

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

*Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών*

*Τομέας Πυρηνικής Τεχνολογίας*

**ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ  
ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRF) ΤΟΥ ΕΠΤ-ΕΜΠ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ του  
**ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ Π. ΒΛΑΣΣΟΠΟΥΛΟΥ**

Φοιτητή της Σχολής  
Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ

Επίβλεψη: Αν. Καθηγητής, Μ.Ι. Αναγνωστάκης

Συνεργασία: Π.Κ. Ρούνη

ΑΘΗΝΑ 2013

*αντί προλόγου...*

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος των Πυρηνικών Μετρητικών Συστημάτων και Αναλύσεων του τομέα Πυρηνικής Τεχνολογίας, τη χρονική περίοδο Σεπτεμβρίου 2011 – Ιουλίου 2013.

Πρωτίστως, θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Μ.Ι. Αναγνωστάκη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο του ενδιαφέροντος μου. Δεν θα ξεχάσω, ότι υπήρξε ο πρώτος άνθρωπος που πίστεψε στις δυνατότητες μου και μου προσέφερε απλόχερα κι ανιδιοτελώς την πολύτιμη βοήθεια και στήριξή του. Η συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας υπήρξε άριστη.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Λέκτορα κα. Παναγιώτα Ρούνη, για τη συνεργασία και την αμέριστη συμπαράστασή της, κατά τη διάρκεια της εν λόγω Διπλωματικής Εργασίας. Οφείλω, επίσης, να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στην υποψήφια διδάκτορα κα. Μ.Ι. Σάββα, όπως και τον διδάκτορα κ. Κ.Λ. Καρφόπουλο ο οποίος με διαρκή υποστήριξη, τόσο επιστημονικά όσο και ηθικά, βοήθησε σημαντικά σε καίρια σημεία της Διπλωματικής Εργασίας. Τέλος, ευχαριστώ ολόκληρο το προσωπικό του εργαστηρίου κι ιδιαιτέρως τον Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ κ. Ν.Π. Πετρόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές του στα μελλοντικά μου βήματα.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να αναφερθώ στους κοντινούς μου ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλλαν καθοριστικά, ο καθένας με τον τρόπο του, στην απόλυτη στήριξη των επιλογών μου. Πρώτα από όλους, ευχαριστώ την οικογένεια μου Παντελή, Φωτεινή, Γιώργο κι Αλέξανδρο για την συνεχή τους στήριξη και την εξασφάλιση των απαραίτητων εχεγγών για την πραγματοποίηση των ονείρων μου. Οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στη Χριστιάνα Κ., η παρουσία της οποίας μου υπενθυμίζει και μου δίνει δύναμη να κυνηγώ ότι πραγματικά αγαπώ. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γ. Λαζάρου, για την αμέριστη συμπαράστασή του, κατά τη διάρκεια του τελευταίου χρόνου εκπόνησης της εν λόγω Διπλωματικής Εργασίας.

Η συγκεκριμένη εργασία αφιερώνεται στο Δάσκαλο μου κ. Α. Αντωνόπουλο, η συμβολή του οποίου υπήρξε καθοριστική στη σφυρηλάτηση «αληθινών» αξιών. Του οφείλω την παρουσία μου στο ΕΜΠ, όπως και τη συνειδητή επιλογή του επόμενου βήματός μου.

# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1</b> .....	1
<b>Κεφάλαιο 2</b> .....	5
2.1 Εισαγωγή. ....	5
2.2 Ακτίνες-X.....	5
2.2.1 Προέλευση των ακτίνων-X.....	5
2.2.1.1 Ακτινοβολία πέδησης (breaking radiation).....	6
2.2.1.2 Χαρακτηριστική ακτινοβολία (characteristic radiation).....	7
2.2.1.3 Χαρακτηριστική ακτινοβολία λόγω σύλληψης ηλεκτρονίου (Electron Capture - EC).....	8
2.2.2 Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με την ύλη.....	9
2.2.2.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. ....	9
2.2.2.2 Ελαστική σκέδαση (Rayleigh scattering). ....	10
2.2.2.3 Μη ελαστική σκέδαση (Compton scattering). ....	11
2.2.2.4 Εξασθένηση των ακτίνων-X στην ύλη. ....	12
2.3 Τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X.....	13
2.3.1 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής XRF. ....	14
2.4 Βασικές αρχές λειτουργίας μηχανής παραγωγής ακτίνων-X και παραγόμενο φάσμα.....	16
2.5 Διάταξη φθορισμού ακτίνων-X (XRF). ....	17
2.5.1 Μετρητική διάταξη ανιχνευτή. ....	17
2.5.2 Λοιπές συνιστώσες για τη ρύθμιση της παραγόμενης και της φθορίζουσας ακτινοβολίας σε μία διάταξη XRF.....	18
2.6 Το φάσμα φθορισμού που προκύπτει από την ανάλυση δείγματος με την τεχνική XRF. ....	19
2.7 Η διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	22
2.7.1 Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X του ΕΜΠ-ΕΠΤ.....	23
2.8 Η ανιχνευτική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ. ....	24
2.8.1 Ο ανιχνευτής SiLi. ....	24
2.8.2 Λοιπές συνιστώσες της ανιχνευτικής διάταξης XRF.....	24
2.8.3 Γεωμετρία της διάταξης XRF. ....	26
2.9 Τεχνική ανίχνευσης ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο XRF. ....	28
2.9.1 Η Άσκηση Διαβαθμονόμησης IAEA-CU-2010-02. ....	30
<b>Κεφάλαιο 3</b> .....	32
3.1 Εισαγωγή. ....	32
3.2 Αλλαγές και προτάσεις βελτίωσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	33
3.2.1 Μείωση της απόστασης δείγματος – ανιχνευτή. ....	33
3.2.2 Κατασκευή κατευθυντή (pinhole collimator) του ανιχνευτή. ....	35

3.2.3 Χρησιμοποίηση φίλτρου υψηλών ενεργειών για το φάσμα της μηχανής ακτίνων-X.	38
3.2.4 Σύστημα ψύξης της μηχανής ακτίνων X.	42
3.2.5 Βελτίωση της τεχνικής βαθμονόμησης, με χρήση κατάλληλων προτύπων.	42
3.3 Αλλαγές στα Πυρηνικά Ηλεκτρονικά της διάταξης XRF.	43
3.4 Εγκατάσταση νέου λογισμικού ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού δειγμάτων με την μέθοδο XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.	45
3.5 Το πακέτο λογισμικού ανάλυσης φασμάτων ακτίνων –X QXAS.	46
3.5.1 Εισαγωγή στο λογισμικό πακέτο QXAS.	46
3.5.2 Εκκίνηση του λογισμικού πακέτου QXAS.	47
3.5.3 Ανάλυση φάσματος κι έλεγχος προσαρμογής (AXIL Spectrum fitting).	48
3.5.3.1 Βασικές εντολές και διαδικασία ανάλυσης φάσματος.	49
3.5.3.2 Παράδειγμα διαδικασίας ενεργειακής βαθμονόμησης.	57
3.5.4 Επισκόπηση των εντολών για ανάλυση φάσματος.	58
3.5.5 Παρατηρήσεις – Επιστημονικές επί της διαδικασίας ανάλυσης φάσματος κι ελέγχου προσαρμογής.	59
3.5.5.1 Κριτήρια αξιολόγησης ελέγχου προσαρμογής.	59
3.5.5.2 Κριτήρια αποδοχής-απόρριψης ασθενούς φωτοκορυφής.	60
3.5.5.3 Βέλτιστες συνθήκες μέτρησης προτύπων βαθμονόμησης και δειγμάτων.	61
3.5.5.4 Ενεργειακή βαθμονόμηση.	61
3.5.5.5 Δήλωση φωτοκορυφών.	62
3.5.5.6 Δήλωση ενεργειακής περιοχής ενδιαφέροντος (ROI) φάσματος.	66
3.5.5.7 Δήλωση Υποστρώματος (Background).	66
3.5.5.8 Προσαρμογή φάσματος (fitting).	67
3.5.5.9 Μοντέλο ανάλυσης (Input model).	69
3.5.5.10 Φωτοκορυφές άγνωστης προέλευσης.	70
3.5.5.11 Μετρήσεις δειγμάτων blank.	72
3.5.5.12 Τυποποιημένη γραφή χαρακτηριστικών γραμμών.	73
3.5.6 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού αγνώστων δειγμάτων.	74
3.5.6.1 Εισαγωγή στη μέθοδο Full Fundamental Parameters.	74
3.5.6.2 Αρχείο βαθμονόμησης *.FPC.	75
3.5.6.3 Βαθμονόμηση γεωμετρικών σταθερών (Instrument constants).	80
3.5.6.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων αγνώστων δειγμάτων.	92
<b>Κεφάλαιο 4</b>	<b>95</b>
4.1. Εισαγωγή.	95
4.2 Πρώτη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.	96
4.2.1 Έλεγχος προσαρμογής φασμάτων.	97
4.2.2 Συμπεράσματα για τη διαδικασία προσαρμογής των φασμάτων.	105
4.2.3 Ποσοτικός προσδιορισμός του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)».	106
4.2.4 Συμπεράσματα για τη διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού.	111
4.3 Δεύτερη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.	112
4.3.1 Ποιοτική ανάλυση φασμάτων.	113
4.3.1.1 Ενεργειακή βαθμονόμηση.	113
4.3.1.2 Έλεγχος προσαρμογής φασμάτων.	116



4.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)» μέσω της μεθόδου Full Fundamental Parameters. ....	118
4.3.3 Συμπεράσματα επί των αποτελεσμάτων προσδιορισμού του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)».....	123
4.4 Τρίτη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.....	125
4.4.1 Ενεργειακή βαθμονόμηση ανιχνευτή SiLi.....	126
4.4.2. Αλλαγές στη γεωμετρία της διάταξης XRF.....	127
4.4.3 Πρότυπα υλικά για την εκτίμηση γεωμετρικών σταθερών.....	127
4.4.3.1 Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων βαθμονόμησης από πρότυπα υλικά.....	128
4.4.4 Μέτρηση δειγμάτων και ανάλυση με το πρόγραμμα QXAS.....	129
4.4.4.1 Σενάρια ακτινοβολήσης στα 30kV. ....	129
4.4.4.1.1 Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.....	129
4.4.4.1.2 Προσαρμογή φασμάτων του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay»..	130
4.4.4.1.3 Προσαρμογή φασμάτων από τις αναλύσεις δειγμάτων από IAEA Reference Materials. ....	131
4.4.4.1.4 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο των 30kV. ....	131
4.4.4.1.5 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge 2782» (t=1000sec).....	132
4.4.4.1.6 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge» 2782 (t=138sec).....	133
4.4.4.1.7 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge» 2782 (t=400sec).....	134
4.4.4.1.8 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση πρότυπα υλικά.....	135
4.4.4.1.9 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «IAEA-SOIL-7». ....	135
4.4.4.1.10 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «IAEA-SL-1».....	136
4.4.4.1.11 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση όλα πρότυπα υλικά.....	137
4.4.4.1.12 Αποτελέσματα αναλύσεων και ποσοτικού προσδιορισμού των δειγμάτων για το σενάριο ακτινοβολήσης 30kV.....	138
4.4.4.2 Σενάρια ακτινοβολήσης στα 15kV. ....	139
4.4.4.2.1. Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.....	139
4.4.4.2.2 Έλεγχος προσαρμογής δειγμάτων «PTXRFIAEA09 – River Clay» και «IAEA – Soil7».....	140
4.4.4.2.3 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο ακτινοβολήσης 15kV.....	140
4.4.4.3 Ακτινοβολήση στα 50kV. ....	141
4.4.4.3.1. Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.....	141
4.4.4.3.2 Προσαρμογή δειγμάτων «PTXRFIAEA09 – River Clay», «IAEA – Soil 7» και «Sediment Lake 1». ....	142
4.4.4.3.3 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο ακτινοβολήσης 50kV.....	142
4.5. Τελικά αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος της νέας Άσκησης Διαβαθμονόμησης «PTXRFIAEA09 – River Clay». ....	143
4.5.1 Εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης.....	144
4.5.2 Εκτίμηση συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων τη μέτρησης.....	146
4.5.3 Υπολογισμός συγκεντρώσεων επί ξηρού. ....	149
4.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ΕΠΤ-ΕΜΠ για το δείγμα «PTXRFIAEA09 – River Clay» με τα αποτελέσματα του ΔΟΑΕ. ....	150

Πίνακες Κεφαλαίου 4 .....	155
Σχήματα Κεφαλαίου 4 .....	205
<b>Κεφάλαιο 5</b> .....	<b>216</b>
5.1 Εισαγωγή. ....	216
5.2 Η τεχνική προσομοίωσης με τη μέθοδο Monte-Carlo .....	216
5.3 Ο κώδικας PENELOPE. ....	218
5.4 Μελέτη της επίδρασης των φίλτρων Zr και Mo στο εκπεμπόμενο φάσμα της μηχανής ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	219
5.4.1 Δημιουργία αρχείου γεωμετρίας.....	220
5.4.2 Δημιουργία αρχείου υλικού. ....	221
5.4.3 Δημιουργία αρχείου εισόδου. ....	222
5.4.4 Εκτέλεση του κώδικα PENMAIN και παρουσίαση των αρχείων εξόδου .....	223
5.4.5 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και συμπεράσματα.....	225
5.5 Μελέτη της νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ.....	237
5.5.1 Δημιουργία των αρχείων δεδομένων για την εκτέλεση της προσομοίωσης.....	239
5.5.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης κι αξιολόγηση αυτής. ....	241
5.6 Εισαγωγή στη τεχνική Interaction Forcing.....	243
Πίνακες Κεφαλαίου 5 .....	246
<b>Κεφάλαιο 6</b> .....	<b>255</b>
6.1 Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας - Συμπεράσματα.....	255
6.2 Προτάσεις για μελλοντική επέκταση της Διπλωματικής Εργασίας. ....	259
<b>Παράρτημα I</b> .....	<b>262</b>
<b>Παράρτημα II</b> .....	<b>274</b>
<b>Παράρτημα III</b> .....	<b>278</b>
<b>Παράρτημα IV</b> .....	<b>297</b>
<b>Παράρτημα V</b> .....	<b>383</b>
<b>Παράρτημα VI</b> .....	<b>431</b>
<b>Παράρτημα VII</b> .....	<b>440</b>
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	<b>442</b>

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

Στο Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ (ΕΠΤ-ΕΜΠ) είναι εγκατεστημένη και λειτουργεί εδώ και χρόνια διάταξη φθορισμού ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF), για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε ποικιλία δειγμάτων, με έμφαση δείγματα από το περιβάλλον. Αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ) αυτής, είναι η βελτίωση της μεθοδολογίας που ακολουθείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για τη βαθμονόμηση και την ανάλυση των δειγμάτων, με στόχο τη βελτίωση της ακρίβειας των αναλύσεων.

Η προσπάθεια βελτίωσης της μεθοδολογίας ανάλυσης είναι συνεχής τα τελευταία χρόνια και περιγράφεται με λεπτομέρεια σε μία σειρά από ΔΕ που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ – ΕΜΠ [Βαρδαβά Αικ., 2008] & [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009]. Έναυσμα για την υπόψη ΔΕ ήταν η συμμετοχή του ΕΠΤ-ΕΜΠ για πρώτη φορά το 2010, σε Διεθνή Άσκηση Διαβαθμονόμησης που οργανώθηκε από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (ΔΟΑΕ), για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων με την τεχνική XRF. Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, οι μετρήσεις του ΕΠΤ-ΕΜΠ δεν είχαν ικανοποιητική ακρίβεια και για το λόγο αυτό κρίθηκε αναγκαία η επαναξιολόγηση της ακολουθούμενης μεθοδολογίας, με στόχο τον εντοπισμό αδυναμιών και τη βελτίωση της.

Αυτός ακριβώς ήταν και ο στόχος αυτής της ΔΕ. Σε αυτή την κατεύθυνση βοήθησε και η επίσκεψη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ ειδικού εμπειρογνώμονα σε θέματα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X, στα πλαίσια προγράμματος του (ΔΟΑΕ). Μία σειρά από βελτιώσεις που προτάθηκαν σε κάθε βήμα της διαδικασίας, όπως: τη γεωμετρία της διάταξης, το λογισμικό ανάλυσης και τη μεθοδολογία βαθμονόμησης της όλης διαδικασίας, υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της ΔΕ. Συγκεκριμένα, τροποποιήθηκε η γεωμετρία της διάταξης, υιοθετήθηκε νέο λογισμικό ανάλυσης φασμάτων, εφαρμόστηκε νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων και χρησιμοποιήθηκαν νέα πρότυπα υλικά. Στα πλαίσια της ΔΕ και προς το τέλος της, κατέστη δυνατή η συμμετοχή του ΕΠΤ – ΕΜΠ σε νέα Διεθνή Άσκηση Διαβαθμονόμησης του ΔΟΑΕ, στο πλαίσιο της οποίας κατέστη δυνατόν να ελεγχθεί η νέα

μεθοδολογία ανάλυσης δειγμάτων με την τεχνική XRF, ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της. Όπως απεδείχθη από τα αποτελέσματα αυτής της Άσκησης Διαβαθμονόμησης, η βελτίωση στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων ήταν σημαντική.

Προκειμένου να διερευνηθεί σε ακόμα μεγαλύτερο βάθος η επίδραση διαφόρων παραμέτρων της διάταξης – όπως φίλτρα και κατευθυντές δέσμης – στο φάσμα των ακτίνων-X που ανιχνεύεται από τη διάταξη ανίχνευσης, χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της προσομοίωσης Monte Carlo και συγκεκριμένα ο κώδικας προσομοίωσης PENELOPE.

Η ΔΕ αποτελείται από έξι (6) Κεφάλαια.

Στο **2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο**, παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X και περιγράφεται συνοπτικά η διάταξη ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ και η μεθοδολογία ανάλυσης με την τεχνική XRF που ακολουθείτο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ πριν από τη ΔΕ αυτή.

Στο **3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο** αναλύονται οι προτάσεις που διερευνήθηκαν για την αντιμετώπιση των αδυναμιών της μεθοδολογίας ανάλυσης και στη συνέχεια περιγράφονται οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στη διάρκεια της παρούσας ΔΕ. Καταρχήν, καταγράφονται οι βελτιώσεις που αφορούν τη γεωμετρία και τα ηλεκτρονικά της διάταξης XRF. Ακολούθως, παρουσιάζεται το λογισμικό ανάλυσης QXAS που προτείνεται να χρησιμοποιείται στο εξής για την ανάλυση των φασμάτων, επισημαίνονται κρίσιμα σημεία και γίνονται παρατηρήσεις επί της διαδικασίας ανάλυσης δειγμάτων, όπως αυτά που αναλύονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Μεταξύ άλλων, αναφέρονται τα κριτήρια αξιολόγησης κατά την ανάλυση του φάσματος των ακτίνων-X, τα κριτήρια απόρριψης ή αποδοχής ασθενών φωτοκορυφών του φάσματος και οι βέλτιστες συνθήκες ανάλυσης δειγμάτων. Επιπλέον, γίνεται αναλυτική περιγραφή της νέας διαδικασίας ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε άγνωστα δείγματα, που προτείνεται να ακολουθείται στο μέλλον στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο **4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο** παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΕ. Αρχικά, περιγράφονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά την επίσκεψη του ειδικού εμπειρογνώμονα, με σκοπό τον εντοπισμό των αδυναμιών κατά την ανάλυση του δείγματος της Άσκησης Διαβαθμονόμησης του 2010. Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα πειράματα και οι αναλύσεις που έγιναν μετά την υλοποίηση των τροποποιήσεων που προτάθηκαν στη διάταξη και στη διαδικασία ανάλυσης, και γίνεται αναλυτική περιγραφή των βημάτων που

ακολουθήθηκαν, ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης. Τέλος, στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειράματα και οι αναλύσεις των φασμάτων που έγιναν στο πλαίσιο συμμετοχής του ΕΠΤ – ΕΜΠ στην νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης του 2012 καθώς και τα τελικά αποτελέσματα. Το Κεφάλαιο αυτό κλείνει με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών.

**Στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο** παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης μίας σειράς γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης XRF, με χρήση του υπολογιστικού κώδικα προσομοίωσης PENELOPE. Αρχικά, γίνεται μια εισαγωγή στον κώδικα προσομοίωσης PENELOPE. Ακολούθως, προσομοιώνεται η επίδραση της χρησιμοποίησης φίλτρων Mo και Zr στο φάσμα ακτινοβολίας του δείγματος, για δύο διαφορετικές περιπτώσεις τοποθέτησης του φίλτρου. Στη συνέχεια, προσομοιώνεται σενάριο ακτινοβολίας ενός απλού δείγματος για τη νέα γεωμετρία της διάταξης XRF.

**Στο 6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο**, συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παρούσας ΔΕ και τα συμπεράσματα που προέκυψαν ενώ προτείνονται και ορισμένα μελλοντικά βήματα για την περαιτέρω βελτίωση της γεωμετρίας της διάταξης XRF, της μεθόδου ανάλυσης των φασμάτων και της τεχνικής ποσοτικού προσδιορισμού.

Η εργασία ολοκληρώνεται με επτά (7) παραρτήματα:

**Στο Παράρτημα I**, συγκεντρώνεται το υλικό που προέκυψε από την επίσκεψη του ειδικού εμπειρογνώμονα του ΔΟΑΕ. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται η ημερήσια διάταξη της επίσκεψης το Final Report της επίσκεψης όπως καταγράφηκε και παραδόθηκε από τον ίδιο στο ΔΟΑΕ και το αρχείο των μετρήσεων (Logbook) που πραγματοποιήθηκαν κατά το διάστημα της επίσκεψης στο ΕΠΤ–ΕΜΠ.

**Στο Παράρτημα II**, περιέχονται δισδιάστατα σκαριφήματα των νέων συνιστωσών της διάταξης XRF, σχεδιασμένα στο SolidWorks 2011.

**Το Παράρτημα III**, αναφέρεται στο λογισμικό ανάλυσης QXAS. Συγκεκριμένα, προηγείται σύντομη ιστορική αναδρομή, παρουσιάζεται η εγκατάσταση του και δίδονται οι οδηγίες χρήσης βασικών εντολών του. Τέλος περιλαμβάνεται διευκρινιστικό e-mail με επεξηγήσεις σχετικά με τη μεθοδολογία χρήσης του νέου λογισμικού προγράμματος.

**Το Παράρτημα IV**, περιλαμβάνει πληροφορίες σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις της παρούσας ΔΕ. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει τον

συγκεντρωτικό Πίνακα των μαζών καθαρού υλικού και binder για τα δείγματα που παρήχθησαν από τα Reference Materials και το υλικό του «Proficiency Test 'IAEA-CU-2010-02» Επιπλέον παρατίθενται τα πιστοποιητικά ασφαλείας προϊόντος (MSDS) των πρότυπων υλικών που αποκτήθηκαν από το ΕΠΤ-ΕΜΠ και χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της ΔΕ.

Στο **Παράρτημα V**, παρατίθενται τα αποτελέσματα των ελέγχων προσαρμογής των διαφόρων φασμάτων που αναλύθηκαν.

Στο **Παράρτημα VI**, παρουσιάζονται οι οδηγίες προς τους αναλυτές όπως ακριβώς δόθηκαν από το ΔΟΑΕ για τη νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης – PTXRFIAEA09 και η μέθοδος αξιολόγησης των αποτελεσμάτων που χρησιμοποιήθηκε από το ΔΟΑΕ.

Τέλος, στο **Παράρτημα VII**, παρουσιάζεται η μέθοδος αντιγραφής (Print screen) που χρησιμοποιήθηκε για την αντιγραφή από την οθόνη των φασμάτων προσαρμογής του QXAS.

Η παρούσα ΔΕ, κλείνει με την παρουσίαση των βιβλιογραφικών πηγών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνταξη της.

## Κεφάλαιο 2

### Η διάταξη ανάλυσης δειγμάτων με φθορισμό ακτίνων-X (XRF) του ΕΠΤ-ΕΜΠ

#### 2.1 Εισαγωγή.

Στο Κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μία εισαγωγή στις ακτίνες-X, καθώς και τις μεθόδους ανάλυσης με την τεχνική του φθορισμού των ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF). Στο δεύτερο τμήμα του Κεφαλαίου περιγράφονται τα χαρακτηριστικά της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και η τεχνική ανίχνευσης ιχνοστοιχείων η οποία ακολουθείται μέχρι και την έναρξη της παρούσας ΔΕ. Στο τέλος του Κεφαλαίου παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της Άσκησης Διαβαθμονόμησης «ΙΑΕΑ-CU-2010-02» στην οποία είχε συμμετάσχει το ΕΠΤ-ΕΜΠ το 2010. Τα αποτελέσματα της Άσκησης εκείνης απετέλεσαν και το έναυσμα της παρούσας ΔΕ.

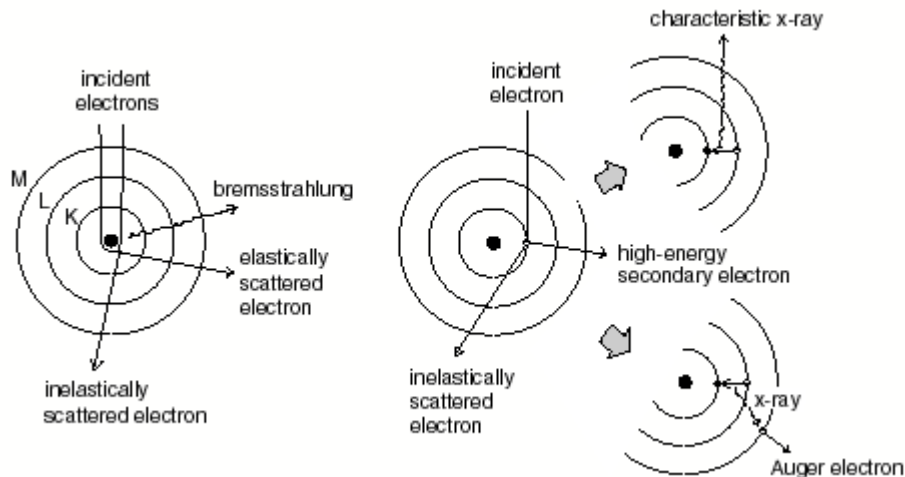
#### 2.2 Ακτίνες-X.

##### 2.2.1 Προέλευση των ακτίνων-X.

Σήμερα, είναι γνωστό ότι οι ακτίνες-X παράγονται από δύο μηχανισμούς (Σχήμα 2.1):

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

Η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας θα μπορούσε επίσης να προκύψει και ως αποτέλεσμα ενός τύπου ραδιενεργού διάσπασης που είναι γνωστή ως σύλληψη ηλεκτρονίου (Electron Capture, EC), κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K συλλαμβάνεται από τον πυρήνα του ατόμου του, με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου. Ως επακόλουθο του ιονισμού εκπέμπεται χαρακτηριστική ακτινοβολία-X του ατόμου.



Σχήμα 2.1 Η ακτινοβολία πέδησης (αριστερά) και οι χαρακτηριστική ακτίνες-X (δεξιά)

### 2.2.1.1 Ακτινοβολία πέδησης (breaking radiation).

Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρεθεί πολύ κοντά στον πυρήνα ενός ατόμου, είναι δυνατό να χάσει μέρος ή και ολόκληρη την κινητική του ενέργεια. Το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται, καθώς δέχεται ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις Coulomb από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικής του ενέργειας και αλλαγή (κάμψη) της ευθύγραμμης πορείας του. Σύμφωνα με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, η κινητική ενέργεια που χάνει το ηλεκτρόνιο μετατρέπεται σε φωτόνιο ίσης ενέργειας. Γενικότερα ισχύει:

$$E_{\text{φωτονίου}} = \Delta E_{\text{κινητική ηλεκτρονίου}} \Leftrightarrow h \cdot f = E_{\text{κιν(αρχική)}} - E_{\text{κιν(τελική)}} \quad (2.1)$$

Τα παραγόμενα φωτόνια συνιστούν τη λεγόμενη *ακτινοβολία πέδησης (breaking radiation)* ή *λευκή ακτινοβολία (white radiation)*.

Το πόσο κοντά στον πυρήνα θα πλησιάσει το εισερχόμενο ηλεκτρόνιο θα καθορίσει και το ποσοστό της κινητικής ενέργειας που θα χάσει (δηλαδή την ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου), εφόσον η ελκτική δύναμη Coulomb αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της απόστασης των φορτίων. Όταν το ηλεκτρόνιο χάσει ολόκληρη την κινητική του ενέργεια, τότε εκπέμπεται ακτίνα-X με τη μέγιστη ενέργεια. Επειδή τα φωτόνια που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία είναι δυνατό να έχουν οποιαδήποτε ενέργεια, από 0 keV έως την ενέργεια του αρχικού ηλεκτρονίου, η ακτινοβολία αυτή παρουσιάζει συνεχές φάσμα και για τι λόγο αυτό ονομάζεται και *συνεχής ακτινοβολία (continuum radiation)*.



### 2.2.1.2 Χαρακτηριστική ακτινοβολία (characteristic radiation).

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο ή ένα φωτόνιο αλληλεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου, έχοντας ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του ηλεκτρονίου του ατόμου, το ηλεκτρόνιο του ατόμου θα φύγει από την θέση του, πηγαίνοντας σε άλλη στιβάδα (διέγερση του ατόμου) ή θα διαφύγει εντελώς από το άτομο (ιονισμός του ατόμου). Σε κάθε περίπτωση, το άτομο βρίσκεται σε κατάσταση αστάθειας και επιστρέφει στη αρχική του κατάσταση, με μία από τις δύο διαδικασίες που περιγράφονται παρακάτω και έχουν ως κοινό σημείο τη μεταφορά ηλεκτρονίου από μία από τις εξωτερικές στιβάδες ώστε να καλυφθεί το κενό.

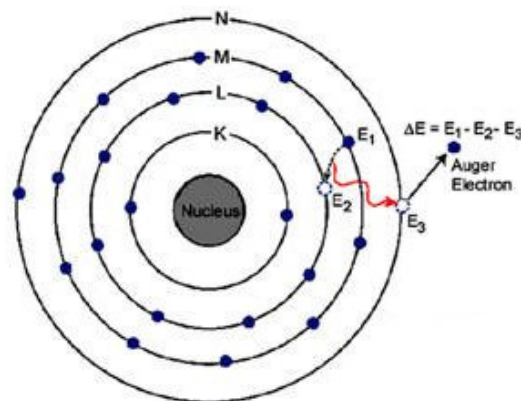
Η πρώτη πιθανή διαδικασία ακολουθείται από εκπομπή ακτίνας-X. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της αρχικής και τελικής ενέργειας του μεταφερομένου ηλεκτρονίου ισούται με την ενέργεια του παραγόμενου φωτονίου. Η ακτινοβολία που παράγεται από αυτή τη διαδικασία ονομάζεται *χαρακτηριστική ακτινοβολία (characteristic radiation)*, καθώς η τιμή της ενέργειας του φωτονίου είναι άμεσα εξαρτώμενη των ενεργειών των στιβάδων του εκάστοτε ατόμου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *φθορισμός (fluorescence)*.

Για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα υπάρχουν μία σειρά από χαρακτηριστικές ακτίνες-X. Αυτό γίνεται ευκόλως αντιληπτό βάσει των δυνατών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μέσα στο εκάστοτε άτομο. Κάθε τροχιά (στιβάδα) χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό  $n$  και ένα γράμμα. Για παράδειγμα, η κοντινότερη στον πυρήνα τροχιά χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό  $n=1$  και το γράμμα K, η επόμενη από τον  $n=2$  και το γράμμα L κ.ο.κ. Οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που καταλήγουν στη στιβάδα K συνοδεύονται από χαρακτηριστικές ακτίνες-X που ονομάζονται K ακτίνες (ή γραμμές), αυτές που καταλήγουν στη στιβάδα L ονομάζονται L γραμμές και ομοίως συμβαίνει με τις υπόλοιπες στιβάδες. Εάν το ηλεκτρόνιο μεταπέσει από τη στιβάδα L στην K οι χαρακτηριστική ονομάζεται  $K_{\alpha}$ , αν η μετάπτωση γίνει από την M στην K, ονομάζεται  $K_{\beta}$  κ.ο.κ. Γνωρίζοντας πως οι περισσότερες ενεργειακές στάθμες (στιβάδες) περιέχουν υποστάθμες (υποστιβάδες), η ονομασία μίας χαρακτηριστικής ακτίνας-X, που εκπέμπεται όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από την πρώτη υποστιβάδα της στιβάδας L στην K είναι  $K_{\alpha 1}$ . Με αυτόν τον τρόπο κάθε χαρακτηριστική ακτίνα -X έχει ένα συγκεκριμένο όνομα.

Σε κάθε περίπτωση, οι ακτίνες K ενός στοιχείου έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις ακτίνες L, οι οποίες με τη σειρά τους έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις M κ.ο.κ. Μέσα σε μία ομάδα ακτίνων, για παράδειγμα ανάμεσα στις L, η  $L_{\alpha}$  είναι μικρότερης ενέργειας από την  $L_{\beta}$ . Ομοίως, η  $L_{\alpha 1}$  είναι μικρότερης ενέργειας από τη  $L_{\alpha 2}$  κ.ο.κ.

Μία δεύτερη πιθανή διαδικασία αποδιέγερσης του ατόμου δεν απαιτεί την παραγωγή φωτονίου, σε αυτή την περίπτωση η αποδιέγερση γίνεται με εκπομπή άλλου ηλεκτρονίου από το άτομο. Στην περίπτωση αυτή, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο στιβάδων μεταφέρεται σε ένα ασθενέστερα συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο του ατόμου το οποίο και εκπέμπεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως *φαινόμενο Auger* (*Auger effect*), και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια λέγονται *ηλεκτρόνια Auger* (*Auger electrons*). Γενικά, η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο Auger αυξάνεται, καθώς μειώνεται η διαφορά των ενεργειών των δύο στιβάδων. Η πιθανότητα μεγιστοποιείται για άτομα χαμηλού ατομικού αριθμού  $Z$ .

Σε ορισμένες περιπτώσεις στοιχείων σε συγκεκριμένες περιοχές του περιοδικού πίνακα είναι δυνατόν να συμβεί ένα άλλο φαινόμενο γνωστό ως *μετάβαση Coster-Kronig* (*Coster-Kronig transition*). Εδώ το κενό που αφήνει το ηλεκτρόνιο συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο της ίδιας όμως στιβάδας, αλλά διαφορετικής υποστιβάδας υψηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση που το ηλεκτρόνιο που εκπεμφθεί ανήκει στην ίδια υποστιβάδα η μετάβαση αναφέρεται ως *υπερ-μετάβαση Coster-Kronig* (*super Coster-Kronig transition*).

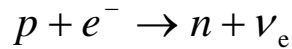


Σχήμα 2.2 Το φαινόμενο Auger

### 2.2.1.3 Χαρακτηριστική ακτινοβολία λόγω σύλληψης ηλεκτρονίου (Electron Capture - EC)

Η σύλληψη ηλεκτρονίου (EC) είναι ένας ανταγωνιστικός μηχανισμός της διάσπασης  $\beta^+$  και πραγματοποιείται σε ασταθείς πυρήνες μεγάλου αριθμού πρωτονίων. Ειδικότερα, όταν η επιπλέον ενέργεια ενός πυρήνα είναι μικρότερη από 1.022MeV, τότε ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η σύλληψη ηλεκτρονίου. Σε αυτή την περίπτωση, ένα πρωτόνιο του

πυρήνα απορροφά ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K ή της στιβάδας L (σπανιότερα) παράγοντας ένα νετρόνιο και ένα νεutrino του ηλεκτρονίου (electron neutrino). Ο μηχανισμός φαίνεται σχηματικά παρακάτω:



Το άτομο μετά τη σύλληψη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα είναι διεγερμένο, καθώς υπάρχει κενό σε μία από τις εσωτερικές στιβάδες. Όταν το άτομο αποδιεγερθεί, με συμπλήρωση της στιβάδας από ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας, τότε εκπέμπεται είτε χαρακτηριστική ακτίνα-X είτε ηλεκτρόνιο Auger (βλ. §2.2.1.2).

## 2.2.2 Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με την ύλη.

Οι ακτίνες-X, πραγματοποιούν με την ύλη τις ίδιες αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούν και τα φωτόνια-γ:

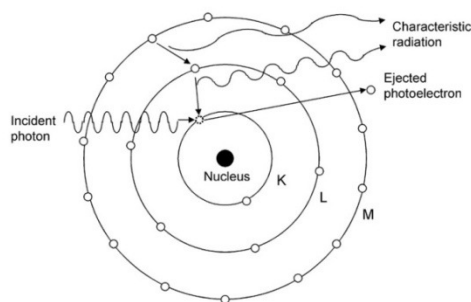
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Ελαστική σκέδαση
- Μη ελαστική σκέδαση

Η αλληλεπίδραση της Δίδυμης Γένεσης δεν αναφέρεται παραπάνω, καθώς απαιτεί ενέργεια φωτονίων υψηλότερη από 1.022MeV, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από τις ενέργειες τις χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-X αλλά και τις ενέργειες που συνήθως λειτουργούν οι μηχανές ακτίνων-X. Προφανώς, σε εφαρμογές υψηλών ενεργειών, όπως σε ακτίνες-X που παράγονται σε ιατρικούς επιταχυντές η Δίδυμη Γένεση είναι μία αλληλεπίδραση η οποία μπορεί να είναι πολύ σημαντική.

### 2.2.2.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (Σχήμα 2.3) είναι η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου (*incident X-ray*) με ηλεκτρόνιο ισχυρά συνδεδεμένο στο άτομο, δηλαδή ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας (συνήθως της στιβάδας K). Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή του ηλεκτρονίου από το άτομο. Το ηλεκτρόνιο αυτό συχνά ονομάζεται φωτοηλεκτρόνιο (*photoelectron*). Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι  $E_\gamma$  και η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι  $E_\sigma$ , τότε το φωτοηλεκτρόνιο θα έχει κινητική ενέργεια:

$$T = E_\gamma - E_\sigma \quad (2.2)$$



**Σχήμα 2.3** Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια του φωτονίου σε σχέση με την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου, τόσο μικρότερη είναι η πιθανότητα πραγματοποίησης του φαινομένου. Γενικότερα, όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης μίας στιβάδας, αλλά παραπλήσια της, τότε το φωτόνιο θα αλληλεπιδράσει με ηλεκτρόνιο αυτής της στιβάδας. Μετά την αλληλεπίδραση το άτομο βρίσκεται να είναι ιονισμένο, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από εξωτερική στιβάδα και συνεπώς ακολουθεί και εκπομπή και χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-Χ.

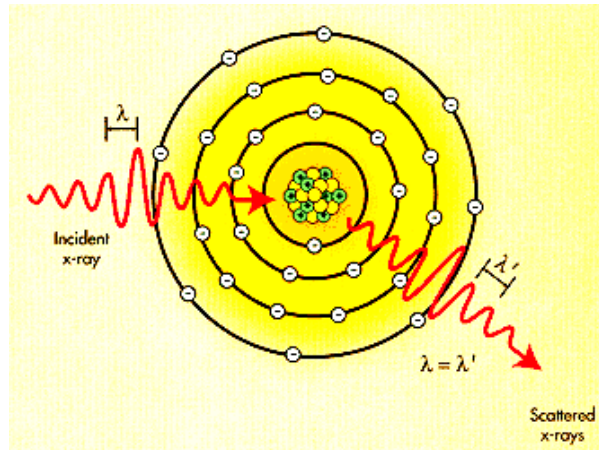
### 2.2.2.2 Ελαστική σκέδαση (Rayleigh scattering).

Η ελαστική σκέδαση (Σχήμα 2.4) είναι μία αλληλεπίδραση κατά την οποία τα φωτόνια σκεδάζονται από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου και κατά τη διάρκεια της οποίας το άτομο δεν ιονίζεται. Η ενέργεια απορροφάται από το άτομο και επανεκπέμπεται, με τη μορφή φωτονίου της ίδιας ενέργειας με το αρχικό και παραπλήσιας διεύθυνσης.

Η ελαστική σκέδαση, που ονομάζεται και σκέδαση Rayleigh έχει αξιόλογη πιθανότητα εμφάνισης για φωτόνια χαμηλής ενέργειας (<10 keV) που προσπίπτουν σε υλικό υψηλού ατομικού αριθμού Z. Η σχέση που συνδέει τις ενέργειες του σκεδαζόμενου (*scattered*) και του προσπίπτοντος (*incident*) φωτονίου  $E_s$  και  $E_i$  αντίστοιχα είναι :

$$E_s = E_i \quad (2.3)$$

Επισημαίνεται ότι, για τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ πολλών υλικών, καθώς και ένα μεγάλο μέρος του φάσματος των ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από μία μηχανή ακτίνων-Χ, το φαινόμενο αυτό μπορεί να έχει ιδιαίτερη σημασία.



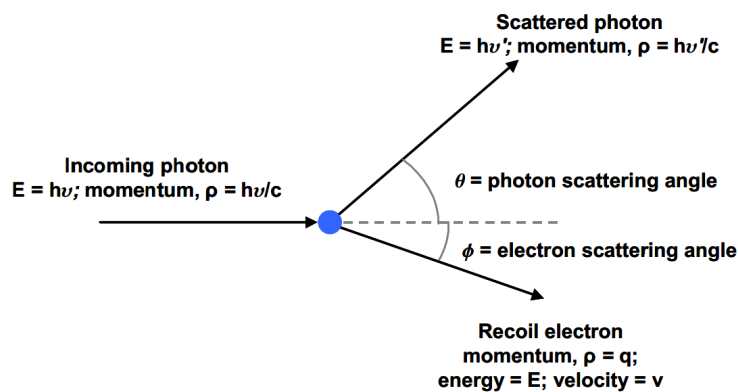
Σχήμα 2.4 Ελαστική σκέδαση φωτονίου.

### 2.2.2.3 Μη ελαστική σκέδαση (Compton scattering).

Η σκέδαση Compton (Σχήμα 2.5) ή μη-ελαστική σκέδαση, είναι η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα περιφερειακό ηλεκτρόνιο (ασθενώς συνδεδεμένο με το άτομο). Αν  $E_i$  και  $E_s$  οι ενέργειες του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου αντίστοιχα, τότε το ηλεκτρόνιο διαφεύγει από το άτομο έχοντας κινητική ενέργεια:

$$T = E_i - E_s \quad (2.4)$$

Το ηλεκτρόνιο που διαφεύγει ονομάζεται συνήθως *ηλεκτρόνιο Compton*.



Σχήμα 2.5 Σκέδαση Compton και χαρακτηριστικά μεγέθη

Κατά τη σκέδαση Compton το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει διαφορετική ενέργεια από το προσπίπτον. Για χαμηλές ενέργειες φωτονίων (έως λίγες δεκάδες keV) η γωνία των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι περί τις  $90^\circ$ , ενώ για πολύ υψηλές ενέργειες, τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν κατά το πλείστον διεύθυνση παρόμοια με αυτή των προσπιπτόντων.

Κατά τι φαινόμενο Compton ισχύουν οι αρχές διατήρησης της ορμής και της ενέργειας, από τις οποίες προκύπτουν οι ενέργειες του σκεδαζόμενου φωτονίου και του ηλεκτρονίου Compton, όπως αυτές φαίνονται παρακάτω:

- Ενέργεια σκεδαζόμενου φωτονίου:

$$E'_\gamma = h \cdot \nu' = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos\theta)} \quad (2.5)$$

$$\text{όπου} \quad \alpha = \frac{h \cdot \nu}{m_0 \cdot c_0^2}$$

- Κινητική ενέργεια σκεδαζόμενου ηλεκτρονίου:

$$T = E_\gamma \cdot \frac{\alpha \cdot (1 - \cos\theta)}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos\theta)} \quad (2.6)$$

- Σχέση γωνιών  $\theta$  και  $\varphi$ :

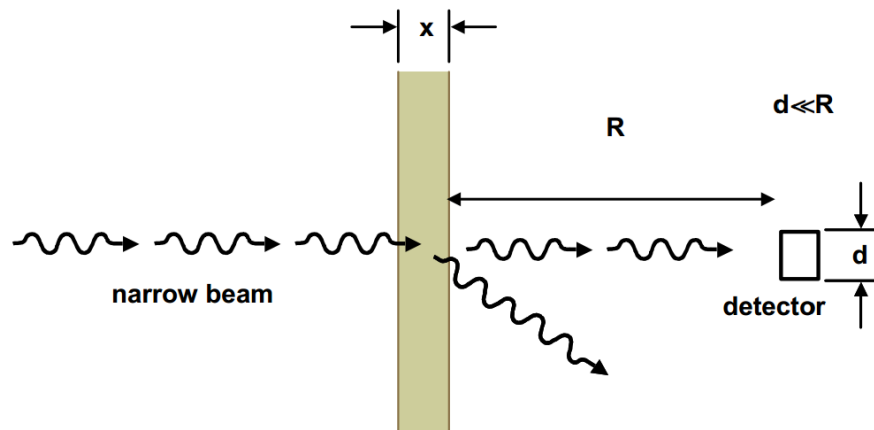
$$\cot \varphi = \frac{(1 - \cos\theta) \cdot (1 + \alpha)}{\sin\theta} = (1 + \alpha) \cdot \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.7)$$

Όπως φαίνεται από τη σχέση (2.5), η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου γίνεται ελάχιστη όταν ο όρος  $(1 - \cos\theta)$  γίνει μέγιστος, δηλαδή για  $\theta = 180^\circ$ . Σε αυτή την περίπτωση το φαινόμενο λέγεται *οπισθοσκέδαση*, καθώς τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν αντίθετη κατεύθυνση με αυτή των προσπιπτόντων. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, κατά το φαινόμενο της οπισθοσκέδασης τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια, η οποία δίδεται από τη σχέση:

$$E'_{\gamma, \max} = \frac{E_\gamma}{1 + 2 \cdot \alpha} \quad (2.8)$$

#### 2.2.2.4 Εξασθένηση των ακτίνων-X στην ύλη.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα φωτόνιο (π.χ. μία ακτίνα-X) καθώς διεισδύει σε ένα υλικό αλληλεπιδρά με αυτό με μία σειρά από μηχανισμούς, με συνέπεια την εξαφάνισή του, την απώλεια της ενέργειάς του μέσα στο υλικό και την παραγωγή δευτερογενούς ακτινοβολίας (βλ. Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6 Διέλευση ακτίνων-X διά μέσου απορροφητή σε σχήμα πλάκας.

Το φαινόμενο κατά το οποίο μία δέσμη φωτονίων η οποία προσπίπτει σε ένα υλικό, εξέρχεται από αυτό με μειωμένο αριθμό φωτονίων λέγεται εξασθένηση της δέσμης. Για μία παράλληλη δέσμη μονοενεργειακών φωτονίων διατυπώνεται ο απλός νόμος της εξασθένησης:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.9)$$

όπου:

**I(x)**: το πλήθος των φωτονίων που φθάνουν ανεπηρέαστα (παρθενικά) σε βάθος x μέσα στο υλικό (φωτόνια  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

**I<sub>0</sub>**: αρχικό πλήθος παρθενικών φωτονίων (φωτόνια  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

**μ**: ο ολικός γραμμικός συντελεστής εξασθένησης των φωτονίων που εξαρτάται από το υλικό του απορροφητή και την ενέργεια των φωτονίων. Ο συντελεστής μ αναλύεται σε τέσσερις συνιστώσες, οι οποίες αναφέρονται στους τέσσερις μηχανισμούς εξασθένησης δηλαδή το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ( $\tau$ ), τη σκέδαση Compton ( $\sigma$ ), την ελαστική σκέδαση ( $\sigma_s$ ) και τη δίδυμη γένεση ( $\kappa$ ):

$$\mu = \tau + \sigma + \sigma_s + \kappa \quad (2.10)$$

### 2.3 Τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X.

Όπως προαναφέρθηκε, η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-X, από ένα άτομο το οποίο έχει προηγουμένως βρεθεί για οποιοδήποτε λόγο σε κατάσταση διέγερσης ή ιονισμού, ονομάζεται φθορισμός. Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται με λεπτομέρεια μία εφαρμογή του φαινομένου του φθορισμού των ακτίνων-X, η «τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X» (**X-Ray Fluorescence**, **XRF**) που αποτελεί και το επίκεντρο της παρούσης ΔΕ.

### 2.3.1 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής XRF.

Η τεχνική XRF είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία στηρίζεται στο φθορισμό των ακτίνων-X. Ο φθορισμός των ακτίνων-X είναι το φαινόμενο κατά το οποίο άτομα που βρίσκονται σε κατάσταση διέγερσης ή ιονισμού, λόγω προηγούμενης αλληλεπίδρασής τους με σωματίδιο ή φωτόνιο επαρκούς ενέργειας, αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτίνες-X χαρακτηριστικής ενέργειας. Αυτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία ονομάζεται και *φθορίζουσα*. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X έχουν συγκεκριμένες ενέργειες για κάθε στοιχείο (βλ. §2.2.1.2.) και γι αυτό αποτελούν την «ταυτότητα» των στοιχείων. Η χαρακτηριστική αυτή ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο αναλυόμενο δείγμα.

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

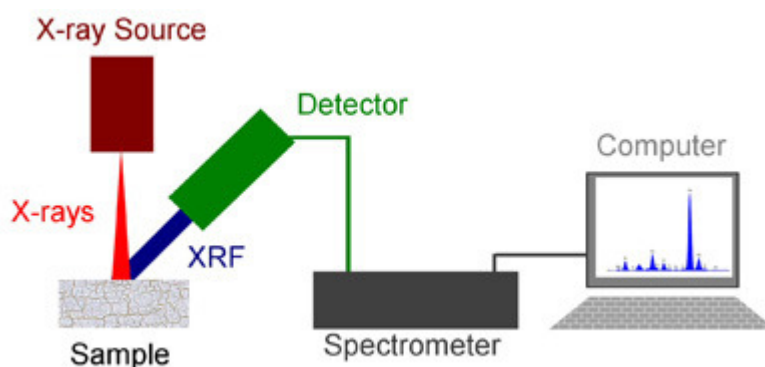
- *XRF (X – Ray Fluorescence)*, όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι ακτίνες-X.
- *PIXE (Particle Induced X-ray Emission)*, όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι φορτισμένα σωματίδια – συνήθως δέσμη σωματιδίων από επιταχυντή.

Επιπροσθέτως, η τεχνική XRF χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες ανάλογα με το αν ανιχνεύονται και αξιοποιούνται χαρακτηριστικές ενέργειες ή χαρακτηριστικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας:

- Η μέθοδος *EDXRF (Energy Dispersive XRF)*, στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση της ενέργειας των χαρακτηριστικών ακτίνων-X. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην αρχή διαχωρισμού και ανίχνευσης των χαρακτηριστικών ενεργειών των ακτίνων-X (βλ. Σχήμα 2.7).
- Η μέθοδος *WDXRF (Wavelength Dispersive XRF)*, στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση του μήκους κύματος των φθορίζουσών ακτινοβολιών. Αυτή η τεχνική στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-X πάνω σε ειδικό κρύσταλλο, η οποία επιτρέπει την εκτίμηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Η παρούσα ΔΕ περιορίζεται στη μέθοδο EDXRF, που για λόγους απλότητας στη συνέχεια θα αναφέρεται απλά ως XRF.





Σχήμα 2.7 Μονογραμμικό διάγραμμα διάταξης EDXRF.

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

Η τεχνική XRF ανήκει στις μη καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης δειγμάτων, αφού το δείγμα δεν υφίσταται καμία αλλαγή στη χημική<sup>1</sup> και ισοτοπική του σύσταση και δεν καθίσταται ραδιενεργό μετά το πέρας της ανάλυσης. Επίσης, είναι μια προσιτή μέθοδος από οικονομικής απόψεως, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους απόκτησης του απαιτούμενου εξοπλισμού. Ανάλογα με τον διαθέσιμο εξοπλισμό μπορεί να επιτυγχάνονται επίπεδα ανίχνευσης της τάξης μερικών ppm ή και ακόμα και χαμηλότερα. Τέλος, με την τεχνική XRF αναλύονται τόσο στερεά όσο και υγρά δείγματα. Οι βασικές συνιστώσες από τις οποίες αποτελείται μία διάταξη XRF είναι:

- Η διάταξη παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας-X
- Η ανιχνευτική διάταξη της φθορίζουσας ακτινοβολίας
- Η διάταξη συγκράτησης του δείγματος
- Η διάταξη συλλογής και επεξεργασίας του φάσματος

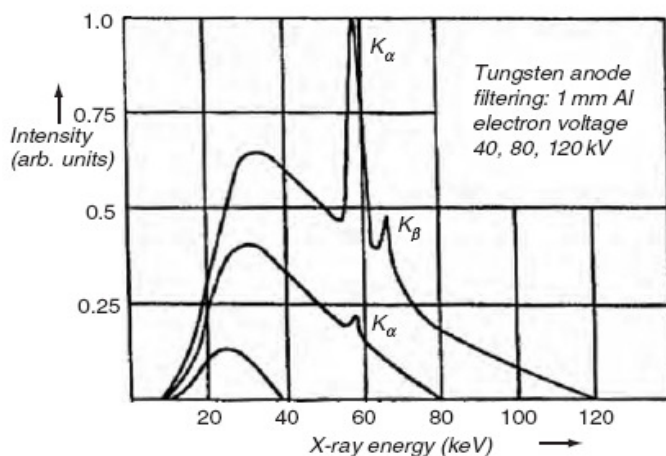
<sup>1</sup> Στην περίπτωση υλικών που είναι σε μορφή σκόνης, το υλικό ενδεχομένως να πρέπει να αναμιχθεί με ειδικό συνδετικό υλικό (binder) με συνέπεια την αλλαγή της αρχικής χημικής σύστασής του.

## 2.4 Βασικές αρχές λειτουργίας μηχανής παραγωγής ακτίνων-X και παραγόμενο φάσμα.

Η λειτουργία των μηχανών ακτίνων-X στηρίζεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με την ύλη. Μέσα σε μία μηχανή ακτίνων-X εκπέμπονται ηλεκτρόνια από την κάθοδο τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο. Η επιτάχυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο, αλληλεπιδρούν με τα άτομα του υλικού της και χάνουν ενέργεια μέσω μίας σειράς αλληλεπιδράσεων.

Καταρχήν, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να υποστούν ελαστική ή μη-ελαστική σκέδαση από τον πυρήνα των ατόμων της ανόδου ή οπισθοσκέδαση. Η ελαστική σκέδαση, η οποία δεν συνδέεται με ενεργειακές απώλειες, κυριαρχεί της μη-ελαστικής. Μόνο ένα σχετικά μικρό ποσοστό των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιεί μη-ελαστικές σκεδάσεις. Κατά τις μη-ελαστικές σκεδάσεις που γίνονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων της ανόδου, μεταφέρεται σε αυτά ενέργεια. Οι συνηθέστερες μη-ελαστικές σκεδάσεις είναι οι συγκρούσεις με τα περιφερειακά ηλεκτρόνια, που συνοδεύονται από μικρή ενεργειακή απώλεια ανά σύγκρουση. Ωστόσο, μερικές φορές οι συγκρούσεις έχουν ως αποτέλεσμα ιονισμό εσωτερικής στιβάδας. Σε αυτή την περίπτωση, ένα ηλεκτρόνιο μιας άλλης στιβάδας συμπληρώνει το κενό, με συνέπεια την εκπομπή μίας ή περισσότερων ακτίνων-X. Αυτή η αλληλεπίδραση δημιουργεί τις χαρακτηριστικές αιχμές, ή γραμμικό φάσμα (*linear spectrum*) στο παραγόμενο φάσμα (Σχήμα 2.8).

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



Σχήμα 2.8 Τυπικό παραγόμενο φάσμα από μηχανή ακτίνων-X με άνοδο βολφραμίου.

Τελικά, το φάσμα των ακτίνων- $X$  που παράγεται είναι μία επαλληλία του συνεχούς και του γραμμικού φάσματος. Η μορφή του φάσματος, η πυκνότητα εκπομπής (ένταση-intensity) των φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας και η μέγιστη ενέργεια του συνεχούς φάσματος, εξαρτώνται από την τιμή της υψηλής τάσης  $U$ , ενώ η θέση των διακριτών αιχμών εξαρτάται από το υλικό της ανόδου. Για κάθε αιχμή, υπάρχει ένα κατώφλι ενέργειας διέγερσης, που είναι ίσο με την ενέργεια σύνδεσης της στιβάδας που κενώθηκε. Συνεπώς, για να εμφανιστεί μία αιχμή στο φάσμα πρέπει η διαφορά δυναμικού να υπερβαίνει αυτό το κατώφλι. Το πλήθος των ακτίνων- $X$  που καταγράφονται κάτω από τις αντίστοιχες αιχμές είναι ανάλογο της υψηλής τάσης της μηχανής και του ρεύματος ηλεκτρονίων μεταξύ καθόδου και ανόδου. Στο σχήμα 2.8 δίνεται ένα τυπικό φάσμα μηχανής ακτίνων- $X$  με άνοδο βολφραμίου (tungsten, W) για διάφορες τιμές διαφοράς δυναμικού.

Το σχετικά μικρό πλήθος φωτονίων του συνεχούς φάσματος στις χαμηλές ενέργειες, οφείλεται κυρίως στην αυτό-απορρόφηση των χαμηλής ενέργειας ακτίνων- $X$  που εκπέμπονται από την άνοδο, αλλά και στην απορρόφηση των ακτίνων- $X$  στο παράθυρο εξόδου της μηχανής, στον αέρα και στο παράθυρο εισόδου στον ανιχνευτή.

## **2.5 Διάταξη φθορισμού ακτίνων- $X$ (XRF).**

### **2.5.1 Μετρητική διάταξη ανιχνευτή.**

Μια ανιχνευτική διάταξη με ημιαγωγό ανιχνευτή αποτελείται εν γένει – πέραν του ανιχνευτή – και από τα επιμέρους ηλεκτρονικά συστήματα (πυρηνικά ηλεκτρονικά), τα οποία είναι υπεύθυνα για την καταγραφή και επεξεργασία του ηλεκτρικού σήματος που δημιουργείται από την ανίχνευση της ακτινοβολίας:

- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (High Voltage Power Supply): που είναι απαραίτητο για την τροφοδοσία του ανιχνευτή.
- Προενισχυτής (preamplifier): ο οποίος ενισχύει το χαμηλό ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή πριν τον κυρίως ενισχυτή. Είναι ενσωματωμένος με τον ανιχνευτή για να επιτευχθεί μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου και αποτελεί τη μονάδα προσαρμογής μεταξύ ανιχνευτή (υψηλή αντίσταση) και καλωδίων (χαμηλή αντίσταση).
- Ενισχυτής (amplifier): Πρόκειται για ενισχυτή τύπου παλμών, ο οποίος ενισχύει και διαμορφώνει το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του προενισχυτή, ώστε να αποκτήσει κατάλληλη μορφή για την εν συνεχεία επεξεργασία του σήματος.

- Διαχωριστής ύψους παλμών: δέχεται τους αναλογικούς παλμούς από τον ενισχυτή, απορρίπτοντας όσους είναι εκτός των ορίων που έχουν τεθεί.
- Καταμετρητής: χρησιμοποιείται για την καταγραφή των παλμών που προέρχονται από τον διαχωριστή.
- Αναλογοψηφιακός μετατροπέας: δέχεται το αναλογικό σήμα από τον ενισχυτή και το μετατρέπει σε ψηφιακό σήμα.
- Πολυκαναλικός αναλυτής: Καταγράφει την ψηφιακή πληροφορία που προκύπτει μετά την αναλογοψηφιακή μετατροπή. Συχνά ή μονάδα αυτή διαθέτει ενσωματωμένο ADC. Επικοινωνεί με H/Y για μεταφορά τη αποθήκευση και απεικόνιση του φάσματος, μέσω κατάλληλου λογισμικού.
- Μονάδα NIM-BIN: στη μονάδα αυτή συνδέονται όλες οι υπόλοιπες μονάδες.

### **2.5.2 Λοιπές συνιστώσες για τη ρύθμιση της παραγόμενης και της φθορίζουσας ακτινοβολίας σε μία διάταξη XRF.**

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

- Φίλτρα πηγής: παρεμβάλλονται μεταξύ της πηγής ακτίνων-X και του δείγματος, ούτως ώστε, είτε να μειωθεί το υπόστρωμα (φίλτρα απορρόφησης), είτε να μειωθεί το υπόστρωμα και να βελτιωθεί ο φθορισμός (φίλτρα φθορισμού).
- Φίλτρα ανιχνευτή: παρεμβάλλονται μεταξύ του ανιχνευτή και της δέσμης των φθορίζουσών ακτίνων-X, με σκοπό την απορρόφηση ανεπιθύμητων φωτονίων. Αυτά είναι σκεδαζόμενα φωτόνια αρκετά χαμηλής ενέργειας που συσσωρεύονται ως υπόστρωμα στην αρχή του φάσματος. Η τεχνική αυτή αποσκοπεί στη μείωση του ρυθμού καταγραφής φωτονίων στην ανιχνευτική διάταξη, εφόσον υπάρχει τέτοια ανάγκη. Επισημαίνεται όμως ότι με τα φίλτρα αυτά κόβονται και ακτίνες-X πολύ χαμηλής ενέργειας που ενδεχομένως είναι χρήσιμες.
- Κατευθυντής δέσμης (collimator): τοποθετείται στην έξοδο της μηχανής ακτίνων-X (συνηθέστερα), ώστε να περιορίζεται τη γωνία της δέσμης και να περιορίζονται τα

φωτόνια που θα σκεδαστούν εκτός του στόχου, και ενδεχομένως θα κατευθυνθούν προς τον ανιχνευτή.

