



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη»

**Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και
βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με
Νετρονική Ενεργοποίηση (ΝΑΑ)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ του

Γεωργίου Χάλαρη

Φοιτητή του ΔΠΜΣ «Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη»

Επίβλεψη: Δρ. Παναγιώτα Κ. Ρούνη, Λέκτορας ΕΜΠ

Αθήνα, Ιανουάριος 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος «Μετρήσεις & Μετρητικές Συσκευές για Θαλάσσιες Εφαρμογές» του ΔΠΜΣ «Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη» τη χρονική περίοδο Ιούνιος 2019 – Ιανουάριος 2020.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία ασχολήθηκε με την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων με την τεχνική της ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπίας, μιας τεχνικής που υλοποιείται στο Εργαστήριο του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ για τον προσδιορισμό μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας. Μέσω της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του ενεργοποιημένου με νετρόνια πρότυπου υλικού ανιχνεύθηκαν αρκετά ιχνοστοιχεία και η μέθοδος βαθμονομήθηκε για την ανάλυση με αυτή την τεχνική άγνωστης σύστασης παράκτιων ιζημάτων. Προέκυψαν τα καταλληλότερα σενάρια Νετρονικής Ενεργοποίησης & γ-φασματοσκοπίας για τα στοιχεία που ανιχνεύονται σε θαλάσσια ιζήματα από βιομηχανικές περιοχές όπως αυτή της Λάρυμνας, όπου συλλέχθηκε το δείγμα που αναλύθηκε.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα Π. Ρούνη για τη συνεχή υποστήριξή της και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μ. Αναγνωστάκη για την βοήθειά του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων νετρονικής ενεργοποίησης. Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Πετρόπουλο καθώς και όλο το προσωπικό του ΕΠΤ-ΕΜΠ για την υποστήριξή τους στην εκπόνηση της ΔΕ. Τέλος θα ήταν παράλειψή μου να μην αναφέρω την ουσιαστική συμβολή του αιμνήστου Ευάγγελου Χίνη στη δειγματοληψία των θαλασσίων ιζημάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία.

Αθήνα, Ιανουάριος 2020

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	5
Κεφάλαιο 2. Μέθοδος Νετρονικής Ενεργοποίησης (N.A.A)	7
2.1 Ιστορική Εξέλιξη της Νετρονικής Ενεργοποίησης	7
2.2 Πηγές νετρονίων	7
2.3 Βασικές αρχές της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση	9
2.4 Αλληλεπιδράσεις της ύλης με νετρόνια	12
2.5 Τεχνικές ανάλυσης.....	13
2.6 Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων	14
2.7 Βαθμονόμηση των διατάξεων νετρονικής ενεργοποίησης – γ-φασματοσκοπίας	15
2.7.1 Η ‘απόλυτη’ τεχνική βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση	15
2.7.2 Βαθμονόμηση της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με τη μέθοδο του συντελεστή ‘κ’ - Μονοσυγκριτική τεχνική, (‘ (Single Comparator method-k method)	17
2.7.3 Η μέθοδος βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς.....	20
2.8 Διάταξη Νετρονικής Ενεργοποίησης	24
Κεφάλαιο 3. γ-Φασματοσκοπική Ανάλυση.....	29
3.1 Ακτινοβολία-γ και γ-Φασματοσκοπική ανάλυση	29
3.2 Ανιχνευτές ακτινοβολίας-γ	32
3.2.1 Η γ-φασματοσκοπική ανάλυση στο Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π.	33
3.3 Φυσική Ραδιενέργεια Ακτινοβολία υποβάθρου (Background Radiation)	36
3.4 Διατάξεις γ-φασματοσκοπίας για την ανάλυση των δειγμάτων μετά από νετρονική ενεργοποίηση για NAA	39
3.5 Κώδικας SPUNAL.....	40
Κεφάλαιο 4. Μεθοδολογία ανίχνευσης ιχνοστοιχείων με την μέθοδο NAA και γ-φασματοσκοπίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	41
4.1 Ανασκόπηση των αποτελεσμάτων προηγούμενων πειραμάτων.....	41
4.2 Γενικά συμπεράσματα από την ανασκόπηση πειραμάτων NAA στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	48
Κεφάλαιο 5. Βαθμονόμηση της ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση παράκτιων ιζημάτων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	50
5.1 Πρότυπο υλικό αναφοράς για βαθμονόμηση NAA για θαλάσσια ιζήματα.....	50
5.2 Σενάρια NAA και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης	51
5.3 Επιλογή βέλτιστων σεναρίων για το θαλάσσιο ίζημα NIST 2702.....	57
5.4 Βαθμονόμηση ανάλυσης θαλασσιών ιζημάτων με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία...62	
Κεφάλαιο 6. Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση παράκτιων Ιζημάτων από τον Κόλπο της Λάρυμνας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	65
6.1 Παράκτια ιζήματα στον Βόρειο Ευβοϊκό Κόλπο.....	65
6.2. Βαρέα Μέταλλα και Σπάνιες Γαίες	67

6.3 Περιοχή δειγματοληψίας στον Κόλπο της Λάρυμνας	69
6.4 Ανάλυση παράκτιου ιζήματος από τον Κόλπο της Λάρυμνας με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	71
6.5 Συμπεράσματα για την επιλογή των βέλτιστων σεναρίων για την ποσοτική ανάλυση θαλασσίων ιζημάτων	72
Βιβλιογραφία	74
Παράρτημα	78

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Στο Εργαστήριο του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται η τεχνική της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία (Neutron Activation Analysis-NAA) για τον προσδιορισμό μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μία συνεχής προσπάθεια επέκτασης της τεχνικής αυτής στην ανάλυση ποικιλίας περιβαλλοντικών δειγμάτων. Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας ήταν η βαθμονόμηση της ανάλυσης με NAA παράκτιων ιζημάτων από βιομηχανικές περιοχές.

Για τη νετρονική ενεργοποίηση των δειγμάτων για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ χρησιμοποιήθηκε η πηγή νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$, ενεργότητας 10 Ci που βρίσκεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η γ-φασματοσκοπική ανάλυση των ενεργοποιημένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στον ανιχνευτή Γερμανίου XtRa που διαθέτει το Εργαστήριο του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με χρήση του κώδικα SPUNAL. Τα σενάρια ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας, που εφαρμόστηκαν προέκυψαν μετά από ανασκόπηση προηγούμενων εργασιών του ΕΠΤ-ΕΜΠ πάνω στην ανάλυση με NAA [ΔΔ. Π. Ρούνη, 2008], [Βαλμαντώνης Α., 2009], [Peppas et al, 2010], [ΔΔ Μ. Σαββα, 2017].

Η Διπλωματική Εργασία χωρίζεται σε 6 κεφάλαια:

Στο παρόν, 1^ο Κεφάλαιο, παρουσιάζεται συνοπτικά το αντικείμενο της ΔΕ και το περιεχόμενο της ανά κεφάλαιο.

Στο 2^ο Κεφάλαιο περιγράφεται γενικά η Νετρονική Ενεργοποίηση, οι βασικές αρχές που τη διέπουν, που μπορεί να υλοποιηθεί καθώς και τα πλεονεκτήματά της για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιχνοστοιχείων. Τέλος περιγράφονται η πηγή νετρονίων και η διάταξη που χρησιμοποιείται για την νετρονική ενεργοποίηση στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο 3^ο Κεφάλαιο δίνονται συνοπτικά στοιχεία για τη μέθοδο της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης η οποία εφαρμόζεται ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 στο ΕΠΤ- ΕΜΠ και στη συνέχεια περιγράφεται η διάταξη γ-φασματοσκοπίας Γερμανίου XtRa, που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας ΔΕ. Ειδική αναφορά γίνεται στη ραδιενέργεια υποβάθρου και τη φυσική ραδιενέργεια μιας και θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τη διερεύνηση των ενεργοποιημένων ισοτόπων καθώς μπορεί να υπάρχουν φωτοκορυφές που συμπίπτουν με ισότοπα φυσικής ραδιενέργειας ή υποβάθρου.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνική της Neutron Activation Analysis όπως εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ και κυρίως η διαδικασία βαθμονόμησης που ακολουθείται με τη χρήση

προτύπων υλικών αναφοράς. Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει ανασκόπηση αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων προηγούμενων σχετικών εργασιών στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, στα οποία βασίζεται η εφαρμογή της τεχνικής αυτής για την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων των επόμενων κεφαλαίων.

Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζεται το πρότυπο υλικό αναφοράς NIST 2702, το οποίο είναι θαλάσσιο ιζημα και το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της τεχνικής NAA για την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων. Δείγμα από το NIST 2702 ενεργοποιήθηκε και αναλύθηκε με βάση σενάρια που προέκυψαν από συμπεράσματα των προηγούμενων εργασιών αλλά και για μεγαλύτερης διάρκειας ώστε να ανιχνευθούν επιπλέον στοιχεία. Με τα δεδομένα των αναλύσεων και τις πιστοποιημένες συγκεντρώσεις υπολογίζεται για κάθε στοιχείο ο συντελεστής βαθμονόμησης για το επιλεγμένο σενάριο. Ο συντελεστής αυτός θα χρησιμοποιηθεί στο επόμενο κεφάλαιο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του στοιχείου αυτού σε άγνωστο ιζημα εφόσον ακολουθεί το ίδιο σενάριο και γενικά δια τηρηθούν οι ίδιες συνθήκες ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης (γεωμετρία δείγματος, ανιχνευτής, πηγή κ.α).

Στο 6^ο Κεφάλαιο δίνονται στοιχεία για το θαλάσσιο περιβάλλον και τα θαλάσσια ιζήματα όπως είναι και το δείγμα που θα αναλύσουμε. Αναλύεται η σημασία των βαρέων μετάλλων και δίνεται έμφαση στη βλαβερότητα που έχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ειδική μνεία γίνεται και στην κατηγορία των σπάνιων γαιών λόγω της ανίχνευσής κάποιων στο δείγμα που αναλύθηκε στην εργασία μας. Στη συνέχεια περιγράφονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής της Λάρυμνας από την οποία συλλέξαμε το δείγμα μας και δίνονται στοιχεία για τη ρύπανση που έχει συντελεστεί στην περιοχή. Τέλος χρησιμοποιώντας στους συντελεστές βαθμονόμησης που προέκυψαν στο κεφάλαιο 5 υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που ανιχνεύονται στο δείγμα από τον Κόλπο της Λάρυμνας. Η εργασία κλείνει με τα βασικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κεφάλαιο 2. Μέθοδος Νετρονικής Ενεργοποίησης (N.A.A)

Νετρονική Ενεργοποίηση είναι η μέθοδος κατά την οποία ορισμένοι μη ραδιενεργοί πυρήνες καθίστανται ραδιενεργοί (ραδιενεργά ισότοπα) με την πρόσληψη ενός νετρονίου σύμφωνα με το γενικό σχήμα:

Βλήμα (νετρόνιο) + στόχος (μη ραδιενεργό ισότοπο) → ραδιενεργό ισότοπο

οπότε και είναι δυνατός ο προσδιορισμός τους με μεθόδους της πυρηνικής τεχνολογίας όπως η ανάλυση με γ-φασματοσκοπία με ανιχνευτές ακτινοβολίας-γ.

Οι ραδιενεργές εκπομπές και οι διαδρομές ραδιενεργού διάσπασης για κάθε στοιχείο είναι γνωστές συνεπώς μελετώντας τα φάσματα των εκπομπών του ραδιενεργού δείγματος μπορεί να ταυτοποιηθεί ποιοτικά και ποσοτικά ο αρχικός πυρήνας-στόχος λαμβάνοντας υπόψη και τη φυσική ισοτοπική αναλογία του αρχικού πυρήνα.

2.1 Ιστορική Εξέλιξη της Νετρονικής Ενεργοποίησης

Τα πρώτα πειράματα νετρονικής ενεργοποίησης αναφέρονται στη δεκαετία 1940. Με την παράλληλη ανάπτυξη της φασματοσκοπίας των ακτινών-γ, η μέθοδος εξελίχθηκε γρήγορα, με αποτέλεσμα σήμερα να είναι καθιερωμένη μέθοδος ανάλυσης γνωστή ως Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis - NAA). Η NAA εφαρμόζεται επιτυχώς για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε ένα μεγάλο εύρος τύπων δειγμάτων όπως: περιβαλλοντικά δείγματα (Bem, Gallorini, Rizzio, & Krzeminska, 2003), γεωλογικά δείγματα (π.χ. ορυκτά, πετρώματα, μέταλλα, λάβα ηφαιστειών) (Sroor, 2003), δείγματα χλωρίδα (Djingona, Wagner, & Kuleff, 1999), τρόφιμα, βιολογικά δείγματα (π.χ. αίμα, ιστοί, τρίχες, δόντια, κόκαλα) (Pazirandeh, Brati, & Ghannadi Marageh, 1998), βιομηχανικά προϊόντα (π.χ. κράματα, κεραμικά, ύαλοι, οργανικά υλικά) (Killick & Morris, 1962), αρχαιολογικά ευρήματα (Zamudio-Zamudio, Garrido-Alfonseca, Tenorio, & Jimenez-Reyes, 2003), στην ιατροδικαστική έρευνα (forensic) κλπ. Λεπτομερής βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου μπορεί να αναζητηθεί σε ΔΔ του ΕΠΤ-ΕΜΠ [Ρούνη Π. , 2008].

2.2 Πηγές νετρονίων

Στην πλειονότητα των εφαρμογών η νετρονική ενεργοποίηση πραγματοποιείται σε ροές θερμικών νετρονίων, με τις μεγαλύτερες τιμές αυτών να παρατηρούνται σε ερευνητικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το μέγεθος της ροής νετρονίων επιδρά θετικά οδηγώντας σε μεγαλύτερα επίπεδα ραδιενέργειας των προϊόντων ενεργοποίησης και συνεπώς σε καλύτερες

δυνατότητες ανίχνευσης. Για τις περιπτώσεις που απαιτούνται ταχέα νετρόνια χρησιμοποιούνται οι γεννήτριες νετρονίων (D-T) καθώς και επιταχυντές ηλεκτρονίων, όπως το βήτατρο, το σύγχροτρο ή οι γραμμικοί επιταχυντές. Υπάρχουν όμως και μικρότερες πηγές νετρονίων όπως ιστοτοπικές πηγές νετρονίων ^{252}Cf ή Am-Be, Pu-Be, οι οποίες χρησιμοποιούνται περισσότερο σε ειδικές εφαρμογές. Το ΕΠΤ-ΕΜΠ δεν έχει τη δυνατότητα των μεγάλων μονάδων παραγωγής νετρονίων όπως οι πυρηνικοί αντιδραστήρες και οι επιταχυντές, διαθέτει όμως ιστοτοπικές πηγές νετρονίων. Περισσότερα για τα τρία βασικά είδη πηγών νετρονίων:

Ιστοτοπικές πηγές: Διακρίνονται στις εξής επιμέρους κατηγορίες:

- 1) Ιστοτοπικές πηγές (α, n): Η παραγωγή νετρονίων γίνεται σύμφωνα με την πυρηνική αντίδραση:

$${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n} + 5,704\text{MeV}.$$
 Πρόκειται για διμερείς πηγές αποτελούμενες από ${}^9\text{Be}$ και ένα φυσικό ραδιενεργό ή υπερουράνιο στοιχείο (${}^{210}\text{Po}$, ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Am}$, ${}^{242}\text{Cm}$) που λειτουργεί ως πηγή σωματιδίων- α . Οι συνήθεις ροές νετρονίων είναι της τάξης των 10^6 nps/Ci.
- 2) Ιστοτοπικές πηγές (γ, n): Βασίζονται στην δυνατότητα διάσπασης πυρήνων ύστερα από απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια που υπερβαίνει το ενεργειακό κατώφλι για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Ως πυρήνας στόχος χρησιμοποιείται Be ή D (δευτέριο), ενώ τα φωτόνια επαρκούς ενέργειας παρέχονται από ισότοπα όπως ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{56}\text{Mn}$, ${}^{72}\text{Ga}$, ${}^{88}\text{Y}$, ${}^{124}\text{Sb}$, ${}^{140}\text{La}$. Η χρήση τους είναι περιορισμένη λόγω των χαμηλών ροών νετρονίων της τάξης των 10^4 nps/Ci.
- 3) Αυτοδιασπόμενες ιστοτοπικές πηγές (Spontaneous fission sources): Σε αυτές ανήκουν ισότοπα υπερουράνιων στοιχείων με υψηλή πιθανότητα πραγματοποίησης αυθόρμητης σχάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το ισότοπο ${}^{252}\text{Cf}$ με ικανότητα παραγωγής 2.34×10^{12} nps/gr.

Πυρηνικοί αντιδραστήρες: Στην πλειονότητά τους είναι αντιδραστήρες θερμικών νετρονίων που λειτουργούν με εμπλουτισμένο ουράνιο. Η ισχύς τους κυμαίνεται από kW ως MW ανάλογα αν πρόκειται για πειραματικό αντιδραστήρα (pool-type) ή για πυρηνικό αντιδραστήρα ισχύος. Βασικό πλεονέκτημά τους σε σχέση με τις ιστοτοπικές πηγές, είναι οι υψηλές ροές νετρονίων που μπορούν να φθάσουν έως και 10^{18} ncm $^{-2}$ s $^{-1}$. Επειδή όμως οι ροές αυτές μεταβάλλονται χρονικά και από θέση σε θέση, δεν είναι εύκολη η εκτίμησή τους. Γι' αυτό ακτινοβολούνται μαζί με το δείγμα και πρότυπα μεταλλικά φύλλα (foil) γνωστής σύστασης. Γενικά, οι αντιδραστήρες είναι πολύπλοκες διατάξεις και δεν μπορούν να συγκριθούν με την λειτουργική απλότητα των ιστοτοπικών πηγών.

Άλλες πηγές νετρονίων: Εναλλακτικές πηγές νετρονίων αποτελούν οι γεννήτριες νετρονίων με πιο γνωστή την γεννήτρια D-T, το κύκλοτρο, ο επιταχυντής Van de Graff, οι γραμμικοί επιταχυντές και το βήτατρο.

Η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης, χρησιμοποιείται κυρίως σε επιστημονικά ινστιτούτα και εργαστήρια που έχουν στη διάθεσή τους πυρηνικό αντιδραστήρα ή γεννήτριες νετρονίων, κύκλοτρα κλπ. που παράγουν ισχυρές ροές νετρονίων. Το βασικό πλεονέκτημα που παρέχει η

ενεργοποίηση σε πυρηνικούς αντιδραστήρες είναι οι υψηλές ροές νετρονίων της τάξης των 10^{14} - 10^{18} n/(cm²-sec), έναντι των ισοτοπικών πηγών νετρονίων, οι οποίες έχουν σαφώς περιορισμένες δυνατότητες εκπέμποντας περί τα 10^6 - 10^7 n/(sec-Ci). Υψηλή ροή νετρονίων οδηγεί σε υψηλά επίπεδα ραδιενέργειας των προϊόντων ενεργοποίησης και συνεπώς σε καλύτερες δυνατότητες ανίχνευσης.

Από την άλλη πλευρά, το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης ισοτοπικών πηγών νετρονίων (Instrumental Neutron Activation Analysis - I.N.A.A.) είναι η σταθερή ροή των νετρονίων. Επιπλέον, με τη χρησιμοποίηση πηγών νετρονίων αποφεύγεται το ενδεχόμενο καταστροφής του δείγματος λόγω αυξημένων θερμοκρασιών και γίνεται εφικτή η εφαρμογή της μεθόδου σε πιο μικρές εγκαταστάσεις με απλούστερες διαδικασίες, χωρίς να υπάρχει η ανάγκη ακριβών συστημάτων για την εξασφάλιση της σταθερότητας της έντασης της δέσμης νετρονίων ή της θωρακίσεως έναντι των νετρονίων. Η χρήση πηγής νετρονίων για ενεργοποίηση παρέχει, λόγω χαμηλής ενεργότητας του ενεργοποιημένου δείγματος, τη δυνατότητα τοποθέτησης του δείγματος σε ανιχνευτική διάταξη, αμέσως μετά την απομάκρυνσή του από την πηγή οπότε διευκολύνεται ο εντοπισμός των βραχύβιων ισοτόπων. Επίσης είναι πιο εύκολο να κατασκευαστεί μια διάταξη για γ-φασματοσκοπική ανάλυση του δείγματος ενώ αυτό ενεργοποιείται από πηγή νετρονίων δηλ. για ανάλυση της άμεσα εκπεμπόμενης γ-ακτινοβολίας (prompt gamma activation analysis – prompt GNAA)

2.3 Βασικές αρχές της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση

Τα νετρόνια, επειδή δεν είναι φορτισμένα σωματίδια συμπεριφέρονται κατά έναν τελείως διαφορετικό τρόπο από εκείνο των φορτισμένων σωματιδίων (πρωτόνια, ηλεκτρόνια) ή των φωτονιακών ακτινοβολιών και αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των ατόμων της ύλης, μόνο όταν βρεθούν μέσα σε ακτίνα δράσης των πυρηνικών δυνάμεων, της τάξης των 10^{-13} cm, με αποτέλεσμα τις λεγόμενες πυρηνικές αντιδράσεις. Η πιθανότητα πραγματοποίησης ορισμένου τύπου αντίδρασης χαρακτηρίζεται από το μέγεθος της μικροσκοπικής ενεργούς διατομής, σ , της συγκεκριμένης πυρηνικής αντίδρασης. Το μέγεθος αυτό εξαρτάται από την ενέργεια των νετρονίων. Τα νετρόνια μπορούν να διαχωριστούν εν γένει σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ενέργειά τους (Kruger, 1971):

- **Βραδέα νετρόνια**, δηλ. νετρόνια ενεργειών από 0eV έως και 1keV, τα οποία διακρίνονται σε τρεις υποκατηγορίες:
 - **Θερμικά νετρόνια** των οποίων οι ενέργειες φτάνουν έως ~ 0.4 eV, και τα οποία βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους. Στους πυρηνικούς αντιδραστήρες η ταχύτητα των νετρονίων χαμηλής ενέργειας έχει την ίδια κατανομή με την ταχύτητα των μορίων και των ατόμων που τα περιβάλλουν. Η κατανομή αυτή πλησιάζει την κατανομή Maxwell, η οποία για θερμοκρασία δωματίου (20°C) αντιστοιχεί σε πιο πιθανή ενέργεια 0.025eV.

- **Επιθερμικά νετρόνια** των οποίων οι ενέργειες κυμαίνονται από ~0.5eV έως 1eV και τα οποία δεν είναι σε τέλεια θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους. Το κατώτερο όριο ενέργειας 0.5eV ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια κάτω από την οποία τα νετρόνια δεν μπορούν να διαπεράσουν ένα πλακίδιο Cd πάχους 1mm και για αυτό και ονομάζεται όριο καδμίου (Cadmium threshold) και
- **Ισχυρά (resonance) νετρόνια**, των οποίων οι ενέργειες κυμαίνονται από 1eV έως 1000eV.
 - **Ενδιάμεσης ενέργειας**, δηλ. νετρόνια ενεργειών από 1keV έως και 500keV για τα οποία δεν καταγράφονται σημαντικές πυρηνικές αντιδράσεις και
 - **Ταχεία νετρόνια**, δηλ. νετρόνια ενεργειών από 0.5MeV έως και 18MeV. Τα ταχεία νετρόνια παράγονται κυρίως από κύκλοτρα και επιταχυντές ηλεκτρονίων όπως το βήτατρο ή το σύγχροτρο κλπ.

Το προϊόν της αντίδρασης ενεργοποίησης για τον εκάστοτε πυρήνα-στόχο εξαρτάται από την ενέργεια των νετρονίων που τον βομβαρδίζουν, ενώ το πλήθος των πυρήνων που ενεργοποιούνται εξαρτάται από τη ροή των νετρονίων και το πλήθος των πυρήνων-στόχων.

Από τη στιγμή που οι πυρήνες-στόχοι βομβαρδιστούν με νετρόνια και δημιουργήσουν ραδιενεργά ισότοπα αυτά θα διασπώνται συγχρόνως κατά τη διάρκεια παραγωγής τους. Οπότε η ραδιενέργεια ενός ραδιενεργού ισότοπου κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησής του με νετρόνια (για μονοενεργειακές δέσμες νετρονίων με σταθερή πυκνότητα ροής και λεπτούς στόχους-ισότοπα), δίνεται από τη σχέση:

$$A = \sigma \Phi N (1 - e^{-\lambda t_{\text{irr}}}) \quad (2.1)$$

όπου Φ : η πυκνότητα ροής των νετρονίων που βομβαρδίζουν το στόχο σε νετρόνια/(m²·s),

N : ο αριθμός των στόχων πυρήνων στο δείγμα,

σ : η ενεργός διατομή της πυρηνικής αντίδρασης

λ : η σταθερά διασπάσεως του ραδιενεργού προϊόντος της ενεργοποίησης και

t_{irr} : η διάρκεια της ακτινοβόλησης.

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι υπάρχει μια μέγιστη τιμή για τη ραδιενέργεια, που ονομάζεται ραδιενέργεια κορεσμού και ισούται με:

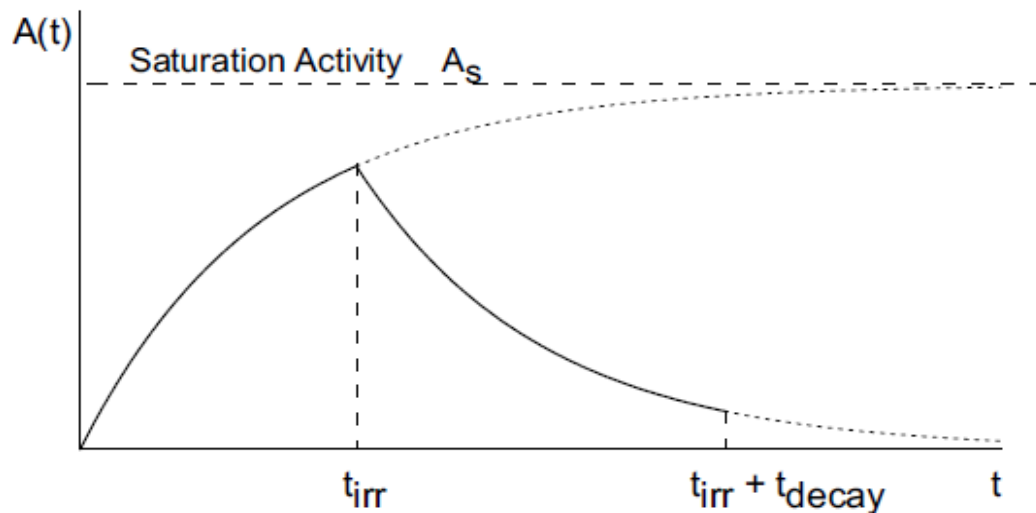
$$A_s = A(t_{\text{irr}} \rightarrow \infty) = \sigma \cdot \Phi \cdot N \quad (2.2)$$

Όταν επιτυγχάνεται ο κορεσμός, ο ρυθμός παραγωγής των πυρήνων είναι ίσος με τον ρυθμό της διάσπασής τους. Μετά από χρόνο ακτινοβόλησης ίσο με τρεις ημίσειες ζωές ($3T_{1/2}$) του ραδιενεργού ισότοπου ενεργοποίησης, η ραδιενέργειά του μεταβάλλεται πολύ λίγο. Μετά από πέντε ημίσειες ζωές ($5T_{1/2}$) η ραδιενέργειά του αντιστοιχεί ήδη στο 97% της ραδιενέργειας κορεσμού και γι' αυτό δεν είναι χρήσιμο να επεκταθεί η ακτινοβόληση πέραν αυτής της

διάρκειας. Όταν το ραδιενεργό ισότοπο παύσει να ακτινοβολείται η ραδιενέργειά του προκύπτει πλέον από τη σχέση:

$$A = \sigma\Phi N(1 - e^{-\lambda t_{\text{irr}}})e^{-\lambda t_{\text{decay}}} \quad (2.3)$$

όπου t_{decay} ο χρόνος μεταξύ του τέλους της ακτινοβόλησης και της μέτρησης. Η ραδιενέργεια του ισότοπου κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης αλλά και μετά το τέλος της παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Ρυθμός διασπάσεως ενός ραδιενεργού προϊόντος συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια και μετά το τέλος της ενεργοποίησης (**Activation and Decay of Radioactivity Nuclides, 2015**)

Πολλές φορές βέβαια τα προϊόντα μιας τέτοιας αντίδρασης (νετρόνιο + πυρήνας-στόχος) μπορεί να είναι και σταθερά (μη ραδιενεργά) ισότοπα. Το κατά πόσο ο παραγόμενος πυρήνας θα είναι σταθερός ή όχι εξαρτάται από την αναλογία νετρονίων/πρωτονίων σε αυτόν. Στα σταθερά ισότοπα η αναλογία νετρονίων προς πρωτόνια είναι της τάξης 1.0 για τα ελαφρά στοιχεία και αυξάνεται στο περίπου 1.5 για τα βαρέα στοιχεία. Αν ο λόγος αυτός είναι πέρα από αυτή την κλίμακα λόγω τότε ο πυρήνας είναι ασταθής και μεταπίπτει σε σταθερή κατάσταση με ραδιενεργή διάσπαση. Αυτό σημαίνει ότι ένας πυρήνας μπορεί να γίνει ραδιενεργός με την απορρόφηση ενός επιπλέον νετρονίου, από την άλλη βέβαια η προσθήκη ενός επιπλέον νετρονίου σε έναν πυρήνα μπορεί να δώσει έναν δεύτερο σταθερό πυρήνα. Ένα στοιχείο μπορεί να έχει αρκετά ισότοπα σε μια σειρά ατομικών αριθμών [Parry, 1991]. Συνεπώς το κατά πόσον ο παραγόμενος πυρήνας θα είναι σταθερός ή ραδιενεργός εξαρτάται από τον αρχικό πυρήνα που ενεργοποιείται, αλλά και την αντίδραση ενεργοποίησης.

