

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας

**ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRF)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ του
ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Π. ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ

Σπουδαστή της Σχολής
Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ

Επίβλεψη: Αν. Καθηγητής Μ.Ι. Αναγνωστάκης
Λέκτορας Π.Κ. Ρούνη

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος Πυρηνικών Μετρητικών Συστημάτων του τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ, την χρονική περίοδο Απριλίου 2016 – Φεβρουαρίου 2017.

Έναυσμα για την εκπόνηση της Διπλωματικής εργασίας αποτέλεσαν οι συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης της μεθοδολογίας ανάλυσης της διάταξης φθορισμού με ακτίνες X, η οποία είναι εγκατεστημένη και λειτουργεί στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ (ΕΠΤ –ΕΜΠ). Οι προσπάθειες βελτίωσης της μεθοδολογίας ανάλυσης για τη συγκεκριμένη διάταξη τα τελευταία χρόνια ήταν εντατικές, κάτι που φαίνεται εύκολα από τις προηγούμενες διπλωματικές εργασίες που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ – ΕΜΠ με τον σκοπό αυτό [Βαρδαβά Αικ., 2008] & [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009] & [Βλασσόπουλος Ευστ. 2013].

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αυτής ήταν η βελτίωση της μεθοδολογίας που ακολουθείται στο ΕΠΤ –ΕΜΠ, κυριότερα χρησιμοποιώντας μια νέα τεχνική παρασκευής των δειγμάτων προς ανάλυση. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την χρήση νέου εξοπλισμού για την προετοιμασία δειγμάτων τον οποίο είχε προμηθευτεί το ΕΠΤ –ΕΜΠ κατά τη διάρκεια του έτους 2014, η κατοχή του οποίου γέννησε μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την δυνατότητα βελτίωσης της ποιότητας των δειγμάτων και τελικά των αποτελεσμάτων της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X.

Πρωτίστως, θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Μ.Ι. Αναγνωστάκη, για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο του ενδιαφέροντος μου. Καθ' όλη τη διάρκεια προσέφερε απλόχερα κι ανιδιοτελώς την πολύτιμη βοήθεια και στήριξή του, ενώ η συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας υπήρξε άριστη.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Λέκτορα κα. Παναγιώτα Ρούνη, για τη συνεργασία, την αμέριστη συμπαράσταση της και την παροχή πολύτιμης καθοδήγησης σε όλα τα στάδια εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας. Επιπλέον, οφείλω να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον Δρ. Δημήτρη. Καράγγελο, μέλος Ε.ΔΙ.Π. του τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας, ο οποίος παρείχε σημαντική υποστήριξη σε καίρια σημεία της Διπλωματικής Εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ όλο το προσωπικό του τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ για τις πολύτιμες συμβουλές και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ εις βάθος με το αντικείμενο του ενδιαφέροντος μου.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να αναφερθώ στους κοντινούς μου ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλλαν καθοριστικά, ο καθένας με τον τρόπο του, στην στήριξη των επιλογών μου. Αρχικά, ευχαριστώ την οικογένεια μου, τον πατέρα μου Πολυχρόνη, τη μητέρα μου Ντίνα και την αδελφή μου Έλλη, για την συνεχή τους στήριξη και την ανιδιοτελή τους προσφορά, καθώς και όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου κατά την περίοδο εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας, υπενθυμίζοντας μου με κάθε ευκαιρία τη σημασία που έχει να παλεύει κάποιος για αυτά που αγαπά.

Αθήνα, Μάρτιος 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1	1
Κεφάλαιο 2	5
2.1 Εισαγωγή.....	5
2.2 Ακτίνες X.....	5
2.3 Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X.....	7
2.4 Συνιστώσες μίας διάταξης ανάλυσης XRF.....	9
2.4.1 Διάταξη παραγωγής ακτίνων-X.....	9
2.4.2 Ο Ανιχνευτής ακτίνων-X.....	10
2.4.3 Λοιπές συνιστώσες μιας διάταξης φθορισμού ακτίνων-X (XRF).....	12
2.5 Η διάταξη (XRF) του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	13
2.5.1 Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X του ΕΜΠ-ΕΠΤ.....	13
2.5.2 Η ανιχνευτική διάταξη SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	14
2.5.3 Γεωμετρία της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	17
2.6 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	19
2.6.1 Παρασκευή δειγμάτων XRF σε μορφή pellets.....	20
2.6.2 Παρασκευή δειγμάτων pellets για την παρούσα ΔΕ.....	21
2.6.3 Προβλήματα που παρουσιάζουν τα δείγματα σε μορφή pellets κατά την ανάλυση XRF.....	25
2.7 Βασικά σενάρια ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X στο ΕΠΤ – ΕΜΠ.....	25
2.8 Λογισμικό ανάλυσης φασμάτων ακτίνων-X στο ΕΠΤ – ΕΜΠ.....	26

Κεφάλαιο 3	28
3.1 Εισαγωγή.....	28
3.2 Σύντηξη με βορικά άλατα.....	28
3.2.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή της τεχνικής	31
3.3 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση XRF με σύντηξη με βορικά άλατα.....	31
3.3.1 Η συσκευή σύντηξης.....	32
3.3.2 Τα βορικά άλατα.....	35
3.3.3 Πρόσθετα Υλικά κατά τη διαδικασία σύντηξης με βορικά άλατα.....	35
3.4 Παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων στο ΕΠΤ – ΕΜΠ.....	35
3.5 Η συσκευή σύντηξης βορικών αλάτων Katanax K1 Prime του ΕΠΤ – ΕΜΠ.....	37
3.5.1 Οι λειτουργίες του Katanax K1 Prime.....	40
3.5.2 Ρυθμίσεις του Katanax K1 Prime.....	41
3.5.3 Προγραμματισμός των σταδίων λειτουργίας του Katanax K1 Prime.....	44
3.6 Συνοπτική περιγραφή της διαδικασία παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων.....	50
Κεφάλαιο 4	52
4.1 Εισαγωγή.....	52
4.2 Σύσταση μειγμάτων για σύντηξη με Βορικά άλατα.....	53
4.2.1 Επιλογή μείγματος υλικών σύντηξης	53
4.2.2 Καθορισμός της μάζας των υλικών για τη σύντηξη.....	54
4.2.3 Βήματα για τον καθορισμό της σύστασης του προς σύντηξη μείγματος.....	59
4.3 Παρασκευή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	60
4.3.1 Πρώτη δοκιμή παρασκευής δείγματος ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ..	60

4.3.2 Δεύτερη δοκιμή παρασκευής δείγματος ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ.....	64
4.3.3 Αντιμετώπιση του προβλήματος φυσαλίδων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας.....	66
4.3.3.1 Το πρόγραμμα «FLY ASH».....	67
4.3.3.2 Παρασκευή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το πρόγραμμα «FLY ASH».....	68
4.3.4 Το πρόβλημα της κατακράτησης υπολειμμάτων τήγματος στο χωνευτήριο.....	70
4.3.5 Πρόγραμμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας «FLY ASH 2».....	72
4.3.6 Παρασκευή δειγμάτων διαφόρων αναλογιών σε ιπτάμενη τέφρα.....	74
4.3.7 Συμπεράσματα για την παρασκευή δειγμάτων σύντηξης με ιπτάμενη τέφρα.....	77
4.3.8 Παρασκευή δείγματος σύντηξης με πιστοποιημένη Ιπτάμενη τέφρα NIST 1633b.....	77
4.4 Παρασκευή πρότυπων δειγμάτων οξειδίων και αλάτων με σύντηξη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	78
4.4.1 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Ti με σύντηξη.....	79
4.4.2 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Fe με σύντηξη.....	81
4.4.3 Παρασκευή πρότυπου δείγματος άλατος Sr με σύντηξη.....	83
4.4.4 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Zn με σύντηξη.....	83
4.4.5 Παρασκευή πρότυπου δείγματος άλατος Ca με σύντηξη.....	85
4.4.6 Δοκιμές παρασκευής πρότυπου δείγματος οξειδίου Cu με σύντηξη.....	85
4.4.7 Καθαρισμός χωνευτηρίου μετά την παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη.....	88
4.4.8 Παρασκευή δείγματος ‘υποστρώματος’ (blank) με σύντηξη.....	88
4.4.9 Συμπεράσματα για την παρασκευή πρότυπων δειγμάτων με σύντηξη.....	89

Κεφάλαιο 5.....	91
5.1 Εισαγωγή.....	91
5.2 Από το AXIL στο bAXIL.....	92
5.3 Βασικές λειτουργίες του bAXIL.....	93
5.4 Εισαγωγή φάσματος ακτίνων X για ανάλυση με το bAXIL.....	94
5.5 Προσδιορισμός πειραματικών συνθηκών.....	96
5.5.1 Προσδιορισμός παραμέτρων μηχανής ακτίνων-X.....	96
5.5.2 Προσδιορισμός παραμέτρων ανιχνευτή.....	98
5.5.3 Προσδιορισμός γεωμετρίας πειραματικής διάταξης.....	100
5.5.4 Ορισμός των συνθηκών που επικρατούσαν κατά τη λήψη του φάσματος.....	101
5.6 Ενεργειακή Βαθμονόμηση του bAXIL.....	103
5.7 Δημιουργία του μοντέλου ανάλυσης του φάσματος.....	105
5.7.1 Παράμετροι Ενεργειακής Βαθμονόμησης.....	105
5.7.2 Επιλογή Περιοχής ενδιαφέροντος.....	107
5.7.3 Επιλογή μοντέλου Υποστρώματος (Continuum).....	108
5.8 Διαδικασία Προσαρμογής φάσματος (Fitting).....	109
5.8.1 Αναγνώριση των φωτοκορυφών του φάσματος στο bAxil.....	109
5.8.2 Προσαρμογή φάσματος (Fit).....	112
5.8.3 Κλίμακα αξόνων του φάσματος στο bAXIL.....	114
5.8.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων προσαρμογής – Ποιοτικής ανάλυσης.....	115
5.8.5 Αποθήκευση Προσαρμογής - ποιοτικής ανάλυσης φάσματος.....	116
5.8.6 Αποθήκευση μοντέλου και πειραματικών συνθηκών ως «Template».....	117
5.9 Ποσοτική ανάλυση με το λογισμικό bAXIL FP.....	118
5.10 Ποσοτική ανάλυση με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων (Standard-based) στο bAXIL FP.....	119

5.10.1 Προσθήκη «Standards» (δειγμάτων γνωστής σύστασης) στο bAXIL FP.....	120
5.10.2 Ορισμός της σύστασης του πρότυπου δείγματος «Standard».....	121
5.10.3 Προσθήκη κενού φάσματος (Blank) στο bAXIL FP.....	123
5.10.4 Προσθήκη «Unknown» (δειγμάτων άγνωστης σύστασης) στο bAXIL FP.....	125
5.10.4.1 Εισαγωγή τυχόν γνωστών συστατικών για το άγνωστο δείγμα.....	126
5.10.5 Ορισμός των πειραματικών συνθηκών για το άγνωστο δείγμα.....	128
5.10.6 Τρόπος προσδιορισμού της καμπύλης βαθμονόμησης.....	129
5.10.7 Ποσοτική ανάλυση της σύστασης του αγνώστου δείγματος.....	131
5.10.8 Αναφορά των αποτελεσμάτων της ποσοτικής σύστασης του αγνώστου δείγματος.....	132
5.10.9 Αποθήκευση των προτύπων φασμάτων για μελλοντική ανάλυση αγνώστων δειγμάτων.....	133
Κεφάλαιο 6.....	135
6.1 Εισαγωγή.....	135
6.2 Σενάρια ακτινοβόλησης δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	136
6.2.1 Ποιοτική σύγκριση σεναρίων ακτινοβόλησης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.....	137
6.3 Σύγκριση φασμάτων ακτίνων-x δειγμάτων πρέσας με φάσματα δειγμάτων σύντηξης.....	138
6.4 Επαναληψιμότητα φασμάτων ακτίνων X δειγμάτων σύντηξης και pellets.....	140
6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας μηχανής ακτίνων X στα ληφθέντα φάσματα.....	142
6.6 Υπόστρωμα φασμάτων της πειραματικής διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	143
6.7 Συμπεράσματα από την ποιοτική σύγκριση των φασμάτων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από σύντηξη με φάσματα των δειγμάτων pellets.....	144
6.8 Ποιοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το λογισμικό bAXIL.....	146

6.8.1 Ορισμός περιοχών ενδιαφέροντος (R.O.I.) για την ανίχνευση των χημικών στοιχείων.....	146
6.8.2 Εισαγωγή πειραματικών συνθηκών στο bAXIL με τη μορφή Template.....	148
6.8.3 Προσαρμογή φάσματος με το λογισμικό bAXIL.....	150
6.9 Ποσοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το λογισμικό bAXIL.....	151
6.9.1 Ποσοτική ανάλυση πρότυπων δειγμάτων με το bAXIL.....	151
6.9.2 Ποσοτική ανάλυση άγνωστου δείγματος ιπτάμενης τέφρας με το bAXIL FP	156
6.10 Πειράματα επαναληψιμότητας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας.....	160
6.11 Επίδραση της χρήσης ‘δειγμάτων υποστρώματος’ (blanks) στις αναλύσεις δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με XRF.....	167
6.12 Εκτίμηση συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων.....	169
6.13 Βήματα για την ποσοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το bAXIL FP.....	173
6.14 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης.....	174
6.15 Εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης (LLD).....	178
6.16 Συμπεράσματα σύγκρισης ποσοτικών αναλύσεων δειγμάτων σύντηξης και πρέσας.....	181
Γραφήματα Κεφαλαίου 6.....	182
Κεφάλαιο 7.....	213
7.1 Εισαγωγή.....	213
7.2 Σύνοψη της Δ.Ε.....	213
7.3 Συμπεράσματα από τη σύγκριση των δύο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων (σύντηξης και πρέσας) που χρησιμοποιήθηκαν στη Δ.Ε.....	216
7.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα και επέκταση της Διπλωματικής Εργασίας.....	219

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα Α	220
Παράρτημα Β	229
Παράρτημα Γ	231
Παράρτημα Δ	237
Παράρτημα Ε	241

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ (ΕΠΤ–ΕΜΠ) βρίσκεται εγκατεστημένη από το 1998 διάταξη φθορισμού ακτίνων-X, η οποία συνεχώς αναβαθμίζεται και βελτιώνεται με σκοπό την επίτευξη αξιόπιστων αποτελεσμάτων στην ποσοτική ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Στα πλαίσια της περαιτέρω βελτίωσης της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X (XRF) ο Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας προμηθεύτηκε συσκευή παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων και το λογισμικό B-AXIL για την ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X. Στη Διπλωματική Εργασία (ΔΕ) αυτή μελετήθηκε η τεχνική παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση δειγμάτων σύντηξης και δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με συμπίεση, μία τεχνική που χρησιμοποιείται για χρόνια στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό B-AXIL. Η Διπλωματική Εργασία αποτελείται από έξι Κεφάλαια.

Στο **2^ο Κεφάλαιο** γίνεται σύντομη παρουσίαση της διάταξης φθορισμού ακτίνων-X όπως λειτουργούσε κατά την έναρξη της ΔΕ. Αρχικά, παρουσιάζονται οι θεωρητικές αρχές που διέπουν την παραγωγή των ακτίνων-X, καθώς και την τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X (XRF). Επιπλέον, περιγράφονται τα βασικά μέρη μιας πειραματικής διάταξης ανάλυσης δειγμάτων με φθορισμό ακτίνων-X και ο ρόλος που εξυπηρετούν. Στη συνέχεια, περιγράφεται η διάταξη XRF που διαθέτει το ΕΠΤ–ΕΜΠ, η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής Εργασίας. Η περιγραφή αυτή συμπεριλαμβάνει όλες τις συνιστώσες της διάταξης, που εξυπηρετούν τόσο στη λήψη των πειραματικών δεδομένων όσο και στη μετέπειτα επεξεργασία τους. Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια λεπτομερής παρουσίαση της μεθόδου παρασκευής δειγμάτων με τη χρήση πρέσας που χρησιμοποιείται για χρόνια στο ΕΠΤ–ΕΜΠ, με στόχο την καλύτερη κατανόηση και εξοικείωση του αναγνώστη με τη μέθοδο αυτή, αλλά και τη δυνατότητα σύγκρισης στη συνέχεια με την νέα μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της Διπλωματικής Εργασίας.

Στο **3^ο Κεφάλαιο** παρουσιάζεται με μεγάλη λεπτομέρεια η νέα τεχνική προετοιμασίας των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε, αυτή της σύντηξης με τη χρήση βορικών αλάτων. Αρχικά, γίνεται βιβλιογραφική αναφορά στην τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων, στις θεωρητικές αρχές που τη

διέπουν καθώς και στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται διεθνώς σε εργαστηριακή αλλά και εμπορική κλίμακα για την επίτευξη της. Το κεφάλαιο αυτό έχει ως στόχο αρχικά να εξοικειώσει τον αναγνώστη με την νέα αυτή τεχνική. Στη συνέχεια περιγράφεται με μεγάλη λεπτομέρεια η υπάρχουσα διάταξη που διαθέτει το ΕΠΤ–ΕΜΠ για την προετοιμασία δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων. Στο σημείο αυτό ο αναγνώστης διαθέτει έναν αναλυτικό οδηγό για τον χειρισμό και τις λειτουργίες της διάταξης σύντηξης, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο από τον αρχάριο, όσο και τον προχωρημένο χρήστη για τον χειρισμό, προγραμματισμό και τη σωστή λειτουργία της διάταξης σύντηξης.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται όλη η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων που παρήχθησαν με τη διάταξη η οποία περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3, στο πλαίσιο της εκπόνηση της ΔΕ. Αρχικά, γίνεται μια ευρύτερη περιγραφή των κανόνων που χρειάζεται να γνωρίζει κανείς για την επιτυχή παρασκευή ενός δείγματος με την τεχνική σύντηξης βορικών αλάτων, όπως η επιλογή κατάλληλης αναλογίας των υλικών ή ρυθμίσεων της διάταξης. Οι παράγραφοι αυτές αποτελούν σημαντικό οδηγό για τον χρήστη που επιχειρεί για πρώτη φορά την προετοιμασία δειγμάτων με την τεχνική αυτή. Στη συνέχεια, ακολουθεί εκτενής αναφορά στα είδη των δειγμάτων που προετοιμάστηκαν κατά την εκπόνηση της ΔΕ. Μέσα στις παραγράφους αυτές περιγράφονται όλες οι δυσκολίες και οι προκλήσεις που παρουσιάστηκαν κατά τη παρασκευή των δειγμάτων αυτών, καθώς και οι λύσεις που δόθηκαν κάθε φορά, καθώς και τα τελικά αποτελέσματα μετά την εφαρμογή τους. Οι παράγραφοι αυτές περιλαμβάνουν χρηστικές συμβουλές σχετικά με την παρασκευή δειγμάτων από υλικά που ενδιαφέρουν το ΕΠΤ-ΕΜΠ (ιπτάμενη τέφρα, οξείδια κα) και την αντιμετώπιση προβλημάτων και δυσκολιών που μπορεί κανείς να συναντήσει.

Στο 5^ο Κεφάλαιο περιγράφεται η εγκατάσταση και η χρήση του νέου λογισμικού B-AXIL που προμηθεύτηκε το ΕΠΤ–ΕΜΠ το 2016 για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων (φασμάτων) της τεχνικής φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην παρούσα ΔΕ. Το κεφάλαιο αυτό χωρίζεται σε δύο μέρη γιατί και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε χωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά το τμήμα του λογισμικού που επεξεργάζεται, προσαρμόζει (fitting) και αναλύει ποιοτικά το φάσμα ακτίνων-X, ενώ το δεύτερο μέρος αφορά το τμήμα του λογισμικού το οποίο εκτελεί την ποσοτική ανάλυση του φάσματος ακτίνων-X. Και στα δύο μέρη του κεφαλαίου αρχικά περιγράφονται οι λειτουργίες και οι δυνατότητες που προσφέρει αυτό το λογισμικό στον χρήστη. Η περιγραφή περιλαμβάνει όλες τις απαραίτητες λειτουργίες που πρέπει κανείς να γνωρίζει για την χρήση του. Έπειτα, περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο ρυθμίστηκε το λογισμικό αυτό με βάση τις παραμέτρους της πειραματικής διάταξης φθορισμού ακτίνων-X του ΕΠΤ–ΕΜΠ με στόχο την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Η περιγραφή αυτή περιλαμβάνει αναλυτικά τα βήματα που καλείται να ακολουθήσει ο χρήστης για τη ρύθμιση του

λογισμικού και στη συνέχεια γίνεται αναλυτική αναφορά στις κατάλληλες ρυθμίσεις για την προσαρμογή του λογισμικού στα δεδομένα της διάταξης φθορισμού ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ η οποία χρησιμοποιήθηκε.

Στο 6^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην ΔΕ. Αρχικά, περιγράφονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και τα ποιοτικά συμπεράσματα που προέκυψαν, κατά τη σύγκριση των αναλύσεων δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Μέσα από την ποιοτική σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων δόθηκε η δυνατότητα εξαγωγής σημαντικών συμπερασμάτων για της ιδιαιτερότητες, τα προτερήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε τεχνικής παρασκευής δειγμάτων για την ανάλυση με XRF. Εν συνεχείᾳ, παρουσιάζονται τα πειράματα και οι αναλύσεις που έγιναν με το λογισμικό B-AXIL για την ποσοτική ανάλυση των παραπάνω δειγμάτων και τη μελέτη της επίδρασης του τρόπου παρασκευής στα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων (πχ. ομοιογένεια, επαναληψιμότητα κα). Το κεφάλαιο αυτό κλείνει με σχολιασμό των αποτελεσμάτων των συγκρίσεων, προτάσεις για πιθανές βελτιώσεις και συνέχιση της έρευνας.

Στο 7^ο Κεφάλαιο συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας και τα συμπεράσματα που προέκυψαν ενώ προτείνονται και ορισμένα μελλοντικά βήματα για την περαιτέρω βελτίωση της μεθοδολογίας ανάλυσης των φασμάτων και της τεχνικής ποσοτικού προσδιορισμού, καθώς και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα πάνω σε τομείς που παρουσιάζουν ερευνητικό ενδιαφέρον.

Η εργασία ολοκληρώνεται με έξι (6) παραρτήματα:

Στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται όλα τα φάσματα που λήφθησαν στο πλαίσιο της Δ.Ε. καθώς και η κωδικοποίηση που εφαρμόστηκε για την ονομασία και των διαχωρισμό των δειγμάτων, φασμάτων ακτίνων X και αποτελεσμάτων της ανάλυσης.

Στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται αναλυτικά σε μορφή πίνακα όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για ανάλυση XRF κατά την εκπόνηση της παρούσας Δ.Ε. με λεπτομερή στοιχεία για τη σύσταση και τις αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή τους.

Στο Παράρτημα Γ παρατίθεται το πιστοποιητικό του δείγματος ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST, στο οποίο δίνονται οι πιστοποιημένες τιμές κατά μάζας συγκέντρωσης των διάφορων χημικών στοιχείων που περιέχει. Η ιπτάμενη τέφρα 1633β NIST χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για παρασκευή δειγμάτων και ανάλυση.

Στο Παράρτημα Δ παρουσιάζονται οι υπορουτίνες που αναπτύχθηκαν για την διαχείριση και σύγκριση των πειραματικών δεδομένων. Οι υπορουτίνες αυτές αναπτύχθηκαν σε γλώσσα προγραμματισμού Visual Basic για χρήση σε περιβάλλον MS Excel 2003.

Στο Παράρτημα Ε παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων που αναλύθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας Δ.Ε. με τη μορφή αναφορών (Report), όπως προκύπτουν από το λογισμικό ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε.

Κεφάλαιο 2

Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

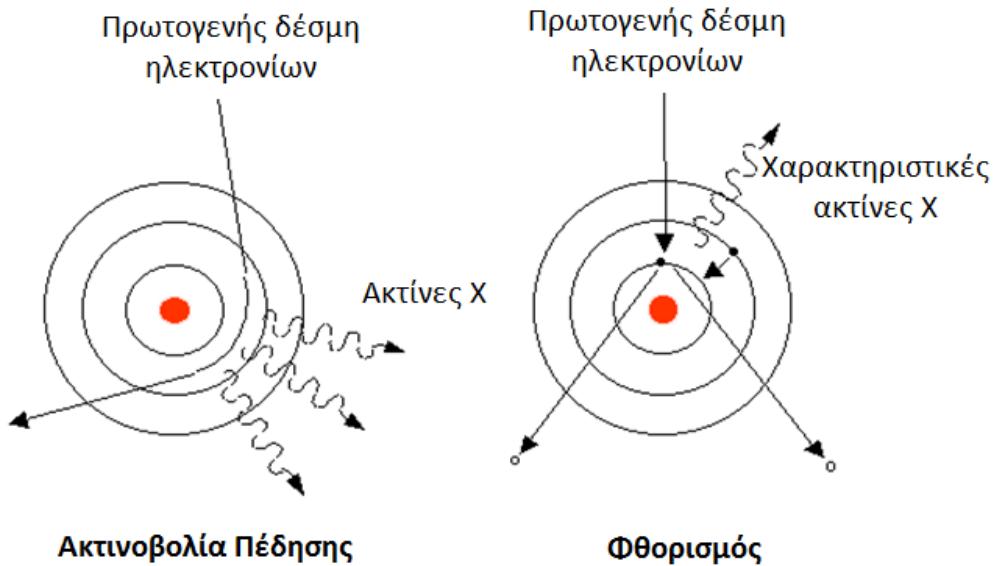
2.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μία σύντομη αναφορά στις ακτίνες-X, καθώς και τις μεθόδους ανάλυσης με την τεχνική του φθορισμού των ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF). Για εκτενέστερη αναφορά στις μεθόδους παραγωγής των ακτίνων-X και στην ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X μπορεί κανείς να ανατρέξει σε προηγούμενες ΔΕ που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ^{[1][2]}. Στο κύριο μέρος του κεφαλαίου αυτού περιγράφονται εν συντομίᾳ οι συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και η τεχνική ανίχνευσης ιχνοστοιχείων η οποία ακολουθείτο μέχρι την έναρξη της παρούσας ΔΕ. Η περιγραφή εστιάζει σε σημεία που έχουν εντοπιστεί αδυναμίες από προηγούμενη ΔΕ^[1] με στόχο την βελτίωσή τους με χρήση νέων δυνατοτήτων που έχει πλέον στη διάθεσή του το ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως θα φανεί στα επόμενα κεφάλαια.

2.2 Ακτίνες X

Οι ακτίνες-X παράγονται ως αποτέλεσμα δύο διαφορετικών αλληλεπιδράσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές που παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.1 είναι^[6]:

- Εκπομπή φωτονίων που προκύπτουν από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων, όταν αυτά προσεγγίσουν τον πυρήνα ενός ατόμου (ακτινοβολία πέδησης), ή
- Εκπομπή φωτονίων λόγω της αποδιέγερσης ενός διεγερμένου (ή ιονισμένου) ατόμου (χαρακτηριστική ακτινοβολία).



Σχήμα 2.1 Μηχανισμοί παραγωγής ακτίνων X [Πηγή: Robert Gordon University]

Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρεθεί πολύ κοντά στον πυρήνα ενός ατόμου, είναι δυνατό να χάσει μέρος ή και ολόκληρη την κινητική του ενέργεια. Το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται, καθώς δέχεται ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις Coulomb από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικής του ενέργειας και αλλαγή της ευθύγραμμης πορείας του. Σύμφωνα με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, η κινητική ενέργεια που χάνει το ηλεκτρόνιο μετατρέπεται σε φωτόνιο ίσης ενέργειας. Τα παραγόμενα φωτόνια συνιστούν τη λεγόμενη **ακτινοβολία πέδησης** (*breaking radiation*).^[7].

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο ή ένα φωτόνιο αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου, έχοντας ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του ηλεκτρονίου του ατόμου, το ηλεκτρόνιο του ατόμου θα φύγει από την θέση του, πηγαίνοντας σε άλλη στιβάδα (διέγερση του ατόμου) ή θα διαφύγει εντελώς από το άτομο (ιονισμός). Σε κάθε περίπτωση, το άτομο βρίσκεται σε κατάσταση αστάθειας και επιστρέφει στη αρχική του κατάσταση, με δύο διαφορετικές διαδικασίες, οι οποίες έχουν ως κοινό σημείο τη μεταφορά ηλεκτρονίου από μία από τις εξωτερικές στιβάδες ώστε να καλυφθεί το κενό που προκλήθηκε από τη διέγερση ή τον ιονισμό του ατόμου. Η πρώτη από τις διαδικασίες αυτές ακολουθείται από εκπομπή ακτίνων-X. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της αρχικής και τελικής ενέργειας του μεταφερόμενου ηλεκτρονίου ισούται με την ενέργεια του παραγόμενου φωτονίου. Η ακτινοβολία που παράγεται από αυτή τη διαδικασία ονομάζεται **χαρακτηριστική ακτινοβολία** (*characteristic radiation*), καθώς η τιμή της ενέργειας του φωτονίου είναι άμεσα εξαρτώμενη των ενεργειών των στιβάδων του εκάστοτε ατόμου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φθορισμός** (*fluorescence*). Για κάθε στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα υπάρχει μία

σειρά από χαρακτηριστικές ακτίνες-X. Αυτό γίνεται ευκόλως αντιληπτό βάσει των δυνατών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μέσα στο εκάστοτε άτομο. Εάν το ηλεκτρόνιο μεταπέσει από τη στιβάδα L στην K οι χαρακτηριστική ονομάζεται K_{α} , αν η μετάπτωση γίνει από την M στην K, ονομάζεται K_{β} κ.ο.κ. Γνωρίζοντας πως οι περισσότερες στιβάδες περιέχουν υποστιβάδες, η ονομασία μιας χαρακτηριστικής ακτίνας-X που εκπέμπεται όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από την πρώτη υποστιβάδα της στιβάδας L στην K είναι $K_{\alpha 1}$. Με αυτόν τον τρόπο κάθε χαρακτηριστική ακτίνα-X έχει ένα συγκεκριμένο όνομα. Σε κάθε περίπτωση, οι ακτίνες K ενός στοιχείου έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις ακτίνες L, οι οποίες με τη σειρά τους έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις M.

2.3 Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X

Ο φθορισμός των ακτίνων-X είναι το φαινόμενο κατά το οποίο άτομα που βρίσκονται σε κατάσταση διέγερσης ή ιονισμού, λόγω προηγούμενης αλληλεπίδρασής τους με σωματίδιο ή φωτόνιο επαρκούς ενέργειας, αποδιεγέρονται εκπέμποντας ακτίνες-X χαρακτηριστικής ενέργειας. Αυτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία συχνά ονομάζεται και φθορίζουσα. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X έχουν συγκεκριμένες ενέργειες για κάθε στοιχείο και για αυτό αποτελούν την «ταυτότητα» των στοιχείων. Η χαρακτηριστική αυτή ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο αναλυόμενο δείγμα. Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται μία εφαρμογή του φαινομένου του φθορισμού των ακτίνων-X, η «τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X» (**X-Ray Fluorescence analysis, XRF**) η οποία ακολουθείται στην παρούσα ΔΕ.

Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που προκαλεί τη διέγερση των ατόμων του δείγματος, οι τεχνικές ανάλυσης με φθορισμό διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

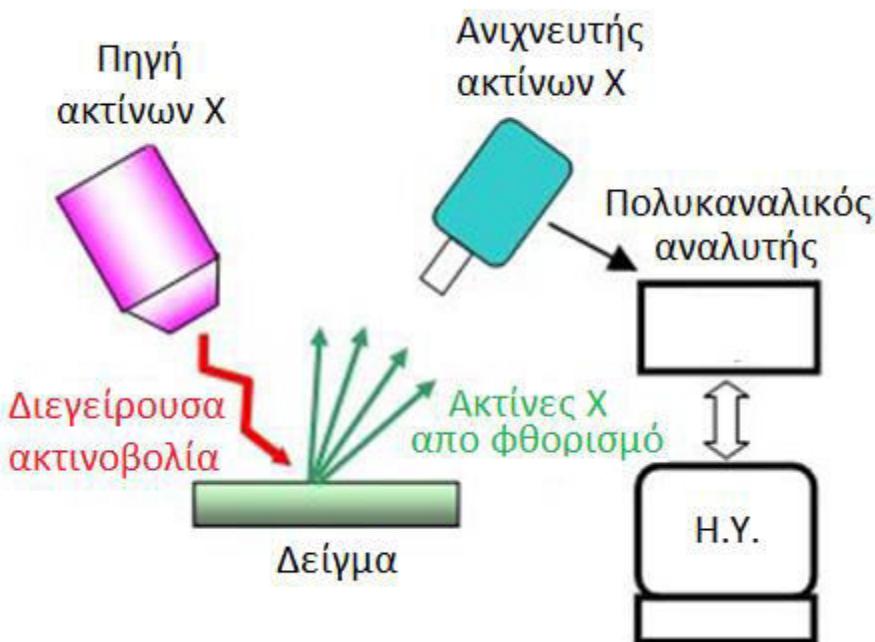
- *XRF (X – Ray Fluorescence)*, όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι ακτίνες-X.
- *PIXE (Particle Induced X-ray Emission)*, όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι φορτισμένα σωματίδια – συνήθως δέσμη σωματιδίων από επιταχυντή.

Ανάλογα με το αν ανιχνεύονται και αξιοποιούνται οι χαρακτηριστικές ενέργειες ή τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας, οι αναλύσεις με XRF χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- την τεχνική *EDXRF (Energy Dispersive XRF)*, στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση της ενέργειας των χαρακτηριστικών ακτίνων-X. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην αρχή διαχωρισμού και ανίχνευσης των χαρακτηριστικών ενέργειών των ακτίνων-X (βλ. Σχήμα 2.2).^[8].

- Την τεχνική *WDXRF* (*Wavelength Dispersive XRF*), στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση του μήκους κύματος των φθοριζουσών ακτινοβολιών. Αυτή η τεχνική στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-X πάνω σε ειδικό κρύσταλλο, η οποία επιτρέπει την εκτίμηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.^[8]

Η παρούσα ΔΕ περιορίζεται στην τεχνική ανάλυσης *EDXRF*, που για λόγους απλότητας στη συνέχεια θα αναφέρεται απλά ως *XRF*.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης φθορισμού ακτίνων X (EDXRF) [Πηγή: Thermo Fischer Scientific]

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X οδηγεί στον ποιοτικό ή/και τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων ή ιχνοστοιχείων που βρίσκονται στο προς ανάλυση δείγμα. Ο ποιοτικός (qualitative) προσδιορισμός επιτυγχάνεται με την ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων-X και την απόδοση των σχηματιζόμενων φωτοκορυφών στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες, οι οποίες εν συνεχείᾳ οδηγούν σε συγκεκριμένα στοιχεία. Ο ποσοτικός (quantitative) προσδιορισμός επιτυγχάνεται με κατάλληλες βαθμονομήσεις και με χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς και καταλήγει στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν ποιοτικά στο δείγμα.

Η τεχνική *XRF* ανήκει στις μη καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης δειγμάτων, αφού το δείγμα δεν υφίσταται καμία αλλαγή στη χημική και ισοτοπική του σύσταση και δεν καθίσταται ραδιενεργό

μετά το πέρας της ανάλυσης. Επίσης, είναι μια προσιτή μέθοδος από οικονομικής απόψεως, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους απόκτησης του απαιτούμενου εξοπλισμού. Ανάλογα με τον διαθέσιμο εξοπλισμό μπορεί να επιτυγχάνονται επίπεδα ανίχνευσης της τάξης λίγων δεκάδων ppm. Τέλος, με την τεχνική XRF αναλύονται τόσο στερεά όσο και υγρά δείγματα, εφόσον το επιτρέπει η γεωμετρία της ανιχνευτικής διάταξης.

2.4 Συνιστώσες μίας διάταξης ανάλυσης XRF

Οι βασικές συνιστώσες από τις οποίες αποτελείται μία διάταξη XRF είναι:

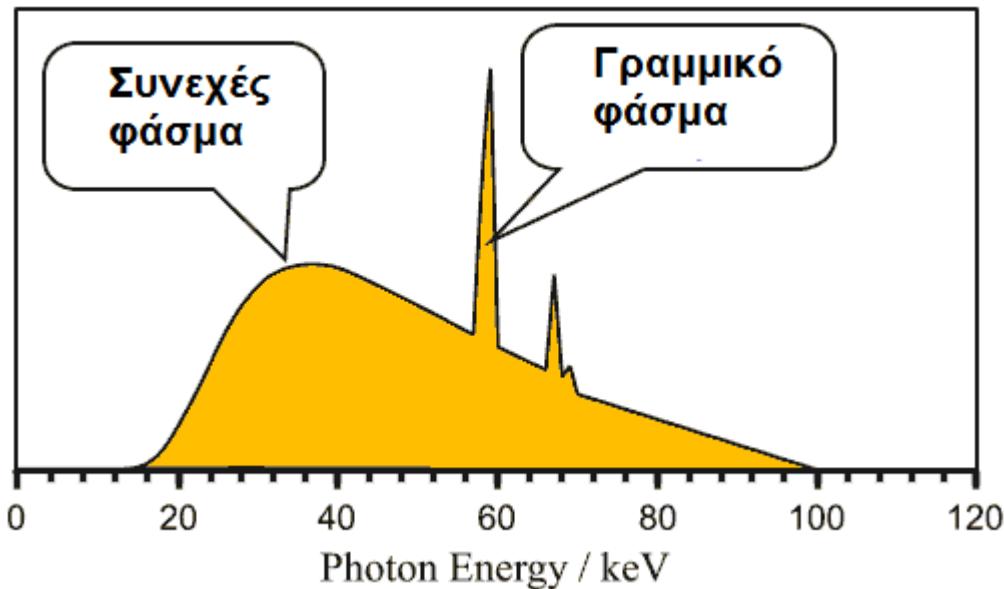
- Η διάταξη παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας-X (μηχανή ακτίνων-X)
- Η ανιχνευτική διάταξη των χαρακτηριστικών ακτίνων-X και συλλογής και επεξεργασίας του φάσματος
- Η κατασκευή συγκράτησης του δείγματος

2.4.1 Διάταξη παραγωγής ακτίνων-X

Η λειτουργία των μηχανών ακτίνων-X στηρίζεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με την ύλη. Μέσα σε μία μηχανή ακτίνων-X εκπέμπονται ηλεκτρόνια από την κάθοδο τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο. Η επιτάχυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο, αλληλεπιδρούν με τα άτομα του υλικού της και χάνουν ενέργεια μέσω μίας σειράς αλληλεπιδράσεων. Καταρχήν, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να υποστούν μη ελαστική σκέδαση. Κατά τις μη ελαστικές σκεδάσεις που γίνονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων της ανόδου, μεταφέρεται σε αυτά ενέργεια. Οι συνηθέστερες μη ελαστικές σκεδάσεις είναι οι συγκρούσεις με τα περιφερειακά ηλεκτρόνια, που συνοδεύονται από μικρή ενεργειακή απώλεια ανά σύγκρουση. Ωστόσο, μερικές φορές οι συγκρούσεις έχουν ως αποτέλεσμα τον ιονισμό της εσωτερικής στιβάδας. Σε αυτή την περίπτωση, ένα ηλεκτρόνιο μιας άλλης στιβάδας συμπληρώνει το κενό, με συνέπεια την εκπομπή μίας ή περισσοτέρων χαρακτηριστικών ακτίνων-X του υλικού της ανόδου. Αυτή η αλληλεπίδραση δημιουργεί τις χαρακτηριστικές αιχμές, ή γραμμικό φάσμα (*linear spectrum*).

Μία άλλη σημαντική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων είναι η επιβράδυνση των ηλεκτρονίων από το ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο του πυρήνα, με συνέπεια την εκπομπή ακτινοβολίας πέδησης, που συνιστά το συνεχές φάσμα (*continuous spectrum*) των ακτίνων-X. Τελικά, το φάσμα των ακτίνων-

X που παράγεται είναι μία επαλληλία του συνεχούς και του γραμμικού φάσματος. Μια χαρακτηριστική μορφή φάσματος μηχανής ακτίνων X φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Παραγόμενο φάσμα μηχανής ακτίνων X

Η μορφή που έχει το παραγόμενο φάσμα εξαρτάται σημαντικά από την τάση που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου της μηχανής ακτίνων X. Για την εφαρμογή αυτής της διαφοράς δυναμικού χρησιμοποιείται τροφοδοτικό υψηλής τάσης. Ένα ενδεικτικό εύρος τιμών τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου που εφαρμόζεται σε μια μηχανή ακτίνων X μιας διάταξης XRF είναι από 5 έως 50 kV.

2.4.2 Ο Ανιχνευτής ακτίνων-X

Ο ανιχνευτής της διάταξης XRF αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα της μέρη, καθώς δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης των φωτονίων που παράγονται κατά τον φθορισμό του αναλυόμενου δείγματος

αλλά και τον διαχωρισμό των ανιχνευόμενων φωτονίων βάσει της ενέργειας τους. Για την εφαρμογή της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί ανιχνευτές πυριτίου λιθίου (συνήθως αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία ως SiLi detectors, βλ. Σχήμα 2.4) υπερυψηλής καθαρότητας, οι οποίοι είναι αποτέλεσμα μιας από τις πιο προσεκτικά ελεγχόμενες διαδικασίες κατασκευής παγκοσμίως. Ο ανιχνευτής ακτίνων-X SiLi είναι αναπόσπαστο μέρος ενός συστήματος ανίχνευσης ακτίνων-X. Οι ανιχνευτές SiLi καλύπτουν ικανοποιητικά ένα φάσμα ενέργειας από μερικές εκατοντάδες eV έως και πολλές δεκάδες keV και χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων φθορισμού ακτίνων-X και PIXE. Επιπλέον, διαθέτουν πολύ διακριτική ικανότητα, δηλαδή ικανότητα διάκρισης φωτονίων παραπλήσιων ενέργειών, ακόμη και για διαφορές της τάξης των 150-200 eV. Σημαντική απαίτηση ενός ημιαγωγού ανιχνευτή είναι η διατήρηση του σε

πολύ χαμηλή θερμοκρασία, κάτι που επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο με παθητικό σύστημα ψύξης υγρού αζώτου (LN2). Μια ανιχνευτική διάταξη με ημιαγωγό ανιχνευτή αποτελείται εν γένει – πέραν του ανιχνευτή – και από τα επιμέρους ηλεκτρονικά συστήματα (πυρηνικά ηλεκτρονικά), τα οποία είναι υπεύθυνα για την καταγραφή και επεξεργασία του ηλεκτρικού σήματος που δημιουργείται από την ανίχνευση της ακτινοβολίας:

- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (High Voltage Power Supply): που είναι απαραίτητο για την τροφοδοσία του ανιχνευτή.
- Προενισχυτής (preamplifier): ο οποίος ενισχύει το χαμηλό ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή πριν τον κυρίως ενισχυτή. Είναι ενσωματωμένος με τον ανιχνευτή για να επιτευχθεί μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου και αποτελεί τη μονάδα προσαρμογής μεταξύ ανιχνευτή (υψηλή αντίσταση) και καλωδίων (χαμηλή αντίσταση).
- Ενισχυτής (amplifier): Πρόκειται για ενισχυτή τύπου παλμών, ο οποίος ενισχύει και διαμορφώνει το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του προενισχυτή, ώστε να αποκτήσει κατάλληλη μορφή για την εν συνεχεία επεξεργασία του σήματος.
- Διαχωριστής ύψους παλμών: δέχεται τους αναλογικούς παλμούς από τον ενισχυτή, απορρύπτοντας όσους είναι εκτός των ορίων που έχουν τεθεί.
- Καταμετρητής: χρησιμοποιείται για την καταγραφή των παλμών που προέρχονται από τον διαχωριστή.
- Αναλογοψηφιακός μετατροπέας: δέχεται το αναλογικό σήμα από τον ενισχυτή και το μετατρέπει σε ψηφιακό σήμα.
- Πολυκαναλικός αναλυτής: Καταγράφει την ψηφιακή πληροφορία που προκύπτει μετά την αναλογοψηφιακή μετατροπή. Συχνά ή μονάδα αυτή διαθέτει ενσωματωμένο ADC. Επικοινωνεί με Η/Υ για μεταφορά τη αποθήκευση και απεικόνιση του φάσματος, μέσω κατάλληλου λογισμικού.

- Μονάδα NIM-BIN: στη μονάδα αυτή συνδέονται όλες οι υπόλοιπες μονάδες.



Σχήμα 2.4 Ημιαγωγός ανιχνευτής SiLi, μια από τις σημαντικότερες συνιστώσες μια διάταξης φθορισμού ακτίνων X [Πηγή: Canberra Inc.]

2.4.3 Λοιπές συνιστώσες μιας διάταξης φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής XRF, πέραν της πηγής ακτίνων X και του ανιχνευτή ακτινοβολίας, είναι δυνατό να χρησιμοποιούνται και μία σειρά ακόμα από συνιστώσες, με στόχο τη ρύθμιση της δέσμης της ακτινοβολίας-X, αλλά και του παραγόμενου φάσματος φθορισμού. Στη συνέχεια παρατίθεται ένας κατάλογος από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες συνιστώσες:

- Φίλτρα πηγής: παρεμβάλλονται μεταξύ της πηγής ακτίνων-X και του δείγματος, ούτως ώστε, είτε απλώς για να μειωθεί το υπόστρωμα (φίλτρα απορρόφησης), είτε για να μειωθεί το υπόστρωμα και να βελτιωθεί ο φθορισμός (φίλτρα φθορισμού). Σε παραγράφους της ΔΕ που ακολουθούν περιγράφονται οι τύποι φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν και κατά την εκπόνηση της ΔΕ.
- Κατευθυντήρας δέσμης (collimator): τοποθετείται στην έξοδο της μηχανής ακτίνων-X (συνηθέστερα), ώστε να περιορίζεται τη γωνία της δέσμης και να περιορίζονται φωτόνια που θα σκεδαστούν εκτός του στόχου, και ενδεχομένως θα κατευθυνθούν προς τον ανιχνευτή.

Επιπλέον των φίλτρων σε μία διάταξη XRF μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνιστώσες όπως δευτερογενείς στόχοι, οι οποίοι διεγείρονται με δέσμη ακτίνων-X και λειτουργούν ως πηγή ακτίνων-X,

εκπέμποντας φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών του υλικού του στόχου. Τα φωτόνια αυτά εν συνεχεία χρησιμοποιούνται ως διεγείρουσα ακτινοβολία.

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος της τεχνικής XRF είναι η ατμόσφαιρα στην οποία πραγματοποιείται η ακτινοβόληση του δείγματος. Συνήθως η ακτινοβόληση γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Υπάρχουν όμως διατάξεις XRF όπου το δείγμα τοποθετείται στο κενό καθώς και διατάξεις όπου το δείγμα τοποθετείται σε περιβάλλον He. Οι διατάξεις υπό κενό ή πληρωμένες με He χρησιμοποιούνται για ανίχνευση φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών, καθώς ο αέρας είναι σημαντικός παράγοντας εξασθένησης για αυτά τα φωτόνια. Στα πλαίσια της ΔΕ δεν χρησιμοποιήθηκαν δευτερογενείς στόχοι, ενώ η ατμόσφαιρα λειτουργίας ήταν αέρας σε ατμοσφαιρική πίεση.

2.5 Η διάταξη (XRF) του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται, με όση λεπτομέρεια κρίνεται απαραίτητο για τις ανάγκες της ΔΕ οι συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, περισσότερα μπορεί να αναζητηθούν σε προηγούμενες ΔΕ. [1]

2.5.1 Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X του ΕΜΠ-ΕΠΤ

Για την παραγωγή ακτίνων-X χρησιμοποιείται θάλαμος ακτίνων-X, με παράθυρο στο πλάι (side window), μοντέλο XTF5011 της εταιρείας Oxford, μέγιστης ισχύος 50 W, με ρυθμιζόμενη τάση λειτουργίας στην περιοχή 4.0-50.0 kV και ρεύμα λειτουργίας στην περιοχή 0-1000 μΑ. Η άνοδος της μηχανής είναι κατασκευασμένη από μολυβδαίνιο (Mo) και η κάθοδος διαθέτει θερμαινόμενο νήμα βιολφραμίου (W). Το σημείο εστίασης (focal spot) της μηχανής ακτίνων-X έχει διαστάσεις 150x70μm. Το πλαϊνό παράθυρο είναι κατασκευασμένο από Be πάχους 0.254 mm. Οι ακτίνες-X εξέρχονται από τη μηχανή υπό την μορφή κωνικής δέσμης γωνίας 22°.

Για την απαγωγή της θερμότητας που παράγεται στην άνοδο κατά την παραγωγή των ακτίνων-X, η θάλαμος της μηχανής περιέχει ειδικό ψυκτικό έλαιο. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η θερμοκρασία στην επιφάνεια της μηχανής δεν θα πρέπει να υπερβεί τους 55°C. Προς αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει η συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω ενός ενσωματωμένου εκ κατασκευής θερμοστοιχείου, καθώς και ενός πρόσθετου θερμοστοιχείου τύπου K επικολλημένου εξωτερικά, με το οποίο γίνεται συνεχής συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας της μηχανής.

Η μηχανή ακτίνων-X θωρακίζεται από ανοξείδωτο ατσάλινο κύλινδρο με στρώμα μολύβδου, οδηγώντας σε ρυθμό έκθεσης λόγω διαρρέουσας ακτινοβολίας μικρότερο των 0.25mR/hr σε απόσταση 2''. Ο θάλαμος ακτίνων-X, ο θάλαμος ψυκτικού ελαίου και η κυλινδρική θωράκιση αποτελούν ένα ενιαίο εκ κατασκευής σύστημα.

Για την παροχή της υψηλής τάσης της μηχανής χρησιμοποιείται τροφοδοτικό της εταιρείας Spellman μοντέλο XPM50P50x2372, με δυνατότητα ρύθμισης της υψηλής τάσης στην περιοχή 4-50 kV και του ρεύματος στην περιοχή 0-1 mA (μέγιστη ισχύς 50W).

Ο έλεγχος της μηχανής ακτίνων-X γίνεται εξ αποστάσεως μέσω ειδικής μονάδας ελέγχου της μηχανής ακτίνων-X που βρίσκεται σε άλλο χώρο για λόγους ασφάλειας των χρηστών. Η μονάδα αυτή κλειδώνει και συνδέεται με δύο λαμπτήρες ερυθρού χρώματος, τοποθετημένους σε κατάλληλες θέσεις, οι οποίοι που προειδοποιούν το χρήστη όταν η διάταξη είναι υπό τάση. Ο ένας λαμπτήρας βρίσκεται στον χώρο των χρηστών της μηχανής και ο άλλος στην είσοδο του χώρου ακτινοβόλησης.

2.5.2 Η ανιχνευτική διάταξη SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Ο ανιχνευτής SiLi (Lithium drifted Si detector) που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ για τις ανάγκες της διάταξης XRF είναι μοντέλο SSL80160 της εταιρείας Canberra Industries, με σειριακό αριθμό s/n 1199903. Πρόκειται για επίπεδο ανιχνευτή (ενεργού) εμβαδού 80 mm^2 με πάχος 5 mm και (ενεργό) διάμετρο 10.1 mm. Είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο πυριτίου (Si) p-τύπου υψηλής ειδικής αντίστασης, στον οποίο έχει διαμορφωθεί δίοδος p-i-n, ως αποτέλεσμα μονόπλευρης διάχυσης ιόντων λιθίου (Li) n-τύπου μέσα στον κρύσταλλο. Ο ανιχνευτής SiLi τροφοδοτείται με ανάστροφη τάση πόλωσης -500 V, όπως προτείνεται από τον κατασκευαστή. Επιπλέον, ο ανιχνευτής είναι απαραίτητο να ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου όταν βρίσκεται υπό υψηλή τάση. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, στο χώρο όπου λειτουργεί η διάταξη απαιτούνται συνθήκες θερμοκρασίας 5-40°C και σχετικής υγρασίας <95% χωρίς συμπύκνωση.

Ο ανιχνευτής SiLi έχει εξαιρετική διακριτική ικανότητα, με εύρος ημίσεως ύψους (FWHM) 160eV στην ενέργεια 5.9 keV του ^{55}Fe , η οποία, σε συνδυασμό με την ικανότητα αποδοτικής ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών (στην περιοχή ενεργειών μερικών δεκαδών keV), τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές XRF.

Η ανιχνευτική διάταξη, περάν του ανιχνευτή SiLi αποτελείται από:

- **Κρυοστάτη:** Πρόκειται για το μοντέλο 7500 της εταιρίας Canberra Industries ο οποίος περιβάλλει τον ανιχνευτή και εξασφαλίζει την ψύξη του. Διαθέτει παράθυρο Be με πάχος

0.025mm, που επιτρέπει τη διέλευση των φωτονίων χαμηλών ενεργειών στον ανιχνευτή. Στον κρυοστάτη είναι ενσωματωμένος ο προενισχυτής της διάταξης, μοντέλο 2008 της εταιρείας Canberra Industries. Η τοποθέτηση του προενισχυτή εντός του κρυοστάτη επιτρέπει την ψύξη του, με συνέπεια τη μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου.

- Δοχείο υγρού αζώτου: Χρησιμοποιείται για την ψύξη του ανιχνευτή. Το υγρό αζώτο έχει ρυθμό κατανάλωσης μικρότερο από 1.8 λίτρα ανά ημέρα, σύμφωνα με τον κατασκευαστή και πληρούται κάθε εβδομάδα.

Η λειτουργία του ανιχνευτή SiLi υποστηρίζεται από τις παρακάτω μονάδες πυρηνικών ηλεκτρονικών (βλ. Σχήμα 2.5):

- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (HV Power Supply): Πρόκειται για το μοντέλο 3102 της Canberra Industries, το οποίο χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του ανιχνευτή με ανάστροφη πόλωση των -500V.
- Ενισχυτής ύψους παλμών: Πρόκειται για το μοντέλο 2025 της Canberra Industries που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και διαμόρφωση του σήματος του προενισχυτή.
- Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: Πρόκειται για το μοντέλο Pocket MCA8000A της εταιρίας Amptek Industries. Συνδέεται με Η/Y μέσω απλής σειριακής θύρας και τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα από το δίκτυο ή από 2 μπαταρίες των 1.5V. Διαθέτει μνήμη 16000 καναλιών.

Η συλλογή και επεξεργασία του φάσματος του πολυκαναλικού αναλυτή γίνεται σε συνδεδεμένο Η/Y εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό της εταιρείας Amptek Industries. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φάσματος ακτίνων X που λαμβάνεται από την ανιχνευτική διάταξη κατά την ανάλυση με τεχνική φθορισμού ακτίνων X φαίνεται στο Σχήμα 2.6.



(α)

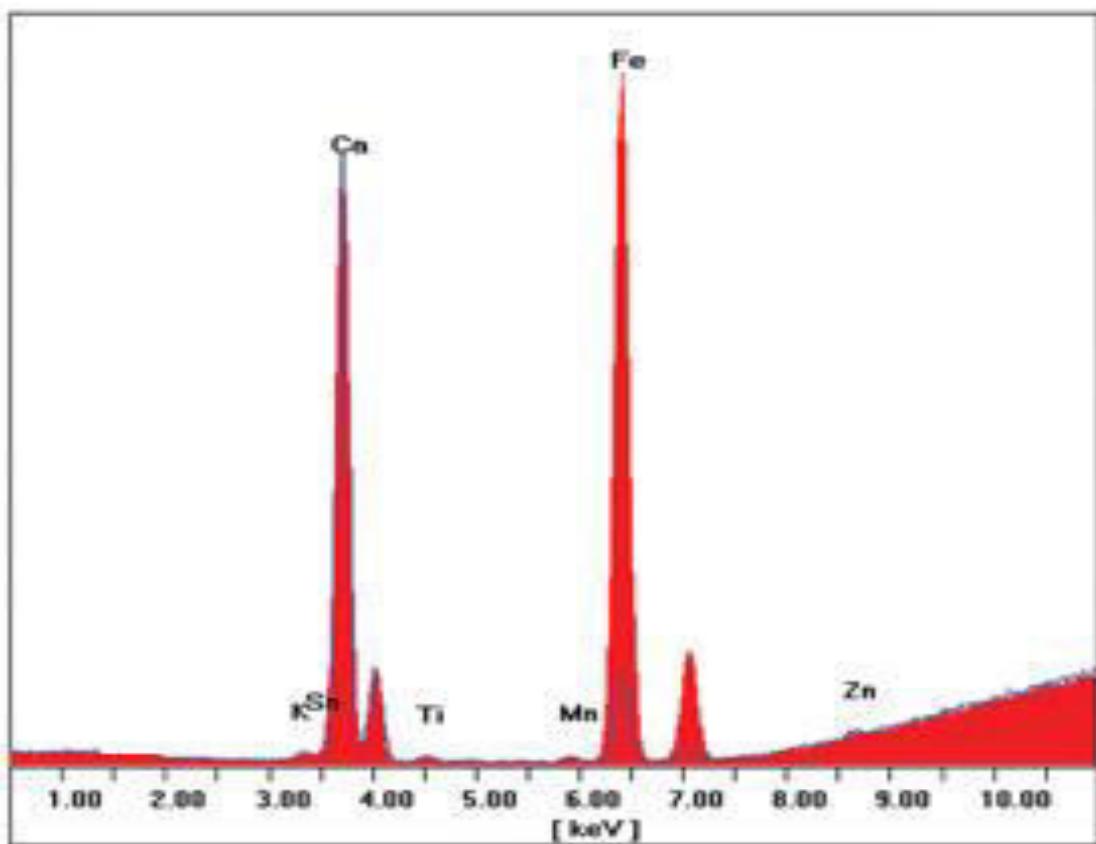


(β)



(γ)

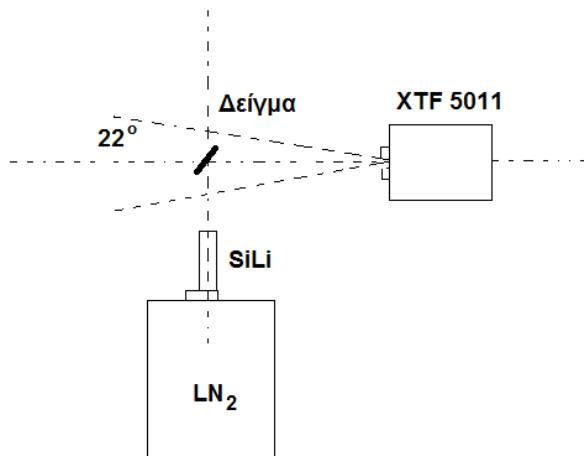
Σχήμα 2.5 (α) Ο ανιχνευτής $SiLi$, με τον προενισχυτή, τον κρυοστάτη και το δοχείο υγρού αζώτου, (β) το παράθυρο Be του ανιχνευτή και (γ) ο ενισχυτής ύψους παλμών (αριστερά), ο ελεγκτής στάθμης αζώτου (μέσο) και το τροφοδοτικό υψηλής τάσης του ανιχνευτή (δεξιά) [Δ.Ε. Βλασσόπουλου, 2013].



Σχήμα 2.6 Δείγμα φάσματος φθορισμού δείγματος με ακτίνες X

2.5.3 Γεωμετρία της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η γεωμετρία ανάλυσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η μηχανή ακτίνων-X βρίσκεται εγκατεστημένη πάνω σε ένα σταθερό εργαστηριακό τραπέζι, έτσι ώστε η εξερχόμενη δέσμη να έχει διεύθυνση οριζόντια. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος πάνω από το δοχείο υγρού αζώτου με το παράθυρο του ανιχνευτή στραμένο προς τα πάνω. Το δοχείο του υγρού αζώτου είναι τοποθετημένο στο πάτωμα. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται υπό κλίση 45° προς το επίπεδο του τραπεζιού, σε τέτοια θέση ώστε αυτό να ακτινοβολείται από τη δέσμη της μηχανής ακτίνων-X και η φθορίζουσα ακτινοβολία από το δείγμα να φτάνει στον ανιχνευτή μέσω μιας οπής διαμέτρου 13cm στην επιφάνεια του τραπεζιού, βλ. Σχήμα 2.5. Το δείγμα τοποθετείται 10cm από τον ανιχνευτή και 15.5cm από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-X. Η συγκρότηση της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7 [5]. Για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, το δείγμα παρασκευάζεται σε μορφή δισκίων (pellets) διαστάσεων Φ38x7mm με χρήση υδραυλικής πρέσας μέσα σε κυλινδρικά κυάθια αλουμινίου, [5].

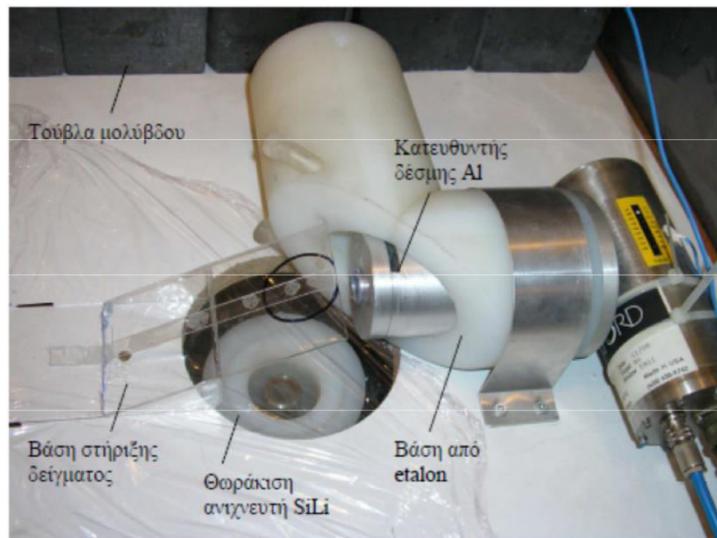


Σχήμα 2.7 Σκαρίφημα της ανιχνευτικής διάταξης XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ

Οι λοιπές συνιστώσες της διάταξης XRF [5], (βλ. Σχήμα 2.9) είναι:

- **Βάση στήριξης του δείγματος (holder)**: Είναι κατασκευασμένη από plexiglass και επιτρέπει τη σταθερή τοποθέτηση του δείγματος υπό γωνία 45°. Το δείγμα τοποθετείται έτσι ώστε η ελεύθερη επιφάνειά του να δέχεται τη δέσμη ακτίνων-X από τη μηχανή και συγχρόνως οι ακτίνες-X που εκπέμπονται από το δείγμα να κατευθύνονται προς στον ανιχνευτή.
- **Κατευθυντής δέσμης (collimator)**: Χρησιμοποιείται προκειμένου να περιορίζεται το πλήθος των ακτίνων-X που φθάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να προέρχονται από το δείγμα. Οι ακτίνες-X αυτές, μετά από σκέδαση στον περιβάλλοντα χώρο, είναι δυνατόν να φτάσουν στον ανιχνευτή, συνεισφέροντας στο συνεχές υπόστρωμα. Αποτελείται από δύο κυλίνδρους μήκους 7.5cm, έναν εξωτερικό από αλουμίνιο και έναν εσωτερικό από plexiglass. Ο κύλινδρος αλουμινίου έχει εξωτερική διάμετρο 60mm και εσωτερική 16mm και τοποθετείται μπροστά από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-X. Στο εσωτερικό του περιέχεται ο δακτύλιος από plexiglass, εξωτερικής διαμέτρου 16mm και εσωτερικής 14.3mm. Ο εσωτερικός δακτύλιος από plexiglass χρησιμοποιείται για αποκοπή των χαρακτηριστικών ακτίνων-X των προσμίξεων του κυλίνδρου από αλουμίνιο. Στα δύο άκρα του κατευθυντή υπάρχουν ειδικές διαμορφώσεις για την τοποθέτηση φίλτρων, [1].
- **Φίλτρα**: Πρόκειται φίλτρα αλουμινίου (Al) υψηλής καθαρότητας πάχους 0.3mm και φίλτρα PVC πάχους 0.02cm, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αποκοπή των φωτονίων χαμηλών ενεργειών του συνεχούς φάσματος της μηχανής και τη μείωση του συνεχούς υποστρώματος του φάσματος στην περιοχή χαμηλών ενεργειών. Τα φίλτρα PVC χρησιμοποιούνται για την εξασθένηση των χαρακτηριστικών από τις προσμίξεις που υπάρχουν στα φίλτρα αλουμινίου. Επιπλέον, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν φίλτρα Zr και φίλτρα Mo τα οποία διατίθενται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την αποκοπή φωτονίων χαμηλών ενεργειών, μείωση του συνεχούς φάσματος και ενίσχυση των χαρακτηριστικών ακτίνων-X του Zr ή του Mo αντίστοιχα. Στα πλαίσια της ΔΕ χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Al και φίλτρα Mo, και η επίδραση τους στις αναλύσεις των φασμάτων περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφ. 6.
- **Θωράκιση ανιχνευτή**: περιβάλλει τον ανιχνευτή θωρακίζοντας τον από ανεπιθύμητη ακτινοβολία κυρίως λόγω σκεδάσεων των ακτίνων-X. Η θωράκιση είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon.
- **Βάση μηχανής ακτίνων-X**: στηρίζει τη μηχανή και τον κατευθυντή δέσμης σταθερά πάνω στο τραπέζι. Είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon και Al.

- Θωράκιση όλης της διάταξης:** Η όλη διάταξη της πηγής ακτίνων-X και του ανιχνευτή (με εξαίρεση τα πυρηνικά ηλεκτρονικά και τη διάταξη ελέγχου της διάταξης) βρίσκεται σε χώρο που έχει διαμορφωθεί σε σχήμα λαβυρίνθου με πλάκες γραφίτη (πάχους ~20cm). Για επιπλέον θωράκιση, μέσα στον λαβύρινθο και προς την πλευρά των χειριστών έχει σχηματισθεί τοίχος από τούβλα μόλυβδου πάχους 5cm, ύψους 20cm και μήκους 30cm γύρω από τη μηχανή ακτίνων-X.



Σχήμα 2.8 Γεωμετρία της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ [Δ.Δ. Ρούνη Π., 2008]

2.6 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Μέχρι την έναρξη της ΔΕ, τα δείγματα τα οποία επρόκειτο να αναλυθούν με την τεχνική φθορισμού XRF στο ΕΠΤ –ΕΜΠ παρασκευάζοντο σε μορφή pellet με χρήση υδραυλικής πρέσας^{[1][2]}. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά απαιτητική και χρονοβόρα, καθώς προϋποθέτει την συνεχή ενασχόληση του ερευνητή, ο οποίος καλείται να κονιοποιήσει τόσο το υλικό του δείγματος όσο και το πρόσθετο συνδετικό υλικό, ενώ συχνά χρειαζόταν περισσότερες από μία δοκιμές για την επιτυχή παρασκευή του δείγματος. Επιπλέον, το δείγμα δεν είχε καμία σταθερότητα και μπορούσε να καταστραφεί με την παραμικρή επαφή. Στα πλαίσια της ΔΕ μελετήθηκε διεξοδικά μια νέα εναλλακτική μέθοδος παρασκευής δειγμάτων, η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στα κεφάλαια 3 και 4, η οποία σκοπό έχει την βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου δείγματος. Πριν όμως περιγραφεί η νέα

τεχνική, στις παραγράφους που ακολουθούν θα περιγραφεί η συμβατική μέθοδος παραγωγής δειγμάτων μέσω πρέσας, όπως υλοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

2.6.1 Παρασκευή δειγμάτων XRF σε μορφή pellets

Για την παρασκευή των δειγμάτων σε μορφή pellets στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιούνται τα παρακάτω υλικά και εξοπλισμός:

- Υδραυλική πρέσα HERZOG, δυναμικότητας έως και 20 t, με την οποία ασκείται η απαραίτητη πίεση για την συμπίεση του υλικού και τη δημιουργία ενός συμπαγούς pellet. Το μοντέλο της πρέσας που χρησιμοποιείται φαίνεται στο Σχήμα 2.9.
- Αλουμινένια κυλινδρικά κυάθια διαστάσεων Φ38x7mm τα οποία χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση του υλικού κατά το πρεσάρισμα και την αποθήκευση, αλλά και για την παραγωγή δειγμάτων σταθερής γεωμετρίας.
- Συνδετικό υλικό (κυτταρίνη), το οποίο διατίθεται σε μορφή δισκίων περίπου 0.2 gr, και χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση του δείγματος. Τα δισκία αρχικά αλέθονται έως ότου πάρουν τη μορφή σκόνης και στη συνέχεια αναμιγνύονται με το προς ανάλυση υλικό.
- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας OHAUS για τη ζύγιση των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή των δειγμάτων.

Η διαδικασία της παρασκευής δειγμάτων pellet αποτελείται από τα παρακάτω βήματα:

- Ζύγιση του προς ανάλυση δείγματος σε εργαστηριακό ζυγό. Το δείγμα πρέπει να βρίσκεται σε λεπτή κοκκομετρία.
- Ζύγιση των δισκίων του συνδετικού υλικού (κυτταρίνη) και άλεσή τους με σκοπό να αποκτήσει λεπτή κοκκομετρία, όμοια με αυτήν του προς ανάλυση δείγματος.
- Καλή ανάμειξη των δύο υλικών.
- Εισαγωγή του αλουμινένιου κυαθίου που θα δεχθεί το δείγμα στην κυλινδρική μήτρα της πρέσας του ΕΠΤ – ΕΜΠ.
- Εισαγωγή του υλικού του δείγματος στη μήτρα.
- Προοδευτική αύξηση της πίεσης του εμβόλου μέχρι την τιμή των 10 tn και παραμονή στην πρέσα για περίπου 60 s.

- Προσεκτική αφαίρεση του δείγματος από τη μήτρα, χρησιμοποιώντας το κατάλληλο έμβολο της πρέσας



Σχήμα 2.9 Υδραυλική πρέσα HERZOG

2.6.2 Παρασκευή δειγμάτων pellets για την παρούσα ΔΕ

Για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ χρησιμοποιήθηκαν δείγματα σε μορφή pellets που είχαν παρασκευασθεί στο πλαίσιο προηγούμενων ΔΕ^{[1][3]} αλλά και δείγματα που παρασκευάσθηκαν στα πλαίσια της ΔΕ. Συγκεκριμένα, χρειάστηκε να παρασκευασθούν δείγματα ιπτάμενης τέφρας, η οποία προήλθε από λιγνιτικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην περιοχή της Μεγαλόπολης. Το υλικό αυτό ήταν διαθέσιμο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ από προηγούμενες ΔΕ^[3] σε κοσκινισμένη μορφή συγκεκριμένης κοκκομετρίας, από 63 έως 123 μμ. Αυτή η κοκκομετρία επιτρέπει την καλή ανάμειξη με το συνδετικό υλικό για την παρασκευή του δείγματος με χρήση πρέσας.

Με βάση τις κατά μάζα αναλογίες που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν στο ΕΠΤ – ΕΜΠ για την παρασκευή δειγμάτων με τη συγκεκριμένη μέθοδο, επιλέχθηκε να παρασκευασθούν δείγματα ιπτάμενης τέφρας με αναλογία: 9.5 g τέφρα και 1.0 g συνδετικό υλικό. Αφού ζυγίσθηκαν τα υλικά σε ζυγό ακριβείας, αναμείχθηκαν σε πορσελάνινο σκεύος με σκοπό την επίτευξη ομοιογενούς μείγματος. Επισημαίνεται πάντως ότι ακόμη και μετά από προσεκτική ανάμειξη, τα δείγματα εμφανίζουν ορατή ανομοιογένεια. Στη συνεχεία, ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται στην παραπάνω παράγραφο, παρασκευάζεται τα δείγματα στην πρέσα.

Τα δείγματα που προέκυψαν παρουσιάζουν δύο σημαντικά προβλήματα. Το πρώτο είναι η ορατή ανομοιογένεια, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί με γυμνό μάτι από τη χρωματική διαφορά μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και συνδετικού υλικού, κάτι που είχε παρατηρηθεί εξ αρχής, από το στάδιο της ανάμειξης των υλικών, όπου ήταν αδύνατον παρά την έντονη ανάμειξη να δημιουργηθεί ομοιογενής σκόνη. Το δεύτερο πρόβλημα που παρατηρήθηκε ήταν αστάθεια της επιφανειακής στρώσης του παραχθέντος δείγματος, από την οποία αποκολλήθηκαν ορισμένα τμήματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, όπου παρουσιάζεται ένα από τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της πρέσας.



Σχήμα 2.10 Ελαττώματα παρασκευής δείγματος πρέσας

Είναι προφανές ότι ένα τέτοιο δείγμα είναι παντελώς ακατάλληλο για ανάλυση με τη μέθοδο XRF. Επιπλέον, ότι το δείγμα αυτό δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για λόγους προστασίας της ανιχνευτικής διάταξης, καθώς υπάρχει σοβαρή πιθανότητα να πέσουν τμήματά του πάνω στον ανιχνευτή.

Η λύση που ακολουθήθηκε και η οποία είχε δοκιμαστεί σε προηγούμενες ΔΕ ήταν η αφαίρεση του υλικού από το κυάθιο, και η επαναχρησιμοποίηση του σε νέο κυάθιο για την Παρασκευή νέου δείγματος. Το δείγμα που προέκυψε αυτή τη φορά διέφερε σημαντικά από το πρώτο. Ήταν οπτικά φανερό ότι ήταν πιο ομοιογενές καθώς ήταν αδύνατο να διακρίνει κανείς τη διαφοροποίηση μεταξύ συνδετικού υλικού και ιπτάμενης τέφρας. Επιπλέον, το δείγμα ήταν – ή τουλάχιστον φαινόταν – πολύ πιο σταθερό και συμπαγές, χωρίς να παρατηρούνται αποκολλήσεις και αφαίρεση υλικού. Το δεύτερο δείγμα που παρασκευάστηκε φαίνεται στο Σχήμα 2.11. Πρέπει πάντως να τονισθεί ότι και στην περίπτωση αυτή δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα ξαφνικής κατάρρευσης του δείγματος πάνω στον ανιχνευτή, όταν το δείγμα θα τοποθετηθεί ανάποδα.



Σχήμα 2.11 Επιτυχής παρασκευή δείγματος ιπτάμενης τέφρας έπειτα από επαναπρεσάρισμα

Με την παραπάνω διαδικασία παρασκευάστηκαν επιτυχώς ακόμη δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας (CMF7 & CMF9), για τη διερεύνηση της επαναληγμότητας της μεθόδου. Και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκαν εμφανείς διαφορές ως προς την εμφάνιση καθώς τα τελικά δείγματα μοιάζουν πανομοιότυπα. Παρά την επιτυχή παρασκευή του δείγματος, σημαντικό είναι να σημειώσουμε πως η διαδικασία αυτή, μαζί με την επανατοποθέτηση του υλικού στην πρέσα για δεύτερη φορά, αυξάνει σημαντικά τον χρόνο παραγωγής του δείγματος και καθιστά τη διαδικασία αυτή ιδιαιτέρως χρονοβόρα και απαιτητική, ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί και η απώλεια υλικού.

Η σύσταση και η μάζα των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της ΔΕ με τη μέθοδο της πρέσας φαίνεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.1 Δείγματα Pellet ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάστηκαν κατά την παρούσα Δ.Ε.

Ημ/νία	Ονομασία δείγματος	Είδος υλικού	Συνολική Μάζα [g]	Μάζα Ιπτάμενης τέφρας [g]	Μάζα κυτταρίνης [g]	Μάζα κυαθίου [g]
20/5/16	CMF7	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	11.2230	8.2920	1.2430	1.6880
26/5/16	CMF9	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	11.2303	8.3009	1.2414	1.6880

Όπως θα φανεί στο 6^ο Κεφάλαιο, για την ποσοτική ανάλυση των παραπάνω δειγμάτων τέφρας χρησιμοποιήθηκαν:

- δείγμα υπό μορφή pellet που είχε παρασκευασθεί με την παραπάνω διαδικασία από την πιστοποιημένη ιπτάμενη τέφρα 1633 του NIST (National Institute of Standards, USA) στο πλαίσιο της ΔΕ^[3]
- δείγματα υπό μορφή pellet που είχαν παρασκευασθεί με την παραπάνω διαδικασία από πρότυπα υλικά (οξείδια, άλατα κλπ) στο πλαίσιο της ΔΕ^[1].

Η σύσταση των δειγμάτων αυτών παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.3 Σύσταση πρότυπων δειγμάτων pellet^[1]

Ονομασία Δείγματος	Είδος υλικού δείγματος	Μάζα υλικού Δείγματος [g]	Μάζα συνδετικού υλικού [g]
CAO	CaCO ₃	8.1665	2.3649
FEO	Fe ₂ O ₃	9.8224	2.9575
SRO	SrCO ₃	10.0039	3.0040
TIO	TiO	9.8408	2.9580
CUO	CuO	9.8664	2.9550
ZNO	ZnO	9.8393	2.9613
CNFA23	Πιστοποιημένη Ιπτάμενη τέφρα 1633 NIST	9.8958	2.9428

2.6.3 Προβλήματα που παρουσιάζουν τα δείγματα σε μορφή pellets κατά την ανάλυση XRF

Η μέθοδος παρασκευής δειγμάτων με πρέσα, όπως περιγράφηκε στις παραπάνω παραγράφους, παρότι έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως την χρήση απλών υλικών και τα απλά βήματα παρουσιάζει μερικά σημαντικά μειονεκτήματα για τη χρήση στην ανάλυση XRF. Τα κυριότερα μειονεκτήματα για την ανάλυση με την τεχνική XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι συνοπτικά:

- Αποκόλληση υλικού από την επιφάνεια του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, κάτι που έχει αυξημένη πιθανότητα ρύπανσης ή και καταστροφής της ανιχνευτικής διάταξης λόγω πτώσης υλικού στον ανιχνευτή SiLi.
- Αναξιοπιστία, καθώς δεν είναι πάντα βέβαιο ότι η παρασκευή του δείγματος θα είναι επιτυχής.
- Απαίτηση σχετικά μεγάλης ποσότητας υλικού δείγματος, η οποία δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη.
- Ανομοιογένεια δείγματος λόγω ατελούς ανάμειξης και διαφορετικής σύστασης του υλικού του δείγματος και του συνδετικού υλικού. Η ανομοιογένεια αυτή μπορεί να είναι ορατή και με γυμνό οφθαλμό.
- Αυταπορρόφηση των παραγόμενων μέσα στο δείγμα χαρακτηριστικών ακτίνων-X λόγω αυξημένου πάχους του δείγματος.
- Χρονοβόρα και απαιτητική διαδικασία παραγωγής και ενδεχόμενη απώλεια υλικού κατά την παρασκευή ενός δείγματος ειδικά εάν χρειαστεί αυτή να επαναληφθεί .

Τα παραπάνω μειονεκτήματα οδήγησαν στην αναζήτηση από το ΕΠΤ-ΕΜΠ εναλλακτικών μεθόδων παρασκευής δειγμάτων για ανάλυση με φθορισμό ακτίνων- X και στην προμήθεια του εξειδικευμένου εξοπλισμού που περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

2.7 Βασικά σενάρια ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X στο ΕΠΤ – ΕΜΠ

Όπως είναι γνωστό, η πιθανότητα ιονισμού μίας συγκεκριμένης στιβάδας του ατόμου και κατ' επέκταση η πιθανότητα εκπομπής συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ακτίνων-X από το άτομο, εξαρτάται από την ενέργεια της ιοντίζουσας ακτινοβολίας, η οποία στην περίπτωση της τεχνικής XRF είναι οι ακτίνες-X της πηγής. Για το λόγο αυτό, και προκειμένου να γίνει βελτιστοποίηση της εκπεμπόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από τα διάφορα στοιχεία που υπάρχουν μέσα στο δείγμα που αναλύεται, πρέπει να επιλέγεται κάθε φορά η κατάλληλη ενέργεια των ακτίνων-X, ανάλογα με τον

Ατομικό Αριθμό του στοιχείου ή ιχνοστοιχείου που πρόκειται να ανιχνευθεί. Έτσι, για τον προσδιορισμό των στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε ένα δείγμα πραγματοποιείται κάθε φορά ακτινοβόληση με συγκεκριμένο κάθε φορά «σενάριο ακτινοβόλησης» (πχ. συνδυασμός Υψηλής Τάσης στη μηχανή ακτίνων-X, ρεύματος και φίλτρων στην έξοδο της μηχανής. Στο παρελθόν αφού μελετήθηκαν διεξοδικά οι δυνατότητες ανάλυσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, είχαν επιλεγεί τελικά πέντε «σενάρια ακτινοβόλησης» τα οποία και είχαν προταθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων ιχνοστοιχείων σε ένα δείγμα. Έτσι, για κάθε ιχνοστοιχείο χρησιμοποιείτο το σενάριο το οποίο είχε κριθεί ως βέλτιστο για τον προσδιορισμό του. Τα σενάρια αυτά παρουσιάζονται ομαδοποιημένα στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 2.3 Βασικά σενάρια ακτινοβόλησης με τη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ [1][2][3]

Σενάρια	Στοιχεία που ανιχνεύονται
15kV, 1 φίλτρο Al	Ca , Ti , V , Mn , Fe , Cu , Zn
25kV, 6 φίλτρα Al	As , Pb , Rb , Sr , Hg
30kV, φίλτρο Zr	Sb, Pb , Rb , Sr , Hg
50kV, 18 φίλτρα Al	Cs , Ba
50kV, φίλτρο Zr	Ba, Ag

Στην παρούσα ΔΕ όπως θα περιγραφεί αναλυτικά στο 6^ο Κεφάλαιο, διερευνήθηκαν ορισμένα από αυτά τα σενάρια, αλλά δοκιμάστηκαν και καινούρια όπως το σενάριο με Υψηλή Τάση 30kV σε συνδυασμό με τη χρήση φίλτρων Mo.

2.8 Λογισμικό ανάλυσης φασμάτων ακτίνων-X στο ΕΠΤ – ΕΜΠ

Για την ανάλυση των φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X που συλλέγονται στον ανιχνευτή κατά την ακτινοβόληση των δειγμάτων, στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιείτο μέχρι την έναρξη της ΔΕ το λογισμικό WinQXAS (Quantitative X-ray Analysis System for Windows), το οποίο είναι η πλέον πρόσφατη ελεύθερη έκδοση του λογισμικού ανάλυσης φασμάτων AXIL [2]. Οι λειτουργίες και ο χειρισμός του προγράμματος WinQXAS περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενη ΔΕ [Δ.Ε. Βαρδαβά Αικ., 2008]. Το λογισμικό αυτό είχε αρχικά αναπτυχθεί υπό την αιγίδα του ΔΟΑΕ (1987-1994) και έκτοτε συνεχώς βελτιώνεται. Η έκδοση WinQXAS του λογισμικού ανάλυσης λειτουργεί παραθυρικά και μολονότι είναι πιο φιλική προς το χρήση, από την παλιότερη έκδοση QXAS του AXIL, δεν

περιλαμβάνει ορισμένες λειτουργίες όπως π.χ. η διόρθωση της επιφάνειας φωτοκορυφής (peakshape correction). Για το λόγο αυτό στο ΕΠΤ-ΕΜΠ συχνά επιλεγόταν στο παρελθόν η χρήση της έκδοσης QXAS του λογισμικού [1], η οποία λειτουργεί σε περιβάλλον MS-DOS και περιλαμβάνει ορισμένες επιπρόσθετες δυνατότητες, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να επιφέρει σημαντική βελτίωση στα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Βασικό μειονέκτημα της έκδοσης QXAS η οποία χρησιμοποιήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για αναλύσεις δείγματος Άσκησης Διασύγκρισης (Intercomparison) του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency [1] είναι ότι είναι δύσκολο στη χρήση με αποτέλεσμα να καθιστά χρονοβόρες τις τυχόν δοκιμές και διορθώσεις π.χ. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι συντελεστές ευαισθησίας που προκύπτουν από την ανάλυση πρότυπων δειγμάτων πρέπει να εισάγονται κάθε φορά στο αριθμητικό αρχείο το οποίο χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση άγνωστου δείγματος. Για τους λόγους αυτούς το ΕΠΤ-ΕΜΠ προχώρησε στη διάρκεια της ΔΕ στην προμήθεια της πλέον πρόσφατης και εμπορικής έκδοσης B-AXIL (προμηθευτής ήταν η εταιρεία BRIGHTSPEC), η οποία λειτουργεί σε παραθυρικό περιβάλλον, έχει ενσωματώσει όλες τις δυνατότητες ανάλυσης φωτοκορυφών και είναι πολύ πιο φιλική στο χρήστη. Όλες οι ποσοτικές αναλύσεις των δειγμάτων στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ έγιναν με χρήση του λογισμικού αυτού B-AXIL, το οποίο παρουσιάζεται στο 5^o Κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας.

Κεφάλαιο 3

Παρασκευή δειγμάτων XRF με σύντηξη βορικών αλάτων

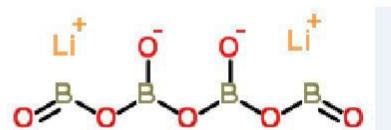
3.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη για καλύτερη ποιότητα δειγμάτων (ομοιογένεια, ποιότητα επιφάνειας, επαναληψιμότητα, σταθερότητα κλπ) ειδικά στην περίπτωση αναλύσεων με την τεχνική XRF απαιτεί συνεχή προσπάθεια βελτίωσης και τυποποίησης της σχετικής διαδικασίας. Όπως έχει ήδη φανεί στο προηγούμενο Κεφάλαιο, ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι η ομοιογένεια των δειγμάτων. Τα στερεά δείγματα που παράγονται από την πρέσα (pellets) δεν εξασφαλίζουν πάντοτε την επιθυμητή ομοιογένεια και συνήθως εμφανίζουν και άλλες αδυναμίες, όπως αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.6.3 του 2^{ου} Κεφαλαίου. Στην προσπάθεια αντιμετώπισης των προβλημάτων αυτών, το ΕΠΤ-ΕΜΠ στράφηκε στην τεχνική παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη του υλικού μαζί με βορικά άλατα και προχώρησε στην προμήθειας της σχετικής ειδικής συσκευής. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά αυτή η τεχνική, ο εξοπλισμός που έχει στη διάθεσή του πλέον το ΕΠΤ-ΕΜΠ και οι βασικές λειτουργίες του.

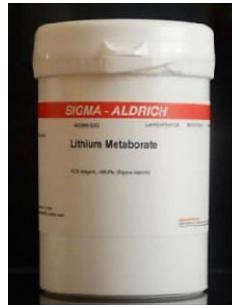
3.2 Σύντηξη με βορικά άλατα

Ο όρος «σύντηξη» είναι ένας ευρύς όρος που αναφέρεται στην τήξη διαφόρων ουσιών που έχουν προηγουμένως αναμειχθεί. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ο όρος αυτός δεν αφορά την πυρηνική σύντηξη, κατά την οποία έχουμε συνένωση ελαφρών πυρήνων και δημιουργία ενός βαρύτερου πυρήνα. Στα πλαίσια της ΔΕ ο όρος σύντηξη χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την περιγραφή του φαινομένου της τήξης ουσιών που έχουν αναμειχθεί. Η τεχνική της σύντηξης έχει συνήθως στόχο την μετατροπή στερεών δειγμάτων σε σύνθετα υλικά, τα οποία διευκολύνουν τη διαδικασία ανάλυσης τους. Το τελικό αποτέλεσμα της σύντηξης μπορεί να είναι είτε ένα υγρό διάλυμα, είτε ένα στερεό (ημι)- διάφανο υλικό.

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές σύντηξης είναι η σύντηξη με χρήση βορικών αλάτων. Τα βορικά άλατα που κυρίως χρησιμοποιούνται σήμερα είναι δύο: Το **Μεταβορικό Λίθιο** (Lithium Metaborate, βλ. Σχήμα 3.1), με μοριακό τύπο LiBO_2 και το **Τετραβορικό Λίθιο** (Lithium Tetraborate, βλ. Σχήμα 3.2), με μοριακό τύπο $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$..



Σχήμα 3.1 Τετραβορικό λίθιο



Σχήμα 3.2 Μεταβορικό λίθιο

Το σημαντικό πλεονέκτημα που προσφέρει η χρήση των παραπάνω ουσιών ως συστατικά σύντηξης είναι το γεγονός ότι τα βορικά άλατα – ως τήγματα – μπορούν να διαλύσουν παρά πολλά διαφορετικά ήδη υλικών. Μερικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι: ορυκτά, κεραμικά υλικά, σκωρία και τσιμέντα.

Η διαδικασία της σύντηξης ξεκινά αρχικά με ένα μείγμα του προς διάλυση υλικού και βορικών αλάτων σε στερεή μορφή και σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το μείγμα θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, μεταξύ 800 °C και 1100 °C, οπότε τα βορικά άλατα τήκονται, επιτρέποντας τη διάλυση του στερεού υλικού. Έτσι, παράγεται ένα διάλυμα του προς ανάλυση υλικού σε τήγμα βορικών αλάτων. Στη συνέχεια, εάν το διάλυμα ψυχθεί αργά, στερεοποιείται παράγοντας ένα ομογενές, στερεό, υαλώδες δοκίμιο, συνήθως διαφανές (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3 Στερεό δείγμα σύντηξης βορικών αλάτων

Το δοκίμιο αυτό, κυρίως λόγω της ομοιγένειας του, είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την ανάλυση με την τεχνική XRF. Εναλλακτικά, το τήγμα μπορεί να διοχετευθεί σε υδατικό διάλυμα οξέος, όπου η ταχεία ψύξη οδηγεί στη διάσπαση του σε μικρά σωματίδια, ικανά να διαλυθούν. Αυτή η διαδικασία γίνεται με σκοπό κυρίως την παραγωγή ενός διαλύματος που ενδείκνυται για ανάλυση με άλλες τεχνικές, όπως αυτή της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) ή της φασματοσκοπίας εκπομπής επαγόμενου πλάσματος (ICP).

3.2.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή της τεχνικής

Η προετοιμασία δειγμάτων με τεχνική σύντηξης βορικών αλάτων πρωτεφαρμόστηκε τον 1957 από τον F. Claisse^[9]. Γρήγορα διαπιστώθηκε η δυνατότητα της τεχνικής αυτής ως προς τη βελτίωση της ομοιογένειας των προς ανάλυση δειγμάτων. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε τετραβορικό νάτριο, με μοριακό τύπο $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ενώ οι ποσότητα του στερεού δείγματος προς ανάλυση αποτελούσε μόνο το 1 % κ.β. του τελικού παραγόμενου υάλινου δείγματος, με το υπόλοιπο 99 % να αποτελείται από το βορικό άλας. Στην πορεία η δυνατότητα ανίχνευσης χαμηλών ενεργειών με την τεχνική XRF έκανε δυνατή την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτίνων X του νατρίου, οπότε η χρήση βορικών αλάτων που περιέχουν νάτριο μειώθηκε γιατί δημιουργούσε πρόβλημα, τόσο στον ποσοτικό προσδιορισμό του νατρίου, όσο και του καλίου το οποίο εκπέμπει φωτόνια σε κοντινές χαρακτηριστικές ενέργειες. Η εισαγωγή του τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)^[10] έδωσε λύση στο πρόβλημα αυτό, ενώ επιπλέον βελτίωσε δραστικά τη διαλυτότητα. Πλέον, το τελικό παραχθέν υαλώδες δείγμα μπορούσε να περιέχει έως και 25% κατά βάρος στερεού δείγματος. Περαιτέρω βελτίωση ήρθε με χρήση μεταβορικού λιθίου (LiBO_2) σε συνδυασμό με το τετραβορικό λίθιο^[11] καθιστώντας τη διαδικασία της σύντηξης με βορικά άλατα πιο αξιόπιστη και διευρύνοντας την ποικιλία των στέρεων υλικών που μπορούσαν να διαλυθούν.

3.3 Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση XRF με σύντηξη με βορικά άλατα

Κάθε διάταξη σύντηξης βορικών αλάτων απαιτεί την ύπαρξη μιας συσκευής σύντηξης και των κατάλληλων σκευών που τη συνοδεύουν, καθώς και τη χρήση αναλώσιμων υλικών για την επίτευξη της σύντηξης, όπως τα βορικά άλατα. Στις παρακάτω παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά ο ρόλος και η χρησιμότητα των συνιστώσων αυτών στην διαδικασία της σύντηξης.

3.3.1 Η συσκευή σύντηξης

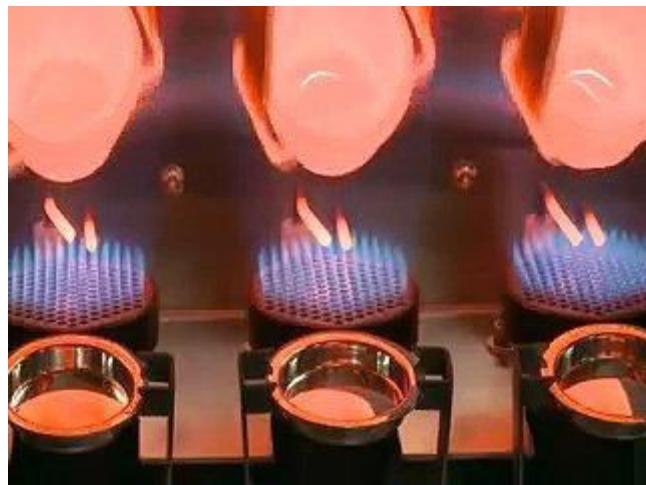
Ο σκοπός που εξυπηρετεί μια συσκευή σύντηξης με βορικά άλατα είναι πρωτίστως η θέρμανση του μείγματος μέχρι να δημιουργηθεί το τήγμα. Η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται

αυτό εξαρτάται από το είδος ή τα είδη των βορικών αλάτων, αλλά γενικά κυμαίνεται από 800 °C έως 1100 °C. Το μείγμα σε μια συσκευή σύντηξης βρίσκεται σε ένα σκεύος που ονομάζεται **χωνευτήριο**, μέσα στο οποίο γίνεται η πλήρης ανάμειξη τους με τη στερεά ουσία που πρόκειται να αναλυθεί και η τήξη. Αφού ολοκληρωθεί η τήξη και η διάλυση το τήγμα οδηγείται σε ένα **καλούπι (κυάθιο)**, οπού ψύχεται, στερεοποιείται και παίρνει την τελική του μορφή, συνήθως δισκοειδή. Η συσκευή συνήθως έχει τη δυνατότητα αυτοματοποιημένης χύτευσης του τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι. Επιπροσθέτως, οι μηχανές σύντηξης που κυκλοφορούν στο εμπόριο διαθέτουν σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας, το οποίο δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να ορίσει εκ των προτέρων το χρόνο και την ταχύτητα με την οποία θερμαίνεται και ψύχεται το μείγμα. Ένα αντιπροσωπευτικό δειγμα συσκευής σύντηξης φαίνεται στο Σχήμα 3.4 .



Σχήμα 3.4 Τυπική μορφή συσκευής σύντηξης βορικών αλάτων του εμπορίου.

Οι κυριότερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφόρων μηχανών που είναι διαθέσιμες σήμερα είναι δύο. Η πρώτη αφορά την πηγή θερμότητας. Η θερμότητα που απαιτείται για τη θέρμανση του μείγματος προέρχεται είτε από καύση αερίων καυσίμων είτε από ηλεκτρική αντίσταση. Στο Σχήμα 3.5 μπορεί κάνεις να παρατηρήσει τη λειτουργία μιας συσκευής σύντηξης με αέριο καύσιμο κατά το στάδιο της θέρμανσης.



Σχήμα 3.5 Συσκευή σύντηξης με αέριο καύσιμο

Ο δεύτερος παράγοντας διαφοροποίησης των μηχανών σύντηξης αφορά την παραγωγικότητα. Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται, μια συσκευή μπορεί να έχει τη δυνατότητα παράλληλης προετοιμασίας πολλών δειγμάτων. Τέτοιες μηχανές συνήθως διαθέτουν από 3 έως 6 θέσεις παράλληλης σύντηξης. Η επιλογή σχετίζεται καθαρά με το είδος και τις ανάγκες που η συσκευή καλείται να ικανοποιήσει. Σε περιβάλλοντα βιομηχανικά, όπως εργοστάσια (π.χ. τσιμεντοβιομηχανίες), όπου οι ανάγκες ποιοτικού ελέγχου είναι μεγάλες, προτιμάται μια συσκευή πολλαπλών θέσεων. Αντίθετα, για ερευνητική και εργαστηριακή χρήση όπου δεν υπάρχει η ανάγκη προετοιμασίας μεγάλου αριθμού δειγμάτων, συνήθως προτιμώνται μηχανές μίας μόνο θέσης σύντηξης. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται τα δύο διαφορετικά είδη μηχανών σύντηξης.



Σχήμα 3.6 (Αριστερά) Συσκευή σύντηξης μίας θέσης (Δεξιά) Συσκευή σύντηξης 6 θέσεων

Τα σκεύη που χρησιμοποιούνται κατά διαδικασία της σύντηξης, το καλούπι και το χωνευτήριο παίζουν σημαντικό ρόλο. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους είναι κράμα λευκόχρυσου και χρυσού (Pt – 5% Au). Το κράμα αυτό έχει επιλεγεί για την πολύ χαμηλή αντιδραστικότητα με άλλα στοιχεία, την αντοχή και μακροζωία του και την υψηλή του θερμική αγωγιμότητα. Στο Σχήμα 3.7 φαίνεται ένα ζεύγος χωνευτηρίου και καλουπιού κατασκευασμένα από κράμα Pt – 5% Au.



Σχήμα 3.7 (Αριστερά) Χωνευτήριο (Λεξιά) Καλούπι

Παρόλα αυτά, απαιτείται προσοχή στο χειρισμό, ειδικά στην περίπτωση που το υλικό που πρόκειται να αναλυθεί περιέχει μεταλλικά στοιχεία τα οποία δεν έχουν οξειδωθεί, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν ζημία στο χωνευτήριο. Στην περίπτωση που υπάρχουν μη οξειδωμένα μεταλλικά στοιχεία στη στερεά ουσία προιγείται κατάλληλη διαδικασία ώστε να οξειδωθούν πλήρως όλα τα μεταλλικά στοιχεία, όπως για παράδειγμα σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη σύντηξη.