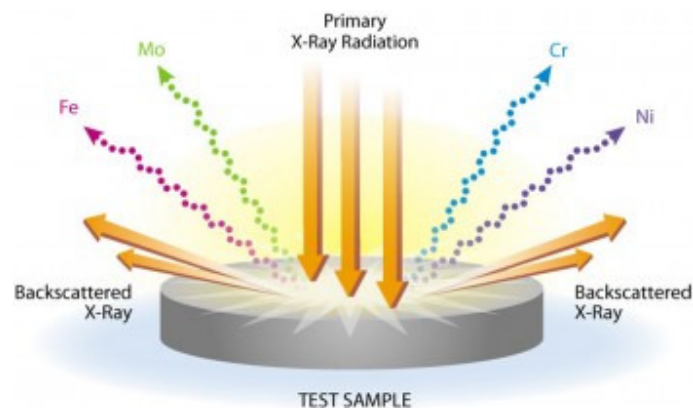
- Δευτερογενής στόχος: όταν διεγείρεται με δέσμη ακτίνων-X λειτουργεί ως πηγή ακτίνων-X, εκπέμποντας φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών του υλικού του. Τα φωτόνια αυτά εν συνεχεία χρησιμοποιούνται ως διεγείρουσα ακτινοβολία. Οι γωνίες τοποθέτησης μηχανής-δευτερογενούς στόχου-δείγματος-ανιχνευτή επιλέγονται με τρόπο τέτοιο ώστε να φτάνουν στο δείγμα μόνο οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X του δευτερογενούς στόχου. Αν και απαιτούνται μεγάλες τιμές έντασης ρεύματος της μηχανής ακτίνων-X, η ποιότητα του φάσματος που καταγράφεται από τον ανιχνευτή είναι τελικά καλύτερη.
- Ατμόσφαιρα λειτουργίας: υπάρχουν διατάξεις XRF όπου το δείγμα τοποθετείται στο κενό (στερεά ή συμπιεσμένα δείγματα σε μορφή pellet) καθώς και διατάξεις όπου το δείγμα τοποθετείται σε περιβάλλον He (για υγρά δείγματα ή δείγματα σε σκόνη). Οι διατάξεις υπό κενό ή πληρωμένες με He<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται για ανίχνευση φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών, διότι ο αέρας είναι σημαντικός παράγοντας εξασθένησης για αυτά τα φωτόνια.

## **2.6 Το φάσμα φθορισμού που προκύπτει από την ανάλυση δείγματος με την τεχνική XRF.**

Το ενεργειακό φάσμα το οποίο συλλέγεται κατά τη διαδικασία ανάλυσης δείγματος με την τεχνική XRF είναι συχνά πολύπλοκο και για αυτό απαιτείται η λεπτομερής ανάλυσή του. Οι ακτίνες-X που φτάνουν στον ανιχνευτή είναι δυνατόν να αποθέσουν ολόκληρη, ή κλάσμα της ενέργειάς τους σε αυτόν. Γενικά, ένα φάσμα XRF περιέχει φωτοκορυφές που αντιστοιχούν σε:

- Αιχμές που οφείλονται σε χαρακτηριστικές ακτίνες-X των στοιχείων του δείγματος που αναλύεται. Πρόκειται για τη χρήσιμη ακτινοβολία, η οποία αξιοποιείται για την εν συνεχεία ανάλυση.
- Αιχμές μη-ελαστικής σκέδασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-X των στοιχείων του δείγματος.
- Αιχμές από τις χαρακτηριστικές ακτίνες-X του υλικού της ανόδου της μηχανής, οι οποίες σκεδάζονται ελαστικά ή και μη-ελαστικά στο δείγμα.
- Αιχμές διαφυγής (escape peaks) και

- Αθροιστικές φωτοκορυφές των παραπάνω (ενδεχομένως)



*Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση εκπεμπόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από ακτινοβόληση δείγματος.*

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι στο φάσμα καταγράφονται και όλα εκείνα τα φωτόνια του συνεχούς φάσματος της μηχανής, τα οποία, έχοντας προηγουμένως υποστεί σκέδαση, φτάνουν στον ανιχνευτή, συνεισφέροντας στο συνεχές υπόστρωμά του φάσματος.

Προφανώς οι αιχμές που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι οι αιχμές που οφείλονται σε χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ του υλικού του δείγματος. Οι υπόλοιπες αιχμές απλώς δυσχεραίνουν την ανάλυση του φάσματος. Στη συνέχεια, αναλύονται περισσότερο ορισμένες από τις αιχμές του φάσματος, οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρον κατά την ανάλυσή του:

- **Αιχμές ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης:** Πρόκειται για αιχμές που οφείλονται σε ελαστικές και μη-ελαστικές σκεδάσεις των εκπεμπόμενων από την πηγή ακτίνων-Χ. Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης (Rayleigh scattering) τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου και αλλάζει μόνο η διεύθυνση τους. Τα φωτόνια αυτά στο φάσμα εμφανίζονται ως πραγματική φωτοκορυφή. Στην περίπτωση της μη-ελαστικής σκέδασης (Compton scattering) τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου αλλάζοντας διεύθυνση που συνοδεύεται από απώλεια και ενέργειας. Καθώς τα φωτόνια αυτά δεν έχουν όλα την ίδια ενέργεια, όταν αποτίθενται στο φάσμα δεν σχηματίζουν μία κλασική φωτοκορυφή, αλλά μία αιχμή αρκετά μεγαλύτερου εύρους. Για κάθε μία αιχμή ελαστικής σκέδασης που ανιχνεύεται στο φάσμα, ανιχνεύεται και η αντίστοιχη αιχμή μη-ελαστικής σκέδασης, προς την πλευρά των χαμηλότερων ενεργειών. Η σχετική ένταση αλλά και η σχετική θέση (ενεργειακή διαφορά) των αιχμών ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης εξαρτάται σημαντικά από τις γωνίες πηγής-δείγματος-ανιχνευτή

της διάταξης XRF. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αιχμές ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-X της ανόδου της μηχανής ακτίνων-X.

- **Αιχμές διαφυγής (escape peaks):** Οι αιχμές διαφυγής παρουσιάζονται όταν κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου ενέργειας  $E_1$  με τον ανιχνευτή, παράγεται χαρακτηριστική ακτίνα-X του υλικού του ανιχνευτή ενέργειας  $E_2$ , η οποία διαφεύγει από τον ανιχνευτή και δεν ανιχνεύεται. Το φαινόμενο αυτό έχει ως συνέπεια την εμφάνιση μίας αιχμής στο φάσμα με ενέργεια  $E_1-E_2$ . Επομένως, για κάθε φωτοκορυφή που ανιχνεύεται στο φάσμα, ενδέχεται να ανιχνεύεται και η αντίστοιχη αιχμή διαφυγής. Για την περίπτωση των ανιχνευτών με βάση το πυρίτιο (Si), η χαρακτηριστική ακτίνα-X του Si έχει ενέργεια 1.74keV. Τις περισσότερες φορές η αιχμή διαφυγής δεν είναι διακριτή στο παραγόμενο φάσμα, καθώς, λόγω μικρής έντασης «χάνεται» στο συνεχές υπόστρωμα.
- **Αθροιστικές φωτοκορυφές:** Οι αθροιστικές φωτοκορυφές προκύπτουν όταν προσβάλλουν συγχρόνως τον ανιχνευτή δύο ακτίνες-X, έτσι ώστε ο ανιχνευτής δεν έχει τη δυνατότητα να τις διακρίνει ως δύο ξεχωριστά γεγονότα. Στην περίπτωση αυτή καταγράφεται μία ακτίνα -X με ενέργεια ίση με το άθροισμα των ενεργειών των δύο φωτονίων. Το φαινόμενο αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για υψηλούς ρυθμούς εκπομπής φωτονίων.

Άλλοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη μορφή του συλλεγόμενου φάσματος φθορισμού είναι:

- **Αλληλοεπικάλυψη φωτοκορυφών (spectral interferences):** πρόκειται για φωτοκορυφές οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται (περισσότερα από ένα στοιχεία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X σε παραπλήσιες ή και τις ίδιες ενέργειες. Η αλληλοεπικάλυψη φωτοκορυφών σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να αντιμετωπισθεί με χρήση ανιχνευτή υψηλής διακριτικής ικανότητας, συχνά όμως δεν είναι δυνατή η απόδοση των φωτοκορυφών στο ένα ή στο άλλο στοιχείο, παρά μόνο με χρήση εξειδικευμένου λογισμικού.
- **Επίδραση από το υλικό του δείγματος:** εδώ υπάρχουν δύο πιθανές επιδράσεις στο φάσμα:
  - **Αυτοαπορρόφηση:** το υλικό του δείγματος απορροφά ή σκεδάζει (ελαστικά ή μη ελαστικά) τις ακτίνες-X του στοιχείου που ενδιαφέρει. Το φαινόμενο της

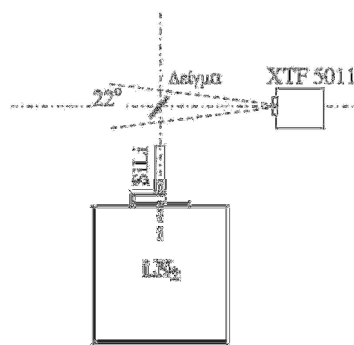
αυτοαπορρόφησης εξαρτάται σημαντικά από την ενέργεια των ακτίνων-X, τη σύσταση και την πυκνότητα του υλικού και τη γεωμετρία ανάλυσης.

- **Επαύξηση:** χαρακτηριστικές ακτίνες-X που παράγονται από ένα στοιχείο του δείγματος μπορεί να έχουν κατάλληλη ενέργεια ώστε να ευνοήσουν το φθορισμό και την εκπομπή επιπλέον ακτίνων-X ενός άλλου στοιχείου του δείγματος. Συνέπεια του φαινόμενου αυτού είναι ότι το πλήθος των χαρακτηριστικών ακτίνων-X ενός στοιχείου μπορεί να εξαρτάται σημαντικά και από τη συγκέντρωση των υπόλοιπων στοιχείων στο δείγμα.

- **Επίδραση από το περιβάλλον:** τα ελαφρά στοιχεία, δηλαδή στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό (π.χ. Na – Cl) εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X χαμηλής ενέργειας, οι οποίες εξασθενούν σημαντικά στον αέρα. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα, είτε δημιουργείται κενό μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή, είτε ο χώρος πληρούται με αέριο χαμηλότερου Ατομικού Αριθμού και χαμηλότερης ικανότητας εξασθένησης φωτονίων – όπως το He – και ενδεχομένως χαμηλότερης πυκνότητας.

## 2.7 Η διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται συνοπτικά οι συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως ήταν συγκροτημένη κατά την έναρξη της υπόψη Διπλωματικής Εργασίας. Επισημαίνεται πως περιγράφονται μόνο οι σημαντικότερες συνιστώσες, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατασκευή της γεωμετρίας της διάταξης. Στο Σχήμα 2.10 φαίνεται η σχηματικά σκαρίφημα της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.



Σχήμα 2.10 Γεωμετρία διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.



### 2.7.1 Η μηχανή παραγωγής ακτίνων-X του ΕΜΠ-ΕΠΤ.

Για την παραγωγή ακτίνων-X χρησιμοποιείται θάλαμος ακτίνων-X, με παράθυρο στο πλάι (side window), μοντέλο XTF5011 της εταιρείας Oxford, μέγιστης ισχύος 50 W με ρυθμιζόμενη τάση λειτουργίας στα 4-50 kV και ρεύμα λειτουργίας στα 0-1 mA. Η άνοδος της μηχανής είναι κατασκευασμένη από μολυβδαίνιο Mo και η κάθοδος διαθέτει θερμαινόμενο νήμα από βολφράμιο W. Το σημείο εστίασης (focal spot) της μηχανής ακτίνων-X έχει διαστάσεις 150x70μm. Το πλαϊνό παράθυρο είναι κατασκευασμένο από Be πάχους 0.254 mm. Οι ακτίνες-X εξέρχονται από τη μηχανή υπό την μορφή κωνικής δέσμης γωνίας 22°.

Για την απαγωγή της θερμότητας που παράγεται στον σωλήνα ακτίνων-X στην άνοδο, αυτός περιβάλλεται από θάλαμο που πληρούται με ειδικό ψυκτικό έλαιο της κατασκευάστριας εταιρείας. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η θερμοκρασία του θαλάμου δεν θα πρέπει να υπερβεί τους 55°C. Προς αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει η συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω ενός ενσωματωμένου εκ κατασκευής θερμοστοιχείου, καθώς και ενός πρόσθετου θερμοστοιχείου τύπου K επικολλημένου εξωτερικά, το οποίο δίνει σήμα στο χώρο ελέγχου της μηχανής.

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

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

Μονάδα χειρισμού της μηχανής ακτίνων-X: Για τον έλεγχο εξ αποστάσεως της μηχανής ακτίνων-X έχει κατασκευασθεί ειδική μονάδα χειρισμού. Η μονάδα χειρισμού συνδέεται με δύο λαμπτήρες ερυθρού χρώματος, τοποθετημένων σε κατάλληλες θέσεις, οι οποίοι που προειδοποιούν το χρήστη όταν η διάταξη είναι, ή πρόκειται να τεθεί υπό τάση. Ο ένας λαμπτήρας βρίσκεται στον χώρο ελέγχου της μηχανής και ο άλλος στην είσοδο του χώρου ακτινοβολίας.

## **2.8 Η ανιχνευτική διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ.**

### **2.8.1 Ο ανιχνευτής SiLi.**

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

Ο ανιχνευτής SiLi έχει εξαιρετική διακριτική ικανότητα, με εύρος ημίσειας ύψους (FWHM) 160eV στην φωτοκορυφή 5.9 keV του <sup>55</sup>Fe, η οποία, σε συνδυασμό με την ικανότητα αποδοτικής ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών (στην περιοχή ενεργειών μερικών δεκάδων keV), τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές XRF.

### **2.8.2 Λοιπές συνιστώσες της ανιχνευτικής διάταξης XRF.**

Ο ανιχνευτής SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ συμπληρώνεται από τις λοιπές συνιστώσες της διάταξης (Σχήμα 2.11):



(α)



(β)



(γ)

*Σχήμα 2.11 (α) Ο ανιχνευτής SiLi, με τον προενισχυτή, τον κρυοστάτη και το δοχείο υγρού αζώτου, (β) το παράθυρο Be του ανιχνευτή και (γ) ο ενισχυτής ύψους παλμών (αριστερά), ο ελεγκτής στάθμης αζώτου (μέσο) και το τροφοδοτικό υψηλής τάσης του ανιχνευτή (δεξιά) βρίσκονται τοποθετημένα στις ειδικές υποδοχές της NIM-BIM*

- Κρυοστάτης: Πρόκειται για το μοντέλο 7500 της εταιρίας Canberra Industries ο οποίος περιβάλλει τον ανιχνευτή και εξασφαλίζει την ψύξη του. Διαθέτει παράθυρο Be με πάχος 0.025mm, που επιτρέπει τη διέλευση των φωτονίων χαμηλών ενεργειών στον ανιχνευτή. Στον κρυοστάτη είναι ενσωματωμένος ο προενισχυτής της διάταξης, μοντέλο 2008 της εταιρείας Canberra Industries. Η τοποθέτηση του προενισχυτή εντός του κρυοστάτη επιτρέπει την ψύξη του, με συνέπεια τη μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου.
- Δοχείο υγρού αζώτου: Χρησιμοποιείται για την ψύξη του ανιχνευτή. Το υγρό άζωτο έχει ρυθμό κατανάλωσης μικρότερο από 1.8 λίτρα ανά ημέρα, σύμφωνα με τον κατασκευαστή και πληρούται κάθε εβδομάδα.
- Μονάδα NIM-BIN: Πρόκειται για το μοντέλο 2000 της Canberra Industries.
- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (HV Power Supply): Πρόκειται για το μοντέλο 3102 της Canberra Industries, το οποίο χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του ανιχνευτή με ανάστροφη πόλωση των -500V.
- Ενισχυτής ύψους παλμών: Πρόκειται για το μοντέλο 2025 της Canberra Industries που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και διαμόρφωση του σήματος του προενισχυτή.
- Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: Πρόκειται για το μοντέλο Pocket MCA8000A της εταιρίας Amptek Industries. Συνδέεται με H/Y μέσω απλής σειριακής θήρας και

τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα από το δίκτυο ή από 2 μπαταρίες των 1.5V. Διαθέτει μνήμη 16000 καναλιών.

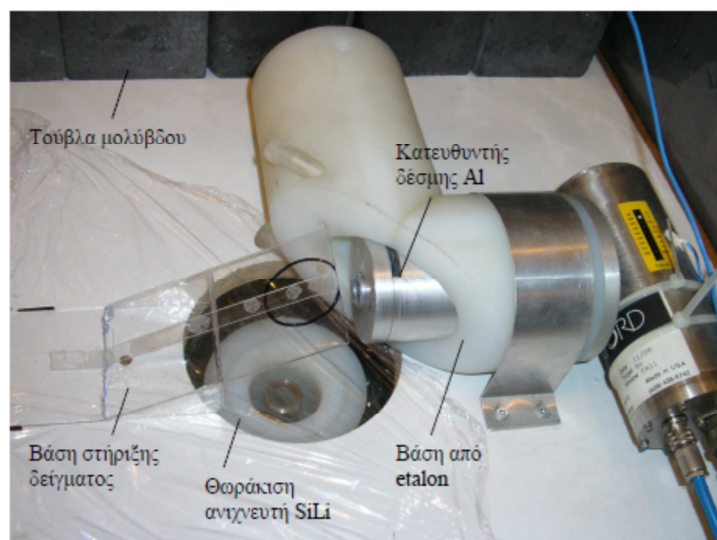
- Προσωπικός Η/Υ : Χρησιμοποιείται για τη συλλογή και επεξεργασία του φάσματος του πολυκαναλικού αναλυτή.

### 2.8.3 Γεωμετρία της διάταξης XRF.

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η γεωμετρία ανάλυσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, κατά την έναρξη της εν λόγω ΔΕ. Οι αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της ΔΕ, θα αναφερθούν αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Η μηχανή ακτίνων-Χ βρίσκεται εγκατεστημένη πάνω σε ένα σταθερό εργαστηριακό τραπέζι, έτσι ώστε η εξερχόμενη δέσμη να έχει διεύθυνση οριζόντια. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος εντός του δοχείου υγρού αζώτου, συγκροτώντας μία στιβαρή και ογκώδη κατασκευή και για αυτό τοποθετείται στο δάπεδο, με το παράθυρο του ανιχνευτή στραμμένο προς τα πάνω. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται υπό κλίση  $30^\circ$  προς το επίπεδο του τραπεζιού, σε τέτοια θέση ώστε αυτό να ακτινοβολείται από τη δέσμη της μηχανής ακτίνων-Χ και η φθορίζουσα ακτινοβολία από το δείγμα να φτάνει στον ανιχνευτή μέσω μιας οπής διαμέτρου 13cm στην επιφάνεια του τραπεζιού. Το δείγμα απέχει 10cm από τον ανιχνευτή και 15.5cm από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-Χ. Η συγκρότηση της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.12 [Ρούνη Π., 2008].

Για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, το δείγμα παρασκευάζεται σε μορφή δισκίων (pellets) διαστάσεων  $\Phi 38 \times 7 \text{mm}$  με χρήση υδραυλικής πρέσας μέσα σε κυλινδρικά κιάτσια αλουμινίου, [Ρούνη Π., 2008].



Σχήμα 2.12 Γεωμετρία διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ

Οι λοιπές συνιστώσες της διάταξης XRF είναι:

- Βάση στήριξης του δείγματος (holder): Είναι κατασκευασμένη από plexiglass και επιτρέπει τη σταθερή τοποθέτηση του δείγματος υπό γωνία  $30^\circ$ . Το δείγμα τοποθετείται έτσι ώστε η ελεύθερη επιφάνειά του να δέχεται τη δέσμη ακτίνων-X από τη μηχανή και συγχρόνως ακτίνες-X που εκπέμπονται από το δείγμα να είναι δυνατόν να κατευθυνθούν προς τον ανιχνευτή.
- Κατευθυντής δέσμης (collimator): Χρησιμοποιείται προκειμένου να περιορίζεται το πλήθος των ακτίνων-X που δεν προσβάλλουν το δείγμα. Οι ακτίνες-X αυτές, μετά από σκέδαση στον περιβάλλοντα χώρο, είναι δυνατόν να φτάσουν στον ανιχνευτή, συνεισφέροντας στο συνεχές υπόστρωμα. Αποτελείται από δύο κυλίνδρους μήκους 7.5cm, έναν εξωτερικό από αλουμίνιο και έναν εσωτερικό από plexiglass (βλ. Σχήμα 2.12). Ο κύλινδρος αλουμινίου έχει εξωτερική διάμετρο 60mm και εσωτερική 16mm και τοποθετείται μπροστά από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-X. Στο εσωτερικό του περιέχεται ο δακτύλιος από plexiglass, εξωτερικής διαμέτρου 16mm και εσωτερικής 14.3mm. Ο εσωτερικός δακτύλιος από plexiglass χρησιμοποιείται για αποκοπή των χαρακτηριστικών ακτίνων-X των προσμίξεων του εξωτερικού κυλίνδρου από αλουμίνιο. Στα δύο άκρα του κατευθυντή υπάρχουν ειδικές διαμορφώσεις για την τοποθέτηση φίλτρων, [ΔΕ Βαλμαντώνης, 2009].
- Φίλτρα: Πρόκειται φίλτρα αλουμινίου (Al) υψηλής καθαρότητας πάχους 0.3mm και φίλτρα PVC πάχους 0.02cm, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αποκοπή των φωτονίων χαμηλών ενεργειών του συνεχούς φάσματος της μηχανής και τη μείωση του συνεχούς υποστρώματος του φάσματος στην περιοχή χαμηλών ενεργειών. Τα φίλτρα PVC χρησιμοποιούνται για την εξασθένηση των χαρακτηριστικών από τις προσμίξεις που υπάρχουν στα φίλτρα αλουμινίου.
- Θωράκιση ανιχνευτή: περιβάλλει τον ανιχνευτή θωρακίζοντας τον από ανεπιθύμητη ακτινοβολία κυρίως λόγω σκεδάσεων των ακτίνων-X. Η θωράκιση είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon.
- Βάση μηχανής ακτίνων-X: στηρίζει τη μηχανή και τον κατευθυντή δέσμης σταθερά πάνω στο τραπέζι. Είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon και Al.
- Σύστημα προστασίας του ανιχνευτή: Αποτελείται από (i) πολυμερή μεμβράνη η οποία τοποθετείται πάνω στο παράθυρο του ανιχνευτή για προστασία του από ρύπανση, (ii) δακτύλιο από etalon που φέρει πλέγμα για προστασία του παραθύρου του ανιχνευτή κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του, (iii) κάλυμμα από etalon για

προστασία του ανιχνευτή ανιχνευτής όταν δεν χρησιμοποιείται, και (iv) κάλυμμα προστασίας από πολυστερένιο πάχους 1mm το οποίο τοποθετείται όταν ο ανιχνευτής δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα.

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

Οι ακριβείς διαστάσεις και επιπλέον κατασκευαστικές λεπτομέρειες για τις συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ καταγράφονται αναλυτικά στην ΔΔ [Ρούνη Π., 2008].

## **2.9 Τεχνική ανίχνευσης ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο XRF.**

Κατά την έναρξη της παρούσας ΔΕ, η μεθοδολογία η οποία ακολουθείτο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ κατά την ανάλυση δειγμάτων με την τεχνική XRF ήταν αυτή που είχε διαμορφωθεί στα πλαίσια προηγούμενης ΔΕ [N.A. Βαλμαντώνη, 2009] και παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω:

- i. Η γεωμετρία της διάταξης XRF, είχε τα χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν στην παράγραφο 2.9. Τα δείγματα που αναλύονταν παρασκευάζονταν σε μορφή δισκίων (pellets) διαστάσεων Φ38x7mm με χρήση υδραυλικής πρέσας μέσα σε κυλινδρικά κυάθια αλουμινίου.
- ii. Για την ανάλυση των φασμάτων που συλλέγονταν χρησιμοποιείτο η πιο πρόσφατη ελεύθερη έκδοση του λογισμικού ανάλυσης φασμάτων AXIL, με την ονομασία WinQXAS (Quantitative X-ray Analysis System for Windows). Το λογισμικό αυτό είχε αρχικά αναπτυχθεί υπό την αιγίδα του ΔΟΑΕ (1987-1994) και έκτοτε συνεχώς βελτιώνεται. Οι λειτουργίες και ο χειρισμός του προγράμματος WinQXAS περιγράφεται αναλυτικά σε προηγούμενη ΔΕ [Βαρδαβά Α., 2008]. Η έκδοση WinQXAS του λογισμικού ανάλυσης λειτουργεί παραθυρικά και είναι πιο φιλική προς το χρήστη, από την παλιότερη έκδοση QXAS του AXIL, η οποία λειτουργούσε σε περιβάλλον MS-DOS. Πρέπει πάντως να επισημανθεί ότι η έκδοση WinQXAS δεν περιλαμβάνει ορισμένες βασικές λειτουργίες της παλαιότερης έκδοσης QXAS, όπως η διόρθωση της επιφάνειας αιχμής (peak correction) για ακτίνες-X, η οποία σε

ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να επιφέρει σημαντική βελτίωση στα αποτελέσματα ανάλυσης.

- iii. Για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σε ένα δείγμα πραγματοποιείται ακτινοβόληση με συγκεκριμένο κάθε φορά «σενάριο ακτινοβόλησης» (υψηλή τάση, ρεύμα, φίλτρα). Σε προηγούμενη ΔΕ [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2011] αφού μελετήθηκαν οι δυνατότητες ανάλυσης της συγκεκριμένης διάταξης, είχαν υιοθετηθεί πέντε «σενάρια ακτινοβόλησης» τα οποία και είχαν προταθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων ιχνοστοιχείων στο δείγμα. Έτσι, για κάθε ιχνοστοιχείο χρησιμοποιείται το σενάριο το οποίο είχε κριθεί ως βέλτιστο για τον προσδιορισμό του. Για την επιλογή των βέλτιστων σεναρίων ακτινοβολήθηκε και στη συνέχεια αναλύθηκε δείγμα από το «Reference Material NIST 2710», ένα χρώμα πολύ πλούσιο προσμίξεις μετάλλων και άλλων υπολειμμάτων μεταλλουργικών και εξορυκτικών διεργασιών. Τα σενάρια αυτά παρουσιάζονται ομαδοποιημένα στον παρακάτω πίνακα [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009] :

**Πίνακας 2.1** Βέλτιστα σενάρια ακτινοβόλησης για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο XRF.

<b>Βέλτιστο σενάριο</b>	<b>Στοιχεία και ιχνοστοιχεία που αναλύονται</b>
15kV / 600μΑ / 1 φίλτρο Al / 4 φίλτρα PVC	Ca , Ti , V , Mn , Fe , Cu , Zn
25kV / 160μΑ / 6 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	As , Pb , Rb , Sr , Hg
45kV / 22μΑ / 18 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Sb
50kV / 4μΑ / 4 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Ag , Cd
50kV / 13μΑ / 18 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Cs , Ba

- iv. Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στο άγνωστο δείγμα, προηγείται βαθμονόμηση της μεθόδου με χρήση Reference Materials, τα οποία ήταν διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η βαθμονόμηση της μεθόδου βασιζόταν στην ακτινοβόληση των Reference Materials με συγκεκριμένο σενάριο. Στη συνέχεια, ήταν δυνατή η συσχέτιση της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου του Reference Material (ppm) με την επιφάνεια της αντίστοιχης αιχμής του στο φάσμα (cps) σύμφωνα με τη σχέση:

$$cps_i = \lambda_i \cdot m_i \quad (2.11)$$

σύμφωνα με την οποία, ο ρυθμός εκπομπής (cps) φωτονίων μια συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ενέργειας είναι ανάλογος με τη μάζα του στοιχείου στο αναλυόμενο δείγμα. Ο συντελεστής  $\lambda$  στην παραπάνω σχέση ήταν ο *συντελεστής ευαισθησίας* της

μεθόδου ανάλυσης και η τιμή του για κάθε στοιχείο και αιχμή είχε εκτιμηθεί πειραματικά. Συγκεκριμένα, για τη βαθμονόμηση της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, είχαν χρησιμοποιηθεί τα Reference Materials: «NIST soil 2710» και «NIST fly-ash 1633b». Με τη μέθοδο αυτή υπήρχε η δυνατότητα προσδιορισμού των στοιχείων K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Pb, Hg, Sb, Ag, Cd, Cs, Ba και Ce.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι ο τύπος του δείγματος που αναλύεται ήταν λεπτού στρώματος, ώστε η επιφάνειάς της φωτοκορυφής που σχηματίζεται για μια συγκεκριμένη χαρακτηριστική ενέργεια του στοιχείου  $i$  να παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με τη μάζα του στοιχείου  $m_i$  που δέχθηκε της ακτίνες-Χ, και η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του στο δείγμα. Η παραδοχή αυτή, για τα δείγματα που αναλύονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ και έχουν πάχος  $\sim 7\text{mm}$ , ενδεχομένως δεν είναι κατάλληλη και μπορεί να οδηγήσει σε προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων με μειωμένη ακρίβεια. Επιπλέον, η χρήση Reference Materials για την ποσοτική βαθμονόμηση της μεθόδου δεν προτείνεται στη βιβλιογραφία, καθώς η παρουσία πολλών και αλληλοεπικαλυπτόμενων φωτοκορυφών σε ένα φάσμα δημιουργεί προβλήματα κατά τον προσδιορισμό των συντελεστών βαθμονόμησης. Αντί αυτών προτείνεται η χρήση υλικών υψηλής καθαρότητας, τα οποία περιέχουν ένα μόνο στοιχείο, ή μία χημική ένωση (π.χ. άλας ή οξείδιο ενός στοιχείου). Καθώς κατά την εκπόνηση της ΔΕ [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2011] δεν διατίθεντο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ τέτοια υλικά, η βαθμονόμηση είχε βασισθεί στα διαθέσιμα Reference Materials.

### **2.9.1 Η Άσκηση Διαβαθμονόμησης ΙΑΕΑ-CU-2010-02.**

Με την ολοκλήρωση της ΔΕ [Βαλμαντώνη Ν.Α., 2009] το ΕΠΤ-ΕΜΠ είχε την ευκαιρία να συμμετάσχει στην Άσκηση Διαβαθμονόμησης ΙΑΕΑ-CU-2010-02 η οποία διοργανώθηκε από το Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (ΔΟΑΕ) και αφορούσε σε αναλύσεις δειγμάτων με την τεχνική ανάλυσης XRF. Καθώς ήταν η πρώτη συμμετοχή του ΕΠΤ-ΕΜΠ σε μια τέτοιου είδους Άσκηση για τη συγκεκριμένη τεχνική, αποτελούσε μία καλή ευκαιρία για τον έλεγχο της διαδικασίας προσδιορισμού της συγκέντρωσης διαφόρων ιχνοστοιχείων σε άγνωστα δείγματα, η οποία έχει προηγουμένως περιγραφεί και ο εντοπισμός των αδυναμιών της.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές αναφοράς παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 στη συνέχεια. Επισημαίνεται ότι η συγκέντρωση



του στοιχείου As, προσδιορίστηκε μέσω της τεχνικής της νετρονικής ενεργοποίησης κι όχι βάσει της τεχνικής φθορισμού των ακτίνων-X. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.2, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων του ΕΠΤ – ΕΜΠ δεν ήταν ικανοποιητική, καθώς κανένα από τα ιχνοστοιχεία που δηλώθηκαν με βάση την ανάλυση με την τεχνική XRF δεν πληρούσε τα κριτήρια αποδοχής που τέθηκαν από το ΔΟΑΕ.

*Πίνακας 2.2. Συγκεντρωτικός Πίνακας αποτελεσμάτων της Άσκησης Διαβαθμονόμησης ΙΑΕΑ-CU-2010-02.*

Στοιχ.	ΙΑΕΑ		ΕΠΤ-ΕΜΠ			z-Score	u-Test	ΕΠΤ-ΕΜΠ / ΙΑΕΑ
	Συγκέντρωση (ppm)	Αβεβαιότητα (ppm)	Συγκέντρωση (ppm)	Αβεβαιότητα (ppm)	Αβεβαιότητα (%)			
As	4	0.4	5	1	20	2.50	0.93	1.25
Co	6.8	0.28	19	4	21	17.94	3.04	2.79
Cr	110	7	30	3	10	-7.27	-10.50	0.27
Cu	310	14	886	26	2.9	18.58	19.51	2.86
Fe	10300	280	12751	2454	19	2.38	0.99	1.24
Ni	80	5	575	132	23	61.88	3.75	7.19
Pb	100	4	201	27	13	10.10	3.70	2.01
Sr	270	20	359	41	11	3.30	1.95	1.33
Zn	1800	60	4470	832	19	14.83	3.20	2.48

Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστούν σε βάθος οι λόγοι απόκλισης των αποτελεσμάτων και η όλη μεθοδολογία με την οποία εφαρμόζεται η τεχνική XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στο πλαίσιο υλοποίησης του στόχου αυτού εκπονήθηκε και η παρούσα ΔΕ.

## Κεφάλαιο 3

### Βελτίωση των δυνατοτήτων ανάλυσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ - ΕΜΠ

#### 3.1 Εισαγωγή.

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο έγινε μια αναλυτική παρουσίαση της τεχνικής φθορισμού με ακτίνες-X, της διάταξης XRF και της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας ανίχνευσης ιχνοστοιχείων του ΕΠΤ-ΕΜΠ, καθώς και της Ασκήσεως Διαβαθμονόμησης “ IAEA-CU-2010-02 Proficiency test” στην οποία συμμετείχε το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Καθώς τα αποτελέσματα που δόθηκαν στα πλαίσια της Άσκησης δεν ήταν ικανοποιητικά, κρίθηκε σκόπιμο να προσδιορισθούν οι αιτίες της σημαντικής απόκλισής τους από τις τιμές αναφοράς. Για το λόγο αυτό, το ΕΠΤ-ΕΜΠ κατάφερε στο πλαίσια του προγράμματος RER/0/028 “Improving Educational and Training Capabilities in Nuclear Science and Applications” του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας (ΔΟΑΕ) να επιτύχει την επίσκεψη στο ΕΠΤ-ΕΜΠ ειδικού εμπειρογνώμονα (Expert Mission) στο αντικείμενο της τεχνικής ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Πρόκειται για τον Καθηγητή Dariusz Wegrzynek από τη Σχολή Φυσικής και Εφαρμοσμένης Επιστήμης Υπολογιστών, του Πανεπιστημίου Επιστήμης και Τεχνολογίας της Κρακοβίας. Η επίσκεψη πραγματοποιήθηκε την περίοδο 29 Αυγούστου έως 2 Σεπτεμβρίου 2011 και καλύπτεται υπό τον τίτλο “Improvement of the Analytical Capabilities of the XRF Installation”. Κατά τη διάρκεια της επίσκεψης πραγματοποιήθηκε ευρεία συνεργασία με μέλη του ερευνητικού προσωπικού του ΕΠΤ-ΕΜΠ, με στόχο τη βελτίωση των τεχνικών XRF ανάλυσης που χρησιμοποιούνται σε αυτό.

Στο παρόν Κεφάλαιο, καταγράφονται αρχικά όλες οι επισημάνσεις κι αλλαγές που έγιναν στο υλικό (hardware) της διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X (XRF). Ακολουθεί η περιγραφή του νέου υπολογιστικού προγράμματος ανάλυσης φασμάτων ακτίνων-X, QXAS, που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων που αναλύονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο, και με το οποίο έγιναν όλες οι αναλύσεις στην συγκεκριμένη Διπλωματική Εργασία (ΔΕ). Για το σκοπό αυτό, παρουσιάζονται οι δυνατότητες που παρέχονται από το νέο λογισμικό, ξεκινώντας με μια γενική και σύντομη περιγραφή του. Εν συνεχεία, προσδιορίζονται οι βασικές εντολές που περιλαμβάνει, ο τρόπος χρήσης του και η διαδικασία ανάλυσης των φασμάτων και του ποσοτικού

προσδιορισμού των αγνώστων δειγμάτων. Η ημερήσια διάταξη της επίσκεψης του ειδικού εμπειρογνώμονα και το σχετικό Final Report, παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.

### **3.2 Αλλαγές και προτάσεις βελτίωσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.**

Στις επόμενες παραγράφους, αναφέρονται κατηγοριοποιημένες όλες οι αλλαγές κι οι προτάσεις που έγιναν για τη βελτίωση της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ και αφορούν στο υλικό “hardware” της διάταξης.

#### **3.2.1 Μείωση της απόστασης δείγματος – ανιχνευτή.**

Ο ανιχνευτής SiLi απέχει από το δείγμα 12 cm, απόσταση η οποία κρίθηκε μεγάλη. Για το λόγο αυτό, κατά τη διάρκεια της ΔΕ, ανυψώθηκε σταδιακά σε δύο φάσεις. Αρχικά, ο ανιχνευτής ανέβηκε κατά 2 cm, ενώ στη συνέχεια ανυψώθηκε ακόμα περισσότερο κι έτσι διαμορφώθηκε η τελική απόσταση “δείγματος – ανιχνευτή” ίση με 7.5 cm. Δηλαδή, η τελική ανύψωση του ανιχνευτή συγκριτικά με την αρχική του θέση είναι 4.5 cm. Στο Σχήμα 3.1, φαίνεται η τελική διάταξη της βάσης του ανιχνευτή.



*Σχήμα 3.1. Τελική διάταξη της βάσης του ανιχνευτή.*

Η απόσταση μεταξύ δείγματος – ανιχνευτή, επηρεάζει τα αποτελέσματα με δύο τρόπους. Καταρχήν, όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση, τόσο σημαντικότερο γίνεται το φαινόμενο της εξασθένησης των φωτονίων στον αέρα – ειδικότερα για τις χαμηλές ενέργειες. Για το σκοπό αυτό, έγινε ένας πρόχειρος θεωρητικός υπολογισμός του ποσοστού των φωτονίων που φθάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδράσουν με τον αέρα, κάνοντας ορισμένες παραδοχές που απλουστεύουν και διευκολύνουν την επίλυση του προβλήματος. Συγκεκριμένα θα μελετηθεί το ποσοστό της εξασθένησης για απόσταση ίση με αυτή της τελικής ανύψωσης του ανιχνευτή (4.5 cm), ενδεικτικά για τις χαρακτηριστικές ακτίνες  $K_{\alpha 1}$

του Ar (αργού), του S (θείου) και του Si (πυριτίου) οι οποίες έχουν ενέργεια 2.9577 keV, 2.30784 keV και 1.73998 keV, αντίστοιχα. Γι αυτό το λόγο, θεωρήθηκε παράλληλη δέσμη μονοενεργειακών φωτονίων εντάσεως  $I_0$  η οποία πέφτει κάθετα πάνω στην επιφάνεια  $x = 0$  του ανιχνευτή – παρόλο που αυτό δεν είναι ακριβές καθώς τα φωτόνια χαρακτηριστικής ενέργειας  $K_{\alpha 1}$  που φθάνουν στο ανιχνευτή εκπέμπονται με μία στερεά γωνία η οποία καθορίζεται από τη γεωμετρία “παραθύρου ανιχνευτή – δείγματος”. Η επιπλέον εξασθένηση των φωτονίων των παραπάνω ενεργειών στα 4.5cm αέρα υπολογίζονται από τη γνωστή σχέση εξασθένησης δέσμης φωτονίων:

$$P_{(x)} = \frac{I_{(x)}}{I_0} = e^{-\mu_m d'}$$

Οι τιμές του ολικού γραμμικού συντελεστή εξασθένησης  $\mu$  για τις παραπάνω ενέργειες φωτονίων, και για ξηρό αέρα σε ΚΣ κοντά στο επίπεδο της θάλασσας, προσδιορίστηκαν από την ιστοσελίδα του National Institute of Standard and Technology (NIST), όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.1:

*Πίνακας 3.1. Ολικός γραμμικός συντελεστής εξασθένησης στον αέρα, για συγκεκριμένες τιμές της ακτινοβολίας -γ.*

<b>Air Dry (near sea level)</b>	
<b>Energy (keV)</b>	<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>
1.73998	1.0211
2.30784	0.4860
2.95770	0.2082

Έτσι, το ποσοστό των φωτονίων της δέσμης που διέρχεται από πάχος αέρα 4.5cm για κάθε περίπτωση φωτονίου είναι:

$$P_{Si} = \frac{I_{(4.5)}}{I_0} = e^{-1.0211 \cdot 4.5} = 0.01 = 1\% \quad \text{για τις ακτίνες - X του Si}$$

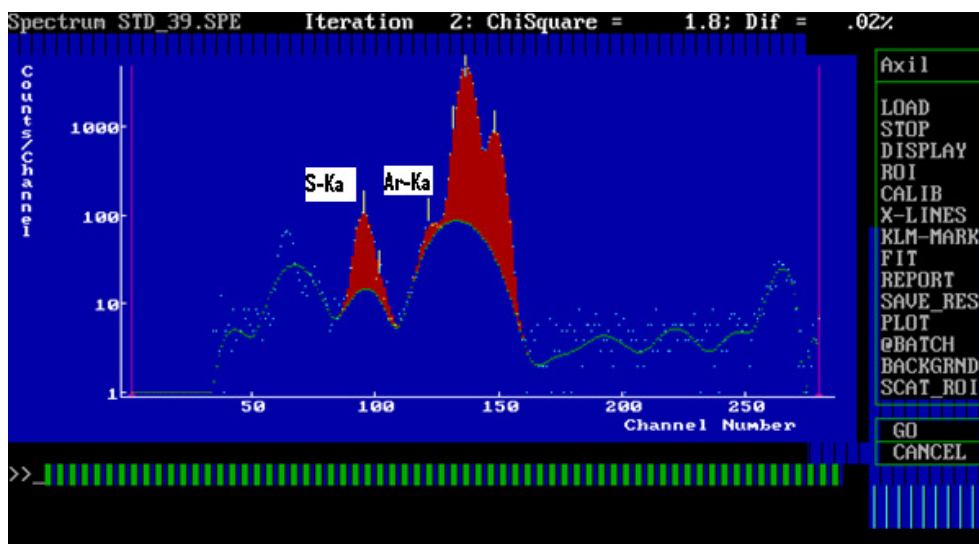
$$P_S = \frac{I_{(4.5)}}{I_0} = e^{-0.4860 \cdot 4.5} = 0.112 = 11.2\% \quad \text{για τα τις ακτίνες - X του S}$$

$$P_{Ar} = \frac{I_{(4.5)}}{I_0} = e^{-0.2082 \cdot 4.5} = 0.392 = 39.2\% \quad \text{για τις ακτίνες - X του Ar}$$

Διαπιστώνεται δηλαδή ότι για στοιχεία ελαφρύτερα του S (θείο) η εξασθένηση των ακτίνων-X στον αέρα δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ένταση του φάσματος φθορισμού που θα φθάσει στον ανιχνευτή SiLi, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι προσεγγιστικά αντιστρόφως ανάλογη με το τετράγωνο της απόστασης (το δείγμα που εκπέμπει δεν είναι σημειακή πηγή) κι ότι τα φωτόνια εκπέμπονται με μια στερεά γωνία από το δείγμα προς τον ανιχνευτή (δηλαδή δεν κατευθύνονται όλα προς αυτόν), γίνεται αντιληπτή η σημαντική επίδραση της μείωσης της απόστασης.

Με την μείωση της απόστασης δείγματος – ανιχνευτή, διαπιστώθηκε ότι παρατηρούνται πλέον στο φάσμα και στοιχεία ακόμη μικρότερου Ατομικού Αριθμού. Έτσι, ενώ αρχικά μπορούσαν να διακριθούν μόνο στοιχεία βαρύτερα από το K (κάλιο) τώρα διακρίνονται ακόμα και τα ελαφρύτερα στοιχεία Ar (αργό), το Cl (χλώριο) και το S (θείο). Ενδεχομένως θα μπορούσαν να διακριθούν και τα στοιχεία P (φώσφορος) και Si (πυρίτιο) σε δείγματα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων στοιχείων, όπως pure metal foils ή οξείδια. Επισημαίνεται ότι το Ar εμφανίζεται σε όλες τις μετρήσεις, καθώς προέρχεται από φωτοηλεκτρικό φαινόμενο του φάσματος φθορισμού με τον αέρα, όπου και περιέχεται σε συγκέντρωση 0.934%. Στο Σχήμα 3.2, παρουσιάζεται φάσμα φθορισμού δείγματος  $MgSO_4$  που λήφθηκε στο πλαίσιο της ΔΕ, όπου παρατηρούνται οι φωτοκορυφές του S και του Ar.

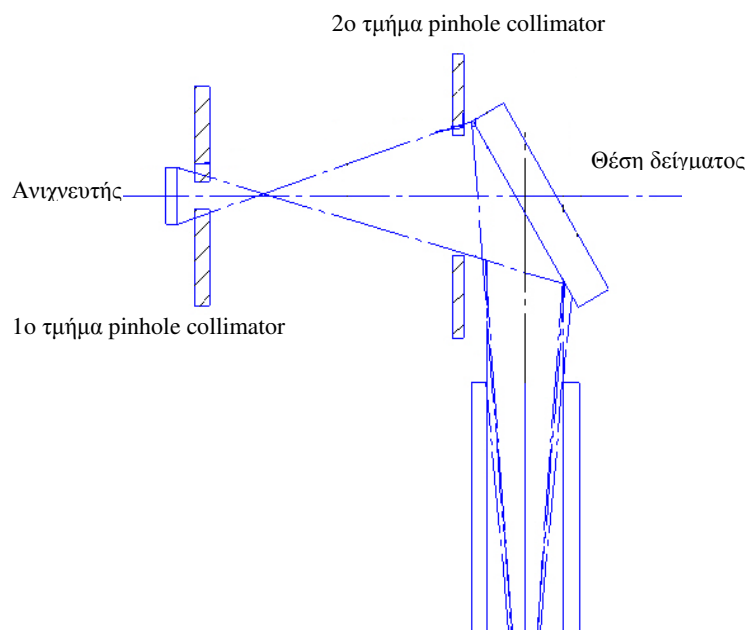


Σχήμα 3.2. Φάσμα δείγματος  $MgSO_4$  σε 15 kV – 900μΑ – 1ΑΙ, όπου φαίνεται η κορυφή του S και του Ar.

### 3.2.2 Κατασκευή κατευθυντή (pinhole collimator) του ανιχνευτή.

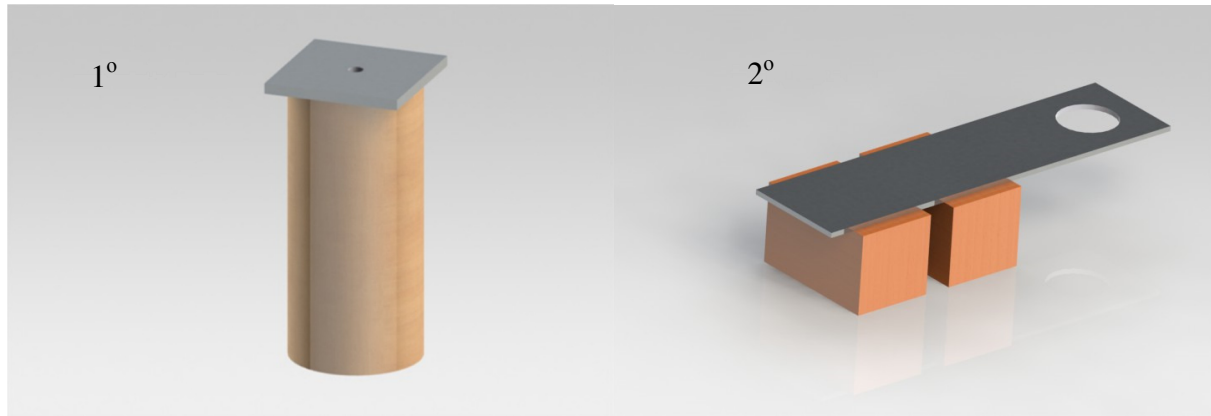
Στα πλαίσια της διερεύνησης, κρίθηκε σκόπιμο να αλλάξει η φιλοσοφία φυσικής προστασίας του ανιχνευτή SiLi και να αφαιρεθούν το κάλυμμα του ανιχνευτή, το πλέγμα

που ήταν τοποθετημένο πάνω από αυτόν κι η πολυμερής μεμβράνη που προστάτευε το παράθυρο του – κυρίως από σκόνη, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2 (βλ. §2.8.3). Στη θέση τους, για λόγους κυρίως βελτίωσης της ποιότητας του φάσματος φθορισμού που φθάνει στον ανιχνευτή (μείωση του υποστρώματος) αλλά και για λόγους προστασίας του, κατασκευάστηκε πρόχειρα ένας κατευθυντής δέσμης τύπου «pinhole collimator», το οποίο αποτελείται από δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα τοποθετήθηκε ακριβώς πάνω από το παράθυρο του ανιχνευτή κι η οπή του είχε διάμετρο ίση με 2.9mm. Το δεύτερο τμήμα, τοποθετήθηκε κάτω από το δείγμα, στην νοητή ευθεία όπου ενώνει τον ανιχνευτή με αυτό κι η οπή του είχε διάμετρο 21.9mm, περίπου ίση με την επιφάνεια της κάθετης δέσμης του φάσματος φθορισμού (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 3.3.** Σκαρίφημα διάταξης XRF, με το pinhole collimator

Στο Σχήμα 3.4, φαίνεται η τρισδιάστατη (3-D) απεικόνιση των τμημάτων του pinhole collimator που χρησιμοποιήθηκε, όπως αυτά σχεδιάστηκαν με το πρόγραμμα SolidWorks 2011. Για την κατασκευή του πρώτου τμήματος του pinhole collimator, χρησιμοποιήθηκαν χοντρό χαρτόνι ως βάση, το οποίο τυλίχθηκε ώστε να σχηματιστεί ένας κύλινδρος που να μπορεί να τοποθετηθεί ακριβώς πάνω από το παράθυρο του ανιχνευτή SiLi, εφαρμόζοντας ουσιαστικά πάνω σε αυτόν.



*Σχήμα 3.4. Τα δύο τμήματα του Pinhole collimator*

Στην βάση πάνω κολλήθηκαν φύλλα καθαρού Al (αλουμινίου), συνολικού πάχους 2.2mm, τα οποία δεν αφήνουν φωτόνια σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και φωτόνια φυσικού υποστρώματος να φθάσουν στον ανιχνευτή. Εξασφαλίζεται, λοιπόν, το γεγονός ότι τα φωτόνια που θα καταγραφούν από τον ανιχνευτή θα προέρχονται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους από το προς ακτινοβολήση δείγμα. Το παράθυρο του ανιχνευτή απέχει από τα φύλλα Al περίπου 0.5cm.

Το δεύτερο τμήμα του pinhole collimator, σχηματίστηκε από φύλλα Al διαστάσεων 50 mm x 175 mm συνολικού πάχους 2.9 mm και φέρει οπή διαμέτρου 21.9 mm. Το τμήμα, αυτό αφήνει να περάσουν μόνο τα φωτόνια του φάσματος φθορισμού, τα οποία εκπέμπονται προς την κατεύθυνση του παραθύρου του ανιχνευτή SiLi, πάνω δηλαδή στην νοητή ευθεία που συνδέει το δείγμα με αυτόν. Με τον τρόπο αυτό απορρίπτονται τα φωτόνια που εκπέμπονται σε διαφορετικές διευθύνσεις και τα οποία μετά από σκεδάσεις στον αέρα θα μπορούσαν τελικά να φθάσουν στον ανιχνευτή, και μειώνεται ουσιαστικά το συνεχές υπόστρωμα της διάταξης. Στο Παράρτημα II παρατίθεται σχήμα των δύο τμημάτων του pinhole collimator.

Εκτενέστερη μελέτη σχετικά με την λειτουργία του pinhole collimator γίνεται στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, όπου μελετάται η επίδραση τους στο συλλεγόμενο φάσμα, χρησιμοποιώντας τον κώδικα προσομοίωσης PENELOPE.

### 3.2.3 Χρησιμοποίηση φίλτρου υψηλών ενεργειών για το φάσμα της μηχανής ακτίνων-X.

Ακόμα μια αλλαγή που προτάθηκε κατά τη διερεύνηση, αφορά στη χρήση φίλτρου για το φιλτράρισμα του φάσματος που εξέρχεται από την μηχανή των ακτίνων X και διεγείρει το δείγμα. Η διαδικασία που ακολουθείτο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ έως τότε, είχε προκύψει από προηγούμενη ΔΕ [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009] όπου πειραματικά είχαν βρεθεί μία σειρά από βέλτιστα σενάρια ακτινοβόλησης για το κάθε στοιχείο χωριστά, με συνδυασμό φίλτρων αλουμινίου και PVC για διάφορες τιμές τάσης και ρεύματος της μηχανής, όπως αναφέρονται σε συντομία στο Κεφάλαιο 2 (§2.9) και χάριν ευκολίας επαναλαμβάνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.2.

*Πίνακας 3.2. Καταλυτικά σενάρια ανάλυσης ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο XRF [ΔΕ Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009].*

<b>Βέλτιστο σενάριο</b>	<b>Στοιχεία που αναλύονται</b>
15kV / 600μΑ / 1 φίλτρο Al / 4 φίλτρα PVC	Ca , Ti , V , Mn , Fe , Cu , Zn
25kV / 160μΑ / 6 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	As , Pb , Rb , Sr , Hg
45kV / 22μΑ / 18 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Sb
50kV / 4μΑ / 4 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Ag , Cd
50kV / 13μΑ / 18 φίλτρα Al / 4 φίλτρα PVC	Cs , Ba

Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα του Proficiency Test IAEA-CU-2010-02, η μέθοδος αυτή δεν έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Προτάθηκε, λοιπόν, η μείωση των παραπάνω σεναρίων σε δύο: ένα για τον προσδιορισμό στοιχείων χαμηλών χαρακτηριστικών ενεργειών και ένα σενάριο για τον προσδιορισμό όλων των υπολοίπων με χρήση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X.

Ως πρώτο σενάριο, προτάθηκε να διατηρηθεί το σενάριο με 1 φίλτρο Al, υψηλή τάση 15 kV και να βελτιωθεί με το ρεύμα στο μέγιστο δυνατό, προσαρμοσμένο ανάλογα με το εκάστοτε δείγμα, έτσι ώστε το dead time της διάταξης να μην υπερβαίνει το 20%.

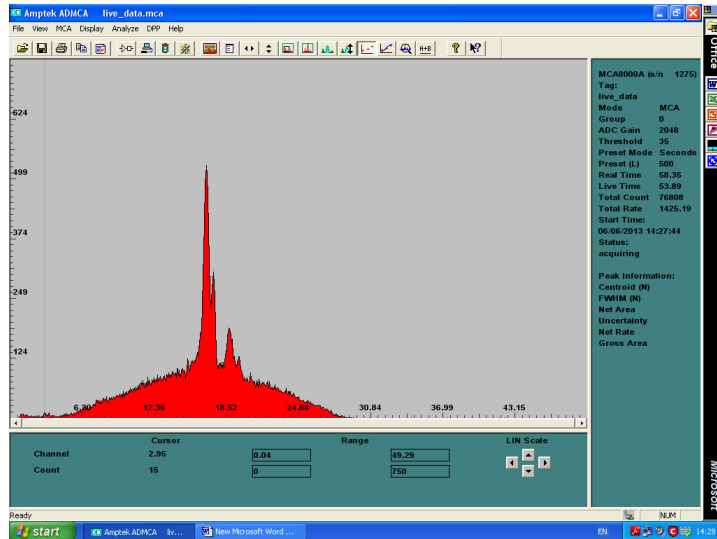
Για το δεύτερο σενάριο, προτάθηκε να χρησιμοποιηθεί, ένα λεπτό φίλτρο Mo (μολυβδαινίου), ίδιου στοιχείου δηλαδή με το υλικό της ανόδου της μηχανής των ακτίνων X, πάχους 50  $\mu\text{m}$ . Η τάση της μηχανής, θα κυμαίνεται από 25 kV – 50 kV και το ρεύμα θα προσαρμόζεται όπως και στο πρώτο σενάριο. Η χρήση φάσματος Mo έχει ως συνέπεια τη μείωση έως εξαφάνιση του συνεχούς φάσματος της μηχανής και την αύξηση της έντασης των δύο χαρακτηριστικών αιχμών του Mo. Δημιουργείται ουσιαστικά, μια σχεδόν



“μονοχρωματική” δέσμη ενέργειας ίσης με τη χαρακτηριστική ενέργεια  $K\alpha_1$  του Mo δηλαδή 17.479 keV. Όπως θα φανεί και παρακάτω, η δημιουργία ενός τέτοιου φάσματος διέγερσης του δείγματος, αποτελεί προϋπόθεση για τη χρήση του νέου λογισμικού για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του φάσματος ακτίνων-X.

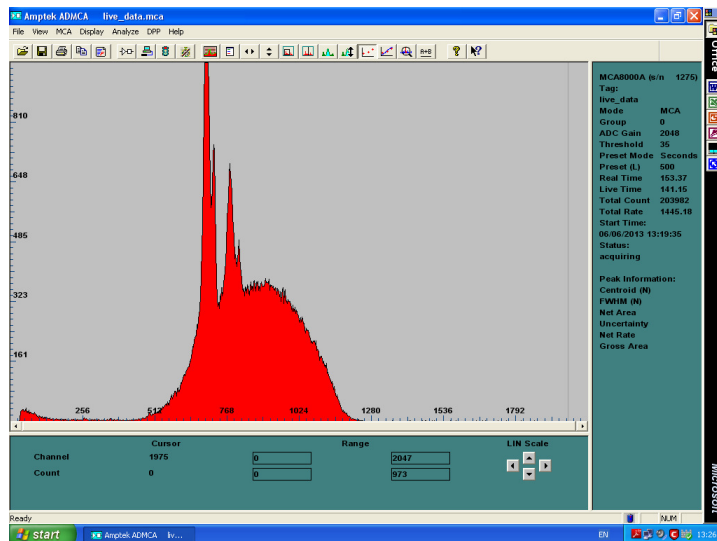
Καθώς στο ΕΠΤ - ΕΜΠ δεν διατίθετο foil Mo, χρησιμοποιήθηκε ένα foil Zr πάχους 300  $\mu\text{m}$  – το πλησιέστερο σε Ατομικό Αριθμό φίλτρο που ήταν διαθέσιμο. Σημειώνεται, ότι το φίλτρο Zr είναι μικρότερης διαμέτρου από την διάμετρο του collimator, με αποτέλεσμα να μην φιλτράρεται όλο το φάσμα της ακτινοβολίας της μηχανής ακτίνων-X, κι ένα ποσοστό αυτού να διέρχεται χωρίς καμία αλληλεπίδραση μαζί του. Παρόλα αυτά, με βάση τις πρώτες μετρήσεις και αναλύσεις, παρατηρήθηκε ότι με τη χρησιμοποίηση του φίλτρου Zr επιτεύχθηκαν πολύ καλά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για πειράματα διάρκειας 1000 sec, για στοιχεία όπως Fe, Cu, Zn και Sr, επιτεύχθηκαν κατώτερα επίπεδα ανίχνευσης (LLD) χαμηλότερα των 10 ppm.

Με στόχο μια αρχική προσέγγιση της επίδρασης των φίλτρων Mo, Zr και Al, στο παραγόμενο φάσμα φθορισμού, πραγματοποιήθηκαν σύντομες ακτινοβολήσεις δείγματος κατασκευασμένου από αλεύρι (οργανικό υλικό, με κύρια συστατικά υλικά πολύ χαμηλού Z και πολύ χαμηλή συγκέντρωση ιχνοστοιχείων υψηλού Z) για να παρατηρηθούν οι επιδράσεις των φίλτρων. Χρησιμοποιήθηκε τάση μηχανής 30 kV κι η ακτινοβολήση είχε διάρκεια ~100s. Στο Σχήμα 3.5, φαίνεται η μορφή του παραγόμενου φάσματος χωρίς τη χρησιμοποίηση κανενός φίλτρου, όπου οι ελαστικές και μη-ελαστικές σκεδάσεις των χαρακτηριστικών ακτίνων-X του Mo της ανόδου σχηματίζουν πολύ έντονες αιχμές. Το συνεχές τμήμα του φάσματος (υπόστρωμα), είναι πολύ έντονο εκατέρωθεν των φωτοκορυφών του Mo.



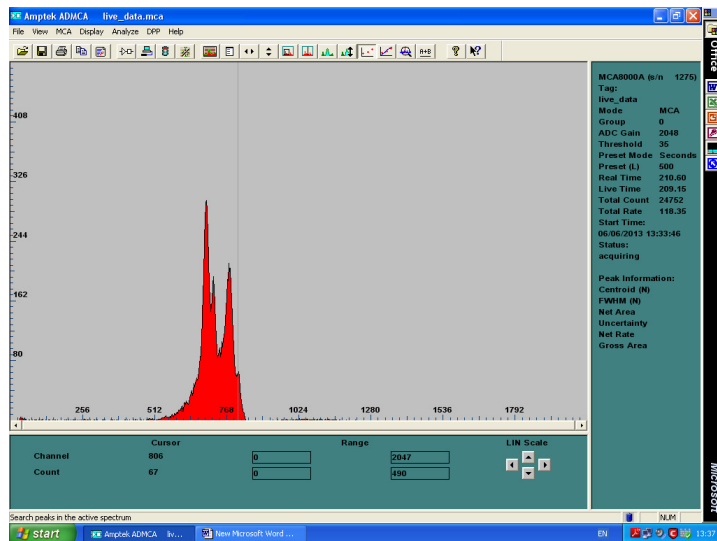
Σχήμα 3.5. Μορφή φάσματος δείγματος από αλεύρι για 30kV και κανένα φίλτρο.

