήμα 3.30 - Configuration Tabs (καρτέλες ρυθμίσεων) του λογισμικού KPAWin®.



Σχήμα 3.31 - Καρτέλα ρυθμίσεων οπίων λειτουργίας του λογισμικού ΚΡΑWin®.



Σχήμα 3.32 - Καρτέλα ρυθμίσεων βαθμονόμησης του λογισμικού ΚΡΑWin®.

ΚΡΑ Win - [Select Report Sample(G1)]

File Reports Analyze Tools Window Help

Date: ALL During the Previous Between

From: 03/08/2010 To: 03/08/2010

Procedure ID: ALL AND OR Name:

Sample ID: ALL AND OR

Analyst: ALL AND OR

Customer ID: ALL AND OR

Sort Order: Ascending (A-Z) Selected Fields

Monitor Display Options: Single Display Calculator Sample Analyte Display All Data

Standard Add: Sample ID Sample Plus Quality Control

| Sample ID | Sample Type ID | Sample Date | Sample Description | Sample Status | KPA |
|------------|----------------|---------------------|--------------------------------------------------|---------------|------|
| D_High_1_c | CasId | 19/06/2008 12:09:28 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_d | CasId | 15/07/2008 15:27:42 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_e | CasId | 24/10/2008 12:57:33 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_f | CasId | 30/10/2008 17:21:06 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_Low_5/D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_g | CasId | 03/11/2008 14:43:32 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_Low_5/D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_h | CasId | 05/11/2008 15:43:38 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_Low_5/D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_i | CasId | 12/11/2008 12:45:15 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_j | CasId | 19/11/2008 12:57:58 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_k | CasId | 29/01/2009 12:56:45 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_Low_5/High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_l | CasId | 02/02/2009 16:16:12 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |
| D_High_1_u | CasId | 18/02/2009 11:53:27 | 1 Send Urplex + 1.0ml D_High_1 (11856pp) | Approved | High |

Retrieval:

Μετρήσεις που περιέχονται στην βάση δεδομένων

Σχήμα 3.33 - Θόδη διαχείρισης βάσης δεδομένων του λογισμικού ΚΡΑWin®.

Αναδυόμενο Παράθυρο Επιλογής Πεδίων Ενδιαφέροντος

Data Export Selection Menu

To Include All Available Items, Click the "Include ALL" Button.
To Remove one or several Items, Highlight the Selection(s), then Click the "Remove All" Button.

To include one or several Items, Highlight the Selection(s), then Click the "Add Field(s)" Button.
To Remove All Selected Items, Click the "Remove All" Button.
To Remove one or several Items, Highlight the Selection(s), then Click the "Item Field(s)" Button.

Available Export Fields

- Reference Intercept
- Reference Lifetime
- Reference R²
- Result Analytical Result
- Result Analytical Uncertainty
- Result-Basis AnalytResult
- Result-Basis AnalytUncert
- Result-Basis FinalResult
- Result-Basis FinalUncert
- Rintensity-1
- Rintensity-100
- Rintensity-101
- Rintensity-102
- Rintensity-103
- Rintensity-104
- Rintensity-105
- Rintensity-106
- Rintensity-107
- Rintensity-108
- Rintensity-109
- Rintensity-110
- Rintensity-111
- Rintensity-112
- Rintensity-113
- Rintensity-114
- Rintensity-115
- Rintensity-116
- Rintensity-117
- Rintensity-118
- Rintensity-119
- Rintensity-120
- Rintensity-121
- Rintensity-122
- Rintensity-123
- Rintensity-124
- Rintensity-125
- Rintensity-126
- Rintensity-127
- Rintensity-128
- Rintensity-129
- Rintensity-130
- Rintensity-131
- Rintensity-132
- Rintensity-133
- Rintensity-134
- Rintensity-135
- Rintensity-136
- Rintensity-137
- Rintensity-138
- Rintensity-139
- Rintensity-140
- Rintensity-141
- Rintensity-142
- Rintensity-143
- Rintensity-144
- Rintensity-145
- Rintensity-146
- Rintensity-147
- Rintensity-148
- Rintensity-149
- Rintensity-150
- Rintensity-151
- Rintensity-152
- Rintensity-153
- Rintensity-154
- Rintensity-155
- Rintensity-156
- Rintensity-157
- Rintensity-158
- Rintensity-159
- Rintensity-160
- Rintensity-161
- Rintensity-162
- Rintensity-163
- Rintensity-164
- Rintensity-165
- Rintensity-166
- Rintensity-167
- Rintensity-168
- Rintensity-169
- Rintensity-170
- Rintensity-171
- Rintensity-172
- Rintensity-173
- Rintensity-174
- Rintensity-175
- Rintensity-176
- Rintensity-177
- Rintensity-178
- Rintensity-179
- Rintensity-180
- Rintensity-181
- Rintensity-182
- Rintensity-183
- Rintensity-184
- Rintensity-185
- Rintensity-186
- Rintensity-187
- Rintensity-188
- Rintensity-189
- Rintensity-190
- Rintensity-191
- Rintensity-192
- Rintensity-193
- Rintensity-194
- Rintensity-195
- Rintensity-196
- Rintensity-197
- Rintensity-198
- Rintensity-199
- Rintensity-200

Included Export Fields

- Sample Analysis Date
- Sample ID
- Result FinalResult
- Sample-Intercept
- Sample-Lifetime
- Sample-R²
- Reference-ReferenceR²

Intensity Selection

- Do Not Include Intensities
- Measured Intensity
- Coincidence Corrected
- Smoothed
- Referenced Corrected
- Net-Sample

Heading Information

- Include Heading with Exported?

Intensities: Data

- Sample
- Reference

Export Format

- ASCI Text File

Data Delimiter

- Use Tabs

Buttons: Include All, Add Field(s), Item Field(s), Remove All, Rename, Cancel, Apply, Export Data

| Sample ID | Sample Type ID | Sample Date | Sample Description |
|------------|----------------|---------------------|----------------------------------------------------|
| D-High_1_c | | 19/06/2008 12:09:28 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_d | | 15/07/2008 15:27:42 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_e | | 24/10/2008 12:57:33 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [1,17e-02ppm] |
| D-High_1_f | | 30/10/2008 17:21:06 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_6/D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_g | | 03/11/2008 14:43:32 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_6 / D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_h | | 06/11/2008 15:43:38 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_6 / D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_i | | 12/11/2008 12:45:15 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_j | | 19/11/2008 12:37:58 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_k | | 29/01/2009 12:56:46 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_6/High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_l | | 02/02/2009 16:16:12 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |
| D-High_1_m | | 18/02/2009 11:53:27 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_1 [11656ppt] |

Σχήμα 3.34 - Παράθυρο εξαγωγής δεδομένων μετρήσεων της ΚΡΑ από την βάση δεδομένων του λογισμικού ΚΡΑWin®.

Στήλη Επιλογής Σημείων Βαθμονόμησης

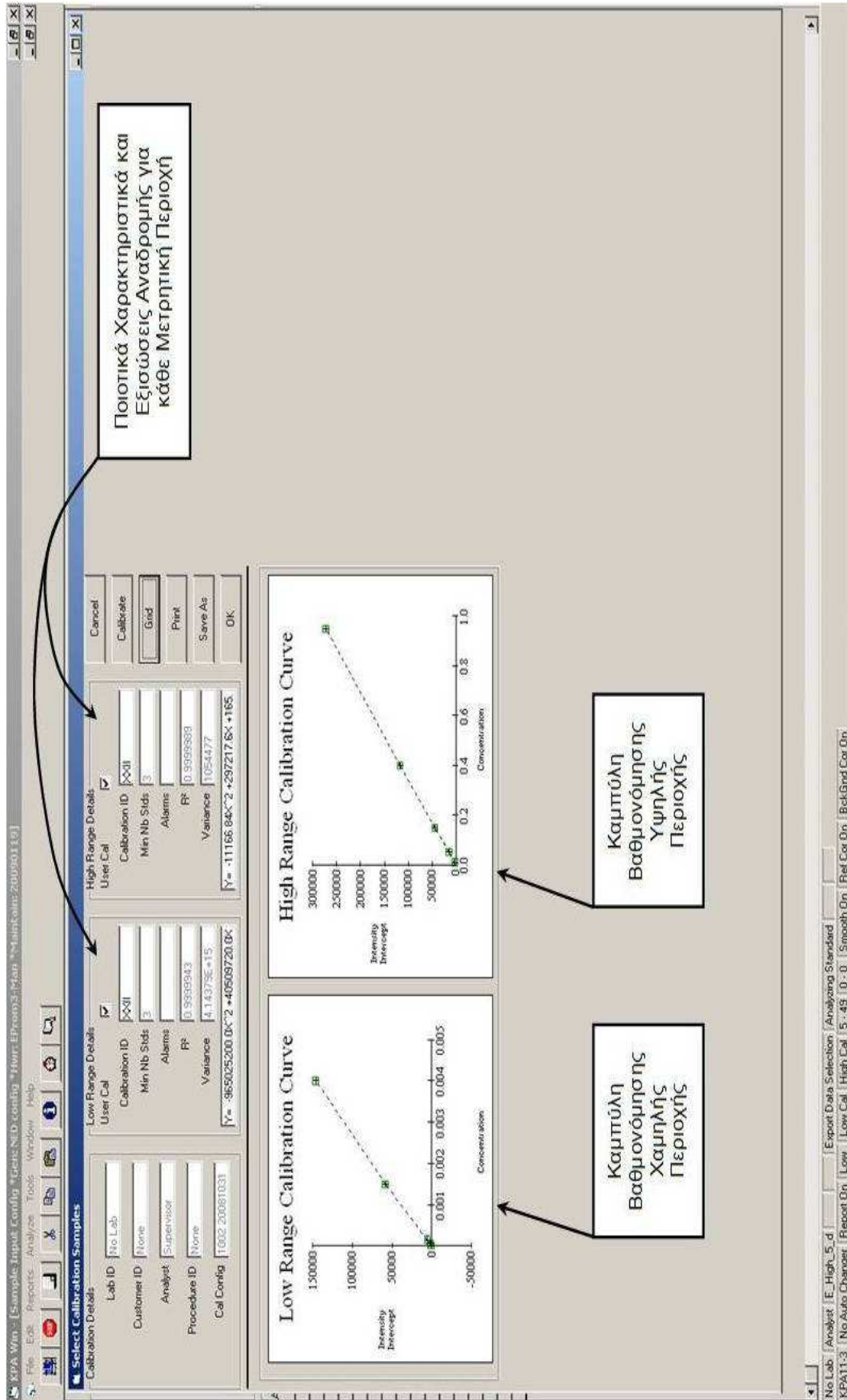
Στήλη Ποσοστιαίας Απόκλισης Πειραματικών με Προσαρμοσμένα Σημεία

Στήλη Συναντηριών

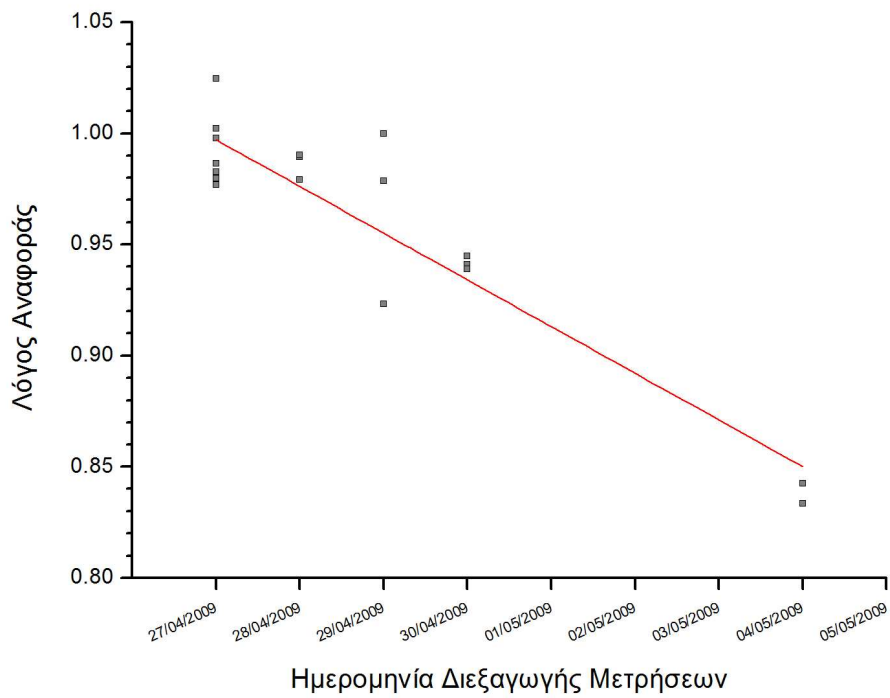
Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Εξισώσεις Αναδομής για κάθε Μετρητική Περιοχή

| Range/Sel | Sample Identi | Sample Type | Known Conc | Std Ident | Intercept | Uncert | % Disc | Alarms | Sample Desc | Date |
|-----------|---------------|-------------|------------|-----------|-----------|--------|---------------|--------|-------------------------------------------|---------------|
| Low | bq000413a | Bq&Dnd | 0.0 | | 921 | 30 | 0 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 13/04/2009 11 |
| Low | E_Low_1.d | C&S1d | 0.00005 | E_Low_1 | 2004 | 45 | 3.187218 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_Low_1.150bpl | 13/04/2009 11 |
| Low | E_Low_2.d | C&S1d | 0.00015 | E_Low_2 | 5845 | 75 | 3.868914 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_Low_2.1050bpl | 13/04/2009 11 |
| Low | E_Low_3.d | C&S1d | 0.00015 | E_Low_3 | 58410 | 242 | 3.847921E+02 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_Low_3.11501bpl | 13/04/2009 11 |
| Low | E_Low_4.d | C&S1d | 0.0004 | E_Low_4 | 146391 | 283 | 2.137313E+08 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_Low_4.4000bpl | 13/04/2009 11 |
| High | bq000413a | Bq&Dnd | 0.0 | | 5 | 3 | 0 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 13/04/2009 11 |
| High | E_High_1.d | C&S1d | 0.0095 | E_High_1 | 2928 | 54 | -2.142741 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_High_1.8905bpl | 13/04/2009 11 |
| High | E_High_2.d | C&S1d | 0.05 | E_High_2 | 15161 | 123 | 1.083636 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_High_2.44922bpl | 13/04/2009 11 |
| High | E_High_3.d | C&S1d | 0.15 | E_High_3 | 44383 | 211 | -0.3282733 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_High_3.1148444bpl | 13/04/2009 11 |
| High | E_High_4.d | C&S1d | 0.4 | E_High_4 | 117314 | 343 | 4.1513112E+02 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_High_4.3988229bpl | 13/04/2009 11 |
| High | E_High_5.d | C&S1d | 0.95 | E_High_5 | 272439 | 522 | 2.046459E+03 | | 1.5ml Ur&plex + 1.0ml E_High_5.3945581bpl | 13/04/2009 11 |

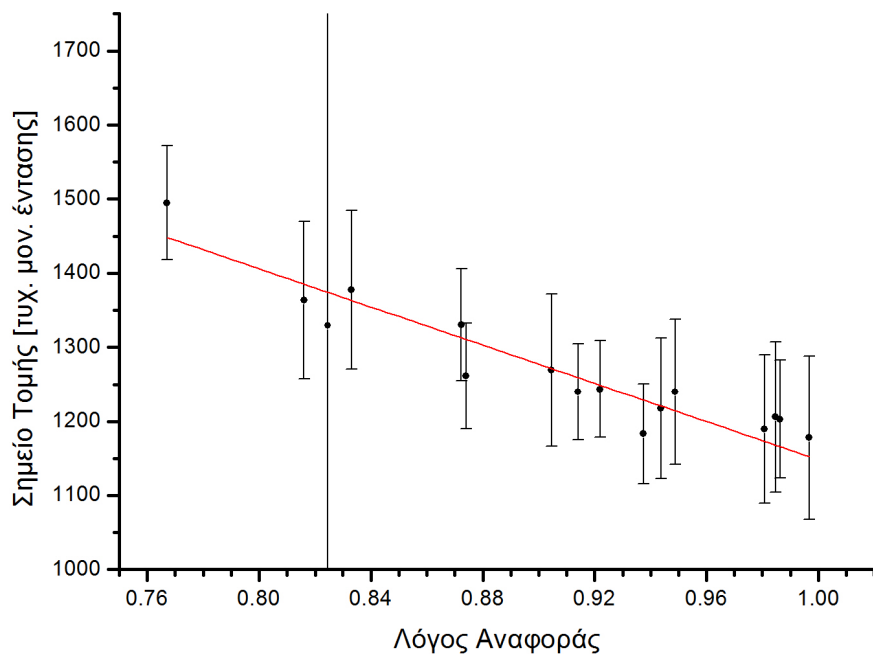
Σχήμα 3.35 - Οθόνη αναφοράς βαθμονόμησης της ΚΡΑ (επιλογή Grid).



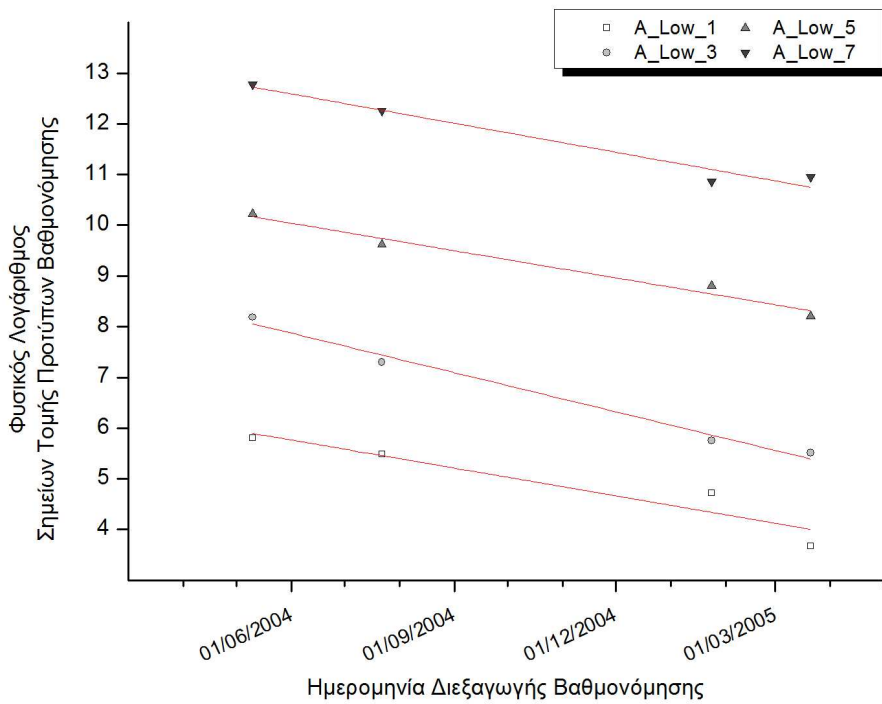
Σχήμα 3.36 - Οθόνη αναφοράς βαθμονόμησης της ΚΡΑ (επιλογή Plot).



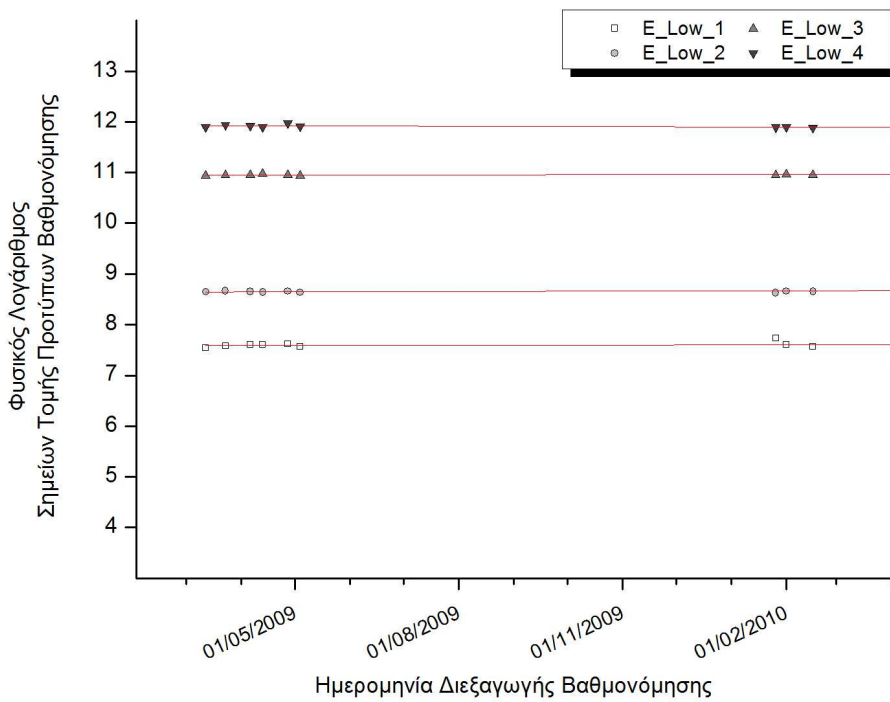
Σχήμα 3.37 - Πτώση προκύπτοντος λόγου αναφοράς λόγω εκφυλισμού του δείγματος αναφοράς μιας βαθμονόμησης (με συμπλοκοποιητή Uraplex®).



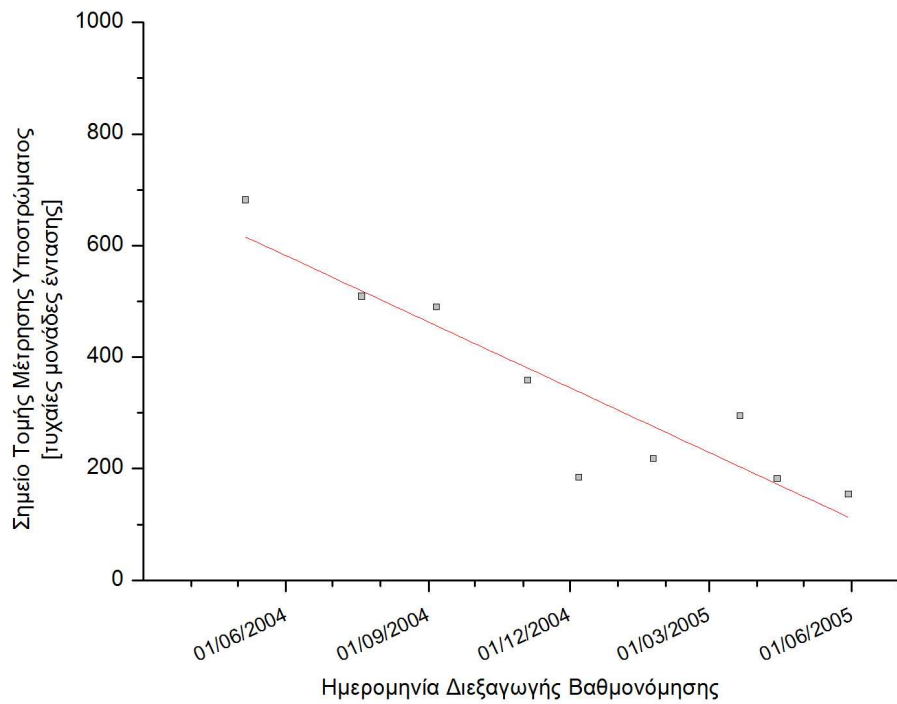
Σχήμα 3.38 - Επίδραση του λόγου αναφοράς (RR) στην ανιχνευόμενη συγκέντρωση ενός δείγματος από πραγματικά πειραματικά δεδομένα (μόνο $0.75 < RR < 1.00$).



Σχήμα 3.39 - Πτώση σημείων τομής προτύπων βαθμονόμησης Σειράς Α σε διάστημα 14 μηνών, λόγω εκφυλισμού του laser.



Σχήμα 3.40 - Σημεία τομής προτύπων βαθμονόμησης Σειράς Ε σε αντίστοιχο με του Σχ. 3.39 διάστημα 14 μηνών, όπου η ένταση διέγερσης του laser παραμένει σταθερή.



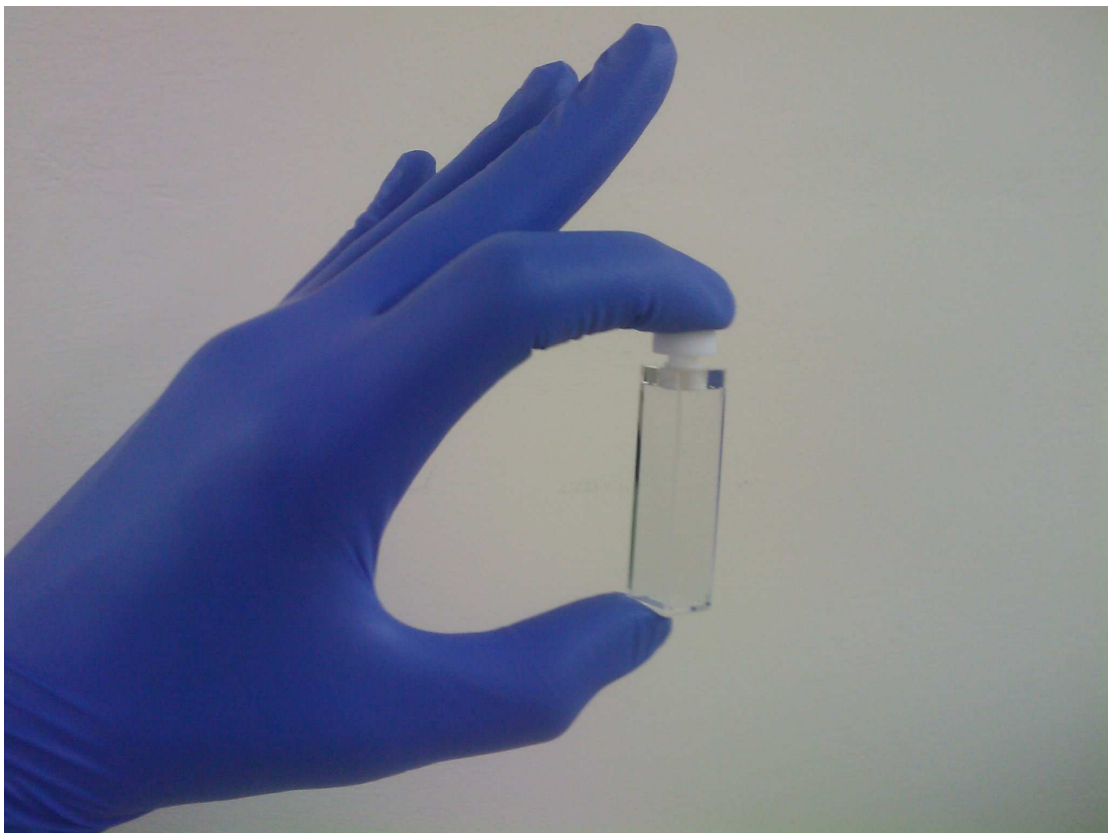
Σχήμα 3.41 - Μείωση ανιχνευόμενης ακτινοβολίας σε μετρήσεις υποστρώματος, λόγω εκφυλισμού του laser.



Σχήμα 3.42 - Φυσίγγιο μοριακού αζώτου για την συσκευή laser της ΚΡΑ-11.



Σχήμα 3.43 - Θέση φιαλιδίου χαλαζία για το διάλυμα χρωστικής ουσίας της ΚΡΑ-11



Σχήμα 3.44 - Ενδεδειγμένος τρόπος κρατήματος φιαλιδίων χαλαζία.

Κεφάλαιο 4

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΚΡΑ-11

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το πειραματικό έργο που διεξήχθη στο πλαίσιο της ΔΔ ώστε να καταστεί η μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ πλήρως λειτουργική, αλλά κυρίως αξιόπιστη στο μετρητικό της έργο· περιγράφεται λεπτομερώς η ανάπτυξη και η εξέλιξη της μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων διαλυμάτων ουρανίου για την διεξαγωγή βαθμονόμησης της μονάδας, η οποία μεθοδολογία κατόπιν αξιολογείται, ενώ παρατίθεται και αξιολογείται μέσω στατιστικής ανάλυσης το διεξαχθέν βαθμονομητικό έργο. Τέλος, αφιερώνεται μια ενότητα στην παρακολούθηση της διακύμανσης υποστρώματος και στην διασφάλιση ποιότητας της μετρητικής τεχνικής, με έμφαση στον προσδιορισμό του κατώτερου ορίου ανίχνευσης.

4.1 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης

Από την πρώτη φορά που τέθηκε σε λειτουργία ο αναλυτής κινητικής φωσφορισμού του ΕΠΤ-ΕΜΠ, παρουσιάσθηκε η ανάγκη βαθμονόμησής του για την πραγματοποίηση μετρήσεων. Απαραίτητη προϋπόθεση για την διεξαγωγή βαθμονόμησης μιας μετρητικής διάταξης είναι η κατοχή προτύπων δειγμάτων. Το ζήτημα της προμήθειας από το εμπόριο ειδικού σετ προτύπων ουρανίου για την βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11 παρουσίαζε όμως κάποιες ιδιαιτερότητες.

Τα διαθέσιμα στο εμπόριο πρότυπα διαλύματα ουρανίου – τουλάχιστον εκείνης της εποχής – δεν εξυπηρετούσαν τα συγκριτικά πολύ χαμηλά επίπεδα ανιχνευτικής ικανότητας της ΚΡΑ, καθώς η μικρότερη ονομαστική συγκέντρωση που ήταν διαθέσιμη έφτανε τα 0.5 μg/L, με την αβεβαιότητά τους να κυμαίνεται γύρω στο σχετικά υψηλό επίπεδο για πρότυπα βαθμονόμησης του 10%. Αυτή η συγκέντρωση

είναι έως και 500 φορές πιο πάνω από το θεωρητικό κατώτερο όριο ανίχνευσης της ΚΡΑ-11 για περιβαλλοντικά δείγματα ουρανίου, το οποίο κυμαίνεται στην βιβλιογραφία από 1 ng/L έως 10 ng/L [27, 43, 46, 50, 65, 69, 81]. Επομένως, για να προκύψουν πειραματικά σημεία εκεί που πραγματικά ενδιαφέρουν στην ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, δηλαδή στην τάξη των μερικών δεκάδων και μερικών εκατοντάδων νανογραμμαρίων ουρανίου ανά λίτρο διαλύματος (ng/L ή ppt), η αραίωση ήταν αναπόφευκτη, μια ενέργεια που ακύρωνε στην πράξη τον σκοπό της προμήθειας έτοιμων προτύπων.

Επιπρόσθετα, παρόλο που το κόστος της προμήθειας προτύπων ουρανίου δεν κρινόταν απαγορευτικό, συναθροιζόμενο στα κόστη προμήθειας όλων των αναλώσιμων υλικών ανάλυσης και αντιδραστηρίων της μονάδας, ανέβαζε τα λειτουργικά έξοδα έτι περαιτέρω. Στο πλαίσιο της μείωσης του λειτουργικού κόστους, αλλά και με γνώμονα την βέλτιστη λειτουργία της μονάδας σε όλο το μετρητικό της εύρος, αποφασίσθηκε η ανάπτυξη μεθοδολογίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για παρασκευή εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης (in-house calibration standards) για την ΚΡΑ-11, από ήδη υπάρχοντα πρότυπα διαλύματα ουρανίου.

Το εγχείρημα της ανάπτυξης μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης ενείχε πολλαπλά οφέλη για το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Κατ' αρχάς, προσέφερε σημαντική αυτονομία στην διεξαγωγή του μετρητικού έργου της μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, απαλλάσσοντας από την ανάγκη προμήθειας ενός απαραίτητου αντιδραστηρίου για το νευραλγικό κομμάτι της βαθμονόμησης, αλλά και από την συνεπαγόμενη εξάρτηση από προμηθευτές. Επιπλέον, μείωνε το συγκριτικά υψηλό λειτουργικό κόστος της μονάδας, καθώς τα πρότυπα διαλύματα είναι αναλώσιμο αντιδραστήριο με σχετικά μικρή διάρκεια ζωής, περίπου έξι μηνών. Κυριότερα όμως, άνοιγε πεδίο διεξαγωγής βασικής έρευνας στο πλαίσιο της βελτιστοποίησης της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η έρευνα για την παρασκευή εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης αποτέλεσε έναν από τους πυλώνες του πειραματικού έργου της ΔΔ που θα παρουσιαστεί στο παρόν κεφάλαιο, ενώ η επιτυχής της έκβαση διασφάλισε την αξιοπιστία της μετρητικής λειτουργίας της μεθόδου ΚΡΑ.

4.1.1 Αρχικές Ενέργειες

Τα πρώτα βήματα προς την κατεύθυνση της βαθμονόμησης της μονάδας ΚΡΑ-11 δεν αποτελούν στο σύνολο τους μέρος του ερευνητικού έργου της παρούσας ΔΔ. Παρόλα ταύτα, η φιλοσοφία που ακολουθήθηκε αποτέλεσε την βάση πάνω στην

οποία στηρίχτηκαν όλες οι μετέπειτα ενέργειες. Στο πλαίσιο της ΔΔ διενεργήθηκε διεξοδική ανάλυση των στοιχείων που ήταν διαθέσιμα από την βάση δεδομένων της ΚΡΑ για τις πρώτες – διερευνητικής φύσεως – απόπειρες βαθμονόμησης, ώστε να μπορεί να αξιολογηθεί το πρότερο έργο σε κοινή βάση, και να αποτελέσει το παρόν έργο φυσική συνέχειά του. Αξίζει να σημειωθεί πως διενεργήθηκε αναδρομική αναθεώρηση υπολογισμών, όπου αυτό κρίθηκε αναγκαίο. Η παράθεση των αρχικών ενεργειών σε αυτό το σημείο είναι λοιπόν ιδιαίτερα σημαντική για την ολοκληρωμένη εικόνα της διαδικασίας παρασκευής προτύπων ουρανίου.

4.1.1.1 Η Πρότυπος Πηγή WRC006

Η πρώτη προσέγγιση στην δημιουργία σετ προτύπων βαθμονόμησης στηρίχτηκε στην παρασκευή διαλυμάτων ουρανίου με διαδοχικές αραιώσεις πρότυπου αρχικού διαλύματος, ώστε να προκύψουν ογκομετρικά οι επιθυμητές ονομαστικές συγκεντρώσεις για κάθε επόμενο πρότυπο διάλυμα. Από διάλυμα θειικού ουρανίου ($U(SO_4)_2$) παρασκευασμένο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ με κωδική ονομασία WRC053, και συγκέντρωση ουρανίου περί τα 350 mg/L, προέκυψε με περαιτέρω αραιώση με απιονισμένο νερό νέο διάλυμα $U(SO_4)_2$ το οποίο τοποθετήθηκε σε πλαστικό δοχείο όγκου 282 mL και του δόθηκε η κωδική ονομασία WRC006. Το δείγμα WRC006 (Σχήμα 4.1) θεωρήθηκε ως η αρχική πρότυπη πηγή για τις βαθμονομήσεις της μονάδας ΚΡΑ-11. Η συγκέντρωση ουρανίου της πρότυπης πηγής προσδιορίστηκε από γ-φασματοσκοπική μέτρηση στον ανιχνευτή LEGe του εργαστηρίου και ανάλυση του προκύπτοντος φάσματος WRC006A (11/1.69) / 19-Apr-04 μέσω του ανεπτυγμένου στο ΕΠΤ-ΕΜΠ κώδικα επεξεργασίας φασμάτων γ-ακτινοβολίας SPUNAL [1].

Η ανάλυση του φάσματος παρατίθεται στο Παράρτημα της ΔΔ. Σε αυτήν, συγκεκριμένα στο τμήμα *Radionuclide Analysis*, διακρίνονται οι ανιχνευμένες ενεργότητες του θορίου-234 (^{234}Th) και του ουρανίου-235 (^{235}U). Η ενεργότητα του ισότοπου ουρανίου-238 (^{238}U) που ενδιαφέρει για τον προσδιορισμό της συνολικής ενεργότητας του ουρανίου στο διάλυμα WRC006 είναι ίση με του ^{234}Th , καθώς το τελευταίο είναι το μοναδικό θυγατρικό του ^{238}U . Επομένως, η ενεργότητα του ^{238}U από την ανάλυση του φάσματος ισούται με 3636.31 Bq/kg, με αβεβαιότητα 1.09% σε 1σ. Η ενεργότητα του ^{235}U προκύπτει απευθείας από την ανάλυση, και είναι ίση με 100.93 Bq/kg, με αβεβαιότητα 1.76%, σε 1σ. Η μάζα του ισότοπου ^{234}U , αποτελώντας μόλις το 5% του ολικού ουρανίου υπό κανονική ισοτοπική σύσταση [47], θεωρήθηκε αμελητέα.

Ο υπολογισμός της μάζας έλαβε υπόψη μόνο τα ισότοπα ^{238}U και ^{235}U , καθώς αποτελούν το 99.995% της μάζας του ολικού ουρανίου. Η ποσότητα του ολικού ουρανίου βάσει των ανωτέρω, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, υπολογίστηκε ίση με 0.293 gU/kg (γραμμάρια ουρανίου ανά κιλό δείγματος), η οποία εκφραζόμενη στην αδιάστατη μονάδα που θα χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στο παρόν κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.5.3.1), είναι ίση με 293 ppm U, δηλαδή 293 mg/L U.

Σημειωτέον πως για το ερευνητικό και το πειραματικό έργο που διεξήχθη εντός πλαισίου της ΔΔ, για τον υπολογισμό της ολικής μάζας ουρανίου θεωρήθηκε και η μάζα του ^{235}U αμελητέα, καθώς από μόνο του το ^{238}U αποτελεί το 99.27% της μάζας του ολικού ουρανίου, άρα η μάζα του μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ίση με το σύνολο της μάζας του ουρανίου στο δείγμα WRC006, εξυπηρετώντας ταυτόχρονα στο να δίνεται απευθείας εκτίμηση ιστοτοπική για το συγκεκριμένο ισότοπο (βλέπε ενότητα §3.5.3.1). Η ονομαστική συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος με βάση την οποία προέκυψαν τα σετ πρότυπων βαθμονόμησης που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ δεν διαφοροποιείται εξαιτίας της ανωτέρω παραδοχής, και εκφραζόμενη ως συγκέντρωση του ισότοπου ^{238}U θεωρήθηκε για τους υπολογισμούς επίσης ίση με 293 ppm ^{238}U .

Η Αβεβαιότητα της Προτύπου Πηγής

Η ολική αβεβαιότητα u_T που συνοδεύει την ονομαστική συγκέντρωση της πρότυπης πηγής λαμβάνει υπόψη: i) την στατιστική αβεβαιότητα u_{sp} της φασματοσκοπικής ανάλυσης του δείγματος WRC006, ii) την αβεβαιότητα της προσαρμογής της καμπύλης βαθμονόμησης του ανιχνευτή u_f , iii) την αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης του ανιχνευτή u_s , και τέλος iv) την αβεβαιότητα u_{sa} που συνεισφέρει η διόρθωση αυτοαπορρόφησης της ακτινοβολίας στις χαμηλές ενέργειες. Η ολική αβεβαιότητα ισούται με την τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των επί μέρους αβεβαιοτήτων Τύπου Α και Τύπου Β, σύμφωνα με την παρακάτω [80]:

$$u_T = \sqrt{\sum u^2} \quad (\text{Εξ. 4.1})$$

δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση:

$$u_T = \sqrt{u_{sp}^2 + u_f^2 + u_s^2 + u_{sa}^2} \quad (\text{Εξ. 4.2})$$

Από την αναφορά της τότε ισχύουσας βαθμονόμησης (Q1032 / 17-Dec-93), η αβεβαιότητα της προσαρμογής u_f δίνεται από την μέση τετραγωνική απόκλιση της καμπύλης βαθμονόμησης της απόδοσης του ανιχνευτή στο εύρος ενεργειών έως 200 KeV, και είναι ίση με 2.97% σε 1σ. Από το πιστοποιητικό της πηγής

βαθμονόμησης QCY.44, ένα ραδιενεργό διάλυμα σε περιβάλλον 4M HCl υπ' αριθμόν R1/275/28, η αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης u_s δίνεται από την μέγιστη αβεβαιότητα που συνοδεύει κάποιο από τα περιεχόμενα στο διάλυμα ισότοπα, εν προκειμένω το κάδμιο-109 (^{109}Cd), ίση με 3.10% σε 1σ. Η εν λόγω αναφορά και το πιστοποιητικό παρατίθενται στο Παράρτημα της ΔΔ. Τέλος, η αβεβαιότητα u_{sa} που συνεισφέρει η διόρθωση αυτοαπορρόφησης προκύπτει από πρότερο έργο που έχει διεξαχθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [1], όπου για το είδος διαλύματος του πρότυπου δείγματος WRC006 και τα φωτόνια ενέργειας 63.29 KeV μέσω των οποίων γίνεται ο προσδιορισμός της ενεργότητας του ^{238}U , υπολογίζεται σε 1% σε 1σ.

Αντικαθιστώντας τιμές στην Εξ. 4.2, η ολική αβεβαιότητα είναι ίση με:

$$u_T = \sqrt{0.0109^2 + 0.0297^2 + 0.031^2 + 0.01^2}$$

$$\Rightarrow u_T = 4.54\% \quad (\text{σε } 1\sigma)$$

Επομένως η ονομαστική συγκέντρωση του ισοτόπου ^{238}U στο πρότυπο αρχικό διάλυμα WRC006 για την παρασκευή προτύπων βαθμονόμησης, και η αβεβαιότητα που το συνοδεύει (σε 1σ), ισούνται με $293 \pm 13.3 \text{ mg/L}$.

4.1.1.2 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά Α»

Το πρώτο σετ προτύπων βαθμονόμησης, η επονομαζόμενη Σειρά Α, αποτελεί έργο που προηγήθηκε της παρούσας ΔΔ. Παρόλα ταύτα, η φιλοσοφία η οποία το χαρακτηρίζει αποτελεί θεμέλιο για όλες τις επόμενες σειρές προτύπων βαθμονόμησης που ακολούθησαν. Με διαδοχική αραίωση κατάλληλης ποσότητας απομαστευμένης από την πρότυπη πηγή WRC006, δημιουργούνται δυο ενδιάμεσα διαλύματα, ένα με συγκέντρωση της τάξης των μερικών ppm (mg/L) και ένα με συγκέντρωση της τάξης των μερικών ppb (μg/L). Από την πρότυπη πηγή και από τα ενδιάμεσα διαλύματα προκύπτουν με απομάστευση υπολογισμένων ποσοτήτων τα πρότυπα βαθμονόμησης για τις δύο μετρητικές περιοχές, την χαμηλή και την υψηλή (βλέπε ενότητα §3.1.4.5). Η επιλογή των συγκεντρώσεων-στόχων των προτύπων είναι αυτή που καθορίζει την ποσότητα που πρέπει να απομαστευθεί από κάθε ενδιάμεσο διάλυμα για την παρασκευή των προτύπων, ενώ ο ογκομετρικός έλεγχος είναι αυτός που επιβεβαιώνει και καθορίζει την τελική ονομαστική συγκέντρωση κάθε προτύπου βαθμονόμησης.

Ο σχεδιασμός του σετ προτύπων όρισε τον αριθμό τους σε επτά για κάθε μετρητική περιοχή, με συγκεντρώσεις-στόχους που αύξαναν εκθετικά από το θεωρητικό όριο ανίχνευσης έως την μέγιστη διαχειρίσιμη σύμφωνα με τον κατασκευαστή

συγκέντρωση της κάθε μετρητικής περιοχής, δηλαδή περίπου 15 ppb για την χαμηλή περιοχή και 5 ppm για την υψηλή (βλέπε ενότητα §3.1.4.5). Οι συγκεντρώσεις-στόχοι που ετέθησαν για την Σειρά Α παρατίθενται στον συγκεντρωτικό Πίν. 4.11. Θεωρώντας για τις ανάγκες των υπολογισμών την συγκέντρωση των ενδιάμεσων διαλυμάτων για το 1^ο ενδιάμεσο και το 2^ο ενδιάμεσο ως 500 και 50000 φορές μικρότερη της πρότυπης πηγής αντίστοιχα, υπολογίστηκαν οι απαραίτητες αραιώσεις των ενδιάμεσων διαλυμάτων ώστε να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι στα πρότυπα. Σημειωτέον πως για το πρώτο αυτό σετ προτύπων η ειδική ενεργότητα (specific activity) του ²³⁸U, από την οποία προέκυπτε η συγκέντρωση της πρότυπης πηγής, θεωρήθηκε για τους υπολογισμούς χονδρικά ίση με 12500 kBq/kg, μια τιμή που αργότερα αναθεωρήθηκε χρησιμοποιώντας ακριβέστερη τιμή, που συνάδει με την υπολογισμένη συγκέντρωση της πρότυπης πηγής στην ενότητα §4.1.1.1. Η τιμή αυτή για την ειδική ενεργότητα του ²³⁸U είχε μια μικρή επίπτωση στην τελική ονομαστική συγκέντρωση των προτύπων, όπως θα φανεί στην συνέχεια.

Οι αραιώσεις των διαλυμάτων της Σειράς Α έγιναν με απιονισμένο νερό (H₂O), το οποίο αποτελούσε συνεπώς και την μήτρα των διαλυμάτων. Τα πρότυπα διαλύματα φυλάσσονταν σε πλαστικά δοχεία των 100 mL, εκτός από το 1^ο ενδιάμεσο του οποίου η μεγάλη αραιώση απαιτούσε δοχείο 500 mL. Οι υπολογισμένες αραιώσεις για τα πρότυπα της Σειράς Α παρατίθενται αναλυτικά στον Πίν. 4.2. Η Σειρά Α παρασκευάσθηκε στις 23/04/2004. Οι συγκεντρώσεις που εν τέλει προέκυψαν ογκομετρικά για τα ενδιάμεσα διαλύματα είχαν μια απόκλιση της τάξης του 10%, λόγω της τιμής ειδικής ενεργότητας που χρησιμοποιήθηκε για την μετατροπή της ραδιενέργειας της πρότυπης πηγής, σε συγκέντρωση ουρανίου. Η απόκλιση αυτή επηρέασε και τις τελικές συγκεντρώσεις των προτύπων βάσει των υπολογισμένων αραιώσεων. Οι ογκομετρικά προκύπτουσες τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα ενδιάμεσα διαλύματα και τα πρότυπα της Σειράς Α παρατίθενται στον Πίν. 4.6, μαζί με τις σχετικές αποκλίσεις από τις συγκεντρώσεις-στόχους.

Οι ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα πρότυπα της Σειράς Α ήταν οι εξής: 21 ppt (A_Low_1), 38 ppt (A_Low_2), 124 ppt (A_Low_3), 430 ppt (A_Low_4), 1.28 ppb (A_Low_5), 5 ppb (A_Low_6) και 17 ppb (A_Low_7) για την χαμηλή περιοχή, και 22 ppb (A_High_1), 53 ppb (A_High_2), 139 ppb (A_High_3), 750 ppb (A_High_4), 1.26 ppm (A_High_5), 2.3 ppm (A_High_6) και 5.3 ppm (A_High_7) για την υψηλή. Η συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς (A_Reference) προέκυψε ίση με 224.6 ppb. Οι ανωτέρω συγκεντρώσεις παρατίθενται συγκεντρωτικά στον Πίν. 4.12 μαζί με την αβεβαιότητα τους. Σημειωτέον πως η αβεβαιότητα που συνόδευε τα συγκεκριμένα πρότυπα είχε υπολογιστεί τότε ίση με 2.33% σε 1σ, καθοριζόμενη σχεδόν

αποκλειστικά από την υποεκτιμημένη αβεβαιότητα της πρότυπης πηγής (επίσης 2.33% σε 1σ), μιας και η αβεβαιότητα που συνεισέφεραν οι ζυγίσεις ήταν αμελητέα σε σχέση με την αβεβαιότητα της πηγής, κάτι που φαίνεται και στον Πίν. 4.6. Αναδρομικά, εφαρμόζεται ορθότερα στα πρότυπα της Σειράς Α η αβεβαιότητα της πρότυπου πηγής που υπολογίστηκε στην προηγούμενη ενότητα, και ανέρχεται σε 4.54%.

Η Σειρά Α χρησιμοποιήθηκε συνολικά για τέσσερις βαθμονομήσεις, πριν αντικατασταθεί μάλλον εσπευσμένα. Η χρήση της συνέπεσε με την πρώτη περίοδο λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ, κατά την οποία το laser εξασθενούσε πολύ γρήγορα. Αυτό αποτυπωνόταν στην ανιχνευόμενη φωτοφωταύγεια (*σημεία τομής*) των προτύπων βαθμονόμησης του σετ, καθώς σε ένα διάστημα 10 μηνών τα προκύπτοντα *σημεία τομής* μειώθηκαν κατά μέσο όρο σχεδόν 90% και στις δύο μετρητικές περιοχές, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.13 (από A_Series_a, 10/05/2004 έως A_Series_f, 21/03/2005), και στα Σχ. 4.11 και Σχ. 4.12, αλλά και συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.4.1.1). Η πτώση αυτή αποδόθηκε λανθασμένα στα πρότυπα της Σειράς Α και στην ποιοτική τους αλλοίωση, με αποτέλεσμα να αποφασισθεί η αντικατάστασή τους από νέο σετ βαθμονόμησης.

4.1.1.3 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά Β»

Με την ίδια αρχιτεκτονική όπως το πρώτο σετ προτύπων παρασκευάστηκε και η επόμενη σειρά, η Σειρά Β. Ο αριθμός προτύπων ήταν πάλι επτά ανά μετρητική περιοχή, με εκθετικά αυξανόμενες συγκεντρώσεις-στόχους ίδιες με αυτές της προκατόχου Σειράς Α, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.11. Εφαρμόστηκαν επομένως οι ίδιες αραιώσεις με το προηγούμενο σετ (Πίν. 4.2), και στον Πίν. 4.7 παρατίθενται οι ογκομετρικά προκύπτουσες τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα ενδιάμεσα διαλύματα και τα πρότυπα της Σειράς Β. Η σειρά παρασκευάστηκε στις 08/02/2005. Οι αραιώσεις και σε αυτήν την σειρά προτύπων έγιναν με απιονισμένο νερό (H₂O), και τα πρότυπα διαλύματα φυλάσσονταν σε πλαστικά δοχεία των 100 mL, εκτός από το 1^ο ενδιάμεσο που φυλάχθηκε πάλι σε δοχείο 500 mL.

Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν ογκομετρικά για τα ενδιάμεσα διαλύματα ήταν πολύ κοντά αυτή την φορά στις επιθυμητές τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς των αραιώσεων. Σε αυτό συνετέλεσε και η αναθεώρηση της ειδικής ενεργότητας του ²³⁸U για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της πρότυπης πηγής από 12500 kBq/kg σε 12395.33 kBq/kg. Η τελευταία είναι η τιμή που είναι καταχωρημένη στον κώδικα SPUNAL με τον οποίο αναλύονται γ-φασματοσκοπικές μετρήσεις στο ΕΠΤ [1]. Έτσι, οι αποκλίσεις των ογκομετρικά προκυπτουσών

ονομαστικών συγκεντρώσεων από τις συγκεντρώσεις-στόχους μειώθηκαν αισθητά, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.7.

Οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των προτύπων της Σειράς Β ήταν οι εξής: 9 ppt (B_Low_1), 30 ppt (B_Low_2), 98 ppt (B_Low_3), 381 ppt (B_Low_4), 1.16 ppb (B_Low_5), 4.3 ppb (B_Low_6) και 16.2 ppb (B_Low_7) για την χαμηλή περιοχή, και 19.9 ppb (B_High_1), 48.8 ppb (B_High_2), 125.4 ppb (B_High_3), 811.7 ppb (B_High_4), 895.5 ppb (B_High_5), 2.00 ppm (B_High_6) και 4.78 ppm (B_High_7) για την υψηλή. Η διόρθωση που επήλθε στις τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις της Σειράς Β, σε σχέση με αυτές της Σειράς Α φαίνεται στον συγκεντρωτικό για όλα τα σετ προτύπων Πίν. 4.12. Η αβεβαιότητα που συνόδευε τα πρότυπα της Σειράς Β ήταν και πάλι η υποεκτιμημένη αβεβαιότητα του 2.33% σε 1σ. Όπως και με την Σειρά Α, αναδρομικά εφαρμόζεται η αβεβαιότητα της πρότυπου πηγής που υπολογίστηκε στην προηγούμενη ενότητα, ίση με 4.54%. Δείγμα αναφοράς για την Σειρά Β δεν παρασκευάστηκε, καθώς θα χρησιμοποιούταν κάποιο πρότυπο διάλυμα μεσαίας συγκέντρωσης για αυτόν τον σκοπό.

Τα πρότυπα της Σειράς Β, είχαν στατιστικά την ίδια απόκριση στο εξασθενημένο laser με αυτήν που είχε η τελευταία βαθμονόμηση με την Σειρά Α, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.14, επομένως χρησιμοποιήθηκαν μόνο σε δυο βαθμονομήσεις (B_Series_a, 14/04/2005 και B_Series_b, 31/05/2005) πριν αναγνωριστεί το εξασθενημένο laser ως αίτιο των μειωμένων προκυπτόντων *σημείων τομής*, και αποφασισθεί η αλλαγή του φυσιογείου μοριακού αζώτου του laser. Η Σειρά Β επαναχρησιμοποιήθηκε σε αναγνωριστικές βαθμονομήσεις με νέο laser κατά την έναρξη του ερευνητικού έργου της παρούσας ΔΔ, μετά από χρονικό διάστημα δύομισι ετών. Σε αυτές τις απόπειρες βαθμονόμησης όμως, ενώ τα *σημεία τομής* είχαν επανέλθει στα αναμενόμενα επίπεδα τιμών (Πίν. 4.14, B_Series_d, 13/03/2008 και B_Series_e, 23/03/2008), τα πρότυπα βαθμονόμησης είχαν εμφανώς υποστεί ποιοτική αλλοίωση. Η αλλοίωση αυτή είναι εμφανής στα προκύπτοντα πειραματικά σημεία μιας απόπειρας βαθμονόμησης κατά την επανέναρξη λειτουργίας της ΚΡΑ (B_Series_d, 13/03/2008), όπου οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις έχουν απολέσει την γραμμική απόκρισή τους ($R^2 < 0.9$) στην χαμηλή (Σχ. 4.9) και στην υψηλή (Σχ. 4.10) περιοχή, συγκριτικά με την γραμμική απόκριση ($R^2 > 0.999$) που είχαν τα ίδια πρότυπα δύομισι χρόνια πρωτότερα (Σχ. 4.7 και Σχ. 4.8, από B_Series_b, 31/05/2005). Η αλλοίωση αυτή αποδόθηκε στο μεγάλο χρονικό διάστημα από την ημερομηνία παρασκευής τους.

4.1.1.4 Αναδρομική Ανάλυση Δεδομένων Αρχικών Βαθμονομήσεων

Εφαρμόζοντας αναδρομικά στις βαθμονομήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τις Σειρές Α και Β, τις μεθόδους στατιστικής και ποιοτικής αξιολόγησης που αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν στις βαθμονομήσεις στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, δόθηκε μια πιο πλήρης εικόνα για την εν γένει απόδοση των δυο αρχικών σετ προτύπων, αλλά και για την αξιοπιστία των διενεργηθεισών με αυτά βαθμονομήσεων. Εν τέλει, αντλήθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα για το που υστερούσε ο αρχικός σχεδιασμός, τα οποία συνετέλεσαν στην βελτιστοποίηση των διαδικασιών. Λόγω της αναγνωριστικής και διερευνητικής φύσης των αρχικών βαθμονομήσεων με τα δυο πρώτα σετ προτύπων, η αναδρομική αξιολόγηση δεν είναι ωφέλιμο να γίνει με βάση τα ισχύοντα αυστηρά ποιοτικά κριτήρια που έχουν πλέον τεθεί, καθώς με αυτό τον τρόπο απαξιώνεται η συνεισφορά της αρχικής προσέγγισης. Η προσοχή λοιπόν εστιάζεται στο πώς το κάθε σετ προτύπων, αλλά και οι βαθμονομήσεις που διεξήχθησαν με αυτό, εμπλούτισαν την γνώση γύρω από την παρασκευή προτύπων και την διαδικασία βαθμονόμησης.

Αξιολόγηση των Βαθμονομήσεων με την Σειρά Α

Η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει αξιολογώντας τα δεδομένα που διασώθηκαν από τέσσερις βαθμονομήσεις που διενεργήθηκαν με την Σειρά Α, είναι πως στα πολύ χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα, δηλαδή κάτω των 500 ppt, η απόκλιση των πειραματικών από τα προσαρμοσμένα σημεία έφτανε ακόμα και στα επίπεδα του 860%, ενώ το σύνηθες ήταν η απόκλιση να έχει τριψήφιο ποσοστό, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.20. Με τα σημερινά κριτήρια τέτοια απόκλιση είναι πολύ μακριά από το όριο του 10% που θεωρείται αποδεκτό (βλέπε ενότητα §3.3.3.2). Στο αρχικό στάδιο λειτουργίας της ΚΡΑ όμως τέτοια όρια δεν είχαν θεσπιστεί ούτε υπήρχε η ανάλογη εμπειρία διαχείρισης των δεδομένων βαθμονόμησης.

Έτσι στην μονάδα καταχωρούνταν βαθμονομήσεις με τεράστιες αποκλίσεις στα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης. Η επιρροή των αποκλίσεων του Πίν. 4.20 αποτυπώνεται και στις πολύ υψηλές μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις (RMS) των βαθμονομήσεων με την Σειρά Α, που παρουσιάζονται επί μέρους στον Πίν. 4.13, αλλά και συγκεντρωτικά στον Πίν. 4.19, οι οποίες συνεισέφεραν τελικές ολικές αβεβαιότητες της τάξης του 38% σε κάθε μέτρηση στην χαμηλή μετρητική περιοχή (Βαθμονόμηση A_Series_a, 10/05/2004), ενώ με τον εκφυλισμό του laser η ολική αβεβαιότητα μέτρησης έφτασε το 68% (Βαθμονόμηση A_Series_e, 24/01/2005). Στην υψηλή μετρητική περιοχή η κατάσταση ήταν σαφώς καλύτερη με το RMS αρχικά να

βρίσκεται στο 7%, αλλά ο εκφυλισμός του laser οδήγησε την υπολογιζόμενη τελική αβεβαιότητα μέτρησης στα επίπεδα του 39%.

Οι μεγάλες αποκλίσεις οδήγησαν στην προσέγγιση της απόρριψης σημείων βαθμονόμησης κάτω από τα 500 ppt, ώστε να βελτιωθεί η προσαρμογή (Πίν.4.13, σημεία A_Low_1 έως A_Low_4). Μην συμπεριλαμβάνοντας σημεία των οποίων η απόκλιση πειραματικού από προσαρμοσμένο σημείο ξεκίνησε από 80% και έφτανε το 670% (Πίν.4.20), η αβεβαιότητα της μέτρησης έπεφτε στο 6% (Πίν.4.13, Βαθμονόμηση A_Series_f, 21/03/2005). Όμως μια βαθμονόμηση με τρία μόνο πειραματικά σημεία των οποίων οι ονομαστικές συγκεντρώσεις είναι πάνω από 1 ppt δεν μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη για την χαμηλή μετρητική περιοχή, ειδικά όταν δεν υπάρχει σημείο ούτε καν στην τάξη μεγέθους του θεωρητικού ορίου ανίχνευσης, που τοποθετείται όπως προαναφέρθηκε στα μερικά ppt.

Αξιολόγηση των Βαθμονομήσεων με την Σειρά Β

Οι βαθμονομήσεις με την Σειρά Β είχαν αναμενόμενα ακριβώς την ίδια απόκριση με την Σειρά Α, ενώ υπέφεραν και από τα ίδια συμπτώματα, δηλαδή μεγάλες αποκλίσεις στα χαμηλά (Πίν. 4.21) και περιορισμένη ανιχνευόμενη φωτοφωταύγεια, όπως φαίνεται από τα προκύπτοντα *σημεία τομής* (Πίν. 4.14). Συμπεριλαμβάνοντας στην βαθμονόμηση μόνο τα σημεία από 1 ppt και πάνω η αβεβαιότητα που εισαγόταν στην μέτρηση έπεφτε τεχνηέντως στο 6% (Πίν.4.14, Βαθμονόμηση B_Series_a, 14/04/2005), ενώ εάν συμπεριλαμβάνονταν σημεία από 100 ppt και πάνω, η αβεβαιότητα της μέτρησης επέστρεφε κοντά στο 50% (Πίν.4.14, Βαθμονόμηση B_Series_b, 31/05/2005).

Η Σειρά Β χρησιμοποιήθηκε και κατά την έναρξη του δεύτερου κύκλου εργασιών της μονάδας ΚΡΑ άμα τη ενάρξει της παρούσης ΔΔ, με νέο laser αυτήν την φορά. Με την Σειρά Β πραγματοποιήθηκαν οι αναγνωριστικές βαθμονομήσεις στο πλαίσιο της εξοικείωσης με την διαδικασία (Πίν. 4.14, B_Series_d, 13/03/2008 και B_Series_e, 23/03/2008). Η απόκριση των προτύπων όμως σε αυτές τις βαθμονομήσεις είχε χάσει την γραμμικότητά της όπως προαναφέρθηκε, λόγω προφανούς αλλοίωσης των διαλυμάτων, κάτι που φαίνεται στα Σχ. 4.7, Σχ. 4.8, Σχ. 4.9 και Σχ. 4.10. Επίσης, αποτυπώνεται στις τεράστιες αποκλίσεις πειραματικών με προσαρμοσμένα σημεία στα χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα (Πίν. 4.21), αλλά και στις μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις των βαθμονομήσεων χαμηλής περιοχής (Βαθμονόμηση B_Series_d, 13/03/2008 και Βαθμονόμηση B_Series_e, 28/03/2008) που κυμαίνονται από 85% έως 92%, ενώ στην υψηλή περιοχή έφταναν το 46% (Πίν. 4.19). Την ίδια περίοδο επαναχρησιμοποιήθηκε δοκιμαστικά και η Σειρά Α

(Βαθμονόμηση A_Series_g, 02/04/2008), η οποία περιέργως δεν επέδειξε τα ίδια σημάδια αλλοίωσης. Αντίθετα, η αβεβαιότητα την οποία εισήγαγε στις μετρήσεις με βάση το RMS της, είχε κατέβει στο 19% από 38-68% που ήταν κατά τον πρώτο κύκλο λειτουργίας. Οι αποκλίσεις των προσαρμοσμένων σημείων όμως παρέμεναν σε υψηλότερα επίπεδα (Πίν. 4.20), και επίσης στην υψηλή περιοχή η κατάσταση επιδεινώθηκε (Πίν. 4.19).

Αξιολόγηση των Σειρών A και B

Η αξιολόγηση των δυο πρώτων σετ προτύπων βαθμονόμησης μπορεί να γίνει συνολικά, καθώς οι δυο σειρές είναι πανομοιότυπες στον σχεδιασμό τους, και το ίδιο μπορεί να ειπωθεί και για την εν γένει απόκριση της μονάδας ΚΡΑ-11 στην χρήση τους. Άλλωστε η Σειρά B προέκυψε ως αντικαταστάτρια της Σειράς A, κατόπιν λανθασμένης θεώρησης ότι η δεύτερη δεν επιτελεί σωστά το βαθμονομητικό της έργο. Αυτό που μένει από την απόδοση των εν λόγω σειρών είναι πως οι βαθμονομήσεις με αυτές ήταν απογοητευτικές με τα σημερινά δεδομένα στα μετρητικά επίπεδα που επικεντρώνεται η ΚΡΑ. Στο Σχ. 4.31 παρατίθεται η αναφορά της βαθμονόμησης των καμπυλών βαθμονόμησης των Σχ. 4.7 και Σχ. 4.8 με την Σειρά B (Βαθμονόμηση B_Series_b, 31/05/2005), η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα των βαθμονομήσεων με τις Σειρές A και B. Στην στήλη %Disc είναι εμφανείς οι τεράστιες αποκλίσεις που χαρακτήριζαν τις βαθμονομήσεις (Πίν. 4.20 και Πίν. 4.21) οι οποίες εν τέλει καθόριζαν τις πολύ υψηλές μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις (RMS), που καθιστούσαν αναξιόπιστη κάθε μέτρηση με την ΚΡΑ (Πίν. 4.19). Η μετρητική αναξιόπιστία όμως δεν πρέπει να αποδοθεί στα πρότυπα βαθμονόμησης, καθώς οι μεγάλες αποκλίσεις ήταν κυρίως συνέπεια της μη εξοικείωσης και της έλλειψης εμπειρίας χειρισμού της ΚΡΑ που χαρακτήριζε τις τότε απόπειρες βαθμονομήσεων.

Από εκεί και πέρα, ο σχεδιασμός των σειρών με την εκθετικά αυξανόμενη συγκέντρωση προτύπων σε σύνολο επτά υποδιαίρέσεων του εύρους κάθε μετρητικής περιοχής (Πίν. 4.11), δεν παρουσίαζε κάποιο εξόφθαλμο μειονέκτημα. Οι επτά υποδιαίρεσεις διασφάλιζαν ότι οι συγκεντρώσεις-στόχοι ήταν εκτενώς κατανομημένες στο εύρος της κάθε μετρητικής περιοχής. Βέβαια στην πράξη, και όταν το laser δεν ήταν εξασθενημένο, τα σημεία με την μεγαλύτερη ονομαστική συγκέντρωση, δηλαδή τα A_Low_7, A_High_7, B_Low_7 και B_High_7 υπερέβαιναν την διαχειριστική ικανότητα της μονάδας προκαλώντας την ανεπιθύμητη κατά την βαθμονόμηση *μετατόπιση θυρών* (βλέπε ενότητα §3.1.4.4), ακυρώνοντας ουσιαστικά αυτά τα σημεία (βλέπε Πίν. 4.13 και Πίν. 4.14) και καταδεικνύοντας πως η

συγκέντρωση-στόχος των μεγαλύτερων σε ονομαστική συγκέντρωση προτύπων έπρεπε να τεθεί ποιο χαμηλά. Αυτό που μπορεί να ειπωθεί εν είδει παρατήρησης για τον σχεδιασμό των σειρών, ήταν ο αυξημένος χρόνος που απαιτούσε η ολοκλήρωση της βαθμονόμησης με ένα σετ 14 προτύπων, που μπορούσε να απασχολήσει τον διενεργόντα την βαθμονόμηση έως και μια εργάσιμη ημέρα.

Για την μετρητική επαναληψιμότητα των προτύπων δεν γίνεται λόγος ελέω εξασθένησης του laser, καθώς τα πρότυπα δεν δοκιμάσθηκαν υπό ίδιες συνθήκες έντασης διέγερσης. Αυτό είναι εμφανές στα Σχ. 4.11 και Σχ. 4.12 όπου φαίνονται οι φυσικοί λογάριθμοι των *σημείων τομής έντασης* των προτύπων βαθμονόμησης των βαθμονομήσεων με την Σειρά Α, τα δεδομένα των οποίων έχουν διασωθεί. Επίσης, φαίνεται και στον Πίν. 4.18, όπου για την ίδια σειρά η σχετική τυπική απόκλιση των προκυπτόντων *σημείων τομής* για το κάθε πρότυπο μεταξύ βαθμονομήσεων ανήρχετο κατά μέσο όρο για όλα τα πρότυπα στο 118% στην χαμηλή και το 120% στην υψηλή περιοχή. Σημειωτέον πως σε αυτόν τον υπολογισμό δεν ελήφθη υπόψη η βαθμονόμηση με το νέο laser, διότι όπως προειπώθηκε οι συνθήκες διέγερσης ήταν διαφορετικές, άρα δεν υπάρχει μέτρο σύγκρισης. Για τον ίδιο λόγο, οι τυπικές αποκλίσεις των πειραματικών *σημείων τομής* των βαθμονομήσεων με την Σειρά Β παρατίθενται σε δυο στήλες στον Πίν. 4.18, μια για κάθε περίοδο. Στην δεύτερη στήλη της Σειράς Β φαίνεται πως η επαναληψιμότητα του εν λόγω σετ ήταν πολύ ικανοποιητική συγκριτικά, εφόσον η σχετική τυπική απόκλιση των πειραματικών σημείων έπεσε στο 10%. Στα Σχ. 4.13 και Σχ. 4.14 φαίνονται οι φυσικοί λογάριθμοι των *σημείων τομής* των προτύπων των βαθμονομήσεων με την Σειρά Β.

Η πιο σημαντική παρατήρηση που σημειώθηκε κατά την χρήση των δύο πρώτων σειρών, ήταν αναμφίβολα η αλλοίωση που υπέστησαν τα πρότυπα της Σειράς Β σε ένα διάστημα δυόμισι ετών. Σημειωτέον πως, τα κατά ένα χρόνο προγενέστερα πρότυπα της Σειράς Α, φυλασσόμενα σε ίδιες συνθήκες αλλά σε διαφορετικού τύπου πλαστικά δοχεία, δεν επέδειξαν σημάδια αλλοίωσης. Η αλλοίωση αυτή, παρόλο που ήταν προφανής από τα δεδομένα (Σχ. 4.7, Σχ. 4.8, Σχ. 4.9 και Σχ. 4.10), δεν μπορούσε να αποδοθεί με σιγουριά κάπου συγκεκριμένα. Πιθανές αιτίες θεωρήθηκαν το μεγάλο χρονικό διάστημα που διατηρούνταν τα πρότυπα, τα υλικά των δοχείων φύλαξης και το χημικό περιβάλλον της μήτρας των προτύπων διαλυμάτων, δηλαδή το απιονισμένο νερό (H₂O).

Ανεξαρτήτως απόδοσης των σετ βαθμονόμησης, ο σχεδιασμός και η παρασκευή των δυο πρώτων Σειρών Α και Β έθεσε τις βάσεις για την ανάπτυξη εσωτερικών προτύπων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11. Τα πρότυπα των σειρών αυτών πλέον δεν υπάρχουν, καθώς αποτέλεσαν μαζί με άλλα διαλύματα

ουρανίου το υλικό για την παρασκευή διαλύματος ουρανίου για χρήση ως δείγμα ελέγχου με κωδική ονομασία WRC008 (βλέπε Κεφάλαιο 5).

4.1.2 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά C»

Κατά την έναρξη του νέου κύκλου εργασιών της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ εντός πλαισίου της παρούσας ΔΔ, κατέστη σύντομα αναγκαία η δημιουργία νέας σειράς προτύπων για την βαθμονόμηση και λειτουργία της μονάδας ΚΡΑ-11, μιας και τα προβλήματα που παρουσίαζαν οι δυο πρώτες Σειρές Α και Β, δεν ενέπνεαν εμπιστοσύνη για αξιόπιστη διεξαγωγή βαθμονόμησης.

4.1.2.1 Σχεδιασμός της Σειράς C

Το νέο σετ, η Σειρά C, δημιουργήθηκε ακολουθώντας την ίδια φιλοσοφία όπως και οι δύο προηγούμενες, δηλαδή παρασκευάζοντας επτά πρότυπα για κάθε μετρητική περιοχή με εκθετικά αυξανόμενες συγκεντρώσεις-στόχους. Βέβαια, με την γνώση που αποκομίσθηκε από την χρήση των προκάτοχων σειρών, έγιναν βήματα προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της διαδικασίας. Οι συγκεντρώσεις-στόχοι μετακινήθηκαν επιλεκτικά στο εύρος κάθε μετρητικής περιοχής έτσι ώστε να είναι πιο εύκολα αντιληπτή η γραμμικότητα της απόκρισης κατά την βαθμονόμηση, και κυρίως να γίνονται αντιληπτά εκ πρώτης όψεως τα εμφανώς παρεκκλίνοντα πειραματικά σημεία. Έτσι κάθε πρότυπο ήταν είτε υποπενταπλάσιο, είτε υποτετραπλάσιο, είτε υποτριπλάσιο του επόμενου.

Επίσης για πρώτη φορά ακολουθήθηκε η σύσταση του κατασκευαστή να επικαλύπτει το ένα μετρητικό εύρος το άλλο, ώστε να μην δημιουργείται κενό βαθμονόμησης μεταξύ χαμηλής και υψηλής περιοχής. Για αυτόν τον λόγο, το πρώτο πρότυπο της υψηλής περιοχής σχεδιάστηκε να έχει μικρότερη ονομαστική συγκέντρωση από το τελευταίο της χαμηλής. Οι συγκεντρώσεις-στόχοι της νέας Σειράς C, σε αντιπαράθεση με αυτές των προηγούμενων σετ παρατίθενται στον Πίν. 4.11. Τέλος, εισήχθησαν και δυο νεωτερισμοί στο καινούργιο σετ προτύπων, οι οποίοι αποσκοπούσαν στο να αντιμετωπίσουν τα προβλήματα που προέκυψαν με τις προηγούμενες Σειρές Α και Β. Οι νεωτερισμοί αφορούσαν στα δοχεία φύλαξης και στο χημικό περιβάλλον της μήτρας των προτύπων.

Για την Σειρά C, αποφασίσθηκε η φύλαξη τους σε επεξεργασμένα γυάλινα φιαλίδια υγρού σπινθηρισμού (liquid scintillation vials), όπως φαίνονται στο Σχ. 4.2, αντί για πλαστικά δοχεία. Τα φιαλίδια τύπου LSC, χωρητικότητας περίπου 20 mL, υπέστησαν επεξεργασία μερικών ωρών σε λουτρό αραιού νιτρικού οξέως (HNO₃) για την

αποφυγή έκπλυσης (leaching) ουρανίου από τα γυάλινα τοιχώματα [64], ενώ τα βιδωτά πλαστικά καπάκια τους βράστηκαν σε απιονισμένο νερό, αφού είχαν αφαιρεθεί τα χάρτινα μαξιλαράκια που εξασφαλίζουν στεγανότητα, τα οποία και επανατοποθετήθηκαν μετά.

Οι αραιώσεις των διαλυμάτων, από την παρασκευή των ενδιάμεσων έως και το τελευταίο πρότυπο, έγινε για πρώτη φορά με 0.8N HNO₃, αντί για H₂O που χρησιμοποιήθηκε στις Σειρές Α και Β. Η αλλαγή μήτρας αποσκοπούσε αφενός στην καλύτερη διατήρηση των πρότυπων διαλυμάτων ουρανίου σε βάθος χρόνου, αφετέρου στην πιστότερη αναπαραγωγή κατά την βαθμονόμηση των χημικών συνθηκών που επικρατούν μέσα σε ένα δείγμα κατά την μέτρησή του, μιας και στην συντριπτική πλειονότητα των δειγμάτων που είναι μετρήσιμα με την ΚΡΑ η μήτρα καταλήγει σε περιβάλλον 0.8N HNO₃.

4.1.2.2 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς C

Η Σειρά C παρασκευάστηκε στις 11/04/2008. Στον Πίν. 4.3 παρατίθενται οι απαραίτητες αραιώσεις για την επίτευξη των συγκεντρώσεων-στόχων του Πίν. 4.11, ενώ στον Πίν. 4.8 παρατίθενται οι ογκομετρικά προκύπτουσες τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα ενδιάμεσα διαλύματα και τα πρότυπα της Σειράς C. Για την συγκεκριμένη σειρά εφαρμόστηκε μια διαφορετική προσέγγιση για την αποφυγή μεγάλων αποκλίσεων από τις συγκεντρώσεις στόχους. Ετέθη αρχικά η συγκέντρωση-στόχος για κάθε ενδιάμεσο διάλυμα, παρασκευάστηκε το διάλυμα με κατάλληλη αραιώση, υπολογίστηκε ογκομετρικά η ονομαστική του τελική συγκέντρωση και με βάση αυτή υπολογίστηκαν οι απαραίτητες αραιώσεις για τα πρότυπα. Με αυτόν τον τρόπο, οι αποκλίσεις συγκεντρώσεων-στόχων με τις ονομαστικές μειώθηκαν αισθητά, όπως φαίνεται και στον Πίν. 4.8.

Τα δυο ενδιάμεσα διαλύματα είχαν ονομαστικές συγκεντρώσεις ²³⁸U της τάξης των 1.45 ppm (C_Medium_I) και 3.38 ppb (C_Medium_II). Αργότερα προστέθηκε άλλο ένα ενδιάμεσο με ονομαστική συγκέντρωση 70 ppt (C_Medium_III), για διερεύνηση της ανιχνευτικής ικανότητας της μονάδας στα χαμηλά επίπεδα. Από τα δυο πρώτα ενδιάμεσα προέκυψαν τα εξής πρότυπα διαλύματα: 10 ppt (C_Low_1), 47 ppt (C_Low_2), 140 ppt (C_Low_3), 459 ppt (C_Low_4), 1.4 ppb (C_Low_5), 6.3 ppb (C_Low_6) και 18.0 ppb (C_Low_7) για την χαμηλή περιοχή, και 13.8 ppb (C_High_1), 43.9 ppb (C_High_2), 128.6 ppb (C_High_3), 369.2 ppb (C_High_4) για την υψηλή. Από απευθείας απομάστευση από την πρότυπη πηγή WRC006 προέκυψαν επίσης τα υπόλοιπα πρότυπα της υψηλής περιοχής: 1.02 ppm (C_High_5), 2.48 ppm (C_High_6) και 5.39 ppm (C_High_7). Αργότερα προστέθηκαν

δύο ακόμα πρότυπα πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου, μέσω του τρίτου ενδιάμεσου τα οποία είχαν ονομαστικές συγκεντρώσεις 1 ppb (C_Low_a) και 5 ppb (C_Low_b). Η συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς (C_Reference) προέκυψε ίση με 239.4 ppb. Η αβεβαιότητα που συνόδευε τα πρότυπα καθοριζόταν και πάλι από την αβεβαιότητα της πρότυπου πηγής, μιας και οι αβεβαιότητες που εισήγαγαν οι αραιώσεις και οι ζυγίσεις δεν επηρέαζαν την τελική, όπως φαίνεται από την ανάλυση του Πίν. 4.8 που τις υπολογίζει σε κάθε βήμα. Συνεπώς, η αβεβαιότητα των προτύπων της Σειράς C ήταν ίση με 4.54% σε 1σ.

Η Σειρά C χρησιμοποιήθηκε συνολικά σε τέσσερις βαθμονομήσεις πριν χρειαστεί η εσπευσμένη αντικατάσταση της για λόγους που θα εξηγηθούν στην συνέχεια. Από τα δεδομένα του Πίν. 4.19 παρατηρείται μια σχετική βελτίωση των μέσων τετραγωνικών αποκλίσεων των βαθμονομήσεων της χαμηλής περιοχής συγκριτικά με τις προκατόχους σειρές, όμως εξακολουθούν να παραμένουν στα υψηλά επίπεδα από 21% έως 39%. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες αποκλίσεις κυρίως των δυο πρώτων πειραματικών σημείων (C_Low_1 και C_Low_2) από τα προσαρμοσμένα σημεία, οι οποίες ξεκίνησαν με 99% και 20% απόκλιση στην πρώτη βαθμονόμηση (C_Series_a, 14/04/2008) και αυξάνονταν με συνέπεια για τις επόμενες τρεις βαθμονομήσεις φτάνοντας σε απόλυτα ποσοστά ακόμα και το 500%. Η ποιοτική αυτή υποβάθμιση στις τελευταίες δυο βαθμονομήσεις (C_Series_c και d) συμπάρεσυρε και το επόμενο στην σειρά πρότυπο της χαμηλής περιοχής (C_Low_3), του οποίου η απόκλιση του προσαρμοσμένου σημείου έφτανε το 100% (Πίν. 4.22)

Αντίθετα στην υψηλή περιοχή, η νέα Σειρά C μετά από μια μέτρια επίδοση στην πρώτη βαθμονόμηση έδωσε μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις ασυνήθιστα χαμηλές για την μονάδα ΚΡΑ του ΕΠΤ-ΕΜΠ (Πίν. 4.19). Συμπεριλαμβανομένου του σφάλματος της πηγής, η αβεβαιότητα που εισήγαγε η βαθμονόμηση στην μέτρηση ήταν της τάξης του 6%-8%. Σε αυτό συνετέλεσε και η απόρριψη των προτύπων με τις δυο υψηλότερες συγκεντρώσεις (C_High_6 και C_High_7) που ούτως ή άλλως προκαλούσαν *μετατόπιση θυρών*. Η απόρριψη σημείων σε αυτήν την περίπτωση δεν αποτελούσε πρόβλημα καθώς παρέμεναν τουλάχιστον πέντε πρότυπα για την βαθμονόμηση, με το μεγαλύτερο να έχει συγκέντρωση στην τάξη των ppm.

Η καλή επίδοση των προτύπων της υψηλής περιοχής ήταν ενθαρρυντική για την νέα προσέγγιση στο σχεδιασμό σειρών προτύπων βαθμονόμησης, όμως η φτωχή επίδοση στα χαμηλά επίπεδα, αλλά και η ραγδαία επιδείνωση των αριθμών και των ποιοτικών χαρακτηριστικών σε κάθε επόμενη βαθμονόμηση προβλημάτισε και πυροδότησε ενδελεχή έρευνα για να προκύψουν τα αίτια του εκφυλισμού.

4.1.2.3 Έκπλυση Φυσικού Ουρανίου από Γυάλινα Τοιχώματα

Μια ματιά στα προκύπτοντα *σημεία τομής* των προτύπων της χαμηλής περιοχής της Σειράς C ήταν αρκετή για να εξαχθεί το συμπέρασμα, πως στα φιαλίδια που διατηρούνταν τα πρότυπα διαλύματα εξελισσόταν το φαινόμενο της έκπλυσης ουρανίου (uranium leaching) από τα γυάλινα τοιχώματα. Παρατηρώντας στο Σχ. 4.21^α τα δεδομένα των τεσσάρων βαθμονομήσεων σε διάστημα περίπου 45 ημερών, είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση ουρανίου στα φιαλίδια των προτύπων χαμηλών συγκεντρώσεων, δηλαδή στην τάξη των νανογραμμαρίων ανά λίτρο, παρουσιαζόταν αυξημένη σε κάθε βαθμονόμηση. Συγκριτικά παρατίθεται στο Σχ. 4.22 η συμπεριφορά των προτύπων χαμηλών συγκεντρώσεων μεταγενέστερου σετ προτύπων για αντίστοιχο αριθμό βαθμονομήσεων σε αντίστοιχο χρονικό διάστημα, όπου τα *σημεία τομής* είναι σταθερά. Αυτό συνέβαινε διότι τα γυάλινα τοιχώματα των φιαλιδίων LSC, μην έχοντας υποστεί επαρκή επεξεργασία για την έκπλυση του περιεχόμενου σε αυτά φυσικού ουρανίου, συνεισέφεραν ουράνιο στο διάλυμα με σχεδόν σταθερό ρυθμό. Ο ρυθμός αυτός δεν ήταν αρκετός για να αλλοιώσει σε βάθος χρόνου την συγκέντρωση των περισσότερων προτύπων με συγκεντρώσεις της τάξης των μικρογραμμαρίων ανά λίτρο και άνω, και φυσικά δεν επηρέασε καθόλου την υψηλή περιοχή (Σχ. 4.21^β) ήταν όμως αρκετός ώστε να παρατηρείται σταθερά αύξηση κάθε εβδομάδα στα πρότυπα που περιείχαν διάλυμα στα πολύ χαμηλά επίπεδα των νανογραμμαρίων ανά λίτρο.

Η Σειρά C αντιμετώπισε λοιπόν λειτουργικό πρόβλημα εξ αρχής. Οι κακές επιδόσεις της όμως στην χαμηλή περιοχή, όπως φαίνεται από τον διπλασιασμό του RMS μεταξύ των δυο πρώτων και των δυο τελευταίων βαθμονομήσεων (Πίν. 4.19), πέραν της έκπλυσης ουρανίου ήταν αποτέλεσμα και ενός άλλου προβλήματος που προέκυψε και αποτέλεσε την χαριστική βολή για την Σειρά C. Στο Σχ. 4.3 φαίνεται το βιδωτό πώμα των φιαλιδίων LSC με το ασημί μαξιλαράκι στεγανοποίησης, και δεξιά του ένα πώμα στο οποίο προστέθηκε 0.8N HNO₃ για μια ημέρα. Το όξινο περιβάλλον δεν είναι καθόλου φιλικό προς το μαξιλαράκι στεγανοποίησης των φιαλιδίων, το οποίο διαλύεται πλήρως πολύ σύντομα. Το φαινόμενο φυσικά έλαβε χώρα και μέσα στα φιαλίδια των προτύπων βαθμονόμησης, με αποτέλεσμα μέσα σε διάστημα ενός μήνα να γεμίσουν τα φιαλίδια με αιωρούμενα σωματίδια, κάτι το οποίο όπως πολλάκις έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια είναι σχεδόν απαγορευτικό για μετρήσεις κάθε είδους με την ΚΡΑ.

4.1.2.4 Αξιολόγηση της Σειράς C

Η Σειρά C αντιμετώπισε αρκετά λειτουργικά προβλήματα τα οποία δυσχέραναν από νωρίς τον ρόλο της, οπότε όπως και με τα προηγούμενα σετ η προσοχή δεν πρέπει να εστιαστεί τόσο στην ανάλυση των μη αξιόπιστων δεδομένων των βαθμονομήσεων, όσο στο πώς τα προβλήματα που προέκυψαν αλλά και η εμπειρία παρασκευής και χρήσης του τρίτου κατά σειρά σετ προτύπων βαθμονόμησης με όποιες αλλαγές εφαρμόστηκαν σε αυτό, εμπλούτισε την γνώση σχετικά με την διαδικασία παρασκευής προτύπων.

Τα Γυάλινα Φιαλίδια Τύπου LSC

Η χρήση γυάλινων φιαλιδίων τύπου LSC (Σχ. 4.2) παρόλα τα προβλήματα που ανέκυψαν θεωρήθηκε εν γένει μια καλή επιλογή όσον αφορά στην φύλαξη των προτύπων. Ο απαιτούμενος χώρος φύλαξης για ένα σετ βαθμονόμησης που αποτελούνταν μόνο από 15 μικρά γυάλινα φιαλίδια ήταν σημαντικά μικρότερος από αυτόν που χρειαζόταν για τις προηγούμενες σειρές. Ο κατά πέντε φορές μικρότερος όγκος των παρασκευασμένων προτύπων της Σειράς C σε σχέση με τις προηγούμενες (20 mL αντί για 100 mL), αρκετός δηλαδή για χρήση του κάθε προτύπου σε όχι περισσότερες από 20 βαθμονομήσεις, δεν αποτελούσε απαραίτητα πρόβλημα, καθώς προβλεπόταν σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό να επαναπαρασκευάζεται βάσει του πίνακα αραιώσεων της Σειράς C (Πίν. 4.8) από τα ενδιάμεσα διαλύματα της σειράς κάθε πρότυπο διάλυμα που τελειώνει. Για την διασφάλιση της ποιότητας των ενδιάμεσων άλλωστε προβλεπόταν να διενεργούνται συχνά μετρήσεις για επιβεβαίωση της ονομαστικής τους συγκέντρωσης. Η Σειρά C δεν πρόλαβε να δοκιμαστεί σε βάθος χρόνου, πάντως το σκεπτικό διατηρήθηκε και στις επόμενες σειρές.

Το πρόβλημα με την αλλοίωση του υλικού του εσωτερικού του πώματος (μαξιλαράκι στεγανοποίησης φιαλιδίου), ήταν εύκολα αντιμετωπίσιμο όπως θα φανεί στην συνέχεια, με απλή αφαίρεση του. Το φαινόμενο της έκπλυσης ουρανίου που παρατηρήθηκε στο σετ προτύπων αποφασίσθηκε να αντιμετωπισθεί πιο δραστικά, με μακρόχρονη επεξεργασία των φιαλιδίων προ της χρήσης τους για φύλαξη προτύπων διαλυμάτων. Το φαινόμενο της έκπλυσης ήταν από τα πλέον σημαντικά ευρήματα της ΔΔ σχετικά με την βελτιστοποίηση του σχεδιασμού ενός σετ προτύπων βαθμονόμησης, καθώς αύξησε την βαρύτητα που πρέπει να δίνεται στην εμφάνισή του, αλλά και αποτέλεσε σημαντική κληρονομιά όχι μόνο για τις επόμενες σειρές προτύπων, που όπως θα φανεί παρακάτω αντιμετωπίστηκε επιτυχώς, αλλά και

γενικότερα για την χρήση γυάλινων σκευών σε όλα τα στάδια μιας μέτρησης με την ΚΡΑ, ειδικά όταν πρόκειται για μετρήσεις σε τόσο χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα.

Συνέπεια όλων των ανωτέρω είναι επίσης να μην μπορεί να αξιολογηθεί η επαναληψιμότητα των πειραματικών σημείων τομής των βαθμονομήσεων με την Σειρά C. Η χαμηλή περιοχή, εμφανώς επηρεασμένη από την αλλοίωση, εμφάνιζε τυπική απόκλιση στα πρώτα πρότυπα της χαμηλής περιοχής από 81% έως και 44%. Άλλωστε, λόγω της έκπλυσης ουρανίου, η μετρούμενη συγκέντρωση του C_Low_1 έφτασε να είναι ίση με αυτήν του C_Low_2, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχ. 4.15. Σε όλα τα υπόλοιπα όμως η σχετική τυπική απόκλιση έπεφτε κάτω από 10% και στις δυο περιοχές, καταδεικνύοντας πώς αν το σετ προτύπων δεν είχε λειτουργικά προβλήματα θα ήταν πολύ σταθερό, ειδικά συγκριτικά με τις προκατόχους. Η σταθερότητα της Σειράς C στην υψηλή περιοχή φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 4.16, ενώ η σχετικές τυπικές αποκλίσεις των προκύπτων σημείων τομής στον Πίν. 4.18.

Ο Σχεδιασμός

Από εκεί και πέρα, σε ότι αφορά στις υπόλοιπες συνιστώσες του σχεδιασμού ενός σετ προτύπων, το μοντέλο των επτά εκθετικά αυξανόμενων συγκεντρώσεων-στόχων άρχισε να δείχνει τις αδυναμίες του, όχι τόσο για την εκθετική μορφή των υποδιαίρέσεων, όσο για τον αριθμό τους. Τα επτά πρότυπα για κάθε μετρητική περιοχή, σε μια μέθοδο που απαιτεί επίδειξη μεγάλης σχολαστικότητας στην καθαριότητα και λεπτούς χειρισμούς στην προετοιμασία των προτύπων για μέτρηση, αυξάνει σε τέτοιο βαθμό τον χρόνο διεξαγωγής μιας βαθμονόμησης, που καθίσταται εξαιρετικά χρονοβόρο και μη αποδοτικό. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως ο μέσος χρόνος ολοκλήρωσης μιας βαθμονόμησης της ΚΡΑ, ειδικά στα αρχικά στάδια της ΔΔ που η εξοικείωση με τις μεθόδους δεν ήταν ακόμα ανεπτυγμένη, ανερχόταν σε πάνω από 10 ώρες, κάτι που φυσικά ήταν πολύ κουραστικό για τον ερευνητή, αλλά και δρούσε εις βάρος της προσήλωσης στα πρωτόκολλα προετοιμασίας.

Η επιλογή να γίνουν οι υπολογισμοί των αραιώσεων με βάση την ογκομετρικά προκύπτουσα συγκέντρωση των ενδιαμέσων απεδείχθη σαφώς ορθότερη, μειώνοντας αισθητά την απόκλιση των τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των προτύπων από τις συγκεντρώσεις στόχους, και συντελώντας στο να μην ξεφεύγουν οι συγκεντρώσεις από τα επιθυμητά όρια του ερευνητή (Πίν. 4.8). Ένα ακόμα πολύ σημαντικό εύρημα που προέκυψε με την Σειρά C ήταν τα πραγματικά μετρητικά όρια της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ σε ό,τι αφορά την βαθμονόμηση, δηλαδή το ανώτερο ανιχνευτικό επίπεδο πριν προκύψει *μετατόπιση θυρών* που πρακτικά

αχρηστεύει ένα πειραματικό σημείο. Όπως φαίνεται στον Πίν. 4.15, τα πρότυπα C_High_6 και C_High_7 με συγκεντρώσεις άνω των 2 ppb προκαλούσαν συστηματικά *μετατόπιση θυρών* στην υψηλή περιοχή, σημαίνοντας τον αντίστοιχο συναγερμό (A71), πράγμα που τα καθιστούσε ακατάλληλα για πειραματικά σημεία βαθμονόμησης. Αντίθετα το C_High_5 με ονομαστική συγκέντρωση 1 ppb μετριοούνταν στις συνήθειες για την κανονική λειτουργία *χρονικές θύρες* 5-49, ορίζοντας το ανώτερο επιτρεπτό μετρητικό επίπεδο για βαθμονόμηση στην υψηλή περιοχή.

Το ίδιο συνέβαινε και με το πρότυπο C_Low_7 της χαμηλής περιοχής, ονομαστικής συγκέντρωσης 18 ppb. Ειδικά για την χαμηλή περιοχή, δοκιμάστηκε σε βαθμονόμηση η χρήση του C_High_1 ως τελευταίου προτύπου αντί για το C_Low_7, δηλαδή του πρώτου προτύπου της υψηλής περιοχής ονομαστικής συγκέντρωσης 13 ppb, για να διαπιστωθεί το μετρητικό όριο πριν συμβεί *μετατόπιση θυρών* στην χαμηλή περιοχή. Η μονάδα ακόμα και στα 13 ppb σήμανε συναγερμό A71, κατεβάζοντας την αποδεκτή για βαθμονόμηση συγκέντρωση προτύπου ακόμα παρακάτω.

Ανατρέχοντας στις απόπειρες βαθμονόμησης με τις προηγούμενες Σειρές A και B, όταν η διεγερτική δύναμη του laser δεν ήταν εξασθενημένη, το σύστημα είχε την ίδια αντίδραση για παρεμφερείς ονομαστικές συγκεντρώσεις και στις δύο περιοχές. Συμπερασματικά, τα πρότυπα βαθμονόμησης για να μην προκαλούν *μετατόπιση θυρών* που τα καθιστά ακατάλληλα ως σημεία, έπρεπε να μην ξεπερνούν τα 10 ppb στην χαμηλή περιοχή και το 1 ppb στην υψηλή. Η παρατήρηση αυτή ήταν μια σημαντική συνεισφορά στην γνώση γύρω από την απόκριση της μονάδας ΚΡΑ, και αποτέλεσε κληρονομιά της πρόωρα αποσυρθείσας Σειράς C στις επόμενες σειρές.

4.1.3 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά D»

Το τέταρτο κατά σειρά σετ προτύπων βαθμονόμησης που παρασκευάστηκε στο πλαίσιο της ΔΔ αποτέλεσε το πρώτο ολοκληρωμένο σετ που απέδωσε σύμφωνα με τα προσδοκώμενα, επιτρέποντας την διεξαγωγή πλήθους βαθμονομήσεων, και κατ' επέκταση την δοκιμή και αξιολόγησή του σε βάθος χρόνου. Σε αυτό συνετέλεσε κυρίως η γνώση που είχε αποκτηθεί από τα προηγούμενα σετ προτύπων, αλλά και η εξοικείωση με τις μεθόδους παρασκευής δειγμάτων και της διαδικασίας βαθμονόμησης της μονάδας ΚΡΑ.

4.1.3.1 Προσεγγίσεις Άλλων Ερευνητών

Σε αυτό το σετ βαθμονόμησης εγκαταλείφθηκε οριστικά το μοντέλο των εκθετικά αυξανόμενων συγκεντρώσεων-στόχων, και αποφασίστηκε ο επανασχεδιασμός των προτύπων. Προς αυτήν την κατεύθυνση έγινε ενδελεχής ερευνά στην βιβλιογραφία για την προσέγγιση που έχουν υιοθετήσει άλλοι ερευνητές στον σχεδιασμό και χρήση προτύπων βαθμονόμησης για την ΚΡΑ. Στις λίγες σχετικές αναφορές, υπήρχαν προσεγγίσεις με πολύ λίγα πρότυπα βαθμονόμησης, δύο ή τρία τον αριθμό, κυρίως για την βαθμονόμηση της χαμηλής περιοχής που συγκεντρώνει το ενδιαφέρον με την χρήση της ΚΡΑ [43, 66]. Ολοκληρωμένες σειρές προτύπων απαντήθηκαν σε δύο περιπτώσεις, όπου παρατηρήθηκε χρήση επτά προτύπων ανά μετρητική περιοχή [44], ή πέντε [67], με το τελευταίο της χαμηλής να είναι και το πρώτο της υψηλής και στις δύο περιπτώσεις. Αναλυτικά οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των σετ προτύπων βαθμονόμησης που απαντώνται στην βιβλιογραφία για την βαθμονόμηση της ΚΡΑ παρατίθενται στον Πίν. 4.11.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις διαφορετικές προσεγγίσεις ήταν χρήσιμα. Για αρχή, αμβλύνηκε η επιφυλακτικότητα σχετικά με την χρήση μικρότερου αριθμού προτύπων βαθμονόμησης, καθώς μια βαθμονόμηση θεωρείται αξιόπιστη ακόμα και με τρία πειραματικά σημεία. Σαφέστατα, περισσότερα πειραματικά σημεία προσφέρουν μεγαλύτερη ακρίβεια σε μια βαθμονόμηση, αλλά το χρονικό κόστος είναι μάλλον δυσανάλογο της προσφοράς. Επιπρόσθετα, επιβεβαιώθηκε η παρατήρηση πως δεν είναι λειτουργικό να χρησιμοποιούνται πρότυπα με ονομαστική συγκέντρωση μεγαλύτερη αυτής που μπορεί να διαχειριστεί η μονάδα χωρίς να προκύψει *μετατόπιση θυρών*, ενώ οι ανώτερες ονομαστικές συγκεντρώσεις που αναφέρονταν στην βιβλιογραφία συνέπιπταν πλήρως με τις παρατηρήσεις που περιγράφηκαν για την Σειρά C. Τέλος παρατηρήθηκε πως η επιλογή ονομαστικών συγκεντρώσεων με την λογική των πολλαπλάσιων που εφαρμόσθηκε στην Σειρά C είναι ο κανόνας, παρά η εξαίρεση.

4.1.3.2 Η Επιλογή Συγκεντρώσεων-Στόχων

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ανωτέρω, το νέο σετ προτύπων βαθμονόμησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ με την ονομασία «Σειρά D», αποφασίσθηκε να αποτελείται στο σύνολο του από δέκα πρότυπα, πέντε για κάθε μετρητική περιοχή. Με αυτό τον τρόπο τηρείτο η σύσταση του κατασκευαστή για τουλάχιστον πέντε πειραματικά σημεία ανά περιοχή στην περίπτωση που επιλέγεται πολυώνυμο δευτέρου βαθμού στην προσαρμογή καμπύλης αναδρομής ως καμπύλη βαθμονόμησης (βλέπε ενότητες §3.2.2.3 και §4.1.5).

Στο πλαίσιο του περιορισμού του αριθμού των διαλυμάτων εφαρμόστηκε για πρώτη φορά ένα πρότυπο «γέφυρα» του οποίου η συγκέντρωση θα εξυπηρετούσε ως το ανώτερο πειραματικό σημείο της χαμηλής περιοχής, αλλά και ως το κατώτερο της υψηλής. Το ρόλο του προτύπου-γέφυρα θα έπαιζε το πρώτο πρότυπο της υψηλής περιοχής. Κατ' αρχάς, ο αριθμός των φιαλιδίων μειωνόταν κατά ένα, φτάνοντας στο σύνολο τα 11 φιαλίδια συμπεριλαμβανομένου και του διαλύματος του δείγματος αναφοράς. Συγκριτικά, η προηγούμενη Σειρά C απαρτιζόταν στο σύνολο της από 17 φιαλίδια. Κυρίως όμως, με το πρότυπο-γέφυρα περιοριζόταν ο χρόνος διεξαγωγής μιας βαθμονόμησης έτι περαιτέρω, μιας και το τελευταίο δείγμα που παρασκευαζόταν για την βαθμονόμηση της χαμηλής περιοχής, μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως έχει για το πρώτο πειραματικό σημείο της υψηλής, ενώ ταυτόχρονα τηρείτο τρόπον τινά η σύσταση του κατασκευαστή για επικάλυψη των δυο μετρητικών περιοχών.

Οι συγκεντρώσεις-στόχοι που εν τέλει ετέθησαν για την Σειρά D ώστε να καλύπτουν το μετρητικό εύρος της μονάδας ΚΡΑ-11, κάθε μία πενταπλάσια της προηγούμενης ώστε να γίνονται εύκολα αντιληπτές πιθανές παρεκκλίσεις στα προκύπτοντα *σημεία τομής* από την μέτρηση κάθε προτύπου, επιλέχθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τον περιορισμό της πιπέτας ακριβείας που δεν εγγυάται την ακρίβεια για όγκους μικρότερους των 100 μL . Επίσης, η επιλογή έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε η παρασκευή των προτύπων να γίνεται με απομάστευση μόνο από τα ενδιάμεσα και όχι απευθείας από την πρότυπη πηγή WRC006, όπως γινότανε με τις προηγούμενες σειρές για τα ισχυρά πρότυπα, αλλά και να χρειάζονται όσο το δυνατόν λιγότερα ενδιάμεσα διαλύματα (δυο κατά προτίμηση).

4.1.3.3 Επεξεργασία Φιαλιδίων Φύλαξης

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα §4.1.2.4, τα φιαλίδια Τύπου LSC των 20 mL που πρωτοχρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή της Σειράς C, παρά την φτωχή εν συνόλω επίδοση του συγκεκριμένου σετ, κρίθηκαν κατάλληλα για το ρόλο που καλούνταν να επιτελέσουν, αρκεί να εφαρμοζόταν η κατάλληλη προεπεξεργασία τους για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που ανέκυψαν. Για αυτόν τον λόγο τα φιαλίδια Τύπου LSC που προορίζονταν για φύλαξη των πρότυπων διαλυμάτων της Σειράς D τοποθετήθηκαν σε λουτρό 4N HNO_3 για δέκα ημέρες προ της παρασκευής του σετ, ενώ τα φιαλίδια που θα φυλάσσονταν τα διαλύματα των τριών πρώτων διαλυμάτων της χαμηλής περιοχής, δηλαδή τα πιο ευάλωτα στο φαινόμενο έκπλυσης ουρανίου, έβρασαν σε 4N HNO_3 για περίπου τρεις ώρες επιπλέον.

Τα πώματα των φιαλιδίων (Σχ. 4.3), αφού τους αφαιρέθηκαν τα προστατευτικά μαξιλαράκια στεγανοποίησης, έβρασαν σε απιονισμένο νερό. Δεδομένης της κακής αντίδρασης τους σε όξινο περιβάλλον, τα μαξιλαράκια δεν επανατοποθετήθηκαν. Παρατηρήθηκε όμως πως, απουσία στεγανοποιητικών, η ανακίνηση των φιαλιδίων καθίστατο απαγορευτική, καθώς το πλαστικό πώμα δεν μπορούσε να συγκρατήσει το περιεχόμενο διάλυμα, με κίνδυνο διαρροής και εκτενούς επιμόλυνσης. Η απαραίτητη για κάθε διάλυμα ανακίνηση ήθελε ιδιαίτερη προσοχή, με το φιαλίδιο πάντα σε όρθια θέση για την αποφυγή διαρροής. Σε απιονισμένο νερό (H₂O) τέλος έβρασαν και τα πλαστικά δοχεία στα οποία θα φυλάσσονταν τα ενδιάμεσα διαλύματα χωρητικότητας 100 mL της σειράς.

4.1.3.4 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς D

Με βάση τις συγκεντρώσεις-στόχους για την Σειρά D που παρατίθενται και αυτές στον συγκεντρωτικό Πίν. 4.11, προέκυψαν οι απαραίτητες αραιώσεις για την επίτευξη των συγκεντρώσεων-στόχων, όπως φαίνεται στο Πίν. 4.4. Βάσει αυτού, παρασκευάστηκε στις 05/06/2008 η Σειρά D. Οι ογκομετρικά προκύπτουσες τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα ενδιάμεσα διαλύματα και τα πρότυπα του σετ με την σειρά τους παρατίθενται στον Πίν. 4.9. Ένα υπολογιστικό σφάλμα στην ονομαστική συγκέντρωση του πρώτου ενδιάμεσου διαλύματος της σειράς συνετέλεσε στο να παρεκκλίνουν τα πρότυπα διαλύματα της υψηλής κυρίως περιοχής έως και 17%, χωρίς όμως σημαντική επίπτωση.

Για την Σειρά D παρασκευάστηκαν δυο ενδιάμεσα διαλύματα με ονομαστικές συγκεντρώσεις ²³⁸U των 2.40 ppm (D_Medium_I) και 13.9 ppb (D_Medium_II), από τα οποία προέκυψαν τα εξής πρότυπα διαλύματα: 50 ppt (D_Low_1), 100 ppt (D_Low_2), 499 ppt (D_Low_3), 1.0 ppb (D_Low_4), και 4.7 ppb (D_Low_5) για την χαμηλή περιοχή, 11.7 ppb (D_Low_6 / D_High_1) ως διάλυμα γέφυρα και για τις δυο μετρητικές περιοχές, και 53.9 ppb (D_High_2), 111.8 ppb (D_High_3), 547.8 ppb (D_High_4), και 1.07 ppm (D_High_5) για την υψηλή. Η συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς (D_Reference) προέκυψε ίση με 218.2 ppb. Η αβεβαιότητα των προτύπων της Σειράς D, όπως και με τις προηγούμενες, ήταν ίση με 4.54% σε 1σ. Ολοκληρωμένη η Σειρά D φαίνεται στο Σχ. 4.5.

4.1.3.5 Αξιολόγηση της Σειράς D

Η Σειρά D αποδείχτηκε στην διάρκεια χρήσης του ως ένα ιδιαίτερα αξιόπιστο σετ προτύπων βαθμονόμησης. Οι βελτιώσεις που εφαρμόστηκαν στον σχεδιασμό του συνετέλεσαν στο να πραγματοποιηθούν σε χρονικό διάστημα έξι μηνών 11 πολύ

ποιοτικές βαθμονομήσεις πριν τελειώσουν τα πρότυπα διαλύματα, επαναπροσδιορίζοντας την αποδεκτή απόκριση και μετρητική συμπεριφορά ενός σετ προτύπων βαθμονόμησης για την μονάδα ΚΡΑ-11, και θέτοντας τον ποιοτικό πήχη αρκετά υψηλότερα για οποιαδήποτε επόμενη απόπειρα παρασκευής προτύπων.

Σταθερότητα της Απόκρισης

Η επεξεργασία που υπέστησαν τα φιαλίδια LSC που προορίζονταν για την φύλαξη των προτύπων βαθμονόμησης απεδείχθη επαρκής για την αντιμετώπιση του φαινομένου της έκπλυσης φυσικού ουρανίου από το γυαλί, παγιώνοντας την διαδικασία που εφαρμόσθηκε ως την ενδεδειγμένη για να διατηρούνται οι συγκεντρώσεις των προτύπων αναλλοίωτες. Σε αυτό συνετέλεσε φυσικά και η αφαίρεση του εσωτερικού στεγανοποιητικού μαξιλαριού των πωμάτων. Η σταθερότητα των προτύπων φαίνεται από την πρακτικά σταθερή σε βάθος χρόνου έξι μηνών απόκριση της μονάδας ΚΡΑ στην μέτρηση τους, που παρουσιάζεται στα Σχ. 4.17 και Σχ. 4.18.

Η απότομη αύξηση στα προκύπτοντα *σημεία τομής* στην τρίτη κατά σειρά βαθμονόμηση με την Σειρά D (D_Series_c, 18/06/2008), δεν αποδίδεται στο ίδιο φαινόμενο, καθώς είναι συνεπής για όλα τα πρότυπα βαθμονόμησης κατά ένα ποσοστό 20% για αυτά της χαμηλής περιοχής και κατά 60% για αυτά της υψηλής. Επιπλέον, η αύξηση διατηρήθηκε έως και το τέλος της χρήσης του συγκεκριμένου σετ προτύπων, που μαρτυρά πως ο λόγος αποδίδεται στην ίδια την απόκριση των ηλεκτρονικών της μονάδας στις μετρήσεις, παρά σε αλλοίωση των προτύπων. Σε κάθε περίπτωση, δεν επηρέασε καθόλου την ποιότητα των βαθμονομήσεων, αντιθέτως βελτίωσε τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους όπως θα φανεί στην συνέχεια.

Η σταθερότητα του σετ αποδεικνύεται από την απόκλιση μεταξύ των *σημείων τομής* της χαμηλής περιοχής κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά D, η οποία κυμαινόταν στο 8%. Στην υψηλή περιοχή, η δυσεξήγητη αύξηση της ευαισθησίας της μονάδας ανεβάζει την διακύμανση στο επίπεδο του 17%. Εάν όμως δεν συνυπολογιστούν οι δυο πρώτες βαθμονομήσεις (D_Series_a και D_Series_b), δηλαδή πριν αυξηθεί ανεξήγητα η ευαισθησία της μονάδας, τότε η απόκλιση των πειραματικών σημείων της χαμηλής περιοχής για τις επόμενες εννέα βαθμονομήσεις πέφτει στο 3% στην χαμηλή περιοχή, και στο 2% στην υψηλή (Πίν. 4.18), δηλαδή σε επίπεδα που εμπίπτουν στο στατιστικό λάθος της ίδιας της προσαρμογής ευθείας για να προκύψει το *σημείο τομής* κάθε μέτρησης, που δεν ξεπερνά συνήθως το 3%.

Με αφορμή την επιτυχία της μεθόδου, και για να τοποθετηθεί οποιαδήποτε μελλοντική απόπειρα παρασκευής προτύπων στην ασφαλή πλευρά, αποφασίσθηκε

να διατηρούνται 15 φιαλίδια LSC σε λουτρό 4N HNO₃ συνεχώς, ώστε να είναι έτοιμα προς χρήση ανά πάσα στιγμή. Για τον λόγο αυτό έγινε προμήθεια ειδικών γυάλινων δοχείων με βιδωτό πώμα χωρητικότητας 1 L (Σχ. 4.4), στα οποία διατηρείται μόνιμα σε λουτρό νιτρικού οξέως απόθεμα επεξεργασμένων φιαλιδίων για φύλαξη προτύπων βαθμονόμησης.

Ο Σχεδιασμός

Ο ριζικός ανασχεδιασμός ενός σετ προτύπων για την βαθμονόμηση της ΚΡΑ που εφαρμόστηκε στην παρασκευή της Σειράς D απεδείχθη επιτυχημένος σε πολλούς τομείς της διαδικασίας. Με την μείωση του αριθμού των προτύπων βαθμονόμησης περιορίστηκε δραστικά ο χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας, καθώς συμπεριλαμβανομένης της προετοιμασίας του νέου δείγματος αναφοράς για την κάθε βαθμονόμηση, του δείγματος υποστρώματος και των δειγμάτων των προτύπων βαθμονόμησης, ο αριθμός επαναλήψεων της διαδικασίας προετοιμασίας δείγματος (βλέπε ενότητα §3.4.3) έπεσε στις 12, από 16 που ήταν απαραίτητες στις Σειρές A, B και C. Το μεγαλύτερο όφελος από την μείωση αυτή ήταν η αυξημένη προσήλωση στις απαιτούμενες διαδικασίες που διασφαλίζουν την ομαλή βαθμονόμηση της μονάδας, λόγω της λιγότερης ώρας που περνούσε ο ερευνητής παρασκευάζοντας δείγματα. Με την Σειρά D η ολοκλήρωση της διαδικασίας βαθμονόμησης δεν υπερέβαινε στην χειρότερη περίπτωση τις τρεις ώρες.

Εν γένει επιτυχημένη κρίνεται και η αναθεώρηση του τρόπου επιλογής συγκεντρώσεων-στόχων ώστε να είναι ακέραια πολλαπλάσια των προηγούμενων, καθώς η γρήγορη αξιολόγηση της ορθότητας μιας μέτρησης που ήταν δυνατή πλέον μέσω απλής σύγκρισης του προκύπτοντος *σημείου τομής* με αυτό του υποπενταπλάσιου προηγούμενου προτύπου, συνέβαλε στην επιτάχυνση της διαδικασίας. Δυστυχώς όμως, για άλλη μια φορά δεν απεφεύχθησαν συναγερμοί *μετατόπισης θυρών* (A71), παρόλο που ήταν ειδικός στόχος της αναθεώρησης του σχεδιασμού. Η θέσπιση ορίου 10 ppb για την χαμηλή περιοχή δεν δοκιμάστηκε ποτέ στην πράξη, καθώς λόγω ενός υπολογιστικού λάθους στην ονομαστική συγκέντρωση του πρώτου ενδιάμεσου (D_Medium_I), η ογκομετρικά προκύπτουσα συγκέντρωση του προτύπου-γέφυρα που δρούσε ως τελευταίο πρότυπο της χαμηλής περιοχής (D_Low_6 / D_High_1) είχε απόκλιση περίπου 17% από την συγκέντρωση-στόχο, φτάνοντας τα 11.7 ppb. Επομένως, η διαχείριση της ακτινοβολίας του από την μονάδα γινόταν μόνο με *μετατόπιση θυρών* στην χαμηλή περιοχή, καθιστώντας το μη χρησιμοποιήσιμο ως πειραματικό σημείο, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.16.

Κάτι αντίστοιχο έλαβε χώρα και στην υψηλή περιοχή, όταν για κάποιο αδιευκρίνιστο λόγο η ανιχνευόμενη ακτινοβολία από την μονάδα αυξήθηκε κατά 60% σε όλο το εύρος της υψηλής περιοχής (D_Series_c / 19/06/2008). Αυτό, έθεσε την ανιχνευόμενη ακτινοβολία του πιο ισχυρού προτύπου της σειράς (D_High_5) εκτός διαχειρίσιμων ορίων, με αποτέλεσμα να μην είναι χρησιμοποιήσιμο ούτε αυτό το σημείο στις επόμενες εννέα βαθμονομήσεις (Πίν. 4.16).

Βαθμονομήσεις με την Σειρά D

Η μείωση του αριθμού των φιαλιδίων δεν επηρέασε τις διεξαχθείσες βαθμονομήσεις αρνητικά σε ό,τι αφορά στην ποιότητα. Αντιθέτως, με τα πρότυπα της Σειράς D, επαναπροσδιορίστηκε η αποδεκτή ποιοτική συμπεριφορά που πρέπει να έχει ένα σετ προτύπων κατά την βαθμονόμηση. Οι αποκλίσεις των προσαρμοσμένων από τα πειραματικά σημεία στα πρώτα δύο με τρία πρότυπα της χαμηλής περιοχής έπεσαν στα επίπεδα του 10%, ενίοτε και πιο κάτω (Πίν. 4.23). Σε αυτό συνετέλεσε και η διερεύνηση της εναλλακτικής εφαρμογής καμπύλης αναδρομής μεγαλύτερου βαθμού, όπως προβλέπει το λογισμικό (βλέπε ενότητα §3.2.2.3), αντί για την συνήθη γραμμική προσαρμογή στην χαμηλή περιοχή, ένα θέμα που θα αναπτυχθεί περαιτέρω στην συνέχεια (βλέπε ενότητα §4.1.5).

Οι προκύπτουσες καμπύλες βαθμονομήσεων με την Σειρά D εισήγαγαν σε κάθε μέτρηση με την ΚΡΑ κατά μέσο όρο αβεβαιότητα της τάξης του (4.6 ± 3.0)% στην χαμηλή περιοχή και (1.6 ± 1.1)% στην υψηλή, όπως μαρτυρούν οι μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις που παρουσιάζονται στο Πίν. 4.19. Συνυπολογίζοντας την αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §4.1.1.1) αλλά και ένα 3% που είναι συνήθως η στατιστική αβεβαιότητα που συνοδεύει μια μέτρηση, η τελική ολική αβεβαιότητα έφτανε κατά μέσο όρο το (7.4 ± 1.9)%, για κάθε μέτρηση, ενώ στην υψηλή περιοχή το αντίστοιχο επίπεδο ήταν (5.7 ± 0.4)%, όλα σε 1σ (Πίν. 4.19).

Τα νούμερα αυτά, για πρώτη φορά κάτω από το απόλυτα ικανοποιητικό επίπεδο του 10%, αλλά και συνεπή για μεγάλο χρονικό διάστημα, δεν επιδέχονται συγκρίσεως με τα προηγούμενα σετ προτύπων, των οποίων οι μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις στην χαμηλή περιοχή δεν έπεσαν ποτέ κατά μέσο όρο κάτω του 30%, συνοδευόμενο από τεράστια διακύμανση. Έτσι λοιπόν, ο μεγαλύτερος και πιο σημαντικός στόχος κατά τον σχεδιασμό και την παρασκευή της Σειράς Προτύπων Βαθμονόμησης D, που δεν ήταν άλλος από την εξασφάλιση της ακρίβειας των μετρήσεων, τουλάχιστον σε ό,τι αφορά την συνεισφορά της βαθμονόμησης στην αβεβαιότητα μια μέτρησης, είχε εκπληρωθεί. Η εξέλιξη της συνεισφοράς αβεβαιότητας στις μετρήσεις με κάθε σετ προτύπων παρατίθεται σχηματικά στα Σχ. 4.24 και Σχ. 4.25 για κάθε μετρητική

περιοχή αντίστοιχα, όπου η βελτίωση των αριθμών είναι εμφανής όχι μόνο από την μείωση της ποσοστιαίας αβεβαιότητας σε κάθε μέτρηση, αλλά και από την μείωση της σχετικής απόκλισης της αβεβαιότητας μέτρησης.

Η Σειρά D μετά από 6 μήνες παροπλίσθηκε, καθώς ορισμένα από τα πρότυπα του σετ δεν επαρκούσαν πλέον για περαιτέρω χρήση, μειώνοντας τον αριθμό διαθέσιμων πειραματικών σημείων για μια βαθμονόμηση. Αυτό συνέβη διότι ορισμένα από αυτά μετριούνταν και ως δείγματα έλεγχου στο πλαίσιο αξιολόγησης της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 συνολικά, όπως θα φανεί στα επόμενα δύο κεφάλαια. Ο αρχικός σχεδιασμός όπως προαναφέρθηκε προέβλεπε την αναπλήρωση των προτύπων που τελειώνουν μέσω των ενδιάμεσων διαλυμάτων του σετ. Παρόλα ταύτα, η επιτυχημένη έκβαση της προσπάθειας ποιοτικής αναβάθμισης των διενεργηθεισών βαθμονομήσεων της φωσφοριμετρικής διάταξης, αποτέλεσε το κίνητρο για περαιτέρω έρευνα στους τομείς που επιδέχονταν βελτιστοποίησης. Έτσι αποφασίσθηκε η διατήρηση των εναπομεινάντων προτύπων της Σειράς D ως δειγμάτων ελέγχου, και η δημιουργία νέου σετ προτύπων για την βαθμονόμηση της μονάδος.

4.1.4 Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης «Σειρά Ε»

Το πέμπτο και τελευταίο σετ προτύπων βαθμονόμησης που παρασκευάσθηκε για τις ανάγκες της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ, αποτελεί το επιστέγασμα της έρευνας που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ για την δημιουργία εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης. Σε αυτό το σετ, επωνομαζόμενο ως «Σειρά Ε», ακολουθήθηκε ο ίδιος δοκιμασμένος και πετυχημένος σχεδιασμός της προκατόχου Σειράς D, με ορισμένες μόνο ρυθμιστικές παρεμβάσεις διαφοροποίησης.

4.1.4.1 Αντιμετώπιση της Μετατόπισης Θυρών

Το κυριότερο μέλημα κατά την επιλογή των συγκεντρώσεων στόχων της Σειράς Ε ήταν να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της σήμανσης συναγερμών A71 (*μετατόπιση θυρών*), που ταλαιπωρούσε όλες τις προηγούμενες σειρές. Υπενθυμίζεται πως όταν ένα πρότυπο, ή όποιο άλλο δείγμα υπό μέτρηση, παράγει περισσότερη ακτινοβολία από αυτή που μπορεί να διαχειριστεί το σύστημα, τότε η προσαρμογή ευθείας αναδρομής στα δεδομένα φωτοφωταύγειας της μέτρησης γίνεται σε μεταγενέστερο χρόνο, όταν η ακτινοβολία έχει πέσει σε διαχειρίσιμα επίπεδα (βλέπε ενότητα §3.1.4.4). Κατά την διεξαγωγή μιας βαθμονόμησης όμως, όταν παρουσιάζεται το φαινόμενο της *μετατόπισης θυρών* στην μέτρηση κάποιου προτύπου, αχρηστεύεται στην πράξη το πειραματικό σημείο βαθμονόμησης, καθώς για να υπάρχει συνοχή

στην βαθμονόμηση πρέπει όλα τα πειραματικά σημεία, δηλαδή όλα τα *σημεία τομής* για κάθε πρότυπο, να έχουν προκύψει από τις ίδιες *χρονικές θύρες*, δηλαδή τις 5-49 (βλέπε ενότητα §3.1.4.3). Προφανώς, η ακύρωση στην πράξη πειραματικών σημείων μειώνει θεωρητικά την αξιοπιστία της εφαρμογής καμπύλης αναδρομής.

Το πρόβλημα οξύνεται ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με πολιτική μείωσης του αριθμού των προτύπων στο πλαίσιο της επιτάχυνσης της διαδικασίας, μιας και λιγότερα πρότυπα βαθμονόμησης συνεπάγονται μικρότερο περιθώριο απόρριψης σημείων, ειδικά όταν το σετ περιλαμβάνει όσα ακριβώς συνιστά ο κατασκευαστής σε κάθε περιοχή για καλύτερες βαθμονομήσεις. Στην κατεύθυνση της πρόληψης για την αποφυγή εμφάνισης του φαινομένου και του συνεπαγόμενου συναγερμού A71, μειώθηκε έτι περαιτέρω η συγκέντρωση-στόχος του προτύπου-γέφυρα της σειράς ώστε να μην ξεπερνά τα 10 ppb, ενώ μείωση κατά το ίδιο ποσοστό υπέστη και η συγκέντρωση-στόχος του πιο ισχυρού προτύπου της υψηλής περιοχής.

4.1.4.2 Σχεδιασμός της Σειράς E

Σε ό,τι αφορά στον αριθμό των προτύπων, αποφασίστηκε η εξάντληση των ορίων μείωσής του, πληρώνοντας ταυτόχρονα τον περιορισμό του κατασκευαστή για πέντε πειραματικά σημεία ανά μετρητική περιοχή. Έτσι, το σετ σχεδιάστηκε με μόνο τέσσερα πρότυπα ανά περιοχή, αντί για τα πέντε που διέθετε η Σειρά D, ενώ το πέμπτο σημείο κάθε περιοχής θα παρεχόταν από το πρότυπο-γέφυρα. Η νέα Σειρά E λοιπόν θα διέθετε τον μικρότερο αριθμό φιαλιδίων από οποιαδήποτε άλλη σειρά, φτάνοντας στο σύνολο τα 10, συμπεριλαμβανομένου και του διαλύματος αναφοράς, με ό,τι αυτό συνεπάγεται για την βελτίωση του χρόνου περαίωσης μιας βαθμονόμησης. Η διαφοροποίηση αυτή επέφερε και αναπροσαρμογή στην επιλογή συγκεντρώσεων-στόχων ώστε να είναι πιο ομαλά διεσπαρμένες στο μετρητικό εύρος κάθε περιοχής. Οι συγκεντρώσεις στόχοι παρατίθενται στον Πίν. 4.11.