Το χωνευτήριο έχει συνήθως τη μορφή κυαθίου, στο οποίο γίνεται αρχικά η ζύγιση και ανάμειξη των υλικών της σύντηξης από τον χρήστη και στη συνέχεια η τήξη και η διάλυση της στερεάς ουσίας στο τήγμα από τη συσκευή. Στο Σχήμα 3.8 απεικονίζονται διάφορες μορφές χωνευτηρίων.



Σχήμα 3.8 Γεωμετρίες χωνευτηρίων

Το καλούπι (κυάθιο) συνήθως έχει κυλινδρική μορφή, με αποτέλεσμα το παραγόμενο δείγμα να έχει τη μορφή υάλινου δισκίου με πάχος μόλις μερικά χιλιοστά. Τα καλούπια διατίθενται σε διάφορες διαμέτρους, ανάλογα με τον κατασκευαστή και τη συσκευή, αλλά γενικά κυμαίνονται μεταξύ των τιμών $\varnothing 28$ mm έως $\varnothing 42$ mm, με πιο διαδεδομένη τιμή αυτή των 32 mm. Στο Σχήμα 3.9 δίνεται μια τυπική μορφή καλουπιού από λευκόχρυσο καθώς και το τελικό παραγόμενο δείγμα.



Σχήμα 3.9 Καλούπι λευκόχρυσου και παραγόμενο δείγμα

3.3.2 Τα βορικά άλατα

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων που εξετάζεται βασίζεται πρωτίστως στα βορικά άλατα και στις ιδιότητες τους. Τα δυο πιο διαδεδομένα είδη βορικών αλάτων είναι αυτά του λιθίου, συγκεκριμένα το τετραβορικό ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και μεταβορικό (LiBO_2) λίθιο.

Το τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) έχει το υψηλότερο σημείο τήξης εκ των δύο, στους 920°C και αποτελεί πιθανότατα το πιο διαδεδομένο βορικό άλας για την προετοιμασία δειγμάτων XRF με σύντηξη. Παρόλα αυτά, η εμπειρία έχει δείξει ότι δεν ενδείκνυται η αποκλειστική χρήση τετραβορικού λιθίου, η οποία πολλές φορές οδηγεί σε ανεπιτυχή αποτελέσματα. Επιπλέον, το τετραβορικό λίθιο, σε μορφή τήγματος παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα, περιορίζοντας έτσι την ποσότητα του δείγματος που μπορεί τελικά να αναλυθεί, κάτι που έχει άμεσο αντίκτυπο στα κατώτερα επίπεδα ανίχνευσης των ιχνοστοιχείων που περιέχονται στο υλικό.

Το μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) έχει χαμηλότερο σημείο τήξης, στους 850°C , άλλα η σημαντικότερη του ιδιότητα είναι η αρκετά μεγάλη ικανότητα διάλυσης κάθε είδους ανόργανου υλικού. Η ιδιότητα του αυτή το κάνει μια πολύ αποτελεσματική προσθήκη, σε συνδυασμό με το τετραβορικό λίθιο, στο μείγμα της σύντηξης. Η προσθήκη του μεταβορικού λιθίου στο μείγμα αυξάνει τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να διαλυθεί και δίνει πιο αξιόπιστα και επιτυχή αποτελέσματα προετοιμασίας δειγμάτων.

Τέλος, άλλα είδη βορικών αλάτων που χρησιμοποιούνται συμπεριλαμβάνουν το μεταφωσφορικό νάτριο (NaPO_3) και το τετραβορικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Τα βορικά άλατα αυτά προσφέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σύντηξης, όμως τα παραγόμενα δείγματα απαιτούν προσεκτική διαχείριση και φύλαξη, κυρίως λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητας των υλικών αυτών. Στα πλαίσια της ΔΕ θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τους δυο προαναφερθέντες τύπους βορικών αλάτων λιθίου.

3.3.3 Πρόσθετα Υλικά κατά τη διαδικασία σύντηξης με βορικά άλατα

Για την περαιτέρω βελτίωση της διαδικασίας της σύντηξης χρησιμοποιούνται πολλές φορές πρόσθετα συστατικά, τα οποία προσδίδουν στο μείγμα συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες. Ένα από τα βασικότερα πρόσθετα συστατικά είναι ουσίες που ονομάζονται **non-wetting agents**. Οι ουσίες αυτές προστίθενται στο μείγμα βορικών αλάτων και στερεάς ουσίας πριν τη έναρξη της σύντηξης και βοηθούν στην εύκολη μεταφορά του τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι, κατά το στάδιο της χύτευσης. Γενικότερα, οι ουσίες που προσδίδουν την ιδιότητα αυτή στο τήγμα είναι τα άλατα αλογόνων, και ειδικότερα τα άλατα βρωμίου (Br) και ιωδίου (I). Οι ουσίες αυτές μπορούν να προστεθούν στο μείγμα είτε σε στερεή κρυσταλλική μορφή, είτε σε μορφή υδατικού διαλύματος. Παραδείγματα ουσιών που λειτουργούν ως non-wetting agents είναι οι χημικές ενώσεις LiI , LiBr , NaI , KI , CsI , NaBr . Από αυτές, πιο διαδεδομένες είναι αυτές που περιέχουν λίθιο, και ειδικότερα το LiBr , το οποίο έχει τη σταθερότερη συμπεριφορά κατά τη διαδικασία της σύντηξης λόγω του υψηλού του σημείου βρασμού (1265°C). Στα πλαίσια της ΔΕ μελετήθηκε πειραματικά η συμπεριφορά τόσο του LiI όσο και του LiBr ως non-wetting agents, όπως περιγράφεται στο 4^ο Κεφάλαιο.

Άλλα πρόσθετα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τη σύντηξη είναι **Οξειδωτικές ουσίες** για την οξείδωση δειγμάτων που δεν είναι (πλήρως) οξειδωμένα για την καλύτερη ανάμειξή τους με τα βορικά άλατα. Οξειδωτικές ουσίες δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή δειγμάτων στην παρούσα ΔΕ.

3.4 Παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων στο ΕΠΤ - ΕΜΠ

Λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων σε σχέση με την συμβατική μέθοδο παρασκευής δειγμάτων για XRF που παρουσιάστηκε στο 2^ο Κεφάλαιο, το ΕΠΤ – ΕΜΠ προμηθεύτηκε το 2014 μια σύγχρονη συσκευή σύντηξης. Πρόκειται για τη συσκευή σύντηξης **Katanax K1 Prime**, η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της ΔΕ για την προετοιμασία μιας σειράς δειγμάτων με τη μέθοδο της σύντηξης βορικών αλάτων. Η συσκευή αυτή κατασκευάζεται με κυριότερο στόχο τη χρήση σε εργαστηριακή κλίμακα, καθώς

διαθέτει μόνο μία θέση σύντηξης και επιτυγχάνει την θέρμανση του μείγματος με τη χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων. Οι επιμέρους λειτουργίες και χαρακτηριστικά της συσκευής περιγράφονται παρακάτω στην παράγραφο 3.5 αναλυτικά. Στο Σχήμα 3.10 απεικονίζεται η συσκευή σύντηξης του ΕΠΤ – ΕΜΠ.



Σχήμα 3.10 Συσκευή σύντηξης Katanax K1 Prime του ΕΠΤ - ΕΜΠ

Εκτός από τη συσκευή χρησιμοποιήθηκαν τα απαραίτητα αναλώσιμα για την επίτευξη της σύντηξης, που διέθετε το ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως τα βορικά άλατα τετραβορικό λίθιο $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και μεταβορικό λίθιο LiBO_2 καθώς και υδατικό διάλυμα ιωδιούχου λιθίου LiI ως non wetting agent. Η προμήθεια όλων αυτών των αναλωσίμων έγινε από τον κατασκευαστή της συσκευής.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων πέραν της συσκευής σύντηξης **Katanax K1 Prime** η οποία παρουσιάζεται με λεπτομέρεια στην παράγραφο που ακολουθεί, χρησιμοποιήθηκαν:

- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας: Για τη ζύγιση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη προετοιμασία των δειγμάτων με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων απαιτείται υψηλή ακρίβεια, καθώς οι μάζες των υλικών που χρησιμοποιούνται είναι πολλές φορές μικρές, της τάξης μερικών δεκάδων mg. Το ΕΠΤ – ΕΜΠ διαθέτει ζυγό που προορίζεται για εργαστηριακή χρήση ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου. Ο συγκεκριμένος ζυγός ακριβείας κατασκευάζεται από την OHAUS και φαίνεται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11 Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας OHAUS

- Εργαστηριακά εργαλεία: Επιπλέον, για τη προσθήκη των υλικών στο μείγμα χρησιμοποιήθηκαν διάφορα εργαλεία εργαστηριού, όπως υάλινες ράβδοι για την καλή ανάμειξη των υλικών. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται εργαλεία του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν.

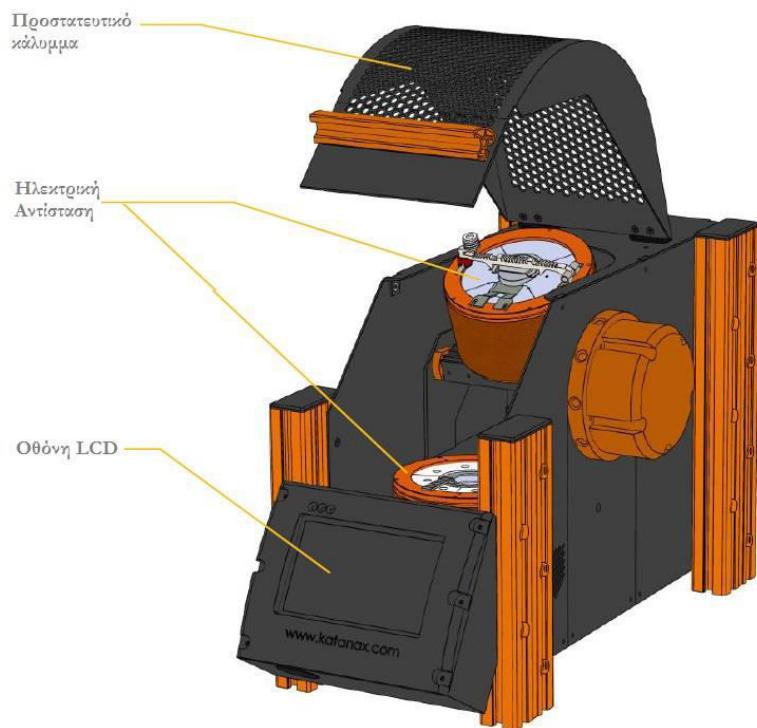


Σχήμα 3.12 Εργαστηριακά εργαλεία

3.5 Η συσκευή σύντηξης βορικών αλάτων Katanax K1 Prime του ΕΠΤ – ΕΜΠ

Η συσκευή Katanax K1 Prime είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και επιτυγχάνει την τήξη των αλάτων με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης. Η χρήση της είναι απλή και η λειτουργία της φιλική προς τον χρήστη, απαιτώντας απλά την ρύθμιση βασικών παραμέτρων πριν την έναρξη της διαδικασίας της παραγωγής του δείγματος. Τα βασικά στοιχεία της συσκευής είναι οι δυο ηλεκτρικές αντιστάσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την θέρμανση και τήξη των βορικών αλάτων του λιθίου, ο ηλεκτρικός κινητήρας που χρησιμοποιείται για την μεταβολή της γωνιακής θέσης του άνω μέρους της συσκευής και τέλος το λογισμικό και η οθόνη υγρών κρυστάλλων (LCD), μέσω της οποίας μπορεί ο χρήστης να ρυθμίσει τις παραμέτρους της παραγωγής του

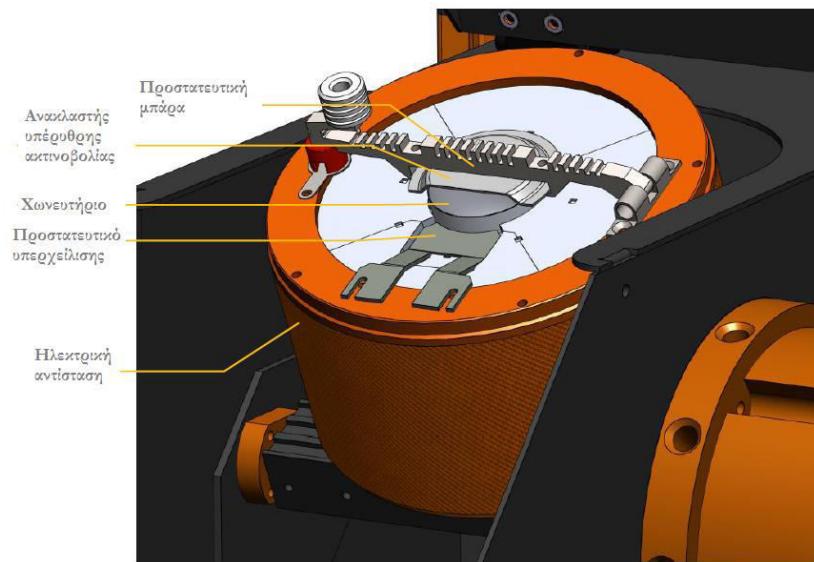
δείγματος. Η συσκευή διαθέτει από τον κατασκευαστή μία σειρά από προεγκατεστημένα σετ παραμέτρων (στο εξής θα αναφερόμαστε στα πακέτα παραμέτρων αυτά ως «προγράμματα»). Τα προγράμματα αυτά έχουν ονομασία ανάλογη με το είδος του προς τήξη υλικού. Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η συσκευή και τα μέρη της.



Σχήμα 3.13 Η συσκευή Katanax K1 Prime

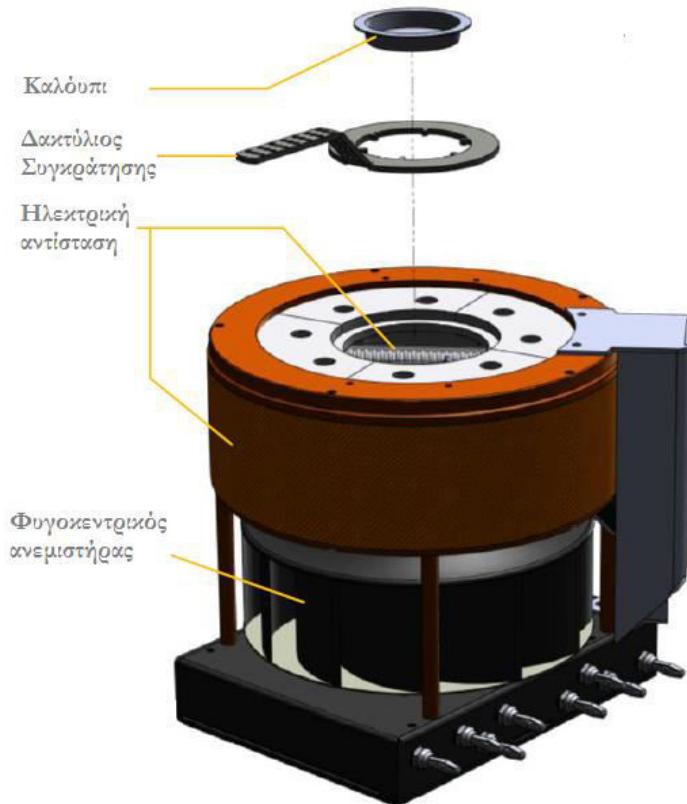
Η συσκευής χωρίζεται στο άνω και το κάτω μέρος:

Το άνω μέρος, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 3.14, φέρει το χωνευτήριο, στο οποίο τοποθετούνται τα συστατικά του δείγματος, δηλαδή το υλικό προς ανάλυση και τα άλατα του λιθίου και η ηλεκτρική αντίσταση, η οποία θερμαίνει τα άλατα λιθίου ως την τήξη. Επιπλέον, το άνω μέρος μπορεί να περιστραφεί με τη βοήθεια ηλεκτροκινητήρα. Η δυνατότητα της περιστροφής χρησιμεύει για την επίτευξη καλύτερης ανάμειξης του υλικού με το τήγμα των αλάτων λιθίου και στο τελικό στάδιο για τη χύτευση του δείγματος στο καλούπι, το οποίο βρίσκεται στο κάτω μέρος της συσκευής.



Σχήμα 3.14 Άνω μέρος Katanax K1 Prime.

Το κάτω μέρος της συσκευής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15, αποτελείται από την ηλεκτρική αντίσταση η οποία αποσκοπεί στην θέρμανση του καλουπιού πριν τη χύτευση. Αυτό γίνεται προκειμένου να υπάρχει ομαλή μείωση της θερμοκρασίας του τίγματος, προστατεύοντας τόσο το δείγμα όσο και τη συσκευή. Εκτός από την ηλεκτρική αντίσταση, το κάτω μέρος διαθέτει ένα φυγοκεντρικό ανεμιστήρα, ο οποίος χρησιμοποιείται για την ψύξη και στερεοποίηση του δείγματος.



Σχήμα 3.15 Κάτω μέρος Katanax K1 Prime

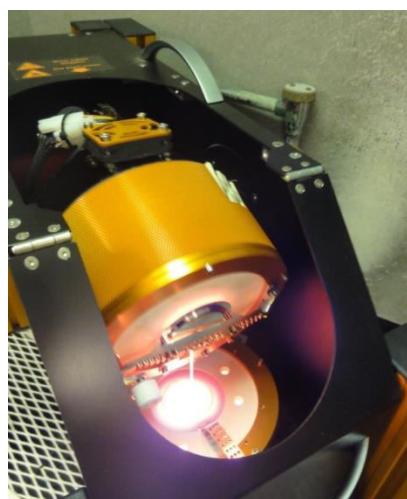
3.5.1 Οι λειτουργίες του Katanax K1 Prime

Η συσκευή Katanax K1 Prime πετυχαίνει την παρασκευή δείγματος με τις παρακάτω λειτουργίες:

➤ **Θέρμανση:** Τόσο το επάνω μέρος της συσκευής KATANAX K1 Prime όσο και το κάτω μέρος της διαθέτουν ηλεκτρικές αντιστάσεις για να θερμαίνουν το χωνευτήρι και το καλούπι αντίστοιχα και θερμοστοιχεία για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας σε κάθε στάδιο. Έτσι, είναι δυνατόν να ρυθμιστούν αυτόνομα οι θερμοκρασίες στο χωνευτήρι και το κυάθιο ανάλογα με το προς τήξη υλικό.

➤ **Ανάμειξη :** Για την επίτευξη ομοιογενών δειγμάτων απαραίτητη είναι η πολύ καλή ανάμειξη του υλικού στο τήγμα των των βορικών αλάτων του λιθίου. Στο Katanax K1 Prime η ανάμειξη επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ηλεκτρικού κινητήρα, ο οποίος κινεί εμπρός-πίσω το άνω μέρος, στο όποιο βρίσκεται το χωνευτήρι με το τήγμα και το υλικό προς ανάλυση. Η κίνηση αυτή βοηθά στην επίτευξη βέλτιστης ομοιογένειας. Οι παράγοντες που αφορούν τη διεργασία αυτή, δηλαδή ο χρόνος ανακίνησης, η μέγιστη γωνία που μπορεί να πάρει το άνω μέρος και η γωνιακή ταχύτητα είναι πλήρως ρυθμιζόμενες από τον χρήστη.

➤ **Χύτευση :** Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της ανάμειξης, σειρά έχει η χύτευση του τήγματος στο καλούπι. Με τη χρήση του ηλεκτρικού κινητήρα που χρησιμοποιείται και στο στάδιο της ανάμειξης, το άνω μέρος λαμβάνει κατάλληλη γωνιακή θέση πάνω από το καλούπι. Το τήγμα λόγω της βαρύτητας αδειάζει στο καλούπι, όπου έπειτα ξεκινά και η σταδιακή του ψύξη. Όπως και στο στάδιο της ανάμειξης, υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης από της γωνιακής θέσης του άνω μέρους και της ταχύτητας με την οποία μεταβαίνει σε αυτή.



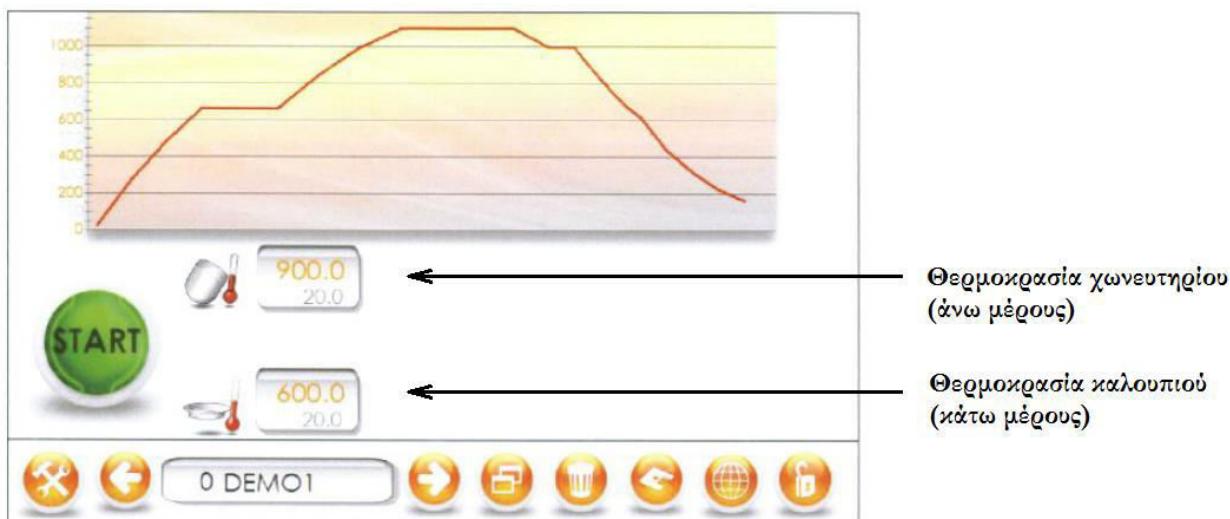
Σχήμα 3.16 Η διαδικασία της χύτευσης στο Katanax K1 Prime

➤ **Ψύξη :** Αφού ολοκληρωθεί η χύτευση, σειρά έχει η ψύξη και στερεοποίηση του τήγματος. Η διαδικασία της ψύξης απαιτεί μια ομαλή και όσο το δυνατόν γραμμική πτώση της θερμοκρασίας, έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία ρωγμών στο δείγμα. Η ψύξη χωρίζεται σε

δυο τμήματα. Στο πρώτο τμήμα, αμέσως μετά τη χύτευση, όπου το τήγμα αποβάλλει τη θερμότητα στο περιβάλλον με φυσικό τρόπο, ενώ στο δεύτερο τμήμα ενεργοποιείται ο φυγοκεντρικός ανεμιστήρας που βρίσκεται στο κάτω μέρος με αποτέλεσμα την εξαναγκασμένη ψύξη.

3.5.2 Ρυθμίσεις του Katanax K1 Prime

Αμέσως μετά τη θέση σε λειτουργία του Katanax K1 Prime, από τον διακόπτη που βρίσκεται στο πίσω μέρος του, εμφανίζεται το αρχικό μενού στην οθόνη αφής υγρών κρυστάλλων (LCD). Το μενού επιτρέπει στο χρήστη να διαβάσει την τρέχουσα θερμοκρασία τόσο του άνω όσο και του κάτω μέρους της συσκευής, να επιλέξει ή να μεταβάλει κάποιο πρόγραμμα, και τέλος να ξεκινήσει τη διαδικασίας της σύντηξης (βλ. Σχήμα 3.17).



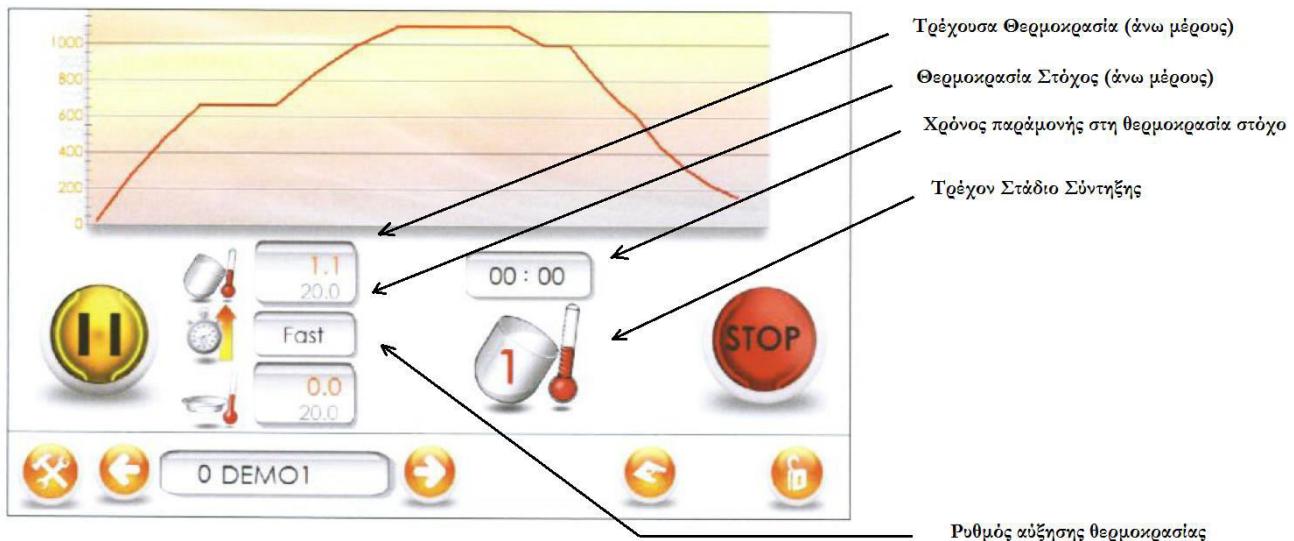
Σχήμα 3.17 Αρχικό μενού Katanax K1 Prime

Στο άνω μέρος της οθόνης φαίνεται μια σχηματική απεικόνιση των βημάτων της σύντηξης, αποτυπωμένα σε ένα διάγραμμα. Στο διάγραμμα απεικονίζεται η θερμοκρασία του μείγματος σε °C συναρτήσει του χρόνου. Κάτω από το διάγραμμα μπορεί ο χρήστης να παρατηρήσει τις τρέχουσες θερμοκρασίες χωνευτηρίου και καλουπιού, καθώς και να ξεκινήσει την διαδικασία της σύντηξης, πιέζοντας το πράσινο πλήκτρο “START”. Στο κάτω μέρος της οθόνης αφής βρίσκονται τα πλήκτρα που αφορούν την επιλογή και επεξεργασία των προγραμμάτων της σύντηξης. Οι επιλογές αυτές, και τα αντίστοιχα εικονίδια μαζί και με άλλα που αναφέρονται στη συνέχεια παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1α Εικονίδια για τη ρύθμιση του KATANAX K1 Prime

Εικονίδιο	Λειτουργία
	Το πλήκτρο της ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ επιτρέπει στον χρήστη να δει αναλυτικά όλες τις παραμέτρους του επιλεγμένου προγράμματος, καθώς και να τις μεταβάλλει μέσα στα επιτρεπτά από το λογισμικό όρια.
	Η συγκεκριμένη ένδειξη επιτρέπει στο χρήστη να δει την ονομασία του επιλεγμένου προγράμματος, ενώ με τα πλήκτρα που βρίσκονται δεξιά και αριστερά της ένδειξης μπορεί να επιλέξει διαφορετικά προγράμματα. Στην περίπτωση των προεγκατεστημένων προγραμμάτων, η ονομασία τους είναι ενδεικτική για το είδος του δείγματος για το οποίο προτείνεται η χρήση τους π.χ. "OXIDE" για δείγματα όπου περιέχουν οξείδια. Τέλος, πιέζοντας πάνω στην ένδειξη της ονομασίας του προγράμματος δίνεται η δυνατότητα μετονομασίας του.
	Το πλήκτρο της ΑΝΤΙΓΡΑΦΗΣ επιτρέπει την αντιγραφή του ήδη επιλεγμένου προγράμματος, δημιουργώντας ένα νέο, με τις ίδιες ακριβώς παραμέτρους. Στη συνέχεια το πρόγραμμα αυτό μπορεί να μετονομαστεί από τον χρήστη και έπειτα, με το πλήκτρο της επεξεργασίας να μεταβληθούν οι παράμετροί του. Το Katanax K1 Prime δεν διαθέτει την επιλογή δημιουργίας νέου προγράμματος από την αρχή, επομένως για να δημιουργήσει κανείς ένα νέο πρόγραμμα πρέπει να αντιγράψει ένα ήδη υπάρχον και στη συνέχεια να το επεξεργαστεί και να το μετονομάσει.
	Το πλήκτρο της ΔΙΑΓΡΑΦΗΣ δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να διαγράψει από τη μνήμη του Katanax K1 Prime το επιλεγμένο πρόγραμμα. Ο μέγιστος αριθμός των προγραμμάτων που μπορούν να αποθηκευτούν στη μνήμη του είναι 20.
	Το πλήκτρο της ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ επιτρέπει στον χρήστη να αποθηκεύσει στο επιλεγμένο πρόγραμμα τυχόν αλλαγές που μπορεί να έχει πραγματοποιήσει.
	<p>Το πλήκτρο των ΓΕΝΙΚΩΝ ΡΥΘΜΙΣΕΩΝ επιτρέπει στον χρήστη να μεταβάλει ρυθμίσεις που αφορούν γενικότερα τη λειτουργία της συσκευής π.χ.</p> <ul style="list-style-type: none"> i) Να επιλέξει τη γλώσσα των εντολών. ii) Να ορίσει το χρονικό διάστημα αυτόματης απενεργοποίησης της συσκευής. Για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας, όταν η συσκευή παραμείνει αχρησιμοποίητη για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, απενεργοποιείται αυτόματα. iii) Να δει το πλήθος συντήξεων που έχει πραγματοποιήσει η συσκευή. Ο αριθμός αυτός ενδιαφέρει ιδιαίτερα στη συντήρηση της συσκευής, για να εξασφαλιστεί η εύρυθμη λειτουργία και η αντοχή της.

Αφού ο χρήστης τοποθετήσει το μείγμα, επιλέξει το πρόγραμμα σύντηξης και πατήσει το πλήκτρο “START” για την έναρξη της σύντηξης, η οθόνη του Katanax K1 Prime παρουσιάζει αναλυτικότερα στοιχεία για την πορεία της σύντηξης (βλ. Σχήμα 3.18).



Σχήμα 3.18 Η οθόνη του KATANAX κατά τη διάρκεια της σύντηξης

Όπως και στο αρχικό μενού, στο πάνω μέρος της οθόνης απεικονίζεται, σε μορφή διαγράμματος θερμοκρασίας – χρόνου το πρόγραμμα που έχει επιλεγεί. Επίσης, αναγράφονται οι τρέχουσες θερμοκρασίες του άνω και του κάτω μέρους της συσκευής. Επιπρόσθετα όμως, κάτω από τις τρέχουσες θερμοκρασίες αναγράφεται (με γκρι χρώμα) η θερμοκρασία στόχος του σταδίου θέρμανσης ή ψύξης που βρίσκεται σε εκτέλεση. Οι επιλογές που δίνονται στον χρήστη κατά τη διάρκεια της σύντηξης είναι η Παύσης και η Διακοπή (Βλ. Πίνακα 3.1β).

Επιπλέον, αναγράφεται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, εάν πρόκειται για στάδιο θέρμανσης, καθώς και ο χρόνος παραμονής του μείγματος στη θερμοκρασία που έχει ορισθεί. Συνήθως ορίζεται ένας χρόνος παραμονής σε μια μέση θερμοκρασία (περίπου 600 °C) για να επιτευχθεί πλήρης οξείδωση και διαφυγή αερίων παραγώγων (όπως CO₂, SO₂), τα οποία όταν παγιδεύονται μέσα στο τήγμα δημιουργούν ορατές φυσαλίδες στο τελικό παραγόμενο δείγμα. Σε ουσίες που περιέχουν μονάχα οξειδωμένα στοιχεία και στοιχεία που δεν αεριοποιούνται με τη θέρμανση το στάδιο παραμονής στη θερμοκρασία αυτή μπορεί να παραληφτεί. Επίσης, σε κάθε σύντηξη, ορίζεται ένας χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία (περίπου 1050 °C), ο οποίος συνδυάζεται με ανακίνηση του άνω μέρους, με στόχο την βέλτιστη διάλυση της στερεάς ουσίας στο τήγμα των βορικών αλάτων.

Πίνακας 3.1β Εικονίδια για τη ρύθμιση του KATANAX K1 Prime

	Πιέζοντας το πλήκτρο της ΠΑΥΣΗΣ, ο χρήστης μπορεί να διακόψει την αντίστροφη μέτρηση του χρόνου από τη συσκευή, διατηρώντας όμως της θερμοκρασία σταθερή και συνεχίζοντας οποιαδήποτε ανακίνηση του άνω μέρους. Η δυνατότητα αυτή είναι χρήσιμη εάν κρίνει ο χρήστης ότι απαιτείται επιπλέον χρόνος από τον προκαθορισμένο για την ολοκλήρωση κάποιας διεργασίας, όπως για την οξείδωση της στερεάς ουσίας, ή τη διάλυση της στο τήγμα.
	Το πλήκτρο της ΔΙΑΚΟΠΗΣ δίνει τη δυνατότητα στον χρήστη πιέζοντας το να διακόψει πλήρως τη διαδικασία της σύντηξης, επαναφέροντας όλες τις λειτουργίες της συσκευής στην πρωταρχική τους κατάσταση. Η διακοπή της σύντηξης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περίπτωση που ο χρήστης αντιληφθεί ότι δεν έχει γίνει κατάλληλα η προετοιμασία του μείγματος ή της διάταξης, ή σε περιπτώσεις εκτάκτου ανάγκης.

3.5.3 Προγραμματισμός των σταδίων λειτουργίας του Katanax K1 Prime

Κατά τη χρήση του Katanax K1 Prime και της προετοιμασίας των δειγμάτων με τη μέθοδο της σύντηξης μπορεί τα προεγκατεστημένα προγράμματα να μην επαρκούν για να καλύψουν τις ανάγκες συγκεκριμένων δειγμάτων. Στην περίπτωση αυτή το Katanax K1 Prime επιτρέπει στον χρήστη να ορίσει τις παραμέτρους κάθε σταδίου της σύντηξης με όποιον τρόπο επιθυμεί, καθώς και να αποθηκεύσει το νέο πρόγραμμα που δημιουργησε. Πιο αναλυτικά, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ελεύθερα, μέσα στα όρια ασφαλούς λειτουργίας της συσκευής που ορίζει ο κατασκευαστής, τις παραμέτρους που αφορούν τα τρία διαφορετικά είδη σταδίων: θέρμανση, χύτευση και ψύξη.

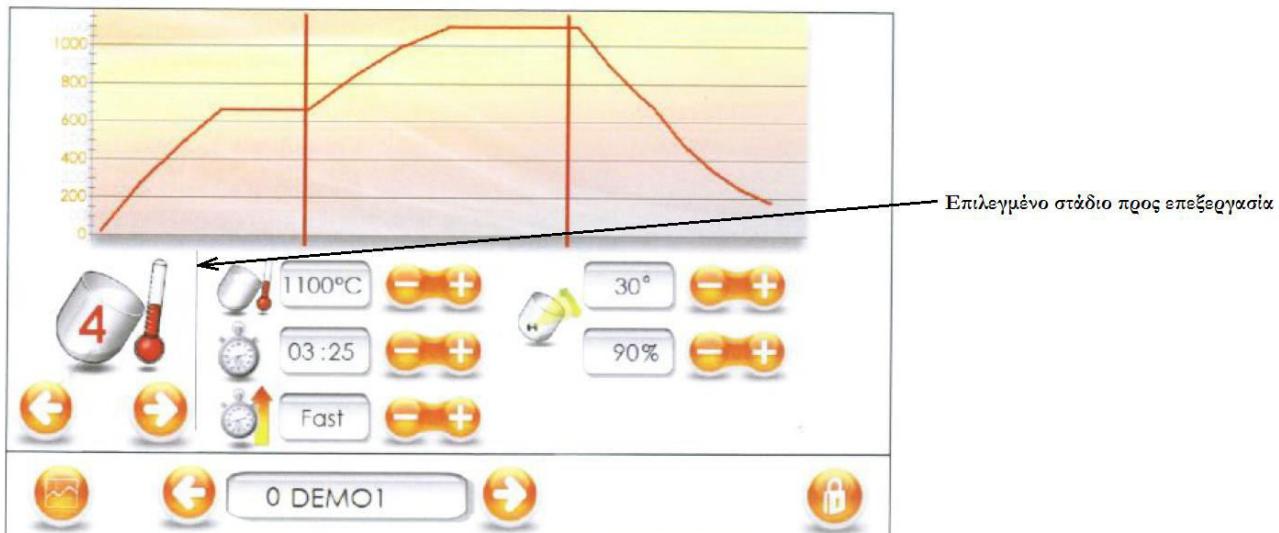
Παρά την ευελιξία στον προγραμματισμό που επιτρέπει το Katanax K1 Prime, ο χρήστης δεν μπορεί να μεταβάλει το πλήθος των σταδίων της σύντηξης που περιλαμβάνει το πρόγραμμα, καθώς και την προκαθορισμένη ακολουθία τους. Το κάθε πρόγραμμα του Katanax K1 Prime, είτε προεγκατεστημένο είτε δημιουργούμενο από τον χρήστη, περιλαμβάνει (με την συγκεκριμένη ακολουθία) **4 στάδια θέρμανσης, 1 στάδιο χύτευσης και 2 στάδια ψύξης**. Οι στόχοι κάθε σταδίου περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 3.2 Το Katanax K1 Prime του ΕΠΤ-ΕΜΠ είχε εγκατεστημένα ολοκληρωμένα προγράμματα για περιπτώσεις δειγμάτων από οξείδια μετάλλων, ιπτάμενη τέφρα, διαλύματα κ.α.

Πίνακας 3.2 Στάδια παρασκευής δειγμάτων με το KATANAX K1 Prime

	<p>Στάδια Θέρμανσης: Τα 4 στάδια θέρμανσης αποσκοπούν στη σταδιακή θέρμανση του μείγματος, την τήξη των βορικών αλάτων, την πλήρη οξείδωση του στερεού υλικού και την βέλτιστη διάλυση του στο τήγμα. Στα δύο πρώτα στάδια θέρμανσης επιτυγχάνεται η προθέρμανση του μείγματος και η οξείδωση του – εάν απαιτείται – με παραμονή του μείγματος σε μια θερμοκρασία της τάξης των 600 °C. Έπειτα, στο τρίτο στάδιο θέρμανσης η θερμοκρασία φτάνει τη μέγιστη τιμή της (περίπου 1050 °C), ξεπερνώντας έτσι το σημείο τήξης των βορικών αλάτων, με αποτέλεσμα την τήξη τους. Παράλληλα, με ανακίνηση επιτυγχάνεται η αρχική διάλυση του στερεού υλικού στο τήγμα. Τέλος, στο τέταρτο στάδιο θέρμανσης η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, ενώ συνεχίζεται η ανακίνηση, με στόχο τη βέλτιστη διάλυση.</p>
	<p>Στάδιο Χύτευσης: Το στάδιο της χύτευσης ακολουθεί μετά το τέταρτο στάδιο θέρμανσης. Κατά το στάδιο αυτό το άνω μέρος παίρνει κατάλληλη θέση με σκοπό τη μεταφορά του τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι (βλ. Σχήμα 3.16)</p>
	<p>Στάδια Ψύξης: Τα δύο τελευταία στάδια της ψύξης ακολουθούν μετά τη χύτευση του τήγματος στο καλούπι. Ο σκοπός αυτών των σταδίων είναι η ελεγχόμενη ψύξη και στερεοποίηση του τήγματος, ώστε να παραχθεί επιτυχώς το δείγμα. Στο πρώτο στάδιο ψύξης, η μείωση της θερμοκρασίας γίνεται με φυσικό τρόπο, δηλαδή με απαγωγή θερμότητας προς το περιβάλλον, και αποσκοπεί στην στερεοποίηση του τήγματος. Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο η ψύξη του στερεού, πλέον, δείγματος γίνεται με τη βοήθεια φυγοκεντρικού ανεμιστήρα, ο οποίος βρίσκεται στο κάτω μέρος της συσκευής, με στόχο την ταχεία μετάβαση του δείγματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.</p>

Όταν τα προεγκατεστημένα προγράμματα δεν επαρκούν για να δημιουργήσουν επιτυχώς ένα δείγμα, είναι απαραίτητη η επεξεργασία των παραμέτρων της σύντηξης. Το Katanax K1 Prime, όπως προαναφέρθηκε, δίνει την δυνατότητα στον χρήστη να μεταβάλει αρκετές παραμέτρους των προγραμμάτων του με εύκολο και άμεσο τρόπο. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία επεξεργασίας ενός προγράμματος, οι μεταβλητές παράμετροι και τη σημασία τους. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι για τις ανάγκες της ΔΕ χρειάστηκε να γίνει επεξεργασία των προεγκατεστημένων προγραμμάτων με στόχο τη μελέτη της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων και την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος σύντηξης.

Για την επεξεργασία ενός προγράμματος, αρχικά ο χρήστης πρέπει να επιλέξει το πρόγραμμα που επιθυμεί να επεξεργαστεί και στη συνέχεια να πιέσει το πλήκτρο «Επεξεργασία». Στη συνέχεια παρουσιάζονται στην οθόνη αναλυτικά όλες οι παράμετροι του κάθε σταδίου του προγράμματος. Στο σημείο αυτό, ο χρήστης είναι ελεύθερος να ορίσει οποιαδήποτε στάδιο επιθυμεί (θέρμανση, χύτευση, ψύξη) επιλέγοντάς το στην οθόνη και στη συνέχεια να καθορίσει την παράμετρο (θερμοκρασία, ταχύτητα, κλίση) που επιθυμεί πατώντας τα σύμβολα '+' και '-' βλ. Σχήμα 3.19.



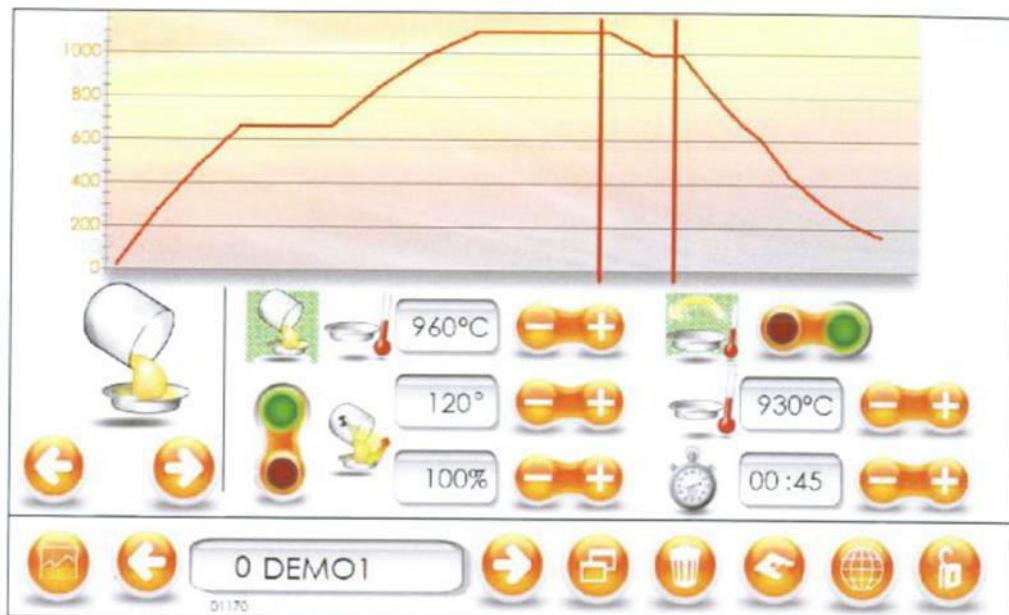
Σχήμα 3.19 Οθόνη επεξεργασίας 4^{ου} σταδίου θέρμανσης του Katanax K1 Prime

Επεξεργασία Σταδίου Θέρμανσης: Οι παράμετροι που μπορεί να επεξεργαστεί ο χρήστης είναι ίδιοι για κάθε στάδιο θέρμανσης. Στο πάνω μέρος της οθόνης επεξεργασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19, φαίνεται η απεικόνιση του διαγράμματος θερμοκρασίας – χρόνου του προγράμματος, καθώς και το πεδίο θερμοκρασιών στο οποίο αναφέρεται το επιλεγμένο στάδιο. Στο αριστερό άκρο της οθόνης φαίνεται το στάδιο το οποίο ο χρήστης επεξεργάζεται κάθε φορά. Στην περίπτωση του Σχήματος 3.19, ο χρήστης επεξεργάζεται το τέταρτο στάδιο θέρμανσης του προγράμματος. Ακριβώς κάτω από το επιλεγμένο στάδιο, τα πλήκτρα με το δεξί και αριστερό βέλος επιτρέπουν στον χρήστη να διαλέξει διαφορετικό στάδιο προς επεξεργασία. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι παράμετροι που αφορούν τα στάδια θέρμανσης, η σημασία τους και τα εικονίδια με τα οποία μεταβάλλονται.

Πίνακας 3.3 Παράμετροι Θέρμανσης

	<p>Σημαντικότερος παράγοντας κάθε σταδίου θέρμανσης είναι ο ορισμός της τελικής θερμοκρασίας. Η ηλεκτρική αντίσταση στο στάδιο αυτό θερμαίνει το μείγμα έως αυτή τη θερμοκρασία και στη συνέχεια, με τη βοήθεια του συστήματος αυτομάτου ελέγχου της συσκευής τη διατηρεί σταθερή για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα που ορίζει ο χρήστης.</p>
	<p>Ο χρόνος παραμονής του μείγματος στην τελική θερμοκρασία του σταδίου ορίζεται στο πεδίο αυτό και χρησιμοποιείται για την ολοκλήρωση συγκεκριμένων διεργασιών, όπως οξείδωση της στερεάς ουσίας ή τήξη των βορικών αλάτων.</p>
	<p>Η παράμετρος αυτή αφορά το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Για μέγιστη παραγωγικότητα, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει την παράμετρο "Fast", για το μέγιστο ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας. Εναλλακτικά, για δείγματα που απαιτούν ειδική μεταχείριση, μπορεί να επιλέξει συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας, στη μορφή °C/λεπτό.</p>
	<p>Τέλος, ο χρήστης μπορεί να ορίσει τις παραμέτρους για την ανακίνηση του άνω μέρους. Η ανακίνηση βοήθα στην επίτευξη της βέλτιστης δυνατής διάλυσης της στερεάς ουσίας στο τήγμα. Η πρώτη παράμετρος αφορά τη μέγιστη γωνιακή θέση του άνω μέρους κατά την ανακίνηση, ενώ η δεύτερη παράμετρος αφορά την ταχύτητα ανακίνησης.</p>

Επεξεργασία Σταδίου Χύτευσης: Στη συνέχεια, αφού ο χρήστης επεξεργαστεί και βεβαιωθεί για τις παραμέτρους των τεσσάρων σταδίων θέρμανσης του Katanax K1 Prime, θα συναντήσει την οθόνη επεξεργασίας του σταδίου χύτευσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.20. Στην οθόνη αυτή μπορεί να ορίσει τις παραμέτρους της διαδικασίας χύτευσης όπως τη θερμοκρασία του καλουπιού, τη γωνία που παίρνει το άνω μέρος κατά τη χύτευση καθώς και την ταχύτητα με την οποία μεταβαίνει στη θέση αυτή (βλ. Πίνακα 3.4) με στόχο τη βέλτιστη και ασφαλή μεταφορά του τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι.



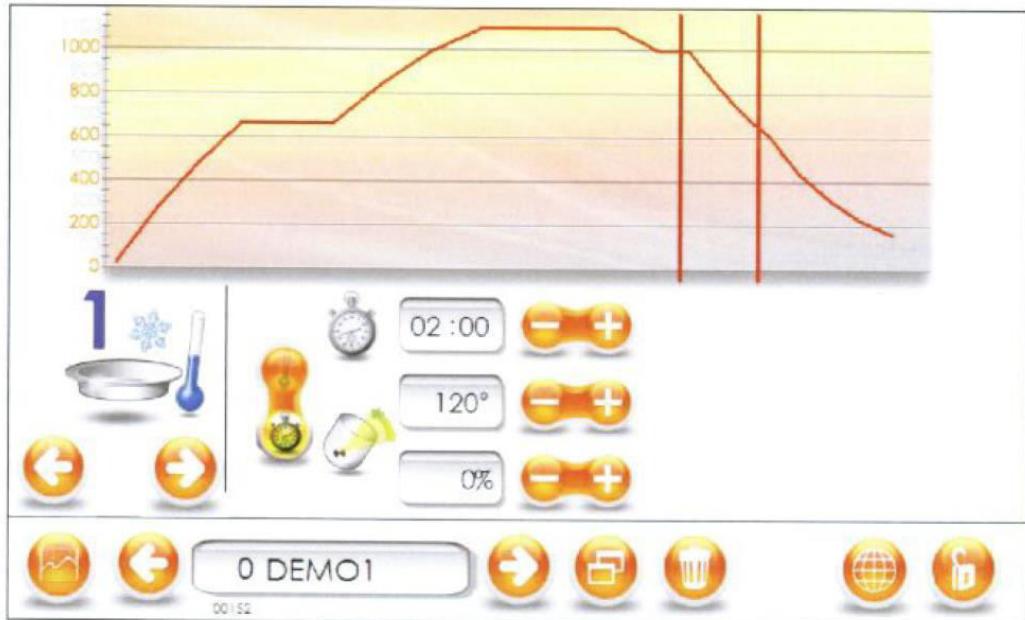
Σχήμα 3.20 Οθόνη επεξεργασίας σταδίου χύτευσης

Πίνακας 3.4 Παράμετροι Χύτευσης

	<p>Εδώ ο χρήστης μπορεί να ορίσει πρώτα την επιθυμητή θερμοκρασία του καλουπιού. Επιθυμητό είναι κατά τη χύτευση το τήγμα και το καλούπι να βρίσκονται περίπου σε θερμοκρασιακή ισορροπία. Έπειτα, ο χρήστης μπορεί να ορίσει τα χαρακτηριστικά της κίνησης του άνω μέρους κατά τη χύτευση. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να ορίσει τη γωνία που παίρνει το άνω μέρος για να πετύχει τη χύτευση καθώς και την ταχύτητα με την οποία μεταβαίνει στη θέση αυτή. Η μέγιστη επιτρεπτή γωνία του άνω μέρους του Katanax K1 Prime είναι 120°.</p>
--	--

Στα δεξιά της οθόνης κατά τη χύτευση (Βλ. Σχήμα 3.20) φαίνεται μια δεύτερη ομάδα παραμέτρων που αφορά στην αναθέρμανση του καλουπιού μετά τη χύτευση και χρησιμοποιείται σε σπάνιες περιπτώσεις. Στα πλαίσια αυτής ΔΕ δεν έγινε χρήση της αναθέρμανσης μετά τη χύτευση.

Επεξεργασία Σταδίου Ψύξης: Τέλος, σειρά έχει η επεξεργασία των δύο τελευταίων σταδίων της σύντηξης, τα στάδια της ψύξης. Όπως αναφέρθηκε στην παρ. 3.5.3, το πρώτο στάδιο της ψύξης γίνεται χωρίς ανεμιστήρα, ενώ στο δεύτερο στάδιο ενεργοποιείται ο φυγοκεντρικός ανεμιστήρας. Η οθόνη που εμφανίζεται κατά την επεξεργασία των σταδίων ψύξης, φαίνεται στο Σχήμα 3.21.



Σχήμα 3.21 Οθόνη επεξεργασίας σταδίου ψύξης

Σε αντίθεση με τα στάδια θέρμανσης, όπου ο χρήστης οφείλει να ορίσει την τελική θερμοκρασία, στην περίπτωση της ψύξης, μπορεί να οριστεί είτε τελική θερμοκρασία για κάθε στάδιο, είτε τη διάρκεια ψύξης, ανεξάρτητα της τελικής θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα οι παράμετροι που μπορεί να αλλάξουν φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5 Παράμετροι Ψύξης

	Η επιλογή αυτή επιτρέπει στον χρήστη να επιλέξει εάν θα θέσει χρόνο ψύξης ή θερμοκρασία στόχο για το συγκεκριμένο στάδιο. Πιέζοντας το χρονόμετρο, ορίζεται χρονική διάρκεια για το στάδιο. Εναλλακτικά, ορίζεται θερμοκρασία στόχος του σταδίου.
	Στο πεδίο αυτό, μπορεί ο χρήστης να ορίσει τη χρονική διάρκεια του σταδίου ψύξης. Εάν στην παραπάνω επιλογή έχει επιλεγεί θερμοκρασία στόχος για το στάδιο ψύξης, τότε στο συγκεκριμένο πεδίο ο χρήστης καλείται να ορίσει μια θερμοκρασία. Μετά την πάροδο της ορισμένης χρονικής διάρκειας, ή την επίτευξη της θερμοκρασίας στόχου, το πρόγραμμα σύντηξης προχωρά στο επόμενο στάδιο ψύξης (ή τερματίζει, εάν πρόκειται για το 2ο στάδιο σύντηξης).
	Στο πεδίο αυτό ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τη γωνιακή θέση του χωνευτηρίου. Συνήθως προτιμάται στο πρώτο στάδιο ψύξης το άνω μέρος να παραμένει στην ίδια θέση με το στάδιο χύτευσης, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη μεταφορά μάζας τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι. Στο δεύτερο στάδιο ψύξης συνηθίζεται το άνω μέρος να παίρνει οριζόντια θέση (90°), ώστε να προστατευθεί το ψυχόμενο δείγμα από τυχόν κατακρήμνιση υλικού που παρέμεινε στο χωνευτήριο.

Σε οποιοδήποτε σημείο ο χρήστης ολοκληρώσει τις μεταβολές στις παραμέτρους του προγράμματος που επιθυμεί, μπορεί να εξέλθει από την οθόνη επεξεργασίας. Σημαντικό είναι να γίνει αποθήκευση των αλλαγών του προγράμματος στη μνήμη του Katanax K1 Prime, ώστε να μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα σε μελλοντικό χρόνο. Η διαδικασία εξόδου και αποθήκευσης απαιτεί μόνο δύο βήματα και περιγράφεται στον Πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6 Εικονίδια αποθήκευσης επεξεργασμένου προγράμματος KATANAX K1 Prime

	Σε οποιοδήποτε στάδιο επεξεργασίας του επιλεγμένου προγράμματος ο χρήστης, πιέζοντας το πλήκτρο αυτό που βρίσκεται στο κάτω αριστερό άκρο της οθόνης επεξεργασίας εξέρχεται από αυτή και μεταφέρεται στο αρχικό μενού. Στο σημείο αυτό, οι αλλαγές είναι προσωρινά αποθηκευμένες στη μνήμη του Katanax K1 Prime και απαιτείται αποθήκευση τους για να γίνουν μόνιμες. Οι αλλαγές αυτές χάνονται με την απενεργοποίηση της συσκευής.
	Αφού ο χρήστης επιστρέψει στο κεντρικό μενού, πιέζοντας το πλήκτρο της αποθήκευσης καταχωρεί τις αλλαγές στη μνήμη του Katanax K1 Prime.

3.6 Συνοπτική περιγραφή της διαδικασία παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων

Η διαδικασία για την παρασκευή του μείγματος των υλικών με σύντηξη με βορικά άλατα περιγράφηκε αναλυτικά προηγουμένως. Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά τα βήματα που πρέπει να ακολουθήσει ο χρήστης για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος, όπως προτείνονται από τον κατασκευαστή της συσκευής KATANAX K1 Prime, μιας και αυτά ακολουθήθηκαν στη συνέχεια για την παρασκευή δειγμάτων στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Τα βήματα αυτά είναι:

1. Επισκόπηση του χωνευτηρίου, του καλουπιού και της συσκευής για τυχόν υπολείμματα από προηγούμενη σύντηξη τόσο στα σκεύη λευκόχρυσου, όσο και στα επιμέρους τμήματα της συσκευής. Τυχόν κατάλοιπα που έχουν στερεοποιηθεί πάνω σε μέρη της συσκευής, πέραν της ρύπανσης του δείγματος που πρόκειται να παρασκευασθεί μπορεί να ρευστοποιηθούν κατά τη θέρμανση και να προκαλέσουν βλάβη σε σημαντικά εξαρτήματα της συσκευής.
2. Επιλογή επιθυμητού προγράμματος σύντηξης. Αυτή η επιλογή γίνεται από τον χρήστη στο αρχικό μενού, το οποίο εμφανίζεται μόλις ενεργοποιηθεί το Katanax K1 Prime.
3. Ζύγιση των βορικών αλάτων που θα χρησιμοποιηθούν, ξεχωριστά, για καλύτερο έλεγχο της αναλογίας τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου. Αφού ζυγιστούν οι ποσότητες των αλάτων, προστίθενται στο χωνευτήριο. Τα κριτήρια επιλογής της κατάλληλης αναλογίας τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου αναφέρονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

4. Ζύγιση του υλικού που πρόκειται να αναλυθεί, προσθήκη στο χωνευτήριο και καλή ανάμειξη με τα βορικά άλατα.
5. Προσθήκη του non wetting agent στο μείγμα. Η κατάλληλη ποσότητα που πρέπει να χρησιμοποιηθεί προκύπτει κυρίως εμπειρικά και διαφέρει από δείγμα σε δείγμα, παρόλα αυτά μια ασφαλής πρόταση είναι η προσθήκη 50 -100 mg.
6. Τοποθέτηση του χωνευτηρίου στο άνω μέρος της συσκευής με προσοχή, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας σε ορισμένες συνιστώσες της συσκευής, εάν έχει πραγματοποιηθεί πρόσφατα άλλη σύντηξη. Ο χρήστης μπορεί να συμβουλευθεί το αρχικό μενού στην οθόνη του Katanax K1 Prime όπου αναγράφεται η θερμοκρασία του άνω μέρους. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία είναι υψηλή, προτείνεται η τοποθέτηση του χωνευτηρίου να γίνει με κάποιο εργαλείο (π.χ. κατάλληλη λαβίδα) και προστατευτικά γάντια.
7. Τοποθέτηση του καλουπιού στο κάτω μέρος της συσκευής. Αμέλεια στην τοποθέτηση του καλουπιού εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους καταστροφής της συσκευής, κατά τη φάση της χύτευσης.
8. Αφού ο χρήστης βεβαιωθεί ότι ακολούθησε όλα τα ανωτέρω βήματα, η σύντηξη μπορεί να ξεκινήσει πιέζοντας το πλήκτρο “START” που βρίσκεται στο αρχικό μενού, στην οθόνη της συσκευής.
9. Μετά την ολοκλήρωση της σύντηξης και την επαναφορά του άνω μέρους της συσκευής στην αρχική του θέση, ο χρήστης μπορεί να αφαιρέσει το καλούπι. Η αφαίρεση του καλουπιού απαιτεί προσοχή, καθώς πολλές φόρες η θερμοκρασία του είναι ιδιαίτερα υψηλή. Καλό είναι ο χρήστης να συμβουλεύεται την ένδειξη της θερμοκρασίας του κάτω μέρους της συσκευής που αναγράφεται στην οθόνη, πριν αγγίξει το καλούπι.

Κεφάλαιο 4

Παρασκευή δειγμάτων XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ με το Katanax K1 Prime

4.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκε αναλυτικά η τεχνική παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων, καθώς και η συσκευή σύντηξης Katanax K1 Prime, που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, οι δυνατότητες και λειτουργίες της, ο τρόπος χρήσης και προγραμματισμού της. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στα πλαίσια της ΔΕ για την παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων, προκειμένου αυτά να χρησιμοποιηθούν στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Καταρχήν, έπρεπε να καθοριστεί η μάζα των υλικών (προς ανάλυση υλικό και βορικά άλατα) για να προκύψει δείγμα που να ταιριάζει στην ήδη διαμορφωμένη βάση στήριξης του δείγματος. Στη συνέχεια να γίνουν δοκιμές με διαφορετικά μείγματα βορικών αλάτων προκειμένου να επιλεγούν οι κατάλληλες αναλογίες για τα είδη δειγμάτων που ενδιέφεραν την παρούσα ΔΕ: ιπτάμενη τέφρα, άλατα και οξείδια. Τέλος, έγιναν δοκιμές παρασκευής με διαφορετικά σενάρια σύντηξης (θερμοκρασία και χρόνος θέρμανσης και ψύξης) ώστε να διαμορφωθούν τα κατάλληλα προγράμματα που δίνουν δείγματα κατάλληλα για ανάλυση με XRF. Έτσι, σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι προκλήσεις και οι δυσκολίες που προέκυψαν και οι λύσεις που δόθηκαν. Στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ παρασκευάσθηκαν περισσότερα από 30 διαφορετικά δείγματα με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων, χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά καθώς και διαφορετικά προγράμματα, μείγματα βορικών αλάτων και πρόσθετα υλικά. Αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι οι χρηστικές οδηγίες για καλή ποιότητα δειγμάτων στις οποίες καταλήγει το κεφάλαιο αυτό και αφορούν στα είδη δειγμάτων που ενδιαφέρουν τις αναλύσεις με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

4.2 Σύσταση μειγμάτων για σύντηξη με βορικά άλατα

4.2.1 Επιλογή μείγματος υλικών σύντηξης

Ένα σημαντικό στάδιο στην επιλογή της σύστασης του μείγματος των υλικών της σύντηξης είναι ο καθορισμός της αναλογίας βορικών αλάτων που θα χρησιμοποιηθεί κάθε

φορά. Η επιλογή αυτή είναι άμεση συνάρτηση της σύστασης της στερεάς ουσίας που διαλύεται κάθε φορά και έχουν ορισμένοι αναπτυχθεί εμπειρικοί κανόνες που μπορούν να βοηθήσουν στην εύρεση της βέλτιστης αναλογίας για κάθε περίπτωση. Η επιλογή ακατάλληλης αναλογίας συχνά οδηγεί σε αποτυχημένη απόπειρα σύντηξης. Παρόλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει για κάθε στερεά ουσία μία μόνο σωστή αναλογία βορικών αλάτων, αλλά μπορεί διάφορες αναλογίες να οδηγούν σε εξίσου επιτυχή αποτελέσματα. Παρακάτω θα περιγραφεί ένας εμπειρικός κανόνας, ο οποίος προτείνεται και από τον κατασκευαστή^[12] ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε επιλογή της κατάλληλης αναλογίας.

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, η στερεά προς ανάλυση ουσία που προστίθεται στο μείγμα της σύντηξης πρέπει να είναι πλήρως οξειδωμένη. Ο μοριακός τύπος ενός οξειδίου μπορεί σε γενική μορφή να εκφρασθεί ως εξής:



όπου: X ένα τυχαίο χημικό στοιχείο (π.χ. Ti, Fe, V), O το οξυγόνο και a , b ακέραιοι αριθμητικοί συντελεστές.

Σε κάθε περίπτωση, η τιμή του λόγου a/b αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την επιλογή της αναλογίας βορικών αλάτων που θα χρησιμοποιηθεί στη σύντηξη όπως φαίνεται παρακάτω:

- Όταν $a/b = 1$ προτείνεται να χρησιμοποιείται η αναλογία 67 % τετραβορικό λίθιο και 33 % μεταβορικό λίθιο.
- Όταν $a/b > 1$ προτείνεται η αύξηση της ποσότητας του τετραβορικού λιθίου, και μια αναλογία 75 % τετραβορικό λίθιο και 25 % μεταβορικό λίθιο, ή ακόμη και αποκλειστικά τετραβορικό λίθιο.
- Αντίθετα, όταν $a/b < 1$ προτείνεται η αύξηση της ποσότητας του μεταβορικού λιθίου. Στην περίπτωση αυτή προτείνεται η επιλογή μιας αναλογίας όπως 50% τετραβορικό λίθιο και 50% μεταβορικό λίθιο. Σε σπάνιες περιπτώσεις, μπορεί ακόμη και η χρήση αποκλειστικά μεταβορικού λιθίου να φανεί αποτελεσματική.

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι προτεινόμενες από τον κατασκευαστή αναλογίες για μια σειρά οξειδίων που συναντώνται συχνά σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Πίνακας 4.1 Πίνακας για την επιλογή αναλογίας βορικών αλάτων [12]

Οξείδια	Προτεινόμενη αναλογία βορικών αλάτων
$K_2O, Na_2O, BaO, SrO, Li_2O, CaO,$ Ag_2O, MnO, PbO, CoO	100% Τετραβορικό λίθιο
$B_2O_3, FeO, ZnO, CuO, NiO, BeO$	67 % τετραβορικό λίθιο – 33 % μεταβορικό λίθιο
$Al_2O_3, Fe_2O_3, Cu_2O, Sb_2O_3, ZrO_2,$ $TiO_2, SiO_2, B_2O_3, SnO_2, V_2O_5$	50 % τετραβορικό λίθιο – 50 % μεταβορικό λίθιο
CrO_3, Mn_2O_7, SeO_3	100% Μεταβορικό λίθιο

Φυσικά, στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα δείγματα και ειδικά τα περιβαλλοντικά δείγματα, δεν περιέχουν μονάχα ένα είδος οξειδίου, αλλά πολλά διαφορετικά. Στο σημείο αυτό, μπορεί κανείς να επιλέξει την αναλογία των βορικών αλάτων με βάση τα στοιχεία που εκτίμα από τον τύπο του δείγματος ή γνωρίζει από την εμπειρία του ότι βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση. Εναλλακτικά, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει την αναλογία 67 % τετραβορικό λίθιο και 33 % μεταβορικό λίθιο, η οποία είναι η πιο ασφαλής και δίνει συχνά επιτυχή αποτελέσματα σύντηξης.

Σε αυτό το σημείο σημαντικό είναι να επισημανθεί ότι σε περίπτωση που η στέρεα προς ανάλυση ουσία δεν είναι πλήρως οξειδωμένη, πρέπει να προστίθεται στο μείγμα και οξειδωτική ουσία. Εκτός αυτού, η στερεά ουσία πρέπει να είναι ξηρή, να περιέχει δηλαδή όσο το δυνατόν λιγότερη υγρασία.. Τέλος, μια σημαντική παράμετρος είναι η κοκκομετρία της στερεάς ουσίας. Γενικά, προτείνεται η στερεά ουσία να προετοιμαστεί με κατάλληλες τεχνικές και να έχει μέγεθος κόκκων της τάξης των 100 μμ ή λιγότερο. Αυτό συμβάλει θετικά στην αποτελεσματική και πλήρη διάλυση της στερεάς ουσίας στο τήγμα κατά τη διαδικασία της σύντηξης.

4.2.2 Καθορισμός της μάζας των υλικών για τη σύντηξη

Οι αναλογίες και οι τελικές μάζες των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύντηξη είναι καθοριστικές για καλή ποιότητα δείγματος το οποίο θα έχει και τις κατάλληλες διαστάσεις για ανάλυση σε μία διάταξη XRF, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία και έδειξαν οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της ΔΕ. Για τον καθορισμό της μάζας κάθε συστατικού (υλικό προς ανάλυση, βορικά άλατα κ.α.) χρησιμοποιήθηκαν διάφορα κριτήρια που

προέκυψαν, τόσο από την μελέτη των οδηγιών του κατασκευαστή και της βιβλιογραφίας γενικότερα όσο και από την εμπειρία που αποκτήθηκε κατά τη διάρκεια της εργασίας από τα αποτελέσματα των δοκιμών σύντηξης.

Όπως έχει προαναφερθεί για τη σύντηξη απαιτείται η χρήση βορικών αλάτων και στερεάς ουσίας και ενδεχομένως και η προσθήκη συγκεκριμένων ουσιών όπως άλατα αλογόνων, ως non-wetting agents ή οξειδωτικές ουσίες, που βελτιώνουν την ποιότητα του τελικού αποτελέσματος. Στα πλαίσια της ΔΕ δεν υπήρξε η ανάγκη για χρήση πρόσθετου οξειδωτικού υλικού, καθώς όλες οι στερεές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επαρκώς οξειδωμένες.

Η αρχική εκτίμηση της τελικής μάζας του δείγματος μπορεί να βασιστεί στην αρχή διατήρησης της μάζας, καθώς δεν υπάρχουν σημαντικές απώλειες κατά τη διαδικασία της σύντηξης. Σύμφωνα και με τα παραπάνω ισχύει η εξίσωση:

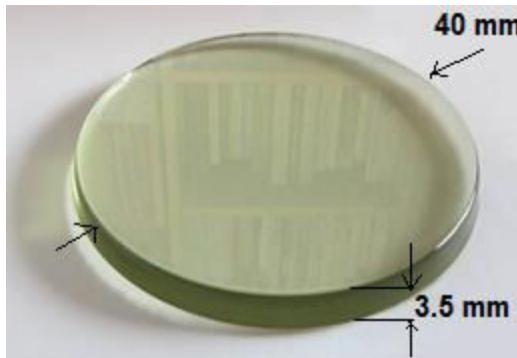
$$m_{\tau\epsilon\lambda} = m_{\beta\text{op. al.}} + m_{\sigma\text{terp.ous.}} + m_{nwa} + m_{o\xi\epsilon i\delta.} \Rightarrow \\ m_{\tau\epsilon\lambda} = m_{\beta\text{op. al.}} + m_{\sigma\text{terp.ous.}} + m_{nwa} \quad (4.1)$$


Οπου

- $m_{\tau\epsilon\lambda}$ η τελική μάζα του δείγματος, η οποία θεωρείται ότι είναι ίση με την μάζα του μείγματος πριν τη σύντηξη.
- $m_{\beta\text{op. al.}}$ η συνολική μάζα των βορικών αλάτων, δηλαδή του τετραβορικού και μεταβορικού λιθίου που χρησιμοποιήθηκαν.
- $m_{\sigma\text{terp.ous.}}$ η μάζα της στερεάς ουσίας που θέλουμε να αναλύσουμε.
- m_{nwa} η μάζα του πρόσθετου non – wetting agent, για καλύτερη συμπεριφορά και ροή του τήγματος κατά τη χύτευση.
- $m_{o\xi\epsilon i\delta.}$ η μάζα της οξειδωτικής ουσίας που προστέθηκε, σε περίπτωση μη οξειδωμένης στερεάς ουσίας. Δεν χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ΔΕ οπότε παραλείπεται.

Πρώτο βήμα στο υπολογισμό των αναλογιών και μαζών των υλικών της σύντηξης είναι ο προσδιορισμός της συνολικής μάζας των υλικών και συνεπώς και του τελικού δείγματος. Η συνολική μάζα προκύπτει από την πυκνότητα του δείγματος και τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, στην περίπτωση του τελικού δείγματος, προκύπτουν από τις διαστάσεις του καλουπιού που χρησιμοποιείται κάθε φορά για τη σύντηξη. Ο κατασκευαστής διαθέτει ποικιλία καλουπιών (κυαθίων) τυποποιημένης διαμέτρου, από 30 έως 40 mm. Το ΕΠΤ-ΕΜΠ με την απόκτηση της μηχανής προμηθεύτηκε το καλούπι διαμέτρου

40 mm, το οποίο ταιριάζει στη βάση στήριξης της διάταξης XRF. Στην περίπτωση του Katanax K1 Prime, το βάθος κάθε καλουπιού, είναι ίδιο για όλα τα δείγματα 5 mm. Επομένως, η γεωμετρία των τελικών δειγμάτων είναι εκ των προτέρων γνωστή και φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Γεωμετρία τελικού δείγματος σύντηξης

Αντιθέτως, η πυκνότητα του μείγματος και άρα του τελικού δείγματος δεν είναι εξίσου εύκολη στον προσδιορισμό. Το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι ότι η πυκνότητα αλλάζει κάθε φορά, ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται. Μια αλλαγή στην αναλογία τετραβορικού / μεταβορικού λιθίου, ή αύξηση της μάζας στερεάς ουσίας, αλλάζει την πυκνότητα κάθε φορά.

Για το λόγο αυτό, ο κατασκευαστής της συσκευής ανέπτυξε και προτείνει τη χρήση μιας εμπειρικής σχέσης, για τον προσδιορισμό της τελικής μάζας του δείγματος και συνεπώς και των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν. Η εμπειρική σχέση αυτή χρησιμοποιεί ως μοναδική μεταβλητή τη διάμετρο (d) του καλουπιού σε mm, και δίνει ως αποτέλεσμα τη συνολική μάζα των υλικών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε gr. Η σχέση αυτή έχει ως εξής:

$$m_{\tau\epsilon\lambda} [gr] = \frac{(d [mm])^2}{150} \quad (4.2)$$

Η σχέση αυτή χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό της συνολικής μάζας σε όλες τις περιπτώσεις παρασκευής δειγμάτων για την παρούσα ΔΕ. Τα τελικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η σχέση αυτή δίνει μια πολύ καλή εκτίμηση για την τελική μάζα του δείγματος, γεμίζοντας επαρκώς το καλούπι κατά τη χύτευση και αφήνοντας ένα μικρό περιθώριο για αποφυγή υπερχείλισης. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αποφευχθεί η υπερχείλιση καθώς μπορεί να προκαλέσει σημαντική βλάβη έως και καταστροφή στη συσκευή σύντηξης. Πιο συγκεκριμένα, τα τελικά δείγματα που παρήχθησαν χρησιμοποιώντας τη σχέση (4.2) για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας, είχαν ύψος 3.5 - 4 mm περίπου (για βάθος καλουπιού 5 mm).

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (4.1) και (4.2) προκύπτει η σχέση :

$$\frac{(d [mm])^2}{150} = m_{\beta o p. \alpha l.} [gr] + m_{\sigma t e \rho. o u s.} [gr] + m_{n w a} [gr] \quad (4.3)$$

Σημαντικό είναι να πετύχουμε τη μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα του τελικού δείγματος σε στερεά ουσία, καθώς έτσι θα εξασφαλίσουμε το καλύτερο αποτέλεσμα στην ανάλυση XRF. Στη διαδικασία της σύντηξης, η μάζα της στερεάς ουσίας συνηθίζεται να εκφράζεται συναρτήσει της μάζας των βορικών αλάτων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η αναλογία :

$$gr \text{ βορικών αλάτων} / 1 gr \text{ στερεάς ουσίας}$$

Για παράδειγμα, σε ένα δείγμα οπού χρησιμοποιούνται 8 gr βορικών αλάτων και 0,5 gr στερεάς ουσίας, η αναλογία είναι 16:1 (16 gr βορικών αλάτων ανά gr στερεάς ουσίας). Έτσι, ανεξάρτητα από τη διάμετρο του καλουπιού και τη συνολική μάζα του δείγματος, σημαντικό είναι να καθορίσουμε τη βέλτιστη αναλογία βορικών αλάτων προς στερεά ουσία. Η βέλτιστη αναλογία συνδέεται με τη μέγιστη διαλυτότητα της στερεάς ουσίας στο τήγμα.

Η βέλτιστη αναλογία είναι αυτή που εξασφαλίζει τη μέγιστη ποσότητα στερεάς ουσίας στο τελικό δείγμα, ενώ αυτό παραμένει διάφανο και ομοιογενές. Η αναλογία αυτή μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τις κατευθύνσεις του κατασκευαστή και δοκιμές διαφορετικών αναλογιών των υλικών. Επιπλέον, η αναλογία αυτή δεν εξαρτάται μόνο από τη στερεά ουσία, αλλά και από τα είδη των βορικών αλάτων που χρησιμοποιούμε, καθώς διαφορετικά βορικά άλατα παρουσιάζουν και διαφορετική διαλυτότητα. Γενικά, οι συνήθεις τιμές των αναλογιών κυμαίνονται από 12:1 έως και 4:1 σε συγκεκριμένες περιπτώσεις. Ο κατασκευαστής προτείνει εάν δεν υπάρχει προηγούμενη εμπειρία σε ένα συγκεκριμένο υλικό, η πρώτη σύντηξη να γίνεται με μια συντηρητική αναλογία 18:1, η οποία εγγυάται στις περισσότερες περιπτώσεις την επιτυχή παρασκευή του δείγματος, όμως με πολύ μικρή ποσότητα στερεάς ουσίας. Στη συνέχεια ο χρήστης μπορεί σταδιακά να αυξήσει την μάζα του στερεού υλικού δοκιμάζοντας μέχρι ποια αναλογία επιτυγχάνεται καλό αποτέλεσμα διάλυσης της στερεάς ουσίας στο τήγμα.

Οπότε για αναλογία $a : 1$ μάζας βορικών αλάτων προς στερεά ουσία της μορφής ισχύει

$$m_{\beta o r. \alpha l.} = a \cdot m_{\sigma \tau e \rho. ou s.} \quad (4.4)$$

και η σχέση (4.3) γράφεται :

$$\frac{(d [mm])^2}{150} = (a + 1) m_{\sigma \tau e \rho. ou s.} [gr] + m_{nwa} [gr] \Rightarrow$$

$$m_{\sigma \tau e \rho. ou s.} [gr] = \frac{(d [mm])^2 + 150 m_{nwa} [gr]}{150 (a+1)} \quad (4.5)$$

Οπως αναφέρθηκε και παραπάνω, προστίθενται στο μείγμα και άλατα αλογόνων ως non wetting agent, με σκοπό να μειωθεί η κατακράτηση τήγματος από το χωνευτήριο κατά τη χύτευση και να γίνει ομαλή και ασφαλής η μεταφορά στο καλούπι. Για τον προσδιορισμό της

απαιτούμενης μάζας non wetting agent απαιτούνται αρκετές δοκιμές. Επιπλέον, η μάζα αυτή είναι διαφορετική, ανάλογα με το είδος του non wetting agent. Για παράδειγμα, το LiBr, απαιτεί μικρότερη ποσότητα σε σχέση με το LiI καθώς είναι πιο αποτελεσματικό. Επιπλέον, εάν πρόκειται για υδατικό διάλυμα και όχι για στερεή κρυσταλλική μορφή της ουσίας, πρέπει να υπολογιστεί η ποσότητα του διαλυμένου non wetting agent που προστίθεται και να παραβλεφθεί η μάζα του διαλύτη (H_2O) που εξατμίζεται κατά τη θέρμανση. Μια ασφαλής εκτίμηση είναι η προσθήκη 50-100 mg non wetting agent, ειδικά εάν πρόκειται για LiI. Η ακριβής ποσότητα επιλέγεται τελικώς από τον χρήστη ανάλογα με την εμπειρία του και τις δυσκολίες που μπορεί να παρουσιάσει η σύντηξη.

Τελικό βήμα στον προσδιορισμό των μαζών των υλικών του μείγματος είναι ο προσδιορισμός της μάζας των βορικών αλάτων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, συνήθως χρησιμοποιείται ένα μείγμα τετραβορικού και μεταβορικού λίθιου, σε συγκεκριμένη αναλογία. Σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις θα χρησιμοποιηθεί εξ' ολοκλήρου μόνο τετραβορικό λίθιο, ενώ ακόμη σπανιότερα έως ποτέ δεν χρησιμοποιείται μόνο μεταβορικό λίθιο. Οι συχνότερες αναλογίες κ.β. είναι 67 % τετραβορικό λίθιο, 33 % μεταβορικό λίθιο ή 50 % τετραβορικό λίθιο και 50 % μεταβορικό λίθιο. Τα ποσοστά αυτά αναφέρονται στην μάζα των βορικών αλάτων που προστίθενται, και όχι στο συνολικό μείγμα. Για παράδειγμα, εάν χρησιμοποιηθούν 9 gr βορικών αλάτων σε ένα μείγμα συνολικής μάζας 10 gr, με κ.β. αναλογία 67 % τετραβορικό λίθιο και 33 % μεταβορικό λίθιο τότε χρησιμοποιούνται 6 gr τετραβορικό λίθιο και 3 gr μεταβορικό λίθιο.

Η αναλογία που θα επιλεγεί κάθε φορά εξαρτάται μόνο από το είδος της στερεάς ουσίας που θα διαλυθεί. Η διαδικασία και τα κριτήρια επιλογής της αναλογίας αυτής περιγράφονται αναλυτικά στην επόμενη παρ. 4.3. Σε περίπτωση αβεβαιότητας, η ασφαλέστερη επιλογή είναι οι δοκιμές να ξεκινήσουν με αναλογία 67 % τετραβορικό λίθιο, 33 % μεταβορικό λίθιο. Γενικά, για να υπολογιστεί η μάζα των βορικών αλάτων που θα πρέπει να προστεθεί στο μείγμα θα πρέπει πρώτα να επιλεγεί η αναλογία τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου.

Έστω αναλογία της μορφής $t\% / m\%$, (τετραβορικό λίθιο/μεταβορικό λίθιο) οπότε ισχύει

$$t + m = 100 \quad (4.6) \quad \text{και} \quad m_{\beta\text{ορ. } \alpha\lambda.} = m_{LiT} + m_{LiM}, \quad (4.7)$$

όπου: m_{LiT} , μάζα τετραβορικού λιθίου και m_{LiM} , μάζα μεταβορικού λιθίου

$$\text{Οπότε} \quad m_{LiT} = \frac{t \cdot \alpha \cdot m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ou}\sigma.}}{100} \quad (4.8)$$

$$\text{και} \quad m_{LiM} = \frac{m \cdot \alpha \cdot m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ou}\sigma.}}{100} \quad \Rightarrow \quad m_{LiM} = \frac{(100-t) \cdot \alpha \cdot m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ou}\sigma.}}{100} \quad (4.9)$$

Στο εμπόριο κυκλοφορούν έτοιμα μείγματα βορικών αλάτων σε συγκεκριμένες αναλογίες, τα οποία απλοποιούν ιδιαιτέρως τη διαδικασία και μειώνουν σημαντικά τον χρόνο

που απαιτείται για την παραγωγή κάθε δείγματος, ο οποίος είναι σημαντικός για την περίπτωση μαζικής παραγωγής.

4.2.3 Βήματα για τον καθορισμό της σύστασης του προς σύντηξη μείγματος

Ανακεφαλαιώνοντας όσα λέχθηκαν προηγουμένως, για τον υπολογισμό όλων των μαζών των υλικών της σύντηξης, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Υπολογίζεται η συνολική μάζα του μείγματος, χρησιμοποιώντας τη σχέση (4.2)

$$m_{\tau\epsilon\lambda} [gr] = \frac{(d [mm])^2}{150} \quad (4.2)$$

όπου d η διάμετρος του καλουπιού που θα χρησιμοποιηθεί.

2. Επιλέγεται η αναλογία βορικών αλάτων προς στερεά ουσία, της μορφής $\alpha : 1$. Η επιλογή της αναλογίας αυτή προκύπτει από εμπειρικούς προσδιορισμούς.
3. Επιλέγεται η ποσότητα του non wetting agent (m_{nwa}) που θα χρησιμοποιηθεί. Συνήθως, με 50-100 mg, επιτυγχάνεται ικανοποιητική χύτευση του τήγματος.
4. Με βάση τα δύο παραπάνω βήματα, υπολογίζεται η μάζα της στερεάς ουσίας που πρέπει να προστεθεί χρησιμοποιώντας τη σχέση (4.5):

$$m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ουσ.}} [gr] = \frac{(d [mm])^2 + 150 m_{nwa} [gr]}{150 (\alpha+1)} \quad (4.5)$$

5. Έπειτα, αναλόγως με το είδος της στερεάς ουσίας που πρόκειται να διαλυθεί στο τήγμα, επιλέγεται η κατάλληλη αναλογία τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου. Επιλέγοντας τελικά μια αναλογία της μορφής $t \% / m \%$ τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου (π.χ. 50% / 50%), υπολογίζονται οι μάζες των βορικών αλάτων χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (4.8) και (4.9):

$$m_{LiT} = \frac{t \cdot \alpha \cdot m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ουσ.}}}{100} \quad (4.8) \quad \text{και} \quad m_{LiM} = \frac{(100-t) \cdot \alpha \cdot m_{\sigma\tau\epsilon\rho.\text{ουσ.}}}{100} \quad (4.9)$$

Στη συνέχεια τα υλικά ζυγίζονται και οι μάζες τους καταγράφονται σε πίνακα. Κατά την ανάμιξη, πρώτα προστίθενται τα βορικά άλατα, τετραβορικό και μεταβορικό λίθιο, στη συνέχεια η στερεά ουσία και τέλος το non wetting agent. Από την εμπειρία της ΔΕ προτείνεται η εύχρηστη μορφή του πίνακα 4.2 για καταγραφή των υλικών που αναμιγνύονται.

Πίνακας 4.2 Παράδειγμα πίνακα σύστασης του μείγματος

Δείγμα: ΔΕΙΓΜΑ001	
Τετραβορικό λίθιο (LiT)	$m_{LiT} [\text{gr}]$
Μεταβορικό λίθιο (LiM)	$m_{LiM} [\text{gr}]$

Στερεά ουσία προς ανάλυση	$m_{\sigma\tauερ.ouσ.}$ [gr]
Non wetting agent	m_{nwa} [gr]
Σύνολο	$m_{\tauελ}$ [gr]

4.3 Παρασκευή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

4.3.1 Πρώτη δοκιμή παρασκευής δειγμάτος ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ

Η παρασκευή των πρώτων δειγμάτων με τη μέθοδο της σύντηξης βορικών αλάτων αποτέλεσε σημαντική πρόκληση, καθώς ήταν η πρώτη φορά που δοκιμαζόταν η τεχνική αυτή στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Για την εκτίμηση της συνολικής μάζας του μίγματος καθώς και των αναλογιών στερεάς ουσίας και βορικών αλάτων ακολουθήθηκαν τα βήματα που παρουσιάστηκαν 4.2.3.

Αρχικά υπολογίστηκε η συνολική μάζα του μίγματος από την εμπειρική σχέση (4.2) του κατασκευαστή της συσκευής όπου για καλούπι διαμέτρου 40 mm που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ προέκυψε όριο συνολικής μάζας $m_{\tauελ} = 10.66 gr$.

Για την πρώτη δοκιμή επιλέχθηκε η χρήση μείγματος τετραβορικού και μεταβορικού λιθίου σε αναλογία 50% - 50% κ.β, ακολουθώντας τη σύσταση του κατασκευαστή για δείγμα ιπτάμενης τέφρας ^[14] ο οποίος προτείνει αναλογία βορικών αλάτων/ιπτάμενης τέφρας 8:1. Όσον αφορά το non wetting agent, στην πρώτη απόπειρα δεν προστέθηκε καθόλου στο μείγμα¹. Με την αναλογία αυτή υπολογίστηκαν οι μάζες της ιπτάμενης τέφρας του τετραβορικού και του μεταβορικού λιθίου που θα έπρεπε να έχει το μείγμα σύμφωνα με τις σχέσεις (4.8) και (4.9). Στον Πίνακα 4.3 φαίνονται οι αντίστοιχες μάζες του τελικού μείγματος της πρώτης σύντηξης KCMF1 (βλ. κωδικοποίηση ονομασίας δειγμάτων στο Παράρτημα I) σύμφωνα με τη ζύγιση κατά την παρασκευή του μείγματος.

Πίνακας 4.3 Σύσταση μείγματος για την παρασκευή του πρώτου δειγμάτος στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

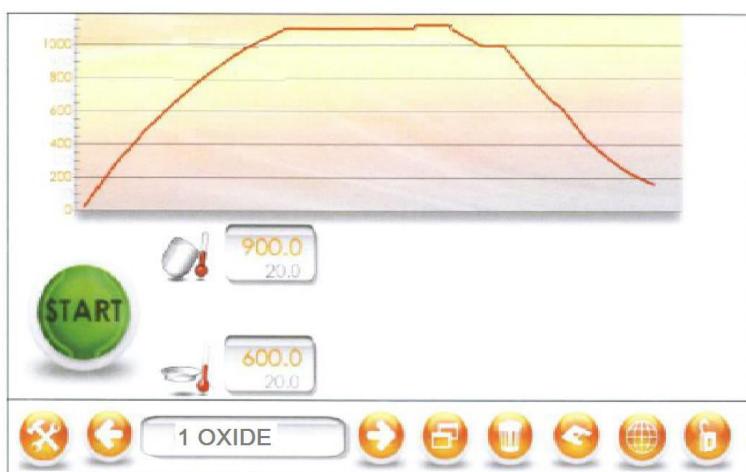
Δείγμα: KCMF1	
Τετραβορικό λίθιο (LiT)	4.70 gr
Μεταβορικό λίθιο (LiM)	4.70 gr
Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	1.20 gr
Non wetting agent	0
Σύνολο	10.60 gr

¹ Στις οδηγίες ο κατασκευαστής συνιστά την προσθήκη στο μείγμα 0.5 % κ.β. LiBr.

Σημειώνεται, ότι στους υπολογισμούς πάντα χρησιμοποιούνται οι μάζες της ζύγισης όπως καταγράφονται στους πίνακες.

Αναφορικά με την ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή δειγμάτων στην διάρκεια της ΔΕ, πρέπει να αναφερθεί ότι αυτή προερχόταν από τη από ΑΗΣ της Μεγαλόπολης και ήταν κοκκομετρίας 65-125μm.

Αφού τα υλικά αναμείχθηκαν επαρκώς, το χωνευτήριο τοποθετήθηκε στη συσκευή σύντηξης. Για τη σύντηξη επιλέχθηκε το πρόγραμμα OXIDE, με την υπόθεση ότι όλα τα στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας έχουν ήδη οξειδωθεί. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή [14] προτείνεται πριν τη σύντηξη η ιπτάμενη τέφρα να τοποθετείται σε κατάλληλο φούρνο και να παραμένει στους 750 °C για ένα διάστημα 2 ωρών. Αυτό το βήμα αποσκοπεί στην οξείδωση του άνθρακα που ενδεχομένως περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα και την απελευθέρωση του ως αέριο CO₂. Το βήμα αυτό στοχεύει στο να αποφευχθεί τυχόν απελευθέρωση του CO₂ κατά τη διάρκεια της σύντηξης με αποτέλεσμα την εμφάνιση φυσαλίδων στο τελικό δείγμα. Σε αυτή την πρώτη δοκιμή επιλέχθηκε να διερευνηθεί αρχικά το πρόγραμμα και όχι η αναλογία των συστατικών. Στο Σχήμα 4.2 φαίνεται η θερμοκρασία του μείγματος καθ' όλη την πορεία του προγράμματος OXIDE, όπως εμφανίζεται στην οθόνη του Katanax K1 Prime.

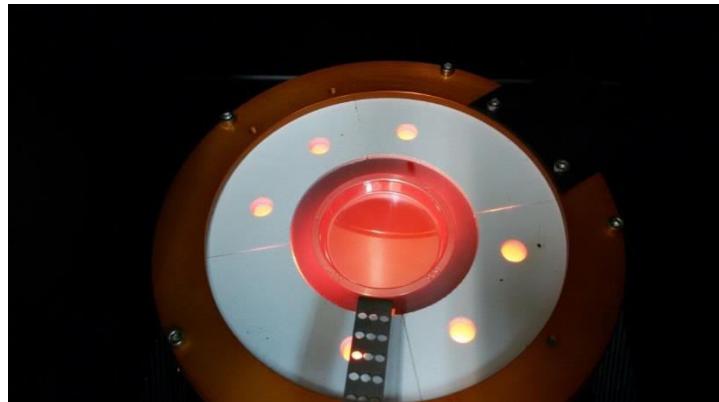


Σχήμα 4.2 Πρόγραμμα OXIDE

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, αρχικά η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά έως τους 1035 °C, όπου και παραμένει σταθερή για περίπου 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια των 15 λεπτών επιτυγχάνεται πλήρης τήξη των βορικών αλάτων και διάλυση της ιπτάμενης τέφρας στο τίγμα. Έπειτα, ακολουθεί η χύτευση σε καλούπι διαμέτρου 40 mm και η ψύξη του.

Κατά την παρασκευή του πρώτου δείγματος KCMF1 με τη μέθοδο της σύντηξης βορικών αλάτων, παρατηρήθηκε όλη την πορεία της σύντηξης, οι λειτουργίες της συσκευής KATANAX K1 Prime και η συμπεριφορά του μείγματος καθ' όλα τα στάδια της διαδικασίας. Η τήξη των βορικών αλάτων ήταν επιτυχής, η συσκευή ακολούθησε το πρόγραμμα χωρίς καμία παρέκκλιση, όπως εμφανίζεται στην οθόνη. Η χύτευση ήταν επιτυχής καθώς το τήγμα

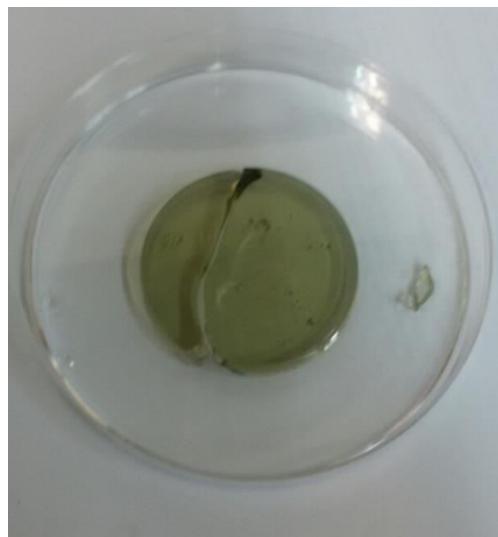
διοχετεύθηκε στο καλούπι χωρίς να χυθεί ή να διαρρεύσει σε άλλα μέρη της διάταξης. Στο



Σχήμα 4.3 φαίνεται το πυρωμένο καλούπι του Katanax K1 Prime, πριν τη φάση χύτευσης.

Σχήμα 4.3 Καλούπι Katanax K1 Prime λίγο πριν τη χύτευση

Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου ψύξης το τήγμα στερεοποιήθηκε. Στο σημείο αυτό διαπιστώθηκε ότι το δείγμα ήταν διάφανο, ο χρωματισμός του ήταν ελαφρώς κιτρινοπράσινος και περιείχε αρκετές φυσαλίδες παγιδευμένες μέσα στο υλικό. Στο δεύτερο στάδιο ψύξης ενεργοποιήθηκε ο ανεμιστήρας και μετά από μερικά δευτερόλεπτα το δείγμα εμφάνισε μια μεγάλη ρηγμάτωση και έσπασε όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4 Δείγμα «KCMF1» μετά το πέρας της σύντηξης

Επίσης παρατηρήθηκε κατακράτηση μέρους του τήγματος στο χωνευτήριο, το οποίο δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο σε ποσότητα, καθώς όπως εκτιμήθηκε αντιστοιχεί σε περίπου 1 gr, δηλαδή ~9.5 % της συνολικής μάζας. Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται η κατακράτηση σταγονιδίων στο χωνευτήριο.



Σχήμα 4.5 Κατακράτηση σταγονιδίων στο χωνευτήριο του Katanax K1 Prime

4.3.2 Δεύτερη δοκιμή παρασκευής δείγματος ιπτάμενης τέφρας με σύντηξη στο ΕΠΤ

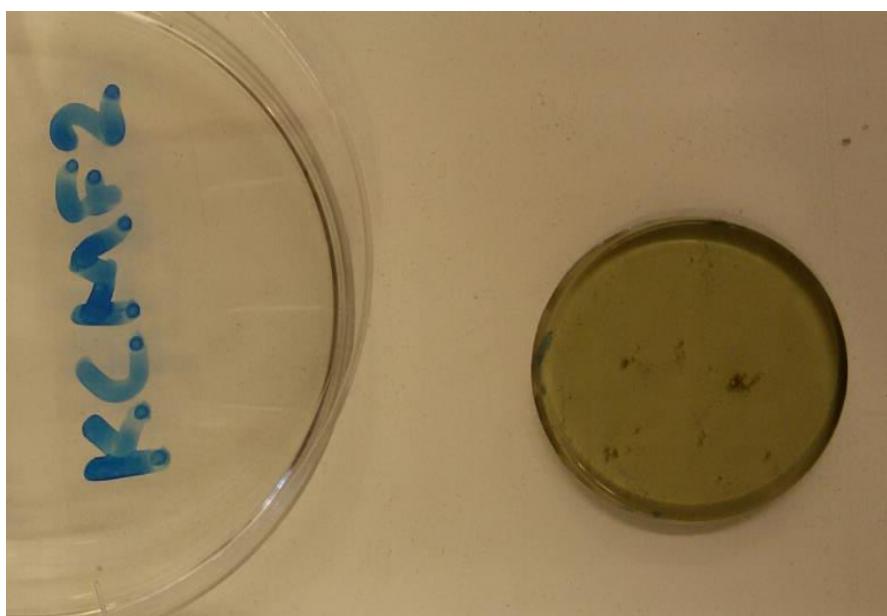
Έπειτα από την θραύση του τεμαχίου κατά τη διάρκεια της πρώτης σύντηξης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, υπήρξε προβληματισμός για τις αιτίες που οδήγησαν σε αυτό το ανεπιτυχές αποτέλεσμα. Οι δύο κύριοι παράγοντες που φαινόταν ότι μπορεί να ευθύνονται ήταν η εξαναγκασμένη ψύξη με τον ανεμιστήρα κατά το τελευταίο στάδιο του προγράμματος και η μη προσθήκη του non wetting agent στο δείγμα. Λαμβάνοντας υπόψη και το εγχειρίδιο του κατασκευαστή^[12] όπου περιγράφεται ως αίτιο θραύσης του δείγματος – εκτός των άλλων – και η έλλειψη επαρκούς ποσότητας non wetting agent, θεωρήθηκε ως αιτία της αποτυχίας η έλλειψη non wetting agent. Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί ερμηνεία της αστοχίας επειδή κατά την προσπάθεια αποκόλλησης του τελικού δείγματος από το καλούπι οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ του δείγματος και των τοιχωμάτων του καλουπιού προβάλλουν αντίσταση και οδηγούν τελικώς σε θραύση. Η κατακράτηση τήγματος στο χωνευτήριο αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα που σηματοδοτεί ότι η έλλειψη non wetting agent μπορεί να είναι υπεύθυνη για την ανεπιτυχή σύντηξη, καθώς οι δυνάμεις συνάφειας δεν επιτρέπουν στο τήγμα κατά τη χύτευση να αποκολληθεί από τα τοιχώματα του χωνευτηρίου και να μεταφερθεί στο καλούπι. Έτσι αποφασίστηκε η επανάληψη της διαδικασίας, με μοναδική μεταβολή την προσθήκη ποσότητας υδατικού διαλύματος LiI, το οποίο είχε προμηθευτεί το ΕΠΤ-ΕΜΠ από τον κατασκευαστή της συσκευής, ως non wetting agent. Έτσι, επαναλήφθηκε η διαδικασία ζύγισης των υλικών, διατηρώντας τις προηγούμενες ποσότητες και αναλογίες ίδιες, με μοναδική διαφορά την προσθήκη 65 mg υδατικού διαλύματος LiI. Στον Πιν. 4.4 φαίνεται η σύσταση του μείγματος για το δείγμα «KCMF2».

