

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σταύρος Σαμαράς (ΑΜ: ch17302)

**ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ ΜΕ
ΑΝΑΛΥΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΝΑΑ) ΚΑΙ
ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (ΑΑΣ)**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μιρτάτ Μπουρουσιάν

Αθήνα - Οκτώβριος 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η υπόψη Πτυχιακή Εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, και στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ως κατακλείδα της 5ετούς φοίτησής μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 2021 – 2022.

Σε πρώτο στάδιο, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον βασικό επιβλέποντα της πτυχιακής μου εργασίας, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κύριο Μιρτάτ Μπουρουσιάν, για την ανάθεση του θέματος αυτού σε μένα, καθώς και της ευκαιρίας που μου έδωσε να εντρυφήσω πάνω στον τομέα της πυρηνικής χημείας και της ραδιενέργειας, ενός τομέα σχετικά άγνωστου στην χώρα μας, αλλά που σίγουρα θα μας απασχολήσει έντονα στο μέλλον, λόγω και των τρεχουσών εξελίξεων στον τομέα της ενέργειας, κατά την περίοδο συγγραφής της υπόψη εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, την κυρία Παναγιώτα Ρούνη, Λέκτορα της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, καθώς συνέβαλλε στην υλοποίηση των αναλύσεων με Νετρονική Ενεργοποίηση στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ.

Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την συνεισφορά της Δρ. Jelica Novakovic, ΕΔΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών, η οποία προσέφερε πολύτιμη βοήθεια στο πειραματικό σκέλος που αφορούσε τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης στερεών δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου Λουίζα Παυλέλλη, τον συμφοιτητή μου Ηλία Βάσσο, καθώς και τον συμμαθητή μου από την Στρατιωτική Σχολή Ευελπίδων, Λοχαγό (ΕΜ) Διονύσιο Τσίπηρα, απόφοιτο της Σχολής Χημικών Μηχανικών, καθώς στάθηκαν αρωγοί μου καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο, αλλά και πολύτιμοι βοηθοί μου σε ότι χρειάστηκα κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Πηγές Μόλυνσης με Βαρέα Μέταλλα.....	16
1.3 Μηχανισμοί Τοξικότητας Βαρέων Μετάλλων	22
1.3.1 Αρσενικό (As)	24
1.3.2 Κάδμιο (Cd).....	27
1.3.3 Χρώμιο (Cr).....	28
1.3.4 Μόλυβδος (Pb)	30
1.3.5 Υδράργυρος (Hg)	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ γ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	40
2.1 Εισαγωγή.....	40
2.2 Πυρηνικές Αντιδράσεις.....	40
2.3 Πηγές Νετρονίων.....	43
2.4 Λειτουργία – Αρχές Μεθόδου ΝΑΑ	45
2.5 Λειτουργία – Αρχές γ – φασματοσκοπίας.....	48
2.6 Φυσική Ραδιενέργεια – Ακτινοβολία Υποβάθρου (Background Radiation).....	54
2.7 Βαθμονόμηση με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς.....	55
2.8 Διάταξη Νετρονικής Ενεργοποίησης Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας ΕΜΠ.....	59
2.9 Διάταξη γ – φασματοσκοπικής Ανάλυσης Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας ΕΜΠ.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	67
3.1 Εισαγωγή.....	67

3.2	Λειτουργία – Αρχές Μεθόδου AAS	70
3.3	Εφαρμογές Μεθόδου AAS	73
3.4	Διάταξη Μεθόδου AAS στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας.....	74
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	77
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	77
4.1	Εισαγωγή.....	77
4.2	Δείγματα Εδάφους.....	77
4.3	Μέθοδοι ανάλυσης.....	82
4.3.1	Ποσοτικός Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων με NAA	82
4.3.2	Σενάρια Νετρονικής Ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας.....	83
4.3.3	Ποσοτικός Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων με AAS	86
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	90
5.1	Πειραματικά Αποτελέσματα για την NAA	90
5.1.1	Ανάλυση Προτύπου Αναφοράς SOIL7	90
5.1.2	Ανάλυση 1 ^ο Δείγματος (AQ 453).....	93
5.1.3	Ανάλυση 2 ^ο Δείγματος (AQ 485).....	95
5.1.4	Ανάλυση 3 ^ο Δείγματος (AQ 565).....	98
5.2	Πειραματικά Αποτελέσματα για την AAS	101
5.2.1	Σύσταση 1 ^ο Δείγματος.....	101
5.2.2	Σύσταση 2 ^ο Δείγματος.....	101
5.2.3	Σύσταση 3 ^ο Δείγματος.....	102
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	104
6.1	Μαθηματική επεξεργασία αποτελεσμάτων NAA	104
6.2	Στατιστική επεξεργασία μετρήσεων.....	108
6.3	Αποτίμηση διαφοροποίησης τιμών μεταξύ δεδομένων και μεθόδων.....	110
6.4	Σενάρια εξήγησης αποκλίσεων	110

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	111
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	115

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βασικός σκοπός της παρούσης πτυχιακής εργασίας ήταν ο ποσοτικός προσδιορισμός μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε δείγματα εδάφους γνωστής συγκέντρωσης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης (NAA), και τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων συγκρίθηκαν μεταξύ τους, ώστε να διαπιστωθεί ποια μέθοδος είναι η καταλληλότερη για τον προσδιορισμό κάθε στοιχείου. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την λήψη δειγμάτων εδάφους (χώματος) γνωστής σύστασης και την εκ νέου μέτρηση των βαρέων μετάλλων που περιέχονταν σε αυτά, αρχικά με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης (NAA), και εν συνεχεία με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS). Δεν απαιτήθηκε καμία προεργασία των δειγμάτων, καθώς αυτά προήλθαν από εμπορικά διαθέσιμες φιάλες χώματος, ήδη κατεργασμένα και μετρηθέντα ποσοτικά ως προς την σύστασή τους από την εταιρεία που τα διαθέτει.

Η Διπλωματική Εργασία αποτελείται από τα εξής Κεφάλαια:

- Κεφάλαιο 1: Βαρέα Μέταλλα, όπου αναλύονται τα βασικά χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων καθώς και κάποιοι μηχανισμοί τοξικότητάς τους.
- Κεφάλαιο 2: Νετρονική Ενεργοποίηση και γ -φασματοσκοπία, όπου αναλύεται η υπόψη μέθοδος.
- Κεφάλαιο 3: Ατομική Απορρόφηση Στερεών, όπου αναλύεται η υπόψη μέθοδος.
- Κεφάλαιο 4: Πειραματική Μεθοδολογία, όπου αναλύονται τα βήματα και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε μεθοδολογία.
- Κεφάλαιο 5: Πειραματικά Αποτελέσματα, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων.
- Κεφάλαιο 6: Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων, όπου αναλύονται επιμέρους τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

- Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα – Σχολιασμός, όπου αναλύονται τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα τελικά αποτελέσματα.

Από τα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο αυτές τεχνικές μπορούν να δώσουν συμπληρωματικά αποτελέσματα και η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου εξαρτάται από το ποιο στοιχείο σκοπεύεται να προσδιοριστεί ποσοτικά, τον διαθέσιμο χρόνο για τη μέτρηση, τη διαθεσιμότητα του εξοπλισμού, το κόστος, κ.α. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η AAS ως μέθοδος δύναται να αποδώσει ταχύτερα αποτελέσματα, με λιγότερο πολύπλοκη υπολογιστική διαδικασία, αλλά με περισσότερο πολύπλοκη πειραματική διαδικασία.

ABSTRACT

The purpose of the present treatise was the quantitative evaluation of non radioactive trace elements and heavy metals, coming from soil samples of known composition, using Neutron Activation Analysis (NAA), and Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The two methods were compared so as to reach a conclusion on which of them is the most suitable to trace the target elements. The basis on which the experimental part of the paper was founded on, consisted of soil samples of known composition, which were quantitatively characterized as for the content of several heavy metals, at first using the Neutron Activation Analysis (NAA), and afterwards the Atomic Absorption Spectrometry (AAS) for solid samples. No soil sample preparation was conducted, due to the fact that these samples came from trade soil containers, already prepared and quantity traced as it regards their composition, from the company that trades them.

This paper is divided in the following chapters:

- Chapter 1: Heavy Metals, whereas the basic characteristics and some toxicity features are analysed.
- Chapter 2: Neutron Activation and γ – spectrometry, whereas the specific method is analysed.
- Chapter 3: Atomic Absorption of Solid Samples, whereas the specific method is analysed.
- Chapter 4: Experimental Methodology, whereas the steps and the procedures followed are analysed.
- Chapter 5: Experimental Results, whereas the results of the experiments are presented.

- Chapter 6: Experimental Results Processing, whereas the results are further analysed.
- Chapter 7: Conclusions - Commentary, whereas the conclusions drawn by the final results are presented.

Taking into consideration all the findings in this work, we conclude that the applied techniques may function supplementary to one another, and the choice of one of them depends on which element is to be determined, the time frame available for the measurement, the availability of the equipment, the cost etc. The general conclusion drawn is that the AAS method delivers faster results, in a less complicated computational procedure, but with more complicated experimental procedure.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ολοένα και αυξανόμενη ανθρώπινη δραστηριότητα σε όλους τους τομείς, έχει επιφέρει μια σημαντική επιβάρυνση των εδαφών, αναφορικά με διάφορα βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τα υπόλοιπα στοιχεία σε αρκετά χαρακτηριστικά, πλην όμως ένα από τα αρνητικότερα χαρακτηριστικά τους, είναι η μη διάσπασή τους και η επακόλουθη αθροιστική συσσώρρευσή τους στο σημείο που θα αποτεθούν. Για τον λόγο αυτό, είναι επιτακτική ανάγκη η ικανότητα προσδιορισμού τους τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, ιδίως σε εδάφη που παρουσιάζουν μια πιο άμεση εμπλοκή με την ανθρώπινη παρουσία και δραστηριότητα, όπως είναι το γεωργικό έδαφος. Ο κατά το δυνατόν ακριβέστερος προσδιορισμός τους, μπορεί να οδηγήσει και στην ανάληψη των κατάλληλων ενεργειών από πλευράς των υπεύθυνων φορέων, ώστε να απομακρυνθούν τα βαρέα μέταλλα από το έδαφος και να αρθούν οι αρνητικές επιπτώσεις που αυτά έχουν.

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση, όσο και η πολιτεία, διαμέσω των εντεταλμένων οργάνων τους, έχουν προβεί στη σύνταξη και εφαρμογή ενός κανονιστικού νομικού πλαισίου, αναφορικά με τα αποδεκτά όρια συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου στο έδαφος [1], τα οποία πρέπει να τηρούνται και ελέγχονται αυστηρά από τους αρμόδιους φορείς. Η επιστημονική κοινότητα κλήθηκε να συνεισφέρει σε αυτό το έργο, με το να δημιουργήσει διάφορες μεθόδους ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού βαρέων μετάλλων, και να τις θέσει σε εφαρμογή ανάλογα με το ποια μέθοδος είναι καταλληλότερη σε κάθε περίπτωση. Η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης και η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης στερεών δειγμάτων, είναι δύο από αυτές, και η υπόψη εργασία επικεντρώθηκε στη λήψη αποτελεσμάτων από την κάθε μία, για τα ίδια ακριβώς δείγματα, και την μεταξύ τους σύγκριση.

Η νετρονική ενεργοποίηση, η οποία συνοδεύεται από την γ – φασματοσκοπία, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων [2], σε δείγματα κατά βάση στερεάς μορφής, και τα οποία έχουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, όπως δείγματα χώματος, τέφρα από εργοστάσια παραγωγής ρεύματος κλπ. Η συγκεκριμένη μέθοδος βρίσκεται σε χρήση από το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας (ΕΠΤ), της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, και υλοποιείται με την χρήση μιας πηγής νετρονίων $^{241}\text{Am} - \text{Be}$ ενεργότητας 10 Ci, ενός ανιχνευτή Γερμανίου XtCSS, και ενός

ανιχνευτή Γερμανίου XtRa [3] που απαιτείται για την γ – φασματοσκοπία των δειγμάτων μετά την ακτινοβόλησή τους με νετρόνια.

Η ατομική απορρόφηση στερεών δειγμάτων χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων χρώμιο (Cr), χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni), μαγγάνιο (Mn), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και ψευδάργυρο (Zn), και υλοποιείται με την χρήση ενός φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης. Η υπόψη μέθοδος βρίσκεται σε χρήση από την Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

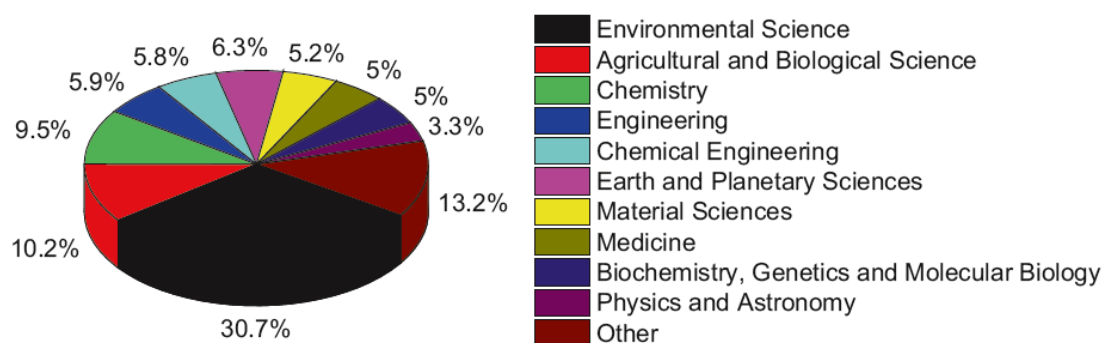
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1 Εισαγωγή

Μέταλλα ονομάζονται τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, τα οποία φέρουν τις εξής ιδιότητες [4]:

- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Έχουν στερεή μορφή (εκτός του Hg)
- Έχουν μεταλλική λάμψη
- Είναι ελατά και όλκιμα
- Σχηματίζουν κατιόντα
- Σχηματίζουν ιοντικές ενώσεις με αμέταλλα
- Ενώνονται μεταξύ τους με μεταλλικό δεσμό, σχηματίζοντας μεταλλικά πλέγματα

Πολλές ερμηνείες έχουν αποδοθεί κατά το παρελθόν, και πολλές προσπάθειες έχουν γίνει, ώστε να οριστεί το τι ακριβώς εννοείται με τον όρο «βαρέα μέταλλα». Διάφοροι επιστήμονες δίνουν τις δικές τους ερμηνείες, κάθε μία από τις οποίες έχει μια λογική βάση. Προς επίρρωσιν αυτού, κατά το 2020, στην πλατφόρμα Scopus, ο όρος «βαρέα μέταλλα», αναζητήθηκε από μια ευρεία γκάμα επιστημονικών πεδίων, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1 που ακολουθεί [5].



Εικόνα 1.1: Το ποσοστό κατά επιστημονικό πεδίο, στο οποίο αναζητήθηκε το 2020 στην πλατφόρμα Scopus ο όρος «βαρέα μέταλλα» (Πηγή: Olivier Pourret, Jean – Claude Bollinger, Andrew Hursthouse, 2021. Heavy metal. A misused term?, Acta Geochim. 40, 466 – 471)

Ο όρος **βαρέα μέταλλα** (BM) έχει διάφορες σημασίες, ανάλογα με το πλαίσιο χρήσης του. Στη μεταλλουργία, το κριτήριο χαρακτηρισμού ενός στοιχείου ως βαρύ μέταλλο, βασίζεται στην πυκνότητα. Παραδοσιακά, τα μεταλλικά χημικά στοιχεία που έχουν πυκνότητα $> 5 \text{ g/cm}^3$ χαρακτηρίζονται ως βαρέα, αλλά η θεωρούμενη ελάχιστη πυκνότητα κυμαίνεται από 3.5 έως 7 g/cm^3 . Στην φυσική, το κριτήριο διάκρισης μπορεί να είναι ο ατομικός αριθμός ή το ατομικό βάρος. Ένας περιεκτικός σύγχρονος φυσικός ορισμός για τα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνει κάθε κατιόν που έχει ατομικό βάρος μεγαλύτερο από 23 (ατομική μάζα του νατρίου). Στη χημεία ή τη βιολογία το κριτήριο συνδέεται με ορισμένη χημική συμπεριφορά. Τα βαρέα μέταλλα ορίζονται συχνά στη βάση της κατά Lewis συμπεριφοράς των ιόντων τους σε υδατικό διάλυμα. Διακρίνονται σύμφωνα με τα σχήμα αυτό:

- **Κλάση Α:** τα ιόντα των μετάλλων αυτών έχουν συνάφεια προς το οξυγόνο (προτιμούν το οξυγόνο ως δότη ηλεκτρονίων). Περιλαμβάνονται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, το αλουμίνιο, τα μέταλλα της ομάδας 3, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες.
- **Κλάση Β:** τα ιόντα μετάλλων αυτών έχουν συνάφεια προς το άζωτο ή το θείο (ως δότες ηλεκτρονίων). Περιλαμβάνονται κυρίως τα βαρύτερα μεταβατικά μέταλλα και τα μετα-μεταβατικά μέταλλα (του τομέα p).
- Μέταλλα με **αμφοτερική** συμπεριφορά που εμπίπτουν στη κλάση Α ή Β ανάλογα με τις συνθήκες. Περιλαμβάνουν τα ελαφρύτερα μεταβατικά και μετα-μεταβατικά μέταλλα (συν το αρσενικό και το αντιμόνιο)

Ακολουθώντας την πιο κοινή διαδρομή, ως βαρέα μέταλλα, μπορούν να χαρακτηριστούν όλα τα μέταλλα που έχουν υψηλή πυκνότητα, μεγάλο ατομικό βάρος και μεγάλους ατομικούς αριθμούς [6]. Πιο συγκεκριμένα, στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα μέταλλα των οποίων η πυκνότητα υπερβαίνει τα 5 g/cm^3 [7]. Στα βαρέα μέταλλα μπορούν να ανήκουν και μεταλλοειδή όπως το Αρσενικό (As), το Σελήνιο (Se) και το Στρόντιο (Sr) [6], εξαιτίας της τοξικότητας που προκαλούν. Μια ικανοποιητική οπτικοποίηση των στοιχείων που θεωρούνται βαρέα μέταλλα, δίνεται στην ακόλουθη εικόνα του περιοδικού πίνακα [5].

Εικόνα 1.2: Ο περιοδικός πίνακας με τονισμένα τα στοιχεία που θεωρούνται βαρέα μέταλλα (Πηγή: Olivier Pourret, Jean – Claude Bollinger, Andrew Hursthouse, 2021.

Heavy metal. A misused term?, Acta Geochim. 40, 466 – 471)

Τα συνηθέστερα βαρέα μέταλλα από αυτά της ανωτέρω εικόνας, καθώς και κάποια βασικά χαρακτηριστικά τους, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα [7]:

Πίνακας 1.1: Τα συνηθέστερα βαρέα μέταλλα

A/A	ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm ³)	ΜΟΡΦΗ
1	Αρσενικό (As)	5,72	Στερεό
2	Άργυρος (Ag)	10,49	Στερεό
3	Κασσίτερος (Sn)	7,29	Στερεό
4	Κάδμιο (Cd)	8,64	Στερεό
5	Κοβάλτιο (Co)	8,9	Στερεό
6	Χρόμιο (Cr)	7,19	Στερεό
7	Χαλκός (Cu)	8,92	Στερεό
8	Ψευδάργυρος (Zn)	7,13	Στερεό
9	Μαγγάνιο (Mn)	7,21	Στερεό
10	Σίδηρος (Fe)	7,87	Στερεό
11	Μολυβδένιο (Mo)	10,22	Στερεό
12	Νικέλιο (Ni)	8,9	Στερεό
13	Σελήνιο (Se)	4,79	Στερεό

14	Αντιμόνιο (Sb)	6,69	Στερεό
15	Θάλιο (Tl)	11,85	Στερεό
16	Βανάδιο (V)	6,11	Στερεό
17	Στρόντιο (Sr)	2,54	Στερεό
18	Υδράργυρος (Hg)	13,55	Υγρό
19	Μόλυβδος (Pb)	11,34	Στερεό
20	Γερμάνιο (Ge)	5,32	Στερεό

1.2 Πηγές Μόλυνσης με Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν στο έδαφος από την φύση, σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, γεγονός που τα καθιστά σχετικά ακίνδυνα. Η συνεχόμενη ανθρώπινη δραστηριότητα όμως, έχει προκαλέσει την ταχεία συγκέντρωση μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων στο έδαφος, ιδίως σε περιοχές που εντοπίζεται έντονη ανθρώπινη δραστηριοποίηση, όπως τα αστικά εδάφη, λατομεία, εργοστασιακοί χώροι και γεωργικές καλλιέργειες. Τα βαρέα μέταλλα αρχίζουν να θεωρούνται επιμολυντές, καθώς οι ρυθμοί παραγωγής τους από τον άνθρωπο, είναι πολύ μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους της φύσης, οι συγκεντρώσεις τους σε διάφορα απορρίματα είναι σημαντικά μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές που μπορεί να απορροφήσει το έδαφος, και τέλος μπορούν εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας, να μεταφέρονται από το ένα σημείο στο άλλο, επιβαρύνοντας έτσι, έτι περισσότερο ένα ήδη επιβαρυνόμενο σημείο εδάφους [8]. Όλος αυτός ο κύκλος, καθιστά τα βαρέα μέταλλα βιοδιαθέσιμα, γεγονός που σημαίνει ότι είναι πιο άμεσα διαθέσιμα και σε μεγαλύτερες ποσότητες ώστε να εντοπίζονται όλο και περισσότερο στα τρόφιμα, στο νερό κλπ, προκαλώντας έτσι διάφορα προβλήματα, που θα εξεταστούν σε επόμενο υποκεφάλαιο της παρούσας εργασίας.

Η προέλευση και εμφάνιση των βαρέων μετάλλων, έχει κάποιες βασικές πηγές, οι οποίες είναι οι εξής [8]:

i. Λιπάσματα:

Η γεωργική δραστηριότητα ιστορικά, ήταν μία από τις πρώτες ανθρώπινες επεμβάσεις, ώστε να αυξηθεί η παραγωγή των καλλιεργειών ή να αντιμετωπιστεί η έλλειψη

βασικών στοιχείων που απαιτούνται σε ένα έδαφος, ώστε αυτό να καταστεί γόνιμο. Τέτοια βασικά στοιχεία, είναι τα Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, και Zn, τα οποία εκτός από τα βασικά ιχνοστοιχεία N, P, K, S, Ca, και Mg, είναι σημαντικά για την υγιή ανάπτυξη μιας καλλιέργειας. Για τον λόγο αυτό, αναπτύχθηκε η βιομηχανία λιπασμάτων, η οποία επιτρέπει στον άνθρωπο, την εξωγενή τοποθέτηση αυτών των στοιχείων στο έδαφος. Πλην όμως η χρόνια χρήση τους, και σε μερικές περιπτώσεις η υπερβολική χρήση τους προς επίτευξη όλο και μεγαλύτερης παραγωγής, έχει οδηγήσει σε σημαντική επιβάρυνση των εδαφών, από τα παραπάνω στοιχεία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα καλλιέργειας η οποία απαιτεί μεγάλες ποσότητες Cu και Mn για την ανάπτυξή της, είναι τα δημητριακά (σιτηρά και κριθάρι).



Εικόνα 1.3: Γεωργικό λίπασμα (Πηγή: <https://www.lawnbuddies.com/blog/when-should-water-lawn-after-fertilizing-how-long>)

ii. Φυτοφάρμακα

Η χρήση φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες, έχει ως σκοπό την καταπολέμηση διαφόρων μικροοργανισμών και μικροβίων, τα οποία τις πλήττουν και οδηγούν είτε σε μειωμένη παραγωγή, είτε και στην ολοκληρωτική καταστροφή αυτών. Χαρακτηριστικά στοιχεία τα οποία εντοπίζονται σε συνήθη φυτοφάρμακα, είναι τα Cu, Hg, Mn, Pb, και Zn. Επιπροσθέτως, και το As έχει χρησιμοποιηθεί σε φυτοφάρμακα, για την καταπολέμηση διάφορων παρασιτικών εντόμων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα έντονης χρήσης τέτοιων φυτοφαρμάκων, εντοπίστηκε στην καλλιέργεια μπανάνας, στη Νέα Ζηλανδία [8]. Η συνεχόμενη χρήση φυτοφαρμάκων, έχει οδηγήσει στην επιβάρυνση του εδάφους με τέτοια βαρέα μέταλλα, σε ποσότητες που

υπερβαίνουν την φυσική ύπαρξή τους στο έδαφος. Το πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση, εντείνεται όταν χρειαστεί να γίνει αλλαγή χρήσης του εδάφους, είτε για καλλιέργεια άλλου είδους, είτε για τελείως διαφορετική χρήση.



Εικόνα 1.4: Διάφορα γνωστά φυτοφάρμακα (Πηγή: <https://ipen.org/project-reports/monitoring-advertisements-and-distribution-restricted-pesticide-indonesia>)

iii. Διάφορα Βιοστερεά και Άλλα Απόβλητα

Με τον όρο «βιοστερεά», εννοούνται όλα τα επεξεργασμένα οργανικά απόβλητα που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια εδαφών, όπως είναι το compost και η επεξεργασμένη ιλύς από μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Τα συγκεκριμένα απόβλητα, περιέχουν κατά βάση τα στοιχεία As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Mo, Zn, Tl και Sb, γεγονός που οδηγεί στην επανεπιστροφή τους στο έδαφος και την επακόλουθη συσσώρευσή τους σε αυτό. Πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα έντονης χρήσης τέτοιων επεξεργασμένων αποβλήτων σε καλλιέργειες, είναι η Ευρώπη, στην οποία ένα περίπου 30 % αυτών διατίθεται στην καλλιέργεια, ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες, περίπου 5,6 εκατομμύρια τόνοι επεξεργασμένων αποβλήτων ετησίως, βρίσκουν αντίστοιχη χρήση [9]. Επιπλέον των παραπάνω, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, και όλες οι ποσότητες βαρέων μετάλλων που ρίπτονται στο περιβάλλον, υπό μορφή διαφόρων αποβλήτων όπως είναι οι παλιές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, σκελετοί οχημάτων και πλοίων που αφήνονται να διαβρωθούν σε διάφορα σημεία, καθώς και κάθε αντικείμενο που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο και με το πέρασ χρήσης του, ρίπτεται ως απόρριμα στο περιβάλλον. Πολύ χαρακτηριστικά

παραδείγματα αυτής της κατηγορίας πηγής μόλυνσης από βαρέα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν οι διάφοροι σκελετοί πλοίων που αφήνονται στη θάλασσα να διαβρώνονται και να αποσθρώνονται, μέχρι κάποια στιγμή να οδηγηθούν σε κάποιο διαλυτήριο και να ανακυκλωθούν τα διάφορα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθούν και οι διάφορες ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, laptop, παλιοί θερμοσίφωνες κλπ), οι οποίες μετά το πέρας λειτουργίας τους δεν ανακυκλώνονται αλλά ρίπτονται στο περιβάλλον ως κοινά απορρίματα.



Εικόνα 1.5: Κουφάρι του πλοίου «Δημήτριος», ανοιχτά του Γυθείου Λακωνίας
(Πηγή: <https://www.mixanitouxronou.gr>)



Εικόνα 1.6: Απόβλητα ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών συσκευών σε κάποια χωματερή
(Πηγή: <https://www.ewaste.com.au/ewaste-articles/disposing-of-electrical-goods/>)

iv. Εξόρυξη Μετάλλων και Βιομηχανικά Απόβλητα

Η εξόρυξη και η επεξεργασία μετάλλων, χρήσιμων για τον άνθρωπο, ή πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός, έχει οδηγήσει σε βαριά επιμόλυνση του περιβάλλοντος με διάφορα βαρέα μέταλλα, λόγω της διαδικασίας εξόρυξης και επεξεργασίας, η οποία απαιτεί την χρήση διαφόρων χημικών ουσιών που κατά βάση περιέχουν Pb, Cr, και As, πέρα από την εξόρυξη των ίδιων των μετάλλων αυτών καθ' εαυτών. Το πρόβλημα εδράζεται στο γεγονός ότι, τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούνται σε διάφορες οργανικές μορφές, κάτι που τα καθιστά εξαιρετικά δύσκολο να διασπαστούν, επιφέροντας έτσι πρόσθετα προβλήματα στην περαιτέρω απορρόφησή τους από τα εδάφη.

