



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο**

**Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών**

---

**Διπλωματική Εργασία**

**Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων-Χ δειγμάτων ιλύος από  
παράκτια περιοχή του Λαυρίου**

Μερτζάνης Ευστάθιος

Επιβλέπουσα: Ρούνη Παναγιώτα, Λέκτορας Ε.Μ.Π

---

Αθήνα, Ιούλιος 2023

## Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών σπουδών της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, την περίοδο 2022-2023. Ασχολείται με την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση παράκτιων δειγμάτων ιλύος με φθορισμό ακτίνων-X (XRF), μια τεχνική που υλοποιείται στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τη Λέκτορα του ΕΜΠ κα. Παναγιώτα Ρούνη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας, για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγησή της, καθώς και για την άψογη συνεργασία μας σ' όλα τα στάδια της Διπλωματικής Εργασίας. Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλο το προσωπικό του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας για την υποστήριξη τους όπου χρειάστηκε.

Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ στο οικογενειακό μου περιβάλλον και στην Τένια και να τους ευχαριστήσω, καθώς ήταν το στήριγμα μου καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Μερτζάνης Ευστάθιος

© (2023) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αντικείμενό της είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση παράκτιων δειγμάτων ιλύος με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF). Τα δείγματα λήφθηκαν από παράκτια περιοχή του Λαυρίου. Παρασκευάστηκαν οκτώ συνολικά pellets, δυο για κάθε σημείο δειγματοληψίας. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η διάταξη XRF ανάλυσης του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας που διαθέτει μηχανή ακτίνων-Χ με στόχο Mo και ανιχνευτή SiLi. Το σενάριο ακτινοβολήσης που αποδείχθηκε καταλληλότερο ήταν για τάση λειτουργίας της μηχανής στα 35kV και χρήση φίλτρου δέσμης ακτίνων-Χ επίσης από Mo. Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα bAXIL και bAXIL FP και πρότυπα pellets μεταλλικών οξειδίων καθώς και pellets παρασκευασμένα από Reference materials. Στα pellets που αναλύθηκαν ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, ορισμένα δε από αυτά που θεωρούνται εν δυνάμει τοξικά όπως Pb και As κατέγραψαν και υψηλές συγκεντρώσεις που αποδίδονται στα απόβλητα της μεταλλευτικής και εξορυκτικής δραστηριότητας παρελθόντων ετών στην περιοχή του Λαυρίου.

## **Abstract**

This Diploma Thesis was conducted at the Nuclear Engineering Laboratory of the School of Mechanical Engineering at the National Technical University of Athens. Its subject is the qualitative and quantitative analysis of coastal sediment samples using the X-ray fluorescence (XRF) technique. The samples were taken from a coastal area of Lavrio (Attica, Greece). A total of eight pellet samples were prepared, two for each sampling point. The samples were analyzed using the XRF facility of the Nuclear Technology Laboratory, consisting of an X-ray chamber with Mo target and a SiLi detector. The appropriate analysis scenario was operating the X-ray chamber at 35KV and using Mo –filter in front of the X-ray beam. For the qualitative and quantitative analysis bAXIL and bAXIL FP analysis software was used. Especially for the quantitative analysis pellets made of high purity metal oxides were also analyzed and used as standards in bAXIL FP. The XRF analysis of the pellets resulted in the detection of the following elements K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb. For some of them, like Pb and As, which are considered Potentially Toxic elements, high concentrations were calculated which are caused by the waste of the mining and metallurgical activities in Lavrion area for long period in the past.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Τοξικά μέταλλα στην Λαυρεωτική .....	10
2.1. Περιοχή μελέτης .....	10
2.2. Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	11
2.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση πρόσφατων αναλύσεων στο Λαύριο .....	13
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Τεχνική Ανάλυσης Δειγμάτων με Φθορισμό Ακτίνων-Χ.....	20
3.1. Φυσική των Ακτίνων-Χ .....	20
3.1.1. Παραγωγή Ακτίνων-Χ .....	21
3.1.1.1. Ακτινοβολία Πέδησης.....	21
3.1.1.2. Χαρακτηριστική Ακτινοβολία .....	21
3.1.1.3. Φθορισμός ακτίνων-Χ .....	22
3.1.2. Αλληλεπιδράσεις με την Ύλη.....	23
3.1.2.1. Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο .....	24
3.1.2.2. Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση .....	25
3.1.2.3. Δίδυμη Γένεση .....	25
3.2. Τεχνική XRF.....	26
3.2.1. Παραγωγή ακτίνων-Χ .....	27
3.2.2. Ανιχνευτές ακτίνων-Χ .....	29
3.2.2.1 Κατηγορίες ανιχνευτών ακτίνων-Χ .....	29
3.2.3. Ανιχνευτές ακτίνων-Χ στερεάς κατάστασης.....	32
3.2.3.1. Σύγκριση Ανιχνευτών SiLi και Ge .....	32

3.2.3.2. Έτεροι ανιχνευτές ακτίνων-Χ στερεάς κατάστασης.....	32
3.2.3.3. Χαρακτηριστικά ανιχνευτών .....	34
3.2.3.4. Πυρηνικά ηλεκτρονικά .....	35
3.2.4. Λοιπές συνιστώσες της διάταξης.....	35
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Η τεχνική ανάλυσης XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	37
4.1. Διάταξη XRF στο ΕΜΠ-ΕΠΤ.....	37
4.1.1. Θάλαμος ακτίνων-Χ του ΕΜΠ-ΕΠΤ .....	37
4.1.2. Ο ανιχνευτής SiLi .....	38
4.1.3. Πυρηνικά ηλεκτρονικά .....	39
4.1.4. Λοιπός εξοπλισμός και γεωμετρία της διάταξης .....	41
4.2. Ενεργειακή βαθμονόμηση της ανιχνευτικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	43
4.3. Λογισμικό ποιοτικής ανάλυσης bAXIL.....	43
4.3.1. Παράμετροι της ποιοτικής ανάλυσης με λογισμικό bAXIL.....	44
4.4. Λογισμικό ποσοτικής ανάλυσης bAXIL FP.....	48
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με XRF δειγμάτων ιλύος από παράκτια περιοχή του Λαυρίου.....	50
5.1. Σημεία δειγματοληψίας στην παράκτια περιοχή του Λαυρίου.....	50
5.2. Η τεχνική παρασκευής δειγμάτων με χρήση υδραυλικής πρέσας.....	53
5.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού και αναλώσιμων υλικών.....	53
5.2.2. Παρασκευή pellet περιβαλλοντικών δειγμάτων .....	56
5.3. Ποιοτική ανάλυση των pellets με Φθορισμό ακτίνων-Χ.....	58
5.4. Ποσοτική ανάλυση των pellets με Φθορισμό ακτίνων-Χ.....	65
5.4.1 Ποσοτική ανάλυση πρότυπων pellets της παρούσας ΔΕ.....	65
5.4.1.1 Πρότυπα pellets της παρούσας ΔΕ .....	65
5.4.2 Ποσοτική ανάλυση Reference Materials .....	68
5.4.3 Ποσοτική ανάλυση των pellets ιλύος από παράκτια περιοχή του Λαυρίου .....	75
5.4.4. Υπολογισμός συγκεντρώσεων παράκτιων δειγμάτων επί ξηρού .....	83
5.5. Εκτίμηση αβεβαιότητας αποτελεσμάτων για τα δείγματα ιλύος.....	89
5.6. Εκτίμηση κατώτερου ορίου ανίχνευσης LLD .....	94

5.7. Επίδραση της θερμοκρασίας μηχανής ακτίνων-X στα ληφθέντα φάσματα .....	98
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	99
6.1. Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας .....	99
6.2. Συμπεράσματα .....	100
6.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	102
Παράρτημα Α.....	103
Παράρτημα Β.....	115
B.1. Αναφορές ποιοτικής ανάλυσης pellet LV1 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	115
B.2. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV2 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	120
B.3. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV3 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	125
B.4. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV4 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	130
B.5. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet πρότυπων δειγμάτων CNMS2710 και SILICIOUS (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo) .....	135
B.6. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης standard pellet και Blank (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo) .....	138
Παράρτημα Γ .....	144
Γ.1. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV1 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	144
Γ.2. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV2 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	164
Γ.3. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV3 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	179
Γ.4. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV4 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	194
Γ.5. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet CNMS2710 και SILICIOUS (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo).....	209
Παράρτημα Δ.....	218
Δ.1. Πιστοποιητικό πρότυπου υλικού CNMS2710 .....	218
Δ.2. Πιστοποιητικό πρότυπου υλικού SILICIOUS (IAEA Proficiency Test PTNATIAEA20. 220	
Βιβλιογραφία .....	222

## **Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή**

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τόσο τον ποιοτικό, όσο και τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης παράκτιων δειγμάτων ιλύος με την τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF). Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό μέρος, όπου περιλαμβάνονται τα κεφάλαια 2-3 και αφορά την υφιστάμενη γνώση πάνω στο αντικείμενο που προέκυψε μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης, το πειραματικό μέρος, το οποίο αποτελείται από τα κεφάλαια 4-5 στα οποία περιγράφονται τα πειράματα που διεξήχθησαν και αναλύονται τα αποτελέσματά που προέκυψαν και τέλος, συνοψίζονται και δίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Πιο συγκεκριμένα για κάθε κεφάλαιο:

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στην περιοχή του Λαυρίου, κάνοντας να μεν ιστορική αναδρομή, αλλά και γεωγραφική τοποθέτηση της περιοχής. Επιπλέον, δίνονται πληροφορίες για βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον και πραγματοποιείται ανασκόπηση πρόσφατων ερευνών στην ευρύτερη περιοχή.

Το κεφάλαιο 3 αναφέρεται στις ακτίνες-Χ οι οποίες αποτελούν τον βασικό μηχανισμό της τεχνικής φθορισμού (XRF) που χρησιμοποιείται στην παρούσα Δ.Ε. Στη συνέχεια, περιγράφεται η τεχνική φθορισμού και ο εξοπλισμός που αυτή απαιτεί.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η διάταξη του εργαστηρίου πυρηνικής τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Δ.Ε. Επιπλέον, περιγράφονται τα στάδια που προηγούνται των πειραμάτων, όπως η βαθμονόμηση της διάταξης και η παρασκευή των pellets με χρήση υδραυλικής πρέσας για να ακτινοβοληθούν. Τέλος, γίνεται μια σύντομη αναφορά στο λογισμικό bAXIL το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάλυση των φασμάτων XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Το κεφάλαιο 5 εστιάζει στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Πιο αναλυτικά, στα φάσματα XRF των δειγμάτων ιλύος που λήφθηκαν και παρατίθενται η διαδικασία ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης που ακολουθείται, καθώς και τα αποτελέσματα που αυτή απέδωσε. Ειδικότερα δίνονται οι έλεγχοι επαναληψιμότητας των μετρήσεων, τα φάσματα και οι αναφορές (reports) που ελήφθησαν για τον ποιοτικό και ποσοτικό έλεγχο, οι υπολογισμοί κατά την



ποσοτική ανάλυση καθώς και ο προσδιορισμός της αβεβαιότητάς τους. Τέλος, δίνεται μια εκτίμηση των κατώτερων ορίων ανίχνευσης των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν, ενώ γίνεται και αναφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας της μηχανής ακτίνων-Χ στα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο κεφάλαιο 6 επιχειρείται μια σύνοψη όσων υλοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εστιάζοντας στα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά την εκπόνησή της, καθώς και η παρουσίαση των συμπερασμάτων που προέκυψαν. Τέλος, παρατίθενται μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα που μπορούν να εκπονηθούν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο Παράρτημα Α παρατίθενται τα fitting των φασμάτων που αναλύσαμε χρησιμοποιώντας το bAXIL κατά την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την ποσοτική ανάλυση τους.

Στο Παράρτημα Β παρατίθενται οι αναφορές (reports) που προέκυψαν από τα προγράμματα bAXIL κατά τον ποιοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων.

Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται οι αναφορές (reports) που προέκυψαν από το πρόγραμμα bAXIL FP κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων.

Στο Παράρτημα Δ βρίσκονται οι αναφορές των πρότυπων δειγμάτων.

## **Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Τοξικά μέταλλα στην Λαυρεωτική**

Η Ελλάδα ήταν ανέκαθεν μια χώρα με έντονη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, ιδιαίτερα στην περιοχή του Λαυρίου, η οποία χρονολογείται από το 3000 π.Χ. μέχρι και το 1989. Κατά την τελευταία περίοδο εξόρυξης (1864-1989) το αντικείμενο εκμετάλλευσης ήταν τόσο τα εναπομείναντα κοιτάσματα, όσο και τεράστιοι σωροί από ορυκτά και μεταλλουργικά απόβλητα πλούσια σε Pb, Zn, Cu, Fe και άλλα στοιχεία. Τεράστιες ποσότητες απορριμμάτων που παράχθηκαν από την παλαιά εξόρυξη, καθώς και από τα πιο πρόσφατα ορυχεία και περιείχαν τοξικά μέταλλα όπως As και βαρέα μέταλλα, εναποτέθηκαν σε σωρούς στην τριγύρω περιοχή του Λαυρίου, κοντά στην ακτογραμμή, σε ρέματα ή χύθηκαν στη θάλασσα.

### **2.1. Περιοχή μελέτης**

Το Λαύριο βρίσκεται στη νοτιοανατολική Αττική, περίπου 60 χλμ από την Αθήνα. Η περιοχή είναι λοφώδης και ξηρή. Η ανατολική περιοχή, όπου βρίσκονται τα μικρά διάσπαρτα μεταλλεύματα, είναι κοινώς γνωστή ως το μεταλλοφόρο Λαύριο. Κατά τον 6<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. και μέχρι το τέλος του Πελοποννησιακού πολέμου το 389 π.Χ. , πολλά εκατομμύρια τόνοι πλούσιου μεταλλεύματος Pb και Ag εξορύχθηκαν, με αποτέλεσμα την εξάντληση μεγάλου μέρους των πλούσιων κοιτασμάτων. Μικρές περιόδους μεταλλευτικής δραστηριότητας συνεχίστηκαν μέχρι τον πρώτο αιώνα μ.Χ.

Μετά από αυτό το Λαύριο έπεσε στην αδράνεια και στη λήθη, για να ξαναζωντανέψει μόνο κατά τον 19<sup>ο</sup> αιώνα. Τεράστιοι σωροί απορριμμάτων από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές εργασίες, καθώς και αρκετά εκατομμύρια τόνοι απορριμμάτων και σκωρίας ήταν το αποτέλεσμα από τις δραστηριότητες των προηγούμενων ετών. Κάποια ιζήματα που ανακτήθηκαν από τις παραλίες του Λαυρίου ήταν αρκετά πλούσια σε μέταλλα, που οι τελευταίοι εργάτες τα επεξεργάζονταν εκ νέου για πολλά χρόνια.

Το 1864 σηματοδότησε την αρχή της αναβίωσης των ορυχείων, και μια εποχή υψηλών κερδών καθώς ανέλαβε τα ορυχεία η γαλλική εταιρεία Serpieri-Roux de Fraissinet. Όλες οι δραστηριότητες εξόρυξης στην περιοχή σταμάτησαν στα μέσα της δεκαετίας του 1960 και το ορυχείο επεξεργασίας μετάλλων βόρεια της πόλης του Λαυρίου σταμάτησε τη λειτουργία του το 1986.

Το λιμάνι και η πόλη του Λαυρίου, που βρίσκεται στην ανατολική ακτή της χερσονήσου, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1, είχε αναπτυχθεί λόγω της εξόρυξης και των σχετικών αναγκών μεταφοράς των μεταλλευμάτων από τα αρχαία χρόνια ως και τις αρχές του 20ου αιώνα, [1].



Εικόνα 2.1: Η γεωγραφική τοποθεσία του Λαυρίου [2]

Η ευρέως μεταλλευτική δραστηριότητα και η εξόρυξη σε όλη την επαρχία Λαυρίου προκάλεσε ευρεία διασπορά των αποβλήτων της εξόρυξης, με αποτέλεσμα τη διάχυση βαρέων και τοξικών μετάλλων στην περιοχή και επιπτώσεις στις συνθήκες διαβίωσης των κατοίκων. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν υλοποιηθεί προγράμματα για την σταθεροποίηση μεγάλου όγκου των αποβλήτων και προστασία τους από τις καιρικές συνθήκες που ευνοούν τη διασπορά στο περιβάλλον.

## 2.2. Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον

Ο όρος βαρέα μέταλλα [3] χρησιμοποιείται για μια μεγάλη ομάδα στοιχείων, μετάλλων και μεταλλοειδών, με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του Fe. Τέτοια είναι π.χ. Pb, Ni, Hg, V, Cd, Cr, Co, Zn, Cu, Mn κ.α.. Τα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων (trace elements), καθώς η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μικρή (της τάξης του ppb-μg/l ή ppt-ng/l στα νερά και ppm-mg/kg στα ιζήματα). Τα ιχνοστοιχεία αποτελούν το 1% του φλοιού της γης, ενώ τα μακροστοιχεία (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, S) αποτελούν το 99%.

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά στοιχεία και άρα υπάρχουν φυσικές συγκεντρώσεις υποβάθρου στα εδάφη, τα ιζήματα, το νερό και τους ζωντανούς οργανισμούς. Η ρύπανση από μέταλλα έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα φυσικά επίπεδα υποβάθρου. Κάποια από τα βαρέα μέταλλα, όπως Cu, Mn, Fe και Zn, είναι απαραίτητα σε μικρές συγκεντρώσεις

για την ομαλή ανάπτυξη των οργανισμών. Έλλειψή τους μπορεί να προκαλέσει ασθένειες σε φυτά και ζώα.

Τα ίδια μέταλλα όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να αποδειχθούν τοξικά. Τα στοιχεία, για τα οποία δεν είναι γνωστή καμιά σημαντική βιοχημική λειτουργία, αναφέρονται συνήθως ως «τοξικά». Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl και U. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, που υπερβαίνουν τις ανεκτές από τους οργανισμούς, προκαλούν τοξικότητα. Επομένως, η επίδραση των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το ιχνοστοιχείο και τη συγκέντρωσή του.

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι αποτέλεσμα τόσο φυσικών διεργασιών όσο και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, οι οποίες συντελούν στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι φυσικές πηγές μετάλλων στη θάλασσα είναι η αποσάθρωση των παράκτιων εδαφών, η ατμοσφαιρική σκόνη και οι ηφαιστειακές εκρήξεις ή οι υδροθερμικές πηγές. Οι σημαντικότερες ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων είναι:

- Τα ορυχεία και οι δραστηριότητες για την κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή των μετάλλων.
- Μεταλλουργικές βιομηχανίες: Σε εξειδικευμένα κράματα και χάλυβες αλλά και σε μη σιδηρούχα μεταλλικά προϊόντα χρησιμοποιούνται πολλά μέταλλα άρα η παραγωγή, απόρριψη ή ανακύκλωση αυτών των υλικών οδηγεί σε περιβαλλοντική ρύπανση από διάφορα μέταλλα.
- Αγροτικά υλικά: Μέταλλα περιέχονται λόγω προσμίξεων σε λιπάσματα (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, π.χ. Cd και U σε φωσφορικά λιπάσματα), σε ζιζανιοκτόνα (Cu, As, Hg, Pb, Mn Zn, π.χ. μυκητοκτόνα Cu, Zn ή Mn), σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn) κ.λπ..
- Καύση ορυκτών καυσίμων: Στα καύσιμα υπάρχουν μέταλλα που είτε απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σαν σωματίδια κατά τις καύσεις ή συσσωρεύονται στην τέφρα. Από την καύση βενζίνης που περιέχει πρόσθετα μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Η καύση κάρβουνου παράγει U και Cr. Το αργό πετρέλαιο περιέχει σημαντικά ποσά V.
- Ηλεκτρονικά: Βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται και κατά την παραγωγή ημιαγωγών και άλλων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και από την απόρριψή των υλικών αυτών ως απόβλητα μετά τη χρήση τους.

Πολλά βαρέα μέταλλα όπως και οι περισσότεροι ρύποι του περιβάλλοντος καταλήγουν στη θάλασσα [4]. Οι κυριότεροι οδοί εισόδου στη θάλασσα είναι τα ποτάμια, οι παράκτιες πόλεις και βιομηχανικές μονάδες, οι αγωγοί μεταφοράς αποβλήτων, η απόρριψη από πλοία, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και οι εργασίες μέσα στη θάλασσα. Συνήθως οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη είναι 1.5 με 2 φορές μεγαλύτερες από αυτές της ανοιχτής θάλασσας. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια ιδιαίτερη μορφή ρύπων καθώς παρότι η μορφή τους αλλάζει, η συνολική μάζα του μετάλλου παραμένει αμετάβλητη. Δεν υπάρχει δυνατότητα ούτε αποικοδόμησης ούτε μετατροπής σε αβλαβή προϊόντα [5]. Τέλος, τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρεύονται στα ιζήματα και οι συγκεντρώσεις τους στα ιζήματα συνήθως υπερβαίνουν κατά 3 ή 5 φορές εκείνες του υπερκείμενου νερού [4].

### 2.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση πρόσφατων αναλύσεων στο Λαύριο

Λόγω όσων αναφέρθηκαν προηγουμένως για την περιοχή του Λαυρίου, έχουν υπάρξει τις τελευταίες δεκαετίες αρκετές μελέτες σε περιβαλλοντικά δείγματα της περιοχής, προκειμένου να προσδιορισθούν τα βαρέα και τοξικά μέταλλα που περιέχονται σε αυτά. Στη συνέχεια γίνεται σύντομη αναφορά στις πιο πρόσφατες μελέτες μιας και υπάρχει ενδιαφέρον αν εντοπίζονται ακόμα συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε σημεία της περιοχής.

Πιο αναλυτικά, η πρώτη έρευνα που παρουσιάζεται αφορά δειγματοληψία που διεξήχθη στην αστική περιοχή του Λαυρίου τον Μάιο του 2019, [6]. Οι 35 τοποθεσίες δειγματοληψίας αυτής της μελέτης περιελάμβαναν χέρσα γη, πάρκα και αυλές σχολείων. Συλλέχθηκαν 35 επιφανειακά δείγματα εδάφους. Ο χάρτης των σημείων δειγματοληψίας της περιοχής φαίνεται στην εικόνα 2.2.

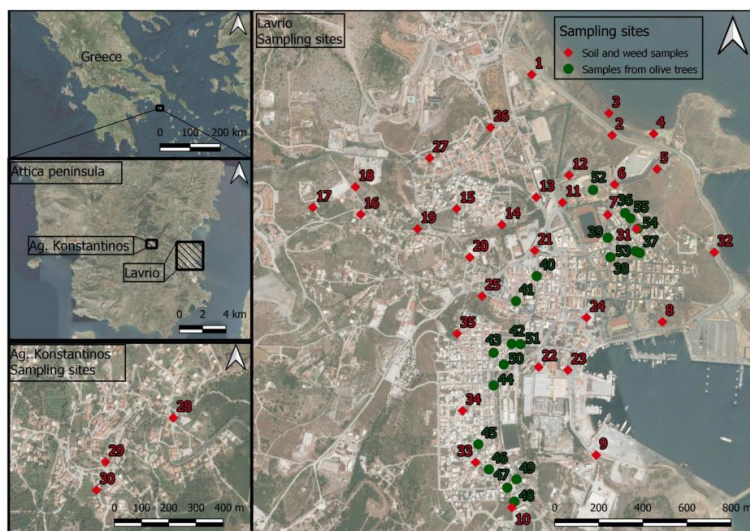


Fig. 1. Map of the urban area of Lavrio with the 35 sampling points of soil and weeds and 20 sampling points of olive trees.

Εικόνα 2.2: Χάρτης δειγματοληψίας των 55 δειγμάτων [6]

Για την ίδια μελέτη, τον Νοέμβριο του 2019, κατά τη συγκομιδή της ελιάς, μαζευτήκαν καρποί και φύλλα ελιάς από 20 τοποθεσίες της περιοχής, που επίσης φαίνονται στο χάρτη της εικόνας 2.2. , [6]. Τα δέντρα- στόχοι της δειγματοληψίας αυτής ήταν εντός της πόλης, συνήθως σε αυλές σπιτιών ή σε ανοιχτούς χώρους (λίγων δεκάδων τετραγωνικών μέτρων έκαστος) ανάμεσα σε σπίτια που λειτουργούν ως «ανεπίσημα αστικά πεδία». Οι ελιές σε αυτές τις τοποθεσίες τείνουν να αξιοποιούνται από τους ιδιοκτήτες είτε για παρασκευή και κατανάλωση ελιάς είτε για εξαγωγή ελαιόλαδου. Τα συνολικά 55 δείγματα (35 χώματος και ζιζανίων και 20 φύλλων ελαιόδεντρων) θεωρήθηκαν ότι αποτελούν επαρκή δειγματοληψία της σχετικά μικρής, αστικής περιοχής της πόλης του Λαυρίου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη αυτή [6] με τη μέθοδο Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Ανάλυση με Φασματογραφία Οπτικής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος) στο Πανεπιστήμιο του Wuppertal συνοψίζονται ως εξής:

1) Για τα στοιχεία Fe, Mn, Zn, Cu και Ni, βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, ο Pb βρέθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα με μέση περιεκτικότητα 7844.0 ppm (από 36.17 ppm έως 31332 ppm), ενώ η μέση περιεκτικότητα σε As ήταν υψηλή 1522.3ppm (από 7.30ppm έως 10885.86ppm) μεταξύ των 35 σημείων δειγματοληψίας. Σχετικά με Ag και Sb, δύο στοιχεία που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη τοποθεσία, αυτό βρέθηκε σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις, αν και σε χαμηλά μέσα επίπεδα 8.78 ppm και 76.68 ppm, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 2.1:

Πίνακας 2.1: Συγκεντρώσεις στα 35 δείγματα χώματος της μελέτης [6]

Στοιχείο	Μέση συγκέντρωση (ppm)
Ag	8.78
As	1522.3
Al	13800
Cd	39.59
Co	13.85
Cr	120.27
Cu	166.01
Fe	41987
Mn	2194
Mo	0.32
Ni	119.49
Pb	7844.0
Sb	76.68
Se	0.05
Sn	9.82
Tl	6.07
V	41.77
Zn	6458

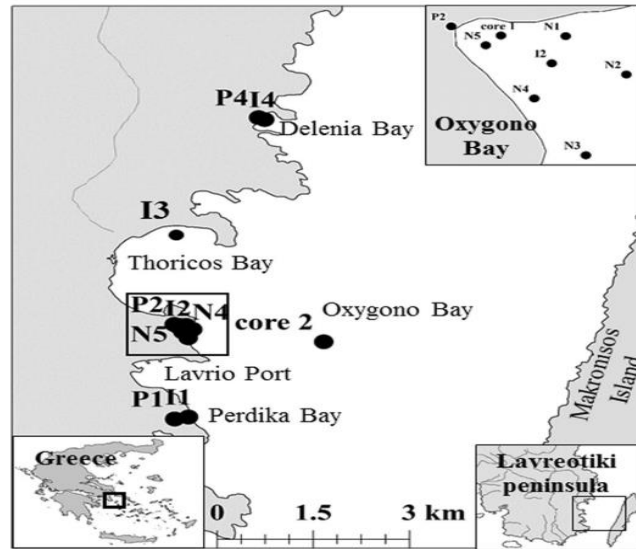
- 2) Για τις αναλύσεις των φύλλων ελιάς, η μελέτη των [6] αναφέρει μέσες τιμές συγκέντρωσης : Fe = 223ppm, Mn = 43ppm, Cu = 7.3ppm, Zn = 53ppm και Ni = 3.32ppm, δηλαδή οι μέσες συγκεντρώσεις στα φύλλα δεν ήταν υψηλές. Επιπροσθέτως, βρέθηκε As = 4.42ppm και Pb = 22.34ppm, ενώ τα επίπεδα Ag, Cd και Sb ήταν επίσης υψηλά. Όσον αφορά στους σπόρους ελιάς, όλα τα επίπεδα των στοιχείων ήταν σημαντικά χαμηλότερα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2 Συγκεντρώσεις στα 20 δείγματα φύλλων και σπόρων ελιάς της μελέτης [6]

Στοιχείο	Μέση συγκέντρωση (ppm)	
	Φύλλα	Σπόροι
Ag	1.31	0.90
Al	179.61	11.91
As	4.42	0.88
Cd	1.19	0.63
Co	1.07	0.58
Cr	1.67	3.14
Cu	7.31	5.72
Fe	222.93	35.8
Hg	25.41	0.06
Mn	43.41	5.86
Mo	0.00	0.66
Ni	3.32	2.16
Pb	22.34	1.00
Sb	1.09	0.41
Se	2.02	0.88
Sn	0.68	0.42
V	0.55	0.00
Zn	52.55	33.31

Η επόμενη έρευνα [7] που παρουσιάζεται, αφορά δύο δειγματοληπτικές έρευνες στο ανατολικό τμήμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου: το 2014 και το 2016. Η προκαταρκτική έρευνα πραγματοποιήθηκε το 2014, όπου επιφανειακά δείγματα άμμου παραλίας και θαλάσσια ιζήματα συλλέχθηκαν σε τέσσερις κόλπους: Δελένια, Οξυγόνο, Θορικός, και Πέρδικα, προκειμένου να καθοριστεί η περισσότερο πληγείσα περιοχή λόγω εξορυκτικών δραστηριοτήτων στη γειτονική περιοχή. Μεταξύ των προαναφερθέντων κόλπων επιλέχθηκε το Οξυγόνο για περαιτέρω διερεύνηση αφού σε αυτή την περιοχή παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Οι θέσεις δειγματοληψίας φαίνονται στην εικόνα 2.3.





Εικόνα 2.3: Χάρτης Δειγματοληψίας [7]

Οι γ-φασματοσκοπικές αναλύσεις για τα «καρότα» - (cores) ιζήματος (cores-1 είναι παράκτια δειγματοληψία και cores-2 υπεράκτια δειγματοληψία) πραγματοποιήθηκαν με χρήση ανιχνευτή γερμανίου υψηλής καθαρότητας (HPGe), στο εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιπλέον, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του  $^{210}\text{Pb}$  για τον παράκτιο πυρήνα (cores-1) έγινε με ανιχνευτή Ge στο Τμήμα Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Τέλος, οι μετρήσεις ακτίνων-γ για τα επιφανειακά ιζήματα πραγματοποιήθηκαν με τον ανιχνευτή HPGe ευρείας ενέργειας στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Ραδιενέργειας στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις δειγμάτων από τα σημεία αυτά με Wave length Dispersive X-rays Fluorescence (WDXRF) για την ανίχνευση μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις μετάλλων για την επιφανειακή δειγματοληψία σε 5 σημεία (N1, N2, N3, N4, N5) στον Κόλπο Οξυγόνο φαίνονται στον Πίνακα 2.4:

Πίνακας 2.4: Συγκεντρώσεις Μετάλλων στον Κόλπο Οξυγόνο [7]

Σημεία	Συγκεντρώσεις μετάλλων						
	As 10 <sup>3</sup> ppm	Pb 10 <sup>3</sup> ppm	Zn 10 <sup>3</sup> ppm	Mn 10 <sup>3</sup> ppm	Fe 10 <sup>3</sup> ppm	Al 10 <sup>3</sup> ppm	Cu ppm
N1	4.2±0.5	2.52±0.12	7.2±0.7	9.3±0.5	12.7±0.6	23.3±1.2.	70±4
N2	4.3±0.5	2.94±0.14	7.4±0.7	7.5±0.4	12.4±0.6	17.2±0.9	74±4
N3	2.1±0.3	3.00±0.14	5.7±0.5	4.2±0.2	7.82±0.4	20.5±1.0	46±2
N4	2.1±0.3	2.30±0.11	4.9±0.4	5.0±0.2	8.0 ±0.4	21.6±1.1	50±3
N5	8.6±1.1	3.91±0.18	12.5±1.1	11.3±0.6	20.6±1.0	14.4±0.7	102±5

Σύμφωνα με την μελέτη αυτή [7], οι μέγιστες συγκεντρώσεις για τα ιχνοστοιχεία ελήφθησαν στο κοντινότερο στην ακτή σημείο δειγματοληψίας (N5), ενώ οι ελάχιστες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν στο νότιο τμήμα του κόλπου του Οξυγόνο (N3, N4). Η χωρική κατανομή του Mn και του Fe εμφάνισε επίσης μεγάλες διακυμάνσεις, που κυμαίνονται από (4 έως 11) ·10<sup>3</sup>ppm και από (8 έως 21) ·10<sup>3</sup> ppm, όπου οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν επίσης στο σημείο N5. Η συγκέντρωση Al στα περισσότερα σημεία δειγματοληψίας ήταν παρόμοια, παρουσιάζοντας μέση τιμή 19 ·10<sup>3</sup> ppm..

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης [7] για τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων από την ανάλυση των ‘καρότων’ ιζήματος (cores-1 παράκτια δειγματοληψία και cores-2 υπεράκτια δειγματοληψία) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των ίδιων ιχνοστοιχείων σε άλλες ακτές της Λαυρεωτικής που φαίνονται στον πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5: Σύγκριση των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε ακτές της Λαυρεωτικής [7]

Σημεία	Συγκεντρώσεις μετάλλων (ppm)					
	As	Pb	Zn	Mn	Zn	Cu
Core-1 Minimum	500	2400	3500	1500	3500	40
Core-1 Maximum	520000	4800	9000	11000	9000	220
Core-2 Minimum	20	40	40	150	40	8
Core-2 Maximum	80	200	200	500	200	20
Οξυγόνο (2016) Minimum	2100	2300	4900	4200	4900	46
Οξυγόνο (2016) Maximum	8600	3910	12500	11300	12500	102
Οξυγόνο Πυθμένας	3400	3300	6900	7200	6900	120
Οξυγόνο (2014) Παραλία	890	6000	8100	4300	8100	140
Περδίκια Πυθμένας	50	200	100	340	100	8
Περδίκια Παραλία	70	390	180	950	180	15
Δελένια Πυθμένας	35	120	144	330	144	13
Δελένια Παραλία	34	150	150	390	150	12

### **Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Τεχνική Ανάλυσης Δειγμάτων με Φθορισμό Ακτίνων-X**

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στη θεωρία που περιγράφει τις ακτίνες-X, και στη συνέχεια, μια εισαγωγή στην τεχνική XRF. Αρχικά θα εξεταστεί η φυσική που διέπει τις ακτίνες-X, από την προέλευσή τους μέσα από φαινόμενα όπως η ακτινοβολία πέδησης και η σύλληψη ηλεκτρονίου, έως τους τρόπους με τους οποίους μια τέτοια ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και τα διάφορα είδη σκεδάσεων (Rayleigh, Compton). Στη συνέχεια θα γίνει μια σύντομη περιγραφή των θεωρητικών αρχών στις οποίες βασίζεται η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X (XRF) και θα εστιάσουμε περισσότερο στις απαραίτητες συνιστώσες των διατάξεων που χρησιμοποιούνται στην εν λόγω τεχνική, όπως η μηχανή παραγωγής των ακτίνων και η ανιχνευτική διάταξη.

#### **3.1. Φυσική των Ακτίνων-X**

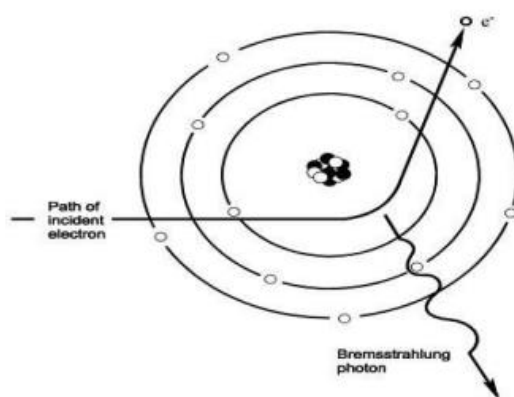
Οι ακτίνες-X αποτελούν ιοντίζουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος κυμαίνεται μεταξύ 0,1 nm και 10 nm. Η ανακάλυψή τους το 1896 από το Γερμανό φυσικό Wilhelm Röntgen αποτέλεσε τη βάση για πολλές εφαρμογές στην ιατρική, τη βιομηχανία και την επιστήμη. Στον τομέα της ιατρικής σήμερα μέθοδοι τομογραφίας που χρησιμοποιούν ακτίνες-X δίνουν τη δυνατότητα απεικόνισης ολόκληρου του ανθρώπινου σώματος σε τρεις διαστάσεις, παρέχοντας έτσι ένα σημαντικό εργαλείο στην έγκαιρη διάγνωση και αντιμετώπιση πλήθους ασθενειών. Επιπλέον, η περιθλασιμετρία ακτίνων-X βρίσκει εφαρμογή τόσο στην ιατρική, όπου χρησιμοποιείται στην παραγωγή νέων φαρμακευτικών σκευασμάτων, όσο και σε βιομηχανικές διεργασίες καθώς με αυτήν μπορούμε να μελετήσουμε ιδιότητες υλικών που σχετίζονται με την κρυσταλλική δομή τους. Τέλος, η τεχνική της φασματομετρίας ενδείκνυται για τη ανάλυση της χημικής σύστασης υλικών, γεγονός που την καθιστά ιδανική για την μελέτη ιδιοτήτων των υλικών αλλά και για βιομηχανικές εφαρμογές όπως η τεχνική της λιθογραφίας, η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Συμπερασματικά, δεδομένης της χρησιμότητάς τους σε πλήθος καίριων τομέων, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τους φυσικούς νόμους που περιγράφουν τις ακτίνες-X, ούτως ώστε να μπορούμε να εκμεταλλευτούμε πλήρως τις δυνατότητές τους.

### 3.1.1. Παραγωγή Ακτίνων-X

Αρχικά εξετάζονται οι μηχανισμοί μέσα από τους οποίους παράγονται ακτίνες-X. Οι δύο βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η ακτινοβολία πέδησης, η οποία προκύπτει από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων καθώς αυτά προσεγγίζουν τον πυρήνα ενός ατόμου, και η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση ενός ιονισμένου ατόμου. Οι μέθοδοι αυτές παρατίθενται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

#### 3.1.1.1. Ακτινοβολία Πέδησης

Όταν ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας  $E$  διαπερνά ένα υλικό, χάνει μέρος της ενέργειάς του μέσω της αλληλεπίδρασής του με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, με αποτέλεσμα να επιβραδύνει και να αλλάζει η ευθύγραμμη πορεία του (βλ. Εικόνα 3.1). Η ξαφνική αυτή επιβράδυνση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης ή ακτινοβολία Bremsstrahlung, [8].



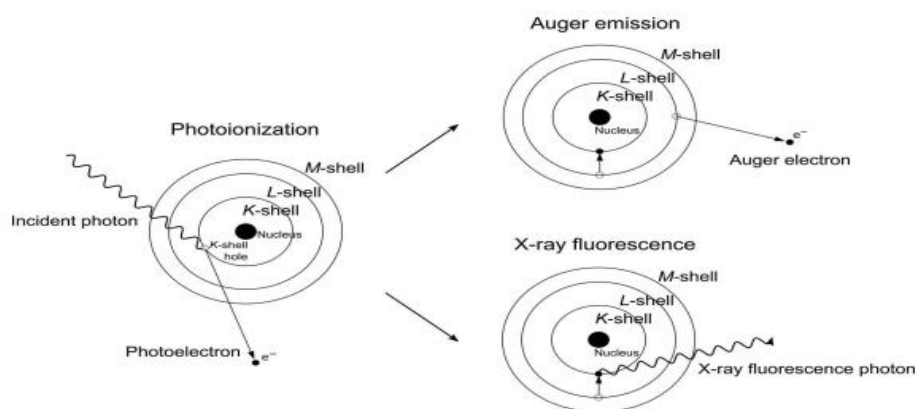
Εικόνα 3.1: Ακτινοβολία πέδησης [8]

#### 3.1.1.2. Χαρακτηριστική Ακτινοβολία

Κατά τη σύγκρουση ενός σωματιδίου υψηλής ενέργειας, όπως για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο, με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός δείγματος είναι δυνατό κάποιο από τα ατομικά ηλεκτρόνια να μεταφερθεί σε ανώτερη ενεργειακά ηλεκτρονιακή στιβάδα (διέγερση) ή ακόμα και να διαφύγει από το άτομο (ιονισμός). Το διεγερμένο (ή εκπεμπόμενο) ηλεκτρόνιο ονομάζεται και φωτοηλεκτρόνιο, και η διαδικασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία μίας κενής θέσης στις ηλεκτρονιακές στιβάδες του ατόμου με αποτέλεσμα το ίδιο να βρίσκεται σε μία ασταθή κατάσταση. Το άτομο επανέρχεται σε σταθερή κατάσταση με δύο τρόπους: τον φθορισμό και το φαινόμενο Auger.

Το φαινόμενο Auger συμβαίνει όταν η διαφορά ενέργειας της αρχικής και της τελικής κατάστασης του διεγερμένου ηλεκτρονίου μεταφέρεται σε κάποιο ασθενώς συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο του ατόμου,

το οποίο και εκπέμπεται. Το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger, ενώ το ομώνυμο φαινόμενο, από το οποίο δεν προκύπτει χαρακτηριστική ακτινοβολία, είναι πιθανότερο να συμβεί όταν ο ατομικός αριθμός του ατόμου-στόχου είναι μικρός. Το φαινόμενο Auger παρατηρείται και στην σύλληψη ηλεκτρονίου, κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K ή L απορροφάται από ένα πρωτόνιο. Το αποτέλεσμα της απορρόφησης αυτής είναι αφενός η παραγωγή ενός νετρονίου και ενός νετρίνου, και αφετέρου η διέγερση του ατόμου καθώς δημιουργείται μια κενή θέση σε μία από τις K και L στιβάδες (βλ. Εικόνα 3.2). Η αποδιέγερση που ακολουθεί συνήθως οδηγεί στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger, [9].



Εικόνα 3.2: Φαινόμενο Auger και φθορισμού [9]

### 3.1.1.3. Φθορισμός ακτίνων-X

Η μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μια στιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας σε αυτήν όπου έχει δημιουργηθεί το κενό ονομάζεται φθορισμός. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην ηλεκτρονιακή στιβάδα από την οποία το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει και την στιβάδα στην οποία καταλήγει, εκπέμπεται με τη μορφή ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται χαρακτηριστική καθώς η ενέργειά της είναι ανάλογη της διαφοράς ενέργειας των διάφορων ηλεκτρονιακών στιβάδων του εκάστοτε ατόμου του στόχου. Οι περισσότερες μεταπτώσεις που μπορούν να συμβούν προκύπτουν από τους κανόνες επιλογής της κβαντικής φυσικής για τον κύριο κβαντικό αριθμό, τον αζιμουθιακό και τον κβαντικό αριθμό της συνολικής στροφορμής του ηλεκτρονίου. Χρησιμοποιώντας τους κανόνες αυτούς οι μεταπτώσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την αρχική και την τελική στιβάδα του ηλεκτρονίου όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, [10].

Κάθε χαρακτηριστική ακτινοβολία προσδιορίζεται από ένα κεφαλαίο γράμμα που δηλώνει την στιβάδα στην οποία υπήρχε το κενό, και ένα μικρό γράμμα ως δείκτη, το οποίο μας δείχνει τη στιβάδα από την οποία ξεκινά η μετάπτωση. Μία επιπλέον πληροφορία που δίνεται από τον αριθμό που προστίθεται στον δείκτη, είναι η υποστιβάδα από την οποία αποδιεγείρεται το ηλεκτρόνιο και

καταλήγει στην στιβάδα όπου είχε δημιουργηθεί κενή θέση. Η μέλετη των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών, αν και πολύ χρήσιμη σε αναλυτικές τεχνικές, φέρει μερικά πιθανά σφάλματα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δυνατές αποδιεγέρσεις καθορίζονται από τους κανόνες επιλογής της κβαντικής μηχανικής. Ωστόσο, υπάρχουν μερικές περιπτώσεις όπου μια απαγορευμένη θεωρητικά μετάπτωση παρατηρείται, για παράδειγμα σε εξωτερικές στιβάδες ενός ατόμου, όπου η διαφορά ενέργειάς τους είναι σημαντικά μικρή. Επιπλέον, κατά το φαινόμενο του διπλού ιονισμού, όπου στο χρονικό διάστημα μεταξύ της διέγερσης και της αποδιέγερσης ενός ιονισμένου ατόμου συμβαίνει ένας δεύτερος ιονισμός, παράγονται ακτινοβολίες με διαφορετικές ενέργειες από τις χαρακτηριστικές. Τα τελευταία φαινόμενα, αν και δεν έχουν αναλυτική σημασία, μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα στην ποιοτική ανάλυση ενός υλικού, [10].

Πίνακας 3.1 Χαρακτηριστικές ακτινοβολίες [10]

<i>Series</i>	<i>IUPAC name</i>	<i>Siegbahn name</i>
K-lines	K-L <sub>3</sub>	K <sub>α1</sub>
	K-L <sub>2</sub>	K <sub>α2</sub>
	K-M <sub>3</sub>	K <sub>βt</sub>
	K-M <sub>2</sub>	K <sub>β3</sub>
L <sub>3</sub> -lines	L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub>	L <sub>α1</sub>
	L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub>	L <sub>α2</sub>
	L <sub>3</sub> -N <sub>5,4</sub>	L <sub>β2,15</sub>
	L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>
L <sub>2</sub> -lines	M <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	L <sub>β6</sub>
	L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub>	L <sub>βt</sub>
	L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub>	L <sub>γ1</sub>
	L <sub>2</sub> -M <sub>1</sub>	L <sub>η</sub>
L <sub>1</sub> -lines	L <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	L <sub>γ6</sub>
	L <sub>1</sub> -M <sub>3</sub>	L <sub>β3</sub>
	L <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	L <sub>β4</sub>
	L <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>	L <sub>γ3</sub>
M-lines	L <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	L <sub>γ2</sub>
	M <sub>5</sub> -N <sub>7</sub>	M <sub>α1</sub>
	M <sub>5</sub> -N <sub>6</sub>	M <sub>α2</sub>
	M <sub>5</sub> -N <sub>6</sub>	M <sub>β</sub>

### 3.1.2. Αλληλεπιδράσεις με την Ύλη

Μια ακτίνα-X, καθώς διεισδύει σε ένα υλικό, αλληλεπιδρά με τα άτομα του με μια σειρά από μηχανισμούς που θα εξετάσουμε στην υποενότητα αυτή. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της είναι η απώλεια ενέργειάς της και η παραγωγή μιας δευτερογενούς ακτίνας. Η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας ακολουθεί τον εξής νόμο εξασθένησης:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (3.1)$$

Όπου

X: η απόσταση που διανύει η ακτίνα μέσα στο υλικό,

I: η ένταση της ακτίνας και

$\mu$ : ο ολικός γραμμικός συντελεστής απορρόφησης.

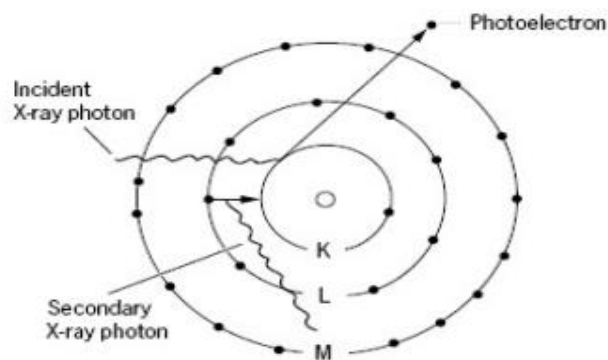
Η ακτίνα λόγω αυτής της απώλειας ενέργειας είτε εξέρχεται από το υλικό με σημαντικά μειωμένη ενέργεια είτε απορροφάται πλήρως από το ίδιο, [11]. Οι μηχανισμοί εξασθένησης είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η ελαστική και ανελαστική σκέδαση και το φαινόμενο της δίδυμης γένεσης, όπου περιγράφονται ο καθένας αναλυτικότερα στη συνέχεια.

### 3.1.2.1. Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ονομάζεται η αλληλεπίδραση μίας πρωτογενούς ακτίνας-X με ένα ηλεκτρόνιο ισχυρά συνδεδεμένο με το άτομο (δηλαδή εσωτερικής ηλεκτρονιακής στιβάδας). Εάν η πρωτογενής ακτίνα που προσπίπτει στο άτομο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων τότε μέρος αυτής δαπανάται για να εκπεμφθούν ένα ή περισσότερα από αυτά, ενώ η υπόλοιπη μεταφέρεται στα ίδια με τη μορφή κινητικής ενέργειας όπως φαίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_{\text{κινητική}} = E_{\text{Ακτίνας-X}} - E_{\text{ηλεκτρονίου}} \quad (3.2)$$

Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μια ασταθή κατάσταση του ατόμου, η οποία επανέρχεται με την αποδιέγερσή του και την εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου Auger (βλ. Εικόνα 3.3) ή την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η πιθανότητα ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης να είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο μεγιστοποιείται όταν η ενέργεια της πρωτογενούς ακτίνας-X είναι παραπλήσια με την ενέργεια σύνδεσης της ηλεκτρονιακής στιβάδας στην οποία βρίσκεται το ατομικό ηλεκτρόνιο με το οποίο αλληλεπιδρά, [12].

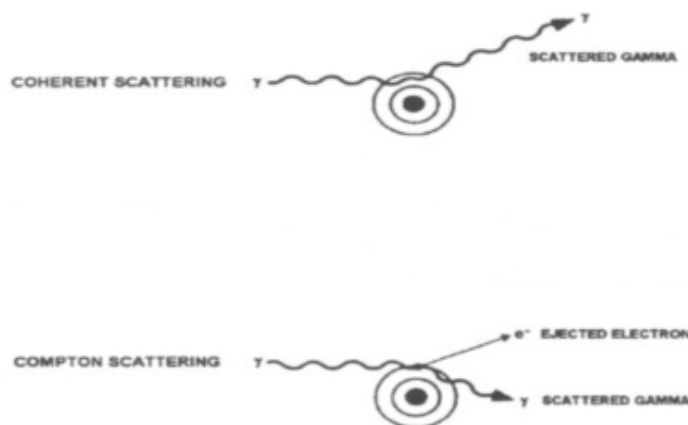


Εικόνα 3.3: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο[12]



### 3.1.2.2. Ελαστική και Ανελαστική Σκέδαση

Μία ακτίνα-Χ μπορεί να αλληλοεπιδράσει με ένα άτομο χωρίς να παράγεται χαρακτηριστική ακτινοβολία. Στην περίπτωση αυτή τα εισερχόμενα φωτόνια συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου και σκεδάζονται. Οι σκεδάσεις της ακτινοβολίας διακρίνονται σε ελαστικές και μη ελαστικές (βλ. Εικόνα 3.4). Στην περίπτωση της ανελαστικής σκέδασης η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα ασθενώς συνδεδεμένο περιφερειακό ηλεκτρόνιο, το οποίο απορροφά μέρος της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτίνας-Χ και εκπέμπεται από το άτομο. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται και σκέδαση Compton, ενώ το ηλεκτρόνιο που διαφεύγει συχνά αναφέρεται ως ηλεκτρόνιο Compton. Οι ενέργειες της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και του ηλεκτρονίου Compton είναι συναρτήσεις των γωνιών σκέδασης του καθενός. Η ελαστική σκέδαση, η αλλιώς σκέδαση Rayleigh (Coherent), είναι αυτή όπου η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει ενέργεια ίση με τη σκεδαζόμενη. Στον μηχανισμό αυτό η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από ηλεκτρόνια ισχυρά συνδεδεμένα με το άτομο, τα οποία εκτελούν ταλάντωση ανάλογου μήκους κύματος, με αποτέλεσμα να εκπέμπουν ακτίνες-Χ ίσης ενέργειας με αυτήν της προσπίπτουσας, [12] [13].

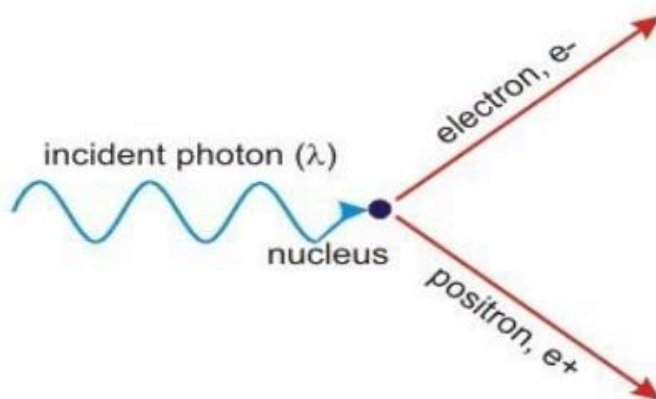


Εικόνα 3.4: Ελαστική και ανελαστική σκέδαση [13]

### 3.1.2.3. Δίδυμη Γένεση

Η δίδυμη γένεση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η ενέργεια μίας πρωτογενούς ακτίνας-Χ αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα ενός ατόμου ο οποίος απορροφά την ενέργειά της, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ζεύγους σωματιδίου-αντισωματιδίου, συνήθως ενός ηλεκτρονίου και ενός ποζιτρονίου όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.5. Η αντίστροφη διαδικασία της δίδυμης γένεσης είναι η εξαύλωση ποζιτρονίου, το οποίο αλληλεπιδρώντας με ένα ηλεκτρόνιο παράγει ένα ζεύγος ακτίνων-γ (φωτόνια), ενέργειας ίσης με τη μάζα των δύο σωματιδίων. Για να λάβει χώρα ο μηχανισμός αυτός πρέπει η ενέργεια της πρωτογενούς ακτίνας-Χ να είναι μεγαλύτερη από τη μάζα

ηρεμίας των δύο παραγόμενων σωματιδίων, ενώ εάν υπάρχει περίσσεια ενέργειας, αποδίδεται ως κινητική σε αυτά. Επομένως, σε αντίθεση με τους προηγούμενους μηχανισμούς η δίδυμη γένεση έχει υψηλό ελάχιστο ενέργειας για να συμβεί, ωστόσο για ακτίνες ενέργειας που ξεπερνούν τα 100MeV γίνεται ο αποκλειστικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης της ακτίνας με την ύλη, [14].



Εικόνα 3.5: Δίδυμη γένεση [14]

### 3.2. Τεχνική XRF

Η τεχνική ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X ανήκει στις μη καταστρεπτικές τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τη μελέτη βιολογικών, ιατρικών και περιβαλλοντικών δειγμάτων σε τομείς όπως:

- Βιομηχανία
- Αρχαιολογία
- Ιατροδικαστική

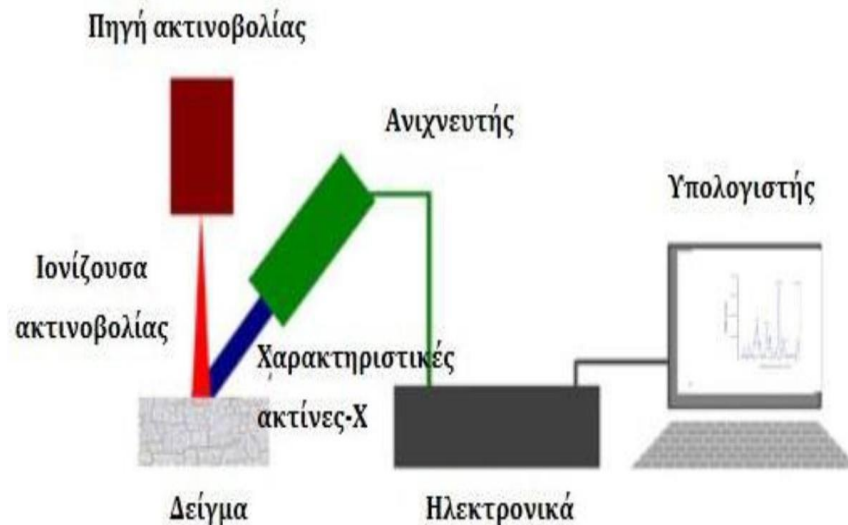
Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X χρησιμοποιεί πρωτογενείς ακτίνες που καθώς προσπίπτουν στο υλικό προς ανάλυση παράγουν χαρακτηριστική ακτινοβολία, από την οποία ταυτοποιούνται τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα-στόχο. Διακρίνουμε τη φασματοσκοπία ακτίνων -X σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής των πρωτογενών ακτίνων, [15]:

- XRF (X-Ray Fluorescence) όπου η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι ακτίνα-X
- PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) όπου η διεγείρουσα ακτινοβολία αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια

Επιπλέον, διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος το οποίο μετριέται για να γίνει η ανάλυση του στόχου:

- WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) όπου μετρώνται τα μήκη κύματος των φθορίζουσών ακτινοβολιών μέσω της περιθλασής τους από ειδικό κρύσταλλο
- EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) όπου καταγράφονται οι διαφορετικές χαρακτηριστικές ενέργειες των φθορίζουσών ακτινοβολιών που εκπέμπουν τα άτομα του δείγματος-στόχου.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η EDXRF στην οποία αναφέρεται χάριν συντομίας ως XRF και σε αυτήν θα εστιάσουν τα επόμενα κεφάλαια. Με την XRF μπορεί να προσδιοριστεί τόσο η ποιοτική σύσταση ενός δείγματος όσο και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχει (ποσοτικός προσδιορισμός). Για την ανάλυση αυτή, χρησιμοποιείται ειδική διάταξη (βλ. Εικόνα 3.6) η οποία περιλαμβάνει, όπως φαίνεται και στο σχήμα της εικόνας 3.7, μια μηχανή παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας (θάλαμος ακτίνων-X), έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας-X με τα απαραίτητα ηλεκτρονικά για την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών και τέλος, τη θέση στήριξης του δείγματος, φίλτρα ακτίνων-X και κατευθυντές δέσμης φωτονίων, [16].