2.4 Αλληλεπιδράσεις της ύλης με νετρόνια

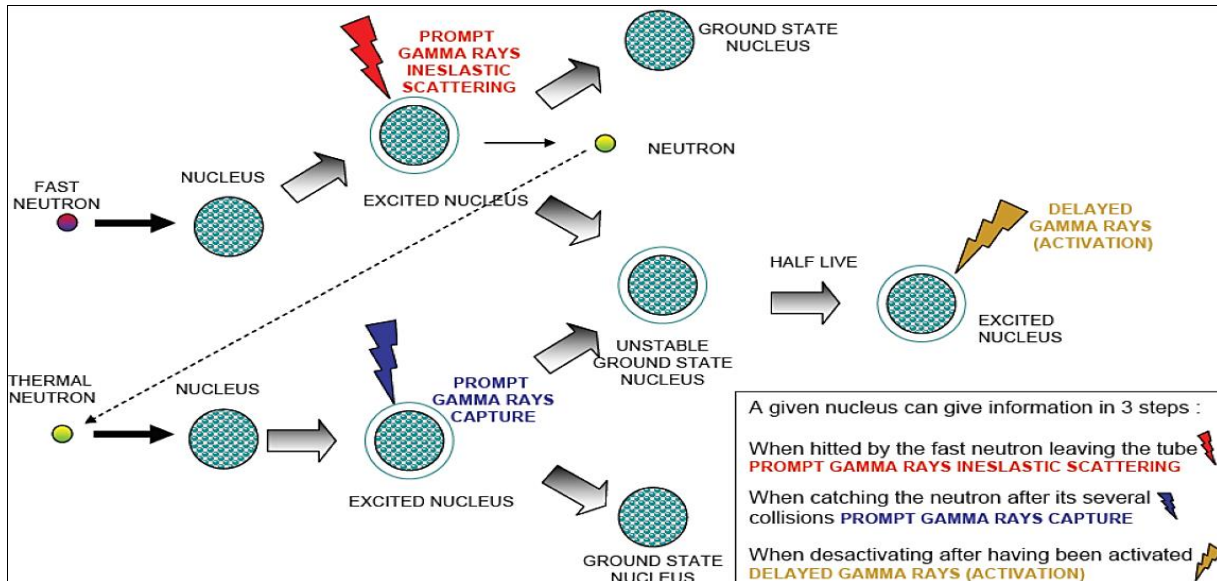
Τα νετρόνια ως ουδέτερα σωματίδια έχουν διαφορετική συμπεριφορά από εκείνη των φορτισμένων σωματιδίων ή των φωτονιακών ακτινοβολιών. Επειδή δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο, δεν υφίστανται δυνάμεις Coulomb όταν περνούν μέσα από τα ηλεκτρικά πεδία των πυρήνων ή των περιφερειακών ηλεκτρονίων των ατόμων της ύλης. Τα νετρόνια αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των ατόμων της ύλης, μόνο όταν πλησιάζουν τόσο όσο να βρεθούν σε ακτίνα δράσης των πυρηνικών δυνάμεων ($\sim 10^{-13}$ cm). Τα αποτελέσματα τέτοιων αλληλεπιδράσεων είναι γνωστά ως πυρηνικές αντιδράσεις. Έχουν καταγραφεί οι παρακάτω τύποι πυρηνικών αντιδράσεων με νετρόνια, (Αγγελόπουλος, 1983):

- Ελαστική σκέδαση νετρονίου-πυρήνα, (n, n).
- Μη ελαστική σκέδαση νετρονίου-πυρήνα, (n, n').
- Ραδιενεργός ενσωμάτωση (σύλληψη νετρονίου από πυρήνα και εκπομπή ακτινοβολίας- γ), (n, γ).
- Παραγωγή φορτισμένων σωματιδίων (n, p) και (n, α).
- Παραγωγή νετρονίων (n, 2n) και (n, 3n).
- Σχάση (n, f).

Ο πιο συνήθης τύπος πυρηνικής αντίδρασης κυρίως με θερμικά νετρόνια (<1 eV) που χρησιμοποιείται στη ΝΑΑ είναι η ραδιενεργή ενσωμάτωση (n, γ) από τον πυρήνα-στόχο ενός σταθερού ισοτόπου στοιχείου [Litz, 2012]. Έτσι προκύπτει σύνθετος πυρήνας που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρεται με την εκπομπή μίας ή περισσοτέρων "άμεσων" ακτινών- γ (prompt gamma rays). Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η δημιουργία ενός νέου ραδιενεργού πυρήνα που αποδιεγείρεται στις περισσότερες περιπτώσεις μέσω της εκπομπής ακτινοβολίας- β , που συνήθως (όχι όμως πάντα) καταλήγει σ' έναν πυρήνα σε διεγερμένη ενεργειακά κατάσταση. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είτε η ενέργεια διέγερσης δεν είναι αρκετά μεγάλη για να οδηγήσει σε μια περαιτέρω διάσπαση- β , είτε η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας- γ απλά λαμβάνει χώρα σε χρόνο μικρότερο από κάποιο άλλο είδος αποδιέγερσης. Η αποδιέγερση τότε γίνεται σχεδόν άμεσα είτε με ένα φωτόνιο- γ , είτε με διαδοχικά φωτόνια (delayed gamma rays) αν οι αποδιεγέρσεις γίνονται προς όλο και χαμηλότερες διεγερμένες καταστάσεις μέχρι να καταλήξει ο πυρήνας στη βασική του κατάσταση βλ. Σχήμα 2.2. Οι ραδιενεργοί πυρήνες συνήθως εκπέμπουν ακτίνες- γ μεταξύ μερικών keV και ~ 10 MeV, παράγοντας γραμμικά φάσματα ακτινών- γ [Βορβολάκου, 2014]. Η ενέργεια των ακτινών- γ σχετίζεται με τις ενεργειακές στάθμες των πυρήνων των χημικών στοιχείων. Κατά τρόπο ανάλογο με τις ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο, οι στάθμες ενέργειας σε έναν πυρήνα είναι επίσης διακριτές, απλά αριθμητικά πολύ υψηλότερες.

Η μη ελαστική σκέδαση (n, n' γ) είναι πιθανότερη για τα ταχέα νετρόνια και είναι ένας τύπος σκέδασης όπου η κινητική ενέργεια δεν διατηρείται. Η διαφορά ενέργειας δίνεται στον πυρήνα στόχο ως ενέργεια διέγερσης. Όταν ο διεγερμένος πυρήνας αποδιεγείρεται, εκπέμπει άμεσα μία

ή περισσότερες ακτίνες-γ (prompt gamma rays). Η μη ελαστική σκέδαση χρησιμοποιείται και ως μηχανισμός επιβράδυνσης των ταχέων νετρονίων βλ. Σχήμα 2.2.



Εικόνα 2.2: Τα ταχέα νετρόνια συγκρίνονται με τα αργά νετρόνια με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν με έναν πυρήνα. Τα νετρόνια αλληλεπιδρούν με ραδιενεργή ενσωμάτωση αφού έχουν επιβραδυνθεί μέσω σκέδασης [Litz, 2012]

2.5 Τεχνικές ανάλυσης

Υπάρχουν δύο τεχνικές ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση ανάλογα με το πότε γίνεται η γ-φασματοσκοπική ανάλυση των ενεργοποιημένων δειγμάτων:

- **Ανάλυση της άμεσης ακτινοβολίας-γ (Prompt Gamma Activation Analysis, PGAA)** όπου μετράται η ακτινοβολία-γ που προκύπτει άμεσα από τον διεγερμένο πυρήνα-στόχο παράλληλα με την ακτινοβόλησή του. Εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων τα οποία δεν σχηματίζουν ραδιενεργά παράγωγα αφού ακτινοβοληθούν (π.χ. Η και Β) ή στοιχεία με πολύ μικρούς χρόνους ημίσειας ζωής.
- **Ανάλυση της καθυστερημένης ακτινοβολίας-γ (Delayed Gamma Activation Analysis, DGAA)** όπου μετράται η ακτινοβολία-γ που προέρχεται από τις διασπάσεις των ραδιενεργών ισοτόπων αφού έχει παύσει η νετρονική ενεργοποίηση και το δείγμα έχει απομακρυνθεί από την πηγή νετρονίων. Αυτή η μέθοδος ακολουθείται στην παρούσα ΔΕ και στο εξής θα αναφέρεται απλά ως Ανάλυση με Νετρονικής Ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis).

Ανάλογα με την προετοιμασία των προς ακτινοβόληση δειγμάτων διακρίνονται δύο τεχνικές [Αργυράκη, 2013]:

- **Ραδιοχημική ανάλυση** με νετρονική ενεργοποίηση (Radiochemical Neutron Activation Analysis, RNAA) όπου τα δείγματα υποβάλλονται σε χημική επεξεργασία πριν υποβληθούν σε νετρονική ενεργοποίηση. Κατά την επεξεργασία αυτή απομακρύνονται τα στοιχεία που δεν ενδιαφέρουν και δυσχεραίνουν την ανίχνευση των ζητούμενων.
- **Ενόργανος ανάλυση** με νετρονική ενεργοποίηση (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA) η οποία διενεργείται χωρίς κάποια χημική επεξεργασία των δειγμάτων πριν υποβληθούν σε νετρονική ενεργοποίηση. Αυτή η μέθοδος ακολουθείται στην παρούσα ΔΕ και στο εξής θα αναφέρεται απλά ως Ανάλυση με Νετρονικής Ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis).

Η γ-φασματοσκοπία επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της συγκέντρωσης πολλών στοιχείων με επίπεδα ανιχνευσιμότητας της τάξης των $\mu\text{g}/\text{kg}$. Η κατάλληλη επιλογή της διάρκειας νετρονικής ενεργοποίησης σε συνδυασμό με τη διάρκεια της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης, δηλ. του σεναρίου ανάλυσης όπως θα αναφέρεται στη συνέχεια, είναι τις περισσότερες φορές καθοριστικής σημασίας για την αύξηση της ευαισθησίας του προσδιορισμού των συστατικών στοιχείων ενός δείγματος [Ehmann, 1998].

2.6 Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων

Νετρονική ενεργοποίηση, όπως έχουμε πει, είναι η ακτινοβόληση ενός πυρήνα με νετρόνια για την παραγωγή ραδιενεργών ισοτόπων. Όλες οι αντιδράσεις που περιγράφονται στην παράγραφο 2.5 είναι εν δυνάμει αντιδράσεις ενεργοποίησης αφού με την πραγματοποίησή τους, σταθερά ισότοπα μπορεί με την απορρόφηση ενός νετρονίου, να μεταπέσουν σε ραδιενεργά ισότοπα, που στη συνέχεια διασπώνται σύμφωνα με το χρόνο υποδιπλασιασμού τους, απελευθερώνοντας ακτινοβολία-γ, φορτισμένα σωματίδια (πρωτόνια, σωματίδια $-a$) ή νετρόνια.

Η αρχή στην οποία βασίζεται η τεχνική της ανάλυσης μέσω ενεργοποίησης, είναι η δυνατότητα να προσδιοριστεί η μάζα ενός στοιχείου από τη ραδιενέργεια που παράγει το ενεργοποιημένο ισότοπό του. Έχουν παρατεθεί (Ρούνη Π. , 2008) αναλυτικά οι νόμοι και οι σχέσεις εκείνες που διέπουν την νετρονική ενεργοποίηση των πυρήνων και έχει αποδειχθεί (σχέση 2.2) πως είναι εύκολο να εκτιμηθεί η ραδιενέργεια μετά από συγκεκριμένο διάστημα ακτινοβόλησης αν είναι γνωστές οι πυρηνικές σταθερές για το δεδομένο ισότοπο και η ροή νετρονίων.

$$A_0 = \lambda \cdot N^* = \sigma \cdot \varphi \cdot N_i \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \quad \text{και συνεπώς} \quad A_0 = \sigma \cdot \varphi \cdot m \cdot N_A \cdot \theta \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda \cdot t})}{AB} \quad (2.4)$$

όπου A_0 : η ραδιενέργεια

N_A : ο αριθμός Avogadro,

φ : η ροή νετρονίων, σε νετρόνια ανά m^2/sec ,

σ : η μικροσκοπική ενεργός διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m^2 ,
AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου,
 θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία και
m: η μάζα.

Η παραπάνω σχέση επιτρέπει τον προσδιορισμό της μάζας του ισοτόπου στόχου, εφόσον η ραδιενέργεια είναι γνωστή ή μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά, από τη σχέση:

$$m = A_0 \cdot \frac{AB}{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (2.5)$$

Είναι λοιπόν δυνατό να προσδιοριστεί η μάζα ενός στοιχείου από την ραδιενέργεια που παράγει το ενεργοποιημένο ισότοπό του. Αυτή είναι και η αρχή στην οποία βασίζεται η τεχνική της ανάλυσης μέσω ενεργοποίησης.

2.7 Βαθμονόμηση των διατάξεων νετρονικής ενεργοποίησης – γ-φασματοσκοπίας

Όποια και αν είναι η διαδικασία ενεργοποίησης, (με πυρηνικό αντιδραστήρα ή με ισοτοπική πηγή νετρονίων), είτε η ανάλυση με γ-φασματοσκοπία αφορά την άμεσα εκπεμπόμενη ακτινοβολία γ (Prompt gamma neutron activation analysis) ή την ακτινοβολία γ που εκπέμπεται με καθυστέρηση (Delayed gamma neutron activation analysis), όποιο και να είναι το είδος των δειγμάτων που αναλύονται, για να μην περιορίζεται η ανάλυση στην ποιοτική ανίχνευση στοιχείων, αλλά να καταλήγει σε ποσοτική εκτίμηση της συγκέντρωσής τους στο δείγμα, θα πρέπει η μέθοδος ανάλυσης που ακολουθείται κάθε φορά να είναι βαθμονομημένη στο σύνολό της. Από τη βιβλιογραφία τρεις είναι οι κύριες τεχνικές βαθμονόμησης των αναλύσεων με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπική ανάλυση. Η πρώτη είναι η καλούμενη ‘απόλυτη τεχνική’, η δεύτερη είναι μια παραλλαγή της πρώτης και ονομάζεται μέθοδος του συντελεστή ‘k’- μονοσυγκριτική τεχνική (single comparator method-‘k’method), ενώ η τρίτη είναι μια τεχνική που βασίζεται στη χρησιμοποίηση προτύπων υλικών αναφοράς ανάλογων προς τα μελετώμενα δείγματα [Parry S., 1991].

2.7.1 Η ‘απόλυτη’ τεχνική βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση

Όπως έχει αναφερθεί στην ενεργοποίηση με νετρόνια η ραδιενέργεια του ραδιοϊσοτόπου της ενεργοποίησης μετρείται πειραματικά σε δείγμα για να προσδιορισθεί η άγνωστη μάζα, m, του ιχνοστοιχείου στο δείγμα με χρήση της σχέσης (2.5).

Η ραδιενέργεια, A_0 , εξαιτίας ακτινοβολίας –γ συγκεκριμένης ενέργειας, προκύπτει εύκολα από τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση, σε ανιχνευτή γερμανίου, που είναι βαθμονομημένος ως προς

την απόδοση λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό εκπομπής της αντίστοιχης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$A_0 = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \quad (2.6)$$

όπου, A_0 : η ραδιενέργεια, εξαιτίας ακτινοβολίας γ συγκεκριμένης ενέργειας, E,
 ρυθμός εκπομπής: ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια,
 eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 λ : είναι η σταθερά διάσπασης,
 t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση

Αν τώρα πρόκειται για βραχύβιο ισότοπο, οι διασπάσεις κατά το διάστημα, t_c , της ανάλυσης, δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, οπότε χρησιμοποιείται συντελεστής διόρθωσης:

$$A_0 = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{\lambda \cdot t_c}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \quad (2.7)$$

όπου: A_0 : η ραδιενέργεια, εξαιτίας ακτινοβολίας γ συγκεκριμένης ενέργειας, E,
 ρυθμός εκπομπής: ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια,
 λ : είναι η σταθερά διάσπασης,
 eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση
 t_c : το χρονικό διάστημα της γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης

Οπότε η σχέση 2.5, υπολογισμού της άγνωστης μάζας, m, του μελετώμενου στοιχείου γράφεται:

$$m = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (2.8)$$

όπου:

ρυθμός εκπομπής: ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια,
 ϕ : η ροή νετρονίων, σε νετρόνια ανά m^2/sec ,
 σ : η ενεργός διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m^2 .
 λ : είναι η σταθερά διάσπασης,
 t : το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης,
 N_A : ο αριθμός Avogadro,
 AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου και
 θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία
 eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,
 t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση

Αν πρόκειται για βραχύβιο ισότοπο, στον υπολογισμό της άγνωστης μάζας, m , του μελετώμενου στοιχείου λαμβάνεται υπόψη και το διάστημα της γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης, t_c :

$$m = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{\lambda \cdot t_c}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \cdot \frac{AB}{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (2.9)$$

όπου

ρυθμός εκπομπής : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια,

ϕ : η ροή νετρονίων, σε νετρόνια ανά m^2/sec ,

σ : η ενεργός διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m^2 ,

λ : είναι η σταθερά διάσπασης,

t : το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

AB : το ατομικό βάρος του στοιχείου,

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία,

eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E ,

yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E ,

t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση και

t_c : το χρονικό διάστημα που διαρκεί η γ -φασματοσκοπική ανάλυση.

Το ατομικό βάρος, AB , ο αριθμός Avogadro, N_A , και η ισοτοπική αναλογία, θ , είναι γνωστές σταθερές. Η ενεργός διατομή, σ , από την άλλη μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας μετρήσεις γνωστής μάζας στοιχείου και την σχέση (2.5). Οι αβεβαιότητες, βέβαια, μπορεί να είναι αρκετά υψηλές, ιδιαίτερα για βραχύβια ισότοπα. Η σταθερά διάσπασης και το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια είναι γνωστά με ακρίβεια, η οποία βέβαια μειώνεται αν πρόκειται για βραχύβια ισότοπα. Η απόδοση του ανιχνευτή εκτιμάται για την συγκεκριμένη γεωμετρία δείγματος-ανιχνευτή. Συνεπώς η ροή νετρονίων είναι ο μόνος παράγοντας που δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί, επειδή ποικίλλει όχι μόνο ανάλογα με την πηγή, αλλά και μέσα στην ίδια πηγή. Η ακριβής μέτρηση της ροής των νετρονίων είναι αρκετά δύσκολη και υπολογίζεται μέσω της ραδιενέργειας ενός ενεργοποιημένου δισκίου (foil) χρησιμοποιώντας την εξίσωση ενεργοποίησης. Σε έναν τέτοιο υπολογισμό πρέπει το δίσκιο να επιλέγεται έτσι ώστε να παρέχει πληροφορίες για την θερμική αλλά και την επιθερμική συνιστώσα της ροής των νετρονίων και μάλιστα στη συγκεκριμένη θέση τοποθέτησης του δείγματος. Όσον αφορά τώρα τους χρόνους ενεργοποίησης, αναμονής μετά την ενεργοποίησης και ανάλυσης, αυτοί μπορούν να καταμετρηθούν με ακρίβεια.

2.7.2 Βαθμονόμηση της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με τη μέθοδο του συντελεστή 'k' -Μονοσυγκριτική τεχνική, (Single Comparator method-k method)

Παρόλο που είναι δυνατό όπως παρουσιάστηκε παραπάνω να υπολογισθεί η μάζα ενός στοιχείου με μέτρηση της ραδιενέργειας του ενεργοποιημένου ισότοπου του, δεν είναι αυτή η συνήθης πρακτική κυρίως διότι τα σφάλματα και οι αβεβαιότητες στον υπολογισμό είναι

σημαντικά. Η εκτίμηση της ροής των νετρονίων κάθε φορά που ένα δείγμα ενεργοποιείται εμπεριέχει δυσκολίες. Για αυτό συνήθως η ροή παρακολουθείται με την μέτρηση της ραδιενέργειας κατάλληλα επιλεγμένου δισκίου (foil), σε counts per sec (cps) και συγκρίνεται με την αναμενόμενη τιμή για γνωστή ροή νετρονίων ώστε να προκύψει ένας συντελεστής διόρθωσης. Εξάλλου δεν είναι απαραίτητο να υπολογισθεί η ροή νετρονίων αν είναι η ίδια και κατά την ενεργοποίηση του στοιχείου που ενδιαφέρει. Η αρχή της συγκριτικής τεχνικής συνίσταται στη σύγκριση της εξίσωσης ενεργοποίησης για το foil και για το στοιχείο που ενδιαφέρει και η απαλοιφή των κοινών μεγεθών, στα οποία εκτός από τη σταθερά Avogadro περιλαμβάνεται και η ροή νετρονίων. Οπότε η σχέση (2.8) δίνει:

$$\frac{m}{m^*} = \frac{\frac{cps \cdot AB}{\theta \cdot \sigma \cdot eff \cdot yield \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}}}{\frac{cps^* \cdot AB^*}{\theta^* \cdot \sigma^* \cdot eff^* \cdot yield^* \cdot (1 - e^{-\lambda^* t}) \cdot e^{-\lambda^* \cdot t_d}}} \quad (2.10)$$

όπου: m : η ζητούμενη μάζα του στοιχείου, ενώ m^* : η γνωστή μάζα του foil,
 AB, AB^* : το ατομικό βάρος του μελετώμενου στοιχείου και του στοιχείου του foil αντίστοιχα,
 cps, cps^* : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια του δείγματος και του foil αντίστοιχα,
 σ, σ^* : η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα, σε m^2 ,
 λ, λ^* : είναι η σταθερά διάσπασης του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα,
 t : το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης,
 θ, θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα,
 eff, eff^* : η απόδοση των ανιχνευτών που αναλύθηκαν το δείγμα και το foil αντίστοιχα για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E ,
 $yield, yield^*$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E και
 t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση.

Η ειδική ραδιενέργεια για ένα προϊόν ενεργοποίησης ορίζεται από τη σχέση :

$$A_{sp} = \frac{cps}{m \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \quad (2.11)$$

Όπου:

cps : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια,
 m : η μάζα του στοιχείου,
 λ : είναι η σταθερά διάσπασης του μελετώμενου ισοτόπου
 t : το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης,
 t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση.

Ο λόγος της ειδικής ραδιενέργειας του στοιχείου που μελετάται, A_{sp} , προς την ειδική ραδιενέργεια του foil, A_{sp}^* , με την απαλοιφή των κοινών μεγεθών καταλήγει σε μια απλούστερη σχέση:

$$\frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot \sigma \cdot eff \cdot yield}{AB \cdot \theta^* \cdot \sigma^* \cdot eff^* \cdot yield^*} \quad (5.12)$$

όπου

AB, AB^* : το ατομικό βάρος του μελετώμενου στοιχείου και του στοιχείου του foil αντίστοιχα,

σ, σ^* : η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα, σε m^2 ,

θ, θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα,

eff, eff^* : η απόδοση των ανιχνευτών που αναλύθηκαν το δείγμα και το foil αντίστοιχα για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

$yield, yield^*$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E.

Ο λόγος αυτός στη βιβλιογραφία καλείται τιμή 'k': $k = \frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} \quad (2.13)$

Όπου: A_{sp} , η ειδική ραδιενέργεια του στοιχείου που μελετάται και A_{sp}^* η ειδική ραδιενέργεια του foil.

Άρα, η ειδική ραδιενέργεια του στοιχείου που μελετάται υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την ειδική ραδιενέργεια του foil με τον όρο k. Η τιμή του k ισχύει για συγκεκριμένη απόσταση δείγματος ανιχνευτή έτσι ώστε ο λόγος eff/eff^* να διατηρείται σταθερός για όλες τις μετρήσεις. Επίσης η ενεργός διατομή εξαρτάται από την αναλογία των θερμικών και επιθερμικών νετρονίων της νετρονικής ροής, συνεπώς η τιμή του k αναφέρεται σε συγκεκριμένη θέση ενεργοποίησης. Αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικές θέσεις ενεργοποίησης για το foil και το στοιχείο, πρέπει να συνυπολογισθεί και η επιθερμική συνιστώσα της ροής των νετρονίων και να ληφθούν υπόψη οι λόγοι Φ_{th}, Φ_{epi} , [52]:

$$A_{sp} = \frac{\theta \cdot eff \cdot yield (\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I \cdot \Phi_{epi})}{AB} \quad (2.14)$$

Όπου: AB : το ατομικό βάρος του μελετώμενου στοιχείου,

σ_{th} : η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος, σε m^2 ,

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετώμενου ισοτόπου,

eff : η απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

$yield$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E.

Φ_{th} : η θερμική συνιστώσα της ροής νετρονίων,

Φ_{epi} : η επιθερμική συνιστώσα της ροής νετρονίων και

I : η ένταση της ροής νετρονίων.

Οπότε ο όρος k, ισούται με :

$$k = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot \text{eff} \cdot \text{yield} \cdot (\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I \cdot \Phi_{epi})}{AB \cdot \theta^* \cdot \text{eff}^* \cdot \text{yield}^* \cdot (\sigma_{th}^* \cdot \Phi_{th}^* + I^* \cdot \Phi_{epi}^*)} \quad (2.15)$$

όπου:

AB, AB^* : το ατομικό βάρος του μελετώμενου στοιχείου και του στοιχείου του foil αντίστοιχα,

$\sigma_{th}, \sigma_{th}^*$: η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα, σε m^2 ,

θ, θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα,

eff, eff^* : η απόδοση του ανιχνευτή που αναλύθηκε το δείγμα και το foil αντίστοιχα για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

$\text{yield}, \text{yield}^*$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil, αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

Φ_{th}, Φ_{th}^* : η θερμική συνιστώσα της ροής νετρονίων στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα,

Φ_{epi}, Φ_{epi}^* : η επιθερμική συνιστώσα της ροής νετρονίων στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα και

I, I^* : η ένταση της ροής νετρονίων στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα.

Για να γίνει η παραπάνω σχέση ανεξάρτητη από το φάσμα της πηγής νετρονίων (το φάσμα του αντιδραστήρα στις περισσότερες περιπτώσεις) και από τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή, υιοθετήθηκε ένας ακόμα πιο γενικός όρος, ο k_o , που θεωρείται σύνθετο πυρηνικό δεδομένο:

$$k_o = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot \text{yield} \cdot \sigma_{th}}{AB \cdot \theta^* \cdot \text{yield}^* \cdot \sigma_{th}^*} \quad (2.16)$$

όπου:

AB, AB^* : το ατομικό βάρος του μελετώμενου στοιχείου και του στοιχείου του foil αντίστοιχα,

θ, θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil αντίστοιχα,

$\sigma_{th}, \sigma_{th}^*$: η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα, σε m^2 και

$\text{yield}, \text{yield}^*$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ του μελετώμενου ισοτόπου και του ισοτόπου του foil, αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E.

Έτσι, το ατομικό βάρος AB, η ισοτοπική αναλογία και η ενεργός διατομή συνδυάζονται ώστε ο λόγος της ειδικής ραδιενέργειας του μελετώμενου στοιχείου και του foil να δίνει τον όρο k_o . Αυτοί οι παράγοντες είναι θεωρούνται σταθεροί ανεξάρτητα από τη θέση ενεργοποίησης. Για να χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος πρέπει να εισαχθούν συντελεστές για την απόδοση του ανιχνευτή στις συγκεκριμένες ενέργειες εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ καθώς και οι συνιστώσες της θερμικής και επιθερμικής ροής των νετρονίων.

2.7.3 Η μέθοδος βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς

Για να ξεπερασθεί η ανάγκη προσδιορισμού των παραμέτρων της ενεργοποίησης, που συναντά αρκετές δυσκολίες έχει αναπτυχθεί μια εναλλακτική μέθοδο βαθμονόμησης, κατά την οποία πρότυπα υλικά αναφοράς ενεργοποιούνται υπό τις ίδιες συνθήκες ενεργοποίησης με τα μελετούμενα δείγματα. Τα πρότυπα υλικά αναφοράς είναι υλικά γνωστής και πιστοποιημένης συγκέντρωσης που διατίθενται από Ερευνητικά Κέντρα και Διεθνείς Οργανισμούς για βαθμονομήσεις και ελέγχους μεθόδων. Τα υλικά αυτά διατίθενται σε ποικίλες μορφές για να επιλέγεται κάθε φορά αυτή που είναι πιο συγγενής με το δείγμα. Με αυτό τον τρόπο απλοποιείται κατά πολύ η εξίσωση ενεργοποίησης και κατά συνέπεια ο υπολογισμός της μάζας του στοιχείου που μελετάται. Συγκεκριμένα η μάζα του στοιχείου στο πρότυπο υλικό αναφοράς, $m_{(ST)}$, σύμφωνα με τη σχέση (2.5) είναι :

$$m_{(ST)} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (2.17)$$

όπου

ρυθμός εκπομπής_{ST} : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του προτύπου αναφοράς,

eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση,

AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

ϕ : η ροή νετρονίων, σε νετρόνια ανά m^2/sec ,

σ : η ενεργός διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m^2 .

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία,

λ : είναι η σταθερά διάσπασης και

t: το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης.

Ενώ η μάζα του ίδιου στοιχείου στο μελετώμενο δείγμα, $m_{(\delta)}$, σύμφωνα με την ίδια σχέση θα είναι:

$$m_{(\delta)} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (2.18)$$

όπου:

ρυθμός εκπομπής_δ : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του μελετώμενου δείγματος,

eff: η απόδοση του ανιχνευτή γερμανίου για τη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

yield: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

t_d : το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ -φασματοσκοπική ανάλυση,

AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

φ: η ροή νετρονίων, σε νετρόνια ανά m²/sec,
 σ: η ενεργός διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m².
 θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία,
 λ : είναι η σταθερά διάσπασης και
 t: το χρονικό διάστημα ακτινοβολήσης.

Οπότε, με απαλοιφή των κοινών παραγόντων που θεωρούνται ίδιοι, με την παραδοχή ότι πρότυπο αναφοράς και δείγμα ενεργοποιήθηκαν και αναλύθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες και για τον ίδιο χρόνο, ο λόγος των μαζών, m_{δ} , m_{ST} του στοιχείου στο δείγμα και στο πρότυπο αναφοράς, καταλήγει να ισούται με τον λόγο των ραδιενεργειών που ανιχνεύονται στο δείγμα και στο πρότυπο αναφοράς λόγω της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας $-\gamma$:

$$\frac{m_{\delta}}{m_{ST}} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}} \quad (5.19)$$

όπου

ρυθμός εκπομπής_δ : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του μελετώμενου δείγματος και

ρυθμός εκπομπής_{ST} : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του προτύπου αναφοράς.

Τονίζεται, βέβαια ότι αυτή η σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν όλοι οι παράγοντες που απαλείφονται παρέμειναν σταθεροί τόσο κατά την ενεργοποίηση όσο και κατά την ανάλυση προτύπου αναφοράς και δείγματος. Αυτό συμπεριλαμβάνει τις γεωμετρίες πηγής νετρονίων – δείγματος κατά την ενεργοποίηση καθώς και τις γεωμετρίες δείγματος - ανιχνευτή κατά τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση. Σε περίπτωση που κάποιες από αυτές τις συνθήκες μεταβάλλονται πρέπει να γίνονται διορθώσεις με κατάλληλους συντελεστές.