Το ίδιο πρόβλημα παρουσιάζεται και στα διάφορα απόβλητα βιομηχανιών, όπως είναι για παράδειγμα η επεξεργασία Al, τα οποία περιέχουν διάφορα βαρέα μέταλλα που απαιτούνται για την επεξεργασία και παραγωγή ενός εκάστου βιομηχανικού είδους. Πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα, που δημιούργησε έντονη περιβαλλοντική επιβάρυνση και στη χώρα μας κατά το παρελθόν, και ήρθε στο φως της δημοσιότητας μετά από επίμονες προσπάθειες των κατοίκων και διαφόρων φορέων, οδηγώντας κατ' αυτόν τον τρόπο την πολιτεία στην αυστηρή λήψη μέτρων και συνεχή επίβλεψη προς τήρησή τους, είναι η επιβάρυνση του Ασωπού ποταμού στο νομό Βοιωτίας, με εξασθενές Cr, ένα πολύ τοξικό στοιχείο που παράγεται ως παραπροϊόν κατά την κατεργασία αλουμινίου [10]. Οι συνέπειες αυτής της χρόνιας επιβάρυνσης των εδαφών πέριξ του Ασωπού ποταμού, δυστυχώς θα χρειαστούν πολλά χρόνια ώστε να εξομαλυνθούν.



Εικόνα 1.7: Οι εγκαταστάσεις εξόρυξης και επεξεργασίας βωξίτη στη Λάρυμνα Φθιώτιδος (Πηγή: https://www.oryktosploutos.net/2010/10/blog-post_2346/)



Εικόνα 1.8: Ο Ασωπός ποταμός στα Οινόφυτα Βοιωτίας (Πηγή: <https://asopossos.wordpress.com/2008/11/12/%CE%B4%CF%85%CF%8C-%CE%B3%CE%B5%CF%86%CF%8D%CF%81%CE%B9%CE%B1-%CE%AD%CE%BD%CE%B1-%CF%80%CE%BF%CF%84%CE%AC%CE%BC%CE%B9-%CE%BA%CE%B9-%CE%AD%CE%BD%CE%B1-%CE%AD%CE%B3%CE%BA%CE%BB%CE%B7%CE%BC%CE%B1/>)

ν. Αέριοι Ρύποι

Στις αέριες πηγές μόλυνσης με βαρέα μέταλλα, περιλαμβάνονται οι αέριες εκπομπές βιομηχανιών, τα παραπροϊόντα της καύσης ορυκτών μετάλλων, οι καπνοί από φλεγόμενα κτήρια ή αντικείμενα, και η λεπτόκοκκη σκόνη από σωρούς ή από αποθηκευτικούς χώρους μετάλλων. Μέταλλα όπως τα As, Cd, και Pb, μπορούν να βρεθούν και σε αέρια μορφή λόγω πτητικότητας, και να σχηματίσουν οξειδία. Το πρόβλημα στην περίπτωση αυτή, εδράζεται στο γεγονός ότι οι αέριοι ρύποι μπορούν να μεταφερθούν σε σημαντικά μεγάλες αποστάσεις από την πηγή της ρύπανσης, επιβαρύνοντας έτσι, πολλαπλάσιες περιοχές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της επίπτωσης, είναι η καύση ορυκτών καυσίμων για κίνηση και θέρμανση, με τα παραπροϊόντα της καύσης τους να εντοπίζονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο χρήσης τους.

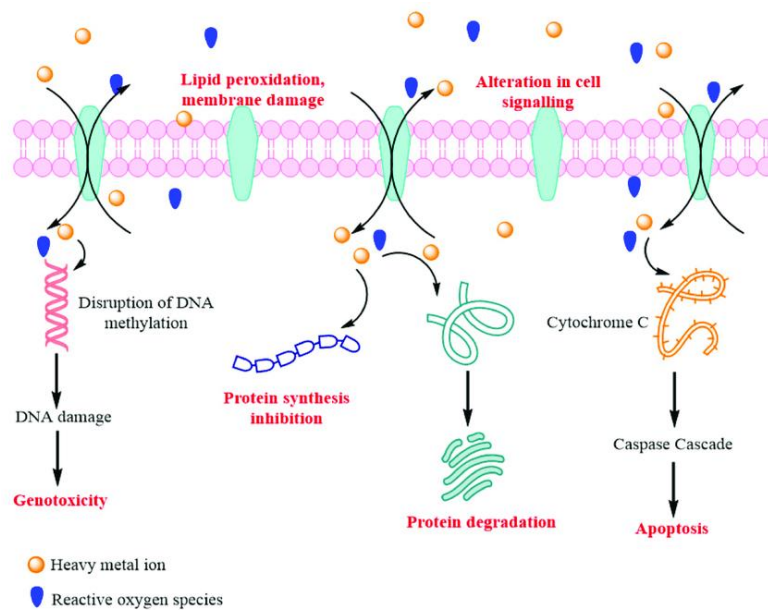


Εικόνα 1.9: Λιγνιτική μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού στην Πτολεμαΐδα Κοζάνης (Πηγή: <https://www.protothema.gr/economy/article/1196077/parateinodai-os-kai-to-2025-oi-ores-leitourgias-ton-lignitikon-monadon-ti-apada-i-dei/>)

1.3 Μηχανισμοί Τοξικότητας Βαρέων Μετάλλων

Η παρουσία βαρέων μετάλλων σε επίπεδα ιχνοστοιχείων, είναι σημαντική για την λειτουργία των έμβιων συστημάτων, καθώς χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιοχημικές και φυσικές διεργασίες του οργανισμού. Μόλαταύτα, οσον αφορά τα βιολογικά

συστήματα (έμβια όντα, φυτά), τα βαρέα μέταλλα σε ποσότητες μεγαλύτερες από το επίπεδο ιχνοστοιχείων, επηρεάζουν κυτταρικούς μηχανισμούς και συστατικά, όπως τις κυτταρικές μεμβράνες, τα μιτοχόνδρια, τα λυσοσώματα, το ενδοπλασματικό δίκτυο, τον πυρήνα, καθώς και κάποια ένζυμα τα οποία εμπλέκονται στον μεταβολισμό, την επιδιόρθωση βλάβων κλπ [6]. Έχει μελετηθεί ότι, τα μεταλλικά ιόντα αντιδρούν με διάφορα κυτταρικά συστατικά όπως το DNA και διάφορες πρωτεΐνες, προκαλώντας κατ' αυτόν τον τρόπο διάφορες βλάβες στο γενετικό υλικό, με αποτέλεσμα αυτές οι αλλαγές να επιφέρουν με τη σειρά τους περιστατικά καρκινογένεσεων, αποπτώσεως και αλλαγών στους κύκλους αντιγραφής του DNA, μεταφέροντας έτσι την βλάβη από τις αρχικές αλυσίδες στους κλώνους που δημιουργούνται [11]. Επιπλέον, έχει εντοπιστεί συσχέτιση μεταξύ ελευθέρων ριζών και οξειδωτικού στρες, και την τοξικότητα και καρκινογένεση κάποιων μετάλλων όπως αρσενικό, κάδμιο, υδράργυρο, χρώμιο και μόλυβδο. Ο ακριβής μηχανισμός τοξικότητας και καρκινογένεσης για κάθε μέταλλο ξεχωριστά, περιλαμβάνει ένα κύκλωμα παραμέτρων, οι οποίοι είτε δεν είναι απόλυτα γνωστοί την παρούσα χρονική στιγμή, στην επιστημονική κοινότητα, είτε εκφεύγουν κατά πολύ του πεδίου που ερευνάται από την παρούσα εργασία, και δεν κρίνεται σκόπιμο να αναλυθούν διεξοδικά. Λόγω του βαθμού τοξικότητας, και της ήδη κατάταξής τους από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (U. S. Environmental Protection Agency – EPA) ως «γνωστά» ή «πιθανά» καρκινογόνα, θα γίνει μια αναφορά στους μηχανισμούς τοξικότητας των μετάλλων As, Cd, Cr, Pb και Hg έτσι ώστε να σχηματιστεί μια γενική εικόνα του λόγου για τον οποίο τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται επιβλαβή για την υγεία των έμβιων οργανισμών.



Εικόνα 1.10: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό (Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-heavy-metal-toxicity-at-the-cellular-level_fig4_347818546)

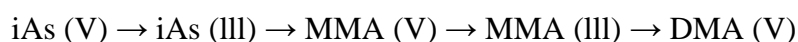
1.3.1 Αρσενικό (As)

Το αρσενικό θεωρείται ως ένα από τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα, παρά το γεγονός ότι κατατάσσεται ως μεταλλοειδές, καθώς βρίσκεται σε μια ευρεία γκάμα μορφών όπως είναι τα οξείδια, τα σουλφίδια, τα άλατα σιδήρου, ασβεστίου κλπ. Η πρόσληψή του από τον άνθρωπο μπορεί να γίνει είτε μέσω της πόσης νερού το οποίο έχει μεγάλο φορτίο αρσενικού από αποπλύματα φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, είτε μέσω της τροφής η οποία έχει μεγάλες συγκεντρώσεις αρσενικού, για τους ίδιους λόγους. Βασική λειτουργία του αρσενικού στον οργανισμό, είναι η αντίδρασή του με ένζυμα των κυττάρων και η δημιουργία βλαβών στα κύτταρα.



Εικόνα 1.11: Το αρσενικό σε στερεή μορφή (Πηγή: <https://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic>)

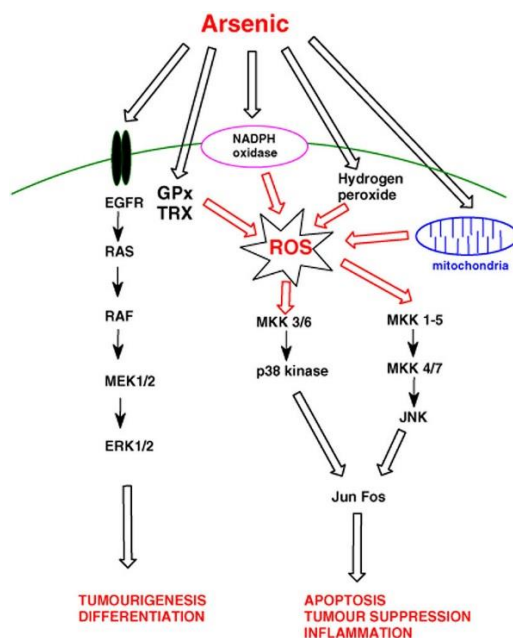
Πιο συγκεκριμένα, διάφορες επιβλαβείς ανόργανες χημικές ουσίες που περιέχουν αρσενικό, μεθυλιώνονται και αποδίδουν μονομεθυλαρσενικό οξύ (monomethylarsonic acid – MMA) και διμεθυλαρσενικό οξύ (dimethylarsinic acid – DMA), σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η ανάλυση των τοξικών επιπτώσεων του αρσενικού θεωρείται πολύπλοκη, καθώς αυτές εξαρτώνται από το καθεστώς οξειδωσης του στοιχείου, την διαλυτότητά του, την δόση στην οποία εκτίθεται ένας οργανισμός, τη συχνότητα έκθεσης, το χρονικό διάστημα στο οποίο εκτίθεται ένας οργανισμός στο αρσενικό, καθώς και διάφοροι βιολογικοί παράγοντες του οργανισμού όπως το φύλο, η ηλικία κλπ [12]. Το βέβαιο είναι ότι, οι περισσότερες βλάβες που προκαλούνται στον οργανισμό, προέρχονται από έκθεση αυτού σε ανόργανο αρσενικό. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι το τρισθενές ανόργανο αρσενικό, είναι 2 έως 10 φορές τοξικότερο, απ' ό τι είναι το πεντασθενές αρσενικό [13]. Η σύνδεση του τρισθενούς αρσενικού πάνω σε σουλφυδρυλικές ομάδες των πρωτεϊνών, μπορεί να οδηγήσει στην καταστολή έκφρασης μέχρι και 200 ενζύμων στον οργανισμό. Ο λόγος που γίνεται αυτό, έχει να κάνει με την αντικατάσταση του φωσφόρου από το αρσενικό, στις διάφορες πρωτεΐνες, γεγονός που εξηγεί και την διαφορετική επίδραση του αρσενικού από τον έναν οργανισμό στον άλλο.

Ένας βασικός μηχανισμός τοξικής λειτουργίας του αρσενικού στον οργανισμό, είναι η ικανότητά του να καταλαμβάνει θέσεις σε διάφορα μιτοχονδριακά ένζυμα, εμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο την οξειδωτική φωσφορλίωση, καθώς όπως αναφέρθηκε ήδη, μπορεί να αντικαταστήσει τον φώσφορο που υπάρχει στις σουλφυδρυλικές ομάδες των πρωτεϊνών και των ενζύμων, όπως είναι οι διυδρογονάσες και οι θειολάσες, προκαλώντας έτσι οξείδωση του πυρουβικού οξέος και β – οξείδωση των λιπαρών οξέων [14], εμποδίζοντας κατ' αυτό τον τρόπο, την έκφραση διάφορων μεταβολικών μονοπατιών.

Αν και έχουν γίνει πολλές μελέτες που αφορούν την καρκινογένεση που προκαλείται από την έκθεση σε αρσενικό, ακόμα δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία που να μπορούν με βεβαιότητα να δώσουν ένα γενικό consensus από την επιστημονική κοινότητα. In vitro έχει παρατηρηθεί ότι το αρσενικό εκφράζει την υπομεθυλίωση του DNA, την υπερέκφραση των κινασών Erk1 και AP – 1, καθώς και την έκφραση των γονιδίων c – fos και c – jun, που ενδεχομένως να προκαλούν καρκινογένεση [15]. Ωστόσο in vivo, ακόμα δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία που να αποδεικνύουν τις παραπάνω υποθέσεις, γι αυτό το αρσενικό χαρακτηρίζεται ως «πιθανά καρκινογόνο» και όχι ως «καρκινογόνο».



Εικόνα 1.12: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας του αρσενικού (Πηγή: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jat.1649>)

1.3.2 Κάδμιο (Cd)

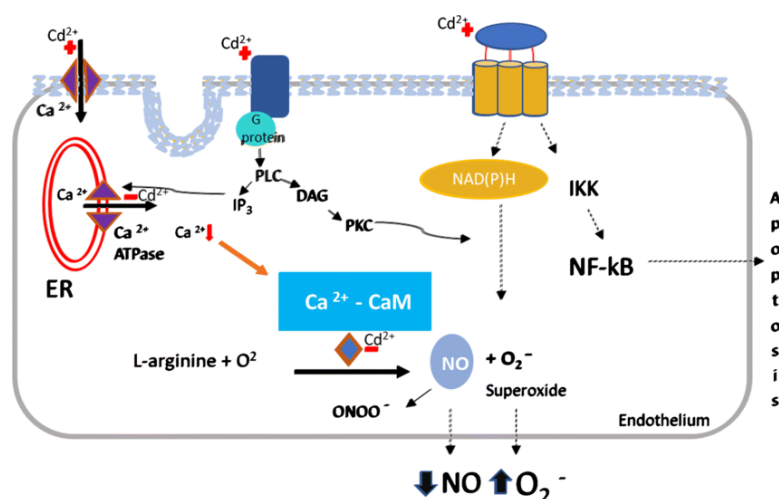
Το κάδμιο είναι ένα αρκετά κοινό βαρύ μέταλλο, το οποίο εντοπίζεται σε όλη σχεδόν την επιφάνεια της Γης, σε συνήθεις συγκεντρώσεις όχι μεγαλύτερες από 0,1 mg/kg. Η χρήση του είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία, τόσο στην κατασκευή συσσωρευτών (μπαταρίες), όσο και στην παραγωγή διαφόρων μεταλλικών προϊόντων. Η συνήθης πρόσληψη καδμίου από έναν οργανισμό, εντοπίζεται τόσο στην τροφή που καταναλώνεται, όσο και στην εισπνοή καπνού τσιγάρων ή εισπνοή αέρα που περιέχει κόκκους καδμίου, όπως είναι για παράδειγμα διάφοροι βιομηχανικοί χώροι στους οποίους χρησιμοποιείται κάδμιο. Η δράση του είναι έντονα ερεθιστική για το αναπνευστικό και γαστροίσοφαγικό σύστημα του οργανισμού. Η άμεση κατάποση μεγάλης ποσότητας καδμίου, δύναται να προκαλέσει πόνο, αίσθηση καψίματος, ζαλάδα, έμεση, κράμπες, απώλεια αισθήσεων και σπασμούς, εντός 15 με 30 λεπτά από την κατάποσή του [16]. Χρόνια έκθεση σε κάδμιο, μπορεί να προκαλέσει μειωμένα επίπεδα νορεπινεφρίνης, σεροτονίνης και ακετυλοχολίνης [17]. Η καρκινογόνος δράση του καδμίου, εντοπίζεται στο γεγονός ότι δύναται να προκαλέσει αδενοκαρκινώματα στο πνευμονικό σύστημα.



Εικόνα 1.13: Το κάδμιο σε στερεή μορφή (Πηγή: <https://www.shutterstock.com/el/search/cadmium>)

Οι ακριβείς μηχανισμοί πρόκλησης καρκινογενέσεων εξ' αιτίας του καδμίου, είναι ακόμα σε επίπεδο μελέτης, ωστόσο πιθανολογείται ότι η δράση του εντοπίζεται στην καταστροφή ενός κυττάρου μέσω της καταστροφής των αλυσίδων του γενετικού υλικού, και την διακοπή σύνθεσης νουκλεϊκών οξέων και πρωτεϊνών. In vitro έχει παρατηρηθεί ότι το κάδμιο εκφράζει διάφορες κυτοτοξίνες σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 10 mM, και καταστρέφει το γενετικό υλικό, μέσω ελευθέρων ριζών [18]. In vivo, έχει παρατηρηθεί ότι το κάδμιο εκφράζει διάφορα καταβολικά μονοπάτια, κυρίως με

την παραγωγή διαφόρων πολυφωσφατασών, αυξάνοντας έτσι τα επίπεδα ασβεστίου εντός του κυττάρου, εμποδίζοντας το ασβέστιο να εξέλθει από αυτό μέσω των διαφόρων καναλιών του [19]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης των 1 έως 100 μM , το κάδμιο προσδένεται πάνω σε πρωτεΐνες, εμποδίζει την επιδιόρθωση του DNA, ενεργοποιεί τον εκφυλισμό των πρωτεϊνών, και προκαλεί την έκφραση γονιδίων για παραγωγή ενζύμων όπως οι μεταλλοθειονίνες, οξυγονάσες, τρανσφεράσες και DNA πολυμεράσες [20]. Εξ' αιτίας της πολλαπλής σύνδεσης περιστατικών καρκινογένεσης σε προστάτη, συκώτι, αναπνευστικό σύστημα, ήπαρ και στομάχι, με την έκθεση σε κάδμιο, το συγκεκριμένο βαρύ μέταλλο χαρακτηρίζεται ως «καρκινογόνο», γεγονός που εντείνει τη σημασία εντοπισμού και μέτρησής του, ώστε να αποφευχθεί η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη έκθεση σε αυτό.

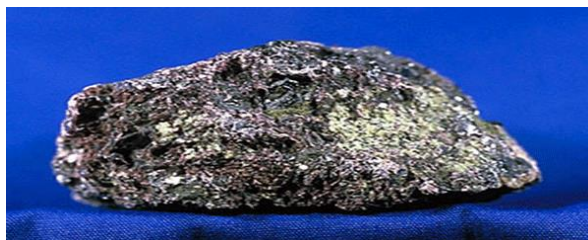


Εικόνα 1.14: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας του καδμίου (Πηγή: https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-cadmium-toxicity-Stimulatory-and-inhibitory-effects-of-cadmium_fig2_350322246)

1.3.3 Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι ένα αρκετά σύνηθες στοιχείο στην επιφάνεια της Γης, το οποίο εντοπίζεται σε διαφορετικά επίπεδα οξειδωσης, από δισθενές έως εξαθενές. Η πιο σταθερή κατάστασή του σε χημικές ενώσεις και διάφορα ορυκτά, εντοπίζεται στη μορφή του τρισθενούς χρωμίου, ενώ η δεύτερη σταθερότερη μορφή του, είναι το εξαθενές χρώμιο [21]. Το χρώμιο μπορεί να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, μέσω όλων των πιθανών διόδων ήτοι την τροφή, το νερό και τον αέρα. Το

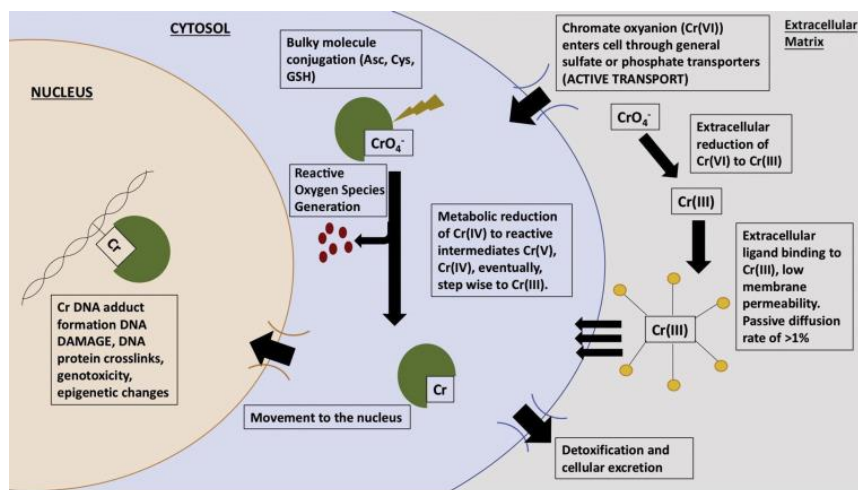
συγκεκριμένο βαρύ μέταλλο, εντοπίζεται σε σημαντικές ποσότητες συνήθως γύρω από περιοχές με μεγάλη βιομηχανική δραστηριότητα, όπως τις βιομηχανίες κατασκευής μετάλλων ή τα ορυχεία εξόρυξης μεταλλευμάτων, στα οποία και χρησιμοποιείται για διάφορες λειτουργίες. Η απόρριψη του στο περιβάλλον, γίνεται κυρίως με τη μορφή του εξασθενούς, το οποίο είναι τοξικό και χαρακτηρισμένο ως «καρκινογόνο». Έντονη έκθεση του οργανισμού σε εξασθενές χρώμιο, δύναται να προκαλέσει τοξικότητα σε πολλά όργανα του σώματος, βλάβη στο ρηνικό σύστημα, αλλεργίες, άσθμα και καρκινογενέσεις.



Εικόνα 1.15: Το ορυκτό χρωμίτης από το οποίο εξάγεται το χρώμιο (Πηγή: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%89%CE%BC%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>)

Η τοξικότητα του χρωμίου εξαρτάται κυρίως – όπως αναφέρθηκε ήδη – από την κατάσταση οξειδωσης στην οποία βρίσκεται το στοιχείο, καθώς και την διαλυτότητά του. Ενώσεις με εξασθενές χρώμιο είναι πολύ οξειδωτικές, και μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμούς και διάβρωση [22]. Αν και ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο το χρώμιο προκαλεί τις τοξικές του δράσεις, δεν είναι πλήρως γνωστός, θεωρείται ότι η τοξικότητά του σχετίζεται με την ευκολία που έχει το εξασθενές χρώμιο να περνάει τις κυτταρικές μεμβράνες και να ανάγει την έκφραση διάφορων ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο εισέρχεται σε διάφορα είδη κυττάρων, όπου ανάγεται από υπεροξείδιο το οξυγόνου (H_2O_2), γλουταθειόνη (GSH), διάφορες αναγωγάσες και ασκορβικό οξύ, έτσι ώστε να παραχθούν διάφορα δραστικά ενδιάμεσα όπως πεντασθενές και τετρασθενές χρώμιο, υδροξυλικές ρίζες, και τέλος τρισθενές χρώμιο, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με το γενετικό υλικό, με τις πρωτεΐνες του κυττάρου και τα μεμβρανικά λιπίδια, καταστρέφοντας την δομή τους, και διακόπτοντας έτσι την ομαλή λειτουργία τους [23]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η έκθεση σε

εξασθενές χρώμιο, οδηγεί σε διάφορες βλάβες του DNA, όπως χρωμοσωμικές ανωμαλίες, κατάτμηση του γενετικού υλικού, σπασίματα του γενετικού υλικού και εμφάνιση οξειδωτικού στρες, ενώ επιπλέον παρατηρήθηκε *in vitro*, και συσχέτιση του εξασθενούς χρωμίου με την εμφάνιση βιοχημικών, γενετοξικών και ιστοπαθολογικών επιπτώσεων σε ήπαρ και νεφρά [24], [25]. Να σημειωθεί ότι σημαντικός παράγοντας για το επίπεδο τοξικότητας που μπορεί να προκληθεί από το χρώμιο, είναι και το μέγεθος των κόκκων του όταν αυτό βρίσκεται σε φάση εναιωρήματος (αεροζόλ). Η πρόκληση καρκινογένεσεων ωστόσο, εξ' αιτίας του εξασθενούς χρωμίου, έχει επιβεβαιωθεί και μελετάται έτι περισσότερο για την καλύτερη και αναλυτικότερη αντίληψη των μηχανισμών που ακολουθούνται μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.



Εικόνα 1.16: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας του χρωμίου (Πηγή: <https://europepmc.org/article/pmc/pmc6737927>)

1.3.4 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένα φυσικό στοιχείο που βρίσκεται σε σχετικά μικρές ποσότητες πάνω στη Γη. Παρά την φυσική του ύπαρξη, η ανθρωπογενής δραστηριότητα, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη μεταλλευμάτων, και η βιομηχανική δραστηριότητα, έχει οδηγήσει σε αύξηση των ποσοτήτων μολύβδου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Βασικότερη χρήση του μολύβδου είναι στα πυρομαχικά, σε μπαταρίες, σε διάφορα μεταλλικά υλικά όπως αυτά που χρησιμοποιούνται για προστασία από τις ακτίνες – X κλπ.



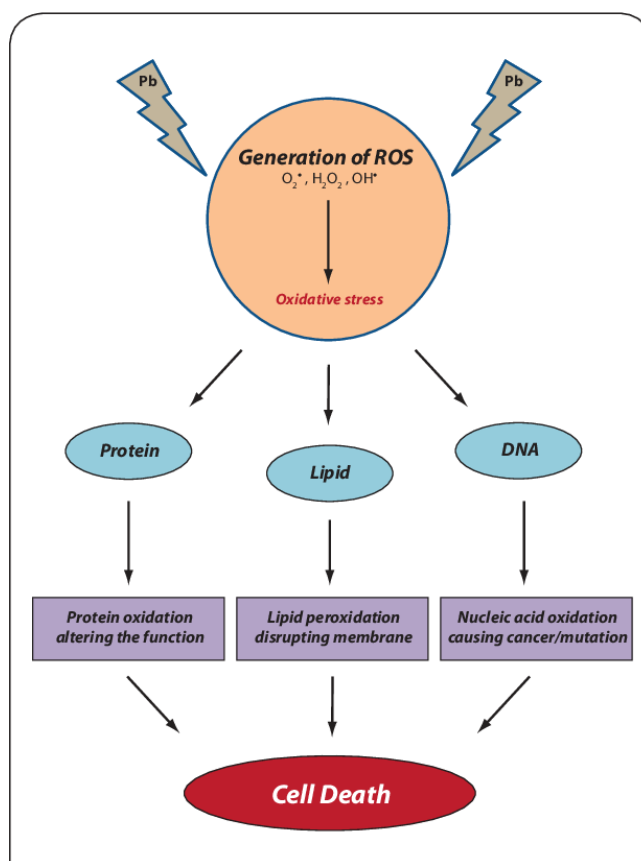
Εικόνα 1.17: Το ορυκτό γαληνίτης από το οποίο εξάγεται ο μόλυβδος (Πηγή: <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/128-galinitis>)

Η πηγές πρόσληψης μολύβδου σε έναν ανθρώπινο οργανισμό είναι η τροφή, το νερό, και η εισπνοή μικροσωματιδίων μολύβδου που βρίσκονται σε μορφή αερολύματος. Η απορρόφηση του μολύβδου εξαρτάται από παράγοντες όπως η ηλικία και η υγειονομική κατάσταση, ενώ η απορρόφηση μολύβδου στους ανήλικους οργανισμούς, εκτιμάται ότι είναι σχεδόν η διπλάσια. Το βασικότερο όργανο που προσβάλλεται από τον μόλυβδο είναι το νεφρό και έπειτα το ήπαρ ή άλλοι μαλακοί ιστοί του οργανισμού [26]. Ωστόσο ο πιο ευπαθής στόχος του μολύβδου σε έναν αοργανισμό, είναι το ΚΝΣ (Κεντρικό Νευρικό Σύστημα), οδηγώντας σε αποτελέσματα όπως οι έντονοι πονοκέφαλοι, διάσπαση προσοχής και αδυναμία συγκέντρωσης, απώλεια μνήμης και έντονα ξεσπάσματα θυμού [27]. Επιπλέον, ο μόλυβδος προσβάλλει και διάφορα ακόμα συστήματα του οργανισμού, όπως το αιματοποιητικό, το ενδοκρινικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, γεγονός που τον καθιστά ως ένα από τα σημαντικότερα τοξικά στοιχεία από τα βαρέα μέταλλα [28].

Μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε παιδιά, έχουν δείξει ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στην πρόσληψη μολύβδου από τον οργανισμό, και σε διάφορα προβλήματα όπως μειωμένη ευφυΐα και αντίληψη, μειωμένους δείκτες IQ, καθυστέρηση στη νευροσυμπεριφορική ανάπτυξη, μειωμένη ακουστική ικανότητα, προβλήματα στην ομιλία, καθυστέρηση ανάπτυξης και αντικοινωνική συμπεριφορά [29]. Στον ενήλικο πληθυσμό, η πρόσληψη μολύβδου έχει συσχετιστεί με διάφορα προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα, όπως μειωμένος πληθυσμός σπέρματος, και ξαφνικές διακοπές κνήσεως [30]. Η χρόνια έκθεση σε μόλυβδο, οδηγεί σε εγκεφαλικές βλάβες,

προβλήματα στα νεφρά, βλάβες στο γαστροίσοφαγικό σύστημα, στο ήπαρ και στο μεταβολικό σύστημα [31].

Ένας από τους βασικότερους μηχανισμούς λειτουργίας του μολύβδου μέσα στον οργανισμό, είναι η ικανότητά του να υποκαθιστά την λειτουργία του ασβεστίου, και να καταλαμβάνει τη θέση του στις διάφορες πρωτεΐνες [28]. Έτσι ο μολύβδος εγκαθίσταται στα οστά, στη θέση του ασβεστίου. Η πρόσδεση του μολύβδου πάνω στις πρωτεΐνες, γίνεται κατά κύριο λόγο σε σουλφυδρυλικές και αμιδικές ομάδες, αλλάζοντας έτσι τη γεωγραφία τους και την μορφή τους στο χώρο, με επακόλουθη συνέπεια την αλλαγή στη βιολογική τους δράση, ή την απενεργοποίησή τους. Επίσης ο μολύβδος, λειτουργεί συναγωνιστικά με διάφορα μεταλλικά κατιόντα, για την κατάληψη των ενεργών κέντρων των ενζύμων, καθιστώντας τα έτσι ανενεργά [32]. Αρκετές μελέτες έχουν συνδέσει επίσης, την πρόσληψη μολύβδου με την εμφάνιση ελεύθερων οξειδωτικών ριζών [33]. Η ικανότητα αυτή του μολύβδου να προσδένεται στη θέση του ασβεστίου, οδηγεί σε δυσλειτουργία διαφόρων διαδικασιών που απαιτούν την παρουσία ασβεστίου, όπως είναι η διακυτταρική επικοινωνία και η επικοινωνία μεταξύ νευρώνων για τη μεταφορά σημάτων. Ο μολύβδος παρεμβαίνει στον κύκλο που ακολουθεί το ασβέστιο μέσα στον οργανισμό, προκαλώντας δυσλειτουργίες σε διάφορα οργανίδια του κυττάρου, όπως το ενδοπλασματικό δίκτυο και τα μιτοχόνδρια [34]. Διάφορες έρευνες, έχουν αποδείξει συσχέτιση του μολύβδου με την εμφάνιση καρκινικών όγκων [35], καθώς και στη μετάλλαξη γονιδίων και χρωμοσωμάτων [36]. Ο μηχανισμός που ακολουθεί ο μολύβδος σε αυτή την περίπτωση, όπως έχει αποδειχθεί τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*, περιλαμβάνει τον συναγωνισμό την σύνθεση και επιδιόρθωση του DNA, την πρόκληση οξειδώσεων, καθώς και την αλληλεπίδραση με πρωτεΐνες που συνδέονται στο DNA και πρωτεΐνες που δρουν κατασταλτικά στην εμφάνιση καρκινικών όγκων [37]. Γι αυτό το λόγο ο μολύβδος χαρακτηρίζεται ως «πιθανά καρκινογόνος» και είναι επιτακτικός ο όσο το δυνατός πληρέστερος προσδιορισμός του.



Εικόνα 1.18: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας μολύβδου (Πηγή: <https://www.semanticscholar.org/paper/Toxicity-of-lead%3A-A-review-with-recent-updates-Flora-Gupta/65282c94234cbd12f6d5f560934931cd0171210c/figure/4>)

1.3.5 Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ μέταλλο που ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Είναι το μοναδικό βαρύ μέταλλο που βρίσκεται σε υγρή μορφή σε κανονικές συνθήκες, ενώ εντοπίζεται σε τρεις μορφές στη φύση. Στοιχειακός υδράργυρος, ανόργανος και οργανικός, όπου η κάθε του μορφή έχει και τον δικό της τοξικό χαρακτήρα. Σε θερμοκρασία δωματίου ο υδράργυρος, έχει υψηλή τάση ατμών, γεγονός που οδηγεί στην απελευθέρωσή του στην ατμόσφαιρα υπό μορφή ατμών. Οι οξειδωτικές του καταστάσεις είναι η +1 και η +2. Η πιο σύνηθης μορφή με την οποία εντοπίζεται στη φύση, είναι ο μεθυλοϋδράργυρος, που προκύπτει από την μεθυλίωση ανόργανων μορφών του υδραργύρου, από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο έδαφος. Ο υδράργυρος βρίσκει χρήση σε μια σειρά εφαρμογών, όπως στη βιομηχανία ηλεκτρικών ειδών (διακόπτες, θερμοστάτες, μπαταρίες), σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, στην επεξεργασία του ξύλου ως αντιβακτηριδιακός παράγοντας, ως

διαλύτης για πολύτιμα και άλλα μέταλλα, ως συντηρητικό στη φαρμακοβιομηχανία, και στην ιατρική με τη μορφή θερμομέτρων σώματος. Η έκταση στην οποία βρίσκεται ο υδράργυρος πάνω στη Γη από τη φύση, όσο και λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, υποδεικνύει ότι η επαφή μαζί του είναι αναπόφευκτη για τους διάφορους έμβιους οργανισμούς. Η κύρια πηγή πρόσληψής του από τους οργανισμούς γίνεται μέσω της πόσης του νερού, και της τροφής.



Εικόνα 1.19: Ο υδράργυρος σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Πηγή: <https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element>)

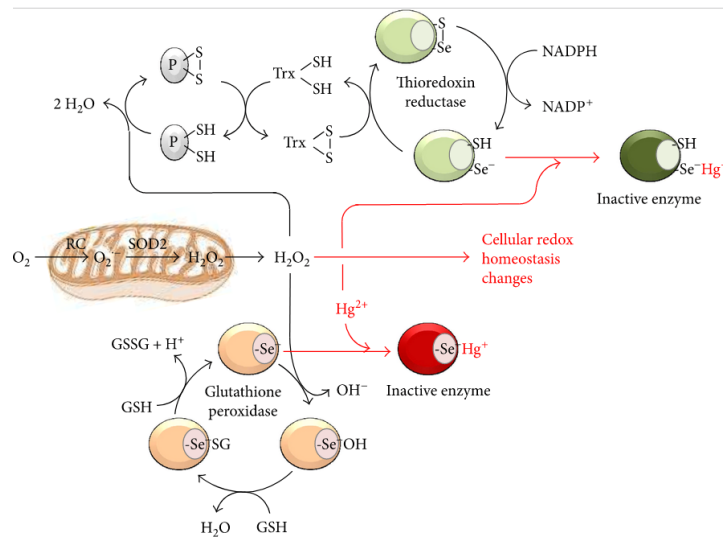
Οι δύο βασικότερες μορφές με τις οποίες ο υδράργυρος εισέρχεται στον οργανισμό, είναι ο στοιχειακός υδράργυρος, και ο μεθυλοϋδράργυρος. Όταν ο στοιχειακός υδράργυρος εισέλθει στον οργανισμό, περνάει ταχύτατα τις κυτταρικές μεμβράνες και τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό (ΑΕΦ) [38]. Μόλις ο υδράργυρος εισέλθει στο κύτταρο, οξειδώνεται στην κατάσταση +2, και γίνεται εξαιρετικά δραστικός. Ιδίως ο μεθυλοϋδράργυρος που λαμβάνεται μέσω της βρώσης ψαρικών, απορροφάται εύκολα λόγω της λιπιδικής διαλυτότητάς του από τον γαστροϊσοφαγικό σωλήνα, και περνάει γρήγορα τον ΑΕΦ. Σημειώνεται ότι όλες οι μορφές του υδραργύρου είναι τοξικές και συσσωρεύονται στο ήπαρ και τα νεφρά, προκαλώντας προβλήματα στο γαστροϊσοφαγικό, νεφρικό και νευρικό σύστημα του οργανισμού.

Οι μηχανισμοί λειτουργίας του υδραργύρου, μόλις εισέλθει στον οργανισμό, βασίζονται στην χημική του δραστικότητα και σε διάφορα βιολογικά χαρακτηριστικά που εμπλέκονται στην όλη διαδικασία [39]. Μέσω οξειδωτικού στρες το οποίο

προκαλεί η παρουσία του υδραργύρου, τόσο ο μεθυλοϋδράργυρος όσο και ο Hg^{2+} , σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα υπολλείματα κυστεϊνών, προσβάλλοντας έτσι τα διάφορα αντιοξειδωτικά ένζυμα στα κύτταρα, τα οποία και χρησιμοποιούνται ως γραμμή άμυνας απέναντι στα μεταλλικά συστατικά [40]. Η αλληλεπίδραση αυτή που προκαλεί ο υδράργυρος με τον οργανισμό, οδηγεί στην παραγωγή και συγκέντρωση ελευθέρων ριζών, που υπό κανονικές συνθήκες απενεργοποιούνται από τα κυτταρικά αντιοξειδωτικά.

Στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς, το κύριο σημείο παραγωγής ελευθέρων ριζών, είναι τα μιτοχόνδρια, μέσω της κανονικής λειτουργίας του μεταβολισμού [41]. Έχει αποδειχθεί ότι, ο ανόργανος υδράργυρος προκαλεί αύξηση στο ρυθμό παραγωγής ελευθέρων ριζών, μέσω της επιτάχυνσης του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων και της αλυσίδας ηλεκτρονιακής μεταφοράς, στα μιτοχόνδρια, καθώς ο υδράργυρος αυξάνει την πρόωμη απόδοση ηλεκτρονίων στο μοριακό οξυγόνο, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των ελευθέρων ριζών [42]. Το οξειδωτικό στρες εξ' αιτίας του υδραργύρου, φαίνεται να επηρεάζει και την ομοιόσταση του ασβεστίου στον οργανισμό. Η πρόκληση ενεργοποίησης της φωσφολιπάσης A_2 , δείχνει να προκαλεί μια αύξηση στην παραγωγή ελευθέρων ριζών, μέσω της αύξησης του αραχιδονικού οξέος, το οποίο επίσης είναι ένας πολύ σημαντικός στόχος των ελευθέρων ριζών [43]. Ο μηχανισμός που ακολουθείται από τον ανόργανο και τον οργανικό υδράργυρο για την προσβολή του οργανισμού, δείχνει να είναι αρκετά διαφορετικός όσον αφορά την εισροή του ασβεστίου στο κύτταρο από τον εξωκυτταρικό χώρο, προκαλώντας τις ήδη αναφερθείσες διαδικασίες.

Ωστόσο και παρά την αποδεδειγμένη τοξική δράση του υδραργύρου στον οργανισμό, που καταλήγει σε συσσώρευση ελευθέρων ριζών, η σύνδεσή του με περιστατικά καρκινογένεσης, δεν έχει το αναμενόμενο consensus της επιστημονικής κοινότητας. Παρά το ότι είναι γνωστό πως η συσσώρευση ελευθέρων ριζών στον οργανισμό, οδηγεί σε ζημιά του γενετικού υλικού στον πυρήνα του κυττάρου, κάτι που συνεπακόλουθα προκαλεί την εμφάνιση περιστατικών καρκινογένεσης, η σύνδεση τους με τον υδράργυρο είναι σε ερευνητικό *in vitro* ακόμα επίπεδο [40]. Γι αυτό το λόγο ο υδράργυρος κατηγοριοποιείται ως «πιθανά καρκινογόνος».



Εικόνα 1.20: Σχηματική παράσταση μηχανισμού τοξικότητας του υδραργύρου (Πηγή: <https://www.hindawi.com/journals/omcl/2017/7028583/>)

1.4 Νομικό Πλαίσιο – Ευρωπαϊκή Ένωση

Μετά την σύντομη παρουσίαση των μηχανισμών επίδρασης ορισμένων ενδεικτικών βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς, είναι απόλυτα κατανοητό ότι οι αρμόδιοι θεσμοθετημένοι φορείς σε κάθε συντεταγμένη και οργανωμένη κοινωνία, έπρεπε να θέσουν κανόνες, αναφορικά με τα μέταλλα που επιτρέπεται ή δεν επιτρέπεται να αποβάλλονται στο περιβάλλον, καθώς και τα ανώτατα όρια αυτών. Κατά το παρελθόν, τόσο οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, όσο και η Ευρωπαϊκή Ένωση, εξέδωσαν νόμους και οδηγίες, που αφορούν το πρόβλημα αυτό. Η αναφορά στο υπόψη υποκεφάλαιο, θα επικεντρωθεί στη νομική διάσταση του θέματος, όπως αυτή περιγράφεται και από τον τίτλο, όσον αφορά την Ευρωπαϊκή Ένωση και ειδικότερα την Ελλάδα. Δε θα γίνει καμία αναφορά στη νομοθεσία των Ηνωμένων Πολιτειών, καθώς δεν αποτελεί κύριο θέμα της παρούσας εργασίας η παρουσίαση νομοθετικών πλαισίων, παρά μόνο η αναγκαία νομοθεσία που αφορά την χώρα μας, κατ' επέκταση και την Ευρωπαϊκή Ένωση, ώστε να κατανοηθεί πληρέστερα η σημασία που έχει ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων σε δείγματα εδάφους.

Το βασικότερο νομοθέτημα επί ευρωπαϊκού εδάφους, είναι η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/33/ΕΚ [1], η οποία αναφέρεται στα ανώτατα όρια που επιτρέπεται να περιέχονται, από απόβλητα που οδηγούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Είναι σαφές ότι δεν

δύναται να περιγραφούν ή να νομοθετηθούν ανώτατα όρια συγκεντρώσεων για οποιαδήποτε άλλη περίπτωση ρίψης απορριμάτων, καθώς αυτό απαγορεύεται ρητά από τη νομοθεσία, και προβλέπεται η ρίψη απορριμάτων μόνο σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οποιαδήποτε άλλη ρίψη από ιδιώτες ή επιχειρήσεις, σε οποιοδήποτε άλλο σημείο (πχ ρίψη αποβλήτων από βιομηχανίες κατασκευής αλουμινίων στον Ασωπό ποταμό όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή), απαγορεύεται αυστηρά και εξ' ολοκλήρου, και ως εκ τούτου δεν δύναται να υπάρχουν ανώτατα όρια τιμών για κάθε βαρύ μέταλλο, ώστε να γίνει μια διασταύρωση αυτών, με τις ευρεθείσες πειραματικά από τις δύο υπό μελέτη μεθόδους.

Η θέσπιση ανώτατων τιμών κατά βαρύ μέταλλο, διακρίνεται σε επιμέρους κατηγοριοποίηση των ειδών αποβλήτων. Έτσι, τα απόβλητα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες, με τα αντίστοιχα ανώτατα όρια τιμών:

- Αδρανή Απόβλητα

Οι τιμές που ακολουθούν, ισχύουν για αδρανή απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1.2: Οριακές τιμές συγκέντρωσης αδρανών αποβλήτων.

Μέταλλο	Όριο συγκέντρωσης (mg/kg)
As	0,5
Ba	20
Cd	0,04
Cr	0,5
Cu	2
Hg	0,01
Mo	0,5
Ni	0,4
Pb	0,5
Sb	0,06
Se	0,1
Zn	4

- Μη Επικίνδυνα Απόβλητα

Οι τιμές που ακολουθούν, ισχύουν για μη επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1.3: Οριακές τιμές συγκέντρωσης μη επικίνδυνων αποβλήτων.

Μέταλλο	Όριο συγκέντρωσης (mg/kg)
As	2
Ba	100
Cd	1
Cr	10
Cu	50
Hg	0,2
Mo	10
Ni	10
Pb	10
Sb	0,7
Se	0,5
Zn	50

- Κοκκώδη Επικίνδυνα Απόβλητα

Οι τιμές που ακολουθούν, ισχύουν για κοκκώδη επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1.4: Οριακές τιμές συγκέντρωσης κοκκώδων επικίνδυνων αποβλήτων.

Μέταλλο	Όριο συγκέντρωσης (mg/kg)
As	2
Ba	100
Cd	1
Cr	10
Cu	50
Hg	0,2

Mo	10
Ni	10
Pb	10
Sb	0,7
Se	0,5
Zn	50

- **Επικίνδυνα Απόβλητα**

Οι τιμές που ακολουθούν, ισχύουν για επικίνδυνα απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 1.5: Οριακές τιμές συγκέντρωσης επικίνδυνων αποβλήτων.

Μέταλλο	Όριο συγκέντρωσης (mg/kg)
As	25
Ba	300
Cd	5
Cr	70
Cu	100
Hg	2
Mo	30
Ni	40
Pb	50
Sb	5
Se	7
Zn	200

Παρατηρείται μια διαφοροποίηση συγκεντρώσεων ανά είδος αποβλήτων, γεγονός που δικαιολογείται από την φύση του κάθε αποβλήτου και τον χώρο από τον οποίο προέρχεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ γ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Η βασική αρχή πάνω στην οποία δομείται η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης (Neutron Activation Analysis – NAA), είναι ο βομβαρδισμός ενός μη ραδιενεργού στοιχείου με νετρόνια, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ραδιενεργού ισότοπου. Το ραδιενεργό ισότοπο που παράγεται από αυτή τη διαδικασία, ανιχνεύεται με γ - φασματοσκοπία, δηλαδή με ανιχνευτές ακτινοβολίας – γ .

Ιστορικά, η νετρονική ενεργοποίηση εντοπίζει την απαρχή της κάπου στη δεκαετία του 1940, και η εφαρμογή της αφορούσε δείγματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως στερεά δείγματα εδάφους, ιπτάμενη τέφρα, βιολογικά δείγματα όπως ιστοί, οστά, δόντια, δείγματα βιομηχανικών προϊόντων όπως κεραμικά, ύαλους, καθώς και διάφορα βιολογικά ευρήματα [3].

2.2 Πυρηνικές Αντιδράσεις

Η νετρονική ενεργοποίηση όπως αναφέρθηκε ήδη, βασίζεται στον βομβαρδισμό ενός πυρήνα – στόχου με νετρόνια, ώστε αυτός να παράξει ένα ραδιενεργό ισότοπο το οποίο θα μπορεί να ανιχνευθεί από τον ανιχνευτή της ακτινοβολίας – γ . Για την πληρέστερη κατανόηση των όρων που χρησιμοποιούνται, θα ακολουθήσει μια αναλυτική περιγραφή τους ξεχωριστά.

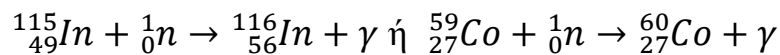
Ισότοπο: Ως ισότοπα, ονομάζονται οι πυρήνες ενός στοιχείου οι οποίοι έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό Z , αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων N , κατά συνέπεια και διαφορετικό μαζικό αριθμό A , ο οποίος είναι το άθροισμα του αριθμού των νετρονίων και των πρωτονίων του πυρήνα. Ενώ ο ατομικός αριθμός Z είναι υπεύθυνος για τον καθορισμό των χημικών ιδιοτήτων ενός στοιχείου, ο μαζικός αριθμός A , καθορίζει κυρίως τις φυσικές ιδιότητες του στοιχείου, όπως για παράδειγμα τα σημεία τήξης και βρασμού [44]. Η ονομασία «ισότοπα», δόθηκε επειδή τα νουκλίδια αυτά καταλαμβάνουν την ίδια θέση (τόπο) στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων. Σημαντικά παραδείγματα ισότοπων που συναντώνται σχετικά συχνά στη φύση, είναι τα ακόλουθα [44]:

- Το οξυγόνο, το οποίο απαντάται σε τρεις μορφές. Όλες τους αποτελούνται από 8 πρωτόνια, ενώ η μία έχει 8 νετρόνια, η άλλη 9 και η τρίτη 10 νετρόνια. Οι μορφές τους δηλαδή είναι οι $^{16}_8O$, $^{17}_8O$ και $^{18}_8O$.
- Το υδρογόνο, το οποίο επίσης βρίσκεται στη φύση με τρεις διαφορετικές μορφές. Η πρώτη του μορφή, αυτή με ένα πρωτόνιο, βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 99,985 % στη φύση και συμβολίζεται ως 1_1H . Η δεύτερη μορφή του ονομάζεται «δευτέριο» ή «βαρύ υδρογόνο», έχει ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο και συμβολίζεται ως 2_1H . Η τρίτη του μορφή είναι το «τρίτιο» ή «υπερβαρύ υδρογόνο», αποτελείται από ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια και ο συμβολισμός του είναι 3_1H .
- Το ουράνιο, το οποίο και χρησιμοποιείται ως καύσιμο πυρηνικών αντιδραστήρων, κατά 99,28 % βρίσκεται με τη μορφή $^{238}_{92}U$, σε ποσοστό 0,714 % με τη μορφή $^{235}_{92}U$, και σε ποσοστό 0,006 % με τη μορφή $^{234}_{92}U$.

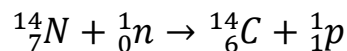
Τα νετρόνια είναι σωματίδια ηλεκτρικά ουδέτερα, με μάζα περίπου ίση με τη μάζα του πρωτονίου, ήτοι $\sim 1,67 \cdot 10^{-24}$ g. Η μη ύπαρξη ηλεκτρικού φορτίου, το καθιστά ικανό να κινείται ανάμεσα από τα ηλεκτρονιακά νέφη των ατόμων, και να αντιδρά με τους πυρήνες – στόχους. Η ανίχνευσή τους γίνεται μέσω της εκπομπής φορτισμένων σωματιδίων που προκαλεί η αντίδρασή τους με την ύλη, και τον επακόλουθο ιονισμό [44]. Η αστάθεια που το χαρακτηρίζει, οδηγεί σε πολύ μικρό χρόνο ζωής έξω από τον πυρήνα, με αποτέλεσμα τη διάσπασή του σε 1 πρωτόνιο και 1 ηλεκτρόνιο, εντός περίπου 10 λεπτών. Βέβαια αυτή του η αστάθεια είναι άνευ σημασίας όσον αφορά τους πυρηνικούς αντιδραστήρες στους οποίους και έχει μεγάλο πεδίο εφαρμογής, καθώς η μέση ταχύτητα ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου με την μικρότερη ενέργεια, σε έναν αντιδραστήρα, φτάνει τα περίπου 2,2 km/s, ενώ τυπικά οι αντιδραστήρες έχουν διάσταση περίπου 4,5 m. Αυτό σημαίνει ότι ένα αργό νετρόνιο διανύει αυτή την απόσταση σε ~ 2 ms, τη στιγμή που οι αντιδράσεις των πυρήνων με νετρόνια, διαρκούν περίπου 10^{-14} s. Κατά συνέπεια αυτή του η αστάθεια, πρακτικά είναι αδιάφορη.

Τα νετρόνια από άποψη αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

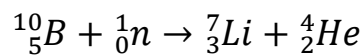
- Ραδιενεργός σύλληψη (n, γ): Είναι η αντίδραση κατά την οποία ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, αποδίδει ως προϊόντα της αντίδρασης, έναν διεγερμένο πυρήνα και ακτινοβολία γ η οποία έχει μήκη κύματος 0,01 έως 0,001 Å, δηλαδή συχνότητα περίπου $2 \cdot 10^{20}$ Hz. Ο πυρήνας μετά την ακτινοβολία γ, συνεχίζει να εκπέμπει συνήθως ακτινοβολία β, λόγω της διεγερμένης κατάστασης στην οποία βρίσκεται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα εξής:



- Αντίδραση n, p: Είναι η αντίδραση κατά την οποία ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, οδηγεί στη μεταστοιχείωση του πυρήνα με παράλληλη εκπομπή ενός πρωτονίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της αντίδρασης είναι η εξής:



- Εκπομπή ακτινοβολίας α (αντίδραση n, α): Είναι η αντίδραση κατά την οποία ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, έχει ως προϊόντα αντίδρασης ένα μεταστοιχειωμένο πυρήνα και ένα σωματίδιο α. Όπου α, ονομάζεται ένας πυρήνας ηλίου (${}_{2}^4\text{He}$), καθώς η μεταστοιχείωση που προκύπτει, έχει αυτή ακριβώς την αριθμητική διαφορά στα νουκλίδια του παραγόμενου πυρήνα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το εξής:



- Ελαστική σκέδαση (αντίδραση n, n): Είναι η αντίδραση κατά την οποία ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση του πυρήνα-στόχου και επαναφορά του στη θεμελιώδη του κατάσταση, με παράλληλη εκπομπή ενός νετρονίου. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται «ελαστική σκέδαση», καθώς η ζωή του σύνθετου (διεγερμένου) πυρήνα είναι περίπου 10^{-14} s.

¹² s και η συνολική κινητική ενέργεια νετρονίου και πυρήνα, παραμένει σταθερή.

- Αντίδραση n, 2n: Είναι η αντίδραση κατά την οποία, ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, οδηγεί στην παραγωγή ενός σύνθετου (διεγερμένου) πυρήνα ο οποίος και επανέρχεται στη θεμελιώδη του κατάσταση, με ταυτόχρονη εκπομπή δύο νετρονίων.
- Ανελαστική σκέδαση: Είναι η αντίδραση κατά την οποία, ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, οδηγεί στην εκπομπή ενός νετρονίου και την παραγωγή ενός διεγερμένου πυρήνα, ο οποίος στη συνέχεια αποδιεγείρεται εκπέμποντας ακτινοβολία γ . Κατά συνέπεια παρατηρείται σκέδαση του αρχικού νετρονίου, με ταυτόχρονη απώλεια ενέργειας.
- Σχάση: Είναι η αντίδραση κατά την οποία, ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα με νετρόνια, οδηγεί στην παραγωγή ενός σύνθετου πυρήνα ο οποίος διασπάται σε δύο μεγάλα θραύσματα, με ταυτόχρονη εκπομπή 2 ή 3 νετρονίων και πολλών φωτονίων. Τα θραύσματα με τη σειρά τους αποδιεγείρονται, εκπέμποντας σωματίδια β^- ή ακτινοβολία γ .

Τα νετρόνια από άποψη ενέργειας την οποία φέρουν, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [44]:

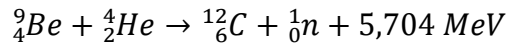
- Θερμικά ή βραδέα: Είναι τα νετρόνια, των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη ή ίση του 1 eV.
- Αργά: Είναι τα νετρόνια των οποίων η ενέργεια κυμαίνεται από 1 έως 100 eV.
- Ενδιάμεσα: Είναι τα νετρόνια των οποίων η ενέργεια κυμαίνεται από 0,01 έως 0,1 MeV.
- Ταχέα: Είναι τα νετρόνια των οποίων η ενέργεια υπερβαίνει τα 0,1 MeV.

