

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών

Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας

**ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΙ
ΥΓΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ ΑΤΤΙΚΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ του

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Β. ΠΑΠΑΕΥΘΥΜΙΟΥ

Σπουδαστή της Σχολής

Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Επίβλεψη: Π. Κ. Ρούνη, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2024

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη προς την κα. Π. Ρούνη, Λέκτορα ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνηση της. Η υπομονή της, η κατανόηση της και η υποστήριξη που μου παρείχε, ήταν καθοριστικές ώστε να καταφέρω να ολοκληρώσω την εργασία. Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μ. Αναγνωστάκη, Καθηγητή ΕΜΠ, για τις συμβουλές και την καθοδήγηση που παρείχε σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ν. Πετρόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, όπως επίσης και το λοιπό προσωπικό και τους υποψήφιους διδάκτορες του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας, για την άμεση ή έμμεση βοήθεια στην διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους μου και τη σύντροφό μου για την αμέριστη στήριξή τους και την πίστη τους σε μένα όλα αυτά τα χρόνια. Η κατανόηση και η ενθάρρυνσή τους ήταν καθοριστικές για να μπορέσω να ολοκληρώσω, έστω και καθυστερημένα, τις σπουδές μου στο ΕΜΠ. Χωρίς αυτούς, η επίτευξη αυτού του στόχου δεν θα ήταν δυνατή.

Υπεύθυνη δήλωση για λογοκλοπή και για κλοπή πνευματικής ιδιοκτησίας:

Έχω διαβάσει και κατανοήσει τους κανόνες για τη λογοκλοπή και τον τρόπο σωστής αναφοράς των πηγών που περιέχονται στον οδηγό συγγραφής Διπλωματικών Εργασιών. Δηλώνω ότι, από όσα γνωρίζω, το περιεχόμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι προϊόν δικής μου εργασίας και υπάρχουν αναφορές σε όλες τις πηγές που χρησιμοποίησα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτή τη Διπλωματική εργασία είναι του συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Παπαευθυμίου Γεώργιος

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3 -
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5 -
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7 -
ABSTRACT	8 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ AS ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ.	12 -
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12 -
2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ	12 -
2.3 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ	13 -
2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΤΗΝ ΦΥΣΗ	14 -
2.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και μορφές του Αρσενικού	14 -
2.4.2 Πηγές του Αρσενικού και παρουσία στην φύση.....	15 -
2.5 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗΣ.....	17 -
2.6 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ AS ΑΠΟ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ.....	19 -
2.6.1 Διεργασίες καθίζησης/συγκραταβύθισης	19 -
2.6.2 Διεργασίες προσρόφησης.....	21 -
2.6.3 Διεργασίες ιοντοανταλλαγής.....	22 -
2.6.4 Διεργασίες διήθησης με μεμβράνη	23 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	25 -
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25 -
3.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΑ	26 -
3.3 ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ	27 -
3.3.1 Αλληλεπιδράσεις νετρονίων με την ύλη.....	27 -
3.3.2 Πηγές νετρονίων.....	29 -
3.3.3 Βασικές αρχές Νετρονικής Ενεργοποίησης	31 -
3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ.....	33 -
3.4.1 Αλληλεπίδραση φωτονιακών ακτινοβολιών με την ύλη	35 -
3.4.2 Ανάλυση με γ-Φασματοσκοπία	36 -
3.4.3 Ανιχνευτές γ-ακτινοβολίας	37 -
3.4.4 Ακτινοβολία υποστρώματος και το συνεχές υπόστρωμα Compton	40 -
3.4.5 Μείωση του συνεχούς υποστρώματος Compton	41 -
3.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	43 -
3.5.1 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση	44 -
3.5.2 Βαθμονόμηση διατάξεων ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση	44 -
3.5.2.1 Η 'απόλυτη' τεχνική βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση	45 -
3.5.2.2 Βαθμονόμηση της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με τη μέθοδο του συντελεστή 'κ' - Μονοσυγκριτική τεχνική, (Single Comparator method-k method)	48 -
3.5.2.3 Η μέθοδος βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς	52 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΤΟ ΕΠΤ-ΕΜΠ	56 -
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	56 -

4.2 Η ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟ ΕΠΤ-ΕΜΠ	- 57 -
4.2.1 Η ισοτοπική πηγή ²⁴¹ Am-Be του ΕΠΤ-ΕΜΠ	- 57 -
4.2.2 Συνιστώσες της εγκατάστασης της Νετρονικής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	- 59 -
4.3 Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΟ ΕΠΤ-ΕΜΠ	- 65 -
4.3.1 Η ανιχνευτική διάταξη με ανιχνευτή γερμανίου εκτεταμένου εύρους (<i>Extended Range Germanium detector, XtRa</i>) του ΕΠΤ-ΕΜΠ	- 66 -
4.3.2 Το σύστημα μείωσης του συνεχούς υποστρώματος <i>Compton</i> του ανιχνευτή γερμανίου εκτεταμένου εύρους (<i>Extended Range Germanium detector, XtRa</i>) του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	- 70 -
4.3.3 Συλλογή και επεξεργασία φασμάτων μέσω του κώδικα <i>SPUNAL</i>	- 72 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ & ΧΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ, ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΝΑΑ).....	- 74 -
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	- 74 -
5.2 ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΕ	- 74 -
5.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	- 80 -
5.3.1 Δοκιμή 1 ^η – Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 1 (<i>Lan1</i>).....	- 82 -
5.3.2 Δοκιμή 2 ^η - Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 3 (<i>Lan3</i>).....	- 90 -
5.3.3 Δοκιμή 3 ^η – Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 2 (<i>Lan2</i>).....	- 92 -
5.3.4 Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου- 4 (<i>Lan4</i>) σύμφωνα με τη διαδικασία της 3 ^{ης} Δοκιμής	- 98 -
5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ Γ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗ $FeCl_3$ ΣΕ ΝΕΡΟ	- 100 -
5.4.1 Βαθμονόμηση της ανάλυσης ιζημάτων όγκου 2.2ml με χρήση του Πρότυπου Υλικού <i>NIST 2782</i>	- 101 -
5.4.2 Αποτελέσματα αναλύσεων με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία των ιζημάτων <i>Lan2</i> (Σημείο -2) και <i>Lan4</i> (Σημείο-4)	- 104 -
5.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ	- 108 -
5.5.1 Δειγματοληψία χωμάτων και ιζημάτων από την περιοχή του Λαυρίου.....	- 108 -
5.5.2 Ανάλυση δειγμάτων χώματος και ιζήματος με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας	- 112 -
5.5.2.1 Βαθμονόμηση της μεθόδου ανάλυσης των δειγμάτων νερού με χρήση του Πρότυπου Υλικού <i>SOIL-7</i> της <i>IAEA</i>	- 112 -
5.5.2.2 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία των στερεών δειγμάτων <i>Lan1a</i> , <i>Lan2a</i> και <i>Lan3a</i>	- 114 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	- 119 -
6.1 ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	- 119 -
6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	- 122 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 124 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	- 131 -

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ανάμεσα στις πυρηνικές αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο, είναι και η μέθοδος της Νετρονικής Ενεργοποίησης (Neutron Activation Analysis -NAA). Σε αυτήν, το προς ανάλυση δείγμα ακτινοβολείται σε διάταξη με πηγή νετρονίων Am-Be (10 Ci), και στην συνέχεια αναλύεται σε διάταξη γ-φασματοσκοπίας με ανιχνευτή υπερκαθαρού Γερμανίου (HPGe).

Κύριος στόχος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η διερεύνηση τρόπου, που θα καταστήσει εφικτό τον προσδιορισμό Αρσενικού σε δείγματα νερού με την τεχνική της Νετρονικής Ενεργοποίησης. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της καθίζησης με Χλωριούχο Σίδηρο (FeCl_3), κατά την οποία δημιουργείται ίζημα Υδροξειδίου του Σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3$ στο νερό, στο οποίο παγιδεύεται και το Αρσενικό, αν υπάρχει. Το ίζημα αυτό μετά από ξήρανση μπορεί να ακολουθήσει τη διαδικασία της ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση. Η μάζα του Αρσενικού που μπορεί να εκτιμηθεί με αυτή τη διαδικασία στη συνέχεια ανάγεται στον όγκο του αρχικού υγρού δείγματος και έτσι υπολογίζεται η συγκέντρωση Αρσενικού στο νερό.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στην παρούσα ΔΕ, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα θαλασσινού νερού από 4 παράκτια σημεία της περιοχής του Λαυρίου. Στην περιοχή υπήρχαν μεταλλεία Αργύρου και Μολύβδου, που λειτουργούσαν από την αρχαιότητα μέχρι και τον 19ο αιώνα μ.Χ., με αποτέλεσμα τη ρύπανση μόλυνση της περιοχής με Μόλυβδο και Αρσενικό, μεταξύ άλλων τοξικών μετάλλων, λόγω των αποβλήτων εξόρυξης και μεταλλουργία.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμές της διαδικασίας καθίζησης με Χλωριούχο Σίδηρο και τελικά ικανοποιητική μάζα ιζήματός προέκυψε με την προσθήκη 200 mg FeCl_3/L νερού. Με αυτή τη συγκέντρωση FeCl_3/L ολοκληρώθηκε η διαδικασία καθίζησης για δύο από τα δείγματα νερού. Ο όγκος του ιζήματος που προέκυψε τελικά ήταν 2.2ml και απαιτήθηκε βαθμονόμηση της όλης διαδικασίας με χρήση ιδίου όγκου πρότυπου υλικού αναφοράς (NIST 2782). Τα αντίστοιχα ιζήματα τοποθετήθηκαν στην πηγή νετρονίων για νετρονική ενεργοποίηση και στη συνέχεια στη γ-φασματοσκοπία. Στο ένα από αυτά τα ιζήματα εντοπίστηκε μάζα Αρσενικού, που με αναγωγή οδηγεί σε αρχική συγκέντρωση στο δείγμα νερού $29.20 \pm 4.82 \mu\text{g}/\text{L}$. Στο άλλο ίζημα δεν ανιχνεύθηκε η φωτοκορυφή στα 559keV του As-76, δηλ. η συγκέντρωσή του ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Εκτός των δειγμάτων θαλασσινού νερού, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν και στερεά δείγματα χώματος και ιλύος από τα τέσσερα σημεία της ίδιας περιοχής του Λαυρίου τα οποία αναλύθηκαν σύμφωνα με το σενάριο που ακολουθείται για τον προσδιορισμό Αρσενικού σε στερεά δείγματα.

Abstract

This Diploma thesis was carried out in the Laboratory of the Nuclear Engineering Section of the School of Mechanical Engineering of the National Technical University of Athens. Among the nuclear analytical techniques applied in the laboratory is Neutron Activation Analysis (NAA). In this method, the sample is irradiated with an Am-Be (10 Ci) neutron source, and then the activated samples are analyzed using high resolution HPGe detectors.

The main objective of this Thesis is to investigate a way, which will make it possible to determine Arsenic in water samples by the Neutron Activation technique. For this purpose, the Iron Chloride (FeCl_3) precipitation process was used, during which a precipitate is formed in the water, in which Arsenic is also trapped. Thus, the sample now has a form and composition that is easier to analyze by Neutron Activation.

To conduct the experiments, seawater samples from 4 coastal points of the Lavrio area were used. In the area there were Silver and Lead mines, which operated from antiquity until the 19th century AD, and which contributed to the contamination of the area with Lead and Arsenic, among other toxic metals. In addition to the seawater samples, soil and sediment samples were also collected and analyzed from the same sites.

The tests showed that it is possible to determine Arsenic in water samples with the Neutron Activation technique. Of the 4 sedimentation tests performed, 2 tests resulted in a sediment sample of sufficient volume and composition to be analyzed by Neutron Activation. In the first of these, which came from a beach with a no-swimming sign, Arsenic was detected in a concentration of $29.20 \pm 4.82 \mu\text{g/L}$. While in the second, which came from a public beach, Arsenic was not detected.

Besides the seawater samples, soil and sediment from the same places were collected, and analyzed with NAA for the determination of Arsenic.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με αντικείμενο την ανίχνευση Αρσενικού (As) σε δείγματα νερού και χώματος από περιοχή του Λαυρίου Αττικής, με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης.

Στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΠΤ-ΕΜΠ) χρησιμοποιείται η τεχνική της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία (Neutron Activation Analysis - NAA) για τον προσδιορισμό μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος δείγματα. Η ενεργοποίηση των δειγμάτων γίνεται σε διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης η οποία εκμεταλλεύεται ισοτοπική πηγή νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$. Το δείγμα ακτινοβολείται με νετρόνια, με αποτέλεσμα κάποιοι από τους πυρήνες του να μετατρέπονται σε ραδιενεργούς. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μέτρηση της ακτινοβολίας -γ που αυτό πλέον εκπέμπει με γ-φασματοσκοπία. Η γ-φασματοσκοπική ανάλυση πραγματοποιείται στον ανιχνευτή γερμανίου ΧtRa που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η ανίχνευση των ραδιενεργών πυρήνων, επιτρέπει την ταυτοποίηση των αρχικών πυρήνων πριν την νετρονική ενεργοποίηση. Έτσι, είναι εφικτός ο προσδιορισμός της στοιχείων του αρχικού δείγματος.

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων των δειγμάτων χώματος ακολουθήθηκε διαδικασία όπως αυτή έχει περιγραφεί σε προηγούμενες εργασίες και μελέτες που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, και αφορούσαν ανάλυση χωμάτων και ιζημάτων. Για την ανάλυση των υγρών δειγμάτων όμως, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί μία νέα διαδικασία προσυγκέντρωσης και ιζηματοποίησης με έμφαση στο Αρσενικό, ώστε να γίνει δυνατή η συλλογή του και η ενεργοποίησή του.

Μετά από εντοπισμό στην βιβλιογραφία των κυριότερων μεθόδων αφαίρεσης του Αρσενικού από το νερό, αποφασίστηκε να δοκιμαστεί η διαδικασία της Καθίζησης με Χλωριούχο Σίδηρο (FeCl_3). Οι λόγοι ήταν δύο. Πρώτον, η άμεση διαθεσιμότητα του Χλωριούχου Σιδήρου στο εμπόριο, καθώς και το χαμηλό του κόστος. Δεύτερον, η διαδικασία οδηγεί στην δημιουργία ιζήματος, στο οποίο παγιδεύεται το Αρσενικό. Το δείγμα δηλαδή έχει πλέον μορφή και σύσταση που είναι ευκολότερο να αναλυθεί με NAA.

Η Διπλωματική Εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια, και συνοδεύεται από 3 Παραρτήματα.

Στο παρόν, **1^ο Κεφάλαιο**, παρουσιάζεται συνοπτικά το αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας, όπως επίσης και το περιεχόμενο του κάθε κεφαλαίου.

Το **2^ο Κεφάλαιο** ασχολείται με το Αρσενικό ως χημικό στοιχείο. Παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες για αυτό, για την παρουσία του στην φύση καθώς για την τοξικότητά του. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στην περιοχή του Λαυρίου, απ' όπου έγινε η λήψη των δειγμάτων που αναλυθήκαν, και στον ρόλο που διαδραμάτισαν τα

μεταλλεία της περιοχής στην επιβάρυνσή της με βαρέα μέταλλα. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με μία παρουσίαση των κύριων μεθόδων απομάκρυνσης του Αρσενικού από το νερό.

Στο **3^ο Κεφάλαιο**, παρουσιάζονται οι θεωρητικές αρχές που διέπουν την μέθοδο της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία και σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Στο **4^ο Κεφάλαιο**, παρουσιάζεται η διάταξη Νετρονικής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ για το βομβαρδισμό των δειγμάτων με θερμικά νετρόνια. Δίνονται τεχνικά στοιχεία για την πηγή νετρονίων ²⁴¹Am-Be του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως επίσης και για τους ανιχνευτές με τους οποίους πραγματοποιείται η γ-φασματοσκοπία. Έμφαση δόθηκε στον ανιχνευτή Γερμανίου εκτεταμένου εύρους (Extended Range Germanium detector, XtRa) του ΕΠΤ-ΕΜΠ, στον οποίο πραγματοποιήθηκαν και οι αναλύσεις των δειγμάτων της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Τέλος, παρουσιάζεται το σύστημα μείωσης του υποστρώματος Compton (Compton Suppression System), με το οποίο έχει αναβαθμιστεί ο ανιχνευτής XtRa του ΕΠΤ-ΕΜΠ και το οποίο βελτιώνει την αβεβαιότητα ορισμένων φωτοκορυφών στις οποίες συμπεριλαμβάνεται και αυτή του As-76.

Στο **5^ο Κεφάλαιο**, παρουσιάζονται οι αναλύσεις δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας. Αρχικά, δίνονται στοιχεία για τα σημεία δειγματοληψίας και την προετοιμασία των δειγμάτων. Όσον αφορά στα δείγματα νερού, σε αυτό το σημείο παρουσιάζονται και οι δοκιμές που έγιναν για την ιζηματοποίηση του Αρσενικού από το νερό, που αποτελεί και το κύριο αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Η διερεύνηση αφορούσε τυχόν διήθηση με φίλτρα ή όχι του νερού, τις ποσότητες του Χλωριούχου Σιδήρου που προστίθεται στα δείγματα νερού και τα διαφορετικά βήματα και διαδικασίες που πρέπει να ακολουθηθούν μέχρι την λήψη του τελικού ιζήματος που θα αναλυθεί.

Για τις αναλύσεις δειγμάτων χύματος χρησιμοποιήθηκε υφιστάμενη βαθμονόμηση από προηγούμενη ΔΕ με το Πιστοποιημένο χρώμα SOIL-7 (IAEA) και η συγκέντρωση σε Αρσενικό κυμαίνονταν από 156.57 έως 20252.72 mg/kg. Για την ανάλυση των δειγμάτων που προέρχονταν από την ιζηματοποίηση με Χλωριούχο Σίδηρο, η μικρή ποσότητα της μάζας που προκύπτει αλλά και η σύστασή της έκαναν αναγκαία την χρήση διαφορετικής βαθμονόμησης απόδοσης της NAA με χρήση του Standard Reference Material 2782 (NIST). Από τα 4 δείγματα νερού που ήταν διαθέσιμα, τα δύο χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές της διαδικασίας, οπότε μόνο δύο δείγματα αναλύθηκαν με την παγιωμένη διαδικασία και τη χρήση της νέας βαθμονόμησης. Το ένα από τα δείγματα αυτά κατέγραψε αυξημένη συγκέντρωση σε Αρσενικό (29.20 ± 4.82 μg/L) και αφορά σε ακτή που απαγορεύεται η κολύμβηση. Στο άλλο δείγμα δεν έγινε δυνατή η ανίχνευση Αρσενικού, γεγονός που συμβαδίζει με το ότι σε αυτή την ακτή επιτρεπόταν η κολύμβηση. Φυσικά, στα δείγματα νερού, έγινε αναγωγή στην αρχική ποσότητα του υδάτινου δείγματος, ώστε να προκύψει η συγκέντρωση Αρσενικού ανά λίτρο νερού.

Στο **6^ο Κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα σχετικά με την επιτυχή διαδικασία που θα ακολουθείται στο εξής για την ιζηματοποίηση του Αρσενικού στα δείγματα νερού και τα τελικά αποτελέσματα που έδωσαν οι αναλύσεις των δειγμάτων χώματος και των ιζημάτων από τα δείγματα νερού. Τελικά προτείνεται η διάλυση Χλωριούχου Σιδήρου στο προς ανάλυση νερό σε αναλογία 200 mg/L και στη συνέχεια η συλλογή του καφε-κόκκινου ιζήματος που δημιουργείται. Σε αυτό έχει εγκλωβιστεί και τυχόν Αρσενικό που υπήρχε διαλυμένο στο δείγμα νερού. Το ίζημα σταδιακά ξηραίνεται ώσπου να μειωθεί ο όγκος του. Σύμφωνα με τις αναλύσεις των δειγμάτων χώματος από τα 4 σημεία (ρέματα ή ακτή) της εν λόγω περιοχής του Λαυρίου, οι συγκεντρώσεις Αρσενικού είναι αυξημένες και κυμαίνονται από 156.57 έως 20252.72 mg/kg. Τα δύο δείγματα ιζημάτων νερού που τελικά αναλύθηκαν επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου ιζηματοποίησης με Χλωριούχο Σίδηρο αλλά δεν μπορούν να θεωρηθούν παρά ως ενδείξεις για τη συγκέντρωση Αρσενικού στο νερό των συγκεκριμένων ακτών.

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με προτάσεις διασφάλισης και βελτίωσης της διαδικασίας που ακολουθήθηκε και με προτάσεις για περαιτέρω έρευνα πχ. με τη χρήση δειγμάτων νερού με γνωστή συγκέντρωση σε Αρσενικό.

Κεφάλαιο 2: Περιβαλλοντική σημασία του στοιχείου As και τρόποι απομάκρυνσης του από το νερό.

2.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο επιχειρείται να γίνει μια συνοπτική παρουσίαση του χημικού στοιχείου Αρσενικού, των αρνητικών επιπτώσεων που μπορεί να έχει στην υγεία των ανθρώπων και άλλων οργανισμών καθώς στην παρουσία του στην φύση. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην παρουσία του Αρσενικού στο νερό, και στους τρόπους και στις μεθόδους αφαίρεσής του από αυτό, καθότι το συγκεκριμένο θέμα απασχολεί σημαντικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.2 Ιστορικά στοιχεία και χρήσεις του Αρσενικού

Το Αρσενικό, (χημικό σύμβολο As), είναι φυσικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 33, ευρέως διαδεδομένο στον φλοιό της γης. Ταξινομείται χημικά ως μεταλλοειδές, έχοντας τις ιδιότητες τόσο ενός μετάλλου όσο και ενός αμετάλλου, παρόλα αυτά συνηθίζεται να αναφέρεται ως μέταλλο. Ανήκει στην ομάδα 15 του περιοδικού πίνακα, και στη στοιχειακή του μορφή έχει γκρίζα απόχρωση και εύθραυστη φύση. Στο περιβάλλον το Αρσενικό απαντάται σε συνδυασμό με το Οξυγόνο, το Χλώριο και το Θείο σχηματίζοντας ανόργανες ενώσεις. Αντίστοιχα, σχηματίζει οργανικές ενώσεις σε συνδυασμό με Άνθρακα και Υδρογόνο. Οι περισσότερες από τις ανόργανες και οργανικές ενώσεις του αρσενικού, είναι άχρωμες ή άσπρου χρώματος σκόνες που δεν εξατμίζονται [1].

Λόγω του ότι υπάρχει σε πληθώρα ορυκτών και πετρωμάτων, το Αρσενικό είναι γνωστό από την αρχαιότητα. Ήδη από τον 4^ο π.Χ. αιώνα, ο Αριστοτέλης κάνει λόγο για μια ουσία που ονομάζεται σανδαράχη, που κατά πάσα πιθανότητα αναφέρεται στην κίτρινη (γνωστή και ως orpiment, As_2S_3) και την ερυθρά σανδαράχη (γνωστή και ως realgar, As_4S_4 ή AsS), που είναι Θειούχα πετρώματα που περιέχουν Αρσενικό και χρησιμοποιούταν ως χρωστικός παράγοντας [2]. Ενώ ο αλχημιστής Ζώσιμος ο Πανοπολίτης τον 4^ο μ.Χ. αιώνα περιγράφει την πύρωση σανδαράχης (Σουλφίδιο του Αρσενικού) και την μετατροπή του καπνού που δημιουργείται, σε μεταλλικό Αρσενικό [3]. Αργότερα, Άραβες αλχημιστές περιέγραψαν την απομόνωση του Αρσενικού τον 9^ο αιώνα μ.Χ., ενώ τον 13^ο αιώνα μ.Χ. υπάρχουν αναφορές ότι ο Αλβέρτος ο Μέγας (1193–1280), στον οποίο αποδίδεται και η ανακάλυψη του Αρσενικού, κατάφερε να απομονώσει το αρσενικό θερμαίνοντας πιθανώς As_2S_3 με σαπούνι [4].

Το Αρσενικό χρησιμοποιούταν από την αρχαιότητα ως χρωστική ουσία όμως πλέον αυτή η χρήση του έχει περιορισθεί λόγω της τοξικότητάς του. Και ήταν αυτή η τοξικότητα που το έκανε δημοφιλές δηλητήριο, καθώς τα συμπτώματα που

προκαλεί η δηλητηρίαση από Αρσενικό μπορούσαν να παρερμηνευτούν με βαριά ασθένεια. Μάλιστα έχει χαρακτηριστεί και ως «βασιλιάς των δηλητηρίων και δηλητήριο των βασιλέων» καθότι χρησιμοποιούνταν κυρίως από την άρχουσα τάξη [5]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η περίπτωση του Ναπολέοντα Βοναπάρτη, στην οποία εικάζεται ότι μία πιθανή αιτία θανάτου του ήταν λόγω δηλητηρίασης από Αρσενικό [6]

Το Αρσενικό έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στον γεωργικό τομέα, σε φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα, λόγω της τοξικότητας που εμφανίζει απέναντι σε έντομα, βακτήρια και μύκητες, πλέον όμως η χρήση του έχει απαγορευτεί ή περιοριστεί αρκετά. Μια άλλη χαρακτηριστική περίπτωση χρήσης του Αρσενικού ήταν στη βιομηχανία ξυλείας εμποτισμένης με Χρωμιωμένο Αρσενικό Χαλκό (chromated copper arsenate - CCA), με σκοπό την επέκταση της διάρκειας ζωής του ξύλου, και την ανθεκτικότητά του απέναντι σε μικροοργανισμούς, έντομα και διάβρωση από νερό. Από το 2004 όμως Η.Π.Α. και Ε.Ε. έχουν απαγορεύσει την χρήση του CCA στις οικιακές εφαρμογές [1].

Αντίστοιχη ήταν και η χρήση του Αρσενικού στον ιατρικό τομέα, όπου, ανόργανες κυρίως ενώσεις του, χρησιμοποιήθηκαν για τη θεραπεία ασθενειών όπως λευχαιμία και ψωρίαση. Η χρήση τους όμως εγκαταλείφθηκε σταδιακά στις δυτικές χώρες τουλάχιστον [1]. Τελευταία έχει ανανεωθεί το ενδιαφέρον για τη χρήση Τριοξειδίου του Αρσενικού (As_2O_3) στη θεραπεία συγκεκριμένου τύπου λευχαιμίας [7]

Στον τομέα της μεταλλουργίας, το καθαρό Αρσενικό χρησιμοποιείται για την παραγωγή ημιαγωγών Αρσενικούχου Γαλίου, που βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή ηλιακών πάνελ, στην δημιουργία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και στις τηλεπικοινωνίες μεταξύ άλλων [8]. Εφαρμόζεται επίσης στην παραγωγή κραμάτων Μολύβδου για την κατασκευή μπαταριών [9].

2.3 Τοξικότητα του Αρσενικού

Η πρόσληψη Αρσενικού από τον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει ποικίλες διαταραχές, όπως δερματικές βλάβες, προβλήματα στο αναπνευστικό ή/και το νευρικό σύστημα και διάφορους τύπους καρκίνου. Έχουν διαπιστωθεί διάφοροι οδοί που οδηγούν σε έκθεση του ανθρώπου στο Αρσενικό, όπως από το πόσιμο νερό, τα τρόφιμα, τα τσιγάρα, ορισμένες κατοικημένες περιοχές, το επαγγελματικό περιβάλλον και τα καλλυντικά. Οι κατευθυντήριες γραμμές για τη διατήρηση της συγκέντρωσης Αρσενικού στο πόσιμο νερό στα 50 $\mu\text{g/L}$ ή χαμηλότερα δεν έχει βρεθεί ότι είναι ασφαλής κι έτσι ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει μειώσει τη σύστασή του για συγκέντρωση έως 10 $\mu\text{g/L}$. Επειδή τα υπόγεια ύδατα μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Αρσενικού, οι πηγές πόσιμου νερού πρέπει να ελέγχονται για Αρσενικό και να παρακολουθούνται προσεκτικά [10][11].

Το διαλυτό ανόργανο Αρσενικό είναι ακραία τοξικό και η κατάποση μεγάλων δόσεων οδηγεί σε γαστρεντερικά συμπτώματα, διαταραχές των λειτουργιών του καρδιαγγειακού και του νευρικού συστήματος και τελικά θάνατο. Η μακροχρόνια

έκθεση στο Αρσενικό μέσω πόσιμου νερού σχετίζεται με αυξημένους κινδύνους καρκίνου στο δέρμα, τους πνεύμονες, την ουροδόχο κύστη και τα νεφρά, καθώς και με άλλες δερματικές αλλαγές, όπως υπερκεράτωση και αλλοιώσεις του χρωματισμού. Αυξημένοι κίνδυνοι καρκίνου του πνεύμονα και της ουροδόχου κύστης και δερματικών αλλοιώσεων που σχετίζονται με το Αρσενικό έχουν αναφερθεί ότι συνδέονται με την κατάποση πόσιμου νερού σε συγκεντρώσεις Αρσενικού ακόμα και μικρότερες από 50 µg/L [12].

2.4 Ιδιότητες του Αρσενικού και παρουσία στην φύση

2.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες και μορφές του Αρσενικού

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το Αρσενικό (As) ανήκει στην 15^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 33 και ατομική μάζα 74,9216. Είναι ένα ασημί-γκρίζο εύθραυστο κρυσταλλικό στερεό, που συναντάται όμως και σε μαύρους ή κίτρινους άμορφους σχηματισμούς. Οι καταστάσεις σθένους του Αρσενικού είναι οι εξής: -3, 0, +1, +3, +5. Το στοιχειακό Αρσενικό (0) σπανίως εμφανίζεται υπό κανονικές συνθήκες, ενώ Αρσενικό με καταστάσεις σθένους +3 και +5 συναντώνται σε μια πληθώρα ορυκτών και σε φυσικά νερά. Η κατάσταση του σθένους επηρεάζει την τοξικότητα της εκάστοτε ένωσης του Αρσενικού, με την αρσίνη (-3) να είναι η πιο τοξική, και να ακολουθούν κατά διαδοχική σειρά η (+3), η (+5) και η (+1), με το στοιχειακό Αρσενικό (0) να είναι το λιγότερο τοξικό [13].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές από τις φυσικές ιδιότητες του αρσενικού.

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Αρσενικού (As) [2]

Αρσενικό (Arsenic)	
Χημικό σύμβολο	As
Κατηγορία	Μεταλλοειδή
Ατομικός αριθμός	33
Ατομική μάζα	74,9216
Συνήθεις καταστάσεις οξείδωσης	-3, 0, +3, +5
Πυκνότητα (20 °C)	5.73 g/cm ³
Σημείο τήξης	1090 K (817 °C) σε πίεση 28 Atm
Ισοτοπική αναλογία	⁷⁵ As (100%)
Ραδιοϊσότοπα, μαζικοί αριθμοί	60-74, 76-92

Το Αρσενικό έχει μόνο ένα σταθερό ισότοπο που απαντάται στη φύση, το ⁷⁵As, είναι δηλαδή μονοισοτοπικό στοιχείο. Επιπρόσθετα, έχει 33 γνωστά ραδιοϊσότοπα,

και τουλάχιστον 10 ισομερή, με μαζικούς αριθμούς που κυμαίνονται ανάμεσα στο 60 και το 92 [14].

Το Αρσενικό απαντάται στη φύση ως συστατικό πολλών διαφορετικών ενώσεων τόσο σε θαλάσσια όσο και σε χερσαία περιβάλλοντα. Οι ενώσεις του Αρσενικού ταξινομούνται είτε ως οργανικές είτε ως ανόργανες. Εάν υπάρχει άνθρακας στην ένωση, θεωρείται ότι πρόκειται για οργανικό είδος Αρσενικού.

Το ανόργανο Αρσενικό, με οξειδωτικές καταστάσεις +5 (Αρσενικό – As(V)) και +3 (Αρσενικόδες – As(III)), απαντάται πιο συχνά στο νερό από ό,τι το οργανικό Αρσενικό. Το κυρίαρχο είδος Αρσενικού εξαρτάται από το pH και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Ανόργανες ενώσεις Αρσενικού που είναι σταθερές στα οξυγονωμένα νερά περιλαμβάνουν τα είδη Αρσενικού οξέος (As(V)), δηλαδή H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ και AsO_4^{3-} . Το Αρσενικόδες οξύ As(III) είναι επίσης σταθερό ως H_3AsO_3 και $H_2AsO_3^-$ υπό ελαφρώς αναγωγικές υδατικές συνθήκες. Γενικά, το As(V) επικρατεί σε οξειδωτικές συνθήκες και το As(III) επικρατεί σε αναγωγικές συνθήκες. [13].

Οργανικές ενώσεις Αρσενικού, όπως το μονομεθυλοαρσενικό οξύ (MMAA), το διμεθυλοαρσενικό οξύ (DMAA), η τριμεθυλοαρσίνη (TMA) και το οξείδιο της τριμεθυλοαρσίνης (TMAO), συνδέονται γενικά με χερσαία περιβάλλοντα, ωστόσο ορισμένες από αυτές βρίσκονται και στο νερό. Παράγονται φυσικά στο περιβάλλον στο φυσικό αέριο (αιθυλομεθυλοαρσίνες), στο σχιστολιθικό πετρέλαιο, στο νερό όταν οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν το ανόργανο Αρσενικό και στο ανθρώπινο σώμα, ως αποτέλεσμα της ενζυμικής δραστηριότητας του ήπατος. Το οργανικό Αρσενικό ανιχνεύεται πιο συχνά σε επιφανειακά νερά σε σχέση με υπόγεια νερά. [13].

2.4.2 Πηγές του Αρσενικού και παρουσία στην φύση

Το Αρσενικό είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο στην φλοιό της γης, με κατά μέσο όρο συγκέντρωση 2mg/kg, και βρίσκεται παντού στην φύση, ήτοι στα εδάφη, στα νερά και στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι υψηλότερες σε ορισμένες περιοχές ως αποτέλεσμα της διάβρωσης πετρωμάτων και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένης της εξόρυξης και της τήξης μετάλλων της καύσης ορυκτών καυσίμων και της χρήσης φυτοφαρμάκων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τοπικά προβλήματα ρύπανσης [12].

Η διασπορά και η μεταφορά του Αρσενικού στο περιβάλλον συμβαίνει κυρίως λόγω ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, δασικών πυρκαγιών και άλλων διεργασιών υψηλής θερμοκρασίας που απελευθερώνουν Αρσενικό στην ατμόσφαιρα. Η φυσική βιομεθύλιση σε χαμηλή θερμοκρασία και η αναγωγή σε αρσίνες απελευθερώνει επίσης Αρσενικό στην ατμόσφαιρα. Οι αρσίνες που απελευθερώνονται από μικροβιακές πηγές σε εδάφη ή ιζήματα υφίστανται οξείδωση στον αέρα,

μετατρέποντας εκ νέου το Αρσενικό σε μη πτητικές ενώσεις, οι οποίες κατακάθονται πίσω στο έδαφος. Η διάβρωση πετρωμάτων με Αρσενικό και οι διάφορες υδροθερμικές διεργασίες διασπείρουν επίσης το Αρσενικό στο έδαφος, καθώς και στα υπόγεια και επιφανειακά νερά.

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην διασπορά του Αρσενικού στο περιβάλλον. Κάποιες από αυτές είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, οι γεωθερμικές και μεταλλευτικές δραστηριότητες, η χρήση φυτοφαρμάκων και η υπερβολική άντληση ρηχών νερών μολυσμένων με Αρσενικό [12] [15].

2.4.2.1 Φυσικές πηγές του Αρσενικού

Οι φυσικές εκπομπές του Αρσενικού σε μια περιοχή σχετίζονται με τα γεωλογικά χαρακτηριστικά αυτής. Η εγγύτητα σε τεκτονικές πλάκες αλλά και η ηφαιστειακή δραστηριότητα είναι σημαντικός παράγοντες απελευθέρωσης Αρσενικού στο περιβάλλον. Ένας άλλος είναι η ύπαρξη πλούσιων σε Αρσενικό ορυκτών. Το Αρσενικό είναι το κύριο συστατικό περισσότερων από 200 ορυκτών, το πιο κοινό από τα οποία είναι ο αρσеноπυρίτης ($FeAsS$), επίσης το Αρσενικό βρίσκεται συνδεδεμένο με πολλούς τύπους κοιτασμάτων ορυκτών, τα οποία μπορεί να είναι θειούχα, αρσενιούχα και θειουχοαρσενιούχα. Αυτό οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα στα εδάφη σε πολλές μεταλλοφόρες περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις του Αρσενικού μπορεί να κυμαίνονται από μερικά mg/kg έως $> 100 mg/kg$. Αυξημένη είναι και η ποσότητα του Αρσενικού στα ύδατα αυτών των περιοχών, καθώς στη φύση, τα ορυκτά που περιέχουν Αρσενικό υφίστανται οξείδωση και απελευθερώνουν Αρσενικό στο νερό [12].

Ορισμένες ενώσεις του Αρσενικού είναι σχετικά πτητικές και, κατά συνέπεια, συμβάλλουν σε σημαντικές ροές στην ατμόσφαιρα. Εκτιμάται ότι το 60% των ατμοσφαιρικών εκπομπών Αρσενικού είναι φυσικής προέλευσης και το υπόλοιπο προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Οι ηφαιστειακές δραστηριότητες είναι η σημαντικότερη φυσική πηγή Αρσενικού αμέσως μετά την εξάτμιση σε χαμηλές θερμοκρασίες, και σε τοπική κλίμακα θα είναι η κυρίαρχη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης [12].

2.4.2.2 Ανθρωπογενείς πηγές του αρσενικού

Ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως τα βιομηχανικά καυσαέρια, η εξόρυξη και η τήξη μετάλλων, η καύση ορυκτών καυσίμων, τα συντηρητικά ξύλου, τα πρόσθετα τροφίμων, η υπερβολική χρήση ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων φυτοφαρμάκων και η εφαρμογή λιπασμάτων με βάση το Αρσενικό, τα απόβλητα

βυρσοδεψίας, η επεξεργασία επεξεργασμένου με πίεση ξύλου, η παρασκευή χρωστικών ουσιών για χρώματα και βαφές κ.λπ. ευθύνονται για τη ρύπανση του περιβάλλοντος με Αρσενικό [16].

Από τα παραπάνω, τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις έχουν η τήξη μη-σιδηρούχων μετάλλων και η καύση ορυκτών καυσίμων. Οι εναποθέσεις και οι σκωρίες από τις δραστηριότητες εξόρυξης μετάλλων αποτελούν επίσης σημαντική πηγή μόλυνσης και μπορούν να οδηγήσουν σε μόλυνση των γύρω εδαφών και, λόγω της έκπλυσης, μερικές φορές και των υπόγειων υδάτων [12].

Χαρακτηριστικά αναφέρεται η περίπτωση της Νοτιοδυτικής Αγγλίας όπου η παλαιότερη εξόρυξη και τήξη αρσενιούχων και συναφών μεταλλευμάτων οδήγησε σε εκτεταμένη μόλυνση των εδαφών και στην επιφανειακή αποστράγγιση. Πιο συγκεκριμένα, μελέτη έδειξε την μόλυνση με Αρσενικό του νερού ποταμών της περιοχής αλλά και των αντίστοιχων ιζημάτων τους [17].

2.5 Η περίπτωση της Λαυρεωτικής

Η περιοχή του Λαυρίου, που βρίσκεται στο νοτιοανατολικό άκρο της χερσονήσου της Αττικής, περίπου 60 χιλιόμετρα από την Αθήνα, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της πλούσιας και μακράς ιστορίας της στον τομέα των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων. Αποτέλεσε ένα από τα πιο σημαντικά ορυχεία αργύρου/μολύβδου της αρχαιότητας. Η εκμετάλλευση των ορυχείων της περιοχής πιθανολογείται πως ξεκίνησε από το 3000 π.Χ., όμως άνθισε στην Αρχαϊκή και στην Κλασσική Περίοδο, όταν και συνέβαλλε στην οικονομική άνθιση της αρχαίας Αθήνας. Ο άργυρος από το οποίο ήταν κατασκευασμένη η δραχμή στην αρχαία Αθήνα, ήταν από τα μεταλλεία του Λαυρίου. Η χρήση των μεταλλείων συνεχίστηκε μέχρι και την πρώιμη Ελληνιστική Περίοδο όπου σταδιακά άρχισε η εγκατάλειψή τους.

Παρέμειναν εγκαταλελειμμένα μέχρι και τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, όταν και εταιρείες ξένων συμφερόντων ξεκίνησαν ξανά την λειτουργία τους, με κύριο σκοπό την εξόρυξη άργυρου, μολύβδου και μεταλλεύματος σιδήρου-μαγγανίου από τις τεράστιες ποσότητες σκωρίας και υπολειμμάτων που άφησαν οι αρχαίοι Αθηναίοι. Το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα η λειτουργία σταδιακά θα σταματήσει, και εν τέλει ο χώρος θα παραχωρηθεί μέσω του δημοσίου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, το οποίο το 1995 θα δημιουργήσει εκεί το Τεχνολογικό Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου [18].

Το Λαύριο έχει αποτελέσει σημείο πολλών ερευνών στο παρελθόν, πολλές από τις οποίες εντόπισαν, μεταξύ άλλων τοξικών μετάλλων, και Αρσενικό σε υψηλά επίπεδα. Παρότι οι μεταλλευτικές δραστηριότητες έχουν διακοπεί εδώ και πολλά χρόνια, η περιοχή παραμένει ιδιαίτερα επιβαρυνόμενη, και λόγω της διασποράς των τοξικών μετάλλων όσο λειτουργούσαν τα μεταλλεία, και λόγω των διαφόρων

εναποθέσεων όπως σκωρίες και άλλα μεταλλουργικά απόβλητα που μέχρι και σήμερα παραμένουν διάσπαρτα σε αυτήν [19].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα τεσσάρων προηγούμενων ερευνών που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του Λαυρίου κυρίως με AAS και ICPMS. Οι μετρήσεις αφορούν κυρίως σε αναλύσεις εδάφους, πιο συγκεκριμένα στις αποθέσεις και στα απόβλητα της λειτουργίας των μεταλλείων, αλλά και σε δείγματα παράκτιας ιλύος.

Πίνακας 2.2: Συγκεντρώσεις Αρσενικού σε δείγματα από το Λαύριο, από προηγούμενες έρευνες

	Τεχνική Ανάλυσης	Είδος Δείγματος	As
Kontopoulos A. et al., 1995 [19]	Atomic absorption spectroscopy (AAS)	Spoil A (Kavodokanos)	0.2-0.6 wt%
		Spoil B (Tailings dam)	0.1-2.5 wt%
		Spoil D (Bodossakis Beach pyrites)	0.3-4.5 wt%
Kalyvas G. et al., 2018 [18]	Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)	(Soil)	Mean: 1415 mg/kg
			Median: 921 mg/kg
			Range: 204 - 5001 mg/kg
Xenidis A. et al., 2003 [20]	Atomic absorption spectroscopy (AAS)	Savoura Spoil	1800-3000 mg/kg
		Telmata Spoil	3000 mg/kg
Antoniadis V. et al., 2022 [21]	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)	(Soils)	Avg: 1522,3 mg/kg Range: 7,3-10885,86 mg/kg
		(Biomass - Oryzopsis miliacea)	Avg: 3,04 mg/kg Range: 0-10,2 mg/kg
		(olives (leaves, cores and flesh))	Avg: 4,42 mg/kg Range: 2,20-12,22 mg/kg

Επειδή λοιπόν η περιοχή του Λαυρίου είναι επιβαρυσμένη με Αρσενικό, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί εκεί η δειγματοληψία για τις ανάγκες της παρούσης Διπλωματικής Εργασίας, η οποία διερευνά τις δυνατότητες προσδιορισμού του

Αρσενικού σε δείγματα νερού, με την βοήθεια αναλυτικών τεχνικών της πυρηνικής τεχνολογίας και συγκεκριμένα με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία.

2.6 Απομάκρυνση του As από δείγματα νερού

Σε γενικές γραμμές, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του Αρσενικού από τα νερά, μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 κύριες κατηγορίες [22]:

- Διεργασίες καθίζησης/συγκρατύθισης
- Διεργασίες προσρόφησης
- Διεργασίες ιοντοανταλλαγής
- Διεργασίες διήθησης με μεμβράνη

Κάθε μία από αυτές τις τεχνολογίες μπορεί να περιλαμβάνει επιπρόσθετες τεχνικές. Για παράδειγμα, η διήθηση με μεμβράνη περιλαμβάνει συστήματα επεξεργασίας νανοδιήθησης και συστήματα αντίστροφης όσμωσης. Επίσης, οι τεχνολογίες αυτές μπορούν και να χρησιμοποιούνται συνδυαστικά για την αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης του Αρσενικού. Τέλος, οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή σε όλα τα είδη υδάτων (υπόγεια ύδατα, επιφανειακά ύδατα, πόσιμα ύδατα, ύδατα από αποστράγγιση ορυχείων, βιομηχανικά απόβλητα προς απόρριψη κτλ.). Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία ενός τύπου υδάτων δεν εφαρμόζονται σε έναν άλλο τύπο λόγω διαφορετικών χαρακτηριστικών των λυμάτων ή διαφορετικής χρήσης των υδάτων μετά την επεξεργασία. Για παράδειγμα, η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Αρσενικού και απορρίπτονται μετά την επεξεργασία, μπορεί να μην είναι κατάλληλη για την επεξεργασία πόσιμου ύδατος [22].

Στις επόμενες παραγράφους επιχειρείται μία σύντομη περιγραφή των τεχνικών αυτών.

2.6.1 Διεργασίες καθίζησης/συγκρατύθισης

Οι διεργασίες της καθίζησης και της συγκρατύθισης (precipitation/co-precipitation) αποτελούν την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την επεξεργασία υδάτων μολυσμένων με Αρσενικό, συμπεριλαμβανομένων των υπογείων και επιφανειακών υδάτων, του πόσιμου νερού, νερών αποστραγγίσεων ορυχείων και βιομηχανικών αποβλήτων. Οι συγκεκριμένες τεχνικές περιλαμβάνουν αρχικά την προσθήκη κατάλληλου χημικού στο μολυσμένο νερό, εν συνεχεία την δημιουργία στερεής ύλης μέσω της καθίζησης ή/και της συγκρατύθισης, και τέλος τον διαχωρισμό του νερού από το στερεό που έχει προκύψει μέσω διήθησης (filtration) ή διαύγασης (clarification). Στην περίπτωση της καθίζησης, το

προστιθέμενο χημικό μετατρέπει τον διαλυμένο ρυπαντή σε αδιάλυτο στερεό. Στη συγκαταβύθιση, ο διαλυμένος ρυπαντής μπορεί να μην καθιζάνει, ή μπορεί να βρίσκεται σε κolloειδή μορφή ή να αιωρείται στο διάλυμα. Σε αυτήν την περίπτωση παγιδεύεται σε άλλες ενώσεις που καθιζάνουν, ή απομακρύνεται μέσω διεργασιών όπως η πήξη ή η κροκίδωση. [22].