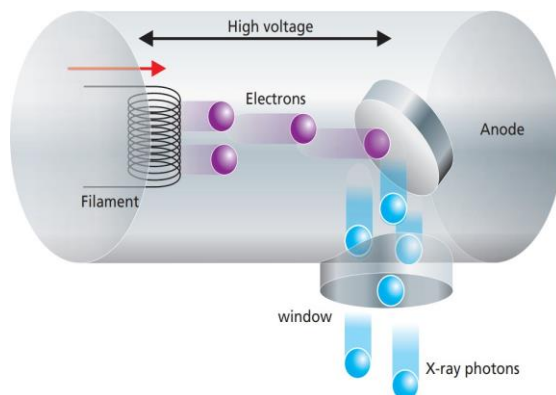
Εικόνα 3.6: Διάταξη τεχνικής XRF[16]

### 3.2.1. Παραγωγή ακτίνων-X

Για να υπάρξει φθορισμός του δείγματος χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί παραγωγής διεγείρουσας ακτινοβολίας η οποία μπορεί να είναι είτε δέσμες φωτονίων, είτε φορτισμένα σωματίδια (πρωτόνια, ηλεκτρόνια, σωματίδια-α). Η πρωτογενής

ακτίνα- $X$  συνήθως προέρχεται από ραδιοϊσοτοπικές πηγές, από επιταχυντικές διατάξεις, ή από λυχνίες ακτίνων  $-X$ :

- 1) Ραδιενεργές πηγές σωματιδίων- $\alpha$ , $\beta$  ή ακτινοβολίας- $\gamma$  μπορούν να προκαλέσουν διέγερση των ατόμων του στόχου. Τα σωματίδια- $\alpha$  χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση ατόμων χαμηλού ατομικού αριθμού, καθώς κατά την αλληλεπίδρασή τους, οι αποδιεγέρσεις της στιβάδας  $K$  είναι σημαντικά πιθανότερες, με απόρροια αυτού να παράγεται ένα πολύ καθαρό φάσμα χαρακτηριστικών ακτίνων. Επίσης, οι πηγές σωματιδίων- $\beta$  είτε άμεσα, είτε μέσω παραγωγής συνεχούς ακτινοβολίας πέδησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μηχανισμός διέγερσης των ατόμων. Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη πηγές ακτίνων  $-\gamma$  ή  $-X$  των οποίων ο κύριος μηχανισμός είναι η σύλληψη ηλεκτρονίου. Αυτή η σύλληψη, όπως προαναφέρθηκε οδηγεί στη διέγερση ενός ατόμου το οποίο κατά την αποδιέγερσή του εκπέμπει ακτινοβολία- $X$  ή  $-\gamma$  που με τη σειρά της χρησιμοποιείται για το φθορισμό των ατόμων του στόχου, [17].
- 2) Ένα εξίσου σημαντικό εργαλείο με τις ραδιοϊσοτοπικές πηγές στην παραγωγή πρωτογενών ακτίνων είναι οι επιταχυντές σωματιδίων όπως το σύγχροτρον. Σε αυτούς, φορτισμένα και ελαφρά σωματίδια επιταχύνονται σε ταχύτητες που πλησιάζουν την ταχύτητα του φωτός και με την επιβολή μαγνητικού πεδίου στον επιταχυντή αλλάζουν κατεύθυνση, με αποτέλεσμα την εκπομπή της λεγόμενης ακτινοβολίας συγχρότρου. Το φάσμα της ακτινοβολίας αυτής είναι συνεχές, και έχουμε τη δυνατότητα να ρυθμίσουμε με ακρίβεια την ένταση και τη συχνότητά της, γεγονός που την καθιστά εξαιρετικά χρήσιμη στη μελέτη της ύλης.
- 3) Η μηχανή παραγωγής διεγείρουσας ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία είναι ένας θάλαμος παραγωγής ακτίνων- $X$ . Ο θάλαμος ακτίνων- $X$  αποτελείται από ένα θερμαινόμενο σύρμα, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος, και έναν μεταλλικό στόχο, ο οποίος λειτουργεί ως άνοδος, μέσα σε έναν σωλήνα υψηλού κενού



Εικόνα 3.7: Θάλαμος ακτίνων- $X$ [18]

Θερμαίνοντας το σύρμα με ηλεκτρικό ρεύμα εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού σε ολόκληρο το σωλήνα κενού (βλ. σχήμα Εικόνας 3.7). Καθώς προσπίπτουν στο υλικό της ανόδου, αλληλεπιδρούν με τα άτομα με τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν προηγουμένως, με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας πέδησης (συνεχές φάσμα) και χαρακτηριστικών ακτίνων -X (γραμμικό φάσμα), οι ενέργειες των οποίων εξαρτώνται από το υλικό που αποτελεί την άνοδο. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία εξέρχεται από τον σωλήνα μέσω ενός ειδικού παραθύρου και δρα ως διεγείρουσα ακτινοβολία. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του σωλήνα είναι η δυνατότητα μορφοποίησης του φάσματος των παραγόμενων ακτίνων μέσω των ρυθμίσεων, [18]:

- 1) του δυναμικού που επιταχύνει τα ηλεκτρόνια
- 2) του ρεύματος που θερμαίνει την κάθοδο

### **3.2.2. Ανιχνευτές ακτίνων-X**

Όπως κάθε ανιχνευτής ακτινοβολίας έτσι και οι ανιχνευτές ακτίνων -X λειτουργούν μετατρέποντας την ενέργεια των εισερχόμενων φωτονίων σε μετρήσιμους παλμούς. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αλληλεπίδρασης της ακτίνας-X και του ενεργού υλικού του ανιχνευτή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων. Το ρεύμα αυτό με την κατάλληλη χρήση αντιστάσεων και πυκνωτών αποτυπώνεται ως παλμοί τάσης έτσι ώστε κάθε ένας ψηφιακός παλμός να αντιστοιχεί σε ένα φωτόνιο που εισέρχεται στον ανιχνευτή.

Οι δύο βασικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την ποιότητα ενός ανιχνευτή είναι η γραμμικότητα και η αναλογικότητα. Αναλογικότητα είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να παράγει παλμούς ανάλογους της ενέργειας του εκάστοτε φωτονίου και είναι εξαιρετικά σημαντική στην μέτρηση φωτονίων συγκεκριμένου εύρους ενέργειας. Η γραμμικότητα ενός ανιχνευτή είναι η ομοιότητα του ρυθμού καταγραφής παλμών με το ρυθμό εισόδου φωτονίων. Όταν οι ρυθμοί είναι ίσοι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ρυθμός εισόδου των φωτονίων για να προκύψουν συμπεράσματα για την ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων -X του δείγματος προς ανάλυση, [19].

#### **3.2.2.1 Κατηγορίες ανιχνευτών ακτίνων-X**

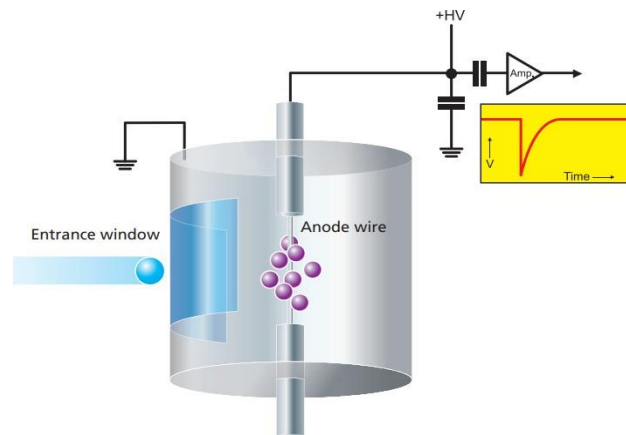
Η ανιχνευτική διάταξη αποτελείται από τον ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά που τον συνοδεύουν. Με τον ανιχνευτή μπορεί να ανιχνευθεί η εισερχόμενη ακτινοβολία αλλά και να διαχωριστούν τα φωτόνια ανάλογα με την ενέργειά τους. Οι βασικότερες κατηγορίες είναι:

- 1) οι ανιχνευτές αερίου,
- 2) οι σπινθηριστές και
- 3) οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης

Η μέθοδος που ακολουθούν είναι κοινή και συμβαίνει μέσω της πρόκλησης μιας πτώσης του δυναμικού του εξωτερικού κυκλώματος της διάταξης η οποία προκύπτει από την εκπομπή ηλεκτρονίων. Ο τρόπος με τον οποίο αυτό επιτυγχάνεται στους διαφορετικούς ανιχνευτές απασχολεί αυτή την υποενότητα.

- 1) **Ο ανιχνευτής αερίου** αποτελείται από έναν γειωμένο μεταλλικό κύλινδρο, στον άξονα του οποίου, και καθ' όλο το μήκος του, τοποθετείται σύρμα βολφραμίου (άνοδος). Η είσοδος του κυλίνδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα (βλ. σχήμα Εικόνας 3.8), κατασκευάζεται από βηρύλλιο ενώ στο σύρμα ανόδου εφαρμόζεται δυναμικό της τάξης των 1300V. Τέλος ο κύλινδρος γεμίζει με αέριο (συχνά ευγενές) το οποίο είναι χημικά αδρανές.

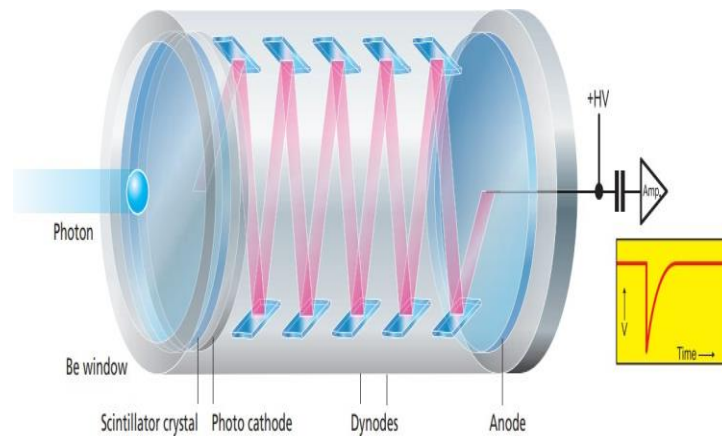
Καθώς τα φωτόνια εισέρχονται στον ανιχνευτή, αλληλεπιδρούν με τα άτομα του αερίου και μέσω του φαινομένου χιονοστιβάδας εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά οδηγούνται μέσω του σύρματος στην άνοδο, όπου δημιουργούν την πτώση δυναμικού. Αυτή καταγράφεται ως ένας αρνητικός παλμός ο οποίος ενισχύεται από τα ηλεκτρονικά της διάταξης και αποθηκεύεται στον πολυκαναλικό αναλυτή, [18].



Εικόνα 3.8: Ανιχνευτής αερίου[18]

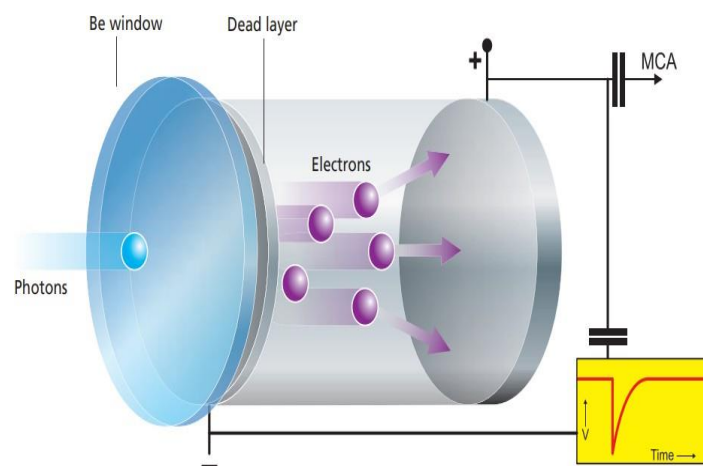
- 2) **Οι σπινθηριστές** (βλ. Εικόνα 3.9) αποτελούνται από τέσσερα βασικά εξαρτήματα: ένα παράθυρο βηρυλλίου από το οποίο εισέρχονται οι ακτίνες-X, έναν κρύσταλλο που προκαλεί τον σπινθηρισμό, έναν φωτοπολλαπλασιαστή και μία φωτοκάθοδο. Οι ακτίνες-X καθώς εισέρχονται στον σπινθηριστή αλληλεπιδρούν με τον κρύσταλλο, ο οποίος αποτελείται από υλικό με την ιδιότητα της φωτεινότητας (luminescence), δηλαδή της απορρόφησης της ενέργειας που προσπίπτει σε αυτόν και επανεκπομπής της, με τη μορφή ορατού φωτός. Το ορατό φως περνά από τον φωτοπολλαπλασιαστή και στη συνέχεια προσπίπτει στην φωτοκάθοδο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων, τα οποία με τη βοήθεια μίας σειράς διόδων καταλήγουν στην άνοδο. Εκεί, όμοια με πριν,

έχουμε την πτώση του δυναμικού και άρα τη δημιουργία του απαραίτητου για την ανίχνευση αρνητικού παλμού, [18].



Εικόνα 3.9: Σπινθηριστής[18]

- 3) **Οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης** αποτελούνται από τον κορμό, φτιαγμένο από κάποιον ημιαγωγό, συνήθως γερμάνιο ή πυρίτιο για τις ακτίνες- X, ένα dead layer όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 3.10 που αποτελεί την κάθοδο και ένα ηλεκτρόδιο (άνοδο) στην κορυφή. Με την αύξηση της θερμοκρασίας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, υπάρχει διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα την δημιουργία οπών στην πρώτη. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού της τάξης των 500-1500V οι οπές και τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται, οδηγώντας τις οπές στο αρνητικό και τα ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόνια φτάνοντας στην άνοδο δημιουργούν έναν αρνητικό παλμό το καθένα μέσω της πτώσης του δυναμικού, όμοια με τους ανιχνευτές αερίου και τους σπινθηριστές, [18].



Εικόνα 3.10: Ανιχνευτής στερεάς κατάστασης [18]

### 3.2.3. Ανιχνευτές ακτίνων-X στερεάς κατάστασης

#### 3.2.3.1. Σύγκριση Ανιχνευτών SiLi και Ge

Στο εργαστήριο πυρηνικής τεχνολογίας του ΕΜΠ χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ακτίνων-X ένας ανιχνευτής στερεάς κατάστασης πυριτίου-λιθίου (SiLi), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ο ανιχνευτής πυριτίου προτιμάται για την ανάλυση με ακτίνες-X έναντι του ανιχνευτή γερμανίου (Ge), του οποίου η χρήση είναι καταλληλότερη σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν φασματοσκοπία ακτίνων-γ. Αρχικά, η απορρόφηση των φωτονίων εξαρτάται από τον ατομικό του αριθμό  $Z$ , [20].

Ο μεγαλύτερος ατομικός αριθμός  $Z=32$  του γερμανίου το καθιστά καταλληλότερο για την απορρόφηση φωτονίων υψηλής ενέργειας όπως οι ακτίνες-γ ενώ για χαμηλότερες ενέργειες προτιμάται το πυρίτιο με  $Z=14$ . Επιπλέον, η χαρακτηριστική ακτινοβολία του γερμανίου είναι περίπου 11 KeV με αποτέλεσμα να συμπίπτει με τις χαρακτηριστικές ακτίνες πολλών στοιχείων που είναι ενδιαφέρουσες στην φασματοσκοπία των ακτίνων -X. Αντίθετα το πυρίτιο με ενέργεια χαρακτηριστικής ακτινοβολίας χαμηλότερη των 2 KeV αφήνει όλη την χαμηλή ενεργειακή περιοχή των ακτίνων -X ανεπηρέαστη και έτσι προτιμάται στην ανάλυση με XRF. Εν κατακλείδι, η χαμηλότερη διαφορά ενέργειας μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του πυριτίου καθιστά λιγότερο πιθανή τη διαφυγή των φωτονίων από τον ενεργό όγκο του ανιχνευτή.

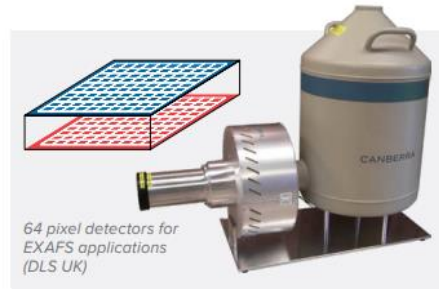
#### 3.2.3.2. Έτεροι ανιχνευτές ακτίνων-X στερεάς κατάστασης

Πέραν από τους ανιχνευτές SiLi, για τις ακτίνες-X στους ημιαγωγικούς ανιχνευτές υπάρχουν και ανιχνευτές γερμανίου υψηλής καθαρότητας (High Purity Germanium detectors, HPGe), [25].

Οι ανιχνευτές αυτοί (βλ. Εικόνες 3.11-3.13) απαιτούν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους ψύξη σε θερμοκρασία υγρού αζώτου για την αποφυγή του ηλεκτρονικού θορύβου λόγω της θερμικής διέγερσης ηλεκτρονίων, που θα μείωνε την διακριτική τους ικανότητα. Η διακριτική ικανότητα των ανιχνευτών ακτίνων -X δίνεται με την τιμή εύρους της φωτοκορυφής στο μισό του ύψους της (FWHM σε keV) για δεδομένη ενέργεια ακτινοβολίας (π.χ. για την κορυφή του  $^{60}\text{Co}$  στα 5,9keV). Ανιχνευτές HPGe (όπως και SiLi) μπορούν να κατασκευαστούν με πολύ λεπτά παράθυρα για την ανίχνευση της Η/Μ ακτινοβολίας χαμηλής ενέργειας και σωματιδιακής ακτινοβολίας. Έχουν χαμηλούς νεκρούς χρόνους και δεν είναι ευαίσθητοι στα μαγνητικά πεδία. Ωστόσο, τα μειονεκτήματά τους περιλαμβάνουν την αναγκαιότητα ψύξεως με υγρό άζωτο, το μικρό ύψος του παραγόμενου σήματος, το οποίο συνεπάγεται την αναγκαιότητα μεγαλύτερης ενισχύσεως και το υψηλό κόστος τους. Ενδεικτικά, παρακάτω παρατίθενται ανιχνευτές HPGe, [26]:



- **Monolithic HPGe Pixel Detectors:**



Εικόνα 3.11: Monolithic HPGe detector [26]

- **Discrete Element Array Detectors**



Εικόνα 3.12: Discrete Element Array Detector [26]

- **High count rate multichannel detectors**



Εικόνα 3.13: High count rate multichannel detector [26]

Τέλος, τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών [27], όπως HgI<sub>2</sub>, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες περίπου -30 °C. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe, η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF. Ενδεικτικά βλέπουμε ορισμένα χαρακτηριστικά τους στον παρακάτω πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά επιδόσεων των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων-X [27]

Χαρακτηριστικά	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI <sub>2</sub>
Διακριτική ικανότητα (eV) (FWHM στα 5.9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N <sub>2</sub>	Υγρό N <sub>2</sub>	Peltier	Peltier	Peltier

### 3.2.3.3. Χαρακτηριστικά ανιχνευτών

Η ικανότητα μιας ανιχνευτικής διάταξης να δώσει ακριβή αποτελέσματα για την ανάλυση ενός υλικού εξαρτάται από μια σειρά χαρακτηριστικών τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια, [21]:

- **Ευαισθησία:** Είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να δημιουργήσει χρήσιμο σήμα για μια ακτινοβολία συγκεκριμένης ενέργειας καθώς ο ίδιος δεν μπορεί να είναι ευαίσθητος σε ολόκληρο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η ευαισθησία του είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή όπως ο όγκος του και το πάχος του παραθύρου ανίχνευσης, μεταξύ άλλων.
- **Ενεργειακή Διακριτική ικανότητα:** Είναι η ικανότητα ενός ανιχνευτή να διαχωρίζει μεταξύ των ενεργειών δυο ακτινοβολιών. Η κατανομή της ενέργειας των φωτονίων από έναν ανιχνευτή είναι γκαουσιανή, και η ενεργειακή διακριτική ικανότητά του ορίζεται ως ο λόγος του εύρους στο μέσο του μεγίστου ύψους της κορυφής (Full Width Half Maximum, FWHM) προς τη μέγιστη ενέργεια της ακτίνας.
- **Ανιχνευτική Ικανότητα/ Απόδοση Ανιχνευτή :** Η πιθανότητα καταγραφής ενός παλμού από τον ανιχνευτή όταν ένα σωματίδιο εκπέμπεται σε μια στοιχειώδη αντίδραση. Είναι το γινόμενο της γεωμετρικής ανιχνευτικής ικανότητας και της ενδογενούς ανιχνευτικής ικανότητας η οποία ορίζεται ως το πηλίκο των ακτινοβολιών που ανιχνεύονται προς τις ακτινοβολίες που εισέρχονται στον ανιχνευτή.

- **Γεωμετρική Ανιχνευτική Ικανότητα:** Το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μιας ραδιενεργού πηγής, που μπορεί να ανιχνευθεί. Η γεωμετρική ανιχνευτική ικανότητα μπορεί να υπολογιστεί από τη γεωμετρία του ανιχνευτή καθώς εξαρτάται από τη σχετική θέση της πηγής της ακτίνας και του παραθύρου του ανιχνευτή.
- **Χρόνος Απόκρισης:** Είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποδώσει ο ανιχνευτής το σήμα, ύστερα από την άφιξη της ακτινοβολίας. Για τους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης συγκεκριμένα, ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος συλλογής φορτίου.
- **Ανενεργός Χρόνος (dead time):** Ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση καταγραφής ενός γεγονότος και η εκκίνηση καταγραφής του επόμενου. Ο ανενεργός χρόνος, ο οποίος καθορίζει σημαντικά την απόδοση του ανιχνευτή, αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα μεγαλύτερο σφάλμα στη μετρούμενη ενέργεια.

#### 3.2.3.4. Πυρηνικά ηλεκτρονικά

Η παραγωγή ηλεκτρικού σήματος από την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών είναι το πρώτο βήμα για την ανάλυση του δείγματος. Η ανιχνευτική διάταξη συνοδεύεται από μια σειρά ηλεκτρονικών, τα οποία ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρονικά, τα οποία είναι υπεύθυνα για την ενίσχυση, την καταγραφή και την επεξεργασία του παραγόμενου σήματος. Τα πυρηνικά ηλεκτρονικά περιλαμβάνουν, [22]:

- **Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης:** παρέχει την απαραίτητη τάση στον ανιχνευτή.
- **Προ-ενισχυτή:** δέχεται το ασθενές ηλεκτρικό σήμα, το ενισχύει και το προωθεί στον κυρίως ενισχυτή.
- **Ενισχυτή :** οι δύο λειτουργίες του είναι να ενισχύσει το ηλεκτρικό σήμα που δέχεται από τον προ-ενισχυτή περαιτέρω και στη συνέχεια να διαμορφώσει το ηλεκτρικό σήμα σε παλμούς προς επεξεργασία.
- **Διαχωριστή Ύψους Παλμών:** αν έχει τεθεί ένα όριο στους παλμούς, τότε ο διαχωριστής τους λαμβάνει, και απορρίπτει όσους είναι εκτός του εν λόγω ορίου.
- **Καταμετρητή:** καταγράφει όσους παλμούς περάσουν από το όριο του διαχωριστή.
- **Αναλογοψηφιακό Μετατροπέα:** δέχεται το τελικό αναλογικό σήμα και το μετατρέπει σε ψηφιακό.
- **Πολυκαναλικό Αναλυτή:** η τελική ψηφιακή πληροφορία καταγράφεται στα κανάλια του αναλυτή ο οποίος συνδέεται με έναν Η/Υ στον οποίο στέλνει το παραγόμενο φάσμα.

#### 3.2.4. Λοιπές συνιστώσες της διάταξης

Πέρα από τα δύο βασικά στοιχεία της διάταξης, τη μηχανή παραγωγής και τον ανιχνευτή των ακτίνων-X, χρησιμοποιούνται διάφορα επιπλέον εξαρτήματα για τη βελτίωση της ακρίβειας και

της αποτελεσματικότητας της τεχνικής XRF. Μερικά από τα συνηθέστερα εξαρτήματα αναφέρονται στη συνέχεια:

- **Φίλτρα Πηγής ακτίνων-X:** τοποθετούνται ανάμεσα στην πηγή και το δείγμα με σκοπό τη μείωση του υποστρώματος στο παραγόμενο φάσμα προς ανάλυση ή την σκλήρυνση της δέσμης ακτίνων -X (μονοενεργειακή δέσμη ακτίνων -X).
- **Φίλτρα Ανιχνευτή :** τοποθετούνται ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή με στόχο την απορρόφηση ανεπιθύμητων φωτονίων χαμηλής ενέργειας τα οποία δημιουργούν το υπόστρωμα στην αρχή του παραγόμενου φάσματος. Ωστόσο, υπάρχει το ενδεχόμενο να απορροφηθούν φωτόνια χαμηλής ενέργειας που είναι χρήσιμα για την ανίχνευση.
- **Δευτερογενής Στόχος :** λειτουργεί ως μία επιπλέον πηγή ακτίνων -X καθώς εκπέμπει χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού από το οποίο αποτελείται, η οποία χρησιμοποιείται ως διεγείρουσα για το δείγμα. Οι γωνίες μεταξύ των στόχων, της μηχανής παραγωγής ακτίνων -X και ανιχνευτή θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ανιχνεύεται μονάχα ακτινοβολία προερχόμενη από το δείγμα προς ανάλυση.
- **Κατευθυντής Δέσμης:** έχει τη μορφή κυλινδρικού δακτυλίου και χρησιμοποιείται για τη μείωση της διαμέτρου της δέσμης ακτίνων-X και τον περιορισμό των φωτονίων που σκεδάζονται εκτός του στόχου και απευθείας προς τον ανιχνευτή
- **Κατευθυντής χαρακτηριστικής ακτινοβολίας προς τον ανιχνευτή :** έχει τη μορφή κυλινδρικού δακτυλίου μικρής διαμέτρου και χρησιμοποιείται ώστε να φθάνουν στον ανιχνευτή ακτίνες-X που προέρχονται μόνο από το ακτινοβολημένο τμήμα του εκάστοτε δείγματος και όχι από το περιβάλλον.
- **Ατμόσφαιρα Λειτουργίας :** για τις αναλύσεις που απαιτούν ανίχνευση ακτίνων-X χαμηλών ενεργειών η ατμόσφαιρα αποτελεί παράγοντα εξασθένησης της δέσμης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διατάξεις XRF υπό κενό, ή πληρώμενες από  $He_2$ .

## **Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Η τεχνική ανάλυσης XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ**

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X χρησιμοποιείται αρκετά χρόνια στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στο πλαίσιο Δ.Ε. και Μ.Ε. έχουν αναλυθεί με αυτή τη μέθοδο περιβαλλοντικά δείγματα (χώματα, ιζήματα, τέφρα) αλλά και υλικά από κινητά τηλέφωνα προς ανακύκλωση, δείγματα σκωρίας χαλυβουργικής κα. Η διάταξη XRF που χρησιμοποιείται για την παρούσα διπλωματική βρίσκεται σε υπόγειο δωμάτιο του Εργαστηρίου Πυρηνικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π. Για λόγους ασφάλειας ο χώρος στον οποίο τοποθετείται η μηχανή και ο ανιχνευτής διαχωρίζεται από το χώρο ελέγχου της διάταξης και του υπολογιστή, μέσω των οποίων καθορίζουμε παραμέτρους όπως η διαφορά τάσης και λαμβάνουμε το παραγόμενο φάσμα προς ανάλυση. Οι βασικές συνιστώσες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους, [23][24].

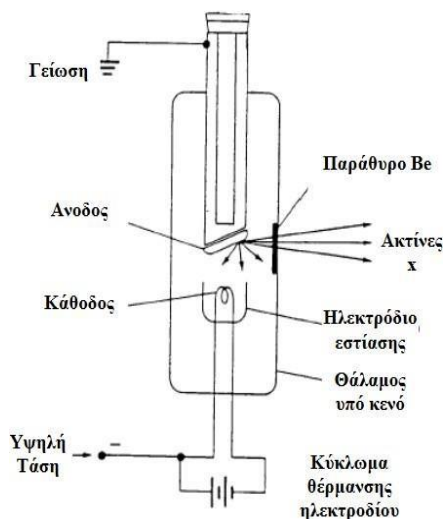
### **4.1. Διάταξη XRF στο ΕΜΠ-ΕΠΤ**

#### **4.1.1. Θάλαμος ακτίνων-X του ΕΜΠ-ΕΠΤ**

Για την παραγωγή των πρωτογενών ακτίνων-X στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιείται θάλαμος ακτίνων-X μοντέλο XTR5011 της εταιρείας Oxford. Η κάθοδος του σωλήνα είναι κατασκευασμένη από θερμαινόμενο σύρμα βολφραμίου ενώ η άνοδος αποτελείται από μολυβδαίνιο. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο υλικό για την άνοδο διότι οι χαρακτηριστικές ακτίνες  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  του μολυβδαινίου βρίσκονται μεταξύ των 17-20KeV, δίνοντας τη δυνατότητα να ανιχνευθούν ενέργειες κυρίως εντός της περιοχής 3-15KeV, όπου βρίσκονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες αρκετών μετάλλων. Η ακτινοβολία ξεκινά από το σημείο εστίασης στην άνοδο, και εξέρχεται από πλαϊνό παράθυρο βηρυλλίου πάχους 2.54 mm υπό μορφή κωνικής δέσμης γωνίας 22°.

Η μέγιστη ισχύς της πηγής είναι τα 5-50W, ενώ το εύρος τιμών της ρυθμιζόμενης τάσης και του ρεύματος λειτουργείας είναι 5-40kV και 0-1mA αντίστοιχα. Η τροφοδοσία της μηχανής ακτίνων-X με υψηλή τάση γίνεται από τροφοδοτικό της εταιρείας Spellman μοντέλο XPM50P50x2372. Ο θάλαμος σύμφωνα με τον κατασκευαστή θα πρέπει να μην φτάνει σε θερμοκρασίες ανώτερες των 55° βαθμών κελσίου ενώ η εξωτερική θερμοκρασία δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τους 35°. Η θερμοκρασία παρακολουθείται μέσω ηλεκτρονικού θερμομέτρου που βρίσκεται στο θάλαμο

ελέγχου που βρίσκεται ο χειριστής και συνδέεται με θερμοστοιχείο που η διμεταλλική του επαφή έχει επικολληθεί στην εξωτερική επιφάνεια της μηχανής.



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση του θαλάμου ακτίνων -X στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

#### 4.1.2. Ο ανιχνευτής SiLi

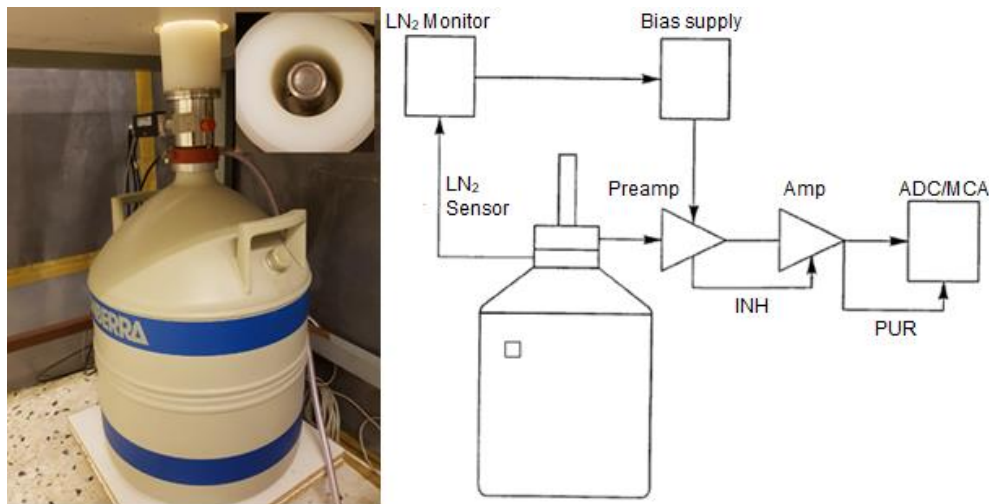
Στο εργαστήριο πυρηνικής τεχνολογίας του ΕΜΠ χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ακτίνων-X ένας ανιχνευτής πυριτίου-λιθίου (SiLi), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ο ανιχνευτής SiLi (Lithium drifted Si detector) που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι μοντέλο SSL80160 της εταιρείας Canberra Industries με σειριακό αριθμό 1199903. Αποτελεί επίπεδο ανιχνευτή εμβαδού  $80\text{mm}^2$  με πάχος 5 mm και ενεργή διάμετρο 10.1 mm, κατασκευασμένο από κρύσταλλο πυριτίου (Si) p-τύπου υψηλής ειδικής αντίστασης, στον οποίο έχει διαμορφωθεί μία δίοδος P-I-N ως αποτέλεσμα μονόπλευρης διάχυσης ιόντων λιθίου (Li) n-τύπου. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, ο χώρος λειτουργίας του ανιχνευτή SiLi θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία  $5-40^\circ\text{C}$  και σχετική υγρασία  $<95\%$  χωρίς συμπύκνωση, ενώ ο ίδιος τροφοδοτείται με ανάστροφη τάση πόλωσης  $-500\text{ V}$ . Όταν βρίσκεται υπό υψηλή τάση, ο ανιχνευτής είναι απαραίτητο να ψύχεται σε περιβάλλον υγρού αζώτου. Η διάταξη επίσης περιλαμβάνει τα παρακάτω:

- Κρυοστάτης: Πρόκειται για μοντέλο 7500 της εταιρείας Canberra Industries που περιβάλλει τον ανιχνευτή για ορθή λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες με παράθυρο βηρυλλίου (Be) πάχους 0.025 mm που επιτρέπει την διέλευση φωτονίων στον SiLi με ταυτόχρονη αποκοπή της ανεπιθύμητης ακτινοβολίας.
- Δοχείο υγρού αζώτου: Παρέχει την απαιτούμενη θερμοκρασία των  $-200^\circ\text{C}$  στον SiLi με ρυθμό κατανάλωσης  $<1.8\text{ lt LN2}$  την ημέρα, σύμφωνα με τον

κατασκευαστή.

- Προενισχυτής: Είναι μοντέλο 2008 της Canberra Industries και βρίσκεται συσκευασμένος μαζί με τον ανιχνευτή SiLi εντός του κρυοστάτη για ψύξη και περαιτέρω μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου.

Ο ανιχνευτής SiLi διαθέτει εξαιρετική διακριτική ικανότητα η οποία σε συνδυασμό με την ικανότητα αποδοτικής ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών (στην περιοχή ενεργειών μερικών δεκάδων keV), τον καθιστούν ως τον καταλληλότερο ανιχνευτή για εφαρμογές XRF. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, το εύρος ημίσειος του ανιχνευτή (FWHM), μέσω του οποίου προσδιορίζεται η διακριτική ικανότητά του, στην φωτοκορυφή 5.9 keV του  $^{55}\text{Fe}$  είναι 160 eV.



Εικόνα 4.2: Ο ανιχνευτής SiLi, με τον προενισχυτή, τον κρυοστάτη και το δοχείο υγρού αζώτου καθώς και το παράθυρο Be του ανιχνευτή SiLi (αριστερά) και γραμμικό διάγραμμα της ροής σήματος(δεξιά). [24].

#### 4.1.3. Πυρηνικά ηλεκτρονικά

Τα ηλεκτρονικά που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση και τη μορφοποίηση του σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής παρατίθενται στη συνέχεια:

- Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: είναι το μοντέλο Pocket MCA8000A της εταιρείας Amptek Industries. Βασικά πλεονεκτήματα του αναλυτή συνιστούν το πλήθος των καναλιών της μνήμης (έως και 16000 κανάλια μνήμης), το ότι είναι φορητός (διαστάσεις 165x71x20mm και βάρους μικρότερου των 300 gr), η δυνατότητα διπλήςτροφοδοσίας με ρεύμα δικτύου ή 2 μπαταρίες των 1.5 V και η εύκολη σύνδεση σε Η/Υ μέσω τυπικής σειριακής θύρας,

- Μονάδα NIM-BIN: Πρόκειται για μοντέλο 2000 της Canberra Industries με σειριακό αριθμό 10998231,
- Τροφοδοτικό Υψηλής Τάσης (HV Power Supply): Πρόκειται για μοντέλο 3102 της Canberra Industries το οποίο χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία με ανάστροφη τάση πόλωσης -500 V,
- Ενισχυτής ύψους παλμών: Πρόκειται για μοντέλο 2025 της Canberra Industries που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και διαμόρφωση του σήματος του προενισχυτή
- Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: Είναι το μοντέλο Pocket MCA8000A της εταιρείας Amptek Industries. Βασικά πλεονεκτήματα του αναλυτή συνιστούν το πλήθος των καναλιών της μνήμης (έως και 16000 κανάλια μνήμης), το ότι είναι φορητός (διαστάσεις 165x71x20mm και βάρους μικρότερου των 300 gr), η δυνατότητα διπλής τροφοδοσίας με ρεύμα δικτύου ή 2 μπαταρίες των 1.5 V και η εύκολη σύνδεση σε Η/Υ μέσω τυπικής σειριακής θύρας,
- Ελεγκτής Στάθμης Αζώτου: Πρόκειται για μοντέλο 1786A της Canberra Industries με σειριακό αριθμό 04994479-0699,
- Προσωπικός Η/Υ: Μαζί με τον MCA8000A παρέχεται και λογισμικό της εταιρείας Amptek. Στις βασικές λειτουργίες του προγράμματος είναι η επικοινωνία του Η/Υ με τον MCA, η λήψη φάσματος με επιλεγμένες ρυθμίσεις, η ενημέρωση της εξέλιξης του φάσματος κατά την διάρκεια λήψης του, καθώς και εργαλεία ενεργειακής βαθμονόμησης φάσματος, υπολογισμού κεντροειδούς φωτοκορυφής, FWHM κτλ.,
- Μονοκαναλικός Αναλυτής Χρονισμού: Πρόκειται για μοντέλο 1437 της Canberra Industries το οποίο δέχεται σήμα από τον ενισχυτή και συνδυάζει τις δύο λειτουργίες της παραγωγής σήματος χρονισμού και της μονοκαναλικής ανάλυσης ύψους,
- Διπλός καταμετρητής/Χρονόμετρο: Πρόκειται για μοντέλο 2071A της Canberra Industries. Παρέχει δύο μονάδες καταμέτρησης, χρονόμετρο ακρίβειας και διάταξη προκαθορισμού μετρούμενων τιμών. Μπορεί να δουλέψει ως καταμετρητής γεγονότων για προκαθορισμένο χρόνο, ή το αντίστροφο, αλλά δύναται να λειτουργήσει και ως διπλός καταμετρητής σε προκαθορισμένο χρόνο χωρίς όμως απεικόνιση προκαθορισμένων τιμών.





Εικόνα 4.3: Πυρηνικά ηλεκτρονικά: 1. Πολυκαναλικός αναλυτής, 2. Μονάδα NIM-BIN, 3. Διπλός Καταμετρητής/Χρονόμετρο, 4. Μονοκαναλικός αναλυτής χρονισμού, 5. Ενισχυτής, 6. Ελεγκτής στάθμης αζώτου και 7. Τροφοδοτικό Υ.Τ

#### 4.1.4. Λοιπός εξοπλισμός και γεωμετρία της διάταξης

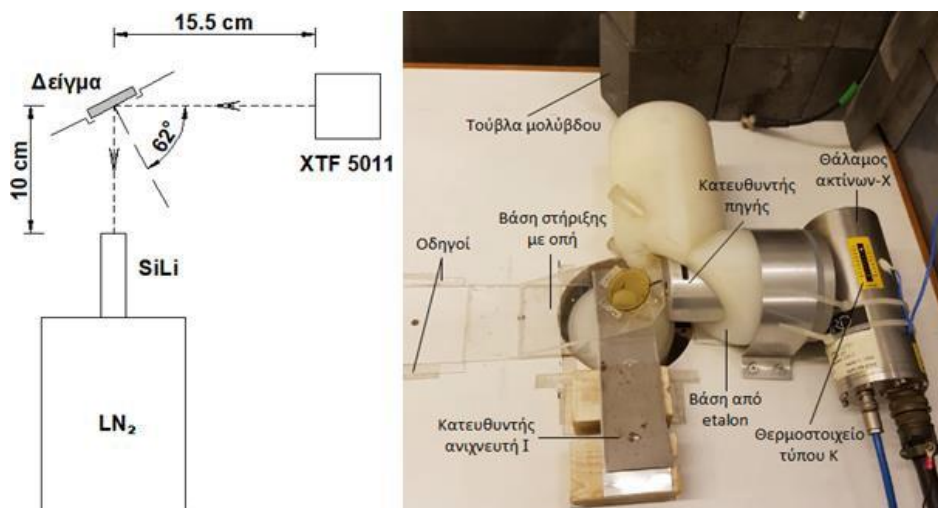
Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X και ο ανιχνευτής SiLi με τα ηλεκτρονικά του αποτελούν τον κύριο κορμό της διάταξης XRF. Ωστόσο, για να γίνει η ανάλυση χρησιμοποιούνται επιπλέον εξαρτήματα τα οποία περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια, [28]:

- Βάση Στήριξης Δείγματος : Κατασκευασμένη από plexiglass βοηθά στην τοποθέτηση του δείγματος σε γωνία  $28^\circ$  από το οριζόντιο επίπεδο του τραπέζιου ούτως ώστε να φτάνουν σε αυτό οι ακτίνες-X της μηχανής αλλά και να κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται,
- Βάση Μηχανής Ακτίνων-X : Είναι επίσης κατασκευασμένη από Etalon και χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση της μηχανής ακτίνων-X στο κατάλληλο ύψος για να είναι σε ευθεία με το δείγμα και στερεώνεται στο τραπέζι με έλασμα αλουμινίου.
- Κατευθυντής Δέσμης : Αποτελείται από δύο κυλίνδρους μήκους 7.5cm, έναν εξωτερικό από αλουμίνιο, με εξωτερική διάμετρο 60mm και εσωτερική 16mm, και έναν εσωτερικό από plexiglass, εξωτερικής διαμέτρου 16mm και εσωτερικής 14.3mm. Ο κύλινδρος αλουμινίου τοποθετείται μπροστά από την έξοδο της μηχανής ακτίνων -X, προκειμένου να περιορίζεται το πλήθος των φωτονίων που μπορεί να φτάσουν στον ανιχνευτή αλλά δεν προέρχονται από το δείγμα διότι συνεισφέρουν στο συνεχές υπόστρωμα του παραγόμενου φάσματος. Ο εσωτερικός δακτύλιος από plexiglass χρησιμοποιείται για αποκοπή των χαρακτηριστικών ακτίνων -X των προσμίξεων του εξωτερικού κυλίνδρου από αλουμίνιο,
- Θωράκιση Ανιχνευτή : Είναι κατασκευασμένη από το συνθετικό οργανικό υλικό etalon και περιβάλλει τον ανιχνευτή SiLi θωρακίζοντάς τον από ανεπιθύμητη ακτινοβολία. Για να μην φθάνουν στον ανιχνευτή ακτίνες -X που δεν προέρχονται από το δείγμα που

ακτινοβολείται τοποθετείται κατευθυντής δέσμης με οπή μικρής διαμέτρου πάνω από τον ανιχνευτή.

- Φίλτρα : Πρόκειται για φίλτρα αλουμινίου πάχους 0,03mm και Mo πάχους 0,05mm. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται για τη μείωση του υποστρώματος στις χαμηλές ενέργειες φωτονίων. Τα φίλτρα καθαρού Mo βοηθούν στην σκλήρυνση της δέσμης ακτίνων -Χ που φτάνει στο δείγμα καθώς αποτελούνται από το υλικό της πηγής των ακτίνων-Χ, γεγονός που μειώνει το υπόστρωμα εκατέρωθεν χαρακτηριστικών ακτίνων του μολυβδαινίου. Οι ακτινοβολήσεις στη διάρκεια της παρούσας ΔΕ πραγματοποιήθηκαν με τάση λειτουργίας 30KV και 4 φίλτρα Αλουμινίου

Η μηχανή ακτίνων-Χ και τα παραπάνω εξαρτήματα βρίσκονται σε «θωρακισμένο» χώρο πάνω σε τραπέζι με οπή από την οποία ο ανιχνευτής δέχεται τις ακτίνες-Χ που προέρχονται από τον φθορισμό του δείγματος υπό γωνία όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα στην οποία παρουσιάζεται η γεωμετρία της διάταξης:



Εικόνα 4.4: Η γεωμετρία της διάταξης

Ο ανιχνευτής SiLi, ο κρυστάτης και το δοχείο αζώτου αποτελούν μία ενιαία κατασκευή με ιδιαίτερο όγκο και βάρος. Για το λόγο αυτό τοποθετούνται κάτω από το τραπέζι, στο οποίο είναι τοποθετημένη η μηχανή ακτίνων -Χ, με το παράθυρο του ανιχνευτή να έχει κατεύθυνση προς την επιφάνειά του. Το προς ανάλυση δείγμα, στηριζόμενο στη βάση του, τοποθετείται υπό κλίση 28° σε σχέση με το επίπεδο του τραπεζιού και σε απόσταση 10cm πάνω από τον ανιχνευτή ούτως ώστε η χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται λόγω του φθορισμού των στοιχείων του από την ακτινοβολία της μηχανής, να καταλήγει στο παράθυρό του μέσω οπής του τραπεζιού διαμέτρου 13cm. Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-Χ είναι τοποθετημένη σε κατάλληλη θέση στο τραπέζι ώστε η παραγόμενη ακτινοβολία της να εκπέμπεται οριζόντια σε ευθεία με το κέντρο του δείγματος-στόχου, το οποίο απέχει από το παράθυρο της μηχανής 15,5cm. Με τη γεωμετρία αυτή επιτυγχάνεται η δέσμη ακτίνων-Χ εκπέμπεται κάθετα προς τον

ανιχνευτή ώστε αυτός να προστατεύεται από την ακτινοβολία της μηχανής και να φθάνουν σε αυτόν κατά κύριο λόγο μόνο αυτές που προέρχονται από το δείγμα-στόχο.

## 4.2. Ενεργειακή βαθμονόμηση της ανιχνευτικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η ενεργειακή βαθμονόμηση συσχετίζει τις ενέργειες των φωτονίων με τα κανάλια (channels) του πολυκαναλικού αναλυτή (MCA). Η βαθμονόμηση για τις ανάγκες της παρούσας Δ.Ε. έγινε για τις χαρακτηριστικές ακτίνες συγκεκριμένων στοιχείων, τοποθετώντας δισκία των αντίστοιχων καθαρών μετάλλων στη θέση του δείγματος-στόχου. Συγκεκριμένα στο πλαίσιο της παρούσας Δ.Ε. χρησιμοποιήθηκαν τα δισκία Ti, Fe, Au και Cd ώστε η ενεργειακή βαθμονόμηση να έχει γίνει με χαρακτηριστικές ενέργειες σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος ενεργειών.

Στον πίνακα 4.1 φαίνεται η αντιστοίχιση της εκάστοτε χαρακτηριστικής ενέργειας με το κανάλι που εντοπίζεται το κεντροειδές της αντίστοιχης φωτοκορυφής. Τα φάσματα λήφθηκαν συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-Χ:

Τάση  $V=35\text{kV}$ , Ένταση  $I=150\mu\text{A}$ , Διάρκεια φασμάτων  $t=300\text{sec}$ .

Πίνακας 4.1: Ενεργειακή βαθμονόμηση

Στοιχείο	Χαρακτηριστική Ακτινοβολία	Ενέργεια (keV)	Channel
Ti	$K_{\alpha}$	4.51	186
Fe	$K_{\alpha}$	6.4	264
Au	$L_{\alpha}$	9.711	400
Cd	$K_{\alpha}$	23.172	954

Με τα παραπάνω ζευγάρια τιμών προέκυψε η παρακάτω συνάρτηση βαθμονόμησης που χρησιμοποιείται στο εξής στην παρούσα ΔΕ:

$$E = 0,0242995 \times \text{Channel} - 0,0115666 \quad (4.1)$$

## 4.3. Λογισμικό ποιοτικής ανάλυσης bAXIL

Το λογισμικό πρόγραμμα που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση των φασμάτων XRF είναι το bAXIL, το οποίο βασίζεται στο λογισμικό AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares). Το bAXIL, παρέχει δυνατότητες εκμετάλλευσης δεδομένων και παραμέτρων από βιβλιοθήκες, πέρα από τις χαρακτηριστικές ενέργειες όπως οι αθροιστικές κορυφές, ο σχηματισμός ουράς στα αριστερά μεγάλων φωτοκορυφών. Το λογισμικό περιλαμβάνει τα εξής προγράμματα:

- bAXIL: Χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των μεμονωμένων φασμάτων ακτίνων-Χ
- bAXIL Batch: Χρησιμοποιείται για την αυτοματοποιημένη ανάλυση μεγάλου όγκου

φασμάτων ακτίνων-X

- bAXIL ConvertSID: Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μεγάλου όγκου φασμάτων ακτίνων -X και τη σύνθεση εικόνας κατανομής των στοιχείων στο αναλυόμενο δείγμα
- bAXIL LR: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό καμπύλων ποσοτικής βαθμονόμησης για διάφορα χημικά στοιχεία
- bAXIL FP: Χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων ενός δείγματος με τη μέθοδο των βασικών παραμέτρων (Fundamental Parameters)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία φωτοκορυφές αποδίδονται σε συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ενέργειες και με το bAXIL γίνεται εκτίμηση του υποστρώματος και προσαρμογή του φάσματος και ποιοτική ανάλυση του εκάστοτε δείγματος. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το bAXIL FP (Fundamental Parameters [29] γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που αντιστοιχούν στις φωτοκορυφές με τη χρήση standards (προτύπων) ίδιας γεωμετρίας με το δείγμα-στόχο ή όχι (Standard or Standardless FP), [29].

#### **4.3.1. Παράμετροι της ποιοτικής ανάλυσης με λογισμικό bAXIL**

Εφόσον εισαχθεί το φάσμα, το επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή των πειραματικών συνθηκών κατά τη λήψη φάσματος [29], όπως οι παράμετροι της μηχανής παραγωγής ακτίνων-X, του ανιχνευτή, της γεωμετρίας της διάταξης XRF, των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν κ.α.

##### **1) Εισαγωγή παραμέτρων της μηχανής παραγωγής ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ**

Αρχικά επιλέγεται ο τύπος της μηχανής ακτίνων -X που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι Side Window, στη συνέχεια συμπληρώνεται το υλικό της ανόδου της μηχανής, η γωνία της δέσμης ακτίνων-X ως προς το επίπεδο της ανόδου (προσοχή δεν είναι το άνοιγμα της δέσμης ακτίνων-X) καθώς και το υλικό, το πάχος και η πυκνότητα του παραθύρου της μηχανής. Τέλος, εισάγεται η τάση σε kV στην οποία ρυθμίστηκε η μηχανή για τη λήψη του αναλυόμενου φάσματος. Οι τιμές της τάσης για τα πειράματα στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ είναι 35 kV. Η εισαγωγή των παρακάτω παραμέτρων (Πίνακας 4.2) θα επιτρέψει τη σωστή προσομοίωση του παραγόμενου φάσματος της μηχανής ακτίνων-X από το λογισμικό.

Πίνακας 4.2: Παράμετροι μηχανής παραγωγής ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ [30], όπως εισάγονται στο πρόγραμμα bAXIL

<b>Παράμετροι μηχανής ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ</b>	
<b>Τύπος μηχανής ακτίνων-X:</b> Πλαϊνού παραθύρου (Side Window)	
<b>Άνοδος</b>	Υλικό: Mo
	Γωνία εξόδου (Take-off angle): 7.4°
<b>Παράθυρο μηχανής</b>	Υλικό: Be
	Πάχος: 25 μm
	Πυκνότητα: 1.848 g/cm <sup>3</sup>
<b>Τάση μηχανής ακτίνων-X:</b> 35 kV	

## 2) Εισαγωγή παραμέτρων του ανιχνευτή του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Όσον αφορά τον ανιχνευτή, το πρόγραμμα απαιτεί την εισαγωγή των χαρακτηριστικών (υλικό, πάχος και πυκνότητα) του ημιαγωγού (Crystal) καθώς και των επιφανειών απορρόφησης (Absorbers) του ανιχνευτή. Οι επιφάνειες απορρόφησης ακτίνων -X είναι το παράθυρο (Window), η νεκρά περιοχή (Dead Layer) και η μεταλλική επαφή (Contact Layer) του ανιχνευτή. Οι τιμές που δόθηκαν φαίνονται στον πίνακα 4.3:

Πίνακας 4.3: Παράμετροι ανιχνευτή του ΕΠΤ-ΕΜΠ [30], όπως εισάγονται στο πρόγραμμα bAXIL

<b>ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΕΠΤ-ΕΜΠ</b>		<b>Σύσταση</b>	<b>Πάχος</b>	<b>Πυκνότητα (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Crystal</b>		Si	8 mm	2.57
<b>Absorbers</b>	<b>Contact Layer</b>	Au	0.02 μm	19.3
	<b>Dead Layer</b>	Si	0.03 μm	2.57
	<b>Window</b>	Be	25 μm	1.848

## 3) Εισαγωγή της γεωμετρίας της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Τα δεδομένα που εισάγονται στο λογισμικό περιλαμβάνουν την απόσταση, τη γωνία και τη στερεά γωνία της γεωμετρίας πηγής ακτίνων -X - δείγματος και δείγματος - ανιχνευτή. Η τιμή της στερεάς γωνίας λαμβάνεται ίση με 0.1 sr όπως προτείνεται στο εγχειρίδιο του λογισμικού καθώς δεν δίνεται κάποιο άλλο στοιχείο. Οι τιμές που δόθηκαν φαίνονται στον πίνακα 4.4:

Πίνακας 4.4: Παράμετροι της γεωμετρίας της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως εισάγονται στο πρόγραμμα bAXIL.

Πηγή - Δείγμα	
Απόσταση	15.50 cm
Γωνία πρόσπτωσης (Incident angle)	28°
Στερεά γωνία	0.1 sr
Δείγμα - Ανιχνευτής	
Απόσταση	10 cm
Γωνία εξόδου (Takeoff angle)	62°
Στερεά γωνία	0.1 sr

#### 4) Εισαγωγή συνθηκών λήψης του φάσματος ακτίνων-X

Οι παράμετροι «Live Time» και «Real Time», δηλαδή ο χρόνος μέτρησης όπως ορίζεται στο λογισμικό της εταιρείας Amptek και ο πραγματικός χρόνος που εμπεριέχει και το νεκρό χρόνο αντίστοιχα, συμπληρώνονται αυτόματα κατά την εισαγωγή του εκάστοτε φάσματος ακτίνων-X στο bAXIL. Οι συνθήκες λήψης του φάσματος αφορούν τις τιμές τάσης και έντασης λειτουργίας της μηχανής ακτίνων-X, όπως αυτές ρυθμίζονται στη συσκευή ελέγχου της μηχανής ακτίνων -X. Επίσης, στο βήμα αυτό εισάγονται και τα χαρακτηριστικά (υλικό, συνολικό πάχος και πυκνότητα) των φίλτρων που χρησιμοποιήθηκαν στον κατευθυντή δέσμης στην έξοδο της μηχανής ακτίνων -X. Για το σενάριο ακτινοβολήσης των 35 kV και 4 φίλτρα μολυβδαινίου (Mo) που ακολουθήθηκε στην παρούσα ΔΕ, οι τιμές που δόθηκαν φαίνονται στον πίνακα 4.5:

Πίνακας 4.5: Παράμετροι των συνθηκών λήψης του φάσματος ακτίνων-X [30], όπως εισάγονται στο πρόγραμμα bAXIL

Τάση (kV)	Ένταση ρεύματος (mA)	Φίλτρα		Συνολικό πάχος φίλτρων (μm)	Πυκνότητα υλικού φίλτρου (g/cm <sup>3</sup> )
		Αριθμός	Σύσταση		
35	0.28	4	Mo	200	10.28

Η εισαγωγή των ρυθμίσεων των πειραματικών παραμέτρων για όλα τα φάσματα είναι γενικά μια χρονοβόρα διαδικασία. Για κάθε σενάριο ακτινοβολήσης οι πειραματικές συνθήκες παραμένουν ίδιες και υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης των ρυθμίσεων των πειραματικών παραμέτρων σε αρχείο τύπου \*.Template.xml. Έτσι, αποφεύγονταν η εκ νέου εισαγωγή των πειραματικών συνθηκών επιταχύνοντας τη διαδικασία ανάλυσης των φασμάτων.