Εκτός από τα μεγέθη της ενεργοποίησης η φυσική μορφή του προτύπου αναφοράς πρέπει να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στη φυσική μορφή του δείγματος. Έτσι, τα πρότυπα αναφοράς μπορεί να είναι φυσικά υλικά παρόμοιας σύνθεσης με τα μελετώμενα, πχ. δείγματα χώματος, χλωρίδας κλπ με πιστοποιημένες συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που ενδιαφέρουν, αλλά και πλήρη πιστοποιημένη σύσταση για τον έλεγχο αλληλεπιδράσεων. Αυτού του είδους τα πρότυπα αναφοράς δίνουν την ευχέρεια να μελετηθούν και οι τυχόν αλληλεπιδράσεις που υφίσταται στα αντίστοιχα φυσικά δείγματα. Τα πρότυπα αναφοράς μπορεί ακόμα να είναι υγρά πρότυπα διαλύματα, πιστοποιημένης συγκέντρωσης ή παρασκευασμένα στο εργαστήριο από βασικά χημικά, ή ακόμα μπορεί να πρόκειται για φίλτρα που έχουν εμποτιστεί με πιστοποιημένης συγκέντρωσης διάλυμα των μελετώμενων στοιχείων. Η δημιουργία προτύπου αναφοράς ενός στοιχείου σε διάλυμα, μπορεί να εξασφαλίσει ακριβέστερη εκτίμηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου στο άγνωστο δείγμα, αλλά έτσι δεν μελετώνται οι

αλληλεπιδράσεις των νετρονίων με το υλικό του δείγματος, που υφίστανται στο πραγματικό δείγμα και επιπλέον καταστρατηγείται το πλεονέκτημα της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση να παρέχει πολύ-στοιχειακή ανάλυση.

Και στις τρεις περιπτώσεις τα πρότυπα αναφοράς ακτινοβολούνται υπό συγκεκριμένες συνθήκες θέσης και χρόνου και αναλύονται με γ-φασματοσκοπία. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών σε συνδυασμό με τη γνωστή σύσταση των προτύπων αναφοράς παρέχουν τα απαραίτητα δεδομένα για τη βαθμονόμηση της μεθόδου για τη δεδομένη διάταξη και τις συγκεκριμένες συνθήκες (θέσης και χρόνου) ενεργοποίησης, σύμφωνα με τη σχέση (5.19).

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι η παράμετρος του υλικού δεν είναι τόσο σημαντική στην νετρονική ενεργοποίηση, όσο σε άλλες μεθόδους ανάλυσης πχ. ακτίνες x, οπότε μπορούν να συγκρίνονται παρόμοια υλικά ακόμα και αν δεν ταυτίζονται. Σημαντικό, όμως είναι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που ενδιαφέρουν στα πρότυπα αναφοράς να κυμαίνονται στις τάξεις μεγέθους των συγκεντρώσεων των μελετώμενων δειγμάτων ή να χρησιμοποιούνται πρότυπα αναφοράς κλιμακούμενων συγκεντρώσεων, ανάλογα με τα μελετώμενα δείγματα. Η ομοιότητα του προτύπου υλικού με τα υλικά και τη σύσταση των προς ανάλυση δειγμάτων είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την μείωση φαινομένων διαφορετικής συμπεριφοράς του υλικού του δείγματος (διαφορετική αυτοαπορρόφηση, διαφορετικές αλληλεπιδράσεις κλπ.) τόσο κατά την ενεργοποίηση όσο και το βασικότερο κατά τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση. Η χρησιμοποίηση των κάθε φορά αντίστοιχων προτύπων αναφοράς περιορίζεται από τη δυνατότητα της ανάλογης δαπάνης για την προμήθεια των ανάλογων κάθε φορά υλικών αναφοράς πχ. τέφρα, χώμα, γλωρίδα κλπ. Τα πρότυπα αναφοράς παρέχονται από εγκεκριμένους επιστημονικούς οίκους και επίσημους φορείς, πχ. NIST-National Institute of Standards and Technology (USA), BCR-European Community Bureau of Reference (Belgium), την Διεθνή Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας κλπ.

Η ενεργοποίηση υπό τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται, στην πλειονότητα των περιπτώσεων στη βιβλιογραφία με την ταυτόχρονη κάθε φορά ενεργοποίηση και ανάλυση του προτύπου αναφοράς με το άγνωστο(α) δείγμα(τα), και στην εν συνεχεία παράλληλη ανάλυσή τους σε ανιχνευτές γ-φασματοσκοπίας. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ο αντίλογος ότι είναι δύσκολο να διασφαλισθεί ότι το πρότυπο αναφοράς και το άγνωστο δείγμα δέχονται την ίδια ροή νετρονίων γιατί οι θέσεις, μπορεί να είναι αντίστοιχες (πχ. αντιδιαμετρικές), αλλά δεν μπορεί να ταυτίζονται, οπότε πρέπει να γίνεται έλεγχος της ροής νετρονίων στις δύο θέσεις και να εκτιμούνται συντελεστές διόρθωσης. Έτσι όμως, ακυρώνεται το πλεονέκτημα της απλής μεθόδου βαθμονόμησης.

2.9 Διάταξη Νετρονικής Ενεργοποίησης

Εκτός από την τεχνολογία παραγωγής νετρονίων, βασικές συνιστώσες μιας διάταξης Νετρονικής Ενεργοποίησης είναι η θωράκιση της διάταξης, το σύστημα τοποθέτησης του δείγματος και τα μέτρα ελέγχου/παρακολούθησης για την ασφαλή λειτουργία.

Η διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης στην οποία ενεργοποιήθηκαν-βομβαρδίστηκαν με νετρόνια τα δείγματα της παρούσας ΔΕ, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ στο πλαίσιο ΔΔ του ΕΠΤ-ΕΜΠ [Ρούνη Π. 2008], βασίζεται δε στην ισοτοπική πηγή νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$, ενεργότητας 10 Ci, που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Για λόγους ακτινοπροστασίας, όλη η διάταξη στεγάζεται σε ειδικά θωρακισμένο και ελεγχόμενο χώρο στο υπόγειο του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας. Οι επιμέρους συνιστώσες της διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι:

Ισοτοπική πηγή $^{241}\text{Am-Be}$: Πρόκειται για πηγή νετρονίων ενεργότητας 10 Ci, από οξειδίο του Αμερικίου και μεταλλικό Βηρύλλιο, την οποία το ΕΠΤ-ΕΜΠ προμηθεύτηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1970 από την εταιρεία Amersham International Limited. Φέρει κωδική ονομασία AMN.25 και περιέχεται σε στεγανή κυλινδρική κάψουλα τύπου X.14 (διαστάσεων $\Phi 30 \times 60$) για αποφυγή διαρροής και ραδιενεργού ρύπανσης. Με την πηγή αυτή επιτυγχάνεται ρυθμός ροής νετρονίων $2.2 \cdot 10^7$ n/s $\pm 10\%$, κατάλληλος για την εφαρμογή της τεχνικής NAA, αλλά αρκετά χαμηλός εν συγκρίσει με τους καταγραφόμενους σε ερευνητικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες ρυθμούς ροής νετρονίων τάξεως 10^{13} n/s.

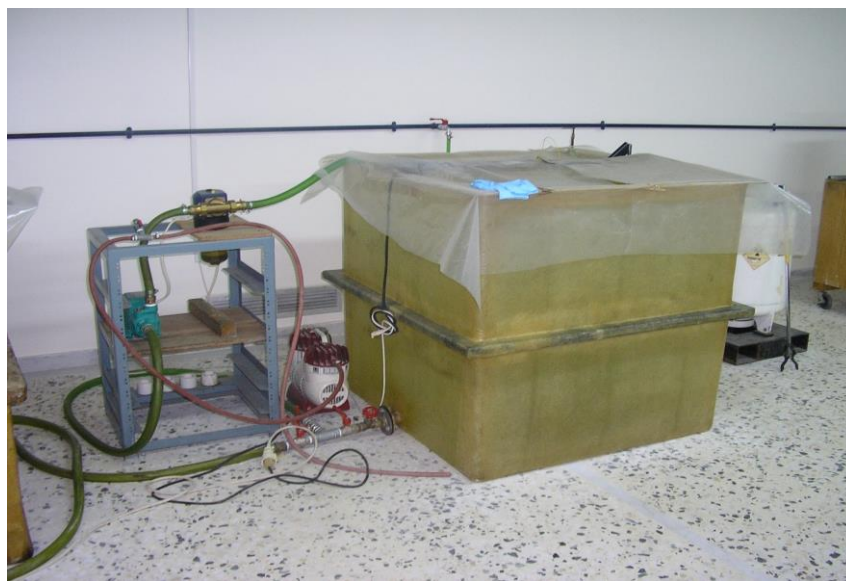
Δεξαμενή Νετρονικής Ενεργοποίησης: Πρόκειται για πολυεστερική δεξαμενή διαστάσεων 1x1x1m που πληρούται με ελαφρύ ύδωρ, στο κέντρο της οποίας βρίσκεται μόνιμα εγκαταστημένη η ισοτοπική πηγή $^{241}\text{Am-Be}$ (Σχήματα 2.3α-2.3γ). Το ελαφρύ ύδωρ, εκτός από τις ανάγκες θερμοποίησης των παραγόμενων νετρονίων, επιτρέπει παράλληλα και την θωράκιση της ακτινοβολίας της πηγής.

Υδραυλικό κύκλωμα υποστήριξης δεξαμενής: Εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο ασφάλειας της διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης. Φαίνεται εποπτικά στο Σχήμα 2.3α, ενώ στο σχήμα 2.3β παρουσιάζεται το μονογραμμικό σχέδιο του κυκλώματος. Η δεξαμενή Νετρονικής Ενεργοποίησης συνδέεται με παροχή νερού για άμεση τροφοδότηση και με αυτόνομο φρεάτιο για την αποχέτευση του νερού, αν χρειαστεί. Σύστημα ανάδευσης-άντλησης-καθαρισμού αλλά και επανατροφοδότησης του νερού της δεξαμενής βρίσκεται εγκαταστημένο για να καλύπτει τις ανάγκες σε καθαρισμό του νερού της δεξαμενής, από συσσώρευση αλάτων ή/και ακαθαρσιών του νερού πλήρωσης, χωρίς να απαιτείται εκκένωση. Αποτελείται από αντλία ανακυκλοφορίας WILO, τύπου WPm60A και ειδικό φίλτρο DRUFFI FF για την κατακράτηση των ξένων σωματιδίων. Για την ανάδευση του νερού και τον καθαρισμό των τοιχωμάτων χρησιμοποιείται πεπιεσμένος αέρας από κομπρεσέρ που βρίσκεται διαθέσιμο στο χώρο. Η αντλία ανακυκλοφορίας WILO WPm60A που επιλέχθηκε έχει δυνατότητα ανακυκλοφορίας 40lt/min σύμφωνα με τον κατασκευαστή της, οπότε για την ανακυκλοφορία των 1000lt της δεξαμενής

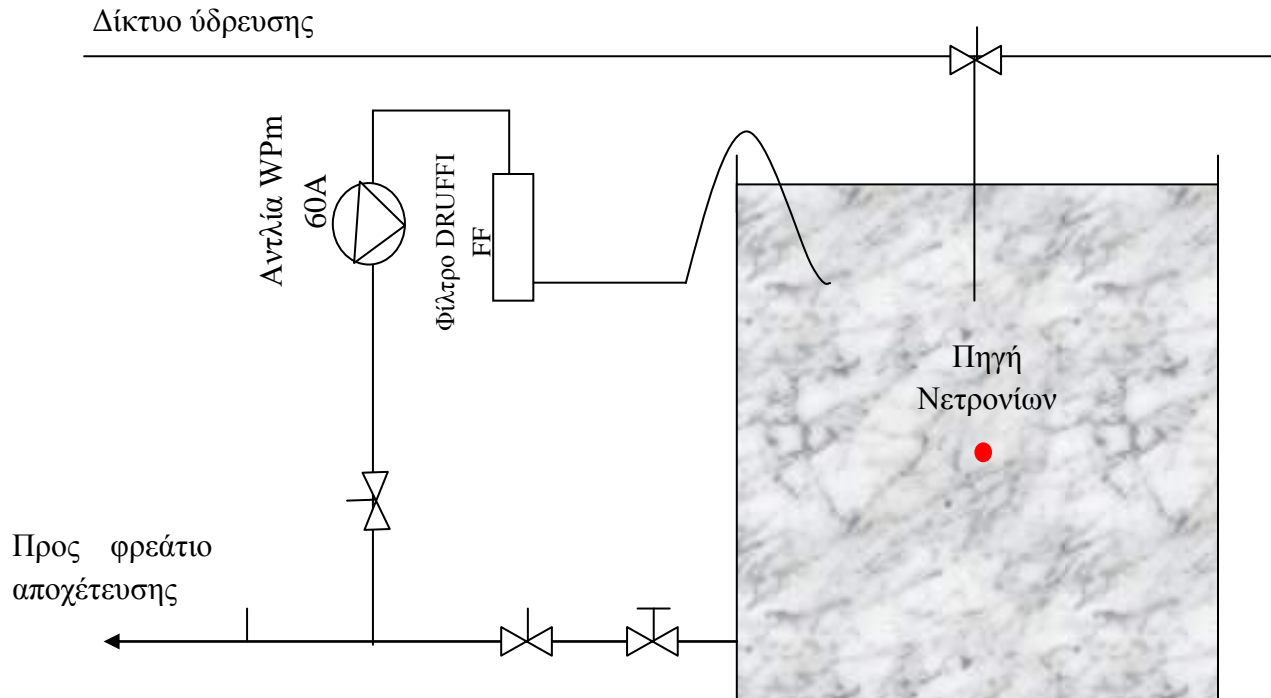
απαιτούνται 25min. Ο χημικός καθαρισμός του νερού της δεξαμενής δεν συνίσταται καθώς ορισμένα χημικά είναι πιθανό να επισπεύσουν την γήρανση του πολυεστερικού υλικού της δεξαμενής.

Σύστημα ελέγχου στάθμης νερού (Σχήμα 2.3γ): Αποτελείται από έναν πλωτήρα (floteur) τοποθετημένο στην ελεύθερη επιφάνεια της δεξαμενής με βασική λειτουργία το έλεγχο της στάθμης για τον εντοπισμό ενδεχόμενων διαρροών. Συνδέεται με φωτεινό σύστημα συναγερμού έξω από τον θωρακισμένο χώρο.

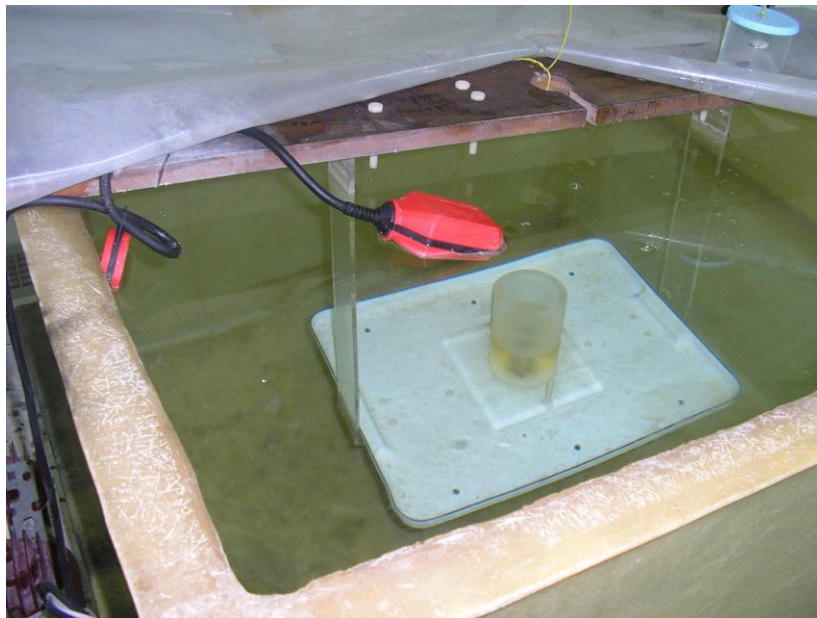
Κατασκευή για τη στερέωση της πηγής $^{241}\text{Am-Be}$ στην δεξαμενή (Σχήμα 2.3γ): Πρόκειται για ειδική κατασκευή από plexiglass σχεδιασμένη για να συγκρατεί σταθερά την πηγή $^{241}\text{Am-Be}$ στο κέντρο της δεξαμενής. Επιπλέον, επιτρέπει στην κάψουλα νετρονικής ενεργοποίησης που περιέχει το δείγμα (βλ. παρακάτω) να διατηρεί μια κατακόρυφη απόσταση 41.5 mm από την πηγή. Το plexiglass θεωρείται κατάλληλο υλικό για την διάταξη καθώς δεν περιέχει προσμίξεις που ενεργοποιούνται νετρονικά. Η στήριξη της ιδιοκατασκευής plexiglass στην δεξαμενή επιτυγχάνεται με την βοήθεια οριζόντιας ξύλινης δοκού που εδράζεται στα τοιχώματα της δεξαμενής και δύο κάθετων λαμών από plexiglass πακτωμένων στην ξύλινη δοκό και τον παραλληλεπίπεδο πλαστικό δίσκο της ιδιοκατασκευής (σχήμα 2.3γ). Στο κέντρο του πλαστικού δίσκου βρίσκεται στερεωμένη με πείρους από την τετράγωνη βάση της η κυλινδρική κατασκευή plexiglass. Η πηγή τοποθετείται στο εσωτερικό του κυλίνδρου και πάνω από την πηγή τοποθετείται ελεύθερα ο κυλινδρικός δακτύλιος plexiglass, ύψους 41.5mm, επιτρέποντας έτσι στην κάψουλα ενεργοποίησης να εδράζεται ελεύθερα και σε καθορισμένη απόσταση από την πηγή. Αναλυτικότερη περιγραφή της διάταξης αναγράφεται σε προηγούμενη ΔΔ του ΕΠΤ-ΕΜΠ [Ρούνη Π., 2008].



Σχήμα 2.3α: Διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Διακρίνονται η δεξαμενή ενεργοποίησης και το υδραυλικό κύκλωμα υποστήριξης.



Σχήμα 2.3β: Μονογραμμικό διάγραμμα υδραυλικού συστήματος πλήρωσης, εκκένωσης, καθαρισμού και ανακύκλωσης του νερού της δεξαμενής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ [Ρούνη Π., 2008].



Σχήμα 2.3γ: Φωτογραφία στο εσωτερικό της δεξαμενής ενεργοποίησης. Διακρίνονται ο πλωτήρας ελέγχου στάθμης και η ιδιοκατασκευή στο κέντρο της δεξαμενής για την συγκράτηση της ισοτοπικής πηγής νετρονίων και την στερέωση του δείγματος.

Θήκη ενεργοποίησης της κάψουλας με το δείγμα : Στο Σχήμα 2.4α παρουσιάζεται το λευκό πλαστικό κυλινδρικό δοχείο που χρησιμοποιείται ως εξωτερική θήκη της κάψουλας νετρονικής ενεργοποίησης που φέρει το δείγμα και η οποία φαίνεται ακριβώς δίπλα. Το δοχείο χρησιμοποιείται ανεστραμμένο με το καπάκι να αποτελεί την βάση της κατασκευής.



Σχήμα 2.4α: Φωτογραφία της εξωτερικής θήκης στην οποία τοποθετείται η κάψουλα που φέρει το δείγμα νετρονικής ενεργοποίησης.

Το προς ενεργοποίηση δείγμα τοποθετείται σε ανεξάρτητο κυλινδρικό δοχείο-κάψουλα-ωφέλιμης χωρητικότητας 24.5 ml που τοποθετείται στο εσωτερικό του λευκού δοχείου. Στην συνέχεια, το δοχείο αυτό θα αναφέρεται ως δοχείο NAA. Η σωστή τοποθέτηση του δοχείου NAA εντός του μεγάλου δοχείου πραγματοποιείται από δακτύλιο plexiglass που βρίσκεται επικολλημένος στο καπάκι του μεγάλου εξωτερικού δοχείου (Σχήμα 2.4α). Για τους εξ αποστάσεως χειρισμούς του δείγματος (προσέγγιση/απομάκρυνση από την πηγή) χρησιμοποιείται μακριά ράβδος από plexiglass η οποία προσαρμόζεται με ειδική κόλλα σε ιδιοκατασκευή από plexiglass που συγκρατεί το λευκό δοχείο με την κάψουλα στο εσωτερικό του.

Υπενθυμίζεται ότι για την καλύτερη εκμετάλλευση του ανιχνευτή γερμανίου XtRa και τη βελτίωση της γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης το ενεργοποιημένο υλικό από την κάψουλα όγκου 24.5ml μεταφέρεται στο δοχείο όγκου 282ml που έχει μεγαλύτερη διάμετρο 72mm, βλ. Σχήμα 2.4β.



Σχήμα 2.4β: Φωτογραφία της κάψουλας ενεργοποίησης δείγματος όγκου 24.5ml και του δοχείου όγκου 282ml και διαμέτρου 72mm που το ενεργοποιημένο δείγμα τοποθετείται για την γ-φασματοσκοπική ανάλυση μετά την ενεργοποίηση για 20 ημέρες.

Κεφάλαιο 3. γ-Φασματοσκοπική Ανάλυση

3.1 Ακτινοβολία-γ και γ-Φασματοσκοπική ανάλυση

Η ακτινοβολία-γ είναι φωτόνια που εκπέμπονται κατά την αποδιέγερση ενός διεγερμένου πυρήνα και εν γένει έχουν ενέργειες μεγαλύτερες από αυτές των φωτονίων που προκύπτουν από τις ατομικές αποδιεγέρσεις (ακτίνες-x). Πιο συγκεκριμένα, όταν το συγκρότημα των νουκλεονίων ενός πυρήνα βρεθεί με περίσσεια ενέργειας, δηλαδή με ενέργεια που είναι κατά ορισμένο ποσό μεγαλύτερη από εκείνη που χαρακτηρίζει τη θεμελιώδη του κατάσταση, τότε ο πυρήνας αυτός βρίσκεται σε μια από τις επιτρεπόμενες καταστάσεις διεγέρσεώς του. Ένας πυρήνας που βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση, είναι δυνατόν να μεταπέσει σε μια άλλη διεγερμένη κατάσταση (χαμηλότερης στάθμης) ή και ακόμα στη θεμελιώδη, με εκπομπή της ενεργειακής διαφοράς υπό τη μορφή ενός ή περισσοτέρων διαδοχικών φωτονίων. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως αποδιέγερση του πυρήνα. Συνεπώς η ακτινοβολία-γ είναι ακτινοβολία ηλεκτρομαγνητικής φύσεως που εκπέμπεται κατά τις αποδιεγέρσεις διεγερμένων πυρήνων ή δημιουργείται κατά το φαινόμενο της εξασύλλωσης.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τη μέτρηση της γ-ακτινοβολίας είναι η γ-φασματοσκοπία. Όλα σχεδόν τα υλικά περιέχουν έστω και ελάχιστες ποσότητες ραδιενεργών ισοτόπων που εκπέμπουν γ-ακτινοβολία. Το ενεργειακό φάσμα ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό (αποτελεί ταυτότητα) του νουκλιδίου που την εκπέμπει.

Από το χαρακτηριστικό φάσμα που εκπέμπει το ραδιενεργό ισότοπο μπορούμε να διαγνώσουμε την παρουσία ακόμα και ελάχιστων ποσοτήτων κάποιου στοιχείου σε υλικό. Αν πάλι το υλικό δεν περιέχει ραδιενεργό ισότοπο του υπόψη στοιχείου, τότε παράγουμε ραδιενεργά ισότοπα με τη μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης η οποία αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Από το φάσμα των ακτινοβολιών που εκπέμπει προσδιορίζεται η παρουσία συγκεκριμένων στοιχείων στο υλικό. Συνήθως γίνεται λεπτομερής ανάλυση του φάσματος για να προσδιοριστεί η ταυτότητα και η ποσότητα των εκπομπών που βρίσκονται στην πηγή. Το φάσμα των ακτίνων-γ είναι χαρακτηριστικό των νουκλιδίων που εκπέμπουν ακτινοβολία.

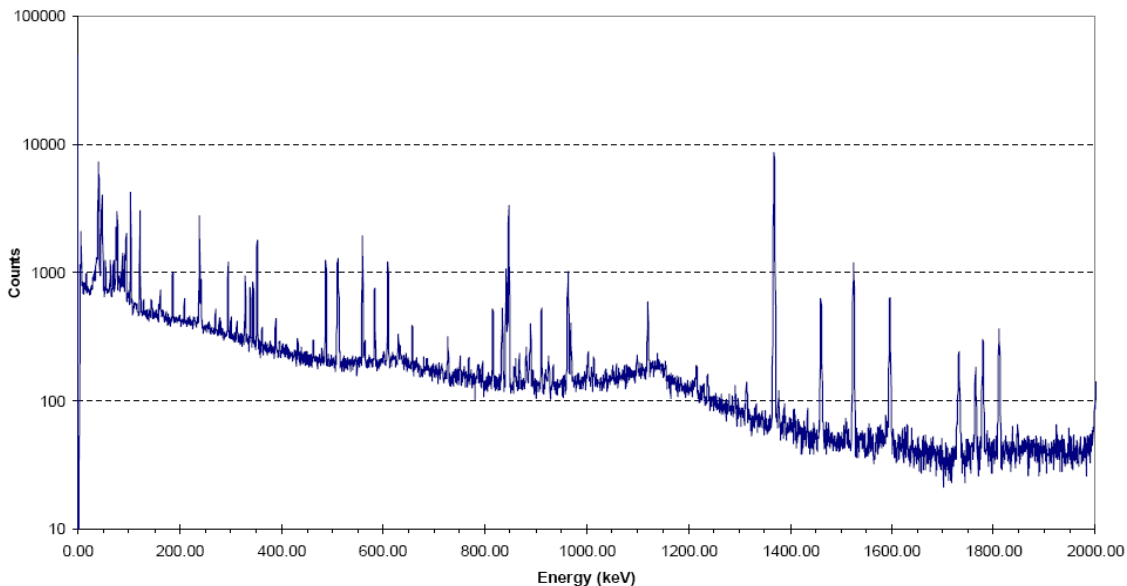
Η γ-φασματοσκοπία λοιπόν εφαρμόζεται ευρύτατα ως ένα εργαλείο για την ανάλυση ενός ραδιενεργού δείγματος και συγκεκριμένα τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ισοτόπων που υπάρχουν σ' αυτό. Οι εφαρμογές της περιλαμβάνουν τομείς όπως: παρακολούθηση πυρηνικών εγκαταστάσεων, ακτινοφυσική, πυρηνική ιατρική, επιστήμη περιβάλλοντος, έρευνα υλικών, βιοεπιστήμες και βιομηχανικές εφαρμογές ραδιοϊσοτόπων.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 10 με 15 χρόνων έχουν κατασκευαστεί ανιχνευτές, ηλεκτρονικά και λογισμικό μεταφοράς και απεικόνισης δεδομένων για διατάξεις γ-φασματοσκοπίας που μπορούν με ευκολία να αναπτυχθούν όχι μόνο στο εργαστήριο αλλά και σε εξωτερικούς χώρους. Τα φορητά αυτά συστήματα χρησιμοποιήθηκαν σε ευρύτατη κλίμακα

μετά το ατύχημα του Chernobyl αλλά και της Fukushima για τον επί τόπου ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ραδιονουκλιδίων που ρύπαναν το περιβάλλον [Βορβολάκου, 2014].

Ένα τυπικό γ -φάσμα φαίνεται στο Σχήμα 3.1. όπου εμφανίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε φωτόνια που αποθέτουν πλήρως την ενέργειά τους στον ανιχνευτή. Οι κορυφές αυτές ονομάζονται φωτοκορυφές πλήρους απορρόφησης ή πλήρους απόθεσης ενέργειας και χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των αντίστοιχων ισοτόπων.

Η θέση των φωτοκορυφών στο γ -φάσμα αντιστοιχεί στην ενέργεια των φωτονίων που ανιχνεύθηκαν και επομένως μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό του πυρήνα από τον οποίο προέρχονται (ποιοτικός προσδιορισμός). Επιπλέον, η επιφάνειά τους (συνεπώς και ο ρυθμός εκπομπής cps) είναι ανάλογη του πλήθους των φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας που εκπέμφθηκαν από τη διάσπαση των πυρήνων και επομένως αποτελεί μέτρο της ραδιενέργειας του συγκεκριμένου ισοτόπου στο δείγμα που αναλύεται (ποσοτικός προσδιορισμός).



Σχήμα 3.1: Τυπικό φάσμα γ -φασματοσκοπίας νετρονικά ενεργοποιημένου δείγματος ιπτάμενης τέφρας)

Τέσσερις είναι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φωτονίων- γ με την ύλη [Βορβολάκου, 2014]:

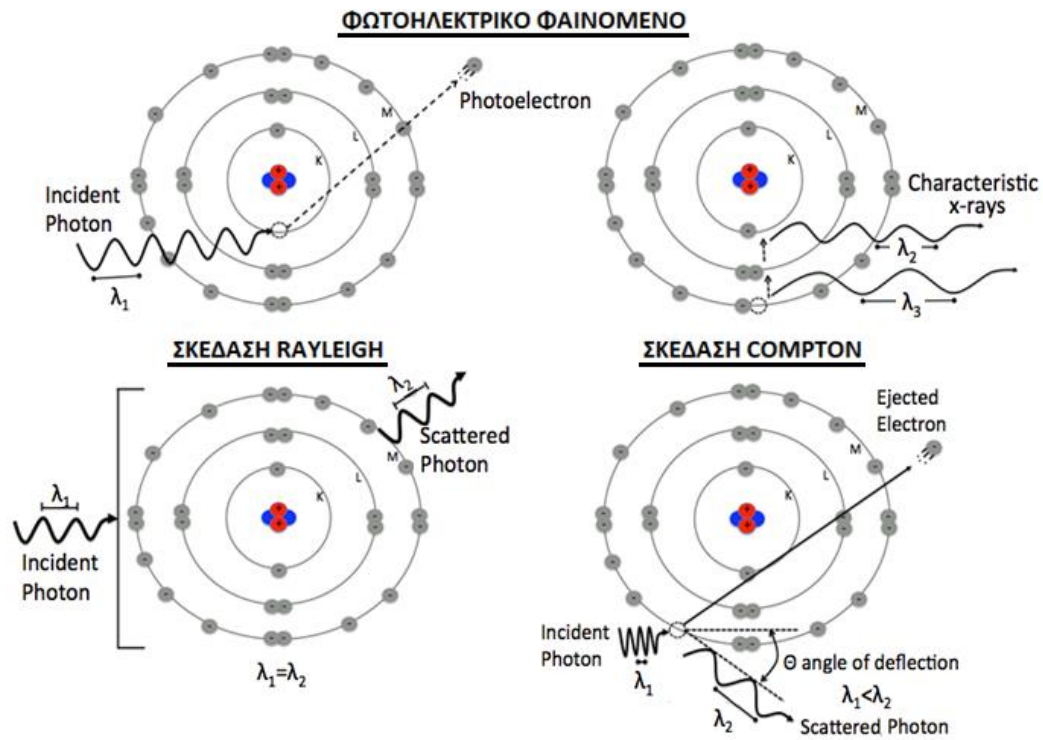
- **Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** [Καλδούδη, 2015]: Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ φωτονίου και ηλεκτρονίου συνδεδεμένου σε άτομο. Έχει ως αποτέλεσμα την ολική απορρόφηση του φωτονίου και ταυτόχρονα την εκπομπή ηλεκτρονίου από το άτομο, το οποίο χαρακτηρίζεται ως φωτοηλεκτρόνιο, βλ. Σχήμα 3.2. Προϋπόθεση για να συμβεί το φαινόμενο είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου να είναι αρκετή, ώστε

να υπερνικήσει την ενέργεια συνδέσεως του ηλεκτρονίου. Η κινητική ενέργεια του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου ισούται με [Δεδούσης, 2000]: $T_e = E_{ph} - E_b \rightarrow T_e = h\nu - E_b$.