Ο λόγος των συγκεντρώσεων-στόχων μεταξύ προτύπων σε αυτή την σειρά δεν ήταν σταθερός όπως στην Σειρά D, ήταν όμως κάποιο πολλαπλάσιο της προηγούμενης, ώστε να είναι εύκολα αντιληπτές πιθανές παρεκκλίσεις στα προκύπτοντα *σημεία τομής*. Προβλέφθηκαν δύο ενδιάμεσα για την παρασκευή των προτύπων, και ελήφθη υπόψη ο περιορισμός της πιπέτας ακριβείας, ώστε να προκύψουν οι αραιώσεις που παρατίθενται στον Πίν. 4.5.

Τα φιαλίδια τύπου LSC που προορίζονταν για την φύλαξη των προτύπων διαλυμάτων της Σειράς E ήταν ήδη τρεις μήνες σε λουτρό νιτρικού οξέως, όπως έχει ήδη περιγραφεί. Για την φύλαξη των ενδιάμεσων διαλυμάτων έγινε προμήθεια

πλαστικών δοχείων πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) χωρητικότητας 500 mL, τα οποία και έβρασαν σε απιονισμένο νερό για λίγες ώρες.

4.1.4.3 Παρασκευή Προτύπων Βαθμονόμησης Σειράς E

Με βάση τις συγκεντρώσεις-στόχους (Πίν. 4.11) και τις απαραίτητες αραιώσεις για την επίτευξή τους που παρατίθενται στον Πίν. 4.5, παρασκευάστηκε στις 12/03/2009 η Σειρά E. Οι ογκομετρικά προκύπτουσες τελικές ονομαστικές συγκεντρώσεις για τα διαλύματα του σετ παρατίθενται στον Πίν. 4.10.

Κατά την παρασκευή της Σειράς E δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην επαναληφθούν λάθη το οποία οδηγούν σε μεγάλες αποκλίσεις από τις συγκεντρώσεις-στόχους, γι' αυτό και η μεγαλύτερη απόκλιση που παρατηρήθηκε δεν ξεπέρασε το 0.4% (Πίν. 4.10). Παρασκευάστηκαν δυο ενδιάμεσα διαλύματα με ονομαστικές συγκεντρώσεις ^{238}U των 1.89 ppm (E_Medium_I) και 10.0 ppb (E_Medium_II), από τα οποία προέκυψαν τα εξής πρότυπα διαλύματα: 50 ppt (E_Low_1), 150 ppt (E_Low_2), 1.5 ppb (E_Low_3), και 4.0 ppb (E_Low_4) για την χαμηλή περιοχή, 9.5 ppb (E_Low_5 / E_High_1) ως διάλυμα γέφυρα και για τις δυο μετρητικές περιοχές, και 49.9 ppb (E_High_2), 149.4 ppb (E_High_3), 398.2 ppb (E_High_4), και 0.95 ppm (E_High_5) για την υψηλή. Η συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς (E_Reference) προέκυψε ίση με 100.4 ppb. Η αβεβαιότητα της ονομαστικής συγκέντρωσης όλων των διαλυμάτων της Σειράς E ήταν ίση με 4.54% σε 1σ. Όλη η Σειρά E φαίνεται στο Σχ. 4.6.

4.1.4.4 Αξιολόγηση της Σειράς E

Η Σειρά Προτύπων Βαθμονόμησης E, μέχρι και την συγγραφή της παρούσης ΔΔ, έχει ήδη δοκιμασθεί σε 14 βαθμονομήσεις της μονάδας σε βάθος χρόνου σχεδόν 15 μηνών, επιδεικνύοντας εξαιρετική ποιοτική συμπεριφορά. Το μεγαλύτερο όφελος του εν λόγω σετ προτύπων είναι η παγίωση της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της ΔΔ για την παρασκευή εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης ως της κατάλληλης για την διενέργεια αξιόπιστων βαθμονομήσεων. Εν τέλει, η Σειρά E, συνεχίζοντας την κληρονομιά της προηγούμενης επιτυχημένης Σειράς D, εδραίωσε την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ ως μια αξιόπιστη μέθοδο για μετρήσεις υγρών δειγμάτων ουρανίου, ειδικά πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων.

Σταθερότητα της Απόκρισης

Η σταθερότητα στα καταγραφέντα *σημεία τομής* της Σειράς E ξεπέρασε ακόμα και την πολύ σταθερή Σειρά D. Δεν είναι ξεκάθαρο κατά πόσον η μακρόχρονη

επεξεργασία που υπέστησαν τα φιαλίδια της Σειράς E συνετέλεσε στην σταθερότητα της απόκρισης που καταγραφόταν για κάθε πρότυπο σε διάστημα 15 μηνών, πάντως η απόκριση που καταγράφηκε για κάθε πρότυπο της Σειράς E είναι αξιοσημείωτη, όπως φαίνεται και στα Σχ. 4.19 και Σχ. 4.20 για τις δυο μετρητικές περιοχές.

Εξαιρώντας την βαθμονόμηση (E_Series_T) που διενεργήθηκε με διαφορετικό διάλυμα συμπλοκοποιητή (βλέπε Κεφάλαιο 6), που συνεπώς είχε και διαφορετική απόκριση, η απόκλιση μεταξύ των *σημείων τομής* κάθε μιας εκ των υπόλοιπων δεκατριών βαθμονομήσεων με την Σειρά E κυμαινόταν στο $(3.2 \pm 1.4)\%$ για την χαμηλή περιοχή, και $(3.2 \pm 1.7)\%$ στην υψηλή, δηλαδή πάλι σε επίπεδα που μέσες άκρες καλύπτονται από την στατιστική αβεβαιότητα της προσαρμογής καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά δεδομένα (Πίν. 4.18).

Ο Σχεδιασμός

Ο σχεδιασμός του πέμπτου κατά σειρά σετ προτύπων ακολούθησε την φιλοσοφία της προκατόχου Σειράς D, όποτε η επιτυχία του ήταν προδιαγεγραμμένη. Παρόλα ταύτα υπήρχε χώρος για βελτίωση, και αυτή επετεύχθη με την μείωση του αριθμού των προτύπων βαθμονόμησης κατά ένα, που είχε ως αποτέλεσμα τον περαιτέρω περιορισμό του αριθμού επαναλήψεων της διαδικασίας προετοιμασίας δείγματος (βλέπε ενότητα §3.4.3) από 12 που ήταν με την Σειρά D, στις 11 με την Σειρά E. Αυτό συνετέλεσε στο να παγιωθεί ως χρόνος περαίωσης της διαδικασίας βαθμονόμησης οι περίπου δυο ώρες.

Σε ότι αφορά τον κυριότερο στόχο της Σειράς E, δηλαδή την αντιμετώπιση της εμφάνισης των συναγερμών *μετατόπισης θυρών* (A71), η προσπάθεια ευοδώθηκε στην υψηλή περιοχή, όχι όμως και στην χαμηλή, όπως φαίνεται στον Πίν. 4.17. Το πρότυπο-γέφυρα (E_Low_5 / E_High_1) που έπαιζε τον ρόλο του ανώτερου πειραματικού σημείου της χαμηλής περιοχής με ονομαστική συγκέντρωση 9.5 ppb, παρήγε ακτινοβολία πέραν της αποδεκτής για ανάλυση στις *χρονικές θύρες* 5-49, και σήμαινε συνεπέστατα συναγερμό A71 σε κάθε βαθμονόμηση. Η ακτινοβολία που ενέπιπτε στη διαχειριστική ικανότητα του συστήματος καταγραφόταν στις θύρες 8-52 σε όλες τις βαθμονομήσεις, πράγμα που υποδεικνύει πως η συγκέντρωση-στόχος για το ανώτερο σημείο της χαμηλής περιοχής δεν είναι πολύ μικρότερη από την επιλεχθείσα (9.5 ppb), όμως αυτή η μετατόπιση μόλις κατά τρεις *χρονικές θύρες* ήταν αρκετή για να καταστήσει το πειραματικό σημείο μη χρησιμοποιήσιμο.

Βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε

Η ποιοτική συμπεριφορά που επέδειξε η Σειρά Ε ήταν εξαιρετική, συγκρινόμενη ακόμη και με την πολύ καλή ποιοτική συμπεριφορά της προκατόχου Σειράς D. Οι αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και προσαρμοσμένων σημείων δεν ξεπερνούσε στα χαμηλά επίπεδα, δηλαδή ουσιαστικά στα πρώτα δυο σημεία της χαμηλής περιοχής, ούτε το 10%. Στα υπόλοιπα σημεία, για όλες τις βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε, η απόκλιση ήταν μικρότερη του 1%, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων (Πίν. 4.24). Οι πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και προσαρμοσμένων σημείων φαίνονται άλλωστε και από τις προκύπτουσες μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις (RMS) κάθε βαθμονόμησης, που παρατίθενται στον Πίν. 4.19.

Η εισαγωγή αβεβαιότητας σε μια μέτρηση λόγω της αβεβαιότητας της καμπύλης βαθμονόμησης, όπως αυτή εκφράζεται από το RMS της, έπεσε κατά μια ποσοστιαία μονάδα κατά μέσο όρο στην χαμηλή περιοχή σε σχέση με την Σειρά D, δηλαδή στο $(3.6 \pm 3.0)\%$, το οποίο λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης αλλά και ένα 3% που είναι συνήθως η στατιστική αβεβαιότητα που συνοδεύει μια μέτρηση, οδηγούσε σε μια τελική αβεβαιότητα μέτρησης της τάξης του $(6.9 \pm 1.9)\%$ κατά μέσο όρο με την Σειρά Ε (Πίν. 4.19).

Στην υψηλή περιοχή, η τάση βελτίωσης δεν διατηρήθηκε, αλλά η μέση τελική ολική αβεβαιότητα μέτρησης στην οποία συνεισέφεραν οι βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε παρέμεινε στα πολύ ικανοποιητικά επίπεδα κάτω του 10%, δηλαδή $(9.8 \pm 5.9)\%$. Η αυξημένη μέση τιμή της τάξης του $(6.8 \pm 7.0)\%$ των μέσων τετραγωνικών αποκλίσεων των βαθμονομήσεων υψηλής περιοχής με την Σειρά Ε, και ειδικά η μεγάλη διακύμανσή της, οφείλεται σε δύο από τις βαθμονομήσεις με το εν λόγω σερ (E_Series_a, 12/03/2009 και E_Series_j, 13/05/2010) όπου παρεκκλίνοντα σημεία με μεγάλες αποκλίσεις, συμπάρεσυραν τα RMS στο επίπεδο του 30% και 25% αντίστοιχα. Η εξέλιξη της συνεισφοράς αβεβαιότητας στις βαθμονομήσεις για όλα τα σερ προτύπων παρατίθενται στα Σχ. 4.24 και Σχ. 4.25.

Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί πως η Σειρά Ε, με μέτρο σύγκρισης τις εξαιρετικές επιδόσεις της πολύ επιτυχημένης προκατόχου Σειράς D, πήγε την ανεπτυγμένη στο πλαίσιο της ΔΔ μεθοδολογία παρασκευής σερ προτύπων βαθμονόμησης ένα βήμα μπροστά. Οι ολικές αβεβαιότητες που συνεισέφεραν οι βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε βελτιώθηκαν έτι περαιτέρω στην χαμηλή περιοχή, ενώ διατηρήθηκαν στα επιθυμητά και πλήρως ικανοποιητικά επίπεδα κάτω του 10% στην υψηλή περιοχή. Η Σειρά Ε διατήρησε την αξιοπιστία της μετρητικής λειτουργίας της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ στο υψηλό επίπεδο που την είχε φέρει η

προκάτοχος σειρά, αλλά και την ενίσχυσε παραμένοντας σταθερή και ανθεκτική για πάνω από ένα έτος. Τέλος, επιβεβαίωσε αυτήν την αξιοπιστία με την απόλυτα επιτυχημένη συμμετοχή σε ασκήσεις διασύγκρισης, των οποίων τα αποτελέσματα θα παρατεθούν στο επόμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο 5). Η Σειρά Ε, κατά την συγγραφή της παρούσης ΔΔ, 15 μήνες μετά την παρασκευή της, παραμένει η ενεργή σειρά προτύπων βαθμονόμησης της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

4.1.5 Βελτιστοποίηση Αξιοπιστίας Βαθμονόμησης

Η διαδικασία διεξαγωγής της βαθμονόμησης της μονάδας ΚΡΑ-11 που περιγράφηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο, ουσιαστικά καθορίζει την αξιοπιστία της μετρητικής λειτουργίας την φωσφοριμετρικής διάταξης. Είναι μια σύνθετη διαδικασία, της οποίας η επιτυχής έκβαση εξαρτάται από την ορθή εφαρμογή των πρωτοκόλλων μεθοδολογίας προετοιμασίας δειγμάτων (δηλαδή των προτύπων βαθμονόμησης) για την ελαχιστοποίηση ανεπιθύμητων παρεμβολών, αλλά και από την επίγνωση του σημαντικού ρόλου που παίζει η στατιστική των μετρήσεων στην διαμόρφωση των δεδομένων που καταγράφονται, αλλά και η στατιστική ανάλυση των καταγεγραμμένων δεδομένων ώστε να αποδίδουν καλύτερα τη μετατροπή της ακτινοβολίας σε συγκέντρωση αναλύτη.

Θεωρώντας πως η σωστή πρακτική καθαρισμού φιαλιδίων και προετοιμασίας δείγματος γίνεται κτήμα του ερευνητή συν τω χρόνω, το σκέλος της διαδικασίας βαθμονόμησης το οποίο χρήζει ιδιαίτερης προσοχής είναι η προσαρμογή της καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά σημεία των μετρήσεων των πρότυπων διαλυμάτων ώστε να προκύψει η καλύτερη καμπύλη βαθμονόμησης.

4.1.5.1 Προσαρμογή Καμπύλης Αναδρομής

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο κατασκευαστής θεωρεί πως μια γραμμική προσαρμογή στην χαμηλή περιοχή, και μια πολυωνυμική δευτέρου βαθμού στην υψηλή είναι κατάλληλες και ικανοποιητικές [65]. Αυτό προκύπτει διότι η απόκριση των φωσφοριμετρικών διατάξεων, και κατ' επέκταση της μονάδας ΚΡΑ-11, σε ό,τι αφορά την σχέση ανιχνευόμενης ακτινοβολίας και συγκέντρωσης αναλύτη είναι γραμμική στο μεγαλύτερο ποσοστό του ανιχνευτικού τους εύρους, αλλά όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του αναλύτη σε ένα δείγμα σε μεγάλο βαθμό (πρακτικά πάνω από αρκετά ppm), η ακτινοβολία αποδιέγερσης αυτοαπορροφάται από τα πολυπληθή μόρια αναλύτη μέσα στο φιαλίδιο, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται λιγότερη ακτινοβολία από αυτήν που θα αντιστοιχούσε στην ίδια συγκέντρωση εάν η απόκριση ήταν γραμμική [79]. Αυτή είναι άλλη μια έκφανση του φαινομένου του

εσωτερικού φίλτρου που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.4.3.3).

Η εφαρμογή της σύστασης του κατασκευαστή για πολυωνυμική προσαρμογή στην υψηλή περιοχή, έδινε ήδη από την εποχή που ήταν ενεργή η Σειρά A πολύ μικρές αποκλίσεις πειραματικών από προσαρμοσμένα σημεία, και η πρακτική της προσαρμογής πολυωνύμου συνεχίζεται έως και σήμερα. Οι αποκλίσεις στην υψηλή περιοχή σπάνια ξεπερνούν στο πρώτο πειραματικό σημείο της το 5%, ενώ στα υπόλοιπα πέφτει κάτω από 1%. Στην χαμηλή μετρητική περιοχή όμως, που συγκεντρώνει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στις μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ-11, οι αποκλίσεις των πειραματικών από τα προσαρμοσμένα σημεία που προέκυπταν από την συνιστώμενη γραμμική προσαρμογή ήταν απροσδόκητα υψηλές. Ήδη έχουν αναφερθεί σε αυτό το κεφάλαιο αποκλίσεις της τάξης του 800%, ή ακόμα και 15000% στα σημεία εγγύτερα στο όριο ανίχνευσης, οι οποίες έπεφταν σε πιο αποδεκτά επίπεδα όταν πλέον η συγκέντρωση του προτύπου υπό μέτρηση ξεπερνούσε το 1 ppb, μακριά δηλαδή από την περιοχή που ενδιαφέρει μετρητικά (Πίν. 4.20 και Πίν. 4.21).

Συμπαρασυρόμενες από την γενικότερη ποιοτική αναβάθμιση του βαθμονομητικού έργου κατά την χρήσης της Σειράς D, οι αποκλίσεις φάνηκαν να πέφτουν στα πιο αποδεκτά επίπεδα του 10% με 15% στο ανιχνευτικό επίπεδο κάτω των 100 ppt (Βαθμονομήσεις D_Low_a, D_Low_b, D_Low_c, D_Low_d, D_Low_e, Πίν. 4.23), όμως η επιθυμία για βελτιστοποίηση της μετρητικής αξιοπιστίας στα χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα, αλλά και γενικότερα ελαχιστοποίηση στην αβεβαιότητα που συνεισέφερε μια βαθμονόμηση στις μετρήσεις, μιας και η μέση τετραγωνική απόκλιση (RMS) προκύπτει από τις επιμέρους αποκλίσεις των πειραματικών από τα προσαρμοσμένα σημεία, επέφερε αυστηροποίηση του κριτηρίου αποδεκτής απόκλισης.

4.1.5.2 Διερεύνηση Εναλλακτικών Προσαρμογών

Στο πλαίσιο διερεύνησης της δυνατότητας βελτιστοποίησης των αβεβαιοτήτων, δημιουργήθηκαν επιπλέον πρωτόκολλα προσαρμογής καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά σημεία, ώστε να είναι δυνατή η διερεύνηση του είδους προσαρμογής που δίνει τις μικρότερες αποκλίσεις στα χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα, δηλαδή στα τρία πρώτα πρότυπα κάθε σετ προτύπων βαθμονόμησης που συνήθως υποφέρουν περισσότερο.

Έτσι, στην καρτέλα *Calibration Settings* των ρυθμίσεων του λογισμικού ΚΡΑWin[®] (βλέπε ενότητα §3.2.2.3), πέραν του εργοστασιακού πρωτοκόλλου βαθμονόμησης με

κωδική ονομασία 1001, το οποίο διενεργεί γραμμική προσαρμογή (Linear) στην χαμηλή μετρητική περιοχή και πολυωνυμική δευτέρου βαθμού (Quadratic) στην υψηλή, προστέθηκαν μεταξύ άλλων το πρωτόκολλο 1002 που διενεργεί πολυωνυμική προσαρμογή και στις δυο περιοχές, και το πρωτόκολλο 1007 που διενεργεί την συνήθη πολυωνυμική στην υψηλή, ενώ στην χαμηλή εφαρμόζει γραμμική προσαρμογή, αλλά περνάει την καμπύλη από την αρχή των αξόνων, συμπεριλαμβάνει δηλαδή και το σημείο μηδέν ως πειραματικό σημείο. Αναλυτικά όλα τα πρωτόκολλα προσαρμογής έχουν παρατεθεί στον Πίν. 3.2 του προηγούμενου κεφαλαίου.

Η επιλογή πρωτοκόλλου προσαρμογής γίνεται στο πεδίο *Calibration Config.* στην οθόνη εισαγωγής στοιχείων μέτρησης (*Analysis Input Form*) του λογισμικού ΚΡΑWin[®] (Σχ. 4.32), αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3.1) και πριν την επιλογή *Calibrate* που διενεργεί την προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων. Μόλις γίνει η προσαρμογή καμπύλης αναδρομής και εμφανισθεί η οθόνη αναφοράς βαθμονόμησης (Σχ. 4.33) ελέγχονται στην στήλη % *Disc* οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των πειραματικών από τα προσαρμοσμένα σημεία για κάθε πρότυπο βαθμονόμησης. Εάν κρίνονται ικανοποιητικά, η επιλογή *Ok* καταχωρεί την βαθμονόμηση. Εάν πάλι οι αποκλίσεις κρίνονται υψηλές, επιλέγεται *Cancel*, το λογισμικό επαναφέρει την οθόνη εισαγωγής στοιχείων μέτρησης (Σχ. 4.32), όπου επιλέγεται στο πεδίο *Calibration Config.* διαφορετικό πρωτόκολλο προσαρμογής, και ακολουθεί η επιλογή *Calibrate*.

Η διαφοροποίηση που επιφέρει σε μια βαθμονόμηση η εφαρμογή εναλλακτικής προσαρμογής στις αποκλίσεις των προτύπων της χαμηλής περιοχής φαίνεται ξεκάθαρα στα Σχ. 4.33 και Σχ. 4.34 αλλά και στα δεδομένα του Πίν. 4.23 και του Πίν. 4.24. Στο Σχ. 4.33 παρουσιάζεται η αναφορά βαθμονόμησης με γραμμική προσαρμογή, και στο Σχ. 4.34 η αναφορά με εφαρμογή πολυωνυμικής προσαρμογής στα ίδια πειραματικά σημεία. Στην στήλη % *Disc* είναι εμφανής η βελτίωση που επιφέρει η πολυωνυμική προσαρμογή στην ποσοστιαία απόκλιση των πρώτων πειραματικών σημείων. Στον Πίν. 4.23 παρουσιάζονται όλες οι βαθμονομήσεις που διεξήχθησαν με την Σειρά D, με την προσαρμογή που εν τέλει εφαρμόστηκε να βρίσκεται στην επάνω σειρά, και ακριβώς από κάτω από κάθε βαθμονόμηση παρατίθενται τα αποτελέσματα της εναλλακτικής. Χαρακτηριστικά, στις πέντε πρώτες βαθμονομήσεις τα αποτελέσματα της γραμμικής προσαρμογής στην χαμηλή περιοχή (πρωτόκολλο 1001) έδινε απόκλιση στο εγγύτερο στο όριο ανίχνευσης σημείο σχετικά ικανοποιητικό, της τάξης του 10%. Σε δύο από αυτές (D_Low_b και D_Low_e) έγινε διερεύνηση εναλλακτικής εφαρμογής πολυωνύμου στην χαμηλή

μετρητική περιοχή (πρωτόκολλο 1002), και όπως φαίνεται στα δεδομένα οι αποκλίσεις βελτιώθηκαν κατά 3% και κατά 2.2% αντίστοιχα. Παρόλα ταύτα δεν επιλέχθηκε η πολυωνυμική προσαρμογή. Από την βαθμονόμηση D_Low_f και μετά όμως η εφαρμογή πολυωνύμου στα χαμηλά έγινε κανόνας, καθώς βελτώνει τις αποκλίσεις στο εγγύτερο στο όριο ανίχνευσης σημείο κατά 10% με 15% σε απόλυτους αριθμούς.

Η πρακτική της διερεύνησης καθιερώθηκε και εφαρμόστηκε και στις βαθμονομήσεις με την Σειρά E, τα δεδομένα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίν. 4.24. Στον πίνακα, αλλά και στο γράφημα του Σχ. 4.23^a ειδικά για το πρώτο πρότυπο (E_Low_1, 50 ppt) που είναι και το πιο επιρρεπές σε μεγάλες αποκλίσεις, αλλά και για το αμέσως επόμενο (E_Low_2, 150 ppt) και εξίσου επιρρεπές στο Σχ. 4.23^b, φαίνεται πως κατά κανόνα η πολυωνυμική προσαρμογή στην χαμηλή μετρητική περιοχή έδινε μικρότερες αποκλίσεις από την γραμμική. Όπου αυτό δεν ίσχυε (E_Low_a, E_Low_b) εφαρμόστηκε γραμμική προσαρμογή, ενώ ακόμα και η πολυωνυμική να έδινε καλύτερα νούμερα, εάν αυτά της γραμμικής ήταν αποδεκτά, όπως στην περίπτωση της βαθμονόμησης E_Low_f, τότε πάλι εφαρμοζόταν η γραμμική προσαρμογή. Υπήρχε και η περίπτωση ούτε η γραμμική, ούτε η πολυωνυμική να δίνουν αποδεκτές αποκλίσεις στα χαμηλά, όπως στην βαθμονόμηση E_Low_g. Σε αυτή την περίπτωση υπήρχε και η επιλογή της εφαρμογής γραμμικής προσαρμογής αλλά με πέρασμα της καμπύλης αναδρομής από την αρχή των αξόνων (πρωτόκολλο 1007) το οποίο εξασφαλίζει αποδεκτή απόκλιση στα χαμηλά επίπεδα.

Η διερεύνηση της εφαρμογής εναλλακτικών καμπυλών αναδρομής ανάλογα με το ποια είναι καταλληλότερη για τα εκάστοτε πειραματικά σημεία, έδωσε νέα διάσταση στις αποδεκτές μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις (RMS) βάσει των αποκλίσεων των πειραματικών με τα προσαρμοσμένα σημεία για κάθε βαθμονόμηση. Η νέα αυτή πρακτική επέφερε την εμφανέστατη ποιοτική βελτίωση των βαθμονομήσεων, μειώνοντας το εισαγόμενο σφάλμα λόγω εφαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης σε μια μέτρηση κατά ένα σημαντικό ποσοστό, όπως φαίνεται στο γράφημα του Σχ. 4.24 που αφορά την χαμηλή περιοχή, αυξάνοντας εν τέλει σημαντικά την αξιοπιστία της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

4.2 Υπόστρωμα & Διασφάλιση Ποιότητας

Η καταγραφή της ακτινοβολίας υποστρώματος αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της διαδικασίας βαθμονόμησης. Το λογισμικό ΚΡΑWin[®] άλλωστε δεν επιτρέπει την έναρξη της διαδικασίας βαθμονόμησης εάν δεν προηγηθεί καταγραφή και

καταχώρηση ακτινοβολίας υποστρώματος με μέτρηση κατάλληλου δείγματος υποστρώματος, όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Υπενθυμίζεται πως στις μεθόδους μοριακής φωταύγειας, ως ακτινοβολία υποστρώματος θεωρείται η φωταύγεια του δείγματος υπό μέτρηση που δεν προέρχεται από τα μόρια του αναλύτη υπό διερεύνηση, του ουρανίου εν προκειμένω, αλλά από μόρια που περιέχονται στην μήτρα του δείγματος τα οποία συνεισφέρουν στον ανιχνευόμενο φωσφορισμό, ή ακόμα και από φωτόνια ανεξαρτήτως προελεύσεως που παρεισφέρουν στην ανιχνευτική διάταξη. Η μονάδα προβλέπει δυνατότητα μέτρησης υποστρώματος και εκτός πλαισίου βαθμονόμησης, για την παρακολούθηση της διακύμανσής του, αλλά και για τις ανάγκες της διασφάλισης ποιότητας της μετρητικής λειτουργίας.

4.2.1 Γενικές Παρατηρήσεις Μετρήσεων Υποστρώματος

Η καταγραφή του υποστρώματος διενεργείται με μέτρηση διαλύματος μήτρας (ελεύθερης από αναλύτη) αναμειγμένης με διάλυμα συμπλοκοποίησης ως δείγμα υπό μέτρηση, όπως περιγράφηκε στην ενότητα §3.1.1.3. Ένα τέτοιο δείγμα αναφέρεται και ως «κενό δείγμα» (blank sample). Κατά την μέτρηση κενού δείγματος, δηλαδή δείγματος διαλύματος μήτρας 0.8N HNO₃ για τις Σειρές C, D, και E, ή απιονισμένου νερού (H₂O) για τις Σειρές A και B, αναπαράγεται όσο πιστότερα γίνεται η συνεισφορά ακτινοβολίας υποστρώματος σε μια μέτρηση. Τα δεδομένα έντασης που καταγράφονται στον χρόνο λόγω ακτινοβολίας υποστρώματος, αφαιρούνται από οποιαδήποτε άλλη μέτρηση διενεργηθεί με την βαθμονόμηση, είτε πρόκειται για τις μετρήσεις προτύπων βαθμονόμησης, είτε πρόκειται για μετρήσεις στο πλαίσιο της κανονικής μετρητικής λειτουργίας.

Οι μετρήσεις υποστρώματος σε μια τόσο ευαίσθητη μετρητική μέθοδο όπως η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού είναι μια σύνθετη διαδικασία που απαιτεί συναίσθηση της ευαισθησίας της μετρητικής τεχνικής ακόμα και στην παραμικρή παρεμβολή, εξοικείωση με τις μεθόδους που διασφαλίζουν ότι δεν θα υπερεκτιμηθεί η ακτινοβολία υποστρώματος, αλλά και προσήλωση στα πρωτόκολλα καθαρισμού και προετοιμασίας δειγμάτων. Η συνήθης υπερεκτίμηση του υποστρώματος οδηγεί σε λανθασμένο υπολογισμό της ακτινοβολίας ενός δείγματος υπό μέτρηση, με άμεση συνέπεια την υποεκτίμηση της προκύπτουσας συγκέντρωσής του σε αναλύτη.

Όπως είναι λογικό, πιο ευάλωτα σε υποεκτίμηση είναι τα δείγματα κοντά στο όριο ανίχνευσης της μετρητικής τεχνικής, το οποίο τοποθετείται στην βιβλιογραφία στα μερικά νανογραμμάρια ανά λίτρο (ng/L ή ppt) υγρού δείγματος [27], και λιγότερο αυτά

που απέχουν από αυτό σημαντικά. Συνεπώς, αν και μετρήσεις υποστρώματος λαμβάνονται και για τις δυο μετρητικές περιοχές της μονάδας ΚΡΑ, όσα ακολουθούν αφορούν κυρίως στην μέτρηση υποστρώματος της χαμηλής περιοχής, όπου η ποσοτικοποίηση της ακτινοβολίας υποστρώματος είναι στην ίδια ή κοντά στην τάξη μεγέθους των δειγμάτων χαμηλών συγκεντρώσεων, και η επίδρασή της στατιστικά σημαντική.

Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν μια μέτρηση υποστρώματος ώστε αυτή να μη αποδίδει ρεαλιστικά την ακτινοβολία υποστρώματος ποικίλουν. Δυστυχώς, μια επηρεασμένη μέτρηση που δεν είναι εξόφθαλμα μη ρεαλιστική εντοπίζεται δύσκολα εάν δεν υπάρχει γνώση περί της απόκρισης μιας συγκεκριμένης μονάδος ΚΡΑ σε μετρήσεις υποστρώματος. Η γνώση και η εξοικείωση με την απόκριση της μετρητικής διάταξης επιτρέπουν στον ερευνητή να μην παραπλανιέται από μη ρεαλιστικές μετρήσεις, και του εξασφαλίζουν ένα αναμενόμενο επίπεδο ακτινοβολίας υποστρώματος, βάσει του οποίου τίθεται και το όριο συναγερμού A2 (Background High – Low Range) στα *Performance Limits* (βλέπε ενότητα §3.2.2.2) της καρτέλας ρυθμίσεων. Ο κατασκευαστής θέτει ως τιμή-όριο για *σημείο τομής* υποστρώματος τα 1500 (τυχαίες μονάδες έντασης), αλλά προτρέπει να προσαρμόζεται αυτό το όριο ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες κάθε εργαστηρίου και μετρητικής διάταξης. Η πενταετής εμπειρία χρήσης της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ κατέδειξε πως η τιμή 1500 ως όριο συναγερμού A2 είναι αποδεκτή, όπως θα φανεί στην συνέχεια.

4.2.1.1 Παράγοντες Επιρροής Υποστρώματος

Πέραν της εξοικείωσης με την απόκριση της μονάδας, η επίγνωση των παραγόντων επιρροής βοηθάει στο να εντοπίζεται η αιτία των μη αναμενόμενων επιπέδων υποστρώματος, όταν αυτά παρατηρηθούν, και η συνεπακόλουθη αξιολόγηση της μέτρησης υποστρώματος ανάλογα με τις συνθήκες της εκάστοτε μέτρησης. Ο ελλιπής καθαρισμός του φιαλιδίου μέτρησης είναι συνήθως υπεύθυνος για αυξημένα επίπεδα υποστρώματος. Υπολείμματα προηγούμενων δειγμάτων μέσης ή μεγάλης περιεκτικότητας σε ουράνιο τα οποία δεν απομακρύνθηκαν σωστά, σχεδόν αποκλειστικά λόγω μη συμμόρφωσης με το πρωτόκολλο καθαρισμού (βλέπε ενότητα §3.4.3.1), συνεισφέρουν ακτινοβολία παρεμβολής στην μέτρηση υποστρώματος, αυξάνοντας την τιμή του προκύπτοντος *σημείου τομής* υποστρώματος ακόμα και 5 φορές πάνω από το αναμενόμενο επίπεδο, καθιστώντας επομένως αναγκαία την ορθή επανάληψή της.

Υπάρχουν και άλλοι δευτερεύοντες παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν μια μέτρηση υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο παίζει η ποιότητα και η συνέπεια στην παρασκευή διαλύματος μήτρας (βλέπε ενότητα §3.4.2.4) και διαλυμάτων καθαρισμού (βλέπε ενότητα §3.4.2.3). Ειδικά για το διάλυμα μήτρας 0.8N HNO₃ για τις μετρήσεις υποστρώματος, είναι απαραίτητο να υπάρχει συνέπεια στην παρασκευή του, καθώς ένα διάλυμα μήτρας σημαντικά πιο αραιό ή πιο πυκνό από το επιθυμητό θα έχουν διαφορετική απόκριση [69]. Εξυπακούεται πως ένα επιμολυσμένο με αναλύτη διάλυμα μήτρας, είναι ανεπιθύμητο. Το ίδιο ισχύει και για το διάλυμα καθαρισμού 1N H₂SO₄, αλλά και για το H₂O που χρησιμοποιούνται για τον εσωτερικό καθαρισμό των φιαλιδίων χαλαζία, ενώ ασυνέπεια στην σύνθεσή τους πιθανώς να οδηγήσει σε μη αποτελεσματικό καθαρισμό.

Ένας παράγοντας με ιδιαίτερη επιρροή στην διαμόρφωση της καταγραφείσας έντασης φωσφορισμού υποστρώματος είναι και ο συμπλοκοποιητής που χρησιμοποιείται για την προστασία της φωτοφωταύγειας. Η ικανότητα ενός συμπλοκοποιητή να προστατεύει την φωτοφωταύγεια σε σχέση με κάποιον άλλο είναι διαφορετική. Όπως φαίνεται στον Πίν. 4.27, η μέση τιμή *σημείου τομής* υποστρώματος σε όλες τις βαθμονομήσεις των Σειρών D και E με συμπλοκοποιητή Ugarlex[®] είναι κατά 13% υψηλότερη από το σημείο τομής υποστρώματος βαθμονόμησης με εναλλακτικό φωσφορικό συμπλοκοποιητή (E_Series_T), για τον οποίο θα γίνει λόγος στο Κεφάλαιο 6. Μπορεί η διαφορά αυτή εάν ληφθούν υπόψη και οι αβεβαιότητες να μην είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (*u-value* = 0.81, βλέπε ενότητα §5.1.1.3), παραμένει όμως στην πράξη μια διαφορά ικανή να παραπλανήσει τον ερευνητή. Η κατάσταση του διαλύματος συμπλοκοποιητή και η αλλοίωση του στον χρόνο είναι επίσης άμεσα συνδεδεμένη με το μέγεθος της παραγόμενης φωταύγειας.

Τα ηλεκτρονικά κυκλώματα της μονάδας ΚΡΑ αλλά και η κατάσταση της πηγής διέγερσης είναι ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο η ένταση φωσφορισμού του δείγματος είναι ανάλογη της έντασης ακτινοβολίας διέγερσης, επομένως αυξομειώσεις στην ένταση διέγερσης φαινομενικά αυξομειώνουν το υπόστρωμα. Χαρακτηριστική απεικόνιση του φαινομένου παρατίθεται στο Σχ. 4.26, όπου η εξασθένηση του laser παρασύρει το ανιχνευόμενο υπόστρωμα σε πτώση. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τις μετρήσεις καθώς η εξασθένηση επηρεάζει με ανάλογο τρόπο όλες τις μετρήσεις, μπορεί όμως να είναι παραπλανητική για το επίπεδο υποστρώματος που ανιχνεύεται. Τα ηλεκτρονικά κυκλώματα από την άλλη, εάν δεν προθερμανθούν ικανοποιητικά, μπορεί να ενισχύσουν αθέμιτα λόγω αστάθειας το ανιχνευόμενο υπόστρωμα. Γι' αυτό

άλλωστε και συνιστάται η θέση σε λειτουργία της μονάδας ΚΡΑ-11 τουλάχιστον μισή ώρα προ της χρήσης.

Διαφορετική απόκριση μπορεί να έχουν και τα φιαλίδια που χρησιμοποιούνται, καθώς κάθε υλικό φιαλιδίου έχει διαφορετική οπτική διαπερατότητα. Σε βαθμονόμηση με εναλλακτικά φιαλίδια χαλαζία (D_Series_k), για το οποία θα γίνει λόγος στο Κεφάλαιο 6, το ανιχνευόμενο υπόστρωμα, είχε στατιστικά σημαντική διαφορά σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ($u\text{-value} = 2.01$) από την μέση τιμή σημείων τομής υποστρώματος για όλες τις βαθμονομήσεις με τις Σειρές D και E, με το σχετικό σφάλμα στα *σημεία τομής* τους να είναι ίσο με 34% όπως δείχνει ο Πίν. 4.27. Σε θεωρητικό επίπεδο τέλος, η χαμηλές θερμοκρασίες, είτε στο περιβάλλον της φωσφοριμετρικής διάταξης, είτε η θερμοκρασία των διαλυμάτων που προκύπτουν από αντιδραστήρια που φυλάσσονται στο ψυγείο, μπορούν δυνητικά να επιφέρουν αύξηση της παραγόμενης φωταύγειας, κάτι που όμως σε κλειστούς κλιματιζόμενους χώρους μάλλον δεν αποτελεί πρόβλημα στην πράξη.

4.2.1.2 Αρχείο Υποστρώματος

Ο κυριότερος παράγοντας επιρροής των μετρήσεων υποστρώματος παραμένει αναμφίβολα ο ελλιπής καθαρισμός των φιαλιδίων χαλαζία. Η εξοικείωση με την διαδικασία καθαρισμού φιαλιδίων και προετοιμασίας δειγμάτων αντιμετωπίζει τα περισσότερα προβλήματα αυξημένου υποστρώματος, και τα επαναφέρει στα αναμενόμενα επίπεδα. Η αναμενόμενη τιμή έντασης φωσφορισμού υποστρώματος όμως, πέραν της σύστασης του κατασκευαστή, είναι αποκλειστικά προϊόν εμπειρίας και εξοικείωσης του ερευνητή με μια συγκεκριμένη μονάδα ΚΡΑ, καθώς κάθε διάταξη έχει την δική της απόκριση και ιστορικό.

Για τον λόγο αυτό, δημιουργήθηκε και διατηρείται αρχείο υποστρώματος για κάθε βαθμονόμηση που έχει πραγματοποιηθεί στην μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ, ώστε να είναι δυνατή η παρακολούθηση της διακύμανσης του υποστρώματος ανά τα χρόνια, αλλά και να είναι δυνατή η εκτίμηση για το αναμενόμενο υπόστρωμα σε όρους έντασης φωσφορισμού, ώστε να απορρίπτονται εγκαίρως όσες εμφανώς ξεφεύγουν των ορίων. Ο Πίν. 4.26 περιλαμβάνει τις καταγεγραμμένες ακτινοβολίες υποστρώματος όλων των βαθμονομήσεων με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ και για τις δύο μετρητικές περιοχές, ενώ ακόμα περιλαμβάνει και μετρήσεις υποστρώματος από βαθμονομήσεις με την Σειρά A, των οποίων τα υπόλοιπα δεδομένα δεν έχουν διασωθεί για να συμπεριλαμβάνονται στην λίστα με τις βαθμονομήσεις της ενότητας §4.1.1.4.

Τα δεδομένα του αρχείου υποστρώματος χαμηλής περιοχής του Πίν. 4.26 είναι κατατοπιστικότερα όταν αποδοθούν απεικονιστικά. Στο Σχ. 4.27 παρουσιάζεται η διακύμανση του υποστρώματος στην χαμηλή περιοχή λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ την δεύτερη και κύρια περίοδο λειτουργίας της από τον Ιανουάριο του 2008 έως και σήμερα. Στο γράφημα είναι εμφανή τα αυξημένα επίπεδα υποστρώματος των αρχικών αποπειρών βαθμονόμησης κατά τους πρώτους έξι μήνες της περιόδου, όταν η εξοικείωση με την διαδικασία βαθμονόμησης αλλά και λήψης μέτρησης υποστρώματος ήταν ζητούμενο. Συν τω χρόνω, με την απόκτηση εμπειρίας αλλά και με την βελτίωση εφαρμογής των μεθόδων προετοιμασίας δειγμάτων και καθαρισμού των φιαλιδίων, οι μετρήσεις υποστρώματος έπεσαν στα κανονικά για την φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ επίπεδα.

Εμπειρικά πλέον, υπό τις παρούσες συνθήκες και για την υφιστάμενη διάταξη, ως κανονικό επίπεδο θεωρείται μια τιμή *σημείου τομής* υποστρώματος γύρω στις 1000 τυχαίες μονάδες έντασης. Προς επίρρωση της εμπειρικής εκτίμησης, η μέση τιμή *σημείων τομής* μετρήσεων υποστρώματος όλων των βαθμονομήσεων του νέου κύκλου (Σειρές C, D και E), πλην αυτών που διεξήχθησαν με εναλλακτικά υλικά και αντιδραστήρια (D_Series_k και E_Series_T), κυμαίνεται στις 1236 ± 439 τυχαίες μονάδες έντασης, ενώ εξαιρώντας τα δεδομένα των μετρημένων υποστρωμάτων κατά την περίοδο όπου η έλλειψη εξοικείωσης με τις διαδικασίες συνέδραμε στην αύξηση του υποστρώματος, δηλαδή συμπεριλαμβάνοντας μόνο τα υποστρώματα κατά την χρήση των σετ προτύπων D και E, η μέση τιμή *σημείου τομής* υποστρώματος πέφτει στις 1036 ± 170 τυχαίες μονάδες έντασης.

Μετρήσεις υποστρώματος λαμβάνονται και στην περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων, αλλά αυτές περιορίζονται σε μονοψήφιο αριθμό έντασης φωσφορισμού που σπάνια είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό 10. Σε κάθε περίπτωση, στα χαμηλά της υψηλής περιοχής λειτουργίας δεν δίνεται σημασία καθώς η υψηλή περιοχή αφορά σε συγκεντρώσεις μακριά από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (από 7-8 ppb και πάνω), όπου η ακτινοβολία υποστρώματος είναι στατιστικά μη σημαντική.

Υπό διαφορετικές συνθήκες, με διαφορετικά αντιδραστήρια, η απόκριση είναι διαφορετική. Στο Σχ. 4.26 παρουσιάζεται η διακύμανση του υποστρώματος της μονάδας με άλλη συσκευή laser, στην προ δετίας πρώτη περίοδο λειτουργίας της, κατά την περίοδο όπου ήταν ενεργές οι Σειρές Βαθμονόμησης Α και Β. Στο γράφημα είναι εμφανής η σταδιακή μείωση της ανιχνευόμενης έντασης φωσφορισμού υποστρώματος, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην απομείωση της έντασης της ακτινοβολίας του laser. Επίσης είναι σημαντική η αύξηση του μέσου *σημείου τομής* της δεύτερης περιόδου λειτουργίας συγκριτικά με την πρώτη, η οποία οφείλεται στην

καλύτερη απόδοση των πιο πρόσφατων παρτίδων συμπλοκοποιητή Uraplex® που προωθεί και εμπορεύεται ο κατασκευαστής της μονάδας ΚΡΑ-11. Με τους ανωτέρω τρόπους λοιπόν οι παράγοντες που συζητήθηκαν στην προηγούμενη ενότητα μπορούν στην πράξη να επηρεάσουν το υπόστρωμα.

4.2.2 Διασφάλιση Ποιότητας

Πέραν της καταγραφής του υποστρώματος, οι μετρήσεις κενών δειγμάτων επιτελούν και συμπληρωματικό έργο ελεγκτικού χαρακτήρα σε μια βαθμονόμηση, αποτελώντας και ένα εργαλείο διασφάλισης ποιότητας της μετρητικής διάταξης. Με μετρήσεις κενού δείγματος δίνεται μια εκτίμηση του κατά πόσον η καμπύλη βαθμονόμησης περνάει από την αρχή των αξόνων αμέσως μετά την διεξαγωγή της, ενώ ελέγχεται η διακύμανση του υποστρώματος κατά την διάρκεια ισχύος της. Εξαιρετικά σημαντική συνεισφορά των μετρήσεων κενών δειγμάτων είναι ο πειραματικός υπολογισμός του κατώτερου ορίου ανίχνευσης της μετρητικής διάταξης, στο πλαίσιο του ελέγχου ποιότητας της μετρητικής λειτουργίας.

4.2.2.1 Έλεγχος Υποστρώματος

Η μέτρηση υποστρώματος είναι μια και μοναδική για κάθε βαθμονόμηση. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα §3.2.1.1 του προηγούμενου κεφαλαίου όμως, το συνοδευτικό λογισμικό ΚΡΑWin® προβλέπει επιλογή μέτρησης υποστρώματος και εκτός πλαισίου της διαδικασίας βαθμονόμησης. Οι επιλογές τύπου δείγματος (*Sample Type*) *IChkBlk* και *CChkBlk* είναι για κενά δείγματα στο πλαίσιο μετρήσεων ελέγχου. Υπενθυμίζεται πως οι μετρήσεις αυτές είναι συμβουλευτικού χαρακτήρα και δεν διορθώνουν το καταχωρημένο υπόστρωμα της ισχύουσας βαθμονόμησης, απλά δίνουν μια ένδειξη της διακύμανσής του.

Μετρήσεις Κενών Δειγμάτων Τύπου «Initial Check Blank»

Η επιλογή *IChkBlk* (Initial Check Blank) ως τύπος δείγματος υπό μέτρηση χρησιμοποιείται στην πρώτη μέτρηση αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας βαθμονόμησης, για να εξακριβωθεί αν η καμπύλη βαθμονόμησης περνάει από την αρχή των αξόνων, δηλαδή εάν η διάταξη δίνει μηδενική συγκέντρωση ως αποτέλεσμα όταν μετράει δείγμα χωρίς την παρουσία αναλύτη στο δείγμα υπό μέτρηση. Η επίγνωση του σημείου που τέμνει η καμπύλη βαθμονόμησης τους άξονες είναι πολύ σημαντική, καθώς καθορίζει την ακρίβεια που θα έχει μια βαθμονόμηση και κατ' επέκταση η μετρητική διάταξη σε μετρήσεις δειγμάτων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, κοντά στο όριο ανίχνευσης. Για τον λόγο αυτό άλλωστε υπάρχει και

πρόβλεψη του λογισμικού στις ρυθμίσεις βαθμονόμησης που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.2.2.3), κατά την προσαρμογή καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά δεδομένα μιας βαθμονόμησης να συμπεριλαμβάνεται και το σημείο μηδέν ως πειραματικό σημείο, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα §4.1.5.2. Προφανώς στην πράξη, μια μέτρηση του τύπου *IChkBlk* δεν αναμένεται να δώσει συγκέντρωση ίση με το μηδέν για να θεωρηθεί ότι η καμπύλη βαθμονόμησης περνάει όντως από την αρχή των αξόνων. Εναπόκειται στην κρίση του ερευνητή να αποφανθεί κατά πόσον το σημείο το οποίο η καμπύλη τέμνει του άξονες είναι ικανοποιητικό για να αποδώσει της χαμηλές συγκεντρώσεις. Η εμπειρία έχει δείξει πως η μετρήσεις κενών δειγμάτων τύπου *IChkBlk* συνήθως δεν αναμένεται να ξεπεράσουν σε απόλυτο αριθμό τα μερικά ppt (ng/L) γύρω από το μηδέν.

Για του λόγου το ασφαλές, στο Σχ. 4.28 απεικονίζεται η διακύμανση των αποτελεσμάτων μέτρησης κενού δείγματος τύπου *IChkBlk* για την πλειονότητα των βαθμονομήσεων με την Σειρά Ε. Τα δεδομένα του γραφήματος παρατίθενται στον Πίν. 4.28, από όπου προκύπτει πως η μέση τιμή μετρήσεων κενού δείγματος είναι ίση με 7.3 ppt, με εύρος πιθανών τιμών με βάση την αβεβαιότητα της μέσης τιμής από -13.2 ppt έως 27.8 ppt. Το εύρος είναι φαινομενικά σχετικά μεγάλο, αλλά στα τόσο χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα της τάξης των νανογραμμαρίων ανά λίτρο τέτοιες διακυμάνσεις είναι αναμενόμενες. Σε κάθε περίπτωση, η μέση τιμή είναι ενδεικτική της ποιότητας των βαθμονομήσεων με την Σειρά Ε και συνάδει απόλυτα με την αξιολόγησή της (βλέπε ενότητα §4.1.4.4).

Προγενέστερα στοιχεία για προηγούμενα σετ βαθμονόμησης δεν είναι διαθέσιμα καθώς η διεξαγωγή του συγκεκριμένου ελέγχου συμπεριλήφθηκε σχετικά πρόσφατα στην μεθοδολογία χρήσης της ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στην βάση δεδομένων της ΚΡΑ υπάρχουν τρεις σχετικές μετρήσεις ίδιου τύπου για βαθμονομήσεις με την Σειρά Α, το αποτέλεσμα των οποίων συνάδει με όσα περιγράφηκαν κατά την αναδρομική αξιολόγηση των βαθμονομήσεων με το εν λόγω σετ στην ενότητα §4.1.1.4. Η φτωχή επίδοση στα χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα των βαθμονομήσεων, με αποκλίσεις πειραματικών με προσαρμοσμένα σημεία της τάξης του 500% (Πίν. 4.20) και μέσες τετραγωνικές αποκλίσεις της τάξης του 40% (Πίν. 4.19), αποτυπώνεται στο αποτέλεσμα των μετρήσεων τύπου *IChkBlk* όπου η μηδενική θεωρητικά συγκέντρωση κενού δείγματος μετρίοταν από -168 ppt έως και 292 ppt. Σημειωτέον πως η σύνθεση των κενών δειγμάτων περιείχε απιονισμένο νερό (H₂O), μιας και η μήτρα των προτύπων της Σειράς Α ήταν απιονισμένο νερό.

Μετρήσεις Κενών Δειγμάτων Τύπου «Continuous Check Blank»

Με τον ίδιο τρόπο όπως οι μετρήσεις ελέγχου τύπου *IChkBlk* διενεργούνται και οι μετρήσεις τύπου *CChkBlk* (Continuous Check Blank). Οι μετρήσεις κενών δειγμάτων τύπου *CChkBlk* διενεργούνται στο πλαίσιο καταγραφής της διακύμανσης του υποστρώματος για όσο διάστημα είναι ενεργή μια βαθμονόμηση. Η μόνη διαφοροποίηση με τις μετρήσεις τύπου *IChkBlk* είναι στον χαρακτηρισμό, και στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η καταχώρηση στην βάση δεδομένων, αλλιώς πρακτικά οι μετρήσεις και των δύο τύπων γίνονται πανομοιότυπα. Οι μετρήσεις τύπου *CChkBlk* είναι μια ένδειξη του πόσο θα επηρεαστεί μια μέτρηση κυρίως στα πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης από την διακύμανση του υποστρώματος στην διάρκεια ισχύος μια βαθμονόμησης.

Προγενέστερα στοιχεία μετρήσεων τύπου *CChkBlk* στην βάση δεδομένων υπάρχουν μόνο για την Σειρά Α. Ο έλεγχος αυτού του τύπου συμπεριελήφθη στην μεθοδολογία και διεξήχθη συντεταγμένα μόνο κατά την χρήση του σετ προτύπων Ε. Στον Πίν. 4.29^α παρατίθενται ενδεικτικά οι μετρημένες συγκεντρώσεις για διάφορες βαθμονομήσεις με την Σειρά Α, όπου είναι εμφανής η κακή προσαρμογή καμπύλης βαθμονόμησης. Στο Πίν. 4.29^β παρατίθενται αντίστοιχα οι μετρήσεις ελέγχου διακύμανσης υποστρώματος τύπου *CChkBlk* για τις περισσότερες βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε. Οι μετρήσεις συνοδεύονται και από την αρχική μέτρηση ελέγχου τύπου *IChkBlk* ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση του αρχικού υποστρώματος αμέσως μετά την βαθμονόμηση, με τους επόμενους ελέγχους κατά την διάρκεια ισχύος της. Στο Σχ. 4.29 είναι εμφανές πως για τις ποιοτικές βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε, ο έλεγχος υποστρώματος είναι τις περισσότερες φορές κοντά στο μηδέν, ενώ πιθανή μεγάλη διακύμανσή του, λόγω αλλαγής κάποιων εκ των αρχικών συνθηκών, γίνεται άμεσα αντιληπτή από μια μέτρηση τύπου *CChkBlk*, και λαμβάνεται υπόψη σε περίπτωση που πρόκειται να γίνουν μετρήσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης.

4.2.2.2 Κατώτερο Όριο Ανίχνευσης

Οι μετρήσεις κενών δειγμάτων επιτελούν ακόμα μια πολύ σημαντική λειτουργία στο πλαίσιο του ελέγχου ποιότητας της μετρητικής λειτουργίας, υπολογίζοντας το θεωρητικό κατώτερο όριο ανίχνευσης (lower limit of detection – LLD) της φωσφοριμετρικής διάταξης αλλά και της μεθοδολογίας που εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Το LLD τοποθετείται από τον κατασκευαστή αλλά και την βιβλιογραφία στο επίπεδο των μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο δείγματος. Το εύρος αναφερόμενων στην βιβλιογραφία τιμών LLD ποικίλει ανάλογα με τα είδη

πρωτογενών δειγμάτων υπό μέτρηση, τις μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται, αλλά και των μεθόδων υπολογισμού του LLD που εφαρμόζεται.

Στον Πίν. 4.30 παρουσιάζονται τα LLD διαφόρων ερευνητών, τα οποία κυμαίνονται συνήθως από 1 ppt έως 10 ppt [27, 43, 46, 50, 65, 69, 81], υπάρχουν όμως και πιο συντηρητικές προσεγγίσεις που το τοποθετούν από 20 ppt έως και 60 ppt [44, 66, 67, 68]. Οι τελευταίες αφορούν όμως κυρίως μετρήσεις δειγμάτων σύνθετων μητρών όπως είναι τα βιολογικά δείγματα, και ο προσδιορισμός τους διεξάγεται με διαλύματα προϊόντα όλης της μεθόδου επεξεργασίας, χωρίς την παρουσία αναλύτη, παρά με απλή μέτρηση του διαλύματος μήτρας που συνήθως καταλήγουν τα δείγματα, όπως για τις πρώτες. Κατά γενική ομολογία στην βιβλιογραφία το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μεθόδου ΚΡΑ-11 θεωρείται μικρότερο από αυτό της α-φασματοσκοπίας για το ^{238}U [50, 68], αλλά και από της μεθόδου ICPMS [43].

Προσεγγίσεις Άλλων Ερευνητών

Ο κατασκευαστής της μονάδας ΚΡΑ-11 και οι ερευνητές που πρόσκεινται στην εταιρία προτείνουν ως μέθοδο υπολογισμού του LLD ειδικά για την μονάδα ΚΡΑ-11 την μέτρηση 10 δειγμάτων διαλύματος πολύ χαμηλής συγκέντρωσης ουρανίου, της τάξης των 5 ppt, και τον υπολογισμό του LLD ως τρεις φορές την τυπική απόκλιση των δέκα μετρήσεων [65, 27]. Άλλες προσεγγίσεις χρησιμοποιούν την γνωστή μέθοδο του L.A. Currie [82] που τοποθετεί το LLD ως ίσο με 3.29 φορές την τυπική απόκλιση της μέτρησης ενός κενού δείγματος [43], ή 4.65 φορές, ανάλογα με το επίπεδο αυστηρότητας που επιλέγει ο ερευνητής [64]. Η American Chemical Society (ACS) σε μια πιο απλοϊκή προσέγγιση εισηγείται πως τρεις φορές η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής συγκέντρωσης δέκα μετρήσεων κενών δειγμάτων ορίζει με ασφάλεια το όριο ανίχνευσης μιας μεθόδου [83], μια προσέγγιση που ενστερνίζονται και πρωτεργάτες της μεθόδου της φωσφοριμετρίας [84].

Αν και πλέον η παρασκευή διαλυμάτων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων γίνεται με εξαιρετική ακρίβεια – μικρότερη του 1% – στην τελική ονομαστική συγκέντρωση, όπως φάνηκε στα πρότυπα δείγματα των Σειρών D και E (Πίν. 4.9 και Πίν. 4.10), στα αρχικά στάδια του πειραματικού έργου δεν υπήρχε η απαραίτητη τεχνοτροπία για να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης μερικών ppt ώστε να χρησιμοποιηθεί ως διάλυμα προς μέτρηση για τον προσδιορισμό του LLD της μεθόδου ΚΡΑ που προτείνει ο κατασκευαστής στο πλαίσιο της διασφάλισης ποιότητας. Για τον λόγο αυτόν επιλέχθηκε η μέθοδος της ACS που απαιτούσε απλές μετρήσεις κενών δειγμάτων, δηλαδή μετρήσεις διαλυμάτων μήτρας.

Προσδιορισμός Κατώτερου Ορίου Ανίχνευσης Μονάδας ΚΡΑ-11

Προσδιορισμός του κατώτερου ορίου ανίχνευσης διενεργήθηκε σε διάφορα στάδια του πειραματικού έργου της παρούσης ΔΔ. Οι πρώτες προσεγγίσεις δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αξιόπιστες με τα σημερινά δεδομένα, παρόλα αυτά συνετέλεσαν στην εξέλιξη της διαδικασίας προσδιορισμού του LLD της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ. Η διαδικασία αρχικά περιελάμβανε την μέτρηση του ίδιου κενού δείγματος (μέτρηση διαλύματος μήτρας αναμειγμένο με συμπλοκοποιητή) 10 φορές πριν την έναρξη της διαδικασίας βαθμονόμησης, χωρίς δηλαδή η μονάδα να είναι βαθμονομημένη. Αργότερα οι μετρήσεις δεν γίνονταν με το ίδιο κενό δείγμα, αλλά παρασκευάζοντας με τον προβλεπόμενο τρόπο και μετρώντας 10 διαφορετικά κενά δείγματα.

Οι μετρήσεις καταγράφονταν εξωτερικά σε όρους προκυπτόντων *σημείων τομής*, μιας και η αβαθμονόμητη μονάδα δεν έδινε αποτελέσματα σε όρους συγκέντρωσης. Θέτοντας τον τύπο δείγματος ως *BckGnd* και επιλέγοντας *Reprocess Sample* (επανεπεξεργασία δείγματος) για κάθε μέτρηση, παρακαμπτόταν η αδυναμία της μονάδας να λειτουργήσει αβαθμονόμητη. Από τα καταγεγραμμένα *σημεία τομής* υπολογιζόταν η μέση τιμή τους μ και η τυπική τους απόκλιση σ . Κατόπιν βαθμονομούταν η μονάδα με τον προβλεπόμενο τρόπο, και καταγραφόταν η εξίσωση της εφαρμοσμένης καμπύλης βαθμονόμησης. Στην εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης της μορφής $y = ax + b$ ή $y = ax^2 + bx + c$, ανάλογα με το επιλεγθέν πρωτόκολλο προσαρμογής, η τιμή *σημείου τομής* αποτελεί την εξαρτημένη μεταβλητή y της τεταγμένης, και η συγκέντρωση που της αντιστοιχεί την ανεξάρτητη μεταβλητή x της τεταγμένης. Λύνοντας ως προς x την εξίσωση της εκάστοτε ισχύουσας βαθμονόμησης (Πίν. 4.25) και αντικαθιστώντας ως y το $(\mu + 3\sigma)$ προέκυπτε συγκέντρωση ουρανίου που αντιστοιχούσε σε *σημείο τομής* υποστρώματος προσαυξημένο κατά 3σ . Η συγκέντρωση αυτή θεωρούνταν ως το κατώτερο όριο ανίχνευσης της μετρητικής μεθόδου.

Η μέθοδος αυτή τυπικά δεν ακολουθούσε τις υποδείξεις της προτεινόμενης μεθόδου της ACS καθώς δεν θεωρούσε ως LLD την τριπλασιασμένη τυπική απόκλιση των μετρήσεων κενών δειγμάτων, αλλά την μέση τιμή του *σημείου τομής* των μετρήσεων υποστρώματος προσαυξημένη κατά 3σ . Το πρόβλημα που προέκυπτε όμως με την αντιστοίχιση της τριπλασιασμένης τυπικής απόκλισης για να υπολογιστεί το κατώτερο όριο ανίχνευσης, ήταν πως η προκύπτουσα συγκέντρωση ήταν πάντα αρνητική. Θεωρώντας λοιπόν πως η μονάδα για να ανιχνεύσει ποσότητα ουρανίου με ασφάλεια έπρεπε να μετράει πάνω από το υπόστρωμα, η μέθοδος διατηρήθηκε.

Το πρόβλημα λύθηκε όταν επήλθε περισσότερη εξοικείωση με τις λειτουργίες της μονάδας ΚΡΑ-11, και ο υπολογισμός του LLD διενεργήθηκε με την μονάδα βαθμονομημένη, έτσι ώστε το αποτέλεσμα των μετρήσεων να δίνεται απευθείας σε όρους συγκέντρωσης. Έτσι υπολογίζοντας το LLD της μεθόδου ως τρεις φορές την τυπική απόκλιση μετρήσεων 10 κενών δειγμάτων, προέκυψε τιμή που ενέτασσε την μεθοδολογία του ΕΠΤ στα ανιχνευτικά επίπεδα των μερικών ναυογραμμάτων ουρανίου ανά λίτρο που ορίζει η βιβλιογραφία ως κανονικά για την ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, ήτοι 3 ppt.

Στον Πίν. 4.30 παρατίθενται όλες οι μετρήσεις κενών δειγμάτων προς προσδιορισμό του κατώτερου ορίου ανίχνευσης της μονάδας ΚΡΑ-11, ενώ η εξέλιξη των προκυπτόντων LLD φαίνεται στο Σχ. 4.30. Ξεκινώντας από τα 50 ppt στην διερευνητική περίοδο που ήταν ενεργή η Σειρά C, έπεσε στα 40 ppt στην αρχή της χρήσης της Σειράς D, φτάνοντας τα 20 ppt προς το τέλος της, και κατέληξε στα 3 ppt στην τελευταία πειραματική περίοδο της παρούσης ΔΔ, οπότε και εφαρμόστηκε ο ορθότερος τρόπος υπολογισμού του. Το κατώτερο όριο ανίχνευσης προσδιορίστηκε επίσης με την χρήση εναλλακτικού συμπλοκοποιητή, για τον οποίο θα γίνει λόγος στο Κεφάλαιο 6, και βρέθηκε στο ίδιο επίπεδο, ίσο με 5 ppt. Από το γράφημα του Σχ. 4.30 καταδεικνύεται η σταδιακή ποιοτική βελτίωση των εφαρμοζόμενων πρακτικών, όπως αυτή εκφράζεται από το LLD ως δείκτη ποιότητας, που συνάδει απόλυτα με την εξέλιξη της αξιοπιστίας της μετρητικής λειτουργίας που παρουσιάστηκε στο παρόν κεφάλαιο, και θα επιβεβαιωθεί στο επόμενο με την παρουσίαση των μετρήσεων περιβαλλοντικών και βιολογικών δειγμάτων.

4.3 Σύνοψη Κεφαλαίου

Η ένταξη της φωσφοριμετρικής μονάδας ΚΡΑ-11 στο δυναμικό των μετρητικών διατάξεων του ΕΠΤ-ΕΜΠ καθιστούσε απαραίτητη την απόκτηση κατάλληλων **προτύπων ουρανίου** για την διεξαγωγή βαθμονόμησής της. Αντί της προμήθειας προτύπων διαλυμάτων διαθέσιμων στο εμπόριο, αποφασίστηκε η ανάπτυξη μεθοδολογίας παρασκευής **εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης**, η οποία θα αποτελούσε πεδίο διεξαγωγής βασικής έρευνας στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ. Πέραν της πολύτιμης τεχνογνωσίας, η έρευνα αυτή θα εξασφάλιζε παράλληλα **σημαντική αυτονομία** στο **μετρητικό έργο**, αλλά και περιορισμό των λειτουργικών εξόδων της φωσφοριμετρικής διάταξης.

Τα **πρώτα δυο σετ προτύπων βαθμονόμησης** που δημιουργήθηκαν προ της έναρξης της παρούσας ΔΔ, έθεσαν τις βάσεις πάνω στις οποίες στηρίχθηκε το παρόν

ερευνητικό έργο. Η αναδρομική ανάλυση των δεδομένων των βαθμονομήσεων που διεξήχθησαν με αυτά τα σετ δίνει αποτελέσματα μη αποδεκτά με τα – αυστηρά – σημερινά κριτήρια, αλλά σε καμία περίπτωση δεν απαξιώνει την συνεισφορά των πρώτων αναγνωριστικών αποπειρών βαθμονόμησης, καθώς – αν μη τι άλλο – επισήμαναν που όφειλε να εστιαστεί η προσοχή για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας βαθμονόμησης.

Το πρώτο σετ που ήταν **προϊόν έρευνας** της **παρούσης ΔΔ**, τρίτο κατά σειρά, βασίστηκε στον σχεδιασμό των προκατόχων σειρών, με ρυθμιστικές παρεμβάσεις κυρίως σε ό,τι αφορά την φύλαξη και διατήρηση των πρότυπων διαλυμάτων. Το ίδιο το σετ αντιμετώπισε **πολύ σύντομα** και αυτό άλλου είδους **λειτουργικά προβλήματα** που δεν επέτρεψαν την αξιολόγησή του σε βάθος χρόνου, τα οποία επίσης συνετέλεσαν στο να μην δύνανται να αξιολογηθούν με αυστηρά ποιοτικά κριτήρια οι διεξαχθείσες με αυτό βαθμονομήσεις. Παρόλα ταύτα, η συνεισφορά του σε γνώση ήταν πολύτιμη, ειδικά σε ότι αφορά τον σχεδιασμό ενός σετ προτύπων προσαρμοσμένο στις ανάγκες της ΚΡΑ.

Το τρίτο σετ κατέδειξε την αδυναμία του πρότερου σχεδιασμού σε ότι αφορά τον **μεγάλο αριθμό προτύπων**, και το **χρονικό κόστος** που αυτά επιφέρουν. Αποκτήθηκε επίσης πρώτη φορά συνειδητά μια εικόνα των **πραγματικών μετρητικών ορίων** που μπορεί να διαχειριστεί η μονάδα κατά την βαθμονόμηση. Κυριότερα όμως, μέσω της τρίτης σειράς κατέστη σαφές πως η επεξεργασία των γυάλινων φιαλιδίων είναι απαραίτητη για την αποφυγή του **φαινομένου της έκπλυσης ουρανίου** από τα γυάλινα τοιχώματα, μια παρατήρηση που είχε προεκτάσεις σε όλα τα στάδια του ερευνητικού έργου της ΔΔ, αλλά και αποτέλεσε σημαντική συνεισφορά στην γνώση για όλες τις πρακτικές που εφαρμόζονται το ΕΠΤ και περιλαμβάνουν γυάλινα σκεύη.

Η πρόωρη απόσυρση λόγω ακαταλληλότητας του τρίτου κατά σειρά σετ προτύπων συνετέλεσε στο να αποφασισθεί ο **ριζικός ανασχεδιασμός** της προσέγγισης. Με ενδελεχή έρευνα στη βιβλιογραφία, αλλά και διάθεση απλούστευσης των διαδικασιών, προέκυψε η **τέταρτη σειρά προτύπων**, η οποία ήταν και η πρώτη η οποία **ανέδειξε τις μετρητικές ικανότητες της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ**. Με αντοχή αξιοσημείωτη για τα τότε δεδομένα στον χρόνο, αλλά κυρίως με σταθερότητα και εξαιρετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά, επέτρεψε την παρακολούθηση της συμπεριφοράς ενός σετ προτύπων στον χρόνο, δίνοντας πολυάριθμα δεδομένα για την ανάπτυξη μεθόδων και κριτηρίων αξιολόγησης. Κυριότερα όμως, **μείωσε τον χρόνο περαίωσης** μια βαθμονόμησης, και **βελτίωσε σημαντικά την αβεβαιότητα**

που συνεισέφερε μια βαθμονόμηση στις μετρήσεις, σε επίπεδα που πλέον η ΚΡΑ μπορούσε να θεωρηθεί **αξιόπιστη στο μετρητικό της έργο**.

Το **πέμπτο κατά σειρά σετ**, ως επιστέγασμα της ερευνητικής προσπάθειας, συνέχισε στα βήματα του προηγούμενου σετ, επιβεβαιώνοντας την **ορθότητα της μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων στο ΕΠΤ**, άλλα και της χρήσης τους για αξιόπιστο βαθμονομητικό, και συνεπακόλουθα αξιόπιστο μετρητικό έργο με την ΚΡΑ. Με **αξιοσημείωτη σταθερότητα στον χρόνο**, αλλά και βαθμονομήσεις που συνεισφέρουν την **ελάχιστη δυνατή αβεβαιότητα** λόγω προσαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης στις μετρήσεις, το πέμπτο σετ προτύπων αποτελεί **παρακαταθήκη** για την εύρυθμη αλλά προπάντων αξιόπιστη λειτουργία της ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ.

Στην βελτίωση της εισαγόμενης αβεβαιότητας σε μια μέτρηση συνετέλεσε τα μέγιστα και η **διερεύνηση της βέλτιστης προσαρμογής καμπύλης αναδρομής** στα πειραματικά δεδομένα μιας βαθμονόμησης. Η αναζήτηση της βέλτιστης προσαρμογής εν τέλει καθιερώθηκε ως πρακτική. Τέλος, αναδείχτηκε ο ρόλος των **μετρήσεων ελέγχου διακύμανσης του υποστρώματος**, αλλά και προσδιορίστηκε το **κατώτερο όριο ανίχνευσης ουρανίου** της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

4.4 Πίνακες Κεφαλαίου

| Προσδιορισμός Μάζας Ουρανίου στην Πρότυπη Πηγή WRC006 | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| Ισότοπο | Σύσταση δείγματος WRC006 | Μοριακό Βάρος Ισοτόπου | Χρόνος Ημιζωής Ισοτόπου | Πλήθος Μορίων Ισοτόπου | Πλήθος Γραμμομορίων | Μάζα Ισοτόπου | [g/kg] |
| | [Bq/kg] | [amu] | [1/sec] | - | [mol] | | |
| U-230 | 0.00 | 230.03 | 1.80E+06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-231 | 0.00 | 231.04 | 3.63E+05 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-232 | 0.00 | 232.04 | 2.17E+09 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-233 | 0.00 | 233.04 | 5.02E+12 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-234 | 0.00 | 234.04 | 7.71E+12 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-235 | 100.93 | 235.04 | 2.22E+16 | 3.23E+18 | 5.37E-06 | 1.26E-03 | 1.26E-03 |
| U-236 | 0.00 | 236.05 | 7.39E+14 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-237 | 0.00 | 237.05 | 5.83E+05 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-238 | 3636.61 | 238.05 | 1.41E+17 | 7.39E+20 | 1.23E-03 | 2.92E-01 | 2.92E-01 |
| U-239 | 0.00 | 239.05 | 1.41E+03 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| U-240 | 0.00 | 240.06 | 5.08E+04 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| Συνολική Μάζα Ουρανίου στο Δείγμα WRC006 [g/kg] | | | | | | 2.93E-01 | |

Πίνακας 4.1 - Προσδιορισμός της μάζας ουρανίου στην πρότυπη πηγή WRC006, βάσει της γ-φασματοσκοπικά προσδιορισμένης ενεργότητας των ισοτόπων του.

Αραιώσεις Σειράς Α

Ενεργότητα U-238 στο WRC006

3.64 [Bq/g]

Ειδική Ενεργότητα U-238

12500.00 [Bq/g]

Συγκέντρωση U-238 στο WRC006

2.91E-04 [gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|----------|--------------------|---------|----------------|--------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 100ml) | βάσει Προσδιορισμένης Συγκέντρωσης μl από WRC |
| A_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 1.0E-09 | 0 |
| A_Low_2 | 35 | 3.5E-11 | 3.5E-09 | 0 |
| A_Low_3 | 116 | 1.2E-10 | 1.2E-08 | 0 |
| A_Low_4 | 406 | 4.1E-10 | 4.1E-08 | 0 |
| A_Low_5 | 1160 | 1.2E-09 | 1.2E-07 | 0 |
| A_Low_6 | 4640 | 4.6E-09 | 4.6E-07 | 2 |
| A_Low_7 | 15660 | 1.6E-08 | 1.6E-06 | 5 |
| A_High_1 | 20300 | 2.0E-08 | 2.0E-06 | 7 |
| A_High_2 | 49880 | 5.0E-08 | 5.0E-06 | 17 |
| A_High_3 | 127600 | 1.3E-07 | 1.3E-05 | 44 |
| A_High_4 | 319000 | 3.2E-07 | 3.2E-05 | 110 |
| A_High_5 | 870000 | 8.7E-07 | 8.7E-05 | 299 |
| A_High_6 | 2030000 | 2.0E-06 | 2.0E-04 | 698 |
| A_High_7 | 4882813 | 4.9E-06 | 4.9E-04 | 1678 |

1ο Ενδιάμεσο (WRC 1:500)

Συγκέντρωση-Στόχος βάσει Αραίωσης

5.82E-07 [gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|-------------|--------------------|---------|----------------|-------------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 100ml) | βάσει Ονομαστικής Συγκέντρωσης μl από 1ο Ενδιάμεσο |
| A_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 1.0E-09 | 2 |
| A_Low_2 | 35 | 3.5E-11 | 3.5E-09 | 6 |
| A_Low_3 | 116 | 1.2E-10 | 1.2E-08 | 20 |
| A_Low_4 | 406 | 4.1E-10 | 4.1E-08 | 70 |
| A_Low_5 | 1160 | 1.2E-09 | 1.2E-07 | 199 |
| A_Low_6 | 4640 | 4.6E-09 | 4.6E-07 | 797 |
| A_Low_7 | 15660 | 1.6E-08 | 1.6E-06 | 2691 |
| A_High_1 | 20300 | 2.0E-08 | 2.0E-06 | 3489 |
| A_High_2 | 49880 | 5.0E-08 | 5.0E-06 | 8573 |
| A_High_3 | 127600 | 1.3E-07 | 1.3E-05 | 21930 |
| E_Reference | 203000 | 2.0E-07 | 2.0E-05 | 34888 |

2ο Ενδιάμεσο (WRC 1:50000)

Συγκέντρωση-Στόχος βάσει Αραίωσης

5.82E-09 [gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|---------|--------------------|---------|----------------|-------------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 100ml) | βάσει Ονομαστικής Συγκέντρωσης μl από 2ο Ενδιάμεσο |
| A_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 1.0E-09 | 172 |
| A_Low_2 | 34.8 | 3.5E-11 | 3.5E-09 | 598 |
| A_Low_3 | 116 | 1.2E-10 | 1.2E-08 | 1994 |
| A_Low_4 | 406 | 4.1E-10 | 4.1E-08 | 6978 |

Πίνακας 4.2 - Απαραίτητες αραιώσεις της πρότυπης πηγής και των ενδιάμεσων διαλυμάτων για να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης της Σειράς Α.

Αραιώσεις Σειράς C

Ενεργότητα U-238 στο WRC006

3.64

[Bq/g]

Ειδική Ενεργότητα U-238

12395.33

[Bq/g]

Συγκέντρωση U-238 στο WRC006

2.93E-04

[gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|----------|--------------------|---------|---------------|--------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Προσδιορισμένης Συγκέντρωσης μl από WRC |
| C_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 2.0E-10 | 0 |
| C_Low_2 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 0 |
| C_Low_3 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | 0 |
| C_Low_4 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 0 |
| C_Low_5 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | 0 |
| C_Low_6 | 6000 | 6.0E-09 | 1.2E-07 | 0 |
| C_Low_7 | 19000 | 1.9E-08 | 3.8E-07 | 1 |
| C_High_1 | 15000 | 1.5E-08 | 3.0E-07 | 1 |
| C_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | 3 |
| C_High_3 | 150000 | 1.5E-07 | 3.0E-06 | 10 |
| C_High_4 | 450000 | 4.5E-07 | 9.0E-06 | 31 |
| C_High_5 | 1000000 | 1.0E-06 | 2.0E-05 | 68 |
| C_High_6 | 2500000 | 2.5E-06 | 5.0E-05 | 170 |
| C_High_7 | 5500000 | 5.5E-06 | 1.1E-04 | 375 |

1ο Ενδιάμεσο (WRC 1:200)

Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση

1.45E-06

[gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|-------------|--------------------|---------|---------------|-------------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Ονομαστικής Συγκέντρωσης μl από 1ο Ενδιάμεσο |
| C_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 2.0E-10 | 0 |
| C_Low_2 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 1 |
| C_Low_3 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | 2 |
| C_Low_4 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 7 |
| C_Low_5 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | 21 |
| C_Low_6 | 6000 | 6.0E-09 | 1.2E-07 | 83 |
| C_Low_7 | 19000 | 1.9E-08 | 3.8E-07 | 263 |
| C_High_1 | 15000 | 1.5E-08 | 3.0E-07 | 208 |
| C_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | 692 |
| C_High_3 | 150000 | 1.5E-07 | 3.0E-06 | 2075 |
| C_High_4 | 450000 | 4.5E-07 | 9.0E-06 | 6225 |
| E_Reference | - | - | - | 4000 |

Πίνακας 4.3 - Απαραίτητες αραιώσεις της πρότυπης πηγής και των ενδιάμεσων διαλυμάτων για να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης της Σειράς C (συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα).

Αραιώσεις Σειράς C (Συνέχεια)

2ο Ενδιάμεσο (WRC 1:80000)

Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση [gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|---------|--------------------|---------|---------------|-------------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Ονομαστικής Συγκέντρωσης μl από 2ο Ενδιάμεσο |
| C_Low_1 | 10 | 1.0E-11 | 2.0E-10 | 59 |
| C_Low_2 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 296 |
| C_Low_3 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | 887 |
| C_Low_4 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 2956 |
| C_Low_5 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | 8868 |

3ο Ενδιάμεσο (WRC 1:400000)

Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση [gU/g]

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα |
|---------|--------------------|---------|---------------|-------------------------------------------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Ονομαστικής Συγκέντρωσης μl από 3ο Ενδιάμεσο |
| C_Low_a | 1 | 1.0E-12 | 2.0E-11 | 286 |
| C_Low_b | 5 | 5.0E-12 | 1.0E-10 | 1429 |

Πίνακας 4.3 (συνέχεια) - Απαραίτητες αραιώσεις της πρότυπης πηγής και των ενδιάμεσων διαλυμάτων για να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης της Σειράς C.

Αραιώσεις Σειράς D

| | | |
|------------------------------|----------|--------|
| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | 3.64 | [Bq/g] |
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | 12395.33 | [Bq/g] |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | 2.93E-04 | [gU/g] |

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------|------------------------------------|-------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Προσδιορισμένης Συγκέντρωσης | βάσει Ονομαστικής |
| | | | | μl από WRC | |
| D_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 0 | - |
| D_Low_2 | 100 | 1.0E-10 | 2.0E-09 | 0 | - |
| D_Low_3 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 0 | - |
| D_Low_4 | 1000 | 1.0E-09 | 2.0E-08 | 0 | - |
| D_Low_5 | 5000 | 5.0E-09 | 1.0E-07 | 0 | - |
| D_Low_6 / D_High_1 | 10000 | 1.0E-08 | 2.0E-07 | 1 | - |
| D_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | 3 | - |
| D_High_3 | 100000 | 1.0E-07 | 2.0E-06 | 7 | - |
| D_High_4 | 500000 | 5.0E-07 | 1.0E-05 | 34 | - |
| D_High_5 | 1000000 | 1.0E-06 | 2.0E-05 | 68 | - |

1ο Ενδιάμεσο

| | | |
|-------------------------------|----------|--------|
| Συγκέντρωση-Στόχος Ενδιαμέσου | 2.14E-06 | [gU/g] |
| Επιθυμητός Όγκος Ενδιαμέσου | 125 | [ml] |
| Συγκέντρωση U-238 στα 125ml: | 2.67E-04 | [gU/g] |
| Απαιτούμενη Ποσότητα από WRC: | 910 | [μl] |
| Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | 2.40E-06 | [gU/g] |
| | Απόκλιση | 12.4% |

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------|----------------------|---------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Συγκ. Στόχου | βάσει Ονομαστικής |
| | | | | μl από 1ο Ενδιάμεσο | μl από 1ο Ενδιάμεσο |
| D_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 0 | - |
| D_Low_2 | 100 | 1.0E-10 | 2.0E-09 | 1 | - |
| D_Low_3 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 5 | - |
| D_Low_4 | 1000 | 1.0E-09 | 2.0E-08 | 9 | - |
| D_Low_5 | 5000 | 5.0E-09 | 1.0E-07 | 47 | - |
| D_Low_6 / D_High_1 | 10000 | 1.0E-08 | 2.0E-07 | 94 | 83 |
| D_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | 468 | 417 |
| D_High_3 | 100000 | 1.0E-07 | 2.0E-06 | 937 | 833 |
| D_High_4 | 500000 | 5.0E-07 | 1.0E-05 | 4683 | 4167 |
| D_High_5 | 1000000 | 1.0E-06 | 2.0E-05 | 9365 | 8334 |
| D_Reference | 200000 | 2.0E-07 | 4.0E-06 | 1873 | 1667 |

2ο Ενδιάμεσο

| | | |
|----------------------------------------|----------|--------|
| Συγκέντρωση-Στόχος Ενδιαμέσου | 1.39E-08 | [gU/g] |
| Επιθυμητός Όγκος Ενδιαμέσου | 200 | [ml] |
| Συγκέντρωση U-238 στα 200ml: | 2.78E-06 | [gU/g] |
| Απαιτούμενη Ποσότητα από 1ο Ενδιάμεσο: | 1159 | [μl] |
| Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | 1.39E-08 | [gU/g] |
| | Απόκλιση | 0.0% |

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|---------|--------------------|---------|---------------|----------------------|---------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Συγκ. Στόχου | βάσει Ονομαστικής |
| | | | | μl από 2ο Ενδιάμεσο | μl από 2ο Ενδιάμεσο |
| D_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 72 | 72 |
| D_Low_2 | 100 | 1.0E-10 | 2.0E-09 | 144 | 144 |
| D_Low_3 | 500 | 5.0E-10 | 1.0E-08 | 719 | 719 |
| D_Low_4 | 1000 | 1.0E-09 | 2.0E-08 | 1437 | 1437 |
| D_Low_5 | 5000 | 5.0E-09 | 1.0E-07 | 7187 | 7187 |

Πίνακας 4.4 - Απαραίτητες αραιώσεις της πρότυπης πηγής και των ενδιάμεσων διαλυμάτων για να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης της Σειράς D.

Αραιώσεις Σειράς Ε

| | | |
|------------------------------|----------|--------|
| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | 3.64 | [Bq/g] |
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | 12395.33 | [Bq/g] |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | 2.93E-04 | [gU/g] |

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------|------------------------------------|------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | βάσει Προσδιορισμένης Συγκέντρωσης | μl από WRC |
| E_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | | 0 |
| E_Low_2 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | | 0 |
| E_Low_3 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | | 0 |
| E_Low_4 | 4000 | 4.0E-09 | 8.0E-08 | | 0 |
| E_Low_5 / E_High_1 | 9500 | 9.5E-09 | 1.9E-07 | | 1 |
| E_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | | 3 |
| E_High_3 | 150000 | 1.5E-07 | 3.0E-06 | | 10 |
| E_High_4 | 400000 | 4.0E-07 | 8.0E-06 | | 27 |
| E_High_5 | 950000 | 9.5E-07 | 1.9E-05 | | 65 |

1ο Ενδιάμεσο

| | | |
|-------------------------------|----------|--------|
| Συγκέντρωση-Στόχος Ενδιαμέσου | 1.90E-06 | [gU/g] |
| Επιθυμητός Όγκος Ενδιαμέσου | 400 | [ml] |
| Συγκέντρωση U-238 στα 400ml: | 7.60E-04 | [gU/g] |
| Απαιτούμενη Ποσότητα από WRC: | 2590 | [μl] |
| Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | 1.89E-06 | [gU/g] |

Απόκλιση -0.3%

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|--------------------|--------------------|---------|---------------|----------------------|-----------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | μl από 1ο Ενδιάμεσο | μl από 1ο Ονομαστικής |
| E_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 1 | - |
| E_Low_2 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | 2 | - |
| E_Low_3 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | 16 | - |
| E_Low_4 | 4000 | 4.0E-09 | 8.0E-08 | 42 | - |
| E_Low_5 / E_High_1 | 9500 | 9.5E-09 | 1.9E-07 | 100 | 100 |
| E_High_2 | 50000 | 5.0E-08 | 1.0E-06 | 526 | 528 |
| E_High_3 | 150000 | 1.5E-07 | 3.0E-06 | 1579 | 1584 |
| E_High_4 | 400000 | 4.0E-07 | 8.0E-06 | 4211 | 4223 |
| E_High_5 | 950000 | 9.5E-07 | 1.9E-05 | 10000 | 10031 |
| E_Reference | 100000 | 1.0E-07 | 2.0E-06 | 1053 | 1056 |

2ο Ενδιάμεσο

| | | |
|----------------------------------------|----------|--------|
| Συγκέντρωση-Στόχος Ενδιαμέσου | 1.00E-08 | [gU/g] |
| Επιθυμητός Όγκος Ενδιαμέσου | 400 | [ml] |
| Συγκέντρωση U-238 στα 400ml: | 4.00E-06 | [gU/g] |
| Απαιτούμενη Ποσότητα από 1ο Ενδιάμεσο: | 2112 | [μl] |
| Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | 1.00E-08 | [gU/g] |

Απόκλιση 0.1%

| Πρότυπο | Συγκέντρωση-Στόχος | | | Απαιτούμενη Ποσότητα | |
|---------|--------------------|---------|---------------|----------------------|-----------------------|
| | ppt | gU/g | gU (στα 20ml) | μl από 2ο Ενδιάμεσο | μl από 2ο Ονομαστικής |
| E_Low_1 | 50 | 5.0E-11 | 1.0E-09 | 100 | 100 |
| E_Low_2 | 150 | 1.5E-10 | 3.0E-09 | 300 | 300 |
| E_Low_3 | 1500 | 1.5E-09 | 3.0E-08 | 3000 | 2997 |
| E_Low_4 | 4000 | 4.0E-09 | 8.0E-08 | 8000 | 7992 |

Πίνακας 4.5 - Απαραίτητες αραιώσεις της πρότυπης πηγής και των ενδιάμεσων διαλυμάτων για να προκύψουν οι συγκεντρώσεις-στόχοι των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης της Σειράς Ε.

Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης "Σειρά Α"

| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | | Αβεβαιότητα SP UNAL | | 1.10% | | Ολική Αβεβαιότητα WRC006 (1σ) | | 4.54% | | | |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------|------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------|-------------------------------|----------|----------|
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | | 3.64 [B q/g] 12500 [B q/g] | | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | | 2.91 E-04 [g U/g] | | 4.54% | | Απόλυτες Αβεβαιότητες Ζυγαριών [g] | | 5.77E-05 | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 1ο Ενδιάμεσο | | 6.50 E-07 [g U/g] | | 4.54% | | Υφιστάμενη Ζυγαριά (0-60g) | | 1.44E-02 | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ενδιάμεσο | | 6.36 E-09 [g U/g] | | 4.54% | | Αναλογική Ζυγαριά (0-1100g) | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Προτύπου | Μάζα Διαλύματος Ουρανίου | | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύγισης | | Μάζα Προτύπου Διαλ/τος | | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύγισης | | Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | | Απόκλιση |
| | WRC006 | 1ο Ενδιάμεσο | 2ο Ενδιάμεσο | % | [g] | [g] | % | [g U/g] | % | [g U/g] | |
| 1ο Ενδιάμεσο | 1.109 | - | - | 0.0052% | 3.2E-04 | 495.995 | 0.0029% | 6.50E-07 | 4.54% | 6.50E-07 | 4.54% |
| 2ο Ενδιάμεσο | - | 0.997 | - | 0.0058% | 6.484E-07 | 101.906 | 0.0141% | 6.36E-09 | 4.54% | 6.36E-09 | 4.54% |
| A_Low_1 | - | - | 0.334 | 0.0173% | 2.122E-09 | 100.153 | 0.0144% | 2.12E-11 | 4.54% | 2.12E-11 | 4.54% |
| A_Low_2 | - | - | 0.600 | 0.0096% | 3.819E-09 | 100.206 | 0.0144% | 3.81E-11 | 4.54% | 3.81E-11 | 9.5% |
| A_Low_3 | - | - | 1.991 | 0.0029% | 1.267E-08 | 102.064 | 0.0141% | 1.24E-10 | 4.54% | 1.24E-10 | 7.0% |
| A_Low_4 | - | - | 6.928 | 0.0008% | 4.408E-08 | 101.830 | 0.0141% | 4.33E-10 | 4.54% | 4.06E-10 | 6.6% |
| A_Low_5 | - | 0.200 | - | 0.0288% | 1.30E-07 | 101.670 | 0.0142% | 1.28E-09 | 4.54% | 1.16E-09 | 10.5% |
| A_Low_6 | - | 0.797 | - | 0.0072% | 5.184E-07 | 102.506 | 0.0140% | 5.06E-09 | 4.54% | 4.64E-09 | 9.0% |
| A_Low_7 | - | 2.697 | - | 0.0021% | 1.754E-06 | 101.441 | 0.0142% | 1.73E-08 | 4.54% | 1.57E-08 | 10.4% |
| A_High_1 | - | 3.507 | - | 0.0016% | 2.281E-06 | 102.422 | 0.0141% | 2.23E-08 | 4.54% | 2.03E-08 | 9.7% |
| A_High_2 | - | 8.450 | - | 0.0007% | 5.496E-06 | 102.729 | 0.0140% | 5.35E-08 | 4.54% | 4.99E-08 | 7.3% |
| A_High_3 | - | 21.890 | - | 0.0003% | 1.424E-05 | 102.496 | 0.0140% | 1.39E-07 | 4.54% | 1.28E-07 | 8.9% |
| A_High_4 | 0.261 | - | - | 0.0221% | 7.60E-05 | 100.850 | 0.0143% | 7.53E-07 | 4.54% | 3.19E-07 | 136.1% |
| A_High_5 | 0.436 | - | - | 0.0132% | 1.3E-04 | 100.178 | 0.0144% | 1.27E-06 | 4.54% | 8.70E-07 | 45.5% |
| A_High_6 | 0.812 | - | - | 0.0071% | 2.4E-04 | 101.716 | 0.0142% | 2.32E-06 | 4.54% | 2.03E-06 | 14.4% |
| A_High_7 | 1.853 | - | - | 0.0031% | 5.4E-04 | 100.823 | 0.0143% | 5.35E-06 | 4.54% | 4.88E-06 | 9.5% |
| A_Reference | - | 34.973 | - | 0.0002% | 2.275E-05 | 101.280 | 0.0142% | 2.25E-07 | 4.54% | 2.03E-07 | 10.6% |

Πίνακας 4.6 - Ογκομετρικός προσδιορισμός τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων της Σειράς Α, με παράλληλο υπολογισμό της συνδυαστικής αβεβαιότητας, και της απόκλισης από την συγκεντρωση-στόχο.

Σειτ Πρότυπων Βαθμολόμησης "Σειρά Β"

| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | | 3.64 | [B q/g] | Αβεβαιότητα SP UNAL | 1.10% | Ολική Αβεβαιότητα WRC006 (1σ) | 4.54% | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|--------------|------------------|-------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|----------|
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | | 1.239.5.33 | | [B q/g] | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | 2.93E-04 | [g U/g] | Αβεβαιότητα (1σ) | 4.54% | Απόλυτες Αβεβαιότητες Συγκέντρωσης [g] | 5.77E-05 | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 1ο Ενδίδμεσο | 5.56E-07 | [g U/g] | Αβεβαιότητα (1σ) | 4.54% | Πηφιακή Ζυγαριά (0-60g) | 1.44E-02 | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ενδίδμεσο | 5.22E-09 | [g U/g] | Αβεβαιότητα (1σ) | 4.54% | Αναλογική Ζυγαριά (0-1100g) | 1.44E-02 | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Προτύπου | Μάζα Διαλύστως Ουρανίου | 1ο Ενδίδμεσο | 2ο Ενδίδμεσο | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύξης | Μάζα U-238 | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύξης | Μάζα Πόρτυου Διαλύστως | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύξης | Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | Σχετική Αβεβ/τητα (1σ) | Συγκέντρωση Στόχος | Απόκλιση |
| | [g] | [g] | [g] | % | [g] | % | [g] | % | [gU/g] | % | [gU/g] | |
| 1ο Ενδίδμεσο | 0.961 | - | - | 0.0060% | 2.82E-04 | 4.54% | 507.238 | 0.0028% | 5.56E-07 | 4.54% | 1.00E-11 | -14.1% |
| 2ο Ενδίδμεσο | - | 0.934 | - | 0.0062% | 5.19E-07 | 4.54% | 99.526 | 0.0145% | 5.22E-09 | 4.54% | 3.48E-11 | -13.8% |
| B_Low_1 | - | - | 0.165 | 0.0350% | 8.61E-10 | 4.54% | 100.151 | 0.0144% | 8.59E-12 | 4.54% | 4.06E-10 | -6.3% |
| B_Low_2 | - | - | 0.570 | 0.0101% | 2.97E-09 | 4.54% | 99.131 | 0.0145% | 3.00E-11 | 4.54% | 1.16E-10 | -15.8% |
| B_Low_3 | - | - | 1.879 | 0.0031% | 9.81E-09 | 4.54% | 100.474 | 0.0143% | 9.76E-11 | 4.54% | 4.06E-10 | -3.8% |
| B_Low_4 | - | - | 7.241 | 0.0008% | 3.78E-08 | 4.54% | 99.297 | 0.0145% | 3.81E-10 | 4.54% | 1.16E-09 | -7.4% |
| B_Low_5 | - | - | 0.200 | 0.0288% | 1.11E-07 | 4.54% | 99.808 | 0.0144% | 1.12E-09 | 4.54% | 4.64E-09 | 3.2% |
| B_Low_6 | - | - | 0.767 | 0.0075% | 4.26E-07 | 4.54% | 99.266 | 0.0145% | 4.29E-09 | 4.54% | 1.57E-08 | |
| B_Low_7 | - | - | 2.880 | 0.0020% | 1.60E-06 | 4.54% | 99.135 | 0.0145% | 1.62E-08 | 4.54% | 2.03E-08 | -2.0% |
| B_High_1 | - | - | 3.554 | 0.0016% | 1.98E-06 | 4.54% | 99.392 | 0.0145% | 1.99E-08 | 4.54% | 4.99E-08 | -2.2% |
| B_High_2 | - | - | 8.725 | 0.0007% | 4.85E-06 | 4.54% | 99.459 | 0.0145% | 4.88E-08 | 4.54% | 1.28E-07 | -1.7% |
| B_High_3 | - | - | 22.341 | 0.0003% | 1.24E-05 | 4.54% | 99.073 | 0.0145% | 1.25E-07 | 4.54% | 3.19E-07 | 154.4% |
| B_High_4 | 0.279 | - | - | 0.0207% | 8.18E-05 | 4.54% | 100.773 | 0.0143% | 8.12E-07 | 4.54% | 8.70E-07 | 2.9% |
| B_High_5 | 0.304 | - | - | 0.0190% | 8.92E-05 | 4.54% | 99.564 | 0.0145% | 8.96E-07 | 4.54% | 2.03E-06 | -1.4% |
| B_High_6 | 0.685 | - | - | 0.0084% | 2.01E-04 | 4.54% | 100.368 | 0.0143% | 2.00E-06 | 4.54% | 4.88E-06 | -1.9% |
| B_High_7 | 1.648 | - | - | 0.0035% | 4.83E-04 | 4.54% | 100.973 | 0.0143% | 4.79E-06 | 4.54% | | |

Πίνακας 4.7 - Ογκομετρικός προσδιορισμός τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων της Σειράς Β, με παράλληλο υπολογισμό της συνοδευτικής αβεβαιότητας, και της απόκλισης από την συγκεντρωσι-στόχο.

Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης "Σειρά C"

| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | | Αβεβαιότητα SPUNAL | | Αβεβαιότητα WRC006 (1σ) | | Ολική Αβεβαιότητα WRC006 (1σ) | | Αβεβαιότητα WRC006 (1σ) | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------|--------------|---------------------------|------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------|----------|
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | | [B q/g] | | 1.10% | | 4.54% | | 4.54% | | | | |
| 12395.33 | | [B q/g] | | | | | | | | | | |
| 293 E-04 | | [g U/g] | | 4.54% | | Απόλυτες Αβεβαιότητες Ζυγαρών [g] | | | | | | |
| 1.45 E-06 | | [g U/g] | | 4.54% | | Ψηφιακή Ζυγαριά (0-60g) | | 5.77 E-05 | | | | |
| 3.38 E-09 | | [g U/g] | | 4.54% | | Αναλογική Ζυγαριά (0-1100g) | | 1.44 E-02 | | | | |
| 7.00 E-11 | | [g U/g] | | 4.54% | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Προτύπου | Μάζα Διαλυμάτων Ουρανίου | | | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύγησης | Μάζα U-238 | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύγησης | Μάζα Προτύπου Διαλύτος | Σχετική Αβεβ/τητα Ζύγησης | Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση | Σχετική Αβεβαιότητα (1σ) | Συγκέντρωση Στόχος | Απόκλιση |
| | 10 Ενδιάμεσο | 20 Ενδιάμεσο | 30 Ενδιάμεσο | | | | | | | | | |
| 1ο Ενδιάμεσο | 0.504 | - | - | 0.0114% | 1.5E-04 | 4.54% | 102.340 | 0.0141% | 1.45E-06 | 4.54% | 1.00E-11 | -0.6% |
| 2ο Ενδιάμεσο | 0.234 | - | - | 0.0246% | 3.387E-07 | 4.54% | 100.132 | 0.0144% | 3.38E-09 | 4.54% | 5.00E-11 | -6.1% |
| 3ο Ενδιάμεσο | - | 0.415 | - | 0.0139% | 1.404E-09 | 4.54% | 20.064 | 0.0718% | 7.00E-11 | 4.54% | 1.50E-10 | -6.5% |
| C_Low_1 | - | 0.063 | - | 0.0919% | 2.124E-10 | 4.54% | 21.370 | 0.0003% | 9.94E-12 | 4.54% | 5.00E-11 | -8.2% |
| C_Low_2 | - | 0.281 | - | 0.0206% | 9.492E-10 | 4.54% | 20.221 | 0.0003% | 4.69E-11 | 4.54% | 1.50E-10 | -6.2% |
| C_Low_3 | - | 0.832 | - | 0.0069% | 2.814E-09 | 4.54% | 20.072 | 0.0003% | 1.40E-10 | 4.54% | 5.00E-10 | 5.1% |
| C_Low_4 | - | 2.778 | - | 0.0021% | 9.396E-09 | 4.54% | 20.463 | 0.0003% | 4.59E-10 | 4.54% | 1.50E-09 | -5.6% |
| C_Low_5 | - | 8.371 | - | 0.0007% | 2.832E-08 | 4.54% | 20.133 | 0.0003% | 1.41E-09 | 4.54% | 6.00E-09 | -7.9% |
| C_Low_6 | 0.088 | - | - | 0.0656% | 1.271E-07 | 4.54% | 20.155 | 0.0003% | 6.31E-09 | 4.54% | 2.50E-06 | 2.3% |
| C_Low_7 | 0.248 | - | - | 0.0233% | 3.585E-07 | 4.54% | 19.985 | 0.0003% | 1.79E-08 | 4.54% | 5.50E-06 | -0.7% |
| C_High_1 | 0.192 | - | - | 0.0301% | 2.77E-07 | 4.54% | 20.046 | 0.0003% | 1.38E-08 | 4.54% | 1.50E-08 | -2.0% |
| C_High_2 | 0.608 | - | - | 0.0095% | 8.787E-07 | 4.54% | 20.009 | 0.0003% | 4.39E-08 | 4.54% | 5.00E-08 | 0.3% |
| C_High_3 | 1.840 | - | - | 0.0031% | 2.661E-06 | 4.54% | 20.691 | 0.0003% | 1.29E-07 | 4.54% | 1.50E-07 | 0.8% |
| C_High_4 | 5.346 | - | - | 0.0011% | 7.729E-06 | 4.54% | 20.934 | 0.0003% | 3.69E-07 | 4.54% | 4.50E-07 | |
| C_High_5 | 0.072 | - | - | 0.0805% | 2.1E-05 | 4.54% | 20.559 | 0.0003% | 1.02E-06 | 4.54% | 1.00E-06 | |
| C_High_6 | 0.171 | - | - | 0.0336% | 5.0E-05 | 4.54% | 20.267 | 0.0003% | 2.48E-06 | 4.54% | 2.50E-06 | |
| C_High_7 | 0.377 | - | - | 0.0153% | 1.1E-04 | 4.54% | 20.542 | 0.0003% | 5.39E-06 | 4.54% | 5.50E-06 | |
| C_Reference | - | 3.536 | - | 0.0016% | 5.111E-06 | 4.54% | 21.351 | 0.0003% | 2.39E-07 | 4.54% | | |
| C_Low_1 | - | - | 0.292 | 0.0198% | 2.043E-11 | 4.54% | 20.379 | 0.0003% | 1.00E-12 | 4.54% | 1.00E-12 | |
| C_Low_2 | - | - | 1.457 | 0.0040% | 1.019E-10 | 4.54% | 20.219 | 0.0003% | 5.04E-12 | 4.54% | 5.00E-12 | |

Πίνακας 4.8 - Ογκομετρικός προσδιορισμός τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων της Σειράς C, με παράλληλο υπολογισμό της συνοδευτικής αβεβαιότητας, και της απόκλισης από την συγκεντρωση-στόχο.

Σετ Προτύπων Βαθμολόγησης "Σειρά D"

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | 3.64 | [Bq/g] | Αββαίριμα SP UNAL | 1.10% | Ολική Αββαίριμα WRC006 (1σ) | 4.54% | | | | | | |
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | 12395.33 | [Bq/g] | | | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | 2.93E-04 | [gU/g] | Αββαίριμα (1σ) | 4.54% | Απόλυτες Αββαίριμες Ζυγαριών [g] | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 1ο Ενδίκτυμο | 2.40E-06 | [gU/g] | Αββαίριμα (1σ) | 4.54% | Ψηφιακή Ζυγαριά (0-60g) | 5.77E-05 | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ενδίκτυμο | 1.39E-08 | [gU/g] | Αββαίριμα (1σ) | 4.54% | Αναλογική Ζυγαριά (0-1100g) | 1.44E-02 | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Προτύπου | Μάζα Διαλύματος Ουρανίου | 1ο Ενδίκτυμο [g] | 2ο Ενδίκτυμο [g] | Σχετική Αββαίριμα Ζύγισης % | Μάζα U-238 [g] | Σχετική Αββαίριμα Ζύγισης % | Μάζα Προτύπου Διαλύματος [g] | Σχετική Αββαίριμα Ζύγισης % | Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση [gU/g] | Σχετική Αββαίριμα (1σ) % | Συγκέντρωση Στόχος [gU/g] | Απόκλιση |
| 1ο Ενδίκτυμο | 0.793 | - | - | 0.0073% | 2.3E-04 | 4.54% | 96.992 | 0.0148% | 2.40E-06 | 4.54% | 2.14E-06 | 12.4% |
| 2ο Ενδίκτυμο | - | 0.525 | - | 0.0110% | 1.3E-06 | 4.54% | 90.507 | 0.0159% | 1.39E-08 | 4.54% | 1.39E-08 | 0.0% |
| D_Low_1 | - | - | 0.075 | 0.0769% | 1.0E-09 | 4.54% | 20.762 | 0.0003% | 5.03E-11 | 4.54% | 5.00E-11 | 0.5% |
| D_Low_2 | - | - | 0.147 | 0.0391% | 2.1E-09 | 4.54% | 20.448 | 0.0003% | 1.00E-10 | 4.54% | 1.00E-10 | 0.3% |
| D_Low_3 | - | - | 0.728 | 0.0079% | 1.0E-08 | 4.54% | 20.279 | 0.0003% | 4.99E-10 | 4.54% | 5.00E-10 | -0.1% |
| D_Low_4 | - | - | 1.459 | 0.0040% | 2.0E-08 | 4.54% | 20.293 | 0.0003% | 1.00E-09 | 4.54% | 1.00E-09 | 0.0% |
| D_Low_5 | - | - | 7.266 | 0.0008% | 1.0E-07 | 4.54% | 21.391 | 0.0003% | 4.73E-09 | 4.54% | 5.00E-09 | -5.5% |
| D_L6_H1 | - | 0.099 | - | 0.0584% | 2.4E-07 | 4.54% | 20.342 | 0.0003% | 1.17E-08 | 4.54% | 1.00E-08 | 16.6% |
| D_High_2 | - | 0.478 | - | 0.0121% | 1.1E-06 | 4.54% | 21.364 | 0.0003% | 5.37E-08 | 4.54% | 5.00E-08 | 7.4% |
| D_High_3 | - | 0.958 | - | 0.0060% | 2.3E-06 | 4.54% | 20.566 | 0.0003% | 1.12E-07 | 4.54% | 1.00E-07 | 11.8% |
| D_High_4 | - | 4.739 | - | 0.0012% | 1.1E-05 | 4.54% | 20.760 | 0.0003% | 5.48E-07 | 4.54% | 5.00E-07 | 9.6% |
| D_High_5 | - | 9.597 | - | 0.0006% | 2.3E-05 | 4.54% | 21.520 | 0.0003% | 1.07E-06 | 4.54% | 1.00E-06 | 7.0% |
| D_Reference | - | 1.913 | - | 0.0030% | 4.6E-06 | 4.54% | 21.039 | 0.0003% | 2.18E-07 | 4.54% | 2.00E-07 | 9.1% |

Πίνακας 4.9 - Ογκομετρικός προσδιορισμός τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων της Σειράς D, με παράλληλο υπολογισμό της συνοδευτικής αββαίριμας, και της απόκλισης από την συγκεντρωσι-στόχο.

Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης "Σειρά Ε"

| Ενεργότητα U-238 στο WRC006 | | Αββαιότητα SPUNAL | | Ολική Αββαιότητα WRC006 (1σ) | | Απόλυτες Αββαιότητες Ζυγαριών [g] | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| Ειδική Ενεργότητα U-238 | | [Bq/g] | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο WRC006 | | 3.64 | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 1ο Ε.διάμεσο | | 12395.33 | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ε.διάμεσο | | | | | | | | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ε.διάμεσο | | 2.93E-04 | | 1.10% | | 4.54% | 5.77E-05 | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 1ο Ε.διάμεσο | | 1.89E-06 | | | | 4.54% | 1.44E-02 | | | |
| Συγκέντρωση U-238 στο 2ο Ε.διάμεσο | | 1.00E-08 | | | | 4.54% | | | | |
| Κωδική Ονομασία Προτύπου | Μάζα Διαλύματος Ουρανίου | | Σχετική Αββ/τητα Ζύγισης | | Μάζα Πρότυπου Διαλύτος [g] | Σχετική Αββ/τητα Ζύγισης | Τελική Ονομαστική Συγκέντρωση [gU/g] | Σχετική Αββαιότητα (1σ) % | Συγκέντρωση Στόχος [gU/g] | Απόκλιση |
| | WRC006 | 1ο Ενδιάμεσο [g] | 2ο Ενδιάμεσο [g] | % | | | | | | |
| 1ο Ε.διάμεσο | 2.571 | - | 0.0022% | 4.54% | 398.164 | 0.0036% | 1.89E-06 | 4.54% | 1.90E-06 | -0.3% |
| 2ο Ε.διάμεσο | - | 2.074 | 0.0028% | 4.54% | 392.457 | 0.0037% | 1.00E-08 | 4.54% | 1.00E-08 | 0.1% |
| E_Low_1 | - | - | 0.0571% | 4.54% | 20.245 | 0.0003% | 4.99E-11 | 4.54% | 5.00E-11 | -0.1% |
| E_Low_2 | - | 0.299 | 0.0193% | 4.54% | 19.970 | 0.0003% | 1.50E-10 | 4.54% | 1.50E-10 | 0.0% |
| E_Low_3 | - | 2.993 | 0.0019% | 4.54% | 19.957 | 0.0003% | 1.50E-09 | 4.54% | 1.50E-09 | 0.1% |
| E_Low_4 | - | 7.994 | 0.0007% | 4.54% | 20.006 | 0.0003% | 4.00E-09 | 4.54% | 4.00E-09 | 0.0% |
| E_L5_H1 | - | 0.100 | 0.0576% | 4.54% | 19.966 | 0.0003% | 9.51E-09 | 4.54% | 9.50E-09 | 0.1% |
| E_High_2 | - | 0.526 | 0.0110% | 4.54% | 19.948 | 0.0003% | 4.99E-08 | 4.54% | 5.00E-08 | -0.1% |
| E_High_3 | - | 1.579 | 0.0037% | 4.54% | 20.009 | 0.0003% | 1.49E-07 | 4.54% | 1.50E-07 | -0.4% |
| E_High_4 | - | 4.204 | 0.0014% | 4.54% | 19.996 | 0.0003% | 3.98E-07 | 4.54% | 4.00E-07 | -0.4% |
| E_High_5 | - | 10.013 | 0.0006% | 4.54% | 20.050 | 0.0003% | 9.46E-07 | 4.54% | 9.50E-07 | -0.4% |
| E Reference | - | 1.058 | 0.0055% | 4.54% | 19.965 | 0.0003% | 1.00E-07 | 4.54% | 1.00E-07 | 0.4% |

Πίνακας 4.10 - Ογκομετρικός προσδιορισμός τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων της Σειράς Ε, με παράλληλο υπολογισμό της συνοδευτικής αββαιότητας, και της απόκλισης από την συγκεντρωση-στόχο.

| Προτύπα στη Βιβλιογραφία | | | | Συγκεντρώσεις-Στόχοι Προτύπων ΕΠΤ-ΕΜΠ | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Hedaya et al. [67] ppt | Ejnik et al. [44] ppt | Moore et al. [66] ppt | Medley et al. [43] ppt | Σειρά Α ppt | Σειρά Β ppt | Σειρά C ppt | Σειρά D ppt | Σειρά E ppt |
| 50 100 1000 5000 10000 | 20 40 100 400 1000 2000 | 50 500 5000 | 1000 5000 | 10 35 116 406 1160 4640 15660 | 10 50 150 500 1500 6000 19000 | 10 50 100 500 1000 5000 | 50 100 500 1000 5000 | 50 150 1500 4000 |
| 20000 200000 500000 1000000 | 4000 10000 20000 40000 100000 200000 400000 | | | 203000 49880 127600 319000 870000 2030000 4882813 | 15000 50000 150000 450000 1000000 2500000 5500000 | 10000 50000 100000 500000 1000000 | 10000 50000 150000 400000 950000 | 9500 50000 150000 400000 950000 |
| High | Low | | | 203000 | | 200000 | 100000 | Reference |
| Reference | | | | | | | | Reference |

Πίνακας 4.11 - Συγκεντρωτικός πίνακας συγκεντρώσεων-στόχων για όλα τα σετ προτύπων βαθμονόμησης που παρασκευάσθηκαν (βλέξτε), αλλά και οι συγκεντρώσεις των σετ προτύπων που περιγράφονται στην βιβλιογραφία (αριστερά).

Τελικές Ονομαστικές Συγκεντρώσεις Προτύπων ΕΠΤ-ΕΜΠ

| | Σειρά Α | | Σειρά Β | | Σειρά C | | Σειρά D | | Σειρά Ε | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Συγκ. ppt | Αβεβ. ppt | Συγκ. ppt | Αβεβ. ppt | Συγκ. ppt | Αβεβ. ppt | Συγκ. ppt | Αβεβ. ppt | Συγκ. ppt | Αβεβ. ppt | |
| 1ο Ενδιάμεσο | 650373 | 29527 | 556072 | 25246 | 1445717 | 65636 | 2399909 | 108956 | 1894209 | 86058 | 1ο Ενδιάμεσο |
| 2ο Ενδιάμεσο | 6362 | 289 | 5220 | 237 | 3383 | 154 | 13913 | 632 | 10010 | 455 | 2ο Ενδιάμεσο |
| 3ο Ενδιάμεσο | - | - | - | - | 70 | 3 | - | - | - | - | 3ο Ενδιάμεσο |
| Low_a | - | - | - | - | 1 | 0 | - | - | - | - | Low_a |
| Low_b | - | - | - | - | 5 | 0 | - | - | - | - | Low_b |
| Low_1 | 21 | 1 | 9 | 0 | 10 | 0 | 50 | 2 | 50 | 2 | Low_1 |
| Low_2 | 38 | 2 | 30 | 1 | 47 | 2 | 100 | 5 | 150 | 7 | Low_2 |
| Low_3 | 124 | 6 | 98 | 4 | 140 | 6 | 499 | 23 | 1501 | 68 | Low_3 |
| Low_4 | 433 | 20 | 381 | 17 | 459 | 21 | 1000 | 45 | 4000 | 182 | Low_4 |
| Low_5 | 1282 | 58 | 1116 | 51 | 1406 | 64 | 4726 | 215 | | Γέφυρα | Low_5 |
| Low_6 | 5057 | 230 | 4295 | 195 | 6305 | 286 | | Γέφυρα | - | - | Low_6 |
| Low_7 | 17292 | 785 | 16155 | 733 | 17940 | 814 | - | - | - | - | Low_7 |
| Γέφυρα | - | - | - | - | - | - | 11656 | 529 | 9506 | 432 | Γέφυρα |
| High_1 | 22271 | 1011 | 19885 | 903 | 13818 | 627 | | Γέφυρα | 49928 | 2268 | High_1 |
| High_2 | 53498 | 2429 | 48784 | 2215 | 43915 | 1994 | 53696 | 2438 | 149444 | 6790 | High_2 |
| High_3 | 138899 | 6306 | 125391 | 5693 | 128586 | 5838 | 111836 | 5077 | 398229 | 18092 | High_3 |
| High_4 | 753211 | 34196 | 811685 | 36851 | 369232 | 16763 | 547789 | 24870 | 945961 | 42977 | High_4 |
| High_5 | 1265903 | 57472 | 895501 | 40656 | 1023184 | 46453 | 1070213 | 48588 | - | - | High_5 |
| High_6 | 2321355 | 105390 | 2002022 | 90892 | 2482588 | 112709 | - | - | - | - | High_6 |
| High_7 | 5346606 | 242736 | 4788402 | 217393 | 5390163 | 244713 | - | - | - | - | High_7 |
| Reference | 224576 | 10196 | - | - | 239400 | 10869 | 218213 | 9907 | 100387 | 4561 | Reference |

Πίνακας 4.12 - Συγκεντρωτικός πίνακας τελικών ονομαστικών συγκεντρώσεων για όλα τα σετ προτύπων βαθμονόμησης που παρασκευάστηκαν, με την συνοδευτική αβεβαιότητά τους (1σ).

Μέσες Τετραγωνικές Αποκλίσεις Καμπυλών Βαθμονόμησης

| Χαμηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς Α (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|----------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 10/05/2004 | 24/01/2005 | 21/03/2005 | 02/04/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | A_Low_a | A_Low_e | A_Low_f | A_Low_g |
| A_Low_1 | 0.00002 | 331.9 | 112.7 | 39.5 | 911.4 |
| A_Low_2 | 0.00004 | 1769.5 | 120.6 | 138.4 | 592.4 |
| A_Low_3 | 0.00012 | 3591.3 | 315.7 | 247.8 | 3037.4 |
| A_Low_4 | 0.00043 | 9050.9 | 1030.4 | 964.7 | 8150.6 |
| A_Low_5 | 0.00128 | 27615.7 | 6693.6 | 3664.4 | 16426.7 |
| A_Low_6 | 0.00500 | 105404.4 | 16859.3 | 15975.9 | 75816.5 |
| A_Low_7 | 0.01700 | 353886.2 | 52260.8 | 56745.9 | 279101.9 |

| RMS | 37.8% | 67.7% | 3.4% | 18.6% |
|----------------------------|-------|-------|------|-------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 38.0% | 67.8% | 5.6% | 19.1% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | 38.2% | 67.9% | 6.4% | 19.4% |

| Υψηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς Α (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|---------------|-------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 10/05/2004 | 24/01/2005 | 21/03/2005 | 02/04/2008 |
| Προσαρμογή | | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | A_High_a | A_High_e | A_High_f | A_High_g |
| A_High_1 | 0.02200 | 2809.2 | 356.8 | 366.5 | 2063.7 |
| A_High_2 | 0.05300 | 6454.7 | 892.6 | 1067.6 | 7999.9 |
| A_High_3 | 0.13900 | 17349.2 | 2814.4 | 2840.9 | 22453.5 |
| A_High_4 | 0.75000 | 96363.9 | 7046.3 | 6446.3 | 17481.6 |
| A_High_5 | 1.26000 | 160456.9 | 18321.0 | 19043.4 | 63211.1 |
| A_High_6 | 2.30000 | 289785.1 | 36817.9 | 30365.2 | 95685.8 |
| A_High_7 | 5.30000 | 671269.1 | 110519.5 | 103330.1 | 555378.8 |

| RMS | 6.6% | 38.7% | 40.6% | 77.9% |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 8.0% | 38.9% | 40.9% | 78.1% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | 8.5% | 39.1% | 41.0% | 78.1% |

Πίνακας 4.13 - Προκύπτουντα *σημεία τομής* μετρήσεων προτύπων για κάθε βαθμονόμηση με την Σειρά Α, υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης (RMS), και εκτίμηση της ολικής συνεισφερόμενης αβεβαιότητας σε μία μέτρηση (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Μέσες Τετραγωνικές Αποκλίσεις Καμπυλών Βαθμονομής

| Χαμηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς Β (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|----------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 14/04/2005 | 31/05/2005 | 13/03/2008 | 28/03/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | B_Low_a | B_Low_b | B_Low_d | B_Low_e |
| B_Low_1 | 0.00001 | 39.2 | 36.6 | 1077.7 | 546.7 |
| B_Low_2 | 0.00003 | 116.9 | 72.8 | 1024.2 | 944.5 |
| B_Low_3 | 0.00010 | 364.6 | 146.4 | 1718.8 | 1940.9 |
| B_Low_4 | 0.00038 | 4479.4 | 585.5 | 8887.5 | 8747.9 |
| B_Low_5 | 0.00112 | 4262.9 | 2951.6 | 18877.1 | 18781.9 |
| B_Low_6 | 0.00430 | 16967.2 | 11526.1 | 70496.4 | 69919.5 |
| B_Low_7 | 0.01616 | 62729.7 | 43442.3 | 96984.9 | 90682.6 |

| | RMS | 3.9% | 46.4% | 91.7% | 85.0% |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 6.0% | 46.6% | 91.8% | 85.1% | |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | 6.7% | 46.7% | 91.8% | 85.1% | |

| Υψηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς Β (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|---------------|-------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 14/04/2005 | 31/05/2005 | 13/03/2008 | 28/03/2008 |
| Προσαρμογή | | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | B_High_a | B_High_b | B_High_d | B_High_e |
| B_High_1 | 0.01989 | 430.1 | 310.6363 | 3015.7 | 3116.2 |
| B_High_2 | 0.04879 | 1017.2 | 671.2438 | 4818.8 | 4747.0 |
| B_High_3 | 0.12540 | 2788.2 | 1813.791 | 22933.9 | 22831.2 |
| B_High_4 | 0.81170 | 17359.9 | 12245.83 | 159418.3 | 158151.3 |
| B_High_5 | 0.89550 | 18775.8 | 13236.7 | 71631.8 | 70576.9 |
| B_High_6 | 2.00200 | 43922.7 | 30468.29 | 197216.9 | 193836.7 |
| B_High_7 | 4.78900 | 102433.0 | 72897.93 | - | - |

| | RMS | 5.7% | 21.5% | 46.1% | 46.2% |
|----------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 7.2% | 22.0% | 46.3% | 46.4% | |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | 7.8% | 22.2% | 46.4% | 46.5% | |

Πίνακας 4.14 - Προκύπτουντα *σημεία τομής* μετρήσεων προτύπων για κάθε βαθμονόμηση με την Σειρά Β, υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης (RMS), και εκτίμηση της ολικής συνεισφερόμενης αβεβαιότητας σε μία μέτρηση (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Μέσες Τετραγωνικές Αποκλίσεις Καμπυλών Βαθμονομής

| Χαμηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς C (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|----------------|-------------|-----------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 14/04/2008 | 22/04/2008 | 07/05/2008 | 29/05/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | C_Low_a | C_Low_b | C_Low_c | C_Low_d |
| C_Low_1 | 0.00001 | 451.0 | 897.0 | 1756.1 | 3489.2 |
| C_Low_2 | 0.00005 | 1673.1 | 2573.2 | 4234.5 | 3884.8 |
| C_Low_3 | 0.00014 | 4934.0 | 6466.4 | 12506.1 | 12847.9 |
| C_Low_4 | 0.00046 | 15083.1 | 14859.7 | 17333.0 | 16558.9 |
| C_Low_5 | 0.00141 | 45799.3 | 43871.5 | 50191.8 | 47784.8 |
| C_Low_6 | 0.00631 | 198827.2 | 194196.4 | 218687.0 | 197989.8 |
| C_Low_7 | 0.01794 | - | - | - | - |

| | RMS | 25.5% | 20.9% | 38.6% | 32.3% |
|----------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | | 25.9% | 21.3% | 38.9% | 32.6% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | | 26.0% | 21.5% | 39.0% | 32.7% |

| Υψηλή Περιοχή | | Βαθμονομήσεις Σειράς C (Πειραματικά Σημεία Τομής) | | | |
|---------------|-------------|-----------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 14/04/2008 | 22/04/2008 | 07/05/2008 | 29/05/2008 |
| Προσαρμογή | | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | C_High_a | C_High_b | C_High_c | C_High_d |
| C_High_1 | 0.01382 | 2507.2 | 2460.1 | 2847.1 | 2715.9 |
| C_High_2 | 0.04391 | 8178.5 | 7982.9 | 9026.5 | 8498.5 |
| C_High_3 | 0.12859 | 23347.5 | 23283.6 | 26715.1 | 24189.2 |
| C_High_4 | 0.36923 | 66032.2 | 67428.4 | 76653.6 | 71197.2 |
| C_High_5 | 1.02318 | 182093.1 | 183332.5 | 210865.5 | - |
| C_High_6 | 2.48259 | - | - | - | - |
| C_High_7 | 5.39016 | - | - | - | - |

| | RMS | 25.7% | 3.0% | 1.6% | 4.2% |
|----------------------------|-----|-------|------|------|------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | | 26.1% | 5.4% | 4.8% | 6.1% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (3%) | | 26.2% | 6.2% | 5.6% | 6.8% |

Πίνακας 4.15 - Προκύπτουντα σημεία τομής μετρήσεων προτύπων για κάθε βαθμονόμηση με την Σειρά C, υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης (RMS), και εκτίμηση της ολικής συνεισφερόμενης αβεβαιότητας σε μία μέτρηση.