Στο Σχήμα 3.6, φαίνεται η μορφή του φάσματος με χρήση φίλτρων Al. Παρατηρούνται ξανά, οι αιχμές σκεδάσεων του Mo και μια μείωση του υποστρώματος για την χαμηλή ενεργειακή περιοχή. Το συνεχές τμήμα του φάσματος δεξιά των αιχμών σκεδάσεων του Mo, είναι πρακτικά το ίδιο καθώς το φίλτρο αλουμινίου κόβει, μόνο φωτόνια χαμηλών ενεργειών. Γι αυτό το λόγο, δεν προτείνεται η χρησιμοποίηση φίλτρων Al, για μεγαλύτερες τιμές της υψηλής τάσης της μηχανής.



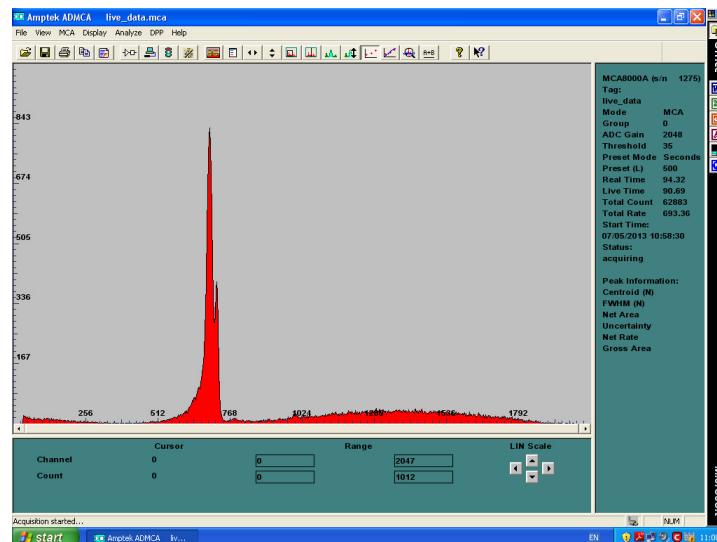
Σχήμα 3.6. Μορφή φάσματος δείγματος από αλεύρι για 30kV και φίλτρα Al.

Στα Σχήματα 3.7 και 3.8, φαίνονται τα φάσματα με χρήση φίλτρου  $\text{Mo}^2$  και φίλτρου  $\text{Zr}$ , αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7. Μορφή φάσματος δείγματος από αλεύρι για 30kV και φίλτρο  $\text{Mo}$ .

Είναι φανερό, πως με τη χρησιμοποίηση του  $\text{Mo}$ , ουσιαστικά εξαλείφεται το συνεχές τμήμα του φάσματος, εκατέρωθεν των φωτοκορυφών του  $\text{Mo}$ . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για τις ενέργειες ακτίνων- $X$  άνω των χαρακτηριστικών, υπάρχει πολύ μεγάλη πιθανότητα φωτοηλεκτρικού φαινομένου αντί σκέδασης Compton των φωτονίων. Η χρησιμοποίηση του φίλτρου  $\text{Zr}$ , έχει παρόμοια επίδραση στο φάσμα όπως και το  $\text{Mo}$ . Παρόλα αυτά, παρατηρείται – αν και δραστικά μειωμένο – συνεχές φάσμα.



Σχήμα 3.8. Μορφή φάσματος δείγματος από αλεύρι για 30kV και φίλτρο  $\text{Zr}$ .

<sup>2</sup> Όπως προαναφέρθηκε, κατά την περίοδο διεξαγωγής των πειραμάτων αυτών, δεν διατίθeto στο ΕΠΤ-ΕΜΠ φίλτρο από  $\text{Mo}$  και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε φίλτρο από  $\text{Zr}$ . Μετά τη διαπίστωση της χρησιμότητας του φίλτρου αυτού έγινε εκ των υστέρων προμήθεια και φίλτρων  $\text{Mo}$ . Στο σημείο αυτό το φάσμα παρατίθεται απλώς για λόγους σύγκρισης.

Η επίδραση των φίλτρων Mo και Zr στο φάσμα ακτίνων-X της μηχανής, θα μελετηθεί εκτενέστερα στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, με χρήση του κώδικα προσομοίωσης PENELOPE.

### **3.2.4 Σύστημα ψύξης της μηχανής ακτίνων X.**

Πριν από την υπόψη ΔΕ, δεν χρησιμοποιείτο κανένα εξωτερικό σύστημα ψύξης για την μηχανή των ακτίνων-X. Για τον λόγο αυτό, η άνοδος της θερμοκρασίας της μηχανής περιόριζε τη χρονική διάρκεια των αναλύσεων. Έτσι, προτάθηκε να τοποθετηθεί ένα τέτοιο σύστημα, ώστε να λειτουργεί η μηχανή εντός των επιτρεπτών ορίων θερμοκρασίας για περισσότερη ώρα. Από τον κατασκευαστή συνιστάται, η εξωτερική θερμοκρασία των θαλάμου να μην υπερβαίνει τους 35<sup>ο</sup> C. Η πρακτική που ακολουθείτο, ήταν η διακοπή των μετρήσεων στη θερμοκρασία των 30<sup>ο</sup> C, με επακόλουθο τις συχνές διακοπές στις μετρήσεις (ιδίως γι αυτές που απαιτείται υψηλό ρεύμα). Έτσι, εγκαταστάθηκε ένα σύστημα ψύξης της μηχανής με ανεμιστήρα. Με αυτόν τον τρόπο, αυξήθηκε σημαντικά ο χρόνος δειγματοληψίας κι επιτεύχθηκε λειτουργία της μηχανής σε υψηλότερες τιμές τάσης και ρεύματος.

### **3.2.5 Βελτίωση της τεχνικής βαθμονόμησης, με χρήση κατάλληλων προτύπων.**

Μέχρι και πριν την έναρξη της παρούσας ΔΕ, στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιούντο Reference Materials για τον προσδιορισμό συντελεστών βαθμονόμησης απόδοσης  $\lambda$  [Βαλμαντώνης Ν.Α., 2009] και τον ποσοτικό προσδιορισμό ιχνοστοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Καθώς τα συγκεκριμένα υλικά περιείχαν πλήθος στοιχείων & ιχνοστοιχείων και κατά συνέπεια στο φάσμα εμφανίζονταν πλήθος από αιχμές – συχνά αλληλοεπικαλυπτόμενες μεταξύ τους – η εν λόγω μέθοδος κρίθηκε ως μη αποτελεσματική. Για το λόγο αυτό, προτάθηκε η αγορά κατάλληλων υλικών [Παράρτημα Ι] σε μορφή φύλλων καθαρού μετάλλου (metal foils), ή χημικών ενώσεων (οξείδια μετάλλων και άλατα) αναλυτικής καθαρότητας, τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως πρότυπα. Από τα πρότυπα αυτά, θα παρασκευάζονται δείγματα και θα ακτινοβολούνται όπως και τα προς ανάλυση δείγματα. Από την ανάλυση των αντίστοιχων φασμάτων θα προσδιορίζονται οι παράμετροι που απαιτούνται για την ποσοτική ανάλυση αγνώστων δειγμάτων. Περαιτέρω ανάλυση, για τα πρότυπα αυτά γίνεται στην παράγραφο 4.4.3.

### 3.3 Αλλαγές στα Πυρηνικά Ηλεκτρονικά της διάταξης XRF.

Κατά την έναρξη εκπόνησης της ΔΕ, το φάσμα των ακτίνων-Χ για την ενεργειακή περιοχή μέχρι τα 50 keV καταγράφονταν σε 1024 κανάλια. Προτάθηκε αύξηση των καναλιών καταγραφής του φάσματος σε 2048 κανάλια. Με τη νέα ρύθμιση αντιστοιχούν 25 eV/channel, με συνέπεια τον ακριβέστερο προσδιορισμό του κεντροειδούς των φωτοκορυφών και την καλύτερη ανάλυση των πολλαπλών φωτοκορυφών, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην ανάλυση φασμάτων ακτίνων-Χ. Επισημαίνεται ότι στη βιβλιογραφία [User's Manual and Guide – QXAS, 2007], αναφέρεται ότι για την ανάλυση των συγκεκριμένων φασμάτων, πρέπει να αντιστοιχούν 10-20 eV/channel.

Ακόμη μια αλλαγή που πραγματοποιήθηκε, αφορά τις ρυθμίσεις του ενισχυτή της διάταξης. Ο ενισχυτής που χρησιμοποιείται στη διάταξη XRF είναι ο AFT Research Amplifier Model 2025<sup>3</sup>. Έγινε ρύθμιση (μείωση) του threshold στα 18 κανάλια, από τα 30 που ήταν προηγουμένως. Οι προηγούμενες και οι νέες ρυθμίσεις του ενισχυτή φαίνονται στους Πίνακες 3.3 και 3.4.

*Πίνακας 3.3. Προηγούμενες Ρυθμίσεις AFT Research Amplifier Model 2025.*

<b>Parameters</b>	<b>Ένδειξη</b>
<b>Fine Gain</b>	5.0
<b>Coarse Gain</b>	200
<b>Shaping mode</b>	Gaussian (προς τα κάτω)
<b>Shaping time</b>	12 μsec
<b>INPut</b>	Norm (+)
<b>Restorer</b>	Norm, Asym
<b>PUR</b>	ON









*Πίνακας 3.4. Νέες Ρυθμίσεις AFT Research Amplifier Model 2025.*

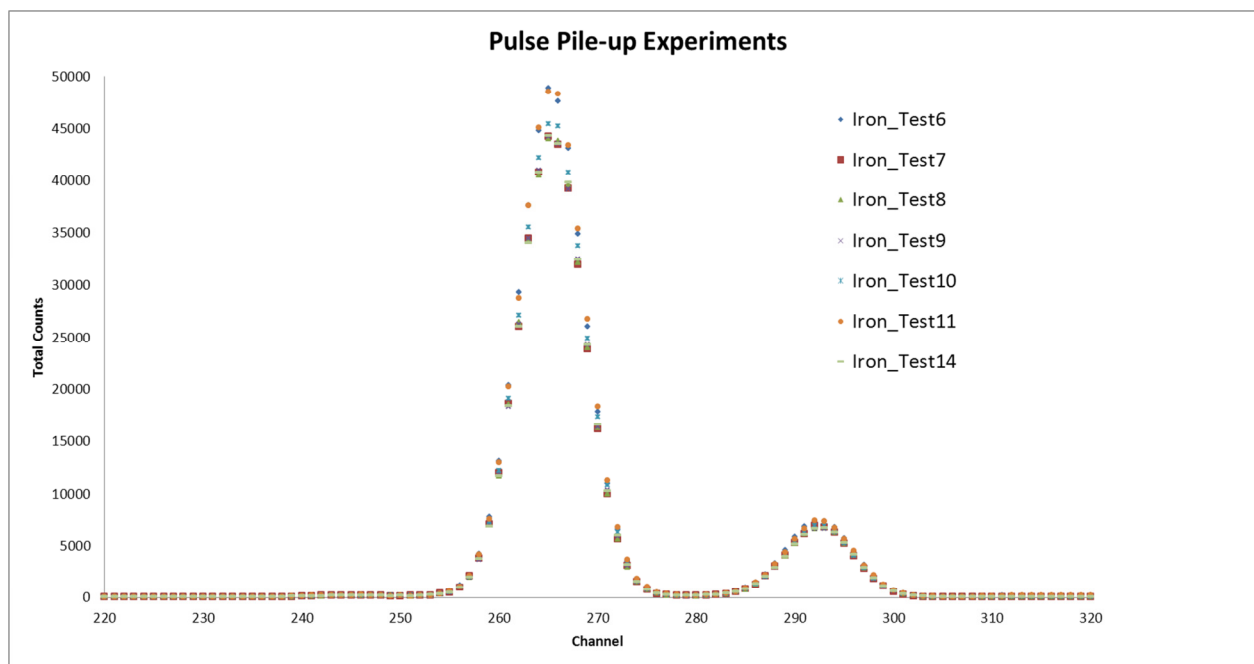
<b>Parameters</b>	<b>Ένδειξη</b>
<b>Fine Gain</b>	6.80
<b>Coarse Gain</b>	100
<b>Shaping mode</b>	Gaussian (προς τα κάτω)
<b>Shaping Time</b>	12 μsec
<b>Restorer</b>	Norm, Asym
<b>PUR</b>	ON

<sup>3</sup> Η δοκιμή του ενισχυτή Amplifier Model 2026X-2, ο οποίος προτείνεται από τον κατασκευαστή για ανιχνευτές τύπου SiLi, αν και δοκιμάστηκε δεν απέδωσε τα αναμενόμενα και η χρήση του απορρίφθηκε.

Με την ευκαιρία της επανασύνδεσης και εκ νέου ρύθμισης του ενισχυτή, συνδέθηκε το σήμα του pile-up rejector του ενισχυτή με τον πολυκαναλικό αναλυτή. Επισημαίνεται, ότι προ της εκπόνησης της ΔΕ δεν είχε γίνει η σύνδεση αυτή και δεν υπήρχε διόρθωση pile-up. Για να μελετηθεί το φαινόμενο των αθροιστικών φωτοκορυφών λόγω του pulse pile-up effect, έγιναν μετρήσεις χρησιμοποιώντας πηγή  $^{55}\text{Fe}$ , ώστε να προσδιοριστεί η περιοχή σταθερής λειτουργίας (plateau) του ανιχνευτή. Οι μετρήσεις (Πίνακας 3.5) είχαν διάρκεια 100 sec και σε κάθε περίπτωση, γινόταν συλλογή του φάσματος και αξιολόγηση του count-rate των αιχμών του σιδήρου. Μετά από δοκιμές, διαπιστώθηκε ότι το ποτενσιόμετρο θα πρέπει να βρίσκεται στη θέση 1/8 κατά την ωρολογιακή φορά. Περί αυτή την τιμή δεν φαίνεται να επηρεάζεται το count-rate κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ως συνέπεια της ρύθμισης του επιπέδου του pile-up rejector (Σχήμα 3.9).

*Πίνακας 3.5. Κατάλογος μετρήσεων για τον προσδιορισμό του Pulse-pile up Rejection.*

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες			Ανάλυση			Φάσμα		Παρατηρήσεις
	2011	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρο	Διάρκεια (sec)	Κανάλια	Δείγμα	.mca	
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test6	Iron6	Pile Up OFF
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test7	Iron7	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test8	Iron8	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test9	Iron9	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test10	Iron10	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test11	Iron11	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test12	Iron12	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test13	Iron13	Pile Up ON 
1 / 9	35	500	1xZr	100	2048	$^{55}\text{Fe}$	Iron_test14	Iron14	Pile Up ON Ok! Final 



*Σχήμα 3.9. Φάσματα πειραμάτων εύρεσης κατάλληλων ρυθμίσεων για το Pulse Pile-up Rejector του ενισχυτή AFT Research Amplifier Model 2025.*

### **3.4 Εγκατάσταση νέου λογισμικού ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού δειγμάτων με την μέθοδο XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.**

Κατά την επίσκεψη του ειδικού εμπειρογνώμονα προτάθηκε η χρήση δύο νέων πακέτων λογισμικού για την ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X. Υπενθυμίζεται, ότι το έως τότε χρησιμοποιούμενο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ πακέτο λογισμικού ήταν το WinQXAS [ΔΕ Βαρδαβά Αικ., 2008]. Το πρώτο λογισμικό πρόγραμμα που προτάθηκε και διατίθεται δωρεάν από το ΔΟΑΕ, ονομάζεται Quantitative X-ray Analysis System (QXAS) και λειτουργεί σε γραφικό περιβάλλον MS-DOS. Το δεύτερο πακέτο λογισμικού που προτάθηκε, διατίθεται δωρεάν από το National Institute of Standards and Technology (NIST) κι ονομάζεται NRLXRF. Αναπτύχθηκε στο Naval Research Laboratory, Washington D.C., USA, και είναι συμβατό με περιβάλλον MS-DOS. Και τα δύο προγράμματα εγκαταστάθηκαν σε προσωπικό υπολογιστή του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Τα προγράμματα ανάλυσης φασμάτων QXAS και NRLXRF, διαφέρουν στη μέθοδο αξιοποίησης των συνθηκών λήψης του φάσματος. Και τα δύο προγράμματα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των φασμάτων του δείγματος IAEA-CU-2010-02 Proficiency test sample. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση συγκριτικά με αυτά που είχαν επιτευχθεί στο παρελθόν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η

παρούσα ΔΕ περιορίστηκε στη μελέτη του QXAS, το οποίο παρουσιάζεται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.

### **3.5 Το πακέτο λογισμικού ανάλυσης φασμάτων ακτίνων –X QXAS.**

Στις επόμενες παραγράφους της παρούσης ΔΕ, θα παρουσιαστεί με λεπτομέρεια το νέο πακέτο λογισμικού QXAS, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X, με στόχο το ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που περιέχονται σε δείγματα τα οποία αναλύονται με τεχνικές φθορισμού των ακτίνων-X. Για το σκοπό αυτό, θα χρησιμοποιηθεί βασική θεωρία και πολλά μικρά επεξηγηματικά παραδείγματα, όπως και παραπομπές σε προηγούμενες ΔΕ που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπου αυτό κρίνεται σκόπιμο.

Η παράγραφος αυτή φιλοδοξεί να αποτελέσει οδηγό για κάθε νέο χρήστη του λογισμικού, προσφέροντας βασικές γνώσεις της ανάλυσης φθορισμού των ακτίνων-X κι ένα διευκρινιστικό οδηγό εξειδικευμένων θεμάτων για έμπειρους χρήστες. Η πολύμηνη εμπειρία χρήσης του λογισμικού QXAS μέσω της πορείας υλοποίησης της ΔΕ – ξεκινώντας ουσιαστικά από το μηδέν καθώς αυτό το λογισμικό δεν είχε ξαναχρησιμοποιηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ – δίνει τη δυνατότητα ουσιαστικής βοήθειας κάθε νέου χρήστη. Παραλείπονται πολλές από τις δυνατότητες ανάλυσης που προσφέρονται από το λογισμικό QXAS, που όμως δεν χρειάστηκαν στην παρούσα ΔΕ. Λεπτομερής ανάλυση θα γίνει για την μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού αγνώστων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας ΔΕ. Τέλος, επισημαίνεται, ότι το βασικό πλεονέκτημα του λογισμικού QXAS έναντι του λογισμικού WinQXAS που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ μέχρι την εκπόνηση της ΔΕ, είναι ότι παρέχει ολοκληρωμένες κι ακριβέστερες μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού.

#### **3.5.1 Εισαγωγή στο λογισμικό πακέτο QXAS.**

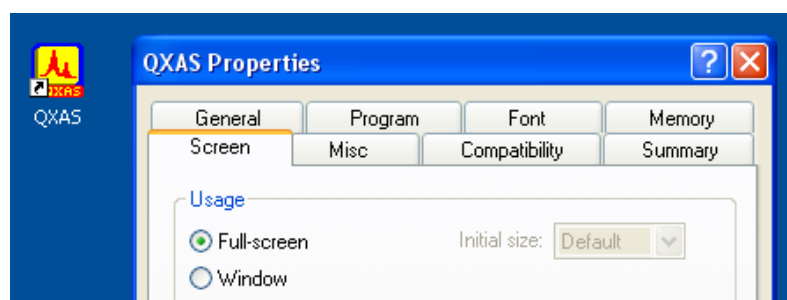
Το πακέτο λογισμικού ανάλυσης φασμάτων φθορισμού των ακτίνων-X, QXAS, αναπτύχθηκε στην αρχική του μορφή σε περιβάλλον MS-DOS, υπό την αιγίδα του ΔΟΑΕ, από ομάδα με επικεφαλής τον καθηγητή Dr. P. Van Espen, του Πανεπιστημίου Antwerp, κατά την περίοδο 1987 – 1994. Η τελική έκδοση QXAS 3.6, είναι αποτέλεσμα περαιτέρω βελτιώσεων και ελέγχων στα Εργαστήρια του ΙΑΕΑ στο Seibersdorf. Μια από τις βελτιώσεις που δέχθηκε μέχρι την τελευταία του έκδοση ήταν η ενσωμάτωση του προγράμματος AXIL (Analysis of X-ray SPEctra by Iterative Least-square fitting) το οποίο πραγματοποιεί



ουσιαστικά την ανάλυση του φάσματος με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Το AXIL βασίζεται στη μέθοδο των non-linear least squares και χρησιμοποιεί έναν τροποποιημένο αλγόριθμο Marquardt για την ελαχιστοποίηση του σταθμισμένου αθροίσματος των διαφορών  $\chi^2$  μεταξύ των πειραματικών σημείων και της συνάρτησης  $y_{fit}$  η οποία προσαρμόζεται στο φάσμα [ΔΕ Βαρδαβά Αικ., 2008, §3.2]. Στο Παράρτημα ΙΙΙ, παρουσιάζονται μια σύντομη ιστορική αναδρομή του προγράμματος QXAS και η διαδικασία εγκατάστασης του.

### 3.5.2 Εκκίνηση του λογισμικού πακέτου QXAS.

Ένα σημείο που πρέπει να αναφερθεί από την αρχή είναι ότι καθώς κατά τη λειτουργία του προγράμματος QXAS μπορούν να εκτελούνται ταυτόχρονα πολλά προγράμματα, η λειτουργία της εναλλαγής από το πρόγραμμα QXAS (DOS environment) σε περιβάλλον Windows και το αντίθετο, γίνεται με το συνδυασμό <ALT> και <TAB>. Η ενέργεια αυτή είναι πολύ σημαντική για τη λειτουργία του QXAS, καθώς αφενός αποτελεί το μοναδικό τρόπο εξόδου από το πρόγραμμα χωρίς τον τερματισμό του κι αφετέρου δίνει την δυνατότητα επεξεργασίας αρχείων του QXAS κατά τη διάρκεια λειτουργίας του, κάτι το οποίο είναι εξαιρετικής σημασίας. Προτείνεται, να αποφεύγεται η εκκίνηση του λογισμικού προγράμματος QXAS σε δύο παράθυρα ταυτόχρονα. Επίσης, προτείνεται να υπάρχει ως προεπιλογή η λειτουργία του QXAS σε “full screen mode”. Η επιλογή αυτή γίνεται με δεξί πλήκτρο στο εικονίδιο του QXAS στην επιφάνεια εργασίας και από το menu επιλογών, επιλέγεται “Properties”- “Screen” - “Full-screen”, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10. Επιλογή λειτουργίας του QXAS σε περιβάλλον πλήρους οθόνης.

Ο προτιμότερος αλλά και συνηθέστερος τρόπος εκκίνησης του QXAS είναι επιλέγοντας τη συντόμευσή του (shortcut) από τη επιφάνεια εργασίας. Παρόλα αυτά ορισμένες φορές, για λόγους που θα εξηγηθούν αναλυτικότερα παρακάτω, η εκκίνηση μπορεί να γίνει κι από τη γραμμή εντολών του DOS. Έτσι, μεταβαίνοντας στη γραμμή

εντολών και πηγαίνοντας στο σκληρό δίσκο C:, εκτελείται το πρόγραμμα QXAS, πληκτρολογώντας “AXIL” και πατώντας το <ENTER>.

Στο παράθυρο λειτουργίας του προγράμματος QXAS, ο χρήστης καλείται τώρα να αναγράψει ή να αποδεχτεί ένα “directory”. Το **Current Directory** είναι το directory όπου είναι αποθηκευμένα όλα τα εκτελέσιμα προγράμματα του λογισμικού. Το directory αυτό είναι το /bin ως προεπιλογή και αυτό δεν μπορεί να αλλάξει. Η επιλογή του **Set directory** μπορεί να αλλάξει κατά τη βούληση του χρήστη. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονισθεί ότι η ονομασία όλων των αρχείων και directories θα πρέπει να ακολουθεί έναν απλό κανόνα, ώστε αυτά να είναι συμβατά και αναγνώσιμα με το πρόγραμμα QXAS. Σύμφωνα με τον εν λόγω κανόνα, η ονομασία οποιουδήποτε αρχείου ή directory δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 8 γράμματα λατινικών χαρακτήρων ή αριθμών.

Το Set directory είναι η διεύθυνση από όπου όλα τα (αναγνώσιμα) αρχεία φορτώνονται και αποθηκεύονται κατά τη διάρκεια χρήσης του λογισμικού πακέτου QXAS και αυτό μπορεί να ορισθεί από τον χρήστη. Έτσι λοιπόν, το Set directory δε θα αλλάξει αν δεν δοθεί ένα νέο directory. Για εργασία στο directory που εμφανίζεται, αρκεί το πλήκτρο <ESCAPE> για μετάβαση στο κυρίως menu του AXIL.

### 3.5.3 Ανάλυση φάσματος κι έλεγχος προσαρμογής (AXIL Spectrum fitting).

Η διαδικασία ανάλυσης κι επεξήγησης του τρόπου λειτουργίας, θα γίνει κυρίως μέσω παραδειγμάτων, ώστε ο αναγνώστης να έχει τη δυνατότητα να συνδυάσει τη θεωρία με την πράξη. Όλα τα αρχεία και τα φάσματα που θα χρησιμοποιηθούν, αποτελούν παραδείγματα του Οδηγού Χρήσης QXAS [User’s Manual and Guide - QXAS, 2007] και βρίσκονται στο φάκελο “QXASdemo”. Ως πρώτο βήμα ορίζεται ο φάκελος “QXASdemo” ως το “Set directory” για την εκτέλεση των παραδειγμάτων του Κεφαλαίου αυτού, ώστε το λογισμικό πρόγραμμα QXAS να «δουλεύει» αποκλειστικά με αυτόν το φάκελο. Αν δεν ορίζεται το “Set directory”, το QXAS χρησιμοποιεί το “C:\AXIL\SPECT” ως προεπιλογή για την πρώτη φορά λειτουργίας του. Σε κάθε επόμενη χρήση, προτείνεται ως προεπιλογή από το πρόγραμμα το πλέον πρόσφατα χρησιμοποιημένο “Set directory”.

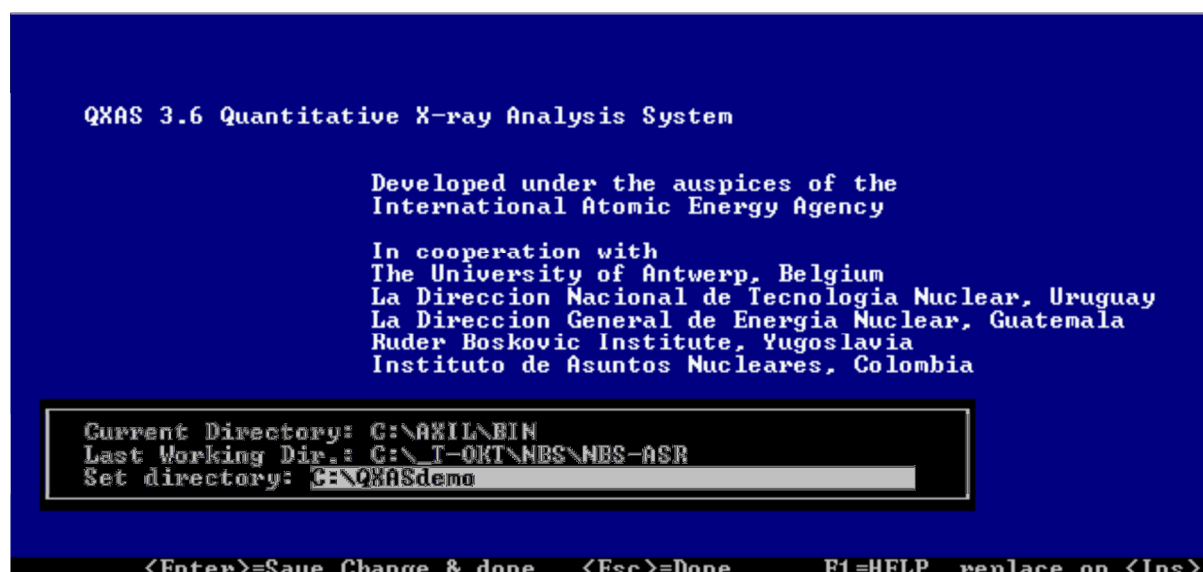
Στην αρχή κάθε μίας από τις επόμενες παραγράφους, ορίζονται τα αρχεία τα οποία θα χρησιμοποιηθούν.

### 3.5.3.1 Βασικές εντολές και διαδικασία ανάλυσης φάσματος.

Για τις ανάγκες της παραγράφου αυτής, χρησιμοποιούνται τα παρακάτω αρχεία που βρίσκονται στο directory /QXASdemo/Getstart:

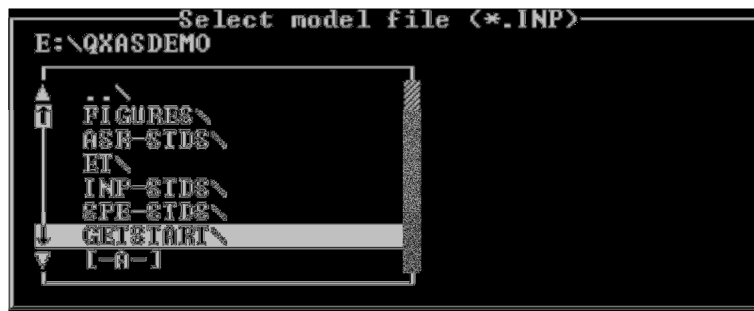
- SPEctra: Target1.SPE, Pb-pure.SPE
- INPut files: Target1.INP, Pb.INP

Ανοίγοντας το λογισμικό πακέτο QXAS, με έναν από τους τρόπους που ορίστηκαν, δηλώνεται ο φάκελος QXASdemo ως το “Set directory” όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.11.



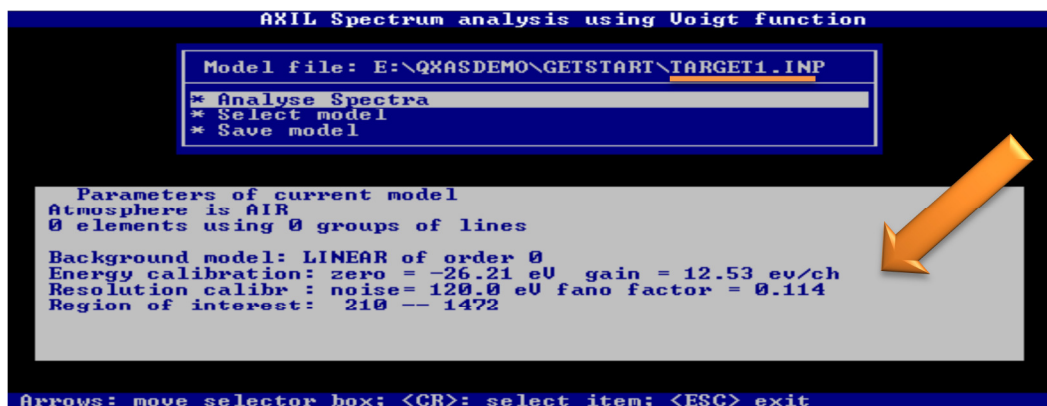
Σχήμα 3.11. Ορισμός του directory με το οποίο θα εργαστούμε.

Μετά τον ορισμό του “Set Directory” με <ENTER> ο χρήστης βρίσκεται στο κυρίως menu του AXIL και επιλέγει **SPEctrum fitting**. Από τις τρεις επιλογές που εμφανίζονται επιλέγεται η **AXIL (& Voigt peak profiles option for high energy K-lines)**, ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία ανάλυσης του φάσματος. Με την επιλογή **Select model**, φορτώνεται στην μνήμη του AXIL το μοντέλο ανάλυσης που αντιστοιχεί στο εκάστοτε φάσμα. Για το συγκεκριμένο παράδειγμα, επιλέγεται το μοντέλο Target.INP. Στην περίπτωση που δεν επιλεγεί ένα μοντέλο, τότε το AXIL επιλέγει ένα μοντέλο ανάλυσης όπου οι βασικές παράμετροι – όπως ο τύπος του background, η ενεργειακή βαθμονόμηση κ.ά. – καθορίζονται σε προεπιλεγμένες τιμές. Παρόλα αυτά, οι τιμές αυτές χρήζουν περαιτέρω ρυθμίσεων για την σωστή ανάλυση του εκάστοτε φάσματος. Η επιλογή του συγκεκριμένου μοντέλου ανάλυσης Target1.INP γίνεται μέσω πλαισίου επιλογών (SCROLL BOX) από τη διεύθυνση \QXASdemo\GetStart, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12.



Σχήμα 3.12. Πλαίσιο επιλογών για την φόρτωση του Target1.INP μοντέλου ανάλυσης.

Το επιλεγμένο μοντέλο ανάλυσης Target1.INP, περιέχει την ενεργειακή βαθμονόμηση, την κατάλληλη περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest, ROI) κι όλες τις φωτοκορυφές του φάσματος που έχουν οριστεί προκειμένου να αναλυθούν, τις θέσεις των φωτοκορυφών και ποικίλες άλλες παραμέτρους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13. Σύντομη επισκόπηση των παραμέτρων που περιέχονται στο επιλεγμένο μοντέλο ανάλυσης Target1.INP.

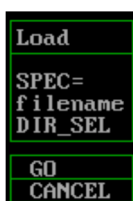
Μετά την επιλογή μοντέλου ανάλυσης, εμφανίζεται ξανά το πλαίσιο επιλογών για την επιλογή **Analyse Spectra**. Το νέο παράθυρο που εμφανίζεται στην οθόνη διαιρείται σε διάφορα τμήματα. Στο πάνω δεξιό τμήμα της οθόνης, παρατίθενται οι βασικές εντολές για την ανάλυση του φάσματος. Στις δύο πρώτες γραμμές στο άνω μέρος της οθόνης, παρατίθενται πληροφορίες σχετικές με το φάσμα και στο κάτω μέρος της οθόνης λειτουργεί η γραμμή εντολών. Πάνω από αυτή αλλά και τις δύο από κάτω γραμμές παρατίθενται επιπλέον πληροφορίες. Στον υπόλοιπο κενό χώρο, προβάλλεται το φάσμα. Αναλόγως την «κατάσταση» που βρίσκεται το πρόγραμμα (δηλαδή το σημείο της ανάλυσης) στο μενού εντολών εμφανίζονται μόνο οι εντολές που έχουν νόημα. Γι αυτό το λόγο, εφόσον δεν έχει επιλεγεί ακόμη το φάσμα του παραδείγματος, το μόνο που μπορεί να γίνει στο σημείο αυτό είναι είτε να φορτωθεί ένα φάσμα ή να διακοπεί η ανάλυση. Οι εντολές συνήθως

ακολουθούνται από μια ομάδα διευκρινιστικών προσδιορισμών – επιλογών, που εξαρτώνται από την εκάστοτε εντολή. Οι προσδιορισμοί αυτοί, φαίνονται στο δεξιό κομμάτι της οθόνης (στο ίδιο μέρος με το μενού εντολών) για κάθε εντολή που επιλέγεται. Επισημαίνεται, ότι το QXAS δέχεται κάθε «σαφή» συντομογραφία όλων των εντολών και προσδιορισμών. Οι εντολές και οι προσδιορισμοί εισάγονται από την γραμμή εντολών “>” στη θέση του κέρσορα “\_”. Οι προσδιορισμοί – επιλογές ακολουθούν τις εντολές με ένα κενό διαφορά.

Για το συγκεκριμένο παράδειγμα χρησιμοποιείται η εντολή **LOAD** και ο προσδιορισμός αυτής **DIR\_SEL**, προκειμένου να βρεθεί και να φορτωθεί το αρχείο του φάσματος που αντιστοιχεί στο παράδειγμα από τη διεύθυνση \QXASdemo\GetStart επιλέγοντας το φάσμα Target1.SPE, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.14 και 3.15.



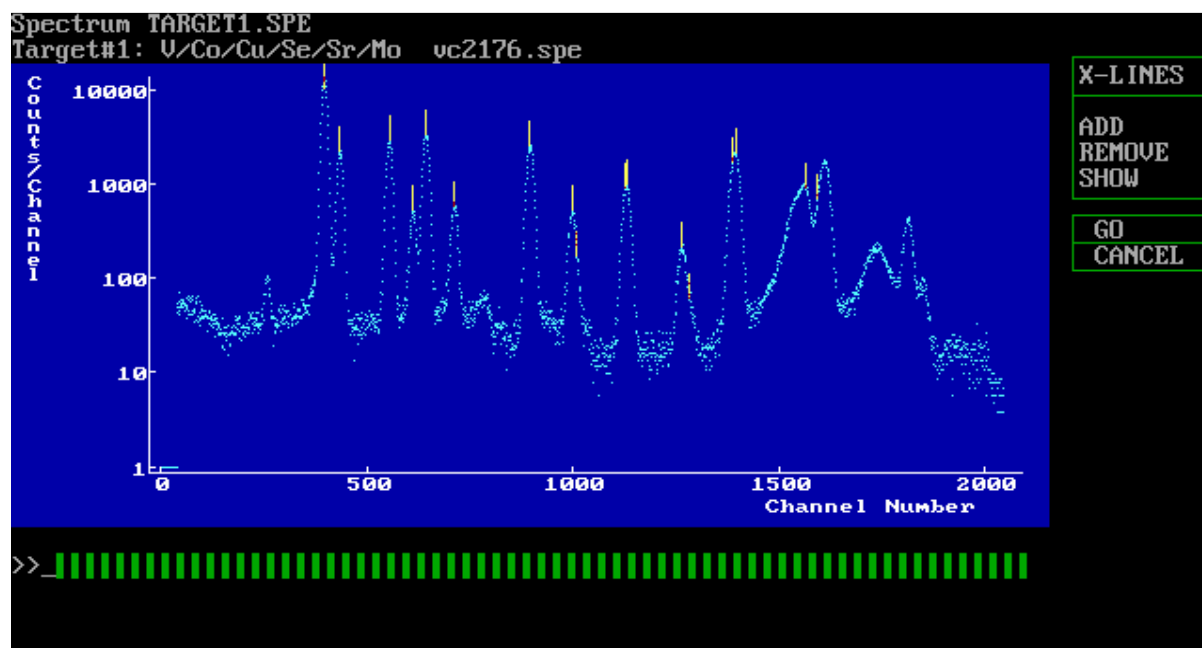
*Σχήμα 3.14. Πλαίσιο επιλογών για ανάκτησης ενός φάσματος.*



*Σχήμα 3.15. Δύο επιλογές είναι διαθέσιμες για να φορτωθεί ένα φάσμα: α) πληκτρολογώντας ολόκληρη την ονομασία του φάσματος (δηλ. μαζί με τη διεύθυνση του) και β) ψάχνοντας μεταξύ διαφορετών διευθύνσεων και αρχείων χρησιμοποιώντας το SCROLL BOX.*

Το μοντέλο ανάλυσης Target1.INP έχει φορτωθεί στη μνήμη πριν ανοίξει το φάσμα κι έτσι οι παράμετροι της ενεργειακής βαθμονόμησης είναι σωστά ορισμένες κατά αντιστοιχία με αυτό. Το δείγμα που ακτινοβολήθηκε για το συγκεκριμένο φάσμα, περιέχει τα στοιχεία V, Co, Cu, Se, Sr, Mo, όπως και στοιχεία που δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν με την τεχνική XRF (H, C, N, O). Για να επαληθευθεί η ορθότητα του μοντέλου ανάλυσης που έχει φορτωθεί, εκτελείται η **εντολή KLM – MARK**. Με αυτό τον τρόπο, πραγματοποιείται μια ποιοτική ανάλυση του φάσματος, καθώς παρατηρείται η αντιστοιχία στοιχείων – φωτοκορυφών. Στο επόμενο βήμα, δηλώνονται τα στοιχεία αυτά στο μοντέλο ανάλυσης, πληκτρολογώντας την **εντολή X-LINES** και <ENTER> και εν συνεχεία την επιλογή **ADD** και <ENTER>. Τώρα εισάγονται τα στοιχεία που περιέχει το φάσμα μας: **V, CO, CU, SE, SR & MO**.

Για τον τερματισμό της διαδικασίας καταχώρησης των στοιχείων στο μοντέλο ανάλυσης, επιλέγεται το **GO** ή απλά το <ENTER>. Μεταξύ των καταχωρήσεων πρέπει να αφήνεται ένα κενό. Αμέσως μετά από κάθε καταχώρηση στοιχείου, προστίθενται στο φάσμα νέοι δείκτες που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ενέργειες ακτίνων-X που εκπέμπει κάθε νέο στοιχείο (Σχήμα 3.16).



Σχήμα 3.16. Φάσμα Target1.SPE αμέσως μετά την δήλωση των φωτοκορυφών [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονισθεί ότι η πληροφορία που λαμβάνεται μέσω της εντολής **KLM-MARK** δεν μπορεί να αποθηκευτεί αυτόματα. Για να εισαχθεί η πληροφορία αυτή στο μοντέλο ανάλυσης του φάσματος πρέπει να δηλωθούν τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιώντας την εντολή **X-LINES**.

Ο τύπος υποστρώματος (background) του φάσματος, μπορεί να οριστεί ως εξής: πληκτρολογείται η εντολή **BACKGRND** για να γίνει εισαγωγή στο μενού επιλογών του. Για το εν λόγω παράδειγμα, επιλέγεται η χρήση γραμμικού υποστρώματος (**LINEAR**). Τώρα, πρέπει να οριστεί η τάξη του γραμμικού υποστρώματος πληκτρολογώντας την εντολή **PARAM=** και εισάγοντας ένα αριθμό από 0 έως 30. Αρχικά επιλέγεται να οριστεί η τάξη του υποστρώματος ίση με 5. Τέλος, εφαρμόζονται οι προσαρμοσμένες επιλογές του μοντέλου ανάλυσης στο φάσμα, για την λήψη των πρώτων αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης. Πληκτρολογώντας την εντολή:

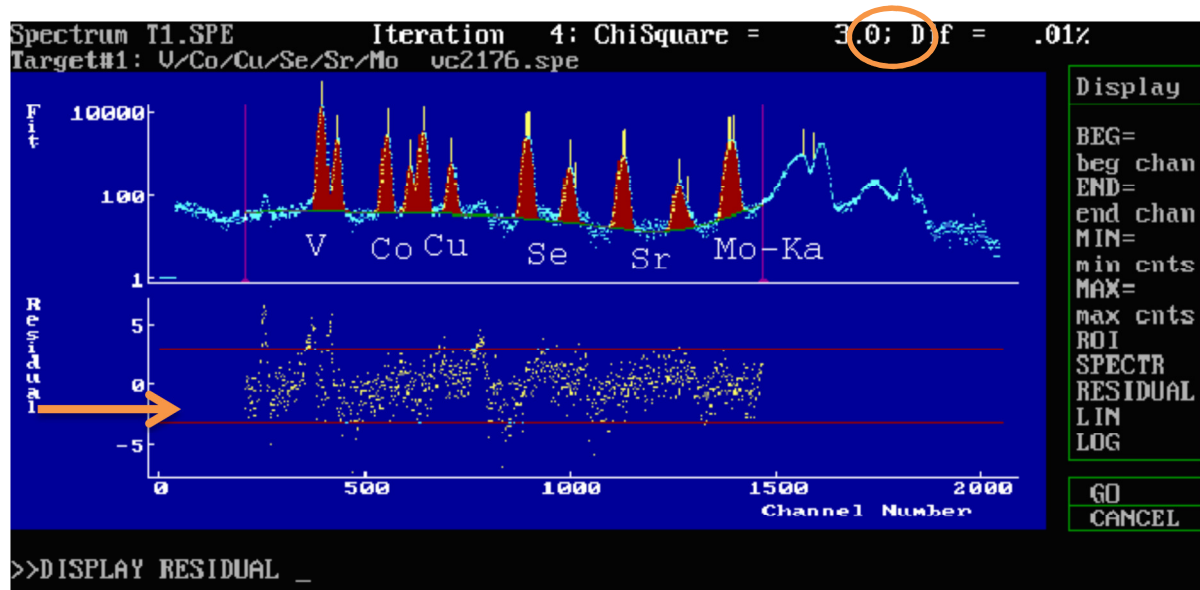
**FIT** (ή F) και

**N\_ITER=10** (ή N=10)

αφαιρείται το υπόστρωμα και αναλύονται οι πολλαπλές φωτοκορυφές. Η υιοθέτηση του αριθμού 10 είναι «αυθαίρετη». Βάση της βιβλιογραφίας, ένας αριθμός μεταξύ 10 και 20 επαρκεί ώστε η επαναληπτική διαδικασία να πραγματοποιηθεί χωρίς πρόβλημα. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια της ΔΕ διαπιστώθηκε ότι μια τέτοιας τάξης αριθμός μπορεί να μην είναι κατάλληλος σε πολύπλοκα φάσματα με μεγαλύτερη τάξη υποστρώματος. Για το λόγο αυτό, κι επειδή ο αριθμός που δηλώνεται δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα, προτείνεται να δηλώνεται ένας αριθμός μεγαλύτερος του 40.

Έχοντας πλέον το AXIL πραγματοποιήσει την πρώτη προσαρμογή στο φάσμα, εξάγονται τα πρώτα αποτελέσματα (Σχήμα 3.17). Συμπέρασμα σχετικά με την ποιότητα της προσαρμογής μπορεί να προκύψει από την τιμή **ChiSquare** ( $\chi^2$ ) που εμφανίζεται στο πάνω δεξί μέρος της οθόνης και προσφέρει μια γενική πληροφορία για όλη την περιοχή ενδιαφέροντος (ROI) του φάσματος. Στο υπόψη παράδειγμα η τιμή αυτή είναι ίση με τρία (3). Στην ιδανική περίπτωση, ο αριθμός αυτός θα πρέπει να είναι περί τη μονάδα.

Μια άλλη παράμετρος του ελέγχου προσαρμογής αποτελεί ο έλεγχος της παραμέτρου **residual**. Το residual περιέχει την πληροφορία της διαφοράς μεταξύ πειραματικής και προσαρμοσμένης (fitted) τιμής, για κάθε κανάλι ξεχωριστά που έχει επιλεγεί (ROI). Σε ένα ικανοποιητικά προσαρμοσμένο μοντέλο ανάλυσης, όλες οι τιμές θα πρέπει να βρίσκονται μεταξύ του -3 και +3 όπως υποδεικνύονται από τις οριζόντιες κόκκινες γραμμές (Σχήμα 3.17).



Σχήμα 3.17. Το φάσμα Target1.SPE όπως παρουσιάζεται μετά το πρώτο fit του AXIL [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Καθώς η τιμή της παραμέτρου ChiSquare ( $\chi^2$ ) είναι ίση με 3.0, σημαίνει ότι το μοντέλο ανάλυσης πιθανότατα επιδέχεται περαιτέρω βελτίωσης. Ένας από τους τρόπους βελτίωσης του μοντέλου, είναι να δηλωθούν αναλυτικότερα οι φωτοκορυφές του φάσματος. Για να σβηστούν οι προηγούμενες δηλώσεις των χαρακτηριστικών γραμμών πληκτρολογείται η εντολή **XLINES** και **REMOVE ALL**. Στη συνέχεια, με την επιλογή **ADD** προστίθενται νέες γραμμές.

**X-LINES ADD: V-KA\* V-KB\* CO-KA\* CO-KB\* CU-KA\* CU-KB\***

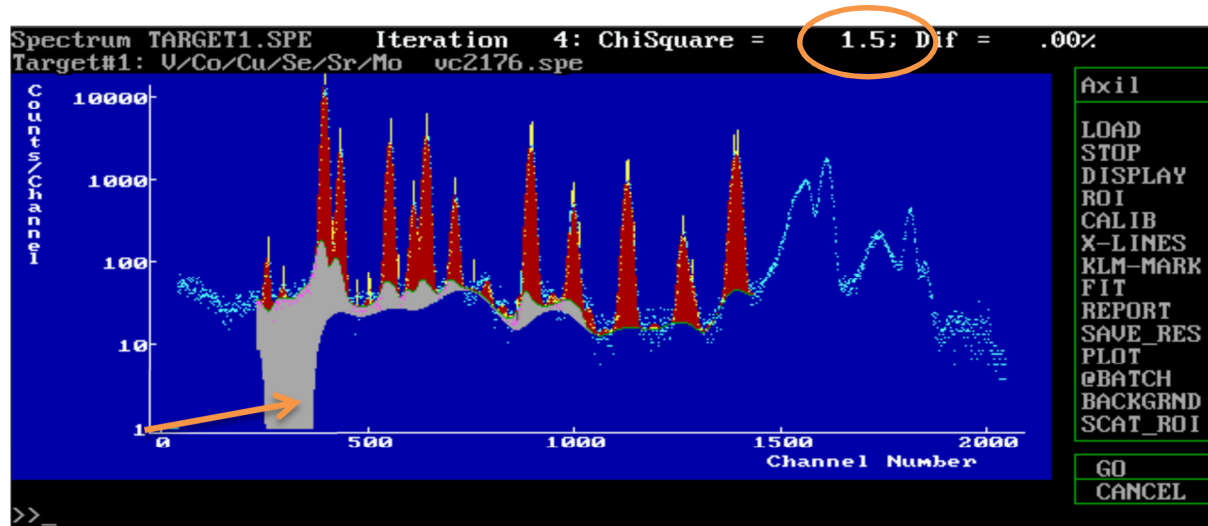
**X-LINES ADD: SE-KA\* SE-KB\* SR-KA+ SR-KB+ MO-KA+ SUM**

Αυτός ο νέος τρόπος δήλωσης των φωτοκορυφών, εξαναγκάζει το πρόγραμμα να αναλύσει τις φωτοκορυφές  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  ανεξάρτητα, σαν να προέρχονται από διαφορετικά στοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι ο λόγος των κορυφών  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  ενός δεδομένου στοιχείου, δεν θα θεωρηθεί σταθερός (βάση των τιμών της βιβλιοθήκης του προγράμματος) κατά τη διάρκεια της προσαρμογής. Το επιπρόσθετο σύμβολο «+» (για τα στοιχεία Sr  $K_{\alpha}$ , Sr  $K_{\beta}$  και MO  $K_{\alpha}$ ) περιλαμβάνει στην ανάλυση και τις αιχμές διαφυγής (escape peaks) τους. Το επιπρόσθετο σύμβολο «\*» περιλαμβάνει όχι μόνο τις αιχμές διαφυγής κάθε ενέργειας ξεχωριστά, αλλά και μια πειραματικά προσδιορισμένη διόρθωση του προφίλ της φωτοκορυφής (peak shape correction) καθώς το ακριβές προφίλ των φωτοκορυφών των ακτίνων-X διαφέρει ελαφρώς από αυτό της κανονικής κατανομής. Η δήλωση “SUM” προσθέτει στο μοντέλο ανάλυσης



κάθε πιθανή αθροιστική φωτοκορυφή, βάση των δηλωθέντων στοιχείων που είναι αποτέλεσμα του pile-up φαινομένου.

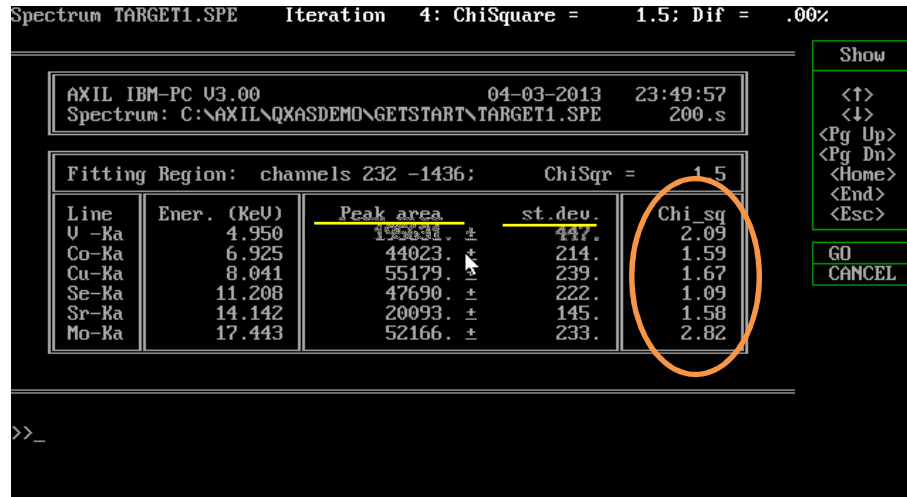
Ένας άλλος τρόπος βελτίωσης του μοντέλου ανάλυσης είναι η αύξηση της τάξης του υποστρώματος. Βάση του τρόπου που αναφέρθηκε προηγουμένως, ορίζεται τάξη ίση με 20 πληκτρολογώντας **BACKGRND** και **PARAM= 20**.



Σχήμα 3.18. Το φάσμα Target1.SPE μετά τη βελτίωση του fitting. [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]

Με τις νέες ρυθμίσεις προσαρμογής, το μέγεθος Chi-square ( $\chi^2$ ) μειώθηκε στο 1.5 (Σχήμα 3.18). Επίσης, μειώθηκε η συνολική έκταση των σημείων στο γράφημα "residual". Οι νέες τιμές των παραπάνω μεγεθών, δείχνουν ότι το νέο μοντέλο ανάλυσης απέδωσε ικανοποιητικότερα αποτελέσματα στην προσαρμογή (fitting) του φάσματος.

Πριν από την αποθήκευση των αποτελεσμάτων της ποιοτικής ανάλυσης του φάσματος, πρέπει να ελεγχθούν οι τιμές του κριτηρίου Chi-square ( $\chi^2$ ) για κάθε μια φωτοκορυφή χωριστά (Σχήμα 3.19), χρησιμοποιώντας την εντολή **REPORT**. Η εντολή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί εφόσον έχει γίνει προηγουμένως προσαρμογή (fitting) του φάσματος. Για την επισκόπηση των αποτελεσμάτων (στην απλούστερη μορφή) επιλέγεται το <ENTER> είτε το **GO** ή διαφορετικά πληκτρολογείται "**SHOW**".



Σχήμα 3.19. Αρχείο αποτελεσμάτων του AXIL, στην έλεγχο προσαρμογής του φάσματος Target1.SPE.

Το κριτήριο Chi square ( $\chi^2$ ) για κάθε μία από τις αναλυόμενες φωτοκορυφές θα πρέπει να είναι εντός μιας ορισμένης αποδεκτής τιμής – ενδεικτικά αναφέρεται μικρότερη από 3.0. Για πολύ μεγάλες επιφάνειες φωτοκορυφής (για peak area >  $10^6$  counts), οι αντίστοιχες τιμές του κριτηρίου μπορεί να υπερβούν το 3.0. Πρέπει να επισημανθεί ακόμα ότι ως αποδεκτές φωτοκορυφές πρέπει να θεωρούνται αυτές με θετική επιφάνεια και τυπικό σφάλμα επιφάνειας μικρότερο από το 1/3 της επιφάνειας (επιφάνεια >  $3\sigma$ ).

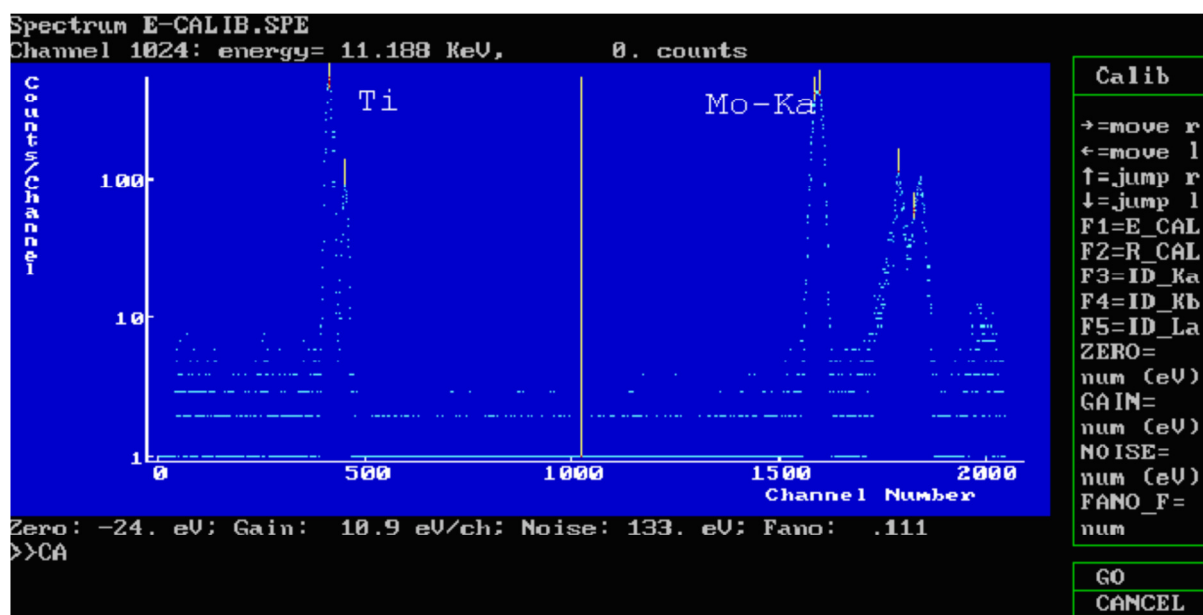
Συμπερασματικά, από το προηγούμενο παράδειγμα προκύπτει ότι, πριν από την πρώτη προσαρμογή (fitting) πρέπει:

- Να μην δηλώνεται κάθε αιχμή ενός στοιχείου χωριστά και να μην εισάγεται με “\*”. Για παράδειγμα, θα πρέπει να δηλώνεται V+ κι όχι V-KA\* V-KB\*.
- Για σημαντικές (έντονες) φωτοκορυφές οι αιχμές διαφυγής θα πρέπει να δηλώνονται από την αρχή.
- Η αρχική τιμή της παραμέτρου της τάξης του υποστρώματος (**PARAM=**) θα πρέπει να είναι χαμηλή. Προτείνεται για linear background μια τιμή μεταξύ 0 και 5 και για exponential η τιμή 1.

### 3.5.3.2 Παράδειγμα διαδικασίας ενεργειακής βαθμονόμησης.

Το φάσμα E-Calib.SPE, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί στο συγκεκριμένο παράδειγμα, προήλθε από μέτρηση δείγματος καθαρού Ti για 60 sec Live Time (όπως και το Ti-Std.SPE), [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Στη συνέχεια, αντικαταστάθηκε με δείγμα καθαρού Mo (όπως και το Mo-Std.SPE) και συνεχίστηκε η διαδικασία μέτρησης για 63 sec, μέχρι επίτευξης καλής στατιστικής στις φωτοκορυφές του φάσματος. Από τις φωτοκορυφές του τελικού φάσματος, δύο είναι οι καθαρές, η μία αντιστοιχεί στην Ti K<sub>α</sub> κι η άλλη στην Mo K<sub>α</sub>, με αντίστοιχα μέγιστα στο αριθμό καναλιού 414 (559 counts) και 1595 (438 counts).

Η διαδικασία της ενεργειακής βαθμονόμησης εκτελείται με την εντολή **CALIB**. Κάτω από την ονομασία του φάσματος (πάνω αριστερά στην οθόνη) προβάλλονται πληροφορίες σχετικά με την θέση-αριθμό καναλιού του κατακόρυφου άξονα, την αντίστοιχη «προσωρινή» ενέργεια (όχι απαραίτητως σωστή), και τον αριθμό των counts στο κανάλι αυτό. Ο δρομέας, από προεπιλογή, είναι τοποθετημένος στο μέσο του φάσματος (Σχήμα 3.20). Ο δρομέας τοποθετείται στο μέγιστο της φωτοκορυφής.



Σχήμα 3.20. Φάσμα καθαρού Ti και καθαρού Mo, E-calib.SPE [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Όταν ο δρομέας βρεθεί στο κανάλι 414 επιλέγεται το πλήκτρο <F1> (ή επιλέγεται με το ποντίκι η επιλογή **F1=E\_CAL**), ώστε να δηλωθεί η φωτοκορυφή πληκτρολογώντας "Ti" (για την σταθμισμένη μέση ενέργεια της χαρακτηριστικής ενέργειας Ti K<sub>α</sub>) ή την τιμή της χαρακτηριστικής ενέργειας "4.509". Σε αυτό το σημείο, εφόσον έχει δηλωθεί το πρώτο

σημείο για την ενεργειακή βαθμονόμηση, τονίζεται να μην επιλέγεται το <ENTER> αλλά το πλήκτρο <SPACE BAR>, ώστε να δηλώνεται και δεύτερο σημείο για την βαθμονόμηση, καθώς διαφορετικά θα τερματιστεί η διαδικασία. Για την δεύτερη δήλωση, κατά τον ίδιο τρόπο, τοποθετείται ο κατακόρυφος άξονας στο κανάλι 1595, όπου αποτελεί το μέγιστο της φωτοκορυφής και επιλέγεται το πλήκτρο <F1>. Για ορθή δήλωση, πληκτρολογείται “MO” ή η αντίστοιχη χαρακτηριστική ενέργεια “17.443” (όπου αποτελεί την σταθμισμένη μέση ενέργεια για το Mo K<sub>α</sub>). Εναλλακτικά, θα μπορούσε να δηλωθεί και η Mo K<sub>β</sub> (μέγιστο στη θέση 1791). Όταν δηλώνονται οι κορυφές K<sub>β</sub>, θα πρέπει να αναγράφονται και στη δήλωση τους (π.χ. MO-KB), αντιθέτως με την δήλωση των κορυφών K<sub>α</sub> όπου μπορεί να δηλωθούν πληκτρολογώντας απλά το στοιχείο (π.χ. MO).