#### 5) Εισαγωγή ενεργειακής βαθμονόμησης

Επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή των ζευγών τιμών (κανάλι του κεντροειδούς της εκάστοτε φωτοκορυφής, χαρακτηριστική ενέργεια), όπως προέκυψαν κατά την ενεργειακή βαθμονόμηση της ανιχνευτικής διάταξης του ΕΠΤ-ΕΜΠ (§4.2.). Παράλληλα με την εισαγωγή των πειραματικών σημείων χαράσσεται η καμπύλη και εκτιμάται η συνάρτηση ενεργειακής βαθμονόμησης. Έτσι, προκύπτει η συνάρτηση Βαθμονόμησης :

$$E = \text{Gain} \times \text{Channel} + \text{Constant} = 0.0242995 \times \text{Channel} - 0.0115666 \quad (4.2)$$

## **6) Ορισμός περιοχής ενδιαφέροντος (Region Of Interest – ROI)**

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης ενός φάσματος ακτίνων-Χ, το bAXIL προσπαθεί να ταιριάξει το εκάστοτε φάσμα με ένα μαθηματικό μοντέλο, οι παράμετροι του οποίου ορίζονται από τον χρήστη. Η περιοχή ενδιαφέροντος (Region Of Interest – ROI) είναι μια συγκεκριμένη περιοχή καναλιών στην οποία η ανάλυση (προσαρμογή) θα λάβει χώρα. Η επιλογή της περιοχής ενδιαφέροντος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της ποιοτικής και εν συνεχεία της ποσοτικής ανάλυσης. Δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανόνες και η τελική επιλογή είναι απόρροια πλήθους δοκιμών και προηγούμενης εμπειρίας στις αναλύσεις του συγκεκριμένου είδους δειγμάτων. Η επιλογή των ROI επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή του υποστρώματος.

## **7) Επιλογή υποστρώματος (Continuum)**

Επόμενο βήμα είναι η επιλογή του τύπου και των παραμέτρων του μοντέλου υποστρώματος σε κάθε ROI του φάσματος ακτίνων-Χ. Το λογισμικό bAXIL διαθέτει ποικιλία μαθηματικών μοντέλων που καλύπτουν την πλειονότητα των μορφών υποστρώματος που εμφανίζονται στα φάσματα ακτίνων - Χ. Η επιλογή του ROI επηρεάζει την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου. Για την μοντελοποίηση του υποστρώματος στα φάσματα των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τύπων μοντέλα και συγκεκριμένα το γραμμικό (Linear) και το εκθετικό (Exponential).

## **8) Αναγνώριση και δήλωση των φωτοκορυφών του φάσματος με το bAXIL**

Μετά την επιλογή του μοντέλου ακολουθεί η διαδικασία αναγνώρισης των φωτοκορυφών για το εκάστοτε ROI του φάσματος που αναλύεται. Ανάλογα με το είδος και τη σύσταση του δείγματος ορισμένες φωτοκορυφές είναι αναμενόμενες και συνεπώς εύκολα αποδίδονται στα σχετικά στοιχεία. Για τις υπόλοιπες χρησιμοποιείται η επιλογή «Identify Peak» με την οποία το bAXIL εμφανίζει από τη βιβλιοθήκη του μια σύντομη λίστα με τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ στοιχείων σε κάποια από τις οποίες μπορεί να αντιστοιχεί η συγκεκριμένη φωτοκορυφή. Η λίστα αυτή εμφανίζει πρώτα την πιο πιθανή χαρακτηριστική ακτίνα-Χ και τελευταία τη λιγότερη πιθανή. Όμως ανεξάρτητα από την όποια βοήθεια προσφέρει το πρόγραμμα, η εύστοχη αναγνώριση του στοιχείου προελεύσεως μιας φωτοκορυφής είναι αποκλειστική ευθύνη του χρήστη και συχνά δυσχεραίνεται καθώς υπάρχουν

στοιχεία που εκπέμπουν σε πολύ κοντινές ενέργειες. Η επιλογή των στοιχείων ώστε να συμπεριληφθούν στο μοντέλο γίνεται με τη χρήση του περιοδικού πίνακα που διαθέτει το bAXIL. Αφού επιλεγεί ένα χημικό στοιχείο ο χρήστης πρέπει να επιλέξει το είδος των χαρακτηριστικών ακτίνων -X του στοιχείου που εμφανίζονται στο φάσμα. Συνήθης επιλογή είναι ο συνδυασμός χαρακτηριστικών K ή L L ή μεμονωμένες οι  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  (ή  $L_{\alpha}$  και  $L_{\beta}$ ) όπως ακολουθείται στα δείγματα όγκου (δηλ. όχι φίλτρα) όπως στην παρούσα ΔΕ.

## 9) Ανάλυση φάσματος

Η ανάλυση φάσματος επιτυγχάνεται μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας μεθόδους ελαχίστων τετραγώνων κατά την οποία το λογισμικό bAXIL επιχειρεί να ταιριάξει το μαθηματικό μοντέλο που του έχει 'περιγράψει' ο χρήστης με τις παραπάνω παραμέτρους, με τα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα, δηλαδή το εκάστοτε φάσμα. Η προσαρμογή του φάσματος γίνεται με την επιλογή «Fit», με την οποία πρακτικά το λογισμικό ξεχωρίζει την επιφάνεια υποστρώματος και αποδίδει επιφάνειες φωτοκορυφών στις χαρακτηριστικές ενέργειες συγκεκριμένων στοιχείων.

### 4.4. Λογισμικό ποσοτικής ανάλυσης bAXIL FP

Για την ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα bAXIL FP (Fundamental Parameter) του λογισμικού. Η μέθοδος που ακολουθεί το πρόγραμμα είναι η Standard Based Fundamental Analysis η οποία χρησιμοποιεί ως δεδομένα προσαρμοσμένα φάσματα πρότυπων δειγμάτων (Standards), που εισάγει ο χρήστης, των οποίων είναι γνωστή η σύσταση. Από τα φάσματα των πρότυπων δειγμάτων (Standards), το πρόγραμμα bAXIL FP προσδιορίζει τους συντελεστές της ποσοτικής βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την ποσοτική ανάλυση ενός αγνώστου δείγματος.

Ως πρώτο βήμα του ποσοτικού προσδιορισμού χρειάζεται να εισαχθούν οι αναλύσεις των γνωστών δειγμάτων από τα πρότυπα υλικά (standards). Για την πλήρη εισαγωγή τους χρειάζεται αρχικά να δηλωθούν οι φωτοκορυφές των στοιχείων γνωστής συγκέντρωσης του δείγματος όπως αυτές βρίσκονται στην ποιοτική ανάλυσή του από το bAXIL. Στη συνέχεια, θα πρέπει να συμπληρωθούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του γνωστού δείγματος, ακόμα και των στοιχείων εκείνων, των οποίων οι φωτοκορυφές δεν εμφανίζονται στο φάσμα της ποιοτικής του ανάλυσης. Τέλος, απαιτείται ο προσδιορισμός των πειραματικών συνθηκών υπό τις οποίες λήφθηκε το φάσμα. Πιο συγκεκριμένα οι παράμετροι που επιτρέπεται να συμπληρωθούν είναι η ένταση του ρεύματος κατά την ακτινοβολήση, ο χρόνος αυτής καθώς και ημερομηνία που το πείραμα διεξήχθη. Η τάση της μηχανής ακτίνων-X για την ακτινοβολήση του πρότυπου δείγματος πρέπει να είναι ακριβώς ίδια με την τάση ακτινοβολήσης του αγνώστου δείγματος.

Στη συνέχεια συμπληρώνονται τα δεδομένα του αγνώστου δείγματος. Κατ' αναλογία με το γνωστό δείγμα θα πρέπει να εισαχθούν τα στοιχεία που προκύπτουν από την ποιοτική ανάλυση του αγνώστου δείγματος και τις φωτοκορυφές που θα χρησιμοποιηθούν πχ. συνήθως τις  $K_{\alpha}$ .



Επιπλέον, θα πρέπει να δηλωθούν οι συγκεντρώσεις στοιχείων που πιθανώς να γνωρίζουμε την ύπαρξή τους εξ' αρχής. Τέλος, θα χρειαστεί να δηλωθούν οι πειραματικές συνθήκες (τάση και ένταση λειτουργίας της μηχανής) οι οποίες θα πρέπει να είναι ίδιες με αυτές του γνωστού δείγματος.

Το πρόγραμμα θα εκτιμήσει την καμπύλη της ποσοτικής βαθμονόμησης για το κάθε στοιχείο του οποίου τη συγκέντρωση θέλουμε να μετρήσουμε και βρίσκεται στο πρότυπο δείγμα. Για τα στοιχεία που δεν έχουμε standards το πρόγραμμα bAXIL εκτιμά μια προσέγγιση της καμπύλης βαθμονόμησης με βάση τη μέση τιμή των συντελεστών που έχουν υπολογιστεί από τα πρότυπα δείγματα. Με αυτούς τους συντελεστές στη συνέχεια εκτιμάται η συγκέντρωση των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο άγνωστο δείγμα και στα οποία αποδόθηκαν φωτοκορυφές κατά την ποιοτική ανάλυση, [30]. Προφανώς η συγκέντρωση αυτή (% κατά βάρος) αφορά στη σύσταση του pellet που αναλύθηκε δηλαδή με την προσθήκη της κυτταρίνης και για την ζητούμενη σύσταση του αρχικού υλικού θα πρέπει να γίνει αναγωγή με αφαίρεση της μάζας της κυτταρίνης.

## **Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με XRF δειγμάτων ιλύος από παράκτια περιοχή του Λαυρίου**

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά στις περιοχές δειγματοληψίας της παρούσας ΔΕ, στην μέθοδο παρασκευής των pellet, ενώ θα γίνει και η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων τόσο από την ποιοτική ανάλυση μέσω του προγράμματος bAXIL, όσο από την ποσοτική ανάλυση μέσω του bAXIL FP.

### **5.1. Σημεία δειγματοληψίας στην παράκτια περιοχή του Λαυρίου**

Τα δείγματα ιλύος στην παρούσα ΔΕ ελήφθησαν από τρία διαφορετικά σημεία της ανατολικής ακτής του Λαυρίου στις 22 Μαρτίου 2022, μετά από εβδομάδα έντονων βροχοπτώσεων. Στόχος της δειγματοληψίας ήταν να εντοπιστούν σημεία στα οποία μεταφέρεται κατά τις βροχοπτώσεις υλικό από τις παλιές αποθέσεις αποβλήτων της μεταλλευτικής δραστηριότητας. Έτσι, η δειγματοληψία έγινε σε εκβολές ρεμάτων προς τη θάλασσα μιας και στο κύριο μέρος τους ήταν από τσιμέντο. Για καθένα από τα τρία δείγματα παρασκευάστηκαν δύο pellets για έλεγχο της επαναληψιμότητας της ανάλυσης. Τα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζονται με τη σειρά που παρασκευάστηκαν τα pellets.

Το πρώτο pellet που παρασκευάστηκε και πήρε την ονομασία LV1, είναι δείγμα άμμου που λήφθηκε από σημείο της ακτής επί της Λεωφόρου Λαυρίου, που φαίνεται στην εικόνα 5.1 και αντιστοιχεί σε συντεταγμένες 37.728882N & 24.053193E. Σημειώνεται ότι αυτό το σημείο της ακτής φέρει παλιά πινακίδα με την ένδειξη ‘No swimming’ και καταλήγουν αγωγοί όμβριων υδάτων. Από το ίδιο δείγμα άμμου παρασκευάστηκε και το pellet LV1\_II.



Εικόνα 5.1: Τοποθεσία δείγματος LV1 (pellets LV1 & LV1\_II)

Το δεύτερο pellet με την ονομασία LV2 παρασκευάστηκε από δείγμα που λήφθηκε σε αμμώδες σημείο που εκβάλλει το ρέμα στην ακτή που φαίνεται στην εικόνα 5.2 και αντιστοιχεί σε συντεταγμένες 37.721587N & 24.060460E. Από το ίδιο δείγμα άμμου παρασκευάστηκε και το pellet LV2\_II.



Εικόνα 5.2: Τοποθεσία δείγματος LV2 (pellets LV2 & LV2\_II)

Το τρίτο στη σειρά pellet με την ονομασία LV3 παρασκευάστηκε από δείγμα ιλύος που λήφθηκε από το ρέμα (που είχε συγκρατήσει νερό) στην διασταύρωση προς Θορικό με συντεταγμένες 37.732375N & 24.052362E, που φαίνεται στην εικόνα 5.3. Από το ίδιο δείγμα ιζήματος παρασκευάστηκε και το pellet LV3\_II.



Εικόνα 5.3: Τοποθεσία δείγματος LV3 (pellets LV3 & LV3\_II)

Τέλος, το τέταρτο και τελευταίο pellet με την ονομασία LV4 παρασκευάστηκε από δείγμα ιλύος από το παραπάνω σημείο στην διασταύρωση προς Θορικό με συντεταγμένες 37.732375N & 24.052362E, αλλά αυτή τη φορά η ιλύς συλλέχθηκε μέσα από το μικρό λιμανάκι στο οποίο εκβάλει το παραπάνω ρέμα. Τα δύο σημεία δειγματοληψίας βρίσκονται πολύ κοντά - το ένα στη μεριά του ρέματος και το άλλο στη μεριά της θάλασσας. Από το ίδιο δείγμα ιζήματος παρασκευάστηκε και το pellet LV4\_II.



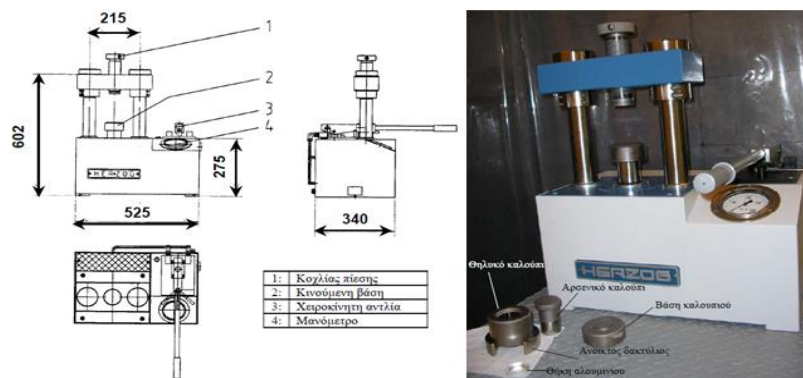
Εικόνα 5.4: Τοποθεσία δείγματος LV4 (pellets LV4 & LV4\_II)

## 5.2. Η τεχνική παρασκευής δειγμάτων με χρήση υδραυλικής πρέσας

### 5.2.1. Περιγραφή εξοπλισμού και αναλώσιμων υλικών

Για την παρασκευή των δειγμάτων σε μορφή pellets στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιούνται, [24]:

- **Υδραυλική πρέσα**, μοντέλο TP20, της εταιρείας HERZOG. Για λόγους σταθερότητας της κατασκευής η πρέσα είναι τοποθετημένη σε σταθερή μεταλλική κατασκευή που δημιουργήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η κυρίως κατασκευή της πρέσας περιλαμβάνει κινούμενη βάση, κοχλία πίεσης που στερεώνεται σε δύο κυλινδρικές ράβδους, ενσωματωμένο μανόμετρο και χειροκίνητη αντλία για την εφαρμογή της πίεσης που κλειδώνει και ελευθερώνεται με τη βοήθεια ενός μικρού μοχλού. Μετά από δοκιμές[24] προέκυψε το συμπέρασμα ότι δεν απαιτείται η εφαρμογή μεγάλης πίεσης για τη σταθερότητα του δείγματος, μια πίεση ~12 t και διατήρηση του δισκίου υπό αυτή την πίεση για ~1 min έδειξε πολύ καλά αποτελέσματα για τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ (χώμα και ιπτάμενη τέφρα). Βασικά εξαρτήματα της πρέσας αποτελούν ακόμα το θηλυκό κυλινδρικό καλούπι εσωτερικής διαμέτρου 40 mm και εξωτερικής 80 mm, η βάση καλουπιού με ειδική διαμόρφωση διαμέτρου 40 mm, το αρσενικό καλούπι διαμέτρου 40mm και ο ανοικτός δακτύλιος εσωτερικής διαμέτρου 50 mm για την απομάκρυνση του δείγματος. Αυτά τα εξαρτήματα είναι από ατσάλι και συνεπώς υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης από την υγρασία.



Εικόνα 5.5: Υδραυλική πρέσα με τα συνοδευτικά εξαρτήματα του ΕΠΤ-ΕΜΠ[24]

- **Θήκες αλουμινίου** κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 38 mm και ύψος 7 mm (δηλαδή όγκου  $7.93478 \text{ cm}^3$ ). Σύμφωνα με δοκιμές [24] η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι περίπου 13g ανά δισκίο, αν και αυτό εξαρτάται από τη συμπιεστότητα και την κοκκομετρία του υλικού. Ποσότητα περισσότερη από όση απαιτείται οδηγεί σε δισκία που υπερχειλίζουν τις θήκες με την εφαρμογή πίεσης και το επιπλέον υλικό θρυμματίζεται και αποκολλάται εύκολα. Αντίθετα, όταν η ποσότητα είναι μικρότερη προκύπτουν θήκες δειγμάτων με τσακισμένες πλευρές και με το υλικό να αποκολλάται εύκολα.
- **Κυτταρίνη** ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) ως συνδετικό υλικό σε μορφή τυποποιημένων δισκίων  $\sim 0.2\text{g}$ . Η κυτταρίνη είναι οργανικό υλικό και συνεπώς οι χαρακτηριστικές ενέργειες των στοιχείων της είναι πολύ χαμηλά και δεν επηρεάζουν τις αναλύσεις. Δείγματα χωρίς συνδετικό υλικό διαρρέουν αμέσως ανεξάρτητα της επιβαλλόμενης πίεσης.



Εικόνα 5.6: Τυποποιημένα δισκία κυτταρίνης  $\sim 0.2 \text{ g}$  [24]

- **Πορσελάνινο δοχείο με αναδευτήρα πορσελάνης**

- **Ηλεκτρονικός ζυγός της OHAUS** ακρίβειας 0.001g. Χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μαζών των συνιστωσών που απαρτίζουν το δείγμα καθώς και της συνολικής μάζας του τελικού δείγματος. Η ζύγιση πριν και μετά την παρασκευή του δείγματος είναι απαραίτητη καθώς πάντα υπάρχει κάποια απώλεια υλικού με την αναλογία όμως των μαζών να παραμένει σταθερή. Ο ζυγός έχει τρεις συρτές πόρτες, δύο στα πλαϊνά και μία στην οροφή που διευκολύνουν την τοποθέτηση του δείγματος. Οι πόρτες αυτές πρέπει να είναι κλειστές κατά τη μέτρηση ώστε να μην επηρεάζεται το αποτέλεσμα από ρεύματα αέρα και το δείγμα θα πρέπει να τοποθετείται όσο το δυνατόν στο κέντρο του δίσκου του ζυγού. Πριν από κάθε μέτρηση θα πρέπει να μηδενίζεται η αναγραφόμενη ένδειξη, ενώ η μέτρηση ολοκληρώνεται όταν η ένδειξη σταθεροποιηθεί σε μια τιμή.



Εικόνα 5.7: Ηλεκτρονικός ζυγός του ΕΠΤ-ΕΜΠ

- **Βοηθητικά εργαστηριακά εργαλεία.** Χρησιμοποιήθηκαν για την προσθήκη υλικών κατά την παρασκευή μίγματος και για την ανάδευση του μίγματος ώστε να επιτευχθεί καλύτερη ομοιογένεια του τελικού δείγματος.



Εικόνα 5.8: Βοηθητικά εργαστηριακά εργαλεία του ΕΠΤ-ΕΜΠ

### 5.2.2. Παρασκευή pellet περιβαλλοντικών δειγμάτων

Τα βασικά βήματα με τη σειρά όπως ακολουθήθηκαν κατά τη διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων στην παρούσα ΔΕ είναι τα εξής:

1. Καθαρισμός των εξαρτημάτων ανάδευσης με νερό καθώς και των καλουπιών της πρέσας με αιθυλική αλκοόλη και απορροφητικό χαρτί ώστε να μειωθεί η πιθανότητα ρύπανσης από προηγούμενες εργασίες.
2. Ζύγιση της θήκης αλουμινίου στον ηλεκτρονικό ζυγό καθώς δεν έχουν όλες οι θήκες ακριβώς την ίδια μάζα.
3. Ζύγιση του δείγματος που επιθυμείται να αναλυθεί αφού προηγηθεί απομάκρυνση ακαθαρσιών που είναι ορατές και ενδέχεται να επηρεάσουν την ομογένεια και τη σταθερότητα του τελικού δείγματος.
4. Ζύγιση των τυποποιημένων δισκίων κυτταρίνης και θρυμματισμός τους στο πορσελάνινο δοχείο σε όσο το δυνατόν μικρότερη κοκκομετρία. Εναλλακτικά σε περίπτωση που η επιθυμητή ποσότητα συνδετικού υλικού δεν αντιστοιχεί σε ακέραιο αριθμό δισκίων, θρυμματίζεται πρώτα ένας μεγαλύτερος αριθμός δισκίων και στη συνέχεια ζυγίζεται και κρατείται η επιθυμητή ποσότητα.
5. Ανάμιξη του δείγματος με το συνδετικό υλικό και καλή ανάδευση του μίγματος ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ομοιογένεια.
6. Εισαγωγή της θήκης αλουμινίου και εν συνεχεία του μίγματος στο θηλυκό καλούπι το οποίο είναι ήδη τοποθετημένο πάνω στη βάση. Μετά τη διόρθωση της κατανομής του μίγματος εντός του καλουπιού ώστε να είναι όσο το δυνατόν ισοπαχής προστίθεται το αρσενικό καλούπι και η όλη διάταξη μεταφέρεται στην κινούμενη βάση της πρέσας.
7. Σταδιακή αύξηση της πίεσης με τη χειροκίνητη αντλία μέχρι μια μέγιστη πίεση (συνήθως ~12 tn), διατήρηση της πίεσης για ~1 min, εκτόνωση της πίεσης και απομάκρυνση της διάταξης από την κινούμενη βάση της πρέσας.
8. Αντικατάσταση της βάσης καλουπιού από τον ανοικτό δακτύλιο και επανατοποθέτηση της διάταξης στην πρέσα, όπου ασκώντας προσεκτικά και αργά πίεση απομακρύνεται το δισκίο από το άνοιγμα του δακτυλίου κάτω από το θυγατρικό καλούπι. Για αποφυγή καταστροφής του δείγματος τοποθετείται στο άνοιγμα ένα διπλωμένο χαρτάκι ώστε να είναι όσο το δυνατόν ομαλή η πτώση.

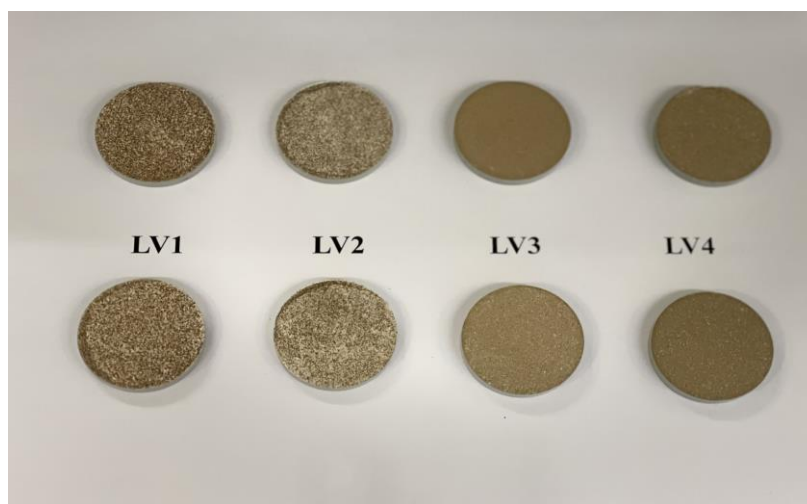


Για να χρησιμοποιηθεί το προκύπτον δείγμα ελέγχεται πρώτα αν η επιφάνεια στην οποία θα προσπέσουν οι ακτίνες-X είναι ομοιόμορφη, γεγονός πολύ βασικό για την επιτυχή εφαρμογή της τεχνικής XRF. Το αρνητικό με την παραπάνω μέθοδο είναι ότι συχνά με τη χρήση μπορεί να αποκολληθούν τμήματα από την επιφάνεια και την περιφέρεια του δισκίου, το οποίο ενέχει κίνδυνο για τον ανιχνευτή και γι' αυτό πριν αναλυθεί συνήθως τοποθετείται στη βάση στήριξης του δείγματος μακριά από τον ανιχνευτή και αφήνεται έτσι ανάποδα για μια μέρα. Επίσης, μετά το πέρας των πειραμάτων τα δείγματα και ειδικά των πρότυπων υλικών που χρησιμοποιούνται και από άλλες ΔΕ αποθηκεύονται σε πλαστικές θήκες για προστασία μεταξύ άλλων και από την υγρασία.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία παρασκευάστηκαν δύο pellets από κάθε σημείο δειγματοληψίας που περιγράφεται στην § 5.1, τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα 5.9, ενώ στον Πίνακα 5.1 καταγράφονται οι μάζες δείγματος και κυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή εκάστου pellet.

Πίνακας 5.1: Συστάσεις pellets

Όνομασία pellet	Μάζα δείγματος (g)	Μάζα κυτταρίνης (g)	Μάζα pellet (g)
LV1	14.5454	1.1946	15.7400
LV1_II	14.5277	1.1962	15.7239
LV2	14.4804	1.1681	15.6485
LV2_II	14.4803	1.1654	15.6457
LV3	14.7900	1.1967	15.9867
LV3_II	14.7990	1.1992	15.9982
LV4	13.8589	1.1745	15.0334
LV4_II	14.5277	1.1962	15.7239



Εικόνα 5.9: Pellets από τα δείγματα ιλύος της παρούσας ΔΕ

### 5.3. Ποιοτική ανάλυση των pellets με Φθορισμό ακτίνων-X

Για την ανάλυση των pellets της παρούσας ΔΕ με Φθορισμό ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε η διάταξη ακτίνων-X και ο ανιχνευτής που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4 και το λογισμικό bAXIL. Οπότε κάθε pellet τοποθετήθηκε στο ειδικό holder και ακτινοβολήθηκε με τη δέσμη της πηγής ακτίνων-X OXFORD του ΕΠΤ-ΕΜΠ και το φάσμα που συλλέχθηκε στον ανιχνευτή SiLi αναλύθηκε με γνώμονα τις οδηγίες για την ποιοτική ανάλυση με το λογισμικό bAXIL που παρουσιάστηκαν στην § 4.3.

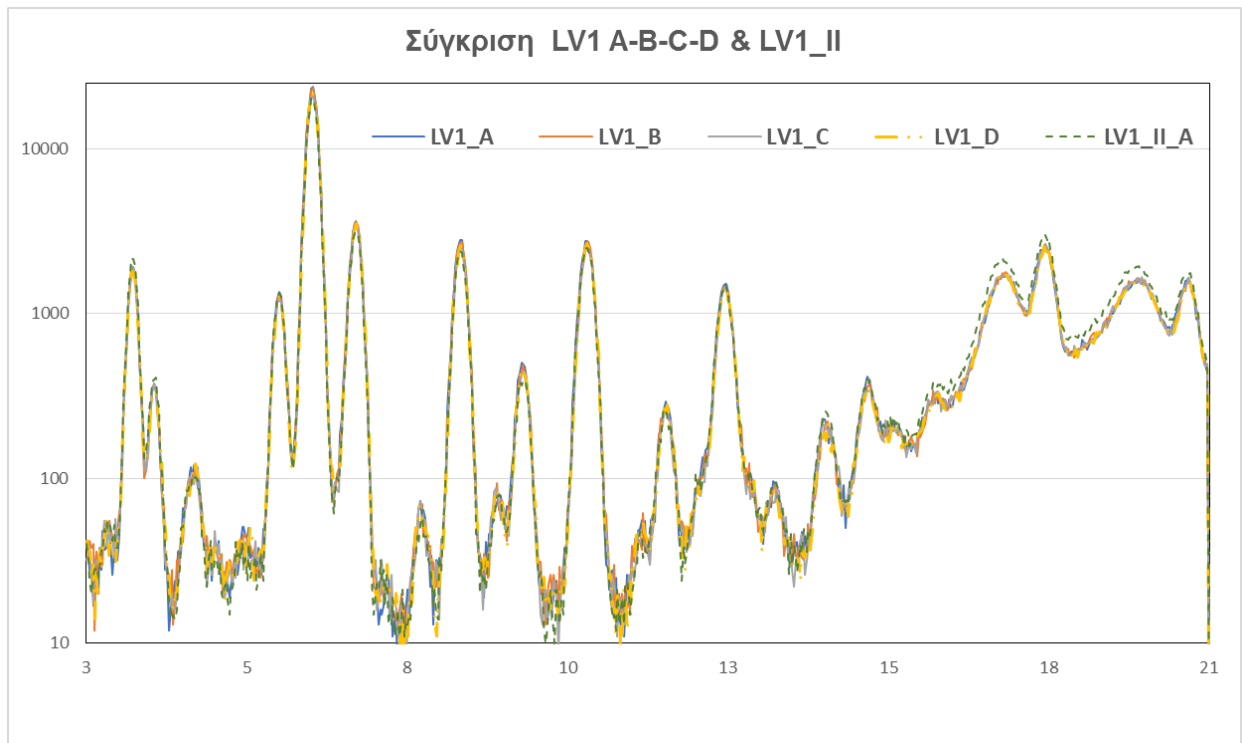
Για την ακτινοβολήση των pellets ακολουθήθηκε το σενάριο του Πίνακα 4.5 που έχει τάση λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-X στα 35KV, με ένταση ρεύματος 280μΑ και χρήση 4 φίλτρων Μολυβδενίου που διαθέτει το εργαστήριο στην έξοδο του θαλάμου ακτίνων-X συνολικού πάχους 200μm. Ακολουθώντας αυτές τις παραμέτρους λειτουργίας ακτινοβολήθηκαν τα pellets που παρουσιάστηκαν προηγουμένως και λήφθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα. Αρχικά, λήφθηκε και ένα φάσμα για το pellet LV1 με τάση του θαλάμου ακτίνων-X στα 15KV, με ένταση ρεύματος 300μΑ και χρήση 1 φίλτρου Αλουμινίου, αλλά αποφασίστηκε να μην συνεχιστεί στα υπόλοιπα pellets καθώς τα επιπλέον στοιχεία που ανιχνεύονταν ήταν ελάχιστα και δυσανάλογα με την επιβάρυνση του θαλάμου ακτίνων-X που ήδη μετρά 25 χρόνια ζωής.

Για να ληφθούν υπόψη τυχόν ανομοιογένειες των pellets λόγω ανομοιογένειας των αρχικών δειγμάτων όσο και λόγω της διαδικασίας παρασκευής τους με τη κυτταρίνη, για κάθε ένα από τα pellets LV1, LV2, LV3 και LV4 λήφθηκαν 4 φάσματα μετά από περιστροφή τους κατά 90° πάνω στη βάση στήριξης. Για τα pellets LV1\_II, LV2\_II, LV3\_II και LV4\_II λήφθηκε μόνο ένα φάσμα. Τα φάσματα που συλλέχθηκαν στη διάρκεια της παρούσας ΔΕ καταγράφονται στον Πίνακα 5.2.

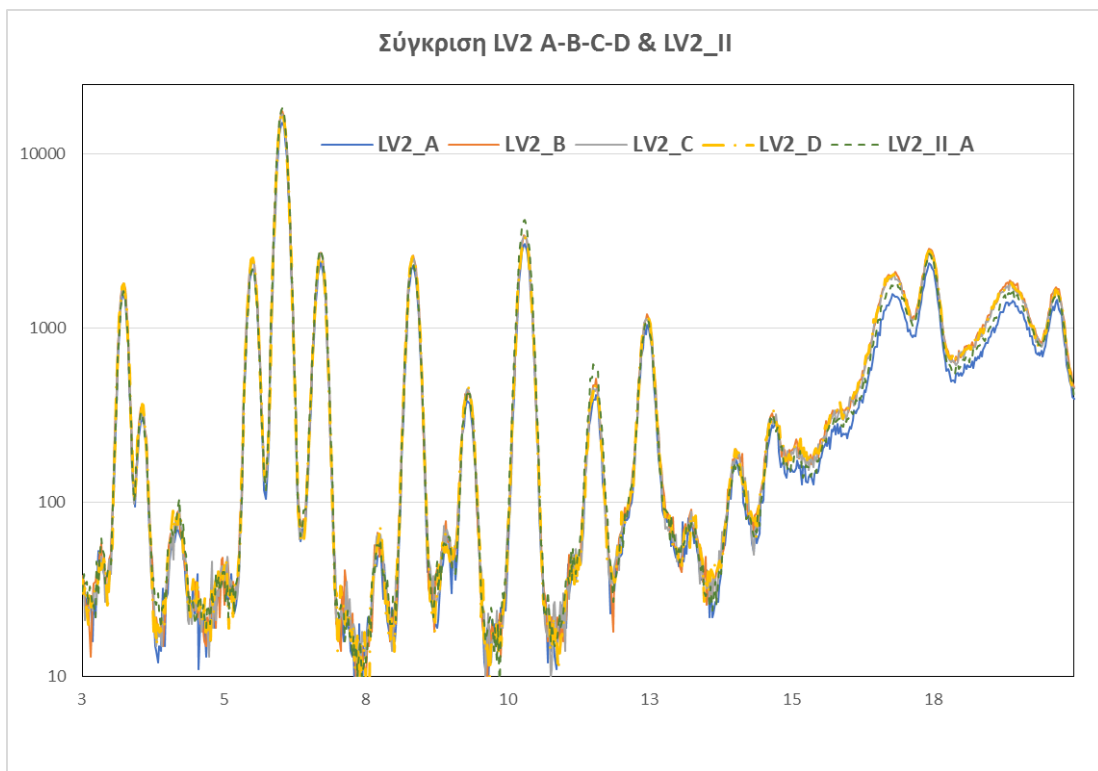
Πίνακας 5.2: Φάσματα που συλλέχθηκαν στην παρούσα ΔΕ

Δείγμα τύπος	Φάσμα	Pellets	Θέση pellet	Τάση (kV)	Ένταση ρεύματος (mA)	Φίλτρα	Διάρκει α (s)
<b>LV1</b>	<b>LV1A</b>	<b>LV1</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV1B</b>		B	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV1C</b>		C	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV1D</b>		D	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV2</b>	<b>LV2A</b>	<b>LV2</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV2B</b>		B	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV2C</b>		C	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV2D</b>		D	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV3</b>	<b>LV3A</b>	<b>LV3</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV3B</b>		B	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV3C</b>		C	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV3D</b>		D	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV4</b>	<b>LV4A</b>	<b>LV4</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV4B</b>		B	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV4C</b>		C	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
	<b>LV4D</b>		D	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV1</b>	<b>LV1_II</b>	<b>LV1_II</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV2</b>	<b>LV2_II</b>	<b>LV2_II</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV3</b>	<b>LV3_II</b>	<b>LV3_II</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000
<b>LV4</b>	<b>LV4_II</b>	<b>LV4_II</b>	A	<b>35</b>	0.28	4 Mo	1000

Στις εικόνες 5.10-5.13 απεικονίζονται συγκριτικά τα φάσματα για κάθε θέση δειγματοληψίας ανάλογα με τη θέση ακτινοβολήσης (συμπεριλαμβανομένων και των «αντιδειγμάτων» pellets-II

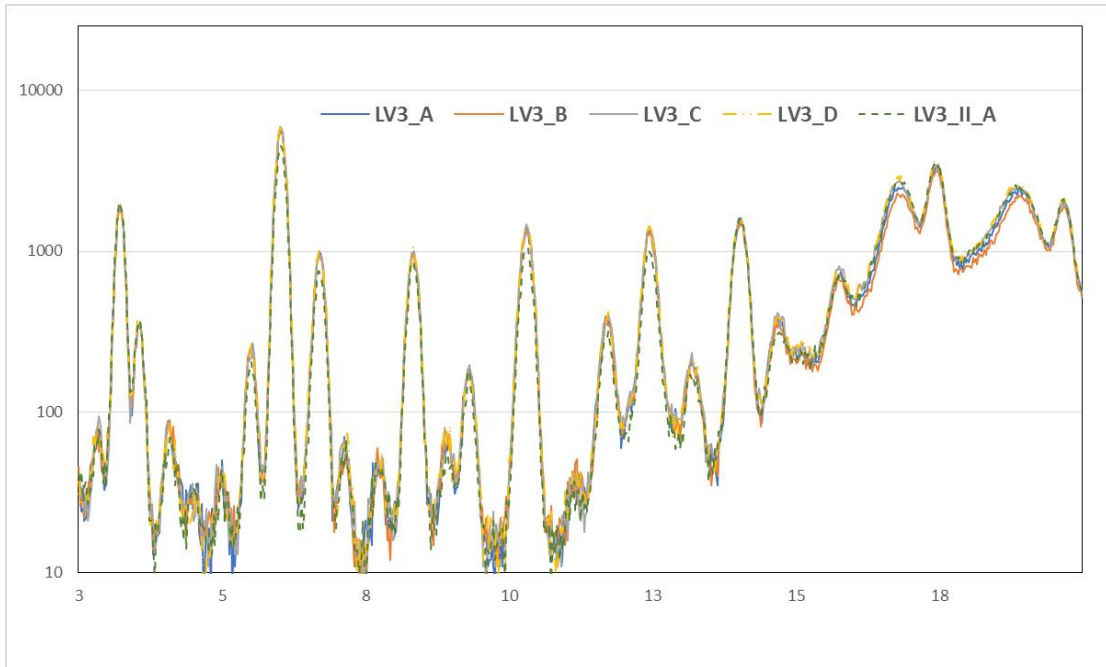


Εικόνα 5.10 Σύγκριση φασμάτων από τη θέση δειγματοληψίας LV1



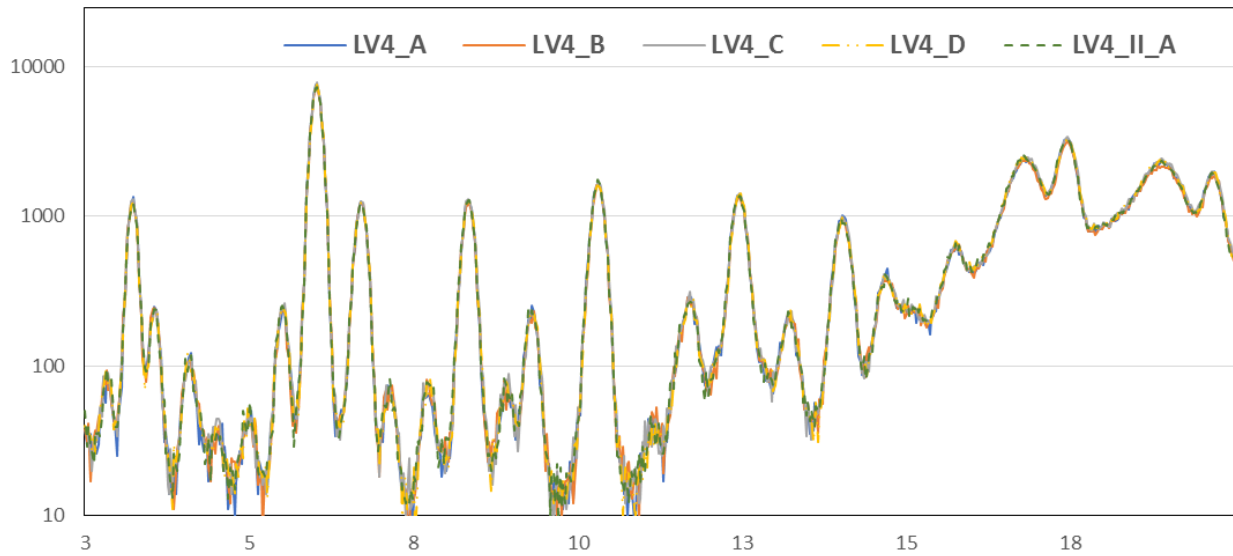
Εικόνα 5.11 Σύγκριση φασμάτων από τη θέση δειγματοληψίας LV2

### Σύγκριση LV3 A-B-C-D & LV3\_II



Εικόνα 5.12 Σύγκριση φασμάτων από τη θέση δειγματοληψίας LV3

### Σύγκριση LV4 A-B-C-D & LV4\_II



Εικόνα 5.13 Σύγκριση φασμάτων από τη θέση δειγματοληψίας LV4

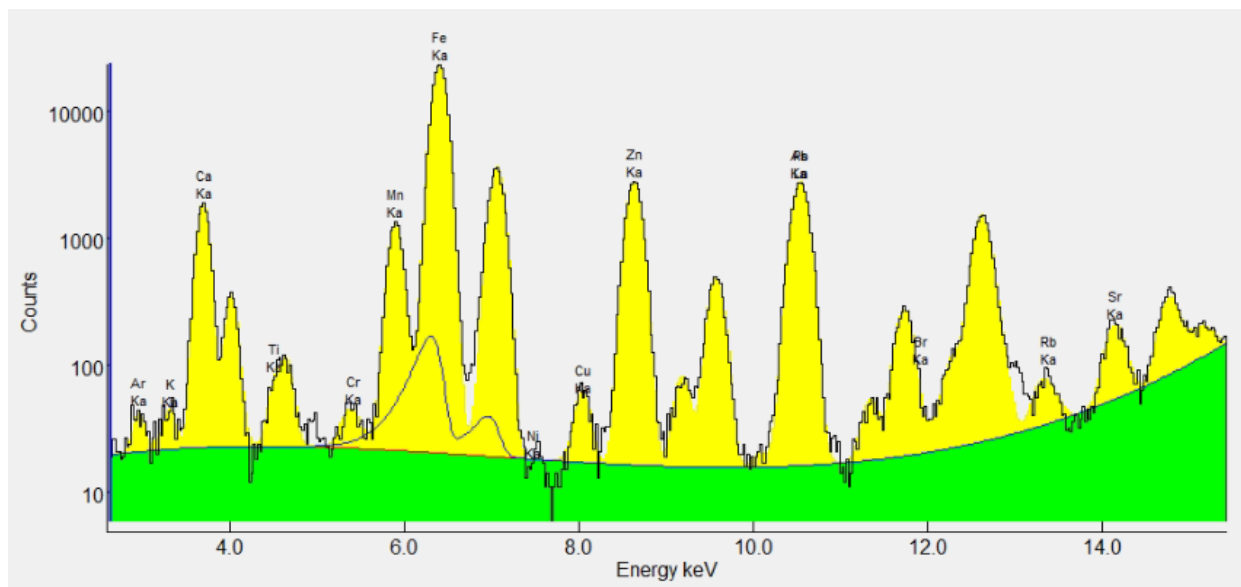
Εκ πρώτης όψεως στις συγκρίσεις των φασμάτων ανά θέση δειγματοληψίας στις εικόνες 5.10-5.13, δεν φαίνεται να υπάρχουν έντονες διαφορές λόγω θέσης ακτινοβολήσης αλλά και τα ‘αντιδείγματα’ pellets-II συμβαδίζουν με τα φάσματα των αρχικών pellets. Για να αποδοθούν οι φωτοκορυφές σε χαρακτηριστικές ενέργειες και στοιχεία πρέπει να ακολουθήσει η ποιοτική ανάλυση.

Έτσι κάθε ένα από τα παραπάνω φάσματα αναλύθηκε με το λογισμικό bAXIL και μετά από δοκιμές επιλέχθηκε το κατάλληλο fitting που περιλαμβάνει την επιλογή της περιοχής ενδιαφέροντος (Region of Interest), την επιλογή της κατάλληλης συνάρτησης υποστρώματος και την επιλογή των στοιχείων που ανιχνεύονται. Η περιοχή ενδιαφέροντος ROI περιλαμβάνει τις φωτοκορυφές των μετάλλων που εμφανίζονται στο φάσμα εκτός από τις φωτοκορυφές (coherent & incoherent) που οφείλονται στο στόχο Mo εντός της μηχανής ακτίνων-X. Με αυτά τα στοιχεία για κάθε σημείο δειγματοληψίας δημιουργήθηκε από ένα αρχείο τύπου \*.Template.axml με όλες τις παραπάνω παραμέτρους ώστε όλα τα φάσματα για το ίδιο σημείο δειγματοληψίας να αναλύονται με τον ίδιο τρόπο και να μην χρειάζεται κάθε φορά να εισάγονται οι λεπτομέρειες για το σενάριο ακτινοβολήσης κα που αναφέρονται στην §4.3.1. και όλα τα φάσματα για το ίδιο σημείο δειγματοληψίας να αναλύονται με τον ίδιο τρόπο. Έτσι δημιουργήθηκαν τα templates του Πίνακα 5.3.

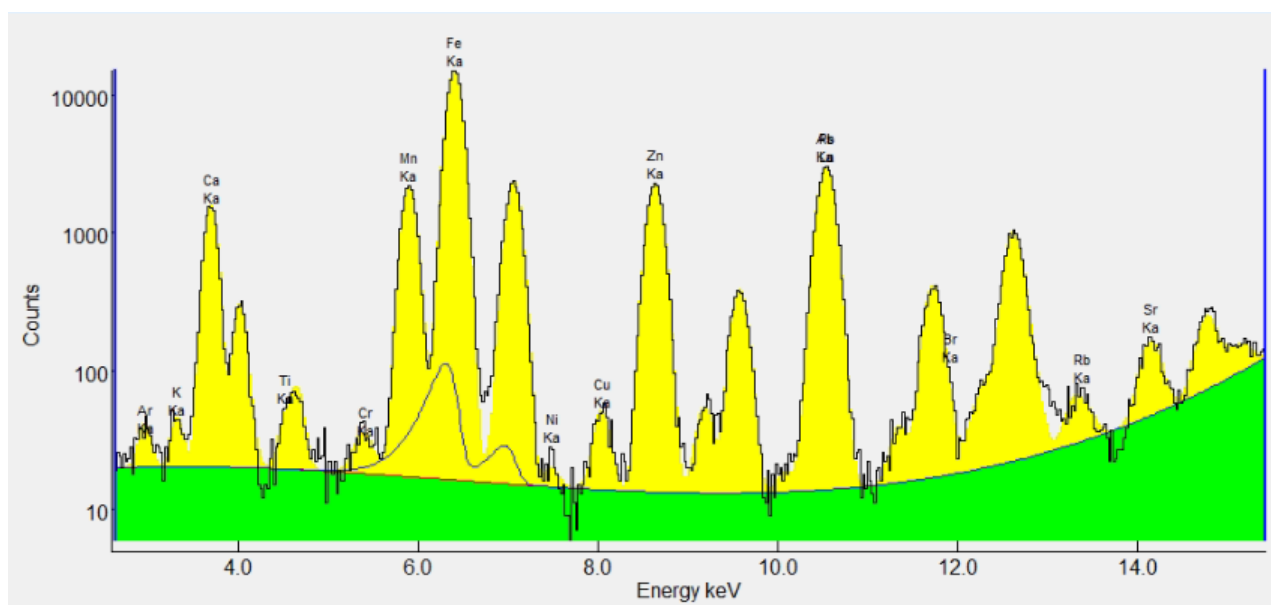
Πίνακας 5.3 Templates για την ανάλυση των pellets της ΔΕ

Δείγμα ύλους	Pellet	ROI Κανάλια	Υπόστρωμα	Ονομασία αρχείου	Συνθήκες
<b>LV1</b>	LV1 LV1_II	109-638	Exponential	LV1_35_280_A	35kV, 0.28μA
<b>LV2</b>	LV2 LV2_II	109-638	Exponential	LV2_35_280_A	35kV, 0.28μA
<b>LV3</b>	LV3 LV3_II	109-638	Exponential	LV3_35_280_A	35kV, 0.28μA
<b>LV4</b>	LV4 LV4_II	109-638	Exponential	LV4_35_280_A	35kV, 0.28μA

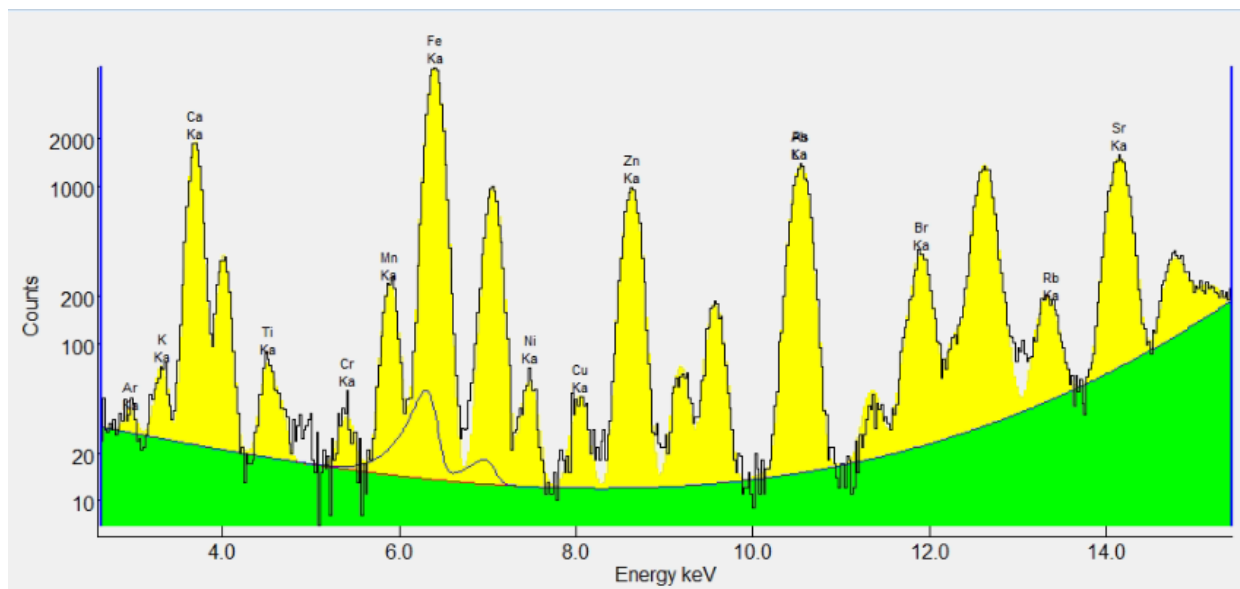
Με αυτά τα template έγινε η προσαρμογή (fitting) των φασμάτων της παρούσας ΔΕ. Στις εικόνες που ακολουθούν (5.14-5.17) απεικονίζεται η περιοχή ενδιαφέροντος μετά το fitting με το λογισμικό bAXIL, ενδεικτικά για ένα φάσμα από κάθε σημείο δειγματοληψίας. Οι αντίστοιχες εικόνες για τα υπόλοιπα φάσματα βρίσκονται στο Παράτημα Α (εικόνες A1-A16).



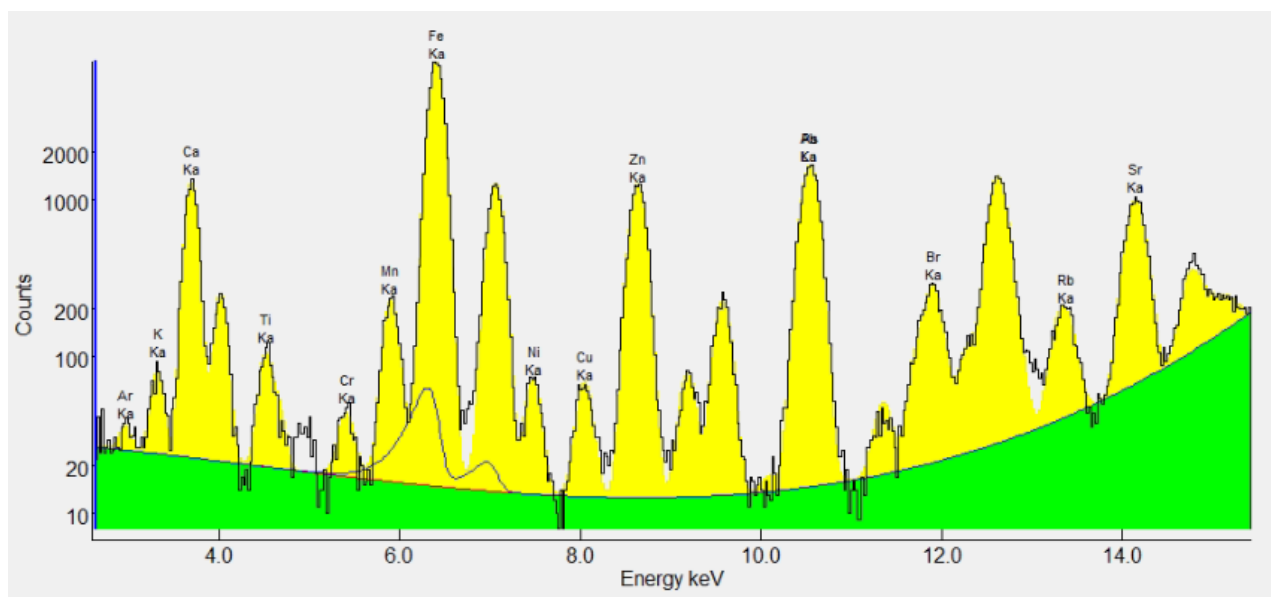
Εικόνα 5.14: Fitting για το φάσμα LV1\_A



Εικόνα 5.15: Fitting για το φάσμα LV2\_A



Εικόνα 5.16: Fitting για το φάσμα LV3\_A



Εικόνα 5.17: Fitting για το φάσμα LV4\_A

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες (5.14-5.17) τα στοιχεία που ανιχνεύονται στα pellets με βάση τις χαρακτηριστικές τους ενέργειες είναι τα ίδια : K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Pb. Το στοιχείο Ar του οποίου η χαρακτηριστική ενέργεια ανιχνεύεται βρίσκεται στον περιβάλλοντα αέρα και όχι στα pellets.



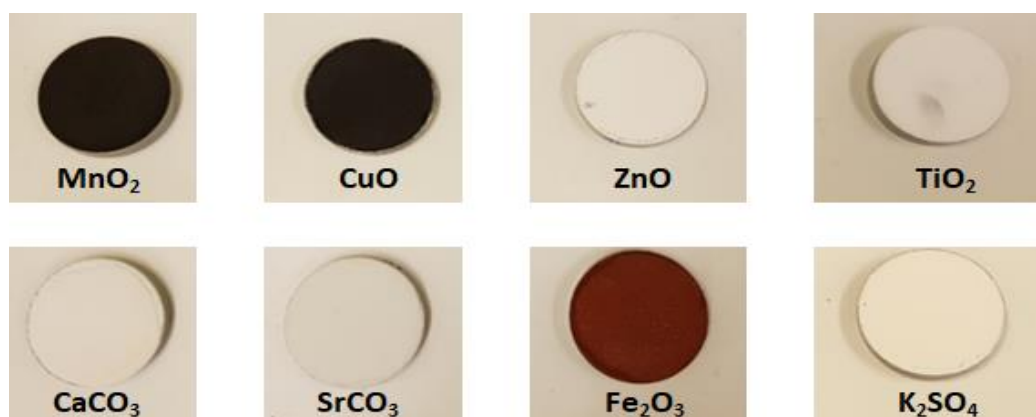
## 5.4. Ποσοτική ανάλυση των pellets με Φθορισμό ακτίνων-X

Με τη διαδικασία της ποιοτικής ανάλυσης μετά την προσαρμογή (fitting) των φασμάτων το λογισμικό bAXIL αποδίδει τις φωτοκορυφές σε αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες και εκτιμά την επιφάνεια που αντιστοιχεί σε κάθε χαρακτηριστική ενέργεια (όπως φαίνεται στα reports του Παραρτήματος Β). Για την ποσοτική ανάλυση η επιφάνεια κάθε φωτοκορυφής θα αναχθεί σε συγκέντρωση του αντίστοιχου στοιχείου στο pellet με υπολογισμούς του λογισμικού bAXIL FP. Για τους υπολογισμούς του bAXIL FP όπως αναφέρεται στην §4.4 χρειάζεται να εισαχθούν προσαρμοσμένα φάσματα πρότυπων pellets γνωστής σύστασης (standards) για να εκτιμηθούν οι συντελεστές απόδοσης ανά στοιχείο για τις συγκεκριμένη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας.

### 5.4.1 Ποσοτική ανάλυση πρότυπων pellets της παρούσας ΔΕ

#### 5.4.1.1 Πρότυπα pellets της παρούσας ΔΕ

Τα πρότυπα pellets που παρασκευάστηκαν από διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ πρότυπα υλικά υψηλής καθαρότητας φαίνονται στον Πίνακα 5.4 και στην εικόνα 5.18.