2.3 Πηγές Νετρονίων

Τα νετρόνια που χρησιμοποιούνται στη νετρονική ενεργοποίηση, προέρχονται συνήθως από τις εξής πηγές [3]:

1. Ισοτοπικές Πηγές:

- Ισοτοπικές πηγές (α, n): Σε αυτή την περίπτωση, τα νετρόνια παράγονται από την ακόλουθη αντίδραση:



Η πηγή αποτελείται από ${}^9\text{Be}$ και κάποιο φυσικό υπερουράνιο στοιχείο, το οποίο έχει το ρόλο της πηγής σωματιδίων – α (${}^{210}\text{Po}$, ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Am}$, ${}^{242}\text{Cm}$). Η ροή νετρονίων είναι συνήθως $\sim 10^6$ nps/Ci

- Ισοτοπικές πηγές (γ, n): Σε αυτή την περίπτωση, η παραγωγή νετρονίων βασίζεται στη χρήση Be ή ${}^2_1\text{H}$ ως πυρήνα – στόχου και την παραγωγή φωτονίων από ισότοπα όπως ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{56}\text{Mn}$, ${}^{72}\text{Ga}$, ${}^{88}\text{Y}$, ${}^{124}\text{Sb}$ και ${}^{140}\text{La}$. Η παραγόμενη ροή νετρονίων είναι $\sim 10^4$ nps/Ci.
- Αυτοδιασπώμενες ισοτοπικές πηγές: Σε αυτή την περίπτωση, η παραγωγή νετρονίων γίνεται από ισότοπα υπερουράνιων στοιχείων, τα οποία έχουν μεγάλη πιθανότητα να πραγματοποιήσουν αυθόρμητη σχάση, όπως το ${}^{252}\text{Cf}$.

2. Πυρηνικοί Αντιδραστήρες: Οι πυρηνικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιούν ως καύσιμο, εμπλουτισμένο ουράνιο, ενώ τα νετρόνια που εμπλέκονται σε αυτή την περίπτωση είναι θερμικά. Στους πυρηνικούς αντιδραστήρες υφίσταται υψηλή ροή νετρονίων, της τάξης των 10^{18} n/cm²s, με μεγάλη όμως μεταβολή τόσο χρονικά όσο και τοπικά εντός του αντιδραστήρα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ακριβή τους μέτρηση.
3. Άλλες Πηγές Νετρονίων: Σε αυτή την περίπτωση, ανήκουν πηγές όπως η γεννήτρια D – T, ο επιταχυντής Van De Graff, το κύκλοτρο, το βήτατρο, το σύγχροτρο και οι γραμμικοί επιταχυντές.

Η μεγάλη ροή νετρονίων που εντοπίζεται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες δίνει το πλεονέκτημα ότι οδηγεί σε μεγαλύτερα επίπεδα ραδιενέργειας, καθιστώντας έτσι πιο εύκολη την ανίχνευση των παραγόμενων προϊόντων. Όμως, η χρήση ισοτοπικών πηγών, δίνει το πλεονέκτημα της σταθερής ροής νετρονίων, την μικρότερη πιθανότητα καταστροφής των δειγμάτων εξ' αιτίας υψηλών θερμοκρασιών, και η χαμηλή ενεργότητα που παρουσιάζει το δείγμα, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την προσέγγισή του και μείωση της απαίτησης θωρακευτικών μέτρων απέναντι στην ακτινοβολία η οποία είναι μειωμένη.

2.4 Λειτουργία – Αρχές Μεθόδου ΝΑΑ

Η βασική ιδέα της συγκεκριμένης μεθόδου, βασίζεται πάνω στο γεγονός ότι, ο βομβαρδισμός ενός πυρήνα – στόχου με νετρόνια, και ανάλογα με την ταχύτητα και ενέργεια των νετρονίων, θα οδηγήσει στην παραγωγή ραδιενεργών ισοτόπων, τα οποία με τη σειρά τους, και ανάλογα με τον χρόνο υποδιπλασιασμού τους, θα διασπαστούν, με επακόλουθη την εκπομπή ακτινοβολίας – γ , νετρονίων πρωτονίων ή σωματιδίων α . Η ραδιενέργεια που παράγεται από ένα ισότοπο, δίνεται από την σχέση [3]:

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

Όπου:

Φ η πυκνότητα ροής των νετρονίων που βομβαρδίζουν τον στόχο, σε νετρόνια/m²s

σ η ενεργός διατομή της πυρηνικής αντίδρασης

λ η σταθερά διάσπασης του ραδιενεργού προϊόντος της ενεργοποίησης

t_{irr} η διάρκεια της ακτινοβολήσης

Προκύπτει ότι η μέγιστη τιμή ραδιενέργειας δίνεται όταν η διάρκεια ακτινοβολήσης τείνει στο άπειρο, και ονομάζεται ραδιενέργεια κορεσμού. Με μαθηματική αποτύπωση:

$$\text{Όταν } t_{irr} \rightarrow \infty \text{ τότε } A_{max} = A_s = \sigma\Phi N \quad (2.2)$$

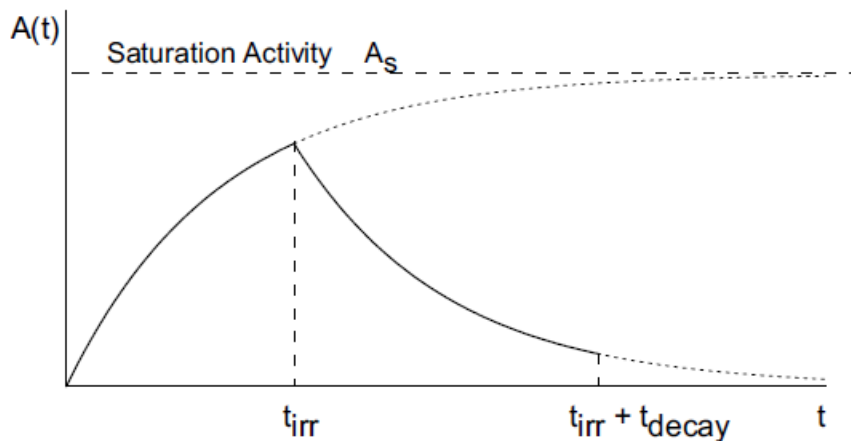
Κορεσμός σημαίνει ότι οι ρυθμοί παραγωγής και διάσπασης των πυρήνων είναι ίσοι. Πρακτικά, όταν ο χρόνος ακτινοβολήσης φτάσει τις τρεις ημίσειες ζωές ($3T_{1/2}$) τότε η ραδιενέργεια του ισότοπου που προκύπτει από την ενεργοποίηση, μεταβάλλεται ανεπαίσθητα. Όταν ο χρόνος ακτινοβολήσης φτάσει τις 5 ημίσειες ζωές ($5T_{1/2}$), τότε η ραδιενέργεια του ισότοπου ισούται με περίπου το 97 % της ραδιενέργειας κορεσμού, κατά συνέπεια η περαιτέρω ακτινοβολήση κρίνεται μη απαραίτητη [3].

Με την παύση της ακτινοβολήσης, υφίσταται πλέον μόνο διάσπαση των πυρήνων, καθώς έχει σταματήσει η παραγωγή, οπότε τώρα η ραδιενέργεια του ισότοπου δίνεται από την σχέση:

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

Όπου t_{decay} είναι ο χρόνος ανάμεσα στο τέλος της ακτινοβολήσης και την μέτρηση.

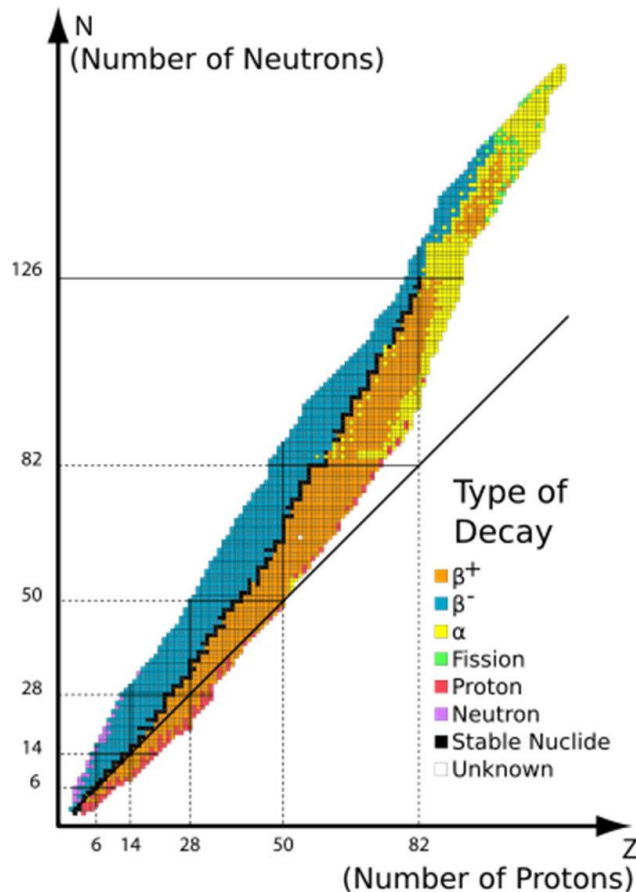
Γραφικά, η ραδιενέργεια του ισότοπου, σε σχέση με τον χρόνο, προκύπτει από το παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.1: Γραφική παράσταση της ραδιενέργειας ενός ισοτόπου σε σχέση με τον χρόνο (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)

Στο σημείο αυτό προκύπτει το ερώτημα βέβαια, κατά πόσον ο παραγόμενος από την ενεργοποίηση πυρήνας είναι σταθερός ή όχι. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα δίνεται από τον χάρτη του Segre ή χάρτη των πυρήνων (Σχήμα 2.2). Ο συγκεκριμένος «χάρτης», δεν είναι τίποτε άλλο παρά ένα διδιάστατο διάγραμμα (Z, N , όπου $N = A - Z$), στο οποίο αποτυπώνονται διάφοροι γνωστοί πυρήνες συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού (Z) και του αριθμού νετρονίων τους (N). Η χρωματική τους καταγραφή υποδεικνύει το πόσο σταθερός είναι ένας πυρήνας ή όχι. Στη δε περίπτωση ασταθών πυρήνων, γίνεται περαιτέρω διάκριση ανάλογα με το είδος του εκπεμπόμενου σωματιδίου κατά τη διάρκεια της διάσπασης. Οι ευσταθείς πυρήνες δεν μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι ασταθείς πυρήνες μεταβάλλονται κάποια στιγμή στον χρόνο. Από το διάγραμμα γίνεται εύκολα κατανοητό ότι, για πυρήνες με $Z > 20$, σχεδόν όλοι οι πυρήνες διαθέτουν $N > Z$, δηλαδή αριθμό νετρονίων μεγαλύτερο από τον αριθμό πρωτονίων, και ότι οι σταθεροί πυρήνες καταλαμβάνουν μια σχετικά στενή ζώνη (ζώνη σταθερότητας) στο διάγραμμα. Όσοι οι πυρήνες γίνονται βαρύτεροι, τόσο μεγαλύτερη είναι η απομάκρυνση από την ισορροπία νετρονίων – πρωτονίων μέσα σε ένα πυρήνα. Οι ευσταθείς πυρήνες που έχουν μικρό ατομικό αριθμό, οι πιο «ελαφριοί» δηλαδή, έχουν μια αναλογία N/Z ίση με ~ 1 , ενώ όσο μεγαλώνει ο ατομικός αριθμός ενός στοιχείου, δηλαδή όσο «βαρύτερος» γίνεται ένας πυρήνας, τόσο αυτή η αναλογία αρχίζει να τείνει στην τιμή $\sim 1,6$. Αυτό σημαίνει ότι ο μεγαλύτερος αριθμός νετρονίων που διαθέτουν οι βαρύτεροι πυρήνες, έχει επίπτωση στην κατάσταση αστάθειάς τους.

Οι ασταθείς πυρήνες εντοπίζονται διαγραμματικά, πάνω και αριστερά από την ζώνη σταθερότητας, καθώς έχουν την τάση να ελαττώσουν την αναλογία N/Z, με εκπομπή σωματιδίων β^- ή πιο σπάνια με εκπομπή νετρονίου. Όσοι πυρήνες βρίσκονται κάτω και δεξιά από την ζώνη σταθερότητας, έχουν είτε μεγαλύτερο αριθμό πρωτονίων από νετρόνια, είτε έλλειψη νετρονίων, και «προσπαθούν» να αυξήσουν την αναλογία N/Z με επακόλουθη εκπομπή σωματιδίων β^+ ή σύλληψη ηλεκτρονίων (EC, Electron Capture) [44].



Σχήμα 2.2: Χάρτης του Sagre (Πηγή: Πυρηνική Ενέργεια και Τεχνολογικές Εφαρμογές, Πολυζάκης Λ. Απόστολος, 1^η Έκδοση, 2019, Power Heat Cool Editions)

Ο προσδιορισμός της μάζας ενός στοιχείου, βασίζεται πάνω στη ραδιενέργεια που παράγει ένα ενεργοποιημένο ισότοπο, μετά την ακτινοβόληση του αρχικού στοιχείου. Εφόσον οι πυρηνικές σταθερές και η ροή νετρονίων είναι γνωστά, τότε μετά από συγκεκριμένο χρόνο ακτινοβόλησης, η ραδιενέργεια που προκύπτει δίνεται από την σχέση:

$$A = \sigma \Phi N_i (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \text{ άρα } A_0 = \sigma \Phi m N_A \theta \frac{(1 - e^{-\lambda t_{irr}})}{AB} \quad (2.4)$$

Όπου A_0 η ραδιενέργεια

N_A ο αριθμός Avogadro

Φ η ροή νετρονίων σε νετρόνια/ m^2s

σ η μικροσκοπική ενεργός διατομή σε m^2

AB το ατομικό βάρος του στοιχείου

Θ η φυσική ισοτοπική αναλογία

m η μάζα

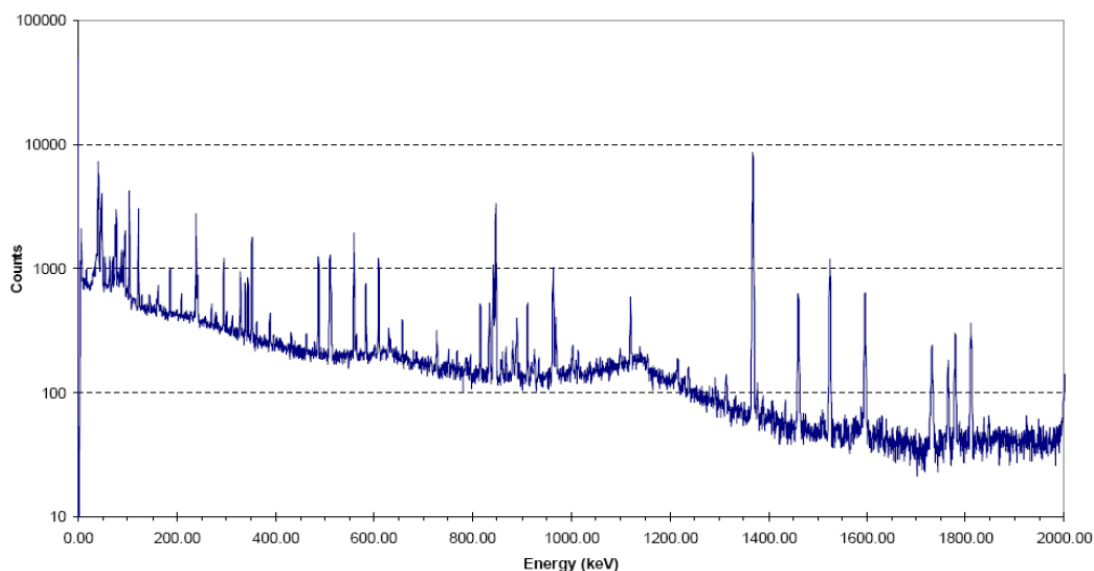
Κατά συνέπεια προκύπτει ότι, η μάζα ενός στοιχείου μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί, εφόσον είναι γνωστή η ραδιενέργεια που παράγεται από το ενεργοποιημένο ισότοπό του, με χρήση της σχέσης:

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

2.5 Λειτουργία – Αρχές γ – φασματοσκοπίας

Η γ – φασματοσκοπία, είναι η πιο σύνηθης μέθοδος μέτρησης της ακτινοβολίας – γ . Η ακτινοβολία – γ είναι φωτόνια τα οποία εκπέμπονται από έναν διεγερμένο πυρήνα κατά την αποδιέγερσή του, και έχουν ενέργειες σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των φωτονίων που εκπέμπονται από ατομικές αποδιεγέρσεις, όπως στις ακτίνες X. Η αποδιέγερση ενός πυρήνα συμβαίνει όταν αυτός βρεθεί σε μια κατάσταση υψηλότερης ενεργειακής στάθμης, και μεταπέσει σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, εκπέμποντας ταυτόχρονα ποσά ενέργειας ίσα με την ενεργειακή διαφορά των δύο σταθμών [3]. Τα ποσά ενέργειας αυτά, είναι τα φωτόνια. Η εκπομπή αυτών των ποσών ενέργειας, οδηγεί στην δημιουργία ενός ενεργειακού φάσματος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο, με αποτέλεσμα να καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός κάποιου στοιχείου μέσω αυτού του φάσματος, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Στην παρακάτω εικόνα 2.1, παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα που προκύπτει από γ – φασματοσκοπία, και στο οποίο οι κορυφές που φαίνονται υποδεικνύουν την παρουσία φωτονίων τα οποία αποθέτουν όλη την ενέργεια που διαθέτουν πάνω στον ανιχνευτή. Αυτές οι κορυφές ονομάζονται φωτοκορυφές πλήρους απορρόφησης ή πλήρους απόθεσης ενέργειας, και είναι αυτές οι οποίες καθιστούν εφικτό τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ενός στοιχείου μέσα σε ένα δείγμα. Η θέση που καταλαμβάνει κάθε φωτοκορυφή στο γ – φάσμα, είναι αντίστοιχη με την ενέργεια των φωτονίων που ανιχνεύθηκαν, κατά συνέπεια καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός του πυρήνα από τον οποίο προήλθαν,

όσον αφορά τον ποιοτικό προσδιορισμό. Αναφορικά με τον ποσοτικό προσδιορισμό, αυτός γίνεται μέσω της επιφάνειας των φωτοκορυφών (δηλαδή του ρυθμού εκπομπής cps – counts per second), η οποία επιφάνειά τους είναι ανάλογη προς το πλήθος των φωτονίων που εκπέμφθηκαν εξαιτίας της διάσπασης των πυρήνων, και άρα είναι το μέτρο με το οποίο προσδιορίζεται η ραδιενέργεια του υπό ανάλυση ισοτόπου [3].



Εικόνα 2.1: Χαρακτηριστικό φάσμα νετρονικά ενεργοποιημένου δείγματος (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)

Για να γίνει ακόμα πιο αντιληπτή η διαδικασία αλληλεπίδρασης των φωτονίων - γ με την ύλη, ακολουθεί η συνοπτική παρουσίαση των 4 τρόπων που έχουν παρατηρηθεί [44]:

- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: Είναι ο βασικός τρόπος αλληλεπίδρασης των ακτίνων γ και X, σχετικά χαμηλής ενέργειας, και παρουσιάζεται κατά βάση σε υλικά με μεγάλο ατομικό αριθμό Z. Πιο συγκεκριμένα, μια ακτίνα γ χαμηλής ενέργειας, διώχνει ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου. Η ενέργεια που αποκτά αυτό το ηλεκτρόνιο με τη σειρά του, είναι ίση με την ενέργεια της ακτινοβολίας γ που προσέπεσε στο άτομο. Το κενό που δημιουργείται από αυτό το ηλεκτρόνιο, καλύπτεται από άλλα ηλεκτρόνια, με ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνων X. Το ηλεκτρόνιο που «αποβάλλεται», διαθέτει

κινητική ενέργεια E_e . Η διατήρηση της ορμής του συστήματος όμως, προκαλεί και κίνηση του ατόμου. Η κινητική ενέργεια του ατόμου όμως, είναι αμελητέα σε σχέση με την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου, οπότε μαθηματικά προκύπτει η εξής σχέση:

$$E_e = E_\gamma - E_b \Rightarrow \frac{1}{2} m_e V^2 = h\nu - E_b$$

Όπου m_e η μάζα του ηλεκτρονίου

h η σταθερά του Planck

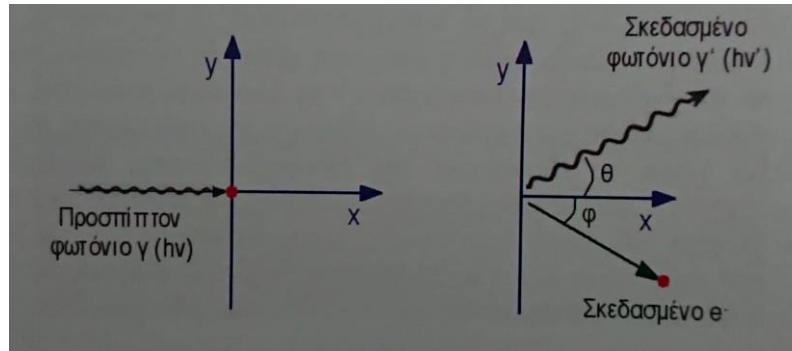
ν η συχνότητα του φωτονίου

E_b η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο άτομο.

Επειδή $h\nu - E_b > 0$ συμπεραίνεται ότι υπάρχει ένα κατώφλι ενέργειας του φωτονίου ώστε να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο, πρέπει δηλαδή η ενέργεια του φωτονίου $h\nu$ να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης E_b .

Από τη στιγμή που το ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί από το άτομο, τότε αυτό καθίσταται αυτομάτως θετικά φορτισμένο ιόν. Άρα το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο έχει οδηγήσει στην παραγωγή ενός ζεύγους ιόντων, ενός ηλεκτρονίου και ενός θετικά φορτισμένου ιόντος.

- Φαινόμενο Compton: Ονομάζεται και σκέδαση Compton, και λαμβάνει χώρα όταν μια ακτινοβολία γ μέσης ενέργειας, χτυπήσει ένα ηλεκτρόνιο των περιφερειακών στιβάδων του ατόμου, διώχνοντάς το και μεταφέροντάς του ένα μέρος της ενέργειάς της. Τώρα η ακτινοβολία γ , μειωμένη ενεργειακά, εκπέμπεται από το άτομο σε άλλη κατεύθυνση που διαφέρει από την αρχική της, κατά γωνία θ , σε σχέση με την αρχική προσπίπτουσα ακτίνα. Το ηλεκτρόνιο που έχει χτυπηθεί αρχικά από την ακτινοβολία γ και έχει πάρει ένα μέρος της ενέργειάς της, απομακρύνεται προς άλλη κατεύθυνση με γωνία ϕ . Η εικόνα 2. που ακολουθεί, οπτικοποιεί εξαιρετικά την ως άνω περιγραφή.



Εικόνα 2.2: Σκέδαση Compton (Πηγή: Πυρηνική Ενέργεια και Τεχνολογικές Εφαρμογές, Πολυζάκης Λ. Απόστολος, 1^η Έκδοση, 2019, Power Heat Cool Editions)

Χρησιμοποιώντας τις αρχές διατήρησης της ορμής και ενέργειας, μπορούν να υπολογιστούν οι ενέργειες του ηλεκτρονίου και του σκεδασμένου φωτονίου, κάνοντας την υπόθεση ότι το ηλεκτρόνιο αρχικά είχε μηδενική ταχύτητα (πριν την σκέδαση δηλαδή). Η ενέργεια E' του φωτονίου μετά την σκέδαση, δίνεται από την σχέση:

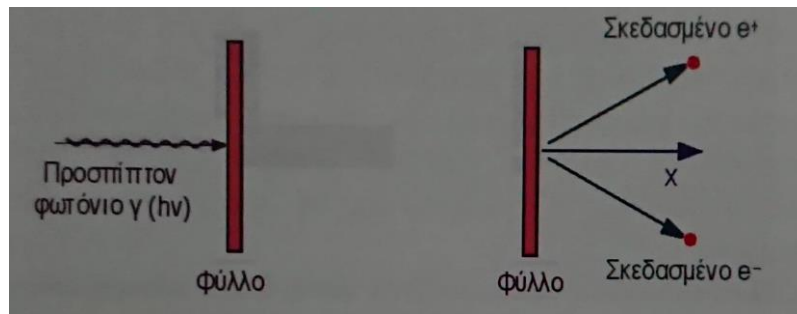
$$E' = h\nu' = \frac{h\nu}{1 + (\frac{h\nu}{m_0c^2})(1 - \cos\theta)}$$

Όπου m_0 η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου

c η ταχύτητα του φωτός

Παρατηρείται ότι η ενέργεια του σκεδασμένου φωτονίου E' , εξαρτάται από την γωνία σκέδασης θ . Για $\theta = 0$, τότε δεν υπάρχει σκέδαση και $E' = h\nu$, ενώ για $\theta = \pi$, υφίσταται η ελάχιστη ενέργεια.

- Δίδυμη γένεση: Λαμβάνει χώρα όταν μια μεγάλης ενέργειας ακτινοβολία γ έρχεται κοντά στον πυρήνα, και αντιδρά παράγοντας ένα σωματίο β (ηλεκτρόνιο) και ένα ποσιτρόνιο, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στην ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 2.3: Δίδυμη γένεση (Πηγή: Πυρηνική Ενέργεια και Τεχνολογικές Εφαρμογές, Πολυζάκης Λ. Απόστολος, 1^η Έκδοση, 2019, Power Heat Cool Editions)

Εδώ συμβαίνει σύγκρουση του ποζιτρονίου με ένα ηλεκτρόνιο, με επακόλουθο την εξαΰλωσή τους και την εκπομπή δύο αντιδιαμετρικών ακτίνων γ, με ενέργεια 0,51MeV η κάθε μία. Δηλαδή ουσιαστικά, πρόκειται για την μετατροπή ενός μεγάλης ενέργειας φωτονίου γ, σε μάζα του ηλεκτρονίου και του ποζιτρονίου, μια διαδικασία που συμβαίνει κοντά στο έντονο ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα, κοντά στα πρωτόνια. Με χρήση της αρχής διατήρησης της ενέργειας, το άθροισμα της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου και του ποζιτρονίου, είναι:

$$E = h\nu - 2m_0c^2$$

Όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια του φωτονίου γ που προσπίπτει

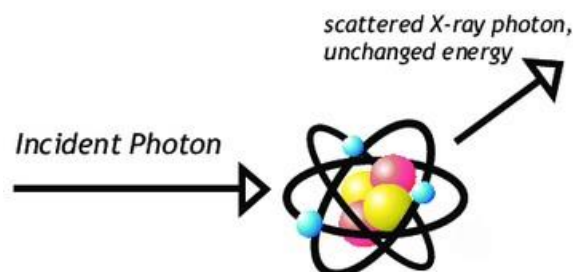
m_0 η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου

c η ταχύτητα του φωτός

Εφόσον πρέπει $E \geq 0$ ώστε να συμβεί το φαινόμενο, θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου $h\nu \geq m_0c^2 = 1,02 \text{ MeV}$, η οποία είναι και η ενέργεια κατωφλίου του φωτονίου, ώστε να παραχθούν το ηλεκτρόνιο και το ποζιτρόνιο. Απαιτητέα παράλληλα, είναι και η παρουσία ισχυρού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου για την εμφάνιση του φαινομένου.

- Ελαστική σκέδαση Rayleigh: Λαμβάνει χώρα όταν το προσπίπτον φωτόνιο, προκαλεί τη διέγερση όλου του ατόμου, μέσω της συντονισμένης ταλάντωσης όλων των ηλεκτρονίων του ατόμου, με συχνότητα ίση με τη συχνότητα του φωτονίου που προσπίπτει. Απευθείας παρατηρείται εκπομπή φωτονίου από το

νέφος των ηλεκτρονίων, με ενέργεια ίση με την ενέργεια του φωτονίου που το διέγειρε, αλλά με γωνία αντίστροφη αυτής που είχε το προσπίπτον φωτόνιο. Σε αυτό το φαινόμενο δεν υπάρχει εκπομπή ηλεκτρονίων ούτε ιοντισμός του ατόμου, λόγω της ανεπαρκούς ενέργειας του φωτονίου γι' αυτό.