Κάποιες από τις χημικές ουσίες και μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνά στην διεργασία της καθίζησης και της συγκαταβύθισης είναι [22]:

- άλατα τρισθενούς Σιδήρου (πχ. Χλωριούχος Σίδηρος [FeCl₃])
- Θεικός Σίδηρος [Fe₂(SO₄)₃]
- Υδροξείδιο του Σιδήρου [Fe(OH)₃]
- Θεικό Αργίλιο [Al₂(SO₄)₃ - Alum]
- δισθενές Θεικό Μαγγάνιο [MnSO₄]
- η ρύθμιση του pH του διαλύματος σε κατάλληλα επίπεδα και
- η διαδικασία της χημικής αποσκλήρυνσης, κατά την οποία κατά την χημική ιζηματοποίηση του Ασβεστίου και του Μαγνησίου, απομακρύνεται και το Αρσενικό από το νερό.

Ένας παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της μεθόδου είναι το pH του νερού. Σε γενικές γραμμές, η απομάκρυνση του Αρσενικού μεγιστοποιείται στην τιμή εκείνη του pH που το είδος που καθιζάνει είναι λιγότερα διαλυτό. Το βέλτιστο εύρος pH για καθίζηση/συγκαταβύθιση εξαρτάται από το είδος που απομακρύνεται και την εκάστοτε διεργασία που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της καθίζησης/συγκαταβύθισης είναι η παρουσία άλλων μετάλλων ή ρυπαντών. Για παράδειγμα, τα Θεικά άλατα θα μπορούσαν να μειώσουν την απομάκρυνση του Αρσενικού σε διεργασίες που χρησιμοποιούν Χλωριούχο Σίδηρο ως πηκτικό, ενώ η παρουσία Ασβεστίου ή Σιδήρου μπορεί να αυξήσει την απομάκρυνση του Αρσενικού σε αυτές τις διεργασίες. [23].

Τέλος, συνηθίζεται σαν προκαταρκτικό στάδιο η οξείδωση του τρισθενούς Αρσενικού (αρσενικώδες – As(III)) σε πεντασθενές Αρσενικό (αρσενικό – As(V)), καθότι το δεύτερο απομακρύνεται αποτελεσματικότερα με τις προαναφερθείσες τεχνικές. Η οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με ατμοσφαιρικό O₂, η οποία όμως είναι μια αργή διαδικασία και μπορεί να διαρκέσει και εβδομάδες. Ο δεύτερος, και πιο συχνά χρησιμοποιούμενος, είναι με την προσθήκη χημικού οξειδωτικού, όπως αέριο Χλώριο (Cl₂), Όζον (O₃) ή Υπεροξείδιο του Υδρογόνου – το γνωστό οξυζενέ (H₂O₂) [23].

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, και όπως θα περιγραφεί και σε επόμενα κεφάλαια, έγινε διερεύνηση της τεχνικής της καθίζησης με χρήση τρισθενούς Σιδήρου ως κροκιδωτικού για την απομάκρυνση του Αρσενικού από δείγματα νερού. Οι λόγοι ήταν η απλότητα της μεθόδου, η άμεση διαθεσιμότητα

των απαιτούμενων υλικών στο εμπόριο, καθώς και το ότι ο τρισθενής Σίδηρος έχει επιδείξει ικανοποιητική απομάκρυνση και των δύο σθενών του Αρσενικού (As(III), As(V)) σε προηγούμενες μελέτες [24]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ένυδρος Χλωριούχος Σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), γνωστός και ως τριχλωριούχος Σίδηρος ή Χλωρίδιο τρισθενούς Σιδήρου. Εν συνεχεία, έγινε ανάλυση των παραχθέντων ιζημάτων με την μέθοδο της Νετρονικής ενεργοποίησης, με σκοπό την ανίχνευση ή όχι Αρσενικού σε αυτά.

2.6.2 Διεργασίες προσρόφησης

Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, ο διαλυμένος στο νερό ρυπαντής προσροφάται στην επιφάνεια ενός προσροφητή, μειώνοντας έτσι την συγκέντρωση του στην υγρή φάση. Το μέσο προσρόφησης τοποθετείται συνήθως σε στήλες, μέσα από τις οποίες διέρχεται το μολυσμένο με Αρσενικό νερό. Όταν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση γεμίσουν και τείνει να επέλθει κορεσμός στο προσροφητικό μέσο, οι στήλες πρέπει να αντικαθίστανται με νέο μέσο [22].

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται λιγότερα συχνά από την καθίζηση/συγκραταβύθιση. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι ευαίσθητη σε μια ποικιλία ακατέργαστων ρύπων και στα εκάστοτε χαρακτηριστικά του νερού. Τα νερά που επεξεργάζονται με αυτή την μέθοδο είναι κυρίως υπόγεια ύδατα και πόσιμα νερά, ενώ συνδυάζεται συχνά και με τις άλλες μεθόδους για την βελτιστοποίηση της αφαίρεσης του Αρσενικού από το νερό [22].

Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιούνται συνήθως τα εξής [22]:

- Ενεργοποιημένη αλουμίνα (AA)
- Ενεργοποιημένος Ανθρακας (AC)
- Κόκκοι Χαλκού-Ψευδαργύρου
- Κοκκώδες Υδροξείδιο του Σιδήρου (GFH), πολτός εφημερίδας επικαλυμμένος με Υδροξείδιο του Σιδήρου, άμμος επικαλυμμένη με Οξείδιο Σιδήρου, ρινίσματα Σιδήρου αναμεμειγμένα με άμμο
- Διήθηση με πράσινη άμμο (γλαυκονίτης με επικάλυψη υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4))
- Ζεόλιθος τροποποιημένος με επιφανειοδραστική ουσία

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου είναι το pH του προς επεξεργασία νερού. Για παράδειγμα, το βέλτιστο pH για τη μεγιστοποίηση της προσρόφησης του Αρσενικού από την ενεργοποιημένη αλουμίνα (AA) είναι $\text{pH}=6$. Επομένως, ενδέχεται να απαιτείται ρύθμιση του pH τόσο πριν την διαδικασία της προσρόφησης, όσο και μετά, ανάλογα με το εάν το επεξεργασμένο νερό προορίζεται για κατανάλωση ή απόρριψη [25].

Επίσης, όπως και στην καθίζηση, είναι σημαντική και η κατάσταση οξείδωσης του Αρσενικού, καθότι το As(V) απομακρύνεται αποδοτικότερα από ότι το As(III) [26].

Πρέπει ακόμα να δοθεί προσοχή στην ταχύτητα με την οποία διέρχεται το νερό μέσα από την στήλη, διότι ένας αυξημένος ρυθμός ροής μπορεί να μειώσει την προσρόφηση του Αρσενικού [27]. Τέλος, η παρουσία αιωρούμενων στερεών, οργανικών ουσιών, διοξειδίου του Πυριτίου ή μαρμαρυγίας μπορεί να προκαλέσουν εναποθέσεις ρύπανσης στα μέσα προσρόφησης [27], [25].

Η προσρόφηση μπορεί να λειτουργήσει με τη χρήση πολλαπλών κλινών σε σειρά για να μειωθεί η ανάγκη αναγέννησης του μέσου- οι κλίνες που είναι πρώτες στη σειρά θα απαιτήσουν νωρίτερα αναγέννηση σε σχέση με τις επόμενες. Οι νέες κλίνες μπορούν να προστεθούν στο τέλος της σειράς. Οι πολλαπλές κλίνες επιτρέπουν επίσης τη συνεχή λειτουργία, καθώς όσο ορισμένες από τις κλίνες υπόκεινται σε διαδικασία αναγέννησης, οι άλλες μπορούν να συνεχίσουν να επεξεργάζονται το νερό [22].

2.6.3 Διεργασίες ιοντοανταλλαγής

Η διεργασία της ιοντοανταλλαγής είναι μια φυσικοχημική διαδικασία κατά την οποία ιόντα που συγκρατούνται ηλεκτροστατικά στην επιφάνεια ενός στερεού ανταλλάσσονται με ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Αφαιρεί ιόντα από την υδατική φάση με την ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων μεταξύ των ρύπων και του μέσου ανταλλαγής. Δεν χρησιμοποιείται το ίδιο συχνά όσο η διεργασία της καθίζησης. Χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υπογείων και επιφανειακών υδάτων, αλλά και του πόσιμου νερού, ενώ συχνά συνδυάζεται και με τις άλλες μεθόδους για την βελτιστοποίηση της αφαίρεσης του Αρσενικού από το νερό [22].

Το μέσο που χρησιμοποιείται για την ανταλλαγή ιόντων είναι συνήθως ρητίνη από συνθετικά οργανικά υλικά, ανόργανα υλικά ή φυσικά πολυμερή υλικά που περιέχουν ιοντικές λειτουργικές ομάδες στις οποίες συνδέονται ανταλλάξιμα ιόντα. Οι ρητίνες μπορούν να ταξινομηθούν στους εξής 4 τύπους:

- στις όξινες (ισχυρές και ασθενώς όξινες) οι οποίες ανταλλάσσουν κατιόντα,
- στις ρητίνες βάσης (ισχυρές και ασθενείς) οι οποίες ανταλλάσσουν ανιόντα.

Επειδή το διαλυμένο στο νερό Αρσενικό είναι συνήθως σε ανιονική μορφή, προτιμώνται οι ρητίνες βάσης για την αφαίρεση του από το νερό, και πιο συγκεκριμένα οι ισχυρές, διότι οι ασθενείς ρητίνες βάσης τείνουν να είναι αποτελεσματικές σε μικρότερο εύρος pH [28].

Οι ρητίνες τοποθετούνται σε στήλες, μέσα από τις οποίες διέρχεται το υπό επεξεργασία νερό. Πρέπει να υπόκεινται σε τακτική αναγέννηση, ώστε να απομακρύνονται οι ρυπαντές που έχουν απορροφηθεί, και να αναπληρώνονται τα

ιόντα που έχουν ανταλλαχθεί. Η ανταλλαγή ιόντων μπορεί να λειτουργήσει και με τη χρήση πολλαπλών στηλών σε σειρά για να μειωθεί η ανάγκη αναγέννησης των στηλών - οι στήλες που είναι πρώτες στη σειρά απαιτούν πρώτα αναγέννηση και νέες στήλες μπορούν να προστεθούν στο τέλος της σειράς. Οι πολλαπλές στήλες μπορούν επίσης να επιτρέψουν τη συνεχή λειτουργία, επειδή ορισμένες από τις στήλες μπορούν να αναγεννηθούν, ενώ άλλες συνεχίζουν να επεξεργάζονται το νερό [22].

Κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της ιοντοανταλλαγής είναι [22]:

- Η κατάσταση οξείδωσης του Αρσενικού – Το As(III) γενικά δεν απομακρύνεται με διεργασίες ιοντοανταλλαγής [27].
- Η παρουσία άλλων ιόντων που θα λειτουργήσει ανταγωνιστικά ως προς το Αρσενικό, μειώνοντας την απομάκρυνση του από το νερό, και θα αναγκάσει σε πιο συχνή ανάγκη για αναγέννηση της ρητίνης [28], [26].
- Η παρουσία οργανικών ουσιών, αιωρούμενων στερεών, ασβεστίου ή σιδήρου μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των ρητινών ανταλλαγής ιόντων [25].
- Η παρουσία τρισθενούς σιδήρου [Fe(III)] θα μπορούσε να προκαλέσει το Αρσενικό να ενωθεί μαζί του, και να μην απομακρυνθεί με την ανταλλαγή ιόντων [28]
- Το pH του νερού – για παράδειγμα, οι ισχυρές ρητίνες βάσης βελτιστοποιούν την απομάκρυνση του Αρσενικού στο εύρος pH 6.5-9 [28].

2.6.4 Διεργασίες διήθησης με μεμβράνη

Η διεργασία της διήθησης με μεμβράνη διαχωρίζει ρυπαντές από το νερό, περνώντας το μέσα από μια ημιπερατή μεμβράνη. Η μεμβράνη επιτρέπει την διέλευση ορισμένων συστατικών του νερού, ενώ αποτρέπει την διέλευση άλλων. Χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του Αρσενικού από πόσιμα νερά, από υπόγεια και επιφανειακά, καθώς και για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Δεν χρησιμοποιείται τόσο συχνά όσο οι προαναφερθείσες διεργασίες, κυρίως λόγω του ότι τείνει να είναι ακριβότερη μέθοδος, και λόγω του ότι παράγει μεγαλύτερο όγκο υπολειμμάτων. Κατά την διήθηση με μεμβράνη παράγονται δύο ροές νερού, μία επεξεργασμένη και απαλλαγμένη από ρυπαντές, και μία αποβλήτων με αυξημένη ποσότητα ρυπαντών, που είτε απορρίπτεται, είτε ανακυκλώνεται προς νέα επεξεργασία [22].

Υπάρχουν 4 τύποι μεμβράνης που χρησιμοποιούνται για διήθηση, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης ή ανάλογα το μοριακό βάρος των συστατικών των οποίων δεν επιτρέπεται η διέλευση μέσα από αυτή. Αυτές είναι [22]:

- Αντίστροφης ώσμωσης (RO)

- Νανοδιήθησης (NF)
- Υπερδιήθησης (UF)
- Μικροδιήθησης (MF)

Όλες βασίζονται στην πίεση για να λειτουργήσουν. Η αντίστροφη ώσμωση και η νανοδιήθηση απαιτούν μεγαλύτερη πίεση (50-150 psi) σε σχέση με την υπερδιήθηση και με την μικροδιήθηση (5-100 psi). Οι μεμβράνες υψηλής πίεσης αφαιρούν τους ρυπαντές μέσω χημικής διάχυσης κατά μήκος της ημιπερατής μεμβράνης, ενώ οι μεμβράνες χαμηλής πίεσης μέσω φυσικής κοσκίνησης [28].

Επειδή το διαλυμένο Αρσενικό στο νερό τείνει να έχει σχετικά μικρό μοριακό βάρος, μόνο οι μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματική αφαίρεση του από τα νερά [28]. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με άλλες μεθόδους, όπως πχ. την καθίζηση/συγκρατύθιση, ώστε να δημιουργηθούν μεγαλύτερα σωματίδια στα οποία θα παγιδευτεί το Αρσενικό, τα οποία με την σειρά τους θα κατακρατηθούν στην μεμβράνη [29], [30].

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την διήθηση με μεμβράνη είναι [22]:

- Η κατάσταση οξείδωσης του Αρσενικού – Το As(III) απομακρύνεται δυσκολότερα από ότι το As(V) οπότε ίσως χρειαστεί προκαταρκτική οξείδωση πριν την επεξεργασία του νερού με διήθηση. Πρέπει όμως να δοθεί προσοχή διότι τα υλικά οξείδωσης δύναται να καταστρέψουν τις μεμβράνες [27].
- Η παρουσία αιωρούμενων στερεών, στοιχείων υψηλού μοριακού βάρους, διαλυμένων στερεών, οργανικών ενώσεων και κολλοειδών μπορεί να προκαλέσει ρύπανση της μεμβράνης και επακόλουθη μείωση της απομάκρυνσης του Αρσενικού [27].
- Το pH του νερού μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση του Αρσενικού στη μεμβράνη δημιουργώντας ένα ηλεκτροστατικό φορτίο στην επιφάνεια της μεμβράνης [28].
- Η θερμοκρασία: τυχόν χαμηλή θερμοκρασία του προς επεξεργασία νερού, μπορεί να μειώσει την ροή δια μέσω της μεμβράνης. Αυτό μπορεί να αντισταθμιστεί με αύξηση της επιφάνειας της μεμβράνης, ή με αύξηση της πίεσης λειτουργίας του συστήματος [28].

Κεφάλαιο 3: Η μέθοδος της ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μέθοδος της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis – NAA) η οποία αποτελεί αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιεί μεθόδους της πυρηνικής τεχνολογίας για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση δειγμάτων, με στόχο την ανίχνευση ιχνοστοιχείων ή τον προσδιορισμό της σύστασης του δείγματος.

Η τεχνική βασίζεται στην μετατροπή των σταθερών πυρήνων του δείγματος σε ραδιενεργούς πυρήνες, και στην μέτρηση της ραδιενέργειας που εκπέμπεται κατά την ραδιενεργό διάσπαση αυτών των πυρήνων. Κατά συνέπεια απαιτούνται δύο βασικές διατάξεις για την εφαρμογή της μεθόδου, η διάταξη της νετρονικής ενεργοποίησης του δείγματος και η διάταξη μέτρησης της ραδιενέργειας του δείγματος, που συνήθως πραγματοποιείται με μεθόδους γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης.

Η βασική αρχή της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση συνοψίζεται στα παρακάτω βήματα:

- Προετοιμασία δείγματος του υλικού που αναλύεται
- Ακτινοβολήση του δείγματος με νετρόνια όπου πραγματοποιείται πρόσληψη νετρονίων από τους πυρήνες του υλικού και σχηματισμός ραδιενεργών ισότοπων ορισμένων από τα στοιχεία που βρίσκονται σε αυτό.
- Μέτρηση της ραδιενέργειας που εκπέμπεται από την διάσπαση αυτών των πυρήνων με τεχνικές γ-φασματοσκοπίας (ταυτόχρονα ή με τη λήξη της ενεργοποίησης). Οι ενέργειες των ακτίνων-γ που εκπέμπονται κατά την ραδιενεργό διάσπαση των στοιχείων είναι γνωστές και χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο, επομένως προσδιορίζονται αυτά τα ισότοπα και επομένως και οι αρχικοί πυρήνες του δείγματος (ποιοτική ανάλυση).

Ο ρυθμός διάσπασης των ραδιενεργών ισότοπων είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του ισότοπου αυτού, οπότε, μετά και από κατάλληλη βαθμονόμηση, είναι δυνατός και ο προσδιορισμός της ποσότητας του αρχικού στοιχείου στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση).

Όταν πριν ή μετά την ενεργοποίηση, το δείγμα υπόκειται σε χημικές διεργασίες, με σκοπό τη μείωση ή την εξάλειψη των ανεπιθύμητων ραδιονουκλιδίων που παρεμβαίνουν με τη μέτρηση των στοιχείων που ενδιαφέρουν, και επομένως την ελαχιστοποίηση της αβεβαιότητας που συνδέεται με τον προσδιορισμό αυτών των στοιχείων, η μέθοδος ονομάζεται Ανάλυση με Ραδιοχημική Νετρονική Ενεργοποίηση (Radiochemical Neutron Activation Analysis - RNAA). Σε αντίθετη περίπτωση, που είναι και η συνηθέστερη, η μέθοδος ονομάζεται Ενόργανη Ανάλυση

με Νετρονική Ενεργοποίηση (Instrumental Neutron Activation Analysis - INAA) και προτιμάται όταν σκοπός είναι η ταυτόχρονη μέτρηση πολλών στοιχείων, κάτι που επιτυγχάνεται μέσω διαφορετικών σεναρίων ακτινοβόλησης και ανάλυσης του δείγματος. Θεωρείται επίσης μη-καταστροφική μέθοδος, σε αντίθεση με την πρώτη περίπτωση [31].

Η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης παρουσιάζει πολλαπλά πλεονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι η δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού σταθερών στοιχείων στο δείγμα με βάση την φυσική ισοτοπική αναλογία. Επιπροσθέτως, η υψηλή ευαισθησία της μεθόδου παρέχει την δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων σε επίπεδα ακόμα και ppb. Τέλος, η δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος, ούτε κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία αυτού, καθιστούν την μέθοδο πολύτιμο εργαλείο ανάλυσης σε πολλά επιστημονικά πεδία.

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα, η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση έχει και πολλούς περιορισμούς και προκλήσεις. Μια εξ' αυτών είναι υλικοτεχνικής φύσεως, τόσο λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας εργαστηρίων που διαθέτουν κάποιας μορφής πηγή νετρονίων, όσο και της πολυπλοκότητας και του κόστους των οργάνων που είναι απαραίτητα για την γ-φασματοσκοπία. Επιπλέον, η προσωρινή ραδιενέργεια που δημιουργείται στο δείγμα κατά τη νετρονική ενεργοποίηση, απαιτεί προσεκτικό χειρισμό και αποθήκευση αυτού, τηρώντας πρωτόκολλα και κανονισμούς ασφαλείας. Τέλος η μέθοδος μπορεί να γίνει πολύπλοκη και χρονοβόρα, ιδιαίτερα στην περίπτωση ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων που μπορεί να διαθέτουν διαφορετικούς χρόνους ημιζωής, και άρα να απαιτούν διαφορετικούς χρόνους ενεργοποίησης και ανάλυσης.

3.2 Σύντομη ιστορική αναδρομή - εφαρμογές NAA

Λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη του νετρονίου από τον James Chadwick [32], ξεκίνησαν οι εφαρμογές της ενεργοποίησης με νετρόνια. Η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου αποδίδεται στον George Hevesy και στην Hilde Levi το 1935 σε έργο τους στην τεχνητή παραγωγή ραδιενεργών ισοτόπων του δυσπρωσίου (Dy) και άλλων σπάνιων γαιών, με τον βομβαρδισμό αυτών με νετρόνια [33] και σε επακόλουθο παρόμοιο έργο τους το 1936, όπου και παρατηρούν την αξία που μπορεί να έχει η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης στην ανάλυση των σπάνιων γαιών, καθώς η ανάλυση τους με συνήθεις χημικές μεθόδους δεν είναι εύκολη [34].

Η νέα μέθοδος σύντομα προσέλκυσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων και πραγματοποιούνται έρευνες που βρίσκουν εφαρμογή στον κλάδο της αναλυτικής χημείας, όπως για παράδειγμα στον εντοπισμό προσμίξεων σε μέταλλα [35]. Γίνονται επίσης μετρήσεις και καταγραφές διαφόρων χαρακτηριστικών των προϊόντων ενεργοποίησης [36].

Μετά τον Β'ΠΠ, η διάδοση των ερευνητικών πυρηνικών αντιδραστήρων αυξάνει τις δυνατότητες για αναλύσεις με νετρονική ενεργοποίηση, λόγω των ισχυρών ροών νετρονίων που διαθέτουν. Επιπρόσθετα, η τεχνολογική πρόοδος που σημειώνεται τις επόμενες δεκαετίες στον τομέα της γ-φασματοσκοπίας, βελτιώνει τα όρια ανίχνευσης και την ακρίβεια της μεθόδου. Έτσι, η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση καθιερώνεται ως μια ισχυρή και ευέλικτη αναλυτική μέθοδος που συνεχίζει να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην προώθηση της επιστημονικής έρευνας μέχρι και σήμερα.

Ενδεικτικά, τομείς στους οποίους μπορεί να βρει εφαρμογή η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση είναι εφαρμογές αναλυτικής χημείας [37], μεταλλουργίας [38], ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων [39], γεωλογίας [40], μόλυνση περιβάλλοντος [41], εφαρμογές της βιομηχανίας [42], στην αρχαιολογία [43], στην εγκληματολογία [44] κτλ. Μια εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση μπορεί να βρεθεί σε Διδακτορική Διατριβή του ΕΠΤ-ΕΜΠ [45].

3.3 Νετρονική Ενεργοποίηση

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζεται αναλυτικά η ενεργοποίηση ενός υλικού με νετρόνια, η οποία αποτελεί το πρώτο βήμα της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση. Είναι αυτή που θα μετατρέψει κάποιους σταθερούς πυρήνες σε ραδιενεργούς, οι οποίοι θα εκπέμπουν ακτινοβολία. Η μέτρηση αυτής της ακτινοβολίας οδηγεί στην ταυτοποίηση αυτών των πυρήνων, και αποτελεί το δεύτερο σκέλος της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση.

3.3.1 Αλληλεπιδράσεις νετρονίων με την ύλη

Η αλληλεπίδραση των νετρονίων με την ύλη διαφέρει από εκείνη των φορτισμένων σωματιδίων και των φωτονιακών ακτινοβολιών, λόγω του ότι τα νετρόνια είναι σωματίδια ηλεκτρικά ουδέτερα με αποτέλεσμα να μην αναπτύσσονται δυνάμεις Coulomb μεταξύ αυτών και των ηλεκτρονίων ή των πυρήνων των ατόμων της ύλης. Αντ' αυτού, αλληλεπίδραση νετρονίου και ύλης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο όταν τα νετρόνια βρεθούν πολύ κοντά στον πυρήνα ($\sim 10^{-13}$ cm), έτσι ώστε να αναπτυχθούν πυρηνικές δυνάμεις. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές νετρονίων με την ύλη ονομάζονται πυρηνικές αντιδράσεις και έχουν καταγραφεί οι εξής τύποι [46]:

1. Ελαστική σκέδαση νετρονίου-πυρήνα, (n, n).
2. Μη ελαστική σκέδαση νετρονίου-πυρήνα, (n, n').
3. Ραδιενεργός ενσωμάτωση (σύλληψη νετρονίου από πυρήνα και εκπομπή ακτινοβολίας-γ), (n, γ).

4. Πυρηνικές αντιδράσεις τύπου (n, p) και (n, α) (παραγωγή φορτισμένων σωματιδίων).
5. Πυρηνικές αντιδράσεις τύπου $(n, 2n)$ και $(n, 3n)$ (παραγωγή νετρονίων).
6. Σχάση βαρέος πυρήνα με νετρόνια, (n, f) .

Το μέγεθος που χαρακτηρίζει την πιθανότητα πραγματοποίησης ορισμένου τύπου αντιδράσεως νετρονίων με ορισμένου είδους πυρήνες ονομάζεται μικροσκοπική ενεργός διατομή, σ , της συγκεκριμένης πυρηνικής αντίδρασης. Αν θεωρήσουμε πως παράλληλη δέσμη μονοενεργειακών νετρονίων, έντασης I , προσπίπτει κάθετα πάνω σε στόχο επιφάνειας ΔS , πάχους Δx και πυκνότητας πυρήνων N , τότε η μικροσκοπική ενεργός διατομή παριστάνει το πλήθος των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται ανά μονάδα χρόνου, ανά μονάδα έντασης της δέσμης και ανά πυρήνα. Το μέγεθος σ έχει διαστάσεις επιφάνειας και εκφράζεται σε μονάδες b (barn, $1b = 10^{-24} \text{cm}^2$), mb ή μb .

$$\Delta R = \sigma \cdot I \cdot N \cdot \Delta S \cdot \Delta x \cdot \Delta t \quad (3.1)$$

Ορίζεται επίσης και το μέγεθος της μακροσκοπικής ενεργής διατομής, Σ (cm^{-1}), ως το γινόμενο της μικροσκοπικής ενεργής διατομής σ που εξετάζεται και της πυκνότητας των πυρήνων N του υλικού:

$$\Sigma = \sigma \cdot N \quad (3.2)$$

Συνεχίζοντας την εξίσωση (3.1), ορίζεται το πλήθος των πυρηνικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου του υλικού, ως εξής:

$$\dot{R} = \sigma \cdot n \cdot v \cdot N = \Sigma \cdot I \quad \left(\frac{\text{αντιδράσεις}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right) \quad (3.3)$$

Όπου:

σ : η μικροσκοπική ενεργή διατομή της αντίδρασης που εξετάζεται,

n : η πυκνότητα των νετρονίων της δέσμης (νετρόνια/ cm^3)

v : η ταχύτητα των νετρονίων της δέσμης (cm/s)

N : η πυκνότητα των πυρήνων του υλικού (cm^{-3})

Σ : η μακροσκοπική ενεργή διατομή και

I : η ένταση της δέσμης των νετρονίων, $I = n \cdot v$

Η μικροσκοπική ενεργός διατομή σ αποτελεί φυσική σταθερά του πυρήνα στόχου και της συγκεκριμένης πυρηνικής αντίδρασης, και εξαρτάται από την ταχύτητα, και συνεπώς από την ενέργεια των νετρονίων. Από την ενέργεια δηλαδή των νετρονίων, καθορίζεται και το είδος της πυρηνικής αντίδρασης που θα πραγματοποιηθεί. Διότι αν για κάποια τιμή της ενέργειας νετρονίων μπορούν να πραγματοποιηθούν περισσότερες από μία πυρηνικές αντιδράσεις, θα πραγματοποιηθεί εκείνη για την οποία η αντίστοιχη μικροσκοπική ενεργός διατομή παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή [46].

Έχει παρατηρηθεί ότι για αρκετά μεγάλα εύρη ενεργειών των νετρονίων, τα χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων τους με την ύλη δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Για αυτό μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την ενέργειά τους σε διάφορες ομάδες. Μία τέτοια κατηγοριοποίηση είναι η εξής [47]:

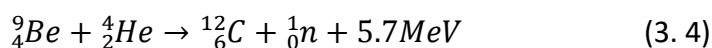
- Βραδέα νετρόνια, δηλ. νετρόνια ενεργειών από 0eV έως και 1keV, τα οποία διακρίνονται σε τρεις υποκατηγορίες:
 - Θερμικά νετρόνια, των οποίων οι ενέργειες φτάνουν έως $\sim 0.4\text{eV}$, και τα οποία βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους. Στους πυρηνικούς αντιδραστήρες η ταχύτητα των νετρονίων χαμηλής ενέργειας έχει την ίδια κατανομή με την ταχύτητα των μορίων και των ατόμων που τα περιβάλλουν. Η κατανομή αυτή πλησιάζει την κατανομή Maxwell, η οποία για θερμοκρασία δωματίου (20°C) αντιστοιχεί σε πιο πιθανή ενέργεια 0.025eV .
 - Επιθερμικά νετρόνια, των οποίων οι ενέργειες κυμαίνονται από $\sim 0.5\text{eV}$ έως 1eV και τα οποία δεν είναι σε τέλεια θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους. Το κατώτερο όριο ενέργειας 0.5eV ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια κάτω από την οποία τα νετρόνια δεν μπορούν να διαπεράσουν ένα πλακίδιο Cd πάχους 1mm και για αυτό και ονομάζεται όριο καδμίου (Cadmium threshold).
 - Ισχυρά (resonance) νετρόνια, των οποίων οι ενέργειες κυμαίνονται από 1eV έως 1000eV .
- Ενδιάμεσης ενέργειας, δηλαδή νετρόνια ενεργειών από 1keV έως και 500keV για τα οποία δεν καταγράφονται σημαντικές πυρηνικές αντιδράσεις και
- Ταχεία νετρόνια, δηλ. νετρόνια ενεργειών από 0.5MeV έως και 18MeV . Τα ταχεία νετρόνια παράγονται κυρίως από κύκλοτρα και επιταχυντές ηλεκτρονίων όπως το βήτατρο ή το σύγχροτρο κλπ.

3.3.2 Πηγές νετρονίων

Η παραγωγή ελεύθερων νετρονίων για χρήση σε ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση, μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, και η επιλογή αυτού εξαρτάται από την ενέργεια και την ροή νετρονίων που απαιτείται για την εκάστοτε εφαρμογή, αλλά και από πιο πρακτικά θέματα, όπως τα μέσα που διαθέτει το εργαστήριο που πραγματοποιεί την ανάλυση. Οι πηγές χωρίζονται σε 3 κατηγορίες [45]:

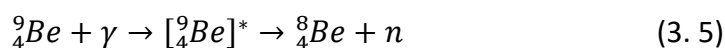
1) Ισοτοπικές πηγές νετρονίων:

- i) Ισοτοπικές πηγές (α, n): Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον βομβαρδισμό βηρυλλίου Be ή άλλων ελαφρών στοιχείων (B, F, ^{13}C) με σωματίδια α , με αποτέλεσμα την παραγωγή νετρονίων. Συγκεκριμένα, η πυρηνική αντίδραση για το Be έχει ως εξής:



Το βηρύλλιο προτιμάται σαν στόχος, λόγω του ότι εμφανίζει μεγαλύτερη εκπομπή νετρονίων ανά σωματίδιο -α σε σχέση με τα άλλα υλικά. Για την παραγωγή του βλήματος-σωματιδίου -α, χρησιμοποιείται κάποιο φυσικό ραδιενεργό ισότοπο (πχ. ${}^{210}\text{Po}$) ή κάποιο υπερουράνιο στοιχείο (πχ. ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Am}$ ή ${}^{242}\text{Cm}$). Η πηγή κατασκευάζεται αναμειγνύοντας τα στοιχεία αυτά, με το στοιχείο του στόχου (πχ. Be) σε διμερείς μεταλλικές ενώσεις (intermetallic compounds). Το ΕΠΤ-ΕΜΠ διαθέτει μία τέτοια πηγή Am-Be, που χρησιμοποιείται για τις ανάγκες των αναλύσεων με νετρονική ενεργοποίηση. Η ροή νετρονίων μίας πηγής (α, n) είναι της τάξης των 10^6 - 10^7 nps/Ci.

- ii) Ισοτοπικές πηγές (γ, n): Οι ισοτοπικές πηγές αυτού του τύπου μοιάζουν με τις πηγές (α, n) με την διαφορά ότι εδώ χρησιμοποιείται φωτόνιο επαρκούς ενέργειας για την απευθείας διάσπαση του πυρήνα-στόχου. Ως στόχοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν βηρύλλιο ή δευτέριο λόγω του ότι απαιτείται χαμηλό σχετικά κατώφλι ενέργειας για την απόσπαση νετρονίου από τον πυρήνα τους. Συγκεκριμένα, για το Be το κατώφλι αυτό είναι 1.67 MeV και η πυρηνική αντίδραση έχει ως εξής:



Ως πηγή ακτινοβολίας -γ χρησιμοποιείται ραδιενεργό ισότοπο που να διασπάται με φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης των 1.67 MeV όπως πχ. ${}^{124}\text{Sb}$, ${}^{24}\text{Na}$, ${}^{56}\text{Mn}$, ${}^{72}\text{Ga}$, ${}^{88}\text{Y}$, ${}^{140}\text{La}$. Το γεγονός όμως του μικρού χρόνου υποδιπλασιασμού αυτών των ισωτόπων σε συνδυασμό με την χαμηλότερες ροές νετρονίων (της τάξης των 10^4 nps/Ci) σε σχέση με τις πηγές (α, n), έχει ως αποτέλεσμα να μην χρησιμοποιούνται πολύ συχνά πηγές τύπου (γ, n) για εφαρμογές νετρονικής ενεργοποίησης.

- iii) Αυτοδιασπώμενες ισοτοπικές πηγές (Spontaneous fission sources): Πηγές τέτοιου τύπου αποτελούνται από υπερουράνια στοιχεία, τα οποία δύναται να διασπαστούν με αυθόρμητη σχάση, εκπέμποντας έτσι νετρόνια. Ένα χαρακτηριστικό στοιχείο που χρησιμοποιείται είναι το καλιφόρνιο ${}^{252}\text{Cf}$, με ροή νετρονίων στα 2.34×10^{12} n/s·gr.
- 2) Πυρηνικοί Αντιδραστήρες: Μπορούν να πραγματοποιηθούν εφαρμογές νετρονικής ενεργοποίησης σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, οι οποίοι μπορεί να είναι είτε ερευνητικού τύπου είτε ισχύος. Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό του πειράματος, τόσο για την ταχύτητα των νετρονίων που απαιτείται για την κάθε εφαρμογή, όσο και για την ροή των νετρονίων· δύο ποσότητες που μεταβάλλονται ανάλογα με την θέση του προς ανάλυση δείγματος μέσα στον αντιδραστήρα ή τις ρυθμίσεις λειτουργίας του αντιδραστήρα. Είθισται να χρησιμοποιούνται πνευματικά συστήματα μεταφοράς ώστε να τοποθετείται το δείγμα μέσα στον αντιδραστήρα μέσω συστήματος σωληνώσεων. Οι ροές νετρονίων σε πυρηνικό αντιδραστήρα μπορούν να φτάσουν έως και 10^{18} n/cm²·s

3) Άλλες πηγές νετρονίων: Για την παραγωγή νετρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και γεννήτριες νετρονίων, που στηρίζονται στον βομβαρδισμό τριτίου με δέσμη δευτερίου (${}^3\text{H}(d,n){}^4\text{H}$, γεννήτριες D-T) ή στον βομβαρδισμό βηρυλλίου με δέσμη δευτερίου (${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{Be}$, επιταχυντής Van de Graff και κύκλοτρο). Μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν και επιταχυντές ηλεκτρονίων (βήτατρο, σύγχροτρο & γραμμικοί επιταχυντές) που παράγουν ακτινοβολία γ , ικανή να προκαλέσει αντίδραση (γ, n).

Είναι φανερό πως η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση σε πυρηνικούς αντιδραστήρες έχει το πλεονέκτημα μεγάλων ροών νετρονίων της τάξης των $10^{14} - 10^{18} \text{ n/cm}^2\cdot\text{s}$, σε σχέση με ισοτοπικές πηγές ($10^6 - 10^7 \text{ n/s}\cdot\text{Ci}$). Από την άλλη όμως, οι ισοτοπικές πηγές παρέχουν σταθερή ροή νετρονίων, είναι οικονομικότερες, απλούστερες και μικρότερες διατάξεις, και δεν έχουν πολύπλοκες απαιτήσεις θωράκισης. Παράλληλα, οι χαμηλές ροές νετρονίων δεν αυξάνουν την θερμοκρασία του δείγματος, και άρα αυτό δεν καταστρέφεται, και δεν αυξάνουν πολύ την ενεργότητα του, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η άμεση τοποθέτηση του σε ανιχνευτή γ-φασματοσκοπίας για τον προσδιορισμό βραχύβιων ισοτόπων. Όσον αφορά στις γεννήτριες νετρονίων, αυτές έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τους πυρηνικούς αντιδραστήρες ότι είναι φορητές, ότι απενεργοποιούνται όταν δεν χρησιμοποιούνται και ότι η θωράκιση τους αντιμετωπίζεται οικονομικά και ικανοποιητικά [45].

3.3.3 Βασικές αρχές Νετρονικής Ενεργοποίησης

Νετρονική ενεργοποίηση ονομάζεται η ακτινοβολήση πυρήνα με νετρόνια, σε σκοπό την μετατροπή του σε ραδιενεργό ισότοπο. Όλες οι αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3.3.1 είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε παραγωγή ραδιενεργών ισοτόπων. Το αν θα είναι ραδιενεργός ή όχι ο πυρήνας του τελικού ισότοπου, εξαρτάται από την αναλογία νετρονίων/πρωτονίων του. Η αναλογία n/p για να είναι σταθερός ένας πυρήνας είναι της τάξης του 1 για ελαφρά στοιχεία και της τάξης του 1.5 για πιο βαριά στοιχεία. Η απορρόφηση ενός νετρονίου δεν είναι σίγουρο όμως πως θα οδηγήσει σε ραδιενεργό ισότοπο. Μπορεί να δημιουργηθεί άλλο πάλι σταθερό ισότοπο, καθώς πολλά στοιχεία μπορεί να έχουν πολλά ισότοπα τα οποία να είναι σταθερά. Για παράδειγμα, το μαγνήσιο διαθέτει 3 σταθερά ισότοπα, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{25}\text{Mg}$ & ${}^{26}\text{Mg}$, σε φυσική αναλογία 79%, 10% & 11% αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι η νετρονική ενεργοποίηση των 2 πρώτων θα οδηγήσει σε μη ραδιενεργό πυρήνα. Αντιθέτως, το αρσενικό έχει ένα μόνο σταθερό ισότοπο στην φύση, το ${}^{75}\text{As}$, οπότε η ενεργοποίηση του θα οδηγήσει σε ραδιενεργό ισότοπο (το ${}^{76}\text{As}$). Οπότε το αν ο παραγόμενος πυρήνας θα είναι ραδιενεργός ή όχι, εξαρτάται τόσο από τον αρχικό πυρήνα στόχο που ενεργοποιείται, όσο και από την αντίδραση ενεργοποίησης [45].

Ορίζεται ο ρυθμός ενεργοποίησης, R (πυρήνες/s), δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο παράγονται οι πυρήνες-προϊόντα της ενεργοποίησης ως εξής:

$$R = \sigma \cdot \varphi \cdot N_i = \sigma \cdot \varphi \cdot \frac{m \cdot N_A \cdot \theta}{AB} \quad (3.6)$$

Όπου:

σ : η μικροσκοπική ενεργή διατομή σε μονάδες επιφάνειας, m^2 ,

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

N_i : το πλήθος των πυρήνων του ισότοπου που ακτινοβολείται,

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία του ισότοπου που ακτινοβολείται,

m : η μάζα και N_A : ο αριθμός Avogadro και AB : το ατομικό βάρος του στοιχείου.

Ενώ εάν τα προϊόντα ενεργοποίησης δεν είναι ραδιενεργά, τότε το πλήθος των πυρήνων-προϊόντων υπολογίζεται απλά ως το γινόμενο $\sigma \cdot \varphi \cdot N_i \cdot t$, όπου t ο χρόνος ακτινοβολήσης. Στην περίπτωση που το παραγόμενο ισότοπο είναι ραδιενεργό, τότε αυτό θα διασπάται σύμφωνα με την σταθερά διάσπασης λ που το χαρακτηρίζει ($\lambda = \ln(2)/t_{1/2}$, όπου $t_{1/2}$ ο χρόνος ημιζωής του ισότοπου) και τότε το πλήθος των πυρήνων προϊόντων N^* υπολογίζεται ως:

$$N^* = N_o^* \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (3.7)$$

όπου:

N_o^* : το αρχικό πλήθος των πυρήνων προϊόντων,

λ : η σταθερά διάσπασης &

t : ο χρόνος που έχει παρέλθει.

Και τελικά το πλήθος των πυρήνων-προϊόντων, μετά από χρόνο t , υπολογίζεται ως:

$$N^* = \sigma \cdot \varphi \cdot N \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda \cdot t})}{\lambda} \quad (3.9)$$

Συνεχίζοντας, η ραδιενέργεια A_o που θα εκπέμπουν οι ενεργοποιημένοι πυρήνες, μετά από ακτινοβολήση διάρκειας t .

$$A_o = \lambda \cdot N^* = \sigma \cdot \varphi \cdot N_i \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) = \sigma \cdot \varphi \cdot m \cdot N_A \cdot \theta \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda \cdot t})}{AB} \quad (3.10)$$

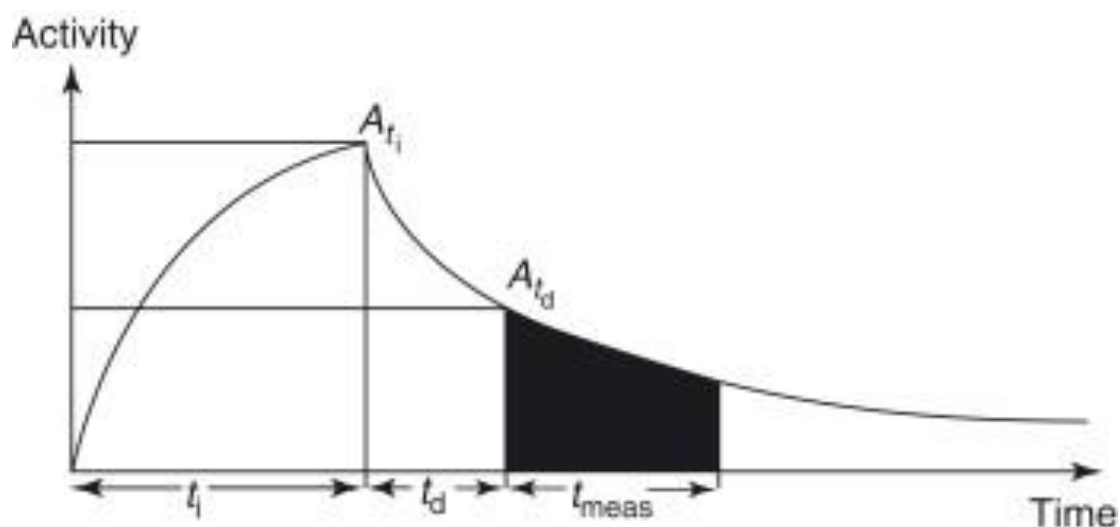
Από αυτή την σχέση μπορεί να υπολογιστεί η μάζα του ισότοπου μετά από συγκεκριμένο διάστημα ακτινοβολήσης, εφόσον είναι γνωστή η ραδιενέργεια του ή δύναται να υπολογιστεί πειραματικά. Πρέπει επίσης να είναι γνωστά η ροή νετρονίων και οι πυρηνικές σταθερές του εν λόγω ισότοπου:

$$m = A_o \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \varphi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.11)$$

Ενώ στην περίπτωση που μεσολαβεί χρονικό διάστημα t_d ανάμεσα στο τέλος της ακτινοβολήσης και στον προσδιορισμό της ραδιενέργειας, τότε πρέπει να

λαμβάνεται υπόψιν και η μεταβολή της ραδιενέργειας σε αυτό το διάστημα, βλ. Σχήμα 3.1 όπου η μετρούμενη ραδιενέργεια υποδεικνύεται από τη σκιασμένη περιοχή [48]. Η εξίσωση (3.11) τότε λαμβάνει την εξής μορφή:

$$m = A_o \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \varphi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \quad (3.12)$$



Σχήμα 3.1: Ραδιενέργεια, A, συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης (t_i) και κατά την διάρκεια της ραδιενεργής διάσπασης (t_d , t_{meas}). [48].

3.4 Ανάλυση γ-Φασματοσκοπίας

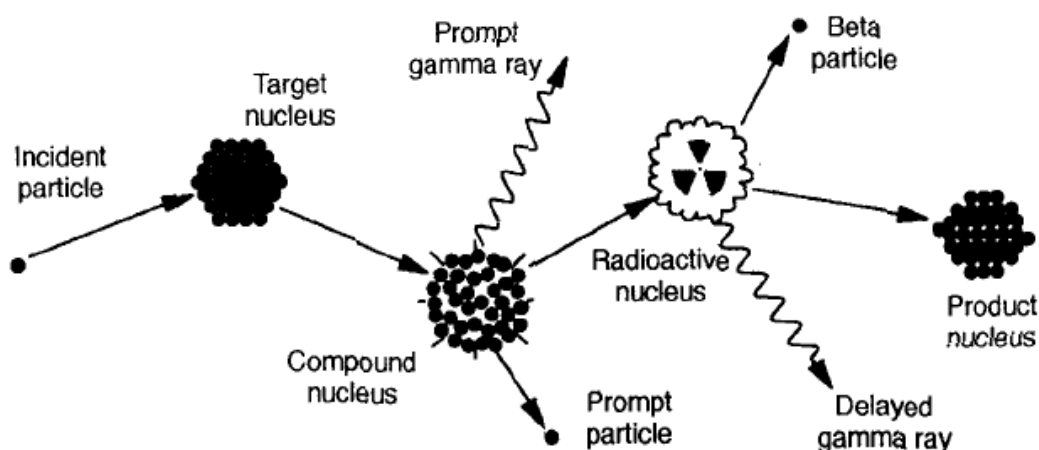
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ακτινοβόληση ενός δείγματος με νετρόνια, δύναται να μετατρέψει τους σταθερούς του πυρήνες σε ραδιενεργούς. Αυτοί εν συνεχεία διασπώνται έως ότου καταλήξουν σε σταθερούς πυρήνες πάλι, ακολουθώντας ένας από τους εξής τρόπους. Εκπομπή φορτισμένων σωματιδίων α & β , εκπομπή ακτινοβολίας γ & x ή εκπομπή νετρονίων. Εξ' αυτών, η ακτινοβολία γ είναι η πιο χρήσιμη και εν τέλει αυτή που συνδυάζεται με τη νετρονική ενεργοποίηση για την ανάλυση δειγμάτων διότι δίνει την δυνατότητα ανίχνευσης πολλών στοιχείων ταυτόχρονα [45].