Μέσες Τετραγωνικές Αποκλίσεις Καμπυλών Βαθμονόμησης

| Χαμηλή Περιοχή | Βαθμονομήσεις Σειράς D (Πειραματικά Σημεία Τμής) | | | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|
| | 09/06/2008 | 13/06/2008 | 19/06/2008 | 15/07/2008 | 30/10/2008 | 03/11/2008 | 05/11/2008 | 12/11/2008 | 18/11/2008 | 29/01/2009 | | |
| Προσαρμογή | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | D_Low_a | D_Low_b | D_Low_c | D_Low_d | D_Low_e | D_Low_f | D_Low_g | D_Low_h | D_Low_i | D_Low_j | D_Low_k | D_Low_l |
| D_Low_1 | 0.00005 | 1633.6 | 1778.1 | 2244.5 | 2292.5 | 2348.9 | 2197.5 | 2148.0 | 2139.8 | 2160.1 | 2011.1 | |
| D_Low_2 | 0.00010 | 3348.7 | 3478.1 | 4049.6 | 4311.4 | 4144.3 | 4049.3 | 4011.5 | 3965.2 | 3961.6 | 3940.8 | |
| D_Low_3 | 0.00050 | 15974.0 | 16123.4 | 19826.9 | 19584.0 | 20345.4 | 19657.6 | 19856.9 | 18149.0 | 20326.7 | 18969.5 | |
| D_Low_4 | 0.00100 | 32138.3 | 31709.5 | 39016.8 | 39046.9 | 40755.8 | 39140.1 | 39666.4 | 38466.4 | 37387.0 | 37941.7 | |
| D_Low_5 | 0.00473 | 149367.3 | 148427.8 | 180559.6 | 178821.1 | 187813.0 | 182409.3 | 182409.9 | 175957.7 | 176941.6 | 175447.7 | |
| D_Low_6 | 0.01170 | 355663.8 | 356614.4 | 423254.3 | 428172.1 | 455752.4 | 430092.3 | 431890.5 | 416757.2 | - | - | |

| RMS | 6.5% | 4.6% | 6.9% | 8.0% | 6.1% | 1.7% | 2.3% | 2.9% | 1.1% | 9.5% | 0.7% |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 7.9% | 6.5% | 8.2% | 9.2% | 7.6% | 4.8% | 5.1% | 5.3% | 4.6% | 10.5% | 4.6% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (-3%) | 8.5% | 7.1% | 8.8% | 9.7% | 8.1% | 5.7% | 5.9% | 6.1% | 5.5% | 11.0% | 5.5% |

| Υψηλή Περιοχή | Βαθμονομήσεις Σειράς D (Πειραματικά Σημεία Τμής) | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| | 09/06/2008 | 13/06/2008 | 19/06/2008 | 15/07/2008 | 24/10/2008 | 30/10/2008 | 03/11/2008 | 05/11/2008 | 12/11/2008 | 18/11/2008 | 29/01/2009 | |
| Προσαρμογή | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | |
| Πρότυπο | D_High_a | D_High_b | D_High_c | D_High_d | D_High_e | D_High_f | D_High_g | D_High_h | D_High_i | D_High_j | D_High_k | |
| D_High_1 | 0.0117 | 2225.8 | 2179.0 | 3622.3 | 3789.2 | 3625.9 | 3671.8 | 3459.3 | 3625.1 | 3544.0 | 3767.4 | |
| D_High_2 | 0.0537 | 10319.8 | 10112.3 | 16326.1 | 16409.0 | 17117.5 | 17116.9 | 16106.5 | 16358.0 | 16064.0 | 16824.8 | |
| D_High_3 | 0.112 | 21291.7 | 20928.6 | 34011.7 | 34304.6 | 35099.5 | 34208.9 | 35389.5 | 33648.4 | 33637.1 | 34729.3 | |
| D_High_4 | 0.548 | 102587.3 | 100518.6 | 164191.1 | 164033.0 | 170570.3 | 166821.6 | 169898.2 | 159571.7 | 166303.3 | 166309.5 | |
| D_High_5 | 1.07 | 198602.1 | 194217.1 | 310298.3 | 313577.8 | 328250.5 | 319432.8 | 326005.3 | 314329.3 | 318669.0 | - | |

| RMS | 3.4% | 3.6% | 0.2% | 1.1% | 2.1% | 1.4% | 1.3% | 0.6% | 2.0% | 1.0% | 0.6% |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 5.6% | 5.7% | 4.5% | 4.6% | 5.0% | 4.7% | 4.7% | 4.5% | 4.9% | 4.6% | 4.5% |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (-3%) | 6.4% | 6.5% | 5.4% | 5.5% | 5.8% | 5.6% | 5.6% | 5.4% | 5.8% | 5.5% | 5.4% |

Πίνακας 4.16 - Προκύπτουντα σημεία τμήσης μετρήσεων προτύπων για κάθε βαθμονόμηση με την Σειρά D, υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης (RMS), και εκτίμηση της ολικής συνεισφερόμενης αβεβαιότητας σε μία μέτρηση (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Μέσες Τετραγωνικές Αποκλίσεις Καμπυλών Βαθμονόμησης

| Χαμηλή Περιοχή | Βαθμονομήσεις Σειράς Ε (Πειραματικά Σημεία Τούλης) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|--|
| | 12/03/2009 | 23/03/2009 | 06/04/2009 | 13/04/2009 | 27/04/2009 | 04/05/2009 | 08/09/2009 | 26/01/2010 | 01/02/2010 | 16/02/2010 | 12/05/2010 | |
| Προσφαιμένη | Γραμμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Γραμμική (AA) | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | |
| Πρότυπο Συγκ [ppm] | E_Low_a | E_Low_b | E_Low_c | E_Low_d | E_Low_e | E_Low_f | E_Low_T | E_Low_g | E_Low_h | E_Low_i | E_Low_j | |
| E_Low_1 | 1877.0 | 1948.3 | 1998.2 | 2003.7 | 2048.0 | 1942.8 | 2384.3 | 2284.1 | 2003.0 | 1926.9 | 1933.7 | |
| E_Low_2 | 0.00015 | 5699.8 | 5796.9 | 5739.0 | 5645.2 | 5613.4 | 7027.8 | 5575.5 | 5763.5 | 5737.4 | 5867.2 | |
| E_Low_3 | 0.0015 | 56008.8 | 57168.1 | 57260.2 | 58410.0 | 56454.5 | 70415.5 | 57274.9 | 5765.4 | 56948.2 | 58961.7 | |
| E_Low_4 | 0.004 | 147436.8 | 152426.9 | 151030.6 | 146390.7 | 149027.7 | 182256.0 | 146133.2 | 147237.8 | 145313.8 | 146024.7 | |
| E_Low_5 | 0.0095 | 342742.2 | 337678.9 | - | - | 384936.7 | 432082.9 | 348126.3 | 352452.7 | 345090.6 | 357774.7 | |
| RMS | 7.7% | 0.5% | 2.5% | 10.8% | 1.0% | 4.0% | 2.8% | 5.8% | 4.8% | 2.0% | 4.3% | |
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 8.9% | 4.5% | 5.1% | 11.7% | 4.6% | 6.0% | 5.3% | 7.3% | 6.6% | 4.9% | 6.2% | |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (-3%) | 9.4% | 5.4% | 5.9% | 12.1% | 5.5% | 6.8% | 6.1% | 7.9% | 7.3% | 5.8% | 6.9% | |

| Υψηλή Περιοχή | Βαθμονομήσεις Σειράς Ε (Πειραματικά Σημεία Τούλης) | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
| | 12/03/2009 | 23/03/2009 | 06/04/2009 | 13/04/2009 | 27/04/2009 | 04/05/2009 | 08/09/2009 | 26/01/2010 | 01/02/2010 | 16/02/2010 | 12/05/2010 | |
| Προσφαιμένη | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | |
| Πρότυπο Συγκ [ppm] | E_High_a | E_High_b | E_High_c | E_High_d | E_High_e | E_High_f | E_High_T | E_High_g | E_High_h | E_High_i | E_High_j | |
| E_High_1 | 0.0095 | 2866.3 | 2802.8 | 2937.0 | 2927.8 | 3003.4 | 2680.7 | 3718.6 | 3080.8 | 2994.7 | 3077.6 | |
| E_High_2 | 0.05 | 13316.7 | 15237.6 | 15307.6 | 15160.6 | 15163.4 | 15366.6 | 18962.9 | 16066.0 | 15736.3 | 15530.1 | |
| E_High_3 | 0.15 | 44503.6 | 44140.8 | 43793.3 | 44353.2 | 45040.0 | 45875.1 | 56175.4 | 47139.3 | 46353.5 | 46034.9 | |
| E_High_4 | 0.4 | 118842.3 | 119888.3 | 119486.1 | 117313.9 | 119058.1 | 120712.3 | 148140.2 | 123784.7 | 121144.6 | 120409.6 | |
| E_High_5 | 0.95 | 274754.2 | 278223.1 | 276283.7 | 272439.0 | 272935.2 | 278959.6 | 340821.4 | 280391.3 | 276574.7 | 274799.0 | |
| RMS | 31.3% | 5.7% | 7.8% | 1.6% | 3.3% | 3.3% | 1.1% | 0.9% | 2.3% | 0.5% | 24.1% | |
| + αβεβαιότητα πηγής (4.5%) | 31.6% | 7.3% | 9.0% | 4.8% | 5.6% | 5.6% | 4.6% | 4.6% | 5.1% | 4.5% | 24.5% | |
| + αβεβαιότητα ΚΡΑ (-3%) | 31.8% | 7.9% | 9.5% | 5.7% | 6.3% | 6.4% | 5.5% | 5.5% | 5.9% | 5.4% | 24.7% | |

Πίνακας 4.17 - Προκύπτουντα σημεία τολής μετρήσεων προτύπων για κάθε βαθμονόμηση με την Σειρά Ε, υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης (RMS), και εκτίμηση της ολικής συνισθεφόρμενης αβεβαιότητας σε μία μέτρηση (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Επαναληψιμότητα Απόκρισης Σετ Προτύπων Βαθμονόμησης

| Σειρά Α | | Σειρά Β | | Σειρά C | | Σειρά D | | Σειρά E | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|--------|------|--------|------------------------|--|------|--|
| 3 Βαθμονομήσεις | | 2 Βαθμονομήσεις | | 4 Βαθμονομήσεις | | 9 Βαθμονομήσεις | | 13 Βαθμονομήσεις | | | | | | | | | |
| Μέση Τιμή Σημείων Τομής | Σχετική Τυπική Απόκλιση | Μέση Τιμή Σημείων Τομής | Σχετική Τυπική Απόκλιση | Μέση Τιμή Σημείων Τομής | Σχετική Τυπική Απόκλιση | Μέση Τιμή Σημείων Τομής | Σχετική Τυπική Απόκλιση | Μέση Τιμή Σημείων Τομής | Σχετική Τυπική Απόκλιση | | | | | | | | |
| Low_1 | 161 | 94.3% | 38 | 4.9% | 812 | 46% | 1648 | 81.4% | 2196 | 4.5% | 1997 | 5.3% | Low_1 | | | | |
| Low_2 | 676 | 140.0% | 95 | 32.9% | 984 | 6% | 3091 | 38.3% | 4055 | 2.8% | 5779 | 2.4% | Low_2 | | | | |
| Low_3 | 1385 | 138.0% | 256 | 60.4% | 1830 | 9% | 9189 | 44.4% | 19553 | 3.5% | 57545 | 1.6% | Low_3 | | | | |
| Low_4 | 3682 | 126.3% | 2532 | 108.7% | 8818 | 1% | 15959 | 7.4% | 38831 | 2.6% | 148171 | 2.8% | Low_4 | | | | |
| Low_5 | 12658 | 103.0% | 3607 | 25.7% | 18830 | 0% | 46912 | 5.8% | 179224 | 2.4% | 352931 | 3.7% | Low_5 | | | | |
| Low_6 | 46080 | 111.5% | 14247 | 27.0% | 70208 | 1% | 202425 | 5.4% | 430986 | 3.1% | | | Low_6 | | | | |
| Low_7 | 154298 | 112.0% | 53086 | 25.7% | 93834 | 5% | | - | | | | | Low_7 | | | | |
| | | Μέση Σχετ. Τυπ. Απόκλ. | | 117.9% | | 40.8% | | 9.6% | | 30.5% | | 3.1% | | Μέση Σχετ. Τυπ. Απόκλ. | | 3.2% | |
| High_1 | 1177 | 120.0% | 370 | 22.8% | 3066 | 2.3% | 2633 | 6.9% | 3628 | 2.9% | 2977 | 4.4% | High_1 | | | | |
| High_2 | 2805 | 112.7% | 844 | 29.0% | 4783 | 1.1% | 8422 | 5.4% | 16544 | 2.4% | 15518 | 5.1% | High_2 | | | | |
| High_3 | 7668 | 109.3% | 2301 | 29.9% | 22883 | 0.3% | 24384 | 6.6% | 34291 | 1.9% | 45982 | 3.2% | High_3 | | | | |
| High_4 | 36619 | 141.3% | 14803 | 24.4% | 158785 | 0.6% | 70328 | 6.8% | 165454 | 2.2% | 121178 | 1.9% | High_4 | | | | |
| High_5 | 65940 | 124.1% | 16006 | 24.5% | 71104 | 1.0% | 192097 | 8.5% | 318650 | 2.1% | 277141 | 1.1% | High_5 | | | | |
| High_6 | 118989 | 124.3% | 37196 | 25.6% | 195527 | 1.2% | | - | | | | | High_6 | | | | |
| High_7 | 295040 | 110.4% | 87665 | 23.8% | | - | | - | | | | | High_7 | | | | |
| | | Μέση Σχετ. Τυπ. Απόκλ. | | 120.3% | | 25.7% | | 1.1% | | 6.8% | | 2.3% | | Μέση Σχετ. Τυπ. Απόκλ. | | 3.2% | |

Πίνακας 4.18 - Μέση τιμή καταγεγραμμένων σημείων τομής κάθε προτύπου σε όλες τις διεξαγωγείες βαθμονομήσεις με κάθε σετ βαθμονόμησης, και υπολογισμός της σχετικής απόκλισης, ως ένδειξη επαναληψιμότητας.

Συνεισφορά Αβεβαιότητας Βαθμονομήσεων στις Μετρήσεις

| Σειρά Α | | Σειρά Β | | Σειρά C | | Σειρά D | | Σειρά E | | |
|------------------------------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|-------|
| RMS | Ολική Τελική Αβεβ. | RMS | Ολική Τελική Αβεβ. | RMS | Ολική Τελική Αβεβ. | RMS | Ολική Τελική Αβεβ. | RMS | Ολική Τελική Αβεβ. | |
| a | 37.8% | 38.2% | 6.7% | 25.5% | 26.0% | 6.5% | 8.5% | 7.7% | 9.4% | |
| b | - | 46.4% | 46.7% | 20.9% | 21.5% | 4.6% | 7.1% | 0.5% | 5.4% | |
| c | - | - | - | 38.6% | 39.0% | 6.9% | 8.8% | 2.5% | 5.9% | |
| d | - | 91.7% | 91.8% | 32.3% | 32.7% | 8.0% | 9.7% | 10.8% | 12.1% | |
| e | 67.7% | 67.9% | 85.0% | - | - | 6.1% | 8.1% | 1.0% | 5.5% | |
| f | 3.4% | 6.4% | - | - | - | 1.7% | 5.7% | 4.0% | 6.8% | |
| g | 18.6% | 19.4% | - | - | - | 2.3% | 5.9% | 5.8% | 7.9% | |
| h | - | - | - | - | - | 2.9% | 6.1% | 4.8% | 7.3% | |
| i | - | - | - | - | - | 1.1% | 5.5% | 2.0% | 5.8% | |
| j | - | - | - | - | - | 9.5% | 11.0% | 4.3% | 6.9% | |
| k | - | - | - | - | - | 0.7% | 5.5% | 2.5% | 6.0% | |
| l | - | - | - | - | - | - | - | 1.2% | 5.5% | |
| m | - | - | - | - | - | - | - | 0.2% | 5.4% | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 33.0% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 57.6% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 29.8% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 7.4% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 6.9% | | | | | | | | | | |
| a | 6.6% | 8.5% | 5.7% | 7.8% | 25.7% | 26.2% | 3.4% | 6.4% | 31.3% | 31.8% |
| b | - | - | 21.5% | 22.2% | 3.0% | 6.2% | 3.6% | 6.5% | 5.7% | 7.9% |
| c | - | - | - | - | 1.6% | 5.6% | 0.2% | 5.4% | 7.8% | 9.5% |
| d | - | - | 46.1% | 46.4% | 4.2% | 6.8% | 1.1% | 5.5% | 1.6% | 5.7% |
| e | 38.7% | 39.1% | 46.2% | 46.5% | - | - | 2.1% | 5.8% | 3.3% | 6.3% |
| f | 40.6% | 41.0% | - | - | - | - | 1.4% | 5.6% | 3.3% | 6.4% |
| g | 77.9% | 78.1% | - | - | - | - | 1.3% | 5.6% | 0.9% | 5.5% |
| h | - | - | - | - | - | - | 0.6% | 5.4% | 2.3% | 5.9% |
| i | - | - | - | - | - | - | 2.0% | 5.8% | 0.5% | 5.4% |
| j | - | - | - | - | - | - | 1.0% | 5.5% | 24.1% | 24.7% |
| k | - | - | - | - | - | - | 0.6% | 5.4% | 2.4% | 5.9% |
| l | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.8% | 5.7% |
| m | - | - | - | - | - | - | - | - | 3.6% | 6.5% |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 41.7% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 30.7% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 11.2% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 5.7% | | | | | | | | | | |
| Μέση Τ.ελ. Αβεβαιότητα 9.8% | | | | | | | | | | |

Πίνακας 4. 19 - Συγκεντρωτικός πίνακας μέσω των τετραγωνικών αποκλίσεων κάθε βαθμονόμησης για όλα τα σετ προτύπων, και αντίστοιχη εκτίμηση της ολικής τελικής αβεβαιότητας που ακολουθεί μια μέτρηση με κάθε βαθμονόμηση.

**Ποσοστιαίες Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία
Βαθμονομήσεων Σειράς Α**

| Χαμηλή Περιοχή | | Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία | | | |
|----------------|-------------|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 10/05/2004 | 24/01/2005 | 21/03/2005 | 02/04/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | A_Low_a | A_Low_e | A_Low_f | A_Low_g |
| A_Low_1 | 0.00002 | -143.1% | -859.6% | 670.1% | 470.7% |
| A_Low_2 | 0.00004 | 56.5% | -513.0% | 403.0% | 164.1% |
| A_Low_3 | 0.00012 | 18.0% | -175.2% | 80.4% | 101.3% |
| A_Low_4 | 0.00043 | -5.5% | -67.4% | 1.6% | 30.6% |
| A_Low_5 | 0.00128 | 0.9% | 55.4% | -3.1% | -16.6% |
| A_Low_6 | 0.00500 | 0.0% | 6.2% | -2.0% | -6.2% |
| A_Low_7 | 0.01700 | -0.9% | -79.0% | 0.2% | 0.6% |

Πίνακας 4.20 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών σημείων τομής προτύπων από τα προσαρμοσμένα, για την χαμηλή μετρητική περιοχή κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά Α (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

**Ποσοστιαίες Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία
Βαθμονομήσεων Σειράς Β**

| Χαμηλή Περιοχή | | Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία Σειράς Β | | | |
|----------------|-------------|-----------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 14/04/2005 | 31/05/2005 | 13/03/2008 | 28/03/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | B_Low_a | B_Low_b | B_Low_d | B_Low_e |
| B_Low_1 | 0.00001 | -282.4% | 775.6% | -15508.0% | 470.7% |
| B_Low_2 | 0.00003 | -85.5% | 192.1% | -4532.3% | 164.1% |
| B_Low_3 | 0.00010 | -30.1% | 13.6% | -1325.3% | 101.3% |
| B_Low_4 | 0.00038 | 196.7% | -23.0% | -128.9% | 30.6% |
| B_Low_5 | 0.00112 | -3.8% | 3.9% | 39.8% | -16.6% |
| B_Low_6 | 0.00430 | 1.3% | 0.9% | 136.8% | -6.2% |
| B_Low_7 | 0.01616 | 0.1% | -0.1% | -9.7% | 0.6% |

Πίνακας 4.21 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών σημείων τομής προτύπων από τα προσαρμοσμένα, για την χαμηλή μετρητική περιοχή κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά Β (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

**Ποσοστιαίες Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία
Βαθμονομήσεων Σειράς C**

| Χαμηλή Περιοχή | | Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία | | | |
|----------------|-------------|--------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 14/04/2008 | 22/04/2008 | 07/05/2008 | 29/05/2008 |
| Προσαρμογή | | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική |
| Πρότυπο | Συγκ. [ppm] | C_Low_a | C_Low_b | C_Low_c | C_Low_d |
| C_Low_1 | 0.00001 | 99.3% | -170.7% | -513.7% | -340.2% |
| C_Low_2 | 0.00005 | 19.6% | 1.9% | -32.8% | -123.4% |
| C_Low_3 | 0.00014 | 9.1% | 25.0% | 95.7% | 100.6% |
| C_Low_4 | 0.00046 | -1.1% | -2.1% | -9.5% | -12.5% |
| C_Low_5 | 0.00141 | -2.5% | -0.9% | -2.2% | 0.6% |
| C_Low_6 | 0.00631 | 0.1% | 0.0% | 0.1% | 0.0% |
| C_Low_7 | 0.01794 | -7.6% | -3.7% | -2.1% | - |

| Εναλλακτική Προσαρμογή | - | - | - | Πολυωνυμική |
|------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| | C_Low_a | C_Low_b | C_Low_c | C_Low_d |
| | - | - | - | -336.0% |
| | - | - | - | -122.5% |
| | - | - | - | 100.7% |
| | - | - | - | -12.5% |
| | - | - | - | 0.5% |
| | - | - | - | 0.0% |
| | - | - | - | - |

Πίνακας 4.22 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών σημείων τομής προτύπων από τα προσαρμοσμένα, για την χαμηλή μετρητική περιοχή κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά C, και οι ποσοστιαίες αποκλίσεις της εφαρμογής εναλλακτικής προσαρμογής (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Ποσοστιαίες Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία Βαθμονομήσεων Σειράς D

| Χαμηλή Περιοχή | Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------------------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
| | 09/06/2008 | 13/06/2008 | 19/06/2008 | 15/07/2008 | 24/10/2008 | 30/10/2008 | 03/11/2008 | 05/11/2008 | 12/11/2008 | 18/11/2008 | 29/01/2009 | |
| Προσαρμογή | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | |
| | D_Low_a | D_Low_b | D_Low_c | D_Low_d | D_Low_e | D_Low_f | D_Low_g | D_Low_h | D_Low_i | D_Low_j | D_Low_k | |
| Συγκ. [ppm] | | | | | | | | | | | | |
| D_Low_1 | -12.9% | -9.8% | -12.0% | -18.2% | -8.8% | 2.4% | 3.2% | -1.4% | 0.3% | -12.4% | -0.4% | |
| D_Low_2 | -1.8% | -0.3% | -8.3% | -5.2% | -8.8% | -1.2% | -1.3% | -0.9% | -1.5% | -8.1% | 0.9% | |
| D_Low_3 | -0.1% | 0.9% | 1.4% | 0.2% | 0.2% | -0.1% | -0.2% | -4.1% | 0.5% | 5.8% | -0.3% | |
| D_Low_4 | 1.1% | 0.1% | 1.0% | 1.7% | 1.5% | 0.0% | 0.1% | 2.5% | -0.1% | -1.5% | 0.1% | |
| D_Low_5 | 0.0% | 0.0% | -0.1% | -0.1% | -0.1% | 0.0% | 0.0% | -0.1% | 0.0% | 0.8% | 0.0% | |
| D_Low_6 | -3.7% | -2.7% | -4.8% | -3.0% | -1.8% | 0.0% | 0.8% | -4.2% | - | - | - | |
| Εναλλακτική Προσαρμογή | Πολυωνυμική | Πολυωνυμική | Γραμμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Γραμμική | Γραμμική | Πολυωνυμική | Γραμμική | Γραμμική | Γραμμική | |
| | D_Low_a | D_Low_b | D_Low_c | D_Low_d | D_Low_e | D_Low_f | D_Low_g | D_Low_h | D_Low_i | D_Low_j | D_Low_k | |
| | - | -5.8% | - | - | 6.6% | -12.0% | -15.7% | 12.9% | -9.8% | -26.7% | -14.7% | |
| | - | 1.3% | - | - | -2.3% | -7.2% | -9.2% | 5.0% | -5.7% | -14.0% | -5.0% | |
| | - | 0.7% | - | - | -0.5% | 0.6% | 0.7% | -4.7% | 1.0% | 6.6% | 0.4% | |
| | - | -0.2% | - | - | 0.1% | 1.3% | 1.7% | 1.2% | 0.8% | -30.9% | 1.3% | |
| | - | 0.0% | - | - | 0.0% | -0.1% | -0.1% | 0.0% | 0.0% | -5.0% | -0.1% | |
| | - | -1.8% | - | - | 2.5% | -3.7% | -4.2% | -0.5% | - | - | - | |

Πίνακας 4.23 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών σημείων τμήσης προτύπων από τα προσαρμοσμένα, για την χαμηλή μετρητική περιοχή κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά D, και οι ποσοστιαίες αποκλίσεις της εφαρμογής εναλλακτικής προσαρμογής (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Ποσοστιαίες Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία Βαθμονομήσεων Σειράς Ε

| Χαμηλή Περιοχή | Αποκλίσεις Πειραματικών από Προσαρμοσμένα Σημεία | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|--------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|--|--|
| | 12/03/2009 | 23/03/2009 | 06/04/2009 | 13/04/2009 | 27/04/2009 | 04/05/2009 | 09/09/2009 | 26/01/2010 | 01/02/2010 | 16/02/2010 | 12/05/2010 | 18/05/2010 | 25/05/2010 | | | |
| Προσφύνη | Γ.ρμμική | Γ.ρμμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Γ.ρμμική | Πολυσυνυμική | Γ.ρμμική (ΑΔ) | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | | | |
| Συγκ. [ppm] | E_Low_a | E_Low_b | E_Low_c | E_Low_d | E_Low_e | E_Low_f | E_Low_T | E_Low_g | E_Low_h | E_Low_i | E_Low_j | E_Low_k | E_Low_l | | | |
| E_Low_1 | 0,00005 | -0,6% | 2,3% | 9,2% | -1,0% | -5,5% | 2,5% | -6,6% | 4,4% | 1,9% | 3,7% | 2,4% | 1,2% | | | |
| E_Low_2 | 0,00015 | -12,3% | 0,5% | -0,9% | -3,4% | 0,4% | -2,8% | -8,8% | -1,6% | -0,7% | -1,4% | -0,9% | -0,4% | | | |
| E_Low_3 | 0,0015 | 0,9% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,7% | 0,0% | 3,4% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | | | |
| E_Low_4 | 0,004 | -0,1% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 1,7% | 0,0% | -0,5% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | 0,0% | | | |
| E_Low_5 | 0,0095 | -2,1% | -6,7% | - | - | -6,6% | 8,1% | 0,1% | 16,0% | 14,3% | 57,2% | 24,8% | 30,8% | | | |
| Εναλλακτική Προσφύνη | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Γ.ρμμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Γ.ρμμική | Πολ. | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | Πολυσυνυμική | | | |
| E_Low_a | E_Low_b | E_Low_c | E_Low_d | E_Low_e | E_Low_f | E_Low_T | E_Low_g | E_Low_h | E_Low_i | E_Low_j | E_Low_k | E_Low_l | | | | |
| -1,7% | -1,0% | -6,3% | -44,3% | 37,6% | 2,8% | -22,8% | 14,8% | -33,9% | -35,7% | -61,0% | -48,2% | -53,7% | | | | |
| 0,6% | 0,4% | -2,7% | -15,1% | 8,4% | -1,0% | -6,3% | -5,4% | -9,8% | -8,6% | -15,1% | -11,5% | -11,9% | | | | |
| 0,0% | 0,0% | 0,7% | 4,7% | -3,3% | 0,0% | 2,2% | 3,1% | 0,1% | 3,3% | 3,2% | 5,5% | 4,3% | | | | |
| 0,0% | 0,0% | -0,1% | -0,6% | 0,4% | 0,0% | -0,3% | -0,4% | 0,0% | -0,4% | -0,4% | -0,7% | -0,6% | | | | |
| 0,8% | -6,8% | - | - | 2,1% | - | -0,3% | 0,2% | 14,1% | 0,7% | -0,1% | 2,9% | 0,6% | | | | |

Πίνακας 4.24 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών σημείων προτύπων από τα προσαρμοσμένα, για την χαμηλή μετρητική περιοχή κάθε βαθμονόμησης με την Σειρά Ε, και οι ποσοστιαίες αποκλίσεις της εφαρμογής εναλλακτικής προσαρμογής (σε γκρι φόντο τα σημεία που εν τέλει απορρίφθηκαν).

Εξιιώσεις Καμπυλών Βαθμολόμησης

| Ημερσία | Βαθμολόμηση | Σμπλοκο- παιγής | Πρωτοκολο Προσαρμογής | Προσαρμογή Χημικής Περιοχής | | Προσαρμογή Υψηλής Περιοχής | |
|------------|-------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|
| | | | | Είδος | Εξίσωση | Είδος | Εξίσωση |
| 10/05/2004 | - | A_Series_a | Urplex | Γ ραμμική | Y = +2.0882610.0X +521.766 | Πολωννική | Y = -1561.456X ² +129716.4X -327.557 |
| 24/01/2005 | - | A_Series_e | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.063.009.0X +80.1223 | Πολωννική | Y = +1677.153X ² +11972.18X +40.56 |
| 21/03/2005 | - | A_Series_f | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.381799.0X +76.01615 | Πολωννική | Y = +1907.216X ² +922.4028X +719.496 |
| 02/04/2008 | - | A_Series_q | Urplex | Γ ραμμική | Y = +1.638.1350.0X -1.051.834 | Πολωννική | Y = +197.59.32X ² -2609.872X +12488.06 |
| 14/04/2005 | - | B_Series_a | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.878.342.0X +100.045 | Πολωννική | Y = +69.3.29X ² +21.046.37X +50.923 |
| 31/05/2005 | - | B_Series_b | Urplex | Γ ραμμική | Y = +2.701.283.0X -17.9749 | Πολωννική | Y = +20.065X ² +15.147.02X -84.001 |
| 13/03/2008 | - | B_Series_d | Urplex | Γ ραμμική | Y = +6.994.002.0X +95.25757 | Πολωννική | Y = -317.03.8X ² +1607.61.6X +917.61 |
| 28/03/2008 | - | B_Series_e | Urplex | Γ ραμμική | Y = +5.611.645.0X +96.603.96 | Πολωννική | Y = -319.57.34X ² +1.69.557.6X +970.057 |
| 14/04/2008 | - | C_Series_a | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.145.4740.0X +551.288 | Πολωννική | Y = -120.2.458X ² +173.848.0X +144.3719 |
| 22/04/2008 | - | C_Series_b | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.058.7000.0X +1.112.067 | Πολωννική | Y = -461.4.385X ² +184.636.8X -185.796 |
| 07/05/2008 | - | C_Series_c | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.471.1630.0X +3.188.973 | Πολωννική | Y = -165.4.487X ² +2.085.13.5X -93.826 |
| 29/05/2008 | - | C_Series_d | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.070.9800.0X +4.222.502 | Πολωννική | Y = +271.63.83X ² +182.096.4X +300.399 |
| 09/06/2008 | VIII | D_Series_a | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.153.9650.0X +2.51.946 | Πολωννική | Y = -296.5.198X ² +188.653.1X +130.065 |
| 13/06/2008 | IX | D_Series_b | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.130.9320.0X +3.57.077 | Πολωννική | Y = -361.6.581X ² +185.253.5X +126.869 |
| 19/06/2008 | X | D_Series_c | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.807.5850.0X +5.59.889 | Πολωννική | Y = -102.36.13X ² +3.05.382.9X -22.486 |
| 15/07/2008 | XI | D_Series_d | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.767.6380.0X +7.41.402 | Πολωννική | Y = -155.30.89X ² +3.07.865.9X -12.821 |
| 24/10/2008 | XII | D_Series_e | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.982.0440.0X +5.31.334 | Πολωννική | Y = -284.2.884X ² +3.12.434.0X +208.716 |
| 30/10/2008 | XIII | D_Series_f | Urplex | Πολωννική | Y = -205.562.900.0X ² +391.559.40.0X +180.927 | Πολωννική | Y = -149.9.5X ² +305.04.5.6X +105.97 |
| 09/11/2008 | XIV | D_Series_g | Urplex | Πολωννική | Y = -272.404.000.0X ² +398.359.00.0X +81.1.23 | Πολωννική | Y = -144.78.35X ² +3.17.967.5X -1.025 |
| 05/11/2008 | XV | D_Series_h | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.714.5460.0X +3.77.521 | Πολωννική | Y = -226.66.96X ² +3.03.811.8X -109.833 |
| 12/11/2008 | XVI | D_Series_i | Urplex | Πολωννική | Y = -140.261.700.0X ² +380.246.60.0X +221.874 | Πολωννική | Y = +931.3.591X ² +297.994.4X +204.119 |
| 18/11/2008 | XVII | D_Series_j | Urplex | Πολωννική | Y = -190.986.400.0X ² +376.395.40.0X +502.672 | Πολωννική | Y = -119.13.43X ² +3.01.042.7X -8.373 |
| 29/01/2009 | XVIII | D_Series_k | Urplex | Πολωννική | Y = -197.874.300.0X ² +380.059.30.0X +107.238 | Πολωννική | Y = -129.09.59X ² +3.10.265.1X +160.592 |
| 12/03/2009 | XIX | E_Series_a | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.683.88430.0X +2.60.828 | Πολωννική | Y = -158.42.91X ² +305.247.9X -904.103 |
| 23/03/2009 | XX | E_Series_b | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.809.0810.0X +5.5.639 | Πολωννική | Y = -112.01.97X ² +303.854.9X -2.77.203 |
| 06/04/2009 | XXI | E_Series_c | Urplex | Πολωννική | Y = -159.122.900.0X ² +383.857.20.0X +34.337 | Πολωννική | Y = -123.75.46X ² +302.877.7X -214.751 |
| 13/04/2009 | XXII | E_Series_d | Urplex | Πολωννική | Y = -965.025.200.0X ² +4.05.097.20.0X -204.988 | Πολωννική | Y = -111.66.84X ² +297.217.6X +165.717 |
| 27/04/2009 | XXIII | E_Series_e | Urplex | Πολωννική | Y = +741.797.400.0X ² +367.549.00.0X +226.992 | Πολωννική | Y = -182.75.04X ² +304.700.3X -20.842 |
| 04/05/2009 | XXIV | E_Series_f | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.724.7170.0X +1.82.354 | Πολωννική | Y = -153.90.17X ² +308.375.6X -115.833 |
| 08/09/2009 | H3P-O4A | E_Series_T | 2MH3PO4 | Πολωννική | Y = -560.920.300.0X ² +4.78.244.90.0X -66.289 | Πολωννική | Y = -205.15.72X ² +378.186.1X +469.968 |
| 26/01/2010 | XXV | E_Series_g | Urplex | Γ ραμμική | Y = +3.655.8590.0X +5.76.749 | Πολωννική | Y = -255.37.16X ² +319.399.0X +20.546 |
| 07/02/2010 | XXVI | E_Series_h | Urplex | Πολωννική | Y = -687.694.200.0X ² +395.7587.00.0X -61.272 | Πολωννική | Y = -211.14.5X ² +3.110.36.2X +141.372 |
| 16/02/2010 | XXVII | E_Series_i | Urplex | Πολωννική | Y = -663.162.000.0X ² +389.9556.00.0X -57.277 | Πολωννική | Y = -211.60.02X ² +3.09.250.5X +106.318 |
| 12/05/2010 | XXVIII | E_Series_j | Urplex | Πολωννική | Y = -115.105.5000.0X ² +41.159.990.0X -197.262 | Πολωννική | Y = -199.36.18X ² +3.12.714.9X +167.0347 |
| 18/05/2010 | XXIX | E_Series_k | Urplex | Πολωννική | Y = -897.961.600.0X ² +4.01.261.30.0X -19.671 | Πολωννική | Y = -257.26.82X ² +3.20.360.0X +155.865 |
| 25/05/2010 | XXX | E_Series_l | Urplex | Πολωννική | Y = -980.201.500.0X ² +4.08.1426.00.0X +20.411 | Πολωννική | Y = -302.64.26X ² +3.23.642.3X +129.793 |
| 31/05/2010 | XXXI | E_Series_m | Urplex | Πολωννική | Y = -114.654.6000.0X ² +40.210.280.0X -122.693 | Πολωννική | Y = -287.62.06X ² +3.16.669.0X +249.749 |

Πίνακας 4.25 - Εξιιώσεις καμπυλών βαθμολόμησης όλων των διεξαχθεισών βαθμολογήσεων με την ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Αρχείο Υποστρώματος ΚΡΑ-11 ΕΠΤ-ΕΜΠ

| Βαθμονόμηση | Κωδική Ονομασία Δείγματος | Ημερομηνία | Σημείο Τομής Έντασης | |
|--------------|---------------------------|------------|----------------------|---------------|
| | | | Χαμηλή Περιοχή | Υψηλή Περιοχή |
| A_Series_a | Bckgrd_01 | 06/05/2004 | 682 | 8 |
| A_Series_e | Bckgrd_06 | 24/01/2005 | 219 | 2 |
| A_Series_f | Bckgrd_07 | 21/03/2005 | 294 | 1 |
| B_Series_a | Bckgrd_08 | 14/04/2005 | 183 | 0 |
| B_Series_b | Bckgrd_09 | 30/05/2005 | 154 | 0 |
| B_Series_d | Bckgrd_12 | 13/03/2008 | 2156 | 13 |
| B_Series_e | Bckgrd_13 | 28/03/2008 | 1675 | 5 |
| A_Series_g | Bckgrd_14 | 02/04/2008 | 1647 | 10 |
| C_Series_a | Bckgrd_16 | 14/04/2008 | 1840 | 10 |
| C_Series_b | Bckgnd_18 | 22/04/2008 | 2662 | 15 |
| C_Series_c | Bckgnd_20 | 07/05/2008 | 1877 | 9 |
| C_Series_d | Bckgnd_22 | 29/05/2008 | 1392 | 5 |
| D_Series_a | Bckgnd_23 | 09/06/2008 | 1348 | 9 |
| D_Series_b | Bckgnd_24 | 13/06/2008 | 1326 | 7 |
| D_Series_c | Bckgnd_25 | 19/06/2008 | 1284 | 8 |
| D_Series_d | BckGnd_26 | 15/07/2008 | 1225 | 9 |
| D_Series_e | Bckgnd_27 | 24/10/2008 | 1328 | 6 |
| D_Series_f | BckGnd_28 | 30/10/2008 | 941 | 4 |
| D_Series_g | BckGnd_29 | 03/11/2008 | 900 | 7 |
| D_Series_h | BckGnd_30 | 05/11/2008 | 926 | 6 |
| D_Series_i | BckGnd_31 | 12/11/2008 | 1031 | 4 |
| D_Series_j | BckGnd_32 | 19/11/2008 | 996 | 5 |
| D_Series_k* | BckGnd_33 | 29/01/2009 | 681 | 13 |
| E_Series_a | bgd090312a | 12/03/2009 | 1051 | 6 |
| E_Series_b | bgd090323a | 23/03/2009 | 1093 | 7 |
| E_Series_c | bgd090406a | 06/04/2009 | 1000 | 4 |
| E_Series_d | bgd090413a | 13/04/2009 | 921 | 5 |
| E_Series_e | bgd090427a | 27/04/2009 | 998 | 6 |
| E_Series_f | bgd090504a | 04/05/2009 | 1099 | 6 |
| E_Series_T** | bgd090908a | 08/09/2009 | 897 | 8 |
| E_Series_g | bgd100126a | 26/01/2010 | 1157 | 6 |
| E_Series_h | bgd100201a | 01/02/2010 | 918 | 2 |
| E_Series_i | bgd100216a | 16/02/2010 | 862 | 6 |
| E_Series_j | bgd100512a | 12/05/2010 | 953 | 4 |
| E_Series_k | bgd100518a | 18/05/2010 | 851 | 3 |
| E_Series_l | bgd100525a | 24/05/2010 | 762 | 6 |
| E_Series_m | bgd100531a | 31/05/2010 | 861 | 10 |

* Βαθμονόμηση με χρήση εναλλακτικών φιαλιδίων χαλαζία

** Βαθμονόμηση με συμπλοκοποιητή φωσφορικού οξέως

1η Περίοδος Λειτουργίας

2η Περίοδος Λειτουργίας

Πίνακας 4.26 - Καταγεγραμμένο υπόστρωμα σε όλες τις βαθμονομήσεις με την ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

| Υπόστρωμα Εναλλακτικών Υλικών | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|------------------------------------|---------------------------------------|
| Μέση Τιμή Σημείων Τομής Υποστρώματος (Σειρές D και E) | | | Σημείο Τομής (Τυχαίες Mov.) | Τυπική Απόκλιση (Τυχαίες Mov.) |
| | | | 1036 | 170 |
| Σημείο Τομής Υποστρώματος Βαθμονόμησης με Εναλλακτικό Συμπλοκοποιητή (πρότυπα Σειράς E) | | | Σημείο Τομής (Τυχαίες Mov.) | Αβεβαιότητα (Τυχαίες Mov.) |
| | | | E_Series_T | bgd090908a |
| <p>Ποσοστιαίο Σχετικό Σφάλμα <input type="text" value="13%"/></p> <p>u-value <input type="text" value="0.81"/></p> <p><i>Επίπεδο Εμπιστοσύνης 90%</i> <input type="text" value="Στατιστικά Μη-Σημαντική Διαφορά"/></p> <p><i>Επίπεδο Εμπιστοσύνης 95%</i> <input type="text" value="Στατιστικά Μη-Σημαντική Διαφορά"/></p> | | | | |
| Σημείο Τομής Υποστρώματος Βαθμονόμησης με Εναλλακτικά Φιαλίδια (πρότυπα Σειράς D) | | | Σημείο Τομής (Τυχαίες Mov.) | Αβεβαιότητα (Τυχαίες Mov.) |
| | | | D_Series_k | BckGnd_33 |
| <p>Ποσοστιαίο Σχετικό Σφάλμα <input type="text" value="34%"/></p> <p>u-value <input type="text" value="2.06"/></p> <p><i>Επίπεδο Εμπιστοσύνης 90%</i> <input type="text" value="Στατιστικά Σημαντική Διαφορά"/></p> <p><i>Επίπεδο Εμπιστοσύνης 95%</i> <input type="text" value="Στατιστικά Σημαντική Διαφορά"/></p> | | | | |

Πίνακας 4.27 - Στατιστική αξιολόγηση της επιρροής χρήσης εναλλακτικών υλικών ανάλυσης και αντιδραστηρίων στην καταγραφή υποστρώματος.

Μετρήσεις Κενών Δειγμάτων Ελέγχου Τύπου IChkBlk

| Βαθμονόμηση | Ημ/νία Μέτρησης | Τύπος Δείγματος | Κωδική Ονομασία | Περιγραφή Δείγματος | Συγκ. (ppt) | Αβεβ. (ppt) |
|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-------------|-------------|
| A_Series_a | 11/05/2004 | IChkBlk | Blank_01 | Initial Check Blank | -33.9 | -2.1 |
| A_Series_e | 25/01/2005 | IChkBlk | Blank_12 | - | -168.0 | -23.0 |
| A_Series_f | 28/03/2005 | IChkBlk | Blank15 | 1.5ml Uraplex 1ml H2O deion. | 292.0 | 18.0 |
| Μέση Τιμή Ανιχνευμένης Συγκέντρωσης Κενών Δειγμάτων | | | | | 30.0 | 236.6 |
| E_Series_b | 23/03/2009 | IChkBlk | 090323b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 61.7 | 1.1 |
| E_Series_d | 13/04/2009 | IChkBlk | bgd090413b | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 14.5 | 0.6 |
| E_Series_e | 27/04/2009 | IChkBlk | 090427b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -3.9 | -0.7 |
| E_Series_f | 04/05/2009 | IChkBlk | 090504b002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -10.9 | -2.0 |
| E_Series_g | 26/01/2010 | IChkBlk | 100126b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -18.9 | -1.8 |
| E_Series_h | 01/02/2010 | IChkBlk | 100201b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.8 | 0.5 |
| E_Series_i | 16/02/2010 | IChkBlk | 100216b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 9.7 | 0.3 |
| E_Series_j | 12/05/2010 | IChkBlk | 100512b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.5 | 1.1 |
| E_Series_k | 18/05/2010 | IChkBlk | 100518b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 4.8 | 0.4 |
| E_Series_l | 24/05/2010 | IChkBlk | 100525b001 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Uraplex | 1.5 | 0.3 |
| E_Series_m | 31/05/2010 | IChkBlk | 100531b001 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Uraplex | 10.5 | 1.1 |
| Μέση Τιμή Ανιχνευμένης Συγκέντρωσης Κενών Δειγμάτων | | | | | 7.3 | 20.5 |

Πίνακας 4.28 - Μετρήσεις ελέγχου για το σημείο όπου η καμπύλη βαθμονόμησης τέμνει τους άξονες (βαθμονομήσεις με την Σειρά E).

Μετρήσεις Κενών Δειγμάτων Ελέγχου Τύπου CChkBlk

| | | | | | | |
|----------|------------|---------|----------|-------------------------------------------|--------|-------|
| A_Series | 04/06/2004 | CChkBlk | Blank_03 | Blank sample - D.I. Water | -29.6 | -4.4 |
| | 07/06/2004 | CChkBlk | Blank_04 | Blank Sample - D.I. Water | 114.3 | 7.3 |
| | 07/06/2004 | CChkBlk | Blank_05 | Blank Sample - D.I. Water | 91.9 | 6.2 |
| | 07/06/2004 | CChkBlk | Blank_06 | Blank Sample - D.I. Water | -23.4 | -2.2 |
| | 08/06/2004 | CChkBlk | Blank_07 | Blank Sample - D.I. Water1 | -17.6 | -1.4 |
| | 02/09/2004 | CChkBlk | Blank_11 | Blank 1.5ml Uraplex + 1ml deionized water | 186.2 | 11.3 |
| | 02/02/2005 | CChkBlk | Blank_13 | - | -196.6 | -18.6 |
| | 15/02/2005 | CChkBlk | Blank_14 | A/High/3 1.39e-01ppm1 | -144.9 | -15.2 |
| | 21/03/2005 | CChkBlk | Blank14 | Blank - 1ml D.I. water | 236.3 | 255.3 |

Πίνακας 4.29^α - Μετρήσεις ελέγχου διακύμανσης υποστρώματος (βαθμονομήσεις με την Σειρά A).

| Μετρήσεις Κενών Δειγμάτων Ελέγχου Τύπου CChkBlk | | | | | | |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------------------|-------------|-------------|
| Βαθμονόμηση | Ημ/νία Μέτρησης | Τύπος Δείγματος | Κωδική Ονομασία | Περιγραφή Δείγματος | Συγκ. (ppt) | Αβεβ. (ppt) |
| E_Series_d | 13/04/2009 | IChkBlk | bgd090413b | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 14.5 | 0.6 |
| | 14/04/2009 | CChkBlk | 090414b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -14.4 | -6.8 |
| E_Series_e | 27/04/2009 | IChkBlk | 090427b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -3.9 | -0.7 |
| | 28/04/2009 | CChkBlk | 090428b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 0.5 | 0.0 |
| | 29/04/2009 | CChkBlk | 090429b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -6.2 | -0.1 |
| | 30/04/2009 | CChkBlk | 090430b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -1.3 | 0.0 |
| E_Series_f | 04/05/2009 | IChkBlk | 090504b002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -10.9 | -2.0 |
| | 04/05/2009 | CChkBlk | 090504b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -1.0 | -0.1 |
| | 05/05/2009 | CChkBlk | 090505b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -8.8 | -1.6 |
| | 06/05/2009 | CChkBlk | 090506b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -7.4 | -1.4 |
| E_Series_T | 09/09/2009 | CChkBlk | 090909b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 1.4 | 0.0 |
| | 10/09/2009 | CChkBlk | 090910b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | -214.8 | -425.7 |
| | 11/09/2009 | CChkBlk | 090911b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 3.0 | 0.2 |
| | 14/09/2009 | CChkBlk | 090914b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 93.9 | 4.5 |
| | 16/09/2009 | CChkBlk | 090916b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 4.1 | 0.5 |
| | 17/09/2009 | CChkBlk | 090917b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 75.2 | 3.7 |
| | 23/09/2009 | CChkBlk | 090923b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 16.9 | 0.9 |
| | 25/09/2009 | CChkBlk | 090925b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 1.4 | 0.0 |
| | 28/09/2009 | CChkBlk | 090928b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 19.3 | 0.9 |
| | 29/09/2009 | CChkBlk | 090929b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.9 | 0.7 |
| | 30/09/2009 | CChkBlk | 090930b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 2.9 | 0.5 |
| | 01/10/2009 | CChkBlk | 091001b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 0.6 | 0.2 |
| | 02/10/2009 | CChkBlk | 091002b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 1.0 | 0.3 |
| | 06/10/2009 | CChkBlk | 091006b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 48.1 | 2.4 |
| | 08/10/2009 | CChkBlk | 091008b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.6 | 0.4 |
| | 19/10/2009 | CChkBlk | (10 Μετρήσεις) | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 (LLD Check) | 0.2 | 1.6 |
| 25/01/2010 | CChkBlk | 100125b001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml 0.8N HNO3 | 4.7 | 0.3 | |
| E_Series_g | 26/01/2010 | IChkBlk | 100126b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -18.9 | -1.8 |
| | 27/01/2010 | CChkBlk | 100127b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -17.9 | -2.5 |
| | 29/01/2010 | CChkBlk | 100129b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -17.6 | -2.9 |
| E_Series_h | 01/02/2010 | IChkBlk | 100201b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.8 | 0.5 |
| | 01/02/2010 | CChkBlk | 100201b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | -15.7 | -0.3 |
| | 03/02/2010 | CChkBlk | 100203b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 1.6 | 0.0 |
| | 04/02/2010 | CChkBlk | (10 Μετρήσεις) | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 (LLD Check) | 0.5 | 0.9 |
| | 05/02/2010 | CChkBlk | 100205b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 3.2 | 0.5 |
| | 08/02/2010 | CChkBlk | 100208b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 15.1 | 0.7 |
| E_Series_j | 16/02/2010 | IChkBlk | 100216b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 9.7 | 0.3 |
| | 17/02/2010 | CChkBlk | 100217b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 8.2 | 0.5 |
| E_Series_j | 12/05/2010 | IChkBlk | 100512b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.5 | 1.1 |
| | 13/05/2010 | CChkBlk | 100513b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 3.0 | 0.6 |
| E_Series_k | 18/05/2010 | IChkBlk | 100518b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 4.8 | 0.4 |
| | 19/05/2010 | CChkBlk | 100519b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 5.6 | 1.3 |
| E_Series_l | 25/05/2010 | IChkBlk | 100525b002 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Uraplex | 1.5 | 0.3 |
| | 25/05/2010 | CChkBlk | 100525b001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | 3.7 | 0.4 |
| | 26/05/2010 | CChkBlk | 100526b001 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Uraplex | 7.6 | 0.7 |
| | 27/05/2010 | CChkBlk | 100527b001 | 1.0ml 0.8N HNO3 + 1.5ml Uraplex | 3.3 | 0.4 |

Πίνακας 4.29^β - Μετρήσεις ελέγχου διακύμανσης υποστρώματος, και μετρήσεις αρχικού ελέγχου υποστρώματος (βαθμονομήσεις με την Σειρά E).

Υπολογισμός Ορίου Ανίχνευσης U-238 της Μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ

| Μέτρηση | 22/04/2008 | 09/06/2008 | 30/10/2008 | 27/01/2009 | Μέτρηση | 19/10/2009 | 04/02/2010 |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| | Σημείο Τομής | Σημείο Τομής | Σημείο Τομής | Σημείο Τομής | | Συγκέντρ. [ppt] | Συγκέντρ. [ppt] |
| 1 | 2588 | 1460 | 923 | 942 | 1 | -3.31 | -1.03 |
| 2 | 2523 | 1156 | 953 | 699 | 2 | -0.86 | 0.95 |
| 3 | 2506 | 1430 | 924 | 831 | 3 | -0.30 | 1.24 |
| 4 | 2417 | 1342 | 900 | 1190 | 4 | 1.41 | -0.13 |
| 5 | 2451 | 1363 | 978 | 699 | 5 | 2.23 | 2.01 |
| 6 | 2602 | 1346 | 936 | 690 | 6 | 1.37 | 0.13 |
| 7 | 2410 | 1334 | 849 | 737 | 7 | 0.90 | -0.24 |
| 8 | 2438 | 1353 | 898 | 720 | 8 | -1.02 | -0.21 |
| 9 | 2427 | 1328 | 874 | 772 | 9 | 1.39 | 0.53 |
| 10 | 2370 | 1347 | 974 | 682 | 10 | 0.39 | 1.25 |
| μ | 2473 | 1346 | 921 | 796 | μ | 0.22 | 0.45 |
| σ | 78 | 80 | 42 | 160 | σ | 1.63 | 0.91 |
| 3σ | 235 | 239 | 125 | 480 | * Ενωλλάκτικός Συμπλοκοποιητής | | |
| μ+3σ | 2708 | 1585 | 1046 | 1276 | | | |

| Κατώτερο Όριο Ανίχνευσης (LLD) (σε ng/L ή ppt) | | | | | | | |
|------------------------------------------------|------|------|------|------|----|------|------|
| x | 52.2 | 42.3 | 22.1 | 30.8 | 3σ | 4.90 | 2.74 |

LLD Ουρανίου της Μονάδας ΚΡΑ-11 άλλων Ερευνητών

| Περιβαλλοντικά Δείγματα | Brina et al. [27, 46] | Sowder et al. [69] | Humaid et al. [81] | Medley et al. [43] | Elliston et al. [50] |
|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | 1 ppt | 2 ppt | 4 ppt | 7 ppt | 9 ppt |

| Βιολογικά Δείγματα | Hedaya et al. [67] | Ejnik et al. [44] | Moore et al. [66] |
|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | 24 ppt | 50 ppt | 60 ppt |

Πίνακας 4.30 - Κατώτερο όριο ανίχνευσης ουρανίου της ΚΡΑ στην βιβλιογραφία (κάτω) και προσδιορισμός του κατώτερου ορίου ανίχνευσης ουρανίου της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ σε διάφορα χρονικά στάδια (επάνω).

4.5 Σχήματα Κεφαλαίου



Σχήμα 4.1 - Η πρότυπη πηγή WRC006.



Σχήμα 4.2 - Τα φιαλίδια τύπου LSC.



Σχήμα 4.3 - Επίδραση αραιού νιτρικού οξέως στο πλαστικό πώμα των φιαλιδίων τύπου LSC. Δεξιά, το προστατευτικό μαξιλαράκι είναι σε πλήρη αποσύνθεση.



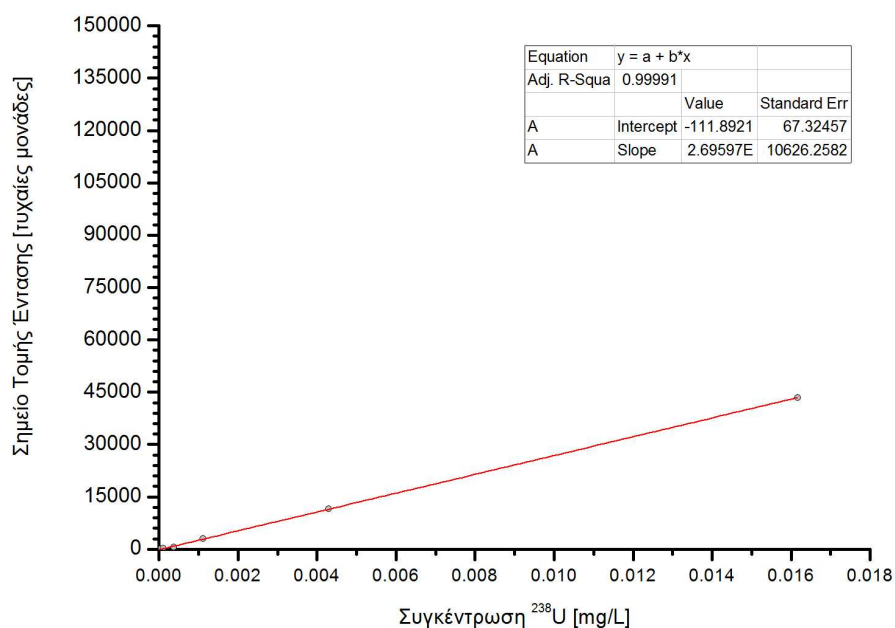
Σχήμα 4.4 - Γυάλινο δοχείο με ειδικό σφράγισμα, για τοποθέτηση φιαλιδίων τύπου LSC σε λουτρό νιτρικού οξέως.



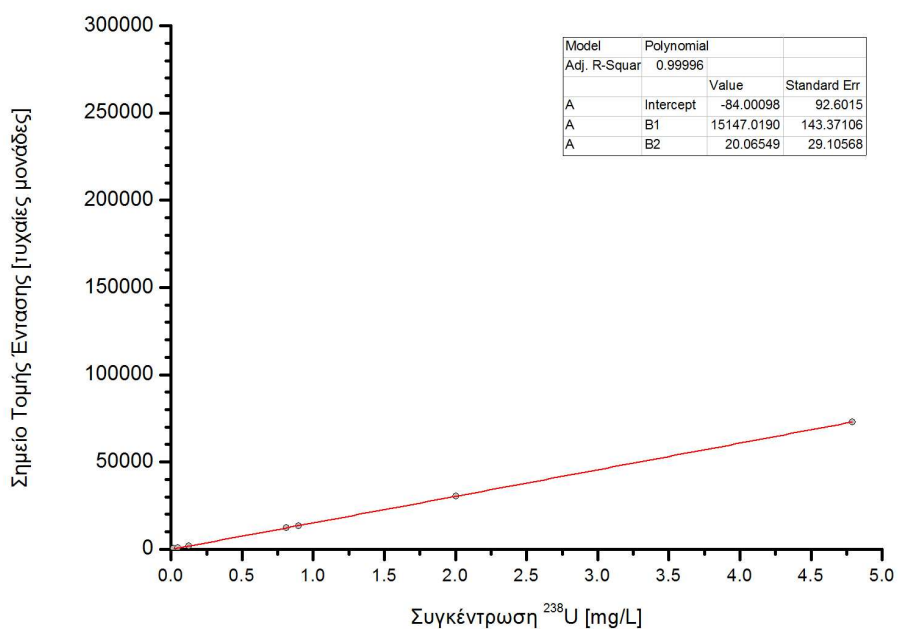
Σχήμα 4.5 - Το πλήρες σετ της Σειράς προτύπων D.



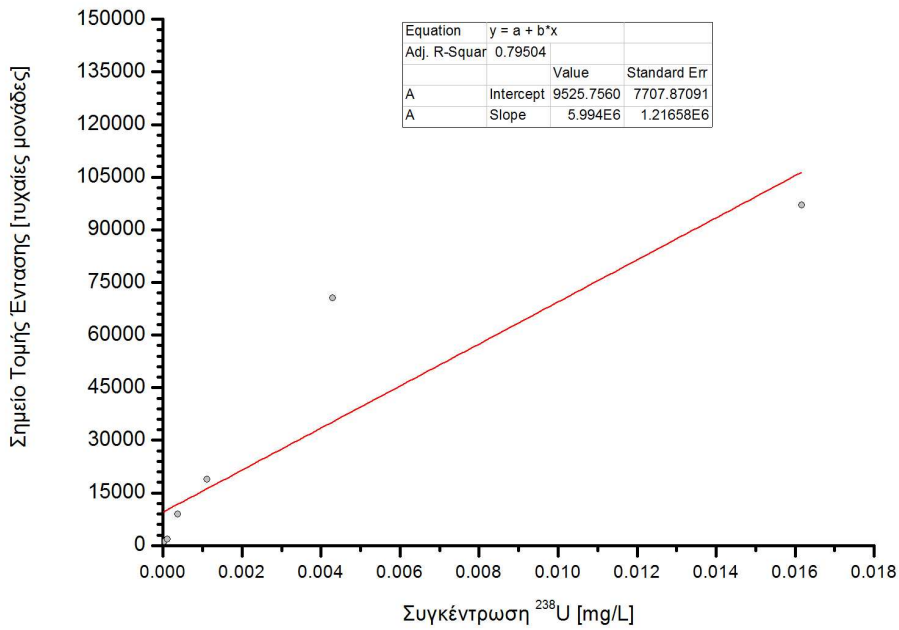
Σχήμα 4.6 - Το πλήρες σετ της Σειράς προτύπων E.



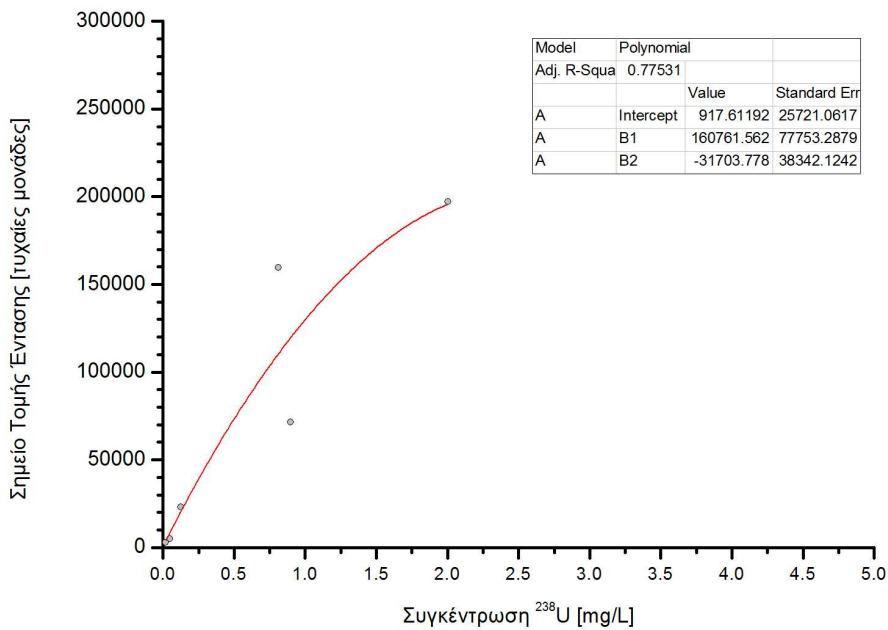
Σχήμα 4.7 - Προσαρμογή καμπύλης αναδρομής (χαμηλή περιοχή) σε βαθμονόμηση με την Σειρά Β (Μάιος 2005). Η ανιχνευόμενη ένταση (σημείο τομής) είναι χαμηλή λόγω εξασθενημένου laser.



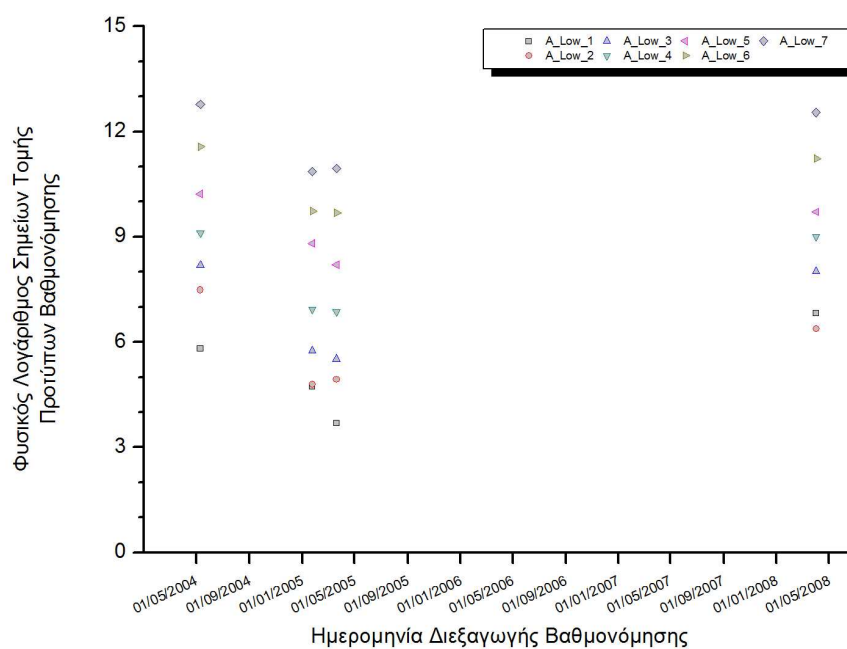
Σχήμα 4.8 - Προσαρμογή καμπύλης αναδρομής (υψηλή περιοχή) σε βαθμονόμηση με την Σειρά Β (Μάιος 2005). Η ανιχνευόμενη ένταση (σημείο τομής) είναι χαμηλή λόγω εξασθενημένου laser.



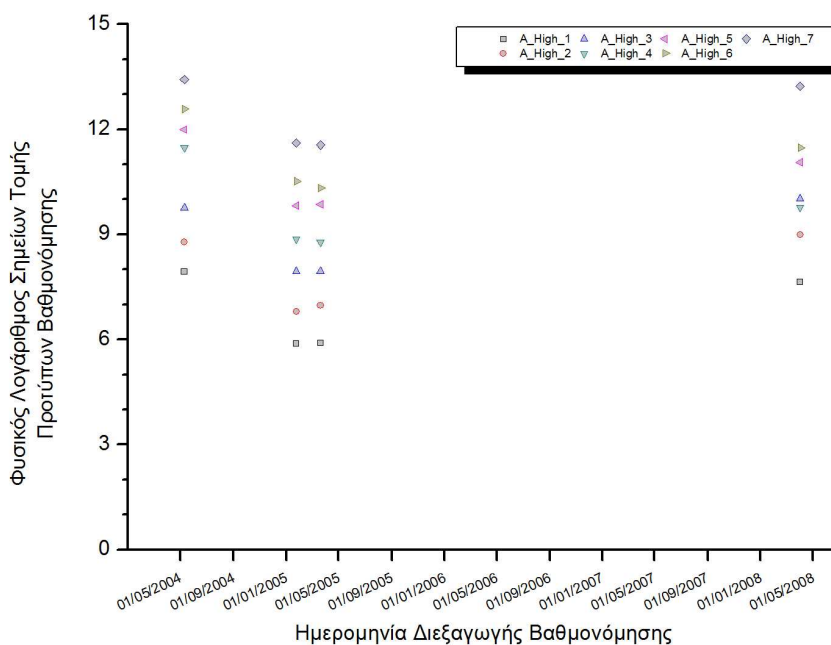
Σχήμα 4.9 - Προσαρμογή καμπύλης αναδρομής (χαμηλή περιοχή) σε βαθμονόμηση με την Σειρά Β (Μάρτιος 2008). Η ανιχνευόμενη ένταση (σημείο τομής) επανήλθε στα αναμενόμενα επίπεδα, αλλά η απόκριση έχασε την γραμμικότητά της.



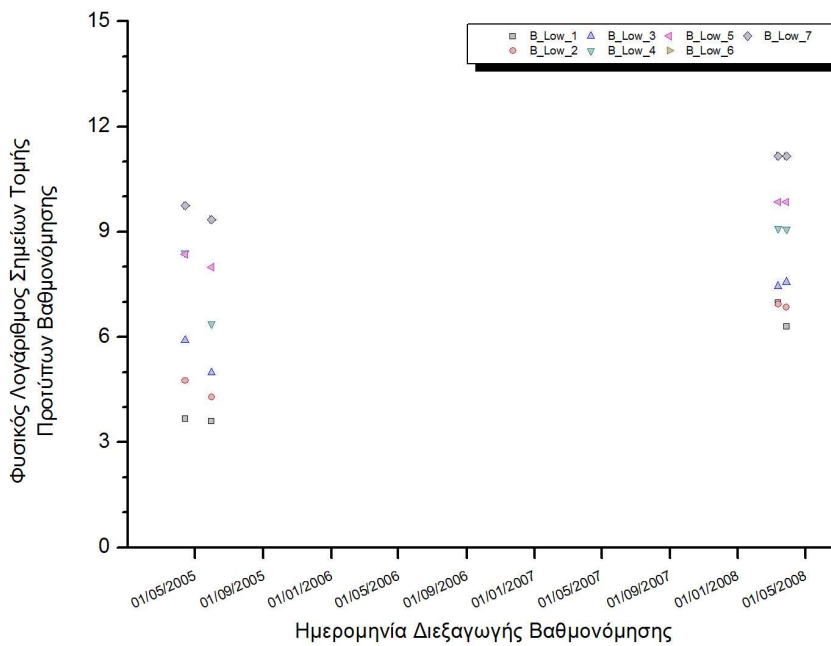
Σχήμα 4.10 - Προσαρμογή καμπύλης αναδρομής (χαμηλή περιοχή) σε βαθμονόμηση με την Σειρά Β (Μάρτιος 2008). Η ανιχνευόμενη ένταση (σημείο τομής) επανήλθε στα αναμενόμενα επίπεδα, αλλά η απόκριση έχασε την γραμμικότητά της.



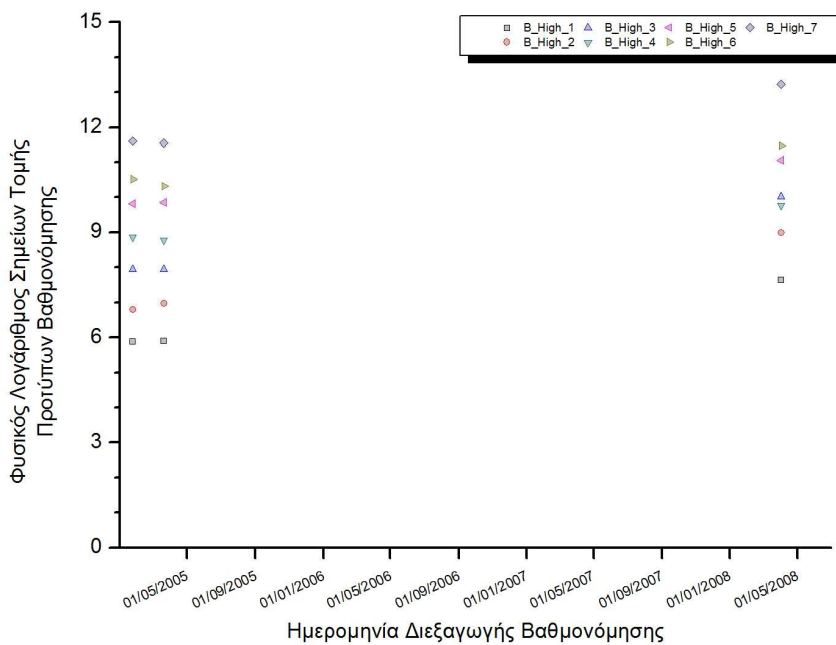
Σχήμα 4.11 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς A σε βάθος χρόνου (χαμηλή περιοχή).



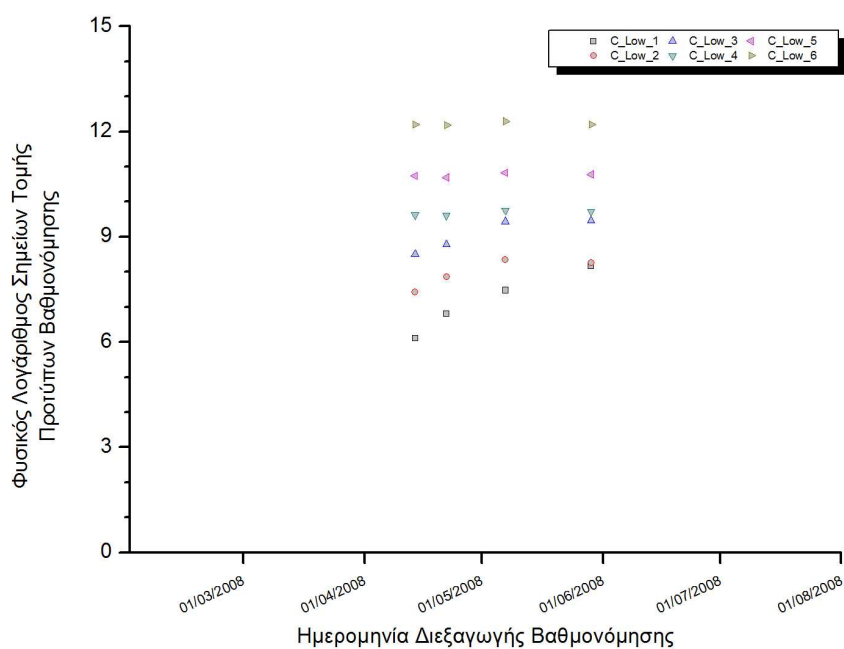
Σχήμα 4.12 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς A σε βάθος χρόνου (υψηλή περιοχή).



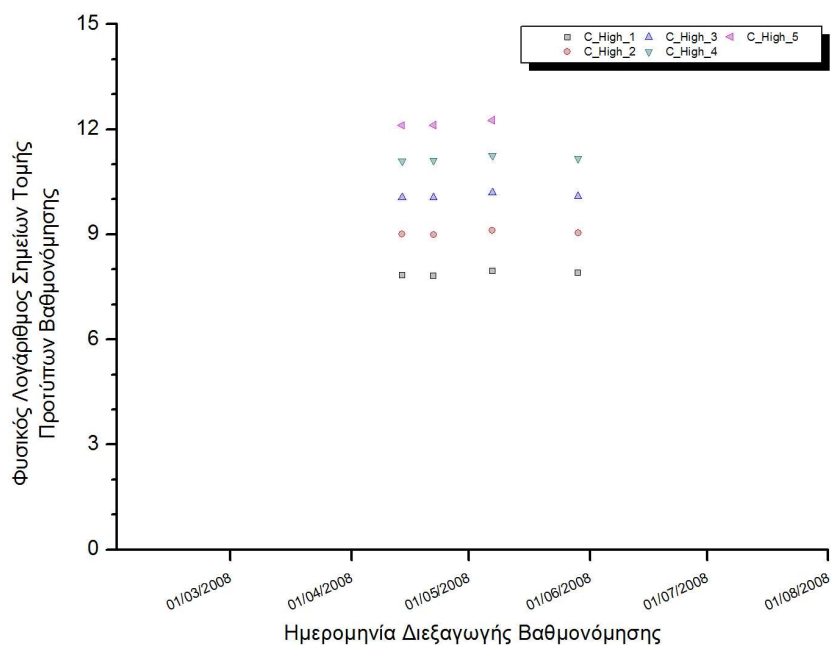
Σχήμα 4.13 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς Β σε βάθος χρόνου (χαμηλή περιοχή).



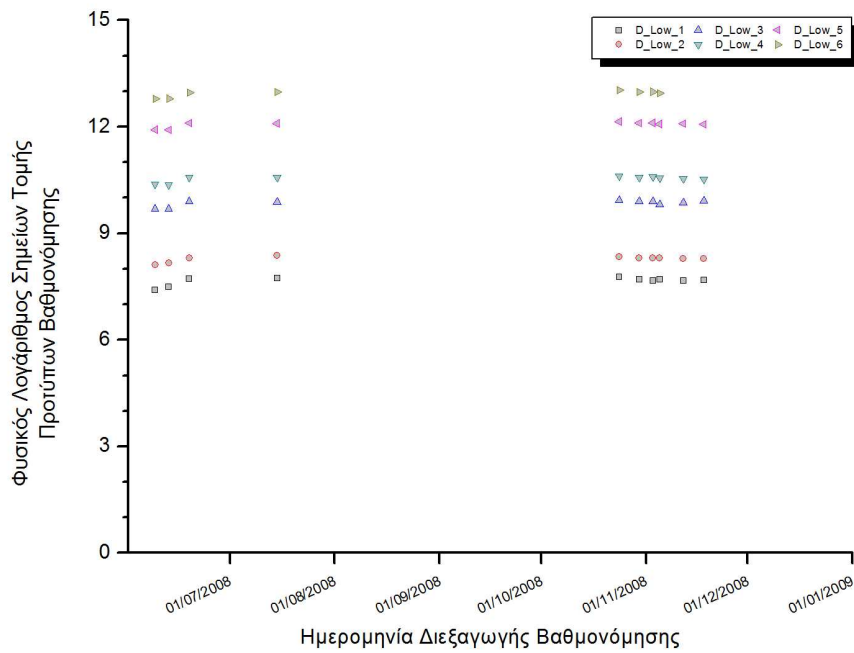
Σχήμα 4.14 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς Β σε βάθος χρόνου (υψηλή περιοχή).



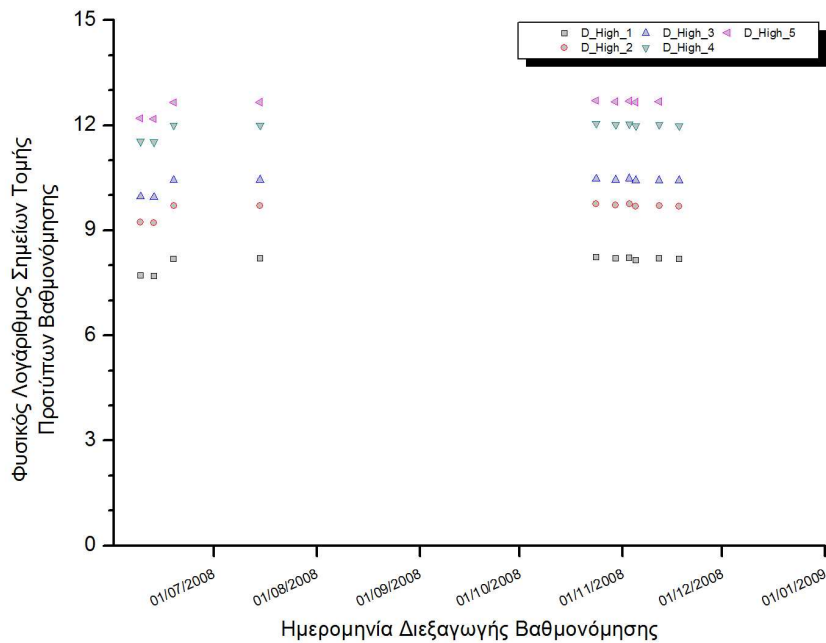
Σχήμα 4.15 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς C σε βάθος χρόνου (χαμηλή περιοχή).



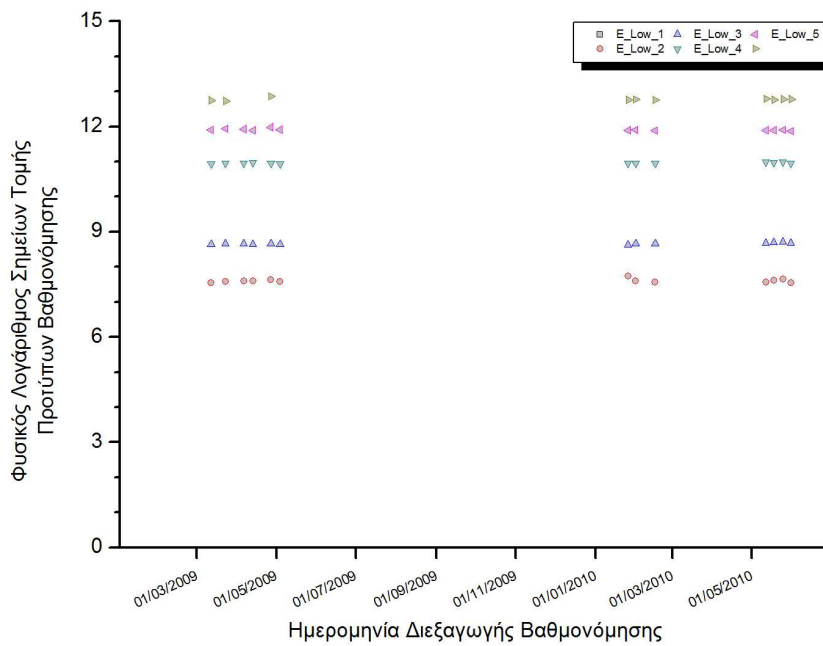
Σχήμα 4.16 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς C σε βάθος χρόνου (υψηλή περιοχή).



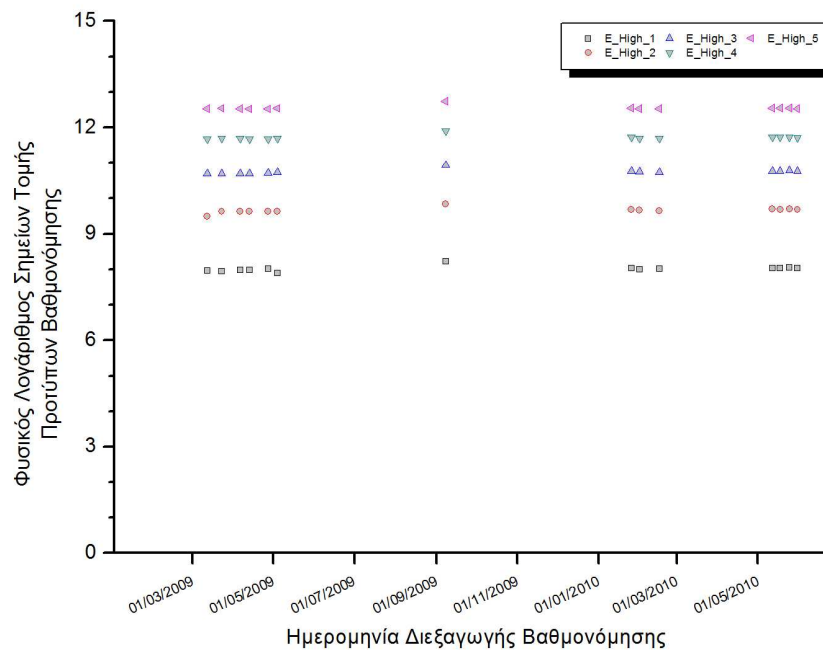
Σχήμα 4.17 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς D σε βάθος χρόνου (χαμηλή περιοχή).



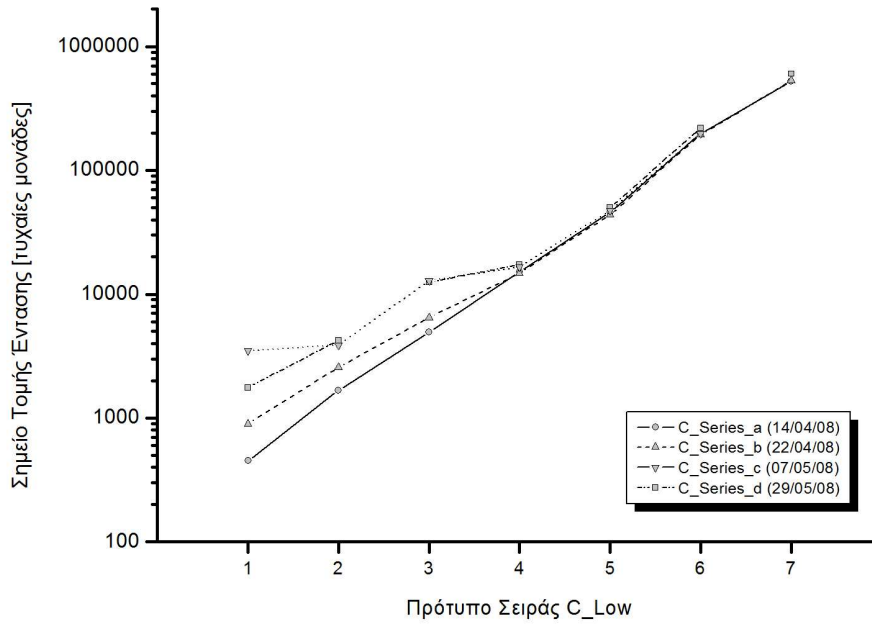
Σχήμα 4.18 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς D σε βάθος χρόνου (υψηλή περιοχή).



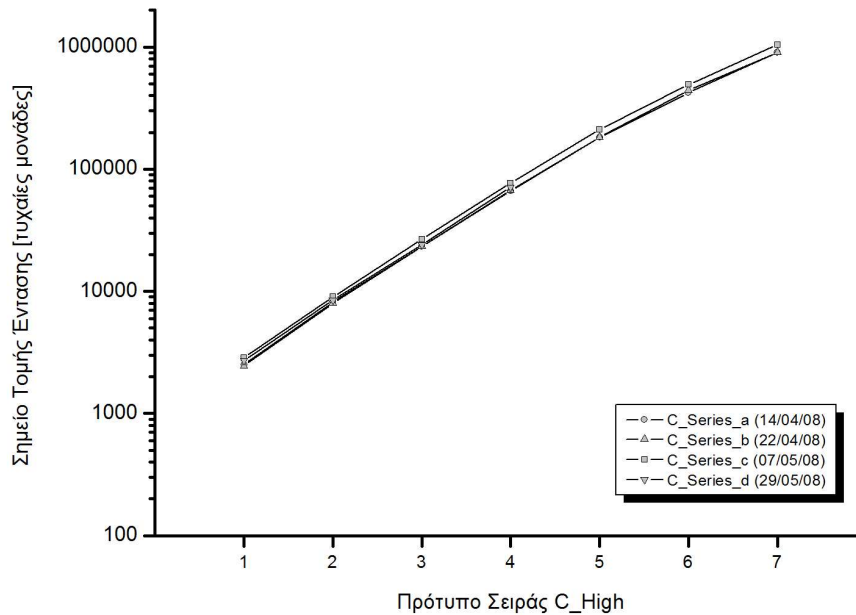
Σχήμα 4.19 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς E σε βάθος χρόνου (χαμηλή περιοχή).



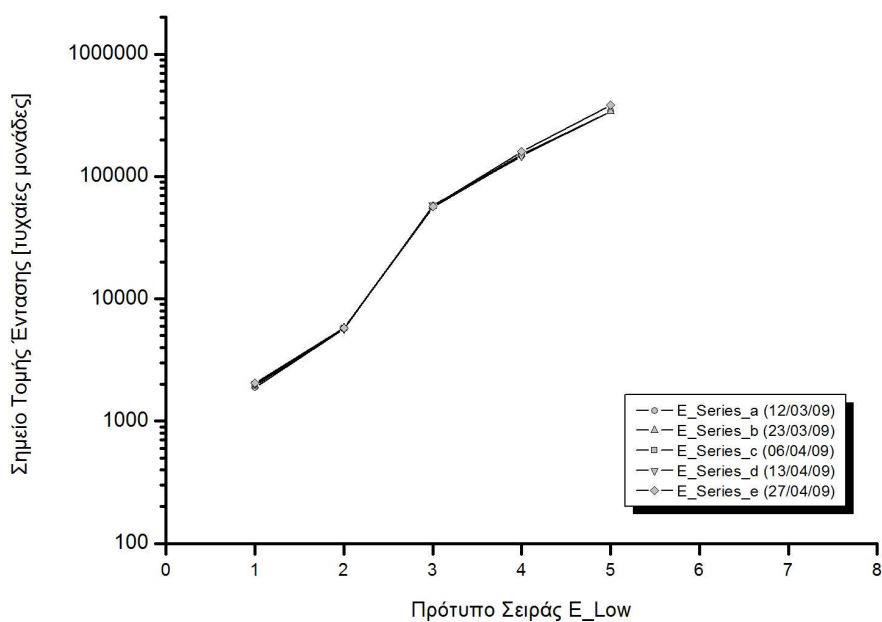
Σχήμα 4.20 - Ανιχνευόμενη ένταση (εκφρασμένη από τον φυσικό λογάριθμο του σημείου τομής) για κάθε πρότυπο της Σειράς E σε βάθος χρόνου (υψηλή περιοχή).



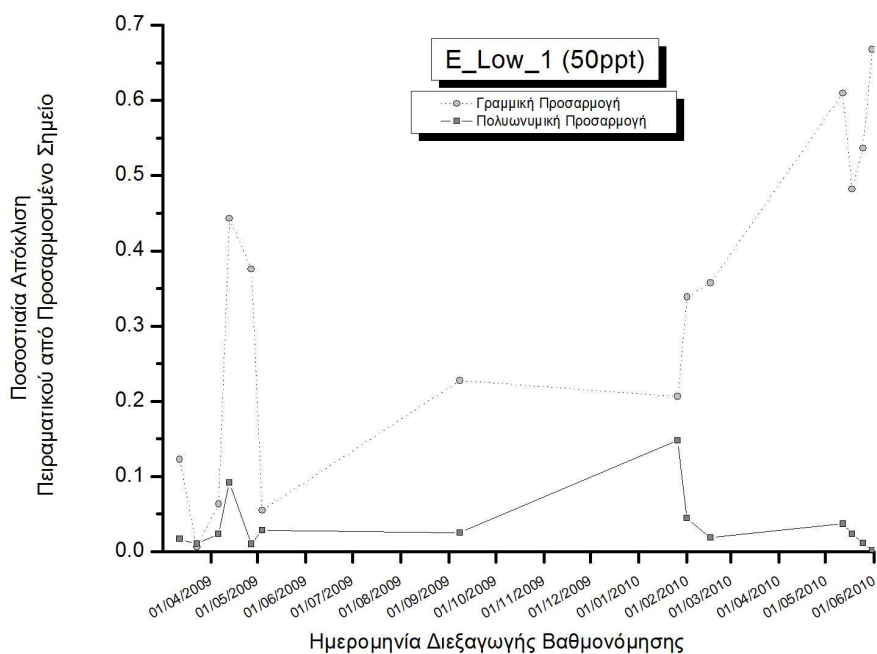
Σχήμα 4.21^a - Σταδιακή αύξηση ανιχνευόμενης έντασης (σημείου τομής) στα 4 πρώτα πρότυπα χαμηλής περιοχής της Σειράς C, λόγω έκπλυσης ουρανού από τα γυάλινα τοιχώματα του φιαλιδίου φύλαξης.



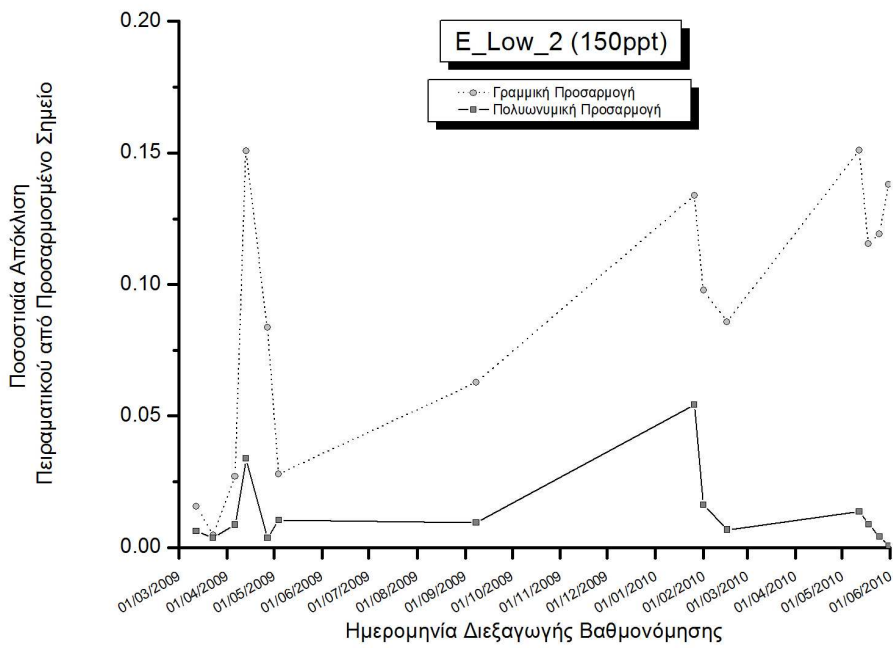
Σχήμα 4.21^b - Το φαινόμενο έκπλυσης ουρανού δεν έχει επίπτωση στην ανιχνευόμενη ένταση των προτύπων υψηλής περιοχής της Σειράς C.



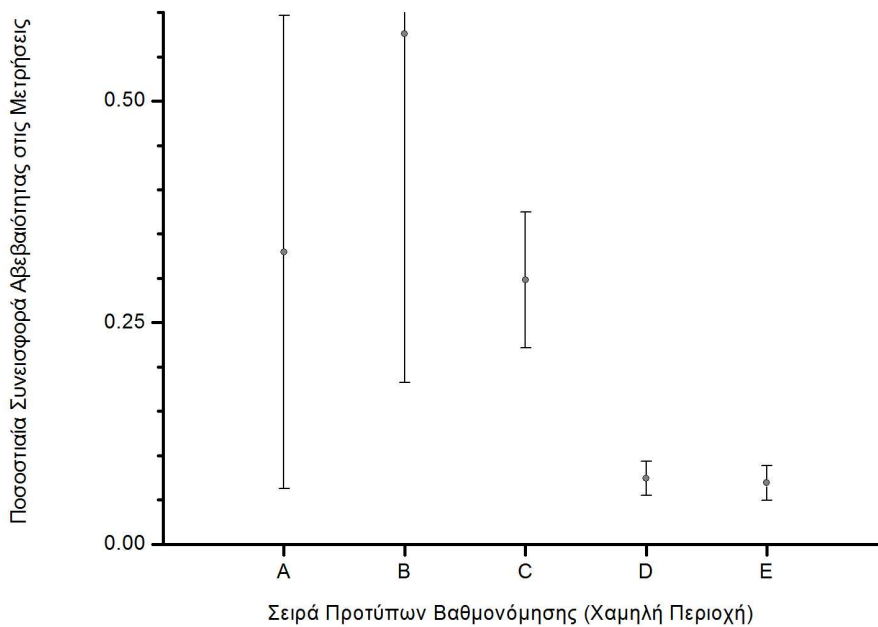
Σχήμα 4.22 - Το φαινόμενο έκπλυσης ουρανίου δεν εμφανίζεται στην ανιχνευόμενη ένταση των προτύπων χαμηλής περιοχής της Σειράς E, της οποίας τα φιαλίδια υπέστησαν επεξεργασία με νιτρικό οξύ.



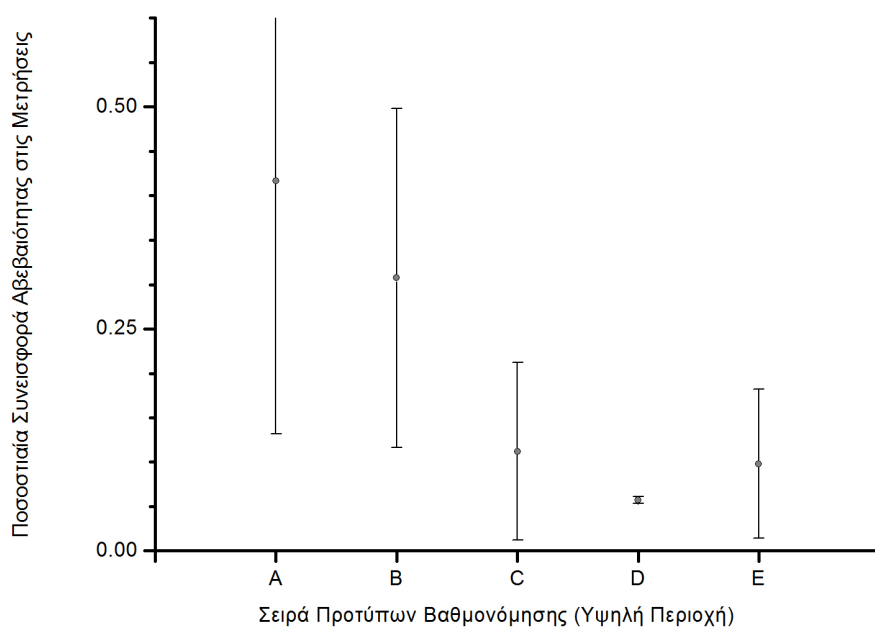
Σχήμα 4.23^a - Απόκλιση πειραματικού από προσαρμοσμένο σημείο ανάλογα με την επιλογή πρωτοκόλλου προσαρμογής στα επίπεδα των 50 ppt.



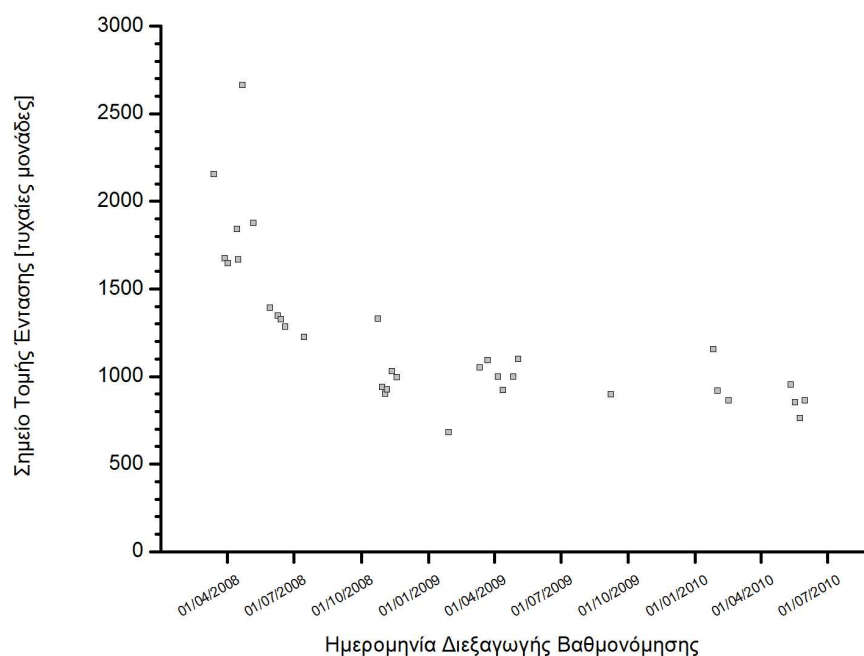
Σχήμα 4.23^β - Απόκλιση πειραματικού από προσαρμοσμένο σημείο ανάλογα με την επιλογή πρωτοκόλλου προσαρμογής στα επίπεδα των 150 ppt.



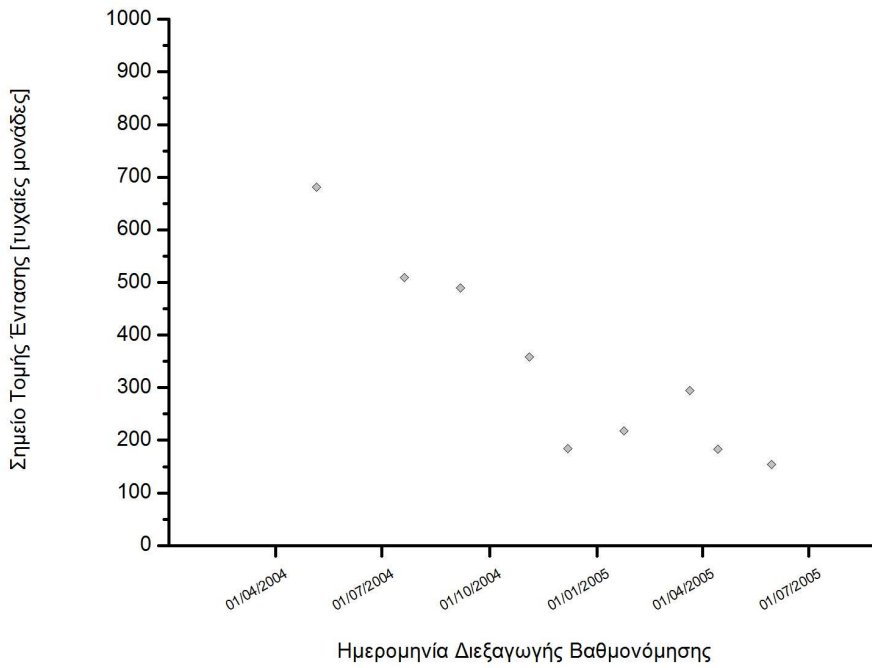
Σχήμα 4.24 - Εξέλιξη τελικής ολικής αβεβαιότητας που συνοδεύει κατά μέσο όρο μια μέτρηση ανάλογα με το σετ προτύπων που χρησιμοποιείται για την βαθμονόμηση (χαμηλή περιοχή).



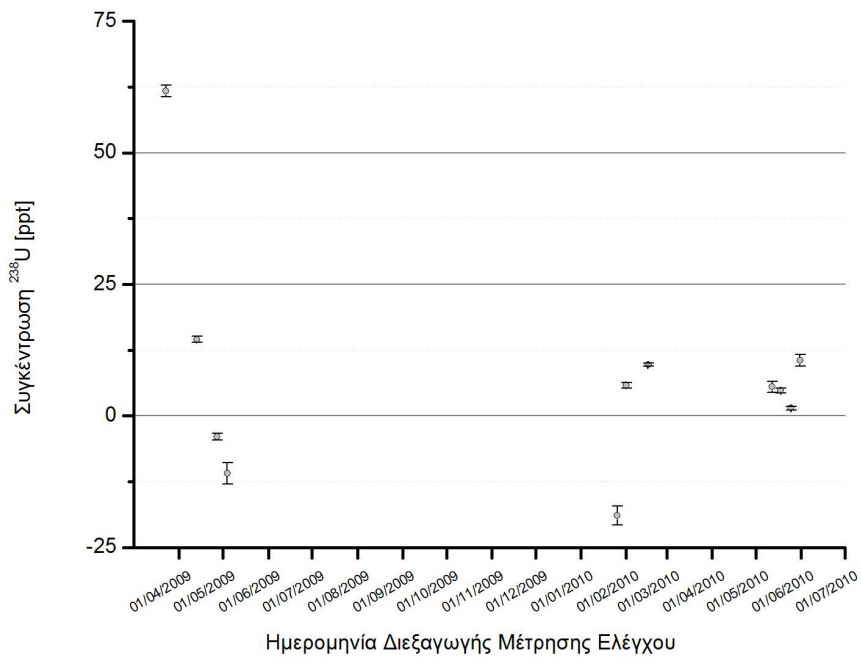
Σχήμα 4.25 - Εξέλιξη τελικής ολικής αβεβαιότητας που συνοδεύει κατά μέσο όρο μια μέτρηση ανάλογα με το σετ προτύπων που χρησιμοποιείται για την βαθμονόμηση (υψηλή περιοχή).



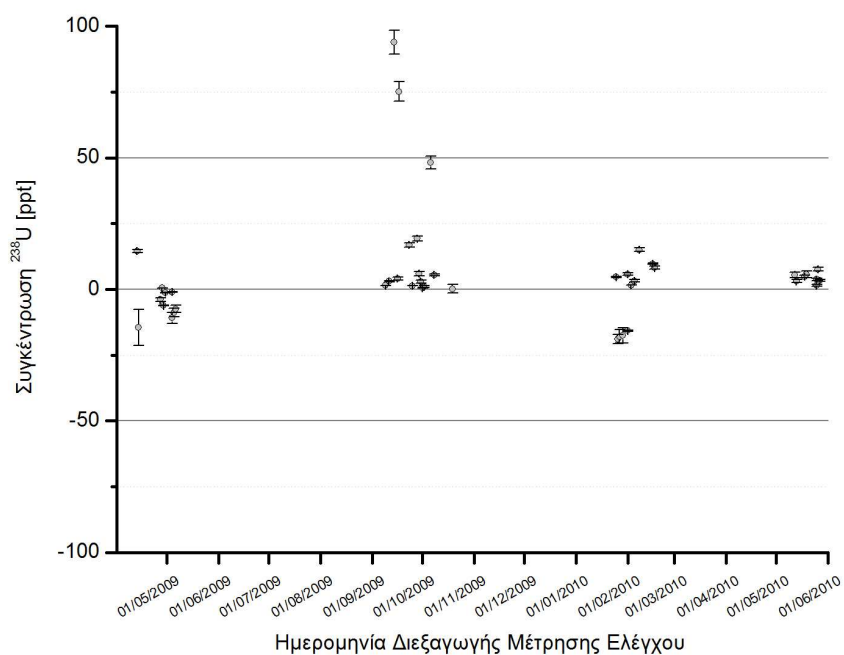
Σχήμα 4.26 - Καταγεγραμμένα υποστρώματα για όλες τις βαθμονομήσεις κατά την περίοδο 2008-2010. Η πτώση οφείλεται στην βελτίωση των πρακτικών.



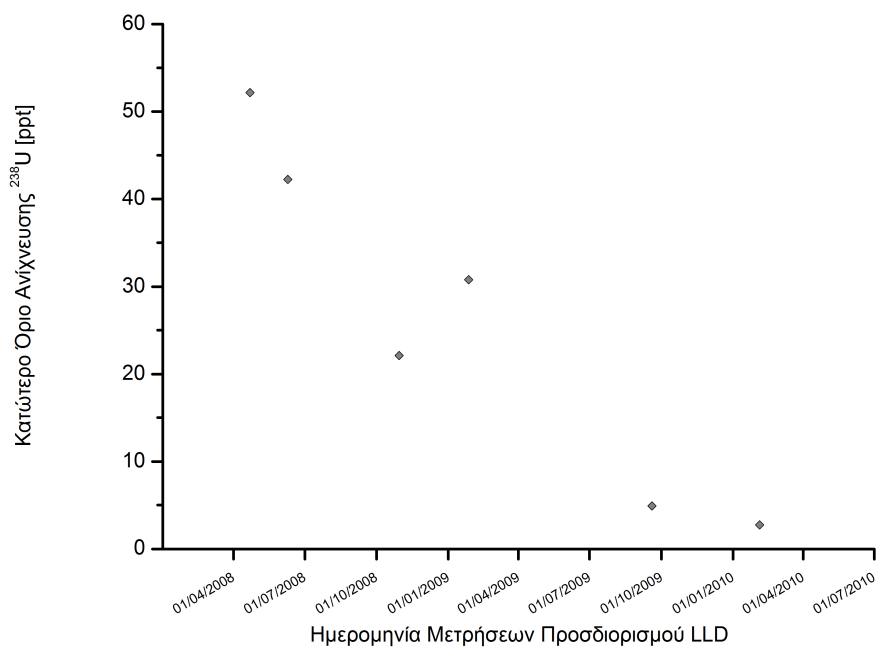
Σχήμα 4.27 - Καταγεγραμμένα υποστρώματα για όλες τις βαθμονομήσεις κατά την περίοδο 2004-2005. Η πτώση οφείλεται στην απομείωση της διεγερτικής δύναμης του laser.



Σχήμα 4.28 - Έλεγχος σημείου που η καμπύλη βαθμονόμησης τέμνει την αρχή των αξόνων (βαθμονομήσεις με την Σειρά E).



Σχήμα 4.29 - Έλεγχος διακύμανσης υποστρώματος για τις βαθμονομήσεις με την Σειρά Ε.



Σχήμα 4.30 - Εξέλιξη κατώτερου ορίου ανίχνευσης ουρανίου της ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

The screenshot displays the 'Calibration Details' window in KRAWin. It includes fields for 'Low Range Details' and 'High Range Details', both with 'User Cal' checked. The 'Cal Config' is set to '1001 NED.cmf'. A table lists calibration points with columns for Range, Std Ident, Sample Type, Known Conc, Std Ident, Intercept, Uncert, % Disc, Alarms, and Sample Desc. The '% Disc' column shows values ranging from 0 to 131, with a callout box highlighting the values 775, 132, 23, and 30, labeled as 'Χαρακτηριστικές Αποκλίσεις Κακής Προσαρμογής'.

| Range | Std Ident | Sample Type | Known Conc | Std Ident | Intercept | Uncert | % Disc | Alarms | Sample Desc |
|-------|------------|-------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------------------|
| Low | BckGrnd_09 | BckGrnd | 0.0 | 154 | 12 | 0 | 0 | 0 | 1.5ml Urplex + 1.0ml H2O deionized |
| Low | B1_Low_1_b | CalStd | 31147E-06 | 81/Low/1 | 37 | 775.5812 | 48.149 | 775.5812 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B1_Low_1 (3.147E-12 g/g) |
| Low | B1_Low_2_b | CalStd | 0.000032 | 81/Low/2 | 73 | 132.0779 | 132.0779 | 132.0779 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B1_Low_2 (3.201E-11 g/g) |
| Low | B1_Low_3_b | CalStd | 0.0001053 | 81/Low/3 | 146 | 23.01829 | 23.01829 | 23.01829 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B1_Low_3 (1.052E-10 g/g) |
| Low | B1_Low_4_b | CalStd | 0.000368 | 81/Low/4 | 566 | 3.871179 | 3.871179 | 3.871179 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B1_Low_4 (3.689E-10 g/g) |
| Low | B_Low_5_b | CalStd | 0.001116 | B/Low/5 | 2852 | 0.8947141 | 0.8947141 | 0.8947141 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_Low_5 (1.116E-09 g/g) |
| Low | B_Low_6_b | CalStd | 0.004295 | B/Low/6 | 11526 | 0.070317 | 0.070317 | 0.070317 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_Low_6 (4.295E-09 g/g) |
| Low | B_Low_7_b | CalStd | 0.01616 | B/Low/7 | 43442 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_Low_7 (1.616E-08 g/g) |
| High | BckGrnd_09 | BckGrnd | 0.0 | 154 | 12 | 0 | 0 | 0 | 1.5ml Urplex + 1.0ml H2O deionized |
| High | B_High_1_b | CalStd | 0.01989 | B/High/1 | 311 | 30.99864 | 30.99864 | 30.99864 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_High_1 (1.989E-08 g/g) |
| High | B_High_2_b | CalStd | 0.04879 | B/High/2 | 671 | 2.174491 | 2.174491 | 2.174491 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_High_2 (4.879E-08 g/g) |
| High | B_High_3_b | CalStd | 0.1254 | B/High/3 | 1814 | 0.1068212 | 0.1068212 | 0.1068212 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_High_3 (1.254E-07 g/g) |
| High | B_High_4_b | CalStd | 0.8817 | B/High/4 | 12246 | 0.1765161 | 0.1765161 | 0.1765161 | 1.5ml Urplex + 1.0ml B_High_4 (8.817E-07 g/g) |

Σχήμα 4.31 - Χαρακτηριστικά υψηλές ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών από προσαρμοσμένα σημεία βαθμονόμησης, όπως παρουσιάζονται στην Αναφορά βαθμονόμησης του λογισμικού KRAWin®.

KPA Win - [Sample Input Config *Cen: NED.config *Hwt: EPrions-Man *Mankens: Config20081023]

File Edit Reports Analyze Tools Window Help

Sample ID: BckGrnd_28 Procedure ID: NED Customer ID: NED
 Sample Type: BckGrnd Base ID: NED Sample Status: Processed
 Analysis Number: 1 Result: Val Alerts / Warnings: 1000 Release
 Description: 1 Std Urplex + 1.0ml 0.8N HNO3 Prefire: Prefire PostRise: PostRise

Prepared Volume (l): Diluted Volume (l): Standard Concentration (ppm): Standard Volume (l):
 Sample Volume (l): Standard Volume (l):
 Analyte Volume (g): Preferred Range: Sol

Calibration Config: 01 NED.config
 KPA UTM Settings: 1000 Release
 Performance Limit: 1002 20081031
 QC Limit: 1000 Release
 Concentration Unit: Sol
 Specific Gravity (g/ml): 1
 Specific Activity (Bq/g): 25000
 Atomic Mass: 238.0289

| Analysis ID | Qut ID | Proc ID | Sample Status | Sample ID | Sample Type | Description | Sample Units | SpG | Atomic Mass | Base ID | Std ID | Std Conc. | Std Vol | Range | Predt Vol | Dil Vol | Sample Vol | Analyt Vol | AW Config | Cal Config | KPA Config |
|-------------|--------|---------|---------------|------------|-------------|-------------------------------------------------|--------------|---------|-------------|---------|----------|-----------|---------|-------|-----------|---------|------------|------------|--------------|-----------------|------------------|
| -1 | None | None | Processed | BckGrnd_28 | BckGrnd | 1 Std Urplex + 1.0ml 0.8N HNO3 | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_1 | 0.0000503 | | Both | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 2 | None | None | Processed | D_Low_1.f | CAStd | 1 Std D_Low_2 (150.3pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_2 | 0.00001 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 3 | None | None | Processed | D_Low_2.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_Low_2 (100pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_2 | 0.00001 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 4 | None | None | Processed | D_Low_3.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_Low_3 (495pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_3 | 0.000499 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 5 | None | None | Processed | D_Low_4.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_Low_4 (1000pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_4 | 0.001 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 6 | None | None | Processed | D_Low_5.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_Low_5 (4726pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_5 | 0.00472 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 7 | None | None | Processed | D_Low_6.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_Low_6/D_High_1 (11656pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_Low_6 | 0.0117 | | Low | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 8 | None | None | Processed | D_High_1.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_High_2 (53696pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_High_1 | 0.0537 | | High | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 9 | None | None | Processed | D_High_2.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_High_3 (111836pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_High_2 | 0.112 | | High | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 10 | None | None | Processed | D_High_3.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_High_4 (64789pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_High_3 | 0.548 | | High | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 11 | None | None | Processed | D_High_4.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_High_5 (11070213pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_High_4 | 1.07 | | High | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |
| 12 | None | None | Processed | D_High_5.f | CAStd | 1 Std Urplex + 1.0ml D_High_5 (11070213pp) | ppm | 1.25000 | 238.0289 | None | D_High_5 | 1.07 | | High | | | | | 1000 Release | 1001 NED.config | 1000 Release-KPA |

No Lab Analyst: BckGrnd_28 / BckGrnd
 KPA11-3 No Auto Change! Respon On Low Cal High Cal 5:50 0:0 Smooth On Ref Cor On BckGrnd Cal On

Επιλογή Πρωτοκόλλου Βαθμονόμησης

Σχήμα 4.32 - Analysis Input Form του λογισμικού ΚΡΑWin®, και επιλογή πρωτοκόλλου βαθμονόμησης.

The screenshot displays the 'High Range Details' window in the KPA Win software. The window is divided into several sections: 'Calibration Details', 'Low Range Details', and 'High Range Details'. Each section contains fields for 'User Cal', 'Calibration ID', 'Min Nb Sids', 'Alarms', 'RR', and 'Variance'. Below these sections is a table with columns: 'Range Sel', 'Sample Ident', 'Sample Type', 'Known Conc', 'Std Ident', 'Intercept', 'Uncert', '% Disc', 'Alarms', and 'Sample Desc'. The table lists 18 calibration points for various ranges (Low, High) and sample types (BckGrnd, CalStd). A callout box with a black border and white background points to the 'Alarms' column, containing the text: 'Προκύπτουσες Αποκλίσεις με Εφαρμογή Γραμμικής Προσαρμογής (Πρωτόκολλο 1001)'. The status bar at the bottom shows 'No Lab', 'Analyst', 'Data Entry', 'Analyzing Standard', 'A71: Gabe Shaling', 'KPAT1-3', 'No Auto Changer', 'Report On', 'Low', 'High Cal', 'B: 50', '0: 0', 'Smooth On', 'Ref Cor On', 'BckGrnd Cor On'.

| Range Sel | Sample Ident | Sample Type | Known Conc | Std Ident | Intercept | Uncert | % Disc | Alarms | Sample Desc |
|-----------|--------------|-------------|------------|-----------|-----------|--------|---------------|--------|-------------------------------------------------|
| Low | BckGrnd_28 | BckGrnd | 0.0 | | 5471 | 31 | 0 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml 0.8N HNO3 |
| Low | D_Low_1.f | CalStd | 0.000503 | D_Low_1 | 2758 | 47 | -11.58034 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_1 (50.3ppb) |
| Low | D_Low_2.f | CalStd | 0.0001 | D_Low_2 | 4049 | 64 | -7.170877 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_2 (10.0ppb) |
| Low | D_Low_3.f | CalStd | 0.000498 | D_Low_3 | 18658 | 140 | 0.5203807 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_3 (49.8ppb) |
| Low | D_Low_4.f | CalStd | 0.001 | D_Low_4 | 35140 | 138 | 1.235041 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_4 (10.0ppb) |
| Low | D_Low_5.f | CalStd | 0.00473 | D_Low_5 | 180789 | 425 | -0.022278E-02 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_5 (47.28ppb) |
| Low | D_Low_6.f | CalStd | 0.0117 | D_Low_6 | 430952 | 656 | 3.725135 | A71 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_6/D_High_1 (1165ppb) |
| High | BckGrnd_28 | BckGrnd | 0.0 | | 4 | 3 | 0 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml 0.8N HNO3 |
| High | D_High_1.f | CalStd | 0.0117 | D_High_1 | 3526 | 69 | -1.394803 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_Low_5/D_High_1 (1165ppb) |
| High | D_High_2.f | CalStd | 0.0537 | D_High_2 | 18574 | 129 | 0.5677453 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_2 (53.85ppb) |
| High | D_High_3.f | CalStd | 0.112 | D_High_3 | 34209 | 185 | -0.1249321 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_3 (1171.83ppb) |
| High | D_High_4.f | CalStd | 0.548 | D_High_4 | 186822 | 308 | 8.603687E-04 | | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_4 (547.78ppb) |
| High | D_High_5.f | CalStd | 1.87 | D_High_5 | 319433 | 505 | -1.858853 | A71 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_5 (1870.213ppb) |

Σχήμα 4.33 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών από προσαρμοσμένα σημεία βαθμονόμησης, με γραμμική προσαρμογή καρμπύλης βαθμονόμησης

| Range | Sel | Sample Ident | Sample Type | Known Conc | Std Ident | Inverse | Uncert | % Disc | Alarms | Sample Desc |
|-------|-----|--------------|-------------|------------|-----------|---------|--------|---------------|--------|-----------------------------------------------------|
| Low | + | BackGrnd_28 | BackGrnd | 0.0 | | | 941 | 0 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml 0.8M HNO3 |
| Low | + | D_Low_1.f | CASId | 0.0000503 | D_Low_1 | | 2198 | 2.421531 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_1 (50.3ppb) |
| Low | + | D_Low_2.f | CASId | 0.0001 | D_Low_2 | | 4049 | -1.156273 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_2 (1.00ppb) |
| Low | + | D_Low_3.f | CASId | 0.000499 | D_Low_3 | | 19898 | -5.660169E-02 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_3 (485ppb) |
| Low | + | D_Low_4.f | CASId | 0.001 | D_Low_4 | | 39140 | 2.280558E-02 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_4 (1.000ppb) |
| Low | + | D_Low_5.f | CASId | 0.00473 | D_Low_5 | | 180789 | 1.826881E-04 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_5 (4.726ppb) |
| Low | + | D_Low_6.f | CASId | 0.0117 | D_Low_6 | | 430092 | -1.835314E-02 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_6/D_High_1 (11.655ppb) |
| High | + | BackGrnd_28 | BackGrnd | 0.0 | | | 4 | 0 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml 0.8M HNO3 |
| High | + | D_High_1.f | CASId | 0.0117 | D_High_1 | | 3826 | -1.384693 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_Low_6/D_High_1 (11.655ppb) |
| High | + | D_High_2.f | CASId | 0.0597 | D_High_2 | | 16974 | 0.5617469 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_High_2 (63895ppb) |
| High | + | D_High_3.f | CASId | 0.113 | D_High_3 | | 34209 | -0.1249321 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_High_3 (111838ppb) |
| High | + | D_High_4.f | CASId | 0.548 | D_High_4 | | 168822 | 8.803687E-04 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_High_4 (547789ppb) |
| High | + | D_High_5.f | CASId | 1.07 | D_High_5 | | 319422 | -1.659919 | | 1 Std U/w/leak + 1.0ml D_High_5 (1107021ppb) |

Σχήμα 4.34 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις πειραματικών από προσαρμοσμένα σημεία βαθμονόμησης, με πολυωνυμική προσαρμογή και υπόλης βαθμονόμησης, όπου η βελτίωση είναι εμφανής.

Κεφάλαιο 5

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΝΑΔΑ ΚΡΑ-11

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το **σύνολο του μετρητικού έργου** που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσας ΔΔ· περιγράφεται η χρήση πρότυπων διαλυμάτων ουρανίου για την διεξαγωγή **ελέγχου μετρητικής ποιότητας και αξιοπιστίας**, η **μέτρηση περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού**, άνευ ή κατόπιν χημικής επεξεργασίας κατάλληλης για φωσφοριμετρία, η **φωσφοριμετρική ανάλυση δειγμάτων ούρων**, ενώ ακολουθεί η **επίσημη πιστοποίηση** της ακρίβειας της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11 μέσω ανεπίσημης συμμετοχής σε **διεθνείς ραδιοπεριβαλλοντικές και ραδιοτοξικολογικές ασκήσεις διασύγκρισης**. Επίσης, περιγράφεται η **συμβολή** της φωσφοριμετρικής διάταξης σε **ραδιοπεριβαλλοντική έρευνα του ΕΠΤ**, και η **ανάπτυξη μεθοδολογίας** για την επεξεργασία ιδιαίτερα **ρυπασμένων περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού**, αλλά και για την επεξεργασία **δειγμάτων ούρων**, ώστε να καθίστανται κατάλληλα για φωσφοριμετρική ανάλυση.

5.1 Μετρήσεις Ελέγχου

Η σταδιακή βελτίωση των ποιοτικών δεικτών του βαθμονομητικού έργου που παρουσιάστηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο, αύξησε σημαντικά την μετρητική αξιοπιστία της φωσφοριμετρικής μονάδας του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η χαρακτηριστικότερη ένδειξη της ποιοτικής βελτίωσης, η οποία ταυτόχρονα αποτελεί και το μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών τεχνικών προσδιορισμού συγκέντρωσης ουρανίου, είναι η μείωση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης στα επίπεδα των μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο (ng/L ή ppt), που ορίζει ως συνήθη και αποδεκτά η βιβλιογραφία για την πλήρη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων της

ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού στα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (βλέπε ενότητα §4.2.2.2).

Όμως η βαθμονόμηση, ως σκέλος της μετρητικής διαδικασίας με συνεισφορά σημαντική και αναμφισβήτητη, αποτελεί μόνο την βάση πάνω στην οποία στηρίζεται το υπολογιστικό σκέλος της μετρητικής διαδικασίας για την διαμόρφωση του τελικού αποτελέσματος. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §3.1.1.2), η ίδια η μετρητική διαδικασία συνίσταται σε μια αλληλουχία διαδικασιών από την κατάλληλη επεξεργασία του πρωτογενούς δείγματος, την προβλεπόμενη προετοιμασία του δείγματος υπό μέτρηση, και τέλος την διαχείριση των προϊόντων δεδομένων της μέτρησης, ώστε να προκύψει το τελικό αποτέλεσμα. Μια τόσο σύνθετη διαδικασία είναι επιρρεπής στο ενδεχόμενο λανθασμένης απόδοσης του μετρούμενου μεγέθους, εάν δεν υπόκειται σε έλεγχο πιστοποίησης της μετρητικής ακρίβειας.