### 3.5.4 Επισκόπηση των εντολών για ανάλυση φάσματος.

Μια επισκόπηση όλων των εντολών που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ενός φάσματος παρουσιάζεται στη συνέχεια. Λεπτομερής περιγραφή όλων των εντολών, γίνεται στο Παράρτημα III.

Παράγραφος	Εντολές	Περιγραφή
Γ1.	LOAD	Επιλογή αρχείου *.SPE
Γ2.	CALIB	Ενεργειακή βαθμονόμηση
Γ3.	X-LINES	Δήλωση χαρακτηριστικών γραμμών
Γ4.	ROI	Δήλωση ROI
Γ5.	BACKGRND	Επιλογή μοντέλου υποστρώματος
Γ6.	FIT	Έλεγχος προσαρμογής φάσματος
Γ7.	REPORT	Δημιουργώ αρχείο αποτελεσμάτων *.OUT
Γ8.	SAVE_RES	Αποθήκευση αποτελεσμάτων *.ASR
Γ9.	&BATCH	Ανάλυση πολλαπλών φασμάτων
Γ10.	STOP	Επιστροφή στο προηγούμενο menu
Γ11.	DISPLAY	Αλλαγή προβολής του φάσματος
Γ12.	KLM-MARK	Αναγνώριση γραμμών φάσματος
Γ13.	SCAT_ROI	
Γ14.	PLOT	

Η διαδικασία ανάλυσης έχει γενικά ως εξής. Εφόσον επιλεγθεί ένα μοντέλο ανάλυσης, όπως παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο, πρέπει να επιλεγεί ένα φάσμα για να ξεκινήσει η ανάλυση του. Το μοντέλο ανάλυσης μπορεί να τροποποιηθεί προσθέτοντας την κατάλληλη ενεργειακή βαθμονόμηση, δηλώνοντας τις χαρακτηριστικές γραμμές, προσδιορίζοντας την περιοχή ενδιαφέροντος (ROI) και επιλέγοντας τον τύπο του

background, ώστε να βελτιωθούν τα αποτελέσματα της προσαρμογής του φάσματος. Προκειμένου να προχωρήσει η διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού, θα πρέπει να προηγηθεί η αποθήκευση των αποτελεσμάτων (εντολή SAVE\_RES). Η διαδικασία της ανάλυσης περισσότερων του ενός παρόμοιων φασμάτων μπορεί να αυτοματοποιηθεί με την εντολή BATCH.

### 3.5.5 Παρατηρήσεις – Επισημάνσεις επί της διαδικασίας ανάλυσης φάσματος κι ελέγχου προσαρμογής.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, θα δοθούν διευκρινίσεις, παραδείγματα και θα γίνουν επισημάνσεις σχετικά με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος QXAS, αναφορικά με τη διαδικασία ποιοτικού ελέγχου ενός φάσματος. Έγινε προσπάθεια να καταγραφούν και απαντηθούν οι πιθανές απορίες που δημιουργούνται στο χρήστη του προγράμματος – ιδίως σε άπειρους χρήστες – και οι οποίες δεν διευκρινίζονται από το MENU εντολών, όπως περιγράφεται στο Παράρτημα III. Κατά τη διάρκεια της ΔΕ, διαπιστώθηκε ότι ορισμένες από τις λειτουργίες του προγράμματος περιγράφονται ελλιπώς από τους Οδηγούς Χρήσης αυτού, κι ως εκ τούτου η συγκεκριμένη παράγραφος μπορεί να προσφέρει μια πολύτιμη βοήθεια για κάθε νέο χρήστη του QXAS.

#### 3.5.5.1 Κριτήρια αξιολόγησης ελέγχου προσαρμογής.

Μετά από κάθε προσαρμογή (fitting) ενός φάσματος, θα πρέπει να ικανοποιούνται ορισμένα κριτήρια ώστε η ανάλυση να γίνεται αποδεκτή. Τα παρακάτω κριτήρια πρέπει να ελέγχονται κατά σειρά, όπως αναφέρονται παρακάτω [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

- Οπτικός έλεγχος από το χρήστη.
- Η «γενική» τιμή του κριτηρίου  $\chi^2$  (**ChiSquare**) να είναι μικρότερη από 3.0.
- Τα “residual” (εντολή **DISPLAY RESIDUAL**) να βρίσκονται μεταξύ του  $\pm 3$ , όπως υποδεικνύονται κι από τις οριζόντιες κόκκινες γραμμές. Όταν δεν υπάρχει κάποια «τάση» σχηματισμού φωτοκορυφής ή κι ορισμένες φορές σε σημαντικές φωτοκορυφές, είναι αποδεκτό λίγα σημεία να βρίσκονται εκτός των παραπάνω ορίων.
- Ελέγχοντας τα αποτελέσματα θα πρέπει:

- Τα **individual Chi square** (δηλ. η τιμή του κριτηρίου  $\chi^2$  για κάθε φωτοκορυφή ανεξάρτητα) να είναι μικρότερη από 3.0.
  - Για τα πρότυπα βαθμονόμησης: Η τυπική απόκλιση (standard deviation) να είναι μεγαλύτερη από την τετραγωνική ρίζα της επιφάνειας φωτοκορυφής (peak area).
  - Για τα **δείγματα**: Η επιφάνεια φωτοκορυφής (peak area) θα πρέπει να είναι θετική και μεγαλύτερη από το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης.
- Για το εκτεταμένο – πλήρες αρχείο αποτελεσμάτων (εντολή **REPORT FULL GO**):
- Για **δείγματα**: Η peak area θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το τριπλάσιο του background (υπόστρωμα) κάτω από την φωτοκορυφή.

### 3.5.5.2 Κριτήρια αποδοχής-απόρριψης ασθενούς φωτοκορυφής.

Εφόσον έχουν τεθεί στο μοντέλο ανάλυσης όλες οι αναγνωρίσιμες (σημαντικές) φωτοκορυφές, μπορούν τώρα να προσθέτουν και εκείνες για τις οποίες δεν έχουν ταυτοποιηθεί με σιγουριά τα στοιχεία από τα οποία προέρχονται. Η αναγκαιότητα ύπαρξης αυτών των φωτοκορυφών στο μοντέλο ανάλυσης θα πρέπει να ελεγχθεί βάσει δύο χρησιμων κριτηρίων, ώστε να αποφασιστεί η απόρριψη ή η ένταξή τους στο μοντέλο [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

- Στην απλή μορφή του report (εντολή **REPORT GO**), μετά από τον έλεγχο προσαρμογής, η peak area ακολουθείται από την αντίστοιχη τυπική απόκλιση (std.dev.). Για λόγους στατιστικής σημαντικότητας, ένα στοιχείο με αρνητική peak area ή μικρότερη από το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης, θα πρέπει να αφαιρείται από το μοντέλο ανάλυσης.
- Στην εκτεταμένη – πλήρη μορφή του «report» (εντολή **REPORT FULL GO**), κάτω από κάθε «individual peak area» απεικονίζεται το υπόστρωμα (backgd) για την περιοχή αυτή. Για να συμπεριληφθεί μια κορυφή στο μοντέλο ανάλυσης, θα πρέπει η αντίστοιχη «Net peak area (N)» να είναι μεγαλύτερη από το τριπλάσιο της τετραγωνικής ρίζας του αντίστοιχου υποστρώματος (BG), δηλαδή:

$$N > 3 \cdot \sqrt{BG}$$

Τα κριτήρια αυτά προβλέπονται σύμφωνα με τον ορισμό των κατωτάτων ορίων ανίχνευσης και το γεγονός ότι η επιφάνεια μίας φωτοκορυφής θα πρέπει να είναι θετικός αριθμός.

### **3.5.5.3 Βέλτιστες συνθήκες μέτρησης προτύπων βαθμονόμησης και δειγμάτων.**

Εξαιρετικής σημασίας στην ποιότητα του παραγόμενου – μετρούμενου φάσματος, αποτελεί η διαδικασία μέτρησης του. Γι αυτό το λόγο θα πρέπει να πληρούνται ορισμένα κριτήρια, ώστε να διασφαλίζεται όσο το δυνατό, η βέλτιστη καταγραφή της ωφέλιμης πληροφορίας του φάσματος για κάθε πρότυπο βαθμονόμησης ή απλό δείγμα. Έτσι, όσον αναφορά την μέτρηση των προτύπων δειγμάτων, για να ελαχιστοποιηθούν οι αθροιστικές φωτοκορυφές (pile-up effects) και να παραμείνει σε χαμηλά επίπεδα η παραμόρφωση της μορφής της φωτοκορυφής, συνιστάται η μέτρηση αυτών με dead time λιγότερο από 20%. Το ρεύμα της μηχανής θα πρέπει να είναι το μέγιστο δυνατό, ώστε να καλύπτεται το παραπάνω κριτήριο. Είναι πολύ σημαντικό, για την ανάλυση κάθε προτύπου δείγματος, να τηρείται το κριτήριο των περίπου 50000 counts στην επιφάνεια της φωτοκορυφής, ώστε να εξασφαλίζεται η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλιση της επιφάνειας να είναι μικρότερη του 0.5% και συγχρόνως να είναι δυνατή η προσαρμογή του φάσματος με γραμμικό υπόστρωμα χαμηλής τάξης, το οποίο ενδείκνυται για την ανάλυση προτύπων δειγμάτων [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Σημειώνεται, ότι για τα περισσότερα πρότυπα δείγματα το πλήθος των 50000 counts συλλέγεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Σε αντίθεση με τη μέτρηση των προτύπων δειγμάτων, δεν υπάρχει κάποιος γενικός κανόνας μέτρησης όλων των άλλων δειγμάτων. Με κάθε επιφύλαξη (καθώς δεν προτείνεται από τη βιβλιογραφία) και βάσει της εμπειρίας που αποκτήθηκε κατά τη διάρκεια της εν λόγω ΔΕ, θα πρέπει να προσαρμόζεται το ρεύμα της μηχανής ακτίνων-Χ στο μέγιστο δυνατό ώστε το pile-up effect να μην ξεπερνάει το 20-30%, και φυσικά ο χρόνος συλλογής των φασμάτων θα πρέπει να διατηρείται για κάθε μέτρηση σταθερός. Λαμβάνοντας υπόψη τις τροποποιήσεις που έγιναν στη γεωμετρία της διάταξης XRF και βάση όλων των πειραμάτων που έγιναν κατά τη διάρκεια της ΔΕ, εκτιμάται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις διάρκεια λήψης φάσματος 1000sec κρίνεται επαρκής.

### **3.5.5.4 Ενεργειακή βαθμονόμηση.**

Ο συνηθέστερος τρόπος για να ελεγχθεί η ποιότητα της ενεργειακής βαθμονόμησης είναι μέσω της εντολή **KLM\_MARK**, η οποία απεικονίζει ακριβώς πάνω από τη γραμμή των εντολών την ονομασία και τον ατομικό αριθμό κάθε πιθανού στοιχείου που μπορεί να

υπάρχει στο φάσμα μας. Παράλληλα, εμφανίζονται δείκτες στη θέση των χαρακτηριστικών γραμμών του στοιχείου αυτού στην περιοχή του φάσματος. Αν η ενεργειακή βαθμονόμηση είναι ακριβής, τότε οι δείκτες θα πρέπει να βρίσκονται και να ταιριάζουν ακριβώς με το μέγιστο των αντίστοιχων φωτοκορυφών.

Παρόλη τη μεγάλη σημασία για την εύρεση της κατάλληλης ενεργειακής βαθμονόμησης, η διαδικασία αυτή δεν θα πρέπει να επαναλαμβάνεται για κάθε φάσμα χωριστά. Επισημαίνεται ότι το πρόγραμμα AXIL δεν χρησιμοποιεί ακριβώς την ισχύουσα από το μοντέλο ενεργειακή βαθμονόμηση για να επεξεργαστεί κάθε φάσμα, αλλά αλλάζει τις τιμές του ZERO και του GAIN κατά την επαναληπτική διαδικασία (βελτιστοποίηση). Έτσι, σε κάποιο βαθμό, οι όποιες μικρές διακυμάνσεις στη βαθμονόμηση διορθώνονται κατά τη διάρκεια της προσαρμογής. Παρόλα αυτά, ορισμένες φορές η επανάληψη της διαδικασίας βαθμονόμησης μπορεί να βοηθήσει να ξεπεραστούν σημαντικά προβλήματα που δημιουργούνται μετά την προσαρμογή, όπως υψηλή τιμή του Chi square (συνολικά ή σε επιμέρους φωτοκορυφές) και διακυμάνσεις των residuals.

Μια ακόμη παράμετρος που χρίζει προσοχής, είναι λειτουργία των πλήκτρων άνω και κάτω βέλος για την αυτόματη εύρεση του μεγίστου της φωτοκορυφής [βλ. Παράρτημα III, §Γ2], κατά τη διαδικασία της ενεργειακής βαθμονόμησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο δρομέας υποδεικνύει τη σωστή θέση – κανάλι (υπολογισμένο από το AXIL ως το κεντροειδές της φωτοκορυφής), ενώ ορισμένες φορές μπορεί να μην βρει καθόλου κάποια φωτοκορυφή ή να τοποθετήσει τον κέρσορα κατά προσέγγιση στο κεντροειδές. Στην τελευταία περίπτωση, προτείνεται να ελέγχονται μερικά κανάλια αριστερά και δεξιά της προτεινόμενης θέσης για πιθανό καλύτερο σημείο μεγίστου, αν και η καλύτερη λύση είναι να παραταθεί ο χρόνος λήψης του φάσματος για βελτίωση της στατιστικής της κορυφής. Μία εναλλακτική λύση θα ήταν, να μην θεωρηθεί ως κεντροειδές το κανάλι με τα περισσότερα counts αλλά να βρεθεί η μέση τιμή των καναλιών της περιοχής αυτής και να ορισθεί αυτό ως κεντροειδές. Θα πρέπει να τονισθεί, ότι η τελευταία λύση έγκειται στην ευχέρεια ενός πεπειραμένου χρήστη του λογισμικού προγράμματος QXAS.

#### **3.5.5.5. Δήλωση φωτοκορυφών.**

Η συνήθης διαδικασία, μετά από μια επιτυχή καταχώρηση της ενεργειακής βαθμονόμησης, είναι να ελεγχθεί προσεκτικά το φάσμα χρησιμοποιώντας την εντολή **KLM\_MARK**. Κάνοντας χρήση της εντολής αυτής, εμφανίζονται δείκτες σε όλες τις θέσεις



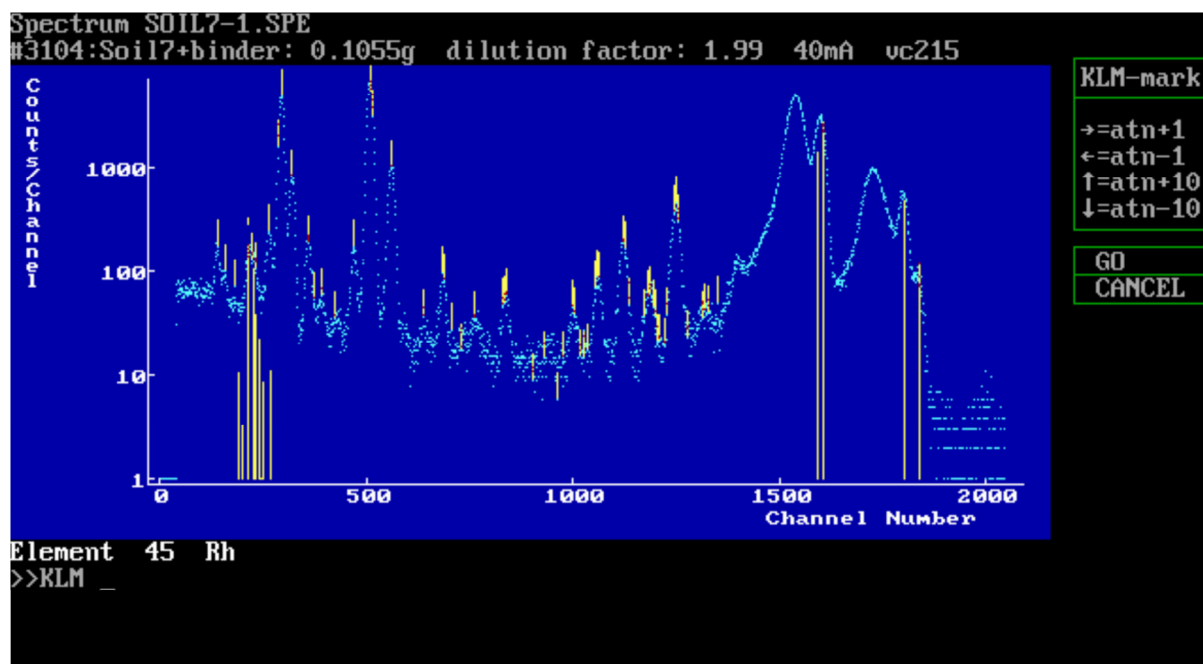
που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ενέργειες των φωτονίων εκπομπής ενός στοιχείου. Το λογισμικό πακέτο QXAS, από προεπιλογή, εμφανίζει τους δείκτες στις χαρακτηριστικές ενέργειες του Fe. Έτσι για παράδειγμα, για το σίδηρο εμφανίζονται οι δείκτες Fe K<sub>α</sub>, Fe K<sub>β</sub> και οι σπανίως ορατές L –lines.

Στην συνέχεια της παραγράφου θα χρησιμοποιηθεί το φάσμα Soil7-1.SPE, ως παράδειγμα για τη διαδικασία αυτή [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Το πρώτο στοιχείο που θα μπορούσε θεωρητικά να ανιχνευθεί είναι το νάτριο (Na), λόγω της αυξημένης του συγκέντρωσης στο συγκεκριμένο reference material. Παρόλα αυτά, το πρώτο στοιχείο που διακρίνεται στο φάσμα είναι το πυρίτιο (Si). Για να ταυτοποιηθούν τα υπόλοιπα στοιχεία, κινούμαστε από τα αριστερά στα δεξιά (περιοχή υψηλών ενεργειών) του φάσματος. Τα στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό (Na – Cl) εμφανίζουν μόνο μια φωτοκορυφή K<sub>α</sub>, καθώς η ενεργειακή διαφορά των χαρακτηριστικών τους γραμμών K<sub>α</sub> και K<sub>β</sub>, δεν είναι δυνατό να γίνει διακριτή. Μετά από το Αργό (Ar) η φωτοκορυφή K<sub>α</sub> συνοδεύεται κι από την K<sub>β</sub> για κάθε πιθανό στοιχείο (ο λόγος έντασης K<sub>α</sub>:K<sub>β</sub> είναι της τάξης του 100:15) [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Από το σίδηρο (Fe) και μετά προβάλλονται κι οι δείκτες για τις χαρακτηριστικές γραμμές L, στη χαμηλή περιοχή ενεργειών του φάσματος. Στη περίπτωση που κάποιο δείγμα έχει υψηλές συγκεντρώσεις Rb ή Sr, οι χαρακτηριστικές γραμμές L μπορούν εύκολα να παρατηρηθούν στο αριστερό τμήμα του φάσματος. Με την αύξηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων στο φάσμα θα παραμείνουν μόνο οι χαρακτηριστικές γραμμές L. Εδώ, θα πρέπει να τονισθεί ότι, ο λόγος έντασης L<sub>α</sub>:L<sub>β</sub> είναι περίπου 1:1 [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Οι χαρακτηριστικές γραμμές M, όπως κι οι υπόλοιπες περιπτώσεις φωτοκορυφών (αιχμές διαφυγής, αθροιστικές φωτοκορυφές, κτλ) βρίσκονται στην διακριτική ευχέρεια ενός πεπειραμένου χρήστη να τις αναγνωρίσει, καθώς δεν προσφέρεται άλλη πληροφορία μέσω του προγράμματος QXAS.

Εφόσον πλέον, έχουν αναγνωριστεί όλα τα πιθανά στοιχεία που προβάλλονται στο εκάστοτε φάσμα, δηλώνεται κάθε φωτοκορυφή χρησιμοποιώντας την εντολή X-LINES και την επιλογή ADD (Σχήμα 3.21). Είναι εξαιρετικής σημασίας για τα αποτελέσματα της προσαρμογής, είναι ο τρόπος που θα δηλωθούν οι διάφορες φωτοκορυφές.

Η εντολή που συμπεριλαμβάνει την ομάδα χαρακτηριστικών γραμμών K, ως μία ομάδα, στο μοντέλο ανάλυσης είναι **X-LINES ADD: EL**, όπου το “EL” συμβολίζει το χημικό σύμβολο του στοιχείου. Οι χαρακτηριστικές γραμμές K<sub>α</sub> και K<sub>β</sub>, που εισάγονται κατ' αυτό τον τρόπο, έχουν προκαθορισμένο λόγο έντασης για το «φάσμα προσαρμογής», όπως

αναφέρθηκε παραπάνω. Αν, λόγω του φαινομένου της αυτοαπορρόφησης, ο παρατηρούμενος λόγος έντασης των φωτοκορυφών δεν συμφωνεί με τον προκαθορισμένο, τότε θα ήταν καλύτερο να γίνει η προσαρμογή χωρίς να λαμβάνεται υπόψη σταθερός λόγος μεταξύ των φωτοκορυφών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί, δηλώνοντας τις φωτοκορυφές ανεξάρτητα με την εντολή **X-LINES ADD: EL-KA EL-KB**. Σε έντονες φωτοκορυφές παρατηρείται η εμφάνιση των αντίστοιχων αιχμών διαφυγής (escape peaks). Οι αιχμές αυτές μπορούν να συμπεριληφθούν στο μοντέλο ανάλυσης, με την προσθήκη του ειδικού προσδιορισμού “+” δίπλα από το στοιχείο που δηλώνεται. Για ανιχνευτές SiLi, όπως αυτόν της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, η ενέργεια της αιχμής διαφυγής ισούται με την ενέργεια της αρχικής φωτοκορυφής μειωμένη κατά 1,74 keV. Για παράδειγμα, οι σημαντικές (έντονες) φωτοκορυφές του σιδήρου θα μπορούσαν να δηλωθούν με την εντολή **X-LINES ADD FE-KA+ FE-KB+**. Ο αστερίσκος “\*”, είναι ο ειδικός προσδιορισμός που προστίθεται κατά την δήλωση των χαρακτηριστικών γραμμών, ο οποίος διορθώνει την απόκλιση του προφίλ της φωτοκορυφής (peak shape correction), από μια κορυφή που έχει σχήμα κανονικής κατανομής (πχ. **FE-KA\* FE-KB\***). Το peak shape correction, υπολογίζεται ως υπόστρωμα κάτω από την επιφάνεια της φωτοκορυφής κι όχι ως μέρος - επιφάνεια αυτής. Ως αποτέλεσμα αυτού, κάθε φορά που θα εφαρμόζεται το peak shape correction, η καθαρή επιφάνεια της φωτοκορυφής θα μειώνεται ελαφρά, συγκριτικά με τα αποτελέσματα της προσαρμογής χωρίς την εφαρμογή αυτή. Επίσης, με τη δήλωση του peak shape correction, περιλαμβάνονται κι οι διορθώσεις για την παρουσία των αιχμών διαφυγής. Με την προσθήκη του ειδικού προσδιορισμού “&” κατά την δήλωση των K και L χαρακτηριστικών γραμμών, οι αντίστοιχες φωτοκορυφές θα προσαρμόζονται με διόρθωση peak shape correction και όχι απλά σε κανονική κατανομή. Κάτι τέτοιο είναι χρήσιμο για τη δήλωση στοιχείων με υψηλές χαρακτηριστικές ενέργειες στην K στοιβάδα, όπως για παράδειγμα Pb-Kα. Επιπρόσθετα, βελτιώνει την προσαρμογή των «έντονων» χαρακτηριστικών γραμμών L για στοιχεία υψηλού Ατομικού Αριθμού. Ο ειδικός προσδιορισμός “&”, μπορεί να προστεθεί σε συνδυασμό και με τους δύο προηγούμενους. Γενικά, τα τρία αυτά σύμβολα: “+”, “\*” και “&” δεν μπορούν να δηλωθούν ανεξάρτητα, αλλά πάντα μετά από την δήλωση ενός στοιχείου (πχ. FE-KA+) χρησιμοποιώντας την εντολή X-LINES ADD. Για επισκόπηση των χαρακτηριστικών γραμμών που έχουν δηλωθεί στο μοντέλο ανάλυσης, πληκτρολογείται η εντολή **X-LINES SHOW**.



*Σχήμα 3.21. Φάσμα Soil7-1.SPE, μετά την δήλωση των χαρακτηριστικών γραμμών [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].*

Επισημαίνεται, ότι η λειτουργία του peak shape correction δεν περιλαμβανόταν στην έκδοση του WinQXAS, που χρησιμοποιούσε το ΕΠΤ - ΕΜΠ πριν από την παρούσα ΔΕ.

Ένα ακόμη σημείο που πρέπει τονισθεί, είναι η παρουσία του Αργού (Ar) στα περισσότερα από τα φάσματα που συλλέγονται σε διατάξεις φθορισμού των ακτίνων-X που δεν λειτουργούν υπό κενό, αλλά σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπως αυτή του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Καθώς λοιπόν το Αργό (Ar) περιέχεται σε ποσοστό 0.934% στον αέρα, αλληλεπιδρά (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο) με το εκπεμπόμενο από το δείγμα φάσμα φθορισμού και γι αυτό το λόγο ανιχνεύεται στα περισσότερα φάσματα μας. Αντίθετα, το Κρυπτό (Kr) περιέχεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (0.000114%) στον αέρα, οπότε είναι πρακτικά αδύνατο να παρατηρηθεί στο φάσμα. Επίσης, ένα σύνηθες λάθος για ένα αρχάριο χρήστη του προγράμματος QXAS, είναι να δηλώσει εσφαλμένα τη χαρακτηριστική γραμμή Kr-Kα αντί για την Pb-Lβ, καθώς εμφανίζονται σχεδόν στην ίδια ενεργειακή περιοχή του φάσματος.

### **3.5.5.6 Δήλωση ενεργειακής περιοχής ενδιαφέροντος (ROI) φάσματος.**

Η περιοχή ενδιαφέροντος του φάσματος – Region of Interest (ROI), που ο χρήστης επιθυμεί να αναλυθεί και να γίνει ο έλεγχος προσαρμογής, θα πρέπει να καθορίζεται κατά τρόπο τέτοιο ώστε να περιλαμβάνει όλες τις φωτοκορυφές που ενδιαφέρουν. Η διαδικασία αυτή θα πρέπει να πραγματοποιείται αφού έχει προηγηθεί η δήλωση των φωτοκορυφών στο μοντέλο ανάλυσης. Ορισμένες φορές, η λειτουργία της αυτόματης προσαρμογής του ROI (εντολή **ROI AUTOMATIC**), είναι κατάλληλη για την περιγραφή της περιοχής ενδιαφέροντος του φάσματος. Το εύρος του ROI κατά την αυτόματη προσαρμογή, καθορίζεται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στη παράγραφο Γ4, του Παραρτήματος III. Παρόλα αυτά, είναι προτιμότερο να δηλώνεται η περιοχή ενδιαφέροντος από το χρήστη, αντί να εισάγεται αυτόματα. Σε καμιά περίπτωση πάντως, δεν θα πρέπει το ROI να εκτείνεται σε όλο το μήκος του φάσματος, ούτε να δηλώνεται το κανάλι μηδέν ως η αρχή αυτού (τα πρώτα συνήθως κανάλια του φάσματος είναι «άδεια» ή περιέχουν πολύ θόρυβο).

Πολλές φορές, η περιοχή πολύ χαμηλών ενεργειών του φάσματος (κάτω από περίπου 3 keV), λόγω παρουσίας μεγάλου πλήθους αιχμών συμπεριλαμβανομένων escape peaks, είναι πολύ δύσκολο να περιγραφεί από τα συνήθη μοντέλα υποστρώματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις προτείνεται, η εν λόγω περιοχή να μην περιληφθεί στο ROI. Στην ενεργειακή περιοχή γύρω από τις αιχμές ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης του Mo, οι φωτοκορυφές σκέδασης (scatter peaks), προκαλούν δραστική αύξηση του υποστρώματος των στοιχείων που βρίσκονται κοντά σ' αυτή την περιοχή. Γι αυτό προτείνεται να περιορίζεται καταλλήλως το ROI, ώστε να μην περιλαμβάνεται αυτή η ενεργειακή περιοχή. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό, ότι η εμπειρία του χρήστη παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα της προσαρμογής του φάσματος.

### **3.5.5.7 Δήλωση Υποστρώματος (Background).**

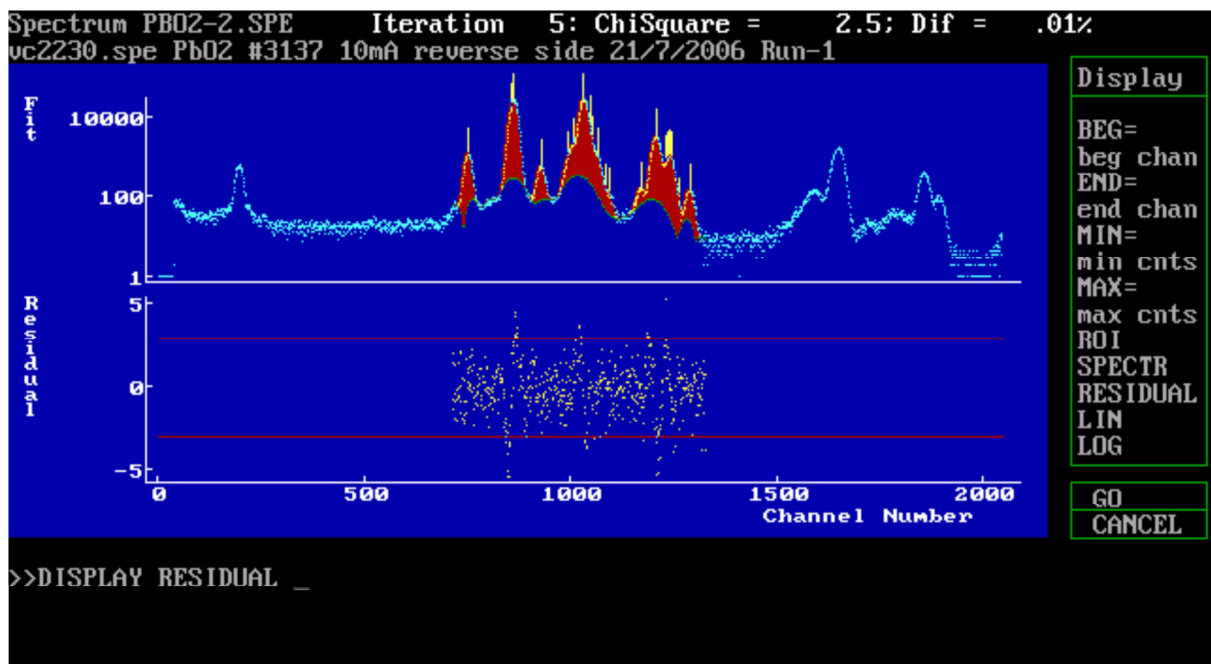
Όπως έχει ήδη τονισθεί, η κατάλληλη επιλογή του υποστρώματος είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρούν στην ανάλυση του φάσματος. Γι αυτό το λόγο, πρέπει να αναφερθούν ορισμένες επισημάνσεις που θα συμβάλουν στην βέλτιστη εύρεση του κατάλληλου υποστρώματος για το εκάστοτε φάσμα. Αρχικά, κάτω από την περιοχή των φωτοκορυφών (κι ιδιαίτερα των «έντονων»), το υπόστρωμα συνήθως αυξάνεται λόγω της

ατελούς περιγραφής αυτών ως καμπύλες κανονικής κατανομής, από το λογισμικό πρόγραμμα QXAS. Αρκετές φορές, μια εκθετική περιγραφή του υποστρώματος, ταιριάζει καλύτερα για φάσματα με έντονες διακυμάνσεις στην περιοχή ενδιαφέροντος. Αντίθετα, ένα μοντέλο γραμμικής περιγραφής του υποστρώματος ταιριάζει καλύτερα σε φάσματα όπου το υπόστρωμα παρουσιάζει μικρότερες διακυμάνσεις στην περιοχή ενδιαφέροντος.

Βάσει της βιβλιογραφίας [User's Manual and Guide - QXAS, 2007], προτείνεται η χρήση μόνο αυτών των δύο μοντέλων περιγραφής του υποστρώματος. Επίσης, ορισμένες φορές το μοντέλο δυσκολεύεται να ακολουθήσει τις διακυμάνσεις του φάσματος, με αποτέλεσμα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα προσαρμογής. Έγκειται στην εμπειρία του χρήστη, να χωρίσει την περιοχή ενδιαφέροντος σε 2 ή και περισσότερα μέρη – ROI, ώστε να «βοηθήσει» την προσαρμογή και ανάλυση των περιοχών αυτών. Τέλος, προτείνεται η χρησιμοποίηση παραμέτρου όσο το δυνατόν μικρότερης τάξης, για την περιγραφή του υποστρώματος. Αν και συνήθως, η αύξηση της τιμής της παραμέτρου συνοδεύεται από καλύτερα αποτελέσματα προσαρμογής, η μέθοδος αυτή θα μπορούσε να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα κατά την διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού. Έτσι, συνιστάται, εφόσον η τιμή της παραμέτρου ξεκινάει από χαμηλά επίπεδα (0 – 5), να μην ξεπερνάει την τιμή 10.

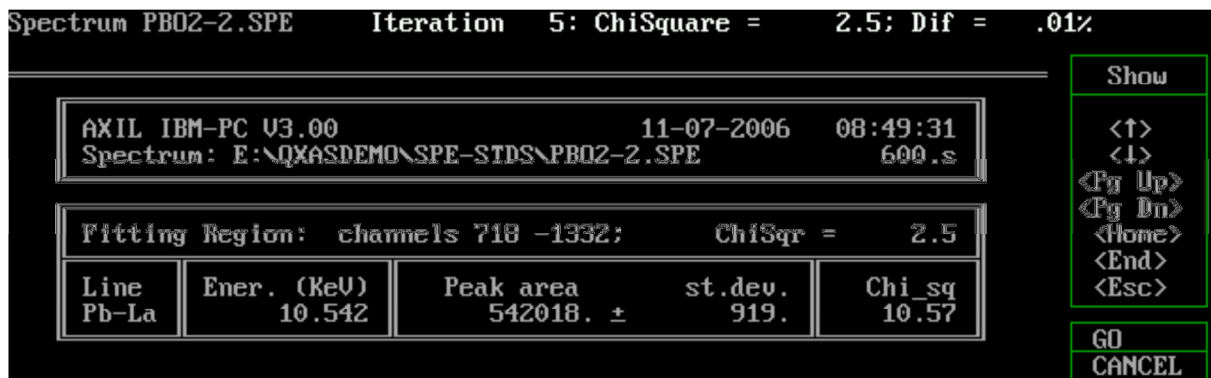
### **3.5.5.8 Προσαρμογή φάσματος (fitting).**

Για να πραγματοποιηθεί η προσαρμογή του φάσματος, θα πρέπει να πληρούνται ορισμένα κριτήρια. Έτσι, τουλάχιστον μια χαρακτηριστική γραμμή θα πρέπει να έχει δηλωθεί στο μοντέλο ανάλυσης κι ένα διαφορετικό μοντέλο περιγραφής του υποστρώματος από το προεπιλεγμένο (smooth filter), θα πρέπει να έχει δηλωθεί. Ακόμα, αν δεν έχει δηλωθεί ROI, τότε αυτό θα επιλεγεί αυτόματα από το AXIL. Τώρα, πληκτρολογώντας την εντολή **FIT**, επιλέγοντας τον αριθμό επαναλήψεων (πχ. **N\_ITER=50**) και πατώντας το <ENTER>, το πρόγραμμα είναι σε θέση να εκτελέσει την προσαρμογή. Ορισμένες φορές, παρόλο που μπορεί να ακολουθείται η σωστή διαδικασία ανάλυσης ενός φάσματος, σύμφωνα με τα κριτήρια που περιγράφηκαν στην παράγραφο 3.5.5.1, τα αποτελέσματα της προσαρμογής μπορεί να μην είναι ικανοποιητικά (Σχήμα 3.22). Τότε, θα πρέπει να δίνεται μια ερμηνεία για την «αποτυχία» προσαρμογής του μοντέλου ανάλυσης.



Σχήμα 3.22. Φάσμα δείγματος PbO<sub>2</sub> το οποίο παρουσιάζει προβλήματα στα fitting σύμφωνα με τα κριτήρια ελέγχου ποιότητας [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Στο παραπάνω Σχήμα 3.22, προβάλλεται η μορφή του φάσματος ενός πρότυπου δείγματος PbO<sub>2</sub> μετά τη διαδικασία της προσαρμογής και τα residuals αυτού. Οι χαρακτηριστικές γραμμές που έχουν δηλωθεί είναι οι PB-LA, PB-LB, PB-LG και το υπόστρωμα είναι γραμμικό τάξης 30, όμως τα αποτελέσματα της προσαρμογής δεν είναι ικανοποιητικά, παρόλη την αποδεκτή γενική τιμή του κριτηρίου  $\chi^2$ . Παρατηρείται, σημαντική απόκλιση των residual ειδικά στις περιοχές των «έντονων» φωτοκορυφών και αδικαιολόγητα υψηλή τιμή του κριτηρίου  $\chi^2$  στη φωτοκορυφή Pb - L<sub>α</sub> (Σχήμα 3.23). Στις περιπτώσεις αυτές, συνήθως το πρόβλημα είναι η ενεργειακή βαθμονόμηση.



Σχήμα 3.23. Αποτελέσματα του fitting, τα οποία δεν ικανοποιούν τα κριτήρια ελέγχου ποιότητα του ελέγχου προσαρμογής.

### 3.5.5.9 Μοντέλο ανάλυσης (Input model).

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι, για τους οποίους καθίσταται απαραίτητη η δημιουργία αρχείων μοντέλων ανάλυσης (Input Model). Ο πρώτος και σημαντικότερος από αυτούς, είναι η επαναληψιμότητα της διαδικασίας προσαρμογής για παρόμοια φάσματα. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατός, με το ίδιο μοντέλο ανάλυσης, ο χειρισμός αρκετών φασμάτων, τα οποία μπορεί να έχουν προέλθει από τη μέτρηση του ίδιου δείγματος, κάτι το οποίο είναι αρκετά χρήσιμο και εργονομικό. Επίσης, έχοντας ως βάση ένα μοντέλο ανάλυσης κι αλλάζοντας μόνο ορισμένες παραμέτρους του μοντέλου (πχ. X-lines, ROI και background), μπορεί εύκολα να δημιουργηθούν νέα μοντέλα ανάλυσης, προσαρμοσμένα για κάθε φάσμα χωριστά, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται ο γρήγορος χειρισμός ενός πολύ μεγάλου πλήθους φασμάτων. Ένας ακόμη λόγος δημιουργίας αρχείων μοντέλων ανάλυσης, είναι η συστηματική καταγραφή όλων των απαιτητών πληροφοριών που συντελούν κατά τη διαδικασία ανάλυσης ενός φάσματος. Κατά αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η επέμβαση και διόρθωση λαθών ή παραλείψεων της διαδικασίας ποιοτικού ελέγχου του φάσματος.

Τα αρχεία μοντέλων ανάλυσης, περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την ενεργειακή βαθμονόμηση, την ενεργειακή περιοχή ενδιαφέροντος (ROI) της προσαρμογής, τις δηλωθείσες χαρακτηριστικές γραμμές, το μοντέλο του υποστρώματος, τη σύσταση του δείγματος/προτύπου, την βαθμονόμηση απόδοσης του ανιχνευτή και πολλές ακόμα πληροφορίες. Τα συγκεκριμένα αρχεία θα πρέπει να αποθηκεύονται αμέσως μετά από κάθε επιτυχημένο fitting. Για να αποθηκευτεί ένα νέα διαμορφωμένο ή καταλλήλως τροποποιημένο μοντέλο ανάλυσης, θα πρέπει να γίνει έξοδος από το AXIL fitting screen με την εντολή **STOP** και να επιλεγεί **Save model**. Στη συνέχεια, πρέπει να επιλέγει η κατάλληλη ενέργεια για την αποθήκευση του μοντέλου. Επιλέγοντας την ενέργεια **In new file** δημιουργείται ένα νέο μοντέλο, ενώ με την επιλογή **In current file** τροποποιείται το ήδη χρησιμοποιούμενο μοντέλο. Τέλος, επιλέγοντας την ενέργεια **In existing file**, προσφέρεται η δυνατότητα στο χρήστη να επιλέξει ένα άλλο μοντέλο ανάλυσης και να το τροποποιήσει βάσει των τελευταίων αλλαγών.

Κατά αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται ένα μοντέλο ανάλυσης. Αν κρίνεται απαραίτητο, άλλοι παράμετροι, οι οποίοι δεν μπορούν να τροποποιηθούν μέσα από το παραθυρικό περιβάλλον του AXIL, είναι δυνατό να τροποποιηθούν διαλέγοντας την επιλογή «**SPEcify parameters for SPEctrum analysis**» κι εν συνεχεία «**SPEcify analysis parameters**» ή «**SPEcify experimental parameters**». Τέλος, σημειώνεται ότι καμία από τις

παραμέτρους του μοντέλου ανάλυσης δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού. Οι πληροφορίες των μοντέλων αυτών, χρησιμοποιούνται μόνο για διορθώσεις στους λόγους των φωτοκορυφών κατά τον ποιοτικό έλεγχο [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

### 3.5.5.10 Φωτοκορυφές άγνωστης προέλευσης.

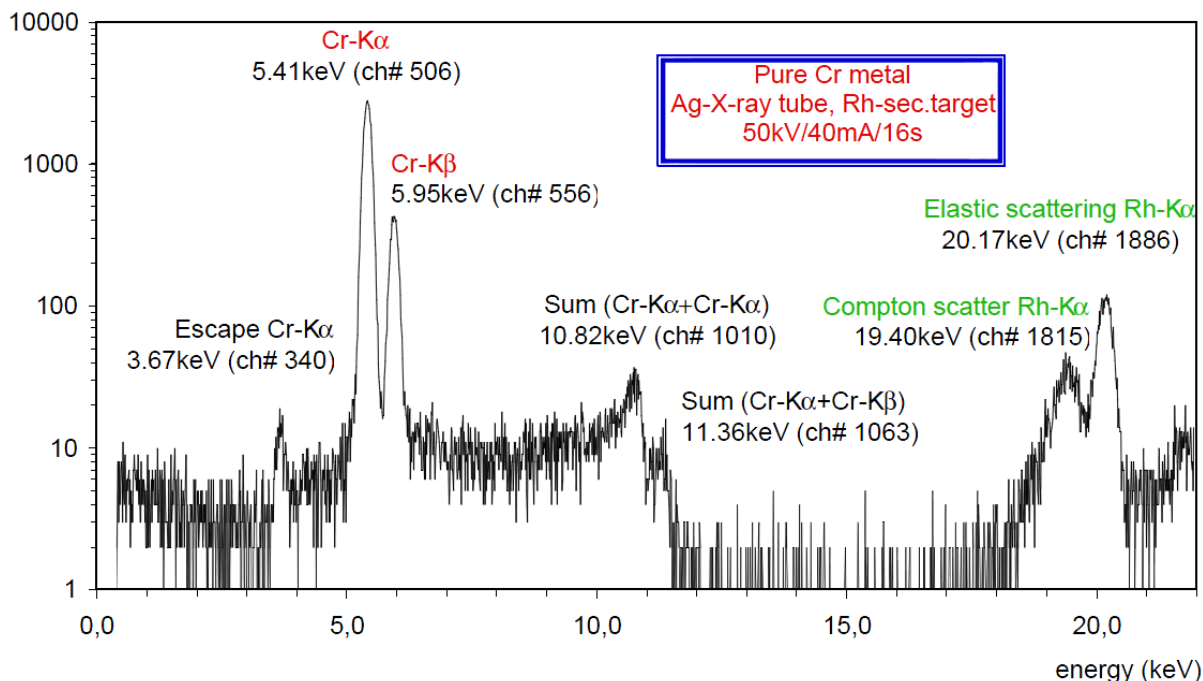
Σχεδόν σε κάθε φάσμα υπάρχουν φωτοκορυφές που δεν αντιστοιχούν με καμία από τις χαρακτηριστικές γραμμές των στοιχείων, που φαίνονται χρησιμοποιώντας την εντολή KLM\_MARK (Σχήμα 3.24). Αυτό συμβαίνει διότι, δεν προέρχονται από διεγέρσεις ατόμων του δείγματος όλες οι φωτοκορυφές ενός φάσματος φθορισμού. Οι φωτοκορυφές αυτές μπορεί να οφείλονται σε:

- i. Αιχμές διαφυγής (escape peaks). Η ένταση των αιχμών διαφυγής είναι περίπου εκατό φορές μικρότερη από ότι η αρχική φωτοκορυφή. Έτσι, για μικρής έντασης φωτοκορυφές οι αιχμές διαφυγής δεν μπορούν να παρατηρηθούν. Στη συντριπτική πλειοψηφία των δειγμάτων που αναλύθηκαν κατά τη διάρκεια της ΔΕ η εντονότερη φωτοκορυφή των φασμάτων οφειλόταν στο Fe. Για το στοιχείο αυτό η ενέργεια της αιχμής διαφυγής (για την Fe  $K_{\alpha}$ ) είναι 4,66 keV.
- ii. Αθροιστικές φωτοκορυφές (sum peaks). Οι αθροιστικές φωτοκορυφές παρατηρούνται στην διπλάσια ενέργεια από την γονική φωτοκορυφή. Σε φωτοκορυφές μεγάλης έντασης, υπάρχει σημαντική πιθανότητα δύο φωτόνια της ίδιας ενέργειας να καταγραφούν μαζί από την ανιχνευτική διάταξη. Έτσι, δεν καταγράφονται δύο ξεχωριστά σήματα, αλλά ένα διπλάσιας ενέργειας. Η ένταση των αθροιστικών φωτοκορυφών είναι ένα μικρό ποσοστό της αρχικής. Όλες οι πιθανές αθροιστικές φωτοκορυφές, μπορεί να προστεθούν στο μοντέλο ανάλυσης με την εντολή **X-LINES ADD SUM**.



- iii. Αιχμές σκέδασης (scatter peaks). Το πρόγραμμα μπορεί να αποδώσει φωτοκορυφή μόνο σε ελαστικές σκεδάσεις. Έτσι, για τις σκεδάσεις Compton ή τις σκεδάσεις χαρακτηριστικών γραμμών L δευτερογενών στόχων, θα πρέπει ο χρήστης να είναι σε θέση να τις αναγνωρίσει και να τις δηλώσει καταλλήλως στο μοντέλο ανάλυσης.

### Cr-Std.spe



**Σχήμα 3.24.** Φωτοκορυφές διαφόρων προελεύσεων σε ένα φάσμα φθορισμού των ακτίνων-X [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

- iv. Diffraction peaks. Παρατηρείται μόνο σε κρυσταλλικά δείγματα (πχ. KBr)
- v. Χαρακτηριστικές γραμμές στοιχείων που δεν προέρχονται από το υλικό του προτύπου δείγματος [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Ένα τυπικό παράδειγμα, είναι χαρακτηριστικές γραμμές του Zr K $\alpha$ , που παρατηρούνται σε πρότυπο βαθμονόμησης Hf (Hf-LStd.SPE και Hf.INP), λόγω προσμίξεων. Επίσης μπορεί να παρατηρηθούν χαρακτηριστικές L βολφραμίου (W), λόγω πρόσμιξης κατά τη διαδικασία προετοιμασίας δείγματος. Τέλος, είναι δυνατό να παρατηρηθούν στοιχεία όπως Fe, Cu, Zn και Pb, λόγω προσμίξεων αυτών στο συνδετικό υλικό του δείγματος (binder).
- vi. Χαρακτηριστικές γραμμές M. Παρατηρούνται σε βαρύτερα στοιχεία όπως Hf και Pb στην περιοχή χαμηλών ενεργειών. Δεν παρουσιάζονται δείκτες αυτών χρησιμοποιώντας της εντολή KLM\_MARK κι έτσι πολλές φορές μπορεί να

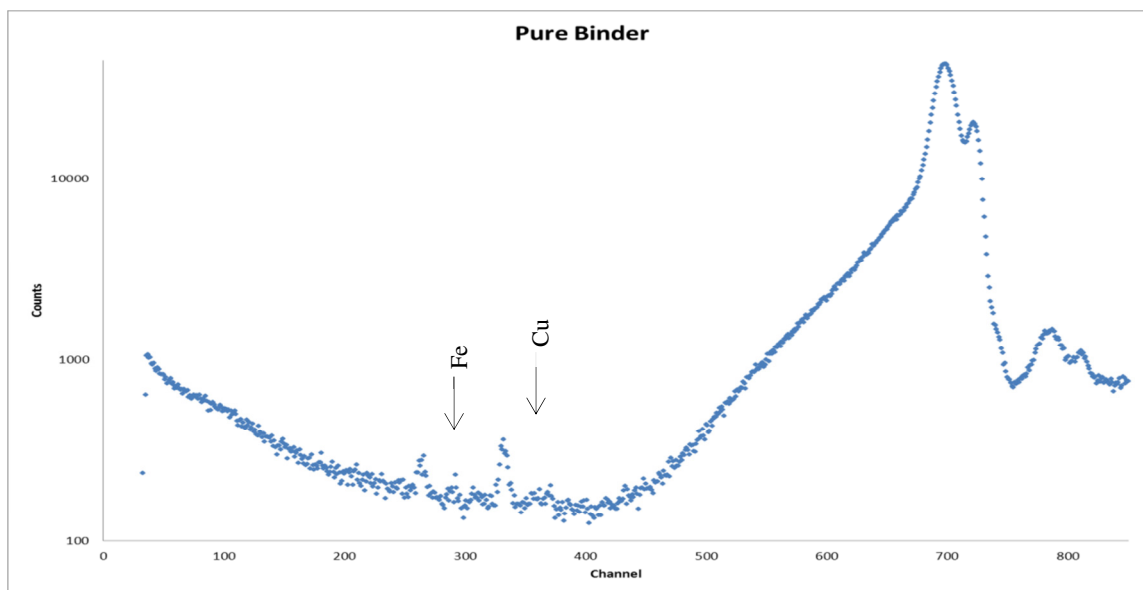
δημιουργήσουν προβλήματα σε αρχάριους χρήστες, καθώς βρίσκονται στην περιοχή ενεργειών του θείου (S), του χλωρίου (Cl) και του καλίου (K).

Για όλους του παραπάνω λόγους, οι πρότυπες πηγές βαθμονόμησης πρέπει να είναι μονοστοιχειακές. Δείγματα με πολλά ιχνοστοιχεία (π.χ. Reference materials) δεν προσφέρονται για βαθμονόμηση.

### **3.5.5.11 Μετρήσεις δειγμάτων blank.**

Υπάρχουν δυο είδη «λευκών» φασμάτων (blank Spectra) που μπορεί να μετρηθούν: το sample blank και το instrument blank. Οι sample blank μετρήσεις, δίνουν πληροφορία σχετικά με τις προσμίξεις που δημιουργούνται στο δείγμα, κατά τη διάρκεια προετοιμασίας – παρασκευής αυτού αλλά και τη συμβολή των υπολοίπων οργάνων της διάταξης XRF, στο τελικό φάσμα φθορισμού. Οι instrument blank μετρήσεις, πρόκειται για μετρήσεις φασμάτων φθορισμού στις οποίες η θέση του δείγματος έχει αφαιρεθεί κενή. Οι μετρήσεις αυτές, έχουν μεγαλύτερη σημασία για διατάξεις των οποίων το δείγμα διαμορφώνεται σε πολύ λεπτό foil κι ως εκ τούτου, δεν έχουν κανένα νόημα για τα δείγματα που αναλύονται στα πλαίσια της ΔΕ. Και τα δύο, θα πρέπει να μετρούνται για τον ίδιο χρόνο όπως και τα υπόλοιπα φάσματα, με το μέγιστο δυνατό ρεύμα της μηχανής των ακτίνων-X.

Το δείγμα για τις sample blank μετρήσεις, θα πρέπει να είναι του ίδιου Σχήματος και είδους, με τα είδη των δειγμάτων που αναλύουμε. Εφόσον δηλαδή, στο ΕΠΤ–ΕΜΠ αναλύονται pellets σχετικά μεγάλου πάχους και το δείγμα που θα χρησιμοποιηθεί για sample blank μετρήσεις θα πρέπει να είναι της ίδια μορφής. Πρέπει να προσομοιώνει το δείγμα, χωρίς όμως την παρουσία κανενός στοιχείου που να παρουσιάζει γραμμές φθορισμού, εκτός από αυτών που προέρχονται από προσμίξεις. Συνήθως, τα δείγματα αυτά περιέχουν μόνο το υλικό που χρησιμοποιείται ως binder (πχ. cellulose). Οι προσμίξεις (πχ. Fe, Cu, Zn, Pb, W κ.α.) μπορεί να προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Για παράδειγμα το βολφράμιο, μπορεί να προέρχεται από τις υλικό –χρώμα της πρέσας προετοιμασίας του δείγματος. Οι αιχμές των άλλων στοιχείων, μπορεί να προέρχονται από τα όργανα που συγκροτούν τη διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X. Γενικά, προτείνεται να περιοριστεί η ένταση των φωτοκορυφών αυτών κι όχι να αφαιρείται η επιρροή τους από το τελικό φάσμα φθορισμού (blank subtraction). Στην Σχήμα 3.25, φαίνεται ένα blank SPEctrum από καθαρό binder (cellulose), όπου ανιχνεύονται τα ιχνοστοιχεία χαλκός και σίδηρος, για την διάταξη XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ.



Σχήμα 3.25. Γράφημα μέτρησης καθαρού binder (cellulose), στη διάταξη XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ.

### 3.5.5.12 Τυποποιημένη γραφή χαρακτηριστικών γραμμών.

Η βιβλιοθήκη χαρακτηριστικών γραμμών των ακτίνων-Χ, περιέχει μια σειρά από δεδομένα απολύτως απαραίτητα για την ανάλυση του φάσματος. Συγκεκριμένα, περιλαμβάνει τις ενέργειες και τη σχετική ένταση των γραμμών (χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ) όλων των χημικών στοιχείων που πρωτίστως χρησιμοποιούνται για την ανάλυση φάσματος ακτίνων-Χ. Τα δεδομένα αυτά, ανακαλούνται αυτόματα για κάθε στοιχείο που περιλαμβάνεται στην ανάλυση ενός φάσματος.

Για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα, στη βιβλιοθήκη του προγράμματος περιέχονται οι εξής πληροφορίες:

- Δεδομένα για πέντε ομάδες γραμμών ακτίνων-Χ, οι οποίες είναι οι K,  $L_{\gamma}$  ( $L_1$ ),  $L_{\beta}$  ( $L_2$ ),  $L_{\alpha}$  ( $L_3$ ) και M.
- Για κάθε ομάδα γραμμών (group), το πρόγραμμα θεωρεί μια σειρά μεταβιβάσεων (transitions), οι οποίες αντιστοιχούν στις κυριότερες γραμμές ακτίνων-Χ για κάθε ομάδα, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι δεν υπάρχουν όλες οι γραμμές σε όλα τα στοιχεία.

Κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί, πως η γραφή των χαρακτηριστικών γραμμών των στοιχείων διαφέρει στο πρόγραμμα QXAS από την συνηθισμένη. Για το λόγο αυτό, στο Παράρτημα ΙΙΙ, παρατίθεται ο συμβολισμός που χρησιμοποιείται.

### 3.5.6 Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού αγνώστων δειγμάτων.

Όπως αναφέρθηκε στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού αγνώστων δειγμάτων, όπως πραγματοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ μέχρι την εκπόνηση της υπόψη ΔΕ, δεν γινόταν απευθείας από εξειδικευμένο πρόγραμμα αλλά ήταν συγκριτική, μεταξύ του δείγματος και προτύπου το οποίο εθεωρείτο ως δείγμα βαθμονόμησης (συνήθως κάποιο Reference Material), μη λαμβάνοντας υπόψη οποιαδήποτε άλλη παράμετρο. Το πρόγραμμα QXAS, προσφέρει διάφορες μεθόδους απευθείας ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Στη συγκεκριμένη ΔΕ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος «**Full Fundamental Parameters**», η οποία είναι η καταλληλότερη και η πιο ευέλικτη από αυτές τις μεθόδους. Στις παραγράφους που ακολουθούν, θα γίνει αναλυτική παρουσίαση της συγκεκριμένης μεθόδου, προσαρμοσμένης στον τύπο και γεωμετρία της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-Χ του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

#### 3.5.6.1 Εισαγωγή στη μέθοδο Full Fundamental Parameters.

Η μέθοδος «Full Fundamental Parameters» είναι η πιο «ευέλικτη» μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού του προγράμματος QXAS και ενδείκνυται για προσδιορισμό στοιχείων τελείως αγνώστων δειγμάτων. Κατ' ουσίαν, είναι κατάλληλη για όλες τις μορφές ακτινοβόλησης δειγμάτων με χρήση των ακτίνων-Χ και καλύπτει πάρα πολλές από τις παραμέτρους που απαιτούνται, ώστε να περιγραφούν επαρκώς οι συνθήκες του πειράματος για χάρη των υπολογισμών.

Η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού «Full Fundamental Parameters» υπολογίζει τη συγκέντρωση για μετρηθείσες εντάσεις χαρακτηριστικών γραμμών των στοιχείων (ποιοτική ανάλυση φάσματος) λαμβάνοντας υπόψη διάφορες θεωρητικές παραμέτρους, όπως τη μορφή του φάσματος ακτινοβόλησης της εκάστοτε πηγής, τις ποικίλες διορθώσεις λόγω απορρόφησης, το φαινόμενο επαύξησης μέσα στο δείγμα και την απόδοση της ανιχνευτικής διάταξης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον υπολογισμό συντελεστών βαθμονόμησης απόδοσης, οι οποίοι αποκαλούνται Individual instrumental constants για κάθε ένα στοιχείο ξεχωριστά. Οι συντελεστές αυτοί υπολογίζονται αυτόματα από το πρόγραμμα QXAS μέσα από μία πολύπλοκη σχέση η οποία συνδέει μία σειρά από παραμέτρους του πειράματος, όπως τον τρόπο διέγερσης, την υψηλή τάση, το είδος και το πάχος των φίλτρων, τις γωνίες με την οποία η δέσμη προσπίπτει και αναχωρεί από το δείγμα κλπ. Για τον προσδιορισμό των

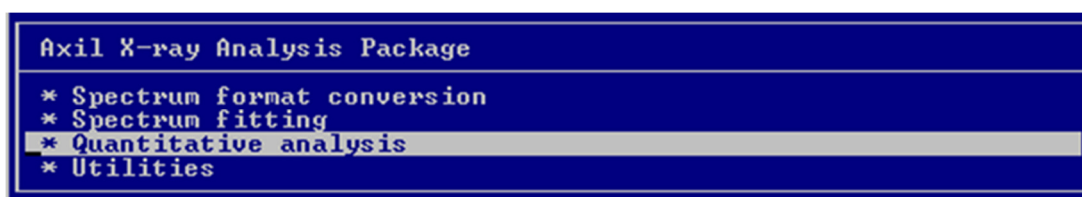
συντελεστών αυτών, για κάθε στοιχείο, πρέπει να γίνουν πειράματα ακτινοβόλησης με στόχους «μονοστοιχειακά» δείγματα στη μορφή φύλλων καθαρού μετάλλου (metal foils), ή χημικών ενώσεων (οξείδια μετάλλων και άλατα) αναλυτικής καθαρότητας, τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως πρότυπα.

### 3.5.6.2 Αρχείο βαθμονόμησης \*.FPC.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την ορθή λειτουργία της μεθόδου, αποτελεί η δημιουργία ενός αρχείου \*.FPC, στο οποίο θα περιγράφεται η διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κι οι συνθήκες μέτρησης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι προτιμότερο να δημιουργούνται διάφορα sub-directories μέσα στο εκάστοτε current directory, καθένα εκ τω οποίων να περιέχει μια συγκεκριμένη μορφή αρχείου. Έτσι, πρέπει να δημιουργείται φάκελος για όλα τα αρχεία \*.FPC που θα χρησιμοποιηθούν. Με αυτόν τον τρόπο, εκτός των άλλων, προστατεύεται το αρχείο από πιθανές αλλαγές (overwrite – update), καθώς το λογισμικό πρόγραμμα QXAS δεν εμφανίζει προειδοποιητικό μήνυμα στην περίπτωση αρχείου με την ίδια ονομασία.

Για να ξεκινήσει λοιπόν η διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού, δημιουργείται το κατάλληλο αρχείο \*.FPC, ως εξής:

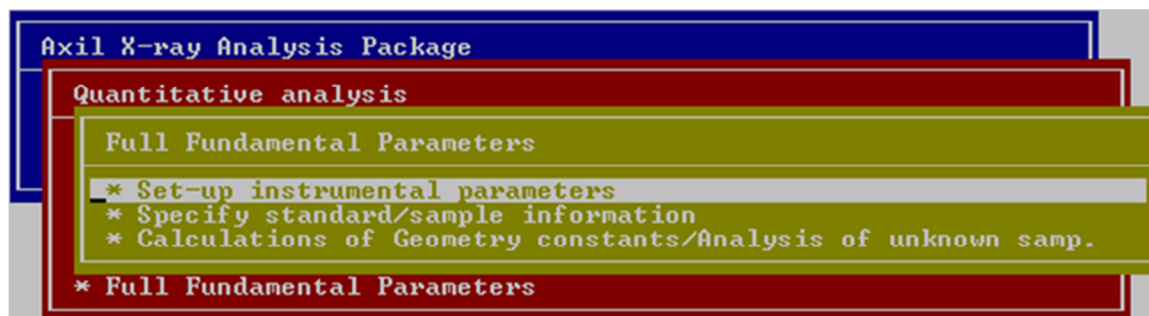
Από το κυρίως MENU του AXIL επιλέγεται **Quantitative Analysis**, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.26.