Rayleigh Scattering

Εικόνα 2.4: Σκέδαση Rayleigh (Πηγή:

https://www.semanticscholar.org/paper/%E2%80%98Slag_Fun%E2%80%99-%E2%80%93-A-New-Tool-for-Archaeometallurgy%3A-of-Veldhuijzen/8f3778f454eb29bf3470dbc7063d9c265e51bf04/figure/4)

Η ενέργεια που απελευθερώνεται από το προς μέτρηση ραδιενεργό ισότοπο, απορροφάται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που παράγονται από τους κρυστάλλους γερμανίου, από τους οποίους και είναι κατασκευασμένος ο ανιχνευτής. Έτσι, παράγεται ένα ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, κατευθύνεται σε ειδικές επαφές που υπάρχουν μέσα στον ανιχνευτή, στους κρυστάλλους γερμανίου. Η ακτινοβολία γ που εκπέμπεται δηλαδή, είναι άμεσα σχετιζόμενη με το ηλεκτρικό φορτίο που προσπίπτει στον κρύσταλλο. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι γερμανίου υψηλής καθαρότητας (High Purity Germanium Detectors – HPGe) οι οποίοι σταθεροποιούνται μηχανικό σε ένα κύλινδρο με διάφορες διαστάσεις, είναι η συμπεριφορά τους ως ημιαγωγοί στους οποίους εφαρμόζεται υψηλή τάση ανάστροφης πόλωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

2.6 Φυσική Ραδιενέργεια – Ακτινοβολία Υποβάθρου (Background Radiation)

Η ύπαρξη φυσικών ραδιοϊσοτόπων στην επιφάνεια της Γης είναι κάτι φυσιολογικό, με επικρατέστερα εξ αυτών τα ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , και ^{40}K , καθώς και όλα τα θυγατρικά τους ραδιοϊσότοπα. Η ανίχνευση αυτών γίνεται σε όλα τα στοιχεία της φύσης, στο έδαφος, το νερό και τον αέρα, άρα κατ' επέκταση και στους οργανισμούς ή τα υλικά που χρησιμοποιούν οι άνθρωποι. Ως ακτινοβολία υποβάθρου, ορίζεται η ακτινοβολία ιονισμού στην οποία είναι εκτεθειμένοι οι άνθρωποι, και μπορεί να προέρχεται είτε από φυσικές είτε από τεχνητές πηγές. Η συγκεκριμένη ακτινοβολία προέρχεται κυρίως από το περιβάλλον (σπίτια, έδαφος, αντικείμενα κλπ), ενώ ένα μικρό ποσοστό της οφείλεται στην κοσμική ακτινοβολία, αυτήν δηλαδή που προέρχεται από το διάστημα και τα ουράνια σώματα. Λόγω ακριβώς της ακτινοβολίας υποβάθρου, σε όλες τις ανιχνεύσεις παρατηρείται κάποια ποσότητα ακτινοβολίας, η οποία διαφέρει ανάλογα με τον ανιχνευτή. Ο διαχωρισμός της ακτινοβολίας υποβάθρου, γίνεται στις εξής 5 κατηγορίες:

1. Η φυσική ραδιενέργεια των υλικών από τα οποία αποτελείται ένας ανιχνευτής
2. Η φυσική ραδιενέργεια του εξοπλισμού και της θωράκισης που χρησιμοποιείται κοντά στον ανιχνευτή
3. Η φυσική ραδιενέργεια από την επιφάνεια της Γης και των υλικών από τα οποία έχει κατασκευαστεί ο χώρος στον οποίο γίνεται η μέτρηση
4. Η φυσική ραδιενέργεια του αέρα στο χώρο ανίχνευσης
5. Τα πρωτογενή και δευτερογενή συστατικά της κοσμικής ακτινοβολίας

Ακριβώς λόγω της συνήθους παρουσίας φυσικών ραδιοϊσοτόπων, έχει γίνει η χαρτογράφησή τους, ώστε οι εκάστοτε ανιχνεύσεις να μπορούν να γίνουν χωρίς τον συνυπολογισμό αυτών, οδηγώντας έτσι σε σφάλματα μετρήσεων. Τα συχνότερα εντοπιζόμενα ραδιοϊσότοπα και οι ενέργειες των φωτοκορυφών τους, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2.1: Φυσικά ραδιοϊσότοπα και φωτοκορυφές τους

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

Ο λόγος για τον οποίο πριν την κανονική μέτρηση ενός δείγματος, προηγείται πάντα μια ανίχνευση της φυσικής ραδιενέργειας του δείγματος, είναι ακριβώς για τον εντοπισμό τυχόν ραδιοϊσοτόπων που ήδη υπάρχουν στο δείγμα και οφείλονται σε μία από τις ανωτέρω 5 κατηγορίες ακτινοβολίας, ώστε στην ανίχνευση που θα ακολουθήσει της ενεργοποίησης του δείγματος, αυτές οι κορυφές να «αγνοηθούν» καθώς δεν θα οφείλονται στην παρουσία κάποιου υπό ανίχνευση στοιχείου.

2.7 Βαθμονόμηση με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς

Λόγω της συνεχούς ανάγκης προσδιορισμού των παραμέτρων μιας ενεργοποίησης, αναπτύχθηκε μια διαφορετική μέθοδος βαθμονόμησης, σύμφωνα με την οποία πρότυπα υλικά αναφοράς ενεργοποιούνται κάτω από τις ακριβώς ίδιες συνθήκες με τα προς ενεργοποίηση και ανίχνευση δείγματα. Τα συγκεκριμένα πρότυπα υλικά

αναφοράς, είναι υλικά γνωστής και πιστοποιημένης συγκέντρωσης και τα οποία διατίθενται από πιστοποιημένους οργανισμούς που έχουν ως πεδίο εργασιών την βαθμονόμηση και τον έλεγχο μεθόδων, με πιο σύνηθη εξ' αυτών την ΙΑΕΑ (International Atomic Energy Agency). Τα υλικά αυτά βρίσκονται σε διάφορες μορφές, και κάθε φορά επιλέγεται η μορφή που έχει μεγαλύτερη συγγένεια με το προς εξέταση δείγμα. Το αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο, είναι η απλοποίηση της εξίσωσης ενεργοποίησης, και κατ' επέκταση ο υπολογισμός της μάζας ενός προς διερεύνηση στοιχείου. Πιο συγκεκριμένα, η μάζα του στοιχείου στο πρότυπο υλικό αναφοράς, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$m_{(ST)} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}}{\text{eff} * \text{yield} * e^{-\lambda t_d}} * \frac{AB}{N_A * \sigma * \phi * \theta * (1 - e^{-\lambda t})} \quad (2.6)$$

Όπου ρυθμός εκπομπής_{ST} είναι ο ρυθμός εκπομπής της ακτινοβολίας γ του προτύπου αναφοράς

eff η απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια

yield το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ

t_d το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την φασματοσκοπική ανάλυση

AB το ατομικό βάρος του στοιχείου

N_A ο αριθμός Avogadro

φ η ροή των νετρονίων σε m²/sec

σ η ενεργός διατομή σε m²

θ η φυσική ισοτοπική αναλογία

λ μια σταθερά διάσπασης

t το χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης

Ενώ η μάζα του στοιχείου στο προς ανάλυση δείγμα, ακολουθεί ακριβώς την ίδια σχέση με πριν:

$$m_{(\delta)} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{eff} * \text{yield} * e^{-\lambda t_d}} * \frac{AB}{N_A * \sigma * \varphi * \theta * (1 - e^{-\lambda t})} \quad (2.7)$$

Όπου φυσικά τα μεγέθη είναι τα ακριβώς ίδια με πριν, μόνο που αυτή τη φορά αναφέρονται στο δείγμα.

Κατά συνέπεια, με διαίρεση κατά μέλη, και την απαλοιφή των κοινών παραγόντων οι οποίοι είναι ίδιοι, θεωρώντας ότι πρότυπο αναφοράς και δείγμα αναλύθηκαν για τον ίδιο ακριβώς χρόνο και κάτω από τις ακριβώς ίδιες συνθήκες, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{m_{\delta}}{m_{ST}} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}} \quad (2.8)$$

Για την χρήση αυτής της σχέσης, πρέπει υποχρεωτικά οι παράγοντες που απαλείφθηκαν, να παρέμειναν σταθεροί κατά την ενεργοποίηση και την ανάλυση, τόσο στο πρότυπο, όσο και στο δείγμα.

Βασική απαίτηση της χρήσης προτύπων αναφοράς για βαθμονόμηση, είναι η μορφή του προτύπου να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερη προς τη μορφή του δείγματος, ενώ πολύ σημαντικό είναι και το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα πρότυπα, πρέπει να είναι σχετικά κοντά ως προς την τάξη μεγέθους, με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων προς ανίχνευση. Έτσι γίνεται μια πολύ ικανοποιητική βαθμονόμηση, μέσω της οποίας απλουστεύει αρκετά η διαδικασία υπολογισμού της μάζας των προς ανίχνευση στοιχείων (και στην πειραματική διαδικασία της υπόψη εργασίας, αυτές οι παράμετροι ελήφθησαν υπόψη για την επιλογή προτύπου αναφοράς).

Ο τελικός υπολογισμός της συγκέντρωσης του κάθε υπο διερεύνηση στοιχείου, δίνεται από την ακόλουθη διαδικασία: Από την εφαρμογή του προτύπου αναφοράς,

υπολογίζεται ο συντελεστής βαθμονόμησης λ , κάνοντας χρήση της εξής σχέσης [Πέππας Θ., 2008]:

$$\lambda = \frac{C_{ST}}{A_{ST}} \quad (2.9)$$

Όπου λ ο συντελεστής βαθμονόμησης σε ppm/cps

C_{ST} Η συγκέντρωση του σταθερού στοιχείου στο πρότυπο αναφοράς σε ppm όπως αυτή αναφέρεται από τον εκδίδοντα φορέα του πιστοποιητικού που συνοδεύει το πρότυπο

A_{ST} ο ρυθμός εκπομπής της φωτοκορυφής ενδιαφέροντος του ενεργοποιημένου ισotόπου στο πρότυπο αναφοράς, σε cps (counts per second = Area/χρόνο ανάλυσης σε sec)

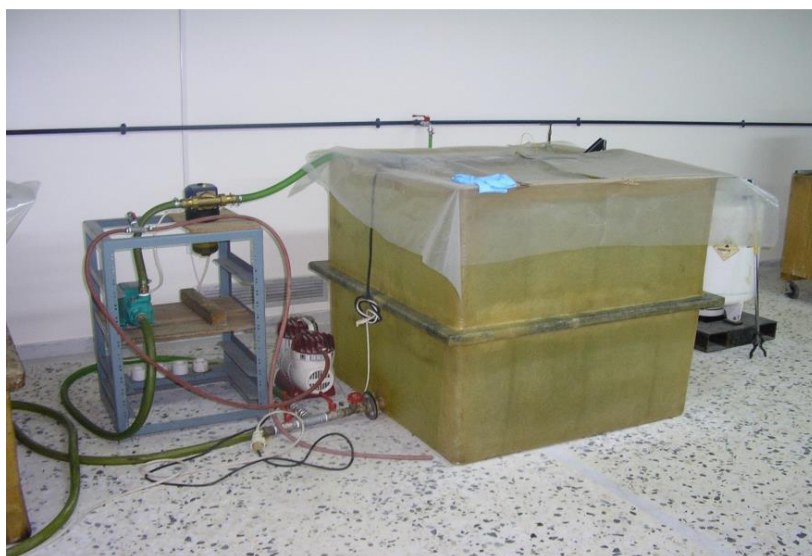
Κατ' αυτόν τον τρόπο, εφόσον είναι γνωστός ο ρυθμός εκπομπής $A_{unknown}$ του στοιχείου στο άγνωστο δείγμα, και έχοντας ήδη υπολογισμένο τον συντελεστή βαθμονόμησης λ από την ανωτέρω διαδικασία, με χρήση της ακόλουθης σχέσης, υπολογίζεται η συγκέντρωση $C_{unknown}$ σε ppm:

$$C_{unknown} = \lambda * A_{unknown} \quad (2.10)$$

Πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη η αβεβαιότητα που προέρχεται από την επιφάνεια της φωτοκορυφής, η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης και η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης του πιστοποιητικού. Για λόγους απλούστευσης και λόγω της αμελητέας διαφοράς που θα έχουν τα αποτελέσματα, θα ληφθεί υπόψη στην παρούσα εργασία, μόνο το σφάλμα που δίνεται από την μέτρηση και τα όποια συμπεράσματα θα εξαχθούν με βάση μόνο αυτό.

2.8 Διάταξη Νετρονικής Ενεργοποίησης Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας ΕΜΠ

Η διάταξη της νετρονικής ενεργοποίησης που υπάρχει στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε στο πλαίσιο της Διδακτορικής Διατριβής του 2008, της Λέκτορος κυρίας Ρούνη Παναγιώτας, και στεγάζεται σε ειδικά θωρακισμένο και ελεγχόμενο χώρο, στο υπόγειο του ΕΠΤ.



Εικόνα 2.5: Εποπτική φωτογραφία διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)

Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη της νετρονικής ενεργοποίησης, περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα:

1. Ισοτοπική πηγή $^{241}\text{Am} - \text{Be}$: Είναι πηγή εκπομπής νετρονίων, με ενεργότητα 10 Ci, και είναι κατασκευασμένη από οξείδιο του αμερικίου και μεταλλικό βηρύλλιο. Η κωδική του ονομασία είναι AMN.25 και ευρίσκεται εντός μιας στεγανής κυλινδρικής κάψουλας τύπου X.14, με διαστάσεις 30X60, ώστε να αποφεύγεται οποιαδήποτε διαρροή και ραδιενεργός ρύπανση. Ο ρυθμός ροής

νετρονίων που παράγεται από την πηγή αυτή, είναι $2,2 \cdot 10^7$ n/s $\pm 10\%$, τιμή που την καθιστά κατάλληλη για εφαρμογή της νετρονικής ενεργοποίησης.

2. Δεξαμενή νετρονικής ενεργοποίησης: Είναι πολυεστερική δεξαμενή με διαστάσεις 1X1X1 m ελαφρού ύδατος, εντός της οποίας βρίσκεται η πηγή νετρονίων. Το ελαφρύ ύδωρ έχει παρουσία για δύο λόγους. Ο πρώτος είναι η θερμοποίηση των νετρονίων που παράγονται, και ο δεύτερος είναι η θωράκιση από την ακτινοβολία της πηγής.
3. Υδραυλικό κύκλωμα υποστήριξης της δεξαμενής: Η δεξαμενή της νετρονικής ενεργοποίησης, είναι άμεσα συνδεδεμένη με παροχή νερού για άμεση τροφοδότηση, και με αποχέτευση του νερού σε αυτόνομο φρεάτιο, αν αυτό απαιτηθεί. Ο καθαρισμός του νερού της δεξαμενής από τυχόν άλατα ή ακαθαρσίες του νερού, γίνεται από σύστημα ανάδευσης – άντλησης – καθαρισμού του νερού, έτσι ώστε να μην χρειαστεί εκκένωση της δεξαμενής και επαναπλήρωσή της. Η αντλία ανακυκλοφορίας είναι WILO τύπου WPM60A με δυνατότητα κυκλοφορίας 40 lt/min, έτσι ώστε η ανακυκλοφορία των 1000 lt της δεξαμενής να απαιτεί ~25 λεπτά, και ειδικό φίλτρο DRUFFI FF το οποίο κατακρατεί τα ξένα σωματίδια.
4. Σύστημα ελέγχου στάθμης νερού: Αποτελείται από έναν πλωτήρα, ο οποίος βρίσκεται τοποθετημένος στην ελεύθερη επιφάνεια της δεξαμενής, για τον έλεγχο της στάθμης και τυχόν διαρροών. Συνδέεται με φωτεινό σύστημα συναγερμού έξω από τον θωρακισμένο χώρο.



Εικόνα 2.6: Εσωτερικό διάταξης νετρονικής ενεργοποίησης (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

5. Κατασκευή για την στερέωση της πηγής νετρονίων: Είναι μια ειδική κατασκευή από Plexiglass, η οποία συγκρατεί σταθερά την πηγή νετρονίων και επιτρέπει στην κάψουλα που περιέχει το δείγμα, να έχει κατακόρυφη απόσταση 41,5 mm από την πηγή. Χρησιμοποιείται plexiglass, καθώς δεν περιέχει προσμίξεις που να ενεργοποιούνται νετρονικά. Η στήριξη στη δεξαμενή γίνεται με οριζόντια ξύλινη δοκό, η οποία εδράζεται στα τοιχώματα της δεξαμενής και των δύο κάθετων λαμών από plexiglass που είναι πακτωμένα στην ξύλινη δοκό και τον παραλληλεπίπεδο πλαστικό δίσκο της ιδιοκατασκευής. Στο κέντρο του πλαστικού δίσκου, είναι στερεωμένη με πείρους από την τετράγωνη βάση της η κυλινδρική κατασκευή plexiglass. Η πηγή είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό του κυλίνδρου, ενώ πάνω από την πηγή είναι τοποθετημένος ελεύθερα ο κυλινδρικός δακτύλιος plexiglass ύψους 41,5 mm, ώστε να εδράζει ελεύθερα την κάψουλα ενεργοποίησης με το δείγμα, σε καθορισμένη απόσταση από την πηγή.

6. Θήκη ενεργοποίησης της κάψουλας με το δείγμα: Είναι ένα λευκό πλαστικό κυλινδρικό δοχείο, εντός του οποίου φέρεται το δοχείο με το δείγμα. Το δοχείο στο οποίο περιέχεται το προς ενεργοποίηση δείγμα, έχει ωφέλιμη χωρητικότητα 24,5 ml και τοποθετείται εντός του λευκού δοχείου.



Εικόνα 2.7: Δειματοφορέας και κάψουλα τοποθέτησης δείγματος (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

2.9 Διάταξη γ – φασματοσκοπικής Ανάλυσης Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας ΕΜΠ

Οι ανιχνευτές που υπάρχουν και βρίσκονται σε χρήση από το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών, είναι 5 και αποτελούνται από ημιαγωγούς ανιχνευτές υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe). Αναλυτικές πληροφορίες θα δοθούν για τους δύο από αυτούς, οι οποίοι και χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, τον ανιχνευτή XtRa (Extra Range Germanium Detector) και τον ανιχνευτή XtCSS (Extra Range Compton Supression System), ο οποίος είναι ανιχνευτής XtRa στον οποίο έχει προστεθεί το σύστημα Compton Supression.

Ανιχνευτής XtRa

Ο υπόψη ανιχνευτής, είναι γερμανίου ευρείας ενεργειακής περιοχής, της εταιρείας Canberra Industries και τύπου GX10021. Τα επιμέρους υποσυστήματα από τα οποία αποτελείται είναι τα εξής [3]:

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

Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής έχει ύψος 78 mm, διάμετρο 80 mm και είναι τοποθετημένος σε κρυστάτη τύπου 7500SL της εταιρείας CI. Ο κρύσταλλος απέχει από τον κρυστάτη 5 mm ενώ το παράθυρο του κρυστάτη έχει κατασκευαστεί από ανθρακονήματα πάχους 5 mm έτσι ώστε να είναι κατάλληλος για ανίχνευση φωτονίων χαμηλής ενέργειας. Τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του κρυστάτη του αποδίδουν υψηλή απόδοση σε μεγάλο ενεργειακό εύρος. Ο κατασκευαστής πιστοποιεί τα εξής χαρακτηριστικά, για σταθερά χρόνου ενισχυτή 6 μs:

- 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

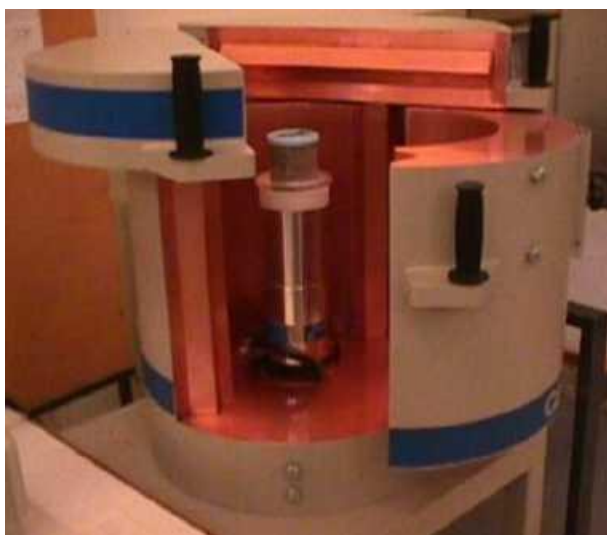
Η θωράκιση του ανιχνευτή αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο τύπου front open slip top μοντέλο 767 της εταιρείας CI, ο οποίος περιβάλλει τον ανιχνευτή ενώ εδράζεται σε ειδική βάση που επιτρέπει την τοποθέτηση δειγμάτων μεγάλου όγκου. Η λειτουργία του ανιχνευτή απαιτεί τη συνεχή ψύξη σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, η οποία καθίσταται εφικτή από δοχείο Dewar όγκου 30 l. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων γίνεται σε H/Y μέσω της πλατφόρμας Genie 2000 της εταιρείας CI.



Εικόνα 2.8: Ο ανιχνευτής XtRa με τη θωράκισή του και το δοχείο αζώτου (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)



Εικόνα 2.9: Ηλεκτρονικά υποστήριξης του ανιχνευτή XtRa (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)



Εικόνα 2.10: Ο ανιχνευτής XtRa (Πηγή: Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020)

Ανιχνευτής XtCSS

Ο ανιχνευτής XtCSS είναι ακριβώς ο ίδιος ανιχνευτής με τον XtRa, στον οποίο έχει γίνει προσθήκη συστήματος Compton Suppression. Η προσθήκη του συστήματος αυτού προσδίδει την ικανότητα μείωσης του συνεχούς υποστρώματος και βελτίωσης των δυνατοτήτων ανίχνευσης. Το υπόψη σύστημα αποτελείται από έναν ανιχνευτή NaI (δευτερεύον ανιχνευτής ή ενεργητική θωράκιση), συνδυαζόμενος με τον πρωτεύοντα ανιχνευτή XtRa. Η συγκεκριμένη προσθήκη προκαλεί την εξής λειτουργία: Όταν ο δευτερεύων ανιχνευτής ανιχνεύσει ένα γεγονός αλληλεπίδρασης φωτονίου, συγχρόνως με τον πρωτεύοντα ανιχνευτή, τότε με κατάλληλο ηλεκτρικό σήμα δίνει την «εντολή» στον πρωτεύοντα να μην το καταγράψει, καθώς θεωρείται ότι το συγκεκριμένο γεγονός προέρχεται από φωτόνιο που προκλήθηκε λόγω της σκέδασης Compton, και το οποίο συνεισφέρει στην δημιουργία του συνεχούς υποστρώματος της διάταξης. Αυτό που επιτυγχάνεται με αυτή την λειτουργία, είναι η μείωση του συνεχούς υποστρώματος με παραλληλη βελτίωση των κατωτέρων ορίων ανίχνευσης του πρωτεύοντα ανιχνευτή [3].



Εικόνα 2.11: Ο δακτυλοειδής ανιχνευτής (Πηγή: Σάββα Μαρίλια, Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών προσδιορισμού πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Νοέμβριος 2017)



Εικόνα 2.12: Ο ανιχνευτής plug (Πηγή: Σάββα Μαρίλια, Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών προσδιορισμού πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Νοέμβριος 2017)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1 Εισαγωγή

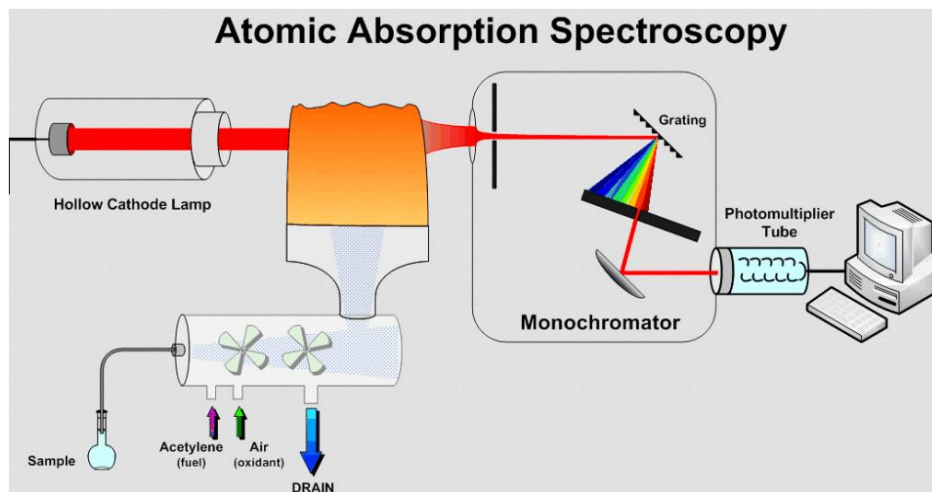
Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry – AAS) είναι μια κλασική χημική μέθοδος για ανάλυση στερεών χωνεμένων δειγμάτων (απόβλητα, ιλύς, λάσπη, κομπόστ, χώμα κλπ) για τον ποσοτικό προσδιορισμό διάφορων ιχνοστοιχείων και μετάλλων που περιέχονται σε αυτά. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι εξαιρετικά απλή και τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ικανοποιητικά. Η βασική της χρήση γίνεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλοκατιόντων, τα οποία βρίσκονται είτε σε στερεά είτε σε διαλυτοποιημένη μορφή [45]. Στηρίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα των μετάλλων απορροφούν ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος με αυτή που εκπέμπουν υπό κατάλληλες συνθήκες. Άμεση απόρροια αυτού του φαινομένου είναι η χρήση ως πηγή ακτινοβολίας, λυχνιών κατασκευασμένων από το ίδιο στοιχείο με αυτό που θέλουμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά. Συμπληρωματικά, οι λυχνίες περιέχουν κάποιο αδρανές αέριο, όπως το Ne ή το Ar. Το δείγμα εκτίθεται σε θερμική ενέργεια, εξαερώνεται και ατμοποιείται, ενώ ακολούθως μετράται η απορρόφηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα άτομα του στοιχείου. Κατά συνέπεια, προκύπτει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση και όχι σε διεγερμένη κατάσταση,

Η ατομική απορρόφηση διακρίνεται σε τρεις επιμέρους παραλλαγές [47]:

1. Ατομική Απορρόφηση με Φλόγα (FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry):

Χρησιμοποιείται για την ανάλυση υγρών δειγμάτων, και απαιτεί την ύπαρξη ενός καυσίμου και ενός οξειδωτικού μέσου για την παραγωγή της φλόγας. Η επιλογή αυτών των δύο παραμέτρων εξαρτάται από τη θερμοκρασία που απαιτείται για την ατμοποίηση του δείγματος. Οι πιο συνήθεις φλόγες που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- Μίγμα αέρα – ασετυλίνης: Είναι η πιο συνηθισμένη φλόγα που χρησιμοποιείται και δεν προκαλεί απορρόφηση πάνω από τα 230 nm. Έχει το μειονέκτημα ότι προκαλεί δύσπηκτα οξείδια για πολλά στοιχεία.
- Μίγμα υποξειδίου του αζώτου – ασετυλίνης: Δίνει τη δυνατότητα παραγωγής υψηλότερης θερμοκρασίας και αναγωγικού περιβάλλοντος, ενώ δεν προκαλεί το σχηματισμό οξειδίων. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι προκαλεί τον ιονισμό πολλών στοιχείων ενώ δίνει ισχυρή εκπομπή σε πολλές περιοχές του φάσματος.
- Μίγμα αέρα – υδρογόνου: Είναι κατάλληλη για στοιχεία όπως ο κασσίτερος, το αρσενικό και το σελήνιο, αλλά όμως έχει γρήγορη ταχύτητα καύσης, και είναι επικίνδυνο για τυχόν έκρηξη.