Μια ενδεικτική έκφραση της βελτίωσης της αξιοπιστίας που επετεύχθη από το βαθμονομητικό έργο είναι η αύξηση της μετρητικής ακρίβειας της φωσφομετρικής διάταξης σε όρους επαναληψιμότητας (precision), μέσω της ελαχιστοποίησης της τελικής συνεισφερόμενης αβεβαιότητας σε μια μέτρηση, κυρίως λόγω μείωσης της αβεβαιότητας προσαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §4.1.5.2). Η εικόνα της μετρητικής ακρίβειας της μονάδας ΚΡΑ-11 όμως παραμένει ημιτελής χωρίς την πιστοποίησή της σε όρους απόκλισης από την πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους (accuracy), της συγκέντρωσης ουρανίου εν προκειμένω. Η ακρίβεια αυτού του είδους, που είναι και η πιο σημαντική για να θεωρείται μια μετρητική διάταξη αξιόπιστη και ακριβής όταν κληθεί να επιτελέσει το μετρητικό της έργο, διακριβώνεται μέσω μετρήσεων ελέγχου δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης ουρανίου, ώστε να επιβεβαιώνεται ότι το μετρούμενο μέγεθος αποτυπώνεται πιστά στο αποτέλεσμα.

Οι μετρήσεις δειγμάτων ελέγχου που διενεργήθηκαν στο πλαίσιο της ΔΔ, ήταν η τελική δοκιμασία ως προς τον βαθμό απόκρισης της μονάδας ΚΡΑ-11 σε πραγματικές συνθήκες μέτρησης, αλλά και ο τρόπος με τον οποίο επιβεβαιωνόταν η μετρητική αξιοπιστία της, επί μέρους για κάθε βαθμονόμηση, αλλά και συνολικά για το μετρητικό έργο που διεξήχθη κατά την εκπόνηση της ΔΔ. Παράλληλα με τις μετρήσεις ανέκυψαν ζητήματα και προβληματισμοί σχετικά με την μετρητική λειτουργία και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, τα οποία συνετέλεσαν στην καλύτερη κατανόηση της απόκρισης της μονάδας ΚΡΑ-11 κατά την ανάλυση διαλυμάτων ουρανίου.

5.1.1 Διακρίβωση Μετρητικής Αξιοπιστίας

Από την στιγμή που οι βαθμονομητικές πρακτικές είχαν ωριμάσει σε ικανοποιητικό επίπεδο και οι ποιοτικοί δείκτες ενέπιπταν σε αποδεκτά όρια ώστε να διασφαλίζουν στοιχειωδώς αξιόπιστες μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου, άνοιξε το πεδίο για την διερεύνηση της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11, αλλά κυρίως την διακρίβωση της πιστότητας (trueness) των αποτελεσμάτων της μέσω μετρήσεων διαφόρων δειγμάτων ελέγχου.

5.1.1.1 Επιλογή Δειγμάτων Ελέγχου

Αρχικά, τον ρόλο των δειγμάτων ελέγχου έπαιξαν τα παρασκευασθέντα ειδικά για το βαθμονομητικό έργο της μονάδας ΚΡΑ-11 πρότυπα διαλύματα ουρανίου που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, κυρίως αυτά των ενδιάμεσων διαλυμάτων των Σειρών C, D και E. Για τον ίδιο σκοπό παρασκευάστηκε και διάλυμα ουρανίου που προέκυψε από ανάμειξη παλαιότερων προτύπων, κυρίως αυτά των Σειρών A και B. Στο διάλυμα αργότερα δόθηκε η κωδική ονομασία WRC008. Οι συγκεντρώσεις ^{238}U των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της μετρητικής αξιοπιστίας κάλυπταν όλο το μετρητικό φάσμα της μονάδας ΚΡΑ-11, δηλαδή από μερικές δεκάδες ppt έως και μερικά ppm.

Εν είδει δείγματος ελέγχου χρησιμοποιήθηκε και δείγμα περιβαλλοντικού νερού από φυσική πηγή στην περιοχή Καρβουνάρι Αρκαδίας, συλλεχθέν στο πλαίσιο πρότερων ραδιοπεριβαλλοντικών ερευνών του ΕΠΤ [2] και διαθέσιμο σε αρκετή ποσότητα (1 L) ώστε να επιτρέπει την μέτρηση του ανά τακτά χρονικά διαστήματα ως περιβαλλοντικό δείγμα ελέγχου. Το ίδιο ισχύει και για δείγμα νερού (1 L) από το εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης του ΕΜΠ στην περιοχή Ζωγράφου Αττικής. Για τα δύο τελευταία περιβαλλοντικά δείγματα θα γίνει λόγος σε ξεχωριστή ενότητα στην συνέχεια του κεφαλαίου (βλέπε ενότητα §5.2.2). Αναλυτικά όλα τα διαλύματα ουρανίου και τα δείγματα νερών που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο του ποιοτικού ελέγχου της μονάδας ΚΡΑ-11 παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

Τιμές Αναφοράς

Για τις ανάγκες του συγκριτικού ελέγχου της μετρητικής ακρίβειας της μονάδας ΚΡΑ-11 σε όρους απόκλισης από την «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, αναφερόμενη εφεξής και ως ονομαστική τιμή αναφοράς, ως πραγματική τιμή συγκέντρωσης ουρανίου των δειγμάτων ελέγχου προς μέτρηση θεωρούταν για τα μεν πρότυπα διαλύματα η ογκομετρικά προκύπτουσα ονομαστική συγκέντρωση (βλέπε Πίν. 4.12, Κεφάλαιο 4) κατά την παρασκευή τους, για τα δε περιβαλλοντικά

δείγματα νερού ή οιοδήποτε άλλο διαλύματος ουρανίου η προκύπτουσα συγκέντρωση από μετρήσεις με α- ή γ-φασματοσκοπική ανάλυση.

Η εγκυρότητα της τιμής αναφοράς των ανωτέρω δειγμάτων ελέγχου, δεν έφερε την σφραγίδα κάποιου οργανισμού πιστοποίησης. Χωρίς υπόνοια αμφισβήτησης των προκυπτουσών ονομαστικών τιμών αναφοράς, λαμβάνοντας υπόψη την διερευνητική φύση της αρχικής προσέγγισης, η πιστοποίηση σε αυτό το στάδιο δεν αποτελούσε προτεραιότητα. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε λόγω της άμεσης διαθεσιμότητάς τους στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, αλλά και επειδή τα εν λόγω διαλύματα, πληρώντας την προϋπόθεση της διαηγούς μήτρας που απαιτεί η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, δεν έχρηζαν χημικής επεξεργασίας για τις ανάγκες των μετρήσεων. Άλλωστε στα αρχικά στάδια της ΔΔ οι μέθοδοι επεξεργασίας πρωτογενών δειγμάτων δεν είχαν ακόμα αναπτυχθεί και εφαρμοσθεί.

Σε μεταγενέστερο στάδιο, όταν επήλθε εξοικείωση με τις μεθόδους επεξεργασίας που θα περιγραφούν στην συνέχεια, η μετρητική αξιοπιστία της μονάδας ΚΡΑ-11 πιστοποιήθηκε μέσω συμμετοχής σε ασκήσεις διασύγκρισης διεθνών οργανισμών, για τις οποίες θα ακολουθήσει εκτενής αναφορά στις ενότητες §5.2.4 και §5.3.4 του παρόντος κεφαλαίου. Τα δείγματα με τα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση πιστοποίησης της μετρητικής ικανότητας της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ στο πλαίσιο συμμετοχής σε ασκήσεις διασύγκρισης, παρατίθενται και αυτά στον Πίν. 5.1.

5.1.1.2 Διαδικασία Μέτρησης

Η διαδικασία μέτρησης δείγματος ελέγχου είναι αυτή που ακολουθείται για οποιοδήποτε δείγμα πρόκειται να μετρηθεί με την μονάδα ΚΡΑ-11 για να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή του σε ουράνιο, και περιγράφεται εκτενώς στις ενότητες §3.4.3 και §3.5.1. Συνοπτικά, αναμιγνύοντας 1.5 mL διάλυμα συμπλοκοποίησης με 1 mL δείγματος προς μέτρηση – επεξεργασμένου ή μη, ανάλογα το πρωτογενές δείγμα – στο αντίστοιχο φιαλίδιο χαλαζία, και τοποθετώντας το φιαλίδιο στην αντίστοιχη θέση στον θάλαμο δειγμάτων, επιλέγεται ο τύπος δείγματος *Sample* στο πεδίο *Sample Type* της φόρμας εισαγωγής στοιχείων μέτρησης (βλέπε ενότητα §3.2.1.1), και διενεργείται η μέτρηση συγκέντρωσης ουρανίου του δείγματος. Σημειωτέον πως στις μετρήσεις που θα περιγραφούν στο παρόν κεφάλαιο, το διάλυμα συμπλοκοποίησης ήταν αποκλειστικά το φωσφορικό διάλυμα Uraplex[®] της ChemChek[™]. Εναλλακτικά διαλύματα συμπλοκοποίησης θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Μετά την παραγωγή αποτελέσματος από το λογισμικό της διάταξης, υπολογίζεται εξωτερικά (από τον ερευνητή) η τελική ολική αβεβαιότητα μέτρησης

συνυπολογίζοντας την στατιστική αβεβαιότητα της προσαρμογής της μέτρησης (δηλαδή την αβεβαιότητα που δίνει η μονάδα ΚΡΑ-11), την αβεβαιότητα της πηγής βαθμονόμησης και την αβεβαιότητα της προσαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.5.3). Το τελικό αποτέλεσμα συνοδευόμενο από την τελική αβεβαιότητά του υπόκειται σε στατιστική ανάλυση για την διακρίβωση της πιστότητάς του, όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

5.1.1.3 Στατιστική Αξιολόγηση

Τα κριτήρια με βάση τα οποία διενεργήθηκε η στατιστική αξιολόγηση των μετρήσεων ελέγχου, αλλά και με τα οποία αξιολογούνται γενικότερα οι μετρήσεις ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού με την φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ, είναι τα προτεινόμενα από δυο φορείς που διοργανώνουν διεθνούς εμβέλειας ασκήσεις διασύγκρισης για ραδιοπεριβαλλοντικές μετρήσεις στις οποίες λαμβάνει μέρος το ΕΠΤ, το National Physical Laboratory (NPL) του Ηνωμένου Βασιλείου [85], και το δίκτυο ALMERA (Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity) του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας (IAEA) [86].

Ποσοστιαία Απόκλιση

Το κριτήριο απόδοσης αφορά στον υπολογισμό της ποσοστιαίας απόκλισης της μετρούμενης τιμής συγκέντρωσης από την τιμή αναφοράς. Η ποσοστιαία απόκλιση, ή αλλιώς το σχετικό σφάλμα (relative bias), αποτελεί ένδειξη του πόσο κοντά στην αναμενόμενη τιμή (δηλαδή την τιμή αναφοράς) βρίσκεται το αποτέλεσμα της μέτρησης. Συγκεκριμένα, η απόκλιση της μετρούμενης συγκέντρωσης από την τιμή αναφοράς, ορίζεται ως εξής [86]:

$$\text{απόκλιση (\%)} = \frac{(C_{\text{μέτρησης}} - C_{\text{αναφοράς}}) \times 100}{C_{\text{αναφοράς}}} \quad (\text{Εξ. 5.1})$$

όπου $C_{\text{αναφοράς}}$ η τιμή συγκέντρωσης αναφοράς
 $C_{\text{μέτρησης}}$ η μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης

Η ποσοστιαία απόκλιση δίνει μεν μια εικόνα για την ακρίβεια της μέτρησης, αλλά ο υπολογισμός της μεταχειρίζεται το μετρούμενο μέγεθος ως σημειακή τιμή και όχι ως τιμή στοχαστικής μεταβλητής, όπως είναι στην πραγματικότητα το αποτέλεσμα μιας μέτρησης. Μια στοχαστική μεταβλητή αποδίδεται από την εκτίμηση της πραγματικής τιμής, ήτοι το αποτέλεσμα της μέτρησης, σε ένα ολόκληρο διάστημα που ορίζεται από την αβεβαιότητα της μέτρησης, το οποίο διάστημα με την σειρά του προσδιορίζεται με κάποια πιθανότητα, το λεγόμενο επίπεδο εμπιστοσύνης [77].

Είναι λοιπόν ενδεχόμενο η εκτίμηση της πραγματικής τιμής όντως να διαφέρει σημειακά από την τιμή αναφοράς, μπορεί όμως να εμπίπτει στο διάστημα που ορίζεται από την αβεβαιότητα της τιμής αναφοράς, ή αντίστοιχα μπορεί το διάστημα που ορίζεται από την αβεβαιότητα της εκτίμησης της πραγματικής τιμής να περιλαμβάνει την τιμή αναφοράς. Συνεπώς, η αξιολόγηση της ακρίβειας μιας μέτρησης δεν είναι ολοκληρωμένη αν δεν λαμβάνει υπόψη τις αβεβαιότητες που συνοδεύουν την τιμή αναφοράς, αλλά και αυτές που υπεισέρχονται στην μέτρηση σε όλα τα στάδια της μετρητικής διαδικασίας.

Αξιολόγηση Αβεβαιότητας Μέτρησης

Η ίδια η αβεβαιότητα της μέτρησης υπόκειται σε έλεγχο με κατάλληλο στατιστικό τεστ, γνωστό και ως *z-score test*. Αυτό γίνεται ώστε να διασφαλίζεται πως το εύρος του οριζόμενου από την εισαχθείσα αβεβαιότητα διαστήματος στο οποίο εκτιμάται ότι εμπίπτει η τιμή του μετρούμενου μεγέθους, δεν είναι υπερβολικά ανοιγμένο ώστε να αυξάνει τεχνηέντως την πιθανότητα η τιμή αναφοράς να εμπίπτει σε αυτό. Γενικότερα, διασπορά τιμών μεγαλύτερη του 10% καθιστά αμφισβητήσιμη την αξιοπιστία της μέτρησης, όπως φαίνεται και από τον τύπο από τον οποίο προκύπτει η τιμή *z-score* μιας μέτρησης [86]:

$$z - score = \frac{C_{αναφοράς} - C_{μέτρησης}}{\sigma_{στόχος}} \quad (\text{Εξ. 5.2})$$

| | |
|---------------------|------------------------------------------------------------|
| όπου $C_{αναφοράς}$ | η τιμή συγκέντρωσης αναφοράς |
| $C_{μέτρησης}$ | η μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης |
| $\sigma_{στόχος}$ | η τυπική απόκλιση-στόχος, ίση με $0.1 \times C_{μέτρησης}$ |

Ο κανόνας για να θεωρηθεί η εισαχθείσα στην μέτρηση αβεβαιότητα ως φυσιολογική, δηλαδή ότι δεν εκφράζει ένα υπερβολικά ανοιγμένο διάστημα τιμών μέσα στο οποίο εκτιμάται ότι βρίσκεται το μετρούμενο μέγεθος, έχει ως εξής:

$|z - score| \leq 2$ η αξιοπιστία της μέτρησης κρίνεται ικανοποιητική

$2 < |z - score| < 3$ η αξιοπιστία της μέτρησης κρίνεται αμφισβητήσιμη

$|z - score| \geq 3$ η αξιοπιστία της μέτρησης κρίνεται μη ικανοποιητική

Συμφωνία Αποτελεσμάτων

Το τελικό αποτέλεσμα μιας μέτρησης υπόκειται σε κατάλληλο στατιστικό τεστ, το οποίο συγκρίνει δυο τιμές λαμβάνοντας υπόψη τα διαστήματα που ορίζονται από τις

αβεβαιότητες στους, και υπολογίζει βάσει της Εξ 5.3 την λεγόμενη *τιμή σύγκρισης*. Το τεστ είναι ευρύτερα γνωστό ως *u-test*. Η *τιμή σύγκρισης*, αλλιώς αναφερόμενη και ως *u-value*, αποτελεί ένδειξη συμφωνίας (indication of agreement) μεταξύ δυο μετρήσεων και των συνοδευτικών αβεβαιοτήτων τους. Για την διεξαγωγή του στατιστικού τεστ γίνεται η αρχική υπόθεση πως η μετρούμενη τιμή και η τιμή αναφοράς είναι στατιστικά ίσες, η διαφορά τους δηλαδή είναι στατιστικά μη σημαντική. Η εναλλακτική υπόθεση είναι πως η διαφορά τους είναι στατιστικά σημαντική. Από το στατιστικό τεστ προκύπτει η *u-value* των δυο τιμών των μετρήσεων υπό σύγκριση ως εξής [85]:

$$u - value = \frac{|C_{αναφοράς} - C_{μέτρησης}|}{\sqrt{(U_{αναφοράς})^2 + (U_{μέτρησης})^2}} \quad (\text{Εξ. 5.3})$$

| | |
|---------------------|----------------------------------------------------------|
| όπου $C_{αναφοράς}$ | η τιμή συγκέντρωσης αναφοράς |
| $C_{μέτρησης}$ | η μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης |
| $U_{αναφοράς}$ | η αβεβαιότητα της τιμής συγκέντρωσης αναφοράς (σε 1σ) |
| $U_{μέτρησης}$ | η αβεβαιότητα της μετρούμενης τιμής συγκέντρωσης (σε 1σ) |

Το κριτήριο αποδοχής της αρχικής υπόθεσης, ότι δηλαδή οι δυο τιμές δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά, είναι η προκύπτουσα *u-value* να είναι μικρότερη ή ίση από μια *κρίσιμη τιμή* που αντιστοιχεί σε ένα επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης, το οποίο ορίζει ανεπίσημα ο ερευνητής, είτε ορίζεται σε επίσημο επίπεδο από τον φορέα πιστοποίησης. Εάν το κριτήριο δεν εκπληρώνεται, τότε οι συγκρινόμενες τιμές είναι στατιστικά διάφορες. Το κριτήριο αποδοχής έχει ως εξής [86]:

$$\frac{|C_{αναφοράς} - C_{μέτρησης}|}{\sqrt{(U_{αναφοράς})^2 + (U_{μέτρησης})^2}} \leq \text{κρίσιμη τιμή} \quad (\text{Εξ. 5.4})$$

| | |
|---------------------|----------------------------------------------------------|
| όπου $C_{αναφοράς}$ | η τιμή συγκέντρωσης αναφοράς |
| $C_{μέτρησης}$ | η μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης |
| $U_{αναφοράς}$ | η αβεβαιότητα της τιμής συγκέντρωσης αναφοράς (σε 1σ) |
| $U_{μέτρησης}$ | η αβεβαιότητα της μετρούμενης τιμής συγκέντρωσης (σε 1σ) |

Επίπεδο Εμπιστοσύνης

Η *κρίσιμη τιμή* βάσει της οποίας διενεργείται η επιβεβαίωση της αρχικής υπόθεσης του στατιστικού τεστ εξαρτάται από την επιλογή επιπέδου εμπιστοσύνης για την σύγκριση δυο τιμών, το οποίο με την σειρά του έχει να κάνει με το επίπεδο αυστηρότητας στην σύγκριση που επιθυμεί ο ερευνητής. Καθορίζεται από την a-priori καθορισθείσα πιθανότητα p να είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά δυο τιμών, και

από την πιθανότητα $\alpha = 1 - \rho$ η διαφορά να είναι στατιστικά μη σημαντική, δηλαδή ουσιαστικά να μπορεί να θεωρηθεί ότι οι τιμές δεν διαφέρουν μεταξύ τους. Η πιθανότητα ρ αναφέρεται και ως το *επίπεδο σημαντικότητας* [77].

Πρακτικά, θεωρώντας πως εάν ένα δείγμα μετρηθεί 100 φορές, τις πέντε εξ αυτών η διαφορά μεταξύ της μετρούμενης τιμής και της τιμής αναφοράς θα είναι στατιστικά σημαντική, τότε η πιθανότητα ρ ορίζεται ίση με 0.05, η πιθανότητα $\alpha = 1 - \rho$ γίνεται ίση με 0.95, και το επίπεδο εμπιστοσύνης τίθεται στο 95%. Εάν για δυο τιμές συγκέντρωσης ουρανίου, μια τιμή μέτρησης και μια τιμή αναφοράς, το κριτήριο της Εξ. 5.4 επαληθευτεί, δηλαδή η *u-value* που προκύπτει από την σύγκρισή τους (Εξ. 5.3) είναι μικρότερη ή ίση με την *κρίσιμη τιμή* 1.96 που αντιστοιχεί σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, τότε η μέτρηση είναι μια εκ των 95 μετρήσεων που δίνουν στατιστικά μη σημαντική διαφορά. Αντίθετα, εάν είναι μεγαλύτερη της *κρίσιμης τιμής* 1.96, τότε η μέτρηση είναι μια από τις 5 που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

Η αυστηροποίηση της διαδικασίας επιτυγχάνεται αυξάνοντας την *a-priori* πιθανότητα ρ οι μετρήσεις να δώσουν στατιστικά σημαντική διαφορά, φέρ' ειπείν 10 από τις 100 φορές η μέτρηση του ίδιου δείγματος να προκύψει στατιστικά διάφορη της τιμής αναφοράς. Για $\rho = 0.1$ και επίπεδο εμπιστοσύνης 90% η *κρίσιμη τιμή* πέφτει στο 1.65. Αντίθετα, ελαστικοποίηση των κριτηρίων αποδοχής ορίζει την πιθανότητα $\rho = 0.01$, το επίπεδο εμπιστοσύνης στο 99%, και η τιμή του κριτηρίου αποδοχής ανεβαίνει στο 2.58.

Στην βιβλιογραφία συνιστώνται ως λογικά *επίπεδα σημαντικότητας* τα εξής:

- $\rho = 0.05$ για την αποδοχή της αρχικής υπόθεσης
- $\rho = 0.01$ για την απόρριψη της αρχικής υπόθεσης

Αυτό σημαίνει πως δυο τιμές θεωρούνται στατιστικά – και πρακτικά – ίσες όταν εκπληρώνουν το κριτήριο της Εξ. 5.4 σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, ενώ θεωρούνται οριστικά διάφορες όταν δεν εκπληρώνουν το κριτήριο της Εξ. 5.4 σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η ενδιάμεση περιοχή, χαρακτηρίζεται ως *περιοχή αβεβαιότητας*, έτσι εάν δυο τιμές εκπληρώσουν το ανωτέρω κριτήριο σε κάποιο ενδιάμεσο επίπεδο εμπιστοσύνης, τότε οποιοδήποτε συμπέρασμα για την μεταξύ τους συμφωνία ενέχει κίνδυνο λανθασμένης εκτίμησης [77].

Τα ανωτέρω επίπεδα σημαντικότητας είναι αυτά που χρησιμοποιούνται εν γένει σε όλες τις μετρητικές μεθόδους που εφαρμόζονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Το δίκτυο ALMERA στις ασκήσεις διασύγκρισης που διοργανώνει θεωρεί μια μέτρηση απορριπτέα όταν ξεπερνά την *κρίσιμη τιμή* του 2.58, δηλαδή *επίπεδο σημαντικότητας* $\rho = 0.01$ [86],

χωρίς να περιλαμβάνει στην αξιολόγησή του *περιοχή αβεβαιότητας*. Ο οργανισμός NPL από την άλλη είναι πιο ελαστικός ως προς την απόρριψη του αποτελέσματος μιας μέτρησης συγκρινόμενης με την τιμή αναφοράς που ο ίδιος παράσχει, θέτοντας ως *κρίσιμη τιμή* απόρριψης της αρχικής υπόθεσης το 3.29 [85], δηλαδή *επίπεδο σημαντικότητας* $p = 0.001$.

Για το μετρητικό έργο με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού που διενεργήθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, το *επίπεδο σημαντικότητας* στην πλειονότητα των αξιολογήσεων αυστηροποιήθηκε έτι περαιτέρω συγκρινόμενο με τις πρακτικές του ΕΠΤ αλλά και της βιβλιογραφίας, ώστε να εξασφαλίζεται μεγαλύτερο επίπεδο ακρίβειας στην συμφωνία του αποτελέσματος που δίνει η μονάδα ΚΡΑ-11. Το *επίπεδο σημαντικότητας* ετέθη ως $p = 0.1$ ώστε οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με την μονάδα ΚΡΑ-11 με τις εκάστοτε τιμές αναφοράς να γίνονται με *κρίσιμη τιμή* 1.65, ήτοι σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90%. Για την οριστική απόρριψη μιας μέτρησης, το *επίπεδο σημαντικότητας* ετέθη στο $p = 0.5$, με *κρίσιμη τιμή* ίση με 1.96.

5.1.1.4 Μετρήσεις Ελέγχου

Στους Πίν. 5.2 και Πίν. 5.4 παρατίθενται για σχεδόν όλες τις βαθμονομήσεις με τις Σειρές Προτύπων D και E, οι μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου που διεξήχθησαν στο πλαίσιο ελέγχου της μετρητικής αξιοπιστίας της μονάδας ΚΡΑ-11. Όσες βαθμονομήσεις δεν περιλαμβάνονται στους εν λόγω πίνακες, ελέγχθηκαν με δείγματα περιβαλλοντικών νερών ως δείγματα ελέγχου, οι οποίες θα αναφερθούν σε επόμενη ενότητα. Οι εν λόγω πίνακες περιέχουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ΚΡΑ-11 με τις υπολογισμένες τελικές αβεβαιότητες (βλέπε ενότητα §3.5.3) σε 1σ , τις τιμές αναφοράς ανάλογα με το είδος του διαλύματος ουρανίου και τις αβεβαιότητές τους σε 1σ , ενώ περιλαμβάνουν και την στατιστική αξιολόγηση για κάθε μέτρηση, δηλαδή την ποσοστιαία απόκλιση της μετρούμενης τιμής από την τιμή αναφοράς, την αξιολόγηση του εύρους του διαστήματος που ορίζει η αβεβαιότητα της μέτρησης, την συμφωνία των δύο τιμών και των διαστημάτων τους σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90%, και την τελική αποδοχή ή απόρριψη της μέτρησης σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

Οι Πίν. 5.3 και Πίν. 5.5 περιλαμβάνουν την ποιοτική αξιολόγηση των μετρήσεων ελέγχου, δηλαδή των υπολογισμένων μεγεθών που συνοδεύουν μια μέτρηση και αποτελούν δείκτες της ομαλής διεξαγωγής της, ήτοι την *μέση διάρκεια φωσφορισμού*

τ του δείγματος υπό μέτρηση (βλέπε ενότητες §2.2.3.2 και §3.5.2.2), τον *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 της προσαρμογής ευθείας στα πειραματικά δεδομένα εξασθένησης του φωσφορισμού (βλέπε ενότητες §2.5.3.1 και §3.5.2.1), και τέλος τον *λόγο αναφοράς* (RR) της μέτρησης (βλέπε ενότητες §3.3.3.3 και §3.5.2.3). Τα κριτήρια της ποιοτικής αξιολόγησης αναφέρθηκαν αναλυτικά στην ενότητα §3.5.2 του Κεφαλαίου 3. Συνοπτικά αναφέρεται πως το αποτέλεσμα μιας μέτρησης καθίσταται επισφαλές όταν συμβεί ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω:

- $\tau < 100 \mu\text{s}$ ή $\tau > 350 \mu\text{s}$
- $R^2 < 0.9$
- $RR < 0.8$ ή $RR > 1.2$

Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν εν είδει δειγμάτων ελέγχου, ως βελτιστοποιημένα διαλύματα ουρανίου σε περιβάλλον αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N, δεν αναμενόταν να παρουσιάσουν κακούς ποιοτικούς δείκτες. Εξαιρώντας προς το παρόν τον *λόγο αναφοράς*, ο οποίος αφορά στο δείγμα αναφοράς μιας μέτρησης και όχι στο ίδιο το δείγμα υπό μέτρηση, και για τον οποίον άλλωστε θα γίνει εκτενής ανάλυση σε επόμενη ενότητα (βλέπε ενότητα §5.1.2) από τους Πίν. 5.3 και Πίν. 5.5 συνάγεται πως η συμπεριφορά των προτύπων διαλυμάτων των Σειρών D και E στις μετρήσεις ελέγχου ήταν αναμενόμενα υποδειγματική, με *μέση διάρκεια φωσφορισμού* τ μεγαλύτερη των 200 μs και *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 σπάνια μικρότερο του 0.999.

Η εξαιρετική συσχέτιση αποδίδεται στο βελτιστοποιημένο νιτρικό περιβάλλον των προτύπων των Σειρών D και E, σε αντίθεση με το προβληματικό της Σειράς C, όπου παρουσιάζεται χαμηλότερη συσχέτιση ως ένδειξη μη ομαλής εξασθένησης. Αυτό αποτυπώνεται και στις χαμηλότερες *μέσες διάρκειες φωσφορισμού*. Ειδικά για την *μέση διάρκεια φωσφορισμού* τ , που υπενθυμίζεται πως δεν πρέπει να συγχέεται με το πόση ώρα φωταυγάζει το δείγμα υπό μέτρηση, οι ικανοποιητικότερες τιμές οφείλονται στην προστασία που παρέχει το διάλυμα συμπλοκοποίησης Uraplex[®] στην διεγερμένη κατάσταση των ιόντων ουρανυλίου και στον περιορισμό της κρουστικής απόσβεσης. Άλλωστε, ο προμηθευτής εγγυάται για μετρήσεις με το διάλυμα Uraplex[®] *μέση διάρκεια φωσφορισμού* μεγαλύτερη των 200 μs [65].

Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων

Από τους Πίν. 5.2 και Πίν. 5.4 συνάγεται πως στην πλειονότητα των μετρήσεων ελέγχου υπήρξε στατιστική συμφωνία μεταξύ της μετρούμενης συγκέντρωσης ^{238}U με την ονομαστική τιμή αναφοράς, ειδικότερα με την πάροδο του χρόνου και την

συνεπακόλουθη εξοικείωση με τις διαδικασίες. Επί μέρους παρατήρηση των μετρήσεων ελέγχου παρέχεται στα Σχ. 5.1, Σχ. 5.2, Σχ. 5.3, και Σχ. 5.4, για τα διαλύματα E_Medium_II, D_medium_II, E_medium_I, και D_medium_I αντίστοιχα, όπου παρατίθενται οι μετρημένες συγκεντρώσεις με τα αντίστοιχα διαστήματα που ορίζουν οι αβεβαιότητές τους, σε αντιπαραβολή με το εκτιμώμενο διάστημα της τιμής αναφοράς. Σημειωτέον, πως η οπτική αξιολόγηση της συμφωνίας είναι ακόμα αυστηρότερη, καθώς τα διαστήματα πιθανών τιμών ορίζονται στα γραφήματα σε 1σ , δηλαδή σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% ($p = 0.32$), αντί των 90% και 95% με τα οποία γίνεται η στατιστική αξιολόγηση.

Εν γένει, είναι επιθυμητό μια μέτρηση να περνάει όλα τα στατιστικά τεστ στα οποία υπόκειται, χωρίς αυτό απαραίτητα να σημαίνει πως δεν εξετάζεται κάθε περίπτωση ξεχωριστά, εκτός των καταφανώς άστοχων μετρήσεων. Στα γραφήματα είναι εμφανή τα παρεκκλίνοντα σημεία που αντιστοιχούν στις μετρήσεις που κρίθηκαν απορριπτές κατά την στατιστική τους αξιολόγηση (Πίν. 5.2 και Πίν. 5.4). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις αναμενόμενα χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκριτικά ποσοστιαίες αποκλίσεις από την τιμή αναφοράς. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μεγάλη απόκλιση μετρούμενης τιμής και τιμής αναφοράς μπορεί να αποδοθεί στην ισχύουσα κατά την μέτρηση βαθμονόμηση της μονάδας, και συγκεκριμένα στην απόκλιση που καταγράφηκε μεταξύ πειραματικού και προσαρμοσμένου σημείου στα επίπεδα συγκέντρωσης του διαλύματος.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα περίπτωσης ειδικού χειρισμού αποτελεί η μέτρηση με κωδική ονομασία 090316u002 του 2^{ου} ενδιάμεσου διαλύματος της Σειράς E (Πίν. 5.4, πρώτο σημείο από αριστερά στο Σχ. 5.1), ονομαστικής συγκέντρωσης περίπου 10 ppb. Η συγκεκριμένη βαθμονόμηση (E_Series_a) είχε τιμή απόκλισης μεταξύ πειραματικού και προσαρμοσμένου σημείου στα επίπεδα των 10 ppb της υψηλής μετρητικής περιοχής περίπου 30%, πράγμα που αποτυπωνόταν και στην μέση τετραγωνική απόκλιση (RMS) της βαθμονόμησης για την υψηλή περιοχή που ήταν ίση με 31.3% (βλέπε Κεφάλαιο 4, Πίν. 4.19). Η μέτρηση του συγκεκριμένου δείγματος έδωσε αποτέλεσμα ίσο με 13.4 ppb, δηλαδή κατά περίπου 30% αυξημένο σε σχέση με την ονομαστική τιμή αναφοράς. Επομένως η απόκλιση μεταξύ πειραματικού και προσαρμοσμένου σημείου της βαθμονόμησης σε αυτό το επίπεδο συγκεντρώσεων καθόρισε και την μετρητική ακρίβεια της μονάδας στο ίδιο επίπεδο. Η πρακτική του να συμπεριλαμβάνεται η μέση τετραγωνική απόκλιση της βαθμονόμησης στην τελική αβεβαιότητα της μέτρησης, απεδείχθη πως συμβάλει στην ορθότερη αξιολόγηση των μετρήσεων, καθώς συνέβαλε στο να μην απορριφθεί η μέτρηση ως άστοχη, αλλά να θεωρηθεί η διαφορά τους ως στατιστικά μη σημαντική. Βέβαια, μια τόσο μεγάλη

αβεβαιότητα μέτρησης οδήγησε στην αποτυχία της συγκεκριμένης μέτρησης στο αντίστοιχο τεστ αξιολόγησης της αβεβαιότητας.

Υπήρχαν όμως και άλλες περιπτώσεις μετρήσεων όπου η μέση τετραγωνική απόκλιση της ισχύουσας βαθμονόμησης ήταν μικρή για να δικαιολογήσει τις μεγάλες ποσοστιαίες αποκλίσεις και την συνεπακόλουθη τελική απόρριψή τους λόγω αστοχίας. Στην αναζήτηση των αιτιών πίσω από τις δυσεξήγητες αυτές αποκλίσεις, η παρατήρηση των συνοδευτικών ποιοτικών δεδομένων που παρατίθενται με κάθε μέτρηση οδήγησε σε ένα συμπέρασμα με ιδιαίτερη αξία για την κατανόηση και βελτίωση της μετρητικής διαδικασίας της μονάδας ΚΡΑ-11. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζοντας τον λόγο αναφοράς (reference ratio) που συνοδεύει κάθε μέτρηση με την ΚΡΑ-11 (Πίν. 5.3 και Πίν. 5.5), παρατηρήθηκε ότι οι παρεκκλίνουσες μετρήσεις των οποίων η αβεβαιότητα δεν αντιστάθμιζε την μεγάλη τους απόκλιση από την τιμή αναφοράς, διέθεταν λόγο αναφοράς κοντά στο όριο που καθιστά μια μέτρηση αμφισβητήσιμη.

5.1.2 Επίδραση Λόγου Αναφοράς

Υπενθυμίζεται πως σε κάθε μέτρηση δείγματος που πραγματοποιείται με την μονάδα ΚΡΑ-11 μετριέται ταυτόχρονα και ένα δείγμα αναφοράς, το οποίο λειτουργεί ως εξωτερικό πρότυπο, κανονικοποιώντας την μέτρηση του εκάστοτε δείγματος υπό μέτρηση. Η φωτοφωταύγεια που παραγάγει σε κάθε μέτρηση το δείγμα αναφοράς μιας βαθμονόμησης, διαιρείται με την φωτοφωταύγεια που παρήγαγε στην αρχή της διαδικασίας βαθμονόμησης, παρέχοντας τον λεγόμενο λόγο αναφοράς. Ο λόγος αναφοράς διαιρείται με το αποτέλεσμα (το σημείο τομής) μιας μέτρησης, ούτως ώστε να αντισταθμίζονται αστάθειες του συστήματος, όπως πτώσεις τάσης τροφοδοσίας, αυξομειώσεις της έντασης των παλμών του laser ή οποιαδήποτε άλλη τυχαία παρεμβολή σε σχέση με τις συνθήκες βαθμονόμησης, και να συνυπολογίζονται διορθώνοντας το τελικό αποτέλεσμα (βλέπε ενότητα §3.3.3.3).

Όταν όμως ο λόγος αναφοράς πέσει κάτω από ένα συγκεκριμένο όριο, τότε η διόρθωση των αποτελεσμάτων περισσότερο αλλοιώνει το τελικό αποτέλεσμα παρά το διορθώνει, οδηγώντας σε σημαντική υπερεκτίμηση της μετρούμενης συγκέντρωσης. Ο κατασκευαστής έχει ορίσει αυτό το επίπεδο στο 0.8, δηλαδή όταν το δείγμα αναφοράς μπορεί να δώσει μόνο το 80% του φωσφορισμού που ανιχνεύθηκε την πρώτη φορά που μετρήθηκε κατά την διαδικασία βαθμονόμησης. Από τις μετρήσεις ελέγχου της προηγούμενης ενότητας όντως παρατηρήθηκε ότι μετρήσεις που έχουν λόγο αναφοράς κοντά στο όριο που ορίζει ο κατασκευαστής

είναι όλες απορριπτές με τα κριτήρια που θεσπίστηκαν για το μετρητικό έργο της παρούσης ΔΔ. Αντιστρέφοντας την οπτική γωνία της παρατήρησης, από όλες τις μετρήσεις ελέγχου, οι μοναδικές μετρήσεις που χαρακτηρίστηκαν απορριπτές – πλην μιας που αποτελεί διαφορετική περίπτωση – διέθεταν λόγο αναφοράς μικρότερο του 0.802.

Η εμφανέστατη αρνητική επίδραση του λόγου αναφοράς στην μετρητική ακρίβεια διερευνήθηκε περαιτέρω αναζητώντας μεγαλύτερο δείγμα για την ασφαλέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων. Αυτό επετεύχθη παρατηρώντας τις πολυάριθμες μετρήσεις ενός δείγματος περιβαλλοντικού νερού για το οποίο θα γίνει λόγος στην ενότητα §5.2.2.1. Στο Σχ. 5.6 παρουσιάζεται η μετρούμενη συγκέντρωση του δείγματος σε σχέση με τον προκύπτοντα λόγο αναφοράς, όπου είναι εμφανές πως λόγω της διαίρεσης με το τελικό αποτέλεσμα, όσο μειώνεται ο λόγος αναφοράς, τόσο υπερεκτιμάται η τελική συγκέντρωση του δείγματος υπό μέτρηση. Με γνώμονα την ονομαστική συγκέντρωση του δείγματος που έχει προκύψει από α-φασματοσκοπική μέτρηση, συνάγεται πως η τιμή αναφοράς προσεγγίζεται ακριβέστερα όταν ο λόγος αναφοράς βρίσκεται κοντά στην μονάδα, ενώ η ακρίβεια σε όρους ποσοστιαίας απόκλισης αρχίζει να μειώνεται όταν ο λόγος αναφοράς πέσει κάτω από 0.875.

5.1.2.1 Ωφέλιμη Διάρκεια Βαθμονόμησης

Με βάση αυτήν την παρατήρηση, λαμβάνοντας υπόψη τον σταδιακό εκφυλισμό της ποιότητας του δείγματος αναφοράς μιας βαθμονόμησης, και την συνεπακόλουθη πτώση του λόγου αναφοράς των μετρήσεων με την συγκεκριμένη βαθμονόμηση (βλέπε ενότητα §3.1.1.3) έγινε προφανές πως για μεγαλύτερη μετρητική ακρίβεια, πρέπει να επιδιώκεται οι μετρήσεις να διεξάγονται όσο ο λόγος αναφοράς βρίσκεται κοντά στην μονάδα.

Η παρατήρηση αυτή ήγειρε ένα ζήτημα που αφορούσε στην διάρκεια ζωής των βαθμονομήσεων της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η διάρκεια ζωής του διαλύματος συμπλοκοποίησης Uraplex® όταν αυτό βρίσκεται εκτός ψυγείου δεν υπερβαίνει τις 2 εβδομάδες. Ο εκφυλισμός του διαλύματος επηρεάζει την ικανότητα του να προστατεύει την φωτοφωταύγεια, όπως αναφέρθηκε στα Κεφάλαια 2 και 3. Συνεπώς, είναι επόμενο η διάρκεια ισχύος μιας βαθμονόμησης που εξαρτάται από τον λόγο αναφοράς ενός δείγματος αναφοράς, το οποίο με την σειρά του συνίσταται κατά 60% κατ' όγκο από το συγκεκριμένο διάλυμα, να έχει παρεμφερή διάρκεια ζωής.

Εμπειρικά, οι δυο εβδομάδες που ισχυρίζεται ο κατασκευαστής ότι διαρκεί το Uraplex® εκτός ψυγείου θεωρείται μάλλον υπερεκτίμηση της αντοχής του· η μια

εβδομάδα είναι μια πιο λογική εκτίμηση της ωφέλιμης διάρκειας μιας βαθμονόμησης. Η εμπειρική παρατήρηση επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα των μετρήσεων με την μονάδα ΚΡΑ-11, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Σχ. 5.7. Στο εν λόγω γράφημα, παρατίθεται ο λόγος αναφοράς όλων των μετρήσεων με συμπλοκοποιητικό διάλυμα Uraplex[®] που έχουν διεξαχθεί με την ΚΡΑ-11, σε σχέση με το χρονικό διάστημα (σε ημέρες) που είχε παρέλθει κατά την μέτρηση από την εκάστοτε βαθμονόμηση. Προσαρμόζοντας στα δεδομένα μια ευθεία, ώστε να αποτελέσει μια μέση ένδειξη της τάσης εκφυλισμού του Uraplex[®] και της συνεπακόλουθης πτώσης του λόγου αναφοράς, παρατηρείται πως η κρίσιμη τιμή 0.8 που πυροδοτεί συναγερμό A13 (Reference Ratio Low) λαμβάνει χώρα περίπου στις οκτώ με εννέα ημέρες, ένα χρονικό διάστημα που συνάδει με την εμπειρική παρατήρηση.

Από το ίδιο γράφημα (Σχ. 5.7), παρατηρείται πως η ωφέλιμη διάρκεια μιας βαθμονόμησης, δηλαδή το χρονικό διάστημα μέχρι ο λόγος αναφοράς να πέσει σε επίπεδα κατώτερα του 0.875 που αρχίζει και μειώνεται η μετρητική ακρίβεια, όπως έδειξε το Σχ. 5.6, θα έπεφτε στις περίπου πέντε ημέρες. Η παρατήρηση αυτή, συν τω χρόνω απεδείχθη αληθής και σύμφωνη με την γενική εμπειρική διαπίστωση πως αξιόπιστες μετρήσεις με την ΚΡΑ-11 διενεργούνται τις πρώτες τρεις με τέσσερις ημέρες, μετά το πέρας των οποίων η επαναβαθμονόμηση της μονάδος είναι απαραίτητη ώστε να διατηρείται υψηλή μετρητική αξιοπιστία.

Οι παρατηρήσεις αυτές απεδείχθησαν πολύ σημαντικές για την καλύτερη κατανόηση της απόκρισης της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ενώ αποτέλεσαν την αφορμή για την διερεύνηση της δυνατότητας συντόμευσης της βαθμονομητικής διαδικασίας που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μιας και η ανάγκη συχνής βαθμονόμησης της μονάδας ΚΡΑ-11 καθιστούσε την βελτιστοποίηση και συντόμευση της βαθμονομητικής διαδικασίας πλέον απαραίτητη. Επιπρόσθετα, συνετέλεσαν στο να αναθεωρηθεί ο αποδεκτός λόγος αναφοράς για να θεωρείται μια μέτρηση με την ΚΡΑ-11 αξιόπιστη, αλλά και το σημείο πέραν του οποίου η μονάδα χρήζει επαναβαθμονόμησης. Προς αυτήν την κατεύθυνση θεσπίστηκαν νέα αυστηρότερα όρια συναγερμού στα *performance limits* της καρτέλας ρυθμίσεων (βλέπε ενότητα §3.2.2.2). Το νέο πρωτόκολλο, με κωδική ονομασία 1002, όριζε την απόκλιση του λόγου αναφοράς από την μονάδα στο ± 0.125 , από ± 0.2 που ίσχυε στο εργοστασιακό πρωτόκολλο 1001, ώστε να αυστηροποιηθεί το όριο συναγερμού A13 (Reference Ratio Low) του κατασκευαστή από 0.8 σε 0.875 (βλέπε Πίν. 3.3, Κεφάλαιο 3).

5.1.2.2 Επέκταση Ωφέλιμης Διάρκειας Ζωής Βαθμονόμησης

Δοκιμάσθηκε επίσης και μια διαφορετική προσέγγιση στην αντιμετώπιση του ομολογουμένως γρήγορου εκφυλισμού της αξιοπιστίας μιας βαθμονόμησης. Σύμφωνα με την θεωρία, όπως αυτή παρουσιάσθηκε στο Κεφάλαιο 2, οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την παραγωγή φωτοφωταύγειας παρέχοντας υψηλότερο ιξώδες στο διάλυμα, ουσιαστικά δηλαδή παρέχοντας μια πιο σταθερή μήτρα, περιορίζοντας συνεπώς την κρουστική απόσβεση. Επιπρόσθετα, το ίδιο το συμπλοκοποιητικό διάλυμα όπως παρέχεται πυκνό από τον κατασκευαστή, συνιστάται να διατηρείται στο ψυγείο. Με βάση τα ανωτέρω, δοκιμάσθηκε να διατηρείται άμα τη λήξει μιας βαθμονόμησης το δείγμα αναφοράς της στο ψυγείο, αλλά και όταν η μονάδα δεν είναι σε λειτουργία, και να παρακολουθηθεί η πτώση του *λόγου αναφοράς* σε σχέση με τις φυσιολογικές συνθήκες όπου το δείγμα αναφοράς παραμένει στον θάλαμο δειγμάτων της μονάδας ΚΡΑ-11.

Ως τιμές σύγκρισης θεωρήθηκαν οι προκύπτουσες από την εξίσωση της έκφρασης του εκφυλισμού του λόγου αναφοράς του Σχ. 5.7. Από εκεί υπολογίζεται πως ο *λόγος αναφοράς* δείγματος αναφοράς με συμπλοκοποιητή Uraplex[®] λαμβάνει την τιμή 0.89 σε τέσσερις ημέρες, και την τιμή 0.81 μετά από οκτώ ημέρες. Οι θεωρητικές αυτές τιμές συνάδουν απόλυτα με την εμπειρική εκτίμηση της τιμής που λαμβάνει ο *λόγος αναφοράς* μετά το πέρας των συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, οπότε αποτελούσαν ικανοποιητικό μέτρο σύγκρισης για τις ανάγκες του πειράματος.

Για την διεξαγωγή του πειράματος, με την ολοκλήρωση της βαθμονόμησης D_Series_b (13/06/2008) και διάφορων μετρήσεων που ήταν προγραμματισμένες για εκείνη την ημέρα, το δείγμα αναφοράς αφαιρέθηκε από τον θάλαμο δειγμάτων, τοποθετήθηκε σε ειδική προστατευτική θήκη και διατηρήθηκε στο ψυγείο έως τις 17/06/2008, οπότε και διενεργήθηκε δοκιμαστική μέτρηση ενός δείγματος (080617w001) για να καταγραφεί ο *λόγος αναφοράς*, τέσσερις ημέρες μετά την βαθμονόμηση. Το ίδιο έγινε και μετά την περάτωση της βαθμονόμησης D_Series_c (19/06/2008) και των μετρήσεών της, το δείγμα αναφοράς διατηρήθηκε στο ψυγείο, και ελέγχθηκε ως προς τον προκύπτοντα *λόγο αναφοράς* με μέτρηση (080627w001) οκτώ ημέρες μετά.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν αξιοσημείωτα. Χωρίς να εξετάζεται η μετρητική ακρίβεια, που ήταν άλλωστε εξαιρετική, ο *λόγος αναφοράς* και στις δυο περιπτώσεις ήταν μεγαλύτερος του 0.98, όπως φαίνεται και στον Πίν. 5.3 για τις εν λόγω μετρήσεις, ενώ ακόμα και οι υπόλοιπες μετρήσεις που διενεργήθηκαν τις μέρες ελέγχου (080617u002 και 080617u003 για την πρώτη, 080627u002 και 080627u003

για την δεύτερη), διατήρησαν τον λόγο αναφοράς τους σε ανάλογα υψηλά επίπεδα, πάντα μεγαλύτερα από 0.97. Η διατήρηση του λόγου αναφοράς αναλλοίωτου μέσω ψύξης αποτελούσε αναμφίβολα εύρημα εξαιρετικής σημασίας, το οποίο θα μπορούσε δυνητικά να αυξήσει την ωφέλιμη διάρκεια ζωής μιας βαθμονόμησης.

Όμως η διερεύνηση σε βάθος χρόνου διέψευσε τις προσδοκίες, καθώς η συμπεριφορά των δειγμάτων αναφοράς από την επόμενη μέρα της πρώτης απόψυξης επεδείκνυαν αλλοπρόσαλλη συμπεριφορά, με απότομες αυξομειώσεις της τιμής τους που καθιστούσαν επισφαλής από άποψη μετρητικής αξιοπιστίας την υιοθέτηση της πρακτικής. Σε κάθε περίπτωση, η παρατήρηση ότι η ψύξη του δείγματος αναφοράς μπορεί να επιμηκύνει την ωφέλιμη διάρκεια μιας βαθμονόμησης, έστω προσωρινά, ήταν σημαντική προσθήκη στην γνώση γύρω από την μετρητική συμπεριφορά της μονάδας ΚΡΑ-11.

5.1.3 Σύγκριση Ραδιομετρικών Μεθόδων με την Μέθοδο ΚΡΑ

Πέραν της στατιστικής αξιολόγησης των μετρήσεων με την μονάδα ΚΡΑ-11, διενεργήθηκε και συγκριτική αξιολόγηση της μετρητικής αξιοπιστίας της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ, με παράλληλες μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου με τις ραδιομετρικές και ισοτοπικές μεθόδους της γ- και α-φασματοσκοπίας, για τις οποίες υπάρχει πολυετής εμπειρία χρήσης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [1, 2], αλλά κυρίως διαπιστευμένη αξιοπιστία μέσω τακτικών και επιτυχημένων συμμετοχών σε ασκήσεις διασύγκρισης.

5.1.3.1 Σύγκριση με α-Φασματοσκοπία

Στο σύνολο διεξήχθησαν δυο συγκριτικές μετρήσεις απλών διαλυμάτων ουρανίου – που δεν χρήζουν δηλαδή χημικής επεξεργασίας για τις ανάγκες της φωσφοριμετρίας – με α-φασματοσκοπία. Τα διαλύματα D_Medium_I και D_High_5, ονομαστικής συγκέντρωσης 2.40 ± 0.11 ppm ^{238}U και 1.07 ± 0.05 ppm ^{238}U αντίστοιχα (Πίν. 4.12), υπέστησαν την απαραίτητη ραδιοχημική επεξεργασία που εφαρμόζεται στο ΕΠΤ [2] και η ραδιενέργεια τους εκτιμήθηκε α-φασματοσκοπικά. Κατόπιν, τα ίδια διαλύματα μετρήθηκαν με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, όπως περιγράφηκε στην ενότητα §5.1.1.2.

Η πρώτη συγκριτική απόπειρα έγινε με την α-φασματοσκοπική ανάλυση δείγματος μάζας 4.7412 g του διαλύματος D_Medium_I (πλακίδιο εναπόθεσης: #54, φάσμα: 0806121.asc). Η μέτρηση έδωσε ενεργότητα ισότοπου ^{238}U ίση με 164 ± 15 mBq, η οποία λαμβάνοντας υπόψη την μάζα διαλύματος που αναλύθηκε αντιστοιχεί σε

34.6±3.2 Bq/kg, που με την σειρά της αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 2.78±0.26 ppm ²³⁸U στο διάλυμα D_Medium_I. Ακολούθως, προετοιμάσθηκε δείγμα D_Medium_I στο φιαλίδιο μέτρησης με τον προβλεπόμενο τρόπο (δηλαδή 1.0 mL D_Medium_I αναμειγμένο με 1.5 mL αραιωμένου συμπλοκοποιητή Uraplex®) και μετρήθηκε στην μονάδα ΚΡΑ-11 με κωδική ονομασία μέτρησης 080612u002, το αποτέλεσμα της οποίας ήταν 2.97±0.19 ppm ²³⁸U (Πίν. 5.2).

Εκ πρώτης όψεως, η εκτιμώμενη συγκέντρωση του διαλύματος D_Medium_I των δύο μετρητικών μεθόδων είναι πολύ κοντά η μία με την άλλη, κάτι που επιβεβαιώνει και η στατιστική σύγκριση των αποτελεσμάτων τους. Από την Εξ. 5.3 υπολογίζεται η *u-value* της σύγκρισης ίση με 0.59, που με επίπεδο εμπιστοσύνης ακόμα και 68% ($p = 0.32$) καθιστά τις δύο μετρήσεις στατιστικά ίσες. Συνεπώς, σε ότι αφορά στην μετρητική αξιοπιστία της μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού και στον τρόπο εφαρμογής της που ήταν υπό κρίση, η μονάδα ΚΡΑ-11 απέδωσε ικανοποιητικά.

Ελαφριά επιφύλαξη διατηρήθηκε λόγω της απόκλισης και των δύο μετρήσεων από την ογκομετρικά προκύπτουσα ονομαστική συγκέντρωση του διαλύματος D_Medium_I, που για την α-φασματοσκοπική μέτρηση ισούται με υπερεκτίμηση της τάξης του 16% ενώ για την φωσφοριμετρική ισούται με υπερεκτίμηση της τάξης του 24%. Φυσικά μια τέτοια απόκλιση δεν επέτρεψε στην μέτρηση με την ΚΡΑ-11 να περάσει τα στατιστικά τεστ (Πίν. 5.2), παρόλα ταύτα, όπως αναλύθηκε εκτενώς στην προηγούμενη ενότητα (βλέπε ενότητα §5.1.2) ο χαμηλός λόγος αναφοράς της μέτρησης (ίσος με 0.79) θεωρείται αποκλειστικά υπεύθυνος για την υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης. Σε ότι αφορά την α-φασματοσκοπική μέτρηση, το αποτέλεσμα της διατυπώθηκε με κάποιες επιφυλάξεις λόγω μιας ανακολουθίας στην ανιχνευόμενη ραδιενέργεια κάποιων ισοτόπων, το οποίο αποτέλεσμα εάν επιχειρείτο να διορθωθεί για αυτήν την ανακολουθία βάσει της αρχής της ραδιενεργούς ισορροπίας, θα κατέβαζε την εκτιμώμενη ενεργότητα από τα 164 mBq στα 135.5 mBq, ήτοι 2.30 ppm ²³⁸U, μια τιμή εμφανώς πλησιέστερη της ονομαστικής τιμής αναφοράς.

Η επόμενη συγκριτική διαδικασία έδωσε παρεμφερή αποτελέσματα. Δείγμα του διαλύματος D_High_5 (πλακίδιο εναπόθεσης: #60, φάσμα: 0811131.asc) έδωσε μέσω α-φασματοσκοπικής ανάλυσης ενεργότητα ισοτόπου ²³⁸U ίση με 15.7±0.96 Bq/kg, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 1.26±0.08 ppm ²³⁸U στο διάλυμα, ενώ η φωσφοριμετρική ανάλυση του ίδιου διαλύματος με κωδική ονομασία μέτρησης 081104u007, έδωσε αποτέλεσμα ίσο με 1.18±0.07 ppm ²³⁸U (Πίν. 5.2). Μεταξύ των δυο μετρητικών μεθόδων υπάρχει απόλυτη συμφωνία ακόμα και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% (*u-value* = 0.75). Σε σχέση με την ονομαστική τιμή παρατηρείται

ότι ενώ το αποτέλεσμα της α-φασματοσκοπικής μεθόδου τοποθετείται στατιστικά στην *περιοχή αβεβαιότητας* ($u\text{-value} = 2.01$), το αποτέλεσμα της φωσφοριμετρικής μεθόδου, καίτοι επιδεικνύοντας σχετικά χαμηλό λόγο αναφοράς (ίσο με 0.87), περνάει τα στατιστικά τεστ που θεσπίστηκαν για το μετρητικό έργο της παρούσας ΔΔ (Πίν. 5.2).

5.1.3.2 Σύγκριση με γ-Φασματοσκοπία

Επόμενη μέθοδος πρόσφορη για σύγκριση αποτελούσε η γ-φασματοσκοπία. Η συγκεκριμένη μέθοδος, αντίθετα με την α-φασματοσκοπία, δεν ενδείκνυται για μετρήσεις ουρανίου στο εύρος συγκεντρώσεων που επικεντρώνεται η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, μιας και το όριο ανίχνευσης ουρανίου της συγκεκριμένης μεθόδου είναι σχετικά υψηλό (περίπου 50 ppb), παρόλα ταύτα η αξιοπιστία της μεθόδου αποτελούσε πρόκληση για την επιβεβαίωση των ενθαρρυντικών ευρημάτων των προηγούμενων ενοτήτων.

Σε αυτήν την κατεύθυνση, από το αβαθμονόμητο διάλυμα ουρανίου σε περιβάλλον αραιού νιτρικού οξέως (εκτιμώμενης κανονικότητας περίπου 1N) που προήλθε από την ανάμειξη διαφόρων διαλυμάτων ουρανίου παλαιότερης χρήσης, κυρίως των πρότυπων των Σειρών Α και Β, παρασκευάστηκε με απομάστευση 88 g δείγμα σε πλαστικό δοχείο γ-φασματοσκοπίας (Σχ. 5.16) στο οποίο δόθηκε η κωδική ονομασία WRC008, για γ-φασματοσκοπικό προσδιορισμό της ενεργότητάς του. Το δείγμα WRC008 αναλύθηκε στον ανιχνευτή ΧiRA του εργαστηρίου, και από την ανάλυση του προκύπτοντος φάσματος WRC008A (15/0.2) / 24-Mar-09 μέσω του κώδικα SPUNAL [1], το οποίο παρατίθεται στο Παράρτημα της ΔΔ, η συγκέντρωση του διαλύματος ουρανίου σε ^{238}U προσδιορίστηκε ίση με 34.5 Bq/kg, με ολική αβεβαιότητα μέτρησης σύμφωνα με την Εξ. 4.2 ίση με 13.0% (στατιστική αβεβαιότητα μέτρησης 11.4%, αβεβαιότητα προσαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης 5.5%, αβεβαιότητα πηγής βαθμονόμησης 3.1% και αβεβαιότητα αυτοαπορρόφησης χαμηλών ενεργειών 1.0%), δηλαδή συγκέντρωση $2.76 \pm 0.36 \text{ ppm } ^{238}\text{U}$ (Πίν. 5.1).

Σε βάθος χρόνου ενός έτους, διενεργήθηκαν πολυάριθμες φωσφοριμετρικές αναλύσεις του εν λόγω διαλύματος ουρανίου, κυρίως στο πλαίσιο πειραμάτων για τα οποία θα γίνει λόγος στο επόμενο κεφάλαιο. Τρεις από αυτές τις μετρήσεις (090316u003, 090505u002, 100205u002, Πίν. 5.4) εντάσσονται στο πλαίσιο των συγκριτικών μετρήσεων της ΚΡΑ με την γ-φασματοσκοπία. Η στατιστική αξιολόγηση βρίσκει τις δυο μετρητικές μεθόδους σύμφωνες σε όλα τα επίπεδα εμπιστοσύνης που ενδιαφέρουν, ενώ η συμφωνία των αποτελεσμάτων είναι εμφανής και στην γραφική απεικόνιση που παρατίθεται για οπτική αξιολόγηση στο Σχ. 5.5.

5.1.3.3 Αξιολόγηση Συγκριτικών Μετρήσεων

Συμπερασματικά, οι συγκριτικές φωσφοριμετρικές αναλύσεις απλών διαλυμάτων ουρανίου με την μονάδα ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, επέδειξαν αξιοσημείωτη στατιστική συμφωνία με αντίστοιχες αναλύσεις μετρητικών μεθόδων πιστοποιημένης αξιοπιστίας, όπως η α- και η γ-φασματοσκοπία, επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις των μετρήσεων ελέγχου που περιγράφηκαν στην αρχή της παρούσης ενότητας. Παράλληλα, προς επίρρωση των όσων υποστηρίχτηκαν στο προηγούμενο κεφαλαίο για την βελτίωση της μετρητικής αξιοπιστίας της μονάδας σε ότι αφορά στην αβεβαιότητα που εισάγεται σε μια μέτρηση (βλέπε ενότητα §4.1.5.2), παρατηρήθηκε σχετική βελτίωση της αβεβαιότητας που συνόδευε το αποτέλεσμα των μετρήσεων με την ΚΡΑ-11, οριακή σε σχέση με την α-φασματοσκοπία, αλλά σημαντική συγκριτικά με την γ-φασματοσκοπία.

Εν τέλει, με τις συγκριτικές μετρήσεις ενισχύθηκε η πεποίθηση πως είχε εξασφαλιστεί ένα ικανοποιητικό επίπεδο αξιοπιστίας και μετρητικής ακρίβειας στον προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε διαλύματα με την μονάδα ΚΡΑ-11, ώστε να είναι δυνατή η επέκταση της έρευνας στην ανάπτυξη, εφαρμογή και βελτιστοποίηση μεθόδων και πρακτικών της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε υγρά περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα.

5.2 Μετρήσεις Δειγμάτων Περιβαλλοντικών Νερών

Η μελέτη, η εφαρμογή, αλλά και η βελτιστοποίηση μεθόδων για την διεξαγωγή αξιόπιστου φωσφοριμετρικού προσδιορισμού ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού αποτέλεσε έναν από τους βασικότερους πυλώνες της παρούσας ΔΔ, με απώτερο στόχο να καταστεί η φωσφοριμετρική μονάδα ΚΡΑ-11 μια πλήρως λειτουργική συνιστώσα του ραδιοπεριβαλλοντικού μετρητικού δυναμικού που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, επεκτείνοντας με τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η ιδιαίτερη αυτή τεχνική τις αναλυτικές δυνατότητες του Εργαστηρίου.

Τα περιβαλλοντικά δείγματα νερού ποικίλλουν σε σύσταση και καθαρότητα. Έχοντας παγιώσει τις διαδικασίες για αξιόπιστη βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11, και έχοντας διασφαλίσει ένα ικανοποιητικό επίπεδο μετρητικής αξιοπιστίας, το επόμενο βήμα ήταν η αντιμετώπιση των ιδιαιτεροτήτων που παρουσιάζουν οι σύνθετες μήτρες των περιβαλλοντικών δειγμάτων, που αντίθετα με τα μέχρι τώρα απλά «εργαστηριακά» διαλύματα ουρανίου που αναλύθηκαν, στην πλειονότητα των περιπτώσεων δεν επιτρέπουν απευθείας μέτρηση του πρωτογενούς δείγματος, ή η

μέτρησή τους άνευ κατάλληλης επεξεργασίας είναι επισφαλής ως προς την ποιότητα του αποτελέσματος.

5.2.1 Σημασία Ανάλυσης Περιβαλλοντικών Δειγμάτων Νερού

Η ύπαρξη φυσικού ουρανίου στα πετρώματα του υπεδάφους προεξοφλούν την παρουσία ουρανίου σε όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα νερών, ανεξαρτήτως πηγής προέλευσης. Η συγκέντρωση του ουρανίου στα περιβαλλοντικά νερά ποικίλει σημαντικά, όπως ποικίλλουν αφενός τα είδη νερών που αποτελούν δυνητικά αντικείμενο ανάλυσης, αφετέρου τα σημεία δειγματοληψίας για κάθε είδος. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα θαλασσινά νερά, τα βρόχινα νερά, τα νερά φυσικών πηγών, τα νερά δικτύων ύδρευσης, νερά βιομηχανικής χρήσης, και ούτω καθ' εξής.

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα §2.5.1.1, το ουράνιο αποτελεί απειλή για τον άνθρωπο εξαιτίας της τοξικότητάς του, και δευτερευόντως εξαιτίας της ραδιενέργειάς του. Η απειλή υφίσταται κυρίως όταν το ουράνιο βρεθεί εσωτερικά του οργανισμού, γι' αυτό και αποκτά ιδιαίτερη σημασία η δυνατότητα αξιόπιστης παρακολούθησης και προσδιορισμού της συγκέντρωσης ουρανίου στα διατροφικά είδη, και ειδικότερα στο πόσιμο νερό. Στην κατεύθυνση της πρόληψης, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ασφαλείας για συγκέντρωση ολικού ουρανίου στο πόσιμο νερό τα 15 ppb [87], ενώ οι αμερικανικές αρχές το έχουν ορίσει στο διπλάσιο [88]. Η Ευρωπαϊκή Ένωση από την πλευρά της, στην σχετική οδηγία για την ποιότητα του νερού [89] θέτει όρια ραδιενέργειας συνολικά ανεξαρτήτως ραδιοϊσοτόπου, και όχι επί μέρους όριο συγκέντρωσης για το ουράνιο.

5.2.1.1 Ενδεικτικές Τιμές Συγκέντρωσης ^{238}U σε Περιβαλλοντικά Νερά

Ενδεικτικά εύρη συγκεντρώσεων ^{238}U στα πιο συνήθη είδη νερών είναι διαθέσιμα στην βιβλιογραφία. Μια μέση τιμή δειγμάτων νερού των ωκεανών, προσδιορίζεται στα περίπου 3.1-3.3 ppb ($\mu\text{g/L}$). Το νερό της Μεσογείου, μετά από κανονικοποίηση για την αλμυρότητα του, δεν διαφοροποιείται από τα ωκεάνια νερά και προσδιορίζεται στα 3.3 ppb. [90]. Τα νερά των ποταμών παγκοσμίως παρουσιάζουν ευρεία διακύμανση συγκεντρώσεων ^{238}U , από 15 ppt έως και 4 ppb, με μια μέση τιμή γύρω στα 300 ppt (ng/L) [91].

Στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις ^{238}U ανά γεωγραφική περιοχή έχουν και αυτές μεγάλη διακύμανση. Χαρακτηριστικά, στα διάφορα σημεία του πλανήτη, οι ανώτερες καταγεγραμμένες τιμές για τις Ηνωμένες Πολιτείες φτάνουν τα 6 ppb, στην Κίνα τα 56 ppb, ενώ στην Ινδία τα 120 ppt [92]. Στην Ευρώπη, οι ανώτερες τιμές

συγκέντρωσης ^{238}U στο πόσιμο νερό καταγράφονται στην Φινλανδία με συγκεντρώσεις που φτάνουν ακόμα και τα 12 ppb (mg/L), ενώ στην Ελβετία φτάνουν τα 80 ppb. Από εκεί και πέρα έχουν καταγραφεί ανώτερες τιμές της τάξης των 48 ppb στην Γερμανία, και 10 ppb στην Ιταλία [92]. Στον ελλαδικό χώρο, δείγματα νερών από λίμνες τις βόρειες Ελλάδας κυμαίνονταν από 30 ppt έως και 49 ppb [93], ενώ στην νότια Ελλάδα οι τιμές κυμαίνονται από 70 ppt έως και 1400 ppt [94]. Όπως συνάγεται από τα παραπάνω, δύσκολα προσδιορίζεται μια αντιπροσωπευτική τιμή συγκέντρωσης του ουρανίου, ακόμα και σε κάποιο συγκεκριμένο είδος νερού. Παρόλα ταύτα, η αρμόδια για την ραδιενέργεια επιστημονική επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών (UNSCEAR) έχει θεσπίσει ως τιμή αναφοράς συγκέντρωσης ^{238}U στο πόσιμο νερό τα 80 ppt [92].

5.2.2 Μετρήσεις Ανεπεξεργαστων Πρωτογενών Δειγμάτων

Η φωσφοριμετρική μονάδα ΚΡΑ-11, σύμφωνα με τον κατασκευαστή της, δύναται να αναλύσει τα περισσότερα είδη περιβαλλοντικών νερών χωρίς προεπεξεργασία του πρωτογενούς δείγματος [27]. Η υποσημείωση σε αυτόν τον ισχυρισμό είναι πως η ανάλυση άνευ πρότερης επεξεργασίας είναι εφικτή μόνον υπό την προϋπόθεση ότι το πρωτογενές δείγμα είναι άχρωμο, διαυγές και ελεύθερο από αιωρούμενα σωματίδια. Στην περίπτωση που πληρούνται οι ανωτέρω προϋποθέσεις τότε το πρωτογενές δείγμα νερού δεν χρήζει χημικής επεξεργασίας, επομένως ακολουθείται η διαδικασία μέτρησης που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3, και συνοψίσθηκε στην ενότητα §5.1.1.2. Ακόμα και αν το πρωτογενές δείγμα είναι οριακά αποδεκτό σε ότι αφορά στο επίπεδο διαύγειας ή χρωματισμού, υπάρχει η δυνατότητα αραίωσής του, με απιονισμένο νερό (H_2O) κατά προτίμηση, ή με αραιό νιτρικό οξύ (HNO_3) ανάλογα με το πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος που ακολουθείται, ώστε να καθαρίσει η μήτρα του δείγματος. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται λόγοι αραίωσης ίσοι με 10^3 [27], όμως κάτι τέτοιο αυξάνει την αβεβαιότητα που υπεισέρχεται στην μέτρηση.

Είδη δειγμάτων νερού που εντάσσονται στην κατηγορία των άχρωμων, διαυγών και καθαρών δειγμάτων που δεν χρειάζονται επεξεργασία είναι συνήθως τα νερά που προορίζονται για πόση· νερά από δίκτυα ύδρευσης, εμφιαλωμένα νερά, ή από ανοιχτές φυσικές πηγές τρεχούμενου νερού. Δυο δείγματα που παρουσίαζαν τα ανωτέρω χαρακτηριστικά, χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της μετρητικής λειτουργίας και απόδοσης σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα νερού της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Το πρώτο αποτελούσε δείγμα περιβαλλοντικού νερού (περίπου 1 L) από φυσική πηγή στην περιοχή Καρβουνάρι Αρκαδίας, συλλεχθέν στο πλαίσιο πρότερων ραδιοπεριβαλλοντικών ερευνών του ΕΠΤ [2], ενώ

το δεύτερο αποτελούσε δείγμα νερού (περίπου 2 L) από το εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης του ΕΜΠ στην περιοχή Ζωγράφου Αττικής, συλλεχθέν κατά την διάρκεια εκπόνησης της παρούσης ΔΔ. Η διαθεσιμότητά τους σε αρκετή ποσότητα συγκριτικά με τις ανάγκες μίας μέτρησης με ΚΡΑ (1mL) τα κατέστησε ιδανικά για την διερευνητική φύση της αρχικής προσέγγισης στην ανάλυση δειγμάτων περιβαλλοντικών νερών, καθώς επέτρεπαν πολυάριθμες επαναληπτικές μετρήσεις. Αργότερα, η έρευνα επεκτάθηκε και σε δείγμα εμφιαλωμένου νερού από τον ψύκτη νερού που βρίσκεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

5.2.2.1 Δείγμα Νερού Φυσικής Πηγής «Καρβουνάρι»

Η συγκέντρωση του ισοτόπου ^{238}U στο νερό από φυσική πηγή της περιοχής Καρβουναρίου Αρκαδίας ($\varphi = 37.460^\circ$, $\lambda = 22.080^\circ$, εφεξής δείγμα «Καρβουνάρι»), είχε προσδιορισθεί α-φασματοσκοπικά στο παρελθόν στο εργαστήριο ίση με 14.1 ± 3.7 mBq/kg, ήτοι 1125 ± 297 ppt [2]. Από τις πρώτες απόπειρες απευθείας μέτρησης του πρωτογενούς δείγματος «Καρβουνάρι» απεδείχθη ότι η μονάδα ΚΡΑ-11 όντως απαλλάσσει τον ερευνητή από την ανάγκη χημικής επεξεργασίας του πρωτογενούς δείγματος, τηρουμένων των προϋποθέσεων που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Συν τω χρόνω, το δείγμα «Καρβουνάρι» μετεξελίχθηκε στο πιο έγκυρο δείγμα ελέγχου της ορθής μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11, καθώς η φύση του ως πραγματικό περιβαλλοντικό δείγμα ενίσχυε την ιδιότητα του ως δείγμα ελέγχου συγκριτικά με τα παρασκευασμένα στο εργαστήριο διαλύματα ουρανίου, την ώρα που η απόλυτη συμφωνία των αποτελεσμάτων με την τιμή αναφοράς, αλλά και η πολύ καλή συμπεριφορά του με βάση τους ποιοτικούς δείκτες των μετρήσεων, το καθιστούσαν έναν αξιόπιστο δείκτη της μετρητικής ακρίβειας μιας βαθμονόμησης της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ειδικά στα σχετικά χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των μικρογραμμαρίων ανά λίτρο διαλύματος που αφορούν στα περιβαλλοντικά νερά.

Όλες οι μετρήσεις του δείγματος «Καρβουνάρι» που διενεργήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ παρατίθενται στον Πίν. 5.6 και στο Σχ. 5.8. Στον πίνακα φαίνεται η μοναδική παρατήρηση άξια αναφοράς, δηλαδή πως η πραγματική περιβαλλοντική μήτρα του δείγματος «Καρβουνάρι», ούσα συγκριτικά λιγότερο καθαρή από την βελτιστοποιημένη εργαστηριακή νιτρική μήτρα των μετρήσεων ελέγχου της ενότητας §5.1.1.4, εισήγαγε μεγαλύτερη αβεβαιότητα στις μετρήσεις, με αποτέλεσμα αρκετές από αυτές να κριθούν μη ικανοποιητικές στο σχετικό στατιστικό τεστ αβεβαιότητας. Αυτό σε καμία περίπτωση δεν επηρέαζε το τελικό αποτέλεσμα, όπως δείχνει και η πλήρης συμφωνία της συντριπτικής πλειονότητας των μετρήσεων, ακόμα και όταν ο

λόγος αναφοράς μέτρησης δεν ήταν στα επιθυμητά όρια, που προκαλεί υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης. Άλλωστε, συγκριτικά με την αβεβαιότητα της α-φασματοσκοπικής ανάλυσης του ίδιου δείγματος, η αβεβαιότητα της φωσφοριμετρικής ανάλυσης είναι απόλυτα ικανοποιητική, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.8 όπου παρατίθενται η μετρημένη συγκέντρωση ^{238}U του δείγματος «Καρβουνάρι» όλων των διεξαχθεισών μετρήσεων, σε σχέση με την τιμή αναφοράς που προέρχεται από α-φασματοσκοπική ανάλυση.

Υπό το πρίσμα των ποιοτικών δεικτών των μετρήσεων, οι οποίοι παρατίθενται στον Πίν. 5.7, σε όλες τις μετρήσεις ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης* R^2 διατηρήθηκε στα υψηλότερα επίπεδα που επέδειξαν και τα διαλύματα μήτρας νιτρικού οξέος. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μια μικρή μεν, αισθητή δε, μείωση της *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* των μετρήσεων, χωρίς βέβαια αυτή να επηρεάζει πάλι το αποτέλεσμα των μετρήσεων, όπως εμφανώς υποδηλώνει η στατιστική συμφωνία.

Η πτώση της *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* στις μετρήσεις του δείγματος «Καρβουνάρι», η μέση τιμή των οποίων υπολογίζεται στα 193.7 μs , αποδίδεται στην φτωχότερη δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων μεταξύ των ιόντων ουρανιού και των μορίων του συμπλοκοποιητή Uraplex[®], συγκριτικά με το ποσοστό συμπλοκοποίησης που παρατηρείται σε εργαστηριακές μήτρες νιτρικού οξέως. Αυτό συμβαίνει λόγω της αναπόφευκτης παρουσίας άλλων ενώσεων ή μορίων στην φυσική μήτρα του περιβαλλοντικού νερού, που είτε δεν ευνοούν την συμπλοκοποίηση, είτε απλά παρεμβάλλονται και προκαλούν εντονότερη κρουστική απόσβεση (βλέπε ενότητα §2.2.2.6). Σε κάθε περίπτωση, από την στιγμή που οι ποιοτικοί δείκτες εμπίπτουν στα όρια ορθής λειτουργίας, δεν υφίσταται λόγος ανησυχίας.

5.2.2.2 Δείγμα Νερού Δικτύου Ύδρευσης Πολυτεχνειούπολης ΕΜΠ

Η διερεύνηση της δυνατότητας ανάλυσης δειγμάτων νερού άνευ επεξεργασίας με την μονάδα ΚΡΑ-11 συνεχίστηκε με την μέτρηση νερού από το εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης της Πολυτεχνειούπολης του ΕΜΠ – δίκτυο ξεχωριστό από το δίκτυο ύδρευσης της ΕΥΔΑΠ – στην περιοχή Ζωγράφου Αττικής. Το δείγμα περίπου 2 L για τις ανάγκες των πειραμάτων συλλέχθηκε στις 03/06/2008 από βρύση που βρίσκεται στο υπόγειο του εργαστηρίου και φυλάχθηκε σε πλαστικό δοχείο (μπιτόνι). Εφεξής, το δείγμα θα αναφέρεται ως δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ».

Μετρήσεις δείγματος νερού του εσωτερικού δικτύου του ΕΜΠ είχαν διενεργηθεί παλαιότερα στο ΕΠΤ, όπου η συγκέντρωση του νερού σε ^{238}U είχε προσδιορισθεί α-φασματοσκοπικά ίση με $25.0 \pm 1.8 \text{ mBq/kg}$, ήτοι $2009 \pm 145 \text{ ppt}$ [2]. Η συγκέντρωση αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε ως τιμή αναφοράς, καθότι είχαν ήδη παρέλθει τέσσερα

χρόνια από την συλλογή του προηγούμενου δείγματος, ήταν όμως μια ενδεικτική τιμή για να πραγματοποιηθούν συγκρίσεις με τα ευρήματα των αναλύσεων για το νέο δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» που συλλέχθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ.

Από την πρώτη απόπειρα μέτρησης του δείγματος «Δίκτυο ΕΜΠ», έγινε εμφανές πως η μέτρηση περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού δεν είναι τόσο απλή υπόθεση όπως την παρουσιάζει ο κατασκευαστής. Στον Πίν. 5.9 παρατίθενται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά όλων των μετρήσεων του δείγματος «Δίκτυο ΕΜΠ». Στην πρώτη μέτρηση της σειράς με κωδική ονομασία 081029w004, παρατηρείται φτωχότατη επίδοση ποιοτικά, με *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* R^2 ίσο με 0.947 και *μέση διάρκεια φωσφορισμού* τ ίση με 122 μs , η οποία επίδοση υπονόμωσε το αποτέλεσμα καθώς η συγκέντρωση που υπολογίσθηκε ήταν μόλις 67 ± 9 ppt. Σημειωτέον πως, λαμβάνοντας υπόψη τον χαμηλό λόγο αναφοράς της μέτρησης, ίσο με 0.804, η συγκέντρωση αυτή ήταν και υπερεκτιμημένη. Η μέτρηση ήταν εμφανώς λανθασμένη, καθώς ούτε η εξασθένηση του φωσφορισμού του ήταν ομαλή, όπως υποδηλώνει το χαμηλό R^2 (βλέπε ενότητα §3.5.2.1), αλλά ούτε και η φωτοφωταύγεια του προστατεύτηκε επαρκώς, όπως υποδηλώνει το χαμηλό τ (βλέπε ενότητα §3.5.2.2). Συνεπώς, αναζητήθηκαν πάραυτα τα αίτια της ποιοτικής της αλλοίωσης.

Επίδραση Δοχείου Φύλαξης

Η λύση του προβλήματος ήταν απόρροια της πολύτιμης εμπειρίας που αποκομίσθηκε από την έρευνα σχετικά με την βελτιστοποίηση του βαθμονομητικού έργου που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4. Αλλοίωση αποτελεσμάτων είχε παρατηρηθεί και στην χρήση της Σειράς Προτύπων Βαθμονόμησης Β, για την οποία είχαν ενοχοποιηθεί τα δοχεία φύλαξης των προτύπων, αλλά και η μήτρα απιονισμένου νερού (H_2O) την οποία διέθεταν. Το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» δεν παρουσίαζε κάποια διαφοροποίηση από το καθόλα ομαλά μετρήσιμο δείγμα «Καρβουνάρι», τα δοχεία φύλαξης τους όμως ποιοτικά απείχαν παρασάγγας, με το δείγμα «Καρβουνάρι» να φυλάσσεται σε ειδικό δοχείο πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) κόστους της τάξης των €50, ενώ το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» συλλέχθηκε σε πλαστικό δοχείο ευτελούς αξίας και αμφιβόλου ποιότητας (Σχ. 5.19).

Η υπόθεση που έγινε θεώρησε πως κατά το τετράμηνο διάστημα που το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» παρέμεινε στο δοχείο πριν μετρηθεί, ευνοήθηκε η επικόλληση του περιεχόμενου στο δείγμα ουρανίου στα τοιχώματα του δοχείου, με αποτέλεσμα το δείγμα που απομαστεύτηκε για την μέτρηση να μην διαθέτει αντιπροσωπευτική του δείγματος «Δίκτυο ΕΜΠ» συγκέντρωση ουρανίου. Το φαινόμενο δοκιμάσθηκε να αντιμετωπισθεί με την προσθήκη στο δοχείο του δείγματος «Δίκτυο ΕΜΠ» 50 mL

πυκνού νιτρικού οξέος ($16N HNO_3$), ώστε να βελτιωθούν οι συνθήκες συντήρησης του δείγματος νερού. Η προσθήκη αυτή κατέστησε το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» ένα νιτρικό διάλυμα κανονικότητας περίπου $1.2N$, το οποίο μετρήθηκε ξανά με την κωδική ονομασία 081103w003, λίγες μέρες αργότερα.

Πράγματι, μετά την όξυνση που υπέστη το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ», η μονάδα ΚΡΑ-11 υπολόγισε την συγκέντρωση του σε ^{238}U ίση με 1581 ± 89 ppt, μια τιμή στατιστικά μεν διάφορη της ενδεικτικής τιμής συγκέντρωσης του νερού από το ίδιο δίκτυο στην προ τετραετίας α-φασματοσκοπική μέτρηση του, αλλά που αποδίδει σίγουρα ορθότερα το μετρούμενο μέγεθος (Πίν. 5.8). Επιπρόσθετα, η όξυνση επανέφερε τον *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* στο επίπεδο του 0.999, ως ένδειξη της ομαλής πλέον εξασθένησης του φωσφορισμού του δείγματος. Προς επίρρωση των ανωτέρω ευρημάτων, μετρήθηκε με την ΚΡΑ-11 δείγμα νερού από το δείγμα που είχε αναλυθεί α-φασματοσκοπικά προ τετραετίας, και βρέθηκε να παρουσιάζει ακριβώς τα ίδια προβλήματα με το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» της παρούσης ΔΔ, ενώ κατόπιν όξυνσης του με τον ίδιο τρόπο η συγκέντρωση του δείγματος επανήλθε στα αναμενόμενα επίπεδα.

Το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» μετρήθηκε πολλές φορές ακόμα στο πλαίσιο της ΔΔ, με τα αποτελέσματα των μετρήσεων να μην βρίσκονται πάντα σε συμφωνία με την ενδεικτική τιμή συγκέντρωσης, αλλά υπενθυμίζεται πως η ενδεικτική τιμή δεν αφορούσε το ίδιο δείγμα νερού, απλά δείγμα νερού από το ίδιο δίκτυο συλλεχθέν προ τετραετίας. Η προσοχή εστιάστηκε στο ότι τα αποτελέσματα παρουσιάζουν συνοχή μεταξύ τους (Πίν. 5.8), με τυπική απόκλιση περίπου στο 8% από την μέση τιμή τους, η οποία υπολογίζεται ίση με 1483.1 ppt, ήτοι 18.5 mBq/kg. Επομένως, σύμφωνα με την φωσφοριμετρική ανάλυση του νερού του εσωτερικού δικτύου ύδρευσης του ΕΜΠ, η συγκέντρωσή του σε ^{238}U υπολογίζεται ίση με 18.5 ± 1.5 mBq/kg. Σημειωτέον πως στο πλαίσιο μετρήσεων που θα περιγραφούν στο επόμενο κεφάλαιο (βλέπε ενότητα §6.3.3.3), δείγμα νερού του δικτύου ύδρευσης του ΕΜΠ μετρήθηκε απευθείας από την βρύση, και βρέθηκε στατιστικά ίσο με την ενδεικτική τιμή αναφοράς, ενισχύοντας την παρατήρηση ότι η φύλαξη των δειγμάτων σε κατάλληλα δοχεία παίζει τον ρόλο της στον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου με την ΚΡΑ.

Πτώση Απόδοσης Συμπλοκοποίησης

Η πιο σημαντική παρατήρηση σε αυτή την σειρά μετρήσεων αφορούσε στην *μέση διάρκεια φωσφορισμού* των μετρημένων δειγμάτων «Δίκτυο ΕΜΠ», της οποίας η μέση τιμή ανήρχετο μόλις στα 119.7 μs . Ήταν πλέον εμφανές πως, αντίθετα με τις

βελτιστοποιημένες εργαστηριακές νιτρικές μήτρες που ευνοούν την δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων με τα μόρια του αναλύτη και εξασφαλίζουν αυξημένο φωσφορισμό στο διάλυμα υπό μέτρηση, οι περιβαλλοντικές μήτρες λόγω της σύνθετης σύστασής τους, δρουν είτε αποτρεπτικά στην συμπλοκοποίηση, είτε αποσβεστικά στην φωτοφωταυγή αποδιέγερση, είτε και τα δύο μαζί.

Ενδεικτικά αναφέρεται πως τα πρότυπα διαλύματα των Σειρών D και E, κατά την μέτρηση τους επιδείκνυαν κατά μέσο όρο *μέση διάρκεια φωσφορισμού* μεγαλύτερη των 250 μs, ενώ η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* του νιτρικού διαλύματος που παρασκευάστηκε από παλαιά διαλύματα ως δείγμα ελέγχου ξεπερνούσε τα 200 μs. Από την άλλη πλευρά, τα περιβαλλοντικά δείγματα με τις πιο σύνθετες μήτρες, ακόμα κι αν το συμπλοκοποιητικό διάλυμα Uraplex® εγγυάται τιμές άνω των 200 μs [65], υπέφεραν ξεκάθαρα από απόσβεση φωτοφωταύγειας, με την μέση τιμή της *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* των μετρήσεων του καθαρού νερού της φυσικής πηγής «Καρβουνάρι» να υπολογίζεται κάτω από τα 200 μs, ενώ του γνωστού για την σκληρότητά του νερού του εσωτερικού δικτύου του ΕΜΠ μετά βίας να φτάνει τα 120 μs.

Αυτό δυνητικά αποτελεί πρόβλημα, καθώς όπως αναφέρθηκε στην ενότητα §5.1.1.4, αλλά και διεξοδικότερα στο Κεφάλαιο 3, μια *μέση διάρκεια φωσφορισμού* μικρότερη των 100 μs δεν επιτρέπει σωστή προσαρμογή ευθείας ώστε να προκύψει αξιόπιστο *σημείο τομής* σε μια μέτρηση, καθιστώντας επισφαλές το αποτέλεσμα. Επομένως η τάση οι σύνθετες περιβαλλοντικές μήτρες – που είναι άλλωστε και οι μήτρες με το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον – να επιδεικνύουν χαμηλές *μέσες διάρκειες φωσφορισμού*, αποτελούσε αναμφίβολα παράγοντα προβληματισμού, αλλά και ανέδειξε την σπουδαιότητα της παρακολούθησης των ποιοτικών δεικτών μιας μέτρησης.

5.2.2.3 Δείγμα Νερού Ψύκτη ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η έρευνα στην μέτρηση ανεπεξέργαστων δειγμάτων νερού επεκτάθηκε περαιτέρω αναλύοντας δείγμα από τις φιάλες εμφιαλωμένου νερού που προμηθεύεται το ΕΠΤ για το προσωπικό του Εργαστηρίου. Δείγμα από τον ψύκτη μεταφέρθηκε σε γυάλινο δοχείο (ποτήρι ζέσης) επεξεργασμένο για την αποφυγή έκπλυσης ουρανίου (βλέπε Κεφάλαιο 4) και κατόπιν μετρήθηκε με την κωδική ονομασία 090430w002 (Πίν. 5.8), με τον προβλεπόμενο τρόπο που περιγράφηκε στην ενότητα §5.1.1.2.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης έδωσε συγκέντρωση ^{238}U ίση με 988 ± 48 ppt, το οποίο μεταφράζεται σε 12.4 ± 0.6 mBq/kg. Από ραδιοπεριβαλλοντική σκοπιά, το εμφιαλωμένο νερό αναμενόμενα δεν ενέπνεε καμία ανησυχία, ευρισκόμενο πολύ

χαμηλότερα των συνιστώμενων ορίων ασφαλείας (βλέπε ενότητα §5.2.1.1). Υπό το πρίσμα της παρούσης έρευνας, η μέτρηση ενός ακόμη ανεπεξέργαστου δείγματος νερού επέδειξε εξαιρετικό *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* ίσο με 0.9997, ενώ και ο *λόγος αναφοράς* της μέτρησης ήταν σε αποδεκτά επίπεδα, ίσος με 0.939, διασφαλίζοντας αξιόπιστη εκτίμηση της συγκέντρωσης ουρανίου. Για άλλη μια φορά όμως, ακόμα και για ένα «καθαρό» νερό που προορίζεται για κατανάλωση όπως το εν λόγω δείγμα, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* δεν ξεπέρασε τα 120 μs, αναδεικνύοντας εμφατικά πως η συμπλοκοποίηση και κατ' επέκταση η προστασία από την απόσβεση της φωτοφωταύγειας στα ανεπεξέργαστα περιβαλλοντικά δείγματα, ακόμα και αυτά που συγκαταλέγονται στα σχετικά «καθαρά», είναι οριακά επαρκείς.

5.2.2.4 Συμπέρασμα Μετρήσεων Άνευ Επεξεργασίας

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού χωρίς πρότερη χημική επεξεργασία, αναμφίβολα αποτελεί ένα σημαντικό κίνητρο για να προτιμηθεί μια μετρητική τεχνική έναντι άλλων. Ειδικά όταν συνδυάζεται με μια εξαιρετικά σύντομη μετρητική και υπολογιστική διαδικασία, σαν αυτή που χαρακτηρίζει την μονάδα ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, τότε πρόκειται για σημαντική βελτίωση του χρόνου που μεσολαβεί από την συλλογή ενός δείγματος έως την μελέτη των αποτελεσμάτων του στο πλαίσιο της ερευνητικής διαδικασίας.

Αν και δεν μπορεί να ειπωθεί πως η μονάδα ΚΡΑ-11 δεν ικανοποιεί τις προδιαγραφές του κατασκευαστή της, στην πράξη αποδεικνύεται πως οι μετρήσεις ανεπεξέργαστων περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού, δεν είναι τόσο απλή υπόθεση. Οι περιβαλλοντικές μήτρες στις οποίες βρίσκονται τα ιόντα ουρανιού, αποτελούν μάλλον εχθρικό για συμπλοκοποίηση περιβάλλον, με αποτέλεσμα η προστασία της φωτοφωταύγειάς τους να εξασφαλίζεται οριακά επαρκώς, συγκριτικά πάντα με τις εργαστηριακές νιτρικές μήτρες όπου ο αναλύτης βρίσκεται σε «ελεγχόμενο» περιβάλλον.

Είναι σημαντικό να επισημανθεί πως η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων δεν αμφισβητείται, τα αποτελέσματα και η συγκριτική αξιολόγηση άλλωστε την επιβεβαιώνουν. Εξάλλου, όπως θα φανεί και στην συνέχεια της ΔΔ (βλέπε Κεφάλαιο 6), μια μέτρηση παραμένει αξιόπιστη μέχρι και κάτω από το όριο που θέτει ο κατασκευαστής, δηλαδή τα 100 μs. Τα ευρήματα και οι παρατηρήσεις αυτής της ενότητας απλά αποδυναμώνουν τον ισχυρισμό του κατασκευαστή για απευθείας μετρήσεις, και μάλλον τονίζουν την ανάγκη επεξεργασίας των πρωτογενών δειγμάτων, με σκοπό την βελτιστοποίηση της σύνθεσης της μήτρας του δείγματος

υπό μέτρηση, ώστε ποιοτικά μια μέτρηση να αποδίδει καλύτερα, αλλά και να απομακρύνεται ο κίνδυνος αλλοίωσης του αποτελέσματος λόγω της σύνθεσης της περιβαλλοντικής μήτρας ενός δείγματος.

5.2.3 Μετρήσεις με Επεξεργασία Πρωτογενούς Δείγματος

Η δυσχέρεια στην δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων που οφείλεται στην σύνθετη φύση της μήτρας των περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού, εις βάρος της ομαλής διεξαγωγής μιας μέτρησης φωσφοριμετρίας, αντιμετωπίζεται μέσω της γνωστής οδού της κατάλληλης χημικής επεξεργασίας του πρωτογενούς δείγματος, ώστε η μήτρα του να περιέλθει σε κατάσταση που ευνοεί την συμπλοκοποίηση, και προστατεύει το μετρούμενο μέγεθος, δηλαδή την φωτοφωταύγεια του αναλύτη, από την απόσβεση.

Οι μέθοδοι χημικής επεξεργασίας που απαντώνται στην βιβλιογραφία για μετρήσεις μοριακής φωταύγειας, αποτελούν στο σύνολο τους παραλλαγές μεθόδων κυρίως υγρής διάλυσης (wet ashing) του πρωτογενούς δείγματος, με επί μέρους διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον ερευνητή, αλλά και τις ιδιαιτερότητες κάθε δείγματος υπό ανάλυση. Ο κατασκευαστής της ΚΡΑ [65], αλλά και οι περισσότερες δημοσιεύσεις φωσφοριμετρικού προσδιορισμού συγκέντρωσης ουρανίου σε δείγματα νερού μέσω ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, εφαρμόζουν και συνιστούν την μέθοδο χημικής επεξεργασίας που προτείνει η American Society for Testing and Materials (ASTM), η οποία και υιοθετήθηκε για την επεξεργασία δειγμάτων νερού στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου της παρούσης ΔΔ.

5.2.3.1 Μέθοδος Επεξεργασίας ASTM

Η μέθοδος επεξεργασίας «Standard Test Method for Trace Uranium in Water by Pulsed-Laser Phosphorimetry» [64], δηλαδή η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού ιχνών ουρανίου σε δείγματα νερού μετρούμενα με φωσφοριμετρία παλλόμενου laser, εφεξής αποκαλούμενη «μέθοδος ASTM», είναι σχεδιασμένη ώστε να μετατρέπει οποιοδήποτε περιβαλλοντικό δείγμα νερού, ανεξαρτήτως βαθμού ρύπανσης ή χρωματισμού, σε διάλυμα αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N (0.8N HNO₃) κατάλληλο για τις ανάγκες της φωσφοριμετρίας, διατηρώντας ταυτόχρονα την αναλογία μάζας αναλύτη προς όγκο διαλύματος (ουσιαστικά δηλαδή την συγκέντρωση του αναλύτη) ίση με αυτή του πρωτογενούς δείγματος, απαλλάσσοντας από την ανάγκη διόρθωσης αραιώσεων και αναγωγή στον αρχικό όγκο. Συνοπτικά, η μέθοδος περιλαμβάνει υγρή διάλυση του πρωτογενούς δείγματος με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO₃) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), και τελική

αραίωση του υπολείμματος με διάλυμα νιτρικού οξέος και απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας (H₂O).

Προεργασία, Υλικά και Αντιδραστήρια

Τα απαραίτητα αντιδραστήρια για την μέθοδο επεξεργασίας ASTM είναι:

- διάλυμα πυκνού (16N) HNO₃
- διάλυμα 4N HNO₃
- διάλυμα 30% H₂O₂
- απιονισμένο νερό (H₂O)

Τα απαραίτητα υλικά είναι:

- πέντε γυάλινα ποτήρια ζέσης (beakers) χωρητικότητας 50 mL
- μια θερμαντική εστία (hot plate)
- πιπέτα ακριβείας (Σχ. 3.15, Κεφάλαιο 3)
- διαβαθμισμένες πιπέτες μιας χρήσης, χωρητικότητας 3 mL

Η προεργασία της μεθόδου περιλαμβάνει την επεξεργασία των ποτηριών ζέσης τα οποία προορίζονται για το δείγμα και τα αντιδραστήρια, σε λουτρό νιτρικού οξέως για την αποφυγή εμφάνισης του φαινομένου έκπλυσης φυσικού ουρανίου από τα γυάλινα τοιχώματα (βλέπε §4.1.2.3). Το λουτρό νιτρικού οξέως, αν και προαιρετικό για τα ποτήρια ζέσης που προορίζονται για τα όξινα αντιδραστήρια, είναι απαραίτητο για το ποτήρι ζέσης που προορίζεται για το δείγμα υπό επεξεργασία, αλλά και για το ποτήρι ζέσης του H₂O. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει διαθέσιμο έτοιμο, το διάλυμα 4N HNO₃ παρασκευάζεται με αραίωση 1:4 κατ' όγκο του πυκνού HNO₃ (16N) με H₂O (βλέπε Παράρτημα). Για την χημική επεξεργασία δειγμάτων που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: Nitric Acid 65% (HNO₃) της Riedel-De Haën (Κωδικός Προϊόντος 30709), και Hydrogen Peroxide 30% (H₂O₂) της Merck (Κωδικός Προϊόντος 1.07210.1000).

Διαδικασία Χημικής Επεξεργασίας

Αναλυτικά, η επεξεργασία οποιουδήποτε δείγματος νερού με την μέθοδο ASTM έχει ως εξής:

1. Καταγράφεται το βάρος του γυάλινου ποτηριού ζέσης του δείγματος υπό επεξεργασία.

2. Με διαδοχικές απομαστεύσεις με την πιπέτα ακριβείας, μεταφέρονται 5 mL πρωτογενούς δείγματος στο ποτήρι ζέσης. Το ποτήρι ζυγίζεται ξανά, και καταγράφεται το καθαρό βάρος του δείγματος.
3. Προστίθενται στο ποτήρι ζέσης 1-2 mL 16N HNO₃ καθώς και μερικές σταγόνες (φέρ' ειπείν 5-10) 30% H₂O₂, με τις αντίστοιχες πιπέτες μιας χρήσης. Η προσθήκη H₂O₂ κάνει το δείγμα να αφρίζει, οπότε χρειάζεται προσοχή.
4. Το ποτήρι ζέσης τοποθετείται στην θερμαντική εστία, και το δείγμα αφήνεται να εξατμιστεί μέχρι ξηρού, αφήνοντας δηλαδή μόνο το ξηρό υπόλειμμα της υγρής διάλυσης.
5. Επαναλαμβάνονται τα Βήματα 3 και 4 έως ότου το ξηρό υπόλειμμα παρουσιάζεται λευκό. Συνήθως, γύρω στις πέντε επαναλήψεις επαρκούν.
6. Το ποτήρι ζέσης αφαιρείται από την θερμαντική εστία, και του προστίθεται 1 mL 4N HNO₃ και 4 mL H₂O με την πιπέτα ακριβείας.
7. Το ποτήρι ζέσης επανατοποθετείται στην θερμαντική εστία ώστε να διευκολυνθεί η διάλυση του λευκού ξηρού υπολείμματος του δείγματος.
8. Μόλις το διάλυμα στο ποτήρι ζέσης αποκτήσει την επιθυμητή διαύγεια, αφαιρείται το ποτήρι από την εστία και ζυγίζεται. Το δείγμα είναι έτοιμο για μέτρηση.
9. Ακολουθείται η διαδικασία μέτρησης (βλέπε ενότητα §5.1.1.2) με την απομάστευση 1 mL από το ποτήρι ζέσης, ως δείγμα υπό μέτρηση.

Παρατηρήσεις Σχετικά με την Χημική Επεξεργασία

Ο χρόνος που μεσολαβεί από την ώρα που θα αφαιρεθεί το ποτήρι ζέσης με το διάλυμα υπό μέτρηση από την θερμαντική εστία, μέχρι να μεταφερθεί 1 mL διαλύματος από το ποτήρι στο φιαλίδιο μέτρησης, έχει αποδειχτεί πως επηρεάζει την προσδιοριζόμενη συγκέντρωση ουρανίου. Ο χρόνος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ήτοι όχι περισσότερο από ένα με δυο λεπτά της ώρας, καθώς έχει παρατηρηθεί πως με το πέρας του χρόνου, η ποσότητα ουρανίου που ανιχνεύεται από την φωσφοριμετρική διάταξη μειώνεται, πιθανώς λόγω επικόλλησης του ουρανίου στα τοιχώματα του γυάλινου ποτηριού ζέσης. Ενδεικτικά, από μετρήσεις στο πλαίσιο ερευνών περιβαλλοντικών δειγμάτων που θα περιγραφούν στην

συνέχεια, παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωση επεξεργασμένου δείγματος που παραμένει στο ποτήρι ζέσης πέφτει στο 1/3 της αρχικά προσδιορισθείσας μετά το πέρας 15 λεπτών. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με επαναθέρμανση και ανάδευση του επεξεργασμένου διαλύματος, ακόμα και τρεις ώρες μετά.

Η ζύγιση του ποτηριού ζέσης στα Βήματα 1 και 8 είναι προαιρετική. Γίνεται για διόρθωση αναγωγής της μετρούμενης συγκέντρωσης του επεξεργασμένου δείγματος στον όγκο του πρωτογενούς δείγματος που απομαστεύτηκε για επεξεργασία. Ο λόγος των όγκων αρχικού και τελικού διαλύματος δίνει πάντα τιμή κοντά στην μονάδα, οπότε η διόρθωση συνεισφέρει ελαφρά στην ακρίβεια του τελικού αποτελέσματος. Η ζύγιση του Βήματος 8 όμως, εάν δεν υπάρχει εξοικείωση με την διαδικασία, μπορεί να καθυστερήσει σημαντικά το χρόνο που μεσολαβεί μεταξύ ολοκλήρωσης της επεξεργασίας και της μέτρησης του δείγματος, οπότε μπορεί κατά την κρίση του ερευνητή να παραλείπεται.

Εν γένει, στην πλειονότητα των δειγμάτων περιβαλλοντικών νερών, πέντε περίπου επαναλήψεις είναι συνήθως αρκετές για να προκύψει το επιθυμητό λευκό ξηρό υπόλειμμα που διασφαλίζει άχρωμο και διαυγές δείγμα υπό μέτρηση. Δεν είναι απίθανο όμως, κυρίως στα πολύ ρυπασμένα δείγματα, όπως αυτά που θα περιγραφούν στην ενότητα §5.2.5, να χρειαστούν μέχρι και 15 επαναλήψεις. Μπορεί επίσης, ακόμα και μετά από πολυάριθμες επαναλήψεις το προκύπτον επεξεργασμένο διάλυμα να παραμένει θολό, ή χρωματισμένο. Λύση αποτελεί η ελεγχόμενη αραίωση με 0.8N HNO₃, όπως θα περιγραφεί στην σε επόμενη ενότητα.

Τέλος, οι δοσολογίες των οξέων για την υγρή διάλυση είναι ενδεικτικές. Εμπειρία στην χημική επεξεργασία επιτρέπει παρεκκλίσεις για την αντιμετώπιση «δύσκολων» μήτρων. Χρήση όμως άλλων αντιδραστηρίων δεν ενδείκνυται, καθώς ορισμένα οξέα αποτελούν ισχυρούς αποσβέστες της φωτοφωταύγειας, όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl). Παρεκκλίσεις δεν επιτρέπονται στο Βήμα 6 που δίνει την τελική σύσταση του δείγματος υπό μέτρηση. Επιπλέον, συνιστάται να αποφεύγεται το βράσιμο του διαλύματος, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια αναλύτη και ρύπανση του χώρου εργασίας.

5.2.3.2 Πιστότητα Μεθόδου Επεξεργασίας ASTM

Η μέθοδος ASTM καθιστά μετρήσιμα με την μονάδα ΚΡΑ-11 τα περισσότερα περιβαλλοντικά δείγματα νερών. Η τελική μετρούμενη συγκέντρωση ενός επεξεργασμένου δείγματος είναι συνάρτηση της χημικής απόδοσης της επεξεργασίας του πρωτογενούς δείγματος. Ακόμα κι αν μια χημική επεξεργασία θεωρηθεί πως έχει χημική απόδοση κοντά στο 100%, όπως στην περίπτωση της εφαρμογής της

μεθόδου ASTM σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού που δεν παρουσιάζουν εκτεταμένη επιμόλυνση με ακαθαρσίες (επί παραδείγματι χώμα, βλάστηση, έντομα και ούτω καθ' εξής), η αξιοπιστία της μετρούμενης συγκέντρωσης ενός επεξεργασμένου δείγματος εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από την ορθή εφαρμογή της διαδικασίας της χημικής επεξεργασίας.

Προς αυτήν την κατεύθυνση, διενεργήθηκαν στο πλαίσιο της ΔΔ μετρήσεις ελέγχου της ορθότητας εφαρμογής της μεθόδου ASTM αλλά και της πιστότητας των αποτελεσμάτων που δίνονται από την μονάδα ΚΡΑ-11 για δείγματα που υπέστησαν την εν λόγω επεξεργασία, σε αντιπαραβολή με την μέτρηση των ίδιων δειγμάτων άνευ επεξεργασίας, ώστε να εξακριβωθεί ότι η μέθοδος ASTM δεν επηρεάζει αρνητικά το μετρούμενο μέγεθος. Προφανώς τα δείγματα που επιλέχθηκαν για τα εν λόγω πειράματα ήταν δείγματα που επέτρεπαν την μέτρησή τους χωρίς να έχει προηγηθεί χημική επεξεργασία, όπως αυτά που περιγράφηκαν στην αντίστοιχη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου (βλέπε ενότητα §5.2.2). Έτσι λοιπόν, επελέγη το πρότυπο διάλυμα D_Medium_II (ονομαστική συγκέντρωση 13913 ± 632 ppt ^{238}U) για να ελεγχθεί η επίδραση της μεθόδου ASTM σε διάλυμα βελτιστοποιημένης μήτρας νιτρικού οξέως, και το δείγμα «Καρβουνάρι» (συγκέντρωση αναφοράς 1125 ± 297 ppt ^{238}U) για να ελεγχθεί η επίδραση της μεθόδου σε μια πραγματική περιβαλλοντική μήτρα. Σημειωτέον πως για τις παρακάτω μετρήσεις, τα Βήματα 1 και 8 της χημικής επεξεργασίας που συμπεριλαμβάνουν την μικρή διόρθωση αναγωγής (βλέπε ενότητα §5.2.3.1) δεν πραγματοποιήθηκαν, θεωρώντας την αραίωση αμελητέα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δυο δειγμάτων ελέγχου, με επεξεργασία και χωρίς, ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, πιστοποιώντας πως η μέθοδος ASTM όντως επιτελεί τον ρόλο της, καθαρίζοντας την μήτρα από ανεπιθύμητους παράγοντες χωρίς να επηρεάζει την περιεχόμενη στο πρωτογενές δείγμα ποσότητα αναλύτη. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον Πίν. 5.2, το πρότυπο διάλυμα D_Medium_II μετρούμενο απευθείας (κωδικός μέτρησης 081119u005) έδωσε συγκέντρωση 13944 ± 781 ppt ^{238}U , ένα αποτέλεσμα εξαιρετικά ακριβές. Το ίδιο διάλυμα μετά από επεξεργασία ASTM, μετρούμενο με κωδικό μέτρησης 081119u108, έδωσε συγκέντρωση 13288 ± 745 ppt ^{238}U , το οποίο είναι επίσης ένα ακριβέστατο αποτέλεσμα, με μόλις -4.5% απόκλιση από την ονομαστική τιμή και φυσικά στατιστικά ίσο με αυτήν. Επίσης σημαντικό είναι πως η στατιστική αξιολόγηση των δυο μετρήσεων μεταξύ τους, τις καθιστά ίσες ακόμα και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% ($u\text{-value} = 0.61$).

Το έτερο δείγμα ελέγχου, το περιβαλλοντικό δείγμα «Καρβουνάρι» έδωσε εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα, που παρουσιάζονται στους Πίν. 5.6 και Πίν. 5.7. Η μέτρηση του πρωτογενούς δείγματος (κωδικός μέτρησης 081119w001) έδωσε συγκέντρωση 1181 ± 126 ppt ^{238}U , αποτέλεσμα εξαιρετικής στατιστικής ακρίβειας που απέκλινε μόλις 4.9% από την τιμή αναφοράς. Η μέτρηση του επεξεργασμένου δείγματος «Καρβουνάρι» (κωδικός μέτρησης 081119w007) έδωσε με την σειρά της 1071 ± 114 ppt ^{238}U , που επίσης αποτελούσε ακριβέστατη μέτρηση, με ίδια ποσοστιαία απόκλιση από την τιμή αναφοράς, από την κάτω πλευρά αυτή την φορά (-4.8%). Η στατιστική αξιολόγηση των δυο μετρήσεων μεταξύ τους, όπως και με το ενδιάμεσο διάλυμα της Σειράς D που περιγράφηκε πιο πάνω, φέρνει τις δύο μετρήσεις να μην διαφέρουν στατιστικά, ακόμα και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% (*u-value* = 0.65).

Η μέθοδος ASTM λοιπόν απεδείχθη πως πράγματι αποδίδει την συγκέντρωση ουρανίου ενός δείγματος με ακρίβεια, επιδεικνύοντας χημική απόδοση κοντά στο 100%, και πως μια μέτρηση επεξεργασμένου δείγματος δεν διαφέρει στατιστικά από την μέτρηση του ίδιου δείγματος άνευ επεξεργασίας. Πέραν του αδιαμφισβήτητου και ενθαρρυντικότητας αυτού ευρήματος για την αξιοπιστία των μετρήσεων δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία ASTM, συνάχθηκαν πολύτιμα συμπεράσματα για την συνεισφορά της μεθόδου ASTM στην βελτίωση της ποιότητας μιας μέτρησης αλλά και στην μετρητική της ακρίβεια, ειδικά σε ό,τι αφορά στα περιβαλλοντικά δείγματα νερών που συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον από ραδιοπεριβαλλοντική άποψη.

Παρατηρείται λοιπόν στον Πίν. 5.7, όπου παρατίθενται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μετρήσεων του δείγματος «Καρβουνάρι», πως η μέση διάρκεια φωσφορισμού του πρωτογενούς δείγματος κατά την μέτρηση του έλαβε την συνήθη για δείγμα με περιβαλλοντική μήτρα τιμή των 196 μs , όπως συζητήθηκε εκτενώς στην ενότητα §5.2.2. Κατά την μέτρηση του όμως κατόπιν επεξεργασίας με την μέθοδο ASTM, η μέση διάρκεια φωσφορισμού του επεξεργασμένου δείγματος ανέβηκε στα 277 μs . Κατέστη λοιπόν προφανής η ευεργετική δράση που έχει η μετατροπή μιας σύνθετης περιβαλλοντικής μήτρας σε εργαστηριακή μήτρα αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N, όπως είναι τα προϊόντα διαλύματα της μεθόδου ASTM, προσφέροντας καταλληλότερες συνθήκες για την δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων μεταξύ των μορίων του συμπλοκοποιητή και των ιόντων ουρανίου, και περιορίζοντας δραστικά την κρουστική απόσβεση ώστε να παράγεται επαρκής φωσφορισμός προς ποσοτικοποίηση.

Άξια αναφοράς κρίνεται και η ελαφριά μείωση των προκυπτουσών συγκεντρώσεων όταν τα δείγματα μετρούνται επεξεργασμένα σε σύγκριση με την συγκέντρωση που προκύπτει όταν μετρούνται ανεπεξεργαστα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται κυρίως στην χημική απόδοση της μεθόδου που δεν είναι ακριβώς 100%. Δεν πρέπει όμως να παραγνωρίζεται και η παρουσία παρείσακτων μορίων και ενώσεων – διάφορων του αναλύτη – στην μήτρα του πρωτογενούς διαλύματος, τα οποία συνεισφέρουν φωτοφωταύγεια παρεμβολής στην μέτρηση. Τα μόρια αυτά διαλύονται κατά την χημική επεξεργασία, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του επεξεργασμένου δείγματος να παρουσιάζεται ελαφρώς μειωμένη, η μείωση αυτή όμως είναι απλά περιορισμός του θορύβου, παρά απώλεια αναλύτη. Ενισχυτική της παραπάνω υπόθεσης είναι εξάλλου το γεγονός ότι η μείωση που εμφανίζει το περιβαλλοντικό δείγμα, που αναμένεται να υποφέρει περισσότερο από ακτινοβολία παρεμβολής, αγγίζει το 10%, ενώ το εργαστηριακό διάλυμα εμφανίζει μείωση κατόπιν επεξεργασίας μικρότερη του 5%. Συνεπώς, η μέθοδος ASTM, πέραν της ποιοτικής βελτίωσης που προσφέρει στην ομαλή διεξαγωγή μιας μέτρησης, απαλλάσσει και από ανεπιθύμητη φωτοφωταύγεια παρεμβολής.

5.2.4 Άσκηση Διασύγκρισης ALMERA 2009

Ο εσωτερικός έλεγχος της μετρητικής ακρίβειας της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ ανέδειξε την τεχνική της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού ως μια πολύ αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε υγρά διαλύματα και κυρίως σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού. Η τελική πιστοποίηση της μετρητικής αξιοπιστίας και ακρίβειας της φωσφοριμετρικής διάταξης όμως επήλθε με την μέτρηση δειγμάτων νερού της ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης «Determination of Naturally Occurring Radionuclides in Phosphogypsum and Water» του δικτύου ALMERA του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ), που διενεργήθηκε τον Απρίλιο του 2009.

Από τα δείγματα ελαφρώς οξυνισμένου νερού βρύσης σε δοχεία των 500 mL που εστάλησαν στο εργαστήριο, συλλεγμένα από αδιευκρίνιστο σημείο στην Αυστρία, τα δύο αποτελούσαν δείγματα που περιείχαν ουράνιο, επονομαζόμενα ΙΑΕΑ CU-2008-04 Sample 01 (εφεξής «Sample 01») και ΙΑΕΑ CU-2008-04 Sample 02 (εφεξής «Sample 02») (Πίν. 5.20). Με την ολοκλήρωση της άσκησης διασύγκρισης ALMERA 2009 και την έκδοση της τελικής αναφοράς [86], οι ονομαστικές συγκεντρώσεις αναφοράς των δύο δειγμάτων σε ^{238}U δόθηκαν ίσες με 0.36 ± 0.01 Bq/kg για το «Sample 01», και 1.25 ± 0.04 Bq/kg για το «Sample 02», ήτοι 28924 ± 803 ppt και 100429 ± 3214 ppt αντίστοιχα (Πίν. 5.1).

5.2.4.1 Μετρήσεις με Επεξεργασία ASTM

Τα δύο δείγματα υπέστησαν χημική επεξεργασία με την μέθοδο ASTM (βλέπε ενότητα §5.2.3.1) ώστε να καταστούν κατάλληλα για φωσφοριμετρία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο πλαίσιο της συμμετοχής στην άσκηση διασύγκρισης ALMERA 2009 συνοψίζονται στους Πίν. 5.10 και Πίν. 5.11, με τα δεδομένα της στατιστικής και της ποιοτικής τους αξιολόγησης αντίστοιχα.

Επί μέρους, το δείγμα «Sample 01» μετρήθηκε με κωδική ονομασία 0904u102. Το αποτέλεσμα της μέτρησης ήταν ακριβέστατο, προσδιορίζοντας την συγκέντρωση του δείγματος ίση με 27628 ± 1591 ppt ^{238}U , ήτοι 0.35 ± 0.02 Bq/kg. Η ποσοστιαία απόκλιση του αποτελέσματος από την τιμή αναφοράς ήταν ίση με -4.5%, ενώ η στατιστική του ανάλυση το θεωρούσε αποδεκτό ακόμα και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% (u -value = 0.73). Η ποιοτική αξιολόγηση του δείγματος ήταν επίσης εξαιρετική, με την μέση διάρκεια φωσφορισμού του δείγματος να ξεπερνά οριακά το ψυχολογικό όριο των 200 μs, αλλά και τον συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης της μέτρησης μεγαλύτερο του επιθυμητού 0.999.

Το έτερο δείγμα «Sample 02» μετρήθηκε με κωδική ονομασία 0904u103. Η μέτρηση του ήταν και αυτή εξαιρετικής ακρίβειας με απόκλιση μόλις -1.1% από την τιμή αναφοράς, προσδιορίζοντας την συγκέντρωση του δείγματος σε ^{238}U ίση με 99328 ± 5685 ppt, ήτοι 1.24 ± 0.07 Bq/kg. Η στατιστική συμφωνία του αποτελέσματος με την τιμή αναφοράς ήταν αξιοσημείωτη (u -value = 0.17), ενώ και ποιοτικά το δείγμα επέδειξε μέση διάρκεια φωσφορισμού της τάξης των 244 μs.

5.2.4.2 Μετρήσεις με Εναλλακτική Προσέγγιση

Ο επιτυχημένος προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ισότοπου ^{238}U στα επεξεργασμένα δείγματα της άσκησης διασύγκρισης ανέδειξε με επίσημο τρόπο την καταλληλότητα της μεθόδου ASTM για την επεξεργασία δειγμάτων νερού για τις ανάγκες της φωσφοριμετρίας. Ταυτόχρονα, αποτέλεσε το μέτρο σύγκρισης για περαιτέρω συγκριτική αξιολόγηση της μεθόδου σε σχέση με χημική επεξεργασία διαφορετικής φιλοσοφίας, αλλά και σε σχέση με μέτρηση του πρωτογενούς δείγματος άνευ επεξεργασίας.

Μετρήσεις Άνευ Επεξεργασίας

Προς αυτήν την κατεύθυνση, μετρήθηκαν τα δείγματα «Sample 01» και «Sample 02» ανεπεξέργαστα, όπως περιγράφηκε στην ενότητα §5.2.2. Το δείγμα «Sample 01» μετρήθηκε με κωδική ονομασία 090312u002, ενώ το δείγμα «Sample 02» με κωδική ονομασία 090312u003. Η συγκέντρωση σε ^{238}U προσδιορίστηκε ίση με

24682±7861 ppt για το «Sample 01» και 75362±23964 ppt για το «Sample 02», ήτοι 0.31±0.10 Bq/kg και 0.94±0.30 Bq/kg αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από την στατιστική τους αξιολόγηση (Πίν. 5.10), η ποσοστιαία απόκλιση από την τιμή αναφοράς ήταν αρκετά μεγάλη, της τάξης του 15% για το «Sample 01» και του 25% για το «Sample 02». Σε αυτό συνετέλεσε και η φτωχή ποιοτικά βαθμονόμηση υψηλής περιοχής που ήταν εν ισχύ (βλέπε Κεφάλαιο 4, Πίν. 4.17, Βαθμονόμηση E_Series_a) η οποία συνεισέφερε και τις υψηλές αβεβαιότητες που κατέστησαν αμφισβητήσιμη την μέτρηση του «Sample 02» λόγω μεγάλης αβεβαιότητας. Όπου κι αν αποδίδεται το πρόβλημα όμως, αβεβαιότητες τέτοιας έκτασης δεν μπορούν να προσφέρουν την επιθυμητή ακρίβεια που απαιτεί μια άσκηση διασύγκρισης.

Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα κρίθηκαν αποδεκτά από τα στατιστικά τεστ, επιδεικνύοντας πως η μονάδα ΚΡΑ, αν μη τι άλλο, μπορεί να αποδώσει έστω προσεγγιστικά το μετρούμενο μέγεθος. Απλά, συγκρινόμενα με την εξαιρετική επίδοση των επεξεργασμένων με ASTM δειγμάτων, οι απευθείας μετρήσεις δεν θεωρούνται επαρκώς ακριβείς. Όπως δεν θεωρούνται αρκετά ποιοτικές όταν μετριοούνται δείγματα περιβαλλοντικού νερού, καθώς οι μετρήσεις των ανεπεξέργαστων δειγμάτων νερού επέδειξαν πάλι την αναμενόμενη πτώση των μέσων διαρκειών φωσφορισμού, οι οποίες δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τα 150 μs, σε αντίθεση με τα επεξεργασμένα με ASTM δείγματα που ξεπερνούσαν τα 200 μs (Πίν. 5.11).

Μετρήσεις με Επεξεργασία Ανταλλαγής Ιόντων

Μετά τις μετρήσεις των πρωτογενών δειγμάτων άνευ επεξεργασίας, δοκιμάσθηκε μια εναλλακτική προσέγγιση. Διενεργήθηκε μέτρηση των δειγμάτων «Sample 01» και «Sample 02» αφού είχαν υποστεί επεξεργασία βασισμένη στην ανταλλαγή ιόντων (ion exchange), η οποία είναι η μέθοδος που εφαρμόζεται στις α-φασματοσκοπικές αναλύσεις που διεξάγονται στο ΕΠΤ [2]. Συνοπτικά, η εν λόγω μέθοδος περιλαμβάνει την τροφοδότηση ποσότητας του δείγματος νερού υπό επεξεργασία σε στήλη ανταλλαγής ιόντων, η οποία δεσμεύει το ουράνιο, το οποίο κατόπιν αποδεσμεύεται με διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl). Για να προσαρμοσθεί η επεξεργασία στα δεδομένα της φωσφοριμετρίας, από το προϊόν διάλυμα HCl της ανταλλαγής ιόντων ελήφθη μικρότερο δείγμα (περίπου 5 mL) στο οποίο διεξήχθη υγρή διάλυση με πυκνό HNO₃, καθώς το HCl αποτελεί ισχυρό αποσβέστη φωτοφωταύγειας. Το ξηρό υπόλειμμα κατόπιν αραιώθηκε με 5 mL 0.8N HNO₃ ώστε να καταστεί η μήτρα του διαλύματος κατάλληλη για φωσφοριμετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης, και από αυτό το διάλυμα διεξήχθη η μέτρηση με την ΚΡΑ-11, όπως περιγράφεται στην

ενότητα §5.1.1.2. Παράλληλα, διενεργήθηκε επεξεργασία και μέτρηση ενός κενού δείγματος, δηλαδή δείγματος απιονισμένου νερού, για να διαπιστωθεί πιθανή συνεισφορά της διαδικασίας στο αποτέλεσμα της μέτρησης.