Εικόνα 5.18: Πρότυπα pellets διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [31]

Πίνακας 5.4: Σύσταση πρότυπων pellets

Στερεά ουσία	Μάζα στερεάς ουσίας (g)	Μάζα συνδετικού υλικού (g)
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	8.1665	2.3649
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.8224	2.9575
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	10.0039	3.0040
<b>TiO<sub>2</sub></b>	9.8408	2.9580
<b>CuO</b>	9.8664	2.9550
<b>ZnO</b>	9.8393	2.9613
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	8.1733	2.3984
<b>MnO<sub>2</sub></b>	9.8463	1.8705
<b>Binder</b>	-	8.2259

Στον Πίνακα 5.4 περιλαμβάνεται και pellet παρασκευασμένο εξ' ολοκλήρου από κυτταρίνη, το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται στην παρασκευή pellets και θα χρησιμοποιηθεί ως «blank» pellet για την εκτίμηση του υποστρώματος των φασμάτων που οφείλεται στη διάταξη. Καθώς τα δείγματα της παρούσας ΔΕ είναι δείγματα ιλύος, η κυτταρίνη δεν είναι η ενδεικνυόμενη λύση για παρασκευή blank αλλά τυχόν άλλα διαθέσιμα υλικά (πχ. μαρμαρόσκονη εμπορίου δεν είναι σίγουρο ότι δεν έχουν μεταλλικές προσμίξεις).

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα standards pellets, όσο και στο blank pellet εισάγονται μαζί με την ποιοτική τους ανάλυση ως δεδομένα στο bAXIL FP για να εκτιμηθούν ο συντελεστής απόδοσης για το αντίστοιχο κύριο στοιχείο κάθε φορά.

Η συγκέντρωση του στοιχείου έστω X στην ένωση X<sub>a</sub>Y<sub>b</sub> υπολογίζεται από τον τύπο:

$$C_X(\%) = \frac{a \cdot AB_X}{MB} = \frac{a \cdot AB_X}{a \cdot AB_X + b \cdot AB_Y}, \quad (5.1)$$

όπου AB<sub>X</sub> και AB<sub>Y</sub> : το ατομικό βάρος του στοιχείου X και Y αντίστοιχα,

a, b : ο αριθμός των ατόμων του X και Y αντίστοιχα στο μόριο της ένωσης και

MB: το μοριακό βάρος της ένωσης X<sub>a</sub>Y<sub>b</sub>.

Οπότε οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στα πρότυπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των standard pellets & του blank pellet που υπολογίζονται με τη σχέση (5.1) καταγράφονται στον Πίνακα 5.5:

Πίνακας 5.5: Συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στα πρότυπα υλικά του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Μοριακός τύπος	Στοιχείο	AB <sub>x</sub> (g/mol)	C <sub>x</sub>
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	K	39.0983	44.88%
	S	32.06	18.40%
	O	15.999	36.73%
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Ca	40.078	40.04%
	C	12.011	12.00%
	O	15.999	47.96%
<b>MnO<sub>2</sub></b>	Mn	54.938044	63.19%
	O	15.999	36.81%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Fe	55.845	69.94%
	O	15.999	30.06%
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	Sr	87.62	59.35%
	C	12.011	8.14%
	O	15.999	32.51%
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Ti	47.867	59.93%
	O	15.999	40.07%
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></b> (Κυτταρίνη)	C	12.011	44.45%
	H	1.008	6.22%
	O	15.999	49.34%
<b>ZnO</b>	Zn	65.38	80.34%
	O	15.999	19.66%
<b>CuO</b>	Cu	63.546	79.89%
	O	15.999	20.11%

Τα standard pellets αποτελούνται από το κάθε φορά αντίστοιχο πρότυπο υλικό και κυτταρίνη, οπότε οι συγκεντρώσεις των στοιχείων C, H, O υπολογίζονται σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$C_{C,δείγμα} = C_{C,στερεά\ ουσία} \cdot C_{στερεάς\ ουσίας} + C_{C,συνδ.} \cdot C_{συνδ.} \quad (5.2)$$

$$C_{H,δείγμα} = C_{H,συνδ.} \cdot C_{συνδ.} \quad (5.3)$$

$$C_{O,δείγμα} = C_{O,στερεά\ ουσία} \cdot C_{στερεάς\ ουσίας} + C_{O,συνδ.} \cdot C_{συνδ.} \quad (5.4)$$

Η συγκέντρωση του στοιχείου X της στερεάς ουσίας,  $C_{X,δείγμα}$ , στο δείγμα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$C_{X,δείγμα} = C_{X,στερεά\ ουσία} \cdot C_{στερεάς\ ουσίας} \quad (5.5)$$

Όπου  $C_{συνδ.}$  και  $C_{στερεάς\ ουσίας}$  : η συγκέντρωση συνδετικού υλικού και στερεάς ουσίας αντίστοιχα στο τελικό καθαρό pellet

Πίνακας 5.6: Σύσταση των standard pellets και του blank pellet

Στερεά ουσία	$C_{στερεάς\ ουσίας}$	$C_{συνδ.}$	$C_{C,δείγμα}$	$C_{H,δείγμα}$	$C_{O,δείγμα}$	$C_{X,δείγμα}$	X
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	77.54%	22.46%	<b>19.29%</b>	<b>1.40%</b>	<b>48.27%</b>	<b>31.05%</b>	Ca
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	76.86%	23.14%	<b>10.29%</b>	<b>1.44%</b>	<b>34.52%</b>	<b>53.76%</b>	Fe
<b>TiO<sub>2</sub></b>	76.89%	23.11%	<b>10.27%</b>	<b>1.44%</b>	<b>42.21%</b>	<b>46.08%</b>	Ti
<b>ZnO</b>	76.87%	23.13%	<b>10.28%</b>	<b>1.44%</b>	<b>26.53%</b>	<b>61.75%</b>	Zn
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	76.91%	23.09%	<b>16.52%</b>	<b>1.44%</b>	<b>36.40%</b>	<b>45.65%</b>	Sr
<b>CuO</b>	76.95%	23.05%	<b>10.24%</b>	<b>1.43%</b>	<b>26.85%</b>	<b>61.48%</b>	Cu
<b>MnO<sub>2</sub></b>	84.04%	15.96%	<b>7.10%</b>	<b>0.99%</b>	<b>37.52%</b>	<b>47.79%</b>	Mn
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	77.31%	22.69%	<b>10.08%</b>	<b>1.41%</b>	<b>39.59%</b>	<b>34.69%</b>	K
						<b>14.22%</b>	S
<b>Blank</b>	-	100%	<b>44.45%</b>	<b>6.22%</b>	<b>49.34%</b>	-	-

Τα standard pellets και το blank pellet ακτινοβολήθηκαν με σενάριο λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-X: τάση λειτουργίας 35KV, ένταση ρεύματος 0.28μΑ, και 4 φίλτρα Μολυβδένιου ώστε να ληφθούν τα αντίστοιχα φάσματα να γίνει fitting και ποιοτική ανάλυση ώστε οι επιφάνειες των φωτοκορυφών των βασικών στοιχείων να αντιστοιχιστούν με τις συγκεντρώσεις τους στα pellets και να προκύψουν οι συντελεστές βαθμονόμησης. Τα fittings και οι αντίστοιχες αναφορές για τα standard pellets και το blank pellet βρίσκονται στα Παραρτήματα Α (Εικόνες Α.20-Α.25) και Β (Πίνακες Β.6.1- Β.6.6).

#### 5.4.2 Ποσοτική ανάλυση Reference Materials

Για να ελεγχθεί η διαδικασία που ακολουθείται και να διερευνηθούν οι καλύτεροι συνδυασμοί συνθηκών λειτουργίας, επιλογή standard pellets και, για την ποσοτική ανάλυση pellets και την εκτίμηση των συγκεντρώσεων μετάλλων σε αυτά, πριν την ανάλυση άγνωστης σύστασης pellets, αναλύθηκαν pellets που έχουν παρασκευασθεί από Reference Materials γνωστής σύστασης.

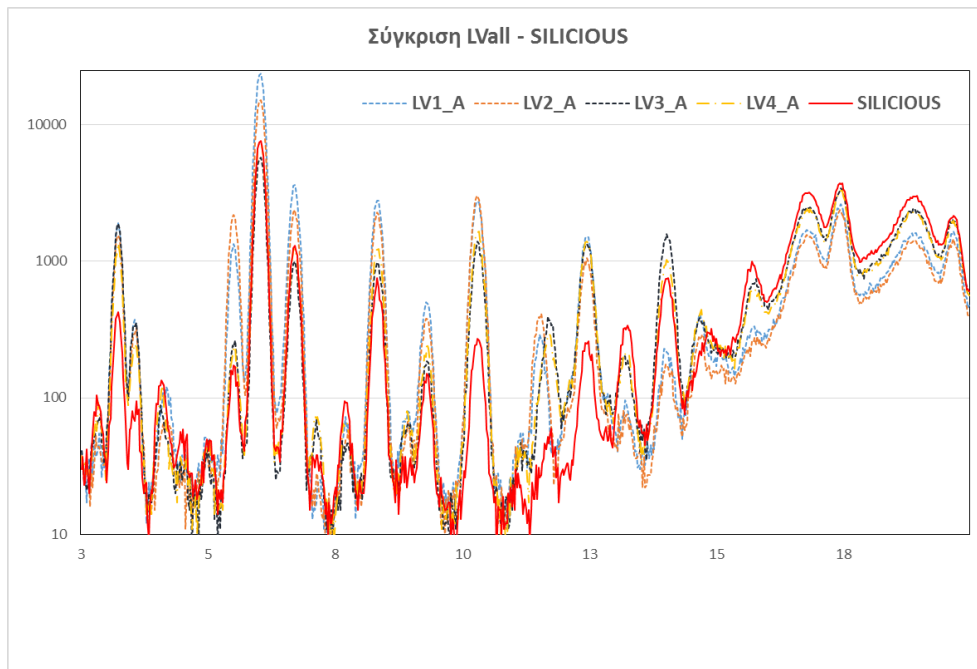
Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, Reference Materials που για λόγους ευκολίας αναφέρονται με τις ονομασίες SILICIOUS και CNMS2710 αντίστοιχα.

Το SILICIOUS είναι υλικό γνωστής σύστασης που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, μετά από συμμετοχή σε Proficiency Test της IAEA και η σύστασή του φαίνεται στον Πίνακα Δ.2 στο Παράρτημα Δ. Η συγκέντρωση σε Πυρίτιο (27% Si) το κάνει κατάλληλο για να ελεγχθεί με την ανάλυσή του τα αποτελέσματα δειγμάτων ιλύος από παράκτια περιοχή. Από αυτό το Reference Material παρασκευάστηκαν δύο pellets. Το CNMS2710 είναι πιστοποιημένο υλικό του NIST, προέρχεται από περιοχή που είχε ρυπανθεί με απόβλητα εξορυκτικής δραστηριότητας και έχει αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις σε μέταλλα και μεταλλοειδή, οπότε και αυτό μπορεί να θεωρηθεί ανάλογο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στο Λαύριο. Το πιστοποιητικό του βρίσκεται στο Παράρτημα Δ (βλ. Πίνακα Δ.1) . Οι μάζες των pellets που παρασκευάστηκαν από τα παραπάνω Reference Materials και κυτταρίνη φαίνονται στον Πίνακα 5.7.

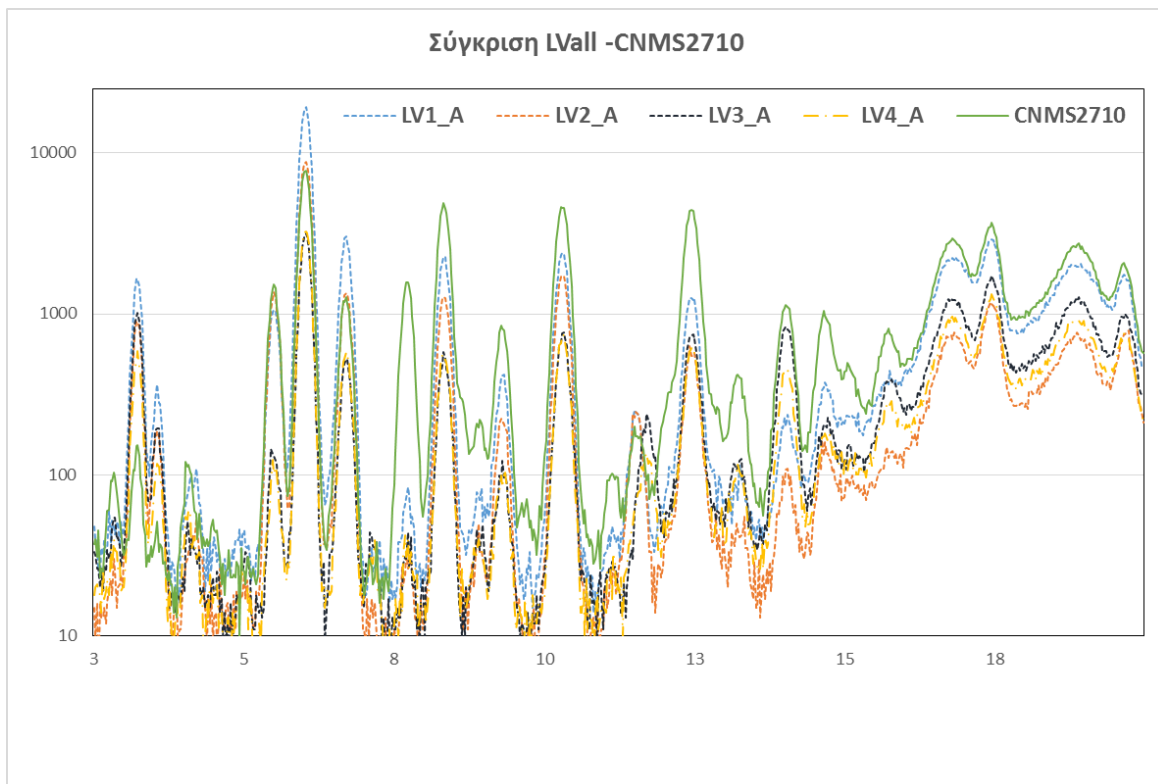
Πίνακας 5.7: Μάζες των pellets από Reference Materials SILICIOUS & CNMS2710

Pellet	C <sub>Ref.mat.</sub>	C <sub>συνδ.</sub>
Silicious	15.0396	1.1747
CNMS2710	11.6956	1.1894

Τα pellets των Reference Materials ακτινοβολήθηκαν ακολουθώντας τα δύο σενάρια με τάση λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-Χ στα 15KV και στα 35KV. Το σενάριο που οδήγησε στην ανίχνευση ταυτόχρονα περισσότερων στοιχείων είναι αυτό των 35KV (με ένταση ρεύματος 0.28mA και 4 Φίλτρα Μολυβδενίου) οπότε η ακτινοβολήση περιορίστηκε σε αυτό για να μην καταπονείται περαιτέρω ο θάλαμος ακτίνων-Χ που ήδη χρησιμοποιείται 25 χρόνια. Για την ποιοτική ανάλυση των pellets SILICIOUS και CNMS2710 λήφθηκαν τα φάσματα Silicious23\_Jun23\_35\_280\_A.xml , Silicious\_June23\_35\_280\_B.xml και CNMS2710\_May23\_35\_280.xml. Στις εικόνες 5.19 και 5.20 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα για το σενάριο των 35KV των pellets από τα Reference Materials (SILICIOUS & CNMS2710) και από τα άγνωστης σύστασης δείγματα LV1, LV2, LV3, LV4 ώστε να φανεί αν και κατά πόσον μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι παρόμοια υλικά (δηλαδή έχουν παρόμοιο matrix) και άρα τυχόν συμπεράσματα για βέλτιστες επιλογές στην ανάλυση των Reference Materials μπορεί να ακολουθηθούν και για τα άγνωστης σύστασης LV1, LV2, LV3, LV4.



Εικόνα 5.19: Σύγκριση φασμάτων των pellets από SILICIOUS & LV1,2,3,4



Εικόνα 5.20: Σύγκριση φασμάτων των pellets από CNMS2710 & LV1,2,3,4

Από τις εικόνες 5.19 και 5.20 φαίνεται αρχικά ότι το φάσμα από το SILICIOUS pellet παρουσιάζει παρόμοια μορφή με τα φάσματα από τα pellets LV1,2,3,4, δηλαδή εμφανίζουν τις ίδιες φωτοκορυφές, προφανώς οι περισσότερες επιφάνειες διαφέρουν, αλλά όσον αφορά τις επιφάνειες των φωτοκορυφών του Μολυβδενίου παρουσιάζονται με παρόμοιες επιφάνειες, γεγονός που μπορεί να ερμηνευθεί ότι έχουν παρόμοιο βασικό υλικό (matrix) δηλ. παρόμοια συγκέντρωση Si. Ούτε και το φάσμα του pellet CNMS2710 παρουσιάζει μια τελείως διαφορετική μορφή αλλά εντοπίζονται επιπλέον φωτοκορυφές και μεγαλύτερη επιφάνεια σε αρκετές φωτοκορυφές σε σχέση με τα pellets LV1,2,3,4.

Η προσαρμογή (fitting) των pellets SILICIOUS και CNMS2710 με το λογισμικό bAXIL φαίνεται στις εικόνες A.16-A.19 στο Παράρτημα Α. Οι αναφορές που προέκυψαν από τις αντίστοιχες ποιοτικές αναλύσεις φαίνονται στο Παράρτημα Β (βλ. Πίνακες Β.5.1-Β.5.3). Με βάση αυτά προχώρησε η ποσοτική ανάλυση των pellets SILICIOUS & CNMS2710 με το λογισμικό bAXIL FP με τη χρήση των standard pellets που παρουσιάστηκαν στην §5.4.1.

Σημειώνεται ότι για όλα τα στοιχεία επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η χαρακτηριστική ενέργεια  $K_{\alpha}$ , με εξαίρεση τα στοιχεία Fe και As όπου επιλέγεται η  $K_{\beta}$  επειδή στις  $K_{\alpha}$  τους συμπίπτουν χαρακτηριστικές ενέργειες και άλλων στοιχείων ενώ για τον Pb επιλέγεται η  $L_{\alpha}$  καθώς οι χαρακτηριστικές του K ενέργειες είναι πολύ υψηλότερες της τάσης που λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-X OXFORD που χρησιμοποιείται στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στον Πίνακα 5.8 καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των βασικών στοιχείων που εισήχθησαν στο b-AXIL FP για την ποσοτική ανάλυση των pellets SILICIOUS και CNMS2710.

Πίνακας 5.8 Γνωστές συγκεντρώσεις των pellets SILICIOUS και CNMS2710

Pellet	C <sub>Si,pellet</sub>	C <sub>C,pellet</sub>	C <sub>H,pellet</sub>	C <sub>O,pellet</sub>
<b>Silicious</b>	27.5%	11.47%	2.49%	43.85%
<b>CNMS2710</b>	29%	7.1%	2.57%	44.55%

Με αυτά τα δεδομένα έτρεξε το λογισμικό bAXIL FP εισάγοντας τις ποιοτικές αναλύσεις αρχικά για όλα τα πρότυπα pellets και στη συνέχεια επιλέγοντας συνδυασμούς πρότυπων pellets. Έτσι, έπειτα από αρκετές δοκιμές, παρατηρήθηκε ότι το λογισμικό bAXIL FP καταλήγει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα pellets των Reference Materials χρησιμοποιώντας τα φάσματα από τα pellets των εξής πρότυπων υλικών : CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> και K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, δηλαδή τα standards που είναι χρωματισμένα πράσινα στον πίνακα 5.6. Κριτήριο για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων είναι ο συντελεστής U-score που υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση σύμφωνα με την αναφορά :

$$U = \frac{|x - X_{\alpha}|}{\sqrt{(\sigma_{\alpha})^2 + (\sigma_{\chi})^2}} \quad (5.6)$$

όπου,

$x$  : η τιμή της συγκέντρωσης  $C$  που υπολογίστηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

$X_{\alpha}$  : η τιμή της συγκέντρωσης που δίνεται από το πιστοποιητικό των Reference materials

$\sigma_{\chi}$  : η τυπική απόκλιση που υπολογίστηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

$\sigma_{\alpha}$  : η τυπική απόκλιση που δίνεται από το πιστοποιητικό των Reference materials

Για τις τιμές του U-score ισχύει:

- $U \leq 1.64 \rightarrow$  το αποτέλεσμα δεν διαφέρει από το πιστοποιητικό
- $1.64 < U < 1.95 \rightarrow$  το αποτέλεσμα ενδεχομένως δεν διαφέρει από το πιστοποιητικό
- $1.95 < U < 2.58 \rightarrow$  δεν είναι σαφές αν το αποτέλεσμα διαφέρει από το πιστοποιητικό
- $2.58 < U < 3.29 \rightarrow$  το αποτέλεσμα ενδεχομένως διαφέρει από το πιστοποιητικό
- $U > 3.29 \rightarrow$  το αποτέλεσμα διαφέρει από το πιστοποιητικό

Στους Πίνακες 5.9, 5.10 και 5.11 καταγράφονται οι τιμές συγκέντρωσης που έδωσαν οι αναλύσεις στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ, οι τιμές συγκέντρωσης που δίνουν τα αντίστοιχα πιστοποιητικά και οι αντίστοιχες τιμές του U-score.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι οι συγκεντρώσεις στους πίνακες αυτούς (5.9, 5.10 και 5.11) αφορούν στα αρχικά πρότυπα, δηλαδή έχει ληφθεί υπόψη ότι τα pellets περιέχουν και κυτταρίνη και έχει γίνει η αντίστοιχη αναγωγή.



Πίνακας 5.9: Ποσοτική ανάλυση SILICIOUS με βάση το φάσμα SILICIOUS\_A

<b>SILICIOUS</b>	<b>bAXIL FP</b>	<b>Πιστοποιητικό</b>	<b>U-score</b>
<b>Στοιχείο</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	
<b>K</b>	4.96	1.83	0.40
<b>Ca</b>	5.32	3.85	0.53
<b>Ti</b>	0.392	0.342	0.007
<b>Mn</b>	0.135	0.103	0.004
<b>Fe</b>	4.75	3.42	0.36
<b>Ni</b>	0.00597	0.00522	0.0001
<b>Cu</b>	0.0163	0.0126	0.001
<b>Zn</b>	0.1060	0.0877	0.005
<b>Rb</b>	0.01075	0.00924	0.0004
<b>Sr</b>	0.0218	0.0175	0.001
<b>Pb</b>	0.0322	0.0242	0.001
<b>Cr</b>	0.0309	0.0255	0.0003
<b>Br</b>	0.00146	0.00127	0.00002
<b>As</b>	0.00090	0.00383	0.00005

Πίνακας 5.10: Ποσοτική ανάλυση SILICIOUS με βάση το φάσμα SILICIOUS\_B

<b>SILICIOUS</b>	<b>bAXIL FP</b>	<b>Πιστοποιητικό</b>	<b>U-score</b>
<b>Στοιχείο</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	
<b>K</b>	4.83	1.83	0.40
<b>Ca</b>	5.34	3.85	0.54
<b>Ti</b>	0.430	0.342	0.012
<b>Mn</b>	0.152	0.103	0.006
<b>Fe</b>	4.81	3.42	0.38
<b>Ni</b>	0.00581	0.00522	0.00007
<b>Cu</b>	0.0161	0.0126	0.001
<b>Zn</b>	0.1097	0.0877	0.006
<b>Rb</b>	0.00961	0.00924	0.0001
<b>Sr</b>	0.0226	0.0175	0.001
<b>Pb</b>	0.0331	0.0242	0.001
<b>Cr</b>	0.0424	0.0255	0.00095
<b>Br</b>	0.00116	0.00127	0.00001
<b>As</b>	0.00355	0.00383	0.000005

Στους Πίνακες 5.9 και 5.10 φαίνεται ότι τα U-scores που υπολογίζονται για τα στοιχεία που το bAXIL FP δίνει συγκεντρώσεις καλύπτουν τα κριτήρια αποδοχής. Ωστόσο, επειδή παρατηρείται στο K σημαντική διαφορά των πειραματικών αποτελεσμάτων με αυτά του πιστοποιητικού δεν θα συμπεριληφθεί στα αποτελέσματα των άγνωστων δειγμάτων LV1, LV2, LV3, LV4.

Πίνακας 5.11: Ποσοτική ανάλυση CNMS2710 με βάση το φάσμα CNMS2710A

<b>CNMS2710</b>	<b>bAXIL FP</b>	<b>Πιστοποιητικό</b>
<b>Στοιχείο</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>K</b>	5.93	2.11
<b>Ca</b>	1.56	1.25
<b>Ti</b>	0.255	0.283
<b>Mn</b>	1.16	1.01
<b>Fe</b>	3.81	3.38
<b>Cu</b>	0.272	0.295
<b>Zn</b>	0.5927	0.6952
<b>Rb</b>	0.010	0.012
<b>Sr</b>	0.027	0.033
<b>Pb</b>	0.3062	0.5532
<b>As</b>	0.0477	0.0626

Για το CNMS2710 δεν έγινε ενασχόληση με U-score γιατί δεν θεωρήθηκε παρόμοιο με τα άγνωστα δείγματα LV1, LV2, LV3, LV4.

#### **5.4.3 Ποσοτική ανάλυση των pellets ιλύος από παράκτια περιοχή του Λαυρίου**

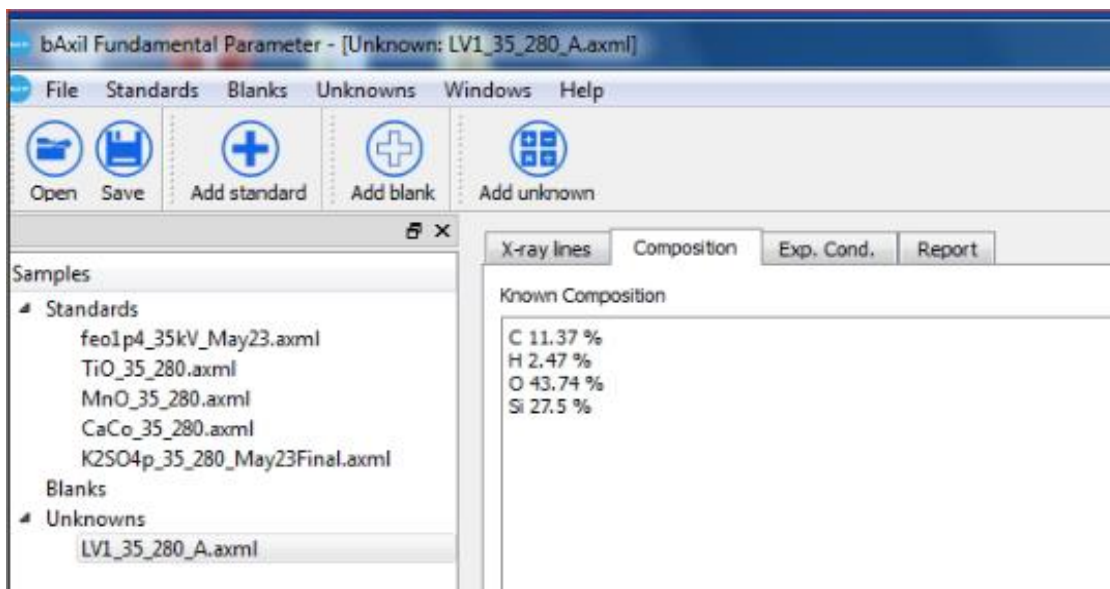
Η ποσοτική ανάλυση των pellets ιλύος LV1, LV2, LV3, LV4, LV1\_II, LV2\_II, LV3\_II, LV4\_II πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό bAXIL FP και βασίστηκε στις αντίστοιχες ποιοτικές αναλύσεις των φασμάτων, ακολουθώντας στις οδηγίες της §4.4 για την ποσοτική ανάλυση και τις επιλογές που οδήγησαν σε αποδεκτά αποτελέσματα για τα Reference materials στην προηγούμενη παράγραφο.

Έτσι για την ποσοτική ανάλυση κάθε φάσματος, εκτός από την ποιοτική ανάλυση (fitting) του εκάστοτε φάσματος ‘άγνωστου’ pellet εισάγονται στο bAXIL FP οι ποιοτικές αναλύσεις των πρότυπων pellets που θα χρησιμοποιηθούν και η σύστασή τους. Σύμφωνα με την προηγούμενη παράγραφο, ικανοποιητικά αποτελέσματα δίνουν οι υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τα εξής πρότυπα pellets: CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> και K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> η σύσταση των οποίων δηλώνεται στο bAXIL FP σύμφωνα με τον Πίνακα 5.6.

Επίσης για το εκάστοτε «άγνωστο» pellet συμπληρώνονται οι συγκεντρώσεις στοιχείων που είναι δεδομένη η ύπαρξή τους όχι μόνο από τη σύσταση της κυτταρίνης αλλά εικάζοντας τον τύπο του υλικού (matrix). Έτσι θεωρώντας, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ότι τα δείγματα ιλύος από παράκτια περιοχή του Λαυρίου παρουσιάζουν παρόμοια μορφή φάσματος με το δείγμα SILICIOUS, οι συγκεντρώσεις που δηλώνονται για τα pellets LV1, LV2, LV3, LV4, LV1\_II, LV2\_II, LV3\_II, LV4\_II σε συμφωνία με τον Πίνακα 5.8, φαίνονται στον Πίνακα 5.12 ενώ στην εικόνα 5.21 φαίνεται στιγμιότυπο από το λογισμικό bAXIL FP με συμπληρωμένα τα προαναφερθέντα δεδομένα.

Πίνακας 5.14: Συστάσεις αγνώστων και προτύπων δειγμάτων

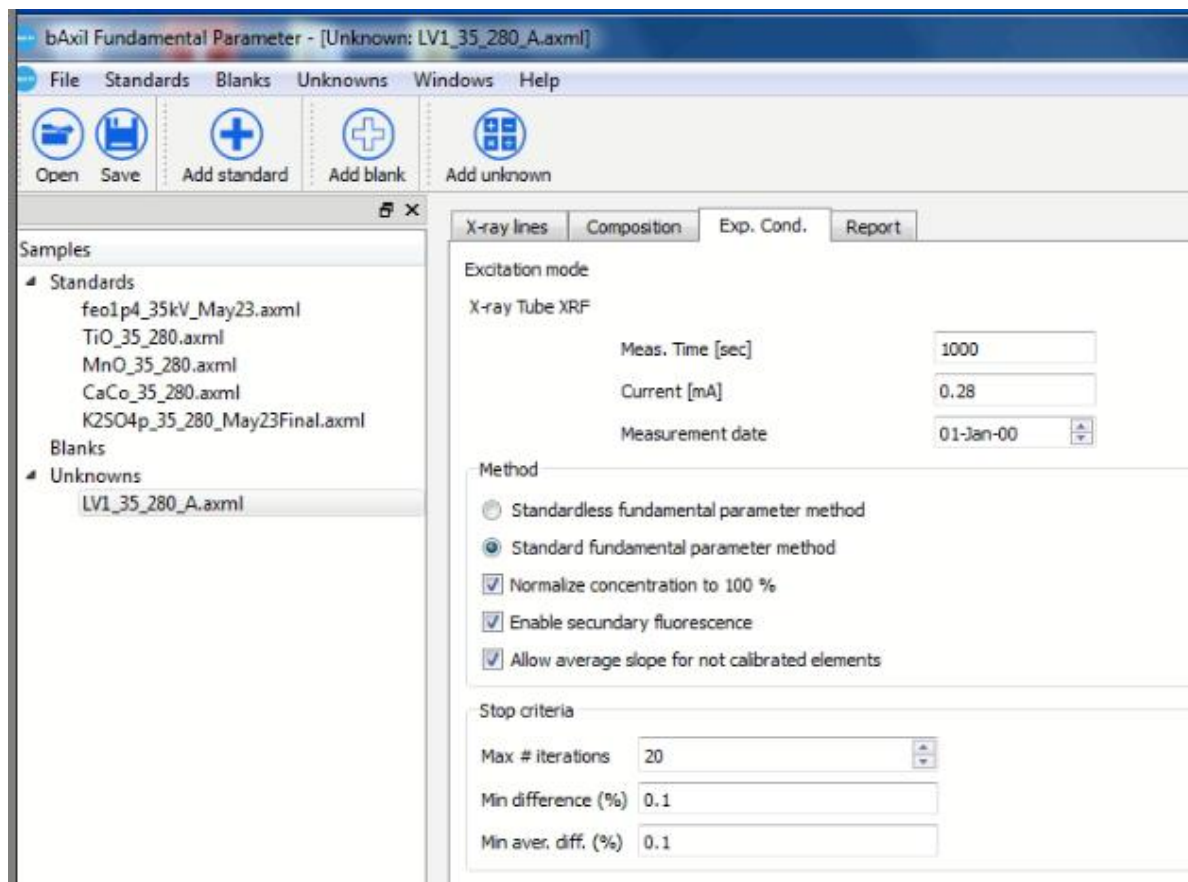
<b>Όνομασία Δείγματος</b>	<b>Si (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>H (%)</b>
<b>LV1</b>	27.5	11.37	43.74	2.47
<b>LV2</b>	27.5	11.32	43.68	2.46
<b>LV3</b>	27.5	11.33	43.69	2.47
<b>LV4</b>	27.5	11.47	43.85	2.49
<b>LV1_II</b>	27.5	11.37	43.74	2.47
<b>LV2_II</b>	27.5	11.32	43.68	2.46
<b>LV3_II</b>	27.5	11.33	43.69	2.47
<b>LV4_II</b>	27.5	11.47	43.85	2.49



Εικόνα 5.21: Ενδεικτικό στιγμιότυπο για το «compositions» του δείγματος LV1\_A

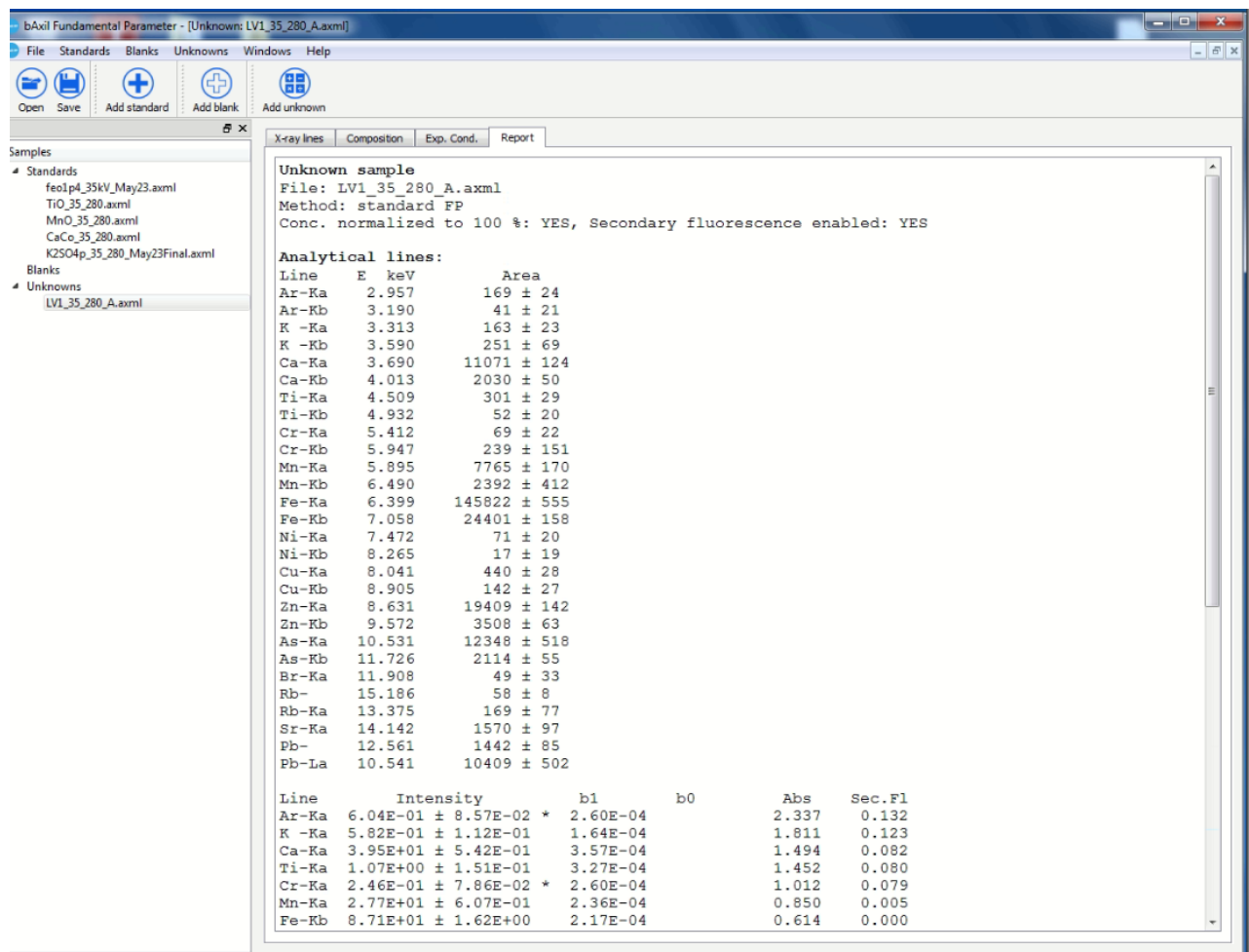
Στη συνέχεια που πρέπει να καθοριστούν οι παράμετροι υπολογισμού («*Experimental Conditions*») στο παράθυρο, που φαίνεται στην εικόνα 5.22. Έτσι, ακολουθώντας τις ρυθμίσεις που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα Reference materials (SILICIOUS & CNMS2710) στην προηγούμενη παράγραφο, επιλέγεται:

- η μέθοδος «*Standard fundamental parameter method*»,
- να λαμβάνεται υπόψη η δευτερογενής ακτινοβολίας «*Secondary fluorescence*» φαινόμενο σύνηθες σε περιβαλλοντικά δείγματα λόγω του μεγάλου πλήθους στοιχείων, καθώς και
- να γίνεται «κανονικοποίηση» της συγκέντρωσης στο 100% «*Normalize concentration to 100%*» μιας και με τη βοήθεια των αναλύσεων των Reference materials θεωρείται γνωστό το «είδος» του υλικού (matrix).



Εικόνα 5.22: Ενδεικτική εικόνα για το «Experimental Conditions» του δείγματος LV1\_A

Με τη συμπλήρωση και αυτών των τελευταίων επιλογών, το λογισμικό bAXIL FP εκτιμά τους συντελεστές απόδοσης της μεθόδου για τα στοιχεία που περιέχονται στα πρότυπα pellets και με αυτούς τους συντελεστές υπολογίζει στη συνέχεια τις συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων που εμφανίζουν φωτοκορυφές στα «άγνωστα» pellets. Τα αποτελέσματα αλλά και όλες οι παράμετροι που δόθηκαν ή εκτιμήθηκαν από το b-AXIL FP εμφανίζονται στην αναφορά «Report» που είναι το τελευταίο «παράθυρο» του bAXIL FP, βλ. εικόνα 5.23.



Εικόνα 5.23 Ενδεικτική εικόνα από το «Report» του δείγματος LV1\_A

Οι αναφορές «Reports» προκύπτουν αυτόματα από το πρόγραμμα, συμπληρώνοντας όλες τις προηγούμενες συνιστώσες που έχουν αναφερθεί παραπάνω. Όλα τα «Reports» που προέκυψαν από τις ποσοτικές αναλύσεις των pellets LV1, LV2, LV3, LV4 σε 4 διαφορετικές θέσεις (περιστροφή pellet) και LV1\_II, LV2\_II, LV3\_II, LV4\_II βρίσκονται στο Παράρτημα Γ.

Επισημαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις που δίνουν τα «Reports» αναφέρονται στα pellets που περιέχουν και ποσοστό κυτταρίνης και συνεπώς πρέπει να γίνει αναγωγή στην μάζα του αρχικού δείγματος. Επίσης για κάθε ένα δείγμα από τα LV1, LV2, LV3, LV4 έχουν ληφθεί 5 σειρές αποτελεσμάτων πχ. LV1A, LV1B, LV1C, LV1D και LV1\_IIA από την ποσοτική ανάλυση κάθε φάσματος, οπότε υπολογίζεται η μέση τιμή της εκάστοτε συγκέντρωσης, όπως φαίνεται στους Πίνακες 5.15-5.18.

Πίνακας 5.15: Συγκεντρώσεις δείγματος ύλος LV1

<b>LV1</b>	<b>LV1_A</b>	<b>LV1_B</b>	<b>LV1_C</b>	<b>LV1_D</b>	<b>LV1_II_A</b>	<b>Μέση τιμή LV1</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	8.9059	8.6895	9.2522	8.9276	9.6653	9.0881
<b>Ti</b>	0.0728	0.0612	0.0709	0.0707	0.0742	0.0700
<b>Cr</b>	0.0092	0.0076	0.0052	0.0061	0.0043	0.0065
<b>Mn</b>	0.5378	0.5378	0.4978	0.5346	0.5087	0.5233
<b>Fe</b>	5.6812	5.7461	5.2916	5.6920	4.7623	5.4346
<b>Ni</b>	0.0000	0.0004	0.0007	0.0007	0.0009	0.0005
<b>Cu</b>	0.0045	0.0045	0.0045	0.0048	0.0035	0.0044
<b>Zn</b>	0.1926	0.1937	0.1721	0.1840	0.1494	0.1783
<b>As</b>	0.0472	0.0469	0.0431	0.0480	0.0408	0.0452
<b>Br</b>	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002
<b>Rb</b>	0.0001	0.0000	0.0002	0.0001	0.0003	0.0001
<b>Sr</b>	0.0023	0.0022	0.0024	0.0022	0.0026	0.0023
<b>Pb</b>	0.0590	0.0668	0.0672	0.0675	0.0562	0.0633



Πίνακας 5.16: Συγκεντρώσεις δείγματος ιλύος LV2

<b>LV2</b>	<b>LV2_A</b>	<b>LV2_B</b>	<b>LV2_C</b>	<b>LV2_D</b>	<b>LV2_Π_A</b>	<b>Μέση τιμή LV2</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	9.2181	9.2505	9.3262	9.3370	8.8816	9.2027
<b>Ti</b>	0.0388	0.0433	0.0370	0.0602	0.0424	0.0443
<b>Cr</b>	0.0094	0.0068	0.0109	0.0100	0.0035	0.0081
<b>Mn</b>	1.1455	1.1239	1.1563	1.1455	1.0600	1.1262
<b>Fe</b>	4.6145	4.5928	4.7117	4.6036	5.1863	4.7418
<b>Ni</b>	0.0009	0.0013	0.0013	0.0014	0.0004	0.0010
<b>Cu</b>	0.0045	0.0041	0.0050	0.0045	0.0044	0.0045
<b>Zn</b>	0.1837	0.1837	0.1891	0.1891	0.1880	0.1867
<b>As</b>	0.0875	0.0906	0.0956	0.0882	0.1253	0.0975
<b>Br</b>	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003
<b>Rb</b>	0.0001	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0004
<b>Sr</b>	0.0019	0.0022	0.0022	0.0022	0.0020	0.0021
<b>Pb</b>	0.0450	0.0527	0.0492	0.0485	0.0465	0.0484

Πίνακας 5.17: Συγκεντρώσεις δείγματος ιλύος LV3

<b>LV3</b>	<b>LV3_A</b>	<b>LV3_B</b>	<b>LV3_C</b>	<b>LV3_D</b>	<b>LV3_Π_A</b>	<b>Μέση τιμή LV3</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	11.9981	11.9981	11.6739	11.7819	12.6481	12.0200
<b>Ti</b>	0.1211	0.1297	0.1211	0.1394	0.0962	0.1215
<b>Cr</b>	0.0143	0.0165	0.0159	0.0168	0.0135	0.0154
<b>Mn</b>	0.1319	0.1384	0.1243	0.1243	0.1017	0.1241
<b>Fe</b>	2.0321	2.0321	1.9889	1.9997	1.5567	1.9219
<b>Ni</b>	0.0069	0.0062	0.0076	0.0073	0.0063	0.0068
<b>Cu</b>	0.0039	0.0041	0.0043	0.0041	0.0042	0.0041
<b>Zn</b>	0.0763	0.0750	0.0743	0.0748	0.0648	0.0730
<b>As</b>	0.0079	0.0053	0.0060	0.0057	0.0047	0.0059
<b>Br</b>	0.0088	0.0088	0.0092	0.0084	0.0067	0.0084
<b>Rb</b>	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0012
<b>Sr</b>	0.0242	0.0241	0.0241	0.0235	0.0240	0.0240
<b>Pb</b>	0.0596	0.0583	0.0574	0.0599	0.0414	0.0553

Πίνακας 5.18: Συγκεντρώσεις δείγματος υλός LV4

LV4	LV4_A	LV4_B	LV4_C	LV4_D	LV4_Π_A	Μέση τιμή LV4
Στοιχεία	%	%	%	%	%	%
Ca	9.8387	9.6434	9.7844	9.5675	9.4380	9.6544
Ti	0.2094	0.2224	0.1953	0.2072	0.2100	0.2088
Cr	0.0231	0.0263	0.0174	0.0217	0.0270	0.0231
Mn	0.1410	0.1421	0.1464	0.1432	0.1634	0.1472
Fe	3.0373	3.1024	3.0047	3.0156	3.0414	3.0403
Ni	0.0108	0.0114	0.0104	0.0089	0.0106	0.0104
Cu	0.0076	0.0085	0.0084	0.0081	0.0088	0.0083
Zn	0.1193	0.1182	0.1215	0.1193	0.1212	0.1199
As	0.0175	0.0192	0.0207	0.0187	0.0206	0.0193
Br	0.0077	0.0076	0.0076	0.0071	0.0073	0.0075
Rb	0.0022	0.0024	0.0022	0.0023	0.0021	0.0022
Sr	0.0189	0.0178	0.0182	0.0178	0.0181	0.0182
Pb	0.0803	0.0793	0.0865	0.0792	0.0786	0.0808

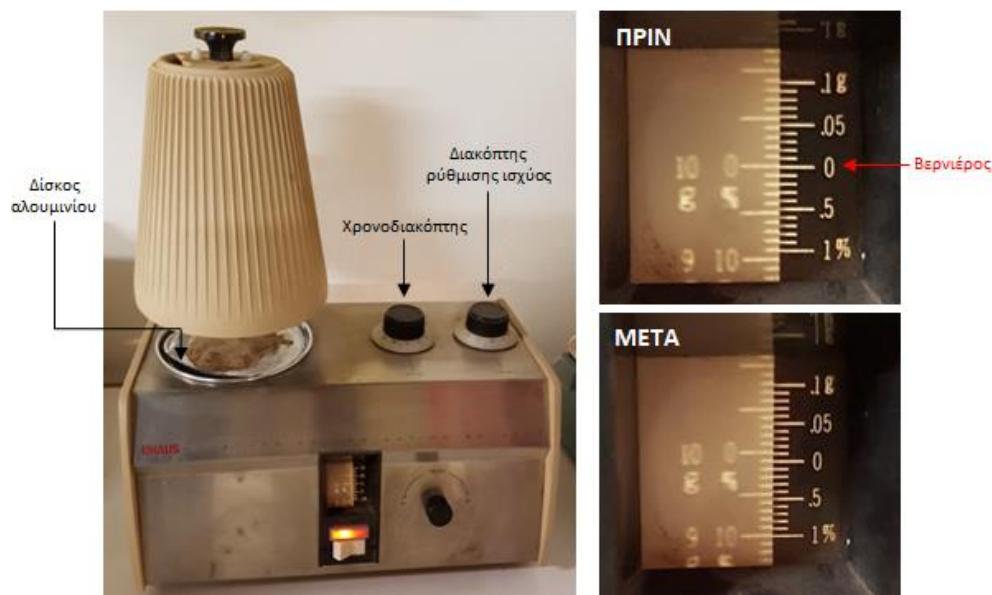
#### 5.4.4. Υπολογισμός συγκεντρώσεων παράκτιων δειγμάτων επί ξηρού

Η περιεκτικότητα ενός υλικού σε υγρασία επηρεάζει το βάρος, την πυκνότητα, το ιξώδες, το δείκτη διάθλασης και την ηλεκτρική αγωγιμότητά του, [32]. Οι μέθοδοι για τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε υγρασία τείνουν να εκμεταλλεύονται μία ή περισσότερες από αυτές τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες.

Για τη εκτίμηση της υγρασίας των θαλασσιών ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή «Ohaus Moisture Determination Balance» του ΕΠΤ-ΕΜΠ (Εικόνα 5.24) που διαθέτει οπτική διάταξη ανάγνωσης και μετρά εντός μερικών λεπτών τόσο σε γραμμάρια όσο και σε ποσοστό την απώλεια υγρασίας με βάση την παραπάνω σχέση. Η κλίμακα γραμμαρίων αυξάνεται από 0 έως 10 προς μια κατεύθυνση και παράλληλα η ποσοστιαία κλίμακα μειώνεται από 100 έως 0 στην ίδια κατεύθυνση. Αυτό το ανθεκτικό εργαλείο ζύγισης υψηλής ταχύτητας ανταποκρίνεται στα πρότυπα ποιότητας και ακρίβειας που έχουν καθοριστεί στην Ohaus Corporation, η οποία παράγει ζυγούς ακριβείας από το 1907. Τα βήματα για την εκτίμηση της υγρασίας με τη συσκευή Ohaus του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως ακολουθήθηκαν στην παρούσα ΔΕ, είναι τα εξής:

1. Ενεργοποίηση της συσκευής.

2. Τοποθέτηση του άδειου δίσκου από αλουμίνιο πάνω στον ζυγό και διόρθωση της ένδειξης ώστε η τιμή 0 του βερνιέρου να συμπίπτει με την τιμή 0 g.
3. Σταδιακή προσθήκη της στερεάς ουσίας επί του δίσκου αλουμινίου μέχρις ότου η τιμή 0 του βερνιέρου να συμπέσει με την τιμή 10 g της σταθερής κλίμακας γραμμαρίων. Επειδή συχνά είναι δύσκολη η ακριβής σύμπτωση γίνεται προσπάθεια να προσεγγισθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η τιμή των 10 g και στη συνέχεια εφαρμόζεται μια μικρή διόρθωση. Είναι σημαντικό η στερεά ουσία να κατανέμεται σε ένα λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα στην επιφάνεια του δίσκου. Σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να καεί όπου το στρώμα υλικού είναι πολύ λεπτό ή μπορεί να διατηρήσει υγρασία όπου είναι πολύ παχύ, δηλαδή όπου υπάρχει συσσώρευση υλικού [32]. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα να επηρεαστεί η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα της μέτρησης υγρασίας.
4. Τοποθέτηση της λάμπας πάνω από το δίσκο που φέρει τη στερεά ουσία.
5. Ρύθμιση της ισχύος της θερμαντικής λάμπας μέσω περιστροφικού διακόπτη. Για τα θαλάσσια ιζήματα επιλέχθηκε η τιμή των 4,2 W.
6. Ρύθμιση του χρονοδιακόπτη. Θεωρήθηκε ότι η επιλογή των 4 min αρκούσε για την ορθή εκτίμηση της περιεκτικότητας της στερεάς ουσίας σε υγρασία. Μετά το πέρας το προκαθορισμένου χρόνου η διαδικασία μέτρησης τερματίζεται αυτόματα και η θερμαντική λάμπα απενεργοποιείται. Παράλληλα προκειμένου να ειδοποιηθεί ο χρήστης υπάρχει ηχητική προειδοποίηση.
7. Ανάγνωση της μετρηθείσας υγρασίας. Συγκεκριμένα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας η τιμή 0 του βερνιέρου δείχνει το ποσοστό της υγρασίας στη στερεά ουσία καθώς και τη μάζα της στερεάς ουσίας έχοντας αφαιρέσει την ποσότητα της υγρασίας από τα 10 g.
8. Επίσης προκειμένου το τμήμα της στερεάς ουσίας που μετράται να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου θα πρέπει προηγουμένως το υλικό να αναμειχθεί ομοιογενώς. Είναι σύνηθες να υπάρχει διακύμανση του περιεχόμενου υγρασίας σ' ένα υλικό. Για παράδειγμα, η επιφάνεια και τα άκρα ενδέχεται να περιέχουν λιγότερη υγρασία από τα εσωτερικά τμήματα [32].



Εικόνα 5.24: Η συσκευή «Ohaus Moisture Determination Balance» του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η υγρασία που εκτιμήθηκε με την παραπάνω διαδικασία για τα δείγματα ιλύος που αναλύθηκαν στην παρούσα ΔΕ φαίνεται στον Πίνακα 5.19 :

Πίνακας 5.19: Ποσοστό υγρασίας δειγμάτων ιλύος της παρούσας ΔΕ

<b>Όνομασία δείγματος</b>	<b>Υγρασία</b>
<b>LV1</b>	4%
<b>LV2</b>	2%
<b>LV3</b>	1.5%
<b>LV4</b>	2%

Οπότε οι μάζες των pellets διορθώνονται ώστε να απηχούν τη «καθαρή» μάζα (χωρίς υγρασία) όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.20:

Πίνακας 5.20: Καθαρή (χωρίς υγρασία ) μάζα pellets παρούσας ΔΕ

<b>Pellet</b>	<b>Καθαρή μάζα (g)</b>
<b>LV1</b>	14.2544
<b>LV1_II</b>	14.2372
<b>LV2</b>	14.2632
<b>LV2_II</b>	14.2631
<b>LV3</b>	14.1984
<b>LV3_II</b>	14.2070
<b>LV4</b>	13.5817
<b>LV4_II</b>	14.2371

Συνεπώς γίνεται η κατάλληλη αναγωγή ώστε από τους Πίνακες 5.15-5.18 να προκύψει η συγκέντρωση του εκάστοτε στοιχείου «επί ξηρού» στο κάθε pellet όπως καταγράφονται στους Πίνακες 5.21-5.24:

Πίνακας 5.21: Συγκεντρώσεις επί ξηρού δείγματος ιλύος LV1

<b>LV1</b>	<b>LV1_A</b>	<b>LV1_B</b>	<b>LV1_C</b>	<b>LV1_D</b>	<b>LV1_Π_A</b>	<b>Μέση τιμή LV1</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	8.3986	8.1938	8.7244	8.4183	9.1122	8.5695
<b>Ti</b>	0.0687	0.0578	0.0668	0.0666	0.0700	0.0660
<b>Cr</b>	0.0087	0.0072	0.0049	0.0058	0.0041	0.0061
<b>Mn</b>	0.5072	0.5071	0.4694	0.5041	0.4796	0.4935
<b>Fe</b>	5.3575	5.4183	4.9898	5.3673	4.4898	5.1245
<b>Ni</b>	0.0000	0.0004	0.0006	0.0007	0.0009	0.0005
<b>Cu</b>	0.0042	0.0043	0.0042	0.0045	0.0033	0.0041
<b>Zn</b>	0.1816	0.1827	0.1622	0.1735	0.1408	0.1682
<b>As</b>	0.0445	0.0442	0.0406	0.0453	0.0385	0.0426
<b>Br</b>	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002
<b>Rb</b>	0.0001	0.0000	0.0002	0.0001	0.0003	0.0001
<b>Sr</b>	0.0022	0.0020	0.0022	0.0020	0.0024	0.0022
<b>Pb</b>	0.0556	0.0630	0.0634	0.0637	0.0530	0.0597

Πίνακας 5.22: Συγκεντρώσεις επί ξηρού δείγματος ιλύος LV2

<b>LV2</b>	<b>LV2_A</b>	<b>LV2_B</b>	<b>LV2_C</b>	<b>LV2_D</b>	<b>LV2_II_A</b>	<b>Μέση τιμή LV2</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	8.6597	8.6901	8.7612	8.7713	8.3449	8.6454
<b>Ti</b>	0.0364	0.0407	0.0347	0.0565	0.0398	0.0416
<b>Cr</b>	0.0088	0.0064	0.0103	0.0094	0.0033	0.0076
<b>Mn</b>	1.0761	1.0558	1.0863	1.0761	0.9959	1.0580
<b>Fe</b>	4.3349	4.3146	4.4263	4.3248	4.8730	4.4547
<b>Ni</b>	0.0008	0.0012	0.0012	0.0013	0.0003	0.0010
<b>Cu</b>	0.0042	0.0039	0.0047	0.0042	0.0041	0.0042
<b>Zn</b>	0.1726	0.1726	0.1777	0.1777	0.1766	0.1754
<b>As</b>	0.0822	0.0851	0.0898	0.0828	0.1178	0.0916
<b>Br</b>	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003
<b>Rb</b>	0.0001	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
<b>Sr</b>	0.0018	0.0021	0.0020	0.0020	0.0019	0.0020
<b>Pb</b>	0.0422	0.0495	0.0462	0.0456	0.0437	0.0454

Πίνακας 5.23: Συγκεντρώσεις επί ξηρού δείγματος ιλύος LV3

<b>LV3</b>	<b>LV3_A</b>	<b>LV3_B</b>	<b>LV3_C</b>	<b>LV3_D</b>	<b>LV3_II_A</b>	<b>Μέση τιμή LV3</b>
<b>Στοιχεία</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Ca</b>	11.5629	11.5629	11.2504	11.3545	12.1879	11.5837
<b>Ti</b>	0.1167	0.1250	0.1167	0.1344	0.0927	0.1171
<b>Cr</b>	0.0138	0.0159	0.0153	0.0161	0.0130	0.0148
<b>Mn</b>	0.1271	0.1333	0.1198	0.1198	0.0980	0.1196
<b>Fe</b>	1.9584	1.9584	1.9167	1.9271	1.5000	1.8521
<b>Ni</b>	0.0067	0.0059	0.0073	0.0070	0.0061	0.0066
<b>Cu</b>	0.0038	0.0039	0.0042	0.0039	0.0041	0.0040
<b>Zn</b>	0.0735	0.0723	0.0716	0.0721	0.0624	0.0704
<b>As</b>	0.0076	0.0051	0.0058	0.0055	0.0046	0.0057
<b>Br</b>	0.0085	0.0085	0.0089	0.0081	0.0065	0.0081
<b>Rb</b>	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
<b>Sr</b>	0.0233	0.0232	0.0232	0.0226	0.0231	0.0231
<b>Pb</b>	0.0574	0.0561	0.0553	0.0577	0.0399	0.0533



Πίνακας 5.24: Συγκεντρώσεις επί ξηρού δείγματος ιλύος LV4

LV4	LV4_A	LV4_B	LV4_C	LV4_D	LV4_Π_A	Μέση τιμή LV4
Στοιχεία	%	%	%	%	%	%
Ca	9.2550	9.0714	9.2040	8.9999	8.8979	9.0856
Ti	0.1969	0.2092	0.1837	0.1949	0.1980	0.1965
Cr	0.0217	0.0247	0.0163	0.0204	0.0254	0.0217
Mn	0.1327	0.1337	0.1378	0.1347	0.1541	0.1386
Fe	2.8571	2.9183	2.8265	2.8367	2.8673	2.8612
Ni	0.0101	0.0107	0.0098	0.0084	0.0100	0.0098
Cu	0.0072	0.0080	0.0079	0.0076	0.0083	0.0078
Zn	0.1122	0.1112	0.1143	0.1122	0.1143	0.1129
As	0.0164	0.0181	0.0195	0.0176	0.0194	0.0182
Br	0.0072	0.0072	0.0071	0.0067	0.0069	0.0070
Rb	0.0021	0.0022	0.0020	0.0022	0.0020	0.0021
Sr	0.0178	0.0167	0.0171	0.0167	0.0170	0.0171
Pb	0.0755	0.0746	0.0813	0.0745	0.0741	0.0760

### 5.5. Εκτίμηση αβεβαιότητας αποτελεσμάτων για τα δείγματα ιλύος

Κατά την παρασκευή και ανάλυση των δειγμάτων εισάγονται οι ακόλουθες πηγές αβεβαιότητας που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των pellets:

**1. Αβεβαιότητα επαναληψιμότητας.** Από κάθε δείγμα ιλύος που συλλέχθηκε για τις ανάγκες της παρούσας ΔΕ παρασκευάστηκαν δύο pellets (δείγμα-αντιδείγμα). Το ένα από αυτά τα pellets ακτινοβολήθηκε τέσσερις φορές ενώ το εκάστοτε «αντιδείγμα» μία. Κατά την ανάλυση του ίδιου δείγματος πέντε συνολικά φορές υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες παρατηρείται διαφοροποίηση της επιφάνειας των φωτοκορυφών και συνεπώς των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων στοιχείων. Η αβεβαιότητα αυτή εκφράζεται μέσω της τυπικής απόκλισης μέσης τιμής των αποτελεσμάτων για τις 5 τιμές συγκέντρωσης. Αιτία αυτής της αβεβαιότητας πιθανώς είναι τυχόν σημεία ανομοιογένειας των αρχικών δειγμάτων που συλλέχθηκαν ή λόγω ατελούς ανάμιξης.