Εικόνα 3.1: Διάταξη ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^{ου} εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

2. Ατομική Απορρόφηση με Φούρνο Γραφίτη (GFAAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry):

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, υπάρχει ατμοποίηση του υγρού ή στερεού δείγματος μέσα σε φούρνο από γραφίτη, εντός του οποίου η θέρμανση γίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις και μπορεί να φτάσει θερμοκρασίες έως 3000 °C. Ο γραφίτης περιβάλλεται από αέριο Ar ώστε να αποφεύγεται η οξείδωση και η

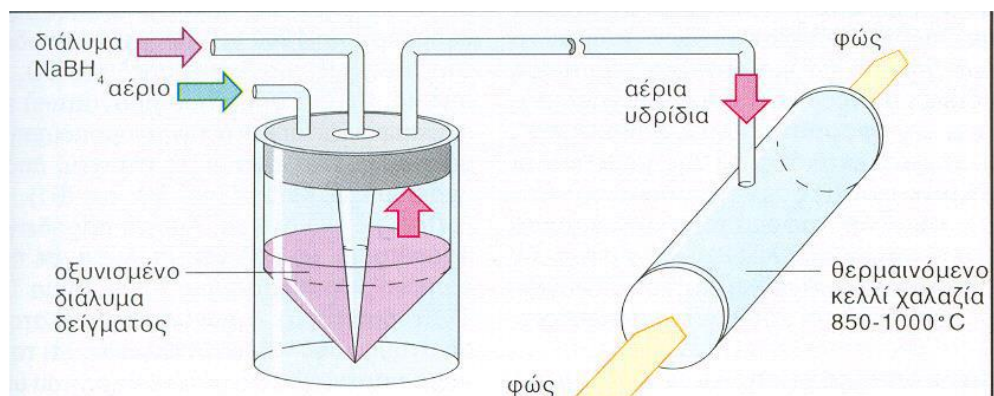
καύση του γραφίτη, ενώ χρησιμοποιείται και αδρανές αέριο ώστε να παραλαμβάνει τα υποπροϊόντα της καύσης και να τα απομακρύνει.



Εικόνα 3.2: Συσκευή ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^ο εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

3. Ατομική Απορρόφηση με Σχηματισμό Υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry):

Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται σε υγρά δείγματα και βρίσκει έδαφος στον προσδιορισμό των As, Se, Sb, Te, Ge, Bi, Sn, Hg σε επίπεδα ppb (parts per billion). Εδώ προκαλείται μετατροπή των στοιχείων σε υδρίδια με χρήση τετραϋδροβορικού νατρίου (NaBH_4), ενώ για τον υδράργυρο υφίσταται μετατροπή σε μεταλλική μορφή με τη χρήση SnCl_2 . Οι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται, μεταφέρονται από το παραγόμενο υδρογόνο και αδρανές άζωτο σε κυψελίδα, όπου θερμαίνονται στους 1000 °C με μίγμα αέρα – ασετυλίνης (με εξαίρεση την περίπτωση του υδραργύρου, όπου γίνεται ατομοποίηση με ψυχρό ατμό).



Εικόνα 3.3: Συσκευή παραγωγής υδριδίων (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^{ου} εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

3.2 Λειτουργία – Αρχές Μεθόδου AAS

Η συγκεκριμένη μέθοδος, βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος την οποία απορροφούν οι ατομοποιημένες μορφές μετάλλων που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση. Λόγω του γεγονότος ότι οι ενέργειες των ατόμων είναι κβαντισμένες, οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο, γίνονται μόνο ανάμεσα σε καθορισμένες ενεργειακές στάθμες. Κατά συνέπεια, όταν σε ένα άτομο μετάλλου προσπέσει κάποια ακτινοβολία, αυτή απορροφάται μόνο ανάμεσα σε συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα να παράγεται ένα φάσμα απορρόφησης. Η ακτινοβολία αυτή που απορροφάται, οδηγεί στη μετάπτωση κάποιου ηλεκτρονίου σε υψηλότερη ενεργειακά στιβάδα, από αυτή που βρίσκονταν, με αποτέλεσμα την διέγερση του ατόμου. Λόγω της αστάθειας που χαρακτηρίζει τις διεγερμένες καταστάσεις εν συγκρίσει με την θεμελιώδη, το ηλεκτρόνιο επανέρχεται αυθόρμητα στην αρχική του στιβάδα, με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Ουσιαστικά, τα βήματα που γίνονται στην υπόψη διαδικασία, είναι τα εξής:

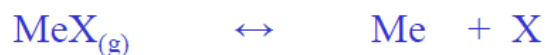
1. Εξάτμιση του διαλύτη



2. Αεριοποίηση δείγματος



3. Διάσπαση δείγματος



4. Διέγερση



Σε κάθε άτομο, η ηλεκτρονιακή του δομή τόσο στη θεμελιώδη όσο και στις διεγερμένες καταστάσεις, χαρακτηρίζεται από μοναδικότητα, κατά συνέπεια και η ενέργεια (ακτινοβολία) που απαιτείται ώστε να διεγερθεί κάθε άτομο, είναι μοναδική. Ο νόμος που χρησιμοποιείται για την μαθηματική έκφραση της απορρόφησης, είναι ο Lambert – Beer, ο οποίος αποτυπώνεται ως εξής [46]:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon C d \quad (3.1)$$

Όπου A η απορρόφηση

I η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά το ατομικό νέφος

I₀ η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο ατομικό νέφος

ε ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης

d η οπτική διαδρομή

C η συγκέντρωση του υπό προσδιορισμό στοιχείου

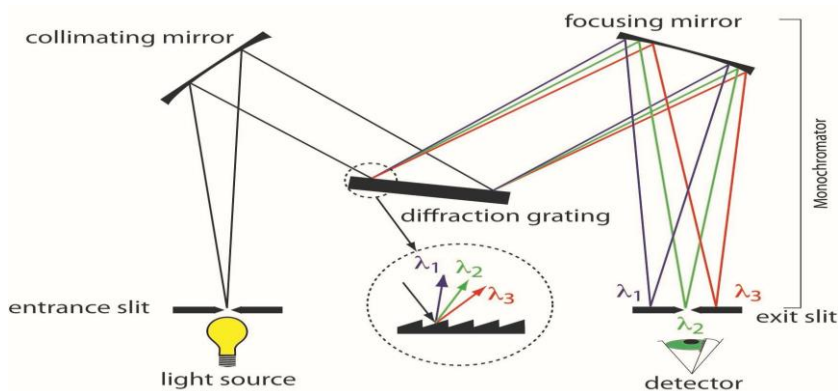
Για τον ποσοτικό προσδιορισμό γίνεται χρήση αυτής της σχέσης, χωρίς να υπολογίζεται άμεσα η συγκέντρωση, αλλά με τη βοήθεια καμπύλων αναφοράς οι οποίες κατασκευάζονται με τη μέτρηση της απορρόφησης διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, η λειτουργία της μεθόδου γίνεται ως εξής:

Το όργανο προκαλεί από κατάλληλη πηγή την ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος ανάλογα με το υπό προσδιορισμό στοιχείο, η οποία και διέρχεται από ένα ατομικό νέφος και απορροφάται από τα άτομα του υπό εξέταση στοιχείου. Κατόπιν επιλέγεται ένας μονοχρωμάτορας ο οποίος διαθέτει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος για το εξεταζόμενο στοιχείο, το οποίο κατευθύνεται σε έναν ανιχνευτή όπου και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και τέλος καταγράφεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ως πηγή της ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται λυχνίες κοίλης καθόδου, οι οποίες αποτελούνται από έναν γυάλινο σωλήνα με ευγενές αέριο σε χαμηλή πίεση, και διαθέτουν μία κάθοδο και μία άνοδο. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η κάθοδος, είναι το ίδιο με το προς ανίχνευση στοιχείο. Εφαρμόζοντας τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, προκαλείται ιονισμός του ευγενούς αερίου, με αποτέλεσμα τα θετικά ιόντα που προκύπτουν, να προσκρούουν στην επιφάνεια της καθόδου, εξαερώνοντάς την και ατμοποιώντας μέρος αυτής. Τα άτομα των μετάλλων που παράγονται μέσα στην κοίλη κάθοδο, διεγείρονται, με αποτέλεσμα την εκπομπή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Το κομμάτι της λυχνίας απέναντι από την κάθοδο, είναι κατασκευασμένο από χαλαζία, ώστε να επιτρέπει τη διόδο της υπεριώδους ακτινοβολίας [45].

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS), που χρησιμοποιήθηκε για την υπόψη εργασία, χρησιμοποιεί έναν καυστήρα, μέσα στον οποίο δημιουργείται φλόγα με τη χρήση καυσίμου με οξειδωτικό αέριο, είτε κατά τη δημιουργία της φλόγας, είτε σε θάλαμο προανάμιξης, ώστε να προκληθεί η ατομοποίηση του στοιχείου. Αρχικά γίνεται εκνέφωση του υγρού δείγματος που εισέρχεται στη συσκευή, επιλογή των σταγονιδίων που έχουν το κατάλληλο μέγεθος, τα οποία θα εισέλθουν στον καυστήρα ώστε να αναμιχθούν με τα αέρια και τη φλόγα. Η θερμότητα της φλόγας προκαλεί την απομάκρυνση του υγρού διαλύτη, με αποτέλεσμα την σχηματισμό μικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους υγροποιούνται και εξατμίζονται, διασπώμενα στα άτομα των στοιχείων που τα αποτελούν. Το μίγμα που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία της φλόγας και την επίτευξη θερμοκρασίας ~2300 °C, και η οποία θερμοκρασία θεωρείται κατάλληλη για τα περισσότερα στοιχεία που δε σχηματίζουν δύσπηκτα οξείδια, είναι αέρας – ακετυλένιο.

Ο μονοχρωμάτορας της συσκευής, χρησιμοποιείται για την απομόνωση της χαρακτηριστικής φασματικής γραμμής του υπό εξέταση στοιχείου, από τις υπόλοιπες που εκπέμπονται από την πηγή ή τυχόν άλλες ακτινοβολίες υποβάθρου οι οποίες μπορεί να προέρχονται από άλλες μοριακές εκπομπές. Για τη διόρθωση της ακτινοβολίας υποβάθρου, γίνεται χρήση μιας πηγής ασυνεχούς ακτινοβολίας δευτερίου, η οποία ακτινοβολία διέρχεται από τον ατομοποιητή παράλληλα με αυτήν της λυχνίας κοίλης καθόδου. Το υπό προσδιορισμό στοιχείο θα απορροφήσει μόνο την ακτινοβολία της λυχνίας κοίλης καθόδου, ενώ η απορρόφηση υποβάθρου θα επηρεάσει και τις δύο δέσμες ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής της συσκευής θα ανιχνεύσει και τις δύο δέσμες διαδοχικά, και αφού τις διαχωρίσει μέσω των ηλεκτρονικών οργάνων της, θα επεξεργαστεί τα σήματα, και θα αποτυπώσει την διορθωμένη απορρόφηση του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Η ακτινοβολία υποβάθρου συνήθως οφείλεται στην ύπαρξη μορίων ή ριζών στο χώρο του ατομοποιητή, τα οποία απορροφούν την ακτινοβολία της πηγής, ή στην ύπαρξη στερεών σωματιδίων που σχηματίζονται κατά την εξαέρωση του δείγματος και προκαλούν σκέδαση της ακτινοβολίας της πηγής.



Εικόνα 3.4: Διάταξη μονοχρωμάτορα σε μια συσκευή ατομικής απορρόφησης (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^{ου} εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

3.3 Εφαρμογές Μεθόδου AAS

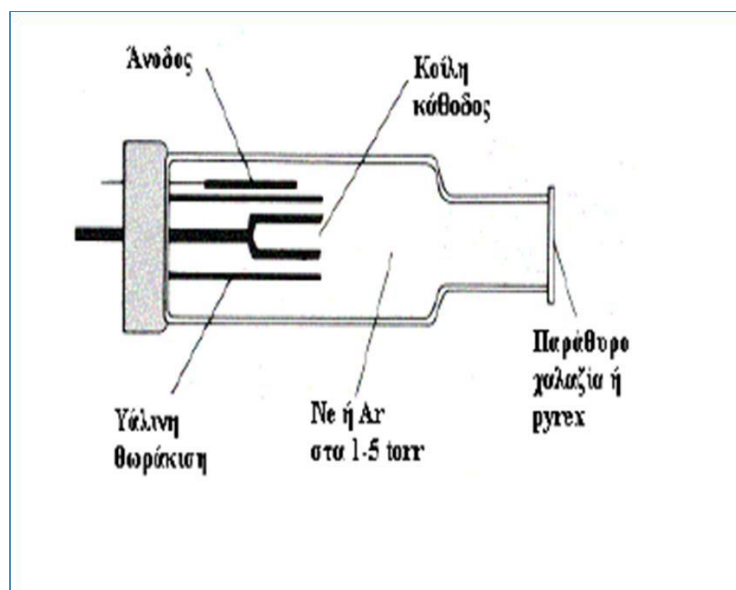
Η συγκεκριμένη μέθοδος βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πολλά εργαστήρια ανάλυσης ανά τον κόσμο, τόσο λόγω της απλότητάς της ως μεθόδου, όσο και λόγω του εύρους

των αναλύσεων που μπορούν να διεξαχθούν με αυτή. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι με την υπόψη μέθοδο, δύναται να αναλυθούν περί τα 70 στοιχεία, τα οποία έχουν ως όριο ανίχνευσης (LoD – Limit of Detection) από 0,01 έως 10 ppm (parts per million). Από τα στοιχεία που αναλύονται με την ατομική απορρόφηση, εξαιρούνται όλα τα αμέταλλα, καθώς και μέταλλα που δημιουργούν σταθερά οξείδια, όπως είναι τα Zr, Hf, Nb, Ta, Ti και U. Έτσι, η ατομική απορρόφηση βρίσκει συχνή χρήση στην ανάλυση δειγμάτων υγρών επιμεταλλώσεων, στη μεταλλουργία, στην ανάλυση δειγμάτων φαρμάκων και καλλυντικών, στα κεραμικά, ενώ συχνή είναι και η χρήση της για ανάλυση δειγμάτων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως είναι η ανάλυση δειγμάτων νερών, εδάφους, αποβλήτων. Σημειώνεται δε ότι, αναφορικά με τα δείγματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπου και απαιτείται πολύ χαμηλό LoD, μπορούν να εντοπιστούν στοιχεία όπως As, Hg, Sb, Sn και Te με χρήση της παραλλαγής HGAAS [47].

3.4 Διάταξη Μεθόδου AAS στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας

Η διάταξη της ατομικής απορρόφησης είναι σχετικά απλή και περιλαμβάνει τα εξής τμήματα [47]:

1. Πηγή ακτινοβολίας: Ως πηγή της ακτινοβολίας όπως αναφέρθηκε ήδη, χρησιμοποιείται η λυχνία κοίλης καθόδου, η οποία δύναται να είναι μονοστοιχειακή ή πολυστοιχειακή.



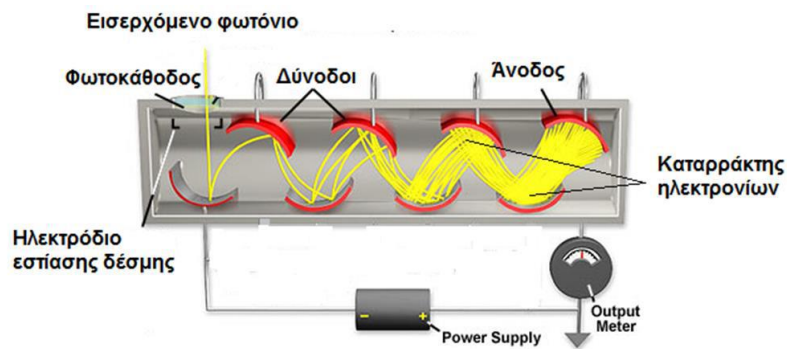
Εικόνα 3.5: Λυχνία κοίλης καθόδου (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^{ου} εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

2. Φούρνος: Είναι το κεντρικό τμήμα της συσκευής ανάλυσης, εντός του οποίου γίνεται η καύση της φλόγας και η διαδικασία ατομοποίησης του στοιχείου.



Εικόνα 3.6: Συσκευή ατομικής απορρόφησης (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

3. Μονοχρωμάτορας: Είναι το τμήμα της συσκευής το οποίο ουσιαστικά «επιλέγει» το επιθυμητό μήκος κύματος, ανάλογα με το προς ανάλυση στοιχείο.
4. Ανιχνευτής: Είναι το τμήμα της συσκευής στο οποίο θα προσπέσει η ακτινοβολία που πρόκειται να μετρηθεί.



Εικόνα 3.7: Διάταξη ανιχνευτή ατομικής απορρόφησης (Πηγή: Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 3^{ου} εξαμήνου Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ)

5. Καταγραφέας: Είναι το τμήμα της συσκευής το οποίο θα λάβει την ακτινοβολία από τον ανιχνευτή, θα την ενισχύσει και θα την μετατρέψει σε ηλεκτρικό σήμα, ώστε να την καταγράψει ως φάσμα και ως αριθμητικό αποτέλεσμα.
6. Φιάλες καυσίμου και αδρανούς αερίου: Είναι οι φιάλες εντός των οποίων περιέχονται το αέριο που θα χρησιμοποιηθεί στο μίγμα για την καύση, και το αδρανές αέριο που θα χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση τυχόν παραπροϊόντων της καύσης, από τον θάλαμο καύσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά τα δείγματα εδάφους, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε. Συγκεκριμένα περιγράφονται:

1. Τα χαρακτηριστικά των τριών δειγμάτων εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν
2. Η διαδικασία μέτρησης με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης
3. Η διαδικασία μέτρησης με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης

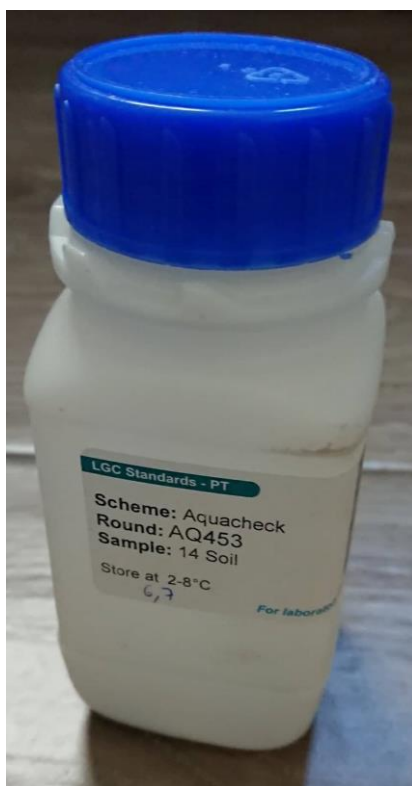
4.2 Δείγματα Εδάφους

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της υπόψη εργασίας, είναι ποσότητες γεωργικού χώματος οι οποίες έχουν ήδη προσδιοριστεί ποσοτικά από την εταιρεία που τα διαθέτει εμπορικά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα με κωδικούς 453 (1^ο δείγμα), 485 (2^ο δείγμα) και 565 (3^ο δείγμα). Τα δελτία χημικής ανάλυσης που έχουν γίνει από την εταιρεία διάθεσης, για κάθε δείγμα, παρουσιάζονται συνοπτικά στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 4.1: Σύσταση δείγματος με κωδικό 453 (1^ο δείγμα)

Χημικό Στοιχείο	Σύσταση (mg/kg)
As	0,32
Cd	0,031
Cr	61
Cu	5,15
Pb	3,7
Hg	0,032
Mo	0,43
Ni	6,66
V	22,6
Zn	6,7
Se	0,24
Co	0,67
Fe	6,927

K	233
Mn	23

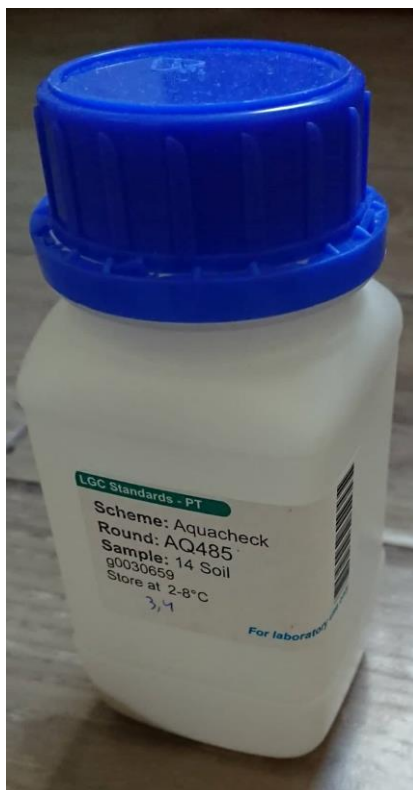


Εικόνα 4.1: 1^ο Δείγμα (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Πίνακας 4.2: Σύσταση δείγματος με κωδικό 485 (2^ο δείγμα)

Χημικό Στοιχείο	Σύσταση (mg/kg)
As	7,09
Cd	0,05
Cr	12,8
Cu	1,33
Pb	6,3
Hg	0,066
Mo	0,276
Ni	6,67
V	17,6
Zn	10,4
Se	0,16
Co	2,88

Fe	8776
K	1081
Mn	519

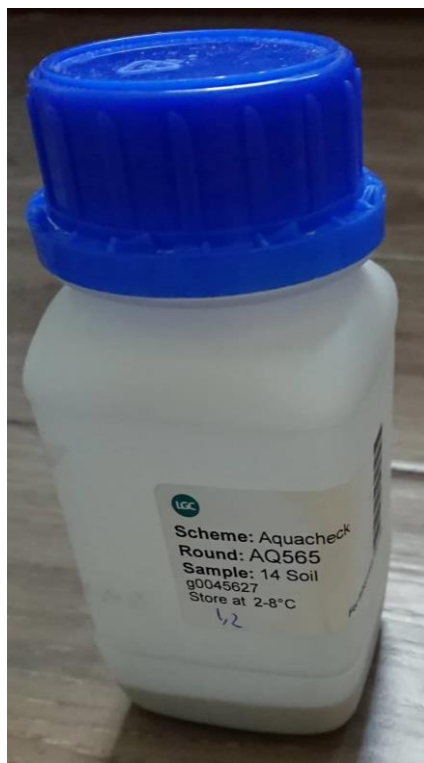


Εικόνα 4.2: 2^ο Δείγμα (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Πίνακας 4.3: Σύσταση δείγματος με κωδικό 565 (3^ο δείγμα)

Χημικό Στοιχείο	Σύσταση (mg/kg)
As	32,93
Cd	6,28
Cr	153
Cu	112,75
Pb	226,7
Hg	2,44
Mo	1,513
Ni	43,85
V	65,7
Zn	815
Se	1,409

Co	14,7
Fe	29865
K	5286
Mn	921



Εικόνα 4.3: 3^ο Δείγμα (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Η σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, που είναι και το προς διερεύνηση ζήτημα της υπόψη εργασίας, θα γίνει μόνο ανάμεσα σε στοιχεία για τα οποία έχουμε δεδομένα από τα δελτία ανάλυσης της εταιρείας, και κατέστη εφικτός ο πειραματικός προσδιορισμός τους και από τις δύο μεθόδους. Για τα υπόλοιπα στοιχεία που είτε δεν ανιχνεύονται και από τις δύο μεθόδους, είτε ανιχνεύονται μόνο από την μία εκ των δύο, θα γίνει ξεχωριστή αναφορά στο αντίστοιχο κεφάλαιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Επιπλέον των δειγμάτων, ακολουθεί η παράθεση της σύστασης του πρότυπου αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε στη Νετρονική ενεργοποίηση, το SOIL7, όπως αυτό δίνεται από την ΙΑΕΑ.

Πίνακας 4.4: Σύσταση πρότυπου αναφοράς SOIL7

Χημικό Στοιχείο	Σύσταση (mg/kg)
As	13,4
Ce	61
Cd	1,3
Cs	5,4
Cr	60
Cu	11
La	28
Hf	5,1
Eu	1
Dy	3,9
Rb	51
Pb	60
Sb	1,7
Sc	8,3
Sm	5,1
Sr	108
Ta	0,8
Tb	0,6
Ti	3000
Th	8,2
U	2,6
Y	21
Yb	2,4
Zr	185
Al	47000
Ba	159
Br	7
Ca	163000
Ga	10
K	12100

Li	31
Lu	0,3
Na	2400
Nb	12
Mg	11300
Hg	0,04
Mo	2,5
Ni	26
P	460
V	66
Zn	104
Se	0,4
Si	180000
Co	8,9
Fe	25700
Nd	30
Mn	631

4.3 Μέθοδοι ανάλυσης

4.3.1 Ποσοτικός Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων με NAA

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων που περιέχονται σε κάθε δείγμα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Αρχικά έγινε μέτρηση του καθαρού βάρους του κάθε δειγματοφορέα, εντός του οποίου τοποθετήθηκαν τα δείγματα χόματος. Οι αναλυτικές τιμές είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 4.5: Αναλυτικές τιμές μάζας δειγμάτων

Αριθμός Δειγματοφορέα	Καθαρό Βάρος Δειγματοφορέα (g)	Καθαρό Βάρος Δείγματος (g)	Συνολικό Βάρος (g)
1	14,0114	35,5612	49,5726
2	14,0653	32,7304	46,7957
3	14,0642	25,3781	39,4423
SOIL7	12,8084	12,7454	25,5538

Κατόπιν, ακολούθησε η ακτινοβόληση και ανίχνευση του πρότυπου αναφοράς SOIL7 σε διάφορα χρονικά σενάρια που θα παρουσιαστούν αναλυτικότερα παρακάτω, έπειτα έγινε η μέτρηση της φυσικής ραδιενέργειας των δειγμάτων, και τέλος η ακτινοβόληση και ανίχνευση των δειγμάτων σε διάφορα χρονικά σενάρια που επίσης θα αναλυθούν εκτενέστερα.

4.3.2 Σενάρια Νετρονικής Ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας

Τα διαφορετικά σενάρια ακτινοβόλησης και φασματοσκόπησης, έχουν ως βάση τους διαφορετικούς χρόνους ημιζωής και κορεσμού κάθε ραδιοϊσοτόπου. Τα ραδιοϊσότοπα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Τα βραχύβια, τα οποία έχουν χρόνους ημιζωής από 11 sec έως 15 h
- Τα μέσης ζωής, τα οποία έχουν χρόνους ημιζωής από 11,3 h έως 2,35 days
- Τα μακρόβια, τα οποία έχουν χρόνους ημιζωής από 4,19 έως 249,8 days

Πιο αναλυτικά, τα στοιχεία αυτά παρουσιάζονται κατά εικόνα, όπως αυτά δίνονται από την IAEA (International Atomic Energy Agency).