Η ακτινοβολία γ ή φωτόνια είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από το συγκρότημα νουκλεονίων ενός πυρήνα, όταν αυτός βρεθεί με περίσσεια ενέργειας, δηλαδή με ενέργεια που είναι κατά ορισμένο ποσό μεγαλύτερη από εκείνη που χαρακτηρίζει την θεμελιώδη κατάσταση του. Σε αυτήν την περίπτωση, ο πυρήνας μπορεί να μεταπέσει σε μία άλλη διεγερμένη κατάσταση χαμηλότερης στάθμης, ή και στην θεμελιώδη κατάσταση του, εκπέμποντας ένα ή περισσότερα

φωτόνια [46]. Τα φωτόνια αυτά είναι χαρακτηριστικά του κάθε πυρήνα, και εκεί βασίζεται η ανάλυση με γ-φασματοσκοπία.

Οι ακτινοβολία -γ που εκπέμπεται από τους πυρήνες και που ενδιαφέρει την ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση, χωρίζεται σε δύο κατηγορίες [45]:

1. Η άμεση ακτινοβολία -γ (prompt gamma rays): Πρόκειται για ακτινοβολία -γ που εκπέμπεται κατά την διάρκεια της πυρηνικής αντίδρασης (n, γ). Η ανίχνευση αυτής της ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να γίνει μόνο κατά την διάρκεια της ενεργοποίησης, βρίσκει εφαρμογή στην μέθοδο της άμεσης ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (prompt gamma neutron activation analysis – PGNAA). Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει βέβαια τεχνικές δυσκολίες, καθώς η ανάλυση πρέπει να λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την νετρονική ενεργοποίηση.
2. Η “με υστέρηση” ακτινοβολία -γ (delayed gamma rays): Είναι η ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την διαδικασία των διασπάσεων του ενεργοποιημένου ισότοπου, σύμφωνα με τον χαρακτηριστικό χρόνο υποδιπλασιασμού του, και γενικά ακολουθεί την εκπομπή σωματιδίων -β. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική για το κάθε ισότοπο, και η ανίχνευση της οδηγεί στην ταυτοποίηση του αρχικού πυρήνα-στόχου που ενεργοποιήθηκε. Η φασματοσκοπία της “με υστέρηση” ακτινοβολίας -γ, είναι αυτή που χρησιμοποιείται συχνότερα σε εφαρμογές νετρονικής ενεργοποίησης (Neutron activation analysis – NAA), και είναι και η τεχνική που χρησιμοποιείται στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.



Σχήμα 3.2: Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τη διαδικασία σύλληψης νετρονίων από έναν πυρήνα-στόχο, και των επακόλουθων ακτίνων -γ που εκπέμπονται [49].

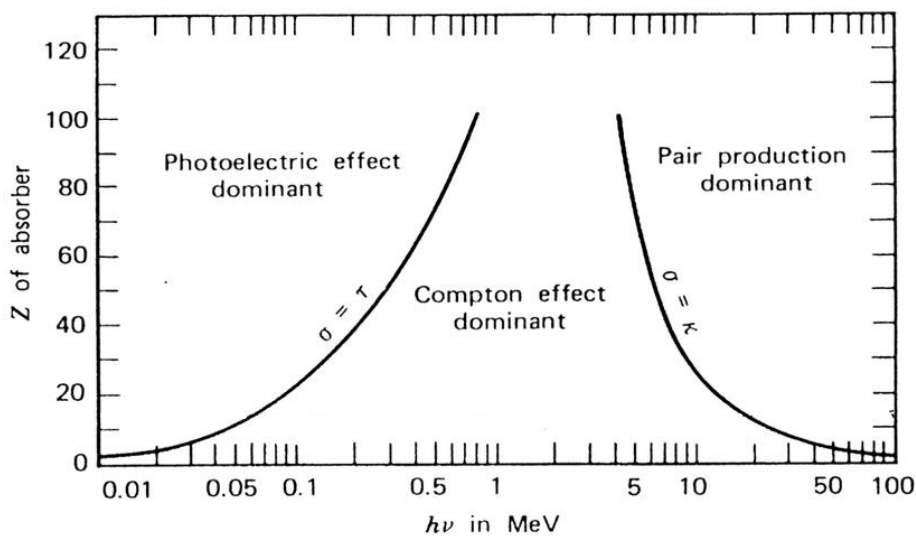
3.4.1 Αλληλεπίδραση φωτονιακών ακτινοβολιών με την ύλη

Προκειμένου να μπορέσει να γίνει η ανίχνευση των ακτινών γ από τον ανιχνευτή, αυτές πρέπει πρώτα να αλληλεπιδράσουν με το υλικό του. Τρεις είναι οι κύριοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης που ενδιαφέρουν την λειτουργία ανιχνευτών γ . Αυτοί είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η σκέδαση Compton και η δίδυμη γένεση, και οδηγούν ξαφνικές και απότομες αλλαγές στην ιστορία των φωτονίων, καθότι αυτό είτε εξαφανίζεται εντελώς, είτε σκεδάζεται υπό σημαντική γωνία [50].

- Το Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: Πρόκειται για μηχανισμό αλληλεπίδρασης του φωτονίου (συνήθως κάτω του 0.1 MeV), με ένα από τα ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια του ατόμου (συνήθως της K ή L στοιβάδας). Σε αυτό το φαινόμενο, η ενέργεια του φωτονίου απορροφάται ολόκληρη από το ηλεκτρόνιο, το οποίο αποσπάται από το άτομο, έχοντας κινητική ενέργεια ίση με τη διαφορά της ενέργειας συνδέσεως του από την ενέργεια του φωτονίου, $T = E_\gamma - E_\sigma$. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι πιθανότερο να συμβεί όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι παραπλήσια, αλλά πάντως μεγαλύτερη ή ίση, προς την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου. Επίσης, για δεδομένη ενέργεια φωτονίου, είναι πιθανότερο να συμβεί σε άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό, καθότι σε αυτά, οι ενέργειες συνδέσεως είναι μεγαλύτερες σε σχέση με άτομα με μικρό ατομικό αριθμό [46].
- Η σκέδαση Compton: Σε αυτό τον μηχανισμό, φωτόνιο αλληλεπιδρά μη-ελαστικά με “ελεύθερο” ηλεκτρόνιο του ατόμου, συνήθως εξωτερικής στοιβάδας, που θεωρείται ακίνητο, εναποθέτοντας μέρος της ενέργειας του φωτονίου σε αυτό. Κατά τη σκέδαση Compton, το εισερχόμενο φωτόνιο σκεδάζεται κατά γωνία θ σε σχέση με την αρχική του κατεύθυνση. Επειδή είναι δυνατές όλες οι γωνίες σκέδασης, η ενέργεια που μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο μπορεί να κυμαίνεται από μηδέν ($\theta = 0^\circ$) έως ένα μεγάλο κλάσμα της ενέργειας των ακτίνων γ ($\theta = 180^\circ$). Αποτελεί τις περισσότερες φορές τον κυρίαρχο μηχανισμό αλληλεπίδρασης για ενέργειες ακτίνων γ που είναι χαρακτηριστικές για τις πηγές ραδιοϊσοτόπων [50].
- Η δίδυμη γένεση: Το φαινόμενο της δίδυμης γένεσης είναι εφικτό όταν η ενέργεια της ακτίνας γ είναι περισσότερη του διπλάσιου της μάζας ηρεμίας του ηλεκτρονίου (1.02 MeV). Σε ενέργειες φωτονίων που είναι μόνο μερικές εκατοντάδες keV πάνω από αυτό το όριο, η πιθανότητα δίδυμης γένεσης είναι μικρή, αλλά καθώς η ενέργεια αυξάνεται στην περιοχή των πολλών MeV, αυτός ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης γίνεται κυρίαρχος. Κατά την δίδυμη γένεση, το φωτόνιο αλληλεπιδρά με τον πυρήνα, εξαφανίζεται, και στην θέση του εμφανίζονται ένα ηλεκτρόνιο (e^-) και ένα ποζιτρόνιο (e^+). Όλη η πλεονάζουσα ενέργεια που μεταφέρει το φωτόνιο πάνω από τα 1.02 MeV (που απαιτούνται για τη δημιουργία του ζεύγους) μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια που μοιράζονται το ηλεκτρόνιο και το ποζιτρόνιο. Το ποζιτρόνιο εν συνεχεία θα ενωθεί με ελεύθερο ηλεκτρόνιο και θα εξαϋλωθεί,

εκπέμποντας δύο φωτόνια ενέργειας 0.511 keV, που κινούνται αντίθετα το ένα από το άλλο [50].

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.3) παρουσιάζονται σε τρεις περιοχές οι πιθανότητες να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις, σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό του υλικού και την ενέργεια των φωτονίων. Η αριστερά γραμμή αντιπροσωπεύει ίση πιθανότητα να πραγματοποιηθεί φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή σκέδαση Compton, ενώ η δεξιά ίση πιθανότητα να πραγματοποιηθεί σκέδαση Compton ή δίδυμη γένεση.

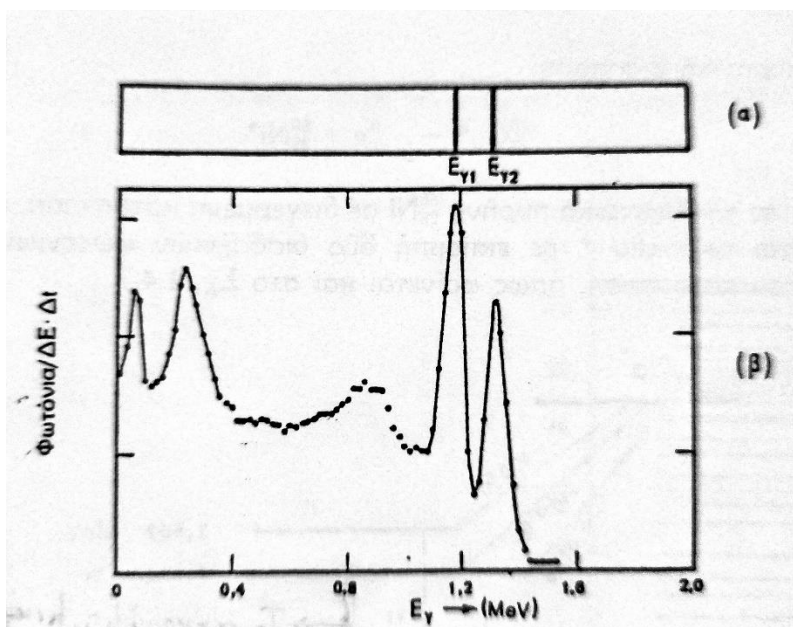


Σχήμα 3.3: Η σχετική σημασία των τριών κύριων τύπων αλληλεπίδρασης ακτίνων γ [50].

3.4.2 Ανάλυση με γ -Φασματοσκοπία

Οι περισσότερες ραδιενεργές πηγές παράγουν ακτίνες γ διαφόρων ενεργειών, των οποίων η ανίχνευση και η ανάλυση με ένα σύστημα φασματοσκοπίας μπορεί να δημιουργήσει ένα ενεργειακό φάσμα ακτίνων γ . Η ανάλυση με γ -φασματοσκοπία είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ραδιοϊσοτόπων που εμπεριέχονται σε ένα δείγμα. Ποιοτικός, διότι η ανίχνευση ακτίνων γ συγκεκριμένων ενεργειών οδηγεί στην ταυτοποίηση των ισοτόπων που τις εξέπεμψαν, καθότι αυτές είναι χαρακτηριστικές για κάθε ισότοπο. Και ποσοτικός, διότι η εκτίμηση του πλήθους των φωτονίων που εκπέμπονται στη μονάδα του χρόνου, για κάθε είδος πυρήνα, οδηγεί σε εκτίμηση της ραδιενέργειας του αντίστοιχου ισοτόπου στο αναλυόμενο δείγμα, και άρα της μάζας του.

Οι ακτίνες γ που εκπέμπονται από μία ραδιενεργή πηγή είναι συγκεκριμένης ενέργειας. Η λειτουργία των ανιχνευτικών διατάξεων ακτινοβολίας γ βασίζεται στην αλληλεπίδραση αυτών των φωτονίων με το υλικό του ανιχνευτή, τα οποία εναποθέτουν ολόκληρη ή ένα μέρος της ενέργειας τους σε αυτόν, παράγοντας ηλεκτρικό σήμα (παλμό), ύψους ανάλογου προς αυτήν την ενέργεια. Οπότε, το φάσμα που εν τέλει καταγράφεται σε έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας γ είναι συνεχές, βλ. Σχήμα 3.4. Αποτελείται από την γραμμική συνιστώσα, στην μορφή φωτοκορυφών, εξαιτίας των φωτονίων που άφησαν όλη την ενέργεια τους στον ανιχνευτή. Και από την συνεχή συνιστώσα, εξαιτίας των φωτονίων που άφησαν μέρος της ενέργειας τους στον ανιχνευτή, πχ. λόγω σκέδασης Compton ή δίδυμης γένεσης, ή λόγω της ακτινοβολίας υποστρώματος. Το πλάτος των φωτοκορυφών που σχηματίζονται στο φάσμα οφείλεται στις στατιστικές διακυμάνσεις της διαδικασία δημιουργίας του σήματος κατά την αλληλεπίδραση των φωτονίων με τον ανιχνευτή [45].



Σχήμα 3.4: Το γραμμικό (α) και το συνεχές (β) φάσμα πηγής ^{60}Co από ανιχνευτική διάταξη με ανιχνευτή σπινθηρισμών [46].

3.4.3 Ανιχνευτές γ -ακτινοβολίας

Μία διάταξη γ -φασματοσκοπίας αποτελείται από τον ανιχνευτή, τα επακόλουθα ηλεκτρονικά στα οποία επεξεργάζεται ο παλμός του σήματος και τον πολυκαναλικό αναλυτή (multichannel analyzer-MCA) στον οποίο συλλέγεται το φάσμα. Εξ' αυτών, το κυριότερο μέρος είναι ο ανιχνευτής, για τον οποίο υπάρχουν δύο κύριοι τύποι:

- Οι ανιχνευτές σπινθηρισμού, που αποτελούνται από κρύσταλλο σπινθηρισμού, συνδεδεμένο με σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή (photomultiplier tube – PMT). Ο πιο κοινός τύπος κρυστάλλου σπινθηρισμού είναι από ιωδιούχο νάτριο με προσμίξεις θαλλίου, NaI(Tl). Συνοπτικά, η λειτουργία των ανιχνευτών σπινθηρισμού έχει ως εξής: Ακτίνες γ αλληλεπιδρούν με τον κρύσταλλο, διεγείροντας τον. Κατά την αποδιέγερση του εκπέμπεται φωτεινός παλμός, που προσπίπτει στην φωτοκάθοδο του πολλαπλασιαστή ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσω μιας σειράς διαδοχικών ηλεκτροδίων που ονομάζονται δύνοδοι, εξάγωντας σε κάθε δύνοδο όλο και περισσότερα ηλεκτρόνια. Στην άνοδο, ο παλμός εξόδου θα είναι ανάλογος της ενέργειας της ακτίνας γ [49].
- Οι ημιαγωγοί ανιχνευτές, γνωστοί και ως ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Βασίζονται στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρικών φορέων (ηλεκτρόνιο – οπή), κατά την αλληλεπίδραση των ακτίνων γ με τον κρύσταλλο του ημιαγωγού. Το πλήθος των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ανάλογο της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου. Η διαφορά δυναμικού στον κρύσταλλο παράγει ηλεκτρικό σήμα, που οδηγείται στον προενισχυτή και στην συνέχεια στον πολυκαναλικό αναλυτή MCA. Το συνηθέστερο είδος ημιαγωγών ανιχνευτών σήμερα κατασκευάζονται από υψηλής καθαρότητας γερμάνιο (High Purity Germanium detectors, HPGe), οι οποίοι όμως πρέπει να διατηρούνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες με χρήση υγρού αζώτου. Πλέον έχουν καθιερωθεί και προτιμώνται περισσότερο οι ημιαγωγοί ανιχνευτές σε σχέση με τους ανιχνευτές σπινθηρισμών [45],[49].

Ο ρυθμός με τον οποίο ανιχνεύονται φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας, δηλ. η μεταβολή του ύψους και της επιφάνειας της φωτοκορυφής σε σχέση με το χρόνο, μπορεί να οδηγήσει στην τιμή της ραδιενέργειας αντίστοιχου ισοτόπου στο δείγμα. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει προηγουμένως η διάταξη να έχει βαθμονομηθεί ως προς την απόδοση για τη συγκεκριμένη γεωμετρία, δηλαδή να είναι γνωστή η σχέση που συνδέει τα γεγονότα που καταγράφονται, με τα φωτόνια που εκπέμπονται συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων για τη συγκεκριμένη γεωμετρία δείγματος-ανιχνευτή.

Ως απόλυτη απόδοση ορίζεται ο λόγος των παλμών που παράγονται από έναν ανιχνευτή προς τον αριθμό των ακτίνων- γ που εκπέμπονται από την πηγή σε όλες τις διευθύνσεις, ενώ ως απόδοση φωτοκορυφής, eff , (full energy peak efficiency) για μια συγκεκριμένη γεωμετρία πηγής-ανιχνευτή και ενέργεια φωτονίων E_γ , ορίζεται ο λόγος του ρυθμού με τον οποίο καταγράφονται γεγονότα κάτω από την επιφάνεια (area) μιας φωτοκορυφής, προς τον ρυθμό με τον οποίο εκπέμπονται φωτόνια αντίστοιχης ενέργειας E_γ από την πηγή [50], [45]:

$$eff = \frac{area}{time \cdot gammas} \quad (3.43)$$

Όπου:

area: η επιφάνεια που σχηματίζεται κάτω από την φωτοκορυφή κατά τη διάρκεια συλλογής του φάσματος,

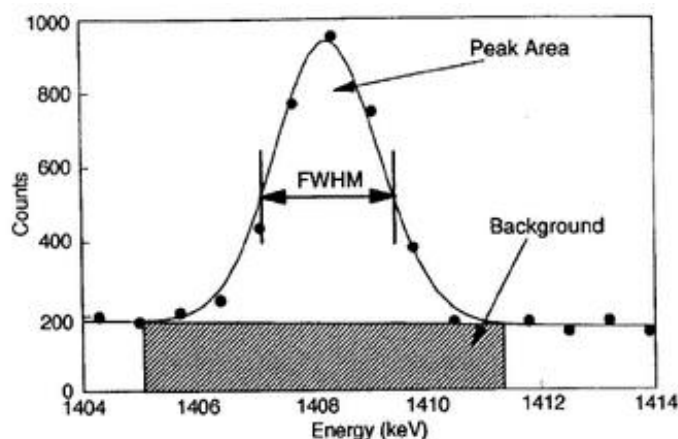
time: το χρονικό διάστημα συλλογής του φάσματος σε s και

gammas: ρυθμός εκπομπής φωτονίων ενέργειας από την πηγή βαθμονόμησης ανά s. Η ποσότητα αυτή ισούται με το γινόμενο του ρυθμού διασπάσεων (activity, Bq) του ισοτόπου που περιέχεται στην πηγή και εκπέμπει τα υπόψη φωτόνια, επί την αντίστοιχη τιμή του κλάσματος εκπομπής (yield) των φωτονίων.

Ορίζονται τρεις σημαντικές παράμετροι στη γ-φασματοσκοπική ανάλυση:

1. Για την σύγκριση των ανιχνευτών γερμανίου ως την απόδοση τους ορίζεται η σχετική απόδοση. Είναι η απόδοση σε σχέση με την απόδοση φωτοκορυφής ενός τυπικού ανιχνευτή NaI(Tl), μεγέθους 7.5 cm × 7.5 cm, στα 1332.50 keV, που εκπέμπονται από πηγή ⁶⁰Co, και που μετριέται σε απόσταση 25 cm από την πηγή αυτή [49].
2. Η διακριτική ικανότητα της διάταξης. Είναι η ικανότητα να διακρίνονται φωτόνια με παραπλήσιες ενέργειες, και αυτό γιατί παρατηρείται συχνά οι ραδιενεργοί πυρήνες που περιέχονται στο αναλυόμενο δείγμα να εκπέμπουν φωτόνια σε τόσο παραπλήσιες ενέργειες ώστε στο σχηματιζόμενο φάσμα οι αντίστοιχες φωτοκορυφές να αλληλεπικαλύπτονται και να σχηματίζουν διπλή ή και πολλαπλή φωτοκορυφή. Μέτρο της διακριτικής ικανότητας μιας διάταξης γ-φασματοσκοπίας σε συγκεκριμένη ενέργεια είναι το εύρος ημίσειας ύψους (Full Width Half Maximum-FWHM) και το εύρος δεκάτου ύψους (Full Width at tenth Maximum-FW1.M ή FW10M) σε μονάδες keV. Ως FWHM ορίζεται το εύρος μιας φωτοκορυφής μετρημένο στο μισό του μέγιστου ύψους της φωτοκορυφής αφού έχει αφαιρεθεί το υπόστρωμα, βλ. Σχήμα 3.5. Αντίστοιχα ως FW1.M ορίζεται το εύρος μιας φωτοκορυφής μετρημένο στο ένα δέκατο του μέγιστου ύψους της φωτοκορυφής αφού έχει αφαιρεθεί το υπόστρωμα [45].
3. Ο λόγος του ύψους φωτοκορυφής προς υπόστρωμα (peak-to-Compton ratio), που ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ του μέγιστου ύψους της φωτοκορυφής που αντιστοιχεί σε ενέργεια φωτονίων 1332.50keV (⁶⁰Co) προς το μέσο ύψος του υποστρώματος λόγω σκεδάσεως Compton των φωτονίων της ίδιας ενέργειας, στην ενεργειακή περιοχή 1040-1096keV, [51]. Η παράμετρος αυτή εκτιμάται πειραματικά σύμφωνα με το ορισμό της και έχει πολύ μεγάλη σημασία σε μια διάταξη, καθώς το υπόστρωμα λόγω Compton που σχηματίζεται σε μια ενεργειακή περιοχή του φάσματος έχει άμεση επίδραση στο κατώτερο επίπεδο ανίχνευσης ισοτόπων που εκπέμπουν φωτόνια στην ενεργειακή αυτή περιοχή. Η τιμή του λόγου peak-

to-Compton εξαρτάται από τον όγκο του ανιχνευτή και την διακριτική του ικανότητα [45].



Σχήμα 3.5: Μέρος φάσματος που παρουσιάζει την τιμή FWHM για φωτοκορυφή 1408 keV, που είναι περίπου 2.1 keV [49].

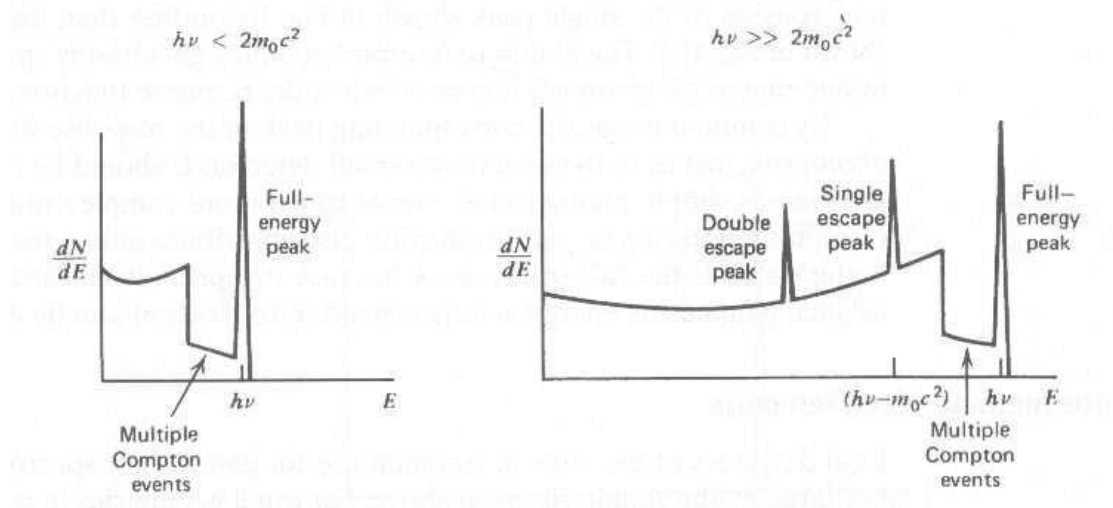
3.4.4 Ακτινοβολία υποστρώματος και το συνεχές υπόστρωμα Compton

Σε ένα τυπικό φάσμα ακτινοβολίας γ θα υπάρχει και συνεχές ακτινοβολία υποστρώματος, πράγμα ανεπιθύμητο, ιδιαίτερα σε εφαρμογές χαμηλής ραδιενέργειας, διότι μειώνονται τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Αιτίες είναι:

- Η φυσική ραδιενέργεια των υλικών του ίδιου του ανιχνευτή, του βοηθητικού εξοπλισμού, των στηριγμάτων και της θωράκισης που τοποθετούνται σε άμεση γειτνίαση με τον ανιχνευτή.
- Η φυσική ραδιενέργεια που προέρχεται από το περιβάλλον του ανιχνευτή όπως από τον αέρα που τον περιβάλλει ή από τα οικοδομικά υλικά του χώρου.
- Από την πρωτογενή και δευτερογενή κοσμική ακτινοβολία.

Ένας άλλος παράγοντας είναι το γεγονός ότι οι ακτίνες γ που αλληλεπιδρούν με τον ανιχνευτή μπορεί να μην εναποθέσουν όλη τους την ενέργεια μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου αλλά ένα μέρος αυτής, μέσω σκέδασης Compton ή δίδυμης γένεσης. Στην σκέδαση Compton τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τον ίδιο τον ανιχνευτή ή με την θωράκιση του και η ενέργεια που καταγράφεται εν τέλει είναι τυχαία και σίγουρα μικρότερη της αρχικής ενέργειας του φωτονίου, δημιουργώντας ένα συνεχές φάσμα, το υπόστρωμα Compton. Στην δίδυμη γένεση, το ποζιτρόνιο που δημιουργείται εξαυλώνεται και προκύπτουν δυο φωτόνια εξαύλωσης, ενέργειας 511 keV. Εάν και τα δύο φωτόνια εναποθέσουν την ενέργεια τους στον ανιχνευτή, τότε η φωτοκορυφή έχει ενέργεια E ίση με την ενέργεια του αρχικού φωτονίου που εκπέμφθηκε από την πηγή. Εάν όμως το ένα ή και τα δύο φωτόνια εξαύλωσης δεν αλληλεπιδράσουν με τον ανιχνευτή, τότε δημιουργούνται

δύο φωτοκορυφές, της απλής διαφυγής στην πρώτη περίπτωση, με ενέργεια (E-511 keV) και της διπλής διαφυγής στην δεύτερη περίπτωση, με ενέργεια (E-1022 keV). Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά στην Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Οι φωτοκορυφή και το συνεχές φάσμα που δημιουργούνται από φωτόνιο ενέργειας $E < 1022$ keV αριστερά, και ενέργειας $E \gg 1022$ keV δεξιά. Παρατηρούνται το συνεχές υπόστρωμα Compton και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στην δεύτερη παρατηρούνται και οι φωτοκορυφές εξαιτίας της απλής και της διπλής διαφυγής [50].

3.4.5 Μείωση του συνεχούς υποστρώματος Compton

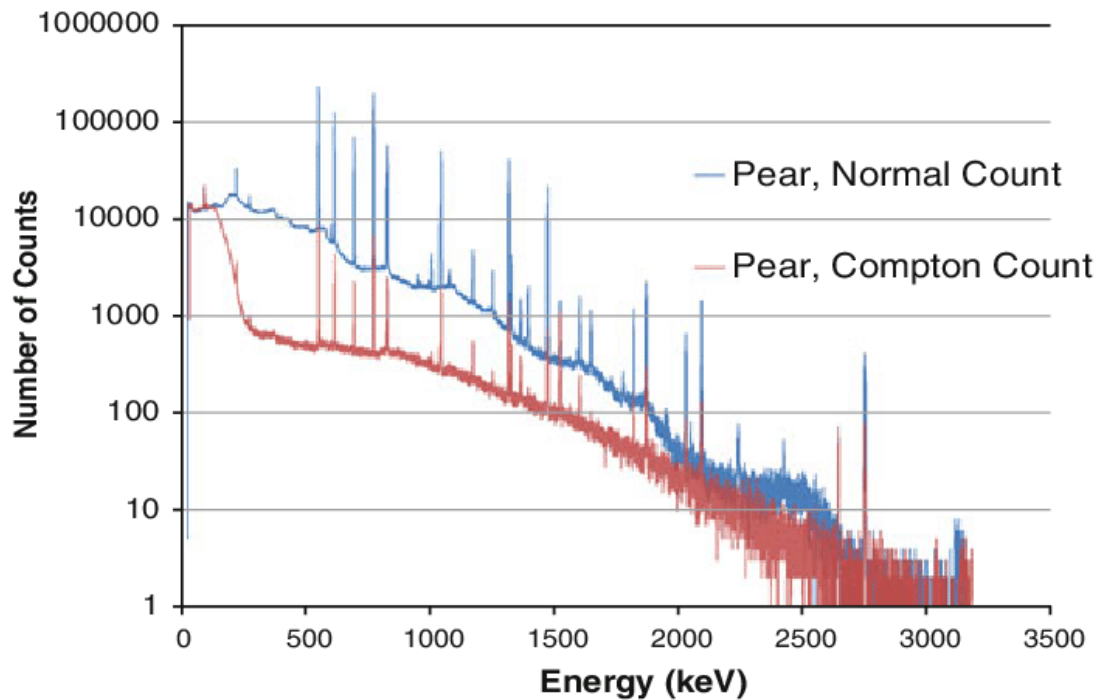
Η ακτινοβολία υποστρώματος είναι ανεπιθύμητη διότι μειώνονται τα όρια ανίχνευσης των φωτοκορυφών, ιδιαίτερα σε εφαρμογές χαμηλής ραδιενέργειας. Η σωστή επιλογή υλικών θωράκισης, και η προσεκτική τοποθέτηση τους γύρω από τον ανιχνευτή συμβάλλουν στην μείωση της ακτινοβολίας από πηγές του περιβάλλοντος χώρου αλλά και της κοσμικής ακτινοβολίας, αφήνοντας τα υλικά θωράκισης γύρω από τον ανιχνευτή και την πηγή ως την πιο σημαντική αιτία του υπολοίπου υποστρώματος. Όσον αφορά στην θωράκιση του ανιχνευτή, συνηθίζονται υλικά με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως ο μόλυβδος, για τον κύριο όγκο της θωράκισης, σε συνδυασμό με υλικά χαμηλού ατομικού αριθμού, όπως το κάδμιο ή ο χαλκός, για την εσωτερική επένδυση της θωράκισης, που βρίσκεται σε άμεση γειτνίαση με τον ανιχνευτή. Ο λόγος της εσωτερικής επένδυσης είναι για να μειωθεί η επίδραση στο τελικό φάσμα των χαρακτηριστικών ακτίνων -X που μπορεί να εκπεμφθούν λόγω της αλληλεπίδρασης φωτονίων της πηγής με την εσωτερική επιφάνεια της θωράκισης μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Επιλέγονται

υλικά χαμηλού Z που εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες -X χαμηλής ενέργειας και μικρής διεισδυτικότητας [49].

Όσον αφορά στην μείωση του συνεχούς υποστρώματος Compton, εκεί χρησιμοποιούνται ενεργητικά συστήματα αντί-σύμπτωσης (anti-coincidence), τα επονομαζόμενα συστήματα μείωσης του υποστρώματος Compton - Compton Suppression Systems. Σε ένα τέτοιο σύστημα, το φωτόνιο που προκύπτει από αλληλεπίδραση φωτονίου στον ανιχνευτή και διαφεύγει από αυτό με μειωμένη ενέργεια, είναι δυνατό να ανιχνευθεί από δεύτερο ανιχνευτή. Συνήθως αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας έναν μεγαλύτερο ανιχνευτή από υλικό χαμηλότερου κόστους, όπως ένας ανιχνευτής NaI ή ένας πλαστικός σπινθηριστής. Ο πρώτος ανιχνευτής, ο οποίος ονομάζεται πρωτεύων ή κύριος ανιχνευτής (συνήθως ανιχνευτής HPGe), περιβάλλεται από το δεύτερο, ο οποίος είναι γνωστός ως ενεργητική θωράκιση, δευτερεύων ανιχνευτής ή ανιχνευτής “φύλακας” (guard detector). Η αρχή λειτουργίας ενός συστήματος Compton Suppression στηρίζεται στη συσχέτιση των σημάτων που καταγράφονται στους δύο ανιχνευτές. Σήματα που καταγράφονται ταυτόχρονα και στους δύο ανιχνευτές, οφείλονται σε φωτόνια που έχουν σκεδαστεί στον πρωτεύοντα ή στον δευτερεύοντα ανιχνευτή και εν συνεχεία αλληλεπίδρασαν με τον δευτερεύοντα ή με τον πρωτεύοντα ανιχνευτή αντίστοιχα. Τα σήματα αυτά κρίνονται ανεπιθύμητα, και η αφαίρεση τους μέσω κατάλληλων ηλεκτρονικών διατάξεων οδηγεί σε τελικό φάσμα με μικρότερο συνεχές υπόστρωμα Compton. Έτσι, η ανιχνευτική ικανότητα του συστήματος βελτιώνεται [52].

Για να είναι αποτελεσματικός, ο δευτερεύων ανιχνευτής πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να αναχαιτίζει τα περισσότερα από τα φωτόνια που διαφεύγουν και θα πρέπει να έχει καλή απόδοση για την ανίχνευσή τους. Οι μεγάλοι ανιχνευτές σπινθηρισμού πληρούν πιο εύκολα αυτές τις απαιτήσεις και τόσο το NaI(Tl) όσο και το BGO (bismuth germanate – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό. Το BGO έχει το ισχυρό πλεονέκτημα ότι η υψηλή πυκνότητα και ο ατομικός του αριθμός επιτρέπουν μια πιο συμπαγή διαμόρφωση σε σύγκριση με έναν ανιχνευτή ιωδιούχου νατρίου της ίδιας απόδοσης [50].

Ένα πιθανό μειονέκτημα των συστημάτων μείωσης υποστρώματος Compton γίνεται εμφανές εάν αναλύεται πηγή ραδιοϊσοτόπων με πολύπλοκο σχήμα διάσπασης. Πολλές ακτίνες - γ μπορούν τότε να εκπέμπονται ταυτόχρονα και είναι δυνατόν ανεξάρτητες ακτίνες - γ από την ίδια διάσπαση να αλληλεπιδρούν και στους δύο ανιχνευτές. Τα γεγονότα αυτά απορρίπτονται επομένως, οδηγώντας σε ανεπιθύμητη μείωση ορισμένων φωτοκορυφών πλήρους ενέργειας [50].



Σχήμα 3.7: Σύγκριση δύο φασμάτων που λήφθηκαν ταυτόχρονα, από ανιχνευτή Ge με σύστημα ενεργητικής θωράκισης NaI(Tl). Πάνω το πλήρες φάσμα της ανάλυσης, και κάτω το φάσμα με μειωμένο το υπόστρωμα Compton [53].

3.5 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η νετρονική ενεργοποίηση και η γ-φασματοσκοπία είναι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ενεργοποιημένων δειγμάτων, επιτρέποντας την πολυστοιχειακή ανάλυση μέσω της ακτινοβολίας γ . Τα δείγματα εκτίθενται σε ροή νετρονίων, ενεργοποιώντας συγκεκριμένα ισότοπα που εκπέμπουν ακτινοβολία γ . Η ακτινοβολία αυτή αναλύεται με γ-φασματοσκοπία για την ταυτοποίηση αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ισωτόπων μέσω της εξίσωσης 3.11, και επομένως και της μάζας του αρχικού στοιχείου πριν την ακτινοβόληση. Συνήθως χρησιμοποιούνται ανιχνευτές γερμανίου, οι οποίοι προσφέρουν αυξημένη ακρίβεια και δυνατότητα πολλαπλής ανάλυσης ισωτόπων σε σύντομα χρονικά διαστήματα.

Κατά την ανάλυση, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφορα προβλήματα που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα, όπως η απορρόφηση νετρονίων από κάποιους πυρήνες που μπορεί να μειώσει την ενεργοποίηση άλλων στοιχείων του δείγματος, ή η πιθανότητα ανταγωνιστικών αντιδράσεων, που μπορεί να επηρεάσουν το αποτέλεσμα. Η επιλογή των ενεργειών ακτινών γ γίνεται ανάλογα με το ποσοστό εκπομπής τους. Η επιλογή του βέλτιστου σεναρίου ακτινοβόλησης και ανάλυσης πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά κάθε φορά, ανάλογα με τα στοιχεία

που μας ενδιαφέρουν. Τα βραχύβια ισότοπα για παράδειγμα να απαιτούν πιο σύντομες διαδικασίες για ακριβή αποτελέσματα. Αυτό δυσκολεύει την ανάλυση τους σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, διότι λόγω της μεγάλης ροής νετρονίων (της τάξης των $10^{18} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, το δείγμα μπορεί να χρειαστεί να αφηθεί πρώτα να “κρυώσει”, ενδεχομένως και ολόκληρα εικοσιτετράωρα.

3.5.1 Προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση

Η προετοιμασία των δειγμάτων που αναλύονται με νετρονική ενεργοποίηση είναι ένα βασικό βήμα για την εξασφάλιση αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Τα δείγματα μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή και αέρια. Ανάλογα με την εφαρμογή κάθε φορά, συνηθίζεται η ομογενοποίηση των δειγμάτων, ώστε η σύσταση του να είναι ομοιόμορφη και έτσι να διευκολύνεται η ενεργοποίηση και ανάλυση του. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να γίνονται σωστοί και ακριβείς χειρισμοί κατά την προετοιμασία, την ζύγιση, την μεταφορά κτλ. ώστε να αποφεύγεται η απώλεια υλικού του δείγματος και να ελαχιστοποιείται η επιμόλυνση με ρυπαντές και ξένα σώματα που θα επηρεάσουν αρνητικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Ένα άλλο ζήτημα είναι το υλικό της συσκευασίας στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Πρέπει να επιλέγονται υλικά που δεν ενεργοποιούνται πολύ, για την διευκόλυνση της διαδικασίας και τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Τέτοια είναι υψηλής καθαρότητας πολυαιθυλένιο και χαλαζίας (quartz) που δεν ενεργοποιούνται ούτε περιέχουν προσμίξεις που μπορούν να ενεργοποιηθούν. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν επίσης και θήκες από αλουμίνιο, αλλά όχι για τον εντοπισμό βραχύβιων ισωτόπων, γιατί το αλουμίνιο ενεργοποιείται σε ^{28}Al , με χρόνο ημιζωής $t_{1/2}=2.3 \text{ min}$, οπότε είναι απαραίτητη κάποια αναμονή πριν εκκίνηση της γ-φασματοσκοπίας.

3.5.2 Βαθμονόμηση διατάξεων ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση

Για να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που αναλύονται με διατάξεις νετρονικής ενεργοποίησης, πέρα από τον ποιοτικό, τότε πρέπει να πραγματοποιείται συνολική βαθμονόμηση της μεθόδου. Η βαθμονόμηση πρέπει να πραγματοποιείται, ασχέτως με το ποια είναι η πηγή των νετρονίων της διάταξης, με το αν αναλύεται με γ-φασματοσκοπία ή άμεσα εκπεμπόμενη ή με υστέρηση εκπεμπόμενη ακτινοβολία, και με το είδος των δειγμάτων που αναλύονται.

Οι κύριες τεχνικές βαθμονόμησης των αναλύσεων με νετρονική ενεργοποίηση, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι τρεις. Η πρώτη είναι η λεγόμενη ‘απόλυτη

τεχνική, η δεύτερη είναι μια παραλλαγή αυτής και ονομάζεται μέθοδος του συντελεστή 'κ' - μονοσυγκριτική τεχνική (single comparator method-'k' method), ενώ η τρίτη είναι μια τεχνική που βασίζεται στη χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς παρόμοιων με τα μελετώμενα δείγματα [54], [55]. Στα επόμενα, παρουσιάζονται αυτές οι τρεις τεχνικές, όπως παρουσιάστηκαν στα πλαίσια Διδακτορικής διατριβής που εκπονήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [45].

3.5.2.1 Η 'απόλυτη' τεχνική βαθμονόμησης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση

Στο κεφάλαιο 3.3.3 παρουσιάστηκε ο τύπος υπολογισμού της μάζας του στοιχείου που ακτινοβολείται, ο οποίος παρουσιάζεται ξανά και εδώ για ευκολία:

$$m = A_o \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \phi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.54)$$

Όπου:

A_o : η ραδιενέργεια στο τέλος του χρόνου ακτινοβολήσης t ,

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

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

λ : είναι η σταθερά διάσπασης,

t : το χρονικό διάστημα ακτινοβολήσης,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

AB : το ατομικό βάρος του στοιχείου και

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία.

Η ραδιενέργεια, A_o , εξαιτίας ακτινοβολίας γ συγκεκριμένης ενέργειας, προκύπτει από τη γ -φασματοσκοπική ανάλυση, σε ανιχνευτή γερμανίου, που είναι βαθμονομημένος ως προς την απόδοση, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό εκπομπής της αντίστοιχης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Branching ratio) σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$A_o = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \quad (3.15)$$

Ή αν πρόκειται για βραχύβιο ισότοπο, όπου οι διασπάσεις κατά το διάστημα, t_c , της ανάλυσης, δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, οπότε και η ραδιενέργεια A_o υπολογίζεται με συντελεστή διόρθωσης:

$$A_o = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{\lambda \cdot t_c}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \quad (3.16)$$

Όπου

A_o : η ραδιενέργεια, εξαιτίας ακτινοβολίας – γ συγκεκριμένης ενέργειας, E,

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

λ : είναι η σταθερά διάσπασης,

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

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

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

t_c : το χρονικό διάστημα της γ -φασματοσκοπικής ανάλυσης

Και τότε η άγνωστη μάζα m υπολογίζεται ως εξής:

$$m = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \phi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.17)$$

Και αν πρόκειται για βραχύβιο στοιχείο, ως εξής:

$$m = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{\lambda \cdot t_c}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \phi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.18)$$

Όπου:

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

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

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

λ : είναι η σταθερά διάσπασης,

t : το χρονικό διάστημα ακτινοβολήσης,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου,

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία,

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

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

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

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

Το ατομικό βάρος, AB, ο αριθμός Avogadro, N_A , και η ισοτοπική αναλογία, θ , είναι γνωστές σταθερές. Η ενεργός διατομή, σ , από την άλλη μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας μετρήσεις γνωστής μάζας στοιχείου και την σχέση (3.14). Οι αβεβαιότητες, βέβαια, μπορεί να είναι αρκετά υψηλές, ιδιαίτερα για βραχύβια ισότοπα. Η σταθερά διάσπασης και το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας γ στη συγκεκριμένη ενέργεια είναι γνωστά με ακρίβεια, η οποία βέβαια μειώνεται αν πρόκειται για βραχύβια ισότοπα. Η απόδοση του ανιχνευτή εκτιμάται για την συγκεκριμένη γεωμετρία δείγματος-ανιχνευτή. Συνεπώς η ροή νετρονίων είναι ο

μόνος παράγοντας που δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί, επειδή ποικίλλει όχι μόνο ανάλογα με την πηγή, αλλά και μέσα στην ίδια πηγή [54]. Η ακριβής μέτρηση της ροής των νετρονίων είναι αρκετά δύσκολη και υπολογίζεται μέσω της ραδιενέργειας ενός ενεργοποιημένου δισκίου (foil) χρησιμοποιώντας την εξίσωση ενεργοποίησης. Σε έναν τέτοιο υπολογισμό πρέπει το δισκίο να επιλέγεται έτσι ώστε να παρέχει πληροφορίες για την θερμική αλλά και την επιθερμική συνιστώσα της ροής των νετρονίων και μάλιστα στη συγκεκριμένη θέση τοποθέτησης του δείγματος. Όσον αφορά τώρα τους χρόνους ενεργοποίησης, αναμονής μετά την ενεργοποίησης και ανάλυσης, αυτοί μπορούν να καταμετρηθούν με ακρίβεια [45].

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

Παρόλο που είναι δυνατό όπως παρουσιάστηκε παραπάνω να υπολογισθεί η μάζα ενός στοιχείου με μέτρηση της ραδιενέργειας του ενεργοποιημένου ισότοπου του, δεν είναι αυτή η συνήθης πρακτική κυρίως διότι τα σφάλματα και οι αβεβαιότητες στον υπολογισμό είναι σημαντικά. Η εκτίμηση της ροής των νετρονίων κάθε φορά που ένα δείγμα ενεργοποιείται εμπεριέχει δυσκολίες. Για αυτό συνήθως η ροή παρακολουθείται με την μέτρηση της ραδιενέργειας κατάλληλα επιλεγμένου δισκίου (foil), σε counts per sec (cps) και συγκρίνεται με την αναμενόμενη τιμή για γνωστή ροή νετρονίων ώστε να προκύψει ένας συντελεστής διόρθωσης. Εξάλλου δεν είναι απαραίτητο να υπολογισθεί η ροή νετρονίων αν είναι η ίδια και κατά την ενεργοποίηση του στοιχείου που ενδιαφέρει. Η αρχή της συγκριτικής τεχνικής συνίσταται στη σύγκριση της εξίσωσης ενεργοποίησης για το foil και για το στοιχείο που ενδιαφέρει και η απαλοιφή των κοινών μεγεθών, στα οποία εκτός από τη σταθερά Avogadro περιλαμβάνεται και η ροή νετρονίων. Οπότε η σχέση (3.17) δίνει:

$$\frac{m}{m^*} = \frac{\frac{cps \cdot AB}{\theta \cdot \sigma \cdot eff \cdot yield \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}}}{\frac{cps^* \cdot AB^*}{\theta^* \cdot \sigma^* \cdot eff^* \cdot yield^* \cdot (1 - e^{-\lambda^* \cdot t}) \cdot e^{-\lambda^* \cdot t_d}}} \quad (3. 19)$$

Όπου:

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

Η ειδική ραδιενέργεια για ένα προϊόν ενεργοποίησης υπολογίζεται ως εξής:

$$A_{sp} = \frac{cps}{m \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \quad (3. 20)$$

Όπου:

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

Ορίζεται ο λόγος της ειδικής ραδιενέργειας του στοιχείου που μελετάται, A_{sp} , προς την ειδική ραδιενέργεια του foil, A_{sp}^* , με την απαλοιφή των κοινών μεγεθών καταλήγει σε μια απλούστερη σχέση. Ο λόγος αυτό στην βιβλιογραφία καλείται τιμή 'k' [54]:

$$k = \frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot \sigma \cdot eff \cdot yield}{AB \cdot \theta^* \cdot \sigma^* \cdot eff^* \cdot yield^*} \quad (3. 21)$$

Όπου:

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

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

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

θ , θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετούμενου ισότοπου και του ισότοπου του foil αντίστοιχα,

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

$yield$, $yield^*$: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας $-\gamma$ του μελετούμενου ισότοπου και του ισότοπου του foil αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E .