Πίνακας 4.4 Σύσταση μείγματος για την παρασκευή του δεύτερου δείγματος KCMF2

Δείγμα: KCMF2	
Τετραβορικό λίθιο (LiT)	4.70 gr
Μεταβορικό λίθιο (LiM)	4.70 gr
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	1.20 gr
Non wetting agent (LiI)	65 mg +
Σύνολο	10.665 gr

Ακολούθησε καλή ανάμειξη των υλικών στο χωνευτήριο και έναρξη της σύντηξης με το πρόγραμμα OXIDE όπως και πριν.

Όπως και στην περίπτωση του πρώτου δείγματος, το τήγμα στερεοποιήθηκε κατά το πρώτο στάδιο ψύξης. Στο σημείο αυτό έγινε εμφανές ότι υπήρξε και πάλι παγίδευση φυσαλίδων στο εσωτερικό του δείγματος. Η ύπαρξη φυσαλίδων είναι ανεπιθύμητη, καθώς επηρεάζουν την ομοιογένεια του δείγματος. Σε αντίθεση με την πρώτη σύντηξη, το δείγμα δεν εμφάνισε καμία ρηγμάτωση, αλλά αποκολλήθηκε με ευκολία από το καλούπι. Έτσι, παρήχθη με επιτυχία το πρώτο δείγμα με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων στο ΕΠΤ- ΕΜΠ. Παρόλα αυτά, η κατακράτηση υλικού στο χωνευτήριο παρέμεινε ιδία (~1 gr υλικού σε μορφή στερεοποιημένων σταγονιδίων). Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται το τελικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας «KCMF2» και στο Σχήμα 4.7 η κατακράτηση τήγματος στο χωνευτήριο.



Σχήμα 4.6 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας «KCMF2»



Σχήμα 4.7 Κατακράτηση τήγματος

4.3.3 Αντιμετώπιση του προβλήματος φυσαλίδων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας

Στην συνέχεια, με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του τελικού δείγματος προετοιμάστηκαν και άλλα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, μεταβάλλοντας διαφορετική παράμετρο κάθε φορά, χρησιμοποιώντα πάντα το πρόγραμμα σύντηξης OXIDE. Αρχικά, για λόγους επιβεβαίωσης της επαναληψιμότητας της τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή παρασκευή του δείγματος «KCMF2», επαναλήφθηκε η σύντηξη χρησιμοποιώντας τις ίδιες ποσότητες υλικών, διαδικασία παρασκευής και πρόγραμμα σύντηξης. Το δείγμα «KCMF3» που προέκυψε, όπως και το προηγούμενο του, δεν εμφάνισε ρηγμάτωση, αποκολλήθηκε εύκολα από το καλούπι, αλλά περιείχε εμφανείς ατέλειες λόγω της παγίδευσης φυσαλίδων στο εσωτερικό του. Στη συνέχεια δοκιμάσθηκε η μείωση της ποσότητας ιπτάμενης τέφρας από 1.20 gr σε 1.00 gr (αναλογία 10:1) καθώς και η αλλαγή της αναλογίας τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου από 50% - 50% σε 67% - 33%. Τα δείγματα που προέκυψαν, δεν παρουσίασαν καμία διαφορά ή βελτίωση. Το κυριότερο ελάττωμα ήταν η ύπαρξη φυσαλίδων στο τελικό δείγμα, η οποία με τις παραπάνω μεταβολές δεν έγινε δυνατό να αντιμετωπισθεί.

Καθώς η παρασκευή κατά το δυνατόν ομοιογενών δειγμάτων είναι σημαντικός παράγοντας για την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X η ύπαρξη φυσαλίδων έπρεπε να αντιμετωπισθεί. Στο σημείο αυτό αναπτύχθηκε ο προβληματισμός ότι ενδεχομένως υπεύθυνη για την ύπαρξη των φυσαλίδων ήταν η ύπαρξη άνθρακα (C) στο δείγμα της τέφρας, ο οποίος δεν είχε οξειδωθεί πλήρως κατά τη διαδικασία της καύσης στον θερμικό σταθμό. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της σύντηξης, ο άνθρακας οξειδώνεται, παράγεται αέριο CO₂, το οποίο παγιδεύεται στο τήγμα και εγκλωβίζεται στο δείγμα κατά τη στερεοποίηση. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος κρίθηκε σκόπιμη η αλλαγή του

προγράμματος «OXIDE» που χρησιμοποιήθηκε για τις προηγούμενες συντήξεις καθώς αυτό ακολουθεί μια πορεία άμεσης μετάβασης στην τελική θερμοκρασία, χωρίς ενδιάμεσα στάδια. Υπενθυμίζεται ότι στη βιβλιογραφία [14] προτείνεται πριν τη σύντηξη η ιπτάμενη τέφρα να θερμαίνεται στους 750 °C για ένα διάστημα 2 ωρών. Έτσι αποφασίσθηκε να δοκιμασθεί ένα ενδιάμεσο στάδιο θέρμανσης, πριν την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας (περίπου 1035 °C).

4.3.3.1 Το πρόγραμμα «FLY ASH»

Με το παραπάνω σκεπτικό επιλέχθηκε τα επόμενα δείγματα ιπτάμενης τέφρας να παρασκευασθούν με το πρόγραμμα «FLY ASH» της συσκευής KATANAX K1 Prime, το οποίο περιλαμβάνει ένα στάδιο παραμονής του μείγματος σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία 600 °C για 10 λεπτά, με σκοπό την οξείδωση του άνθρακα και την απελευθέρωση του αερίου CO₂ (στάδιο της οξείδωσης). Στον Πίνακα 4.5 φαίνονται αναλυτικά τα στάδια και οι παράμετροι εκτέλεσης του προγράμματος «FLY ASH».

Πίνακας 4.5 Παράμετροι προγράμματος «FLY ASH»

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής	Ρυθμός Αύξησης Θερμοκρασίας	Γωνία Ανακίνησης	Ταχύτητα Ανακίνησης
1 (Θέρμανση)	600	10 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
2 (Θέρμανση)	1035	-	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
3 (Θέρμανση)	1035	12 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	20°	90 %
4 (Θέρμανση)	1035	3 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	25°	5 %
Χύτευση	1035	-	-	120°	50 %
1 (Ψύξη)		1 λεπτό		120 °	80 %
2 (Ψύξη)		5 λεπτά		90 °	80 %

Επίσης κατά τη θέρμανση του μείγματος μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία των 1035 °C, στην οποία παραμένει για 15 λεπτά καθορίστηκε αρχικά ταχεία (90%) και στο τέλος βραδύτερη (5%) ανακίνηση του άνω μέρους της συσκευής για την αποτελεσματικότερη διάλυση της τέφρας καθώς σε αυτό το στάδιο τήκονται τα βορικά άλατα και η ιπτάμενη τέφρα διαλύεται στο τίγμα..

4.3.3.2 Παρασκευή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το πρόγραμμα «FLY ASH»

Για την παρασκευή του δείγματος ιπτάμενης τέφρας «KCMF6» χρησιμοποιήθηκαν τα συστατικά και οι αναλογίες που έδωσαν προηγουμένως το καλύτερο τελικό αποτέλεσμα, δηλαδή: αναλογία βορικών αλάτων/στερεάς ουσίας 10:1 (δηλ. 1.0 gr ιπτάμενης τέφρας). Σε αυτή τη δοκιμή ακολουθήθηκε αναλογία τετραβορικού προς μεταβορικό λίθιο 67% - 33%. Τέλος, για αποφυγή θραύσης του τελικού δείγματος κατά τα στάδια της ψύξης, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 50 mg LiI σε μορφή υδατικού διαλύματος, ως non wetting agent. Στον Πίνακα 4.6 φαίνονται αναλυτικά οι μάζες για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας «KCMF6».

Πίνακας 4.6 Συστατικά δείγματος «KCMF6»

Δείγμα: KCMF6	
Τετραβορικό λίθιο (LiT)	6.44 gr
Μεταβορικό λίθιο (LiM)	3.21 gr
Στερεά ουσία (Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης)	1.00 gr
Non wetting agent (LiI)	50 mg
Σύνολο	10.70 gr

Το αποτέλεσμα της σύντηξης με χρήση του «FLY ASH» ήταν ένα δείγμα απολύτως διαφανές, με ομοιόμορφο χρωματισμό και στιλπνή επιφάνεια, χωρίς ρωγμές ή ατέλειες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε θραύση, το οποίο αποκολλήθηκε με ευκολία από το καλούπι μετά το πέρας της σύντηξης. Στο χωνευτήριο παρατηρήθηκε και πάλι κατακράτηση υλικού. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώθηκε το σημαντικό όφελος του σταδίου οξείδωσης στο πρόγραμμα σύντηξης. Συνεπώς το πρόγραμμα «FLY ASH» κρίθηκε καταλληλότερο για την παρασκευή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με το «OXIDE». Στο Σχήμα 4.8 φαίνεται το τελικό δείγμα «KCMF6» ενώ στο Σχήμα 4.9 ξεχωρίζει με την αισθητά αυξημένη καθαρότητα (αριστερά) σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα (δεξιά).



Σχήμα 4.8 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας παρασκευασμένο με το πρόγραμμα «FLY ASH»



Σχήμα 4.9 Δείγματα παρασκευασμένα με το πρόγραμμα «FLY ASH» (αριστερά)
και με το πρόγραμμα «OXIDE» (δεξιά)

4.3.4 Το πρόβλημα της κατακράτησης υπολειμμάτων τίγματος στο χωνευτήριο

Το πρόβλημα των φυσαλίδων αντιμετωπίστηκε επιτυχώς στο δείγμα KCMF6, όμως το πρόβλημα της κατακράτησης των σταγονιδίων στο εσωτερικό του χωνευτηρίου δεν λύθηκε. Το επιθυμητό είναι η πλήρης διοχέτευση του τίγματος στο καλούπι κατά τη διάρκεια της χύτευσης και η εύκολη αποκόλληση του τελικού δείγματος από τα τοιχώματα του καλουπιού μετά το πέρας της σύντηξης. Στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας δεν έχει παρατηρηθεί πρόβλημα αποκόλλησης του τελικού δείγματος από το καλούπι αλλά η κατακράτηση υλικού είναι σημαντική γιατί επηρεάζει τη μάζα του τελικού δείγματος και άρα και τη μάζα της ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στο δείγμα. Με δεδομένο ότι η μάζα του στερεού δείγματος είναι ήδη μικρή σε σχέση με τη μάζα που περιέχεται σε δείγματα τύπου pellet που παρασκευάζονται με

την πρέσα, είναι σημαντικό να μειωθεί όσο γίνεται περισσότερο η απώλεια μέσα στο χωνευτήριο. Επιπλέον, η προσκόλληση των σταγονιδίων στα τοιχώματα του χωνευτηρίου δημιουργεί την ανάγκη για εκτεταμένο καθαρισμό του σκεύους κάθε φορά, κάτι που επιβαρύνει τον χρήστη, μειώνει την παραγωγικότητα της διαδικασίας της σύντηξης και εισάγει κίνδυνο φθοράς του χωνευτηρίου από τη χρήση καθαριστικών εργαλείων και ουσιών.

Για την επίλυση του προβλήματος αυτού αποφασίσθηκε η επανεξέταση του non wetting agent που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων. Είναι γνωστό ότι η χρήση του διαλύματος LiI ως non wetting agent έχει μια σημαντική αδυναμία, την απώλεια του LiI σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω εξάτμισης, καθώς η θερμοκρασία εξατμίσεως του είναι παραπλήσια με τη μέγιστη θερμοκρασία του μείγματος κατά τη διαδικασία της σύντηξης. Αυτό διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια της ανάλυσης ενός δείγματος με την τεχνική XRF, όπου όπως διαπιστώθηκε και περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο, ανιχνεύονται αδικαιολόγητα χαμηλές συγκεντρώσεις ιωδίου στο δείγμα.

Μία εναλλακτική επιλογή στη χρήση του LiI ως non wetting agent είναι η χρήση LiBr. Το LiBr γενικά προτείνεται από τον κατασκευαστή για την αποτελεσματικότητα του και την αξιοπιστία του αποτελέσματος. Κυριότερο προτέρημα είναι το αρκετά υψηλότερο σημείο εξάτμισης σε σχέση με το LiI, το οποίο σημαίνει ότι δεν υπάρχουν απώλειες κατά τη σύντηξη. Μειονέκτημα της χρήσης LiBr είναι η ύπαρξη Br στο δείγμα, η οποία μπορεί να επηρεάσει το αποτέλεσμα της ανάλυσης XRF για τα στοιχεία που οι χαρακτηριστικές τους ακτίνες-X είναι παραπλήσιες με αυτές του Br, δηλαδή κοντά στα 11.9 keV. Αυτή η περιοχή ενεργειών 10-13keV είναι σημαντική για την ανάλυση δειγμάτων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, γιατί περιλαμβάνει στοιχεία όπως As, Pb τα οποία εντοπίζονται στις λιγνιτικές ιπτάμενες τέφρες.

Μαζί με τη συσκευή σύντηξης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ είχε διατεθεί μικρή ποσότητα (~39gr) προπαρασκευασμένου μείγματος βορικών αλάτων με σύσταση κ.β. 67 % - 33%, και 0.5% κ.β. LiBr ως non wetting agent. Το αυτό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ενός δείγματος ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης με κωδική ονομασία KCMF7, προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα του LiBr ως non wetting agent σε σύγκριση με το LiI. Στον Πίνακα 4.7 φαίνεται η σύσταση του μείγματος για την παρασκευή του δείγματος KCMF7.

Πίνακας 4.7 Παρασκευή Δείγματος «KCMF7» με προπαρασκευασμένο μείγμα LiT,LiM,LiBr

Δείγμα: KCMF7	
Προπαρασκευασμένο LiT/LiM και LiBr (LiT/LiM 67%/33%, LiBr (0.5%)	9.70 gr
Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης	1.00 gr

Σύνολο	10.70 gr
--------	----------

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη σύντηξη ήταν όπως και προηγουμένως το πρόγραμμα «FLY ASH». Η σύντηξη με το προπαρασκευασμένο μείγμα βορικών αλάτων είχε επιτυχές αποτέλεσμα, με το τελικό δείγμα να είναι διάφανες, ομοιογενές και χωρίς καμία ορατή ατέλεια ή φυσαλίδα, ενώ τα τοιχώματα του χωνευτηρίου παρέμειναν καθαρά, με ελάχιστο υπόλειμμα από τη σύντηξη. Στο Σχήμα 4.10 φαίνεται το δείγμα ιπτάμενης τέφρας KCMF7 με τη χρήση του προπαρασκευασμένου μίγματος τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου με πρόσθετο LiBr ως non wetting agent όπου μόνο ελάχιστη ποσότητα κατακρατήθηκε στο χωνευτήριο



Σχήμα 4.10 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας με χρήση LiBr ως non wetting agent

Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώθηκε η οδηγία του κατασκευαστή ότι το LiBr είναι αποτελεσματικότερο ως non wetting agent. Παρόλα αυτά, η χρήση LiBr όπως αναφέρθηκε και παραπάνω εισάγει προβλήματα στην διαδικασία ανάλυσης XRF. Έτσι αποφασίσθηκε στη συνέχεια να χρησιμοποιείται μόνο διάλυμα LiI ως non wetting agent, παρόλο που θα υπάρχει κατακράτηση δείγματος στο χωνευτήριο δεν οδήγησε σε βελτίωση της εικόνας Διερεύνηση που έγινε με αύξηση της ποσότητας του διαλύματος LiI ως non wetting agent (διπλάσια ποσότητα), δεν οδήγησε σε βελτίωση της εικόνας (KCMF8). Καθώς η απώλεια μάζας λόγω της κατακράτησης δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα για αυτό το δείγμα και το υπόλειμμα ζυγίζονται μετά τη σύντηξη και με βάση την τελική συνολική τους μάζας και την αναλογία των συστατικών κατά την παρασκευή τους υπολογίζονται οι μάζες των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων με XRF.

4.3.5 Πρόγραμμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας «FLY ASH 2»

Εφόσον το διάλυμα LiI θεωρείται καταλληλότερο ως non wetting agent για τα δείγματα του ΕΠΤ-ΕΜΠ οι προσπάθειες βελτίωσης των δειγμάτων στράφηκαν στο πρόγραμμα «FLY

ASH» που χρησιμοποιείται κατά τη σύντηξη. Πιο συγκεκριμένα, δόθηκε έμφαση στο στάδιο της χύτευσης, με σκοπό τη βελτίωση της μεταφοράς του τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι. Οι σημαντικές παράμετροι που μπορεί ο χρήστης να καθορίσει σχετικά με το στάδιο της χύτευσης είναι η γωνία που λαμβάνει το δοχείο του τήγματος κατά τη διαδικασία της χύτευσης και η ταχύτητα με την οποία το δοχείο στρέφεται μέχρι τη γωνία χύτευσης που έχει οριστεί.

Η υπόθεση που έγινε αρχικά ήταν ότι η αύξηση τόσο της γωνίας χύτευσης, όσο και της ταχύτητας του δοχείο του τήγματος θα βοηθούσε στη μεταφορά μεγαλύτερης ποσότητας τήγματος από το χωνευτήριο στο καλούπι, σε σχέση με τις προηγούμενες φορές, μειώνοντας έτσι το φαινόμενο της κατακράτησης. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκε ένα νέο πρόγραμμα, με βάση το πρόγραμμα FLY ASH (βλ. παρ. 4.3.3.1) στο οποίο δόθηκε η ονομασία FLY ASH 2, και το οποίο προβλέπει κατά το στάδιο χύτευσης μεγαλύτερη ταχύτητα μετάβασης στη γωνία χύτευσης που έχει οριστεί, σε σχέση με το πρόγραμμα, FLY ASH. Η γωνία χύτευσης παρέμεινε ίση με πριν, δηλαδή 120° , καθώς το λογισμικό του Katanax K1 Prime δεν επιτρέπει την αύξηση της για κατασκευαστικούς λόγους αλλά και λόγους ασφαλείας. Τέλος, στο FLY ASH 2 αυξήθηκε και η διάρκεια των σταδίων θέρμανσης 3 και 4 με στόχο την καλύτερη διάλυση της στερεάς ουσίας στο τήγμα. Στον Πίνακα 4.8 φαίνεται το πρόγραμμα FLY ASH 2, όπως δημιουργήθηκε στα πλαίσια της ΔΕ.

Πίνακας 4.8 Παράμετροι προγράμματος «FLY ASH 2»

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής	Ρυθμός Αύξησης Θερμοκρασίας	Γωνία Ανακίνησης	Ταχύτητα Ανακίνησης
1 (Θέρμανση)	600	10 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
2 (Θέρμανση)	1035	-	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
3 (Θέρμανση)	1035	15 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	20°	100 %
4 (Θέρμανση)	1035	5 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	25°	25 %
Χύτευση	1035	-	-	120°	80 %
1 (Ψύξη)		1 λεπτό		120°	80 %
2 (Ψύξη)		5 λεπτά		90°	80 %

Ακολουθώντας το πρόγραμμα «FLY ASH 2» παρασκευάστηκαν 3 δείγματα με σύντηξη, ώστε να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα του προγράμματος σχετικά με το πρόβλημα της κατακράτησης τήγματος. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με διαφορετικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας κάθε φορά, που κυμαίνονταν από 1.0 έως 1.5 gr. Και στις 3 περιπτώσεις παρατηρήθηκε αντίστοιχο αποτέλεσμα: Τα δείγματα σύντηξης ήταν διαφανή και ομοιογενή, χωρίς φυσαλίδες ή αδιάλυτη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, ακόμη και στην περίπτωση του δείγματος με 1.5 gr. Όμως, παρά τη χρήση του προγράμματος «FLY ASH 2» και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρήθηκε κατακράτηση τήγματος συνολικής μάζας περίπου 1.0 gr με τη μορφή σταγονιδίων στα εσωτερικά τοιχώματα του χωνευτηρίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11 Κατακράτηση σταγονιδίων με το πρόγραμμα «FLY ASH 2»

Επομένως, το πρόγραμμα «FLY ASH 2» είναι κατάλληλο πρόγραμμα για τη σύντηξη δειγμάτων με τέφρα και μάλιστα με αυξημένη συγκέντρωση σε τέφρα αλλά δεν λύνει το πρόβλημα της κατακράτησης υλικού το οποίου φαίνεται ότι εξαρτάται από το υλικό του non wetting agent.

4.3.6 Παρασκευή δειγμάτων διαφόρων αναλογιών σε ιπτάμενη τέφρα

Η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεάς ουσίας – εν προκειμένω ιπτάμενης τέφρας – στο δείγμα της σύντηξης είναι ένας από τους κυριότερους στόχους της ΔΕ, καθώς θα βοηθήσει στην καλύτερη ανίχνευση των στοιχείων του δείγματος κατά την ανάλυση, με την τεχνική XRF, μειώνοντας τον χρόνο λήψης του φάσματος ακτίνων-X που απαιτείται για επίτευξη ικανοποιητικής στατιστικής και βελτιώνοντας τις συνθήκες ανίχνευσης για ιχνοστοιχεία με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα που περιείχαν 1.5gr ιπτάμενη τέφρας και στη συνέχεια 2.0gr ιπτάμενης τέφρας. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες μάζας βιορικών αλάτων προς στερεά ουσία 7:1 και 5:1 αντίστοιχα. Για να μελετηθεί η

επαναληψιμότητα με αυτές τις αναλογίες παρασκευάστηκαν από δύο δείγματα με ακριβώς τις ίδιες αναλογίες:

- τα δείγματα KCMF12 και KCMF14 τα οποία περιείχαν 1.5 gr ιπτάμενης τέφρας
- τα δείγματα KCMF13 και KCMF15 τα οποία περιείχαν 2.0 gr ιπτάμενης τέφρας

Η επιτυχής παρασκευή δείγματος με τέτοια αναλογία είναι σημαντική καθώς όσο αυξάνεται η ποσότητα της στερεάς ουσίας που πρέπει να διαλυθεί στο τήγμα των βιορικών αλάτων αυξάνονται οι πιθανότητες αποτυχίας της σύντηξης.

Επίσης, τροποποιήθηκε ελαφρά το πρόγραμμα FLY ASH 2 με αύξηση στο μέγιστο της ταχύτητας στροφής του δοχείου τήγματος κατά τη διάρκεια της χύτευσης, ως τελευταία προσπάθεια βελτίωσης της κατακράτησης σταγονιδίων στο χωνευτήριο. Οι παράμετροι του προγράμματος FLY ASH 3 παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9 Παράμετροι προγράμματος «FLY ASH 3»

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής	Ρυθμός Αύξησης Θερμοκρασίας	Γωνία Ανακίνησης	Ταχύτητα Ανακίνησης
1 (Θέρμανση)	600	10 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
2 (Θέρμανση)	1035	-	Μέγιστος (Fast)	0°	0 %
3 (Θέρμανση)	1035	15 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	20°	100 %
4 (Θέρμανση)	1035	5 λεπτά	Μέγιστος (Fast)	25°	25 %
Χύτευση	1035	-	-	120°	100 %
1 (Ψύξη)		1 λεπτό		120 °	80 %
2 (Ψύξη)		5 λεπτά		90 °	80 %

Η διαδικασία παρασκευής των τεστάρων παραπάνω δειγμάτων με το πρόγραμμα FLY ASH 3 οδήγησε σε κάθε περίπτωση σε επιτυχή αποτελέσματα. Και τα τέσσερα δείγματα παρήχθησαν με επιτυχία, χωρίς ρωγμές, φυσαλίδες και ορατές ατέλειες, κάτι που δείχνει ότι μπορούν να παρασκευασθούν επιτυχώς και δείγματα με 2.0 gr ιπτάμενη τέφρα (αναλογία 1/5). Στον Πίνακα 4.10 καταγράφονται οι μάζες για κάθε ένα από αυτά τα 4 δείγματα:

Πίνακας 4.10 Στοιχεία των δειγμάτων με περιεκτικότητα 1.5-2.0gr σε ιπτάμενη τέφρα

Ημ/νία	Ονομασία δείγματος	LiT [gr]	LIM [gr]	Ιπτάμενη τέφρα [gr]	Non wetting agent [gr]
05-07-16	KCMF12	6.0062	3.005	1.4989	0.2296
08-07-16	KCMF13	5.7043	2.8000	2.0039	0.2463
19-07-16	KCMF14	5.7011	2.7998	2.0049	0.2347
19-07-16	KCMF15	6.0146	3.0023	1.5083	0.2382

Στο σημείο αυτό κρίθηκε επισφαλής κάποια περαιτέρω αύξηση της ποσότητας της ιπτάμενης τέφρας, καθώς ήδη η αναλογία βορικών αλάτων – ιπτάμενης τέφρας της τάξης του 5:1 είναι πολύ υψηλή σε σύγκριση με αυτές που αναφέρονται ως προτεινόμενες από τον κατασκευαστή.

Παρότι όλα τα δείγματα είναι ομοιογενή και διάφανα, χωρίς ορατά ίχνη στερεάς ουσίας στο εσωτερικό τους, μια σημαντική παρατήρηση είναι η διαφορά στον χρωματισμό κάθε δείγματος ανάλογα την ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που περιέχουν. Ενώ η απόχρωση για όλα τα δείγματα ως τώρα είναι παρόμοια, εμφανίζοντας ένα κιτρινοπράσινο χρώμα, στην περίπτωση των δειγμάτων με υψηλότερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας η απόχρωση τους είναι πιο σκούρα από τα υπόλοιπα. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει τη διαφορά στην απόχρωση στο Σχήμα 4.12, όσο αυξάνεται η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας στο δείγμα. Επιπλέον, υπό έντονο φωτισμό στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν 2.0 gr ιπτάμενης τέφρας, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ορατούς πολυγωνικούς σχηματισμούς στο εσωτερικό του δείγματος. Αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι μπορεί το δείγμα πλησιάζει τα όρια της διαλυτότητας της στερεάς ουσίας στα βορικά άλατα και περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης να δημιουργεί φαινόμενα ανομοιογένειας.



Σχήμα 4.12: (α) Δείγμα KCMF13 με 2gr Ιπτάμενης τέφρας και (β) Δείγμα KCMNF10 με 1.2gr Ιπτάμενης τέφρας

Αυτά τα τέστερα τελευταία δείγματα ιπτάμενης τέφρας του Πίνακα 4.10 είναι αυτά που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση δειγμάτων με XRF που θα περιγραφεί στο 6^ο Κεφάλαιο, καθώς περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα στερεάς ουσίας, ενώ παράλληλα παραμένουν ομοιογενή και ικανοποιητικά σε ποιότητα. Υπενθυμίζεται ότι όλα τα παραπάνω δείγματα παρασκευάστηκαν με ιπτάμενη τέφρα κοκκομετρίας 65-125μm που διατίθεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στο Παράρτημα Β καταγράφονται όλα τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που παρασκευάσθηκαν στην παρούσα ΔΕ.

4.3.7 Συμπεράσματα για την παρασκευή δειγμάτων σύντηξης με ιπτάμενη τέφρα

Με την παρασκευή αρκετών δειγμάτων με διαφορετικές ποσότητες, αναλογίες και προγράμματα, όπως συνοψίζονται στο Παράρτημα Β, αποκτήθηκε αρκετή εμπειρία στην τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων και τη λειτουργία της συσκευής Katanax K1 Prime και διερευνήθηκε η επίδραση των υλικών του μείγματος. Τα κυριότερα συμπεράσματα ως προς τις παραμέτρους που οδηγούν σε επιτυχές και ικανοποιητικό αποτέλεσμα, τουλάχιστον όσον αφορά τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας συνοψίζονται ως εξής:

1. Όσον αφορά το μίγμα βορικών αλάτων η αναλογία 67% τετραβορικό λίθιο και 33% μεταβορικό λίθιο, οδηγεί σε σταθερό και αξιόπιστο αποτέλεσμα.
2. Τα προγράμματα σύντηξης που διαθέτουν στάδιο οξείδωσης, όπως τα προγράμματα FLY ASH και FLY ASH 2 &3 βοηθούν καθοριστικά στην αποφυγή φυσαλίδων στο δείγμα.
3. Η χρήση non wetting agent (LiI) είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς βοηθά στην αποφυγή θραύσης του δείγματος κατά τα στάδια της ψύξης και βοηθά στην εύκολη αποκόλληση του από το καλούπι, μετά το πέρας της σύντηξης.

4.3.8 Παρασκευή δείγματος σύντηξης με την πιστοποιημένη Ιπτάμενη Τέφρα NIST 1633b

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που διατίθεται σε επαρκή ποσότητα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές προκειμένου να αποκτηθεί εμπειρία με τη μέθοδο της σύντηξης και τη λειτουργία της συσκευής KATANAX K1 Prime. Στην ποσοτική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με την τεχνική XRF είναι πολύ σημαντικό να υπάρχουν φάσματα δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς παρόμοιας σύστασης. Ένα τέτοιο υλικό το οποίο διατίθεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι η πιστοποιημένη ιπτάμενη τέφρα με κωδική ονομασία 1633b του NIST (National Institute of Standards, USA).

Στα πλαίσια της ΔΕ παρασκευάσθηκε το δείγμα KCNFA με το πρόγραμμα FLY ASH 2. Επισημαίνεται ότι από την τέφρα αυτή έχει παρασκευασθεί και αντίστοιχο δείγμα

σε μορφή pellet (CNFA23, βλ. Πίνακα 2.3). Η σύσταση του δείγματος KCNFA φαίνεται στον Πίνακα που 4.11.

Πίνακας 4.11 Σύσταση δείγματος KCNFA1 που παρασκευάσθηκε από την πιστοποιημένη ιπτάμενη τέφρα 1633b NIST

Hμ/νία	Υλικό	LiT [gr]	LiM [gr]	Ιπτάμενη τέφρα [gr]	Non wetting agent [gr]
03-11-16	Ιπτάμενη τέφρα NIST	5.9994	3.0231	1.5233	0.2441

4.4 Παρασκευή πρότυπων δειγμάτων οξειδίων και αλάτων με σύντηξη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ και συγκεκριμένα για την ποσοτική ανάλυση δειγμάτων με τη μέθοδο XRF με χρήση προτύπων υλικών (βλ. 6^ο Κεφάλαιο), ήταν απαραίτητη η παρασκευή ‘πρότυπων’ δειγμάτων, όπου η στερεά ουσία είναι πιστοποιημένο ως προς τη σύσταση οξείδιο ή άλας. Ορισμένα από τα στοιχεία των οποίων ενδιαφέρει ο προσδιορισμό σε άγνωστα δείγματα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι τα: Ti, Fe, Sr, Zn, Ca. Για τα οξείδια ή άλατα των παραπάνω στοιχείων είχαν παρασκευασθεί για τις ανάγκες προηγούμενης ΔΕ ‘πρότυπα’ pellets με χρήση πρέσας, όπως έχει αναφερθεί στο 2^ο Κεφάλαιο (Πίνακας 2.3). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των παραπάνω στοιχείων σε άγνωστα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με σύντηξη, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν πιστοποιημένα ως προς τη συγκέντρωση δείγματα, (σε μορφή οξειδίων ή αλάτων) τα οποία να έχουν παρασκευασθεί με την τεχνική της σύντηξης.

Οι λόγοι που επιλέχθηκε να προετοιμαστούν δείγματα που περιείχαν οξείδια ή άλατα των στοιχείων Ti, Fe, Sr, Zn, Ca είναι ότι αυτά απαντώνται συχνά σε μεγάλη συγκέντρωση στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ενώ και οι ενέργειες των χαρακτηριστικών ακτίνων-X που εκπέμπουν καλύπτουν μια ευρεία περιοχή ενεργειών (3keV-15keV) στην οποία να συμπεριλαμβάνεται αρκετά από τα στοιχεία που η ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα. Αυτό θα βοηθήσει μελλοντικά στον καλύτερο προσδιορισμό της συγκέντρωσης, τόσο των στοιχείων για τα οποία υπάρχει ‘πρότυπο’ δείγμα όσο και άλλων στοιχείων παραπλήσιου μαζικού αριθμού. Για την παρασκευή με σύντηξη των ‘πρότυπων’ αυτών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν: άλατα και οξείδια υψηλής καθαρότητας των παραπάνω στοιχείων, τα οποία διατίθενται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ ^[1], βορικά άλατα και το non wetting agent, όπως περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους.

Η παρασκευή των ‘πρότυπων’ δειγμάτων οξειδίων και αλάτων παρουσίασε νέες προκλήσεις και προβλήματα που δεν είχαν παρουσιαστεί με τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Συνολικά προετοιμάστηκαν επιτυχώς 5 διαφορετικά ‘πρότυπα’ δείγματα οξειδίων γνωστής

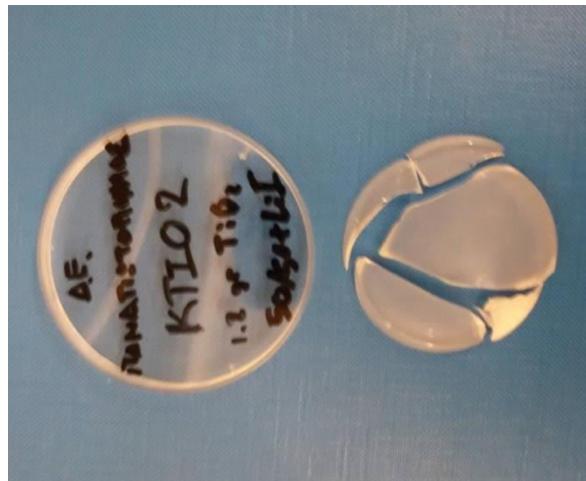
σύστασης. Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφούν οι τύποι των ‘πρότυπων’ δειγμάτων που προετοιμάστηκαν, ομαδοποιημένοι ανάλογα με τη συμπεριφορά των υλικών και τα προβλήματα κατά την παρασκευή τους.

4.4.1 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Ti με σύντηξη

Το πρώτο πρότυπο δείγμα που αποφασίστηκε να προετοιμαστεί για την ποσοτική βαθμονόμηση ήταν δείγμα οξειδίου τιτανίου. Για την παραγωγή του δείγματος χρησιμοποιήθηκε ποσότητα οξειδίου τιτανίου (TiO_2) υψηλής καθαρότητας 99.9 %. Το οξείδιο του τιτανίου ήταν σε μορφή σκόνης, λευκής απόχρωσης και ιδιαίτερα κολλώδες σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα. Η παρασκευή του δείγματος παρουσίασε δυσκολίες καθώς η συμπεριφορά των υλικών κατά τη σύντηξη ήταν διαφορετική σε σχέση με αυτή των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και για αυτό χρειάστηκε να παρασκευασθούν 6 διαφορετικά δείγματα, δοκιμάζοντας διαφορετικές αναλογίες υλικών καθώς και δύο διαφορετικά προγράμματα σύντηξης.

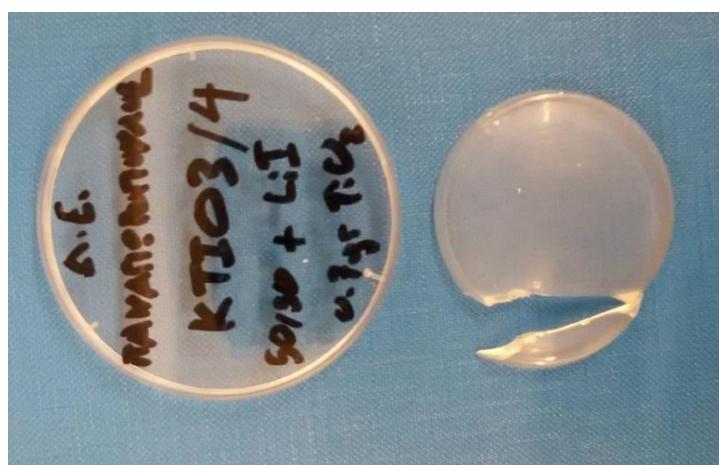
Η αρχική προσέγγιση ήταν να χρησιμοποιηθούν ακριβώς οι ίδιες αναλογίες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα τελευταία επιτυχημένα δείγματα ιπτάμενης τέφρας και να ακολουθηθεί το πρόγραμμα FLY ASH (παρόλο που σε αυτή την περίπτωση πρόκειται για οξείδιο) για να εξεταστεί αν είναι κατάλληλο και για αυτό το είδος δειγμάτων. Έτσι, για το πρώτο δείγμα οξειδίου του τιτανίου η αναλογία βορικών αλάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 67 % τετραβορικό λίθιο - 33 % μεταβορικό λίθιο και προστέθηκε 1.5 gr οξειδίου του τιτανίου στο μείγμα. Το αποτέλεσμα της σύντηξης δεν ήταν επιτυχημένο, καθώς το δείγμα έσπασε κατά το στάδιο της ψύξης, ενώ αντί για λείο και διαφανές όπως τα δείγματα τέφρας ήταν πλήρως αδιαφανές, λευκής απόχρωσης και είχε τραχιά επιφάνεια κακής ποιότητας.

Αυτή η πρώτη προσπάθεια έδειξε ότι η χρήση του προγράμματος FLY ASH δεν ήταν ορθή καθώς το TiO_2 είναι πλήρως οξειδωμένο και δεν απαιτείται στάδιο οξείδωσης κατά τη σύντηξη. Στη δεύτερη δοκιμή αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα OXIDE του κατασκευαστή το οποίο παρουσιάστηκε στην παρ. 4.3.1. Το ότι το πρώτο δείγμα ήταν αδιαφανές αποδόθηκε στο ότι ενδεχομένως δεν ήταν δυνατή η διάλυση της μάζας του TiO_2 στα βορικά άλατα, οπότε για τη δεύτερη δοκιμή η μάζα του TiO_2 μειώθηκε από 1.5 gr σε 1.2 gr. Στη δεύτερη απόπειρα παρασκευής του δείγματος οξειδίου του τιτανίου, το δείγμα κατέληξε να έχει φανερή ανομοιογένεια με ένα μικρό τμήμα αδιαφανές και ένα μεγάλο τμήμα διαφανές με μια ελαφρά λευκή απόχρωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, ενώ έσπασε πάλι κατά την ψύξη.



Σχήμα 4.13 Δείγμα ποσότητας 1.2 gr TiO_2

Η βελτίωση της εικόνας του δείγματος με τη μείωση της μάζας του TiO_2 από τη μία και η ύπαρξη αδιαφανούς τμήματος από την άλλη οδήγησε στην περαιτέρω μείωσης της μάζας του οξειδίου στο μείγμα. Αυτή τη φορά, προετοιμάστηκαν δύο νέα δείγματα, με 0.7 gr TiO_2 . Και στις δύο περιπτώσεις, τα τελικά δείγματα, παρόλο που ήταν ομοιογενή και διάφανα, χωρίς ορατές ατέλειες αυτή τη φορά, οδηγήθηκαν σε θραύση (βλ. Σχήμα 4.14) αμέσως μετά την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης του προγράμματος, μετά δηλαδή την ενεργοποίηση του φυγοκεντρικού ανεμιστήρα που διαθέτει το Katanax K1 Prime. Αυτό έστρεψε την προσοχή μας στον παράγοντα ευαισθησίας του δείγματος στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας.

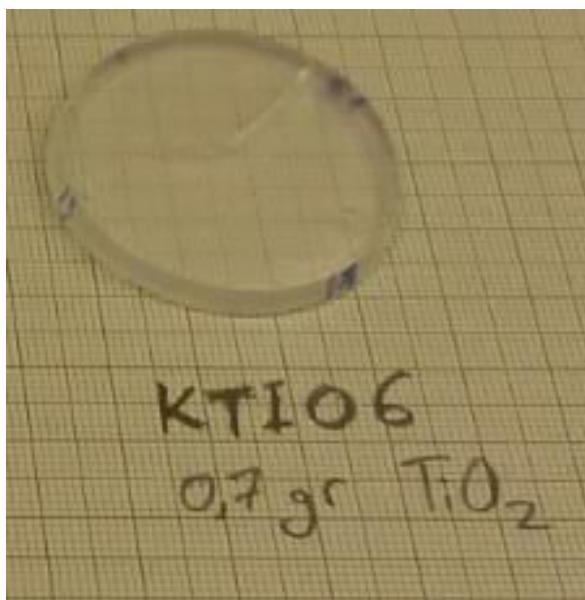


Σχήμα 4.14 Θραύση δείγματος με οξείδιο του τιτανίου λόγω ψύξης

Έτσι, επιχειρήθηκε η παρασκευή των επόμενων δειγμάτων TiO_2 χωρίς την χρήση του δεύτερου σταδίου ψύξης, χωρίς την ενεργοποίηση δηλαδή του φυγοκεντρικού ανεμιστήρα. Επισημαίνεται ότι υπήρχε σχετική αναφορά στο εγχειρίδιο του κατασκευαστή [12]. Επειδή το λογισμικό του Katanax K1 Prime δεν επιτρέπει την διαγραφή ή παράκαμψη ενός σταδίου από το εκάστοτε πρόγραμμα, αποφασίστηκε η πρόωρη λήξη του προγράμματος κατά το πρώτο στάδιο

ψύξης, όπου παύει η θέρμανση του καλουπιού, ώστε δείγμα και καλούπι να ψυχθούν πλέον παθητικά, με τον αέρα του χώρου (θερμοκρασία δωματίου).

Ακολουθώντας αυτή την τροποποίηση (πρόγραμμα «OXIDE», με πρόωρο τερματισμό πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης) παρασκευάσθηκαν δύο δείγματα με βορικά άλατα σε αναλογία 50 % τετραβορικό λίθιο – 50 % μεταβορικό λίθιο, διαφορετική από αυτή που είχε χρησιμοποιηθεί στις προηγούμενες περιπτώσεις, LiI ως non wetting agent και 0.7 gr TiO₂. Το αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις ήταν επιτυχές και τα δείγματα ήταν πλήρως διάφανα, με μια ελαφρά λευκή απόχρωση η οποία αποδίδεται στο οξειδίο του τιτανίου, χωρίς ορατές ατέλειες, φυσαλίδες ή αδιάλυτη ουσία στο εσωτερικό τους (βλ. Σχήμα 4.15). Επιπλέον, η επιφάνεια ήταν λεία και η αποκόλληση από το καλούπι ήταν εύκολη. Η μοναδική ατέλεια και στις δύο περιπτώσεις ήταν η εμφάνιση μικρών ρωγμών, αντίστοιχες σε μήκος με μια ακτίνα του κυκλικού καλουπιού. Παρόλα αυτά, οι ρωγμές αυτές δεν επηρέασαν τα δείγματα, τα οποία διατήρησαν το σχήμα τους και δεν οδηγήθηκαν σε θραύση.



Σχήμα 4.15 Επιτυχής παρασκευή δείγματος TiO₂

Μετά από αυτό το αποτέλεσμα στις δοκιμές που ακολούθησαν δόθηκε μεγαλύτερη σημασία στη διαδικασία ψύξης, της οποίας η σημασία δεν είχε ως τώρα απασχολήσει. Επισημαίνεται ότι δεν βρέθηκαν σχετικές οδηγίες/αναφορές στο εγχειρίδιο του κατασκευαστή και στη βιβλιογραφία.

4.4.2 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Fe με σύντηξη

Από την ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία της παρασκευής του δείγματος οξειδίου του τιτανίου και τις δυσκολίες που αντιμετωπίσθηκαν προέκυψαν αρκετά συμπεράσματα μεγάλης σημασίας για την παρασκευή δειγμάτων οξειδίων με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων.

Αρχικά, ωφελεί ιδιαίτερα η μείωση της ποσότητας του οξειδίου στο μίγμα, σε σχέση με τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Παρότι στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας υπάρχει η δυνατότητα παρασκευής δειγμάτων με αναλογίες μάζας βορικών αλάτων προς στερεά ουσία της τάξης του 5:1, στην περίπτωση των οξειδίων συνίσταται η χρήση αναλογίων της τάξης του 14:1, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα οξειδίου του τιτανίου. Επιπλέον, λόγω μεγαλύτερης ευαισθησίας στις απότομες αλλαγές θερμοκρασίας, προτείνεται η αποφυγή της χρήσης του ανεμιστήρα, δηλαδή η παράκαμψη του δευτέρου σταδίου ψύξης του εκάστοτε προγράμματος πιέζοντας το πλήκτρο «STOP» που εμφανίζεται στην κεντρική οθόνη του Katanax K1 Prime κατά την σύντηξη.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω συμπεράσματα παρασκευάσθηκε δείγμα οξειδίου του σιδήρου Fe. Το δείγμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης άγνωστων περιβαλλοντικών δειγμάτων. Για το δείγμα με οξείδιο του σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε Fe_2O_3 , υψηλής καθαρότητας 99.99 % σε μορφή σκόνης. Για την επιλογή της αναλογίας βορικών αλάτων χρησιμοποιήθηκε η προτεινόμενη αναλογία του Πίνακα 4.1, όπου για το Fe_2O_3 προτείνεται η αναλογία 50 % τετραβορικό λίθιο - 50 % μεταβορικό λίθιο. Η μάζα του Fe_2O_3 περιορίστηκε στα 0.7 gr, όπως στην περίπτωση των επιτυχημένων δειγμάτων οξειδίου του τιτανίου. Τέλος, η σύντηξη έγινε με το προγράμματος «OXIDE», με πρόωρο τερματισμό πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης.

Η παρασκευή του δείγματος με Fe_2O_3 ήταν επιτυχής, με μοναδική ατέλεια την εμφάνιση μια μικρής ρωγμής στο εσωτερικό του δείγματος, χωρίς όμως να χαθεί υλικό ή να σπάσει το δείγμα. Η ρωγμή αυτή εμφανίζεται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, αφού αφαιρεθεί το δείγμα από το καλούπι μετά το πέρας της σύντηξης. Το δείγμα ήταν ομοιογενές και διάφανο με καφέ απόχρωση, χωρίς άλλες ορατές ατέλειες ή φυσαλίδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16, οπότε κρίθηκε ότι δεν υπήρχε ανάγκη επανάληψης της διαδικασίας.



Σχήμα 4.16 Δείγμα σύντηξης με Fe_2O_3

4.4.3 Παρασκευή πρότυπου δείγματος áλατος Sr με σύντηξη

Για την περίπτωση του πρότυπου δείγματος με Sr χρησιμοποιήθηκε το ανθρακικό áλας SrCO_3 υψηλής καθαρότητας 99 %, συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε μάζα 0.7 gr SrCO_3 . Για τη σύντηξη επιλέχθηκε αναλογία βορικών αλάτων 67 % τετραβορικό λίθιο/ 33 % μεταβορικό λίθιο και ακολουθήθηκε το πρόγραμμα «OXIDE» με πρόωρο τερματισμό πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης. Η παρασκευή του δείγματος με SrCO_3 ήταν επιτυχής, με μοναδική ατέλεια την εμφάνιση μια μικρής ρωγμής στο εσωτερικό του δείγματος, χωρίς όμως να χαθεί υλικό ή να σπάσει το δείγμα. Η ρωγμή αυτή εμφανίζεται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, αφού αφαιρεθεί το δείγμα από το καλούπι μετά το πέρας της σύντηξης. Το δείγμα ήταν ομοιογενές και διάφανο, χωρίς ορατές ατέλειες, φυσαλίδες ή αδιάλυτη ουσία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17.



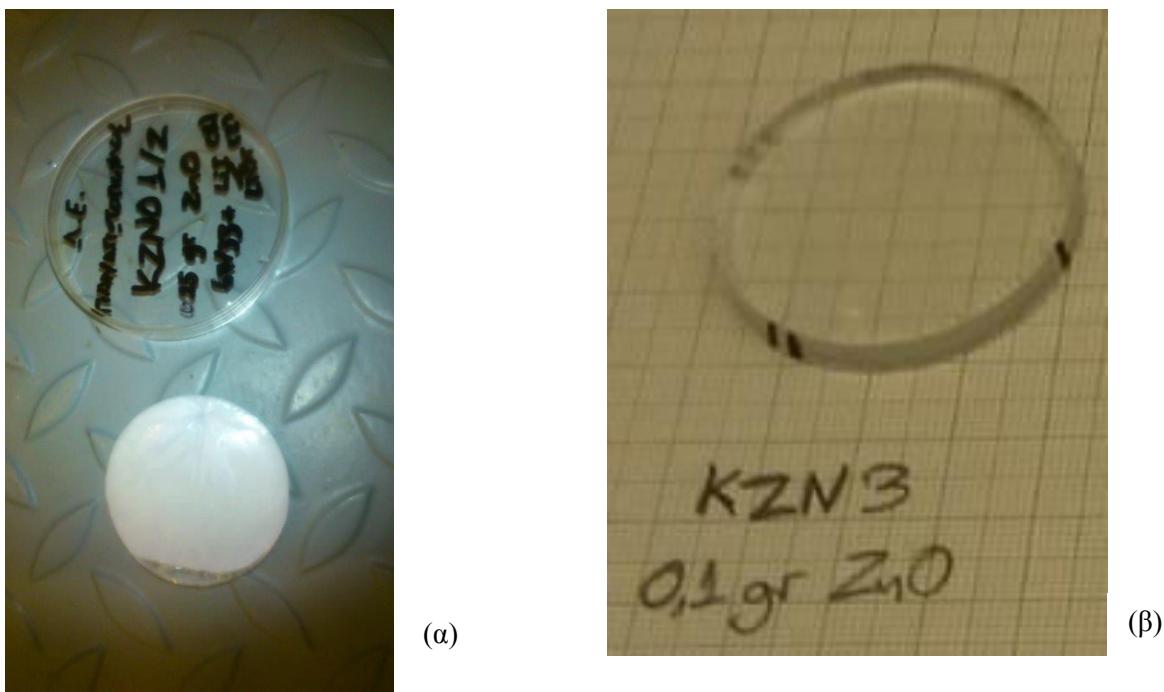
Σχήμα 4.17 Δείγμα σύντηξης με SrCO_3

4.4.4 Παρασκευή πρότυπου δείγματος οξειδίου Zn με σύντηξη

Η αρχική προσπάθεια προετοιμασίας δείγματος οξειδίου Zn που με 0.5 gr μάζας ZnO (καθαρότητας 99.9%) οδήγησε σε ανεπιτυχές αποτέλεσμα, καθώς το δείγμα αποκολλήθηκε με εξαιρετική δυσκολία από το καλούπι και ήταν τελείως αδιαφανές, βλ. Σχήμα 4.18α. Η αναλογία βορικών αλάτων 67% τετραβορικό λίθιο - 33% μεταβορικό λίθιο που ακολουθήθηκε ήταν αυτή που προτείνει ο κατασκευαστής σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1. Προστέθηκε LiI ως non wetting agent και η σύντηξη έγινε με το πρόγραμμα «OXIDE» με πρόωρο τερματισμό της ψύξης, όπως και στην περίπτωση προηγούμενων δειγμάτων με οξείδια. Πέραν από την ποιότητα του δείγματος, το σημαντικότερο πρόβλημα ήταν ότι μικρή ποσότητα τήγματος στερεοποιήθηκε στο δοχείο τήξεως, επειδή ήταν πολύ παχύρευνστο (βλ. Σχήμα 4.19). Το συμβάν είναι ανησυχητικό

καθώς ενέχει κίνδυνο για πρόκληση βλάβης στη συσκευή σύντηξης, ενώ παράλληλα αυξάνει σημαντικά τον χρόνο παρασκευής του δείγματος, καθώς δημιουργείται η ανάγκη διεξοδικού καθαρισμού τόσο του χωνευτηρίου, όσο και της συσκευής μετά το πέρας της σύντηξης.

Μετά από προβληματισμό αποφασίστηκε η δραστική μείωση της ποσότητας της στερεάς ουσίας μέχρι την ποσότητα του 0.1gr ZnO. Τα αποτελέσματα της μείωσης αυτής ήταν θετικά, καθώς και το πρότυπο δείγμα παρασκευάστηκε με αυτή τη μάζα ZnO δεν παρουσίασε κανένα ιδιαίτερο πρόβλημα κατά τη σύντηξη, αφαιρέθηκε με ευκολία από το καλούπι και ήταν διαφανές και ομοιογενές χωρίς καμία ορατή ατέλεια και με στιλπνή επιφάνεια και στις δύο τους πλευρές βλ. Σχήμα 4.18β



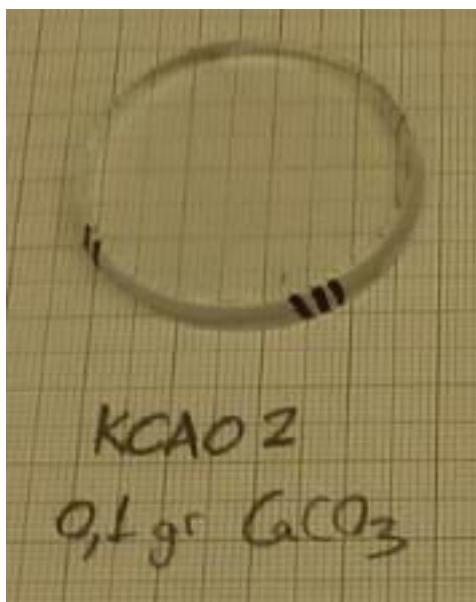
Σχήμα 4.18: (α) Δείγμα σύντηξης με 0.25gr ZnO και (β) Δείγμα σύντηξης με 0.1gr ZnO



Σχήμα 4.19 συμπύκνωση τήγματος κατά τη σύντηξη δείγματος με ZnO

4.4.5 Παρασκευή πρότυπου δείγματος áλατος Ca με σύντηξη

Για την παρασκευή πρότυπου δείγματος με Ca χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 καθαρότητας 99.9%. Η σύντηξη μάζας 0.1gr CaCO_3 (ακολουθήθηκε το παράδειγμα μειωμένης μάζας του ZnO) έγινε με αναλογία 67 % τετραβορικό λιθιο/33 % μεταβορικό λίθιο, με προσθήκη LiI ως non wetting agent. Η σύντηξη έγινε με το πρόγραμμα «OXIDE» με πρόωρο τερματισμό πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης. Στο Σχήμα 4.20 φαίνεται το πρότυπο δείγμα με CaCO_3 που προέκυψε το οποίο δεν παρουσίασε κανένα ιδιαίτερο πρόβλημα κατά τη σύντηξη, αφαιρέθηκε με ευκολία από το καλούπι και ήταν διαφανές και ομοιογενές.



Σχήμα 4.20 Δείγμα σύντηξης με CaCO_3

4.4.6 Δοκιμές παρασκευής πρότυπου δείγματος οξειδίου Cu με σύντηξη

Εκτός από τα πρότυπα δείγματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, για τις ανάγκες της παρούσας Δ.Ε. επιχειρήθηκε και η παρασκευή με σύντηξη πρότυπου δείγματος με οξείδιο του χαλκού (CuO). Ο χαλκός ανιχνεύεται στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης και η Η παρασκευή πρότυπου δείγματος CuO χρειάζεται για να βελτιωθούν τα αποτελέσματα ποσοτικής βαθμονόμησης (βλ. 5^o Κεφάλαιο). Τα αποτελέσματα της σύντηξης των πρότυπων δειγμάτων οξειδίου του χαλκού (CuO) εμφάνισαν πολλές δυσκολίες στην διαδικασία παρασκευής τους, που δεν έγινε εφικτό να ξεπεραστούν στη διάρκεια της παρούσας ΔΕ, με αποτέλεσμα τα παραχθέντα δείγματα να μην χρησιμοποιηθούν για αναλύσεις με την τεχνική XRF. Παρόλα αυτά, η παρακάτω παρουσίαση των προσπαθειών που έγιναν και των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κρίθηκε σημαντική για την εξαγωγή συμπερασμάτων και ως παρακαταθήκη για μελλοντικές προσπάθειες.

Η επιλογή της αναλογίας βορικών αλάτων για την παρασκευή του πρότυπου δείγματος οξειδίου του χαλκού (CuO) βασίστηκε στον πίνακα 4.1. Στην περίπτωση του οξειδίου του χαλκού (CuO) προτείνεται η αναλογία τετραβορικού και μεταβορικού λιθίου 67 % - 33 %. Επίσης, όπως και για όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της ΔΕ, χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα LiI ως non wetting agent. Τέλος, επειδή η στερεά ουσία που χρησιμοποιήθηκε είναι πλήρως οξειδωμένη, για τη σύντηξη ακολουθήθηκε το πρόγραμμα «OXIDE», με πρόωρη διακοπή του πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης.

Αρχικά για το πρότυπο δείγμα οξειδίου του χαλκού (CuO) που παρασκευάστηκε με την παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν 0.5 gr CuO, ακολουθώντας το παράδειγμα του Fe₂O₃. Παρά την προσθήκη εξαιρετικά χαμηλής ποσότητας οξειδίου, το δείγμα που παράχθηκε ήταν τελείως αδιαφανές, μαύρου χρώματος, με επιφάνεια που είχε κυματισμούς και ανομοιογένειες και στις δύο πλευρές του δείγματος. Επομένως, δεν θεωρήθηκε ικανοποιητικό και η προσπάθεια συνεχίστηκε με μείωση της μάζας της στερεάς ουσίας στα 0.25gr CuO. Και αυτή τη φορά το δείγμα που προέκυψε ήταν αδιαφανές και με κακή ποιότητα επιφανείας. Η προσπάθεια επαναλήφθηκε με την ίδια ποσότητα στερεάς ουσίας 0.25gr όμως δεν υπήρξε βελτίωση του αποτελέσματος.

Εκτός από τη φανερή ανομοιογένεια και την ανόμαλη επιφάνεια που έκαναν εντελώς ακατάλληλα τα δείγματα CuO που παρασκευάσθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα, παρουσιάστηκαν και επιπλέον δυσκολίες οι οποίες δεν επέτρεψαν τη συνέχιση των προσπαθειών με μικρότερη μάζα CuO. Συγκεκριμένα, παρουσιάστηκε ιδιαίτερη δυσκολία στην αποκόλληση του δείγματος από το καλούπι μετά το πέρας της διαδικασίας της σύντηξης παρά τη χρήση του LiI ως non wetting agent στο μείγμα. Επιπλέον, παρουσιάσθηκε έντονη κατακράτηση τήγματος στο χωνευτήριο, αυτή τη φορά όχι με τη μορφή σταγονιδίων, αλλά με τη μορφή μιας λεπτής μαύρης αδιαφανούς επίστρωσης στο εσωτερικό τοίχωμά του, που χρειάστηκε τρίψιμο για να απομακρυνθεί. Επίσης – και αυτό ήταν το πιο ανησυχητικό – κατά τη χύτευση μικρή ποσότητα λεπτόρρευστου τήγματος διέρρευσε στα εξωτερικά τοιχώματα του χωνευτηρίου. Στο Σχήμα 4.21, φαίνεται το ανομοιογενές και με ανόμαλη επιφάνεια δείγμα με 0.25gr CuO. Στο Σχήμα 4.22 φαίνονται τα υπολείμματα τήγματος στα εσωτερικά και εξωτερικά τοιχώματα του χωνευτηρίου.



Σχήμα 4.21 Αποτυχημένο δείγμα σύντηξης 0.25gr CuO



Σχήμα 4.22 Υπολείμματα στο εσωτερικό και το εξωτερικό του χωνευτηρίου μετά τη σύντηξη δείγματος με CuO ευής

πρώτυπου δείγματος με CuO στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ π.χ. δοκιμάζοντας περαιτέρω μείωση της ποσότητας CuO στο 0.1 gr. Αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία έδειξε ότι η δυσκολία παρασκευής δειγμάτων χαλκού με τη τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων λιθίου αποτελεί γνωστό φαινόμενο, και μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση διαφορετικού είδους αλάτων για τη σύντηξη όπως NaPO₃^[15].

4.4.7 Καθαρισμός χωνευτηρίου μετά την παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη

Η σύντηξη ποικίλων δειγμάτων δημιουργησε την ανάγκη πολύ καλού καθαρισμού του χωνευτηρίου στο οποίο γίνεται συχνά σημαντική κατακράτηση υλικού. Άλλοτε τα τήγματα αυτά αποκολλούνταν εύκολα άλλες φορές δεν ήταν εύκολη η αποκόλλησή τους. Μάλιστα, στην περίπτωση του CuO η λεπτή μαύρη επίστρωση που δημιουργήθηκε δεν μπορούσε να αφαιρεθεί παρά μόνο με τρίψιμο το οποίο καταστρέφει το χωνευτήριο.

Για την αφαίρεση αυτών των υπολειμμάτων ακολουθήθηκε η πρακτική της σύντηξης ενός δείγματος μόνο από βορικά άλατα, χωρίς πρόσθετες ουσίες. Το τήγμα βορικών αλάτων παρέσυρε και τυχόν υπολείμματα και καθάριζε το χωνευτήριο και φυσικά και τυχόν υπολείμματα (σπάνια) στο κυάθιο. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να χρειαστεί και δεύτερη

σύντηξη μόνο με βορικά άλατα. Στο Σχήμα 4.23 φαίνεται δείγμα ‘καθαρισμού’ το οποίο ενσωμάτωσε υπολείμματα προηγούμενης σύντηξης και παρουσίασε ανομοιογένεια.



Σχήμα 4.23 Δισκίο σύντηξης μόνο με βορικά άλατα για καθαρισμό του χωνευτηρίου

4.4.8 Παρασκευή δείγματος «υποστρώματος» (blank) με σύντηξη

Με στόχο να χρησιμοποιηθεί για καταγραφή του υποστρώματος της διάταξης XRF, παρασκευάσθηκε δείγμα χρησιμοποιώντας μονάχα βορικά άλατα, δηλαδή μεταβορικό και τετραβορικό λίθιο, με την ονομασία ‘KBLANK1’, αφού φυσικά καθαρίστηκε σχολαστικά το χωνευτήριο. Το δείγμα είχε αναλογία βορικών αλάτων 50 % - 50 %, ενώ για την παρασκευή του χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα «OXIDE». Επιπλέον, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, στο μείγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα LiI για την ευκολότερη αποκόλληση του δείγματος από το καλούπι.

Το αποτέλεσμα της σύντηξης του δείγματος αυτού ήταν ικανοποιητικό, καθώς δεν παρουσιάστηκαν δυσκολίες κατά τη διάρκεια της σύντηξης, ενώ το τελικό δείγμα ήταν πλήρως διαφανές, χωρίς ορατές ατέλειες και με καλή ποιότητα επιφανείας (βλ. Σχήμα 4.24). Επιπλέον, παρατηρήθηκε μικρή κατακράτηση τήγματος στο χωνευτήριο, ενώ το δείγμα αφαιρέθηκε από το καλούπι με ευκολία. Το δείγμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφή του υποστρώματος των φασμάτων δειγμάτων σύντηξης και τυχόν προσμίξεων στα υλικά της διάταξης που δίνουν φωτοκορυφές στα φάσματα XRF (βλ. Κεφάλαιο 6).



Σχήμα 4.24 Δείγμα «KBLANKI» παρασκευασμένο μόνο με βορικά άλατα

4.4.9 Συμπεράσματα για την παρασκευή πρότυπων δειγμάτων με σύντηξη

Όπως φάνηκε στις προηγούμενες παραγράφους, η επιλογή των παραμέτρων για την παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη δεν είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, ειδικά όταν η στερεά ουσία που προστίθεται αποτελείται μόνο από μία ένωση, όπως οι περιπτώσεις των προτύπων δειγμάτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Η προετοιμασία δειγμάτων από διαφορετικά υλικά (ιπτάμενη τέφρα, οξείδια, άλατα) με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων, βοήθησε στην εξαγωγή πρακτικών οδηγιών για την αντιμετώπιση των ποικίλων δυσκολιών που μπορεί να εμφανιστούν. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι κυριότερες από αυτές, με σκοπό να βοηθήσουν τον μελλοντικό χρήστη στην ευκολότερη αντιμετώπιση των προκλήσεων που παρουσιάζονται κατά τη σύντηξη:

- I. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους μιας επιτυχούς σύντηξης είναι η σωστή επιλογή της μάζας της στερεάς ουσίας που προστίθεται στο μείγμα. Στα πειράματα για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ παρατηρήθηκε ότι κάθε στερεά ουσία συμπεριφέρεται διαφορετικά, και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για την παρασκευή δείγματος μιας ένωσης δεν είναι απαραίτητο ότι μπορούν να εφαρμοστούν με την ίδια επιτυχία και σε δείγμα διαφορετικής ένωσης, ακόμα και αν ανήκουν στην ίδια κατηγορία πχ. οξείδια ή άλατα. Παρότι για την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ είναι επιθυμητή η προσθήκη της μέγιστης δυνατής ποσότητας στερεάς ουσίας στο δείγμα, εάν παρατηρείται αδιαφάνεια του παραγόμενου δείγματος, ορατή ανομοιογένεια με τη μορφή αδιάλυτης ουσίας στο εσωτερικό του ή παράξενων σχηματισμών, πολύ πιθανό είναι να απαιτείται μείωση της

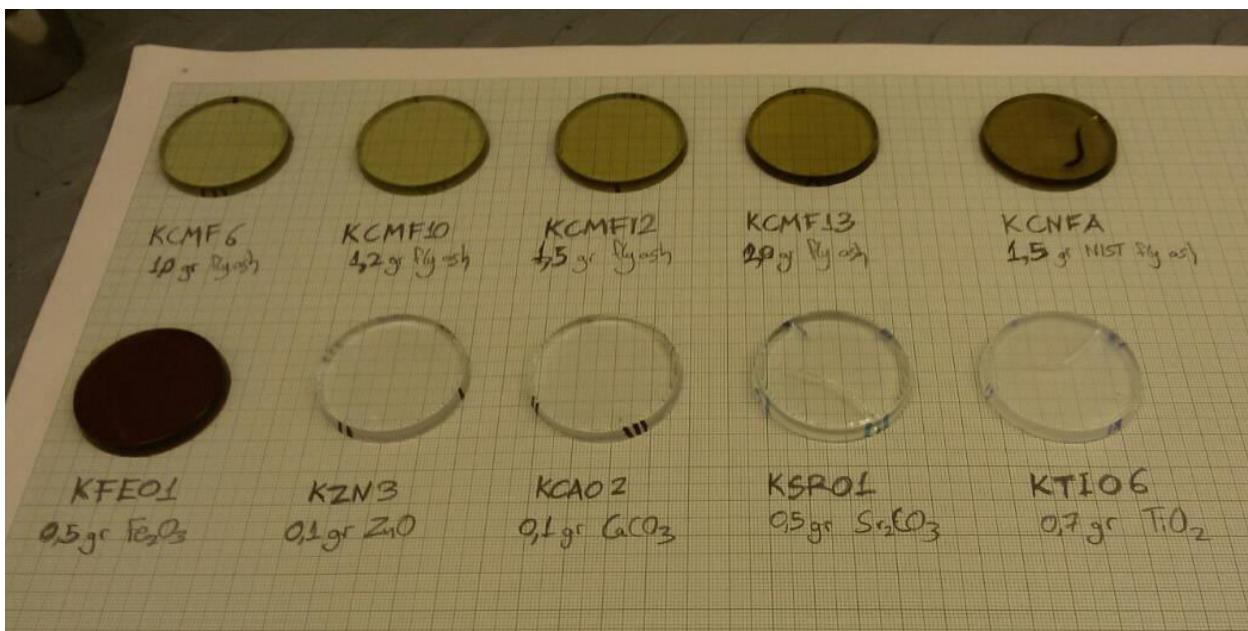
μάζας της στερεάς ουσίας. Στην παρούσα ΔΕ η μείωση της μάζας επέτρεψε την επιτυχή παρασκευή δειγμάτων τα οποία αρχικά παρουσίαζαν ιδιαίτερες δυσκολίες.

- II. Εξίσου σημαντική είναι η επίδραση του προγράμματος σύντηξης που χρησιμοποιείται κάθε φορά για την παρασκευή ενός δείγματος με την τεχνική της σύντηξης βορικών αλάτων. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται φάνηκε ότι μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα, οδηγώντας σε ατέλειες στο παραχθέν δείγμα ή ακόμη και ολική αποτυχία στην παρασκευή του, λόγω θραύσης. Ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι ανάγκη χρήσης προγράμματος με ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης, όπως το πρόγραμμα «FLY ASH 2» που παρουσιάζεται στην παρ. 4.2.9, σε περίπτωση που ο χρήστης δεν γνωρίζει μετά βεβαιότητας εάν όλα τα στοιχεία της στερεάς ουσίας είναι πλήρως οξειδωμένα. Στην περίπτωση που επιλεγεί πρόγραμμα χωρίς ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης, το συνηθέστερο αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση φυσαλίδων ή σκουρόχρωμων στιγμάτων στο εσωτερικό του δείγματος, γεγονός μη επιθυμητό λόγω της ανομοιογένειας του δείγματος. Αντιθέτως, εάν είναι γνωστό εκ των προτέρων ότι τα στοιχεία της στερεάς ουσίας είναι πλήρως οξειδωμένα, όπως στην περίπτωση της παρασκευής των προτύπων δειγμάτων οξειδίων, μπορεί να γίνει χρήση προγράμματος χωρίς ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης, όπως το πρόγραμμα «OXIDE», μειώνοντας σημαντικά τον απαιτούμενο χρόνο της σύντηξης και αυξάνοντας την πιθανότητα επιτυχούς παρασκευής του δείγματος.
- III. Ένα ακόμη σημαντικό συμπέρασμα που προέκυψε κατά τη παρασκευή των πρότυπων δειγμάτων αφορά στην ευαισθησία ενός δείγματος κατά τα στάδια της ψύξης του προγράμματος σύντηξης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι ορισμένα είδη δειγμάτων μπορεί να εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία στην απότομη μείωση της θερμοκρασία τους, η οποία μπορεί να οδηγεί πολλές φορές στη θραύση τους. Παρότι η θραύση ενός δείγματος μπορεί να οφείλεται και σε άλλους παράγοντες, σε περίπτωση που παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, μια λύση που χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία στην παρούσα ΔΕ, είναι η πρόωρη διακοπή του προγράμματος σύντηξης πριν την έναρξη του δεύτερου σταδίου ψύξης, με τον φυγοκεντρικού ανεμιστήρα που διαθέτει η συσκευή σύντηξης Katanax K1 Prime. Κάτι τέτοιο οδηγεί σε χαμηλό ρυθμό μείωσης θερμοκρασίας του δείγματος μετά τη χύτευση και συχνά σε αποφυγή φαινομένων θραύσης του δείγματος ή εμφάνισης ρηγματώσεων στο εσωτερικό του.
- IV. Επιπλέον, σημαντικό είναι να αναφερθεί κανείς στην επίδραση που έχει η επιλογή της ποσότητας των βορικών αλάτων που χρησιμοποιείται στο μείγμα των υλικών της σύντηξης. Για την περίπτωση της αναλογίας των βορικών αλάτων σημαντικό είναι να συμβουλεύεται κανείς το εγχειρίδιο του κατασκευαστή^[12] ή τον πίνακα 4.1 για την επιλογή της αναλογίας. Στην περίπτωση των περιβαλλοντικών δειγμάτων όμως, τα οποία περιέχουν μεγάλη ποικιλία χημικών στοιχείων, είναι πολλές φορές δύσκολο να καθοριστεί από πριν ποία είναι

αυτή η βέλτιστη αναλογία τετραβορικού/μεταβορικού λιθίου. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι η επιλογή μιας αναλογίας 67 %/33 % γενικά αποτελεί μια ασφαλή και αξιόπιστη επιλογή.

V. Τέλος, η προσθήκη non wetting agent αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση, καθώς βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα του αποτελέσματος της σύντηξης. Στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ φάνηκε ότι η χρήση LiI ως non wetting agent είχε σημαντικά θετική επίδραση στο τελικό δείγμα, μειώνοντας σημαντικά την πιθανότητα θραύσης του και επιτρέποντας την ευκολότερη αποκόλληση του από το καλούπι καθώς και τον ευκολότερο καθαρισμό του χωνευτηρίου μετά το πέρας της σύντηξης. Σε περίπτωση θραύσης του δείγματος ή δυσκολία αποκόλλησης του από το καλούπι, προτείνεται η αύξηση της ποσότητας του non wetting agent, εάν όμως φανεί πως η αύξηση αυτή δεν έχει καμία επίδραση στην προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος η λύση πρέπει να αναζητηθεί αλλού.

Το σύνολο των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με σύντηξη στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ καταγράφονται στο Παράρτημα B, ενώ στον Πίνακα 4.12 καταγράφονται όσα από αυτά κρίθηκαν ικανοποιητικά και χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια στο 6° Κεφάλαιο στις αναλύσεις με την τεχνική XRF. Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις.



Σχήμα 4.25 Επιτυχή δείγματα σύντηξης που χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση

Πίνακας 4.12 Συγκεντρωτικός πίνακας σύστασης δειγμάτων σύντηξης που χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση XRF στην παρούσα ΔΕ

Ημερομηνία παρασκευής	Ονομασία	Στερεά Ουσία	Μάζα τετραβορικού λιθίου [gr]	Μάζα μεταβορικού λιθίου [gr]	Μάζα στερεάς ουσίας [gr]	Μάζα non wetting agent [gr]
05-07-16	KCMF12	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	6.0062	3.005	1.4989	0.2296
08-07-16	KCMF13		5.7043	2.8000	2.0039	0.2463
19-07-16	KCMF14		5.7011	2.7998	2.0049	0.2347
19-07-16	KCMF15		6.0146	3.0023	1.5083	0.2382
22-07-16	KTIO6	Οξείδιο τιτανίου TiO_2	4.8473	4.8448	0.6914	0.3152
23-07-16	KFEO1	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	4.9362	4.9452	0.5191	0.2911
23-07-16	KSRO1	Ανθρακίκο στρόντιο $SrCO_3$	6.7059	3.3071	0.514	0.2828
14-10-16	KCAO2	Ανθρακίκο ασβέστιο $CaCO_3$	7.1069	3.3944	0.0993	0.3255
25-10-16	KZN3	Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO	7.0989	3.4011	0.0996	0.2562
03-11-16	KCNFA1	Ιπτάμενη τέφρα 1633β NIST	5.9994	3.0231	1.5233	0.2441
17-06-16	KBLANK1	-	5.2792	5.3114	-	0.0909

Κεφάλαιο 5

Το λογισμικό bAXIL για επεξεργασία φασμάτων XRF

5.1 Εισαγωγή

Οπως έχει αναφερθεί ήδη από το 2^ο Κεφάλαιο, για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων που λαμβάνονταν από την διάταξη φθορισμού ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν δύο διαφορετικά πακέτα λογισμικού, τα οποία βασίζονταν στον κώδικα AXIL: το WinQXAS το οποίο λειτουργεί σε περιβάλλον Microsoft Windows [2][4] και το QXAS^[1] το οποίο λειτουργεί σε περιβάλλον MS-DOS. Και τα δύο παραπάνω πακέτα λογισμικού είχαν ορισμένες αδυναμίες, γεγονός που επηρέαζε τα αποτελέσματα των αναλύσεων για αυτό και το ΕΠΤ-ΕΜΠ προχώρησε στην προμήθεια του πακέτου λογισμικού bAXIL, το οποίο αποτελεί αναβαθμισμένη έκδοση του κώδικα AXIL. Το λογισμικό bAXIL (έκδοση v1.6) παραλήφθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ το Σεπτέμβριο 2016 και χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν στο πλαίσιο της ΔΕ, η οποία θα παρουσιαστεί στο 6^ο Κεφάλαιο.

Φυσικά, πριν τη χρήση του bAXIL στις αναλύσεις ήταν απαραίτητη η εξοικείωση με το λογισμικό η οποία έγινε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Το κεφάλαιο αυτό έχει ως στόχο να καθοδηγήσει κάθε νέο χρήστη του λογισμικού bAXIL προσφέροντας βασικές γνώσεις για τις λειτουργίες και τις δυνατότητες του στην ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X. Τα σημεία που θα επικεντρωθεί η παρουσίαση που ακολουθεί είναι αυτά της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των φασμάτων ακτίνων X, ενώ θα παραληφθούν πτυχές του λογισμικού που δεν χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΕ. Αρχικά παρουσιάζεται το γραφικό περιβάλλον για τα φάσματα του b-AXIL, ο καθορισμός των παραμέτρων ανάλογα με την πειραματική διάταξη (με εξειδίκευση στη διάταξη και τα πειράματα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ) και στη συνέχεια τα βήματα για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων. Όσον αφορά στην ποσοτική ανάλυση, στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ ακολουθήθηκε η «Μέθοδος των Θεμελιωδών Παραμέτρων με χρήση πρότυπων δειγμάτων». Οπότε, η περιγραφή επικεντρώνεται στη λειτουργία του προγράμματος bAXIL FP (Fundamental Parameter) και της

μεθόδου Standard-based Fundamental Parameter. Έτσι, κατά την περιγραφή των σταδίων της διαδικασίας ανάλυσης στο τρέχον κεφάλαιο ενσωματώνονται πληροφορίες, σχόλια, παρατηρήσεις και πρακτικές οδηγίες που προέκυψαν από την εκτεταμένη χρήση του λογισμικού για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ.

5.2 Από το AXIL στο bAXIL

Το λογισμικό bAXIL προέρχεται από την πολυετή προσπάθεια ανάπτυξης, βελτίωσης και εμπλουτισμού του κώδικα AXIL και χρησιμοποιεί ένα σύνολο συναρτήσεων, αλγορίθμων και μεθόδων που αναπτύχθηκαν με βάση τον κώδικα AXIL για την ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X. Το ακρωνύμιο AXIL προκύπτει από τα αρχικά των λέξεων «Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares», που σημαίνει «Ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X με την επαναληπτική μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Το AXIL βασίζεται στη μέθοδο των non-linear least squares και χρησιμοποιεί έναν τροποποιημένο αλγόριθμο Marquardt για την ελαχιστοποίηση του σταθμισμένου αθροίσματος των διαφορών χ^2 μεταξύ των πειραματικών σημείων και της συνάρτησης y_{fit} η οποία προσαρμόζεται στο φάσμα^[4]. Ο Κώδικας AXIL ξεκίνησε να αναπτύσσεται αρχικά σε περιβάλλον MS-DOS, υπό την αιγίδα του ΔΟΑΕ, από μία ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον καθηγητή Dr. P. Van Espen, του Πανεπιστημίου Antwerp του Βελγίου, κατά την περίοδο 1987 – 1994. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν διάφορα πακέτα λογισμικού με βάση αλγορίθμους AXIL, τόσο για εμπορική όσο και για ερευνητική χρήση. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται μερικά σημαντικά πακέτα λογισμικού τέτοιου τύπου, εκ των οποίων τα δύο (QXAS και WinQXAS έχουν χρησιμοποιηθεί και στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Πίνακας 5.1 Λίστα προηγούμενων πακέτων λογισμικού με βάση αλγορίθμους AXIL

Όνομασία Λογισμικού	Λειτουργικό Σύστημα	Συμβατό Hardware
AXIL	Unix	DEC-PDP-11
AXIL-PC	MS-DOS	PC (8 bit και 16 bit)
AXIL-QXAS	MS-DOS	PC (16 bit)
WinQXAS	MS Windows	PC (16 bit και 32 bit)
WinAxil	MS Windows	PC (32 bit)

Το πακέτο λογισμικού bAXIL – όπως θα φανεί και παρακάτω – ξεχωρίζει για την ευκολία στη χρήση του, ακόμη και για νέους χρήστες.

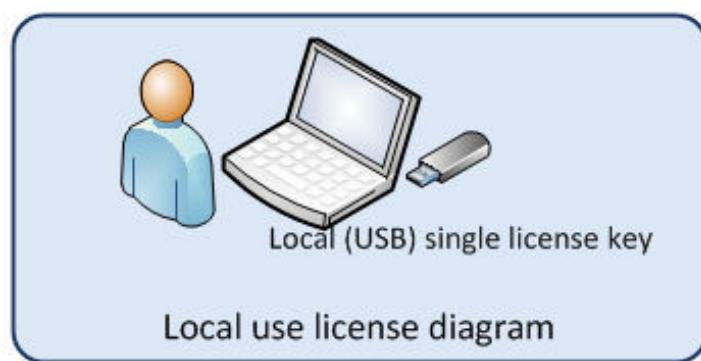
5.3 Βασικές λειτουργίες του bAXIL

Μετά την εγκατάσταση του πακέτου λογισμικού στον προσωπικό υπολογιστή, δημιουργείται ένας φάκελος με την ονομασία «bAXIL» με συντομεύσεις στα διαφορετικά προγράμματα του πακέτου. Τα προγράμματα αυτά είναι τα παρακάτω και το κάθε ένα εξυπηρετεί μια διαφορετική λειτουργία:

- bAXIL: Χρησιμοποιείται για ποιοτική ανάλυση μεμονωμένων φασμάτων ακτίνων X.
- bAXIL Batch: Χρησιμοποιείται για την αυτοματοποιημένη ανάλυση μεγάλου όγκου φασμάτων ακτίνων-X.
- bAXIL ConvertSID: Χρησιμοποιείται για τη επεξεργασία μεγάλου όγκου φασμάτων ακτίνων-X και την σύνθεση εικόνας κατανομής των στοιχείων στο αναλυόμενο δείγμα.
- bAXIL FP: Χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων ενός δείγματος.
- bAXIL LR: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό καμπυλών ποσοτικής βαθμονόμησης για διάφορα χημικά στοιχεία.

Στο πλαίσιο αυτής της ΔΕ δόθηκε έμφαση στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που ανιχνεύονται στα δείγματα που αναλύθηκαν στην διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Για το λόγο αυτό στα επόμενα κεφάλαια θα περιγραφούν αναλυτικά οι λειτουργίες, οι ρυθμίσεις και οι δυνατότητες των προγραμμάτων bAXIL και bAXIL FP.

Μετά την εγκατάσταση του πακέτου μπορεί άμεσα να εκκινήσει το πρόγραμμα ανάλυσης φασμάτων. Για την εκκίνηση και λειτουργία του λογισμικού πρέπει να βρίσκεται συνεχώς σε μία εκ των θυρών USB του προσωπικού υπολογιστή ειδικό κλειδί (key) το οποίο έχει χορηγηθεί μαζί με το λογισμικό. Οποιαδήποτε στιγμή, ακόμη και αφού έχει ξεκινήσει η επεξεργασία των φασμάτων, αφαιρεθεί το συγκεκριμένο κλειδί από τη θύρα USB, το πρόγραμμα οδηγείται σε άμεσο τερματισμό και απώλεια των δεδομένων και αποτελεσμάτων της επεξεργασίας.



Σχήμα 5.1 Απαραίτητη η χρήση του κλειδιού (key) καθ όλη τη διάρκεια της χρήσης του λογισμικού

Ο απλούστερος τρόπος εκκίνησης του προγράμματος ποιοτικής ανάλυσης είναι ανοίγοντας τον φάκελο «bAXIL» που βρίσκεται στην επιφάνεια εργασίας και επιλέγοντας τη συντόμευση με ονομασία «bAXIL». Σε περίπτωση που ο φάκελος αυτός δεν βρίσκεται στην επιφάνεια εργασίας, ή υπάρχει κάποιο άλλο πρόβλημα, ο χρήστης μπορεί πάντα να ανατρέξει στον σκληρό δίσκο C: του υπολογιστή και στη διεύθυνση

C:\Program Files\BrightSpec NV\ bAXIL

και να εντοπίσει το εκτελέσιμο με την ονομασία bAXIL.exe. Κάνοντας διπλό κλικ πάνω στο εκτελέσιμο αυτό θα εκκινήσει το πρόγραμμα ποιοτικής βαθμονόμησης του πακέτου λογισμικού.

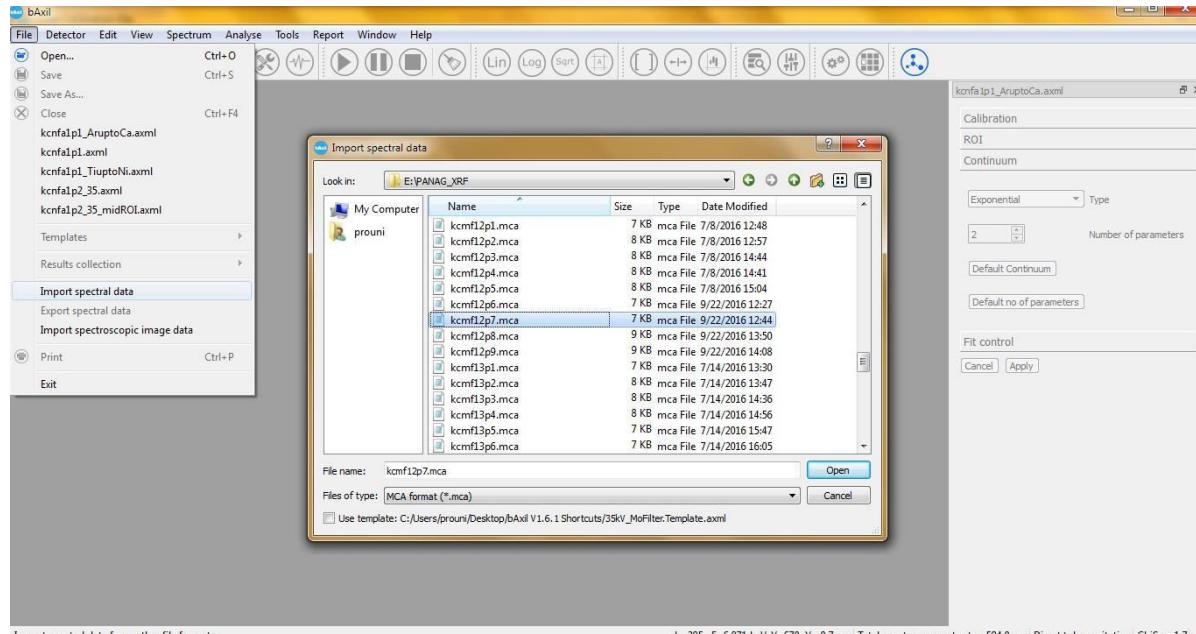
5.4 Εισαγωγή φάσματος ακτίνων-X για ανάλυση με το bAXIL

Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα του λογισμικού bAXIL σε σχέση με το λογισμικό QXAS ή WinQXAS που χρησιμοποιείτο στο παρελθόν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι η δυνατότητα της εισαγωγής φάσματος σε αυτό από αρχείο τύπου *.mca ή *.spe. Η μορφή *.mca είναι η μορφή των αρχείων με τα δεδομένα κάθε φάσματος, όπως καταγράφονται και αποθηκεύονται από την ανιχνευτική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η δυνατότητα αυτή κάνει το bAXIL ιδιαιτέρως εύχρηστο, καθώς στο παρελθόν στην περίπτωση του λογισμικού QXAS ^[1] και WinQXAS απαιτείτο η μετατροπή των αρχείων *.mca σε αρχεία της μορφής *.spe, με χρήση ειδικού προγράμματος που είχε αναπτυχθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Η εισαγωγή ενός φάσματος ακτίνων-X στο bAXIL γίνεται από το κεντρικό μενού ακολουθώντας το μονοπάτι «File \Import Spectral Data». Αμέσως μετά τη συγκεκριμένη επιλογή θα εμφανιστεί στην οθόνη ένα παράθυρο εξερεύνησης των αρχείων. Αφού επιλεχθεί το αρχείο δεδομένων του φάσματος, αυτό ανοίγει με το πλήκτρο «Open» που βρίσκεται στο κάτω δεξί μέρος. Επιπλέον, στο πεδίο «Files of Type» μπορεί να μπει φίλτρο για τα είδη των αρχείων που αναζητούνται (π.χ. *.mca, *.wax, *.spe και άλλα είδη συμβατά με το λογισμικό bAXIL). Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται η μορφή του παραθύρου επιλογής του φάσματος.

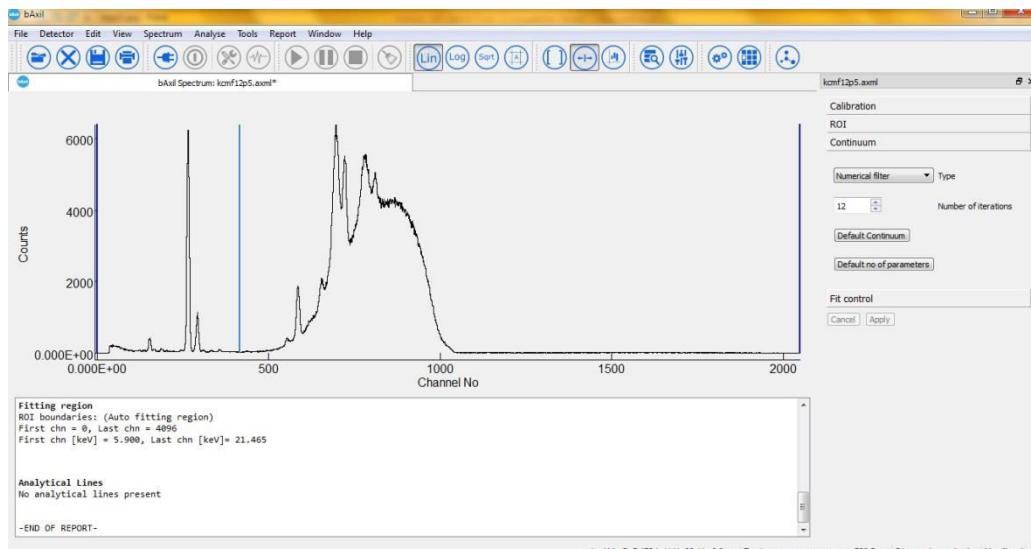
Σχήμα 5.2 Εισαγωγή φάσματος ακτίνων X στο πρόγραμμα bAXIL

Μετά την επιλογή του αρχείου του φάσματος, στην κεντρική οθόνη εμφανίζεται η γραφική



απεικόνιση του φάσματος και μπορεί να ξεκινήσει η ανάλυση, καθορίζοντας αρχικά τις πειραματικές συνθήκες. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η κεντρική οθόνη του bAXIL μετά την επιτυχή εισαγωγή ενός φάσματος ακτίνων X.

Σχήμα 5.3 Κεντρική οθόνη bAXIL μετά την εισαγωγή του φάσματος ακτίνων X

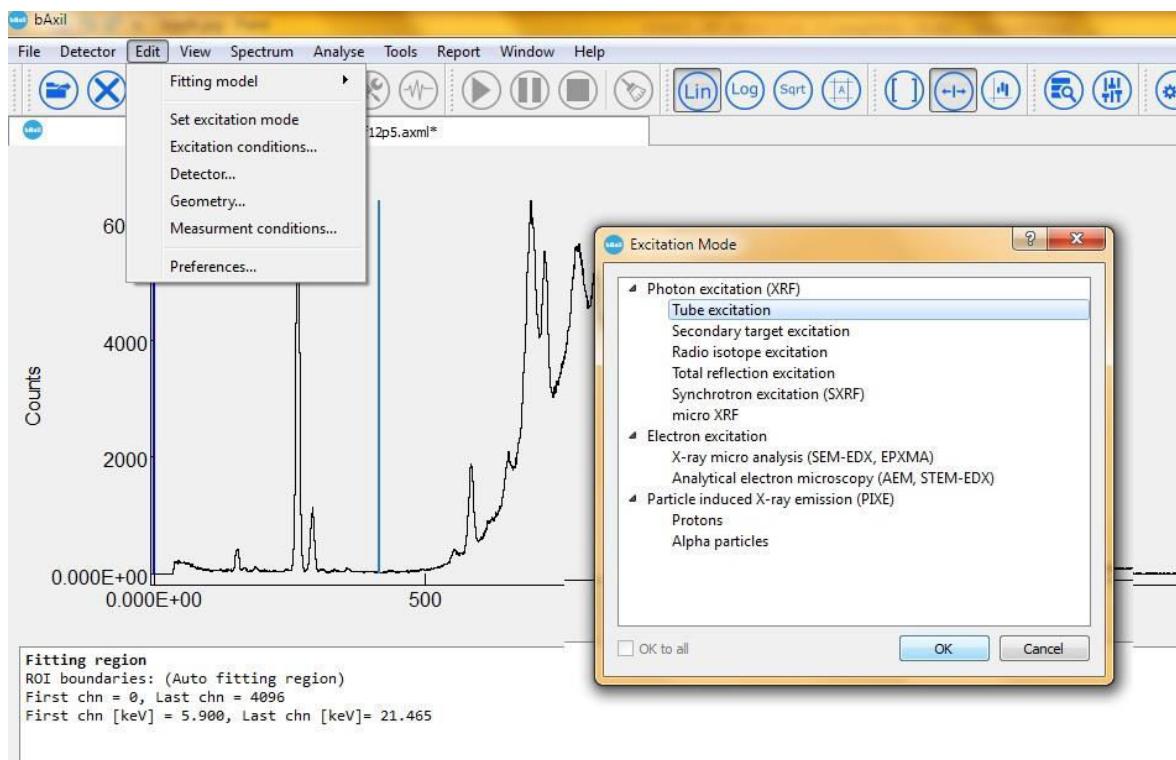


5.5 Προσδιορισμός πειραματικών συνθηκών

Έπειτα από την εισαγωγή ενός φάσματος στο bAXIL σειρά έχει ο προσδιορισμός των συνθηκών κάτω από τις οποίες λήφθηκε το φάσμα. Οι συνθήκες αυτές αφορούν διάφορες παραμέτρους της μηχανής παραγωγής ακτίνων-X, του ανιχνευτή, της θέσης του δείγματος, των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν κ.α. Ο προσδιορισμός των πειραματικών παραμέτρων στοχεύει στον κατά το δυνατόν ακριβέστερο υπολογισμό του υποστρώματος και των φωτοκορυφών του φάσματος από τον αλγόριθμο του λογισμικού bAXIL. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος εισαγωγής των πειραματικών συνθηκών στο πρόγραμμα, καθώς και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

5.5.1 Προσδιορισμός παραμέτρων μηχανής ακτίνων-X

Το πρώτο στάδιο του προσδιορισμού των πειραματικών συνθηκών είναι ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της μηχανής παραγωγής των ακτίνων-X. Για το σκοπό αυτό, από την κεντρική οθόνη του bAXIL, ακολουθώντας το μονοπάτι «Edit \Experimental Conditions\Set Excitation Mode» εμφανίζεται το παράθυρο που φαίνεται στο Σχήμα 5.4.

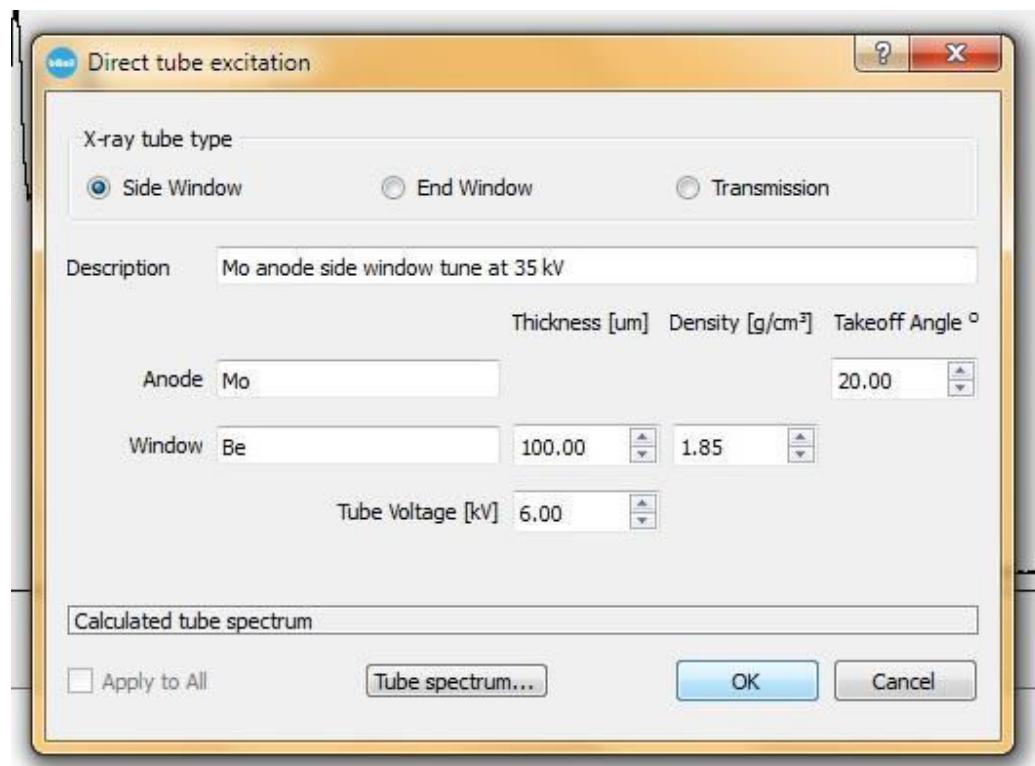


Σχήμα 5.4 Περιγραφή του τύπου της μηχανής ακτίνων-X

Στο στάδιο αυτό ο χρήστης καλείται να κάνει μόνο μια επιλογή, η οποία αφορά τον τύπο της μηχανής ακτίνων-X, ή γενικότερα τον τρόπου διέγερσης του δείγματος, είτε αυτή επιτυγχάνεται με

φωτόνια, ηλεκτρόνια, πρωτόνια ή σωματίδια-α. Στην περίπτωση των αναλύσεων που έγιναν στην ΔΕ επιλέγεται «Tube Excitation» και με το πλήκτρο «OK» επιβεβαιώνεται η επιλογή.