**2. Αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής** όπως υπολογίζεται από την ποιοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL. Η αβεβαιότητα αυτή σχετίζεται με την αβεβαιότητα εκτίμησης της επιφάνειας της εκάστοτε φωτοκορυφής από το λογισμικό. Ανάλυση ενός δείγματος για 4 γωνιακές θέσεις συνεπάγεται ότι για κάθε στοιχείο έχουν προσδιοριστεί 4 διαφορετικές επιφάνειες φωτοκορυφής με την καθεμία να συνοδεύεται από μια απόλυτη αβεβαιότητα, ένα σφάλμα. Με βάση τα αποτελέσματα από τα 4 φάσματα υπολογίστηκε για κάθε στοιχείο η εσωτερική  $s_{int}$  και εξωτερική  $s_{ext}$  απόκλιση [33] σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις αντίστοιχα και η αβεβαιότητα φωτοκορυφής θεωρήθηκε ίση με τη μεγαλύτερη εκ των δύο. Η εσωτερική απόκλιση λαμβάνει υπόψη μεμονωμένες τις αβεβαιότητες θεωρώντας ότι η κατανομή περί τη μέση τιμή είναι ικανοποιητική, ενώ η εξωτερική απόκλιση συνυπολογίζει τη διασπορά των αποτελεσμάτων περί τη μέση τιμή.

$$\bullet \quad s_{int} = \sqrt{\frac{1}{\sum w_i}} \quad (5.7)$$

$$\bullet \quad s_{ext} = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 w_i}{\sum w_i}} \quad (5.8)$$

όπου

- $w_i$  οι συντελεστές βαρύτητας που προσδιορίζονται από τη σχέση:  $w_i = \frac{1}{s_i^2}$ , με  $s_i$  την αβεβαιότητα της εκάστοτε φωτοκορυφής όπως υπολογίζεται από το πρόγραμμα bAXIL.
- $A_i$  η επιφάνεια κάθε φωτοκορυφής όπως υπολογίζεται από το πρόγραμμα bAXIL.

$\bar{A}$  ο σταθμισμένος μέσος όρος των τιμών επιφάνειας φωτοκορυφής για κάθε στοιχείο, που

$$\text{υπολογίζεται από τη σχέση: } \bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^4 A_i w_i}{\sum_{i=1}^4 w_i} \quad (5.9)$$

**3. Αβεβαιότητα λόγω ζύγισης.** Με βάση την πεπερασμένη ακρίβεια του οργάνου, του ηλεκτρονικού ζυγού που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μάζας των συνιστωσών του αναλυόμενου δείγματος καθώς και του τελικού δείγματος προκύπτει απόλυτη αβεβαιότητα για κάθε ζύγιση ίση με 0.0001 g. Η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης αποτελεί πολύ μικρή συνιστώσα της

συνολικής αβεβαιότητας. Λαμβάνεται υπόψη μόνο η αβεβαιότητα από τη ζύγιση του τελικού καθαρού δείγματος.

$$\sigma_{\zeta\upsilon\gamma\iota\sigma\eta\varsigma} = \left( \frac{0,0001}{m_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu\alpha\tau\omicron\varsigma}} \right) \cdot 100\% \quad (5.10)$$

**4. Αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των συστατικών των δειγμάτων.** Τα πρότυπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων ήταν καθαρότητας πολύ κοντά στο 100%, οπότε η αβεβαιότητα αυτή θεωρείται αμελητέα και δεν λαμβάνεται υπόψη.

Για όλα τα ποσοτικά αποτελέσματα έχουν υπολογιστεί οι σχετικές τιμές των παραπάνω αβεβαιοτήτων εκφρασμένες σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68%, δηλαδή 1s και η συνολική σχετική αβεβαιότητα προέκυψε από την τετραγωνική άθροιση αυτών.

$$\sigma_{\omicron\lambda\iota\kappa\omicron} = \sqrt{\sigma_{\epsilon\pi\alpha\lambda\eta\psi\iota\mu\omicron\tau\eta\tau\alpha\varsigma}^2 + \sigma_{\varphi\omega\tau\omicron\kappa\omicron\rho\upsilon\varphi\eta\varsigma}^2 + \sigma_{\zeta\upsilon\gamma\iota\sigma\eta\varsigma}^2} \quad (5.11)$$

Πίνακας 5.25 Συνολική Σχετική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης για το δείγμα LV1

<b>LV1</b>	<b>αβεβαιότητα επαναληψιμότητας %</b>	<b>αβεβαιότητα φωτοκορυφής %</b>	<b>αβεβαιότητα ζύγισης %</b>	<b>Συνολική αβεβαιότητα %</b>
<b>Στοιχείο</b>				
<b>Ca</b>	31.99	6.94	0.0007	32.73
<b>Ti</b>	0.43	8.43	0.0007	8.44
<b>Cr</b>	0.17	26.91	0.0007	26.91
<b>Mn</b>	1.59	4.26	0.0007	4.55
<b>Fe</b>	35.23	4.76	0.0007	35.55
<b>Ni</b>	0.03	52.57	0.0007	52.57
<b>Cu</b>	0.04	6.60	0.0007	6.60
<b>Zn</b>	1.55	4.46	0.0007	4.72
<b>As</b>	0.26	3.33	0.0007	3.34
<b>Br</b>	0.01	55.98	0.0007	55.98
<b>Rb</b>	0.01	56.59	0.0007	56.59
<b>Sr</b>	0.02	13.19	0.0007	13.19
<b>Pb</b>	0.45	3.99	0.0007	4.02

Πίνακας 5.26 Συνολική Σχετική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης για το δείγμα LV2

<b>LV2</b>	<b>αβεβαιότητα επαναληψιμότητας %</b>	<b>αβεβαιότητα φωτοκορυφής %</b>	<b>αβεβαιότητα ζύγισης %</b>	<b>Συνολική αβεβαιότητα %</b>
<b>Στοιχείο</b>				
<b>Ca</b>	15.60	5.69	0.0007	16.61
<b>Ti</b>	0.78	20.57	0.0007	20.59
<b>Cr</b>	0.25	33.11	0.0007	33.11
<b>Mn</b>	3.26	5.84	0.0007	6.69
<b>Fe</b>	21.29	5.65	0.0007	22.03
<b>Ni</b>	0.04	40.25	0.0007	40.25
<b>Cu</b>	0.03	6.75	0.0007	6.75
<b>Zn</b>	0.24	5.29	0.0007	5.30
<b>As</b>	1.34	12.76	0.0007	12.83
<b>Br</b>	0.01	23.31	0.0007	23.31
<b>Rb</b>	0.02	28.45	0.0007	28.45
<b>Sr</b>	0.01	9.85	0.0007	9.85
<b>Pb</b>	0.25	10.26	0.0007	10.26

Πίνακας 5.27 Συνολική Σχετική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης για το δείγμα LV3

<b>LV3</b>	<b>αβεβαιότητα επαναληψιμότητας %</b>	<b>αβεβαιότητα φωτοκορυφής %</b>	<b>αβεβαιότητα ζύγισης %</b>	<b>Συνολική αβεβαιότητα %</b>
<b>Στοιχείο</b>				
<b>Ca</b>	32.54	3.1014	0.0007	32.69
<b>Ti</b>	1.38	10.3300	0.0007	10.42
<b>Cr</b>	0.12	10.7457	0.0007	10.75
<b>Mn</b>	1.19	10.5888	0.0007	10.66
<b>Fe</b>	17.68	11.4316	0.0007	21.06
<b>Ni</b>	0.05	10.6186	0.0007	10.62
<b>Cu</b>	0.01	6.1582	0.0007	6.16
<b>Zn</b>	0.40	6.6104	0.0007	6.62
<b>As</b>	0.10	17.0422	0.0007	17.04
<b>Br</b>	0.08	11.1981	0.0007	11.20
<b>Rb</b>	0.00	6.0095	0.0007	6.01
<b>Sr</b>	0.03	2.3798	0.0007	2.38
<b>Pb</b>	0.68	14.3345	0.0007	14.35

Πίνακας 5.27 Συνολική Σχετική αβεβαιότητα της συγκέντρωσης για το δείγμα LV3

<b>LV4</b>	<b>αβεβαιότητα επαναληψιμότητας %</b>	<b>αβεβαιότητα φωτοκορυφής %</b>	<b>αβεβαιότητα ζύγισης %</b>	<b>Συνολική αβεβαιότητα %</b>
<b>Στοιχείο</b>				
<b>Ca</b>	13.08	2.33	0.00074	13.28
<b>Ti</b>	0.81	3.46	0.00074	3.55
<b>Cr</b>	0.33	14.43	0.00074	14.44
<b>Mn</b>	0.79	4.14	0.00074	4.21
<b>Fe</b>	3.20	0.45	0.00074	3.23
<b>Ni</b>	0.08	7.11	0.00074	7.11
<b>Cu</b>	0.04	4.72	0.00074	4.72
<b>Zn</b>	0.12	1.79	0.00074	1.79
<b>As</b>	0.12	6.39	0.00074	6.39
<b>Br</b>	0.02	2.69	0.00074	2.69
<b>Rb</b>	0.01	4.54	0.00074	4.54
<b>Sr</b>	0.04	2.67	0.00074	2.67
<b>Pb</b>	0.27	4.24	0.00074	4.24

### 5.6. Εκτίμηση κατώτερου ορίου ανίχνευσης LLD

Στη διεθνή βιβλιογραφία παρουσιάζονται αρκετοί ορισμοί και μέθοδοι υπολογισμού των ορίων ανίχνευσης, [33] [34] [35]. Η εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης (Lower Limit of Detection - LLD) μιας φωτοκορυφής είναι ένα από τα στατιστικά εργαλεία που χρησιμοποιεί ο κλάδος της φασματοσκοπίας γενικότερα για να τεκμηριώσει την ανίχνευση μιας φωτοκορυφής ή για να εκτιμήσει την (θεωρητική) δυνατότητα ανίχνευσης μιας φωτοκορυφής, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνική ανάλυσης. Στην παρούσα ΔΕ, θα γίνει χρήση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης που απαντά στο ερώτημα: «ποια είναι η ελάχιστη καθαρή επιφάνεια φωτοκορυφής (και κατά συνέπεια η ελάχιστη ποσότητα στοιχείου στο δείγμα) η οποία είναι δυνατόν να ανιχνευθεί;».

Για τον υπολογισμό του ελαχίστου ορίου ανίχνευσης σε % (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία [35] ο παρακάτω τύπος ο οποίος συσχετίζει την επιφάνεια υποστρώματος της φωτοκορυφής που αποδίδεται σε ένα στοιχείο με το ρυθμό εκπομπής ανά % συγκέντρωσης στοιχείου, που αντιστοιχεί στην φωτοκορυφή αυτή.

$$LLD(\%) = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R}{t}} \quad (5.12)$$

όπου

- t η διάρκεια λήψης φάσματος σε sec (preset time),
- $R(cps) = \frac{\text{Επιφάνεια υποστρώματος(counts)}}{t(sec)}$  (5.13) με cps συντομογραφία της μονάδας counts/sec.

Η επιφάνεια υποστρώματος προκύπτει και αυτή από το report του προγράμματος bAXIL, [Παράρτημα Β].

Στην περίπτωση ανάλυσης δείγματος για 4 γωνιακές θέσεις ως επιφάνεια υποστρώματος λαμβάνεται ο μέσος όρος των 4 τιμών υποστρώματος που υπολογίζονται για κάθε στοιχείο κατά την ποιοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL.

- $m \left( \frac{cps}{\%} \right) = \frac{\text{Επιφάνεια φωτοκορυφής(counts)}}{t(sec) \cdot C(\%)}$  (5.14) δηλαδή είναι ο ρυθμός εκπομπής ανά % συγκέντρωσης του στοιχείου που αντιστοιχεί σ' αυτή φωτοκορυφή.
- C(%) : η μέση τιμή για την συγκέντρωση κάθε δείγματος, ενώ
- Η επιφάνεια φωτοκορυφής για ανάλυση δείγματος για 4 γωνιακές θέσεις ισούται με σταθμισμένο μέσο όρο των 4 τιμών επιφανειών που υπολογίζονται για κάθε στοιχείο κατά την ποιοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL.

Στους παρακάτω πίνακες 5.28-5.31 παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις των κατώτερων ορίων ανίχνευσης

Πίνακας 5.28: Εκτίμηση LLD για το δείγμα LV1

<b>LV1</b>	<b>C %</b>	<b>Χρόνος t (sec)</b>	<b>R (cps)</b>	<b>m (cps/%)</b>	<b>LLD (%)</b>
<b>Στοιχείο</b>					
<b>Ca</b>	8.5695	1000	0.246	1.4981	0.0314
<b>Ti</b>	0.0660	1000	0.255	4.8530	0.0099
<b>Cr</b>	0.0061	1000	0.27	13.5339	0.0036
<b>Mn</b>	0.4935	1000	0.57	18.7921	0.0038
<b>Fe</b>	5.1245	1000	0.364	5.4560	0.0105
<b>Ni</b>	0.0005	1000	0.201	69.8627	0.0006
<b>Cu</b>	0.0041	1000	0.185	91.3815	0.0004
<b>Zn</b>	0.1682	1000	0.189	130.5731	0.0003
<b>As</b>	0.0426	1000	0.264	55.7769	0.0009
<b>Br</b>	0.0002	1000	0.284	464.2080	0.0001
<b>Rb</b>	0.0001	1000	0.579	777.0516	0.0001
<b>Sr</b>	0.0022	1000	0.974	793.8483	0.0001
<b>Pb</b>	0.0597	1000	0.209	198.0886	0.0002

Πίνακας 5.29: Εκτίμηση LLD για το δείγμα LV2

<b>LV2</b>	<b>C %</b>	<b>Χρόνος t (sec)</b>	<b>R (cps)</b>	<b>m (cps/%)</b>	<b>LLD (%)</b>
<b>Στοιχείο</b>					
<b>Ca</b>	8.6454	1000	0.250	1.4849	0.0319
<b>Ti</b>	0.0416	1000	0.270	7.6891	0.0064
<b>Cr</b>	0.0076	1000	0.276	10.8836	0.0046
<b>Mn</b>	1.0580	1000	0.527	8.7647	0.0079
<b>Fe</b>	4.4547	1000	0.348	6.2764	0.0089
<b>Ni</b>	0.0010	1000	0.213	37.0357	0.0012
<b>Cu</b>	0.0042	1000	0.196	89.2800	0.0005
<b>Zn</b>	0.1754	1000	0.200	125.1680	0.0003
<b>As</b>	0.0916	1000	0.281	25.9616	0.0019
<b>Br</b>	0.0003	1000	0.297	380.7551	0.0001
<b>Rb</b>	0.0004	1000	0.633	231.8224	0.0003
<b>Sr</b>	0.0020	1000	1.086	878.0471	0.0001
<b>Pb</b>	0.0454	1000	0.222	260.3149	0.0002



Πίνακας 5.30: Εκτίμηση LLD για το δείγμα LV3

<b>LV3</b>	<b>C %</b>	<b>Χρόνος t (sec)</b>	<b>R (cps)</b>	<b>m (cps/%)</b>	<b>LLD (%)</b>
<b>Στοιχείο</b>					
<b>Ca</b>	11.5837	1000	0.255	1.1083	0.0432
<b>Ti</b>	0.1171	1000	0.240	2.7347	0.0170
<b>Cr</b>	0.0148	1000	0.228	5.5953	0.0081
<b>Mn</b>	0.1196	1000	0.301	77.5316	0.0007
<b>Fe</b>	1.8521	1000	0.231	15.0957	0.0030
<b>Ni</b>	0.0066	1000	0.181	5.4847	0.0074
<b>Cu</b>	0.0040	1000	0.172	94.3886	0.0004
<b>Zn</b>	0.0704	1000	0.185	312.0014	0.0001
<b>As</b>	0.0057	1000	0.335	415.7535	0.0001
<b>Br</b>	0.0081	1000	0.366	13.3673	0.0043
<b>Rb</b>	0.0011	1000	0.796	84.6824	0.0010
<b>Sr</b>	0.0231	1000	1.338	75.3087	0.0015
<b>Pb</b>	0.0533	1000	0.242	221.9563	0.0002

Πίνακας 5.31: Εκτίμηση LLD για το δείγμα LV4

<b>LV4</b>	<b>C %</b>	<b>Χρόνος t (sec)</b>	<b>R (cps)</b>	<b>m (cps/%)</b>	<b>LLD (%)</b>
<b>Στοιχείο</b>					
<b>Ca</b>	9.0856	1000	0.277	1.4130	0.0353
<b>Ti</b>	0.1965	1000	0.257	1.6293	0.0295
<b>Cr</b>	0.0217	1000	0.230	3.8224	0.0119
<b>Mn</b>	0.1386	1000	0.332	66.9220	0.0008
<b>Fe</b>	2.8612	1000	0.244	9.7719	0.0048
<b>Ni</b>	0.0098	1000	0.180	3.6916	0.0109
<b>Cu</b>	0.0078	1000	0.169	48.1794	0.0008
<b>Zn</b>	0.1129	1000	0.177	194.5643	0.0002
<b>As</b>	0.0182	1000	0.301	130.7117	0.0004
<b>Br</b>	0.0070	1000	0.320	15.3838	0.0035
<b>Rb</b>	0.0021	1000	0.710	45.5751	0.0018
<b>Sr</b>	0.0171	1000	1.203	101.8646	0.0010
<b>Pb</b>	0.0760	1000	0.440	155.6434	0.0004

## 5.7. Επίδραση της θερμοκρασίας μηχανής ακτίνων-X στα ληφθέντα φάσματα

Στα πλαίσια της έρευνας, έγινε προσπάθεια για τον εντοπισμό πιθανών παραγόντων που μπορεί να επηρεάσουν την ανάλυση δειγμάτων. Ένας παράγοντας που είχε απασχολήσει και παλαιότερες διπλωματικές εργασίες, χωρίς όμως να έχουν καταλήξει σε συμπέρασμα είναι η επίδραση που έχει η θερμοκρασία του θαλάμου ακτίνων-X στη δέσμη ακτίνων-X που ακτινοβολεί το δείγμα και κατ' επέκταση στο φάσμα που λαμβάνεται. Η θερμοκρασία του θαλάμου αυξάνεται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της και παρακολουθείται συνεχώς κατά τη διάρκεια της ανάλυσης XRF μέσω του θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο είναι τοποθετημένο στην επιφάνεια του θαλάμου και είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό θερμόμετρο.

Το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο πραγματοποιείται η ακτινοβολήση για λόγους επέκτασης της διάρκειας ζωής του θαλάμου ακτίνων-X ήταν μεταξύ 15 °C και 31 °C. Έτσι, αρκετές φορές υπήρχε η ανάγκη να γίνονται διαλείμματα για να μην επιβαρύνεται θερμοκρασιακά. Για να διευκολύνεται η απαγωγή θερμότητας στον χώρο που είναι ο θάλαμος ακτίνων-X υπάρχει ανεμιστήρας που τίθεται σε λειτουργία όταν κρίνεται απαραίτητη η ανάδευση του αέρα. Στο ξεκίνημα των μετρήσεων άρχισε η καταγραφή των πειραματικών παραγόντων (τάση και ένταση θαλάμου ακτίνων-X) καθώς και η αρχική θερμοκρασία της μηχανής πριν την έναρξη λήψης κάθε φάσματος όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.32. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις λήφθηκαν φάσματα του ίδιου δείγματος με εκκίνηση σε διαφορετικές αισθητά θερμοκρασίες. Πέραν της θερμοκρασίας του θαλάμου δεν μεταβλήθηκε καμία από τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες ώστε να αποκλειστεί η επίδραση άλλων μεταβλητών.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα σύγκρισης των φασμάτων, δεν παρατηρήθηκε εμφανής διαφοροποίηση μεταξύ των φασμάτων ίδιου δείγματος παρά τη διαφορετική τιμή θερμοκρασίας της μηχανής ακτίνων-X, επομένως, δεν μπορεί να αποδοθεί στη θερμοκρασία του θαλάμου ακτίνων-X σημαντική επίδραση στα πειραματικά αποτελέσματα, τουλάχιστον με τα διαθέσιμα στην παρούσα ΔΕ δεδομένα.

## **Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν τόσο ο ποιοτικός, όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που ανιχνεύονται σε παράκτια δείγματα ιλύος από την περιοχή του Λαυρίου, με την μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ στη διάταξη του Εργαστήριου Πυρηνικής Τεχνολογίας (ΕΠΤ). Στόχος των αναλύσεων αυτών ήταν όχι μόνο η διερεύνηση σχετικά με την καταλληλότητα της τεχνικής XRF και του διαθέσιμου εξοπλισμού στο ΕΠΤ για τέτοιου είδους αναλύσεις, αλλά και ο εντοπισμός τυχόν σημείων με υψηλές συγκεντρώσεις σε ιδιαίτερα τοξικά μέταλλα όπως ο Μόλυβδος και το Αρσενικό. Βέβαια η δειγματοληψία στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ ήταν περιορισμένη και θα πρέπει μελλοντικά να εμπλουτιστεί.

### **6.1. Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας**

Αρχικά, στο κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στην μεταλλευτική δραστηριότητα του Λαυρίου κατά τους περασμένους αιώνες και της επιβάρυνσης της περιοχής με βαρέα μέταλλα ως απόρροια αυτής της μεταλλευτικής δραστηριότητας. Για αυτό και θεωρήθηκε χρήσιμο να παρατεθούν πληροφορίες για τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον μιας που τα δείγματα μας είναι παράκτια. Στο τέλος του κεφαλαίου, γίνεται αναφορά σε πρόσφατες ανάλογες μελέτες στην περιοχή του Λαυρίου και παρουσίαση ενδεικτικών αποτελεσμάτων.

Κατόπιν, στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα φαινόμενα που αφορούν στην ακτινοβολία-Χ, στον φθορισμό ακτίνων-Χ, στην τεχνική ανάλυσης με XRF και στον απαραίτητο εξοπλισμό.

Στη συνέχεια, στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη παραγωγής ακτίνων-Χ και ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF) που διαθέτει το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας (ΕΠΤ) στο οποίο έγιναν τα πειράματα και οι αναλύσεις των δειγμάτων της παρούσας ΔΕ. Το κεφάλαιο κλείνει με μια σύντομη περιγραφή του λογισμικού bAXIL που χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων XRF που συλλέγονται κατά την ακτινοβολήση των δειγμάτων στην διάταξη αυτή.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRF που έγιναν στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Αρχικώς, γίνεται αναφορά στις περιοχές που έγινε η δειγματοληψία και στην παρασκευή των

pellets. Τα σημεία δειγματοληψίας είναι τρία γεωγραφικά σημεία ενώ από ένα έχει παρθεί δείγμα και από ρέμα και από το αντίστοιχο λιμανάκι που εκβάλλει. Από κάθε δείγμα παρασκευάστηκαν δύο pellets με συνδετικό υλικό κυτταρίνη. Τα pellets ακτινοβολήθηκαν με συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-X: 35KV, 0.28mA και 4 Φίλτρα Μολυβδενίου. Τα φάσματα που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για την ποιοτική ανάλυση των pellets μέσω fitting με το λογισμικό bAXIL. Από την ποιοτική ανάλυση προέκυψε ότι με αυτό το σενάριο ανιχνεύονται τα στοιχεία: Ti, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, κάποια από αυτά είναι συνήθη συστατικά του εδάφους όμως άλλα όπως το Cr, Zn, Sr, As, Pb είναι εν δυνάμει τοξικά ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους και αν μάλιστα βρίσκονται σε επιφανειακό στρώμα εδάφους. Έτσι ακολούθησε η διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης με ένα μεγάλο κομμάτι του κεφαλαίου αφιερώνεται στα πρότυπα pellets και στην προσπάθεια ελέγχου της αξιοπιστίας της διαδικασίας που ακολουθείται και του λογισμικού bAXIL FP με την ανάλυση Reference materials. Εφόσον τα αποτελέσματα για τα Reference materials κρίθηκαν αποδεκτά (με εξαίρεση το K) με κριτήριο τις τιμές του U-score που υπολογίστηκαν, το λογισμικό bAXIL FP -με τα πρότυπα pellets που επιλέχθηκαν προηγουμένως – χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων στα pellets από τη δειγματοληψία του Λαυρίου. Το Κεφάλαιο 5 ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό της Συνολικής Σχετικής Αβεβαιότητας των συγκεντρώσεων και την εκτίμηση του Κατώτερου Ορίου Ανίχνευσης (LLD). Συγκεκριμένα για τη συνολική αβεβαιότητα λήφθηκαν υπόψη :

- η αβεβαιότητα επαναληψιμότητας
- η αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής
- η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης

ενώ θεωρήθηκε αμελητέα η αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των πρότυπων δειγμάτων.

## 6.2. Συμπεράσματα

Οι συγκεντρώσεις, C, στις οποίες κατέληξε η παρούσα ΔΕ για τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με XRF στα δείγματα από παράκτια περιοχή του Λαυρίου παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 6.1 μαζί με την Συνολική Αβεβαιότητα, Uncert. Από τον Πίνακα 6.1 φαίνεται ότι ο ποσοτικός προσδιορισμός ορισμένων κύριων στοιχείων όπως Ca και Fe παρουσιάζουν υψηλή αβεβαιότητα που προέρχεται από υψηλή τυπική απόκλιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις που υπολογίζονται από τις τέσσερες θέσεις τοποθέτησης του pellet (περιστροφή) ίσως δείχνουν ανομοιογένεια στην παρασκευή των pellets. Στην τελευταία στήλη καταγράφεται το Ελάχιστο Όριο Ανίχνευσης, LLD, για κάθε στοιχείο. Για αυτόν τον συγκεντρωτικό Πίνακα λήφθηκε η μέγιστη τιμή LLD ανά στοιχείο από τους Πίνακες 5.28-5.31. και όπως φαίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του Ni και του Rb είναι επισφαλής σε όλα τα δείγματα.

Και τα τέσσερα δείγματα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε Ti, Zn, Pb και As που αναμένονταν σύμφωνα και με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε έρευνες για την περιοχή.

Πίνακας 6.1 Συγκεντρώσεις στοιχείων στα παράκτια δείγματα ιλύος LV1, LV2, LV3, LV4 από περιοχή του Λαυρίου

Στοιχείο		$C_{LV1} \pm \text{uncer.}$	$C_{LV2} \pm \text{uncer.}$	$C_{LV3} \pm \text{uncer.}$	$C_{LV4} \pm \text{uncer.}$	LLD	
<b>Ca</b>	%	9 ± 3	9 ± 1	12 ± 4	9 ± 1	0.04	%
<b>Ti</b>	ppm	660 ± 60	420 ± 90	1200 ± 100	1960 ± 70	300	ppm
<b>Cr</b>	ppm	ND	ND	150 ± 20	220 ± 30	100	ppm
<b>Mn</b>	%	0.5 ± 0.02	1.06 ± 0.07	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.01	%
<b>Fe</b>	%	5 ± 2	4 ± 1	1.9 ± 0.4	2.8 ± 0.1	0.003	%
<b>Ni</b>	ppm	ND	ND	ND	ND	110	ppm
<b>Cu</b>	ppm	40 ± 3	40 ± 3	40 ± 2	80 ± 10	10	ppm
<b>Zn</b>	ppm	1680 ± 80	1750 ± 90	700 ± 50	1100 ± 20	20	ppm
<b>As</b>	ppm	430 ± 10	900 ± 100	60 ± 10	180 ± 10	40	ppm
<b>Br</b>	ppm	ND	ND	80 ± 9	70 ± 2	40	ppm
<b>Rb</b>	ppm	ND	ND	ND	ND	20	ppm
<b>Sr</b>	ppm	20 ± 3	20 ± 3	230 ± 6	170 ± 10	20	ppm
<b>Pb</b>	ppm	560 ± 20	450 ± 20	530 ± 80	760 ± 30	10	ppm

ND=Not detectable (Μη ανιχνεύσιμο)

### 6.3 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η ανάλυση παράκτιων δειγμάτων από την περιοχή του Λαυρίου που έγινε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ μπορεί να θεωρηθεί η αρχή για τη μελέτη τέτοιων δειγμάτων τόσο από την περιοχή του Λαυρίου όσο και από άλλες περιοχές με εξορυκτικό παρελθόν ή με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα πχ. χαλυβουργία.

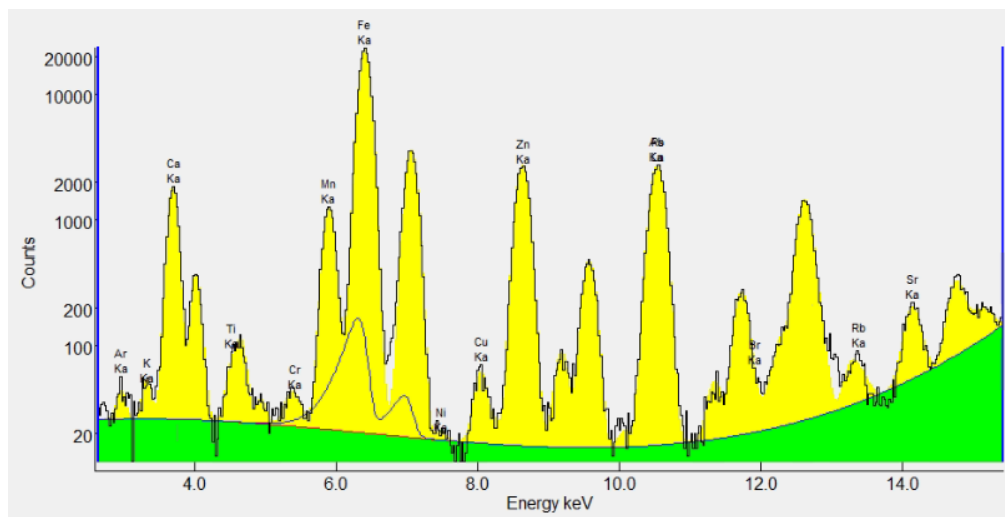
Όπως φάνηκε και από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση υπάρχει μεγάλη διακύμανση συγκεντρώσεων και πιθανή ανομοιογένεια και των αρχικών δειγμάτων πχ. αν παρεισφρήσουν μεταλλικά ρινίσματα μικρής κοκκομετρίας. Οπότε θα πρέπει η έρευνα να συνεχιστεί με ανάλυση περισσότερων δειγμάτων από κάθε σημείο και φυσικά να συνδυαστεί και με άλλες μεθόδους ανάλογα τι μπορεί να εφαρμοστεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Όσον αφορά στην ανάλυση με XRF θα πρέπει τα pellets που θα παρασκευαστούν να ακτινοβοληθούν ακολουθώντας επιπλέον σενάρια λειτουργίας του θαλάμου ακτίνων-X, για την ανίχνευση και άλλων στοιχείων.

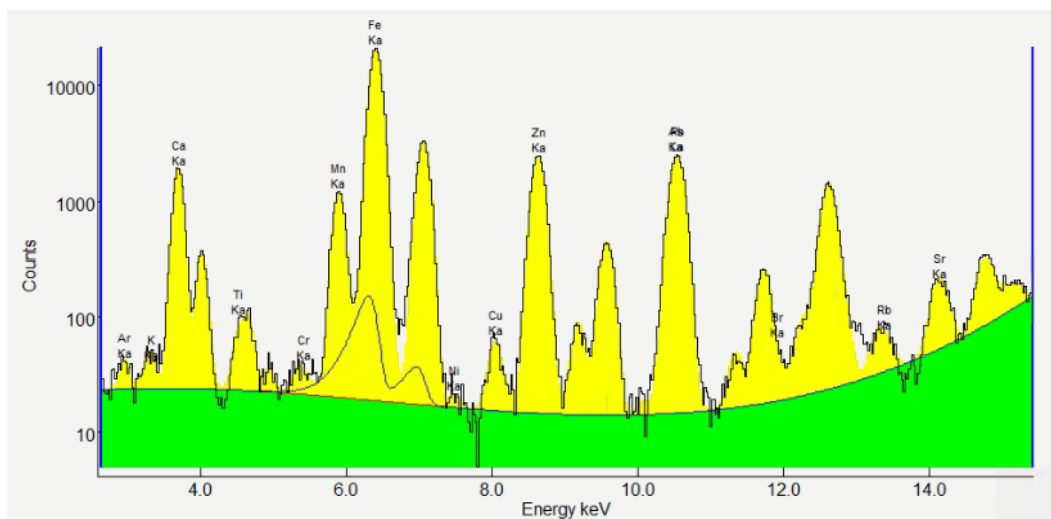
Ακόμα θα μπορούσε η ανάλυση XRF να επεκταθεί, όπως άλλες μελέτες για την περιοχή, και σε άλλα ήδη δειγμάτων όπως στα φυτικά (φύλλα κλπ) μιας και όπως φαίνεται παρουσιάζουν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις σε μέταλλα και μεταλλοειδή.

## Παράρτημα Α

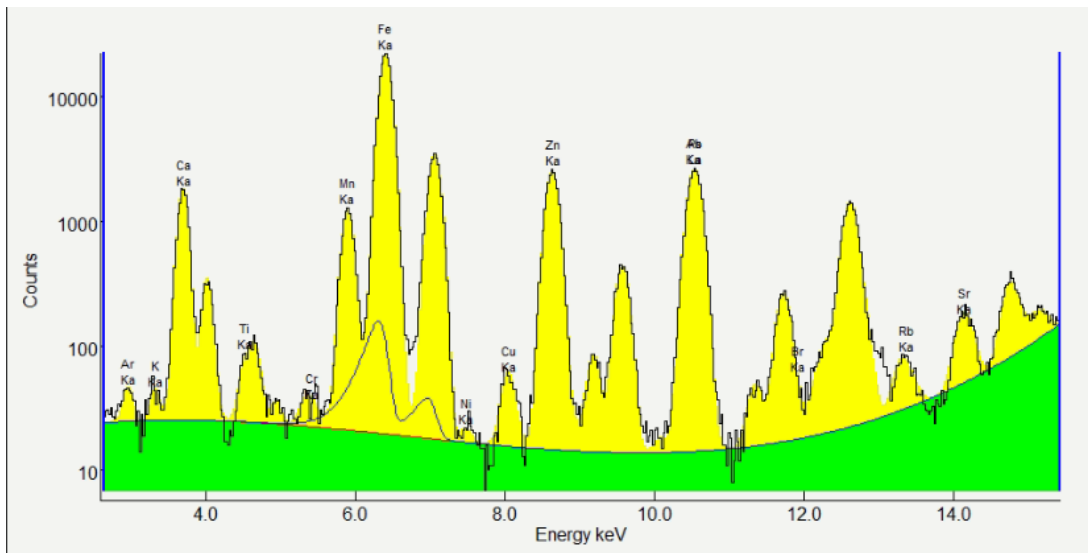
Προσαρμογή (Fitting) Φασμάτων της παρούσας ΔΕ



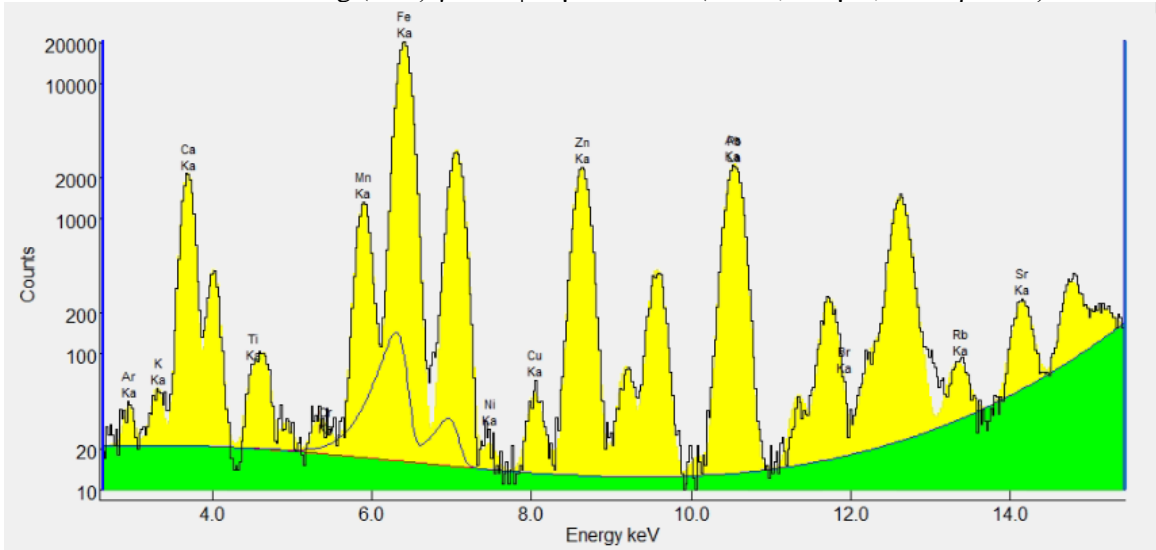
Εικόνα Α.1: Fitting (ROI) για το φάσμα LV1\_B (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



Εικόνα Α.2: Fitting (ROI) για το φάσμα LV1\_C (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)

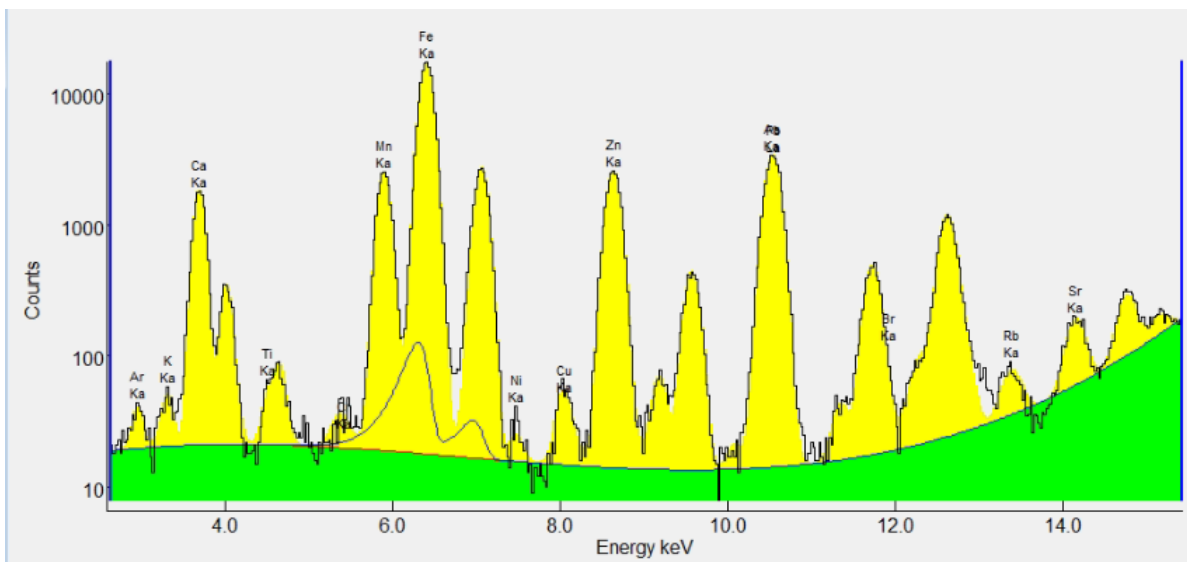


Εικόνα Α.3: Fitting (ROI) για το φάσμα LV1\_D (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)

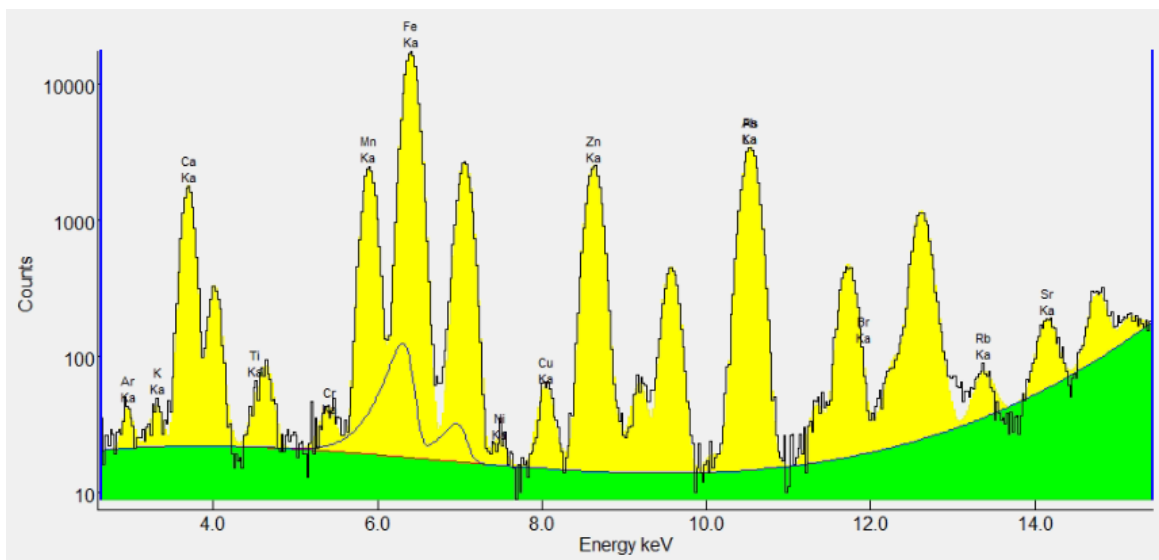


Εικόνα Α.4: Fitting (ROI) για το φάσμα LV1\_II\_A (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)

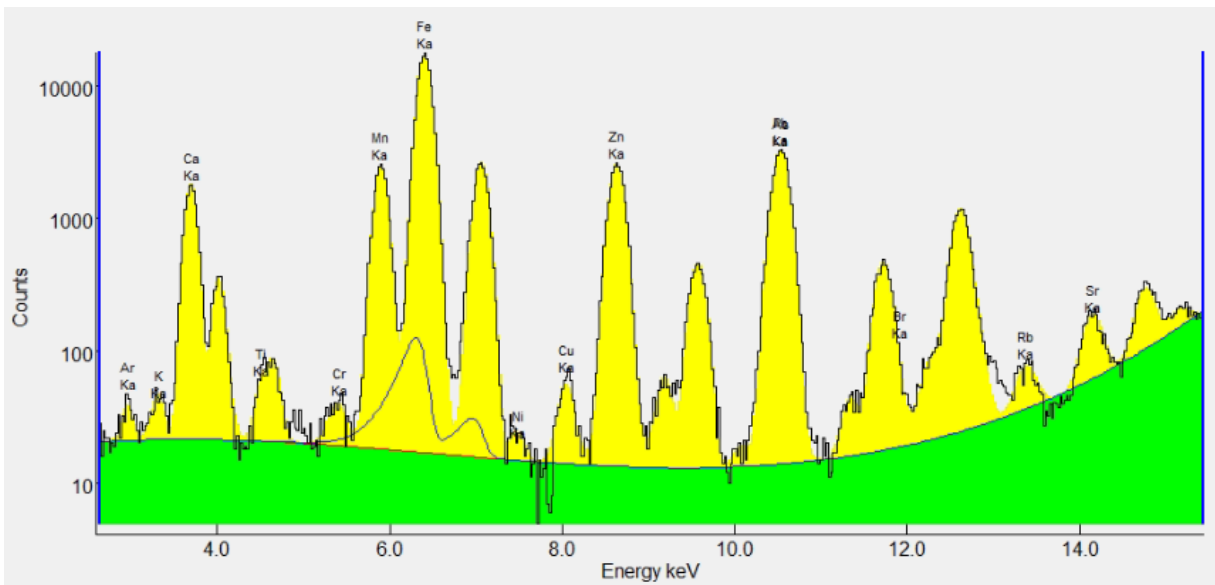




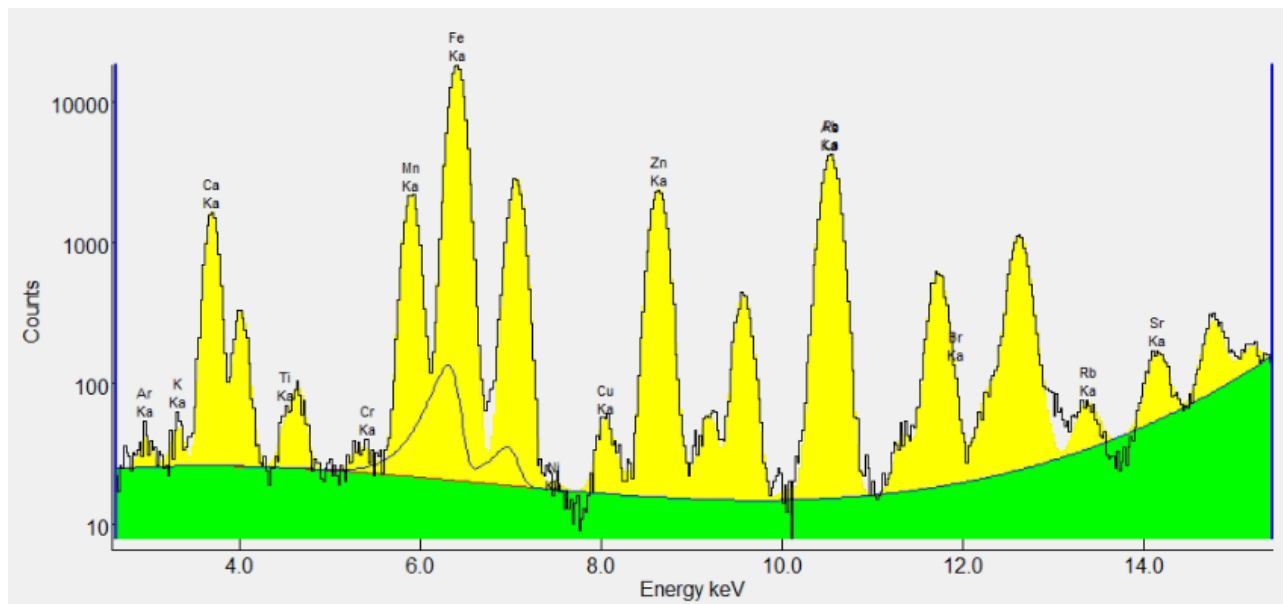
Εικόνα A.5: Fitting (ROI) για το φάσμα LV2\_B (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



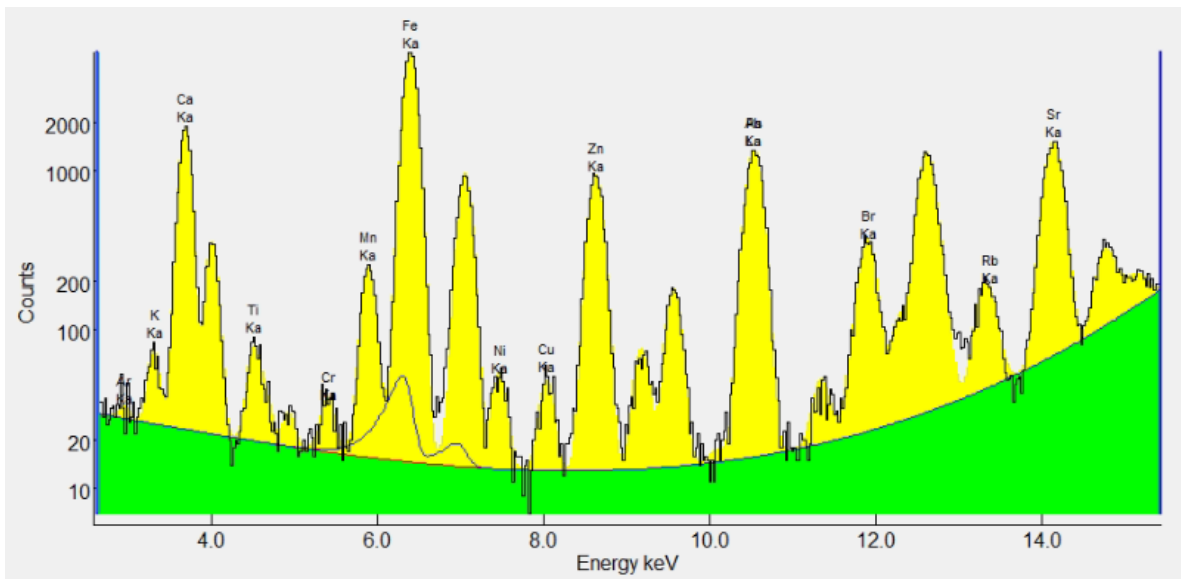
Εικόνα A.6: Fitting (ROI) για το φάσμα LV2\_C (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



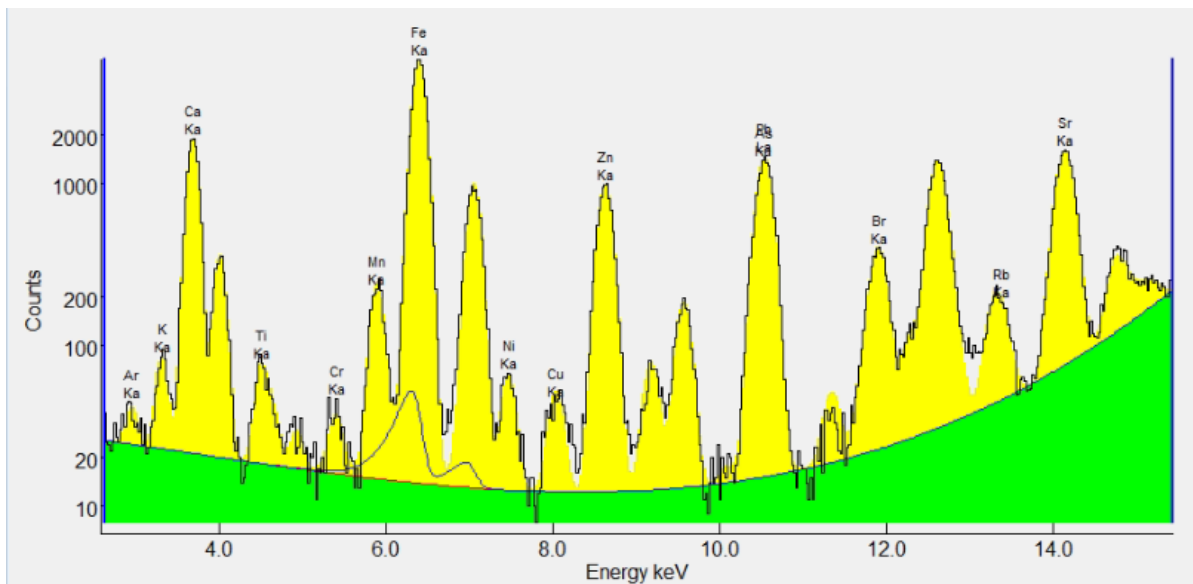
Εικόνα A.7: Fitting (ROI) για το φάσμα LV2\_D (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Mo)



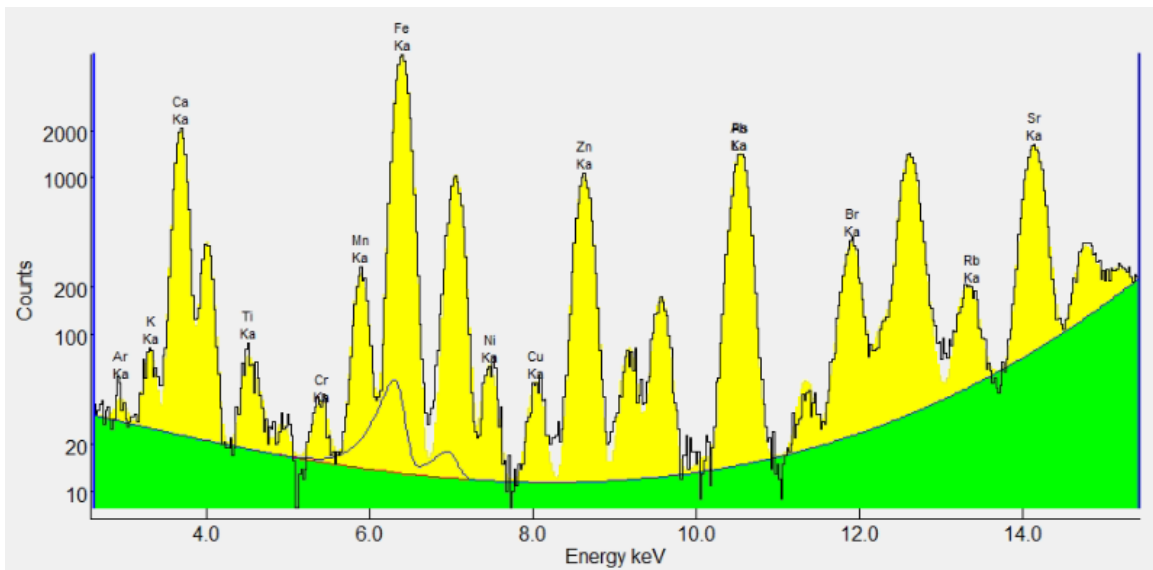
Εικόνα A.8: Fitting (ROI) για το φάσμα LV2\_II\_A (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Mo)