Τα δείγματα μετρήθηκαν ως 090408w203, 090408w204, και 090408b205 αντίστοιχα. Κατά την μέτρηση των δειγμάτων προέκυψε το εξής απρόοπτο: η προκύπτουσα συγκέντρωση των δειγμάτων, μετά από καθόλα ποιοτικές μετρήσεις, ήταν ελάχιστη, διότι το ουράνιο του πρωτογενούς διαλύματος είχε αποδεδμευτεί σε κάποιο ενδιάμεσο στάδιο της διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων. Αφού εντοπίστηκε το στάδιο, ελήφθησαν νέα δείγματα από τα εναπομείναντα διαλύματά του, και κατόπιν επεξεργασίας τους με πυκνό HNO_3 μετρήθηκαν ως 090409w202, 090409w203, και 090409b204.

Το αποτέλεσμα των μετρήσεων με αυτή την μέθοδο επεξεργασίας απαιτούσε διόρθωση αναγωγής της μετρούμενης συγκέντρωσης στην συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, δηλαδή των δειγμάτων «Sample 01» και «Sample 02». Ο συντελεστής διόρθωσης δινόταν από τον τύπο:

$$C = \frac{d_f \times m_2}{m_3 \times m_1} \times C_{KPA} \quad (\text{Εξ. 5.5})$$

- όπου **C** συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος
 C_{KPA} αποτέλεσμα μέτρησης μονάδας ΚΡΑ-11
 d_f λόγος αραιώσης με 0.8N HNO_3 , ίσος με 5
 m_1 μάζα πρωτογενούς δείγματος προς επεξεργασία
 m_2 μάζα πρωτογενούς δείγματος μετά την επεξεργασία
 m_3 μάζα επεξεργασμένου δείγματος προς υγρή διάλυση

Αντικαθιστώντας τιμές στην Εξ. 5.5 από τον Πίν. 5.16, υπολογίζονται οι συντελεστές διόρθωσης των αποτελεσμάτων του ενδιάμεσου και του τελικού σταδίου, οι οποίοι παρατίθενται στον ίδιο πίνακα. Πέραν του αποτελέσματος, με τους αντίστοιχους συντελεστές διορθώνονταν και οι προκύπτουσες αβεβαιότητες.

Στον Πίν. 5.10 εμφανίζονται όλες οι σχετικές μετρήσεις, αλλά και ο υπολογισμός των τελικών αποτελεσμάτων. Για το τελικό αποτέλεσμα, προστέθηκαν οι μετρήσεις των δυο σταδίων της διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων αφού είχαν διορθωθεί με τον κατάλληλο συντελεστή διόρθωσης, και αφαιρέθηκε από αυτές η μέτρηση του κενού δείγματος. Οι τελική αβεβαιότητα υπολογίστηκε ως η τετραγωνική ρίζα των τετραγώνων των αβεβαιοτήτων όλων των ανωτέρω μετρήσεων, βάσει της Εξ. 4.1. Η τελική υπολογιζόμενη συγκέντρωση ^{238}U για το «Sample 01» ήταν ίση με

31086±2968 ppt, ήτοι 0.39±0.04 Bq/kg, ενώ για το «Sample 02» ίση με 92928±8829 ppt, ήτοι 1.16±0.11 Bq/kg. Οι μετρήσεις των δειγμάτων επέδειξαν ποιοτική συμπεριφορά αναμενόμενα εφάμιλλη των επεξεργασμένων με την μέθοδο ASTM δειγμάτων (Πίν. 5.11), άλλωστε διέθεταν την βέλτιστη για φωσφοριμετρία μήτρα αραιού νιτρικού οξέως. Σε ότι αφορά το αποτέλεσμα, ήταν ακριβέστατα συγκρινόμενα με την τιμή αναφοράς, πετυχαίνοντας κατά απόλυτη τιμή αποκλίσεις της τάξης του 7.5% και για τα δυο δείγματα, και φυσικά πέρασαν όλα τα στατιστικά τεστ (Πίν. 5.10). Παρόλα ταύτα, δεν κατάφεραν να φτάσουν τις εξαιρετικές μετρήσεις με τα δείγματα-προϊόντα της μεθόδου ASTM, είτε σε ποιότητα είτε σε ακρίβεια, ενώ ακόμα και αν οι δείκτες αξιολόγησης προέκυπταν καλύτεροι, η αμεσότητα και ευκολία που προσφέρει η χημική επεξεργασία ASTM είναι αρκετός λόγος για να θεωρείται η καταλληλότερη για φωσφοριμετρικό προσδιορισμό ουρανίου.

5.2.4.3 Απολογισμός Αναλύσεων Δειγμάτων ALMERA 2009

Για την συμμετοχή του ΕΠΤ-ΕΜΠ στην άσκηση διασύγκρισης ALMERA 2009, τα αποτελέσματα που εστάλησαν στο δίκτυο ALMERA, σε ότι αφορά στον προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου για τα δείγματα «Sample 01» και «Sample 02», ήταν τα προκύπτοντα από α-φασματοσκοπική ανάλυση, και όχι τα αποτελέσματα φωσφοριμετρικής ανάλυσης που συζητήθηκαν στην παρούσα ενότητα. Η τεχνική της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού άλλωστε ήταν ακόμα σε επίπεδο διερεύνησης και αξιολόγησης της μετρητικής της ικανότητας και αξιοπιστίας. Στον Πίν. 5.17 όμως, όπου παρατίθεται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των δυο μεθόδων, αλλά και στα Σχ. 5.9 και Σχ. 5.10 όπου παρουσιάζεται συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων σε σχέση με την τιμή αναφοράς, τα αποτελέσματα της φωσφοριμετρίας παρουσιάζονται οριακά ακριβέστερα, ειδικά για το «Sample 02», από τα ήδη ακριβή αποτελέσματα της αναγνωρισμένης αξιοπιστίας τεχνικής της α-φασματοσκοπίας. Η σύγκριση της επίδοσης της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού με αυτή της τεχνικής της α-φασματοσκοπίας ανέδειξε τα πλεονεκτήματα και την καταλληλότητα της φωσφοριμετρίας, και ειδικά της ΚΡΑ-11, για προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε υγρά δείγματα, βελτιώνοντας ακόμα περισσότερο τα ήδη υψηλά επίπεδα ακρίβειας που προσφέρουν οι α-φασματοσκοπικές αναλύσεις που διεξάγονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Η καθόλα επιτυχημένη συμμετοχή στην εν λόγω άσκηση με τον ακριβή υπολογισμό των συγκεντρώσεων των δειγμάτων «Sample 01» και «Sample 02», αποτέλεσε το επιστέγασμα του ερευνητικού έργου που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ για την μελέτη, ανάπτυξη, εφαρμογή και βελτιστοποίηση των φωσφοριμετρικών

πρακτικών, με απώτερο σκοπό την ένταξη της μονάδας ΚΡΑ-11 στο ενεργό δυναμικό των μετρητικών τεχνικών του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Πλέον, με επίσημα πιστοποιημένη μετρητική ακρίβεια, άνοιγε το πεδίο για την επέκταση της τεχνογνωσίας στην ανάλυση δειγμάτων νερού με ακόμα πιο σύνθετες περιβαλλοντικές μήτρες, ώστε να ανταποκρίνονται οι εφαρμοζόμενες στο εργαστήριο πρακτικές στις πραγματικές απαιτήσεις των δειγμάτων που συλλέγονται στο πεδίο.

5.2.5 Ανάλυση Δειγμάτων Βρόχινου Νερού

Η πρώτη ενεργή συμμετοχή της φωσφοριμετρικής διάταξης ΚΡΑ-11 σε έρευνα περιβαλλοντικής ραδιενέργειας του ΕΠΤ, αφορούσε στην ανάλυση δειγμάτων βρόχινου νερού από περιοχή του ελλαδικού χώρου όπου λειτουργούν εργοστασιακές μονάδες παραγωγής ενέργειας ορυκτού καυσίμου, η οποία αποσκοπούσε στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ισοτόπων ουρανίου σε αυτά. Η εν λόγω έρευνα, η οποία κατά την συγγραφή της παρούσης ΔΔ είχε κατατεθεί προς δημοσίευση τιτλοφορούμενη «Determination of Uranium Isotopes Concentrations in Precipitation in the Vicinity of Lignite-fired Power Plants», αποτέλεσε μια πρώτης τάξεως ευκαιρία για την επέκταση των αναλυτικών δυνατοτήτων της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, αλλά και των εφαρμοζόμενων πρακτικών στην επεξεργασία περιβαλλοντικών δειγμάτων, καθώς τα δείγματα βρόχινου νερού αναμένονταν πλούσια σε συγκέντρωση ουρανίου, αλλά και διέθεταν εξαιρετικά σύνθετες και ρυπασμένες από ακαθαρσίες μήτρες, οι οποίες αποτελούσαν πρόκληση για την τελική μετατροπή τους σε κατάλληλες μήτρες για φωσφοριμετρία.

5.2.5.1 Προσδιορισμός Ουρανίου σε Ιπτάμενη Τέφρα

Τα εργοστάσια που παράγουν ενέργεια από την καύση άνθρακα ή λιγνίτη παράγουν σημαντικές ποσότητες τέφρας, η οποία είναι πλούσια σε περιεκτικότητα φυσικών ραδιοϊσοτόπων, όπως το ^{226}Ra , το ^{210}Pb , το ^{232}Th , το ^{40}K και φυσικά το ^{238}U , που αποτελεί και το αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσης ΔΔ. Από ραδιοπεριβαλλοντική σκοπιά η παραγωγή τέφρας έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς ένα μικρό ποσοστό της παραγόμενης τέφρας διαφεύγει του συστήματος φίλτρων των εργοστασίων που είναι υπεύθυνο για την κατακράτησή της, και διασκορπίζεται αιωρούμενη στην εγγύτερη ατμόσφαιρα ως ιπτάμενη τέφρα (fly ash). Επιπρόσθετα, δραστηριότητες σχετικές με την παραγωγή ενέργειας, που συνήθως βρίσκονται σε εγγύτητα με τις εργοστασιακές μονάδες, όπως η εξόρυξη και η φύλαξη των ορυκτών καυσίμων στα ανθρακωρυχεία και τα λιγνιτωρυχεία, αλλά και η απόθεση της

προϊούσας τέφρας σε ανοιχτές αποθήκες, συνεισφέρουν στην ρύπανση του αέρα με αιωρούμενα σωματίδια περιέχοντα φυσικά ραδιοϊσότοπα.

Η ρύπανση του αέρα αποκτά βαρύνουσα σημασία, καθώς εν τέλει τα αιωρούμενα ραδιοϊσότοπα είτε επικάθονται στο έδαφος και την βλάστηση, συνεισφέροντας στην συνολική περιβαλλοντική ακτινοβολία που δέχεται ο άνθρωπος, είτε βρίσκουν δίοδο μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της κατάποσης ρυπασμένης βλάστησης, ή της εισπνοής του ρυπασμένου αέρα. Η κύρια διαδικασία μέσω της οποίας εναποτίθενται τα αιωρούμενα σωματίδια στο έδαφος είναι η λεγόμενη κατακρήμνιση (washout), το «ξέπλυμα» ουσιαστικά της ατμόσφαιρας από την βροχή, οι σταγόνες της οποίας παρασύρουν τα αιωρούμενα σωματίδια και την ιπτάμενη τέφρα προς το έδαφος. Η συλλογή και ανάλυση δειγμάτων βρόχινου νερού από ευαίσθητες περιοχές αποκτά λοιπόν ιδιαίτερη σημασία από ραδιοπεριβαλλοντική άποψη, και εκεί ακριβώς επικεντρώθηκε και η έρευνα του ΕΠΤ, δηλαδή στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε δείγματα βρόχινου νερού από μια ευαίσθητη περιοχή.

5.2.5.2 Συλλογή, Προεπεξεργασία και Ραδιομετρική Ανάλυση Δειγμάτων

Τα δείγματα συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή των λιγνιτωρυχείων της Μεγαλόπολης Αρκαδίας στην Νότια Ελλάδα, όπου βρίσκονται σε λειτουργία δυο ατμό-ηλεκτρικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, ο ΑΗΣΜ (Ατμό-Ηλεκτρικός Σταθμός Μεγαλόπολης) Α, ισχύος 550 MW, και ο ΑΗΣΜ Β, ισχύος 300 MW, ενώ συλλέχθηκε και ένα δείγμα ελέγχου από μη επιβαρυμμένη περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, δυο δείγματα συλλέχθηκαν πολύ κοντά στον ΑΗΣΜ Α (κωδικές ονομασίες «R0048» και «R0049», $\varphi = 37.421^\circ$, $\lambda = 22.111^\circ$), και ένα δείγμα συλλέχθηκε μέσα στην πόλη της Μεγαλόπολης (κωδική ονομασία «R0046», $\varphi = 37.397^\circ$, $\lambda = 22.140^\circ$), σε απόσταση περίπου 5 km από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας. Χάρτης με τα σημεία συλλογής (σημεία C και D) και τους ΑΗΣΜ (σημεία Α και Β) στην περιοχή της Μεγαλόπολης παρατίθεται στο Σχ. 5.15. Το τελευταίο δείγμα, αποτελώντας το δείγμα ελέγχου μη επιβαρυμμένης περιοχής, συλλέχθηκε στην Πολυτεχνειούπολη ΕΜΠ, στην περιοχή Ζωγράφου Αττικής (κωδική ονομασία «R0043», $\varphi = 37.978^\circ$, $\lambda = 23.785^\circ$).

Εκτενής αναφορά για την διαδικασία συλλογής βρόχινου νερού περιγράφεται σε άλλη Διδακτορική Διατριβή [95]. Συνοπτικά, αναφέρεται πως το νερό της βροχής σε κάθε σημείο δειγματοληψίας συγκεντρωνόταν για περίπου τρεις μήνες από πλαστική χοάνη και συλλεγόταν σε κυλινδρικό δοχείο πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) χωρητικότητας περίπου 10 L. Ο σχεδιασμός των δοχείων δειγματοληψίας αποσκοπούσε στην συλλογή υγρής εναπόθεσης (βροχή) και στην αποτροπή

ρύπανσης των δειγμάτων από ύλη ξηρής εναπόθεσης (φύλλα, έντομα, κτλ), αλλά κάτι τέτοιο δεν κατέστη εφικτό. Ειδικά στην περίπτωση των δειγμάτων «R0048» και «R0049», συλλεγμένα από σημεία στο έδαφος και δίπλα στο επίκεντρο των δραστηριοτήτων των εργοστασίων, η ρύπανση κατά την λήξη της δειγματοληψίας ήταν εκτεταμένη.

Τα τέσσερα πρωτογενή δείγματα βρόχινου νερού με αρχικούς όγκους από 4.6 L έως και 7.7 L υπέστησαν εκτεταμένη προσυγκέντρωση [95], και κατέληξαν σε τελικούς όγκους της τάξης των 200 mL, οπότε και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 282 mL (Σχ. 5.17) για γ-φασματοσκοπική ανάλυση στους ανιχνευτές του ΕΠΤ. Η γ-φασματοσκοπική ανάλυση των δευτερογενών δειγμάτων δεν έδωσε αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς η συγκέντρωση του ουρανίου δεν ξεπερνούσε σε κανένα από τα δείγματα το υψηλό όριο ανίχνευσης ουρανίου της μεθόδου, που τοποθετείται περίπου στα 50 ppb, ή αλλιώς 50 µg/L.

Επόμενη δοκιμασία ήταν η χημική επεξεργασία και η α-φασματοσκοπική ανάλυση των δευτερογενών δειγμάτων βρόχινου νερού. Δείγμα περίπου 50 mL κάθε δείγματος βρόχινου νερού υπέστη επεξεργασία ανταλλαγής ιόντων και ηλεκτροαπόθεση, και η συγκέντρωση του σε ουράνιο προσδιορίστηκε α-φασματοσκοπικά. Οι υπολογισμένες τελικές συγκεντρώσεις των πρωτογενών δειγμάτων προέκυψαν κατόπιν αναγωγής της μετρούμενης στα δείγματα συγκέντρωσης στους αρχικούς όγκους για κάθε δείγμα. Οι αρχικοί και οι τελικοί όγκοι της διαδικασίας προσυγκέντρωσης παρατίθενται στον Πίν. 5.18, και μέσω αυτών προκύπτουν οι συντελεστές αναγωγής V_f για τα «R0043», «R0046», «R0048» και «R0049» αντίστοιχα. Τελικά, τα δείγματα «R0048» και «R0049» από την περιοχή των ατμό-ηλεκτρικών μονάδων είχαν συγκέντρωση σε ^{238}U ίση με 88.0 ± 9.0 mBq/kg και 90.0 ± 14.0 mBq/kg αντίστοιχα, το δείγμα «R0046» από την πόλη της Μεγαλόπολης είχε συγκέντρωση ίση με 10.0 ± 1.6 mBq/kg, ενώ το δείγμα ελέγχου «R0043» είχε συγκέντρωση ίση με 2.2 ± 0.6 mBq/kg [95].

5.2.5.3 Φωσφοριμετρική Ανάλυση με την Μονάδα ΚΡΑ-11

Η εκτεταμένη ρύπανση των ανωτέρω δειγμάτων βρόχινου νερού, ειδικά σε σύγκριση με ένα εργαστηριακό διάλυμα ουρανίου όπως το WRC008 που αναφέρθηκε στην ενότητα §5.1.3.2, είναι παραπάνω από εμφανής στο Σχ. 5.16. Τα δείγματα βρόχινου νερού, δεν πληρούσαν καμία από τις προϋποθέσεις που θέτουν οι προδιαγραφές των μετρήσιμων με την μονάδα ΚΡΑ-11 δειγμάτων, καθώς επιδείκνυαν εκτεταμένο χρωματισμό, διέθεταν περιορισμένη έως ανύπαρκτη διαύγεια, και ήταν γεμάτα με αιωρούμενα σωματίδια. Επομένως, η μεγαλύτερη πρόκληση για την ανάλυση τους

ήταν η μετατροπή αυτών των πραγματικών περιβαλλοντικών μήτρων σε μήτρες ικανές να δώσουν αξιόπιστο αποτέλεσμα με φωσφοριμετρία.

Μετρήσεις Άνευ Χημικής Επεξεργασίας

Χάριν διερεύνησης της απόκρισης της μονάδας ΚΡΑ σε τόσο ρυπασμένα δείγματα, δοκιμάσθηκε η μέτρηση των δευτερογενών δειγμάτων «R0046», «R0048» και «R0049» χωρίς χημική επεξεργασία, όπως περιγράφεται στην ενότητα §5.1.1.2. Υπενθυμίζεται πως ως δευτερογενή δείγματα θεωρούνται τα προϊόντα διαλύματα της προσυγκέντρωσης, από δείγματα των οποίων διεξήχθη και η α-φασματοσκοπική ανάλυση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν είναι άξια αναφοράς, καθώς μια ματιά στους ποιοτικούς δείκτες των μετρήσεων μαρτυρούν την ακαταλληλότητα των δειγμάτων, αλλά και την αδυναμία της μονάδας ΚΡΑ-11 να λειτουργήσει υπό αυτές τις συνθήκες. Έτσι, από τις υπερβολικά μεγάλες μέσες διάρκειες φωσφορισμού που κυμαίνονται από 650 μs έως και 1090 μs, όπως φαίνεται στον Πίν. 5.13 για τις μετρήσεις των εξαιρετικά ρυπασμένων «R0048» και «R0049» (Σχ. 5.18) με κωδική ονομασία 081112w002 και 081112w003 αντίστοιχα, συνάγεται πως τα δείγματα περιείχαν σημαντικές ποσότητες οργανικών ενώσεων οι οποίες συνεισέφεραν φωτοφωταύγεια παρεμβολής, που εν τέλει κατέστησε τον προσδιορισμό του ουρανίου στα δείγματα αδύνατο, τουλάχιστον μέσω φωσφοριμετρικής ανάλυσης.

Ως παράδοξο μπορεί να καταγραφεί πως η στατιστική αξιολόγηση του δείγματος «R0048» (Πίν. 5.12) φέρνει το αποτέλεσμα του να είναι σύμφωνο με την α-φασματοσκοπικά προκύπτουσα συγκέντρωση, όμως η μέση διάρκεια φωσφορισμού της μέτρησης 081112w002 μαρτυρά πως το δείγμα πρακτικά δεν εξασθένησε ποτέ κατά την διάρκεια της μέτρησης ($\tau = 1090 \mu s$), όποτε η ακτινοβολία που καταγράφηκε, δεν προερχόταν μόνο από το περιεχόμενο ουράνιο και σίγουρα δεν προσδιορίζει αξιόπιστα την μοριακή του συγκέντρωση στο δείγμα.

Στην περίπτωση του εμφανώς λιγότερο ρυπασμένου «R0046» (Σχ. 5.17), ποιοτικά η κατάσταση δεν ήταν τόσο ακραία, παρόλα ταύτα πάλι εξέπιπτε των κανονικών ορίων λειτουργίας, τόσο σε ό,τι αφορά στην μέση διάρκεια φωσφορισμού, όσο και στον συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης της μέτρησης (κωδική ονομασία Sample_03). Για το συγκεκριμένο δείγμα, δοκιμάσθηκε η διήθησή του με φίλτρο τύπου Whatman No.42 για την συγκράτηση των σωματιδίων που αλλοιώνουν ποιοτικά την μέτρηση, αλλά το εγχείρημα είναι δύσκολο να κριθεί επιτυχημένο, καθώς ενώ η μέση διάρκεια φωσφορισμού ευνοήθηκε, και ο ανιχνευόμενος φωσφορισμός έδωσε αποτέλεσμα το οποίο στατιστικά οριακά συμφωνεί με τις α-φασματοσκοπικές

αναλύσεις, ο *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* της μέτρησης (Πίν. 5.13, κωδική ονομασία Sample_05) είναι από τους χαμηλότερους που έχουν παρατηρηθεί ποτέ.

Μετρήσεις με Επεξεργασία ASTM

Μετά από την διερευνητικής φύσεως πρώτη προσέγγιση, ακολούθησε η χημική επεξεργασία των δειγμάτων βρόχινου νερού με την μέθοδο ASTM. Από κάθε ένα από τα δευτερογενή δείγματα «R0043», «R0046», «R0048» και «R0049» απομαστεύτηκαν περίπου 5 mL, και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα §5.2.3.1. Η εκτεταμένη ρύπανση των δειγμάτων βρόχινων νερών όμως αποδείχτηκε ιδιαίτερα ανθεκτική στην μέθοδο υγρής διάλυσης, με αποτέλεσμα ακόμα και μετά από πολυάριθμες επαναλήψεις των Βημάτων 3 και 4 της διαδικασίας, που έφτασαν ακόμα και τις 15 για τα συλλεχθέντα εγγύτερα στους ατμό-ηλεκτρικούς σταθμούς δείγματα «R0048» και «R0049», το προϊόν διάλυμα προς μέτρηση να παρουσιάζει μια χαρακτηριστική θολούρα γκρίζας απόχρωσης. Η θολούρα, οφειλόμενη σε υπολείμματα ατελούς διάλυσης των διαφόρων σωματιδίων που περιέχονταν στα δείγματα, ήταν πιο έντονη στα «R0048» και «R0049» παρά στα πιο ήπια ρυπασμένα «R0043» και «R0046».

Οι μετρήσεις σε κάθε περίπτωση διεξήχθησαν κανονικά, με κωδικές ονομασίες 080619w103, Sample_06, 081112w104, και 081112w105 για τα «R0043», «R0046», «R0048» και «R0049» αντίστοιχα, των οποίων τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίν. 5.12. Στις μετρήσεις πράγματι παρατηρήθηκε ποιοτική βελτίωση σε ό,τι αφορά στις *μέσες διάρκειες φωσφορισμού*, καθώς καταγράφηκαν να βρίσκονται σε χαμηλά μεν, αποδεκτά δε όρια, όμως οι *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης*, πλην του «R0046», φάνηκαν πάλι να επηρεάζονται από την παρουσία σωματιδίων στα φιαλίδια μέτρησης που δεν επέτρεψαν την ομαλή εξασθένηση της φωτοφωταύγειας, δίνοντας $R^2 < 0.95$.

Το κυριότερο πρόβλημα όμως με την ατελώς διαλυμένη ύλη που παρέμεινε στα διαλύματα υπό μέτρηση, ήταν η εκτεταμένη κρουστική απόσβεση που φαίνεται ότι έλαβε χώρα στα δείγματα από του ατμό-ηλεκτρικούς σταθμούς «R0048» και «R0049», αλλά και στο δείγμα ελέγχου «R0043» όπου παρατηρούνται αποκλίσεις από τις α-φασματοσκοπικά προκύπτουσες συγκεντρώσεις από 65% έως 85%. Μόνο η μέτρηση του δείγματος από την πόλη της Μεγαλόπολης «R0046» έδωσε αποδεκτό ποιοτικά και στατιστικά αποτέλεσμα, σύμφωνα με το οποίο η συγκέντρωση ^{238}U στο πρωτογενές δείγμα ήταν ίση με 639 ± 169 ppt, ήτοι 8.0 ± 2.1 mBq/kg.

5.2.5.4 Φωσφοριμετρική Ανάλυση με Προσθήκη Εσωτερικού Προτύπου

Κατέστη λοιπόν εμφανές ότι η μέθοδος ASTM από μόνη της δεν εξασφαλίζει την ομαλή μετρησιμότητα οποιουδήποτε περιβαλλοντικού δείγματος. Αντίθετα, όσο πιο σύνθετη είναι η μήτρα του πρωτογενούς δείγματος, όπως στην περίπτωση των εξαιρετικά ρυπασμένων δειγμάτων «R0048» και «R0049», τόσο πιο δύσκολο γίνεται να εξαχθεί αξιόπιστο αποτέλεσμα από μια μέτρηση, καθώς αφενός η χημική απόδοση της μεθόδου πέφτει, αφετέρου η ατελής διάλυση των ρυπαντικών παραγόντων που περιέχονται στην μήτρα του διαλύματος υπό μέτρηση προκαλούν εκτεταμένη απόσβεση στην φωτοφωταύγεια. Επομένως, όπως περιγράφει και η θεωρία του Κεφαλαίου 2, τίθεται θέμα ιδιαίτερα υψηλής σταθεράς μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης (k'_r), που συνεπάγεται χαμηλή απόδοση φωτοφωταύγειας (ϕ_p) (βλέπε ενότητα §2.2.3.1).

Για να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, δοκιμάστηκε να εκτιμηθεί η απόδοση της μετρητικής διαδικασίας στο σύνολό της, μέσω εφαρμογής της μεθόδου του εσωτερικού προτύπου (internal standard method) [96], ώστε να προκύπτει συντελεστής απόδοσης ε με τον οποίο να διορθώνεται το αποτέλεσμα της μέτρησης της ΚΡΑ-11. Η λογική της μεθόδου ορίζει πως η μετρούμενη συγκέντρωση M ενός διαλύματος υπό ανάλυση, είναι ίση με την πραγματική συγκέντρωση C , επί κάποιο συντελεστή απόδοσης της μετρητικής διαδικασίας ε , δηλαδή:

$$M = \varepsilon \times C \quad (\text{Εξ. 5.6})$$

όπου C πραγματική συγκέντρωση αναλύτη
 M μετρούμενη συγκέντρωση αναλύτη
 ε συντελεστής απόδοσης μετρητικής διαδικασίας

Η διαδικασία περιλαμβάνει την μέτρηση δύο δειγμάτων μάζας m του ίδιου διαλύματος υπό ανάλυση, στο ένα εκ των οποίων – το αναφερόμενο ως ιχνηθετημένο – προστίθεται ποσότητα m_s άλλου διαλύματος με γνωστή συγκέντρωση αναλύτη υπό εξέταση C_s . Τα δείγματα μετρούνται ξεχωριστά και δίνουν αποτελέσματα μετρούμενης συγκέντρωσης M και M_s , από τα οποία υπολογίζεται ο συντελεστής απόδοσης ε της μετρητικής διαδικασίας ως εξής:

$$\varepsilon = \frac{M_s - M}{C_s} \times \frac{m}{m_s} \quad (\text{Εξ. 5.7})$$

όπου ε συντελεστής απόδοσης μετρητικής διαδικασίας
 C_s συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου (ιχνηθέτη)
 M αποτέλεσμα μέτρησης μη ιχνηθετημένου δείγματος

- M_s αποτέλεσμα μέτρησης ιχνηθετημένου δείγματος
 m μάζα ιχνηθετημένου δείγματος μείον την μάζα του ιχνηθέτη
 m_s μάζα ιχνηθέτη στο ιχνηθετημένο δείγμα

Ο συντελεστής απόδοσης ϵ αντικαθίσταται στην Εξ. 5.6, και από αυτήν προκύπτει η πραγματική συγκέντρωση C ενός δείγματος υπό ανάλυση. Για να αποδοθεί όμως ορθότερα το μετρούμενο μέγεθος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η συνεισφορά της ανωτέρω διαδικασίας στην τελική αβεβαιότητα που συνοδεύει την διορθωμένη τιμή συγκέντρωσης.

Εν γένει, σύμφωνα με τις αρχές διάδοσης της αβεβαιότητας (propagation of uncertainty), η αβεβαιότητα μιας συνάρτησης δf που εξαρτάται από πολλές μεταβλητές x_i , είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των μερικών παραγώγων των αβεβαιοτήτων δx_i όλων των εμπλεκόμενων μεταβλητών, ορίζεται δηλαδή ως εξής [97]:

$$\delta f = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i \right)^2} \quad (\text{Εξ. 5.8})$$

Από τα παραπάνω, η συγκέντρωση C του δευτερογενούς δείγματος, προ της αναγωγής στον αρχικό όγκο του πρωτογενούς δείγματος, μέσω των Εξ. 5.6 και Εξ. 5.7, αλλά και η συνοδευτική του σχετική αβεβαιότητα $\delta C/C$ μέσω της Εξ. 5.8 έχουν ως εξής:

$$C = \frac{M \times C_s \times m_s}{(M_s - M) \times m} \quad (\text{Εξ. 5.9})$$

$$\frac{\delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_s}{C_s} \right)^2 + \left(\frac{\delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{\delta m_s}{m_s} \right)^2 + \left(\frac{M_s}{M_s - M} \right)^2 \left(\frac{\delta M_s}{M_s} \right)^2 + \left(\frac{M_s - 2M}{M_s - M} \right)^2 \left(\frac{\delta M}{M} \right)^2} \quad (\text{Εξ. 5.10})$$

- όπου C συγκέντρωση μετρούμενου δείγματος
 C_s συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου (ιχνηθέτη)
 M αποτέλεσμα μέτρησης μη ιχνηθετημένου δείγματος
 M_s αποτέλεσμα μέτρησης ιχνηθετημένου δείγματος
 m μάζα ιχνηθετημένου δείγματος μείον την μάζα του ιχνηθέτη
 m_s μάζα ιχνηθέτη στο ιχνηθετημένο δείγμα

Για την εφαρμογή της ανωτέρω μεθόδου, αλλά και για την διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς της στο να αντιμετωπίζει το φαινόμενο της απόσβεσης που

είναι τόσο σύνηθες στην φωσφοριμετρική ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, επιλέχθηκε το πλέον ρυπασμένο δείγμα βρόχινου νερού, το «R0049» ώστε να δοκιμαστεί η διαδικασία στις χειρότερες πιθανές συνθήκες.

Έχοντας πρότερη γνώση της αδυναμίας της μεθόδου ASTM να διαλύει πλήρως την ιδιαίτερα ρυπασμένη μήτρα των δειγμάτων βρόχινου νερού (βλέπε προηγούμενη ενότητα §5.2.5.3), αλλά και επιβεβαιώνοντάς την με μερικές ακόμη απόπειρες εφαρμογής της μεθόδου στο δείγμα «R0049», των οποίων οι ποιοτικοί δείκτες και το μετρητικό αποτέλεσμα ήταν απογοητευτικά, αποφασίσθηκε να προστεθεί ένα ακόμη βήμα στην διαδικασία ASTM, αυτό της αραίωσης του τελικού προϊόντος διαλύματος με 0.8N HNO₃.

Η αραίωση είναι μια πρακτική που συνιστά ο κατασκευαστής και η βιβλιογραφία [27, 65,] ώστε να καθίσταται η μήτρα του διαλύματος προς μέτρηση διαυγέστερη, με απώτερο στόχο την βελτίωση των ποιοτικών δεικτών των μετρήσεων. Για αυτόν τον σκοπό, προετοιμάστηκαν σε λουτρό νιτρικού οξέως ποτήρια ζέσης χωρητικότητας 25 mL, τα οποία προορίζονταν να υποδεχτούν το αραιωμένο διάλυμα-προϊόν της αραίωσης. Η επεξεργασία τους είχε ιδιαίτερη σημασία, καθώς τα αραιωμένα διαλύματα αναμένονταν να έχουν μικρές σχετικά συγκεντρώσεις ουρανίου, άρα ιδιαίτερα ευάλωτες σε πιθανή εμφάνιση του φαινομένου της έκπλυσης ουρανίου από τα γυάλινα τοιχώματα.

Επόμενο στάδιο ήταν η εις διπλούν εφαρμογή της μεθόδου ASTM, όπως περιγράφεται στην ενότητα §5.2.3.1, για δύο δείγματα των περίπου 5 mL του δευτερογενούς δείγματος «R0049». Στο ένα από τα δύο, αναφερόμενο εφεξής ως «R0049s», προστέθηκε περίπου 0.5 mL διαλύματος εσωτερικού προτύπου, του οποίου τον ρόλο έπαιξε το διάλυμα E_Medium_I, ονομαστικής συγκέντρωσης 1894209±86058 ppt. Άμα τη λήξει της διαδικασίας υγρής διάλυσης, 1 mL από το προϊόν διάλυμα καθενός εκ των «R0049» και «R0049s» αραιώθηκε με περίπου 9 mL 0.8N HNO₃, ώστε να προκύψει λόγος αραίωσης $d_f \approx 10$. Οι μάζες όλων των σταδίων της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου, και οι προκύπτοντες διορθωτικοί συντελεστές απόδοσης, αραίωσης και αναγωγής για όλα τα δείγματα στα οποία εφαρμόσθηκε, παρατίθενται στον Πίν. 5.18.

Μετρήσεις και Συνακόλουθοι Υπολογισμοί για το δείγμα «R0049»

Το μη ιχνηθετημένο, επεξεργασμένο και αραιωμένο δείγμα «R0049» μετρήθηκε ακολουθώντας την προβλεπόμενη διαδικασία (βλέπε ενότητα §5.1.1.2) με κωδική ονομασία 100127w102. Η πρώτη παρατήρηση που πρέπει να καταγραφεί για την μέτρηση είναι πως η αραίωση του προϊόντος διαλύματος ήταν ευεργετική για την

ποιοτική αξιολόγησή της. Η μέση διάρκεια φωσφορισμού του δείγματος έφτασε τα 258 μs , ενώ συγκριτικά, η μέση διάρκεια φωσφορισμού για το ίδιο δείγμα χωρίς αραίωση υπολειπόταν κατά το ήμισυ, ήτοι 128 μs , όπως φαίνεται και από τον Πίν. 5.13 για την προηγούμενη μέτρηση 081112w105. Η αραίωση βελτίωσε και τον συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης, ανεβάζοντας τον στο επιθυμητό 0.999, σε σχέση με το 0.92 άνευ αραίωσης. Παρεμφερή βελτίωση επέδειξαν και οι ποιοτικοί δείκτες των υπόλοιπων μη ιχνηθετημένων, επεξεργασμένων και αραιωμένων δειγμάτων «R0043» και «R0048» στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος, όπως φαίνεται στον Πίν. 5.13 (μετρήσεις 100201w102 και 100129w102 αντίστοιχα), τονίζοντας emphaticά την ευεργετική δράση της αραίωσης της μήτρας ενός περιβαλλοντικού δείγματος στην μέτρησή του.

Σε ότι αφορά στο αποτέλεσμα, η μέτρηση 100127w102 προ διορθώσεων έδωσε 13062 ± 730 ppt. Η εντυπωσιακή ποιοτική βελτίωση που παρατηρήθηκε κίνησε το ενδιαφέρον για άμεσο υπολογισμό της συγκέντρωσης ουρανίου στον αρχικό όγκο, ώστε να ολοκληρωθεί η επίδραση της αραίωσης συνολικά σε μια μέτρηση. Έτσι, πολλαπλασιάζοντας το αποτέλεσμα με τους διορθωτικούς συντελεστές d_f για την αραίωση και V_f για την αναγωγή που παρατίθενται στον Πίν. 5.18 για το δείγμα «R0049», η διορθωμένη τελική συγκέντρωση υπολογίστηκε ίση με 5348 ± 299 ppt. Το εν λόγω αποτέλεσμα, απέκλινε κατά -26% από την α-φασματοσκοπικά προκύπτουσα συγκέντρωση και επέδειξε αμφισβητήσιμο εύρος διαστήματος αβεβαιότητας. Παρόλα ταύτα κρίθηκε στατιστικά αποδεκτό σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Το επόμενο δύο δείγματα, όπως φαίνεται και στον Πίν. 5.12 (μετρήσεις 100201w102 και 100129w102), επέδειξαν την ίδια ασυμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές της α-φασματοσκοπίας, καθώς είχαν και αυτά αποκλίσεις της τάξης του -30%, μη ικανοποιητικές αβεβαιότητες, ενώ εν τέλει μόνο το «R0043» κρίθηκε αποδεκτό στατιστικά, καίτοι στην περιοχή αβεβαιότητας (επίπεδο εμπιστοσύνης 99%).

Τα μη αποδεκτά σε αυτό το στάδιο αποτελέσματα όλων των δειγμάτων, παρόλο που προέρχονταν από μετρήσεις ποιοτικά άριες, οφείλονταν στην χημική απόδοση της μεθόδου επεξεργασίας, η οποία βάσει των μειωμένων κατά 30% προκυπτουσών συγκεντρώσεων (Πίν. 5.12) ήταν της τάξης του 70%. Αυτήν ακριβώς την μείωση λόγω χημικής απόδοσης θα αντιστάθμιζε ο συνυπολογισμός του συντελεστή απόδοσης μέσω της μέτρησης του ιχνηθετημένου δείγματος της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου.

Διόρθωση με Συντελεστή Απόδοσης

Επανερχόμενοι στην εφαρμογή της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου για το δείγμα «R0049», αμέσως μετά την μέτρηση του μη ιχνηθετημένου, επεξεργασμένου και αραιωμένου δείγματος με κωδική ονομασία 100127w102, μετρήθηκε το ιχνηθετημένο με 0.5 mL E_Medium_I, επεξεργασμένο και αραιωμένο «R0049s», με κωδική ονομασία 100127w103. Προς επιβεβαίωση των προηγούμενων παρατηρήσεων, και αυτή η μέτρηση επέδειξε εξαιρετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά (Πίν. 5.13). Τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης προ της αναγωγής στον αρχικό όγκο του πρωτογενούς δείγματος ήταν πλέον όλα διαθέσιμα ως εξής:

- από μέτρηση 100127w102 (Πίν. 5.12): $M = 13062$ ppt
- από μέτρηση 100127w103 (Πίν. 5.12): $M_s = 23813$ ppt
- από Πίν. 5.18: $m = 5.7348$ g
- από Πίν. 5.18: $m_s = 0.5053$ g
- από Πίν. 4.12: $C_s = 1894209$ ppt

Αντικαθιστώντας τις ανωτέρω τιμές στην Εξ. 5.9, η διορθωμένη βάσει απόδοσης ϵ συγκέντρωση C του δευτερογενούς δείγματος «R0049» ήταν ίση με:

$$C = \frac{13062 \times 1894209 \times 0.5053}{(23813 - 13062) \times 5.7348} \Leftrightarrow C = 202777 \text{ ppt}$$

Σημειωτέον πως δεν τίθεται θέμα διόρθωσης με τον συντελεστή αραιώσης d_f σε αυτό το στάδιο, καθώς ο συντελεστής αραιώσης απαλείφεται κατά τον υπολογισμό της απόδοσης, που εμπεριέχεται στην Εξ. 5.9. Πολλαπλασιάζοντας λοιπόν την διορθωμένη συγκέντρωση C με τον αντίστοιχο συντελεστή αναγωγής από τον Πίν. 5.18, προκύπτει η αρχική συγκέντρωση C_{R0049} του πρωτογενούς δείγματος «R0049»:

$$C_{R0049} = 202777 \times 0.03964 \Leftrightarrow C_{R0049} = 8037 \text{ ppt}$$

Επόμενο βήμα, ήταν η συγκέντρωση των δεδομένων των συνεισφερόμενων αβεβαιοτήτων όλων των εμπλεκόμενων μεταβλητών. Οι εν λόγω αβεβαιότητες είχαν ως εξής:

- ολική αβεβαιότητα 100127w102 (Πίν. 5.12): $\delta M = 730$ ppt

- ολική αβεβαιότητα 100127w103 (Πίν. 5.12): $\delta M_s = 1334$ ppt
- ολική αβεβαιότητα E_Medium_I (Πίν. 4.12): $\delta C_s = 86058$ ppt
- αβεβαιότητα ψηφιακής ζυγαριάς (Πίν. 4.10): $\delta m = \delta m_s = 5.77 \times 10^{-5}$ g

Αντικαθιστώντας τιμές στην Εξ. 5.10, η σχετική αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης C_{R0049} υπολογίζεται αντικαθιστώντας ως εξής:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta C}{C}\right)^2 &= \left(\frac{86058}{1894209}\right)^2 + \left(\frac{5.77 \times 10^{-5}}{5.7348}\right)^2 + \left(\frac{5.77 \times 10^{-5}}{0.5053}\right)^2 + \left(\frac{23813}{23813 - 13062}\right)^2 \left(\frac{1334}{23813}\right)^2 + \left(\frac{23813 - 2 \times 13062}{23813 - 13062}\right)^2 \left(\frac{730}{13062}\right)^2 \\ &= (0.045)^2 + (0.1 \times 10^{-4})^2 + (1.14 \times 10^{-4})^2 + (2.215)^2 (0.056)^2 + (-0.215)^2 (0.056)^2 \\ &= 0.0021 + 1 \times 10^{-10} + 1.3 \times 10^{-8} + 0.0154 + 0.0001 \approx 0.0176 \\ &\Rightarrow \left(\frac{\delta C_{R0049}}{C_{R0049}}\right) = \sqrt{0.0176} \approx 13\% \end{aligned}$$

Τελικώς, η συγκέντρωση ^{238}U στο δείγμα βρόχινου νερού από τους ατμό-ηλεκτρικούς σταθμούς «R0049» υπολογίσθηκε ίση με 8037 ± 1066 ppt, ήτοι 100.5 ± 13.3 mBq/kg.

Διεξάγοντας μετρήσεις των ιχνηθετημένων δειγμάτων «R0043s» και «R0048s» (Πίν. 5.12, μετρήσεις 100201w103 και 100129w103), και ακολουθώντας την ανωτέρω υπολογιστική διαδικασία, υπολογίστηκαν μέσω των Εξ. 5.9 και Εξ. 5.10, οι συγκεντρώσεις C_{R0043} και C_{R0048} των αντίστοιχων αρχικών δειγμάτων βρόχινου νερού «R0043» και «R0048». Οι εν λόγω συγκεντρώσεις βρέθηκαν ίσες με 144 ± 15 ppt για το δείγμα ελέγχου «R0043» από την Πολυτεχνειούπολη, και 8297 ± 979 ppt για το έτερο δείγμα «R0048» από τους ατμό-ηλεκτρικούς σταθμούς, ήτοι 1.8 ± 0.2 mBq/kg και 103.7 ± 12.2 mBq/kg για το καθένα αντίστοιχα.

5.2.5.5 Σύγκριση με α-Φασματοσκοπικές Αναλύσεις και Απολογισμός

Η διαδικασία για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ^{238}U στα συλλεχθέντα από την περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας δείγματα βρόχινου νερού, βοήθησε στο να συναχθούν σημαντικά συμπεράσματα για τις εφαρμοζόμενες μεθόδους επεξεργασίας δειγμάτων. Αντιμετωπίζοντας την σημαντική πρόκληση του υπολογισμού συγκέντρωσης σε δείγματα με εξαιρετικά ρυπασμένες μήτρες, άρα εξ ορισμού δύσκολα αναλύσιμες φωσφοριμετρικά, τέθηκαν σε εφαρμογή διάφορες μέθοδοι για να διαπιστωθεί σε τι βαθμό συνεισφέρει η κάθε μια στην ακριβέστερη μέτρηση του μετρούμενου μεγέθους. Έτσι, αρχίζοντας με την απλή αλλά καταδικασμένη να αποτύχει απευθείας μέτρηση του δευτερογενούς δείγματος, και καταλήγοντας σε ένα

συνδυασμό τριών μεθόδων, της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου, της μεθόδου της αραίωσης και της χημικής επεξεργασίας ASTM, αποκτήθηκε σημαντική εμπειρία για τα οφέλη κάθε μεθόδου, και κατέστη προφανές πως ο συνδυασμός όλως των ανωτέρω είναι ο ιδανικότερος όταν τίθεται θέμα μέτρησης διαλύματος του οποίου η μήτρα είναι εξαιρετικά ρυπασμένη.

Ο Πίν. 5.19, παραθέτει όλες τις προκύπτουσες συγκεντρώσεις σταδιακά, από δεξιά προς τα αριστερά, από την απλή χημική επεξεργασία ASTM, κατόπιν αραίωσης του επεξεργασμένου δείγματος, και κατόπιν εφαρμογής μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου στο επεξεργασμένο και αραιωμένο δείγμα. Επίσης, περιλαμβάνει χάριν σύγκρισης, τις α-φασματοσκοπικά προκύπτουσες τιμές για τα ίδια δείγματα. Οι φωσφοριμετρικές μετρήσεις με απλή χημική επεξεργασία, είναι ξεκάθαρο ότι υποφέρουν από χαμηλή χημική απόδοση, αλλά και εκτεταμένη απόσβεση κατά την μέτρησή τους, με προκύπτουσες συγκεντρώσεις από 65% έως 85% χαμηλότερες των τιμών σύγκρισης. Όλα τα αποτελέσματα παρατίθεται και απεικονιστικά στα Σχ. 5.11, Σχ. 5.12 και Σχ. 5.13 για τα «R0043», «R0048» και «R0049» αντίστοιχα.

Η απλή χημική επεξεργασία λοιπόν, αν και αποδείχτηκε επαρκής για την πλειονότητα των δειγμάτων που μετρήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, δεν μπόρεσε να διαλύσει επαρκώς τους ρυπαντικούς παράγοντες των δειγμάτων αυτής της σειράς πειραμάτων. Με εφαρμογή αραίωσης του δείγματος η κατάσταση φάνηκε να διορθώνεται, ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά στους ποιοτικούς δείκτες, αλλά και πάλι η χημική απόδοση κατεβάζει τις προκύπτουσες συγκεντρώσεις περίπου 30% από το επιθυμητό. Η εφαρμογή όμως μεθόδου εσωτερικού προτύπου, που λαμβάνει υπόψη την απόδοση της μετρητικής διαδικασίας, ουσιαστικά δηλαδή την απόδοση της ανιχνευόμενης φωτοφωταύγειας που αναλογεί στο εισαχθέν πρότυπο, φέρνει τις προκύπτουσες φωσφοριμετρικά συγκεντρώσεις στο ίδιο επίπεδο με την α-φασματοσκοπία, κάτι που αποτυπώνεται και στην απόλυτη στατιστική συμφωνία των αποτελεσμάτων (Πίν. 5.19).

Ακόμα και αν δεν υπήρχαν οι τιμές αναφοράς της α-φασματοσκοπίας, που βοήθησαν στο να απορρίπτονται οι ενδιάμεσες μετρήσεις ως πάσχουσες από απόσβεση, η εφαρμογή του συνδυασμού μεθόδων με επεξεργασία ASTM, προσθήκη εσωτερικού προτύπου, και τελική διαδοχική αραίωση – φέρ' ειπείν αραίωση πρώτα με συντελεστή αραίωσης d_f ίσο με 2, μετά ίσο με 5 και μετά ίσο με 10 – θα μπορούσε να εφαρμόζεται έως ότου συγκλίνουν τα αποτελέσματα, ώστε να προκύψει αξιόπιστος προσδιορισμός του μετρούμενου μεγέθους.

Ο σκοπός των μετρήσεων αυτής της σειράς πειραμάτων, τουλάχιστον σε ό,τι αφορά στην παρούσα ΔΔ, δεν ήταν τόσο ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου στα δείγματα βρόχινου νερού, όσο η επιβεβαίωση της μετρητικής αξιοπιστίας της ΚΡΑ-11 και των εφαρμοζόμενων μεθόδων που αναπτύχθηκαν στο πλαίσιο της ΔΔ σε άλλο ένα επίπεδο, αυτό των εξαιρετικά ρυπασμένων περιβαλλοντικών δειγμάτων, σε σύγκριση πάντα με την πιστοποιημένη για τέτοιου είδους δείγματα μέθοδο της α-φασματοσκοπίας. Εν τέλει, η μέτρηση πραγματικών περιβαλλοντικών δειγμάτων όπως τα εν λόγω βρόχινα νερά, κρίθηκε ιδιαίτερα επιτυχημένη, όχι μόνο εκ του αποτελέσματος, αλλά και λόγω της επέκτασης των διαθέσιμων μεθόδων αντιμετώπισης «δύσκολων» περιβαλλοντικών δειγμάτων, μέσω του συνδυασμού χημικής επεξεργασίας, αραίωσης και προσθήκης εσωτερικού προτύπου, ώστε να προσδιορίζεται αξιόπιστα η συγκέντρωση ακόμα και στα πιο ρυπασμένα πρωτογενή δείγματα.

Επιπλέον, σε ό,τι αφορά στην σύγκριση των δυο μετρητικών μεθόδων που εφαρμόζονται στο Εργαστήριο ειδικά για μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου, δηλαδή την α-φασματοσκοπία και την ΚΡΑ, εφόσον τα αποτελέσματά τους δεν διαφοροποιούνται στατιστικά, η ταχύτητα εκτίμησης του αποτελέσματος μέσω ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, που δεν ξεπερνά την μια εργάσιμη ημέρα από την έναρξη της χημικής επεξεργασίας του δευτερογενούς δείγματος έως την μέτρηση του επεξεργασμένου δείγματος, τοποθετεί την μέθοδο ΚΡΑ σε πλεονεκτική θέση έναντι της α-φασματοσκοπίας, που χρειάζεται για τα ίδια βήματα περίπου μια εβδομάδα για να δώσει αποτέλεσμα [2].

5.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Ούρων

Ένα από τα ερευνητικά πεδία στο οποίο δύναται να δραστηριοποιηθεί η ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού είναι ο μοριακός προσδιορισμός ουρανίου σε βιολογικά δείγματα, και ιδιαίτερα στα δείγματα ούρων, αποτελώντας χρήσιμο μέσο δοσιμετρικού ελέγχου. Η χρήση της ΚΡΑ για ανάλυση ούρων είναι εκτενώς καταγεγραμμένη στην βιβλιογραφία [27, 43, 44, 66, 67], προσφέροντας τα πλεονεκτήματά της, δηλαδή την αμεσότητα, την ταχύτητα, την ακρίβεια και τα χαμηλά όρια ανίχνευσης σε σύγκριση πάντα με τις εναλλακτικές μετρητικές μεθόδους, στην υπηρεσία της παρακολούθησης και ποσοτικοποίησης της πρόσληψης ουρανίου στον ανθρώπινο πληθυσμό.

Στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ επιχειρήθηκε η επέκταση της αναλυτικής δραστηριότητας της μεθόδου ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού που

εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, ώστε πέραν των περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιγράφηκαν εκτενώς στο παρόν κεφάλαιο, να περιλαμβάνει την δυνατότητα αξιόπιστης ανάλυσης και βιολογικών δειγμάτων. Με εκμετάλλευση του πολύ ικανοποιητικού επιπέδου αξιοπιστίας στο οποίο είχε περιέλθει η μετρητική λειτουργία της φωσφοριμετρικής διάταξης και οι συναφείς με αυτήν εφαρμοζόμενες πρακτικές, αντικείμενο του τελευταίου κατά χρονική σειρά ερευνητικού σκέλους της ΔΔ, ήταν η μελέτη, η εφαρμογή, και ει δυνατόν η βελτιστοποίηση μεθόδου για την διεξαγωγή φωσφοριμετρικού προσδιορισμού ουρανίου σε δείγματα ούρων.

5.3.1 Σημασία Ανάλυσης Δειγμάτων Ούρων

Η συγκέντρωση του ουρανίου στα ούρα είναι ένας αντιπροσωπευτικός δείκτης της πρόσληψής του από τον ανθρώπινο οργανισμό. Η έκθεση στο ουράνιο αφορά κυρίως τους εργαζόμενους στην βιομηχανία του κύκλου παραγωγής πυρηνικού καυσίμου [43] και στους στρατιώτες που λαμβάνουν μέρος σε στρατιωτικές επιχειρήσεις όπου χρησιμοποιείται απεμπλουτισμένο ουράνιο [44, 98], αλλά μπορεί να επεκταθεί και στον γενικότερο πληθυσμό, καθώς η κύρια δίοδος στον ανθρώπινο οργανισμό του ευρισκόμενου – σε μικρές ποσότητες αλλά εν αφθονία – στο περιβάλλον ουρανίου είναι μέσω της κατάποσης [99], και το ουράνιο βρίσκεται, είτε φυσικά, είτε λόγω ανθρώπινης παρέμβασης, στο νερό, στο έδαφος και στις τροφές. Ενδεικτικά αναφέρεται πως η μέση ημερήσια πρόσληψη ουρανίου υπολογίζεται στα 1-2 μg από την τροφή, και στο 1.5 μg από το νερό [100].

Μια ενδεικτική τιμή συγκέντρωσης στον μη εκτεθειμένο λόγω εργασίας στο ουράνιο πληθυσμό είναι δύσκολο να προσδιορισθεί, καθώς οι παράγοντες που επηρεάζουν την απέκκριση ουρανίου μέσω φυσικής ανθρώπινης βιολογικής δραστηριότητας είναι πολυάριθμοι. Πέραν της φυσιολογίας του κάθε οργανισμού, ενδεικτικά αναφέρονται η ηλικία, το φύλλο, η περιοχή διαμονής και ούτω καθ' εξής. Σε κάθε περίπτωση, όπως και με τις τιμές ορίων ασφάλειας που έχουν θεσπιστεί από τους αρμόδιους οργανισμούς για την συγκέντρωση ουρανίου στο πόσιμο νερό (βλέπε ενότητα §5.2.1.1), η Διεθνής Επιτροπή Ραδιοπροστασίας (ICRP) έχει θεσπίσει για τον μέσο, μη εκτεθειμένο επαγγελματικά και διαμένοντα σε περιοχή χαμηλής μέσης συγκέντρωσης ουρανίου στο περιβάλλον, άνθρωπο ως φυσιολογικό εύρος τιμών συγκέντρωσης ουρανίου στα ούρα από 50 ppt έως 500 ppt (ng/L), ενώ αναλόγως της γεωγραφικής περιοχής, αυτό το εύρος μπορεί να επεκταθεί έως και τα 3 ppt (μg/L) [101]. Στην βιομηχανία παραγωγής πυρηνικού καυσίμου από την άλλη πλευρά, για τα εκτεθειμένα για επαγγελματικούς λόγους άτομα έχει υιοθετηθεί ως όριο λήψης μέτρων περίπου το 1 ppt (μg/L) [102].

Σχετικές έρευνες συνάδουν με το πνεύμα θέσπισης τόσο ευρέων διαστημάτων από την ICRP. Ισραηλινοί ερευνητές θεωρούν ως «κανονικό» επίπεδο συγκέντρωσης ουρανίου στα ούρα μη εκτεθειμένου πληθυσμού τα 10 ppt [103], έρευνες στην Βαυαρία υπολογίζουν την μέση συγκέντρωση στο πληθυσμιακό δείγμα στα 23 ppt [99], στην Βρετανία ανεβαίνει μέχρι τα 40 ppt [104], ενώ έρευνες σε ανάλογα πληθυσμιακά δείγματα από την Φινλανδία, όπου τα τοπικά περιβαλλοντικά νερά είναι συνήθως πλούσια σε περιεκτικότητα ουρανίου [92], ανεβάζουν την τοπική μέση τιμή στα 424 ppt [105]. Ανάλογες έρευνες με στοιχεία για τον ελληνικό πληθυσμό δεν απαντώνται στην βιβλιογραφία.

5.3.2 Χημική Επεξεργασία Δειγμάτων Ούρων

Τα βιολογικά δείγματα αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία δειγμάτων προοριζόμενων για φωσφοριμετρία, καθώς διαθέτουν ιδιαίτερα σύνθετες μήτρες που αφενός περιέχουν πολύ ισχυρούς αποσβέστες της επιθυμητής φωτοφωταύγειας, αφετέρου διαθέτουν πλήθος οργανικών ενώσεων που συνεισφέρουν ανεπιθύμητη φωτοφωταύγεια παρεμβολής. Οπότε, οποιαδήποτε απόπειρα φωσφοριμετρικού προσδιορισμού ενός αναλύτη σε βιολογικό δείγμα άνευ κατάλληλης επεξεργασίας έχει ατυχή, ή το λιγότερο παραπλανητική κατάληξη. Φυσικά τα δείγματα ούρων, που αποτελούν και το αντικείμενο ενδιαφέροντος αυτής της ενότητας, δεν αποτελούν εξαίρεση. Η εμπειρία διαχείρισης σύνθετων μήτρων που αποκομίσθηκε κατά την διεξαγωγή ανάλυσης των περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού, ιδιαίτερα των πολύ ρυπασμένων βρόχινων δειγμάτων, αποτέλεσε τεχνογνωσιακή βάση για την μελέτη, και εφαρμογή ανάλογων μεθόδων επεξεργασίας δειγμάτων, κατάλληλων για φωσφοριμετρικό προσδιορισμό ουρανίου στα ούρα.

Τα πρωτόκολλα χημικής επεξεργασίας για την διάλυση των πολύπλοκων μήτρων των δειγμάτων ούρων ποικίλλουν στην βιβλιογραφία, και μια συνοπτική περιγραφή τους δίνεται στην ενότητα §2.5.4.2. Στην παρούσα ΔΔ, επιλέχθηκε προς εμβάθυνση μια μέθοδος που αναπτύχθηκε ειδικά για χρήση με την ΚΡΑ, η εφεξής επονομαζόμενη μέθοδος Moore, που δημοσιεύθηκε το 1991 από την L. Moore [66]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου σε σχέση με τις υπόλοιπες, που ώθησε στην τελική πρόκρισή της για περαιτέρω μελέτη και προσαρμογή στα δεδομένα των πρακτικών του Εργαστηρίου, ήταν η χρήση μόνο υγρής διάλυσης, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες που πρότειναν συνδυασμό υγρής και ξηρής διάλυσης, ώστε να περιοριστούν στο ελάχιστο δυνατό οι εμπλεκόμενες διαδικασίες, αλλά και ο χρόνος περαίωσης. Άλλωστε, ένα από τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου ΚΡΑ, όπως φάνηκε και

στην προηγούμενη ενότητα, είναι η ταχύτητα εκτίμησης της τελικής συγκέντρωσης ουρανίου ενός δείγματος.

5.3.2.1 Εφαρμογή Μεθόδου Επεξεργασίας Moore

Η μέθοδος χημικής επεξεργασίας Moore [66] σχεδιάστηκε ώστε να μετατρέπει σχετικά γρήγορα τις πολύπλοκες βιολογικές μήτρες των δειγμάτων ούρων σε διάλυμα κατάλληλο για χρήση με την ΚΡΑ, και σύμφωνα με το πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος που εφαρμόζεται στο ΕΠΤ, δηλαδή διάλυμα αραιού νιτρικού οξέως κανονικότητας 0.8N (0.8N HNO₃). Συνοπτικά, η μέθοδος περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα ώστε να καταστεί το δείγμα μετρήσιμο: i) την ομογενοποίηση και χώνευση του πρωτογενούς δείγματος ούρων με νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου, ii) κατόπιν την υγρή διάλυσή ενός δείγματός του με νιτρικό και υπερχλωρικό οξύ, και τέλος iii) την φυγοκέντρωση του αραιωμένου με αραιό νιτρικό οξύ υπολείμματος, μετά την οποία το διάλυμα είναι έτοιμο προς μέτρηση.

Η εφαρμογή της μεθόδου περιλαμβάνει την χρήση ενός ιδιαίτερα πτητικού και σχετικά ακριβού αντιδραστήριου, του υπερχλωρικού οξέως (HClO₄). Εναλλακτικά, προτείνεται η αντικατάσταση του με νιτρικό οξύ, το οποίο και τελικά επιλέχθηκε αρχικά προς χρήση στην διαδικασία υγρής διάλυσης. Το νιτρικό οξύ όμως, όπως αποδείχτηκε, δεν επιτελεί επαρκώς το σκοπό του, καθώς το ξηρό υπόλειμμα της υγρής διάλυσης, το οποίο σύμφωνα με την μέθοδο πρέπει να καταλήγει λευκό ώστε να δίνει διαυγές διάλυμα προς μέτρηση, παρέμενε έντονα χρωματισμένο. Μάλιστα η απόχρωση του ξηρού υπολείμματος ήταν κίτρινη, ενώ κιτρινωπά κατέληγαν και τα διαλύματα προς μέτρηση, χρωματισμός που αντενδείκνυται στην ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού [27].

Σε κάθε περίπτωση, οι διερευνητικής φύσεως πρώτες μετρήσεις δειγμάτων ούρων έδιναν συγκεντρώσεις που ενέπιπταν μάλλον τυχαία στα ούτως ή άλλως ευρύτατα διαστήματα «κανονικών» τιμών. Υποψίες κινούσαν οι πολύ χαμηλοί *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης* των μετρήσεων, όπως φαίνεται και στον Πίν. 5.15 όπου παρατίθενται ενδεικτικές μετρήσεις δειγμάτων ούρων με κωδικές ονομασίες 090429ο302 και 090505ο303, των οποίων το R^2 παίρνει τιμή μικρότερη του 0.9 και στις δύο περιπτώσεις, αποτελώντας ένδειξη φτωχών ποιοτικά μετρήσεων. Σημειωτέον πως οι συγκεντρώσεις στον Πίν. 5.14 δεν αφορούν στο πρωτογενές δείγμα, αλλά στο επεξεργασμένο, προ της αναγωγής στον αρχικό όγκο. Ο συντελεστής αναγωγής χονδρικά ήταν ίσος με 1.2, δηλαδή η συγκέντρωση ²³⁸U στο πρωτογενές δείγμα ήταν περίπου το 120% της μετρούμενης.

Τα παραπλανητικά αποτελέσματα αποκαλύφθηκαν όταν δοκιμάστηκε με την ίδια μέθοδο να προσδιορισθεί ιχνηθετημένο με γνωστή ποσότητα ουρανίου δείγμα ούρων που το καθιστούσε σύμφωνα με υπολογισμούς διάλυμα συγκέντρωσης περίπου 70 ppb ^{238}U . Η μέτρησή του όμως (κωδικός μέτρησης 090505o302) έδωσε συγκέντρωση της ίδιας τάξης μεγέθους με τα μη ιχνηθετημένα δείγματα, και με ακόμα χαμηλότερο *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης*. Κατέστη λοιπόν εμφανές πως η μέθοδος Moore, τουλάχιστον με τον τρόπο που εφαρμόστηκε δεν εξασφάλιζε μετρητική αξιοπιστία. Η ευθύνη αποδόθηκε στην πολυπλοκότητα της μεθόδου και στα πολλά στάδια στα οποία συνίσταται, ενώ αναμφίβολα ρόλο έπαιξε και η επιλογή χρήσης νιτρικού οξέος (HNO_3) αντί του υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) για την υγρή διάλυση των δειγμάτων, που απεδείχθη ανεπαρκώς δραστικό.

5.3.2.2 Παραλλαγή Μεθόδου Επεξεργασίας Moore του ΕΠΤ

Στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ λοιπόν, με βάση την αποκομισθείσα εμπειρία στην διαχείριση σύνθετων μίτρων και τα πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, ειδικά στην βελτίωση των ποιοτικών δεικτών των μετρήσεων, η μέθοδος χημικής επεξεργασίας της L. Moore [66] παραλλάχθηκε ελαφρώς, σε μια προσπάθεια ποιοτικής βελτίωσης των μετρήσεων. Στην συνέχεια της ενότητας περιγράφεται η μέθοδος που εν τέλει παγιώθηκε ως βέλτιστη για εφαρμογή στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως κατέληξε μετά από πληθώρα δοκιμαστικών μετρήσεων δειγμάτων ούρων. Το τελικό κριτήριο για την ορθότητα της εφαρμογής της παραλλαγμένης μεθόδου αποτέλεσε η επιτυχής μέτρηση δείγματος ούρων ραδιοτοξικολογικής άσκησης διασύγκρισης για το οποίο θα γίνει λόγος στην ενότητα §5.3.4.

Στην παραλλαγή της μεθόδου Moore που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ και εφαρμόστηκε στα δείγματα ούρων που θα περιγραφούν στην συνέχεια, αφαιρέθηκε από την πρωτότυπη μέθοδο το στάδιο της φυγοκέντρωσης, διότι περιέπλεκε σημαντικά την διαδικασία χωρίς να προσφέρει προφανές αντισταθμιστικό όφελος, ενσωματώθηκε η μέθοδος προσθήκης εσωτερικού προτύπου, για να εξασφαλίζεται ότι το μετρούμενο μέγεθος προσδιορίζεται τουλάχιστον προσεγγιστικά, ενώ έγινε χρήση του πιο δραστικού υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) για την υγρή διάλυση. Τέλος συμπεριλήφθηκε η πρόβλεψη για εφαρμογή αραίωσης του τελικού διαλύματος προς μέτρηση, που αποδεδειγμένα, όπως έχει πολλάκις αναφερθεί στο παρόν κεφάλαιο, βελτιώνει ποιοτικά μια μέτρηση.

Προεργασία, Υλικά και Αντιδραστήρια

Τα απαραίτητα αντιδραστήρια για την παραλλαγή της μεθόδου επεξεργασίας Moore που εφαρμόσθηκε είναι τα ίδια με το αυθεντικό πρωτόκολλο, δηλαδή:

- πυκνό νιτρικό οξύ (16N HNO₃)
- πυκνό υδροχλωρικό οξύ (12N HCl)
- πυκνό υπερχλωρικό οξύ (10N HClO₄)
- υπεροξείδιο του υδρογόνου (30% H₂O₂)
- διάλυμα νιτρικού οξέως 0.8N HNO₃
- απιονισμένο νερό (H₂O)

Τα απαραίτητα υλικά είναι:

- ένα γυάλινο δοχείο ζέσης (beaker) χωρητικότητας 1000 mL
- τουλάχιστον τρία ποτήρια ζέσης χωρητικότητας 50 mL
- τουλάχιστον δυο ποτήρια ζέσης χωρητικότητας 25 mL
- κατάλληλες ύαλους ωρολογίου για όλα τα δοχεία ζέσης
- θερμαντικές εστίες με μαγνητικό αναδευτήρα
- πιπέτα ακριβείας (Σχ. 3.15, Κεφάλαιο 3)
- διαβαθμισμένες πιπέτες μιας χρήσης, χωρητικότητας 3 mL

Η προεργασία της μεθόδου, όπως και με την μέθοδο ASTM, περιλαμβάνει την επεξεργασία των ποτηριών ζέσης τα οποία προορίζονται για το δείγμα και τα αντιδραστήρια, σε λουτρό νιτρικού οξέος για την αποφυγή εμφάνισης του φαινομένου έκπλυσης φυσικού ουρανίου από τα γυάλινα τοιχώματα (βλέπε ενότητα §4.1.2.3). Για την χημική επεξεργασία δειγμάτων που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: Nitric Acid 65% (HNO₃) της Riedel-De Haën (Κωδικός Προϊόντος 30709), Hydrochloric Acid 37% (HCl) της Riedel-De Haën (Κωδικός Προϊόντος 30721), Perchloric Acid 70% της Sigma Aldrich (Κωδικός Προϊόντος 77230), και Hydrogen Peroxide 30% (H₂O₂) της Merck (Κωδικός Προϊόντος 1.07210.1000).

Διαδικασία Χημικής Επεξεργασίας

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου που εφαρμόστηκε δεν διαφέρει από την πρωτότυπη μέθοδο Moore, περιλαμβάνει δηλαδή ομογενοποίηση και χώνευση του πρωτογενούς δείγματος, ως εξής:

1. Καταγράφεται το βάρος του γυάλινου δοχείου ζέσης του πρωτογενούς δείγματος ούρων. Συνιστάται να ζυγίζεται μαζί με την ύαλο ωρολογίου (watch glass) που θα καλύπτει το δοχείο ζέσης, ώστε να μην χρειάζεται να αφαιρείται η ύαλος σε κάθε ζύγιση.
2. Μεταφέρονται περίπου 400 mL πρωτογενούς δείγματος ούρων στο δοχείο ζέσης. Το δοχείο ζυγίζεται ξανά, και καταγράφεται το καθαρό βάρος του πρωτογενούς δείγματος (m_1).
3. Προστίθενται στο δοχείο ζέσης περίπου 50 mL 16N HNO₃, 50 mL 12N HCl και 5 mL 30% H₂O₂.
4. Προστίθεται στο δοχείο ζυγισμένο μαγνητάκι ανάδευσης, και καταγράφεται το ολικό βάρος δοχείου-υάλου-δείγματος-μαγνήτη.
5. Το δοχείο ζέσης τοποθετείται καλυμμένο με την ύαλο στην θερμαντική εστία, η οποία ρυθμίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 50-70°C), και με ενεργοποιημένη την μαγνητική ανάδευση σε ήπια ένταση.
6. Το δείγμα αφήνεται να ομογενοποιηθεί και να χωνευθεί για τουλάχιστον 8-10 ώρες, ει δυνατόν και παραπάνω.

Το επόμενο στάδιο, αποτελεί το κυρίως μέρος της χημικής επεξεργασίας, και περιλαμβάνει την υγρή διάλυση μικρού δείγματος από το ομογενοποιημένο πρωτογενές δείγμα, εφεξής αποκαλούμενο ως δευτερογενές δείγμα ούρων. Και αυτό το στάδιο εφαρμόζεται όπως περιγράφεται στην μέθοδο Moore [66], με την διαφορά ότι γίνεται εις διπλούν, καθώς εφαρμόζεται παράλληλα η μέθοδος προσθήκης εσωτερικού προτύπου, όπως με τα δείγματα βρόχινων νερών που περιγράφηκε στην ενότητα §5.2.5.4. Σημειωτέον πως για την αποφυγή χαμηλού συντελεστή απόδοσης, αποφασίσθηκε να χρησιμοποιείται ιχνηθέτης με συγκέντρωση παραπλήσιας τάξης μεγέθους με αυτήν που αναμένεται να έχει το δείγμα ούρων. Μετά το πέρας του Βήματος 6, η συνέχεια της χημικής επεξεργασίας έχει ως εξής:

7. Απενεργοποιείται η θέρμανση στην θερμαντική εστία και το δευτερογενές δείγμα αφήνεται να κρυώσει αναδευόμενο (δηλαδή με ενεργή την λειτουργία ανάδευσης).

8. Μόλις το δοχείο ζέσης αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίζεται ξανά, και υπολογίζεται το νέο καθαρό βάρος του δευτερογενούς (ομογενοποιημένου) δείγματος ούρων (m_2).
9. Ζυγίζονται δυο επεξεργασμένα ποτήρια ζέσης των 50 mL μαζί με τις υάλους τους, αναγράφεται για ποιο δείγμα προορίζεται το καθένα (ιχνηθετημένο και μη) και καταγράφονται οι μάζες τους.
10. Απομαστεύονται δυο δείγματα όγκου περίπου 6.3 mL έκαστο από το δευτερογενές δείγμα, μεταφέρονται στα ποτήρια ζέσης, και ζυγίζονται ώστε να προκύψουν οι όγκοι δείγματος προς ανάλυση (m_3 και m_3' για το ιχνηθετημένο).
11. Στο δείγμα που προορίζεται για ιχνηθέτηση, προστίθεται ιχνηθέτης, και το ποτήρι ζυγίζεται για να προκύψει ογκομετρικά η μάζα του ιχνηθέτη (m_s).
12. Στα δυο ποτήρια ζέσης προστίθενται 2 mL νιτρικό οξύ (16N HNO₃) και 5 mL υπερχλωρικό οξύ (10N HClO₄). Η πρόσθεση HClO₄ γίνεται με εξαιρετική προσοχή.
13. Τα δείγματα καλύπτονται και τοποθετούνται στην θερμαντική εστία, της οποίας η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά, παρακολουθώντας την βράση των διαλυμάτων υπό διάλυση. Θερμοκρασία στόχος είναι περίπου οι 250-300 C.
14. Τα δείγματα εξατμίζονται μέχρι ξηρού.

Σε αυτήν την φάση η παράλληλη επεξεργασία των δύο δειγμάτων συνιστάται να διακόπτεται και το κάθε δείγμα να αναλαμβάνεται χωριστά. Η συνέχεια της περιγραφής της μεθόδου αφορά στο μη ιχνηθετημένο δείγμα, αλλά εφαρμόζεται με τον ίδιο τρόπο και στο ιχνηθετημένο. Έτσι:

15. Το λευκό υπόλειμμα της διάλυσης στο ποτήρι ζέσης, διαλύεται με 5 mL 0.8N HNO₃ και τοποθετείται σε χαμηλή φωτιά σε θερμαντική εστία, όπου αναδεύεται ελαφρώς ώσπου να διαλυθεί πλήρως.
16. Ζυγίζεται το ποτήρι ζέσης και καταγράφεται η μάζα του προϊόντος διαλύματος (m_4).
17. Απομαστεύεται 1 mL από το διάλυμα για μέτρηση με την ΚΡΑ.

Η απομαστευμένη ποσότητα κανονικά είναι έτοιμη προς μέτρηση με την μονάδα ΚΡΑ, όπως προβλέπει η μετρητική διαδικασία (βλέπε ενότητα §5.1.1.2). Παρόλα ταύτα, εάν κρίνεται απαραίτητο, και για να τοποθετηθεί η μέτρηση στην ασφαλή πλευρά, γίνεται να προστεθεί και άλλο ένα στάδιο στην διαδικασία, αυτό της αραιώσης, προς βελτίωση των ποιοτικών δεικτών της μέτρησης. Έτσι:

18. Σε επεξεργασμένο ποτήρι ζέσης των 25 mL, αφού ζυγιστεί και καταγραφεί η μάζα του, προστίθενται 4 mL 0.8N HNO₃ και το ποτήρι ζυγίζεται ξανά. Η διαδικασία αυτή συνιστάται να είναι ολοκληρωμένη πριν το Βήμα 15.
19. 1 mL από το διάλυμα του Βήματος 16 μεταφέρεται στο ποτήρι ζέσης των 25 mL, και το ποτήρι ζυγίζεται ξανά για να υπολογιστεί η μάζα του μετρούμενου δείγματος (m_5) από την ολική μάζα του αραιωμένου διαλύματος (m_6).
20. Το αραιωμένο διάλυμα είναι έτοιμο προς μέτρηση με την προβλεπόμενη διαδικασία (βλέπε ενότητα §5.1.1.2).

Παρατηρήσεις Σχετικά με την Χημική Επεξεργασία

Όπως και με την μέθοδο ASTM, έτσι και στην μέθοδο που εφαρμόζεται για τα δείγματα ούρων, για να αποφευχθεί επικόλληση του ουρανίου στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσης στο βήμα πριν την μέτρηση του, συνιστάται ο χρόνος που μεσολαβεί από την αραιώση μέχρι να μεταφερθεί 1 mL διαλύματος από το ποτήρι στο φιαλίδιο μέτρησης (φιαλίδιο χαλαζία), να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Εν γένει, οι ζυγίσεις από το Βήμα 16 και μετά είναι προαιρετικές, καθώς συνεισφέρουν ελάχιστα στην ακρίβεια της μέτρησης, και μόνο εάν επιλεγεί να διενεργηθεί αραιώση του δείγματος προς μέτρηση. Σε κάθε περίπτωση, στο υπολογιστικό σκέλος που θα περιγραφεί στην συνέχεια, οι τιμές $m_4 = 5$, $m_5 = 1$ και $m_6 = 5$ αποδίδουν επαρκώς τις μεταβολές στον όγκο σε περίπτωση αραιώσης. Σε περίπτωση που δεν διενεργηθεί αραιώση εξυπακούεται πως ισχύει $m_6 = 1$.

Η χρήση του υπερχλωρικού οξέως (HClO₄) απαιτεί αμέριστη προσοχή κατά την διάρκεια της υγρής διάλυσης (Βήμα 12) καθώς είναι πιθανό εσωτερικά του καλυμμένου ποτηριού ζέσης η πίεση να αυξηθεί στιγμιαία σε τέτοιο βαθμό που να προκαλέσει έκρηξη, με ό,τι αυτό συνεπάγεται για το πείραμα, αλλά κυρίως την ασφάλεια του ερευνητή. Για αυτόν τον λόγο η αύξηση της θερμοκρασίας της θερμαντικής εστίας πρέπει να γίνεται σταδιακά και όχι απότομα. Η επικινδυνότητα

της χρήσης υπερχλωρικού οξέως αντισταθμίζεται από την ικανότητα που διαθέτει το εν λόγω οξύ να αφήνει κατάλευκο ξηρό υπόλειμμα, ιδανικό για φωσφοριμετρία.

Συνακόλουθοι Υπολογισμοί

Η απόδοση ε της μετρητικής διαδικασίας που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου (βλέπε ενότητα §5.2.5.4), υπολογίζεται από την Εξ. 5.7. Οι μεταβλητές m και m_s της εξίσωσης αντιστοιχούν στις μάζες m_3' και m_s των Βημάτων 10 και 11 της μεθόδου Moore αντίστοιχα. Ο τελικός υπολογισμός της συγκέντρωσης ^{238}U στο πρωτογενές δείγμα C γίνεται με αναγωγή της μετρούμενης συγκέντρωσης $C_{\text{ΚΡΑ}}$ από την μονάδα ΚΡΑ στον αρχικό όγκο μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$C = \frac{m_2 \times m_4 \times m_6}{m_1 \times m_3 \times m_5} \times \frac{1}{\varepsilon} \times C_{\text{ΚΡΑ}} \quad (\text{Εξ. 5.11})$$

| | |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| όπου C | συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος |
| $C_{\text{ΚΡΑ}}$ | αποτέλεσμα μέτρησης μονάδας ΚΡΑ-11 |
| ε | συντελεστής απόδοσης μετρητικής διαδικασίας |
| m_1 | καθαρή μάζα πρωτογενούς δείγματος (Βήμα 2) |
| m_2 | καθαρή μάζα δευτερογενούς δείγματος (Βήμα 8) |
| m_3 | καθαρή μάζα δείγματος προς υγρή διάλυση (Βήμα 10) |
| m_4 | μάζα τελικού επεξεργασμένου δείγματος προς μέτρηση (Βήμα 16) |
| m_5 | μάζα τελικού δείγματος προς αραίωση (Βήμα 19) |
| m_6 | μάζα τελικού αραιωμένου διαλύματος προς μέτρηση (Βήμα 19) |

Η συνοδευτική σχετική αβεβαιότητα $\delta C/C$ της συγκέντρωσης C μιας μέτρησης ενός δείγματος ούρων με την περιγραφείσα μέθοδο αποδίδεται επαρκώς από την Εξ. 5.10, καθώς η συνεισφορά των ζυγίσεων στην ολική αβεβαιότητα είναι αμελητέα, επομένως είτε ένας όρος αβεβαιότητας μάζας συμπεριληφθεί, είτε δύο όπως στην Εξ. 5.10 (m και m_s), είτε οκτώ όπως εν προκειμένω ($m_1, m_2, m_3, m_3', m_4, m_5, m_6$ και m_s), το αποτέλεσμα θα επηρεαστεί ελάχιστα.

5.3.3 Μετρήσεις Δειγμάτων Μη Εκτεθειμένου Πληθυσμού

Η μέθοδος που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα, εφαρμόστηκε σε δείγμα ούρων του γράφοντος (άρρεν, ετών 30), εφεξής «Δείγμα ΑΒΕ», και σε δείγμα ούρων ενός ακόμα μέλους του προσωπικού του ΕΠΤ-ΕΜΠ (άρρεν, ετών 31), εφεξής «Δείγμα ΔΙΚ». Η συλλογή των πρωτογενών δειγμάτων διενεργήθηκε σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας περίπου 1 L (Σχ. 5.21) κατά την διάρκεια μιας ημέρας.

Σημειωτέον πως δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην συλλογή δείγματος μια ολόκληρης ημέρας, και όχι απλά μέχρι να συλλεχθεί επαρκής ποσότητα για την ανάλυση, καθώς η συλλογή δείγματος ούρων αποτελεί κρίσιμο σκέλος της μετρητικής διαδικασίας.

5.3.3.1 Συλλογή Δειγμάτων Ούρων και Επεξεργασία

Η σημαντικότητα του τρόπου συλλογής έγκειται στο ότι η συγκέντρωση ουρανίου στα ούρα επηρεάζεται από μια απρόβλεπτη παράμετρο, την νεφρική λειτουργία του δότη, η οποία αφενός διαφοροποιείται από άτομο σε άτομο, αφετέρου για το ίδιο άτομο δεν είναι σταθερή κατά την διάρκεια της ημέρας. Επιπλέον, επενέργεια διουρητικών παραγόντων όπως η κατανάλωση καφέ και αλκοόλ, μπορεί να αλλοιώσει την μετρούμενη συγκέντρωση σε ένα δείγμα. Για τον λόγο αυτό, συνιστάται η συλλογή ημερήσιας έκκρισης (diurnal excretion), ώστε να κανονικοποιείται η νεφρική λειτουργία και ο ρυθμός έκκρισης ουρανίου βάσει του κιρκάδιου (ημερήσιου) κύκλου που παίζει ρυθμιστικό ρόλο στις φυσιολογικές λειτουργίες των έμβιων όντων. Με βάση την μέση ημερήσια έκκριση που τοποθετείται γύρω στα 1.5 L ημερησίως [102], ορίζονται και τα συνιστώμενα όρια συγκέντρωσης ουρανίου στα ούρα.

Όλα τα ανωτέρω αποτελούν εμπειρική γνώση που αποκτήθηκε μετά από πολυάριθμες απόπειρες συλλογής και μέτρησης δειγμάτων ούρων, όπου υπήρχε ανακολουθία στον τρόπο συλλογής και φύλαξης των δειγμάτων, οδηγώντας σε δυσερμήνευτα αποτελέσματα, καίτοι προερχόμενα από ποιοτικά άριστες μετρήσεις. Τα προβλήματα αντιμετωπίστηκαν ακολουθώντας αυστηρότερη γραμμή στον τρόπο συλλογής των δειγμάτων «Δείγμα ΑΒΕ» και «Δείγμα ΔΙΚ», ήτοι την συλλογή ημερήσιας ποσότητας ούρων. Στα συλλεχθέντα δείγματα προστέθηκαν επίσης περίπου 10 mL πυκνό HNO_3 για την καλύτερη διατήρησή τους μέχρι να μετρηθούν.

Η επεξεργασία των δειγμάτων «Δείγμα ΑΒΕ» και «Δείγμα ΔΙΚ» ήταν πανομοιότυπη, όπως περιγράφεται στην ενότητα §5.3.2.2, και παράλληλη. Η περιγραφή που ακολουθεί αφορά στο «Δείγμα ΑΒΕ». Τα δεδομένα για το «Δείγμα ΔΙΚ» αλλά και για το «Δείγμα ΑΒΕ» που θα ακολουθήσουν παρατίθενται στον Πίν. 5.20. Η διαδικασία ξεκίνησε με μεταφορά μάζας $m_1 = 385.3$ g σε δοχείο ζέσης χωρητικότητας 1 L, και φύλαξη του υπολοίπου στο ψυγείο για ενδεχόμενη επαλήθευση. Μετά την προσθήκη των απαραίτητων ποσοτήτων νιτρικού (16N HNO_3) και υδροχλωρικού οξέως (12N HCl) και υπεροξειδίου του υδρογόνου ($30\% \text{H}_2\text{O}_2$), το δείγμα αφέθηκε να ομογενοποιηθεί αναδευόμενο και θερμαινόμενο σε χαμηλή θερμοκρασία περίπου 60°C .

Μετά το πέρας της διαδικασίας ομογενοποίησης, που διήρκεσε συνολικά περί τις 20 ώρες, από το δευτερογενές ομογενοποιημένο δείγμα μάζας $m_2 = 477.0$ g

απομαστεύθηκαν δείγματα $m_3 = 6.9625$ g και $m_3' = 6.9324$ g τα οποία μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσης χωρητικότητας 50 mL, και στα οποία αποδόθηκαν οι χαρακτηρισμοί «ABE I» και «ABE II» αντίστοιχα. Στο «ABE II» προστέθηκε ποσότητα ιχνηθέτη $m_s = 0.1048$ g από το διάλυμα ουρανίου E_Medium_II, ονομαστικής συγκέντρωσης 10010 ± 455 ppt. Τα δείγματα υπέστησαν υγρή διάλυση με πυκνό νιτρικό (HNO_3) και πυκνό υπερχλωρικό οξύ (HClO_4) και έδωσαν λευκό ξηρό υπόλειμμα. Κατά σειρά, το ξηρό υπόλειμμα του «ABE I» διαλύθηκε με 5 mL 0.8N HNO_3 (μάζα $m_4 \approx 5$ g), και κατόπιν της μέτρησής του, ακολούθησε η διάλυση με 5 mL 0.8N HNO_3 του «ABE II» και η μέτρησή του.

5.3.3.2 Αποτελέσματα και Συνακόλουθοι Υπολογισμοί

Διεξάγοντας την μέτρηση του μη ιχνηθετημένου δείγματος «ABE I» με κωδικό 101119o304, και την μέτρηση του ιχνηθετημένου διαλύματος «ABE II» με κωδική ονομασία 101119o306, συγκεντρώθηκαν τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό της απόδοσης ϵ της μετρητικής διαδικασίας, τα οποία είχαν ως εξής:

- από μέτρηση 101119o304 (Πίν. 5.14): $M = 107$ ppt
- από μέτρηση 101119o306 (Πίν. 5.14): $M_s = 299$ ppt
- από Πίν. 5.20: $m = m_3' = 6.932$ g
- από Πίν. 5.20: $m_s = 0.105$ g
- από Πίν. 4.12: $C_s = 10010$ ppt

Αντικαθιστώντας τις ανωτέρω τιμές στην Εξ. 5.7, η απόδοση ϵ της διαδικασίας προκύπτει περίπου ίση με 1.27. Ακολουθως, αντικαθιστώντας στην Εξ. 5.11 τιμές των απαραίτητων μαζών για την αναγωγή στον αρχικό όγκο, η διορθωμένη βάσει απόδοσης συγκέντρωση C_{ABE} του πρωτογενούς δείγματος ουρών είχε ως εξής:

$$C_{ABE} = \frac{477 \times 5 \times 1}{386 \times 6.97 \times 1} \times \frac{1}{1.27} \times 107$$
$$\Rightarrow C_{ABE} \approx 75 \text{ ppt}$$

Αντίστοιχα, οι απαραίτητες τιμές για τον υπολογισμό της συνοδευτικής αβεβαιότητας, μέσω της Εξ. 5.10 είχαν ως εξής:

- ολική αβεβαιότητα 101119o304 (Πίν. 5.14): $\delta M = 9$ ppt
- ολική αβεβαιότητα 101119o306 (Πίν. 5.14): $\delta M_s = 24$ ppt
- ολική αβεβαιότητα E_Medium_II (Πίν. 4.12): $\delta C_s = 455$ ppt

- αβεβαιότητα ψηφιακής ζυγαριάς (Πίν. 4.10): $\delta m = \delta m_s = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$

Υπενθυμίζεται πως η συνεισφορά των όρων της αβεβαιότητας που εισάγουν οι ζυγίσεις είναι αμελητέα. Έτσι, είτε συμπεριληφθεί στην Εξ. 5.10 ο όρος $\delta m/m$, είτε οκτώ φορές ο ίδιος όρος όπως εν προκειμένω, η υπολογιζόμενη αβεβαιότητα δεν επηρεάζεται. Έτσι, αντικαθιστώντας τιμές, η σχετική αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης C_{ABE} υπολογίζεται από την Εξ. 5.10 χονδρικά να είναι ίση με:

$$\left(\frac{\delta C_{\text{ABE}}}{C_{\text{ABE}}} \right) \approx 12\%$$

Με την ίδια διαδικασία, για το «Δείγμα ΔΙΚ», και από τις μετρήσεις με κωδικό 101119ο303 για το «ΔΙΚ I» (μη ιχνηθετημένο επεξεργασμένο δείγμα ούρων) και 101119ο305 για το «ΔΙΚ II» (ιχνηθετημένο επεξεργασμένο δείγμα ούρων), προέκυψαν τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό της απόδοσης ε της μετρητικής διαδικασίας, για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης $C_{\text{ΔΙΚ}}$ του πρωτογενούς δείγματος, και της συνοδευτικής του αβεβαιότητας. Έτσι:

- από μέτρηση 101119ο303 (Πίν. 5.14): $M = 149 \text{ ppt}$
- ολική αβεβαιότητα 101119ο303 (Πίν. 5.14): $\delta M = 12 \text{ ppt}$
- από μέτρηση 101119ο305 (Πίν. 5.14): $M_s = 226 \text{ ppt}$
- ολική αβεβαιότητα 101119ο305 (Πίν. 5.14): $\delta M_s = 18 \text{ ppt}$
- από Πίν. 5.20: $m = m_3' = 6.867 \text{ g}$
- από Πίν. 5.20: $m_s = 0.106 \text{ g}$
- αβεβαιότητα ψηφιακής ζυγαριάς (Πίν. 4.10): $\delta m = \delta m_s = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$
- από Πίν. 4.12: $C_s = 10010 \text{ ppt}$
- ολική αβεβαιότητα E_Medium_II (Πίν. 4.12): $\delta C_s = 455 \text{ ppt}$

Από την Εξ. 5.7, η απόδοση ε της μετρητικής διαδικασίας για το «Δείγμα ΔΙΚ» προκύπτει ίση με 0.50, ενώ από την Εξ. 5.11, η διορθωμένη βάσει απόδοσης συγκέντρωση $C_{\text{ΔΙΚ}}$ του πρωτογενούς δείγματος ούρων είχε ως εξής:

$$C_{\text{ΔΙΚ}} = \frac{507 \times 5 \times 1}{389 \times 7.12 \times 1} \times \frac{1}{0.5} \times 149$$

$$\Rightarrow C_{\text{ΔΙΚ}} \approx 274 \text{ ppt}$$

Τέλος, από την Εξ. 5.10, η σχετική αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης $C_{\Delta IK}$ υπολογίζεται χονδρικά ίση με:

$$\left(\frac{\delta C_{\Delta IK}}{C_{\Delta IK}} \right) \approx 20\%$$

Συνοπτικά, τα αποτελέσματα των αναλύσεων από δυο χαρακτηριστικά δείγματα ούρων μη εκτεθειμένου πληθυσμού έδωσαν συγκέντρωση ^{238}U για το «Δείγμα ΑΒΕ» ίση με 75 ± 9 ppt, ήτοι 0.94 ± 0.11 mBq/L, ενώ για το «Δείγμα ΔΙΚ» η συγκέντρωση ^{238}U βρέθηκε ίση με 274 ± 56 ppt, δηλαδή 3.43 ± 0.69 mBq/L.

5.3.3.3 Αξιολόγηση Αποτελέσματος

Κατ' αρχάς, πρέπει να τονιστεί πως στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ η αξιολόγηση από την σκοπιά της ραδιοπροστασίας και του δοσιμετρικού ελέγχου μέσω της ανάλυσης δειγμάτων ούρων εξαντλείται στο ότι οι ανωτέρω υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις C_{ABE} και $C_{\Delta IK}$ εμπίπτουν στα όρια φυσιολογικών τιμών που ορίζει η Διεθνής Επιτροπή Ραδιοπροστασίας (βλέπε ενότητα §5.3.1), ακόμα και στις ανώτερες και κατώτερες βάσει αβεβαιότητας μέτρησης (σε 1σ) τιμές τους, μιας και $50 \text{ ppt} < (75-9) \text{ ppt}$ και $(75+9) \text{ ppt} < 500 \text{ ppt}$ για το «Δείγμα ΑΒΕ», ενώ αντίστοιχα για το «Δείγμα ΔΙΚ» $50 \text{ ppt} < (274-56) \text{ ppt}$ και $(274+56) \text{ ppt} < 500 \text{ ppt}$.

Από εκεί και πέρα, αντικειμενικός στόχος της ΔΔ δεν ήταν η διεξαγωγή δοσιμετρικού ελέγχου στο προσωπικό του Εργαστηρίου. Αντιθέτως, σκοπός της ΔΔ ήταν η ανάπτυξη της σχετικής μεθοδολογίας ώστε να υπάρχει μελλοντικά η δυνατότητα να διεξαχθούν αξιόπιστες αναλύσεις ουρανίου στα ούρα στο πλαίσιο δοσιμετρικού ελέγχου. Υπό αυτήν την σκοπιά λοιπόν η αξιολόγηση θα επικεντρωθεί στην ποιοτική επίδοση των μετρήσεων, και στην ορθότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου επεξεργασίας δείγματος ούρων. Ελλείπει τιμής αναφοράς για τα δύο δείγματα μη εκτεθειμένου πληθυσμού, τα φυσιολογικά όρια συγκέντρωσης ^{238}U της ICRP αναγκαστικά παίζουν τον ρόλο του κριτηρίου, βάσει του οποίου οι μετρήσεις απέδωσαν τα αναμενόμενα. Μάλιστα, η συγκέντρωση του δείγματος «Δείγμα ΑΒΕ» συνάδει απόλυτα με μέτρηση δείγματος ούρων του ίδιου ατόμου προ 5τίας με άλλη μετρητική τεχνική (α-φασματοσκοπία) όπου είχε προκύψει συγκέντρωση ^{238}U της τάξης των 60 ± 30 ppt [106].

Σε ό,τι αφορά στο «Δείγμα ΔΙΚ», καίτοι μέσα στα φυσιολογικά όρια, είναι εμφανές πως ο φωσφοριμετρικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου υπέφερε από υψηλή αβεβαιότητα, της τάξης του 20%. Ο λόγος για αυτήν την αβεβαιότητα δεν οφείλεται σε κακές ποιοτικά μετρήσεις, οι οποίες άλλωστε όπως φαίνεται και στον

Πίν. 5.15 για τις μετρήσεις με κωδικό 101119ο303 και 101119ο305, είχαν υψηλό *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* και *υψηλές μέσες διάρκειες φωσφορισμού*. Όμως στον Πίν. 20 φαίνεται πως ο συντελεστής απόδοσης ϵ της μετρητικής διαδικασίας για το «Δείγμα ΔΙΚ» ήταν σχετικά χαμηλός ($\epsilon = 0.5$), κάτι που εισήγαγε σφάλμα στην μέτρηση, το οποίο είχε αντίκτυπο στην τελική υπολογιζόμενη αβεβαιότητα της μέτρησης, που ανήλθε στο 20%.

Αντίθετα, στην μέτρηση του δείγματος «Δείγμα ABE» ο υψηλός συντελεστής απόδοσης ϵ της μετρητικής διαδικασίας, κράτησε το σφάλμα στα αναμενόμενα για μια τόσο σύνθετη διαδικασία επίπεδα, ενώ παράλληλα διόρθωσε και την ελαφρώς επηρεασμένη από φωτοφωταύγεια παρεμβολής μέτρηση του μη ιχνηθετημένου δείγματος «ABE I», που όπως φαίνεται στον Πίν. 5.15 έδωσε *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης* στο όριο αποδοχής του 0.96, και *μέση διάρκεια φωσφορισμού* ίση με 369 μs , οριακά δηλαδή πάνω από το συνιστώμενο όριο των 350 μs .

Σε γενικές γραμμές, οι αναλύσεις δειγμάτων ούρων μη εκτεθειμένου πληθυσμού για φωσφοριμετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου, εφαρμόζοντας την παραλλαγμένη μέθοδο Moore που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο ΔΔ, απέδωσε ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς οι μετρήσεις ποιοτικά ήταν άριτες, ενώ τα αποτελέσματα ενέπιπταν στα φυσιολογικά όρια του αρμόδιου φορέα. Για άλλη μια φορά τονίστηκε η συνεισφορά της διόρθωσης εσωτερικού προτύπου στις μετρήσεις με την μονάδα ΚΡΑ-11, ειδικά όταν αφορά σε τόσο χαμηλά ανιχνευτικά επίπεδα, όπως οι μερικές δεκάδες ή οι λίγες εκατοντάδες νανογραμμάρια ανά λίτρο διαλύματος όπου κυμαίνονται τα δείγματα ούρων. Η μεθοδολογία λοιπόν αποδεικνυόταν αποτελεσματική στο να αποδίδει το μετρούμενο μέγεθος, ελλείπει όμως πιστοποιημένης τιμής αναφοράς για τα μετρούμενα δείγματα, ο μόνος τρόπος διακρίβωσης – για ψυχολογικούς κυρίως λόγους – της αξιοπιστίας της ανεπτυγμένης μεθόδου επεξεργασίας για φωσφοριμετρική ανάλυση ήταν η μέτρηση πιστοποιημένου δείγματος ούρων.

5.3.4 Μετρήσεις Δείγματος PROCORAD

Δείγματα ούρων ιχνηθετημένα με ουράνιο δεν διατίθενται στο εμπόριο. Ο μοναδικός οργανισμός που προμηθεύει εργαστήρια με ιχνηθετημένα δείγματα ούρων είναι ο PROCORAD (Association pour la Promotion du Contrôle de Qualité des Analyses de Biologie Médicale en Radiotoxicologie), μόνο για τα μέλη του, και μόνο στο πλαίσιο των ετήσιων ραδιοτοξικολογικών ασκήσεων διασύγκρισης που διοργανώνει [107]. Για τις ανάγκες του πειραματικού έργου της παρούσης ΔΔ εξασφαλίστηκε ευγενεί

φροντίδι της επικεφαλής του Τμήματος Ελέγχου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος (ΕΡΠ) της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΕΕΑΕ), Δρος. Κ. Κεχαγιά, δείγμα ούρων ιχνηθετημένο με ουράνιο, κωδικής ονομασίας PROCORAD «Sample A» και συγκέντρωσης μέχρι 50 ppb όπως όριζαν οι οδηγίες, που διατέθηκε στα μέλη του οργανισμού προς διαπίστωση της μετρητικής τους ικανότητας στο πλαίσιο της ραδιοτοξικολογικής άσκησης διασύγκρισης PROCORAD 2010 (Πίν. 5.20). Με την ολοκλήρωση της άσκησης και την έκδοση της τελικής αναφοράς [108], η ονομαστική συγκέντρωση αναφοράς του δείγματος «Sample A» σε ^{238}U δόθηκε ίση με $0.209 \pm 0.006 \text{ Bq/kg}$, ήτοι $16792 \pm 470 \text{ ppt}$ (βλέπε Παράρτημα και Πίν. 5.1).

Η μέθοδος επεξεργασίας του δείγματος ούρων ήταν η ίδια που εφαρμόστηκε στα δείγματα μη εκτεθειμένου πληθυσμού που αναφέρθηκαν παραπάνω, η οποία περιγράφηκε στην ενότητα §5.3.2.2. Η μόνη διαφοροποίηση επήλθε στην μάζα προς ομογενοποίηση (Βήμα 2), περισσότερο λόγω συμβιβασμού παρά κατ' επιλογήν, καθώς το πρωτογενές δείγμα προς επεξεργασία ήταν σημαντικά μικρότερο αυτού που ορίζει η μέθοδος Moore.

Έτσι από το ιχνηθετημένο δείγμα ούρων PROCORAD «Sample A», μεταφέρθηκε προς χώνεψη και ομογενοποίηση μάζα $m_1 = 102.3 \text{ g}$ σε δοχείο ζέσης και προστέθηκαν τα απαραίτητα οξέα. Μετά το πέρας της διαδικασίας, από το δευτερογενές ομογενοποιημένο δείγμα μάζας $m_2 = 118.2.0 \text{ g}$ απομαστεύθηκαν δείγματα $m_3 = 6.982 \text{ g}$ και $m_3' = 6.985 \text{ g}$ τα οποία μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσης με χαρακτηρισμό «Beaker I» και «Beaker II» αντίστοιχα. Στο «Beaker II» προστέθηκε ποσότητα $m_s = 0.501 \text{ g}$ από το διάλυμα ουρανίου E_High_4, ονομαστικής συγκέντρωσης $398229 \pm 18092 \text{ ppt}$. Τα δείγματα υπέστησαν υγρή διάλυση και το ξηρό τους υπόλειμμα διαλύθηκε με $5 \text{ mL } 0.8\text{N HNO}_3$ ($m_4 = 5 \text{ g}$ περίπου). Από αυτά τα διαλύματα απομαστεύθηκε από 1 mL και μετρήθηκε με την ΚΡΑ, με την προβλεπόμενη διαδικασία (βλέπε ενότητα §5.1.1.2) και για τα δύο δείγματα.

5.3.4.1 Υπολογισμός Συγκέντρωσης

Τα αποτελέσματα των δυο δειγμάτων παρατίθενται στον Πίν. 5.14, με κωδικούς μέτρησης 100531o302 και 100531o303, για το μη ιχνηθετημένο και το ιχνηθετημένο δείγμα αντίστοιχα. Τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό της απόδοσης ϵ της μετρητικής διαδικασίας είχαν ως εξής:

- από μέτρηση 100531o302 (Πίν. 5.14): $M = 28485 \text{ ppt}$
- από μέτρηση 100531o303 (Πίν. 5.14): $M_s = 69136 \text{ ppt}$
- από Πίν. 5.20: $m = m_3' = 6.985 \text{ g}$

- από Πίν. 5.20: $m_s = 0.5012 \text{ g}$
- από Πίν. 4.12: $C_s = 398229 \text{ ppt}$

Αντικαθιστώντας τις ανωτέρω τιμές στην Εξ. 5.7, η απόδοση ϵ της μετρητικής διαδικασίας προκύπτει ίση με 1.42. Ακολουθώντας, με αντικατάσταση τιμών από τον Πίν. 5.20 στην Εξ. 5.11 για την αναγωγή της μετρούμενης συγκέντρωσης στην συγκέντρωση του πρωτογενούς δείγματος, η συγκέντρωσή του PROCORAD «Sample A» σε ^{238}U , είχε ως εξής:

$$C_{\text{Sample A}} = \frac{118.2 \times 4.592 \times 1}{102.3 \times 6.982 \times 1} \times \frac{1}{1.42} \times 28485$$

$$\Rightarrow C_{\text{Sample A}} \approx 15214 \text{ ppt}$$

Αντίστοιχα, οι απαραίτητες τιμές για τον υπολογισμό της συνοδευτικής αβεβαιότητας, μέσω της Εξ. 5.10 είχαν ως εξής:

- ολική αβεβαιότητα 100127w102 (Πίν. 5.14): $\delta M = 1874 \text{ ppt}$
- ολική αβεβαιότητα 100127w103 (Πίν. 5.14): $\delta M_s = 4549 \text{ ppt}$
- ολική αβεβαιότητα E_High_4 (Πίν. 4.12): $\delta C_s = 18092 \text{ ppt}$
- αβεβαιότητα ψηφιακής ζυγαριάς (Πίν. 4.10): $\delta m = \delta m_s = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$

Υπενθυμίζεται πως η συνεισφορά των όρων της αβεβαιότητας που εισάγουν οι ζυγίσσεις είναι αμελητέα. Έτσι, όσες φορές και να συμπεριληφθεί στην Εξ. 5.10 ο όρος $\delta m/m$, η υπολογιζόμενη αβεβαιότητα δεν επηρεάζεται σημαντικά. Έτσι, αντικαθιστώντας τιμές, η σχετική αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή της αρχικής συγκέντρωσης $C_{\text{Sample A}}$ υπολογίζεται από την Εξ. 5.10 χονδρικά να είναι ίση με:

$$\left(\frac{\delta C_{\text{Sample A}}}{C_{\text{Sample A}}} \right) \approx 12\%$$

5.3.4.2 Αξιολόγηση Αποτελέσματος και Απολογισμός Αναλύσεων

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης ούρων του δείγματος «Sample A» με την μονάδα ΚΡΑ-11, συγκρινόμενο με την τιμή αναφοράς από τα επίσημα αποτελέσματα του οργανισμού PROCORAD που παρατίθενται στο Παράρτημα της ΔΔ, ήταν εξαιρετικά ακριβές. Η μετρούμενη συγκέντρωση ^{238}U του δείγματος με την φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ έδωσε $0.190 \pm 0.025 \text{ Bq/kg}$, την ώρα που η τιμή αναφοράς ορίστηκε

ίση με 0.209 ± 0.006 Bq/kg. Η μετρούμενη λοιπόν συγκέντρωση με την ανεπτυγμένη και εφαρμοσμένη στο πλαίσιο της ΔΔ μεθοδολογία βρισκόταν σε συμφωνία με την τιμή αναφοράς ακόμα και σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% ($u\text{-value} = 0.82$), έχοντας ποσοστιαία απόκλιση της τάξης του -9.4% (Πίν. 5.14).

Πέραν της στατιστικής αξιολόγησης, ενδεικτική της επιτυχημένης εκτίμησης είναι η σύγκριση με τα αποτελέσματα για το ίδιο δείγμα από το διαπιστευμένο ραδιοχημικό εργαστήριο του Τμήματος Ελέγχου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας, που εφαρμόζει α-φασματοσκοπική ανάλυση. Στο Σχ. 5.14. παρουσιάζεται συγκριτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων σε σχέση με την τιμή αναφοράς, και στον Πίν. 5.21 παρατίθεται οι ανιχνευμένες συγκεντρώσεις των δυο εργαστηρίων, για να τονιστεί το επίπεδο ακρίβειας που επετεύχθη με την εφαρμοζόμενη μεθοδολογία στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Η επιτυχημένη έκβαση της ανάλυσης ούρων τονίζει και την ορθότητα της μεθόδου επεξεργασίας που βελτιστοποιήθηκε στο πλαίσιο της ΔΔ, ώστε να περιλαμβάνει λιγότερα στάδια επεξεργασίας, ορθότερη επιλογή ιχνηθέτη, η οποία παραμένει αξιόπιστη ακόμα και με μικρότερο σε μάζα πρωτογενές δείγμα. Ο ακριβής υπολογισμός της συγκέντρωσης ^{238}U του δείγματος «Sample A» της άσκησης διασύγκρισης PROCORAD 2010 έκλεισε με τον καλύτερο τρόπο τον κύκλο του πειραματικού έργου της παρούσας ΔΔ, αφήνοντας παρακαταθήκη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ την ανεπτυγμένη μεθοδολογία για την φωσφοριμετρική ανάλυση ουρανίου σε δείγματα ούρων, πιστοποιημένη για την αξιοπιστία της.

5.4 Σύνοψη Κεφαλαίου

Η ανάπτυξη μεθόδων **ποιοτικού ελέγχου** της μετρητικής ακρίβειας και αξιοπιστίας της μονάδας ΚΡΑ-11 ήταν βασική συνιστώσα του ερευνητικού έργου της παρούσας ΔΔ. Στο πλαίσιο αυτό, έγινε αρχικά χρήση των **πρότυπων διαλυμάτων ουρανίου** που παρασκευάστηκαν για το βαθμονομητικό έργο της μονάδας ΚΡΑ-11, ως **δειγμάτων ποιοτικού ελέγχου**, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον ανταποκρίνεται μετρητικά η μονάδα στις ογκομετρικά υπολογισμένες συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων. Μετά τα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, τόσο σε επίπεδο ακρίβειας, όσο και σε επίπεδο ποιοτικών δεικτών μέτρησης, ο έλεγχος επεκτάθηκε χρησιμοποιώντας **περιβαλλοντικά δείγματα νερού**, ήπιου έως ελάχιστου βαθμού ρύπανσης ώστε να μη χρήζουν **χημική επεξεργασία**, για να καταγραφεί η μετρητική επίδοση της μονάδας σε απευθείας μέτρηση περιβαλλοντικών δειγμάτων.

Οι περιβαλλοντικές μήτρες ανέδειξαν το θέμα της **απόσβεσης της φωτοφωταύγειας**, έτσι εφαρμόσθηκε **μέθοδος χημικής επεξεργασίας** κατάλληλη για φωσφοριμετρία, για να αντιμετωπισθούν αποσβεστικοί παράγοντες παρόντες στις περιβαλλοντικές μήτρες, που επηρεάζουν ποιοτικά μια μέτρηση. Τα επεξεργασμένα δείγματα είχαν αναμφίβολα **βελτιωμένη ποιοτική επίδοση**. Η μετρητική ακρίβεια δοκιμάστηκε κατόπιν σε επίσημο επίπεδο μέσω μέτρησης πρότυπων δειγμάτων ουρανίου **ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης**. **Δυο ιχνηθετημένα δείγματα νερού βρύσης** τέθηκαν υπό φωσφοριμετρική ανάλυση, στα οποία διεξήχθη η κατάλληλη χημική επεξεργασία. Η μέτρησή τους με την μονάδα ΚΡΑ-11 έδωσε ακριβέστατα αποτελέσματα, **πιστοποιώντας την μετρητική της αξιοπιστία**.

Παράλληλα με το μετρητικό έργο, η γνώση γύρω από την μετρητική λειτουργία εμπλουτίστηκε με παρατηρήσεις σχετικά με την **επιρροή του λόγου αναφοράς** μιας μέτρησης στην **τελική υπολογιζόμενη συγκέντρωση**, που οδήγησε στην αυστηροποίηση των αποδεκτών ορίων λόγου αναφοράς. Η αυστηροποίηση έδωσε και μια καλή εικόνα της **ωφέλιμης διάρκειας μια βαθμονόμησης** πριν αρχίσει να φθίνει η αξιοπιστία της, που τοποθετήθηκε στις τέσσερις με πέντε ημέρες.

Μετά την πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας οι αναλυτικές δραστηριότητες επεκτάθηκαν με την συμμετοχή σε **ραδιοπεριβαλλοντική έρευνα του ΕΠΤ**, σχετική με τον προσδιορισμό συγκέντρωσης ισοτόπων ουρανίου σε **βρόχινα νερά** από την επιβαρυμμένη από εργοστασιακές δραστηριότητες περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας. Τα δείγματα που προορίζονταν να αναλυθούν με φωσφοριμετρία αποτελούσαν πρόκληση καθώς ήταν εξαιρετικά ρυπασμένα. Εν τέλει, με ένα **συνδυασμό χημικής επεξεργασίας, αραιώσης** αλλά και εφαρμογή της **μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου**, τα αποτελέσματα συνέκλιναν με αυτά των α-φασματοσκοπικών αναλύσεων των ίδιων δειγμάτων, **επιβεβαιώνοντας την ορθότητα** της αναπτυχθείσας και εφαρμοσθείσας μεθοδολογίας, αλλά και **αναδεικνύοντας την πρωτοτυπία** σε ότι αφορά στον **χρόνο περαίωσης** μιας μέτρησης δείγματος ουρανίου με την ΚΡΑ σε σύγκριση με την χρονοβόρα α-φασματοσκοπία.

Τέλος, δοκιμάσθηκε η επέκταση των αναλυτικών δυνατοτήτων της φωσφοριμετρικής διάταξης, πέραν των περιβαλλοντικών, και στα **βιολογικά δείγματα**. Έγιναν πολυάριθμες δοκιμές ανάλυσης **δειγμάτων ούρων** από μη εκτεθειμένο πληθυσμό, εφαρμόζοντας **μέθοδο επεξεργασίας ειδική για ανάλυση ούρων με την ΚΡΑ**. Τα αποτελέσματα ήταν αρχικά αμφιλεγόμενα, οπότε βελτιώθηκε ο **τρόπος συλλογής**, ενώ η μέθοδος επεξεργασίας **προσαρμόσθηκε** στα δεδομένα του Εργαστηρίου και

βελτιστοποιήθηκε. Ακολούθησαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα δειγμάτων ούρων από προσωπικό του Εργαστηρίου τα οποία ενέπιπταν στα **φυσιολογικά όρια**, ενώ η μέθοδος δοκιμάσθηκε με **μέτρηση ιχνηθετημένου δείγματος ούρων από ραδιοτοξικολογική άσκηση διασύγκρισης**, της οποίας το αποτέλεσμα ήταν εξίσου ικανοποιητικό, πιστοποιώντας πάλι σε επίσημο επίπεδο την **μετρητική ακρίβεια** της μονάδας ΚΡΑ-11, και την **αξιοπιστία της μεθοδολογίας** που αναπτύχθηκε και εδραιώθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ.