Μετά τον προσδιορισμό του τύπου της μηχανής ακτίνων- X σειρά έχει η καταχώρηση των κατασκευαστικών χαρακτηριστικών της. Για πρόσβαση στο παράθυρο όπου καταχωρούνται τα απαραίτητα αυτά στοιχεία ακολουθείται το μονοπάτι «Edit \Experimental Conditions\Excitation Conditions». Το παράθυρο που εμφανίζεται φαίνεται στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6 Παράθυρο εισαγωγής παραμέτρων μηχανής ακτίνων X

Τα πεδία που απαιτείται να συμπληρωθούν είναι μόνο 6 και είναι αρκετά απλά. Ο χρήστης καλείται να εισάγει το υλικό της ανόδου της μηχανής, την γωνία της δέσμης ακτίνων-X, καθώς και το υλικό, πάχος, θέση και πυκνότητα του παραθύρου της μηχανής. Τέλος, εισάγεται η τάση που εφαρμόστηκε στη μηχανή για τη λήψη του συγκεκριμένου φάσματος. Στην περίπτωση των πειραμάτων που έγιναν στα πλαίσια της ΔΕ, η υψηλή τάση είχε την τιμή: 15, 25, 35 ή 50 kV – κατά περίπτωση. Αυτό θα επιτρέψει στο λογισμικό να προσομοιώσει σωστά το παραγόμενο φάσμα της μηχανής ακτίνων-X. Τα στοιχεία που δίνονται από τον κατασκευαστή OXFORD της μηχανής ακτίνων-X τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την συμπλήρωση του παραθύρου καταγράφονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικά μηχανής ακτίνων-X OXFORD του ΕΠΤ-ΕΜΠ

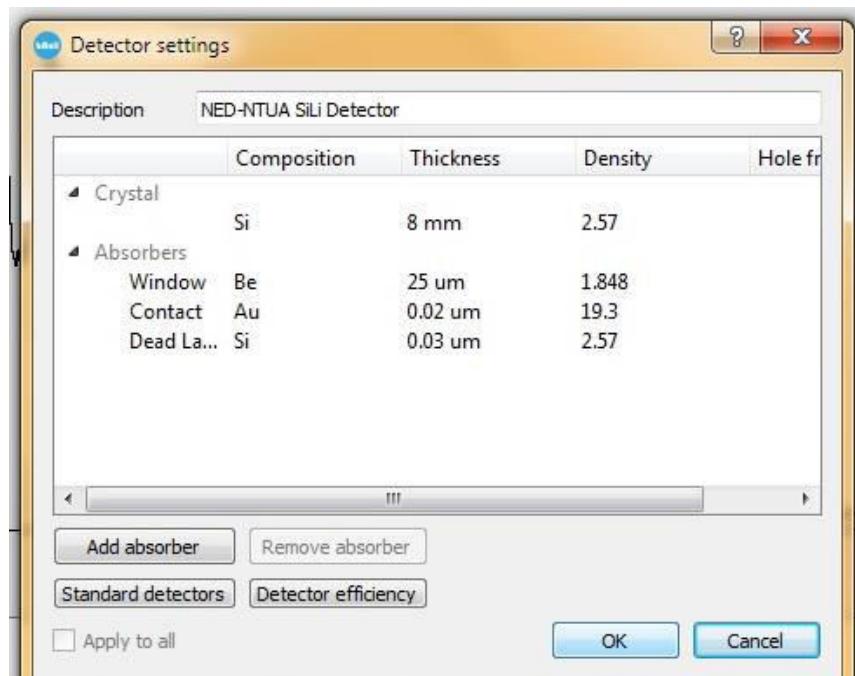
Στοιχεία μηχανής ακτίνων-X OXFORD	
Υλικό ανόδου	Mo
Γωνία εξόδου (Take-off angle)	7.4°
Υλικό Παραθύρου μηχανής	Be
Θέση παραθύρου	Πλαϊνή (Side Window)
Πάχος παραθύρου	25 μm
Πυκνότητα	1.85 g/cm ³

Τα παραπάνω δεδομένα προέκυψαν από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή της μηχανής ακτίνων-X, καθώς και προηγούμενες ΔΕ που είχαν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [1]. Ειδικότερα στην περίπτωση της γωνίας εξόδου της δέσμης ακτίνων-X, η τιμή των 7.4° λήφθηκε από τη βιβλιογραφία για αντίστοιχες διατάξεις [16] λόγω έλλειψης άλλου στοιχείου. Τα υπόλοιπα στοιχεία δίνονταν εξ αρχής από τον κατασκευαστή της μηχανής.

5.5.2 Προσδιορισμός παραμέτρων ανιχνευτή

Αφού ο χρήστης έχει καθορίσει με ακρίβεια τα κατασκευαστικά χαρακτηρίστηκα της μηχανής παραγωγής ακτίνων-X της διάταξης XRF, σειρά έχει η περιγραφή της ανιχνευτικής διάταξης, συγκεκριμένα του ανιχνευτή SiLi αλλά και της γεωμετρίας της πειραματικής διάταξης. Ακολουθώντας αρχικά το μονοπάτι «Edit \Experimental Conditions\Detectors», εμφανίζεται το παράθυρο του Σχήματος 5.7 των παραμέτρων του ανιχνευτή, που χωρίζεται σε δύο τμήματα: τον ημιαγωγό «Crystal» και τις επιφάνειες απορρόφησης «Absorbers». Οποιαδήποτε επιφάνεια του ανιχνευτή η οποία δεν ανιχνεύει ακτίνες-X, αλλά τις απορροφά κατά την προσπάθεια εισόδου σε αυτόν, καταχωρείται στην κατηγορία των επιφανειών απορρόφησης «Absorbers». Αυτές, στην περίπτωση του ανιχνευτή του ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι: το παράθυρο του ανιχνευτή, η νεκρά περιοχή (Dead Layer) του ανιχνευτή και η μεταλλική επαφή (Au Contact Layer) του ανιχνευτή. Ο χρήστης μπορεί να προσθέσει και να αφαιρέσει επιφάνειες απορρόφησης στα χαρακτηριστικά, πιέζοντας τα πλήκτρα «Add absorber» και «Remove Absorber» αντίστοιχα.

Για την συμπλήρωση του παραθύρου των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία που προκύπτουν τόσο από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή CANBERRA του ημιαγωγού ανιχνευτή SiLi, όσο και στοιχεία που έχουν επιλεγεί με βάση τη βιβλιογραφία^{[1][2]} λόγω έλλειψης άλλων δεδομένων. Τα στοιχεία αυτά καταγράφονται στον Πίνακα 5.3.



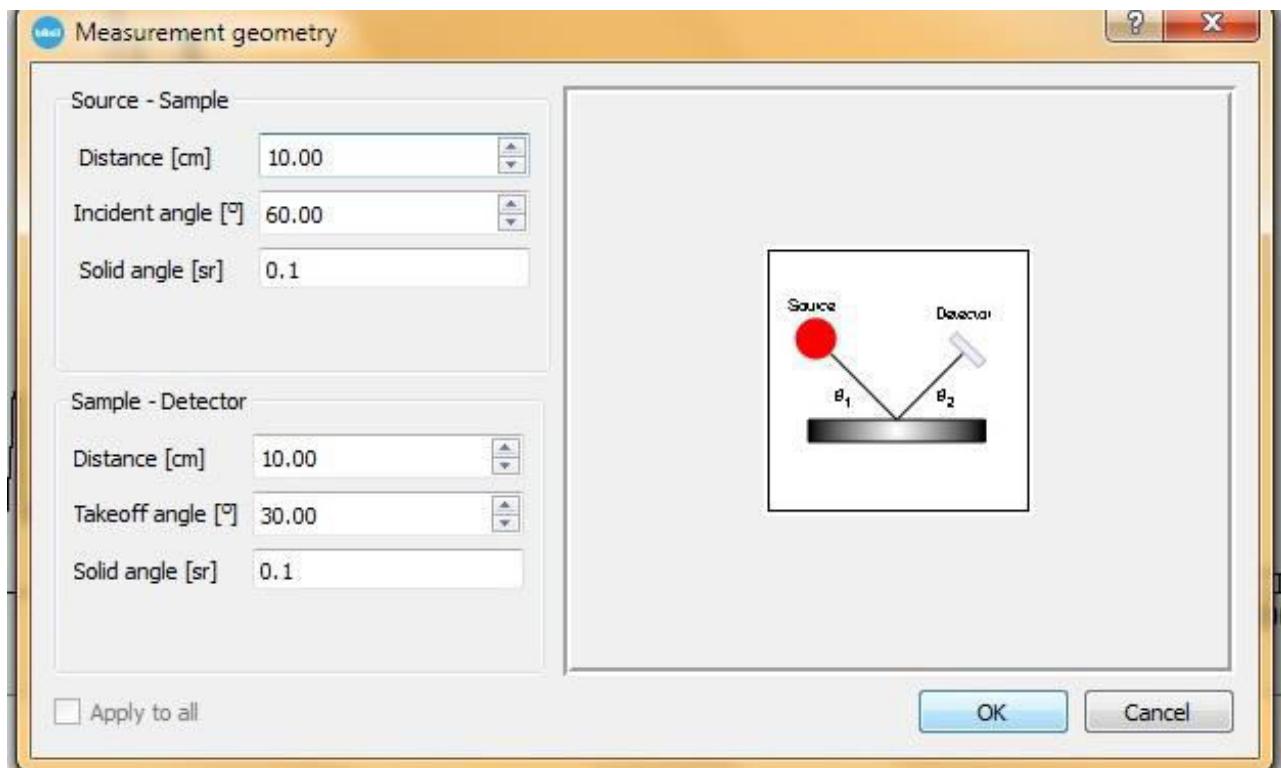
Σχήμα 5.7 Παράθυρο χαρακτηριστικών ανιχνευτή SiLi

Πίνακας 5.3 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά ανιχνευτή SiLi ΕΠΤ-ΕΜΠ

	Σύσταση	Πάχος	Πυκνότητα
Ημιαγωγός (Crystal)	Si	8 mm	2.57 g/cm ³
Au Contact Layer	Au	0.02 μm	19.3 g/cm ³
Dead Layer	Si	0.03 μm	2.57 g/cm ³
Window	Be	25 μm	1.848 g/cm ³

5.5.3 Ορισμός της γεωμετρίας της πειραματικής διάταξης

Μια ακόμη σημαντική πτυχή του ορισμού των πειραματικών συνθηκών είναι η περιγραφή της γεωμετρίας της ανιχνευτικής διάταξης. Για να μεταφερθεί ο χρήστης στο παράθυρο όπου μπορεί να περιγράψει τη γεωμετρία της διάταξης πρέπει να ακολουθήσει το μονοπάτι «Edit \Experimental Conditions\Detectors». Οι παράμετροι που δίνονται στο παράθυρο αυτό χρησιμοποιούνται για την ποιοτική ανάλυση του φάσματος και επομένως είναι σημαντικό να προσδιοριστούν με ακρίβεια. Το παράθυρο περιγραφής των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 5.8.



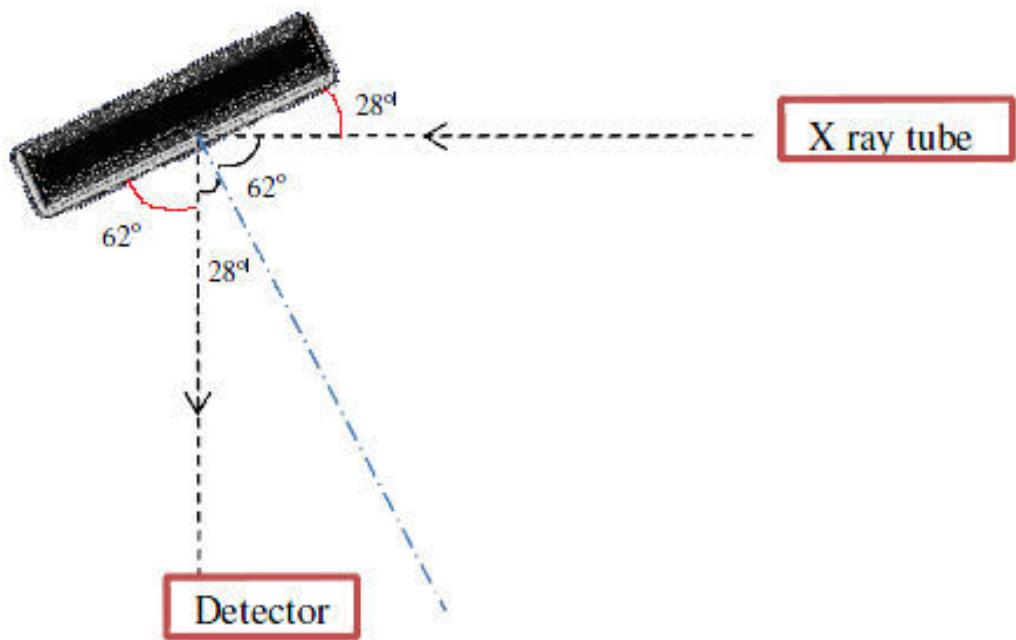
Σχήμα 5.8 Παράθυρο γεωμετρικών χαρακτηριστικών Πηγής-Δείγματος-Ανιχνευτή

Οπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, το παράθυρο είναι χωρισμένο σε δύο μέρη:

- τη γεωμετρία Πηγής ακτίνων-X και Δείγματος
- τη γεωμετρία Δείγματος και Ανιχνευτή

Και για τις δύο γεωμετρίες, ο χρήστης καλείται να ορίσει τις αποστάσεις σε cm, τις γωνίες σε μοίρες και τις στερεές γωνίες σε steradian [sr]. Σε περίπτωση που η στερεά γωνία δεν είναι γνωστές, προτείνεται από το εγχειρίδιο του λογισμικού να ορίζεται η τιμή 0.1.

Για τον ορισμό των γωνιών και των αποστάσεων χρησιμοποιήθηκε το σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9.

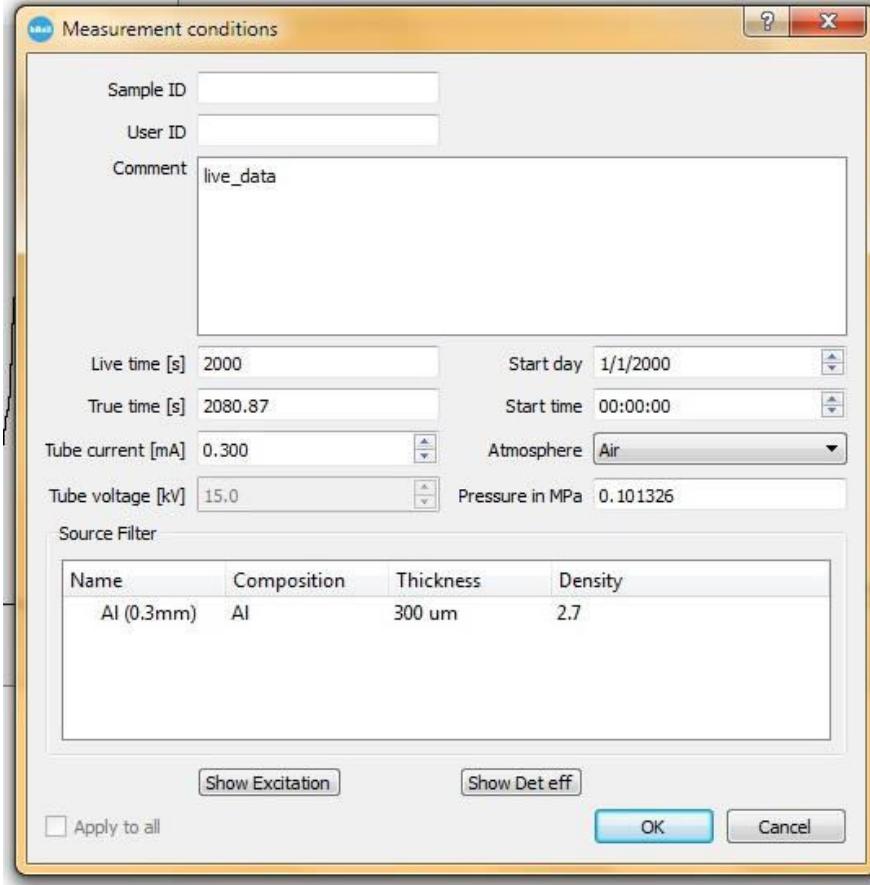


Σχήμα 5.9 Σκαρίφημα γεωμετρίας ανιχνευτικής διάταξης XRF EPP-EMI^[1]

Από το σκαρίφημα αυτό μπορεί να υπολογισθεί η γωνία θ_1 μεταξύ Πηγής – Δείγματος, (incident angle), που είναι $\theta_1 = 28^\circ$, και η γωνία θ_2 μεταξύ Δείγματος – Ανιχνευτή, (Takeoff angle) που είναι $\theta_2 = 62^\circ$. Επιπλέον, η απόσταση πηγής – δείγματος ισούται με 15.50 cm, ενώ η απόσταση δείγματος – ανιχνευτή είναι 10 cm^[1].

5.5.4 Ορισμός των συνθηκών που επικρατούν κατά τη λήψη του φάσματος

Στο τελευταίο στάδιο ορισμού των πειραματικών συνθηκών, ο χρήστης καλείται να συμπληρώσει μερικές ακόμη πληροφορίες και να ορίσει ορισμένες παραμέτρους που σχετίζονται με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την λήψη του φάσματος ακτίνων-X από την ανιχνευτική διάταξη. Ακολουθώντας το μονοπάτι «Edit \Experimental Conditions\Measurement Conditions», ο χρήστης ανοίγει το παράθυρο στο οποίο θα οριστούν αυτές οι παράμετροι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Στο παράθυρο αυτό, ο χρήστης μπορεί να εισάγει πληροφορίες για την αναγνώριση του φάσματος που επεξεργάζεται (στο πεδίο Sample ID), στοιχεία του χρήστη (στο πεδίο User ID), καθώς και γενικότερα σχόλια. Σημειώνεται ότι οι σημαντικότερες παράμετροι βρίσκονται κάτω από το πεδίο των σχολίων.



Σχήμα 5.10 Παράθυρο καθορισμού συνθηκών κατά την διεξαγωγή του πειράματος

Οι παράμετροι χρόνου Live Time και Real Time συμπληρώνονται αυτόματα κατά την εισαγωγή του κάθε φάσματος ακτίνων-X στο bAXIL, και δεν απαιτούν καμία παρέμβαση από τον χρήστη. Ο χρήστης όμως καλείται να ορίσει την ένταση του ρεύματος (σε mA) της μηχανής ακτίνων X, που είχε εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια της λήψης του φάσματος. Στα πλαίσια της ΔΕ αυτής, χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένα σενάρια-συνδυασμοί (τάσης και έντασης ρεύματος της μηχανής ακτίνων-X) τα οποία καταγράφονταν ανελλιπώς. Στη συνέχεια, στο πεδίο που βρίσκεται κάτω από αυτό της έντασης του ρεύματος δίδεται η τιμή της τάσης. Επισημαίνεται ότι η αλλαγή αυτής της τιμής γίνεται μόνο από το παράθυρο των παραμέτρων της μηχανής ακτίνων-X (βλ. παρ. 5.2).

Ένα από τα σημαντικότερα σημεία του ορισμού των πειραματικών συνθηκών είναι η δήλωση των φίλτρων που χρησιμοποιούνται στον κατευθυντή δέσμης στην έξοδο της μηχανής ακτίνων-X. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται μεταξύ πηγής ακτίνων-X και δείγματος, ανάλογα με το υλικό και το πάχος τους, επηρεάζουν σημαντικά το υπόστρωμα, ειδικά για την περιοχή χαμηλών ενεργειών και για χαμηλές τάσεις λειτουργίας της μηχανής ακτίνων-X. Στα πλαίσια της ΔΕ χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα αλουμινίου (Al) για δύο σενάρια ακτινοβόλησης (τάση μηχανής ακτίνων-X στα 15KV ή 25KV), και φίλτρα μολυβδανίου (Mo) για άλλα δύο σενάρια (τάση μηχανής ακτίνων-X στα 35KV ή 50KV). Για

την εισαγωγή της πληροφορίας των φίλτρων στο λογισμικό, το bAXIL ζητά από τον χρήστη να ορίσει το υλικό του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε, το πάχος και την πυκνότητα του. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των δύο τύπων φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΕ καθώς και οι παράμετροι που ορίστηκαν για κάθε ένα από τα 4 διαφορετικά σενάρια λήψης φασμάτων.

Πίνακας 5.4 Παράμετροι φίλτρων πηγής ακτίνων X στο λογισμικό bAXIL

Σενάριο		Φίλτρα στην έξοδο της μηχανής ακτίνων-X	Υλικό	Συνολικό πάχος των φίλτρων	Πυκνότητα
15 kV, 0.3 mA	1 φίλτρο Al	Al	300 μm	2.7 gr/cm ³	
25 kV, 0.16 mA	6 φίλτρα Al	Al	1800 μm	2.7 gr/cm ³	
35 kV, 0.28 mA	4 φίλτρα Mo	Mo	200 μm	10.28 gr/cm ³	
50 kV, 0.08 mA	4 φίλτρα Mo	Mo	200 μm	10.28 gr/cm ³	

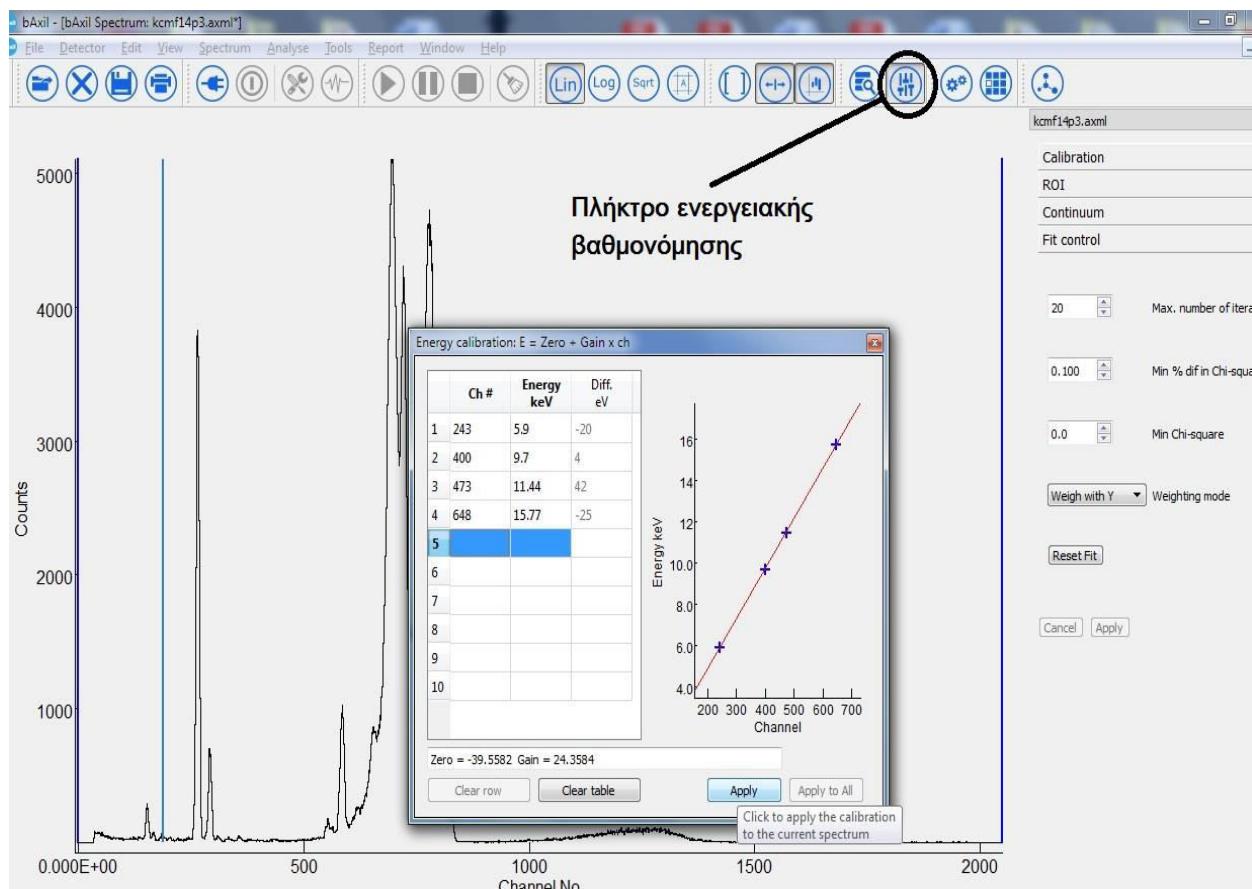
5.6 Ενεργειακή Βαθμονόμηση του bAXIL

Για την ανάλυση του φάσματος ακτίνων-X είναι απαραίτητη η ακριβής ενεργειακή βαθμονόμηση, καθώς το λογισμικό βασίζεται σε αυτήν για τον εντοπισμό των χαρακτηριστικών ακτίνων-X κάθε στοιχείου. Επομένως, η ενεργειακή βαθμονόμηση αποτελεί σημαντικό βήμα για την ποιοτική ανάλυση του φάσματος. Η ενεργειακή βαθμονόμηση στην ουσία είναι η συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας των φωτονίων που ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και του αύξοντα αριθμού του καναλιού του πολυκαναλικού αναλυτή (MCA) όπου καταχωρούνται τα αντίστοιχα συμβάντα. Η ενεργειακή βαθμονόμηση χρειάζεται να ελέγχεται σε τακτά χρονικά διαστήματα και οπωσδήποτε όταν αλλάζει κάποια από τις συνιστώσες ή ρυθμίσεις της διάταξης (πχ. ρυθμίσεις ηλεκτρονικών ανιχνευτή, ρυθμίσεις MCA κα). Εξυπακούεται ότι η βαθμονόμηση που εισάγεται στο λογισμικό πρέπει να είναι αυτή που ήταν σε ισχύ κατά τη λήψη του αντίστοιχου φάσματος.

Για την εισαγωγή των πειραματικών τιμών της ενεργειακής βαθμονόμησης στο λογισμικό bAXIL επιλέγεται το πλήκτρο της ενεργειακής βαθμονόμησης που φαίνεται κυκλωμένο στο Σχήμα 5.11 και

εμφανίζεται το σχετικό παράθυρο όπου ο χρήστης εισάγει σειριακά τα παραπάνω ζεύγη τιμών (κανάλι, ενέργεια). Στο δεξί μέρος του παραθύρου αυτού, παράλληλα με την εισαγωγή των δεδομένων, χαράσσεται η καμπύλη ενεργειακής βαθμονόμησης. Η συνάρτηση βαθμονόμησης που εμφανίζεται στο σχήμα 5.11 είναι αυτή που ήταν σε ισχύ κατά την εκπόνηση της ΔΕ.

Στο γράφημα αυτό ο χρήστης μπορεί να παρατηρήσει τα πειραματικά σημεία και την καμπύλη που το λογισμικό υπολογίζει ως βέλτιστη ευθεία αναδρομής. Η γραφική παράσταση συνιστάται να χρησιμοποιείται ως μέσο επαλήθευσης της ορθότητας των πειραματικών δεδομένων αλλά και της σωστής εισαγωγής τους στο λογισμικό. Σε περίπτωση που κάποιο σημείο (ή περισσότερα από ένα) φαίνεται να απέχουν αισθητά από την χαρασσόμενη καμπύλη, καλό είναι να γίνεται προσεκτικός επανέλεγχος των δεδομένων. Αφού επιβεβαιωθούν τα δεδομένα η ενεργειακή βαθμονόμηση εφαρμόζεται πιέζοντας το πλήκτρο «Apply».



Σχήμα 5.11 Διαδικασία ενεργειακής βαθμονόμησης

5.7 Δημιουργία του μοντέλου ανάλυσης του φάσματος

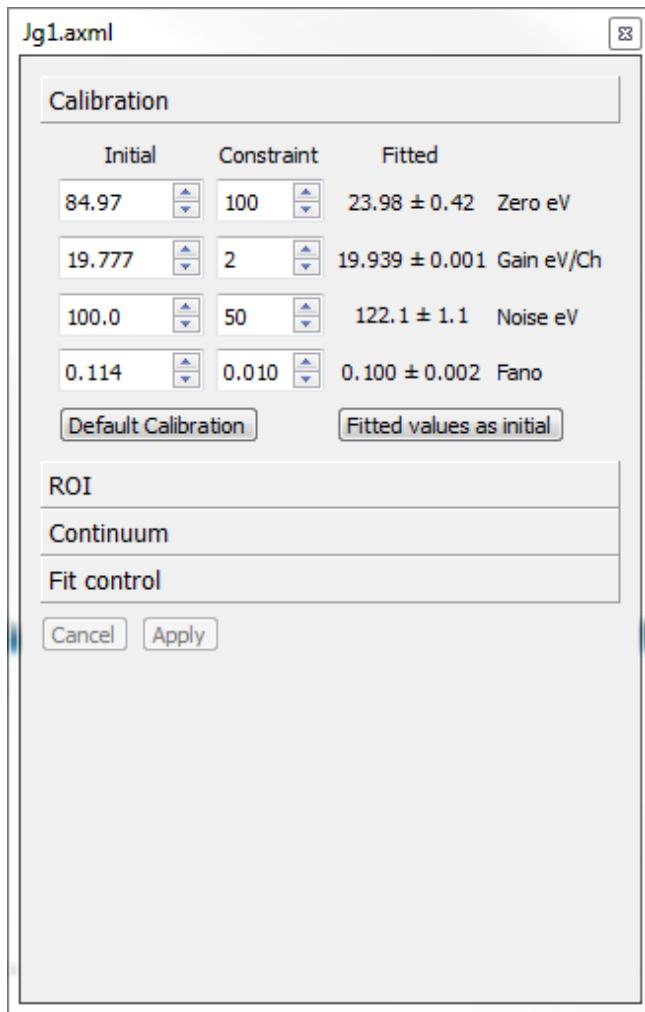
Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης του φάσματος, το λογισμικό bAXIL προσπαθεί να προσαρμόσει το εκάστοτε φάσμα ακτίνων-X σε ένα μαθηματικό μοντέλο που του έχει ορίσει ο χρήστης. Επομένως, η επιλογή του κατάλληλου τύπου μαθηματικού μοντέλου και ο εύστοχος ορισμός των παραμέτρων του είναι καθοριστικής σημασίας. Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου ανάλυσης του φάσματος παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράθυρο που βρίσκεται στο δεξί άκρο του γραφικού περιβάλλοντος του bAXIL. Το παράθυρο αυτό παραμένει διαρκώς στην επιφάνεια εργασίας του bAXIL, ώστε να μπορεί ο χρήστης να μεταβάλει άνετα και γρήγορα τις παραμέτρους, με τελικό σκοπό την εύρεση του βέλτιστου μοντέλου προσαρμογής του φάσματος. Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου είναι οργανωμένοι σε 4 κατηγορίες, οι οποίες φαίνονται στο παράθυρο του μοντέλου στο δεξί άκρο της οθόνης. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι παρακάτω:

- Ενεργειακή Βαθμονόμηση (Calibration)
- Περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest –ROI)
- Υπόστρωμα (Continuum)
- Έλεγχος προσαρμογής (Fit Control)

Στις επόμενες παραγράφου επεξηγείται πως καθορίζονται οι παράμετροι των παραπάνω κατηγοριών του μαθηματικού μοντέλου. Μετά από κάθε μεταβολή μιας παραμέτρου του μοντέλου από τον χρήστη, για να καταχωρηθεί η αλλαγή πρέπει να πατηθεί το πλήκτρο «Apply».

5.7.1 Παράμετροι Ενεργειακής Βαθμονόμησης

Στο παράθυρο του μοντέλου παρατηρεί κανείς ότι η πρώτη από τις 4 κατηγορίες είναι αυτή της ενεργειακής βαθμονόμησης του μοντέλου. Για την ενεργειακή βαθμονόμηση του μοντέλου το λογισμικό bAXIL χρησιμοποιεί συντελεστές οι οποίοι καθορίζονται αυτόματα κατά την ενεργειακή βαθμονόμηση του bAXIL, όπως περιγράφηκε στην παρ. 5.6. Όλοι οι συντελεστές λαμβάνουν μια αρχική τιμή και μια απόκλιση, η οποία ορίζεται αρχικά αυτόματα από το λογισμικό bAXIL. Στα πλαίσια της ΔΕ δεν χρειάστηκε επέμβαση στις τιμές των συντελεστών αυτών κατά την δημιουργία του μαθηματικού μοντέλου. Το παράθυρο των παραμέτρων της βαθμονόμησης (Calibration) φαίνεται στο Σχήμα 5.12.



Σχήμα 5.12 Παράθυρο παραμέτρων ενεργειακής βαθμονόμησης μοντέλου

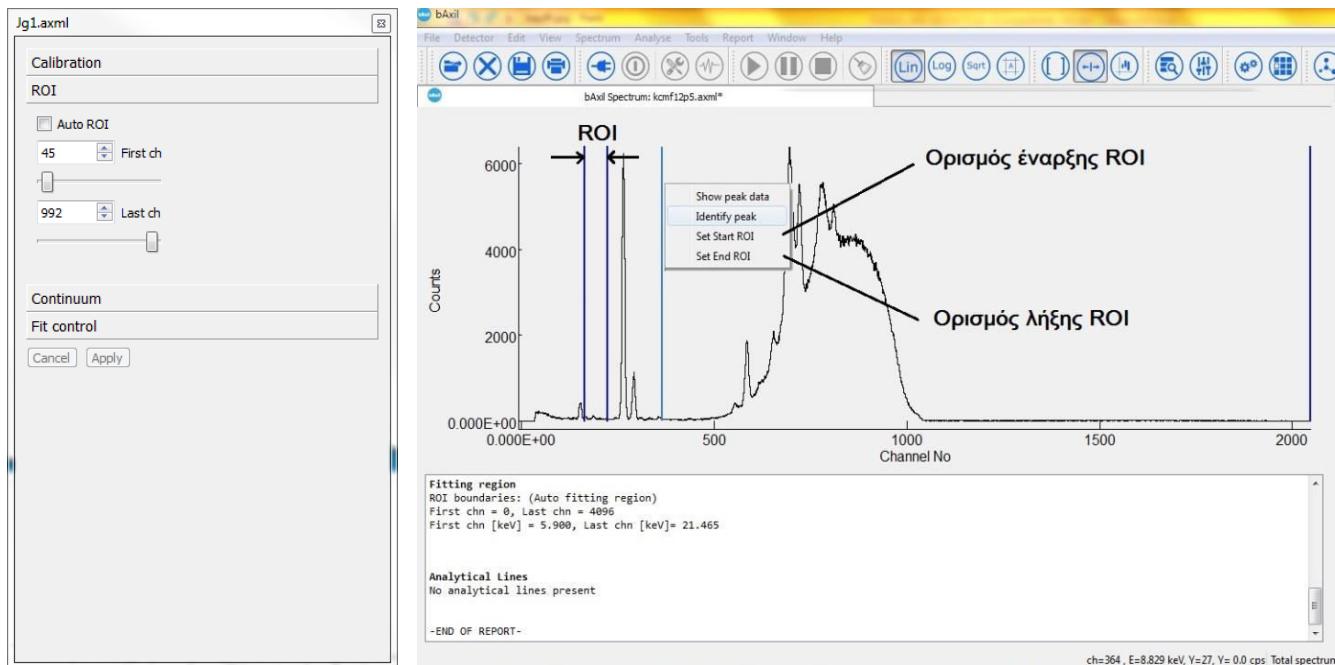
5.7.2 Επιλογή Περιοχής ενδιαφέροντος

Ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία του μαθηματικού μοντέλου είναι ο ορισμός μιας συγκεκριμένης περιοχής καναλιών στο φάσμα, η οποία θα υποστεί προσαρμογή (fitting). Η περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest ή ROI) είναι η περιοχή που περιέχει την αναλυτική πληροφορία που ενδιαφέρει κάθε φορά τον χρήστη, και είναι αυτή στην οποίο θα εφαρμοστεί το μαθηματικό μοντέλο που ορίζεται με τα βήματα αυτά.

Ο χρήστης μπορεί να καθορίσει την περιοχή ενδιαφέροντος (ROI) του φάσματος που πρόκειται να αναλυθεί, ορίζοντας τα όρια της στο παράθυρο του μαθηματικού μοντέλου, βλ. Σχήμα 5.13α. Συγκεκριμένα, για τον καθορισμό των ορίων του ROI, ο χρήστης εισάγει την τιμή του καναλιού έναρξης και λήξης του, στα πεδία «First ch» και «Last ch» αντίστοιχα. Παράλληλα, στο γραφικό

περιβάλλον του bAXIL στο φάσμα εμφανίζεται η αρχή και το τέλος του ROI, ως δύο κάθετα ευθύγραμμα τμήματα χρώματος μπλε (βλ. Σχήμα 5.13β).

Εναλλακτικά, ο χρήστης μπορεί με το ποντίκι να επιλέξει μια οποιαδήποτε θέση στο φάσμα και να την ορίσει ως αρχή ή τέλος του ROI, πιέζοντας το δεξί κλικ και στη συνέχει «Set Start ROI» ή «Set End ROI» αντίστοιχα, έχοντας έτσι πολύ καλό εποπτικό έλεγχο της περιοχής ενδιαφέροντος που ορίζει. Στο Σχήμα 5.13β φαίνεται η δυνατότητα αυτή, καθώς και τα δύο κάθετα ευθύγραμμα τμήματα δεξιά και αριστερά του ποντικιού που συμβολίζουν το ROI.



Σχήμα 5.13 Το παράθυρο καθορισμού του ROI και ο ορισμός του ROI με το ποντίκι

5.7.3 Επιλογή μοντέλου Υποστρώματος (Continuum)

Στο πεδίο αυτό Υποστρώματος (Continuum), ο χρήστης μπορεί να επιλέξει το είδος του μαθηματικού μοντέλου και των παραμέτρων του, για τη μοντελοποίηση του υποστρώματος του φάσματος. Το λογισμικό bAXIL διαθέτει ποικιλία μαθηματικών μοντέλων που καλύπτουν την πλειοψηφία των μορφών υποστρώματος που εμφανίζονται στα φάσματα ακτίνων-X. Τα μαθηματικά μοντέλα που διαθέτει το bAXIL παρατίθενται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5 Τύποι μαθηματικών μοντέλων μοντελοποίησης υποστρώματος στο bAXIL

#	Μαθηματικό μοντέλο υποστρώματος
---	--

1	Linear (Γραμμικό)
2	Exponential (Εκθετικό)
3	Bremsstrahlung (Ακτινοβολία πέδησης)
4	Numerical Filter
5	Orthogonal polynomial (ορθογώνιο πολυωνυμικό)
6	Orthogonal (ορθογώνιο)

Επιπλέον, ο χρήστης μπορεί να ορίσει συγκεκριμένες παραμέτρους του μαθηματικού μοντέλου, όπως την τάξη του, τον μέγιστο αριθμό επαναλήψεων και τα κριτήρια λήξης των επαναλήψεων με βάση τις μεταβολές στην τιμή του χ^2 . Οι βέλτιστες τιμές αυτών των παραμέτρων είναι διαφορετικές για κάθε φάσμα και ROI, η επιλογή τους γίνεται μετά από δοκιμές Για την ανάλυση των φασμάτων της παρούσας ΔΕ χρησιμοποιήθηκε η μορφή γραμμικού μοντέλου υποστρώματος (Linear), τόσο για τα δείγματα που είχαν κατασκευασθεί στην πρέσα όσο και για τα δείγματα σύντηξης, καθώς φαίνεται πως προσομοιώνει καλύτερα και πιο αξιόπιστα το υπόστρωμα, σε σχέση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Η επιλογή του ROI επηρεάζει την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου. Συνήθως, για μικρά ROI το γραμμικό μοντέλο δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ενώ όταν το ROI εκτείνεται σε ευρύτερη περιοχή του φάσματος συνήθως ταιριάζει καλύτερα το εκθετικό μοντέλο. Η εύστοχη επιλογή κατάλληλου μοντέλου έχει να κάνει και με την εξοικείωση του χρήστη με την προσαρμογή των φασμάτων ακτίνων-X με το εκάστοτε λογισμικό.

5.8 Διαδικασία Προσαρμογής φάσματος (Fitting)

Μετά τον καθορισμό των παραπάνω παραμέτρων, ο χρήστης περνά στην προσαρμογή του φάσματος, η οποία είναι μια ολόκληρη διαδικασία που περιγράφεται στις επόμενες παραγράφους. Πριν την προσαρμογή του φάσματος με το μοντέλο που έχει επιλεγεί, πρέπει να έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία αναγνώρισης των φωτοκορυφών του φάσματος για το συγκεκριμένο ROI, σύμφωνα με την ενεργειακή βαθμονόμηση που έχει καθοριστεί. Η αναγνώριση των φωτοκορυφών είναι σημαντική καθώς κατά την προσαρμογή χρησιμοποιούνται δεδομένα για την εκπομπή των χαρακτηριστικών ενεργειών, ανάλογα με το στοιχείο από το οποίο προέρχονται (πχ. αναλογία επιφάνειας των φωτοκορυφών K_α και K_β κα). Το λογισμικό bAXIL διαθέτει εύχρηστα εργαλεία, τα οποία

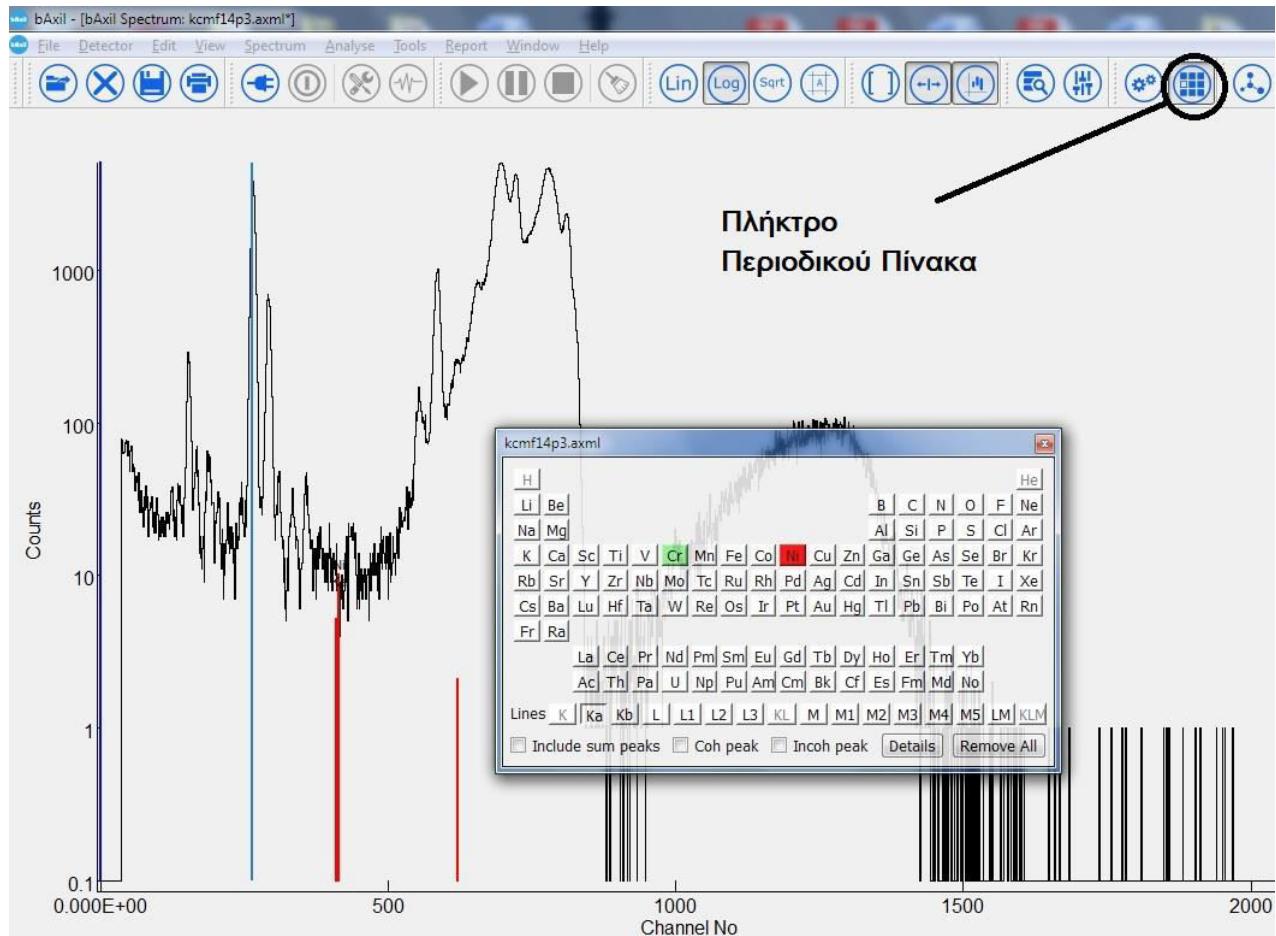
περιγράφονται στη συνέχεια, για την υποστήριξη του χρήστη, στην προσπάθεια αναγνώρισης των φωτοκορυφών στο φάσμα.

5.8.1 Αναγνώριση των φωτοκορυφών του φάσματος στο bAXIL

Είναι πολύ σημαντικό ο χρήστης του bAXIL να μπορεί να αναγνωρίζει με ακρίβεια σε ποίες από τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ κάθε στοιχείου αντιστοιχούν οι φωτοκορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα που επεξεργάζεται, ώστε να μπορεί να προβεί σε ποιοτική ανάλυση του δείγματος που αναλύθηκε. Αυτό μπορεί φυσικά να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας τα δεδομένα για την ενέργεια των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ κάθε στοιχείου, που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Για διευκόλυνση του χρήστη το bAXIL διαθέτει τα παρακάτω δύο χρήσιμα εργαλεία για την ταυτοποίηση των φωτοκορυφών:

I. Λειτουργία εμφάνισης του περιοδικού πίνακα στο bAXIL

Τις περισσότερες φορές ο χρήστης μπορεί να αποδώσει εύκολα τις κύριες (μεγαλύτερες) φωτοκορυφές ενός φάσματος σε ένα στοιχείο, ή γνωρίζει ορισμένα από τα συστατικά του δείγματος (πχ. συνδετικό υλικό) αλλά φυσικά συχνά δεν μπορεί να αναγνωρίζει και τις υπόλοιπες φωτοκορυφές στο φάσμα. Ένα εργαλείο ώστε ο χρήστης εύκολα να διερευνήσει την ύπαρξη βασικών στοιχείων σε ένα δείγμα είναι η χρήση του παραθύρου του Περιοδικού Πίνακα που διαθέτει το bAXIL. Για τη μετάβασή στο παράθυρο αυτό, ο χρήστης πρέπει να πιέσει το πλήκτρο που φαίνεται κυκλωμένο στο Σχήμα 5.14, οπότε και αναδύεται παράθυρο με όλα τα χημικά στοιχεία διατεταγμένα στη μορφή του Περιοδικού Πίνακα. Ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ένα στοιχείο ώστε να συμπεριληφθεί στο μοντέλο κατά την ανάλυση του φάσματος. Τα στοιχεία που έχουν ήδη επιλεγεί εμφανίζονται με πράσινο χρώμα (όπως το Cr στο σχήμα 5.14) ενώ το στοιχείο που ο χρήστης έχει επιλέξει την παρούσα χρονική στιγμή εμφανίζεται με κόκκινο χρώμα. Στην περίπτωση του Σχήματος 5.14, ο χρήστης έχει επιλέξει το χημικό στοιχείο Ni. Αφού επιλεγεί το επιθυμητό χημικό στοιχείο από τον περιοδικό πίνακα, ο χρήστης καλείται να επιλέξει το είδος των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ του στοιχείου που εμφανίζονται στο φάσμα. Το bAXIL δίνει ιδιαίτερη ελευθερία στον χρήστη, επιτρέποντας του να επιλέξει μια πληθώρα χαρακτηριστικών ακτίνων X για κάθε στοιχείο είτε μεμονωμένες (πχ. χαρακτηριστική K_a , K_b , L_β , M) ή συνδυασμό αυτών (πχ. χαρακτηριστικές K, KL, KLM) κλπ. Με την επιλογή αυτή εμφανίζεται βάση δεδομένων που περιγράφει τις ενεργειακές στάθμες κάθε χαρακτηριστικής ακτίνας X του στοιχείου και ο χρήστης επιλέγει εάν κάποια από αυτές περιέχεται στο φάσμα που επεξεργάζεται, και ακόμη πιο συγκεκριμένα στην περιοχή ενδιαφέροντος (ROI), που θα γίνει η προσαρμογή.



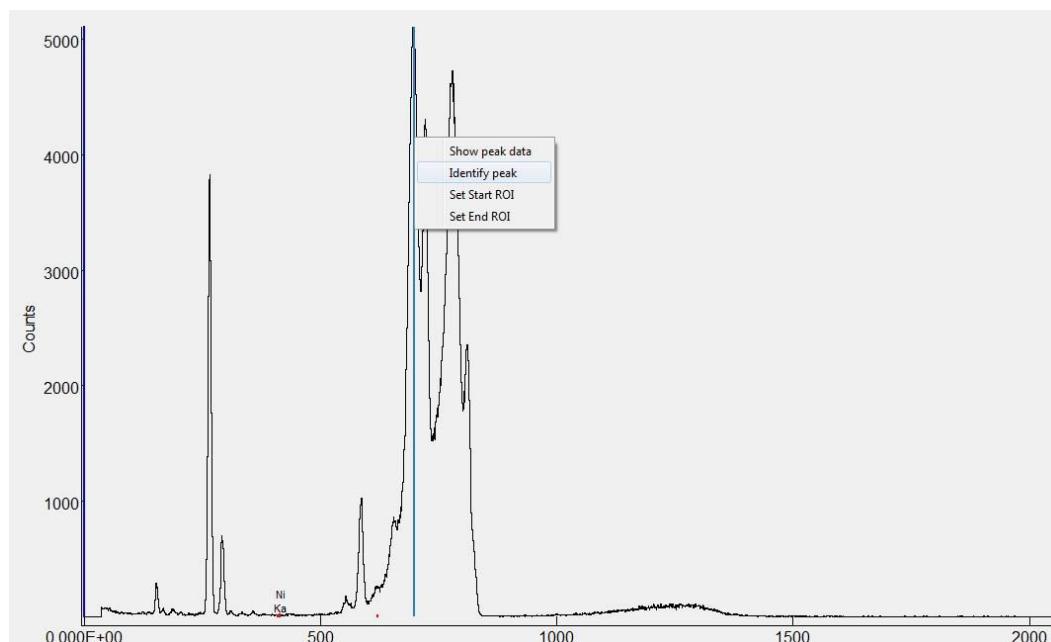
Σχήμα 5.14 Η λειτουργία ‘Περιοδικός Πίνακας’ του bAXIL

Αφού ο χρήστης εντοπίσει την χαρακτηριστική του στοιχείου, αρκεί μόνο να πιέσει το ανάλογο πλήκτρο στο κάτω μέρος του παραθύρου του Περιοδικού Πίνακα για να την επιλέξει προκειμένου να περιληφθεί στο μοντέλο. Σε περίπτωση που ο χρήστης στη συνέχεια αναθεωρήσει, μπορεί να αφαιρέσει την δήλωση της συγκεκριμένης χαρακτηριστικής πιέζοντας το ίδιο πλήκτρο με το οποίο την επέλεξε. Έτσι, είναι δυνατό να προσθέτει και να αφαιρεί στοιχεία και τις χαρακτηριστικές τους στο μοντέλο, με στόχο τη βέλτιστη προσέγγιση του πειραματικού φάσματος κατά την ποιοτική ανάλυση.

II Λειτουργία Ταντοποίησης φωτοκορυφής στο bAXIL

Σε περίπτωση που υπάρχει αμφιβολία για το είδος της χαρακτηριστικής ακτίνας-X στο οποίο αντιστοιχεί μία φωτοκορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα, πιέζοντας δεξί κλικ στο κέντρο της φωτοκορυφής, εμφανίζεται η επιλογή «Identify Peak». Πιέζοντας πάνω στην επιλογή αυτή, το bAXIL εμφανίζει (από τη βιβλιοθήκη του) μια σύντομη λίστα πιθανών στοιχείων, και των χαρακτηριστικών τους, στις οποίες μπορεί να αντιστοιχεί η συγκεκριμένη φωτοκορυφή, βλ. σχήμα 5.15.

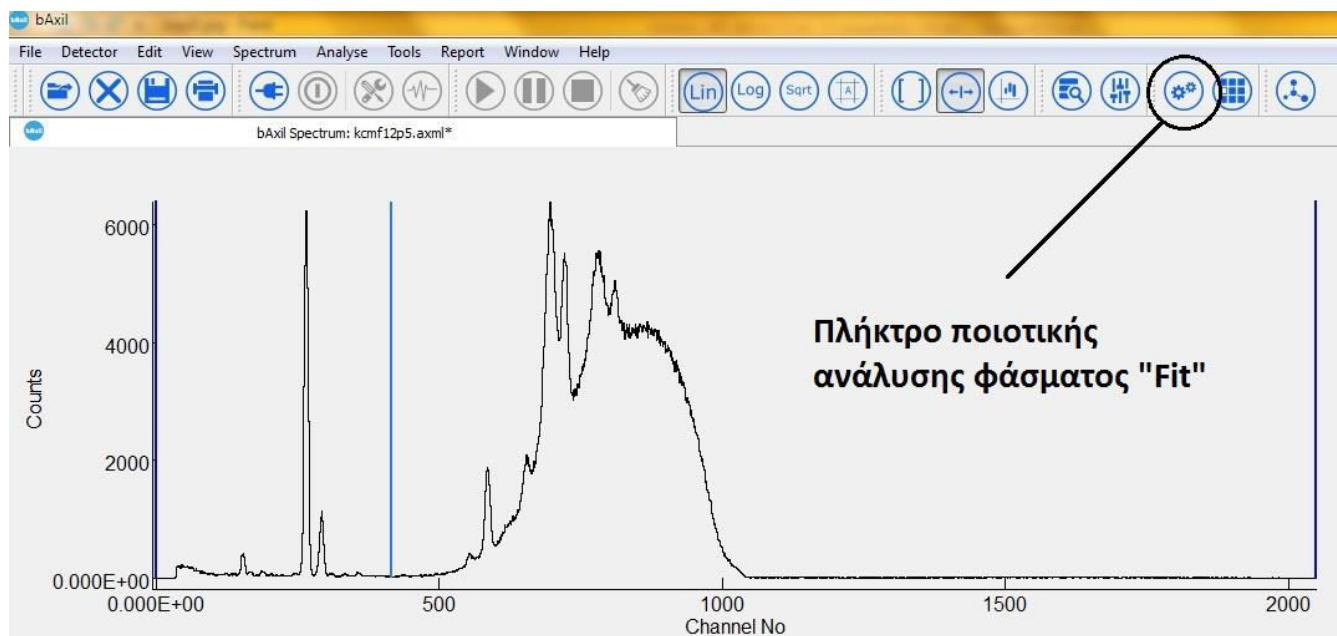
Αυτό το εργαλείο μπορεί να βοηθήσει τον χρήστη ιδιαίτερα, καθώς επιταχύνει την διαδικασία της ποιοτικής ανάλυσης του φάσματος και πολλές φορές τον βοηθά στη διαπίστωση της προέλευσης φωτοκορυφών ιχνοστοιχείων σε άγνωστα δείγματα. Σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι με τη λειτουργία αυτή το bAXIL δεν αναγνωρίζει ποια είναι πραγματικά η φωτοκορυφή, παρά μόνο προσφέρει βοήθεια στο χρήστη, δίνοντας μερικές πιθανές περιπτώσεις φωτοκορυφών. Η εύστοχη αναγνώριση του στοιχείου προελεύσεως της φωτοκορυφής τελικά είναι ευθύνη του χρήστη. Για το λόγο αυτό είναι ωφέλιμο να χρησιμοποιούνται επιπλέον κριτήρια, ώστε να καταλήξει κανείς σε ορθό συμπέρασμα, όπως το είδος του δείγματος που αναλύεται ή την εμφάνιση και των υπολοίπων χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου στοιχείου στο φάσμα ακτίνων-Χ. Για την τεκμηριωμένη ταυτοποίηση της προέλευσης των φωτοκορυφών απαιτείται ο εντοπισμός και των δύο φωτοκορυφών ενός στοιχείου (πχ. K_{α} και K_{β} ή L_{α} και L_{β}). Πρέπει όμως ο χρήστης να θυμάται ότι υπάρχουν στοιχεία που εκπέμπουν σε πολύ κοντινές χαρακτηριστικές ενέργειες, οπότε η χρήση αυτής τη λειτουργίας βοηθά το χρήστη να μην αφήσει έξω από το μοντέλο ένα πιθανό στοιχείο.



Σχήμα 5.15 Η λειτουργία Αναγνώρισης φωτοκορυφής «Identify Peak»

5.8.2 Προσαρμογή φάσματος (Fit)

Αφού ο χρήστης ορίσει όλες τις παραμέτρους που περιγράφηκαν στις παραπάνω παραγράφους, δηλαδή τις πειραματικές συνθήκες, την ενεργειακή βαθμονόμηση, το μαθηματικό μοντέλο υποστρώματος, τα στοιχεία και τις χαρακτηριστικές ενέργειες που περιέχονται την περιοχή ενδιαφέροντος ROI, μπορεί στη συνέχεια να προχωρήσει στην ανάλυση του φάσματος. Ο όρος που χρησιμοποιείται από το bAXIL για την προσαρμογή του φάσματος είναι «Fit». Έτσι ο χρήστης πιέζοντας το πλήκτρο «Fit» (Σχήμα 5.17), ή ακολουθώντας το μονοπάτι «Analyze\Fit» δίνει εντολή για προσαρμογή του εκάστοτε φάσματος στο μοντέλο που έχει προηγουμένως κατασκευάσει με τις παραμέτρους που έχει καθορίσει. Στο εξής, όταν αναφέρεται ο όρος «Fit», εννοείται η εντολή του χρήστη στο πρόγραμμα να προσαρμόσει το μαθηματικό μοντέλο στα πειραματικά στοιχεία. Με την εντολή αυτή πρακτικά το λογισμικό προβαίνει σε ποιοτική ανάλυση του φάσματος καθώς αποδίδει επιφάνειες φωτοκορυφών στις χαρακτηριστικές ενέργειες συγκεκριμένων στοιχείων.



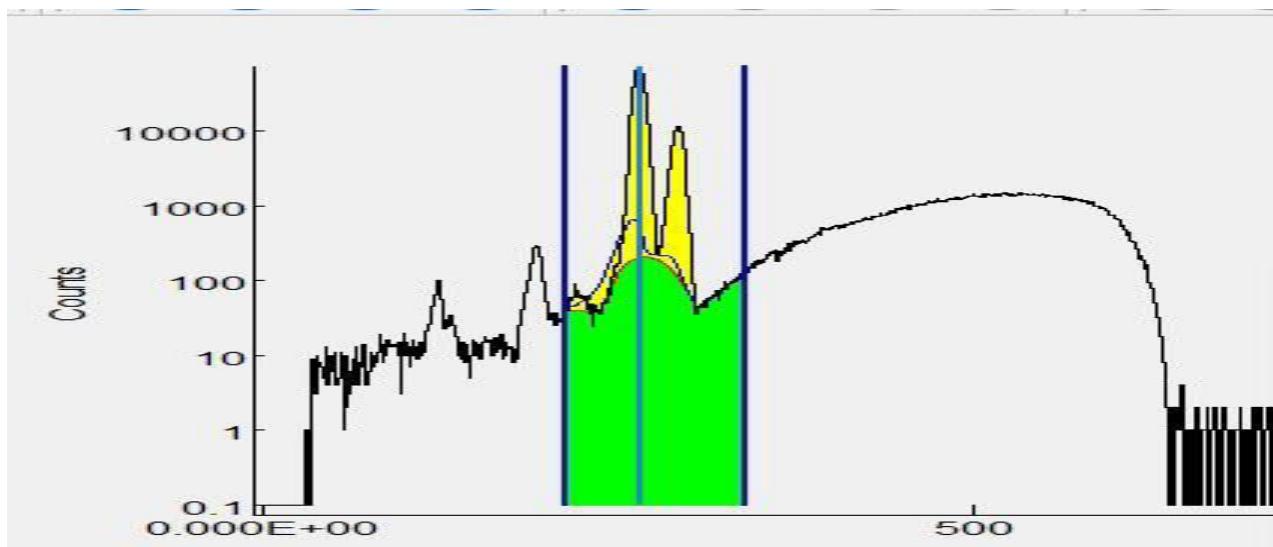
Σχήμα 5.16 Το πλήκτρο προσαρμογής φάσματος «Fit» για ποιοτική ανάλυση φάσματος

Η ανάλυση του φάσματος επιτυγχάνεται μέσα από μια επαναληπτική διαδικασία (που βασίζεται σε μεθόδους ελαχίστων τετραγώνων) κατά την οποία το λογισμικό bAXIL επιχειρεί να ταιριάξει το μαθηματικό μοντέλο που έχει ορίσει ο χρήστης με το εκάστοτε φάσμα ακτίνων X, με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο.

Η παρατήρηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης μπορεί να γίνει εύκολα και άμεσα από τον χρήστη, τόσο οπτικά, παρατηρώντας τη κάλυψη των φωτοκορυφών και του υποστρώματος του μοντέλου σε σχέση με τη μορφή του φάσματος αλλά και με βάση τα αριθμητικά αποτελέσματα της ανάλυσης, κυριότερα την τιμή του χ^2 (Chi-square).

Εάν τα αποτελέσματα της ανάλυσης δεν είναι ικανοποιητικά, το bAXIL παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να μεταβάλει άμεσα και εύκολα οποιαδήποτε από τις παραμέτρους που έχουν αναφερθεί στις παραπάνω παραγράφους, να πιέσει το πλήκτρο «Fit» και να λάβει νέα αποτελέσματα που μπορεί να συγκρίνει με τα προηγούμενα.

Τις περισσότερες φορές η διαδικασία της προσαρμογής-ποιοτικής ανάλυσης του φάσματος είναι μια επαναληπτική διαδικασία για τον χρήστη, κατά την οποία μεταβάλλει τις παραμέτρους του μαθηματικού μοντέλου, όπως το ROI (περιοχή ενδιαφέροντος) ή το είδος του υποστρώματος, ή ακόμα προσθέτει ή αφαιρεί κάποια στοιχεία και επαναλαμβάνει τη διαδικασία, με τελικό στόχο την βέλτιστη προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων με το μαθηματικό μοντέλο του bAXIL. Καθώς ο αλγόριθμος του bAXIL εκτελείται ταχύτητα, δίνει άμεσα αποτελέσματα και την ελευθερία στον χρήστη να δοκιμάσει μεγάλη ποικιλία συνδυασμών ώσπου να πετύχει το ικανοποιητικότερο αποτέλεσμα. Η εικόνα ενός φάσματος μετά την ποιοτική ανάλυση φαίνεται στο Σχήμα 5.17.



Σχήμα 5.17 Οπτική απεικόνιση της προσαρμογής στο ROI ενός φάσματος

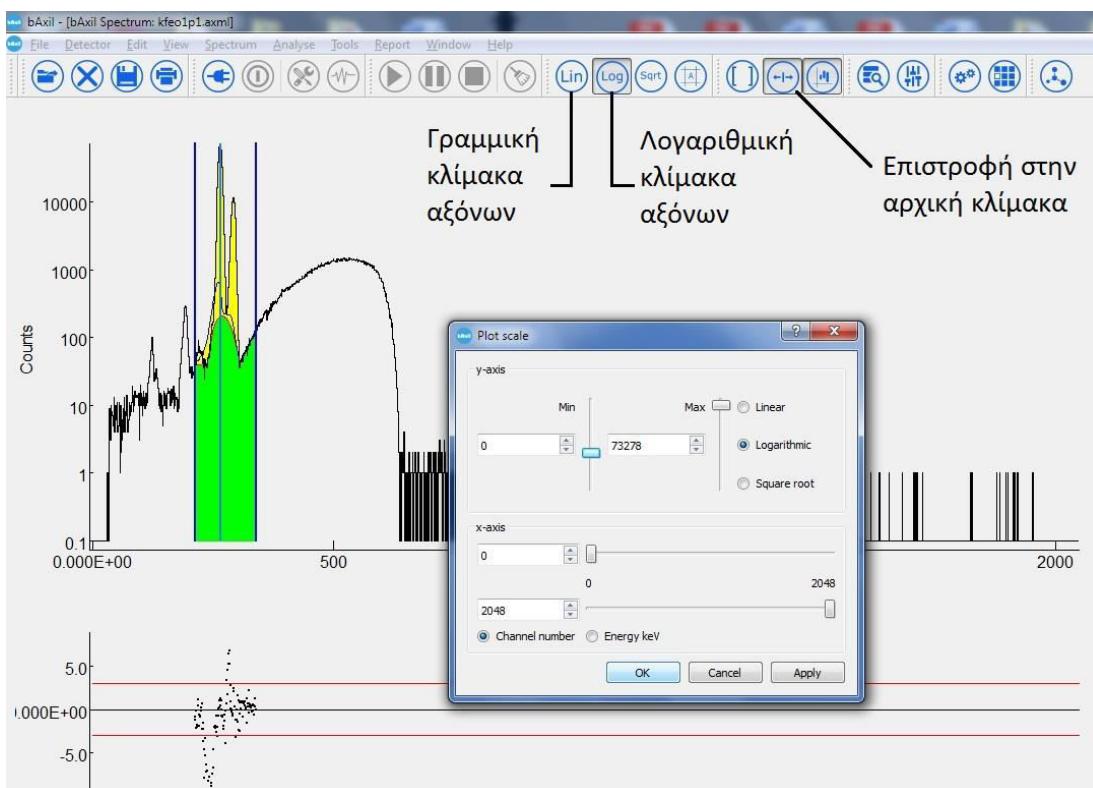
Στο Σχήμα 5.17 παρατηρεί κανείς ότι το ROI (περιοχή ενδιαφέροντος) που αναλύεται έχει χωριστεί σε δύο μέρη διαφορετικών χρωμάτων. Το πράσινο τμήμα του φάσματος αποτελεί την εκτίμηση του υποστρώματος σύμφωνα με το επιλεγμένο μοντέλο, ενώ το κίτρινο μέρος αποτελεί την εκτίμηση της επιφάνεια της φωτοκορυφής, τα γεγονότα δηλαδή που αποδίδονται σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο (ή στοιχεία) που περιέχονται στο δείγμα.

Κατά την οπτική αξιολόγηση, σημαντικό είναι να παρατηρηθεί κατά πόσο το κίτρινο τμήμα ταυτίζεται με τις φωτοκορυφές του φάσματος, αλλά επιπλέον, εάν η μορφή του υποστρώματος που

υπολογίστηκε από το λογισμικό αντιστοιχεί ποιοτικά με αυτή που θα ανέμενε κανείς στην περιοχή αυτή. Η αξιολόγηση αυτή, παρότι τα κριτήρια της είναι σχετικά αυθαίρετα, βοηθά σημαντικά τον χρήστη προς τη σωστή κατεύθυνση κατά την μεταβολή των παραμέτρων του μοντέλου στην προσπάθεια επίτευξης της βέλτιστης προσαρμογής».

5.8.3 Κλίμακα αξόνων του φάσματος στο bAXIL

Πολλές φορές, η οπτική αξιολόγηση του φάσματος και του «Fit» είναι δύσκολη καθώς η κλίμακα του φάσματος είναι τέτοια που δεν επιτρέπει την διάκριση των επιμέρους λεπτομερειών. Για το λόγο αυτό το bAXIL επιτρέπει στον χρήστη να μεταβάλει την κλίμακα του φάσματος γρήγορα και απλά. Αρχικά, με τα πλήκτρα που φαίνονται στο Σχήμα 5.18, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει μεταξύ γραμμικής ή λογαριθμικής κλίμακας αξόνων. Γενικά, στα πλαίσια της παρούσας ΔΕ παρατηρήθηκε ότι στο στάδιο της ποιοτικής ανάλυσης η επιλογή λογαριθμικής κλίμακας αξόνων φαίνεται να βοηθά περισσότερο τον χρήστη, καθώς διευκολύνει στη διάκριση της επιφάνειας του υποστρώματος και των φωτοκορυφών.



Σχήμα 5.18 Μεταβολή κλίμακας αξόνων

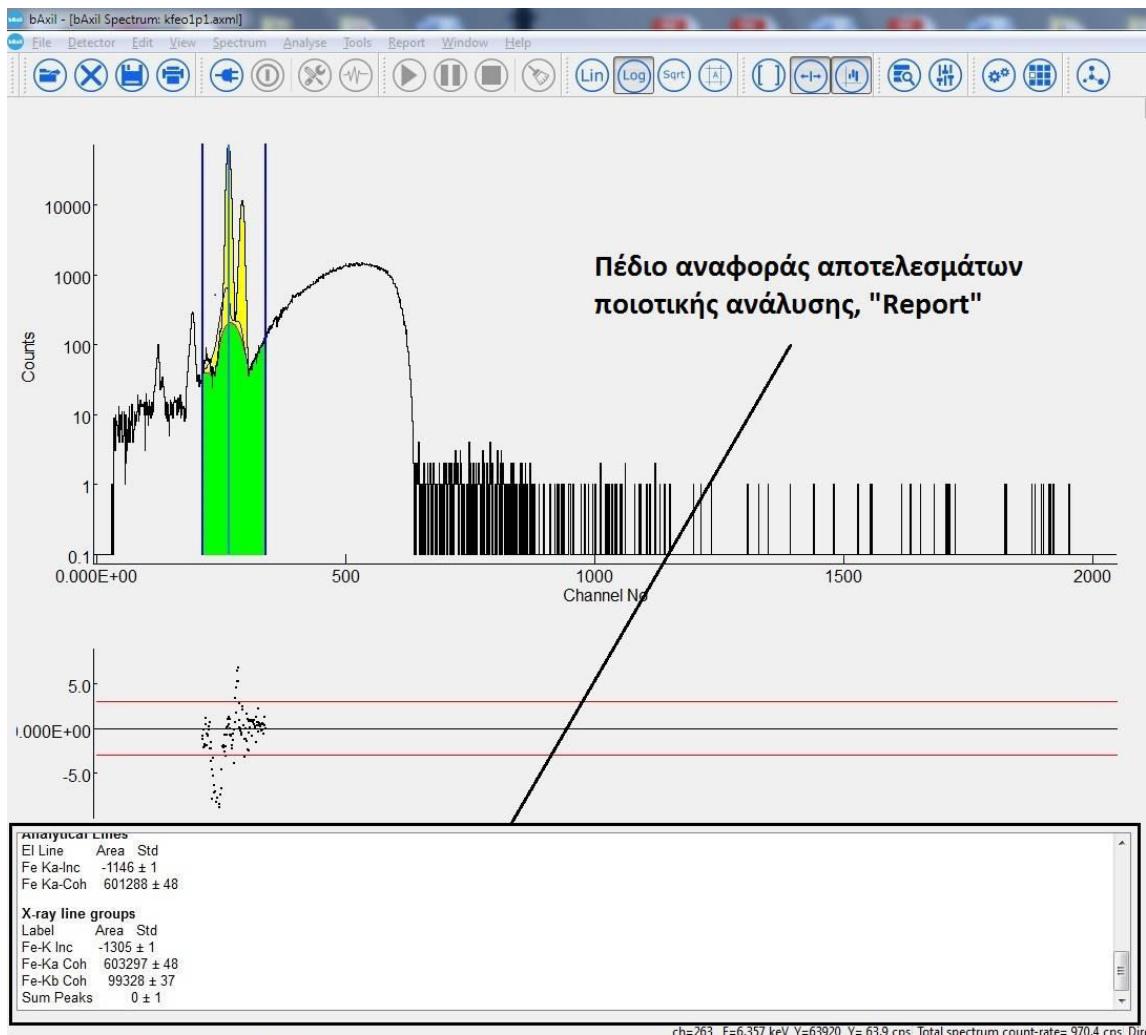
Αφού ο χρήστης επιλέξει την κλίμακα των αξόνων, στη συνέχεια μπορεί να επικεντρωθεί σε ένα συγκεκριμένο κομμάτι του φάσματος που περιέχει την πληροφορία που θέλει να διακρίνει πχ. μία

ασθενή φωτοκορυφή ενός ιχνοστοιχείου. Για να ‘μεγενθύνει’ αυτό το κομμάτι του φάσματος, αρκεί να ακολουθήσει το μονοπάτι «Spectrum\Set spectrum plot scale». Έπειτα από αυτή την επιλογή, αναδύεται το παράθυρο που φαίνεται στο Σχήμα 5.18. Στο παράθυρο αυτό, ο χρήστης μπορεί να ορίσει, εισάγοντας τις κατάλληλες αριθμητικές τιμές, το άνω και κάτω όριο του χωρίου που θέλει να επικεντρωθεί και που είναι ορατό στον χρήστη τόσο στον οριζόντιο, όσο και στον κατακόρυφο άξονα. Η τιμές αυτές μπορούν να αφορούν είτε κανάλια (channels), είτε τιμές ενέργειας σε keV. Η επιλογή αυτή βοηθά τον χρήστη να έχει εποπτικό έλεγχο της προσαρμογής και στις ασθενείς φωτοκορυφές. Τέλος, εάν ο χρήστης επιθυμεί να επιστρέψει στην αρχική κλίμακα όπου είναι ορατό το πλήρες φάσμα μπορεί να το κάνει εύκολα με το κατάλληλο πλήκτρο της εργαλειογραμμής, βλ. Σχήμα 5.18.

5.8.4 Ποιοτική ανάλυση και παρουσίαση αποτελεσμάτων προσαρμογής

Ένα σημαντικό εργαλείο για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ανάλυσης του φάσματος είναι τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στην οθόνη, στο πεδίο κάτω από το φάσμα ακτίνων-X, κάθε φορά που ο χρήστης πιέζει το πλήκτρο «Fit». Στο Σχήμα 5.19 φαίνεται η θέση στην οποία καταγράφονται τα αριθμητικά αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης υπό τη μορφή αναφοράς (Report). Η μορφή παρουσίασης επιλέγεται από τον χρήστη ακολουθώντας το μονοπάτι «Report>Show Report».

Το bAXIL διαθέτει δύο είδη Report, ένα σύντομο «Short Report» και ένα εκτενέστερο «Long Report». Στην περίπτωση του «Short Report» παρουσιάζεται μικρότερος όγκος πληροφοριών σε συμπυκνωμένη μορφή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, παρουσιάζονται αναλυτικότατα όλα τα επιμέρους αποτελέσματα ανάλυσης των φωτοκορυφών. Γενικά, ο σύντομος τύπος αναφοράς προτιμάται κατά την διαδικασία εύρεσης των παραμέτρων για το βέλτιστο «Fit», αφού δίνει ταχύτερα στον χρήστη συγκεντρωτικά αποτελέσματα για την αξιολόγηση της προσαρμογής. Αντίθετα, ο εκτενής τύπος αναφοράς προτιμάται αφού έχει επιτευχθεί ικανοποιητική προσαρμογή για την επισκόπηση και αποθήκευση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης. Και τα δύο είδη «Report» μπορούν να αποθηκευθούν σε αρχεία τύπου *.txt.

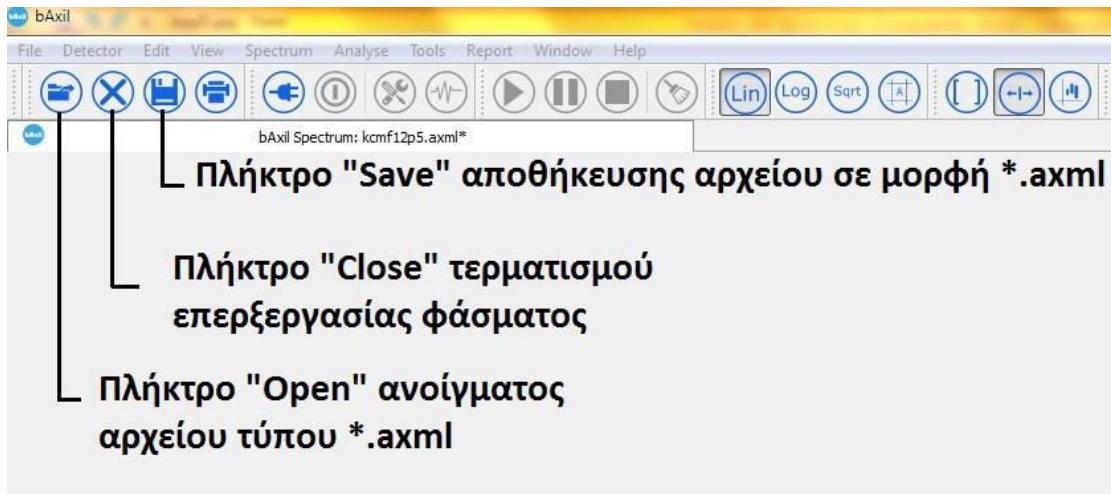


Σχήμα 5.19 Θέση πεδίου αναφοράς πειραματικών αποτελεσμάτων «Report» στο bAXIL

5.8.5 Αποθήκευση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης φάσματος

Εφόσον, ο χρήστης έχει ολοκληρώσει ικανοποιητικά την ποιοτική ανάλυση του φάσματος, όλα τα αποτελέσματα, οι πειραματικές συνθήκες, το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, το Report και γενικότερα όλοι οι παράμετροι μπορούν να αποθηκευτούν συγκεντρωτικά σε ένα μόνο αρχείο για μελλοντική χρήση. Η ονομασία του αρχείου αυτού είναι *.axml για να μπορεί να αναγνωριστεί από το bAXIL. Επιπλέον, ο χρήστης μπορεί οποτεδήποτε να ανατρέξει σε ένα αρχείο *.axml, να επανεπεξεργαστεί το φάσμα και να αποθηκεύσει τα νέα αποτελέσματα. Είναι σημαντικό κάθε τελική ανάλυση να αποθηκεύεται σε μορφή *.axml, καθώς αντό τον τύπο αρχείου αναγνωρίζει το bAXIL για την ποσοτική ανάλυση του αντίστοιχου δείγματος που θα ακολουθήσει. Για την αποθήκευση του αρχείου, ο χρήστης αρκεί να πιέσει το πλήκτρο «Save» που φαίνεται στο Σχήμα 5.20 οπότε και θα

εμφανιστεί ένα παράθυρο στο οποίο ο χρήστης καλείται να εισάγει μια ονομασία για το συγκεκριμένο αρχείο και να επιλέξει που θα το αποθηκεύσει.



Σχήμα 5.20 Αποθήκευση ποιοτικής ανάλυσης φάσματος

Για την ανάκληση ενός αποθηκευμένου αρχείου, ο χρήστης αρκεί να πιέσει το πλήκτρο «Open» (Σχήμα 5.20). Τέλος, το πλήκτρο «Close» επιτρέπει στον χρήστη να τερματίσει την επεξεργασία του συγκεκριμένου φάσματος, αφού πρώτα ερωτηθεί εάν επιθυμεί να το αποθηκεύσει, χωρίς όμως να εξέλθει από το πρόγραμμα bAXIL.

5.8.6 Αποθήκευση του μοντέλου σε μορφή αρχείου «Template»

Πολλές φόρες, για διευκόλυνση του χρήστη, ωφελεί να αποθηκευτούν μονάχα τα δεδομένα του εκάστοτε μοντέλου και των αντίστοιχων πειραματικών συνθηκών, καθώς τα περισσότερα από αυτά παραμένουν ίδια από φάσμα σε φάσμα και η εισαγωγή τους κάθε φορά που γίνεται επεξεργασία φάσματος είναι χρονοβόρα. Το bAXIL προσφέρει τη δυνατότητα στον χρήστη να αποθηκεύσει τις πειραματικές συνθήκες που έχει εισάγει, τις παραμέτρους του μαθηματικού μοντέλου και την ενεργειακή βαθμονόμηση, σε ένα συγκεκριμένο είδος αρχείου με ονομασία *.Template.axml. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει στον χρήστη να ανακαλεί τις ρυθμίσεις των πειραματικών συνθηκών γρήγορα και εύκολα, χωρίς να χρειάζεται να εισάγει κάθε φορά τις παραμέτρους του πειράματος.

Για τη δημιουργία ενός αρχείου πειραματικών συνθηκών τύπου *.Template.axml αρκεί, ο χρήστης (αφού βεβαιωθεί ότι έχει ορίσει πλήρως όλες τις παραμέτρους του πειράματος και του μαθηματικού μοντέλου που επιθυμεί να αποθηκευτούν) να ακολουθήσει το μονοπάτι «File\Save as template» και να επιλέξει μία ονομασία για το νέο αρχείο. Επίσης, ο χρήστης μπορεί, ανά πάσα στιγμή, να φορτώσει ένα πακέτο ρυθμίσεων πειραματικών παραμέτρων, ενώ επεξεργάζεται κάποιο φάσμα,

ακολουθώντας το μονοπάτι «File\Load template» και επιλέγοντας στη συνέχεια το κατάλληλο αρχείο τύπου *.Template.axml.

Η δυνατότητα αποθήκευσης των πειραματικών συνθηκών με τη μορφή αρχείου «Template» αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα του λογισμικού bAXIL. Αυτή η λειτουργία διευκολύνει και επιταχύνει τη διαδικασία ανάλυσης φασμάτων όταν χρησιμοποιούμε ίδιες πειραματικές συνθήκες για μεγάλο αριθμό πειραμάτων, αφού δεν απαιτεί από τον χρήστη την επανεισαγωγή των πειραματικών συνθηκών και λοιπών παραμέτρων στο πρόγραμμα.

Για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ δημιουργήθηκαν 4 διάφορα αρχεία τύπου *.Template.axml, τα οποία αντιστοιχούσαν στα 4 διαφορετικά σενάρια λήψης φασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (βλ. Πίνακα 5.4, παρ. 5.5.4). Τα «Templates» αυτά, που περιείχαν τις πειραματικές συνθήκες και ρυθμίσεις για το αντίστοιχο σενάριο, καλούνταν κάθε φορά που αναλύονταν ένα φάσμα ακτίνων-X που είχε ληφθεί με αυτές τις συνθήκες και ρυθμίσεις.

5.9 Ποσοτική ανάλυση με το λογισμικό bAXIL FP

Για την ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος το πακέτο λογισμικού bAXIL χρησιμοποιεί το πρόγραμμα bAXIL FP (bAXIL, Fundamental Parameter). Στόχος του προγράμματος αυτού είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων άγνωστου δείγματος, χρησιμοποιώντας την ανάλυση φασμάτων και στοιχεία για τις πειραματικές συνθήκες υπό τις οποίες αυτά ελήφθησαν. Το bAXIL FP απαιτεί από τον χρήστη την εισαγωγή φασμάτων ακτίνων-X, τα οποία έχουν αναλυθεί προηγουμένως ποιοτικά με το πρόγραμμα bAXIL, όπως περιγράφεται παραπάνω (μορφή αρχείου *.axml). Σημαντικό για την ορθότητα της ποσοτικής ανάλυσης είναι η φόρτωση των πραγματικών πειραματικών συνθηκών/παραμέτρων στο πρόγραμμα και η βέλτιστη δυνατή προσαρμογή του φάσματος στο μαθηματικό μοντέλο, κυρίως όσον αφορά στην εκτίμηση της επιφάνειας των φωτοκορυφών και του υποστρώματος. Το bAXIL FP χρησιμοποιεί δύο μεθόδους για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος:

- Τη μέθοδο Standard-less Fundamental Parameter (χωρίς τη χρήση προτύπου δείγματος)
- Τη μέθοδο Standard-based Fundamental Parameter (με χρήση πρότυπων δειγμάτων)

Η πρώτη μέθοδος βασίζεται για τους υπολογισμούς της σε γνωστές φυσικές σταθερές (αναλογία εκπομπής χαρακτηριστικών ενεργειών για κάθε στοιχείο πχ. K_a και K_b) και σε πληροφορίες που προκύπτουν από το μαθηματικό μοντέλο του bAXIL, όπως για παράδειγμα τις πειραματικές συνθήκες,

για τον υπολογισμό της συσχέτισης μεταξύ της μετρούμενης επιφάνειας μιας φωτοκορυφής και της αντίστοιχης σύστασης του στοιχείου στο δείγμα.

Στη δεύτερη μέθοδο το πρόγραμμα χρησιμοποιεί ως δεδομένα αναλυμένα φάσματα πρότυπων δειγμάτων (standards), των οποίων η σύσταση είναι ήδη γνωστή και εισάγεται ως επιπλέον δεδομένο στο πρόγραμμα. Από αυτά, το πρόγραμμα bAXIL FP προσδιορίζει τους συντελεστές της ποσοτικής βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την ποσοτική των στοιχείων ενός αγνώστου δείγματος (unknown).

Στην παρούσα ΔΕ ακολουθήθηκε μόνο η δεύτερη μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης, αυτή που βασίζεται στη χρήση πρότυπων δειγμάτων (Standard-based Fundamental Parameter) και αυτή θα παρουσιασθεί αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.

5.10 Ποσοτική ανάλυση με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων (Standard-based) στο bAXIL FP

Οπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μέθοδος Standard-based Fundamental Parameter που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ΔΕ για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων άγνωστων δειγμάτων απαιτεί την εισαγωγή πλήρως αναλυμένων φασμάτων που έχουν προκύψει από δείγματα που έχουν γνωστή σύσταση (πρότυπα δείγματα -«Standards»). Πρέπει να τονιστεί ότι τα τόσο τα φάσματα των δειγμάτων με γνωστή, όσο και αυτά με άγνωστη σύσταση πρέπει να έχουν ληφθεί κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες.

Αρχικά, ο χρήστης πρέπει να εισάγει τα «Standards» στο πρόγραμμα, ώστε να υπολογιστούν οι συντελεστές και η καμπύλη της ποσοτικής βαθμονόμησης από το λογισμικό bAXIL FP. Από τη στιγμή που ο χρήστης εισάγει το πρώτο «standard», το πρώτο αναλυμένο φάσμα του οποίου η σύσταση είναι γνώστη, το bAXIL FP αυτόματα χρησιμοποιεί τη μέθοδο Standard-based Fundamental Parameter για την ποσοτική ανάλυση.

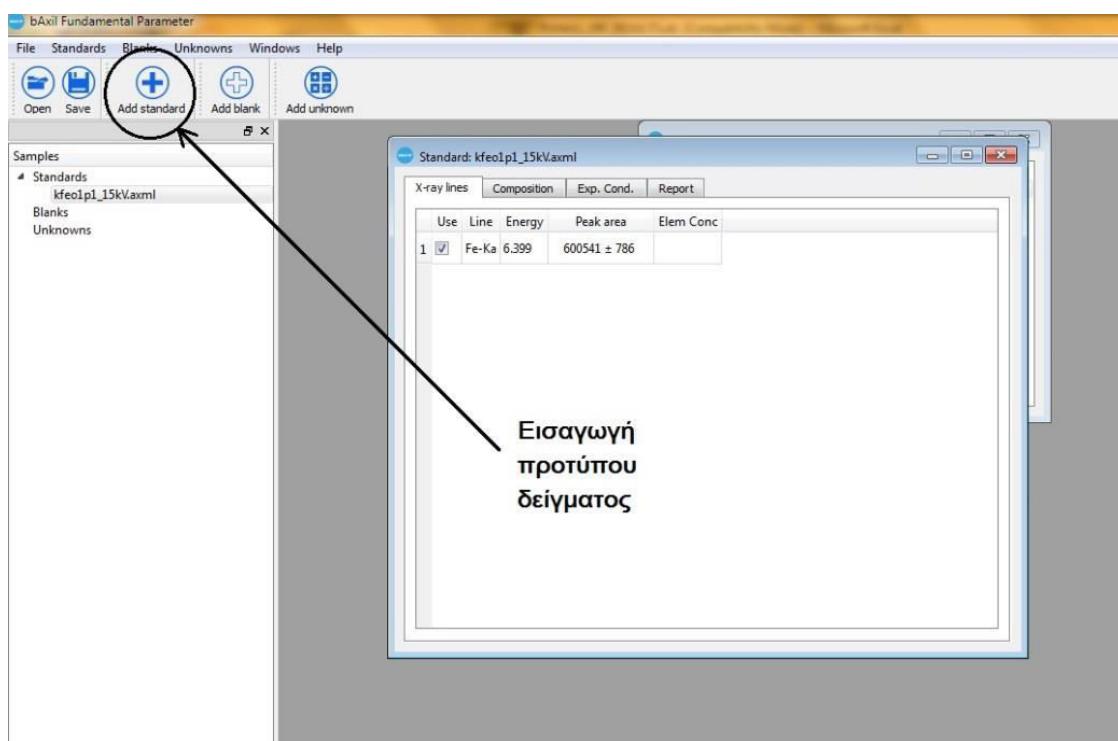
Ο απλούστερος τρόπος εκκίνησης του προγράμματος ποσοτικής ανάλυσης είναι ανοίγοντας τον φάκελο «bAXIL» που βρίσκεται στην επιφάνεια εργασίας και επιλέγοντας τη συντόμευση με ονομασία «bAXIL FP». Σε περίπτωση που ο φάκελος δεν εμφανίζεται, ή υπάρχει κάποια επιπλοκή, ο χρήστης μπορεί να ανατρέξει στον σκληρό δίσκο του υπολογιστή και στην παρακάτω διεύθυνση:

C:\Program Files\BrightSpec NV\ bAXIL

και να εντοπίσει το εκτελέσιμο με την ονομασία bAXILFP.exe. Κάνοντας διπλό κλικ πάνω στο εκτελέσιμο αυτό θα εκκινήσει το πρόγραμμα ποιοτικής βαθμονόμησης.

5.10.1 Προσθήκη «Standards» (δειγμάτων γνωστής σύστασης) στο bAXIL FP

Το πρώτο βήμα στη διαδικασία ποσοτικής ανάλυσης είναι η εισαγωγή «standards» στο πρόγραμμα. Τα «standards» που μπορεί να εισάγει ο χρήστης θα πρέπει να είναι υπό τη μορφή φασμάτων (τύπου *.axml), αναλυμένων ποιοτικά στο bAXIL, με τη μέθοδο που περιγράφηκε αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους (βλ. παρ. 5.8). Για την εισαγωγή αρκεί να πιέσει το πλήκτρο «+» που φαίνεται στο Σχήμα 5.21, ή ακολουθώντας το μονοπάτι «Standard\Add Standard». Έτσι, θα οδηγηθεί σε ένα παράθυρο στο οποίο καλείται να επιλέξει το αρχείο τύπου *.axml το οποίο περιέχει το φάσμα του «Standard» που επιθυμεί να εισάγει και να εισάγει στο bAXIL FP με την εντολή «Open».

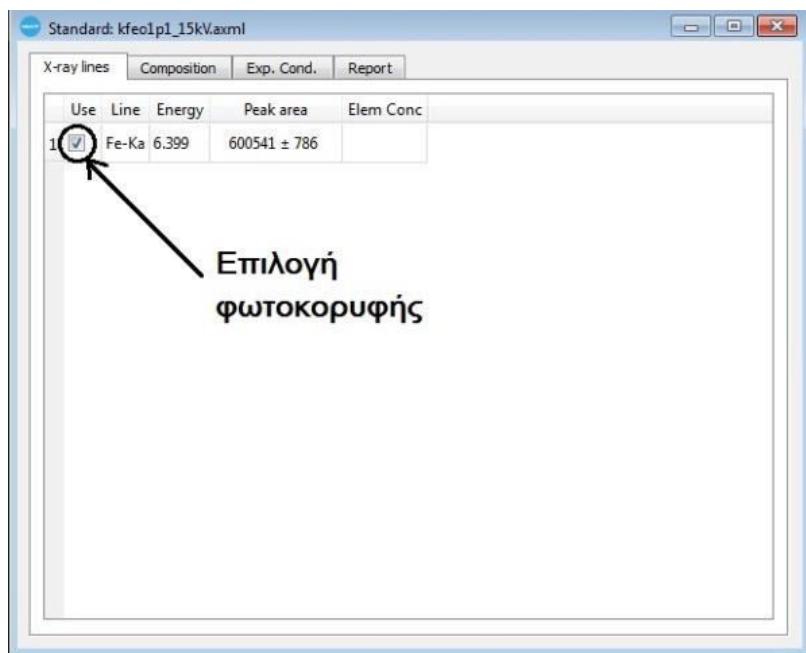


Σχήμα 5.21 Εισαγωγή φάσματος standard στο bAXIL FP

Η επιτυχής εισαγωγή του φάσματος του standard επιβεβαιώνεται άμεσα, καθώς θα εμφανιστεί η ονομασία του στη λίστα κάτω από τον τίτλο «Standards» στην αριστερή πλευρά της οθόνης, όπως έγινε με το φάσμα με ονομασία «kfeolp1_15kV» που φαίνεται στο Σχήμα 5.21.

5.10.1 Ορισμός της σύστασης του πρότυπου δείγματος «Standard»

Στη συνέχεια, μετά την επιτυχή εισαγωγή του standard στο bAXIL FP, σειρά έχει η εισαγωγή της σύστασης του γνωστού δείγματος στο πρόγραμμα. Αφού εισαχθεί επιτυχώς ένα standard στο bAXIL FP, εμφανίζεται στην οθόνη το παράθυρο του Σχήματος 5.22. Στο παράθυρο αυτό, στη σελίδα X-ray lines, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ποιές φωτοκορυφές στοιχείων του γνωστού δείγματος θα χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των συντελεστών ποσοτικής βαθμονόμησης, ώστε να προκύψει η καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης.

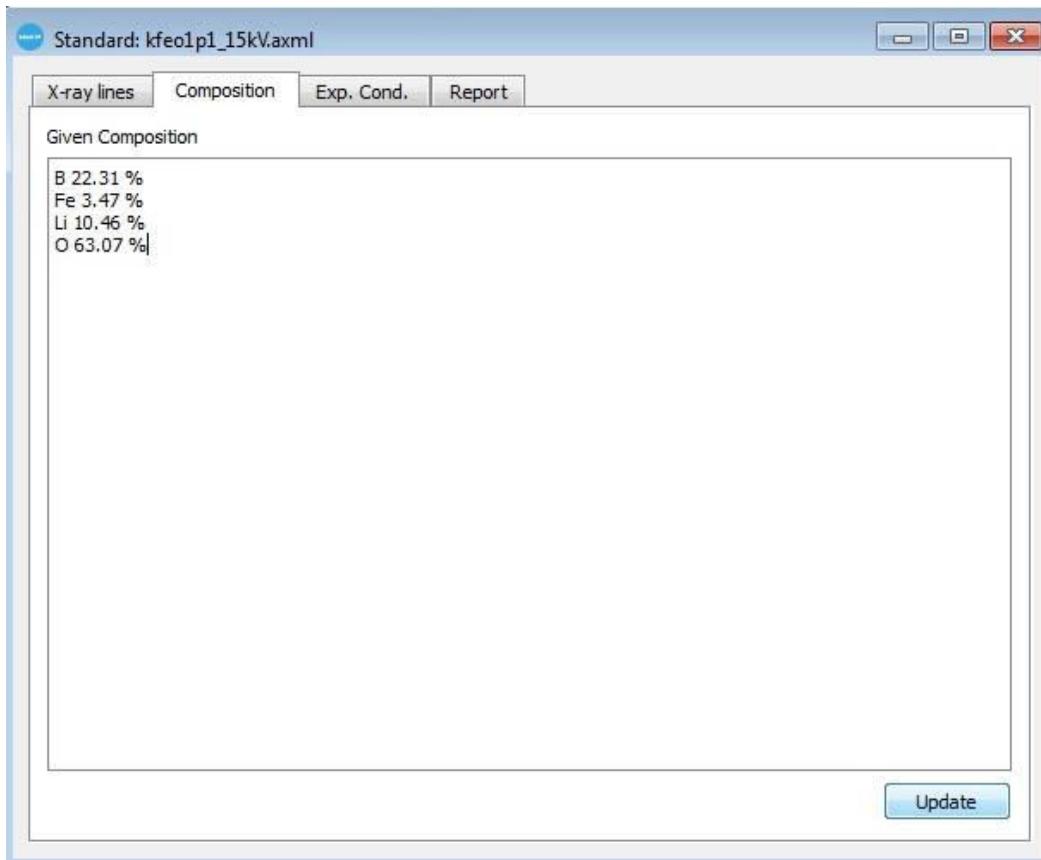


Σχήμα 5.22 Φωτοκορυφές του standard που θα χρησιμοποιηθούν για την ποσοτική βαθμονόμηση

Αφού οριστούν τα στοιχεία και οι αντίστοιχες φωτοκορυφές που θα χρησιμοποιηθούν για την ποσοτική βαθμονόμηση, ο χρήστης καλείται να ορίσει στο πρόγραμμα την ποσοτική σύσταση του πρότυπου δείγματος. Στο ίδιο παράθυρο, μεταβαίνοντας στη σελίδα «Composition» ο χρήστης μπορεί να εισάγει τη γνωστή σύσταση του προτύπου δείγματος. Η εισαγωγή αυτή γίνεται δηλώνοντας τα χημικά στοιχεία του δείγματος και την επί τοις εκατό κατά μάζα αναλογία τους στο δείγμα. Για το λόγο αυτό, απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή ο ακριβής υπολογισμός της αναλογίας των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

Σημαντικό επίσης είναι να εισαχθούν όλα τα γνωστά στοιχεία του δείγματος στο bAXIL FP, ακόμη και αυτά που δεν εμφανίζονται στο φάσμα ακτίνων X του δείγματος. Αφού ο χρήστης καταγράψει πλήρως όλα τα στοιχεία και τις επιμέρους αναλογίες τους, αποθηκεύει τα δεδομένα πιέζοντας το πλήκτρο «Update». Οποιαδήποτε στιγμή μπορεί να επιστρέψει κανείς στη σελίδα «Composition», και να μεταβάλει, προσθέσει ή αφαιρέσει οποιοδήποτε δεδομένο. Στο Σχήμα 5.23

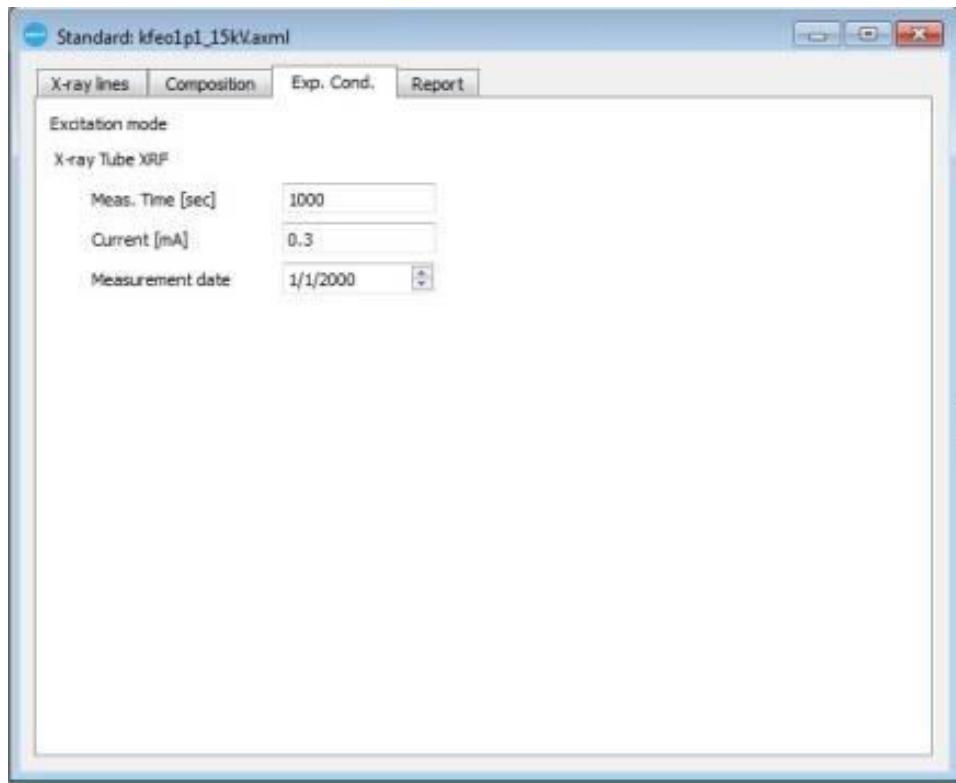
παρουσιάζεται η σελίδα «Composition» στο οποίο έχει προσδιορισθεί πλήρως η σύσταση δείγματος οξειδίου του σιδήρου (Fe) το οποίο έχει προετοιμαστεί με τεχνική σύντηξης βορικών αλάτων.