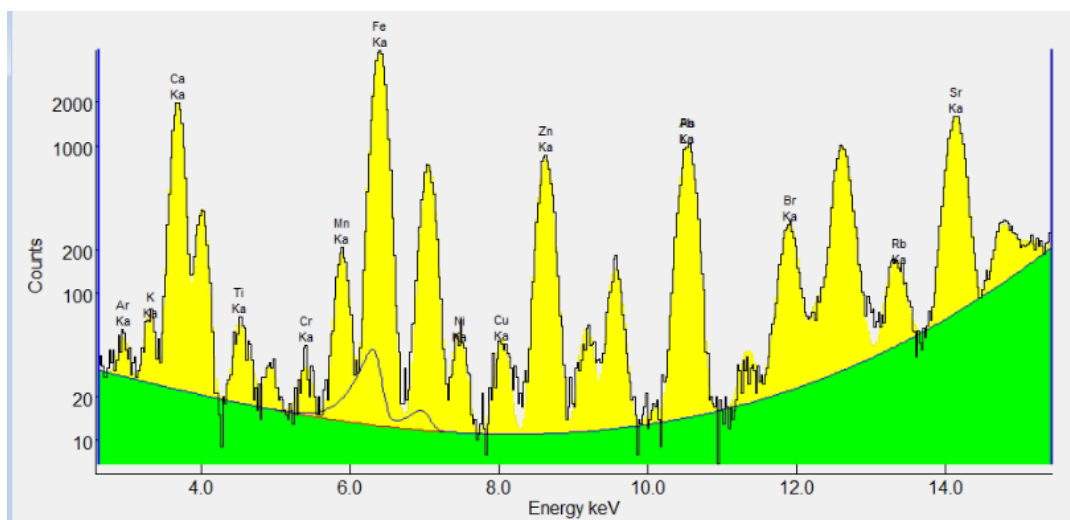
Εικόνα Α.9: Fitting (ROI) για το φάσμα LV3\_B (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



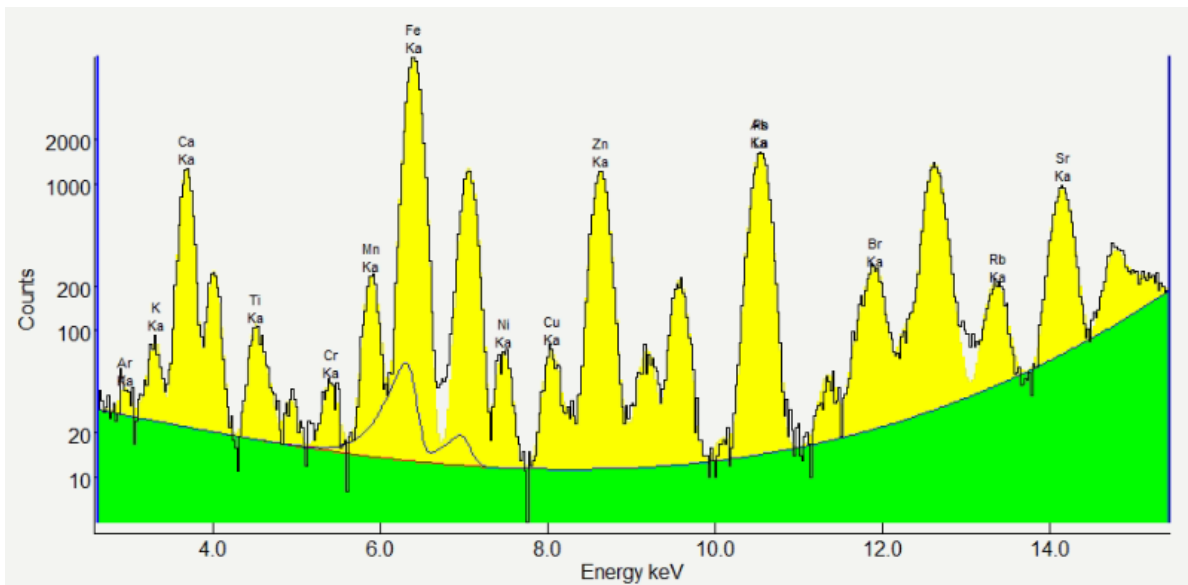
Εικόνα Α.10: Fitting (ROI) για το φάσμα LV3\_C (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



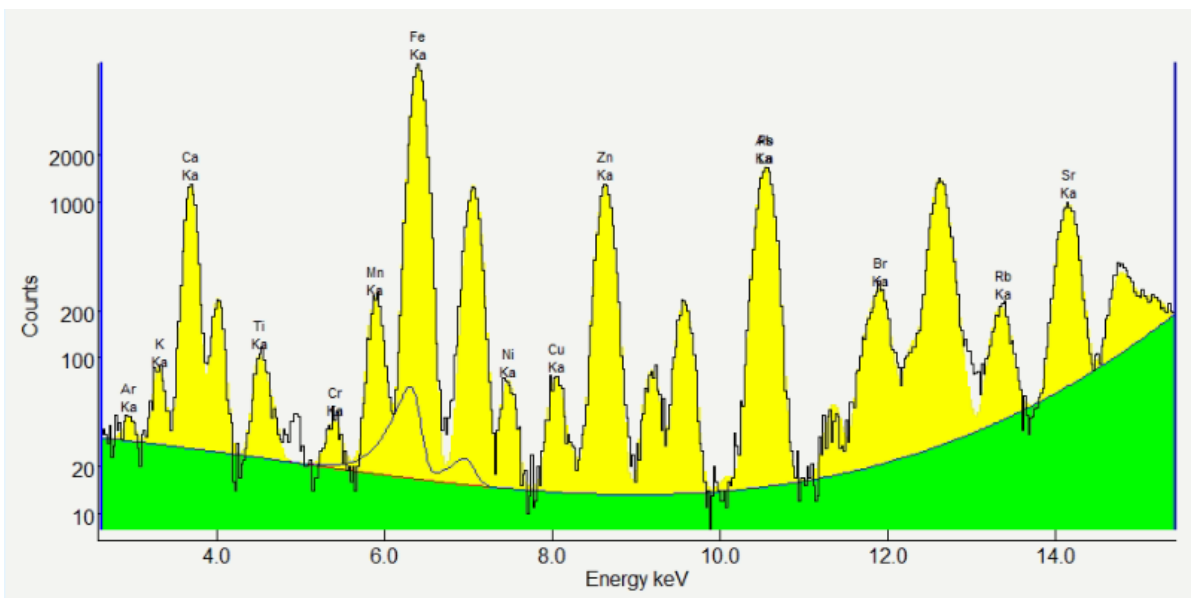
Εικόνα A.11: Fitting (ROI) για το φάσμα LV3\_D (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



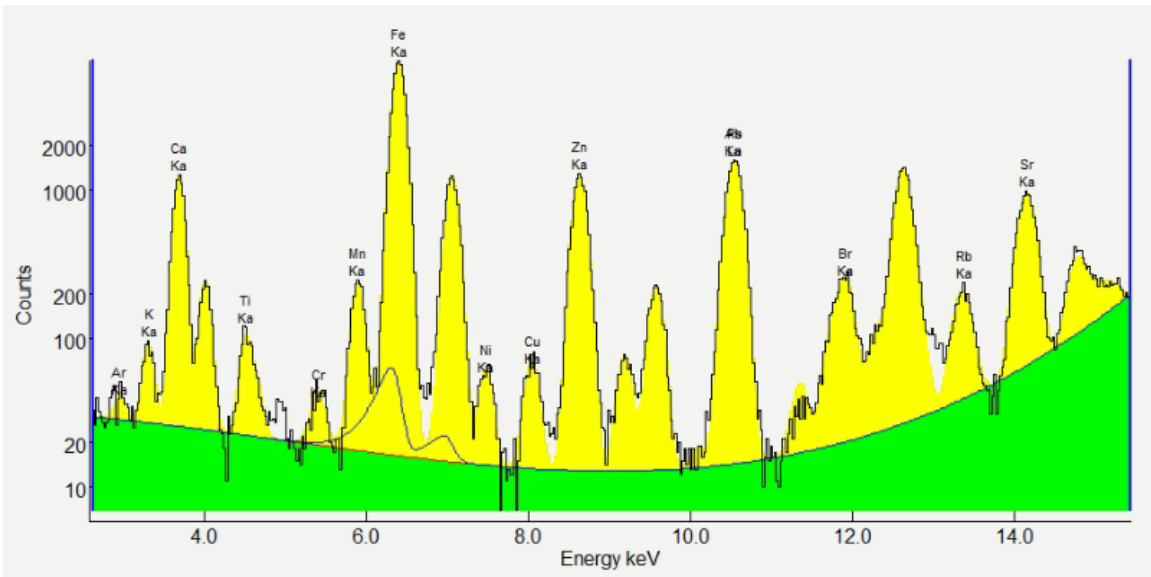
Εικόνα A.12: Fitting (ROI) για το φάσμα LV3\_II\_A (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



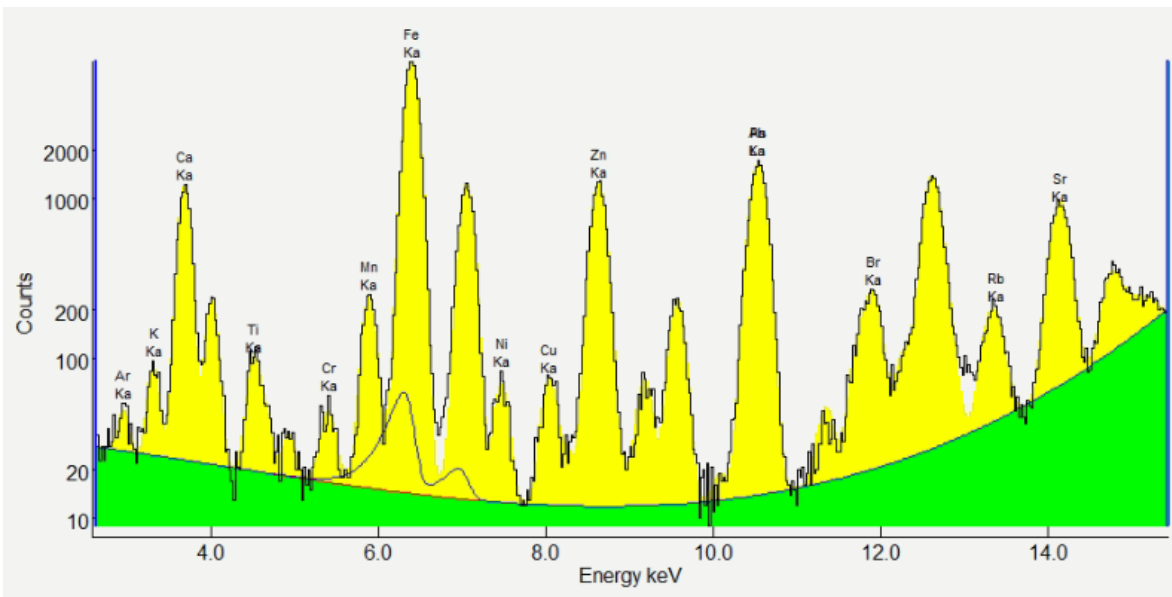
Εικόνα A.13: Fitting (ROI) για το φάσμα LV4\_B (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



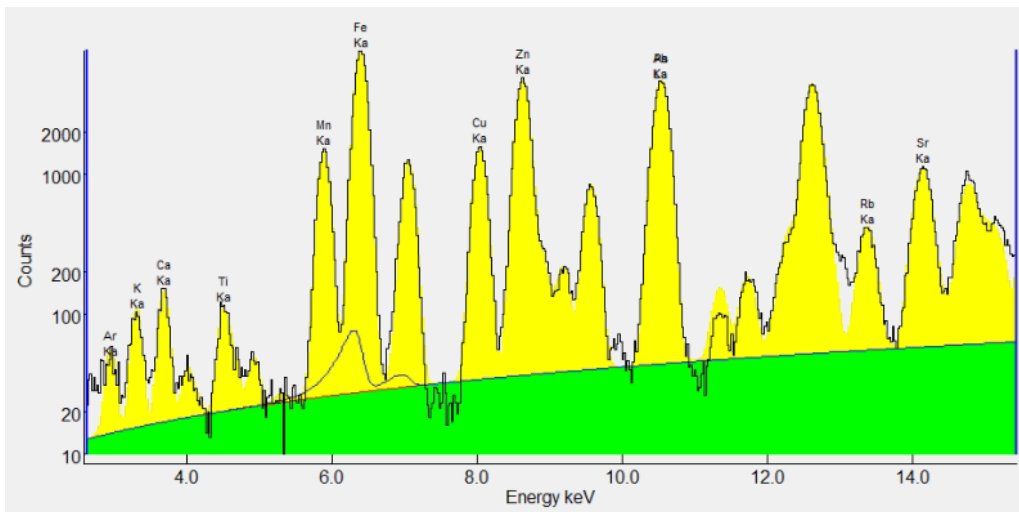
Εικόνα A.14: Fitting (ROI) για το φάσμα LV4\_C (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



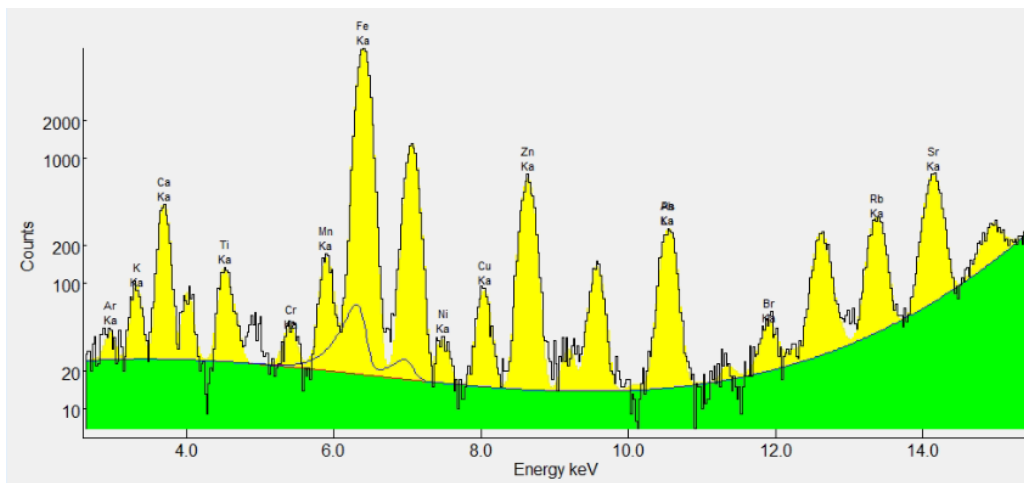
Εικόνα A.15: Fitting (ROI) για το φάσμα LV4\_D (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



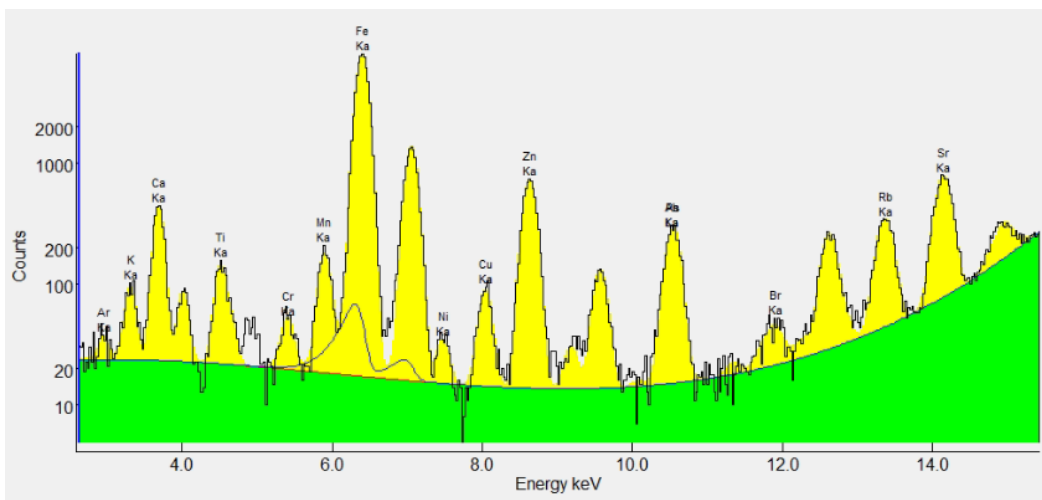
Εικόνα A.16: Fitting (ROI) για το φάσμα LV4\_II\_A (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



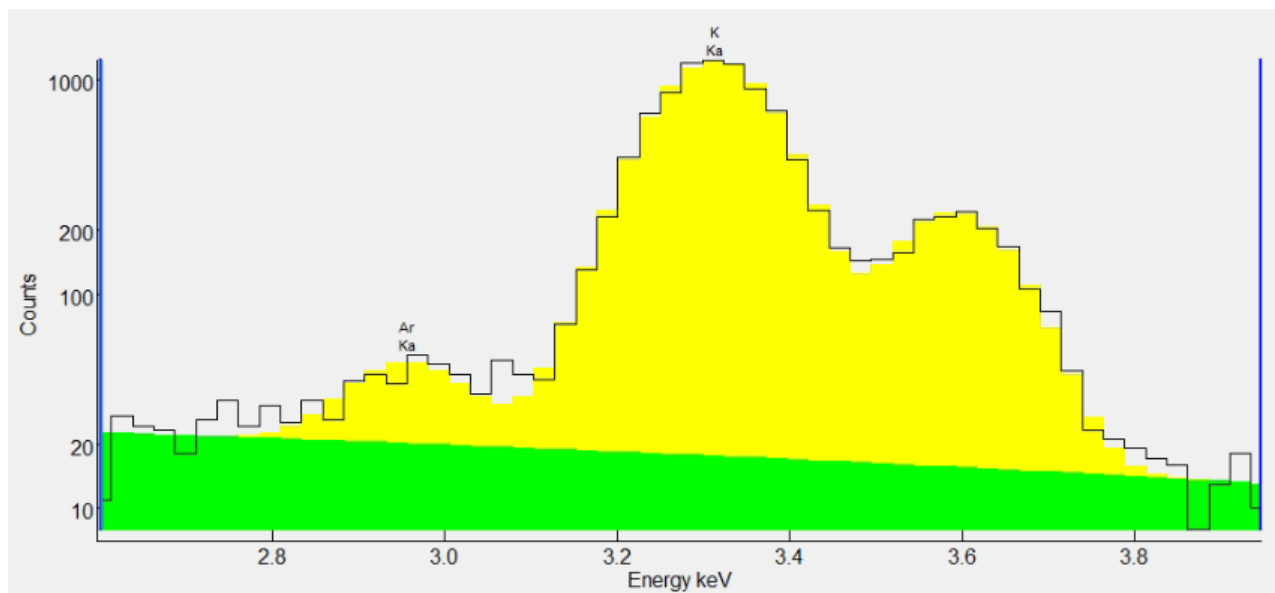
Εικόνα Α.17: Fitting (ROI) για το φάσμα CNMS2710 (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



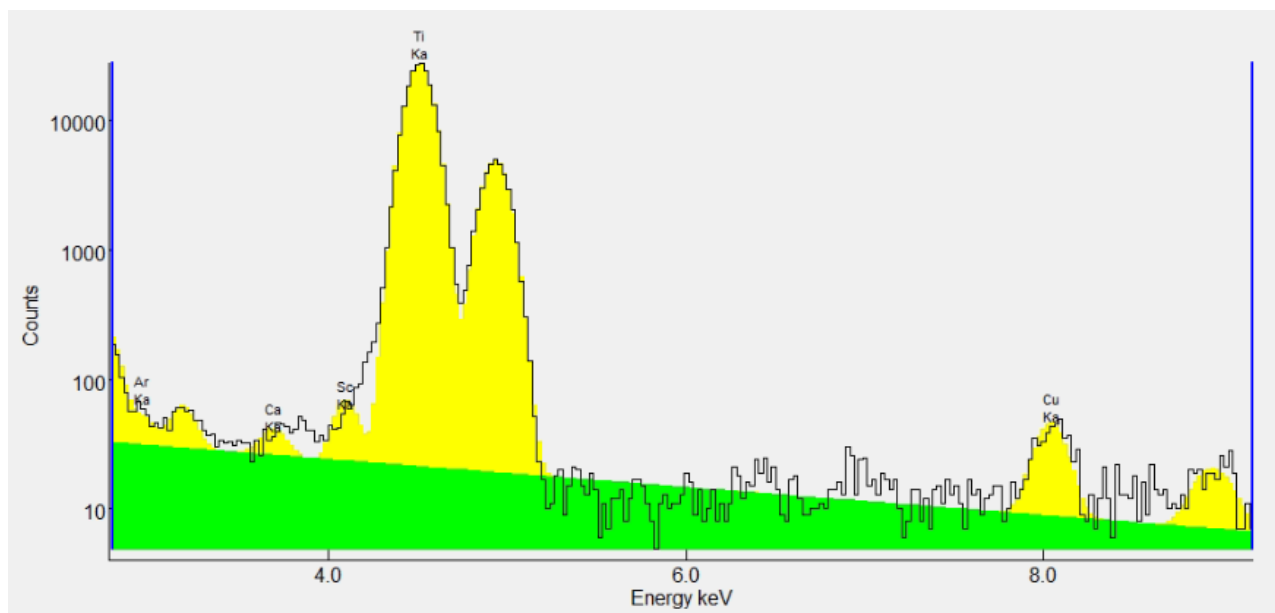
Εικόνα Α.18: Fitting (ROI) για το φάσμα SILICIOUS\_A (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)



Εικόνα Α.19: Fitting (ROI) για το φάσμα SILICIOUS\_B (35KV, 280μΑ, 4Φίλτρα Μο)

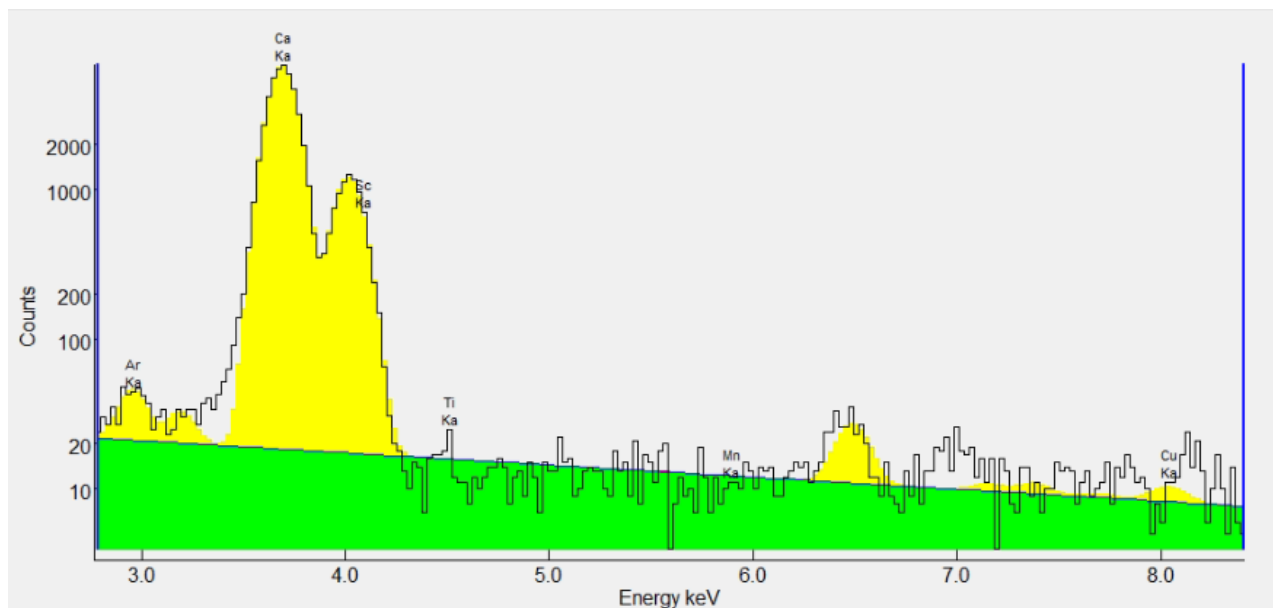


Εικόνα A.20: Fitting (ROI) standard pellet  $K_2SO_4$

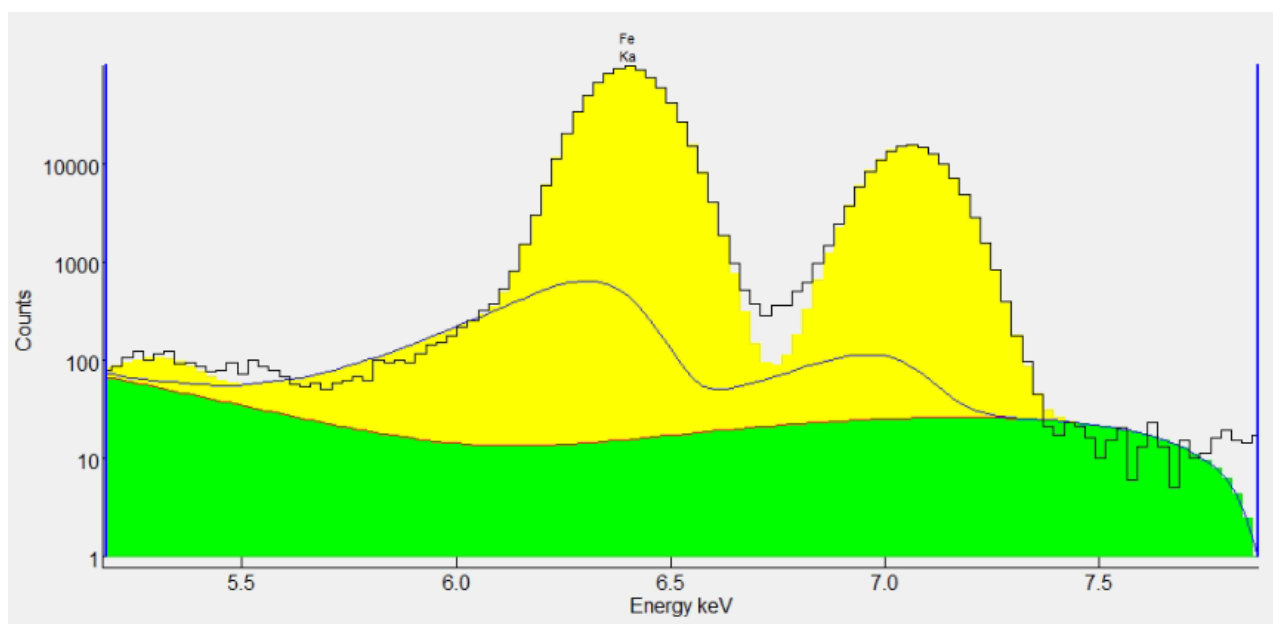


Εικόνα A.21: Fitting (ROI) standard pellet  $TiO_2$

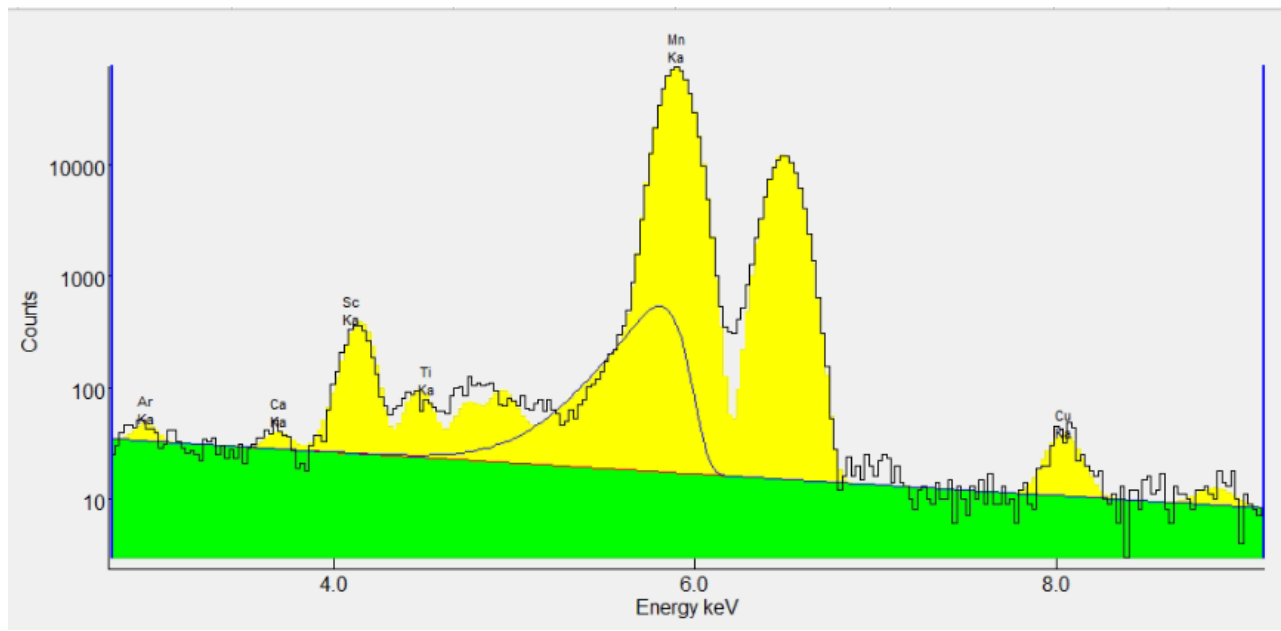




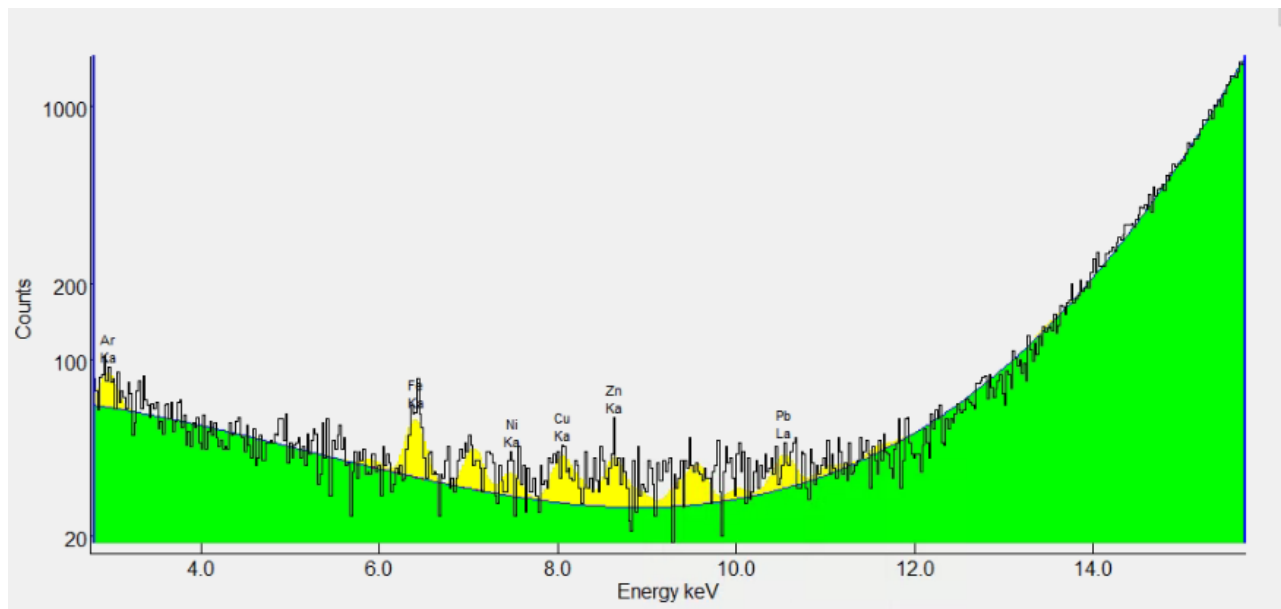
Εικόνα A.22: Fitting (ROI) standard pellet CaCO<sub>3</sub>



Εικόνα A.23: Fitting (ROI) standard pellet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Εικόνα A.24: Fitting (ROI) standard pellet MnO<sub>2</sub>



Εικόνα A.25: Fitting (ROI) pellet Blank

## Παράρτημα Β

Αναφορές ποιοτικής ανάλυσης pellets της παρούσας ΔΕ

### **B.1. Αναφορές ποιοτικής ανάλυσης pellet LV1 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)**

Πίνακας Β.1.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```
baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 24-06-2023 16:29
File: LV1?AA?35?280.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1026.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.98 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0256 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 1.00E-06
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -3.618 ± 0.644 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.189 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 113.616 ± 1.914 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.144 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.5932E+01
2 -4.7137E-02
3 3.0133E-02
4 5.0407E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 140 ± 21 2.957 228 1.06
K Ka 152 ± 22 3.313 260 1.53
Ca Ka 12724 ± 115 3.690 269 0.99
Ca Kb 2340 ± 53 4.013 273 1.34
Ti Ka 339 ± 29 4.509 298 1.09
Cr Ka 120 ± 23 5.412 345 0.84
Mn Ka 9667 ± 103 5.895 686 1.13
Fe Ka 18583 ± 430 6.399 1550 2.79
Fe Kb 29616 ± 173 7.058 444 11.63
Ni Ka -7 ± 16 7.472 261 1.39
Cu Ka 390 ± 27 8.041 240 0.94
Zn Ka 24386 ± 158 8.631 245 1.14
Zn Kb 4375 ± 69 9.572 251 1.50
As Ka 15722 ± 527 10.531 258 1.47
As Kb 2484 ± 58 11.726 307 1.58
Br Ka 92 ± 33 11.908 320 1.41
Rb 52 ± 8 15.186 2134 0.82
Rb Ka 77 ± 73 13.375 605 1.70
Sr Ka 1738 ± 81 14.142 958 1.99
Pb 1861 ± 89 12.561 407 2.28
Pb La 11041 ± 506 10.541 258 1.56
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 141 ± 22
```

Πίνακας Β.1.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 16-06-2023 12:04
File: LV1_35_280_B.axm1
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1025.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.51 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.00398 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -0.665 ± 0.794 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.170 ± 0.003 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 106.074 ± 2.255 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.150 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.5502E+01
2 -3.7664E-02s
3 3.3492E-02
4 4.2556E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chiSquare
Ar Ka 114 ± 23 2.957 284 1.09
Ar Kb -22 ± 20 3.190 311 3.05
K Ka 183 ± 23 3.313 311 0.70
K Kb 232 ± 69 3.590 284 1.44
Ca Ka 12049 ± 128 3.690 301 1.00
Ca Kb 2317 ± 53 4.013 306 0.84
Ti Ka 279 ± 28 4.509 305 1.01
Ti Kb 95 ± 21 4.932 289 0.77
Cr Ka 97 ± 23 5.412 313 0.31
Cr Kb 11 ± 162 5.947 782 0.39
Mn Ka 9440 ± 184 5.895 661 0.70
Mn Kb 2723 ± 455 6.490 976 2.28
Fe Ka 178045 ± 613 6.399 1512 2.49
Fe Kb 29270 ± 172 7.058 438 7.39
Ni Ka 26 ± 17 7.472 258 0.46
Ni Kb 70 ± 19 8.265 228 0.72
Cu Ka 383 ± 26 8.041 233 0.89
Cu Kb 41 ± 24 8.905 234 1.62
Zn Ka 23861 ± 156 8.631 238 1.55
Zn Kb 4119 ± 67 9.572 246 0.78
As Ka 14240 ± 534 10.531 256 2.13
As Kb 2402 ± 58 11.726 308 1.25
Br Ka 139 ± 35 11.908 343 1.12
Rb 51 ± 8 15.186 2067 0.93
Rb Ka -48 ± 73 13.375 590 2.02
Sr Ka 1560 ± 96 14.142 957 1.24
Pb 1790 ± 89 12.561 423 2.65
Pb La 12169 ± 514 10.541 256 2.14
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 115 ± 23 Continuum: 284 chi-square: 1.09
K-L2 Area: 38 ± 8

```

Πίνακας Β.1.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:04
File: LV1_35_280_c.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1024.6
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.63 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0038 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: 0.498 ± 0.795 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.168 ± 0.003 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 103.674 ± 2.290 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.150 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.4081E+01
2 -4.5072E-02
3 3.5069E-02
4 4.7062E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy continuum chisquare
Ar Ka 119 ± 22 2.957 258 0.75
Ar Kb 29 ± 20 3.190 284 1.15
K Ka 171 ± 23 3.313 285 1.81
K Kb 201 ± 70 3.590 262 1.14
Ca Ka 12797 ± 131 3.690 277 1.42
Ca Kb 2269 ± 52 4.013 283 1.11
Ti Ka 316 ± 28 4.509 276 1.13
Ti Kb 97 ± 20 4.932 269 1.10
Cr Ka 65 ± 20 5.412 290 1.17
Cr Kb 287 ± 156 5.947 709 1.11
Mn Ka 8631 ± 177 5.895 600 1.33
Mn Kb 4424 ± 439 6.490 884 1.92
Fe Ka 159651 ± 585 6.399 1369 2.44
Fe Kb 26752 ± 165 7.058 404 8.19
Ni Ka 42 ± 17 7.472 227 1.04
Ni Kb 57 ± 18 8.265 209 1.91
Cu Ka 384 ± 26 8.041 213 0.85
Cu Kb 33 ± 22 8.905 213 2.05
Zn Ka 21425 ± 148 8.631 217 1.35
Zn Kb 3889 ± 65 9.572 222 0.81
As Ka 11662 ± 525 10.531 231 1.99
As Kb 2240 ± 55 11.726 280 0.87
Br Ka 138 ± 34 11.908 312 0.84
Rb Ka 56 ± 8 15.186 2112 1.55
Rb Kb 111 ± 72 13.375 554 1.69
Sr Ka 1752 ± 96 14.142 925 1.40
Pb 1524 ± 82 12.561 389 2.37
Pb La 12420 ± 508 10.541 218 2.22
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 121 ± 22

```

Πίνακας Β.1.4: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 16-06-2023 12:04
File: LV1_35_280_D.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1024.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.66 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.00376 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -2.003 ± 0.806 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.175 ± 0.003 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 106.632 ± 2.256 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.148 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1 1.4207E+01
  2 -6.4295E-02
  3 3.5426E-02
  4 5.0679E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy continuum chisquare
Ar Ka 143 ± 23 2.957 273 0.44
Ar Kb -21 ± 19 3.190 302 1.80
K Ka 137 ± 22 3.313 304 1.18
K Kb 303 ± 71 3.590 280 1.51
Ca Ka 11996 ± 128 3.690 297 1.58
Ca Kb 2193 ± 52 4.013 303 2.13
Ti Ka 309 ± 29 4.509 304 1.05
Ti Kb 87 ± 21 4.932 288 0.57
Cr Ka 75 ± 21 5.412 310 1.97
Cr Kb 40 ± 158 5.947 751 0.95
Mn Ka 9025 ± 180 5.895 637 1.28
Mn Kb 3655 ± 457 6.490 933 3.48
Fe Ka 168340 ± 606 6.399 1442 3.03
Fe Kb 27913 ± 168 7.058 422 8.27
Ni Ka 43 ± 18 7.472 236 0.44
Ni Kb 15 ± 16 8.265 214 1.96
Cu Ka 392 ± 26 8.041 219 1.26
Cu Kb 83 ± 24 8.905 216 0.58
Zn Ka 21812 ± 150 8.631 221 0.85
Zn Kb 3824 ± 65 9.572 222 1.34
As Ka 13328 ± 527 10.531 227 2.87
As Kb 2378 ± 56 11.726 271 0.75
Br Ka 103 ± 32 11.908 302 1.25
Rb 41 ± 7 15.186 2090 1.00
Rb Ka 54 ± 71 13.375 534 1.14
Sr Ka 1517 ± 91 14.142 897 1.72
Pb 1661 ± 85 12.561 375 2.78
Pb La 11879 ± 507 10.541 214 3.25
X-ray line groups
  1 Ar-Ka Total area: 144 ± 23

```

Πίνακας Β.1.5: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_Π\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:04
File: LV1?II?A?35?280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1026.7
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.57 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.00779 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum calibration
Zero [eV]: -2.447 ± 0.769 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.188 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 104.333 ± 2.245 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.156 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.2370E+01
2 -2.9198E-02
3 3.8522E-02
4 4.7378E-03
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 128 ± 21 2.957 233 1.16
Ar Kb 20 ± 20 3.190 255 0.56
K Ka 226 ± 24 3.313 255 1.03
K Kb 293 ± 76 3.590 233 1.04
Ca Ka 14624 ± 141 3.690 246 1.43
Ca Kb 2750 ± 56 4.013 250 2.66
Ti Ka 358 ± 29 4.509 255 0.81
Ti Kb 85 ± 19 4.932 235 1.33
Cr Ka 58 ± 19 5.412 270 1.35
Cr Kb 144 ± 163 5.947 679 1.08
Mn Ka 9604 ± 186 5.895 570 1.16
Mn Kb 2693 ± 420 6.490 830 1.76
Fe Ka 158677 ± 571 6.399 1308 2.66
Fe Kb 26246 ± 163 7.058 364 6.88
Ni Ka 63 ± 18 7.472 201 2.52
Ni Kb 46 ± 17 8.265 194 1.64
Cu Ka 329 ± 24 8.041 185 0.73
Cu Kb 49 ± 22 8.905 187 1.04
Zn Ka 20757 ± 146 8.631 189 1.70
Zn Kb 3718 ± 64 9.572 197 1.64
As Ka 13092 ± 515 10.531 209 1.58
As Kb 2380 ± 56 11.726 264 1.51
Br Ka 68 ± 32 11.908 284 1.16
Rb 70 ± 8 15.186 2367 1.17
Rb Ka 189 ± 74 13.375 579 1.59
Sr Ka 2133 ± 79 14.142 974 0.97
Pb 1842 ± 86 12.561 389 3.25
Pb La 11635 ± 496 10.541 209 1.59
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 129 ± 22
K-L2 Area: 42 ± 7 Continuum: 232 Chi-square: 1.16

```

## B.2. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV2 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

Πίνακας B.2.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3      24-06-2023 16:31
File: LV2?A?35?280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1021.0
Measurement
Date: 01-01-2000  Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.43      (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0652 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5      (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 1.00E-06
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -6.874 ± 0.691 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.195 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 116.739 ± 1.969 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.141 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1 1.3068E+01
  2 -2.2653E-02
  3 3.2905E-02
  4 4.0962E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chiSquare
Ar Ka 145 ± 22 2.957 222 0.66
K Ka 179 ± 22 3.313 243 0.87
Ca Ka 10824 ± 106 3.690 243 1.60
Ca Kb 2025 ± 50 4.013 240 1.82
Ti Ka 147 ± 23 4.509 254 1.35
Cr Ka 99 ± 20 5.412 262 0.91
Mn Ka 16894 ± 133 5.895 491 0.88
Fe Ka 120917 ± 347 6.399 1051 3.58
Fe Kb 19339 ± 140 7.058 328 7.71
Ni Ka 46 ± 17 7.472 217 0.86
Cu Ka 327 ± 24 8.041 193 1.03
Zn Ka 19559 ± 141 8.631 199 0.90
Zn Kb 3407 ± 61 9.572 209 0.83
As Ka 21737 ± 468 10.531 220 0.80
As Kb 3898 ± 70 11.726 269 1.47
Br Ka 87 ± 35 11.908 288 1.10
Rb 37 ± 7 15.186 1815 0.90
Rb Ka 55 ± 67 13.375 538 1.87
Sr Ka 1226 ± 75 14.142 844 1.30
Pb 1050 ± 89 12.561 361 2.45
Pb La 7113 ± 439 10.541 220 0.84
X-ray line groups
  1 Ar-Ka Total area: 147 ± 22
    K-L2 Area: 48 ± 7
continuum: 222 chi-square: 0.66

```



Πίνακας Β.2.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3      16-06-2023 12:19
File: LV2_35_280_B.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1025.5
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.3 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.00434 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum calibration
Zero [ev]: -1.744 ± 0.704 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.187 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 110.025 ± 1.981 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.145 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
 1 1.3663E+01
 2 -4.2919E-02
 3 3.6569E-02
 4 5.5424E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 138 ± 21 2.957 216 0.21
K Ka 203 ± 22 3.313 245 1.00
Ca Ka 12429 ± 114 3.690 244 1.79
Ca Kb 2269 ± 52 4.013 253 1.11
Ti Ka 188 ± 25 4.509 266 1.33
Cr Ka 82 ± 20 5.412 286 2.79
Mn Ka 19073 ± 141 5.895 543 0.80
Mn Kb 4471 ± 379 6.490 757 2.59
Fe Ka 134482 ± 518 6.399 1166 3.25
Fe Kb 21997 ± 149 7.058 364 6.18
Ni Ka 80 ± 19 7.472 225 1.59
Cu Ka 344 ± 25 8.041 206 1.65
Zn Ka 22433 ± 152 8.631 210 0.98
Zn Kb 3867 ± 65 9.572 216 1.55
As Ka 23015 ± 507 10.531 221 2.46
As Kb 4614 ± 75 11.726 281 1.03
Br Ka 101 ± 37 11.908 296 1.70
Rb Ka 306 ± 38 13.375 621 1.83
Sr Ka 1614 ± 82 14.142 1061 1.11
Pb 1449 ± 104 12.911 704 1.68
Pb La 9554 ± 477 10.541 226 2.45
X-ray line groups
 1 Ar-k Total area: 154 ± 24
   K-L2 Area: 46 ± 7
      Total Area: 2.000E+01
      Continuum: 216
      Total Area: 2.026E+01
      Chi-square: 0.21
  
```

Πίνακας Β.2.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:16
File: LV2_35_280_C.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1024.7
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.15 (minimum chi Square = 0)
Last change (%): 0.00466 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
zero [ev]: -2.165 ± 0.717 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.186 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 111.279 ± 1.992 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.144 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.4005E+01
2 -3.5655E-02
3 3.5777E-02
4 5.0132E-03
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 130 ± 22 2.957 232 0.73
K Ka 146 ± 21 3.313 259 0.74
Ca Ka 11993 ± 112 3.690 255 0.70
Ca Kb 2128 ± 51 4.013 263 1.17
Ti Ka 153 ± 24 4.509 280 1.52
Cr Ka 125 ± 22 5.412 289 1.29
Mn Ka 18580 ± 140 5.895 538 0.36
Mn Kb 4521 ± 376 6.490 747 3.02
Fe Ka 130801 ± 512 6.399 1144 3.68
Fe Kb 21445 ± 148 7.058 363 5.18
Ni Ka 73 ± 18 7.472 228 0.75
Cu Ka 393 ± 26 8.041 210 0.88
Zn Ka 21800 ± 150 8.631 215 1.00
Zn Kb 3955 ± 66 9.572 222 0.63
As Ka 24430 ± 501 10.531 229 0.91
As Kb 4395 ± 74 11.726 289 0.97
Br Ka 114 ± 37 11.908 304 0.87
Rb Ka 319 ± 37 13.375 619 2.34
Sr Ka 1471 ± 83 14.142 1030 0.72
Pb 1507 ± 102 12.911 680 1.32
Pb La 8410 ± 471 10.541 234 1.00
X-ray line groups
1 Ar-K Total area: 146 ± 24 Continuum: 232 Chisquare: 0.73
K-L Total area: 14 ± 7 Continuum: 259 Chisquare: 0.74

```

Πίνακας Β.2.4: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 16-06-2023 12:16
File: LV2?D?35?280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1025.0
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.31 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.00432 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 8 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -1.956 ± 0.709 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.187 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 109.395 ± 2.017 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.147 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.3101E+01
2 -2.9909E-02
3 3.8841E-02
4 5.0922E-03
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 115 ± 21 2.957 231 0.88
K Ka 168 ± 21 3.313 256 0.52
Ca Ka 12254 ± 113 3.690 250 1.08
Ca Kb 2286 ± 52 4.013 255 1.29
Ti Ka 254 ± 26 4.509 270 1.39
Cr Ka 117 ± 21 5.412 276 1.30
Mn Ka 18821 ± 140 5.895 527 1.33
Mn Kb 3448 ± 366 6.490 736 4.34
Fe Ka 132199 ± 507 6.399 1138 4.49
Fe Kb 21425 ± 147 7.058 348 6.13
Ni Ka 81 ± 18 7.472 213 0.96
Cu Ka 362 ± 26 8.041 196 3.32
Zn Ka 22403 ± 151 8.631 200 1.22
Zn Kb 4057 ± 66 9.572 209 1.04
As Ka 23100 ± 487 10.531 217 1.47
As Kb 4361 ± 74 11.726 281 1.33
Br Ka 127 ± 37 11.908 297 0.58
Rb Ka 301 ± 37 13.375 633 2.00
Sr Ka 1507 ± 80 14.142 1086 1.40
Pb 1394 ± 103 12.911 724 1.91
Pb La 8536 ± 457 10.541 222 1.42
X-ray line groups
1 Ar-K Total area: 129 ± 23 Continuum: 231 Chi-square: 0.88
K-L2 Area: 38 ± 7 Trans proq: 3.0268E-01
Rel Int: 2.9802E-01

```

Πίνακας Β.2.5: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_II\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 16-06-2023 12:16
File: LV2?II?35?280.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1024.5
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.28 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.00438 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 7 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum calibration
Zero [eV]: -3.471 ± 0.717 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.191 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 109.758 ± 2.025 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.148 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
 1 1.5100E+01
 2 -5.4931E-02
 3 3.4782E-02
 4 4.8832E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 100 ± 22 2.957 279 1.06
K Ka 147 ± 23 3.313 310 2.23
Ca Ka 11003 ± 108 3.690 311 0.97
Ca Kb 2108 ± 51 4.013 310 1.56
Ti Ka 171 ± 25 4.509 327 1.09
Cr Ka 39 ± 20 5.412 330 0.71
Mn Ka 16579 ± 132 5.895 597 1.40
Mn Kb 3296 ± 393 6.490 816 2.55
Fe Ka 141028 ± 534 6.399 1245 3.27
Fe Kb 22969 ± 153 7.058 399 5.04
Ni Ka 20 ± 17 7.472 253 1.21
Cu Ka 332 ± 25 8.041 231 0.97
Zn Ka 20654 ± 146 8.631 233 1.31
Zn Kb 3656 ± 63 9.572 237 0.99
As Ka 32083 ± 504 10.531 239 2.36
As Kb 5751 ± 84 11.726 293 1.43
Br Ka 172 ± 41 11.908 307 1.14
Rb Ka 307 ± 37 13.375 597 1.48
Sr Ka 1312 ± 72 14.142 965 0.59
Pb 1568 ± 98 12.911 661 2.08
Pb La 7572 ± 466 10.541 244 2.33
X-ray line groups
 1 Ar-K Total area: 112 ± 24 Continuum: 280 Chi-square: 1.06
   K-L2 Area: 33 ± 7 Trans prod: 3.0268E-01
   Rel Int: 2.9802E-01

```

### B.3. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV3 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

Πίνακας B.3.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 24-06-2023 16:33
File: LV3_35_280?A.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.2
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi square: 2.01 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.000384 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 1.00E-06
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -3.387 ± 0.678 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.184 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 111.428 ± 2.079 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.146 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
Tail width
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01

Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.2248E+01
2 6.3874E-02
3 4.4139E-02
4 2.0296E-03

Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 73 ± 22 2.957 298 0.81
K Ka 315 ± 27 3.313 298 0.82
Ca Ka 12784 ± 116 3.690 272 1.17
Ca Kb 2370 ± 53 4.013 253 0.75
Ti Ka 384 ± 27 4.509 246 0.70
Cr Ka 126 ± 20 5.412 215 1.63
Mn Ka 1708 ± 46 5.895 294 1.41
Fe Ka 44823 ± 212 6.399 495 2.69
Fe Kb 7886 ± 90 7.058 225 3.22
Ni Ka 376 ± 24 7.472 172 0.88
Cu Ka 295 ± 22 8.041 168 1.52
Zn Ka 8418 ± 94 8.631 180 1.14
Zn Kb 1520 ± 42 9.572 205 0.89
As Ka 3336 ± 455 10.531 239 1.91
As Kb 370 ± 41 11.726 331 1.33
Br Ka 3472 ± 70 11.908 376 1.27
Rb 81 ± 9 15.186 2731 0.93
Rb Ka 683 ± 93 13.375 764 0.76
Sr Ka 16104 ± 165 14.142 1249 1.21
Pb 1776 ± 75 12.561 482 2.43
Pb La 9884 ± 448 10.541 238 1.94

X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 74 ± 22
K-L2 Area: 24 ± 7
continuum: 298
chi-square: 0.81
    
```

Πίνακας Β.3.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3      16-06-2023 12:24
File: LV3?b?35?280.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1021.6
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.76      (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0   (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5        (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: spectrum calibration
zero [eV]: -4.857 ± 0.762 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.194 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 112.542 ± 2.284 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.143 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1 1.3168E+01
  2 5.5105E-02
  3 4.1744E-02
  4 2.0912E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chisquare
Ar Ka 36 ± 20 2.957 305 2.07
K Ka 318 ± 26 3.313 308 0.95
K Kb 258 ± 77 3.590 266 0.76
Ca Ka 12498 ± 134 3.690 283 0.68
Ca Kb 2336 ± 53 4.013 265 1.23
Ti Ka 404 ± 28 4.509 260 0.97
Ti Kb 87 ± 18 4.932 222 0.78
Cr Ka 144 ± 20 5.412 230 1.17
Mn Ka 1771 ± 47 5.895 308 0.27
Fe Ka 44228 ± 211 6.399 305 0.93
Fe Kb 7747 ± 90 7.058 239 4.39
Ni Ka 329 ± 24 7.472 191 0.99
Cu Ka 301 ± 23 8.041 182 1.17
Zn Ka 8141 ± 92 8.631 194 1.48
Zn Kb 1505 ± 42 9.572 219 0.34
As Ka 2399 ± 462 10.531 246 2.58
As Kb 246 ± 37 11.726 342 1.18
Br Ka 3430 ± 69 11.908 363 1.48
Rb Ka 676 ± 80 14.984 2223 1.42
Rb Kb 679 ± 92 13.375 730 1.98
Rb La 0 ± 1 1.694 0 0.00
Sr Ka 15781 ± 157 14.142 1169 1.38
Pb 2149 ± 88 12.911 773 2.03
Pb La 9527 ± 409 10.551 252 2.63
X-ray line groups
  1 Ar-Ka Total area: 37 ± 21
    K-L2 Area: 12 ± 7 .. Continuum: 305___ .. chi-square: 2.07

```

Πίνακας Β.3.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:24
File: LV3?C?35?280.xml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1023.3
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.93 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -3.792 ± 0.740 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.191 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 109.824 ± 2.289 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.150 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.2504E+01
2 5.7684E-02
3 4.3677E-02
4 2.6976E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 109 ± 21 2.957 267 0.91
K Ka 406 ± 28 3.313 273 1.15
K Kb 265 ± 76 3.590 239 1.32
Ca Ka 12867 ± 134 3.690 255 0.36
Ca Kb 2360 ± 53 4.013 241 1.84
Ti Ka 402 ± 27 4.509 240 0.90
Ti Kb 92 ± 18 4.932 207 1.13
Cr Ka 147 ± 20 5.412 228 1.58
Mn Ka 1689 ± 46 5.895 301 1.33
Fe Ka 46443 ± 216 6.399 508 2.03
Fe Kb 8084 ± 91 7.058 231 3.22
Ni Ka 433 ± 26 7.472 181 0.70
Cu Ka 345 ± 23 8.041 172 1.71
Zn Ka 8617 ± 95 8.631 185 0.62
Zn Kb 1571 ± 43 9.572 209 0.56
As Ka 2804 ± 473 10.531 242 2.06
As Kb 295 ± 40 11.726 335 0.83
Br Ka 3813 ± 72 11.908 366 0.74
Rb 819 ± 86 14.984 2607 2.82
Rb Ka 701 ± 98 13.375 796 1.51
Rb La 0 ± 1 1.694 0 0.00
Sr Ka 16863 ± 158 14.142 1338 0.76
Pb 2059 ± 90 12.911 868 2.27
Pb La 10032 ± 418 10.551 242 2.12
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 110 ± 22

```

Πίνακας Β.3.4: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:24
File: LV3707357280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1024.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.87 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum calibration
Zero [ev]: -3.478 ± 0.737 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.189 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 113.646 ± 2.206 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.144 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.1838E+01
2 7.2448E-02
3 4.7784E-02
4 2.0815E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum chisquare
Ar Ka 75 ± 23 2.957 309 1.32
K Ka 369 ± 27 3.313 306 1.56
K Kb 154 ± 79 3.590 261 2.52
Ca Ka 13490 ± 139 3.690 276 1.11
Ca Kb 2553 ± 55 4.013 255 0.83
Ti Ka 374 ± 27 4.509 245 1.72
Ti Kb 75 ± 18 4.932 207 0.82
Cr Ka 160 ± 20 5.412 223 0.55
Mn Ka 1736 ± 46 5.895 295 0.88
Fe Ka 47126 ± 217 6.399 503 1.55
Fe Kb 8390 ± 93 7.058 221 3.71
Ni Ka 429 ± 26 7.472 169 1.57
Cu Ka 335 ± 23 8.041 161 0.91
Zn Ka 8928 ± 96 8.631 174 0.64
Zn Kb 1468 ± 42 9.572 199 0.73
As Ka 1909 ± 480 10.531 235 1.57
As Kb 289 ± 39 11.726 336 0.56
Br Ka 3563 ± 70 11.908 360 1.28
Rb 737 ± 86 14.984 2735 1.78
Rb Ka 716 ± 96 13.375 825 1.34
Rb La 0 ± 1 1.694 0 0.00
Sr Ka 16893 ± 166 14.142 1399 1.58
Pb 2081 ± 88 12.911 874 2.12
Pb La 10772 ± 424 10.551 236 1.57
x-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 76 ± 23
K-L Total Area: 25 ± 8 continuum: 309 chi-square: 1.32