Άρα, η ειδική ραδιενέργεια του στοιχείου που μελετάται υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας την ειδική ραδιενέργεια του foil με τον όρο k . Η τιμή του k ισχύει για συγκεκριμένη απόσταση δείγματος ανιχνευτή έτσι ώστε ο λόγος eff/eff^* να διατηρείται σταθερός για όλες τις μετρήσεις. Επίσης η ενεργός διατομή εξαρτάται από την αναλογία των θερμικών και επιθερμικών νετρονίων της νετρονικής ροής, συνεπώς η τιμή του k αναφέρεται σε συγκεκριμένη θέση ενεργοποίησης. Αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικές θέσεις ενεργοποίησης για το foil και το στοιχείο, πρέπει να συνυπολογισθεί και η επιθερμική συνιστώσα της ροής των νετρονίων και να ληφθούν υπόψη οι λόγοι Φ_{th} , Φ_{Epi} , [56]:

$$k = \frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot \sigma \cdot eff \cdot yield \cdot (\sigma_{th} \cdot \Phi_{th} + I \cdot \Phi_{epi})}{AB \cdot \theta^* \cdot \sigma^* \cdot eff^* \cdot yield^* \cdot (\sigma_{th}^* \cdot \Phi_{th}^* + I^* \cdot \Phi_{epi}^*)} \quad (3.22)$$

Όπου:

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

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

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

θ , θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετούμενου ισότοπου και του ισότοπου του foil αντίστοιχα,

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

yield, yield*: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας –γ του μελετούμενου ισotόπου και του ισotόπου του foil αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E,

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

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

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

Για να γίνει η παραπάνω σχέση ανεξάρτητη από το φάσμα της πηγής νετρονίων (το φάσμα του αντιδραστήρα στις περισσότερες περιπτώσεις) και από τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή, υιοθετήθηκε ένας ακόμα πιο γενικός όρος, ο k_0 , που θεωρείται σύνθετο πυρηνικό δεδομένο, [57]:

$$k_0 = \frac{AB^* \cdot \theta \cdot yield \cdot \sigma_{th}}{AB \cdot \theta^* \cdot yield^* \cdot \sigma_{th}^*} \quad (3.23)$$

όπου:

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

θ , θ^* : η φυσική ισοτοπική αναλογία του μελετούμενου ισotόπου και του ισotόπου του foil αντίστοιχα,

σ_{th} , σ_{th}^* : η ενεργός διατομή στο σημείο του δείγματος και του foil αντίστοιχα, σε m² και

yield, yield*: το ποσοστό εκπομπής ακτινοβολίας –γ του μελετούμενου ισotόπου και του ισotόπου του foil, αντίστοιχα, στη συγκεκριμένη ενέργεια, E.

Έτσι, το ατομικό βάρος AB, η ισοτοπική αναλογία και η ενεργός διατομή συνδυάζονται ώστε ο λόγος της ειδικής ραδιενέργειας του στοιχείου που μελετάται και του foil να δίνει τον όρο k_0 . Αυτοί οι παράγοντες είναι σταθεροί ανεξάρτητα από τη θέση ενεργοποίησης. Για να χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος πρέπει να εισαχθούν συντελεστές για την απόδοση του ανιχνευτή στις συγκεκριμένες ενέργειες εκπομπής ακτινοβολίας –γ καθώς και οι συνιστώσες της θερμικής και επιθερμικής ροής των νετρονίων [45].

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

Για να ξεπερασθεί η ανάγκη προσδιορισμού των παραμέτρων της ενεργοποίησης, που συναντά αρκετές δυσκολίες έχει αναπτυχθεί μια εναλλακτική μέθοδο βαθμονόμησης, κατά την οποία πρότυπα υλικά αναφοράς ενεργοποιούνται υπό τις ίδιες συνθήκες ενεργοποίησης με τα μελετούμενα δείγματα. Τα πρότυπα υλικά αναφοράς είναι υλικά γνωστής και πιστοποιημένης συγκέντρωσης που διατίθενται από Ερευνητικά Κέντρα και Διεθνείς Οργανισμούς για βαθμονομήσεις και ελέγχους μεθόδων. Τα υλικά αυτά διατίθενται σε ποικίλες μορφές για να επιλέγεται κάθε φορά αυτή που είναι πιο συγγενής με το δείγμα. Με αυτό τον τρόπο απλοποιείται κατά πολύ η εξίσωση ενεργοποίησης και κατά συνέπεια ο υπολογισμός της μάζας του στοιχείου που μελετάται. Συγκεκριμένα η μάζα του στοιχείου στο πρότυπο υλικό αναφοράς, m_{ST} , σύμφωνα με τη σχέση (3.17) είναι :

$$m_{ST} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \varphi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.24)$$

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

$$m_{\delta} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{eff} \cdot \text{yield} \cdot e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{AB}{\sigma \cdot \phi \cdot N_A \cdot \theta \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (3.25)$$

Όπου:

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

ρυθμός εκπομπής _{δ} : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του δείγματος,

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

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

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

AB: το ατομικό βάρος του στοιχείου,

N_A : ο αριθμός Avogadro,

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

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

θ : η φυσική ισοτοπική αναλογία,

λ : είναι η σταθερά διάσπασης και

t : το χρονικό διάστημα ακτινοβολήσης.

Οπότε, απαλείφοντας τους κοινούς παράγοντες που θεωρούνται ίδιοι, με την παραδοχή ότι πρότυπο αναφοράς και δείγμα ενεργοποιήθηκαν και αναλύθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες και για τον ίδιο χρόνο, ο λόγος των μαζών, m_{δ} , m_{ST} του στοιχείου στο δείγμα και στο πρότυπο αναφοράς, καταλήγει να ισούται με τον λόγο των ραδιενεργειών που ανιχνεύονται στο δείγμα και στο πρότυπο αναφοράς λόγω της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας γ :

$$\frac{m_{\delta}}{m_{ST}} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}} \quad (3.26)$$

όπου

ρυθμός εκπομπής _{δ} : ο ρυθμός εκπομπής ακτινοβολίας γ για τη συγκεκριμένη ενέργεια κατά την ανάλυση του μελετούμενου δείγματος και

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

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

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

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

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι η παράμετρος του υλικού δεν είναι τόσο σημαντική στην νετρονική ενεργοποίηση, όσο σε άλλες μεθόδους ανάλυσης πχ. ακτίνες x , οπότε μπορούν να συγκρίνονται παρόμοια υλικά ακόμα και αν δεν ταυτίζονται. Σημαντικό, όμως είναι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που ενδιαφέρουν στα πρότυπα αναφοράς να κυμαίνονται στις τάξεις μεγέθους των συγκεντρώσεων των μελετούμενων δειγμάτων ή να χρησιμοποιούνται πρότυπα αναφοράς κλιμακούμενων συγκεντρώσεων, ανάλογα με τα μελετούμενα δείγματα. Η ομοιότητα του προτύπου υλικού με τα υλικά και τη σύσταση των προς ανάλυση δειγμάτων είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την μείωση φαινομένων διαφορετικής συμπεριφοράς του υλικού του δείγματος (διαφορετική

αυτοαπορρόφηση, διαφορετικές αλληλεπιδράσεις κλπ.) τόσο κατά την ενεργοποίηση όσο και το βασικότερο κατά τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση. Η χρησιμοποίηση των κάθε φορά αντίστοιχων προτύπων αναφοράς περιορίζεται από τη δυνατότητα της ανάλογης δαπάνης για την προμήθεια των ανάλογων κάθε φορά υλικών αναφοράς πχ. τέφρα, χώμα, χλωρίδα κλπ. Τα πρότυπα αναφοράς παρέχονται από εγκεκριμένους επιστημονικούς οίκους και επίσημους φορείς, πχ. NIST-National Institute of Standards and Technology (USA), BCR-European Community Bureau of Reference (Belgium), την Διεθνή Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας κλπ.

Η ενεργοποίηση υπό τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται, στην πλειονότητα των περιπτώσεων στη βιβλιογραφία με την ταυτόχρονη κάθε φορά ενεργοποίηση και ανάλυση του προτύπου αναφοράς με το άγνωστο(α) δείγμα(τα), και στην εν συνεχεία παράλληλη ανάλυσή τους σε ανιχνευτές γ-φασματοσκοπίας. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ο αντίλογος ότι είναι δύσκολο να διασφαλισθεί ότι το πρότυπο αναφοράς και το άγνωστο δείγμα δέχονται την ίδια ροή νετρονίων γιατί οι θέσεις, μπορεί να είναι αντίστοιχες (πχ. αντιδιαμετρικές), αλλά δεν μπορεί να ταυτίζονται, οπότε πρέπει να γίνεται έλεγχος της ροής νετρονίων στις δύο θέσεις και να εκτιμώνται συντελεστές διόρθωσης [45].

Κεφάλαιο 4: Εξοπλισμός για ανάλυση δειγμάτων με Νετρονική Ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ο εξοπλισμός και οι διατάξεις ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία που διαθέτει το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΠΤ-ΕΜΠ) και χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

Η γ-φασματοσκοπία αποτελεί έναν από τους κύριους τομείς έρευνας του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Ήδη από την δεκαετία του 1970, από όταν και τέθηκε σε λειτουργία ο πρώτος ανιχνευτής για αναλύσεις γ-φασματοσκοπίας, έχει εκπονηθεί πληθώρα μελετών, διπλωματικών εργασιών και διδακτορικών διατριβών. Σε αυτές ήρθαν να προστεθούν και εργασίες που περιλαμβάνουν την νετρονική ενεργοποίηση των δειγμάτων πριν τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση με στόχο τον προσδιορισμό των ραδιενεργών ισοτόπων που προκύπτουν λόγω της ενεργοποίησης.

Στην πρώτη περίπτωση, αυτή της γ-φασματοσκοπίας, έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις για τον προσδιορισμό της φυσικής και της τεχνητής ραδιενέργειας σε περιβαλλοντικά δείγματα. Μεταξύ άλλων, έχουν αναλυθεί επιφανειακά δείγματα εδάφους για τον προσδιορισμό της φυσικής ραδιενέργειας [58], δείγματα λιγνίτη και δείγματα τέφρας ([59], [60], [61]) από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας καθώς και αναλύσεις σε οικοδομικά υλικά [62].

Έχουν αναλυθεί ακόμα δείγματα βρόχινου νερού και δείγματα αέρα [63]. Έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις για την αξιολόγηση της μόλυνσης από απεμπλουτισμένο ουράνιο σε δείγματα εδάφους από εμπόλεμες περιοχές [64]. Τέλος, έχουν πραγματοποιηθεί εκτενείς αναλύσεις για την μέτρηση και την χαρτογράφηση της μόλυνσης στην Ελλάδα εξαιτίας του ατυχήματος του Chernobyl ([65], [66], [67]).

Όσον αφορά σε αναλύσεις με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, αυτές εστιάζονται στον εντοπισμό μη ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα, και κυρίως στον εντοπισμό βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών στοιχείων. Μεταξύ άλλων, στο ΕΠΤ-ΕΜΠ μπορούν να προσδιοριστούν με νετρονική ενεργοποίηση τα στοιχεία Al, As, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Sc, Sr και V [ΔΔ Μ. Σάββα & ΔΔ Π. Ρούνη]. Έχουν γίνει αναλύσεις σε δείγματα χρώματος [45], ιζημάτων [68], ιπτάμενης τέφρας [61] κ.

Η βαθμονόμηση της μεθόδου της νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ πραγματοποιείται με χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς (Standard Reference Materials). Τα πρότυπα αυτά υλικά έχουν προμηθευτεί από εγκεκριμένους επιστημονικούς οίκους και επίσημους φορείς, όπως από το National

Institute of Standards and Technology (NIST) των Η.Π.Α. και από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο τέτοια υλικά αναφοράς για την βαθμονόμηση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Το ένα είναι το SOIL-7 της ΙΑΕΑ, που είναι πιστοποιημένο δείγμα χώματος. Το δεύτερο είναι το NIST2782, που είναι πιστοποιημένο δείγμα βιομηχανικής ιλύος. Περισσότερες πληροφορίες για την βαθμονόμηση παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο, ενώ τα πιστοποιητικά των πρότυπων υλικών αναφοράς παρατίθενται στα Παραρτήματα Β & Γ της εργασίας.

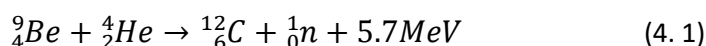
4.2 Η διάταξη της Νετρονικής Ενεργοποίησης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

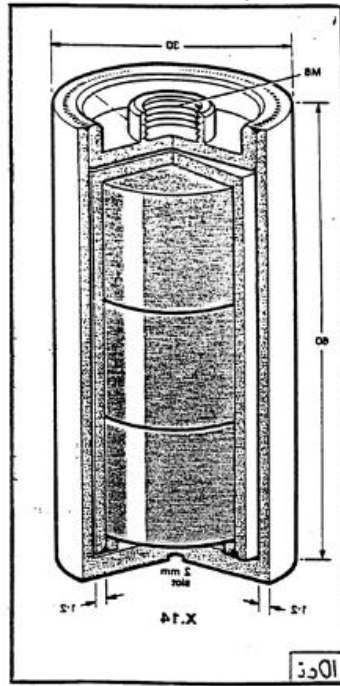
4.2.1 Η ισοτοπική πηγή $^{241}\text{Am-Be}$ του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ αποτελείται από την ισοτοπική πηγή νετρονίων Am-Be, που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ από τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Στα πλαίσια Δ.Δ. που εκπονήθηκε στον τομέα [45], σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ειδική διάταξη στην οποία τοποθετήθηκε η πηγή Am-Be, ώστε να είναι δυνατή η χρήση της σε εφαρμογές νετρονικής ενεργοποίησης.

Πιο συγκεκριμένα, το ΕΠΤ-ΕΜΠ προμηθεύτηκε ισοτοπική πηγή νετρονίων στα μέσα της δεκαετίας του 1970, από την εταιρία Amersham International Limited. Πρόκειται για ισοτοπική πηγή κωδικής ονομασίας AMN.25, που περιέχει διμερή μεταλλική ένωση από οξείδιο του αμερικίου και μεταλλικό βηρύλλιο. Το υλικό της πηγής είναι τοποθετημένο σε στεγανή κυλινδρική κάψουλα τύπου X.14, για την αποφυγή διαρροής και ελαχιστοποίηση της πιθανότητας ραδιενεργού ρύπανσης. Στις Εικόνες 4.1 & 4.2 παρουσιάζονται η τομή της κάψουλας καθώς και τα φάσματα εκπομπής νετρονίων και γ της πηγής, ενώ περισσότερες τεχνικές πληροφορίες για την πηγή παρουσιάζονται στο Πιστοποιητικό της που παρέχεται από την εταιρεία κατασκευής, [69] που βρίσκεται στο Παράρτημα Α.

Η πηγή νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$ του ΕΠΤ-ΕΜΠ είναι ενεργότητας 10 Ci, και η ροή νετρονίων στην θέση ακτινοβολήσης του δείγματος είναι $2.2 \cdot 10^7$ n/s \pm 10%. Η αρχή λειτουργίας της πηγής βασίζεται στην πυρηνική αντίδραση $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$, κατά την οποία ο βομβαρδισμός των πυρήνων βηρυλλίου με σωματίδια α οδηγεί στην παραγωγή νετρονίων σύμφωνα με την σχέση:



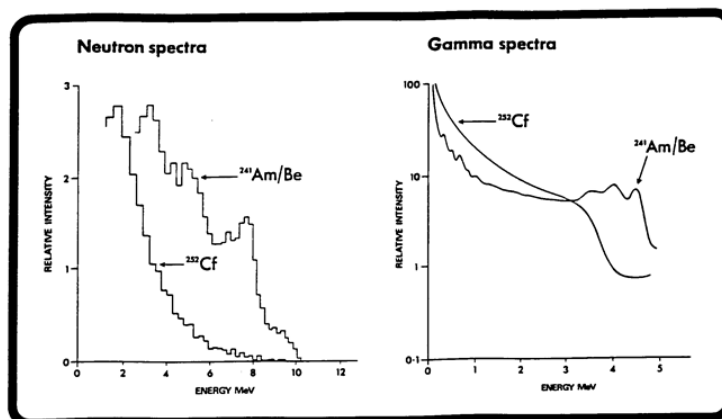


Σχήμα 4.2: Τομή της κάψουλας της πηγής νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$ [69].

Amersham —

Neutron Sources:
Americium-241/Beryllium and Californium-252

Technical
bulletin
76/7



Σχήμα 4.3: Τυπικά φάσματα νετρονίων και φωτονίων για πηγές νετρονίων $^{241}\text{Am/Be}$ και ^{252}Cf όπως δίνονται από την εταιρεία κατασκευής Amersham Int. Ltd., [69].

Ως πηγή σωματιδίων -α χρησιμοποιείται το ^{241}Am . Το ^{241}Am είναι ραδιενεργό, με χρόνο υποδιπλασιασμού $t_{1/2}=432.2\text{y}$ και διασπάται με εκπομπή σωματιδίων -α (πυρήνες ηλίου).

Σύμφωνα με το Πιστοποιητικό της [69], η πηγή $^{241}\text{Am-Be}$, 10 Ci, είναι κατάλληλη για ανίχνευση ισχνοστοιχείων με νετρονική ενεργοποίηση τόσο με ταχέα νετρόνια μέσω (n, γ), (n, α), (n, p) και (n, n', γ) αντιδράσεων, όσο και με θερμικά νετρόνια μέσω (n, γ) αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, για ανάλυση με ενεργοποίηση με θερμικά νετρόνια προτείνονται από την εταιρεία κατασκευής πηγές $^{241}\text{Am-Be}$ από 1-100Ci, που μπορούν να δώσουν επίπεδα ευαισθησίας έως και 1ppm. Αντιστοίχως, για ανάλυση με ενεργοποίηση με ταχέα νετρόνια προτείνονται πηγές από 10-100Ci, που μπορούν να δώσουν επίπεδα ευαισθησίας έως και 100ppm. Μικρότερες πηγές 1-10Ci προτείνονται για την ενεργοποίηση για ποσοστιαίες αναλύσεις, για χονδρικούς ελέγχους και για την ενεργοποίηση in vivo ανθρώπινων ζωτικών οργάνων ή όλου του σώματος (προσδιορισμό αζώτου ή ασβεστίου σε οστά ασθενών). Ακόμα μικρότερες πηγές, 30-100mCi, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές για τον προσδιορισμό υγρασίας στο έδαφος ή σε κατασκευές, ενώ πηγές 0.3-1Ci χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό στοιχείων με υψηλή απορροφητικότητα νετρονίων όπως H_2O , Li, B, Cd, [45].

4.2.2 Συνιστώσες της εγκατάστασης της Νετρονικής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Η πηγή νετρονίων Am-Be φυλάσσεται σε θωρακισμένο (τοίχοι πάχους 60cm και πλάκα πάχους 30cm) και ελεγχόμενο χώρο στο υπόγειο του κτηρίου του Τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ μέσα σε μεγάλη δεξαμενή πολυεστέρα, γεμάτη με ελαφρύ νερό για λόγους θωράκισης και ακτινοπροστασίας. Στα πλαίσια Διδακτορικής Διατριβής που εκπονήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [45], σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε διάταξη ώστε να είναι δυνατή η εκμετάλλευση της πηγής σε εφαρμογές Νετρονικής Ενεργοποίησης. Κύρια ζητούμενα της διάταξης είναι η ασφαλή θωράκιση της πηγής, η σταθερή γεωμετρία πηγής-δείγματος και την εύκολη τοποθέτηση και απομάκρυνση του δείγματος από την θέση ενεργοποίησης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνιστώσες που συμπληρώνουν την διάταξη νετρονικής ενεργοποίησης.

Δεξαμενή τοποθέτησης της πηγής και του δείγματος: Πρόκειται για δεξαμενή από πολυεστέρα, διαστάσεων 1m×1m×1m, γεμισμένη με ελαφρύ νερό. Στο κέντρο της τοποθετείται η πηγή νετρονίων $^{241}\text{Am-Be}$. Το νερό χρησιμοποιείται για λόγους θωράκισης και ακτινοπροστασίας, καθώς επίσης και για την θέρμοποίηση των νετρονίων που εκπέμπονται από την πηγή.

Πέρα από την κύρια δεξαμενή, υπάρχει και δεύτερη εφεδρική δεξαμενή, επίσης γεμάτη με νερό, που εξυπηρετεί χειρισμούς έκτακτης ανάγκης, σε περίπτωση που η

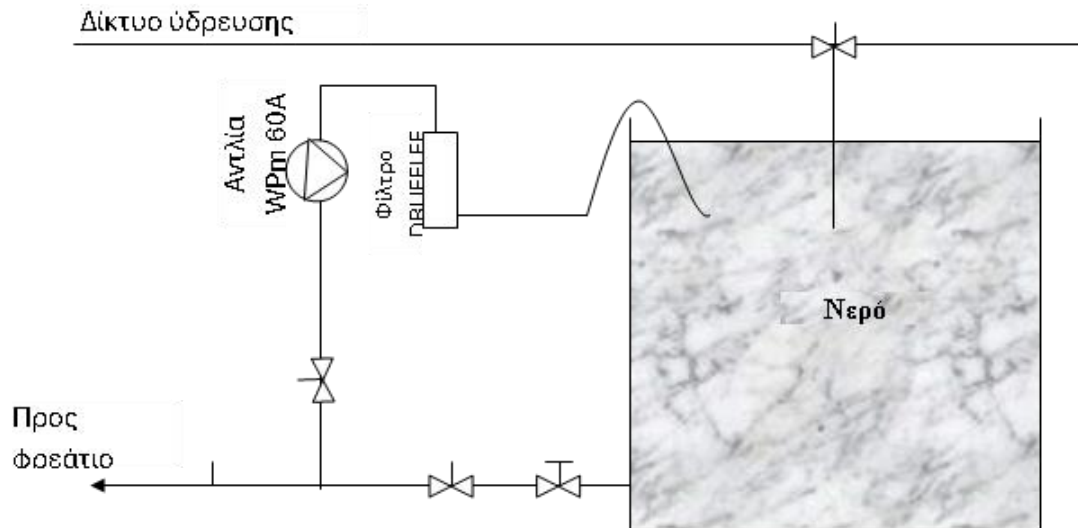
πρώτη δεξαμενή παρουσιάζει διαρροή. Η εφεδρική δεξαμενή χρησιμοποιήθηκε και για την προσωρινή αποθήκευση της πηγής, όταν, στα πλαίσια της προαναφερθείσας Διδακτορικής Διατριβής, έγινε αντικατάσταση της κύριας δεξαμενής με νέα, ίδιων προδιαγραφών. Και οι δύο δεξαμενές είναι συνδεδεμένες μέσω υδραυλικών κυκλωμάτων με το δίκτυο ύδρευσης και το φρεάτιο αποχέτευσης, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.3.

Υδραυλικό κύκλωμα υποστήριξης της δεξαμενής: Πρόκειται για υδραυλική εγκατάσταση (Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4) που αποτελείται από:

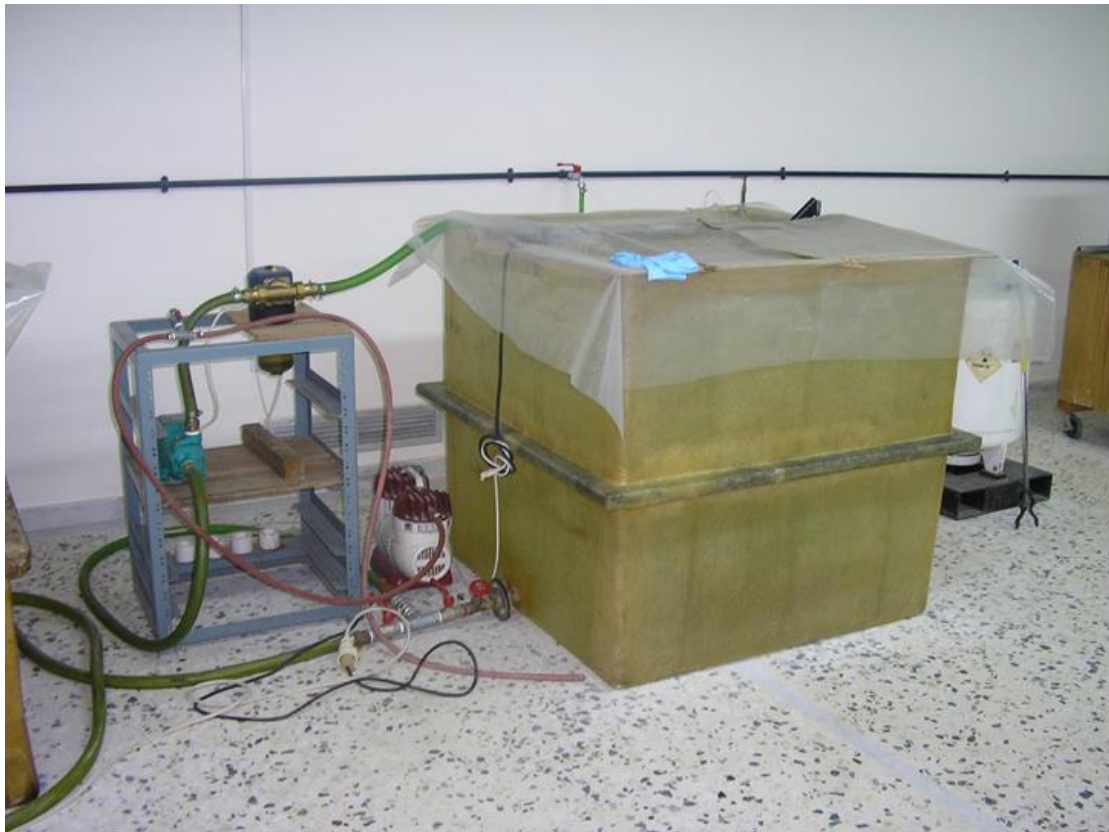
- σύνδεση της δεξαμενής στο δίκτυο ύδρευσης
- σύνδεση της δεξαμενής με αυτόνομο φρεάτιο αποχέτευσης του χώρου, για την αποθήκευση του νερού, εάν χρειαστεί
- σύστημα ανάδευσης-άντλησης-καθαρισμού και επανατροφοδότησης του νερού της δεξαμενής. Το σύστημα αυτό αποτελείται από αντλία ανακυκλοφορίας WILLO, τύπου WPM 60A και ειδικό φίλτρο DRUFFI FF για την κατακράτηση των ξένων σωματιδίων. Η αντλία ανακυκλοφορίας που χρησιμοποιήθηκε έχει δυνατότητα ανακυκλοφορίας 40lt/min σύμφωνα με τον κατασκευαστή της, οπότε για την ανακυκλοφορία των 1000lt της δεξαμενής απαιτούνται 25min. Με το σύστημα αυτό επιτυγχάνεται καθαρισμός του νερού της δεξαμενής χωρίς αυτή να χρειαστεί να αδειάσει. Για τον καθαρισμό των τοιχωμάτων της δεξαμενής δεν συνίσταται ο χημικός καθαρισμός καθώς ορισμένα χημικά μπορεί να επισπεύσουν τη γήρανση του υλικού της (πολυεστέρας). Αντ' αυτού ο καθαρισμός των τοιχωμάτων πραγματοποιείται με συσκευή πεπιεσμένου αέρα.

Σύστημα ελέγχου της στάθμης του νερού της δεξαμενής: Πρόκειται για ειδικό πλωτήρα (flotteur) για το έλεγχο της στάθμης του νερού της δεξαμενής (Σχήμα 4.5). Σε περίπτωση διαρροής νερού, το σύστημα στέλνει φωτεινό και ηχητικό σήμα συναγερμού έξω από τον θωρακισμένο χώρο αλλά και στον προθάλαμο που μεσολαβεί για το διαμέρισμα της δεξαμενής νετρονίων.

Ειδική κατασκευή για την στερέωση της πηγής στην δεξαμενή: Πρόκειται για κυλινδρική ιδιοκατασκευή από plexiglass, εσωτερικά της οποίας τοποθετείται η πηγή νετρονίων, βλ. Σχήμα 4.6 . Ο κύλινδρος είναι τοποθετημένος στο κέντρο πλαστικού δίσκου, που είναι ενωμένος μέσω δοκών από plexiglass, σε ξύλινη δοκό που στηρίζεται στα τοιχώματα της δεξαμενής, Σχήμα 4.5. Έτσι, επιτυγχάνεται η σταθερή θέση της πηγής στο κέντρο της δεξαμενής. Στην κυλινδρική κατασκευή τοποθετείται επίσης και το δείγμα κατά την διάρκεια της ενεργοποίησης, σε προκαθορισμένη απόσταση 41.5mm από την πηγή.



Σχήμα 4.4: Σχηματικό διάγραμμα του υδραυλικού συστήματος πλήρωσης, εκκένωσης, καθαρισμού και ανακύκλωσης του νερού της δεξαμενής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ [45].

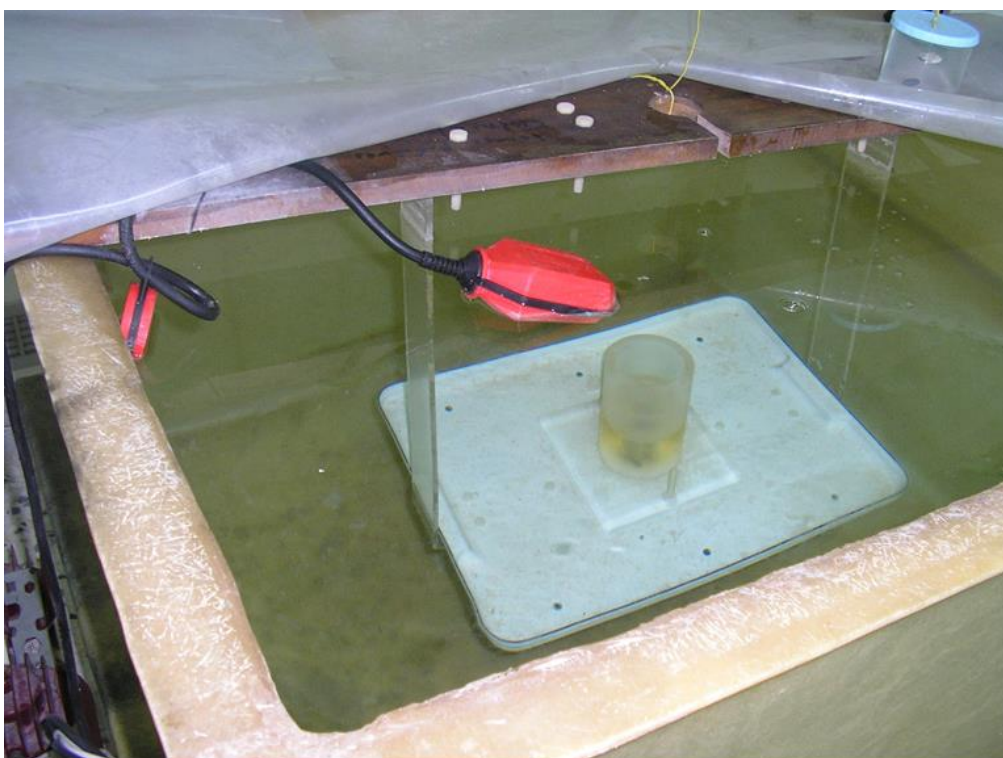


Σχήμα 4.5: Φωτογραφία της δεξαμενής, του υδραυλικού συστήματος πλήρωσης, εκκένωσης καθαρισμού και ανακύκλωσης του νερού της δεξαμενής ενεργοποίησης του ΕΠΤ-ΕΜΠ [45].

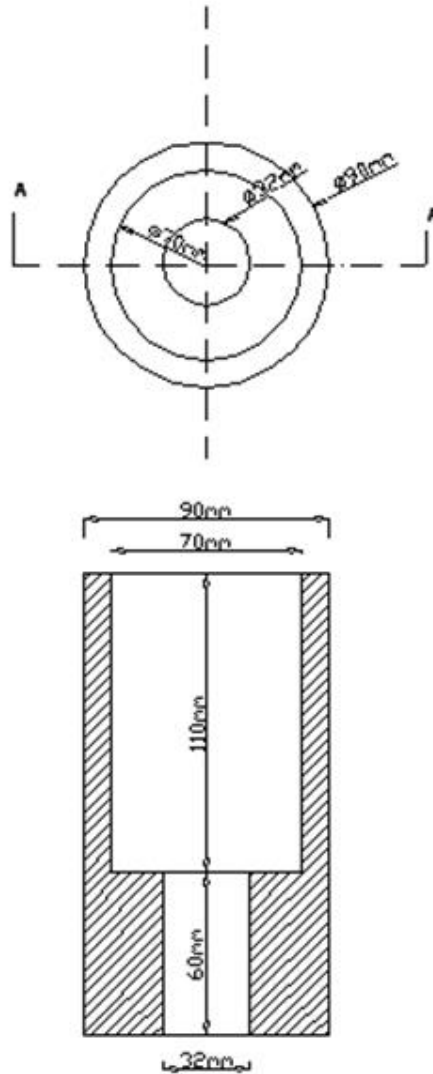
Σύστημα ελέγχου της στάθμης του νερού της δεξαμενής: Πρόκειται για ειδικό πλωτήρα (flotteur) για το έλεγχο της στάθμης του νερού της δεξαμενής (Σχήμα 4.5). Σε περίπτωση διαρροής νερού, το σύστημα στέλνει φωτεινό και ηχητικό σήμα

συναγερμού έξω από τον θωρακισμένο χώρο αλλά και στον προθάλαμο που μεσολαβεί για το διαμέρισμα της δεξαμενής νετρονίων.

Ειδική κατασκευή για την στερέωση της πηγής στην δεξαμενή: Πρόκειται για κυλινδρική ιδιοκατασκευή από plexiglass, εσωτερικά της οποίας τοποθετείται η πηγή νετρονίων, βλ. Σχήμα 4.6 . Ο κύλινδρος είναι τοποθετημένος στο κέντρο πλαστικού δίσκου, που είναι ενωμένος μέσω δοκών από plexiglass, σε ξύλινη δοκό που στηρίζεται στα τοιχώματα της δεξαμενής, Σχήμα 4.5. Έτσι, επιτυγχάνεται η σταθερή θέση της πηγής στο κέντρο της δεξαμενής. Στην κυλινδρική κατασκευή τοποθετείται επίσης και το δείγμα κατά την διάρκεια της ενεργοποίησης, σε προκαθορισμένη απόσταση 41.5mm από την πηγή.



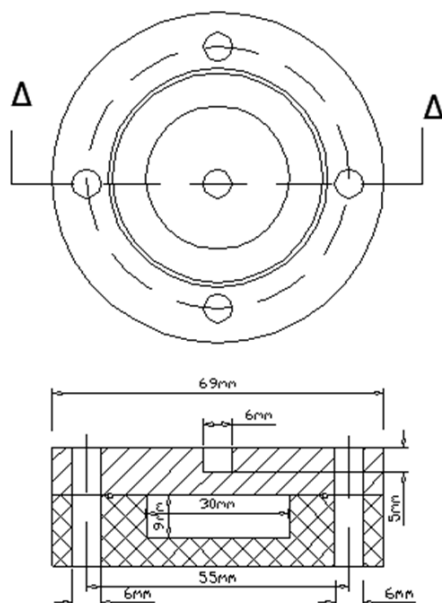
Σχήμα 4.6: Φωτογραφία της δεξαμενής ενεργοποίησης με το floteur για τον έλεγχο της στάθμης του νερού, όπου φαίνεται και η ξύλινη δοκός στερέωσης της ιδιοκατασκευής που φέρει την πηγή Am-Be, 10Ci [45].



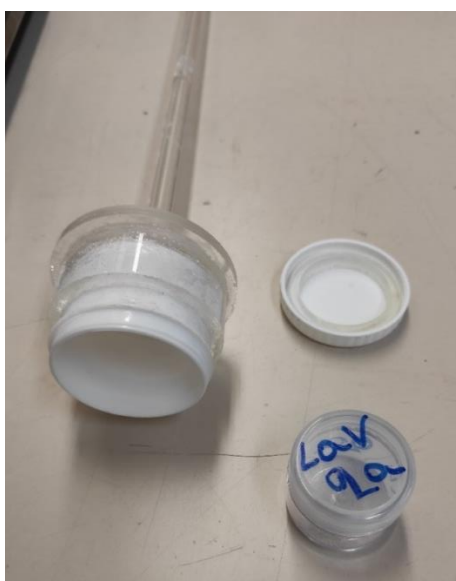
Σχήμα 4.7: Κάτοψη και τομή του κυλίνδρου στερέωσης της πηγής Am-Be και της κάψουλας του προς ενεργοποίηση δείγματος [45].

Θήκη ενεργοποίησης της κάψουλας που περιέχει το δείγμα: Πρόκειται για κατασκευή από plexiglass μέσα στην οποία τοποθετείται η κάψουλα με το προς ενεργοποίηση δείγμα. Στην αρχική εκδοχή η κάψουλα είχε 6.3 ml όγκο και αποτελούταν από 2 κομμάτια, που σφραγίζουν αεροστεγώς μεταξύ τους με 4 κοχλίες M5 από plexiglass και με την παρεμβολή δακτυλίου στεγανώσεως, βλ. Σχήμα 4.7. Στα πλαίσια Διπλωματικής Εργασίας που εκπονήθηκε στον τομέα [70], σχεδιάστηκε νέα θήκη ενεργοποίησης, στην οποία μπορεί να τοποθετηθεί μεγαλύτερη κάψουλα 24.5 ml, βλ. Σχήμα 4.8 . Η νέα θήκη ενεργοποίησης έχει το επιπλέον πλεονέκτημα της μείωσης του χρόνου αποσυσκευασίας, επομένως μειώνεται ο χρόνος πριν την γ-φασματοσκοπική ανάλυση. Έτσι είναι εφικτή η μελέτη στοιχείων με βραχύβια προϊόντα ενεργοποίησης. Και οι δύο θήκες ενεργοποίησης διαθέτουν επιμήκη λαβίδα από plexiglass για την ασφαλή τοποθέτηση και απομάκρυνση του δείγματος από την δεξαμενή.

Φορητή θωράκιση της πηγής: Πρόκειται για ειδική φορητή θωράκιση που συνόδευε την πηγή $^{241}\text{Am-Be}$ κατά την αγορά της από την εταιρεία Amersham International Ltd, βλ. Σχήμα 4.9. Είναι διαθέσιμη για την κάλυψη αναγκών μεταφοράς της πηγής.



Σχήμα 4.8: Κάτοψη και τομή της προηγούμενης (2008) κάψουλας του προς ενεργοποίηση δείγματος [45].



Σχήμα 4.9: Η νέα θήκη ενεργοποίησης, με την επιμήκη λαβίδα χειρισμού της, το καπάκι της, και την κάψουλα στην οποία τοποθετείται το προς ενεργοποίηση δείγμα.



Σχήμα 4.10: Φωτογραφία της θωράκισης της πηγής Am-Be, 10Ci, του ΕΠΤ-ΕΜΠ για αποθήκευση ή μεταφορά [45].

4.3 γ-Φασματοσκοπική ανάλυση στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Στο παρόν παρουσιάζονται οι ανιχνευτές γ- ακτινοβολίας που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ και που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές γ-φασματοσκοπίας, με μεγαλύτερη έμφαση να δίνεται στον ανιχνευτή ευρείας κλίμακας (XtRa), που χρησιμοποιήθηκε και στις αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Γίνεται ακόμα και παρουσίαση του συστήματος μείωσης υποστρώματος Compton, με το οποίο έχει αναβαθμιστεί ο εν λόγω ανιχνευτής.

Το ΕΠΤ-ΕΜΠ διαθέτει 5 ανιχνευτές, όλοι ανιχνευτές γερμανίου (Ge), εκ των οποίων οι 4 χρησιμοποιούνται για αναλύσεις στο εργαστήριο (in vitro) ενώ ο πέμπτος είναι φορητός και χρησιμοποιείται για μετρήσεις στο πεδίο (in situ). Οι ανιχνευτές αυτοί συνοπτικά είναι:

- Ομοαξονικός ανιχνευτής γερμανίου υψηλής καθαρότητας (**High Purity Germanium detector, HPGe**), της Canberra Industries Inc. Έχει διάμετρο 55.3 mm και ύψος 65 mm. Η σχετική απόδοση του ανιχνευτή είναι 33.8%, ενώ η διακριτική του ικανότητα (όπως εκφράζεται από το FWHM), και ο λόγος Peak-to-Compton είναι:
 - 0.85 keV, για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV.
 - 1.78 keV, για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
 - P/C: 66.5:1 για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
- Επίπεδος ανιχνευτής γερμανίου χαμηλών ενεργειών (**Low Energy Germanium detector, LEGe**), της Canberra Industries Inc. Έχει διάμετρο 50.5 mm, επιφάνεια

2000 mm² και ύψος 20 mm. Η σχετική απόδοση του ανιχνευτή είναι 33.8%, ενώ η διακριτική του ικανότητα, όπως εκφράζεται από το FWHM, είναι:

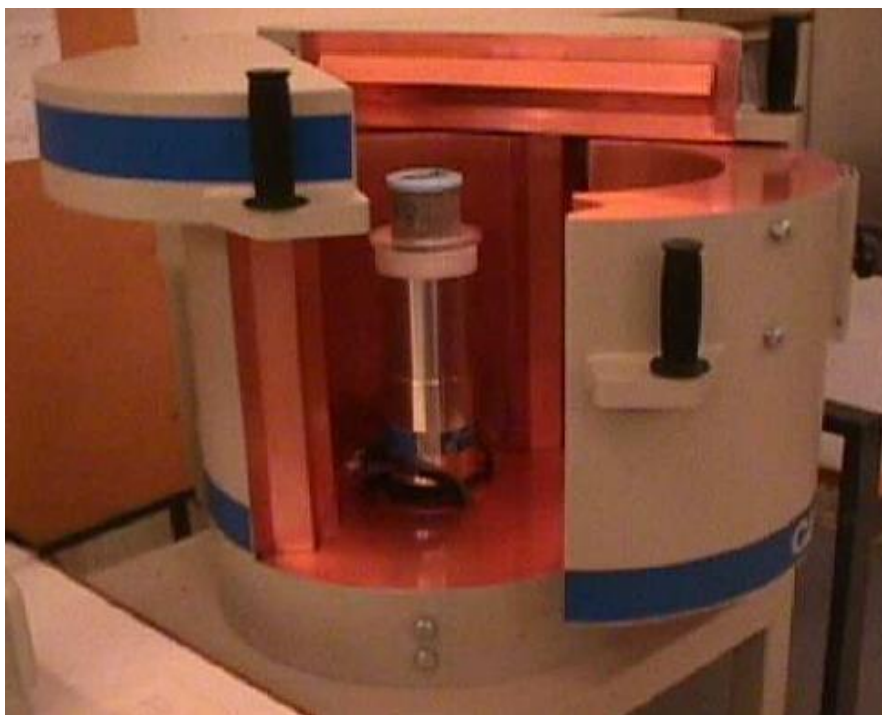
- 341 eV, για φωτόνια ενέργειας 5.9 keV.
 - για φωτόνια ενέργειας 122 keV είναι FWHM =530 eV, FWTM =996 eV.
- Ομοαξονικός ανιχνευτής γερμανίου εκτεταμένου εύρους (**Extended Range Germanium detector, XtRa**), της Canberra Industries Inc. Έχει διάμετρο 80 mm και ύψος 78 mm. Η σχετική απόδοση του ανιχνευτή είναι 104.5%, ενώ η διακριτική του ικανότητα (όπως εκφράζεται από το FWHM), και ο λόγος Peak-to-Compton είναι:
 - 1.03 keV, για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV.
 - 2.04 keV, για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
 - P/C: 82.2:1 για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
 - Ανιχνευτής γερμανίου ευρείας ενεργειακής περιοχής (**Broad Energy Germanium detector, BEGe**), της Canberra Industries Inc. Πρόκειται για τον φορητό ανιχνευτή του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Έχει διάμετρο 70 mm, επιφάνεια 3800 mm² και πάχος 25 mm. Η διακριτική του ικανότητα, όπως εκφράζεται από το FWHM είναι:
 - 0.440 keV, για φωτόνια ενέργειας 5.9 keV.
 - 0.658 keV, για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV.
 - 1.780 keV, για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
 - Ομοαξονικός ανιχνευτής γερμανίου υψηλής καθαρότητας (**High Purity Germanium detector, HPGe**), της Canberra Industries Inc. Έχει διάμετρο 59.5 mm και ύψος 61 mm. Η σχετική απόδοση του ανιχνευτή είναι 40.9%, ενώ η διακριτική του ικανότητα (όπως εκφράζεται από το FWHM), και ο λόγος Peak-to-Compton είναι:
 - 0.875 keV, για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV.
 - 1.8 keV, για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.
 - P/C: 63:1 για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV.

4.3.1 Η ανιχνευτική διάταξη με ανιχνευτή γερμανίου εκτεταμένου εύρους (Extended Range Germanium detector, XtRa) του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Το ΕΠΤ-ΕΜΠ προμηθεύτηκε τον ανιχνευτή γερμανίου εκτεταμένου εύρους (XtRa) της εταιρείας Canberra Industries Inc. (εφεξής CI), το Νοέμβριο του 1999, και έκτοτε βρίσκεται σε λειτουργία. Στα πλαίσια Διδακτορικής Διατριβής που εκπονήθηκε στον τομέα [45], πραγματοποιήθηκε η ενεργειακή βαθμονόμηση του ανιχνευτή, και τυποποιήθηκαν μία σειρά γεωμετριών δείγματος-ανιχνευτή, που αναφέρονται σε αναλύσεις κυρίως περιβαλλοντικών δειγμάτων (χώματα, ιζήματα, βρόχινα δείγματα, δείγματα αέρα κτλ.), που είναι και μία από τις κύριες δραστηριότητες του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στα πλαίσια επόμενης Διδακτορικής Διατριβής που εκπονήθηκε στον τομέα [52], ο ανιχνευτής XtRa αναβαθμίστηκε, με την προσθήκη ενεργητικού συστήματος μείωσης του υποστρώματος Compton (Compton Suppression System - CSS). Το σύστημα αυτό παρουσιάζεται στην συνέχεια, στο Κεφάλαιο 4.3.2.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο ανιχνευτής XtRa είναι ομοαξονικός ημιαγωγός ανιχνευτής από γερμάνιο (Ge), διαμέτρου 80 mm και ύψους 78 mm. Η σχετική απόδοση του ανιχνευτή είναι 104.5%, ενώ η διακριτική του ικανότητα, όπως εκφράζεται από το FWHM, είναι 1.03 keV για φωτόνια ενέργειας 122.06 keV και 2.04 keV για φωτόνια ενέργειας 1332.5 keV. Ο λόγος Peak-to-Compton για φωτόνια 1332.5keV είναι 82.2:1.