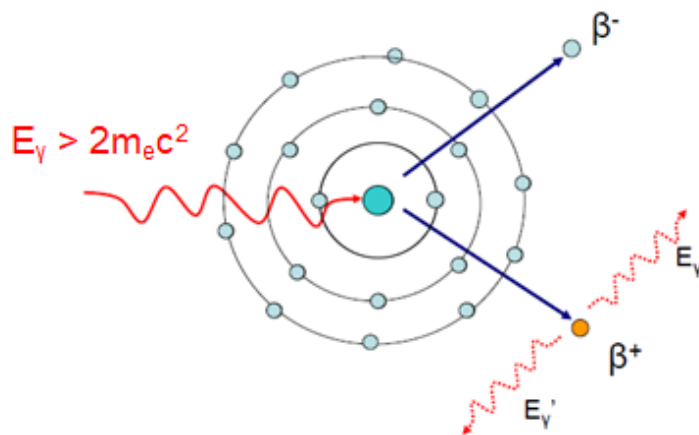
Η ενέργεια σύνδεσης (E_b) των ηλεκτρονίων στον πυρήνα κυμαίνονται προσεγγιστικά από μερικά eV μέχρι 100 keV.

- **Η Ελαστική σκέδαση Rayleigh:** Κατά τη σκέδαση Rayleigh [Σιανούδης, 2006] το προσπίπτον φωτόνιο αλληλεπιδρά και διεγείρει όλο το άτομο. Η ενέργεια του ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος φωτονίου προκαλεί συντονισμένη ταλάντωση όλων των ηλεκτρονίων του σκεδαζόμενου ατόμου συχνότητας ίσης με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το νέφος των ηλεκτρονίων αυτού του ατόμου αμέσως επανεκπέμπει την ενέργεια που προσωρινά απορρόφησε, με τη μορφή φωτονίου ίδιας ενέργειας με του προσπίπτοντος, αλλά διαφορετικής κατεύθυνσης (γωνία αντίστροφα ανάλογης της προσπίπτουσας ενέργειας), βλ. Σχήμα 3.2. Αυτό δίνει την εντύπωση σκέδασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Κατά τον σκεδασμό Rayleigh δεν εκπέμπονται ηλεκτρόνια και δεν συμβαίνει ιοντισμός καθώς το φωτόνιο δεν διαθέτει την απαιτούμενη ενέργεια.
- **Η Ανελαστική σκέδαση Compton:** Κατά τη σκέδαση Compton [Καλδούδη, 2015] ένα φωτόνιο έστω ενέργειας $E=hf$ αλληλεπιδρά με ένα ελεύθερο ή σχεδόν ελεύθερο ηλεκτρόνιο (της εξωτερικής στιβάδας, ηλεκτρόνιο σθένους) ανταλλάσσοντας ορμή και ενέργεια όπως συμβαίνει σε ένα κλασικό φαινόμενο κρούσης. Το φωτόνιο δίνει μέρος της ενέργειάς του στο ηλεκτρόνιο και σκεδάζεται, αλλάζει πορεία με μειωμένη ενέργεια και συχνότητα, βλ. Σχήμα 3.2.
- **Η δίδυμη γένεση.** Κατά το φαινόμενο αυτό [Κότου, 2007] φωτόνιο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα ενός ατόμου, σκεδάζεται από τον πυρήνα και η ενέργειά του απορροφάται και μετατρέπεται σε ένα δύο σωματίδια μη μηδενικής μάζας ηρεμίας, ενός ηλεκτρονίου (β^-) και ενός ποζιτρονίου (β^+), βλ. Σχήμα 3.3. Το ισοδύναμο της μάζας ηρεμίας του ηλεκτρονίου (επομένως και του ποζιτρονίου) είναι $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$. Επομένως για να συμβεί η δίδυμη γένεση η ενέργεια του φωτονίου hf πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα της μάζας ηρεμίας των δύο σωματιδίων $2 \times 0.511 \text{ MeV} = 1.022 \text{ MeV}$. Η διαφορά της ενέργειας του αρχικού φωτονίου από την τιμή 1.022 MeV θα αποδοθεί ως κινητική ενέργεια των δύο παραγόμενων σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους θα προκαλέσουν διεγέρσεις και ιοντισμούς των γειτονικών τους ατόμων. Στην περίπτωση που η ενέργεια ισούται με 1.022 MeV τότε παράγεται ζεύγος με μηδενική κινητική ενέργεια.

Όταν το φωτόνιο- γ αλληλεπιδρά με Compton ή δίδυμη γένεση, και μέρος της ενέργειας δραπετεύει από τον όγκο του ανιχνευτή χωρίς να απορροφηθεί, το υπόβαθρο του φάσματος αυξάνει κατά ένα γεγονός. Αυτό το γεγονός θα εμφανιστεί σε χαμηλότερο κανάλι από αυτό που αντιστοιχεί στην πλήρη ενέργεια του φωτονίου. Αυτό είναι ανεπιθύμητο σε εφαρμογές χαμηλού επιπέδου μετρήσεων, και μπορεί να αντιμετωπισθεί με τη χρήση συστήματος Compton Suppression.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου με εκπομπή ακτίνων-X και των σκεδάσεων Rayleigh και Compton.



Σχήμα 3.3: Δίδυμη γένεση.

3.2 Ανιχνευτές ακτινοβολίας-γ

Οι περισσότεροι ανιχνευτές ακτινοβολίας-γ είναι κατασκευασμένοι από κρυστάλλους γερμανίου υψηλής καθαρότητας (High Purity Germanium detectors, HPGe), οι οποίοι έχουν σταθεροποιηθεί μηχανικά σε έναν κύλινδρο διαφόρων διαστάσεων. Ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός στον οποίο εφαρμόζεται υψηλή τάση ανάστροφης πόλωσης σε

πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Οι κρύσταλλοι γερμανίου παράγουν ελεύθερα ηλεκτρόνια όταν απορροφούν την ενέργεια που ελευθερώνεται από τη διάσπαση των ραδιενεργών ισοτόπων. Το ηλεκτρικό φορτίο (ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών), που παράγεται από την απορρόφηση των ακτίνων-γ, κατευθύνεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ειδικές επαφές στις απέναντι πλευρές του κρυστάλλου γερμανίου. Το μέγεθος του ηλεκτρικού φορτίου στον κρύσταλλο σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας-γ.

3.2.1 Η γ-φασματοσκοπική ανάλυση στο Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π.

Στο Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π. η μέθοδος της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης εφαρμόζεται ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Πραγματοποιούνται συστηματικά μετρήσεις της συγκέντρωσης φυσικών και τεχνητών ραδιενεργών ισοτόπων σε ποικιλία δειγμάτων, όπως: χώμα, νερό, τρόφιμα, οικοδομικά υλικά, υλικά NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), όπως ιπτάμενη τέφρα κλπ. Με τεχνικές γ-φασματοσκοπίας προσδιορίζονται στο Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π. ισότοπα των τριών φυσικών ραδιενεργών σειρών: ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U , το φυσικό ισότοπο ^{40}K , πλήθος από τεχνητά ραδιενεργά ισότοπα (π.χ. ισότοπα που αποτέθηκαν στο έδαφος εξαιτίας του ατυχήματος στο Chernobyl, όπως: ^{95}Zn , ^{95}Nb , ^{90}Mo , ^{103}Ru , ^{131}I , ^{132}Te , ^{132}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{152}Eu , ^{241}Am , ισότοπα προϊόντα νετρονικής ενεργοποίησης).

Στο Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π. είναι εγκατεστημένες και χρησιμοποιούνται για γ-φασματοσκοπικές αναλύσεις πέντε ανιχνευτικές διατάξεις με ημιαγωγούς ανιχνευτές υπέρ-καθαρού Γερμανίου (HPGe). Οι τέσσερις από αυτές τις διατάξεις χρησιμοποιούνται για μετρήσεις στο εργαστήριο (in vitro), ενώ η πέμπτη ενδείκνυται για μετρήσεις στο πεδίο (in situ). Στη συνέχεια δίνονται περισσότερες πληροφορίες για τον ανιχνευτή γερμανίου XtRa στον οποίο αναλύθηκαν τα δείγματα της παρούσας ΔΕ:

Ανιχνευτική διάταξη XtRa

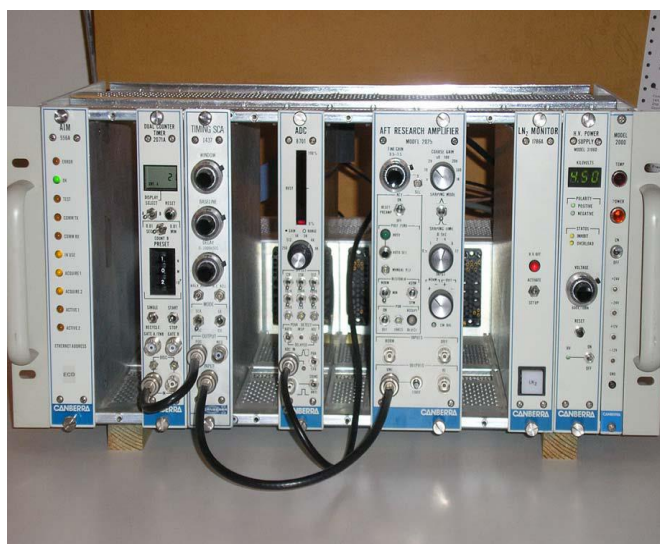
Πρόκειται για ομοαξονικό ανιχνευτή γερμανίου ευρείας ενεργειακής περιοχής (Extra Range Germanium Detector - XtRa), τύπου GX10021, της εταιρείας Canberra Industries που τέθηκε σε λειτουργία το 1999 και οι κύριες συνιστώσες της είναι:

- Ομοαξονικός ανιχνευτής γερμανίου εκτεταμένου εύρους (XtRa), της CI
- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης, τύπου 3106D της CI
- Προενισχυτής τύπου 2002CSL της CI, ενσωματωμένος στον κρυστάτη
- Ενισχυτής ύψους παλμών, τύπου 2026 της CI
- Αναλογοψηφιακός μετατροπέας, τύπου 8701 της CI
- Πολυκαναλικός αναλυτής, AIM-556A της CI
- Ελεγκτής στάθμης υγρού αζώτου (LN_2), τύπου 1786A της CI
- Θωράκιση, τύπου 767 της CI

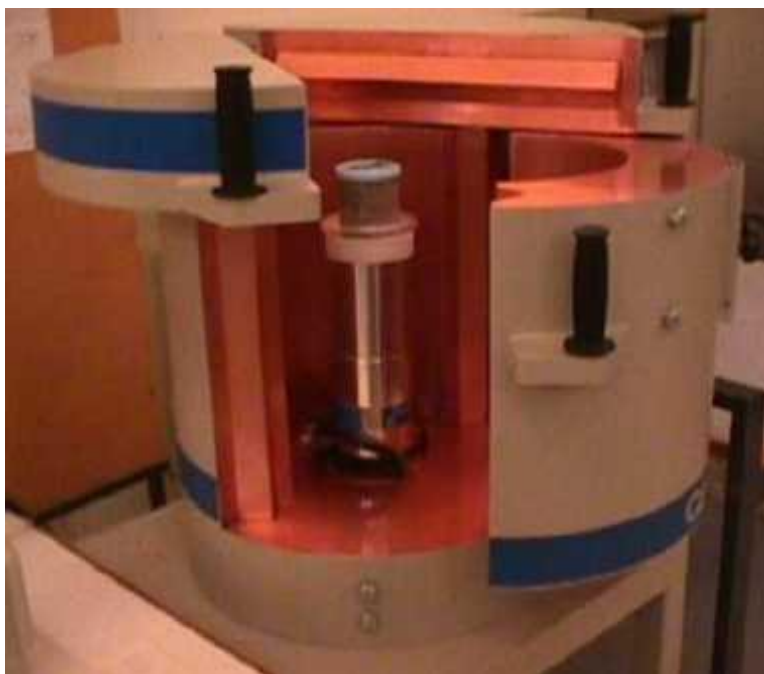
Ο ανιχνευτής XtRa έχει διάμετρο 80 mm, ύψος 78mm και βρίσκεται τοποθετημένος σε κρυστάτη τύπου 7500SL της εταιρείας Canberra Industries. Η απόσταση του κρυστάλλου από τον κρυστάτη είναι 5 mm και το παράθυρο του κρυστάτη είναι κατασκευασμένο από ανθρακονήματα πάχους 0.5 mm, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για ανίχνευση φωτονίων χαμηλών ενεργειών. Λόγω των διαστάσεων του κρυστάλλου και των χαρακτηριστικών του παραθύρου του κρυστάτη, ο ανιχνευτής εμφανίζει υψηλή απόδοση σε μεγάλο ενεργειακό εύρος. Σύμφωνα με το πιστοποιητικό του κατασκευαστή, ο ανιχνευτής XtRa παρέχει (για σταθερά χρόνου ενισχυτή 6 μ s):

- FWHM = 1.03 keV για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV
- FWHM = 2.04 keV για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV
- Peak/Compton = 82.2:1 για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV
- Σχετική απόδοση = 104.5% για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV

Η θωράκισή του είναι ένας κυλινδρικός θάλαμος τύπου front open split top (μοντέλο 767) της Canberra Industries και περιβάλλει τον ανιχνευτή εδραζόμενος σε ειδική βάση επιτρέποντας την τοποθέτηση και δειγμάτων μεγάλου όγκου. Για την λειτουργία του ανιχνευτή απαιτείται συνεχής ψύξη σε θερμοκρασία υγρού αζώτου που παρέχεται από δοχείο Dewar χωρητικότητας 30lt. Επίσης συνοδεύεται από τα απαραίτητα ηλεκτρονικά για τη συλλογή και την επεξεργασία του σήματος. Για την τυποποίηση των αναλύσεων ο XtRa φέρει το κωδικό όνομα '4'. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται σε προσωπικό H/Y με την βοήθεια της πλατφόρμας Genie 2000, της Canberra Industries. Στις εικόνες 3.4(α),(β) και 3.5, παρουσιάζεται ο ανιχνευτής XtRa με την θωράκισή του, το δοχείο υγρού αζώτου και τα ηλεκτρονικά της διάταξης.



Εικόνα 3.4: (α) Ο ανιχνευτής XtRa με την θωράκισή του και το δοχείο αζώτου και (β) Ηλεκτρονικά υποστήριξης της ανιχνευτικής διάταξης XtRa.



Εικόνα 3.5: Ο ανιχνευτής XtRa του Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π.

Ο ανιχνευτής XtRa του ΕΠΤ-ΕΜΠ έχει εφοδιαστεί με σύστημα **Compton Suppression (C.S.S.)**, με στόχο τη μείωση του συνεχούς υποστρώματος του ανιχνευτή και τη βελτίωση των ανιχνευτικών δυνατοτήτων του. Το σύστημα Compton Suppression του Ε.Π.Τ. - Ε.Μ.Π. αποτελείται από ανιχνευτή NaI (δευτερεύων ανιχνευτής ή ενεργητική θωράκιση) σε συνδυασμό με τον ανιχνευτή XtRa (πρωτεύων ανιχνευτής). Παρόλο που τα δείγματα της παρούσας ΔΕ αναλύθηκαν και με το **Compton Suppression** ανιχνευτή, λόγω περιορισμένου χρόνου στην παρούσα ΔΕ επεξεργάστηκαν και παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα ανάλυσης στον XtRa χωρίς το **Compton Suppression**.

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος Compton Suppression είναι η εξής: όταν ο δευτερεύων ανιχνευτής ανιχνεύσει ένα γεγονός αλληλεπίδρασης φωτονίου συγχρόνως με τον πρωτεύοντα ανιχνευτή, δίνει κατάλληλο ηλεκτρονικό σήμα ώστε να μην καταγραφεί η αντίστοιχη αλληλεπίδραση στον πρωτεύοντα ανιχνευτή, καθώς πρόκειται για φωτόνιο που προέρχεται από σκέδαση Compton, το οποίο συνεισφέρει στη δημιουργία του συνεχούς υποστρώματος της διάταξης. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε μείωση του συνεχούς υποστρώματος και βελτιώνει τα κατώτερα επίπεδα ανίχνευσης του πρωτεύοντα ανιχνευτή.

3.3 Φυσική Ραδιενέργεια Ακτινοβολία υποβάθρου (Background Radiation)

Τα φυσικά ραδιοϊσότοπα υπάρχουν στη γη από τη στιγμή της δημιουργίας της. Τα κυριότερα είναι το ουράνιο (^{238}U , ^{235}U), το θόριο (^{232}Th), το κάλιο (^{40}K) και τα θυγατρικά τους ραδιοϊσότοπα, βλ. Πίνακα 3.1 και εκτός από το έδαφος και τα ορυκτά, ανιχνεύονται στο νερό, στον αέρα, στους ζώντες οργανισμούς, στις τροφές και στα οικοδομικά υλικά.

Πίνακας 3.1: Φυσικά ραδιενεργά ισότοπα στο έδαφος από τις διασπάσεις των ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K

Σειρά U-238 (τυπικές συγκεντρώσεις 20-200Bq/kg): U-238, Th-234, Pa-234, U-234, Th-230, Ra-226, Rn-222, Po-218, Pb-214, B9-214, Po-214, Pb-210, Bi-210, Po-210
Σειρά Th-232 (τυπικές συγκεντρώσεις 20-200Bq/kg): Th-232 Ra-228, Ac-228, Ra-224, Rn-220, Pb-216, Pb-212, Bi-212, Po-212
Σειρά U-235 (τυπικές συγκεντρώσεις 1-10Bq/kg): U-235, Th-231, Pa-231, Ac-227, Th-227, Ra-223, Rn-219, Po-215, Pb-211, Bi-211, Tl-207
K-40 (τυπικές συγκεντρώσεις 100-1000Bq/kg).

Η ακτινοβολία υποβάθρου είναι η πανταχού παρούσα ακτινοβολία ιονισμού (ακτινοβολία έχουσα την ικανότητα απομάκρυνσης ηλεκτρονίων απ' τις στιβάδες τους) στην οποία είναι εκτεθειμένοι οι άνθρωποι και συμπεριλαμβάνει (η *ακτινοβολία υποβάθρου*) φυσικές και τεχνητές πηγές. Η ακτινοβολία υποβάθρου (Background Radiation) αποτελείται από σχεδόν αποκλειστικά ακτινοβολία του περιβάλλοντος (σπίτια, άνθρωποι, αντικείμενα, ατμόσφαιρα, έδαφος κτλ.) και αναλογικά πολύ λιγότερο από την κοσμική ακτινοβολία υποβάθρου (που αποκόπτεται αρκετά στην περιοχή των υψηλών ηλεκτρομαγνητικών συχνοτήτων απ' την γήινη ατμόσφαιρα, ενώ η χαμηλής συχνότητας κοσμική ακτινοβολία είναι παράλληλα και χαμηλής ενέργειας αναλογικά με το υπόλοιπο φάσμα). Εξαιτίας της κοσμικής ακτινοβολίας που βομβαρδίζει συνεχώς την ατμόσφαιρα της γης και της ύπαρξης της φυσικής ραδιενέργειας στο περιβάλλον, όλοι οι ανιχνευτές καταγράφουν κάποια επίπεδα ακτινοβολίας υποβάθρου. Η φύση του υποβάθρου αυτού μεταβάλλεται ανάλογα με το είδος και το μέγεθος του ανιχνευτή, καθώς επίσης και με τη θωράκιση που μπορεί να τοποθετηθεί γύρω απ' αυτόν. Οι ακτινοβολίες υποβάθρου μπορούν εύστοχα να χωριστούν σε πέντε κατηγορίες:

- Τη φυσική ραδιενέργεια των συστατικών υλικών του ίδιου του ανιχνευτή.
- Τη φυσική του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού και της θωράκισης που τοποθετείται στο άμεσο περιβάλλον του ανιχνευτή.

- Την ακτινοβολία από τη δράση στην επιφάνεια της γης (terrestrial radiation), των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένο το εργαστήριο ή άλλες απομακρυσμένες κατασκευαστικές δομές.
- Τη ραδιενέργεια στον αέρα που περιβάλλει τον ανιχνευτή.
- Τα πρωτογενή και τα δευτερογενή συστατικά της κοσμικής ακτινοβολίας.

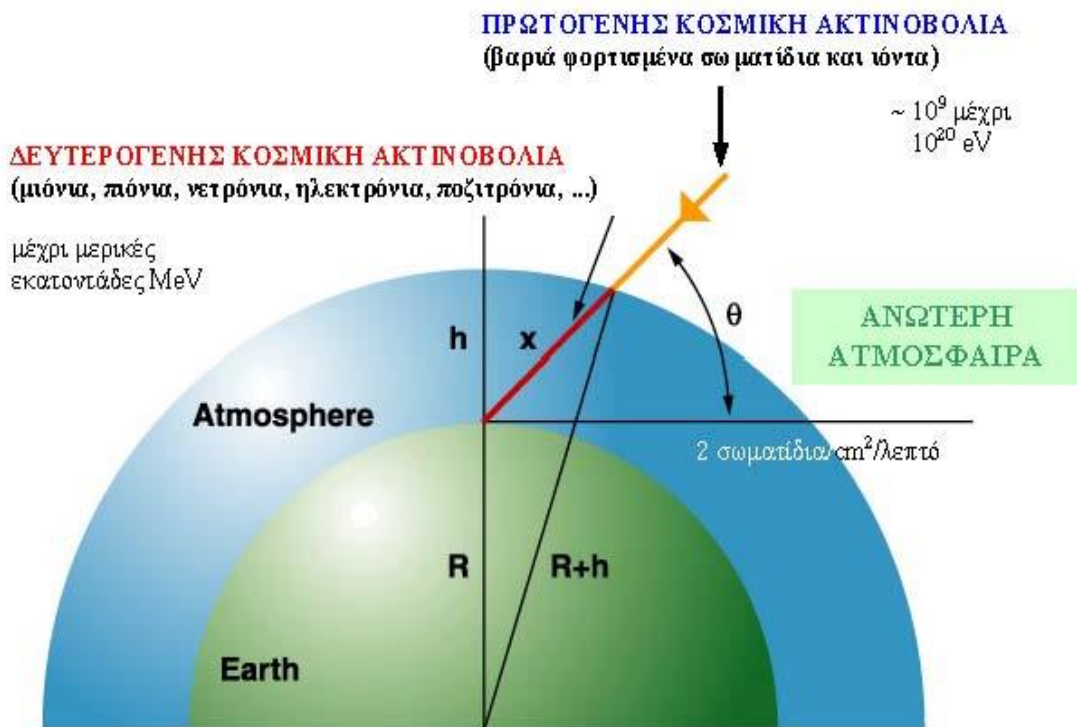
Η ραδιενέργεια από τα συνήθη κατασκευαστικά υλικά οφείλεται σε μεγάλο μέρος στις μικρές συγκεντρώσεις των φυσικών ραδιενεργών υλικών που περιέχονται συχνά σ' αυτά ως προσμίξεις ή ακαθαρσίες.

Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται τα ραδιοϊσότοπα των οποίων η παρουσία οδηγεί στη δημιουργία αναγνωρίσιμων κορυφών σε αντίστοιχες ενέργειες στα φάσματα που λαμβάνονται από ένα ανιχνευτή ακτινοβολίας-γ και χαρακτηρίζονται ως ακτινοβολία υποβάθρου.

Πίνακας 3.2: Ραδιοϊσότοπα που εντοπίζονται συχνότερα ως ακτινοβολία υποβάθρου

Ενέργεια Φωτοκορυφής	Ραδιοϊσότοπο	Προέλευση ραδιοϊσοτόπου
25.61	U-237, U-231	
63.48	Th-234	U-238
74.97	Bi-207	
92.80	Th-234	U-238
185.7, 186.2	Ra-226, Pa-234, U-235	U-238
238.63	Pb-212	Th-232
295.22	Pb-214	U-238
351.99	Tl-208	U-238
510.72	Tl-208	Th-232
583.14	Bi-214	Th-232
609.32	Bi-214	U-238
727.17	Pa-234m	U-238
766.60	Tl-208	U-238
860.47	Ac-228	Th-232
911.07	Ac-228	Th-232
968.90	Pa-234m	Th-232
1001.03	Bi-214	U-238
1120.28	Bi-214	U-238
1238.11	Bi-214	U-238
1460.75	K-40	
1729.60	Bi-214	U-238
1764.51	Bi-214	U-238
2204.12	Bi-214	U-238
2614.47	Tl-208	Th-232

Η πρωτογενής κοσμική ακτινοβολία, που μπορεί να είναι είτε ηλιακής είτε γαλαξιακής προέλευσης, αποτελείται κυρίως από πρωτόνια και μερικά άλλα βαρύτερα ιόντα όπως πυρήνες ηλίου, με εξαιρετικά υψηλές κινητικές ενέργειες. Η αλληλεπίδραση αυτής της ακτινοβολίας με την ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου αριθμού δευτερευόντων σωματιδίων, στα οποία συμπεριλαμβάνονται πόνια, μεσόνια, ηλεκτρόνια, πρωτόνια, νετρόνια και ηλεκτρομαγνητικά φωτόνια, με ενέργειες που εκτείνονται μέχρι και μερικές εκατοντάδες MeV. Μερικές απ' αυτές τις δευτερεύουσες ακτινοβολίες μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια της γης και μπορεί να αποτελέσουν γεγονότα ακτινοβολίας υποβάθρου σε πολλά είδη ανιχνευτικών συστημάτων. Στην επιφάνεια της γης η δευτερογενής κοσμική ακτινοβολία κατευθύνεται κατά κύριο λόγο κατακόρυφα και επομένως η θωράκιση ενάντια στο υπόβαθρο της κοσμικής ακτινοβολίας είναι περισσότερο αποδοτική όταν τοποθετείται πάνω από τον ανιχνευτή.



Σχήμα 3.6: Η κοσμική ακτινοβολία μπορεί να φτάσει στην επιφάνεια της γης και να αποτελέσει σημαντική πηγή ακτινοβολίας υποβάθρου.

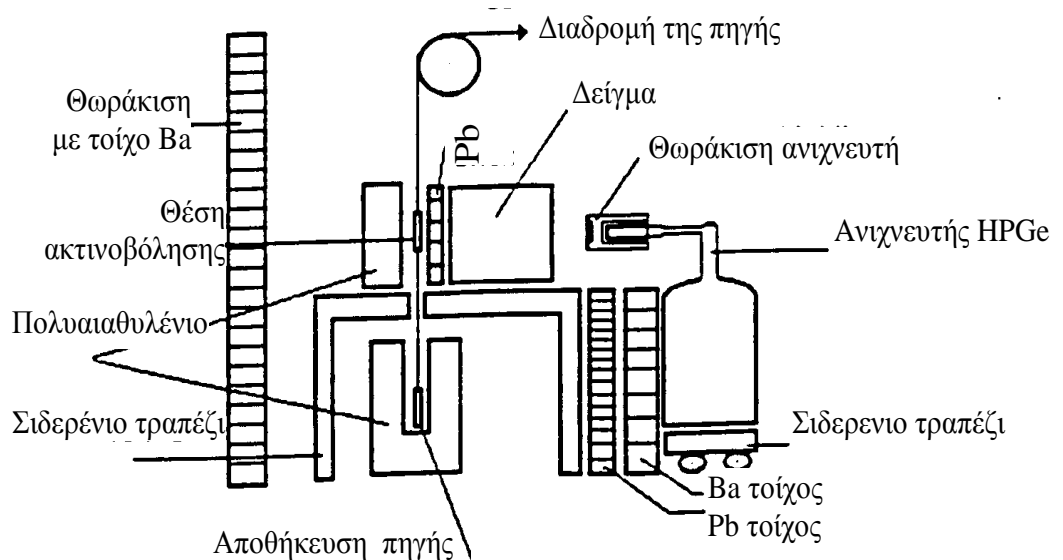
Τα δευτερογενή σωματίδια μπορούν ακόμη να δημιουργηθούν στη θωράκιση που περιβάλλει τον ανιχνευτή από υψηλής ενέργειας κοσμικά συστατικά. Για παράδειγμα, τα υψηλής ενέργειας πρωτόνια θα παράξουν ενεργητικά νετρόνια, ειδικά σε υλικά μεγάλου ατομικού αριθμού όπως είναι ο μόλυβδος. Κατ' αυτόν δηλαδή τον τρόπο, η θωράκιση που περιβάλλει τον ανιχνευτή για

να μειώσει το υπόβαθρο από τις κοσμικές ακτίνες και την εξωτερική ακτινοβολία, μπορεί από μόνη της να εισαγάγει σημαντικά επίπεδα υποβάθρου. Αυξάνοντας π.χ. το πάχος της θωράκισης μολύβδου πέραν των 10–15 cm προβλέπεται σοβαρή μείωση του υποβάθρου από εξωτερικές ακτίνες-γ, στην πραγματικότητα όμως το ολικό υπόβαθρο θα αυξηθεί ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της κοσμικής ακτινοβολίας με το μολύβδο.

3.4 Διατάξεις γ-φασματοσκοπίας για την ανάλυση των δειγμάτων μετά από νετρονική ενεργοποίηση για NAA

Εφαρμόζονται δυο διαφορετικές προσεγγίσεις για την γ-φασματοσκοπική ανάλυση δείγματος που προέρχεται από νετρονική ενεργοποίηση:

- Ανάλυση της άμεσης (prompt) γ-ακτινοβολίας: Η γ-φασματοσκοπία πραγματοποιείται μόνο κατά την διάρκεια ενεργοποίησης του δείγματος και περιλαμβάνει φωτόνια που παράγονται από την αντίδραση (n, γ) της ραδιενεργούς ενσωμάτωσης. Για την καταγραφή του φάσματος, η ανιχνευτική διάταξη πρέπει να βρίσκεται σε σταθερή γεωμετρία σε σχέση με το δείγμα, ώστε να ανιχνεύει την ακτινοβολία που εκπέμπεται από αυτό, ενώ πολλά είναι τα τεχνολογικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την προστασία του ανιχνευτή και των χειριστών. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως άμεση γ-φασματοσκοπική ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis-PGNAA). Στο Σχήμα 3.4.1 παρουσιάζεται μια εκδοχή διάταξης NAA με άμεση ανάλυση γ-ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.3.1: Διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης με άμεση ανάλυση γ-ακτινοβολίας (PGNAA) (Khelifi, Idiri, OmariL., & Seghir, 1999)

- Ανάλυση της καθυστερημένης (delayed) γ-ακτινοβολίας: Η γ-φασματοσκοπία πραγματοποιείται μετά την ολοκλήρωση της νετρονικής ενεργοποίησης του δείγματος και αφού το δείγμα απομακρυνθεί από την πηγή νετρονίων, οπότε η ακτινοβολία προέρχεται από τις διασπάσεις των ραδιενεργών ισοτόπων που προέκυψαν από την ενεργοποίηση. Πρόκειται για τη συνηθέστερα εφαρμοζόμενη τεχνική. Αυτή η μέθοδος ακολουθείται στις αναλύσεις με Νετρονική Ενεργοποίηση στο ΕΠΤ-ΕΜΠ και στις αναλύσεις της παρούσας ΔΕ.