Σχήμα 3.26. Εκκίνηση διαδικασίας ποσοτικού προσδιορισμού.

Στη συνέχεια, επιλέγεται η μέθοδος **Full Fundamental Parameters**, μεταξύ των υπολοίπων μεθόδων που προσφέρονται από το πρόγραμμα QXAS. Στο MENU επιλογών που εμφανίζεται, προσφέρεται η δυνατότητα δημιουργίας ενός νέου αρχείου \*.FPC ή η επιλογή ενός υπάρχοντος. Στη συνέχεια, επιλέγεται η εντολή **Set-up instrumental parameter file** (Σχήμα 3.27), ώστε να δημιουργηθεί το αρχείο “XRF\_EMP.FPC” στο οποίο θα

περιγράφεται κάθε παράμετρος της διάταξης φθορισμού ακτίνων-X του ΕΠΤ – ΕΜΠ και το οποίο θα αποτελεί τη βάση για κάθε νέο αρχείο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια της ΔΕ.

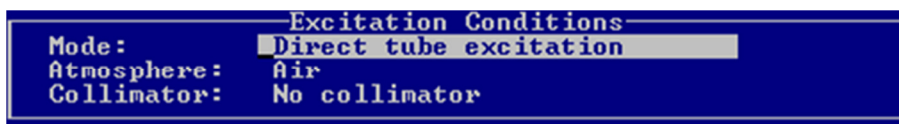


Σχήμα 3.27. Δημιουργία ή επεξεργασία αρχείου \*.FPC με την επιλογή Set-up instrumental parameter file.

Οι άλλες δύο επιλογές που προσφέρονται στη «φόρμα» όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.27, θα αναφερθούν αργότερα καθώς αποτελούν επιλογές επομένων βημάτων της διαδικασίας. Επιλέγοντας, **Create new instrument parameter file** δημιουργείται νέο αρχείο περιγραφής των γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης.

Για την ονομασία του αρχείου, πρέπει να τηρούνται οι βασικοί κανόνες όπως αυτοί έχουν περιγραφεί προηγουμένως. Το σημαντικότερο όμως είναι, να επιλεγεί ένα όνομα το οποίο να σχετίζεται με τον προσδιορισμό των στοιχείων του εκάστοτε δείγματος, για την ευκολότερη συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Στην επιλογή **file name**, πληκτρολογείται η ονομασία του αρχείου χωρίς την προέκταση \*.FPC, καθώς αυτή προστίθεται αυτόματα κατά τη δημιουργία του.

Στην «φόρμα» **Excitation Conditions** (Σχήμα 3.28), επιλέγεται η μορφή ακτινοβολήσης, το «μέσο» (περιβάλλον) στο οποίο διεξάγεται η μέτρηση και η ύπαρξη ή όχι κατευθυντή της δέσμης (collimator) ακτινοβολήσης του δείγματος. Για τη διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ επιλέγεται **Direct tube excitation** (απευθείας ακτινοβολήση του δείγματος) και η επιλογή **Air** για το περιβάλλον της μέτρησης. Ο παράμετρος του collimator, αναφέρεται μόνο στην ύπαρξη του Tracor Spectrace 5000 Spectrometer, οπότε η κατάλληλη επιλογή είναι **No collimator**.

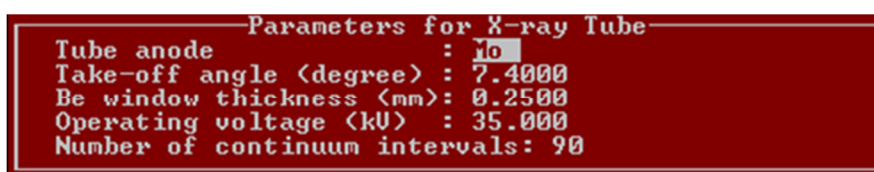


Σχήμα 3.28. Επιλογή συνθηκών ακτινοβολήσης δείγματος.

Στη συνέχεια, ορίζονται οι παράμετροι που σχετίζονται με τη μηχανή των ακτίνων-X (Σχήμα 3.29). Βάσει των χαρακτηριστικών της μηχανής του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2, το υλικό της ανόδου της μηχανής είναι **Mo** και το πάχος του παραθύρου Be της μηχανής είναι **0.025mm**.

Επειδή ο κατασκευαστής δεν δίνει τιμή για τη γωνία εξόδου (take-off angle) της ανόδου της μηχανής του ΕΠΤ – ΕΜΠ και καθώς δεν ορίζεται ξεκάθαρα στον οδηγό χρήσης του προγράμματος QXAS σε ποια γωνία αυτή αντιστοιχεί, αρχικά θεωρήθηκε ότι επρόκειτο για την στερεά γωνία εξόδου των ακτίνων-X, από τη μηχανή. Με την παραδοχή αυτή, χρησιμοποιήθηκε η τιμή περί τις 20°. Για τις επόμενες σειρές μετρήσεων, αυτή η τιμή αναθεωρήθηκε και επιλέχθηκε (αυθαίρετα) τιμή 7.4°, πιο κοντά σ' αυτή που προτείνεται από τη βιβλιογραφία για αντίστοιχες διατάξεις [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Βάσει αναλύσεων που έγιναν για τη διερεύνηση της επίδραση της γωνίας αυτής στα τελικά αποτελέσματα, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση, γεγονός που μένει να διερευνηθεί περαιτέρω.

Τέλος, σύμφωνα με τον οδηγό χρήσης του προγράμματος QXAS, για τον προσδιορισμό του πλήθους των επαναλήψεων (continuum intervals) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων πρέπει να επιλέγεται ένας αριθμός κοντά στις 200 επαναλήψεις. Επειδή η διάταξη του ΕΠΤ-ΕΜΠ, δεν διαθέτει δευτερογενή στόχο και η έκθεση του δείγματος γίνεται απευθείας στην ακτινοβολία της μηχανής των ακτίνων-X, η συγκριμένη προσέγγιση επιφέρει προβλήματα στην ολοκλήρωση των υπολογισμών ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων. Γι' αυτό το λόγο, σύμφωνα με διευκρίνιση του ειδικού εμπειρογνώμονα [Παράρτημα ΙΙΙ], ο αριθμός των continuum intervals δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 100. Έτσι, επιλέχθηκε (αυθαίρετα αρχικά) τιμή ίση με 90.



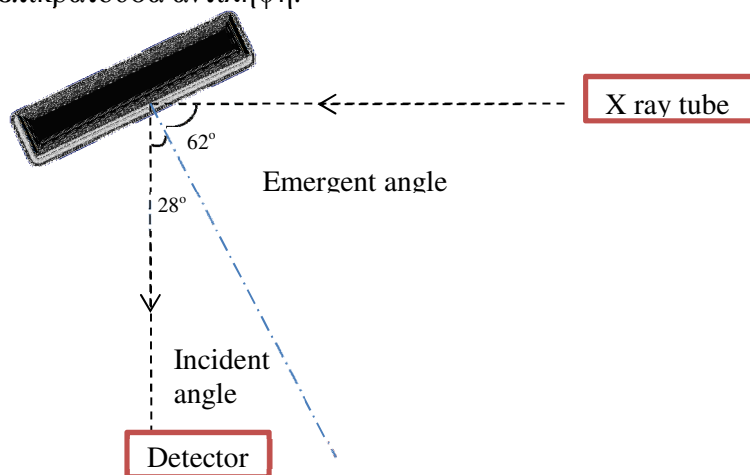
Σχήμα 3.29. Παράμετροι μηχανής ακτίνων-X.

Στην επόμενη «φόρμα» (Σχήμα 3.30), συμπληρώνονται οι τιμές για ορισμένες παραμέτρους των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή (**Detector Characteristics**), βάσει του φυλλαδίου του κατασκευαστή το οποίο βρίσκεται στο Παράρτημα VII. Οι τιμές των παραμέτρων Au layer και Dead Layer δεν παρέχονται από τον κατασκευαστή. Οι συνήθεις τιμές των παραμέτρων αυτών ποικίλουν μεταξύ 0.02 – 0.05 και 0.02 – 0.2, αντιστοίχως και επηρεάζουν σημαντικότερα την ανάλυση των στοιχείων χαμηλού Ατομικού Αριθμού. Η αυθαίρετη επιλογή αυτών των τιμών στην περίπτωση που δεν είναι γνωστές μπορεί να είναι ο κύριος λόγος απόκλισης των αποτελεσμάτων από τις πραγματικές τιμές. Γι αυτές τις παραμέτρους, επιλέγονται τιμές όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.30.



Σχήμα 3.30. Εισαγωγή των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή SiLi.

Στη επόμενη «φόρμα» **Excitation – Detection Geometry** (Σχήμα 3.32), δηλώνονται οι γεωμετρικές παράμετροι της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-X (διέγερσης και ανίχνευσης). Επισημαίνεται, ότι η γωνία εξόδου (**emergent angle**), ορίζεται μεταξύ της επιφάνειας που είναι κάθετη στο επίπεδο του δείγματος και της κατεύθυνσης των ακτίνων-X και η γωνία πρόσπτωσης (**incident angle**) μεταξύ της επιφάνειας που είναι κάθετη στο επίπεδο του δείγματος και της κατεύθυνσης των ακτίνων-X του φάσματος φθορισμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31 [User’s Manual and Guide - QXAS, 2007]. Σύμφωνα με τον οδηγό χρήσης του προγράμματος QXAS, τονίζεται ότι ο ορισμός των παραπάνω γωνιών, δεν ακολουθεί την επικρατούσα αντίληψη.



Σχήμα 3.31. Incident and take – off angles, όπως ορίζονται στο AXIL.



Excitation--Detection Geometry	
Dist. source-sample (cm)	: 15.50
Incident angle (degree)	: 28.00
Dist. sample-detector (cm)	: 10.00
Emergent angle (degree)	: 62.00

Εικόνα 3.32. Εισαγωγή γεωμετρικών χαρακτηριστικών διάταξης XRF.

Καθώς σε αυτή τη φάση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε foil Zr ως φίλτρο της δέσμης των ακτίνων-X, θα πρέπει να υπολογιστεί η μάζα<sup>4</sup> του, προκειμένου να εισαχθεί ως δεδομένο στο πρόγραμμα AXIL. Η διάμετρος του φίλτρου είναι μικρότερη από την εσωτερική διάμετρο του collimator κι ως εκ τούτου ο υπολογισμός της μάζας του περιπλέκεται. Στην περίπτωση που οι διαμέτροι ήταν ίδιες, τότε η μάζα του θα υπολογίζονταν ως εξής:

- Πυκνότητα Zr:  $\rho_{Zr} = 6.51 \text{ g/cm}^3$
- Πάχος φίλτρου Zr = 0.03 cm

Οπότε η μάζα του θα είναι ίση με:

- $Mass = 6.51 * 0.03 = 0.1953 \text{ g/cm}^2$

Η αρχική σκέψη ήταν να πολλαπλασιαστεί αυτή η τιμή, με το ποσοστό της εσωτερικής διαμέτρου του collimator που καλύπτεται από το φίλτρο Zr.

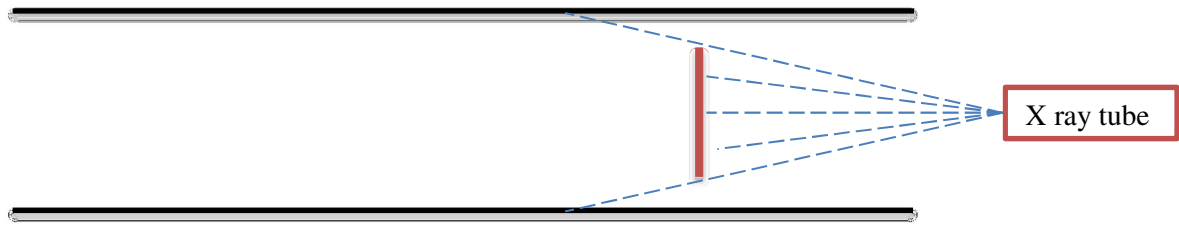
- $d_{Zr} = 1.26 \text{ cm}$
- $d_{collimator} = 1.42 \text{ cm}$

Βάσει της λογικής αυτή, η τιμή της μάζας του θα είναι:

- $Mass = \left(1 - \left(\frac{1.42-1.26}{1.42}\right)\right) * 0.1953 = 0.1733 \text{ g/cm}^2$

Καθώς όμως το φίλτρο Zr είναι τοποθετημένο πολύ κοντά στο παράθυρο Be της μηχανής ακτίνων-X, γίνεται η παραδοχή ότι τα φωτόνια που τελικά θα έφθαναν στο δείγμα θα έπρεπε οπωσδήποτε να περάσουν μέσα από το φίλτρο Zr, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.33. Σύμφωνα, με τα αποτελέσματα του 5<sup>ου</sup> Κεφαλαίου, η υπόθεση αυτή δεν απέχει τελικά πολύ από την πραγματικότητα.

<sup>4</sup> Στην πραγματικότητα πρόκειται για το ισοδύναμο πάχος του φίλτρου.



Σχήμα 3.33. Σκαρίφημα της εσωτερικής διαμέτρου του Collimator με το φίλτρο Zr.

Για το λόγο αυτό, στη «φόρμα» «**Filter between Source and Sample**» (Σχήμα 3.34) επιλέγεται η επιλογή ορισμού από τον χρήστη και ορίζεται η μάζα του φίλτρου Ζιρκονίου, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 3.34. Δήλωση μάζας φίλτρου ακτίνων-X.

Στην τελευταία «φόρμα» των τιμών των γεωμετρικών σταθερών (Σχήμα 3.35), αφήνονται μηδενικές τιμές καθώς ακόμη δεν έχει υπολογιστεί τίποτα. Η συμπλήρωση των παραμέτρων αυτών, γίνεται μετά τον υπολογισμό των παραμέτρων «individual Instrumental constant» και περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.



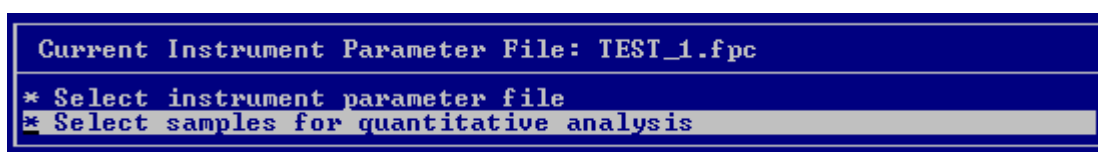
Σχήμα 3.35. Η Average Instrumental constant πρέπει να έχει μηδενική τιμή για την πρώτη φορά που ορίζουμε τις παραμέτρους.

### 3.5.6.3 Βαθμονόμηση γεωμετρικών σταθερών (Instrument constants).

Στο σημείο αυτό, εφόσον έχει δημιουργηθεί το αρχείο περιγραφής των πειραματικών συνθηκών, γίνεται ο προσδιορισμός των γεωμετρικών σταθερών. Θεωρητικά, ένα πρότυπο δείγμα αρκεί για την βαθμονόμηση της συγκεκριμένης μεθόδου, παρόλα αυτά στην πράξη χρειάζονται τόσα πρότυπα όσα είναι τα στοιχεία των οποίων ενδιαφέρει ο προσδιορισμός στα διάφορα δείγματα. Στην ιδανική περίπτωση, όλα τα πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης θα οδηγούσαν στην υπολογισμό της ίδιας τιμής της παραμέτρου «instrument constant» για κάθε στοιχείο. Έτσι λοιπόν, προτού γίνει ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εκάστοτε

στοιχείου στο δείγμα, υπολογίζεται η γεωμετρική σταθερά κάθε στοιχείου χωριστά, χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο δείγμα. Τα πρότυπα που τελικά αγοράστηκαν από το ΕΠΤ-ΕΜΠ αλλά και η διαδικασία ανάλυσής τους περιγράφεται αναλυτικότερα στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο.

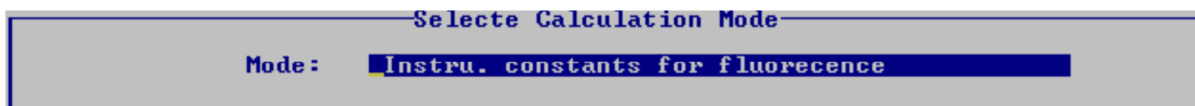
Απαραίτητη προϋπόθεση για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, είναι η ύπαρξη αρχείου \*.ASR των αποτελεσμάτων της προσαρμογής του φάσματος, του αντίστοιχου πρότυπου δείγματος. Έτσι, από το κυρίως MENU του AXIL επιλέγεται η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού «Full Fundamental Parameters» κι από την επόμενη «φόρμα» επιλέγεται «**SPEcify standard/sample information**». Στη συνέχεια εμφανίζεται μια «φόρμα» όπου δίνεται η δυνατότητα επιλογής είτε του αρχείου \*.FPC το οποίο χρησιμοποιείται (αν δεν έχει ήδη επιλεγεί ή δεν υπάρχει σαν προεπιλογή), είτε του πρότυπου δείγματος, μέσω του αντίστοιχου αρχείου αποτελεσμάτων \*.ASR, για το οποίο θα υπολογισθούν οι γεωμετρικές σταθερές. Γι αυτό το λόγο, επιλέγεται «**Select samples for quantitative analysis**» και από το SCROLL BOX που εμφανίζεται επιλέγεται το αρχείο στη μορφή \*.ASR, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.36.



Σχήμα 3.36. Επιλογή προτύπου ή δείγματος για τον προσδιορισμό της instrument constant.

Επιλέγεται το αρχείο, πατώντας το πλήκτρο <ENTER> στο μοναδικό αρχείο που χρειάζεται. Αν επιλεγεί πάνω από ένα αρχείο, τότε η διαδικασία αυτή δεν τερματίζεται, αλλά επαναλαμβάνεται με το πέρας υπολογισμού της γεωμετρικής σταθεράς του πρώτου αρχείου. Παρόλα αυτά, κάτι τέτοιο δεν συνιστάται ιδιαίτερα σε περίπτωση αρχάριου χρήστη. Μόλις επιλεγεί το αρχείο, εμφανίζεται ένας αστερίσκος «\*» στα αριστερά του. Η διαδικασία συνεχίζει με το πλήκτρο <Esc>.

Στην ακόλουθη «φόρμα» (Σχήμα 3.37), επιλέγεται «**Instru. constants for fluorescence**» μεταξύ των υπολοίπων επιλογών για να εκκινήσει η διαδικασία προσδιορισμού των γεωμετρικών σταθερών.



Σχήμα 3.37. Εκκίνηση διαδικασίας υπολογισμού instrument constant.

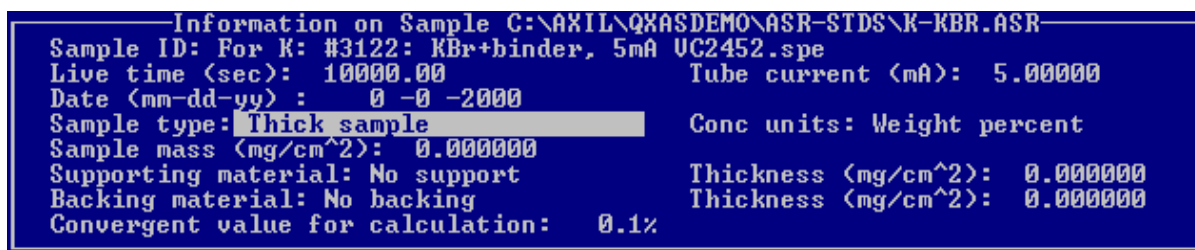
Υστερα, επιλέγεται **Average and/or Individual** (Σχήμα 3.38), ώστε οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών, να αποθηκεύονται αυτόματα στο αρχείο \*.FPC το οποίο είναι ενεργό. Αντιθέτως, με την επιλογή **Average** οι τιμές των σταθερών αυτών υπολογίζονται αλλά δεν αποθηκεύονται πουθενά, με αποτέλεσμα να μην δίνεται η δυνατότητα επισκόπησης τους, παρά μόνο κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας του υπολογισμού. Γι αυτό το λόγο, προτείνεται να χρησιμοποιείται πάντα η πρώτη επιλογή.



Σχήμα 3.38. Θα επιλέγεται πάντα Individual and/or average, ώστε να αποθηκεύονται τα αποτελέσματα και στο \*.FPC.

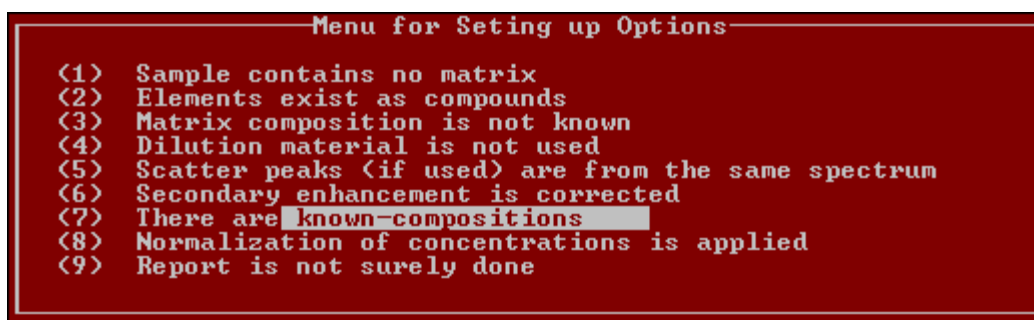
Στην «φόρμα» **Information on Sample** (Σχήμα 3.39), εισάγεται το ρεύμα της μηχανής των ακτίνων-X σε [mA] που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του αναλυόμενου δείγματος, δίπλα στην ένδειξη **Tube current**. Επίσης, για τον τύπο του δείγματος επιλέγεται **Thick sample**, όπως αντιστοιχεί στα δείγματα του ΕΠΤ – ΕΜΠ. Τα υπόλοιπα στοιχεία, αφήνονται ως έχουν στις προεπιλεγμένες τιμές του προγράμματος.

Όλες οι επιλογές, αποθηκεύονται στο μοντέλο πατώντας το πλήκτρο <ENTER> κι όχι προχωρώντας με τα βέλη του πληκτρολογίου, κάτι που ισχύει και σε όλες τις άλλες «φόρμες» που θα εμφανιστούν κατά την διαδικασία υπολογισμού των γεωμετρικών σταθερών. Με <Esc> το πρόγραμμα προχωράει στην επόμενη «φόρμα» επιλογών.



Σχήμα 3.39. Ορισμός των παραμέτρων που αφορούν την βαθμονόμηση του Standard K-KBr.ASR, όπως το ρεύμα της μηχανής και το πάχος του δείγματος.

Ακολούθως, στη «φόρμα» «**Menu for Setting up Options**» (Σχήμα 3.40), επιλέγονται συγκεκριμένες παράμετροι βάσει των υπολογισμών που επιθυμείται να γίνουν στο σημείο αυτό (προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών) και του είδους του δείγματος. Έτσι, για τη πρώτη από αυτές [1] επιλέγεται “Sample contains **no matrix**”, αντί για “low Z matrix” ή “high Z matrix”. Για την [2] επιλέγεται “**compounds**” καθώς για την προετοιμασία του δείγματος χρησιμοποιήθηκε binder (cellulose). Παρόλα αυτά, κι η επιλογή “elements” δεν αλλάζει καθόλου τα αποτελέσματα, καθώς δεν επηρεάζει στον υπολογισμό των γεωμετρικών σταθερών. Στο [3], η επιλογή θα πρέπει να είναι σύμφωνη με την επιλογή του [1], οπότε επιλέγεται “Matrix composition is **not known**”. Για το [4] επιλέγεται “Dilution material is **not used**” παρόλο που χρησιμοποιήθηκε binder για την παρασκευή του δείγματος, καθώς η άλλη επιλογή δεν λειτουργεί. Εν συνεχεία, για το [5] επιλέγεται “Scatter peaks (if used) are from **the same Spectrum**”. Θεωρητικά, μπορεί να μετρηθεί ένα πρότυπο στις βέλτιστες συνθήκες για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών γραμμών του και η πληροφορία σχετικά με τις αιχμές σκεδάσεων μπορεί να συλλεχθεί από άλλη μέτρηση του ίδιου δείγματος με διαφορετικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, ο τρόπος αυτός δεν συνιστάται. Για το [6] επιλέγεται “Secondary enhancement is **corrected**”, καθώς το φαινόμενο της επαύξησης μέσα στο δείγμα σε κάποιο βαθμό επηρεάζει τη διαμόρφωση του φάσματος κι έτσι πρέπει να γίνουν οι διορθώσεις λόγω του φαινομένου αυτού. Εφόσον, προσδιορίζονται οι «instrument constants» χρησιμοποιώντας πρότυπα, στο [7] επιλέγεται “There are **known-compositions**” καθώς είναι γνωστή η σύσταση του προτύπου. Ακολούθως, επιλέγεται να γίνει κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων της σύστασης του δείγματος που θα δηλωθούν στο 100%, καθώς ορισμένες φορές μπορεί το άθροισμα αυτών να μην είναι ακριβώς 100%. Έτσι, για το [8] επιλέγεται “Normalization of concentrations is **applied**”. Τέλος, για το [9] επιλέγεται “Report is **not surely done**” καθώς αυτό δίνει στο χρήστη τη δυνατότητα αποθήκευσης των αποτελεσμάτων μετά τους υπολογισμούς.



*Σχήμα 3.40. Στη "φόρμα" Menu for Setting up Options, η 7<sup>η</sup> επιλογή θα πρέπει να αλλάζεται σε "known composition" για πρότυπα δείγματα.*

Στη «φόρμα» «**Analyzed Elements of**» (Σχήμα 3.41), κάτω από την επιλογή “**constituent**” θα πρέπει να γράφεται το στοιχείο για το οποίο υπολογίζεται η γεωμετρική σταθερά. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα δηλαδή, εφόσον το ζητούμενο είναι να υπολογιστεί η «instrument constant» του Καλίου, πληκτρολογείται **KBr** κι όχι BrK καθώς το κάλιο είναι το κύριο στοιχείο (αν και για την περίπτωση αυτή δεν έχει ιδιαίτερη σημασία ο τρόπος γραφής).

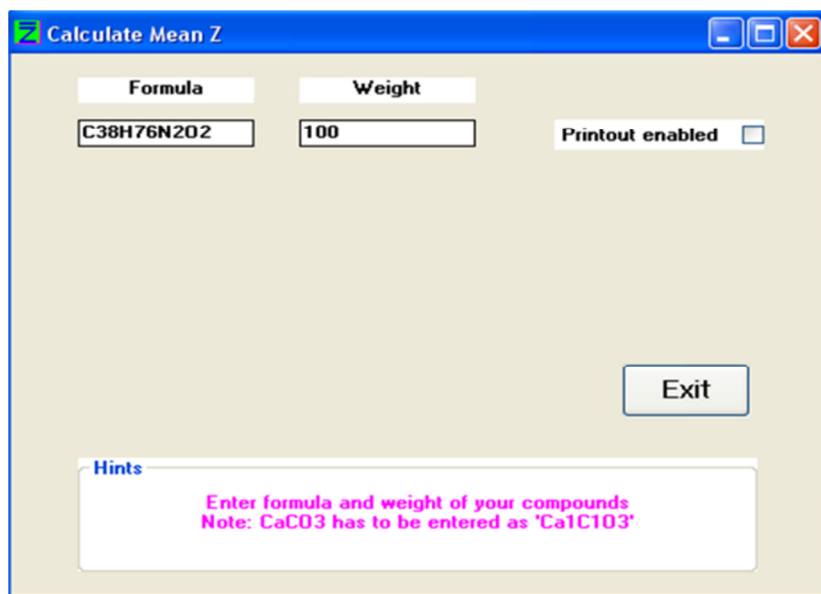
Κάτω από την επιλογή “**composition**”, εισάγεται η συγκέντρωση του κύριου στοιχείου (K) στο δείγμα. Γι αυτό το λόγο, υπολογίζεται το ποσοστό του καθαρού προτύπου στο δείγμα, για να πολλαπλασιάζεται με αυτό η συγκέντρωση του κύριου στοιχείου σ’ αυτό. Το δείγμα του παραδείγματος αποτελείται από 81.64% KBr (4.024 g) και 18.36% binder (0.905 g).

Analyzed Elements of C:\ΑΧΙΛ\QXASDEMO\ASR-STDS\K-KBR.ASR				
Ele.	constituent	counts	composition	%
K	Ka	KBr	54562 ± 247	81.63999

*Σχήμα 3.41. Εισαγωγή “κύριου” στοιχείου ανάλυσης και συγκέντρωση αυτού στο δείγμα.*

Για τον ορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων του binder στο δείγμα δημιουργείται ένα αρχείο \*.REB, επιλέγοντας «**edit a new data file**». Γνωρίζοντας ότι ο χημικός τύπος του binder HWC που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο παράδειγμα, είναι  $C_{38}H_{76}N_2O_2$ , μέσω της εφαρμογής **Calculation of average atomic number** (Σχήμα 3.42), υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων για 100% binder. Η συγκεκριμένη εφαρμογή, όπως κι όλες οι υπόλοιπες βρίσκονται από κυρίως MENU του QXAS, με την επιλογή «**Utilities**».

Έτσι, πληκτρολογείται ο χημικός τύπος της σύστασης του binder κάτω από το “**formula**” και στην επιλογή “**weight**” δηλώνεται 100 (για το λόγο που εξηγήθηκε παραπάνω).



Σχήμα 3.42. Εφαρμογή υπολογισμού συγκεντρώσεων στοιχείων για 100% binder.

Καθώς τα αποτελέσματα δεν αποθηκεύονται σε κάποιο αρχείο, πρέπει να σημειώνονται, με σκοπό να δηλωθούν στη «φόρμα» εισαγωγής των συγκεντρώσεων των υπολοίπων στοιχείων του δείγματος. **Προτείνεται**, η παραπάνω διαδικασία να μη πραγματοποιείται παράλληλα, αλλά να γίνεται πριν την εκκίνηση της διαδικασίας υπολογισμού των γεωμετρικών σταθερών.

Επιστρέφοντας στη διαδικασία υπολογισμού της παραμέτρου «instrumental constant» του Καλίου, για τη δήλωση των συγκεντρώσεων των **υπολοίπων** στοιχείων του δείγματος (για την περίπτωση αυτή μόνο του binder), θα πρέπει να πολλαπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις με το ποσοστό αυτού στο δείγμα, ώστε να ανταποκρίνονται στις πραγματικές. Έτσι :

- $H_{pellet} = 12.918 * 0.1836 = 2.37\%$
- $C_{pellet} = 76.962 * 0.1836 = 14.13\%$
- $N_{pellet} = 4.724 * 0.1836 = 0.87\%$

Το στοιχείο του οξυγόνου θα πρέπει να εισάγεται τελευταίο στο αρχείο \*.REB, καθώς η τιμή της συγκέντρωσης του καθορίζεται από το άθροισμα των υπολοίπων στοιχείων του pellet που έχουν ήδη δηλωθεί. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχουμε:

- $\Sigma_{\text{known compositions}} = KBr_{\text{pellet}} + H_{\text{pellet}} + C_{\text{pellet}} + N_{\text{pellet}} = 99.01\%$

Οπότε η **συγκέντρωση του οξυγόνου** θα είναι:

- $O = 100 - 99.01 = 0.99\%$

Εφόσον υπολογίσθηκαν οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων στοιχείων ξεχωριστά, τώρα εισάγονται στη φόρμα “**Known Composition**” (Σχήμα 3.43).

Known Composition			
Ele.	Percent	Ele.	Percent
H	2.370000		0.000000
C	14.130000		0.000000
N	0.870000		0.000000
O	1.990000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000
	0.000000		0.000000

Σχήμα 3.43. Δήλωση συγκεντρώσεων των υπολοίπων στοιχείων για τη δημιουργία \*.REB file.

Για να δημιουργηθεί το αρχείο \*.REB επιλέγεται το πλήκτρο <Esc> και πληκτρολογείται η ονομασία του αρχείου, **χωρίς** την προέκταση REB. Τώρα, το \*.REB file έχει αποθηκευθεί στο Current directory. Για χάρη λειτουργικότητας, είναι προτιμότερο κάθε αρχείο \*.REB που δημιουργείται, να μεταφέρεται σε ξεχωριστό φάκελο μέσα στο Current directory. Το ίδιο αρχείο θα μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε άλλο υπολογισμό των γεωμετρικών σταθερών χρησιμοποιώντας το ίδιο πρότυπο δείγμα. Για να φορτωθεί το αρχείο στη μνήμη, επιλέγεται “**INPut an old file**” στη θέση του “Edit a new one”, όπως έγινε νωρίτερα.

Τέλος, εμφανίζεται η τελευταία «φόρμα» **Average Instrumental Constant** στην οποία αφήνονται όλες τις τιμές μηδενικές, καθώς ακόμα δεν έχει γίνει κανένας υπολογισμός.

Στο σημείο αυτό, έχουν ορισθεί όλες οι απαραίτητες παράμετροι για τον υπολογισμό των γεωμετρικών σταθερών. Κανονικά, για την εκτέλεση των εν λόγω υπολογισμών, από το κυρίως MENU της μεθόδου «Full Fundamental Parameters» επιλέγεται «**Calculations of Geometry constants/Analysis of unknown samp**». Δυστυχώς όμως, η επιλογή αυτής της μεθόδου, δεν δίνει κανένα αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό, παρακάμπτεται η δυσκολία αυτή με το εξής τέχνασμα. Χρησιμοποιώντας το “**Windows Explorer**”, μεταβαίνουμε στο AXIL, όπου είναι αποθηκευμένο στο σκληρό δίσκο C. Εκεί, υπάρχει το πρόγραμμα **FUND4.EXE** το οποίο είναι αποθηκευμένο στο φάκελο **BIN** και το οποίο θα πρέπει να αντιγράφεται στο



εκάστοτε Current directory (στο παράδειγμα αυτό είναι το QXASdemo). Το πρόγραμμα αυτό, είναι υπεύθυνο για τους υπολογισμούς των γεωμετρικών σταθερών και τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων των στοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Εφόσον, είχε προηγηθεί η διαδικασία βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της γεωμετρικής σταθεράς του Καλίου, όλες οι απαραίτητες πληροφορίες για τους υπολογισμούς είναι αποθηκευμένες στη μνήμη του προγράμματος. Έτσι, πατώντας διπλό κλικ στη συντόμευση του FUND4.EXE, εκτελούνται οι απαραίτητοι υπολογισμοί και το αποτέλεσμα εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.44.

```

FUND4                                01-14-2007           13:03:57

Sample identity: For K: #3122: KBr+bindr, 5mA UC2452.spe
Spectrum fitting data: D:\11_NOU\QXASDEMO\ASR-STD\K-KBR.ASR
Instrument parameter data: D:\11_NOU\QXASDEMO\FP-SCATT\TEST.FPC

Instrumental identity: Secondary Target
The secondary target:  Kk           The tube anode:  Ag
Tube voltage:  50. kV           Tube current:  5.000 mA
Measuring time:  ***** Sec.     Collimator:  No Collimator
Filter used:  No Filter           Atmosphere:  Air

Report of Calculated Instrumental Constants

Sample thickness:  infinitely thick

Ele.  Concentration  Instr. constant  Absorption  Enhancement
K      26.83 %          6.9975E-08      1.1048E-03   2.2136

```

Σχήμα 3.44. Αποτελέσματα υπολογισμού γεωμετρικής σταθεράς του καλίου.

Εφόσον, στη «φόρμα» «MENU for Setting up Options», είχε δηλωθεί “report not surely done”, προσφέρεται η δυνατότητα αποθήκευσης των αποτελέσματα των υπολογισμών σε ξεχωριστό αρχείο \*.ARP, το οποίο θα έχει τη ονομασία του φάσματος που αξιολογήθηκε. Τα αρχεία αυτά, θα ήταν προτιμότερο να μεταφέρονται σε ξεχωριστό φάκελο μέσα στο Current directory. Για να αποθηκευτούν τα αποτελέσματα, επιλέγεται το πλήκτρο <Esc> κι ύστερα το <ENTER>. Τα αποτελέσματα επίσης έχουν αποθηκευτεί στο αντίστοιχο αρχείο \*.FPC.

Αν δεν χρησιμοποιηθεί η παραπάνω μέθοδος για να εκτελεστούν οι υπολογισμοί, τότε το πιθανότερο είναι να εμφανιστεί ένα **error message** στην οθόνη του υπολογιστή το οποίο θα γράφει:

*Program C:\AXIL\BIN\FUND4.EXE*

*cannot be started! Not enough memory*

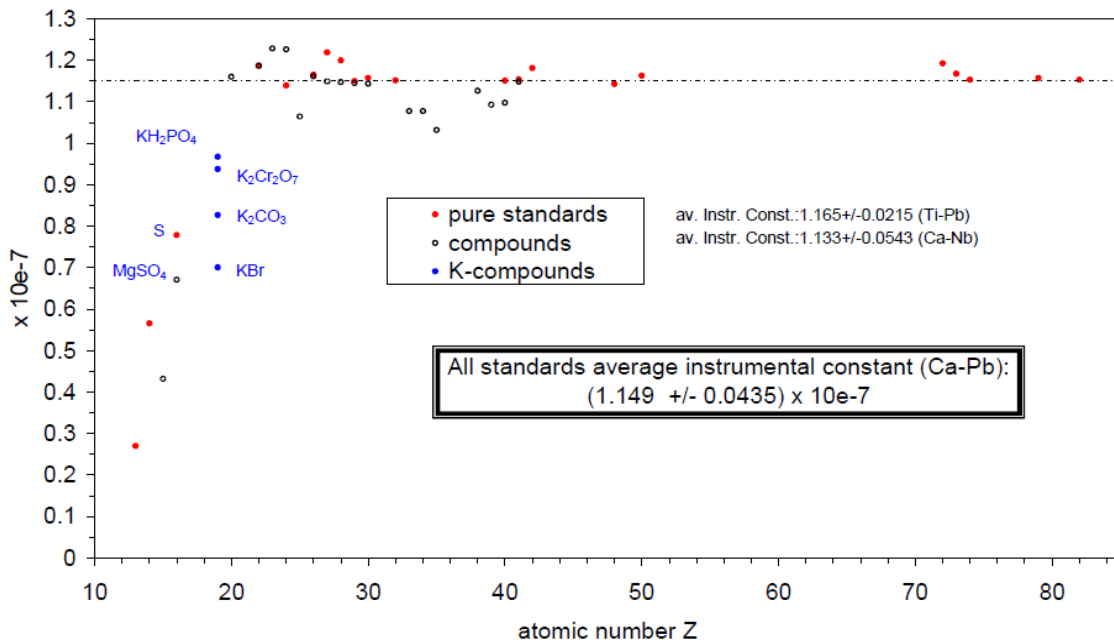
*Press any key to continue*

Επίσης, είναι πολύ πιθανό να υπάρξουν υπολογιστικοί περιορισμοί στην περίπτωση που έχει επιλεγεί μεγάλος αριθμός «**continuum intervals**» στο αντίστοιχο αρχείο \*.FPC. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να μειώνεται ο αριθμός αυτός, επεμβαίνοντας στο αρχείο μέσω της επιλογής «**Select Instrument Parameter file**». Παρόλα αυτά, αν τηρείται ο περιορισμός που έχει τεθεί στην προηγούμενη παράγραφο για το συγκεκριμένο αριθμό, τότε δεν θα δημιουργηθεί κανένα πρόβλημα.

Στο σημείο αυτό, έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία υπολογισμού της γεωμετρικής σταθεράς του Καλίου, με τη χρήση του δείγματος KBr. Η διαδικασία αυτή θα πρέπει να επαναληφθεί τόσες φορές, όσα είναι τα στοιχεία για τα οποία διατίθενται πρότυπα δείγματα. Στην περίπτωση που διατίθεται πάνω από ένα πρότυπο δείγμα για τον προσδιορισμό της γεωμετρικής σταθεράς του ίδιου στοιχείου (πχ. KBr και  $K_2CO_3$  για το κάλιο), τότε θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι δύο τιμές. Έτσι, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών για κάθε πρότυπο δείγμα χωριστά, και στο αρχείο \*.FPC και να δηλωθεί ο μέσος όρος τους. Αυτό θα πρέπει να γίνει χειροκίνητα, καθώς δεν προσφέρεται η δυνατότητα αυτή από το πρόγραμμα. Επισημαίνεται, ότι η τιμή της γεωμετρικής σταθεράς ενός στοιχείου που περιέχει το αρχείο \*.FPC, είναι αυτή η οποία υπολογίστηκε τελευταία. Δηλαδή, όταν υπολογίζονται δύο τιμές για το ίδιο στοιχείο, η τελευταία τιμή αντικαθιστά την προηγούμενη. Γι αυτό το λόγο, είναι απαραίτητο η επέμβαση στο αρχείο \*.FPC, ώστε να δηλώνεται ο μέσος όρος αυτών τιμών.

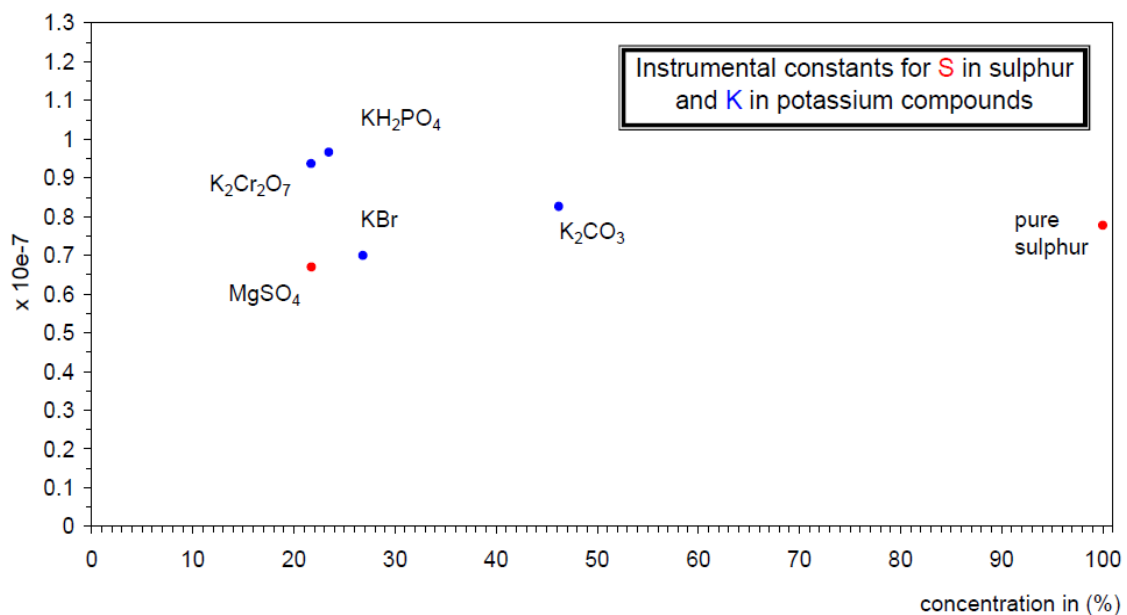
Για τα στοιχεία με χαμηλότερο Ατομικό Αριθμό από το Ca, όπως: Al, Si, P, S και K υπάρχει μια τάση μείωσης της τιμής της γεωμετρικής «σταθεράς» με τη μείωση του ατομικού αριθμού. Όπως τονίσθηκε νωρίτερα, στην ιδανική περίπτωση η γεωμετρική σταθερά θα έπρεπε να είχε την ίδια τιμή για όλα τα στοιχεία. Κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό, κι έτσι ορίζεται ως τιμή της “**Average Instrument constant**” (μέση γεωμετρική σταθερά), ο μέσος όρος των υπολογισθέντων γεωμετρικών σταθερών των στοιχείων από το Ca και μετά. Για τα στοιχεία χαμηλότερου ατομικού αριθμού, δεν μπορεί να γίνει αυτή η παραδοχή και γι αυτό θα πρέπει να υπολογίζεται η τιμή για κάθε ένα από αυτά χωριστά. Η τάση της μεταβολής της τιμής των γεωμετρικών σταθερών σε σχέση με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων, φαίνεται στο Σχήμα 3.45 [User’s Manual and Guide - QXAS, 2007].

### Instrumental constants for the Full fundamental parameters METHOD



Σχήμα 3.45. Γράφημα γεωμετρικών σταθερών για τη μέθοδο «Full Fundamental Parameters» [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Στο Σχήμα 3.46, απεικονίζονται οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών του καλίου (K) και του θείου (S), όπως προέκυψαν μετρώντας δείγματα όπου η συγκέντρωση των στοιχείων διέφερε για κάθε ένα από αυτά [User's Manual and Guide - QXAS, 2007]. Είναι προφανές ότι δεν εξάγεται κανένα γενικό συμπέρασμα, σχετικά με κάποια συγκεκριμένη τάση των τιμών, σε σχέση με τη συγκέντρωση των στοιχείων στα διάφορα δείγματα.



Σχήμα 3.46. Instrumental constants των K και S, από διαφορετικά δείγματα [User's Manual and Guide - QXAS, 2007].

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, έχει διαμορφωθεί ένα αρχείο \*.FPC, το οποίο περιέχει τιμές των γεωμετρικών σταθερών για κάθε ένα από τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν, βάσει των πρότυπων δειγμάτων που διατίθενται. Για να ολοκληρωθεί η διαδικασία βαθμονόμησης όλων των στοιχείων θα πρέπει να υπολογιστεί και να δηλωθεί η «**average instrumental constant**». Η μέση γεωμετρική σταθερά ισούται με το μέσο όρο των γεωμετρικών σταθερών των στοιχείων από το Ca και μετά. Ορισμένες φορές, η γεωμετρική σταθερά κάποιου στοιχείου μπορεί να αποκλειστεί από τον υπολογισμό της «average instrumental constant» αν αυτή απέχει σημαντικά από τις υπόλοιπες υπολογισθέντες τιμές των στοιχείων. Αν η διαφορά των τιμών είναι μιας τάξης μεγέθους ή παραπάνω, τότε αυτό υποδεικνύει κάποιο λάθος στη διαδικασία υπολογισμού των τιμών.

Ο υπολογισμός της average instrumental constant δεν γίνεται μέσω του προγράμματος αλλά χειροκίνητα. Έτσι αν έχουμε π.χ.:

```

$INDIV_INSTRU_CONSTS:
29 1 1.1495E-07
26 1 1.1645E-07
25 1 1.0638E-07
28 1 1.1992E-07
82 2 6.1525E-07
50 2 1.1632E-07
30 1 1.1568E-07
16 1 0.8569E-07
$EXCIT_MODE:
1
$EXCIT_DATA:
47 4.00 3.000e-002 50.00 50
45 45.00 45.00 74
$EXCIT_SPECT:
1.2753E+010 20.216
6.6932E+009 20.074
2.4509E+009 22.724

```

**Σχήμα 3.47.** Μέρος αρχείου \*.FPC στο οποίο διακρίνεται απόκλιση της γεωμετρικής σταθεράς του Pb.

Η μέση γεωμετρική σταθερά για το παραπάνω αρχείο \*.FPC (Σχήμα 3.47) θα είναι ο μέσος όρος των τιμών όλων των γεωμετρικών σταθερών πλην αυτή του Pb (Z=82) και S (Z=16), καθώς η πρώτη απέχει σημαντικά από τις υπόλοιπες κι η δεύτερη εξαιρείται του υπολογισμού, καθώς το στοιχείο S βρίσκεται πριν από το Ca όπως τονίστηκε παραπάνω.

$$\text{Avg.Instr.Const.} = \frac{\sum_{n=1}^N \text{Ind.const.} (n)}{N} = 1.1495E - 07$$

Όσες τιμές τελικά εξαιρεθούν από τον υπολογισμό, θα πρέπει να διαγραφούν κι από το αντίστοιχο αρχείο \*.FPC, ώστε ο υπολογισμός για τα συγκεκριμένα στοιχεία να γίνει βάσει της average κι όχι της Individual Instrumental Constant. Εφόσον υπολογισθεί η μέση

γεωμετρική σταθερά, εισάγεται στο αρχείο \*.FPC μέσω της επιλογής «**Select Instrument parameter file**». Πατώντας το πλήκτρο <Esc>, γίνεται μετάβαση στην τελευταία «φόρμα συμπλήρωσης» όπου και η μέση γεωμετρική σταθερά εισάγεται δίπλα στην επιλογή **for fluorescence** (Σχήμα 3.48).



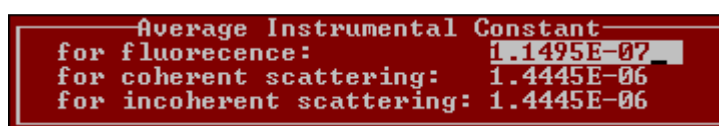
Σχήμα 3.48. Δήλωση Μέσης Γεωμετρικής Σταθεράς στο αρχείο \*.FPC.

Η τιμή της «Average Instrumental Constant» έχει πλέον αποθηκευτεί στο αντίστοιχο αρχείο \*.FPC. Προτείνεται, να ελέγχεται αν έχει αποθηκευτεί η τιμή της Average Instrumental Constant στο αντίστοιχο αρχείο \*.FPC. Μια ένδειξη ότι πράγματι αποθηκεύτηκε η τιμή, είναι η αυτόματη μεταφορά των παραμέτρων «Individual Instrumental Constant» από το κάτω μέρος του αρχείου \*.FPC, στο ανώτερο κομμάτι αυτού. Αυτό είναι κάτι που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της ΔΕ, μιας και δεν αναφέρεται κάτι στη βιβλιογραφία.

Η τιμή της «**Average Instrumental Constant for coherent/incoherent Scattering**» μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά και θεωρητικά. Για τη δεύτερη περίπτωση, θεωρείται ότι οι τιμές της μέσης γεωμετρικής σταθεράς για την ελαστική και ανελαστική σκέδαση είναι ίσες και σχετίζονται με την μέση γεωμετρική σταθερά των στοιχείων μέσω της σχέσης:

$$G_{scatter} = 4 \cdot \pi \cdot G_{fluorescence}$$

Έτσι, δηλώνονται κι αυτές οι γεωμετρικές σταθερές στο μοντέλο, σύμφωνα με τον ίδιο τρόπο που δηλώθηκε και η Average Instrumental Constant for fluorescence (Σχήμα 3.49).

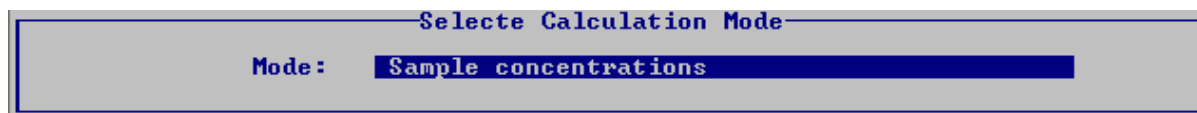


Σχήμα 3.49. Δήλωση Average Instrumental Constant for coherent/incoherent Scattering στο αρχείο \*.FPC.

### 3.5.6.4 Προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων αγνώστων δειγμάτων.

Έχοντας υπολογίσει και δηλώσει όλες τις γεωμετρικές σταθερές στο αντίστοιχο αρχείο \*.FPC, μπορεί να προχωρήσει η διαδικασία προσδιορισμού συγκεντρώσεων των στοιχείων που περιέχονται σε άγνωστα δείγματα. Ξεκινώντας, επιλέγεται το αντίστοιχο αρχείο αποτελεσμάτων \*.ASR του δείγματος για το οποίο θα προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Ο προσδιορισμός θα γίνει με βάση το ίδιο αρχείο \*.FPC. Στην περίπτωση που υπάρχει άλλο προεπιλεγμένο αρχείο, επιλέγεται το αρχείο που θα βασιστεί η διαδικασία, με το ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο.

Στη «φόρμα» Select Calculation Mode επιλέγω το **Sample Concentrations** (Σχήμα 3.50).



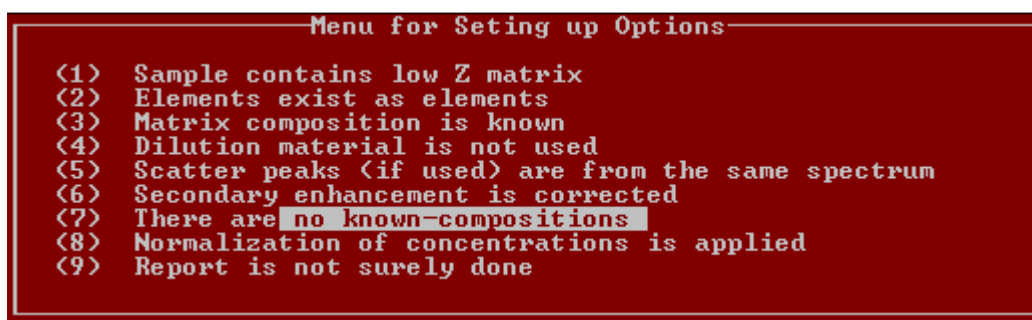
Σχήμα 3.50. Επιλογή προσδιορισμού συγκεντρώσεως των στοιχείων.

Έπειτα, στη «φόρμα» «Select Calculation Mode» επιλέγεται «**Individual and/or average**» ώστε, για τα στοιχεία που έχει υπολογισθεί η γεωμετρική σταθερά, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης να γίνει βάσει της τιμής αυτής, ενώ για όλα τα άλλα να χρησιμοποιηθεί η μέση γεωμετρική σταθερά.

Όπως και στο προηγούμενο βήμα (προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών), στη «φόρμα» «Information on Sample» εισάγεται μόνο η τιμή της έντασης του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του συγκεκριμένου δείγματος κι επιλέγεται Thick Sample στο Sample type. Οι υπόλοιπες επιλογές, παραμένουν ως έχουν γιατί δεν επηρεάζουν σε κανένα βαθμό τα αποτελέσματα, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο.

Μέχρι το σημείο αυτό, η μοναδική διαφορά στη διαδικασία συγκριτικά με το προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, ήταν η επιλογή «Sample concentration» στην πρώτη «φόρμα» συμπλήρωσης. Οι ουσιαστικές διαφορές της διαδικασίας αυτής, βρίσκονται στα επόμενα βήματα. Ορισμένες από τις παρακάτω επιλογές, προτάθηκαν από τον ειδικό εμπειρογνώμονα μέσω διευκρινιστικού e-mail το οποίο παρουσιάζεται στο Παράρτημα III, καθώς στη βιβλιογραφία δεν αναφέρονται ξεκάθαρα.

Έτσι, στη «φόρμα» «**MENU for Setting up Options**» (Σχήμα 3.51), για το [1] επιλέγεται **low Z matrix**. Ο όρος αυτός, μεταξύ άλλων, αναφέρεται στην ύπαρξη στοιχείων μέσα στο δείγμα τα οποία δεν παρουσιάζονται μέσω χαρακτηριστικών γραμμών στο φάσμα, όπως για παράδειγμα C, O, H, N. Τα στοιχεία αυτά κυριαρχούν σε οργανικά δείγματα. Η πλειοψηφία των δειγμάτων που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ αλλά και τα δείγματα που μετρήθηκαν για τη συγκεκριμένη ΔΕ είναι αυτής της μορφής, οπότε πρέπει σχεδόν πάντα επιλέγεται “low Z matrix”. Στο [2] επιλέγεται «elements exists **as elements**», αν και η επιλογή «compounds» δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα. Η επιλογή του [3] θα πρέπει να είναι σύμφωνη με την επιλογή στο [1]. Έτσι, εφόσον επιλέχθηκε ότι το δείγμα περιέχει “low Z matrix”, τώρα επιλέγεται “Matrix composition is known”. Για τους ίδιους λόγους όπως και στο προηγούμενο βήμα, οι επιλογές για τα [4], [5], [6], [8] και [9] παραμένουν οι ίδιες με πριν. Τέλος, στο [7] επιλέγεται «There are **no known compositions**», καθώς δεν είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (εκτός από το matrix).



Σχήμα 3.51. Ορισμός παραμέτρων για ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων αγνώστων δειγμάτων.

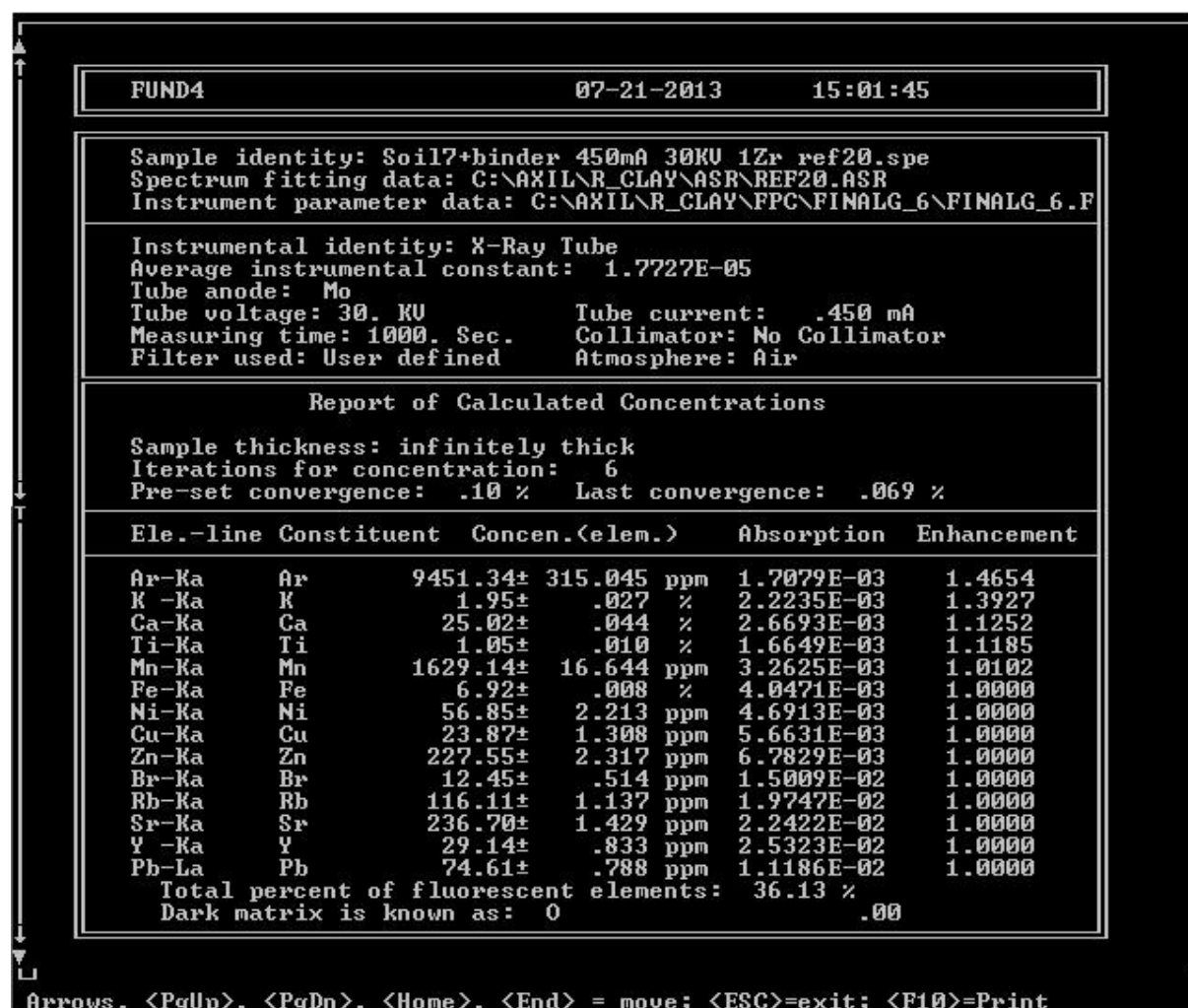
Εφόσον στην προηγούμενη φόρμα έγινε η επιλογή «matrix composition is known» το επόμενο βήμα είναι να δηλωθεί το κυρίαρχο στοιχείο (αυτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση). Στα δείγματα μας, κυρίαρχο στοιχείο θεωρείται το Οξυγόνο, καθώς θεωρείται ότι τα μέταλλα είναι στη μορφή οξειδίων. Έτσι, πληκτρολογώντας το χημικό σύμβολο του **οξυγόνου (O)** στην αμέσως επόμενη «φόρμα», όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.52.



Σχήμα 3.52. Ορισμός του Οξυγόνου ως το κυρίαρχο στοιχείο του δείγματος.

Στο σημείο αυτό έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία ορισμού των παραμέτρων για το ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων στο άγνωστο δείγμα και μένει να εκτελεστούν οι υπολογισμοί. Όπως και για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, θα πρέπει να ακολουθηθεί το ίδιο τέχνασμα για να εκτελεστούν οι υπολογισμοί. Έτσι, μεταβαίνοντας στο Current directory από το Windows explorer, εκτελείται το πρόγραμμα FUND4.EXE.

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των στοιχείων, εμφανίζονται με το πέρας των υπολογισμών στην οθόνη του Η/Υ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.53. Τα αποτελέσματα αποθηκεύονται κατά τον ίδιο τρόπο με τα αποτελέσματα των γεωμετρικών σταθερών, σε ένα αρχείο \*.ARP με την ονομασία του φάσματος.