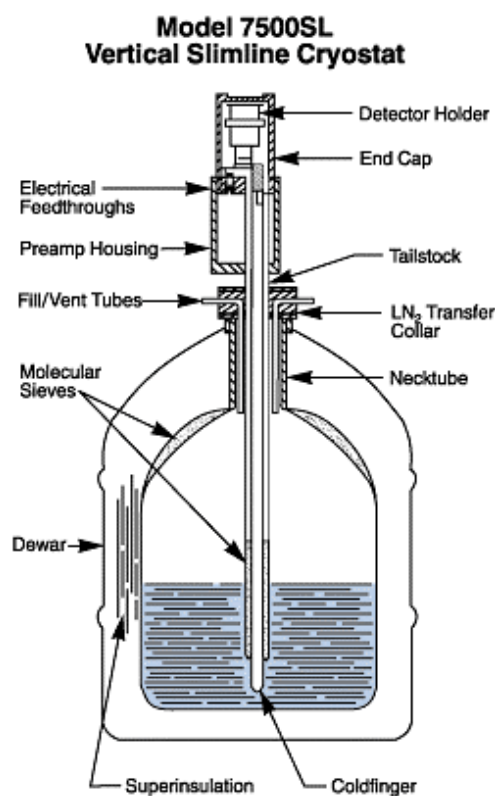
Ο ανιχνευτής διαθέτει θωράκιση, μοντέλο 767 της εταιρείας CI. Πρόκειται για θωράκιση κυλινδρικού τύπου που ανοίγει τόσο από πάνω όσο και από το πλάι (front open split top), διευκολύνοντας την πρόσβαση στον ανιχνευτή, βλ. Σχήμα 4.10. Η θωράκιση είναι κατασκευασμένη από μόλυβδο πάχους 10 cm, ενώ εξωτερικά περιβάλλεται από ατσάλι πάχους 9.5 mm. Τα εσωτερικά τοιχώματα του ανιχνευτή είναι διαθέσιμα επένδυση από κασσίτερο (1 mm) και χαλκό (1.5 mm) για επιπλέον μείωση του υποστρώματος στο τελικό φάσμα, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.4.5.



Σχήμα 4.11: Ο ανιχνευτής XtRa (πριν την εγκατάσταση του συστήματος Compton Suppression), με την θωράκισή του σε ανοιχτή θέση [52].

Για την ψύξη του ανιχνευτή χρησιμοποιείται κρυστάτης τύπου 7500SL της εταιρείας CI, συνδεδεμένος με δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο, βλ. Σχήμα 4.11. Ο κρυστάτης διαθέτει ενσωματωμένο αισθητήρα για τον έλεγχο της στάθμης του αζώτου, ενώ έχει προστεθεί και δεύτερος, με δυνατότητα οπτικού και ηχητικού σήματος σε περίπτωση απώλειας του υγρού αζώτου. Η απόσταση του κρυστάλλου από τον κρυστάτη είναι 5mm και το παράθυρο του κρυστάτη είναι κατασκευασμένο από ανθρακόνημα πάχους 0.5mm, γεγονός που τον καθιστά

κατάλληλο για ανίχνευση φωτονίων χαμηλών ενεργειών. Λόγω των διαστάσεων του κρυστάλλου και των χαρακτηριστικών του παραθύρου του κρυστάτη, ο ανιχνευτής εμφανίζει υψηλή απόδοση σε μεγάλο ενεργειακό εύρος.



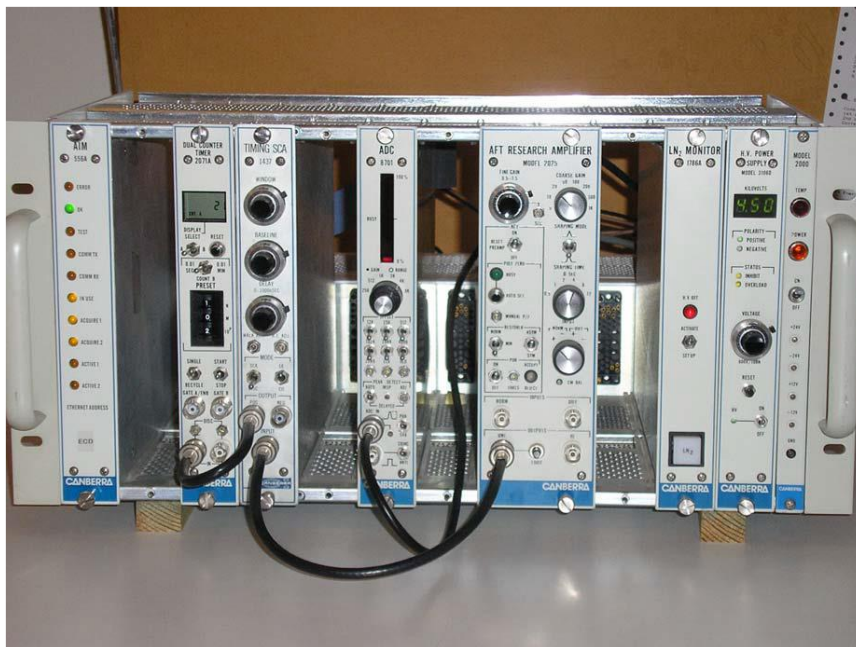
Σχήμα 4.11: Κατασκευή κρυστάτη Canberra 7500SL που φέρει και τον προενισχυτή [71].

Η ανιχνευτική διάταξη αποτελείται από τα εξής ηλεκτρονικά (Σχήμα 4.13) για την συλλογή και επεξεργασία του σήματος που δημιουργείται στον ανιχνευτή:

1. Μονάδα NIM-BIN, τύπου 2000, s/n 10998230 της CI.
2. Τροφοδοτικό υψηλής τάσης, τύπου 3106D, s/n 10998027 της CI
3. Ελεγκτή στάθμης αζώτου, τύπου 1786A s/n 06995362 της CI.
4. Ενισχυτή ύψους παλμών, τύπου 2025 s/n 8996906 της CI.
5. Αναλογοψηφιακό μετατροπέα ADC, τύπου 8701, s/n 02936095 της CI.
6. Πολυκαναλικό αναλυτή, τύπου MCA 35 PLUS της CI.
7. Διαχωριστή ύψους παλμών, 1437, με s/n 975541 της CI.
8. Καταμετρητή παλμών, τύπου 1776 με s/n 10997676 της CI.



Σχήμα 4.12: Ο ανιχνευτής XtRa του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Κάτω το δοχείο υγρού αζώτου [45].



Σχήμα 4.13: Άποψη της ηλεκτρονικής διάταξης του XtRa (πριν την εγκατάσταση του συστήματος Compton Suppression) [45].

4.3.2 Το σύστημα μείωσης του συνεχούς υποστρώματος Compton του ανιχνευτή γερμανίου εκτεταμένου εύρους (Extended Range Germanium detector, XtRa) του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Το 2011, στα πλαίσια Διδακτορικής Διατριβής που εκπονήθηκε στον τομέα [52], ο ανιχνευτής XtRa αναβαθμίστηκε, με την προσθήκη συστήματος μείωσης του υποστρώματος Compton. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την εγκατάσταση του συστήματος και την βαθμονόμηση του, μπορούν να αναζητηθούν στην συγκεκριμένη Διδακτορική Διατριβή.

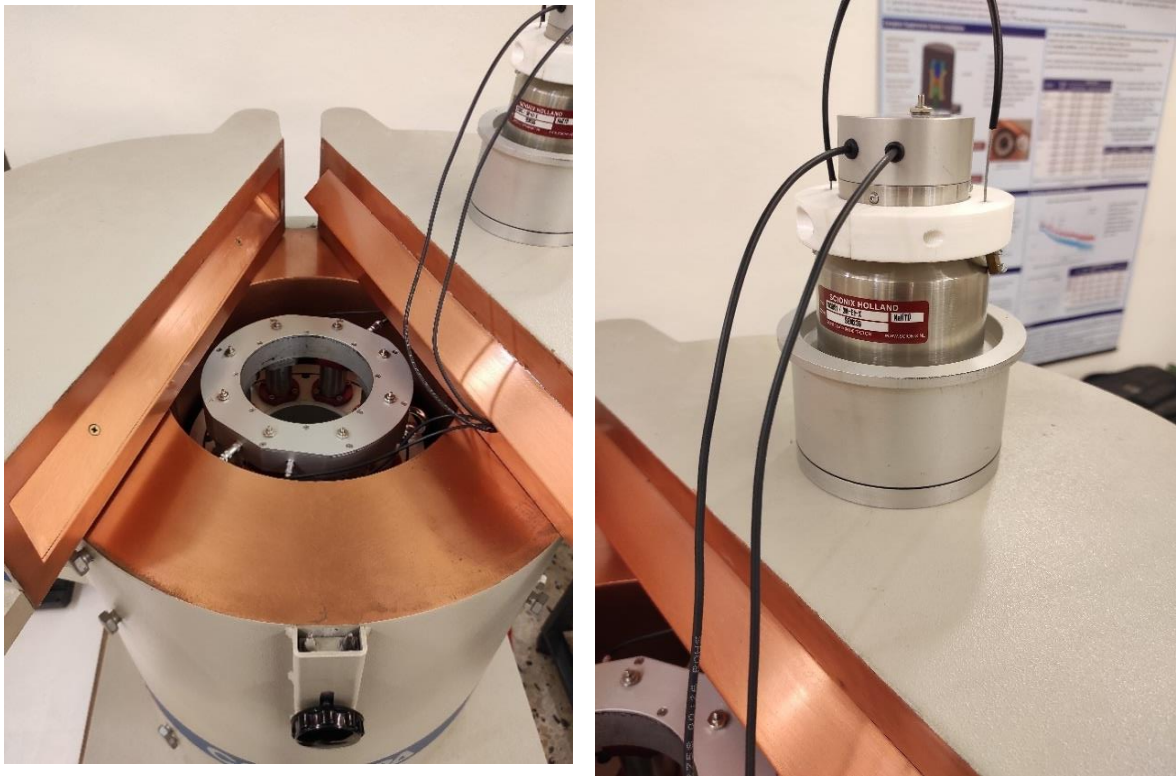
Το σύστημα αποτελείται από δευτερεύοντα ανιχνευτή που λειτουργεί ταυτόχρονα με την κύριο ανιχνευτή Ge. Η αρχή λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος είναι ως εξής: Όταν ένα φωτόνιο αλληλεπιδράσει ταυτοχρόνως και με τους δύο ανιχνευτές, αυτό σημαίνει πως προέρχεται από σκέδαση Compton και έχει εναποθέσει ένα μόνο μέρος της ενέργειάς του στον κύριο ανιχνευτή. Σε αυτήν την περίπτωση, τα σήματα που παράγονται από τους δύο ανιχνευτές διέρχονται από σύστημα αντισύμπτωσης (anticoincidence), το οποίο παράγει παλμό που εμποδίζει τον πολυκαναλικό αναλυτή (MCA) να καταγράψει το σήμα του κύριου ανιχνευτή. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του υποστρώματος Compton, και άρα η βελτίωση της ανιχνευτικής ικανότητας της όλης διάταξης.

Για την ενεργητική θωράκιση επιλέχθηκε ανιχνευτής σπινθηρισμού από ιωδιούχο νάτριο με προσμίξεις θαλλίου, Na(Tl), σε δύο τμήματα. Ένα δακτυλιοειδές τμήμα 8 ζευγών σπινθηριστή-φωτοπολλαπλασιαστή, που τοποθετήθηκε εσωτερικά της θωράκισης και γύρω από τον κύριο ανιχνευτή Ge. Και ένα δεύτερο κυλινδρικό τμήμα τύπου plug, που τοποθετείται στο άνω μέρος του συστήματος (πάνω από το εξεταζόμενο δείγμα), ώστε να ανιχνεύονται και τα φωτόνια που οπισθοσκεδάζονται στον ανιχνευτή, και αφαιρείται όταν τοποθετείται και απομακρύνεται το δείγμα. Οι εννέα αυτοί φωτοπολλαπλασιαστές τροφοδοτούνται από την ίδια μονάδα υψηλής τάσης και παράγουν ένα σήμα εξόδου. Στην Σχήμα 4.14 πάνω φαίνεται το δακτυλιοειδές τμήμα του δευτερεύοντα ανιχνευτή, και κάτω το κυλινδρικό τμήμα που αφαιρείται κατά την μεταφορά του προς ανάλυση δείγματος.

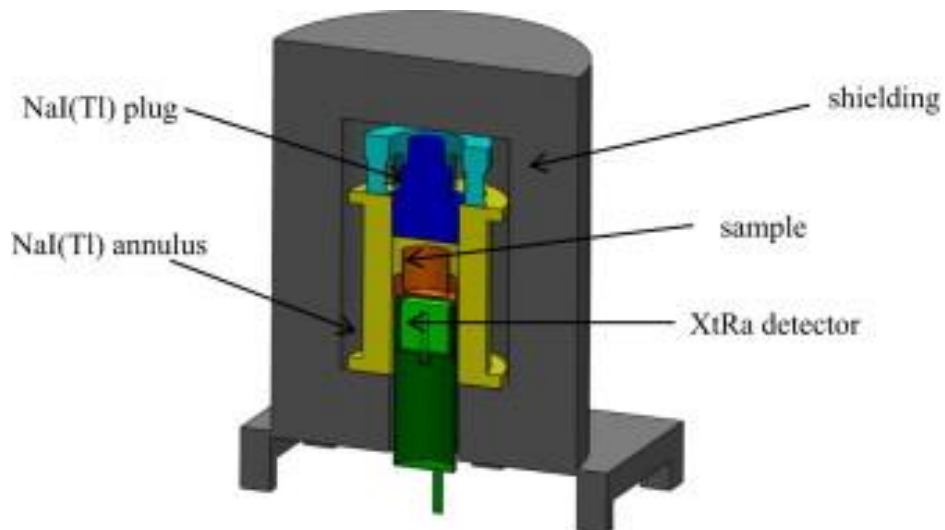
Οι διαστάσεις του δακτυλιοειδούς τμήματος (annulus) επιλέχθηκαν τέτοιες ώστε να περιβάλλει πλήρως τον κύριο ανιχνευτή και είναι:

- Εσωτερική διάμετρος $\varnothing 111$ mm.
- Εξωτερική διάμετρος $\varnothing 195$ mm.
- Ύψος 267 mm.

Ο κυλινδρικός ανιχνευτής (plug), έχει διάμετρο κρυστάλλου $\varnothing 103$ mm και ύψος κρυστάλλου 51 mm.



Σχήμα 4.14: Το σύστημα Compton Suppression, με τον δακτυλιοειδή ανιχνευτή NaI(Tl) τοποθετημένο μέσα στον ανιχνευτή XtRa (πάνω), και τον ανιχνευτή NaI(Tl) τύπου plug, όταν έχει αφαιρεθεί (κάτω).



Σχήμα 4.15: Τομή των ανιχνευτών XtRa και NaI(Tl) του ΕΠΤ-ΕΜΠ [72].

Η ηλεκτρονική συγκρότηση της ανιχνευτικής διάταξης XtRa - CSS διαιρείται σε δύο κλάδους, ώστε να είναι δυνατή η ταυτόχρονη λήψη ενός συμβατικού σήματος, και ενός σήματος επεξεργασμένου στη μονάδα σύμπτωσης. Ως αποτέλεσμα μπορούν να ληφθούν συγχρόνως δύο φάσματα: συμβατικό (unsuppressed) και φάσμα με

μειωμένο υπόστρωμα (suppressed), όταν η διάταξη είναι ρυθμισμένη σε λειτουργία anti-coincidence. Εναλλακτικά, η διάταξη μπορεί να ρυθμιστεί σε λειτουργία coincidence, οπότε λαμβάνονται πάλι δύο φάσματα: συμβατικό (unsuppressed) και φάσμα σύμπτωσης (coincidence) [52]. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι ηλεκτρονικές μονάδες κάθε κλάδου.

Πίνακας 4.3: Ηλεκτρονικές μονάδες των δύο κλάδων της διάταξης XtRa-CSS [52].

	Μονάδα ηλεκτρονικών
Συμβατικός κλάδος	H.V. Power supply (XtRa) 3160D
	Amplifier 2026
	ADC 8701
Compton Suppression κλάδος	H.V. Power supply (NaI) 3002D
	Preamplifier (NaI) 2005
	Amplifier (NaI) 2020
	Amplifier (XtRa) 2026
	Coincidence gate 2040
	Multiport II

4.3.3 Συλλογή και επεξεργασία φασμάτων μέσω του κώδικα SPUNAL

Για την επεξεργασία των φασμάτων σε Η/Υ χρησιμοποιείται το λογισμικό ανοιχτού κώδικα SPUNAL (**S**pectrum **U**nix **A**nalysis) που αναπτύχθηκε εξ' ολοκλήρου στο ΕΠΤ-ΕΜΠ στα τέλη της δεκαετίας του '80 και λειτουργεί έως και σήμερα κάτω από το λειτουργικό σύστημα UNIX. Είναι γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN 77 και διαθέτει δυνατότητες όπως όπως γ-φασματοσκοπική ανάλυση δειγμάτων, βαθμονόμηση ανιχνευτικών διατάξεων και διαχείριση φασμάτων. Στις βασικές λειτουργίες που επιτελεί ο κώδικας SPUNAL ανήκουν οι εξής [70]:

- Παρέχει δυνατότητες επικοινωνίας πολυκαναλικών αναλυτών με Η/Υ και προγράμματα μεταφοράς φασμάτων σε αρχεία Η/Υ και αντίστροφα.
- Διαθέτει προγράμματα κατάλληλα για όλων των ειδών τις βαθμονομήσεις που είναι απαραίτητες σε διατάξεις με ανιχνευτές υψηλής διακριτικής ικανότητας.
- Διαθέτει προγράμματα για την γ-φασματοσκοπική ανάλυση φασμάτων που έχουν αποθηκευτεί σε αρχεία Η/Υ. Η ανάλυση συνίσταται στον εντοπισμό και την εκτίμηση της επιφάνειας απλών και πολλαπλών φωτοκορυφών,

ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ραδιενεργών ισοτόπων και δημιουργία Τελικών Λιστών Αποτελεσμάτων ανάλογα με την εφαρμογή.

- Ενημερώνει αυτόματα βάσεις δεδομένων, που χρησιμοποιούνται για την εν συνεχεία στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, ανάλυση με την μέθοδο των fractals και χαρτογράφηση με το γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών DBGIS (Data Base/Geographical Information System), που έχει αναπτυχθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Κεφάλαιο 5: Προσδιορισμός Αρσενικού σε δείγματα νερού & χώματος από την περιοχή του Λαυρίου, με την μέθοδο της Νετρονικής Ενεργοποίησης (NAA)

5.1 Εισαγωγή

Στο τρέχον κεφάλαιο, παρουσιάζεται το πειραματικό κομμάτι της παρούσας ΔΕ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Αρχικά, περιγράφεται η δειγματοληψία στερεών και υγρών δειγμάτων από συγκεκριμένα σημεία στην περιοχή του Λαυρίου. Στην συνέχεια, όσον αφορά στα στερεά παρουσιάζονται οι αναλύσεις με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία ακολουθώντας δύο σενάρια για κάθε δείγμα. Όσον αφορά τα υγρά δείγματα παρουσιάζονται με λεπτομέρεια οι δοκιμές για την επίτευξη προσυγκέντρωσης του Αρσενικού εφόσον βέβαια υπήρχε στα υγρά δείγματα. Συγκεκριμένα, δοκιμάστηκε η τεχνική της καθίζησης με χρήση Χλωριούχου Σιδήρου για την πρόσληψη του Αρσενικού που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό. Τα στερεά δείγματα που προέκυψαν μετά από ξήρανση του ιζήματος της διαδικασίας προσυγκέντρωσης οδηγήθηκαν σε νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπική ανάλυση για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό Αρσενικού σε αυτά.

5.2 Σημεία δειγματοληψίας της παρούσας ΔΕ

Η δειγματοληψία των προς ανάλυση δειγμάτων πραγματοποιήθηκε τον Απρίλιο του 2022 σε τέσσερα (4) παράκτια σημεία σε περιοχή του Λαυρίου Αττικής. Στόχος ήταν ο συνδυασμός αναλύσεων στερεών και υγρών δειγμάτων για τον προσδιορισμό Αρσενικού με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία. Για αυτό το λόγο προτιμήθηκαν δείγματα από ρέματα που είχαν κρατήσει νερό μετά από ισχυρή βροχόπτωση των προηγούμενων ημερών καθώς και δείγματα άμμου και θαλασσινού νερού από την ίδια ακτή. Τα συγκεκριμένα σημεία επιλέχθηκαν λόγω της εγγύτητάς τους σε αποθέσεις αποβλήτων από τα παλιά μεταλλεία που υπάρχουν στην περιοχή από την αρχαιότητα, καθώς η επεξεργασία και η τήξη τέτοιων μη-σιδηρούχων μετάλλων απελευθερώνει στο περιβάλλον Αρσενικό [73]. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται χάρτης με τα 4 σημεία δειγματοληψίας της περιοχής.



Σχήμα 5.12: Χάρτης Google Earth που απεικονίζει τα 4 σημεία δειγματοληψίας (Map Data: SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO, Image © 2022 TerraMetrics)

Πιο αναλυτικά, το πρώτο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται κοντά στην διασταύρωση της Λεωφόρου Λαυρίου με την οδό που οδηγεί στον αρχαιολογικό χώρο Θορικού, και αντιστοιχεί σε συντεταγμένες 37.732375, 24.052362 (σε δεκαδική μορφή). Πρόκειται, όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.2 και 5.3, για ρέμα όμβριων με λιμνάζοντα νερά, που διέρχεται κάτω από την γέφυρα της φωτογραφίας, και εκβάλλει σε διπλανό μικρό όρμο. Ελήφθησαν δείγματα από νερό που ήταν συγκεντρωμένο στο αυλάκι. Το νερό κατά πάσα πιθανότητα είναι νερό βροχής, δεν αποκλείεται όμως να περιέχει και θαλασσινό νερό από τον διπλανό όρμο. Από το ρέμα αυτό λήφθηκαν και δείγματα ιζήματος από τον ρηχό πυθμένα.



Σχήμα 5.13: Το 1ο σημείο δειγματοληψίας



Σχήμα 5.14: Λιμνάζοντα νερά του 1^{ου} σημείου δειγματοληψίας.

Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται σε μικρή ακτή επί της λεωφόρου Λαυρίου, με συντεταγμένες 37.728882, 24.053193. Στο σημείο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4, υπάρχει μεγάλος αγωγός όμβριων καθώς και τρεις μικρότεροι. Σημειώνεται ότι στη συγκεκριμένη ακτή απαγορεύεται η κολύμβηση καθώς υπάρχει απαγορευτική σήμανση 'No swimming'. Ελήφθησαν δείγματα θαλασσινού νερού και άμμου.



Σχήμα 5.15: Το 2ο σημείο δειγματοληψίας

Το τρίτο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται στο νοτιότερο άκρο της επόμενης ακτής, επί της λεωφόρου Μ. Θεοδωράκη. Οι συντεταγμένες του σημείου είναι 37.721587, 24.060460. Στην περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5, υπάρχει ρέμα όμβριων που εκβάλλει στην θάλασσα. Ελήφθησαν δείγματα νερού και ιζήματος από τις διάσπαρτες συγκεντρώσεις νερού που υπήρχαν στην περιοχή. Ενδεχομένως κάποιες να περιείχαν και θαλασσινό νερό.



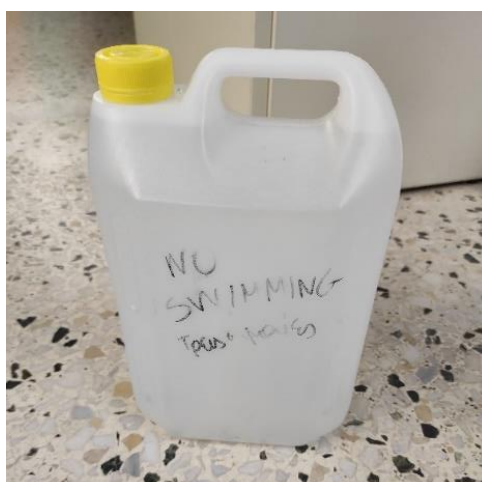
Σχήμα 5.16: Το 3ο σημείο δειγματοληψίας

Τέλος, το τέταρτο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται επί της λεωφόρου Μ. Θεοδωράκη και λίγο πριν το Λιμάνι του Λαυρίου. Πρόκειται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6, για μια παραλία με βότσαλο, χωρίς άμμο ή χώμα, από την οποία ελήφθησαν μόνο δείγματα θαλασσινού νερού προς ανάλυση. Οι συντεταγμένες του σημείου είναι 37.717248, 24.062894.



Σχήμα 5.17: Το 4ο σημείο δειγματοληψίας

Όλα τα υγρά δείγματα που ελήφθησαν, τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία των 4 L, (βλ. Σχήμα 5.7) και αποθηκεύτηκαν σε υπόγειο χώρο το ΕΠΤ-ΕΜΠ μέχρι την επεξεργασία τους. Τα ιζήματα λήφθηκαν σε πλαστικές σακούλες και αφέθηκαν να στεγνώσουν φυσικά στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για ικανό διάστημα.



Σχήμα 5.18: Τύπος δοχείου που τοποθετήθηκαν τα υγρά δείγματα (εδώ από το δεύτερο σημείο)

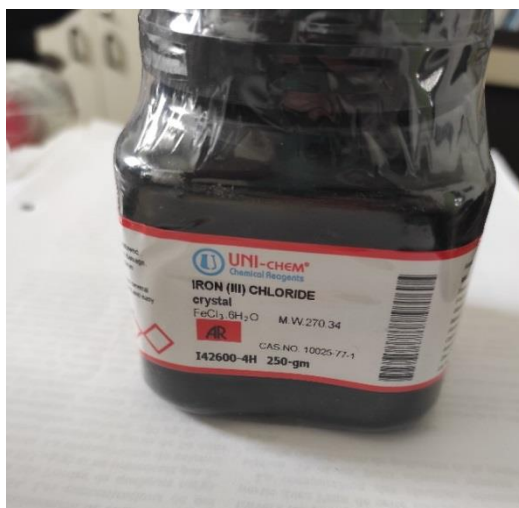
5.3 Προετοιμασία υγρών δειγμάτων

Μιας και αναλύσεις στερεών δειγμάτων με νετρονική ενεργοποίηση είχαν πραγματοποιηθεί και σε προηγούμενες εργασίες, ο κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη μεθοδολογίας και η διερεύνηση της τεχνικής τρόπου που θα επιτρέψει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό Αρσενικού (As) σε υγρά δείγματα, με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης.

Όμως η μέθοδος νετρονικής ενεργοποίησης δεν ενδείκνυται για απευθείας αναλύσεις του νερού, για δύο λόγους κυρίως σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [74]:

- Τα ζητούμενα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο νερό, συνήθως απαντώνται σε συγκεντρώσεις που υπολείπονται αρκετά από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου, γεγονός που καθιστά την άμεση ανάλυση νερού με νετρονική ενεργοποίηση μη πρακτική.
- Η υψηλή συγκέντρωση νατρίου (Na) που απαντάται στα φυσικά ύδατα μπορεί να παρεμποδίσει την ανίχνευση άλλων στοιχείων κατά τη διάρκεια της νετρονικής ενεργοποίησης.

Για τους λόγους αυτούς αποφασίστηκε να διερευνηθεί μία διαδικασία προσυγκέντρωσης του Αρσενικού, ώστε να καταστεί δυνατή η ανίχνευση του με μεθόδους πυρηνικής τεχνολογίας και όχι χημική ανάλυση. Μετά από ενδελεχή βιβλιογραφική έρευνα που συνοπτικά αναφέρθηκε στ 2^ο κεφάλαιο της παρούσας ΔΕ, επιλέχθηκε να δοκιμαστεί η διαδικασία της καθίζησης με τρισθενή Σίδηρο. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένυδρος Χλωριούχος Σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (βλ. Σχήμα 5.8α,β και Πίνακα 5.1). Στόχος είναι το ίζημα που θα προκύψει από την επεξεργασία του νερού, σύμφωνα με την §2.6.1, να αναλύεται με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης ως στερεό πλέον δείγμα.



Σχήμα 5.19: Χλωριούχος Σίδηρος της εταιρείας UNI-CHEM

Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά στοιχεία του χλωριούχου σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε, όπως αυτά εμφανίζονται στην συσκευασία του.

IRON (III) CHLORIDE crystal	
FeCl₃·6H₂O	
Molecular Weight:	270.34
CAS. NO.:	10025-77-1
Assay: Minimum	99.0%
MAXIMUM IMPURITEIS (%):	
Insoluble:	0.01
Free acid (as HCL):	0.15
Alkalies and earths (SO ₄):	0.1
Manganese (Mn):	0.2
Ferrous (F):	0.002
Copper (Cu):	0.0005
Arsenic (As):	0.002
Zinc (Zn):	0.003

Υπενθυμίζεται ότι με την προσθήκη και την ανάμιξη του Χλωριούχου Σιδήρου στο νερό, σχηματίζονται συσσωματώματα (κροκίδες) Υδροξειδίου του Σιδήρου [Fe(OH)₃]:



Σε αυτά τα συσσωματώματα παγιδεύεται εν συνεχεία το Αρσενικό, και απομακρύνεται με το ίζημα που δημιουργείται.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η διερεύνηση για τις τεχνικές λεπτομέρειες εφαρμογής της μεθόδου αυτής. Σημαντική λεπτομέρεια εφαρμογής είναι η μάζα FeCl₃ που πρέπει να προστεθεί στο αρχικό υγρό δείγμα για να προκύψει όγκος ιζήματος που να ταιριάζει στη θήκη νετρονικής ενεργοποίησης (βλ. § 4.2.2), που ήδη χρησιμοποιείται. Επίσης έπρεπε να διερευνηθεί και ο τρόπος περισυλλογής του ιζήματος από το διάλυμα. Τα θέματα αυτά δεν είχαν αντιμετωπιστεί προηγουμένως, καθότι δεν είχαν πραγματοποιηθεί ανάλογα πειράματα στο ΕΠΤ.

Για να δοκιμαστεί η αναλογία σε δείγματα που υπήρχε ισχυρή ένδειξη ότι περιέχουν Αρσενικό, ξεκίνησαν παράλληλα και οι αναλύσεις των αντίστοιχων στερεών δειγμάτων που όμως για λόγους ενιαίας παρουσίασης θα παρουσιαστούν σε χωριστή παράγραφο στην αντίστοιχη ενότητα του κεφαλαίου αυτού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί συνύπαρξη του αρσενικού σε νερό και σε ίζημα της ίδιας περιοχής [75], [17].

Επιλέχθηκε να δοκιμαστεί η επίδραση του Χλωριούχου Σιδήρου ξεκινώντας αρχικά από συγκέντρωση 100FeCl₃ (mg/L). Η επόμενη δοκιμή έγινε με αρχική συγκέντρωση 300 FeCl₃ (mg/L) και τέλος δοκιμάστηκε ενδιάμεση συγκέντρωση 200 FeCl₃ (mg/L). Με την καταλληλότερη από τις τρεις συγκεντρώσεις έγινε η επεξεργασία του δείγματος από το 4^ο σημείο (από το οποίο δεν υπήρχε στερεό δείγμα). Οι συγκεντρώσεις FeCl₃ ανά δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικός πίνακας του FeCl₃ (mg/L) που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των 4 δειγμάτων

Υγρό Δείγμα:	Lav1 – Σημείο 1	Lav2 – Σημείο 2	Lav3- Σημείο 3	Lav4- Σημείο 4
Συγκέντρωση FeCl ₃ mg/L:	103.8	200.4	304.2	200.6

Για κάθε μία από τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το σύνολο του υγρού δείγματος που είχε συλλεχθεί (2 δοχεία 4L).

5.3.1 Δοκιμή 1^η – Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 1 (Lav1)

Από το πρώτο σημείο δειγματοληψίας αρχικά φιλτραρίστηκαν 2L νερού σε διάταξη διήθησης που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, μέσα από χάρτινα φίλτρα διαμέτρου 90mm και πάχους 0.2mm (Whatman 42), βλ. Σχήματα 5.9 και 5.10.

Με αυτά τα 2L που προέκυψαν ξεκίνησαν οι πρώτες δοκιμές:

Αρχικά στο 1L προστέθηκαν 0.0515g FeCl₃ και επειδή δεν φάνηκε να δημιουργείται ίζημα, στο υπόλοιπο 1L προστέθηκαν τοποθετήθηκαν 0.1010 g FeCl₃.

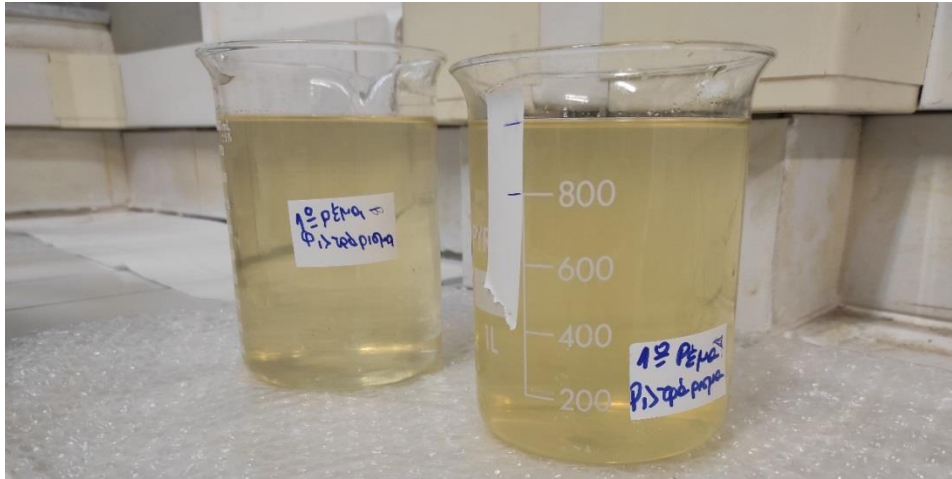


Σχήμα 5.9: Το φίλτρο χαρτιού που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές, και η διάταξη στην οποία τοποθετείται

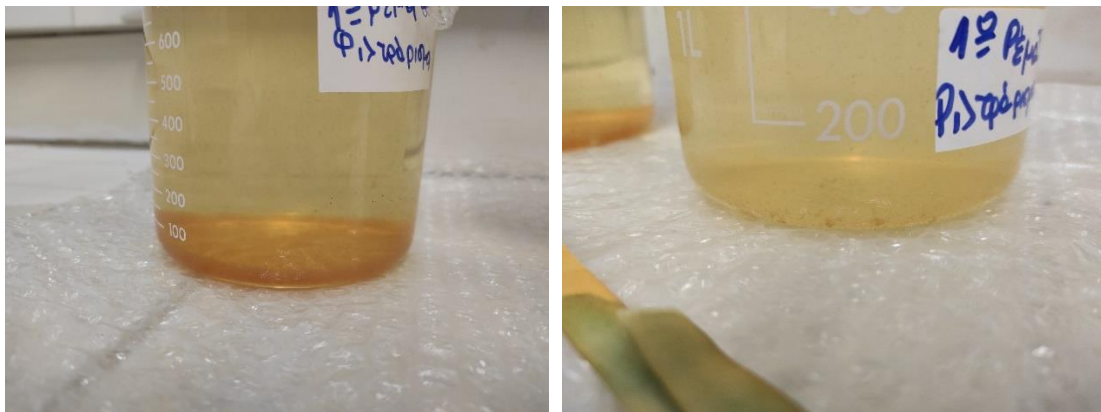


Σχήμα 5.10: Αρχικό φιλτράρισμα νερού από το 1ο σημείο (2 L), και το φίλτρο κατά την διάρκεια και στο τέλος της διαδικασίας

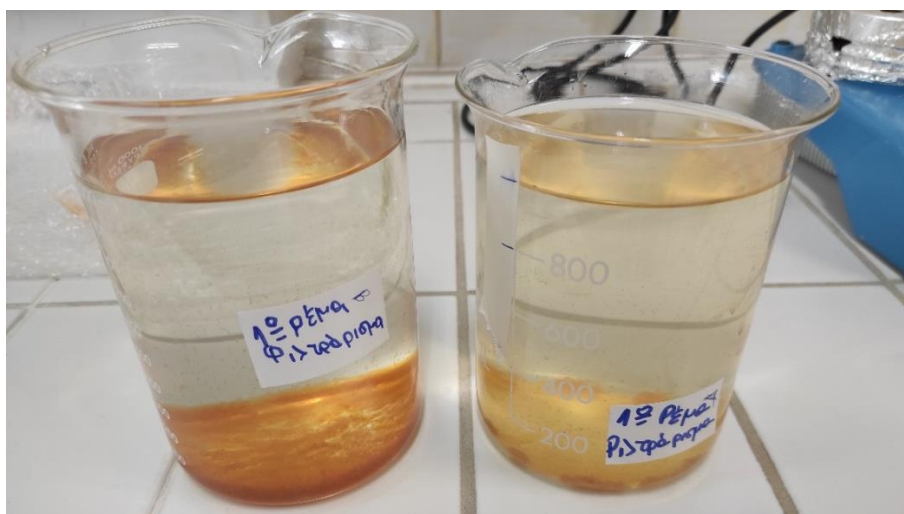
Σε αυτήν την πρώτη δοκιμή δηλαδή επιλέχθηκε να δοκιμαστούν δύο συγκεντρώσεις FeCl_3 , τα $50 \text{ mg FeCl}_3/\text{L}$ και τα $100 \text{ mg FeCl}_3/\text{L}$ αντίστοιχα. Ο χλωριούχος σίδηρος προστέθηκε στο κάθε δοχείο και έγινε ανάδευση του μίγματος, βλ. **Σχήματα 5.11** και **5.12**. Την επόμενη ημέρα, είχε αρχίσει να δημιουργείται ίζημα στον πυθμένα των δύο δοχείων, βλ. **Σχήμα 5.13**.



Σχήμα 5.11: Τα δύο λίτρα νερού αμέσως μετά την προσθήκη FeCl_3 , 100 mg/L αριστερά και 50 mg/L δεξιά.



Σχήμα 5.12: Δημιουργία ιζήματος στα δύο δοχεία λίγες ώρες μετά, με 100 mg FeCl_3/L αριστερά και 50 mg FeCl_3/L δεξιά.

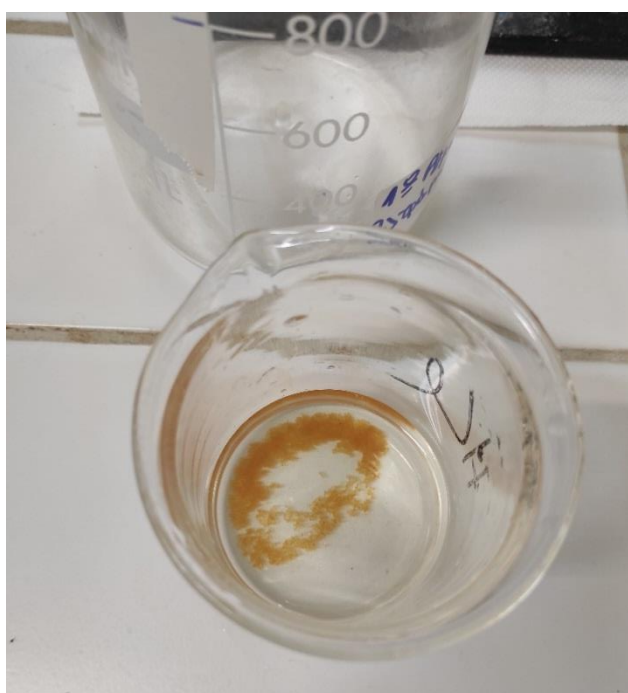


Σχήμα 5.13: Δημιουργία ιζήματος στα δύο δοχεία 24 ώρες μετά, με 100 mg FeCl_3/L αριστερά και 50 mg FeCl_3/L δεξιά.

Το πρώτο λίτρο με τα 50 mg FeCl_3/L στη συνέχεια φιλτραρίστηκε το χάρτινο φίλτρο που προαναφέρθηκε, όμως από το φίλτρο περνούσε ίζημα, ή δημιουργούταν ξανά, ενδεχομένως λόγω της ανάδευσης του υγρού. Το νερό που προέκυψε φιλτραρίστηκε άλλες δύο φορές, και προέκυψαν 3 συνολικά φίλτρα από το πρώτο λίτρο, βλ. Σχήμα 5.14. Ενώ το τελικό ίζημα που έμεινε στο δοχείο δεν ήταν ικανοποιητικής πυκνότητας και ποσότητας, Σχήμα 5.15.

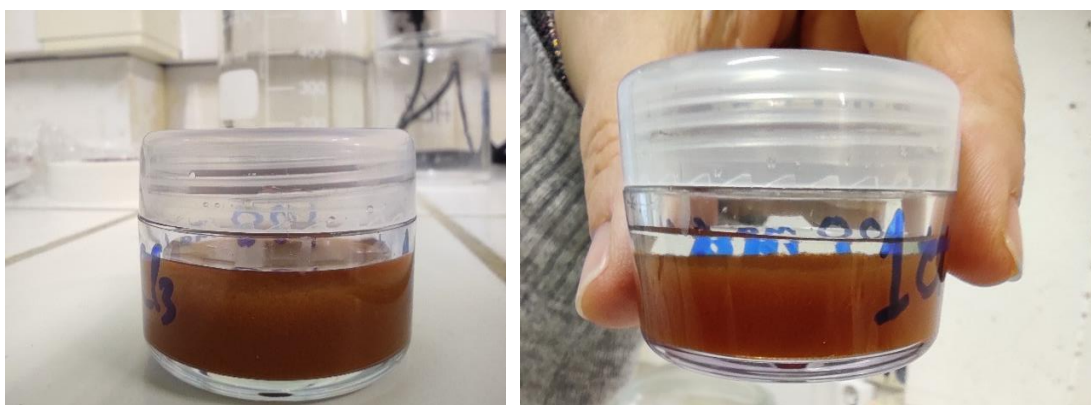


Σχήμα 5.14: Πρώτο αριστερά το αρχικό φιλτράρισμα (χωρίς FeCl_3) νερού. Δεξιά, τα τρία φίλτρα από το διάλυμα με 50 mg FeCl_3/L νερό. Κάτω, το φίλτρο από το διάλυμα με 100 mg FeCl_3/L δείγματος.



Σχήμα 5.15: Το τελικό ίζημα του διαλύματος με 50 mg FeCl_3/L .

Στο δεύτερο λίτρο με τα 100mg FeCl₃/L, μετά από κάποιες ώρες (~12 ώρες) σχηματίστηκε πιο πυκνό ίζημα, ακολουθήθηκε διαφορετική τεχνική όπου φιλτραρίστηκε προσεκτικά, ώστε να περάσει από το φίλτρο μόνο το (καθαρό) νερό και το ίζημα κατά το δυνατόν να παραμείνει στο αρχικό δοχείο. Το φίλτρο σε αυτήν την περίπτωση, φαίνεται να κατακράτησε μικρότερη ποσότητα ιζήματος, βλ. Σχήμα 5.14. Το ίζημα (με λίγο νερό) που έμεινε στον πυθμένα του αρχικού δοχείου μεταγγίστηκε τοποθετήθηκε σε μικρό δοχείο με καπάκι, βλ. Σχήμα 5.16, στο οποίο μετά από ώρα πύκνωσε περισσότερο το ίζημα και διαχωρίστηκε από το νερό. . Μετά από ώρα

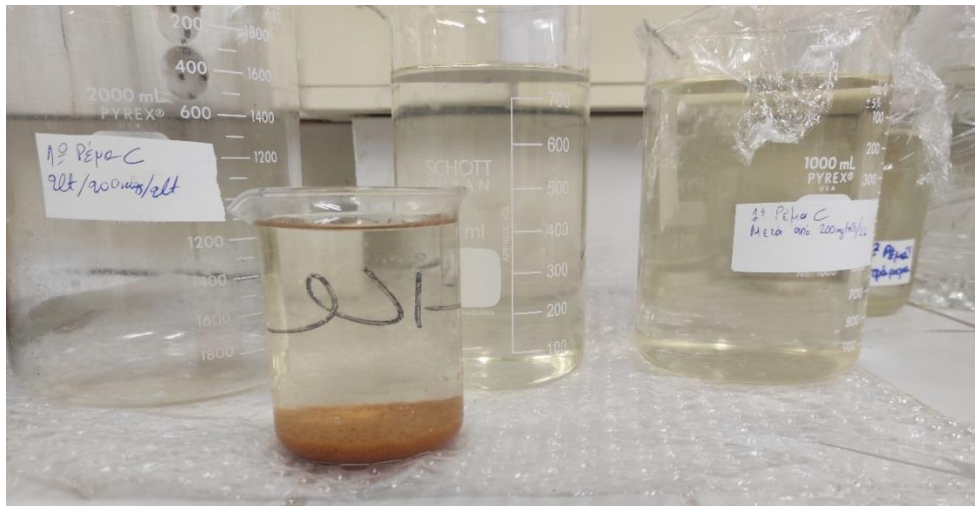


Σχήμα 5.16: Το ίζημα του επεξεργασμένου με 100 mg FeCl₃/L δεύτερου λίτρου.

Για την τρίτη δοκιμή που ακολούθησε και εφαρμόστηκε σε ποσότητα 2L από το ίδιο σημείο, έγινε ανάμιξη του χλωριούχου Σιδήρου - κατευθείαν χωρίς να προηγηθεί φιλτράρισμα του νερού – με συγκέντρωση (100 mg FeCl₃/L) που φάνηκε να δημιουργεί ικανοποιητικό ίζημα. Συγκεκριμένα προστέθηκε ποσότητα 0.2142g FeCl₃ στα 2L, έγινε ανάδευση, και το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για να δημιουργηθεί το ίζημα, βλ. Σχήμα 5.17. Την επόμενη μέρα, πράγματι δημιουργήθηκε ίζημα, και το μίγμα μεταγγίστηκε διαδοχικά σε γυάλινα δοχεία μικρότερου όγκου, ώστε να είναι ευκολότερο να λαμβάνεται το «καθαρό» νερό κάθε φορά, βλ. Σχήμα 5.18. Το νερό κατά τις μεταγγίσεις φιλτραρίστηκε, ενώ το ίζημα (με νερό) που έμεινε στον πυθμένα, τοποθετήθηκε όπως και πριν σε μικρό δοχείο με καπάκι, βλ. **Σχήμα 5.19** στο οποίο φαίνεται συγκριτικά με το πρώτο. Τα δύο αυτά ιζήματα περιείχαν αρκετή ποσότητα νερού ακόμα, οπότε τοποθετήθηκαν προς ξήρανση σε ειδικό δοχείο Διοξειδίου Πυριτίου σε μικροσπογγώδη μορφή (silica gel). Περίπου 3 μέρες αργότερα, η υγρασία είχε εξατμιστεί σε μεγάλο βαθμό. Τα δύο ιζήματα ενώθηκαν σε ένα πλαστικό δοχείο, καθότι είχε μειωθεί αρκετά ο όγκος τους, Σχήμα 5.20.



Σχήμα 5.17: Το δείγμα των 2 L, με συγκέντρωση 100 mg FeCl₃/L.



Σχήμα 5.18: Το δείγμα των 2 L, με συγκέντρωση 100 mg FeCl₃/L, μετά την μετάγγιση σε μικρότερο δοχείο.



Σχήμα 5.19: Τα δύο αρχικά ιζήματα από τα δύο δείγματα με 100 mg FeCl₃/L.