Στην πράξη συναντώνται και παραλλαγές των παραπάνω μεθόδων όπως η μέθοδος της κυκλικής ενεργοποίησης (cyclic activation). Η μέτρηση των δειγμάτων μετά την ενεργοποίηση με νετρόνια γίνεται συνήθως με ημιαγωγικούς ανιχνευτές γερμανίου.

3.5 Κώδικας SPUNAL

Για τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση των δειγμάτων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, συμπεριλαμβανομένων και των ενεργοποιημένων χρησιμοποιείται ο κώδικας SPUNAL (Spectrum UNix AnaLysis). Ο κώδικας SPUNAL αποτελεί λογισμικό που αναπτύχθηκε εξ ολοκλήρου στο ΕΠΤ-ΕΜΠ στα τέλη της δεκαετίας του 80 και λειτουργεί έως σήμερα κάτω από το λειτουργικό σύστημα UNIX. Είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN 77 και διαθέτει δυνατότητες όπως γ-φασματοσκοπική ανάλυση δειγμάτων, βαθμονόμηση ανιχνευτικών διατάξεων και διαχείριση φασμάτων. Βασικό πλεονέκτημα του κώδικα αυτού έναντι αντίστοιχων εμπορικών εφαρμογών είναι ότι αποτελεί έναν ανοικτό κώδικα που επιδέχεται τροποποιήσεων και βελτιώσεων, γεγονός που κρίνεται αναγκαίο σε ερευνητικές εφαρμογές και όχι σε αναλύσεις ρουτίνας. Στις βασικές λειτουργίες που επιτελεί ο κώδικας SPUNAL ανήκουν οι εξής:

- Παρέχει δυνατότητες επικοινωνίας πολυκαναλικών αναλυτών με Η/Υ και προγράμματα μεταφοράς φασμάτων σε αρχεία Η/Υ και αντίστροφα.
- Διαθέτει προγράμματα κατάλληλα για όλων των ειδών τις βαθμονομήσεις που είναι απαραίτητες σε διατάξεις με ανιχνευτές υψηλής διακριτικής ικανότητας.
- Διαθέτει προγράμματα για την γ-φασματοσκοπική ανάλυση φασμάτων που έχουν αποθηκευτεί σε αρχεία Η/Υ. Η ανάλυση συνίσταται στον εντοπισμό και την εκτίμηση της επιφάνειας απλών και πολλαπλών φωτοκορυφών, ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ραδιενεργών ισοτόπων και δημιουργία Τελικών Λιστών Αποτελεσμάτων ανάλογα με την εφαρμογή.
- Ενημερώνει αυτόματα βάσεις δεδομένων, που χρησιμοποιούνται για την εν συνεχεία στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, ανάλυση με την μέθοδο των fractals και χαρτογράφηση με το γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών DBGIS (Data Base/Geographical Information System), που έχει αναπτυχθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Κεφάλαιο 4. Μεθοδολογία ανίχνευσης ιχνοστοιχείων με την μέθοδο NAA και γ-φασματοσκοπίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

4.1 Ανασκόπηση των αποτελεσμάτων προηγούμενων πειραμάτων

Η ανάλυση με Νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία (NAA) εφαρμόζεται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ αρκετά χρόνια στα οποία έχουν γίνει αρκετές μελέτες (Διπλωματικές Εργασίες & Διδακτορικές Διατριβές) οι οποίες διερεύνησαν τα κατάλληλα σενάρια για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε διαφορετικής προέλευσης περιβαλλοντικά δείγματα. .

Στα στοιχεία των οποίων η ανίχνευση ενδιέφερε την έρευνα του ΕΠΤ-ΕΜΠ συμπεριλαμβάνονται τα As, Zn, Cd που αποτελούν τοξικά απόβλητα της εξόρυξης ευγενών μετάλλων (χρυσού και αργύρου) αλλά και άλλων μετάλλων τα οποία ρυπαίνουν το έδαφος της περιοχής που αποτίθενται και αν μάλιστα μείνουν εκτεθειμένα στις καιρικές συνθήκες (αέρα, βροχή) προκαλούν ακόμα μεγαλύτερη ρύπανση καθώς μεταφέρονται με τον αέρα σε μεγάλη έκταση, ενώ με τη βροχή μπορεί και να εισχωρήσουν στον υδροφόρο ορίζοντα και να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα.

Τα πρώτα πειράματα για την εύρεση των κατάλληλων πειραματικών συνθηκών και ρυθμίσεων πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια Διδακτορικής Διατριβής (Ρούνη Π., 2008). Πρόκειται για πειράματα ακτινοβόλησης τεσσάρων δειγμάτων πρότυπων υλικών αναφοράς και εν συνεχεία γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης αυτών στον ανιχνευτή Ge. Από τα πειράματα αυτά επιλέχθηκε τελικά ένα σενάριο ακτινοβόλησης - γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης, για το οποίο προέκυψαν συντελεστές βαθμονόμησης της μεθόδου ανάλυσης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ΔΕ Βαλμαντώνη Α. (2009) όπου χρησιμοποιήθηκε νέα κάψουλα μεγαλύτερου όγκου για την ενεργοποίηση του εκάστοτε δείγματος και τέλος η ΔΔ Σάββα Μ. (2017) στην οποία τα ενεργοποιημένα δείγματα αναλύθηκαν ταυτόχρονα με τον ανιχνευτή XtRa αλλά και με το σύστημα, **Compton Suppression** (C.S.S.). Στις εργασίες αυτές διερευνήθηκαν επιπλέον σενάρια πχ. για βραχύβια ισότοπα και νέα πρότυπα υλικά αναφοράς.

Στόχος όλων των σχετικών εργασιών του ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι να βαθμονομηθεί η τεχνική αυτή και να προκύψουν συντελεστές βαθμονόμησης που να συνδέουν τον ρυθμό εκπομπής (σε cps) της αιχμής ταυτοποίησης κάθε αναλυόμενου στοιχείου με την συγκέντρωση αυτού (σε ppm) στο δείγμα. Για την ορθή χρήση των συντελεστών αυτών απαιτείται διασφάλιση της πλήρους αντιστοιχίας των πειραματικών συνθηκών NAA μεταξύ του πρότυπου δείγματος και του άγνωστου δείγματος σε όλες τις φάσεις της νετρονικής ενεργοποίησης & γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης καθώς ακολουθείται η συγκριτική μέθοδος βαθμονόμησης (βλ. § 2.7.3).

Πριν παρουσιαστούν τα πειράματα που έγιναν για τη βαθμονόμηση της τεχνικής για την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν συνοπτικά τα συμπεράσματα των προαναφερθέντων εργασιών στα οποία βασίστηκε ο σχεδιασμός των ενεργοποιήσεων και των γ-αναλύσεων των δειγμάτων της παρούσας ΔΕ.

ΔΔ. Ρούνη Π, 2008

Στην Διδακτορική Διατριβή της Ρούνη Π., 2008 ακολουθήθηκε η μέθοδος της συγκριτικής βαθμονόμησης με τη χρήση τεσσάρων προτύπων υλικών αναφοράς από το National Institute of Standards των ΗΠΑ, από τα οποία παρασκευάστηκαν δείγματα ορισμένης γεωμετρίας τα οποία ενεργοποιήθηκαν για ορισμένο χρόνο και στη συνέχεια αναλύθηκαν με γ-φασματοσκοπία για ορισμένα διαστήματα (για τον προσδιορισμό των βραχύβιων και μακροβιότερων ισοτόπων). Πρόκειται για τέσσερα πρότυπα υλικά, τρία χρώματα υψηλής, μεσαίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε ιχνοστοιχεία και μία ιπτάμενη τέφρα από καύση λιγνίτη. Με την ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπική ανάλυση των υλικών αυτών σύμφωνα με τυποποιημένα σενάρια (ενεργοποίησης-ανάλυσης) ανιχνεύθηκαν ιχνοστοιχεία μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως As, Sb, Zn, Mn, Na, K, Al, για τα οποία προέκυψαν συντελεστές βαθμονόμησης της μεθόδου και εκτιμήθηκε το ελάχιστο όριο ανίχνευσής τους.

Με τους συντελεστές αυτούς και ακολουθώντας τις ίδιες συνθήκες ενεργοποίησης και ανάλυσης έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνοστοιχείων σε άγνωστα περιβαλλοντικά δείγματα. Στα πλαίσια της Δ.Δ. διενεργήθηκαν δειγματοληψίες σε περιοχές που είχαν στο παρελθόν βιομηχανικές και μεταλλευτικές εγκαταστάσεις, οι οποίες έχουν τώρα υποστεί ανάπλαση (Λαύριο, Ελευσίνα, Χαλκίδα) και τα δείγματα αναλύθηκαν με νετρονική ενεργοποίηση-γ-φασματοσκοπία.

Στα πλαίσια της ΔΔ δόθηκε έμφαση στην επιλογή προτύπων υλικών με περιεκτικότητα μεταξύ άλλων σε As και άλλα βιομηχανικά απόβλητα και υπολείμματα βιομηχανικών και χημικών διεργασιών, όπως Mn, Zn, Sb, κλπ, σε κλιμακούμενες όσο ήταν δυνατόν συγκεντρώσεις. Επίσης ενδιαφέρον εκδηλώθηκε και για την μελέτη με νετρονική ενεργοποίηση και ιπτάμενης τέφρας από τους λιγνιτικούς σταθμούς της ΔΕΗ στην Ελλάδα, μια και το ΕΠΤ-ΕΜΠ έχει μεγάλη εξειδίκευση στην γ-φασματοσκοπία τέτοιων δειγμάτων.

Η επιλογή των προτύπων υλικών έγινε τελικά από το NIST, καθώς είναι αξιόπιστος φορέας διεθνούς κύρους, προτείνεται από την ΙΑΕΑ και βιβλιογραφικές πηγές [18]. Το NIST διαθέτει ένα πολύ μεγάλο εύρος προτύπων υλικών αναφοράς, από όπου και επιλέχθηκαν τα πρότυπα αναφοράς και υπήρχε προηγούμενη πολύχρονη και εξαιρετική συνεργασία του με το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Με διεξοδική μελέτη των διαθέσιμων προτύπων χρωμάτων και ιπτάμενης τέφρας του NIST, [NIST, 1995], επιλέχθησαν τρία πρότυπα υλικά χρώματος, ένα με υψηλές συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία (κωδικός NIST SRM-2710), ένα με μέτριες συγκεντρώσεις (κωδικός NIST SRM-27011) και ένα με χαμηλές συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία (κωδικός NIST SRM-2909), καθώς και μια πρότυπη ιπτάμενη τέφρα (κωδικός NIST SRM-1633b).

Τα πρότυπα αναφοράς ενεργοποιήθηκαν για ένα μεγάλο σχετικά διάστημα ώστε να εξασφαλισθεί ότι όσα από τα ισότοπα των στοιχείων τους ενεργοποιούνται με νετρόνια της ισοτοπικής πηγής $^{241}\text{Am-Be}$ έχουν ενεργοποιηθεί ικανοποιητικά. Δεν είναι δυνατόν να φτάσουν όλα τα ισότοπα σε κορεσμό αλλά το διάστημα ενεργοποίησης που επιλέχθηκε περί τα 4 εικοσιτετράωρα $\sim 100\text{h}$ καλύπτει αρκετά από τα συστατικά τους στοιχεία, σύμφωνα και με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Στη συνέχεια, για να μελετηθεί αναλυτικότερα η διαδικασία και να γίνει δυνατή η επιλογή καταλληλότερου σεναρίου ανάλογα με το ιχνοστοιχείο που ενδιαφέρει κάθε φορά, αλλά και για να προκύψει το βέλτιστο σενάριο για πολύ-στοιχειακές αναλύσεις, τα ενεργοποιημένα δείγματα υπέστησαν αναλύσεις για διαδοχικά αυξανόμενα χρονικά διαστήματα που ξεκινούν από 2 ώρες έως και πολλά εικοσιτετράωρα.

Στη Δ.Δ. (Ρούνη, 2008) μελετήθηκαν διάφορα σενάρια ακτινοβόλησης και γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μία σειρά από πρότυπα υλικά (Standard Reference Materials). Η διάρκεια ενεργοποίησης κυμαίνονταν από 4 - 7 ημέρες, ενώ η γ -φασματοσκοπική ανάλυση που έγινε σε ανιχνευτική διάταξη HPGe (rel. eff. 33.8%) είχε διάρκεια έως και 4 ημέρες. Η μεγάλη διάρκεια ακτινοβόλησης ήταν αναγκαία εξαιτίας της χαμηλής ροής νετρονίων από την ισοτοπική πηγή $^{241}\text{Am-Be}$ (2.2×10^7 n/s). Πάντως, πρέπει να επισημανθεί ότι η αυστηρή τήρηση χρονικά των σεναρίων στην ενεργοποίηση, αλλά και την εν συνεχεία γ -φασματοσκοπική ανάλυση παίζει σημαντικό ρόλο για τον ακριβή προσδιορισμό των στοιχείων και ιχνοστοιχείων που ανιχνεύονται, ιδιαίτερα μάλιστα όταν ο προσδιορισμός γίνεται από βραχύβια ισότοπα.

Πίνακας 4.1: Σενάρια ακτινοβόλησης-ανάλυσης Δ.Δ. [Ρούνη Π. , 2008]

Standard Reference Material	Μάζα (gr)	Διάρκεια ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης (sec)
Coal Fly Ash 1633b	5.95	110.5	3476 έως 105244
San Joaquin Soil 2709	6.50	159.0	3562 έως 13412
Montana Soil 2710	5.80	110.5	3484 έως 312599
Montana Soil 2711	6.50	159.0	3700 έως 65467

Από τις αναλύσεις που είχαν γίνει στο πλαίσιο της Δ.Δ. (Ρούνη Π. , 2008) είχε διαπιστωθεί ότι πολλές από τις φωτοκορυφές των προϊόντων της νετρονικής ενεργοποίησης δεν ήταν δυνατό να σχηματισθούν με ικανοποιητική αβεβαιότητα ($< 10\%$, 1σ) με τα σενάρια ενεργοποίησης και ανάλυσης που ακολουθήθηκαν. Αυτό είχε αποδοθεί στη χαμηλή ροή νετρονίων και στη σχετικά χαμηλή απόδοση του ανιχνευτή HPGe που είχε χρησιμοποιηθεί. Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός είχε καταστεί δυνατός για τα εξής στοιχεία: As, Sb, Zn, Mn, Na, K, Al, για τα οποία και υπολογίστηκαν συντελεστές βαθμονόμησης για κάθε τύπο δείγματος που διατίθετο πρότυπο (χώμα και ιπτάμενη τέφρα). Για τον υπολογισμό των συντελεστών αυτών για το χώμα, είχαν χρησιμοποιηθεί τα αποτελέσματα των αναλύσεων του πρότυπου χώματος Montana Soil

2710 για τα στοιχεία As, Sb, Zn, Mn, Na, K και του πρότυπου χώματος San Joaquin Soil 2709 για το Al (Ρούνη, 2008). Στον Πίνακα 4.2 δίνονται οι συντελεστές αυτοί, συνοδευόμενοι από τις αβεβαιότητές τους, όπως αυτές προκύπτουν μόνο από την αβεβαιότητα προσδιορισμού της επιφάνειας φωτοκορυφής στο φάσμα βαθμονόμησης. Η προσέγγιση αυτή είχε θεωρηθεί ικανοποιητική, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις οι αβεβαιότητες αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αβεβαιότητες που αναφέρονται στο πιστοποιητικό βαθμονόμησης.

Πίνακας 4.2 : Συντελεστές βαθμονόμησης για τον ανιχνευτή HPGe-33% [Α.Α. Ρούνη Π., 2008)

	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Διάρκεια γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης (sec)	Συντελεστής βαθμονόμησης λ (ppm/cps)
Χώμα 2709	Al	1779.8	3562	1599701 ± 26%
Χώμα 2710	As	559.1	48180	7070 ± 7%
	Sb	564.1	312599	18933 ± 21%
	Zn	1115.5	312599	585750 ± 19%
	Mn	846.6	6973	1361 ± 1%
	Na	1368.6	48180	27805 ± 1%
	K	1524.7	48180	1674791 ± 19%
Ιπτάμενη τέφρα 1633b	As	559.1	48199	8482 ± 155
	Al	1779.8	3476	2724677 ± 19%
	Mn	846.6	10652	1081 ± 10%
	Na	1368.6	48199	22499 ± 3%
	K	1524.7	48199	1800537 ± 15%

Με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας ανίχνευσης περισσότερων στοιχείων και τη βελτίωση των επιπέδων ανίχνευσης, χρησιμοποιήθηκε και ο ανιχνευτής XtRa. Για το σκοπό αυτό είχε ακτινοβοληθεί και αναλυθεί το πρότυπο υλικό Montana Soil 2710, ακολουθώντας σενάριο ενεργοποίησης 116 h. Όσον αφορά στη γ-φασματοσκοπική ανάλυση είχε ακολουθηθεί η

διαδικασία καταγραφής φασμάτων ανά δίωρο για το πρώτο 12ωρο και ανά 24ωρο στη συνέχεια. Οι συντελεστές βαθμονόμησης που είχαν προκύψει για την περίπτωση αυτή παρατίθενται στον Πίνακα 4.3, συνοδευόμενοι από αβεβαιότητες σε επίπεδο 1σ.

Πίνακας 4. 3: Συντελεστές βαθμονόμησης για τον ανιχνευτή XtRa [Ρούνη Π.2008].

Υλικό	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Διάρκεια γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης (sec)	Συντελεστής βαθμονόμησης λ (ppm/cps)
Χώμα	As	559.1	451013	11930 ± 4%
	Sb	564.1	451013	6763 ± 10%
	Zn	1115.5	451013	3938998 ± 22%
	Mn	846.6	451013	18903 ± 8%
	Na	1368.6	451013	52152 ± 1%
	K	1524.7	451013	2819666 ± 10%

Όπως είχε διαπιστωθεί, με χρήση του ανιχνευτή XtRa και με αύξηση της διάρκειας της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης, είχε επιτευχθεί βελτίωση έναντι του ανιχνευτή HPGe 33% στην ανίχνευση των στοιχείων του Πίνακα 4.3, σε όρους αβεβαιότητας και κατώτερου επιπέδου ανίχνευσης.

Βαλμαντώνης Α, 2009

Οι βασικές προσπάθειες που γίνανε για τη βελτίωση διατάξεως NAA στη διάρκεια της ΔΕ Βαλμαντώνη, 2009 περιγράφονται παρακάτω :

- Σχεδίαση νέας κάψουλας νετρονικής ενεργοποίησης μεγαλύτερου όγκου δείγματος με στόχο την ανίχνευση στοιχείων με χαμηλότερες συγκεντρώσει και με εύκολο άνοιγμα ώστε να διευκολυνθεί η ανίχνευση των βραχύβιων ισοτόπων για τα οποία επιλέχθηκε το κατάλληλο σενάριο πολύ σύντομης ενεργοποίησης - περίπου μιας ώρας - και επίσης συντομότερης γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης 15min.
- Στα πειράματα που ακολούθησαν επιλέχθηκε ως περιβαλλοντικό δείγμα προς ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία κλάσμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης κοκκομετρικής σύστασης <32μm με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων σε βελτιώσεις που αφορούν τον όγκο δείγματος, τον χρόνο καθυστέρησης γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης, την ανιχνευτική διάταξη, το δοχείο γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για κάθε σενάριο και λοιπές παραμέτρους της τεχνικής NAA.

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται εποπτικά τα σενάρια NAA για την ανίχνευση στοιχείων με βραχύβια και «μακρόβια» προϊόντα ενεργοποίησης ενώ στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα βαθμονόμησης της διάταξης NAA με πρότυπη τέφρα NIST 1633b της ΔΕ [Βαλμαντώνη, 2009] και της ΔΔ [Ρούνη Π., 2008].

Πίνακας 4.4: Συνοπτική παρουσίαση των σεναρίων νετρονικής ενεργοποίησης & γ-φασματοσκοπίας από ΔΕ Βαλμαντώνη Α. , 2009.

Σενάριο NAA για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων με βραχύβια προϊόντα ενεργοποίησης
<p><u>Νετρονική ενεργοποίηση:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Χρήση της θήκης NAA όγκου δείγματος 24.5 ml. ➤ Χρονικό διάστημα ενεργοποίησης 1 h.
<p><u>Χρόνος καθυστέρησης για γ-φασματοσκοπική ανάλυση:</u> 45 sec</p>
<p><u>γ-Φασματοσκοπική ανάλυση:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ανάλυση στον ανιχνευτή XtRa. ➤ Χρήση της θήκης NAA όγκου δείγματος 24.5 ml. ➤ Λήψη αθροιστικών φασμάτων διάρκειας 900 sec, 3600 sec με κοινό σημείο έναρξης.
<p><u>Στοιχεία που ανιχνεύονται</u> (σε δείγματα τέφρας NIST 1633b):</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Al (1778.8 keV), Mg (843.8 keV), V (1434.2 keV). ➤ Συντελεστές βαθμονόμησης λ και όρια ανίχνευσης στον πίνακα 5.27.
Σενάριο NAA για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων με «μακρόβια» προϊόντα ενεργοποίησης
<p><u>Νετρονική ενεργοποίηση:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Χρήση της θήκης NAA όγκου δείγματος 24.5 ml. ➤ Χρονικό διάστημα ενεργοποίησης 110.5 h.
<p><u>Χρόνος καθυστέρησης για γ-φασματοσκοπική ανάλυση:</u> 4 min</p>
<p><u>γ-Φασματοσκοπική ανάλυση:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ανάλυση στον ανιχνευτή XtRa. ➤ Ως δοχείο ανάλυσης χρησιμοποιείται το δοχείο διαμέτρου 72mm με την νέα γεωμετρία ανάλυσης των 24.5 ml που διαμορφώνεται (ύψος δείγματος 6mm). ➤ Λήψη αθροιστικών φασμάτων διάρκειας 3476 sec, 7313 sec, 10652 sec, 48199 sec με κοινό σημείο έναρξης.
<p><u>Στοιχεία που ανιχνεύονται</u> (σε δείγματα τέφρας NIST 1633b):</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ As (559.1 keV), Ga (834 keV), K (1524.7 keV), La (487 keV), Mn (846.6 keV), Na (1368.6 keV), Sc (889.3 keV), Sr (388.4 keV).

Σάββα Μ., 2017

Στο πλαίσιο της Δ.Δ. εφαρμόστηκε η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης, με χρήση της διάταξης XtRa - **Compton Suppression CSS**, με σκοπό την ανίχνευση περισσότερων ιχνοστοιχείων και τη βελτίωση της ακρίβειας και των επιπέδων ανίχνευσης, σε σχέση με αυτά που περιγράφονται στην Δ.Δ. (Ρούνη Π., 2008).

Από τις αναλύσεις που είχαν γίνει στο πλαίσιο της Δ.Δ. (Ρούνη Π., 2008) είχε διαπιστωθεί ότι πολλές από τις φωτοκορυφές των προϊόντων της νετρονικής ενεργοποίησης δεν ήταν δυνατό να σχηματισθούν με ικανοποιητική αβεβαιότητα ($< 10\%$, 1σ) με τα σενάρια ενεργοποίησης και ανάλυσης που ακολουθήθηκαν. Αυτό είχε αποδοθεί στη χαμηλή ροή νετρονίων και στη σχετικά χαμηλή απόδοση του ανιχνευτή HPGe που είχε χρησιμοποιηθεί

Στη διάρκεια της ΔΔ Σάββα Μ., 2017, ακτινοβολήθηκαν και αναλύθηκαν τα παρακάτω υλικά:

1. Montana Soil 2710: πρότυπο δείγμα χώματος, πιστοποιημένο από το N.I.S.T.
2. Fly ash 1633b: πρότυπο δείγμα ιπτάμενης τέφρας, πιστοποιημένο από το N.I.S.T.
3. Industrial Sludge 2782: πρότυπο δείγμα βιομηχανικής ιλύος, πιστοποιημένο από το N.I.S.T.
4. Lake sediment SL-1: πρότυπο δείγμα ιζήματος από λίμνη, πιστοποιημένο από το Δ.Ο.Α.Ε.

Το σενάριο ακτινοβόλησης - ανάλυσης που επιλέχθηκε για τα μακρόβια ισότοπα αποτελεί βελτίωση του σεναρίου της Δ.Δ. (Ρούνη, 2008) και περιλαμβάνει:

- Ακτινοβόληση του δείγματος για χρονικό διάστημα ίσο με 110.5 h
- Λήψη διαδοχικών φασμάτων με χρονική διάρκεια 1 h, 2 h, 2 h, 24 h και 72 h, με μηδενισμό του προηγούμενου φάσματος κάθε φορά. Η συλλογή περισσότερων του ενός φασμάτων επιλέχθηκε γιατί τα φάσματα μικρής διάρκειας δίνουν καλύτερη στατιστική για τα βραχύβια ισότοπα, ενώ τα φάσματα μεγαλύτερης διάρκειας πλεονεκτούν για τα μακρόβια ισότοπα.

Επιπλέον του σεναρίου μεγάλης διάρκειας επιλέχθηκε να ενεργοποιηθούν τα δείγματα και για ένα σύντομο σενάριο που αποσκοπεί στην ανίχνευση βραχύβιων ισωτόπων το οποίο περιλαμβάνει:

- ενεργοποίηση των δειγμάτων για 1 h
- γ -φασματοσκοπική ανάλυση για 15 min

Εξετάσθηκαν δύο σενάρια ενεργοποίησης: ένα σύντομο διάρκειας 1 h για πιο βραχύβια ισότοπα και ένα μεγαλύτερης διάρκειας 110.5 h για πιο μακρόβια ισότοπα. Κατά την γ -φασματοσκοπική ανάλυση εξετάστηκε μία σειρά από σενάρια, αναφορικά με την αναμονή μετά την ακτινοβόληση και τη διάρκεια λήψης φάσματος, με σκοπό την εύρεση του σεναρίου ανάλυσης που συνδυάζει επαρκή ρυθμό καταγραφής γεγονότων και χαμηλές αβεβαιότητες κατά τον προσδιορισμό των αντίστοιχων φωτοκορυφών ενδιαφέροντος.

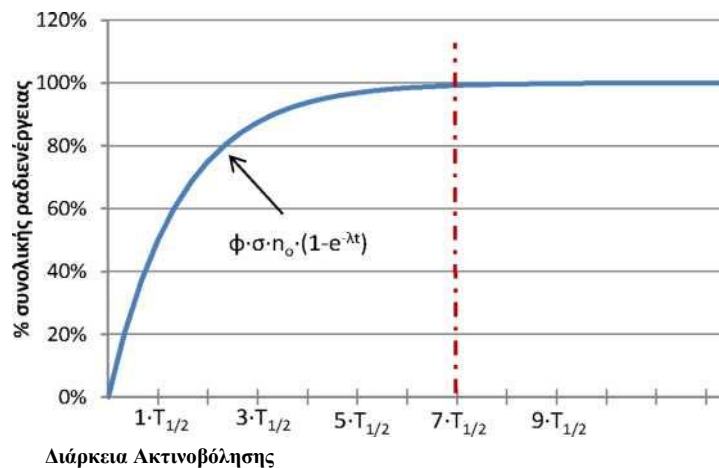
Συνολικά κατέστη δυνατή η ανίχνευση 15 στοιχείων (Al, As, Au, Cu, Eu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Sb, Sc, Zn), με τα περισσότερα να ανιχνεύονται στο σενάριο ακτινοβόλησης μεγαλύτερης διάρκειας. Για κάθε ένα από τα στοιχεία προτείνεται το βέλτιστο σενάριο ενεργοποίησης - ανάλυσης, για το οποίο και υπολογίσθηκαν κατάλληλοι συντελεστές βαθμονόμησης, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποσοτικό προσδιορισμό του στοιχείου εντός άγνωστου δείγματος.

Συγκριτικά με αντίστοιχα πειράματα νετρονικής ενεργοποίησης που είχαν πραγματοποιηθεί στην Δ.Δ. (Ρούνη, 2008), η χρήση της ανιχνευτικής διάταξης XtRa - **Compton Suppression CSS** και οι συνδυασμοί διάρκειας ενεργοποίησης και διάρκειας γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης που δοκιμάστηκαν, οδηγούν στην ανίχνευση περισσότερων στοιχείων. Επιπλέον, αναφορικά με τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κάθε στοιχείου, για τα στοιχεία που ήταν κοινά στις δύο Δ.Δ., παρατηρήθηκε σαφής βελτίωση (Δ.Δ. Σάββα Μ., 2017).

4.2 Γενικά συμπεράσματα από την ανασκόπηση πειραμάτων NAA στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Τα γενικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την μελέτη των παραπάνω εργασιών και χρησιμοποιήθηκαν στο σχεδιασμό των πειραμάτων που αναλύονται στην παρούσα ΔΕ είναι:

- Είναι σημαντικό να διερευνώνται διαφορετικά σενάρια ανάλογα με το χρόνο ημιζωής και κορεσμού του ραδιοϊσοτόπου που ενδιαφέρει κάθε φορά. Επίσης προέκυψε ότι αν δεν πραγματοποιηθεί νετρονική ενεργοποίηση μεγαλύτερης διάρκειας των 110.5h (~4ημέρες) δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτούν μακρόβια με ικανοποιητική αβεβαιότητα. Βέβαια δεν έχει νόημα η ακτινοβολήση να υπερβαίνει τους 6-7 χρόνους ημιζωής του παραγόμενου από την ακτινοβολήση ραδιενεργού ισοτόπου, καθώς μετά το οριακό αυτό σημείο (κορεσμός), ο ρυθμός παραγωγής του είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσης λόγω ραδιενεργού διάσπασης και δεν αυξάνεται το πλήθος των ενεργοποιημένων πυρήνων στο δείγμα, Σχήμα 4.1.



Εικόνα 4.1.1: Ραδιενέργεια ισοτόπου που παράγεται κατά τη Νετρονική Ενεργοποίηση

- Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την σωστή βαθμονόμηση όταν ακολουθείται η τεχνική της σύγκρισης με πρότυπα αναφοράς είναι η επιλογή των καταλληλότερων προτύπων, με κριτήριο να είναι κατά το δυνατόν συγγενή προς τα υλικά που ενδιαφέρουν το ΕΠΤ-ΕΜΠ για τη μελέτη της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Γιατί κάθε υλικό - ορυκτό, χλωρίδα, βιολογικός ιστός, χώμα ή ιπτάμενη τέφρα - έχει διαφορετική φυσική μορφή που επηρεάζει τα αποτελέσματα της ενεργοποίησης και κυρίως της γ-φασματοσκοπικής

ανάλυσης. Το πρότυπο υλικό θα πρέπει να περιέχει τα στοιχεία ενδιαφέροντος για να εκτιμηθεί ο συντελεστής βαθμονόμησης για καθένα.