Σχήμα 3.53. Μορφή εμφάνισης αποτελεσμάτων ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων με τη μέθοδο Full Fundamental Parameters.



## Κεφάλαιο 4

### Πειραματικές αναλύσεις μετά την αναβάθμιση της διάταξης XRF με χρήση του πακέτου λογισμικού QXAS

#### 4.1. Εισαγωγή.

Στο προηγούμενο Κεφάλαιο έγινε μια αναλυτική παρουσίαση των βελτιώσεων που έγιναν στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ κατά την επίσκεψη του ειδικού εμπειρογνώμονα του ΔΟΑΕ, καθώς και λεπτομερής περιγραφή του λογισμικού προγράμματος ανάλυσης φασμάτων ακτίνων-X, QXAS. Παρουσιάστηκαν οι βασικές εντολές του και δόθηκαν παραδείγματα και συμβουλές σχετικά με τον τρόπο χρήσης και λειτουργίας του.

Ένας από τους στόχους της ΔΕ ήταν η κατανόηση της αρχής λειτουργίας του προγράμματος QXAS. Για το λόγο αυτό, επαναλήφθηκαν τα πειράματα που είχαν διεξαχθεί παρουσία του ειδικού εμπειρογνώμονα στο ΕΠΤ – ΕΜΠ, ώστε, έχοντας αυτά ως βάση να προσδιοριστούν βελτιωμένα αποτελέσματα συγκριτικά με προηγούμενες αναλύσεις. Σκοπός του Κεφαλαίου αυτού, είναι να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν, αλλά και η διαδικασία ανάλυσης που ακολουθήθηκε κατά την επανάληψη των πειραμάτων αυτών, καθώς και τα αποτελέσματα τους.

Εφόσον κατανοήθηκαν οι αρχές λειτουργίας του προγράμματος, βελτιώθηκε η γεωμετρία της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-X, σύμφωνα με τις προτάσεις που παρουσιάστηκαν στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο και τα διαθέσιμα μέσα. Με την τροποποιημένη γεωμετρία πραγματοποιήθηκε αρχικά η ίδια σειρά πειραμάτων, ώστε να εξετασθεί η επίδραση των τροποποιήσεων στα αποτελέσματα. Ύστερα, έγιναν ορισμένα πειράματα που είχαν ως στόχο να ελέγξουν τις νέες δυνατότητες της διάταξης, όσον αναφορά την διεύρυνση των στοιχείων ανίχνευσης της κατώτερης ενεργειακής περιοχής.

Τέλος, το ΕΠΤ – ΕΜΠ συμμετείχε σε νέα Άσκηση Διαβάθμισης «IAEA Proficiency Test for XRF Laboratories PTXRFIAEA09 – River Clay». Η διαδικασία μετρήσεων και ανάλυσης των φασμάτων για την παραπάνω Άσκηση, αποτέλεσε αντικείμενο της συγκεκριμένης ΔΕ και τα αποτελέσματα τους θα παρουσιαστούν αναλυτικά στο παρόν Κεφάλαιο.

## 4.2 Πρώτη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.

Η πρώτη σειρά αναλύσεων αφορά τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την επίσκεψη του ειδικού εμπειρογνώμονα. Σε αυτές το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη διεξαγωγή πειραμάτων, χρησιμοποιώντας δείγματα αναφοράς (Reference Materials). Η χρησιμοποίηση των δειγμάτων αυτών αποτελούσε μονόδρομο, καθώς ήταν τα μοναδικά που διατίθεντο τότε στο ΕΠΤ – ΕΜΠ, με γνωστές συγκεντρώσεις και πρόσφεραν τη δυνατότητα ελέγχου της διαδικασίας ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων με τη μέθοδο «Full Fundamental Parameters» του προγράμματος QXAS. Έτσι, κατά κάποιο τρόπο «αντικαταστάθηκε» η χρήση προτύπων δειγμάτων (π.χ. metal foils) με τη χρήση των Reference Materials, για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, μέχρι το ΕΠΤ-ΕΜΠ να προμηθευτεί πρότυπα υλικά. Αν και κάτι τέτοιο, όπως έχει ήδη αναφέρει, δεν συνιστάται βάσει της βιβλιογραφίας [User's Manual and Guide – QXAS, 2007], ήταν ο μόνος τρόπος για μια πρώτη προσέγγιση της μεθόδου αυτής με τα διαθέσιμα υλικά. Έτσι, προσφέρεται η δυνατότητα ελέγχου της εγκυρότητας των αποτελεσμάτων και σύγκρισης διαφορετικών προσεγγίσεων για τη βελτίωση αυτών.

Συνολικά, στην πρώτη σειρά αναλύσεων πραγματοποιήθηκαν 45 αναλύσεις, όπως φαίνονται αναλυτικά στο αρχείο καταγραφής φασμάτων (logbook) του Παραρτήματος Ι. Από τις αναλύσεις αυτές, στις 11 (οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους) πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των φασμάτων με το πρόγραμμα QXAS (έλεγχος προσαρμογής) και σε 2 από αυτές ολοκληρώθηκε και ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο “Full Fundamental Parameters”. Επίσης, έγιναν 16 ακόμα αναλύσεις για τους σκοπούς βαθμονόμησης της διάταξης (Reference Materials) και άλλες 18 μετρήσεις που αξιολογήθηκαν επί τόπου (οπτικός έλεγχος του φάσματος), χωρίς να πραγματοποιηθεί περαιτέρω ανάλυση αυτών μέσω του προγράμματος QXAS.

Αναφορικά με τα φάσματα στα οποία βασίστηκε η μελέτη του προγράμματος QXAS, αυτά προέκυψαν από την ανάλυση δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από:

- τρία (3) Reference Materials, συγκεκριμένα «Industrial Sludge **2782**», «IAEA-SOIL-7» και «NIST Montana Soil – **2710**»,
- το δείγμα της Άσκηση Διαβαθμονόμησης «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)» και ,
- ένα δείγμα blank καθαρού binder (cellulose).

Καθένα από τα Reference Materials, μετρήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες διέγερσης (kV και φίλτρα). Οι αναλύσεις των εν λόγω φασμάτων θα παρουσιαστούν στις επόμενες παραγράφους. Ειδικότερα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)», χρησιμοποιήθηκε μόνο το Reference Material «Industrial Sludge 2782».

#### 4.2.1 Έλεγχος προσαρμογής φασμάτων.

Σε αυτή την παράγραφο, παρουσιάζονται οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά πειραμάτων κι οι οποίες αποτέλεσαν βάση για την εξοικείωση με την διαδικασία προσαρμογής φασμάτων του QXAS.

Μεταξύ των διάφορων αναλύσεων του δείγματος «Industrial Sludge – 2782» που πραγματοποιήθηκαν, τρεις (3) αναλύθηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα QXAS εκ των οποίων οι δυο (2) χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση γεωμετρικών σταθερών για τον ποσοτικό προσδιορισμό του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)». Στη συνέχεια παρατίθενται και σχολιάζονται οι αναλύσεις που έγιναν, ενώ στους Πίνακες 4.43 μέχρι 4.53, στο τέλος του Κεφαλαίου, παρουσιάζουν τα λεπτομερή αποτελέσματα της προσαρμογής των διαφόρων φασμάτων.

##### ❖ Φάσμα 2782A811.SPE

Εφόσον εγκαταστάθηκε ο ενισχυτής AFT Research Amplifier Model 2025 με τις τροποποιημένες παραμέτρους [βλ. §3.4], πραγματοποιήθηκε μέτρηση του «Reference Material Industrial Sludge – 2782» στις εξής συνθήκες:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
30/8	15	600	1	-	4	1000	4655

Οι παράμετροι προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Exponential			
Τάξη	5	79 - 462	3.0	49

Βάσει των παραπάνω συνθηκών κι επιλογών, το φάσμα μετά την προσαρμογή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι φωτοκορυφές του Fe είναι αρκετά έντονες, ώστε αυξάνουν σημαντικά το υπόστρωμα στην ενεργειακή περιοχή πριν από αυτές. Η επίδραση αυτή, παρατηρείται και στα αποτελέσματα του Report, ειδικότερα για ασθενέστερες φωτοκορυφές πριν από το Fe. Επίσης, παρατηρούνται τα residuals του φάσματος, τα οποία για το Fe αλλά και για τις ασθενείς φωτοκορυφές πριν από αυτόν δείχνουν να υπερβαίνουν το όριο  $\pm 3$ . Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης “2782A811.INP”, απεικονίζονται ως τα αριθμημένα στοιχεία στο Full Report (Πίνακας 4.53, στο τέλος του Κεφαλαίου), με τον τρόπο γραφής που αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

❖ Φάσμα 2782C811.SPE

Σε συνέχεια της πρώτης μέτρησης, πραγματοποιήθηκε ακτινοβόληση του ίδιου Reference Material «Industrial Sludge – 2782», με χρήση του ενός φίλτρου Zr, τα χαρακτηριστικά του οποίου αναφέρονται στην παράγραφο 3.2.3. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	35	50	-	1	-	1000	6851

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Exponential			
Τάξη	5	63 - 613	2.7	26

Στο Σχήμα 4.4, στο τέλος του Κεφαλαίου, παρουσιάζεται το φάσμα μετά την αντίστοιχη προσαρμογή. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι με τη χρησιμοποίηση του φίλτρου Zr μειώθηκε σημαντικά το υπόστρωμα στην ενεργειακή περιοχή από το Fe και μετά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη παρατήρηση των στοιχείων Ni, Cu, Zn, As, Pb-L. Επίσης, δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού των στοιχείων Br, Kr, Rb, Sr και Y, κάτι το οποίο ήταν αρκετά δύσκολο λόγω του αυξημένου υποστρώματος σ’ αυτήν την ενεργειακή περιοχή, εξαιτίας των σκεδάσεων της ανόδου της μηχανής

(Mo). Παρόλα αυτά, οι έντονες φωτοκορυφές του Fe δημιουργούν ξανά αυξημένο υπόστρωμα (μικρότερης επίδρασης όμως συγκριτικά με το προηγούμενο) στις χαμηλότερες ενεργειακές περιοχές, κάτι που φαίνεται κι από τον οπτικό έλεγχο των residuals. Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης “2782C811.INP”, απεικονίζονται ως τα αριθμημένα στοιχεία στο Full Report (Πίνακας 4.54, στο τέλος του Κεφαλαίου), με τον τρόπο γραφής που αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

❖ Φάσμα 2782\_15.SPE

Πραγματοποιήθηκε για μια ακόμα φορά μέτρηση του «Reference Material Industrial Sludge – 2782». Στην διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X, πλέον, είχε ανυψωθεί ο ανιχνευτής κατά 2 cm από την αρχική του θέση, είχε εγκατασταθεί το Pile-up Rejector κι είχε τοποθετηθεί και το pinhole collimator. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2/9	15	100	-	-	-	1000	23000

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	6	104 - 322	9.9	5

Καθώς δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα φίλτρο για να φιλτράρει τη δέσμη της μηχανής των ακτίνων-X, τα counts/sec έχουν σχεδόν τριπλασιαστεί συγκριτικά με τις προηγούμενες μετρήσεις. Όπως διαπιστώνεται στο Σχήμα 4.5 – στο τέλος του Κεφαλαίου – η προσαρμογή του φάσματος είναι αρκετά κακή, κάτι το οποίο φαίνεται κι από τη συνολική εικόνα βάσει του κριτηρίου  $\chi^2$  αλλά και από τις τιμές του κριτηρίου αυτού σε διάφορες από τις φωτοκορυφές που δηλώθηκαν. Σημειώνεται, ότι η ενεργειακή περιοχή ενδιαφέροντος (ROI) είναι περιορισμένη από το Fe και κάτω.

❖ Φάσμα 138A811.SPE

Η επόμενη σειρά μετρήσεων αφορά την ακτινοβόληση του «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)», το οποίο παραχωρήθηκε στο ΕΠΤ –

ΕΜΠ για την Άσκηση Διαβαθμονόμησης - IAEA-CU-2010-02. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, το ΕΠΤ δεν είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα στον προσδιορισμό των στοιχείων του συγκεκριμένου δείγματος. Το φάσμα συλλέχθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες όπως κι το φάσμα 2782A811.SPE.

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Τάση (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	15	600	1	-	4	1000	2193

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τάξη	Exponential			
Τύπος	5	63 - 445	1.3	7

Στο Σχήμα 4.6 – στο τέλος του Κεφαλαίου – παρατηρείται ότι τα counts/sec της συγκεκριμένης μέτρησης είναι σχεδόν στο 50%, από ότι για τη μέτρηση του Reference Material «Industrial Sludge 2782». Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και στο φάσμα, καθώς υπάρχει μικρότερη επίδραση του υποστρώματος κι ως εκ τούτου καθαρότερες φωτοκορυφές. Η συνολική εικόνα της προσαρμογής είναι αρκετά καλή, σύμφωνα με τα κριτήρια της παραγράφου 3.5.5.1, χρησιμοποιώντας τις ίδιες ακριβώς παραμέτρους στο μοντέλο ανάλυσης. Επίσης, παρατηρείται ότι προσδιορίζονται καλύτερα οι φωτοκορυφές της χαμηλής ενεργειακής περιοχής πριν από το Fe.

#### ❖ Φάσμα 138C811.SPE

Σε συνέχεια της πρώτης μέτρησης, πραγματοποιήθηκε ακτινοβόληση του ίδιου δείγματος – «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)»– με χρήση ενός φίλτρου Zr. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	35	50	-	1	-	1000	6513

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Exponential			
Τάξη	5	63 - 613	1.1	20

Η προσαρμογή του συγκεκριμένου φάσματος, πληρούσε τα κριτήρια στις παραγράφους 3.5.5.1, κι έτσι κρίνεται αρκετά ικανοποιητική. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.7 – στο τέλος του Κεφαλαίου – παρατηρείται μείωση του υποστρώματος σε όλη την ενεργειακή περιοχή του φάσματος, με αποτέλεσμα οι φωτοκορυφές να είναι καθαρές. Φαίνεται επίσης, η επίδραση του φίλτρου Zr στη μείωση των σκεδάσεων του Mo από την άνοδο της μηχανής των ακτίνων-X.

❖ Φάσμα 138\_15.SPE

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του «IAEA-CU-2010-02 World-wide open proficiency test (No. 138)», με τις ίδιες τροποποιήσεις στην διάταξη XRF, με τις οποίες είχε ληφθεί το φάσμα 2782\_15.SPE. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011 2/9	15	500	-	-	-	1000	18000

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	9	104 - 322	5.6	4

Στο Σχήμα 4.8 – στο τέλος του Κεφαλαίου – παρουσιάζεται το φάσμα της εν λόγω ανάλυσης, μετά την προσαρμογή. Παρατηρούνται προβλήματα στην προσαρμογή, παρόμοια με αυτά του φάσματος 2782\_15.SPE. Παρόλο που επιλέχτηκε υψηλή τάξη της παραμέτρου του background, δεν κατάφερε να περιγράψει επαρκώς το υπόστρωμα σε όλη την ενεργειακή περιοχή, κάτι το οποίο φαίνεται κι από την απόκλιση των residuals.

❖ Φάσμα MS\_15.SPE

Στις επόμενες δύο μετρήσεις ακτινοβολήθηκε το Reference Material «NIST Montana Soil – 2710» σε διαφορετικές συνθήκες. Για τις μετρήσεις αυτές, είχε ανυψωθεί ο ανιχνευτής κατά 2 cm από την αρχική του θέση, είχε συνδεθεί το σύστημα «Pile-up Rejector» κι είχε τοποθετηθεί και το pinhole collimator. Οι συνθήκες για τη μέτρηση MS\_15.SPE ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	15	200	-	-	-	1000	16713

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	9	104 - 322	3.4	4

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.9 – στο τέλος του Κεφαλαίου – παρατηρείται ότι η προσαρμογή του φάσματος δεν είναι σύμφωνη με τα κριτήρια που έχουν τεθεί. Αρχικά, διαπιστώνεται ότι η γενική τιμή του κριτηρίου  $\chi^2$  είναι  $> 3$  κι ότι στο έλεγχο των residuals, υπάρχει πρόβλημα προσαρμογής στην περιοχή της Fe-K<sub>β</sub>.

❖ Φάσμα MS\_Zr\_30.SPE

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση του Reference Material «NIST Montana Soil – 2710», η γεωμετρία της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-X, ήταν ακριβώς η ίδια με αυτήν της προηγούμενης μέτρησης. Οι συνθήκες τις μέτρησης ήταν:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	30	300	-	1	-	1000	9900

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Exponential			
Τάξη	5	63 - 648	2.5	10



Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10 – στο τέλος του Κεφαλαίου – τα αποτελέσματα της προσαρμογής είναι εμφανώς καλύτερα από εκείνα τις προηγούμενης μέτρησης. Παρόλα αυτά, παρατηρείται απόκλιση των residuals στην ενεργειακή περιοχή του Rb-K. Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης «MS\_Zr\_30.INP», απεικονίζονται στο Full Report – Πίνακας 4.50, στο τέλος του Κεφαλαίου.

❖ Φάσμα S7\_15.SPE

Στις επόμενες δύο μετρήσεις ακτινοβολήθηκε το Reference Material «IAEA-SOIL-7», σε διαφορετικές συνθήκες. Για τις μετρήσεις αυτές, είχε ανυψωθεί ο ανιχνευτής κατά 2 cm από την αρχική του θέση, είχε εγκατασταθεί το σύστημα Pile-up Rejector κι είχε τοποθετηθεί και το pinhole collimator. Οι συνθήκες κατά τη λήψη του φάσματος 2782\_15.SPE ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2/9	15	500	-	-	-	1000	20959

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	5	106 - 322	10.4	5

Όπως και στις δυο προηγούμενες μετρήσεις οι οποίες έγιναν με τις ίδιες συνθήκες και σύμφωνα με το Σχήμα 4.11 – στο τέλος του Κεφαλαίου – τα αποτελέσματα της προσαρμογής δεν ήταν ικανοποιητικά. Παρατηρείται απόκλιση των residuals σε όλη την ενεργειακή περιοχή, όπως και υπέρβαση της τιμής του κριτηρίου  $\chi^2$ . Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης «S7\_15.INP» απεικονίζονται ως τα αριθμημένα στοιχεία στο Full Report – Πίνακας 4.51, στο τέλος του Κεφαλαίου.

❖ Φάσμα S7\_Zr\_30.SPE

Για τη συγκεκριμένη μέτρηση του Reference Material «IAEA-SOIL-7», η γεωμετρία της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-X, ήταν ακριβώς η ίδια με την προηγούμενη μέτρηση. Οι συνθήκες τις μέτρησης ήταν:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	30	500	-	1	-	1000	9668

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Exponential			
Τάξη	5	63 - 613	1.5	7

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις συνθηκών και σύμφωνα με το Σχήμα 4.12 – στο τέλος του Κεφαλαίου – αποδεικνύεται ότι ο συνδυασμός των παραπάνω συνθηκών οδηγεί σε ικανοποιητική προσαρμογή. Παρόλο που ελάχιστα σημεία φαίνεται να αποκλίνουν των ορίων των residuals, ο γενικότερος οπτικός έλεγχος του φάσματος είναι πολύ καλός. Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης «S7\_Zr\_30.INP», απεικονίζονται στο Full Report – Πίνακας 4.52, στο τέλος του Κεφαλαίου.

#### ❖ Φάσμα CELL Zr 30.SPE

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση δείγματος καθαρού binder (cellulose) για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 3.5.11. Η γεωμετρία της διάταξης XRF ήταν ίδια με αυτήν με την οποία ελήφθη τα φάσμα 2782.SPE. Οι συνθήκες για τη λήψη του φάσματος CELL\_Zr\_30.SPE ήταν οι εξής:

Ημερ.	Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Φίλτρα Zr	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2011	30	500	-	1	-	1000	26368

Οι παράμετροι της προσαρμογής ήταν:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	2	228 - 410	1.1	7

Παρατηρείται στην ανάλυση του δείγματος καθαρού binder (Σχήμα 4.13), η ύπαρξη χαρακτηριστικών γραμμών του Fe και του Cu. Επίσης, φαίνονται ασθενέστερα και οι χαρακτηριστικές γραμμές του Ni και Zn. Η εμφάνιση των στοιχείων αυτών στο φάσμα φθορισμού, προέρχεται από προσμίξεις των υλικών που συγκροτούν τη διάταξη XRF. Οι χαρακτηριστικές γραμμές των ακτίνων-X που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης «CELL\_Zr\_30.INP», απεικονίζονται στο Full Report – Πίνακας 4.53, στο τέλος του Κεφαλαίου.

#### **4.2.2 Συμπεράσματα για τη διαδικασία προσαρμογής των φασμάτων.**

Η παρουσίαση των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν, δεν είχε σκοπό την λεπτομερή καταγραφή της διαδικασίας ανάλυσης, αλλά την περιγραφή της προσέγγισης για την ποιοτική ανάλυση των φασμάτων. Αυτός είναι κι ο κύριος λόγος, όπου ορισμένα από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, αποκλίνουν από τα κριτήρια που ορίστηκαν στην παράγραφο 3.5.5.1. Εξάλλου, μόνο δύο από τις παραπάνω αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια, για τον υπολογισμό των γεωμετρικών σταθερών σύμφωνα με τη μέθοδο του ποσοτικού προσδιορισμού Full Fundamental Parameters. Παρόλα αυτά, από τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προηγήθηκαν έγιναν ορισμένες παρατηρήσεις οι οποίες βοηθούν στις μετέπειτα αναλύσεις, κατά τη διάρκεια της ΔΕ.

Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι, όπως διαπιστώνεται, η χρησιμοποίηση του φίλτρου Zr οδηγεί σε ικανοποιητικότερα αποτελέσματα, τουλάχιστον κατά την προσαρμογή του φάσματος. Ειδικότερα, για τα στοιχεία με υψηλότερο Ατομικό Αριθμό από το Fe, το υπόστρωμα μειώνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα οι φωτοκορυφές σ' αυτή την ενεργειακή περιοχή να προσδιορίζονται πολύ καλύτερα.

Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι, πρέπει να προτιμάται εκθετικού τύπου υπόστρωμα, σε φάσματα που περιέχουν ορισμένες πολύ «έντονες» φωτοκορυφές, συγκριτικά με άλλες.

Τέλος, φαίνεται η σχετικότητα ορισμένων κριτηρίων για τον προσδιορισμό του ελέγχου προσαρμογής. Για παράδειγμα, ο οπτικός έλεγχος των residuals είναι κάτι που, αν και υπάρχουν αντικειμενικά κριτήρια, υπόκειται καθαρά στην εμπειρία του εκάστοτε χρήστη. Υπάρχουν φάσματα λοιπόν, με αποκλίσεις ορισμένων σημείων, ιδιαίτερα σε ισχυρές φωτοκορυφές, τα οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν ικανοποιητικά και αποδεκτά αποτελέσματα ελέγχου προσαρμογής.

### **4.2.3 Ποσοτικός προσδιορισμός του δείγματος «ΙΑΕΑ-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)».**

Στην παρούσα παράγραφο θα περιγραφούν τα αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού του δείγματος «ΙΑΕΑ-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)». Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο υπολογισμός των γεωμετρικών σταθερών, βάσει των οποίων προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος αυτού, έγινε βάσει δύο και μόνο φασμάτων. Έτσι, λήφθηκαν δυο ομάδες αποτελεσμάτων, μια για σενάριο ανάλυσης στα 15kV και μια για σενάριο ανάλυσης στα 35 kV. Και στις δύο περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκε το Reference Material «Industrial Sludge 2782», για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών για τη μέθοδο Full Fundamental Parameters. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο Reference Material, μεταξύ άλλων, καθώς περιείχε αρκετά στοιχεία σε σημαντικές συγκεντρώσεις, συγκριτικά με τα υπόλοιπα διαθέσιμα Reference Materials, ώστε να προσδιοριστούν περισσότερες γεωμετρικές σταθερές.

Για το πρώτο σενάριο ακτινοβόλησης στα 15kV, με στόχο τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, χρησιμοποιήθηκε το φάσμα 2782A811.SPE. Για το λόγο αυτό, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, στο οποίο περιγράφεται η διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της και οι συνθήκες μέτρησης, με τον τρόπο που περιγράφηκε στη παράγραφο 3.5.6.2. Στον Πίνακα 4.1, παρουσιάζονται οι παράμετροι όπως επιλέχθηκαν για να δημιουργηθεί το αρχείο με ονομασία DAREK11A.FPC. Βάσει του αρχείου αυτού και της προσαρμογής του φάσματος 2782A11.SPE, υπολογίσθηκαν οι γεωμετρικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων του «ΙΑΕΑ-CU-2010-02 proficiency test sample», για την μέτρηση των 15 kV κι οι οποίες απεικονίζονται στον Πίνακα 4.2.

*Πίνακας 4.1. Παράμετροι βαθμονόμησης αρχείου για την μέτρηση στα 15 kV.*

<b>DAREK11A.FPC</b>	
<b>Parameters for X-Ray Tube</b>	
Tube anode	Mo
Take-off angle (degree)	35
Be window thickness (mm)	0.25
Operating Voltage	<b>15</b>
Number of continuum intervals	100
<b>Detector Characteristics</b>	
Be window ( $\mu\text{m}$ )	25
Au layer ( $\mu\text{m}$ )	0.02
Dead layer ( $\mu\text{m}$ )	0.1
Active depth (mm)	5
<b>Excitation – Detection Geometry</b>	
Distance source – sample (cm)	15.5
Incident angle (degree)	28
Distance sample - detector (cm)	10.0
Emergent angle (degree)	60
<b>Filter between source – sample</b>	
Filter	User Defined Filter
Mass ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.081
Composition	Al

*Πίνακας 4.2. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου DAREK11A.FPC.*

<b>DAREK11A.FPC</b>				
<b>Ατομικός Αριθμός</b>	<b>Στοιχείο</b>	<b>Γεωμετρική Σταθερά</b>	<b>Απορρόφηση</b>	<b>Επαύξηση</b>
19	K	9.2416E-07	1.2258E-03	1.5945
20	Ca	1.4188E-06	1.5902E-03	1.5887
22	Ti	1.3526E-06	2.5264E-03	1.5613
24	Cr	-	3.8305E-03	1.5546
25	Mn	1.4809E-07	4.6074E-03	1.0573
26	Fe	1.2554E-06	5.4575E-03	1.0039
28	Ni	1.8751E-06	3.2450E-03	1.0017
29	Cu	1.6324E-06	3.8382E-03	1.0001
30	Zn	1.7517E-06	4.5390E-03	1.0000
<b>Μέσος Όρος</b>		1.547E-06		

Κατά την διαδικασία υπολογισμού των γεωμετρικών σταθερών, για την περιγραφή των συγκεντρώσεων των στοιχείων του δείγματος «Industrial Sludge 2782», δημιουργήθηκε το αρχείο 2782A.REB, με τις τιμές των συγκεντρώσεων που καταγράφονται στον Πίνακα 4.54, στο τέλος του Κεφαλαίου. Σημειώνεται, ότι για τον υπολογισμό της μέσης γεωμετρικής σταθεράς, δεν συμπεριλήφθησαν οι γεωμετρικές σταθερές των στοιχείων K και Mn, καθώς παρατηρείται ότι είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερες από τις υπόλοιπες τιμές. Όπως έχει

αναφερθεί στο προηγούμενο Κεφάλαιο, για τη γεωμετρική σταθερά του K πράγματι αναμένεται μικρότερη τιμή από ότι για τα στοιχεία με υψηλότερο Ατομικό Αριθμό. Για το στοιχείο Mn εκτιμάται ότι, επειδή η φωτοκορυφή του επικαλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από την «έντονη» φωτοκορυφή του Fe – κι ως εκ τούτου δεν έχει καλή προσαρμογή – ο υπολογισμός της τιμής της γεωμετρικής σταθεράς του θα συνοδεύεται από μεγάλη αβεβαιότητα. Έτσι, για μεν τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων του K και Mn χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών που προσδιορίστηκαν προηγουμένως για το καθένα, για δε τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των υπολοίπων στοιχείων, χρησιμοποιήθηκε η μέση γεωμετρική σταθερά (Average Instrumental Constant), για τον προσδιορισμό της οποίας δεν λήφθηκαν υπόψη οι γεωμετρικές σταθερές του K και Mn.

Για την δεύτερο σενάριο στα 35kV, χρησιμοποιήθηκε το φάσμα 2782C11.SPE, όπως περιγράφηκε παραπάνω, για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών. Για το λόγο αυτό, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, με την ονομασία DAREKC.FPC, οι παράμετροι του οποίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3 και είναι ίδιες με τον Πίνακα 1, εκτός από το “Operating Voltage” και τα φίλτρα. Με το αρχείο αυτό και την προσαρμογή του φάσματος 2782C811.SPE, υπολογίσθηκαν οι γεωμετρικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample», για την μέτρηση των 35 kV. Για την περιγραφή των συγκεντρώσεων των στοιχείων του Reference Material «Industrial Sludge 2782», χρησιμοποιήθηκε το ίδιο αρχείο \*.REB όπως και στην πρώτη περίπτωση. Οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών που υπολογίσθηκαν για αυτή τη περίπτωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.3. Παράμετροι βαθμονόμησης αρχείου για την μέτρηση στα 35 kV.

<b>DAREKC.FPC</b>	
<b>Parameters for X-Ray Tube</b>	
Tube anode	Mo
Take-off angle (degree)	35
Be window thickness (mm)	0.25
Operating Voltage	<b>35</b>
Number of continuum intervals	100
<b>Detector Characteristics</b>	
Be window (μm)	25
Au layer (μm)	0.02
Dead layer (μm)	0.1
Active depth (mm)	5
<b>Excitation – Detection Geometry</b>	
Distance source – sample (cm)	15.5
Incident angle (degree)	28
Distance sample - detector (cm)	10.0
Emergent angle (degree)	60
<b>Filter between source – sample</b>	
Filter	User Defined Filter
Mass (g/cm <sup>2</sup> )	0.0649 <sup>5</sup>
Composition	Zr

Πίνακας 4.4. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου DAREKC.FPC.

<b>DAREKC.FPC</b>				
<b>Ατομικός Αριθμός</b>	<b>Στοιχείο</b>	<b>Γεωμετρική Σταθερά</b>	<b>Απορρόφηση</b>	<b>Επάυξιση</b>
20	Ca	2.7173E-06	1.71E-03	1.8181
22	Ti	1.3567E-06	2.83E-03	1.7495
26	Fe	2.5695E-06	6.94E-03	1.0059
28	Ni	4.1291E-06	3.66E-03	1.0031
29	Cu	3.0532E-06	4.37E-03	1.0010
30	Zn	2.9183E-06	5.18E-03	1.0008
82	Pb	5.4040E-06	8.40E-03	1.0000
<b>Μέσος Όρος</b>		3.165E-06		

Εφόσον, υπολογίσθηκαν οι γεωμετρικές σταθερές και για τις δύο περιπτώσεις, προσδιορίστηκαν οι παρακάτω τιμές συγκεντρώσεων των στοιχείων του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)». Στον Πίνακα 4.5 απεικονίζονται οι πιστοποιημένες τιμές των συγκεντρώσεων του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No.138)», σύμφωνα με το «IAEA Evaluation Report», με τις οποίες συγκρίνονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού με τη μέθοδο Full Fundamental Parameters, για

<sup>5</sup> Πρόχειρη εκτίμηση της μάζας του Zr, η οποία μετά αναθεωρήθηκε. [βλ. §3.5.6.2]

τα σενάρια των 15kV και 35kV αντίστοιχα, μέσω U-test (ή αλλιώς U-score). Στους Πίνακες 4.6 και 4.7, εκτός από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα παραπάνω σενάρια, καταγράφονται και οι τιμές του U-test, οι οποίες υπολογίζονται από τη σχέση:

$$U - score = \frac{|Value_{IAEA} - Value_{LAB}|}{\sqrt{Unc_{IAEA}^2 + Unc_{LAB}^2}}$$

Η τιμή του U-score, ερμηνεύεται κατά τον ακόλουθο τρόπο:

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

**Πίνακας 4.5.** Πίνακας τιμών των συγκεντρώσεων των στοιχείων του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample».

Αποτελέσματα ΙΑΕΑ		
Στοιχείο	Συγκέντρωση ΙΑΕΑ (mg/kg)	Αβεβαιότητα ΙΑΕΑ (mg/kg)
Cr	110	7
Fe	10300	280
Ni	80	5
Cu	310	14
Zn	1800	60
Se	5.6	0.4
Sr	270	20
Pb	100	4

**Πίνακας 4.6.** Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού, για τα το IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138) με τη μέθοδο Full Fundamental Parameters, για την μέτρηση των 15 kV.

Αποτελέσματα ΕΠΤ-ΕΜΠ σεναρίου 15kV.				
Στοιχείο	Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)	Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)	u-Test	Απόκλιση (%)
Cr	121.98	17.3	0.64	11
Fe	11900	80	5.49	16
Ni	65.56	3.93	2.27	-18
Cu	322.62	7.40	0.80	4
Zn	1712.66	13.82	1.42	-5
Pb	382.39	86.02	3.28	282



**Πίνακας 4.7.** Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού, για τα το IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138) με τη μέθοδο Full Fundamental Parameters, για την μέτρηση των 35 kV.

<b>Αποτελέσματα ΕΠΤ-ΕΜΠ σεναρίου 35kV.</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>u-Test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
Cr	<149.88			36.3
Fe	12300	100	6.73	19.4
Ni	82.1	6.0	0.27	2.6
Cu	333.29	9.12	1.39	7.5
Zn	1753.95	15.46	0.74	-2.6
Se	-	-	-	-
Sr	243.44	3.48	1.31	-9.8
Pb	68.83	3.15	6.12	-31.2

#### 4.2.4 Συμπεράσματα για τη διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι βάσει των παραπάνω αναλύσεων με το λογισμικό QXAS και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού Full Fundamental Parameters, προκύπτουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα από αυτά που είχε δώσει το ΕΠΤ-ΕΜΠ ως αποτελέσματα κατά τη διάρκεια της Άσκησης Διασύγκρισης. Παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση Reference Materials, κι όχι πρότυπα υλικά για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, παρατηρείται ότι και πάλι μπορούν να προκύψουν αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα.

Η τιμή της αβεβαιότητας στον προσδιορισμό του εκάστοτε στοιχείου, παρατηρείται ότι είναι πολύ μεγάλης σημασίας. Αν γίνει μια σύγκριση μεταξύ των τιμών του U-score και των αποκλίσεων των τιμών που υπολογίσθηκαν με τις τιμές αναφοράς, διαπιστώνεται ότι – ιδιαίτερα για έντονες φωτοκορυφές – η τιμή του U-score, δεν είναι ικανοποιητική, παρόλο που η ποσοστιαία απόκλιση της τιμής μπορεί να είναι μικρή. Αυτό συμβαίνει, καθώς το πρόγραμμα QXAS προσδιορίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια εντονότερες φωτοκορυφές και τους αποδίδει μικρότερη αβεβαιότητα. Για παράδειγμα, στα αποτελέσματα και των δύο μετρήσεων, παρόλο που το στοιχείο του Fe απείχε λιγότερο από 20% από την τιμή αναφοράς, η τιμή του U-score ήταν πολύ κακή. Το συμπέρασμα αυτό, θα ληφθεί υπόψη κατά τον προσδιορισμό των αποτελεσμάτων του νέου «Intercomparison IAEA Proficiency Test for XRF Laboratories: PTXRFIAEA09 River Clay», που θα παρουσιασθεί αναλυτικότερα στις επόμενες παραγράφους

Μία άλλη πολύ ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι στα, αποτελέσματα του σεναρίου ακτινοβόλησης των 35kV, για το στοιχείο του Cr δεν προσδιορίζεται η συγκέντρωση. Στην περίπτωση αυτή, εκτιμάται ότι η συγκέντρωση του είναι μικρότερη από το ελάχιστο όριο ανίχνευσης (LLD). Ο λόγος που εμφανίζεται κατ' αυτόν τον τρόπο το αποτέλεσμα για το Cr, είναι ότι κατά τη ποιοτική ανάλυση του φάσματος 138C11.SPE, το συγκεκριμένο στοιχείο δηλώθηκε στο μοντέλο ανάλυσης, παρόλο που δεν πληρούσε τα αντικειμενικά κριτήρια της προσαρμογής [βλ. §3.5.6.2.]. Έτσι, το υπόστρωμα κάτω από την αντίστοιχη φωτοκορυφή ήταν σημαντικό, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή του. Αν και δεν συνιστάται η δήλωση των στοιχείων που δεν πληρούν τα κριτήρια αυτά, ορισμένες φορές μπορεί να δώσουν σημαντικές πληροφορίες κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Παρατηρείται λοιπόν, για μια ακόμη φορά, η σχετικότητα των κριτηρίων αυτών, όπως και η σημασία της εμπειρίας του χρήστη κατά διαδικασία ανάλυσης των φασμάτων.

#### **4.3 Δεύτερη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.**

Ο στόχος λοιπόν που τέθηκε, μετά από τη διαδικασία που περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους, είναι η επανάληψη των προηγούμενων αναλύσεων, με στόχο την τυποποίηση της διαδικασίας, αλλά και την καλύτερη εκτίμηση παραμέτρων του προγράμματος που στις αρχικές αναλύσεις είχαν εκτιμηθεί κατά προσέγγιση. Παρόλο που υπάρχει σχετική βιβλιογραφία για τη χρήση του QXAS [User's Manual and Guide – QXAS, 2007], η διαδικασία αυτή υπήρξε χρονοβόρα, καθώς έπρεπε όλες οι παράμετροι του προγράμματος να εκτιμηθούν με βάση τη διάταξη φθορισμού των ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Επίσης, παρουσιάστηκαν αρκετά προβλήματα κατά την εφαρμογή της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού Full Fundamental Parameters, καθώς πολλά σημεία δεν ήταν ξεκάθαρα ούτε στους οδηγούς χρήσης του προγράμματος. Πρέπει να επισημανθεί, ότι πολλές ερωτήσεις για την ορθή αξιοποίηση του προγράμματος QXAS, απαντήθηκαν από τον ίδιο τον εμπειρογνώμονα του ΔΟΑΕ μέσω e-mail – η σχετικά αλληλογραφία παρουσιάζεται στο Παράρτημα ΙΙΙ. Στην παράγραφο αυτή θα γίνει αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας υπολογισμού των συγκεντρώσεων των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)», με χρήση της μεθόδου Full Fundamental Parameters.

### 4.3.1 Ποιοτική ανάλυση φασμάτων.

Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφεί η διαδικασία του ελέγχου προσαρμογής των δειγμάτων «Industrial Sludge 2782» και «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (NO.138)», για μετρήσεις στα 35kV, σε συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8. Κατάλογος επαναληπτικών μετρήσεων.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
2012									
13/1	N2782A pellet	Ref_3	35	50	-	1 Zr	-	1000	8950
13/1	IAEA 138 pellet	Ref_4	35	50	-	1 Zr	-	1000	6622

#### 4.3.1.1 Ενεργειακή βαθμονόμηση.

Στα πλαίσια της ΔΕ έγινε μελέτη και προσδιορισμός ενός σταθερού σεναρίου ενεργειακής βαθμονόμησης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ενεργειακή βαθμονόμηση, αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα για την επιτυχημένη προσαρμογή του φάσματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [User's Manual and Guide – QXAS, 2007], θα πρέπει να δηλώνονται μόνο καθαρές φωτοκορυφές που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές γραμμές  $K_{\alpha}$  και  $L_{\alpha}$ . Για το λόγο αυτό, με σκοπό να προσδιοριστούν καθαρές φωτοκορυφές όσων περισσότερων στοιχείων ήταν δυνατόν, χρησιμοποιήθηκαν ελάσματα από καθαρά μεταλλικά υλικά (pure metal foils) τα οποία διατίθεντο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Με τον τρόπο αυτό, αναλύθηκε κάθε foil χωριστά με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό του κεντροειδούς της φωτοκορυφής του αντίστοιχου στοιχείου [βλ. §3.5.5.4]. Ο απώτερος σκοπός των μετρήσεων δεν ήταν να γίνει ποιοτικός έλεγχος των φασμάτων αυτών, αλλά να καταγραφεί η θέση του κεντροειδούς της φωτοκορυφής για κάθε χαρακτηριστική γραμμή χωριστά.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών, κάθε metal foil τοποθετήθηκε σε κατάλληλη βάση μπροστά στη δέσμη των ακτίνων-X [βλ. Κεφάλαιο 2, §2.8.3]. Ο ανιχνευτής SiLi της διάταξης XRF, ήταν ανυψωμένος κατά 2cm συγκριτικά με την αρχική του θέση (απόσταση δείγματος-ανιχνευτή 10cm), ενώ ήταν σε λειτουργία το σύστημα Pile-up Rejection. Κατά τα λοιπά, η γεωμετρία της διάταξης είναι ακριβώς η ίδια. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη και τον προσδιορισμό ενός σταθερού σεναρίου ενεργειακής βαθμονόμησης περιγράφονται στον Πίνακα 4.55, στο τέλος του Κεφαλαίου.

Μέσω των φασμάτων αυτών, προσδιορίστηκε το κεντροειδές κάθε φωτοκορυφής, αλλά κι η ακριβής ενέργεια που αποδίδει το πρόγραμμα QXAS σε κάθε χαρακτηριστική γραμμή. Με αυτή τη διαδικασία, υπήρχε η δυνατότητα προσδιορισμού της ενέργειας των αιχμών διαφυγής για κάθε μια από της φωτοκορυφές των φασμάτων, οι οποίες είναι χρήσιμες σε πιο πολύπλοκα φάσματα μειγμάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.9.

*Πίνακας 4.9. Υπολογισμός ενέργειας, αιχμής διαφυγής και προσδιορισμός καναλιού για κάθε χαρακτηριστική γραμμή.*

<b>Ενεργειακή Βαθμονόμηση</b>			
<b>Χαρακτηριστική Γραμμή</b>	<b>Ενέργεια (keV)</b>	<b>Κανάλι</b>	<b>Ενέργεια Αιχμής Διαφυγής (keV)</b>
Cl-K <sub>α</sub>	2.662	110	0.88
Cl-K <sub>β</sub>	2.816	-	1.074
K-K <sub>α</sub>	3.313	138	1.571
K-K <sub>β</sub>	3.59	149	1.848
Ti-K <sub>α</sub>	4.509	187	2.767
Ti-K <sub>β</sub>	4.932	205	3.19
V-K <sub>α</sub>	4.95	206	3.208
V-K <sub>β</sub>	5.427	225	3.685
Mn-K <sub>α</sub>	5.895	245	4.153
Mn-K <sub>β</sub>	6.491	269	4.749
Fe-K <sub>α</sub>	6.399	265	4.657
Fe-K <sub>β</sub>	7.059	292	5.317
Ni-K <sub>α</sub>	7.472	310	5.73
Ni-K <sub>β</sub>	8.265	343	6.523
Cu-K <sub>α</sub>	8.041	334	6.299
Cu-K <sub>β</sub>	8.905	369	7.163
Zn-K <sub>α</sub>	8.631	358	6.889
Zn-K <sub>β</sub>	9.572	397	7.83
Au-L <sub>α</sub>	9.707	403	-
U-L <sub>α</sub>	13.597	565	-

Ο προσδιορισμός των ενεργειών των χαρακτηριστικών γραμμών κι αντίστοιχης αιχμής διαφυγής έγινε μέσω του Full Report από το πρόγραμμα QXAS, ενώ ο προσδιορισμός του κεντροειδούς κάθε φωτοκορυφής έγινε με την εντολή CALIB και την χρήση των βελών του πληκτρολογίου.

Το πρόγραμμα QXAS, προσδιορίζει τη συνάρτηση που αντιστοιχεί στην ενεργειακή βαθμονόμηση, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, μέσω των πειραματικών μεγεθών (ενέργεια – κανάλι). Για να ελεγχθεί η γραμμικότητα αυτών, προσδιορίστηκε η σχέση αυτή μέσω προγράμματος Excel (με τον ίδιο ακριβώς τρόπο), για δύο συνδυασμούς των πειραματικών σημείων, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.14 και 4.15, στο τέλος του Κεφαλαίου. Στην πραγματικότητα, στο δεύτερο γράφημα δεν έχουν χρησιμοποιηθεί οι χαρακτηριστικές

Κβ. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η γραφική παράσταση της ενεργειακής βαθμονόμησης με τον αντίστοιχο συντελεστή συσχέτιση ( $R^2$ ) και προκύπτει ότι υπάρχει υψηλή γραμμικότητα και για τους δύο συνδυασμούς πειραματικών σημείων. Παρόλα αυτά, στο AXIL θα δηλωθούν μόνο οι χαρακτηριστικές γραμμές  $K_{\alpha}$  και  $L_{\alpha}$ , όπως προβλέπεται και στη βιβλιογραφία [User's Manual and Guide – QXAS, 2007]. Η ενεργειακή βαθμονόμηση θα μπορούσε να ορισθεί απλά και με δύο σημεία, όμως διαπιστώθηκε ότι όσα περισσότερα σημεία ορισθούν τόσο καλύτερη θα είναι η προσαρμογή του φάσματος.

Θα πρέπει να ορίζεται λοιπόν, ένα βασικό μοντέλο ανάλυσης, το οποίο θα περιέχει την ενεργειακή βαθμονόμηση και βάσει του οποίου θα δημιουργούνται κι όλα τα υπόλοιπα μοντέλα ανάλυσης. Για την εισαγωγή της ενεργειακής βαθμονόμησης στο μοντέλο ανάλυσης, πληκτρολογείται η εντολή **CALIB**. Με τη χρήση των βελών του πληκτρολογίου, μετακινείται ο κέρσορα στις θέσεις των μεγίστων που έχουν ήδη προσδιοριστεί και επιλέγεται το πλήκτρο <F1>. Ύστερα, δηλώνεται η χαρακτηριστική γραμμή που αντιστοιχεί στην φωτοκορυφή, με τον τρόπο που περιγράφηκε στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο. Επισημαίνεται, ότι μετά από κάθε δήλωση επιλέγεται το πλήκτρο <SPACE BAR> για τη συνέχιση της διαδικασίας κι όχι το πλήκτρο <ENTER>. Τα στοιχεία που δηλώθηκαν για την ενεργειακή βαθμονόμηση και αποθηκεύτηκαν στο αρχείο με την ονομασία CAL\_KA\_L.INP, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10 και είναι όλα τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν, με εξαίρεση το Cl.

*Πίνακας 4.10. Πειραματικά σημεία δήλωσης για την ενεργειακή βαθμονόμηση, του μοντέλου ανάλυσης CAL\_KA\_L.INP.*

CAL_KA_L.INP	
Χαρακτηριστική Γραμμή	Ενέργεια (keV)
K- $K_{\alpha}$	3.313
Ti- $K_{\alpha}$	4.509
V- $K_{\alpha}$	4.95
Mn- $K_{\alpha}$	5.895
Fe- $K_{\alpha}$	6.399
Ni- $K_{\alpha}$	7.472
Cu- $K_{\alpha}$	8.041
Zn- $K_{\alpha}$	8.631
Au- $L_{\alpha}$	9.707
U- $L_{\alpha}$	13.597

Το μοντέλο αποθηκεύτηκε, ως νέο μοντέλο ανάλυσης το οποίο θα περιέχει μόνο την ενεργειακή βαθμονόμηση για όλα τα υπόλοιπα φάσματα. Οι λοιπές παράμετροι (ROI, Background, X-Lines), θα καθορίζονται ανάλογα με το εκάστοτε φάσμα. Οι παράμετροι της ενεργειακής βαθμονόμησης υπολογίστηκαν ως εξής:

- $Zero = 0.5219 \text{ eV}$
- $Gain = 24.0921 \text{ eV}/ch$

Όταν παραστεί ανάγκη νέας ενεργειακής βαθμονόμησης, αρκεί να χρησιμοποιηθούν τα foils και οι ίδιες αιχμές που αναφέρονται στον Πίνακα 4.10.

#### 4.3.1.2 Έλεγχος προσαρμογής φασμάτων.

Εφόσον έχει δηλωθεί η ενεργειακή βαθμονόμηση στο μοντέλο ανάλυσης του AXIL, φορτώνεται το φάσμα **Ref\_3.SPE**, το οποίο αντιστοιχεί στη μέτρηση του Reference Material «Industrial Sludge 2782», στις συνθήκες που περιγράφηκαν στον Πίνακα 4.8. Με την εντολή **KLM**, ελέγχονται οι φωτοκορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα και αντιστοιχίζονται στις χαρακτηριστικές τους γραμμές. Οι φωτοκορυφές εισάγονται στο μοντέλο ανάλυσης με την εντολή **X-LINES ADD**. Αρχικά, επιλέχθηκε γραμμική περιγραφή υποστρώματος με τιμή παραμέτρου ίση με 2 (**BACKGD L P=2**). Με δοκιμές προσαρμόζονται οι παράμετροι του μοντέλου ανάλυσης μέχρι τα αποτελέσματα της προσαρμογής στο Full Report να πληρούν τα κριτήρια που έχουν τεθεί.

Οι χαρακτηριστικές γραμμές που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης είναι οι εξής:

**X-LINES ADD:** CA-KA TI-KA MN-KA FE-KA\* FE-KB\* NI-K CU-KA CU-KB BR-KA  
BR-KB SR-KA PB-L3 PB-L2

Το φάσμα, μετά τη δήλωση των παραπάνω φωτοκορυφών θα έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.16, στο τέλος του Κεφαλαίου. Το μοντέλο ανάλυσης του συγκεκριμένου φάσματος, REF\_3.INP, μετά από την παραπάνω διαδικασία βελτιστοποίησης των παραμέτρων του διαμορφώνεται ως εξής:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	8	120 – 605	2.2	4

Επισημαίνεται, ότι εν γένει πρέπει να γίνεται ένας συμβιβασμός στη τιμή της παραμέτρου περιγραφής του υποστρώματος, ώστε να μην δημιουργηθούν αποκλίσεις στα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού, λόγω του αυξημένου υποστρώματος πριν από σημαντικές φωτοκορυφές. Γι αυτό το λόγο, θα πρέπει να επιλέγεται πάντα, τιμή μικρότερη από 10. Οι

αλλαγές στο μοντέλο ανάλυσης, αποθηκεύονται σε νέο μοντέλο με την ονομασία REF\_3.INP. Βάσει του ανωτέρου μοντέλου ανάλυσης, παρουσιάζεται το Full Report του φάσματος REF\_3.SPE, στον Πίνακα 4.56. στο τέλος του Κεφαλαίου.

Μετά την προσαρμογή του φάσματος του Reference Material «Industrial sludge» 2782», ακολούθησε η ανάλυση του φάσματος **REF\_4.SPE**, που αντιστοιχεί στο δείγμα «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)». Κατά τον ίδιο τρόπο, όπως και στο φάσμα REF\_4.SPE, εισάγεται ως μοντέλο ανάλυσης το CAL\_KA\_L.INP και τροποποιείται καταλλήλως. Εν συνεχεία, προσδιορίζονται οι φωτοκορυφές του φάσματος, μέσω της εντολής KLM και δηλώνονται στο μοντέλο ανάλυσης με την εντολή X-LINES ADD. Προσδιορίζεται το ROI, και επιλέγεται γραμμική περιγραφή του υποστρώματος με τιμή παραμέτρου ίση με 2. Και πάλι, με επαναληπτική διαδικασία τροποποιούνται οι παράμετροι μέχρι πλήρωσης των κριτηρίων προσαρμογής στο Full Report,. Οι χαρακτηριστικές γραμμές που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης είναι οι εξής:

**X-LINES ADD:** CA-KA CA-KB TI-KA CR-K MN-K FE-KA\* FE-KB\* NI-K CU-KA  
CU-KB ZN-KA ZN-KB SE-K BR-KA BR-KB SR-KA PB-L3 PB-L2

Το φάσμα, μετά τη δήλωση των παραπάνω φωτοκορυφών έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 4.17, στο τέλος του Κεφαλαίου. Το μοντέλο ανάλυσης του συγκεκριμένου φάσματος, REF\_4.INP, μετά από τη παραπάνω διαδικασία βελτιστοποίησης των παραμέτρων περιγραφής του, διαμορφώνεται ως εξής:

Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
Τύπος	Linear			
Τάξη	10	80 – 610	1.1	7

Οι αλλαγές στο μοντέλο ανάλυσης, αποθηκεύθηκαν σε νέο μοντέλο με την ονομασία REF\_4.INP. Το Full Report του φάσματος REF\_4.SPE, βάσει του ανωτέρου μοντέλου ανάλυσης, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.57 στο τέλος του Κεφαλαίου.

### 4.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του «ΙΑΕΑ-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)» μέσω της μεθόδου Full Fundamental Parameters.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό, είναι παρόμοια με αυτή που έχει ήδη περιγραφεί, με τη διαφορά ότι έγιναν ορισμένες δοκιμές επ' αυτής, ώστε να οριστούν οι βέλτιστες παράμετροι του αρχείου \*.FPC. Έτσι, το Reference Material «Industrial sludge 2782» χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, που θα χρησιμοποιηθούν για την μέθοδο Full Fundamental Parameters.

Αρχικά, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, στο οποίο περιγράφονται η διάταξη φθορισμού του ΕΠΤ – ΕΜΠ με τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά και τις συνθήκες μέτρησης. Για το λόγο αυτό, φτιάχτηκε ένα αρχείο \*.FPC με την ονομασία **TR\_4.FPC**, με τις παραμέτρους όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.11.

*Πίνακας 4.11. Παράμετροι βαθμονόμησης αρχείου περιγραφής της διάταξης XRF, TR\_4.FPC.*

<b>TP_4.FPC</b>	
<b>Parameters for X-Ray Tube</b>	
Tube anode	Mo
Take-off angle (degree)	7.42
Be window thickness (mm)	0.25
Operating Voltage	35
Number of continuum intervals	80
<b>Detector Characteristics</b>	
Be window (μm)	25
Au layer (μm)	0.02
Dead layer (μm)	0.1
Active depth (mm)	5
<b>Excitation – Detection Geometry</b>	
Distance source – sample (cm)	15.5
Incident angle (degree)	28
Distance sample - detector (cm)	10
Emergent angle (degree)	62
<b>Filter between source – sample</b>	
Filter	User Defined Filter
Mass (g/cm <sup>2</sup> )	0.1953
Composition	Zr

Επισημαίνονται οι διαφορές, μεταξύ του αρχείου αυτού και του αντίστοιχου αρχείου DAREKC.FPC, που είχε αρχικά χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση των 35kV. Οι σημαντικότερες διαφορές βρίσκονται στη δήλωση των παραμέτρων “Excitation – Detection



Geometry”. Για τον υπολογισμό των παραμέτρων αυτών, μετρήθηκαν οι διαστάσεις που καθορίζουν τη γεωμετρία της διάταξης φθορισμού των ακτίνων-X, με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Η γωνία πρόσπτωσης παρέμεινε η ίδια, ενώ για την γωνία σκέδασης δηλώθηκε 62°, όπως παρουσιάζεται στη παράγραφο 3.5.6.2. Επίσης, η μάζα του φίλτρου Zr υπολογίστηκε [βλ. §3.6.5.2] 0.1953gr/cm<sup>2</sup>, ενώ αρχικά είχε εκτιμηθεί ίση με 0.0649 gr/cm<sup>2</sup> [βλ. Πίνακα 4.3]. Τέλος, η τιμή των continuum intervals ορίστηκε αρχικά ίση με 80, αλλά για την παράμετρο αυτή πραγματοποιήθηκε επαναληπτική διαδικασία, για την ανεύρεση καταλληλότερης τιμής.

Για τη βαθμονόμηση των γεωμετρικών σταθερών, επιλέχθηκε το αρχείο TR\_4.FPC και από τη φόρμα «Select Calculation Mode», επιλέχθηκε «Instru. constants for fluorescence». Η διαδικασία υπολογισμού, βασίζεται στον τρόπο που περιγράφηκε στη παράγραφο 3.5.6.3. Για την περιγραφή των σημαντικότερων στοιχείων που αποτελούν το Reference material «Industrial sludge 2782», πλην αυτών που δηλώθηκαν κατά τη διαδικασία της προσαρμογής, δημιουργήθηκε αρχείο \*.REB με την ονομασία REF\_3.REB. Στο αρχείο αυτό, δηλώθηκαν τα στοιχεία όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.12.

*Πίνακας 4.12. Δήλωση σημαντικότερων στοιχείων αρχείου REF\_3.REB.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
13	Al	1.37
12	Mg	0.26
15	P	0.50
19	K	0.32
11	Na	1.30
6	C	2.10
14	Si	20.3
16	S	0.20
8	O	42.95 <sup>6</sup>
<b>Σύνολο</b>		<b>71.85</b>

Στον Πίνακα 4.13, φαίνονται οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων στοιχείων που έχουν δηλωθεί στο μοντέλο ανάλυσης REF\_3.INP.

<sup>6</sup> Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο Reference Material «Industrial Sludge 2782», που εισάγεται στο αρχείο REF\_3.REB, προσδιορίστηκε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.5.6.3, σύμφωνα με τα δεδομένα των υπολοίπων στοιχείων. Έτσι, η επί τοις εκατό συγκέντρωση του οξυγόνου είναι:  
 $[O] = 100 - (28.904 + 28.1456) = 42.95$

**Πίνακας 4.13.** Συγκεντρώσεις υπολοίπων στοιχείων που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης REF\_3.INP.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
20	Ca	0.67
22	Ti	0.088
25	Mn	0.03
26	Fe	26.9
28	Ni	0.01541
29	Cu	0.2594
30	Zn	0.1254
82	Pb	0.0574
<b>Σύνολο</b>		<b>28.145</b>

Στη συνέχεια, προσδιορίστηκαν οι γεωμετρικές σταθερές, σύμφωνα με την διαδικασία της Παραγράφου 3.5.6.3, οι τιμές των οποίων καταγράφονται στον Πίνακα 4.14.

**Πίνακας 4.14.** Γεωμετρικές σταθερές αρχείου TR\_4.INP.

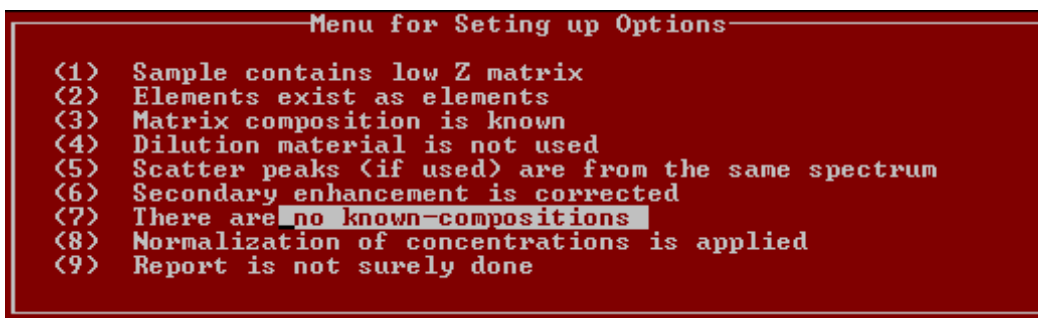
TR_4.FPC		
Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
20	Ca	1.8789E-05
22	Ti	2.1001E-05
25	Mn	1.6554E-05
26	Fe	3.2019E-05
28	Ni	4.6727E-05
29	Cu	3.8875E-05
30	Zn	3.8124E-05
82	Pb	6.6712E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		<b>3.4850E-05</b>

Βάσει των παραπάνω γεωμετρικών σταθερών, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν κατά τη διαδικασία της προσαρμογής στο φάσμα REF\_4.SPE, του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)».

Η διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού των στοιχείων του δείγματος, θα επαναληφθεί, ώστε να μελετηθεί η επίδραση που μπορεί να έχει η τροποποίηση των τιμών διαφόρων παραμέτρων στα αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκαν τρεις (3) διαφορετικές περιπτώσεις επιλογής παραμέτρων στη φόρμα “Menu for Setting up Options”. Για κάθε μια από τις τρεις περιπτώσεις, διερευνήθηκαν περισσότερες από μια προσεγγίσεις και αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματά τους.

❖ **Περίπτωση 1<sup>η</sup>**

Στην περίπτωση αυτή, στη φόρμα «Menu for Setting up Options», επιλέγονται παράμετροι όπως φαίνονται στο Σχήμα 4.1.



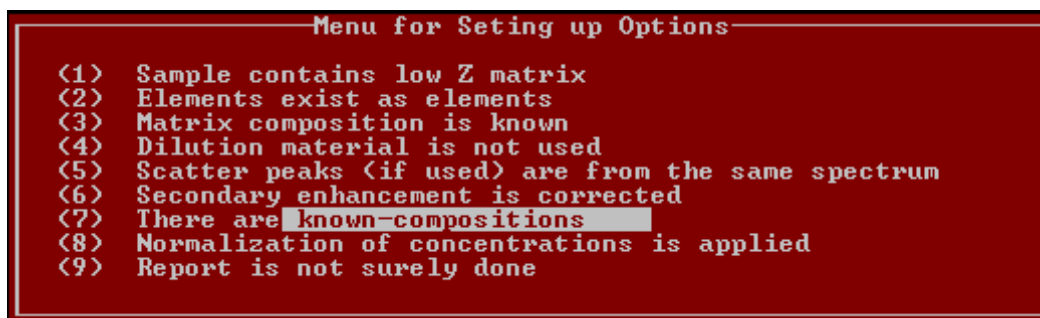
*Σχήμα 4.1. Δήλωση παραμέτρων για την 1<sup>η</sup> Περίπτωση.*

Σύμφωνα με τις επιλογές του Σχήματος 4.1, ακολουθήθηκαν οι παρακάτω τρεις προσεγγίσεις, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.58-5.50 (στο τέλος του Κεφαλαίου), ενώ η αξιολόγηση τους και η τελική επιλογή γίνεται στην παράγραφο 4.3.3.