5.5 Πίνακες Κεφαλαίου

| Δείγματα Ποιοτικού Ελέγχου & Πιστοποίησης | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------|--|--|--|
| Δείγμα | Περιγραφή Δείγματος | | | | Τιμή Συγκέντρωσης Αναφοράς | | | | | |
| | Τύπος Δείγματος | Προέλευση | Μήτρα Διαλύματος | Προσδιορισμός | Συγκέντρωση [mBq/kg] | Συγκέντρωση ²³⁸ U [ppb] | Σχ. Αβεβ. | | | |
| E_Medium_II | Διάλυμα Ουρανίου | παρασκευασμένο στο ΕΠΤ | 0.8N HNO ₃ | ΕΠΤ, ογκομετρικός | 100 | 10.0 | 4.55% | | | |
| D_Medium_II | Διάλυμα Ουρανίου | παρασκευασμένο στο ΕΠΤ | 0.8N HNO ₃ | ΕΠΤ, ογκομετρικός | 200 | 13.9 | 4.54% | | | |
| E_Medium_I | Διάλυμα Ουρανίου | παρασκευασμένο στο ΕΠΤ | 0.8N HNO ₃ | ΕΠΤ, ογκομετρικός | 23700 | 1894.2 | 4.54% | | | |
| D_Medium_I | Διάλυμα Ουρανίου | παρασκευασμένο στο ΕΠΤ | 0.8N HNO ₃ | ΕΠΤ, ογκομετρικός | 30000 | 2399.9 | 4.54% | | | |
| W RC008 | Διάλυμα Ουρανίου | παρασκευασμένο στο ΕΠΤ | περίπου 1N HNO ₃ | ΕΠΤ, γ-φασματοσκοπικός | 34500 | 2760.0 | 13.04% | | | |
| Καρβουνάρι | Φυσικό Νερό | φυσική Πηγή, Αρκαδία, Πελοπόννησος | H ₂ O | ΕΠΤ, α-φασματοσκοπικός | 14.1 | 1.1 | 26.24% | | | |
| Δίκτυο ΕΜΠ | Φυσικό Νερό | Δίκτυο Ύδρευσης ΕΜΠ, Ζωγράφου, Αττική | H ₂ O (περίπου 1N HNO ₃) | ΕΠΤ, α-φασματοσκοπικός | 25.0 | 2.0 | 7.20% | | | |
| Sample 01 | Πρότυπο Διάλυμα Νερού | Δείγμα Διασύγκρισης ALMERA | H ₂ O (περίπου 1N HNO ₃) | ALMERA, α-φασματοσκοπικός | 360.0 | 28.9 | 2.78% | | | |
| Sample 02 | Πρότυπο Διάλυμα Νερού | Δείγμα Διασύγκρισης ALMERA | H ₂ O (περίπου 1N HNO ₃) | ALMERA, α-φασματοσκοπικός | 1250.0 | 100.4 | 3.20% | | | |
| Sample A | Πρότυπο Διάλυμα Ούρων | Δείγμα Διασύγκρισης PROCORAD | Ούρα (περίπου 1N HNO ₃) | PROCORAD, α-φασματοσκοπικός | 209.0 | 16.8 | 2.87% | | | |

Πίνακας 5.1 - Διαλύματα ουρανίου, περιβαλλοντικά δείγματα και πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο ελέγχου μετρητικής ποιότητας και πιστοποίησης της μονάδας ΚΡΑ-11.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμονόμηση D_Series_a | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|------------|---------------------|--------|---------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Προγινώφη Δείγματος | Τιμή Μετρησης [μρί] | | Τιμή Αναφοράς [μρί] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αξεβαίσιμης | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ο.Δ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| 080610u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml C_Low_4 (4.59e-04 ppm) | 547 | 44 | 459 | 21 | 19.2% | Κανονιστική | Σημαντική | Αποδεκτή |
| 080610u003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml C_Low_5 (1.41e-03 ppm) | 1625 | 132 | 1406 | 64 | 13.5% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 080612u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Medium_I (2399909ppb) | 2967919 | 191321 | 2399909 | 108956 | 23.7% | Αυτός έλεγχος | Σημαντική | Απορριπτή |
| Βαθμονόμηση D_Series_b | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Προγινώφη Δείγματος | Τιμή Μετρησης [μρί] | | Τιμή Αναφοράς [μρί] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αξεβαίσιμης | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ο.Δ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| 080613u003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Series_Medium_I (2399909ppb) | 2278014 | 149406 | 2399909 | 108956 | -5.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| Βαθμονόμηση D_Series_e | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Προγινώφη Δείγματος | Τιμή Μετρησης [μρί] | | Τιμή Αναφοράς [μρί] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αξεβαίσιμης | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ο.Δ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| 081029u005 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium III C_Series | 52 | 9 | 70 | 3 | -25.4% | Αυτός έλεγχος | Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081029u006 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium III C_Series (Repeat) | 174 | 39 | 70 | 3 | 148.0% | Mn-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτή |
| 081029u007 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium II D_Series | 45740 | 938 | 13913 | 632 | 13.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081029u008 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium I D_Series | 2595187 | 154062 | 2399909 | 108956 | 8.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081029u010 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Low_1 (5.03e-05ppm) | 71 | 6 | 50 | 2 | 41.1% | Mn-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτή |

Πίνακας 5.2 - Μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμονόμηση με την Σειρά D, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμονόμηση D_Series_g | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|--------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| 081104u004 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium I/IC-Series (70ppt Nominally) | 76 | 4 | 70 | 3 | 8.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081104u005 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium II D-Series (13913 ppt Nom.) | 14984 | 849 | 13913 | 632 | 7.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081104u006 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Medium I D-Series (2399909ppt Nom.) | 2681300 | 151241 | 2399909 | 108956 | 11.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081104u007 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_High_5 (1070213ppt Nom.) | 1183884 | 66778 | 1070213 | 48588 | 10.6% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

| Βαθμονόμηση D_Series_j | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|--------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| 081119u004 | 1.5ml uraplex + 1.0ml D_High_5 (1070213ppt nominally) | 1117354 | 62305 | 1070213 | 48588 | 4.4% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081119u005 | 1.5ml uraplex + 1.0ml D-Set Medium II (13913ppt) | 13944 | 781 | 13913 | 632 | 0.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081119u006 | 1.5ml uraplex + 1.0ml D-Set Medium I (2399909ppt) | 2346485 | 130891 | 2399909 | 108956 | -2.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| 081119u108 | 1.5ml uraplex + 1.0ml Medium II D-Set ASTM | 13288 | 745 | 13913 | 632 | -4.5% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 5.2 (Συνέχεια) - Μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμονόμηση με την Σειρά D, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

Βαθμολόγηση D_Series_a

| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [Τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάσφαιρα Φωσφορισμο ή [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Συγκ. | Ο.Α. Αβεβ. | | | | |
| 080610u002 | 1.5ml Urablax + 1.0ml C_Low_4 (4.59e-04 ppm) | 547 | 44 | 0.956 | 17507.92 | 228.9953 | 0.9994941 |
| 080610u003 | 1.5ml Urablax + 1.0ml C_Low_5 (1.41e-03 ppm) | 1625 | 132 | 0.920 | 51488.93 | 206.0936 | 0.9998012 |
| 080612u002 | 1.5ml Urablax + 1.0ml D_Medium_1 (2399909ppb) | 2967919 | 191321 | 0.790 | 533918.1 | 339.857 | 0.9999846 |

Βαθμολόγηση D_Series_b

| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [Τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάσφαιρα Φωσφορισμο ή [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|--------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Συγκ. | Ο.Α. Αβεβ. | | | | |
| 080613u003 | 1.5ml Urablax + 1.0ml D_Series Medium 1 (2399909ppb) | 2278014 | 149406 | 1.004 | 403369.4 | 348.6149 | 0.9999821 |

Βαθμολόγηση D_Series_e

| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [Τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάσφαιρα Φωσφορισμο ή [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|--------------------------|----------------------------------------------------|---------------------|------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Συγκ. | Ο.Α. Αβεβ. | | | | |
| 081029u005 | 1.5ml Urablax + 1.0ml Medium III C_Series | 52 | 9 | 0.801 | 2601.354 | 112.4439 | 0.9301065 |
| 081029u006 | 1.5ml Urablax + 1.0ml Medium III C_Series (Repeat) | 174 | 39 | 0.786 | 7409.531 | 61.74221 | 0.9373137 |
| 081029u007 | 1.5ml Urablax + 1.0ml Medium II D_Series | 15740 | 938 | 0.830 | 5125.882 | 290.5941 | 0.9993229 |
| 081029u008 | 1.5ml Urablax + 1.0ml Medium I D_Series | 2585187 | 154062 | 0.819 | 791886.5 | 312.1594 | 0.9999524 |
| 081029u010 | 1.5ml Urablax + 1.0ml D_Low_1 (5.03e-05ppm) | 71 | 6 | 0.791 | 3326.01 | 301.9909 | 0.9957201 |

Πίνακας 5.3 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμολόγηση με την Σειρά D.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμονόμηση D_Series_g | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ρ pt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
| | | Συγκ. | Ολ Αβεβ. | | | | |
| 081104u004 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Medium IIIC-Series (70ppt Nominally) | 76 | 4 | 0.874 | 3096.367 | 184.983 | 0.9988157 |
| 081104u005 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Medium II D-Series (13913 ppt Nom.) | 14984 | 849 | 0.868 | 4760.092 | 286.845 | 0.99925 |
| 081104u006 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Medium I D-Series (239990ppt Nom.) | 2681300 | 151241 | 0.875 | 748475 | 290.4569 | 0.99999 |
| 081104u007 | 1.5ml Urplex + 1.0ml D_High_5 (1070213ppt Nom.) | 1183884 | 66778 | 0.868 | 356143 | 280.7696 | 0.9999793 |

| Βαθμονόμηση D_Series_j | | | | | | | |
|--------------------------|------------------------------------------------------|----------------------|----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ρ pt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
| | | Συγκ. | Ολ Αβεβ. | | | | |
| 081119u004 | 1.5ml urplex + 1.0ml D_High_5 (1070213ppt nominally) | 1117354 | 62305 | 0.986 | 321489.3 | 297.6523 | 0.9999864 |
| 081119u005 | 1.5ml urplex + 1.0ml D-Set Medium II (13913ppt) | 13944 | 781 | 0.968 | 4187.116 | 302.4017 | 0.9992813 |
| 081119u006 | 1.5ml urplex + 1.0ml D-Set Medium I (239990ppt) | 2346485 | 130891 | 0.961 | 640788.6 | 329.1804 | 0.9999642 |
| 081119u108 | 1.5ml urplex + 1.0ml Medium IID-Set ASTM | 13288 | 745 | 0.963 | 3989.727 | 270.4093 | 0.9992522 |

Πίνακας 5.3 (Συνέχεια) - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμονόμηση με την Σειρά D.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| | | Βαθμολογία E_Series_a | | Τιμή Μετρήσεως [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | | Στατιστική Δεσφρά (p=0.1) | | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) | |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|----------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------------|-------------------------|-------------|---------------------------|--|-------------------------------------|--|
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δε Ιγμτρος | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | 33.9% | Μη-ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | |
| | | 090316u002 | 1.5ml Urapter + 1.0ml E_SelMedium II (10000ppb) | 13399 | 4258 | 10010 | 456 | 11.8% | | | | | | | |
| 090316u003 | 1.5ml Urapter + 1.0ml UkononConcentration Uranium Sample | 3088129 | 961281 | 2761408 | 360563 | | | | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | | |
| Βαθμολογία E_Series_b | | | | | | | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δε Ιγμτρος | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | -2.2% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | |
| | | 090323u002 | 1.5ml Urapter + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 98 | 5 | 100 | 5 | 13.3% | | | | | | | |
| 090323u003 | 1.5ml Urapter + 1.0ml E_Medium_II (1001ppb) | 11343 | 900 | 10010 | 456 | | | | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | | |
| Βαθμολογία E_Series_c | | | | | | | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δε Ιγμτρος | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | 7.5% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | |
| | | 090406u001 | 1.5ml Urapter + 1.0ml Medium II E_Sel (10010ppb) | 10766 | 1027 | 10010 | 456 | -2.1% | | | | | | | |
| 090408u002 | 1.5ml Urapter + 1.0ml Medium II D_Sel (13913ppb) | 13621 | 1301 | 13913 | 632 | | | | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | | |
| Βαθμολογία E_Series_d | | | | | | | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δε Ιγμτρος | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | 32.3% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτικά | | | | |
| | | 090421u001 | 1.5ml Urapter + 1.0ml E_Low_5a (8003ppb) | 10587 | 603 | 8003 | 363 | | | | | | | | |
| Βαθμολογία E_Series_e | | | | | | | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δε Ιγμτρος | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | 11.7% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | | | | |
| | | 090427u002 | 1.5ml Urapter + 1.0ml E_Low_5a (8003ppb) | 8937 | 573 | 8003 | 363 | | | | | | | | |

Πίνακας 5.4 - Μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διεργείας ποιτικού ελέγχου ανά βαθμολογία με την Σειρά E, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Βαθμολόμηση E_Series_f | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Τιμή Αναφοράς [ppt] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | | | | |
| 090505002 | 1.5ml Uriaplex + 1.0ml Uranium Solution Sample (3ppm) | 2845598 | 182370 | 2761408 | 360563 | 3.1% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| Βαθμολόμηση E_Series_g | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Τιμή Αναφοράς [ppt] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | | | | |
| 100126002 | 1.5ml Uriaplex + 1.0ml D_Medium_I (1.3913ppt) | 11280 | 631 | 13913 | 632 | -18.9% | Ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| 100126003 | 1.5ml Uriaplex + 1.0ml E_Medium_I (1.89ppm) | 1792526 | 99462 | 1894209 | 86059 | -5.4% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| Βαθμολόμηση E_Series_h | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Τιμή Αναφοράς [ppt] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | | | | |
| 100205002 | 1.5ml Uriaplex + 1.0ml Uranium Sample Solution (3ppm) | 3247278 | 236307 | 2761408 | 360563 | 17.6% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| Βαθμολόμηση E_Series_i | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Τιμή Αναφοράς [ppt] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρησης (p=0.05) |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | | | | |
| 100525004 | 1.0ml E_Medium_I + 1.5ml Uriaplex | 1757546 | 101381 | 1894209 | 86059 | -7.2% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 5.4 (Συνέχεια) - Μετρήσεις διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμολόμηση με την Σειρά E, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Ασφούς | Σημείο Τομής [τυκ. μον. έντασης] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------|------------|--------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Περιγραφή Δείγματος | | Συγκ. | Ολ. Αφ.εβ. | | | | |
| Βαθμολόγηση E_Series_a | | | | | | | |
| 090316U002 | 15ml Urapiex + 1.0ml E_Sat_Medium II (10000ppb) | 13399 | 4238 | 0.966 | 3183 | 31.66 | 0.99948 |
| 090316U003 | 15ml Urapiex + 1.0ml Unknown Concentration Uranium Sample | 3088125 | 981281 | 0.960 | 790653 | 201.5 | 0.99999 |
| Βαθμολόγηση E_Series_b | | | | | | | |
| 090323U002 | 15ml Urapiex + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 98 | 5 | 0.966 | 3782 | 291.3 | 0.99898 |
| 090323U003 | 15ml Urapiex + 1.0ml E_Medium_II (1001ppb) | 11343 | 900 | 0.991 | 3168 | 321.5 | 0.99952 |
| Βαθμολόγηση E_Series_c | | | | | | | |
| 090406U001 | 15ml Urapiex + 1.0ml Medium II E_Sat (40010ppb) | 10765 | 1027 | 0.981 | 3044 | 309.0 | 0.99967 |
| 090408U002 | 15ml Urapiex + 1.0ml Medium II D_Set (13913ppb) | 13621 | 1301 | 0.975 | 3908 | 214.8 | 0.99947 |
| Βαθμολόγηση E_Series_d | | | | | | | |
| 090421U001 | 15ml Urapiex + 1.0ml E_Low_Sa (8003ppb) | 10587 | 608 | 0.802 | 3311 | 319.0 | 0.99948 |
| Βαθμολόγηση E_Series_e | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Ασφούς | Σημείο Τομής [τυκ. μον. έντασης] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
| 090427U002 | 15ml Urapiex + 1.0ml E_Low_Sa (8003ppb) | 8937 | 573 | | | | |

Πίνακας 5.5 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων διαλυμάτων ουρανίου στο πλάισιο

διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμολόγηση με την Σειρά E.

| Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------|------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--|
| Βαθμονόμηση E_Series_f | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διόρθωση Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | | |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ εβ. | | | | | | |
| 090505u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Uranium Solution Sample (3ppm) | 2845898 | 182370 | 0.992 | 752843 | 209.0 | 0.99999 | | |
| Βαθμονόμηση E_Series_g | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διόρθωση Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | | |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ εβ. | | | | | | |
| 100126u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Medium_II (13913ppb) | 11280 | 11280 | 1.003 | 3620 | 262.6 | 0.99902 | | |
| 100126u003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml E_Medium_I (1.89ppm) | 1792526 | 1792526 | 0.975 | 490497 | 296.6 | 0.99997 | | |
| Βαθμονόμηση E_Series_h | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διόρθωση Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | | |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ εβ. | | | | | | |
| 100205u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Uranium Sample Solution (3ppm) | 3247278 | 3247278 | 0.893 | 787514 | 204.6 | 0.99999 | | |
| Βαθμονόμηση E_Series_i | | | | | | | | | |
| Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διόρθωση Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | | |
| | | Συγκ. | Ολ. Αβ εβ. | | | | | | |
| 100525u004 | 1.0ml E_Medium_I + 1.5ml Uraplex | 1757546 | 1757546 | 0.987 | 475461 | 286.1 | 0.99998 | | |

Πίνακας 5.5 (Συνέχεια) - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων διαλυμάτων ουρανίου στο πλαίσιο διενέργειας ποιοτικού ελέγχου ανά βαθμονόμηση με την Σειρά E.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μέτρησης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | Ποσοστιαία Αποκλίση | Αξιολογηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0,1) | Τελική Αξιολογηση Μέτρησης (p=0,05) |
|-------------|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|------------|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβ.εβ. | | | | | |
| C Series_a | Sample_01 | 1.5ml Uraplex + 1.0 ml Kanounari Water | 1194 | 316 | 1125 | 6.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| C Series_c | 080508w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1329 | 518 | 1125 | 18.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| C Series_c | 080526w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 2218 | 864 | 1125 | 97.1% | Mi-Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_a | 080610w004 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Untreated | 1270 | 103 | 1125 | 12.8% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_b | 080617w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1203 | 80 | 1125 | 6.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_b | 080618w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 741 | 49 | 1125 | -34.1% | Mi-Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_c | 080619w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1206 | 102 | 1125 | 7.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_c | 080627w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1189 | 100 | 1125 | 5.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_d | 080717w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1178 | 111 | 1125 | 4.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_e | 081024w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1240 | 98 | 1125 | 10.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_e | 081024w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1218 | 95 | 1125 | 8.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_e | 081029w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1378 | 108 | 1125 | 22.9% | Aυφθόνητρηση | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_e | 081029w003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1364 | 107 | 1125 | 21.2% | Aυφθόνητρηση | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_f | 081031w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water | 1495 | 77 | 1125 | 32.9% | Mi-Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_f | 081031w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1240 | 65 | 1125 | 10.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_f | 081031w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample(2) | 1244 | 65 | 1125 | 10.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_g | 081103w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1331 | 73 | 1125 | 18.3% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_g | 081103w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1183 | 65 | 1125 | 5.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_g | 081104w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1261 | 68 | 1125 | 12.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_h | 081105w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1476 | 84 | 1125 | 31.1% | Mi-Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_h | 081105w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1165 | 66 | 1125 | 3.6% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_h | 081105w003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample (Rel Check) | 1207 | 69 | 1125 | 7.3% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_h | 081107w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1477 | 86 | 1125 | 31.3% | Mi-Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_i | 081112w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1192 | 59 | 1125 | 5.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_i | 081119w001 | 1.5ml uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1181 | 126 | 1125 | -4.8% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_i | 081119w107 | 1.5ml uraplex + 1.0ml Kanounari ASTM | 1071 | 114 | 1125 | -2.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_k | 080129w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1157 | 57 | 1125 | 2.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D Series_k | 080202w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 69300 | 4106 | 1125 | 6060.0% | Mi-Κανονιστική | Σημαντική | Αποδομική |
| E Series_a | 090312w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water sample | 1098 | 100 | 1125 | -2.4% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E Series_h | 100203w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water sample | 995 | 53 | 1125 | -11.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E Series_j | 100512w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 851 | 56 | 1125 | -24.3% | Aυφθόνητρηση | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 5.6 - Μετρήσεις περιβαλλοντικού δείγματος νερού «Καρβουνάρι», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τρομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφομετρικού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| C_Series_a | Sample_01 | 1.5ml Uraptex + 1.0 ml Καθουναρι Water | 1194 | 315 | 0.977 | 37885 | 215.6 | 0.99991 |
| C_Series_c | 080508w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1329 | 518 | 0.825 | 48503 | 218.7 | 0.99994 |
| C_Series_c | 080526w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 2218 | 864 | 0.511 | 78816 | 209.9 | 0.99985 |
| D_Series_a | 080610w004 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Untreated | 1270 | 103 | 0.905 | 40293 | 216.0 | 0.99979 |
| D_Series_b | 080617w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water | 1203 | 80 | 0.966 | 38024 | 230.9 | 0.99978 |
| D_Series_b | 080618w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water | 741 | 49 | 1.830 | 23572 | 223.3 | 0.99991 |
| D_Series_c | 080619w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1206 | 102 | 0.985 | 46476 | 223.6 | 0.99987 |
| D_Series_c | 080627w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1189 | 100 | 0.981 | 45851 | 231.9 | 0.99987 |
| D_Series_d | 080717w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1178 | 111 | 0.997 | 45119 | 226.0 | 0.99993 |
| D_Series_e | 081024w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1240 | 98 | 0.949 | 49653 | 98.6 | 0.99955 |
| D_Series_e | 081024w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1218 | 95 | 0.944 | 48774 | 182.5 | 0.99932 |
| D_Series_e | 081029w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1378 | 108 | 0.833 | 55122 | 186.4 | 0.99970 |
| D_Series_e | 081029w003 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1364 | 107 | 0.816 | 54555 | 187.1 | 0.99948 |
| D_Series_f | 081030w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water | 1495 | 77 | 0.767 | 59767 | 192.9 | 0.99968 |
| D_Series_f | 081031w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample | 1240 | 65 | 0.914 | 48415 | 141.1 | 0.99963 |
| D_Series_f | 081031w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample (2) | 1244 | 65 | 0.922 | 48554 | 181.4 | 0.99950 |
| D_Series_g | 081103w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1331 | 73 | 0.872 | 51914 | 173.5 | 0.99955 |
| D_Series_g | 081103w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1183 | 65 | 0.938 | 46842 | 187.6 | 0.99911 |
| D_Series_g | 081104w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1261 | 68 | 0.874 | 49882 | 184.3 | 0.99955 |
| D_Series_h | 081105w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample | 1475 | 84 | 0.762 | 58230 | 200.0 | 0.99955 |
| D_Series_h | 081105w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample (Ref. Check) | 1165 | 66 | 0.969 | 46140 | 198.7 | 0.99953 |
| D_Series_h | 081105w003 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1207 | 69 | 0.953 | 45200 | 181.2 | 0.99949 |
| D_Series_h | 081107w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1477 | 86 | 0.790 | 55245 | 170.7 | 0.99904 |
| D_Series_i | 081112w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 1192 | 59 | 0.966 | 45332 | 192.7 | 0.99965 |
| D_Series_j | 081119w001 | 1.5ml uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample | 1181 | 126 | 0.967 | 44672 | 196.1 | 0.99964 |
| D_Series_j | 081119w007 | 1.5ml uraptex + 1.0ml Καθουναρι ASTM | 1071 | 114 | 0.961 | 40583 | 277.8 | 0.99982 |
| D_series_k | 090129w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample | 1157 | 57 | 0.943 | 43820 | 199.8 | 0.99971 |
| D_series_k | 090202w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι water Sample | 69300 | 4106 | 0.017 | 21600 | 202.5 | 0.99473 |
| E_series_a | 090312w001 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water sample | 1098 | 100 | 0.974 | 40709 | 189.6 | 0.99949 |
| E_Series_h | 100203w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water sample | 995 | 53 | 0.928 | 38649 | 201.8 | 0.99954 |
| E_Series_j | 100512w002 | 1.5ml Uraptex + 1.0ml Καθουναρι Water Sample | 851 | 56 | 0.946 | 34005 | 167.9 | 0.99926 |

Πίνακας 5.7 - Συνδυαστικοί ποιοτικοί δείκτες μετρήσεων περιβαλλοντικού δείγματος νερού «Καρβουνάρι».

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΔΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Τιμή Συγκρίσης [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.01) |
|------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| D_Series_a | 080610w005 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Untreated | 25 | 2 | 2009 | 145 | -98.7% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| D_Series_e | 081029w004 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water (3/6/08) | 67 | 9 | 2009 | 145 | -96.7% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| D_Series_g | 081103w003 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1581 | 89 | 2009 | 145 | -21.3% | Αμφισβητήσιμη | Σημαντική | Αποδεκτή |
| D_Series_g | 081103w004 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) (2) | 1627 | 91 | 2009 | 145 | -19.0% | Κανονιστική | Σημαντική | Αποδεκτή |
| D_Series_g | 081104w002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1681 | 94 | 2009 | 145 | -16.3% | Κανονιστική | Σημαντική | Αποδεκτή |
| D_Series_i | 081119w003 | 1.5ml urplex + 1.0ml NTUA Water Network Sample (4/6/08) | 1525 | 165 | 2009 | 145 | -24.1% | Αμφισβητήσιμη | Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_series_a | 090316w001 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network 3/6/08water sample | 1492 | 137 | 2009 | 145 | -25.7% | Αμφισβητήσιμη | Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_series_c | 090407w002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample 03/06/08 | 1356 | 75 | 2009 | 145 | -32.5% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_Series_d | 090413w001 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1353 | 160 | 2009 | 145 | -32.6% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_Series_e | 090427w003 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1403 | 70 | 2009 | 145 | -30.2% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_Series_e | 090428w002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1401 | 70 | 2009 | 145 | -30.3% | Μη-κανονιστική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_Series_f | 090504w003 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NTUA Water Network Sample (3/6/08) | 1412 | 89 | 2009 | 145 | -29.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Απορριπτέα |
| E_Series_e | 090430w002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml NED Water Fountain Sample | 988 | 48 | - | - | - | - | - | - |

Πίνακας 5.8 - Μετρήσεις περιβαλλοντικού δείγματος νερού «Δίκτυο ΕΜΠ» και δείγματος εμφιαλωμένου νερού από τον ψύκτη του ΕΠΤ, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. ένταση] | Μέση Διάρκεια Φωσφορίσμου [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| D_Series_a | 080610w005 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Untreated | 25 | 2 | 0.921 | 1050 | 280.9 | 0.94253 |
| D_Series_e | 081029w004 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water (3/6/08) | 67 | 9 | 0.804 | 3188 | 122.2 | 0.94697 |
| D_Series_g | 081103w003 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1581 | 89 | 0.930 | 62388 | 123.0 | 0.99891 |
| D_Series_g | 081103w004 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) (2) | 1627 | 91 | 0.925 | 64162 | 118.6 | 0.99919 |
| D_Series_g | 081104w002 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1681 | 94 | 0.889 | 66265 | 119.5 | 0.99920 |
| D_Series_j | 081119w003 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Water Network Sample (4/6/08) | 1525 | 165 | 0.972 | 57474 | 125.2 | 0.99881 |
| E_series_a | 090316w001 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network 3/6/08 water sample | 1492 | 137 | 0.938 | 55213 | 121.3 | 0.99905 |
| E_series_c | 090407w002 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample 0306/08 | 1356 | 75 | 0.965 | 51797 | 124.9 | 0.99909 |
| E_Series_d | 090413w001 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1353 | 160 | 0.994 | 52850 | 110.9 | 0.99966 |
| E_Series_e | 090427w003 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1403 | 70 | 0.977 | 53257 | 116.5 | 0.99950 |
| E_Series_e | 090428w002 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Network Water Sample (3/6/08) | 1401 | 70 | 0.979 | 53162 | 117.7 | 0.99942 |
| E_Series_f | 090504w003 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NTUA Water Network Sample (3/6/08) | 1412 | 89 | 0.972 | 52771 | 116.7 | 0.99969 |
| E_Series_e | 090430w002 | 1.5ml Urapiex + 1.0ml NED Water Fountain Sample | 988 | 48 | 0.939 | 37254 | 120.1 | 0.99968 |

Πίνακας 5.9 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες μετρήσεων περιβαλλοντικού δείγματος νερού «Δίκτυο ΕΜΠ» και δείγματος εμφιαλωμένου νερού ψύκτη ΕΠΤ.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τέλικη Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
|-------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------|----------|---------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο. Αβ.β. | Συγκ. | Αβ.β. | | | | |
| E Series d | 090414u102 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA Sample 01 (ASTM treated) | 27628 | 1591 | 28924 | 803 | -4.5% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |
| E Series d | 090414u103 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA Sample 02 (ASTM treated) | 99328 | 5685 | 100429 | 3214 | -1.1% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |
| E series a | 090312u002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml IAEA CU-2008-04 Sample 01 | 24682 | 7861 | 28924 | 803 | -14.7% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |
| E series a | 090312u003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml IAEA CU-2008-04 Sample 02 | 75362 | 23964 | 100429 | 3214 | -25.0% | Αυφοδότηση | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |
| E series c | 090408b205 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Method Blank (a-treated) | 46 | 4 | | | | | | |
| E series c | 090409b204 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Method Blank (intermediate) | 366 | 20 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090408b205 | 19 | 2 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090409b204 | 246 | 14 | | | | | | |
| | | Τέλική Υπόλο γίγμενη Συγκέντρωση | 265 | 14 | | | | | | |
| E series c | 090408w203 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 01 (a-treated) | 577 | 31 | | | | | | |
| E series c | 090409w202 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 01 (intermediate) | 46719 | 4456 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090408w203 | 237 | 13 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090409w202 | 31115 | 2968 | | | | | | |
| | | Τέλική Υπόλο γίγμενη Συγκέντρωση | 31086 | 2968 | | | 7.5% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |
| E series c | 090408w204 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 (a-treated) | 1519 | 82 | | | | | | |
| E series c | 090409w203 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 (intermediate) | 139211 | 13277 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090408w204 | 618 | 33 | | | | | | |
| | | Διορθωμένο Αποτέλεσμα 090409w203 | 92575 | 8829 | | | | | | |
| | | Τέλική Υπόλο γίγμενη Συγκέντρωση | 92928 | 8829 | 100429 | 3214 | -7.5% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Απώδεκτη |

Πίνακας 5.10 - Μετρήσεις πρότυπων δειγμάτων ουρανίου «Sample 01» και «Sample 02» της δόκιμης διασύνγκρισης ALMERA 2009, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| E_Series_d | 090414u102 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA Sample 01 (ASTM treated) | 27628 | 1591 | 0.929 | 8369 | 203.8 | 0.99939 |
| E_Series_d | 090414u103 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA Sample 02 (ASTM treated) | 99328 | 5685 | 0.930 | 29578 | 244.3 | 0.99978 |
| E_series_a | 090312u002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml IAEA CU-2008-04 Sample 01 | 24682 | 7861 | 1.002 | 6620 | 146.1 | 0.99721 |
| E_series_a | 090312u003 | 1.5ml Urplex + 1.0ml IAEA CU-2008-04 Sample 02 | 75362 | 23964 | 1.000 | 22010 | 138.9 | 0.99919 |
| E_series_c | 090408u205 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Method Blank (a-treated) | 46 | 4 | 0.952 | 1792 | 181.8 | 0.95650 |
| E_series_c | 090409u204 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Method Blank (intermediate) | 366 | 20 | 0.932 | 14065 | 169.4 | 0.99802 |
| E_series_c | 090408u203 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 01 (a-treated) | 577 | 31 | 0.933 | 22147 | 214.8 | 0.99883 |
| E_series_c | 090409u202 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 01 (intermediate) | 46719 | 4456 | 0.951 | 13908 | 212.6 | 0.99980 |
| E_series_c | 090408u204 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 (a-treated) | 1519 | 82 | 0.942 | 57971 | 199.7 | 0.99979 |
| E_series_c | 090409u203 | 1.5ml Urplex + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 (intermediate) | 139211 | 13277 | 0.950 | 41709 | 195.8 | 0.99986 |

Πίνακας 5.11 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες μετρήσεων πρότυπων δειγμάτων «Sample 01» και «Sample 02» της άσκησης διασύνκρισης ALMERA 2009.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppb] | | Τιμή Σύγκρισης [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αξιολόγησης | Στατιστική Διερεύνηση (p=0.05) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.01) |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------|-------|---------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αφεβ. | Συγκ. | Αφεβ. | | | | |
| C_Series_a | Sample_03 | 1.0ml Undiluted Megalopoli Water (R0046) | 4712 | 1263 | 800 | 160 | 489.0% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| D_Series_i | 081112w002 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml R0048 Megalopoli Rain Water | 7675 | 381 | 7070 | 720 | 8.6% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| D_Series_i | 081112w003 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml R0049 Megalopoli Rain Water | 2118 | 122 | 7230 | 1125 | -70.7% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| C_Series_a | Sample_05 | 1.0ml Filtered Megalopoli Water (R0046) | 343 | 102 | 800 | 160 | -57.2% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Αποδεκτή |
| D_Series_c | 080619w103 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Rain Sample R0043 - K Building | 955 | 103 | | | | | | |
| | | Ανυψωτή Αποτέλεσματος στον Αρχικό Όγκο | 62 | 7 | 180 | 20 | -65.5% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| D_Series_i | 081112w104 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml R0048 ASTM Megalopoli Rain Water | 29526 | 3301 | | | | | | |
| | | Ανυψωτή Αποτέλεσματος στον Αρχικό Όγκο | 1422 | 159 | 7070 | 720 | -79.9% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| D_Series_i | 081112w105 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml R0049 ASTM Megalopoli Rain Water | 27121 | 4022 | | | | | | |
| | | Ανυψωτή Αποτέλεσματος στον Αρχικό Όγκο | 1075 | 159 | 7230 | 1125 | -85.1% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| C_Series_a | Sample_06 | 1.0ml Treated Megalopoli Water (R0046) a | 12594 | 3335 | 800 | 160 | -20.1% | Αυθόθιτη/οιμη | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| | | Ανυψωτή Αποτέλεσματος στον Αρχικό Όγκο | 639 | 189 | | | | | | |
| D_Series_i | 081119w109 | 1.5ml uraplex + 1.0ml R0049 ASTM | 19827 | 3377 | | | | | | |
| D_Series_i | 081119w111 | 1.5ml uraplex + 1.0ml R0049 + Spike ASTM | 199148 | 21223 | | | | | | |
| E_Series_h | 100201w102 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0043 (Papadopoulou) | 196 | 14 | | | | | | |
| E_Series_h | 100201w103 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0043s (Papadopoulou) | 15453 | 921 | | | | | | |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 129 | 9 | 180 | 20 | -28.5% | Αυθόθιτη/οιμη | Σημαντική | Αποδεκτή |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 144 | 15 | 180 | 20 | -19.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_g | 100129w102 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0048 (Papadopoulou) | 9763 | 549 | | | | | | |
| E_Series_g | 100129w103 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0048s (Papadopoulou) | 20263 | 1142 | | | | | | |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 4774 | 268 | 7070 | 720 | -32.5% | Μη-κα νορμολογική | Σημαντική | Απορριπτέα |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 8297 | 979 | 7070 | 720 | 17.4% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_g | 100127w102 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0049 (Papadopoulou) | 13062 | 730 | | | | | | |
| E_Series_g | 100127w103 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Diluted R.0049s (Papadopoulou) | 23813 | 1334 | 7230 | 1125 | -26.0% | Αυθόθιτη/οιμη | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 5348 | 299 | 7230 | 1125 | -26.0% | Αυθόθιτη/οιμη | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| | | Διόρθωση Αποέκλισης & Ανυψωτή στον Αρχικό Όγκο | 8037 | 1066 | 7230 | 1125 | 11.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 5.12 - Μετρήσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων βρόχινου νερού από την περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| C_Series_a | Sample_03 | 1.0ml Undiluted Megalopoli Water (R0046) | 4712 | 1263 | 0.875 | 140674 | 380.1 | 0.92079 |
| D_Series_i | 081112w002 | 1.5ml Urplex + 1.0ml R0048 Megalopoli Rain Water | 7675 | 381 | 0.940 | 283817 | 1089.9 | 0.99207 |
| D_Series_j | 081112w003 | 1.5ml Urplex + 1.0ml R0049 Megalopoli Rain Water | 2118 | 122 | 0.954 | 80112 | 659.9 | 0.89792 |
| C_Series_a | Sample_05 | 1.0ml Filtered Megalopoli Water (R0046) | 343 | 102 | 0.893 | 13000 | 257.3 | 0.73825 |
| D_Series_c | 080619w103 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Rain Sample R0043 - K Building | 955 | 103 | 0.984 | 36908 | 249.3 | 0.92720 |
| D_Series_i | 081112w104 | 1.5ml Urplex + 1.0ml R0048 ASTM Megalopoli Rain Water | 29526 | 3301 | 0.941 | 9011 | 144.7 | 0.94893 |
| D_Series_j | 081112w105 | 1.5ml Urplex + 1.0ml R0049 ASTM Megalopoli Rain Water | 27121 | 4022 | 0.940 | 8293 | 128.4 | 0.92019 |
| C_Series_a | Sample_06 | 1.0ml Treated Megalopoli Water (R0046) a | 12594 | 3335 | 0.884 | 370951 | 156.7 | 0.99696 |
| D_Series_j | 081119w109 | 1.5ml urplex + 1.0ml R0049 ASTM | 19927 | 3377 | 0.946 | 5956 | 128.5 | 0.89186 |
| D_Series_j | 081119w111 | 1.5ml urplex + 1.0ml R0049 + Spike ASTM | 199148 | 21223 | 0.957 | 59471 | 87.5 | 0.98243 |
| E_Series_h | 100201w102 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0043 (Papadopoulos) | 196 | 14 | 0.949 | 7672 | 313.3 | 0.98467 |
| E_Series_h | 100201w103 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0043s (Papadopoulos) | 15453 | 921 | 0.982 | 4943 | 239.0 | 0.99947 |
| E_Series_g | 100129w102 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0048 (Papadopoulos) | 9763 | 549 | 0.839 | 3137 | 253.4 | 0.99845 |
| E_Series_g | 100129w103 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0048s (Papadopoulos) | 20263 | 1142 | 0.864 | 6482 | 241.1 | 0.99833 |
| E_Series_g | 100127w102 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0049 (Papadopoulos) | 13062 | 730 | 0.933 | 4188 | 257.6 | 0.99911 |
| E_Series_g | 100127w103 | 1.5ml Urplex + 1.0ml Diluted R0049s (Papadopoulos) | 23813 | 1334 | 0.998 | 7612 | 242.8 | 0.99894 |

Πίνακας 5.13 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες μετρήσεων περιβαλλοντικών δειγμάτων βρόχινου νερού από την περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μέτρησης [ppb] | | Τιμή Συγκρίσις [ppb] | | Ποσοστά Απόκλιση | Αξιολόγηση Αξιοβάθμιτας | Στατιστική Διερεύνηση (p=0.05) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.01) |
|------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|------------|----------------------|--------|------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Οκ. Αρ.εβ. | Συγκ. | Αρ.εβ. | | | | |
| E_Series_e | 090429o302 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Blank Urine Sample | 290 | 36 | - | - | - | - | - | - |
| E_Series_f | 090505o303 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Blank Urine Sample | 326 | 43 | - | - | - | - | - | - |
| E_Series_f | 090506o302 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Spiked Urine Sample | 112 | 21 | - | - | - | - | - | - |
| F_Series_a | 101119o303 | 1.0ml DIK Urine Sample (I) + 1.5ml Uraplex | 149 | 12 | - | - | - | - | - | - |
| F_Series_a | 101119o305 | 1.0ml DIK Urine Sample (II) + 1.5ml Uraplex | 226 | 18 | - | - | - | - | - | - |
| | | Διόρθωση Απόδοσης & Αναγωγή στον Αρχικό Ουκώ | 137 | 11 | - | - | - | - | - | - |
| | | | 274 | 56 | - | - | - | - | - | - |
| F_Series_a | 101119o304 | 1.0ml AVE Urine Sample (I) + 1.5ml Uraplex | 107 | 9 | - | - | - | - | - | - |
| F_Series_a | 101119o306 | 1.0ml AVE Urine Sample (II) + 1.5ml Uraplex | 299 | 24 | - | - | - | - | - | - |
| | | Διόρθωση Απόδοσης & Αναγωγή στον Αρχικό Ουκώ | 96 | 8 | - | - | - | - | - | - |
| | | | 75 | 9 | - | - | - | - | - | - |
| E_Series_m | 100531o302 | 1.0ml PROCORAD Sample A (LL Mboré) + 1.5ml Uraplex | 28485 | 1874 | - | - | - | - | - | - |
| E_Series_m | 100531o303 | 1.0ml PROCORAD Sample A (Spiked - LL Mboré) + 1.5ml Uraplex | 69136 | 4549 | - | - | - | - | - | - |
| | | Αναγωγή στον Αρχικό Ουκώ | 21644 | 1424 | 16792 | 470 | 28.9% | Αιμοβιτηρίου | Ζηλευτική | Αποδομικά |
| | | Διόρθωση Απόδοσης & Αναγωγή στον Αρχικό Ουκώ | 15214 | 1859 | 16792 | 470 | -9.4% | Κανονιστική | Κλη Σηλευτική | Αποδομικά |

Πίνακας 5.14 - Μετρήσεις δειγμάτων ούρων και πρότυπου δείγματος ούρων «Sample A» της ραδιοτοξικολογικής άσκησης διασύνκρισης PROCORAD 2010, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μέτρησης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχ. μον. έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| E_Series_e | 0904290302 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Blank Urine Sample | 280 | 36 | 0.923 | 10581 | 199.3 | 0.86022 |
| E_Series_f | 0905050303 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Blank Urine Sample | 326 | 43 | 0.974 | 12328 | 195.6 | 0.87281 |
| E_Series_f | 0905060302 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Spiked Urine Sample | 112 | 21 | 0.939 | 4342 | 187.4 | 0.75448 |
| F_Series_a | 1011190303 | 1.0ml DIK Urine Sample (I) + 1.5ml Uraplex | 149 | 12 | 0.905 | 4179 | 239.3 | 0.98594 |
| F_Series_a | 1011190305 | 1.0ml DIK Urine Sample (II) + 1.5ml Uraplex | 226 | 18 | 0.918 | 6262 | 198.3 | 0.99360 |
| F_Series_a | 1011190304 | 1.0ml AVE Urine Sample (I) + 1.5ml Uraplex | 107 | 9 | 0.918 | 3026 | 368.7 | 0.95534 |
| F_Series_a | 1011190306 | 1.0ml AVE Urine Sample (II) + 1.5ml Uraplex | 299 | 24 | 0.908 | 8235 | 256.8 | 0.98505 |
| E_Series_m | 1005310302 | 1.0ml PROCORAD Sample A (LL Moore) + 1.5ml Uraplex | 28485 | 1874 | 1.003 | 9247 | 187.4 | 0.99974 |
| E_Series_m | 1005310303 | 1.0ml PROCORAD Sample A (Spiked - LL Moore) + 1.5ml Uraplex | 69136 | 4549 | 0.999 | 22006 | 181.5 | 0.99975 |

Πίνακας 5.15 - Συνοδευτικοί ποιοτικοί δείκτες μετρήσεων δειγμάτων ούρων και πρότυπου δείγματος ούρων «Sample A» της ραδιοτοξικολογικής άσκησης διασύγκρισης PROCORAD 2010.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

| Δείγμα | Αναγωγή Συγκέντρωσης στον Αρχικό Όγκο | | | | Αποίωση | Συντελεστής Αναγωγής | | |
|-----------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|---------|------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| | Μάζα Πρωτογενούς Δείγματος m_1 [g] | Μάζα Ενδίδιμεσου Δείγματος m_2 [g] | Μάζα Δείγματος Ενδίδιμεσου Σταδίου m_3 [g] | Μάζα Δευτερογενούς Δείγματος m_2 [g] | | Μάζα Δείγματος Τελικού Σταδίου m_3 [g] | Λόγος Αραίωσης df | Ενδίδιμεσου Σταδίου |
| Sample 01 | 201.6 | 1622 | 6.036 | 95.6 | 5 | 0.666 | 0.410 | |
| Sample 02 | 202.0 | 1662 | 6.183 | 94.7 | 5 | 0.665 | 0.407 | |
| Blank | 203.4 | 165.8 | 6.054 | 96.8 | 5 | 0.673 | 0.415 | |

Πίνακας 5.16 - Μάζες δειγμάτων άσκησης διασύνκρισης ALMERA 2009 σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας ανταλλαγής ιόντων, με τους συνακόλουθους συντελεστές διόρθωσης.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ALMERA

| Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Αναφοράς | | α-Φασματοσκοπία | | Ανάλυση Κινητικής Φωσφορισμού | | | | | | | |
|---------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Αρτεθίας Μέτρηση | | ASTM | | Ανταλλαγή Ιόντων | | | |
| Sample 01 | 360 | 10 | 371 | 24 | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] |
| | | | | | 309 | 98 | 345 | 20 | 389 | 37 | | |
| Sample 02 | 1250 | 40 | 1188 | 65 | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] |
| | | | | | 942 | 300 | 1241 | 71 | 1161 | 110 | | |

Πίνακας 5.17 - Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων ALMERA 2009 με όλες τις μεθόδους.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

| Κωδική Ονομασία | Περιγραφή δείγματος | Αναγωγή στον Αρχικό Όγκο | | | Διόρθωση Αραίωσης | | | Διόρθωση Απόδοσης | | |
|-----------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| | | Μάζα Πρωτογενούς Δείγματος [kg] | Μάζα Δευτερογενούς Δείγματος [kg] | Συντίσπης Αναγωγής V_r | Μάζα Επεξ/νού Διαλύματος [g] | Μάζα Αραιωμένου Διαλύματος [g] | Συντίσπης Αναγωγής d_r | Μάζα m [g] | Μάζα m_s [g] | Συντίσπης Απόδοσης ε |
| R0043 | Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου | 4.63 | 0.301 | 0.065 | 9.9813 | 9.9081 | 10.097 | 5.4969 | 0.5007 | 0.09 |
| R0046 | Μεγαλόπολη Αρκαδίας | 6.110 | 0.310 | 0.051 | - | - | - | - | - | - |
| R0048 | ΑΗΣ Μεγαλόπολης | 6.292 | 0.303 | 0.048 | 0.981 | 9.963 | 10.153 | 5.088 | 0.498 | 0.06 |
| R0049 | ΑΗΣ Μεγαλόπολης | 7.720 | 0.306 | 0.040 | 0.971 | 10.025 | 10.330 | 5.735 | 0.505 | 0.06 |

Πίνακας 5.18 - Μάζες δειγμάτων βρόχινων νερών Μεγαλόπολης σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας, με τους συνακόλουθους συντελεστές διόρθωσης.

Συγκριτικά Αποτελέσματα Συγκεντρώσεων Βρόχινων Νερών Μεγαλόπολης

| Δείγμα | Περιγραφή Δείγματος | α-Φασματοσκοπία | | Ανάλυση Κινητικής Φωσφορισμού | | | | | |
|--------|-------------------------------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Εσωτερικό Πρότυπο, ASTM και Αραίωση | ASTM και Αραίωση | | ASTM | | |
| R0043 | Τοποθεσία Συλλογής Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου | 2.20 | 0.60 | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] |
| R0046 | Μεγαλόπολη Αρκαδίας | 10.00 | 1.60 | 1.80 | 0.19 | 1.61 | 0.11 | 0.78 | 0.09 |
| R0048 | ΑΗΣ Μεγαλόπολης | 88.00 | 9.00 | - | - | - | - | 7.99 | 2.11 |
| R0049 | ΑΗΣ Μεγαλόπολης | 90.00 | 14.00 | 103.71 | 12.24 | 59.68 | 3.35 | 17.78 | 1.99 |
| | | | | 100.46 | 13.33 | 66.85 | 3.74 | 13.44 | 1.99 |

Πίνακας 5.19 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων βρόχινων νερού Μεγαλόπολης με όλες τις μεθόδους.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

| Δείγμα | Αναγλυή Συγκέντρωσης στον Αρχικό Όγκο | | | | | | Διόρθωση Απόδοσης | | | |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|
| | Μάζα m_1 [g] | Μάζα m_2 [g] | Μάζα m_3 [g] | Μάζα m_4 [g] | Μάζα m_5 [g] | Μάζα m_6 [g] | Συντελεστής Αναγλυής V_1 | Μάζα $m_{3'}$ [g] | Μάζα m_s [g] | Συντελεστής Απόδοσης ϵ |
| Δείγμα ABE | 385.3 | 477.0 | 6.963 | 5 | 1 | 1 | 0.889 | 6.932 | 0.105 | 1.27 |
| Δείγμα ΔΙΚ | 388.6 | 506.6 | 7.120 | 5 | 1 | 1 | 0.915 | 6.867 | 0.106 | 0.50 |
| PROCORAD Sample A | 102.3 | 118.2 | 6.982 | 4.592 | 1 | 1 | 0.760 | 6.985 | 0.501 | 1.42 |

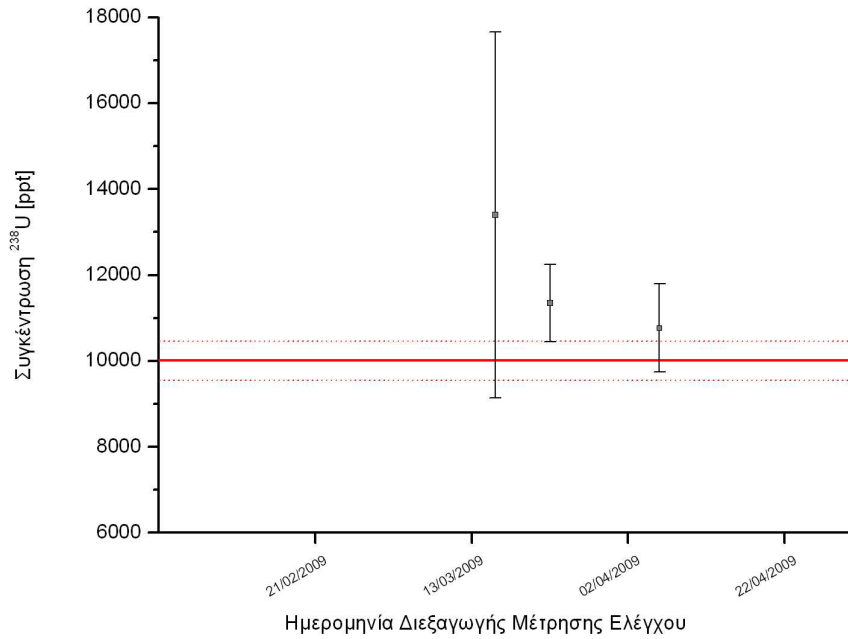
Πίνακας 5.20 - Μάζες δειγμάτων ούρων σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας, με τους συνακόλουθους συντελεστές διόρθωσης.

ΣΥΚΡΩΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ PROCORAD

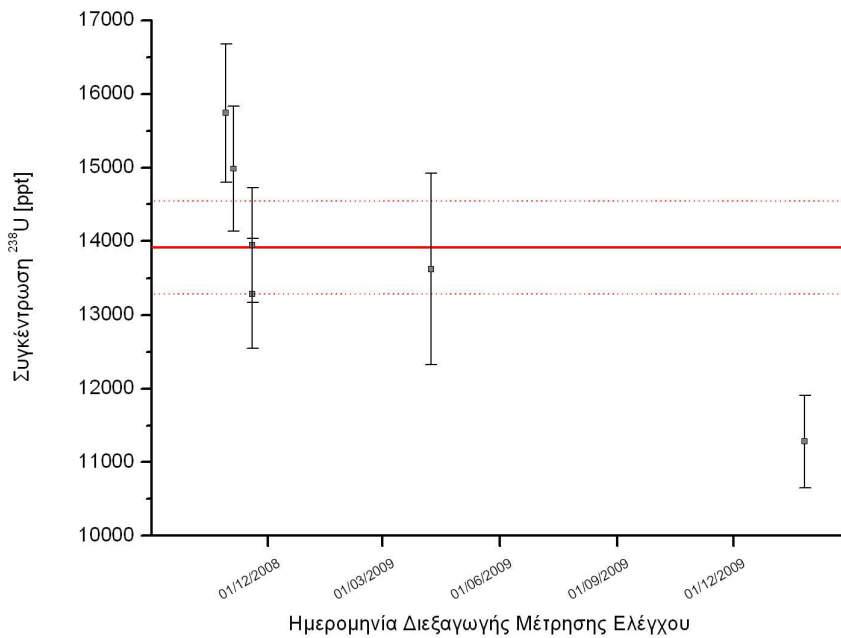
| Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Αναφοράς | | Τιμή ΕΠΤ-ΕΜΠ | | Τιμή ΕΠΤ-ΕΕΑΕ | | |
|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | Κωδική Ονομασία | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Ανάσκη Κινητικής Φωσφορισμού Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | αΦοσματοσκόπια Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] |
| Sample A | Sample A | 209 | 6 | 190 | 23 | 217 | 18 |

Πίνακας 5.21 - Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων ούρων με όλες τις μεθόδους.

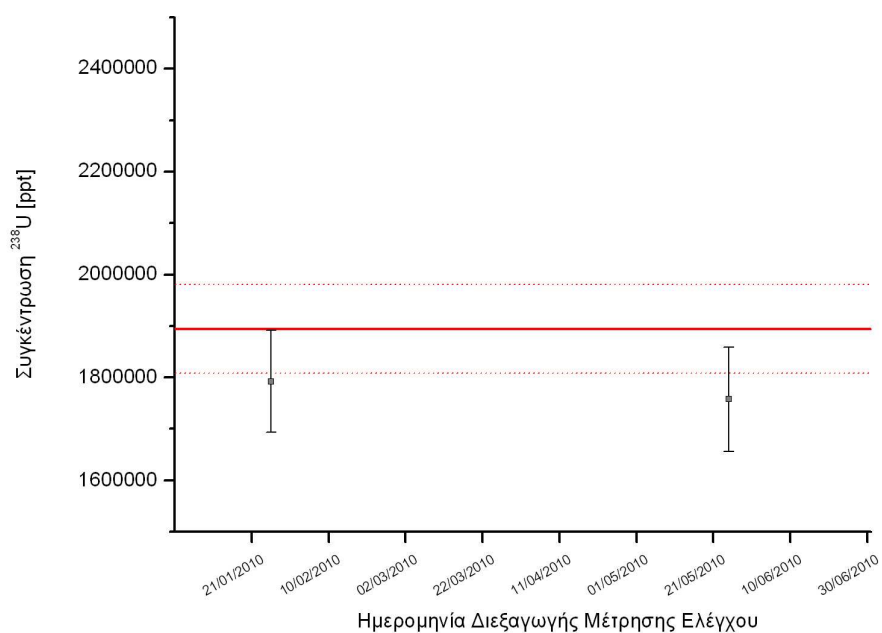
5.6 Σχήματα Κεφαλαίου



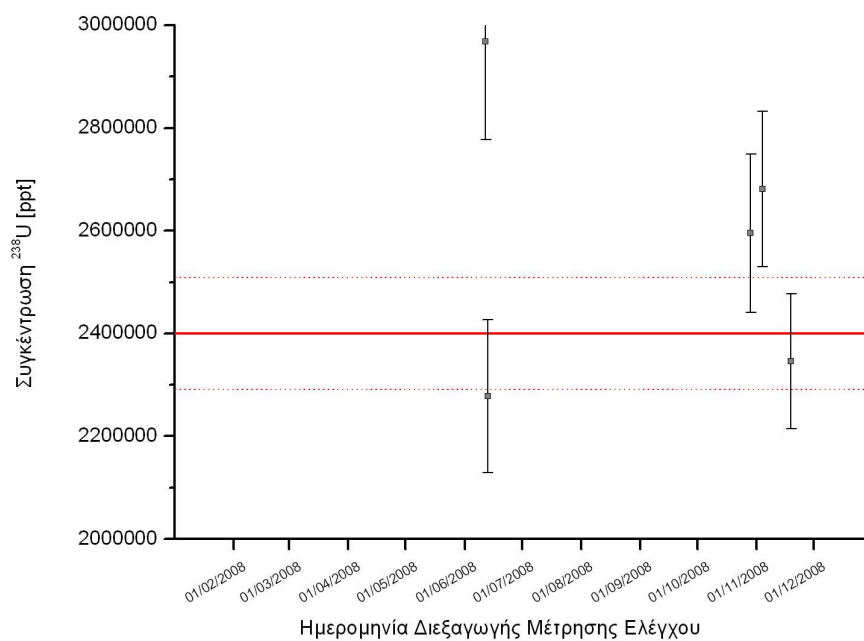
Σχήμα 5.1 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα E_Medium_II, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



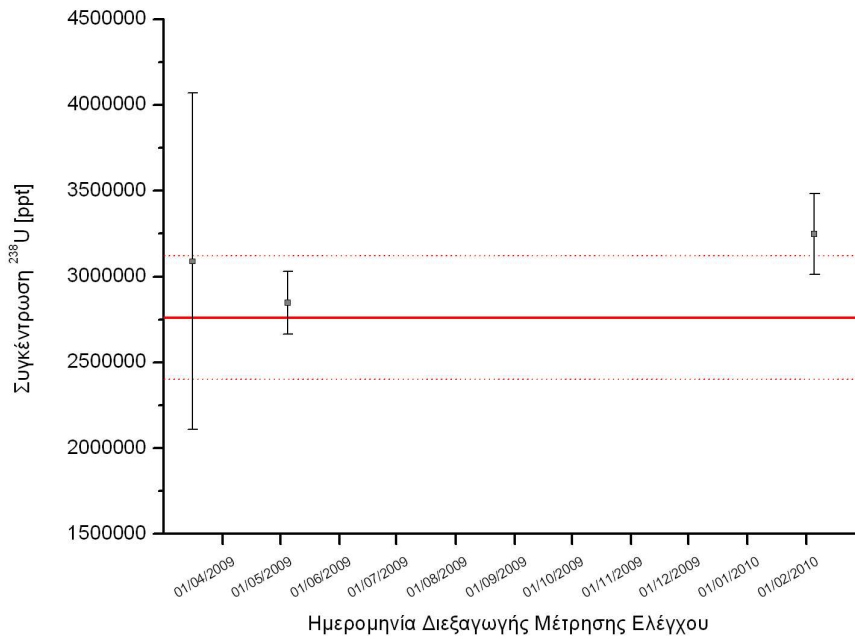
Σχήμα 5.2 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα D_Medium_II, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



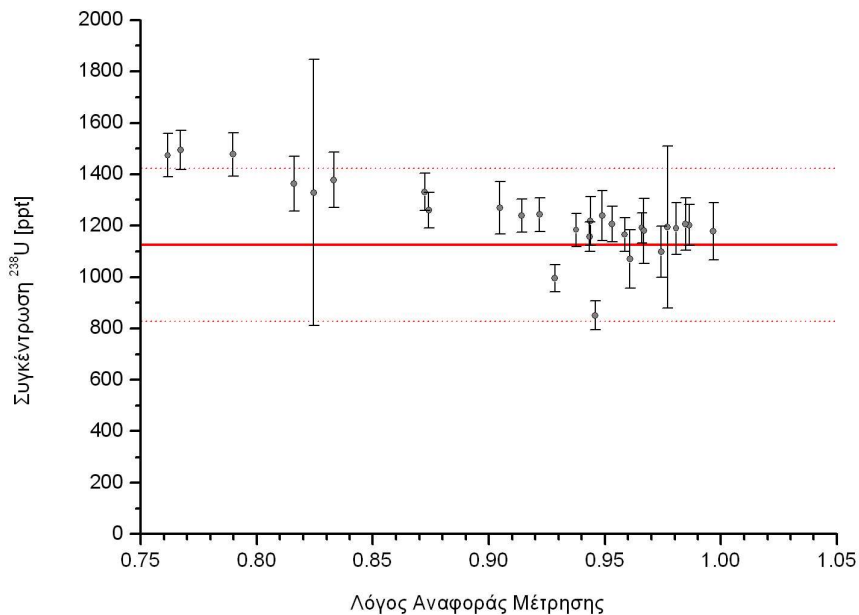
Σχήμα 5.3 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα E_Medium_I, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



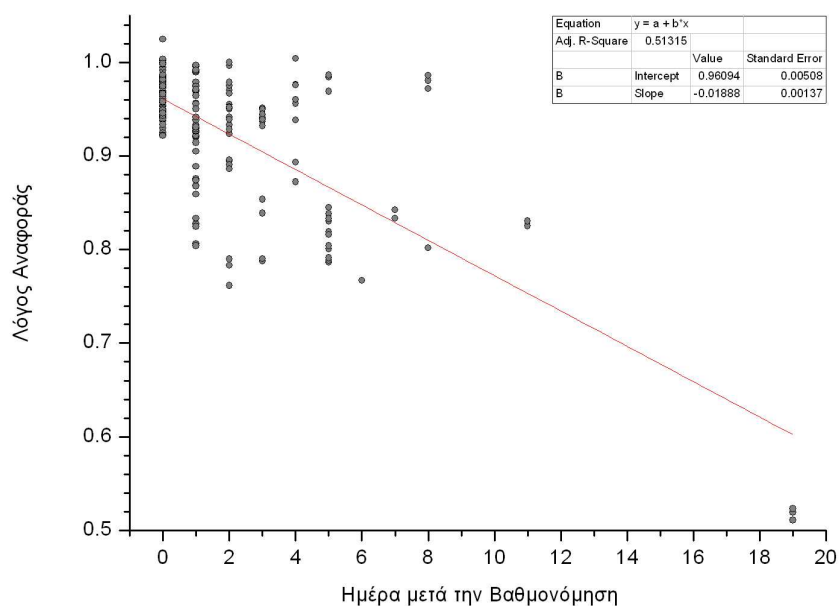
Σχήμα 5.4 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα D_Medium_I, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



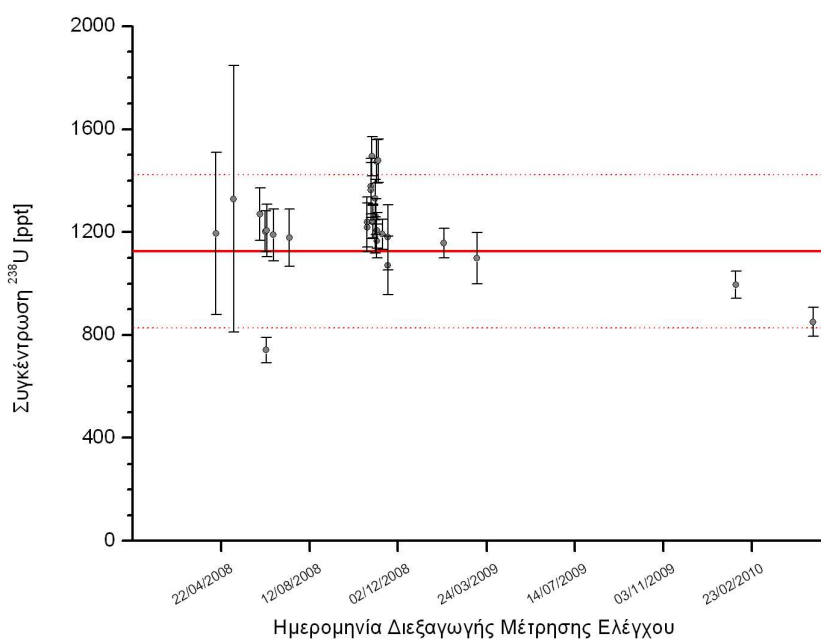
Σχήμα 5.5 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα WRC008, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



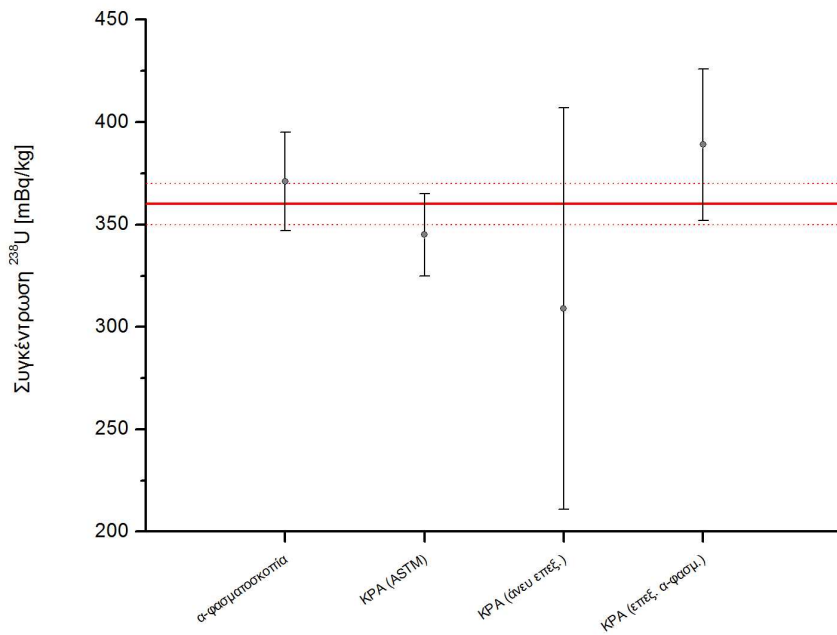
Σχήμα 5.6 - Μετρούμενη συγκέντρωση ουρανίου περιβαλλοντικού δείγματος (σε 1σ) ως προς τον προκύπτοντα λόγο αναφοράς της μέτρησης, σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



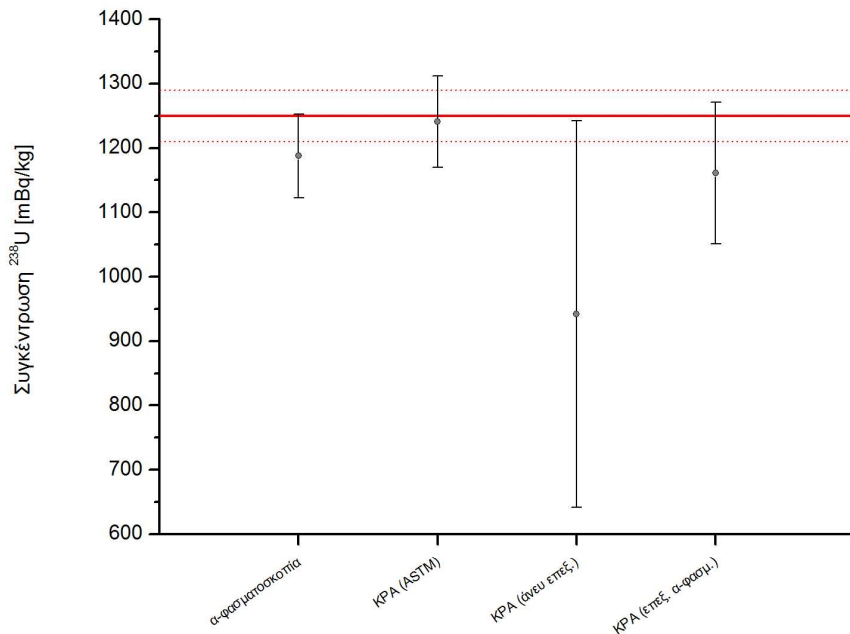
Σχήμα 5.7 - Πτώση λόγου αναφοράς όλων των μετρήσεων με συμπλοκοποιητή Urplex[®], ως προς τον χρόνο διεξαγωγής της μέτρησης από την ημέρα βαθμονόμησης.



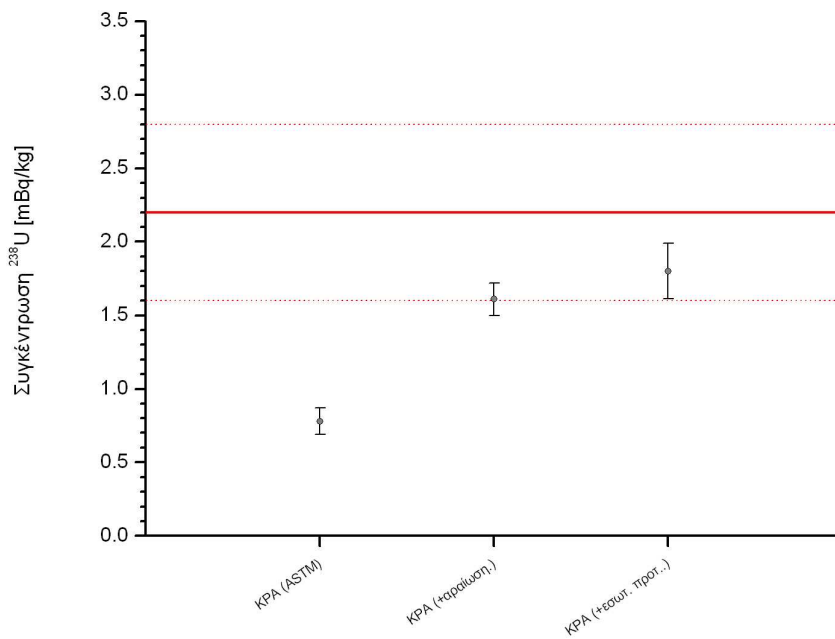
Σχήμα 5.8 - Αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος «Καρβουνάρι» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



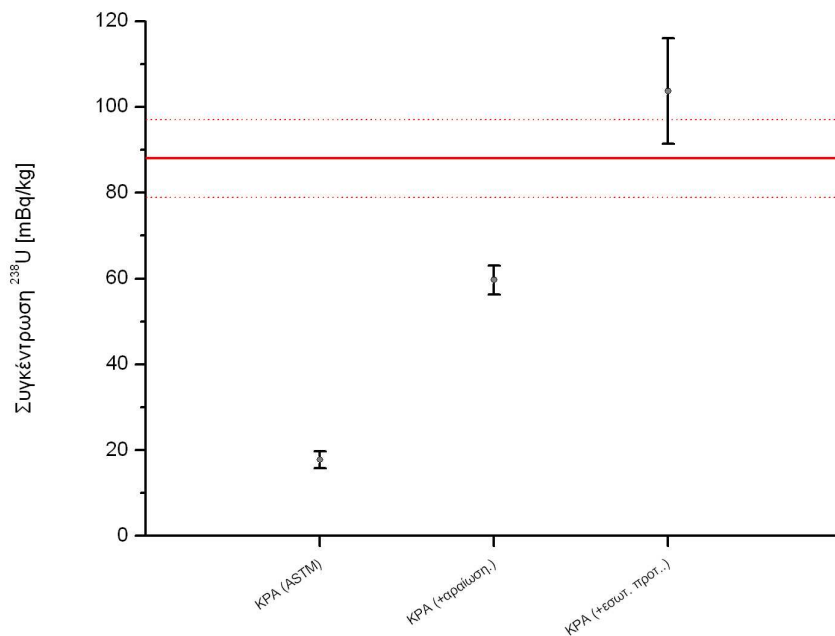
Σχήμα 5.9 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος ALMERA «Sample 01» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές) και ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας και την μέθοδο μέτρησης.



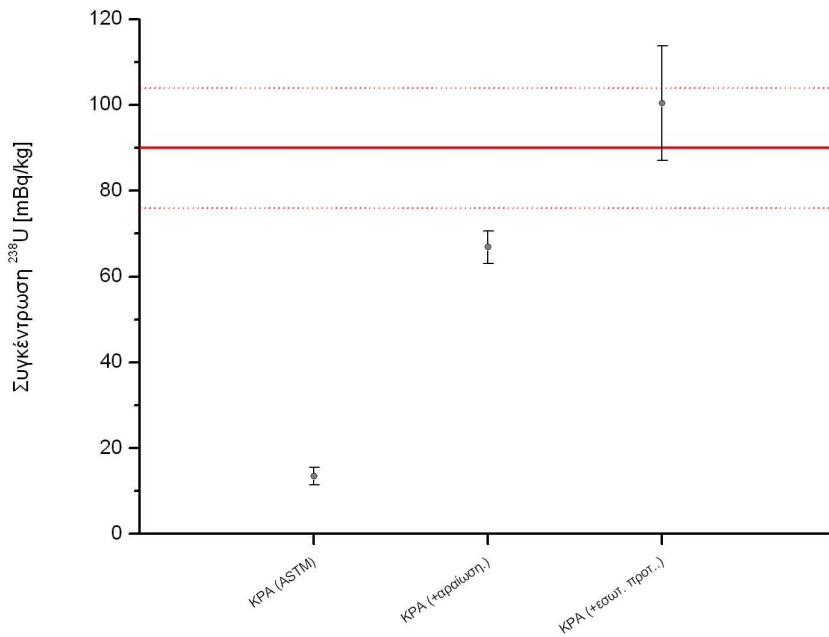
Σχήμα 5.10 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος ALMERA «Sample 02» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές) και ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας και την μέθοδο μέτρησης.



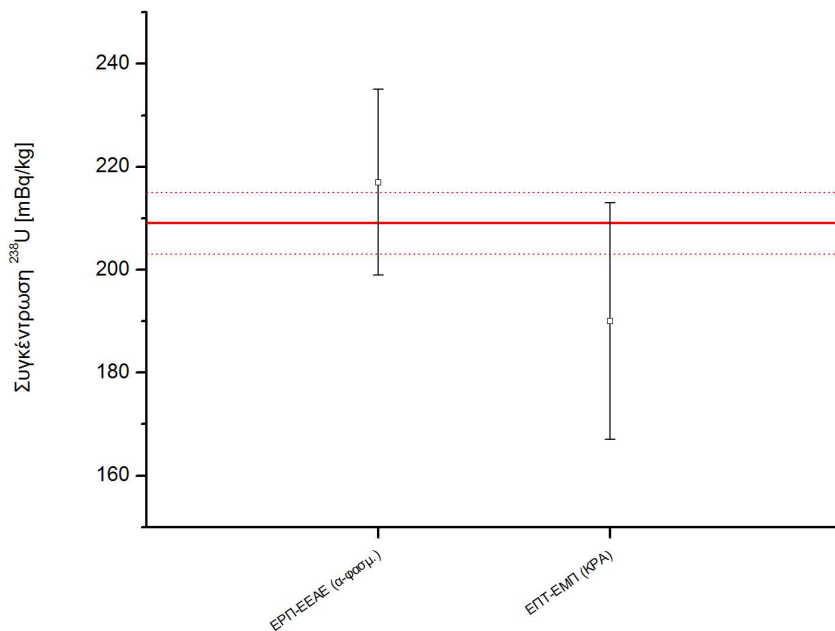
Σχήμα 5.11 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος βρόχινου νερού «R0043» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές) και ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας.



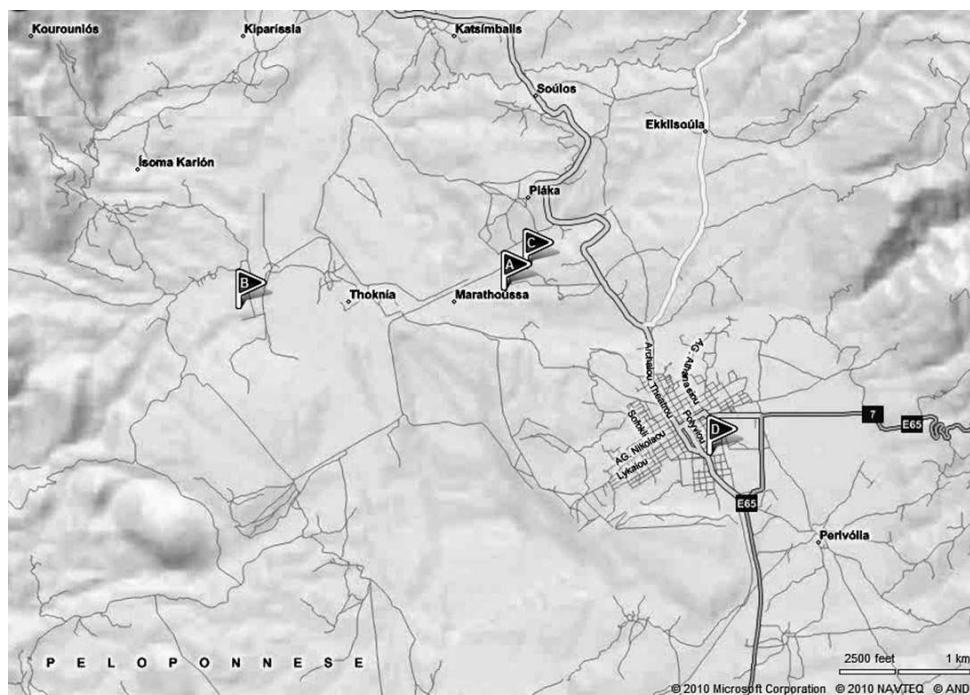
Σχήμα 5.12 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος βρόχινου νερού «R0048» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές) και ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας.



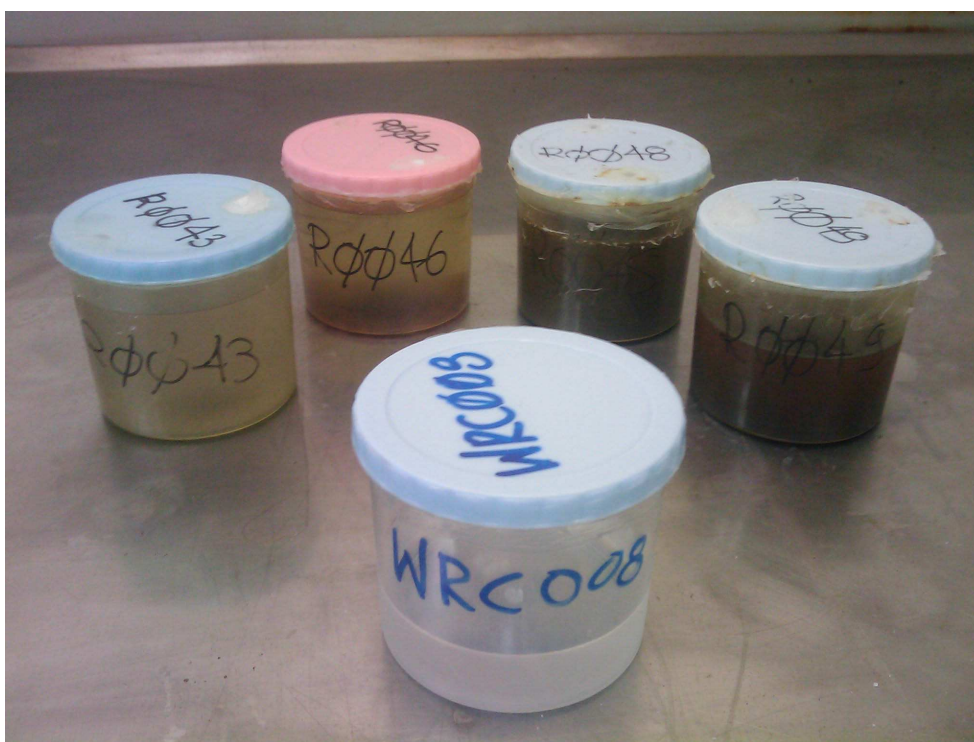
Σχήμα 5.13 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος βρόχινου νερού «R0049» (σε 1σ), σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές) και ανάλογα με την μέθοδο επεξεργασίας.



Σχήμα 5.14 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος ούρων PROCORAD «Sample A» (σε 1σ) του ΕΠΤ-ΕΜΠ με διαπιστευμένο εργαστήριο, και σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



Σχήμα 5.15 - Χάρτης ευρύτερης περιοχής Μεγαλόπολης Αρκαδίας από όπου συλλέχθηκαν τα δείγματα «R0046» (θέση D), «R0048» και «R0049» (θέση C).



Σχήμα 5.16 - Το εργαστηριακό διάλυμα ουρανίου «WRC008» σε μήτρα αραιού νιτρικού οξέως, σε αντιπαραβολή με τα συλλεχθέντα δείγματα βρόχινου νερού «R0043», «R0046», «R0048» και «R0049».



Σχήμα 5.17 - Τα συλλεχθέντα δείγματα βρόχινου νερού «R0043», «R0046», «R0048» και «R0049».



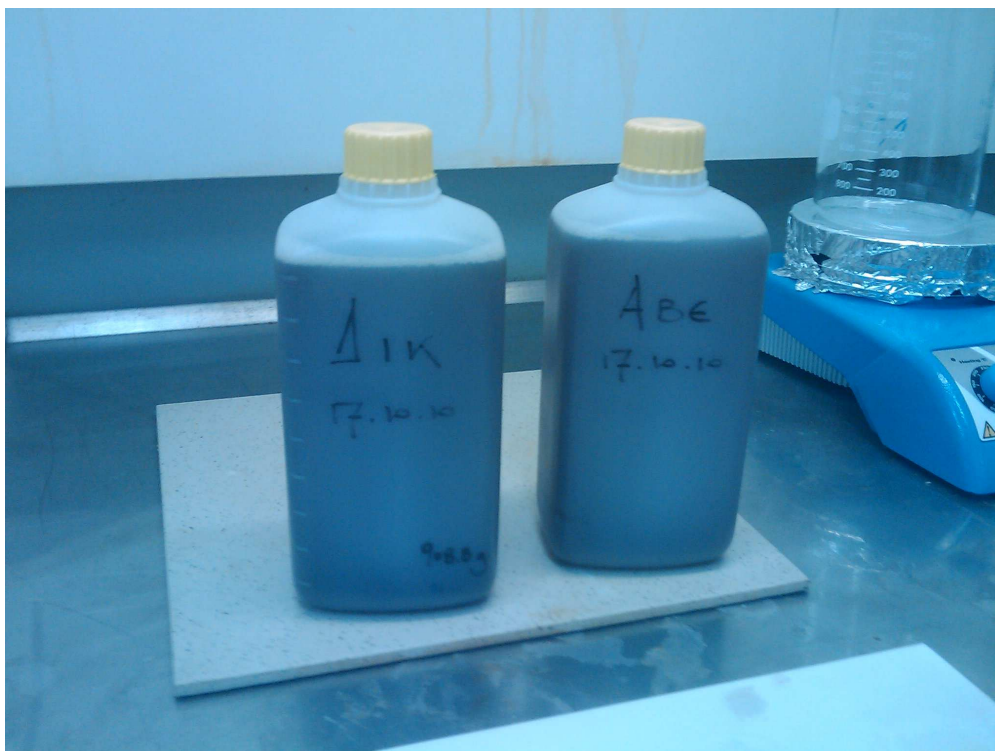
Σχήμα 5.18 - Η ιδιαίτερα ρυπασμένη μήτρα των δειγμάτων βρόχινου νερού «R0048» και «R0049», με την χαρακτηριστική σκούρα απόχρωση και το ίζημα.



Σχήμα 5.19 - Τα δοχεία συλλογής διαφόρων δειγμάτων στο πλαίσιο του μετρητικού έργου. Το μεσαίο είναι δοχείο πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) ειδικό για διατήρηση διαλυμάτων. Τα πλαϊνά είναι απλά πλαστικά δοχεία του εμπορίου.



Σχήμα 5.20 - Τα δείγματα «Sample 01», «Sample 02» και «Sample A» των ασκήσεων διασύγκρισης ALMERA και PROCORAD.



Σχήμα 5.21 - Τα δείγματα ούρων «Δείγμα ΑΒΕ» και «Δείγμα ΔΙΚ».

Κεφάλαιο 6

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η *διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης εναλλακτικών υλικών ανάλυσης*, στο πλαίσιο *περιορισμού του λειτουργικού κόστους* της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ. περιγράφεται η διαδικασία αναζήτησης εναλλακτικών λύσεων, η προκαταρκτική τους δοκιμή και η μετέπειτα παρακολούθηση της επίδοσής τους σε βάθος χρόνου, και τέλος η αξιολόγησή τους σε σχέση με το κύριο υλικό. Τα υλικά προς εύρεση εναλλακτικής που ερευνήθηκαν ήταν το **φυσίγγιο μοριακού αζώτου του laser**, τα **φιαλίδια χαλαζία** με τα οποία διεξάγονται οι μετρήσεις, και το **συμπλοκοποιητικό διάλυμα** για την προστασία της φωτοφωταύγειας. **Αξιόπιστη εναλλακτική λύση** βρέθηκε μόνο για το συμπλοκοποιητικό διάλυμα, όπου διαπιστώθηκε πως ένα **διάλυμα φωσφορικού οξέος** μπορεί να επιτελέσει επάξια το συμπλοκοποιητικό έργο για τις ανάγκες της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού.

6.1 Λειτουργικό Κόστος Μονάδας ΚΡΑ-11

Η μονάδα ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού απαιτεί σε συστηματική βάση την διάθεση σημαντικών κονδυλίων για την προμήθεια των απαραίτητων για την λειτουργία της ανταλλακτικών, αντιδραστηρίων και αναλωσίμων. Η έγκαιρη και συστηματική προμήθεια των ανωτέρω, πέραν της ορθής και απρόσκοπτης μετρητικής λειτουργίας, εξασφαλίζει και την διατήρηση της μετρητικής αξιοπιστίας της φωσφοριμετρικής διάταξης σε υψηλό επίπεδο, ώστε να ανταποκρίνεται στα ποιοτικά πρότυπα με τα οποία συμμορφώνονται οι εφαρμοζόμενες στο ΕΠΤ-ΕΜΠ μετρητικές τεχνικές. Η προμήθεια ανταλλακτικών και αντιδραστηρίων είναι όμως μια ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία, η οποία συχνά αντιμετωπίζει δυσχέρειες, όπως

καθυστερήσεις λόγω απόστασης ή γραφειοκρατίας, ή και ελλείψεις προϊόντων. Δημιουργείται επομένως καθεστώς έμμεσης εξάρτησης του μετρητικού έργου από εξωτερικούς και απρόβλεπτους παράγοντες, που δυσχεραίνουν την ομαλή και απρόσκοπτη εφαρμογή φωσφοριμετρίας στο Εργαστήριο.

Τα λειτουργικά κόστη της μονάδας ΚΡΑ-11, αλλά και οι δυσχέρειες που δεν σχετίζονται με το ερευνητικό σκέλος, αποτέλεσαν πηγή προβληματισμού σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας ΔΔ. Για τους λόγους αυτούς, παράλληλα με το λοιπό ερευνητικό έργο, ετέθη από την αρχή ως βασικός αντικειμενικός στόχος η διερεύνηση της δυνατότητας αντικατάστασης ορισμένων εκ των βασικών αντιδραστηρίων και ανταλλακτικών με εναλλακτικά υλικά, πιο εύκολα προμηθεύσιμα και σε πιο συμφέρουσες τιμές, ή έστω η δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών εφεδρικών υλικών σε περίπτωση που τα κύρια δεν είναι εγκαίρως διαθέσιμα, ει δυνατόν χωρίς εκπτώσεις στην μετρητική ποιότητα και αξιοπιστία.

Το όφελος από την ευόδωση του εγχειρήματος θα ήταν διπτό: αφενός θα περιόριζε το αυξημένο συγκριτικά λειτουργικό κόστος της μονάδας ΚΡΑ-11, αφετέρου θα απεξαρτούσε το Εργαστήριο από μεσάζοντες και προμηθευτές, συντελώντας στην απρόσκοπτη εφαρμογή φωσφοριμετρίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στο πλαίσιο της εν λόγω διερεύνησης εντάσσεται και η ανάπτυξη εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης αντί της προμήθειας προτύπων ουρανίου από το εμπόριο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4. Η επιτυχής έκβασή της, αλλά και τα οφέλη τα οποία επέφερε, τόσο σε τεχνολογισιακό, όσο και σε πρακτικό επίπεδο, αποτέλεσαν το έναυσμα για την επέκταση της έρευνας στα ανταλλακτικά και στα αντιδραστήρια για τα οποία δαπανάται το μεγαλύτερο ποσοστό των διαθέσιμων για την ΚΡΑ κονδυλίων, ήτοι το φυσίγγιο μοριακού αζώτου, τα φιαλίδια μέτρησης και το διάλυμα συμπλοκοποιητή (βλέπε Κεφάλαιο 3).

6.1.1 Πάγιες και Εφάπαξ Δαπάνες Λειτουργίας

Προμηθευτής όλων των ανωτέρω σχεδιασμένων ειδικά για χρήση με την μονάδα ΚΡΑ υλικών, είναι η κατασκευάστρια της μονάδας εταιρία ChemChek Instruments Inc., η οποία τα εμπορεύεται κατ' αποκλειστικότητα. Τα πάγια έξοδα της μονάδας ΚΡΑ-11 για την προμήθεια υλικών σε ετήσια βάση είναι δύσκολο να προσδιοριστούν επακριβώς, καθότι εξαρτώνται από την χρήση της μονάδας. Μια χονδρική εκτίμηση που διασφαλίζει την εύρυθμη και απρόσκοπτη λειτουργία της μονάδας ανεβάζει το λειτουργικό της κόστος σε αρκετές χιλιάδες Ευρώ ετησίως. Σε αυτό συντελούν κατά κύριο λόγο δύο προϊόντα, των οποίων η προμήθεια πρέπει να επαναλαμβάνεται ανά

διαστήματα που καθορίζονται από την διάρκεια ζωής τους. Τα προϊόντα αυτά είναι το φυσίγγιο μοριακού αζώτου, διετούς διάρκειας ζωής (βλέπε ενότητα §3.4.1.1), και το διάλυμα συμπλοκοποιητή Uraplex[®], εξάμηνης διάρκειας ζωής (βλέπε ενότητα §3.4.2.2).

Υπάρχουν και άλλα υλικά και αντιδραστήρια, όπως πιπέτες μιας χρήσης, γάντια νιτριλίου, διάφορα οξέα, απιονισμένο νερό κτλ, τα οποία δυνητικά μπορούν να αυξήσουν τις λειτουργικές δαπάνες της ΚΡΑ, το κόστος τους όμως είναι μηδαμινό συγκρινόμενο με τα δυο ανωτέρω, ενώ η προμήθεια τους γίνεται κεντρικά από το Εργαστήριο για οιαδήποτε εφαρμογή, οπότε δεν επιβαρύνουν αποκλειστικά τον προϋπολογισμό της ΚΡΑ.

6.1.1.1 Φυσίγγιο Μοριακού Αζώτου

Τα πλέον δαπανηρό ανταλλακτικό της φωσφοριμετρικής μονάδας ΚΡΑ-11 είναι το φυσίγγιο μοριακού αζώτου (βλέπε ενότητα §3.4.1.1 και Σχ. 3.38). Η τιμολόγηση του συγκεκριμένου ανταλλακτικού από την προμηθεύτρια εταιρία έχει ακολουθήσει αυξητική πορεία τα τελευταία χρόνια. Από \$2880 (τιμή μονάδας) εν έτει 2004, δηλαδή περίπου €2500 μαζί με τα μεταφορικά με τις τότε συναλλαγματικές ισοτιμίες, έφτασε να τιμολογείται στα €6900 (τιμή μονάδας) τον Ιούλιο του 2007, που με τα μεταφορικά ανέρχεται στα €7200. Μάλιστα, λόγω της ενίσχυσης της συναλλαγματικής αξίας του ευρωπαϊκού νομίσματος σε σχέση με το αμερικανικό από το 2006 και εντεύθεν, η προμηθεύτρια εταιρία τιμολογεί τα προϊόντα της για παραλαβές στην Ευρώπη μόνο σε Ευρώ, ώστε να μην υφίσταται συναλλαγματικές απώλειες.

Λαμβάνοντας υπόψη την – κατά δήλωση του κατασκευαστή – διετή διάρκεια ζωής του φυσιγγίου, αλλά και έχοντας πρότερη εμπειρία της επίπτωσης στην ποιότητα του μετρητικού έργου από την εξασθένηση του laser μέσα σε δύο έτη (βλέπε ενότητα §3.4.1.1 και Σχ. 3.35), η ανάγκη προμήθειας του συγκεκριμένου ανταλλακτικού αφ' ης στιγμής παρατηρηθεί πτώση έντασης δεν είναι διαπραγματεύσιμη, εάν στόχος είναι η διατήρηση υψηλής μετρητικής αξιοπιστίας. Βάσει αυτού, η ανωτέρω δαπάνη μεταφράζεται σε €3600 ετησίως. Βέβαια, το laser που βρισκόταν σε λειτουργία κατά την συγγραφή της ΔΔ συνέχιζε να λειτουργεί τρία χρόνια μετά την παραλαβή του χωρίς ένδειξη εξασθένησης, επομένως ένα εκτιμώμενο κόστος €2500 αποδίδει ορθότερα την πραγματική ετήσια λειτουργική δαπάνη που απορρέει από την προμήθεια φυσιγγίου μοριακού αζώτου.

6.1.1.2 Συμπλοκοποιητής Uraplex®

Ιδιαίτερα δαπανηρή είναι και η προμήθεια του διαλύματος συμπλοκοποιητή Uraplex® (βλέπε ενότητα §3.4.2.2). Η εξέλιξη της τιμολόγησης του πυκνού συμπλοκοποιητή Uraplex® ήταν παρεμφερής με αυτή του φυσιγγίου μοριακού αζώτου. Από \$75 τα 25 mL εν έτει 2004, ήτοι περίπου €350 μαζί με τα μεταφορικά (η ελάχιστη παραγγελία των 100 mL) με τις τότε συναλλαγματικές ισοτιμίες, έφτασε να τιμολογείται στα €120 τα 25 mL τον Αύγουστο του 2009, που για την ελάχιστη παραγγελία των 100 mL το κόστος ανέρχεται στα €800 μαζί με τα μεταφορικά. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη την εξάμηνη διάρκεια ζωής του συμπλοκοποιητή Uraplex®, η δαπάνη προμήθειας του εν λόγω αντιδραστηρίου κατ' έτος μπορεί να φτάσει και τα €1600.

Πέραν του αυξημένου κόστους της εν λόγω δαπάνης όμως, δεδομένης της χρήσης της μονάδας KPA-11 στο Εργαστήριο για την διεξαγωγή βασικής έρευνας, παρά για έλεγχο ρουτίνας περιβαλλοντικών είτε βιολογικών δειγμάτων, το μεγαλύτερο πρόβλημα με τον συμπλοκοποιητή Uraplex® αποτελεί το αρνητικό ισοζύγιο κόστους-οφέλους από την προμήθεια και χρήση του. Όπως φάνηκε πιο πάνω, η πολιτική της προμηθεύτριας εταιρίας για το συγκεκριμένο αντιδραστήριο ορίζει ως ελάχιστη παραγγελία τα 100 mL πυκνού διαλύματος (4 φιαλίδια των 25 mL). Η ποσότητα αυτή δίνει τελικό αραιωμένο διάλυμα συμπλοκοποιητή που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις συνολικού όγκου 2 L. Λαμβάνοντας υπόψη ότι απαιτείται βάσει πρωτοκόλλου μέτρησης 1.5 mL αραιωμένου συμπλοκοποιητή για να προστατευτεί επαρκώς η φωτοφωταύγεια σε κάθε μέτρηση με την μονάδα KPA (βλέπε ενότητα §3.4.3.2), η προμήθεια 100 mL πυκνού διαλύματος επιτρέπει την μέτρηση χονδρικά μέχρι και 1300 δειγμάτων σε διάστημα έξι μηνών, πριν δηλαδή αυτό λήξει.

Οι ανάγκες του Εργαστηρίου όμως είναι πολύ μικρότερες. Συμπεριλαμβανομένων των μετρήσεων προτύπων στο πλαίσιο της διαδικασίας βαθμονόμησης, οι οποίες αποτελούν και την πλειονότητα, ζήτημα είναι κατά την πενταετή λειτουργία της μονάδας KPA-11 να έχουν πραγματοποιηθεί στο σύνολο 2000 μετρήσεις, με λιγότερες από 400 εξ αυτών να είναι μετρήσεις δειγμάτων. Ακόμα και ισομερώς κατανεμημένες σε διάστημα 5 ετών, πράγμα που απέχει από την πραγματικότητα, αυτό μεταφράζεται σε 200 μετρήσεις ανά εξάμηνο, ήτοι εκμετάλλευση του προμηθευμένου συμπλοκοποιητή της τάξης του 15%. Γίνεται προφανές λοιπόν πόσο ελάχιστα αποδοτική και ασύμφορη είναι η προμήθεια συμπλοκοποιητή Uraplex® σε σχέση με τις ανάγκες της εφαρμογής φωσφοριμετρίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, κυρίως λόγω του περιορισμού που θέτει η μικρή σχετικά διάρκεια ζωής του αντιδραστηρίου.

Επιπρόσθετα, το διάστημα για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της παραγγελίας και την παραλαβή νέας παρτίδας πολλές φορές συμπίπτει η ξεπερνά την εξάμηνη διάρκεια ζωής της προηγούμενης παρτίδας. Με απλά λόγια, για να διασφαλίζεται συνέχεια στο μετρητικό έργο, με το που παραλαμβάνεται μια παρτίδα πρέπει να κινούνται η διαδικασίες για την παραγγελία της επόμενης, ώστε να αποφεύγονται κενά λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ. Αυτό καθιστά απαραίτητο τον μακροπρόθεσμο προγραμματισμό στο ερευνητικό έργο ο οποίος κινδυνεύει να αποβεί άστοχος και αναποτελεσματικός, επιβαρύνοντας έτι περαιτέρω το αρνητικό ισοζύγιο κόστους-οφέλους που αναφέρθηκε πιο πάνω.

6.1.1.3 Φιαλίδια Χαλαζία

Μια επιπλέον δαπάνη η οποία μπορεί δυνητικά να επιβαρύνει τον προϋπολογισμό της ΚΡΑ, είναι τα ειδικά φιαλίδια από χαλαζία που χρειάζονται για την πραγματοποίηση μετρήσεων. Ο ελάχιστος αριθμός φιαλιδίων για την λειτουργία της μονάδας ΚΡΑ-11 είναι δύο, το φιαλίδιο δείγματος υπό μέτρηση και το φιαλίδιο δείγματος αναφοράς. Η προμήθεια τους, αντίθετα με τα προαναφερθέντα υλικά, πραγματοποιείται άπαξ, μαζί με την προμήθεια όλης της μονάδας ΚΡΑ-11, και με αυτά τα δυο φιαλίδια διεξάγεται το φωσφοριμετρικό έργο.

Από εκεί και πέρα, εναπόκειται στην κρίση του ερευνητή εάν θα χρησιμοποιήσει περισσότερα των δύο φιαλιδίων. Η μεθοδολογία της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού δεν προβλέπει την προετοιμασία και διατήρηση δειγμάτων ώστε να μετρηθούν κάποια μελλοντική στιγμή, οπότε υπό αυτήν την έννοια δεν έχει νόημα η κατοχή πολλών φιαλιδίων. Περισσότερα όμως φιαλίδια μπορούν να αποβούν χρήσιμα σε σειρές διαδοχικών μετρήσεων, όπως κατά την διαδικασία βαθμονόμησης της μονάδας, απαλλάσσοντας από την ανάγκη του ενδιάμεσου των μετρήσεων καθαρισμού του φιαλιδίου μέτρησης και μειώνοντας στο μισό τον χρόνο ολοκλήρωσης μιας βαθμονόμησης. Επίσης περισσότερα φιαλίδια τοποθετούν τον ερευνητή στην ασφαλή πλευρά για την περίπτωση ατυχήματος, που θα επιφέρει ζημιά στα ιδιαίτερα εύθραυστα αυτά φιαλίδια.

Η περίπτωση ζημιάς σε κάποιο από τα φιαλίδια αποκτά ιδιαίτερη σημασία εάν ληφθεί υπόψη το κόστος των συγκεκριμένων φιαλιδίων, το οποίο ανήρχετο εν έτει 2004 στα \$1200, δηλαδή περίπου €1000 έκαστο. Επιπρόσθετα, ο προσεκτικός χειρισμός των φιαλιδίων έχει βαρύνουσα σημασία για τον επιπλέον λόγο της καθυστέρησης που θα υποστεί το ερευνητικό έργο έως ότου τα φιαλίδια αναπληρωθούν. Με την πάροδο του χρόνου επήλθε εξορθολογισμός στην τιμολόγηση των φιαλιδίων από την

προμηθεύτρια εταιρία, όμως με τα δεδομένα της εποχής της αναζήτησης εναλλακτικών υλικών, η εύρεση εναλλακτικών φιαλιδίων καθίστατο επιτακτική.

6.1.2 Αναζήτηση Εναλλακτικών Λύσεων

Η συνολική αποτίμηση με βάση τα ανωτέρω ανεβάζει το πάγιο ετήσιο κόστος λειτουργίας της μονάδας KPA-11 στο διόλου ευκαταφρόνητο ποσό των €4000 κατά προσέγγιση, ενώ εάν σε αυτό προστεθεί και ενδεχόμενη ανάγκη αντικατάστασης των φιαλιδίων χαλαζία, πέραν της πολύμηνης καθυστέρησης του ερευνητικού έργου που συνεπάγεται η διαδικασία, το κόστος ανεβαίνει έτι περαιτέρω. Στο πλαίσιο λοιπόν του περιορισμού του λειτουργικού κόστους, αλλά και της απεξάρτησης του μετρητικού έργου από έξω-ερευνητικές δυσχέρειες, ξεκίνησε η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων με γενική κατεύθυνση την εύρεση υλικών τα οποία να παρουσιάζουν την ίδια απόδοση με τα κύρια υλικά χωρίς εκπτώσεις στην ποιότητα, ενώ εάν κάτι τέτοιο δεν καθίστατο δυνατόν να μπορούσαν να αποτελέσουν αξιόπιστες στο μέτρο του δυνατού εφεδρείες των κανονικών.

6.1.2.1 Εναλλακτικά Φιαλίδια

Η έρευνα για εναλλακτικά φιαλίδια μέτρησης απέδωσε σχετικά εύκολα καρπούς, καθώς φιαλίδια φασματοφωτομετρίας από χαλαζία (spectrophotometry quartz cuvettes) όπως είναι το είδος των φιαλιδίων που χρησιμοποιεί η φωσφοριμετρική μονάδα KPA-11 υπάρχουν διαθέσιμα στο εμπόριο από τοπικούς αντιπροσώπους-προμηθευτές σε ποικιλία τύπων, και σε συγκριτικά πολύ χαμηλότερες τιμές από αυτές με τις οποίες τιμολογούσε το προϊόν της η ChemChek. Η ευκολία προμήθειας και οι χαμηλότερες τιμές εκπλήρωναν τους βασικούς στόχους του εγχειρήματος εύρεσης συμφερούσων εναλλακτικών λύσεων, επομένως απέμενε η εξεύρεση του κατάλληλου προϊόντος με βάση τις απαιτούμενες προδιαγραφές που θέτει η KPA.

Εν τέλει, επιλέχθηκαν φιαλίδια της εταιρίας Sigma-Aldrich (Κωδικός Προϊόντος: C9292-1EA) πανομοιότυπα σε προδιαγραφές με τα φιαλίδια που προμηθεύει η ChemChek. Το υλικό κατασκευής τους ήταν ο χαλαζίας και διέθεταν πώμα από Teflon, ή αλλιώς πολύ-τετρα-φλουορο-αιθυλένιο (PTFE), όπως τα φιαλίδια της ChemChek. Αποτελούνταν από τέσσερις καθαρές επιφάνειες υψηλής διαπερατότητας (transmittance), ώστε να συνεισφέρουν ελάχιστα στην εξασθένηση της εισερχόμενης και της εξερχόμενης του δείγματος ακτινοβολίας (ακτινοβολία διέγερσης και ακτινοβολία εκπομπής αντίστοιχα), ενώ οι διαστάσεις τους κατά πλάτος και κατά φάρδος ήταν ακριβώς οι απαιτούμενες βάσει των υποδοχών του θαλάμου φιαλιδίων, δηλαδή 12.5 mm x 12.5 mm. Το ύψος τους ήταν στα 45 mm,

ελάχιστα μεγαλύτερο των φιαλιδίων της ChemChek, αλλά μέσα στα όρια που θέτουν οι διαστάσεις του θαλάμου.

Το τελικό κόστος των φιαλιδίων της Sigma-Aldrich, σύμφωνα με τον κατάλογο της εταιρίας ανήρχετο σε €275 έκαστο [109], δηλαδή τέσσερις φορές λιγότερο από την αρχική κοστολόγηση της ChemChek για το αντίστοιχο προϊόν, ενώ ο χρόνος παράδοσης δεν ξεπερνούσε τις 30 μέρες. Εν τέλει, παραγγέλθηκαν για την φωσφοριμετρική διάταξη του Εργαστηρίου δυο φιαλίδια χαλαζία της Sigma-Aldrich, ένα εκ των οποίων παρουσιάζεται σε αντιπαραβολή με ένα φιαλίδιο της ChemChek στο Σχήμα 6.1.

6.1.2.2 Εναλλακτικοί Συμπλοκοποιητές

Το ζήτημα της ανεύρεσης εναλλακτικού διαλύματος συμπλοκοποίησης ουρανίου για φωσφοριμετρικές εφαρμογές ήταν ελαφρώς πιο σύνθετο από αυτό των φιαλιδίων, καθώς αντικείμενο προς αντικατάσταση ήταν ένα εξειδικευμένο διάλυμα, πατενταρισμένο προϊόν επιστημονικής έρευνας, και ιδιαίτερα αποδοτικό στον ρόλο που καλείται να επιτελέσει. Ανταγωνιστικοί του Uraplex[®] συμπλοκοποιητές ουρανιού στο εμπόριο δεν φαίνεται να υπάρχουν διαθέσιμοι. Η έρευνα στην βιβλιογραφία απέδωσε μόνο παλαιότερες αναφορές σε ένα και μοναδικό εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα συμπλοκοποίησης, το Fluran[®] της Καναδέζικης εταιρίας Scintrex Ltd. [71, 72], όμως η διάθεση του Fluran[®] κατά την περίοδο εκπόνησης της παρούσας ΔΔ είχε πιθανότητα διακοπεί, καθώς η εταιρία δεν το συμπεριελάμβανε στους καταλόγους προϊόντων της, έχοντας επικεντρωθεί σε άλλους επιστημονικούς τομείς. Σε κάθε περίπτωση, η προμήθεια ενός ακόμη εμπορικού διαλύματος δεν εκπλήρωνε τις προϋποθέσεις του εγχειρήματος που συζητείται στο παρόν κεφάλαιο, καθώς ούτε απάλλασε από εξαρτήσεις γραφειοκρατικού τύπου, ούτε διασφάλιζε έγκαιρη προμήθεια.

Μια πιο ενδελεχής έρευνα στην σχετική με την ανίχνευση ουρανίου μέσω μοριακής φωταύγειας βιβλιογραφία από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα έως και τις αρχές του τρέχοντος, έστρεψε την εστίαση της προσοχής σε μια απλοϊκή προσέγγιση του θέματος της συμπλοκοποίησης ουρανίου και της προστασίας της φωτοφωταύγειάς του από την απόσβεση σε υγρό διάλυμα. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα §2.5.2, ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 1940 εμφανίστηκε στην βιβλιογραφία αναφορά σχετική με την ιδιότητα των ενώσεων του φθορίου και του φωσφόρου να προστατεύουν την φωτοφωταύγεια – τότε αποκαλούμενη αποκλειστικά και λανθασμένα ως φθορισμός – του ουρανίου όταν αυτό βρίσκεται σε υγρό διάλυμα [58].

Η προστατευτική ιδιότητα διαφόρων οξέων στην φωτοφωταύγεια του ουρανίου διερευνήθηκε κατά τις επόμενες δεκαετίες [110], όμως μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1980 είχε εδραιωθεί η υπεροχή στα ποιοτικά χαρακτηριστικά που προσφέρει η χρήση των φωσφορικών ενώσεων και του φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) για την προστασία της φωτοφωταύγειας του ουρανίου. Τότε απαντώνται και οι πρώτες αναλυτικές αναφορές στην σύσταση διαλυμάτων φωσφορικού οξέως που παρέχουν το βέλτιστο αποτέλεσμα, με όλες τις σχετικές έρευνες να καταλήγουν σε διαλύματα μοριακότητας της τάξης των 1M με 2M H_3PO_4 [111, 112]. Σύντομα εμφανίζονται και τα πρώτα εμπορικά φωσφορικά διαλύματα ειδικά για χρήση με μεθόδους μοριακής φωταύγειας (το Fluran[®] και το Uraplex[®]) τα οποία προσφέρουν ακόμα καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά [27, 71, 72], στην σύγκριση με τα οποία όμως το απλό φωσφορικό οξύ δεν δείχνει να υστερεί, τουλάχιστον σε επίπεδο μετρητικής ακρίβειας [50].

Το συμπέρασμα της βιβλιογραφικής έρευνας ήταν πως το προστατευτικό έργο των ειδικών διαλυμάτων συμπλοκοποίησης το επιτελούν εξίσου αποτελεσματικά τα φωσφορικά άλατα ή και το απλό φωσφορικό οξύ. Και τα δύο εμπορικά διαλύματα άλλωστε, το Uraplex[®] και το Fluran[®], είναι στην βάση τους διαλύματα φωσφορικών αλάτων, με πατενταρισμένη λοιπή σύνθεση, η οποία βελτιώνει ποιοτικά το προστατευτικό έργο. Με γνώμονα τα ανωτέρω, αναζητήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα φωσφορικά οξέα, ώστε να διερευνηθεί διεξοδικά, στα πρότυπα της επιτυχούς παρασκευής εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης, η δυνατότητα χρήσης διαλύματος φωσφορικού οξέως παρασκευασθέντος εξ ολοκλήρου στο ΕΠΤ-ΕΜΠ ως προϊόν έρευνας της παρούσης ΔΔ, για χρήση με την φωσφοριμετρική διάταξη του Εργαστηρίου. Σε εμπορικούς καταλόγους αντιδραστηρίων βρέθηκε φωσφορικό οξύ της Fluka (Κωδικός Προϊόντος 79608) ειδικό για σχετικές με την φωτοφωταύγεια χρήσεις, το οποίο όμως είχε αποσυρθεί από την κυκλοφορία. Επομένως έγινε προμήθεια απλού ορθό-φωσφορικού οξέως >85% (H_3PO_4) της Riedel-De Haën (Κωδικός Προϊόντος 30417), με κόστος της τάξης των €50 για ποσότητα 1 L.

6.1.2.3 Επαναπλήρωση Φυσιγγίου Μοριακού Αζώτου

Το πλέον δαπανηρό από τα αντικείμενα προς αντικατάσταση αποτελούσε και το πλέον σύνθετο στην αντιμετώπιση του ως πρόβλημα. Τα φυσίγγιο μοριακού αζώτου αποτελούσε εξάρτημα της συσκευής laser της μονάδας KPA-11, ειδικά σχεδιασμένο για χρήση με αυτήν, επομένως η εύρεση εναλλακτικού ανταλλακτικού δεν ήταν δυνατή λόγω ασυμβατότητας. Η προσοχή εστιάστηκε λοιπόν εξ αρχής στην δυνατότητα αναπλήρωσης του εξαντλημένου αζώτου σε άδειο φυσίγγιο.

Το εγχείρημα έμοιαζε αρκετά φιλόδοξο, καθώς δεν προβλέπεται από τις προδιαγραφές της συσκευής laser, ή τον σχεδιασμό του ίδιου του φυσιγγίου, η επαναπλήρωσή του, επομένως οποιαδήποτε προσέγγιση θα ήταν ιδιαίτερα παρεμβατικής φύσης με αμφιλεγόμενη αποτελεσματικότητα, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη εξειδικευμένης γνώσης της τεχνολογίας συσκευών laser. Η προσπάθεια επαναπλήρωσης του laser εγκαταλείφθηκε νωρίς, καθώς απαιτούσε την εμπλοκή εξειδικευμένου στα laser επιστημονικού δυναμικού, ξεφεύγοντας του σκοπού της παρούσας ΔΔ. Η προσπάθεια αναβλήθηκε έπ' αόριστον και το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην προσπάθεια διεκπεραίωσης των άλλων δυο σκελών του εγχειρήματος περιορισμού του κόστους λειτουργίας της μονάδας KPA-11.

6.2 Δοκιμές Εναλλακτικών Υλικών

Τα εναλλακτικά υλικά για τα οποία εντέλει κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης τους με την μονάδα KPA-11, ήταν τα νέα φιαλίδια χαλαζία για τις μετρήσεις, και το φωσφορικό οξύ ως συμπλοκοποιητής. Τα υπό δοκιμή υλικά θα περνούσαν μια αρχική διαδικασία αξιολόγησης, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον δύνανται να αποτελέσουν αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις στην θέση αυτών που προμηθεύει ο κατασκευαστής. Η αρχική αξιολόγηση θα διενεργούταν μέσω βαθμονόμησης της μονάδας KPA-11, και σύγκρισης των ποιοτικών δεικτών της βαθμονόμησης (βλέπε ενότητα §3.3.3) με τις βαθμονομήσεις της κανονικής μετρητικής λειτουργίας που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 4, αλλά και γενικά με την απόκριση της KPA στο νέο υλικό. Εάν κρίνονταν τα ευρήματα ικανοποιητικά, τότε η αξιολόγηση θα περνούσε στο επόμενο στάδιο, αυτό της λεπτομερούς παρακολούθησης του εναλλακτικού υλικού σε βάθος χρόνου και σε πραγματικές μετρητικές συνθήκες.

6.2.1 Δοκιμή Φιαλιδίων Χαλαζία της Sigma-Aldrich

Η πρώτη οπτική αξιολόγηση των φιαλιδίων χαλαζία της Sigma-Aldrich ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντική ως προς την ευόδωση του εγχειρήματος, καθώς τα φιαλίδια ήταν πανομοιότυπα με τα φιαλίδια της ChemChek, όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.1. Το μόνο πρόβλημα ήταν το μέγεθος του πώματος, του οποίου οι διαστάσεις δεν διευκρινίζονταν στο φυλλάδιο παραγγελίας, με αποτέλεσμα να αποδειχθεί το φιαλίδιο μερικά χιλιοστά πιο ψηλό από το άνω όριο που θέτει το μέγεθος του θαλάμου των φιαλιδίων της μονάδας. Σε κάθε περίπτωση, εκρίθη ότι το πώμα επιδεχόταν τροποποίησης καθ' ύψος, αν και προσέγγιση που προκρίθηκε ήταν η δημιουργία

νέων αυτοσχέδιων πωμάτων, επίσης από Teflon, για δοκιμή με τα φιαλίδια. Τα αυτοσχέδια πώματα φαίνονται στο Σχ. 6.2, πλάι στα πώματα που συνόδευαν τα φιαλίδια.

6.2.1.1 Βαθμονόμηση με τα Φιαλίδια

Για την διεξαγωγή βαθμονόμησης της μονάδας KPA-11 με τα εναλλακτικά φιαλίδια δεν ήταν απαραίτητη κάποια περαιτέρω τροποποίηση ή ενέργεια, απλά ακολουθήθηκε η συνήθης διαδικασία βαθμονόμησης που έχει περιγραφεί σε άλλο σημείο της ΔΔ (βλέπε ενότητα §3.3.1). Πριν από οποιαδήποτε χρήση, τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich υπέστησαν λουτρό νιτρικού οξέως (4N HNO₃) για μια ημέρα. Από την πρώτη απόπειρα προετοιμασίας δείγματος προς μέτρηση, παρατηρήθηκε πως η στεγανότητα των νέων αυτοσχέδιων πωμάτων δεν ήταν ικανοποιητική, καθώς κατά την ελαφριά ανακίνηση του φιαλιδίου προ της τοποθέτησής του στον θάλαμο μέτρησης, μικρά σταγονίδια από το υγρό δείγμα έκαναν την εμφάνιση τους στο πώμα. Τα αυτοσχέδια πώματα απορρίφθηκαν και δοκιμάσθηκαν τα πώματα που ήρθαν μαζί με τα φιαλίδια, τα οποία υπέστησαν προσαρμογή του ύψους τους με λείανση ώστε να χωράνε στο θάλαμο δειγμάτων, παίρνοντας την τελική μορφή που φαίνεται στο Σχ. 6.2. Η στεγανότητα όμως αποτελούσε πρόβλημα και για αυτά τα πώματα, με αποτέλεσμα να αναζητηθεί λύση με πιο παρεμβατικό τρόπο, ήτοι με επικάλυψη των επιφανειών του πώματος με ταινία από Teflon, ώστε να διασφαλιστεί η στεγανοποίηση του πώματος.

Η διαδικασία στεγανοποίησης των δειγμάτων με ταινία από Teflon ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική, αλλά αύξανε σημαντικά τον χρόνο προετοιμασίας ενός δείγματος υπό μέτρηση, ενώ δυνητικά θα μπορούσε να αποτελέσει πρόβλημα στην μέτρηση εισάγοντας ξένους παράγοντες στο μετρούμενο υγρό δείγμα. Σε κάθε περίπτωση η διαδικασία βαθμονόμησης διενεργήθηκε κανονικά, και τα αποτελέσματα της έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4 (Βαθμονόμηση D_Series_k).

Αξιολόγηση της Βαθμονόμησης

Ποιοτικά η βαθμονόμηση με τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich ήταν εξαιρετική, με τα υπό δοκιμή φιαλίδια να μην δείχνουν να έχουν κάποια αρνητική επιρροή που να την διαφοροποιεί από τις βαθμονομήσεις που διεξάγονταν με τα φιαλίδια της ChemChek. Αντίθετα, μπορεί να ειπωθεί πως σε όρους μέσης τετραγωνικής απόκλισης (RMS) η βαθμονόμηση με τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich επέδειξε την μικρότερη συνεισφορά στο τελικό σφάλμα μιας μέτρησης, καθώς το RMS δεν ξεπέρασε το 1% και στις δύο μετρητικές περιοχές, μια επίδοση που δεν παρατηρήθηκε τόσο χαμηλή σε καμία

άλλη βαθμονόμηση με τα φιαλίδια της ChemChek, είτε με την Σειρά D (Πίν. 4.16), είτε με την Σειρά E (Πίν. 4.17).

Τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich επέδειξαν ευεργετική επίδραση και στην ανιχνευόμενη ακτινοβολία υποστρώματος, καθώς το καταγραφόμενο υπόστρωμα της βαθμονόμησης D_Series_k ήταν κατά 34% χαμηλότερο της μέσης τιμής υποστρώματος όλων των βαθμονομήσεων με τις Σειρές D και E (Πίν. 4.27). Προς επίρρωση της ανωτέρω παρατήρησης, η μέση τιμή των μετρήσεων υποστρώματος για τον προσδιορισμό του κατώτερου όριο ανίχνευσης που χαρακτηρίζει τις φωσφοριμετρικές μετρήσεις με χρήση των εν λόγω φιαλιδίων, όπως φαίνεται και στον Πίν. 4.30, είναι κατά 20% μικρότερη από τις συνήθεις 1000 τυχαίες μονάδες έντασης φωταύγειας που αναμένονται σε μετρήσεις υποστρώματος (βλέπε ενότητα §4.2.1.2).

Αυτό λογικά θα οδηγούσε στο συμπέρασμα πως τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich προσφέρουν και χαμηλότερο όριο ανίχνευσης στην μετρητική διαδικασία, όμως η καταγραφή υποστρώματος με τα εν λόγω φιαλίδια συνοδεύεται και από μεγαλύτερη συγκριτικά με τα φιαλίδια της ChemChek διακύμανση, της τάξης του 20%, αντί της συνήθους 3%-6% των τελευταίων. Συνεπώς, το LLD της μεθόδου KPA κατά την χρήση των φιαλιδίων της Sigma-Aldrich παρέμενε στα ίδια – και σχετικά αυξημένα – επίπεδα των περίπου 20 ppt που ίσχυαν τότε και με τα φιαλίδια της ChemChek (Πίν. 4.30).

6.2.1.2 Ακαταλληλότητα των Φιαλιδίων

Παρά την εξαιρετική πρώτη εντύπωση των φιαλιδίων της Sigma-Aldrich, το εγχείρημα κατέρρευσε σύντομα λόγω μιας τεχνικής λεπτομέρειας που έγινε αντιληπτή την επόμενη ημέρα της βαθμονόμησης D_Series_k, η οποία τεχνική λεπτομέρεια είχε να κάνει με τον τρόπο κατασκευής των φιαλιδίων. Τα φιαλίδια της ChemChek προέρχονται από ένα ενιαίο κομμάτι χαλαζία το οποίο τροχίζεται και λειαίνεται ώστε να έρθει στην τελική του μορφή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα φιαλίδια να εξασφαλίζουν την διατήρηση του υγρού δείγματος μέσα στο φιαλίδιο. Συνεπικουρούμενα από τα ειδικά πώματα που τα συνοδεύουν, τα φιαλίδια της ChemChek παρέχουν απόλυτη στεγανότητα, εκμηδενίζοντας τον κίνδυνο διαρροής του ραδιενεργού δείγματος στον θάλαμο μέτρησης της μονάδας KPA.

Τα φιαλίδια της Sigma-Aldrich από την πλευρά τους, κατασκευάζονται με την συγκόλληση έξι ξεχωριστών επιφανειών χαλαζία, μία για κάθε επιφάνεια του φιαλιδίου. Η απλούστερη μέθοδος κατασκευής δικαιολογεί το χαμηλότερο κόστος, όμως τα καθιστά ακατάλληλα για χρήση με την KPA λόγω της ιδιαιτερότητας της

μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού να διατηρεί ένα δείγμα αναφοράς μέσα στον θάλαμο μέτρησης για όλη την διάρκεια ισχύος μιας βαθμονόμησης.

Το υγρό δείγμα που περιέχεται στο φιαλίδιο αναφοράς, παραμένον για μεγαλύτερο από το προβλεπόμενο χρονικό διάστημα μιας μέτρησης μέσα στο φιαλίδιο, βρίσκει διέξοδο από τα σημεία συγκόλλησης των επιφανειών και διαρρέει στο θάλαμο μέτρησης, ρυπαίνοντας και διαβρώνοντας λόγω της όξινης φύσης του το εσωτερικό του θαλάμου. Για να επιβεβαιωθεί η παρατήρηση, τα φιαλίδια πληρώθηκαν με 0.8N HNO₃, τοποθετήθηκαν πάνω σε χαρτί καθαρισμού, ασφαλίστηκαν με τα πώματα τους και αφέθηκαν για μια ημέρα. Την επόμενη ημέρα πράγματι τα σημάδια διαρροής του αραιού οξέος στο χαρτί ήταν εμφανή.

Ακόμα όμως και αν υπήρχε διάθεση υποχώρησης, η χρήση των φιαλιδίων της Sigma-Aldrich σύντομα κατέστη απαγορευτική, καθώς κατά την προετοιμασία ενός δείγματος, το άνω μέρος (άνω επιφάνεια) του φιαλιδίου μέτρησης που υποδέχεται το πώμα αποκολλήθηκε πλήρως κατά την τοποθέτηση του πώματος, λόγω αύξησης της εσωτερικής πίεσης στο φιαλίδιο (Σχ. 6.3). Η χρήση λοιπόν των εν λόγω φιαλιδίων κρίθηκε επισφαλής, και τα φιαλίδια δεν ξαναχρησιμοποιήθηκαν.

6.2.1.3 Απολογισμός Χρήσης Εναλλακτικών Φιαλιδίων

Το εγχείρημα εύρεσης εναλλακτικών φιαλιδίων χαλαζία δεν ευοδώθηκε, καθώς αποδείχτηκε εμπράκτως πως η αυξημένη κοστολόγηση των φιαλιδίων της ChemChek αντικατοπτρίζει την υψηλή ποιότητα κατασκευής τους, η οποία με την σειρά της διασφαλίζει απόλυτη στεγανότητα και εκμηδενίζει τον κίνδυνο διαρροών και ατυχημάτων. Τέτοιες παροχές δεν εξασφαλίζονται από τα φθηνότερα φιαλίδια που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, όπως αυτά της Sigma-Aldrich, καθώς προορίζονται για απλούστερη χρήση. Η αποτυχημένη προσπάθεια αντικατάστασης των φιαλιδίων είχε με την πάροδο του χρόνου ευμενή κατάληξη, καθώς όπως ο ίδιος ο κατασκευαστής εξηγεί, με την βελτιστοποίηση των μεθόδων κατασκευής επήλθε εξορθολογισμός στην τιμολόγηση των φιαλιδίων της ChemChek, με την τιμή τους να πέφτει εν έτει 2009 στα επίπεδα των €280 ανά τεμάχιο, περίπου δηλαδή όσο κόστιζαν τα εναλλακτικά φιαλίδια. Με αυτήν την τιμή έγινε προμήθεια δυο επιπλέον φιαλιδίων χαλαζία, εμπλουτίζοντας τον φωσφοριμετρικό εξοπλισμό της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

6.2.2 Δοκιμή Φωσφορικού Οξέος ως Συμπλοκοποιητή

Το φωσφορικό οξύ (15M H_3PO_4), για την ακρίβεια το ορθοφωσφορικό οξύ όπως αποδίδεται ορθότερα η ονομασία του, ήταν το υποψήφιο αντιδραστήριο επιλογής προς σύγκριση με τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Ο σχεδιασμός του εγχειρήματος προέβλεπε αρχικά την αξιολόγηση της ικανότητας του υπό δοκιμή αντιδραστηρίου να δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με τα ιόντα ουρανίου και συνεπώς να παρέχει προστασία στην παραγόμενη φωτοφωταύγεια ενός δείγματος κατά την μέτρηση με την ΚΡΑ. Κατόπιν, και μόνο εφόσον το αποτέλεσμα του πρώτου σκέλους ήταν ικανοποιητικό, θα διενεργούταν διερεύνηση της βέλτιστης σύστασης διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος η οποία θα έδινε απόκριση και απόδοση παραπλήσια αυτής του Uraplex[®].

Αντικειμενικός στόχος της προκαταρκτικής αξιολόγησης ήταν απλά να καταγραφεί επαρκής φωτοφωταύγεια από ένα υγρό δείγμα ουρανίου στο οποίο είχε χρησιμοποιηθεί διάλυμα φωσφορικού οξέος ως συμπλοκοποιητής, χωρίς να δίνεται έμφαση στο «επεξεργασμένο» αποτέλεσμα της μέτρησης, δηλαδή την συγκέντρωση ουρανίου. Αντίθετα, η προσοχή επικεντρωνόταν στο «ακατέργαστο» αποτέλεσμα, δηλαδή το αποτέλεσμα σε όρους τυχαίων μονάδων έντασης φωταύγειας, ή αλλιώς το *σημείο τομής* της μέτρησης (βλέπε ενότητα §3.1.4.3).

6.2.2.1 Απαραίτητη Προεργασία

Πρώτο βήμα ήταν η παρασκευή διαλυμάτων αραιού φωσφορικού οξέος για τις προκαταρκτικές δοκιμές. Σύμφωνα με σχετική αναφορά στην βιβλιογραφία, η προτεινόμενη ποσόστωση φωσφορικού οξέος και δείγματος κατ' όγκο που προσφέρει επαρκή συμπλοκοποίηση και προστασία από την απόσβεση είναι 1:10 [111]. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος, το διάλυμα προς μέτρηση στο φιαλίδιο της ΚΡΑ διαθέτει όγκο 1 mL, επομένως η ανωτέρω ποσόστωση υποδείκνυε την παρουσία 0.1 mL 15M H_3PO_4 ως διάλυμα συμπλοκοποίησης. Η συμμόρφωση όμως με το πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος της ΚΡΑ απαιτούσε το διάλυμα συμπλοκοποίησης σε ένα δείγμα προς μέτρηση να έχει όγκο 1.5 mL, επομένως επιλέχθηκε η προσέγγιση της αραιώσης του 0.1 mL 15M H_3PO_4 με απιονισμένο νερό (H_2O) έως το 1.5 mL.

Το διάλυμα φωσφορικού οξέος που προκύπτει εκπληρώνοντας τον περιορισμό 10% κατ' όγκο είναι ένα διάλυμα μοριακότητας περίπου 1.3M H_3PO_4 , περίπου δηλαδή στα επίπεδα με αυτήν που απαντάται συνήθως στην βιβλιογραφία για σχετική χρήση [27, 50, 110, 112]. Με γνώμονα την προτεινόμενη ποσόστωση, παρασκευάσθηκαν

τρία φωσφορικά διαλύματα των 150 mL ώστε να συλλεχθούν περισσότερα δεδομένα, ένα 0.4M H₃PO₄, ένα 1.3M H₃PO₄ και ένα 2.0M H₃PO₄, που αντιστοιχούσαν σε διαλύματα 5% (1:20), 10% (1:10) και 20% (1:5) κατ' όγκο. Τα διαλύματα αυτά θα χρησιμοποιούνταν ως συμπλοκοποιητές ουρανίου για τις προκαταρκτικές δοκιμές.

Η μονάδα για να δώσει αποτέλεσμα έστω και σε όρους έντασης φωτοφωταύγειας (*σημείο τομής*) πρέπει να είναι βαθμονομημένη. Προς αυτήν την κατεύθυνση διενεργήθηκε πρόχειρη βαθμονόμηση με τρία πρότυπα σε κάθε περιοχή, ήτοι τα D_Low_1, 3 και 5 και τα D_High_1, 3 και 4 αντίστοιχα, με συμπλοκοποιητή Uraplex[®] στα δείγματα (πρόχειρη βαθμονόμηση D_Series_U). Ειδικά για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκε το πρωτόκολλο βαθμονόμησης 1004, που διέθετε την διόρθωση αναφοράς απενεργοποιημένη, ώστε το αποτέλεσμα να μην υπόκειται σε κανενός είδους διόρθωση, αποδίδοντας όσο πιο καθαρά γίνεται την δυνατότητα των φωσφορικών διαλυμάτων να προστατεύουν την φωτοφωταύγεια ενός δείγματος ουρανίου.

6.2.2.2 Προκαταρκτικές Δοκιμές

Με την ολοκλήρωση της πρόχειρης βαθμονόμησης διενεργήθηκε μέτρηση δείγματος περιβαλλοντικού νερού «Καρβουνάρι» γνωστής συγκέντρωσης ουρανίου όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5, με συμπλοκοποιητή Uraplex[®] ώστε να αποκτηθεί μέτρο σύγκρισης για τις μετρήσεις με τους υπό δοκιμή συμπλοκοποιητές φωσφορικού οξέος. Το περιεχόμενο ουράνιο στο δείγμα «Καρβουνάρι» έδωσε *σημείο τομής* ίσο με 41695 τυχαίες μονάδες έντασης φωτοφωταύγειας (κωδικός μέτρησης 090218w001), οι οποίες βάσει της πρόχειρης βαθμονόμησης αντιστοιχούσαν σε 1070±20 ppt ²³⁸U, μια εκτίμηση ακριβής και στατιστικά σύμφωνη με την τιμή αναφοράς του δείγματος που ισούται με 1125 ppt (βλέπε ενότητα §5.2.2.1). Σημειωτέον πως η αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή μέτρησης είναι μόνο η στατιστική αβεβαιότητα Τύπου Α της προσαρμογής ευθείας στα δεδομένα εξασθένησης (βλέπε ενότητα §3.5.3.2). Η μέση διάρκεια φωσφορισμού τ έφτασε τα 207 μ s, ενώ ο συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2 ήταν ίσος με 0.9997. Ο λόγος αναφοράς όπως εξηγήθηκε πιο πάνω, δεν συμπεριλήφθηκε στους υπολογισμούς. Όλα τα παραπάνω δεδομένα παρατίθενται στον Πίνακα 6.1.

Κατόπιν προετοιμάστηκε δείγμα νερού «Καρβουνάρι» με την προβλεπόμενη διαδικασία προετοιμασίας (βλέπε ενότητα §3.4.3.2), αλλά με συμπλοκοποιητή το διάλυμα 1.3M H₃PO₄ αντί του Uraplex[®], και μετρήθηκε με κωδική ονομασία 090218w002. Το αποτέλεσμα της μέτρησης ήταν εξαιρετικά ενθαρρυντικό, καθώς σε όρους έντασης φωτοφωταύγειας η μέτρηση έδωσε *σημείο τομής* ίσο με 39809,

δηλαδή μόλις κατά 5% λιγότερη φωτοφωταύγεια από αυτή του ίδιου δείγματος με συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης* της μέτρησης, ίσος με 0.998, σηματοδοτούσε επίσης πως η εξασθένηση της φωτοφωταύγειας του δείγματος ήταν ομαλότατη. Το μόνο αρνητικό σημείο ήταν η συγκριτικά πολύ χαμηλή *μέση διάρκεια φωσφορισμού τ* που δόθηκε ίση με μόλις 85 μs , σημαίνοντας τον αντίστοιχο συναγερμό A9 (Sample Lifetime Low).