- Κατά την Νευτρονική Ενεργοποίηση των 2 δειγμάτων (πρότυπο και άγνωστο) καθώς και στη γ-φασματοσκοπική ανάλυση ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα χρονικά σενάρια. Η τήρηση των χρονικών σεναρίων στην ενεργοποίηση αλλά και κατά την γ-φασματοσκοπία παίζει κυρίαρχο ρόλο για τον σωστό προσδιορισμό της μάζας των ιχνοστοιχείων. Όταν μάλιστα πρόκειται για βραχύβια ισότοπα και οι μικρές αποκλίσεις είναι σημαντικές.

Κεφάλαιο 5. Βαθμονόμηση της ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση παράκτιων ιζημάτων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

5.1 Πρότυπο υλικό αναφοράς για βαθμονόμηση ΝΑΑ για θαλάσσια ιζήματα

Εφόσον το ΕΠΤ-ΕΜΠ είχε σκοπό να επεκταθεί στις αναλύσεις θαλασσιών ιζημάτων προμηθεύτηκε το Πρότυπο Υλικό Αναφοράς (SRM) NIST 2702 Marine Sediment. Πρόκειται για θαλάσσιο ιζημα που συλλέχθηκε στο στόμιο του Baltimore Harbor, Baltimore, MD και προορίζεται για χρήση στην αξιολόγηση αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό επιλεγμένων στοιχείων σε ιζήματα θαλασσιών ή γλυκών υδάτων και παρόμοιες μήτρες. Όλα τα συστατικά του ιζήματος 2702, για τα οποία παρέχονται πιστοποιημένες τιμές αναφοράς και πληροφορίες, υπήρχαν στο ιζημα πριν από την επεξεργασία. Το NIST SRM 2702 διατίθεται σε φιάλη που περιέχει 50 g ιζηματικού υλικού. Το υλικό αυτό είναι αποστειρωμένο με ακτινοβολία και ξηραμένο δια της καταψύξεως. Οι συγκεντρώσεις των πιστοποιημένων και μη στοιχείων που εμπεριέχονται σε αυτό το ιζημα καταγράφονται στο πιστοποιητικό του NIST που την συνοδεύει (Παράρτημα Α). Σημειώνεται ότι η πιστοποιημένη τιμή για κάθε στοιχείο και ιχνοστοιχείο είναι αποτέλεσμα συνδυασμού πολλαπλών μετρήσεων με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών και τεχνικών ανίχνευσης. Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες τιμών:

- Πιστοποιημένες τιμές συγκεντρώσεων: Οι πιστοποιημένες τιμές, εκφραζόμενες ως κλάσματα μάζας, για τα στοιχεία παρέχονται στον Πίνακα 1- Παράρτημα Α. Οι πιστοποιημένες τιμές βασίζονται στη συμφωνία αποτελεσμάτων από δύο ή περισσότερες χημικά ανεξάρτητες αναλυτικές τεχνικές που λαμβάνονται από το NIST και συνεργάσιμα εργαστήρια. Μια πιστοποιημένη τιμή NIST είναι μια τιμή για την οποία η NIST έχει την υψηλότερη εμπιστοσύνη στην ακρίβειά της, διότι έχουν ερευνηθεί ή ληφθεί υπόψη όλες οι γνωστές ή ύποπτες πηγές προκατάληψης.
- Τιμές αναφοράς συγκεντρώσεων: Οι τιμές αναφοράς, εκφραζόμενες ως κλάσματα μάζας, παρέχονται για επιλεγμένα στοιχεία στον Πίνακα 2- Παράρτημα Α. Οι τιμές αναφοράς είναι μη πιστοποιημένες τιμές που είναι η καλύτερη εκτίμηση της πραγματικής τιμής. Ωστόσο, οι τιμές δεν πληρούν τα κριτήρια πιστοποίησης NIST και παρέχονται με συναφείς αβεβαιότητες που μπορεί να αντικατοπτρίζουν μόνο την ακρίβεια της μέτρησης, μπορεί να μην περιλαμβάνουν όλες τις πηγές αβεβαιότητας ή μπορεί να αντικατοπτρίζουν την έλλειψη επαρκούς στατιστικής συμφωνίας μεταξύ πολλαπλών αναλυτικών μεθόδων.
- Τιμές πληροφόρησης συγκεντρώσεων: Οι τιμές πληροφόρησης, εκφραζόμενες ως κλάσματα μάζας, παρέχονται στον Πίνακα 3- Παράρτημα Α. για επιλεγμένα στοιχεία. Μια τιμή πληροφόρησης θεωρείται ότι είναι μια τιμή που θα παρουσιάζει ενδιαφέρον και χρήση για τον χρήστη SRM, αλλά για την οποία δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για την επαρκή αξιολόγηση της αβεβαιότητας που σχετίζεται με την αξία ή για τον περιορισμένο αριθμό αναλύσεων.

5.2 Σενάρια NAA και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης

Για τις ανάγκες βαθμονόμησης της μεθόδου ανάλυσης με Νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία για την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές νετρονικές ενεργοποιήσεις και φασματοσκοπικές αναλύσεις δειγμάτων από το πρότυπο υλικό αναφοράς NIST 2702. Τα σενάρια επιλέχθηκαν ακολουθώντας τα βασικά σενάρια που είχαν προκύψει από την επισκόπηση προηγούμενων εργασιών με την προσθήκη ενός επιπλέον σεναρίου για τον προσδιορισμό ισοτόπων με μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής. Ανάμεσα στα σενάρια μεσολάβησε ικανός χρόνος. Κάθε ενεργοποίηση ακολουθείτο από περισσότερες γ-φασματοσκοπικές αναλύσεις διαφορετικής διάρκειας ώστε μετά από σύγκριση των cps και των αβεβαιοτήτων να επιλεγεί ο κατάλληλος συνδυασμός για τον προσδιορισμό κάθε στοιχείου.

Συγκεκριμένα, το πρότυπο δείγμα, μάζας 15.2847 γραμμαρίων, που παρασκευάστηκε από το πρότυπο υλικό αναφοράς NIST 2702, ενεργοποιήθηκε και αναλύθηκε σύμφωνα με τα παρακάτω σενάρια:

1. Νετρονική Ενεργοποίηση για 1 ώρα και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 15 λεπτά. Στην περίπτωση αυτή εστιάζουμε στα βραχύβια προϊόντα ενεργοποίησης βλ. Πίνακα 5.1.
2. Νετρονική Ενεργοποίηση για 110,5 ώρες με τα εξής σενάρια γ-φασματοσκοπική ανάλυσης..
 - i. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 1 ώρα.
 - ii. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 2 ώρες.
 - iii. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 1 ημέρα.
 - iv. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 2 ημέρες.

Για την περίπτωση αυτή στον Πίνακα 5.2 φαίνονται τα βραχύβια ισότοπα που ανιχνεύτηκαν, στον Πίνακα 5.3 τα μεσαίως ημιζωής και στον Πίνακα 5.4 τα μακρόβια

3. Νετρονική Ενεργοποίηση για 20 ημέρες με τα εξής σενάρια γ-φασματοσκοπική ανάλυσης.
 - i. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 1 ημέρα.
 - ii. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 3 ημέρες.
 - iii. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 4 ημέρες.
 - iv. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 7 ημέρες.
 - v. γ-φασματοσκοπική ανάλυση για 10 ημέρες (μόνο στο δείγμα 2702)

Για την περίπτωση αυτή (ενεργοποίηση 20 ημέρες) φαίνονται στον Πίνακα 5.5 φαίνονται τα βραχύβια ισότοπα που ανιχνεύτηκαν, στον Πίνακα 5.6 τα μεσαίως ημιζωής και στον Πίνακα 5.7 τα μακρόβια.

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα Ανίχνευσης στο NIST 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 1 ώρα και γ-φασματοσκοπική ανάλυση 15min για βραχύβια ισότοπα.

SHORT_LIVED RADIONUCLIDES (Βραχύβια ραδιονουκλίδια)				NAA : 1 ώρα / Ανάλυση : 15 λεπτά	
Element	Isotope	Half-life	Energy (kev)	Area	Err(%)
Al	²⁸ Al	2.24 min	1778.9	1079	5.8
Mg	²⁷ Mg	9.45 min	1014.4	47	61
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.7	1252	6.2
			1810.7	217	13.5
V	⁵² V	3.76 min	1434.1	95	37.3

Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα Ανίχνευσης στο NIST 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 110,5 ώρες και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για βραχύβια ραδιονουκλίδια

SHORT LIVED RADIONUCLIDES (Βραχύβια ραδιονουκλίδια)				NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 ώρα (3600 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 2 ώρες (7200 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 μέρα (86400 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 3 μέρες (259200 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy (kev)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
Al	²⁸ Al	2.24 min	1778.9	518	15.3						
Dy	¹⁶⁵ Dy	2.33 h	94.7	306	37.3	492	29				
K	⁴² K	12.36 h	1524.7	328	27.5	653	16.8	2182	9.1	1172	15.4
Mg	²⁷ Mg	9.45 min	843.8	359	46.1						
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.7	20915	1.5	26844	1.2	19677	3.2		
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	1810.7	3024	4	3781	3.6	2817	7.4		
Na	²⁴ Na	15.0 h	1368.6	6321	2.4	11847	1.7	72048	0.9	34019	1.1
Ti	⁵¹ Ti	5.8 min	320.1					222	122	469	71.3
U	²³⁹ U	23.5 min	74.6	136	88.2	136	110.1	2185	9.7	6352	5.2

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα Ανίχνευσης στο δείγμα 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 110,5 ώρες και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για μεσαίας ημιζωής ραδιονουκλίδια

MEDIUM LIVED RADIONUCLIDES (Μεσαίας ημιζωής ραδιονουκλίδια)				NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 ώρα (3600 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 2 ώρες (7200 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 μέρα (86400 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 3 μέρες (259200 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy (keV)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1					1502	20	1476	24.7
Br	⁸² Br	35.3 h	554.3					617	21.5	775	26.6
Br	⁸² Br	35.3 h	776.5					462	47.2	705	63.3
Ga	⁷² Ga	14.1 h	834	83	88.8			466	18.7	466	50.4
Hg	¹⁹⁷ Hg	64.1 h	77.4			161	92	3395	8.7	9601	4.5
K	⁴² K	12.36 h	1524.7	328	27.5	653	16.8	3515	5.9	1172	15.4
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	1596.2			180	61.7	2182	9.1	3132	9.5
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	328.8			164	82.6	1344	20.8	2332	14.7
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	487	88	115.7	310	39	2326	10	3002	9.1
Mo	⁹⁹ Mo	66.02 h	140.5					310	86.1		
Na	²⁴ Na	15.02 h	1368.8	6321	2.4	11847	1.7	72048	0.9	34019	1.1
Pd	¹⁰⁹ Pd	13.7 h	88							3496	10.9
Sb	¹²² Sb	2.72 d	564							425	32
Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2	288	37.2	470	28.6	4468	7	7260	9.5
U	²³⁹ Np	2.35 d	277.7							716	51

Πίνακας 5.4 Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα ανίχνευσης στο NIST 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 110,5 ώρες και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για μακρόβια ραδιονουκλίδια

LONG LIVED RADIONUCLIDES (Μακρόβια ραδιονουκλίδια)				NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 ώρα (3600 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 2 ώρες (7200 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 1 μέρα (86400 sec)		NAA : 110,5 ώρες / Ανάλυση : 3 μέρες (259200 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy (kev)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	320					222	122	469	71.3
Cs	¹³⁴ Cs	2.06 a	795.8					212	99.5	706	32.3
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1099.2							594	43.5
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1291.6							510	41.5
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d	482.2							346	73.9
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	889.3					716	33.7	1948	13.3
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	1120.5					858	34.1	2704	10
Th	²³³ Pa	27 d	311.9					306	90	383	88.9
Tm	¹⁷⁰ Tm	129 d	84.3			112	116,9	523	58.1	2135	16.1

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα ανίχνευσης στο NIST 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 20 μέρες και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για βραχύβια ραδιονουκλίδια

SHORT LIVED RADIONUCLIDES (Βραχύβια ραδιονουκλίδια)				NAA : 20 μέρες Ανάλυση: 1 ημέρα (86400 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 3 μέρες (259200 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 4 μέρες (345600 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 7 μέρες (604800 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 10 μέρες (849600 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy(kev)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
Co	⁶⁰ Co ^m	10.48 min	58.6					711	63	1366	42.2	1788	38.2
Dy	¹⁶⁵ Dy	2.33 h	94.7	1864	13.3								
K	⁴² K	12.36 h	1524.7	6380	4.4	2159	10						
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.7	95210	1								
			1810.7	13163	2.5								
Na	²⁴ Na	15.0 h	1368.6	113708	0.7	53327	1.2	1945	17.3				
Sr	⁸⁷ Sr ^m	2.81 h	388.4	292	109.4			284	116	450	95.2	601	84.9
Ti	⁵¹ Ti	5.8 min	320.1	687	59	2032	24.8	2768	21.7	3911	21.5	5347	18.4
U	²³⁹ U	23.5 min	74.6	3650	7.5	8674	4.8	11411	3.8	19511	3.3	29249	5.5

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα ανίχνευσης στο NIST 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 20 μέρες και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για μεσαίας ημιζωής ραδιονουκλίδια

MEDIUM LIVED RADIONUCLIDES (Μεσαίας ημιζωής ραδιονουκλίδια)				NAA : 20 μέρες Ανάλυση: 1 ημέρα (86400 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 3 μέρες (259200 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 4 μέρες (345600 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 7 μέρες (604800 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 10 μέρες (849600 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy(kev)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1			2361	17.4	432	52.2				
Br	⁸² Br	35.3 h	554.3	248	99.7	1239	18.9	457	52.2				
			776.5			1000	50.1						
Ga	⁷² Ga	14.1 h	834	1280	17.4	2706	18.1	3033	9.1	5736	10.3	7973	8.3
Hg	¹⁹⁷ Hg	64.1 h	77.4	5208	7	13252	3.9	17868	3.1	31139	2.5	44305	3.8
K	⁴² K	12.36 h	1524.7	6380	4	2159	10						
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	1596.2	3252	8.7	4648	7.2	1566	15.7	348	36.3	335	34.5
			328.8	2357	15.1	3636	10.3	2063	22.1	2289	22.1	3230	19
			487	3525	9	5020	9.9	1616	25	340	110.6	425	104.4
Na	²⁴ Na	15.02 h	1368.8	113708	0.7	53327	1.2	1945	17.3				
Pd	¹⁰⁹ Pd	13.7 h	88	2107	12.8	4321	12.9	6012	9.4	12254	11.3	17275	10.7
Sb	¹²² Sb	2.72 d	564			839	21.1	591	50.4	898	44.4	1078	42.2
Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2	7844	5.1	12535	7	5004	16.5	1704	25.1	1958	23.9
U	²³⁹ Np	2.35 d	277.7	386	99.8	692	58.2	945	33.2	1876	26.4	2594	21.9

Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα Ανίχνευσης στο δείγμα 2702 μετά από Νετρονική Ενεργοποίηση 20 μέρες και γ-φασματοσκοπική Ανάλυση για μακρόβια ραδιονουκλίδια

LONG LIVED RADIONUCLIDES (Μακρόβια ραδιονουκλίδια)				NAA : 20 μέρες Ανάλυση: 1 ημέρα (86400 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 3 μέρες (259200 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 4 μέρες (345600 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 7 μέρες (604800 sec)		NAA : 20 μέρες / Ανάλυση: 10 μέρες (849600 sec)	
Element	Isotope	Half-life	Energy(kev)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)	Area	Err(%)
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d	145.4	1446	24	2991	13.7	3385	12.8	5501	10.2	7816	8.5
Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	320	2357	15.1	2032	24.8	2768	21.7	3911	21.5	5347	18.4
Cs	¹³⁴ Cs	2.06 a	795.8	240	115.4	824	33	1435	17.5	2295	24.5	3271	21.2
Co	⁶⁰ Co	5.27 a	1173.2			614	51	911	27.4	1237	26.8	1705	23.2
			1332.4	248	99.7	530	42.9	713	28.5	1198	22.1	1766	17.7
Eu	¹⁵² Eu	13.4a	1408					217	85.8	289	85.5	961	34.2
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1099.2	1341	27.2	3966	8.1	4808	5.6	8154	6.4	11351	5.2
			1291.6	878	30.3	2879	8.9	3487	6.8	5719	5.4	7880	4.7
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d	482.2			505	23	676	27.6	804	48	1078	42.2
Ni	⁵⁸ Co	70.9 d	810.8							280	113	403	93.2
Rb	⁸⁶ Rb	18.7 d	1076.6							346	85.8	522	67.3
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	889.3	3986	8.4	11768	3	15281	2.3	25929	1.7	35929	1.5
			1120.5	4216	9.2	11473	4.7	14521	3.2	24479	2.4	34129	2
Ta	¹⁸² Ta	115.0 d	1221.4							332	98.4	542	71.1
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.1 d	879.4							324	110.5		
Th	²³³ Pa	27 d	311.9	707	59	1507	25.5	1824	22.3	2516	22	3492	18.9
Tm	¹⁷⁰ Tm	129 d	84.3	773	20.1	2220	22	3127	15.6	6595	19.4	9333	19.3
Yb	¹⁷⁵ Yb	4.19 d	396.3			462	69.6	446	73.5	465	93.1	424	120.6
Zn	⁶⁵ Zn	243 d	1115.5			396	23.4	361	36.3	816	15.9	1208	15.1

5.3 Επιλογή βέλτιστων σεναρίων για το θαλάσσιο ιζήμα NIST 2702

Συγκρίνοντας τις επιφάνειες και τις αβεβαιότητες των φωτοκορυφών που εμφανίζονται στα γ-φάσματα του ενεργοποιημένου δείγματος NIST 2702, στους προηγούμενους πίνακες, επιλέγονται οι καταλληλότεροι συνδυασμοί διάρκειας ενεργοποίησης και διάρκειας ανάλυσης ώστε στη συνέχεια ο ρυθμός εκπομπής να αντιστοιχισθεί με τη συγκέντρωση του αντίστοιχου στοιχείου στο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς και να προκύψει ο συντελεστής βαθμονόμησης για το συγκεκριμένο στοιχείο. Εφόσον επιλεγούν τα κατάλληλα σενάρια για κάθε ομάδα ραδιοϊσοτόπων (με γκρι στους πίνακες) κυρίως ανάλογα με το χρόνο ημιζωής τους –που επηρεάζει και το χρόνο κορεσμού του στη Νετρονική ενεργοποίηση, τελικά επιλέγεται το βέλτιστο σενάριο για κάθε στοιχείο. Έτσι, σύμφωνα με την συγκριτική τεχνική βαθμονόμησης που ακολουθείται, δεν θα επαναλαμβάνεται όλη αυτή διαδικασία για άγνωστο υλικό, απλά το εκάστοτε άγνωστο δείγμα θα υπόκειται στα ίδια σενάρια, σε δοχείο ίδιου όγκου και για κάθε στοιχείο θα εκτιμάται η συγκέντρωση στο άγνωστο με βάση τα δεδομένα των επιλεγμένων φασμάτων και το συντελεστή βαθμονόμησης που για θαλάσσια ιζήματα.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα των πινάκων 5.1 ως 5.7 διακρίνονται κυρίως με τα σενάρια 1, 2iii & 3ii, ανάλογα για τα βραχύβια, για τα μεσαίου χρόνου ημιζωής και για τα μεγαλύτερου χρόνου ημιζωής ισότοπα. Βέβαια ορισμένα ισότοπα δίνουν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα και στο σενάριο 2iii και στο σενάριο 3ii, οπότε σε αυτή την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συντομότερο σενάριο αν υπάρχει περιορισμένος χρόνος.

NAA 1h/καθυστέρηση 1min/γ-φασματοσκοπία 15min: Τα ισότοπα που ανιχνεύονται με τα καλύτερα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο σενάριο είναι τα εξής:

❖ ^{28}Al , ^{27}Mg , ^{62}V : Μετά από NA 1 ώρας και καθυστέρηση 1 λεπτού μέχρι να ξεκινήσει η ανάλυση του δείγματος, τα στοιχεία που ανιχνεύονται και αντιστοιχίζονται στα βραχύβια ισότοπα της νετρονικής ενεργοποίησης είναι τα ^{28}Al , ^{27}Mg , ^{52}V και ταυτοποιούνται από τις αιχμές ενέργειας 1779.38 keV, 1014.78 keV και 1434.4 keV αντίστοιχα. Το στοιχείο ^{28}Al εμφανίζεται με μικρή αβεβαιότητα 5,6% σε αντίθεση με το ^{27}Mg (61%) και το ^{62}V (37.3%). Το ^{56}Mn που ανιχνεύεται στο ίδιο σενάριο νετρονικής Ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας, θα το αναλύσουμε στη συνέχεια αφού όταν το δείγμα δέχεται NAA για 110,5 ώρες ανιχνεύεται με καλύτερα αποτελέσματα αβεβαιότητας και εύρους φωτοκορυφής.

NAA 110,5h /καθυστέρηση 4min/ γ-φασματοσκοπία 1day (86400 sec) : Τα ισότοπα που ανιχνεύονται με τα καλύτερα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο σενάριο είναι τα εξής:

❖ ^{56}Mn : Στα πειράματα όπου το δείγμα 2702 υποβλήθηκε σε νετρονική ενεργοποίηση για 110.5 ώρες και στη συνέχεια αναλύθηκε για 1 μέρα (86400sec) στη γ-φασματοσκοπία ανιχνεύτηκε το βραχύβιο στοιχείο ^{56}Mn από την αιχμή ενέργειας 846.88 keV καθώς και 1811.17 keV και στις 2 περιπτώσεις με μικρή αβεβαιότητα. Στην περίπτωση αυτή θα δεχτούμε ως πιο

κατάλληλη αιχμή ταυτοποίησης τα 846.88 keV στην οποία παρατηρείται μικρότερη αβεβαιότητα (3.2%) καθώς και μεγαλύτερη επιφάνεια (19377 έναντι 2817).

Είναι αρκετά πιθανό στην φωτοκορυφή που ανιχνεύεται στα 846.88 keV να ενσωματώνεται και η ενέργεια του ισότοπου ^{27}Mg το οποίο εμφανίζεται στα 843.8 keV τιμή πολύ κοντινή του ^{56}Mn . Για το λόγο αυτό, για την πιο ακριβή ανίχνευση του συγκεκριμένου στοιχείου θα προτείνουμε ως καλύτερο σενάριο στο οποίο γίνεται ανάλυση στη γ-φασματοσκοπία για 1 ώρα (3600 sec) όπου η κορυφή του Mg είναι εμφανής ώστε να είμαστε σίγουροι ότι δε συγχωνεύεται σε αυτήν του ^{56}Mn . Σε αυτή την περίπτωση το ^{56}Mn ανιχνεύεται με αβεβαιότητα 1.5% και επιφάνεια (20915).

❖ ^{42}K : Στο σενάριο NAA 110.5 ώρες με 86400sec ανάλυση ανιχνεύτηκε το μεσαίου χρόνου ημιζωής (medium lived radionuclide) ισότοπο ^{42}K από την αιχμή ενέργειας 1524.99 keV με μικρό ποσοστό αβεβαιότητας 5.9%. Παρατηρούμε ωστόσο πως το στοιχείο αυτό ανιχνεύτηκε και στο σενάριο της NAA 20 ημερών και ανάλυση 86400sec με μικρότερη αβεβαιότητα (4%) και με διπλάσιο εύρος φωτοκορυφής. Για χάριν μεγαλύτερης ευκολίας (μικρότερο χρόνο NAA) προτείνουμε το 1^ο σενάριο(NAA 110.5 ώρες) σαν καταλληλότερο για την ανίχνευσή του αφού μας δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα.

❖ ^{24}Na : Το στοιχείο ^{24}Na ανιχνεύεται από την αιχμή ενέργειας 1368.85 keV με μικρό ποσοστό αβεβαιότητας 0.9%. Όπως και το ^{42}K ανιχνεύεται και στο σενάριο της NAA 20 ημερών με πολύ καλά αποτελέσματα όταν αναλύεται για 86400sec. Έχει 0.7% αβεβαιότητα και πολύ μεγαλύτερο εύρος φωτοκορυφής (113708 έναντι 72048 του 1^{ου} σεναρίου). Για τον ίδιο λόγο όπως και στο ^{42}K , προτείνεται το σενάριο με NAA 110.5 ώρες για την ανίχνευσή του σε μελλοντικές μετρήσεις.

❖ ^{99}Mo : Το ιχνοστοιχείο ^{99}Mo με χρόνο ημιζωής 66.02h το οποίο βρίσκεται στον πίνακα του NIST 2702, με τις τιμές αναφοράς, εμφανίζεται μόνο στο σενάριο της 1 ημέρας ανάλυσης και με μεγάλη αβεβαιότητα 86.1% , γεγονός που μας κάνει καχύποπτους για την ύπαρξη του συγκεκριμένου στοιχείου.

Όταν το πρότυπο δείγμα 2702 υφίσταται Νετρονική Ενεργοποίηση για 110.5 ώρες ανιχνεύονται εκτός των προαναφερθέντων, αρκετά ακόμα ισότοπα όπως φαίνεται και στους Πίνακες 6.6, 6.7, 6.8. Ωστόσο, είτε ανιχνεύονται με καλύτερα αποτελέσματα στα άλλα 2 σενάρια NAA, οπότε θα αναλυθούν σε αυτά, είτε η αβεβαιότητα είναι τόσο μεγάλη ώστε να μην μας επιτρέπει να βγάλουμε συμπεράσματα.

NAA 20 μέρες / καθυστέρηση 30 λεπτά / γ-φασματοσκοπία 3 μέρες (259200 sec): Τα ισότοπα που ανιχνεύονται με τα καλύτερα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο σενάριο είναι :

❖ ^{51}Ti : Στην περίπτωση αυτή ανιχνεύτηκε η φωτοκορυφή 320.19 keV η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στο βραχύβιο ^{51}Ti . Ωστόσο το ισότοπο αυτό έχει χρόνο ημιζωής 5.8 min που το καθιστά αδύνατο να εμφανίζει ενέργεια μετά από 3 ημέρες ανάλυσης ενώ στην περίπτωση της NAA για 1 ώρα και ανάλυση 15 λεπτών να μην ανιχνεύεται. Αυτό μας οδηγεί

στο να αποδώσουμε την ενέργειά αυτή στο ισότοπο ^{61}Cr που έχει ενέργεια 320keV, αρκετά κοντινή με το ^{51}Ti .

❖ ^{76}As : Το ιχνοστοιχείο ^{76}As με φωτοκορυφή 559.24 keV ανιχνεύεται με 17.4% αβεβαιότητα. Το σενάριο αυτό θεωρείται το καταλληλότερο για την ανίχνευσή του.

❖ ^{82}Br : Το ιχνοστοιχείο ^{82}Br με φωτοκορυφή 554.38 keV ανιχνεύεται με 18.9% αβεβαιότητα. Ωστόσο το στοιχείο αυτό δεν εμφανίζεται στις λίστες των στοιχείων του 2702, οπότε δεν θα χρησιμοποιηθεί στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος, ούτε θα γίνει κάποια βαθμονόμηση.

❖ ^{72}Ga : Το ιχνοστοιχείο ^{72}Ga με $t^{1/2}=14.1\text{h}$, ανιχνεύεται σε ενέργεια 834.97 keV με 18.1% αβεβαιότητα. Παρατηρούμε ωστόσο ότι όσο περισσότερη ώρα αναλύεται στη γ-φασματοσκοπία τόσο καλύτερα αποτελέσματα παίρνουμε. Στην περίπτωση της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για 10 ημέρες εμφανίζεται με αβεβαιότητα 8.3% και με διπλάσιο εύρος. Για την ανίχνευση του ^{72}Ga προτείνεται το σενάριο με το μεγαλύτερο χρόνο ανάλυσης.

❖ ^{197}Hg : Το ιχνοστοιχείο ^{197}Hg με χρόνο ημιζωής 64.1 ώρες ανιχνεύεται σε ενέργεια 77.15 keV και 3.9% αβεβαιότητα. Το σενάριο που έχει τη μικρότερη αβεβαιότητα είναι εκείνο όπου η ανάλυση διαρκεί 7 ημέρες ενώ εκείνο με το μεγαλύτερο εύρος 10 ημέρες. Συνεπώς προτείνεται για την ανίχνευση το σενάριο με 7 ημέρες ανάλυση.

❖ ^{140}La : Το ισότοπο ^{140}La εμφανίζει 3 διαφορετικές φωτοκορυφές οι οποίες ανιχνεύονται και στα δικά μας πειράματα (1596.56keV, 328.69keV και 487keV) με εξίσου μικρή αβεβαιότητα. Το σενάριο της γ-φασματοσκοπίας για 3 ημέρες αποτελεί σε αυτή την περίπτωση το ιδανικότερο για την ανίχνευση του ιχνοστοιχείου La αφού στις άλλες περιπτώσεις ανάλυσης παρατηρούμε μικρότερο εύρος καθώς και μεγαλύτερη αβεβαιότητα. Η ανίχνευση του ιχνοστοιχείου αυτού γίνεται δυνατή και στην NAA 110.5 ωρών με την ανάλυση των 3 ημερών να έχει αρκετά καλά αποτελέσματα. Η ποσότητα του ^{140}La ($t^{1/2}=40.23\text{h}$) στο δείγμα 2702 είναι πάρα πολύ μικρή (73.5mg/kg) και για αυτό το λόγο όσο περισσότερο ακτινοβολείται (20 μέρες) τόσο καλύτερα είναι τα αποτελέσματά μας. Στην ανάλυσή μας για την βαθμονόμηση θα χρησιμοποιηθεί η φωτοκορυφή 1596.56 keV που δίνει ελαφρώς μικρότερη αβεβαιότητα.