- A. Σ' αυτή την προσέγγιση στο αρχείο TR\_4.FPC, χρησιμοποιήθηκαν όλες οι γεωμετρικές σταθερές που υπολογίσθηκαν και δηλώθηκε η τιμή της μέσης γεωμετρικής σταθεράς ίση με 3.4850E-05. Κατά τα λοιπά η διαδικασία δεν διαφέρει σε τίποτα από αυτήν που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.5.6.3. Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.58.
- B. Σ' αυτή την προσέγγιση, στο αρχείο TR\_4.FPC παραλείπεται η γεωμετρική σταθερά του Pb, επειδή αποκλείει περισσότερο από την μέση γεωμετρική σταθερά και υπολογίζεται νέα «Average Instrumental Constant» ίση με 3.02984E-05. Στο αρχείο TR\_4.FPC διαγράφεται η «individual constant» του Pb ώστε η συγκέντρωση του να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη νέα «Average Instrumental Constant». Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.59.
- C. Σε αυτή την προσέγγιση, δηλώνεται νέα «Average Instrumental Constant» «αυθαίρετα» ίση με την «individual constant» του Fe, καθώς ο Fe είναι το στοιχείο με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο Reference Material «Industrial Sludge 2782». Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.60.

## ❖ Περίπτωση 2<sup>η</sup>.

Στην περίπτωση αυτή, στη φόρμα «Menu for Setting up Options», επιλέγονται παράμετροι όπως φαίνονται στο Σχήμα 4.2.



Εικόνα 4.2. Δήλωση παραμέτρων για τη 2<sup>η</sup> Περίπτωση.

Σύμφωνα με τις επιλογές της Εικόνας 4.2, ακολουθήθηκαν οι παρακάτω τέσσερις προσεγγίσεις, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.61-5.67 (στο τέλος του Κεφαλαίου), ενώ η αξιολόγηση τους και η τελική επιλογή γίνεται στην παράγραφο 4.3.3.

A. Στην προσέγγιση αυτή, στο αρχείο TR\_4.FPC χρησιμοποιούνται, όλες οι γεωμετρικές σταθερές και υπολογίζεται η «Average Instrumental Constant» ίση με  $3.4850E-05$ . Δημιουργείται νέο αρχείο .REB για να δηλωθούν οι περιεκτικότητες των στοιχείων του binder, του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)»<sup>7</sup>. Με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.5.6.3, γνωρίζοντας τον χημικό τύπο της cellulose υπολογίζονται οι (%) περιεκτικότητες. Πολλαπλασιάζοντας τις τιμές αυτές με το ποσοστό του binder στο δείγμα υπολογίζονται οι απαραίτητες τιμές. Έτσι δημιουργείται το αρχείο .REB με ονομασία REF\_4.REB, με τιμές όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.15. Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.61.

Πίνακας 4.15. Συγκεντρώσεις στοιχείων του binder, στο δείγμα IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
1	H	0.0713
6	C	2.5499
8	O	2.8307
Σύνολο		5.4519

<sup>7</sup> Η αναλογία υλικού – binder για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε στη ΔΕ περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα IV.

- B.** Το αρχείο TR\_4.FPC διατηρείται όπως στην προσέγγιση «A» και προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του πλήθους των «continuum intervals» με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, δοκιμάστηκαν διαδοχικά οι τιμές: 50, 80, 150 και 175. Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.62-5.65.
- D.** Στην προσέγγιση αυτή, στο αρχείο TR\_4.FPC παραλείπεται η γεωμετρική σταθερά του Pb, και υπολογίζεται νέα «Average Instrumental Constant» ίση με 3.02984E-05. Οπότε, η συγκέντρωση του Pb θα υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη νέα «Average Instrumental Constant». Ο αριθμός των «continuum intervals» τίθεται ίσος με 80. Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.66.
- E.** Στην προσέγγιση αυτή, δηλώνεται νέα «Average Instrumental Constant» αυθαίρετα ίση με την «individual constant» του Fe. Τα αποτελέσματα της εν λόγω προσέγγισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.67.

❖ **Περίπτωση 3<sup>η</sup>.**

Στην περίπτωση αυτή, στο αρχείο TR\_4.FPC χρησιμοποιήθηκε η τιμή της μάζας του φίλτρου Zr που είχε εκτιμηθεί στις αρχικές αναλύσεις [βλ. Πίνακα 4.3]. Χρησιμοποιείται η τιμή 3.02984E-05 για την «Average Instrumental Constant» και γίνεται η σχετική τροποποίηση στο αρχείο TR\_4.FPC.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω προσεγγίσεων – κατά περίπτωση – παρουσιάζονται αναλυτικά στους Πίνακες 4.58 έως 4.68 στο τέλος του Κεφαλαίου. Επισημαίνεται, ότι η τιμή της τυπικής απόκλισης που παρουσιάζεται, είναι αυτή που δίνεται στα αποτελέσματα του QXAS.

### **4.3.3 Συμπεράσματα επί των αποτελεσμάτων προσδιορισμού του «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)».**

Μετά από τις αναλύσεις με τις παραπάνω διαφορετικές προσεγγίσεις, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)» με ακρίβεια παρόμοια με αυτήν τη πρώτης σειράς αναλύσεων που έγιναν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Παρατηρείται, ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται στην περίπτωση **2.D**. Καθώς το πλήθος των «continuum intervals» για την περίπτωση αυτή ήταν 150 – τιμή αρκετά υψηλότερη από το προτεινόμενο όριο – επιλέγεται

τελικά ως βέλτιστη λύση η περίπτωση **2.B**, τα αποτελέσματα της οποίας δεν διαφέρουν σημαντικά. Έτσι, προσδιορίστηκαν τα στοιχεία Ni, Zn και Se με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, ενώ για το στοιχείο Sr, τα αποτελέσματα βρίσκονται στην περιοχή αβεβαιότητας σε σχέση με την πιστοποιημένη τιμή. Επισημαίνεται, ότι γίνεται υποεκτίμηση του κριτηρίου U-score, καθώς αυτό έχει υπολογιστεί βάσει μόνο των αβεβαιοτήτων του προγράμματος QXAS. Έτσι, σε αυτή τη φάση δεν έχουν συμπεριληφθεί όλες οι υπόλοιπες αβεβαιότητες που εισάγονται κατά τη διαδικασία της μέτρησης. Αυτό σημαίνει ότι και τα στοιχεία Fe, Cu και Cr ενδεχομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι προσδιορίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια. Τα αποτελέσματα της περίπτωσης **2.C** σαφώς απορρίπτονται, καθώς απέχουν αρκετά από τις τιμές αναφοράς – αποτελέσματα ΔΟΑΕ, που δίνονται στην παράγραφο 2.9.1 του Κεφαλαίου 2.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η βέλτιστη μέθοδος για τον προσδιορισμό των στοιχείων αγνώστων δειγμάτων με τη μέθοδο «Full Fundamental Parameters» είναι αυτή που καθορίστηκε στην περίπτωση **2.B**. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που είχε δώσει το ΕΠΤ-ΕΜΠ για την Άσκηση Διαβαθμονόμησης «IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)» (Πίνακας 4.16), τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς αναλύσεων (Πίνακας 4.17) και τα βέλτιστα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς αναλύσεων (Πίνακας 4.18).

**Πίνακας 4.16.** Αποτελέσματα ΕΠΤ - ΕΜΠ, για την Άσκηση Διαβαθμονόμησης IAEA-CU-2010-02 (No.138).

Στοιχείο	Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)	Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)	u-Test	Απόκλιση (%)
Cr	30	3	10.5	72.7
Fe	12751	2454	0.99	23.8
Ni	575	132	3.75	619
Cu	886	26	19.51	186
Zn	4470	832	14.83	148
Se	-	-	-	-
Sr	359	41	1.95	33.0
Pb	201	27	3.7	101

Πίνακας 4.17. Αποτελέσματα της πρώτης σειράς αναλύσεων για την Άσκηση Διαβαθμονόμησης IAEA-CU-2010-02.

<b>Αποτελέσματα ΕΠΤ-ΕΜΠ σεναρίου 35kV.</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Τιμή ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>U-test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
Cr	<149.88			36.3
Fe	12300	100	6.73	19.4
Ni	82.1	6.0	0.27	2.6
Cu	333.29	9.12	1.39	7.5
Zn	1753.95	15.46	0.74	-2.6
Se	-	-	-	-
Sr	243.44	3.47	1.31	-9.8
Pb	68.83	3.15	6.12	-31.2

Πίνακας 4.18. Αποτελέσματα επαναληπτικών αναλύσεων, για την άσκηση Διαβαθμονόμησης IAEA-CU-2010-02.

<b>Περίπτωση 2. Β</b>				
<b>Αποτελέσματα ΕΠΤ-ΕΜΠ σεναρίου 35kV.</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ (mg/kg)</b>	<b>U-test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
<b>Cr</b>	179.17	15.09	4.16	62.88
<b>Fe</b>	12300	30	7.10	19.42
<b>Ni</b>	79.74	2.16	0.05	0.33
<b>Cu</b>	352.99	2.95	3.00	13.87
<b>Zn</b>	1798.42	4.94	0.026	0.09
<b>Se</b>	5.69	0.41	0.16	1.61
<b>Sr</b>	219.37	0.83	2.53	18.75
<b>Pb</b>	67.77	0.92	7.85	32.23

#### 4.4 Τρίτη σειρά πειραμάτων και αναλύσεων.

Το 2012 το ΕΠΤ-ΕΜΠ αποφάσισε να λάβει μέρος σε νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης στη μέθοδο XRF που διοργανώθηκε από τον ΔΟΑΕ. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε μια πρώτη τάξεως ευκαιρία εφαρμογής όλης της γνώσης κι εμπειρίας που αποκτήθηκε κατά της διάρκεια της ΔΕ, αλλά και ένας τρόπος εξακρίβωσης των νέων δυνατοτήτων της διάταξης XRF, μετά τις αλλαγές στη γεωμετρία και τη μέθοδο ανάλυσης. Οι μετρήσεις κι οι αναλύσεις που έγιναν στο πλαίσιο της νέας Άσκησης Διαβαθμονόμησης αποτελούν την τρίτη σειρά πειραμάτων κι αναλύσεων της παρούσας ΔΕ. Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφεί αναλυτικά η διαδικασία προσδιορισμού των στοιχείων του δείγματος της Άσκησης Διαβαθμονόμησης «PTXRFIAEA09: River Clay». Οι οδηγίες που δόθηκαν επί της διαδικασίας προσδιορισμού του δείγματος, αναφέρονται στο Παράρτημα VI, όπως ακριβώς δόθηκαν από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (ΔΟΑΕ).

Στη νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης, εφαρμόστηκαν πολλές από τις προτεινόμενες αλλαγές στη γεωμετρία της διάταξης, οπότε κρίνεται σκόπιμο, να παρουσιαστεί αναλυτικά κάθε βήμα που έγινε μέχρι τον τελικό προσδιορισμό των αποτελεσμάτων.

#### 4.4.1 Ενεργειακή βαθμονόμηση ανιχνευτή SiLi.

Κρίθηκε σκόπιμο, των αναλύσεων να προηγηθεί ενεργειακή βαθμονόμηση της διάταξης. Έτσι, δημιουργήθηκε νέο μοντέλο ανάλυσης με την ονομασία CAL\_MAY.INP, το οποίο περιλαμβάνει την νέα ενεργειακή βαθμονόμηση και θα αποτελεί τη βάση όλων των μοντέλων ανάλυσης που ακολουθούν στη ΔΕ. Ο κατάλογος των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.69 στο τέλος του Κεφαλαίου.

Με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στη παράγραφο 4.3.1.1, προσδιορίζονται τα κεντροειδή των φωτοκορυφών και δηλώνονται στο νέο μοντέλο ανάλυσης, τα παρακάτω σημεία για τον προσδιορισμό της ενεργειακής βαθμονόμησης (Πίνακας 4.19).

*Πίνακας 4.19. Πειραματικά σημεία δήλωσης για την ενεργειακή βαθμονόμηση, του μοντέλου ανάλυσης CAL\_MAY.INP.*

CAL_MAY.INP	
Χαρακτηριστική Γραμμή	Ενεργεια (keV)
K-K <sub>α</sub>	3.313
Ti-K <sub>α</sub>	4.509
V-K <sub>α</sub>	4.95
Cu-K <sub>α</sub>	8.041
Au-L <sub>α</sub>	9.707
U-L <sub>α</sub>	13.597

Το μοντέλο αποθηκεύεται, σε νέο ξεχωριστό μοντέλο ανάλυσης το οποίο θα περιέχει μόνο την ενεργειακή βαθμονόμηση για όλα τα υπόλοιπα φάσματα. Οι λοιπές παράμετροι (ROI, Background, X-Lines), θα καθορίζονται ανάλογα με το εκάστοτε φάσμα. Οι παράμετροι της ενεργειακής βαθμονόμησης ορίστηκαν ως εξής:

- $Zero = -8.0360 \text{ eV}$
- $Gain = 24.158 \text{ eV/ch}$



#### **4.4.2. Αλλαγές στη γεωμετρία της διάταξης XRF.**

Συγκριτικά με τη γεωμετρία της διάταξης XRF, κατά τη διάρκεια των προηγούμενων πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν ορισμένες ακόμα σημαντικές αλλαγές για τις μετρήσεις στην νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης. Αποφασίστηκε να ανυψωθεί ο ανιχνευτής περισσότερο, έτσι ώστε η τελική απόσταση “δείγματος – ανιχνευτή” να διαμορφωθεί σε 7.5cm. Με το πέρας των αλλαγών αυτών, πραγματοποιήθηκαν επί τόπου μετρήσεις διαφόρων δειγμάτων, με σκοπό τον οπτικό έλεγχο των νέων φασμάτων. Διαπιστώθηκε, πως πλέον υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού μέχρι και του στοιχείου S ( $Z=16$ ). Επιπλέον, ανιχνεύθηκε – αν και με πολύ κακή στατιστική – φωτοκορυφή στην ενεργειακή περιοχή περί των 2.3 keV, που πιθανότατα οφείλεται στις χαρακτηριστικές γραμμές L του Mo.

Μία άλλη σημαντική αλλαγή που έγινε ήταν η τοποθέτηση των δύο συνιστωσών του pinhole collimator (βλ. §3.2.2) μετά την τελική μετακίνηση καθ' ύψος του ανιχνευτή. Κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η βέλτιστη θέση τοποθέτησής του πρώτου τμήματος του pinhole collimator. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων με ακτινοβολία του Reference Material «Industrial sludge 2782». Ως κατώτερη θέση του πρώτου τμήματος του pinhole collimator επιλέγει αυτή που εφαρμόζει ακριβώς στο παράθυρο του ανιχνευτή. Ο κατάλογος των σχετικών μετρήσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.70, στο τέλος του Κεφαλαίου. Τα φάσματα των εν λόγω μετρήσεων, αναλύθηκαν με το πρόγραμμα QXAS και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.71 μέχρι 4.75, στο τέλος του Κεφαλαίου. Επισημαίνεται, ότι χρησιμοποιήθηκε ακριβώς το ίδιο μοντέλο ανάλυσης για όλα τα παραπάνω φάσματα, ώστε να γίνει δυνατή η μεταξύ τους σύγκριση. Επιπλέον, στα Σχήματα 4.23-4.26, παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα των φασμάτων που ελήφθησαν για το σκοπό αυτό, ώστε να παρατηρηθεί η διαφοροποίηση του φάσματος σε κάθε θέση ελέγχου.

#### **4.4.3 Πρότυπα υλικά για την εκτίμηση γεωμετρικών σταθερών.**

Με στόχο τον καλύτερο προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών της διάταξης, αποφασίστηκε, το ΕΠΤ–ΕΠΜ, να προμηθευτεί ορισμένα πρότυπα υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης απόδοσης. Ειδικότερα, για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί, η ανάγκη ήταν μεγαλύτερη για πρότυπα υλικά χαμηλού Ατομικού Αριθμού, όπως τα στοιχεία S, K και Ca, τα οποία συναντώνται και στα

περισσότερα φάσματα. Επιπλέον, δόθηκε προτεραιότητα στα στοιχεία τα οποία περιλαμβάνονται στα περισσότερα δείγματα, όπως Fe, Cu, Zn και Ti. Τέλος εξαιρέθηκαν ορισμένα υλικά λόγω της τοξικότητάς τους, όπως το As και Pb. Η έρευνα αγοράς επεκτάθηκε στις εταιρίες Merck Chemicals, Alfa Aesar και Goodfellow. Τα πρότυπα υλικά που τελικά αποκτήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.76, στο τέλος του Κεφαλαίου. Τα αντίστοιχα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας βρίσκονται στο Παράρτημα IV.

#### **4.4.3.1 Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων βαθμονόμησης από πρότυπα υλικά.**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατασκευή δειγμάτων σε μορφή «pellet», από πρότυπα υλικά περιγράφεται αναλυτικά στη ΔΔ [Ρούνη Π.Κ., 2008]. Για την επιλογή της αναλογίας binder – πρότυπο υλικό, αντλήθηκαν πληροφορίες από το QXASdemo, στο οποίο δίδονται οδηγίες για την προετοιμασία προτύπων δειγμάτων, όπως ακολουθούνται στα εργαστήρια του ΔΟΑΕ στο Seibersdorf. Έτσι, επιλέχθηκε η αναλογία του binder προς το καθαρό υλικό να είναι περίπου ίση με 3/10. Σημειώνεται, ότι τα τελικά δείγματα έχουν καθαρό βάρος 12.5-13.5gr. Όπου η αναλογία αυτή δεν έδωσε καλό αποτέλεσμα, αυξήθηκε σταδιακά η συγκέντρωση του binder. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονισθεί ότι αντιμετωπίστηκαν σημαντικά προβλήματα σταθερότητας των δειγμάτων στην περίπτωση του  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{SrCO}_3$ . Τέλος, για να επιβεβαιωθεί η σταθερότητα των δειγμάτων, κάθε δείγμα αφέθηκε επί 24 ώρες στο holder της διάταξης XRF. Στον Πίνακα 4.77, στο τέλος του Κεφαλαίου, παρατίθενται οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δειγμάτων για τη βαθμονόμηση των γεωμετρικών σταθερών, ενώ στους Πίνακες 4.78 και 4.79 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του κάθε δείγματος βαθμονόμησης των γεωμετρικών σταθερών. Στον πρώτο Πίνακα αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σε 100% «καθαρό» δείγμα, ενώ στον δεύτερο Πίνακα οι συγκεντρώσεις αυτές ανάγονται στο ποσοστό αναλογίας του εκάστοτε δείγματος που παρασκευάστηκε.

Επισημαίνεται, ότι για την παρασκευή δειγμάτων από τα Reference Materials στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, η αναλογία του binder προσδιορίζονταν εμπειρικά, ανάλογα με τη σταθερότητα του δείγματος. Οι αναλογίες των δειγμάτων από Reference Materials, παρουσιάζονται στο Παράρτημα IV.

#### **4.4.4 Μέτρηση δειγμάτων και ανάλυση με το πρόγραμμα QXAS.**

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του δείγματος «IAEA Proficiency Test for XRF Laboratories PTXRFIAEA09 – River Clay», θα πραγματοποιηθούν μετρήσεις τριών διαφορετικών σεναρίων, με τιμές της υψηλής τάσης 30kV, 15kV και 50kV αντίστοιχα. Σημειώνεται, ότι για το σενάριο των 15kV χρησιμοποιείται ένα φίλτρο Al, ενώ για τα άλλα δύο σενάρια χρησιμοποιείται ένα φίλτρο Zr. Για το σενάριο των 30kV, θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα βήματα της διαδικασίας ανάλυσης, τα οποία είναι παρόμοια και για τα υπόλοιπα σενάρια.

##### **4.4.4.1 Σενάρια ακτινοβολήσης στα 30kV.**

Για το σενάριο ακτινοβολήσης των 30kV, όσο και για τα υπόλοιπα δύο, έγιναν μετρήσεις των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από τα πρότυπα υλικά για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών της μεθόδου Full Fundamental Parameters, καθώς και άλλα δείγματα που διατίθενται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως το δείγμα «PTXRFIAEA09 – River Clay». Ο κατάλογος των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.80 στο τέλος του Κεφαλαίου. Επισημαίνεται, ότι η μέτρηση των προτύπων δειγμάτων έπρεπε να πληροί τα κριτήρια που τέθηκαν στην παράγραφο 3.5.5.3. Έτσι, η επιφάνεια της φωτοκορυφής κάθε στοιχείου που προσδιορίζεται θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 50000 counts.

##### **4.4.4.1.1 Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.**

Τα μοντέλα ανάλυσης των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών, βασίστηκαν στην ενεργειακή βαθμονόμηση CAL\_MAY.INP. Επίσης, βασική προϋπόθεση για τα φάσματα αυτά, ήταν να πληρούται το κριτήριο, ότι η τυπική απόκλιση να είναι μεγαλύτερη από τη τετραγωνική ρίζα της επιφάνειας της φωτοκορυφής, χρησιμοποιώντας τη μικρότερη δυνατή τιμή παραμέτρου για γραμμική περιγραφή του υποστρώματος. Στον Πίνακα 4.20, φαίνονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν, μαζί με τα αποτελέσματα του Full Report. Επισημαίνεται, ότι αναφέρονται μόνο τα αποτελέσματα για τη χαρακτηριστική γραμμή  $K_{\alpha}$  του στοιχείου που εξετάζεται και ότι σε όλες τις αναλύσεις πληρούται το παραπάνω κριτήριο. Τέλος, σε κάθε φάσμα δηλώθηκαν οι χαρακτηριστικές γραμμές χωριστά, χωρίς να περιλαμβάνονται Esc-peaks ή τίποτα άλλο.

Πίνακας 4.20. Παράμετροι του μοντέλου ανάλυσης και αποτελέσματα προσαρμογής των Προτύπων δειγμάτων.

Πρότυπο Δείγμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	Τυπική Απόκλιση	ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
	Τύπος	Τάξη					
MnO	Linear	2	223 – 288	48752	223	1.7	3
CaCO <sub>3</sub>	Linear	2	132 – 186	57705	242	1.4	3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Linear	3	117 – 168	59436	250	0.6	5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Linear	3	117 – 168	48459	256	0.9	4
ZnO	Linear	4	336 – 416	52025	229	0.9	3
CuO	Linear	4	312 – 388	51034	227	2.2	3
TiO	Linear	1	166 – 224	54624	234	1.2	5
SrCO <sub>3</sub>	Linear	1	561 – 687	49854	226	1.3	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Linear	3	244 – 312	50938	227	2.0	3

#### 4.4.4.1.2 Προσαρμογή φασμάτων του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay».

Για την προσαρμογή των φασμάτων του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay», χρησιμοποιήθηκε η εντολή **KLM-Mark**, ώστε να προσδιοριστούν τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις φωτοκορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα. Δηλώθηκαν οι χαρακτηριστικές γραμμές στο μοντέλο ανάλυσης, μέσω της εντολής **X-LINES ADD** και επιλέχθηκε το ROI, έτσι ώστε να περιλαμβάνονται όλες οι φωτοκορυφές του φάσματος στο μοντέλο ανάλυσης, πλην των αιχμών σκεδάσεων του Mo. Επιλέχθηκε γραμμική περιγραφή του υποστρώματος και αρχικά μια μικρή τιμή (0 – 5) της τάξης της παραμέτρου. Μετά την πρώτη δοκιμή διορθώθηκαν όπου χρειάστηκε οι παράμετροι του μοντέλου ανάλυσης, μέχρι να προσδιοριστούν οι βέλτιστες τιμές.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για όλα τα φάσματα του δείγματος «PTXRFIAEA09 River Clay», καθώς αυτό μετρήθηκε για διάφορους χρόνους δειγματοληψίας. Στα Σχήματα 4.18 μέχρι 4.22, στο τέλος του Κεφαλαίου παρουσιάζεται η τελική μορφή του φάσματος προσαρμογής για τις διάφορες μετρήσεις, ενώ στον Πίνακα 4.21, παρουσιάζονται οι παράμετροι των αντιστοίχων μοντέλων ανάλυσης.

Πίνακας 4.21. Παράμετροι προσαρμογής φάσματος RC01\_A.SPE.

Φάσμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Διάρκεια (sec)
	Τύπος	Τάξη			
RC01_A.SPE	Linear	9	123 – 650	1.4	1000
RC01_B.SPE	Linear	10	123 – 650	1.9	2000
RC01_C.SPE	Linear	9	123 – 650	1.4	200
RC01_D.SPE	Linear	9	123 – 650	1.4	400
RC01_E.SPE	Linear	9	123 – 650	1.3	500

Οι χαρακτηριστικές γραμμές που δηλώθηκαν στα εκάστοτε μοντέλα ανάλυσης παρουσιάζονται στο Full Report, του Παραρτήματος V.

#### 4.4.4.1.3 Προσαρμογή φασμάτων από τις αναλύσεις δειγμάτων από IAEA Reference Materials.

Προκειμένου να ελεγχθεί η όλη διαδικασία – μιας και επρόκειτο για συμμετοχή σε Άσκηση Διαβαθμονόμησης – αποφασίστηκε να αναλυθούν και τα IAEA Reference Materials «Sediment Lake-1» και «IAEA-SOIL-7» και να συγκριθούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων τους με τα πιστοποιητικά τους. Η προσαρμογή των παραπάνω φασμάτων, ήταν αρκετά ευκολότερη από των φασμάτων του δείγματος «PTXRFIAEA09 River Clay», καθώς γι αυτά είχαν ήδη πραγματοποιηθεί αναλύσεις σε προηγούμενα τμήματα της ΔΕ. Οι παράμετροι της προσαρμογής των φασμάτων για το σενάριο των 30kV, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.81, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι χαρακτηριστικές γραμμές που δηλώθηκαν στα αντίστοιχα μοντέλα ανάλυσης παρουσιάζονται στα Full Report των παρακάτω φασμάτων, στο Παράρτημα V.

#### 4.4.4.1.4 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο των 30kV.

Για το σενάριο των 30kV, διερευνήθηκαν 7 περιπτώσεις υπολογισμού των γεωμετρικών σταθερών, βάσει των οποίων θα προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις του δείγματος της Άσκησης Διαβαθμονόμησης «PTXRFIAEA09 River-Clay» και των προτύπων δειγμάτων. Έτσι, δημιουργήθηκαν 7 διαφορετικά αρχεία \*.FPC. Η μοναδική διαφορά μεταξύ των αρχείων \*.FPC, έγκειται στο τρόπο υπολογισμού των γεωμετρικών σταθερών, βάσει των οποίων θα πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Έτσι, αυτές εκτιμούνται με χρήση εναλλακτικά του Reference Material “Industrial Sludge 2782”, του Reference Material “IAEA SOIL-7”, του Reference Material “SL-1” και των εν τω μεταξύ αποκτηθέντων

προτύπων υλικών. Όλες οι άλλες παράμετροι των αρχείων αυτών είναι ακριβώς οι ίδιες. Στον Πίνακα 4.22, παρουσιάζονται όλες οι παράμετροι των αρχείων αυτών που παραμένουν σταθερές. Οι παράμετροι του παρακάτω αρχείου, αποτελούν τη βάση όλων των υπολοίπων αρχείων που θα δημιουργηθούν.

*Πίνακας 4.22. Βάση αρχείου \*.FPC για το σενάριο των 30kV.*

<b>FINALG.FPC</b>	
<b>Parameters for X-Ray Tube</b>	
Tube anode	Mo
Take-off angle (degree)	7.42
Be window thickness (mm)	0.25
Operating Voltage	<b>30</b>
Number of continuum intervals	90
<b>Detector Characteristics</b>	
Be window (μm)	25
Au layer (μm)	0.02
Dead layer (μm)	0.1
Active depth (mm)	5
<b>Excitation – Detection Geometry</b>	
Distance source – sample (cm)	15.5
Incident angle (degree)	28
Distance sample - detector (cm)	7.5
Emergent angle (degree)	62
<b>Filter between source – sample</b>	
Filter	User Defined Filter
Mass (g/cm <sup>2</sup> )	0.1953
Composition	Zr

#### **4.4.4.1.5 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge 2782» (t=1000sec).**

Οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίζονται βάσει της ανάλυσης του Reference Material «Industrial Sludge 2782» για μέτρηση των 1000 sec (φάσμα REF\_18.SPE). Η διαδικασία ανάλυσης είναι ακριβώς η ίδια με αυτήν της περίπτωσης **2.B**, (παράγραφος 4.3.2). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης του αντιστοίχου φάσματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.82, στο τέλος του Κεφαλαίου. Κατά τα γνωστά, δημιουργείται αρχείο .REB, με την ονομασία REF\_18.REB, για να δηλωθούν τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που δεν παρουσιάζονται στο φάσμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.83, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων στο δείγμα, έχουν πολλαπλασιαστεί με την αναλογία του

πρότυπου δείγματος σ' αυτό, η οποία είναι 94.53%. Το υπόλοιπο ποσοστό αντιστοιχεί στο binder (cellulose) [βλ. Παράρτημα IV].

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές για το αρχείο FINALG\_1.FPC. Εκτελώντας το πρόγραμμα FUND4.exe υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.23.

*Πίνακας 4.23. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_1.FPC.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
19	K	1.3227E-05
20	Ca	2.5344E-05
22	Ti	1.9383E-05
25	Mn	1.1036E-05
26	Fe	2.3356E-05
28	Ni	2.5274E-05
29	Cu	2.5156E-05
30	Zn	2.4948E-05
82	Pb	3.8742E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		2.4155E-05

#### **4.4.4.1.6 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge» 2782 (t=138sec).**

Οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίζονται βάσει της ανάλυσης του Reference Material «Industrial Sludge 2782» για μέτρηση 138 sec (φάσμα REF\_24.SPE). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης του αντιστοίχου φάσματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.84, στο τέλος του Κεφαλαίου. Κατά τα γνωστά, δημιουργείται αρχείο .REB, με την ονομασία REF\_24.REB, για να δηλωθούν τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που δεν παρουσιάζονται στο φάσμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.85, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων στο pellet, έχουν πολλαπλασιαστεί με την αναλογία του πρότυπου δείγματος σ' αυτό, η οποία είναι 94.53% [βλ. Παράρτημα IV].

Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία, υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές για το αρχείο FINALG\_2.FPC. Εκτελώντας το πρόγραμμα FUND4.exe υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.24.

*Πίνακας 4.24. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_2.FPC.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
20	Ca	4.2814E-05
26	Fe	2.0136E-05
28	Ni	1.9649E-05
29	Cu	2.1438E-05
30	Zn	2.0198E-05
82	Pb	3.4038E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		2.6379E-05

#### 4.4.4.1.7 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «Industrial Sludge» 2782 (t=400sec).

Οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίζονται βάσει της ανάλυσης του Reference Material «Industrial Sludge 2782» για μέτρηση 400 sec (φάσμα REF\_25.SPE). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης του αντιστοίχου φάσματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.86, στο τέλος του Κεφαλαίου. Δημιουργείται αρχείο .REB, με την ονομασία REF\_25.REB, για να δηλωθούν τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που δεν παρουσιάζονται στο φάσμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.87, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων στο pellet, έχουν πολλαπλασιαστεί με την αναλογία του πρότυπου δείγματος σ' αυτό, η οποία είναι 94.53% [βλ. Παράρτημα IV].

Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές για το αρχείο FINALG\_3.FPC, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.25.

*Πίνακας 4.25. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_3.FPC.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
19	K	8.9664E-06
20	Ca	2.0995E-05
22	Ti	1.1679E-05
26	Fe	2.0481E-05
28	Ni	1.7428E-05
29	Cu	2.1721E-05
30	Zn	2.1026E-05
33	As	1.8156E-05
82	Pb	2.3220E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		1.93383E-05



#### 4.4.4.1.8 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση πρότυπα υλικά.

Οι γεωμετρικές σταθερές υπολογίζονται με χρήση των αποκτηθέντων προτύπων υλικών. Οι Πίνακες 4.78 και 4.79, των συγκεντρώσεων των στοιχείων του κάθε δείγματος, που θα δηλωθούν κατά τη διαδικασία του προσδιορισμού των τιμών των γεωμετρικών σταθερών, παρουσιάζονται στο τέλος του Κεφαλαίου. Στο συγκεκριμένο αρχείο FINALG\_4.FPC, θα προσδιοριστούν οι γεωμετρικές σταθερές από όλα τα δείγματα με εξαίρεση τα KBr και MnO. Όσον αφορά στη γεωμετρική σταθερά του K, αυτή υπολογίσθηκε ως ο μέσος όρος των τιμών του  $K_2SO_4$  και  $K_2CO_3$ . Οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.26.

*Πίνακας 4.26. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_4.FPC.*

*.ARP	Στοιχείο	Ατομικός Αριθμός	Γεωμετρική Σταθερά
std_30	K (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	19	2.2452E-05
std_26	K (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	19	2.4232E-05
<b>K average</b>		19	2.3342E-05
std_19	Ca	20	3.4940E-05
std_16	Ti	22	2.3571E-05
std_3	Fe	26	1.9661E-05
std_17	Cu	29	1.5458E-05
std_13	Zn	30	1.4031E-05
std_4	Sr	38	1.0228E-05
<b>Μέση Γεωμετρική Σταθερά</b>			1.65898E-05

#### 4.4.4.1.9 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «IAEA-SOIL-7».

Οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίζονται βάσει της ανάλυσης του Reference Material «IAEA-SOIL-7» για μέτρηση 1000 sec (φάσμα REF\_20.SPE). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που δηλώθηκαν στο μοντέλο ανάλυσης του αντιστοίχου φάσματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.88, στο τέλος του Κεφαλαίου. Δημιουργείται αρχείο .REB, με την ονομασία REF\_20.REB, για να δηλωθούν τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που δεν παρουσιάζονται στο φάσμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.89, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων στο

pellet, έχουν πολλαπλασιαστεί με την αναλογία του πρότυπου δείγματος σ' αυτό, η οποία είναι 90.7714% [βλ. Παράρτημα IV].

Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές για το αρχείο FINALG\_5.FPC, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.27.

*Πίνακας 4.27. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_5.FPC.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
19	K	3.4342E-05
20	Ca	4.2590E-05
22	Ti	4.0560E-05
25	Mn	3.5430E-05
26	Fe	3.2299E-05
28	Ni	3.1687E-05
29	Cu	3.4861E-05
30	Zn	2.5729E-05
35	Br	2.3507E-05
37	Rb	2.0308E-05
38	Sr	1.8636E-05
39	Y	1.8263E-05
82	Pb	4.3682E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		6.2900E-07

#### **4.4.4.1.10 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση το Reference Material «IAEA-SL-1».**

Οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίζονται βάσει της ανάλυσης του Reference Material «IAEA-SL-1» για μέτρηση 1000sec (φάσμα REF\_21.SPE). Δημιουργείται αρχείο .REB, με την ονομασία REF\_21.REB, για να δηλωθούν τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που δεν παρουσιάζονται στο φάσμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.90, στο τέλος του Κεφαλαίου. Οι τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων στο pellet, έχουν πολλαπλασιαστεί με την αναλογία του πρότυπου δείγματος σ' αυτό, η οποία είναι 91.4275 [βλ. Παράρτημα IV].

Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές για το αρχείο FINALG\_6.FPC. Εκτελώντας το πρόγραμμα FUND4.exe υπολογίζονται οι γεωμετρικές σταθερές, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.28.

**Πίνακας 4.28.** Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_6.FPC.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
19	K	1.1446E-05
22	Ti	1.1479E-05
24	Cr	8.2920E-06
25	Mn	1.5000E-05
26	Fe	1.3264E-05
28	Ni	1.8679E-05
29	Cu	2.0857E-05
30	Zn	1.5331E-05
31	Ga	1.2822E-05
37	Rb	1.1945E-05
38	Sr	1.1406E-05
82	Pb	4.6489E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		1.7727E-05

#### **4.4.4.1.11 Προσδιορισμός γεωμετρικών σταθερών με βάση όλα πρότυπα υλικά.**

Μετά την απόκτηση και των προτύπων υλικών KBr και MnO, αποφασίσθηκε να γίνει πάλι ο προσδιορισμός των γεωμετρικών σταθερών, με το σύνολο αυτή τη φορά των προτύπων υλικών. Πάντως, λόγω της καθυστέρησης άφιξης στο ΕΠΤ-ΕΜΠ των υλικών KBr και MnO ο προσδιορισμός αυτός έγινε μετά την υποβολή των αποτελεσμάτων της Άσκησης Διαβαθμονόμησης. Για τη δημιουργία του συγκεκριμένου αρχείου FINALG\_10.FPC, συμπεριλήφθηκαν οι γεωμετρικές σταθερές που προσδιορίστηκαν από όλα τα πρότυπα υλικά που αποκτήθηκαν. Έτσι, ουσιαστικά πρόκειται για επαναδημιουργία του αρχείου FINALG\_4.FPC, προσθέτοντας τις γεωμετρικές σταθερές που υπολογίστηκαν από τα πρότυπα υλικά KBr και MnO. Οι Πίνακες 4.78 και 4.79 των συγκεντρώσεων των στοιχείων του κάθε δείγματος, που θα δηλωθούν κατά τη διαδικασία του προσδιορισμού των τιμών των γεωμετρικών σταθερών, βρίσκονται στο τέλος του Κεφαλαίου.

*Πίνακας 4.29. Γεωμετρικές σταθερές αρχείου FINALG\_10.FPC.*

<b>*.ARP</b>	<b>Στοιχείο</b>	<b>Ατομικός Αριθμός</b>	<b>Γεωμετρική Σταθερά</b>
std_30	K (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	19	2.2452E-05
std_26	K (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	19	2.4232E-05
<b>K average</b>		19	2.3342E-05
std_19	Ca	20	3.4940E-05
std_16	Ti	22	2.3571E-05
std_3	Fe	26	1.9661E-05
std_49	Mn	25	2.1848E-05
std_17	Cu	29	1.5458E-05
std_13	Zn	30	1.4031E-05
std_43	Br	35	1.2395E-05
std_4	Sr	38	1.0228E-05
<b>Μέση Γεωμετρική Σταθερά</b>			1.9497E-05

#### **4.4.4.1.12 Αποτελέσματα αναλύσεων και ποσοτικού προσδιορισμού των δειγμάτων για το σενάριο ακτινοβόλησης 30kV.**

Όπως φαίνεται από τις παραγράφους που προηγήθηκαν, οι γεωμετρικές σταθερές προσδιορίστηκαν μέσω των προτύπων υλικών και μέσω μίας σειράς από Reference Materials που ήταν διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανάλυση, τόσο των δειγμάτων από τις δύο Ασκήσεις Διαβαθμονόμησης, όσο και των δειγμάτων των Reference Materials, χρησιμοποιώντας όλες τις τιμές των γεωμετρικών σταθερών που είχαν προηγουμένως προσδιορισθεί. Πάντως πρέπει να τονισθεί ότι, κατά την ανάλυση καθενός από τα Reference Materials δεν χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των γεωμετρικών σταθερών που είχαν προσδιορισθεί από το ίδιο το Reference Material. Τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων με χρήση των σχετικών αρχείων \*.FPC, παρουσιάζονται για το κάθε δείγμα ξεχωριστά, στους Πίνακες 4.91 έως 4.106 στο τέλος του Κεφαλαίου, ενώ σχολιασμός των αποτελεσμάτων, γίνεται συνολικά στην παράγραφο 4.5. Γενικά, προέκυψε ότι η χρήση των προτύπων υλικών έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, οπότε αποφασίστηκε για τα άλλα δύο σενάρια που ακολουθούν (15 και 50kV) ο προσδιορισμός των γεωμετρικών σταθερών να βασιστεί μόνο στις αναλύσεις προτύπων υλικών.

#### 4.4.4.2 Σενάρια ακτινοβόλησης στα 15kV.

Ακριβώς η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για μετρήσεις των δειγμάτων για το σενάριο ακτινοβόλησης των 15kV. Αυτή τη φορά όμως, δημιουργήθηκε μόνο ένα αρχείο \*.FPC, στο οποίο οι γεωμετρικές σταθερές υπολογίστηκαν, μόνο βάσει των προτύπων υλικών. Οι μετρήσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων στοιχείων χαμηλότερου Ατομικού Αριθμού. Έτσι, τα στοιχεία που εξετάστηκαν ήταν από το K μέχρι και το Fe. Ο κατάλογος των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.107, στο τέλος του Κεφαλαίου.

##### 4.4.4.2.1. Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.

Τα μοντέλα ανάλυσης των δειγμάτων βαθμονόμησης των γεωμετρικών σταθερών, βασίστηκαν στην ενεργειακή βαθμονόμηση CAL\_MAY.INP. Επίσης, βασική προϋπόθεση ήταν να πληρούται το κριτήριο, ότι η τυπική απόκλιση να είναι μεγαλύτερη από την τετραγωνική ρίζα του εμβαδού της φωτοκορυφής, χρησιμοποιώντας τη μικρότερη τιμή παραμέτρου που είναι δυνατό για γραμμική περιγραφή του υποστρώματος. Στον Πίνακα 4.30, φαίνονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα του Full Report. Επισημαίνεται, ότι αναφέρονται μόνο τα αποτελέσματα για τη χαρακτηριστική γραμμή  $K_{\alpha}$  του στοιχείου που εξετάζεται και ότι σε όλες τις αναλύσεις πληρούται το παραπάνω κριτήριο. Τέλος, σε κάθε φάσμα δηλώθηκαν οι χαρακτηριστικές γραμμές χωριστά, χωρίς να περιλαμβάνονται Esc- peaks ή τίποτα άλλο.

*Πίνακας 4.30. Παράμετροι του μοντέλου ανάλυσης και αποτελέσματα ελέγχου προσαρμογής των πρότυπων δειγμάτων.*

Πρότυπο Δείγμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	Τυπική Απόκλιση	ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
	Τύπος	Τάξη					
MnO	Linear	2	223 – 288	46802	218	1.6	2
CaCO3	Linear	1	132 – 186	57182	240	2.0	5
K2CO3	Linear	3	117 – 168	55286	251	0.7	10
K2SO4	Linear	2	117 – 168	36162	195	2.7	6
TiO	Linear	1	166 – 224	55900	239	1.5	4
Fe2O3	Linear	1	244 – 312	57527	241	2.1	5

#### 4.4.4.2 Έλεγχος προσαρμογής δειγμάτων «PTXRFIAEA09 – River Clay» και «IAEA – Soil7».

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο προσαρμογής του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay», είναι η ίδια ακριβώς με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.4.4.1.2. Για να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου σεναρίου ακτινοβολήθηκε και το Reference Material «IAEA – Soil 7», καθώς ήταν το μοναδικό διαθέσιμο Reference Material που περιείχε αρκετά στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού ώστε να γίνει σύγκριση. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των φασμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.31 και τα Full Reports βρίσκονται στο Παράρτημα V.

*Πίνακας 4.31. Παράμετροι μοντέλου ανάλυσης και αποτελέσματα προσαρμογής.*

Φάσμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Διάρκεια (sec)
	Τύπος	Τάξη			
RC01_H	Linear	4	110 – 309	1.8	500
RC01_J	Linear	6	110 – 309	2.9	1000
REF_43	Linear	4	62 – 309	1.9	500
REF_44	Linear	5	62 – 309	2.2	1000

#### 4.4.4.2.3 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο ακτινοβολήσης 15kV.

Για το συγκεκριμένο σενάριο ακτινοβολήσης δημιουργήθηκε μόνο ένα αρχείο \*.FPC, του οποίου η γεωμετρικές σταθερές προσδιορίστηκαν μόνο μέσω της χρησιμοποίησης των προτύπων υλικών που αποκτήθηκαν. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, με την ονομασία **FINALG\_9.FPC** με τις βασικές παραμέτρους ίδιες με του αρχείου FINAL\_G.FPC, όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.4.4.1.3. Οι γεωμετρικές σταθερές του αρχείου αυτού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.32.

*Πίνακας 4.32. Γεωμετρικές σταθερές για το σενάριο των 15kV.*

<b>*.ARP</b>	<b>Στοιχείο</b>	<b>Ατομικός Αριθμός</b>	<b>Γεωμετρική Σταθερά</b>
std_30	K (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	19	1.7863E-03
std_26	K (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	19	2.1913E-03
<b>K average</b>		19	1.9888E-03
std_19	Ca	20	2.5669E-03
std_16	Ti	22	5.1486E-03
std_47	Mn	25	1.5034E-03
std_3	Fe	26	1.1589E-03
<b>Μέση Γεωμετρική Σταθερά</b>			2.4733E-03

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το σενάριο ακτινοβόλησης 15kV, του πρότυπου δείγματος «IAEA – SOIL 7» και του «PTXRFIAEA09 – River Clay», παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.108 και 4.109, στο τέλος του Κεφαλαίου. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων, γίνεται συνολικά στην παράγραφο 4.5.

#### **4.4.4.3 Ακτινοβόληση στα 50kV.**

Ακριβώς η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τα φάσματα που προέκυψαν από ακτινοβόληση για το σενάριο των 50kV. Αυτή τη φορά, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, στο οποίο οι γεωμετρικές σταθερές υπολογίστηκαν, μόνο βάσει των προτύπων υλικών που εν τω μεταξύ αποκτήθηκαν. Οι μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων στοιχείων υψηλότερου Ατομικού Αριθμού και συγκεκριμένα από το Mn έως και το Pb. Ο κατάλογος των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.110, στο τέλος του Κεφαλαίου.

##### **4.4.4.3.1. Προσαρμογή φασμάτων προτύπων δειγμάτων.**

Τα μοντέλα ανάλυσης των δειγμάτων βαθμονόμησης των γεωμετρικών σταθερών, βασίστηκαν στην ενεργειακή βαθμονόμηση CAL\_MAY.INP. Στον Πίνακα 4.33, φαίνονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα του Full Report. Για κάθε φάσμα, δηλώθηκαν οι χαρακτηριστικές γραμμές χωριστά, χωρίς να περιλαμβάνονται Esc-peaks ή κάτι άλλο.

Πίνακας 4.33. Παράμετροι του μοντέλου ανάλυσης και αποτελέσματα προσαρμογής των Πρότυπων δειγμάτων.

Πρότυπο Δείγμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	Τυπική Απόκλιση	ChiSquare ( $\chi^2$ )	Αριθμός Επαναλήψεων
	Τύπος	Τάξη					
MnO	Linear	1	223 – 288	48212	220	2.0	4
CuO	Linear	1	312 – 388	46956	217	2.1	3
SrCO <sub>3</sub>	Linear	4	561 – 688	52260	229	1.9	3
ZnO	Linear	4	336 – 416	48863	222	1.7	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Linear	2	244 – 312	51161	227	1.8	3

#### 4.4.4.3.2 Προσαρμογή δειγμάτων «PTXRFIAEA09 – River Clay», «IAEA – Soil 7» και «Sediment Lake 1».

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προσαρμογή του φάσματος του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay», είναι η ίδια ακριβώς με αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.4.4.1.2. Για να ελεγχθεί η ορθότητα των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου σεναρίου, ακτινοβολήθηκαν και τα πρότυπα δείγματα «IAEA – Soil 7» και «Sediment Lake 1». Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των φασμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.34 και τα Full Reports βρίσκονται στο Παράρτημα V.

Πίνακας 4.34. Παράμετροι μοντέλου ανάλυσης και προσαρμογής των φασμάτων.

*.SPE	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Διάρκεια (sec)
	Τύπος	Τάξη			
RC01_F	Linear	4	230 – 640	1.4	200
RC01_G	Linear	5	230 – 640	1.4	500
RC01_I	Linear	5	230 – 640	1.5	1000
Ref_37	Linear	4	230 – 640	1.1	200
Ref_38	Linear	5	230 – 640	1.1	500
Ref_39	Linear	5	230 – 640	1.3	1000
Ref_40	Linear	4	230 – 640	1.6	200
Ref_41	Linear	5	230 – 640	1.7	500
Ref_42	Linear	5	230 – 640	2.3	1000

#### 4.4.4.3.3 Ποσοτική ανάλυση για το σενάριο ακτινοβόλησης 50kV.

Για το συγκεκριμένο σενάριο ακτινοβόλησης δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, του οποίου η γεωμετρικές σταθερές προσδιορίστηκαν μόνο μέσω της χρησιμοποίησης των



προτύπων υλικών που αποκτήθηκαν. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα αρχείο \*.FPC, με την ονομασία **FINALG\_7.FPC** με τις βασικές παραμέτρους ίδιες με του αρχείου FINAL\_G.FPC, όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.4.4.1.3. Οι γεωμετρικές σταθερές του αρχείου αυτού, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.35. Για τον υπολογισμό της μέσης γεωμετρικής σταθεράς δεν λήφθηκε υπόψη η γεωμετρική σταθερά του Mn, καθώς οι χαρακτηριστικές του ενέργειες είναι σε χαμηλότερη ενεργειακή περιοχή από αυτή που ενδιαφέρει για το σενάριο των 50keV.

*Πίνακας 4.35. Γεωμετρικές σταθερές για το σενάριο των 50kV.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Γεωμετρική Σταθερά
25	Mn	2.8890E-05
26	Fe	2.1663E-05
29	Cu	1.9241E-05
30	Zn	1.6225E-05
82	Pb	1.2192E-05
<b>Μέσος Όρος</b>		1.7330E-05

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για το σενάριο των 50kV, του πρότυπου δείγματος «IAEA – SOIL 7» και του «PTXRFIAEA09 – River Clay», παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.111 και 4.112, στο τέλος του Κεφαλαίου.

#### **4.5. Τελικά αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος της νέας Άσκησης Διαβαθμονόμησης «PTXRFIAEA09 – River Clay».**

Καθώς η προτεινόμενη στη βιβλιογραφία [User's Manual and Guide – QXAS, 2007] μέθοδος (Full Fundamental Parameters) για τον προσδιορισμό των γεωμετρικών σταθερών της διάταξης στηρίζεται σε μετρήσεις με πρότυπα υλικά, αποφασίστηκε να θεωρηθούν ως τελικές τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα της νέας Άσκησης Διαβαθμονόμησης «PTXRFIAEA09 – River Clay» μόνον οι τιμές που προσδιορίστηκαν με χρήση γεωμετρικών σταθερών, οι οποίες εκτιμήθηκαν από αναλύσεις προτύπων υλικών. Η θεώρηση αυτή, ελέγχθηκε με την ανάλυση των Reference Materials (IAEA-SOIL-7, Industrial Sludge 2782 και IAEA-SL1) με βάση τις ίδιες γεωμετρικές σταθερές.

Έτσι, για τα στοιχεία του K και Ca, επιλέχθηκαν οι τιμές που προσδιορίστηκαν στο σενάριο ακτινοβολήσης των 15kV για 500sec. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που δηλώθηκαν,

προσδιορίστηκαν από το σενάριο ακτινοβολήσης 30kV και μέσω του αρχείου FINALG\_10.FPC. Από τα αποτελέσματα του αρχείου αυτού, επιλέχθηκαν αυτά που αντιστοιχούν σε ακτινοβολήση του δείγματος για 1000sec. Ο συγκεντρωτικός Πίνακας 4.36, περιέχει τα αποτελέσματα των αναλύσεων με το QXAS, που προκρίθηκαν και την αβεβαιότητα που δίνει η ανάλυση του QXAS.

*Πίνακας 4.36. Αποτελέσματα αναλύσεων του δείγματος PTXRFIAEA09 – River Clay.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm)	Αβεβαιότητα (3σ) (ppm)
19	K	11600	150
20	Ca	7024.86	65.25
22	Ti	2499.32	19.38
24	Cr	41.43	3.04
25	Mn	547.93	4.123
26	Fe	17300	20
27	Co	57.65	2.15
28	Ni	25.87	0.65
29	Cu	22.99	0.58
30	Zn	76.45	0.74
31	Ga	7.74	0.23
33	As	15.39	0.20
35	Br	6.65	0.22
37	Rb	44.46	0.24
38	Sr	76.36	0.45
39	Y	11.84	0.22
82	Pb	3.13	0.47

Σύμφωνα με τις οδηγίες που δόθηκαν (Παράρτημα VI), για τα τελικά αποτελέσματα έπρεπε να προσδιορίζεται το κατώτερο επίπεδο ανίχνευσης (Lower Detection Limit) και η συνολική αβεβαιότητα (1σ) της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου. Επίσης, οι τελικές τιμές των συγκεντρώσεων του δείγματος, έπρεπε να δοθούν σε αναλογία επί ξηρού. Έπρεπε δηλαδή, να υπολογιστεί η συνεισφορά της υγρασίας στα αποτελέσματα.

#### **4.5.1 Εκτίμηση του κατώτερου ορίου ανίχνευσης.**

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

ανίχνευσης [Gilmore G. et al., 1995], [Rousseau R.M., 2001], [Dixit R.M. et al., 1977]. Στην παρούσα ΔΕ, θα γίνει χρήση του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης (Lower Limit of Detection - LLD) που δίδει απάντηση στο ερώτημα «ποια είναι η ελάχιστη καθαρή επιφάνεια αιχμής (και κατά συνέπεια η ελάχιστη ποσότητα στοιχείου στο δείγμα) την οποία είναι δυνατόν να ανιχνευθεί ;»

Η ανάλυση φασμάτων ακτίνων-X με το πρόγραμμα ανάλυσης QXAS, παρέχει στον χρήστη πληροφορία για τη συνολική επιφάνεια υποστρώματος που αποδίδεται σε κάθε μία από τις φωτοκορυφές. Έτσι, από τη βιβλιογραφία [Dixit R. M. et al., 1977], επιλέχθηκε ο παρακάτω τύπος υπολογισμού του ελαχίστου ορίου ανίχνευσης σε ppm (εκφρασμένος σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%), που συσχετίζει την επιφάνεια υποστρώματος της αιχμής που αποδίδεται σε ένα στοιχείο με το ρυθμό εκπομπής (καθαρή επιφάνεια αιχμής σε cps) ανά ppm συγκέντρωσης στοιχείου, που αντιστοιχεί στην αιχμή αυτή.

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

όπου:

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

Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης για κάθε στοιχείο όπως υπολογίστηκαν με την παραπάνω σχέση και τα δεδομένα των αναλύσεων, καταγράφονται στον Πίνακα 4.37.

Πίνακας 4.37. Εκτίμηση κατώτατη ορίου ανίχνευσης (LLD) ανά στοιχείο.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm)	Υπόστρωμα (ppm)	Καθαρή Επιφάνεια Φωτοκορυφής (counts)	t (sec)	LLD (ppm)
19	K	11600	67	684	500	416
20	Ca	7024.86	72	1292	500	138
22	Ti	2499.32	468	3870	1000	42
24	Cr	41.43	403	177	1000	14
25	Mn	547.93	353	3987	1000	8
26	Fe	17300	322	195604	1000	5
27	Co	57.65	335	994	1000	3
28	Ni	25.87	398	367	1000	4
29	Cu	22.99	488	366	1000	4
30	Zn	76.45	641	1637	1000	4
31	Ga	7.74	678	305	1000	2
33	As	15.39	853	1102	1000	1
35	Br	6.65	2795	500	1000	2
37	Rb	44.46	10632	7510	1000	2
38	Sr	76.36	17442	8069	1000	4
39	Y	11.84	28540	2699	1000	2
82	Pb	3.13	853	130	1000	2

#### 4.5.2 Εκτίμηση συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων τη μέτρησης.

Για τον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων, θεωρήθηκαν διάφορες πηγές αβεβαιότητας, κατά τη διαδικασία προετοιμασίας και ανάλυσης του δείγματος. Η συνολική αβεβαιότητα προέκυψε ως η συνισταμένη όλων των μερικών αβεβαιοτήτων:

- Αβεβαιότητα ποσοτικής ανάλυσης του προγράμματος QXAS για το δείγμα «PTXRF IAEA 09–River Clay» (αβεβαιότητα επιφάνειας της φωτοκορυφής).
- Αβεβαιότητα λόγω της τεχνικής ανάλυσης και βαθμονόμησης της μεθόδου. (αβεβαιότητα που προκύπτει από την ανάλυση με ίδια τεχνική γνωστού δείγματος και σύγκριση των εκτιμώμενων τιμών από τις τιμές του πιστοποιητικού του).
- Αβεβαιότητα ζύγισης των δειγμάτων.

Για την πρώτη από τις παραπάνω πηγές αβεβαιότητας λήφθηκε υπόψη η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων του ποσοτικού προσδιορισμού του δείγματος «PTXRF IAEA 09 – River Clay», που δίνει το πρόγραμμα QXAS ως απόλυτη αβεβαιότητα σε επίπεδο σημαντικότητας 3σ (Πίνακας 4.39). Η αβεβαιότητα αυτή προέρχεται κυρίως από την αβεβαιότητα εκτίμησης

της επιφάνειας της αντίστοιχης φωτοκορυφής. Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων σύμφωνα με τις οδηγίες του Proficiency Test υπολογίστηκε η σχετική αβεβαιότητα (%) σε επίπεδο (1σ).

Η δεύτερη από τις παραπάνω πηγές αβεβαιότητας εισήχθη, προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα που εισάγεται από τη διαδικασία εκτίμησης των γεωμετρικών σταθερών της διάταξης. Καθώς οι αναλύσεις δειγμάτων γνωστής σύστασης (Reference materials) παρουσίαζαν αποκλίσεις στις υπολογιζόμενες με την ακολουθούμενη μέθοδο συγκεντρώσεις, σε σχέση με τις τιμές των πιστοποιητικών τους. Για να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα αυτή λόγω της τεχνικής ανάλυσης και βαθμονόμησης της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα ελέγχου, δείγμα που παρασκευάστηκε από το Reference Material της IAEA-SOIL-7. Το συγκεκριμένο δείγμα επιλέχθηκε καθώς πρόκειται για δείγμα χώματος με παρόμοια σύσταση και η μορφή του φάσματος του είναι παρόμοια με το δείγμα Διαβαθμονόμησης PTXRF IAEA 09–River Clay<sup>8</sup>. Προκειμένου να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα λόγω της τεχνικής ανάλυσης και βαθμονόμησης της μεθόδου για το Reference Material «IAEA-SOIL7» λήφθηκαν υπόψη τρεις διαφορετικές συνιστώσες αβεβαιότητας:

- η αβεβαιότητα που συνοδεύει τις πιστοποιημένες τιμές των συγκεντρώσεων στο Πιστοποιητικό της IAEA,
- η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων (επιφάνεια φωτοκορυφής) που δίνει το πρόγραμμα QXAS κατά την ανάλυση (φάσμα REF\_20.SPE) και τέλος
- η απόκλιση των τελικών αποτελεσμάτων από τις πιστοποιημένες τιμές.

Επειδή, το Πιστοποιητικό του IAEA\_SOIL7 δεν παρέχει τιμές για το στοιχείο Cr, χρησιμοποιήθηκε και δεύτερο δείγμα ελέγχου και συγκεκριμένα το Reference Material «IAEA - Sediment Lake-1», το οποίο περιέχει σύμφωνα με το πιστοποιητικό του Cr σε πιστοποιημένη συγκέντρωση. Έτσι, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του δείγματος «Sediment Lake I» και για το Cr δόθηκε η απόκλιση των αποτελεσμάτων βάση του δείγματος αυτού. Για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων Co και As, δεν εκτιμήθηκε καμία αβεβαιότητα με δείγμα ελέγχου καθώς δεν παρέχονταν σε κανένα από τα δύο παραπάνω Reference Materials. Οι επιμέρους αβεβαιότητες λόγω της τεχνικής ανάλυσης και βαθμονόμησης της μεθόδου με δείγμα ελέγχου από το Reference Material IAEA-SOIL7, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.38.

---

<sup>8</sup> Στο τέλος του Κεφαλαίου, παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα των φασμάτων των δύο αυτών δειγμάτων (Σχήμα 4.27).

Πίνακας 4.38. Εκτίμηση αβεβαιότητας της διαδικασίας (έλεγχος με ανάλυση SOIL 7).

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Απόκλιση Αποτελεσμάτων ΕΠΤ- ΕΜΠ από το Πιστοποιητικό IAEA-SOIL-7	Αβεβαιότητα Μάζας [Reference Sheet IAEA SOIL7]		Αβεβαιότητα Φωτοκορυφής SOIL-7 [QXAS]	Αβεβαιότητα Διαδικασίας [Σύγκριση SOIL7] σ (%)
		σ (%)	ppm	σ (%)	σ (%)	
19	K	0.550	12100	1.928	0.476	2.061
20	Ca	7.977	163000	0.174	0.083	7.979
22	Ti	0.900	3000	6.111	0.324	6.186
24	Cr	19.760	104	2.885	-	19.969
25	Mn	0.173	631	1.215	0.341	1.274
26	Fe	0.260	25700	0.713	0.039	0.760
27	Co	-	-	-	-	-
28	Ni	2.283	26	10.256	1.297	10.587
29	Cu	16.243	11	6.061	1.826	17.433
30	Zn	6.967	104	1.923	0.339	7.235
31	Ga	17.610	23.7	7.173	-	19.015
33	As	-	-	-	-	-
35	Br	9.047	7	16.667	1.375	19.013
37	Rb	10.130	51	2.941	0.327	10.553
38	Sr	7.313	108	1.698	0.201	7.510
39	Y	12.350	21	9.524	0.953	15.625
82	Pb	16.217	60	4.444	0.352	16.818

Τέλος, για την εκτίμηση της τρίτης πηγής αβεβαιότητας που είναι η αβεβαιότητα λόγω της ζύγισης, λήφθηκε υπόψη η αβεβαιότητα στη ζύγιση του αναλυόμενου δείγματος του Proficiency Test, στη ζύγιση του πρότυπου δείγματος IAEA-SOIL7 (ή του IAEA Sediment lake-1 για τον υπολογισμό του Cr) και στη ζύγιση για τον υπολογισμό της υγρασίας των εν λόγω δειγμάτων. Η αβεβαιότητα στη ζύγιση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση της τεχνικής ανάλυσης θεωρήθηκε αμελητέα, σε σχέση με την αβεβαιότητα της ανάλυσης που δίνει το AXIL. Η εκτίμηση των αβεβαιοτήτων λόγω ζύγισης βασίζεται στο ότι ο ηλεκτρονικός ζυγός του ΕΠΤ-ΕΜΠ ζυγίζει με ακρίβεια στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο. Έτσι, δεχόμαστε ότι η απόκλιση στη ζύγιση είναι 0.0001gr.