Με τον ίδιο τρόπο χρησιμοποιήθηκαν ως συμπλοκοποιητικά διαλύματα και τα άλλα δύο διαλύματα φωσφορικού οξέος, ήτοι τα 0.4M H₃PO₄ και 2.0M H₃PO₄, για μέτρηση δείγματος «Καρβουνάρι» ώστε να διενεργηθεί μια πρώτη αξιολόγηση της επίδρασης της μοριακότητας του φωσφορικού συμπλοκοποιητή στην προστασία της φωτοφωταύγειας. Πράγματι, οι μετρήσεις ανέδειξαν μια μη γραμμική εξάρτηση της απόδοσης προστασίας της φωτοφωταύγειας από την μοριακότητα, καθώς το αραιότερο διάλυμα 0.4M H₃PO₄ έδωσε *σημείο τομής* κατά 60% μικρότερο της μέτρησης με Uraplex[®] και της μέτρησης με το διάλυμα 1.3M H₃PO₄ (κωδικός μέτρησης 090218w004), ενώ ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης* της μέτρησης έπεσε στο χαμηλό σχετικά 0.93. Το ελαφρώς πυκνότερο διάλυμα 2.0M H₃PO₄ (κωδικός μέτρησης 090218w003) έδωσε και αυτό *σημείο τομής* κατά 25% μικρότερο της μέτρησης με Uraplex[®]. Το αξιοσημείωτο είναι πως και στις δυο αυτές μετρήσεις η *μέση διάρκεια φωσφορισμού τ* ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη φτάνοντας ακόμα και τα 146 μs για την μέτρηση με 0.4M H₃PO₄, αλλά αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλό R^2 της εν λόγω μέτρησης να μην επιτρέπει υπέρμετρο ενθουσιασμό, καθώς ήταν πιθανώς παρενέργεια της πτωχής ποιοτικά εξασθένησης.

Οι μετρήσεις με τα φωσφορικά συμπλοκοποιητικά διαλύματα επαναλήφθηκαν την επομένη, δίνοντας παρεμφερή αποτελέσματα σε ό,τι αφορά στα σημεία τομής τους, με αυτά των διαλυμάτων 1.3M και 2.0M H₃PO₄ να είναι κοντά το ένα με το άλλο, ενώ αυτό της μέτρησης με το 0.4M H₃PO₄ να είναι αρκετά μικρότερο (μετρήσεις 090219w001, 090219w002 και 090219w003, Πίν. 6.1). Σε αυτές τις επαναληπτικές μετρήσεις φάνηκε έντονα η χρησιμότητα της διόρθωσης αναφοράς, καθώς τα προκύπτοντα σημεία τομής ήταν σχεδόν διπλάσια αυτών που είχαν προκύψει την προηγούμενη ημέρα για τις αντίστοιχες μετρήσεις. Εάν υπήρχε διόρθωση με τον λόγο αναφοράς, θα είχε αντισταθμιστεί η ενισχυμένη απόδοση του laser την συγκεκριμένη ημέρα και δεν θα παρατηρούταν αυξομείωση της μετρούμενης συγκέντρωσης για τα ίδια δείγματα υπό τις ίδιες συνθήκες, λόγω της μεγαλύτερης ανιχνευόμενης φωτοφωταύγειας.

Βέβαια, όπως ειπώθηκε πιο πάνω, σε αυτή την φάση τα αποτελέσματα σε όρους συγκέντρωσης δεν είχαν ιδιαίτερη σημασία, καθώς η προσοχή εστιαζόταν στην

δυνατότητα των φωσφορικών διαλυμάτων να προστατεύουν επαρκώς την φωτοφωταύγεια. Άλλη μια παρατήρηση άξια λόγου είναι πως παρόλο που οι *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης* των επαναληπτικών μετρήσεων υποδήλωναν καθόλα ομαλές εξασθενήσεις, οι *μέσες διάρκειες φωσφορισμού* έπεσαν αισθητά, κυμαινόμενες από 77 έως 85 μs , χωρίς κάποιον προφανή λόγο.

6.2.2.3 Προκαταρκτική Βαθμονόμηση

Εφόσον διαπιστώθηκε πως τα διαλύματα έχουν πράγματι την δυνατότητα να επιτελέσουν προστατευτικό έργο στην αποδιέγερση των ιόντων ουρανυλίου για τις ανάγκες της φωσφοριμετρίας, αποφασίσθηκε η προκαταρκτική εξέταση να συνεχιστεί με την διεξαγωγή μιας πρόχειρης βαθμονόμησης με ένα από τα τρία διαλύματα, το 0.4M H_3PO_4 . Η επιλογή του αραιότερου διαλύματος έγινε με βάση την καλύτερη απόδοση του συγκριτικά με τα άλλα δύο σε όρους *μέσης διάρκειας φωσφορισμού*, εκεί δηλαδή που παρατηρήθηκε αδυναμία των φωσφορικών διαλυμάτων υπό δοκιμή να επιτελέσουν συμπλοκοποιητικό έργο εφάμιλλο του συμπλοκοποιητή Uraplex[®].

Για να υπερκεραστεί το εμπόδιο του συναγερμού A9 (Sample Lifetime Low) που άμα τη εμφανίσει του ακυρώνει, όπως όλοι οι συναγερμοί άλλωστε, ένα σημείο βαθμονόμησης, δημιουργήθηκε ένα πρωτόκολλο ορίων λειτουργίας (*performance limits*) στην αντίστοιχη καρτέλα των ρυθμίσεων (βλέπε ενότητα §3.2.2.2) όπου η ελάχιστη *μέση διάρκεια φωσφορισμού* τ προ της σήμανσης του αντίστοιχου συναγερμού τέθηκε από τα 150 μs (ρύθμιση του κατασκευαστή) στα 80 μs . Το εν λόγω πρωτόκολλο *performance limits* πήρε την κωδική ονομασία 1003. Υπενθυμίζεται πως σύμφωνα με τον κατασκευαστή, για οποιαδήποτε τιμή $\tau < 100 \mu\text{s}$, η καμπύλη εξασθένησης ενός δείγματος δεν θεωρείται επαρκής για να δώσει αξιόπιστο *σημείο τομής* (βλέπε ενότητα §3.5.2.2), όμως σε αυτό το διερευνητικό στάδιο η σύσταση του κατασκευαστή μπορούσε να παραβλεφθεί προσωρινά, ώστε να διευκολυνθεί το πειραματικό έργο.

Βαθμονομώντας με μόνο τρία πρότυπα ανά περιοχή (πρόχειρη βαθμονόμηση D_Series_V, Πίν. 6.2), διεξήχθησαν περισσότερες μετρήσεις ελέγχου για να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την συμπλοκοποιητική ικανότητα των διαλυμάτων φωσφορικού οξέος, εστιάζοντας στην προκύπτουσα *μέση διάρκεια φωσφορισμού* των μετρήσεων. Για τον σκοπό αυτόν επιλέχθηκε το δείγμα «Καρβουνάρι» ως δείγμα περιβαλλοντικής μήτρας, αλλά και το πρότυπο δείγμα ουρανίου D_Low_4, ίδιας περίπτωσης συγκέντρωσης ουρανίου με το «Καρβουνάρι», ως δείγμα εργαστηριακής μήτρας, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον η χαμηλή *μέση διάρκεια φωσφορισμού* που παρατηρήθηκε είχε να κάνει με την επίδραση της μήτρας των μετρούμενων

δειγμάτων, φαινόμενο που παρατηρήθηκε και με το Uraplex® και συζητήθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 5.

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα των εν λόγω μετρήσεων που παρατίθενται στον Πίν. 6.2 (μετρήσεις 090220w001 έως 090220w007), η υπολογιζόμενη συγκέντρωση ουρανίου έπεφτε σχετικά κοντά στην αναμενόμενη βάσει τιμής αναφοράς συγκέντρωση, ενώ όποια παρέκκλιση αντισταθμιζόταν από το μεγαλύτερο στατιστικό σφάλμα μέτρησης (Τύπου Α) που παρατηρούταν με χρήση συμπλοκοποιητών φωσφορικού οξέος, συγκριτικά με το σύνηθες 3-4% που δίνουν οι μετρήσεις με συμπλοκοποιητή Uraplex®. Οι *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης* ήταν επίσης αρκούντως ικανοποιητικοί υποδηλώνοντας ομαλή εξασθένηση. Σημειωτέον πως οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με όλα τα παρασκευασθέντα φωσφορικά διαλύματα, ήτοι το 0.4M H₃PO₄, το 1.3M H₃PO₄ και το 2.0M H₃PO₄, κι ως είχε βαθμονομηθεί η μονάδα πρόχειρα με το πρώτο διάλυμα. Αυτό έγινε ώστε να διενεργηθεί μια πρώιμη διερεύνηση της επίδρασης της μοριακότητας στην ποιότητα μιας μέτρησης. Κοινό χαρακτηριστικό σε όλες τις μετρήσεις, ήταν οι χαμηλές *μέσες διάρκειες φωσφορισμού* στα δείγματα, που μόνο στην περίπτωση της εργαστηριακής μήτρας του προτύπου D_Low_4 καταγράφονταν μεγαλύτερες του συνιστώμενου ορίου των 100 μs. Χάριν διερεύνησης, δοκιμάστηκε και μια μέτρηση με πυκνό H₃PO₄ (15M) ως συμπλοκοποιητή. Η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* παρουσιάστηκε ύποπτα βελτιωμένη (κωδικός μέτρησης 090220w004, Πίν. 6.2), η ποιοτική αξιολόγησή της όμως ήταν φτωχότατη σε όρους ανιχνευόμενης φωτοφωταύγειας και ομαλότητας εξασθένησης, εξηγώντας ως εισαγωγή θορύβου την παραπλανητική της τιμή.

6.2.2.4 Απολογισμός Προκαταρκτικών Δοκιμών Φωσφορικού Οξέος

Συμπερασματικά, οι προκαταρκτικές δοκιμές έδωσαν σαφώς καταφατική απάντηση στο κατά πόσον ένα διάλυμα φωσφορικού οξέος μπορεί να διατελέσει προστατευτικό έργο στην αποδιέγερση των ιόντων ουρανιού ώστε να παραχθεί επαρκής και εκμεταλλεύσιμη φωσφομετρικά φωτοφωταύγεια. Η μοναδική πηγή προβληματισμού ήταν η αρκετά χαμηλή *μέση διάρκεια φωσφορισμού* που παρατηρήθηκε, ειδικά στις μετρήσεις μη εργαστηριακών μήτρων, συνεπεία της λιγότερο αποδοτικής συμπλοκοποίησης των ιόντων ουρανιού συγκριτικά με τον συμπλοκοποιητή Uraplex®. Το φαινόμενο της χαμηλότερης *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* στα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως προειπώθηκε, παρατηρείται και με το Uraplex®, όμως σε καμία περίπτωση η τιμή δεν πέφτει κάτω από το συνιστώμενο όριο των 100 μs. Σε κάθε περίπτωση, τα ευρήματα της προκαταρκτικής

εξέτασης ήταν αρκετά για να ωθήσουν σε αναλυτικότερη διερεύνηση της δυνατότητας διενέργειας ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού με χρήση φωσφορικού οξέος ως συμπλοκοποιητή.

6.3 Συμπλοκοποίηση με Ορθοφωσφορικό Οξύ

Το φωσφορικό οξύ αποτέλεσε το μοναδικό εκ των υπό δοκιμή υλικών που άφησε υποσχέσεις ως προς την ευόδωση του εγχειρήματος της εύρεσης εναλλακτικών υλικών για την λειτουργία της ΚΡΑ. Και αυτό διότι κατά τα φαινόμενα εξασφάλιζε την απαραίτητη προϋπόθεση της προστασίας της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος, δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις με τα ιόντα ουρανυλίου, των οποίων η αποδιέγερση μάλιστα καταγραφόταν ικανοποιητικότερα ομαλή για τις ανάγκες της αναλυτικής εκμετάλλευσής της. Με αφορμή τα ανωτέρω, ξεκίνησε μια εις βάθος διερεύνηση της δυνατότητας περαιτέρω βελτιστοποίησης των παρατηρούμενων παραμέτρων.

6.3.1 Αναζήτηση Βέλτιστου Διαλύματος

Η εξάρτηση των ποιοτικών δεικτών της μέτρησης ενός δείγματος, δηλαδή της ανιχνευόμενης φωτοφωταύγειας (*σημείο τομής*), της ομαλότητας εξασθένησης (*συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2*) αλλά και της μέσης διάρκειας παραμονής των ιόντων ουρανυλίου στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση (*μέση διάρκεια φωσφορισμού τ*), από την σύσταση του συμπλοκοποιητικού διαλύματος H_3PO_4 δεν ήταν ξεκάθαρη από τις προκαταρκτικές δοκιμές. Οι αυξομειώσεις όμως στα ποιοτικά χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν για μετρήσεις υπό τις ίδιες συνθήκες, ήταν αρκετό ερέθισμα για να αναζητηθεί η μοριακότητα φωσφορικού διαλύματος που δίνει την βέλτιστη ποιοτική απόδοση όταν το διάλυμα χρησιμοποιείται ως συμπλοκοποιητής, μέσω μιας συνολικής και αναλυτικής διερεύνησης σε όλο το εύρος μοριακότητας διαλύματος H_3PO_4 , από το πλέον πυκνό έως το πολύ αραιό που δοκιμάστηκε και στις προκαταρκτικές μετρήσεις.

6.3.1.1 Παρασκευή Φωσφορικών Διαλυμάτων

Προς αυτήν την κατεύθυνση παρασκευάστηκαν σε φιαλίδια LSC (βλέπε Κεφάλαιο 3) στο σύνολο έξι διαλύματα φωσφορικού οξέος, με διαδοχική αραιώση πυκνού H_3PO_4 με H_2O ώστε να προκύψουν διαλύματα μοριακότητας 0.5M, 1M, 2.5M, 3.75M, 5M, 10M, ενώ θα χρησιμοποιούταν και πυκνό φωσφορικό οξύ απευθείας από την φιάλη. Οι μάζες των διαλυμάτων παρατίθενται στον Πίν. 6.3. Λόγω μιας λανθασμένης

αρχικής εκτίμησης της μοριακότητας του πυκνού H_3PO_4 (15M), οι τελικές μοριακότητες των διαλυμάτων προέκυψαν ίσες με 0.5M, 0.9M, 2.3M, 3.3M, 4.5M και 8.8M. Η λάθος εκτίμηση δεν είχε καμία επίπτωση στο πείραμα καθώς αυτό που ενδιέφερε ήταν οι καμπύλες που θα προέκυπταν για την απόκριση κάθε μοριακότητας βάσει των μετρήσεων με κάθε διάλυμα.

Με την μονάδα βαθμονομημένη πρόχειρα με το διάλυμα 0.4M H_3PO_4 που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, διεξήχθησαν μετρήσεις του δείγματος «Καρβουνάρι» με συμπλοκοποιητή αρχικά με το διάλυμα 0.4M H_3PO_4 , και μετά διαδοχικά με κάθε διάλυμα από τα προαναφερθέντα, ήτοι τα 0.5M, 0.9M, 2.3M, 3.3M, 4.5M και 8.8M και τέλος με πυκνό H_3PO_4 (15M). Η σειρά μετρήσεων επαναλήφθηκε άλλες δυο φορές τις επόμενες ημέρες ώστε να συλλεχθούν περισσότερα δεδομένα για τους τρεις δείκτες, του *σημείου τομής*, του *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης R^2* και της *μέση διάρκεια φωσφορισμού τ* . Όλα τα δεδομένα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίν. 6.5. Η μέση τιμή των δεδομένων κάθε δείκτη για κάθε διάλυμα αντιστοιχήθηκε σε γράφημα με την μοριακότητα του διαλύματος, και προέκυψε το γράφημα του Σχ. 6.4, δίνοντας μιας εικόνα της εξάρτησης του κάθε δείκτη βάσει μοριακότητας. Η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής, δεν συμπεριλήφθηκε στο γράφημα καθώς στις πλείστες περιπτώσεις ήταν πολύ μικρή, αλλά και επειδή αυτό που ενδιέφερε πρωτίστως ήταν μια ενδεικτική τιμή για κάθε μοριακότητα.

6.3.1.2 Επιλογή Βέλτιστου Συμπλοκοποιητικού Διαλύματος

Στο γράφημα του Σχ. 6.4 παρατηρείται ότι υπάρχει ένα εύρος μοριακότητων, από την ελάχιστη εξεταζόμενη του 0.4M, έως και τα περίπου 4M, όπου ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης R^2* είναι πρακτικά ίσος με την μονάδα, υποδηλώνοντας πως οι φωσφορικοί συμπλοκοποιητές αυτών των μοριακότητων προσφέρουν την ομαλή εξασθένηση που απαιτείται για να θεωρείται αξιόπιστη μια μέτρηση. Σε αυτό το εύρος μοριακότητων η *μέση διάρκεια φωσφορισμού τ* παρατηρείται σχεδόν σταθερή, με ελαφριά διακύμανση γύρω από τα 100 μs , που είναι άλλωστε και το συνιστώμενο κατώτατο όριο για μια μέτρηση.

Στις μοριακότητες πάνω από τα 4M, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* παρουσιάζεται να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά, ξεπερνώντας τα 200 μs σε μοριακότητες μεγαλύτερες των 8M, ενώ φτάνει τα 250 μs σε μοριακότητες που πλησιάζουν αυτήν του πυκνού H_3PO_4 . Η αύξηση της *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* φαινομενικά αποτελεί και το ζητούμενο, μιας και στις προκαταρκτικές μετρήσεις ήταν ο τομέας στον οποίο η συμπλοκοποίηση με φωσφορικό οξύ υστερούσε, όμως εξετάζοντας παράλληλα και την επίδοση σε όρους *συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης*, έγινε φανερό πως η

αύξησή της είναι παραπλανητική και δεν οφείλεται στην καλύτερη προστασία της διεγερμένης κατάστασης των ιόντων ουρανιίου, παρά σε ανεπιθύμητη φωτοφωταύγεια παρεμβολής, μιας και από τα 4M έως και τα 15M ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης* μειωνόταν ραγδαία λαμβάνοντας τιμή μικρότερη του 0.85.

Η καταγραφόμενη ένταση φωτοφωταύγειας, εκφραζόμενη από το *σημείο τομής* των μετρήσεων, έδειξε μια ανοδική τάση από τα 0.4M έως και τα περίπου 2M, από εκεί και έπειτα ακολουθώντας καθοδική πορεία, φτάνοντας να καταγράφεται μειωμένη κατά περίπου τέσσερις φορές από την μέγιστη καταγραφείσα, που λαμβάνει χώρα στα περίπου 2M.

Βάσει των ανωτέρω παρατηρήσεων, η επιλογή της βέλτιστης μοριακότητας για συμπλοκοποιητικό διάλυμα υπαγορευόταν από το εύρος αποδεκτών τιμών που λάμβαναν οι δυο κύριοι ποιοτικοί δείκτες μέτρησης, ήτοι η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* και ο *συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης*, στο διάστημα μεταξύ 0.4M και 4M, καθώς πέραν αυτού οι τιμές τους ελάμβαναν μη αποδεκτές τιμές. Η ένταση της καταγραφόμενης φωτοφωταύγειας δεν έπαιζε τόσο σημαντικό ρόλο, καθώς από την στιγμή που καταγραφόταν κάποια ποσότητα ακτινοβολίας, ήταν απλά θέμα βαθμονόμησης να μεταφραστεί η ακτινοβολία σε συγκέντρωση ουρανίου. Βέβαια, περισσότερη ακτινοβολία για μια δεδομένη ποσότητα ουρανίου συνεπάγεται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα της μονάδας, για αυτό τον λόγο η μοριακότητα που εντέλει προκρίθηκε ως η βέλτιστη για συμπλοκοποίηση ήταν αυτή που έδωσε την περισσότερη φωτοφωταύγεια, δηλαδή περίπου στα 2M.

6.3.1.3 Συνδυασμός Νιτρικού με Φωσφορικό Οξύ

Η αποδοτικότερη προστασία της φωτοφωταύγειας όταν η μήτρα του υγρού δείγματος υπό μέτρηση με την ΚΡΑ αποτελείται από αραιό νιτρικό οξύ είχε διαπιστωθεί από τα πρώτα στάδια του πειραματικού έργου της ΔΔ. Το φαινόμενο αναπτύχθηκε εκτενώς στα Κεφάλαια 4 και 5, όπου επισημάνθηκε η αύξηση της παρατηρούμενης *μέσης διάρκειας φωσφορισμού* ενός περιβαλλοντικού δείγματος ακόμα και κατά 70% μετά την μετατροπή της μήτρας του σε 0.8N HNO₃ κατόπιν χημικής επεξεργασίας. Επομένως, εφαρμόζοντας την ανωτέρω αρχή στα συμπλοκοποιητικά διαλύματα φωσφορικού οξέος, επιχειρήθηκε η βελτίωση της επίδοσής τους σε όρους *μέσης διάρκειας φωσφορισμού*, δοκιμάζοντας εάν αυξάνεται η συμπλοκοποιητική τους ικανότητα με εισαγωγή αραιού νιτρικού οξέος στο διάλυμα υπό μέτρηση. Η εισαγωγή αραιού νιτρικού οξέος δεν αφορούσε στην μήτρα του δείγματος υπό μέτρηση, αλλά στο ίδιο το συμπλοκοποιητικό διάλυμα, του οποίου θα αποτελούσε

συστατικό. Έτσι, παρασκευάζονταν και μετρούνταν δείγματα «Καρβουνάρι» όπου το 1.5 mL που αντιστοιχεί στον συμπλοκοποιητή περιελάμβανε κατάλληλη ποσότητα φωσφορικού οξέος για να προκύψουν μοριακότητες ίδιες με τα διαλύματα της ενότητας §6.3.1.1, με την διαφορά ότι η αραιώση τους έγινε με 0.8N HNO₃ αντί για απιονισμένο νερό (H₂O).

Με την μονάδα βαθμονομημένη πρόχειρα με την προαναφερθείσα βαθμονόμηση (D_Series_V), διεξήχθησαν στο σύνολο έξι μετρήσεις με συμπλοκοποιητικά διαλύματα φωσφορικού-νιτρικού οξέος, των οποίων η μοριακότητα του φωσφορικού συστατικού αντιστοιχούσε σε 0.4M, 0.85M, 2.2M, 3.2M, 4.25M και 8.5M, βάσει των δοσολογιών που παρατίθενται στον Πίν. 6.4, και τα αποτελέσματά τους παρατίθενται στον Πίν. 6.6. Με την εξέταση των αποτελεσμάτων, οι προσδοκίες για ενδεχόμενη αύξηση της προστατευτικής ικανότητας των συμπλοκοποιητικών διαλυμάτων λόγω της παρουσίας νιτρικού οξέος στην μήτρα του δείγματος υπό μέτρηση δεν επαληθεύτηκαν, καθώς όπως φαίνεται και στις γραφικές αναπαραστάσεις των Σχ. 6.5, Σχ. 6.6 και Σχ. 6.7, η μεν μέση διάρκεια φωσφορισμού για τις αντίστοιχες μοριακότητες φωσφορικού οξέος παρέμεινε στα ίδια επίπεδα των περίπου 100 μs (Σχ. 6.5), την ώρα που ένταση της καταγραφόμενης φωταύγειας έπεσε από δύο έως τρεις φορές πιο κάτω από τα σκέτα φωσφορικά διαλύματα (Σχ. 6.7) και αντίστοιχα οι συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης δεν επέδειξαν την ίδια ομαλότητα στην εξασθένιση λαμβάνοντας τιμές από 0.85 έως 0.95 το μέγιστο (Σχ. 6.6).

Συμπερασματικά, η μίξη νιτρικού με φωσφορικό οξύ για βελτίωση των παρατηρούμενων μέσων διαρκειών φωσφορισμού όχι μόνο δεν βελτίωνε μια μέτρηση στον συγκεκριμένο τομέα, αλλά επίσης την χειροτέρευε στους άλλους δυο κρίσιμους τομείς για την ποιοτική της αξιολόγηση και εν γένει για την αξιοπιστία της. Συνεπώς, η περαιτέρω διερεύνηση αυτής της εναλλακτικής δεν κρίθηκε σκόπιμη και προσέγγιση της προσθήκης αραιού νιτρικού οξέος απορρίφθηκε.

6.3.2 Λειτουργία της KPA-11 με Συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄

Έχοντας καταλήξει στην βέλτιστη σύνθεση συμπλοκοποιητικού διαλύματος υπό δοκιμή για χρήση ως δυνητικό αντικαταστάτη του συμπλοκοποιητή Uraplex[®], παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες του πειραματικού έργου 500 mL διαλύματος 2M H₃PO₄ σε δοχείο HDPE, αραιώνοντας 72 mL πυκνού H₃PO₄ (15M) με H₂O έως τα 500 mL. Το διάλυμα αυτό θα αποτελούσε τον εναλλακτικό συμπλοκοποιητή για την διεξαγωγή βαθμονομήσεων και μετρήσεων με την μονάδα KPA.

6.3.2.1 Βαθμονόμηση με Συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄

Η πρώτη απόπειρα πλήρους βαθμονόμησης με συμπλοκοποιητή το υπό δοκιμή διάλυμα 2M H₃PO₄ διεξήχθη στις 08/09/2009 και ήταν πολύ επιτυχημένη (βαθμονόμηση E_Series_T). Τα δεδομένα των μετρήσεων των προτύπων βαθμονόμησης παρατίθενται στον Πίν. 6.7, ενώ έχουν ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4, στις βαθμονομήσεις με την Σειρά Προτύπων Βαθμονόμησης E (Πίν. 4.17). Εκεί παρατηρείται πως η βαθμονόμηση με το διάλυμα 2M H₃PO₄ ήταν ποιοτικά εφάμιλλη των βαθμονομήσεων με Uraplex[®].

Ποιοτική Αξιολόγηση της Βαθμονόμησης E_series_T

Επί μέρους, τα πειραματικά σημεία των προτύπων βαθμονόμησης της Σειράς E είχαν πολύ μικρές αποκλίσεις από τα προσαρμοσμένα σημεία, ειδικά στην χαμηλή περιοχή που είναι και η πιο ευαίσθητη, με 2.5% απόκλιση στα 50 ppt και αμελητέα απόκλιση στα υπόλοιπα σημεία της χαμηλής περιοχής (Πίν. 4.24). Κατά συνέπεια, η μέση τετραγωνική απόκλιση (RMS) της προσαρμογής καμπύλης βαθμονόμησης ήταν 2.8% στην χαμηλή περιοχή. Στην υψηλή περιοχή η αντίστοιχη μέση τετραγωνική απόκλιση ήταν ακόμα χαμηλότερη, μόλις 1.1%. Συνυπολογίζοντας περίπου ένα 3% για την στατιστική αβεβαιότητα μιας μέτρησης αλλά και 4.5% για την αβεβαιότητα των προτύπων βαθμονόμησης, η ολική αβεβαιότητα των μετρήσεων που θα διεξάγονταν με την βαθμονόμηση E_Series_T θα ήταν της τάξης του 6%, ένα τελικό σφάλμα πολύ ικανοποιητικό για τα δεδομένα της φωσφοριμετρικής τεχνικής που εφαρμόζονται στο ΕΠΤ, ακόμα και με συμπλοκοποιητή Uraplex[®], του οποίου η μέση τελική αβεβαιότητα βρίσκεται στο 7% στην χαμηλή περιοχή και στο 10% στην υψηλή (Πίν. 4.19).

Ποιοτική Αξιολόγηση των Μετρήσεων των Προτύπων Βαθμονόμησης

Παρατηρώντας τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά των μετρήσεων των προτύπων της βαθμονόμησης E_Series_T στον Πίν. 6.7, παρατηρούνται ικανοποιητικότεροι *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης*, όλοι ανώτεροι του 0.995, υποδηλώνοντας πως η εξασθένηση της φωτοφωταύγειας κατά την αποδιέγερση των ιόντων ουρανιίου όταν αυτά έχουν δημιουργήσει σύμπλοκες ενώσεις με τα μόρια του διαλύματος 2M H₃PO₄ είναι ομαλά εκθετική, όπως ακριβώς και με τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Επομένως, όπως άλλωστε είχε παρατηρηθεί και απ τις προκαταρκτικές δοκιμές, το συμπλοκοποιητικό διάλυμα δεν εισάγει κανενός είδους θόρυβο εν είδει ακτινοβολίας παρεμβολής που να αλλοιώνει την φύση της εξασθένησης.

Σε ότι αφορά στην παραγωγή φωτοφωταύγειας, δηλαδή στην ανιχνευόμενη ακτινοβολία όπως αυτή εκφράζεται μέσω του *σημείου τομής*, αυτή ήταν του ίδιου επιπέδου με την ακτινοβολία που ανιχνεύεται για τις ίδιες συγκεντρώσεις ουρανίου στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί συμπλοκοποιητής Uraplex[®]. Αυτό φαίνεται ενδεικτικά στο Σχ. 6.8 για την χαμηλή περιοχή, και στο Σχ. 6.9 για την υψηλή, όπου παρατίθενται σε αντιπαραβολή οι καμπύλες βαθμονόμησης του φωσφορικού διαλύματος συμπλοκοποίησης υπό δοκιμή (βαθμονόμηση E_Series_T), και μια μέση καμπύλη βαθμονόμησης, προκύπτουσα από τις μέσες τιμές *σημείων τομής* όλων των προτύπων τις Σειράς E με τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®] για τις βαθμονομήσεις που είχαν διεξαχθεί μέχρι τότε (έξι βαθμονομήσεις, από E_Series_a έως E_Series_f). Στα γραφήματα μάλιστα παρατηρείται πως η συμπλοκοποίηση με το 2M H₃PO₄ προσφέρει οριακά καλύτερη διακριτική ικανότητα, εφόσον για την ίδια συγκέντρωση ουρανίου, η ανιχνευόμενη φωτοφωταύγεια είναι κατά 25% αυξημένη και στις δύο περιοχές.

Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού Προτύπων Βαθμονόμησης

Στον μοναδικό τομέα που το συμπλοκοποιητικό διάλυμα 2M H₃PO₄ υστερούσε σημαντικά του συμπλοκοποιητή Uraplex[®], όπως αναμενόταν από τις παρατηρήσεις των προκαταρκτικών δοκιμών, ήταν η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* των μετρήσεων των προτύπων της βαθμονόμησης. Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του Πίν. 6.7, αλλά και όπως παραστατικά φαίνεται στο Σχ. 6.10, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* που καταγράφηκε για όλα τα πρότυπα κατά την βαθμονόμηση E_Series_T ήταν κατά περίπου 50% μειωμένη από την αντίστοιχη μέση τιμή του ίδιου μεγέθους στις βαθμονομήσεις από E_Series_a έως και E_Series_f όπου τα πρότυπα δείγματα μετρούνταν με συμπλοκοποιητή Uraplex[®], δηλαδή κυμαινόταν γύρω από τα 150 μs.

Υπενθυμίζεται πως η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* αποτελεί δείκτη της μέσης διάρκειας παραμονής των ιόντων ουρανιίου στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση (βλέπε ενότητα §2.2.1.2), πριν αυτά αποδιεγερθούν ακτινοβολώντας. Ο ρόλος του συμπλοκοποιητικού διαλύματος είναι να προστατεύει τα ιόντα ουρανιίου από την απόσβεση (βλέπε ενότητα §2.2.2.6) μειώνοντας τον ρυθμό αποδιέγερσής τους. Μικρότερος ρυθμός αποδιέγερσης συνεπάγεται μικρότερο ρυθμό εξασθένησης της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος, ώστε αυτή να καθίσταται ανιχνεύσιμη από την φωσφοριμετρική διάταξη για επαρκές για την υπολογιστική διαδικασία χρονικό διάστημα.

Από τις Εξ. 2.7 και Εξ. 2.10 προκύπτει πως η μέση διάρκεια φωσφορισμού τ είναι ίση με το αρνητικό αντίστροφο της κλίσης της καμπύλης εξασθένησης (βλέπε ενότητες §2.2.3.2 και §2.5.3.1). Ο συμπλοκοποιητής Uraplex[®] προσφέρει επαρκή προστασία ώστε να καταγράφεται καμπύλη εξασθένησης της φωτοφωταύγειας (βλέπε ενότητα §3.5.2 και Σχ. 3.18) της οποίας η κλίση να εγγυάται μέση διάρκεια φωσφορισμού της τάξης των 200 μ s και άνω, κάτι που επιβεβαιώνεται στην πράξη όπως φάνηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Από την πλευρά του ο συμπλοκοποιητής 2M H₃PO₄ παρουσιάζει φτωχότερη ικανότητα συμπλοκοποίησης από το βελτιστοποιημένο για αυτόν τον σκοπό Uraplex[®]. Αυτό γίνεται εμφανές στο Σχ. 6.11 όπου παρατίθενται οι καμπύλες εξασθένησης από πραγματικά δεδομένα δυο προτύπων βαθμονόμησης, ενός της τάξης του 1 ppm και ενός της τάξης των 50 ppt, μετρημένων με συμπλοκοποιητή Uraplex[®] και με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄. Στο γράφημα φαίνεται η διαφορά στις κλίσεις των καμπυλών εξασθένησης με τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®] και με τον συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄. Η φτωχότερη συμπλοκοποιητική ικανότητα του τελευταίου συνεπάγεται αυξημένο ρυθμό εξασθένησης της φωτοφωταύγειας, που αποτυπώνεται στις πιο απότομες κλίσεις και στις μικρότερες μέσες διάρκειες φωσφορισμού.

Η μικρότερη μέση διάρκεια φωσφορισμού δεν αποτελεί απαραίτητα πρόβλημα, καθώς όπως φαίνεται και από το Σχ. 6.11 και οι δύο καμπύλες εξασθένησης για κάθε μετρούμενο πρότυπο καταλήγουν στο ίδιο σημείο τομής, συνεπώς υπολογίζουν την ίδια συγκέντρωση ουρανίου. Άλλωστε η ελάχιστη συνιστώμενη τιμή που δίνει ο κατασκευαστής ως αποδεκτή για να προκύψει αξιόπιστο σημείο τομής είναι τα 100 μ s.

6.3.2.2 Μετρητική Λειτουργία με Χρήση Συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄

Με βαθμονομημένη την μονάδα KPA-11 με την εξαιρετικά ποιοτική βαθμονόμηση E_Series_T, ξεκίνησε μια σειρά μετρήσεων ελέγχου με διάφορα δείγματα, περιβαλλοντικά και μη, ώστε να διαπιστωθεί η μετρητική ακρίβεια της μονάδας όταν είναι βαθμονομημένη με το συμπλοκοποιητικό διάλυμα 2M H₃PO₄, και κατ' επέκταση να αξιολογηθεί το εν λόγω συμπλοκοποιητικό διάλυμα φωσφορικού οξέος ως προς την ικανότητα του να προστατεύει επαρκώς την φωτοφωταύγεια από την απόσβεση, δυνητικά αποτελώντας αξιόπιστο αντιδραστήριο για διεξαγωγή φωσφοριμετρίας.

Τα δείγματα ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση του συμπλοκοποιητικού διαλύματος 2M H₃PO₄ ήταν αυτά με τα οποία είχαν διεξαχθεί πολυάριθμες μετρήσεις στο παρελθόν με συμπλοκοποιητή Uraplex[®], ώστε να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των δυο συμπλοκοποιητών, πέραν

της αξιολόγησης βάσει της συγκέντρωσης αναφοράς κάθε μετρούμενου δείγματος. Τα δείγματα αποτελούνταν κυρίως από τα ενδιάμεσα διαλύματα των Σειρών D και E αλλά και από ορισμένα πρότυπα βαθμονόμησης των ίδιων σετ (βλέπε ενότητα §5.1.1.4), από το διάλυμα ουρανίου «WRC008» (βλέπε ενότητα §5.1.3.2), και από τα δείγματα περιβαλλοντικών νερών «Καρβουνάρι» (βλέπε ενότητα §5.2.2.1) και «Δίκτυο ΕΜΠ» (βλέπε ενότητα §5.2.2.2). Τέλος, για την πιστοποίηση της μετρητικής αξιοπιστίας, μετρήθηκε και δείγμα από την ραδιοπεριβαλλοντική άσκηση διασύγκρισης ALMERA 2009 (βλέπε ενότητα §5.2.4).

6.3.2.3 Υπόστρωμα και Κατώτερο Όριο Ανίχνευσης

Το υπόστρωμα που καταγράφηκε κατά την βαθμονόμηση με το συμπλοκοποιητικό διάλυμα 2M H₃PO₄ ήταν κατά 13% χαμηλότερο του μέσου υποστρώματος που καταγράφεται συνήθως με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex[®], όπως περιγράφηκε στην ενότητα §4.2. Αυτό μπορεί να οφείλεται καθαρά στην στατιστική διακύμανση του υποστρώματος. Σε κάθε περίπτωση, η διαφορά αυτή όπως φαίνεται και στον Πίν. 4.27 είναι στατιστικά μη σημαντική, υποδεικνύοντας έναν ακόμα τομέα όπου το υπό δοκιμή διάλυμα δεν συμπεριφέρεται διαφορετικά του μέτρου σύγκρισης. Κατά την διάρκεια της δοκιμαστικής περιόδου του συμπλοκοποιητικού διαλύματος 2M H₃PO₄ διενεργήθηκε και προσδιορισμός του κατώτερου ορίου ανίχνευσης της φωσφοριμετρικής διάταξης, για το οποίο έχει επίσης γίνει λόγος στην ενότητα §4.2.2.2. Εκεί, αναφέρεται πως το κατώτερο όριο ανίχνευσης της μεθόδου τοποθετείται στα 5 ppt, επιβεβαιώνοντας την πλήρη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων της μονάδας KPA-11 ακόμα και με την χρήση διαλύματος 2M H₃PO₄ ως συμπλοκοποιητή.

6.3.3 Αξιολόγηση Συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄

Η απόδοση του συμπλοκοποιητικού διαλύματος 2M H₃PO₄ κατά την χρήση του για τις ανάγκες της διεξαγωγής μετρήσεων ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού ξεπέρασε τις προσδοκίες σε ότι αφορά στην μετρητική του αξιοπιστία, ενώ παρουσίασε μια εξαιρετικά πολύτιμη ιδιότητα που άνοιξε το πεδίο για περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση άλλα και εκμετάλλευσή της προς όφελος της τεχνικής της φωσφοριμετρίας που εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Όπως θα φανεί και στην συνέχεια με περισσότερη λεπτομέρεια, το συμπλοκοποιητικό διάλυμα 2M H₃PO₄ παρουσιάζει πολύ αργή εξασθένηση της συμπλοκοποιητικής του ικανότητας στο χρόνο, μια επίδοση που απέχει παρασάγγας από την αντίστοιχη επίδοση του κύριου συμπλοκοποιητή Uraplex[®] της KPA. Το εύρημα αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία εάν

ληφθεί υπόψη πως η φτωχή επίδοση του συμπλοκοποιητή Uraplex® στον συγκεκριμένο τομέα, που όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα §5.1.2.1 δεν προσφέρει πάνω από 4-5 ημέρες ωφέλιμης διάρκειας μιας βαθμονόμησης, αποτέλεσε έναν από τους κυριότερους λόγους παρακίνησης του εγχειρήματος εύρεσης εναλλακτικών λύσεων που περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο.

6.3.3.1 Ωφέλιμη Διάρκεια Βαθμονόμησης με Διάλυμα 2M H₃PO₄

Με σχετική επιφυλακτικότητα, παρά τις περί του αντιθέτου ενδείξεις των προκαταρκτικών δοκιμών, αμέσως μετά την ολοκλήρωση της βαθμονόμησης E_Series_T με το διάλυμα 2M H₃PO₄ ξεκίνησαν μετρήσεις ελέγχου με τα διαλύματα που αναφέρθηκαν στην ενότητα §6.3.2.2. Οι μετρήσεις ελέγχου ήταν πολύ ακριβείς όπως θα φανεί στην επόμενη ενότητα, αλλά σύντομα η προσοχή εστιάστηκε σε ένα ιδιαίτερο φαινόμενο που λάμβανε χώρα κατά τις μετρήσεις: κατέστη εμφανές πως το φωσφορικό οξύ δεν χαρακτηρίζεται από τον ίδιο ρυθμό εξασθένησης της προστατευτικής του ιδιότητας με αυτόν του φωσφορικού διαλύματος Uraplex®. Μετά το πέρας χρονικού διαστήματος περίπου μιας εβδομάδας, όπου εάν η μονάδα KPA-11 είχε βαθμονομηθεί με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex® θα έχρηζε οπωσδήποτε επαναβαθμονόμησης, ο λόγος αναφοράς των μετρήσεων παρέμενε σχεδόν σταθερός με τιμή κοντά στην μονάδα. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως η ποσότητα φωτοφωταύγειας που παρήγαγε το δείγμα αναφοράς κατά την βαθμονόμηση E_Series_T παρέμενε – μια εβδομάδα μετά – σχεδόν η ίδια, υποδηλώνοντας πως η προστατευτική ιδιότητα του διαλύματος 2M H₃PO₄ δεν είχε εξασθενήσει. Το Uraplex® σε αντίστοιχο χρονικό διάστημα θα είχε απολέσει σημαντικό μέρος της προστατευτικής του ιδιότητας, καθώς η φωτοφωταύγεια του δείγματος αναφοράς μετά από ίδιο χρονικό διάστημα ήταν πάντα μικρότερη του 80% της αρχικής, όπως φάνηκε και στο Σχ. 5.7 του Κεφαλαίου 5.

Διαθέτοντας πλέον μια φωσφοριμετρική διάταξη της οποίας η ποιότητα της βαθμονόμησης της παρουσιαζόταν να μην αλλοιώνεται με τον συνήθη ρυθμό, το βάρος μεταφέρθηκε στην παρακολούθηση της αυξημένης ωφέλιμης διάρκειας ζωής που προσέφερε ο υπό δοκιμή συμπλοκοποιητής, αλλά και στην μετρητική αξιολόγησή του σε όρους επαναληψιμότητας, δηλαδή μετρητικής ακρίβειας σε βάθος χρόνου, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον η αυξημένη ωφέλιμη διάρκεια είναι όντως εκμεταλλεύσιμη, και όχι παραπλανητική. Σε αυτή την ενότητα δεν θα παρατεθούν στοιχεία σχετικά με την επαναληψιμότητα, η οποία ειρήσθω εν παρόδω ήταν εξαιρετική όπως θα φανεί στην συνέχεια, καθώς το ενδιαφέρον θα επικεντρωθεί στην ιδιαίτερη αυτή ιδιότητα του διαλύματος 2M H₃PO₄ να μην χάνει την προστατευτική

του ιδιότητα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως 40 ημέρες μετά την βαθμονόμηση, όταν πλέον η πειραματική διαδικασία έπρεπε να διακοπεί έχοντας ήδη ξεπεράσει τα προσδοκώμενα, η τιμή του λόγου αναφοράς παρουσιαζόταν να βρίσκεται ακόμα σχετικά κοντά στην μονάδα.

Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις συμπυκνώνονται σε ένα χαρακτηριστικό γράφημα που παρουσιάζεται στο Σχ. 6.12. Σε αυτό παρουσιάζεται ο λόγος αναφοράς όλων των μετρήσεων με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex[®] κατά την πενταετή χρήση της μονάδας ΚΡΑ στο ΕΠΤ-ΕΜΠ σε σχέση με την ημέρα διεξαγωγής της μέτρησης μετά την ισχύουσα βαθμονόμηση, ώστε να είναι εμφανής ο ρυθμός εξασθένησης της προστατευτικής ικανότητας του συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Το ίδιο γράφημα παρουσιάστηκε και στο Κεφάλαιο 5 (Σχ. 5.7), με την μόνη διαφορά ότι στο Σχ. 6.12 έχει προστεθεί και η μέση τιμή των λόγων αναφοράς των μετρήσεων για κάθε μέρα από τις 40 που διήρκεσε η παρακολούθηση του διαλύματος 2M H₃PO₄, ώστε να αντιπαρατεθεί η δική του συμπλοκοποιητική ικανότητα με αυτή του Uraplex[®].

Στο γράφημα παρατηρείται ότι βάσει της τάσης εξασθένησης που υποδηλώνουν οι δύο προσαρμοσμένες στα δεδομένα ευθείες, ο λόγος αναφοράς παίρνει την τιμή-όριο 0.8 (βλέπε ενότητα §3.3.3.3) σε περίπου οκτώ ημέρες με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex[®], ενώ για να φτάσει ο λόγος αναφοράς στο 0.8 με συμπλοκοποιητή το διάλυμα 2M H₃PO₄ χρειάζεται παρέλευση περίπου τεσσάρων μηνών (131 ημέρες). Επιβεβαίωση αυτού ήλθε με τον έλεγχο της βαθμονόμησης μετά από τρεις περίπου μήνες, όπου πράγματι ο λόγος αναφοράς, βρισκόταν σε πολύ καλό επίπεδο.

6.3.3.2 Μετρητική Αξιοπιστία

Κατά την διάρκεια της 40ήμερης παρακολούθησης της μετρητικής λειτουργίας διενεργήθηκαν πολυάριθμες μετρήσεις των δειγμάτων που αναφέρθηκαν στην ενότητα §6.3.2.2. Οι μετρήσεις χαρακτηρίζονταν από εξαιρετική ακρίβεια, τόσο σε επίπεδο απόκλισης από την πραγματική τιμή (accuracy), όσο σε επίπεδο επαναληψιμότητας (precision), όπου και μετατέθηκε η εστίαση της προσοχής μετά την πρώτη εβδομάδα. Δόθηκε περισσότερο ειδικό βάρος στην επαναληψιμότητα και στην ακρίβεια των μετρήσεων κατά την δεύτερη και τρίτη εβδομάδα μετά την βαθμονόμηση, καθώς η παρατήρηση πως η συμπλοκοποίηση με διάλυμα 2M H₃PO₄ προσφέρει σημαντική αύξηση στην ωφέλιμη διάρκεια μίας βαθμονόμησης δεν θα είχε καμία πρακτική χρησιμότητα εάν δεν συνοδευόταν από αναλλοίωτη μετρητική ποιότητα και ακρίβεια.

Έλεγχος Ωφέλιμης Διάρκειας και Επαναληψιμότητας

Τα αποτελέσματα ήταν εξαιρετικά. Όπως φαίνεται και από τα δύο κύρια δείγματα ελέγχου που μετρήθηκαν κατά την 40ήμερη δοκιμασία, ήτοι τα ενδιάμεσα διαλύματα D_Medium_II (13913±632 ppt) και E_Medium_II (10010±455 ppt), στους Πίν. 6.8 και Πίν.6.10 παρατηρείται πως όλες οι μετρήσεις ανεξαρτήτως ημερομηνίας διεξαγωγής ήταν στατιστικά ίσες με την τιμή αναφοράς, σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90%, με την ποσοστιαία τους απόκλιση να κυμαίνεται στο (-5.6±2.7)% για το D_Medium_II και (-7.2±1.7)% για το E_Medium_II. Παρατηρείται μια ελαφριά τάση υποεκτίμησης της συγκέντρωσης λόγω του αρνητικού πρόσημου στις μέσες ποσοστιαίες αποκλίσεις, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στο που περνάει η καμπύλη βαθμονόμησης στο συγκεκριμένο επίπεδο συγκεντρώσεων, και η οποία τάση βέβαια υπερκαλύπτεται από την αβεβαιότητα της μέτρησης. Στα Σχ. 6.13 και Σχ. 6.14 είναι εμφανής η χαρακτηριστική επαναληψιμότητα και η διατήρηση υψηλής μετρητικής αξιοπιστίας σε βάθος χρόνου. Σημειώτέον πως στα εν λόγω γραφήματα η οπτική αξιολόγηση παρουσιάζεται αυστηρότερη καθώς η αβεβαιότητα δίνεται σε 1σ, και όχι 1.645σ με το οποίο γίνεται η σύγκριση σε επίπεδο εμπιστοσύνης 90%.

Επιτυχημένα κατά το ήμισυ αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για το έτερο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης μετρητικής αξιοπιστίας στον χρόνο, το δείγμα ουρανίου «WRC008» (2.76±0.36 ppm). Οι μετρήσεις αυτού του διαλύματος δεν ήταν καθόλου ακριβείς σε όρους απόκλισης από την πραγματική τιμή, όπως φαίνεται στον Πίν. 6.12 και στο Σχ. 6.15, όμως η συνοχή και η συστηματικότητα στην παρατηρούμενη απόκλιση της τάξης 40% σε όλες τις μετρήσεις, προδίδει αφενός την υψηλή επαναληψιμότητα σε βάθος χρόνου, αφετέρου καταδεικνύει ως υπεύθυνη για αυτήν την απόκλιση πάλι την θέση της καμπύλης βαθμονόμησης στα υψηλά επίπεδα της υψηλής περιοχής, η οποία λόγω του δευτέρου βαθμού της ανέβηκε απότομα στα υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Υπενθυμίζεται πως το ανώτερο σε όρους συγκέντρωσης πρότυπο βαθμονόμησης της Σειράς E δεν ξεπερνά το 1 ppm (βλέπε ενότητα §4.1.4), επομένως το που θα περάσει η προσαρμοζόμενη καμπύλη βαθμονόμησης για να αποδώσει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι θέμα γενικότερα της ποιότητας της βαθμονόμησης. Σε κάθε περίπτωση, η παρατηρούμενη απόκλιση δεν ενέπνεε καμία ανησυχία, αντίθετα η συστηματικότητά της ήταν το ζητούμενο, και κρίθηκε στην σωστή κατεύθυνση. Άλλωστε, τα επίπεδα συγκέντρωσης ουρανίου του δείγματος «WRC008» είναι μάλλον εκτός της εμβέλειας ενδιαφέροντος της μονάδας ΚΡΑ-11.

Μετρήσεις επαναληψιμότητας διεξήχθησαν και στα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, ώστε να αποκτηθεί και εκεί μια εικόνα της απόδοσης, τα οποία όμως περιορίστηκαν

χρονικά στην πρώτη εβδομάδα λόγω έλλειψης επαρκούς ποσότητας δείγματος ελέγχου. Το δείγμα D_Low_2 (100 ± 5 ppt) μετρήθηκε ικανοποιητικά στις λιγοστές μετρήσεις που διενεργήθηκαν και τα αποτελέσματα του παρατίθενται στον Πίν. 6.14 και σχηματικά στο Σχ. 6.16. Εν γένει, η απόκριση της μονάδας στην περιοχή των χαμηλών επιπέδων συγκέντρωσης ουρανίου ήταν ικανοποιητική, αν και όχι σε απόλυτα καθησυχαστικό βαθμό όπως στα επίπεδα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων. Η σχετική αστάθεια αποδίδεται στους ελαφρώς μειωμένους *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης*, πάντα μέσα στα αποδεκτά όρια, οι οποίοι εμφανίσθηκαν σε αυτό το δείγμα. Παρόλα ταύτα, περαιτέρω μεμονωμένες μετρήσεις άλλων δειγμάτων χαμηλής συγκέντρωσης κατέδειξαν πως η επίδοση της μονάδας στα χαμηλά δεν διαφέρει από την συνήθη επίδοσή της όταν είναι βαθμονομημένη με Uraplex[®] ως συμπλοκοποιητή, και θεωρήθηκε ικανοποιητικά ακριβής.

Πιστοποίηση Μετρητικής Ακρίβειας

Πέραν της παρακολούθησης της μετρητικής ακρίβειας σε βάθος χρόνου διενεργήθηκαν και μεμονωμένες μετρήσεις ελέγχου εν είδει πιστοποίησης της μετρητικής ακρίβειας, με όλα τα πρότυπα διαλύματα της Σειράς E. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης πρότυπα διαλύματα του εν λόγω σειτ που δεν χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα βαθμονόμησης για την ισχύουσα E_Series_T, για να μην υπάρχει χώρος για αμφισβήτηση. Το αξιοσημείωτο είναι πως οι μετρήσεις διενεργήθηκαν σκόπιμα τρεις εβδομάδες μετά την βαθμονόμηση, ώστε να επιβεβαιωθεί πειραματικά πως η αυξημένη ωφέλιμη διάρκεια της βαθμονόμησης όταν χρησιμοποιείται διάλυμα $2M H_3PO_4$ ως συμπλοκοποιητής είναι εφάμιλλα αξιόπιστη με μια οποιαδήποτε βαθμονόμηση με Uraplex[®] κατά τις λιγοστές ημέρες ωφέλιμης διάρκειας που το Uraplex[®] προσφέρει. Στον Πίν. 6.16 παρατίθενται οι εν λόγω μετρήσεις, όλες με αποτέλεσμα στατιστικά ίσο με την συγκέντρωση αναφοράς. Ενδεικτικό της ακρίβειας των μετρήσεων είναι πως η μέση ποσοστιαία απόκλιση για όλες τις μετρήσεις είναι μόλις (1.4 ± 2.3)%.

Το επιστέγασμα της πειραματικής προσπάθειας ήλθε με την πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας και αξιοπιστίας της μονάδας KPA-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ όταν αυτή λειτουργείται με χρήση διαλύματος $2M H_3PO_4$ ως συμπλοκοποιητή, μέσω μέτρησης δείγματος νερού της ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης ALMERA 2009 [86], ήτοι το «Sample 02» για το οποίο έγινε λόγος στην ενότητα §5.2.4, συγκέντρωσης 100.4 ± 3.2 ppb, ήτοι 1250 ± 40 mBq/kg. Το δείγμα «Sample 02» υπέστη χημική επεξεργασία ASTM (βλέπε ενότητα §5.2.3.1), προετοιμάστηκε

σύμφωνα με την προβλεπόμενη διαδικασία και μετρήθηκε με την μονάδα KPA-11, 21 ημέρες μετά την βαθμονόμησή της.

Το αποτέλεσμα ήταν ακριβέστατο, υπολογίζοντας την συγκέντρωση του δείγματος ίση με $98.6 \pm 5,8$ rrb, δηλαδή 1232 ± 72 mBq/kg, με την ποσοστιαία απόκλιση από την τιμή αναφοράς να είναι της τάξης του -1.4%, όπως φαίνεται και στον Πίν. 6.16, αλλά και στο Σχ. 6.18. Το κυριότερο όμως είναι πως η μέτρηση αυτή, με χρήση διαλύματος $2M H_3PO_4$ ως συμπλοκοποιητή, παρεξέκλινε μόλις κατά -0.7% από τη μέτρηση του ίδιου δείγματος με συμπλοκοποιητή το Uraplex[®], ενώ ήταν και αρκετά ακριβέστερη από την μέτρηση α-φασματοσκοπίας που εν τέλει δόθηκε ως επίσημο αποτέλεσμα, κάτι που αποτυπώνεται στο σχετικό γράφημα, αποδεικνύοντας πως το διάλυμα $2M H_3PO_4$, αν μη τι άλλο, μπορεί να εξασφαλίσει τις προϋποθέσεις για εξίσου αξιόπιστο φωσφομετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε ένα υγρό διάλυμα.

6.3.3.3 Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων με $2M H_3PO_4$

Οι ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων στην 40ήμερη δοκιμαστική περίοδο της χρήσης του συμπλοκοποιητικού διαλύματος $2M H_3PO_4$, δεν επιφύλαξαν κάποια διαφοροποίηση από την εικόνα που είχε δημιουργηθεί κατά τις προκαταρκτικές δοκιμές. Όπως φαίνεται και από τους Πίν. 6.9, Πίν. 6.11, Πίν. 6.13, Πίν. 6.15 και Πίν. 6.17, όπου παρατίθενται οι ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων που περιγράφηκαν στην αμέσως προηγούμενη ενότητα, οι *συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης* ελάμβαναν στην συντριπτική πλειονότητα των περιπτώσεων τιμή ανώτερη του $R^2 > 0.999$, πλην του δείγματος D_Low_2, του οποίου όμως η τιμή δεν έπεσε ποτέ κάτω του 0.98. Συνεπώς, κατέστη ξεκάθαρο πως το διάλυμα $2M H_3PO_4$ ως συμπλοκοποιητής προσφέρει τις ίδιες συνθήκες για την αποδιέγερση των ιόντων ουρανίου, ώστε να παρατηρείται ομαλή εκθετική εξασθένηση της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος, η οποία οδηγεί στην απαραίτητη καμπύλη εξασθένησης για τις ανάγκες του υπολογιστικού σκέλους της μετρητικής διαδικασίας (βλέπε ενότητα §3.1.4).

Χαμηλή Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού

Το μοναδικό πρόβλημα με την επίδοση του διαλύματος $2M H_3PO_4$ ως συμπλοκοποιητής επιβεβαιώθηκε ότι εντοπίζεται στον έτερο ποιοτικό δείκτη μιας μέτρησης, την *μέση διάρκεια φωσφορισμού*. Όπως περιγράφηκε εκτενώς στην ενότητα §6.3.2.1, η *μέση διάρκεια φωσφορισμού* αποτελεί δείκτη του ρυθμού αποδιέγερσης των ιόντων ουρανίου σε ένα δείγμα, και κατ' επέκταση του ρυθμού

εξασθένησης της καταγραφόμενης έντασης φωτοφωταύγειας· όσο μεγαλύτερος ο ρυθμός αποδιέγερσης, τόσο πιο απότομη κλίση στην καμπύλη εξασθένησης (βλέπε ενότητα §3.5.2 και Σχ. 3.18), το οποίο βάσει Εξ. 2.7 και Εξ. 2.10 συνεπάγεται μικρότερη μέση διάρκεια φωσφορισμού τ .

Η ελάχιστη συνιστώμενη τιμή μέσης διάρκειας φωσφορισμού που δίνει ο κατασκευαστής ως αποδεκτή για να προκύψει από την καμπύλη εξασθένησης αξιόπιστο σημείο τομής είναι τα 100 μs . Εάν όμως η μέση διάρκεια φωσφορισμού πέσει κάτω από το συνιστώμενο όριο, η καμπύλη εξασθένησης από την οποία προκύπτει το σημείο τομής της μέτρησης, δηλαδή η θεωρητική μέγιστη ένταση φωτοφωταύγειας που αντιστοιχίζεται σε συγκέντρωση ουρανίου, παίρνει πολύ απότομη κλίση και κατά συνέπεια η παρέκταση της δεν δίνει αξιόπιστο σημείο τομής. Μάλιστα, για τιμές κατώτερες των 60 μs η μονάδα σημαίνει εσωτερικό κωδικό σφάλματος E202 (Unable to Calculate Sample Intercept) που υποδηλώνει αδυναμία προσαρμογής ευθείας στα πειραματικά σημεία λόγω ανεπαρκών δεδομένων, και δίνει αποτέλεσμα ίσο με το μηδέν.

Η μέση διάρκεια φωσφορισμού, δηλαδή η έκφραση του ρυθμού αποδιέγερσης των ιόντων ουρανυλίου, επηρεάζεται ιδιαίτερα από το είδος της μήτρας του δείγματος υπό μέτρηση. Οι συστατικές ουσίες της μήτρας αλληλεπιδρούν με τα ιόντα ουρανυλίου και τείνουν να τα αποδιεγείρουν πρόωρα και με μη ακτινοβόλο μηχανισμό απόσβεσης, αυξάνοντας τεχνηέντως τον ρυθμό αποδιέγερσης. Συνεπώς, μια πιο σύνθετη μήτρα θα έχει πιο έντονη επίδραση στον ρυθμό αποδιέγερσης των μορίων του αναλύτη. Ο ρόλος του συμπλοκοποιητικού διαλύματος είναι ακριβώς αυτός, να δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με τα μόρια του αναλύτη, τα ιόντα ουρανυλίου εν προκειμένω, οι οποίες είναι πιο ανθεκτικές στην απόσβεση. Προστατεύοντας την αποδιέγερση των ιόντων ουρανυλίου, μειώνεται ο ρυθμός εξασθένησης της καταγραφόμενης φωτοφωταύγειας, και αυξάνεται ο ποιοτικός δείκτης παρακολούθησής του, η μέση διάρκεια φωσφορισμού.

Ο συμπλοκοποιητής Uraplex[®] προσφέρει επαρκή προστασία ώστε να καταγράφεται καμπύλη εξασθένησης της φωτοφωταύγειας της οποίας η κλίση να εγγυάται μέση διάρκεια φωσφορισμού της τάξης των 200 μs και άνω, κάτι που επιβεβαιώνεται στην πράξη όπως φάνηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, εκτός από τις περιπτώσεις όπου διενεργούνται μετρήσεις πιο σύνθετων «περιβαλλοντικών» μήτρων άνευ χημικής επεξεργασίας (βλέπε ενότητα §5.2.2), οπότε και η φτωχότερη απόδοση της συμπλοκοποίησης λόγω της φύσης της περιβαλλοντικής μήτρας δίνει πιο απότομη κλίση στην καμπύλη εξασθένησης, μειώνοντας τον ποιοτικό δείκτη της μέσης διάρκειας φωσφορισμού.

Όπως φάνηκε και στο Σχ. 6.11, ο συμπλοκοποιητής 2M H₃PO₄ παρουσιάζει φτωχότερη απόδοση συμπλοκοποίησης από το βελτιστοποιημένο για αυτόν τον σκοπό Uraplex[®], δίνοντας πιο απότομες κλίσεις, και συνεπώς μικρότερες μέσες διάρκειες φωσφορισμού. Παρόλα ταύτα, η υπολογιζόμενη συγκέντρωση δεν υστερεί σε ακρίβεια, αφ' ης στιγμής εμπίπτουν οι μέσες διάρκειες φωσφορισμού στα επιτρεπτά όρια. Από τους Πίν. 6.9, Πίν. 6.11, Πίν. 6.13, Πίν. 6.15 και Πίν. 6.17, όπου παρατίθενται οι ποιοτικοί δείκτες των μετρήσεων της 40ήμερης δοκιμασίας, φαίνεται πως η προκύπτουσα μέση διάρκεια φωσφορισμού εμπίπτει, έστω και οριακά ορισμένες φορές, στα όρια που ορίστηκαν ανωτέρω, και πάντα πάνω από το όριο συναγερμού A9 (Sample Lifetime Low) που ορίστηκε ειδικά για τις μετρήσεις με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ στα 80 μs (βλέπε ενότητα §6.2.2.3). Η αδυναμία της συμπλοκοποίησης με το διάλυμα 2M H₃PO₄ εντοπίζεται όταν διενεργούνται μετρήσεις δειγμάτων των οποίων η μήτρα δεν είναι «εργαστηριακή», δηλαδή δεν βρίσκονται σε περιβάλλον 0.8N HNO₃ όπως στην περίπτωση των δειγμάτων περιβαλλοντικών νερών. Τότε, η φτωχότερη συμπλοκοποίηση χαμηλώνει περαιτέρω την μέση διάρκεια φωσφορισμού, σε βαθμό που να σημαίνει ο συναγερμός A9 ή ακόμα χειρότερα ο κωδικός σφάλματος E202 που δεν επιτρέπει στην μέτρηση να διεξαχθεί.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων μετρήσεων παρατίθενται στους Πίν. 6.18 και Πίν. 6.19. Οι μετρήσεις του δείγματος νερού «Καρβουνάρι» άνευ χημικής επεξεργασίας, καίτοι εξαιρετικά ακριβείς και με υψηλούς συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης όπως ακριβώς και όταν χρησιμοποιείται Uraplex[®] ως συμπλοκοποιητής, επεδείκνυαν μέση διάρκεια φωσφορισμού της τάξης των μόλις 65 μs με συμπλοκοποιητή το διάλυμα 2M H₃PO₄ (μετρήσεις 090925w003, 090929w002 και 091001w002, Πίν. 6.19). Η εξαιρετικά χαμηλή επίδοση σε όρους μέσης διάρκειας φωσφορισμού δεν εμπόδισε τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου του δείγματος. Η έστω και οριακή επίδοση αυτή όμως δεν είναι ο κανόνας σε άλλα δείγματα περιβαλλοντικών νερών, όπως οι μετρήσεις του δείγματος «Δίκτυο ΕΜΠ» αλλά και φρέσκου δείγματος νερού του δικτύου ύδρευσης ΕΜΠ απευθείας από την βρύση, το οποία σήμαναν κωδικό σφάλματος E202 (μετρήσεις 090930w003 και 091001w005 αντίστοιχα, Πίν. 6.18 και Πίν. 6.19).

Αντιμετώπιση Χαμηλής Μέσης Διάρκειας Φωσφορισμού

Η αντιμετώπιση του προβλήματος επιχειρήθηκε με την μέθοδο της μετατροπής των δυσχερών για φωσφοριμετρία περιβαλλοντικών μήτρων σε εργαστηριακές, μέσω χημικής επεξεργασίας με την μέθοδο ASTM (βλέπε ενότητα §5.2.3.1), που όπως

φάνηκε και στο πειραματικό έργο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5, είχε ευεργετική επίδραση στην παρατηρούμενη μέση διάρκεια φωσφορισμού των δειγμάτων που είχαν μη εργαστηριακή μήτρα. Πράγματι, Στην περίπτωση του ούτως ή άλλως μετρούμενου και χωρίς επεξεργασία, αλλά με οριακή τιμή μέσης διάρκειας φωσφορισμού που θέτει εν αμφιβόλω μια μέτρηση, δείγματος «Καρβουνάρι», το αποτέλεσμα ήταν εξίσου ακριβές στατιστικά, αλλά κυρίως η παρατηρούμενη μέση διάρκεια φωσφορισμού ανέβηκε στα 98.3 μs (κωδικός μέτρησης 091001w103).

Το τι συμβαίνει πραγματικά φαίνεται καλύτερα στο Σχ. 6.17. Εκεί παρατηρείται η καμπύλη εξασθένησης από πραγματικά δεδομένα μιας μέτρησης του δείγματος «Καρβουνάρι» με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex[®], όπου παρατηρείται μια φθίνουσα ευθεία με κλίση η οποία αντιστοιχεί μέσω των Εξ. 2.7 και Εξ. 2.10 σε $\tau \approx 215 \mu\text{s}$. Στο ίδιο γράφημα παρατίθενται τα καταγεγραμμένα δεδομένα έντασης φωτοφωταύγειας για την μέτρηση 091001w002 με το δείγμα «Καρβουνάρι» ανεπεξέργαστο και χρήση συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄. Η χαμηλότερη απόδοση συμπλοκοποίησης οδηγεί σε αυξημένο ρυθμό εξασθένησης της φωτοφωταύγειας, με αποτέλεσμα την πολύ απότομη κλίση της καμπύλης εξασθένησης που αντιστοιχεί σε $\tau \approx 65 \mu\text{s}$. Και ενώ οι δυο ευθείες καταλήγουν στο ίδιο σημείο τομής εάν παρεκταθούν, εξ ου και το ακριβές αποτέλεσμα, παρόλα ταύτα φαίνεται η επισφαλής θέση της εν λόγω καμπύλης, η γρήγορη εξασθένηση της οποίας οριακά φτάνει την διάρκεια καταγραφής των δεδομένων από την μονάδα, ήτοι τις 49 χρονικές θύρες. Με επεξεργασία ASTM όμως, «καθαρίζει» η μήτρα του δείγματος και η συμπλοκοποίηση γίνεται πιο αποδοτική, έχοντας σαν αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αποδιέγερσης, ώστε να προκύψει καμπύλη εξασθένησης με την απαραίτητη κλίση που αντιστοιχεί σε $\tau \approx 100 \mu\text{s}$.

Η ίδια απόκριση επετεύχθη και με τα άλλα δύο δείγματα νερού τα οποία υπέστησαν επεξεργασία ASTM, το «Δίκτυο ΕΜΠ» και το νερό βρύσης. Τα συγκεκριμένα ανεπεξέργαστα δεν έδωσαν αποτέλεσμα λόγω καταγραφής ελάχιστης φωτοφωταύγειας και αδυναμία παραγωγής καμπύλης εξασθένησης (μετρήσεις 090930w003 και 091001w005 αντίστοιχα, Πίν. 6.18 και Πίν. 6.19). Κατόπιν επεξεργασίας ASTM όμως και για τα δύο δείγματα καταγράφηκε μέση διάρκεια φωσφορισμού ίση με 99.3 μs και 97.7 αντίστοιχα, οι συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης ίσοι με 0.999, ενώ τα αποτελέσματά τους ήταν ακριβέστατα, μιας και το δείγμα «Δίκτυο ΕΜΠ» βρέθηκε μακριά μεν από την ενδεικτική τιμή αναφοράς του (βλέπε ενότητα §5.2.2.2), όσο υπολογίστηκε δε με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Το αξιοσημείωτο είναι πως το νερό από το ίδιο δίκτυο αλλά απευθείας από την βρύση βρέθηκε να είναι στατιστικά σύμφωνο με την

ενδεικτική συγκέντρωση αναφοράς. (κωδικοί μέτρησης 091002w102 και 091001w106 αντίστοιχα, Πίν. 6.18 και Πίν. 6.19), αναδεικνύοντας το παρατηρηθέν στο Κεφάλαιο 5 πρόβλημα με την διατήρηση δειγμάτων σε μη κατάλληλα δοχεία φύλαξης.

6.3.3.4 Συμπέρασμα από την Χρήση 2M H₃PO₄ για Συμπλοκοποίηση

Η συμπλοκοποίηση με το διάλυμα 2M H₃PO₄ για την διεξαγωγή φωσφοριμετρίας με την KPA-11 κρίνεται εκ του τελικού απολογισμού απόλυτα επιτυχής. Ο αρχικός σχεδιασμός ήταν αρκετά επιφυλακτικός ως προς το προσδοκώμενο αποτέλεσμα, και αποσκοπούσε ρεαλιστικά στην δημιουργία ενός εναλλακτικού διαλύματος συμπλοκοποίησης για εφεδρεία στην περίπτωση της έλλειψης του συμπλοκοποιητικού Uraplex[®]. Αντ' αυτού, η πειραματική διαδικασία κατέληξε με ένα πλήρες διάλυμα συμπλοκοποίησης, ιδιαίτερο απλό στην σύνθεσή του και στην παρασκευή του, που επιδεικνύει την ίδια απόδοση σε ότι αφορά στην μετρητική ακρίβεια με τον βελτιστοποιημένο για χρήση με την μονάδα KPA συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Η προστασία της φωτοφωταύγειας παρουσιάζεται ελαφρώς λιγότερο αποδοτική με το διάλυμα 2M H₃PO₄, κάτι που φαίνεται στους ποιοτικούς δείκτες των μετρήσεων δειγμάτων των οποίων οι μήτρες είναι πιο «δύσκολες» για φωσφοριμετρική ανάλυση, κάτι που όμως αντιμετωπίζεται εύκολα με χημική επεξεργασία, η οποία ούτως ή άλλως συστήνεται και για τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®] (βλέπε Κεφάλαιο 5).

Επιπρόσθετα, το διάλυμα 2M H₃PO₄ χαρακτηρίζεται από μια εξαιρετική αντοχή στον χρόνο, κατά την οποία διατηρεί την μετρητική του αξιοπιστία, παύοντας την ανάγκη για συνεχή βαθμονόμηση της μονάδας KPA που επιβάλλεται κάθε 4 με 5 ημέρες με την χρήση του Uraplex[®]. Η αντοχή στον χρόνο, αλλά και η απλή σύνθεση του συμπλοκοποιητικού διαλύματος 2M H₃PO₄, απαλλάσσει από την έγνοια της ημερομηνίας λήξης του αντιδραστηρίου Uraplex[®], η οποία πιθανώς να έχει τεθεί και σκόπιμα από την προμηθεύτρια εταιρία, μιας και το φωσφορικό οξύ είναι πάντα διαθέσιμο στο ράφι ενός χημικού εργαστηρίου.

Τα ευρήματα του σκέλους της πειραματικής διαδικασίας που αφορά στην συμπλοκοποίηση με διάλυμα φωσφορικού οξέος αποτέλεσαν αντικείμενο προς δημοσίευση, το οποίο κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσης ΔΔ έφερε τον προσωρινό τίτλο «Phosphoric Acid as Uranium Complexant in Kinetic Phosphorimetry». Εν κατακλείδι, η συμπλοκοποίηση με το διάλυμα 2M H₃PO₄ για την διεξαγωγή ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού κρίνεται βάσει αποτελεσμάτων πως μπορεί επάξια να αντικαταστήσει τον εμπορικό συμπλοκοποιητή Uraplex[®].

6.4 Σύνοψη Κεφαλαίου

Για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας με την μονάδα KPA-11 στο ΕΠΤ-ΕΜΠ απαιτούνται σημαντικά κονδύλια ετησίως για την προμήθεια των απαραίτητων ανταλλακτικών, αντιδραστηρίων και αναλωσίμων. Η διερεύνηση της δυνατότητας αντικατάστασης ορισμένων εκ των βασικών υλικών ανάλυσης με εναλλακτικά υλικά, ετέθη από την αρχή ως ένας από τους στόχους της παρούσας ΔΔ, ώστε να **περιοριστεί το λειτουργικό κόστος** και να απαλλαγεί το Εργαστήριο από το **καθεστώς έμμεσης εξάρτησης** του μετρητικού έργου από εξωτερικούς και απρόβλεπτους παράγοντες. Τα υλικά προς εύρεση εναλλακτικών λύσεων ήταν το **διάλυμα συμπλοκοποιητή ουρανίου**, τα **φιαλίδια χαλαζία** και το **φυσίγγιο μοριακού αζώτου**.

Για τα **φιαλίδια μέτρησης** η αναζήτηση στο εμπόριο ευοδώθηκε σχετικά σύντομα με εύρεση πανομοιότυπων σε προδιαγραφές αλλά και τέσσερεις φορές φθηνότερων φιαλιδίων. Παρά την πολλά υποσχόμενη πρώτη εντύπωση των εναλλακτικών φιαλιδίων, το εγχείρημα απέτυχε σύντομα λόγω της ιδιαίτερης κατασκευής τους, που **δεν διασφάλιζε στεγανότητα σε βάθος χρόνου**, καθιστώντας τα ακατάλληλα για χρήση με την KPA. Για το **φυσίγγιο μοριακού αζώτου**, ο σχεδιασμός προέβλεπε την επαναπλήρωση του με υγρό άζωτο στο Εργαστήριο. Η προσπάθεια όμως εγκαταλείφθηκε νωρίς, καθώς απαιτούσε την **εμπλοκή εξειδικευμένου στα laser επιστημονικού δυναμικού**, ξεφεύγοντας του σκοπού της παρούσας ΔΔ. Το ζήτημα της ανεύρεσης εναλλακτικού **διαλύματος συμπλοκοποίησης ουρανίου** μελετήθηκε εκτενώς, σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο. Προϊόν της βιβλιογραφικής έρευνας ήταν το συμπέρασμα πως το προστατευτικό έργο των ειδικών διαλυμάτων συμπλοκοποίησης το επιτελεί εξίσου αποτελεσματικά το απλό **φωσφορικό οξύ**, του οποίου και έγινε προμήθεια.

Αρχικά, με γνώμονα την προτεινόμενη στην βιβλιογραφία βέλτιστη σύνθεση για εφαρμογές μοριακής φωταύγειας, παρασκευάστηκαν τρία αραιά φωσφορικά διαλύματα, με τα οποία διενεργήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές μέτρησης ενός περιβαλλοντικού δείγματος. Οι προκαταρκτικές δοκιμές κατέδειξαν πως ένα διάλυμα φωσφορικού οξέος **εξασφαλίζει επαρκή σε ένταση και εκμεταλλεύσιμη φωσφοριμετρικά φωτοφωταύγεια** ουρανίου. Πέραν της έντασης, η εξάρτηση των ποιοτικών δεικτών (*μέση διάρκεια φωσφορισμού, συντελεστής πολλαπλής συσχέτισης*) της μέτρησης ενός δείγματος δεν ήταν ξεκάθαρη από τις προκαταρκτικές δοκιμές, οπότε προς αυτήν την κατεύθυνση παρασκευάστηκαν στο σύνολο **έξι διαλύματα φωσφορικού οξέος**, καλύπτοντας όλο το εύρος μοριακότητας, από 0.4M

έως 15M. Με το ίδιο περιβαλλοντικό δείγμα διενεργήθηκαν πολυάριθμες μετρήσεις, ώστε να προκύψουν **καμπύλες εξάρτησης των φωσφοριμετρικών ποιοτικών δεικτών από την μοριακότητα**, βάσει των οποίων προκρίθηκε ως βέλτιστη η μοριακότητα 2M. Διερευνήθηκε επίσης η **ενδεχόμενη βελτίωση** της επίδοσης των φωσφορικών διαλυμάτων μετά την **εισαγωγή αραιού νιτρικού οξέος** στο διάλυμα υπό μέτρηση, προσδοκώντας αύξηση της συμπλοκοποιητικής τους ικανότητας, η οποία είχε όμως το **αντίθετο αποτέλεσμα** και η προσέγγιση απορρίφθηκε.

Η πρώτη απόπειρα **πλήρους βαθμονόμησης** με συμπλοκοποιητή το υπό δοκιμή διάλυμα 2M H₃PO₄ ήταν **ποιοτικά εφάμιλλη** των βαθμονομήσεων με το μέτρο σύγκρισης, δηλαδή τον κύριο συμπλοκοποιητή. Η **ολική εισαγόμενη αβεβαιότητα** στις μετρήσεις λόγω της βαθμονόμησης ανήρχετο σε 6%, ένα τελικό σφάλμα πολύ ικανοποιητικό για τα δεδομένα της φωσφοριμετρικής τεχνικής που εφαρμόζονται στο ΕΠΤ. Το **υπόστρωμα** που καταγράφηκε κατά την βαθμονόμηση με το συμπλοκοποιητικό διάλυμα 2M H₃PO₄ ήταν **στατιστικά ίσο** του μέτρου σύγκρισης. Διενεργήθηκε και προσδιορισμός του **κατώτερου ορίου ανίχνευσης** της φωσφοριμετρικής διάταξης με την χρήση του εναλλακτικού συμπλοκοποιητικού διαλύματος υπό δοκιμή, το οποίο υπολογίστηκε στα 5 ppt, επιβεβαιώνοντας την πλήρη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων της μονάδας KPA-11 με την χρήση του 2M H₃PO₄.

Ακολούθησε **40ήμερη πειραματική διαδικασία** παρακολούθησης της μετρητικής λειτουργίας κατά την οποία διενεργήθηκαν πολυάριθμες μετρήσεις διαφόρων δειγμάτων, περιβαλλοντικών και μη, ώστε να διαπιστωθεί η μετρητική ακρίβεια της μονάδας. Εντύπωση προκάλεσε η ασυνήθιστα **αυξημένη ωφέλιμη διάρκεια της βαθμονόμησης** που προσέφερε ο συμπλοκοποιητής 2M H₃PO₄, **διατηρώντας την συμπλοκοποιητική του ικανότητας σε βάθος χρόνου**.

Εν γένει, οι μετρήσεις χαρακτηρίζονταν από εξαιρετική ακρίβεια, τόσο σε επίπεδο απόκλισης από την πραγματική τιμή (accuracy), όσο σε επίπεδο επαναληψιμότητας (precision), όπου και μετατέθηκε η εστίαση της προσοχής μετά την πρώτη εβδομάδα. Με σκοπό να επιβεβαιωθεί πειραματικά πως η αυξημένη ωφέλιμη διάρκεια της βαθμονόμησης είναι εκμεταλλεύσιμη, διενεργήθηκαν εν είδει πιστοποίησης της μετρητικής ακρίβειας μετρήσεις πρότυπων δειγμάτων **σκόπιμα τρεις εβδομάδες** μετά την βαθμονόμηση, με εξαιρετικά αποτελέσματα. Η τελική πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας και αξιοπιστίας της μονάδας KPA-11 όταν αυτή λειτουργείται με χρήση διαλύματος 2M H₃PO₄ ως συμπλοκοποιητή, διενεργήθηκε μέσω μέτρησης **δείγματος νερού ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης**, όπου και επιβεβαιώθηκε πως το διάλυμα 2M H₃PO₄ μπορεί να εξασφαλίσει τις προϋποθέσεις

για αξιόπιστο φωσφοριμετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε ένα υγρό διάλυμα.

Σε ό,τι αφορά στους ποιοτικούς δείκτες, οι **υψηλοί συντελεστές πολλαπλής συσχέτισης** κατά 40ήμερη δοκιμαστική περίοδο κατέστησαν ξεκάθαρο πως το διάλυμα 2M H₃PO₄ ως συμπλοκοποιητής προσφέρει τις κατάλληλες συνθήκες για την αποδιέγερση των ιόντων ουρανιίου, ώστε να παρατηρείται ομαλή εκθετική εξασθένηση της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος. Από την άλλη πλευρά, αν και δεν αποτελούσε συνήθως εμπόδιο στον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου ενός δείγματος, το μοναδικό πρόβλημα εντοπίστηκε στην **μέση διάρκεια φωσφορισμού**, η οποία ήταν **χαμηλή**, υποδεικνύοντας **φτωχότερη συμπλοκοποιητική και προστατευτική ικανότητα** του διαλύματος 2M H₃PO₄. Η αντιμετώπιση του προβλήματος επιχειρήθηκε **μέσω χημικής επεξεργασίας** με την μέθοδο ASTM, η οποία είχε απόλυτα επιτυχημένο αποτέλεσμα.

Συμπερασματικά, η συμπλοκοποίηση με το διάλυμα 2M H₃PO₄ για την διεξαγωγή φωσφοριμετρίας με την KPA-11 κρίνεται εκ του τελικού απολογισμού **απόλυτα επιτυχής**. Η προστασία της φωτοφωταύγειας παρουσιάζεται ελαφρώς λιγότερο αποδοτική με το διάλυμα 2M H₃PO₄, επηρεάζοντας κυρίως τις μετρήσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων που χαρακτηρίζονται από πιο σύνθετες μήτρες, κάτι που όμως αντιμετωπίζεται εύκολα με χημική επεξεργασία. Η **πρωτοτυπία** εντοπίζεται στην παρατήρηση πως το διάλυμα 2M H₃PO₄ χαρακτηρίζεται από μια **εξαιρετική αντοχή στον χρόνο**, κατά την οποία διατηρεί την **μετρητική του αξιοπιστία**, παύοντας την ανάγκη για συνεχή βαθμονόμηση της μονάδας KPA. Η εν λόγω παρατήρηση και τα ευρήματα **αποτελέσαν αντικείμενο προς δημοσίευση**, το οποίο κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσης ΔΔ έφερε τον προσωρινό τίτλο «Phosphoric Acid as Uranium Complexant in Kinetic Phosphorimetry».

6.5 Πίνακες Κεφαλαίου

| Προκαταρκτικές Μετρήσεις | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|--|
| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δειγματος | Τιμή Μετρήσης (ppt) | | Σημείο Τομής [Τυχαιές μονάδες έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | Λόγος Αναφοράς | |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | | |
| - | D_Low_1_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Low_1 (50ppt) | - | - | 2006 | 283.2 | 0.99550 | - | |
| - | D_Low_3_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Low_3 (499ppt) | - | - | 19606 | 285.7 | 0.99965 | - | |
| - | D_Low_5_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_Low_5 (4726ppt) | - | - | 169834 | 291.9 | 0.99994 | - | |
| - | D_High_1_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_High_1 (11656ppt) | - | - | 3475 | 288.2 | 0.99865 | - | |
| - | D_High_3_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_High_3 (11836ppt) | - | - | 33371 | 289.3 | 0.99985 | - | |
| - | D_High_4_U | 1.5ml Uraplex + 1.0ml D_High_4 (547789ppt) | - | - | 159434 | 288.8 | 0.99993 | - | |
| - | 090218w001 | 1.5ml Uraplex + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1074 | 53 | 41656 | 207.3 | 0.99972 | - | |
| - | 090218w002 | 1.5ml H3PO4 (1:10) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1024 | 58 | 39809 | 85.4 | 0.99821 | - | |
| - | 090218w003 | 1.5ml H3PO4 (2:10) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 784 | 71 | 30625 | 101.4 | 0.98319 | - | |
| - | 090218w004 | 1.5ml H3PO4 (1:20) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 409 | 52 | 16106 | 146.1 | 0.92393 | - | |
| - | 090218w005 | 1.5ml H3PO4 (1:10) + 1.0ml Kanounari Water Sample, No.2 | 1660 | 169 | 63662 | 70.2 | 0.98841 | - | |
| - | 090219w001 | 1.5ml H3PO4 (1:10) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1551 | 175 | 59601 | 77.6 | 0.98251 | - | |
| - | 090219w002 | 1.5ml H3PO4 (1:20) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1022 | 58 | 39723 | 85.1 | 0.99823 | - | |
| - | 090219w003 | 1.5ml H3PO4 (2:10) + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1534 | 114 | 58997 | 77.5 | 0.99441 | - | |
| - | 090219w004 | 1.5ml (1:20) H3PO4 + 1.0ml Kanounari water Sample | 809 | 115 | 29836 | 83.2 | 0.98986 | - | |
| - | 090219u005 | 1.5ml (1:20) H3PO4 + 1.0ml D_Low_4 (1000ppt) | 960 | 120 | 35413 | 115.2 | 0.99695 | - | |

Πίνακας 6.1 - Προκαταρκτικές μετρήσεις συμπλοκοποιητικής ικανότητας διαλυμάτων φωσφορικού οξέος.

Προκαταρκτικές Μετρήσεις

| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή ή Μετρησης [ppb] | | Σημείο Τρομής [τυχαίο μονάδες έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | Λόγος Αναφοράς |
|-------------|--------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| - | D_Low_1_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_Low_1 (50ppb) | - | - | 1497 | 127.1 | 0.95306 | - |
| - | D_Low_3_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_Low_3 (499ppb) | - | - | 18300 | 109.8 | 0.99512 | - |
| - | D_Low_5_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_Low_5 (4726ppb) | - | - | 169998 | 110.7 | 0.99801 | - |
| - | D_High_1_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_High_1 (11656ppb) | - | - | 3191 | 112.7 | 0.99681 | - |
| - | D_High_3_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_High_3 (11886ppb) | - | - | 32181 | 109.3 | 0.99678 | - |
| - | D_High_4_V | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_High_4 (547789ppb) | - | - | 158991 | 109.3 | 0.99790 | - |
| - | 090220w001 | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml Kanounari water Sample | 939 | 124 | 34662 | 84.9 | 0.99481 | - |
| - | 090220w002 | 1.5ml (1:10) H3P O4 + 1.0ml Kanounari water Sample | 991 | 132 | 36566 | 95.0 | 0.99263 | - |
| - | 090220w003 | 1.5ml (2:10) H3P O4 + 1.0ml Kanounari water Sample | 1105 | 139 | 40785 | 92.0 | 0.99784 | - |
| - | 090220w004 | 1.5ml Conc. H3P O4 + 1.0ml Kanounari water Sample | 414 | 57 | 15144 | 335.1 | 0.88905 | - |
| - | 090220u005 | 1.5ml (1:20) H3P O4 + 1.0ml D_Low_4 (1000ppb) | 1014 | 127 | 37417 | 110.9 | 0.99704 | - |
| - | 090220u006 | 1.5ml (1:10) H3P O4 + 1.0ml D_Low_4 (1000ppb) | 1268 | 155 | 46797 | 127.6 | 0.99975 | - |
| - | 090220u007 | 1.5ml (2:10) H3P O4 + 1.0ml D_Low_4 (1000ppb) | 1346 | 165 | 49639 | 148.3 | 0.99989 | - |

Πίνακας 6.2 - Προκαταρκτικές μετρήσεις συμπλοκοποιητικής ικανότητας διαλυμάτων φωσφορικού οξέως.

Παρασκευή Διαλυμάτων Φωσφορικού Οξέος

| | Αραίωση | | | |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| | Μάζα 15M H ₃ PO ₄ [g] | Μάζα H ₂ O [g] | Τελική Μάζα Φωσφορικού Διαλύματος [g] | Τελική Μοριακότητα |
| Συμπλοκοποιητής 0.5M H ₃ PO ₄ | 0.29 | 9.80 | 10.09 | 0.5M |
| Συμπλοκοποιητής 1.0M H ₃ PO ₄ | 0.58 | 9.72 | 10.30 | 0.9M |
| Συμπλοκοποιητής 2.5M H ₃ PO ₄ | 1.50 | 9.46 | 10.96 | 2.3M |
| Συμπλοκοποιητής 3.75M H ₃ PO ₄ | 2.18 | 9.30 | 11.48 | 3.3M |
| Συμπλοκοποιητής 5.0M H ₃ PO ₄ | 2.91 | 9.06 | 11.97 | 4.5M |
| Συμπλοκοποιητής 10.0M H ₃ PO ₄ | 5.83 | 8.19 | 14.02 | 8.8M |
| Συμπλοκοποιητής πυκνού H ₃ PO ₄ | - | - | - | 15M |

Πίνακας 6.3 - Δοσολογίες παρασκευής διαλυμάτων φωσφορικού οξέος.

Παρασκευή Διαλυμάτων Φωσφορικού & Νιτρικού Οξέος

| | Αραίωση | | |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| | Μάζα 15M H ₃ PO ₄ [μg] | Μάζα 0.8N HNO ₃ [μg] | Τελική Μοριακότητα H ₃ PO ₄ |
| Συμπλοκοποιητής 0.5M H ₃ PO ₄ | 44 | 1456 | 0.4M |
| Συμπλοκοποιητής 1.0M H ₃ PO ₄ | 87 | 1417 | 0.85M |
| Συμπλοκοποιητής 2.5M H ₃ PO ₄ | 218 | 1282 | 2.2M |
| Συμπλοκοποιητής 3.75M H ₃ PO ₄ | 327 | 1173 | 3.2M |
| Συμπλοκοποιητής 5.0M H ₃ PO ₄ | 436 | 1064 | 4.25M |
| Συμπλοκοποιητής 10.0M H ₃ PO ₄ | 872 | 628 | 8.8M |

Πίνακας 6.4 - Δοσολογίες παρασκευής διαλυμάτων φωσφορικού και νιτρικού οξέος.

Μετρήσεις Προσδιορισμού Βέλτιστης Μοριακότητας

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Σημείο Τομής [Τυχαιές μονάδες έντασης] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πιθανότητας Συσχέτισης | Λόγος Ανάφορας |
|-------------|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| - | 090224w001 | 1.5nl H3PO4 0.06M + 1.0nl Karvounari water Sample | 945 | 121 | 34876 | 89.7 | 0.99660 | - |
| - | 090224w002 | 1.5nl H3PO4 0.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 817 | 113 | 30133 | 89.2 | 0.99058 | - |
| - | 090224w003 | 1.5nl H3PO4 1M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1056 | 135 | 38983 | 87.7 | 0.99689 | - |
| - | 090224w004 | 1.5nl H3PO4 2.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1146 | 146 | 42303 | 86.7 | 0.99726 | - |
| - | 090224w008 | 1.5nl H3PO4 3.75M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1038 | 143 | 38294 | 87.2 | 0.99136 | - |
| - | 090224w005 | 1.5nl H3PO4 5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 621 | 105 | 22847 | 104.6 | 0.95898 | - |
| - | 090224w006 | 1.5nl H3PO4 10M + 1.0nl Karvounari water Sample | 279 | 48 | 10074 | 212.2 | 0.84135 | - |
| - | 090224w007 | 1.5nl H3PO4 17.2M (Conc) + 1.0nl Karvounari water Sample | 147 | 26 | 5141 | 235.9 | 0.79030 | - |
| - | 090225w001 | 1.5nl H3PO4 0.06M + 1.0nl Karvounari water Sample | 889 | 118 | 32796 | 89.7 | 0.99351 | - |
| - | 090225w002 | 1.5nl H3PO4 0.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 869 | 113 | 32050 | 89.8 | 0.99520 | - |
| - | 090225w003 | 1.5nl H3PO4 1M + 1.0nl Karvounari water Sample | 951 | 124 | 35101 | 96.1 | 0.99457 | - |
| - | 090225w004 | 1.5nl H3PO4 2.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1174 | 146 | 43306 | 88.7 | 0.99903 | - |
| - | 090225w005 | 1.5nl H3PO4 3.75M + 1.0nl Karvounari water Sample | 792 | 120 | 29187 | 101.7 | 0.97651 | - |
| - | 090225w006 | 1.5nl H3PO4 5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 833 | 123 | 30686 | 93.8 | 0.97650 | - |
| - | 090225w007 | 1.5nl H3PO4 10M + 1.0nl Karvounari water Sample | 266 | 47 | 9574 | 201.3 | 0.84083 | - |
| - | 090225w008 | 1.5nl H3PO4 17.2M (Conc) + 1.0nl Karvounari water Sample | 330 | 47 | 11980 | 307.3 | 0.86675 | - |
| - | 090226w001 | 1.5nl H3PO4 0.06M + 1.0nl Karvounari water Sample | 833 | 115 | 30717 | 89.7 | 0.99043 | - |
| - | 090226w002 | 1.5nl H3PO4 0.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 766 | 112 | 28217 | 88.5 | 0.98596 | - |
| - | 090226w003 | 1.5nl H3PO4 1M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1004 | 130 | 37042 | 91.9 | 0.99573 | - |
| - | 090226w004 | 1.5nl H3PO4 2.5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1160 | 146 | 42804 | 87.7 | 0.99814 | - |
| - | 090226w005 | 1.5nl H3PO4 3.75M + 1.0nl Karvounari water Sample | 915 | 132 | 33741 | 94.5 | 0.98393 | - |
| - | 090226w006 | 1.5nl H3PO4 5M + 1.0nl Karvounari water Sample | 1044 | 140 | 38526 | 83.0 | 0.99402 | - |
| - | 090226w007 | 1.5nl H3PO4 10M + 1.0nl Karvounari water Sample | 272 | 48 | 9624 | 206.7 | 0.84109 | - |
| - | 090226w008 | 1.5nl H3PO4 17.2M (Conc) + 1.0nl Karvounari water Sample | 239 | 37 | 8560 | 271.6 | 0.82853 | - |

Πίνακας 6.5 - Μετρήσεις προσδιορισμού βέλτιστης μοριακότητας φωσφορικού οξέος για συμπλοκοποίηση ουρανίου.

| Μετρήσεις Δοκιμής Εισαγωγής Νιτρικού Οξέος | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|--|
| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δειγματος | Τιμή Μετρησης [ppt] | | Σημείο Τομής [Τυχαίες μονάδες έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | Λόγος Αναφοράς | |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | | |
| - | 090226w001 | (0.044ml H ₃ PO ₄ + 1.456ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 140 | 38 | 487.4 | 102.6 | 0.85156 | - | |
| - | 090226w002 | (0.087ml H ₃ PO ₄ + 1.413ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 275 | 66 | 994.2 | 87.6 | 0.91417 | - | |
| - | 090226w003 | (0.218ml H ₃ PO ₄ + 1.282ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 502 | 104 | 1842.0 | 87.4 | 0.94298 | - | |
| - | 090226w004 | (0.327ml H ₃ PO ₄ + 1.117ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 422 | 86 | 1541.4 | 104.0 | 0.92376 | - | |
| - | 090226w005 | (0.436ml H ₃ PO ₄ + 1.064ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 344 | 73 | 1251.9 | 117.4 | 0.89376 | - | |
| - | 090226w006 | (0.872ml H ₃ PO ₄ + 0.628ml 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 737 | 160 | 2714.7 | 58.3 | 0.96313 | - | |
| - | 090226w007 | (0.218ml H ₃ PO ₄ + 1.282ml Old 0.8N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari | 548 | 148 | 2012.8 | 70.7 | 0.92413 | - | |
| - | 090226w008 | (0.218ml H ₃ PO ₄ + 1.282ml 0.1N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 825 | 125 | 3041.8 | 95.3 | 0.97986 | - | |
| - | 090226w009 | (0.327ml H ₃ PO ₄ + 1.173ml 0.1N HNO ₃) + 1.0ml Kanounari Water | 880 | 148 | 3246.0 | 86.1 | 0.97252 | - | |

Πίνακας 6.6 - Μετρήσεις προσδιορισμού βέλτιστης σύνθεσης διαλύματος για συμπλοκοποίηση ουρανίου.

Βαθμονόμηση με 2M H₃PO₄

| Βαθμονόμηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δεϊγματος | Τιμή ή Μέτρησης [ppm] | | Σημείο Τροχής [τυχαίο μονάδες έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πλολλαπλής Συσχέτισης | Λόγος Ανάφορδς |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | | | | |
| - | bgd090908a | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml 0.8N HNO ₃ | - | - | 897 | 316.3 | 0.91914 | - |
| - | E_Low_1_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_1 (50ppm) | - | - | 2384 | 163.8 | 0.99535 | - |
| - | E_Low_2_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_2 (150ppm) | - | - | 7028 | 180.5 | 0.99728 | - |
| - | E_Low_3_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_3 (1501 ppm) | - | - | 70415 | 149.5 | 0.99997 | - |
| - | E_Low_4_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_4 (4000ppm) | - | - | 182256 | 157.6 | 0.99997 | - |
| - | E_Low_5_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_5/High_1 (9506ppm) | - | - | 432083 | 142.8 | 0.99997 | - |
| - | bgd090908a | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml 0.8N HNO ₃ | - | - | 8 | 195.6 | 0.52426 | - |
| - | E_High_1_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_Low_5/High_1 (9506ppm) | - | - | 3719 | 132.9 | 0.99864 | - |
| - | E_High_2_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_High_2 (49928ppm) | - | - | 18963 | 154.8 | 0.99989 | - |
| - | E_High_3_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_High_3 (149444ppm) | - | - | 56175 | 150.6 | 0.99996 | - |
| - | E_High_4_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_High_4 (398229ppm) | - | - | 148140 | 154.6 | 0.99996 | - |
| - | E_High_5_T | 1.5ml 2M H ₃ PO ₄ + 1.0ml E_High_5 (945961 ppm) | - | - | 340821 | 152.3 | 0.99996 | - |

Πίνακας 6.7 - Μετρήσεις προτύπων βαθμονόμησης Σειράς E για την βαθμονόμηση με τον συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|
| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) | |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | | |
| E_Series_T | 090908u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12924 | 805 | 13913 | 632 | -7.1% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090909u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12741 | 751 | 13913 | 632 | -8.4% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090910u006 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12718 | 768 | 13913 | 632 | -8.6% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090911u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12945 | 773 | 13913 | 632 | -7.0% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090914u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13954 | 857 | 13913 | 632 | 0.3% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090916u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13275 | 789 | 13913 | 632 | -4.6% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090917u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13090 | 769 | 13913 | 632 | -5.9% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090923u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13681 | 816 | 13913 | 632 | -1.7% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090925u006 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12909 | 757 | 13913 | 632 | -7.2% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 090928u009 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13210 | 777 | 13913 | 632 | -5.1% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 091006u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 13296 | 780 | 13913 | 632 | -4.4% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 091008u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppt) | 12878 | 754 | 13913 | 632 | -7.4% | Κανοτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |

Πίνακας 6.8 - Μετρήσεις δείγματος «D_Medium_II», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περίγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχαίο μόνιμες έντασης] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-------------|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αδ.εβ. | | | | |
| E Series_T | 090908u002 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12924 | 805 | 1.043 | 4954 | 132.2 | 0.99755 |
| E Series_T | 090909u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12741 | 751 | 1.048 | 4885 | 131.4 | 0.99955 |
| E Series_T | 090910u006 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12718 | 768 | 1.027 | 4877 | 129.4 | 0.99879 |
| E Series_T | 090911u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12945 | 773 | 0.994 | 4962 | 132.2 | 0.99910 |
| E Series_T | 090914u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13954 | 857 | 0.991 | 5343 | 130.3 | 0.99817 |
| E Series_T | 090916u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13275 | 789 | 0.939 | 5082 | 140.9 | 0.99919 |
| E Series_T | 090917u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13090 | 769 | 0.990 | 5017 | 149.9 | 0.99959 |
| E Series_T | 090923u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13681 | 816 | 1.016 | 5240 | 131.5 | 0.99917 |
| E Series_T | 090925u005 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12909 | 757 | 1.013 | 4949 | 136.7 | 0.99974 |
| E Series_T | 090928u009 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13210 | 777 | 0.983 | 5062 | 133.7 | 0.99963 |
| E Series_T | 091006u003 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 13296 | 780 | 0.967 | 5095 | 145.8 | 0.99970 |
| E Series_T | 091008u003 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml D Medium II (13913ppb) | 12878 | 754 | 1.004 | 4937 | 144.7 | 0.99973 |

Πίνακας 6.9 - Μετρήσεις δείγματος «D_Medium_II», και συνακόλουθη ποιοτική αξιολόγηση.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| E_Series_T | 090910u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9185 | 544 | 10010 | 455 | -8.2% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090911u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9236 | 541 | 10010 | 455 | -7.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090914u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9197 | 541 | 10010 | 455 | -8.1% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090916u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9418 | 555 | 10010 | 455 | -5.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090917u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9038 | 534 | 10010 | 455 | -9.7% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090923u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9466 | 557 | 10010 | 455 | -5.4% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090925u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9254 | 541 | 10010 | 455 | -7.6% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9082 | 535 | 10010 | 455 | -9.3% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 091006u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9517 | 559 | 10010 | 455 | -4.9% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 091008u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppt) | 9449 | 554 | 10010 | 455 | -5.6% | Κανονιστική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 6.10 - Μετρήσεις δείγματος «E_Medium_II», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περίγραφή Δειγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τομής [τυχαίο μολύδες ένταση δ] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|------------|----------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αβεβ. | | | | |
| E Series_T | 090910u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9185 | 544 | 1.063 | 3542 | 157.6 | 0.99917 |
| E Series_T | 090911u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9236 | 541 | 0.995 | 3561 | 163.2 | 0.99967 |
| E Series_T | 090914u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9197 | 541 | 1.002 | 3547 | 166.2 | 0.99945 |
| E Series_T | 090916u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9418 | 555 | 0.954 | 3630 | 167.6 | 0.99934 |
| E Series_T | 090917u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9038 | 534 | 0.999 | 3487 | 184.5 | 0.99897 |
| E Series_T | 090923u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9466 | 557 | 1.025 | 3648 | 166.6 | 0.99938 |
| E Series_T | 090925u004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9254 | 541 | 1.005 | 3568 | 167.7 | 0.99977 |
| E Series_T | 090928u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9082 | 535 | 0.999 | 3503 | 166.3 | 0.99936 |
| E Series_T | 091006u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9517 | 559 | 0.939 | 3667 | 179.0 | 0.99947 |
| E Series_T | 091008u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml E Medium II (10010ppb) | 9449 | 554 | 1.007 | 3642 | 173.8 | 0.99956 |

Πίνακας 6.11 - Μετρήσεις Δειγματος «E_Medium_II», και συνεκόλουθη ποιοτική αξιολόγηση.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|-------------|--------------------|---------|------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστά Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρήσης (p=0.05) |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβ. εβ. | Συγκ. | Αβ. β. | | | | |
| E_Series_T | 090908u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium solution (roughly 3ppm) | 3910537 | 228907 | 2761408 | 3605663 | 41.6% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή |
| E_Series_T | 090909u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3857120 | 225013 | 2761408 | 3605663 | 39.7% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή |
| E_Series_T | 090917u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3993547 | 233810 | 2761408 | 3605663 | 44.6% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή |
| E_Series_T | 090923u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3887320 | 227208 | 2761408 | 3605663 | 40.8% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή |
| E_Series_T | 090928u015 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3987888 | 233740 | 2761408 | 3605663 | 44.4% | Μη-ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή |

Πίνακας 6.12 - Μετρήσεις δείγματος «WRC008», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

| Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|-------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--|
| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppt] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τροής [Πυκνότητες έντασης] | Μέση Διάρκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης | | |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβ. εβ. | | | | | | |
| E_Series_T | 090908u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium solution (roughly 3ppm) | 3910537 | 228907 | 1.022 | 1165248 | 94.6 | 0.99993 | | |
| E_Series_T | 090909u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3857120 | 225013 | 1.033 | 1153559 | 92.5 | 0.99997 | | |
| E_Series_T | 090917u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3993547 | 233810 | 0.965 | 1183181 | 106.7 | 0.99992 | | |
| E_Series_T | 090923u005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3887320 | 227208 | 1.009 | 1160182 | 94.9 | 0.99995 | | |
| E_Series_T | 090928u015 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Uranium Solution (roughly 3ppm) | 3987888 | 233740 | 0.974 | 1181967 | 98.2 | 0.99991 | | |

Πίνακας 6.13 - Μετρήσεις δείγματος «WRC008», και συνακόλουθη ποιοτική αξιολόγηση.

Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσεως [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρήσεως (p=0.05) |
|------------|--------------------------|-----------------------------------------|----------------------|------------|---------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αβ.β. | Συγκ. | Αβ.β. | | | | |
| E Series_T | 090908u001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 99 | 7 | 100 | 5 | -1.0% | Καωτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E Series_T | 090909u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 91 | 7 | 100 | 5 | -9.1% | Καωτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E Series_T | 090910u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 79 | 7 | 100 | 5 | -20.8% | Αυτοβηθήμενη | Σημαντική | Απορριπτή |
| E Series_T | 090911u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 102 | 8 | 100 | 5 | 1.8% | Καωτοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 6.14 - Μετρήσεις δείγματος «D_Low_2», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογία | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσεως [ppb] | | Αριθμός Αναφορές | Σημείο Τομής [τυχαίες μονάδες έντασης] | Μέση Διάσκαλα Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλασιασμού Συσχέτισης |
|------------|--------------------------|-----------------------------------------|----------------------|------------|------------------|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αβ.β. | | | | |
| E Series_T | 090908u001 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 99 | 7 | 0.988 | 466.4 | 130.2 | 0.99498 |
| E Series_T | 090909u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 91 | 7 | 1.002 | 427.5 | 146.9 | 0.98814 |
| E Series_T | 090910u003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 79 | 7 | 1.018 | 371.9 | 128.7 | 0.97989 |
| E Series_T | 090911u002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml D_Low_2 (100ppb) | 102 | 8 | 0.969 | 479.6 | 127.7 | 0.99123 |

Πίνακας 6.15 - Μετρήσεις δείγματος «D_Low_2», και συνακόλουθη ποιοτική αξιολόγηση.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Βιβλιο-νόμηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Τιμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μετρήσης (p=0.05) |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | |
| E_Series_T | 090928u002 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Low_1 (50ppb) | 48 | 3 | 50 | 2 | -3.1% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u003 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Low_2 (150ppb) | 151 | 9 | 150 | 7 | 0.4% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u004 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Low_3 (1501ppb) | 1506 | 94 | 1501 | 68 | 0.3% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u005 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Low_4 (4000ppb) | 3959 | 246 | 4000 | 182 | -1.0% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u006 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Low_5a (8003ppb) | 8414 | 495 | 8003 | 364 | 5.1% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u007 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_L_5/E_H_1 (9506ppb) | 9695 | 572 | 9506 | 432 | 2.0% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u010 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_High_2 (49928ppb) | 50910 | 2967 | 49928 | 2268 | 2.0% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u011 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_High_3 (149444ppb) | 152692 | 8895 | 149444 | 6790 | 2.2% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u012 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_High_4 (398229ppb) | 417985 | 24336 | 398229 | 18092 | 5.0% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u013 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_High_5 (945961ppb) | 965641 | 56268 | 945961 | 42977 | 2.1% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 091002u006 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Series Reference Sample (100387ppb) | 102611 | 5979 | 100387 | 4561 | 2.2% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090928u014 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml E_Medium I (1894209ppb) | 1895088 | 110555 | 1894209 | 86058 | 0.0% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |
| E_Series_T | 090929w104 | 1.5ml 2Ml H3PO4 + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 ASTM | 98570 | 5758 | 100429 | 3214 | -1.9% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή |

Πίνακας 6.16 - Μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων Σειράς E και δείγματος ALMERA «Sample 02», και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολογηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δειγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Λόγος Αναφοράς | Σημείο Τρομής [μγ/αίς μόνάδες έντασης] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------|-------------|----------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αδ.εβ. | | | | |
| E Series_T | 090928u002 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Low_1 (50ppb) | 48 | 3 | 0.988 | 2250 | 174.8 | 0.99600 |
| E Series_T | 090928u003 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Low_2 (150ppb) | 151 | 9 | 0.986 | 7126 | 159.2 | 0.99960 |
| E Series_T | 090928u004 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Low_3 (1501ppb) | 1506 | 94 | 0.985 | 70683 | 160.5 | 0.99995 |
| E Series_T | 090928u005 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Low_4 (4000ppb) | 3959 | 246 | 0.987 | 180481 | 162.9 | 0.99999 |
| E Series_T | 090928u006 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Low_5a (8003ppb) | 8414 | 495 | 1.010 | 3251 | 163.1 | 0.99941 |
| E Series_T | 090928u007 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_L_5/E_H_1 (9506ppb) | 9695 | 572 | 1.011 | 3735 | 157.9 | 0.99933 |
| E Series_T | 090928u010 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_High_2 (49928ppb) | 50910 | 2967 | 0.984 | 19270 | 155.1 | 0.99993 |
| E Series_T | 090928u011 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_High_3 (149444ppb) | 152692 | 8895 | 0.982 | 57338 | 157.0 | 0.99995 |
| E Series_T | 090928u012 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_High_4 (398229ppb) | 417985 | 24336 | 0.976 | 154562 | 153.9 | 0.99998 |
| E Series_T | 090928u013 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_High_5 (945961ppb) | 96641 | 56268 | 0.979 | 346132 | 158.2 | 0.99994 |
| E Series_T | 091002u006 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Series Reference Sample (100387ppb) | 102611 | 5979 | 0.979 | 38660 | 155.2 | 0.99994 |
| E Series_T | 090928u014 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml E_Medium I (1894209ppb) | 1895088 | 110555 | 0.968 | 643087 | 173.6 | 0.99991 |
| E Series_T | 090929w104 | 1.5ml 2M H3FO4 + 1.0ml ALMERA 2009 Sample 02 ASTM | 96770 | 5758 | 0.988 | 37148 | 102.9 | 0.99992 |

Πίνακας 6.17 - Μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων Σειράς E και δείγματος ALMERA «Sample 02», και συνακόλουθη ποιοτική αξιολόγηση.

| Στατιστική Αξιολόγηση Μετρήσεων | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|--------------------|-------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|
| Βιβλιο-νόμηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δείγματος | Τμή Μετρήσης [ppb] | | Τμή Αναφοράς [ppb] | | Ποσοστιαία Απόκλιση | Αξιολόγηση Αβεβαιότητας | Στατιστική Διαφορά (p=0.1) | Τελική Αξιολόγηση Μέτρησης (p=0.05) | |
| | | | Συγκ. | Ολ. Αβεβ. | Συγκ. | Αβεβ. | | | | | |
| E_Series_T | 09:0925w003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Karounari Water Sample | 1186 | 184 | 1125 | 297 | 5.5% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 09:0929w002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Karounari Water Sample | 1100 | 98 | 1125 | 297 | -2.2% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 09:1001w002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Karounari Water Sample | 1133 | 96 | 1125 | 297 | 0.7% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 09:1001w103 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Karounari Water Sample ASTM | 1036 | 68 | 1125 | 297 | -7.9% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |
| E_Series_T | 09:0930w003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTUA Network Water Sample '03.06.08 | 0 | 0 | 2009 | 145 | - | - | - | - | |
| E_Series_T | 09:0930w004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTUA Network Water Sample '03.06.08 | 0 | 0 | 2009 | 145 | - | - | - | - | |
| E_Series_T | 09:1002w102 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTUA Ntwrk Wtr Sample '03.06.08' ASTM | 1630 | 106 | 2009 | 145 | -18.9% | Ικανοποιητική | Σημαντική | Απορριπτή | |
| E_Series_T | 09:1001w005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTUA Network Tap Water Sample | 0 | 0 | 2009 | 145 | - | - | - | - | |
| E_Series_T | 09:1001w106 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTUA Network Tap Water Sample ASTM | 2058 | 128 | 2009 | 145 | 2.4% | Ικανοποιητική | Μη Σημαντική | Αποδεκτή | |

Πίνακας 6.18 - Μετρήσεις δειγμάτων περιβαλλοντικών νερών, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

Ποιοτική Αξιολόγηση Μετρήσεων

| Βαθμολόγηση | Κωδική Ονομασία Μέτρησης | Περιγραφή Δειγματος | Τιμή Μετρήσης [ppb] | | Λογός Αναφοράς | Σημείο Τομής [Υγκαις μολύδες ένταση S] | Μέση Διάκεια Φωσφορισμού [μs] | Συντελεστής Πολλαπλής Συσχέτισης |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------|-------------|----------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | Συγκ. | Ο.Α. Αδ.εβ. | | | | |
| E Series_T | 090925w003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1186 | 184 | 0.999 | 55880 | 64.4 | 0.97413 |
| E Series_T | 090929w002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1100 | 98 | 0.984 | 51865 | 66.2 | 0.99428 |
| E Series_T | 091001w002 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Kanounari Water Sample | 1133 | 96 | 0.967 | 53414 | 63.8 | 0.99570 |
| E Series_T | 091001w103 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml Kanounari Water Sample ASTM | 1036 | 68 | 0.958 | 48865 | 98.3 | 0.99885 |
| E Series_T | 090930w003 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTLA Network Water Sample '03.06.08' | 0 | 0 | 0.993 | 0 | 0.0 | 0.00000 |
| E Series_T | 090930w004 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTLA Network Water Sample '03.06.08' | 0 | 0 | 0.971 | 0 | 0.0 | 0.00000 |
| E Series_T | 091002w102 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTLA Network Water Sample '03.06.08' ASI | 1630 | 106 | 0.953 | 76394 | 99.3 | 0.99889 |
| E Series_T | 091001w005 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTLA Network Tap Water Sample | 0 | 0 | 0.994 | 0 | 0.0 | 0.00000 |
| E Series_T | 091001w106 | 1.5ml 2M H3PO4 + 1.0ml NTLA Network Tap Water Sample ASI | 2058 | 128 | 0.954 | 95958 | 97.7 | 0.99991 |

Πίνακας 6.19 - Μετρήσεις Δειγμάτων Περιβαλλοντικών νερών, και συνακόλουθη στατιστική αξιολόγηση.

| Σύγκριση Προσδιορισμού Συγκέντρωσης Δείγματος ALMERA με 2M H ₃ PO ₄ | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Περιγραφή Δείγματος | Τιμή Αναφοράς | | Ανάλυση Κινητικής Φωσφορισμού | | | | α-Φασματοσκοπία | |
| | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | με Uraplex | | με 2M H ₃ PO ₄ | | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] |
| | | | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | Συγκ. [mBq/kg] | Αβεβ. [mBq/kg] | | |
| Κωδική Ονομασία | | | | | | | | |
| Sample 02 | 1250 | 40 | 1241 | 71 | 1232 | 72 | 1188 | 65 |

Πίνακας 6.20 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων δείγματος ALMERA «Sample 02» με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Uraplex[®], σε σχέση με μέτρηση α-φασματοσκοπίας και σε σχέση με την τιμή αναφοράς.

6.6 Σχήματα Κεφαλαίου



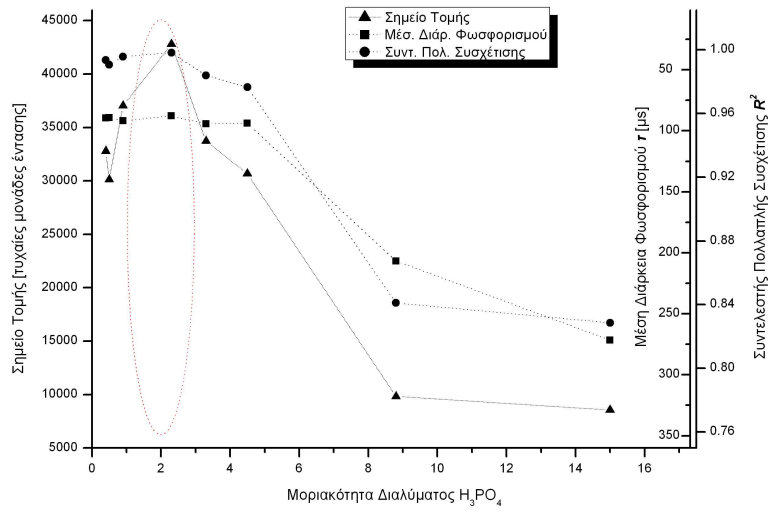
Σχήμα 6.1 - Το φιαλίδιο χαλαζία της Sigma-Aldrich (αριστερά) και το φιαλίδιο χαλαζία της Chemchek (δεξιά).



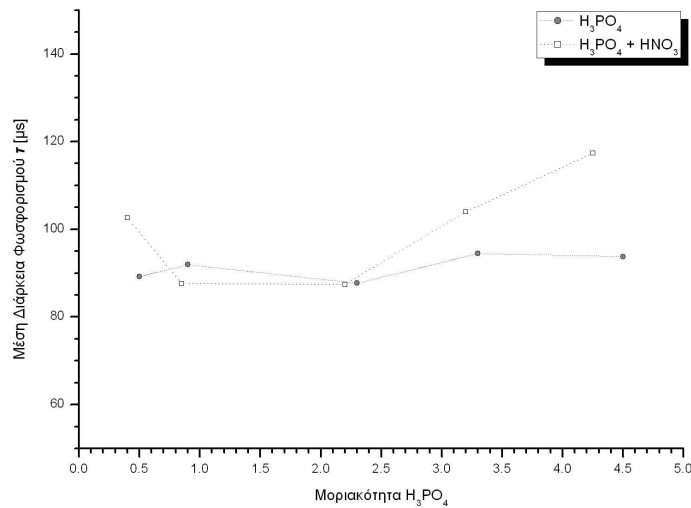
Σχήμα 6.2 - Το συνοδευτικό πώμα των φιαλιδίων της Sigma-Aldrich (αριστερά, μετά την καθ' ύψος προσαρμογή), και το αυτοσχέδιο πώμα (δεξιά).



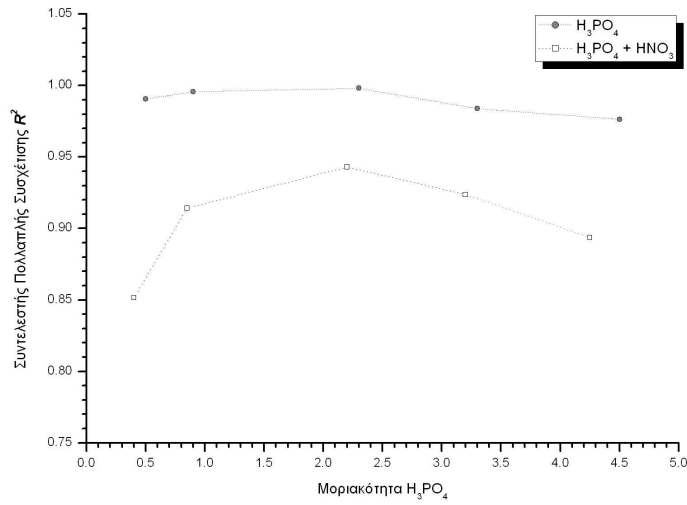
Σχήμα 6.3 - Το φιαλίδιο της Sigma-Aldrich μετά την αποκόλληση της άνω επιφάνειας.



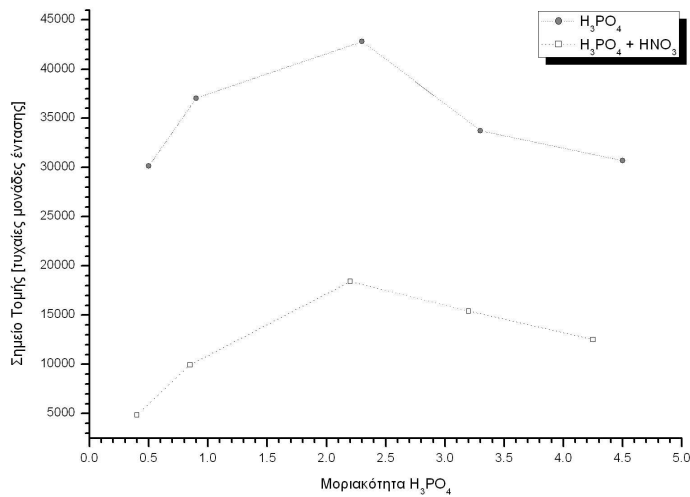
Σχήμα 6.4 - Καμπύλες εξάρτησης των ποιοτικών δεικτών της φωτοφωταύγειας από την μοριακότητα του φωσφορικού συμπλοκοποιητή.



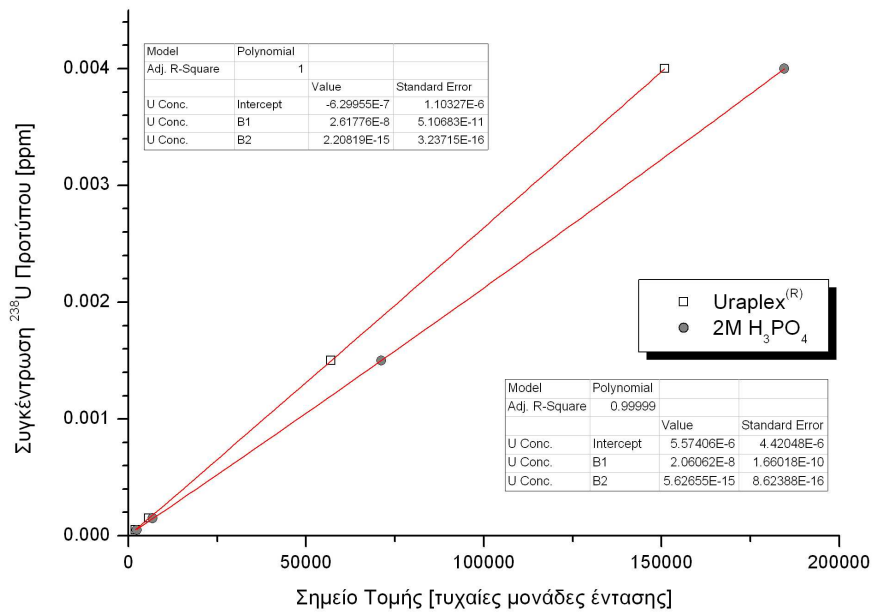
Σχήμα 6.5 - Επίδοση μέσης διάρκειας φωσφορισμού ανάλογα με την μοριακότητα, για το διάλυμα φωσφορικού οξέος και το διάλυμα φωσφορικού και νιτρικού οξέος.



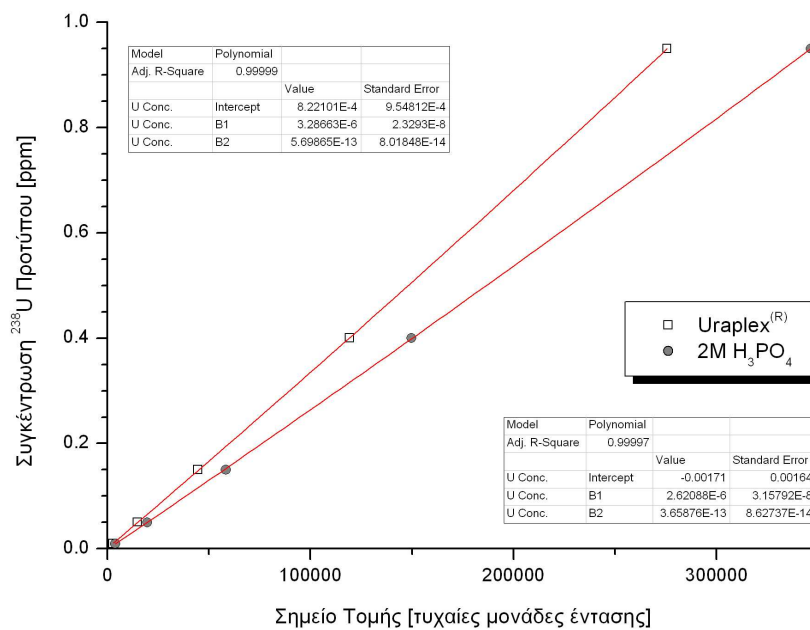
Σχήμα 6.6 - Επίδοση συντελεστή πολλαπλής συσχέτισης ανάλογα με την μοριακότητα, για το διάλυμα φωσφορικού οξέος και το διάλυμα φωσφορικού και νιτρικού οξέος.