Σχήμα 5.20: Ξήρανση του ιζήματος με Silica gel

Η διαδικασία συνεχίστηκε με παρόμοιο τρόπο, και με την ίδια περίπου συγκέντρωση FeCl_3 , δηλαδή $100 \text{ mg FeCl}_3/\text{L}$ στην υπόλοιπη ποσότητα από το Σημείο-1. Έτσι, λήφθηκαν για επεξεργασία διαδοχικά 1 L , 1 L & 2 L από το πρώτο σημείο, και προστέθηκαν σε αυτά 0.0996 g , 0.0989 g & 0.2129 g αντίστοιχα. Τα ιζήματα που προέκυψαν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με προηγουμένως, προστέθηκαν και αυτά στο ίδιο πλαστικό δοχείο με τα δύο προηγούμενα. Σε αυτή τη διαδικασία χρειάστηκε να γίνει εκ νέου ξήρανση του ιζήματος κάθε φορά που προτίθενται νέα ποσότητα λόγω της υγρασίας που αυτή έφερε. Για να επισπευτεί η ξήρανση το δείγμα μεταγγίστηκε σε γυάλινο πλατύ και ρηχό κυάθιο και τοποθετήθηκε εκ νέου στο silica gel. Η ξήρανση επήλθε συντομότερα, ωστόσο ο τρόπος αυτός δεν ήταν πρακτικός τελικά γιατί το ιζημα κόλλησε στο κυάθιο και χρειάστηκε να ξυθεί, με αποτέλεσμα κάποια λίγα υπολείμματα να μείνουν στην επιφάνεια του γυάλινου κυαθίου, βλ. Σχήμα 5.21.



Σχήμα 5.21: Το δοχείο με το αποξηραμένο ίζημα του Σημείου-1, και το κυάθιο που έγινε το τελικό στάδιο ξήρανσης.

Σημειώνεται ότι το τελικό αποξηραμένο ίζημα που προέκυψε από την επεξεργασία του νερού του Σημείου-1, ανάγεται σε 7L νερού καθότι το πρώτο λίτρο δεν απέδωσε καλό ίζημα και δεν ενώθηκε με τα υπόλοιπα.

Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι ποσότητες του Χλωριούχου Σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του ιζήματος από το πρώτο σημείο, και στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζεται η τελική μάζα του ιζήματος αυτού.

Πίνακας 5.3: Ποσότητα $FeCl_3$ για την παραγωγή ιζήματος του δείγματος Lav1

Σημείο:	Σημείο 1					
Ίζημα:	Lav1					
Συνολικός όγκος νερού (L):	8					
Επιμέρους όγκοι νερού (L):	1	1	2	1	1	2
$FeCl_3$ ανά επιμέρους δείγμα (g):	0.0515	0.1010	0.2142	0.0996	0.0989	0.2129
Συγκέντρωση $FeCl_3$ (mg/L) χωρίς να ληφθεί υπόψιν το 1ο λίτρο:	103.8					

Πίνακας 5.4: Μάζα ιζήματος που προέκυψε από το νερό του Σημείου-1

Σημείο δειγματοληψίας:	Σημείο 1
Κωδικός δείγματος:	Lav1
Όγκος δοχείου (ml):	6.3
Απόβαρο δοχείου (g):	4.6964
Μικτό βάρος δοχείου (g):	5.729
Καθαρή μάζα υλικού (g):	1.0326

Η μάζα του αποξηραμένου δείγματος **Lav1** (από το Σημείο-1) ήταν τελικά πολύ μικρή, μόλις ένα γραμμάριο, και κρίθηκε ασύμφορο να τεθεί σε Νετρονική ενεργοποίηση. Η τόσο περιορισμένη ποσότητα ιζήματος οφείλεται στην συγκέντρωση $FeCl_3$ που χρησιμοποιήθηκε (100mg/L), ίσως να μην ήταν αρκετή για δημιουργηθεί ικανοποιητική ποσότητα ιζήματος. Μπορεί επίσης να υπήρξαν απώλειες τόσο κατά τις διάφορες διηθήσεις που πραγματοποιήθηκαν, όσο και κατά τις μεταφορές του υγρού σε άλλα δοχεία. Οπότε, αποφασίστηκε στις επόμενες δοκιμές, να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση Χλωριούχου Σιδήρου, όπως επίσης και να πραγματοποιηθούν λιγότερες διηθήσεις του νερού.

5.3.2 Δοκιμή 2^η - Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 3 (Lav3)

Η διαδικασία συνεχίστηκε με την επεξεργασία του νερού από το Σημείο-3 της δειγματοληψίας. Από την συνολική ποσότητα του δείγματος, λήφθηκαν 8.6 L, τα οποία διαμοιράστηκαν σε δύο μεγάλα γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 5 L, έτσι ώστε το καθένα να περιέχει από 4.3 L. Στη συνέχεια ζυγίστηκε και προστέθηκε Χλωριούχος Σίδηρος ως εξής:

- στο πρώτο δοχείο προστέθηκαν 1.3154 g FeCl₃ και
- στο δεύτερο προστέθηκαν 1.3010 g FeCl₃.

Σε αυτήν την δοκιμή δηλαδή επιλέχθηκε να δοκιμαστεί η συγκέντρωση των 300 mg FeCl₃/L καθώς η προηγούμενη δοκιμή με συγκέντρωση 100 mg FeCl₃/L κατέληξε άγονη. Επίσης, το νερό δεν φιλτραρίστηκε προηγουμένως, αλλά προστέθηκε κατευθείαν σε αυτό ο Χλωριούχος Σίδηρος. Το μίγμα ανακατεύτηκε μία-δύο φορές ανά ημέρα και δύο μέρες μετά, είχε δημιουργηθεί ίζημα και στα δύο δοχεία των 5 L. Στη συνέχεια, έγινε σταδιακό άδειασμα του 'καθαρού' νερού από το πρώτο δοχείο των 5L σε δοχεία του 1L, έτσι ώστε στο τελευταίο δοχείο να μείνει το ίζημα των αρχικών 4.3L. Από εκεί, πάλι με σταδιακό άδειασμα του 'καθαρού' νερού έμεινε ίζημα περίπου 50 ml. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στο δεύτερο 5L δοχείο με τα υπόλοιπα 4.3 L. Τα δύο ιζήματα ενώθηκαν τελικά σε σε γυάλινο δοχείο των 100 ml και συνεχίστηκε η σταδιακή απομάκρυνση του νερού με μετάγγιση σε ακόμα μικρότερο δοχείο, χωρητικότητας 40 ml, για ευκολότερη διαχείριση του. Με σταδιακή απομάκρυνση του νερού, το ίζημα κατέληξε να έχει όγκο περίπου 25 ml, και σύσταση παχύρευστης ιλύος.

Το ίζημα αυτό παρ' όλες τις προσπάθειες που ακολούθησαν, σύμφωνα με τη διαδικασία ξήρανσης του ιζήματος από το Σημείο-1, δεν στέγνωσε, παρά έμεινε σε μορφή ιλύος με νερό και εν τέλει τοποθετήθηκε (το μεγαλύτερο μέρος του) σε πλαστικό δοχείο, όγκου 24.6 ml για ανάλυση ως έχει, βλ. **Σχήμα 5.22**. Η ανάλυση αυτή εξυπηρετούσε την ανάγκη να ελεγχθεί κατά πόσο η προσθήκη FeCl₃ απέδωσε στην καθίζηση Αρσενικού. Αν η γ-φασματοσκοπική ανάλυση μετά την νετρονική ενεργοποίηση εντόπιζε Αρσενικό τότε η τεχνική που ακολουθήθηκε θα ήταν στη σωστή κατεύθυνση. Αν βέβαια η γ-φασματοσκοπική ανάλυση μετά την νετρονική ενεργοποίηση δεν ανίχνευε Αρσενικό, αυτό θα μπορούσε ένα οφείλεται και στην πολύ χαμηλή συγκέντρωση Αρσενικού στο αρχικό δείγμα νερού και όχι αναγκαστικά σε αποτυχία της τεχνικής προσυγκέντρωσης που ακολουθήθηκε.

Μέρος του 'καθαρού' νερού που απομακρύνθηκε κατά την διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε για να 'ξεπλένει' τα τοιχώματα των δοχείων, από το ίζημα που έμεινε πίσω όταν γινόταν η μεταφορά του σε όλο και μικρότερα δοχεία. Αυτό το λεγόμενο 'καθαρό' νερό στο τέλος φιλτραρίστηκε. Συγκεκριμένα από τα πρώτα 4.3 L προέκυψε 1 φίλτρο, ενώ τα υπόλοιπα 4.3 L φιλτραρίστηκαν 2 φορές, βλ. Σχήμα 5.23 και προέκυψαν 2 φίλτρα.



Σχήμα 5.22: Αριστερά, το δοχείο 24.5 ml που τοποθετήθηκε το συνολικό ίζημα του Σημείου-3 και δεξιά το ίζημα μέσα στο δοχείο γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης.



Σχήμα 5.23: Τα φίλτρα που προέκυψαν από την διήθηση του 'καθαρού' νερού του Σημείου -3, μετά τη διαδικασία ιζηματοποίησης

Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 5.5 καταγράφεται η ποσότητα Χλωριούχου Σιδήρου για την παραγωγή του ιζήματος από το Σημείο-3 ενώ στον Πίνακα 5.6 η τελική μάζα του.

Πίνακας 5.5: Ποσότητα FeCl_3 που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ιζήματος του δείγματος Lav3 (συγκέντρωση $\text{FeCl}_3 \sim 300\text{mg/L}$)

Σημείο:	Σημείο 3	
Δείγμα ιζήματος :	Lav3	
Συνολικός όγκος νερού (L):	8.6	
Επιμέρους όγκοι νερού (L):	4.3	4.3
FeCl_3 κάθε όγκου νερού (g):	1.3154	1.3010
Συνολική ποσότητα FeCl_3 (g):	2.6164	
Συγκέντρωση FeCl_3 (mg/L):	304.2	

Πίνακας 5.6: Μάζα δείγματος Lav3 που προέκυψε από το νερό του Σημείου-3

Σημείο δειγματοληψίας:	Σημείο 3
Κωδικός δείγματος:	Lav3
Όγκος δοχείου (ml):	24.5
Μάζα κενού δοχείου (g):	13.6822
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	39.3186
Καθαρή μάζα υλικού (g):	25.6364

Το δείγμα **Lav3** που προέκυψε είχε αρκετά ικανοποιητική ποσότητα παρόλο που δεν χώρεσε εξ' ολοκλήρου στο δοχείο όγκου 24.6ml, που χρησιμοποιείται για νετρονική ενεργοποίηση, ακόμα και μετά από χρονοβόρα διαδικασία ξήρανσης. Η μορφή του όμως προβλημάτισε περισσότερο καθώς ήταν αυτή παχύρρευστης λύσης, είχε δηλαδή συγκρατήσει αρκετή υγρασία ως το τέλος. Αυτό φυσικά δυσκόλευε τη διαχείρισή του και την εξαγωγή αξιόπιστων ποσοτικών αποτελεσμάτων κατά τη γ-φασματοσκοπία καθώς το πρότυπα που θα χρησιμοποιηθεί είναι σε στερεά μορφή σκόνης. Η δυσκολία αποξήρανσης αποδόθηκε στην τριπλάσια σε σχέση με προηγουμένως συγκέντρωση $FeCl_3$ η οποία φαίνεται να συγκράτησε περισσότερο νερό.

Όπως αναφέρθηκε το δείγμα **Lav3**, τοποθετήθηκε για νετρονική ενεργοποίηση 4 ημερών (111h), όπως είναι το τυποποιημένο σενάριο Νετρονικής Ενεργοποίησης για την ανίχνευση Αρσενικού που ακολουθείται στο ΕΠΤ [77]. Στην ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση που ακολούθησε φάνηκε ισχυρή φωτοκορυφή στα 559keV από τις πρώτες ώρες γ-φασματοσκοπίας. Η ανάλυση δεν συνεχίστηκε γιατί εφόσον δεν είχε συμπεριληφθεί όλη η ποσότητα ιζήματος δεν θα μπορούσαν να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση Αρσενικού. Προέκυψε όμως το συμπέρασμα ότι η χρήση του $FeCl_3$ οδηγεί σε ιζηματοποίηση του Αρσενικού που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό και ότι χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση όσο αφορά στη συγκέντρωση $FeCl_3$ που απαιτείται για τη δημιουργία ιζήματος που μπορεί να ξηραθεί επιτυχώς και να έχει βέβαια και επαρκή μάζα.

5.3.3 Δοκιμή 3^η – Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου 2 (Lav2)

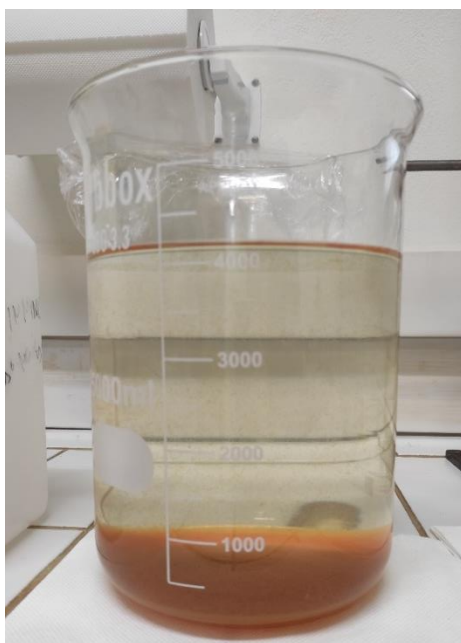
Η 3^η Δοκιμή έλαβε υπόψη της τα συμπεράσματα από τις δύο πρώτες δοκιμές με στόχο να βρεθεί η κατάλληλη συγκέντρωση Χλωριούχου Σιδήρου στα δείγματα νερού ώστε να προκύπτει αντιπροσωπευτική ποσότητα ιζήματος σε εύλογο διάστημα επεξεργασίας. Κατά την 3^η Δοκιμή επιλέχθηκε να προστεθεί κατευθείαν στο δείγμα νερού ο Χλωριούχος Σίδηρος χωρίς προηγούμενο φιλτράρισμα του νερού και αφού δημιουργηθεί ίζημα αυτό να απομονωθεί με διαδοχικές

μεταγγίσεις του 'καθαρού' νερού και να στερεοποιηθεί με ξήρανση (φυσική ή σε Silica gel). Οι προηγούμενες επιλογές συγκέντρωσης FeCl_3 /L δεν φάνηκαν επιτυχείς γιατί η ποσότητα ιζήματος που δημιουργήθηκε ήταν στη μια περίπτωση πολύ περιορισμένη και στην άλλη μεγαλύτερη από την επιθυμητή και με δυσκολία για φυσική ξήρανση. Έτσι για την 3^η Δοκιμή επιλέχτηκε η ενδιάμεση συγκέντρωση 200 mg FeCl_3 /L, η οποία υλοποιήθηκε ως ακολούθως:

Σε δύο μεγάλα γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 5 L, τοποθετήθηκαν από 4.3 L νερού της δειγματοληψίας και προστέθηκαν ακριβώς:

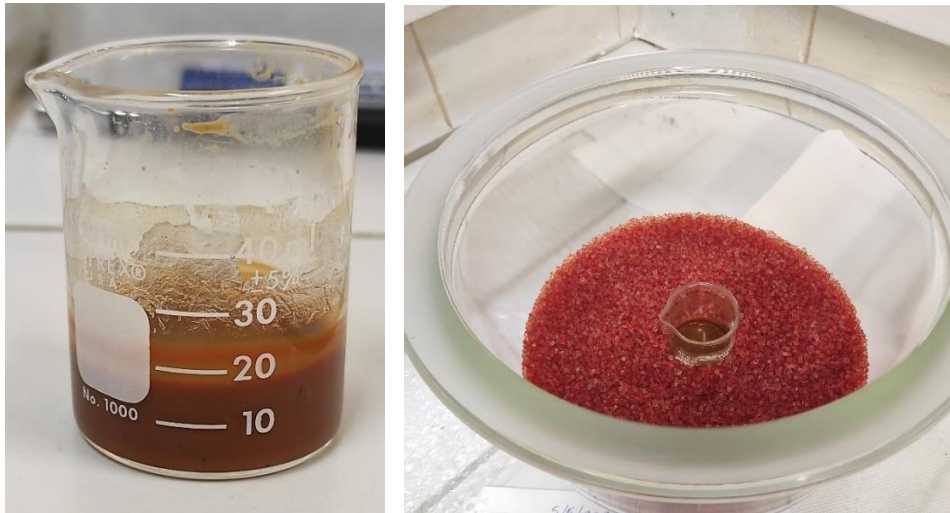
- στο πρώτο δοχείο 0.8639 g FeCl_3 και
- στο δεύτερο προστέθηκαν 0.8595 g FeCl_3 .

Έγινε ανάδευση των μιγμάτων άμεσα και την επόμενη ημέρα και δύο μέρες αργότερα, το ίζημα ήταν αρκετά πυκνό βλ. Σχήμα 5.24) οπότε ξεκίνησε η σταδιακή απομάκρυνση του 'καθαρού' νερού και η μετάγγιση νερού και ιζήματος σταδιακά σε δοχεία όλο και μικρότερου όγκου.



Σχήμα 5.24: Δημιουργία ιζήματος στο δεύτερο δοχείο των 4.3 L

Σημειώνεται ότι κατά τη μετάγγιση του 'καθαρού' που βρίσκεται κοντά στο ίζημα παρασύρεται και νερό για αυτό και δεν ήταν εφικτό να γίνει ο διαχωρισμός σε ένα στάδιο. Για την αφαίρεση του 'καθαρού' στα μικρά δοχεία των 100 ml και 50 ml χρησιμοποιήθηκε κυρίως σιφώνιο (πιπέτα) και πολύ προσεκτικές κινήσεις. Στη συνέχεια, η διαδικασία συνεχίστηκε με ήπια ξήρανση σε silica gel. Στα Σχήματα 5.25 & 5.26 φαίνεται το ίζημα από το πρώτο δοχείο κατά την διάρκεια και στο τέλος της ξήρανσης, ενώ στο Σχήμα 5.27 το ίζημα από το δεύτερο δοχείο κατά την διάρκεια της ξήρανσης.



Σχήμα 5.25: Το ίζημα του πρώτου δοχείου των 4.3 L κατά την ξήρανση



Σχήμα 5.26: Το ίζημα του πρώτου δοχείου των 4.3 L προς το τέλος της ξήρανσης



Σχήμα 5.27: Το ίζημα του δεύτερου δοχείου των 4.3 L κατά την ξήρανση

Όταν πλέον και το δεύτερο ίζημα έχασε αρκετή από την υγρασία του, ενώθηκε με το πρώτο ίζημα (βλ. Σχήμα 5.28), το οποίο είχε αποξηρανθεί αρκετά καθότι η διαδικασία ιζηματοποίησης του πρώτου δοχείου είχε ξεκινήσει αρκετά νωρίτερα. Κατά τη διαδικασία της μετάγγισης υπάρχει ανάγκη να προστίθεται ελάχιστη ποσότητα του αρχικού νερού για 'ξέπλυμα' των δοχείων ώστε να μην χαθεί ίζημα οπότε αυτό επιμηκύνει τη διαδικασία ξήρανσης του ιζήματος. Το συνολικό πλέον ίζημα τοποθετήθηκε ξανά στο silica gel για ήπια ξήρανση, και ανά δύο εικοσιτετράωρα ανακατευόταν για να έρθει στην επιφάνεια η υγρασία. Σε διάστημα δύο εβδομάδων, είχε επέλθει πλήρης ξήρανση του ιζήματος το οποίο είχε πλέον μορφή σκόνης, βλ. Σχήμα 5.29.



Σχήμα 5.28: Ένωση των δύο ιζημάτων του Σημείου-2, σε ένα δοχείο



Σχήμα 5.29: Το συνολικό αποξηραμένο ίζημα Σημείου -2 στην τελική μορφή

Το ‘καθαρό’ νερό που έμεινε φιλτραρίστηκε και σε αυτήν την περίπτωση, με το νερό του πρώτου δοχείου να περνάει από τέσσερα (4) φίλτρα ταυτόχρονα γιατί είχε παρατηρηθεί να περνάει νερό με το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα του Χλωριούχου Σιδήρου, ενώ του δεύτερου δοχείου πέρασε από ένα μόνο φίλτρο βλ. Σχήμα 5.30 καθώς ο διαχωρισμός ιζήματος από το νερό φάνηκε πιο επιτυχής. Για λόγους πληρότητας, έγινε προσπάθεια για μηχανική απομάκρυνση του ιζήματος από τα φίλτρα, ξύνοντας τα, για να μεταφερθεί το ιζημα στο δοχείο του κυρίου ιζήματος βλ. Σχήμα 5.31 & 5.32, όμως δεν απέδωσε καλό αποτέλεσμα – το μεγαλύτερο μέρος παραμένει στο φίλτρο. Οπότε προτείνεται να δίνεται περισσότερη βαρύτητα στην ενδεδειγμένη συγκέντρωση του ιζήματος από το νερό, πριν την διήθηση του, ώστε να λαμβάνεται μεγαλύτερη ποσότητα ιζήματος μέσω της ξήρανσης.



Σχήμα 5.30: Τα δύο φίλτρα που προέκυψαν από την διήθηση των επιφανειακών νερών της 3^{ης} Δοκιμής (αριστερά το 4-πλο φίλτρο του πρώτου δοχείου και δεξιά το φίλτρο του δεύτερου δοχείου)



Σχήμα 5.31: Προσπάθεια μηχανικής απομάκρυνσης ιζήματος από το φίλτρο



Σχήμα 5.32: Προσθήκη μέρους του ιζήματος από το φίλτρο στο κύριο ίζημα

Στους Πίνακες 5.7 παρουσιάζεται η ποσότητα του Χλωριούχου Σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε στην 3^η Δοκιμή ιζηματοποίησης για να παρασκευαστεί το δείγμα ιζήματος Lav2 και στον Πίνακα 5.8 η μάζα του τελικού ιζήματος Lav2 με συγκέντρωση $\text{FeCl}_3 \sim 200\text{mg/L}$.

Πίνακας 5.7: Ποσότητα FeCl_3 που χρησιμοποιήθηκε για την 3^η Δοκιμή ιζηματοποίησης και την παρασκευή του δείγματος Lav2

Σημείο:	Σημείο 2	
Δείγμα ιζήματος που προέκυψε:	Lav2	
Συνολικός όγκος νερού (L):	8.6	
Επιμέρους όγκοι νερού (L):	4.3	4.3
FeCl_3 κάθε όγκου νερού (g):	0.8639	0.8595
Συνολική ποσότητα FeCl_3 (g):	1.7234	
Συγκέντρωση FeCl_3 (mg/L):	200.4	

Πίνακας 5.8: Μάζα ιζήματος Lav2 που προέκυψε από το νερό του Σημείου-2

Σημείο δειγματοληψίας:	Σημείο 2
Κωδικός δείγματος:	Lav2
Όγκος δοχείου (ml):	6.3
Μάζα κενού δοχείου (g):	4.6539
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	7.8935
Καθαρή μάζα υλικού (g):	3.2396

Η 3^η Δοκιμή ιζηματοποίησης δείγματος νερού **Lav2**, που αφορούσε στο Σημείο-2, φαίνεται να απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις δύο προηγούμενες. Και σε αυτή την περίπτωση η ποσότητα του τελικού δείγματος, στα περίπου 3.2 γραμμάρια και όγκο 2.2ml,, δεν ήταν αρκετή να γεμίσει το μικρό δοχείο των 6.3 ml, που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ, αλλά κρίθηκε διαχειρίσιμη και η δοκιμή επιτυχής. Οπότε για αυτό το ίζημα πραγματοποιήθηκε νετρονική ενεργοποίηση τεσσάρων (4) ημερών και πλήρης γ-φασματοσκοπική ανάλυση, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά σε επόμενες παραγράφους.

5.3.4 Ιζηματοποίηση υγρού δείγματος Σημείου- 4 (Lav4) σύμφωνα με τη διαδικασία της 3^{ης} Δοκιμής

Εφόσον η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την 3^η Δοκιμή κρίθηκε επιτυχής για την παραγωγή αρκετής μάζας ιζήματος για να υποστεί νετρονική ενεργοποίηση, για το Σημείο-4 ακολουθήθηκε ακριβώς αυτή η διαδικασία. Έτσι, λήφθηκαν για επεξεργασία 8.5 L νερού από το Σημείο-4, τα οποία διαμοιράστηκαν σε δύο μεγάλα γυάλινα δοχεία των 5 L, έτσι ώστε το καθένα να περιέχει 4.25 L. Στη συνέχεια σε αυτά προστέθηκε Χλωριούχος Σίδηρος με στόχο να επιτευχθεί συγκέντρωση FeCl₃ 200 mg FeCl₃ /L νερού. Συγκεκριμένα:

- στο πρώτο προστέθηκαν 0.8518 g FeCl₃ και
- στο δεύτερο προστέθηκαν 0.8533 g FeCl₃.

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με την 3^η Δοκιμή και κατά την διάρκεια της προσυγκέντρωσης το ίζημα που συγκεντρωνόταν στον πυθμένα των δοχείων τοποθετούνταν σε όλο και μικρότερα γυάλινα δοχεία, μέχρι που μειώθηκε αρκετά ο όγκος του και τοποθετήθηκε και αυτό στο μικρό πλαστικό δοχείο όγκου 6.3 ml για την τελική ξήρανση με το Silica gel (Σχήμα **5.33**).



Σχήμα 5.33: Το ίζημα του Σημείου-4, κατά την ξήρανσης με silica gel

Στο Σχήμα 5.34 φαίνεται το ίζημα Lav4 στην τελική του μορφή. Η τελική μάζα του ιζήματος (Σημείο-4) καταγράφεται στον Πίνακα 5.9, ενώ στον πίνακα 5.10 καταγράφεται η μάζα Χλωριούχου Σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε για το ίζημα Lav4.



Σχήμα 5.34: Ίζημα Lav4 από την επεξεργασία του νερού του Σημείου-4

Πίνακας 5.9: Μάζα FeCl₃ που χρησιμοποιήθηκε για το ίζημα Lav4 (Σημείο-4)

Σημείο:	Σημείο 4	
Δείγμα ιζήματος	Lav4	
Συνολικός όγκος νερού (L):	8.5	
Επιμέρους όγκοι νερού (L):	4.25	4.25
FeCl ₃ κάθε όγκου νερού (g):	0.8518	0.8533
Συνολική ποσότητα FeCl ₃ (g):	1.7051	
Συγκέντρωση FeCl ₃ (mg/L):	200.6	

Πίνακας 5.10: Μάζα ιζήματος Lav4 που προέκυψε από το νερό Σημείου-4

Σημείο δειγματοληψίας:	Σημείο 4
Κωδικός δείγματος:	Lav4
Όγκος δοχείου (ml):	6.3
Μάζα κενού δοχείου (g):	4.7097
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	9.1294
Καθαρή μάζα υλικού (g):	4.4197

Σημειώνεται ότι το 'καθαρό' νερό που έμεινε μετά τη συγκέντρωση του ιζήματος δεν φιλτραρίστηκε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ, αλλά αποθηκεύτηκε προσωρινά, καθώς δεν είχε αποφασιστεί η τεχνική επεξεργασίας των φίλτρων πριν αναλυθούν.

Όπως φάνηκε, η ιζηματοποίησης του δείγματος από το Σημείο- 4, **Lav4**, που έγινε σύμφωνα με την διαδικασία της 3^{ης} Δοκιμής, απέδωσε δείγμα ίδιου όγκου με την προηγούμενη περίπτωση, οπότε η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί επιτυχημένη και να ακολουθείται στο εξής. Το ίζημα **Lav4** τοποθετήθηκε προς νετρονική ενεργοποίηση και αναλύθηκε στη συνέχεια με γ-φασματοσκοπία όπως παρουσιάζεται στις επόμενες παραγράφους.

5.4 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία ιζημάτων μετά από προσθήκη FeCl₃ σε νερό

Από τις δοκιμές καθίζησης που πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα δείγματα νερού από δειγματοληψία σε περιοχή του Λαυρίου, μόνο για δύο από αυτά προέκυψαν ιζήματα κατάλληλης μάζας για να υποστούν νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στις διατάξεις του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στόχος όπως έχει αναφερθεί είναι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός Αρσενικού, οπότε τόσο η διάρκεια

ενεργοποίησης όσο και η διάρκεια γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης ακολούθησαν τα αντίστοιχα σενάρια που έχουν προκύψει από προηγούμενες εργασίες.

Υπενθυμίζεται ότι το Αρσενικό υπάρχει στην φύση μόνο ως ισότοπο ^{75}As . Οπότε η ενεργοποίηση του με νετρόνια οδηγεί στο ραδιοϊσότοπο ^{76}As . Το ^{76}As έχει χρόνο ημιζωής $t_{1/2}=26.3$ h, και διασπάται με εκπομπή ακτινών γ με κυριότερη ενέργεια στα 559 keV. Αυτή είναι η φωτοκορυφή που αναζητείται στην γ-φασματοσκοπία των δειγμάτων που αναλύονται.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Αρσενικού στο δείγμα πρέπει να προηγηθεί βαθμονόμηση της ενιαίας διαδικασίας νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης. Εφόσον ο όγκος του ιζήματος από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε δεν αντιστοιχίζεται με τον όγκο υπάρχουσας βαθμονόμησης υπήρξε ανάγκη να πραγματοποιηθεί εκ νέου η διαδικασία βαθμονόμησης για τη συγκεκριμένη 'γεωμετρία' δείγματος με κατάλληλο πρότυπο υλικό.

5.4.1 Βαθμονόμηση της ανάλυσης ιζημάτων όγκου 2.2ml με χρήση του Πρότυπου Υλικού NIST 2782

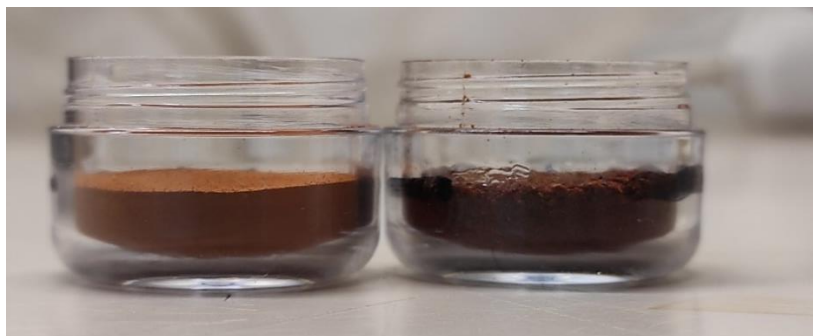
Για τις ανάγκες βαθμονόμησης της ενιαίας διαδικασίας νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για δείγματα όγκου 2.2ml όπως αυτά των ιζημάτων που ασχολείται η παρούσα ΔΕ. Για τη βαθμονόμηση αυτή επιλέχθηκε, από τα περιορισμένα πρότυπα που διαθέτει το ΕΠΤ, το πρότυπο υλικό αναφοράς NIST 2782 γιατί είναι δείγμα βιομηχανικής ιλύος, περιέχει μέταλλα, φυσικά Fe καθώς και Αρσενικό σε συγκέντρωση 166 ± 20 mg/kg σύμφωνα με το Πιστοποιητικό του (βλ. Παράρτημα).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε μάζα 3.5222g πρότυπου υλικού NIST 2782 (βλ. Πίνακα 5.11) ώστε να προκύψει πρότυπο δείγμα όγκου 2.2ml όπως και τα δείγματα ιζημάτων της παρούσας ΔΕ.

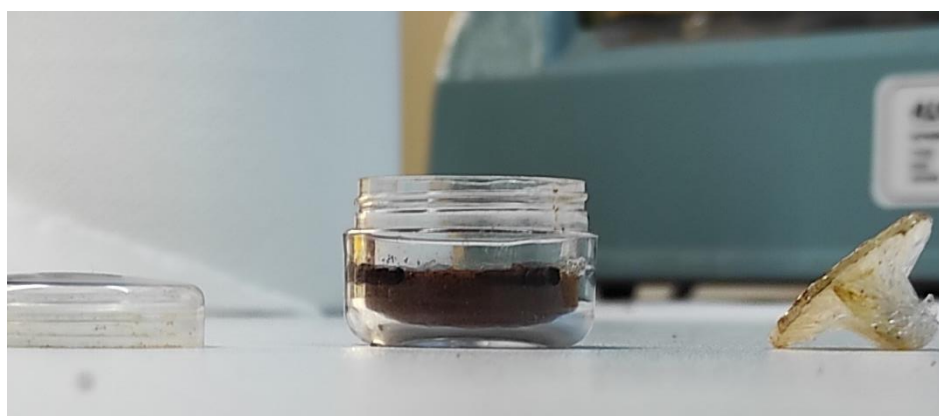
Πίνακας 5.11: Μάζα πρότυπου δείγματος NIST 2782, όγκου 2.2ml

Κωδικός δείγματος:	NIST 2782
Μάζα κενού δοχείου (g):	4.6349
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	8.1571
Καθαρή μάζα υλικού (g):	3.5222

Στο Σχήμα 5.35 φαίνονται το πρότυπο δείγμα NIST278 αριστερά και δεξιά το άγνωστο δείγμα ιζήματος Lav2. Για να τυποποιείται εύκολα η γεωμετρία όγκου 2.2ml σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε μικρή ιδιοκατασκευή από plexiglass που σκοπό είχε να συγκρατεί σε σταθερή θέση την ποσότητα του δείγματος μέσα στο δοχείο ενεργοποίησης όταν αυτό είναι κλειστό, βλ. Σχήμα 5.36.



Σχήμα 5.35: Το δείγμα όγκου 2.2ml του πρότυπου υλικού NIST2782 (αριστερά) και το –ίδιου όγκου- δείγμα ιζήματος Lav2 (δεξιά).



Σχήμα 5.36: Η ιδιοκατασκευή για σταθεροποίηση των δειγμάτων όγκου 2.2ml

Το πρότυπο δείγμα όγκου 2.2ml, ενεργοποιήθηκε στην πηγή νετρονίων Am-Be του ΕΠΤ-ΕΜΠ για 111 ώρες, όπως ακολουθείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για ανίχνευση Αρσενικού. Ακολούθησε η γ-φασματοσκοπική ανάλυση του, στο ίδιο όμως δοχείο που έγινε η ενεργοποίηση λόγω της πολύ μικρής μάζας του. Μεσολαβούν 2min (delay) πριν την τοποθέτηση στον ανιχνευτή. Η λήψη των φασμάτων ακολούθησε τα εξής σενάρια:

- Λήψη φάσματος διάρκειας 15 λεπτών
- Διαγραφή του φάσματος και αναμονή 15 λεπτών
- Λήψη φάσματος διάρκειας 1 ώρας
- Λήψη φάσματος διάρκειας 5 ωρών
- Λήψη φάσματος διάρκειας 1 ημέρας
- Λήψη φάσματος διάρκειας 3 ημερών
- Λήψη φάσματος διάρκειας 6 ημερών

Στον Πίνακα 5.12 καταγράφονται οι αναλύσεις νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας του πρότυπου δείγματος NIST2782, όγκου 2.2ml ενώ στον Πίνακα 5.13 δίνονται τα αποτελέσματα της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για την φωτοκορυφή του Αρσενικού στην ενέργεια 559keV.

Πίνακας 5.12: Σενάρια ακτινοβόλησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του πρότυπου δείγματος NIST2782 όγκου 2.2ml

Ημερομηνία νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια νετρονικής ενεργοποίησης	Χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ-φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής XtRa		Ανιχνευτής XtCSS	
			Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
13/7/23 18:00 - 18/7/23 10:30	112h + 30min	2 min	N27824A	900s (15min)	N278214A	900s (15min)
			<i>(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)</i>		<i>(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)</i>	
			N27824B	3600s (1h)	N278214B	3600s (1h)
			N27824C	18000s (5h)	N278214C	18000s (5h)
			N27824D	86400s (1d)	N278214D	86400s (1d)
			N27824E	259200s (3d)	N278214E	259200s (3d)
			N27824F	518400s (6d)	N278214F	518400s (6d)

Πίνακας 5.13: Αποτελέσματα γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για As (559keV) του πρότυπου δείγματος NIST 2782 2.2ml

As	Διάρκεια	Ανιχνευτής XtRa			Ανιχνευτής XtCSS				
		Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559keV	15min	-	-	-	-	-	-	-	
	1h	71		106.6	1.97E-02	75		53.9	2.08E-02
	5h	387		36.2	2.15E-02	488	±	18.1	2.71E-02
	1d	2233	±	12.1	2.58E-02	1908	±	7.9	2.21E-02
	3d	3988	±	12	1.54E-02	3351	±	6.1	1.29E-02
	6d	4575	±	12.6	8.83E-03	3866	±	6.3	7.46E-03

Παρατηρείται ότι το καταλληλότερο φάσμα για τον προσδιορισμό του Αρσενικού (φωτοκορυφή στα 559 keV) είναι αυτό της ανάλυσης για τρεις (3) ημέρες (72ώρες) και μεταξύ των δύο ανιχνευτικών συστημάτων μικρότερη αβεβαιότητα παρέχει το Compton Suppression System.

5.4.2 Αποτελέσματα αναλύσεων με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία των ιζημάτων Lav2 (Σημείο -2) και Lav4 (Σημείο-4)

Με την βαθμονόμηση της ενιαίας διαδικασίας νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό Αρσενικού σε πρότυπο δείγμα όγκου 2.2ml είναι εφικτός πλέον ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Αρσενικού - αν ανιχνεύεται- στα ιζήματα που προκύπτουν από διαδικασία καθίζησης σε δείγματα νερού όπως περιγράφηκε στις παραγράφους 5.3.3 & 5.3.4

Δύο είναι τα ιζήματα που προέκυψαν ακολουθώντας τη διαδικασία καθίζησης με χρήση FeCl₃ στα δείγματα νερού της παρούσας ΔΕ. Συγκεκριμένα πρόκειται για το ίζημα Lav2 (από το νερό του Σημείου-2) και το ίζημα Lav4 (από το νερό του Σημείου -4). Τα ιζήματα αυτά τοποθετήθηκαν διαδοχικά στην πηγή νετρονίων για 111 ώρες το καθένα και στη συνέχεια το καθένα με τη σειρά του ακολούθησε τα σενάρια γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης στα δύο ανιχνευτικά συστήματα (ΧtRa και ΧtCSS). Η διαδικασία ήταν ίδια με αυτήν που ακολούθηθηκε στην ανάλυση του προτύπου δείγματος NIST2782. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για περίπου 111 h και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η γ-φασματοσκοπική ανάλυσή τους. Στον Πίνακα 5.14 καταγράφονται τα σενάρια ενεργοποίησης και ανάλυσης του ιζήματος **Lav2** ενώ στον Πίνακα 5.15 δίνονται τα αποτελέσματα της γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του για την ενέργεια 559KeV του Αρσενικού.

Πίνακας 5.14: Σενάριο ακτινοβόλησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του δείγματος **Lav2**

Ημερομηνία νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια νετρονικής ενεργοποίησης	Χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ-φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής ΧtRa		Ανιχνευτής ΧtCSS	
			Όνομασία Φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία Φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
21/6/2023, 19:30 – 26/6/2023 10:30	111 h	2 min	NLV3F4A	900s (15min)	NLV3F14A	900s (15min)
			<i>(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)</i>		<i>(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)</i>	
			NLV3F4B	3600s (1h)	NLV3F14B	3600s (1h)
			NLV3F4C	18000s (5h)	NLV3F14C	18000s (5h)
			NLV3F4D	86400s (1d)	NLV3F14D	86400s (1d)
			NLV3F4E	259200s (3d)	NLV3F14E	259200s (3d)
			NLV3F4F	518400s (6d)	NLV3F14F	518400s (6d)

Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα NAA για As για το ίζημα Lav2 (του δείγματος από το Σημείο-2)

		Ανιχνευτής XtRa				Ανιχνευτής XtCSS			
As	Διάρκεια	Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559 keV	15min	-	±	-	-	-	±	-	-
	1h	-	±	-	-	-	±	-	-
	5h	-	±	-	-	-	±	-	-
	1d	930	±	24	1.08E-02	811	±	27.2	9.39E-03
	3d	1596	±	15.9	6.16E-03	1439	±	17.5	5.55E-03
	6d	1782	±	14.4	3.44E-03	1615	±	16.1	3.12E-03

Η ίδια διαδικασία νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπική ανάλυσης ακολουθήθηκε και για το ίζημα Lav4. Σε αυτή την περίπτωση όμως δεν κατέστη δυνατόν το λογισμικό SPUNAL να ανιχνεύσει φωτοκορυφή στην ενέργεια περί τα 559KeV με κανένα από τα δύο ανιχνευτικά συστήματα (XtRa και XtCSS) ούτε και στην περίπτωση του καταλληλότερου γ-φάσματος των τριών (3) ημερών (φάσματα NLAV4F4E , NLAV4F14E αντίστοιχα). Η ερμηνεία που δίδεται είναι ότι η συγκέντρωση του Αρσενικού στο ίζημα Lav4 (από το δείγμα νερού του Σημείου -4) είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία στις διατάξεις του ΕΠΤ-ΕΜΠ που παρουσιάστηκαν. Η παρούσα ΔΕ δεν επεκτάθηκε στην εκτίμηση του ορίου ανίχνευσης για το Αρσενικό λόγω περιορισμένου χρόνου.

Για τον υπολογισμό της μάζας Αρσενικού στο άγνωστο ίζημα Lav2, χρησιμοποιείται η σχέση (3.26) συγκριτικής βαθμονόμησης που ακολουθήθηκε.

$$\frac{m_{\delta}}{m_{ST}} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}}, \quad (5.2)$$

Για την εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας της μεθόδου, λήφθηκαν υπόψη οι συνιστώσες αβεβαιότητας που περιλαμβάνονται στην παρακάτω σχέση :

$$\varepsilon_{\delta} = \sqrt{\varepsilon_{Area,ST}^2 + \varepsilon_{C,ST}^2 + \varepsilon_{Area,\delta}^2 + \varepsilon_{M,ST}^2 + \varepsilon_{M,\delta}^2 + \varepsilon_{M,FeCl3}^2 + \varepsilon_{M,w}^2} \quad (5.3)$$

Όπου:

- ε_{δ} : Η τελική αβεβαιότητα που συνοδεύει το τελικό αποτέλεσμα για την συγκέντρωση του Αρσενικού (σε %).
- $\varepsilon_{Area,ST}$: Η αβεβαιότητα της φωτοκορυφής του Αρσενικού στο πρότυπο δείγμα NIST2782 (σε %, δίνεται σε 1.65·σ οπότε μετατρέπεται σε 1·σ)
- $\varepsilon_{C,ST}$: Η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης Αρσενικού στο πρότυπο δείγμα NIST2782 (σε %)

- $\epsilon_{Area,\delta}$: Η αβεβαιότητα της φωτοκορυφής του Αρσενικού στο άγνωστο δείγμα (σε %, δίνεται σε $1.65 \cdot \sigma$ οπότε μετατρέπεται σε $1 \cdot \sigma$)
- $\epsilon_{M,ST}$: Η αβεβαιότητα ζύγισης του πρότυπου δείγματος, σε ζυγό ακριβείας 0.0001 g (σε %)
- $\epsilon_{M,\delta}$: Η αβεβαιότητα ζύγισης του άγνωστου δείγματος, σε ζυγό ακριβείας 0.0001 g (σε %) Σ σιδήρου, σε ζυγό ακριβείας 0.0001 g (σε %)
- $\epsilon_{M,w}$: Η αβεβαιότητα ογκομέτρησης του νερού στα γυάλινα δοχεία, έστω 0.1L στα 8.6L (σε %)

Εφαρμόζοντας τη σχέση συγκριτικής βαθμονόμησης 5.2 μεταξύ του πρότυπου ιζήματος NIST2782 όγκου 2.2ml και του ίδιου όγκου ιζήματος Lav2 προκύπτει η συγκέντρωση Αρσενικού για τις αναλύσεις και με τα δύο ανιχνευτικά συστήματα (XtRa και XtCSS) που καταγράφονται στον Πίνακα 5.16. Είναι ικανοποιητικό ότι οι συγκεντρώσεις Αρσενικού που προκύπτουν για το άγνωστο ίζημα Lav2 βρίσκονται στην ίδια περιοχή τιμών.

Πίνακας 5.17: Αποτελέσματα αναλύσεων του ιζήματος **Lav2** που προέκυψαν από την επεξεργασία νερού από το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας.

	m_{As} (mg)	C_{As} (mg/kg)	ϵ_{δ} (%)
Ανιχνευτής XtRa	0.23	72.23	17.10
Ανιχνευτής XtCSS	0.25	77.50	16.51

Για να καταλήξει η διαδικασία με τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Αρσενικού στο δείγμα νερού που λήφθηκε από το Σημείο-2 γίνεται αναγωγή της μάζας Αρσενικού που ανιχνεύτηκε στο ίζημα Lav2 στον συνολικό όγκο 8.6L του δείγματος νερού που λήφθηκε από το Σημείο - 2 στο Λαύριο. Στον Πίνακα 5.17 δίνονται οι εκτιμούμενες συγκεντρώσεις Αρσενικού στο δείγμα νερού από το Σημείο-2: σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δύο ανιχνευτικών συστημάτων.

Πίνακας 5.17: Συγκέντρωση Αρσενικού στο δείγμα νερού Από το Σημείο -2

	$C_{As,w}$ (μg/L)	ϵ_{δ} (%)
Ανιχνευτής XtRa	27.21	17.10
Ανιχνευτής XtCSS	29.20	16.51

Να σημειωθεί πως το τελικό αποτέλεσμα είναι ενδεικτικό, δηλαδή η συγκέντρωση του Αρσενικού ενδέχεται να είναι υψηλότερη καθώς, πέρα από απώλειες νερού κατά την διαδικασία καθίζησης, δεν είναι γνωστό σε τι βαθμό δεσμεύθηκε το Αρσενικό λόγω του χλωριούχου σιδήρου. Αυτό θα μπορούσε να διερευνηθεί στα πλαίσια επόμενης εργασίας πειραματικά, ή να εισαχθούν επιπλέον αβεβαιότητες στους τελικούς υπολογισμούς που να καλύπτουν αυτές τις απώλειες.

Η συγκέντρωση αυτή Αρσενικού που σύμφωνα με βιβλιογραφική πηγή [76] θεωρείται αυξημένη ενδεχομένως αυτό να οφείλεται στους αγωγούς όμβριων που υπάρχουν στην συγκεκριμένη θέση καθώς, μετά από βροχοπτώσεις (όπως πριν τη δειγματοληψία) το νερό να έχει παρασύρει Αρσενικό από την ευρύτερη περιοχή. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο Σημείο-2 υπάρχει -παλιά μεν - προειδοποιητική σήμανση που απαγορεύει την κολύμβηση στο συγκεκριμένο σημείο.

Αντίθετα, τονίζεται ότι το ίζημα Lav4, στο οποίο δεν έγινε δυνατή η ανίχνευση Αρσενικού με την ενεργοποίηση στην πηγή Am_Be του ΕΠΤ-ΕΜΠ, προέκυψε από δείγμα νερού από το Σημείο-4 που προέρχεται από ακτή που δεν έχει σήμανση απαγόρευσης κολύμβησης.