Element	Isotope	Half-life	Gamma ray energies (keV)
Ag	¹¹⁰ Ag	24.6 s	657.8
Al	²⁸ Al	2.24 min	1778.9
Ba	¹³³ Ba	83.2 min	165.9
Br	⁸⁰ Br	17.7 min	616.2
Br	⁸⁰ Br ^m	4.42 h	37.1
Ca	⁴⁹ Ca	8.7 min	3084.4
Cl	³⁸ Cl	37.3 min	1642.4, 2167.5
Co	⁶⁰ Co ^m	10.48 min	58.6
Cu	⁶⁶ Cu	5.1 min	1039.4
Dy	¹⁶⁶ Dy	2.33 h	94.7
F	²⁰ F	11.0 s	1633.8
I	¹²⁸ I	25.0 min	442.3
In	¹¹⁶ In ^m	54.2 min	416.9, 1097.3
K	⁴² K	12.36 h	1524.7
Mg	²⁷ Mg	9.45 min	843.8, 1014.4
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h	846.7, 1810.7
Na	²⁴ Na	15.0 h	1368.6, 2754.1
Se	⁷⁷ Se ^m	17.4 s	161.7
Sb	¹²² Sb ^m	4.15 min	61.5
Si	²⁹ Al *	6.6 min	1273.0
Sr	⁸⁷ Sr ^m	2.81 h	388.4
Ti	⁵¹ Ti	5.8 min	320.1
U	²³⁹ U	23.5 min	74.6
V	⁵² V	3.76 min	1434.1

* Si is detected by the ²⁹Si(n,p)²⁹Al reaction

Εικόνα 4.4: Ιδιότητες βραχύβιων ραδιονουκλιδίων (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Element	Isotope	Half-life	Gamma ray energies (keV)
As	⁷⁶ As	26.3 h	559.1
Au	¹⁹⁸ Au	2.7 d	411.8
Br	⁸² Br	35.3 h	554.3, 776.5
Cd	^{115m} In *	53.5 h	336.3
Ga	⁷² Ga	14.1 h	834.0, 629.9
Ge	⁷⁷ Ge	11.3 h	264.4
Hg	¹⁹⁷ Hg	64.1 h	77.4
Ho	¹⁶⁶ Ho	26.8 h	80.6
K	⁴² K	12.36 h	1524.7
La	¹⁴⁰ La	40.23 h	1596.2, 328.8, 487.0
Mo	⁹⁹ Mo	66.02 h	140.5
Na	²⁴ Na	15.02 h	1368.6, 2754.1
Pd	¹⁰⁹ Pd	13.7 h	88.0
Sb	¹²² Sb	2.72 d	564.0
Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2
U	²³⁹ Np **	2.35 d	277.7
W	¹⁸⁷ W	23.9 h	85.8
Zn	⁶⁹ Zn ^m	13.8 h	438.6

* Cd is determined from the ¹¹⁴Cd(n,γβ)¹¹⁵Cd → ¹¹⁵In reaction
** U is determined from the ²³⁸U(n,γβ)²³⁹U → ²³⁹Np reaction

Εικόνα 4.5: Ιδιότητες ραδιονουκλιδίων μέσης ζωής (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Element	Isotope	Half-life	Gamma ray energies (keV)
Ag	¹¹⁰ Ag ^m	249.8 d	657.8
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d	145.4
Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	320.0
Cs	¹³⁴ Cs	2.06 a	795.8
Co	⁶⁰ Co	5.27 a	1173.2, 1332.4
Eu	¹⁵² Eu	13.4 a	1408.0
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d	1099.2, 1291.6
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d	482.2
Hg	²⁰³ Hg	46.6 d	279.2
Lu	¹⁷⁷ Lu ^m	160 d	378.5
Nd	¹⁴⁷ Nd	10.99 d	91.1
Ni	⁵⁸ Co *	70.9 d	810.8
Rb	⁸⁶ Rb	18.7 d	1076.6
Sb	¹²⁴ Sb	60.2 d	1691.0
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d	889.3, 1120.5
Se	⁷⁵ Se	119.8 d	136.0, 264.7, 400.7
Sn	¹¹³ Sn	114.4 d	391.7
Sr	⁸⁵ Sr	64.84 d	514.0
Ta	¹⁸² Ta	115.0 d	1221.4
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.1 d	879.4
Th	²³³ Pa **	27.0 d	311.9
Tm	¹⁷⁰ Tm	129 d	84.3
Yb	¹⁷⁶ Yb	4.19 d	396.3
Zn	⁶⁵ Zn	243.8 d	1115.5
Zr	⁹⁵ Zr	64.0 d	756.7

* Ni is determined using the ⁵⁸Ni(n,p)⁵⁸Co reaction
** Th is determined using the ²³²Th(n,γβ)²³³Th → ²³³Pa reaction

Εικόνα 4.6: Ιδιότητες μακρόβιων ραδιονουκλιδίων (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Για τον λόγο αυτό, κατά την ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση, και ανάλογα με τα στοιχεία προς προσδιορισμό και ποσοτική ανάλυση, δοκιμάζονται διάφορα σενάρια ακτινοβόλησης και ανίχνευσης. Από την μέχρι τώρα βιβλιογραφία [3], έχει παρατηρηθεί ότι η με την μη πραγματοποίηση νετρονικής ενεργοποίησης με διάρκεια μεγαλύτερη των 111 ωρών (~4 ημερών), δεν είναι εφικτή η ανίχνευση μακρόβιων ραδιοϊσοτόπων με ικανοποιητική ακρίβεια. Πρέπει όμως να λαμβάνεται υπόψη και το γεγονός ότι η ακτινοβόληση για χρόνους μεγαλύτερους από 6-7 ημιζωές του παραγόμενου ραδιοϊσοτόπου, δεν έχει κανένα νόημα, καθώς από το οριακό αυτό σημείο και έπειτα (κορεσμός), οι ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης είναι ίσοι, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης, με αποτέλεσμα την μη αύξηση των ενεργοποιημένων πυρήνων στο δείγμα.

Για τους παραπάνω λόγους, οι χρόνοι ακτινοβόλησης και φασματοσκόπησης του πρότυπου αναφοράς, με τα δείγματα προς ανίχνευση, είναι ακριβώς ίδιοι, οπότε τα χρονικά σενάρια που δοκιμάστηκαν στο πρότυπο, είναι τα ίδια που δοκιμάστηκαν και στα δείγματα. Πιο αναλυτικά, τα χρονικά σενάρια ακτινοβόλησης και ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκαν, είναι τα εξής:

- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 15 min
- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 1 h
- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 5 h
- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 24 h
- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 72 h
- Ενεργοποίηση 111 h και ανίχνευση 144 h

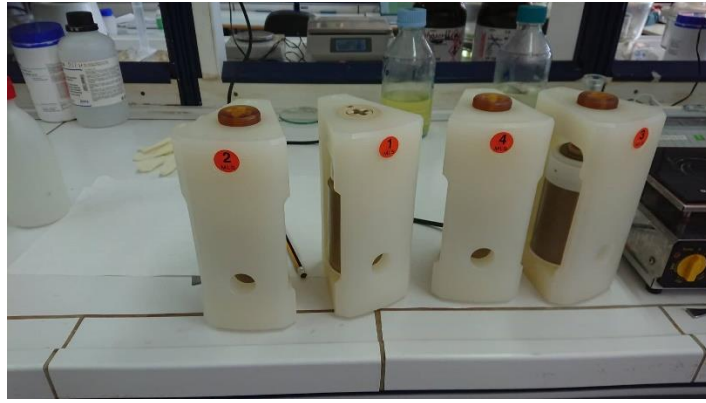
4.3.3 Ποσοτικός Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων με AAS

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων που περιέχονται σε κάθε δείγμα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Εντός 8 δειγματοφορέων, ζυγίστηκαν οι ακόλουθες ποσότητες δειγμάτων, Quality Control και τυφλού (blank) δείγματος:

Αριθμός Δειγματοφορέα	Ποσότητα (mg)	Κωδικός Δείγματος
1	0,5042	565 (3 ^ο δείγμα)
2	0,5039	565 (3 ^ο δείγμα)
3	0,5062	485 (2 ^ο δείγμα)
4	0,5028	485 (2 ^ο δείγμα)
6	0,5030	453 (1 ^ο δείγμα)
7	0,5008	453 (1 ^ο δείγμα)
8	0,5054	Quality Control
9	-	Blank

Κατόπιν, προστέθηκαν σε κάθε δειγματοφορέα 10 ml HNO₃ πυκνότητας 65%. Ακολούθησε σφράγιση και τοποθέτηση των δειγματοφορέων σε πυριαντήριο σε χαμηλή θερμοκρασία, για περίπου 45 λεπτά.



Εικόνα 4.1: Συσκευασίες σφράγισης δειγματοφορέων (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 4.2: Δειγματοφορείς εντός του πυριαντηρίου (Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Κατόπιν, οι δειγματοφορείς αφαιρέθηκαν από το πυριαντήριο, έγινε αποσφράγισή τους, και εν συνεχεία, τοποθετήθηκαν για περίπου 5 λεπτά, εντός υδατόλουτρου, με την στάθμη του νερού να φτάνει περίπου μέχρι τη μέση του ύψους του κάθε δειγματοφορέα.



Εικόνα 4.3: Το υδατόλουτρο εντός του οποίου τοποθετήθηκαν οι δειματοφορείς
(Πηγή: Προσωπικό αρχείο)

Ακολούθως, οι δειματοφορείς αφαιρέθηκαν από το υδατόλουτρο, και έγινε διήθηση υπό κενό για κάθε δειματοφορέα, σε κωνικές φιάλες των 50 ml, και πλήρωσή τους με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή τους. Ακολούθησε ανάδευσή τους και άφεσή τους σε ηρεμία. Εν συνεχεία, τοποθετήθηκαν προς ανάλυση στη συσκευή ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα Agilent Technologies 200 Series AA, με διόρθωση υποβάθρου με λάμπα δευτερίου. Το μίγμα που χρησιμοποιήθηκε και για την παραγωγή της φλόγας, ήταν ακετυλένιο 99,6% με αέρα. Πριν την έναυση της συσκευής, ελέγχθηκε η πίεση στο μανόμετρο του αέρα, ώστε να έχει την τιμή 50 bar και η πίεση στο μανόμετρο του ακετυλενίου ώστε να έχει την τιμή 1 bar. Ακολούθως έγινε έναυση της συσκευής, μέτρηση των προτύπων διαλυμάτων για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο, και εκτέλεση της πειραματικής μέτρησης των δειγμάτων, μαζί με το τυφλό δείγμα και το δείγμα του Quality Control (QC).

Τα πρότυπα διαλύματα που απαιτούνται για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης του οργάνου, ήταν ήδη παρασκευασμένα από την υπεύθυνη του εργαστηρίου, Δρ. Jelica Novakovic, για την εκτέλεση άλλων υποχρεώσεων του εργαστηρίου κατά την ημέρα εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας της υπόψη εργασίας, εν τούτοις η διαδικασία κατασκευής των πρότυπων διαλυμάτων, περιγράφεται συνοπτικά ως εξής:

Με χρήση πιπέτας, γίνεται μεταφορά σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, συγκεκριμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα εμπορίου (1000 mg/l) για κάθε μέταλλο που πρόκειται να προσδιοριστεί, και ακολουθεί αραιώση μέχρι την χαραγή, με προσθήκη 1,5 ml HNO₃ πυκνότητας 65%. Έτσι, προκύπτουν 5 πρότυπα διαλύματα που το καθένα έχει τις εξής συστάσεις:

Πρότυπο Δείγμα	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
ST-1	0,2	1	0,5	0,4	1	2	0,1
ST-2	0,4	2	1	0,8	2	4	0,3
ST-3	0,6	3	2	1,2	3	6	0,5
ST-4	0,8	4	3	1,6	4	8	0,7
ST-5	1	5	4	2	5	10	0,9

Για την παρασκευή του τυφλού διαλύματος βαθμονόμησης, γίνεται μεταφορά 500 ml υπερκάθαρου νερού αντίστασης 18,2 MΩ/cm σε γυάλινο δοχείο, και ακολούθως προσθήκη 7,5 ml HNO₃ πυκνότητας 65%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Πειραματικά Αποτελέσματα για την ΝΑΑ

5.1.1 Ανάλυση Προτύπου Αναφοράς SOIL7

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρότυπο αναφοράς SOIL7 με χρήση του ανιχνευτή ΧtRa, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα πρότυπου αναφοράς SOIL7 με τον ανιχνευτή ΧtRa

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	cps (Area/διάρκεια ανάλυσης)	Συντελεστής λ ± σφάλμα %
Al	47000	1	900	0,72	65277,8 ± 6,8%
Mg	11300	1	900	0,049	230612,2 ± 42,6%
Mn	631	1	900	0,6	1051,7 ± 11,6 %
Al	47000	111	900	0,58	81034,5 ± 9%
Mg	11300	111	900	0,17	66470,6 ± 20,3%
Mn	631	111	900	2,7	233,7 ± 4%
Na	2400	111	900	0,74	3243,2 ± 7,8%
Mn	631	111	3600	2,1	300,5 ± 2,1%
K	12100	111	3600	0,069	175362,3 ± 24,5%

Na	2400	111	3600	0,65	3692,3 ± 4,1%
Mn	631	111	18000	1,3	485,4 ± 1,5%
K	12100	111	18000	0,06	201666,7 ± 11,1%
Na	2400	111	18000	0,6	4000 ± 1,8%
Mn	631	111	86400	0,37	1705,4 ± 1,5%
K	12100	111	86400	0,037	327027 ± 5,7%
Na	2400	111	86400	0,4	6000 ± 1,4%
Sc	8,3	111	259200	0,0029	2862,1 ± 36,6%
Mn	631	111	259200	0,12	5258,3 ± 1,8%
K	12100	111	259200	0,02	605000 ± 5,5%
Na	2400	111	259200	0,19	12631,6 ± 1,3%
Sc	8,3	111	518400	0,0027	3074,1 ± 24,3%
Mn	631	111	518400	0,061	10344,3 ± 3%
K	12100	111	518400	0,008	1512500 ± 14,3 %
Na	2400	111	518400	0,097	24742,3 ± 1,4%

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρότυπο αναφοράς SOIL7 με χρήση του ανιχνευτή XtCSS, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα πρότυπου αναφοράς SOIL7 με τον ανιχνευτή XtCSS

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	cps (Area/διάρκεια ανάλυσης)	Συντελεστής λ ± σφάλμα %
Al	47000	1	900	0,7	67142,9 ± 6,7%
Mg	11300	1	900	0,34	33235,3 ± 23,4%
Mn	631	1	900	0,49	1287,8 ± 12,6%
Al	47000	111	900	0,54	87037,04 ± 8,7%
Mg	11300	111	900	0,15	75333,3 ± 23%
Mn	631	111	900	2,03	310,8 ± 4,3%
Na	2400	111	900	0,36	6666,7 ± 10,1%
Mn	631	111	3600	1,62	389,5 ± 2,3%
K	12100	111	3600	0,067	180597,01 ± 12,7%
Na	2400	111	3600	0,32	7500 ± 5,3%
Mn	631	111	18000	1,002	629,7 ± 1,4%
K	12100	111	18000	0,06	201666,7 ± 7%
Na	2400	111	18000	0,29	8275,9 ± 2,5%
As	13,4	111	86400	0,0042	3190,48 ± 35,4%
Mn	631	111	86400	0,28	2253,6 ± 1,4%

K	12100	111	86400	0,035	345714,3 ± 3,9%
Na	2400	111	86400	0,2	12000 ± 1,7%
As	13,4	111	259200	0,0025	5360 ± 28,6%
Sc	8,3	111	259200	0,0012	6916,7 ± 43,6%
Mn	631	111	259200	0,09	7011,1 ± 1,6%
K	12100	111	259200	0,02	605000 ± 3,6%
Na	2400	111	259200	0,09	26666,7 ± 1,5%
Sc	8,3	111	518400	0,0012	6916,7 ± 28,6%
Mn	631	111	518400	0,05	12620 ± 1,8%
K	12100	111	518400	0,008	1512500 ± 7,8%
As	13,4	111	518400	0,002	6700 ± 27,1%
Na	2400	111	518400	0,05	48000 ± 1,7%

5.1.2 Ανάλυση 1^{ου} Δείγματος (AQ 453)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρώτο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή ΧtRa, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα 1^{ου} δείγματος με τον ανιχνευτή XtRa

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1049	5,4
Mg	1014,4	1	900	106	32,4
Mn	846,7	1	900	56	72,7
Mn	846,7	111	86400	4192	8,3
K	1524,7	111	86400	345	30,5
Na	1368,8	111	86400	5295	5
Mn	846,7	111	259200	4146	12,2
K	1524,7	111	259200	517	31
Na	1368,8	111	259200	7511	5,1
Mn	846,7	111	518400	4155	15,7
Na	1368,8	111	518400	7648	6,2
K	1524,7	111	518400	444	48,5

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το πρώτο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή XtCSS, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα 1^{ου} δείγματος με τον ανιχνευτή XtCSS

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1014	5,4
Mg	1014,4	1	900	80	36,3
Mn	846,7	1	900	64	49,9
Mn	846,7	111	86400	3234	6,7

K	1524,7	111	86400	322	17,1
Na	1368,8	111	86400	2720	5,2
Mn	846,7	111	259200	3210	9,2
K	1524,7	111	259200	489	15,8
Na	1368,8	111	259200	3797	5,4
Mn	846,7	111	518400	3051	6,4
Na	1368,8	111	518400	3816	6,3
K	1524,7	111	518400	473	21,7

5.1.3 Ανάλυση 2^ο Δείγματος (AQ 485)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το δεύτερο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή ΧtRa, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα 2^ο δείγματος με τον ανιχνευτή ΧtRa

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1526	4,5
Mg	1014,4	1	900	51	53,8
Mn	846,7	1	900	827	8
Al	1778,9	111	900	1191	5,6
Mg	1014,4	111	900	171	19,7
Mn	846,7	111	900	4165	3
K	1524,7	111	900	285	20,3
Na	1368,8	111	900	775	7,7
Mn	846,7	111	18000	36224	1,2
K	1524,7	111	18000	3412	4,5

Na	1368,8	111	18000	11157	1,9
Mn	846,7	111	86400	53104	1,2
As	559,1	111	86400	822	35,6
K	1524,7	111	86400	12637	2,1
Na	1368,8	111	86400	42833	1,4
As	559,1	111	259200	1329	29,3
Mn	846,7	111	259200	52954	1,9
K	1524,7	111	259200	16692	2
Na	1368,8	111	259200	60736	1,2
Sc	889,3	111	259200	1024	31,9
Mn	846,7	111	518400	53061	2
Sc	889,3	111	518400	1536	24,6
As	559,1	111	518400	1473	30,4
K	1524,7	111	518400	16962	2,1

Σημειώνεται ότι η τελευταία μέτρηση, που αφορούσε την φασματοσκόπηση των 6 ημερών (518400 sec), δεν ολοκληρώθηκε λόγω διακοπής ρεύματος στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια της φασματοσκόπησης, και δεν κρίθηκε σκόπιμο να επαναληφθεί λόγω φόρτου εργασίας του εργαστηρίου, και επαρκών αποτελεσμάτων από τα υπόλοιπα σενάρια φασματοσκόπησης.

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το δεύτερο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή XiCSS, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα 2^ο δείγματος με τον ανιχνευτή XtCSS

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1460	4,6
Mg	1014,4	1	900	136	17,5
Mn	846,7	1	900	658	7,3
Al	1778,9	111	900	1116	5,4
Mg	1014,4	111	900	171	16,4
Mn	846,7	111	900	3202	3,2
Mg	843,8	111	3600	59	70,2
Mn	846,7	111	3600	10568	1,8
Na	1368,8	111	3600	1495	4,9
K	1524,7	111	3600	964	6,1
As	559,1	111	18000	174	49,6
Mn	846,7	111	18000	27904	1,2
K	1524,7	111	18000	3367	3,2
Na	1368,8	111	18000	5470	2,5
Mg	843,8	111	86400	768	23,6
Mn	846,7	111	86400	41012	1,1
As	559,1	111	86400	730	21,4
K	1524,7	111	86400	12354	1,7
Na	1368,8	111	86400	21038	1,6
As	559,1	111	259200	1546	19
Mg	843,8	111	259200	883	20,7
Mn	846,7	111	259200	41062	1,2
K	1524,7	111	259200	16337	1,5
Na	1368,8	111	259200	29740	1,5
Sc	889,3	111	259200	401	51,4
Mg	843,8	111	518400	912	20,4

Mn	846,7	111	518400	40985	1,7
Sb	564	111	518400	313	32,6
Sc	889,3	111	518400	612	33,1
As	559,1	111	518400	1700	19,7
Na	1368,8	111	518400	30565	1,6
K	1524,7	111	518400	16557	1,5

Σημειώνεται ότι η τελευταία μέτρηση, που αφορούσε την φασματοσκόπηση των 6 ημερών (518400 sec), δεν ολοκληρώθηκε λόγω διακοπής ρεύματος στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια της φασματοσκόπησης, και δεν κρίθηκε σκόπιμο να επαναληφθεί λόγω φόρτου εργασίας του εργαστηρίου, και επαρκών αποτελεσμάτων από τα υπόλοιπα σενάρια φασματοσκόπησης.

5.1.4 Ανάλυση 3^{ου} Δείγματος (AQ 565)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το τρίτο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή ΧtRa, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα 3^{ου} δείγματος με τον ανιχνευτή ΧtRa

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1297	4,9
Mg	1014,4	1	900	52	60,5
Mn	846,7	1	900	1449	5,9
Na	1368,8	1	900	83	40,9
Al	1778,9	111	900	865	8
Mg	1014,4	111	900	70	76,3
Mn	846,7	111	900	6820	2,3
Na	1368,8	111	900	2182	4,3

Mn	846,7	111	3600	22442	1,2
K	1524,7	111	3600	676	15
Na	1368,8	111	3600	8580	2
As	559,1	111	18000	431	54,4
Mn	846,7	111	18000	60980	0,9
K	1524,7	111	18000	2451	7,3
Na	1368,8	111	18000	31729	1
Mn	846,7	111	86400	87694	1,1
As	559,1	111	86400	2155	17,5
K	1524,7	111	86400	8762	3,4
Na	1368,8	111	86400	121383	0,7
As	559,1	111	259200	5065	13,3
Mn	846,7	111	259200	87611	1,4
K	1524,7	111	259200	11395	3,1
Na	1368,8	111	259200	173576	0,6
Sc	889,3	111	259200	1395	29,3
Mn	846,7	111	518400	87592	1,5
Sc	889,3	111	518400	2659	17,6
K	1524,7	111	518400	11588	3,3
Na	1368,8	111	518400	178974	0,7

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από το τρίτο δείγμα με χρήση του ανιχνευτή XtCSS, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα. Στις περιπτώσεις πολλαπλών φωτοκορυφών, επιλέχθησαν αυτές με το μικρότερο σφάλμα και παρουσιάζονται μόνο αυτές.

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα 3^{ου} δείγματος με τον ανιχνευτή XtCSS

Στοιχείο	Energy (keV)	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Σφάλμα %
Al	1778,9	1	900	1241	4,9
Mg	1014,4	1	900	60	34,4
Mn	846,7	1	900	1105	7,3

Na	1368,8	1	900	41	44,9
As	559,1	111	3600	150	41,8
Mn	846,7	111	3600	17411	1,3
K	1524,7	111	3600	681	8,1
Na	1368,8	111	3600	4320	2,7
As	559,1	111	18000	473	23,8
Mn	846,7	111	18000	47187	0,9
K	1524,7	111	18000	2370	4,4
Na	1368,8	111	18000	15744	1,4
Mn	846,7	111	86400	67790	0,8
As	559,1	111	86400	2501	10,6
K	1524,7	111	86400	8525	2,2
Na	1368,8	111	86400	60672	0,7
As	559,1	111	259200	4390	7,7
Mn	846,7	111	259200	67802	0,9
K	1524,7	111	259200	11039	2
Na	1368,8	111	259200	86338	0,7
Sc	889,3	111	259200	603	46,6
Mn	846,7	111	518400	67708	1,2
Sc	889,3	111	518400	1094	21,3
K	1524,7	111	518400	11208	2,1
Na	1368,8	111	518400	88803	0,8

Σε όλους τους πίνακες, όλων των δειγμάτων, με κόκκινη επισήμανση, αναφέρονται τα στοιχεία εκείνα τα οποία εντοπίστηκαν μεν ποιοτικά κατά τη διάρκεια της φασματοσκόπησης, πλην όμως δεν υπάρχει η δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού τους, είτε λόγω μη μέτρησης αυτών στο πρότυπο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε, είτε λόγω αδυναμίας διασταύρωσης των τιμών αυτών, με τα στοιχεία που αναγράφονται στα δελτία των δειγμάτων, της εταιρείας που τα διαθέτει εμπορικά, κατά συνέπεια αυτές οι τιμές δε θα αναφερθούν καθόλου στο επόμενο κεφάλαιο.

5.2 Πειραματικά Αποτελέσματα για την AAS

5.2.1 Σύσταση 1^ο Δείγματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης για το 1^ο δείγμα, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα μέτρησης 1^ο δείγματος (Κωδικός 453)

Αρ. Δειγματοφορέα	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
6	45,0375	8,7	25,7	4,7	-	5	5,33
7	54,9375	1,7	24,6	6,9	-	0	6,62
Μέσος Όρος	49,9875	5,2	25,15	5,8	-	2,5	5,975

Ακολουθεί ξανά η παράθεση του πίνακα των αποτελεσμάτων για το 1^ο δείγμα, όπως αυτά διατίθενται από την εταιρεία εμπορικής διάθεσης, προς σύγκριση μεταξύ των τιμών, αυτή τη φορά μόνο ανάμεσα στα στοιχεία, για τα οποία υπάρχει κοινή ανίχνευση:

Πίνακας 5.5: Τιμές κατά στοιχείο 1^ο δείγματος από εταιρεία εμπορικής διάθεσης

Δείγμα 1	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
61	5,15	23	6,66	0,031	3,7	6,7	

5.2.2 Σύσταση 2^ο Δείγματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης για το 2^ο δείγμα, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα μέτρησης 2^ο δείγματος (Κωδικός 485)

Αρ. Δειγματοφορέα	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
3	5,1	-	534,35	7,4	-	3	17,34
4	0,7125	-	562,1	6,35	-	2,5	13,405
Μέσος Όρος	2,9063	-	548,23	6,86	-	2,75	15,373

Ακολουθεί ξανά η παράθεση του πίνακα των αποτελεσμάτων για το 2^ο δείγμα, όπως αυτά διατίθενται από την εταιρεία εμπορικής διάθεσης, προς σύγκριση μεταξύ των τιμών, αυτή τη φορά μόνο ανάμεσα στα στοιχεία, για τα οποία υπάρχει κοινή ανίχνευση:

Πίνακας 5.7: Τιμές κατά στοιχείο 2^ο δείγματος από εταιρεία εμπορικής διάθεσης

Δείγμα 2	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
	12,8	1,33	519	6,67	0,05	6,3	10,4

5.2.3 Σύσταση 3^ο Δείγματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης για το 3^ο δείγμα, είναι όπως στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα μέτρησης 3^ο δείγματος (Κωδικός 565)

Αρ. Δειγματοφορέα	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
1	168,2625	126,55	1094,8	48,95	6,85	230	1166,4
2	170,2125	126,65	1133,05	49,8	6,85	234	1178,355
Μέσος Όρος	169,2375	126,6	1113,93	48,83	6,85	232	1172,378

Ακολουθεί ξανά η παράθεση του πίνακα των αποτελεσμάτων για το 3^ο δείγμα, όπως αυτά διατίθενται από την εταιρεία εμπορικής διάθεσης, προς σύγκριση μεταξύ των

τιμών, αυτή τη φορά μόνο ανάμεσα στα στοιχεία, για τα οποία υπάρχει κοινή ανίχνευση:

Πίνακας 5.9: Τιμές κατά στοιχείο 3^{ου} δείγματος από εταιρεία εμπορικής διάθεσης

Δείγμα 3	Σύσταση (mg/kg)						
	Cr	Cu	Mn	Ni	Cd	Pb	Zn
	153	112,75	921	43,85	6,28	226,7	815

Στο επόμενο κεφάλαιο, θα αναλυθούν διεξοδικά οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις μετρηθείσες τιμές όλων των δειγμάτων, και για τις δύο μεθόδους, και θα γίνει η στατιστική αποτίμησή τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Μαθηματική επεξεργασία αποτελεσμάτων ΝΑΑ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων όπως αυτά καταγράφηκαν μετά το πέρας των φασματοσκοπήσεων. Με χρήση της σχέσης (2.8), θα υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν και παρουσιάζονται στους αντίστοιχους πίνακες του προηγούμενου κεφαλαίου.