❖ ^{109}Pd : Το ισότοπο ^{109}Pd δεν εμφανίζεται στις λίστες του NIST σαν ιχνοστοιχείο του 2702, ωστόσο στα δικά μας πειράματα εμφανίζεται και στα 4 σενάρια ανάλυσης με αρκετά χαμηλά επίπεδα αβεβαιότητας (9.4~12.9%). Επίσης παρατηρείται μια αύξηση του εύρους φωτοκορυφής όσο μεγαλώνει η διάρκεια της ανάλυσης, γεγονός που μας κάνει να αμφισβητούμε το αποτέλεσμα αφού ο χρόνος ημιζωής του είναι μόλις 13.7h και το λογικό θα ήταν να μειώνεται. Λόγω των παραπάνω δε θα γίνει βαθμονόμηση για το στοιχείο αυτό. Η φωτοκορυφή 87.26 keV που εμφανίζεται στην ανάλυση του δείγματος 2702 θα μπορούσε να αποδοθεί σε κάποια άλλα στοιχεία όπως τα ^{108}Cd (88keV), ^{177}Hf (88.9 keV), ^{176}Lu (88.3keV) αν και με μικρές πιθανότητες λόγω της μικρής τους αναλογίας στη φύση

- ❖ **¹²²Sb:** Το ισότοπο ¹²²Sb με 564 keV φωτοκορυφή, ανιχνεύτηκε στα 3 από τα 4 σενάρια ανάλυσης. Η αβεβαιότητα ωστόσο είναι αρκετά μεγάλη(21.1~50.4%), με το καλύτερο σενάριο ανίχνευσης εκείνο των 3 ημερών ανάλυσης.
- ❖ **¹⁴¹Ce:** Το ισότοπο ¹⁴¹Ce, ανιχνεύεται σε όλα τα σενάρια ανάλυσης με καλύτερο εκείνο με τον περισσότερο χρόνο ανάλυσης (10 ημέρες). Αυτό είναι λογικό αφού ο χρόνος ημιζωής του είναι 32.5 μέρες. Όσο περισσότερο χρόνο βρίσκεται το δείγμα στον ανιχνευτή τόσο περισσότερη ακτινοβολία γ εκπέμπει και το διάστημα κορεσμού του είναι περισσότερο από 20 μέρες και δεν θα έχει επέλθει. **⁵¹Cr.** Το ισότοπο ⁵¹Cr όπως είχαμε αναφέρει και πιο πάνω εμφανίζεται με φωτοκορυφή 320.19 keV. Έχει χρόνο ημιζωής 27.72 μέρες και όπως και το ¹⁴¹Ce παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα όταν αναλυθεί 10 ημέρες.
- ❖ **⁶⁰Co:** Το ισότοπο ⁶⁰Co ανιχνεύεται σε 2 διαφορετικές φωτοκορυφές (1173.2 keV , 1332.4keV). Και οι 2 αυτές ενέργειες εμφανίζονται σε όλα τα σενάρια ανάλυσης και έχουμε τα καλύτερα αποτελέσματα με τη μικρότερη αβεβαιότητα στην περίπτωση των 10 ημερών ανάλυσης. Στην ανάλυσή μας θα χρησιμοποιηθεί η φωτοκορυφή 1173.2 keV που δίνει καλύτερα αποτελέσματα εύρους και αβεβαιότητας.
- ❖ **⁵⁹Fe:** Το ισότοπο ⁵⁹Fe προκύπτει από τη νετρονική ενεργοποίηση του Fe. Έχει χρόνο ημιζωής 44.5 μέρες και ανιχνεύεται σε 2 φωτοκορυφές από τις οποίες θα επιλέξουμε εκείνη των 1099.39 keV η οποία μας δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Και οι δύο φωτοκορυφές εμφανίζονται και στα 2 δείγματα με καλύτερα αποτελέσματα εκείνη των 20 ημερών νετρονική ενεργοποίηση και 10 ημερών ανάλυση. Το ⁵⁹Fe αποτελεί ένα μεγάλο μέρος του δείγματος (7.91%).
- ❖ **¹⁸¹Hf:** Το ισότοπο ¹⁸¹Hf το ανιχνεύουμε στο δείγμα 2702 με μικρότερη αβεβαιότητα στις 3 μέρες ανάλυση.
- ❖ **⁴⁶Sc:** Το ισότοπο ⁴⁶Sc προκύπτει από νετρονική ενεργοποίηση του Sc, έχει χρόνο ημιζωής 83.8 μέρες και ανιχνεύεται στις φωτοκορυφές 889.3 keV και 1120.5 keV με εξίσου καλά αποτελέσματα όσον αφορά την αβεβαιότητα και το εύρος της φωτοκορυφής. Επιλέγεται εκείνη με φωτοκορυφή ενέργειας 889.3 keV για την ανάλυσή μας που δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα. Το σενάριο που προτείνεται είναι αυτό με τη μεγαλύτερη διάρκεια ανάλυσης.
- ❖ **²³³Pa:** Το ισότοπο ²³³Pa προκύπτει από νετρονική ενεργοποίηση του Th έχει χρόνο ημιζωής 27 μέρες και ανιχνεύεται στην φωτοκορυφή 311.9 keV. Ανιχνεύεται και στη νετρονική ενεργοποίηση 110.5h αλλά τα καλύτερα αποτελέσματα τα έχουμε με NAA 20 ημέρες και ανάλυση 10 ημέρες.
- ❖ **¹⁷⁰Tm:** Το ισότοπο ¹⁷⁰Tm που προκύπτει από νετρονική ενεργοποίηση του Tm έχει χρόνο ημιζωής 129 μέρες και ανιχνεύεται στην φωτοκορυφή 84.3 keV. Ανιχνεύεται και στη νετρονική ενεργοποίηση 110,5 ωρών και ανάλυση 3ημερών με τη μικρότερη αβεβαιότητα (16.1%) αλλά τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το εύρος της φωτοκορυφής (9333 έναντι 2135) τα έχουμε με NAA 20 ώρες και ανάλυση 10 ημέρες με αβεβαιότητα 19.3%. Παρατηρούμε ωστόσο πως το στοιχείο αυτό δεν δίνεται στις λίστες του NIST οπότε δεν έχει νόημα να το βαθμονομήσουμε .

❖ ^{65}Zn : Το ισότοπο ^{65}Zn προκύπτει από νητρονική ενεργοποίηση του Zn έχει χρόνο ημιζωής 243 μέρες και ανιχνεύεται στην φωτοκορυφή 1115.5 keV. Το σενάριο που προτείνεται είναι αυτό με τη μεγαλύτερη ανάλυση.

Εκτός από τα παραπάνω στοιχεία, στο σενάριο όπου το δείγμα δέχεται NAA για 20 μέρες όπως βλέπουμε στους Πίνακες 6.9, 6.10, 6.11 εμφανίζονται και άλλες φωτοκορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε ισότοπα (πχ. ^{152}Eu , ^{58}Co , ^{86}Rb , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{175}Yb), παρατηρούμε όμως πως ανιχνεύονται με μεγάλη αβεβαιότητα ή κάποια άλλα (^{24}Na , ^{42}K) ανιχνεύονται σε άλλα σενάρια με καλύτερα αποτελέσματα. Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, στον Πίνακα 5.8 καταγράφονται τα προτεινόμενα σενάρια NAA για τον προσδιορισμό των στοιχείων στο NIST 2702.

Πίνακας 5.8 Προτεινόμενα σενάρια ανίχνευσης ιχνοστοιχείων

ραδιονουκλίδια		NAA	γ-φασματοσκοπία
short lived	^{28}Al	1 ημέρα	15 λεπτά
	^{27}Mg	1 ημέρα	15 λεπτά
	^{52}V	1 ημέρα	15 λεπτά
	^{56}Mn	110,5 ώρες	2 ώρες
Medium lived	^{42}K	110,5 ώρες	1 μέρα
	^{24}Na	110,5 ώρες	1 μέρα
	^{76}As	20 μέρες	3 μέρες
	^{72}Ga	20 μέρες	10 μέρες
	^{197}Hg	20 μέρες	7 μέρες
	^{140}La	20 μέρες	3 μέρες
	^{122}Sb	20 μέρες	3 μέρες
Long lived	^{141}Ce	20 μέρες	10 μέρες
	^{51}Cr	20 μέρες	10 μέρες
	^{60}Co	20 μέρες	10 μέρες
	^{59}Fe	20 μέρες	10 μέρες
	^{181}Hf	20 μέρες	3 μέρες
	^{46}Sc	20 μέρες	10 μέρες
	^{233}Pa	20 μέρες	10 μέρες
	^{65}Zn	20 μέρες	10 μέρες

**Τα στοιχεία As, Ga, Hg, La, Sm ανιχνεύονται με αρκετά καλά αποτελέσματα (<20% αβεβαιότητα) και στο σενάριο της NAA για 110,5 ώρες.

Συνολικά επιτεύχθηκε η ανίχνευση των στοιχείων (Al, As, Ce, Co, Cr, Fe, La, Hg, K, Mn, Na, Sb, Sc, Th, V, Zn, Ga, Mg, Cs, Hf). Για κάθε ένα από τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν θα υπολογιστούν στη συνέχεια οι συντελεστές βαθμονόμησης, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποσοτικό προσδιορισμό του στοιχείου σε άγνωστο θαλάσσιο ίζημα ακολουθώντας το αντίστοιχο σενάριο.

5.4 Βαθμονόμηση της ανάλυσης θαλασσιών ιζημάτων με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπική ανάλυση στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Βασική προϋπόθεση για την ορθή εφαρμογή της βαθμονόμησης της νέας βελτιωμένης διαδικασίας ανάλυσης αποτελεί η διασφάλιση της πλήρους αντιστοιχίας των πειραματικών συνθηκών NAA μεταξύ του πρότυπου δείγματος και του άγνωστου δείγματος σε όλες τις φάσεις της νετρονικής ενεργοποίησης & γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης. Στα πλαίσια της αντιστοιχίας αυτής απαιτείται τα δύο δείγματα (πρότυπο και άγνωστο) να διαθέτουν και παρόμοια σύσταση, όπως στην περίπτωση μας όπου εξετάζονται 2 δείγματα θαλασσιών ιζημάτων. Στο ΕΠΤ-ΕΜΠ η συμφωνία αυτή των συνθηκών επιτυγχάνεται με εφαρμογή των σεναρίων NAA για το πρότυπο και το άγνωστο δείγμα ξεχωριστά, και όχι ταυτόχρονα. Για χάριν οικονομίας, η ανάλυση του πρότυπου δείγματος πραγματοποιείται μια φορά και οι συντελεστές βαθμονόμησης (ή αλλιώς ευαισθησίας) που προκύπτουν εφαρμόζονται σε κάθε μελλοντική ανάλυση άγνωστου δείγματος (ίδιας φύσεως).

Ο συντελεστή βαθμονόμησης, λ , για την μέθοδο NAA δίδεται από τον τύπο (εφαρμοσμένος στο πρότυπο υλικό αναφοράς), [Πέππας Θ., 2008]:

$$\lambda = \frac{C_{std}}{A_{std}} \quad (5.1)$$

όπου:

λ : Συντελεστής βαθμονόμησης (ppm/cps)

C_{std} : Συγκέντρωση του σταθερού στοιχείου στο πρότυπο δείγμα αναφοράς (ppm) όπως αυτή αναγράφεται στο πιστοποιητικό που το συνοδεύει.

A_{std} : Ρυθμός εκπομπής της φωτοκορυφής ενδιαφέροντος του ενεργοποιημένου ισοτόπου στο πρότυπο δείγμα αναφοράς (cps).

Με βάση αυτόν το συντελεστή η ποσότητα, $C_{unknown}$, ενός σταθερού στοιχείου σε άγνωστο δείγμα, υπολογίζεται εύκολα από την σχέση εφόσον ο ρυθμός εκπομπής (cps), $A_{unknown}$, της αντίστοιχης φωτοκορυφής είναι γνωστός μέσω γ-φασματοσκοπίας στον ίδιο ανιχνευτή:

$$C = \lambda \cdot A \quad (5.2)$$

Εφαρμόζοντας την παραπάνω μεθοδολογία στα σενάρια NAA για μακρόβια και βραχύβια ισότοπα, υπολογίζονται οι συντελεστές βαθμονόμησης λ των επιλεγμένων στην προηγούμενη παράγραφο φωτοκορυφών για το πρότυπο δείγμα NIST 2702.

Για την σωστή και ακριβέστερη βαθμονόμηση εισάγονται οι ακόλουθες πηγές αβεβαιότητας που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας:

- **Αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής.** Η αβεβαιότητα αυτή σχετίζεται με την αβεβαιότητα εκτίμησης της επιφάνειας της εκάστοτε φωτοκορυφής από το λογισμικό.
- **Αβεβαιότητα λόγω ζύγισης.** Με βάση την πεπερασμένη ακρίβεια του οργάνου, του ηλεκτρονικού ζυγού που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μάζας των συνιστωσών του αναλυόμενου δείγματος καθώς και του τελικού δείγματος προκύπτει απόλυτη αβεβαιότητα για κάθε ζύγιση ίση με 0.0001 g. Η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης αποτελεί πολύ μικρή συνιστώσα της συνολικής αβεβαιότητας. Λαμβάνεται υπόψη μόνο η αβεβαιότητα από τη ζύγιση του τελικού καθαρού δείγματος.
- **Αβεβαιότητα συγκέντρωσης του πιστοποιητικού** όπως δίνεται στο πιστοποιητικό του NIST (Παράρτημα Α) για κάθε ιχνοστοιχείο του NIST 2702.

Για την εκτίμηση του συνολικού σφάλματος του συντελεστή βαθμονόμησης, λ , ακολουθήθηκε το γεωμετρικό άθροισμα των παραπάνω πηγών σφάλματος.

Όπως τονίστηκε και παραπάνω για το συντελεστή βαθμονόμησης του εκάστοτε στοιχείου θα χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα που προέκυψαν από τα σενάρια NAA και γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης 1, 2iii & 3ii της § 5.3.

Στον Πίνακα 5.9 καταγράφονται οι συντελεστές βαθμονόμησης των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο γνωστό δείγμα του NIST 2702 σύμφωνα με τη σχέση 6.1, συνοδευόμενοι από το σφάλμα τους.

Ορισμένα στοιχεία παρουσιάζουν μεγάλη αβεβαιότητα στην εκτίμηση του συντελεστή βαθμονόμησης, λ , (με κόκκινο χρώμα) η οποία προέρχεται από αυξημένη αβεβαιότητα στη διαμόρφωση της αντίστοιχης φωτοκορυφής είτε γιατί η συγκέντρωση είναι πολύ χαμηλή, πχ. Mo, είτε γιατί στην ίδια περιοχή συνυπάρχει και δεύτερη φωτοκορυφή πχ. στην περίπτωση Mn και Mg. Δεν έχει νόημα να υπολογισθεί συγκέντρωση των στοιχείων αυτών σε άγνωστο δείγμα υπό αυτές τις συνθήκες.

Ορισμένα στοιχεία, παρουσιάζουν αποτελέσματα παρόμοιας αξιοπιστίας σε 2 σενάρια, οπότε μπορεί να υπολογιστεί συντελεστής βαθμονόμησης και για τα δύο αυτά σενάρια. Αυτά τα στοιχεία είναι τα As, Ga, Hg, La, Sm.

Πίνακας 5.9 Συντελεστές βαθμονόμησης NAA των στοιχείων του NIST 2702

Στοιχείο	ppm (NIST2702)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης	Διάρκεια γ-ανάλυσης (sec)	cps (area/διάρκεια ανάλυσης)	συντελεστής λ (ppm/cps) ± σφάλμα %
Al	84100	1 ώρα	900	1,199	70148 ± 6%
Mg	9900	1 ώρα	900	0,052	189574 ± 61%
V	357,6	1 ώρα	900	0,106	3388 ± 37%
Mn	1757	110,5 ώρες	86400	0,224	7834 ± 5%
K	20540	110,5 ώρες	86400	0,041	504881 ± 7%
Na	6810	110,5 ώρες	86400	0,834	8167 ± 3%
Mo	10,8	20 μέρες	259200	0,001	9030 ± 87%
As	45,3	20 μέρες	259200	0,002	4973 ± 17%
As	45,3	110,5 ώρες	86400	0,009	4973 ± 20%
Ga	24,3	20 μέρες	259200	0,010	2328 ± 20%
Hg	0,4474	20 μέρες	259200	0,051	9 ± 4%
La	73,5	20 μέρες	259200	0,018	4099 ± 9%
Sb	5,6	20 μέρες	259200	0,003	1730 ± 22%
Sm	10,8	20 μέρες	259200	0,048	223 ± 7%
Ce	123,4	20 μέρες	259200	0,012	10694 ± 14%
Cr	352	20 μέρες	259200	0,008	44901 ± 26%
Co	27,76	20 μέρες	259200	0,002	11719 ± 51%
Cs	7,1	20 μέρες	259200	0,003	2233 ± 33%
Fe	79100	20 μέρες	259200	0,015	5169622 ± 9%
Hf	12,6	20 μέρες	259200	0,002	6467 ± 23%
Sc	25,9	20 μέρες	259200	0,045	570 ± 5%
Th	20,51	20 μέρες	259200	0,006	3528 ± 26%
Zn	485,3	20 μέρες	259200	0,002	317651 ± 23%

Κεφάλαιο 6. Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση παράκτιων Ιζημάτων από τον Κόλπο της Λάρυμνας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

6.1 Παράκτια ιζήματα στον Βόρειο Ευβοϊκό Κόλπο

Τα νηρητικά ιζήματα, όπως λέγονται τα ιζήματα που συναντώνται κοντά στην ξηρά, παρουσιάζουν έντονη ποικιλομορφία, είναι κυρίως χερσογενούς προέλευσης και αποτελούνται από ιλύ, άμμο, χαλίκια, στάχτη ηφαιστειών και άλλα υλικά που εκβάλλουν από την ξηρά σε γειτονικές θάλασσες και συχνά μεταφέρονται κατά μήκος της ακτογραμμής με ρεύματα, ανέμους και τη δράση των κυμάτων. Τα βαρύτερα και με μεγάλο μέγεθος κόκκων υλικά εναποτίθενται πλησιέστερα στα σημεία προέλευσής τους και μεταφέρονται γενικά σε κοντινότερες αποστάσεις και περισσότερο αργά, ενώ ελαφρύτερα και με μικρούς κόκκους υλικά μπορεί να μεταφερθούν σε μακρύτερες αποστάσεις και σε διαφορετικές διευθύνσεις, ανάλογα με τα ρεύματα, τις πυκνότητες του νερού στα διάφορα βάθη και το μέγεθος, σχήμα και πυκνότητα των κόκκων.

Η δράση των κυμάτων έχει σαν αποτέλεσμα τη φυσική διαλογή των υλικών μιας ακτής ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων και τη σύστασή τους. Αμμώδεις ακτές με ενδιάμεσο μέγεθος κόκκων εμφανίζονται σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη όπου ο κυματισμός είναι μέτριας έντασης, ενώ σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη ή ακρωτήρια, όπου οι περιοχές είναι εκτεθειμένες σε έντονο κυματισμό, οι ακτές είναι βραχώδεις. Σε κλειστούς κόλπους που προστατεύονται από κυματισμούς συναντώνται λασπώδεις αποθέσεις λεπτόκοκκου αργίλου. Η πλειοψηφία των ακτών χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη άμμο, ως αποτέλεσμα της συνεχούς διαλογής και επεξεργασίας των κόκκων από τα κύματα.

Στη συνέχεια αναφέρονται αποτελέσματα ερευνών για τη ρύπανση στον Βόρειο Ευβοϊκό Κόλπο και ειδικότερα για τον Κόλπο της Λάρυμνας, από τον οποίο προέρχεται το ίζημα που αναλύθηκε με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στην παρούσα ΔΕ.

Μια από τις κυριότερες εστίες ρύπανσης του Βόρειου Ευβοϊκού είναι η μεταλλευτική και μεταλλουργική εταιρεία ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα που εκμεταλλεύεται και επεξεργάζεται τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (λατερίτες) με στόχο την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi), περιεκτικότητας 18-24% σε νικέλιο [Σουφλήρης, 2010]. Τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα είναι πλούσια σε Si, Ca, Mg, Cr, Fe, Co και Ni. Από το πρωτογενές κοίτασμα μόνο το 1 ως 2% είναι

εκμεταλλεύσιμο. Η εξόρυξη γίνεται μόνο επιφανειακά στην Κεντρική Εύβοια, με τη δημιουργία τεράστιων κρατήρων που σε βάθος μπορεί να ξεπερνούν και τα 200 m. Τα νερά των βροχοπτώσεων, μην έχοντας διέξοδο λιμνάζουν μέσα στους κρατήρες των ορυχείων και "εμπλουτίζουν" τον υδροφόρο ορίζοντα με τα διαλυμένα άλατα όλων των βαρέων μετάλλων που περιέχουν. Ακόμη στην περιοχή εξόρυξης γίνεται και ο χημικός εμπλουτισμός του μεταλλεύματος, που είναι επίσης ρυπογόνος. Κατά την φάση της αποκάλυψης του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος στα μεταλλεία της εταιρείας, παράγεται μεγάλη ποσότητα αδρανών υλικών, κυρίως ασβεστόλιθος ($\text{CaCO}_3 > 95\%$, $\text{MgO} < 0,7\%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,03\%$).

Η σκωρία είναι το βασικό παραπροϊόν της παραγωγής νικελίου και προκύπτει σε δύο φάσεις :

- Η Σκωρία των Ηλεκτροκαμίνων αποτελείται κυρίως από οξειδία σιδήρου και διοξειδία πυριτίου, με περιεκτικότητα το καθένα γύρω στο 35%. Το υπόλοιπο 30% αποτελείται από οξειδία ασβεστίου, μαγνησίου, αλουμινίου και χρωμίου.
- Η Σκωρία Μεταλλακτών αποτελείται κυρίως από οξειδία σιδήρου (80% FeO) και κοκκοποιείται σε μέγεθος 5 mm.

Η ποσότητά της είναι τεράστια και γι' αυτό δημιουργείται το σοβαρότατο πρόβλημα διαχείρισής της, μέχρι τώρα οι λύσεις που ακολουθούνται είναι της υπαίθριας αποθήκευσης ή ρίψης στον Ευβοϊκό κόλπο, βλ. Σχήμα 5.1.



Σχήμα 6.1: Φωτογραφίες του Γ. Μπαρδόπουλου όπου φαίνονται τα βουνά σκωρίας γύρω από την Λάρυμνα (αριστερά) και η σκωρία στην ακτή της Λάρυμνας (δεξιά) .

Η περιοχή κύριας απόθεσης της σκωρίας στο Βόρειο Ευβοϊκό κόλπο υπολογίζεται σε περίπου 20km^2 , το μέγιστο πάχος της σκωρίας είναι 2.5m και εντοπίζεται στο βόρειο τμήμα. Από συγκριτικά στοιχεία (1992-2004) προκύπτει πολλαπλασιασμός του πάχους της σκωρίας και σημαντική αύξηση της έκτασής της ιδιαίτερα προς νότο [Σαλωμίδη κ.α.]. Το υλικό αυτό αντιδρά με το θαλάσσιο νερό, με αποτέλεσμα να εκλύονται ιόντα νικελίου και χρωμίου στην υπερκείμενη του αποθέματος υδάτινη στήλη της περιοχής απόρριψης που στη συνέχεια διαχέονται στην ευρύτερη περιοχή του Β. Ευβοϊκού.

Όσον αφορά τη ρύπανση στον Κόλπο της Λάρυμνας, που το βάθος του δεν ξεπερνά τα 40m, σε προηγούμενη ΔΕ του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας [ΔΕ Καζάνη Β., 2019] έχει γίνει εκτενής επισκόπηση και αναφορά σε σχετικές έρευνες που κυρίως αφορούν ανάλυση βιοδεικτών (πχ. γαστερόποδα) στα ιζήματα του Βόρειου Ευβοϊκού κόλπου και σύμφωνα με τις οποίες τα μέγιστα περιεχόμενα Zn, Ni και Pb προσδιορίστηκαν κοντά στο εργοστάσιο Fe-Ni, ενώ η μέγιστη περιεκτικότητα Cu προσδιορίστηκε σε υδατοκαλλιέργεια [Kallianteri, και συν., 2015].

6.2. Βαρέα Μέταλλα και Σπάνιες Γαίες

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, σπάνιων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων σε δείγματα θαλασσίων ιζημάτων από τον κόλπο της Λάρυμνας.

Ως **βαρέα μέταλλα** αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0\text{g/cm}^3$, είναι δηλαδή σχετικά πυκνά [Baldwin, 1999] όπως το κάδμιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας (πχ. εξορύξεις, απόβλητα χημικών διεργασιών κα.) και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ενίοτε ο όρος συμπεριλαμβάνει και μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία και άρα υπάρχουν φυσικές συγκεντρώσεις υποβάθρου στα εδάφη, τα ιζήματα, το νερό και τους ζωντανούς οργανισμούς. Η ρύπανση από μέταλλα έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις στην επιφάνεια ή σε μικρό βάθος.

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι αποτέλεσμα κυρίως ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, οι οποίες συντελούν στη ρύπανση του περιβάλλοντος όπως: Τα απόβλητα εξορύξης, τα απόβλητα μεταλλουργικών Βιομηχανιών, τα λιπάσματα, τα ζιζανιοκτόνα, η καύση ορυκτών καυσίμων και τα απόβλητα της παραγωγής ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Πολλά βαρέα μέταλλα όπως και οι περισσότεροι ρύποι του περιβάλλοντος καταλήγουν στη θάλασσα. Οι κυριότεροι οδοί εισόδου στη θάλασσα είναι τα ποτάμια, οι παράκτιες πόλεις και βιομηχανικές μονάδες, οι αγωγοί μεταφοράς αποβλήτων, η απόρριψη από πλοία, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και οι εργασίες μέσα στη θάλασσα. Συνήθως οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη είναι 1.5 με 2 φορές μεγαλύτερες από αυτές της ανοιχτής θάλασσας [Λουκιπούδης, 2014].

Οι **Σπάνιες Γαίες** τα τελευταία χρόνια απόκτησαν τεράστια οικονομική σημασία λόγω των πολλών νέων εφαρμογών τους σε νέες τεχνολογίες όπως οι ψηφιακές τεχνολογίες και οι στρατιωτικοί εξοπλισμοί. Για αυτόν τον λόγο η ζήτηση τους είναι τεράστια όπως και η ανάγκη εξορύξης τους και διάθεσης τους στην αγορά. Σπάνιες Γαίες (ΣΓ) καλούνται στη Χημεία τα μέταλλα (χημικά στοιχεία) τα οξείδια των οποίων είναι γαιώδους μορφής και κλήθηκαν έτσι λόγω της εξαιρετικής σπανιότητάς τους. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται τα ακόλουθα χημικά στοιχεία που μόνο για λόγους ευκολίας υποδιαιρούνται σε τρεις υποομάδες:

1. Λανθάνιο, Δημήτριο, Πρασεοδύμιο, Νεοδύμιο, Προμήθειο και Σαμάριο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά
2. Ευρώπιο, Γαδολίνιο και Τέρβιο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά Σαμαρσκήτης και μερικά είδη Ξενοτίμου.
3. Δυσπρόσιο, Όλμιο, Ύτριο, Έρβιο, Θούλιο, Υτέρβιο και Λουτέτιο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά Γαδολινίτης, Ξενοτίμο, Ευξενίτης και Φεργκιουσονίτης.

Αυτά τα μέταλλα, με εξαίρεση το Ύτριο και το Σκάνδιο, λέγονται και Λανθανίδες εκ του ονόματος του πρώτου στοιχείου της κατηγορίας αυτών στον Περιοδικό πίνακα. Παρουσιάζουν σχεδόν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Εκ των παραπάνω μετάλλων: το Λανθάνιο, το Δημήτριο και το Νεοδύμιο δεν είναι σχετικά τόσο σπάνια σε αντίθεση με το Ευρώπιο, το Τέρβιο και το Θούλιο που είναι εξαιρετικά σπάνια.

Εξαιτίας της βιομηχανικής τους μοναδικότητας σε εφαρμογές και χρήσεις προϊόντων υψηλής τεχνολογίας (λείζερ, κινητά τηλέφωνα, οθόνες υγρών κρυστάλλων κ.α.) και στις λεγόμενες «πράσινες» τεχνολογίες (στις μπαταρίες των υβριδικών αυτοκινήτων, στα φωτοβολταϊκά, στους λαμπτήρες χαμηλής κατανάλωσης, στις τουρμπίνες των ανεμογεννητριών) η ζήτηση των σπάνιων γαιών αυξάνεται συνεχώς.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που προκύπτει από την εξόρυξη και επεξεργασία των σπάνιων γαιών είναι η ραδιενέργεια, η οποία συνδέεται με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Ουρανίου (U) και Θορίου (Th) και άλλων ραδιενεργών στοιχείων, των οποίων η περιβαλλοντική διαχείριση έχει ειδικές απαιτήσεις αδειοδότησης (τουλάχιστον στην Β. Αμερική και την ΕΕ) ενώ ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με ραδιονουκλίδια κατά την εξόρυξη σπάνιων γαιών συμβαίνει όχι γιατί οι ίδιες εμφανίζουν έντονη ραδιενεργή δραστηριότητα, άλλα γιατί πολλές Σπάνιες Γαίες βρίσκονται εντός μεταλλευμάτων που περιλαμβάνουν ραδιενεργά στοιχεία όπως το Θόριο και το Ουράνιο. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό όσον αφορά την επιβάρυνση του περιβάλλοντος κατά την διάρκεια της επεξεργασίας ενός κοιτάσματος, αλλά και όσο αφορά τα λήμματα που παράγονται και αποβάλλονται στο περιβάλλον μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Υπάρχουν παγκόσμια περιοχές όπου αυτού του είδους η εξορυκτική δραστηριότητα προκάλεσε σοβαρά προβλήματα στο οικοσύστημα και στον άνθρωπο, λόγω της επιβάρυνσης του νερού και του αέρα με επικίνδυνα ραδιενεργά απόβλητα [Katsikaris, 2015].

Το Bayan-Obo, το μεγαλύτερο «κοίτασμα» σπάνιων γαιών του κόσμου που βρίσκεται στην Εσωτερική Μογγολία της Κίνας (διαθέτει περισσότερα από 40 εκατ. τόνους REE ορυκτών και μετά από 40 και πλέον χρόνια εξόρυξης έχει ληφθεί μόλις το 35%) περιέχει Μοναζίτη – Μπαστναζίτη και ελαφρές γαίες Δημητρίου (Ce), Υτρίου (Y) και Λανθανίου (La). Ωστόσο, περιέχει και Θόριο (Th) το οποίο ανιχνεύεται στην απόθεση-απόρριψη (tailings) της εκμετάλλευσης, δημιουργώντας εστίες μόλυνσης του εδάφους και των νερών στην ευρύτερη περιοχή Baotou [Τζεφέρης, 2014].

Στο πλαίσιο της ευρωπαϊκής έρευνας για τις σπάνιες γαίες εντάσσεται το Πρόγραμμα EURARE (European Rare Earths Project), στο οποίο μετέχουν πλήθος γεωλογικών ιδρυμάτων, πανεπιστημίων και εταιρειών από 11 ευρωπαϊκές χώρες μεταξύ των οποίων το ΕΚΒΑΑ και το ΕΜΠ.

Στην Ελλάδα έχουν εντοπισθεί «εμφανίσεις» σπανίων γαιών και πιθανολογούνται (αξιολογώντας γεωλογικά και κοιτασματολογικά δεδομένα) ότι υπάρχουν ενδεχομένως αξιοποιήσιμα κοιτάσματα. Τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης καθώς και της ζώνης Ροδόπης στη Βορειοανατολική Ελλάδα είναι τα πλέον ελπιδοφόρα για μελλοντική παραγωγή σπανίων γαιών και μετάλλων. Επίσης, τα κοιτάσματα Βωξιτών και Λατεριτών της Κεντρικής και Βορείου Ελλάδος, όπως αυτά που εκμεταλλεύεται η ΛΑΡΚΟ, για την παραγωγή Al και Ni, περιέχουν σημαντικές ποσότητες σπανίων γαιών οι οποίες σήμερα καταλήγουν στις αποθέσεις των αποβλήτων της εξόρυξης και μπορούν να ενταχθούν στα μελλοντικά σχέδια των μεταλλευτικών βιομηχανιών [Μέλφος, 2014].