Σχήμα 5.23 Εισαγωγή σύστασης standard στο bAXIL FP

Τέλος, στο ίδιο παράθυρο, στη σελίδα «Exp. Cond.» δηλαδή Experimental Conditions (Πειραματικές Συνθήκες), ο χρήστης μπορεί να ελέγξει και να μεταβάλει – εάν χρειαστεί – ορισμένες από τις παραμέτρους λήψης του φάσματος. Συγκεκριμένα, μπορεί να ελέγξει/διορθώσει: την τιμή της έντασης του ρεύματος της μηχανής κατά τη διάρκεια λήψης του φάσματος, τη χρονική διάρκεια λήψης του φάσματος και την ημερομηνία λήψης του φάσματος. Η σελίδα «Exp. Cond.» φαίνεται στο Σχήμα 5.24.

Η σελίδα των πειραματικών συνθηκών έχει μεγαλύτερη σημασία και περισσότερες επιλογές στο στάδιο που επεξεργάζεται κανείς το άγνωστο δείγμα. Η σημασία και ο τρόπος προσδιορισμού των παραμέτρων αυτών θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω. Τέλος, στη σελίδα «Report» γίνεται εκτενής αναφορά όλων των στοιχείων που αφορούν το επεξεργαζόμενο πρότυπο δείγμα, όπως αυτές καθορίστηκαν παραπάνω.



Σχήμα 5.24 Σελίδα πειραματικών συνθηκών για το πρότυπο δείγμα

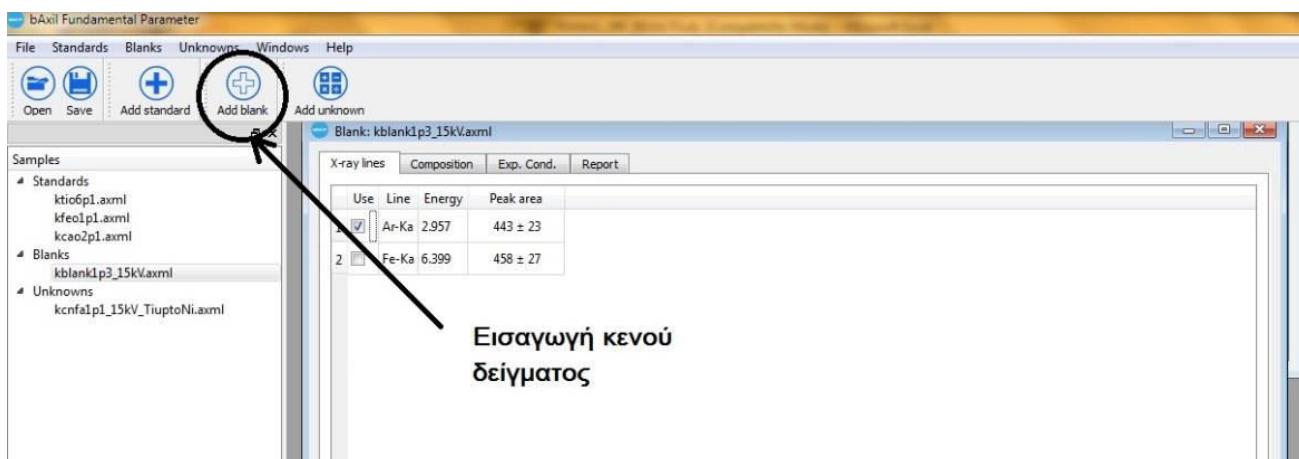
5.10.2 Προσθήκη κενού φάσματος (Blank) στο bAXIL FP

Εκτός από πρότυπα δείγματα (standards) τα οποία είναι απαραίτητα για να ολοκληρωθεί η ποσοτική ανάλυση των άγνωστων δειγμάτων (unknown) με τη μέθοδο «Standard-based Fundamental Parameters», υπάρχει η δυνατότητα ο χρήστης να εισάγει στο bAXIL FP και «κενά» («blank») φάσματα, δηλαδή φάσματα που έχουν ληφθεί χρησιμοποιώντας ένα δείγμα το οποίο δεν περιέχει ανιχνεύσιμα στοιχεία πχ. δείγμα μόνο με βορικά άλατα.

Η χρήση αυτών των φασμάτων παρέχει πληροφορίες που μπορούν να αξιοποιηθούν από το λογισμικό για την βελτίωση του μαθηματικού μοντέλου υποστρώματος, όπως:

- πληροφορίες για τη μορφή υποστρώματος που οφείλεται στο matrix του δείγματος ή στα φίλτρα που χρησιμοποιούνται, και
- πληροφορίες για την ύπαρξη φωτοκορυφών που οφείλονται στην πειραματική διάταξη (πχ. φωτοκορυφή λόγω του Ar που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, ή άλλες φωτοκορυφές λόγω προσμίξεων πχ. στον κατευθυντή δέσμης ή στα φίλτρα.

Αφού έχει ήδη γίνει προσαρμογή και έχει αναλυθεί ποιοτικά το «blank» φάσμα εισάγεται στο λογισμικό πιέζοντας το πλήκτρο «Add Blank», όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.25, ή ακολουθώντας το μονοπάτι «Blanks\Add Blank». Στη συνέχεια, ο χρήστης καλείται να ορίσει τη γνώστη σύσταση του κενού δείγματος στο λογισμικό, στη σελίδα «Composition», καθώς και να ελέγξει την ορθότητα των αναγραφόμενων πειραματικών συνθηκών στη σελίδα «Exp. Cond.», όπως ακριβώς γίνεται και για την περίπτωση του προτύπου δείγματος. Αφού ο χρήστης ορίσει πλήρως τις παραπάνω παραμέτρους, το λογισμικό bAXIL FP θα λάβει υπ' όψιν το κενό δείγμα, κατά την ποσοτική ανάλυση του αγνώστου δείγματος και.



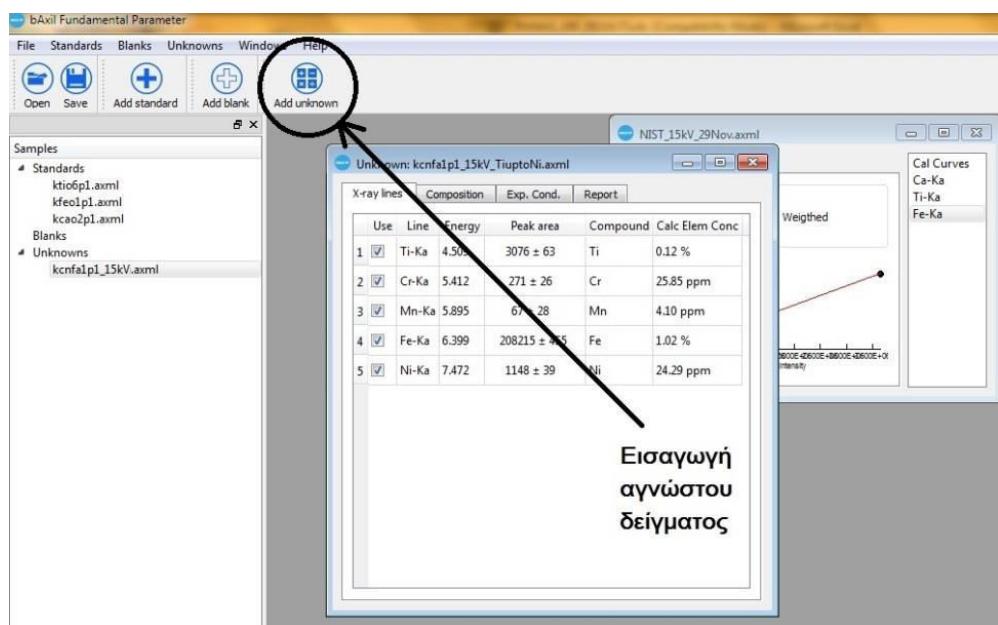
Σχήμα 5.25 Προσθήκη «Blank» φάσματος στο bAXIL FP

Στο πλαίσιο της ΔΕ, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης «Blank» φασμάτων στα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης, χρησιμοποιήθηκαν ως «Blank», φάσματα από δείγματα του συνδετικού υλικού στην περίπτωση των δειγμάτων πρέσας και βορικών αλάτων, στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης (βλ. 6^ο Κεφάλαιο). Τα δείγματα αυτά αποτελούνται κυρίως από χημικά στοιχεία πολύ χαμηλού μαζικού αριθμού, όπως για παράδειγμα Li, B, H, C, O τα οποία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X χαμηλής ενέργειας, μη ανιχνεύσιμες από τη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

5.10.3 Προσθήκη «Unknown» (δειγμάτων άγνωστης σύστασης) στο bAXIL FP

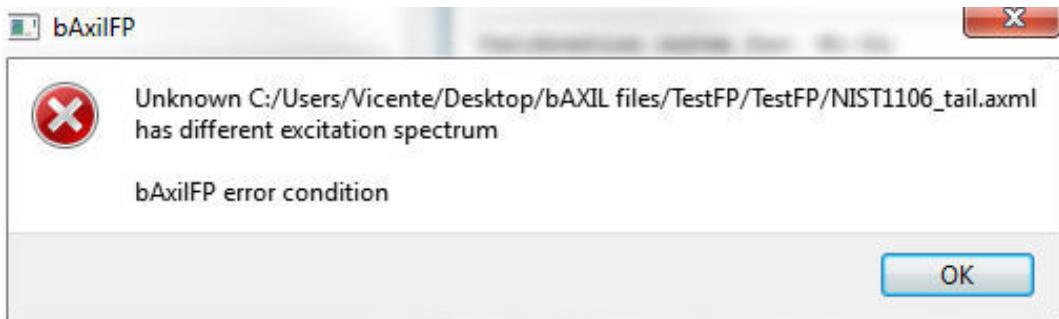
Το επόμενο σημαντικό βήμα για την ποσοτική ανάλυση είναι η εισαγωγή του άγνωστου δείγματος («unknown») στο πρόγραμμα. Όπως και στην περίπτωση των standards, τα αρχεία που μπορεί να εισάγει ο χρήστης θα πρέπει να είναι υπό τη μορφή φασμάτων, που έχουν αναλυθεί ποιοτικά στο bAXIL, όπως περιγράφεται στις παραγραφούς 5.7, και να έχουν αποθηκευτεί στην τελική τους μορφή σε αρχείο τύπου *.axml.

Για την εισαγωγή του φάσματος του άγνωστου δείγματος, ο χρήστης, πρέπει να πιέσει το πλήκτρο «+» που φαίνεται στο Σχήμα 5.26, ή ακολουθώντας το μονοπάτι «Unknown\Add Unknown». Στη συνέχεια θα οδηγηθεί σε ένα παράθυρο στο οποίο καλείται να επιλέξει το αρχείο τύπου *.axml το οποίο περιέχει το φάσμα του δείγματος άγνωστης σύστασης που επιθυμεί να εισάγει. Αφού βρεθεί το επιθυμητό αρχείο, ο χρήστης μπορεί να το εισάγει στο bAXIL FP επιλέγοντας το και πιέζοντας το πλήκτρο «Open». Η επιτυχής εισαγωγή μπορεί να επιβεβαιωθεί στην περιοχή στο αριστερό άκρο της οθόνης, όπου θα εμφανιστεί στη λίστα η ονομασία του αρχείου, κάτω από τα «Unknown». Παράδειγμα επιτυχούς εισαγωγής του αρχείου με ονομασία «kcnfa1p1_15kV» φαίνεται στο Σχήμα 5.26.



Σχήμα 5.26 Προσθήκη του φάσματος του άγνωστης σύστασης δείγματος στο bAXIL FP

Βασική προϋπόθεση επιτυχούς εισαγωγής είναι το φάσμα του άγνωστου δείγματος να έχει ληφθεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με αυτά των προτύπων δειγμάτων που έχουν ήδη εισαχθεί. Σε περίπτωση που ο χρήστης επιχειρήσει να εισάγει ένα φάσμα το οποίο έχει ληφθεί υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, θα εμφανιστεί στην οθόνη το μήνυμα σφάλματος που φαίνεται στο Σχήμα 5.27.

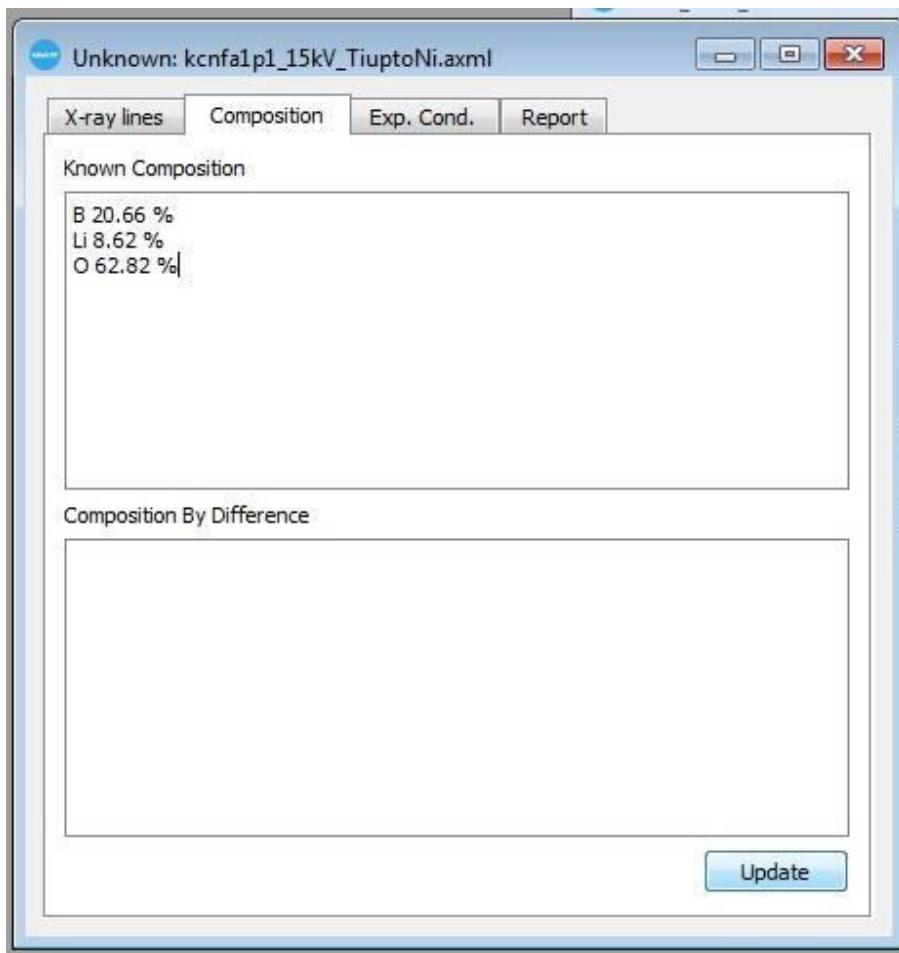


Σχήμα 5.27 Μήνυμα που εμφανίζεται όταν τα φάσματα που εισάγονται στην ποσοτική ανάλυση δεν έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες

5.10.3.1 Εισαγωγή τυχόν γνωστών συστατικών για το άγνωστο δείγμα

Ένα βοηθητικό στάδιο στην ποσοτική ανάλυση είναι η χρήση τυχόν γνωστών στοιχείων για τη σύσταση του άγνωστου δείγματος, τα οποία το πρόγραμμα bAXIL FP θα λάβει υπόψη του και θα χρησιμοποιήσει για να βελτιώσει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του. Το στάδιο αυτό είναι όμοιο με αυτό της παραγράφου 5.10.1, οπού ο χρήστης δηλώνει τις συγκεντρώσεις των επιμέρους χημικών στοιχείων στο πρότυπο δείγμα. Παρότι η σύσταση του άγνωστου δείγματος είναι εντελώς άγνωστη σε πολλές περιπτώσεις, η τεχνική για την παρασκευή του δείγματος προϋποθέτει τη χρήση πρόσθετων ουσιών, των οποίων η σύσταση είναι ήδη γνώστη (πχ. βορικά άλατα για παρασκευή δειγμάτων με σύντηξη). Αυτές οι ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή του δείγματος καθώς και άλλα στοιχεία που πιθανόν είναι γνωστά από άλλες μεθόδους ανάλυσης είναι σημαντικό να δηλωθούν.

Αφού υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των τυχόν γνωστών συστατικών στο άγνωστο δείγμα, ο χρήστης πρέπει να μεταβεί στη σελίδα «Composition» του παραθύρου του άγνωστου δείγματος, για να εισάγει τα απαραίτητα δεδομένα. Όπως και στην αντίστοιχη σελίδα του πρότυπου δείγματος, η εισαγωγή γίνεται δηλώνοντας τα χημικά στοιχεία του δείγματος και την επί τοις εκατό κατά βάρος συγκέντρωσή τους στο δείγμα. Εναλλακτικά, ο χρήστης μπορεί να εισάγει χημικές ενώσεις αντί για χημικά στοιχεία, ή να αναφέρει την συγκέντρωση του στοιχείου/ένωσης σε ppm (parts per million). Όταν ο χρήστης καταγράψει πλήρως όλα τα στοιχεία/ενώσεις και τις επιμέρους συγκεντρώσεις τους, αποθηκεύει τα δεδομένα με το πλήκτρο «Update» (βλ. Σχήμα 5.28). Στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζεται η σελίδα «Composition» στο οποίο έχουν προσδιορισθεί οι γνωστές συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας το οποίο έχει προετοιμαστεί με τεχνική σύντηξης βορικών άλατων. Για το λόγο αυτό η γνωστή σύσταση αποτελείται από στοιχεία όπως Li, B, O, από τα οποία αποτελούνται τα βορικά άλατα που χρησιμοποιούνται κατά την τεχνική της σύντηξης.



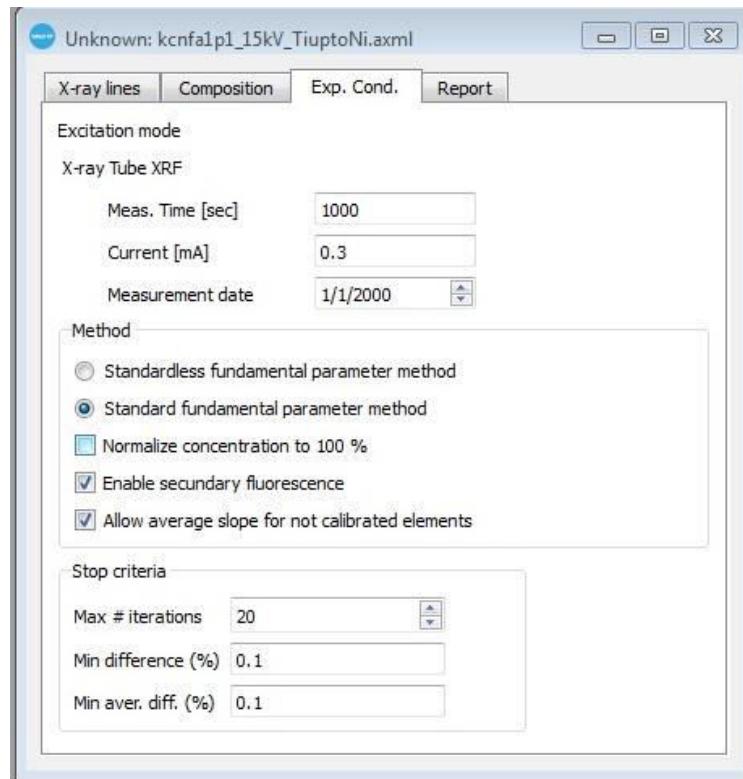
Σχήμα 5.28 Σελίδα «Composition» áγνωστου δείγματος ιπτάμενης τέφρας το οποίο έχει παρασκευαστεί με τεχνική σύντηξης βορικών αλάτων

Οποιαδήποτε στιγμή, ο χρήστης μπορεί να επιστρέψει κανείς στη σελίδα «Composition», και να μεταβάλει, προσθέσει ή αφαιρέσει οποιοδήποτε δεδομένο.

Στα πλαίσια της ΔΕ χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων. Στην πρώτη χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$), γνωστής μάζας και σύστασης την οποία μπορεί να εισαχθεί ως ποσοστό της συνολικής μάζας του δείγματος στο πρόγραμμα. Στη δεύτερη τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων, χρησιμοποιούνται διάφορες ουσίες, των οποίων η μάζα και σύσταση είναι γνωστή και οι οποίες αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του δείγματος. Ειδικά στην περίπτωση αυτή, η ακριβής εισαγωγή της γνωστής σύστασης του δείγματος είναι απαραίτητη και πολύ σημαντική για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης.

5.10.4 Ορισμός των πειραματικών συνθηκών για το áγνωστο δείγμα

Όπως και στην περίπτωση των πρότυπων δειγμάτων, έτσι και για το άγνωστο δείγμα «unknown», ο χρήστης μπορεί να ελέγξει και να μεταβάλει, εάν χρειαστεί, κάποιους παράγοντες που αφορούν στις πειραματικές συνθήκες λήψης του φάσματος ακτίνων-X, χρησιμοποιώντας τη σελίδα «Exp. Cond.» (Experimental Conditions). Συγκεκριμένα, μπορεί να ελέγξει/διορθώσει την τιμή της έντασης του ρεύματος της μηχανής κατά τη διάρκεια λήψης του φάσματος, την διάρκεια λήψης φάσματα και τέλος την ημερομηνία λήψης του φάσματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.31.



Σχήμα 5.29 Σελίδα πειραματικών συνθηκών για το άγνωστο δείγμα

Πέραν από αυτές τις επιλογές, στην περίπτωση του αγνώστου δείγματος, στη σελίδα «Exp. Cond.» δίνονται και μερικές ακόμα επιλογές, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων του δείγματος. Μία από αυτές είναι η «Normalize concentration to 100 %». Όταν αυτή είναι επιλεγμένη, το λογισμικό θα κανονικοποιήσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπολογίζει, ώστε αθροιστικά να αποτελούν το 100 % της μάζας του δείγματος. Αυτό είναι χρήσιμο μόνο όταν ο χρήστης είναι βέβαιος ότι το φάσμα του αγνώστου δείγματος που έχει εισαχθεί περιέχει τις φωτοκορυφές όλων των στοιχείων από τα οποία αποτελείται.

Τα περιβαλλοντικά δείγματα περιέχουν συχνά σε μεγάλη αναλογία στοιχεία πολύ χαμηλού μαζικού αριθμού – όπως Al και Si – τα οποία δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμα από τις διατάξεις XRF

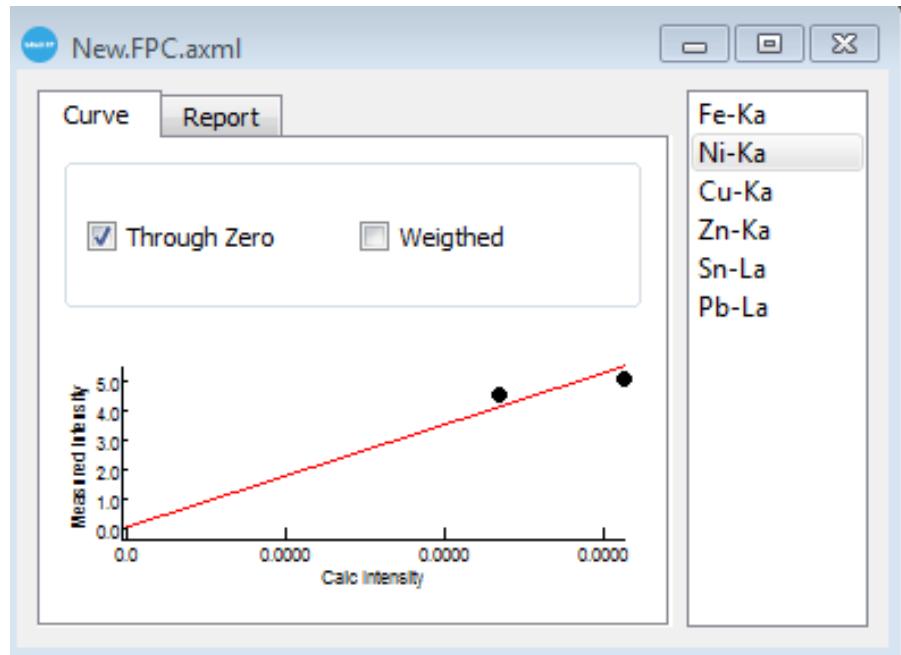
λόγω των πολύ χαμηλής ενέργειας ακτίνων-X που εκπέμπουν. Για το λόγο αυτό δεν προτείνεται να χρησιμοποιείται η επιλογή της κανονικοποίησης των συγκεντρώσεων σε τέτοιου είδους δείγματα, καθώς οδηγεί σε λανθασμένα συνήθως ποσοτικά αποτελέσματα. Στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ διερευνήθηκε αυτή η υπόθεση στο 6^ο Κεφάλαιο και επιβεβαιώθηκε ότι για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που αναλύθηκαν δεν πρέπει να γίνεται η επιλογή «κανονικοποίηση».

Στη συνέχεια, η επιλογή «Enable secondary fluorescence» αφορά τον δευτερογενή φθορισμό του δείγματος, δηλαδή τον φθορισμό στοιχείων του δείγματος από χαρακτηριστικές ακτίνες-X που έχουν αρχικά προκύψει από το φθορισμό άλλων στοιχείων του δείγματος. Σε περιβαλλοντικά δείγματα, τα οποία συχνά αποτελούνται από μεγάλο πλήθος στοιχείων, το φαινόμενο του δευτερογενούς φθορισμού είναι αισθητό, ειδικά σε ενέργειες λίγο χαμηλότερες από αυτές των χαρακτηριστικών ακτίνων-X στοιχείων που εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση στο δείγμα. Επομένως, η επιλογή αυτή προτείνεται να χρησιμοποιείται στα άγνωστα δείγματα ιπτάμενης τέφρας που αναλύονται στην παρούσα ΔΕ (βλ. 6^ο Κεφάλαιο).

Τέλος, δεν είναι εφικτό να υπάρχουν πρότυπα δείγματα όλων των χημικών στοιχείων που μπορεί να περιέχει ένα άγνωστο δείγμα, πχ. ιπτάμενης τέφρας, ώστε το λογισμικό να υπολογίζει να συντελεστές ποσοτικής βαθμονόμησης για όλα αυτά τα στοιχεία. Για το λόγο αυτό, επιλέγοντας το πεδίο «Allow average slope for not calibrated elements», το λογισμικό εκτιμά τους συντελεστές για τα στοιχεία για τα οποία δεν διατίθενται πρότυπα δείγματα, με βάση τη μέση τιμή των συντελεστών που έχουν προκύψει από τα πρότυπα δείγματα. Σε περίπτωση που δεν γίνει η παραπάνω επιλογή, το λογισμικό δεν θα είναι σε θέση να υπολογίσει την συγκέντρωση των στοιχείων για τα οποία δεν έχει εισαχθεί πρότυπο δείγμα.

5.10.5 Προσδιορισμός της καμπύλης βαθμονόμησης

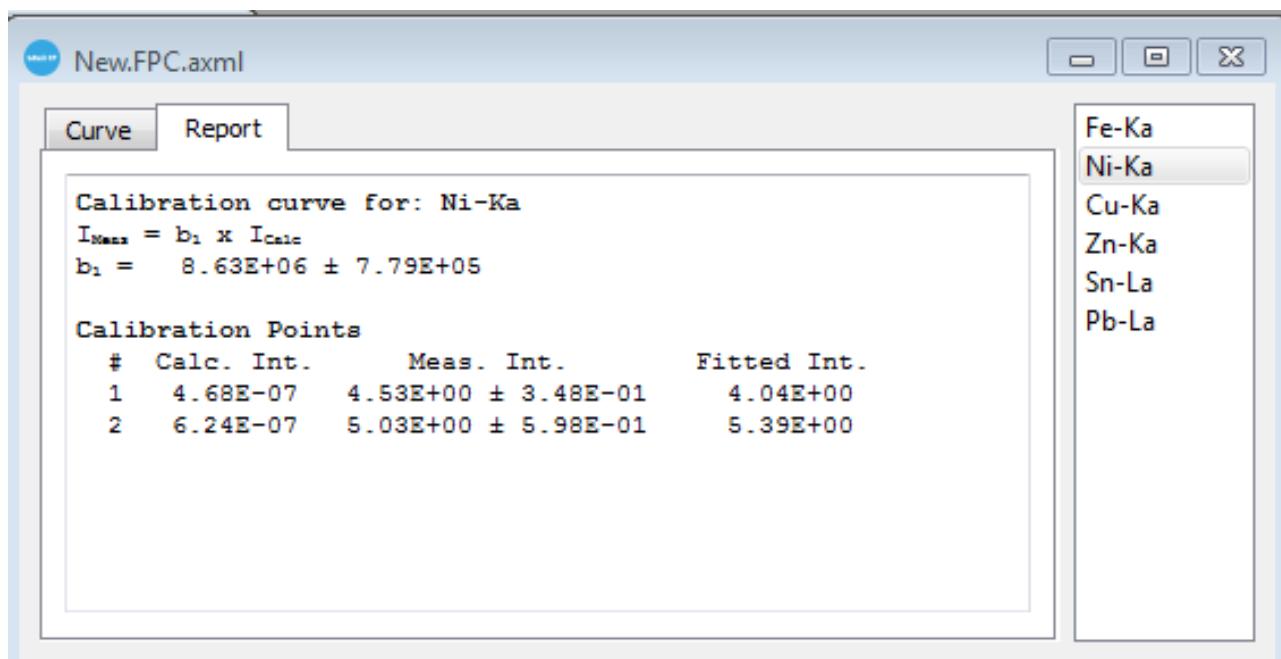
Στο σημείο αυτό σημαντικό είναι να περιγραφεί η μέθοδος που χρησιμοποιεί το bAXIL FP για να εκτιμήσει την καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης. Κατά την εισαγωγή ενός νέου προτύπου δείγματος στο bAXIL FP, το πρόγραμμα καθορίζει τους συντελεστές ποσοτικής βαθμονόμησης, οι οποίοι καθορίζουν την καμπύλη βαθμονόμησης. Ο χρήστης μπορεί, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ενός προτύπου δείγματος να βλέπει τη γραφική απεικόνιση της καμπύλης στο παράθυρο της βαθμονόμησης «Calibration Window», το οποίο βρίσκεται στην κεντρική οθόνη. Το παράθυρο αυτό εμφανίζει ανά πάσα στιγμή την τρέχουσα καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης για κάθε χημικό στοιχείο του δείγματος. Στο Σχήμα 5.30 δίνεται ένα παράδειγμα καμπύλης ποσοτικής βαθμονόμησης για ένα δείγμα, όπως εμφανίζεται στο παράθυρο «Calibration Window».



Σχήμα 5.30 Παράδειγμα καμπύλης ποσοτικής βαθμονόμησης

Το παραπάνω παράθυρο έχει δύο σελίδες:

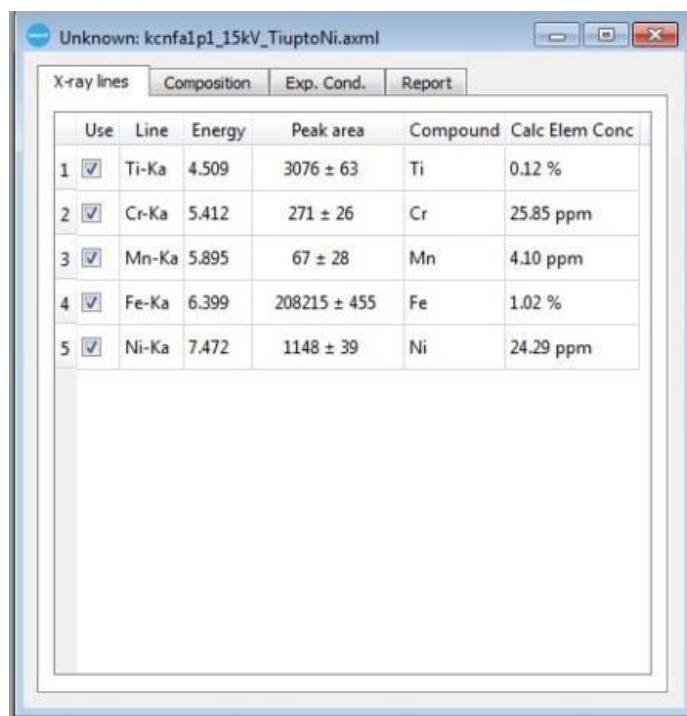
- Στην σελίδα «Curve» (καμπύλη) εμφανίζεται η καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης και τα αντίστοιχα πειραματικά σημεία για κάθε ένα από τα χημικά στοιχεία του προτύπου δείγματος, όπως χαράσσεται από το λογισμικό.
- Στη σελίδα «Report» (αναφορά) παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών ποσοτικής βαθμονόμησης για το κάθε χημικό στοιχείο, βλ. Σχήμα 5.31. Στη σελίδα αυτή παρουσιάζεται το χημικό στοιχείο για το οποίο έχει υπολογιστεί η καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης, καθώς και οι συντελεστές.



Σχήμα 5.31 Σελίδα «Report» στο παράθυρο ποσοτικής βαθμονόμησης

5.10.6 Ποσοτική ανάλυση της σύστασης του αγνώστου δείγματος

Αμέσως μετά την εισαγωγή του αγνώστου δείγματος στο bAXIL FP, στη οθόνη θα εμφανιστεί το παράθυρο του Σχήματος 5.32, που στη δεξιά του στήλη εμφανίζει την υπολογισμένη από το λογισμικό, σύσταση του δείγματος, σε ποσοστό % κατά βάρος ή σε ppm (parts per million).



Σχήμα 5.32 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης άγνωστου δείγματος

Επιπλέον, στην αριστερή στήλη ο χρήστης μπορεί να επιλέξει ποια από τα στοιχεία του φάσματος θα προσδιοριστούν ποσοτικά από το λογισμικό, σε περίπτωση που επιθυμεί να αναλύσει ένα δείγμα για συγκεκριμένο ή συγκεκριμένα στοιχεία. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι αν δεν έχουν εισαχθεί γνωστά δεδομένα για το άγνωστο δείγμα (όπως οι ποσότητες γνωστών στοιχείων που περιέχει) η ποσοτική ανάλυση πρέπει να επαναληφθεί αφού πρώτα εισαχθούν τα δεδομένα αυτά, όπως περιγράφεται στην παρ. 5.10.3.1.

5.10.7 Αναφορά των αποτελεσμάτων της ποσοτικής σύστασης του αγνώστου δείγματος

Εφόσον η ποσοτική ανάλυση έχει ολοκληρωθεί επιτυχώς, τα πλήρη αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν από τη σελίδα «Report», όπου περιλαμβάνεται η πλήρης αναφορά των πειραματικών συνθηκών, των παραμέτρων που επιλέχθηκαν και των υπολογισμένων συγκεντρώσεων των στοιχείων του δείγματος. Στο Σχήμα 5.33 παρατίθεται ένα παράδειγμα αναφοράς της ποσοτικής ανάλυσης. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της συγκέντρωσης των στοιχείων του αγνώστου δείγματος βρίσκονται κάτω από την επικεφαλίδα «Calculated composition».

```

Unknown sample
File: kcnfalp1_15kV_TiuptoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E    keV          Area
Ti-Ka    4.509      3076 ± 63
Cr-Ka    5.412       271 ± 26
Mn-Ka    5.895        67 ± 28
Fe-Ka    6.399     208215 ± 455
Ni-Ka    7.472      1148 ± 39

Line          Intensity         b1          b0          Abs        Sec.Fl
Ti-Ka  1.03E+01 ± 3.72E-01  6.23E-04   0.288      0.064
Cr-Ka  9.03E-01 ± 8.67E-02 * 7.37E-04   0.192      0.069
Mn-Ka  2.23E-01 ± 1.37E-01 * 7.37E-04   0.157      0.000
Fe-Ka  6.94E+02 ± 2.70E+00  5.50E-04   0.123      0.000
Ni-Ka  3.83E+00 ± 2.99E-01 * 7.37E-04   0.103      0.000

Known Composition
B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition
Ti 0.123 %
Cr 0.00258 %
Mn 0.00041 %
Fe 1.02 %

```

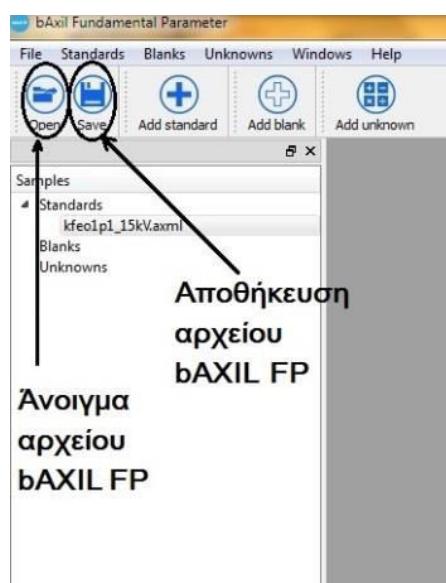
Σχήμα 5.33 Παράδειγμα αναφοράς των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης

Στο σημείο αυτό η ποσοτική ανάλυση έχει ολοκληρωθεί και η αναφορά των αποτελεσμάτων, το «Report», μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα αρχείο κειμένου τύπου *.txt για μελλοντική χρήση.

Σημαντικό στο σημείο αυτό είναι να αναφερθεί ότι τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων που παρατίθενται στην αναφορά, αφορούν στη συνολική μάζα του δείγματος και όχι κατ' ανάγκη στην άγνωστη ουσία που αναλύεται, καθώς το δείγμα μπορεί να περιέχει συνδετικό υλικό ή άλατα για σύντηξη. Συνεπώς, τις περισσότερες φορές θα πρέπει να ακολουθεί προσεκτική αναγωγή των συγκεντρώσεων αυτών στη μάζα της αναλυόμενης ουσίας που περιέχεται στο δείγμα. Η αναγκαιότητα της διαδικασία αυτής θα φανεί στο 6^ο Κεφάλαιο, όπου καταγράφεται η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων που αναλύθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας ΔΕ.

5.10.8 Αποθήκευση των προτύπων φασμάτων για μελλοντική ανάλυση αγνώστων δειγμάτων

Εφόσον, ο χρήστης έχει ολοκληρώσει πλήρως την ποσοτική ανάλυση, μπορεί να αποθηκεύσει το σύνολο των προτύπων και κενών δειγμάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, σε ένα αρχείο τύπου *.axml. Με την ενέργεια αυτή αποθηκεύονται όχι μόνο τα πρότυπα και κενά φάσματα ομαδοποιημένα, αλλά και όλες οι πληροφορίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εισαγωγή τους, όπως η ποσοτική τους σύσταση, οι φωτοκορυφές που χρησιμοποιήθηκαν στην ποσοτική ανάλυση και οι πειραματικές συνθήκες λήψης του κάθε φάσματος. Για να αποθηκεύσει κανείς τα πρότυπα και κενά αρχεία αρκεί να πιέσει το εικονίδιο «Save» του Σχήματος 5.34, ή να ακολουθήσει το μονοπάτι «File\Save» ή «File\Save As». Στη συνέχεια δίνει ονομασία στο αρχείο αυτό και αποθηκεύει το αρχείο με «Save».



Σχήμα 5.34 Αποθήκευση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική ανάλυση

Το αρχείο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά, πιέζοντας το πλήκτρο «Open» του Σχήματος 5.34 και επιλέγοντας το, ή ακολουθώντας το μονοπάτι «File\Open». Έτσι, ο χρήστης μπορεί μελλοντικά να ανακαλεί ένα αρχείο το οποίο περιέχει μια ομάδα προτύπων φασμάτων και τα δεδομένα που τα περιγράφουν, χωρίς να χρειάζεται κάθε φορά να τα εισάγει από την αρχή. Αυτό διευκολύνει κατά πολύ τον χρήστη, καθώς η ακριβής και αναλυτική εισαγωγή όλων των προτύπων και κενών δειγμάτων στο bAXIL FP είναι μια χρονοβόρα και απαιτητική διαδικασία, η οποία μάλιστα δεν έχει νόημα να επαναλαμβάνεται κάθε φορά, όταν.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί το γεγονός ότι τα αρχεία του bAXIL FP που αποθηκεύονται δεν περιέχουν και τα άγνωστα δείγματα που αναλύθηκαν, ούτε και τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης. Τα αρχεία αυτά περιέχουν μόνο τα πρότυπα (standards) και κενά (blanks) δείγματα και τα δεδομένα που έχουν καταχωρηθεί κατά τη στιγμή της αποθήκευσης. Τα άγνωστα δείγματα (unknown) πρέπει να εισάγονται κάθε φορά με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παρ. 5.10.3 καθώς και τα δεδομένα σχετικά με τη σύσταση τους και τις πειραματικές συνθήκες λήψης του φάσματος.

Κεφάλαιο 6

Σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλυσης με XRF δειγμάτων παρασκευασμένων με σύντηξη και πρέσα

6.1 Εισαγωγή

Ένας από τους βασικότερους στόχους της διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκρισή των αποτελεσμάτων ανάλυσης με XRF από τη μια δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με πρέσα (pellets) και από την άλλη δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με σύντηξή του ίδιου με προηγουμένως υλικού με βορικά άλατα (fusion bids). Στα πλαίσια αυτής της σύγκρισής διερευνήθηκαν όλες οι πτυχές που διαφοροποιούν τις δύο τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων και καταλήξαμε σε χρήσιμα συμπεράσματα για τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε μίας. Επιπλέον, πέρα από τις δύο τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων, διερευνήθηκαν διάφορα άλλα φαινόμενα που αφορούν την διάταξη ακτίνων X, καθώς και την επίδραση που έχουν διάφορες συνιστώσες τις (π.χ. φίλτρα πηγής ακτίνων X, θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων-X κα.) στο τελικό φάσμα.

Για τις συγκρίσεις, αναλύθηκαν με XRF δείγματα ιπτάμενης τέφρας (που έχουν παρουσιαστεί στα κεφ. 2 και κεφ. 4) σε επιλεγμένα σενάρια (συνδυασμοί τάσης και φίλτρα στη μηχανή ακτίνων-x). Έτσι συλλέχθηκε μεγάλος αριθμός φασμάτων (περίπου 200 φάσματα ακτίνων X των 1000 δευτερολέπτων) για την κάθε μέθοδο παρασκευής (με πρέσα ή με σύντηξη) που επέτρεψε τη σύγκριση και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε μιας από τις μεθόδους παρασκευής και περιπτώσεις στις οποίες ενδείκνυται η μία ή η άλλη περίπτωση.

Αρχικά η σύγκριση έγινε όσον αφορά στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων (σύγκριση επιφανειών φωτοκορυφών, υποστρώματος κα.). Στη συνέχεια έγινε ποιοτική ανάλυση/επεξεργασία των φασμάτων και τέλος ποσοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL Fundamental Parameters, που παρουσιάστηκε στο κεφ. 5. Ενδιάμεσα βέβαια χρειάστηκε να προηγηθεί ποσοτική ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων που η παρασκευή τους παρουσιάστηκε στο κεφ. 4.

Η ποιοτική σύγκριση των φασμάτων που παρουσιάστηκε στην αρχή του κεφαλαίου αυτού έδωσε σημαντικά συμπεράσματα όμως τελικός στόχος της παρούσας Δ.Ε. είναι η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων που συλλέχθηκαν με τη χρήση του νέου λογισμικού bAXIL για τον ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας παρασκευασμένων είτε με σύντηξη είτε με πρέσα. Με σύγκριση των αποτελεσμάτων των ποσοτικών αναλύσεων θα

προκύψουν τα τελικά συμπεράσματα για κάθε μία από τις μεθόδους παρασκευής δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε.

Εκτός από την παρουσίαση των παραπάνω αναλύσεων και της σύγκρισης των αποτελεσμάτων τους, στις παραγράφους αυτού του κεφαλαίου καταγράφονται διεξοδικά οι διαπιστώσεις και οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας Δ.Ε., καθώς και πρακτικές οδηγίες για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων ανάλυσης με το πρόγραμμα b-AXIL.

6.2 Σενάρια ακτινοβόλησης δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα υλικό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον ΤΠΤ τόσο για την ανίχνευση ραδιενεργών στοιχείων όσο και για την ανίχνευση μη ραδιενεργών. Έτσι σε αυτό το υλικό, που ήταν διαθέσιμο σε κατάλληλη κοκκομετρία είναι που εστίασαν οι αναλύσεις της παρούσας Δ.Ε. δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν είτε με την πρέσα είτε με σύντηξη. Συγκεκριμένα, ακολουθήθηκαν 4 διαφορετικά σενάρια ακτινοβόλησης με ακτίνες-χ για την ανάλυση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας. Λέγοντας σενάριο εννοείται ο συνδυασμός παραμέτρων λειτουργίας της μηχανής ακτίνων-χ (υψηλή τάση και ένταση ρεύματος) και φίλτρων στην έξοδο των ακτίνων-χ. Σημειώνεται ότι στην παρούσα Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά τα φίλτρα Mo (πάχους 200 μm) που είχε προμηθευτεί ο Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας ΕΜΠ. Η χρήση φίλτρου Mo, ίδιας σύστασης δηλαδή με το υλικό της ανόδου της μηχανής ακτίνων-χ, ‘σκληραίνει’ τη δέσμη ακτίνων-χ, και τη μετατρέπει σε μια έντονη σχεδόν ‘μονοενεργειακή’ δέσμη. Με αυτό τον τρόπο το φάσμα υποστρώματος που προκύπτει εμφανίζεται πολύ χαμηλό και στην περιοχή των χαμηλών ακτίνων-χ (4-14kV) και στην περιοχή μετά τις χαρακτηριστικές του Mo (21-35kV) όπως είναι εμφανές από τα φάσματα αυτών των σεναρίων στις επόμενες παραγράφους. Οπότε, σε σχέση με τα σενάρια που παρουσιάστηκαν στον πίνακα 2.3 της παρ. 2.7, επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθούν τα σενάρια 30kV και 50kV με φίλτρα Al και Zr, αλλά να αντικατασταθούν από τα σενάρια 30kV και 50kV με 4 φίλτρα Mo και στις δύο περιπτώσεις. Τα σενάρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις στην παρούσα Δ.Ε. φαίνονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1 Σενάρια ακτινοβόλησης

Σενάριο	Φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν
15 kV, 0.3 mA	1 φίλτρο Al
25 kV, 0.16 mA	6 φίλτρα Al
35 kV, 0.28 mA	4 φίλτρα Mo
50 kV, 0.08 mA	4 φίλτρα Mo

Χρήσιμο εργαλείο για την ποιοτική σύγκριση των φασμάτων που θα περιγραφεί στις επόμενες παραγράφους είναι τα γραφήματα που για λόγους ροής του κειμένου τοποθετήθηκαν στο τέλος του κεφαλαίου.

6.2.1 Ποιοτική σύγκριση σεναρίων ακτινοβόλησης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης

Με την ανάλυση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (pellets και fusion bids) με τα παραπάνω σενάρια δόθηκε η ευκαιρία να επιβεβαιωθούν καταρχήν χρήσιμα συμπεράσματα προηγούμενων Δ.Ε., σχετικά με το ποια σενάρια ενδείκνυνται ανάλογα με τα προς ανίχνευση στοιχεία:

- Γενικά, τα πρώτα δύο σενάρια 15 kV και 25 kV) είναι προτιμότερα για την ανίχνευση στοιχείων χαμηλού μαζικού αριθμού, όπως το K, Ca, Ti, Fe ενώ στα σενάρια 35 kV και 50 kV έχουμε τη δυνατότητα να ανιχνεύσουμε καλύτερα στοιχεία μεγαλύτερου μαζικού αριθμού όπως As, Sr, Rb, Ba κλπ. Στο Γράφημα 6.1 φαίνονται ενδεικτικά φάσματα ακτίνων-x για τα 3 σενάρια ακτινοβόλησης (25 kV, 35 kV, 50 kV).
- Πιο συγκεκριμένα, το σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV ενδείκνυται για την ανίχνευση στοιχείων των οποίων οι χαρακτηριστικές είναι χαμηλής ενέργειας, στο εύρος 3 – 7 keV. Όπως φαίνεται στο Γράφημα 6.2, ανιχνεύονται αρκετά χημικά στοιχεία (K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe), ενώ μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ο σίδηρος (Fe) εμφανίζει την υψηλότερη φωτοκορυφή, κάτι που επιβεβαιώνεται και στα υπόλοιπα σενάρια ακτινοβόλησης. Η ύπαρξη των χαρακτηριστικών ακτίνων-x του Ar (2.9keV και 3.19keV) στο φάσμα οφείλεται στην ύπαρξη Ar στον αέρα του περιβάλλοντος που παρεμβάλλεται μεταξύ του της πηγής ακτίνων X και του ανιχνευτή.
- Στο σενάριο ακτινοβόλησης των 25 kV μπορεί κανείς να διακρίνει περισσότερα στοιχεία, όπως φαίνονται στο Γράφημα 6.3. Επιπλέον, μπορούμε να διακρίνουμε και τις χαρακτηριστικές ακτίνες-x του Mo, οι οποίες προέρχονται από τον στόχο (άνοδος) στο εσωτερικό της μηχανής ακτίνων-x. Παρόμοια εικόνα παίρνουμε όταν χρησιμοποιήσουμε και το σενάριο ακτινοβόλησης των 35 kV με τα 4 φίλτρα Mo, όπως φαίνεται στο Γράφημα 6.3.
- Όπως μπορεί κανείς να διακρίνει στο Γράφημα 6.4, στο σενάριο ακτινοβόλησης των 35 kV εμφανίζεται η φωτοκορυφή του In (24keV), για το οποίο θα αναφερθούμε εκτενέστερα στην παρ. Επιπλέον μπορεί κανείς συγκρίνοντας το σενάριο των 35keV με το σενάριο των 25 kV να παρατηρήσει ελαφρώς καλύτερη δυνατότητα διάκρισης των φωτοκορυφών του Rb και Sr σε σχέση με το υπόστρωμα, καθώς η χρήση φίλτρων Mo ‘σκληραίνει’ όπως αναφέρθηκε τη δέσμη και περιορίζει το υπόστρωμα σε μεγαλύτερη περιοχή.
- Τέλος, το τελικό σενάριο ακτινοβόλησης, αυτό των 50 kV, φαίνεται να προσφέρει λιγότερη νέα πληροφορία σε σχέση με τα προηγούμενα σενάρια. Παρόλα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμο

για την ανίχνευση στοιχείων μεγαλύτερο μαζικού αριθμού, τα οποία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-x σε μεγαλύτερες ενεργειακές τιμές. Ένα παράδειγμα τέτοιου στοιχείου που μπορεί να ανιχνευθεί με αυτό το σενάριο ακτινοβόλησης των 50 kV είναι το Ba, το οποίο εκπέμπει τις χαρακτηριστικές του ακτίνες Κα στα 32.19 keV (βλ. Γράφημα 6.5).

6.3 Σύγκριση φασμάτων ακτίνων-x δειγμάτων πρέσας με φάσματα δειγμάτων σύντηξης

Στη συνέχεια αυτό που ενδιέφερε κατά την εκπόνηση της παρούσας Δ.Ε. ήταν οι συγκρίσεις φασμάτων ακτίνων-x από την ανάλυση με XRF των δειγμάτων που προετοιμάστηκαν με τις δύο διαφορετικές τεχνικές παρασκευής δειγμάτων –με πρέσα και με σύντηξη βορικών αλάτων. Ο σκοπός της σύγκρισης αυτής είναι η παρατήρηση των διαφοροποιήσεων και κυρίως των προτερημάτων που παρουσιάζει η κάθε τεχνική σε σχέση με ορισμένα στοιχεία, ώστε κάθε φόρα να μπορεί να επιλεγεί η βέλτιστη για την επίτευξη των στόχων του χρήστη.

Στα επόμενα συγκριτικά γραφήματα παρουσιάζονται ενδεικτικά φάσματα ανάλυσης XRF για δείγματα της ίδιας ιπτάμενης τέφρας παρασκευασμένα με πρέσα και με σύντηξη σε κοινούς άξονες, για τα ίδια κάθε φορά σενάρια ακτινοβόλησης. Συγκεκριμένα στο Γράφημα 6.6 φαίνεται η σύγκριση για το σενάριο των 15kV, στο Γράφημα 6.7 για το σενάριο των 25 kV στο Γράφημα 6.8 για το σενάριο των 35 kV και στο Γράφημα 6.9 για το σενάριο των 50 kV. Από τα γραφήματα αυτά προέκυψαν δύο πολύ χρήσιμα συμπεράσματα για τη σύγκριση των δύο μεθόδων παρασκευής:

- Το πρώτο είναι η μικρότερη επιφάνεια των φωτοκορυφών των ανιχνευόμενων στοιχείων στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της σύντηξης. Αυτό οφείλεται πρωτίστως στην σημαντική διαφορά συγκέντρωσης σε μάζα ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στα δύο διαφορετικά είδη δειγμάτων. Υπενθυμίζουμε ότι στα δείγματα σύντηξης η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται είναι της τάξης των 1.0 – 2.0 gr, ενώ αντίθετα στα δείγματα της πρέσας περιέχονται 8-10 gr ιπτάμενης τέφρας. Αυτό σημαίνει ότι συγκέντρωση των ανιχνευόμενων στοιχείων στα δείγματα σύντηξης είναι σημαντικά μικρότερη και άρα ο ανιχνευτής SiLi της διάταξης XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ καταγράφει μικρότερο αριθμό γεγονότων.
- Δεύτερον, στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης, ενώ οι φωτοκορυφές των ανιχνευόμενων στοιχείων είναι φανερά μικρότερης επιφάνειας όπως αναφέρθηκε, οι φωτοκορυφές του Mo οι οποίες προέρχονται από τη μηχανή ακτίνων-x της διάταξης είναι αισθητά μεγαλύτερης επιφάνειας. Η εξήγηση που δίνεται στο φαινόμενο αυτό είναι ότι στα δείγματα σύντηξης υπερισχύει το φαινόμενο της ελαστικής σκέδασης της διεγείρουσας ακτινοβολίας από την μηχανή ακτίνων-x, ενώ στα δείγματα της πρέσας φαίνεται ότι σημαντικό μέρος της διεγείρουσας ακτινοβολίας απορροφάται από τα συστατικά της

ιπτάμενης τέφρας (ενώ στα δείγματα σύντηξης τα συστατικά αυτά έχουν μειωμένη συγκέντρωση).

Για να αντιμετωπιστεί η μειωμένη επιφάνεια φωτοκορυφών που εμφανίζουν τα δείγματα σύντηξης, η οποία για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων μπορεί να είναι κρίσιμη, μπορεί να ακολουθηθούν δύο διαφορετικές πρακτικές:

- αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας, με σκοπό την καταγραφή μεγαλύτερου αριθμού γεγονότων από τον ανιχνευτή ή
- αύξηση της συγκέντρωσης σε ιπτάμενη τέφρα στο υλικό του προς σύντηξη δείγματος.

Και οι δύο αυτές πρακτικές δοκιμάστηκαν όπως περιγράφεται στη συνέχεια για τη διερεύνηση του χρονικού διαστήματος ή της συγκέντρωσης που απαιτείται για να προκύψουν επιφάνειες φωτοκορυφών ανάλογες με αυτές των δειγμάτων από πρέσα. Η επίτευξη παρόμοιου αποτελέσματος όσον αφορά τα φάσματα των δύο διαφορετικών ειδών Παρασκευή δειγμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αυτό σημαίνει ότι μπορούμε να επιτύχουμε συγκρίσιμο αποτέλεσμα ανάλυσης με XRF χρησιμοποιώντας πολύ μικρότερη ποσότητα από την προς ανάλυση ουσία.

Η αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας επιτρέπει στον ανιχνευτή να καταγράψει περισσότερα γεγονότα, αυξάνοντας την επιφάνεια της φωτοκορυφής και έτσι να βελτιώσει τη στατιστική των φωτοκορυφών των ανιχνευόμενων στοιχείων σε σχέση με το υπόστρωμα. Για την δοκιμή της αύξησης του χρόνου δειγματοληψίας επιλέχθηκε ο διπλασιασμός του, από 1000 s σε 2000 s. Στα Γραφήματα 6.10 α, β, γ, δ παρουσιάζεται η σύγκριση φασμάτων, για τα τέσσερα σενάρια ακτινοβόλησης, δειγμάτων που έχουν προετοιμαστεί με τις δύο διαφορετικές μεθόδους για τον ίδιο αλλά και για τον διπλάσιο χρόνο δειγματοληψίας.

Είναι φανερό πως ο διπλασιασμός του χρόνου δειγματοληψίας για τα δείγματα σύντηξης από 1000s σε 2000s, οδηγεί σε επιφάνειες φωτοκορυφών παραπλήσιες με αυτές των δειγμάτων της πρέσας παρόλο που η συγκέντρωση σε ιπτάμενη τέφρας υπολείπεται αισθητά. Βέβαια, δεν πρέπει να παραβλεφθεί το γεγονός ότι η αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας έχει ως αποτέλεσμα την ανάλογη αύξηση της επιφάνειας του υποστρώματος και φυσικά η διαδικασία της ανάλυσης να γίνεται πιο χρονοβόρα αν και όχι απαγορευτικής διάρκειας.

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του δείγματος σύντηξης σε ιπτάμενη τέφρας στην επιφάνεια των φωτοκορυφών προετοιμάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Ε. δείγματα ιπτάμενης τέφρας διαφόρων συγκεντρώσεων όπως περιγράφηκε στην παρ. 4.2.16 και στον πίνακα 4.10. Αντό έδωσε την δυνατότητα να αναλυθούν δείγματα σύντηξης διαφορετικών αναλογιών και έπειτα να συγκριθούν για να επιλεγεί η καταλληλότερη συγκέντρωση ιπτάμενης τέφρας για τα δείγματα σύντηξης για την ανάλυση με τη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Ενδεικτικά

στα Γραφήματα 6.11 α, β, γ, δ παρουσιάζονται για τα 4 σενάρια ακτινοβόλησης συγκριτικά γραφήματα με φάσματα ανάλυσης 1000s δειγμάτων σύντηξης ιπτάμενης τέφρας με συγκεντρώσεις 1.0 g, 1.2 g, 1.5 g και 2.0 g.

Στα γραφήματα αυτά παρατηρείται ότι παρά την σημαντική ποσοστιαία αύξηση συγκέντρωσης της ιπτάμενης τέφρας ανάμεσα στα δείγματα σύντηξης, είναι δύσκολο να παρατηρηθούν αξιοσημείωτες διαφορές. Σημαντικό παρόλα αυτά είναι το συμπέρασμα ότι με αύξηση της ποσότητας της στερεάς ουσίας στο δείγμα σύντηξης, φαίνεται να παρατηρείται μείωση του υποστρώματος και της έντασης της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης ωφελεί τη βελτίωση της στατιστικής των φωτοκορυφών και την ανίχνευση ιχνοστοιχείων και πρέπει να επιδιώκεται εφόσον το δείγμα που παρασκευάζεται είναι ομοιογενές και ικανοποιητικής μορφής (με καλή επιφάνεια κα.).

Με βάση το συμπέρασμα αυτό επιχειρήθηκε η περαιτέρω σύγκριση αναλύσεων διάρκειας 1000s δειγμάτων από πρέσα με φάσματα διάρκειας 2000s δειγμάτων από σύντηξη περιεκτικότητας 2.0 g σε ιπτάμενη τέφρα. Το αποτέλεσμα ήταν φάσματα εξαιρετικά παραπλήσιας μορφής από δύο διαφορετικές μεθόδους παρασκευής, όπως φαίνεται στα Γραφήματα 6.12, 6.13 και 6.14. Το συμπέρασμα αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό, καθώς φαίνεται ότι λαμβάνονται παρόμοια φάσματα χρησιμοποιώντας δείγματα σύντηξης που περιέχουν έως και 10 φορές μικρότερη ποσότητα αναλυόμενης ουσίας.

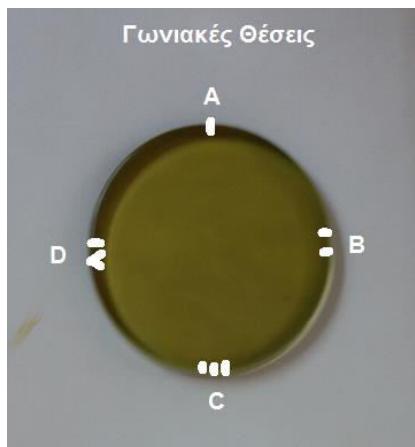
6.4 Επαναληψιμότητα φασμάτων ακτίνων X δειγμάτων σύντηξης και pellets

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την ανάλυση με XRF είναι η επαναληψιμότητα των πειραμάτων, δηλαδή η λήψη αντίστοιχων δεδομένων κατά την επανάληψη ενός πειράματος κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στην περίπτωση των πειραμάτων της παρούσας Δ.Ε. αυτά μπορούν να συγκριθούν με βάση τα φάσματα που προκύπτουν από κάθε ακτινοβόληση με ακτίνες-x. Ο βαθμός διαφοροποίησης των φασμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες είναι σημαντικός παράγοντας αβεβαιότητας και πρέπει να εξετάζεται, πόσο μάλλον που από τις πρώτες συγκρίσεις φάνηκε να υπάρχει διαφοροποίηση. Πειράματα επαναληψιμότητας δεν είχαν πραγματοποιηθεί σε προηγούμενες Δ.Ε. για τις αναλύσεις δειγμάτων πρέσας, τουλάχιστον σε βαθμό που να βοηθά την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Για να καλυφθεί αυτό το κενό αλλά και για να μελετηθεί η επαναληψιμότητα των φασμάτων των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με τη νέο-εισαγόμενη στο ΕΠΤ μέθοδο σύντηξης λήφθησαν 4 φάσματα ακτίνων-x χρησιμοποιώντας το ίδιο δείγμα ιπτάμενης τέφρας (δισκίο σύντηξης ή pellet) κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (σενάρια ακτινοβόλησης). Τα 4 αυτά φάσματα αντιστοιχούν σε περιστροφή του δισκίου σύντηξης ή pellet κατά 90° ώστε κάθε φορά σε

ορισμένο σημείο της βάσης στήριξης να βρίσκεται ένα από σημεία A,B,C,D του δισκίου ή του pellet.. Στο Σχήμα 6.1 φαίνονται οι 4 θέσεις A,B,C,D σημειωμένες πάνω στο δείγμα. .

Για ορισμένες περιπτώσεις λήφθησαν και φάσματα με το δισκίο να τοποθετείται με την πίσω πλευρά της επιφάνειας προς τον ανιχνευτή. Συνολικά λήφθησαν περί τα 200 φάσματα. Στα Γραφήματα 6.15 α,β παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα του ίδιου δείγματος σύντηξης στραμμένου υπό διαφορετικές γωνίες. Αντίστοιχα στα Γραφήματα 6.16 α,β παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα του ίδιου δείγματος pellet στραμμένου υπό διαφορετικές γωνίες.



Σχήμα 6.1 Γωνιακές θέσεις A,B,C,D λήψης φασμάτων για πειράματα επαναληψιμότητας

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω συγκριτικά γραφήματα, για κάθε δείγμα ένα στα 4 φάσματα παρουσιάζει διαφοροποίηση στην επιφάνεια των φωτοκορυφών σε σχέση με τα υπόλοιπα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε στα περισσότερα δείγματα σύντηξης για τα οποία εκτελέστηκαν επαναλαμβανόμενα πειράματα κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η διαφοροποίηση αυτή δεν ήταν δυνατό να αποδοθεί σε συγκεκριμένα αιτία -πιθανώς να οφείλεται σε σημεία ανομοιογένειας των δειγμάτων. Όμως οδήγησε στο συμπέρασμα πως για την ανάλυση ενός δείγματος καλό είναι να ληφθούν φάσματα σε διαφορετικές γωνίες για τη βελτίωση της στατιστικής. Όσον αφορά στην περίπτωση των δειγμάτων πρέσας φάνηκε να υπάρχει μικρότερη διαφοροποίηση των φασμάτων κατά την επανάληψη ενός πειράματος οπότε και σε αυτή την περίπτωση προτείνεται η λήψη περισσότερων φασμάτων σε διαφορετικές γωνίες του ίδιου δείγματος. Βέβαια για την εξαγωγή συμπερασμάτων θα πρέπει να συγκριθούν τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης των φασμάτων επαναληψιμότητας καθώς παρατηρήθηκε ότι στα φάσματα που παρουσιάζαν διαφοροποίηση στην επιφάνεια των φωτοκορυφών παρατηρήθηκε διαφοροποίηση και στο υπόστρωμα. Η σύγκριση αυτή θα γίνει στις αντίστοιχες παραγράφους του κεφαλαίου αυτού.

6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας μηχανής ακτίνων X στα ληφθέντα φάσματα

Έπειτα από την παρατήρηση αυτής της διαφοροποίησης μεταξύ φασμάτων που έχουν ληφθεί κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, έγινε προσπάθεια για τον εντοπισμό πιθανών παραγόντων που μπορεί να οδηγούν στις διαφορές αυτές. Ένας παράγοντας που είχε απασχολήσει και παλαιότερες Δ.Ε. χωρίς όμως να έχει διερευνηθεί συστηματικά, είναι η επίδραση που έχει η θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων-x στη δέσμη ακτίνων-x που ακτινοβολεί το δείγμα, και κατ' επέκταση, στο ληφθέν φάσμα ακτίνων X. Η θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων-x αυξάνεται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της. Η θερμοκρασία της μηχανής παρακολουθείται συνεχώς κατά τη διάρκεια της ανάλυσης XRF, μέσω θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο είχε τοποθετηθεί στην επιφάνεια της μηχανής και είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό θερμόμετρο. Το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο πραγματοποιείτο η ακτινοβόληση, για λόγους διάρκειας ζωής της μηχανής, ήταν από 23°C έως 30°C. Έτσι αρκετές φορές, υπήρχε η ανάγκη να γίνονται διαλλείματα για να μην επιβαρύνεται θερμοκρασιακά η μηχανή ακτίνων-x. Για να διευκολύνεται η απαγωγή θερμότητας στο χώρο που είναι η μηχανή ακτίνων-x υπάρχει ανεμιστήρας που τίθεται σε λειτουργία όταν κρίνεται απαραίτητη η ανάδευση του αέρα. Σημειώνεται ότι λόγω των καιρικών συνθηκών (υψηλές θερμοκρασίες) το μεγαλύτερο διάστημα ο χώρος κλιματίζονταν.

Αμέσως μετά την παρατήρηση της προαναφερθείσας διαφοροποίησης στα φάσματα άρχισε η καταγραφή μαζί με τους άλλους πειραματικούς παράγοντες (τάση και ένταση μηχανής ακτίνων-x) και η αρχική θερμοκρασία της μηχανής πριν την έναρξη λήψης κάθε φάσματος. Επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις λήφθηκαν φάσματα του ίδιου δείγματος για το ίδιο σενάριο ακτινοβόλησης (ίδια τάση και ένταση ρεύματος της μηχανής ακτίνων-x) με εκκίνηση σε διαφορετικές (αισθητά) θερμοκρασίες. Πέραν της θερμοκρασίας της μηχανής δεν μεταβλήθηκε καμία από τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες, ώστε να αποκλειστεί η επίδραση άλλων μεταβλητών. Στα Γραφήματα 6.17 και 6.18 φαίνεται ενδεικτικά η σύγκριση φασμάτων που λήφθηκαν υπό διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες.

Όπως φαίνεται από αυτά τα γραφήματα δεν παρατηρήθηκε εμφανής διαφοροποίηση μεταξύ των φασμάτων ίδιου δείγματος, παρά την διαφορετική τιμή θερμοκρασίας της μηχανής ακτίνων-x. Συνεπώς, δεν μπορεί να αποδοθεί στην θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων-x η διαφοροποίηση των φωτοκορυφών κατά την επανάληψη αναλύσεων δειγμάτων στραμμένων υπό διαφορετική γωνία που περιγράφηκε στην παρ. 6.4. Πάντως η καταγραφή της θερμοκρασίας της μηχανής ακτίνων-x συνεχίστηκε στο εξής για λόγους πληρότητας και μελλοντικής έρευνας.

6.6 Υπόστρωμα φασμάτων της πειραματικής διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Στη σύγκριση των φασμάτων ανάλυσης με XRF των δειγμάτων που παρασκευάζονται με σύντηξη σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με πρέσα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και το υπόστρωμα στις δύο περιπτώσεις. Έτσι παρασκευάστηκε δείγμα σύντηξης μόνο με βορικά άλατα (KBLANK1) και δείγμα πρέσας μόνο με κυτταρίνη (BINDER2016). Τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με XRF και των δύο παραπάνω δειγμάτων οδήγησε στην παρατήρηση ότι και στα δύο φάσματα εμφανίζονταν μια φωτοκορυφή στην χαρακτηριστική ενέργεια 24.2 keV η οποία αποδόθηκε στην Ca του In, βλ. Γράφημα 6.19 α & β. Η φωτοκορυφή αυτή είχε παρατηρηθεί και σε προηγούμενες εργασίες και είχε πιθανολογηθεί ότι προέρχονταν από προσμίξεις στο κυάθιο των δειγμάτων πρέσας. Καθώς όμως εμφανίζεται και στα φάσματα των δειγμάτων σύντηξης (δεν έχουν κυάθιο) η εξήγηση αυτή τέθηκε σε αμφιβολία.

Για την περαιτέρω διερεύνηση παρασκευάσθηκε ειδικό δείγμα πρέσας από συνδετικό υλικό μονάχα, χωρίς κυάθιο (BINDER2016N), το οποίο στη συνέχεια αναλύθηκε και παρατηρήθηκε και πάλι η εμφάνιση της φωτοκορυφής του In, βλ. Γράφημα 6.20. Έτσι, η προσοχή στράφηκε στην πειραματική διάταξη και στις συνιστώσες που έχουν προστεθεί από εμάς. Αρχικά διερευνήθηκε αν η ύπαρξη In μπορεί να οφείλεται στον κατευθυντήρα δέσμης της διάταξης με εκτέλεση πειραμάτων χωρίς τον κατευθυντήρα δέσμης και ακτινοβόληση στα 50 kV. Παρά ταύτα, παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση η εμφάνιση της φωτοκορυφής του In στο φάσμα. Μετά από αυτά τα πειράματα η ύπαρξη της φωτοκορυφής αποδόθηκε σε κάποιο από τα υλικά της μηχανής ακτίνων-x.

Τα παραπάνω πειράματα έδειξαν ότι τα βορικά άλατα δεν δημιουργούν φωτοκορυφές στο υπόστρωμα, τι γίνεται όμως με τα non-wetting agents που χρησιμοποιούνται στη σύντηξη; Στις παρασκευές δειγμάτων σύντηξης στην παρούσα Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως non wetting agent το LiI. Το LiI, είχε προμηθευτεί το ΕΠΤ – ΕΜΠ μαζί με τη συσκευή KATANAX K1 Prime καθώς από τα συστατικά του το Li έχει χαμηλές χαρακτηριστικές ενέργειες (K_a Li: 0.0543 keV) που δεν ανιχνεύονται στο περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα της διάταξης XRF που χρησιμοποιεί το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Από την άλλη, το I εκπέμπει τις χαρακτηριστικές του σε ένα ενεργειακό επίπεδο στο φάσμα (K_a I: 28.612 keV) στο οποίο συνήθως δεν έχουμε σημαντική πληροφορία για δείγματα περιβαλλοντικής προέλευσης, ώστε να διαστρεβλωθούν τα αποτελέσματα του πειράματος. Επιπλέον, όπως περιγράφηκε και στην παρ. 4.3.4, έχουμε απώλεια λόγω εξάτμισης του LiI στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη σύντηξη, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα ακτίνων X των δειγμάτων σύντηξης, καθώς η φωτοκορυφή του I στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ανιχνεύεται καθόλου, ενώ σπάνια είναι οριακά ανιχνεύσιμη, όπως φαίνεται στο Γράφημα 6.21.

Στην παρ. 4.3.4 αναφέρθηκε η χρήση LiBr ως non-wetting agent, για διευκόλυνση της διοχέτευσης του τήγματος στο καλούπι και να μην μένουν υπολείμματα στο χωνευτήριο. Η χρήση

όμως LiBr δημιουργεί κατά την ακτινοβόληση με ακτίνες-x τη φωτοκορυφή του Br με χαρακτηριστική ενέργεια K_a 11.924 keV. Για αυτό το λόγο και είχε επιλεγεί το LiI. Πράγματι στα φάσματα δείγματος που περιέχει μόνο βορικά άλατα και LiBr που αναλύθηκε για λόγους σύγκρισης, φαίνονται οι έντονες φωτοκορυφές του Br να είναι άμεσα ανιχνεύσιμες στο φάσμα ακτίνων-x, βλ. Σχήμα 6.22. Η ύπαρξη της φωτοκορυφής του Br βρίσκεται σε περιοχή ενεργειών που εκπέμπουν τις χαρακτηριστικές τους ενέργειες στοιχεία σημαντικά για τις αναλύσεις δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας όπως Ga, Ge, As, Rb, Sr. Επομένως, η χρήση LiBr συνίσταται να αποφεύγεται όταν μας ενδιαφέρει η ανίχνευση στοιχείων των οποίων οι χαρακτηριστικές εκπέμπουν σε τιμές ενέργειας από 10 έως 15 keV. Αντίθετα, η χρήση του LiI ως non wetting agent, παρότι λιγότερο αποτελεσματικό από το LiBr κατά τη διαδικασία της σύντηξης, δίνει καλύτερο αποτέλεσμα φασμάτων, καθώς το I δεν εμφανίζει φωτοκορυφή στο φάσμα που λαμβάνουμε.

6.7 Συμπεράσματα από την ποιοτική σύγκριση των φασμάτων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από σύντηξη με φάσματα των δειγμάτων pellets

Όπως φάνηκε στις προηγούμενες παραγράφους για τη σύγκριση των φασμάτων των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με σύντηξη με τα φάσματα των δειγμάτων pellets λήφθηκε πλήθος φασμάτων (πάνω από 200 φάσματα συνολικά) και σχεδιάστηκαν αρκετά συγκριτικά γραφήματα (βλ. Γραφήματα 1-22 στο τέλος του κεφ.6). Τα κυριότερα συμπεράσματα από την ποιοτική σύγκριση συνοψίζονται παρακάτω:

- Η μειωμένη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στα δείγματα σύντηξης σε σχέση με αυτά της πρέσας αποδίδει φωτοκορυφές μικρότερης επιφάνειας στα φάσματα ακτίνων-x ίδιας διάρκειας και άρα ενδεχόμενη αδυναμία ανίχνευσης κάποιων από τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα. Για την βελτίωση των αποτελεσμάτων προτείνεται η αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας, καθώς και η παρασκευή δειγμάτων σύντηξης με τη μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα σε στερεά ουσία.
- Η αύξηση της ποσότητας της στερεάς ουσίας στα δείγματα σύντηξης οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας των φωτοκορυφών των ανιχνεύμενων στοιχείων και μείωση της επιφάνειας των φωτοκορυφών που προέρχονται από τη μηχανή ακτίνων X της διάταξης XRF. Το αποτέλεσμα αυτό είναι επιθυμητό και αποδόθηκε στην υπερίσχυση του φαινομένου του φθορισμού των ατόμων της στερεάς ουσίας έναντι αυτού των ελαστικών σκεδάσεων της διεγείρουσας ακτινοβολίας, καθώς η ποσότητα της στερεάς ουσίας και άρα το πλήθος των ατόμων αυξάνεται.
- Διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτό τα δείγματα σύντηξης να δίνουν φωτοκορυφές παραπλήσιας επιφάνειας με αυτά της πρέσας, όταν έχουν αυξημένη συγκέντρωση στερεάς ουσίας και

αυξημένο χρόνο δειγματοληψίας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς με την τεχνική της σύντηξης μπορεί να αναλύονται δείγματα αισθητά μικρότερης μάζας, αυξημένης αντοχής και μακροζωίας σε σχέση με αυτά της πρέσας, τα οποία δεν διατρέχουν και τον κίνδυνο ρύπανσης του ανιχνευτή SiLi της διάταξης XRF.

- Η επιλογή του σεναρίου ακτινοβόλησης αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την ικανοποιητική ανίχνευση ορισμένων χημικών στοιχείων. Γενικά, σενάρια ακτινοβόλησης με χαμηλή τάση στη μηχανή ακτίνων-x (15kV) προτιμήθηκαν κατά την εξέταση ενός δείγματος για στοιχεία χαμηλού μαζικού αριθμού, ενώ για στοιχεία υψηλότερου μαζικού αριθμού χρησιμοποιήθηκαν και σενάρια με υψηλότερη τάση στη μηχανή ακτίνων-x (25-50kV), βλ. παρ. 6.2.1.
- Ένα σημαντικό σημείο που μας απασχόλησε αρκετά στο πλαίσιο της Δ.Ε. και συγκεκριμένα στο στάδιο της ποιοτικής σύγκρισης των φασμάτων ακτίνων X ήταν η παρατήρηση μιας τυχαίας κύμανσης στην επιφάνεια των φωτοκορυφών κατά τη διάρκεια πειραμάτων επαναληψιμότητας, όταν δηλαδή, ένα δείγμα αναλυθεί σε τέσσερις διαφορετικές γωνιακές θέσεις με το ίδιο σενάριο ακτινοβόλησης. Έγιναν αρκετές προσπάθειες αναγνώρισης της πηγής αυτής της τυχαίας κύμανσης, η οποία εμφανίζεται, τόσο στις περιπτώσεις των δειγμάτων πρέσας όσο και στα δείγματα σύντηξης. Μια πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι τυχόν τοπική ανομοιογένεια στα δείγματα. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού προτείνεται η λήψη περισσότερων από ένα φάσμα, κατά προτίμηση τεσσάρων (4) για κάθε μία από τις 4 γωνιακές θέσεις, και η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.
- Στο πλαίσιο της διερεύνησης του φαινομένου της τυχαίας κύμανσης του ύψους των φωτοκορυφών του ίδιου δείγματος, εξετάστηκε η περίπτωση επίδρασης της θερμοκρασίας της μηχανής ακτίνων X, η οποία παρακολουθούνταν με τη χρήση θερμοστοιχείου τοποθετημένο στη εξωτερική επιφάνεια της. Λήφθηκαν φάσματα ακτίνων X σε χαμηλή (περίπου 23 °C) και υψηλή θερμοκρασία (περίπου 30 °C) λειτουργίας και παρατηρήθηκε επανειλημμένα ότι δεν προκαλείται καμία διαφοροποίηση στο ληφθέν φάσμα. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων X δεν επηρεάζει τα πειραματικά δεδομένα, εφόσον παραμένει ανάμεσα στα όρια λειτουργίας.

Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι όλα τα παραπάνω συμπεράσματα παρότι χρήσιμα και σημαντικά για την κατανόηση των διαφορών μεταξύ των δύο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων, θα πρέπει να επιβεβαιωθούν και από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης των δύο ειδών δειγμάτων (από σύντηξη και από την πρέσα) που θα γίνει στις επόμενες παραγράφους.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι για τα γραφήματα χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Excel της Microsoft, για τη διευκόλυνση όμως της συγκριτικής απεικόνισης συντάχθηκε για τις ανάγκες της παρούσας Δ.Ε. υπορουτίνα (Macros) στο περιβάλλον του Excel χρησιμοποιώντας γλώσσα προγραμματισμού Visual Basic. Η υπο-ρουτίνα αυτή που διευκόλυνε κατά πολύ τη δυνατότητα

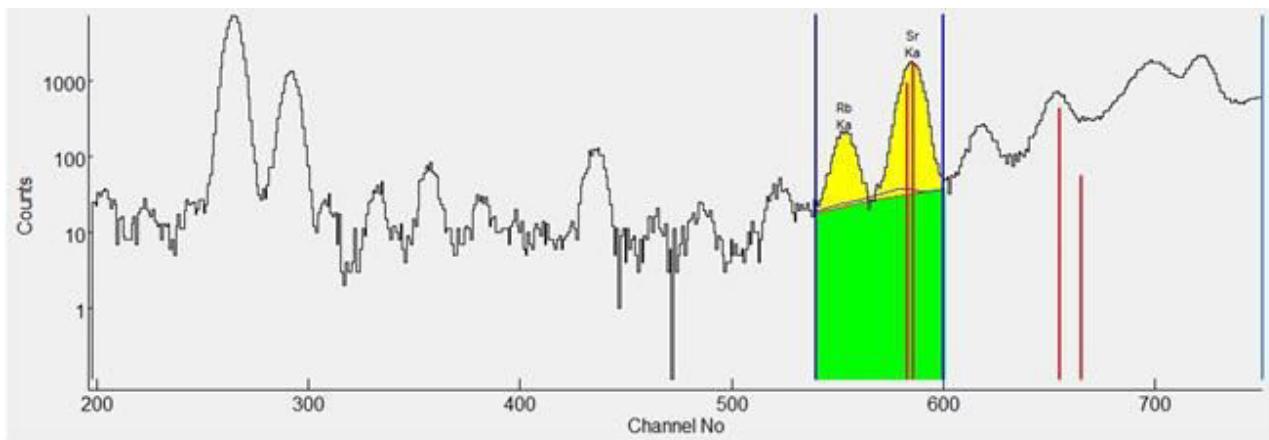
γρήγορης απεικόνισης των συγκριτικών γραφημάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων φαίνεται στο Παράρτημα Δ.

6.8 Ποιοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το λογισμικό bAXIL

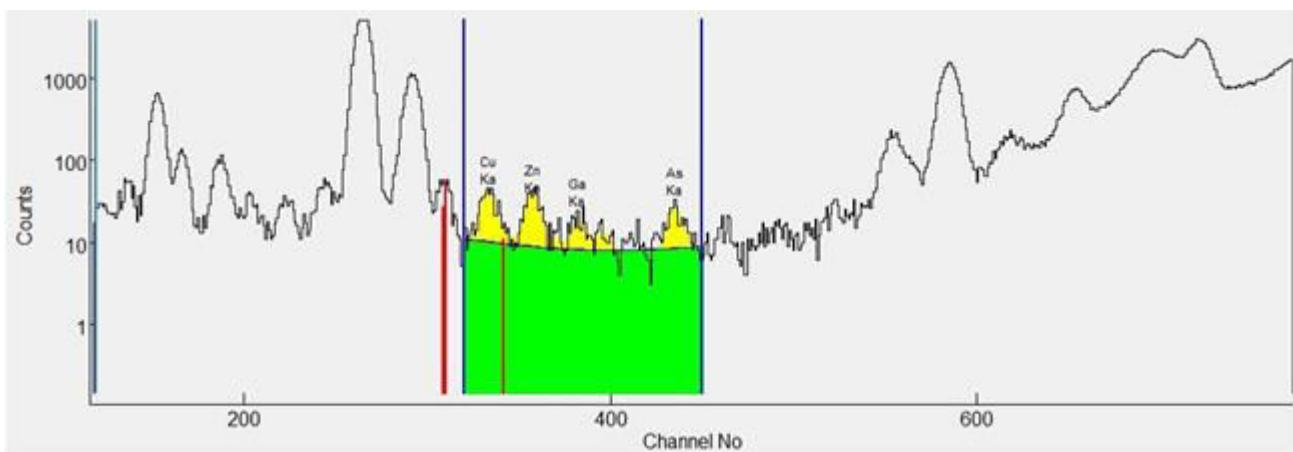
6.8.1 Ορισμός περιοχών ενδιαφέροντος (R.O.I.) για την ανίχνευση των χημικών στοιχείων

Όπως έχει προαναφερθεί, σε αρκετά σημεία της παρούσας Δ.Ε. (Κεφ2, Κεφ.5, Κεφ.6) , τα διαφορετικά σενάρια ακτινοβόλησης που χρησιμοποιούνται στην XRF επιτρέπουν την ανίχνευση διαφορετικών στοιχείων το καθένα, μέσω των φωτοκορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα λόγω των αντίστοιχων χαρακτηριστικών ενεργειών των στοιχείων. Εκτός όμως από τα σενάρια τόσο κατά την ποιοτική όσο και για την ποσοτική ανάλυση του φάσματος με το λογισμικό bAXIL, σημαντικό ρόλο παίζει, όπως αναφέρθηκε στην παρ. 5.7.2 ο ορισμός της περιοχής ενδιαφέροντος (Region Of Interest-R.O.I) από τον χρήστη , δηλαδή ο ορισμός του εύρους των καναλιών στο οποίο γίνεται η προσαρμογή του φάσματος κάθε φορά. Η βαρύτητα της επιλογής της περιοχής ενδιαφέροντος είναι μεγάλη, καθώς μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης ενώ δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανόνες αλλά πιο πολύ βασίζεται σε δοκιμές, επαναλήψεις και στην εμπειρία του χρήστη στις αναλύσεις του συγκεκριμένου είδους δειγμάτων.

Κατά τις αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας, στην παρούσα Δ.Ε. διαπιστώθηκε ότι παρατηρείται καλύτερη προσαρμογή του φάσματος από το λογισμικό όταν χρησιμοποιούνται περιοχές ενδιαφέροντος (R.O.I.) μικρού εύρους, στα οποία εμφανίζεται μικρός αριθμός χημικών στοιχείων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι είναι προτιμότερο οι περιοχές ενδιαφέροντος (R.O.I.) να ορίζονται σε περιοχές του φάσματος, όπου το υπόστρωμα φαίνεται να έχει ενιαία μορφή για όλες τις φωτοκορυφές που περιλαμβάνει το R.O.I. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η περίπτωση των φωτοκορυφών των Rb, Sr που ανιχνεύονται στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, οι οποίες, ειδικά στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης, βρίσκονται σε περιοχή όπου το υπόστρωμα έχει ενιαία μορφή –αύξουσα λόγω των φωτοκορυφών του Mo από τη δέσμη ακτίνων-χ της μηχανής, βλ. Σχήμα 6.2α (Rb, Sr). Αντίθετα, στην περιοχή των φωτοκορυφών των Ti, Fe, Cu, Zn, As το υπόστρωμα εμφανίζει τεθλασμένη μορφή, οπότε επιλέγεται να χωριστεί σε δύο R.O.I. που το καθένα έχει σταθερή μορφή υποστρώματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2β για το R.O.I. των Cu, Zn, As.



Σχήμα 6.2α Ορισμός R.O.I για Rb, Sr με κριτήριο τη μορφή του υποστρώματος



Σχήμα 6.2β Ορισμός R.O.I για Cu, Zn, As με κριτήριο τη μορφή του υποστρώματος

Γενικότερα, ο διαχωρισμός ενός φάσματος σε πάνω από ένα R.O.I. αποδείχθηκε αποτελεσματικός, δίνοντας τη δυνατότητα καλύτερης προσαρμογής για όλες τις φωτοκορυφές. Παρόλα αυτά, αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο για μια πλήρη ανάλυση ενός φάσματος ακτίνων-x. Έτσι, στην παρούσα Δ.Ε. προτιμήθηκε μεν ο ορισμός περισσότερων από ένα R.O.I. για κάθε σενάριο ακτινοβόλησης με στόχο την επίτευξη της βέλτιστης προσαρμογής, όχι όμως πάνω από τρία, ώστε να μην γίνει η διαδικασία της ανάλυσης χρονοβόρα. Μετά από αρκετές δοκιμές προέκυψαν τα R.O.I.s που του Πίνακα 6.2, με τα κύρια στοιχεία που ανιχνεύονται στο καθένα σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακας 6.2 R.O.I.s που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας της παρούσας Δ.Ε.

Σενάριο	R.O.I.	Έναρξη ROI (κανάλι)	Πέρας ROI (κανάλι)	Ανιχνευόμενα στοιχεία
15 kV, 300 μA, 1 φίλτρο Al	1	105	175	Ar, K, Ca
	2	175	320	Ti, Cr, Mn, Fe, Ni
25 kV, 160 μA, 6 φίλτρα Al	1	320	450	Cu, Zn, Ga, As
	2	540	600	Rb, Sr
35 kV, 280 μA, 4 φίλτρα Mo	1	240	320	Fe, Ni
	2	320	450	Cu, Zn, Ga, As
	3	540	600	Rb, Sr

Οι περιοχές ενδιαφέροντος (R.O.I.) διατηρήθηκαν οι ίδιες σε όλες τις αναλύσεις για να διευκολυνθούν οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων.

6.8.2 Εισαγωγή πειραματικών συνθηκών στο bAXIL με τη μορφή Template

Στο Κεφ. 5 έγινε εκτενής περιγραφή γύρω από την ανάγκη εισαγωγής στο λογισμικό bAXIL των πειραματικών συνθηκών που λαμβάνονται τα φάσματα κάθε φορά. Ο ορθός και ακριβής προσδιορισμός των πειραματικών συνθηκών οδηγεί και στο καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα κατά τη διαδικασία της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Στην παρ. 5.5 περιγράφονται με λεπτομέρεια όλες οι παράμετροι που ζητούνται από τον χρήστη για την περιγραφή των πειραματικών συνθηκών κατά τη λήψη των φασμάτων. Με αυτές τις πληροφορίες το πρόγραμμα bAXIL συνθέτει ένα μοντέλο ή ‘Template’, για όλα τα φάσματα που συλλέγθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες (πχ. θέση δείγματος ως προς ανιχνευτή και μηχανή ακτίνων-x).

Αυτό έγινε και στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Ε., συμπληρώθηκαν δηλαδή οι παράμετροι των πειραματικών συνθηκών στα αντίστοιχα ‘παράθυρα’ που περιγράφονται στην παρ. 5.8.6, σύμφωνα με τα στοιχεία των κατασκευαστών και τη γεωμετρία της διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Οι τιμές των παραμέτρων που εισήχθησαν φαίνονται ‘ανά παράθυρο’ στους Πίνακες 6.3α,β,γ,δ.

Πίνακας 6.3α Παράμετροι Μηχανής ακτίνων-x διάταξης ΕΠΤ

Παράμετροι διάταξης ΕΠΤ	Υλικό ανόδου: Mo	Γωνία εξόδου (Take-off angle): 7.4°
		Πυκνότητα: 1.848 g/cm ³
	Υλικό Παραθύρου μηχανής: Be	Θέση παραθύρου: Πλαϊνή (Side Window)

Πίνακας 6.3β Παράμετροι ανιχνευτή SiLi διάταξης ΕΠΤ

Παράμετροι ανιχνευτή SiLi διάταξης ΕΠΤ	Ημιαγωγός : Si	Πάχος: 8mm	Πυκνότητα: 2.57 g/cm ³
	Contact Layer: Au	Πάχος: 0.02μm	Πυκνότητα: 19.3 g/cm ³
	Dead Layer: Si	Πάχος: 0.03μm	Πυκνότητα: 2.57 g/cm ³
	Window: Be	Πάχος: 25μm	Πυκνότητα: 1.848 g/cm ³

Πίνακας 6.3γ Παράμετροι γεωμετρίας διάταξης XRF του ΕΠΤ

Παράμετροι γεωμετρίας διάταξης XRF του ΕΠΤ	Πηγή - Δείγμα	Απόσταση: 15.50 cm	Γωνία: 28°
	Δείγμα - Ανιχνευτής	Απόσταση: 10 cm	Γωνία: 62°

Πίνακας 6.3δ Παράμετροι φίλτρων της πηγής ακτίνων-x του ΕΠΤ

Παράμετροι φίλτρων της πηγής ακτίνων-x του ΕΠΤ	Σενάριο	Φίλτρα	Πάχος φίλτρων	Πυκνότητα
	15 kV	1 φίλτρο Al	300 μm	2.7 gr/cm ³
	25 kV	6 φίλτρα Al	1800 μm	2.7 gr/cm ³
	35 kV	4 φίλτρα Mo	200 μm	10.28 gr/cm ³
	50 kV	4 φίλτρα Mo	200 μm	10.28 gr/cm ³

Έτσι, άρχισε να κτίζεται το μοντέλο ανάλυσης ή Template για τις αναλύσεις φασμάτων της Δ.Ε. Ένα Template μπορεί να συμπληρωθεί με τα R.O.I.s, με τα ζητούμενα στοιχεία, με τη μορφή υποστρώματος όπως θα περιγραφεί αμέσως παρακάτω. Με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται εξαιρετικά τη διαδικασία της ανάλυσης, καθώς η δήλωση όλων των παραμέτρων του πειράματος και του φάσματος μπορεί να επιτευχθεί με το άνοιγμα ενός μόνο αρχείου Template. Έτσι, μπορούν να συγκροτηθούν λίγα Templates με μικρές διαφοροποιήσεις πχ. στα φίλτρα και να ανακαλείται το κατάλληλο ανάλογα με το προς ανάλυσης φάσμα. Για τις ανάγκες της παρούσας Δ.Ε. συγκροτήθηκαν 3 Templates για τα σενάρια 15kV, 25kV, 35kV στα οποία βασίστηκαν οι αναλύσεις όλων των φασμάτων (περίπου 50).

6.8.3 Προσαρμογή φάσματος με το λογισμικό bAXIL

Τελικό στάδιο της ποιοτικής ανάλυσης αποτελεί η προσαρμογή (Fit) του φάσματος, όπως παρουσιάστηκε στην παρ. 5.8.2. Έπειτα από την χρήση του κατάλληλου αρχείου Template για το φάσμα που αναλύουμε, τον έλεγχο της ενεργειακής βαθμονόμησης του bAXIL (βλ. παρ. 5.6), τον ορισμό των R.O.I με βάση τον πίνακα 6.5 και την ορθή δήλωση των ανιχνευόμενων χημικών στοιχείων μέσω του παραθύρου περιοδικού πίνακα του bAXIL (βλ. 5.8.1), μένει να γίνει η προσαρμογή του φάσματος. Βασικό παράγοντας για την προσαρμογή του φάσματος είναι η επιλογή μορφής/συνάρτησης για το υπόστρωμα του φάσματος. Στο πλαίσιο της Δ.Ε. και μετά από δοκιμές και επαναλήψεις καταλήξαμε σε συγκεκριμένα μοντέλα υποστρώματος για τα R.O.I.s που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις αναλύσεις της παρούσας Δ.Ε. και τα οποία καταγράφονται στον πίνακα 6.4 και τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα μαθηματικά μοντέλα περιγραφής του υποστρώματος (βλ. παρ. 5.7.3 και πίνακα 5.5). Τα μοντέλα αυτά φάνηκαν να οδηγούν συστηματικά σε ικανοποιητικά αποτελέσματα ποιοτικής ανάλυσης.

Πίνακας 6.4 Μοντέλα υποστρώματος για τα διάφορα R.O.I.

Σενάριο	R.O.I.	Έναρξη ROI (κανάλι)	Πέρας ROI (κανάλι)	Υπόστρωμα
15 kV, 300 µA, 1 φίλτρο Al	1	105	175	Γραμμικό ($2^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
	2	175	320	Γραμμικό ($2^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
25 kV, 160 µA, 6 φίλτρα Al	1	320	450	Γραμμικό ($3^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
	2	540	600	Γραμμικό ($2^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
35 kV, 280 µA, 4 φίλτρα Mo	1	240	320	Γραμμικό ($2^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
	2	320	450	Γραμμικό ($3^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)
	3	540	600	Γραμμικό ($2^{\text{ης}} \text{ τάξης}$)

Η αξιολόγηση της προσαρμογής γίνεται αρχικά οπτικά, παρατηρώντας τη μορφή του υποστρώματος που προκύπτει από την προσαρμογή και εκτιμώντας εάν ανταποκρίνεται στη μορφή που θα περίμενε κανείς. Εάν παρατηρηθεί κάποια ανωμαλία στη μορφή του υποστρώματος τότε καλό είναι να γίνουν κάποιες αλλαγές με σκοπό τη βελτίωση της προσαρμογής. Η αριθμητική δεύτερη παράμετρος που χρησιμοποιείται ως κριτήριο για την αξιολόγηση της προσαρμογής είναι η τιμή του συντελεστή χ^2 , η οποία υπολογίζεται για κάθε φωτοκορυφή του R.O.I. και φαίνεται στην αναφορά που δίνεται μετά από την κάθε προσαρμογή φάσματος στο bAXIL (βλ. Παράρτημα E.) Ο συντελεστής αυτός περιγράφει πόσο εύστοχα προσαρμόζεται το μαθηματικό μοντέλο, με τις

παραμέτρους που δόθηκαν από τον χρήστη, στα πειραματικά δεδομένα, δηλαδή στο ληφθέν φάσμα ακτίνων X. Όσο μικρότερη τιμή έχει ο συντελεστής αυτός, τόσο καλύτερη είναι η προσαρμογή.

Γενικά, στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας αυτής αποδεκτοί θεωρήθηκαν οι συντελεστές χ^2 με τιμή μικρότερη του 2.0, ενώ τα R.O.I. και τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν (βλ. πίνακα 6.7) οδήγησαν σε όλες τις περιπτώσεις σε αποτελέσματα ποιοτικής ανάλυσης που κρίθηκαν ικανοποιητικά. Μια σημαντική παρατήρηση που προέκυψε είναι ότι κατά την προσαρμογή του φάσματος στο bAXIL έχουμε συστηματικά καλύτερα αποτελέσματα εάν στο παράθυρο του περιοδικού πίνακα δηλωθούν ξεχωριστά οι φωτοκορυφές Κα και Κβ του κάθε στοιχείου, αντί του να δηλωθούν μαζί ως Κ.