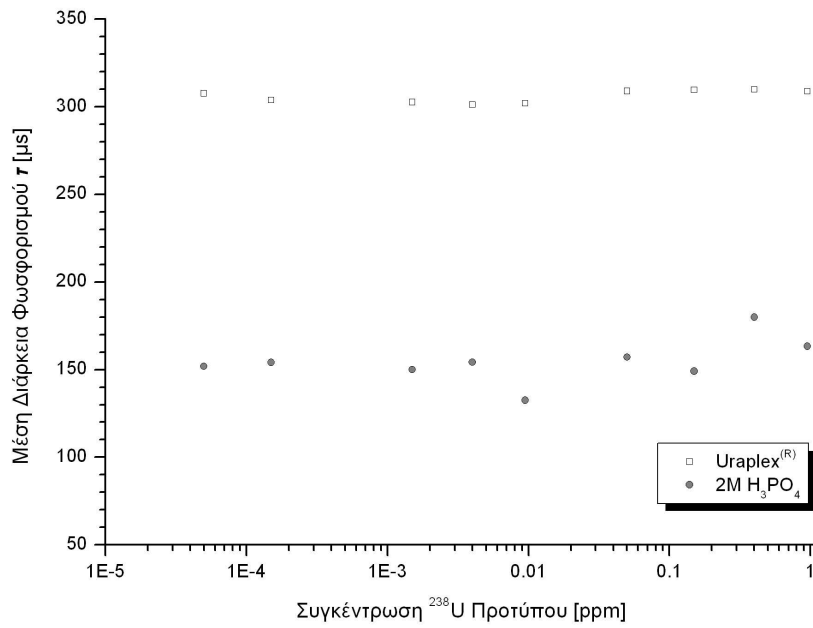
Σχήμα 6.7 - Επίδοση σημείου τομής έντασης φωτοφωταύγειας ανάλογα με την μοριακότητα, για το διάλυμα φωσφορικού οξέος και το διάλυμα φωσφορικού και νιτρικού οξέος.



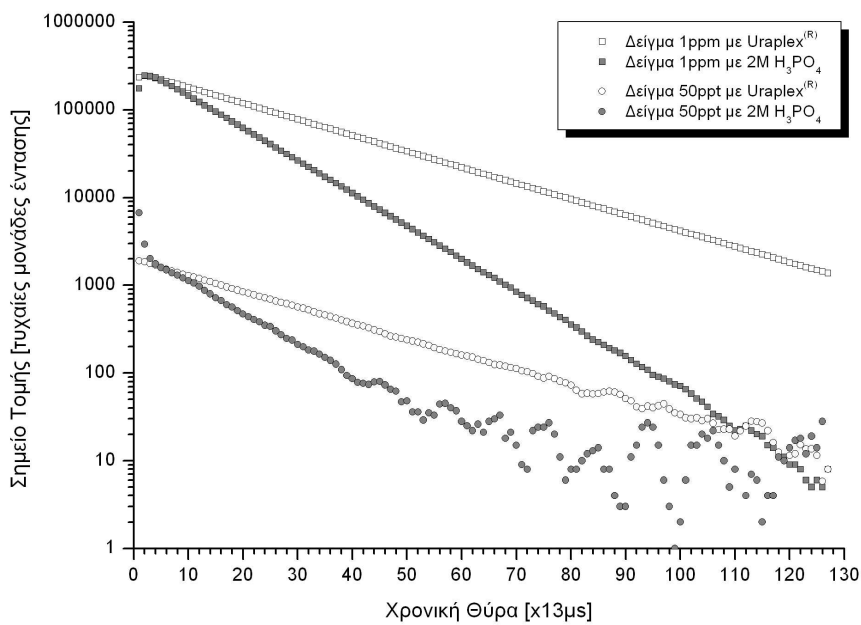
Σχήμα 6.8 - Καμπύλες βαθμονόμησης χαμηλής μετρητικής περιοχής με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Urplex[®].



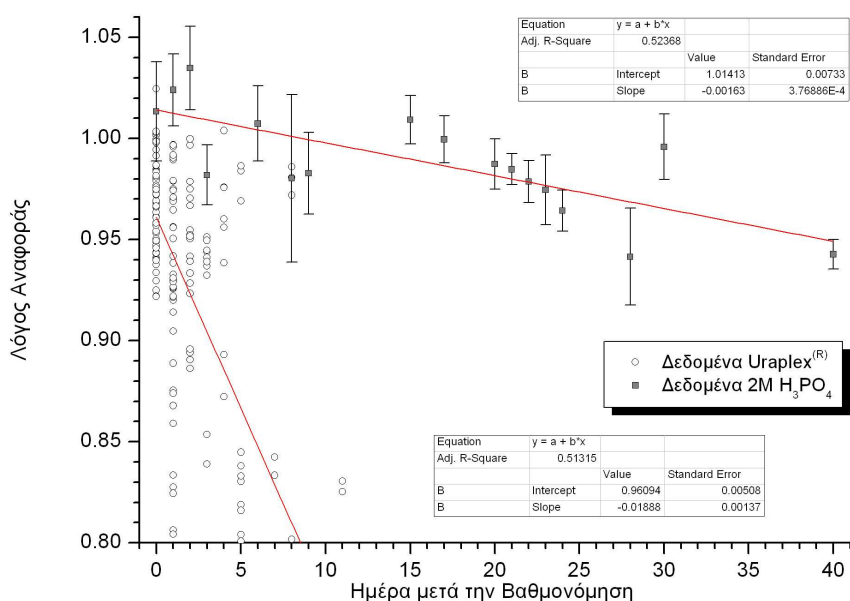
Σχήμα 6.9 - Καμπύλες βαθμονόμησης υψηλής μετρητικής περιοχής με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Urplex[®].



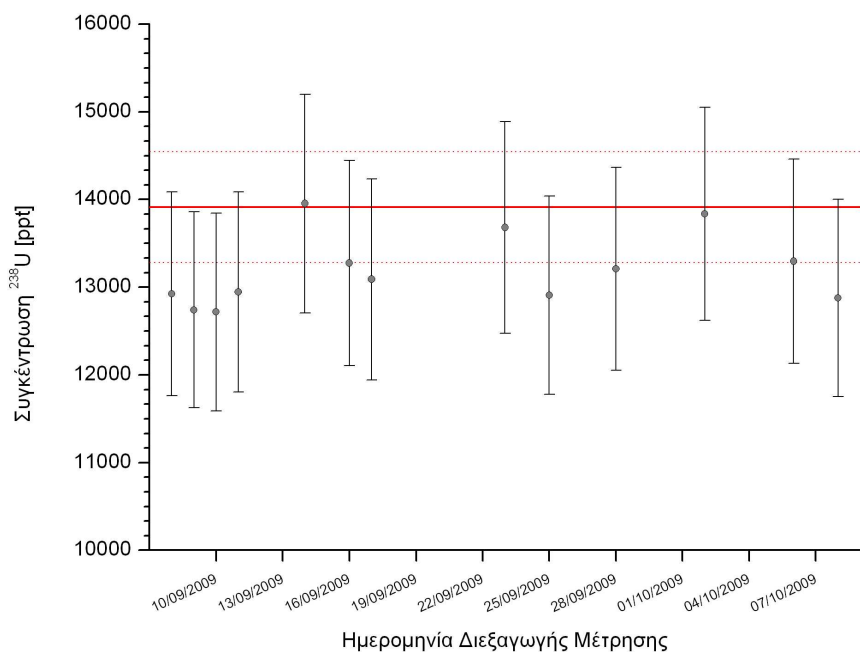
Σχήμα 6.10 - Προκύπτουσα μέση διάρκεια φωσφορισμού για τα πρότυπα βαθμονόμησης με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Uraplex[®].



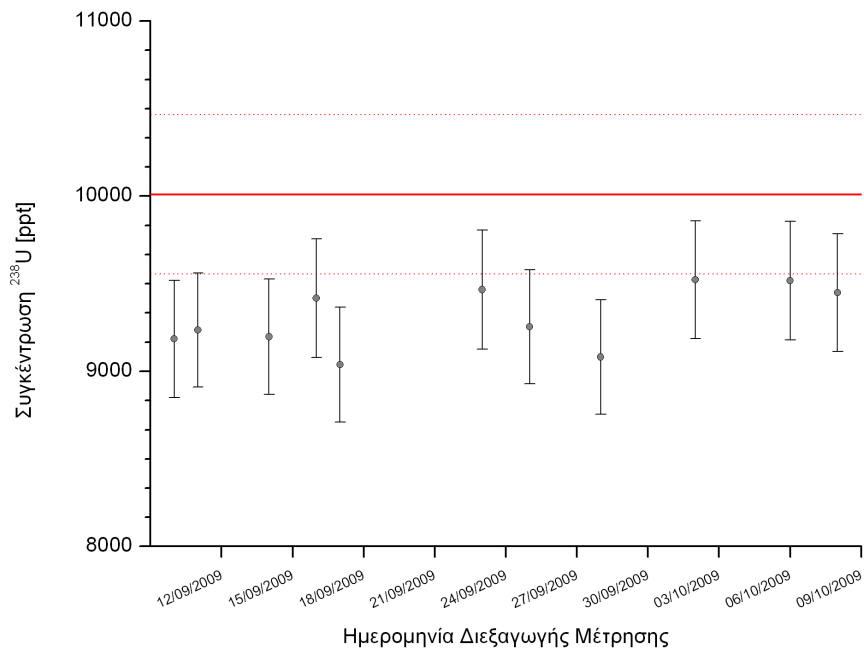
Σχήμα 6.11 - Καμπύλες εξασθένησης φωτοφωταύγειας δυο προτύπων βαθμονόμησης με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Uraplex[®].



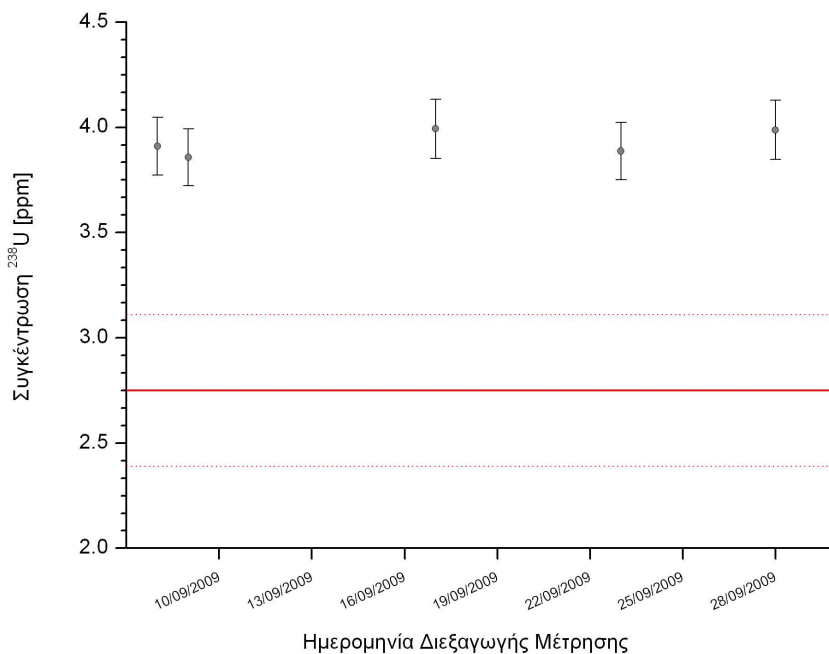
Σχήμα 6.12 - Πτώση λόγου αναφοράς ως προς τον χρόνο διεξαγωγής μιας μέτρησης από την ημέρα βαθμονόμησης με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Uraplex[®].



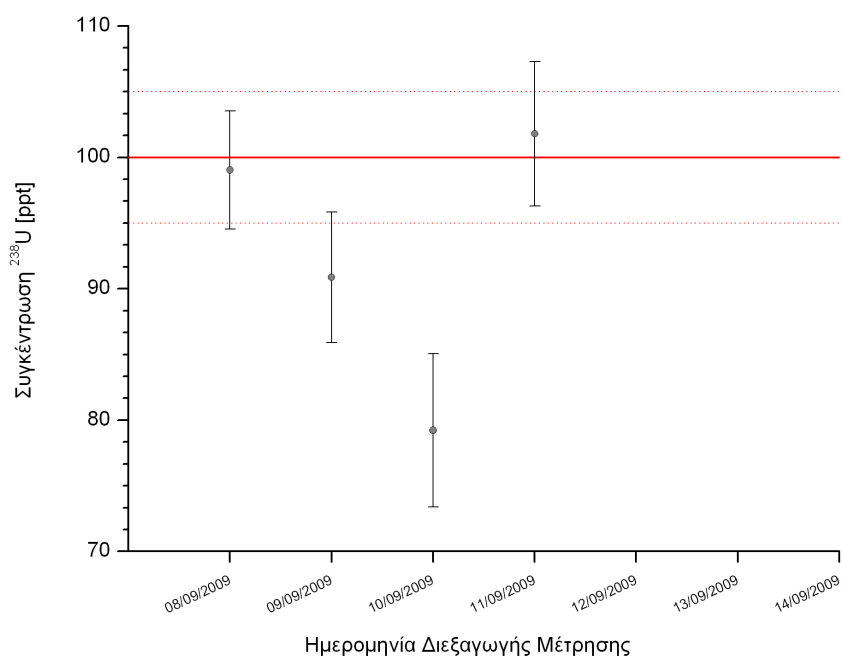
Σχήμα 6.13 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα «D_Medium_II», σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



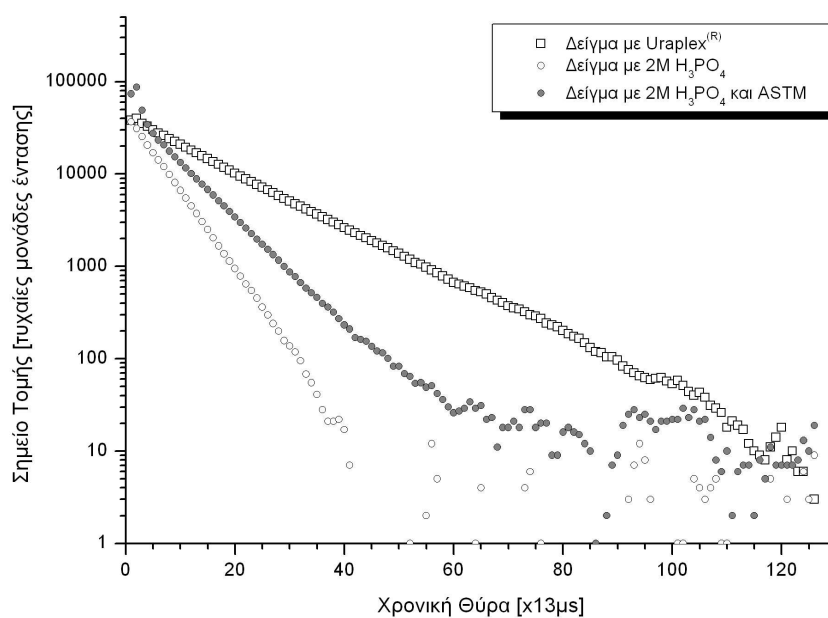
Σχήμα 6.14 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα «E_Medium_II», σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



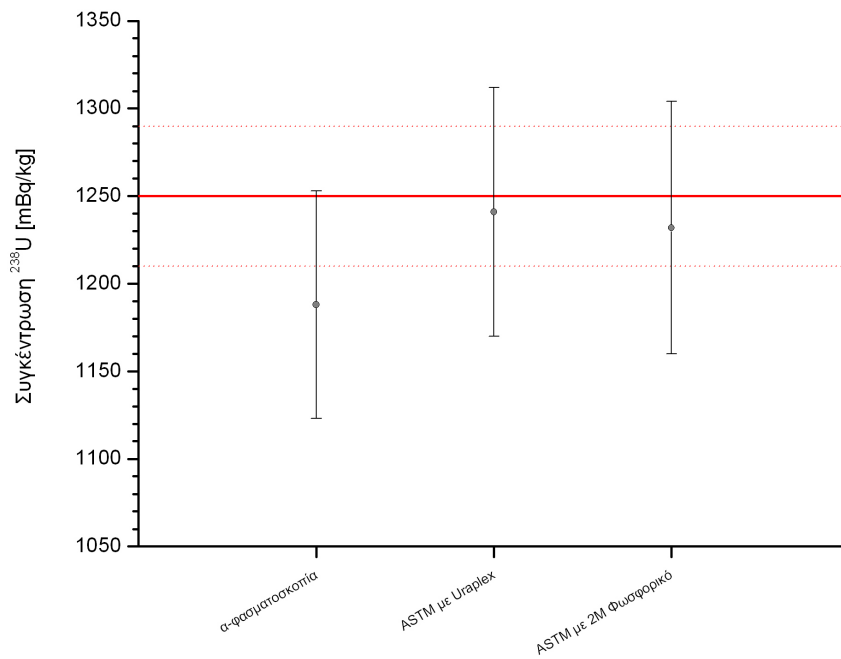
Σχήμα 6.15 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα «WRC008», σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



Σχήμα 6.16 - Αποτελέσματα μετρήσεων ελέγχου (σε 1σ) με το διάλυμα «D_Low_2», σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).



Σχήμα 6.17 - Καμπύλες εξασθένησης φωτοφωταύγειας περιβαλλοντικού δείγματος με συμπλοκοποιητή 2M H_3PO_4 , με χημική επεξεργασία και χωρίς, και με Uraplex®.



Σχήμα 6.18 - Συγκριτικά αποτελέσματα μετρήσεων (σε 1σ) δείγματος ALMERA «Sample 02» με συμπλοκοποιητή 2M H₃PO₄ και με Uraplex[®], σε σχέση με μέτρηση α-φασματοσκοπίας και σε σχέση με την τιμή αναφοράς (οριζόντιες γραμμές).

Κεφάλαιο 7

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Με το παρόν κεφάλαιο **ολοκληρώνεται** η Διδακτορική Διατριβή· παρατίθεται μια **ανακεφαλαίωση** του έργου που περιγράφηκε στις σελίδες των κεφαλαίων που την απαρτίζουν, αξιολογείται συνολικά το διεξαχθέν έργο ως προς την **επίτευξη του αντικειμενικού στόχου**, και απαριθμούνται τα σημεία όπου η ΔΔ **συνεισέφερε** στην **γνώση** γύρω από την **εφαρμογή φωσφοριμετρίας ουρανίου** στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς επίσης και τα **σημεία ερευνητικής πρωτοτυπίας**. Τέλος, γίνονται **εισηγήσεις** ως προς τις δυνατότητες **μελλοντικής επέκτασης** της παρούσης έρευνας.

7.1 Ανακεφαλαίωση της Εκπονηθείσας Διατριβής

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή (ΔΔ) αφιερώθηκε στο σύνολό της στην μελέτη, την ανάπτυξη, την εφαρμογή και την βελτιστοποίηση μεθόδων και πρακτικών, ώστε να καταστεί η υπάρχουσα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ φωσφοριμετρική διάταξη μια ενεργή συνιστώσα του μετρητικού του δυναμικού, με απώτερο σκοπό την επέκταση των αναλυτικών δυνατοτήτων του Εργαστηρίου σε ό,τι αφορά στις αναλύσεις δειγμάτων ουρανίου, αλλά και την βελτίωση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης που οι ήδη εφαρμοζόμενες μετρητικές τεχνικές προσφέρουν για το ουράνιο. Η ευόδωση του εγχειρήματος συνολικά, με την πιστοποιημένη και αξιόπιστη θέση σε λειτουργία της μονάδας ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού ΚΡΑ-11, άνοιξε το πεδίο για την εκπλήρωση του γενικού αντικειμενικού στόχου της παρούσης ΔΔ που ήταν η διεξαγωγή αναλύσεων ουρανίου σε υγρά δείγματα.

7.1.1 Σύνοψη του Ερευνητικού Έργου

Το εκπονηθέν ερευνητικό έργο παρουσιάστηκε διεξοδικά στα κεφάλαια που προηγήθηκαν. Η εξοικείωση του αναγνώστη με το φυσικό φαινόμενο του οποίου γίνεται εκμετάλλευση για την διεξαγωγή μετρήσεων με την μέθοδο της φωσφοριμετρίας πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 2. Στις ενότητες του κεφαλαίου περιγράφηκε το φυσικό φαινόμενο της φωταύγειας – δηλαδή η εκπομπή φωτός κατά την αποδιέγερση ενός διεγερμένου «κρύου» σώματος – από την ανακάλυψή του έως και την σύγχρονη εκμετάλλευσή του προς όφελος της αναλυτικής έρευνας. Παρατέθηκαν οι θεωρητικές αρχές που διέπουν την φωτοφωταύγεια, δηλαδή το είδος φωταύγειας που απασχόλησε το παρόν έργο, και αναλύθηκαν διεξοδικά οι μηχανισμοί που οδηγούν στην εμφάνιση του φωσφορισμού, ο οποίος αποτελεί το μετρούμενο μέγεθος της τεχνικής της φωσφοριμετρίας. Επίσης, αναφέρθηκαν και οι υπόλοιποι μηχανισμοί αποδιέγερσης που ανταγωνίζονται τον φωσφορισμό, ακτινοβόλοι και μη ακτινοβόλοι, και ο δικός τους ρόλος στην φωσφοριμετρία.

Έπειτα δόθηκε μια γενική εικόνα για τις τεχνικές μοριακής φωταύγειας που εκμεταλλεύονται το φυσικό φαινόμενο, και περιγράφηκε ο τρόπος με τον οποίο αντλείται η ποσοτική πληροφορία από έναν αναλύτη υπό διερεύνηση μέσω της φωταύγειας που αυτός παραγάγει κατόπιν διέγερσης. Η προσοχή εστιάστηκε στην μέθοδο μοριακής φωταύγειας που απασχόλησε το σύνολο της ΔΔ, την φωσφοριμετρία, η οποία βρίσκει εφαρμογή στην πυρηνική τεχνολογία κυρίως για μετρήσεις ουρανίου. Παρουσιάστηκε η εξέλιξή της, και οι προσεγγίσεις που έχουν εφαρμοσθεί για την αντιμετώπιση του θεμελιώδους προβλήματος της απόσβεσης του φωσφορισμού στις συνήθεις για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας συνθήκες, δηλαδή υγρό περιβάλλον δείγματος και θερμοκρασία δωματίου, με έμφαση στην παραλλαγή όπου τα μόρια του αναλύτη δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με τα μόρια ενός ειδικού διαλύματος, και προστατεύονται από την απόσβεση.

Το Κεφάλαιο 2 κατέληξε με μια εισαγωγική εφαρμογή της περιγραφείσας θεωρίας στην φωσφοριμετρική μέθοδο που απασχόλησε το σύνολο της παρούσας ΔΔ, την ανάλυση της κινητικής του φωσφορισμού, μια σχετικά νέα και πρωτοποριακή φωσφοριμετρική μέθοδο που ειδικεύεται στην ανάλυση υγρών δειγμάτων ουρανίου, η οποία εφαρμόζει την λεγόμενη φωσφοριμετρία χρονικής ανάλυσης παλλόμενης πηγής, όπου καταγράφεται η εξασθένηση του φωσφορισμού του δείγματος και από την καμπύλη εξασθένησης ποσοτικοποιείται ο αναλύτης. Κλείνοντας, παρατέθηκε μια συνοπτική παρουσίαση του ερευνητικού έργου που έχει δημοσιευθεί στην βιβλιογραφία αποκλειστικά για την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του

φωσφορισμού, για περιβαλλοντικά αλλά και βιολογικά δείγματα, κυρίως δείγματα νερών και ούρων.

Στο Κεφάλαιο 3 ακολούθησε μια παρουσίαση της ίδιας της φωσφοριμετρικής διάταξης και μια απαραίτητη συνοπτική εισαγωγή στον τρόπο λειτουργίας της, ώστε να εξοικειωθεί ο αναγνώστης με την όχι ιδιαίτερα διαδεδομένη αυτή μετρητική τεχνική. Περιγράφηκαν αναλυτικά τα μέρη που απαρτίζουν την μονάδα ανάλυσης κινητικής φωσφορισμού ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ, περιγράφηκε ο εξοπλισμός που την συμπληρώνει, καθώς και τα απαραίτητα αναλώσιμα υλικά και αντιδραστήρια. Ύστερα, παρατέθηκε αναλυτικά ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η θεωρία του προηγούμενου κεφαλαίου στην υπολογιστική διαδικασία, ώστε να διενεργείται ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης ουρανίου στα μετρούμενα δείγματα. Ακολούθησε μια παρουσίαση του συνοδευτικού λογισμικού μέσω του οποίου ελέγχεται το σύνολο των λειτουργιών της φωσφοριμετρικής μονάδας, και τονίστηκαν ρυθμίστες παρεμβάσεις που έλαβαν χώρα κατά την εκπόνηση της ΔΔ, κυρίως για την προσαρμογή της λειτουργίας στα δεδομένα της παρούσης έρευνας.

Στο Κεφάλαιο 3 επίσης παρατέθηκαν με λεπτομέρεια όλα τα πρωτόκολλα που αναπτύχθηκαν, εφαρμόστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ, τα οποία διασφαλίζουν την ομαλή μετρητική της λειτουργία. Περιγράφηκαν τα πρωτόκολλα τακτικού έλεγχου και συντήρησης των εξαρτημάτων και των αναλωσίμων της μονάδας, τα πρωτόκολλα σωστής διατήρησης των αντιδραστηρίων όπως επίσης και η σωστή προετοιμασία τους, ώστε να εξασφαλίζεται υψηλό επίπεδο μετρητικής αξιοπιστίας. Έγινε έπειτα μια περιληπτική περιγραφή του πρωτοκόλλου βαθμονόμησης, ενώ περιγράφηκε διεξοδικά το πρωτόκολλο ορθής προετοιμασίας μιας μέτρησης, για την ελαχιστοποίηση οπτικών παρεμποδίσεων και ανεπιθύμητων επιμολύνσεων που αλλοιώνουν την ποιότητά της. Τέλος, περιγράφηκε το πρωτόκολλο αξιολόγησης του αποτελέσματος της μέτρησης βάσει των ποιοτικών χαρακτηριστικών της εξασθένησης του φωσφορισμού, και έγινε αναλυτική παρουσίαση του πρωτοκόλλου τελικής διαχείρισης του αποτελέσματος που δίνει η ΚΡΑ, δηλαδή τον υπολογισμό της ολικής αβεβαιότητας της μέτρησης.

Το επόμενο κεφάλαιο, το Κεφάλαιο 4, αφιερώθηκε εξ ολοκλήρου στην παρουσίαση της ανάπτυξης και βελτιστοποίησης της μεθοδολογίας για την ορθή βαθμονόμηση της μονάδας ΚΡΑ-11. Στις σελίδες του κεφαλαίου παρατέθηκε το σκεπτικό πίσω από την απόφαση για ανάπτυξη μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης, αντί της προμήθειας προτύπων διαλυμάτων διαθέσιμων στο εμπόριο. Έγινε αναφορά στις πρώτες απόπειρες παρασκευής σετ προτύπων βαθμονόμησης προ της έναρξης της παρούσας ΔΔ, όπου τέθηκαν οι βάσεις της

σχεδιαστικής φιλοσοφίας στις οποίες στηρίχθηκε και η προσέγγιση που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο του παρόντος έργου. Συζητήθηκαν οι βελτιώσεις που εφαρμόστηκαν στο πρώτο σετ-προϊόν έρευνας της παρούσης ΔΔ, η λεγόμενη Σειρά C, τα προβλήματα που προέκυψαν, και πως αυτά συνεισέφεραν στην γνώση, ειδικότερα σε ό,τι έχει να κάνει με το φαινόμενο της έκπλυσης ουρανίου από τα τοιχώματα γυάλινων φιαλιδίων, μια παρατήρηση που είχε προεκτάσεις σε όλα τα στάδια του ερευνητικού έργου της ΔΔ αλλά και αποτέλεσε σημαντική συνεισφορά στην γνώση για όλες τις πρακτικές που εφαρμόζονται το ΕΠΤ και περιλαμβάνουν γυάλινα σκεύη.

Έπειτα περιγράφηκε ο ριζικός ανασχεδιασμός της προσέγγισης παρασκευής προτύπων εξ αφορμής της πρόωρης απόσυρσης της Σειράς C, με ενδελεχή έρευνα στη βιβλιογραφία αλλά και απλούστευση των διαδικασιών, ώστε να προκύψει η εξαιρετικά ποιοτική Σειρά D, η οποία επέδειξε αξιοσημείωτη σταθερότητα και εξαιρετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά, επιτρέποντας την παρακολούθησή της στον χρόνο και δίνοντας πολυάριθμα δεδομένα για την ανάπτυξη μεθόδων και κριτηρίων αξιολόγησης ενός σετ βαθμονόμησης. Κυριότερα όμως, ο σχεδιασμός μείωσε τον χρόνο περαίωσης μια βαθμονόμησης και βελτίωσε σημαντικά την αβεβαιότητα που συνεισέφερε μια βαθμονόμηση στις μετρήσεις, σε επίπεδα που καθιστούσαν την ΚΡΑ αξιόπιστη στο μετρητικό της έργο. Επιστέγασμα της ερευνητικής προσπάθειας αποτέλεσε το πέμπτο κατά σειρά σετ προτύπων, η Σειρά E, σχεδιασμένη στα βήματα του προηγούμενου σετ, επιβεβαιώνοντας την ορθότητα της μεθοδολογίας παρασκευής εσωτερικών προτύπων στο ΕΠΤ, άλλα και της χρήσης τους για αξιόπιστο βαθμονομητικό, και συνεπακόλουθα αξιόπιστο μετρητικό έργο με την ΚΡΑ.

Στην βελτίωση της εισαγόμενης αβεβαιότητας σε μια μέτρηση αναγνωρίζεται και η συμβολή της διερεύνησης της βέλτιστης προσαρμογής καμπύλης αναδρομής στα πειραματικά δεδομένα μιας βαθμονόμησης, που βελτίωνε σημαντικά τις αποκλίσεις των προσαρμοσμένων σημείων από τα πειραματικά, με συνέπεια την ελαχιστοποίηση της μέσης τετραγωνικής απόκλισης της καμπύλης βαθμονόμησης, και κατά συνέπεια την ελαχιστοποίηση της εισαγωγής σφάλματος σε μια μέτρηση. Τέλος, αναδείχτηκε ο ρόλος των μετρήσεων ελέγχου διακύμανσης του υποστρώματος για την διασφάλιση της αξιοπιστίας στα χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης, και περιγράφηκαν οι τρόποι προσδιορισμού του κατώτερου ορίου ανίχνευσης ουρανίου της μονάδας ΚΡΑ-11 του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάστηκε όλο το πειραματικό έργο που διεξήχθη στο πλαίσιο της ΔΔ σχετικά με μετρήσεις υγρών δειγμάτων ουρανίου με την μονάδα ΚΡΑ-11. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αναλυτική παρουσίαση των στατιστικών μεθόδων που

υιοθετήθηκαν για την αξιολόγηση της μετρητικής ακρίβειας των μετρήσεων με την ΚΡΑ-11. Έπειτα παρουσιάστηκαν οι μετρήσεις των πρότυπων διαλυμάτων ουρανίου που παρασκευάστηκαν για το βαθμονομητικό έργο της μονάδας ΚΡΑ-11 ως υγρών δειγμάτων ουρανίου, εν είδει ποιοτικού ελέγχου και ελέγχου μετρητικής αξιοπιστίας, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον ανταποκρίνεται μετρητικά η μονάδα στις ογκομετρικά υπολογισμένες συγκεντρώσεις. Ύστερα παρουσιάστηκε η επέκταση των ελέγχων με μετρήσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού γνωστής συγκέντρωσης, ήπιου έως ελάχιστου βαθμού ρύπανσης ώστε να μη χρήζουν χημική επεξεργασία, για να καταγραφεί η μετρητική επίδοση της μονάδας σε απευθείας μέτρηση περιβαλλοντικών υγρών δειγμάτων.

Στο κεφάλαιο αναδείχθηκε μέσω της μέτρησης περιβαλλοντικών δειγμάτων το θέμα της απόσβεσης της φωτοφωταύγειας ανάλογα με την σύνθεση της μήτρας. Κατόπιν περιγράφηκε η εφαρμοσθείσα μέθοδος χημικής επεξεργασίας ASTM, ειδική για την αντιμετώπιση πιο σύνθετων μήτρων δειγμάτων προς φωσφοριμετρικό προσδιορισμό ουρανίου, δηλαδή αυτών που δεν είναι σε περιβάλλον αραιού νιτρικού οξέος, ενώ παρουσιάστηκε και η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ενός επεξεργασμένου και ενός ανεπεξεργαστού δείγματος, ώστε να διαπιστωθεί η χημική απόδοση της μεθόδου ASTM. Συζητήθηκε εκτενώς η επιρροή του λόγου αναφοράς μιας μέτρησης στην τελική υπολογιζόμενη συγκέντρωση, και πως εν τέλει οι παρατηρήσεις οδήγησαν στην αυστηροποίηση των αποδεκτών ορίων λόγου αναφοράς, δίνοντας και καλύτερη εικόνα της ωφέλιμης διάρκειας μια βαθμονόμησης πριν αρχίσει να φθίνει η αξιοπιστία της, που με χρήση συμπλοκοποιητή Uraplex® δεν ξεπερνά τις τέσσερις με πέντε ημέρες.

Κατόπιν περιγράφηκε η πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας σε επίσημο επίπεδο μέσω μέτρησης πρότυπων δειγμάτων ουρανίου της ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης ALMERA 2009, των οποίων η μέτρηση με την μονάδα ΚΡΑ-11 έδωσε ακριβέστατα αποτελέσματα, εφάμιλλα της α-φασματοσκοπίας που εφαρμόστηκε παράλληλα, και σε πολύ μικρότερο χρόνο, πιστοποιώντας την μετρητική της αξιοπιστία. Επίσης, περιγράφηκε η συμμετοχή της φωσφοριμετρικής διάταξης σε ραδιοπεριβαλλοντική έρευνα του ΕΠΤ σχετική με τον προσδιορισμό συγκέντρωσης ισοτόπων ουρανίου σε βρόχινα νερά από την επιβαρυσμένη από εργοστασιακές δραστηριότητες περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας. Παρατέθηκαν οι προκλήσεις που έθετε ο μεγάλος βαθμός ρύπανσης των δειγμάτων και πως αυτό αντιμετωπίστηκε εν τέλει με συνδυασμό χημικής επεξεργασίας, αραιώσης αλλά και εφαρμογής της μεθόδου προσθήκης εσωτερικού προτύπου. Τα αποτελέσματα

συνέκλιναν σε τέτοιο βαθμό με αυτά των α-φασματοσκοπικών αναλύσεων των ίδιων δειγμάτων, ώστε να θεωρηθεί η αναπτυχθείσα μεθοδολογία απόλυτα επιτυχημένη.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 5 περιγράφηκε η επέκταση των αναλυτικών δυνατοτήτων της φωσφοριμετρικής διάταξης, πέραν των περιβαλλοντικών, και στα βιολογικά δείγματα, με αναλυτική παρουσίαση της εφαρμοσθείσας και προσαρμοσθείσας στα δεδομένα του Εργαστηρίου μεθόδου Moore, ειδικής για ανάλυση ούρων με την ΚΡΑ. Περιγράφηκε η εφαρμογή της μεθόδου σε δύο χαρακτηριστικά δείγματα μη εκτεθειμένου πληθυσμού από μέλη του προσωπικού του ΕΠΤ-ΕΜΠ, των οποίων η συγκέντρωση ουρανίου στα ούρα ενέπιπτε στα όρια της Διεθνούς Επιτροπής Ραδιοπροστασίας ICRP, όπως επίσης και η μέτρηση ιχνηθετημένου δείγματος ούρων από την ραδιοτοξικολογική άσκηση διασύγκρισης PROCORAD 2010, της οποίας το αποτέλεσμα ήταν εξίσου ικανοποιητικό, πιστοποιώντας πάλι σε επίσημο επίπεδο την μετρητική ακρίβεια της μονάδας ΚΡΑ-11, και την αξιοπιστία της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε και εδραιώθηκε στο πλαίσιο της παρούσης ΔΔ για αναλύσεις δειγμάτων ούρων.

Στο Κεφάλαιο 6 ολοκληρώθηκε η περιγραφή του πειραματικού έργου, με την παρουσίαση της έρευνας που διεξήχθη ως αναπόσπαστο μέρος της παρούσης ΔΔ για την διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης εναλλακτικών υλικών ανάλυσης αντί των κύριων υλικών που εμπορεύεται η κατασκευάστρια της μονάδας ΚΡΑ-11 εταιρία, στο πλαίσιο της απεξάρτησης του μετρητικού έργου από μεσάζοντες και προμηθευτές, αλλά και αποσκοπώντας στον περιορισμό του λειτουργικού κόστους της μονάδας. Παρατέθηκε ένας υπολογισμός των ετήσιων λειτουργικών εξόδων για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας με την μονάδα ΚΡΑ-11 στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, και έπειτα αναγνωρίστηκαν τα υλικά ανάλυσης τα οποία επιδέχονταν αντικατάστασης, ήτοι το διάλυμα συμπλοκοποιητή ουρανίου, τα φιαλίδια χαλαζία και το φυσίγγιο μοριακού αζώτου.

Στις σελίδες του κεφαλαίου περιγράφηκε συνοπτικά το αποτυχημένο εγχείρημα αντικατάστασης των εναλλακτικών φιαλιδίων που δοκιμάστηκαν, παρά την πολλά υποσχόμενη πρώτη εντύπωση, λόγω της ιδιαίτερης κατασκευής τους που δεν διασφάλιζε στεγανότητα σε βάθος χρόνου. Σε ό,τι αφορά στο φυσίγγιο μοριακού αζώτου, αναφέρεται ο λόγος που η προσπάθεια εγκαταλείφτηκε καθώς ξέφευγε του σκοπού της παρούσας ΔΔ. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στο ζήτημα της ανεύρεσης εναλλακτικού διαλύματος συμπλοκοποίησης ουρανίου, το οποίο μελετήθηκε εκτενώς, σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο. Προϊόν της βιβλιογραφικής έρευνας ήταν το συμπέρασμα πως το απλό φωσφορικό οξύ επιτελεί εξίσου αποτελεσματικά το προστατευτικό έργο των ειδικών διαλυμάτων συμπλοκοποίησης.

Περιγράφηκαν οι προκαταρκτικές δοκιμές που κατέδειξαν πως ένα διάλυμα φωσφορικού οξέος όντως εξασφαλίζει εκμεταλλεύσιμη φωσφοριμετρικά φωτοφωταύγεια ουρανίου, ενώ παρατέθηκε ο σχεδιασμός της διερευνητικής διαδικασίας με την παρασκευή στο σύνολο έξι διαλυμάτων φωσφορικού οξέος διαφορετικής μοριακότητας, ώστε να προκύψουν καμπύλες εξάρτησης των φωσφοριμετρικών ποιοτικών δεικτών από την μοριακότητα, βάσει των οποίων προκρίθηκε ως βέλτιστη η μοριακότητα 2M. Διερευνήθηκε επίσης η ενδεχόμενη αύξηση της συμπλοκοποιητικής ικανότητας, των φωσφορικών διαλυμάτων με εισαγωγή νιτρικού οξέος στο συμπλοκοποιητικό διάλυμα, η οποία όμως απέτυχε.

Έπειτα, παρατίθεται η πρώτη απόπειρα πλήρους βαθμονόμησης με συμπλοκοποιητή το υπό δοκιμή διάλυμα 2M H₃PO₄, η οποία ήταν ποιοτικά εφάμιλλη των βαθμονομήσεων με τον συμπλοκοποιητή Uraplex[®]. Το υπόστρωμα που καταγράφηκε ήταν στατιστικά ίσο, ενώ το ίδιο ίσχυε και για το κατώτερο όριο ανίχνευσης της φωσφοριμετρικής διάταξης. Ακολούθησε η παράθεση των παρατηρήσεων από την 40ήμερη πειραματική διαδικασία παρακολούθησης της μετρητικής λειτουργίας κατά την οποία διενεργήθηκαν πολυάριθμες μετρήσεις διαφόρων δειγμάτων, περιβαλλοντικών και μη, ώστε να διαπιστωθεί η μετρητική ακρίβεια της μονάδας. Εντύπωση προκάλεσε η ασυνήθιστα αυξημένη ωφέλιμη διάρκεια της βαθμονόμησης που προσέφερε ο συμπλοκοποιητής 2M H₃PO₄, διατηρώντας την συμπλοκοποιητική του ικανότητα σε βάθος χρόνου.

Εν γένει, οι μετρήσεις χαρακτηρίζονταν από εξαιρετική ακρίβεια, αλλά η τελική πιστοποίηση της μετρητικής ακρίβειας και αξιοπιστίας κατά την χρήση διαλύματος 2M H₃PO₄ ως συμπλοκοποιητή διενεργήθηκε μέσω μέτρησης δείγματος νερού της ραδιοπεριβαλλοντικής άσκησης διασύγκρισης ALMERA 2009, όπου και επιβεβαιώθηκε πως το διάλυμα 2M H₃PO₄ μπορεί να εξασφαλίσει τις προϋποθέσεις για αξιόπιστο φωσφοριμετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε ένα υγρό διάλυμα. Το κεφάλαιο κατέληξε με το συμπέρασμα πως η συμπλοκοποίηση με το διάλυμα 2M H₃PO₄ για την διεξαγωγή φωσφοριμετρίας με την KPA-11 είναι απολύτως εφικτή.

7.2 Απολογισμός της Διατριβής

Η εκπονηθείσα ΔΔ, έχουσα ως αντικείμενο την διεξαγωγή αναλύσεων ουρανίου σε υγρά δείγματα, εκπλήρωσε τον αντικειμενικό σκοπό της, εμπλουτίζοντας την τεχνογνωσία του εργαστηρίου σχετικά με τις μετρήσεις ουρανίου σε υγρά δείγματα. Στο πλαίσιο της ΔΔ, ως πρωτότυπο έργο-προϊόν της ερευνητικής διαδικασίας,

αναπτύχθηκε και κατόπιν εφαρμόστηκε η μεθοδολογία για την διεξαγωγή αναλύσεων περιβαλλοντικών και βιολογικών υγρών δειγμάτων ουρανίου, ήτοι δειγμάτων νερού και δειγμάτων ούρων, η οποία συνέβαλε στην επέκταση των αναλυτικών δυνατοτήτων του Εργαστηρίου, βελτιώνοντας τα όρια ανίχνευσης ουρανίου των εφαρμοζόμενων μετρητικών τεχνικών, αυξάνοντας την ακρίβεια του προσδιορισμού συγκέντρωσης ουρανίου σε όρους αβεβαιότητας μέτρησης, αλλά και μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο εκτίμησης του τελικού αποτελέσματος.

Στην διαδρομή προς την επίτευξη του αντικειμενικού στόχου, το κυριότερο επίτευγμα της παρούσης ΔΔ είναι πως αφήνει ως παρακαταθήκη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ την πλήρη ενσωμάτωση της υπάρχουσας φωσφοριμετρικής διάταξης στο μετρητικό δυναμικό του Εργαστηρίου, πιστοποιημένη για την μετρητική της αξιοπιστία και με καταγεγραμμένο το απόσταγμα της εμπειρίας που αποκομίσθηκε κατά την εκπόνηση της έρευνας, για να αποτελεί η ΔΔ την βάση – θεωρητική και πρακτική – σε οποιαδήποτε μελλοντική ενασχόληση με την μονάδα ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

7.2.1 Σημεία Συνεισφοράς & Πρωτοτυπίας

Η επί μέρους συμβολή της παρούσης ΔΔ στο ερευνητικό έργο που διεξάγεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ συνοψίζεται στα εξής σημεία:

- Συγκεντρώθηκε, καταγράφηκε και αναλύθηκε για πρώτη φορά στο ΕΠΤ εκτενώς το θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, για να τεθούν τα θεμέλια για την εφαρμογή φωσφοριμετρίας ουρανίου στο Εργαστήριο.
- Δημιουργήθηκε αρχείο, έντυπο και ψηφιακό, με την δημοσιευμένη σχετική βιβλιογραφία, ώστε να υπάρχει συγκεντρωμένο και καταγεγραμμένο τεχνογνωσιακό υλικό για μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού.
- Αναπτύχθηκε η τεχνογνωσία για την παρασκευή εσωτερικών προτύπων βαθμονόμησης της φωσφοριμετρικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ειδικά σχεδιασμένων και βελτιστοποιημένων προς χρήση με την μονάδα ΚΡΑ-11, συμβάλλοντας σημαντικά στον περιορισμό του λειτουργικού κόστους και στην απρόσκοπτη εφαρμογή μετρητικού έργου, αλλά και στην παγίωση της μετρητικής αξιοπιστίας.

- Αναπτύχθηκε και βελτιστοποιήθηκε το πρωτόκολλο βαθμονόμησης, ώστε να εξασφαλίζει άριστες ποιοτικά βαθμονομήσεις της μονάδας ΚΡΑ-11, οι οποίες διατηρούν την μετρητική ακρίβεια σε υψηλά επίπεδα, διατηρώντας παράλληλα την εισαγόμενη αβεβαιότητα σε χαμηλά επίπεδα.
- Μελετήθηκαν λεπτομερώς οι πηγές εισαγωγής σφάλματος κατά την μετρητική διαδικασία της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, και ενσωματώθηκαν στην ολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης, ώστε να αποδίδεται ορθότερα το μετρούμενο μέγεθος.
- Αναπτυχτήκαν πρωτόκολλα στατιστικής και ποιοτικής αξιολόγησης της μετρητικής λειτουργίας της μονάδας ΚΡΑ-11, ώστε να διασφαλίζεται υψηλό επίπεδο αξιοπιστίας.
- Αναπτύχθηκε η μεθοδολογία για την διαχείριση, επεξεργασία και μέτρηση περιβαλλοντικών δειγμάτων ουρανίου με την φωσφοριμετρική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ, ανεξαρτήτως βαθμού ρύπανσης των πρωτογενών δειγμάτων.
- Ειδικά για τις μετρήσεις δειγμάτων ουρανίου, από την στιγμή της συλλογής του πρωτογενούς δείγματος έως και τον τελικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου στο πρωτογενές δείγμα, οι χρόνοι εκτίμησης του αποτελέσματος βελτιώθηκαν από τρεις έως και δέκα φορές συγκριτικά με την ήδη εφαρμοζόμενη τεχνική της α-φασματοσκοπίας.
- Βελτιώθηκαν παράλληλα εξαιρετικά τα επίπεδα αβεβαιότητας μέτρησης, ιδιαίτερα στα χαμηλότερα ανιχνευτικά επίπεδα των νανογραμμαρίων ανά λίτρο διαλύματος, συγκριτικά με την α-φασματοσκοπία.
- Διεξήχθησαν για πρώτη φορά στο ΕΠΤ-ΕΜΠ αναλύσεις δειγμάτων ουρανίου σε υγρά βιολογικά δείγματα, συγκεκριμένα σε δείγματα ούρων, για την επεξεργασία και την ανάλυση των οποίων μελετήθηκε, εφαρμόστηκε και προσαρμόστηκε στα δεδομένα του ραδιοχημικού εργαστηρίου του ΕΠΤ-ΕΜΠ ειδική μέθοδος επεξεργασίας δειγμάτων ούρων.
- Παρασκευάστηκε εναλλακτικός συμπλοκοποιητής ουρανίου για την διεξαγωγή φωσφοριμετρικής ανάλυσης από απλό ορθοφωσφορικό οξύ, συμβάλλοντας σημαντικά στον περιορισμό του λειτουργικού κόστους και στην απρόσκοπτη εφαρμογή μετρητικού έργου.

7.2.2 Δημοσιεύσιμο Αντικείμενο

Η παρούσα ΔΔ αποτέλεσε πηγή υλικού για την συγγραφή των παρακάτω δυο ερευνών προς δημοσίευση:

i) *Determination of Uranium Isotopes Concentrations in Precipitation in the Vicinity of Lignite-fired Power Plants*, Papadopoulos N., Efstathopoulos, A., Karangelos, D. και Petropoulos, N.

ii) *Phosphoric Acid as Uranium Complexant in Kinetic Phosphorimetry*, Efstathopoulos, A., Karfopoulos, K, Karangelos, D., Petropoulos, N., Hinis, E., και Simopoulos, S.

Η πρώτη αφορά στην ανάλυση και τον προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε δείγματα βρόχινου νερού από την ευρύτερη περιοχή της Μεγαλόπολης Αρκαδίας, όπου βρίσκονται σε λειτουργία λιγνιτικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η συμβολή της παρούσης ΔΔ στην εν λόγω ραδιοπεριβαλλοντική έρευνα συνίσταται στην διενέργεια αναλύσεων των δειγμάτων με την μέθοδο της ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, και η σχετική αναλυτική περιγραφή παρατίθεται στο Κεφάλαιο 5. Κατά την συγγραφή της ΔΔ η εν λόγω έρευνα είχε υποβληθεί προς κρίση στο Journal of Radiological Protection.

Η δεύτερη έρευνα αποτελεί αποκλειστικό προϊόν της παρούσης ΔΔ και αφορά στην χρήση και αξιολόγηση διαλυμάτων φωσφορικού οξέος ως συμπλοκοποιητές ουρανίου, ειδικά για χρήση με την μονάδα ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού, και το αντικείμενο της περιγράφεται εκτενώς στο Κεφάλαιο 6. Κατά την συγγραφή της παρούσης ΔΔ η έρευνα βρισκόταν στο τελευταίο στάδιο εσωτερικής του Εργαστηρίου διόρθωσης, προ της κατάθεσής της προς κρίση στο Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.

7.3 Προτάσεις για Μελλοντικό Έργο

Η πλήρης ένταξη της φωσφοριμετρικής διάταξης στο ενεργό μετρητικό δυναμικό του ΕΠΤ-ΕΜΠ άνοιξε το πεδίο για την διεξαγωγή ραδιοπεριβαλλοντικών αλλά και ραδιοτοξικολογικών ερευνών για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης ουρανίου σε υγρά δείγματα. Με την ανάπτυξη της μεθοδολογίας επεξεργασίας δειγμάτων νερού, ανεξαρτήτως βαθμού ρύπανσης, η παρούσα ΔΔ έθεσε τα θεμέλια για την διεξαγωγή εκτενούς ραδιοπεριβαλλοντικής έρευνας για την συγκέντρωση ουρανίου στα ύδατα του ελλαδικού χώρου, είτε προς την κατεύθυνση της χαρτογράφησης των υδάτων, είτε με έμφαση σε επιβαρυσμένες περιοχές αντίστοιχες του λεκανοπεδίου της

Μεγαλόπολης Αρκαδίας. Έτσι, μπορεί να συμπληρωθεί η εικόνα της επίπτωσης της εγκατάστασης μονάδων παραγωγής ενέργειας στο περιβάλλον.

Η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την χημική επεξεργασία δειγμάτων ούρων επιτρέπει επίσης την διεξαγωγή ραδιοτοξικολογικής έρευνας σε εργαζόμενους του κύκλου εξόρυξης ορυκτού καυσίμου της ελληνικής ενεργειακής βιομηχανίας και των κατοίκων των επιβαρυσμένων περιοχών, με παράλληλη σύγκριση σε άτομα μη επιβαρυσμένων περιοχών, για την καταγραφή της επαγγελματικής έκθεσης αλλά και την επίπτωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης στον πληθυσμό.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επέκταση της αναλυτικής ικανότητας της μεθόδου ανάλυσης της κινητικής του φωσφορισμού που εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ με την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την επεξεργασία και μετατροπή σε υγρά διαλύματα δειγμάτων διαφορετικής φύσης από αυτά που απασχόλησαν την παρούσα ΔΔ, όπως τα δείγματα χώματος και βλάστησης, την κατάλληλη επεξεργασία δειγμάτων γάλατος, όπως επίσης και δειγμάτων εναπόθεσης ουρανίου σε φίλτρα αέρα, για τα οποία έχουν υπάρξει αναφορές στην βιβλιογραφία.

Σε ό,τι αφορά στην ίδια την μονάδα ΚΡΑ-11, υπάρχει ακόμα χώρος για περαιτέρω βελτιστοποίηση της μετρητικής της λειτουργίας της. Το εξαιρετικού ενδιαφέροντος εύρημα της δυνατότητας χρήσης διαλύματος φωσφορικού οξέος $2M H_3PO_4$ για την προστασία του φωσφορισμού ως συμπλοκοποιητικό διάλυμα, αποτελεί από μόνο του έναν τομέα στον οποίο το εργαστήριο θα μπορούσε να αναπτύξει τεχνογνωσία, στον δρόμο που χάραξε η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την παρασκευή σετ προτύπων βαθμονόμησης. Το συμπλοκοποιητικό διάλυμα φωσφορικού οξέος στην μορφή που προτείνεται από την παρούσα ΔΔ για φωσφοριμετρική χρήση, επιδέχεται σημαντικής βελτίωσης σε ό,τι αφορά ποιοτικά χαρακτηριστικά του, κυρίως της αύξησης της μέσης διάρκειας φωσφορισμού.

Πέραν αυτού, υπάρχει ακόμα χώρος για βελτίωση του πρωτοκόλλου βαθμονόμησης, κυρίως σε ό,τι αφορά στον χρόνο περαίωσης της βαθμονομητικής διαδικασίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρακολούθηση της μετρητικής αξιοπιστίας σε βάθος χρόνου με βαθμονομήσεις όπου θα γίνεται χρήση του ελάχιστου δυνατού αριθμού προτύπων, δηλαδή τρία πρότυπα ανά περιοχή, και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις βαθμονομήσεις όπου χρησιμοποιείται ο συνιστώμενος αριθμός, δηλαδή πέντε, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον είναι εφικτή η μείωση του αριθμού προτύπων, με ό,τι αυτό συνεπάγεται για τον χρόνο ολοκλήρωσης της βαθμονομητικής διαδικασίας, αλλά και την διευκόλυνση του έργου του ερευνητή.

Παράρτημα

ΟΔΗΓΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

| Αντιδραστήρια προς Χρήση με την Μονάδα ΚΡΑ-11 | | | | | | |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Διάλυμα | Χρήση | Παρασκευυ Διαλύματος (100 mL) | Συνιστώμενη Φύλαξη | Διατήρηση | Διάρκεια Ζωής | Παρατηρήσεις |
| 1.0N H ₂ SO ₄ | Διάλυμα Καθαρισμού | 2.8 mL Πυκνό H ₂ SO ₄ + 97.2 mL H ₂ O | Δοχείο HDPE (500 mL) | Στο ράφι | - | - |
| 0.8N HNO ₃ | Διάλυμα Μήτρας & Υποστρώματος | 5 mL Πυκνό HNO ₃ + 95 mL H ₂ O | Δοχείο HDPE (1000 mL) | Στο ράφι | - | - |
| 2.0M H ₃ PO ₄ | Διάλυμα Συμπλοκοποίησης | 13.3 mL Πυκνό H ₃ PO ₄ + 86.7 mL H ₂ O | Δοχείο HDPE (500 mL) | Στο ράφι | - | Δεν έχει παρατηρηθεί αλλοίωση του για τουλάχιστον 3 μήνες από την παρασκευή του. |
| Urapiex | Διάλυμα Συμπλοκοποίησης | 5 mL Πυκνό Urapiex + 95 mL H ₂ O | Γυάλινο Φιάσκι (25 mL) | Στο ψυγείο | 2 εβδομάδες | Τα στοιχεία αφορούν στο αραιωμένο διάλυμα προς χρήση στις μετρήσεις. Το πυκνό διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο για περίπου 6-8 μήνες. |
| 0.0018M Stilbene-240 | Διάλυμα Χρωστικής | 0.0956 g Stilbene-240 σε 100 mL CH ₃ OH | Γυάλινο Δοχείο (250 mL) | Στο ψυγείο | 2 έτη | Η σκόνη σταβενίου διατηρείται σε σκερό και ξηρό μέρος πρακτικά απεριόριστα. |
| 4.0N HNO ₃ | Διάλυμα Επεξεργασίας Σκευών | 25 mL Πυκνό HNO ₃ + 75 mL H ₂ O | Γυάλινο Δοχείο (4 L) | Στο ράφι | - | - |

ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΡΑWin[©]ΚΡΑWin[©] Single Sample Report - Sample

| | | | |
|--------------|---------------------------|----------------|---------------------|
| Customer ID: | None | Date Analyzed: | 05/31/2010 04:39 PM |
| Sample ID: | 100531o302 | Analyte: | Uranium |
| Description: | 1.0ml PROCORAD Sample A (| Analyst: | Analyst |
| Batch ID: | 1944 | Date Printed: | 11/23/2010 03:18 PM |

Configuration

| | | | |
|--------------|---------------|--------------|----------------|
| Sample Unit: | ppm | KPA Unit | 999 EProm3-Man |
| Performance: | 1001 20080228 | Calibration: | 1002 20081031 |
| QC Limits: | 1000 Release | Alarms: | 1001 20090219 |

Sample Preparation & Analysis

| | | | |
|-------------------|------------------------------------------|---------------------------|-------|
| Procedure ID: | None | | |
| Range: | High | | |
| Calibration ID: | XXXI | | |
| Equation: | $Y = -28762.06X^2 + 316669.0X + 249.749$ | | |
| Specific Gravity: | 1 | Specific Activity (Bq/g): | 25000 |

| | |
|-----------------------|-------------------|
| <u>Range</u> | <u>(High)</u> |
| <u>Sample Results</u> | <u>100531o302</u> |

| | |
|----------------------------------|----------|
| Reference Lifetime: | 224 |
| LSR Time Gates: | 5 - 49 |
| Sample Lifetime (µsec): | 187 |
| Sample R ² Intensity: | 1.000 |
| Reference Ratio: | 1.003 |
| Sample Intercept: | 9247 |
| Analytical Result: | 2.85E-02 |
| Dilution Factor: | 1.00 |
| Aliquot Factor: | 1.00 |
| Final Result: | 2.85E-02 |
| Uncertainty: | 8.88E-04 |

Interpreted Results

| | |
|-------------------------------|----------|
| Detection Limit (IDL): | N/A |
| Detection Limit (MDL): | N/A |
| Min Significant Sample Limit: | 3.00E+02 |

Flags

| |
|--------------|
| IDL Flags: |
| MDL Flags: |
| Calibration: |
| Sample: |

ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΝΤΑΣΗΣ

Lab: No Lab Date: 31/05/2010 16:39:00

Net Intensities

High: 100531o302 Sample Intensities

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | | 10705 | 8726 | 7909 | 7389 | 6648 | 6137 | 5795 | 5396 | 5054 |
| 10 | 4698 | 4369 | 4072 | 3785 | 3507 | 3254 | 3018 | 2808 | 2629 | 2430 |
| 20 | 2290 | 2146 | 2004 | 1846 | 1746 | 1626 | 1506 | 1394 | 1308 | 1210 |
| 30 | 1118 | 1039 | 980 | 931 | 868 | 809 | 765 | 717 | 661 | 624 |
| 40 | 580 | 544 | 510 | 470 | 444 | 419 | 385 | 359 | 336 | 308 |
| 50 | 288 | 269 | 252 | 244 | 224 | 214 | 204 | 184 | 171 | 167 |
| 60 | 153 | 145 | 145 | 140 | 131 | 124 | 117 | 106 | 95 | 89 |
| 70 | 81 | 76 | 75 | 70 | 67 | 63 | 61 | 60 | 63 | 60 |
| 80 | 57 | 54 | 48 | 46 | 42 | 40 | 38 | 38 | 35 | 33 |
| 90 | 31 | 29 | 26 | 25 | 24 | 21 | 21 | 20 | 20 | 19 |
| 100 | 18 | 18 | 17 | 16 | 16 | 17 | 16 | 15 | 15 | 16 |
| 110 | 14 | 14 | 13 | 13 | 12 | 13 | 12 | 13 | 11 | 12 |
| 120 | 10 | 9 | 8 | 9 | 9 | 10 | 11 | 5 | | |

High: 100531o302 Reference Intensities

| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | | 97904 | 75386 | 70980 | 66557 | 63053 | 59240 | 56164 | 52873 | 49868 |
| 10 | 47018 | 44289 | 41701 | 39423 | 37127 | 34975 | 32952 | 31083 | 29280 | 27596 |
| 20 | 26002 | 24595 | 23176 | 21808 | 20667 | 19540 | 18429 | 17437 | 16482 | 15520 |
| 30 | 14631 | 13821 | 13038 | 12348 | 11660 | 11015 | 10380 | 9812 | 9223 | 8697 |
| 40 | 8201 | 7774 | 7338 | 6945 | 6542 | 6195 | 5823 | 5502 | 5202 | 4930 |
| 50 | 4660 | 4389 | 4135 | 3862 | 3649 | 3444 | 3268 | 3071 | 2921 | 2761 |
| 60 | 2597 | 2444 | 2308 | 2187 | 2067 | 1961 | 1866 | 1764 | 1657 | 1558 |
| 70 | 1458 | 1385 | 1317 | 1246 | 1190 | 1132 | 1065 | 1014 | 963 | 896 |
| 80 | 848 | 804 | 751 | 710 | 675 | 636 | 593 | 561 | 523 | 491 |
| 90 | 471 | 441 | 424 | 404 | 382 | 361 | 351 | 324 | 310 | 293 |
| 100 | 276 | 255 | 242 | 229 | 220 | 209 | 203 | 189 | 175 | 161 |
| 110 | 150 | 139 | 138 | 138 | 131 | 124 | 115 | 106 | 95 | 91 |
| 120 | 88 | 87 | 84 | 83 | 79 | 76 | 69 | 64 | | |

ΕΞΑΓΩΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΣΕ ΑΡΧΕΙΟ ASCII

| AnalysisDate | SampleID | SampleIntercept | metriSeis.TXT SampleLifeTime | SampleRv2 | ReferenceRatio |
|---------------------|------------|-----------------|---------------------------------|-----------|----------------|
| 08/09/2009 15:24:21 | 090908u001 | 4664.419 | 130.1741 | 0.9349849 | 0.9876506 |
| 08/09/2009 15:39:56 | 090908u002 | 4954.28 | 132.1945 | 0.9975479 | 1.043282 |
| 08/09/2009 15:52:36 | 090908u003 | 11652.98 | 94.63073 | 0.9999321 | 1.022467 |
| 09/09/2009 14:46:02 | 090909u002 | 4274.617 | 146.8958 | 0.988143 | 1.002421 |
| 09/09/2009 15:07:42 | 090909u004 | 4855.198 | 131.3905 | 0.9995513 | 1.046401 |
| 09/09/2009 15:19:53 | 090909u005 | 1135359 | 92.4836 | 0.9999734 | 1.032949 |
| 09/09/2009 14:57:01 | 090909u003 | 25608.65 | 81.13467 | 0.9718183 | 1.023159 |
| 10/09/2009 14:47:15 | 090910u002 | 1655.624 | 133.8977 | 0.8907151 | 1.024172 |
| 10/09/2009 14:59:22 | 090910u003 | 3719.001 | 128.6546 | 0.9798922 | 1.017732 |
| 10/09/2009 15:12:16 | 090910u004 | 6414.861 | 94.77512 | 0.999615 | 1.059675 |
| 10/09/2009 15:25:53 | 090910u005 | 3542.008 | 157.638 | 0.9991655 | 1.062543 |
| 10/09/2009 15:42:18 | 090910u006 | 4876.363 | 129.4005 | 0.9987883 | 1.026728 |
| 11/09/2009 16:01:15 | 090911b001 | 78.22051 | 596.7811 | 0.6621943 | 0.9664773 |
| 11/09/2009 16:11:00 | 090911u002 | 4796.397 | 127.7296 | 0.991228 | 0.9685883 |
| 11/09/2009 16:22:07 | 090911u003 | 3561.155 | 163.1763 | 0.9996748 | 0.9951785 |
| 11/09/2009 16:33:33 | 090911u004 | 4982.238 | 132.1525 | 0.9991041 | 0.9943663 |
| 14/09/2009 12:32:45 | 090914b001 | 4420.549 | 387.509 | 0.9466609 | 1.002195 |
| 14/09/2009 12:37:08 | 090914u002 | 2210.342 | 106.891 | 0.9972315 | 1.034213 |
| 14/09/2009 13:13:25 | 090914u003 | 3546.531 | 166.2237 | 0.9994468 | 1.002442 |
| 14/09/2009 13:24:06 | 090914u004 | 5343.383 | 130.2646 | 0.9981714 | 0.990723 |
| 16/09/2009 15:12:33 | 090916b001 | 128.2244 | 310.692 | 0.7056799 | 0.9997378 |
| 16/09/2009 15:28:50 | 090916u002 | 2312.645 | 89.27061 | 0.9981439 | 1.028913 |
| 16/09/2009 15:40:36 | 090916u003 | 3639.776 | 167.5568 | 0.9993428 | 0.9538873 |
| 16/09/2009 15:41:03 | 090916u004 | 3086.803 | 140.8945 | 0.999191 | 0.938608 |
| 19/11/2010 12:45:01 | 101119b001 | 282.3546 | 370.9875 | 0.9547979 | 0.9250208 |
| 19/11/2010 14:26:58 | 101119u002 | 2552.908 | 306.8815 | 0.9992356 | 0.9333549 |
| 19/11/2010 15:43:49 | 101119o303 | 4179.105 | 239.2795 | 0.9859379 | 0.9051728 |
| 19/11/2010 16:03:19 | 101119o304 | 3026.241 | 368.689 | 0.95534 | 0.9182828 |
| 19/11/2010 16:23:34 | 101119o305 | 6261.284 | 198.2505 | 0.9935997 | 0.9182267 |
| 19/11/2010 16:42:11 | 101119o306 | 8235.235 | 236.7574 | 0.9830469 | 0.9078969 |

ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ WRC006A

N.T.U.A. - Nuclear Engineering Section Gamma Spectroscopy
Analysis Package

Analysis of spectrum : WRC006A - 11/ 1. 69

Processing date : 14-Nov-10 at : 19:43:17

Sampled on : 06-Apr-04 at : 18:00 by : D.
Karangelos

Analysed on : 07-Apr-04 at : 12:06 by :

D.Karangelos

Acquired on : 07-Apr-04 at : 18:18:32 by :

dkarang□

Remarks : U(SO4)2 in water

Spectrum File : /users1/spectra/dkarang/tapel1/file01/WRC006A

.....
.....

Experimental Conditions :

Detector : 6 - LeGe 0-200 keV
MCA type : 9 - Genie Region : 3 - 4096
Geometry : 2 - Q1062 - 282 cc cyl. plastic box
Geom. Volume : 282.00 cm**3
Volume (Net) : 272.10 gr
Volume (Total) : 272.10 gr
Mass compress : 1.0000
Decay time : 0.5078136E-33 s - 0 days
Sampling time : 0 min - 0.00 h
Collect time (s) : 22306

.....
.....

*** Chernobyl decay difference: 0 - 7166565 : *****

.....
.....

Calibration data :

Calibration Modification :

Energy Calibration Date : 10-Oct- 3

Energy = 6.019379E-01 +5.108995E-02 *ch +8.874641E-09 *ch**2

FW.1M = 1.170338E+01 +4.491181E-03 *ch -3.659844E-07 *ch**2

Efficiency Calibration Date : 6-Mar-94

Geometry Description : Q1062 - 282 cc cyl. plastic box

Low Energy Region : 20.0 - 200.00 keV

Medium Energy Region Efficiency Coefficients :

ln(eff) = -1.618901E+01 +5.740614E+00 *ln(E) -6.481194E-01 *ln(E)**2

Midpoint Energy : 200.00 keV

High Energy Region Efficiency Coefficients

ln(eff) = 5.877472E-39 +5.877472E-39 *ln(E) +5.877472E-39 *ln(E)**2

.....

```
.....  
Background Spectrum : BG6204          Date collected : 28-Nov-99  
.....  
.....  
Last Spun analysis date :              at :  
.....  
.....  
Analysis Parameters :  
Application ID : 1      Start Channel   : 1      End Channel  
: 4095  
Peak Analysis : S&M     Analysis depth  : 7      Debugging  
level : 0  
Sigma units   : 1.0     Energy window (kev) : 1.0     Raw  
Efficiency    : 0  
ID-Library    : SOI  
  
Material (LEne): 0 8 - Water          - Low energy analysis  
applicable  
  
Library file   : /users1/spectra/dkarang/ISOLIB.SOI  
.....  
.....  
Splitting multiplet with 11 components detected about channel :  
306.54  
Peak at channel 327.81 dropped from multiplet analysis (Low  
significance)  
Recombining multiplet with 7 components detected about channel :  
306.54  
Splitting multiplet with 7 components detected about channel :  
306.54  
Peak at channel 1034.79 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 1639.30 dropped from multiplet analysis (Separation  
< 5.0)  
Splitting multiplet with 6 components detected about channel :  
1800.87  
Peak at channel 1816.95 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 1839.79 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 1794.51 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Recombining multiplet with 3 components detected about channel :  
1800.87  
Splitting multiplet with 6 components detected about channel :  
1840.75  
Peak at channel 1923.92 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 1918.20 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 1912.85 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Recombining multiplet with 3 components detected about channel :  
1840.75  
Peak at channel 1849.04 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 2807.56 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 2800.86 dropped from multiplet analysis  
(Unresolvable )  
Peak at channel 3186.20 dropped from multiplet analysis (Low
```

significance)
 Peak at channel 3613.37 dropped from multiplet analysis
 (Unresolvable)
 Peak at channel 3634.23 dropped from multiplet analysis
 (Unresolvable)
 Peak at channel 3619.28 dropped from multiplet analysis
 (Unresolvable)
 Peak at channel 3624.06 dropped from multiplet analysis (Separation
 < 6.4)
 Peak at channel 4012.63 dropped from multiplet analysis
 (Unresolvable)
 Peak at channel 4008.59 dropped from multiplet analysis
 (Unresolvable)

.....

GAMMA SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

| Channel - Energy (keV) | ID Main | RMS Peak (%) | Area +- Significance (%) | 90% Err (%) | Count rate cps | Energy (keV) | Isotope |
|------------------------------|------------|--------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------|---------|
| 18.27 | So | | 178 +- 75.7 | | 0.797E-02 | 1.54 | |
| 51.84 | So * | | 859 +- 20.9 | | 0.385E-01 | 3.25 | |
| 113.29 | So * | | 1203 +- 20.2 | | 0.539E-01 | 6.39 | |
| 122.89 | So | | 601 +- 43.3 | | 0.269E-01 | 6.88 | |
| 244.87 | So * | | 6409 +- 4.4 | | 0.287E+00 | 13.11 | |
| 306.61 | M 12.2 | | 9400 +- 6.0 | | 0.421E+00 | 16.27 | |
| 317.51 | M 12.2 | | 3016 +- 8.5 | | 0.135E+00 | 16.82 | |
| 350.13 | M 13.3 | | 276 +- 28.3 | | 0.124E-01 | 18.49 | |
| 361.57 | M 13.3 | | 3446 +- 9.4 | | 0.154E+00 | 19.08 | |
| 373.51 | M 13.3 | | 2284 +- 9.8 | | 0.102E+00 | 19.69 | |
| 383.94 | M 13.3 | | 1177 +- 11.3 | | 0.528E-01 | 20.22 | |
| 399.26 | M 13.3 | | 345 +- 21.6 | | 0.154E-01 | 21.00 | |
| 464.40 | So | | 247 +- 101.9 | | 0.111E-01 | 24.33 | |
| 491.85 | S | | 1518 +- 16.3 | | 0.681E-01 | 25.73 | |
| 956.52 | So | | 449 +- 78.6 | | 0.201E-01 | 49.48 | |
| 1024.67 | So | | 634 +- 67.2 | | 0.284E-01 | 52.96 | |
| 1030.97 | M 9.8 | | 740 +- 56.2 | | 0.332E-01 | 53.28 | |
| 1227.87 | S | | 27459 +- 1.8 | | 0.123E+01 | 63.35 | Th-234 |
| 63.29 | (63.29) | | 0.887E+02 | | | | |
| 1637.33 | M 11.6 | | 1083 +- 37.5 | | 0.485E-01 | 84.28 | |
| 1749.42 | M 11.9 | | 591 +- 16.7 | | 0.265E-01 | 90.01 | |
| 1796.51 | M 11.9 | | 17703 +- 3.8 | | 0.794E+00 | 92.41 | |
| 1804.69 | M 11.9 | | 17436 +- 3.8 | | 0.782E+00 | 92.83 | |
| 1841.36 | M 27.6 | | 1268 +- 23.4 | | 0.568E-01 | 94.71 | |
| 1915.41 | M 27.6 | | 2210 +- 22.4 | | 0.991E-01 | 98.49 | |
| 2049.38 | So | | 294 +- 76.0 | | 0.132E-01 | 105.34 | |
| 2113.47 | So | | 344 +- 75.5 | | 0.154E-01 | 108.62 | |
| 2122.93 | So | | 309 +- 86.7 | | 0.139E-01 | 109.10 | |
| 2192.82 | M 21.2 | | 685 +- 27.6 | | 0.307E-01 | 112.68 | |
| 2198.39 | M 21.2 | | 922 +- 24.2 | | 0.414E-01 | 112.96 | |
| 2241.24 | So | | 225 +- 103.3 | | 0.101E-01 | 115.15 | Fm-257B |
| 116.07 | (116.07) | | | | | | |
| 2568.34 | So | | 203 +- 101.8 | | 0.912E-02 | 131.88 | |
| 2738.24 | So | | 250 +- 69.4 | | 0.112E-01 | 140.56 | Mo-99 |
| 140.51 | (140.51) | | | | | | |
| 2802.06 | M 22.8 | | 1712 +- 11.8 | | 0.767E-01 | 143.83 | |
| 2817.47 | So | | 893 +- 31.5 | | 0.401E-01 | 144.62 | Ce-141 |
| 145.45 | (145.45) | | | | | | |
| 3172.49 | So | | 511 +- 40.5 | | 0.229E-01 | 162.77 | |
| 3185.46 | M 30.2 | | 726 +- 24.8 | | 0.326E-01 | 163.44 | |
| 3624.12 | M 44.8 | | 6908 +- 2.9 | | 0.310E+00 | 185.87 | U-235 |
| 185.72 | (185.72) | | 0.459E+02 | | | | |

185.99 (185.99) U5-Ra6
 186.25 (186.25) 0.766E+02 Ra-226
 3863.38 So 147 +- 92.8 0.658E-02 198.11
 4006.84 M 43.6 538 +- 27.8 0.241E-01 205.45

.....

R A D I O N U C L I D E A N A L Y S I S

| Isotope ies (kev) | A c t i v i t y Bq/kg | 90% Error | Net Activity | E n e r g Theoretical |
|----------------------|--------------------------|------------|--------------|--------------------------|
| Estimated Shift | | | | |
| Th-234 63.35 | 3.63661E+03 0.06 | +- 1.8 % | 3.59559E+03 | 63.29 |
| Fm-257B 115.15 | 4.28018E+00 -0.92 | +- 103.3 % | 4.28018E+00 | 116.07 |
| Mo-99 140.56 | 1.78605E+00 0.05 | +- 69.4 % | 1.78605E+00 | 140.51 |
| Ce-141 144.62 | 1.18604E+01 -0.83 | +- 31.5 % | 1.18604E+01 | 145.45 |
| U-235 185.87 | 1.00926E+02 0.15 | +- 2.9 % | 9.87269E+01 | 185.72 |
| U5-Ra6 -0.12 | 5.44998E+01 | +- 2.9 % | 5.44998E+01 | 185.99 |
| Ra-226 -0.38 | 1.66158E+03 | +- 2.9 % | 1.63984E+03 | 186.25 |

Detector's mean shift : 0.50 kev

.....

RADIONUCLIDE ANALYSIS - Isotopes by alphabetical Order

| Isotope Half life | A c t i v i t y Bq/kg | 90% Error | E n e r g i e s (kev) Theoretical | Estimated | Shift |
|------------------------|--------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|-------|
| Ce-141 32.38 d | 1.18604E+01 | +- 31.5 % | 145.45 | 144.62 | -0.83 |
| Fm-257B 100.50 d | 4.28018E+00 | +- 103.3 % | 116.07 | 115.15 | -0.92 |
| Mo-99 2.76 d | 1.78605E+00 | +- 69.4 % | 140.51 | 140.56 | 0.05 |
| Ra-226 1600.04 yr | 1.66158E+03 | +- 2.9 % | 186.25 | 185.87 | -0.38 |
| Th-234 -24.10 d | 3.63661E+03 | +- 1.8 % | 63.29 | 63.35 | 0.06 |
| U-235 -.704E+09 yr | 1.00926E+02 | +- 2.9 % | 185.72 | 185.87 | 0.15 |
| U5-Ra6 -.317E+29 yr | 5.44998E+01 | +- 2.9 % | 185.99 | 185.87 | -0.12 |

.....

.....

| NATURAL RADIONUCLIDES ANALYSIS REPORT | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|----------|--------|--------|--------|--|
| of sample WRC006A | | | | | | |
| Remarks : U(SO4)2 in water | | | | | | |
| Isotope | Energy (keV) | Activity | Bq/kg | pCi/gr | | |
| Pb-210 | 46.52 | | | | | |
| Pb-214A | 295.22 | | | | | |
| Pb-214B | 351.99 | | | | | |
| | | | | | | |
| Pb-214 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| Bi-214A | 609.32 | | | | | |
| Bi-214B | 1120.28 | | | | | |
| Bi-214C | 1764.51 | | | | | |
| | | | | | | |
| Bi-214 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| Ra-226 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| Ra-226 | 186.25 | | | | | |
| | | | | | | |
| Th-234 | 63.29 | 3595.60 | + - | 1.77 % | 97.178 | |
| | | | | | | |
| U-238 E | 185.99 | | | | | |
| U-238 C | 185.99 | | | | | |
| | | | | | | |
| U-235 | 185.72 | 98.73 | + - | 2.92 % | 2.668 | |
| U-238 L | | 2144.35 | + - | 2.92 % | 57.955 | |
| N5/N8 (%) | | 0.4307 | 0.0146 | 0.4307 | 0.0146 | |
| | | | | | | |
| Ac-228A | 338.40 | | | | | |
| Ac-228B | 911.07 | | | | | |
| | | | | | | |
| Ra-228 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| Pb-212B | 238.63 | | | | | |
| Tl-208A | 583.14 | | | | | |
| | | | | | | |
| Th-228 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| Th-232 | (W.Mean) : | | | | | |
| | | | | | | |
| K-40 | 1460.75 | | | | | |

ΑΝΑΦΟΡΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Q1032

N.T.U.A. - Nuclear Engineering Section Gamma Spectroscopy Analysis Packar

Efficiency Calibration : Manually, using data points

Processing date : 17-Dec-93 at : 14:37:27
 Detector : 3 - LeGe 0-2 MeV
 Geometry : 2 - R1032-CAL

.....

II. Medium Energy Region Efficiency Calibration Results
 (+- indicate 90% relative (%) error)

| Energy (keV) | H.Life (d) | Nominal Activity (cps) | Decayed Activity (cps) | E f f i e n c y | | Dif. (%) |
|-----------------|---------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|-------------|
| | | | | Experimental | Fitted | |
| 1 | 59.54 | | | 2.874E-02 | 2.863E-02 | .4 |
| 2 | 88.03 | | | 3.026E-02 | 3.084E-02 | -1.9 |
| 3 | 122.06 | | | 2.909E-02 | 2.819E-02 | 3.2 |
| 4 | 165.85 | | | 2.241E-02 | 2.284E-02 | -1.9 |
| 5 | 279.19 | | | 1.212E-02 | 1.209E-02 | .3 |

Efficiency Resression Analysis Results
 (+- indicate standard error)

Constant : -1.618901E+01 +- 1.184829E+00 or 7.32 % - Student : 13.66
 1st order : 5.740615E+00 +- 4.911453E-01 or 8.56 % - Student : 11.69
 2nd order : -6.481194E-01 +- 5.042671E-02 or 7.78 % - Student : 12.85
 Correlation coef.: .9985 R.M.S. (%) : .821 - 2.967

Final results of medium energy region efficiency calibration
 on : 17-Dec-93 at : 14:37:27

$$\ln(\text{eff}) = -1.618901\text{E}+01 + 5.740614\text{E}+00 * \ln(\text{E}) - 6.481194\text{E}-01 * \ln(\text{E})**2$$

III. High Energy Region Efficiency Calibration Results
 (+- indicate 90% relative (%) error)

| Energy (keV) | H.Life (d) | Nominal Activity (cps) | Decayed Activity (cps) | E f f i e n c y | | Dif. (%) |
|-----------------|---------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|-------------|
| | | | | Experimental | Fitted | |
| 1 | 279.19 | | | 1.212E-02 | 1.206E-02 | .5 |
| 2 | 391.69 | | | 7.895E-03 | 7.930E-03 | -.4 |
| 3 | 514.00 | | | 5.642E-03 | 5.730E-03 | -1.5 |
| 4 | 661.66 | | | 4.359E-03 | 4.276E-03 | 1.9 |
| 5 | 898.07 | | | 3.012E-03 | 3.036E-03 | -.8 |
| 6 | 1173.24 | | | 2.280E-03 | 2.274E-03 | .3 |
| 7 | 1332.50 | | | 1.998E-03 | 1.989E-03 | .5 |
| 8 | 1836.08 | | | 1.427E-03 | 1.433E-03 | -.4 |

Efficiency Resression Analysis Results
 (+- indicate standard error)

```
Constant : 4.874578E+00 +- 5.761159E-01 or 11.82 % - Student : 8.46
1st order : -2.038992E+00 +- 1.763367E-01 or 8.65 % - Student : 11.56
2nd order : 6.906719E-02 +- 1.340283E-02 or 19.41 % - Student : 5.15
Correlation coef.: .9999 R.M.S. (%) : .231 - 1.240
```

Final results of high energy region efficiency calibration
on : 17-Dec-93 at : 14:37:27

$$\ln(\text{eff}) = 4.874578E+00 - 2.038992E+00 * \ln(E) + 6.906720E-02 * \ln(E)**2$$

Calibration results :

Efficiency Calibration Date : 17-Dec-93 Time : 14:37:27

Detector : 3 - LeGe 0-2 MeV
MCA type : 2 - Jupiter 3571
Region : 2 4096
Geometry : 2 Geometry Description : Q1032-CAL
Volume : 1.00 gr

Low Energy Region : 20.0 - 30.0 keV
Low En. Efficiency: 0.000000E+00

Medium Energy Region Efficiency Coefficients :
 $\ln(\text{eff}) = -1.618901E+01 + 5.740614E+00 * \ln(E) - 6.481194E-01 * \ln(E)**2$


Midpoint Energy : 279.19 keV
Midpoint Effic. (Med-High): 1.206E-02 - 1.209E-02 Diff.: .2 %

High Energy Region Efficiency Coefficients :
 $\ln(\text{eff}) = 4.874578E+00 - 2.038992E+00 * \ln(E) + 6.906720E-02 * \ln(E)**2$

*** Efficiency calibration data for detector 3 saved ***

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΠΗΓΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ QCY.44

Amersham International plc
Amersham Laboratories



Calibration No. 0146

Description Product code: QCY.44 Solution number: R1/275/28

This mixed radionuclide gamma-ray reference standard consists of a solution in 4M HCl of the nine radionuclides listed below.

Measurement and Accuracy Reference time: 1200 GMT on 1 October 1991

Mass of solution: 5.3510 grams Density: 1.068 g/ml at 20°C


| Parent radionuclide | Gamma-ray energy (keV) | Gamma-rays per second per gram of solution | Random uncertainty | Systematic uncertainty | Overall uncertainty |
|---------------------|------------------------|--------------------------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| Cadmium-109 | 88.03 | 5413.9 638 | ± 0.2 % | ± 3.1 % | ± 3.3 % |
| Cobalt-57 | 122.1 | 3125.0 584 | ± 0.1 % | ± 1.7 % | ± 1.8 % |
| Cerium-139 | 165.9 | 4270.1 798 | ± 0.3 % | ± 1.1 % | ± 1.4 % |
| Mercury-203 | 279.2 | 10386.3 1941 | ± 0.2 % | ± 1.9 % | ± 2.1 % |
| Tin-113 | 391.7 | 11150.8 2085 | ± 0.1 % | ± 4.1 % | ± 4.2 % |
| Strontium-85 | 514.0 | 21442.9 4011 | ± 0.4 % | ± 1.4 % | ± 1.8 % |
| Caesium-137 | 661.7 | 13307.9 2487 | ± 0.2 % | ± 2.0 % | ± 2.2 % |
| Yttrium-88 | 898.0 | 33550.8 6270 | ± 0.2 % | ± 3.5 % | ± 3.7 % |
| Cobalt-60 | 1173 | 18669.6 3489 | ± 0.2 % | ± 0.5 % | ± 0.7 % |
| Cobalt-60 | 1333 | 18680.7 3492 | ± 0.2 % | ± 0.5 % | ± 0.7 % |
| Yttrium-88 | 1836 | 35552.0 6644 | ± 0.2 % | ± 3.4 % | ± 3.6 % |

Purity At the reference time the solution also contained the following impurities:

Cerium-141 equal to 0.25 becquerels (0.0068 nanocuries) per gram.
Cobalt-56 equal to 0.59 becquerels (0.016 nanocuries) per gram.
Cobalt-58 equal to 0.18 becquerels (0.0050 nanocuries) per gram.
Silver-110m equal to 0.43 becquerels (0.012 nanocuries) per gram.


Remarks Further details, including composition of the solution, methods of measurement, decay scheme assumptions, decay tables and definitions of uncertainties, are given in the data sheet accompanying this certificate.
This product meets the quality assurance requirements of NRC Regulatory Guide 4.15 for achieving explicit NIST traceability as defined in NCRP58 (1985).

Approved Signatory



G D M Parker

Page 1 of 1



This certificate is issued in accordance with the conditions of accreditation granted by the National Measurement Accreditation Service, which has assessed the measurement capability of the laboratory and its traceability to recognised national standards and to the units of measurement realised at the corresponding national standards laboratory. Copyright of this certificate is owned jointly by the British Crown

ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ WRC008A

N.T.U.A. - Nuclear Engineering Section Gamma Spectroscopy
 Analysis Package

Analysis of spectrum : WRC008A - 15/ 0. 2

Processing date : 24-Mar-09 at : 16:01:40

Sampled on : 19-Mar-09 at : 12:00 by :
 A.Efstathopoulos

Analysed on : 24-Mar-09 at : 11:06 by :
 A.Efstathopoulos

Acquired on : 24-Mar-09 at : 16:18:41 by :
 aefstat□

Remarks : Avathmonomito Dialyma Ouraniou apo palia deigmata

Spectrum File : /users1/spectra/aefstat/tape15/file00/WRC008A

.....

Experimental Conditions :

Detector : 4 - XtRa 0-2 MeV
 MCA type : 9 - Genie Region : 3 - 4096
 Geometry : 5 - Q1142A-CAL - 282 cc cyl. box - H=22mm
 Geom. Volume : 97.20 cm**3
 Volume (Net) : 88.000 gr
 Volume (Total) : 88.000 gr
 Mass compress : 1.0000
 Decay time : 0.0000000E+00 s - 0 days
 Sampling time : 0 min - 0.00 h
 Collect time (s) : 18211

.....

*** Chernobyl decay difference: 0 - 7166565 : *****

.....

Calibration data :

Calibration Modification :

Energy Calibration Date : 2-Dec- 8

Energy = -3.203398E-01 +4.909377E-01 *ch -2.696444E-08 *ch**2

FW.1M = 4.145427E+00 +1.560341E-03 *ch +7.224228E-08 *ch**2

Efficiency Calibration Date : 19-Jun- 3

Geometry Description : Q1142A-CAL - 282 cc cyl. box - H=22mm

Low Energy Region : 20.0 - 200.00 keV

Medium Energy Region Efficiency Coefficients :

ln(eff) = -6.043286E+00 +1.885885E+00 *ln(E) -2.258849E-01 *ln(E)**2

Midpoint Energy : 279.19 keV

High Energy Region Efficiency Coefficients

ln(eff) = 3.858159E-01 -3.550546E-01 *ln(E) -2.993549E-02 *ln(E)**2

.....

.....
 Background Spectrum : BG4250

Date collected : 24-Apr- 2

.....
 Analysis Parameters :

Application ID : 1 Start Channel : 1 End Channel
 : 4095
 Peak Analysis : S&M Analysis depth : 7 Debugging
 level : 0
 Sigma units : 1.0 Energy window (kev) : 1.0 Raw
 Efficiency : 0
 ID-Library : SOI

Material (LEne): 0 8 - Water - Low energy analysis
 applicable

Library file : /users1/spectra/aefstat/ISOLIB.SOI

.....
 GAMMA SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

| Channel - Energy (keV) | ID Main Peak (keV) | RMS Peak (%) | Area +- Significance (%) | 90% Err (%) | Count rate cps | Energy (keV) | Isotope |
|------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------|-------------------|-----------------|---------|
| 11.38 | So * | | 4730 +- 3.3 | | 0.260E+00 | 5.27 | |
| 33.79 | S | | 106 +- 101.4 | | 0.582E-02 | 16.27 | |
| 129.73 | S | | 430 +- 18.8 | | 0.236E-01 | 63.37 | Th-234 |
| 63.29 | (63.29) | | 0.274E+01 | | | | |
| 154.00 | So | | 133 +- 62.5 | | 0.732E-02 | 75.28 | Pb-214 |
| 74.80 | B (351.99) | | | | | | Pb-212 |
| 74.81 | B (238.63) | | | | | | Pb-214 |
| 157.24 | So | | 128 +- 64.1 | | 0.703E-02 | 76.87 | Pb-214 |
| 77.10 | B (351.99) | | | | | | Pb-212 |
| 77.11 | B (238.63) | | | | | | |
| 189.46 | S | | 636 +- 13.4 | | 0.349E-01 | 92.69 | |
| 201.76 | So | | 56 +- 113.8 | | 0.308E-02 | 98.73 | |
| 379.20 | S | | 365 +- 23.9 | | 0.200E-01 | 185.84 | U-235 |
| 185.72 | (185.72) | | | | | | U5-Ra6 |
| 185.99 | (185.99) | | 0.156E+01 | | | | Ra-226 |
| 186.25 | (186.25) | | 0.156E+01 | | | | |
| 486.86 | S | | 200 +- 40.7 | | 0.110E-01 | 238.69 | Pb-212B |
| 238.63 | (238.63) | | 0.744E+00 | | | | |
| 689.63 | So | | 73 +- 83.6 | | 0.402E-02 | 338.23 | Ac-228A |
| 338.40 | B (911.07) | | 0.260E+01 | | | | |
| 717.63 | S | | 128 +- 50.0 | | 0.705E-02 | 351.98 | Pb-214B |
| 351.99 | (351.99) | | 0.187E+01 | | | | |
| 1041.57 | S | | 643 +- 11.4 | | 0.353E-01 | 510.99 | |
| 1189.17 | So | | 84 +- 61.9 | | 0.460E-02 | 583.45 | Tl-208A |
| 583.14 | (583.14) | | 0.828E+00 | | | | |
| 1242.03 | So | | 121 +- 47.5 | | 0.664E-02 | 609.40 | Bi-214A |
| 609.32 | (609.32) | | 0.194E+01 | | | | Ru-103B |
| 610.30 | A (497.00) | | | | | | |

```

1857.03 So          51 +- 96.1  0.281E-02 911.27 Ac-228B
911.07  ( 911.07)  0.121E+01
2976.47 So          80 +- 48.9  0.440E-02 1460.70 K-40
1460.75 (1460.75)  0.943E+00

```

.....
.....

RADIONUCLIDE ANALYSIS

| Isotope i e s (kev) | A c t i v i t y Bq/kg | 90% Error | Net Activity | E n e r g Theoretical |
|------------------------|--------------------------|------------|--------------|--------------------------|
| Estimated Shift | | | | |
| Th-234 63.37 | 5.41043E+01 0.08 | + - 18.8 % | 3.43618E+01 | 63.29 |
| U-235 185.84 | 4.40511E+00 0.12 | + - 23.9 % | 4.40511E+00 | 185.72 |
| U5-Ra6 -0.15 | 2.37876E+00 | + - 23.9 % | 8.54306E-01 | 185.99 |
| Ra-226 -0.41 | 7.25232E+01 | + - 23.9 % | 2.60459E+01 | 186.25 |
| Pb-212B 238.69 | 3.44577E+00 0.06 | + - 40.7 % | -1.18180E+00 | 238.63 |
| Ac-228A 338.23 | 5.64716E+00 -0.17 | + - 83.6 % | 3.47860E+00 | 338.40 |
| Pb-214B 351.98 | 3.29400E+00 -0.01 | + - 50.0 % | 1.53261E+00 | 351.99 |
| Tl-208A 583.45 | 3.70891E+00 0.31 | + - 61.9 % | -7.68428E-01 | 583.14 |
| Bi-214A 609.40 | 3.71180E+00 0.08 | + - 47.5 % | 1.80345E+00 | 609.32 |
| Ru-103B ? -0.90 | 3.23384E+01 | + - 47.5 % | 3.23384E+01 | 610.30 |
| Ac-228B 911.27 | 3.38484E+00 0.20 | + - 96.1 % | 5.90607E-01 | 911.07 |
| K-40 1460.70 | 2.06851E+01 -0.05 | + - 48.9 % | -1.23941E+00 | 1460.75 |

Detector's mean shift : 0.32 kev up

.....
.....

RADIONUCLIDE ANALYSIS - Isotopes by alphabetical Order

| Isotope Half life | A c t i v i t y Bq/kg | 90% Error | E n e r g i e s (kev) Theoretical Estimated Shift |
|-----------------------|--------------------------|------------|------------------------------------------------------|
| Ac-228A -6.13 hr | 5.64716E+00 | + - 83.6 % | 338.40 338.23 -0.17 |
| Ac-228B -6.13 hr | 3.38484E+00 | + - 96.1 % | 911.07 911.27 0.20 |
| Bi-214A -19.90 min | 3.71180E+00 | + - 47.5 % | 609.32 609.40 0.08 |
| K-40 -1.28E+10 yr | 2.06851E+01 | + - 48.9 % | 1460.75 1460.70 -0.05 |
| Pb-212B -10.64 hr | 3.44577E+00 | + - 40.7 % | 238.63 238.69 0.06 |
| Pb-214B -26.80 min | 3.29400E+00 | + - 50.0 % | 351.99 351.98 -0.01 |
| Ra-226 1600.04 yr | 7.25232E+01 | + - 23.9 % | 186.25 185.84 -0.41 - |

| | | | | | | |
|--------------|-------------|----|--------|--------|--------|-------|
| Ru-103B ? | 3.23384E+01 | +- | 47.5 % | 610.30 | 609.40 | -0.90 |
| 39.35 d | | | | | | |
| Th-234 | 5.41043E+01 | +- | 18.8 % | 63.29 | 63.37 | 0.08 |
| -24.10 d | | | | | | |
| Tl-208A | 3.70891E+00 | +- | 61.9 % | 583.14 | 583.45 | 0.31 |
| -3.10 min | | | | | | |
| U-235 | 4.40511E+00 | +- | 23.9 % | 185.72 | 185.84 | 0.12 |
| -.704E+09 yr | | | | | | |
| U5-Ra6 | 2.37876E+00 | +- | 23.9 % | 185.99 | 185.84 | -0.15 |
| -.317E+29 yr | | | | | | |

.....

| NATURAL RADIONUCLIDES ANALYSIS REPORT | | | | | |
|-------------------------------------------------------------|--------------|----------|---------|--------|--|
| of sample WRC008A | | | | | |
| Remarks : Avathmonomito Dialyma Ouraniou apo palia deigmata | | | | | |
| Isotope | Energy (keV) | Activity | Bq/kg | pCi/gr | |
| Pb-210 | 46.52 | | | | |
| Pb-214A | 295.22 | | | | |
| Pb-214B | 351.99 | 1.53 +- | 49.97 % | 0.041 | |
| Pb-214 | (W.Mean) : | 1.53 +- | 49.97 % | 0.041 | |
| Bi-214A | 609.32 | 1.80 +- | 47.49 % | 0.049 | |
| Bi-214B | 1120.28 | | | | |
| Bi-214C | 1764.51 | | | | |
| Bi-214 | (W.Mean) : | 1.80 +- | 47.49 % | 0.049 | |
| Ra-226 | (W.Mean) : | 1.7 +- | 34.54 % | 0.045 | |
| Ra-226 | 186.25 | | | | |
| Th-234 | 63.29 | 34.37 +- | 18.78 % | 0.929 | |
| U-238 E | 185.99 | | | | |
| U-238 C | 185.99 | | | | |
| U-235 | 185.72 | | | | |
| U-238 L | | | | | |
| Ac-228A | 338.40 | 3.48 +- | 83.62 % | 0.094 | |
| Ac-228B | 911.07 | 0.59 +- | 96.08 % | 0.016 | |
| Ra-228 | (W.Mean) : | 0.70 +- | 79.97 % | 0.019 | |
| Pb-212B | 238.63 | | | | |
| Tl-208A | 583.14 | | | | |
| Th-228 | (W.Mean) : | | | | |
| Th-232 | (W.Mean) : | 0.7 +- | 79.97 % | 0.019 | |
| K-40 | 1460.75 | | | | |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΜΕΡΑ 2009

The IAEA-CU-2008-04r ALMERA proficiency test on the rapid determination of natural radionuclides in phosphogypsum and spiked water
Laboratory No. 257, Results submitted on 2009-04-15

2009-06-16

Evaluation on Sample 1

Reference Date: 01 December 2008

| Analyte | IAEA Value [Bq/kg] | IAEA Unc [Bq/kg] | Lab Value [Bq/kg] | Lab Unc [Bq/kg] | Lab Unc % | Rel. Bias % | z-Score | U-Test | Ratio Lab/IAEA | A1 | A2 | Trueness | P(%) | Precision | Final Score |
|---------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------|-------------|---------|--------|----------------|------|------|----------|------|-----------|-------------|
| Ra-226 | 0.69 | 0.04 | 0.561 | 0.034 | 6.06 | 0.18 | 0.02 | 0.03 | 1.00 | 0.00 | 0.10 | A | 7.03 | A | A |
| U-234 | 0.56 | 0.02 | 0.371 | 0.024 | 6.47 | 3.06 | 0.31 | 0.42 | 1.03 | 0.01 | 0.07 | A | 7.04 | A | A |
| U-238 | 0.36 | 0.01 | | | | | | | | | | | | | A |

Evaluation on Sample 2

Reference Date: 01 December 2008

| Analyte | IAEA Value [Bq/kg] | IAEA Unc [Bq/kg] | Lab Value [Bq/kg] | Lab Unc [Bq/kg] | Lab Unc % | Rel. Bias % | z-Score | U-Test | Ratio Lab/IAEA | A1 | A2 | Trueness | P(%) | Precision | Final Score |
|---------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------|-------------|---------|--------|----------------|------|------|----------|------|-----------|-------------|
| Ra-226 | 1.93 | 0.09 | 1.187 | 0.085 | 5.48 | -1.08 | -0.11 | -0.17 | 0.99 | 0.01 | 0.20 | A | 6.41 | A | A |
| U-234 | 1.2 | 0.04 | 1.188 | 0.085 | 5.47 | -4.96 | -0.50 | -0.81 | 0.95 | 0.06 | 0.20 | A | 6.34 | A | A |
| U-238 | 1.25 | 0.04 | | | | | | | | | | | | | A |

Evaluation on Sample 3

Reference Date: 01 December 2008

| Analyte | IAEA Value [Bq/kg] | IAEA Unc [Bq/kg] | Lab Value [Bq/kg] | Lab Unc [Bq/kg] | F [Bq/kg] | Final Score |
|-------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------|-------------|
| Gross_alpha | <0.2 | | | | | |
| Gross_beta | <0.3 | | | | | |

Evaluation on Sample 4

Reference Date: 01 December 2008

| Analyte | IAEA Value [Bq/kg] | IAEA Unc [Bq/kg] | Lab Value [Bq/kg] | Lab Unc [Bq/kg] | Rel. Bias % | Final Score |
|-------------|--------------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------|-------------|
| Gross_alpha | 3.93 | 0.08 | | | | |
| Gross_beta | 15.7 | 0.3 | | | | |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PROCORAD 2010

2010 RADIOTOXICOLOGICAL INTERCOMPARISONS

SYNTHESIS OF RESULTS

URANIUM IN URINE EXERCISE

Enter your results at the reference date 2010, March 15th

| SAMPLES | Number of LABS (1) | TARGET Value | +/- uncertainty | ARITHMETIC Mean Value | GEOMETRIC Mean Value | MEDIAN Value | LABO n° your own results |
|------------------------------------------------------------|--------------------|--------------|-----------------|-----------------------|----------------------|--------------|--------------------------|
| URANIUM ($\mu\text{g}\cdot\text{Sample}^{-1}$) | | | | | | | |
| Sample A 238U | 22 | 1,68E+01 | 4,70E-01 | 1,57E+01 | 1,57E+01 | 1,61E+01 | |
| Sample B 238U | 21 | 1,67E+00 | 4,68E-02 | 1,63E+00 | 1,62E+00 | 1,63E+00 | |
| Sample C 238U | 7 | NONE | NONE | 6,66E-03 | 6,47E-03 | 6,29E-03 | |
| URANIUM ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | | | | | |
| Sample A | | | | | | | |
| 234U | 33 | 2,01E-01 | 5,83E-03 | 1,95E-01 | 1,95E-01 | 1,98E-01 | |
| 235U | 31 | 1,00E-02 | 2,80E-04 | 9,27E-03 | 9,09E-03 | 8,93E-03 | |
| 238U | 33 | 2,09E-01 | 5,85E-03 | 2,03E-01 | 2,02E-01 | 2,03E-01 | |
| Sample B | | | | | | | |
| 234U | 33 | 2,00E-02 | 6,80E-04 | 2,00E-02 | 1,99E-02 | 1,98E-02 | |
| 235U | 23 | 9,00E-04 | 2,52E-05 | 1,04E-03 | 9,98E-04 | 1,03E-03 | |
| 238U | 33 | 2,08E-02 | 5,82E-04 | 2,09E-02 | 2,08E-02 | 2,08E-02 | |
| Sample C | | | | | | | |

Summary result Uranium in urines.xls

Uranium urines

30/06/2010

Βιβλιογραφία

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] ΑΝΑΓΝΩΣΤΑΚΗΣ, Μ., *γ-Φασματοσκοπική Ανάλυση Δειγμάτων Χαμηλών Ραδιενεργειών στην Περιοχή Χαμηλών Ενεργειών*. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1998.
- [2] ΚΑΡΑΓΓΕΛΟΣ, Δ., *Ραδιοπεριβαλλοντική και Συνακόλουθες Εφαρμογές*. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2008.
- [3] ΡΟΥΝΗ, Π., *Ανίχνευση Ιχνοστοιχείων σε Δείγματα Περιβαλλοντικής Σημασίας με Χρήση Μεθόδων Πυρηνικής Τεχνολογίας*. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2008.
- [4] MILLIKEN, G., *St Elmo's Fire*, Journal of the Franklin Institute. 1863, Vol. 75 (2), p. 112-113.
- [5] BOYLE, R., *Observations and Tryals about the Resemblances and Differences between a Burning Coal and Shining Wood*, Philosophical Transactions. 1667, Vol. 2, p. 605-612.
- [6] BOYLE, R., *Some Observations about Shining Flesh*, Philosophical Transactions. 1672, Vol. 7, p. 5108-5116.
- [7] PHIPSON, T.L., *On Noctilucine: The Phosphorescent Principle of Luminous Animals*, Journal of the Franklin Institute. 1876, Vol. 101 (1), p. 68-69.
- [8] HARVEY, E.N., *A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900*. Philadelphia, USA: The American Philosophical Society, 1957.
- [9] ΚΑΡΑΣΤΑΘΗ, Α.Μ. (Εισαγωγή - Μετάφραση - Σχόλια), *Αριστοτέλη Άπαντα - Περί Ψυχής (Τόμος 40)*. Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις ΚΑΚΤΟΣ, 1997 (1^η Έκδοση).
- [10] HARVEY, E.N., *op. cit.*, p. 27.
- [11] HARVEY, E.N., *op. cit.*, p. 64.
- [12] HARVEY, E.N., *op. cit.*, p. 149.
- [13] BARNETT, N.W. and FRANCIS, P.S., *Luminescence: Overview*, Encyclopaedia of Analytical Science, 2nd Edition. 2005, Vol. 7, p. 305-315.
- [14] ΛΕΩΝΙΔΟΥ, Δ., *Αλληλεπιδράσεις Ακτινοβολιών & Ύλης - Δοσιμετρία - Θωράκιση*. Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 1984 (Β' Έκδοση).
- [15] MCCURRY, S.M., *Quantum Mechanics*. London, UK: Prentice Hall, 1996.

- [16] COTTON, F.A., WILKINSON, G. and CAUS, P.L., *Basic Inorganic Chemistry*. New York, USA: John Wiley & Sons, 1995 (3rd Edition).
- [17] ΚΑΤΑΚΗΣ, Δ. και ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΑΚΗΣ, Γ., *Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α'*. Αθήνα, Ελλάδα: Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, 1983.
- [18] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J and NIEMAN, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*. USA: Saunders College Publishing, 1998 (5th Edition).
- [19] SHARMA, A. and SCHULMAN, S.G., *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. New York, USA: John Wiley & Sons, 1999.
- [20] JABLONSKI, A., *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*, Zeitschrift für Physik. 1935, Vol. 94, p. 38-46.
- [21] WILLARD, H.H. et al., *Instrumental Methods of Analysis*. USA: Wadsworth Publishing Company, 1988 (7th Edition).
- [22] SHARMA, A., *op. cit.*
- [23] HURTUBISE, R.J., *Phosphorimetry - Theory, Instrumentation and Applications*. New York, USA: VCH Publishers, 1990.
- [24] MCCLURE, D.S., *Triplet-Singlet Transition in Organic Molecules. Lifetime Measurements of the Triplet State*, Journal of Chemical Physics. 1948, Vol. 17 (10), p. 905-913.
- [25] SANZ-MEDEL, A. and COSTA-FERNANDEZ, J.M., *Phosphorescence: Principles and Instrumentation*, Encyclopaedia of Analytical Science, 2nd Edition. 2005, Vol. 8, p. 149-157.
- [26] HURTUBISE, R.J., *op. cit.*, p. 33.
- [27] BRINA, R. and MILLER, A.G., *Direct Detection of Trace Levels of Uranium by Laser-Induced Kinetic Phosphorimetry*, Analytical Chemistry, 1992, Vol. 64, p. 1413-1418.
- [28] SCHULMAN, S.G., *Molecular Luminescence Spectroscopy - Methods and Applications: Part 1*. USA: John Wiley & Sons, 1985.
- [29] LYTLE, F.E., *Laser Excited Molecular Fluorescence of Solutions*, Journal of Chemical Education. 1982, Vol. 59 (11), p. 915-920.
- [30] LEWIS, G.N. and KASHA, M., *Phosphorescence and the Triplet State*, Journal of the American Chemical Society. 1944, Vol. 66, p. 2100-2116.

-
- [31] O'HAVER, T.C. and WINEFORDNER, J.D., *The Influence of Phosphoroscope Design on the Measured Phosphorescence Intensity in Phosphorimetry*, Analytical Chemistry. 1966, Vol. 38 (4), p.602-607.
- [32] MARTINS, R.A., *Becquerel and the Choice of Uranium Compounds*, Archive for History of Exact Science. 1997, Vol. 51, p. 67-81.
- [33] KEIRS, R.J., BRITT, R.D. JR. and WENTWORTH, W.E., *Phosphorimetry - A New Method of Analysis*, Analytical Chemistry. 1957, Vol. 29 (2), p. 202-209.
- [34] FISHER, R.P. and WINEFORDNER, J.D., *Pulsed Source-Time Resolved Phosphorimetry*, Analytical Chemistry. 1972, Vol. 44 (6), p. 948-956.
- [35] O'HAVER, T.C. and WINEFORDNER, J.D., *Derivation of Expression for Integrated Luminescence Intensity when Using Pulsing Techniques in Luminescence Spectrometry*, Analytical Chemistry. 1966, Vol. 38 (9), p. 1258-1260.
- [36] MOUSA, J.J. and WINEFORDNER, J.D., *Phase-Resolved Phosphorimetry*, Analytical Chemistry. 1974, Vol. 46 (9), p. 1195-1206.
- [37] WILSON, R.M. and MILLER, T.L., *Computerised Kinetic Luminescence Spectrometry: Time-resolved and Component-Resolved Phosphorescence Spectrometry*, Analytical Chemistry. 1975, Vol. 47 (2), p. 256-266.
- [38] PARKER, R.T., FREEDLANDER, R.S. and DUNLAP, R.B., *The Development of Room Temperature Phosphorescence into a New Technique for Chemical Determination: Part 1. Physical Aspects of Room Temperature Phosphorescence*, Analytica Chimica Acta, 1980, Vol. 119, p. 189-205.
- [39] CLIVE LOVE, L.J., SKRILEC, M. and HABARTA, J.G., *Analysis by Micelle-Stabilised Room Temperature Phosphorescence in Solution*, Analytical Chemistry. 1980, Vol. 52, p. 754-759.
- [40] DONKERBROEK, J.J. et al., *Sensitized Room Temperature Phosphorescence in Liquid Solutions with 1,4-Dibromonaphthalene and Biacetyl as Acceptors*, Analytical Chemistry. 1982, Vol. 54, p. 891-895.
- [41] SCHULMAN, S.G., *op. cit.*, p. 123.
- [42] RODDEN, C.J., *Analytical Chemistry of Uranium*, Analytical Chemistry. 1953, Vol. 25 (11), p. 1598-1601.
- [43] MEDLEY, D.W, KATHREN, R.L. and MILLER, A.G., *Diurnal Urinary Volume and Uranium Output in Uranium Workers and Unexposed Controls*, Health Physics. 1994, Vol. 67 (2), p. 122-130.
-

- [44] EJNIK, J.W. et al., *Optimal Sample Preparation Conditions for the Determination of Uranium in Biological samples by Kinetic Phosphorescence Analysis*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2000, Vol. 24, p. 227-235.
- [45] SCHULMAN, S.G., *op. cit.*, p. 371.
- [46] BRINA, R. and MILLER, A.G., *Determination of Uranium and Lanthanides in Real-World Samples by Kinetic Phosphorescence Analysis*, Spectroscopy. 1993, Vol. 8, p. 25-31.
- [47] AIGUEPERSE, J. et al., *Etat des Connaissances sur les Risques Potentiels Associés à l'Uranium Appauvri Utilisé dans les Armes*. Institut de Protection et de Sureté Nucléaire, Rapport DPHD/2001-01, 2001.
- [48] *Ibid.*
- [49] BOOMER, D. W. and POWELL, M.J., *Determination of Uranium in Environmental Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Analytical Chemistry. 1987, Vol. 59 (23), p. 2810-2813.
- [50] ELLISTON, J.T., GLOVER, S.E. and FILBY, R.H., *Comparison of Direct Kinetic Phosphorescence Analysis and Recovery Corrected Kinetic Phosphorescence Analysis for the Determination of Natural Uranium in Human Tissues*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2005, Vol. 263 (2), p. 301-306.
- [51] BURROWS, H.D. and KEMP, T.J., *The Photochemistry of the Uranyl Ion*, Chemical Society Reviews. 1974, Vol. 3, p. 139-165.
- [52] MORIYASU, M., YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S., *Quenching Mechanisms of Uranyl Luminescence by Metal Ions*, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. 1977, Vol. 39, p. 2205-2209.
- [53] MORIYASU, M., YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S., *Quenching Mechanisms of Uranyl Luminescence by Water Molecule*, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. 1977, Vol. 39, p. 2211-2214.
- [54] PRICE, G.R, FERRETTI, R.J. and SCHWARZ, S., *Fluorophotometric Determination of Uranium*, Analytical Chemistry. 1953, Vol. 25 (2), p. 322-331.
- [55] NICHOLS, E.L. and SLATTERY, M.K., *Uranium as an Activator*, Journal of the Optical society of America. 1926, Vol. 12 (5), p. 449-465.
- [56] WEISSMANN, S.I. and DUFFIELD, R.B., United States Atomic Energy Commission, Report MDDC-244, 1943.

-
- [57] YEAMAN, M.D., *Fluorimetric Determination of Uranium in Phosphoric Acid*. United States Atomic Energy Commission, DOW 65, 1951.
- [58] SILL, C.W. and PETERSON, H.E., *Fluorescence Test for Uranium in Aqueous Solution - A Critical Study*, Analytical Chemistry. 1947, Vol. 19 (9), p. 646-651.
- [59] WHITE, C.E., *Fluorometric Analysis*, Analytical Chemistry. 1952, Vol. 24 (1), p. 85-90.
- [60] WHITE, C.E., *Fluorometric Analysis*, Analytical Chemistry. 1954, Vol. 26 (1), p. 129-135.
- [61] WHITE, C.E., *Fluorometric Analysis*, Analytical Chemistry. 1958, Vol. 30 (4), p. 729-734.
- [62] MORIYASU, M., YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S., *Anion Coordination to Uranyl Ion and the Luminescence Lifetime of the Uranyl Complex*, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. 1977, Vol. 39, p. 2199-2203.
- [63] SCHULMAN, S.G., *op. cit.*, p. 451.
- [64] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL (ASTM), *Standard Test Method for Trace Uranium in Water by Pulsed-Laser Phosphorimetry*. Method Designation: D 5174 - 02, 2002.
- [65] CHEMCHK™ INSTRUMENTS, INC., *KPA Operations and Service Manual*, 1998.
- [66] MOORE, L.L. and WILLIAMS, R.L., *A Rapid Method for Determining Nanogram Quantities of Uranium in Urine Using the Kinetic Phosphorescence Analyzer*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1992, Vol. 156 (1), p. 223-233.
- [67] HEDAYA, M.A., BIRKENFELD, H.P. and KATHREN, R.L., *A Sensitive Method for the Determination of Uranium in Biological Samples Utilising Kinetic Phosphorescence Analysis*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 1997, Vol. 15, p. 1157-1165.
- [68] ELLISTON, J.T., GLOVER, S.E. and FILBY, R.H., *The Determination of Natural Uranium in Human Tissues by Recovery Corrected Kinetic Phosphorescence Analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2001, Vol. 248 (2), p. 487-491.
- [69] SOWDER, A.G., CLARK, S.B. and FJELD, R.A., *The Effect of Sample Matrix Quenching on the Measurement of Trace Uranium Concentrations in Aqueous*
-

- Solutions Using Kinetic Phosphorimetry*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1998, Vol. 234 (1-2), p. 257-260.
- [70] ΜΠΑΜΠΙΝΙΩΤΗΣ, Γ., *Λεξικό της Νέας Ελληνικής Γλώσσας*. Αθήνα, Ελλάδα: Κέντρο Λεξικολογίας, 2008 (Γ' Έκδοση).
- [71] MOULIN, C. et al., *Determination of Uranium in Solution at the ng 1–1 Level by Time-Resolved Laser-Induced Spectrofluorimetry: Application to Geological Samples*, Analytica Chimica Acta. 1990, Vol. 238, p. 291-296.
- [72] DECAMBOX, P., MAUCHIEN, P. and MOULIN, C., *Direct and Fast Determination of Uranium in Human Urine Samples by Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorometry*, Applied Spectroscopy. 1991, Vol. 45 (1), p. 116-118.
- [73] SIGMA-ALDRICH, Laboratory Chemicals and Analytical Reagents, 2007-2008 Catalogue.
- [74] STILBENE-420 Data Sheet <http://www.exciton.com/pdfs/s420.pdf>
- [75] BPBD-365 Data Sheet <http://www.exciton.com/pdfs/bpbd.pdf>
- [76] PBBO Data Sheet <http://www.exciton.com/pdfs/pbbo.pdf>
- [77] ΣΙΜΟΠΟΥΛΟΣ, Σ., *Μετρήσεις Τεχνικών Μεγεθών*. Αθήνα, Ελλάδα: Εκδόσεις ΕΜΠ, 1989 (Β' Έκδοση).
- [78] CHEMCHek™ INSTRUMENTS, INC., *KPAWin® Software User's Guide*, V 1.2.8 Release, 2000.
- [79] HURTUBISE, R.J., *op. cit.*, p. 69.
- [80] BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES (BIMP) / JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM) / WORKING GROUP 1 (WG1), *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 2008.
- [81] HUMAID, A.I, AL-MARBOUI, R. and EL-MONGY, S., *Destructive Assay of Uranium Concentration by Reliable Laser Induced Kinetic Phosphorimetry Analysis*, Journal of Nuclear and Radiation Physics. 2007, Vol. 2 (2), p. 69-77.
- [82] CURRIE, L.A., *Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry*, Analytical Chemistry. 1968, Vol. 40 (3), p. 586-593.

-
- [83] MCDUGAL, D. et al., *Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry*, Analytical Chemistry. 1980, Vol. 52 (14), p. 2242-2249.
- [84] LONG, G.L, and WINEFORDNER, J.D., *Limit of Detection. A Closer look at the IUPAC Definition*, Analytical Chemistry. 1983, Vol. 55 (7), p. 712A-724A.
- [85] NATIONAL PHYSICAL LABORATORY (NPL), *Environmental Radioactivity Comparison Exercise 2003*. NPL Report DQL-RN 002, 2004.
- [86] INTERNATIONAL AGENCY OF ATOMIC ENERGY (IAEA), *Worldwide Open Proficiency Test: Determination of Naturally Occurring Radionuclides in Phosphogypsum and Water*. Report IAEA / AQ / 18, 2010.
- [87] WORLD HEALTH ORGANISATION (WHO), *Guidelines for Drinking Water Quality. Vol. I: Recommendations, incorporating first Addendum*, 3rd Edition. World Health Organisation, 2006.
- [88] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA), *National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule*. Federal Register, Vol. 65, No. 236, 2000.
- [89] ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΈΝΩΣΗΣ, *The Drinking Water Directive*. Οδηγία 98/83/ΕΚ, L330, p. 32-54, 1998.
- [90] DELANGHE, D., BARD, E. and HAMELIN, B., *New TIMS Constraints on the U-238 and U-234 in Seawaters from the Main Ocean Basins and the Mediterranean Sea*, Marine Chemistry. 2002, Vol. 80 (1), p. 79-93.
- [91] PALMER, M.R. and EDMOND, J.M., *Uranium in River Water*, Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993, Vol. 57, p. 4947-4955.
- [92] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR), *Sources and Effects of Ionising Radiation*. UNSCEAR 2000 Report, Annex B, 2000.
- [93] ZOURIDAKIS, N., OCHSENKÜHN, K.M. and SAVIDOU, A., *Determination of Uranium and Radon in Potable Water Samples*, Journal of Environmental Radioactivity. 2002, Vol. 61 (2), p. 225-232.
- [94] ΚΕΗΑΓΙΑ, Κ. et al., *Radioactivity Monitoring in Drinking Water of Attika, Greece, Desalination*. 2007, Vol. 213, p. 98-103.
- [95] ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, Ν., *Μοντέλα Διακίνησης και Εναπόθεσης Στερεών Σωματιδίων Ιπτάμενης Τέφρας στο Περιβάλλον και Συνακόλουθες Ραδιολογικές Επιπτώσεις*
-

- στην Λεκάνη της Μεγαλόπολης. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010.
- [96] L'ANNUNZIATA, M.F. AND KESSLER, M.J., Radiotracer Liquid Scintillation Analysis. In: *Handbook of Radioactivity Analysis*. San Diego, USA: Academic Press, 1998.
- [97] TAYLOR, J.R., *An Introduction to Error Analysis - The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. USA: University Science Books, 1997 (2nd Edition).
- [98] ROTH, P., WERNER, E. AND PARETZKE, H.G., *A Study of Uranium Excreted in Urine - An Assessment of Protective Measures Taken by the German Army KFOR Contingent*, GSF - National Research Center for Environment and Health, Institute of Radiation Protection. GSF Report 3/01, 2001.
- [99] WERNER, E. et al., *Feasibility of ICP-MS for the Assessment of Uranium Excretion in Urine*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1997, Vol. 226 (1-2), p. 201-203.
- [100] BLEISE, A., DANESI, P.R. and BURKART, W., *Properties, Use and Health Effects of Depleted Uranium (DU): A General Overview*, Journal of Environmental Radioactivity. 2003, Vol. 64, p. 93-112.
- [101] INTERNATIONAL COMMITTEE ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP), *Report of the Task Group on the Reference Man*, ICRP Publication No. 23. UK: Pergamon, 1975.
- [102] REIF, R.H., TURNER, J.B. and CARLSON, D.S., *Uranium In Vivo Bioassay Action Level Used to Screen Workers for Chronic Inhalation Intakes of Uranium Mill Tailings*, Health Physics. 1992, Vol. 63 (4), p. 398-401.
- [103] LORBER, A., KARPAS, Z. and HALICZ, L., *Flow Injection Method for Determination of Uranium in Urine and Serum by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Analytica Chimica Acta. 1996, Vol. 334, p. 295-302.
- [104] JONES, A.D. et al., *A Normative Value Pilot Study: Levels of Uranium in Urine Samples from UK Civilians*, Environmental Research. 2007, Vol. 104, p. 216-223.
- [105] KARPAS, Z. et al. *Urine, Hair, and Nails as Indicators for Ingestion of Uranium in Drinking Water*, Health Physics. 2005, Vol. 88 (3), p. 229-242.

- [106] EFSTATHOPOULOS, A., *Determination of Uranium Concentration in Urine Samples*. PGEC Dissertation, International Atomic Energy Agency - Greek Atomic Energy Commission, 2006.
- [107] BERARD. P. et al., *PROCORAD's International Intercomparisons Highlight the Evolution of Techniques Used to Determine Uranium in Urine*, Radiation Protection Dosimetry. 2003, Vol. 105 (1-4), p. 447-450.
- [108] ASSOCIATION DE PROMOTION DES CONTROLES QUALITE EN RADIOTOXICOLOGIE ET DES BONNES PRATIQUES DE LABORATOIRE (PROCORAD), *2010 Radiotoxicological Intercomparison Report* (in print).
- [109] SIGMA-ALDRICH, Labware 2007-2008 Product Catalogue.
- [110] DANIELSON, A. et al., *Fluorimetric Method for the Determination of Uranium in Natural Waters*, Talanta. 1973, Vol. 20, p. 185-192.
- [111] KAMINSKI, R., PURCELL, F.J. and RUSSAVAGE, E., *Uranyl Phosphorescence at the Parts-per-Trillion Level*, Analytical Chemistry. 1981, Vol. 53, p. 1093-1096.
- [112] WATARAI, H. and SUZUKI, N., *Flow Fluorimetry of Trace Amounts of Uranium (VI) after Preconcentration on a TRI-n-Octylphosphine Oxide/Polyethylene Column and Elution with Hydrogenphosphate Solution*, Analytica Chimica Acta. 1984, Vol. 159, p. 283-288.