6.3 Περιοχή δειγματοληψίας στον Κόλπο της Λάρυμνας

Τα δείγματα θαλασσίων ιζημάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ελήφθησαν επιφανειακά από τον πυθμένα της παραλίας της Λάρυμνας σχεδόν απέναντι από το εργοστάσιο της «Λάρκο», βλ. Σχήμα 5.2. Οι ακριβείς συντεταγμένες της τοποθεσίας δειγματοληψίας με τη βοήθεια του λογισμικού Google Earth είναι (38.572338, 23.289961).

Συλλέχτηκαν δύο δείγματα θαλασσίων ιζημάτων από την παραπάνω τοποθεσία, η μεταξύ των οποίων απόσταση ήταν περίπου στο 1 m. Όσον αφορά τον τρόπο δειγματοληψίας δεν ακολουθήθηκε κάποια συγκεκριμένη διαδικασία ούτε επαγγελματικός εξοπλισμός και τα δείγματα αρχικά αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα δοχεία όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Στη συνέχεια αφαιρέθηκε επαρκής ποσότητα από το κάθε δείγμα και τοποθετήθηκε σ' ένα ανοιχτό δοχείο μεγάλης επιφάνειας προκειμένου να επιτευχθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση/εξάτμιση υγρασίας μέσω φυσικής συναγωγής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, βλ. Σχήμα 6.3. Η ποσότητα αυτή χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του προς ενεργοποίηση δείγματος.

Συγκεκριμένα, για τις ανάγκες της νετρονικής ενεργοποίησης μάζα 20.9938 γραμμαρίων από το παραπάνω ίζημα τοποθετήθηκε στην κάψουλα ενεργοποίησης



Σχήμα 6.2: Ο κόλπος της Λάρυμνας στο Βόρειο Ευβοϊκό κόλπο με επισήμανση της τοποθεσίας δειγματοληψίας [ΔΕ Καζάνη Β., 2019].



Σχήμα 6.3: Δείγματα θαλασσίων ιζημάτων από την ακτή της Λάρυμνας.

6.4 Ανάλυση παράκτιου ιζήματος από τον Κόλπο της Λάρυμνας με Νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Για να προσδιορισθεί ποσοτικά το άγνωστο ίζημα από τον κόλπο της Λάρυμνας ακολουθήθηκαν τα σενάρια της § 5.2 και στη συνέχεια με βάση τα δεδομένα από το βέλτιστο σενάριο και το συντελεστή βαθμονόμησης για εκάστοτε στοιχείο που υπολογίστηκε στην § 5.3, υπολογίστηκε η συγκέντρωσή του στο άγνωστης σύστασης παράκτιο ίζημα. Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για τα δύο ιζήματα NIST 2702 και από τον Κόλπο της Λάρυμνας, για τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν στα τρία επιλεγμένα σενάρια.

Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα γ-φασματοσκοπίας για το NIST 2702 και το δείγμα της Λάρυμνας.

Σενάρια NAA / Ανάλυση γ-φασμάτων	Element	Isotope	Half-life	Energy (keV)	Δείγμα 2702		Δείγμα Λάρυμνας	
					Area	Err(%)	Area	Err(%)
NAA: 1 ώρα / Ανάλυση 15min	Al	²⁸ Al	2.24 min	1778.9	1079	5.8	92	24.9
NAA: 110,5h/ Ανάλυση 1 day	Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.7	19377	3.2	4175	13.8
	K	⁴² K	12.36 h	1524.7	3515	5.9	352	54.5
	Na	²⁴ Na	15.02 h	1368.8	72048	0.9	111278	0.5
NAA: 20 days/ Ανάλυση 3days	As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1	1502	20	1762	14.2
	As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1	2361	17.4	2718	10.2
	Ga	⁷² Ga	14.1 h	834	2706	18.1	770	40.2
	Hg	¹⁹⁷ Hg	64.1 h	77.4	13252	3.9	2257	23.4
	La	¹⁴⁰ La	40.23 h	1596.2	4648	7.2	802	26.2
	Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2	12535	7	1704	22.1
	Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d	145.4	2991	13.7	1142	32.4
	Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	320	2032	24.8	7193	11.3
	Co	⁶⁰ Co	5.27 a	1173.2	614	51	637	46.5
	Cs	¹³⁴ Cs	2.06 a	795.8	824	33	307	83.9
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1099.2	3966	8.1	1057	31.2	
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	1120.5	11473	4.7	2151	16.5	

Οπότε σύμφωνα και με τον συντελεστή βαθμονόμησης λ που υπολογίστηκε στην §5.3 για το εκάστοτε στοιχείο και συγκεκριμένο σενάριο προκύπτει η συγκέντρωση του στοιχείου αυτού στο δείγμα από τον Κόλπο της Λάρυμνας που φαίνεται στον πίνακα 6.2 (με κόκκινο τα στοιχεία που η εκτίμηση της συγκέντρωσης εμφανίζει υψηλή αβεβαιότητα, ορισμένα από αυτά πχ. Fe απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο ενεργοποίησης ή υψηλότερη ροή νετρονίων).

Πίνακας 6.2. Ποσοτική ανάλυση δείγματος από τον Κόλπο της Λάρυμνας

Δείγμα Λάρυμνας (m=20.9938)		
Στοιχείο	C (ppm)	Err. %
Al	5221	26
Mn	276	15
K	1498	55
Na	7658	3
As	38	20
Ga	5	45
Hg	0,06	24
La	9	28
Ce	34	35
Cr	907	28
Co	21	69
Fe	15348	32
Sc	3	17

6.5 Συμπεράσματα για την επιλογή των βέλτιστων σεναρίων για την ποσοτική ανάλυση θαλασσίων ιζημάτων

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψε από τη Νευτρονική Ενεργοποίηση και την ανάλυση των θαλασσίων ιζημάτων δειγμάτων στη γ-φασματοσκοπία οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Συμπεραίνουμε εύκολα πως τα βραχύβια στοιχεία ανιχνεύονται στη μικρότερης διάρκειας ανάλυση ενώ τα μακρόβια όσο περισσότερο βομβαρδίζονται με νετρόνια και μετέπειτα αναλύονται στη γ-φασματοσκοπία τόσο καλύτερα αποτελέσματα ανίχνευσης

έχουν. Ανάλογα με το χρόνο ημιζωής τους και το χρόνο κορεσμού τους εξαρτάται και το καλύτερο σενάριο γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης. Έτσι, με βάση τους συντελεστές βαθμονόμησης που υπολογίστηκαν για τα αντίστοιχα σενάρια NAA θαλασσιών ιζημάτων μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά τα στοιχεία Al, Mn, K, Na, As, Ga, Hg, La, Ce, Cr, Co, Fe, Sc.

- Και τα δύο δείγματα που αναλύθηκαν προέρχονται από παρόμοιας σύστασης περιβάλλοντα και έχουν παρόμοια σύστασή. Στοιχεία όπως τα Al, K, Na και κυρίως το Fe αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της σύστασής και των 2 δειγμάτων. Κάποια στοιχεία όμως (Mg, V, Mo, Sb, Hf, Th, Zn) ενώ ανιχνεύτηκαν στο δείγμα 2702 δε τα συναντάμε καθόλου στο δείγμα της Λάρυμνας. Παρατηρείται επίσης από τον ίδιο Πίνακα πως μόνο το στοιχείο Cr ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα που συλλέχτηκε στη Λάρυμνα από το αντίστοιχο δείγμα 2702. Τα στοιχεία Na, As, Hg, Co ανιχνεύονται περίπου στα ίδια ποσοστά ενώ τα υπόλοιπα εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά στο δείγμα NIST 2702.

Προφανώς η έρευνα γύρω από αυτό την ανάλυση παράκτιων ιζημάτων μπορεί να συνεχισθεί και να επεκταθεί πέρα από το περιορισμένο πλαίσιο μιας μεταπτυχιακής εργασίας πχ.

- Συλλογή θαλάσσιων ιζημάτων από άλλες ακτές και λιμάνια κοντά σε βιομηχανικές ζώνες και ανάλυσή τους σύμφωνα με τα σενάρια που παρουσιάστηκαν.
- Ανάλογη επεξεργασία των γ-φασμάτων που έχουν συλλεχθεί στον ανιχνευτή με το σύστημα **Compton Suppression**, όπου σύμφωνα με προηγούμενη ΔΔ, μπορεί να προκύψουν και επιπλέον στοιχεία ή να βελτιωθεί η αβεβαιότητα των συγκεντρώσεών τους.

Βιβλιογραφία

Anagnostakis, M., & Simopoulos, S. (1995). An experimental numerical method or the efficiency calibration of Low Energy Germanium detectors. *The Natural Radiation Environment*, VI, pp. 93-99.

Anagnostakis, M., Bolzan, C., De Felice, P., Fazio, A., Grisanti, G., Risica, S., et al. (2004). A preliminary intercomparison of gamma-ray spectrometry on building materials. *Applied Radiation and Isotopes* (61), pp. 381-388.

Baldwin, D. &. (1999). Heavy metal poisoning and its laboratory investigation. *Annals of Clinical Biochemistry* , 36 (3), pp. 267-300.

Basic Counting Systems. (2010). Canberra Industries Inc .

Bem, H., Gallorini, M., Rizzio, E., & Krzeminska, M. (2003). Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy. *Environment International* , 29 (4), pp. 423-428.

Bordbar, L., Dassenakis, M., Catsiki, V., & Megalofonou, P. (2015). Influence of a Ferronickel Smelting Plant Activity on the Coastal Zone through Investigation of Metal Bioaccumulation on Two Gastropod Species. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*.

Djingova, R., Wagner, G., & Kuleff, I. (1999). Screening of heavy metal pollution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica'. *Science of The Total Environment* , , pp. 175-184.

Erdtmann, G. *Neutron Activation Tables* (1976), *Kernchemie in Einzeldarstellungen*, Vol. 6, Verlag Chemie.

Ehmann, W. D. (1998). Ραδιοχημεία και πυρηνικές μέθοδοι αναλύσεως. (Π. Μισσαηλίδης, Trans.) Μακεδονικές εκδόσεις.

Europe's REE: the EURARE project is completed (2013–2017).

http://www.larco.gr/el.smelting_plant.php. (n.d.).

<https://evoikos.blogspot.com/>. (n.d.).

Kallianteri, N., Louropoulou, E., Paraskevopoulou, V., Botsou, F., Boura, N., Dassenakis, M., et al. (2015). Trace metal pollution in the marine environment of Evripus Straits and Larymna Bay in Evoikos Gulf.

Karangelos, D., Petropoulos, N., Anagnostakis, M., Hinis, E., & Simopoulos, S. (2004). Radiological characteristics and investigation of the radioactive equilibrium in the ashes

produced in lignite-fired power plants. *Journal of Environmental Radioactivity* (77), pp. 233-246.

Katsikaris, D. (2015). Μελέτη της ραδιενεργούς μόλυνσης του περιβάλλοντος λόγω εξορύξεων σπάνιων γαιών.

Khelifi, R., Idiri, Z., OmariL., & Seghir, M. (1999). Prompt gamma neutron activation analysis of. *Applied Radiation and Isotopes* (51).

Killick, R., & Morris, D. (1962). The determination of traces of arsenic and antimony in samples of platinum by neutron-activation analysis. *Talanta*, , pp. 879-884.

Kruger, P. (1971). *Principles of activation Analysis*. Wiley-Interscience, .

Litz, M. W. (2012). *Neutron-Activated Gamma-Emission: Technology Review, Sensors and Electron Devices Directorate*. Army Research Laboratory.

Louropoulou, E., Botsou, F., Koutsopoulou, E., Dassenakis, M., Karageorgis, A., & Scoullou, M. (2015). Chromium and Nickel distribution in sediments of a coastal area impacted from metallurgical activities: the case of the Larymna Bay.

Papandreou, S., Savva, M., Karfopoulos, K., Karangelos, D., Anagnostakis, M., & Simopoulos, S. (2011). Monitoring o Be-7 atmospheric concentration using short term measurements. *Nuclear Technology & Radiation Protection* (26), pp. 101-109.

Parry, S. (1991). *Activation Spectrometry in Chemical Analysis*. Wiley-Interscience .

Pazirandeh, A., Brati, A., & Ghannadi Marageh, M. (1998). Determination of arsenic in hair using neutron activation. *Applied Radiation and Isotopes* , pp. 753-759.

Petropoulos, N., Anagnostakis, M., & Simopoulos, S. (2002). Photon attenuation, natural radioactivity content and radon exhalation rate of building materials. *Journal of Environmental Radioactivity* (61), pp. 257-269.

Simopoulos, S., & Angelopoulos, M. (1987). Natural Radioactivity Releases rom Lignite Power Plants in Greece. *Journal of Environmental Radioactivity*, (5), pp. 379-389.

Sroor, A. (2003). Passive and active measurements o Egyptian monazite samples. *Applied Radiation and Isotopes* , 2 (58), pp. 281-285.

Technical University of Dresden, I. o. (Ed.). (2015). *Activation and Decay of Radioactivity Nuclides*. Reactor Training Course.

Tzempelikou, E., Botsou, F., Dassenakis, M., & Scoullou, M. (2010). Mercury levels in sediments from Greek coastal areas. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, (39).

Valavanidis, A. (2018). *Environmental Pollution of Marine and Costal Areas in Greece*. Review on marine pollution, monitoring and quality of seawater. Retrieved from www.chem-tox-ecotox.org.

- Zamudio-Zamudio, T., Garrido-Alfonseca, A., Tenorio, D., & Jimenez-Reyes, M. (2003). Characterization of 16th and 18th century building materials from Veracruz City, Mexico. *Microchemical Journal*, pp. 83-91.
- Αγγελόπουλος, Μ. Γ. (1983). Πυρηνική τεχνολογία.
- Αργυράκη, Α. (2013). Αναλυτική Γεωχημεία (Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, ΕΚΠΑ ed.).
- Βαλμαντώνης, Α. (2009). Αναβαθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων-x (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Αθήνα, ΔΕ ΕΜΠ.
- Βορβολάκου, Α. (2014). Φασματοσκοπία ακτίνων γ και ανιχνευτές σπινθηρισμών. Ελληνικό Κέντρο Ελέγχου Όπλων.
- Βουτσίνου-Σαλιαδούρη, Φ. (1988). Γεωχημική μελέτη ιζημάτων από τον Ευβοϊκό Κόλπο.
- Δασενάκης, Ε. Κ. (2015). Χημική Ωκεανογραφία. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Βιβλιοθηκών.
- Δεδούσης, Σ. Ε.-Β. (2000). Εργαστηριακές ασκήσεις πυρηνικής Φυσικής. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Καζάνη, Β. (2019). Μετρήσεις συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων σε δείγματα θαλασσίων ιζημάτων με φθορισμό ακτίνων-x (XRF), ΜΕ ΕΜΠ.
- Καλδούδη, Α. Ε. (2015). Η Φυσική της Ζωής. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.
- Κότου, Μ. (2007). Φυσική της απεικόνισης στην Ιατρική. Εργαστήριο Ιατρικής Φυσικής, ΕΚΠΑ.
- Λουκιπούδης, Ο. (2014). Μελέτη των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιζήματα του κόλπου της Ιερισσού.
- Μέλφος, Β. Β. (2014). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece.
- Νομικού, Π. Α. (n.d.). Μορφολογική ανάλυση Βόρειου Ευβοϊκού Κόλπου,. ΕΛΚΕΘΕ, 8ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας.
- Παυλίδης, Σ., Βαλκανιώτης, Σ., Γκάνας, Α., Κεραμύδας, Δ., & Σμπόρας, Σ. (2004). Το ενεργό ρήγμα της Αταλάντης- Επανεκτίμηση με νέα γεωλογικά δεδομένα. Δελτίο της Γεωλογικής Εταιρείας, XXXVI.
- Πέππας, Θ. (2008). Εγκατάσταση και παραμετρική μελέτη διάταξης ανάλυσης κοκκομετρίας - Εφαρμογή στην κοκκομετρική ανάλυση και τον προσδιορισμό των ραδιολογικών χαρακτηριστικών των διάφορων κλασμάτων ιπτάμενης τέφρας, ΔΕ ΕΜΠ

Ρούνη, Π. (2008). Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας, ΔΔ ΕΜΠ

Σάββα., Μ. (2017). Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών προσδιορισμού πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας, ΔΔ ΕΜΠ

Σαλωμίδη, Μ., Αναγνώστου, Χ., Σύμπουρα, Ν., & Σακελλαρίου, Δ. (n.d.). Το Θαλάσσιο Οικοσύστημα του Β. Ευβοικού Κόλπου.

Σιανούδης, Ι. Κ. (2006). Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών(XRF): Μια πρόταση για αξιοποίησή της στην εκπαιδευτική διαδικασία.

Σιμόπουλος Σ.Ε., Μετρήσεις Τεχνικών Μεγεθών, 1989, ΕΜΠ.

Σκουλίδη, Α. Τ. (2004). Μοντελοποίηση της κίνησης των βαρέων μετάλλων στον Θερμαϊκό κόλπο, Διπλωματική Εργασία.

Σουφλήρης, Δ. (2010). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη λειτουργία της μεταλλευτικής εταιρείας ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ.

Τζεφέρης, Π. (n.d.). Κρίσιμα ορυκτά και σπάνιες γαίες στο αναπτυξιακό προσκήνιο της ΕΕ. Retrieved from <http://www.oryktosploutos.net/>.

Τζεφέρης, Π. (2014). Οι πέντε αλήθειες για τις Σπάνιες Γαίες. Capital.gr .

Το Θαλάσσιο Οικοσύστημα του Β. Ευβοικού Κόλπου. (n.d.).

Τσιμενίδης, Ν. (2000). Θαλάσσια Βιολογία.

Παράρτημα

Πιστοποιητικό υλικού αναφοράς NIST 2702



Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2702

Inorganics in Marine Sediment

This Standard Reference Material (SRM) is marine sediment collected at the mouth of the Baltimore Harbor, Baltimore, MD and is intended for use in evaluating analytical methods for the determination of selected elements in marine or fresh water sediment and similar matrices. All of the constituents in SRM 2702, for which certified, reference, and information values are provided, were naturally present in the sediment material before processing. A unit of SRM 2702 consists of a bottle containing 50 g of radiation-sterilized, freeze-dried sediment material.

Certified Mass Fraction Values: Certified values, expressed as mass fractions, for elements are provided in Table 1. The certified values are based on the agreement of results from two or more chemically independent analytical techniques obtained at NIST and collaborating laboratories [1]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account.

Reference Mass Fraction Values: Reference values, expressed as mass fractions, are provided for selected elements in Table 2. Reference values are non-certified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1].

Information Mass Fraction Values: Information values, expressed as mass fractions, are provided in Table 3 for selected elements. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but for which insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value, or only a limited number of analyses were performed [1]. Information values cannot be used to establish metrological traceability.

Expiration of Certification: The certification of **SRM 2702** is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 October 2022**, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Handling, Storage and Use"). However, the certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet or register online) will facilitate notification.

Coordination of the technical measurements leading to the certification of this SRM was performed by R.L. Zeisler of the NIST Chemical Sciences Division.

The preparation and collection of the sediment material was completed by M.P. Cronise and C.N. Fales of the NIST Office of Reference Materials and B.J. Porter and M.M. Schantz of the NIST Chemical Sciences Division. Assistance in collecting the sediment material was provided by G.G. Lauenstein, J. Collier, and J. Lewis of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

Statistical analysis was provided by M. Vangel and W.S. Liggett, Jr. formerly of the NIST Statistical Engineering Division.

Carlos A. Gonzalez, Chief
Chemical Sciences Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 17 May 2016
Certificate Revision History on Last Page

Steven J. Choquette, Acting Director
Office of Reference Materials

Analytical measurements at NIST were performed by C.M. Beck II, T.A. Butler, R. Demiralp Oflaz, M.E. Howard, R.M. Lindstrom, S.E. Long, E.A. Mackey, J.L. Mann, K.E. Murphy, R.L. Paul, J.R. Sieber, R.D. Vocke, L.J. Wood, L.L. Yu, and R.L. Zeisler of the NIST Chemical Sciences Division.

Certification of SRM 2702 was done in collaboration with S. Willie, J.W.H. Lam, C. Scriver, and L. Yang of the National Research Council Canada, Institute for National Measurement Standards, Chemical Metrology and S.A. Wilson, M. Adams, P.H. Briggs, P. Lamothe, D. Siems, and J. Taggart of the U.S. Geological Survey, Branch of Geochemistry (Denver, CO).

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Office of Reference Materials.

INSTRUCTIONS FOR HANDLING, STORAGE AND USE

Handling: This material is a naturally occurring marine sediment from an urban area and may contain constituents of unknown toxicity; therefore, caution and care should be exercised during its handling and use.

Storage: SRM 2702 must be stored in its original bottle at temperatures less than 30 °C away from direct sunlight.

Use: Prior to removal of subsamples for analysis, the contents of the bottle should be mixed. The concentrations of constituents in SRM 2702 are reported on a dry-mass basis. The SRM, as received, contains approximately 2.3 % moisture. The sediment sample should be dried to a constant mass before weighing for analysis or a separate subsample of the sediment should be removed from the bottle at the time of analysis and dried to determine the concentration on a dry-mass basis. If the constituents of interest are volatile, then the moisture must be determined with a separate subsample. The drying procedures described below, or equivalent, are recommended; the temperature of 90 °C shall **NOT** be exceeded.

PREPARATION AND ANALYSIS⁽¹⁾

Sample Collection and Preparation: The sediment used to prepare this SRM was collected from the Chesapeake Bay at the mouth of the Baltimore Harbor, Baltimore, MD near the Francis Scott Key Bridge (39°12.3'N and 76°31.4'W). This location is near the site where SRM s1941 and 1941a *Organics in Marine Sediment* were collected. The sediment was collected using a Kynar-coated modified Van Veen-type grab sampler. A total of approximately 3300 kg of wet sediment was collected from the site. The sediment was freeze-dried, sieved at 70 µm (100 % passing), homogenized in a cone blender, radiation sterilized at 33 kGy to 45 kGy (⁶⁰Co) dose, and then packaged in screw-capped amber glass bottles each containing approximately 50 g.

Conversion to Dry-Mass Basis: The results for the constituents in SRM 2702 are reported on a dry-mass basis; however, the material "as received" contains residual moisture. The amount of moisture in SRM 2702 was determined by measuring the mass loss after freeze drying subsamples of 1.1 g to 1.3 g for four days at 1 Pa with a -10 °C shelf temperature and a -50 °C condenser temperature. The moisture content in SRM 2702 was 2.39 % ± 0.08 % (95 % confidence level). Alternately, drying in a conventional oven was studied. One gram portions were dried at 90 °C for 12 h and 18 h; a stable weight was achieved after 18 h. The measured moisture content was 2.27 % ± 0.09 % (95 % confidence level).

Homogeneity Assessment: The homogeneity of SRM 2702 was assessed by analyzing duplicate samples of approximately 0.1 g from fifteen bottles selected by stratified random sampling. Results from direct determinations by instrumental neutron activation analysis (INAA) and energy-dispersive X-ray fluorescence analysis (ED-XRF) showed observed standard deviations for all reported elements within the precision of the analytical techniques. No statistically significant differences among bottles were observed for the elements at this sample size.

⁽¹⁾ Certain commercial equipment, instruments or materials are identified in this certificate to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

Analytical Approach: NIST has a number of analytical techniques available for value assignment. The ones applied to this SRM include dissolution based techniques such as thermal or inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry (TID-MS or ICP-IDMS) and direct analysis techniques such as INAA, neutron capture prompt gamma activation analysis (PGAA), and radiochemical neutron activation analysis (RNAA). Several of these techniques were also used by collaborating laboratories and complemented by additional dissolution techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and mass spectrometry (ICP-MS) and direct analysis techniques such as wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) and ED-XRF. Care has been taken to obtain results from both chemically destructive techniques and non-destructive or direct analysis techniques.

Certified Values: Certified values, derived from the results of several analytical methods performed by NIST and collaborating laboratories, are provided in Table 1. A complete description of the modes of value assignment is given in reference 1. For consistency across elements, a Bayesian statistical model was chosen for computation of certified values and uncertainties [2]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence). The reporting follows the ISO/JCGM Guide [3].

For each element, there is a NIST result with an uncertainty that is complete in coverage of recognized sources of uncertainties, complemented by results from collaborating laboratories with similarly complete uncertainties, and usually several results without complete uncertainties. The uncertainties of the latter results were augmented on the basis of the differences among the results obtained by different methods [4]. The Bayesian methods combine results by different methods from different laboratories according to the results provided and the uncertainties provided with them. Thus, a consistent methodology was used for all elements. The measured in the total mass fraction for each element listed in Table 1. Metrological traceability is to the SI derived unit for mass fraction (expressed as milligrams per kilogram or as a percent).

Table 1. Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 2702

	Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)		Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)
Aluminum (Al) ^(a,b,c,d)	8.41 % ± 0.22 %	Nickel (Ni) ^(a,b,e,f,g,h)	75.4 ± 1.5
Antimony (Sb) ^(a,d,e,f)	5.60 ± 0.24	Phosphorus (P) ^(a,b,d,j)	0.1552 % ± 0.0066 %
Arsenic (As) ^(a,b,d,g)	45.3 ± 1.8	Potassium (K) ^(a,b,c,d)	2.054 % ± 0.072 %
Barium (Ba) ^(a,e,h)	397.4 ± 3.2	Rubidium (Rb) ^(a,d,e)	127.7 ± 8.8
Cadmium (Cd) ^(a,f,g,h,i)	0.817 ± 0.011	Scandium (Sc) ^(a,b,d)	25.9 ± 1.1
Cerium (Ce) ^(a,b,d,e)	123.4 ± 5.8	Sodium (Na) ^(a,b,c,d)	0.681 % ± 0.020 %
Chromium (Cr) ^(a,b,d,e,f)	352 ± 22	Strontium (Sr) ^(a,b,e,h)	119.7 ± 3.0
Cobalt (Co) ^(a,b,d)	27.76 ± 0.58	Thallium (Tl) ^(f,h)	0.8267 ± 0.0060
Lanthanum (La) ^(a,b,d,e)	73.5 ± 4.2	Thorium (Th) ^(a,b,d,e)	20.51 ± 0.96
Lead (Pb) ^(a,b,e,f,h)	132.8 ± 1.1	Titanium (Ti) ^(a,b,c,d)	0.884 % ± 0.082 %
Manganese (Mn) ^(a,b,d)	1757 ± 58	Vanadium (V) ^(a,b,d)	357.6 ± 9.2
Mercury (Hg) ^(g,j,k)	0.4474 ± 0.0069	Zinc (Zn) ^(a,b,d,e,f)	485.3 ± 4.2

(a) ICP-MS

(b) ICP-AES

(c) WD-XRF

(d) NIST method - INAA

(e) ED-XRF

(f) ICP-IDMS

(g) AAS

(h) NIST method - ICP-IDMS

(i) PGAA

(j) NIST method - RNAA

(k) NIST method - Cold vapor ICP-IDMS

Reference Values and Uncertainties: Reference values are based on results from one method carried out in several laboratories or from two or more analytical methods without NIST results. The Bayesian methods of combining the results by different methods from different laboratories were applied as above. These results do not fulfill the criteria for certification since a full estimate of method bias or results from NIST methods have not been available. The reporting follows the ISO/JCGM Guide [3]. The measured in the total mass fraction for each selected element listed in Table 2 as determined by the methods indicated. Metrological traceability is to the SI derived unit for mass fraction (expressed as milligrams per kilogram or as a percent).

Table 2. Reference Mass Fraction Values for Selected Elements in SRM 2702

	Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)		Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)
Calcium (Ca) ^(a,b,c)	0.343 % ± 0.024 %	Molybdenum (Mo) ^(a,b,f)	10.8 ± 1.6
Copper (Cu) ^(a,b,d,e,f)	117.7 ± 5.6	Selenium (Se) ^(a,b,f)	4.95 ± 0.46
Gallium (Ga) ^(a,b,f)	24.3 ± 1.9	Silver (Ag) ^(d,e)	0.622 ± 0.078
Magnesium (Mg) ^(a,b,c)	0.990 % ± 0.074 %	Tin (Sn) ^(b,d,f)	31.6 ± 2.4

(a) ICP-MS

(b) ICP-AES

(c) WD-XRF

(d) ICP-IDMS

(e) AAS

(f) ED-XRF

Information Values: Information values are given in SRM 2702 to assist users in the assays of non-certified elements. Information values are based on results that did not allow complete assessment of all sources of uncertainty, hence, only estimated means without uncertainties are given.

Table 3. Information Mass Fraction Values for Selected Elements in SRM 2702

	Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)		Mass Fraction mg/kg (unless noted as %)
Beryllium (Be) ^(a,b)	3.0	Neodymium (Nd) ^(d)	56
Carbon (C total) ^(c)	3.36 %	Niobium (Nb) ^(b,e)	63
Carbon (C organic) ^(c)	3.27 %	Samarium (Sm) ^(d)	10.8
Cesium (Cs) ^(a,d)	7.1	Sulfur (S) ^(c)	1.5 %
Hafnium (Hf) ^(d)	12.6	Tungsten (W) ^(d)	6.2
Lithium (Li) ^(a,b)	78.2	Uranium (U) ^(a,e)	10.4

(a) ICP-MS

(b) ICP-AES

(c) Combustion techniques

(d) NIST method - INAA

(e) ED-XRF

REFERENCES

- [1] May, W.; Parris, R.; Beck II, C.; Fassett, J.; Greenberg, R.; Guenther, F.; Kramer, G.; Wise, S.; Gills, T.; Colbert, J.; Gettings, R.; MacDonald, B.; *Definition of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Special Publication 260-136 (2000); available at <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-136.PDF> (accessed May 2016).
- [2] Gelman, A.; Carlin, J.B.; Stern, H.S.; Rubin, D.R.; *Bayesian Data Analysis*; Chapman & Hall: London (1995).
- [3] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (ISO 1995 with Minor Corrections); Joint Committee for Guides in Metrology (2008); available at http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (accessed May 2016); 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://www.nist.gov/pml/pubs/tn1297/index.cfm> (accessed May 2016).
- [4] Levenson, M.S.; Banks, D.L.; Eberhardt, K.R.; Gill, L.M.; Guthrie, W.F.; Liu, H.-k.; Vangel, M.G.; Yen, J.H.; Zhang N.F.; *An Approach to Combining Results from Multiple Methods Motivated by the ISO GUM*; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 105, pp. 571–579 (2000).

Certificate Revision History: **17 May 2016** (Fe value in Table 1 temporarily removed while being revised; editorial changes); **16 July 2012** (Extension of certification period; editorial changes); **07 January 2004** (This revision reflects a corrected Cu reference value in Table 2, an updated Hg certified value and uncertainty in Table 1, and editorial revisions.); **03 December 2002** (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the Certificate of Analysis in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program: telephone (301) 975-2200; fax (301) 948-3730; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.