Για λόγους πληρότητας στον Πίνακα 5.18 παρουσιάζεται συνοπτικά η πορεία επεξεργασίας και ανάλυσης των δειγμάτων από τα τέσσερα σημεία δειγματοληψίας νερού που υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ:

Πίνακας 5.18: Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων ιζηματοποίησης των δειγμάτων νερού

Υγρό Δείγμα:	Lav1 – Σημείο 1	Lav2 – Σημείο 2	Lav3- Σημείο 3	Lav4- Σημείο 4
Συγκέντρωση FeCl ₃ (mg/L):	103.8	200.4	304.2	200.6
Μάζα ιζήματος (g):	1.0326	3.2396	25.6364	4.4197
Νετρονική ενεργοποίηση 111h:		NAI	NAI	NAI
γ-φασματοσκοπία 72h:		NAI	NAI	NAI
Ανίχνευση As-76		NAI Ποιοτικά/ ποσοτικά	NAI Ποιοτικά	OXI- Χαμηλότερο από όριο ανίχνευσης
Αρσενικό στο ίζημα (mg/kg):		80 ± 10		
Αρσενικό στο δείγμα νερού (μg/L):		30 ± 5		

5.5 Ανάλυση στερών δειγμάτων από την περιοχή του Λαυρίου

5.5.1 Δειγματοληψία χωμάτων και ιζημάτων από την περιοχή του Λαυρίου

Τα δείγματα χωμάτων και ιζημάτων προήλθαν από τις ίδιες παράκτιες περιοχές της Λαυρεωτικής που συλλέχθηκαν και τα υγρά δείγματα, όπως περιγράφηκε στην § 5.2. Η μόνη διαφορά ήταν ότι δεν συλλέχθηκε δείγμα από το τέταρτο σημείο, λόγω της φύσης της παραλίας (είχε μόνο βότσαλα καθόλου άμμο).

Από τα ιζήματα που συλλέχθηκαν, παρασκευάστηκαν 2 δείγματα προς ανάλυση από κάθε σημείο δειγματοληψίας, δηλαδή 6 δείγματα στο σύνολο. Όταν τα δείγματα ανοίχθηκαν στο ΕΠΤ, λήφθηκαν επαρκείς ποσότητες από το κάθε σημείο και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά πιατάκια με σκοπό την φυσική ξήρανση των ιζημάτων (βλ. Σχήματα 5.43 & 5.44), με ανάδευση ανά μερικές ώρες, ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία. Περίπου 24 ώρες αργότερα, όταν πλέον είχε απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα της υγρασίας (βλ. Σχήματα 5.45 & 5.46), το υλικό τοποθετήθηκε σε μαρμάρινο γουδί όπου αναμίχθηκε και θρυμματίστηκε με στόχο την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιογένεια του υλικού.



Σχήμα 5.43: Ίζημα από το 1ο σημείο (πάνω & κάτω δεξιά) και από το 3ο σημείο (κάτω αριστερά)



Σχήμα 5.44: Τα ιζήματα του 1ου σημείου μετά την ξήρανση



Σχήμα 5.45: Το ίζημα του 3ου σημείου μετά την ξήρανση



Σχήμα 5.46: Αποξηραμένο ίζημα από το 2ο σημείο

Το επόμενο βήμα ήταν ποσότητα από αυτά τα δείγματα να συσκευαστεί στα ειδικά πλαστικά δοχεία, όγκου 24.5ml (βλ. § 4.2.2) για να μπουν στη συνέχεια στη θήκη νετρονικής ενεργοποίησης σύμφωνα με το πρόγραμμα ενεργοποιήσεων.

Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ζυγού, ακριβείας 0.0001g, της εταιρίας OHAUS που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, ζυγίσθηκε κάθε δείγμα. Οι μάζες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.19, ενώ στο Σχήμα 5.47 φαίνονται και τα 6 δείγματα που συσκευάστηκαν.

Πίνακας 5.19: Μάζες δειγμάτων που προέκυψαν από την δειγματοληψία χώματος και ιζήματος

Σημείο δειγματοληψίας:	Σημείο 1		Σημείο 2		Σημείο 3	
Κωδικός δείγματος:	Lav1α	Lav1β	Lav2α	Lav2β	Lav3α	Lav 3β
Μάζα κενού δοχείου (g):	14.0559	14.0541	14.0681	14.0010	14.1301	14.0380
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	45.2326	42.1686	54.4603	51.5274	61.3885	57.1906
Καθαρή μάζα υλικού (g):	31.1767	28.1145	40.3922	37.5264	47.2584	43.1526



Σχήμα 5.47: Τα δείγματα που προέκυψαν

Τέλος, έγινε και εκτίμηση της υγρασίας των δειγμάτων του προέκυψαν, για την οποία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή «Ohaus Moisture Determination Balance» που διαθέτει ΕΠΤ-ΕΜΠ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.20, ενώ στον πίνακα 5.21 παρουσιάζεται η «διορθωμένη» (με αφαίρεση του ποσοστού υγρασίας) μάζα των δειγμάτων Lav1a, Lav2a & Lav3a (των δειγμάτων που τελικά αναλύθηκαν με νετρονική ενεργοποίηση στα πλαίσια της παρούσας ΔΕ)

Πίνακας 5.20: Ποσοστό υγρασίας δειγμάτων ιζήματος

	Lav1a	Lav1b	Lav2a	Lav2b	Lav3a	Lav3b
Υγρασία	1.5%	2%	0.5%	-	1%	-

Πίνακας 5.21: Η διορθωμένη (με αφαίρεση του ποσοστού υγρασίας) μάζα των προς ανάλυση δειγμάτων

	Lav1a	Lav2a	Lav3a
Διορθωμένη μάζα δείγματος (g)	30.70905	40.19024	46.78582

5.5.2 Ανάλυση δειγμάτων χώματος και ιζήματος με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας

5.5.2.1 Βαθμονόμηση της μεθόδου ανάλυσης των δειγμάτων νερού με χρήση του Πρότυπου Υλικού SOIL-7 της ΙΑΕΑ

Για να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός του Αρσενικού στα στερεά δείγματα από την περιοχή του Λαυρίου προηγήθηκε βαθμονόμηση της μεθόδου. Χρησιμοποιήθηκε και εδώ η βαθμονόμηση με χρήση πρότυπου υλικού αναφοράς. Επιλέχθηκε το πρότυπο υλικό αναφοράς SOIL-7 του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency -IAEA) καθώς πρόκειται για επιφανειακό χώμα. Το πρότυπο αυτό υλικό έχει χαμηλή συγκέντρωση Αρσενικού, αλλά επιλέχθηκε για την βαθμονόμηση καθώς είναι χώμα και όχι βιομηχανικό απόβλητο όπως το NIST 2782 και είχε προσφάτως αναλυθεί σε εργασία που εκπονήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ [77].

Όπως παρουσιάζεται στο Πιστοποιητικό, το οποίο είναι αναρτημένο στο Παράρτημα, η συγκέντρωση του αρσενικού στο υλικό είναι 13.4 mg/kg, με εύρος 12.5-14.2 mg/kg σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Προετοιμάστηκε δείγμα από το

πρότυπο υλικό στο δοχείο νετρονικής ενεργοποίησης, όγκου 24.5 ml, όπως δηλαδή και τα δοχεία που τοποθετήθηκαν τα άγνωστα δείγματα. Το δείγμα ζυγίστηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ και η μάζα καταγράφεται στον Πίνακα 5.22:

Πίνακας 5.22: Μάζα δείγματος από το πρότυπο υλικό αναφοράς SOIL-7, [77].

Κωδικός δείγματος:	SOIL-7
Μάζα κενού δοχείου (g):	12.8084
Μάζα γεμάτου δοχείου (g):	25.5538
Καθαρή μάζα υλικού (g):	12.7454

Στον Πίνακα 5.23 παρουσιάζονται τα σενάρια ενεργοποίησης που πραγματοποιήθηκαν για την ανάλυση του πρότυπου δείγματος SOIL-7:

Πίνακας 5.23: Σενάριο ακτινοβόλησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του πρότυπου δείγματος SOIL-7, όπως αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια προηγούμενης ΔΕ [77].

Ημερομηνία νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια νετρονικής ενεργοποίησης	Χρονικό διάστημα που μεσολαβεί πριν την γ- φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής XtRa		Ανιχνευτής XtCSS	
			Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
25/11/2021, 18:00 - 30/11/2021 09:00	111 h	4 min	NSOIL7RA	900s (15min)	NSOIL7SA	900s (15min)
			(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)		(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)	
			NSOIL7RB	3600s (1h)	NSOIL7SB	3600s (1h)
			NSOIL7RC	18000s (5h)	NSOIL7SC	18000s (5h)
			NSOIL7RD	86400s (1d)	NSOIL7SD	86400s (1d)
			NSOIL7RE	259200s (3d)	NSOIL7SE	259200s (3d)
			NSOIL7RF	518400s (6d)	NSOIL7SF	518400s (6d)

Στον Πίνακα 5.24 καταγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν, όσον αφορά στο Αρσενικό.

Πίνακας 5.24: Αποτελέσματα γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης του πρότυπου δείγματος SOIL-7 για As [77].

As	Διάρκεια	Ανιχνευτής XtRa			Ανιχνευτής XtCSS				
		Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559keV	15min	-	-	-	-	-	-	-	
	1h	-	-	-	-	-	-	-	
	5h	-	-	-	-	131	±	56.8	7.28E-03
	1d	312	±	78.1	3.61E-03	365	±	35.4	4.22E-03
	3d	434	±	76	1.67E-03	637	±	28.6	2.46E-03
	6d	416	±	98.4	8.02E-04	1027	±	27.1	1.98E-03

Παρατηρείται αρκετά μεγάλη αβεβαιότητα στον υπολογισμό της επιφάνειας της φωτοκορυφής για το Αρσενικό στα 559keV. Όπως φαίνεται στους Πίνακες 5.23 & 5.24 για τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε εκτός από τον Ανιχνευτή Ge 'XtRa' και το σύστημα Compton Suppression 'XtCSS' αφαίρεσης του υποστρώματος Compton. Με χρήση του XtCSS η αβεβαιότητα στον υπολογισμό της επιφάνειας της φωτοκορυφής στα 559keV που εκπέμπει το ισότοπο As-76, μειώνεται κατά 50%, παρόλο που παραμένει υψηλή. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί επηρεάζει κατά πολύ την εκτίμηση της αβεβαιότητας της συγκέντρωσης Αρσενικού στα άγνωστα δείγματα.

5.5.2.2 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση & γ-φασματοσκοπία των στερεών δειγμάτων Lav1a, Lav2a και Lav3a

Τα τρία δείγματα από χώμα και ίζημα **Lav1a**, **Lav2a** & **Lav3a**, αναλύθηκαν με την μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας. Η διαδικασία ήταν ίδια με αυτήν που ακολουθήθηκε στην ανάλυση του προτύπου δείγματος SOIL-7. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για περίπου 111 h και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η γ-φασματοσκοπική ανάλυσή τους μέχρι 6 μέρες. Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε όπως και στο πρότυπο δείγμα, ως εξής:

- Λήψη φάσματος διάρκειας 15 λεπτών
- Διαγραφή πρώτου φάσματος
- Αναμονή 15 λεπτών και εκ νέου καταγραφή νέων φασμάτων
- Λήψη φάσματος διάρκειας 1 ώρας
- Λήψη φάσματος διάρκειας 5 ωρών
- Λήψη φάσματος διάρκειας 1 ημέρας
- Λήψη φάσματος διάρκειας 3 ημερών
- Λήψη φάσματος διάρκειας 6 ημερών

Στους Πίνακες 5.25, 5.26 και 5.27 παρουσιάζονται τα σενάρια ενεργοποίησης και ανάλυσης των τριών αγνώστων δειγμάτων **Lav1a**, **Lav2a** & **Lav3a** αντίστοιχα.

Πίνακας 5.25: Νετρονική ενεργοποίησης και γ-φάσματα δείγματος **Lav1a**

Διάστημα νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια	Ενδιάμεσος χρόνος (delay) για γ-φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής XtRa		Ανιχνευτής XtCSS	
			Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
25/8/2022, 14:45 - 30/8/2022 09:45	115 h	2 min	NLAV1SRA	900s (15min)	NLAV1SXS	900s (15min)
			(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)		(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)	
			NLV1XRAA	3600s (1h)	NLV1XTSA	3600s (1h)
			NLV1XRAB	18000s (5h)	NLV1XTSB	18000s (5h)
			NLV1XRAC	86400s (1d)	NLV1XTSC	86400s (1d)
			NLV1XRAD	259200s (3d)	NLV1XTSD	259200s (3d)
			NLV1XRAE	518400s (6d)	NLV1XCSE	518400s (6d)

Πίνακας 5.26: Νετρονική ενεργοποίησης και γ-φάσματα δείγματος **Lav2a**

Διάστημα νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια	Ενδιάμεσος χρόνος (delay) για γ-φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής XtRa		Ανιχνευτής XtCSS	
			Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
14/6/2023, 18:00 - 19/6/2023 10:45	112h + 45min	2 min	NLV2A4A	900s (15min)	NLV2A14A	900s (15min)
			(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)		(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)	
			NLV2A4B	3600s (1h)	NLV2A14B	3600s (1h)
			NLV2A4C	18000s (5h)	NLV2A14C	18000s (5h)
			NLV2A4D	86400s (1d)	NLV2A14D	86400s (1d)
			NLV2A4E	259200s (3d)	NLV2A14E	259200s (3d)
			NLV2A4F	518400s (6d)	NLV2A14F	518400s (6d)

Πίνακας 5.27: Νετρονική ενεργοποίησης και γ-φάσματα δείγματος Lav3a

Διάστημα νετρονικής ενεργοποίησης	Διάρκεια	Ενδιάμεσος χρόνος (delay) για γ-φασματοσκοπία	γ-Φασματοσκοπική ανάλυση			
			Ανιχνευτής XtRa		Ανιχνευτής XtCSS	
			Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης	Όνομασία φάσματος	Διάρκεια ανάλυσης
27/7/2023, 18:00 – 1/8/2023 11:30	113h + 30min	70s	NLV3A4A	900s (15min)	NLV3A14A	900s (15min)
			(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)		(Clear, αναμονή 15min και επόμενα φάσματα αθροιστικά)	
			NLV3A4B	3600s (1h)	NLV3A14B	3600s (1h)
			NLV3A4C	18000s (5h)	NLV3A14C	18000s (5h)
			NLV3A4D	86400s (1d)	NLV3A14D	86400s (1d)
			NLV3A4E	259200s (3d)	NLV3A14E	259200s (3d)
			NLV3A4F	518400s (6d)	NLV3A14F	518400s (6d)

Στους Πίνακες 5.28, 5.29 και 5.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των γ-φασματοσκοπικών αναλύσεων για τα δείγματα Lav1a, Lav2a & Lav3a αντίστοιχα.

Πίνακας 5.28: Αποτελέσματα του δείγματος Lav1a για As (559keV)

		Ανιχνευτής XtRa			Ανιχνευτής XtCSS				
As	Διάρκεια	Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559 keV	15min	83	±	114.6	9.22E-02	37	±	92.2	4.11E-02
	1h	420	±	44	1.17E-01	521	±	16.9	1.45E-01
	5h	3185	±	16.5	1.77E-01	2797	±	7.5	1.55E-01
	1d	11942	±	6.4	1.38E-01	10374	±	4.2	1.20E-01
	3d	21159	±	4.1	8.16E-02	18206	±	2.9	7.02E-02
	6d	23923	±	3.9	4.61E-02	20594	±	2.8	3.97E-02

Πίνακας 5.29: Αποτελέσματα του δείγματος Lav2a για As (559keV)

		Ανιχνευτής XtRa			Ανιχνευτής XtCSS				
As	Διάρκεια	Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559 keV	15min	3351	±	8.3	3.72E+00	2916	±	4.9	3.24E+00
	1h	13542	±	3.7	3.76E+00	12117	±	2.9	3.37E+00
	5h	66791	±	2	3.71E+00	58103	±	1.2	3.23E+00
	1d	257034	±	0.8	2.97E+00	220859	±	0.7	2.56E+00
	3d	461997	±	0.7	1.78E+00	393854	±	0.5	1.52E+00
	6d	524300	±	0.7	1.01E+00	446807	±	0.5	8.62E-01

Πίνακας 5.30: Αποτελέσματα του δείγματος Lav3a για As (559keV)

		Ανιχνευτής XtRa				Ανιχνευτής XtCSS			
As	Διάρκεια	Area	±	Err%	cps	Area	±	Err%	cps
559 keV	15min	33978	±	2.1	3.78E+01	29315	±	1.2	3.26E+01
	1h	129537	±	0.9	3.60E+01	113496	±	0.6	3.15E+01
	5h	632183	±	0.5	3.51E+01	539074	±	0.3	2.99E+01
	1d	2385155	±	0.4	2.76E+01	2026626	±	0.2	2.35E+01
	3d	4192711	±	0.3	1.62E+01	3569798	±	0.2	1.38E+01
	6d	4782702	±	0.3	9.23E+00	4073265	±	0.2	7.86E+00

Για τον υπολογισμό της μάζας του Αρσενικού στα άγνωστα δείγματα Lav1a, Lav2a & Lav3a χρησιμοποιείται η σχέση (3.26),

$$\frac{m_{\delta}}{m_{ST}} = \frac{\text{ρυθμός εκπομπής}_{\delta}}{\text{ρυθμός εκπομπής}_{ST}}, \quad (5.4)$$

λόγω της συγκριτικής βαθμονόμησης που χρησιμοποιείται (βλ. § 3.5.2.3).

Όπως καταγράφεται στους προηγούμενους Πίνακες 5.28, 5.29, 5.30, η γ-φασματοσκοπική ανάλυση δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς αβεβαιότητας ανάλυσης της φωτοκορυφής στα 559KeV, στην ανάλυση διάρκειας τριών ημερών (72 ώρες) σε συνδυασμό με χρήση του Compton Suppression System. Εξάλλου, το σενάριο γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης 72 ωρών για το Πρότυπο SOIL-7 ήταν αυτό που έδινε την μικρότερη αβεβαιότητα στην ανάλυση της φωτοκορυφής στα 559 KeV και αυτό θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τον υπολογισμό της μάζας Αρσενικού στα άγνωστα δείγματα Lav1a, Lav2a & Lav3a.

Η αβεβαιότητα στον υπολογισμό της επιφάνειας φωτοκορυφής είναι η κυριότερη πηγή αβεβαιότητας για την εκτίμηση της συγκέντρωσης του Αρσενικού στα άγνωστα δείγματα. Οι άλλες συνιστώσες της αβεβαιότητας φαίνονται στη σχέση (5.5):

$$\varepsilon_{\delta} = \sqrt{\varepsilon_{Area,ST}^2 + \varepsilon_{C,ST}^2 + \varepsilon_{Area,\delta}^2 + \varepsilon_{M,ST}^2 + \varepsilon_{M,\delta}^2} \quad (5.5)$$

Όπου:

- ε_{δ} : Η τελική αβεβαιότητα που συνοδεύει το τελικό αποτέλεσμα για την συγκέντρωση του αρσενικού (σε %).
- $\varepsilon_{Area,ST}$: Η αβεβαιότητα της φωτοκορυφής του αρσενικού στο πρότυπο δείγμα SOIL-7 (σε %, δίνεται σε 1.65·σ οπότε μετατρέπεται σε 1·σ)
- $\varepsilon_{C,ST}$: Η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης αρσενικού στο πρότυπο δείγμα SOIL-7 (σε %)
- $\varepsilon_{Area,\delta}$: Η αβεβαιότητα της φωτοκορυφής του αρσενικού στο άγνωστο δείγμα (σε %, δίνεται σε 1.65·σ οπότε μετατρέπεται σε 1·σ)

- $\epsilon_{M,ST}$: Η αβεβαιότητα ζύγισης του πρότυπου δείγματος, σε ζυγό ακριβείας 0.0001 g (σε %)
- $\epsilon_{M,\delta}$: Η αβεβαιότητα ζύγισης του άγνωστου δείγματος, σε ζυγό ακριβείας 0.0001 g (σε %)

Λαμβάνοντας υπόψη και τον υπολογισμό της αβεβαιότητας προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.31 για τα δείγματα Lav1a, Lav2a & Lav3a, από τα συγκεκριμένα σημεία στο Λαύριο :

Πίνακας 5.31: Συγκέντρωση Αρσενικού στα δείγματα **Lav1a, Lav2a & Lav3a**

	Δείγμα	m_{As} (mg)	C_{As} (mg/kg)	ε_δ (%)
Σημείο 1	Lav1a	4.88	156.57	18.54
Σημείο 2	Lav2a	105.60	2614.31	18.46
Σημείο 3	Lav3a	957.11	20252.72	18.46

Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι και στις 3 περιοχές υπάρχει Αρσενικό, και μάλιστα σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Κεφάλαιο 6: Επίλογος - Συμπεράσματα

6.1 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της Διπλωματικής Εργασίας

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία ασχολήθηκε με τον προσδιορισμό Αρσενικού σε δείγματα νερού και χώματος, με τη μέθοδο της Νετρονικής Ενεργοποίησης. Για την ανάλυση δειγμάτων χώματος, ακολουθήθηκε διαδικασία όπως αυτή έχει περιγραφεί και πραγματοποιηθεί σε προηγούμενες μελέτες και εργασίες που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Για την ανάλυση των δειγμάτων νερού όμως, έπρεπε να αναζητηθεί ένας νέος τρόπος, που θα καταστήσει εφικτό τον προσδιορισμό Αρσενικού στο νερό με την τεχνική της Νετρονικής Ενεργοποίησης. Αυτό ήταν και το κύριο αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση έδειξε ότι αυτό γίνεται με χρήση χημικών ενώσεων που δεσμεύουν το Αρσενικό και το συγκεντρώνουν στο ιζημα που δημιουργείται.

Η χημική ένωση που δοκιμάστηκε στην παρούσα ΔΕ είναι ο **Χλωριούχος Σίδηρος**. Για να εξεταστούν διάφορες παράμετροι της διαδικασίας όπως η συγκέντρωση FeCl_3/L νερού που είναι κατάλληλη έπρεπε να επιλεγούν δείγματα νερού που να περιέχουν Αρσενικό. Το καλύτερο θα ήταν να ήταν διαθέσιμα τέτοια δείγματα και μάλιστα πιστοποιημένης συγκέντρωσης σε Αρσενικό. Αυτό δεν ήταν εφικτό στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, οπότε έγινε δειγματοληψία από παράκτια περιοχή του Λαυρίου και πιο συγκεκριμένα από σημεία που εκβάλλουν αγωγοί όμβριων υδάτων. Η περιοχή αυτή είναι επιβαρυσμένη με βαρέα μέταλλα, λόγω των μεταλλείων που λειτουργούσαν εκεί από την αρχαιότητα. Η ημέρα της δειγματοληψίας επιλέχθηκε μετά από ισχυρές βροχοπτώσεις που ίσως και να παρέσυραν μεταλλευτικά απόβλητα που δυστυχώς ακόμα βρίσκονται εκτεθειμένα σε κάποια σημεία. Λήφθηκαν συνολικά 4 δείγματα νερού, και 3 στερεά δείγματα (χώμα και ιλύς από τα αντίστοιχα ρέματα ή ακτές).

Για να προκύψει η κατάλληλη συγκέντρωση FeCl_3/L νερού καθώς και η διαδικασία για την συλλογή του ιζήματος που δημιουργείται έγιναν τρεις δοκιμές με τρία από τα προαναφερόμενα δείγματα νερού. Πράγματι, επιτεύχθηκε ιζηματοποίηση ικανοποιητικής μάζας ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί για νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία. Τα βήματα αυτής της διαδικασίας συνοψίζονται ως εξής:

- Δειγματοληψία τουλάχιστον 8L νερού (σε δύο δοχεία). Για το κάθε δοχείο ακολουθείται η ίδια διαδικασία.
- Αρχικά τοποθετείται σε μεγάλο γυάλινο δοχείο 5L για ακριβή ογκομέτρηση.
- Προσθήκη Χλωριούχου Σιδήρου σε αναλογία **200 mg FeCl_3/L** νερού και ανάδευση του μίγματος. Η ανάδευση επαναλαμβάνεται ανά μερικές ώρες, ώστε να ενισχύεται η δημιουργία συσσωματωμάτων στα οποία θα εγκλωβίζεται το Αρσενικό.

- Όταν παρέλθουν 2 με 3 ημέρες, και εφόσον έχει δημιουργηθεί ίζημα στον πυθμένα του δοχείου, ξεκινά η προσεκτική μετάγγιση του 'καθαρού' νερού σε άλλο δοχείο, ενώ το ίζημα του πυθμένα μαζί το νερό που συγκρατεί μεταφέρεται σε μικρότερο δοχείο (πιο μικρής διαμέτρου για να ξεχωρίζει το 'καθαρό' νερό εύκολα. Αυτή διαδικασία επαναλαμβάνεται ανά διάστημα μερικών ωρών.
- Τα επιφανειακά νερά που φυλάχτηκαν σε άλλο δοχείο, μπορούν να υποβληθούν σε διήθηση με χάρτινα φίλτρα.
- Όταν ο όγκος του μίγματος μειωθεί τόσο ώστε να χωράει σε δοχείο των 100 ml και των 50 ml, η απομάκρυνση του 'καθαρού' νερού γίνεται με χρήση πιπέτας (σιφώνιο).
- Όταν ο όγκος του μίγματος μειωθεί τόσο ώστε να χωράει σε δοχείο των 40ml, το μίγμα έχει πλέον μορφή πυκνού ιζήματος και ο διαχωρισμός του επιφανειακού νερού από το ίζημα δεν είναι πλέον εφικτός ούτε με πιπέττα.
- Το δοχείο των 40 ml τοποθετείται τότε για ξήρανση σε διάταξη με silica gel.
- Όταν μειωθεί αρκετά ο όγκος του ιζήματος, τοποθετείται στο μικρό δοχείο ενεργοποίησης (συνολικού όγκου 6.3 ml) και συνεχίζεται η ξήρανση του στη διάταξη με silica gel.
- Το μίγμα ανακατεύεται ανά λίγες μέρες ώστε να επισπευσθεί η ξήρανση του.
- Στο τέλος το μίγμα θα έχει αποξηραθεί πλήρως, και θα έχει σύσταση άμμου.
- Η ίδια διαδικασία ακολουθείται παράλληλα αν είναι δυνατόν ή διαδοχικά για το δεύτερο δοχείο δείγματος νερού.
- Στο τέλος τα δύο ιζήματα ενώνονται στο ίδιο μικρό δοχείο και αν χρειάζεται τοποθετούνται για περαιτέρω ξήρανση σε Silica gel, μέχρι να προκύψει τελικό αποξηραμένο ίζημα όγκου 2.2 ml για κάθε σημείο δειγματοληψίας.

Η μικρή ποσότητα της μάζας που προέκυψε καθώς και η σύσταση της, έκαναν αναγκαία την βαθμονόμησης απόδοσης της ενιαίας διαδικασίας Νετρονικής ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπικής ανάλυσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το Πρότυπο υλικό 2782 του National Institute of Standards & Technology (NIST). Το πρότυπο αυτό είναι αποξηραμμένη βιομηχανική ιλύς και έχει πιστοποιημένη συγκέντρωση Αρσενικού 166 ± 20 mg/kg. Για αυτόν τον σκοπό, το μικρό δοχείο ενεργοποίησης πληρώθηκε με το πρότυπο αυτό υλικό έως όγκο 2.2ml

Η βαθμονόμηση αυτή, άνοιξε το δρόμο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Αρσενικού στα ιζήματα που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία. Δυστυχώς δύο από δείγματα νερού (Σημείο-1 και Σημείο-3) αναλώθηκαν στις ανεπιτυχείς δοκιμές ιζηματοποίησης και μόνο δύο από τα δείγματα νερού (Σημείο-2 και Σημείο-4) ολοκλήρωσαν την παραπάνω διαδικασία ιζηματοποίησης. Έτσι προέκυψαν δύο ιζήματα Lav2 (Σημείο -2) και Lav4 (Σημείο-4) που τοποθετήθηκαν διαδοχικά σε

νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπική ανάλυση σύμφωνα με τα σενάρια που επιλέχθηκαν δηλ. 111 h ενεργοποίηση και 3 ημέρες γ-φασματοσκοπική ανάλυση στα δύο ανιχνευτικά συστήματα που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ (ΧtRa και ΧTCSS).

Ανίχνευση Αρσενικού επιτεύχθηκε μόνο στο ίζημα Lav2 (Σημείο -2) καθώς η γ-φασματοσκοπική ανάλυση για το ίζημα Lav4 (Σημείο-4) δεν εντόπισε φωτοκορυφή στην ενέργεια 559keV, δηλαδή αν υπήρχε Αρσενικό σε αυτό το ίζημα είναι λιγότερο από το κατώτερο όριο ανίχνευσης των ανιχνευτών. Η παρούσα ΔΕ δεν επεκτάθηκε στην εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης για Αρσενικό. Προηγούμενες εργασίες το εκτιμούσαν περί τα 5ppm σε δείγματα χώματος όγκου 24ml. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση Αρσενικού στο δείγμα νερού του Σημείου-2, έγινε αναγωγή της ποσότητας Αρσενικού που προέκυψε για το ίζημα Lav2, στο συνολικό όγκο του δείγματος νερού από το Σημείο-2. Έτσι προέκυψε συγκέντρωση Αρσενικού στο Σημείο -2: $29.20 \pm 4.82 \mu\text{g/L}$ νερού.

Στον Παρακάτω πίνακα 6.1 συνοψίζονται οι διαδικασίες για τα τέσσερα δείγματα νερού που ασχολήθηκε η παρούσα ΔΕ και τα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που ολοκληρώθηκαν οι αναλύσεις :

Πίνακα 6.1 Διαδικασίες και αποτελέσματα για τα 4 δείγματα νερού από το Λαύριο

Υγρό Δείγμα:	Lav1 – Σημείο 1	Lav2 – Σημείο 2	Lav3- Σημείο 3	Lav4- Σημείο 4
Συγκέντρωση FeCl ₃ (mg/L):	103.8	200.4	304.2	200.6
Μάζα ιζήματος (g):	1.0326	3.2396	25.6364	4.4197
Νετρονική ενεργοποίηση 111h:		NAI	NAI	NAI
γ-φασματοσκοπία 72h:		NAI	NAI	NAI
Ανίχνευση As-76		NAI Ποιοτικά/ ποσοτικά	NAI Ποιοτικά	OXI- Χαμηλότερο από όριο ανίχνευσης
Αρσενικό στο ίζημα (mg/kg):		80 ± 10		
Αρσενικό στο δείγμα νερού (μg/L):		30 ± 5		

Από τα τρία σημεία δειγματοληψίας (Σημείο-1, Σημείο-2, Σημείο 3) λήφθηκαν και δείγματα χώματα ή υλός (που αφέθηκαν να αφυγρανθούν φυσικά) τα οποία

αναλύθηκαν και αυτά με νετρονική ενεργοποίηση και γ-φασματοσκοπία με αντίστοιχα σενάρια (111h νετρονική ενεργοποίηση και 72h γ-φασματοσκοπική ανάλυση). Ο όγκος των δειγμάτων σε αυτή την περίπτωση ήταν 24ml και χρησιμοποιήθηκε υπάρχουσα βαθμονόμηση με πιστοποιημένο χώμα IAEA SOIL-7. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Σημειώνεται ότι το πρότυπο υλικό (IAEA SOIL-7) έχει χαμηλή συγκέντρωση σε Αρσενικό 13ppm, γεγονός που οδήγησε σε αυξημένη αβεβαιότητα για την επιφάνεια φωτοκορυφής στα 559 keV και έτσι η αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος για τα άγνωστης σύστασης στερεά δείγματα από την περιοχή του Λαυρίου να παρουσιάζουν αβεβαιότητα περίπου 20%. Προτείνεται στο μέλλον η προμήθεια και η χρήση πρότυπων υλικών με μεγαλύτερη συγκέντρωση As καθώς αποδεικνύεται σημαντικό στις αναλύσεις στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Πίνακας 6.2: Συγκέντρωση Αρσενικού στα στερεά δείγματα **Lav1a**, **Lav2a** & **Lav3a**

	Δείγμα	C_{As} (mg/kg)	±	ε_δ (mg/kg)
Σημείο -1	Lav1a	160	±	30
Σημείο -2	Lav2a	2600	±	500
Σημείο -3	Lav3a	20000	±	4000

6.2 Προτάσεις για βελτίωση της διαδικασίας – Προοπτικές για μελλοντική έρευνα

Όπως αναφέρθηκε, για πρώτη φορά στο ΕΠΤ έγινε προσπάθεια με την παρούσα ΔΕ, να προσδιοριστεί Αρσενικό σε υγρά δείγματα με την τεχνική της Νετρονικής Ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας κατόπιν ιζηματοποίησης, οπότε υπάρχουν πολλά περιθώρια για περαιτέρω διερεύνηση, βελτίωση και ανάλυση περισσότερων δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα:

- Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η ίδια διαδικασία σε πρότυπα διαλύματα με γνωστή συγκέντρωση Αρσενικού, ώστε να γίνει εκτίμηση του ποσοστού του Αρσενικού που δεσμεύεται τελικά στο ίζημα.
- Σε συνέχεια του προηγούμενου θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν δοκιμές σε νερό γνωστής συγκέντρωσης Αρσενικού, οι οποίες να εξετάζουν την επίδραση που θα έχουν στο τελικό αποτέλεσμα διάφοροι παράγοντες, όπως:
 - Η επίδραση της ποσότητας FeCl₃ που τοποθετείται στο νερό.
 - Η επίδραση του επίπεδου του pH του νερού.

- Η επίδραση της αρχικής ποσότητας As στο ποσό που εν τέλει αφαιρείται κατά την διαδικασία.
- Επειδή η διαδικασία είναι αρκετά χρονοβόρα, θα μπορούσαν να διερευνηθούν τρόποι για να επισπευσθεί η λήψη του τελικού ιζήματος:
 - Αναζήτηση τρόπου γρηγορότερης ξήρανσης του ιζήματος, πχ. σε κλίβανο.
 - Η τοποθέτηση του μίγματος σε φυγόκεντρο, θα επιτάχυνε τον διαχωρισμό του ιζήματος από τα επιφανειακά νερά
- Θα μπορούσαν να αναλυθούν με νετρονική ενεργοποίηση και τα φίλτρα για τον προσδιορισμό του Αρσενικού που κατακρατείται σε αυτά.
- Ενδιαφέρον θα είχε και η δοκιμή δέσμησης του Αρσενικού με την προσθήκη και άλλων ενώσεων που αναφέρθηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο της παρούσας ΔΕ.
- Η επανάληψη και επέκταση της δειγματοληψίας νερού και η επεξεργασία νέων δειγμάτων νερού από την περιοχή του Λαυρίου είναι απαραίτητο προαπαιτούμενο για την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων.

Σημειώνεται ότι με την μέθοδο του φθορισμού ακτινών -X (XRF) θα μπορούσε να υπάρξει ένδειξη για την ύπαρξη Αρσενικού στα φίλτρα, αλλά εάν συνυπάρχει και Μόλυβδος όπως συμβαίνει στην περιοχή του Λαυρίου, δεν είναι η καταλληλότερη μέθοδος καθώς και τα δύο αυτά στοιχεία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες -X στα 10.5keV. Αυτό το γεγονός καταδεικνύει και τη σημασία της νετρονικής ενεργοποίησης για την ανίχνευση Αρσενικού.

Όσον αφορά στις αναλύσεις των εξαρχής στερεών δειγμάτων (χωμάτων και ιζημάτων) για την ανίχνευση Αρσενικού σε αυτά, αυτές έχουν πραγματοποιηθεί και προηγουμένως στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Τα σενάρια ενεργοποίησης και γ-φασματοσκοπίας που ακολουθήθηκαν είναι τα κατάλληλα όπως έχει φανεί για να προσδιορίσουν Αρσενικό σε στερεά δείγματα. Στην συγκεκριμένη ΔΕ όμως, έγινε βαθμονόμηση με πρότυπο υλικό (IAEA SOIL-7) που είχε χαμηλή συγκέντρωση σε Αρσενικό, γεγονός που αύξησε την αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος. Προτείνεται στο μέλλον η προμήθεια και η χρήση πρότυπων υλικών με μεγαλύτερη συγκέντρωση As καθώς αποδεικνύεται σημαντικό στις αναλύσεις στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Βιβλιογραφία

- [1] Toxicological profile for Arsenic, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007.
- [2] Πρόδρομος Χ. Κουκουλάκης, Ιωάννης Καλαβρουζιώτης, Πέτρος Κόκκινος, Η Γεωχημική Συμπεριφορά των Βαρέων Μετάλλων στο Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, 2021.
- [3] Holmyard John Eric. Makers of Chemistry (2007).
- [4] Emsley, John (2001). Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements.
- [5] Vahidnia A, van der Voet GB, de Wolff FA. Arsenic neurotoxicity—a review. Hum. Exp. Toxicol. 2007;26:823–832.
- [6] Cullen, William (2008). Is Arsenic an Aphrodisiac?. Royal Society of Chemistry. ISBN 978-0-85404-363-7.
- [7] Wang ZY. 2001. Arsenic compounds as anticancer agents. Cancer Chemother Pharmacol 48(Suppl 1):S72-S76.
- [8] U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
- [9] N.E. Bagshaw, Lead alloys: past, present and future, Journal of Power Sources, Volume 53, Issue 1, 1995, Pages 25-30, ISSN 0378-7753, [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01973-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01973-Y).
- [10] Chung, J. Y., Yu, S. D., & Hong, Y. S. (2014). Environmental source of arsenic exposure. Journal of preventive medicine and public health = Yebang Uihakhoe chi, 47(5), 253–257. <https://doi.org/10.3961/jpmph.14.036>.
- [11] Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization; 2022.
- [12] Abernathy, C., et al. "Environmental health criteria for arsenic and arsenic compounds." Environmental Health Criteria 224 (2001).
- [13] EPA - Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023 December 2000.
- [14] Kondev, F. G.; Wang, M.; Huang, W. J.; Naimi, S.; Audi, G. (2021). "The NUBASE2020 evaluation of nuclear properties" (PDF). Chinese Physics C. 45 (3): 030001. doi:10.1088/1674-1137/abddae.
- [15] Masuda, H. Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities. Prog Earth Planet Sci 5, 68 (2018). <https://doi.org/10.1186/s40645-018-0224-3>.

- [16] Pooja Sevak, Bhupendra Pushkar, Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis, *Journal of Environmental Management*, Volume 349, 2024, 119504, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119504>.
- [17] Aston S.R., Thornton I., Webb J.S., Milford B.L., Purves J.B. Arsenic in stream sediments and waters of South West England (1975) *Science of the Total Environment*, The, 4 (4), pp. 347 - 358. DOI: 10.1016/0048-9697(75)90026-1.
- [18] Kalyvas, G, Gasparatos, D, Papassiopi, N, Massas, I. Topsoil pollution as ecological footprint of historical mining activities in Greece. *Land Degrad Dev.* 2018; 29: 2025–2035. <https://doi.org/10.1002/ldr.2963>.
- [19] A. Kontopoulos, K. Komnitsas, A. Xenidis, N. Papassiopi, Environmental characterisation of the sulphidic tailings in Lavrion, *Minerals Engineering*, Volume 8, Issue 10, 1995, Pages 1209-1219, ISSN 0892-6875, [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00085-5](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00085-5).
- [20] Anthimos Xenidis, Nymphodora Papassiopi, Kostas Komnitsas, Carbonate-rich mining tailings in Lavrion: risk assessment and proposed rehabilitation schemes, *Advances in Environmental Research*, Volume 7, Issue 2, 2003, Pages 479-494, ISSN 1093-0191, [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00017-5).
- [21] Vasileios Antoniadis, Giorgos Thalassinos, Efi Levizou, Jianxu Wang, Shan-Li Wang, Sabry M. Shaheen, Jörg 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, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 434, 2022, 128906, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128906>.
- [22] U.S. EPA, Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater EPA-542-S-02-002, 68 pp, 2002.
- [23] Johnston R., Heijnen H. and Wurzel P. (2001). United Nations Synthesis Report Arsenic in Drinking Water-Chapter 6: 'Safe Water Technology'.
- [24] Hering, J. G., Chen, P. Y., Wilkie, J. A., Elimelech, M., & Liang, S. (1996). Arsenic removal by ferric chloride. *Journal-American Water Works Association*, 88(4), 155-167.
- [25] Twidwell, L.G., et al. Technologies and Potential Technologies for Removing Arsenic from Process and Mine Wastewater. Presented at "REWAS'99." San Sebastian, Spain. September 1999.
- [26] U.S. EPA. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange and Activated Alumina Plants. EPA 600-R-00-088. Office of Research and Development. October 2000.

- [27] U.S. EPA. Regulations on the Disposal of Arsenic Residuals from Drinking Water Treatment Plants. EPA-600-R-00-025. Office of Research and Development. May 2000.
- [28] U.S. EPA Office of Water. Technologies and Cost for Removal of Arsenic from Drinking Water. EPA 815-R-00-028. December 2000.
- [29] Binbing Han, Timothy Runnells, Julio Zimbron, Ranil Wickramasinghe, Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination*, Volume 145, Issues 1–3, 2002, Pages 293-298, ISSN 0011-9164, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00425-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00425-3).
- [30] Victor R. Moreira, Flavia C.R. Costa, Priscila B. Moser, Roberta N. Guimarães, Lucilaine V.S. Santos, Eduardo C. de Paula, Míriam C.S. Amaral, Ultrafiltration with in-line coagulation (FeCl₃) to enhance arsenic removal and improve drinking water quality: From bench to pilot-scale, *Chemical Engineering Journal*, Volume 472, 2023, 145063, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145063>.
- [31] Heydorn, Kaj. (2006). Radiochemical Neutron Activation Analysis. 10.1002/9780470027318.a6213.
- [32] J. Chadwick, The Existence of a Neutron, *Proc. R. Soc. Lond. A* 136 830 (1932) 692–708.
- [33] HEVESY, G., LEVI, H. Artificial Radioactivity of Dysprosium and other Rare Earth Elements. *Nature* 136, 103 (1935). <https://doi.org/10.1038/136103a0>.
- [34] Hevesy G. and Levi H., *Kgl. Danske Videnskab, Math.- fys. Med.* 14, No 5, 1936.
- [35] SEABORG, G. T.; LIVINGOOD, J. J. Artificial radioactivity as a test for minute traces of elements. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60.8: 1784-1786.
- [36] BOYD, G. E. Method of activation analysis. *Analytical chemistry*, 1949, 21.3: 335-347.
- [37] Enrico Sabbioni, Simone Manenti, Riccardo Magarini, Claudia Petrarca, Anna Maria Giuseppina Poma, Gloria Zaccariello, Michele Back, Alvis Benedetti, Mario Di Gioacchino, Elio Mignini, Giulio Pirotta, Renato Riscassi, Andrea Salvini, Flavia Groppi, Fast and non-destructive neutron activation analysis for simultaneous determination of TiO₂ and SiO₂ in sunscreens with attention to regulatory and research issues, *Analytica Chimica Acta*, Volume 1200, 2022, 339601, ISSN 0003-2670, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339601>.
- [38] J. Hampel, F.M. Boldt, H. Gerstenberg, G. Hampel, J.V. Kratz, S. Reber, N. Wiehl, Fast determination of impurities in metallurgical grade silicon for photovoltaics by instrumental neutron activation analysis, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 69, Issue 10, 2011, Pages 1365-1368, ISSN 0969-8043, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.05.024>.

- [39] Abu Sayed Mohammed Sayam, Mohammad Amirul Islam, Md Rahat Ali, Mohammad Monzur Hossain Khan, Md Farhan Ishrak, Neutron activation analysis of sediments of the Padma River adjacent to Rooppur Nuclear Power Plant: Elemental and multivariate statistical approach, *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 196, 2023, 110784, ISSN 0969-8043, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110784>.
- [40] Georg Steinhauser, Johannes H. Sterba, Max Bichler, Heinz Huber, Neutron activation analysis of Mediterranean volcanic rocks – An analytical database for archaeological stratigraphy, *Applied Geochemistry*, Volume 21, Issue 8, 2006, Pages 1362-1375, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.012>.
- [41] F. Mireles, J.I. Davila, J.L. Pinedo, E. Reyes, R.J. Speakman, M.D. Glascock, Assessing urban soil pollution in the cities of Zacatecas and Guadalupe, Mexico by instrumental neutron activation analysis, *Microchemical Journal*, Volume 103, 2012, Pages 158-164, ISSN 0026-265X, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.009>.
- [42] Hossain, T.Z. (2001). Industrial applications of neutron activation analysis (IAEA-TECDOC--1215). International Atomic Energy Agency (IAEA)
- [43] MOMMSEN, H., et al. Neutron activation analysis results of Bronze Age pottery from Boeotia including ten Linear B inscribed stirrup jars of Thebes. *Archaeometry*, 1998, 98: 607-612.
- [44] Jan Kučera, Jan Kameník, Vladimír Havránek, Hair elemental analysis for forensic science using nuclear and related analytical methods, *Forensic Chemistry*, Volume 7, 2018, Pages 65-74, ISSN 2468-1709, <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.12.002>.
- [45] Ρούνη Π., Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας, Διδακτορική Διατριβή ΕΠΤ-ΕΜΠ, 2008.
- [46] Λεωνίδου Δ., Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολιών και ύλης, ΕΜΠ, 1984.
- [47] Kruger P., Principles of activation Analysis, Wiley-Interscience, USA, 1971.
- [48] S.J. Parry, ACTIVATION ANALYSIS | Neutron Activation, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition), Elsevier, 2005, Pages 1-10, ISBN 9780123693976, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00002-9>.
- [49] Glascock, Michael. (1998). Activation Analysis. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-4952-5_4.
- [50] Knoll, Glenn F. Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons, 2010.
- [51] Gilmore G., Hemingway J.D., Practical Gamma-Ray Spectrometry, John Wiley & Sons, 1995.