6.9 Ποσοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το λογισμικό bAXIL

Μετά την ποιοτική ανάλυση/επεξεργασία των φασμάτων, ο χρήστης μπορεί να προχωρήσει στην ποσοτική ανάλυση των αντίστοιχων δειγμάτων. Για τις ποσοτικές αναλύσεις της παρούσας Δ.Ε χρησιμοποιήθηκε, όπως έχει προαναφερθεί, το λογισμικό bAXIL FP (Fundamental Parameters) και τα βήματα που περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5. Η διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης χρησιμοποιεί την ίδια αλληλουχία ενεργειών για κάθε είδος δείγματος και φάσμα ακτίνων-x, με μικρές αλλά σημαντικές αλλαγές, ανάλογα με το είδος δείγματος, το σενάριο και την προσαρμογή (fitting). Στη συνέχεια περιγράφονται τα βήματα της διαδικασίας ποσοτικής ανάλυσης δειγμάτων όπως ακολουθήθηκε στην παρούσα Δ.Ε., με πρακτικές οδηγίες που αφορούν στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. και ενδιαφέρουν την έρευνα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Κατά τη διαδικασία αυτή φάνηκε και στην πράξη ότι το λογισμικό bAXIL επιτρέπει στον χρήστη να μεταβάλλει εύκολα οποιαδήποτε παράμετρο και να επαναλαμβάνει τη διαδικασία της προσαρμογής άμεσα και σύντομα, αυξάνοντας έτσι τους πιθανούς συνδυασμούς παραμέτρων που μπορεί να δοκιμάσει πριν καταλήξει σε αυτόν που δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

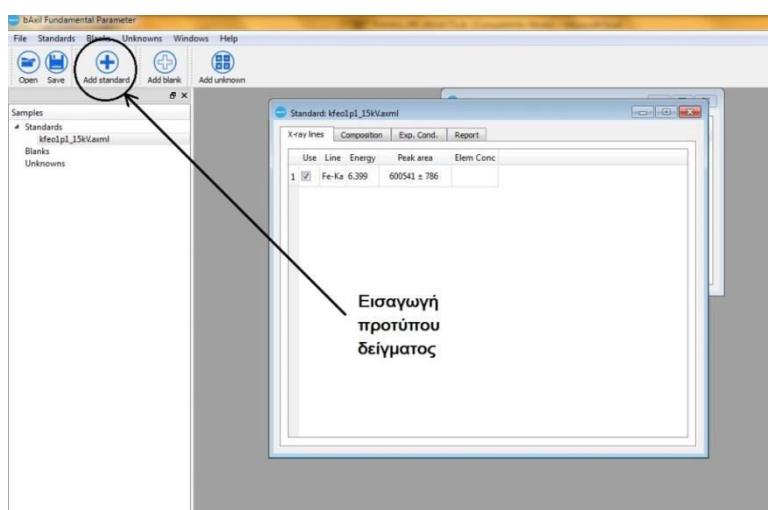
6.9.1 Ποσοτική ανάλυση πρότυπων δειγμάτων με το bAXIL

Για την ποσοτική ανάλυση με το bAXIL FP πρέπει να προηγηθεί ανάλυση των φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων η οποία θα συσχετιστεί με τη σύστασή τους ώστε να προκύψουν οι συντελεστές βαθμονόμηση της μεθόδου. Στην παρούσα Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν τα διαθέσιμα πρότυπα δείγματα είτε παρασκευασμένα για προηγούμενες Δ.Ε. (pellets) είτε για την παρούσα Δ.Ε. (δισκία σύντηξης) που φαίνονται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3 Πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική βαθμονόμηση

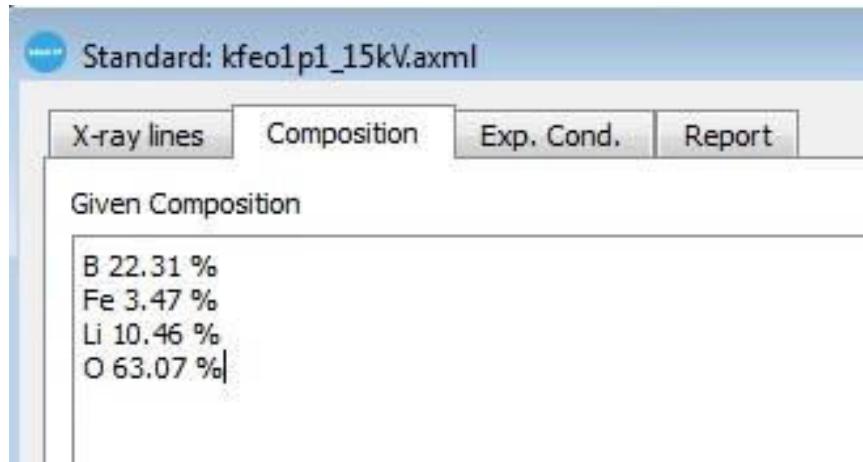
Δείγμα	Στερεά Ουσία	Τετραβορικό λίθιο [g]	Μεταβορικό λίθιο [g]	Στερεά ουσία [g]	non wetting agent [g]
KTI06	Οξείδιο τιτανίου TiO_2	4.8473	4.8448	0.6914	0.3152
KFE01	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	4.9362	4.9452	0.5191	0.2911
KSRO1	Ανθρακικό στρόντιο $SrCO_3$	6.7059	3.3071	0.514	0.2828
KCA02	Ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$	7.1069	3.3944	0.0993	0.3255
KZN3	Οξείδιο ψευδαργύρου ZnO	7.0989	3.4011	0.0996	0.2562

Μετά τη λήψη και την ποιοτική ανάλυση/επεξεργασία (ενεργειακή βαθμονόμηση, εισαγωγή Template, ταυτοποίηση φωτοκορυφών, καθορισμός R.O.I., προσαρμογή) των φασμάτων των προτύπων δειγμάτων, εισάγουμε τα αναλυμένα φάσματα αυτά υπό τη μορφή αρχείου *.axml στο πρόγραμμα bAXIL FP. Τα φάσματα αυτά εισάγονται πιέζοντας το πλήκτρο «Add Standards» όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 :



6.3 Εισαγωγή φάσματος πρότυπου δειγμάτος στο bAXIL FP

Αφού εισαχθεί το πρότυπο δείγμα, το επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή της σύστασής του στο λογισμικό, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης του στοιχείου και επιφάνειας φωτοκορυφής για να χρησιμοποιηθεί στην ποσοτική ανάλυση. Η σύσταση, που είναι εξ'ολοκλήρου γνωστή αφού πρόκειται για πρότυπο δείγμα που παρασκευάστηκε από τον χρήστη από γνωστής καθαρότητας υλικά, εισάγεται γραπτά στο κατάλληλο πεδίο, αναφέροντας το χημικό στοιχείο και την επί τοις εκατό συγκέντρωσή του στο δείγμα . Στο Σχήμα 6.4 φαίνεται ένα παράδειγμα εισαγωγής σύστασης πρότυπου δειγμάτος στο bAXIL FP.



6.4 Εισαγωγή φάσματος πρότυπου δείγματος στο bAXIL FP

Για τον υπολογισμό της σύστασης των πρότυπων δειγμάτων ακολουθούνται τα βήματα που θα παρουσιαστούν παρακάτω ανάλογα με τη μέθοδο που ακολουθήθηκε για την παρασκευή τους (σύντηξη ή πρέσα). Ο υπολογισμός ξεκινά διαχωρίζοντας τις μάζες του κάθε χημικού στοιχείου για τα τρία διαφορετικά συστατικά (τετραβορικό λίθιο, μεταβορικό λίθιο και στερεά ουσία, όταν αναφερόμαστε στα δείγματα σύντηξης) ή για τα δύο διαφορετικά συστατικά (στερεά ουσία και συνδετικό υλικό, όταν αναφερόμαστε στα δείγματα πρέσας):

Α) Για πρότυπο δείγμα παρασκευασμένο με σύντηξη με βορικά άλατα: Θεωρούμε ως πρώτο συστατικό το τετραβορικό λίθιο, του οποίου ο μοριακός τύπος είναι $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Για τον υπολογισμό της μάζας των τριών στοιχείων που το απαρτίζουν, χρησιμοποιούμε την αναλογία των ατομικών βαρών. Πιο αναλυτικά έχουμε:

$$m_{\text{Li},\text{Li}T} = \frac{2 \cdot AB_{\text{Li}}}{MB_{\text{Li}T}} \cdot m_{\text{Li}T,\text{δείγματος}} = \frac{2 \cdot AB_{\text{Li}}}{2 \cdot AB_{\text{Li}} + 4 \cdot AB_B + 7 \cdot AB_O} \cdot m_{\text{Li}T,\text{δείγματος}} \quad (6.1)$$

Όπου AB_X το ατομικό βάρος του εκάστοτε στοιχείου X που απαρτίζει το συστατικό. Αντίστοιχα εκτελούμε την ίδια διαδικασία και για τα υπόλοιπα στοιχεία του τετραβορικού λιθίου. Οι σχέσεις υπολογισμού προκύπτουν με τον ίδιο τρόπο και φαίνονται παρακάτω:

$$m_{\text{B},\text{Li}T} = \frac{4 \cdot AB_B}{2 \cdot AB_{\text{Li}} + 4 \cdot AB_B + 7 \cdot AB_O} \cdot m_{\text{Li}T,\text{δείγματος}} \quad (6.2)$$

$$m_{\text{O},\text{Li}T} = \frac{7 \cdot AB_O}{2 \cdot AB_{\text{Li}} + 4 \cdot AB_B + 7 \cdot AB_O} \cdot m_{\text{Li}T,\text{δείγματος}} \quad (6.3)$$

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία με τον ίδιο τρόπο και για τα υπόλοιπα δύο συστατικά του μίγματος της σύντηξης βορικών αλάτων. Προσοχή, στη συνέχεια προσθέτουμε τις μάζες των ομοιων στοιχείων που προέρχονται από τα διαφορετικά υλικά, δηλαδή

$$m_{\text{Li},\text{δείγματος}} = m_{\text{Li},\text{Li}T} + m_{\text{Li},\text{Li}M} \quad (6.4)$$

Όπου $m_{\text{Li},\text{Li}T}$ η μάζα του Li στο τετραβορικό λίθιο και $m_{\text{Li},\text{Li}M}$ η μάζα του Li στο μεταβορικό λίθιο. Επαναλαμβάνουμε και για τα υπόλοιπα στοιχεία του δείγματος όπως φαίνεται παρακάτω.

$$m_{B,\delta\text{είγματος}} = m_{B,LiT} + m_{B,LiM} \quad (6.5)$$

$$m_{O,\delta\text{είγματος}} = m_{O,LiT} + m_{O,LiM} + m_{O,\sigma\text{τερεάς ουσίας}} \quad (6.6)$$

Σημαντικό για την επαλήθευση των υπολογισμών μας είναι το άθροισμα των μαζών όλων των επιμέρους στοιχείων που υπολογίσαμε, το οποίο πρέπει να ισούται με τη συνολική μάζα του δείγματος. Σε περίπτωση που αυτό δεν ισχύει, οι υπολογισμοί θα πρέπει να ελεγχθούν. Σημειώνεται ότι δεν μπήκε στο άθροισμα για τον υπολογισμό της συνολικής μάζας του Li στο δείγμα της σχέσης (6.4) το Li που προέρχεται από την προσθήκη του non-wetting agent (LiI), καθώς όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους (βλ. παρ. 4.3.4 και παρ. 6.6) θεωρήθηκε πως το LiI εξατμίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη σύντηξη.

B) Για πρότυπο δείγμα παρασκευασμένο με πρέσα: Σημειώνεται καταρχήν ότι τα πρότυπα δείγματα που είχαν παρασκευασθεί με πρέσα σε προηγούμενες Δ.Ε. επαναζυγίστηκαν για τυχόν απώλειες μάζας και επί της νέας μάζας υπολογίστηκε η μάζα της βασικής ουσίας και του συνδετικού υλικού. Τα αποτελέσματα της επαναζύγισης και του υπολογισμού της σύστασης των πρότυπων δειγμάτων πρέσας φαίνονται στον πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 Πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική βαθμονόμηση

Δείγμα	Στερεά Ουσία	Μάζα στερεάς ουσίας [g]	Μάζα συνδετικού υλικού [g]	Συνολική μάζα δείγματος [g]
TIO	Οξείδιο τιτανίου TiO_2	9.7038	2.9168	12.6206
FEO	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	9.6308	2.8998	12.5306
SRO	Ανθρακικό στρόντιο SrCO_3	9.8898	2.9698	12.8596
CAO	Ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3	8.0158	2.3212	10.3370
ZNO	Οξείδιο ψευδαργύρου ZnO	9.7410	2.9317	12.6727

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό τον συγκεντρώσεων των δειγμάτων πρέσας είναι όμοια με αυτή για τα δείγματα σύντηξης. Το σημείο που διαφέρουν είναι το γεγονός ότι έχουμε διαφορετικά υλικά στην περίπτωση των δειγμάτων πρέσας, συγκεκριμένα μόνο στερεά ουσία (υλικό δείγματος) και συνδετικό υλικό (κυτταρίνη, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Έτσι οι σχέσεις για τον υπολογισμό των επιμέρους μαζών των χημικών στοιχείων του συνδετικού υλικού είναι οι εξής:

$$m_{C,\sigma\text{υνδ.}} = \frac{6 \cdot AB_C}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{\sigma\text{υνδ.}} \quad (6.7)$$

$$m_{H,\sigma\text{υνδ.}} = \frac{10 \cdot AB_H}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{\sigma\text{υνδ.}} \quad (6.8)$$

$$m_{O,\sigma\nu\nu\delta.} = \frac{5 \cdot AB_O}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{\sigma\nu\nu\delta} \quad (6.9)$$

Όπου $m_{\sigma\nu\nu\delta}$ η μάζα του συνδετικού υλικού όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2. Στη συνέχεια υπολογίζουμε και την μάζα των χημικών στοιχείων της στερεάς ουσίας όπως φαίνεται και στις παρακάτω σχέσεις:

$$m_{O,\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma} = m_{O,\sigma\nu\nu\delta} + m_{O,\sigma\tau\epsilon\tau\epsilon\alpha\varsigma\text{ ουσίας}} \quad (6.10)$$

$$m_{C,\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma} = m_{C,\sigma\nu\nu\delta} + m_{C,\sigma\tau\epsilon\tau\epsilon\alpha\varsigma\text{ ουσίας}} \quad (6.11)$$

Τέλος, δεν πρέπει να αγνοηθούν οι μάζες των χημικών στοιχείων που περιέχονται και στα δύο συστατικά του δείγματος, όπως το O και σε κάποιες περιπτώσεις ο C πχ. (στα πρότυπα δείγματα SrCO_3 και CaCO_3)

Γ) Αφού υπολογιστούν όλες οι μάζες των χημικών στοιχείων του μίγματος, μπορούμε να υπολογίσουμε πλέον τις συγκεντρώσεις τους μέσω του λόγου της μάζας του κάθε στοιχείου προς τη συνολική μάζα του δείγματος. Ο γενικός κανόνας υπολογισμού της επί της εκατό κατά μάζα συγκέντρωσης ενός στοιχείου στο δείγμα φαίνεται παρακάτω:

$$C_x = \frac{m_{x,\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma}}{m_{\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma}} \cdot 100 \% \quad (6.7)$$

Όπου x: ένα από στοιχεία του δείγματος (όπως Li, O, Fe, Zn κλπ),

$m_{x,\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma}$: η συνολική μάζα του στοιχείου αυτού στο πρότυπο δείγμα και

$m_{\delta\varepsilon\gamma\mu\alpha\tau\circ\varsigma}$: η συνολική μάζα του πρότυπου δείγματος (άθροισμα μαζών των συστατικών του)

Αφού υπολογιστεί η συγκέντρωση όλων των στοιχείων του δείγματος μπορούν τα δεδομένα που προέκυψαν από τους παραπάνω υπολογισμούς να εισαχθούν στο λογισμικό bAXIL FP, στο κατάλληλο πεδίο για την ποσοτική βαθμονόμηση. Στον Πίνακα 6.5 καταγράφονται οι συστάσεις για τα πρότυπα δείγματα που παρασκευάσθηκαν (α) με σύντηξη και (β) με πρέσα όπως υπολογίστηκαν με την παραπάνω μεθοδολογία και εισήχθησαν στο λογισμικό bAXIL FP για την ποσοτική βαθμονόμηση.

Πίνακας 6.5α Αποτέλεσμα υπολογισμού γνωστής σύστασης πρότυπων δειγμάτων σύντηξης

Οξείδιο τιτανίου TiO_2	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	Ανθρακικό στρόντιο SrCO_3	Ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3	Οξείδιο ψευδαργύρου ZnO
B 21.91 %	B 22.31 %	B 22.96 %	B 23.92 %	B 23.95 %
Li 11.11 %	Fe 3.47 %	Li 9.55 %	Ca 0.37 %	Li 9.91 %
O 63.01 %	Li 10.46 %	O 63.94 %	Li 9.89 %	O 64.78 %
Ti 4.06 %	O 63.07 %	Sr 2.88 %	O 65.05 %	Zn 0.75 %

Πίνακας 6.5β Αποτελέσματα υπολογισμού γνωστής σύστασης πρότυπων δειγμάτων πρέσας

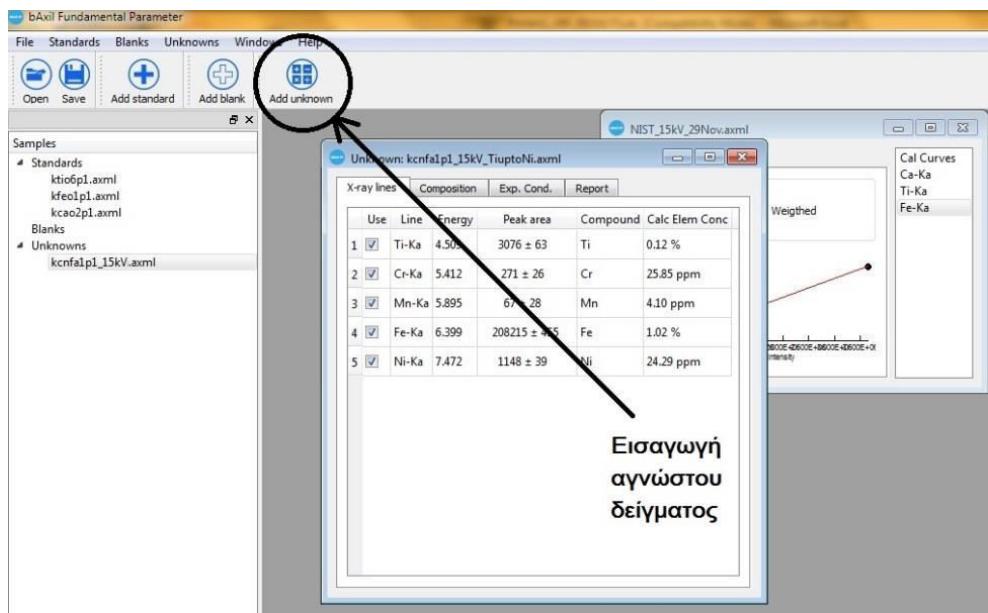
Οξείδιο τιτανίου TiO_2	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	Ανθρακικό στρόντιο $SrCO_3$	Ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$	Οξείδιο ψευδαργύρου ZnO
C 9.075%	C 9.085%	C 14.623%	C 16.622%	C 9.084%
H 1.269%	H 1.271%	H 1.271%	H 1.203%	H 1.271%
O 27.091%	O 30.492%	O 32.217%	O 41.599%	O 23.435%
Ti 50.912%	Fe 47.485%	Sr 40.402%	Ca 26.762%	Zn 54.560%

Η επιτυχής εισαγωγή επιβεβαιώνεται από την αναγραφή των εισαχθέντων προτύπων δείγματος στα αριστερά της οθόνης του προγράμματος bAXIL FP. Μετά την επιτυχή εισαγωγή των πρότυπων δειγμάτων, ο χρήστης μπορεί πλέον να αναλύσει ποσοτικά με ευκολία το φάσμα ακτίνων-χ ενός άγνωστου δείγματος με τη διαδικασία που θα περιγραφεί στις επόμενες παραγράφους.

Με την ανάλυση των πρότυπων δειγμάτων (οι αναφορές με τα αποτελέσματα της ανάλυσης βρίσκονται στο Παράρτημα E) και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα των συγκεντρώσεών τους, το bAXIL FP υπολογίζει, για το συγκεκριμένο Template, τους συντελεστές ποσοτικής βαθμονόμησης για τα στοιχεία των προτύπων, οι οποίοι συσχετίζουν τις επιφάνειες φωτοκορυφών με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στο πρότυπο δείγμα. Τους συντελεστές αυτούς θα εφαρμόσει το bAXIL FP για να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο άγνωστο δείγμα λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα του άγνωστου δείγματος και τυχόν γνωστές συγκεντρώσεις στοιχείων που θα εισάγουμε.

6.9.2 Ποσοτική ανάλυση άγνωστου δείγματος ιπτάμενης τέφρας με το bAXIL FP

Όπως και στην περίπτωση των πρότυπων δειγμάτων, ο χρήστης πρέπει να ολοκληρώσει την ποιοτική ανάλυση του άγνωστου δείγματος για να προχωρήσει στην ποσοτική ανάλυση. Έτσι πρέπει να ακολουθήσει τα βήματα που έχουν αναφερθεί στην παρ. 6.8 (ενεργειακή βαθμονόμηση, εισαγωγή Template, ταυτοποίηση φωτοκορυφών, καθορισμός R.O.I. και προσαρμογή του φάσματος του άγνωστο δείγματος). Αφού η ενέργεια αυτή έχει ολοκληρωθεί, και το αποτέλεσμα της ποιοτικής ανάλυσης έχει αποθηκευτεί με τη μορφή αρχείου τύπου *.axml, ο χρήστης μπορεί να προχωρήσει στην εισαγωγή του στο πρόγραμμα της ποσοτική ανάλυσης. Για να το επιτύχει αυτό, αρκεί να πιέσει το πλήκτρο «Add Unknown» και να επιλέξει το αρχείο που επιθυμεί να αναλύσει από το αναδυόμενο παράθυρο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5



Σχήμα 6.5 Πλήκτρο εισαγωγής άγνωστου δείγματος προς ποσοτική ανάλυση

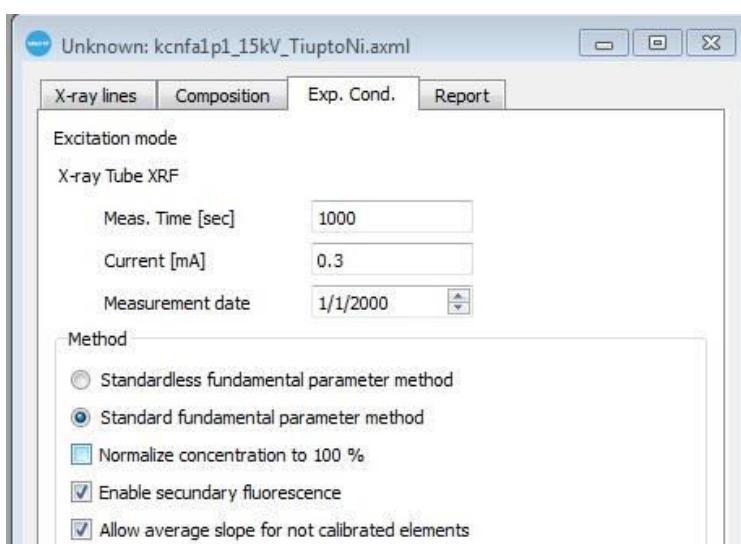
Σημειώνεται ότι για να εισαχθεί το φάσμα του άγνωστου δείγματος πρέπει το 'Template' του να είναι ίδιο με το Template του πρότυπου δείγματος, το ίδιο ισχύει και για την προσθήκη νέου φάσματος πρότυπου δείγματος. Έπειτα από την εισαγωγή του αγνώστου δείγματος και την εμφάνιση του στα αριστερά της οθόνης του bAXIL FP κάτω από την ονομασία «Unknowns», ο χρήστης καλείται να καθορίσει μερικούς ακόμη παράγοντες πριν λάβει τα αποτελέσματα της ανάλυσης:

Καταρχήν, ο χρήστης πρέπει να αναφέρει στο λογισμικό τα στοιχεία που γνωρίζει σχετικά με τη γνωστή σύσταση του αγνώστου δείγματος. Κάθε δείγμα, είτε προέρχεται από σύντηξη βορικών αλάτων, είτε έχει παρασκευαστεί με τη συμβατική μέθοδο της πρέσας περιέχει υλικά των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή εκ των προτέρων και μπορεί να υπολογιστεί με τις σχέσεις που περιγράφηκαν αναλυτικά στην παρ. 6.8.2. Από τους υπολογισμούς που έγιναν με τις σχέσεις της παρ. 6.8.2, προέκυψαν τα δεδομένα συγκέντρωσης των αγνώστων δειγμάτων που αναλύθηκαν, που καταγράφονται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6 Δεδομένα σύστασης των άγνωστων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας της παρούσας Δ.Ε.

Δείγματα Πρέσας Ιπτάμενη τέφρα		Δείγματα σύντηξης Ιπτάμενη τέφρας			
NIST	Μεγαλόπολης CMF7	NIST	Μεγαλόπολης KCMF12	Μεγαλόπολης KCMF14	Μεγαλόπολης KCMF15
C 11.158%	C 5.945 %	B 20.66 %	B 20.71 %	Li 8.71%	B 20.69 %
H 1.561%	H 0.832 %	Li 8.62 %	Li 9.29 %	B 19.56%	Li 9.27 %
O 50.534%	O 50.322 %	O 62.82 %	O 58.66 %	O 55.20%	O 58.59 %

Στη συνέχεια, πριν την τελική λήψη των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης ο χρήστης πρέπει να μεταβεί στο παράθυρο «Exp. Cond.» και να βεβαιωθεί ότι το πεδίο «Normalize concentration to 100%» δεν είναι επιλεγμένο. Η επιλογή αυτή κανονικοποιεί τις υπολογισμένες συγκεντρώσεις με στόχο το άθροισμα τους να ισούται με 100%, και είναι χρήσιμη μονάχα όταν αναλύουμε ένα φάσμα στο οποίο γνωρίζουμε εκ των προτέρων πως περιέχει το σύνολο των χημικών στοιχείων που περιλαμβάνονται στο δείγμα, κάτι που σπανίως συμβαίνει (πχ. λόγω σεναρίων στα οποία εμφανίζονται μόνο οι φωτοκορυφές χαμηλής ενέργειας. Στο πλαίσιο της Δ.Ε. τα φάσματα αναλύθηκαν χωρισμένα σε μικρά R.O.I. που περιείχαν μικρό αριθμό στοιχείων κάθε φορά, με αποτέλεσμα η επιλογή της κανονικοποίησης στο 100 % των συγκεντρώσεων να μην ταιριάζει με τις αναλύσεις μας. Στο Σχήμα 6.6 φαίνεται η επιλογή «Normalize concentration to 100%» που αναφέρθη προηγουμένως.



Σχήμα 6.6 Η επιλογή «Normalize concentration to 100%» πρέπει να παραμένει μη επιλεγμένη

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των γνωστών συστατικών του δείγματος και η εισαγωγή τους στο λογισμικό είναι πολύ σημαντική διαδικασία και επηρεάζει δραματικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Αυτό μπορεί κανείς να το παρατηρήσει ξεκάθαρα στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης, των οποίων το μεγαλύτερο μέρος της μάζας αποτελείται από τα βορικά άλατα των οποίων η σύσταση είναι γνωστή. Από τους υπολογισμούς για τα πειράματα που εκπονήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε., επιβεβαιώθηκε ότι τυχόν λανθασμένη εισαγωγή της σύστασης του αγνώστου δείγματος οδηγεί λανθασμένα αποτελέσματα. Επομένως, για κάθε δείγμα που αναλύεται ποσοτικά με το bAXIL FP ο χρήστης οφείλει να προσδιορίζει αρχικά, με τις μεθόδους που περιγράφονται στην παράγραφο 6.9.1 και 6.9.2 την σύσταση του δείγματος και των προτύπων δειγμάτων.

Αφού ολοκληρωθούν επιτυχώς τα παραπάνω βήματα το λογισμικό bAXIL FP πραγματοποιεί, χρησιμοποιώντας τους συντελεστές βαθμονόμησης (Fundamental Parameters) -που είχαν

υπολογιστεί με την εισαγωγή των πρότυπων δειγμάτων - την ποσοτική ανάλυση του φάσματος του άγνωστου δείγματος, τα αποτελέσματα της οποίας εμφανίζονται στο παράθυρο «Report». Στο παράθυρο αυτό παρουσιάζονται επίσης πληροφορίες σχετικά με το είδος του αναλυόμενου δείγματος, τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ποσοτική του ανάλυση, τα χημικά στοιχεία για τα οποία έγινε ποσοτική ανάλυση, τους συντελεστές βαθμονόμησης και τέλος, κάτω από την επικεφαλίδα «Calculated Composition», τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα στοιχεία που δεν έχουν αναλυθεί φάσματα πρότυπων δειγμάτων οι συντελεστές βαθμονόμησης εκτιμώνται από το bAXIL με αναδρομή (βλ. παρ. 5.10.4). Η προσθήκη νέου πρότυπου δείγματος (πάντα του ίδιου Template) με νέα χημικά στοιχεία ή με ίδια με τα ήδη εισηγμένα θα μεταβάλει τους συντελεστές βαρύτητας και συνεπώς τα τελικά αποτελέσματα. Στο Παράρτημα Ε παρουσιάζονται οι αναφορές με τα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης δείγματος άγνωστης ιπτάμενης τέφρας στα σενάρια ακτινοβόλησης των 15 kV, 25kV, 35kV.

Το τελικό βήμα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων στο αρχικό υλικό, σε αυτή την περίπτωση στην άγνωστη τέφρα, είναι η αναγωγή των αναλογιών που έδωσε το bAXIL FP στη μάζα της στερεάς ουσίας του δείγματος. Η ανάγκη για το βήμα αυτό προκύπτει καθώς τα υπολογισμένα από το λογισμικό ποσοστά αφορούν τη μάζα του δείγματος, που αναλύθηκε η οποία συμπεριλαμβάνει και τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται όπως τη μάζα των βορικών αλάτων στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης ή τη μάζα του συνδετικού υλικού στην περίπτωση των δειγμάτων πρέσας. Συνεπώς, ανάγουμε τις τιμές των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από την αναφορά του bAXIL FP χρησιμοποιώντας την παρακάτω απλή σχέση:

$$C_{\text{τέφρας}} = \frac{m_{\delta\text{είγματος,ολικη}}}{m_{\text{ιπτάμενης τέφρας}}} \cdot C_{\delta\text{είγματος}}$$

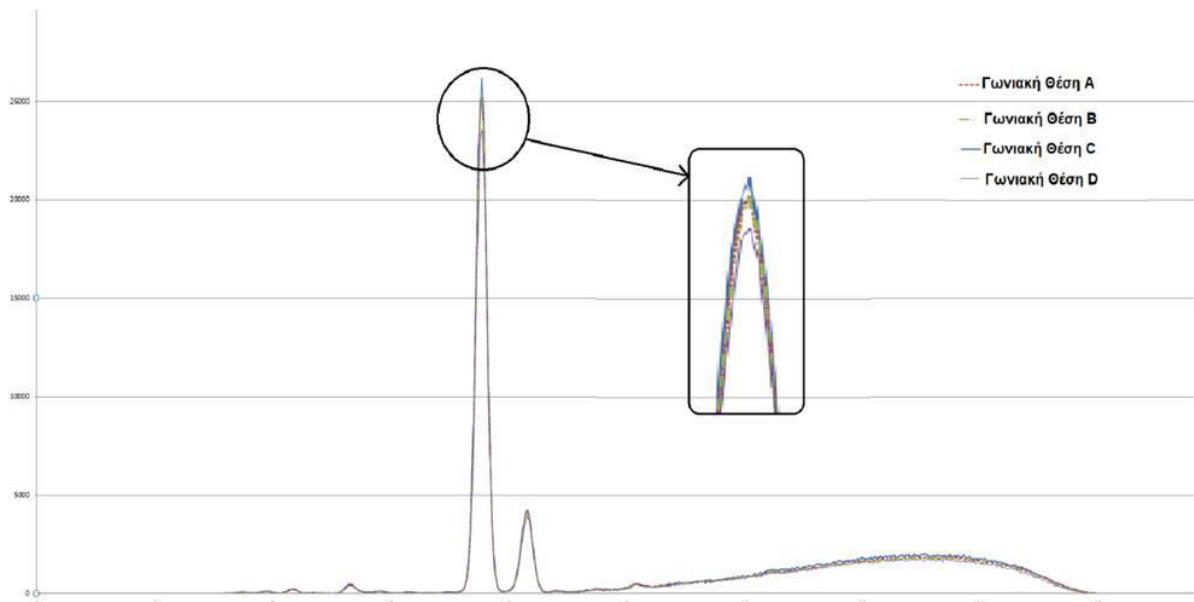
Όπου

- $C_{\delta\text{είγματος}}$ η συγκέντρωση ενός στοιχείου στο δείγμα, όπως προκύπτει από την ανάλυση του bAXIL FP
- $m_{\delta\text{είγματος,ολικη}}$ η συνολική μάζα του δείγματος, όπως προκύπτει από την άθροιση όλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν
- $m_{\text{ιπτάμενης τέφρας}}$ η μάζα της ιπτάμενης τέφρας που προστέθηκε στο δείγμα
- $C_{\text{τέφρας}}$ το τελικό αποτέλεσμα συγκέντρωσης ενός στοιχείου στην ιπτάμενη τέφρα που αναλύεται

6.10 Πειράματα επαναληψιμότητας για δείγματα ιπτάμενης τέφρας

Κατά την ποιοτική ανάλυση των ληφθέντων φασμάτων παρατηρήθηκε κύμανση στην επιφάνεια των φωτοκορυφών κατά την ανάλυση του ίδιου δείγματος κάτω από ίδιες πειραματικές συνθήκες (βλ. παρ. 6.4) και έγινε σημαντική προσπάθεια εύρεσης της αιτίας που την προκαλεί. Μια αρχική υπόθεση ήταν η απόδοση αυτής της διαφοράς στη θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων X, καθώς υπήρχε η σκέψη πως μπορεί η απόδοση της μηχανής ακτίνων-x και κατά συνέπεια η δέσμη ακτίνων-x να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 6.5 ο παράγων αυτός δεν ευθύνεται για την κύμανση στην επιφάνεια των φωτοκορυφών.

Όπως αναφέρθηκε στην παρ. 6.4 εξετάστηκε και ο παράγοντας ανομοιογένεια του παρασκευασμένου δείγματος είτε αυτό προήλθε από σύντηξη είτε από πρέσα με ανάλυση του ίδιου δείγματος τοποθετημένο σε 4 διαφορετικές θέσεις (στραμμένο κατά 90° βλ. σχήμα 6.1). Φάνηκε ότι υπάρχει εμφανής διαφορά στις επιφάνειες των φωτοκορυφών για αναλύσεις στις διαφορετικές θέσεις (βλ. σχήμα 6.7 όπου φαίνεται διαφορά στην φωτοκορυφή Fe).



Σχήμα 6.7 Λεπτομέρεια φάσματος (σενάριο 15kV) δείγματος Ιπτάμενης τέφρας 1633 β NIST παρασκευασμένο με σύντηξη για 4 γωνιακές θέσεις

Με την ολοκλήρωση των ποσοτικών αναλύσεων των φασμάτων προσδιορίζεται πλέον– συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις που υπολογίζονται κάθε φορά- η διαφορά και συνεπώς και η αβεβαιότητα που εισάγεται λόγω ανομοιογένειας των δειγμάτων που ακτινοβολούνται. Στους πίνακες 6.7α,β και 6.8α,β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση δύο δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας 1633 β NIST τα οποία έχουν παρασκευαστεί με τις δύο διαφορετικές τεχνικές παρασκευής δειγμάτων. Το σενάριο ακτινοβόλησης που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων ήταν αυτό των 15 kV και 35kV.

Πίνακας 6.7α Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος σύντηξης (KCNFA1) ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST για 4 γωνιακές θέσεις για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

NIST 1633b- Σύντηξη			Συγκέντρωση [ppm]						
Σενάριο 15kV	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T.	±	Τυπική απόκλιση
	2	K	24440	24440	25067	23744	24423	±	5.75%
		Ca	13369	12603	12812	12255	12760	±	9.50%
	2	Ti	8565	8147	8634	8425	8443	±	6.63%
		Cr	180	193	198	221	198	±	22.48%
		Mn	29	23	91	3	36	±	271.39%
		Fe	71023	66636	66010	62946	66654	±	12.98%

Πίνακας 6.7β Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος σύντηξης (KCNFA1) ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST για 4 γωνιακές θέσεις για σενάριο ακτινοβόλησης στα 35 kV

NIST 1633b με σύντηξη			Συγκέντρωση [ppm]						
Σενάριο 35kV	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T.	±	Τυπική απόκλιση
	1	Ni	81.5	54.0	96.8	50.1	71	±	27.46%
		Cu	124.6	82.2	82.9	81.5	93	±	19.83%
	2	Zn	177.6	123.2	130.9	142.7	144	±	14.48%
		Ga	33.3	27.4	19.9	32.2	28	±	18.69%
		As	96.8	79.4	78.0	80.8	84	±	9.08%
		Rb	77.3	60.6	59.0	65.5	66	±	10.89%
	3	Sr	1176.8	947.0	933.0	988.8	1011	±	9.66%

Πίνακας 6.8α Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος πρέσας (CNFA23) υπτάμενης τέφρας 1633β NIST για 4 γωνιακές θέσεις για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

NIST 1633b με πρέσα			Συγκέντρωση [ppm]						
Σενάριο 15kV	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T.	±	Τυπική απόκλιση
	1	K	28838	24355	25551	26597	26335	±	8.78%
		Ca	14464	13059	13941	14016	13870	±	11.01%
	2	Ti	7381	6186	6634	7008	6802	±	9.54%
		Cr	161	182	164	182	173	±	16.98%
		Mn	32	57	49	89	57	±	108.47%
		Fe	56033	47516	51998	54538	52521	±	18.45%

Πίνακας 6.8β Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος πρέσας (CNFA23) υπτάμενης τέφρας 1633β NIST για 4 γωνιακές θέσεις για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

NIST 1633b με πρέσα			Συγκέντρωση [ppm]						
Σενάριο 35kV	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T.	±	Τυπική απόκλιση
	1	Ni	95.0	120.1	67.2	126.5	102	±	22.87%
	2	Cu	102.5	99.7	65.9	124.5	98	±	21.34%
		Zn	152.4	144.9	101.0	179.0	144	±	19.43%
		Ga	42.4	36.2	30.6	56.8	42	±	23.56%
		As	36.9	114.6	94.4	118.5	91	±	35.79%
	3	Rb	95.2	111.9	87.4	110.7	101	±	10.26%
		Sr	744.1	845.7	650.0	865.6	776	±	11.12%

Όπως προκύπτει από την σύγκριση των ποσοτικών αναλύσεων της Ιπτάμενης τέφρας NIST 1633b εκτιμάται τυπική απόκλιση που κυμαίνεται από 6% έως 13% ανάλογα με το στοιχείο για το δείγμα σύντηξης (εκτός από την περίπτωση του Cr που ανεβαίνει στο 23%) και από 9% έως 19% ανάλογα με το στοιχείο για το δείγμα πρέσας. Ο υπολογισμός του Mn δεν λαμβάνεται υπόψη και στις δύο περιπτώσεις δειγμάτων καθώς λόγω χαμηλής συγκέντρωσης Mn και πολύ υψηλής συγκέντρωσης

Fe η εκτίμηση της επιφάνειας φωτοκορυφής που αντιστοιχεί στο Mn κρίνεται πολύ επισφαλής (K_{α} Fe: 6.404 keV, K_{β} Mn: 6.490 keV).

Αντίστοιχα με τις περιπτώσεις των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST έγινε η ανάλυση φασμάτων 4 γωνιακών θέσεων και για την περίπτωση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, τόσο για τα δείγματα πρέσας (βλ. Πίνακες 6.9α,β) όσο και για αυτά της σύντηξης (βλ. Πίνακας 6.10), Στην περίπτωση των δειγμάτων σύντηξης λήφθηκαν φάσματα τοποθετώντας το δείγμα και από τις δύο του πλευρές εναλλάξ προς την έξοδο των ακτίνων-x, βλ. Πίνακας 6.10.

Τελικά αποφασίστηκε πως η βέλτιστη πλευρά τοποθέτησης στη διάταξη XRF είναι αυτή με τη μικρότερη διάμετρο από τις δύο, η οποία λαμβάνει πάντοτε ίδια μορφή καθώς έρχεται σε επαφή με τον πάτο του καλουπιού κατά τη σύντηξη. Αντίθετα, η πλευρά με την μεγαλύτερη διάμετρο μπορεί να σχηματιστεί ανομοιόμορφα κατά τη στερεοποίηση του τήγματος, και κατά την τοποθέτηση του στη διάταξη XRF να μεταβάλλεται ελαφρώς η γωνία πρόσπτωσης της διεγείρουσας ακτινοβολίας ανάμεσα στις διάφορες γωνιακές θέσεις, κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό.

Πίνακας 6.9α Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος πρέσας ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε 4 διαφορετικές γωνιακές θέσεις για σενάριο 15kV

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης -με πρέσα			Συγκέντρωση [ppm]					
	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T.	± Τυπική απόκλιση
Σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV	1	K	26799	23280	23821	21250	23787	± 8.35%
		Ca	122625	104894	108413	94743	107669	± 9.28%
	2	Ti	3275	2937	2829	2531	2893	± 9.20%
		Cr	176	122	175	164	159	± 13.80%
		Mn	189	152	179	161	170	± 8.68%
		Fe	31942	28152	29235	25851	28795	± 7.60%

Πίνακας 6.9β Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος πρέσας ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε 4 διαφορετικές γωνιακές θέσεις για σενάριο 35kV

Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης -με πρέσα			Συγκέντρωση [ppm]				
	R.O.I.	Στοιχείο	A	B	C	D	M.T. ± Τυπική απόκλιση
Σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV	1	Ni	158.4	159.7	136.7	123.3	145 ± 10.57%
	2	Cu	72.7	77.6	66.3	50.9	67 ± 15.02%
		Zn	44.9	47.0	47.6	45.2	46 ± 2.48%
		Ga	13.5	13.1	14.5	10.9	13 ± 10.03%
		As	11.9	11.5	10.7	12.4	12 ± 5.49%
	3	Rb	63.6	66.7	60.8	58.2	62 ± 5.10%
		Sr	454.8	488.6	445.3	448.0	459 ± 3.78%

Όπως προκύπτει από την σύγκριση των ποσοτικών αναλύσεων για το δείγμα πρέσας Ιπτάμενη τέφρας Μεγαλόπολης, εκτιμάται τυπική απόκλιση που κυμαίνεται από 3% έως 15% ανάλογα με το στοιχείο για το δείγμα πρέσας.

Πίνακας 6.10 Αποτελέσματα ανάλυσης δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε διαφορετικές θέσεις

Ιπτάμενη Μεγαλόπολης - με σύντηξη			Τέφρα								Συγκέντρωση [ppm]		
	R.O.I.	Στοιχείο	A (Κάτω)	A (Άνω)	C (Κάτω)	C (Άνω)	B (Άνω)	D (Άνω)	M.T.	±	Τυπική απόκλιση		
Σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV		K		32712.8		30730.5	30884.8	31030.4	31340	±	2.55%		
		Ca		133953.2		102326.1	135855.1	121745.0	123470	±	10.82%		
		Ti		6972.6		5917.3	7635.9	6481.2	6752	±	9.37%		
		Cr		369.4		255.0	337.3	293.5	314	±	13.82%		
		Mn		346.2		320.4	346.7	303.2	329	±	5.58%		
		Fe		60843.0		60153.4	64043.2	61723.4	61691	±	2.38%		
	Σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV	Ni	259.3	108.0	69.6	239.8	127.0	92.2	149	±	48.98%		
		Cu	28.9	54.3	26.1	24.6	47.6	48.6	38	±	31.43%		
		Zn	36.0	51.0	30.9	45.5	48.7	46.5	43	±	16.64%		
		Ga	11.8	10.7	4.7	9.9	8.3	13.2	10	±	27.70%		
		As	5.0	8.7	4.5	5.4	9.0	10.6	7	±	32.42%		
		Rb	23.1	27.0	20.6	24.2	30.9	30.4	26	±	14.51%		
		Sr	361.5	447.4	346.2	391.0	465.8	461.6	412	±	11.69%		

Όπως προκύπτει από την σύγκριση των ποσοτικών αναλύσεων για το δείγμα σύντηξης Ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης εκτιμάται τυπική απόκλιση που κυμαίνεται από 6% έως 17% ανάλογα με το στοιχείο για το δείγμα σύντηξης (εκτός από τα στοιχεία Ni, Cu, Ga, As που η τυπική απόκλιση παρουσιάζει υψηλές τιμές, γεγονός που αποδίδεται στην πολύ χαμηλή συγκέντρωσή τους στο δείγμα σύντηξης (λόγω της μικρής ποσότητας στερεάς ουσίας που προστίθεται στη σύντηξη)).

Η τυπική απόκλιση που καταγράφεται στους Πίνακες 6.8,-6.9,6.10 αυτούς θα συμπεριληφθεί στην εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων τέφρας με XRF.

Σε αυτό το σημείο μπορούν να βγουν συμπεράσματα για τα σενάρια ακτινοβόλησης και τα στοιχεία που προσδιορίζονται σε κάθε ένα από αυτά. Τα σενάρια για τα οποία έχουν συλλεχθεί τα φάσματα για τα δείγματα σύντηξης και πρέσας είναι των 15kV, 25kV, 35kV και 50kV :

- Το σενάριο ακτινοβόλησης των 50 keV δεν φάνηκε να χρησιμεύει ιδιαίτερως, καθώς η μόνη πληροφορία που δίνει είναι η ανίχνευση του Ba στο δείγμα και για αυτό δεν έγιναν σε αυτό αρκετές αναλύσεις.
- Το σενάριο των 15 kV για τα χημικά στοιχεία τα οποία εκπέμπουν τις χαρακτηριστικές σε χαμηλές ενέργειες, από 3 έως 7 keV περίπου.
- Τα στοιχεία που εκπέμπουν σε ενέργειες από 7 έως 15 keV δημιουργησαν έναν προβληματισμό, καθώς τόσο το σενάριο των 25 keV όσο και το σενάριο των 35 keV παρέχουν φάσματα στα οποία τα στοιχεία αυτά ανιχνεύονται ικανοποιητικά. Σημειώνεται ότι το σενάριο των 35kV με φίλτρο Mo, δεν ήταν διαθέσιμο σε προηγούμενες Δ.Ε.

Επειδή αυτή η ενεργειακή περιοχή, ενδιαφέρει ιδιαίτερα τις αναλύσεις καθώς περιέχει τον μεγαλύτερο αριθμό χημικών στοιχείων που ανιχνεύονται στα δείγματα του ΕΠΤ-ΕΜΠ, επιλέχθηκε να γίνουν πειράματα με τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας 1633b NIST σύντηξης (KCNFA1) και πρέσας (CNFA23) με τα δύο αυτά σενάρια ακτινοβόλησης, και να συγκριθούν τα αποτελέσματα για τα στοιχεία που ανιχνεύονται με τις τιμές του πιστοποιητικού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.11.

Πίνακας 6.11 Σύγκριση ποσοτικών αποτελεσμάτων σεναρίων ακτινοβόλησης 25 και 35 kV

	Στοιχείο	Ανάλυση Δ.Ε. (ppm)	Συγκέντρωση NIST (ppm)	Απόκλιση (%)
Σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV	Cu	124.6	112.8	10.5
	Zn	177.6	210.0	-15.4
	As	96.8	136.2	-28.9
	Rb	77.3	140.0	-45.3
	Sr	1176.8	1041.0	13.0
Σενάριο ακτινοβόλησης 25 kV	Cu	93.30	112.8	-17.3
	Zn	173.38	210.0	7.8
	As	121.16	136.2	-10.5
	Rb	79.38	140.0	-43.3
	Sr	710.23	1041.0	-31.8

Τα παραπάνω αποτελέσματα έδειξαν πως και τα δύο σενάρια παρουσιάζουν αποκλίσεις από τις τιμές του πιστοποιητικού οι οποίες είναι ιδιαίτερα αυξημένες για τα στοιχεία με χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιλέχθηκε στη συνέχεια να ακολουθηθεί το σενάριο των 35kV με 4 φίλτρα Mo, γιατί παρουσιάζει μικρότερες αποκλίσεις για τα κύρια στοιχεία Cu, Zn, Sr.

6.11 Επίδραση της χρήσης ‘δειγμάτων υποστρώματος’ (blanks) στις αναλύσεις δειγμάτων Ιπτάμενης τέφρας με XRF

Ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για τη διαπίστωση της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων του λογισμικού στην ακρίβεια των τελικών αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης ήταν η χρήση δειγμάτων της πιστοποιημένης ιπτάμενης τέφρας 1633b NIST. Η ύπαρξη των δειγμάτων σύντηξης και πρέσας της ιπτάμενης τέφρας NIST έπαιξε σημαντικό ρόλο στην βελτίωση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης με το bAXIL FP.

Έτσι, η χρήση του δείγματος 1633b του NIST βοήθησε να διερευνηθεί κατά πόσο η εισαγωγή ‘δειγμάτων υποστρώματος’ (blanks) στο πρόγραμμα bAXIL FP βελτιώνει τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων στα προς ανάλυση δείγματα. Στην παράγραφο 4.4.8

περιγράφηκε ο σκοπός και η διαδικασία της παρασκευής ενός «κενού» δείγματος, ενός δείγματος δηλαδή που περιέχει μόνο βορικά άλατα, με σκοπό τον καλύτερο προσδιορισμό του υποστρώματος που υπάρχει στα φάσματα που λαμβάνονται. Για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας αυτής της ενέργειας έγιναν κάποια πειράματα, στα οποία συγκρίνονται τα αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης με το bAXIL της τέφρας 1633b NIST με τις τιμές του πιστοποιητικού της σε δύο περιπτώσεις με τη χρήση δείγματος υποστρώματος και χωρίς αυτό. Οι διαφορές % των υπολογιζόμενων τιμών με τις τιμές του πιστοποιητικού με τους δύο τρόπους υπολογισμού καταγράφονται στον πίνακα 6.12.

Πίνακας 6.12 Αποτελέσματα ανάλυσης με και χωρίς χρήση δείγματος υποστρώματος

Διαφορά (%) με τις πιστοποιημένες τιμές NIST 1633b		
Στοιχείο	χωρίς χρήση δείγματος υποστρώματος	Με χρήση δείγματος υποστρώματος
K	25.3	25.3
Ca	-11.5	-11.5
Ti	8.3	8.3
Cr	-9.0	-9.0
Mn	-78.3	-78.3
Fe	-8.7	-8.7
Ni	-32.4	-1.3
Cu	-49.7	10.5
Zn	-37.3	-15.4
As	-65.6	-28.9
Rb	-45.3	-45.3
Sr	13.0	13.0

Όπως φαίνεται και στον πινάκα 6.12, η χρήση δείγματος υποστρώματος έχει θετική επίδραση στα αποτελέσματα, καθώς σε πολλές περιπτώσεις μείωσε τη διαφορά των αποτελεσμάτων της ανάλυσης με τα γνωστά στοιχεία του πιστοποιητικού, ενώ σε καμία περίπτωση δεν επηρέασε αρνητικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Έτσι, επιλέχθηκε να γίνεται πάντοτε χρήση του δείγματος υποστρώματος στη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων, με την εντολή ‘Εισαγωγή blank’ όπου καταγράφεται η σύστασή του. Και το φάσμα του ‘blank’ δείγματος πρέπει να έχει ληφθεί με το ίδιο ‘Template’ με τα άγνωστα δείγματα για την ανάλυση των οποίων θα χρησιμοποιηθεί.

Οι αναφορές (reports) των αναλύσεων που περιέχουν τα αποτελέσματα που χρησιμοποιήθηκαν στους πίνακες των παρ. 6.10 και 6.11 βρίσκονται στο Παράρτημα E.

6.12 Εκτίμηση συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων

Για τον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων, θεωρήθηκαν οι παρακάτω πηγές αβεβαιότητας, κατά τη διαδικασία προετοιμασίας και ανάλυσης του δείγματος.

- Αβεβαιότητα επαναληψιμότητας (ίδιο δείγμα στραμένο σε 4 θέσεις).
- Αβεβαιότητα αβεβαιότητα επιφάνειας της φωτοκορυφής που υπολογίζει το bAXIL.
- Αβεβαιότητα ζύγισης των δειγμάτων.
- Αβεβαιότητα καθαρότητας των υλικών σύντηξης.

Η συνολική αβεβαιότητα προκύπτει ως η συνισταμένη όλων των παραπάνω μερικών αβεβαιοτήτων.

Για την πρώτη από τις παραπάνω πηγές αβεβαιότητας λήφθηκε η αβεβαιότητα που εισάγεται από την κύμανση της επιφάνειας των φωτοκορυφών που παρατηρήθηκε όταν ένα πείραμα επαναλαμβάνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες τοποθετώντας το δείγμα σε διαφορετικές γωνιακές θέσεις (και μάλλον οφείλεται σε ανομοιογένεια των δειγμάτων). Η κύμανση αυτή περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 6.2.3.2. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε η σχετική αβεβαιότητα (%) σε επίπεδο 3σ.

Η δεύτερη από τις παραπάνω πηγές αβεβαιότητας εισήχθη, προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων του ποσοτικού προσδιορισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας, που δίνει το πρόγραμμα bAXIL στην αναφορά των αποτελεσμάτων ανάλυσης (Report) ως απόλυτη αβεβαιότητα σε επίπεδο σημαντικότητας 3σ. Η αβεβαιότητα αυτή προέρχεται κυρίως από την αβεβαιότητα εκτίμησης της επιφάνειας της αντίστοιχης φωτοκορυφής γιατί το τελικό αποτέλεσμα που μας δίνει το bAXIL FP δεν συνοδεύεται από αβεβαιότητα. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων υπολογίσθηκε η σχετική αβεβαιότητα (%) σε επίπεδο 3σ. Επειδή όμως όπως αναφέρθηκε λήφθηκαν τέσσερα τουλάχιστον φάσματα για το ίδιο δείγμα και σενάριο (ένα για κάθε γωνιακή θέση τοποθέτησης του δείγματος), υπολογίζεται η εσωτερική και εξωτερική αβεβαιότητα της τυχαίας κύμανσης και ως αβεβαιότητα λόγω τυχαίας κύμανσης θεωρούμε τη μεγαλύτερη των δύο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[21].

Για την εκτίμηση της τρίτης πηγής αβεβαιότητας που είναι η αβεβαιότητα λόγω της ζύγισης, λήφθηκε υπόψη η αβεβαιότητα στη ζύγιση των συστατικών του αναλυόμενου δείγματος. Η εκτίμηση των αβεβαιοτήτων λόγω ζύγισης βασίζεται στο ότι ο ηλεκτρονικός ζυγός του ΕΠΤ-ΕΜΠ ζυγίζει με ακρίβεια δεκάκοις χλιοστό του gr. Έτσι, η απόκλιση στη ζύγιση είναι 0.0001gr. Οπότε η αβεβαιότητα πχ. στη ζύγιση του δείγματος πρέσας ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST είναι:

$$\sigma_{\text{ζύγισης}} [\%] = \frac{0.0001}{m_{\text{δείγματος}}} \cdot 100 \% = \frac{0.0001}{8.9410} \cdot 100 \% = 0.0011 \%$$

Όπως φαίνεται, η αβεβαιότητα λόγω της ζύγισης αποτελεί πολύ μικρή συνιστώσα της συνολικής αβεβαιότητας, κάτι που επιτρέπει την παραδοχή ότι η αβεβαιότητα στη ζύγιση των συστατικών δειγμάτων (πρότυπων, πιστοποιημένων και άγνωστων) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. (όπως και σε προηγούμενες) μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σχέση με τις άλλες πηγές αβεβαιότητας. Η μόνη αβεβαιότητα ζύγισης που θα ληφθεί υπόψη είναι η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης του τελικού καθαρού δείγματος-συνολική μάζα δείγματος.

Επίσης, αμελητέα θεωρήθηκε η αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των συστατικών των δειγμάτων καθώς η αβεβαιότητα που εισάγει αποτελεί πολύ μικρή συνιστώσα της συνολικής αβεβαιότητας πχ. τα υλικά της σύντηξης είναι καθαρότητας >99.99%.

Η συνολική αβεβαιότητα τελικά υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma_{\text{συνολική}} = \sqrt{\sigma_{\text{κύμανσης}}^2 + \sigma_{\text{φωτοκορυφής}}^2 + \sigma_{\text{ζύγισης}}^2}$$

Στους πίνακες 6.13α,β,γ,δ παρουσιάζονται οι τρείς αυτές συνιστώσες αβεβαιότητας καθώς και η συνολική αβεβαιότητα των τιμών συγκέντρωσης για τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας προερχόμενα από σύντηξη και από πρέσα. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν τόσο για δείγματα ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST, γνωστής σύστασης όσο και για δείγματα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, άγνωστης σύστασης.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στους πίνακες αυτούς, φαίνεται πως η ανάλυση δειγμάτων σύντηξης εισάγει μικρότερη αβεβαιότητα για στοιχεία χαμηλού μαζικού αριθμού (έως και τον Fe), ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία είναι δύσκολο να εξαχθεί συμπέρασμα, καθώς εμφανίζονται κυμαινόμενα και παραπλήσια σε τάξη μεγέθους αποτελέσματα συνολικής αβεβαιότητας με τα δείγματα από πρέσα. Στην περίπτωση του Mn, όπως είχε αναφερθεί και προηγουμένως φαίνεται ξεκάθαρα ότι η φωτοκορυφή του δεν σχηματίζεται σωστά (αβεβαιότητα φωτοκορυφής 42%) λόγω της πολύ έντονης φωτοκορυφής του Fe και συνεπώς η εκτίμηση της συγκέντρωσής του δεν φαίνεται αξιόπιστη. Το γεγονός αυτό δημιουργεί προβληματισμό και για την εκτίμηση της επιφάνειας φωτοκορυφής του Fe.

Με τον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας ολοκληρώθηκε η ποσοτική ανάλυση των ιπτάμενων τεφρών Μεγαλόπολης και 1633b NIST με XRF και το πρόγραμμα bAXIL FP.

Πίνακας 6.18α Υπολογισμός συνολικής αβεβαιότητας συγκέντρωσης δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (KCNFA1)

Στοιχείο	Αβεβαιότητα τυχαίας κύμανσης	Αβεβαιότητα ζύγισης	Αβεβαιότητα φωτοκορυφής	Συνολική αβεβαιότητα
K	1.92%	0.0033%	8.09%	8.32%
Ca	3.17%	0.0033%	3.68%	4.86%
Ti	2.21%	0.0033%	2.05%	6.94%
Cr	7.49%	0.0033%	9.59%	24.44%
Mn	90.46%	0.0033%	41.79%	274.59%
Fe	4.33%	0.0033%	7.47%	8.63%
Ni	27.46%	0.0033%	25.45%	27.46%
Cu	19.83%	0.0033%	12.85%	19.83%
Zn	14.48%	0.0033%	7.75%	14.48%
Ga	18.69%	0.0033%	21.26%	18.69%
As	9.08%	0.0033%	5.41%	9.08%
Rb	10.89%	0.0033%	8.83%	14.02%
Sr	28.97%	0.0033%	8.90%	30.30%

Πίνακας 6.18β Υπολογισμός συνολικής αβεβαιότητας των συγκεντρώσεων δείγματος πρέσας ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (CNFA23)

Στοιχείο	Αβεβαιότητα τυχαίας κύμανσης	Αβεβαιότητα ζύγισης	Αβεβαιότητα φωτοκορυφής	Συνολική αβεβαιότητα
K	6.26%	0.0024%	8.21%	10.32%
Ca	3.67%	0.0024%	3.41%	5.01%
Ti	6.51%	0.0024%	1.41%	19.60%
Cr	5.66%	0.0024%	7.52%	18.57%
Mn	36.16%	0.0024%	43.59%	116.90%
Fe	6.15%	0.0024%	0.31%	18.45%
Ni	21.34%	0.0024%	10.90%	25.34%
Cu	19.43%	0.0024%	6.55%	22.32%
Zn	23.56%	0.0024%	4.50%	19.95%
Ga	35.79%	0.0024%	9.19%	25.29%
As	21.34%	0.0024%	3.15%	35.93%
Rb	10.26%	0.0024%	4.93%	11.38%
Sr	11.12%	0.0024%	8.70%	14.11%

Πίνακας 6.18γ. Υπολογισμός συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (KCMFA14)

Λείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (KCMF14)	Στοιχείο	Αβεβαιότητα τυχαίας κύμανσης	Αβεβαιότητα ζύγισης	Αβεβαιότητα φωτοκορυφής	Συνολική αβεβαιότητα
	K	2.55%	0.0030%	4.84%	5.47%
	Ca	10.82%	0.0030%	1.15%	10.88%
	Ti	9.37%	0.0030%	2.28%	9.64%
	Cr	13.82%	0.0030%	5.78%	14.98%
	Mn	5.58%	0.0030%	9.61%	11.11%
	Fe	2.38%	0.0030%	0.41%	2.41%
	Ni	48.98%	0.0030%	7.48%	49.55%
	Cu	31.43%		9.51%	32.83%
	Zn	16.64%	0.0030%	7.61%	18.30%
	Ga	27.70%	0.0030%	29.92%	40.77%
	As	32.42%	0.0030%	14.71%	35.60%
	Rb	14.51%	0.0030%	3.73%	14.98%
	Sr	11.69%	0.0030%	0.97%	11.73%

Πίνακας 6.18δ. Υπολογισμός συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων δείγματος πρέσας ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (CMF7)

Λείγμα πρέσας ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (CMF7)	Στοιχείο	Αβεβαιότητα τυχαίας κύμανσης	Αβεβαιότητα ζύγισης	Αβεβαιότητα φωτοκορυφής	Συνολική αβεβαιότητα
	K	8.35%	0.0032%	3.28%	8.97%
	Ca	9.28%	0.0032%	0.93%	9.32%
	Ti	9.20%	0.0032%	1.99%	9.41%
	Cr	13.80%	0.0032%	6.97%	15.46%
	Mn	8.68%	0.0032%	9.30%	12.72%
	Fe	7.60%	0.0032%	0.40%	7.61%
	Ni	10.57%	0.0032%	7.20%	12.79%
	Cu	15.02%	0.0032%	8.52%	17.27%
	Zn	2.48%	0.0032%	8.22%	8.59%
	Ga	10.03%	0.0032%	18.45%	21.00%
	As	5.49%	0.0032%	11.90%	13.11%
	Rb	5.10%	0.0032%	3.39%	6.13%
	Sr	3.78%	0.0032%	0.96%	3.90%

6.13 Βήματα για την ποσοτική ανάλυση δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με το bAXIL FP

Ανακεφαλαιώνοντας, παρακάτω παρουσιάζονται τα βήματα της διαδικασίας ποσοτικής ανάλυσης άγνωστου δείγματος χρησιμοποιώντας το λογισμικό bAXIL:

1. Επιλογή του φάσματος ακτίνων-x που επιθυμούμε να αναλύσουμε, βάση του δείγματος και του σεναρίου ακτινοβόλησης που χρησιμοποιήθηκε.
2. Προσδιορισμός R.O.I. και ποιοτική ανάλυση με το bAXIL: προσδιορισμός και προσαρμογή των φωτοκορυφών με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο.
3. Αποθήκευση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης σε αρχείο μορφής *.axml.
4. Άνοιγμα του προγράμματος bAXIL FP και προσθήκη των διαθέσιμων φασμάτων πρότυπων δειγμάτων που έχουν αναλυθεί με το ίδιο ‘Template’ και το ίδιο σενάριο ακτινοβόλησης με αυτό του αγνώστου φάσματος.
5. Καθορισμός της σύστασης των πρότυπων δειγμάτων και αποθήκευση στο λογισμικό bAXIL FP στην σελίδα «Known Composition».
6. Προσθήκη του αρχείου τύπου *.axml του αγνώστου δείγματος που αναλύθηκε στο βήμα 2.
7. Καθορισμός της σύστασης γνωστών συστατικών του αγνώστου δείγματος (βορικά άλατα, συνδετικό υλικό κα.) και αποθήκευση στο λογισμικό bAXIL FP στην σελίδα «Known Composition».
8. Έλεγχος ότι το πεδίο «Normalize concentration to 100%» στη σελίδα «Exp. Cond.» του παραθύρου του αγνώστου δείγματος δεν έχει επιλεγεί.
9. Λήψη των αποτελεσμάτων-συγκεντρώσεων της ποσοτικής ανάλυσης του άγνωστου δείγματος (Calculated Composition) από τη σελίδα «Report».
10. Αναγωγή των υπολογισμένων συγκεντρώσεων στο δείγμα $C_{\text{δείγματος}}$ στη μάζα της ιπτάμενης τέφρας $C_{\text{τέφρας}}$ με τη σχέση:

$$C_{\text{τέφρας}} = \frac{m_{\text{δείγματος, ολικη}}}{m_{\text{ιπτάμενης τέφρας}}} \cdot C_{\text{δείγματος}}$$

11. Υπολογισμός των επιμέρους αβεβαιοτήτων και της συνολικής αβεβαιότητας για κάθε μία από τις τελικές συγκεντρώσεις στην τέφρα και παρουσίαση των τελικών αποτελεσμάτων με τις αβεβαιότητές που τα συνοδεύουν.

Ακολουθώντας τα παραπάνω βήματα μπορεί κανείς, ξεκινώντας από ένα αρχείο φάσματος ακτίνων-x, όπως αυτό λαμβάνεται από την ανιχνευτική διάταξη φθορισμού ακτίνων X του ΕΠΤ – ΕΜΠ να καταλήξει σε τελικά αποτελέσματα σχετικά με την ποσοτική σύσταση της ουσίας που αναλύεται κάθε φορά.

6.14 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ποσοτικής ανάλυσης

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης της παρούσας Δ.Ε. με το πρόγραμμα bAXIL FP και γενικά της όλης διαδικασίας (παρασκευή προτύπων και άγνωστων δειγμάτων με σύντηξη ή με πρέσα, ανιχνευτική διάταξη XRF κα) συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST με τις τιμές του πιστοποιητικού NIST για τα ίδια στοιχεία. Για τη σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν τα κριτήρια U – Test και Z – Test που αποτελούν έναν απλό οδηγό για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης.

Το κριτήριο αξιολόγησης U – Test χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενη Δ.Ε.^[1], στα πλαίσια άσκησης διαβαθμονόμησης του ΔΟΑΕ. Στην παρούσα Δ.Ε. με τη μέθοδο αυτή συγκρίνονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού με τις πιστοποιημένες τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που λαμβάνονται από το πιστοποιητικό της ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST. Για την αξιολόγηση υπολογίζεται ο συντελεστής (U-score) με την παρακάτω σχέση:

$$U - score = \frac{|C_{πιστοπ.} - C_{ανάλ.}|}{\sqrt{Unc_{πιστοπ.}^2 + Unc_{ανάλ.}^2}}$$

Οπού C η συγκέντρωση του στοιχείου και Unc η αβεβαιότητα.

Σύμφωνα με τα κριτήρια του ΔΟΑΕ για την αξιολόγηση ασκήσεων διαβαθμονόμησης η τιμή του U-score, ερμηνεύεται κατά τον ακόλουθο τρόπο:

- $U < 1.64$ Η υπολογισμένη τιμή δεν διαφέρει από την τιμή αναφοράς
- $1.95 > U > 1.64$ Η υπολογισμένη τιμή πιθανώς δεν διαφέρει από την τιμή αναφοράς.
- $2.58 > U > 1.95$ Δεν είναι βέβαιο κατά πόσο διαφέρουν τα αποτελέσματα.
- $3.29 > U > 2.58$ Η υπολογισμένη τιμή πιθανώς να διαφέρει από την τιμή αναφοράς.
- $U > 3.29$ Η υπολογισμένη τιμή διαφέρει από την τιμή αναφοράς.

Το κριτήριο αξιολόγησης Z – Test είχε και αυτό χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενη Δ.Ε.^[1], στο πλαίσια άσκησης διαβαθμονόμησης που διοργάνωσε ο ΔΟΑΕ. Όπως και στην περίπτωση του U – Test η μέθοδος αυτή έχει ως στόχο τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του ποσοτικού προσδιορισμού με τις πιστοποιημένες τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που λαμβάνονται από το πιστοποιητικό της ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST. Η σύγκριση αυτή επιτυγχάνεται μέσω του υπολογισμού του συντελεστή Z – score, ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$Z - score = \frac{|C_{πιστοπ.} - C_{ανάλ.}|}{Unc \cdot \kappa}$$

Όπου C η συγκέντρωση του στοιχείου και Unc η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.

Σε αντίθεση με το U-score όμως, η μέθοδος Z-score αυτή απαιτεί την χρήση ενός αυθαίρετου συντελεστή κ, ο οποίος ονομάζεται *coverage factor* και σαν στόχο έχει τον ορισμό ενός συγκεκριμένου επιπέδου αυστηρότητας με βάση τα χαρακτηριστικά της ανιχνευτικής διάταξης. Για τη διάταξη XRF που διαθέτει το ΕΠΤ – ΕΜΠ και το επίπεδο των αναλύσεων που έγιναν κατά τη διάρκεια της Δ.Ε. θα πρέπει τα αποτελέσματα να αξιολογηθούν σε επίπεδο αβεβαιότητας $\kappa = 1.5$ σύμφωνα και με προηγούμενη Δ.Ε. [1]. Η τιμή του Z-score, που υπολογίζεται για κάθε στοιχείου που ανιχνεύεται ερμηνεύεται κατά τον ακόλουθο τρόπο:

- $Z - score \leq 2$ Το αποτέλεσμα της ανάλυσης θεωρείται ικανοποιητικό.
- $2 > Z - score > 3$ Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι αμφισβητούμενο.
- $Z - score \geq 3$ Το αποτέλεσμα της ανάλυσης θεωρείται μη ικανοποιητικό.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών των συντελεστών U – score και Z – score για τις αναλύσεις της ιπτάμενης τέφρας 1633b NIST καταγράφονται στους πίνακες 6.19α και 6.19β. Αξιολογώντας τις τιμές των δύο συντελεστών για κάθε χημικό στοιχείο από τα 13 που ανιχνεύθηκαν με τα κριτήρια που προαναφέρθηκαν για τα U – score και Z – score προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Πάνω από τα μισά στοιχεία προσδιορίζονται ικανοποιητικά στα δείγματα και των δύο μεθόδων παρασκευής. Για τα δείγματα σύντηξης αυτά είναι: Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr. Για τα δείγματα πρέσας είναι: Ca, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As.
- Εντύπωση προκαλεί ότι και για τις δύο μεθόδους παρασκευής δειγμάτων δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Fe, παρόλο που η υπήρχε μεγάλη συγκέντρωση στην τέφρα 1633b NIST. Η μεγάλη αβεβαιότητα στον υπολογισμό της φωτοκορυφής που οφείλεται στην Kβ του Mn (για το οποίο δεν εισήχθησαν στο bAXIL FP αναλύσεις πρότυπου δείγματος) ίσως οδήγησε σε λανθασμένη εκτίμηση και της επιφάνειας της φωτοκορυφής που οφείλεται στην Κα του Fe με συνέπεια τα αποτελέσματα τόσο για Fe όσο και για το Mn να μην μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.
- Για τα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές όπως As, Rb δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στα δείγματα σύντηξης ίσως λόγω της πολύ μικρής ποσότητας τέφρας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δείγματος.

Τα συμπεράσματα αυτά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 6.20.

Πίνακας 6.19α. Υπολογισμός συντελεστών U – score και Z – score για το δείγμα σύντηξης KCNFA1

Στοιχείο	Συγκέντρωση πιστοποιητικού [ppm]	Αβεβαιότητα πιστοποιητικού [ppm]	Υπολογισμένη συγκέντρωση [ppm]	Υπολογισμένη αβεβαιότητα [ppm]	Z-score	U -score
K	19500	300	24423	2031.1	1.62	2.40
Ca	15100	600	12760	619.9	2.52	2.71
Ti	7910	140	8443	254.5	1.40	1.83
Cr	198.2	4.7	198	24.1	0.01	0.01
Mn	131.8	1.7	36	36.1	1.77	2.65
Fe	77800	2300	66654	5754.6	1.29	1.80
Ni	120.6	1.8	71	26.4	1.26	1.89
Cu	112.8	2.6	93	21.9	0.61	0.91
Zn	210	-	144	23.6	1.88	-
Ga			28	8.0	2.36	3.53
As	136.2	2.6	84	8.8	3.95	5.69
Rb	140	-	66	9.2	5.39	-
Sr	1041	14	1011	306.5	0.06	0.10

Πίνακας 6.19β. Υπολογισμός συντελεστών U – score και Z – score για δείγμα πρέσας CNFA23

Στοιχείο	Συγκέντρωση πιστοποιητικού [ppm]	Αβεβαιότητα πιστοποιητικού [ppm]	Υπολογισμένη συγκέντρωση [ppm]	Υπολογισμένη αβεβαιότητα [ppm]	Z-score	U -score
K	19500	300	26335	2718.8	1.68	2.50
Ca	15100	600	13870	695.0	1.18	1.34
Ti	7910	140	6802	453.4	1.63	2.33
Cr	198.2	4.7	173	16.2	1.05	1.52
Mn	131.8	1.7	57	32.2	1.56	2.33
Fe	77800	2300	52521	3234.1	5.21	6.37
Ni	120.6	1.8	102	25.9	0.47	0.71
Cu	112.8	2.6	98	21.9	0.45	0.67
Zn	210	-	144	28.8	1.52	-
Ga			42	10.5	2.64	3.95
As	136.2	2.6	91	32.7	0.92	1.37
Rb	140	-	101	11.5	2.24	-
Sr	1041	14	776	109.6	1.61	2.40

Πίνακας 6.20 Αποτελέσματα αξιολόγησης με βάση τους συντελεστές U – score και Z - score

Ιπτ. Τέφρα 1633b NIST	Πληρούν τα κριτήρια αποδοχής	Οριακά αποδεκτά	Μη ικανοποιητικά αποτελέσματα	Απορρίφθηκαν
Δείγμα <u>σύντηξης</u> KCNFA1	Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr	K, Mn, Fe	Ca, Ga	As, Rb
Δείγμα <u>πρέσας</u> CNFA23	Ca, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As	K, Mn, Rb	Ga, Sr	Fe

6.15 Εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης (LLD)

Η εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης Lower Limit of Detection (LLD) μιας φωτοκορυφής είναι ένα από τα στατιστικά εργαλεία που χρησιμοποιεί ο κλάδος της φασματοσκοπίας γενικότερα για να τεκμηριώσει την ανίχνευση μιας φωτοκορυφής ή για να εκτιμήσει την (θεωρητική) δυνατότητα ανίχνευσης μιας φωτοκορυφής, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνική ανάλυσης. Στην διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζονται αρκετοί ορισμοί και μέθοδοι υπολογισμού των ορίων ανίχνευσης^{[18][19][20]}.

Στην παρούσα ΔΕ, θα γίνει χρήση του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης (Lower Limit of Detection - LLD) που δίδει απάντηση στο ερώτημα «ποια είναι η ελάχιστη καθαρή επιφάνεια φωτοκορυφής (και κατά συνέπεια η ελάχιστη ποσότητα στοιχείου στο δείγμα) η οποία είναι δυνατόν να ανιχνευθεί;». Η ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X με το πρόγραμμα ανάλυσης bAXIL, παρέχει στον χρήστη πληροφορία για τη συνολική επιφάνεια υποστρώματος που αποδίδεται σε κάθε μία από τις φωτοκορυφές. Έτσι, επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία^[20], ο παρακάτω τύπος υπολογισμού του ελαχίστου ορίου ανίχνευσης σε ppm (εκφρασμένο σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%), που συσχετίζει την επιφάνεια υποστρώματος της φωτοκορυφής που αποδίδεται σε ένα στοιχείο με το ρυθμό εκπομπής (καθαρή επιφάνεια αιχμής σε cps) ανά ppm συγκέντρωσης στοιχείου, που αντιστοιχεί στην φωτοκορυφή αυτή.

$$LLD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R}{t}} \quad [ppm]$$

Όπου t: διάρκεια λήψης φάσματος σε sec (live time), R: υπόστρωμα της φωτοκορυφής σε cps (background/t) και m: ρυθμός εκπομπής (Net Peak Area / sec) ανά ppm συγκέντρωσης του στοιχείου που αντιστοιχεί στην αιχμή αυτή.

Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης για κάθε στοιχείο όπως υπολογίστηκαν με την παραπάνω σχέση και τα δεδομένα των αναλύσεων τόσο για δείγμα σύντηξης όσο και για δείγμα pellet, καταγράφονται στους Πίνακες 6.21 και 6.22.

Πίνακας 6.21. Κατώτατα όρια ανίχνευσης για δείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας NIST (KCNFA1)

Στοιχείο	ppm	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	Επιφάνεια Υποστρώματος	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD [ppm]
K	24423	685	220	1586
Ca	12760	1493	219	379
Ti	8443	3076	266	134
Cr	198	271	307	38
Mn	36	67	709	43
Fe	66654	208215	1710	40
Ni	71	110	318	34
Cu	93	319	225	13
Zn	144	710	261	10
Ga	28	174	296	8
As	84	943	326	5
Rb	66	1990	1324	4
Sr	1011	17668	2829	9

Πίνακας 6.22. Κατώτατα όρια ανίχνευσης για δείγμα πρέσας ιπτάμενης τέφρας NIST (CNFA23)

Στοιχείο	ppm	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	Επιφάνεια Υποστρώματος	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD
K	26335	1864	161	538
Ca	13870	3144	158	166
Ti	6802	6232	282	55
Cr	173	439	460	25
Mn	57	199	1128	29
Fe	52521	291260	2667	28
Ni	102	211	142	17
Cu	98	397	66	6
Zn	144	866	79	4
Ga	42	370	86	3
As	91	1428	104	2
Rb	101	2575	570	3
Sr	776	24187	1099	3

Στον πίνακα 6.23 παρουσιάζονται συγκριτικά τα κατώτατα επίπεδα ανίχνευσης για τις δύο μεθόδους παρασκευής δειγμάτων, σύντηξη και πρέσα.

Πίνακας 6.23. Σύγκριση κατωτάτων επιπέδων ανίχνευσης δειγμάτων πρέσας και σύντηξης

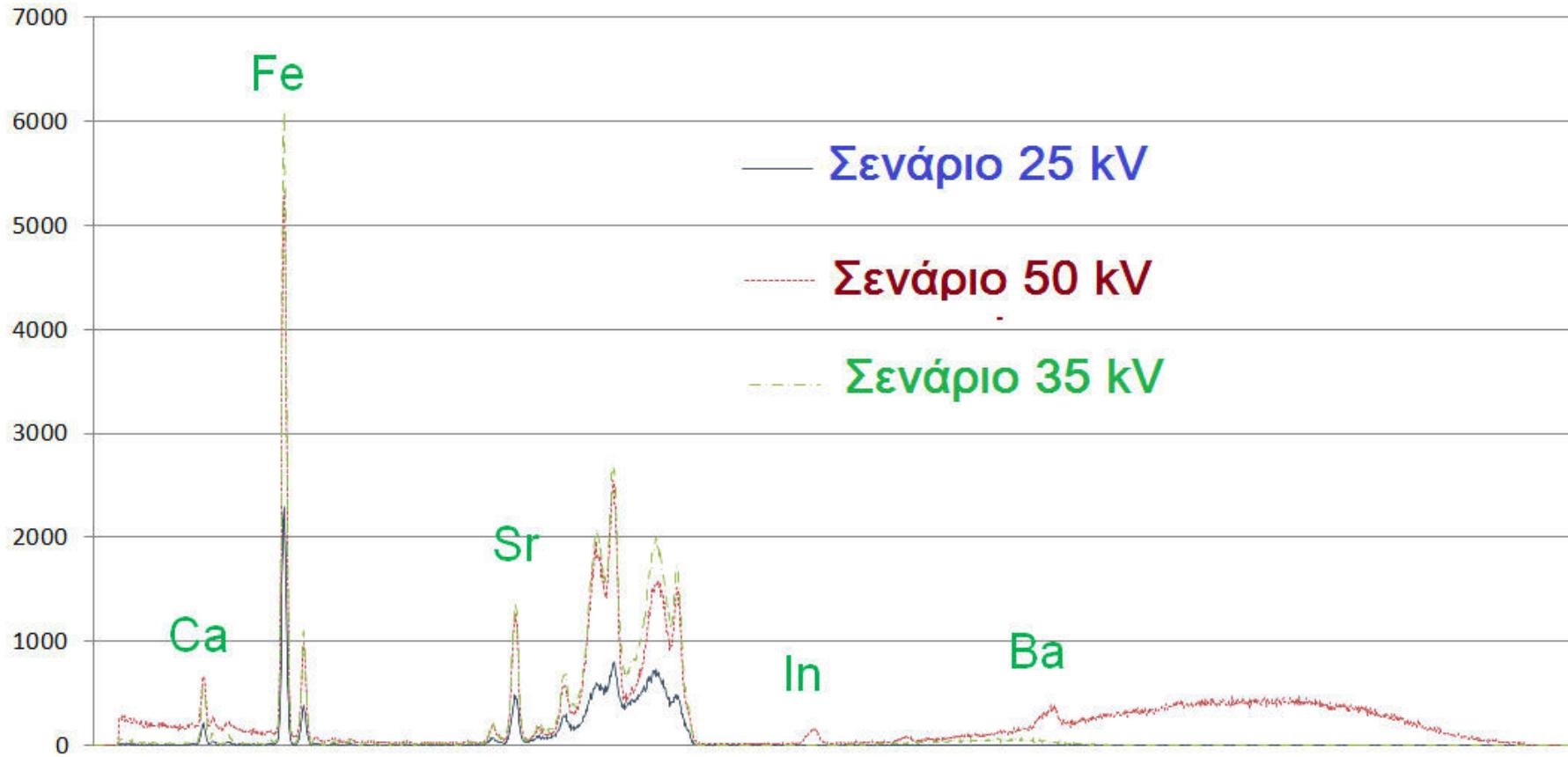
Στοιχείο	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD δειγματος <u>σύντηξης</u>	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD δειγματος <u>πρέσας</u>
K	1586	538
Ca	379	166
Ti	134	55
Cr	38	25
Mn	43	29
Fe	40	28
Ni	34	17
Cu	13	6
Zn	10	4
Ga	8	3
As	5	2
Rb	4	3
Sr	9	3

Από τον παραπάνω πίνακα μπορεί κανείς να εξάγει ζεκάθαρα το συμπέρασμα πως το δείγμα που παρασκευάστηκε με την τεχνική της πρέσας παρουσιάζει χαμηλότερα κατώτατα όρια ανίχνευσης για όλα τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύουμε. Οι διαφορές σε κάποιες περιπτώσεις είναι μικρές, όπως στην περίπτωση του Rb, αλλά σε πολλές περιπτώσεις είναι αρκετά σημαντικές, με τα κατώτατα όρια ανίχνευσης συγκεκριμένων στοιχείων του δειγματος σύντηξης να είναι ακόμη και διπλάσια αυτών του δειγματος πρέσας. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρασκευή ενός δειγματος με την τεχνική της πρέσας πιθανόν να χρειάζεται να προτιμηθεί έναντι αυτής της σύντηξης όταν επιθυμείται η ανίχνευση ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλής συγκέντρωσης.

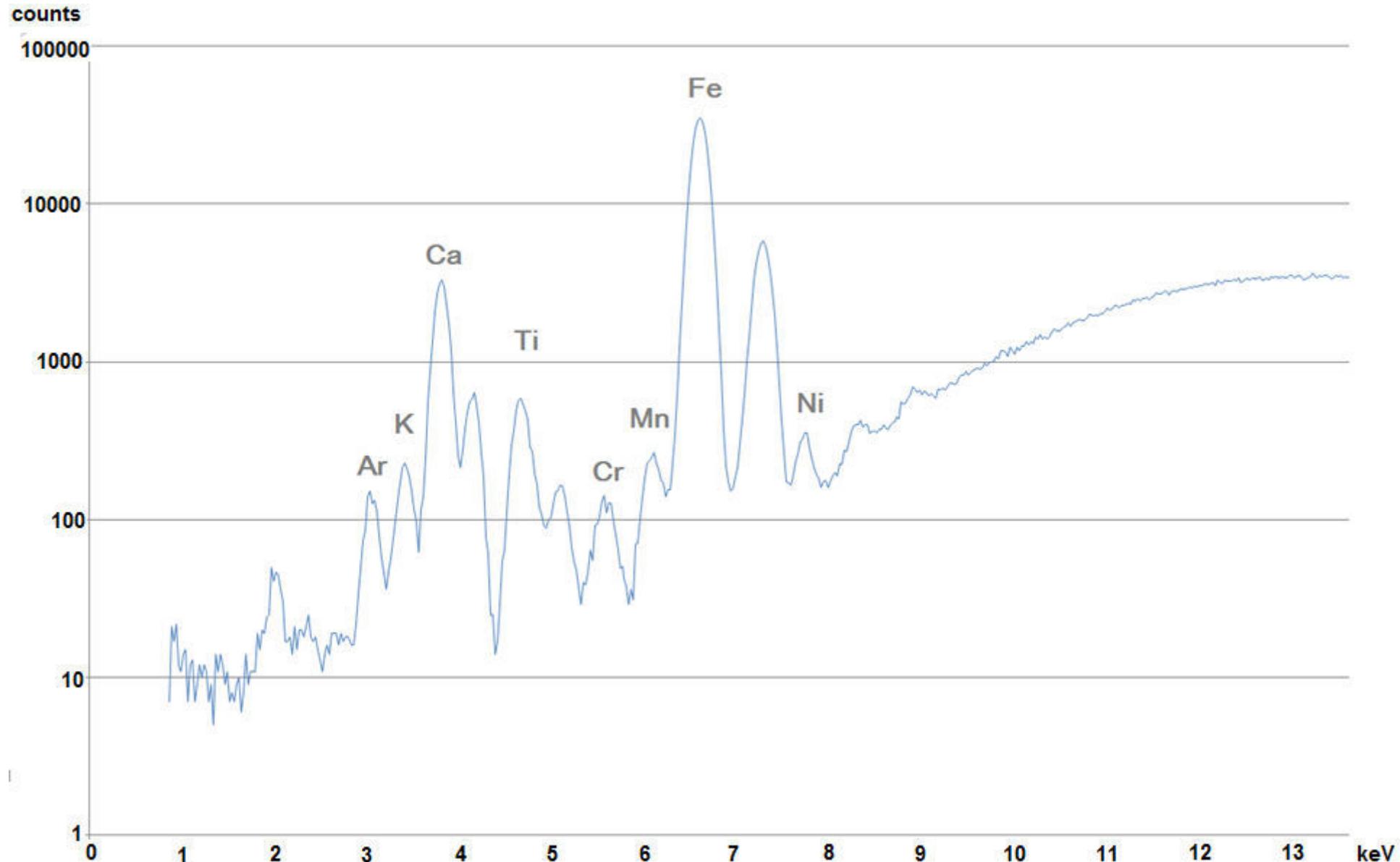
6.14 Συμπεράσματα σύγκρισης ποσοτικών αναλύσεων δειγμάτων σύντηξης και πρέσας

Με την ολοκλήρωση της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων των ποσοτικών αναλύσεων και με τον υπολογισμό των κατώτερων ορίων ανίχνευσης προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα όσον αφορά τις δύο μεθόδους παρασκευής δειγμάτων για ανάλυση με XRF:

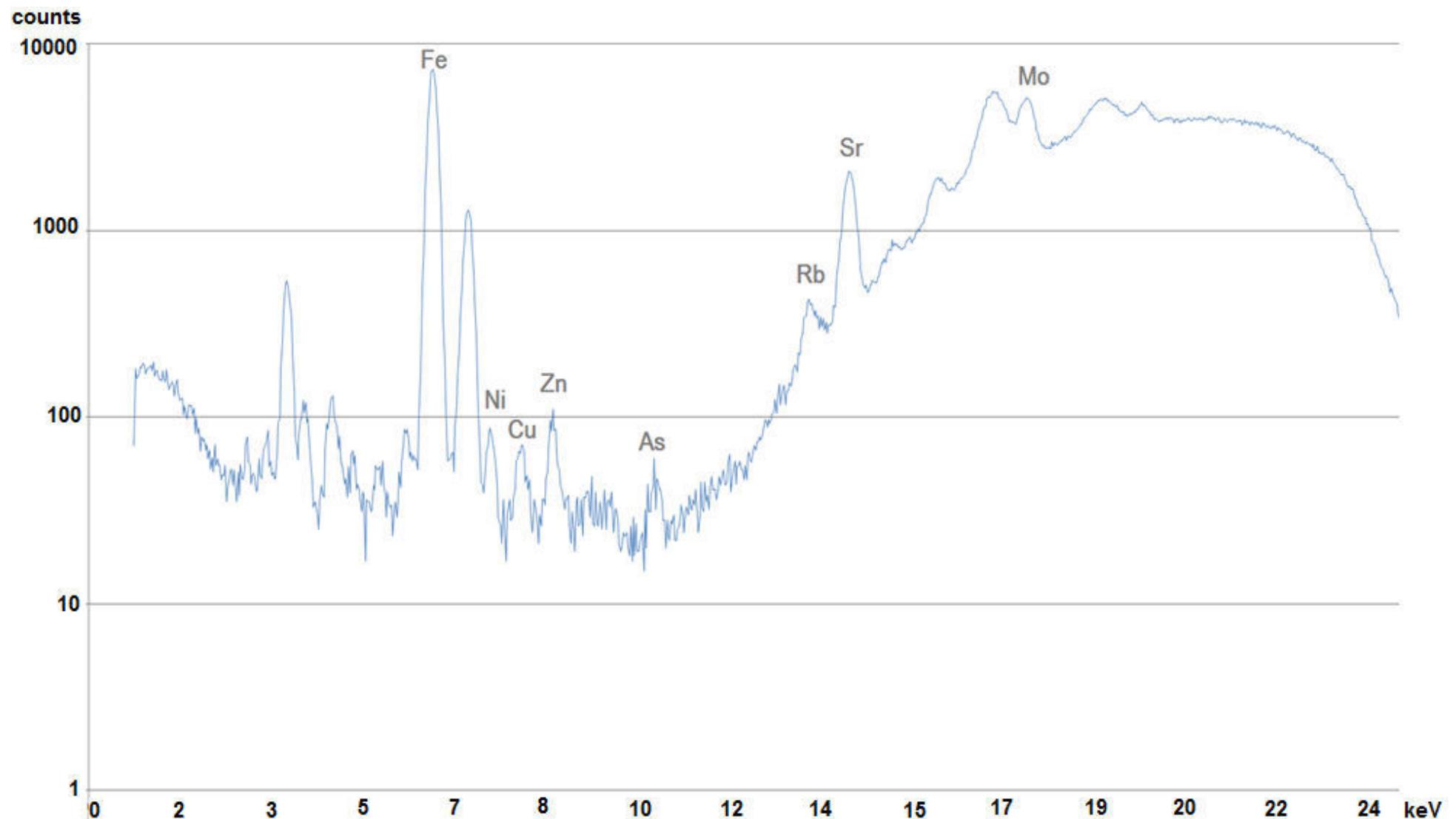
- Πάνω από τα μισά στοιχεία προσδιορίζονται ικανοποιητικά στα δείγματα και των δύο μεθόδων παρασκευής. Για τα δείγματα σύντηξης αυτά είναι: Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr. Για τα δείγματα πρέσας είναι: Ca, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As.
- Και για τις δύο μεθόδους παρασκευής δειγμάτων δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Fe, παρόλο που η υπήρχε μεγάλη συγκέντρωση στην τέφρα 1633b NIST. Χρειάζεται επιπλέον έρευνα και επανάληψη των αναλύσεων τόσο για τα δείγματα τέφρας όσο και για το πρότυπο δείγμα Fe για να βελτιωθεί ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ενός τόσο βασικού συστατικού όπως ο Fe. Ήσως να πρέπει να παρασκευασθούν εκ νέου πρότυπα δείγματα Fe τόσο με σύντηξη όσο και με πρέσα και να επαναληφθούν οι αναλύσεις και η ποσοτική ανάλυση. Επίσης, μιας και όπως αναφέρθηκε στην παρ. 6.14, ο κακός υπολογισμός της συγκέντρωσης Mn, πιθανόν να επηρεάζει και τον υπολογισμό της κορυφής του Fe, συνιστάται στο μέλλον η παρασκευή και η ανάλυση πρότυπου δείγματος Mn με σύντηξη (καθώς υπάρχει ήδη πρότυπο Mn από πρέσα) και η εισαγωγή τους στο bAXIL ώστε να ελεγχθεί αν υπάρχει βελτίωση στις τιμές των κριτηρίων.
- Για τα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές όπως As, Rb δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στα δείγματα σύντηξης ίσως λόγω της πολύ μικρής ποσότητας τέφρας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δείγματος.
- Η παρασκευή ενός δείγματος με την τεχνική της πρέσας πιθανόν να χρειάζεται να προτιμηθεί έναντι αυτής της σύντηξης όταν επιθυμείται η ανίχνευση ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλής συγκέντρωσης.