```



Πίνακας Β.3.5: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_Π\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:24
File: LV3?II?35?280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.2
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.6 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -4.893 ± 0.805 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.193 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 116.286 ± 2.309 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.142 ± 0.004 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.1419E+01
2 7.5537E-02
3 4.7083E-02
4 1.8479E-03
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 152 ± 24 2.957 301 1.03
K Ka 320 ± 26 3.313 297 0.88
K Kb 299 ± 85 3.590 274 1.07
Ca Ka 13563 ± 142 3.690 267 0.75
Ca Kb 2520 ± 54 4.013 245 1.65
Ti Ka 303 ± 25 4.509 235 1.01
Ti Kb 123 ± 19 4.932 198 0.63
Cr Ka 119 ± 19 5.412 211 1.76
Mn Ka 1325 ± 41 5.895 262 0.66
Fe Ka 35482 ± 189 6.399 415 1.06
Fe Kb 6060 ± 80 7.058 200 3.48
Ni Ka 353 ± 24 7.472 163 0.86
Cu Ka 330 ± 23 8.041 155 1.40
Zn Ka 7352 ± 88 8.631 167 2.02
Zn Kb 1255 ± 39 9.572 192 1.16
As Ka 1984 ± 409 10.531 228 1.85
As Kb 228 ± 36 11.726 324 0.31
Br Ka 2733 ± 62 11.908 346 0.65
Rb 777 ± 82 14.984 2497 1.23
Rb Ka 671 ± 86 13.375 781 1.31
Rb La 0 ± 1 1.694 0 0.00
Sr Ka 16558 ± 164 14.142 1306 0.54
Pb 1478 ± 77 12.911 824 1.94
Pb La 7098 ± 362 10.551 228 1.85
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 154 ± 24 Continuum: 301 Chi-square: 1.03
K-L2 Area: 51 ± 8 Trans group: 3 3357E-01
Pb-L2 Area: 3 2036E-01

```

#### B.4. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet LV4 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

Πίνακας Β.4.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3      24-06-2023 16:35
File: LV4_35_280?A.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.2
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square:      1.99      (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.000468 (minimum last change = 0.1%)
Iterations:      5        (maximum number of iterations = 20)
Lambda:          1.00E-06
Weighing mode:   Spectrum Calibration
Zero [eV]:       -3.379 ± 0.740      ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]:    24.184 ± 0.002      ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]:      114.151 ± 2.240      ( 100.000 ± 50.000 )
Fano:            0.140 ± 0.003      ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
 1 1.2575E+01
 2 3.0525E-02
 3 4.2254E-02
 4 3.0589E-03
Analytical Lines
El Line      Area      Std      Energy      Continuum      chisquare
Ar Ka        71 ± 21      2.957      276          0.59
K Ka         376 ± 28      3.313      286          0.97
Ca Ka        8590 ± 96      3.690      270          1.79
Ca Kb        1603 ± 45      4.013      256          1.02
Ti Ka        584 ± 31      4.509      256          0.88
Cr Ka        180 ± 22      5.412      234          1.18
Mn Ka        1590 ± 45      5.895      340          0.64
Fe Ka        58906 ± 243    6.399      609          2.16
Fe Kb        10189 ± 102    7.058      254          2.90
Ni Ka        484 ± 27      7.472      184          0.45
Cu Ka        475 ± 26      8.041      178          0.46
Zn Ka        10808 ± 106    8.631      188          1.65
Zn Kb        1938 ± 47      9.572      207          1.30
As Ka        5058 ± 483     10.531     233          1.40
As Kb        671 ± 43      11.726     312          0.68
Br Ka        2467 ± 61      11.908     339          1.10
Rb           99 ± 9        15.186     2700         0.91
Rb Ka        1039 ± 97      13.375     712          1.43
Sr Ka        10253 ± 141    14.142     1181         1.03
Pb           1888 ± 80      12.561     450          2.04
Pb La        10917 ± 473    10.541     220          1.47
X-ray line groups
 1 Ar-Ka Total area: 71 ± 22
   K-L2 Area: 24 ± 7
   Rel Int: 3.2936E-01
Continuum: 276
Trans. prog: 3.3357E-01
Chi-square: 0.59

```

Πίνακας Β.4.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:31
File: LV4?B?35?280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1021.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.97 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0204 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [ev]: -0.980 ± 0.828 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.171 ± 0.003 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 109.975 ± 2.592 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.148 ± 0.004 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1 1.1606E+01
  2 6.6582E-02
  3 4.5214E-02
  4 1.9719E-03
Analytical Lines
El Line      Area      Std      Energy      Continuum      Chisquare
Ar Ka        92 ± 23      2.957      293      2.39
K Ka         389 ± 29      3.313      291      0.58
K Kb         270 ± 64      3.590      249      1.30
Ca Ka        8265 ± 109    3.690      264      0.86
Ca Kb        1605 ± 45     4.013      245      0.92
Ti Ka         615 ± 31     4.509      237      0.50
Ti Kb         124 ± 19     4.932      200      1.01
Cr Ka         202 ± 22     5.412      209      1.24
Mn Ka        1584 ± 45     5.895      310      1.86
Fe Ka        57487 ± 240   6.399      575      1.03
Fe Kb       10246 ± 103   7.058      230      3.74
Ni Ka         502 ± 27     7.472      170      1.19
Ni Kb         128 ± 19     8.265      158      0.82
Cu Ka         520 ± 28     8.041      159      0.71
Cu Kb         101 ± 21     8.905      173      0.86
Zn Ka       10566 ± 105   8.631      171      0.60
Zn Kb        1889 ± 47     9.572      195      0.82
As Ka        5076 ± 480   10.531     227      2.48
As Kb         723 ± 44     11.726     317      1.20
Br Ka        2417 ± 61     11.908     361      1.13
Rb           93 ± 9        15.186    2690     1.16
Rb Ka        1085 ± 100   13.375     717      1.64
Sr Ka        9491 ± 149   14.142    1220     0.84
Pb           1652 ± 78     12.561     478      2.86
Pb La       10610 ± 469   10.541     228      2.51
x-ray line groups

```

Πίνακας Β.4.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:31
File: LV4?c?35?280.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.18 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.00459 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -2.382 ± 0.750 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.172 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 110.411 ± 2.354 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.145 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1 1.3223E+01
  2 4.2416E-03
  3 4.2962E-02
  4 3.4362E-03
Analytical Lines
E| Line Area Std Energy Continuum chisquare
Ar Ka 81 ± 23 2.957 322 0.32
K Ka 396 ± 29 3.313 334 0.81
Ca Ka 8608 ± 96 3.690 314 0.50
Ca Kb 1477 ± 44 4.013 299 1.16
Ti Ka 552 ± 31 4.509 282 0.65
Cr Ka 137 ± 21 5.412 266 0.62
Mn Ka 1665 ± 46 5.895 369 1.42
Fe Ka 59112 ± 243 6.399 639 2.04
Fe Kb 10164 ± 102 7.058 275 7.78
Ni Ka 474 ± 27 7.472 212 1.08
Ni Kb 76 ± 18 8.265 189 0.63
Cu Ka 530 ± 28 8.041 192 0.92
Zn Ka 11142 ± 107 8.631 200 1.06
Zn Kb 1967 ± 48 9.572 215 0.89
As Ka 4368 ± 501 10.531 236 1.45
As Kb 805 ± 45 11.726 310 1.22
Br Ka 2477 ± 62 11.908 349 1.03
Rb 112 ± 9 15.186 2693 0.90
Rb Ka 1020 ± 97 13.375 673 1.30
Sr Ka 9998 ± 157 14.142 1140 1.39
Pb 1920 ± 80 12.561 454 3.05
Pb La 11902 ± 491 10.541 237 1.36
X-ray line groups

```

Πίνακας Β.4.4: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:31
File: LV4?D?35?280.xml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.5
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.16 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -2.081 ± 0.763 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.170 ± 0.002 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 111.978 ± 2.352 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.144 ± 0.003 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.2784E+01
2 1.9696E-03
3 4.3904E-02
4 3.6191E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 85 ± 22 2.957 313 1.68
K Ka 427 ± 30 3.313 326 0.72
Ca Ka 8345 ± 95 3.690 307 1.14
Ca Kb 1531 ± 44 4.013 292 1.09
Ti Ka 585 ± 32 4.509 276 0.78
Cr Ka 171 ± 22 5.412 261 1.15
Mn Ka 1633 ± 46 5.895 361 1.40
Fe Ka 57823 ± 240 6.399 625 2.69
Fe Kb 10211 ± 103 7.058 269 4.63
Ni Ka 406 ± 26 7.472 206 0.66
Cu Ka 512 ± 28 8.041 191 1.44
Zn Ka 10978 ± 106 8.631 193 1.56
Zn Kb 1971 ± 48 9.572 207 1.16
As Ka 4686 ± 489 10.531 228 0.65
As Kb 723 ± 43 11.726 300 0.90
Br Ka 2319 ± 60 11.908 340 1.08
Rb 98 ± 9 15.186 2771 0.93
Rb Ka 1100 ± 98 13.375 665 1.12
Sr Ka 9755 ± 160 14.142 1142 0.77
Pb 1802 ± 80 12.561 444 2.51
Pb La 10898 ± 478 10.541 229 0.65
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 86 ± 23 Continuum: 313 Chi-square: 1.68
K-L2 Area: 28 ± 8 Trans prog: 3.3357E-01
Rel Int: 3.2936E-01 Pos ch: 122.36 ± 0.03
Energy keV: 2.9553 FWHM ch: 6.09 ± 0.00
FWHM eV: 147.1 ± 0.0

```

Πίνακας Β.4.5: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_Π\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 16-06-2023 12:31
File: LV4?II?35?280.axm
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.3
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.92 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.0208 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -4.976 ± 0.941 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.192 ± 0.003 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 112.998 ± 2.624 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.144 ± 0.004 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
    b0 8.60E-03
    b1 3.30E-05
Tail width
    c0 2.00E+00
    c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
    1 1.1878E+01
    2 2.9945E-02
    3 4.5120E-02
    4 3.0769E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 137 ± 24 2.957 290 1.05
Ar Kb -15 ± 22 3.190 304 0.99
K Ka 426 ± 30 3.313 297 1.09
K Kb 226 ± 63 3.590 282 1.51
Ca Ka 8089 ± 108 3.690 277 1.87
Ca Kb 1493 ± 43 4.013 261 1.01
Ti Ka 586 ± 32 4.509 257 1.31
Ti Kb 114 ± 20 4.932 220 0.97
Cr Ka 209 ± 22 5.412 230 1.40
Cr Kb -181 ± 72 5.947 373 1.41
Mn Ka 1828 ± 82 5.895 332 1.68
Mn Kb 156 ± 235 6.490 412 1.17
Fe Ka 57398 ± 331 6.399 590 1.61
Fe Kb 10120 ± 102 7.058 244 3.59
Ni Ka 474 ± 27 7.472 180 1.24
Ni Kb 122 ± 19 8.265 179 2.22
Cu Ka 546 ± 29 8.041 169 1.36
Cu Kb 79 ± 21 8.905 178 0.81
Zn Ka 10965 ± 107 8.631 177 0.94
Zn Kb 2006 ± 48 9.572 195 1.18
As Ka 5500 ± 476 10.531 221 2.06
As Kb 781 ± 44 11.726 301 1.86
Br Ka 2340 ± 60 11.908 320 1.07
Rb 92 ± 9 15.186 2852 1.27
Rb Ka 968 ± 98 13.375 710 1.14
Sr Ka 9743 ± 135 14.142 1203 0.75
Pb 1752 ± 79 12.561 440 2.18
Pb La 10619 ± 465 10.541 221 1.99
X-ray line groups

```

## B.5. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης pellet πρότυπων δειγμάτων CNMS2710 και SILICIOUS (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

Πίνακας Β.5.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος CNMS2710 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAx11 Spectrum Analysis Report
bAx11 version 1.3 16-06-2023 12:35
File: CNMS2710?May23?35?280.xml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1031.7
Measurement
date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi square: 5.81 (minimum chi square = 0)
Last change (%): -0.00344 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [ev]: -3.884 ± 0.184 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.187 ± 0.000 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 112.235 ± 0.577 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.149 ± 0.001 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Linear continuum with 2 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 3.7853E+01
2 3.9339E+00
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 269 ± 20 2.957 152 4.51
K Ka 630 ± 28 3.313 183 2.04
Ca Ka 897 ± 33 3.690 201 1.10
Ca Kb 158 ± 19 4.013 216 0.98
Ti Ka 620 ± 31 4.509 259 1.16
Ti Kb 200 ± 21 4.932 260 0.89
Mn Ka 11129 ± 108 5.895 478 1.41
Fe Ka 61484 ± 248 6.399 795 1.58
Fe Kb 10130 ± 103 7.058 480 6.19
Cu Ka 13116 ± 117 8.041 474 1.44
Cu Kb 1977 ± 61 8.905 559 3.26
Zn Ka 41567 ± 207 8.631 543 3.36
Zn Kb 7366 ± 90 9.572 638 1.57
As Ka 15187 ± 216 10.531 698 2.43
As Kb 1350 ± 47 11.726 773 3.62
Rb 2289 ± 93 14.984 1101 10.40
Rb Ka 3559 ± 71 13.375 968 4.51
Sr 3626416 ± 223832 15.864 0 0.00
Sr Ka 10850 ± 116 14.142 1041 1.65
Pb 6170 ± 115 12.561 877 7.71
Pb La 30795 ± 207 10.541 698 2.41
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 272 ± 20

```

Πίνακας Β.5.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος SILICIOUS\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3      24-06-2023 16:36
File: silicious23?Jun23?35?280?A.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1023.9
Measurement
date: 01-01-2000   Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square:      1.88      (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.000171 (minimum last change = 0.1%)
Iterations:      5        (maximum number of iterations = 20)
Lambda:          1.00E-06
weighing mode:   Spectrum Calibration
zero [ev]:       -3.550 ± 1.174      ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]:    24.189 ± 0.004      (  24.296 ± 2.000   )
Noise [ev]:      113.174 ± 3.554     ( 100.000 ± 50.000 )
Fano:            0.141 ± 0.006     (  0.114 ± 0.010   )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0  8.60E-03
      b1  3.30E-05

Tail width
      c0  2.00E+00
      c1  1.30E-01

Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
  1  1.3873E+01
  2 -3.8646E-02
  3  4.2367E-02
  4  5.4477E-03

Analytical Lines
El Line      Area   Std      Energy   Continuum   chisquare
Ar Ka        107 ± 22      2.957     271         1.66
K Ka         485 ± 30      3.313     299         0.85
Ca Ka        2751 ± 57     3.690     299         0.83
Ca Kb         419 ± 28     4.013     296         2.17
Ti Ka         755 ± 35     4.509     310         1.47
Cr Ka         165 ± 23     5.412     278         1.11
Mn Ka        1009 ± 39     5.895     402         1.47
Fe Ka        59971 ± 245   6.399     670         2.01
Fe Kb       10509 ± 104   7.058     302         2.25
Ni Ka         164 ± 20     7.472     231         0.79
Cu Ka         622 ± 30     8.041     210         1.40
Zn Ka        5876 ± 79     8.631     213         2.19
Zn Kb       1112 ± 37     9.572     220         0.82
As Ka        -114 ± 289    10.531    229         0.88
As Kb         21 ± 21     11.726    300         1.40
Br Ka         287 ± 28     11.908    318         1.15
Rb           169 ± 9      15.186    3412        1.27
Rb Ka        3059 ± 122    13.375    710         0.89
Sr Ka        7208 ± 145    14.142    1263        0.67
Pb           111 ± 46     12.561    434         1.18
Pb La        2669 ± 290    10.541    234         0.88

X-ray line groups
  1  Ar-Ka Total area: 108 ± 22
      K-L2 Area:      36 ± 7
Continuum: 271
Chi-square:

```



Πίνακας Β.5.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος SILICIOUS\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 27-06-2023 15:45
File: silicious?june23?35?280?B.xml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1025.3
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.87 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.00182 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 1.00E-06
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [ev]: -5.752 ± 1.122 ( -23.303 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.192 ± 0.004 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 116.641 ± 3.269 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.135 ± 0.005 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.051)
1 1.3706E+01
2 -7.1420E-03
3 4.3451E-02
4 4.8544E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 87 ± 21 2.957 263 2.12
K Ka 492 ± 31 3.313 286 1.38
Ca Ka 2898 ± 58 3.690 282 1.51
Ca Kb 454 ± 28 4.013 276 0.57
Ti Ka 866 ± 36 4.509 287 1.16
Cr Ka 236 ± 24 5.412 271 0.91
Mn Ka 1183 ± 41 5.895 384 1.11
Fe Ka 62226 ± 249 6.399 668 1.40
Fe Kb 11097 ± 107 7.058 291 3.49
Ni Ka 166 ± 20 7.472 213 0.64
Cu Ka 639 ± 30 8.041 201 0.85
Zn Ka 6335 ± 82 8.631 208 0.66
Zn Kb 1074 ± 37 9.572 221 0.65
As Ka -99 ± 296 10.531 237 1.14
As Kb 86 ± 23 11.726 322 1.27
Br Ka 237 ± 27 11.908 342 1.64
Rb Ka 185 ± 9 15.186 3713 1.48
Rb Ka 2841 ± 123 13.375 748 1.00
Sr Ka 7775 ± 148 14.142 1332 1.15
Pb 198 ± 52 12.561 455 1.48
Pb La 2855 ± 297 10.541 229 1.09
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 88 ± 22 Continuum: 263 Chi-square: 2.12
K-L2 Area: 29 ± 7 Trans prog: 3.3357E-01
Rel Int: 3.2936E-01 Pos ch: 122.40 ± 0.05
Energy keV: 2.955

```

## B.6. Αναφορά ποιοτικής ανάλυσης standard pellet και Blank (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

Πίνακας B.6.1: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος TiO<sub>2</sub> (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 12-07-2023 18:30
File: TiOP_35_280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1022.6
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 4.07 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0123 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -29.658 ± 5.591 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.331 ± 0.028 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 123.807 ± 3.771 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.129 ± 0.009 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail function not used
Continuum
Exponential continuum with 2 parameters
Parameter values (E0 = 5.978)
1 1.4768E+01
2 -2.4815E-01
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 137 ± 27 2.957 376 1.39
Ar Kb 14 ± 27 3.190 356 0.54
Ca Ka 109 ± 22 3.690 313 1.67
Ca Kb -59 ± 32 4.013 290 4.16
Sc Ka 357 ± 36 4.089 300 16.10
Sc Kb 544 ± 2138 4.460 281 8.75
Ti Ka 193985 ± 2183 4.509 277 6.52
Cu Ka 317 ± 22 8.041 124 1.27
Cu Kb 87 ± 19 8.905 107 1.14
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 139 ± 28 Continuum: 376 Chi-square: 1.39
K-L2 Area: 46 ± 9 Trans prog: 3.3357E-01
Rel Int: 3.2936E-01 Pos ch: 122.68 ± 0.27
Energy kev: 2.9553 FWHM ch: 6.29 ± 0.01
FWHM ev: 153.1 ± 0.0 Continuum: 376 Chi-square: 1.39
K-L3 Area: 91 ± 18 Trans prog: 6.6643E-01
Rel Int: 6.5827E-01 Pos ch: 122.77 ± 0.27
Energy kev: 2.9574 FWHM ch: 6.29 ± 0.01
FWHM ev: 153.1 ± 0.0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
K-L2 esc Area: 1 ± 0 Pos ch: 50.76 ± 0.24
Rel Int: 4.1294E-03 FWHM ch: 5.61 ± 0.01
Energy kev: 1.2053 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
FWHM ev: 136.5 ± 0.0
K-L3 esc Area: 1 ± 0 Pos ch: 50.84 ± 0.24
Rel Int: 8.2471E-03 FWHM ch: 5.61 ± 0.01
Energy kev: 1.2074 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
FWHM ev: 136.5 ± 0.0
2 Ar-Kb Total area: 14 ± 27 Continuum: 356 Chi-square: 0.54
K-M3 Area: 14 ± 27 Trans prog: 1.0000E+00
Rel Int: 9.8862E-01 Pos ch: 132.34 ± 0.28
Energy kev: 3.1902 FWHM ch: 6.38 ± 0.01
FWHM ev: 155.2 ± 0.0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
K-M3 esc Area: 0 ± 0 Pos ch: 60.41 ± 0.24
Rel Int: 1.1384E-02 FWHM ch: 5.71 ± 0.01
Energy kev: 1.4402 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
FWHM ev: 138.9 ± 0.0
3 Ca-Ka Total area: 110 ± 22

```

Πίνακας Β.6.2: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος  $K_2SO_4$  (με 35KV, 280 $\mu$ A, 4 Φίλτρα Mo)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 12-07-2023 18:30
File: K2504p_35_280?May23Final.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1016.2
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 1.49 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.0469 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 4 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [ev]: -41.176 ± 25.994 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.468 ± 0.187 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 126.922 ± 3.678 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.114 ± 0.010 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail function not used
Continuum
Linear continuum with 2 parameters
Parameter values (E0 = 3.269)
1 1.7818E+01
2 -7.0646E+00
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 185 ± 23 2.957 221 1.25
Ar Kb 140 ± 62 3.190 222 1.65
K Ka 8169 ± 108 3.313 211 1.27
K Kb 1555 ± 45 3.590 188 0.95
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 188 ± 23
K-L2 Area: 62 ± 8 Continuum: 221 Chi-square: 1.25
Rel Int: 3.2936E-01 Trans prog: 3.3357E-01
Energy kev: 2.9553 Pos ch: 122.47 ± 1.42
FWHM ev: 152.7 ± 0.0 FWHM ch: 6.24 ± 0.05
K-L3 Area: 124 ± 15 Continuum: 221 Chi-square: 1.25
Rel Int: 6.5827E-01 Trans prog: 6.6643E-01
Energy kev: 2.9574 Pos ch: 122.55 ± 1.42
FWHM ev: 152.8 ± 0.0 FWHM ch: 6.24 ± 0.05
K-L2 esc Area: 1 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 4.1294E-03
Energy kev: 1.2053 Pos ch: 50.94 ± 1.13
FWHM ev: 138.0 ± 0.0 FWHM ch: 5.64 ± 0.04
K-L3 esc Area: 2 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 8.2471E-03
Energy kev: 1.2074 Pos ch: 51.03 ± 1.13
FWHM ev: 138.1 ± 0.0 FWHM ch: 5.64 ± 0.04
2 Ar-Kb Total area: 142 ± 63
K-M3 Area: 140 ± 62 Continuum: 222 Chi-square: 1.65
Rel Int: 9.8862E-01 Trans prog: 1.0000E+00
Energy kev: 3.1902 Pos ch: 132.07 ± 1.47
FWHM ev: 154.6 ± 0.0 FWHM ch: 6.32 ± 0.05
K-M3 esc Area: 2 ± 1 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 1.1384E-02
Energy kev: 1.4402 Pos ch: 60.54 ± 1.16
FWHM ev: 140.1 ± 0.0 FWHM ch: 5.73 ± 0.04
3 K -Ka Total area: 8259 ± 109
K-L2 Area: 2730 ± 36 Continuum: 211 Chi-square: 1.27
Rel Int: 3.3050E-01 Trans prog: 3.3421E-01
Energy kev: 3.3111 Pos ch: 137.01 ± 1.49
FWHM ev: 155.6 ± 0.0 FWHM ch: 6.36 ± 0.05
K-L3 Area: 5439 ± 72 Continuum: 211 Chi-square: 1.27

```

Πίνακας Β.6.3: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος CaCO<sub>3</sub> (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 12-07-2023 18:30
File: cacoP_35_280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1020.1
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 2.28 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0921 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 12 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [ev]: -71.230 ± 11.598 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [ev/ch]: 24.641 ± 0.076 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [ev]: 129.431 ± 3.185 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.113 ± 0.010 ( 0.114 ± 0.010 )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 2 parameters
Parameter values (E0 = 5.565)
1 1.2972E+01
2 -1.8572E-01
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 169 ± 24 2.957 253 0.68
Ar Kb 86 ± 20 3.190 243 1.24
Ca Ka 45613 ± 216 3.690 221 0.77
Ca Kb 8247 ± 139 4.013 208 1.50
Sc Ka 293 ± 112 4.089 205 1.81
Sc Kb -4 ± 25 4.460 191 2.24
Ti Ka -19 ± 24 4.509 195 2.32
Mn Ka -18 ± 11 5.895 159 0.83
Mn Kb 128 ± 17 6.490 142 1.71
Cu Ka 18 ± 12 8.041 120 2.53
Cu Kb 6416 ± 8018 8.905 0 0.00
X-ray line groups
1 Ar-Ka Total area: 171 ± 24
K-L2 Area: 56 ± 8 Continuum: 253 Chi-square: 0.68
Rel Int: 3.2936E-01 Trans prog: 3.3357E-01
Energy kev: 2.9553 Pos ch: 122.82 ± 0.60
FWHM ev: 154.5 ± 0.0 FWHM ch: 6.27 ± 0.02
K-L3 Area: 113 ± 16 Continuum: 253 Chi-square: 0.68
Rel Int: 6.5827E-01 Trans prog: 6.6643E-01
Energy kev: 2.9574 Pos ch: 122.91 ± 0.60
FWHM ev: 154.5 ± 0.0 FWHM ch: 6.27 ± 0.02
K-L2 esc Area: 1 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 4.1294E-03 Trans prog:
Energy kev: 1.2053 Pos ch: 51.81 ± 0.50
FWHM ev: 140.2 ± 0.0 FWHM ch: 5.69 ± 0.02
K-L3 esc Area: 1 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 8.2471E-03 Trans prog:
Energy kev: 1.2074 Pos ch: 51.89 ± 0.50
FWHM ev: 140.2 ± 0.0 FWHM ch: 5.69 ± 0.02
2 Ar-Kb Total area: 87 ± 20
K-M3 Area: 86 ± 20 Continuum: 243 Chi-square: 1.24
Rel Int: 9.8862E-01 Trans prog: 1.0000E+00

```

Πίνακας Β.6.4: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος MnO<sub>2</sub> (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 12-07-2023 18:39
File: MnOP_35_280.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1038.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 8.87 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.0158 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
Weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -66.260 ± 2.534 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.448 ± 0.010 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 78.717 ± 6.289 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.201 ± 0.008 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
      b0 8.60E-03
      b1 3.30E-05
Tail width
      c0 2.00E+00
      c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 2 parameters
Parameter values (E0 = 5.966)
  1 1.6890E+01
  2 -2.2379E-01
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum Chisquare
Ar Ka 84 ± 22 2.957 366 0.90
Ar Kb -29 ± 18 3.190 346 0.87
Ca Ka 70 ± 21 3.690 311 1.35
Ca Kb 212 ± 43 4.013 316 2.43
Sc Ka 128 ± 66 4.089 311 5.07
Sc Kb 416 ± 58 4.460 297 4.37
Ti Ka 95 ± 56 4.509 297 4.31
Mn Ka 575917 ± 754 5.895 4607 7.20
Mn Kb 99498 ± 316 6.490 211 10.20
Cu Ka 242 ± 21 8.041 160 1.75
Cu Kb 19 ± 30 8.905 140 1.02
X-ray line groups
  1 Ar-Ka Total area: 85 ± 23
    K-L2 Area: 28 ± 8 Continuum: 366 Chi-square: 0.90
      Rel Int: 3.2936E-01 Trans prog: 3.3357E-01
      Energy keV: 2.9553 Pos ch: 123.59 ± 0.12
      FWHM eV: 137.3 ± 0.0 FWHM ch: 5.62 ± 0.00
    K-L3 Area: 56 ± 15 Continuum: 366 Chi-square: 0.90
      Rel Int: 6.5827E-01 Trans prog: 6.6643E-01
      Energy keV: 2.9574 Pos ch: 123.68 ± 0.12
      FWHM eV: 137.3 ± 0.0 FWHM ch: 5.62 ± 0.00
    K-L2 esc Area: 0 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
      Rel Int: 4.1294E-03
      Energy keV: 1.2053 Pos ch: 52.01 ± 0.11

```

Πίνακας Β.6.5: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

bAxil Spectrum Analysis Report
bAxil version 1.3 12-07-2023 18:30
File: fe01p4_35kv?May23.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1050.8
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi Square: 18.2 (minimum Chi Square = 0)
Last change (%): 0.022 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 5 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum Calibration
Zero [eV]: -68.983 ± 2.510 ( -39.560 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.430 ± 0.009 ( 24.358 ± 2.000 )
Noise [eV]: 82.613 ± 6.440 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.206 ± 0.008 ( 0.114 ± 0.010 )

Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
    b0 8.60E-03
    b1 3.30E-05
Tail width
    c0 2.00E+00
    c1 1.30E-01
Continuum
Linear continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 6.537)
    1 1.7317E+01
    2 1.7335E+01
    3 8.0749E+00
    4 -2.2924E+01
Analytical Lines
E1 Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Fe Ka 788688 ± 888 6.399 5730 6.05
Fe Kb 131833 ± 365 7.058 1207 8.58
X-ray line groups
1 Fe-Ka Total area: 791324 ± 891
  K-L2 Area: 267116 ± 301 Continuum: 6023 Chi-square: 5.39
    Rel Int: 3.3756E-01 Trans prog: 3.3871E-01
    Energy keV: 6.3909 Pos ch: 264.43 ± 0.14
    FWHM ev: 186.8 ± 0.0 FWHM ch: 7.65 ± 0.00
  K-L3 Area: 521572 ± 587 Continuum: 5580 Chi-square: 6.38
    Rel Int: 6.5911E-01 Trans prog: 6.6129E-01
    Energy keV: 6.4039 Pos ch: 264.96 ± 0.14
    FWHM ev: 187.0 ± 0.0 FWHM ch: 7.65 ± 0.00
  K-L2 esc Area: 896 ± 1 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
    Rel Int: 1.1317E-03
    Energy keV: 4.6409 Pos ch: 192.79 ± 0.13
    FWHM ev: 165.0 ± 0.0 FWHM ch: 6.75 ± 0.00
  K-L3 esc Area: 1740 ± 2 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
    Rel Int: 2.1991E-03
    Energy keV: 4.6539 Pos ch: 193.33 ± 0.13
    FWHM ev: 165.2 ± 0.0 FWHM ch: 6.76 ± 0.00
2 Fe-Kb Total area: 132181 ± 366
  K-M3 Area: 131833 ± 365 Continuum: 1207 Chi-square: 8.58
    Rel Int: 9.9737E-01 Trans prog: 1.0000E+00
    Energy keV: 7.0580 Pos ch: 291.74 ± 0.15
    FWHM ev: 194.5 ± 0.0 FWHM ch: 7.96 ± 0.00
  K-M3 esc Area: 348 ± 1 Continuum: 728 Chi-square: 1.51
    Rel Int: 2.6311E-03
    Energy keV: 5.2080 Pos ch: 220.10 ± 0.13

```

Πίνακας Β.6.6: Ποιοτική Ανάλυση φάσματος Blank (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

```

baxil Spectrum Analysis Report
baxil version 1.3 12-07-2023 18:28
File: Binder?May23Final.axml
Spectrum
Number of channels: 2049
Live time (s): 1000.0 real time (s): 1068.4
Measurement
Date: 01-01-2000 Time: 00:00
Sample ID:
Operator ID:
Fit
Chi square: 1.26 (minimum chi square = 0)
Last change (%): 0.0478 (minimum last change = 0.1%)
Iterations: 6 (maximum number of iterations = 20)
Lambda: 0.00E+00
weighing mode: Spectrum calibration
Zero [eV]: 11.197 ± 21.524 ( -23.300 ± 100.000 )
Gain [eV/ch]: 24.220 ± 0.074 ( 24.296 ± 2.000 )
Noise [eV]: 198.375 ± 21.025 ( 100.000 ± 50.000 )
Fano: 0.117 ± 0.010 ( 0.114 ± 0.010 )
.
Shape parameters
Step function not used
Tail fraction
b0 8.60E-03
b1 3.30E-05
Tail width
c0 2.00E+00
c1 1.30E-01
Continuum
Exponential continuum with 4 parameters
Parameter values (E0 = 9.246)
1 2.6203E+01
2 3.7652E-02
3 6.0044E-02
4 4.9705E-03
Analytical Lines
El Line Area Std Energy Continuum ChiSquare
Ar Ka 225 ± 39 2.957 967 1.16
Fe Ka 243 ± 30 6.399 606 1.65
Fe Kb 143 ± 26 7.058 552 0.88
Ni Ka 72 ± 23 7.472 520 1.25
Ni Kb 59 ± 24 8.265 480 0.66
Cu Ka 151 ± 27 8.041 488 0.49
Cu Kb 44 ± 23 8.905 469 1.53
Zn Ka 160 ± 26 8.631 472 1.41
Zn Kb 123 ± 25 9.572 507 0.67
Pb La 120 ± 26 10.541 582 1.00
x-ray line groups
1 Ar-ka Total area: 227 ± 40
K-L2 Area: 75 ± 13 Continuum: 967 Chi-square: 1.16
Rel Int: 3.2936E-01 Trans prog: 3.3357E-01
Energy keV: 2.9553 Pos ch: 121.56 ± 0.96
FWHM ev: 216.2 ± 0.2 FWHM ch: 8.93 ± 0.03
K-L3 Area: 149 ± 26 Continuum: 967 Chi-square: 1.16
Rel Int: 6.5827E-01 Trans prog: 6.6643E-01
Energy keV: 2.9574 Pos ch: 121.64 ± 0.96
FWHM ev: 216.2 ± 0.2 FWHM ch: 8.93 ± 0.03
K-L2 esc Area: 1 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 4.1294E-03 Pos ch: 49.30 ± 0.90
Energy keV: 1.2053 FWHM ch: 8.50 ± 0.03
FWHM ev: 205.8 ± 0.2 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
K-L3 esc Area: 2 ± 0 Continuum: 0 Chi-square: 0.00
Rel Int: 8.2471E-03 Pos ch: 49.39 ± 0.90
Energy keV: 1.2074 FWHM ch: 8.50 ± 0.03
FWHM ev: 205.9 ± 0.2
2 Fe-ka Total area: 243 ± 30
K-L2 Area: 82 ± 10 Continuum: 584 Chi-square: 1.71
Rel Int: 3.3756E-01 Trans prog: 3.3871E-01

```

## Παράρτημα Γ

Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellets της παρούσας ΔΕ

### **Γ.1. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV1 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)**

Πίνακας Γ.1.1: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV1\_A\_35\_280.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	140 ± 21
K -Ka	3.313	152 ± 22
Ca-Ka	3.690	12724 ± 115
Ca-Kb	4.013	2340 ± 53
Ti-Ka	4.509	339 ± 29
Cr-Ka	5.412	120 ± 23
Mn-Ka	5.895	9667 ± 103
Fe-Ka	6.399	185883 ± 430
Fe-Kb	7.058	29616 ± 173



Ni-Ka	7.472	-7 ± 16
Cu-Ka	8.041	390 ± 27
Zn-Ka	8.631	24386 ± 158
Zn-Kb	9.572	4375 ± 69
As-Ka	10.531	15722 ± 527
As-Kb	11.726	2484 ± 58
Br-Ka	11.908	92 ± 33
Rb-	15.186	52 ± 8
Rb-Ka	13.375	77 ± 73
Sr-Ka	14.142	1738 ± 81
Pb-	12.561	1861 ± 89
Pb-La	10.541	11041 ± 506

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	5.43E-01 ± 9.72E-02		1.64E-04	1.752	0.144
Ca-Ka	4.54E+01 ± 4.11E-01		3.57E-04	1.441	0.098
Ti-Ka	1.21E+00 ± 1.04E-01		3.27E-04	1.437	0.095
Cr-Ka	4.29E-01 ± 8.21E-02 *		2.60E-04	1.004	0.095
Mn-Ka	3.45E+01 ± 3.68E-01		2.36E-04	0.844	0.006
Fe-Kb	1.06E+02 ± 2.10E+00		2.17E-04	0.614	0.000
Ni-Ka	-2.50E-02 ± 6.74E-02 *		2.60E-04	0.570	0.006
Cu-Ka	1.39E+00 ± 9.64E-02 *		2.60E-04	0.497	0.001

Zn-Ka	$8.71\text{E}+01 \pm 5.64\text{E}-01 * 2.60\text{E}-04$	0.399	0.001
As-Kb	$8.87\text{E}+00 \pm 2.60\text{E}-01 * 2.60\text{E}-04$	0.221	0.005
Br-Ka	$3.29\text{E}-01 \pm 1.40\text{E}-01 * 2.60\text{E}-04$	0.190	0.000
Rb-Ka	$2.75\text{E}-01 \pm 3.40\text{E}-01 * 2.60\text{E}-04$	0.147	0.000
Sr-Ka	$6.21\text{E}+00 \pm 4.08\text{E}-01 * 2.60\text{E}-04$	0.131	0.000
Pb-La	$3.94\text{E}+01 \pm 2.26\text{E}+00 * 2.60\text{E}-04$	0.116	0.000

#### Known Composition

C 11.37 %

H 2.47 %

O 43.74 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 0.589 %

Ca 8.23 %

Ti 0.0673 %

Cr 0.00853 %

Mn 0.497 %

Fe 5.25 %

Ni 0 %

Cu 0.00416 %

Zn 0.178 %

As 0.0436 %

Br 0.000192 %

Rb 0.000111 %

Sr 0.00216 %

Pb 0.0545 %

Πίνακας Γ.1.2: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV1\_35\_280\_B.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	114 ± 23
Ar-Kb	3.190	-22 ± 20
K -Ka	3.313	183 ± 23
K -Kb	3.590	232 ± 69
Ca-Ka	3.690	12049 ± 128
Ca-Kb	4.013	2317 ± 53
Ti-Ka	4.509	279 ± 28
Ti-Kb	4.932	95 ± 21
Cr-Ka	5.412	97 ± 23
Cr-Kb	5.947	11 ± 162
Mn-Ka	5.895	9440 ± 184
Mn-Kb	6.490	2723 ± 455
Fe-Ka	6.399	178045 ± 613
Fe-Kb	7.058	29270 ± 172
Ni-Ka	7.472	26 ± 17
Ni-Kb	8.265	70 ± 19

Cu-Ka	8.041	383 ± 26
Cu-Kb	8.905	41 ± 24
Zn-Ka	8.631	23861 ± 156
Zn-Kb	9.572	4119 ± 67
As-Ka	10.531	14240 ± 534
As-Kb	11.726	2402 ± 58
Br-Ka	11.908	139 ± 35
Rb-	15.186	51 ± 8
Rb-Ka	13.375	-48 ± 73
Sr-Ka	14.142	1560 ± 96
Pb-	12.561	1790 ± 89
Pb-La	10.541	12169 ± 514

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	6.54E-01 ± 8.21E-02		1.64E-04		1.753 0.144
Ca-Ka	4.30E+01 ± 4.57E-01		3.57E-04		1.449 0.099
Ti-Ka	9.96E-01 ± 1.00E-01		3.27E-04		1.435 0.097
Cr-Ka	3.46E-01 ± 8.21E-02 *		2.60E-04		1.002 0.096
Mn-Ka	3.37E+01 ± 6.57E-01		2.36E-04		0.842 0.006
Fe-Kb	1.05E+02 ± 1.67E+00		2.17E-04		0.612 0.000
Ni-Ka	9.29E-02 ± 6.07E-02 *		2.60E-04		0.570 0.006
Cu-Ka	1.37E+00 ± 9.29E-02 *		2.60E-04		0.497 0.001
Zn-Ka	8.52E+01 ± 6.94E-01 *		2.60E-04		0.399 0.001

As-Kb	$8.58E+00 \pm 2.32E-01 * 2.60E-04$	0.222	0.005
Br-Ka	$4.96E-01 \pm 1.25E-01 * 2.60E-04$	0.190	0.000
Rb-Ka	$-1.71E-01 \pm 3.71E-01 * 2.60E-04$	0.147	0.000
Sr-Ka	$5.57E+00 \pm 3.82E-01 * 2.60E-04$	0.131	0.000
Pb-La	$4.35E+01 \pm 2.69E+00 * 2.60E-04$	0.116	0.000

Known Composition

C 11.37 %

H 2.47 %

O 43.74 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.728 %

Ca 8.03 %

Ti 0.0566 %

Cr 0.00705 %

Mn 0.497 %

Fe 5.31 %

Ni 0.000393 %

Cu 0.00419 %

Zn 0.179 %

As 0.0433 %

Br 0.000299 %

Rb 0 %

Sr 0.00199 %

Pb 0.0617 %

Πίνακας Γ.1.3: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV1\_35\_280\_C.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	119 ± 22
Ar-Kb	3.190	29 ± 20
K -Ka	3.313	171 ± 23
K -Kb	3.590	201 ± 70
Ca-Ka	3.690	12797 ± 131
Ca-Kb	4.013	2269 ± 52
Ti-Ka	4.509	316 ± 28
Ti-Kb	4.932	97 ± 20
Cr-Ka	5.412	65 ± 20
Cr-Kb	5.947	287 ± 156
Mn-Ka	5.895	8631 ± 177
Mn-Kb	6.490	4424 ± 439
Fe-Ka	6.399	159651 ± 585
Fe-Kb	7.058	26752 ± 165
Ni-Ka	7.472	42 ± 17
Ni-Kb	8.265	57 ± 18



Cu-Ka	8.041	384 ± 26
Cu-Kb	8.905	33 ± 22
Zn-Ka	8.631	21425 ± 148
Zn-Kb	9.572	3889 ± 65
As-Ka	10.531	11662 ± 525
As-Kb	11.726	2240 ± 55
Br-Ka	11.908	138 ± 34
Rb-	15.186	56 ± 8
Rb-Ka	13.375	111 ± 72
Sr-Ka	14.142	1752 ± 96
Pb-	12.561	1524 ± 82
Pb-La	10.541	12420 ± 508

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	6.11E-01 ± 1.11E-01		1.64E-04		1.747 0.138
Ca-Ka	4.57E+01 ± 5.58E-01		3.57E-04		1.442 0.091
Ti-Ka	1.13E+00 ± 1.00E-01		3.27E-04		1.453 0.088
Cr-Ka	2.32E-01 ± 7.14E-02 *		2.60E-04		1.014 0.087
Mn-Ka	3.08E+01 ± 7.29E-01		2.36E-04		0.853 0.005
Fe-Kb	9.55E+01 ± 1.69E+00		2.17E-04		0.618 0.000
Ni-Ka	1.50E-01 ± 6.07E-02 *		2.60E-04		0.565 0.005
Cu-Ka	1.37E+00 ± 9.29E-02 *		2.60E-04		0.492 0.001
Zn-Ka	7.65E+01 ± 6.14E-01 *		2.60E-04		0.395 0.001

As-Kb	$8.00E+00 \pm 1.96E-01 * 2.60E-04$	0.219	0.004
Br-Ka	$4.93E-01 \pm 1.21E-01 * 2.60E-04$	0.187	0.000
Rb-Ka	$3.96E-01 \pm 3.34E-01 * 2.60E-04$	0.145	0.000
Sr-Ka	$6.26E+00 \pm 4.06E-01 * 2.60E-04$	0.129	0.000
Pb-La	$4.44E+01 \pm 2.70E+00 * 2.60E-04$	0.115	0.000

Known Composition

C 11.37 %

H 2.47 %

O 43.74 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.68 %

Ca 8.55 %

Ti 0.0655 %

Cr 0.00482 %

Mn 0.46 %

Fe 4.89 %

Ni 0.000628 %

Cu 0.00416 %

Zn 0.159 %

As 0.0398 %

Br 0.000292 %

Rb 0.000163 %

Sr 0.0022 %

Pb 0.0621 %

Πίνακας Γ.1.4: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV1\_35\_280\_D.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	143 ± 23
Ar-Kb	3.190	-21 ± 19
K -Ka	3.313	137 ± 22
K -Kb	3.590	303 ± 71
Ca-Ka	3.690	11996 ± 128
Ca-Kb	4.013	2193 ± 52
Ti-Ka	4.509	309 ± 29
Ti-Kb	4.932	87 ± 21
Cr-Ka	5.412	75 ± 21
Cr-Kb	5.947	40 ± 158
Mn-Ka	5.895	9025 ± 180
Mn-Kb	6.490	3655 ± 457
Fe-Ka	6.399	168340 ± 606
Fe-Kb	7.058	27913 ± 168
Ni-Ka	7.472	43 ± 18
Ni-Kb	8.265	15 ± 16

Cu-Ka	8.041	392 ± 26
Cu-Kb	8.905	83 ± 24
Zn-Ka	8.631	21812 ± 150
Zn-Kb	9.572	3824 ± 65
As-Ka	10.531	13328 ± 527
As-Kb	11.726	2378 ± 56
Br-Ka	11.908	103 ± 32
Rb-	15.186	41 ± 7
Rb-Ka	13.375	54 ± 71
Sr-Ka	14.142	1517 ± 91
Pb-	12.561	1661 ± 85
Pb-La	10.541	11879 ± 507

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	4.89E-01 ± 7.86E-02		1.64E-04		1.753 0.144
Ca-Ka	4.28E+01 ± 5.75E-01		3.57E-04		1.440 0.098
Ti-Ka	1.10E+00 ± 1.04E-01		3.27E-04		1.438 0.095
Cr-Ka	2.68E-01 ± 1.05E-01 *		2.60E-04		1.004 0.095
Mn-Ka	3.22E+01 ± 7.27E-01		2.36E-04		0.845 0.006
Fe-Kb	9.97E+01 ± 1.73E+00		2.17E-04		0.614 0.000
Ni-Ka	1.54E-01 ± 6.43E-02 *		2.60E-04		0.570 0.005
Cu-Ka	1.40E+00 ± 1.04E-01 *		2.60E-04		0.497 0.001
Zn-Ka	7.79E+01 ± 5.36E-01 *		2.60E-04		0.399 0.001

As-Kb	$8.49E+00 \pm 2.00E-01 * 2.60E-04$	0.221	0.005
Br-Ka	$3.68E-01 \pm 1.28E-01 * 2.60E-04$	0.190	0.000
Rb-Ka	$1.93E-01 \pm 2.54E-01 * 2.60E-04$	0.147	0.000
Sr-Ka	$5.42E+00 \pm 4.26E-01 * 2.60E-04$	0.131	0.000
Pb-La	$4.24E+01 \pm 3.26E+00 * 2.60E-04$	0.116	0.000

#### Known Composition

C 11.37 %

H 2.47 %

O 43.74 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 0.565 %

Ca 8.25 %

Ti 0.0653 %

Cr 0.00567 %

Mn 0.494 %

Fe 5.26 %

Ni 0.000674 %

Cu 0.00444 %

Zn 0.17 %

As 0.0444 %

Br 0.000229 %

Rb 8.31E-05 %

Sr 0.002 %

Pb 0.0624 %

Πίνακας Γ.1.5: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV1\_II\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV1\_II\_A\_35\_280.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	128 ± 21
Ar-Kb	3.190	20 ± 20
K -Ka	3.313	226 ± 24
K -Kb	3.590	293 ± 76
Ca-Ka	3.690	14624 ± 141
Ca-Kb	4.013	2750 ± 56
Ti-Ka	4.509	358 ± 29
Ti-Kb	4.932	85 ± 19
Cr-Ka	5.412	58 ± 19
Cr-Kb	5.947	144 ± 163
Mn-Ka	5.895	9604 ± 186
Mn-Kb	6.490	2693 ± 420
Fe-Ka	6.399	158677 ± 571
Fe-Kb	7.058	26246 ± 163
Ni-Ka	7.472	63 ± 18



Ni-Kb	8.265	46 ± 17
Cu-Ka	8.041	329 ± 24
Cu-Kb	8.905	49 ± 22
Zn-Ka	8.631	20757 ± 146
Zn-Kb	9.572	3718 ± 64
As-Ka	10.531	13092 ± 515
As-Kb	11.726	2380 ± 56
Br-Ka	11.908	68 ± 32
Rb-	15.186	70 ± 8
Rb-Ka	13.375	189 ± 74
Sr-Ka	14.142	2133 ± 79
Pb-	12.561	1842 ± 86
Pb-La	10.541	11635 ± 496

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	8.07E-01 ± 8.57E-02	1.64E-04		1.738	0.132
Ca-Ka	5.22E+01 ± 6.02E-01	3.57E-04		1.442	0.081
Ti-Ka	1.28E+00 ± 1.04E-01	3.27E-04		1.471	0.079
Cr-Ka	2.07E-01 ± 7.88E-02 *	2.60E-04		1.027	0.078
Mn-Ka	3.43E+01 ± 6.64E-01	2.36E-04		0.863	0.005
Fe-Kb	9.37E+01 ± 1.53E+00	2.17E-04		0.624	0.000
Ni-Ka	2.25E-01 ± 1.02E-01 *	2.60E-04		0.558	0.005

Cu-Ka	$1.17E+00 \pm 8.57E-02 * 2.60E-04$	0.486	0.001
Zn-Ka	$7.41E+01 \pm 6.80E-01 * 2.60E-04$	0.390	0.001
As-Kb	$8.50E+00 \pm 2.46E-01 * 2.60E-04$	0.215	0.004
Br-Ka	$2.43E-01 \pm 1.14E-01 * 2.60E-04$	0.184	0.000
Rb-Ka	$6.75E-01 \pm 3.33E-01 * 2.60E-04$	0.143	0.000
Sr-Ka	$7.62E+00 \pm 2.82E-01 * 2.60E-04$	0.127	0.000
Pb-La	$4.16E+01 \pm 2.23E+00 * 2.60E-04$	0.113	0.000

Known Composition

C 11.37 %

H 2.47 %

O 43.74 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.816 %

Ca 8.93 %

Ti 0.0686 %

Cr 0.00398 %

Mn 0.47 %

Fe 4.4 %

Ni 0.000844 %

Cu 0.00319 %

Zn 0.138 %

As 0.0377 %

Br 0.000128 %

Rb 0.000247 %

Sr 0.00239 %

Pb 0.0519 %

## Γ.2. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV2 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

Πίνακας Γ.2.1: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV2\_A\_35\_280.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	145 ± 22
K -Ka	3.313	179 ± 22
Ca-Ka	3.690	10824 ± 106
Ca-Kb	4.013	2025 ± 50
Ti-Ka	4.509	147 ± 23
Cr-Ka	5.412	99 ± 20
Mn-Ka	5.895	16894 ± 133
Fe-Ka	6.399	120917 ± 347
Fe-Kb	7.058	19339 ± 140
Ni-Ka	7.472	46 ± 17
Cu-Ka	8.041	327 ± 24
Zn-Ka	8.631	19559 ± 141
Zn-Kb	9.572	3407 ± 61
As-Ka	10.531	21737 ± 468
As-Kb	11.726	3898 ± 70
Br-Ka	11.908	87 ± 35
Rb-	15.186	37 ± 7
Rb-Ka	13.375	55 ± 67
Sr-Ka	14.142	1226 ± 75
Pb-	12.561	1050 ± 89
Pb-La	10.541	7113 ± 439

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	6.39E-01 ± 7.86E-02		1.64E-04		1.744 0.137
Ca-Ka	3.87E+01 ± 4.79E-01		3.57E-04		1.448 0.089
Ti-Ka	5.25E-01 ± 9.54E-02		3.27E-04		1.457 0.086
Cr-Ka	3.54E-01 ± 7.14E-02 *		2.60E-04		1.016 0.078
Mn-Ka	6.03E+01 ± 4.75E-01		2.36E-04		0.854 0.007
Fe-Kb	6.91E+01 ± 1.39E+00		2.17E-04		0.636 0.000
Ni-Ka	1.64E-01 ± 6.07E-02 *		2.60E-04		0.563 0.007
Cu-Ka	1.17E+00 ± 8.57E-02 *		2.60E-04		0.491 0.003
Zn-Ka	6.99E+01 ± 5.04E-01 *		2.60E-04		0.394 0.003
As-Kb	1.39E+01 ± 3.03E-01 *		2.60E-04		0.218 0.004
Br-Ka	3.11E-01 ± 1.25E-01 *		2.60E-04		0.187 0.000
Rb-Ka	1.96E-01 ± 3.27E-01 *		2.60E-04		0.145 0.000
Sr-Ka	4.38E+00 ± 3.05E-01 *		2.60E-04		0.129 0.000
Pb-La	2.54E+01 ± 1.57E+00 *		2.60E-04		0.115 0.000

Known Composition

C 11.32 %

H 2.46 %

O 43.68 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.836 %

Ca 8.53 %

Ti 0.0359 %

Cr 0.0087 %

Mn 1.06 %

Fe 4.27 %

Ni 0.000805 %

Cu 0.00414 %

Zn 0.17 %

As 0.081 %

Br 0.000216 %

Rb 9.43E-05 %

Sr 0.0018 %

Pb 0.0416 %

Πίνακας Γ.2.2: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV2\_35\_280\_B.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	138 ± 21
K -Ka	3.313	203 ± 22
Ca-Ka	3.690	12429 ± 114
Ca-Kb	4.013	2269 ± 52
Ti-Ka	4.509	188 ± 25
Cr-Ka	5.412	82 ± 20
Mn-Ka	5.895	19073 ± 141
Mn-Kb	6.490	4471 ± 379
Fe-Ka	6.399	134482 ± 518
Fe-Kb	7.058	21997 ± 149
Ni-Ka	7.472	80 ± 19
Cu-Ka	8.041	344 ± 25
Zn-Ka	8.631	22433 ± 152
Zn-Kb	9.572	3867 ± 65
As-Ka	10.531	23015 ± 507
As-Kb	11.726	4614 ± 75
Br-Ka	11.908	101 ± 37
Rb-Ka	13.375	306 ± 38
Sr-Ka	14.142	1614 ± 82
Pb-	12.911	1449 ± 104
Pb-La	10.541	9554 ± 477

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
------	-----------	----	----	-----	--------

K -Ka	7.25E-01 ± 7.86E-02	1.64E-04	1.745	0.136
Ca-Ka	4.44E+01 ± 5.45E-01	3.57E-04	1.448	0.088
Ti-Ka	6.71E-01 ± 1.03E-01	3.27E-04	1.458	0.086
Cr-Ka	2.93E-01 ± 1.19E-01 *	2.60E-04	1.017	0.078
Mn-Ka	6.81E+01 ± 5.04E-01	2.36E-04	0.855	0.007
Fe-Kb	7.86E+01 ± 1.32E+00	2.17E-04	0.636	0.000
Ni-Ka	2.86E-01 ± 8.56E-02 *	2.60E-04	0.563	0.007
Cu-Ka	1.23E+00 ± 1.15E-01 *	2.60E-04	0.491	0.003
Zn-Ka	8.01E+01 ± 5.43E-01 *	2.60E-04	0.394	0.003
As-Kb	1.65E+01 ± 2.68E-01 *	2.60E-04	0.218	0.004
Br-Ka	3.61E-01 ± 1.72E-01 *	2.60E-04	0.187	0.000
Rb-Ka	1.09E+00 ± 1.84E-01 *	2.60E-04	0.145	0.000
Sr-Ka	5.76E+00 ± 2.93E-01 *	2.60E-04	0.129	0.000
Pb-La	3.41E+01 ± 2.67E+00 *	2.60E-04	0.115	0.000

Known Composition

C 11.32 %

H 2.46 %

O 43.68 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.829 %

Ca 8.56 %

Ti 0.0401 %

Cr 0.0063 %

Mn 1.04 %

Fe 4.25 %

Ni 0.00122 %

Cu 0.0038 %

Zn 0.17 %



As 0.0838 %

Br 0.000219 %

Rb 0.000458 %

Sr 0.00208 %

Pb 0.0488 %

Πίνακας Γ.2.3: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV2\_35\_280\_C.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	130 ± 22
K -Ka	3.313	146 ± 21
Ca-Ka	3.690	11993 ± 112
Ca-Kb	4.013	2128 ± 51
Ti-Ka	4.509	153 ± 24
Cr-Ka	5.412	125 ± 22
Mn-Ka	5.895	18580 ± 140
Mn-Kb	6.490	4521 ± 376
Fe-Ka	6.399	130801 ± 512
Fe-Kb	7.058	21445 ± 148
Ni-Ka	7.472	73 ± 18
Cu-Ka	8.041	393 ± 26
Zn-Ka	8.631	21800 ± 150
Zn-Kb	9.572	3955 ± 66
As-Ka	10.531	24430 ± 501
As-Kb	11.726	4395 ± 74
Br-Ka	11.908	114 ± 37
Rb-Ka	13.375	319 ± 37
Sr-Ka	14.142	1471 ± 83
Pb-	12.911	1507 ± 102
Pb-La	10.541	8410 ± 471

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
------	-----------	----	----	-----	--------