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα πρότυπου αναφοράς SOIL7 με τον ανιχνευτή XtRa

Στοιχείο	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Συντελεστής λ	Υπολογισθείσα Συγκέντρωση (ppm ή mg/kg)
Al	1	900	655	65277,8	47507,7
Mg	1	900	44	230612,2	11274,4
Mn	1	900	539	1051,7	629,85
Al	111	900	519	81034,5	46729,9
Mg	111	900	153	66470,6	11300
Mn	111	900	2400	233,7	623,2
Na	111	900	669	3243,2	2410,8
Mn	111	3600	7562	300,5	631,2
K	111	3600	247	175362,3	12031,8
Na	111	3600	2356	3692,3	2375,2
Mn	111	18000	23524	485,4	634,4
K	111	18000	1078	201666,7	12077,6
Na	111	18000	10729	4000	2384,2
Mn	111	86400	31617	1705,4	624,1
K	111	86400	3205	327027	12131
Na	111	86400	34517	6000	2397
Sc	111	259200	755	2862,1	8,34

Mn	111	259200	31531	5258,3	639,7
K	111	259200	4203	605000	9810,2
Na	111	259200	48908	12631,6	2383,4
Sc	111	518400	1409	3074,1	8,36
Mn	111	518400	31468	10344,3	627,9
K	111	518400	4151	1512500	12111,1
Na	111	518400	50294	24742,3	2400,4

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα πρότυπου αναφοράς SOIL7 με τον ανιχνευτή XtCSS

Στοιχείο	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Συντελεστής λ	Υπολογισθείσα Συγκέντρωση (ppm ή mg/kg)
Al	1	900	620	67142,9	46253,9
Mg	1	900	307	33235,3	11343,1
Mn	1	900	440	1287,8	629,6
Al	111	900	482	87037,04	46613,2
Mg	111	900	132	75333,3	11048,9
Mn	111	900	1829	310,8	631,6
Na	111	900	325	6666,7	2407,4
Mn	111	3600	5836	389,5	631,4
K	111	3600	241	180597,01	12089,9
Na	111	3600	1160	7500	2416,7
Mn	111	18000	18031	629,7	630,8
K	111	18000	1025	201666,7	11483,8
Na	111	18000	5269	8275,9	2422,5
As	111	86400	365	3190,48	13,5
Mn	111	86400	24183	2253,6	630,8
K	111	86400	3059	345714,3	12240
Na	111	86400	17053	12000	2368,5
As	111	259200	637	5360	13,2

Sc	111	259200	323	6916,7	8,62
Mn	111	259200	24122	7011,1	652,5
K	111	259200	3986	605000	9303,7
Na	111	259200	24199	26666,7	2489,6
Sc	111	518400	616	6916,7	8,2
Mn	111	518400	24093	12620	586,5
K	111	518400	4044	1512500	11798,9
As	111	518400	1027	6700	13,3
Na	111	518400	24850	48000	2300,9

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, τα σενάρια που φαίνεται να έχουν την καλύτερη δυνατή προσέγγιση στις τιμές που δίνονται από την ΙΑΕΑ για το πρότυπο αναφοράς, έχουν επισημανθεί με κόκκινο χρώμα. Για τον υπολογισμό των τιμών των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν σε κάθε δείγμα, θα γίνει χρήση αυτών των σεναρίων. Συνοπτικά τα προτεινόμενα σενάρια και ο προτεινόμενος ανιχνευτής, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6.3: Προτεινόμενα σενάρια ανίχνευσης στοιχείων και ανιχνευτή γ-φασματοσκοπίας

Στοιχείο		Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Ανιχνευτής
Short Lived	Al	111	900	XtRa
	Mg	111	900	XtRa
	Mn	111	86400	XtCSS
Medium Lived	K	111	86400	XtCSS
	Na	111	86400	XtRa
	As	111	518400	XtCSS
Long Lived	Sc	111	259200	XtRa

Με χρήση της σχέσης (2.8) και όχι με τη χρήση της σχέσης (2.10), καθώς η πρώτη είναι αρκετά πιο εύχρηστη, γίνεται ο υπολογισμός της συγκέντρωσης σε κάθε δείγμα, δεδομένου ότι είναι γνωστές οι μάζες των δειγμάτων και έχουν παρατεθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Τα στοιχεία που θα υπολογιστεί η συγκέντρωσή τους, είναι μόνο αυτά που μπορούν να αξιοποιηθούν για το σκοπό της υπόψη εργασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα είναι όπως στους πίνακες που ακολουθούν:

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα 1^{ου} δείγματος

Στοιχείο	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Υπολογισθείσα Συγκέντρωση (mg/kg)	Ανιχνευτής
Mn	111	86400	3234	30,34	XtCSS
K	111	86400	322	579,42	XtCSS
As	111	518400	-	-	XtCSS

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα 2^{ου} δείγματος

Στοιχείο	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Υπολογισθείσα Συγκέντρωση (mg/kg)	Ανιχνευτής
Mn	111	86400	41012	416,74	XtCSS
K	111	86400	12354	1902,8	XtCSS
As	111	518400	1700	8,55	XtCSS

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα 3^{ου} δείγματος

Στοιχείο	Διάρκεια Νετρονικής Ενεργοποίησης (h)	Διάρκεια γ- ανάλυσης (sec)	Area	Υπολογισθείσα Συγκέντρωση (mg/kg)	Ανιχνευτής
Mn	111	86400	67790	888,2	XtCSS
K	111	86400	8525	1693,5	XtCSS
As	111	259200	4390	28,8	XtCSS

6.2 Στατιστική επεξεργασία μετρήσεων

Οι διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων καθώς και με τις δεδομένες τιμές των στοιχείων, όπως αυτές δίνονται από την εταιρεία εμπορικής διάθεσης, θα παρουσιαστούν κατά δείγμα, στους ακόλουθους πίνακες. Ως τιμές αποτελεσμάτων για την AAS, θα χρησιμοποιηθούν οι μέσοι όροι των δύο δειγματοφορέων που χρησιμοποιήθηκαν ανά δείγμα.

Πίνακας 6.7: Διαφορές 1^{ου} δείγματος (AQ 453)

Στοιχείο	Δεδομένες Τιμές (mg/kg)	Τιμές AAS (mg/kg)	Τιμές NAA (mg/kg)	Απόκλιση AAS %	Απόκλιση NAA %	Απόκλιση NAA – AAS %
Cr	61	49,9875	-	-18,05	-	-
Cu	5,15	5,2	-	+0,97	-	-
Mn	23	25,15	30,34	+9,3	+31,9	+20,6
Ni	6,66	5,8	-	-12,9	-	-
Cd	0,031	-	-	-	-	-
Pb	3,7	2,5	-	-32,4	-	-
Zn	6,7	5,975	-	-10,8	-	-
As	0,32	-	-	-	-	-
K	233	-	579,42	-	+148	-

Πίνακας 6.8: Διαφορές 2^{ου} δείγματος (AQ 485)

Στοιχείο	Δεδομένες Τιμές (mg/kg)	Τιμές AAS (mg/kg)	Τιμές NAA (mg/kg)	Απόκλιση AAS %	Απόκλιση NAA %	Απόκλιση NAA – AAS %
Cr	12,8	2,9063	-	-77,3	-	-
Cu	1,33	-	-	-	-	-
Mn	519	548,23	416,74	+5,6	+19,7	23,9
Ni	6,67	6,86	-	+2,8	-	-
Cd	0,05	-	-	-	-	-
Pb	6,3	2,75	-	-56,3	-	-
Zn	10,4	15,373	-	+47,8	-	-
As	7,09	-	8,55	-	+20,6	-
K	1081	-	1902,8	-	-76	-

Πίνακας 6.9: Διαφορές 3^{ου} δείγματος (AQ 565)

Στοιχείο	Δεδομένες Τιμές (mg/kg)	Τιμές AAS (mg/kg)	Τιμές NAA (mg/kg)	Απόκλιση AAS %	Απόκλιση NAA %	Απόκλιση NAA – AAS %
Cr	153	169,2375	-	+10,6	-	-
Cu	112,75	126,6	-	+12,3	-	-
Mn	921	1113,93	882,2	+20,9	-4,2	20,8
Ni	43,85	48,83	-	+11,4	-	-
Cd	6,28	6,85	-	+9,1	-	-
Pb	226,7	232	-	+2,3	-	-
Zn	815	1172,378	-	+43,9	-	-
As	32,93	-	28,8	-	-12,5	-
K	5286	-	1693,5	-	-67,9	-

6.3 Αποτίμηση διαφοροποίησης τιμών μεταξύ δεδομένων και μεθόδων

Αναφορικά με την μέθοδο AAS, που έχει και τη δυνατότητα ανίχνευσης των περισσότερων από τα ζητούμενα στοιχεία, παρατηρείται μια κλιμάκωση στις αποκλίσεις μεταξύ των δεδομένων τιμών των δειγμάτων, και των τιμών που υπολογίστηκαν με την μέθοδο. Αυτή η κλιμάκωση, κατ' απόλυτη τιμή, έχει ως μικρότερο ποσοστό απόκλισης, αυτό του Cu στο 1^ο δείγμα με 0,97 % απόκλιση, και ανέρχεται μέχρι 77,3 % που είναι η απόκλιση στο Cr του 2^{ου} δείγματος. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στο 2^ο δείγμα.

Αναφορικά με την μέθοδο NAA, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στην ανίχνευση του K, και οι μικρότερες στην ανίχνευση του Mn.

6.4 Σενάρια εξήγησης αποκλίσεων

Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται εξηγούνται από τις παρακάτω υποθέσεις:

- Τυχαία σφάλματα κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων (πχ σφάλμα κατά τη ζύγιση των δειγμάτων, εισροή υγρασίας σε δειγματοφορείς κλπ)
- Τυχαία σφάλματα κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (πχ διακοπή ρεύματος κατά την διαδικασία ανάλυσης από τις συσκευές)
- Ενδεχόμενη επιμόλυνση των δειγματοφορέων από υπολείμματα προηγούμενων πειραμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση των δύο μεθόδων, για την ανίχνευση των τριών δειγμάτων, προκύπτουν τα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Οι δύο μέθοδοι λειτουργούν συμπληρωματικά, καθώς με εξαίρεση το Mn που ήταν το κοινά ανιχνευθέν στοιχείο, τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με τη μία μέθοδο, δεν ανιχνεύθηκαν με την άλλη. Αν προστεθούν δε και τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με την NAA, αλλά δεν υπολογίστηκε η συγκέντρωσή τους, για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο εδάφιο, παρατηρείται μια πολύ ικανοποιητική συμπληρωματικότητα μεταξύ των δύο μεθόδων.
- Η AAS ως μέθοδος, απαιτεί σημαντικά λιγότερο χρόνο για την διεξαγωγή της και την εξαγωγή αποτελεσμάτων, καθώς τα τρία δείγματα εξετάστηκαν σε χρονικό πλαίσιο περίπου 7 ωρών, από την αρχική προετοιμασία τους, μέχρι την τελική λήψη των αριθμητικών αποτελεσμάτων. Σε αντίθεση, η NAA απαιτεί τον συνδυασμό σεναρίων αναλόγως του υπό ανίχνευση στοιχείου, καθιστώντας την ως μέθοδο, εξαιρετικά χρονοβόρα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η εξέταση των τριών δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένου και του χρόνου ανάλυσης του πρότυπου αναφοράς ως απαραίτητο στοιχείο της μεθόδου, απαίτησε περίπου 3 μήνες, από την αρχική προετοιμασία των δειγμάτων, μέχρι την τελική λήψη των αποτελεσμάτων. Αν αφαιρεθεί η απαίτηση εξέτασης όλων των πιθανών σεναρίων, ώστε να εντοπιστεί το καταλληλότερο σενάριο για κάθε στοιχείο, και αυτό θεωρηθεί ως δεδομένο για τις επόμενες μετρήσεις, πάλι η NAA ως μέθοδος είναι χρονοβόρα, καθώς η μέγιστη απαίτηση της για έκδοση ικανοποιητικών αποτελεσμάτων, είναι 4 μέρες, γεγονός που την καθιστά πάλι πιο αργή σε σύγκριση με την AAS.
- Η AAS ως μέθοδος μπορεί να εντοπίσει χαμηλότερα όρια τιμών σε σύγκριση με την NAA, καθώς αυτό προκύπτει από την βιβλιογραφία. Από τα πειραματικά δεδομένα, αυτό δε μπορεί να αποδειχθεί, καθώς οι δύο μέθοδοι εντόπισαν διαφορετικά στοιχεία η κάθε μία, με εξαίρεση το Mn, το οποίο όμως βρίσκονταν σε υψηλές συγκεντρώσεις και στα 3 δείγματα, με αποτέλεσμα να

μη χρειαστεί να «δοκιμαστούν» οι δυνατότητες ανίχνευσης και των δύο μεθόδων για το υπόψη στοιχείο.

- Η AAS ως μέθοδος, μπορεί να χαρακτηριστεί ως πιο απλή, αναφορικά με την έκδοση αριθμητικών αποτελεσμάτων, καθώς οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που αναλύθηκαν δίνονται αυτόματα από το πρόγραμμα του Η/Υ που βρίσκεται σε χρήση. Σε αντίθεση, η NAA ως μέθοδος απαιτεί μια σειρά υπολογιστικών βημάτων που πρέπει να γίνουν από τον αναλυτή, καθώς τα αποτελέσματα που δίνονται απέχουν αρκετά από το να «μεταφραστούν» σε συγκεντρώσεις στοιχείων. Η υπόψη διατύπωση δε, υποστηρίζεται άμεσα και από τα αναλυτικά βήματα που απαιτήθηκαν και έγιναν, όπως αυτά παρουσιάζονται στο προηγούμενο και το παρόν κεφάλαιο. Η έκταση των ενδιάμεσων βημάτων, από την εξαγωγή αποτελεσμάτων, μέχρι τη μετάφρασή τους σε συγκεντρώσεις στοιχείων, είναι σημαντικά μεγαλύτερη, πιο χρονοβόρα και πιο πολύπλοκη.
- Η προετοιμασία των δειγμάτων στην AAS, είναι πιο πολύπλοκη σε σύγκριση με την NAA. Στην AAS το δείγμα πρέπει να υποστεί μια σειρά επεξεργασιών, μέχρι να εισέλθει στην τελική του μορφή, στη συσκευή ανίχνευσης της AAS. Στην NAA, ουδεμία προετοιμασία απαιτήθηκε, καθώς το δείγμα στη μορφή που ήταν (λειόκοκκη σκόνη), τοποθετήθηκε στους δειγματοφορείς και έπειτα άρχισε η διαδικασία ακτινοβόλησης και ανάλυσής του.
- Οικονομική σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων, είναι αδύνατο να γίνει καθώς και στις δύο μεθόδους εντοπίζονται παράμετροι που αυξάνουν το κόστος της μιας μεθόδου έναντι της άλλης, και το αντίστροφο. Στην AAS απαιτείται η χρήση διαφόρων αντιδραστηρίων προς προετοιμασία των δειγμάτων και βαθμονόμηση της συσκευής, με μικρό ενεργειακό κόστος όμως, καθώς η διαδικασία ανίχνευσης στη συσκευή αυτή καθ' εαυτή, διαρκεί μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των 20 λεπτών περίπου. Εν αντιθέσει, η NAA απαιτεί μηδενική χρήση αντιδραστηρίων, με εξαίρεση το πρότυπο αναφοράς, αλλά μεγάλη ενεργειακή απαίτηση λόγω μεγάλων χρόνων ακτινοβόλησης και φασματοσκόπησης.
- Τα όρια ανίχνευσης της κάθε μεθόδου διαφέρουν μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι η AAS έχει LOD (Limit of Detection) από 0,01 έως 10 ppm [47], ενώ στη NAA η κατάσταση είναι αρκετά πιο περίπλοκη, καθώς η ευαισθησία της μεθόδου είναι συνάρτηση του

ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί και της ενέργειας των φωτονίων που θα παραχθούν, άρα και της ροής νετρονίων που θα επιτευχθεί από την πηγή τους [48]. Κατά συνέπεια θα ήταν αδύνατο να γίνει σύγκριση των δύο μεθόδων αναφορικά με αυτό το πεδίο, καθώς δεν υπάρχουν σαφείς, διακριτές τιμές ώστε να γίνει αυτό.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση ειδικά κατά στοιχείο, είναι τα εξής:

- Η ανίχνευση του Cr, με εξαίρεση το 2^ο δείγμα στο οποίο υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τα δεδομένα, με ποσοστό 77,3 %, ακολουθεί ικανοποιητική ακρίβεια, καθώς οι τιμές που ανιχνεύθηκαν στα υπόλοιπα δύο δείγματα, βρίσκονται εντός φυσιολογικών ορίων και δε μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεγάλες. Αναφορικά με το 2^ο δείγμα, αυτή η απόκλιση προκύπτει, καθώς η τιμή της συγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε, είναι ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων που προέκυψαν από τους δύο δειγματοφορείς που χρησιμοποιήθηκαν. Αυτή η απόκλιση μειώνεται στο 60,2 %, αν χρησιμοποιηθεί μόνο η τιμή που δόθηκε για τον έναν εκ των δύο δειγματοφορέων, και δε ληφθεί καθόλου υπόψη η τιμή του δεύτερου δειγματοφορέα, θεωρώντας ότι έχει συμβεί κάποιο σφάλμα κατά την ανίχνευση.
- Η ανίχνευση του Cu, με εξαίρεση το 2^ο δείγμα στο οποίο δεν ανιχνεύθηκε καθόλου, είναι εξαιρετικά ικανοποιητική στα υπόλοιπα δύο δείγματα, καθώς έχει πολύ μικρές αποκλίσεις από τις δεδομένες τιμές. Αναφορικά με το 2^ο δείγμα, η συγκέντρωσή του είναι πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης της AAS, καθιστώντας έτσι αναμενόμενη την μη ανίχνευσή του.
- Η ανίχνευση του Ni και στα 3 δείγματα ήταν απολύτως ικανοποιητική, καθώς οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις υπολογισθείσες και δεδομένες τιμές συγκεντρώσεων, είναι πολύ μικρές.
- Το Cd ανιχνεύθηκε μόνο στο 3^ο δείγμα, καθώς στο 1^ο και στο 2^ο δείγμα η συγκέντρωσή του υπόψη στοιχείου είναι μικρότερη από το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης της AAS.

- Η ανίχνευση του Pb μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική μόνο στο 1^ο και στο 3^ο δείγμα, καθώς στο 2^ο δείγμα παρατηρείται μεγάλη απόκλιση από την δεδομένη τιμή, λόγω κάποιου πιθανού σφάλματος κατά την ανίχνευσή του.
- Η ανίχνευση του Zn δε μπορεί να χαρακτηριστεί ικανοποιητική, καθώς μόνο στο 1^ο δείγμα παρατηρείται μικρή απόκλιση από την δεδομένη τιμή. Στα υπόλοιπα δύο δείγματα, οι αποκλίσεις είναι αρκετά μεγάλες από τις δεδομένες τιμές, με την πιθανότητα σφαλμάτων κατά την ανίχνευσή τους να είναι πολύ μεγάλη.
- Η ανίχνευση του Mn και από τις δύο μεθόδους, έχει μια ικανοποιητική ακρίβεια, καθώς οι αποκλίσεις που παρατηρούνται, δε μπορούν να θεωρηθούν μεγάλες.
- Η ανίχνευση του As έχει μια σχετικά ικανοποιητική ακρίβεια, καθώς οι αποκλίσεις που εμφανίζονται σε σχέση με τις δεδομένες τιμές συγκεντρώσεων, δεν είναι μεγάλες.
- Η ανίχνευση του K και στα 3 δείγματα, δεν είναι καθόλου ικανοποιητική, καθώς οι τιμές που προκύπτουν έχουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις από τις δεδομένες τιμές, ενδεχομένως λόγω σφαλμάτων κατά την πειραματική διαδικασία. Πιθανότερο σενάριο αστοχίας κατά την ανίχνευση του υπόψη στοιχείου, θεωρείται η εισροή υγρασίας στους δειγματοφορείς κατά την προετοιμασία των δειγμάτων και την αποθήκευσή τους, καθώς το K είναι υπερβολικά ευαίσθητο στο νερό, με αποτέλεσμα να υπάρχει αυτή η πολύ μεγάλη απόκλιση από τις δεδομένες τιμές.

Ως τελική διαπίστωση, φαίνεται ότι οι δύο μέθοδοι λειτουργούν συμπληρωματικά, καθώς ανιχνεύθηκαν διαφορετικά στοιχεία με την κάθε μία, με την AAS να διατηρεί μια μικρή «υπεροχή», λόγω των πλεονεκτημάτων της έναντι της NAA, όπως αυτά αναφέρθηκαν και σε ανωτέρω εδάφια (ταχύτητα, όρια ανίχνευσης κλπ).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Οδηγία Ευρωπαϊκής Ένωσης 2003/33/EK.
- [2] Βαλμαντώνης Νικόλαος, Αναβάθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων –X (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ – ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2009.
- [3] Χάλαρης Γεώργιος, Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με νετρονική ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ ΕΜΠ, Ιανουάριος, 2020.
- [4] Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία, Λιοδάκης Σ., Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου Α.Ε, Αθήνα
- [5] Olivier Pourret, Jean – Claude Bollinger, Andrew Hursthouse, 2021. Heavy metal. A misused term?, *Acta Geochim.* 40, 466 - 471
- [6] Paul B. Tchounwou, Clement G. Yedjou, Anita K. Patlolla, Dwayne J. Sutton, 2014. Heavy Metals: Toxicity and the Environment. NIH-RCMI Center for Environmental Health, College of Science, Engineering and Technology, Jackson State University. 101, 133-164
- [7] Rajesh Kumar Sharma, Madhoolika Agrawal, 2004. Biological Effects of Heavy Metals: An Overview. Ecology Research Laboratory, Department of Botany, Banaras Hindu University. 26,301- 313
- [8] Raymond A. Wuana, Felix E. Okieimen, 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Network*, vol. 11, 2 – 4.
- [9] M. L. A. Silveira, L. R. F. Alleoni, L. R. G. Guilherme, 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, vol. 60, 64 – 111.
- [10] F. Botsou, A. P. Karageorgis, E. Dassenakis, M. Scoullou, 2011. Assessment of Heavy Metal Contamination and Mineral Magnetic Characterization of the Asopos River Sediments (Central Greece). *Marine Pollution Bulletin.* 62, 547 - 563
- [11] Βασικές Αρχές Κυτταρικής Βιολογίας, Alberts B., Bray D., Hopkin K., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts, Walter, 4^η Έκδοση, Ιατρικές Εκδόσεις Π. Χ. Πασχαλίδης.
- [12] Abernathy C. O., Liu Y. P., Longfellow D., Aposhian H. V., Beck B., Fowler B., Goyer R., Menzer R., Rossman T., Thompson C., Waalkes R., 1999. Arsenic: health effects, mechanisms of actions and research issues. *Environ Health Perspect.* 107, 593 – 597
- [13] Goyer R. A., 2001. Toxic effects of metals. In: Klaassen, C.D., editor. *Cassarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. New York: McGraw-Hill Publisher, 811 - 867.
- [14] Belton J. C., Benson N. C., Hanna M. L., Taylor R. T., 1985. Growth inhibition and cytotoxic effects of three arsenic compounds on cultured Chinese hamster ovary cells. *J Environ Sci Health.* 20A,37–72.
- [15] Liu Y., Guyton K. Z., Gorospe M., Xu Q., Lee J. C., Holbrook N. J., 1996. Differential activation of ERK, JNK/SAPK and P38/CSBP/RK map kinase family members during the cellular response to arsenite. *Free Rad Biol Med.* 21, 771 – 781.
- [16] Baselt R. C., Cravey R. H., 1995. *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*. 4th Edn.. Chicago, IL: Year Book Medical Publishers. 105 - 107

- [17] Singhal R. L., Merali Z., Hrdina P. D., 1976. Aspects of the biochemical toxicology of cadmium Fed Proc.35, 75 – 80
- [18] Tsuzuki K., Sugiyama M., Haramaki N., 1994. DNA single-strand breaks and cytotoxicity induced by chromate (VI), cadmium (II), and mercury (II) in hydrogen peroxide-resistant cell lines. Environ Health Perspect. 102, 341 – 342.
- [19] Dally H., Hartwig A., 1997. Induction and repair inhibition of oxidative DNA damage by nickel (II) and cadmium (II) in mammalian cells. Carcinogenesis. 18, 1021 – 1026.
- [20] Hwua Y., Yang J., 1998. Effect of 3-aminotriazole on anchorage independence and mutagenicity in cadmium and lead-treated diploid human fibroblasts. Carcinogenesis. 19, 881 – 888
- [21] Patlolla A., Barnes C., Yedjou C., Velma V., Tchounwou P. B., 2009. Oxidative stress, DNA damage and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague Dawley rats. Environ Toxicol. 24, 66 – 73
- [22] De Flora S., Bagnasco M., Serra D., Znacchi P., 1990. Genotoxicity of chromium compounds: a review. Mutat Res. 238, 99 – 172
- [23] De Mattia G., Bravi M. C., Laurenti O., De Luca O., Palmeri A., Sabatucci A., Mendico G., Ghiselli A., 2004. Impairment of cell and plasma redox state in subjects professionally exposed to chromium. Am J Ind Med. 46, 120 – 125
- [24] Velma V., Tchounwou P. B., 2010. Chromium-induced biochemical, genotoxic and histopathologic effects in liver and kidney of goldfish, carassius auratus. Mutat Res. 698, 43 – 51.
- [25] Patlolla A. K., Armstrong N., Tchounwou P. B., 2008. Cytogenetic evaluation of potassium dichromate toxicity in bone marrow cells of Sprague-Dawley rats. Metal Ions Biol Med. 10, 353 – 358
- [26] Flora S. J. S., Flora G. J. S., Saxena G., 2006. Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. In: Cascas S. B., Sordo J., editors. Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impacts and Health Effects. Netherlands: Elsevier Publication. 158 - 228
- [27] Centers for Disease Control and Prevention CDC). Managing Elevated Blood Lead Levels Among Young Children: Recommendations From the Advisory Committee on Childhood Lead Poisoning Prevention. Atlanta: 2001
- [28] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR. Public Health Service. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services; 1999. Toxicological Profile for Lead
- [29] Kaul B., Sandhu R. S., Depratt C., Reyes F., 1999. Follow-up screening of lead-poisoned children near an auto battery recycling plant, Haina, Dominican Republic. Environ Health Perspect. 107,917–920
- [30] Hertz - Picciotto I., 2000. The evidence that lead increases the risk for spontaneous abortion. Am J Ind Med. 38, 300 – 309
- [31] Pirkle J. L., Kaufmann R. B., Brody D. J., Hickman T., Gunter E. W., Paschal D. C., 1998. Exposure of the U.S. population to lead: 1991–1994. Environ Health Perspect. 106, 745 – 750
- [32] Flora S. J. S, Saxena G., Gautam P., Kaur P., Gill K. D., 2007. Lead induced oxidative stress and alterations in biogenic amines in different rat brain regions and their response to combined administration of DMSA and MiADMSA. Chem Biol Interac. 170, 209 – 220
- [33] Hermes - Lima M., Pereira B., Bechara E. J., 1991. Are free radicals involved in lead poisoning? Xenobiotica. 8, 1085 – 1090.

- [34] Goldstein G., 1993. Evidence that lead acts as a calcium substitute in second messenger metabolism. *Neurotoxicol.* 14, 97 – 102
- [35] Waalkes M. P., Hiwan B. A., Ward J. M., Devor D. E., Goyer R. A., 1995. Renal tubular tumors and a typical hepper plasics in B6C3F, mice exposed to lead acetate during gestation and lactation occur with minimal chronic nephropathy. *Cancer Res.* 55, 5265 – 5271
- [36] Yang J. L., Wang L. C., Chamg C.Y., Liu T.Y., 1999. Singlet oxygen is the major species participating in the induction of DNA strand breakage and 8 – hydrocy - deoxyguanosine adduct by lead acetate. *Environ Mol Mutagen.* 33, 194 – 201
- [37] Wise J. P., Orenstein J. M., Patierno S. R., 1993. Inhibition of lead chromate clastogenesis by ascorbate: relationship to particle dissolution and uptake. *Carcinogenesis.* 14, 429 – 434
- [38] Guzzi G., LaPorta C. A. M., 2008. Molecular mechanisms triggered by mercury. *Toxicology.* 244, 1–12
- [39] Valko M., Morris H., Cronin M. T. D., 2005. Metals, Toxicity, and oxidative Stress. *Curr Medici Chem.* 12, 1161 – 1208
- [40] Valko M., Rhodes C. J., Monocol J., Izakovic - Mazur M., 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chem Biol Interac.* 160, 1 – 40
- [41] Shenker B. J., Guo T. L., Shapiro I. M., 2000. Mercury-induced apoptosis in human lymphoid cells: Evidence that the apoptotic pathway is mercurial species dependent. *Environ Res Sec A.* 84, 89 – 99
- [42] Lund B. O., Miller D. M., Woods J. S., 1991. Mercury induced H₂O₂ formation and lipid peroxidation in vitro in rat kidney mitochondria. *Biochem Pharmacol.* 42, S181 – S187
- [43] Clarkson T. W., Magos L., 2006. The toxicology of mercury and its chemical *compounds*. *Crit Rev Toxicol.* 36, 609 – 662
- [44] Πυρηνική Ενέργεια και Τεχνολογικές Εφαρμογές, Πολυζάκης Λ. Απόστολος, 1^η Έκδοση, 2019, Power Heat Cool Editions
- [45] Atomic Absorption Spectrometry, Muhammad Akhyar Farrukh, 2011, InTech Pub., Croatia
- [46] Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Β' τόμος, Harris C. Daniel, 2010, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- [47] Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Skoog, Holler, Crouch, 7^η Έκδοση, 2021, Εκδόσεις Κωσταράκη
- [48] Σάββα Ι. Μαρίλια, Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών προσδιορισμού πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2017