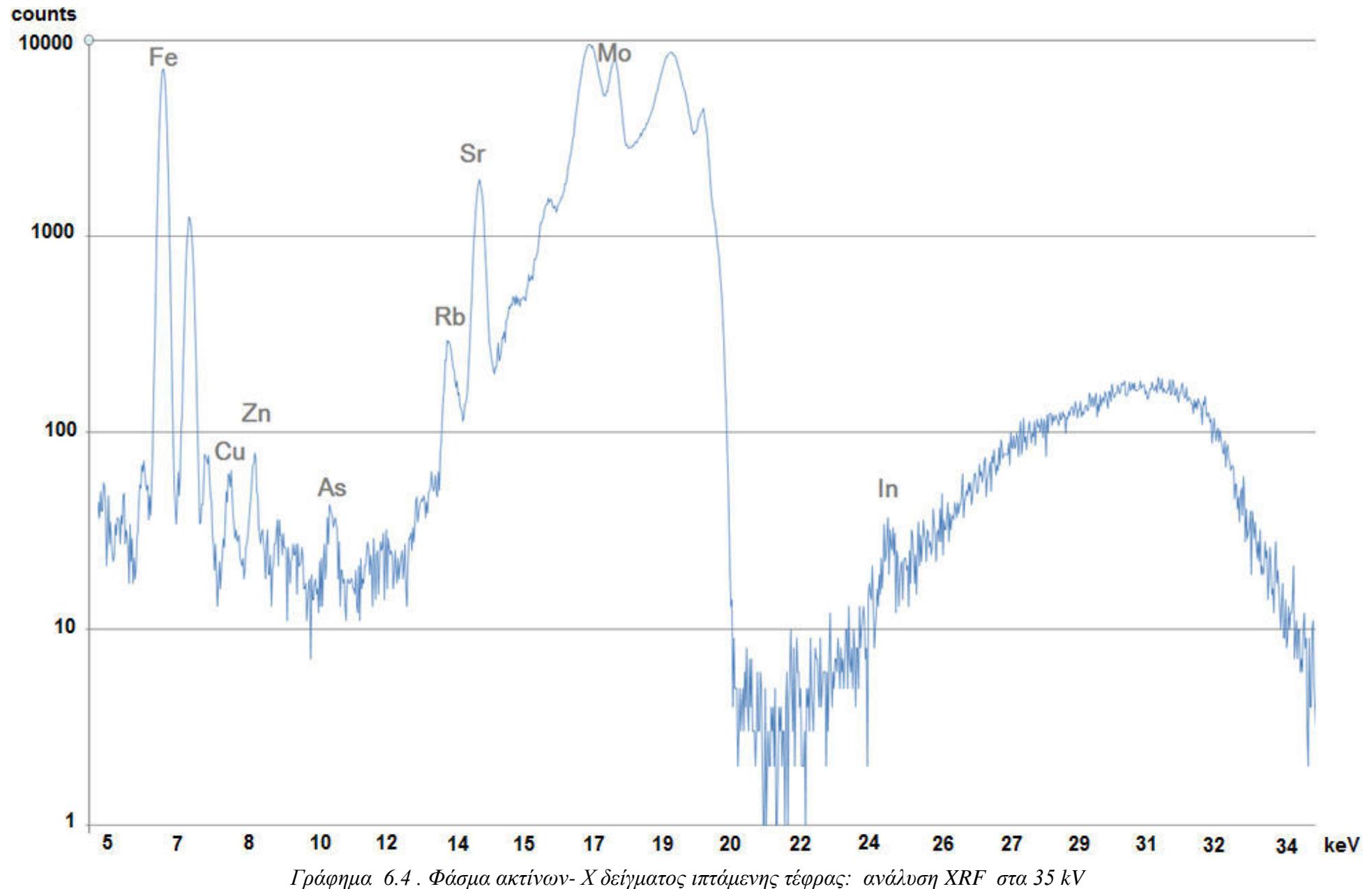
Γράφημα 6.1 Συγκριτικό γράφημα των φασμάτων του ίδιου δείγματος ιπτάμενης τέφρας για τα σενάρια XRF: 25kV, 35kV και 50kV



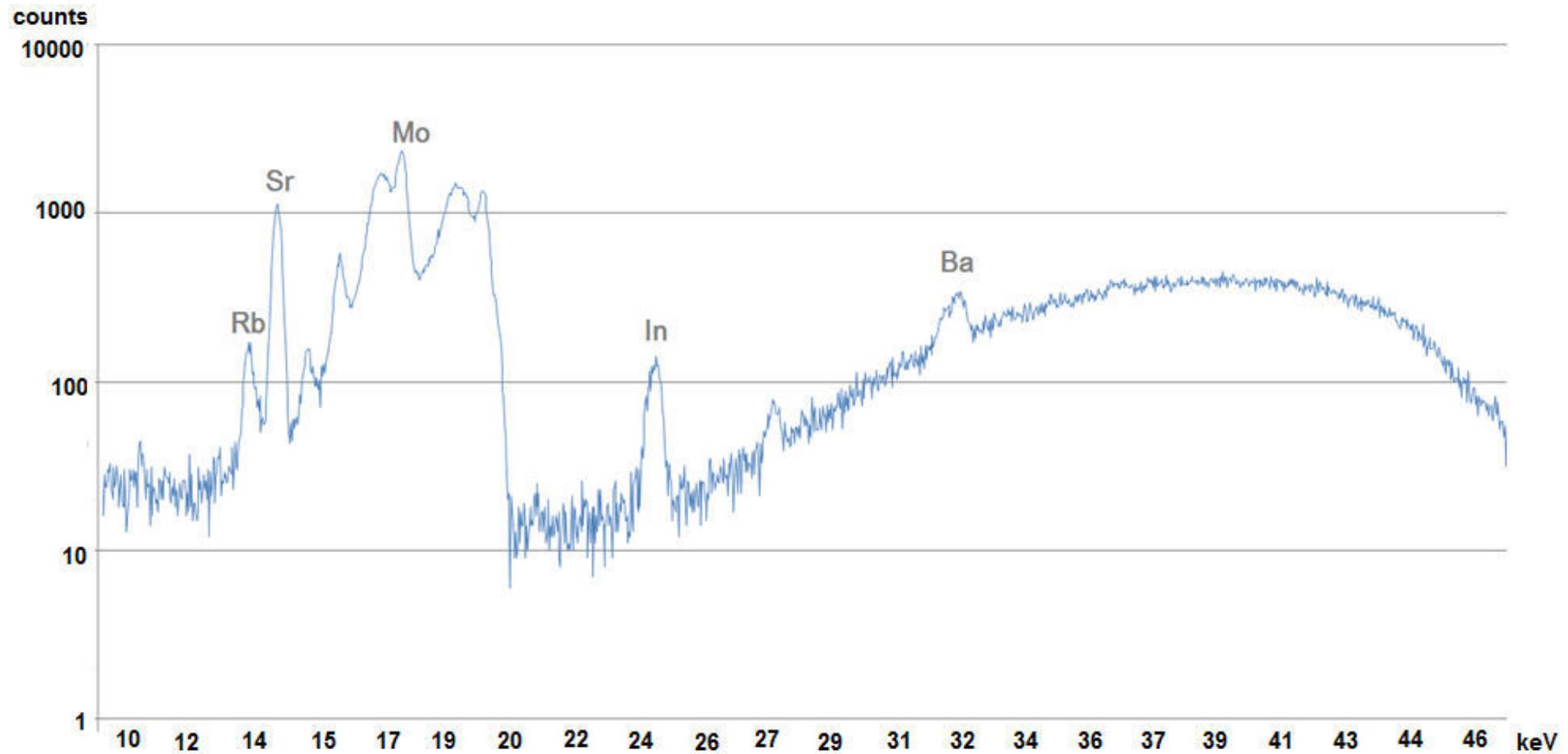
Γράφημα 6.2 Φάσμα ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας: ανάλυση XRF στα 15 kV



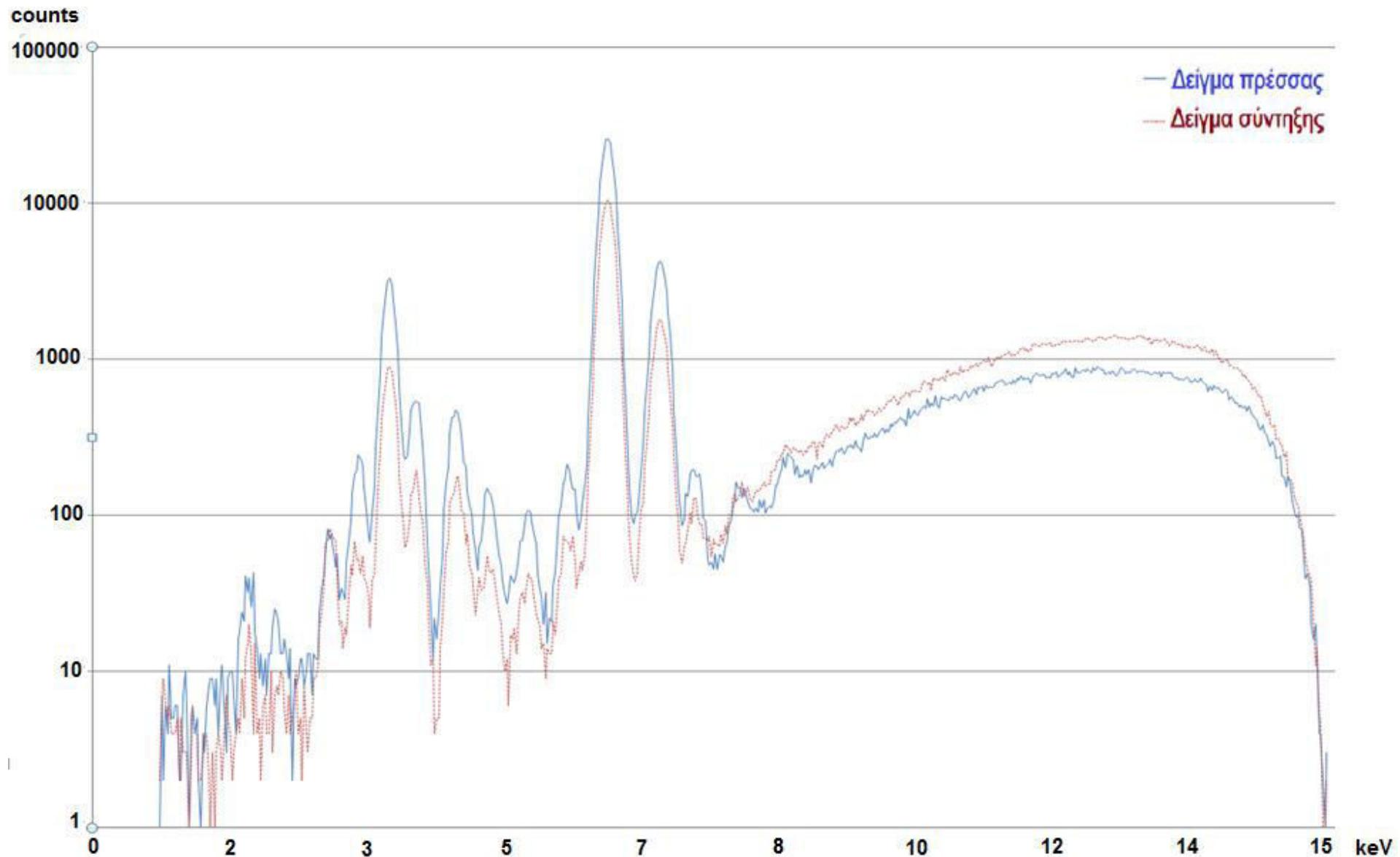
Γράφημα 6.3 Φάσμα ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας: ανάλυση XRF στα 25 kV



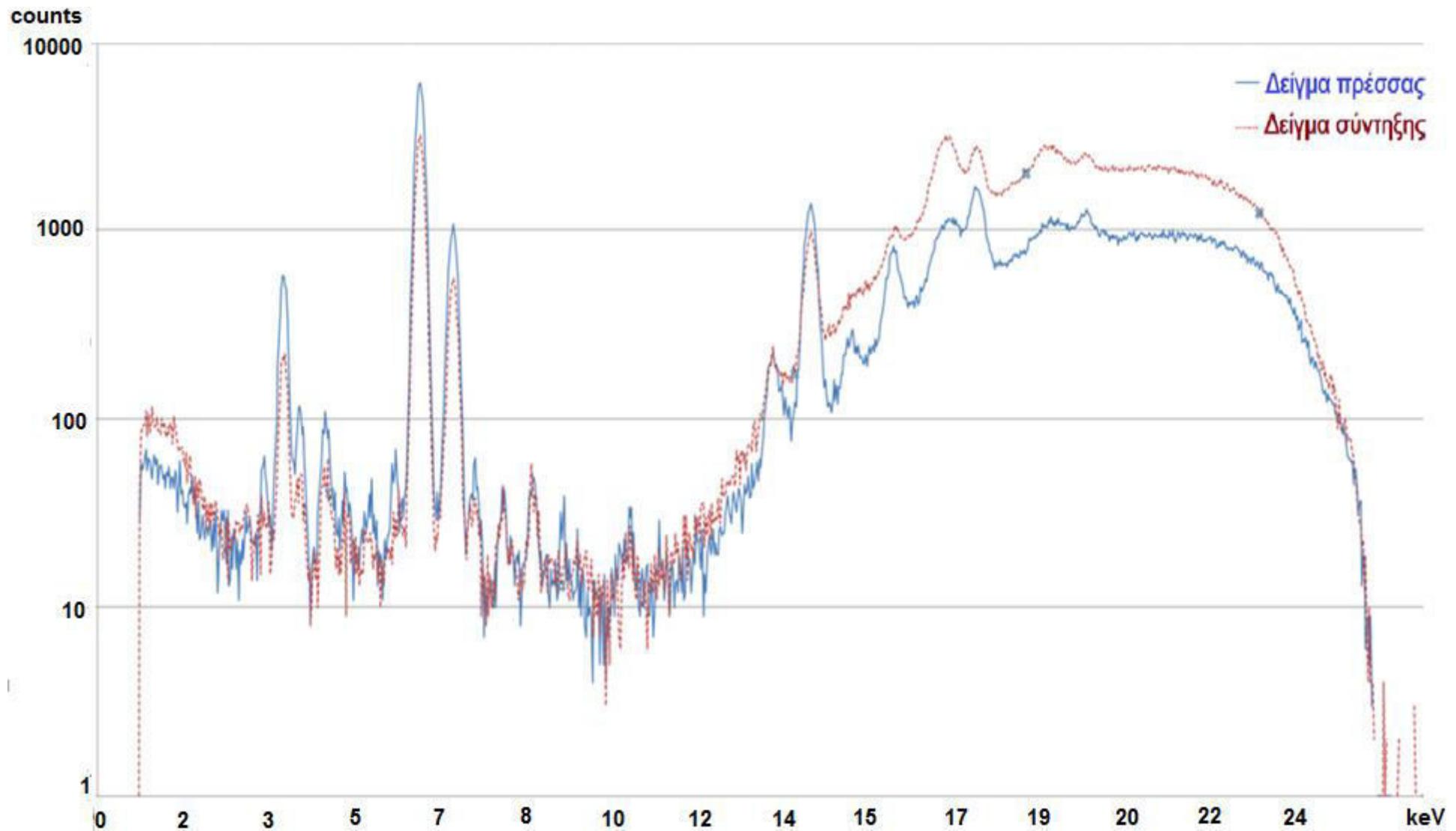
Γράφημα 6.4 . Φάσμα ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας: ανάλυση XRF στα 35 kV



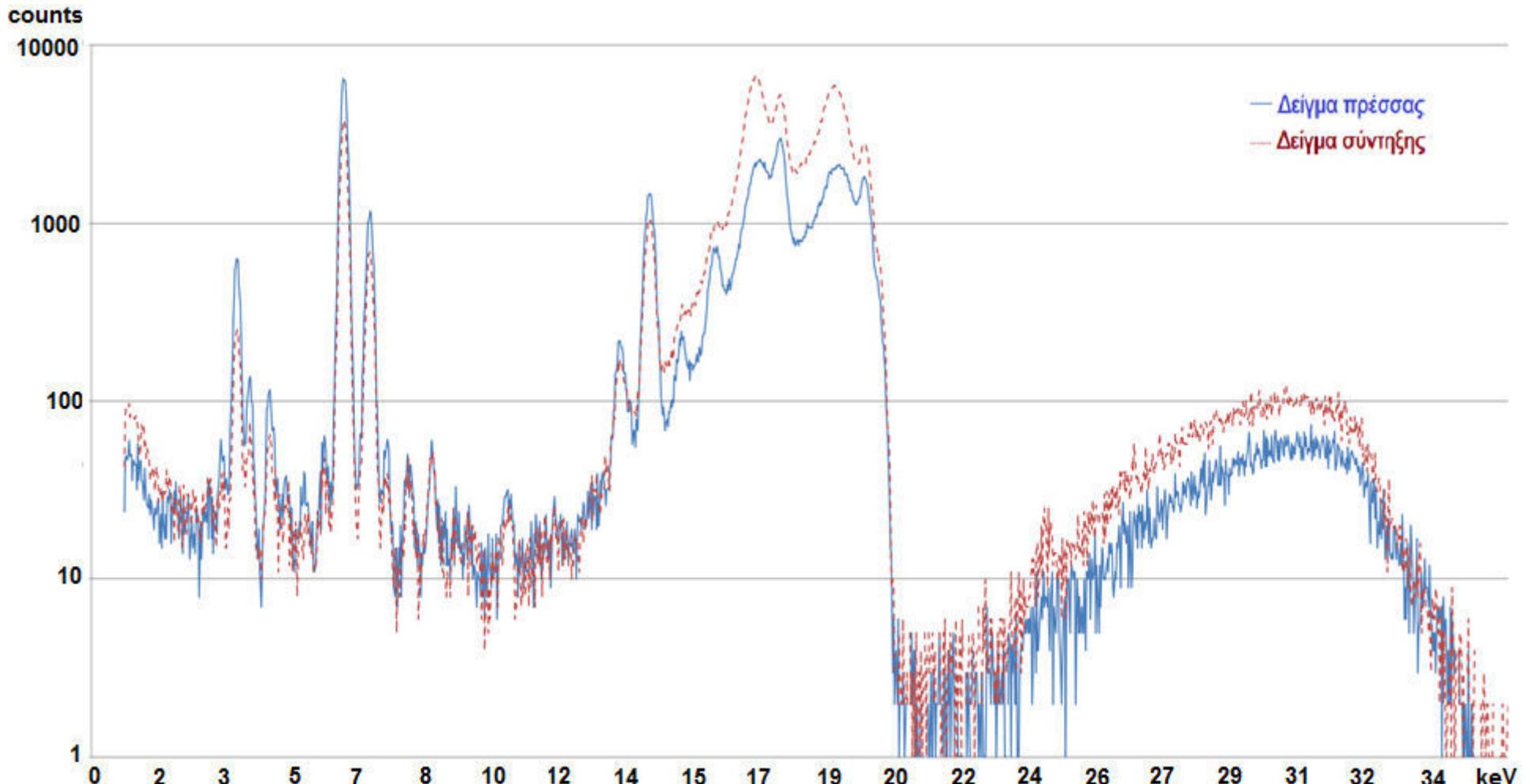
Γράφημα 6.5 . Φάσμα ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας: ανάλυση XRF στα 50 kV



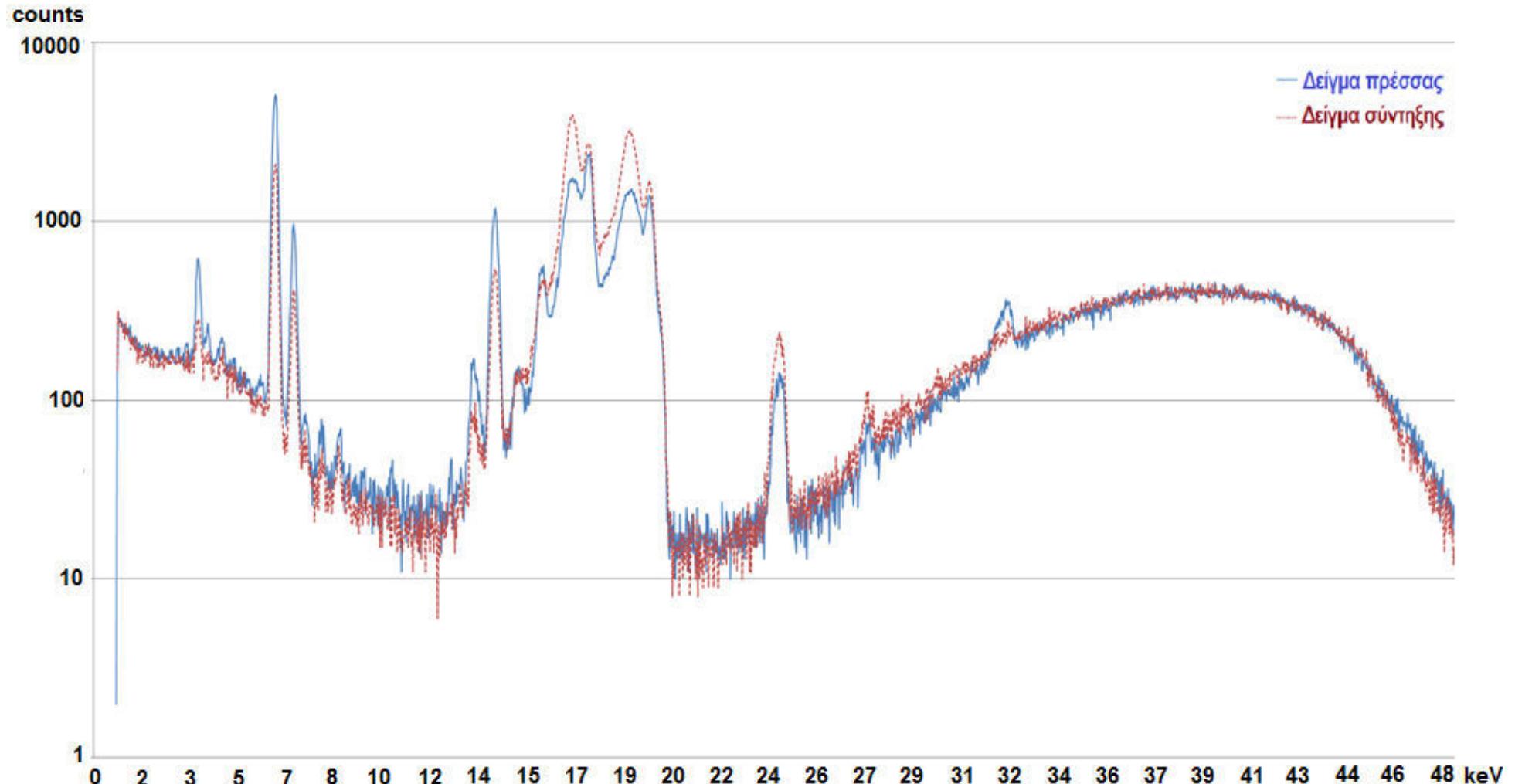
Γράφημα 6.6 . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10): ανάλυση XRF στα 15 kV



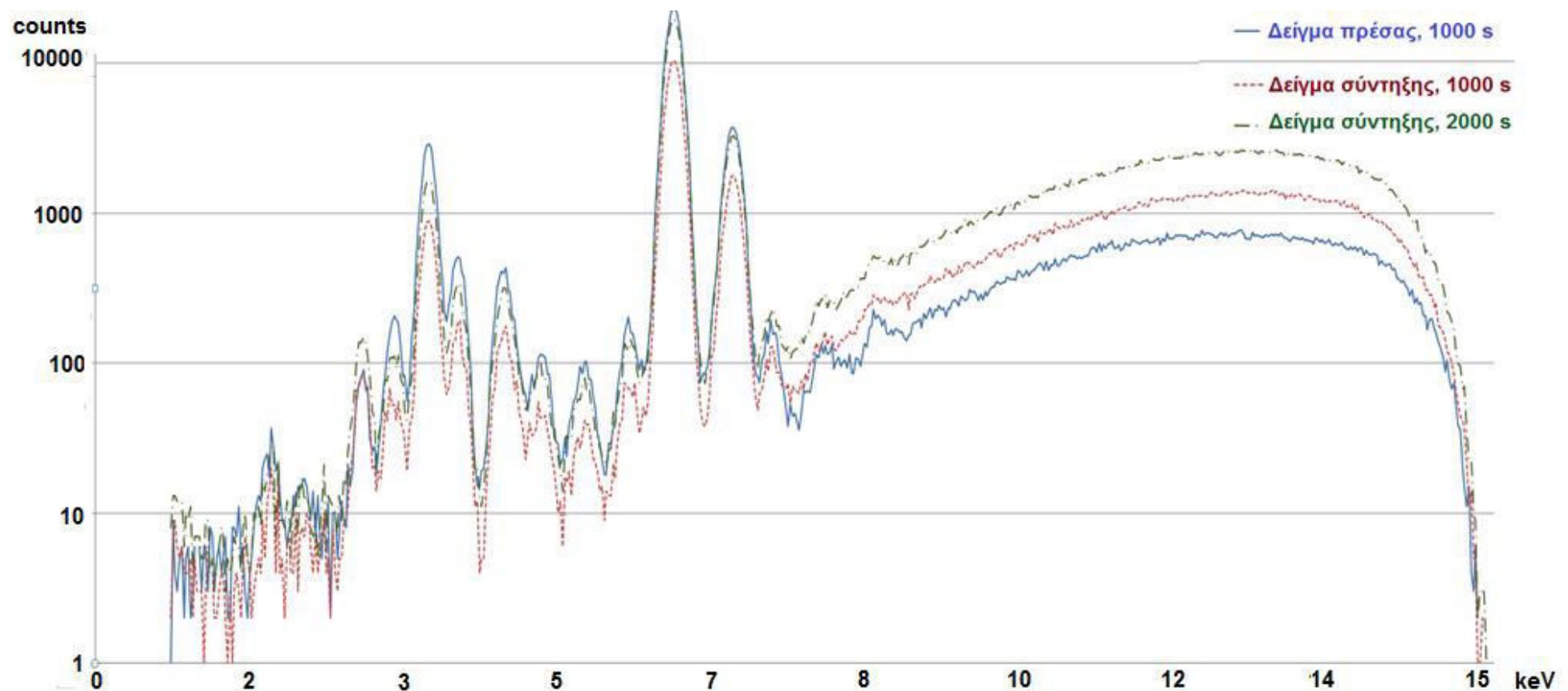
Γράφημα 6.7 . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10):: ανάλυση XRF στα 25 kV



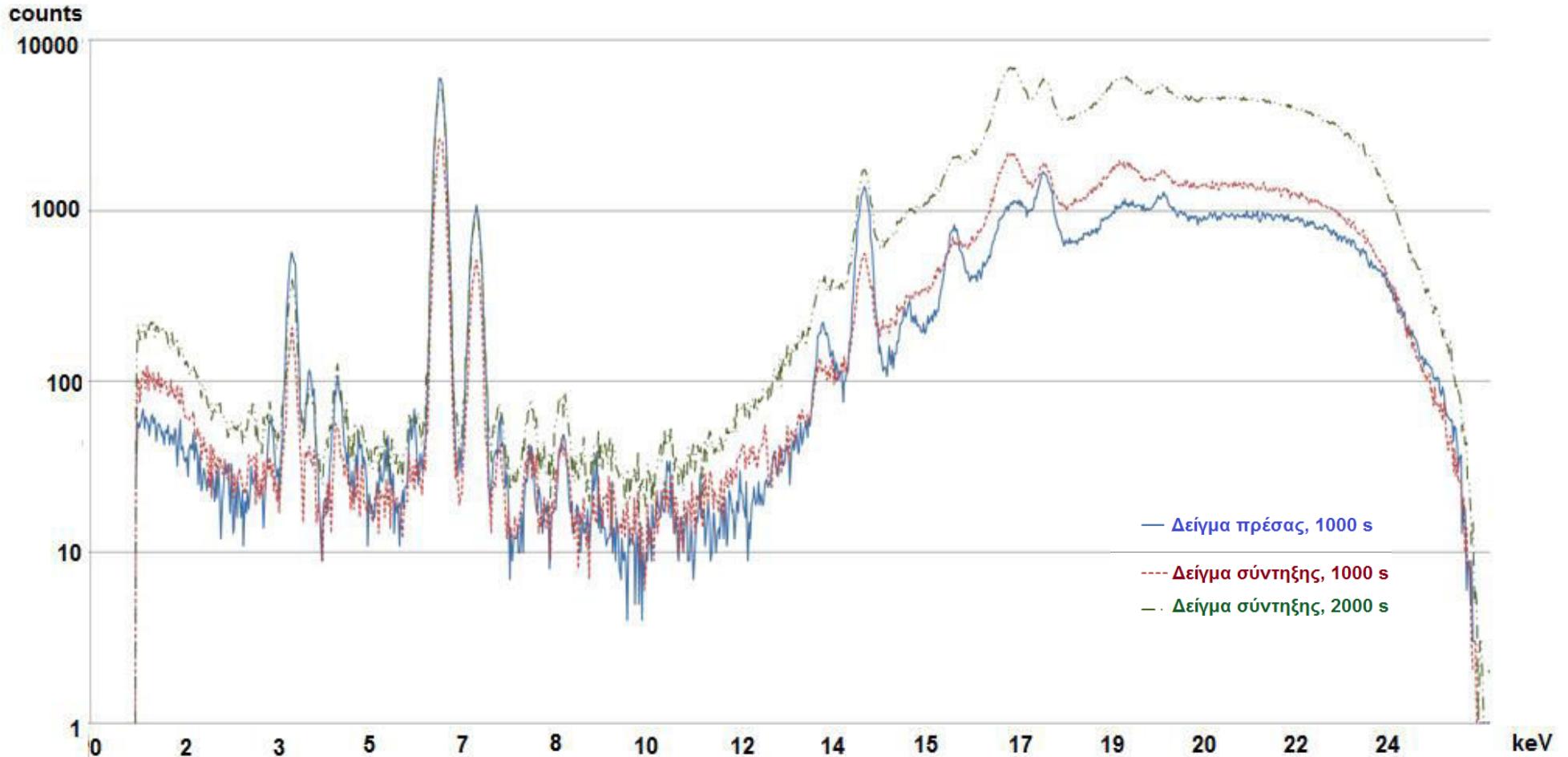
Γράφημα 6.8 . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10): ανάλυση XRF στα 35 kV



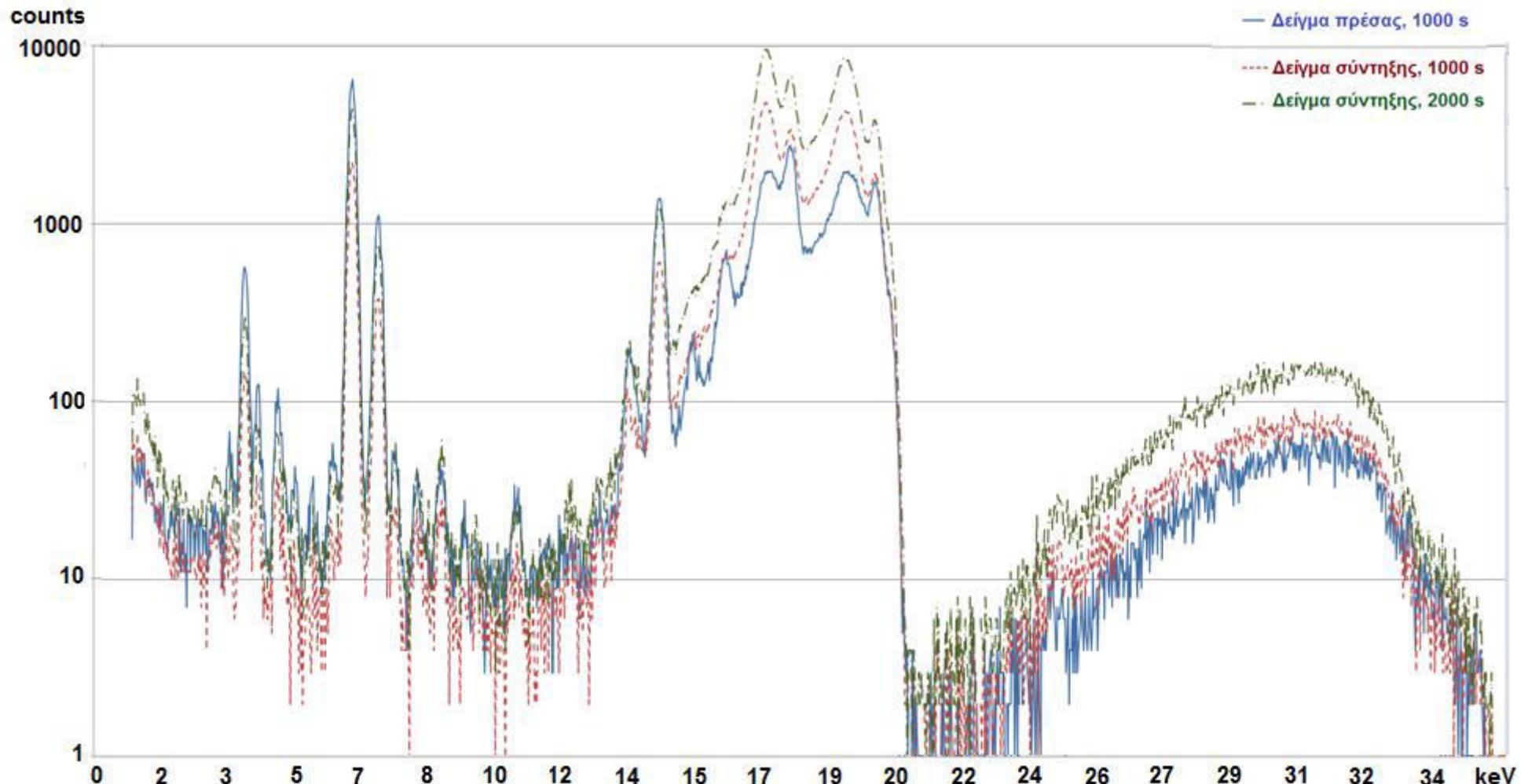
Γράφημα 6.9 . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10): ανάλυση XRF στα 50 kV



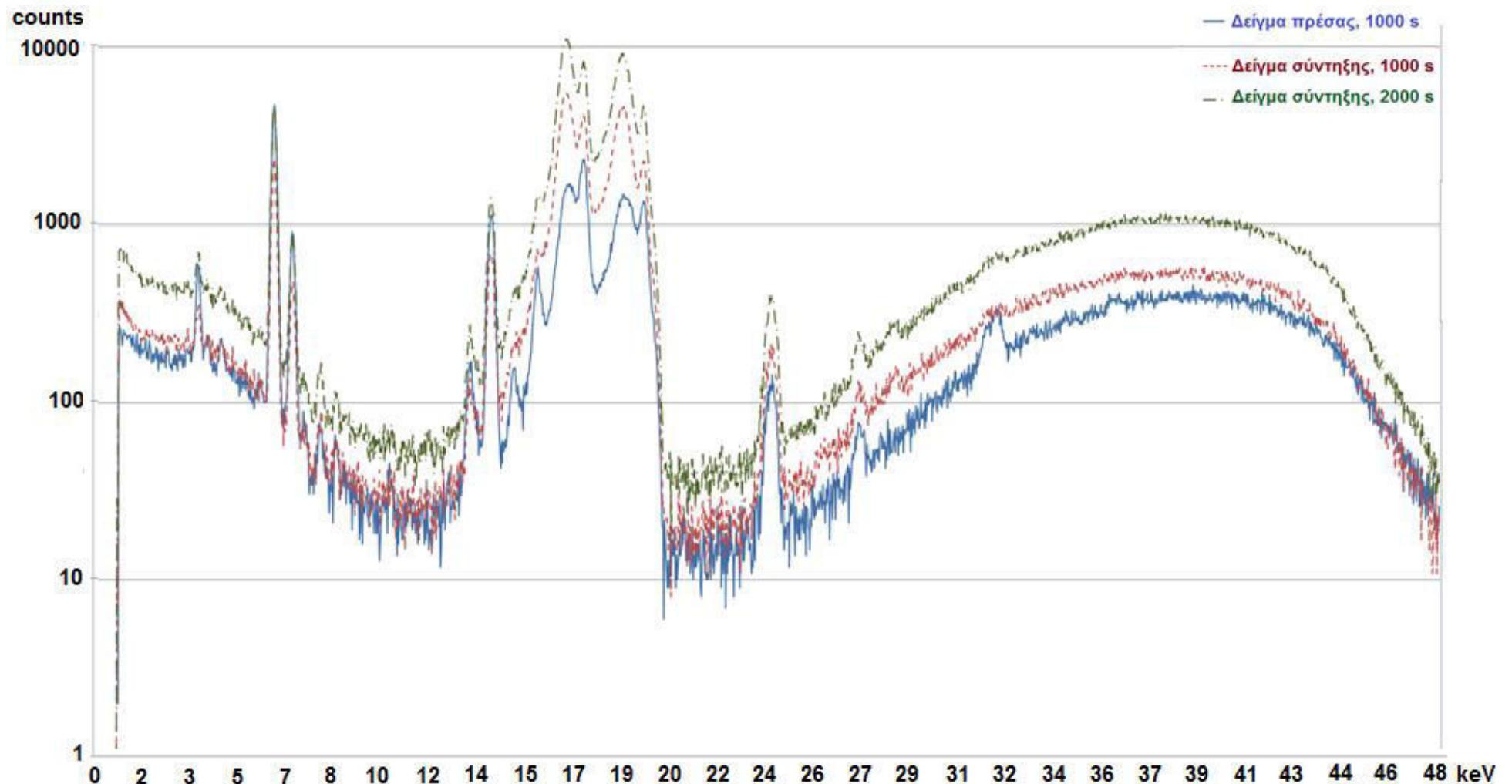
Γράφημα 6.10a . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10) για διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 15 kV



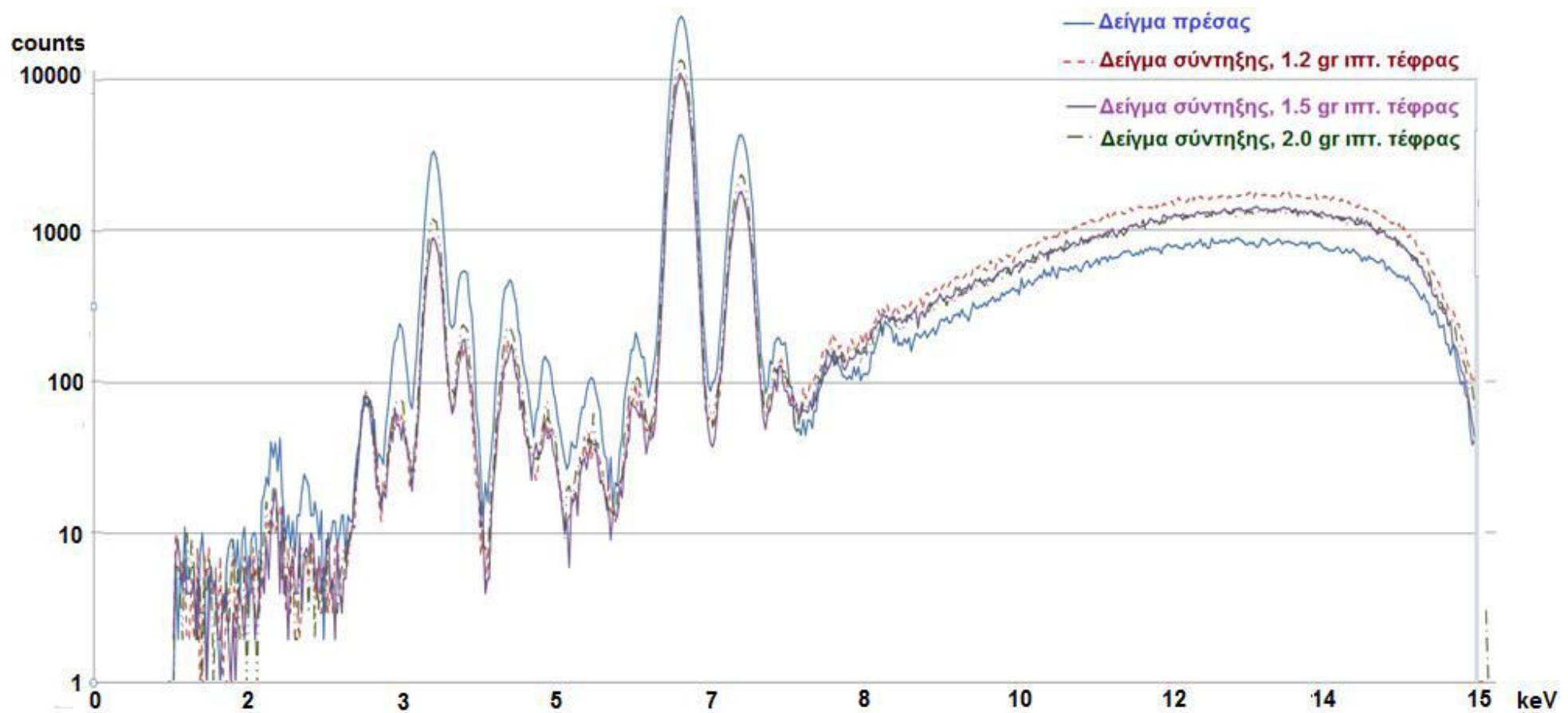
Γράφημα 6.10β . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10) για διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 25 kV



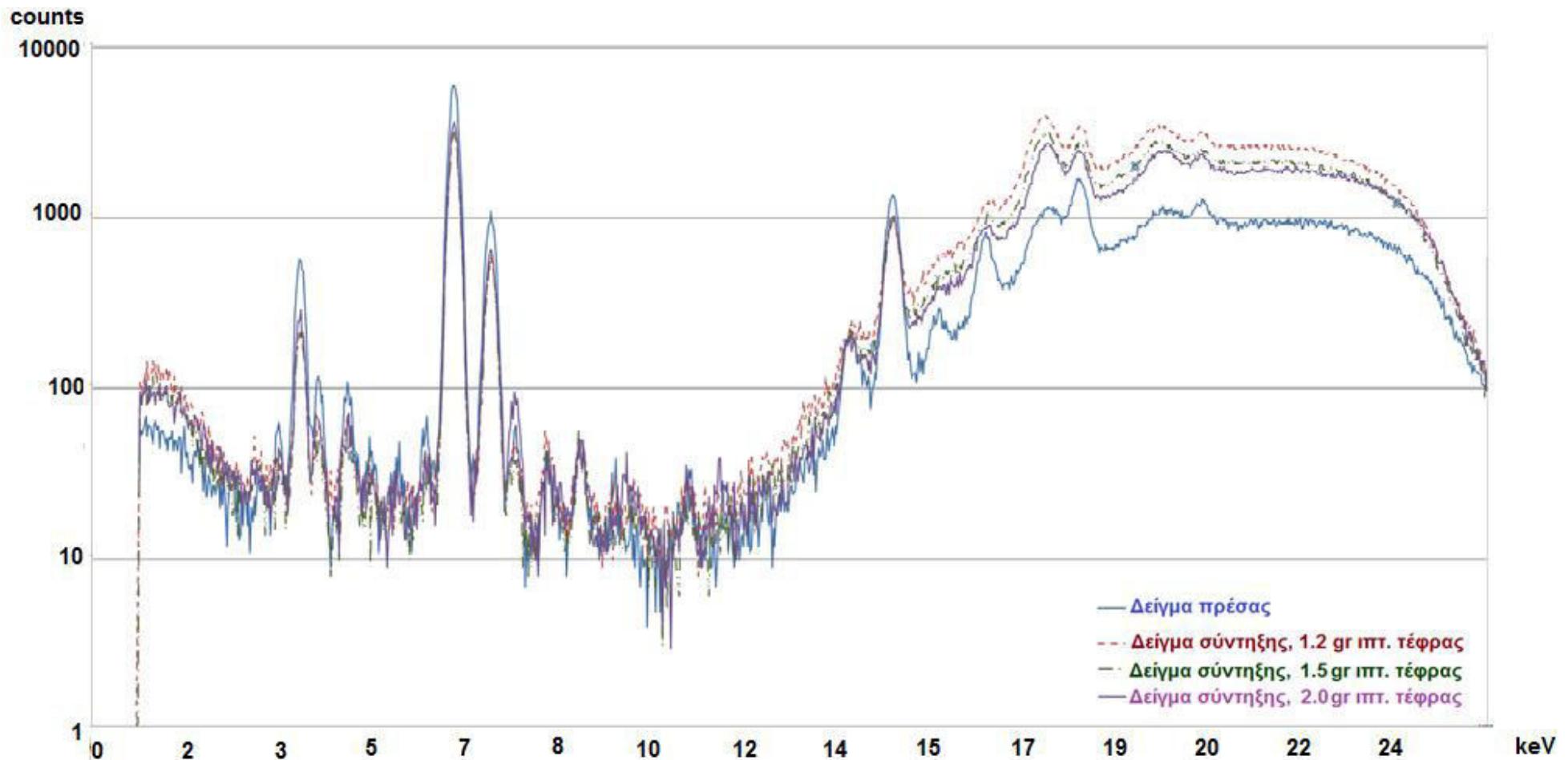
Γράφημα 6.10γ . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10) για διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 35 kV



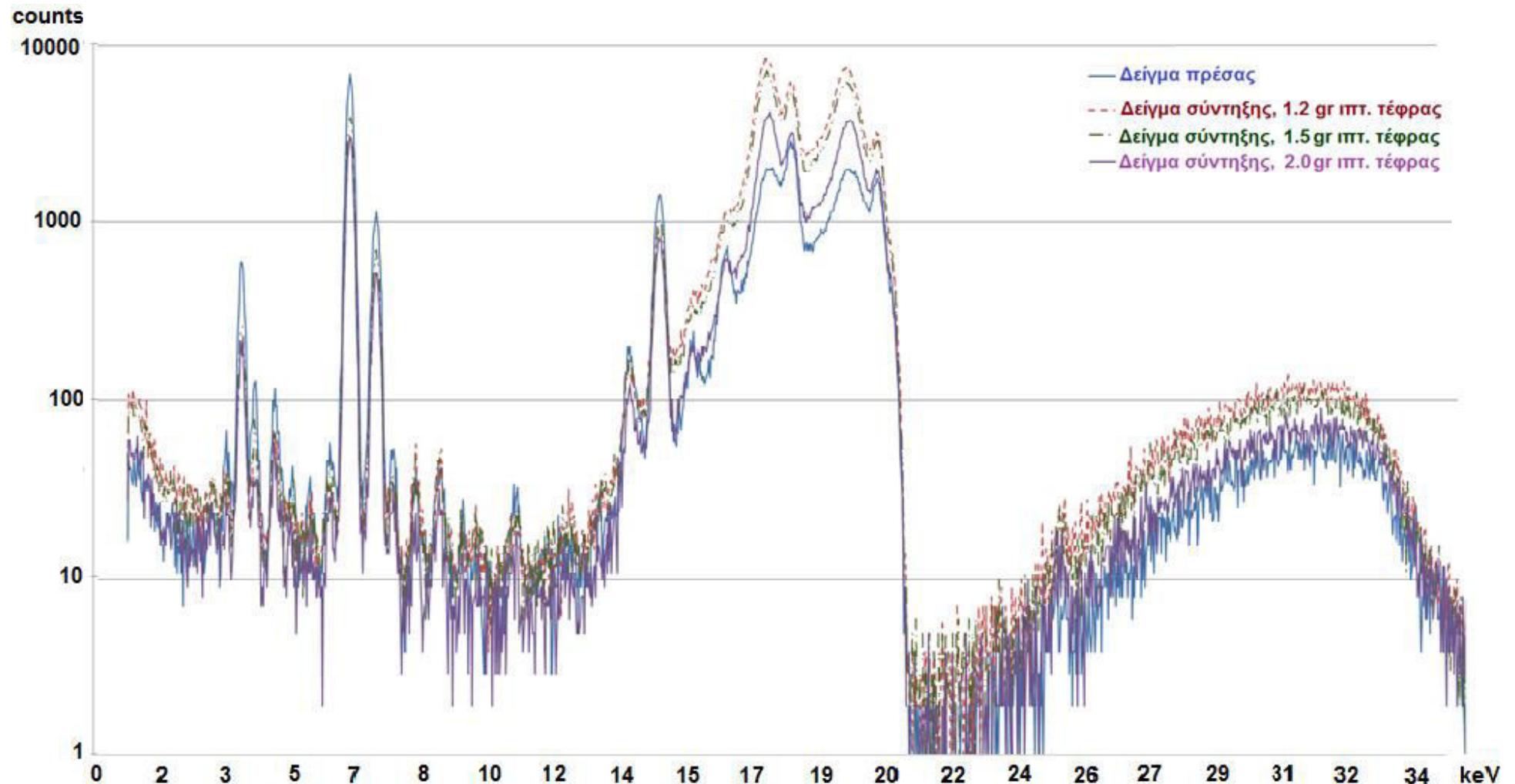
Γράφημα 6.10δ . Σύγκριση φοσμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF10) για διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 50 kV



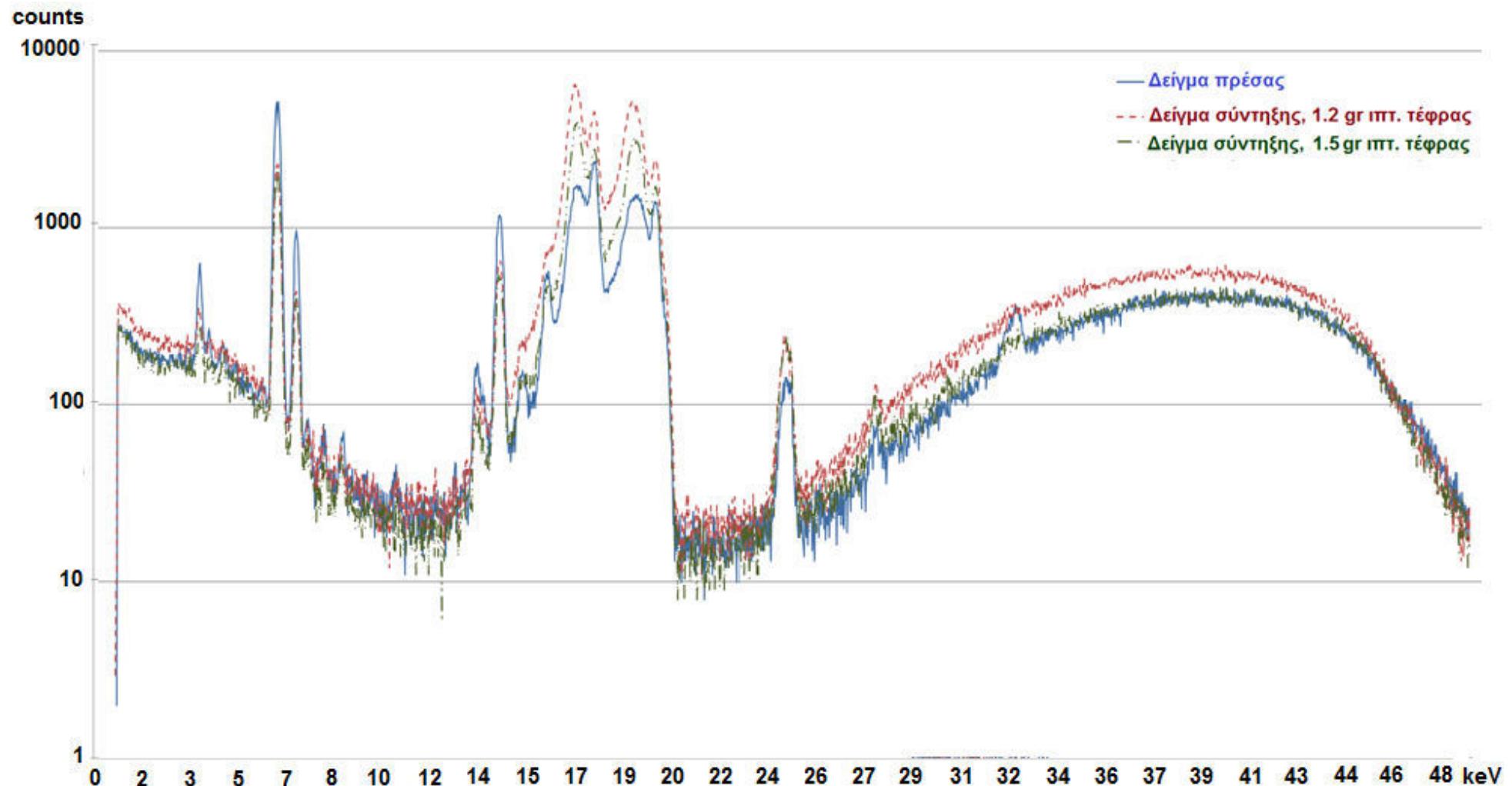
Γράφημα 6.11a . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF10, KCMF15, KCMF14) διαφορετικών αναλογιών: ανάλυση XRF στα 15 kV



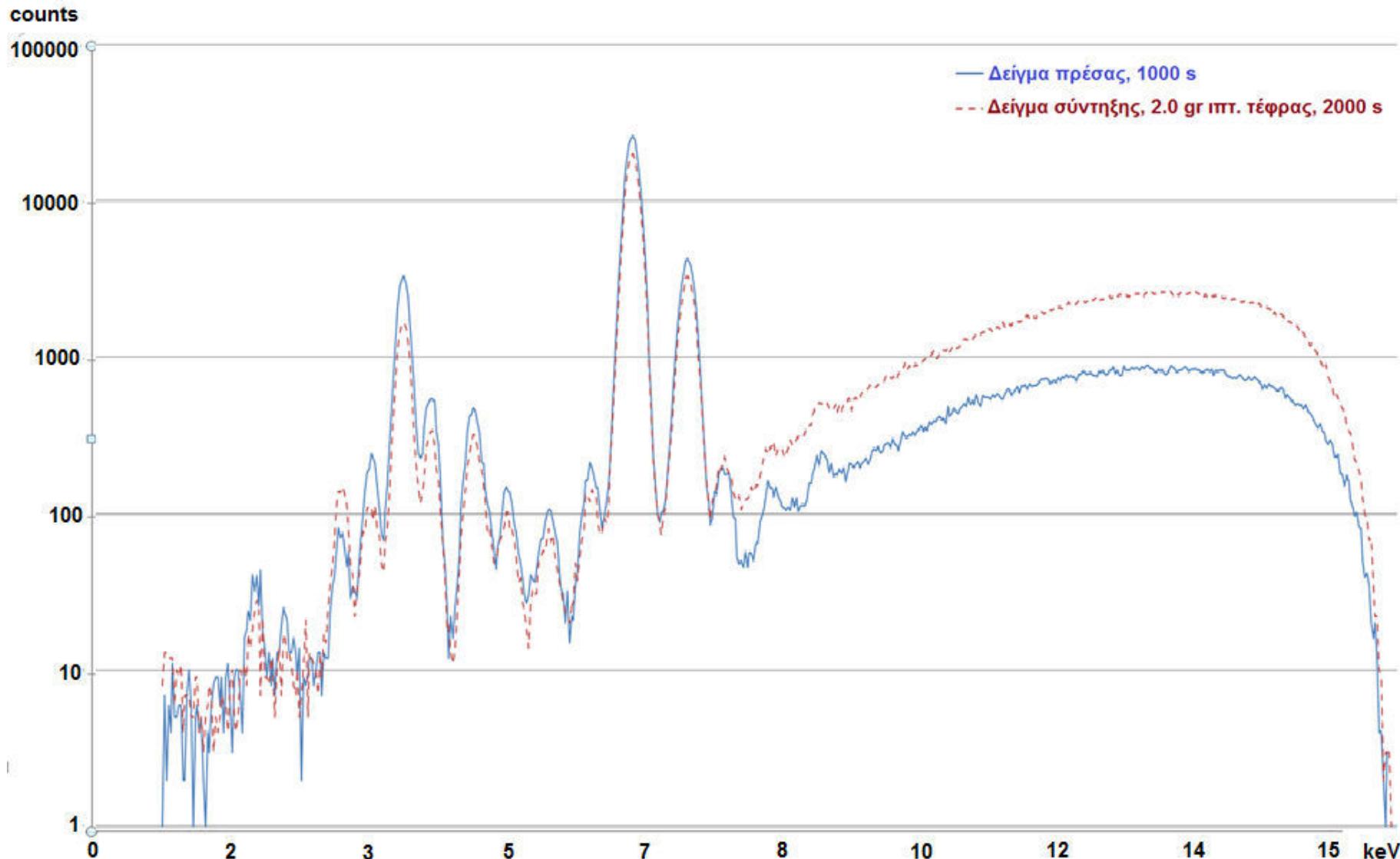
Γράφημα 6.11β . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF10, KCMF15, KCMF14) διαφορετικών αναλογιών: ανάλυση XRF στα 25 kV



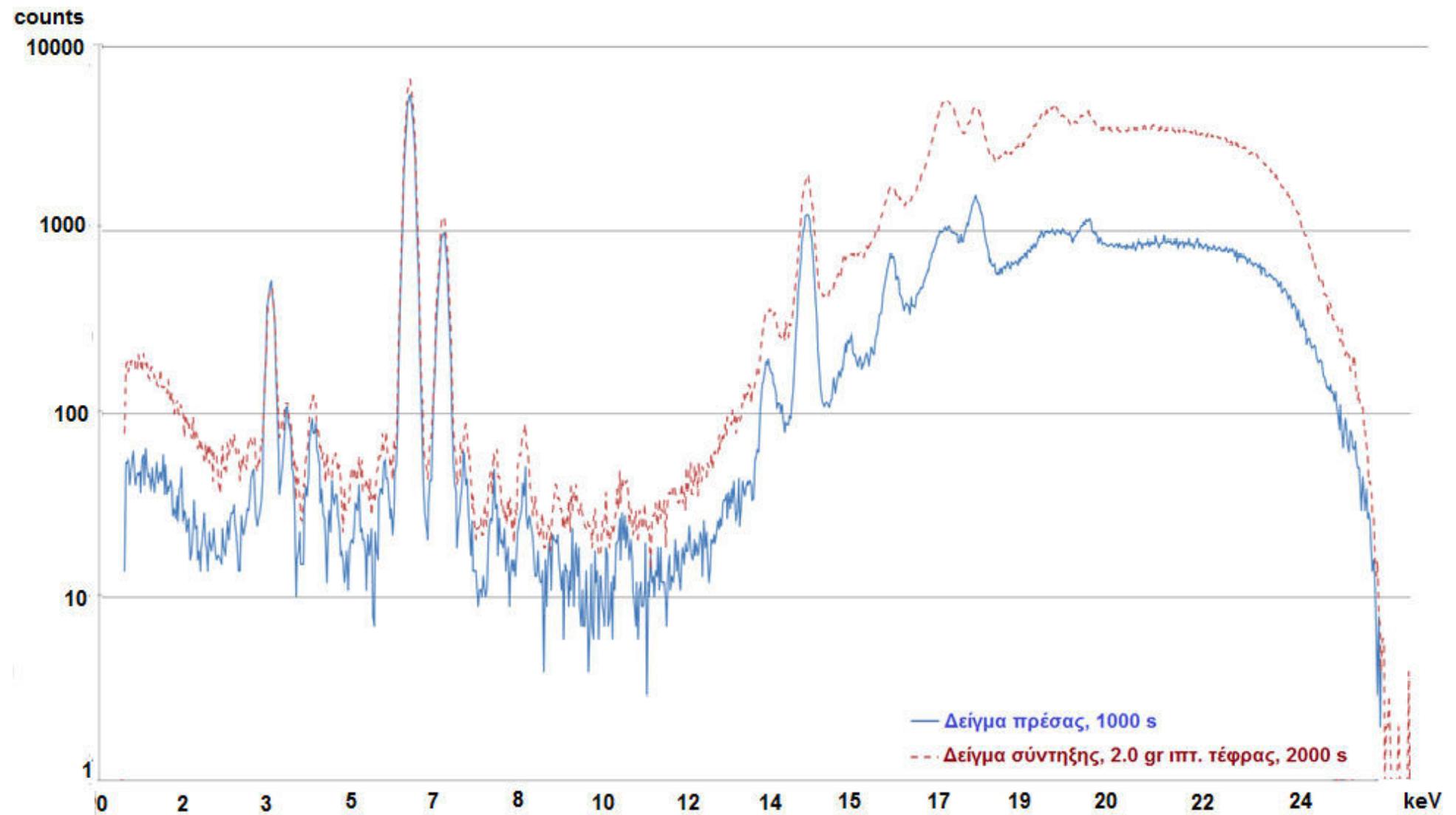
Γράφημα 6.11γ . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF10, KCMF15, KCMF14) διαφορετικών αναλογιών: ανάλυση XRF στα 35 kV



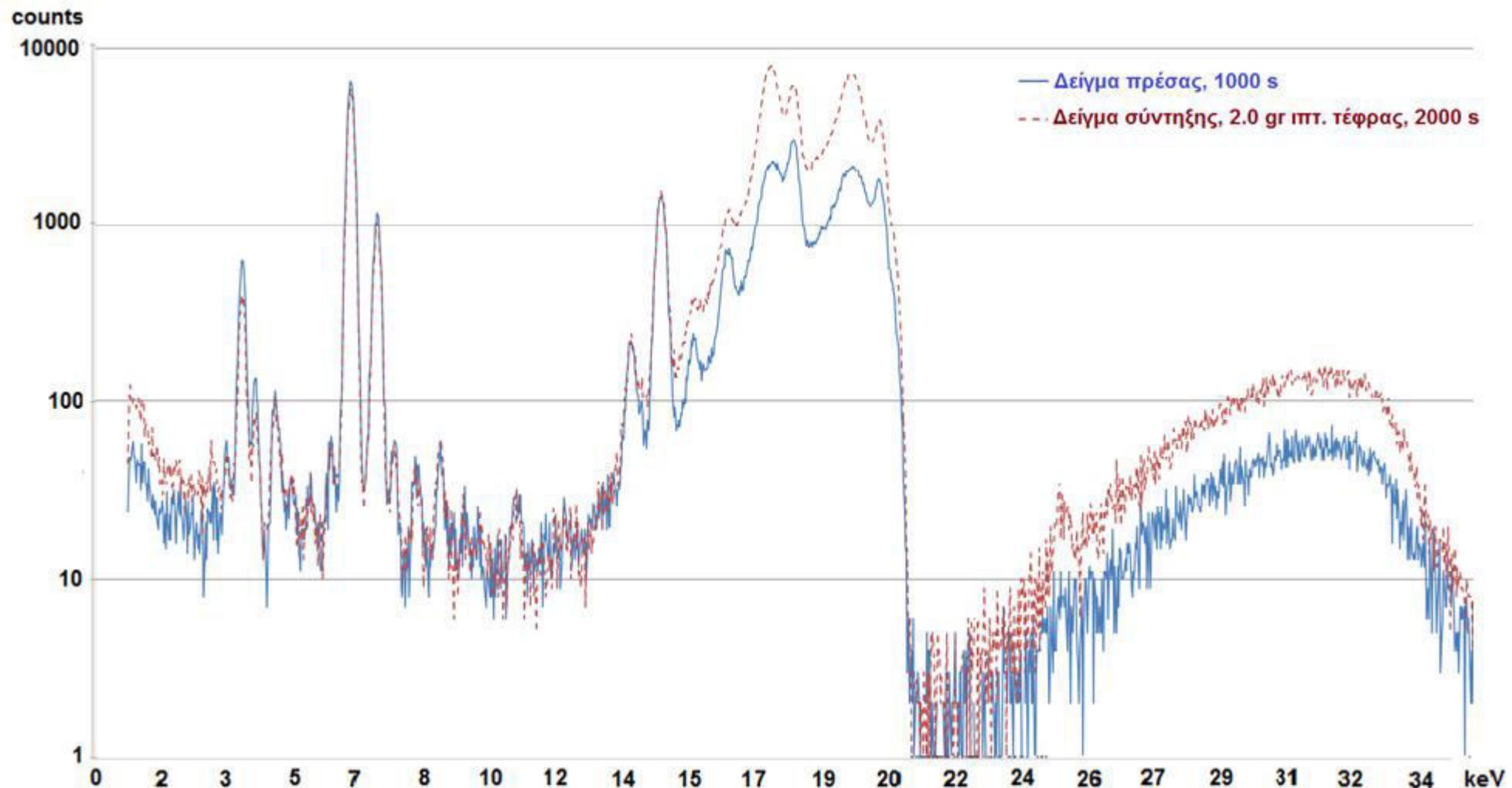
Γράφημα 6.11δ . Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF10, KCMF15) διαφορετικών αναλογιών: ανάλυση XRF στα 50 kV



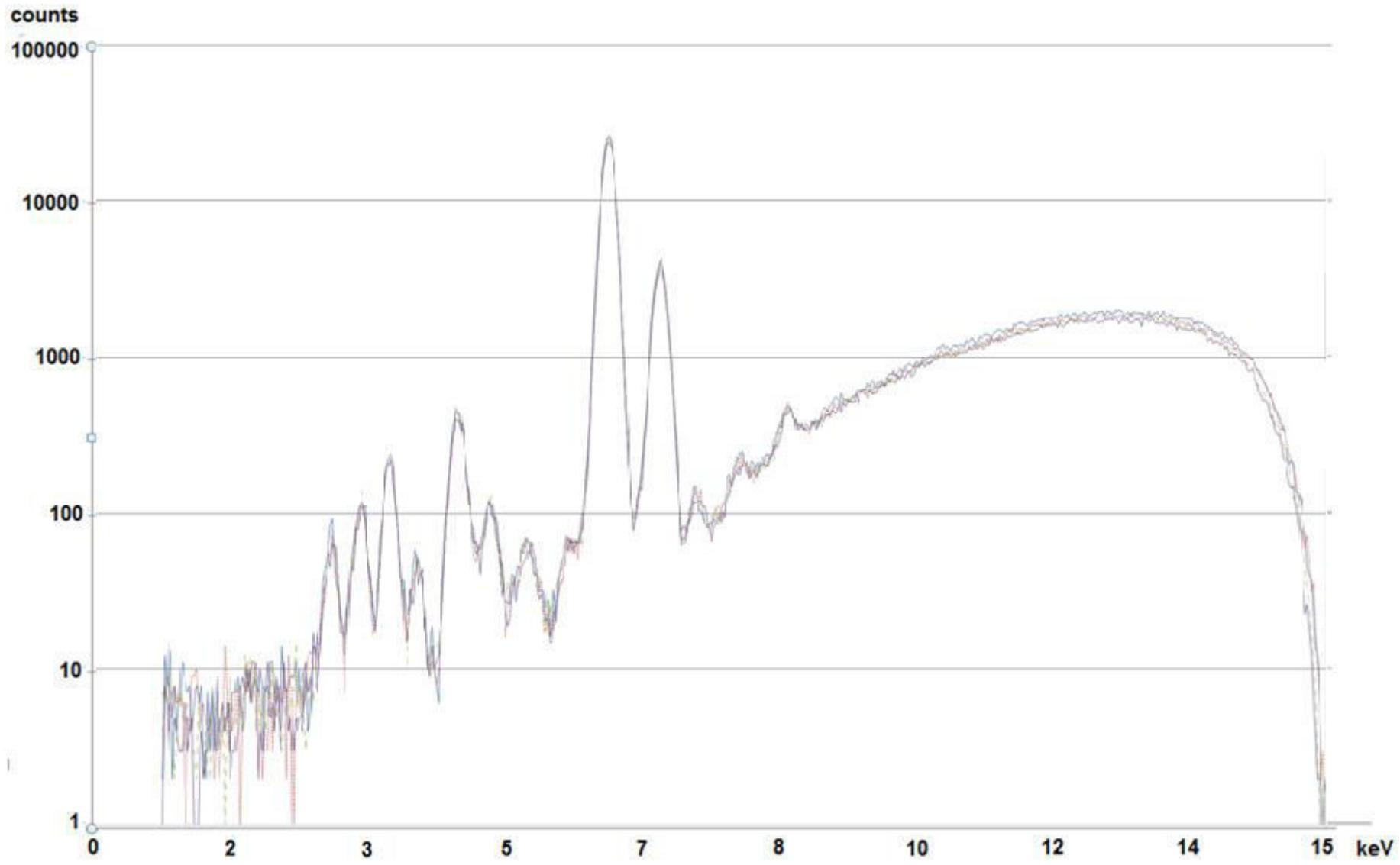
Γράφημα 6.12. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) και σύντηξης (KCMF14) 2.0 gr και ανζημένου χρόνου δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 15 kV



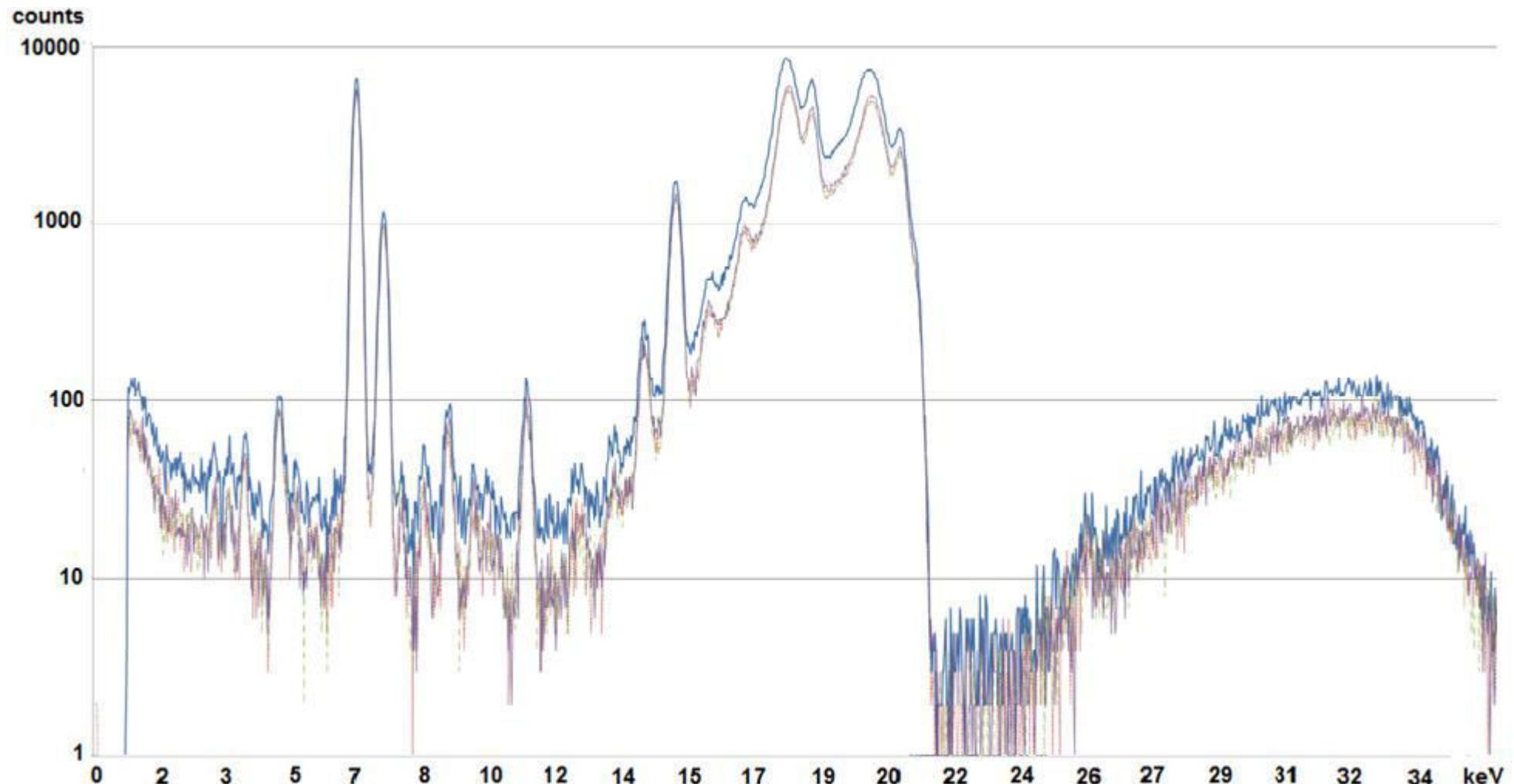
Γράφημα 6.13. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF14) 2.0 gr και ανξημένου χρόνου δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 25 kV



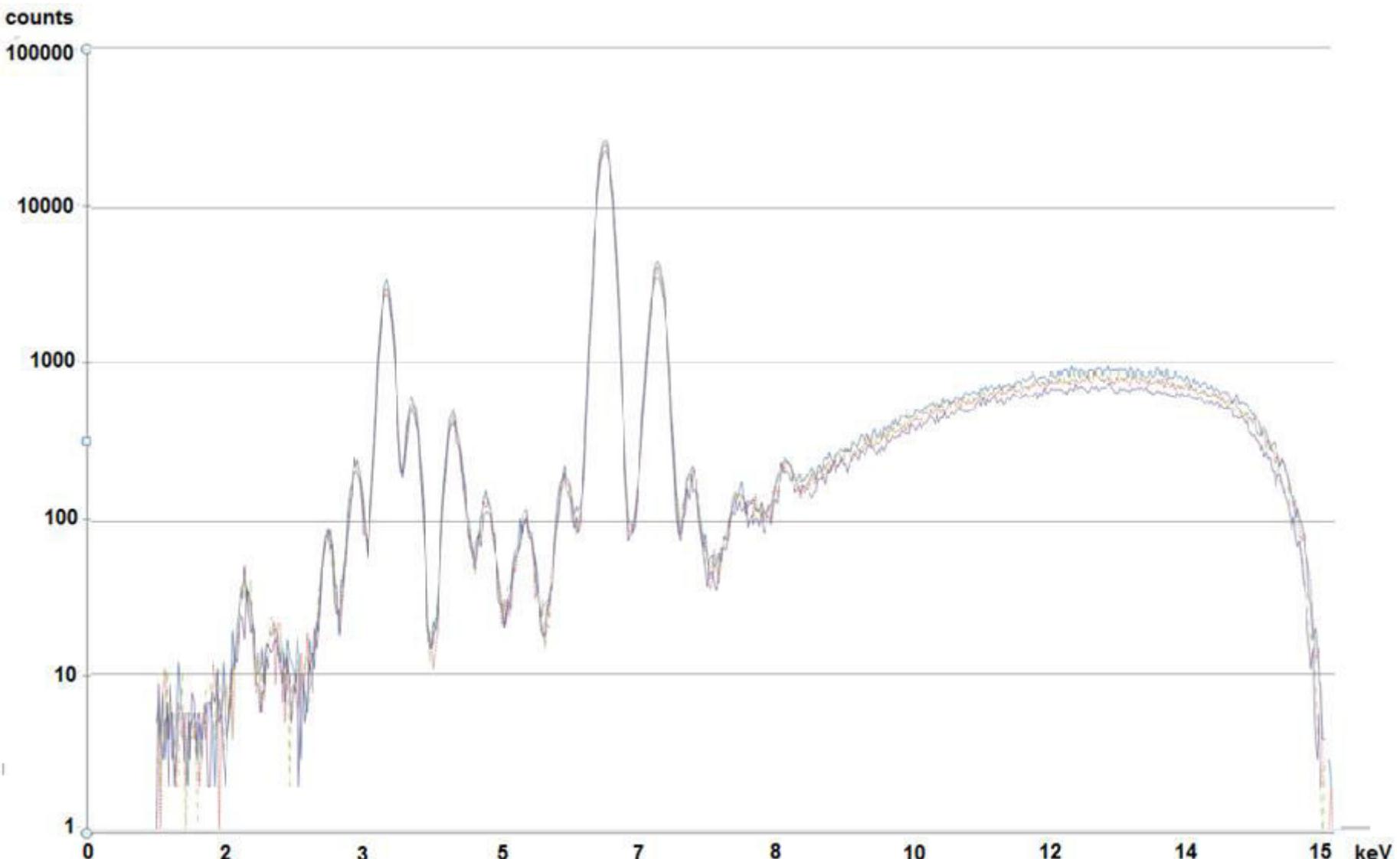
Γράφημα 6.14. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF9) και σύντηξης (KCMF14) 2.0 gr και αυξημένου χρόνου δειγματοληψίας: ανάλυση XRF στα 35 kV



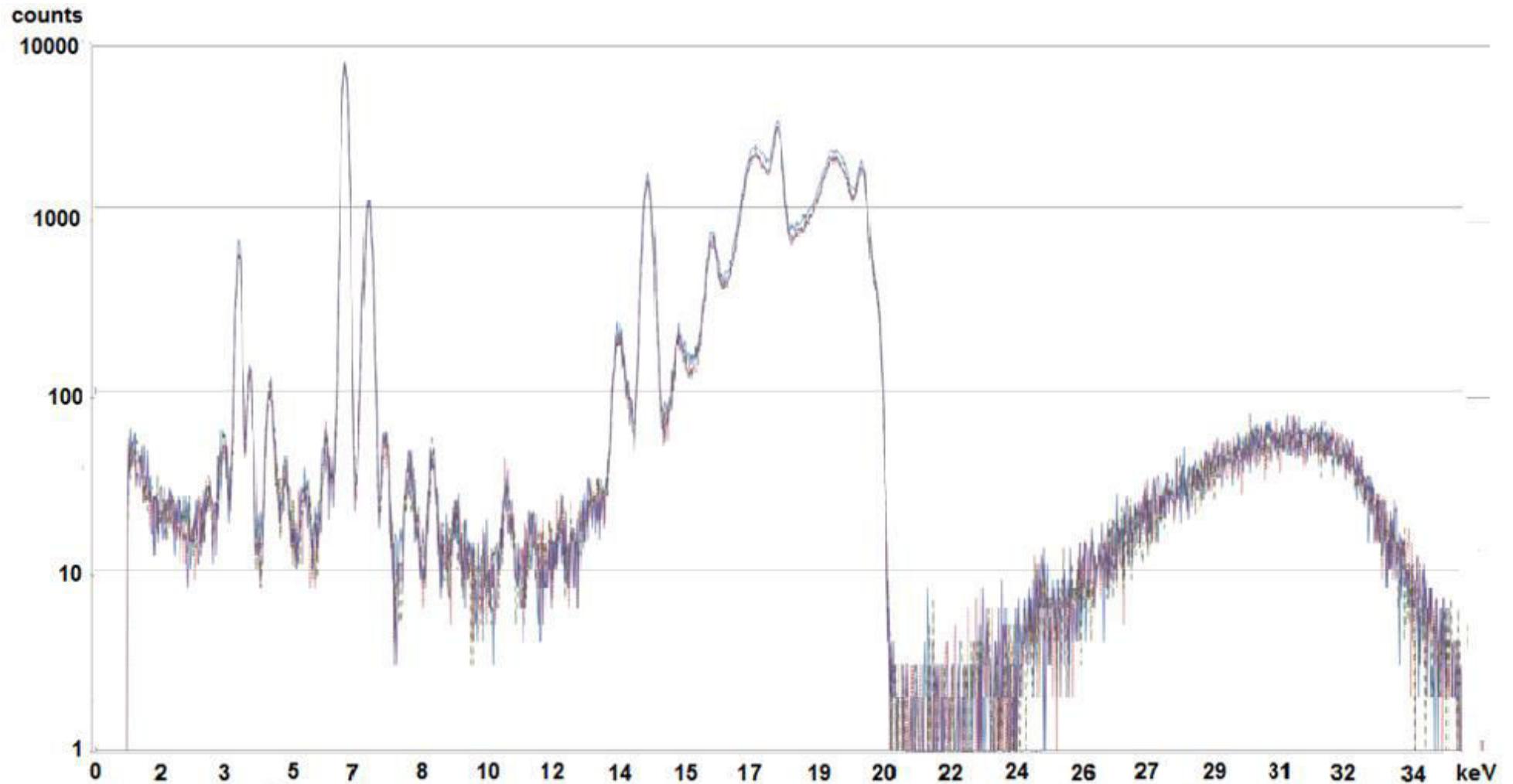
Γράφημα 6.15α. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας σύντηξης (KCMF14) σε τέσσερις διαφορετικές γωνιακές θέσεις: ανάλυση XRF στα 15 kV



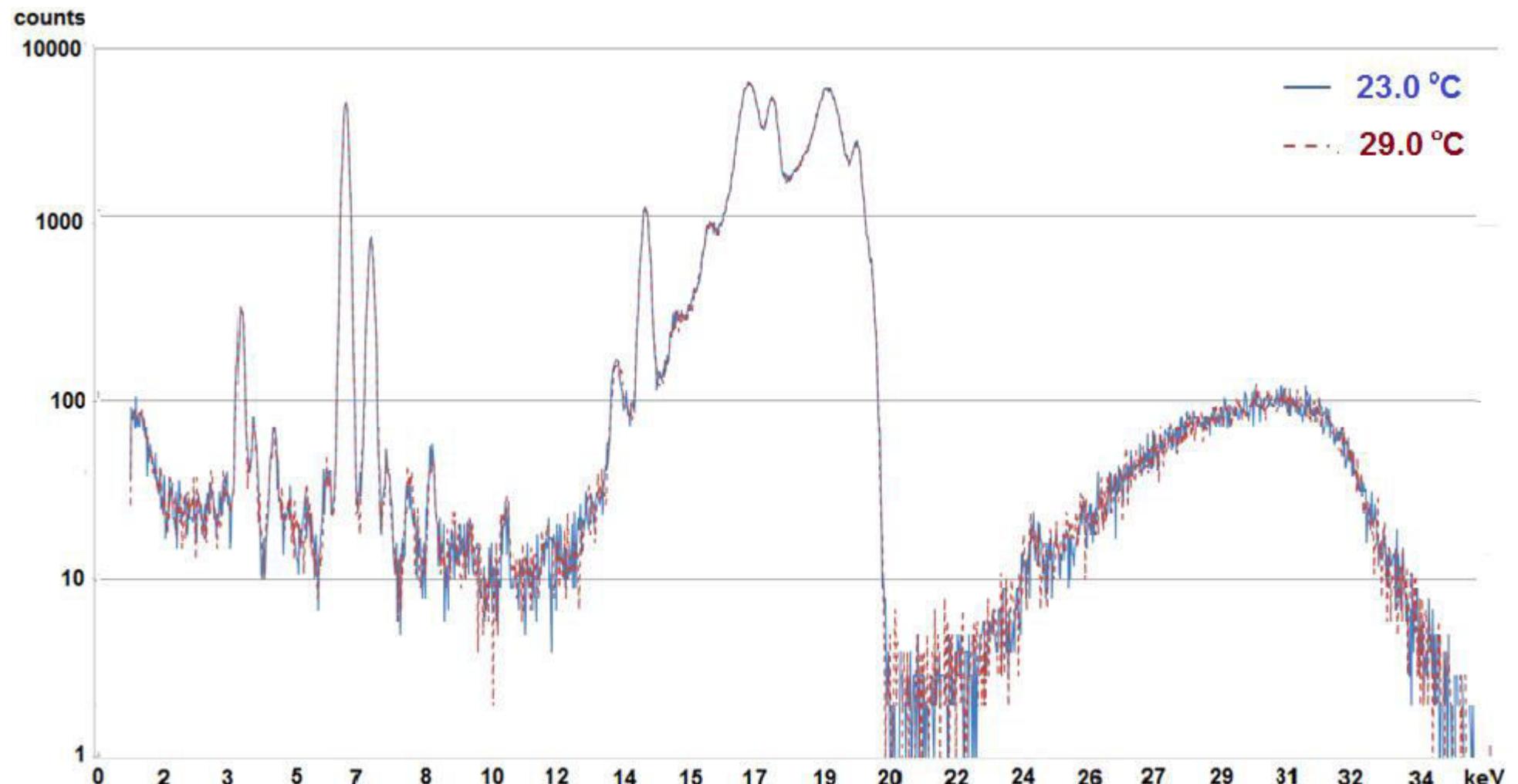
Γράφημα 6.15β. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας σύντηξης (KCMF14) σε τέσσερις διαφορετικές γωνιακές θέσεις: ανάλυση XRF στα 35 kV



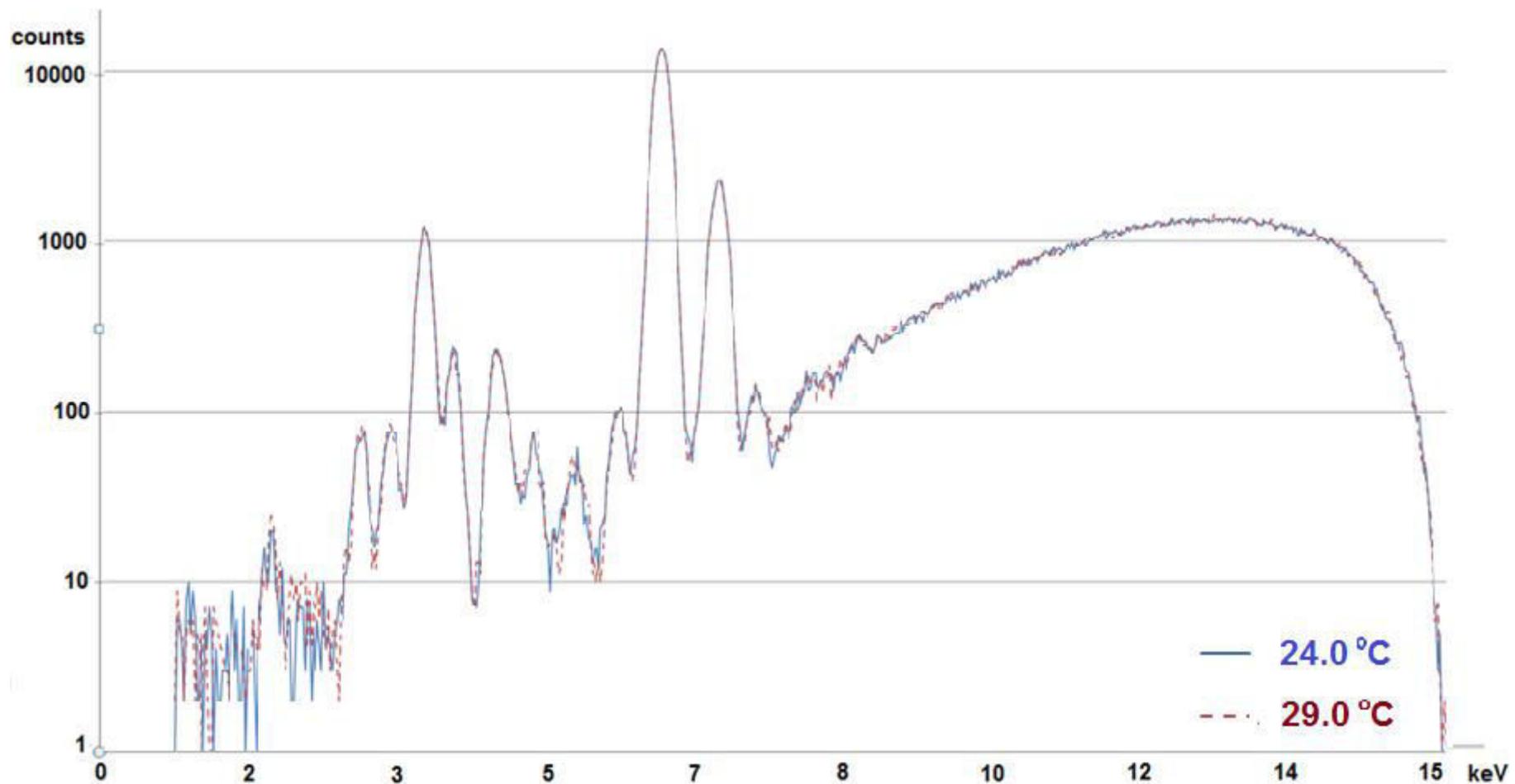
Γράφημα 6.16α. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) σε τέσσερις διαφορετικές γωνιακές θέσεις: ανάλυση XRF στα 15 kV



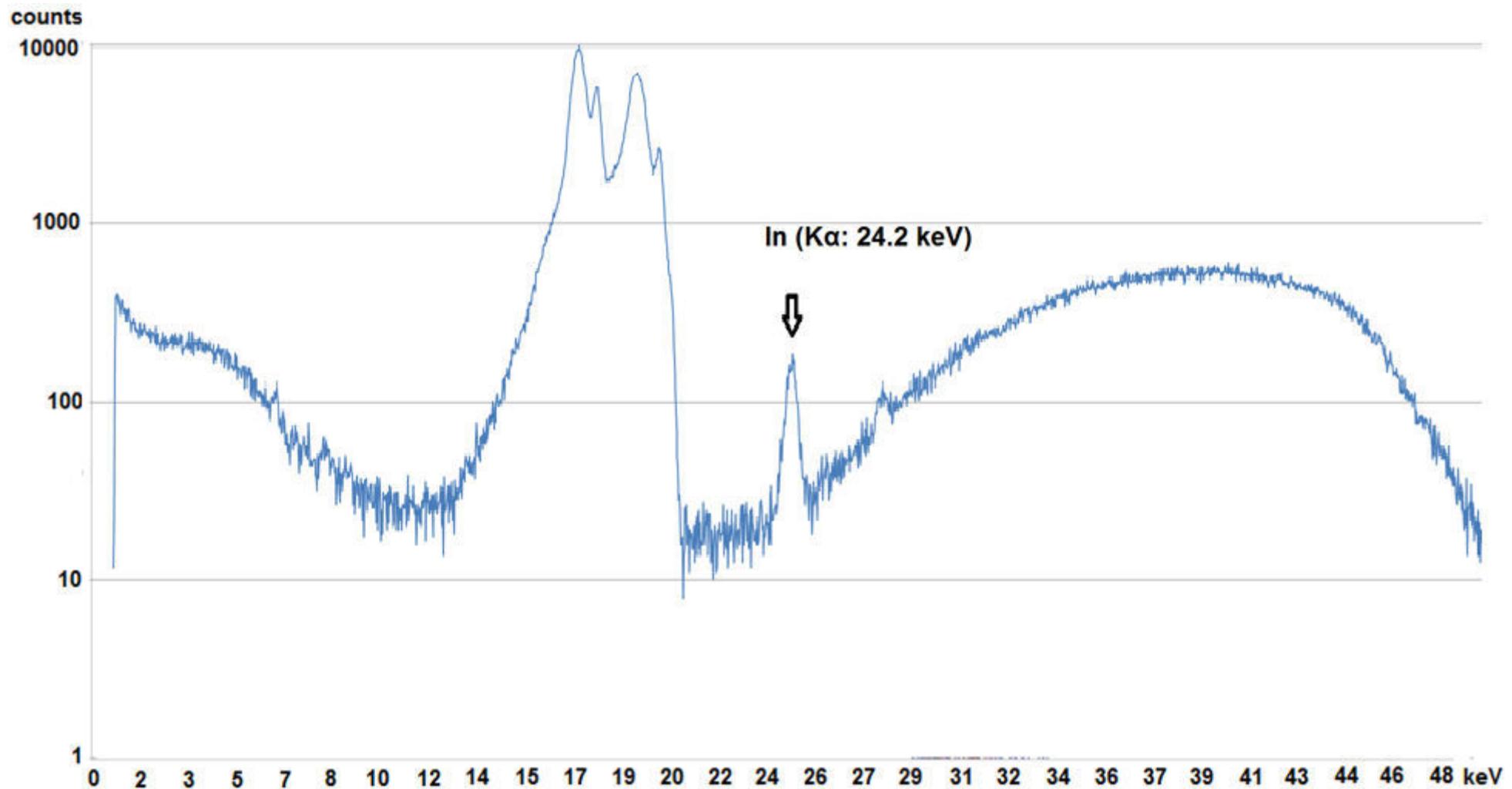
Γράφημα 6.16β. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δειγμάτος ιπτάμενης τέφρας πρέσας (CMF7) σε τέσσερις διαφορετικές γωνιακές θέσεις: ανάλυση XRF στα 35 kV



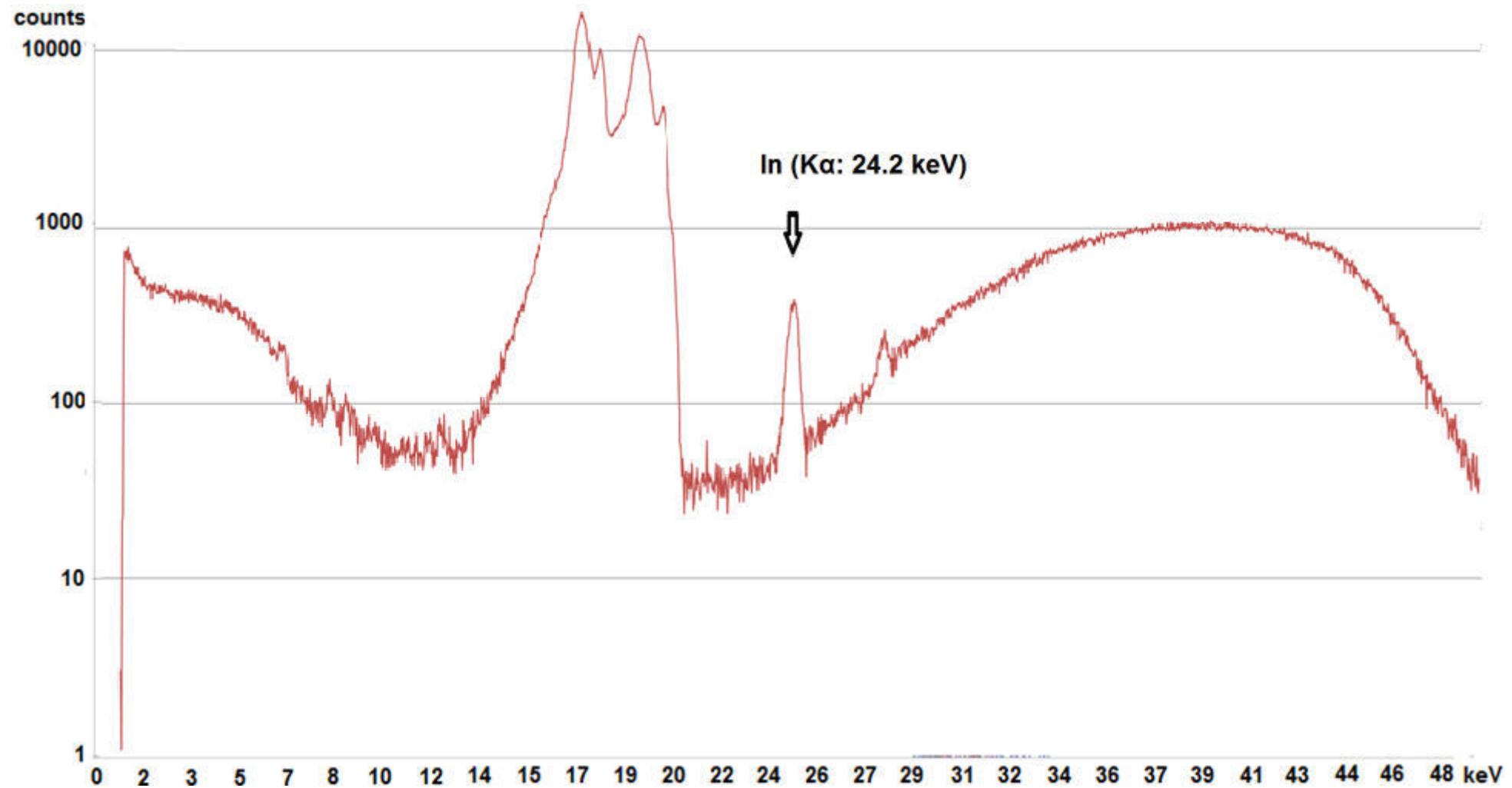
Γράφημα 6.17. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας σύντηξης (KCMF13) για διαφορετικές θερμοκρασίες μηχανής ακτίνων X : ανάλυση XRF στα 35 kV



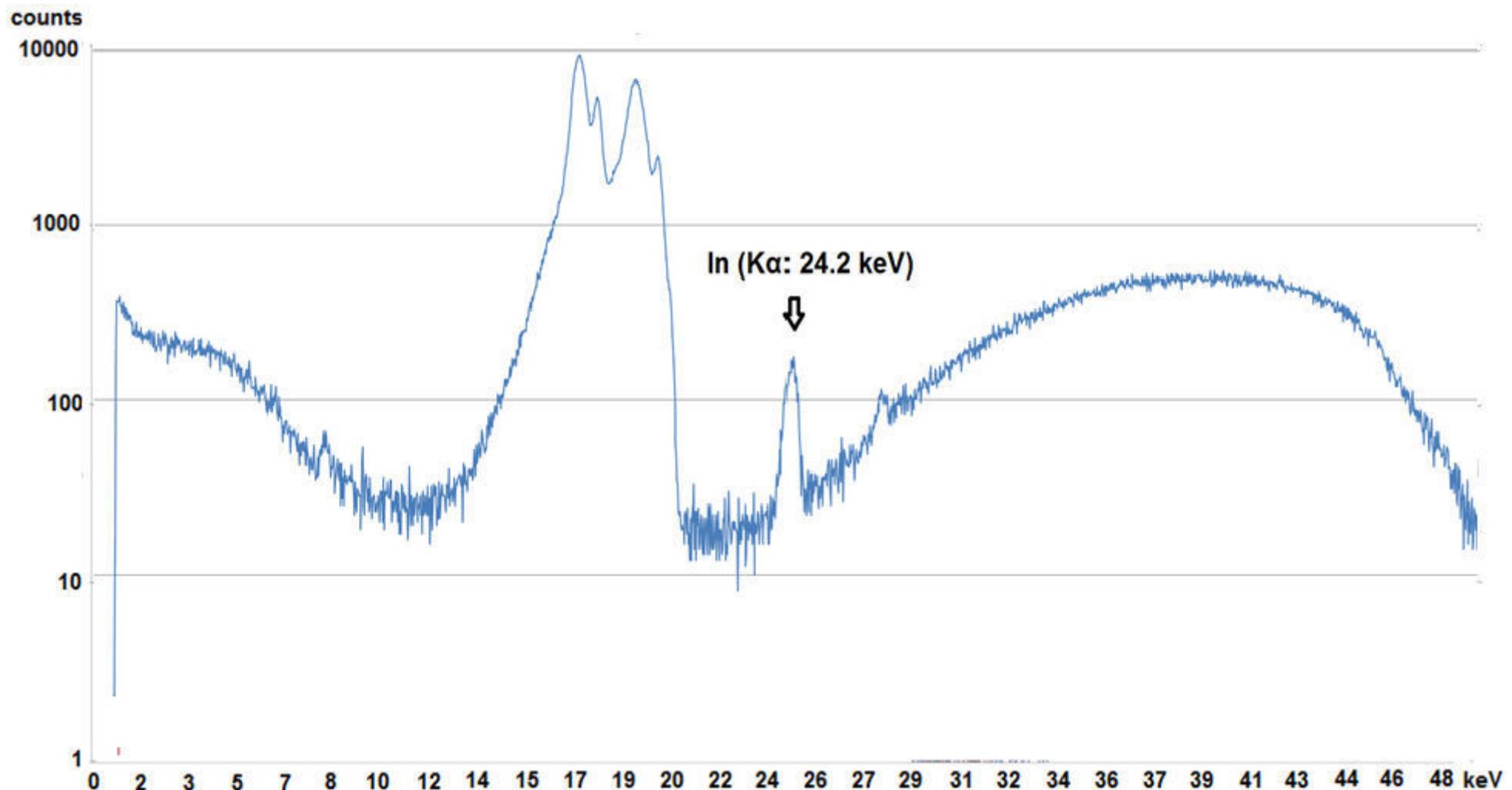
Γράφημα 6.18. Σύγκριση φασμάτων ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας σύντηξης (KCMF14) για διαφορετικές θερμοκρασίες μηχανής ακτίνων X : ανάλυση XRF στα 15 kV



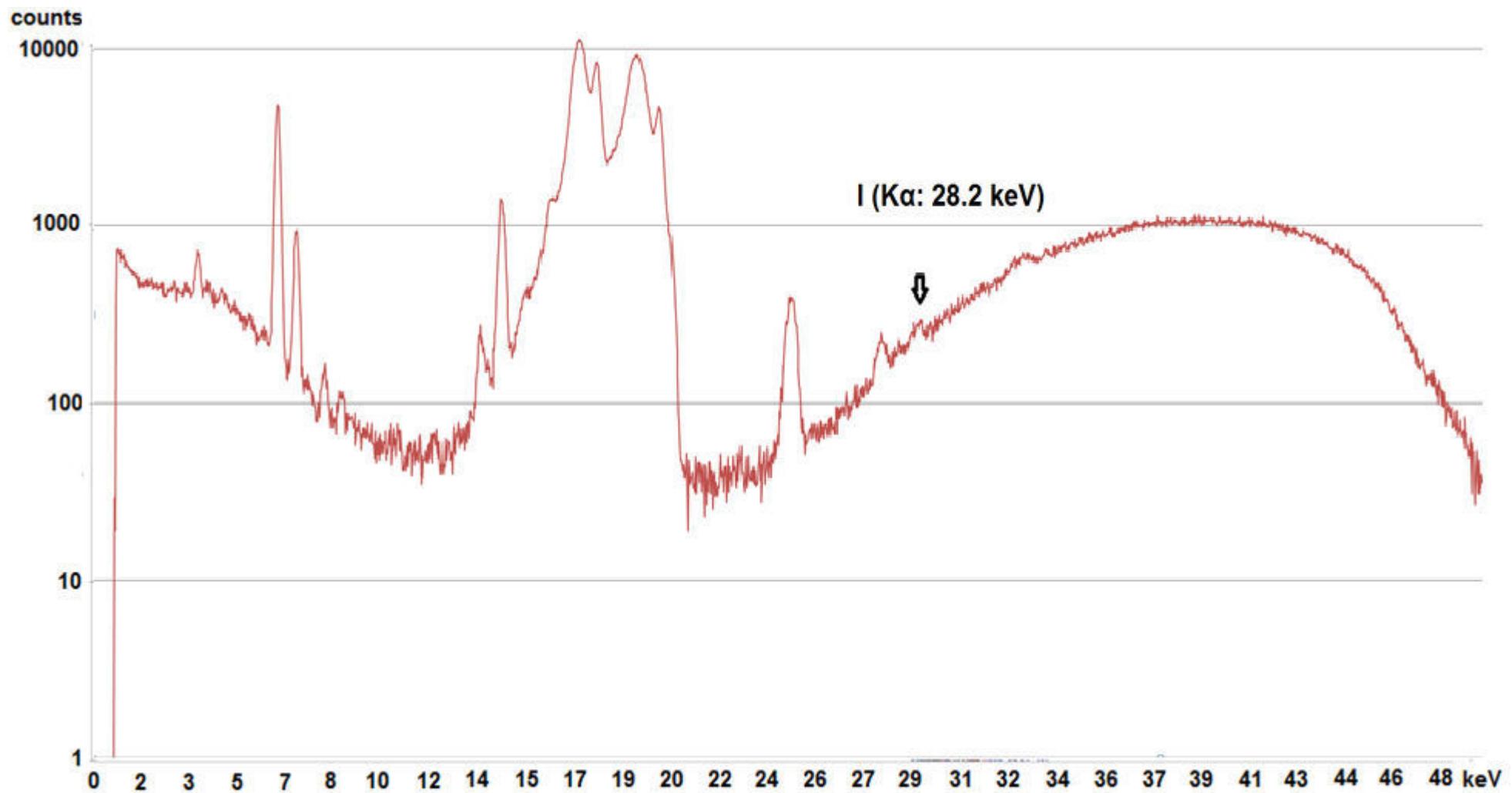
Γράφημα 6.19α. Φάσμα ακτίνων- X δείγματος συνδετικού υλικού πρέσας, με κυάθιο (BINDER2016): ανάλυση XRF στα 50 kV



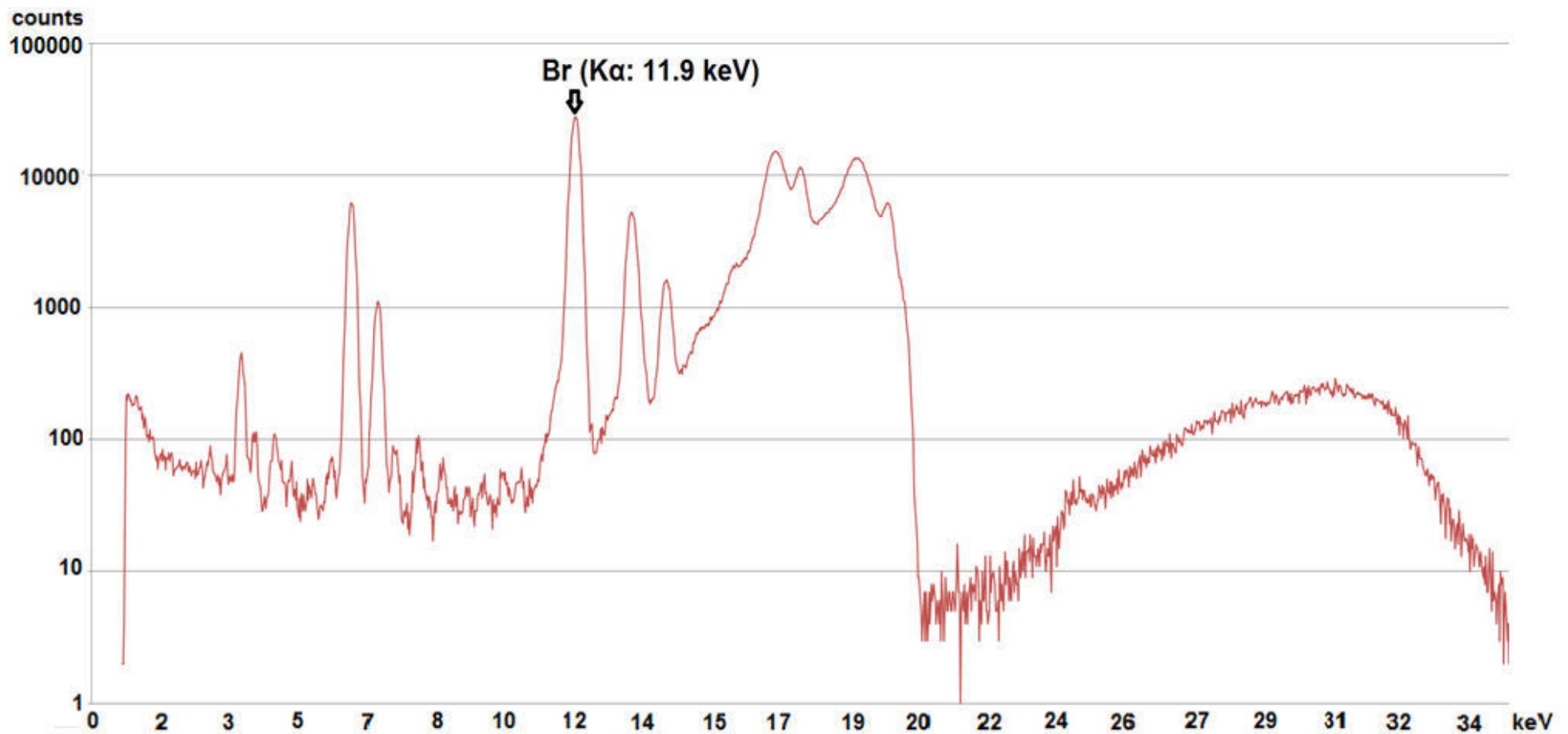
Γράφημα 6.19β. Φάσμα ακτίνων- X δείγματος βορικών αλάτων σύντηξης (KBLANK1): ανάλυση XRF στα 50 kV



Γράφημα 6.20. Φάσμα ακτίνων- X δείγματος συνδετικού υλικού πρέσας, χωρίς κυάθιο (BINDER2016N): ανάλυση XRF στα 50 kV



Γράφημα 6.21. Φάσμα ακτίνων- X δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας (KCMF2) όπου ανιχνεύεται η ύπαρξη I : ανάλυση XRF στα 50 kV



Γράφημα 6.22. Φάσμα ακτίνων- X δείγματος ιπτάμενης τέφρας σύντηξης (KCMF7) παρασκευασμένο με προσθήκη LiBr: ανάλυση XRF στα 35 kV

Κεφάλαιο 7

Επίλογος - Συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή

Στόχος του Κεφαλαίου αυτού είναι η επιγραμματική περιγραφή της ΔΕ και η συνοπτική παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από αυτή. Αρχικά, γίνεται συνοπτική παρουσίαση της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο της ΔΕ για την παρασκευή των δειγμάτων και στη συνέχεια περιγράφεται η μεθοδολογία ανάλυσης των φασμάτων τα οποία συλλέχθηκαν και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις που έγιναν στα πλαίσια της ΔΕ. Τέλος, το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με προτάσεις για μελλοντική έρευνα σε συνέχεια των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων της παρούσας ΔΕ.