K -Ka	5.21E-01 ± 7.50E-02	1.64E-04	1.747	0.139
Ca-Ka	4.28E+01 ± 4.00E-01	3.57E-04	1.439	0.091
Ti-Ka	5.46E-01 ± 1.06E-01	3.27E-04	1.455	0.088
Cr-Ka	4.46E-01 ± 8.92E-02 *	2.60E-04	1.014	0.080
Mn-Ka	6.64E+01 ± 5.00E-01	2.36E-04	0.853	0.007
Fe-Kb	7.66E+01 ± 1.20E+00	2.17E-04	0.636	0.000
Ni-Ka	2.61E-01 ± 6.43E-02 *	2.60E-04	0.565	0.007
Cu-Ka	1.40E+00 ± 9.29E-02 *	2.60E-04	0.493	0.003
Zn-Ka	7.79E+01 ± 5.36E-01 *	2.60E-04	0.395	0.003
As-Ka	8.72E+01 ± 1.79E+00 *	2.60E-04	0.252	0.000
Br-Ka	4.07E-01 ± 1.32E-01 *	2.60E-04	0.188	0.000
Rb-Ka	1.14E+00 ± 2.02E-01 *	2.60E-04	0.146	0.000
Sr-Ka	5.25E+00 ± 2.96E-01 *	2.60E-04	0.129	0.000
Pb-La	3.00E+01 ± 1.68E+00 *	2.60E-04	0.115	0.000

Known Composition

C 11.32 %

H 2.46 %

O 43.68 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.627 %

Ca 8.63 %

Ti 0.0342 %

Cr 0.0101 %

Mn 1.07 %

Fe 4.36 %

Ni 0.00118 %

Cu 0.00459 %

Zn 0.175 %

As 0.0885 %

Br 0.000262 %

Rb 0.000506 %

Sr 0.002 %

Pb 0.0455 %

Πίνακας Γ.2.4: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV2\_D\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	115 ± 21
K -Ka	3.313	168 ± 21
Ca-Ka	3.690	12254 ± 113
Ca-Kb	4.013	2286 ± 52
Ti-Ka	4.509	254 ± 26
Cr-Ka	5.412	117 ± 21
Mn-Ka	5.895	18821 ± 140
Mn-Kb	6.490	3448 ± 366
Fe-Ka	6.399	132199 ± 507
Fe-Kb	7.058	21425 ± 147
Ni-Ka	7.472	81 ± 18
Cu-Ka	8.041	362 ± 26
Zn-Ka	8.631	22403 ± 151
Zn-Kb	9.572	4057 ± 66
As-Ka	10.531	23100 ± 487
As-Kb	11.726	4361 ± 74
Br-Ka	11.908	127 ± 37
Rb-Ka	13.375	301 ± 37
Sr-Ka	14.142	1507 ± 80
Pb-	12.911	1394 ± 103
Pb-La	10.541	8536 ± 457

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
------	-----------	----	----	-----	--------

K -Ka	6.00E-01 ± 7.50E-02	1.64E-04	1.745	0.138
Ca-Ka	4.38E+01 ± 4.04E-01	3.57E-04	1.441	0.089
Ti-Ka	9.07E-01 ± 1.09E-01	3.27E-04	1.457	0.086
Cr-Ka	4.18E-01 ± 8.55E-02 *	2.60E-04	1.017	0.078
Mn-Ka	6.72E+01 ± 5.77E-01	2.36E-04	0.855	0.007
Fe-Kb	7.65E+01 ± 1.30E+00	2.17E-04	0.637	0.000
Ni-Ka	2.89E-01 ± 6.43E-02 *	2.60E-04	0.564	0.007
Cu-Ka	1.29E+00 ± 1.69E-01 *	2.60E-04	0.491	0.003
Zn-Ka	8.00E+01 ± 5.96E-01 *	2.60E-04	0.394	0.003
As-Kb	1.56E+01 ± 3.05E-01 *	2.60E-04	0.218	0.004
Br-Ka	4.54E-01 ± 1.32E-01 *	2.60E-04	0.187	0.000
Rb-Ka	1.07E+00 ± 1.87E-01 *	2.60E-04	0.145	0.000
Sr-Ka	5.38E+00 ± 3.38E-01 *	2.60E-04	0.129	0.000
Pb-La	3.05E+01 ± 1.94E+00 *	2.60E-04	0.115	0.000

Known Composition

C 11.32 %

H 2.46 %

O 43.68 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 0.705 %

Ca 8.64 %

Ti 0.0557 %

Cr 0.00925 %

Mn 1.06 %

Fe 4.26 %

Ni 0.00127 %

Cu 0.00412 %

Zn 0.175 %

As 0.0816 %

Br 0.000284 %

Rb 0.000464 %

Sr 0.002 %

Pb 0.0449 %

Πίνακας Γ.2.5: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV2\_II\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV2\_II\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	100 ± 22
K -Ka	3.313	147 ± 23
Ca-Ka	3.690	11003 ± 108
Ca-Kb	4.013	2108 ± 51
Ti-Ka	4.509	171 ± 25
Cr-Ka	5.412	39 ± 20
Mn-Ka	5.895	16579 ± 132
Mn-Kb	6.490	3296 ± 393
Fe-Ka	6.399	141028 ± 534
Fe-Kb	7.058	22969 ± 153
Ni-Ka	7.472	20 ± 17
Cu-Ka	8.041	332 ± 25
Zn-Ka	8.631	20654 ± 146
Zn-Kb	9.572	3656 ± 63
As-Ka	10.531	32083 ± 504
As-Kb	11.726	5751 ± 84
Br-Ka	11.908	172 ± 41
Rb-Ka	13.375	307 ± 37
Sr-Ka	14.142	1312 ± 72
Pb-	12.911	1568 ± 98
Pb-La	10.541	7572 ± 466



Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	5.25E-01 ± 1.23E-01	1.64E-04		1.753	0.144
Ca-Ka	3.93E+01 ± 3.86E-01	3.57E-04		1.445	0.099
Ti-Ka	6.11E-01 ± 8.93E-02	3.27E-04		1.440	0.096
Cr-Ka	1.39E-01 ± 7.14E-02 *	2.60E-04		1.005	0.089
Mn-Ka	5.92E+01 ± 5.58E-01	2.36E-04		0.845	0.008
Fe-Kb	8.20E+01 ± 1.23E+00	2.17E-04		0.628	0.000
Ni-Ka	7.14E-02 ± 6.68E-02 *	2.60E-04		0.570	0.008
Cu-Ka	1.19E+00 ± 8.93E-02 *	2.60E-04		0.497	0.004
Zn-Ka	7.38E+01 ± 5.97E-01 *	2.60E-04		0.399	0.004
As-Kb	2.05E+01 ± 3.59E-01 *	2.60E-04		0.221	0.005
Br-Ka	6.14E-01 ± 1.46E-01 *	2.60E-04		0.190	0.000
Rb-Ka	1.10E+00 ± 1.61E-01 *	2.60E-04		0.147	0.000
Sr-Ka	4.69E+00 ± 2.57E-01 *	2.60E-04		0.131	0.000
Pb-La	2.70E+01 ± 2.54E+00 *	2.60E-04		0.116	0.000

#### Known Composition

C 11.32 %

H 2.46 %

O 43.68 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 0.656 %

Ca 8.22 %

Ti 0.0392 %

Cr 0.00321 %

Mn 0.981 %

Fe 4.8 %

Ni 0.000339 %

Cu 0.00407 %

Zn 0.174 %

As 0.116 %

Br 0.000416 %

Rb 0.000513 %

Sr 0.00188 %

Pb 0.043 %

### Γ.3. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV3 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

Πίνακας Γ.3.1: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV3\_35\_280\_A.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	73 ± 22
K -Ka	3.313	315 ± 27
Ca-Ka	3.690	12784 ± 116
Ca-Kb	4.013	2370 ± 53
Ti-Ka	4.509	384 ± 27
Cr-Ka	5.412	126 ± 20
Mn-Ka	5.895	1708 ± 46
Fe-Ka	6.399	44823 ± 212
Fe-Kb	7.058	7886 ± 90
Ni-Ka	7.472	376 ± 24
Cu-Ka	8.041	295 ± 22
Zn-Ka	8.631	8418 ± 94
Zn-Kb	9.572	1520 ± 42
As-Ka	10.531	3336 ± 455
As-Kb	11.726	370 ± 41
Br-Ka	11.908	3472 ± 70
Rb-	15.186	81 ± 9
Rb-Ka	13.375	683 ± 93
Sr-Ka	14.142	16104 ± 165
Pb-	12.561	1776 ± 75
Pb-La	10.541	9884 ± 448

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.12E+00 ± 9.64E-02		1.64E-04	1.700	0.098
Ca-Ka	4.57E+01 ± 4.14E-01		3.57E-04	1.449	0.034
Ti-Ka	1.37E+00 ± 9.64E-02		3.27E-04	1.581	0.032
Cr-Ka	4.50E-01 ± 9.12E-02 *		2.60E-04	1.103	0.032
Mn-Ka	6.10E+00 ± 1.95E-01		2.36E-04	0.925	0.003
Fe-Kb	2.82E+01 ± 5.77E-01		2.17E-04	0.655	0.000
Ni-Ka	1.34E+00 ± 8.57E-02 *		2.60E-04	0.520	0.003
Cu-Ka	1.05E+00 ± 9.69E-02 *		2.60E-04	0.452	0.002
Zn-Ka	3.01E+01 ± 3.36E-01 *		2.60E-04	0.362	0.002
As-Kb	1.32E+00 ± 1.69E-01 *		2.60E-04	0.197	0.004
Br-Ka	1.24E+01 ± 2.82E-01 *		2.60E-04	0.169	0.001
Rb-Ka	2.44E+00 ± 3.32E-01 *		2.60E-04	0.130	0.000
Sr-Ka	5.75E+01 ± 6.48E-01 *		2.60E-04	0.116	0.000
Pb-La	3.53E+01 ± 2.23E+00 *		2.60E-04	0.104	0.000

Known Composition

C 11.33 %

H 2.47 %

O 43.69 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 1.56 %

Ca 11.1 %

Ti 0.112 %

Cr 0.0132 %

Mn 0.122 %

Fe 1.88 %

Ni 0.0064 %

Cu 0.00361 %

Zn 0.0706 %

As 0.00731 %

Br 0.00815 %

Rb 0.00111 %

Sr 0.0224 %

Pb 0.0551 %

Πίνακας Γ.3.2: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV3\_B\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	36 ± 20
K -Ka	3.313	318 ± 26
K -Kb	3.590	258 ± 77
Ca-Ka	3.690	12498 ± 134
Ca-Kb	4.013	2336 ± 53
Ti-Ka	4.509	404 ± 28
Ti-Kb	4.932	87 ± 18
Cr-Ka	5.412	144 ± 20
Mn-Ka	5.895	1771 ± 47
Fe-Ka	6.399	44228 ± 211
Fe-Kb	7.058	7747 ± 90
Ni-Ka	7.472	329 ± 24
Cu-Ka	8.041	301 ± 23
Zn-Ka	8.631	8141 ± 92
Zn-Kb	9.572	1505 ± 42
As-Ka	10.531	2399 ± 462
As-Kb	11.726	246 ± 37
Br-Ka	11.908	3430 ± 69
Rb-	14.984	676 ± 80
Rb-Ka	13.375	679 ± 92
Rb-La	1.694	0 ± 1
Sr-Ka	14.142	15781 ± 157

Pb- 12.911 2149 ± 88

Pb-La 10.551 9527 ± 409

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.14E+00 ± 9.29E-02		1.64E-04	1.699	0.098
Ca-Ka	4.46E+01 ± 4.79E-01		3.57E-04	1.451	0.034
Ti-Ka	1.44E+00 ± 1.00E-01		3.27E-04	1.580	0.032
Cr-Ka	5.14E-01 ± 7.14E-02 *		2.60E-04	1.103	0.032
Mn-Ka	6.32E+00 ± 1.68E-01		2.36E-04	0.925	0.003
Fe-Kb	2.77E+01 ± 6.73E-01		2.17E-04	0.655	0.000
Ni-Ka	1.17E+00 ± 8.57E-02 *		2.60E-04	0.520	0.003
Cu-Ka	1.07E+00 ± 8.21E-02 *		2.60E-04	0.452	0.001
Zn-Ka	2.91E+01 ± 4.00E-01 *		2.60E-04	0.362	0.002
As-Kb	8.79E-01 ± 1.32E-01 *		2.60E-04	0.197	0.004
Br-Ka	1.22E+01 ± 3.00E-01 *		2.60E-04	0.169	0.001
Rb-Ka	2.42E+00 ± 4.62E-01 *		2.60E-04	0.130	0.000
Sr-Ka	5.64E+01 ± 6.59E-01 *		2.60E-04	0.116	0.000
Pb-La	3.40E+01 ± 2.37E+00 *		2.60E-04	0.104	0.000

#### Known Composition

C 11.33 %

H 2.47 %

O 43.69 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 1.6 %

Ca 11.1 %

Ti 0.12 %

Cr 0.0153 %

Mn 0.128 %

Fe 1.88 %

Ni 0.00569 %

Cu 0.00375 %

Zn 0.0694 %

As 0.00494 %

Br 0.00818 %

Rb 0.00112 %

Sr 0.0223 %

Pb 0.0539 %



Πίνακας Γ.3.3: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV3\_C\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	109 ± 21
K -Ka	3.313	406 ± 28
K -Kb	3.590	265 ± 76
Ca-Ka	3.690	12867 ± 134
Ca-Kb	4.013	2360 ± 53
Ti-Ka	4.509	402 ± 27
Ti-Kb	4.932	92 ± 18
Cr-Ka	5.412	147 ± 20
Mn-Ka	5.895	1689 ± 46
Fe-Ka	6.399	46443 ± 216
Fe-Kb	7.058	8084 ± 91
Ni-Ka	7.472	433 ± 26
Cu-Ka	8.041	345 ± 23
Zn-Ka	8.631	8617 ± 95
Zn-Kb	9.572	1571 ± 43
As-Ka	10.531	2804 ± 473
As-Kb	11.726	295 ± 40
Br-Ka	11.908	3813 ± 72
Rb-	14.984	819 ± 86
Rb-Ka	13.375	701 ± 98
Rb-La	1.694	0 ± 1
Sr-Ka	14.142	16863 ± 158

Pb- 12.911 2059 ± 90

Pb-La 10.551 10032 ± 418

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.45E+00 ± 1.00E-01	1.64E-04		1.698	0.095
Ca-Ka	4.60E+01 ± 4.79E-01	3.57E-04		1.467	0.033
Ti-Ka	1.44E+00 ± 9.64E-02	3.27E-04		1.580	0.031
Cr-Ka	5.25E-01 ± 8.98E-02 *	2.60E-04		1.102	0.032
Mn-Ka	6.03E+00 ± 1.89E-01	2.36E-04		0.925	0.003
Fe-Kb	2.89E+01 ± 5.83E-01	2.17E-04		0.654	0.000
Ni-Ka	1.55E+00 ± 9.29E-02 *	2.60E-04		0.519	0.003
Cu-Ka	1.23E+00 ± 1.07E-01 *	2.60E-04		0.451	0.002
Zn-Ka	3.08E+01 ± 3.39E-01 *	2.60E-04		0.361	0.002
As-Kb	1.05E+00 ± 1.43E-01 *	2.60E-04		0.197	0.004
Br-Ka	1.36E+01 ± 2.57E-01 *	2.60E-04		0.168	0.001
Rb-Ka	2.50E+00 ± 4.30E-01 *	2.60E-04		0.130	0.000
Sr-Ka	6.02E+01 ± 5.64E-01 *	2.60E-04		0.115	0.000
Pb-La	3.58E+01 ± 2.17E+00 *	2.60E-04		0.104	0.000

#### Known Composition

C 11.33 %

H 2.47 %

O 43.69 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 1.92 %

Ca 10.8 %

Ti 0.112 %

Cr 0.0147 %

Mn 0.115 %

Fe 1.84 %

Ni 0.007 %

Cu 0.00402 %

Zn 0.0687 %

As 0.00554 %

Br 0.00851 %

Rb 0.00108 %

Sr 0.0223 %

Pb 0.0531 %

Πίνακας Γ.3.4: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV3\_D\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	75 ± 23
K -Ka	3.313	369 ± 27
K -Kb	3.590	154 ± 79
Ca-Ka	3.690	13490 ± 139
Ca-Kb	4.013	2553 ± 55
Ti-Ka	4.509	374 ± 27
Ti-Kb	4.932	75 ± 18
Cr-Ka	5.412	160 ± 20
Mn-Ka	5.895	1736 ± 46
Fe-Ka	6.399	47126 ± 217
Fe-Kb	7.058	8390 ± 93
Ni-Ka	7.472	429 ± 26
Cu-Ka	8.041	335 ± 23
Zn-Ka	8.631	8928 ± 96
Zn-Kb	9.572	1468 ± 42
As-Ka	10.531	1909 ± 480
As-Kb	11.726	289 ± 39
Br-Ka	11.908	3563 ± 70
Rb-	14.984	737 ± 86
Rb-Ka	13.375	716 ± 96
Rb-La	1.694	0 ± 1
Sr-Ka	14.142	16893 ± 166

Pb- 12.911 2081 ± 88

Pb-La 10.551 10772 ± 424

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.32E+00 ± 1.20E-01		1.64E-04	1.699	0.097
Ca-Ka	4.82E+01 ± 4.96E-01		3.57E-04	1.456	0.034
Ti-Ka	1.34E+00 ± 1.26E-01		3.27E-04	1.576	0.031
Cr-Ka	5.71E-01 ± 7.14E-02 *		2.60E-04	1.104	0.032
Mn-Ka	6.20E+00 ± 1.64E-01		2.36E-04	0.926	0.003
Fe-Kb	3.00E+01 ± 6.40E-01		2.17E-04	0.655	0.000
Ni-Ka	1.53E+00 ± 1.16E-01 *		2.60E-04	0.520	0.003
Cu-Ka	1.20E+00 ± 8.21E-02 *		2.60E-04	0.452	0.001
Zn-Ka	3.19E+01 ± 3.43E-01 *		2.60E-04	0.362	0.002
As-Kb	1.03E+00 ± 1.39E-01 *		2.60E-04	0.197	0.004
Br-Ka	1.27E+01 ± 2.83E-01 *		2.60E-04	0.169	0.001
Rb-Ka	2.56E+00 ± 3.97E-01 *		2.60E-04	0.130	0.000
Sr-Ka	6.03E+01 ± 7.45E-01 *		2.60E-04	0.116	0.000
Pb-La	3.85E+01 ± 1.90E+00 *		2.60E-04	0.104	0.000

#### Known Composition

C 11.33 %

H 2.47 %

O 43.69 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 1.69 %

Ca 10.9 %

Ti 0.129 %

Cr 0.0155 %

Mn 0.115 %

Fe 1.85 %

Ni 0.00675 %

Cu 0.00379 %

Zn 0.0692 %

As 0.00528 %

Br 0.00773 %

Rb 0.00107 %

Sr 0.0217 %

Pb 0.0554 %

Πίνακας Γ.3.5: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV3\_II\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV3\_II\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	152 ± 24
K -Ka	3.313	320 ± 26
K -Kb	3.590	299 ± 85
Ca-Ka	3.690	13563 ± 142
Ca-Kb	4.013	2520 ± 54
Ti-Ka	4.509	303 ± 25
Ti-Kb	4.932	123 ± 19
Cr-Ka	5.412	119 ± 19
Mn-Ka	5.895	1325 ± 41
Fe-Ka	6.399	35482 ± 189
Fe-Kb	7.058	6060 ± 80
Ni-Ka	7.472	353 ± 24
Cu-Ka	8.041	330 ± 23
Zn-Ka	8.631	7352 ± 88
Zn-Kb	9.572	1255 ± 39
As-Ka	10.531	1984 ± 409
As-Kb	11.726	228 ± 36
Br-Ka	11.908	2733 ± 62
Rb-	14.984	777 ± 82
Rb-Ka	13.375	671 ± 86
Rb-La	1.694	0 ± 1
Sr-Ka	14.142	16558 ± 164

Pb- 12.911 1478 ± 77

Pb-La 10.551 7098 ± 362

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.14E+00 ± 9.29E-02		1.64E-04	1.691	0.094
Ca-Ka	4.84E+01 ± 5.07E-01		3.57E-04	1.442	0.026
Ti-Ka	1.08E+00 ± 8.93E-02		3.27E-04	1.600	0.024
Cr-Ka	4.25E-01 ± 9.00E-02 *		2.60E-04	1.115	0.025
Mn-Ka	4.73E+00 ± 1.46E-01		2.36E-04	0.935	0.003
Fe-Kb	2.16E+01 ± 5.33E-01		2.17E-04	0.660	0.000
Ni-Ka	1.26E+00 ± 8.57E-02 *		2.60E-04	0.514	0.003
Cu-Ka	1.18E+00 ± 9.72E-02 *		2.60E-04	0.446	0.001
Zn-Ka	2.63E+01 ± 4.47E-01 *		2.60E-04	0.357	0.001
As-Kb	8.14E-01 ± 1.29E-01 *		2.60E-04	0.194	0.003
Br-Ka	9.76E+00 ± 2.21E-01 *		2.60E-04	0.166	0.001
Rb-Ka	2.40E+00 ± 3.52E-01 *		2.60E-04	0.128	0.000
Sr-Ka	5.91E+01 ± 5.86E-01 *		2.60E-04	0.114	0.000
Pb-La	2.53E+01 ± 1.76E+00 *		2.60E-04	0.102	0.000

#### Known Composition

C 11.33 %

H 2.47 %

O 43.69 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 1.56 %

Ca 11.7 %

Ti 0.089 %

Cr 0.0125 %

Mn 0.0941 %

Fe 1.44 %



Ni 0.00584 %

Cu 0.00393 %

Zn 0.0599 %

As 0.00437 %

Br 0.00621 %

Rb 0.00105 %

Sr 0.0222 %

Pb 0.0383 %

#### Γ.4. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet LV4 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

Πίνακας Γ.4.1: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV4\_35\_280\_A.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	71 ± 21
K -Ka	3.313	376 ± 28
Ca-Ka	3.690	8590 ± 96
Ca-Kb	4.013	1603 ± 45
Ti-Ka	4.509	584 ± 31
Cr-Ka	5.412	180 ± 22
Mn-Ka	5.895	1590 ± 45
Fe-Ka	6.399	58906 ± 243
Fe-Kb	7.058	10189 ± 102
Ni-Ka	7.472	484 ± 27
Cu-Ka	8.041	475 ± 26
Zn-Ka	8.631	10808 ± 106
Zn-Kb	9.572	1938 ± 47
As-Ka	10.531	5058 ± 483
As-Kb	11.726	671 ± 43
Br-Ka	11.908	2467 ± 61
Rb-	15.186	99 ± 9
Rb-Ka	13.375	1039 ± 97
Sr-Ka	14.142	10253 ± 141
Pb-	12.561	1888 ± 80
Pb-La	10.541	10917 ± 473

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.34E+00 ± 1.00E-01		1.64E-04	1.712	0.102
Ca-Ka	3.07E+01 ± 4.59E-01		3.57E-04	1.495	0.051
Ti-Ka	2.09E+00 ± 1.11E-01		3.27E-04	1.517	0.048
Cr-Ka	6.43E-01 ± 7.86E-02 *		2.60E-04	1.062	0.049
Mn-Ka	5.68E+00 ± 1.61E-01		2.36E-04	0.892	0.005
Fe-Kb	3.64E+01 ± 6.20E-01		2.17E-04	0.633	0.000
Ni-Ka	1.73E+00 ± 9.64E-02 *		2.60E-04	0.526	0.004
Cu-Ka	1.70E+00 ± 9.29E-02 *		2.60E-04	0.458	0.002
Zn-Ka	3.86E+01 ± 4.86E-01 *		2.60E-04	0.367	0.002
As-Kb	2.40E+00 ± 1.54E-01 *		2.60E-04	0.201	0.004
Br-Ka	8.81E+00 ± 2.18E-01 *		2.60E-04	0.172	0.001
Rb-Ka	3.71E+00 ± 4.14E-01 *		2.60E-04	0.133	0.000
Sr-Ka	3.66E+01 ± 5.04E-01 *		2.60E-04	0.119	0.000
Pb-La	3.90E+01 ± 2.05E+00 *		2.60E-04	0.106	0.000

#### Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 2.23 %

Ca 9.07 %

Ti 0.193 %

Cr 0.0213 %

Mn 0.13 %

Fe 2.8 %

Ni 0.00993 %

Cu 0.00702 %

Zn 0.11 %

As 0.0161 %

Br 0.00706 %

Rb 0.00205 %

Sr 0.0174 %

Pb 0.074 %

Πίνακας Γ.4.2: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: LV4\_B\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	92 ± 23
K -Ka	3.313	389 ± 29
K -Kb	3.590	270 ± 64
Ca-Ka	3.690	8265 ± 109
Ca-Kb	4.013	1605 ± 45
Ti-Ka	4.509	615 ± 31
Ti-Kb	4.932	124 ± 19
Cr-Ka	5.412	202 ± 22
Mn-Ka	5.895	1584 ± 45
Fe-Ka	6.399	57487 ± 240
Fe-Kb	7.058	10246 ± 103
Ni-Ka	7.472	502 ± 27
Ni-Kb	8.265	128 ± 19
Cu-Ka	8.041	520 ± 28
Cu-Kb	8.905	101 ± 21
Zn-Ka	8.631	10566 ± 105
Zn-Kb	9.572	1889 ± 47
As-Ka	10.531	5076 ± 480
As-Kb	11.726	723 ± 44
Br-Ka	11.908	2417 ± 61
Rb-	15.186	93 ± 9
Rb-Ka	13.375	1085 ± 100

Sr-Ka 14.142 9491 ± 149

Pb- 12.561 1652 ± 78

Pb-La 10.541 10610 ± 469

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
K -Ka	1.39E+00 ± 1.04E-01		1.64E-04	1.712	0.101
Ca-Ka	2.95E+01 ± 3.89E-01		3.57E-04	1.501	0.052
Ti-Ka	2.20E+00 ± 1.11E-01		3.27E-04	1.513	0.049
Cr-Ka	7.21E-01 ± 8.75E-02 *		2.60E-04	1.060	0.050
Mn-Ka	5.66E+00 ± 2.19E-01		2.36E-04	0.890	0.005
Fe-Kb	3.66E+01 ± 7.11E-01		2.17E-04	0.632	0.000
Ni-Ka	1.79E+00 ± 9.64E-02 *		2.60E-04	0.527	0.004
Cu-Ka	1.86E+00 ± 1.00E-01 *		2.60E-04	0.458	0.002
Zn-Ka	3.77E+01 ± 3.75E-01 *		2.60E-04	0.367	0.002
As-Kb	2.58E+00 ± 1.57E-01 *		2.60E-04	0.202	0.004
Br-Ka	8.63E+00 ± 2.18E-01 *		2.60E-04	0.172	0.001
Rb-Ka	3.87E+00 ± 4.57E-01 *		2.60E-04	0.134	0.000
Sr-Ka	3.39E+01 ± 5.32E-01 *		2.60E-04	0.119	0.000
Pb-La	3.79E+01 ± 2.65E+00 *		2.60E-04	0.106	0.000

#### Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 2.34 %

Ca 8.89 %

Ti 0.205 %

Cr 0.0242 %

Mn 0.131 %

Fe 2.86 %

Ni 0.0105 %

Cu 0.00781 %

Zn 0.109 %

As 0.0177 %

Br 0.00703 %

Rb 0.00218 %

Sr 0.0164 %

Pb 0.0731 %

Πίνακας Γ.4.3: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_C (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV4\_C\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	81 ± 23
K -Ka	3.313	396 ± 29
Ca-Ka	3.690	8608 ± 96
Ca-Kb	4.013	1477 ± 44
Ti-Ka	4.509	552 ± 31
Cr-Ka	5.412	137 ± 21
Mn-Ka	5.895	1665 ± 46
Fe-Ka	6.399	59112 ± 243
Fe-Kb	7.058	10164 ± 102
Ni-Ka	7.472	474 ± 27
Ni-Kb	8.265	76 ± 18
Cu-Ka	8.041	530 ± 28
Zn-Ka	8.631	11142 ± 107
Zn-Kb	9.572	1967 ± 48
As-Ka	10.531	4368 ± 501
As-Kb	11.726	805 ± 45
Br-Ka	11.908	2477 ± 62
Rb-	15.186	112 ± 9
Rb-Ka	13.375	1020 ± 97
Sr-Ka	14.142	9998 ± 157
Pb-	12.561	1920 ± 80
Pb-La	10.541	11902 ± 491



Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.41E+00 ± 1.04E-01		1.64E-04		1.712 0.100
Ca-Ka	3.07E+01 ± 3.43E-01		3.57E-04		1.500 0.050
Ti-Ka	1.97E+00 ± 1.11E-01		3.27E-04		1.519 0.048
Cr-Ka	4.89E-01 ± 7.50E-02 *		2.60E-04		1.063 0.049
Mn-Ka	5.95E+00 ± 1.96E-01		2.36E-04		0.892 0.005
Fe-Kb	3.63E+01 ± 1.02E+00		2.17E-04		0.633 0.000
Ni-Ka	1.69E+00 ± 9.64E-02 *		2.60E-04		0.526 0.004
Cu-Ka	1.89E+00 ± 1.00E-01 *		2.60E-04		0.457 0.002
Zn-Ka	3.98E+01 ± 3.82E-01 *		2.60E-04		0.366 0.002
As-Kb	2.87E+00 ± 1.78E-01 *		2.60E-04		0.201 0.004
Br-Ka	8.85E+00 ± 2.21E-01 *		2.60E-04		0.172 0.001
Rb-Ka	3.64E+00 ± 3.95E-01 *		2.60E-04		0.133 0.000
Sr-Ka	3.57E+01 ± 6.61E-01 *		2.60E-04		0.119 0.000
Pb-La	4.25E+01 ± 2.04E+00 *		2.60E-04		0.106 0.000

#### Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 2.32 %

Ca 9.02 %

Ti 0.18 %

Cr 0.016 %

Mn 0.135 %

Fe 2.77 %

Ni 0.00959 %

Cu 0.00774 %

Zn 0.112 %

As 0.0191 %

Br 0.007 %

Rb 0.00199 %

Sr 0.0168 %

Pb 0.0797 %

Πίνακας Γ.4.4: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_D (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV4\_D\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	85 ± 22
K -Ka	3.313	427 ± 30
Ca-Ka	3.690	8345 ± 95
Ca-Kb	4.013	1531 ± 44
Ti-Ka	4.509	585 ± 32
Cr-Ka	5.412	171 ± 22
Mn-Ka	5.895	1633 ± 46
Fe-Ka	6.399	57823 ± 240
Fe-Kb	7.058	10211 ± 103
Ni-Ka	7.472	406 ± 26
Cu-Ka	8.041	512 ± 28
Zn-Ka	8.631	10978 ± 106
Zn-Kb	9.572	1971 ± 48
As-Ka	10.531	4686 ± 489
As-Kb	11.726	723 ± 43
Br-Ka	11.908	2319 ± 60
Rb-	15.186	98 ± 9
Rb-Ka	13.375	1100 ± 98
Sr-Ka	14.142	9755 ± 160
Pb-	12.561	1802 ± 80
Pb-La	10.541	10898 ± 478

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
------	-----------	----	----	-----	--------

K -Ka	1.52E+00 ± 1.07E-01	1.64E-04	1.711	0.099
Ca-Ka	2.98E+01 ± 3.39E-01	3.57E-04	1.509	0.050
Ti-Ka	2.09E+00 ± 1.14E-01	3.27E-04	1.516	0.048
Cr-Ka	6.11E-01 ± 7.86E-02 *	2.60E-04	1.061	0.049
Mn-Ka	5.83E+00 ± 1.94E-01	2.36E-04	0.891	0.005
Fe-Kb	3.65E+01 ± 7.92E-01	2.17E-04	0.632	0.000
Ni-Ka	1.45E+00 ± 9.29E-02 *	2.60E-04	0.525	0.004
Cu-Ka	1.83E+00 ± 1.20E-01 *	2.60E-04	0.457	0.002
Zn-Ka	3.92E+01 ± 4.73E-01 *	2.60E-04	0.366	0.002
As-Kb	2.58E+00 ± 1.54E-01 *	2.60E-04	0.201	0.004
Br-Ka	8.28E+00 ± 2.14E-01 *	2.60E-04	0.172	0.001
Rb-Ka	3.93E+00 ± 3.50E-01 *	2.60E-04	0.133	0.000
Sr-Ka	3.48E+01 ± 5.71E-01 *	2.60E-04	0.118	0.000
Pb-La	3.89E+01 ± 1.71E+00 *	2.60E-04	0.106	0.000

Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 2.51 %

Ca 8.82 %

Ti 0.191 %

Cr 0.02 %

Mn 0.132 %

Fe 2.78 %

Ni 0.00823 %

Cu 0.00749 %

Zn 0.11 %

As 0.0172 %

Br 0.00656 %

Rb 0.00215 %

Sr 0.0164 %

Pb 0.073 %

Πίνακας Γ.4.5: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος LV4\_II\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: LV4\_II\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	137 ± 24
Ar-Kb	3.190	-15 ± 22
K -Ka	3.313	426 ± 30
K -Kb	3.590	226 ± 63
Ca-Ka	3.690	8089 ± 108
Ca-Kb	4.013	1493 ± 43
Ti-Ka	4.509	586 ± 32
Ti-Kb	4.932	114 ± 20
Cr-Ka	5.412	209 ± 22
Cr-Kb	5.947	-181 ± 72
Mn-Ka	5.895	1828 ± 82
Mn-Kb	6.490	156 ± 235
Fe-Ka	6.399	57398 ± 331
Fe-Kb	7.058	10120 ± 102
Ni-Ka	7.472	474 ± 27
Ni-Kb	8.265	122 ± 19
Cu-Ka	8.041	546 ± 29
Cu-Kb	8.905	79 ± 21
Zn-Ka	8.631	10965 ± 107
Zn-Kb	9.572	2006 ± 48
As-Ka	10.531	5500 ± 476
As-Kb	11.726	781 ± 44

Br-Ka 11.908 2340 ± 60

Rb- 15.186 92 ± 9

Rb-Ka 13.375 968 ± 98

Sr-Ka 14.142 9743 ± 135

Pb- 12.561 1752 ± 79

Pb-La 10.541 10619 ± 465

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.52E+00 ± 1.07E-01	1.64E-04		1.712	0.100
Ca-Ka	2.89E+01 ± 5.27E-01	3.57E-04		1.512	0.051
Ti-Ka	2.09E+00 ± 1.31E-01	3.27E-04		1.513	0.049
Cr-Ka	7.46E-01 ± 9.30E-02 *	2.60E-04		1.060	0.050
Mn-Ka	6.53E+00 ± 3.80E-01	2.36E-04		0.890	0.005
Fe-Kb	3.61E+01 ± 6.90E-01	2.17E-04		0.632	0.000
Ni-Ka	1.69E+00 ± 1.07E-01 *	2.60E-04		0.526	0.004
Cu-Ka	1.95E+00 ± 1.21E-01 *	2.60E-04		0.458	0.002
Zn-Ka	3.92E+01 ± 3.82E-01 *	2.60E-04		0.367	0.002
As-Kb	2.79E+00 ± 2.14E-01 *	2.60E-04		0.201	0.004
Br-Ka	8.36E+00 ± 2.14E-01 *	2.60E-04		0.172	0.001
Rb-Ka	3.46E+00 ± 3.50E-01 *	2.60E-04		0.133	0.000
Sr-Ka	3.48E+01 ± 4.82E-01 *	2.60E-04		0.118	0.000
Pb-La	3.79E+01 ± 2.34E+00 *	2.60E-04		0.106	0.000

#### Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

#### Calculated composition

K 2.55 %

Ca 8.72 %

Ti 0.194 %  
Cr 0.0249 %  
Mn 0.151 %  
Fe 2.81 %  
Ni 0.0098 %  
Cu 0.00814 %  
Zn 0.112 %  
As 0.019 %  
Br 0.00675 %  
Rb 0.00193 %  
Sr 0.0167 %  
Pb 0.0726 %



**Γ.5. Αναφορές ποσοτικής ανάλυσης pellet CNMS2710 και SILICIOUS (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)**

Πίνακας Γ.5.1: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος CNMS2710 (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: CNMS2710\_May23\_35\_280.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	269 ± 20
K -Ka	3.313	630 ± 28
Ca-Ka	3.690	897 ± 33
Ca-Kb	4.013	158 ± 19
Ti-Ka	4.509	620 ± 31
Ti-Kb	4.932	200 ± 21
Mn-Ka	5.895	11129 ± 108
Fe-Ka	6.399	61484 ± 248
Fe-Kb	7.058	10130 ± 103
Cu-Ka	8.041	13116 ± 117
Cu-Kb	8.905	1977 ± 61
Zn-Ka	8.631	41567 ± 207
Zn-Kb	9.572	7365 ± 90
As-Ka	10.531	15186 ± 216

As-Kb 11.726 1350 ± 47  
 Rb- 14.984 2288 ± 93  
 Rb-Ka 13.375 3558 ± 71  
 Sr- 15.864 3626666 ± 223855  
 Sr-Ka 14.142 10850 ± 116  
 Pb- 12.561 6170 ± 115  
 Pb-La 10.541 30795 ± 207

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
Ar-Ka	9.61E-01 ± 1.52E-01 *		2.60E-04	2.444	0.116
K -Ka	2.25E+00 ± 1.43E-01		1.64E-04	2.052	0.090
Ca-Ka	3.20E+00 ± 1.18E-01		3.57E-04	1.943	0.084
Ti-Ka	2.21E+00 ± 1.11E-01		3.27E-04	1.491	0.084
Mn-Ka	3.97E+01 ± 4.58E-01		2.36E-04	0.883	0.021
Fe-Kb	3.62E+01 ± 9.15E-01		2.17E-04	0.658	0.000
Cu-Ka	4.68E+01 ± 5.01E-01 *		2.60E-04	0.489	0.003
Zn-Ka	1.48E+02 ± 1.35E+00 *		2.60E-04	0.393	0.003
As-Kb	4.82E+00 ± 3.19E-01 *		2.60E-04	0.225	0.004
Rb-Ka	1.27E+01 ± 5.39E-01 *		2.60E-04	0.151	0.000
Sr-Ka	3.87E+01 ± 5.32E-01 *		2.60E-04	0.134	0.000
Pb-La	1.10E+02 ± 1.15E+00 *		2.60E-04	0.118	0.000

Known Composition

C 7.1 %

H 2.57 %

O 44.55 %

Si 29 %

Calculated composition

Ar 4.08 %

K 5.39 %

Ca 1.42 %

Ti 0.232 %

Mn 1.06 %

Fe 3.46 %

Cu 0.247 %

Zn 0.538 %

As 0.0433 %

Rb 0.0095 %

Sr 0.0249 %

Pb 0.278 %

Πίνακας Γ.5.2: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος SILICIOUS\_A (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Μο)

File: Silicious23\_Jun23\_35\_280\_A.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	107 ± 22
K -Ka	3.313	485 ± 30
Ca-Ka	3.690	2751 ± 57
Ca-Kb	4.013	419 ± 28
Ti-Ka	4.509	755 ± 35
Cr-Ka	5.412	165 ± 23
Mn-Ka	5.895	1009 ± 39
Fe-Ka	6.399	59971 ± 245
Fe-Kb	7.058	10509 ± 104
Ni-Ka	7.472	164 ± 20
Cu-Ka	8.041	622 ± 30
Zn-Ka	8.631	5876 ± 79
Zn-Kb	9.572	1112 ± 37
As-Ka	10.531	-114 ± 289
As-Kb	11.726	21 ± 21
Br-Ka	11.908	287 ± 28
Rb-	15.186	169 ± 9
Rb-Ka	13.375	3059 ± 122
Sr-Ka	14.142	7208 ± 145
Pb-	12.561	111 ± 46
Pb-La	10.541	2669 ± 290

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
------	-----------	----	----	-----	--------

K -Ka	1.73E+00 ± 1.07E-01	1.64E-04	1.725	0.104
Ca-Ka	9.82E+00 ± 2.04E-01	3.57E-04	1.632	0.079
Ti-Ka	2.70E+00 ± 1.52E-01	3.27E-04	1.426	0.076
Cr-Ka	5.89E-01 ± 8.21E-02 *	2.60E-04	1.007	0.079
Mn-Ka	3.60E+00 ± 1.69E-01	2.36E-04	0.846	0.004
Fe-Kb	3.75E+01 ± 5.57E-01	2.17E-04	0.603	0.000
Ni-Ka	5.86E-01 ± 7.14E-02 *	2.60E-04	0.543	0.004
Cu-Ka	2.22E+00 ± 1.27E-01 *	2.60E-04	0.473	0.001
Zn-Ka	2.10E+01 ± 4.18E-01 *	2.60E-04	0.379	0.001
As-Kb	7.50E-02 ± 8.87E-02 *	2.60E-04	0.209	0.004
Br-Ka	1.02E+00 ± 1.00E-01 *	2.60E-04	0.178	0.001
Rb-Ka	1.09E+01 ± 4.36E-01 *	2.60E-04	0.138	0.000
Sr-Ka	2.57E+01 ± 5.18E-01 *	2.60E-04	0.123	0.000
Pb-La	9.53E+00 ± 1.04E+00 *	2.60E-04	0.110	0.000

Known Composition

C 11.47 %

H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 4.62 %

Ca 4.95 %

Ti 0.365 %

Cr 0.0288 %

Mn 0.126 %

Fe 4.42 %

Ni 0.00556 %

Cu 0.0152 %

Zn 0.0986 %

As 0.000839 %

Br 0.00136 %

Rb 0.01 %

Sr 0.0203 %

Pb 0.03 %

Πίνακας Γ.5.3: Ποσοτική Ανάλυση φάσματος SILICIOUS\_B (με 35KV, 280μΑ, 4 Φίλτρα Mo)

File: Silicious\_June23\_35\_280\_B.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: YES, Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	87 ± 21
K -Ka	3.313	492 ± 31
Ca-Ka	3.690	2898 ± 58
Ca-Kb	4.013	454 ± 28
Ti-Ka	4.509	866 ± 36
Cr-Ka	5.412	236 ± 24
Mn-Ka	5.895	1183 ± 41
Fe-Ka	6.399	62226 ± 249
Fe-Kb	7.058	11097 ± 107
Ni-Ka	7.472	166 ± 20
Cu-Ka	8.041	639 ± 30
Zn-Ka	8.631	6335 ± 82
Zn-Kb	9.572	1074 ± 37
As-Ka	10.531	-99 ± 296
As-Kb	11.726	86 ± 23
Br-Ka	11.908	237 ± 27

Rb- 15.186 185 ± 9

Rb-Ka 13.375 2841 ± 123

Sr-Ka 14.142 7775 ± 148

Pb- 12.561 198 ± 52

Pb-La 10.541 2855 ± 297

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.Fl
K -Ka	1.76E+00 ± 1.30E-01		1.64E-04	1.726	0.106
Ca-Ka	1.03E+01 ± 2.55E-01		3.57E-04	1.626	0.080
Ti-Ka	3.09E+00 ± 1.29E-01		3.27E-04	1.422	0.077
Cr-Ka	8.43E-01 ± 8.57E-02 *		2.60E-04	1.006	0.080
Mn-Ka	4.22E+00 ± 1.46E-01		2.36E-04	0.845	0.004
Fe-Kb	3.96E+01 ± 7.14E-01		2.17E-04	0.603	0.000
Ni-Ka	5.93E-01 ± 7.14E-02 *		2.60E-04	0.544	0.004
Cu-Ka	2.28E+00 ± 1.07E-01 *		2.60E-04	0.474	0.001
Zn-Ka	2.26E+01 ± 2.93E-01 *		2.60E-04	0.380	0.001
As-Kb	3.07E-01 ± 9.26E-02 *		2.60E-04	0.209	0.004
Br-Ka	8.46E-01 ± 1.23E-01 *		2.60E-04	0.179	0.001
Rb-Ka	1.01E+01 ± 4.39E-01 *		2.60E-04	0.138	0.000
Sr-Ka	2.78E+01 ± 5.29E-01 *		2.60E-04	0.123	0.000
Pb-La	1.02E+01 ± 1.06E+00 *		2.60E-04	0.110	0.000

Known Composition

C 11.47 %



H 2.49 %

O 43.85 %

Si 27.5 %

Calculated composition

K 4.49 %

Ca 4.97 %

Ti 0.4 %

Cr 0.0394 %

Mn 0.141 %

Fe 4.47 %

Ni 0.0054 %

Cu 0.015 %

Zn 0.102 %

As 0.0033 %

Br 0.00108 %

Rb 0.00894 %

Sr 0.021 %

Pb 0.0308 %

## Παράρτημα Δ

### Δ.1. Πιστοποιητικό πρότυπου υλικού CNMS2710



National Institute of Standards & Technology

## Certificate of Analysis

Standard Reference Material<sup>®</sup> 2710

Montana Soil

Highly Elevated Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2710 is a highly contaminated soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2710 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2710 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should **NOT** be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

#### NOTICE AND WARNINGS TO USERS

**Expiration of Certification:** This certification of SRM 2710 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Analytical Chemistry Division of the NIST Measurement Services Division.

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

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 18 July 2003  
See *Certificate Revision History* on Page 6

John Rumble, Jr., Chief  
Measurement Services Division

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)			Element	Mass Fraction (mg/kg)		
Aluminum	6.44	±	0.08	Antimony	38.4	±	3
Calcium	1.25	±	0.03	Arsenic	626	±	38
Iron	3.38	±	0.10	Barium	707	±	51
Magnesium	0.853	±	0.042	Cadmium	21.8	±	0.2
Manganese	1.01	±	0.04	Copper	2950	±	130
Phosphorus	0.106	±	0.015	Lead	5532	±	80
Potassium	2.11	±	0.11	Mercury	32.6	±	1.8
Silicon	28.97	±	0.18	Nickel	14.3	±	1.0
Sodium	1.14	±	0.06	Silver	35.3	±	1.5
Sulfur	0.240	±	0.006	Vanadium	76.6	±	2.3
Titanium	0.283	±	0.010	Zinc	6952	±	91

**Noncertified Values:** Noncertified values shown below are provided for information only. An element concentration value is not certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Carbon	3	Bromine	6
		Cerium	57
		Cesium	107
		Chromium	39
		Cobalt	10
		Dysprosium	5.4
		Europium	1
		Gallium	34
		Gold	0.6
		Hafnium	3.2
		Holmium	0.6
		Indium	5.1
		Lanthanum	34
		Molybdenum	19
		Neodymium	23
		Rubidium	120
		Samarium	7.8
		Scandium	8.7
		Strontium	330
		Thallium	1.3
		Thorium	13
		Tungsten	93
		Uranium	25
		Ytterbium	1.3
		Yttrium	23

## Δ.2. Πιστοποιητικό πρότυπου υλικού SILICIOUS (IAEA Proficiency Test PTNATIAEA20)

TABLE 2a. CERTIFIED AND INDICATIVE (EXTERNAL PROVIDER) VALUES OF MEASURANDS, CONSENSUS VALUES, PROFICIENCY TEST PARAMETERS, TOTAL NUMBER OF RESULTS, NUMBER OF BLUNDERS AND NUMBER OF OUTLIERS FOR THE CLAY SAMPLE.

Measurand symbol	Value from external provider	SD from external provider	$x^*$	$s^*$	$x_{pt}$	$u(x_{pt})$	$\sigma_{pt}$	Number of results	Number of blunders	Number of outliers
[%]										
Al	5.16	0.175	5.25	0.7	5.16	0.018	0.16	47	1	11
C	6.3	0.174	-	-	6.3	0.018	0.19	1	0	0
Ca	3.85	0.146	4.00	0.6	3.85	0.015	0.13	63	2	18
Fe	3.42	0.117	3.45	0.3	3.42	0.012	0.11	75	0	13
K	1.83	0.062	1.82	0.2	1.83	0.006	0.07	67	3	17
Na	0.484	0.035	0.487	0.06	0.484	0.004	0.02	42	0	7
Si	27.5	0.66	24.2	4	27.5	0.08	0.5	33	1	21
[mg/kg]										
Ag	(2.36)	(0.446)	2.44	0.3	2.44	0.10	0.3	15	2	1
As	38.3	2.56	39.2	8	38.3	0.3	4	55	0	15
Au	-	-	0.042	0.007	0.042	0.004	0.009	5	0	0
B	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Ba	900	46.8	870	110	900	5	50	49	1	8
Be	1.93	0.169	-	-	1.93	0.04	0.3	1	0	0
Bi	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Br	12.7	0.9	11.4	2	12.7	0.15	1.4	38	1	7
Cd	7.04	0.417	7.5	1.2	7.04	0.05	0.8	13	3	1
Ce	59.2	6.08	58.2	7	59.2	0.9	5	38	0	1
Cl	-	-	218	50	218	17	15	16	0	0
Co	18.3	2.05	18.9	1.4	18.3	0.2	1.9	46	1	3
Cr	255	28.9	265	50	255	3	18	62	1	7
Cs	9.64	1.169	9.48	0.6	9.64	0.3	1.1	33	0	0
Cu	126	8.2	130	50	126	0.9	10	39	1	12
Dy	-	-	4.06	0.4	4.06	0.15	0.5	13	0	0
Er	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Ga	12.3	1.38	13.1	4	12.3	0.2	1.3	17	2	2
Gd	-	-	5.8	1.7	5.8	0.8	0.7	7	0	1
Hf	-	-	6.74	0.6	6.74	0.14	0.8	28	0	0
Hg	2.91	0.251	3.4	1.1	2.91	0.03	0.4	13	0	4
La	30.2	2.34	29.7	2	30.2	0.4	3	41	0	3
Li	(58.0)	(8.79)	-	-	-	-	-	2	0	0
Mg	9070	484	8800	1700	9070	50	400	41	0	11

Measurand symbol	Value from external provider	SD from external provider	$x^*$	$s^*$	$x_{pt}$	$u(x_{pt})$	$\sigma_{pt}$	Number of results	Number of blunders	Number of outliers
Mn	1030	58	1043	120	1030	6	60	66	1	8
Mo	1.87	0.265	2.3	0.6	1.87	0.04	0.3	9	0	1
Nb	12.5	0.96	12.3	1.4	12.5	0.16	1.4	14	1	0
Nd	26.2	2.71	26.2	3	26.2	0.5	3	27	0	0
Ni	52.2	3.94	50	17	52.2	0.4	5	30	1	8
P	2650	129	2500	800	2650	14	130	19	2	9
Pb	242	15.4	250	70	242	1.6	17	34	1	9
Pr	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Rb	92.4	3.22	95.1	10	92.4	0.4	7	60	1	13
S	1220	145	1310	400	1220	17	70	21	1	2
Sb	4.31	0.52	4.48	0.5	4.31	0.08	0.6	33	0	2
Sc	9.92	1.128	9.03	0.4	9.92	0.2	1.1	38	0	2
Se	-	-	1.8	0.8	-	-	-	10	0	0
Sm	-	-	4.91	0.4	4.91	0.08	0.6	30	0	0
Sn	23.6	3.4	20	7	23.6	0.5	2	10	0	1
Sr	175	10	189	40	175	1.2	13	50	1	15
Te	-	-	-	-	-	-	-	1	0	0
Th	9.15	0.911	9.0	1.2	9.15	0.16	1.0	44	1	5
Ti	3420	115	3530	700	3420	13	160	61	4	22
Tl	1.47	0.16	-	-	1.47	0.03	0.2	3	0	0
U	2.53	0.357	2.48	0.5	2.53	0.07	0.4	29	0	2
V	80.3	6.4	86	11	80.3	0.7	7	40	1	5
W	(7.27)	(1.918)	7.1	1.4	7.1	0.4	0.8	18	1	1
Y	22.7	2.08	22.0	4	22.7	0.3	2	19	1	2
Yb	-	-	2.30	0.2	2.30	0.05	0.3	27	0	0
Zn	877	36.7	886	110	877	4	50	71	3	16
Zr	242	10.3	241	50	242	1.4	17	39	1	13
[ug/kg]										
Eu	-	-	1060	90	1060	20	170	31	4	1
Ge	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Ho	-	-	-	-	-	-	-	3	0	0
In	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0
Lu	-	-	359	40	359	13	70	15	0	0
Re	-	-	-	-	-	-	-	1	0	0
Ta	-	-	900	120	900	30	150	22	1	1
Tb	-	-	677	60	677	17	110	20	0	0
Tm	-	-	-	-	-	-	-	2	0	0

## **Βιβλιογραφία**

- [1] A. Korre, S. Durucan, A. Koutroumani, Quantitative-spatial assessment of the risks associated with high Pb loads in soils around Lavrio, Greece, 2002
- [2] [www.google.com](http://www.google.com)
- [3] Δασενάκης, Ε., Καραβόλτσος, Σ., Λαδάκης, Ε., Παρασκευοπούλου, Β., Χημική Ωκεανογραφία, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα, 2015
- [4] Λουκιπούδης, Ο., Μελέτη των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιζήματα του κόλπου της Ιερισσού, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2014
- [5] Σκουλίδη, Α., Τζάλη, Μ., Μοντελοποίηση της κίνησης των βαρέων μετάλλων στον Θερμαϊκό κόλπο, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
- [6] Vasileios Antoniadis , Giorgos Thalassinos , Efi Levizou, Jianxu Wang , Shan-Li Wang, Sabry M. Shaheen,, Jorg " Rinklebe, Hazardous enrichment of toxic elements in soils and olives in the urban zone of Lavrio, Greece, a legacy, millennia-old silver/lead mining area and related health risk assessment, 2022
- [7] Filothei K. Pappa, Christos Tsabaris, Dionisis L. Patiris, Effrosini G. Androulakaki, Georgios Eleftheriou, Chrysoula Betsou, Veatriki Michalopoulou, Michael Kokkoris, Roza Vlastou, Historical trends and assessment of radionuclides and heavy metals in sediments near an abandoned mine, Lavrio, Greece, 2018
- [8] Batuhan Cakir. Effects of Radiation Dose on the Body: A Literature Review. PhD thesis, 05 2016
- [9] Karol Nass. Radiation damage in protein crystallography at X-ray free-electron lasers. Acta Crystallographica Section D, 75(2):211–218, Feb 2019
- [10] Francisco Andrade, Steven Ray, and Gary Hieftje. Handbook of spectroscopy edited by gunter gauglitz and tuan vo-dinh. J. Anal. At. Spectrom., 19:13N–14N, 01 2004
- [11] Jens Als Nielsen. Elements of Modern X-Ray Physics, volume 55. 01 2002
- [12] P. Brouwer. Theory of XRF : getting acquainted with the principles. PANalytical B.V., 2006]

[<https://radiologykey.com/based-on-x-rays>]

- [13] K. Buchtela. Radiochemical methods|gamma-ray spectrometry . In Paul Worsfold, Colin Poole, Alan Townshend, and Manuel Miró, editors, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), pages 15–22. Academic Press, Oxford, third edition edition, 2019
- [14] Φασουλιώτης, Δ., Φυσική IV (Συγχρονη Φυσική). Αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με την Ύλη, Τμήμα Φυσικής, ΕΚΠΑ, 2017 [<https://revisezone.com/Html/Physics/Radioactivity>]
- [15] X-Ray Spectra, chapter 4, pages 53–73. John Wiley Sons, Ltd, 1999
- [16] <https://physicsopenlab.org/2016/02/24/diy-xrf-spectrometry>
- [17] Radioisotope X Ray Fluorescence Spectrometry. Number 115 in Technical Reports Series. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 1970
- [18] P. Brouwer. Theory of XRF : getting acquainted with the principles. PANalytical B.V., 2006
- [19] P. Brouwer. Theory of XRF : getting acquainted with the principles. PANalytical B.V., 2006
- [20] <https://www.britannica.com/technology/radiation-measurement/Silicon-detectors>
- [21] Τσιπολίτης Γ., Ανιχνευτές Φ.Υ.Ε, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, 2012
- [22] Total Reflection X Ray Fluorescence Analysis. Number 51 in Training Course Series (CD-ROM). INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2011
- [23] Βαλμαντώνης, Ν., 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, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2009
- [24] Ρούνη, Παναγιώτα, Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2008
- [25] <https://eclass.uoa.gr/modules/document/index.php?course=CHEM199&download=/59ca2285JzWl/59ca240eo2fS.pdf>
- [26] <https://www.mirion.com/products/technologies/spectroscopy-scientific-analysis/gamma-spectroscopy/detectors/sili-detectors-x-ray/sili-detector-x-ray-silicon-lithium-detector-for-x-ray-spectroscopy>
- [27] Σουπιώνη-Βασιλακοπούλου, Μ., Μέθοδοι προσδιορισμού ιχνοστοιχείων, Π.Μ.Σ. του

Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2014

- [28] Βαλμαντώνης, Ν., Αναβάθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα, Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2009
- [29] bAXIL v1.6 User's Manual, 2016
- [30] Παναγιωτόπουλου, Α., Σύγκριση Μεθόδων παρασκευής περιβαλλοντικών δειγμάτων για ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF), Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2017
- [31] Βλασσόπουλος, Ε., Αναβάθμιση και βαθμονόμηση της διάταξης φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) του ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση δειγμάτων περιβαλλοντικής σημασίας, Διπλωματική Εργασία, Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, 2013
- [32] Ohaus Corporation, A Guide to Moisture Content Analysis, 2016
- [33] Gilmore, G., Hemingway, J. D., Practical Gamma-Ray Spectrometry, John Wiley & Sons Ltd, 1995,
- [34] Rousseau M., Richard, Dr., Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, The Rigaku Journal, Vol. 18, No. 2, 2001
- [35] Dixit, R. M., Deshpande, S. S., An XRF Method for the Determination of Common Rare Earth Impurities in High Purity Yttrium Oxide, Fresenius Z. Anal. Chem. Vol 288, pages 180-182, 1977