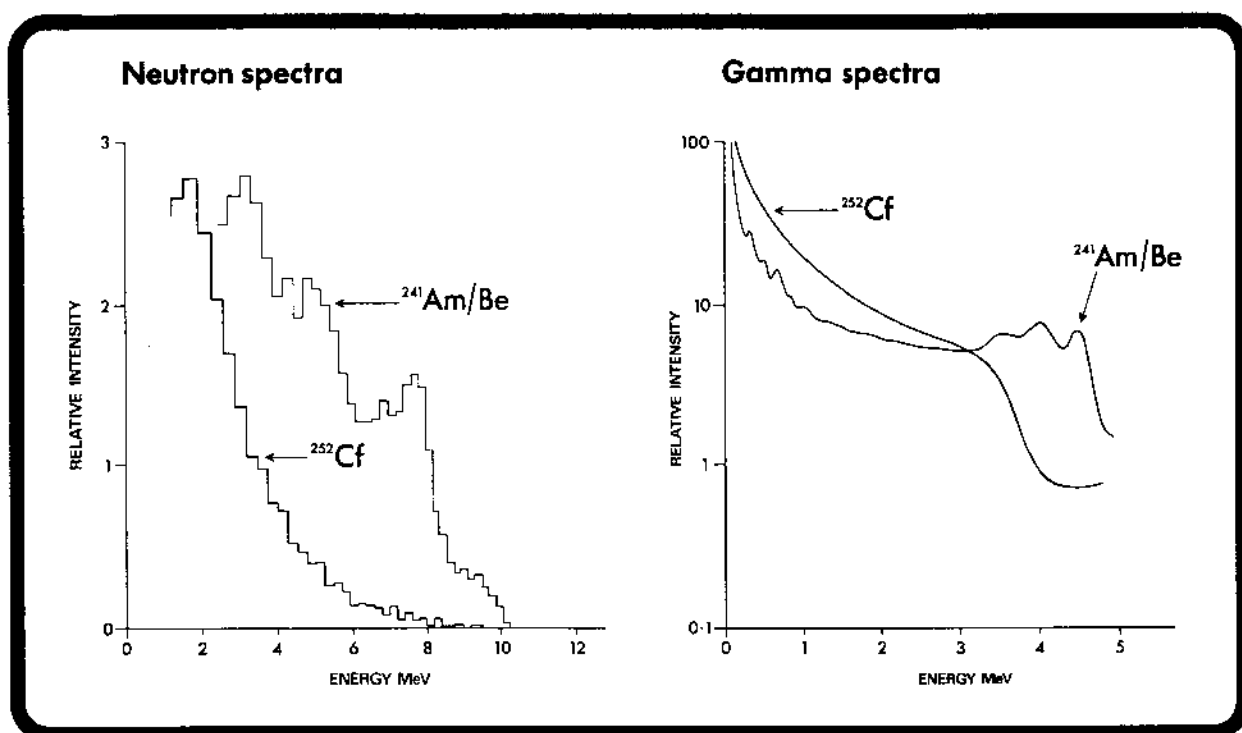
- [52] Σάββα., Μ. Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών προσδιορισμού πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιενεργών ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας, ΔΔ ΕΜΠ, 2017.
- [53] Michenaud-Rague, A., Robinson, S. & Landsberger, S. Trace elements in 11 fruits widely-consumed in the USA as determined by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem* 291, 237–240 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1266-9>.
- [54] Parry S., Activation Spectrometry in Chemical Analysis, in *Chemical Analysis Volume 119*, Wiley-Interscience, 1991.
- [55] IAEA, Sampling and analytical methodologies for instrumental neutron activation analysis of airborne particulate matter, IAEA-TCS-4, IAEA, Austria, 1992.
- [56] De Corte F., Speecke A., Hoste J., Reactor neutron activation analysis by a triple comparator method, *Journal of Radioanalytical Chemistry* 3, 1969.
- [57] Simonits A., De Corte F., Hoste J., Single comparator methods in reactor neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical Chemistry* 24, 1975.
- [58] M.J. Anagnostakis, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, M.G. Angelopoulos, Natural radioactivity mapping of Greek surface soils, *Environment International*, Volume 22, Supplement 1, 1996, Pages 3-8, ISSN 0160-4120, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(96\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00085-2).
- [59] S.E. Simopoulos, M.G. Angelopoulos, Natural radioactivity releases from lignite power plants in Greece, *Journal of Environmental Radioactivity*, Volume 5, Issue 5, 1987, Pages 379-389, ISSN 0265-931X, [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(87\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0265-931X(87)90012-9).
- [60] P.K Rouni, N.P Petropoulos, M.J Anagnostakis, E.P Hinis, S.E Simopoulos, Radioenvironmental survey of the Megalopolis lignite field basin, *Science of The Total Environment*, Volume 272, Issues 1–3, 2001, Pages 261-272, ISSN 0048-9697, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00703-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00703-3).
- [61] T.K. Peppas, K.L. Karfopoulos, D.J. Karangelos, P.K. Rouni, M.J. Anagnostakis, S.E. Simopoulos, Radiological and instrumental neutron activation analysis determined characteristics of size-fractionated fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 181, Issues 1–3, 2010, Pages 255-262, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.005>.
- [62] N.P. Petropoulos, M.J. Anagnostakis, S.E. Simopoulos, Photon attenuation, natural radioactivity content and radon exhalation rate of building materials, *Journal of Environmental Radioactivity*, Volume 61, Issue 3, 2002, Pages 257-269, ISSN 0265-931X, [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00132-1).
- [63] M.I. Savva, D.J. Karangelos, M.J. Anagnostakis, Determination of ^7Be and ^{22}Na activity in air and rainwater samples by gamma-ray spectrometry, *Applied*

- Radiation and Isotopes, Volume 134, 2018, Pages 466-469, ISSN 0969-8043, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.07.015>.
- [64] D.J Karangelos, M.J Anagnostakis, E.P Hinis, S.E Simopoulos, Z.S Zunic, Determination of depleted uranium in environmental samples by gamma-spectroscopic techniques, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 76, Issue 3, 2004, Pages 295-310, ISSN 0265 931X, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2003.11.011>.
- [65] S.E. Simopoulos, Soil sampling and ¹³⁷Cs analysis of the chernobyl fallout in Greece, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes, Volume 40, Issue 7, 1989, Pages 607-613, ISSN 0883-2889, [https://doi.org/10.1016/0883-2889\(89\)90116-0](https://doi.org/10.1016/0883-2889(89)90116-0).
- [66] N.P. Petropoulos, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, ¹³⁷Cs Chernobyl fallout in Greece and its associated radiological impact, Environment International, Volume 22, Supplement 1, 1996, Pages 369-373, ISSN 0160-4120, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(96\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00133-X).
- [67] N.P Petropoulos, M.J Anagnostakis, E.P Hinis, S.E Simopoulos, Geographical mapping and associated fractal analysis of the long-lived Chernobyl fallout radionuclides in Greece, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 53, Issue 1, 2001, Pages 59-66, ISSN 0265-931X, [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(00\)00111-9](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00111-9).
- [68] Χάλαρης Γ., Ποσοτικός προσδιορισμός ιχνοστοιχείων και βαρέων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα με Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA), Διπλωματική Εργασία ΕΠΤ-ΕΜΠ, 2020.
- [69] Amersham Technical Bulletin 76/7, 1976.
- [70] 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 ΕΠΤ-ΕΜΠ, 2009.
- [71] Canberra Industries Inc., Canberra Ten edition Product Catalogue, 1999, USA.
- [72] M.I. Savva, K.L. Karfopoulos, D.J. Karangelos, M.J. Anagnostakis, S.E. Simopoulos, Installation and performance testing of an XtRa – NaI(Tl) Compton Suppression System at the NED-NTUA, Applied Radiation and Isotopes, Volume 87, 2014, Pages 361-364, ISSN 0969-8043, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.056>.
- [73] Pacyna J.M., Atmospheric Emissions of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from High Temperature Processes in Power Generation and Industry, Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, Edited by T.C. Hutchinson and K.M. Meema, John Wiley & Sons Ltd., 1987 SCOPE.

- [74] Robertson, D E, and Carpenter, R. Neutron activation techniques for the measurement of trace metals in environmental samples. United States: N. p., 1974. Web. doi:10.2172/4354505.
- [75] Saber Aradpour, Roohollah Noori, Qihong Tang, Rabin Bhattarai, Farhad Hooshyaripor, Majid Hosseinzadeh, Ali Torabi Haghighi, Björn Klöve; Metal contamination assessment in water column and surface sediments of a warm monomictic man-made lake: Sabalan Dam Reservoir, Iran. *Hydrology Research* 1 August 2020; 51 (4): 799–814.
- [76] Wang N, Ye Z, Huang L, Zhang C, Guo Y, Zhang W. Arsenic Occurrence and Cycling in the Aquatic Environment: A Comparison between Freshwater and Seawater. *Water*. 2023; 15(1):147. <https://doi.org/10.3390/w15010147>.
- [77] Κρουσανιωτάκης Δ., Ανάλυση στερεών περιβαλλοντικών δειγμάτων με Νετρονική Ενεργοποίηση και γ-Φασματοσκοπία, Διπλωματική Εργασία ΕΠΤ-ΕΜΠ, 2022.

Παραρτήματα

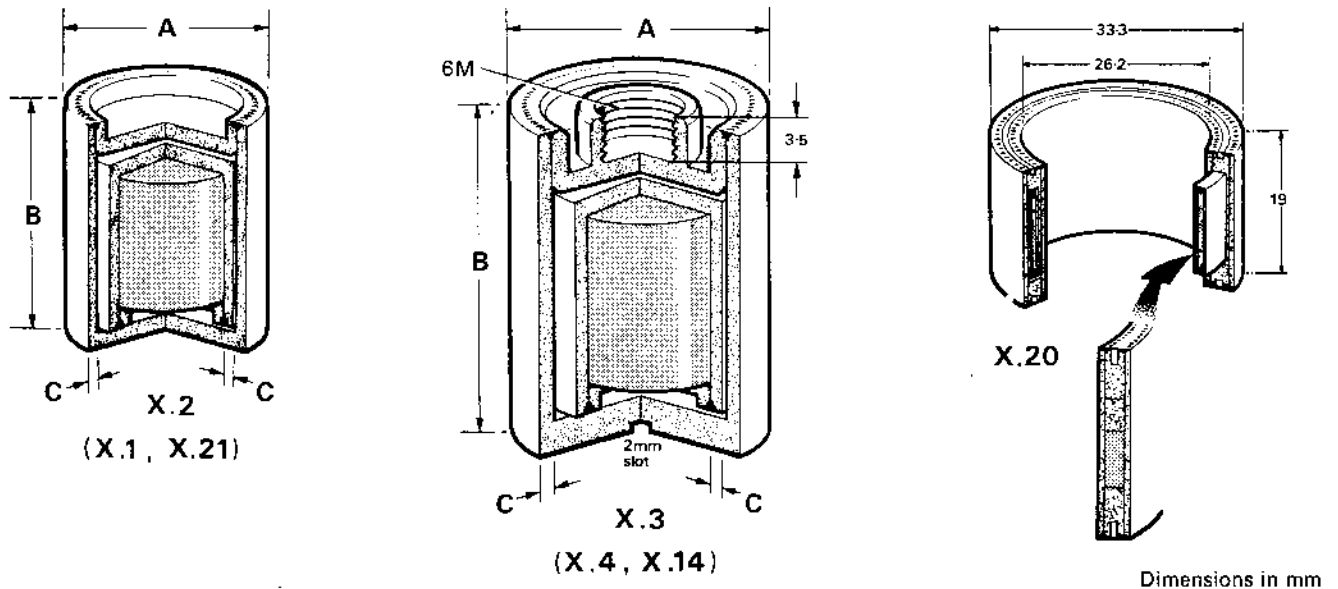
- Παράρτημα Α: Πιστοποιητικό πηγής νετρονίων Am-Be Amersham
- Παράρτημα Β: Πιστοποιητικό Πρότυπου Υλικού Αναφοράς SRM 2782 (NIST)
- Παράρτημα Γ: Πιστοποιητικό Πρότυπου Υλικού Αναφοράς SOIL-7 (IAEA)

**Neutron Sources:
Americium-241/Beryllium and Californium-252**Technical
bulletin
76/7

Neutron fluxes obtainable from radioisotopic neutron sources are much lower than those from nuclear reactors and neutron generators, but there are many applications where neutron yields of between 10^4 and 10^9 per second are sufficient to perform measurements with adequate speed and sensitivity. Compared to alternative sources of neutrons radioisotopic sources are reliable, compact and relatively inexpensive and have been used for many years. They are still the preferred source where stability, price and portability are important. Americium-241/beryllium and californium-252 have become the most widely used radioisotopes and technical specifications of our range are given in this bulletin. However, neutron sources based on other α - and γ -emitting nuclides are available, and further details of these can be supplied on request. Physical data are given of the radiations emitted by americium-241/beryllium and californium-252 sources together with brief information on applications. The latter is merely intended to serve as a guide and the user is referred to the bibliography for more detailed information.

Applications

Neutrons are very penetrating; consequently bulk material can usually be investigated yielding information which is relatively insensitive to inhomogeneity or surface effects that often prove troublesome with other techniques. An added attraction of the use of neutrons is the minimum sample preparation which is necessary to yield optimum information. Information about the sample is obtained by measuring either modifications in the primary (neutron) radiation or else the secondary radiations produced as a result of a neutron reaction with a component of the sample. Examples of methods based upon measurement of primary radiations are transmission, absorption and moderation whilst activation analysis is the best known of the techniques exploiting counting of secondary radiations. Table 1 lists some of the major applications of radioisotopic neutron sources. Activity ranges are given for each application but the precise activity chosen will depend on the optimization of several factors. Users are requested to write giving details of their application if advice on suitable source activities is required.

(α , n) Neutron source capsules

capsule type	overall dia 'A' mm	overall height 'B' mm	wall thickness 'C' mm	IAEA special form	ISO classification
X.1	7.8	10	0.8	SFC.7	C(E)64344
X.2	17.4	19.4	0.8	SFC.8	C(E)64544
X.21	7.8	15	0.8	SFC.43	C64444
X.20				SFC.29	C64444

threaded capsule type	overall dia 'A' mm	overall height 'B' mm	wall thickness 'C' mm	IAEA special form	ISO classification
X.3	22.4	31	1.2	SFC.9	C(E)64445
X.4	22.4	48.5	1.2	SFC.10	E64445
X.14	30	60	1.2	SFC.11	E64445

Capsules X.3, X.4 and X.14 have 6M threads. Alternative threads to customers' specifications can be supplied on request.

Americium-241/Beryllium

activity	emission n/sec	capsule type	code
1mCi	2.2×10^3	X.2	AMN.11
3mCi	6.6×10^3	X.2	AMN.13
10mCi	2.2×10^4	X.2	AMN.15
30mCi	6.6×10^4	X.2	AMN.16
30mCi	6.6×10^4	X.21	AMN.168
100mCi	2.2×10^5	X.2	AMN.17
100mCi	2.2×10^5	X.20	AMN.170
300mCi	6.6×10^5	X.2	AMN.18
500mCi	1.1×10^6	X.3	AMN.19
1Ci	2.2×10^6	X.3	AMN.22
3Ci	6.6×10^6	X.4	AMN.23
5Ci	1.1×10^7	X.14	AMN.24
10Ci	2.2×10^7	X.14	AMN.25
25Ci	specification on request		
50Ci	specification on request		

Californium-252

²⁵² Cf content	²⁵² Cf activity	emission n/sec	capsule	code
0.01 μ g	5 μ Ci	2.3×10^4	X.1	CVN.101
0.1 μ g	54 μ Ci	2.3×10^5	X.1	CVN.1
0.5 μ g	268 μ Ci	1.15×10^6	X.1	CVN.2
1 μ g	536 μ Ci	2.3×10^6	X.1	CVN.3
2 μ g	1.07mCi	4.6×10^6	X.1	CVN.4
5 μ g	2.7mCi	1.15×10^7	X.1	CVN.5
10 μ g	5.4mCi	2.3×10^7	X.1	CVN.6
20 μ g	10.7mCi	4.6×10^7	X.1	CVN.7
50 μ g	27mCi	1.15×10^8	X.1	CVN.10

Various capsules are offered for sources in the following activity ranges. Further details are available on request.

100 μ g	54mCi	2.3×10^8
200 μ g	107mCi	4.6×10^8
500 μ g	268mCi	1.15×10^9
1mg	536mCi	2.3×10^9

Table 1. A guide to neutron source applications

application	method	typical source required		notes
		²⁵² Cf	²⁴¹ Am	
Trace element analysis	Neutron activation			
	Fast $\left\{ \begin{array}{l} (n, \gamma) \\ (n, \alpha) \\ (n, p) \\ (n, n' \gamma) \end{array} \right.$	100–1000 μ g*	10–100Ci	Sensitivity level 100 ppm ⁽²⁾
	*For fast neutron activation of light elements through (n, α) and (n, p) reactions americium-241/beryllium is about 10 times more efficient than californium-252 ⁽³⁾			
	Thermal (n, γ)	1–100 μ g	1–100Ci	Sensitivity level ppm ⁽⁴⁾
Per cent element analysis, for example process control, fogging, whole body activation	Neutron activation	1–10 μ g	1–10Ci	Determination of high cross-section materials at the percentage level ⁽⁵⁾ Calcium and potassium bone content ⁽⁶⁾
Hydrogenous material measurement, for example soil moisture	Thermalization	0.1 μ g	30–100mCi	Analysis to accuracy ± 0.01 g H ₂ O per g solid ⁽⁷⁾
Bulk element analysis (process control)	Neutron attenuation	$\sim 10\mu$ g	0.3–1 Ci	Determination of materials ⁽⁸⁾ with high neutron absorption/scattering cross-sections at the percentage level, for example H ₂ O, Li, B, Cd.
Neutron radiography	Neutron attenuation	100–1000 μ g		Produces shadow picture of high cross-section materials ⁽⁹⁾
Demonstration	Various	0.01–10 μ g	1mCi–10Ci	Properties of neutrons, for example migration lengths and Fermi age by neutron activation ^(10, 11)
Instrument calibration	Various	0.01–1 μ g	1–100mCi	Health physics instrumentation checks. Neutron flux monitor checks ⁽¹²⁾
Nuclear materials assay and safeguard	Fission, delayed neutron yield + other	25 μ g–10mg		Measurement of fissile content of fuel rods ⁽¹³⁾

Normal product range

Composition

Californium-252 is available in bulk as oxide, or as a palladium cermet in the form of wire or pellet. In general, sources below 50 μ g incorporate the oxide and above 50 μ g the cermet as wire or pellet is used. Americium-241/beryllium sources are available as a compacted mixture of americium oxide with beryllium metal powder.

Encapsulation

All sources in our normal product range are doubly encapsulated in vacuum melted stainless steel (grade AISI.316) sealed by argon arc welding. A typical percentage composition is:—

C	0.004	Cr	16.96
Mn	1.59	Ni	13.61
P	0.011	Mo	2.29
S	0.008		
Si	0.37	Fe	balance

Other capsule materials can be considered for special applications.

Availability

Californium-252 sources are manufactured in batches at intervals of a few months. Small numbers of sources containing up to 100 μ g are often available from stock. Americium-241/beryllium sources are in continuous production and are often available from stock or within two to four weeks depending on the activity required.

Radiation emissions and nuclear data

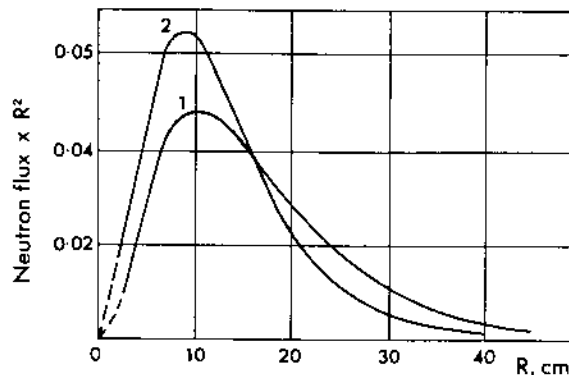
Much detail has been published on the radiation spectra of isotopic neutron sources⁽¹⁾. On page 1 the neutron and gamma spectra measured from sources produced in our laboratories are given. The user should note that for americium-241/beryllium there is a significant number of very low energy neutrons in addition to the high energy neutrons shown in the spectrum^(1,4). Other important radiation parameters are given in Table 2. Many neutron source applications depend on the production of a thermal neutron flux. The magnitude of the thermal flux produced by a source will depend on several factors, including the physical size of source, the size and type of moderator and the neutron spectrum. Table 2 gives the peak thermal neutron flux to be expected from both types of source emitting 10^6 fast neutrons per second in an infinite H_2O moderator (for example, a sphere with a radius of 30cm).

Table 2. Radiation emissions

	Americium-241/beryllium	Californium-252
Neutron emission (per sec)	$2.2 \times 10^6/\text{Ci}$	$2.3 \times 10^6/\mu\text{g}$
Fraction of neutrons below 1.5MeV	~ 0.23	~ 0.46
Mean energy of (a) low energy component (b) high energy component	400keV $\sim 4-5\text{MeV}$	— $\sim 2.3\text{MeV}$
γ -ray emission per neutron (uncorrected for capsule attenuation)	0.7 at 4.43MeV from (a, n). 6×10^3 from ^{241}Am decay predominantly at 60keV	5.7 across 0.6-5MeV spectrum
Neutron dose rate at 1m for source emission 10^6 neutrons/sec	$\sim 1\text{mrem/h}$	$\sim 1\text{mrem/h}$
γ exposure rate at 1m for source emission of 10^6 neutrons/sec	$\sim 1\text{mR/h}$	$\sim 0.1\text{mR/h}$
Peak thermal flux for source with 10^6 neutrons/sec emission in infinite H_2O moderator	$5 \times 10^3 \text{n/cm}^2$ per sec	$1 \times 10^4 \text{n/cm}^2$ per sec

Table 3. Nuclear data

	Americium-241/beryllium	Californium-252
Half-life	433y	2.65y (effective)
Mode of decay	α (100%)	α (96.9%) spontaneous fission (3.1%)



Normalized neutron distribution in water.
1 americium-241/beryllium
2 californium-252

(reproduced from Aleksandrov et al, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No 3, 1971)

Quality Control

Leakage and contamination

Bubble test

The source is immersed in a suitable liquid and the pressure in the containment vessel reduced to 100mm of mercury. No bubbles must be observed. This test is described in Appendix B of BS 3513:1962 and is used for both americium-241/beryllium and californium-252 sources.

Immersion test

The source is immersed in water at 50°C for 4 hours and activity in the water measured; the pass limit is 0.005µCi. This test is used for all americium-241/beryllium sources and for californium-252 sources up to 50µg.

Special Testing

For some special applications other tests may be required such as corrosion resistance, dye-penetrant crack detection, X-radiography, helium leak tests, etc. Customers should enquire for tests to suit their particular needs.

Measurement

Using a BF₃ counter array and paraffin wax moderator assembly the neutron emission of each source is compared with the emission from a source of similar construction measured at the U.K. National Physical Laboratory.

The result of this measurement together with those of leakage and contamination testing are given on a Test Report issued with each source.

Special Sources

Custom source design

The design of sources is a specialist subject and requires considerations of radioisotope to target ratios, gas evolution, heating, capsule materials, radiation chemistry, pressure vessel codes, transport regulations etc. However, as a preliminary guide for the design of americium-241/beryllium sources with dimensions other than those given in this bulletin, the curves on page 8 of this bulletin are useful. It should be noted that californium-252 has inherently such a small active volume that this aspect tends not to be a limitation. The Radiochemical Centre welcomes enquiries for special requirements.

Reactor sources

The Radiochemical Centre has 30 years' experience in the design and construction of neutron sources for reactors. Full consultation with reactor design engineers at an early stage of the project design is advisable. These can be held on customer's premises or at The Radiochemical Centre, Amersham.

Prototype testing

The Radiochemical Centre has a laboratory solely devoted to the prototype testing of capsule designs. A programme exists for the classification of all source capsule designs according to the comprehensive tests described in the regulations of the American National Standards Institute⁽¹⁵⁾ and the International Standards Organisation⁽¹⁶⁾ for sealed radioactive sources. In this bulletin reference is made to the performance classification of each capsule design actually tested and approved.

'Special form' is a category of the IAEA transport regulations covering source integrity⁽¹⁷⁾. The certificate (SFC) numbers given against approved items in this technical bulletin are those issued by the Department of the Environment, the competent authority in the UK for administering the IAEA regulations.

Sealed neutron source performance requirements for typical usage (ISO Standard)

sealed source usage	tempera- ture	pressure	impact	vibration	puncture
Oil-well logging	5	6	5	2	3
Portable moisture and density gauge (including hand held or dolly transported)	4	3	3	3	3
General neutron source application (excluding reactor start-up)	4	3	3	2	2

Classification of sealed-source performance standards (ISO Standard)

test/class	1	2	3	4	5	6	x
Temperature	No test	-40°C (20 min) +80°C (1 h)	-40°C (20 min) +180°C (1 h)	-40°C (20 min) +400°C (1 h) and thermal shock 400°C to 20°C	-40°C (20 min) +600°C (1 h) and thermal shock 600°C to 20°C	-40°C (20 min) +800°C (1 h) and thermal shock 800°C to 20°C	Special test
External pressure	No test	25 kPa absolute to atmospheric pressure	25 kPa absolute to 2 MPa absolute	25 kPa absolute to 7 MPa absolute	25 kPa absolute to 70 MPa absolute	25 kPa absolute to 170 MPa absolute	Special test
Impact	No test	50 g from 1 m	200 g from 1 m	2 kg from 1 m	5 kg from 1 m	20 kg from 1 m	Special test
Vibration	No test	30 min 25 Hz to 500 Hz at 5 gn peak amplitude	30 min 25 Hz to 50 Hz at 5 gn peak amplitude and 50 Hz to 90 Hz at 0.635 mm amplitude peak to peak and 90 Hz to 500 Hz at 10 gn	90 min 25 Hz to 80 Hz at 1.5 mm amplitude peak to peak and 80 Hz to 2000 Hz at 20 gn			Special test
Puncture	No test	1 g from 1 m	10 g from 1 m	50 g from 1 m	300 g from 1 m	1 kg from 1 m	Special test

Special form testing

Impact	Sample is dropped from height 9m on to flat rigid horizontal surface
Percussion	A steel billet 1.4kg dropped from height of 1m onto sample placed on lead supported by a smooth solid surface. Details of billet and lead sheet are specified.
Heating	Sample is heated in air to 800°C and held at temperature for 10 minutes and then allowed to cool.
Immersion	Sample is immersed for 24 hours in water at room temperature.

References

1. LORCH, E. A.
Neutron spectra of $^{241}\text{Am}/\text{B}$, $^{241}\text{Am}/\text{Be}$, $^{241}\text{Am}/\text{F}$, $^{242}\text{Cm}/\text{Be}$, $^{238}\text{Pu}/^{13}\text{C}$ and ^{252}Cf isotopic neutron sources. *International Journal of Applied Radiation Isotopes*, vol. 24, pp. 585–591, 1973.
2. LUTZ, G. J.
Fast-neutron activation analysis with a ^{252}Cf source. *Transactions of the American Nuclear Society*, vol. 17, p. 125, 1973.
3. WAHLGREN, M. A. and STEWART, D. C.
Evaluation of a ^{244}Cm -Be neutron source for activation analysis. Proceedings of the American Nuclear Society National Topical Meeting, Augusta, April 19–21, 1971. (CONF – 710402. vol. 2.)
4. DUFFEY, D. and EL KADY, A.
Analytical sensitivities and energies of thermal-neutron-capture gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 80, pp. 149–171, 1970.
5. KUUSI, J.
Radioisotope neutron activation analyzer for process control analysis. *Nuclear Applications and Technology*, vol. 8, pp. 465–473, 1970.
6. BODDY, K., HOLLOWAY, J., ELLIOTT, A., GLAROS, D., ROBERTSON, I. and EAST, B. W.
Low-cost facilities for partial-body and total-body in-vivo activation analysis in the clinical environment. pp. 589–603 in Proceedings of a Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, held in Bled, Yugoslavia, 10–14 April 1972, Vienna, IAEA, 1972, 664pp.
7. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
Neutron moisture gauges. (Technical Reports Series no. 112.) Vienna, IAEA, 1970, 95pp.
8. PIERCE, T. B.
Some uses of neutrons for analytical control. pp. 197–207 in International Conference on Industrial Measurement and Control by Radiation Techniques, Guildford, 11–13 April 1972, London, IEE, 1972, 255pp.
9. SPOWART, A. R.
A review of neutron radiography. *Journal of Physics, E, Scientific Instruments*, vol. 5, pp. 497–510, 1972.
10. GLASSTONE, S.
Section 3.96, page 165 in Principles of Nuclear Reactor Engineering. London, Macmillan, 1960.
11. RATHUR, M. A. J. and GRANT, P. J.
The age of Po-Be neutrons in water and in graphite. *British Journal of Applied Physics*, vol. 15, pp. 93–96, 1964.
12. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
Handbook on calibration of radiation protection monitoring instruments. (Technical Reports Series No. 133.) Vienna, IAEA, 1971, 95pp.
13. TERREY, D. R.
Applications of neutron techniques for non-destructive measurements in safeguards, pp. 265–306 in Symposium on Practical Applications of R and D in the Field of Safeguards, held in Rome, 7–8 March 1974. Rome, ESARDA, 1975, 436pp.
14. PAUW, H.
Energy spectra of radioactive neutron sources. PhD thesis, University of Amsterdam, 1970.
15. UNITED STATES OF AMERICA STANDARDS INSTITUTE (now American National Standards Institute)
Classification of Sealed Radioactive Sources. USASI Report N5.10, 1968.
16. INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION
Draft standard for the Safety Classification of Sealed Radioactive Sources, ISO/DIS.2919, November, 1972.
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
Regulations for the safe transport of radioactive materials. (IAEA Safety Series No. 6). Vienna, IAEA, 1967. Revised regulations for the Transport of Radioactive Materials have been published by the IAEA (IAEA Safety Series No. 6, 1973 edition). These regulations have not yet been internationally adopted.



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2782

Industrial Sludge

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the evaluation of methods used for the analysis of sludges and other materials of a similar matrix. A unit of SRM 2782 consists of 70 g of dried, pulverized, and radiation sterilized industrial sludge.

Certified Mass Fraction Values: The certified values, expressed as mass fractions on a dry basis, for ten elements are reported in Table 1. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST [1]. The certified values in this SRM are based on either a single NIST primary method or on concordant results from NIST and two or more collaborating laboratories. A certified value is the present best estimate of the true value.

Reference Mass Fraction Values: Reference values, expressed as mass fractions on a dry basis, for 16 additional elements are reported in Table 2. A NIST reference value are noncertified value that is the present best estimate of the true value; however, the value does not meet NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement reproducibility and may not include all sources of uncertainty or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1]. The reference values in this SRM are based on a combination of results from collaborating laboratories.

Information Mass Fraction Values: Information values are listed in Table 3. These values may be of interest to the SRM user and represent results from one or more collaborating laboratories. Insufficient information is available to adequately assess the uncertainty associated with these values [1].

Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2], on a dry mass basis and are based on measurements using a sample mass of at least 100 mg.

Leachable Mass Fractions: Reference values for 14 acid-leachable mass fractions using U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 3050, 3051, and New Jersey Department of the Environment (NJDEP) 100 methods are contained in Appendix A. These values are the means of all results supplied by cooperating EPA and NJDEP laboratories for the different leach and measurement methods used.

Expiration of Certification: The certification of **SRM 2782** is valid, within the measurement uncertainty specified, until **1 October 2023**, provided the SRM is handled and stored in accordance with instructions given in this certificate (See "Instructions for Use"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated or otherwise modified.

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

Statistical consultation was provided by L.M. Gill of the NIST Statistical Engineering Division.

Overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of J.D. Fassett and G.C. Turk of the NIST Chemical Sciences Division.

Carlos A. Gonzalez, Chief
Chemical Sciences Division

Robert L. Watters, Jr., Director
Office of Reference Materials

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 20 September 2015
Certificate Revision History on Page 5

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

Source and Preparation of Material: The base material for SRM 2782 was obtained as effluence from an industrial site in northern New Jersey involved in pharmaceutical research and was collected before treatment with the assistance of the New Jersey Department of Environmental Protection. The base material was freeze dried at a commercial facility under contract to NIST, and transferred to the U.S. Geological Survey (USGS) in Denver, CO. At USGS the material was ball milled to pass a 75 μm (200 mesh) sieve and then blended into a single lot using a 0.2832 m^3 (10 ft^3) blender. The blended material was radiation sterilized and then bottled at USGS.

Analysis: The homogeneity was assessed at USGS on replicate samples of bulk material for over 40 elements using x-ray fluorescence (XRF) and/or inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Homogeneity was further assessed during certification analysis with sample sizes of 100 mg or greater. No sample-to-sample variations in excess of those expected from the analytical measurements were detected.

Instructions for Use: A minimum sample mass of 100 mg (dry mass - see “Instructions for Drying”) should be used and sample preparation procedures should be designed to effect complete dissolution for analytical determinations to be related to the certified values provided.

Instructions for Drying: When nonvolatile elements are to be determined, samples should be vacuum dried at room temperature for 24 h or oven dried for 2 h at 110 $^{\circ}\text{C}$. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received; separate samples should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. Moisture corrections are then made to measurement values before comparing them to the certified values. [Note: The mass loss on drying at the time of certification was found to be in the range of 2.1 % to 3.2 % when using the recommended drying procedures.]

Certified Values and Uncertainties: The measurands are the total mass fractions of selected elements in industrial sludge. The certified values are metrologically traceable to the SI unit for mass. The certified values for Cd, Cu, Pb, Mo and Ni are based on a primary NIST method. The certified values for the remaining elements are the results from two or more independent analytical methods as described by Schiller and Eberhardt [3]. The uncertainty in the values certified by a NIST primary method is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty and basis weight uncertainty. The coverage factor, k , is determined from the Student t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each method. The uncertainty in the values certified from combined independent method data is calculated as, $U = ku_c + B$. The quantity, u_c , is the combined standard uncertainty calculated according to ISO Guide [4], which accounts for the combined effect of the within variance for all participating laboratories at one standard deviation. The bias adjustment, B , is for the difference between methods, which is the maximum difference between the certified value and the method means [3].

Table 1. Certified Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)		
Arsenic	166	\pm	20
Cadmium	4.17	\pm	0.09
Chromium	109	\pm	6.0
Copper	2594	\pm	52
Lead	574	\pm	11
Mercury	1.10	\pm	0.19
Molybdenum	10.07	\pm	0.20
Nickel	154.1	\pm	3.1
Selenium	0.44	\pm	0.11
Zinc	1254	\pm	196

Reference Values and Uncertainties: The measurands are the mass fractions of selected elements in industrial sludge as determined by the methods indicated in Table 4. The reference values are metrologically traceable to the SI unit for mass. The reference values are the means of the results from two or more independent analytical methods. The uncertainty in the reference values is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the *ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-laboratory and within-laboratory components of uncertainty. The coverage factor, k , is determined from the Student t -distribution corresponding the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each element. As the accuracy of the measurements could not be assessed from the data, the uncertainty associated with a reference value may fail to include all sources of uncertainties and may represent only a measure of the precision of the measurement methods.

Table 2. Reference Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (%)
Barium	254 ± 24	Aluminum	1.37 ± 0.09
Cerium	1240 ± 110	Calcium	0.67 ± 0.06
Cobalt	66.3 ± 4.8	Iron	26.9 ± 0.7
Gallium	35 ± 10	Magnesium	0.26 ± 0.02
Indium	238 ± 70	Phosphorus	0.50 ± 0.06
Lanthanum	58.1 ± 2.4	Potassium	0.32 ± 0.01
Silver	30.6 ± 4.7	Sodium	1.30 ± 0.05
Titanium	880 ± 90		
Vanadium	80 ± 10		

Information Values: Additional data from collaborating laboratories are provided as information to the SRM user. These values represent results from one laboratory, two or more laboratories that used non-independent methods, or from two or more laboratories using different methods with significant differences in their results [1]. Information values cannot be used to establish metrological traceability.

Table 3. Information Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (%)
Antimony	2.0	Carbon	2.1
Europium	0.34	Silicon	20.3
Gold	2.2	Sulfur	0.2
Hafnium	0.77		
Lithium	5.0		
Manganese	300		
Rubidium	23		
Samarium	1.3		
Scandium	3.4		
Tantalum	0.73		
Terbium	0.48		
Thorium	2.4		
Uranium	8.3		
Ytterbium	0.74		
Yttrium	10		

Table 4. Methods Used for the Analysis of SRM 2782^(a)

Aluminum	ICP-AES, INAA, XRF	Mercury	CV-AAS, INAA
Antimony	INAA	Molybdenum	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF
Arsenic	HG-AAS, ICP-AES, INAA, TXRF	Nickel	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF
Barium	ICP-AES, INAA, TXRF	Phosphorus	ICP-AES, XRF
Cadmium	ID-ICPMS , INAA, TXRF	Potassium	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF
Calcium	ICP-AES, TXRF, XRF	Rubidium	INAA, TXRF
Carbon	RF-CIR	Samarium	INAA
Cerium	ICP-AES, INAA, TXRF	Scandium	ICP-AES, INAA
Chromium	FAAS, ICP-AES, INAA, TXRF	Selenium	HG-AAS, INAA
Cobalt	ICP-AES, INAA	Silicon	XRF
Copper	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF	Silver	ICP-AES, INAA, TXRF
Europium	INAA	Sodium	ICP-AES, NAA, XRF
Gallium	ICP-AES, INAA	Sulfur	TXRF, RF-SIR
Gold	AAS, INAA	Tantalum	INAA
Hafnium	INAA	Terbium	INAA
Indium	INAA, TXRF	Thorium	INAA
Iron	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF	Titanium	ICP-AES, XRF
Lanthanum	ICP-AES, INAA	Uranium	INAA
Lead	ICP-AES, ID-ICPMS , TXRF	Vanadium	ICP-AES, INAA
Lithium	ICP-AES	Yttrium	ICP-AES, TXRF
Magnesium	ICP-AES, XRF	Ytterbium	INAA
Manganese	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF	Zinc	ICP-AES, ID-ICPMS, INAA, TXRF

^(a) Methods used for establishment of certified values are shown in bold-face type; methods used for reference and information values or to corroborate certified values are not in bold.

Methods

AAS	Atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
RF-CIR	Resistance furnace with carbon infrared detector
RF-SIR	Resistance furnace with sulfur infrared detector
CV-AAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry
HG-AAS	Hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
INAA	Instrumental neutron activation analysis
TXRF	Total reflectance x-ray fluorescence
XRF	Wavelength dispersive x-ray fluorescence

NIST Analysts

E.S. Beary
M.S. Epstein
R. Saraswati

Cooperating Analysts and Laboratories:

S. Landsberger and D. Wu; University of Illinois, Nuclear Engineering Department, Champaign, IL.
S.A. Wilson, D. Siems, and P. Briggs; USGS, Lakewood, CO.
A. Prange, U. Reus, and R. Neidergesäs; GKSS Research Center, Institute of Physical and Chemical Analytics, Geesthacht, Germany.

REFERENCES

- [1] May, W.; Parris, R.; Beck II, C.; Fassett, J.; Greenberg, R.; Guenther, F.; Kramer, G.; Wise, S.; Gills, T.; Colbert, J.; Gettings, R.; MacDonald, B.; Definition of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements; NIST Special Publication 260-136 (2000); available at <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-136.PDF> (accessed Aug 2015).
- [2] Thompson, A.; Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2008); available at <http://physics.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf> (accessed Aug 2015).
- [3] Schiller, S.B. and Eberhardt, K.R., *Combining Data from Independent Analysis Methods*; Spectrochim. Acta, Vol 46B, pp. 1607–1613 (1991).
- [4] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (ISO GUM 1995 with Minor Corrections)*; Joint Committee for Guides in Metrology (2008); available at http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (accessed Aug 2015); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://www.nist.gov/pml/pubs/tn1297/index.cfm> (accessed Aug 2015).
- [5] Federal Register SW-846 (1995); available at <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/frn.htm> (accessed Aug 2015).
- [6] New Jersey Administrative Code, 1994. N.J.A.C. 7:14-4.
- [7] Kane, J.S.; *Leach Data vs Total: Which is Relevant for SRMs*, Fresenius' J. Anal. Chem. Vol. 352: pp 209-213, (1995).

Certificate Revision History: 20 August 2015 (Change of expiration date; editorial changes); 09 September 2011 (Editorial changes); 10 December 1998 (Original certificate date).
--

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

APPENDIX A

Leachable Mass Fractions Using U.S. EPA and NJDEP Methods

The U.S. EPA in its monitoring programs, has established a number of leach methods such as Methods [5] for the determination of acid labile or extractable mass fractions of elements. The New Jersey Department of the Environment (NJDEP) has developed its own leach method for state use [6]. The NJDEP and the U.S. EPA prepared samples of SRM 2782 using the NJDEP 100 method and EPA Methods 3050 and 3051 and analyzed the resulting leachates by FAAS, flame emission spectrometry (FES), and ICP-AES. Based upon these results, method dependent reference values have been developed for EPA 3050, 3051, and NJDEP 100 methods.

SRM 2782 has been certified for total mass fractions of constituent elements and thereby requires complete sample decomposition. However, for a number of environmental monitoring purposes, acid extractable mass fractions of elements are often used rather than total mass fractions. Acid extractable methods do not necessarily result in total decomposition of the sludge. It should be noted that results obtained using acid leach conditions are often depicted in reports as “total” results or total recoverable results. However, reported acid labile or extractable mass fractions of elements are generally lower than total mass fractions (see Table A1, Percentage Leach Recovery). Results are often presented as measured mass fractions in the leachate in comparison to the total or certified mass fractions. The recovery of an element as a percent of total is a function of several factors such as the mode of occurrence in the sample, leach medium, leach time, temperature conditions, and pH of the sample-leach medium mixture [7].

Reference Values and Uncertainties: Reference values have been established for the acid-leachable mass fractions of fourteen elements in SRM 2782. These values are the means of all results from the different leach and measurement methods used. Please note that because EPA method 3051 did not provide useable results for silver, its results were excluded. In addition, variation in arsenic, cadmium, and vanadium data prevented their use as reference values. The reference values given in Table 1 are not NIST certified but are provided as a reference for U.S. EPA 3050, 3051, and NJDEP 100 methods. The reference values along with their uncertainties are based on 95 % confidence intervals of the means of results. The uncertainties include within-laboratory and between-laboratory differences, which were significant for some elements.

Table A1. Mass Fractions Reference Concentrations Leach Values for SRM 2782

Element	Leachable Mass Fraction (mg/kg)		Leach Recovery ^(a) (%)
Aluminum ^(b,c)	1553	± 82	11
Barium ^(b,c)	152	± 11	60
Calcium ^(c,d)	4740	± 220	71
Chromium ^(b,c)	66.1	± 9.3	61
Cobalt ^(b,c)	54.5	± 4.6	82
Copper ^(b,c)	2435	± 47	94
Iron ^(b,c)	254 000	± 16 000	94
Lead ^(b,c,e)	554	± 36	97
Magnesium ^(b,c)	484	± 28	19
Manganese ^(b,c)	258	± 15	86
Nickel ^(b,c)	95.9	± 4.7	62
Potassium ^(b,c)	87	± 33	3
Sodium ^(b,c)	2620	± 330	20
Zinc ^(b,c)	1167	± 57	93

^(a) Percentage is calculated as leach value divided by certified (or non certified) value then multiplying it by one hundred.

^(b) FAAS.

^(c) ICP-AES.

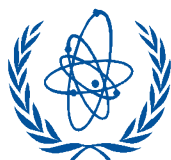
^(d) FES.

^(e) Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS).

Cooperating Analysts and Laboratories:

S.J. Nagourney, N. Tummillo; New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, NJ.

J. Birri, K. Peist; U.S. Environmental Protection Agency, Edison, NJ.



REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL

IAEA-SOIL-7

Trace Elements in Soil

Date of issue: January 2000[⊕]

Recommended Values
(Based on dry weight)

Element	Recommended Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
As	13.4	12.5 - 14.2	25
Ce	61	50 - 63	15
Co	8.9	8.4 - 10.1	32
Cr	60	49 - 74	41
Cs	5.4	4.9 - 6.4	16
Cu	11	9 - 13	34
Dy	3.9	3.2 - 5.3	3
Eu	1.0	0.9 - 1.3	10
Hf	5.1	4.8 - 5.5	11
La	28	27 - 29	12
Mn	631	604 - 650	36
Nd	30	22 - 34	7
Pb	60	55 - 71	31
Rb	51	47 - 56	24
Sb	1.7	1.4 - 1.8	18
Sc	8.3	6.9 - 9.0	22
Sm	5.1	4.8 - 5.5	12
Sr	108	103 - 114	19
Ta	0.8	0.6 - 1.0	12
Tb	0.6	0.5 - 0.9	12
Th	8.2	6.5 - 8.7	18
U	2.6	2.2 - 3.3	14
V	66	59 - 73	18
Y	21	15 - 27	11
Yb	2.4	1.9 - 2.6	12
Zn	104	101 - 113	44
Zr	185	180 - 201	15

* Number of accepted laboratory means which were used to calculate the recommended values and confidence intervals about the median value.

⊕ Update of the reference sheet dated May 1984

Information Values
(Based on dry weight)

Element	Information Value mg/kg	95% Confidence Interval mg/kg	N*
Al	47000	44000 - 51000	24
Ba	159	131 - 196	22
Br	7	3 - 10	11
Ca	163000	157000 - 174000	32
Cd	1.3	1.1 - 2.7	18
Fe	25700	25200 - 26300	46
Ga	10	9 - 13	3
Hg	0.04	0.003 - 0.07	5
K	12100	11300 - 12700	27
Li	31	15 - 42	4
Lu	0.3	0.1 - 0.4	8
Mg	11300	11000 - 11800	24
Mo	2.5	0.9 - 5.1	5
Na	2400	2300 - 2500	33
Nb	12	7 - 17	8
Ni	26	21 - 37	30
P	460	460 - 462	3
Se	0.4	0.2 - 0.8	6
Si	180000	169000 - 201000	11
Ti	3000	2600 - 3700	19

* *Number of accepted laboratory means which were used to calculate the information values and confidence intervals about the median value.*

The values listed above were established on the basis of statistically valid results submitted by laboratories which had participated in an international intercomparison exercise conducted in 1983. The details concerning the criteria for qualification as a recommended value can be found in the report (IAEA/RL/112) "Report on the Intercomparison Run IAEA-Soil-7: Trace Elements in Soil" [1]. This report is available free of charge upon request.

Intended Use

This sample is intended to be used as a reference material for the measurement of trace elements in soil samples. It can also be used as a quality control material for the assessment of a laboratory's analytical work, for the validation of analytical methods and for quality assurance within a laboratory.

Origin and preparation of the material

The soil sample (top soil to a depth of 10 cm) was collected near Ebensee in Upper Austria at an altitude of 1100 m above sea level. The material was sieved through a 1 cm sieve, then heated at 450°C for 24 hours to destroy organic matter. After ashing, the sample was crushed, ground and milled to pass through a 71 µm sieve. The material was thoroughly mixed in a rotating plastic drum for 24 hours and then bottled into plastic containers each containing approximately 25 g.

Reference

- [1] Pszonicki L., Hanna A. N. and Suschny O., Report on the Intercomparison Run IAEA-Soil-7: Trace Elements in Soil.
IAEA/RL/112, IAEA, Vienna, Austria 1984.

Homogeneity

The within and between bottle homogeneity was evaluated by determining the content of four marker elements (Na, Fe, Sc and Sm) by instrumental neutron activation analysis. A number of sub-samples (100 mg) was taken from a single bottle and an equal number of single samples were taken from individual bottles selected at random. A statistical analysis of the results using F and t-tests indicated that the within and between bottle results did not differ significantly and the material can therefore be considered homogeneous (at a sample intake mass at, or above, 100 mg).

Dry weight determination

All values are expressed on a dry weight basis. Therefore the dry weight must be determined at the time of analysis, using separate sub-samples of at least 500 mg dried to constant weight in a drying oven set to 105 °C. Subsequent weighings should differ by less than 5 mg.

Instructions for use

The recommended minimum sample size for analysis is 100 mg. Analysts are reminded to take appropriate precautions in order to avoid contaminating the remaining material in the bottle. No special precautions are required for the storage of this material.

Legal disclaimer

The IAEA makes no warranties, expressed or implied, with respect to the data contained in this reference sheet and shall not be liable for any damage that may result from the use of such data.

Issued & supplied by

Analytical Quality Control Services (AQCS)
Agency's Laboratories, Seibersdorf
International Atomic Energy Agency
P. O. Box 100
A-1400 Vienna, Austria

Prepared by

L. Pszonicki, A. N. Hanna and O. Suschny