7.2 Σύνοψη της ΔΕ

Αντικείμενο της εν λόγω ΔΕ ήταν η σύγκριση δυο διαφορετικών τεχνικών παρασκευής δειγμάτων περιβαλλοντικής προέλευσης, για ανάλυση με την τεχνική φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Αφορμή για την εκπόνηση της αποτέλεσης η απόκτηση μιας σύγχρονης συσκευής σύντηξης βορικών αλάτων (Katanax K1 Prime) από το ΕΠΤ-ΕΜΠ, η οποία επέτρεπε την παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση XRF με την τεχνική της σύντηξης με βορικά άλατα – μία τεχνική που δεν είχε χρησιμοποιηθεί πότε στο παρελθόν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η προμήθεια της συσκευής αυτής δημιούργησε την ανάγκη για διερεύνηση των ιδιαιτεροτήτων της τεχνικής παρασκευής δειγμάτων με σύντηξη βορικών αλάτων, και τη σύγκριση της τεχνικής αυτής με την τεχνική παρασκευής δειγμάτων μέσω συμπίεσης σε πρέσα που χρησιμοποιείται για χρόνια στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η σύγκριση αυτή αφορούσε αρχικά αποκλειστικά τη μεθοδολογία παρασκευής δειγμάτων, αλλά στη συνέχεια επεκτάθηκαν στο ακόμη σημαντικότερο τμήμα της ανάλυσης ενός δείγματος με την τεχνική XRF. Τελικά, η ΔΕ αποσκοπεί να υποστηρίξει τον αναγνώστη στην επιλογή της κατάλληλης τεχνικής παρασκευής δείγματος, με βάση τα πλεονεκτήματα της κάθε τεχνικής, καθώς και να τον κατευθύνει στην επιτυχή παρασκευή και ανάλυση ενός δείγματος. Η υποστήριξη αυτή γίνεται με τρόπο εύκολο, ακολουθώντας τη ροή της ΔΕ, η οποία ξεκινά από την κατάλληλη προετοιμασία που χρειάζεται για την παρασκευή

ενός δείγματος και καταλήγει τελικά στον ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής του σύστασης, καλύπτοντας όλο το εύρος μιας πλήρους ανάλυσης με τεχνική XRF.

Στο 2^ο Κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στις ακτίνες-X, καθώς και τις αρχές λειτουργίας της ανάλυσης με τεχνική φθορισμού ακτίνων-X. Παρουσιάζεται επίσης με λεπτομέρεια η ανιχνευτική διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και οι μέθοδοι και τα πακέτα λογισμικού που χρησιμοποιούντο πριν την έναρξη της παρούσας ΔΕ για την ανάλυση του φάσματος ακτίνων-X. Στη συνέχεια, γίνεται μια αναλυτική αναφορά στην τεχνική παρασκευής δειγμάτων με συμπίεση σε πρέσα που χρησιμοποιείτο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η αναφορά αυτή είναι σημαντική για δύο λόγους: (α) βοηθά στην εξοικείωση του αναγνώστη με τη μεθοδολογία που ακολουθείται για την παρασκευή ενός δείγματος με τον τρόπο αυτό, και (β) καταγράφει τις αδυναμίες και τις δυσκολίες που παρουσιάζει η τεχνική αυτή, οι οποίες στο πλαίσιο της ΔΕ επιχειρήθηκε να αντιμετωπιστούν.

Στο 3^ο Κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στην τεχνική της σύντηξης με βορικά άλατα και τις συσκευές σύντηξης. Στόχος της εισαγωγής αυτής είναι η εξοικείωση του αναγνώστη με τις αρχές που διέπουν την σύντηξη βορικών αλάτων, καθώς και με τον εξοπλισμό και τα υλικά που απαιτούνται για την χρήση της. Έτσι, γίνεται ευκολότερη η μετάβαση στο δεύτερο τμήμα του κεφαλαίου, το οποίο περιλαμβάνει μια εκτενή περιγραφή της λειτουργίας της συσκευής σύντηξης του ΕΠΤ – ΕΜΠ Katanax K1 Prime. Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί ουσιαστικά ένα αναλυτικό εγχειρίδιο χρήσης της συσκευής σύντηξης, το οποίο στόχο έχει να εξοικειώσει τον αναγνώστη με όλες τις δυνατότητες της συσκευής σύντηξης, τον σωστό και ασφαλή χειρισμό της και τον προγραμματισμό της. Έτσι, δίνεται μια ξεκάθαρη κατεύθυνση στον αναγνώστη που σκοπεύει να επιχειρήσει την παρασκευή δείγματος με σύντηξη βορικών αλάτων χρησιμοποιώντας τη συσκευή αυτή.

Στο 4^ο Κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά όλη η διαδικασία παρασκευής δειγμάτων με την τεχνική της σύντηξης που έγινε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Σημειώνεται πως παρασκευάστηκε μεγάλος αριθμός δειγμάτων (πάνω από 40 δείγματα) και χρησιμοποιήθηκε πληθώρα ουσιών και συστατικών, με απώτερο σκοπό τον εντοπισμό των ιδιαιτεροτήτων της τεχνικής, καθώς και της επίτευξης του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος. Στο κεφάλαιο αυτό ο αναγνώστης μπορεί να αναζητήσει περισσότερες λεπτομέρειες για την τεχνική αυτή, καθώς και πολύτιμα εμπειρικά συμπεράσματα που προέκυψαν στο πλαίσιο της ΔΕ. Τα συμπεράσματα αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά, καθώς βοηθούν τον αναγνώστη εξαιρετικά στην προσπάθεια επιτυχούς παρασκευής ενός δείγματος με σύντηξη βορικών αλάτων. Πληροφορίες που δίνονται σχετικά με την κατάλληλη επιλογή της μάζας της προστιθέμενης στερεάς ουσίας, την χρήση του κατάλληλου προγράμματος σύντηξης, της κατάλληλης

αναλογίας βορικών αλάτων στο μίγμα ή της επίδρασης των διαφορετικών non wetting agents στο τελικό δείγμα, μπορούν να αποδειχθούν καθοριστικής σημασίας στην προσπάθεια παρασκευή ενός δείγματος με σύντηξη.

Το 5^ο Κεφάλαιο αποτελεί έναν αναλυτικό οδηγό χρήσης του πακέτου λογισμικού ανάλυσης φασμάτων ακτίνων X bAXIL v1.6, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της ΔΕ. Σημειώνεται ότι το λογισμικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο ΕΠΤ–ΕΜΠ στα πλαίσια της ΔΕ, καθώς η προμήθειά του έγινε τον Σεπτέμβριο του 2016, κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας ΔΕ. Έτσι, κρίθηκε σημαντικό να δημιουργηθεί ένας εύκολος οδηγός για την ορθή και επιτυχή χρήση του νέου αυτού πακέτου λογισμικού. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή βήμα-βήμα όλων των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάλληλη ρύθμιση του, καθώς και αναλυτική περιγραφή της σημασίας κάθε βήματος. Έτσι, ο αναγνώστης διαθέτει, όπως και στην περίπτωση της σύντηξης, μια ξεκάθαρη κατεύθυνση όσον αφορά την ορθή χρήση του λογισμικού bAXIL, τόσο για την ποιοτική όσο και για την ποσοτική ανάλυση ενός φάσματος ακτίνων-X. Όπως φαίνεται και από την ανάγνωση του κεφαλαίου αυτού, το λογισμικό είναι πολύ ευκολότερο και φιλικότερο στη χρήση σε σχέση με πακέτα λογισμικού που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν στο ΕΠΤ–ΕΜΠ για ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X (WinQXAS, QXAS). Η ευκολία αυτή στη χρήση του λογισμικού επέτρεψε τις πολλαπλές δοκιμές με μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, με σκοπό την βελτιστοποίηση του αποτελέσματος της ανάλυσης. Επιπλέον, η ευκολία στη χρήση μειώνει σημαντικά τον χρόνο που απαιτείται για την ανάλυση κάθε φάσματος, επιτρέποντας έτσι την ανάλυση μεγαλύτερου αριθμού φασμάτων και δειγμάτων σε σχέση με το παρελθόν.

Τέλος, στο 6^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης καθώς και του ποσοτικού προσδιορισμού της σύστασης των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν για κάθε μία από τις δύο διαφορετικές τεχνικές παρασκευής δειγμάτων. Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου γίνεται μια διεξοδική σύγκριση των φασμάτων που λήφθηκαν στο πλαίσιο της ΔΕ. Η σύγκριση αυτή οδηγεί σε ορισμένα σημαντικά συμπεράσματα για τις δύο τεχνικές παρασκευής δειγμάτων. Αρχικά, διαπιστώνεται κύμανση – αξιόλογη σε ορισμένες περιπτώσεις – των πειραματικών αποτελεσμάτων σε πειράματα επαναληψιμότητας, κάτι το οποίο δεν είχε παρατηρηθεί στο παρελθόν, κάτι που υποδεικνύει την ανάγκη επανάληψης των πειραμάτων και στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, δίνει τη δυνατότητα στον αναγνώστη να παρατηρήσει οπτικά, μέσω της σύγκρισης των φασμάτων, την επίδραση που έχει η μεταβολή διαφόρων παραμέτρων του πειράματος, όπως της μάζα στερεάς ουσίας του δείγματος σύντηξης ή ο χρόνος λήψης φάσματος. Ένα σημαντικό συμπέρασμα είναι πως με κατάλληλη παρασκευή ενός

δείγματος σύντηξης και με αύξηση του χρόνου δειγματοληψίας μπορεί να ληφθεί φάσμα ανάλογο με αυτό ενός δείγματος που παρασκευάσθηκε με συμπίεση σε πρέσα, παρά την πολύ μικρότερη μάζα στερεάς ουσίας. Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου εξετάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια οι διαφορές μεταξύ των δύο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης επιτρέπει την καλύτερη και ακριβέστερη εξέταση των διαφορών που υπάρχουν ανάμεσα στις δύο τεχνικές. Μέσα από την εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των δύο ειδών δειγμάτων, τη σύγκριση των ν τιμών της συγκέντρωσης δείγματος με τιμές αναφοράς, την εκτίμηση των κατωτάτων ορίων ανίχνευσης και την χρήση κριτηρίων εκτίμησης της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων της ανάλυσης (U -score, Z -score) προέκυψε μια πιο ξεκάθαρη σειρά συμπερασμάτων για τις δύο τεχνικές παρασκευής. Συνοπτικά, φάνηκε πως οι δύο τεχνικές δεν παρουσιάζουν πολύ μεγάλες διαφορές, όσον αφορά τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης. Βέβαια, υπήρξαν σε ορισμένες περιπτώσεις σημαντικές διαφορές, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στις § 6.12 έως 6.15. Για το μεγαλύτερο μέρος των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν, η τεχνική της σύντηξης φαίνεται να οδηγεί σε πιο ακριβή αποτελέσματα κατά την ανάλυση προτύπων υλικών γνωστής σύστασης (ιπτάμενη τέφρα 1633β NIST), με ελαφρώς μικρότερη συνολική αβεβαιότητα. Παρόλ' αυτά, η ανάλυση δειγμάτων με συμπίεση σε πρέσα φαίνεται να υπερτερεί στην ανίχνευση ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλής συγκέντρωσης, κάτι που φαίνεται στον υπολογισμό των κατωτάτων επιπέδων ανίχνευσης. Τέλος, στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης προέκυψαν παρόμοια αποτελέσματα και για τις δύο τεχνικές, με έναν σημαντικό αριθμό στοιχείων να ανιχνεύονται με ικανοποιητική ακρίβεια. Αυτό που έχει ενδιαφέρον όμως είναι ότι η ανίχνευση του σιδήρου (Fe) δεν ήταν ικανοποιητική, παρόλη την υψηλή συγκέντρωσή του, κάτι το οποίο θα μπορούσε ενδεχομένως να αντιμετωπιστεί με εκ νέου παρασκευή προτύπου δείγματος ή λήψη μεγαλύτερου αριθμού φασμάτων.

7.3 Συμπεράσματα από τη σύγκριση των δύο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων (σύντηξης και πρέσας) που χρησιμοποιήθηκαν στη ΔΕ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας ΔΕ μπορούν να αναφερθούν μερικά σχόλια για τις δύο τεχνικές παρασκευής δειγμάτων για ανάλυση με τεχνική φθορισμού ακτίνων-Χ. Αρχικά, με βάσει και τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης, φαίνεται οι δύο τεχνικές να μην παρουσιάζουν εξαιρετικές διαφορές. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί η νέα τεχνική να χρησιμοποιηθεί άφοβα για την παρασκευή δειγμάτων χωρίς να παρατηρείται αισθητή μείωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Το συμπέρασμα αυτό είναι σημαντικό, καθώς τα δείγματα της σύντηξης απαιτούν λιγότερη μάζα στερεάς ουσίας και

παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από αυτά της πρέσας. Έτσι, η τεχνική της σύντηξης κρίνεται προτιμότερη για δείγματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένα ή στην περίπτωση που διατίθεται περιορισμένη ποσότητα προς ανάλυση, όπως πιστοποιημένα πρότυπα δείγματα ή δείγματα μεγάλης σπανιότητας. Αντίθετα, η τεχνική μέσω συμπίεσης σε πρέσα αποτελεί πάντα μια ικανοποιητική επιλογή, απλούστερη σε σχέση με αυτή της σύντηξης (παρότι πιο χρονοβόρα και απαιτητική για τον ερευνητή), η οποία φαίνεται να έχει και ένα σημαντικό προβάδισμα όσον αφορά την ανίχνευση ιχνοστοιχείων χαμηλής συγκέντρωσης.

Πιο αναλυτικά η παρούσα Δ.Ε. κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η μειωμένη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας που περιέχεται στα δείγματα σύντηξης σε σχέση με αυτά με συμπίεση σε πρέσα αποδίδει φωτοκορυφές μικρότερης επιφάνειας στα φάσματα ίδιας διάρκειας και κατά συνέπεια υπάρχει ενδεχομένως αδυναμία ανίχνευσης κάποιων από τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα. Διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτό τα δείγματα σύντηξης να δίνουν φωτοκορυφές παραπλήσιας επιφάνειας με αυτά μέσω συμπίεσης, όταν αυξηθεί η συγκέντρωση στερεάς ουσίας και ο χρόνος δειγματοληψίας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς με την τεχνική της σύντηξης μπορεί να αναλύονται δείγματα αισθητά μικρότερης μάζας και επιπλέον δεν υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του ανιχνευτή SiLi της διάταξης XRF.
- Η επιλογή του σεναρίου ακτινοβόλησης αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την ικανοποιητική ανίχνευση ορισμένων χημικών στοιχείων. Τα σενάρια που εξετάστηκαν ενδελεχώς και προτείνονται να χρησιμοποιούνται στο εξής συνοψίζονται παρακάτω μαζί με τα στοιχεία τα οποία προσδιορίζονται σε αυτά:

Σενάριο	Στοιχεία που ανιχνεύονται
15 kV, 0.3 mA, 1 φίλτρο Al :	K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe
35 kV, 0.28 mA, 4 φίλτρα Mo :	Ni, Zn, Ga, As, Rb, Sr

- Καταγράφηκε τυχαία κύμανση στην επιφάνεια των φωτοκορυφών κατά τις αναλύσεις των ίδιων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας που πιθανόν να οφείλεται σε ανομοιογένεια των παρασκευασθέντων δειγμάτων. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού προτείνεται η λήψη περισσότερων από ένα φάσμα, κατά προτίμηση τεσσάρων (4) με περιστροφή του δείγματος περί τον άξονά του και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

- Η θερμοκρασία της μηχανής ακτίνων X δεν επηρεάζει τα πειραματικά δεδομένα (κύμανση στη επιφάνεια φωτοκορυφών) εφόσον παραμένει ανάμεσα στα όρια λειτουργίας.
- Για αρκετά στοιχεία προσδιορίζεται ικανοποιητικά η συγκέντρωσή τους σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Για τα δείγματα σύντηξης αυτά είναι: Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr. Για τα δείγματα με συμπίεση σε πρέσα είναι: Ca, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As.
- Και για τις δύο μεθόδους παρασκευής δειγμάτων δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Fe, παρόλο που η υπήρχε μεγάλη συγκέντρωση στις ιπτάμενες τέφρες που αναλύθηκαν.
- Για τα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές όπως As, Rb δεν προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στα δείγματα σύντηξης, πιθανόν λόγω της πολύ μικρής ποσότητας τέφρας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δείγματος. Η παρασκευή ενός δείγματος με την τεχνική της συμπίεσης πιθανόν να πρέπει να προτιμηθεί έναντι αυτής της σύντηξης, για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλής συγκέντρωσης.
- Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης για το ίδιο στοιχείο διαφέρουν ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων. Γενικά τα δείγματα που παρασκευάζονται με πρέσα παρουσιάζουν χαμηλότερα επίπεδα ανίχνευσης όπως φαίνεται και στον παρακάτω συγκριτικό πίνακα:

Στοιχείο	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD δείγματος <u>σύντηξης</u>	Κατώτατο όριο ανίχνευσης LLD δείγματος <u>πρέσας</u>
K	1586	538
Ca	379	166
Ti	134	55
Cr	38	25
Mn	43	29
Fe	40	28
Ni	34	17
Cu	13	6
Zn	10	4
Ga	8	3
As	5	2
Rb	4	3
Sr	9	3

7.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα και επέκταση της Διπλωματικής Εργασίας

Στην παρούσα ΔΕ εξετάστηκαν με μεγάλη λεπτομέρεια η διαφορές μεταξύ των δυο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων, παρόλα αυτά, δεν ήταν δυνατόν να εξετασθούν όλα τα ενδεχόμενα βελτίωσης των αποτελεσμάτων και αναλυτικότερης σύγκρισης των τεχνικών.

Για το λόγο αυτό, παρατίθενται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- Βελτίωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων ανάλυσης των δειγμάτων. Αυτό θα μπορούσε να επιτευχθεί εισάγοντας μεγαλύτερο αριθμό προτύπων δειγμάτων στο λογισμικό ποσοτικής ανάλυσης, είτε χρησιμοποιώντας τα υλικά που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, είτε μέσω της προμήθειας επιπλέον πρότυπων υλικών. Ένα πρώτο παράδειγμα πρότυπου δείγματος θα ήταν αυτό του οξειδίου του Mn, το οποίο μπορεί να βελτιώσει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των φωτοκορυφών Mn αλλά και Fe.
- Παρασκευή προτύπων δειγμάτων από περισσότερα του ενός υλικά, όπως οξείδιο του σιδήρου και οξείδιο του μαγνησίου, προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση των ακτίνων-X του σιδήρου και του μαγνησίου στο φάσμα. Αυτό θα μπορούσε να γίνει για διάφορα υλικά που εκπέμπουν ακτίνες-X στην ίδια ενεργειακή περιοχή.
- Περαιτέρω σύγκριση των δύο τεχνικών παρασκευής δειγμάτων – σύντηξης και πρέσας – για ανάλυση με την τεχνική XRF. Στο πλαίσιο της σύγκρισης αυτής μπορεί να παρασκευαστούν δείγματα από ποικιλία υλικών όπως χώμα, απόβλητα εξόρυξης ή βιομηχανικών διεργασιών και να γίνει σύγκριση με παρόμοιο τρόπο με αυτόν της παρούσας ΔΕ συγκρίνοντας μεγαλύτερο αριθμό ανιχνευόμενων στοιχείων. Εξυπακούεται ότι στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να διατίθενται και τα αντίστοιχα πιστοποιημένα υλικά (π.χ. χώμα κλπ) προκειμένου να γίνει έλεγχος της ακρίβειας των αποτελεσμάτων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Κωδικοποίηση Ονομασίας δειγμάτων Φασμάτων

A.1 Κωδικοποίηση ονομασίας δειγμάτων σύντηξης με Βορικά άλατα

Στην περίπτωση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από τον θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης, χρησιμοποιήθηκαν τα αρχικά “CMF” (Coal Megalopolis Fly ash) που είχαν χρησιμοποιηθεί και σε προηγούμενες Δ.Ε., τόσο στα δείγματα που προετοιμάστηκαν στην πρέσα, όσο και στα δείγματα που προετοιμάστηκαν με σύντηξη.

Για να μπορούμε να διαχωρίζουμε εύκολα την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή κάθε δείγματος, στην περίπτωση των δειγμάτων που παράχθηκαν με σύντηξη, προστίθεται το γράμμα «K» (Katanax) ως πρώτο ψηφίο της ονομασίας του δείγματος. Τέλος, χρησιμοποιούμε έναν αριθμό ως το τελευταίο ψηφίο της ονομασίας για να καταχωρίσουμε κάθε ξεχωριστό δείγμα. Ο αριθμός αυτός σχετίζεται με τη χρονική σειρά παραγωγής του δείγματος, σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα ίδιου είδους. Για παράδειγμα, το πρώτο σε σειρά δείγμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης που προετοιμάστηκε με τη μέθοδο της σύντηξης βορικών αλάτων θα έχει την ονομασία «KCMF1».

A.2 Κωδικοποίηση ονομασίας των φασμάτων της παρούσας Δ.Ε.

Κωδικοποιημένη ονομασία ακολουθήθηκε και για τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με XRF των δειγμάτων της παρούσας Δ.Ε. και επεξεργάσθηκαν με το λογισμικό bAXIL. Η ονομασία αυτή αποτελούνταν από την ονομασία του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη του φάσματος, καθώς και έναν αύξων αριθμό. Για παράδειγμα, το 8^ο φάσμα που λήφθηκε χρησιμοποιώντας ένα δείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας (π.χ. KCMF14) φέρει την ονομασία «KCMF14P8». Στον Πίνακα A.1 στο τέλος του Παραρτήματος Α φαίνονται οι ονομασίες και τα σενάρια λήψης των φασμάτων στην παρούσα Δ.Ε.

Ανάγκη κωδικοποίησης παρουσιάστηκε και για τις αναλύσεις με το λογισμικό bAXIL. Όπως αναφέρεται και στο Κεφ. 6 (βλ παρ. 6.8.1), χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένα R.O.I κατά την ανάλυση των φασμάτων, τα οποία φάνηκε να οδηγούν μια αξιόπιστο τρόπο σε ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά την ανάλυση των φασμάτων. Για τον διαχωρισμό των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των φασμάτων, ανάλογα με το R.O.I προστέθηκε μετά την ονομασία του φάσματος ένας κωδικοποιημένος όρος για κάθε R.O.I. Ο όρος αυτός συνήθως αφορά το εύρος του κάθε R.O.I. και τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύονται σε αυτό. Παρακάτω στον Πίνακα A.2 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των τυποποιημένων R.O.I. που χρησιμοποιούνται στον τέλος της ονομασίας των αρχείων που προέκυψαν από την ανάλυση και επεξεργασία με το bAXIL:

Πίνακας A.2 Τυποποιημένα R.O.I. για ποσοτική ανάλυση στην παρούσα Δ.Ε.

Σενάριο	R.O.I.	Έναρξη ROI (κανάλι)	Πέρας ROI (κανάλι)	Ανιχνευόμενα στοιχεία	Κωδικοποιημένη ονομασία
15 kV, 300µA, 1 φίλτρο Al	1	105	175	Ar, K, Ca	«_AruptoCa»
	2	175	320	Ti, Cr, Mn, Fe	«_TitoFe»
35 kV, 280µA, 4 φίλτρα Mo	1	240	320	Fe, Ni	«_FeNi»
	2	320	450	Cu, Zn, Ga, As	«_midROI»
	3	540	600	Rb, Sr	«_RbSr»

Για παράδειγμα, το αρχείο που περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης του 8^{90} φάσματος δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας (KCMF14), για το R.O.I που περιλαμβάνει το Rb και το Sr φέρει την πλήρη ονομασία «KCMF14P8_RbSr».

Πίνακας Α.1 Φάσματα που λήφθηκαν στην παρούσα Δ.Ε. (ονομασία σύμφωνα με κωδικοποίηση βλ. παρ. Α.2

A/A	Ημερ/νία	Ονομασία	Κύριο συστατικό (στερεά ουσία για τα δείγματα σύντηξης)	Μέθοδος παρασκευής	Τάση (kV)	Ενταση [μΑ]	Φύλτρα Al	Φύλτρα Mo	Θέση	Διάρκεια (s)
1	20/5/2016	BGDP1	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	15	240	-	-	-	216.53
2	20/5/2016	BGDP2	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	25	100	-	-	-	200
3	20/5/2016	BGDP3	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	35	75	-	-	-	200
4	20/5/2016	BGDP4	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	50	40	-	-	-	200
5	20/5/2016	BGDP6	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	25	100	4	-	-	215.53
6	20/5/2016	BGDP7	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	25	150	6	-	-	200
7	20/5/2016	BGDP8	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	35	300	-	4	-	260
8	20/5/2016	BGDP9	Υπόστρωμα -χωρίς δείγμα	-	50	150	-	4	-	213
9	20/5/2016	CMF7P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280 (?)	-	4	-	1000
10	20/5/2016	CNFA23P1	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	35	280	-	4	-	1000
11	26/5/2016	CMF7P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	100	4	-	-	1000
12	26/5/2016	CMF7P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	128	6	-	-	1000
13	26/5/2016	CMF7P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	200	1	-	-	500
14	26/5/2016	CMF7P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	100	1	-	-	500
15	26/5/2016	CMF7P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	300	-	4	A	1000
16	26/5/2016	CMF7P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	A	1000
17	31-05-2016	CMF9P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
18	31-05-2016	CMF9P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	A	1000
19	31-05-2016	BINDER2016P1	Κυτταρίνη, με κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	-	1000
20	31-05-2016	BINDER2016P2	Κυτταρίνη, με κυάθιο	Πρέσα	35	280	-	4	-	1000
21	31-05-2016	BINDER2016NP1	Κυτταρίνη, χωρίς κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	-	1000
22	31-05-2016	CMF7P8	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	B	1000
23	02-06-2016	CMF7P9	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	C	1000

24	02-06-2016	CMF7P10	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	D	1000
25	02-06-2016	CMF7P11	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
26	02-06-2016	CMF9P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	B	1000
27	02-06-2016	CMF9P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	C	1000
28	06-06-2016	CMF9P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	35	280	-	4	D	1000
29	06-06-2016	CMF9P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	D	1000
30	06-06-2016	CMF9P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	C	1000
31	06-06-2016	BINDER2016P3	Κυτταρίνη, με κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	A	1000
32	06-06-2016	BINDER2016NP2	Κυτταρίνη, χωρίς κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	-	1000
33	06-06-2016	CMF9P8	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	100	4	-	A	1000
34	06-06-2016	BINDER2016P4	Κυτταρίνη, με κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	B	1000
35	08-06-2016	CMF9P9	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	B	1000
36	08-06-2016	CMF9P10	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	300	-	4	A	1000
37	08-06-2016	CMF9P11	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	100	4	-	B	1000
38	08-06-2016	CMF9P12	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	160	6	-	A	1000
39	08-06-2016	CMF9P13	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	160	6	-	B	1000
40	10-06-2016	CMF7P12	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	A	1000
41	10-06-2016	CMF7P13	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	50	80	-	4	B	1000
42	10-06-2016	CMF7P14	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	B	1000
43	10-06-2016	CMF7P15	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	B	1000
44	10-06-2016	CMF7P16	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	160	6	-	A	1000
45	10-06-2016	BINDER2016NP3	Κυτταρίνη, χωρίς κυάθιο	Πρέσα	50	80	-	4	-	1000
46	13-06-2016	CMF7P17	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	160	6	-	A	1000
47	13-06-2016	CMF7P18	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	C	1000
48	13-06-2016	CMF7P19	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	D	1000
49	13-06-2016	CMF7P20	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	25	160	6	-	B	1000

50	15-06-2016	CMF9P14	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	A	1000
51	15-06-2016	CMF9P15	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Πρέσα	15	300	1	-	B	1000
52	15-06-2016	KCMF2P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
53	15-06-2016	KCMF2P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
54	15-06-2016	KCMF2P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	25	160	-	6	B	2000
55	15-06-2016	KCMF2P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	15	300	-	1	A	1000
56	15-06-2016	KCMF2P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	15	300	-	1	A	2000
57	24-06-2016	KCMF3P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
58	24-06-2016	KCMF3P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1. gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
59	24-06-2016	KCMF3P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
60	24-06-2016	KCMF3P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
61	28-06-2016	KCMF2P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	1000
62	28-06-2016	KCMF2P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	2000
63	28-06-2016	KBLANK1P1	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	50	80	-	4	A	1000
64	28-06-2016	KBLANK1P2	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	50	80	-	4	A	2000
65	28-06-2016	KCMF6P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
66	28-06-2016	KCMF6P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
67	30-06-2016	KCMF7P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (LiBr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
68	30-06-2016	KCMF7P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (LiBr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
69	30-06-2016	KCMF4P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
70	30-06-2016	KCMF4P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
71	30-06-2016	CMF7P21	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	Σύντηξη	50	80	-	4	C	1000
72	04-07-2016	KCMF8P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	1000
73	04-07-2016	KCMF8P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.0gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	2000
74	04-07-2016	KCMF7P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (LiBr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
75	04-07-2016	KCMF7P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (LiBr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	2000

76	04-07-2016	KCMF7P5	Ιπτάμενη τέφρα (LiBr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
77	04-07-2016	KCMF7P6	Ιπτάμενη τέφρα (LiBr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
78	05-07-2016	KCMF10P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
79	05-07-2016	KCMF10P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
80	05-07-2016	KCMF10P3	Ιπτάμενη τέφρα (1.2 gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
81	05-07-2016	KCMF10P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.2gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
82	05-07-2016	KCMF11P1	Ιπτάμενη τέφρα (100%)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
83	05-07-2016	KCMF11P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (100%)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
84	08-07-2016	KCMF12P1	Ιπτάμενη τέφρα (1.5 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
85	08-07-2016	KCMF12P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1500
86	08-07-2016	KCMF12P3	Ιπτάμενη τέφρα (1.5 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
87	08-07-2016	KCMF12P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1. gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
88	08-07-2016	KCMF12P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
89	14-07-2016	KCMF13P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
90	14-07-2016	KCMF13P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
91	14-07-2016	KCMF13P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
92	14-07-2016	KCMF13P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
93	14-07-2016	KCMF13P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
94	14-07-2016	KCMF13P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	2000
95	19-07-2016	KCMF13P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A (UD)	1000
96	19-07-2016	KCMF13P8	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A (UD)	2000
97	19-07-2016	KCMF14P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A (UD)	1000
98	19-07-2016	KCMF14P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A (UD)	2000
99	19-07-2016	KCMF14P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
100	19-07-2016	KCMF14P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
101	21-07-2016	KCMF14P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A (UD)	1000

102	21-07-2016	KCMF14P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A (UD)	2000
103	21-07-2016	KCMF14P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
104	21-07-2016	KCMF14P8	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
105	21-07-2016	KCMF14P9	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
106	21-07-2016	KCMF14P10	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	2000
107	22-07-2016	KCMF14P11	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	C	1000
108	22-07-2016	KCMF14P12	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	C	2000
109	22-07-2016	KCMF14P13	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	C (UD)	1000
110	22-07-2016	KCMF14P14	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	C (UD)	2000
111	06-09-2016	KCMF15P1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
112	06-09-2016	KCMF15P2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	2000
113	08-09-2016	KCMF15P3	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
114	08-09-2016	KCMF15P4	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	2000
115	08-09-2016	KCMF15P5	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1. gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
116	08-09-2016	KCMF15P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	2000
117	22-09-2016	KCMF12P6	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
118	22-09-2016	KCMF12P7	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	2000
119	22-09-2016	KCMF12P8	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	1000
120	22-09-2016	KCMF12P9	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (1.5gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	2000
121	23-09-2016	KTIO6P1	TiO ₂ (0.7 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
122	23-09-2016	TIOP1	TiO ₂	Πρέσα	15	300	1	-	A	1000
123	23-09-2016	TIOP2	TiO ₂	Πρέσα	15	300	1	-	A	150
124	23-09-2016	FEOP1	Fe ₂ O ₃	Πρέσα	15	300	1	-	A	200
125	23-09-2016	KFEO1P1	Fe ₂ O ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
126	23-09-2016	FEOP2	Fe ₂ O ₃	Πρέσα	15	300	1	-	A	400
127	30-09-2016	KSRO1P1	SrCO ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000

128	30-09-2016	SROP1	SrCO ₃	Πρέσα	25	160	6	-	A	1000
129	30-09-2016	SROP2	SrCO ₃	Πρέσα	25	160	6	-	A	500
130	05-10-2016	KSRO1P2	SrCO ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
131	05-10-2016	KSRO1P3	SrCO ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	50	80	-	4	A	1000
132	05-10-2016	KSRO1P4	SrCO ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	50	30	15	-	A	1000
133	07-10-2016	ZNOP1	ZnO	Πρέσα	15	80	1	-	A	1000
134	13-10-2016	KCMF14P15	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	B	1000
135	13-10-2016	KCMF14P16	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	D	1000
136	13-10-2016	KZN2P1	ZnO(0.25 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
137	13-10-2016	KCUO3P1	CuO(0.25 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
138	14-10-2016	CAOP1	CaCO ₃	Πρέσα	15	300	1	-	A	1000
139	14-10-2016	CAOP2	CaCO ₃	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
140	14-10-2016	KCAO1P1	CaCO ₃ (0.25 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
141	14-10-2016	KCAO1P2	CaCO ₃ (0.25 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
142	25-10-2016	KCAO2P1	CaCO ₃ (0.1 gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
143	25-10-2016	KCMF14P17	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	B (UD)	1000
144	25-10-2016	KCMF14P18	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (2.0gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	D (UD)	1000
145	27-10-2016	KZN3P1	ZnO(0.10 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
146	31-10-2016	KFEO1P2	Fe ₂ O ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
147	11-11-2016	KCNFA1P1	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
148	11-11-2016	KBLANK1P3	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
149	11-11-2016	KCNFA1P2	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
150	21-11-2016	KZN3P2	ZnO (0.10 gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
151	21-11-2016	KCNFA1P3	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
152	29-11-2016	KBLANK1P5	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000

153	29-11-2016	KBLANK1P6	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	35	280	-	4	A	1000
154	30-11-2016	KFEO1P3	Fe ₂ O ₃ (0.5 gr)	Σύντηξη	25	160	6	-	A	1000
155	30-11-2016	KBLANK7	Βορικά Άλατα	Σύντηξη	15	300	1	-	A	1000
156	02-12-2016	CNFA23P2	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	15	300	1	-	A	1000
157	02-12-2016	FEO1P3	Fe ₂ O ₃	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
158	05-12-2016	SRO1P3	SrCO ₃	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
159	05-12-2016	ZNOP2	ZnO	Πρέσα	35	280	-	4	A	1000
160	08-12-2016	FEO1P4	Fe ₂ O ₃	Πρέσα	25	160	-	6	A	1000
161	08-12-2016	ZNO1P3	ZnO	Πρέσα	25	160	-	6	A	1000
162	08-12-2016	CNFA23P3	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	25	160	-	6	A	1000
163	26-01-2017	KCNFA1P5	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	B	1000
164	26-01-2017	KCNFA1P6	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	C	1000
165	26-01-2017	KCNFA1P7	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	15	300	1	-	D	1000
166	26-01-2017	CNFA23P4	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	15	300	1	-	B	1000
167	03-02-2017	CNFA23P5	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	15	300	1	-	C	1000
168	03-02-2017	CNFA23P6	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	15	300	1	-	D	1000
169	22-02-2017	CNFA23P7	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	35	280	-	4	D	1000
170	22-02-2017	CNFA23P8	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	35	280	-	4	C	1000
171	22-02-2017	CNFA23P9	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα	Πρέσα	35	280	-	4	C	1000
172	22-02-2017	KCNFA1P8	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	B	1000
173	22-02-2017	KCNFA1P9	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	C	1000
174	22-02-2017	KCNFA1P10	1633b NIST Ιπτάμενη τέφρα (1.5gr)	Σύντηξη	35	280	-	4	D	1000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β Δείγματα που παρασκευάσθηκαν με σύντηξη με βορικά άλατα κατά την εκπόνηση της παρούσας Δ.Ε.

Ικανοποιητικά Δείγματα

Ημερομηνία	Ονομασία	Στερεά Ουσία	Μάζα τετραβορικού λιθίου [gr]	Μάζα μεταβορικού λιθίου [gr]	Μάζα στερεάς ουσίας [gr]	Μάζα non wetting agent [gr]
15-6-16	KCMF2	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	4.6836	4.6987	1.2026	0.0647
17-6-16	KCMF3		4.6874	4.709	1.1962	0.045
24-6-16	KCMF4		4.842	4.8482	1.0016	0.0778
24-6-16	KCMF5		6.4505	3.2007	1.0211	0.0774
28-6-16	KCMF6		6.4423	3.2105	1.0347	0.0388
28-6-16	KCMF7		9.7069		1.0181	-
30-6-16	KCMF8		6.4426	3.2159	1.0195	0.1616
30-6-16	KCMF9		6.4449	3.2084	1.0169	0.3389
4-7-16	KCMF10		6.2964	3.1028	1.201	0.256
5-7-16	KCMF11		9.2833	-	1.2042	0.2388
05-07-16	KCMF12		6.0062	3.005	1.4989	0.2296
08-07-16	KCMF13		5.7043	2.8000	2.0039	0.2463
19-07-16	KCMF14		5.7011	2.7998	2.0049	0.2347
19-07-16	KCMF15		6.0146	3.0023	1.5083	0.2382
22-07-16	KTIO6	Οξείδιο τιτανίου TiO_2	4.8473	4.8448	0.6914	0.3152
23-07-16	KFEO1	Οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3	4.9362	4.9452	0.5191	0.2911
23-07-16	KSRO1	Ανθρακίκο στρόντιο $SrCO_3$	6.7059	3.3071	0.514	0.2828
14-10-16	KCAO2	Ανθρακίκο ασβέστιο $CaCO_3$	7.1069	3.3944	0.0993	0.3255
25-10-16	KZN3	Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO	7.0989	3.4011	0.0996	0.2562
03-11-16	KCNFA1	Ιπτάμενη τέφρα NIST	5.9994	3.0231	1.5233	0.2441
17-06-16	KBLANK1	-	5.2792	5.3114	-	0.0909

Δείγματα που δεν κρίθηκαν ικανοποιητικά - απέτυχαν κατά την παρασκευή τους

Ημερομηνία	Ονομασία	Στερεά Ουσία	Μάζα τετραβορικού λιθίου [gr]	Μάζα μεταβορικού λιθίου [gr]	Μάζα στερεάς ουσίας [gr]	Μάζα non wetting agent [gr]
13-06-16	KCMF1	Ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης	4.703	4.682	1.2037	-
14-07-16	KTIO1	Οξείδιο τιτανίου TiO_2	5.9963	3.0037	1.5037	0.2906
14-07-16	KTIO2		4.6529	4.6495	1.1978	0.2793
06-09-16	KTIO3		4.8501	4.8495	0.6976	0.3315
08-09-16	KTIO4		4.8416	4.85	0.6903	0.2639
08-09-16	KTIO5		4.8478	4.8473	0.6855	0.2704
30-09-16	KCUO1	Οξείδιο χαλκού CuO	6.7001	3.3031	0.4981	0.2808
05-10-16	KCUO2		6.8449	3.4408	0.2413	0.3136
13-10-16	KCUO3		10.449	0.2579	0.2483	-
07-10-16	KZN1	Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO	6.8484	3.4456	0.2575	0.2833
13-10-16	KZN2		10.4414	-	0.2448	0.0000
14-10-16	KCAO1	Ανθρακίκο ασβέστιο $CaCO_3$	10.2939	-	0.293	0.2785

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Πιστοποιητικό αναφοράς της ιπτάμενης τέφρας 1633b του NIST



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1633b

Constituent Elements in Coal Fly Ash

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the evaluation of analytical methods for the determination of constituent elements in coal fly ash or materials with a similar matrix. SRM 1633b is a bituminous coal fly ash that was sieved through a nominal sieve opening of 90 µm (170 mesh) and then blended to assure homogeneity. A unit of SRM 1633b consists of 75 g of powdered material.

The certified values for the constituent elements are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical techniques. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition of the material. The noncertified values **should not** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the certification of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values are based on measurements using a dry sample weight of at least 250 mg.

Certified Values and Uncertainties: The certified values are weighted means of results of two or more independent analytical methods, or the means of results from a single definitive method. The weights for the weighted means were computed according to the iterative procedure of Paule and Mandel [1]. The stated uncertainty includes allowances for measurement imprecision, material variability, and differences among analytical methods. Each uncertainty is the sum of the half-width of a 95 % prediction interval, and includes an allowance for the systematic error among the methods used. In the absence of systematic error, a 95 % prediction interval predicts where the true concentrations of 95 % of the samples of this SRM lie.

Mercury certification is based on cold vapor isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (CV-ID-ICP-MS) at NIST [2]. The uncertainty in the certified value for mercury is expressed as an expanded uncertainty, $U = k u_c$, calculated according to the methods in the ISO/NIST Guide [3]. The quantity u_c represents, at the level of one standard deviation, the potential combined effects of the uncertainty due to material and measurement variability. The quantity k is the coverage factor used to obtain an expanded uncertainty with an approximate confidence level of 95 %. The value of the coverage factor, $k = 2.034$, is determined from the Student's t -distribution with 33 degrees of freedom and a confidence level of 95 %.

Expiration of Certification: The certification of this SRM is valid until **01 May 2014**, within the uncertainty specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Use"). However, the certification will be nullified if the SRM is damaged or contaminated. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Stability: This material is considered to be stable; however, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchaser.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of R.R. Greenberg of the NIST Analytical Chemistry Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schiller and D.D. Leber of the NIST Statistical Engineering Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 10 December 2004
See Certificate Revision History on Last Page

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

The support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

INSTRUCTIONS FOR USE

A minimum dry sample weight of 250 mg should be used for analytical determinations to be related to the certified values on this Certificate of Analysis.

To obtain the certified values, sample preparation procedures should be designed to affect complete dissolution. If volatile elements (e.g., Hg, As, Se) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of SRM 1633b to avoid volatilization losses.

Instructions for Drying: When non-volatile elements are being determined, this material should be dried to constant weight before using. Recommended procedures for drying are: 1) Vacuum drying for 24 h at ambient temperature using a cold trap at or below -50 °C and a pressure not greater than 0.2 mm Hg (30 Pa); 2) drying for 2 h in an oven of 105 °C. Samples of the dried material weighing at least 250 mg should be used for analysis. When not in use, the material should be kept in a tightly sealed bottle. Volatile elements should be determined on an as-received basis, and corrected to dry weight. Correction should be based on a separate determination of moisture using one of the above drying procedures.

Source and Preparation of the Material: The fly ash was supplied by a coal fired power plant and is the product of Pennsylvania and West Virginia coals. It was selected as a typical bituminous coal fly ash and is not intended as a fly ash from a specific coal or combustion process. The material was air dried, sieved, and blended for 24 h before being placed in a series of bulk containers. X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission (ICP-AES) analyses were performed on ten grab samples taken from the bulk for a preliminary homogeneity assessment before proceeding with bottling the material in 75 g units.

Analysis: The homogeneity of the bottled material was assessed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and instrumental neutron activation analysis, using selected elements as indicators. In some cases, statistically significant differences between samples were seen, and the variance due to material inhomogeneity is included in the overall uncertainties of the certified values. The estimated relative standard deviation for material inhomogeneity is less than 1 % for those elements for which homogeneity was assessed, except thorium, for which material inhomogeneity was estimated to be 2 %.

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)		Element	Mass Fraction (mg/kg)	
Al	15.05	± 0.27	As	136.2	± 2.6
Ca	1.51	± 0.06	Ba	709	± 27
Fe	7.78	± 0.23	Cd	0.784	± 0.006
Mg	0.482	± 0.008	Cr	198.2	± 4.7
K	1.95	± 0.03	Cu	112.8	± 2.6
Si	23.02	± 0.08	Pb	68.2	± 1.1
Na	0.201	± 0.003	Mn	131.8	± 1.7
S	0.2075	± 0.0011	Hg	0.1431	± 0.0018
Ti	0.791	± 0.014	Ni	120.6	± 1.8
			Se	10.26	± 0.17
			Sr	1041	± 14
			Th	25.7	± 1.3
			U	8.79	± 0.36
			V	295.7	± 3.6

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Sb	6	P	2300
Br	2.9	Rb	140
Ce	190	Sc	41
Co	50	Sm	20
Cs	11	Ta	1.8
Dy	17	Tb	2.6
Eu	4.1	Tl	5.9
Gd	13	Tm	2.1
Hf	6.8	W	5.6
Ho	3.5	Yb	7.6
La	94	Zn	210
Lu	1.2		
Nd	85		

Table 3. Analytical Methods Used for Certification Analyses

Element	Certification Methods
Al	INAA, XRF
As	FIA-HAAS, INAA
Ba	ICP-MS, INAA
Ca	ICP, INAA, XRF
Cd	ETAAS, IDTIMS
Cr	FAAS, INAA
Cu	FAAS, ICP-MS
Fe	INAA, XRF
Hg	CV-ID-ICP-MS
K	FAES, INAA, XRF
Mg	ICP, IDTIMS
Mn	FAAS, INAA
Na	FAES, INAA
Ni	ETAAS, ICP
Pb	ETAAS, ICP-MS
Rb	FAES, INAA
S	IDTIMS
Sb	ETAAS, INAA
Se	FIA-HAAS, INAA
Si	GRAV, XRF
Sr	FAES, INAA, IDTIMS
Th	ICP-MS, INAA
Ti	INAA, XRF
U	ICP-MS, INAA
V	ICP, INAA
ID-TIMS	Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry; mixed acid digestion
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; mixed acid digestion
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis
XRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence on fused borate discs
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; mixed acid digestion
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry; mixed acid digestion
CV-ID-ICP-MS	Cold Vapor Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
FIA-HAAS	Flow Injection Analyses - Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry; mixed acid digestion except for Au, leached with HBr-Br ₂
GRAV	Gravimetry; sodium carbonate fusion

Most information values were determined by INAA only; P was determined by ICP-AES and XRF; Ti was determined by ICP-MS; Zn was determined by FAAS and ICP-AES.

Participating NIST Analysts

Rocio Arvizu
Ellyn S. Beary
Diane S. Braverman
Michael S. Epstein
John D. Fassett
Karen M. Garrity
Robert R. Greenberg
W. Robert Kelly
Stephen E. Long
Elizabeth A. Mackey
John R. Moody
Karen E. Murphy
Paul J. Paulsen
Theresa A. Rush
Rajananda Saraswati
Johanna M. Smeller
Thomas W. Vetter
Robert D. Vocke
Robert L. Watters, Jr.

Participating Laboratories

J. Delles, H. Kanare; Construction Technology Laboratories, Inc., Skokie, IL 60077

P. Briggs, D. Siems; U.S. Geological Survey, Branch of Geochemistry, Lakewood, CO 80225

REFERENCES

- [1] Paule, R.C.; Mandel, J.; *Consensus Values and Weighting Factors*; J. Res. Natl. Bur. Stand., Vol. 87, pp. 377–385 (1982).
- [2] Christopher, S.J.; Long, S.E.; Rearick, M.S.; *Development of High Accuracy Vapor Generation ICP-MS and its Application to the Certification of Mercury in Standard Reference Materials*; Anal. Chem., Submitted for Publication (November 2000).
- [3] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed.; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.

Certificate Revision History: 10 December 2004 (This revision reflects an update of the certified value for Hg based on new methodology, update expiration date, and editorial changes); 22 June 1993 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751, email srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Στο Παράρτημα Δ περιγράφεται η πλατφόρμα που χρησιμοποιήθηκε για την αποθήκευση, διαχείριση των πειραματικών δεδομένων και σύγκριση των φασμάτων ακτίνων X. Στο πλαίσιο της Δ.Ε. αναπτύχθηκε σε περιβάλλον MS Excel (Έκδοση 2003), χρησιμοποιώντας την γλώσσα προγραμματισμού Visual Basic ένα απλό αλλά λειτουργικό πρόγραμμα καταγραφής των πειραμάτων που έγιναν και σύγκρισης των φασμάτων που λήφθηκαν σε κοινούς άξονες. Το πρόγραμμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για όλες τις ποιοτικές συγκρίσεις που έγιναν, όπως περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφ. 6, της παρούσας Δ.Ε. και αποτέλεσε ένα πολύ εύχρηστο και εργονομικό εργαλείο. Έτσι, κρίθηκε ωφέλιμο να καταγραφεί στο Παράρτημα Δ ο κώδικας σε Visual Basic που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μία από τις υπορουτίνες του προγράμματος αυτού. Οι υπορουτίνες αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.

Sub GreenLight()

ThisRow = ActiveCell.Row

i = 2

GoAgain:

If i > 11 Then

Exit Sub

End If

Cells(ThisRow, i).Interior.Color = vbGreen

i = i + 1

```
GoTo GoAgain
```

```
End Sub
```

```
Sub GrayLight()
```

```
Range("B2:K200").Interior.Color = RGB(217, 217, 217)
```

```
Range("B20:K20").Interior.Color = vbRed
```

```
'Range("B16:K16").Interior.Color = RGB(200, 100, 250)
```

```
End Sub
```

```
Sub ChartMacro()
```

```
Dim i As Integer
```

```
Dim ChartUp As Chart
```

```
i = 1
```

```
k = 1
```

```
Charts.Add
```

```
ActiveChart.Location Where:=xlLocationAsObject, Name:="General Table"
```

```
ActiveChart.ChartType = xlLine
```

GoAgain:

```
Range("A1").Select  
i = i + 1  
  
If IsEmpty(Cells(i, 3)) = True Then  
    Exit Sub  
End If  
  
'Found Green Selection  
If Cells(i, 3).Interior.Color = vbGreen Then  
    Filename = Cells(i, 3).Value  
    Sheets("Data").Select  
    Range("A2:GB2").Select  
    Selection.Find(What:=Filename, After:=ActiveCell, LookIn:=xlFormulas, _  
        LookAt:=xlPart, SearchOrder:=xlByRows, SearchDirection:=xlNext, _  
        MatchCase:=False).Activate  
    j = ActiveCell.Column  
  
Worksheets(1).ChartObjects(1).Activate  
ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
ActiveChart.SeriesCollection(k).Name = Filename  
ActiveChart.SeriesCollection(k).XValues = "=Data!R3C2:R3049C2"  
ActiveChart.SeriesCollection(k).Values = "=Data!R3C" & j & ":R3049C" & j & ""  
ActiveChart.Axes(xlCategory).Border.LineStyle = xlNone
```

```
If k = 2 Then  
    ActiveChart.SeriesCollection(k).Border.LineStyle = xlDot  
End If  
  
If k = 3 Then  
    ActiveChart.SeriesCollection(k).Border.LineStyle = xlDashDot  
End If  
  
k = k + 1  
  
Sheets("General Table").Select  
  
GoTo GoAgain  
  
Else  
    GoTo GoAgain  
End If  
  
End Sub
```

```
Sub ChartZoom()  
  
Worksheets(1).ChartObjects(1).Activate  
minychart = InputBox("Insert Y Axis Minimum Value")  
maxychart = InputBox("Insert Y Axis Maximum Value")  
ActiveChart.Axes(xlValue).MinimumScale = minychart  
ActiveChart.Axes(xlValue).MaximumScale = maxychart
```

```
End Sub
```

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

E.1 Εισαγωγή

Στο Παράρτημα Ε περιλαμβάνονται όλες οι αναφορές (reports) αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ποσοτικής σύστασης των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας που αναλύθηκαν (βλ. Κεφ. 6), όπως προέκυψαν από το bAXIL FP. Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά τα βήματα για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών των δειγμάτων σύντηξης με βάση τα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης των φασμάτων (παράδειγμα προσδιορισμού για την ιπτάμενη τέφρα 1633β NIST (KCNFA1)). Τέλος, παρατίθεται και οι αναφορές ανάλυσης των φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων (οξειδίων και αλάτων) που χρησιμοποιήθηκαν από το λογισμικό bAXIL FP για την ποσοτική βαθμονόμηση των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας.

E.2 Αναφορές αποτελεσμάτων για ιπτάμενη τέφρα 1633β NIST

E.2.1 Αναφορές αποτελεσμάτων για το δείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (KCNFA1)

```
Unknown sample
File: kcnfa1p1_15kV_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:
Line      E     kev          Area
Ar-Ka    2.957      395 ± 30
K -Ka    3.313      685 ± 43
Ca-Ka    3.690     1493 ± 55

Line      Intensity        b1          b0          Abs       Sec.F1
K -Ka    2.28E+00 ± 1.80E-01 * 7.37E-04      0.531     0.003
Ca-Ka    4.98E+00 ± 1.83E-01      1.04E-03      0.426     0.000

Known Composition
B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition
K 0.351 %
Ca 0.192 %

-----
```

Unknown sample
File: kcnfa1p1_15kv_TiuptoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	3076 ± 63
Cr-Ka	5.412	271 ± 26
Mn-Ka	5.895	67 ± 28
Fe-Ka	6.399	208215 ± 455
Ni-Ka	7.472	1148 ± 39

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	1.03E+01 ± 3.72E-01	6.23E-04		0.288	0.064
Cr-Ka	9.03E-01 ± 8.67E-02 *	7.37E-04		0.192	0.069
Mn-Ka	2.23E-01 ± 1.37E-01 *	7.37E-04		0.157	0.000
Fe-Ka	6.94E+02 ± 2.70E+00	5.50E-04		0.123	0.000
Ni-Ka	3.83E+00 ± 2.99E-01 *	7.37E-04		0.103	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

Ti 0.123 %
Cr 0.00258 %
Mn 0.00041 %
Fe 1.02 %
Ni 0.00243 %

Unknown sample
File: kcnfa1p3_15kv_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	395 ± 30
K -Ka	3.313	685 ± 43
Ca-Ka	3.690	1493 ± 55

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
K -Ka	2.28E+00 ± 1.80E-01 *	7.37E-04		0.531	0.003
Ca-Ka	4.98E+00 ± 1.83E-01	1.04E-03		0.426	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

K 0.351 %
Ca 0.181 %

Unknown sample
File: kcnfaip3_15kv_Tiuptoni.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	3076 ± 63
Cr-Ka	5.412	271 ± 26
Mn-Ka	5.895	67 ± 28
Fe-Ka	6.399	208215 ± 455
Ni-Ka	7.472	1148 ± 39

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ti-Ka	1.03E+01 ± 3.72E-01	6.23E-04		0.288	0.064
Cr-Ka	9.03E-01 ± 8.67E-02 *	7.37E-04		0.192	0.069
Mn-Ka	2.23E-01 ± 1.37E-01 *	7.37E-04		0.157	0.000
Fe-Ka	6.94E+02 ± 2.70E+00	5.50E-04		0.123	0.000
Ni-Ka	3.83E+00 ± 2.99E-01 *	7.37E-04		0.103	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

Ti 0.117 %
Cr 0.00277 %
Mn 0.00033 %
Fe 0.95700 %
Ni 0.00243 %

Unknown sample
File: kcnfaip4_15kv_Aruptoca.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	395 ± 30
K -Ka	3.313	685 ± 43
Ca-Ka	3.690	1493 ± 55

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	2.28E+00 ± 1.80E-01 *	7.37E-04		0.531	0.003
Ca-Ka	4.98E+00 ± 1.83E-01	1.04E-03		0.426	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

K 0.360 %
Ca 0.181 %

Unknown sample
File: kcnfa1p4_15kv_TiuptoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ti-Ka	4.509	3076 ± 63
Cr-Ka	5.412	271 ± 26
Mn-Ka	5.895	67 ± 28
Fe-Ka	6.399	208215 ± 455
Ni-Ka	7.472	1148 ± 39

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ti-Ka	1.03E+01 ± 3.72E-01	6.23E-04		0.288	0.064
Cr-Ka	9.03E-01 ± 8.67E-02	*	7.37E-04	0.192	0.069
Mn-Ka	2.23E-01 ± 1.37E-01	*	7.37E-04	0.157	0.000
Fe-Ka	6.94E+02 ± 2.70E+00		5.50E-04	0.123	0.000
Ni-Ka	3.83E+00 ± 2.99E-01	*	7.37E-04	0.103	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Ti 0.124 %
Cr 0.00285 %
Mn 0.00130 %
Fe 0.9480 %
Ni 0.00243 %

Unknown sample
File: kcnfa1p5_15kv_Aruptoca.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ar-Ka	2.957	395 ± 30
K -Ka	3.313	685 ± 43
Ca-Ka	3.690	1493 ± 55

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	2.28E+00 ± 1.80E-01	*	7.37E-04	0.531	0.003
Ca-Ka	4.98E+00 ± 1.83E-01		1.04E-03	0.426	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition
K 0.341 %
Ca 0.176 %

Unknown sample
File: kcnfa1p4_15kv_TiuptoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	3076 ± 63
Cr-Ka	5.412	271 ± 26
Mn-Ka	5.895	67 ± 28
Fe-Ka	6.399	208215 ± 455
Ni-Ka	7.472	1148 ± 39

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Ti-Ka	1.03E+01 ± 3.72E-01	* 6.23E-04		0.288	0.064
Cr-Ka	9.03E-01 ± 8.67E-02	* 7.37E-04		0.192	0.069
Mn-Ka	2.23E-01 ± 1.37E-01	* 7.37E-04		0.157	0.000
Fe-Ka	6.94E+02 ± 2.70E+00	5.50E-04		0.123	0.000
Ni-Ka	3.83E+00 ± 2.99E-01	* 7.37E-04		0.103	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Ti 0.121 %
Cr 0.00317 %
Mn 0.00004 %
Fe 0.904 %
Ni 0.00243 %

Unknown sample
File: kcnfa1p2_35kv_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Fe-Ka	6.399	53050 ± 232
Ni-Ka	7.472	110 ± 28

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Fe-Ka	1.89E+02 ± 8.29E-01	* 6.24E-04		0.178	0.000
Ni-Ka	3.93E-01 ± 1.00E-01	* 4.22E-04		0.151	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition
Fe 0.79 %
Ni 0.00117 %

Unknown sample
File: kcnfa1p2_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	319 ± 41
Zn-Ka	8.631	710 ± 55
Ga-Ka	9.242	174 ± 37
As-Ka	10.531	943 ± 51

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.46E-01 *	4.22E-04		0.102	0.000
Zn-Ka	2.54E+00 ± 2.37E-01	4.36E-04		0.082	0.000
Ga-Ka	6.21E-01 ± 1.32E-01 *	4.22E-04		0.074	0.000
As-Ka	3.37E+00 ± 1.82E-01 *	4.22E-04		0.053	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Cu 0.00179 %
Zn 0.00255 %
Ga 0.000478 %
As 0.00139 %

unknown sample
File: kcnfa1p2_35kv_Sr&Rb.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-Ka	13.375	1990 ± 76
Sr-Ka	14.142	17668 ± 171

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Rb-Ka	7.11E+00 ± 3.25E-01 *	4.22E-04		0.030	0.000
Sr-Ka	6.31E+01 ± 6.11E-01	2.06E-04		0.027	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Rb 0.00111 %
Sr 0.0169 %

Unknown sample
File: kcnfa1p6_35kv_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Fe-Ka	6.399	53050 ± 232
Ni-Ka	7.472	110 ± 28

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ni-Ka	3.93E-01 ± 1.00E-01	*	4.22E-04	0.151	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Ni 0.00078 %

Unknown sample
File: kcnfa1p6_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	319 ± 41
Zn-Ka	8.631	710 ± 55
Ga-Ka	9.242	174 ± 37
As-Ka	10.531	943 ± 51

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.46E-01	*	4.22E-04	0.102	0.000
Zn-Ka	2.54E+00 ± 2.37E-01	*	4.36E-04	0.082	0.000
Ga-Ka	6.21E-01 ± 1.32E-01	*	4.22E-04	0.074	0.000
As-Ka	3.37E+00 ± 1.82E-01	*	4.22E-04	0.053	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Cu 0.00118 %
Zn 0.00177 %
Ga 0.000393 %
As 0.00114 %

Unknown sample
File: kcnfa1p6_35kv_Sr&Rb.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-Ka	13.375	1990 ± 76
Sr-Ka	14.142	17668 ± 171

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Rb-Ka	7.11E+00 ± 3.25E-01	*	4.22E-04	0.030	0.000
Sr-Ka	6.31E+01 ± 6.11E-01		2.06E-04	0.027	0.000

Known Composition

B	20.66 %
Li	8.62 %
O	62.82 %

calculated composition

Rb	0.00087 %
Sr	0.01360 %

Unknown sample
File: kcnfa1p7_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	319 ± 41
Zn-Ka	8.631	710 ± 55
Ga-Ka	9.242	174 ± 37
As-Ka	10.531	943 ± 51

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.46E-01	*	4.22E-04	0.102	0.000
Zn-Ka	2.54E+00 ± 2.37E-01		4.36E-04	0.082	0.000
Ga-Ka	6.21E-01 ± 1.32E-01	*	4.22E-04	0.074	0.000
As-Ka	3.37E+00 ± 1.82E-01	*	4.22E-04	0.053	0.000

Known Composition

B	20.66 %
Li	8.62 %
O	62.82 %

Calculated composition

Cu	0.00119 %
Zn	0.00188 %
Ga	0.000286 %
As	0.00112 %

Unknown sample
File: kcnfa1p8_35kV_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Fe-K _a	6.399	53050 ± 232
Ni-K _a	7.472	110 ± 28

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ni-K _a	3.93E-01 ± 1.00E-01	*	4.22E-04	0.151	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

Ni 0.00072 %

Unknown sample
File: kcnfa1p7_35kV_Sr&Rb.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-K _a	13.375	1990 ± 76
Sr-K _a	14.142	17668 ± 171

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Rb-K _a	7.11E+00 ± 3.25E-01	*	4.22E-04	0.030	0.000
Sr-K _a	6.31E+01 ± 6.11E-01		2.06E-04	0.027	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

Calculated composition

Rb 0.00085 %
Sr 0.01340%

Unknown sample
File: kcnfa1p8_35kV_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Cu-Ka	8.041	319 ± 41
Zn-Ka	8.631	710 ± 55
Ga-Ka	9.242	174 ± 37
As-Ka	10.531	943 ± 51

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.46E-01 *	4.22E-04		0.102	0.000
Zn-Ka	2.54E+00 ± 2.37E-01	4.36E-04		0.082	0.000
Ga-Ka	6.21E-01 ± 1.32E-01 *	4.22E-04		0.074	0.000
As-Ka	3.37E+00 ± 1.82E-01 *	4.22E-04		0.053	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition

Cu 0.00117 %
Zn 0.00205 %
Ga 0.0004625 %
As 0.00116 %

Unknown sample
File: kcnfa1p8_35kV_Sr&Rb.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Rb-Ka	13.375	1990 ± 76
Sr-Ka	14.142	17668 ± 171

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Rb-Ka	7.11E+00 ± 3.25E-01 *	4.22E-04		0.030	0.000
Sr-Ka	6.31E+01 ± 6.11E-01	2.06E-04		0.027	0.000

Known Composition

B 20.66 %
Li 8.62 %
O 62.82 %

calculated composition
Rb 0.00094 %
Sr 0.0142 %

E.2.2 Αναφορές αποτελεσμάτων για το δείγμα πρέσας ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (CNFA23)

```
Unknown sample
File: cnfa23p2_15kv_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: NO

Analytical lines:
Line   E    keV      Area
Ar-Ka  2.957     385 ± 24
K -Ka   3.313    1864 ± 54
Ca-Ka   3.690    3144 ± 88

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl|
K -Ka  1.04E+01 ± 3.00E-01 * 6.09E-04      0.531    0.000
Ca-Ka  1.75E+01 ± 4.89E-01      8.58E-04      0.508    0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

calculated composition
K 1.93 %
Ca 0.968 %
```

```
Unknown sample
File: cnfa23p2_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: NO

Analytical lines:
Line   E    kev      Area
Ti-Ka  4.509     6325 ± 89
Cr-Ka   5.412     479 ± 36
Mn-Ka   5.895     156 ± 68
Fe-Ka   6.399    291224 ± 914
Ni-Ka   7.472     487 ± 50

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl|
Ti-Ka  3.51E+01 ± 9.20E-01 * 5.67E-04      0.288    0.000
Cr-Ka  2.66E+00 ± 2.85E-01 * 6.09E-04      0.211    0.000
Mn-Ka  8.67E-01 ± 8.71E-01 * 6.09E-04      0.177    0.000
Fe-Ka  1.62E+03 ± 7.04E+00      4.00E-04      0.142    0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Ti 0.494 %
Cr 0.0108 %
Mn 0.00216 %
Fe 3.75 %
```

Unknown sample
File: cnfa23p4_15kV_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	385 ± 24
K -Ka	3.313	1864 ± 54
Ca-Ka	3.690	3144 ± 88

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
K -Ka	1.04E+01 ± 3.00E-01	*	6.09E-04	0.531	0.000
Ca-Ka	1.75E+01 ± 4.89E-01		8.58E-04	0.508	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

K 1.63 %
Ca 0.874 %

Unknown sample
File: cnfa23p4_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01	*	5.67E-04	0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01	*	6.09E-04	0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01	*	6.09E-04	0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00		4.00E-04	0.142	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Ti 0.414 %
Cr 0.0122 %
Mn 0.00383 %
Fe 3.18 %

Unknown sample
File: cnfa23p5_15kv_ArprotoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ar-Ka	2.957	385 ± 24
K -Ka	3.313	1864 ± 54
Ca-Ka	3.690	3144 ± 88

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
K -Ka	1.04E+01 ± 3.00E-01	*	6.09E-04	0.531	0.000
Ca-Ka	1.75E+01 ± 4.89E-01		8.58E-04	0.508	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

K 1.71 %
Ca 0.933 %

Unknown sample
File: cnfa23p5_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01		5.67E-04	0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01	*	6.09E-04	0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01	*	6.09E-04	0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00		4.00E-04	0.142	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Ti 0.444 %
Cr 0.011 %
Mn 0.00327 %
Fe 3.48 %

Unknown sample
File: cnfa23p6_15kV_ArprotoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ar-Ka	2.957	385 ± 24
K -Ka	3.313	1864 ± 54
Ca-Ka	3.690	3144 ± 88

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
K -Ka	1.04E+01 ± 3.00E-01 *	6.09E-04		0.531	0.000
Ca-Ka	1.75E+01 ± 4.89E-01		8.58E-04	0.508	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

K 1.78 %
Ca 0.938 %

Unknown sample
File: cnfa23p6_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01	5.67E-04		0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01 *	6.09E-04		0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01 *	6.09E-04		0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00	4.00E-04		0.142	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Ti 0.469 %
Cr 0.0122 %
Mn 0.00594 %
Fe 3.65 %

Unknown sample
File: cnfa1p3_35kv_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Fe-Ka	6.399	80965 ± 286
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Fe-Ka	3.68E+02 ± 1.58E+00 *	2.74E-04		0.173	0.000
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01 *	2.74E-04		0.249	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

calculated composition

Fe 3.4 %
Ni 0.00728 %

Unknown sample
File: cnfa1p3_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01 *	2.74E-04		0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01 *	2.74E-04		0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01 *	2.74E-04		0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01 *	2.74E-04		0.044	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

calculated composition

Cu 0.00716 %
Zn 0.0103 %
Ga 0.00327 %
As 0.00682 %

Unknown sample
File: cnfa1p3_35kV_RbSr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Rb-Ka	13.375	2575 ± 71
Sr-Ka	14.142	24187 ± 174

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Rb-Ka	3.22E+01 ± 8.87E-01 *	2.74E-04		0.025	0.000
Sr-Ka	3.02E+02 ± 2.17E+00 *	2.74E-04		0.022	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Rb 0.00637 %
Sr 0.0498 %

Unknown sample
File: cnfa1p7_35kV_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Fe-Ka	6.399	80965 ± 286
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01 *	2.74E-04		0.249	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Ni 0.00636 %

Unknown sample
File: cnfa1p7_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F]
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01 *	2.74E-04		0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01	2.74E-04		0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01 *	2.74E-04		0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01 *	2.74E-04		0.044	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

calculated composition

Cu 0.00686 %
Zn 0.0103 %
Ga 0.00284 %
As 0.00247 %

Unknown sample
File: cnfa1p7_35kv_Rbsr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-Ka	13.375	2575 ± 71
Sr-Ka	14.142	24187 ± 174

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F]
Rb-Ka	3.22E+01 ± 8.87E-01 *	2.74E-04		0.025	0.000
Sr-Ka	3.02E+02 ± 2.17E+00 *	2.74E-04		0.022	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

calculated composition

Rb 0.00637 %
Sr 0.0498 %

Unknown sample
File: cnfa1p8_35kv_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Fe-Ka	6.399	80965 ± 286
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01 *	2.74E-04		0.249	0.000

Known Composition

C	11.158 %
H	1.561 %
O	50.534 %

Calculated composition

Ni	0.00804 %
----	-----------

Unknown sample
File: cnfa1p8_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01 *	2.74E-04		0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01	2.74E-04		0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01 *	2.74E-04		0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01 *	2.74E-04		0.044	0.000

Known Composition

C	11.158 %
H	1.561 %
O	50.534 %

Calculated composition

Cu	0.00667 %
Zn	0.00907 %
Ga	0.00242 %
As	0.00767 %

Unknown sample
File: cnfa1p8_35kv_Rbsr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Rb-Ka	13.375	2575 ± 71
Sr-Ka	14.142	24187 ± 174

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Rb-Ka	3.22E+01 ± 8.87E-01	*	2.74E-04	0.025	0.000
Sr-Ka	3.02E+02 ± 2.17E+00	*	2.74E-04	0.022	0.000

Known Composition

C 11.158 %

H 1.561 %

O 50.534 %

Calculated composition

Rb 0.00749 %

Sr 0.0566 %

Unknown sample

File: cnfa1p9_35kv_FeNi.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Fe-Ka	6.399	80965 ± 286
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01	*	2.74E-04	0.249	0.000

Known Composition

C 11.158 %

H 1.561 %

O 50.534 %

Calculated composition

Ni 0.00933 %

Unknown sample
File: cnfa1p9_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01 *	2.74E-04		0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01	2.74E-04		0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01 *	2.74E-04		0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01 *	2.74E-04		0.044	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

Cu 0.00441 %
Zn 0.00676 %
Ga 0.00205 %
As 0.00632 %

Unknown sample
File: cnfa1p9_35kv_Rbsr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-Ka	13.375	2575 ± 71
Sr-Ka	14.142	24187 ± 174

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Rb-Ka	3.22E+01 ± 8.87E-01 *	2.74E-04		0.025	0.000
Sr-Ka	3.02E+02 ± 2.17E+00 *	2.74E-04		0.022	0.000

Known Composition

C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Rb 0.00585 %
Sr 0.0435 %

E.3 Αναφορές αποτελεσμάτων για την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης

E.3.1 Αναφορές αποτελεσμάτων για το δείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (KCMF14)

```
Unknown sample
File: Kcmf14p1_15kv_Aruptoca.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:
Line    E   keV      Area
Ar-Ka  2.957    385 ± 24
K -Ka  3.313    1864 ± 54
Ca-Ka  3.690    3144 ± 88

Line        Intensity      b1      b0      Abs      Sec.F1
K -Ka  1.04E+01 ± 3.00E-01 *  6.09E-04    0.531    0.000
Ca-Ka  1.75E+01 ± 4.89E-01   8.58E-04    0.508    0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
K 0.621 %
Ca 2.542 %

-----
```

```
Unknown sample
File: Kcmf14p1_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:
Line    E   keV      Area
Ti-Ka  4.509    6325 ± 89
Cr-Ka  5.412    479 ± 36
Mn-Ka  5.895    156 ± 68
Fe-Ka  6.399    291224 ± 914
Ni-Ka  7.472    487 ± 50

Line        Intensity      b1      b0      Abs      Sec.F1
Ti-Ka  3.51E+01 ± 9.20E-01   5.67E-04    0.288    0.000
Cr-Ka  2.66E+00 ± 2.85E-01 *  6.09E-04    0.211    0.000
Mn-Ka  8.67E-01 ± 8.71E-01 *  6.09E-04    0.177    0.000
Fe-Ka  1.62E+03 ± 7.04E+00   4.00E-04    0.142    0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Ti 0.132 %
Cr 0.00701 %
Mn 0.00657 %
Fe 1.155 %

-----
```

Unknown sample
File: Kcmf14p3_15kv_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E kev	Area
Ar-Ka	2.957	385 ± 24
K -Ka	3.313	1864 ± 54
Ca-Ka	3.690	3144 ± 88

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.04E+01 ± 3.00E-01 *	6.09E-04		0.531	0.000
Ca-Ka	1.75E+01 ± 4.89E-01	8.58E-04		0.508	0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition

K 0.583 %
Ca 1.942 %

Unknown sample
File: Kcmf14p3_15kv_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01	5.67E-04		0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01 *	6.09E-04		0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01 *	6.09E-04		0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00	4.00E-04		0.142	0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Ti 0.112 %
Cr 0.00484 %
Mn 0.00608 %
Fe 1.142 %

Unknown sample
File: kcmfa14p2_35kv_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Fe-Ka	6.399	80965 ± 286
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01 *	2.74E-04		0.249	0.000

Known Composition

C 11.158 %

H 1.561 %

O 50.534 %

Calculated composition

Ni 0.00205 %

Unknown sample
File: cnfa1p3_35kv_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01 *	2.74E-04		0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01	2.74E-04		0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01 *	2.74E-04		0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01 *	2.74E-04		0.044	0.000

Known Composition

C 11.158 %

H 1.561 %

O 50.534 %

Calculated composition

Cu 0.00103 %
Zn 0.000968 %
Ga 0.000204 %
As 0.000166 %

```

Unknown sample
File: cnfafp3_35kv_RbSr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:
Line   E    keV      Area
Rb-Ka  13.375    2575 ± 71
Sr-Ka  14.142    24187 ± 174

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
Rb-Ka  3.22E+01 ± 8.87E-01 * 2.74E-04          0.025    0.000
Sr-Ka  3.02E+02 ± 2.17E+00 * 2.74E-04          0.022    0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Rb 0.000513 %
Sr 0.00849 %

-----

```

E.3.2 Αναφορές αποτελεσμάτων για το δείγμα πρέσας ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης (CMF7)

```

File: cmf7p12_15kV_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:
Line   E    keV      Area
Ar-Ka  2.957    385 ± 24
K -Ka  3.313    1864 ± 54
Ca-Ka  3.690    3144 ± 88

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.Fl
K -Ka  1.04E+01 ± 3.00E-01 * 6.09E-04          0.531    0.000
Ca-Ka  1.75E+01 ± 4.89E-01     8.58E-04          0.508    0.000

Known Composition
C 5.1945 %
H 0.832 %
O 50.322 %

Calculated composition
K 1.98 %
Ca 0.906 %

-----

```

Unknown sample
File: cnfa23p2_15kV_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01	5.67E-04		0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01 *	6.09E-04		0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01 *	6.09E-04		0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00	4.00E-04		0.142	0.000

Known Composition

C 5.1945 %
H 0.832 %
O 50.322 %

Calculated composition

Ti 0.242 %
Cr 0.013 %
Mn 0.0014 %
Fe 2.36 %

Unknown sample
File: cmf7p15_15kV_AruptoCa.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	385 ± 24
K -Ka	3.313	1864 ± 54
Ca-Ka	3.690	3144 ± 88

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
K -Ka	1.04E+01 ± 3.00E-01 *	6.09E-04		0.531	0.000
Ca-Ka	1.75E+01 ± 4.89E-01	8.58E-04		0.508	0.000

Known Composition

C 5.1945 %
H 0.832 %
O 50.322 %

Calculated composition

K 1.72 %
Ca 0.775 %

Unknown sample
File: cmf7p15_15kV_TitoNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ti-Ka	4.509	6325 ± 89
Cr-Ka	5.412	479 ± 36
Mn-Ka	5.895	156 ± 68
Fe-Ka	6.399	291224 ± 914
Ni-Ka	7.472	487 ± 50

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ti-Ka	3.51E+01 ± 9.20E-01	5.67E-04		0.288	0.000
Cr-Ka	2.66E+00 ± 2.85E-01	*	6.09E-04	0.211	0.000
Mn-Ka	8.67E-01 ± 8.71E-01	*	6.09E-04	0.177	0.000
Fe-Ka	1.62E+03 ± 7.04E+00		4.00E-04	0.142	0.000

Known Composition

C 5.1945 %

H 0.832 %

O 50.322 %

Calculated composition

Ti 0.217 %

Cr 0.00901 %

Mn 0.00112%

Fe 2.08 %

Unknown sample

File: cmf7p8_35kV_FeNi.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Ni-Ka	9.59E-01 ± 1.05E-01	*	2.74E-04	0.249	0.000

Known Composition

C 11.158 %

H 1.561 %

O 50.534 %

Calculated composition

Ni 0.0117 %

Unknown sample
File: cmf7p8_35kV_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Cu-Ka	3.61E+00 ± 2.71E-01	*	2.74E-04	0.083	0.000
Zn-Ka	7.87E+00 ± 3.55E-01		2.74E-04	0.067	0.000
Ga-Ka	3.36E+00 ± 3.09E-01	*	2.74E-04	0.060	0.000
As-Ka	1.30E+01 ± 4.09E-01	*	2.74E-04	0.044	0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Cu 0.00537 %
Zn 0.00332 %
Ga 0.001 %
As 0.00088 %

Unknown sample
File: cmf7p8_35kV_RbSr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Rb-Ka	13.375	2575 ± 71
Sr-Ka	14.142	24187 ± 174

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.F1
Rb-Ka	3.22E+01 ± 8.87E-01	*	2.74E-04	0.025	0.000
Sr-Ka	3.02E+02 ± 2.17E+00	*	2.74E-04	0.022	0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Rb 0.0047 %
Sr 0.0336 %

Unknown sample
File: cmf7p9_35kV_FeNi.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ni-Ka	7.472	211 ± 23

Line Intensity b1 b0 Abs Sec.F1
Ni-Ka 9.59E-01 ± 1.05E-01 * 2.74E-04 0.249 0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Ni 0.0118 %

Unknown sample
File: cmf7p9_35kV_midROI.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	397 ± 26
Zn-Ka	8.631	866 ± 39
Ga-Ka	9.242	370 ± 34
Ge-Ka	9.876	146 ± 27
As-Ka	10.531	1428 ± 45

Line Intensity b1 b0 Abs Sec.F1
Cu-Ka 3.61E+00 ± 2.71E-01 * 2.74E-04 0.083 0.000
Zn-Ka 7.87E+00 ± 3.55E-01 2.74E-04 0.067 0.000
Ga-Ka 3.36E+00 ± 3.09E-01 * 2.74E-04 0.060 0.000
As-Ka 1.30E+01 ± 4.09E-01 * 2.74E-04 0.044 0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Cu 0.00573 %
Zn 0.00347 %
Ga 0.00097 %
As 0.00085 %

```

Unknown sample
File: cmf7p8_35kV_RbSr.axml
Method: standard FP
Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescenve enabled: NO

Analytical lines:
Line   E   keV      Area
Rb-Ka 13.375    2575 ± 71
Sr-Ka 14.142    24187 ± 174

Line      Intensity      b1      b0      Abs      Sec.F1
Rb-Ka 3.22E+01 ± 8.87E-01 * 2.74E-04      0.025      0.000
Sr-Ka 3.02E+02 ± 2.17E+00 * 2.74E-04      0.022      0.000

Known Composition
C 11.158 %
H 1.561 %
O 50.534 %

Calculated composition
Rb 0.00493 %
Sr 0.0361 %

-----

```

E.4 Βήματα προσδιορισμού συγκέντρωσης στην ιπτάμενη τέφρα με βάση τα αποτελέσματα του bAXIL.

Παράδειγμα: Δείγμα σύντηξης ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (KCNFA1)

Αρχικά επιλέγεται για κάθε στοιχείο το κατάλληλο σενάριο και ROI σύμφωνα με τα συμπεράσματα που προέκυψαν στο Κεφ. 6. Τα αποτελέσματα των αντίστοιχων αναλύσεων για κάθε στοιχείο φαίνονται στον πίνακα E.1 (αρχικών αποτελεσμάτων) . Οι συγκεντρώσεις στον Πίνακα E.1 αναφέρονται σε % αναλογία στο δείγμα σύντηξης δηλαδή στη συνολική του μάζα 10.6068gr , όμως τα στοιχεία αυτά προέρχονται μόνο από την στερεά ουσία δηλαδή την ιπτάμενη τέφρα 1633bNIST δηλ. ανάγονται τελικά στη μάζα της ιπτάμενης τέφρας στο δείγμα σύντηξης (1.5233 gr). Για το αποτέλεσμα σε ppm υπολογίζουμε την αναλογία τους σε mg/Kg και καταλήγουμε στον τελικό πίνακα, όπως παρουσιάζεται στο Κεφ. 6 (βλ. Πιν. 6.7 α,β),

Πχ. Για τη συγκέντρωση K (με βάση τα αποτελέσματα ανάλυσης για θέση A) έχουμε:

0.3510% για το δείγμα σύντηξης (μάζας 0.60608gr) δηλ. **0.03723gr** K στο δείγμα σύντηξης που οφείλονται ΜΟΝΟ στη μάζα του K στην ιπτάμενη τέφρα του δείγματος σύντηξης δηλ. στα **1.5233gr** Ιπτάμενης τέφρας 1633b NIST, νοπότε προκύπτει συγκέντρωση:

$$\frac{0.03723\text{gr}}{1.5233\text{gr}} = \frac{37.23 \cdot 10^3\text{mg}}{1.5233\text{kg}} = 24440.3\text{ppm}$$

Πίνακας E.1 Αρχικός πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (KCNFA1)

Σενάριο	ROI	(%)	Πλευρά A	Πλευρά B	Πλευρά Γ	Πλευρά Δ
Σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV	1	K	0.3510	0.3510	0.3600	0.3410
		Ca	0.1920	0.1810	0.1840	0.1760
		Ti	0.12300	0.11700	0.12400	0.12100
		Cr	0.00258	0.00277	0.00285	0.00317
		Mn	0.00041	0.00033	0.00130	0.00004
		Fe	1.02000	0.95700	0.94800	0.90400
Σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV	1	Ni	0.00117	0.00078	0.00139	0.00072
		Cu	0.00179	0.00118	0.00119	0.00117
		Zn	0.00255	0.00177	0.00188	0.00205
		Ga	0.000478	0.000393	0.000286	0.000462
		As	0.00139	0.00114	0.00112	0.00116
		Rb	0.00111	0.00087	0.00085	0.00094
	3	Sr	0.01690	0.01360	0.01340	0.01420

Πίνακας E.2 Τελικός πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης δείγματος σύντηξης ιπτάμενης τέφρας 1633β NIST (KCNFA1)

Σενάριο	ROI	(ppm)	Πλευρά A	Πλευρά B	Πλευρά Γ	Πλευρά Δ
Σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV	1	K	24440.3	24440.3	25067.0	23744.0
		Ca	13369.1	12603.1	12812.0	12255.0
		Ti	8564.6	8146.8	8634.2	8425.3
		Cr	179.6	192.9	198.4	220.7
		Mn	28.5	22.8	90.5	3.0
		Fe	71023.2	66636.5	66009.8	62946.0
Σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV	2	Ni	81.5	54.0	96.8	50.1
		Cu	124.6	82.2	82.9	81.5
		Zn	177.6	123.2	130.9	142.7
		Ga	33.3	27.4	19.9	32.2
		As	96.8	79.4	78.0	80.8
		Rb	77.3	60.6	59.0	65.5
	3	Sr	1176.8	947.0	933.0	988.8

E. 5 Αναφορές αποτελεσμάτων ανάλυσης πρότυπων δειγμάτων οξειδίων

Δείγμα σύντηξης Ca για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 12:58
File: kcao2p1_15kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1025.9
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 0.738 Iterations: 4

Calibration
Zero [ev]: -0.878 ± 38.479
Gain [ev/ch]: 24.160 ± 0.249
Noise [ev]: 134.278 ± 4.551
Fano: 0.114 ± 0.010

Continuum
Linear continuum with 2 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 138, Last chn = 176
First chn [keV] = 3.333, Last chn [keV]= 4.251

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy   Continuum   Chisquare
Ca Ka       2886 ± 56           3.690        87          0.36

-END OF REPORT-
```

Δείγμα σύντηξης Fe για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 12:58
File: kfao1p1_15kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1046.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 5.36 Iterations: 4

Calibration
Zero [ev]: -47.880 ± 2.996
Gain [ev/ch]: 24.352 ± 0.011
Noise [ev]: 115.772 ± 4.970
Fano: 0.161 ± 0.008

Continuum
Linear continuum with 3 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 245, Last chn = 306
First chn [keV] = 5.918, Last chn [keV]= 7.404

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy   Continuum   Chisquare
Fe Ka       600541 ± 786          6.399       6567          0.70

-END OF REPORT-
```

Δείγμα σύντηξης Fe για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

```
bAxil version 1.3      10-03-2017 12:58
File: kfleo1p2_35kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1041.9
Measurement
Date: 01-01-2000  Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 3.32 Iterations: 4

Calibration
Zero [ev]:      -49.469 ± 0.170
Gain [ev/ch]:    24.359 ± 0.001
Noise [ev]:      124.020 ± 0.455
Fano:            0.139 ± 0.001

Continuum
Filter-type continuum with 12 iterations

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 225, Last chn = 320
First chn [kev] = 5.431, Last chn [kev]= 7.745

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy   Continuum   chisquare
Fe Ka        200962 ± 450           6.399       2589         1.86

-END OF REPORT-
```

Δείγμα σύντηξης Sr για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

```
bAxil version 1.3      10-03-2017 12:58
File: ksro1p2_35kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1122.8
Measurement
Date: 01-01-2000  Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 4.08 Iterations: 9

Calibration
Zero [ev]:      -29.635 ± 2.577
Gain [ev/ch]:    24.236 ± 0.004
Noise [ev]:      108.101 ± 9.574
Fano:            0.157 ± 0.007

Continuum
Linear continuum with 1 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 515, Last chn = 675
First chn [kev] = 12.452, Last chn [kev]= 16.329

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy   Continuum   chisquare
Sr Ka        1439987 ± 1375          14.142       6549         8.50
Sr Ka-Inc    65091 ± 914           13.516       16009        4.71

-END OF REPORT-
```

Δείγμα σύντηξης Ti για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 12:58
File: ktio6p1_15kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1000.0
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.16 Iterations: 4

Calibration
Zero [ev]: -36.477 ± 7.007
Gain [ev/ch]: 24.355 ± 0.037
Noise [eV]: 133.817 ± 3.603
Fano: 0.121 ± 0.010

Continuum
Linear continuum with 1 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 165, Last chn = 225
First chn [keV] = 3.982, Last chn [keV] = 5.443

Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chisquare
Ti Ka 87633 ± 294 4.509 1067 0.98

-END OF REPORT-
```

Δείγμα σύντηξης Zn για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 12:58
File: kzn3p1_35kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1048.5
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 3.72 Iterations: 5

Calibration
Zero [ev]: -41.255 ± 5.484
Gain [ev/ch]: 24.295 ± 0.015
Noise [eV]: 132.149 ± 6.589
Fano: 0.130 ± 0.009

Continuum
Linear continuum with 5 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 335, Last chn = 412
First chn [keV] = 8.097, Last chn [keV] = 9.968

Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chisquare
Zn Ka 184630 ± 444 8.631 1822 1.90

-END OF REPORT-
```

Δείγμα πρέσας Fe για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 13:01
File: feo1p2_15kV.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 400.0 real time (s): 440.3
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 17.4 Iterations: 5

Calibration
Zero [ev]: -68.119 ± 2.899
Gain [ev/ch]: 24.431 ± 0.011
Noise [ev]: 97.481 ± 5.791
Fano: 0.198 ± 0.008

Continuum
Linear continuum with 1 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 238, Last chn = 317
First chn [keV] = 5.747, Last chn [keV] = 7.677

Analytical Lines
El Line      Area   Std          Energy    Continuum    Chisquare
Fe Ka       658828 ± 808           6.399      4677        4.12

-END OF REPORT-
```

Δείγμα πρέσας Sr για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 13:01
File: srop3_35kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1222.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 6.9 Iterations: 6

Calibration
Zero [ev]: -105.593 ± 0.070
Gain [ev/ch]: 24.358
Noise [ev]: 158.043 ± 0.220
Fano: 0.1140

Continuum
Linear continuum with 8 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 540, Last chn = 630
First chn [keV] = 13.048, Last chn [keV] = 15.240

Analytical Lines
El Line      Area   Std          Energy    Continuum    Chisquare
Sr Ka-Coh   2642483 ± 1751         14.142      25647        3.90

-END OF REPORT-
```

Δείγμα πρέσας Zn για σενάριο ακτινοβόλησης 35 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 13:01
File: znop2_35kV.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1087.5
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 11.5 Iterations: 6

Calibration
Zero [eV]: -40.032 ± 2.026
Gain [eV/ch]: 24.285 ± 0.006
Noise [eV]: 47.584 ± 12.499
Fano: 0.207 ± 0.006

Continuum
Linear continuum with 4 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 336, Last chn = 416
First chn [keV] = 8.120, Last chn [keV]= 10.063

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy    Continuum   chisquare
Zn Ka       1351958 ± 1175        8.631      11588      3.18

-END OF REPORT-
```

Δείγμα πρέσας Ca για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3 10-03-2017 13:01
File: caop1_15kv.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1012.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.03 Iterations: 5

Calibration
Zero [eV]: -22.340 ± 0.194
Gain [eV/ch]: 24.303 ± 0.001
Noise [eV]: 133.097 ± 0.407
Fano: 0.118 ± 0.001

Continuum
Linear continuum with 1 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 130, Last chn = 192
First chn [keV] = 3.137, Last chn [keV]= 4.644

Analytical Lines
El Line      Area     Std          Energy    Continuum   chisquare
Ca Ka       131644 ± 360         3.690      2310      1.11

-END OF REPORT-
```

Δείγμα πρέσας Ti για σενάριο ακτινοβόλησης 15 kV

```
bAxil version 1.3    10-03-2017 13:01
File: tiop1_15kV.axml
Spectrum
Number of channels: 2048
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1029.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 7.5 Iterations: 4

Calibration
Zero [ev]:      -38.628 ± 3.152
Gain [ev/ch]:   24.365 ± 0.017
Noise [ev]:     124.959 ± 3.535
Fano:           0.149 ± 0.009

Continuum
Linear continuum with 1 parameters

Fitting region
ROI boundaries: (User defined fitting region)
First chn = 160, Last chn = 224
First chn [keV] = 3.860, Last chn [keV]= 5.419

Analytical Lines
El Line       Area   Std          Energy   Continuum   chisquare
Ti Ka        493353 ± 698          4.509      5964        3.45

-END OF REPORT-
-----
```

Βιβλιογραφία

1. Αναβάθμιση και βαθμονόμηση της διάταξης φθορισμού ακτίνων-X (XRF) του ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση δειγμάτων περιβαλλοντικής σημασίας,.
Βλασσόπουλος Ε., ΔΕ ΤΠΤ-ΕΜΠ, 2013
2. Αναβάθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων-X (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα , *Βαλμαντώνης Ν., ΔΕ ΤΠΤ-ΕΜΠ, 2009*
3. Εγκατάσταση και παραμετρική μελέτη διάταξης ανάλυσης κοκκομετρίας – εφαρμογή στην κοκκομετρική ανάλυση και τον προσδιορισμό των ραδιολογικών χαρακτηριστικών των διαφόρων κλασμάτων ιπτάμενης τέφρας, *Πέππας Θ., ΔΕ ΤΠΤ-ΕΜΠ, 2008*
4. Ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X (XRF) περιβαλλοντικών δειγμάτων με το πρόγραμμα WinQXAS, *Βαρδαβά Αικ., ΔΕ ΤΠΤ-ΕΜΠ, 2008*
5. Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας, *Ρούνη Π., ΔΔ ΤΠΤ-ΕΜΠ, 2008*
6. Diagnostic Radiology Physics: A Handbook for Teachers and Students, *IAEA, 2014*
7. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry, *Attix F.H., John Wiley & Sons, New York (1986)*

8. X-ray Fluorescence Spectrometry, *Jenkins, R., Vol 152 in Chem. Analysis, John Wiley & Sons, 1999*
9. Accurate X-ray Fluorescence analysis without internal standards, *Claisse, F., Norelco Reporter. 4, 3-7 (1957)*
10. X-Ray Fluorescence Analysis of the Light Elements in Rocks and Minerals, *Rose, H.J., Adler, I. and Flanagan, F.J. Appl. Spectr. 17, 81 (1963)*
11. Total X-ray Fluorescence analysis of Geological samples using a low - dilution lithium metaborate fusion method, *Haukka, M.T., Thomas, I.L., X-ray Spectrometry. 6, 204-211 (1977)*
12. Katanax K1 Prime User's Manual, 2014
13. Chemical and physical aspects of Lithium borate fusion, *Loubser M., 2009*
14. Application Note SP026: Preparation and XRF analysis of Fly Ash Fused Beads
15. Glass Discs by Fusion for Users of Claisse Fluxers, Second Edition, 2003
16. User's Manual and Guide - QXAS, 2007
17. bAXIL v1.6 User's Manual, 2016
18. Practical Gamma-Ray Spectrometry, *Gilmore G, Hemingway J., 2nd Edition, 1995*
19. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, *Rousseau R.M., 2001*

20. An XRF method for the determination of common rare earth impurities in
high purity Yttrium oxide, *Dixit R.M., Deshpande S.S., Anal. Chem.* 288,
Springer-Verlag, 1977