Η αβεβαιότητα λοιπόν στη ζύγιση του δείγματος PTXRFIAEA09 – River Clay είναι:

$$\sigma_{\text{ζύγισης}} = 100 * \frac{0.0001}{12.8838} = 0.00078\%$$

Αντίστοιχα υπολογίστηκε η αβεβαιότητα στη ζύγιση του πρότυπου δείγματος IAEA-SOIL7 και στην εκτίμηση της υγρασίας. Έτσι, η συνολική αβεβαιότητα λόγω της ζύγισης υπολογίστηκε ίση με 2.5079E-05. Παρόλο, που η τιμή της είναι σχεδόν μηδενική και συνεισφέρει ελάχιστα στον υπολογισμό της συνολικής αβεβαιότητας συνυπολογίστηκε και αυτή στο προσδιορισμό της αβεβαιότητας των τελικών αποτελεσμάτων όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.39.

**Πίνακας 4.39.** Εκτίμηση συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων του PTXRFIAEA09 – River Clay.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Αβεβαιότητα Αποτελεσμάτων [QXAS] PTXRFIAEA09 – River Clay		Αβεβαιότητα ζύγισης	Αβεβαιότητα Διαδικασίας [Σύγκριση SOIL7]	Συνολική Αβεβαιότητα σ (%)
		ppm	σ (%)	σ (%)	σ (%)	
19	K	11600	0.431	5.008E-03	2.061	2.106
20	Ca	7024.86	0.310	5.008E-03	7.979	7.985
22	Ti	2499.32	0.258	5.008E-03	6.186	6.191
24	Cr	41.43	2.448	5.008E-03	19.969	20.119
25	Mn	547.93	0.251	5.008E-03	1.274	1.298
26	Fe	17300	0.038	5.008E-03	0.760	0.761
27	Co	57.65	1.241	5.008E-03	-	1.241
28	Ni	25.87	0.839	5.008E-03	10.587	10.620
29	Cu	22.99	0.844	5.008E-03	17.433	17.453
30	Zn	76.45	0.323	5.008E-03	7.235	7.242
31	Ga	7.74	1.008	5.008E-03	19.015	19.042
33	As	15.39	0.440	5.008E-03	-	0.431
35	Br	6.65	1.098	5.008E-03	19.013	19.045
37	Rb	44.46	0.177	5.008E-03	10.553	10.555
38	Sr	76.36	0.196	5.008E-03	7.510	7.513
39	Y	11.84	0.617	5.008E-03	15.625	15.637
82	Pb	3.13	5.048	5.008E-03	16.818	17.560

### 4.5.3 Υπολογισμός συγκεντρώσεων επί ξηρού.

Συμφώνα με τις οδηγίες που δόθηκαν από τον ΔΟΑΕ για τα δείγματα της Άσκησης Διαβαθμονόμησης, έπρεπε να εκτιμηθεί η υγρασία βάσει συγκεκριμένης διαδικασίας. Ακολουθώντας τις οδηγίες για την εκτίμηση της υγρασίας, σε ένα κυάθιο πορσελάνης “DIN HTC102/30” βάρους 9.3192gr, τοποθετήθηκε ποσότητα 2.0273gr του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay» και ακολούθησε ξήρανση για 24 ώρες, σε σταθερή θερμοκρασία 105 °C, σε ένα κλίβανο τύπου VULKAN 3-130 της εταιρίας NEY. Η ζύγιση που ακολούθησε μετά την ξήρανση έδωσε μάζα δείγματος 1.9685gr, που οδηγεί σε υγρασία

του δείγματος ίση με 2.9%. Ακολούθησε ξήρανση για μία ώρα ακόμα και εκ νέου προσδιορισμός της υγρασίας, που έδωσε την ίδια τιμή, οπότε το δείγμα δεν έχει άλλη υγρασία να χάσει και ισχύει η τιμή της υγρασίας 2.9%. Κατά συνέπεια οι τελικές τιμές της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου, θα πρέπει να πολλαπλασιαστούν επί 0.971. Στον Πίνακα 4.40, παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων επί ξηρού όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.5.2.

*Πίνακας 4.40. Υπολογισμός τιμών συγκεντρώσεων και αβεβαιοτήτων επί ξηρού.*

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ (ppm)	Συνολική Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ σ (%)	Συγκέντρωση ΕΠΤ-ΕΜΠ [Επί ξηρού] (ppm)	Συνολική Αβεβαιότητα ΕΠΤ-ΕΜΠ [Επί ξηρού] σ (ppm)
19	K	11600	2.106	11946	252
20	Ca	7024.86	7.985	7235	578
22	Ti	2499.32	6.191	2574	159
24	Cr	41.43	20.119	42.7	8.6
25	Mn	547.93	1.298	564.3	7.3
26	Fe	17300	0.761	17817	136
27	Co	57.65	1.241	59	12
28	Ni	25.87	10.620	26.6	2.8
29	Cu	22.99	17.453	23.7	4.1
30	Zn	76.45	7.242	78.7	5.7
31	Ga	7.74	19.042	8.0	1.5
33	As	15.39	0.431	15.8	3.2
35	Br	6.65	19.045	6.8	1.3
37	Rb	44.46	10.555	45.8	4.8
38	Sr	76.36	7.513	78.6	5.9
39	Y	11.84	15.637	12.2	1.9
82	Pb	3.13	17.560	3.22	0.57

#### **4.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ΕΠΤ-ΕΜΠ για το δείγμα «PTXRFIAEA09 – River Clay» με τα αποτελέσματα του ΔΟΑΕ.**

Τα αποτελέσματα της Άσκησης Διαβαθμονόμησης ήταν διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ στις 31<sup>η</sup> Οκτωβρίου 2012. Η μεθοδολογία ανάλυσης και παρουσίασης των αποτελεσμάτων που ακολουθήθηκε από το ΔΟΑΕ, παρουσιάζεται στο Παράρτημα VI. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων κάθε εργαστηρίου που συμμετέχει στην Άσκηση Διαβάθμισης παραμένουν ανώνυμα. Κάθε εργαστήριο γνωρίζει μόνο τον δικό του κωδικό. Στο ΕΠΤ-ΕΜΠ αντιστοιχεί ο κωδικός 84.



Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται από τους διοργανωτές με διαφορετικό τρόπο, ανάλογα με την εργαστηριακή εφαρμογή και τον τύπο του εργαστηρίου που συμμετέχει. Έτσι, κατά τον υπολογισμό της παραμέτρου Z-score που χρησιμοποιείται κατά την αξιολόγηση, επιλέγεται διαφορετικό επίπεδο αυστηρότητας, μέσω της επιλογής διαφορετικής τιμής για τον συντελεστή *coverage factor*  $\kappa$ .

Η τιμή του Z-score, υπολογίζεται βάση της σχέσης:

$$|z| = \frac{Value_{Analyst} - Value_{Assigned}}{\sigma \cdot \kappa}$$

Η τιμή του Z-score, ερμηνεύεται κατά τον ακόλουθο τρόπο:

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

Για τη διάταξη XRF που διαθέτει το ΕΠΤ – ΕΜΠ και το επίπεδο των αναλύσεων που έγιναν κατά τη διάρκεια της ΔΕ, θα πρέπει τα αποτελέσματα να αξιολογηθούν σε επίπεδο αβεβαιότητας  $\kappa = 1.5$ , όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.41 και 4.42 στους οποίους παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα ιχνοστοιχεία και τα στοιχεία του δείγματος «PTXRFIAEA09 – River Clay» αντίστοιχα. Στους ίδιους Πίνακες συμπεριλαμβάνεται η τιμή του κριτηρίου u-score και του κριτηρίου Z-score, για την ανάλυση κάθε στοιχείου σε επίπεδο αβεβαιότητας  $\kappa = 1.5$ . Οι τιμές αυτές δίνουν μια αξιόπιστη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για κάθε στοιχείο.

Βάσει των παραπάνω κριτηρίων, τα αποτελέσματα για τα στοιχεία As, Cu, Br και Zn, κρίνονται αρκετά ικανοποιητικά. Επιπλέον, παρόλο που για το στοιχείο Ni το z-score είναι λίγο μεγαλύτερο του 2, η τιμή του u-score είναι μικρότερη από 1.95, οπότε κι αυτή η ανάλυση μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική. Για τα στοιχεία Sr και Ga, τα αποτελέσματα των αναλύσεων κρίνονται οριακά ώστε να θεωρηθούν ικανοποιητικά, παρόλο που η απόκλιση των συγκεντρώσεων είναι σχετικά μικρή. Ο κύριος λόγος, που δεν πληρούνται τα κριτήρια u-score και z-score, είναι η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων του ΕΠΤ-ΕΜΠ, η οποία συστηματικά είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή των τιμών αναφοράς. Για τα υπόλοιπα στοιχεία τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ικανοποιητικά, παρόλα αυτά, μόνο τα στοιχεία Ca, K και Co τα οποία επισημαίνονται με αστερίσκο (\*) απορρίφθηκαν από την ανάλυση του ΔΟΑΕ.

Συνοψίζοντας, από τα 17 στοιχεία που δηλώθηκαν στην Άσκηση Διαβαθμονόμησης, τα 5 από αυτά πληρούσαν τα κριτήρια αποδοχής, 2 από αυτά ήταν οριακά, 7 είχαν μη-ικανοποιητικά αποτελέσματα και 3 απορρίφθηκαν. Συγκριτικά με την προηγούμενη Άσκηση Διαβαθμονόμησης [βλ. Κεφάλαιο 2] στην οποία είχε συμμετάσχει το ΕΠΤ-ΕΜΠ, προέκυψαν πολύ καλύτερα αποτελέσματα και συνεπώς η τεχνική του ΕΠΤ-ΕΜΠ στην ανάλυση με XRF πράγματι βελτιώθηκε σημαντικά.

Βασικός στόχος της συμμετοχής του ΕΠΤ-ΕΜΠ στην νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης, ήταν αφενός να ελεγχθούν οι δυνατότητες ανάλυσης βάσει της νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF, του λογισμικού προγράμματος αναλύσεων QXAS και των νέων προτύπων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Για αυτό και έγινε προσπάθεια να δοθούν αποτελέσματα για όσο το δυνατόν περισσότερα στοιχεία, ώστε να μουν στον έλεγχο της Διαβαθμονόμησης. Σε γενικές γραμμές, ο στόχος της παρούσας ΔΕ έχει επιτευχθεί με αρκετά καλά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, όπως προκύπτει και από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης της τεχνικής ανάλυσης και της εκτίμησης της αβεβαιότητας που αυτή εισάγει. Σε επόμενες εργασίες θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση της ανομοιογένειας στα δείγματα που αναλύονται, καθώς βασικό υλικό και συνδετικό υλικό αναμίχθηκαν απλά χωρίς μηχανική ανάμιξη και ο περιορισμένος χρόνος δεν επέτρεψε την ανάλυση των δειγμάτων σε περισσότερες από μία θέσεις ακτινοβολήσης.

Πίνακας 4.41. Τιμές αποτελεσμάτων ΔΟΑΕ, για το ΕΠΤ - ΕΜΠ για τα ιχνοστοιχεία που δηλώθηκαν.

Στοιχείο	ΔΟΑΕ		ΕΠΤ - ΕΜΠ		z-scores	u-scores	Απόκλιση Αποτελεσμάτων ΕΠΤ-ΕΜΠ – ΔΟΑΕ (%)
	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (κ=1.5) (mg/kg)	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	k = 1.5	k = 1.5	
As	13.4	2.18	15.85	3.2	1.13	0.63	-18
Co	12.5	2.05	<b>59.37*</b>	12	22.85	3.85	-375
Cr	89.6	10.93	42.67	8.6	-4.29	3.37	52
Cu	20.1	3.07	23.68	4.1	1.17	0.7	-18
Ga	13.6	2.2	7.97	1.5	-2.55	2.11	42
Ni	37.9	5.26	26.64	2.8	-2.14	1.89	35
Pb	36.9	5.14	3.22	0.57	-6.55	6.51	91
Rb	107	12.71	45.79	4.8	-4.82	4.51	57
Sr	106	12.61	78.64	5.9	-2.17	1.97	26
Y	31.8	4.53	12.19	1.9	-4.33	3.99	62
Zn	96.1	11.6	78.73	5.7	-1.5	1.34	18
Br	8.39	1.46	6.85	1.3	-1.05	0.79	18

Πίνακας 4.42. Τιμές αποτελεσμάτων ΔΟΑΕ, για το ΕΠΤ - ΕΜΠ για τα στοιχεία που δηλώθηκαν.

Στοιχείο	ΔΟΑΕ		ΕΠΤ -ΕΜΠ		z-scores	u-scores	Απόκλιση Αποτελεσμάτων ΕΠΤ-ΕΜΠ – ΔΟΑΕ (%)
	Συγκέντρωση (g/kg)	Αβεβαιότητα (κ=1.5) (g/kg)	Συγκέντρωση (g/kg)	Αβεβαιότητα (g/kg)	k = 1.5	k = 1.5	
Ca	13.8	0.79	7.23*	0.58	-8.32	6.71	48
Fe	29.7	1.51	17.82	0.14	-7.86	7.82	40
K	19.500	1.06	11.95*	0.25	-7.14	6.95	39
Mn	1.000	0.08	0.56	0.01	-5.14	5.12	44
Ti	4.300	0.29	2.57	0.16	-5.89	5.18	40

# Πίνακες Κεφαλαίου **4**

Πίνακας 4.43α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 2782A811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Cl-K</b>			350	±	24	
	KA1	2.622	0.91084	318	±	22	1.4
		109.257	137.97	-55			3.27E-01
	KB1	2.816	0.08916	31	±	2	1.5
		117.287	140.43	-61			3.97E-01
<b>2</b>	<b>Ar-K</b>			62	±	16	
	KA1	2.957	0.89373	56	±	15	0.7
		123.123	142.19	-72			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	7	±	2	1.8
		132.808	145.06	-114			5.22E-01
<b>3</b>	<b>K-K</b>			19	±	13	
	KA1	3.313	0.88485	17	±	12	1.3
		137.858	146.53	-132			5.52E-01
	KB1	3.59	0.11515	2	±	2	0.8
		149.323	149.83	-174			6.22E-01
<b>4</b>	<b>Ca-Ka</b>			392	±	22	
	KA1	3.691	1	392	±	22	0.9
		153.503	151.01	-187			6.45E-01
<b>5</b>	<b>Ca-Kb</b>			117	±	14	
	KB1	4.013	1	117	±	14	1.6
		166.831	154.73	-218			7.10E-01
<b>6</b>	<b>Ti-K</b>			396	±	34	
	KA1	4.509	0.8791	348	±	30	1.6
		187.361	160.28	-224			7.84E-01
	KB1	4.932	0.1209	48	±	4	8.3
		204.869	164.87	-187			8.30E-01
<b>7</b>	<b>Cr-K</b>			-66	±	33	
	KA1	5.412	0.88246	-58	±	29	2.7
		224.737	169.92	-104			8.68E-01
	KB1	5.947	0.11754	-8	±	4	4
		246.881	175.39	17			8.98E-01
<b>8</b>	<b>Mn-K</b>			-30	±	38	
	KA1	5.895	0.87902	-26	±	33	6.9
		244.728	174.86	4			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	-4	±	5	2.2
		269.397	180.77	159			9.21E-01
<b>9</b>	<b>Fe-Ka *</b>			502638	±	717	
	KA1	6.399	0.9967	500979	±	714	1.7
		265.589	179.87	136			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	1659	±	2	3.3
		193.487	161.9	-216			8.02E-01
<b>10</b>	<b>Fe-Kb *</b>			84515	±	297	
	KB1	7.059	0.9974	84295	±	296	9.1
		292.907	186.23	273			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	220	±	1	2.3
		220.805	168.93	-123			8.61E-01
<b>11</b>	<b>Ni-K</b>			271	±	29	
	KA1	7.478	0.58129	157	±	17	3.5
		310.25	190.15	339			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	81	±	9	3.8
		309.546	190	336			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	33	±	3	3.5
		342.824	197.32	458			9.60E-01
<b>12</b>	<b>Cu-Ka</b>			7277	±	89	
	KA1	8.048	0.66087	4809	±	59	1.1
		333.842	195.37	417			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	2468	±	30	1.1
		333.015	195.19	417			9.57E-01

**Πίνακας 4.43β.** Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 2782A811.SPE.

<i>a/a</i>	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>13</b>	<b>Cu-Kb</b>			1157	±	46	
	KB1	8.905	1	1157	±	46	2.1
		369.314	202.95	799			9.68E-01
<b>14</b>	<b>Zn-Ka</b>			4811	±	75	
	KA1	8.639	0.66046	3178	±	50	1
		358.304	200.63	654			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	1634	±	26	1
		357.352	200.43	643			9.65E-01
<b>15</b>	<b>Zn-Kb</b>			777	±	46	
	KB1	9.572	1	777	±	46	1
		396.922	208.67	1462			9.74E-01
<b>16</b>	<b>Pb-L3</b>			1946	±	89	
	L3M5	10.552	0.69243	1348	±	62	2.4
		437.485	216.79	3459			9.80E-01

Πίνακας 4.44α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 2782C811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Cl-K</b>			499	±	38	
	KA1	2.622	0.91084	455	±	34	3.9
		108.791	134.76	538			3.27E-01
	KB1	2.816	0.08916	44	±	3	2.2
		116.841	137.61	496			3.97E-01
<b>2</b>	<b>Ar-K</b>			288	±	34	
	KA1	2.957	0.89373	257	±	31	0.9
		122.692	139.64	470			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	31	±	4	2.7
		132.402	142.96	524			5.22E-01
<b>3</b>	<b>Ca-Ka</b>			268	±	31	
	KA1	3.691	0.99061	266	±	30	0.9
		153.149	149.79	468			6.45E-01
	KA1 -esc	1.949	0.00939	3	±	0	0.7
		80.865	124.36	793			8.69E-02
<b>4</b>	<b>Ti-Ka</b>			54	±	34	
	KA1	4.509	1	54	±	34	1.2
		187.092	160.35	430			7.84E-01
<b>5</b>	<b>Fe-Ka *</b>			419777	±	656	
	KA1	6.399	0.9967	418392	±	654	9.6
		265.517	182.42	518			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	1385	±	2	3.8
		193.233	162.19	428			8.02E-01
<b>6</b>	<b>Fe-Kb *</b>			75212	±	281	
	KB1	7.059	0.9974	75017	±	281	22.4
		292.904	189.52	536			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	196	±	1	1.8
		220.62	170.14	426			8.61E-01
<b>7</b>	<b>Ni-K</b>			298	±	35	
	KA1	7.478	0.58129	173	±	20	3.3
		310.29	193.89	550			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	89	±	10	3.7
		309.584	193.72	549			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	36	±	4	2.6
		342.946	201.85	660			9.60E-01
<b>8</b>	<b>Cu-Ka</b>			5952	±	83	
	KA1	8.048	0.66087	3934	±	55	1.6
		333.942	199.69	651			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	2019	±	28	1.6
		333.112	199.49	651			9.57E-01
<b>9</b>	<b>Cu-Kb</b>			1056	±	45	
	KB1	8.905	1	1056	±	45	0.4
		369.503	208.1	694			9.68E-01
<b>10</b>	<b>Zn-Ka</b>			4065	±	72	
	KA1	8.639	0.66046	2685	±	47	0.4
		358.465	205.53	679			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	1380	±	24	0.6
		357.511	205.3	678			9.65E-01
<b>11</b>	<b>Zn-Kb</b>			709	±	39	
	KB1	9.572	1	709	±	39	1.4
		397.18	214.42	741			9.74E-01
<b>12</b>	<b>Br-Ka</b>			626	±	46	
	KA1	11.924	0.65782	412	±	31	1.7
		494.775	235.35	1351			9.82E-01
	KA2	11.878	0.34218	214	±	16	1.9
		492.867	234.96	1330			9.86E-01



Πίνακας 4.44β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 2782C811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>13</b>	<b>Br-Kb</b>			520	±	63	
	KB1	13.289	0.92977	483	±	59	2.5
		551.416	246.68	2406			9.87E-01
	KB2	13.47	0.07023	36	±	4	2.2
		558.926	248.15	2631			9.87E-01
<b>14</b>	<b>Sr-Ka</b>			1158	±	83	
	KA1	14.165	0.65773	762	±	54	1.1
		587.765	253.69	3984			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	396	±	28	0.8
		584.985	253.16	3804			9.87E-01
<b>15</b>	<b>Pb-L1</b>			907	±	113	
	L1M3	12.793	0.37802	343	±	43	1.2
		530.834	242.63	1886			9.85E-01
	L1M2	12.306	0.34544	313	±	39	1.3
		510.626	238.58	1547			9.83E-01
	L1N3	15.218	0.10996	100	±	12	543.7
		631.459	261.87	0			9.87E-01
<b>16</b>	<b>Pb-L2</b>			2788	±	97	
	L2M4	12.614	0.78003	2175	±	76	0.8
		523.407	241.15	1753			9.85E-01
	L2N4	14.764	0.16802	468	±	16	184.9
		612.62	258.37	3739			9.87E-01
<b>17</b>	<b>Pb-L3</b>			4120	±	86	
	L3M5	10.552	0.69243	2853	±	60	1.7
		437.845	223.38	852			9.80E-01

Πίνακας 4.45. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 2782\_15.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Ar-K</b>			3227	±	85	
	KA1	2.957	0.89373	2884	±	76	1.8
		122.673	146.52	-158			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	343	±	9	1
		132.382	149.29	197			5.22E-01
<b>2</b>	<b>K-K</b>			1244	±	77	
	KA1	3.313	0.88485	1101	±	68	1.2
		137.443	150.72	328			5.52E-01
	KB1	3.59	0.11515	143	±	9	1.7
		148.935	153.91	473			6.22E-01
<b>3</b>	<b>Ca-Ka</b>			8756	±	120	
	KA1	3.691	1	8756	±	120	2
		153.126	155.05	488			6.45E-01
<b>4</b>	<b>Ca-Kb</b>			1341	±	68	
	KB1	4.013	1	1341	±	68	0.9
		166.485	158.65	501			7.10E-01
<b>5</b>	<b>Ti-Ka</b>			1364	±	139	
	KA1	4.509	1	1364	±	139	4.4
		187.063	164.04	1051			7.84E-01
<b>6</b>	<b>Ti-Kb</b>			1035	±	110	
	KB1	4.932	1	1035	±	110	7.1
		204.613	168.5	2465			8.30E-01
<b>7</b>	<b>Mn-K</b>			803	±	157	
	KA1	5.895	0.87902	706	±	138	1.8
		244.566	178.23	8993			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	97	±	19	11.3
		269.293	184	9784			9.21E-01
<b>8</b>	<b>Fe-Ka *</b>			1778861	±	1368	
	KA1	6.399	0.9967	1772992	±	1363	13.6
		265.476	183.12	9993			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	5870	±	5	3.6
		193.203	165.61	1441			8.02E-01
<b>9</b>	<b>Fe-Kb *</b>			272838	±	585	
	KB1	7.059	0.9974	272129	±	583	75.7
		292.858	189.33	6305			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	709	±	2	12.4
		220.586	172.46	5296			8.61E-01
<b>10</b>	<b>Ni-Ka</b>			1305	±	137	
	KA1	7.478	0.66128	863	±	91	4.2
		310.242	193.17	3688			9.47E-01
	KA2	7.461	0.33872	442	±	46	3.8
		309.537	193.02	3721			9.47E-01
<b>11</b>	<b>Ba-L</b>			4017	±	292	
	L1M3	4.927	0.09441	379	±	28	7.1
		204.405	168.45	2465			8.29E-01
	L1M2	4.852	0.06036	242	±	18	7.4
		201.294	167.66	2147			8.22E-01
	L1N3	5.804	0.03922	158	±	11	3.3
		240.791	177.34	8485			8.91E-01
	L2M4	4.828	0.24684	991	±	72	7.5
		200.298	167.41	2047			8.20E-01
	L2N4	5.531	0.04557	183	±	13	6.3
	229.464	174.62	6800			8.76E-01	
	L3M5	4.466	0.36264	1457	±	106	4.2
		185.279	163.58	948			7.79E-01

Πίνακας 4.46α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138A811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$	
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.	
<b>1</b>	<b>Cl-K</b>			111	±	17		
		KA1	2.622	0.91084	101	±	15	0.9
		108.778	154.66	68			3.27E-01	
	<b>KB1</b>	2.816	0.08916	10	±	1	1.2	
116.827		156.15	64			3.97E-01		
<b>2</b>	<b>Ar-K</b>			78	±	15		
		KA1	2.957	0.89373	70	±	14	0.8
		122.678	157.23	62			4.48E-01	
	<b>KB1</b>	3.191	0.10627	8	±	2	1.5	
132.386		159	57			5.22E-01		
<b>3</b>	<b>K-K</b>			138	±	17		
		KA1	3.313	0.88485	122	±	15	2.2
		137.448	159.91	55			5.52E-01	
	<b>KB1</b>	3.59	0.11515	16	±	2	2.9	
148.941		161.97	50			6.22E-01		
<b>4</b>	<b>Ca-Ka</b>			12216	±	112		
		KA1	3.691	0.99061	12102	±	111	1.1
		153.131	162.71	48			6.45E-01	
	<b>KA1 -esc</b>	1.949	0.00939	115	±	1	1.7	
80.856		149.37	67			8.69E-02		
<b>5</b>	<b>Ca-Kb</b>			2921	±	56		
		KB1	4.013	0.9917	2897	±	56	0.7
		166.491	165.06	45			7.10E-01	
	<b>KB1 -esc</b>	2.271	0.0083	24	±	0	0.3	
94.216		151.93	71			1.94E-01		
<b>6</b>	<b>Ti-Ka</b>			363	±	23		
		KA1	4.509	1	363	±	23	1.9
			187.07	168.61	41			7.84E-01
<b>7</b>	<b>Ti-Kb</b>			115	±	15		
		KB1	4.932	1	115	±	15	0.8
			204.62	171.58	46			8.30E-01
<b>8</b>	<b>Cr-K</b>			119	±	17		
		KA1	5.412	0.88246	105	±	15	2.1
		224.535	174.89	47			8.68E-01	
	<b>KB1</b>	5.947	0.11754	14	±	2	1.2	
246.732		178.51	49			8.98E-01		
<b>9</b>	<b>Mn-K</b>			217	±	21		
		KA1	5.895	0.87902	190	±	19	3.5
		244.575	178.16	49			8.96E-01	
	<b>KB1</b>	6.491	0.12098	26	±	3	1.2	
269.302		182.12	56			9.21E-01		
<b>10</b>	<b>Fe-Ka *</b>			23954	±	157		
		KA1	6.399	0.9967	23875	±	157	1.6
		265.485	181.51	55			9.17E-01	
	<b>KA1 -esc</b>	4.657	0.0033	79	±	1	1.6	
193.21		169.66	40			8.02E-01		
<b>11</b>	<b>Fe-Kb *</b>			4374	±	69		
		KB1	7.059	0.9974	4363	±	69	1.1
		292.869	185.81	74			9.38E-01	
	<b>KB1 -esc</b>	5.317	0.0026	11	±	0	2.4	
220.593		174.24	46			8.61E-01		

Πίνακας 4.46β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138A811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$	
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.	
<b>12</b>	<b>Ni-K</b>			455	±	28		
		KA1	7.478	0.58129	265	±	16	1.4
			310.253	188.48	102			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	136	±	8	1.4	
			309.548	188.37	100			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	55	±	3	1	
		342.905	193.41	232			9.60E-01	
<b>13</b>	<b>Cu-Ka</b>			2276	±	53		
		KA1	8.048	0.66087	1504	±	35	0.7
			333.902	192.06	179			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	772	±	18	0.7	
		333.072	191.94	179			9.57E-01	
<b>14</b>	<b>Cu-Kb</b>			309	±	38		
		KB1	8.905	1	309	±	38	1.3
			369.459	197.32	532			9.68E-01
<b>15</b>	<b>Zn-Ka</b>			16596	±	134		
		KA1	8.639	0.66046	10961	±	88	1.7
			358.423	195.7	377			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	5635	±	45	1.7	
		357.468	195.56	366			9.65E-01	
<b>16</b>	<b>Zn-Kb</b>			2786	±	70		
		KB1	9.572	1	2786	±	70	0.9
			397.132	201.32	1421			9.74E-01
<b>17</b>	<b>Pb-L3</b>			577	±	132		
		L3M5	10.552	0.69243	400	±	91	0.6
			437.793	207.06	4032			9.80E-01
	L3M4	10.45	0.07873	45	±	10	0.6	
			433.561	206.47	3668			9.80E-01
	L3N5	12.623	0.14015	81	±	19	766.2	
			523.718	218.68	1558			9.85E-01
	L3N4	12.601	0.01566	9	±	2	763.7	
			522.805	218.56	1542			9.84E-01
	L3M1	9.185	0.04029	23	±	5	1.6	
			381.076	199.01	882			9.71E-01
	L3N1	12.143	0.01012	6	±	1	805.8	
			503.803	216.04	1292			9.83E-01
	L3O1	12.888	0.00211	1	±	0	1013.9	
		534.713	220.12	1750			9.85E-01	
L3O5	13.015	0.02051	12	±	3	1136.8		
		539.982	220.81	1851			9.86E-01	

Πίνακας 4.47α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138C811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής	±	Τυπ. Απόκλιση	χ <sup>2</sup>
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Cl-K</b>			83	±	38	
	KA1	2.622	0.91084	76	±	35	0.6
		108.78	151.25	1505			3.27E-01
	KB1	2.816	0.08916	7	±	3	0.8
		116.83	153	1415			3.97E-01
<b>2</b>	<b>Ar-K</b>			89	±	38	
	KA1	2.957	0.89373	80	±	34	0.8
		122.68	154.26	1349			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	9	±	4	1
		132.389	156.33	1245			5.22E-01
<b>3</b>	<b>K -K</b>			88	±	37	
	KA1	3.313	0.88485	78	±	33	0.8
		137.45	157.4	1195			5.52E-01
	KB1	3.59	0.11515	10	±	4	1.1
		148.943	159.79	1092			6.22E-01
<b>4</b>	<b>Ca-Ka</b>			7849	±	96	
	KA1	3.691	0.99061	7775	±	95	1.2
		153.134	160.66	1048			6.45E-01
	KA1 -esc	1.949	0.00939	74	±	1	0.5
		80.857	145.01	1839			8.69E-02
<b>5</b>	<b>Ca-Kb</b>			1892	±	54	
	KB1	4.013	0.9917	1877	±	53	1.4
		166.494	163.39	943			7.10E-01
	KB1 -esc	2.271	0.0083	16	±	0	0.7
		94.217	148.03	1669			1.94E-01
<b>6</b>	<b>Ti-Ka</b>			202	±	31	
	KA1	4.509	1	202	±	31	0.8
		187.073	167.51	801			7.84E-01
<b>7</b>	<b>Ti-Kb</b>			16	±	26	
	KB1	4.932	1	16	±	26	1
		204.624	170.94	829			8.30E-01
<b>8</b>	<b>Cr-K</b>			94	±	30	
	KA1	5.412	0.88246	83	±	26	1.3
		224.539	174.75	733			8.68E-01
	KB1	5.947	0.11754	11	±	3	0.7
		246.736	178.91	657			8.98E-01
<b>9</b>	<b>Mn-K</b>			199	±	32	
	KA1	5.895	0.87902	175	±	28	0.7
		244.579	178.51	663			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	24	±	4	0.8
		269.307	183.03	602			9.21E-01
<b>10</b>	<b>Fe-Ka *</b>			17117	±	135	
	KA1	6.399	0.9967	17061	±	135	1
		265.49	182.34	610			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	56	±	0	1.4
		193.214	168.71	767			8.02E-01
<b>11</b>	<b>Fe-Kb *</b>			3331	±	64	
	KB1	7.059	0.9974	3323	±	64	0.8
		292.874	187.25	567			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	9	±	0	1.4
		220.597	174	750			8.61E-01
<b>12</b>	<b>Ni-K</b>			501	±	35	
	KA1	7.478	0.58129	291	±	20	1.9
		310.258	190.29	549			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	149	±	10	1.9
		309.553	190.17	549			9.47E-01
		8.265	0.12088	61	±	4	1.6
		342.911	195.89	533			9.60E-01

Πίνακας 4.47β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138C811.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>13</b>	<b>Cu-Ka</b>			1869	±	50	
	KA1	8.048	0.66087	1235	±	33	2.3
		333.908	194.36	536			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	634	±	17	2.3
		333.078	194.22	536			9.57E-01
<b>14</b>	<b>Cu-Kb</b>			448	±	35	
	KB1	8.905	1	448	±	35	1
		369.465	200.33	611			9.68E-01
<b>15</b>	<b>Zn-Ka</b>			13943	±	122	
	KA1	8.639	0.66046	9209	±	80	0.7
		358.429	198.5	533			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	4734	±	41	0.7
		357.475	198.34	533			9.65E-01
<b>16</b>	<b>Zn-Kb</b>			2515	±	56	
	KB1	9.572	1	2515	±	56	0.8
		397.14	204.85	632			9.74E-01
<b>17</b>	<b>Br-Ka</b>			268	±	37	
	KA1	11.924	0.65782	176	±	24	1.5
		494.725	220.05	1180			9.82E-01
	KA2	11.878	0.34218	92	±	13	1.9
		492.817	219.76	1149			9.86E-01
<b>18</b>	<b>Br-Kb</b>			281	±	58	
	KB1	13.289	0.92977	261	±	54	2.3
		551.36	228.41	3528			9.87E-01
	KB2	13.47	0.07023	20	±	4	1
		558.87	229.49	4030			9.87E-01
<b>19</b>	<b>Sr-Ka</b>			10480	±	131	
	KA1	14.165	0.65773	6893	±	86	1.1
		587.706	233.62	6630			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	3587	±	45	1.1
		584.926	233.22	6337			9.87E-01
<b>20</b>	<b>Pb-L2</b>			1075	±	67	
	L2M4	12.614	0.78003	839	±	52	0.8
		523.354	224.31	1857			9.85E-01
	L2N4	14.764	0.16802	181	±	11	259.3
		612.558	237.11	5226			9.87E-01
<b>21</b>	<b>Pb-L3</b>			1172	±	51	
	L3M5	10.552	0.69243	811	±	36	0.5
		437.8	211.32	717			9.80E-01

Πίνακας 4.48α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138\_15.SPE.

α/α	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Cl-K</b>			1105	±	148	
	KA1	2.622	0.91084	1007	±	135	12.4
		108.782	155.14	-6902			3.27E-01
	KB1	2.816	0.08916	99	±	13	0.9
		116.831	156.75	-11086			3.97E-01
<b>2</b>	<b>Ar-K</b>			17498	±	215	
	KA1	2.957	0.89373	15638	±	192	0.7
		122.682	157.91	-12341			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	1859	±	23	6.5
		132.391	159.81	-10915			5.22E-01
<b>3</b>	<b>K -Ka</b>			15476	±	244	
	KA1	3.313	1	15476	±	244	13.2
		137.453	160.8	-8857			5.52E-01
<b>4</b>	<b>K -Kb</b>			-3344	±	976	
	KB1	3.59	1	-3344	±	976	17.3
		148.946	163.01	-3122			6.22E-01
<b>5</b>	<b>Ca-Ka *</b>			1470228	±	1547	
	KA1	3.691	0.99061	1456417	±	1533	8.5
		153.136	163.81	-589			6.45E-01
	KA1 -esc	1.949	0.00939	13811	±	15	1217.9
		80.859	149.43	1839			8.69E-02
<b>6</b>	<b>Ca-Kb</b>			249852	±	578	
	KB1	4.013	1	249852	±	578	2.1
		166.496	166.33	4540			7.10E-01
<b>7</b>	<b>Ti-Ka</b>			24971	±	282	
	KA1	4.509	1	24971	±	282	6.6
		187.076	170.14	9535			7.84E-01
<b>8</b>	<b>Ti-Kb</b>			3308	±	214	
	KB1	4.932	1	3308	±	214	2.8
		204.627	173.32	16251			8.30E-01
<b>9</b>	<b>Cr-K</b>			4862	±	228	
	KA1	5.412	0.88246	4291	±	201	2.3
		224.543	176.86	22982			8.68E-01
	KB1	5.947	0.11754	572	±	27	1.3
		246.74	180.73	27892			8.98E-01
<b>10</b>	<b>Mn-K</b>			6702	±	266	
	KA1	5.895	0.87902	5891	±	234	1.5
		244.583	180.36	27524			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	811	±	32	3.9
		269.312	184.58	34845			9.21E-01
<b>11</b>	<b>Fe-Ka *</b>			502082	±	818	
	KA1	6.399	0.9967	500425	±	815	2.6
		265.494	183.93	33031			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	1657	±	3	12.3
		193.217	171.26	12772			8.02E-01
<b>12</b>	<b>Fe-Kb *</b>			77734	±	459	
	KB1	7.059	0.9974	77532	±	457	17.1
		292.879	188.51	48566			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	202	±	1	3.4
		220.601	176.17	21746			8.61E-01
<b>13</b>	<b>Ni-Ka</b>			3379	±	416	
	KA1	7.478	0.66128	2235	±	275	6.7
		310.263	191.36	48780			9.47E-01
	KA2	7.461	0.33872	1145	±	141	6.6
		309.558	191.25	49287			9.47E-01

Πίνακας 4.48β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος 138\_15.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
14	Ba-L			9382	±	582	
	L1M3	4.927	0.09441	886	±	55	2.8
		204.419	173.28	16251			8.29E-01
	L1M2	4.852	0.06036	566	±	35	6.7
		201.308	172.72	15245			8.22E-01
	L1N3	5.804	0.03922	368	±	23	1.4
		240.807	179.71	26785			8.91E-01
	L2M4	4.828	0.24684	2316	±	144	9.4
		200.312	172.54	14918			8.20E-01
	L2N4	5.531	0.04557	428	±	27	1.2
		229.48	177.73	24368			8.76E-01
	L2N1	5.371	0.00171	16	±	1	2.6
		222.841	176.56	22377			8.65E-01
	L3M5	4.466	0.36264	3402	±	211	4.4
	185.292	169.81	9095			7.79E-01	

Πίνακας 4.49α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος MS\_15.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
1	Ar-K			6331	±	145	
	KA1	2.957	0.89373	5658	±	130	1.4
		122.692	152.36	507			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	673	±	15	1.5
	132.402	154.58	911			5.22E-01	
2	K -Ka			22999	±	238	
	KA1	3.313	1	22999	±	238	2.5
		137.464	155.73	1074			5.52E-01
3	K -Kb			3575	±	166	
	KB1	3.59	1	3575	±	166	1.5
		148.958	158.31	1376			6.22E-01
4	Ca-Ka *			29618	±	267	
	KA1	3.691	0.99061	29340	±	264	1.1
		153.149	159.24	1516			6.45E-01
	KA1 -esc	1.949	0.00939	278	±	3	244.6
	80.865	142.36	1839			8.69E-02	
5	Ca-Kb			4998	±	133	
	KB1	4.013	1	4998	±	133	1.1
		166.51	162.16	1994			7.10E-01
6	Ti-Ka			18730	±	213	
	KA1	4.509	1	18730	±	213	1.5
		187.092	166.57	3394			7.84E-01
7	Ti-Kb			4112	±	148	
	KB1	4.932	1	4112	±	148	0.8
		204.644	170.24	5251			8.30E-01
8	Mn-Ka			163384	±	475	
	KA1	5.895	0.996	162731	±	473	2.6
		244.603	178.31	13924			8.96E-01
	KA1 -esc	4.153	0.004	653	±	2	1.1
	172.32	163.42	2303			7.33E-01	



Πίνακας 4.49β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος MS\_15.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>9</b>	<b>Mn-Kb</b>			26264	±	1211	
	KB1	6.491	0.9968	26180	±	1207	3.4
		269.334	183.13	17844			9.21E-01
	KB1 -esc	4.749	0.0032	84	±	4	1
197.05		168.66	4403			8.12E-01	
<b>10</b>	<b>Fe-Ka *</b>			648288	±	1455	
	KA1	6.399	0.9967	646149	±	1450	3.3
		265.517	182.39	17489			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	2139	±	5	0.9
193.233		167.86	3971			8.02E-01	
<b>11</b>	<b>Fe-Kb *</b>			101645	±	414	
	KB1	7.059	0.9974	101381	±	413	25.4
		292.903	187.6	16820			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	264	±	1	0.6
220.619		173.51	8898			8.61E-01	
<b>12</b>	<b>Ni-Ka</b>			1052	±	249	
	KA1	7.478	0.66128	696	±	165	2.5
		310.289	190.84	14486			9.47E-01
	KA2	7.461	0.33872	356	±	84	2
309.584		190.71	14513			9.47E-01	
<b>13</b>	<b>Ba-L</b>			2370	±	394	
	L1M3	4.927	0.09441	224	±	37	0.8
		204.436	170.2	5251			8.29E-01
	L1M2	4.852	0.06036	143	±	24	0.7
		201.324	169.55	4873			8.22E-01
	L1N3	5.804	0.03922	93	±	15	2.9
		240.827	177.56	13074			8.91E-01
	L2M4	4.828	0.24684	585	±	97	0.8
		200.328	169.35	4752			8.20E-01
	L2N4	5.531	0.04557	108	±	18	1.5
229.499		175.3	10718			8.76E-01	
L3M5	4.466	0.36264	860	±	143	1.5	
	185.307	166.19	3220			7.79E-01	

Πίνακας 4.50α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος MS\_Zr\_30.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Ar-K</b>			178	±	24	
	KA1	2.957	0.89373	159	±	22	0.9
		122.675	146.42	244			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	19	±	3	1
132.384		149.16	229			5.22E-01	
<b>2</b>	<b>K -K</b>			875	±	38	
	KA1	3.313	0.88485	774	±	34	1.5
		137.445	150.56	223			5.52E-01
	KB1	3.59	0.11515	101	±	4	1.5
148.938		153.7	212			6.22E-01	
<b>3</b>	<b>Ca-Ka</b>			1243	±	41	
	KA1	3.691	1	1243	±	41	1.4
		153.128	154.83	208			6.45E-01

Πίνακας 4.50B. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος MS\_Zr\_30.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
4	<b>Ca-Kb</b>			178	±	23	
	KB1	4.013	1	178	±	23	1
		166.488	158.38	201			7.10E-01
5	<b>Ti-Ka</b>			1149	±	42	
	KA1	4.509	1	1149	±	42	0.5
		187.066	163.69	195			7.84E-01
6	<b>Ti-Kb</b>			237	±	26	
	KB1	4.932	1	237	±	26	0.7
		204.616	168.09	194			8.30E-01
7	<b>Mn-Ka *</b>			20644	±	149	
	KA1	5.895	0.996	20561	±	148	2.1
		244.57	177.7	238			8.96E-01
	KA1 -esc	4.153	0.004	83	±	1	1
		172.296	159.9	199			7.33E-01
8	<b>Mn-Kb *</b>			5507	±	302	
	KB1	6.491	0.9968	5490	±	301	2.1
		269.298	183.4	254			9.21E-01
	KB1 -esc	4.749	0.0032	18	±	1	0.9
		197.024	166.21	194			8.12E-01
9	<b>Fe-Ka *</b>			108122	±	443	
	KA1	6.399	0.9967	107766	±	441	2.5
		265.481	182.53	251			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	357	±	1	0.6
		193.207	165.25	194			8.02E-01
10	<b>Fe-Kb *</b>			18307	±	141	
	KB1	7.059	0.9974	18260	±	140	3.2
		292.863	188.67	275			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	48	±	0	1.3
		220.589	172	229			8.61E-01
11	<b>Ni-K</b>			183	±	29	
	KA1	7.478	0.58129	106	±	17	0.7
		310.247	192.46	298			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	54	±	9	1.2
		309.542	192.31	296			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	22	±	3	4.6
		342.899	199.39	404			9.60E-01
12	<b>Cu-Ka</b>			24639	±	160	
	KA1	8.048	0.65964	16253	±	106	1.9
		333.896	197.51	335			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33856	8342	±	54	1.9
		333.066	197.33	335			9.57E-01
	KA1 -esc	6.306	0.0012	30	±	0	2
		261.622	181.65	248			9.14E-01
	KA2 -esc	6.286	0.0006	15	±	0	2
		260.792	181.46	247			9.13E-01
13	<b>Cu-Kb</b>			4053	±	86	
	KB1	8.905	1	4053	±	86	1.6
		369.452	204.86	485			9.68E-01
14	<b>Zn-Ka *</b>			77110	±	284	
	KA1	8.639	0.65946	50851	±	188	1.4
		358.416	202.6	448			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33904	26143	±	96	1.5
		357.462	202.41	445			9.65E-01
	KA1 -esc	6.897	0.001	77	±	0	3
	286.142	187.18	269			9.33E-01	
	KA2 -esc	6.874	0.0005	39	±	0	2.9
		285.188	186.97	268			9.33E-01

Πίνακας 4.50γ. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος MS\_Zr\_30.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
15	Zn-Kb			13159	±	122	
	KB1	9.572	1	13159	±	122	0.7
		397.125	210.4	611			9.74E-01
16	Ge-K			641	±	47	
	KA1	9.886	0.57699	370	±	27	3
		410.153	212.96	691			9.76E-01
	KA2	9.855	0.29702	190	±	14	2.1
		408.867	212.71	678			9.76E-01
	KB1	10.981	0.12599	81	±	6	4.3
	455.583	221.65	1144			9.82E-01	
17	As-K			19417	±	519	
	KA1	10.544	0.57535	11172	±	299	0.8
		437.453	218.23	921			9.80E-01
	KA2	10.508	0.29636	5754	±	154	2.3
		435.959	217.94	901			9.80E-01
	KB1	11.724	0.12828	2491	±	67	1.4
	486.41	227.36	1952			9.85E-01	
18	Br-K			609	±	77	
	KA1	11.924	0.56478	344	±	43	1.1
		494.708	228.88	2192			9.82E-01
	KA2	11.878	0.29382	179	±	23	1
		492.799	228.53	2129			9.86E-01
	KB1	13.289	0.13147	80	±	10	4.5
		551.34	238.95	5326			9.87E-01
	KB2	13.47	0.00993	6	±	1	1.2
	558.85	240.25	5959			9.87E-01	
19	Rb-K			6435	±	140	
	KA1	13.395	0.56079	3609	±	79	1.1
		555.738	239.71	5679			9.87E-01
	KA2	13.336	0.29135	1875	±	41	2.1
		553.29	239.29	5500			9.87E-01
	KB1	14.958	0.13265	854	±	19	4.8
		620.585	250.71	14869			9.87E-01
	KB2	15.185	0.01521	98	±	2	2.7
	630.003	252.27	16725			9.87E-01	
20	Sr-Ka			15637	±	180	
	KA1	14.165	0.65773	10285	±	119	2.8
		587.684	245.19	9389			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	5352	±	62	1.9
		584.905	244.72	8971			9.87E-01
21	Pb-L1			11634	±	250	
	L1M3	12.793	0.37802	4398	±	94	3.8
		530.762	235.34	3806			9.85E-01
	L1M2	12.306	0.34544	4019	±	86	1.4
		510.556	231.74	2785			9.83E-01
	L1N3	15.218	0.10996	1279	±	27	2.6
	631.372	252.49	16910			9.87E-01	
22	Pb-L2			72430	±	379	
	L2M4	12.614	0.78003	56498	±	296	2.3
		523.335	234.02	3408			9.85E-01
	L2N4	14.764	0.16802	12170	±	64	5
		612.536	249.37	13419			9.87E-01
23	Pb-L3			81593	±	651	
	L3M5	10.552	0.69243	56498	±	451	0.8
		437.785	218.29	921			9.80E-01

Πίνακας 4.51. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος S7\_15.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Ar-K</b>			16929	±	199	
	KA1	2.957	0.89373	15130	±	178	2.2
		122.676	159.7	2523			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	1799	±	21	7.1
		132.385	161.42	3324			5.22E-01
<b>2</b>	<b>K -Ka</b>			38528	±	249	
	KA1	3.313	1	38528	±	249	22.3
		137.447	162.31	3710			5.52E-01
<b>3</b>	<b>K -Kb</b>			17540	±	767	
	KB1	3.59	1	17540	±	767	72.9
		148.939	164.31	4570			6.22E-01
<b>4</b>	<b>Ca-Ka</b>			1054800	±	1284	
	KA1	3.691	1	1054800	±	1284	26.6
		153.13	165.03	4986			6.45E-01
<b>5</b>	<b>Ca-Kb</b>			186246	±	469	
	KB1	4.013	1	186246	±	469	4.5
		166.489	167.32	6216			7.10E-01
<b>6</b>	<b>Ti-Ka</b>			41260	±	258	
	KA1	4.509	0.9932	40979	±	256	2.2
		187.068	170.78	10472			7.84E-01
	KA1 -esc	2.767	0.0068	280	±	2	3.4
		114.793	158.3	1823			3.78E-01
<b>7</b>	<b>Ti-Kb</b>			7426	±	163	
	KB1	4.932	1	7426	±	163	3.4
		204.618	173.67	14211			8.30E-01
<b>8</b>	<b>Mn-K</b>			22589	±	278	
	KA1	5.895	0.87902	19856	±	244	1.6
		244.572	180.09	27184			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	2733	±	34	2.3
		269.3	183.95	36202			9.21E-01
<b>9</b>	<b>Fe-Ka *</b>			930680	±	1028	
	KA1	6.399	0.9967	927609	±	1025	0.6
		265.483	183.36	34876			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	3071	±	3	3.7
		193.208	171.8	11663			8.02E-01
<b>10</b>	<b>Fe-Kb *</b>			150080	±	498	
	KB1	7.059	0.9974	149690	±	497	38.8
		292.866	187.56	41323			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	390	±	1	8.5
		220.591	176.27	18777			8.61E-01

Πίνακας 4.52α. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος S7\_Zr\_30.SPE.

α/α	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Ar-K</b>			164	±	29	
	KA1	2.957	0.89373	147	±	26	0.7
		122.686	156.15	204			4.48E-01
	KB1	3.191	0.10627	17	±	3	2.5
		132.395	158.06	196			5.22E-01
<b>2</b>	<b>K -K</b>			967	±	44	
	KA1	3.313	0.88485	856	±	39	0.6
		137.457	159.04	195			5.52E-01
	KB1	3.59	0.11515	111	±	5	1.7
		148.951	161.26	198			6.22E-01
<b>3</b>	<b>Ca-Ka *</b>			35573	±	193	
	KA1	3.691	0.99061	35239	±	191	2.4
		153.142	162.06	201			6.45E-01
	KA1 -esc	1.949	0.00939	334	±	2	0.5
		80.861	147.64	416			8.69E-02
<b>4</b>	<b>Ca-Kb *</b>			6872	±	88	
	KB1	4.013	0.9917	6815	±	88	0.7
		166.502	164.59	214			7.10E-01
	KB1 -esc	2.271	0.0083	57	±	1	1.8
		94.222	150.41	298			1.94E-01
<b>5</b>	<b>Ti-Ka</b>			1604	±	47	
	KA1	4.509	1	1604	±	47	0.7
		187.083	168.41	241			7.84E-01
<b>6</b>	<b>Ti-Kb</b>			257	±	28	
	KB1	4.932	1	257	±	28	1.1
		204.634	171.6	307			8.30E-01
<b>7</b>	<b>V -K</b>			135	±	31	
	KA1	4.95	0.87889	118	±	27	1.1
		205.381	171.73	309			8.31E-01
	KB1	5.427	0.12111	16	±	4	1.1
		225.173	175.25	333			8.69E-01
<b>8</b>	<b>Mn-K</b>			1830	±	54	
	KA1	5.895	0.87902	1609	±	48	0.9
		244.591	178.64	345			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	221	±	7	1.1
		269.321	182.87	344			9.21E-01
<b>9</b>	<b>Fe-Ka *</b>			107084	±	332	
	KA1	6.399	0.9967	106731	±	331	1.4
		265.504	182.23	345			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	353	±	1	1
		193.223	169.53	249			8.02E-01
<b>10</b>	<b>Fe-Kb *</b>			19160	±	142	
	KB1	7.059	0.9974	19110	±	142	6.4
		292.889	186.81	329			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	50	±	0	2.5
		220.609	174.45	328			8.61E-01
<b>11</b>	<b>Ni-K</b>			273	±	26	
	KA1	7.478	0.58129	159	±	15	0.9
		310.274	189.66	314			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	81	±	8	0.9
		309.569	189.55	315			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	33	±	3	1.2
		342.929	194.91	293			9.60E-01
<b>12</b>	<b>Cu-Ka</b>			482	±	28	
	KA1	8.048	0.66087	318	±	19	0.9
		333.925	193.48	297			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	163	±	10	0.9
		333.095	193.35	297			9.57E-01

Πίνακας 4.52β. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος S7\_Zr\_30.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα			tot. abs.
13	<b>Cu-Kb</b>			115	±	21	
	KB1	8.905	1	115	±	21	1.1
		369.484	199.08	341			9.68E-01
14	<b>Zn-Ka</b>			1604	±	44	
	KA1	8.639	0.66046	1059	±	29	1.3
		358.447	197.35	292			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	545	±	15	1.3
	357.493	197.21	292			9.65E-01	
15	<b>Zn-Kb</b>			287	±	25	
	KB1	9.572	1	287	±	25	1
		397.16	203.32	398			9.74E-01
16	<b>Ga-K</b>			217	±	27	
	KA1	9.252	0.57861	126	±	16	0.8
		383.882	201.3	362			9.71E-01
	KA2	9.225	0.29767	65	±	8	0.8
		382.762	201.13	360			9.71E-01
	KB1	10.263	0.12372	27	±	3	1.3
	425.831	207.64	541			9.79E-01	
17	<b>Br-K</b>			614	±	55	
	KA1	11.924	0.56478	347	±	31	1.2
		494.751	217.65	1829			9.82E-01
	KA2	11.878	0.29382	180	±	16	1.1
		492.842	217.38	1755			9.86E-01
	KB1	13.289	0.13147	81	±	7	1.3
		551.388	225.54	6180			9.87E-01
	13.47	0.00993	6	±	1	0.7	
	558.898	226.57	7139			9.87E-01	
18	<b>Rb-Ka</b>			3550	±	101	
	KA1	13.395	0.65813	2337	±	67	0.9
		555.786	226.15	6714			9.87E-01
	KA2	13.336	0.34187	1214	±	35	1.1
	553.338	225.81	6442			9.87E-01	
19	<b>Sr-Ka</b>			7639	±	142	
	KA1	14.165	0.65773	5024	±	93	0.7
		587.736	230.47	13687			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	2614	±	49	0.7
	584.956	230.1	13042			9.87E-01	
20	<b>Pb-L2</b>			1426	±	86	
	L2M4	12.614	0.78003	1112	±	67	1.5
		523.38	221.68	3391			9.85E-01
	L2N4	14.764	0.16802	240	±	14	43.1
	612.59	233.78	16658			9.87E-01	
21	<b>Pb-L3</b>			1992	±	60	
	L3M5	10.552	0.69243	1379	±	42	1.3
		437.823	209.41	643			9.80E-01

Πίνακας 4.53. Full Report ελέγχου προσαρμογής φάσματος CELL\_Zr\_30.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)		Σχετ. Ένταση		Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$ tot. abs.
		Κανάλι	fwhm (ev)	Υπόστρωμα					
<b>1</b>	<b>Fe-Ka</b>					628	±	33	
	KA1	6.399	1	628	±	33		0.8	
		265.396	210.12	363				9.17E-01	
<b>2</b>	<b>Fe-Kb</b>					140	±	23	
	KB1	7.059	1	140	±	23		0.5	
		292.77	215.52	334				9.38E-01	
<b>3</b>	<b>Ni-K</b>					176	±	28	
	KA1	7.478	0.58129	102	±	16		1.6	
		310.148	218.88	336				9.47E-01	
	KA2	7.461	0.29783	52	±	8		1.7	
		309.443	218.75	336				9.47E-01	
	KB1	8.265	0.12088	21	±	3		0.9	
	342.789	225.06	380				9.60E-01		
<b>4</b>	<b>Cu-Ka</b>					659	±	36	
	KA1	8.048	0.66087	436	±	24		0.5	
		333.789	223.37	362				9.57E-01	
	KA2	8.028	0.33913	224	±	12		0.6	
		332.96	223.21	360				9.57E-01	
<b>5</b>	<b>Cu-Kb</b>					122	±	25	
	KB1	8.905	1	122	±	25		1.8	
		369.334	229.96	514				9.68E-01	
<b>6</b>	<b>Zn-Ka</b>					222	±	27	
	KA1	8.639	0.66046	146	±	18		2.4	
		358.301	227.93	474				9.65E-01	
	KA2	8.616	0.33954	75	±	9		2.4	
	357.347	227.76	470				9.65E-01		
<b>7</b>	<b>Zn-Kb</b>					40	±	28	
	KB1	9.572	1	40	±	28		1.1	
		396.998	234.96	643				9.74E-01	

Πίνακας 4.54. Δήλωση στοιχείων αρχείου 2782A.REB.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση (%)
13	Al	1.37
12	Mg	0.26
15	P	0.50
11	Na	1.32
6	C	2.10
14	Si	20.30
16	S	0.20
8	O	45.47
<b>Σύνολο</b>		<b>71.52</b>

Πίνακας 4.55. Κατάλογος των μετρήσεων για προσδιορισμό της ενεργειακής βαθμονόμησης.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
22/12	Foil <b>KCl</b>	foil_2a	15	450	-	-	3	4000	3742
22/12	Foil <b>Cu</b>	foil_3	20	200	3	-	3	2000	7271
22/12	Foil <b>Ti</b>	foil_4	15	450	1	-	3	2000	3412
22/12	Foil <b>Au</b>	foil_5	25	160	6	-	3	2000	9846
22/12	Foil <b>Fe</b>	foil_6	20	200	3	-	3	2000	5734
22/12	Foil <b>U</b>	foil_7	25	200	9	-	3	2000	6190
22/12	Foil <b>V</b>	foil_8	15	500	1	-	3	1800	4002
22/12	Foil <b>Mn</b>	foil_9	15	450	1	-	3	2000	6187
22/12	Foil <b>ZnCl</b>	foil_10	20	200	3	-	3	600	10998
22/12	Foil <b>Ni</b>	foil_11	20	200	3	-	3	1800	6839



Πίνακας 4.56α. Αποτελέσματα Full Report του φάσματος REF\_3.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (eV)	Υπόστρωμα			tot. abs.
1	<b>Ca-Ka</b>			225	±	22	
	KA1	3.691	1	225	±	22	1.4
		153.141	148.72	482			6.45E-01
2	<b>Ti-Ka</b>			151	±	25	
	KA1	4.509	1	151	±	25	1
		187.085	158.71	338			7.84E-01
3	<b>Mn-Ka</b>			145	±	27	
	KA1	5.895	1	145	±	27	2
		244.599	174.34	257			8.96E-01
4	<b>Fe-Ka *</b>			410057	±	481	
	KA1	6.399	0.9967	408704	±	479	4.2
		265.513	179.68	271			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	1353	±	2	2.2
		193.227	160.45	317			8.02E-01
5	<b>Fe-Kb *</b>			73955	±	206	
	KB1	7.059	0.9974	73763	±	206	17.4
		292.901	186.45	327			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	192	±	1	1.3
		220.614	168	245			8.61E-01
6	<b>Ni-K</b>			329	±	23	
	KA1	7.478	0.58129	191	±	14	1.5
		310.288	190.62	375			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	98	±	7	2
		309.582	190.46	372			9.47E-01
	KB1	8.265	0.12088	40	±	3	2.5
		342.945	198.22	443			9.60E-01
7	<b>Cu-Ka</b>			5646	±	59	
	KA1	8.048	0.66087	3731	±	39	2.2
		333.94	196.16	428			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	1915	±	20	2.2
		333.11	195.96	428			9.57E-01
8	<b>Cu-Kb</b>			959	±	31	
	KB1	8.905	1	959	±	31	0.5
		369.503	204.19	529			9.68E-01
9	<b>Zn-Ka</b>			3935	±	51	
	KA1	8.639	0.66046	2599	±	34	0.9
		358.465	201.73	525			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	1336	±	17	0.9
		357.51	201.52	524			9.65E-01
10	<b>Zn-Kb</b>			679	±	26	
	KB1	9.572	1	679	±	26	0.8
		397.181	210.24	520			9.74E-01
11	<b>Br-Ka</b>			448	±	29	
	KA1	11.924	0.65782	294	±	19	2
		494.78	230.28	1086			9.82E-01
	KA2	11.878	0.34218	153	±	10	1.9
		492.871	229.91	1056			9.86E-01
12	<b>Br-Kb</b>			287	±	39	
	KB1	13.289	0.92977	267	±	36	1.3
		551.422	241.16	2471			9.87E-01
	KB2	13.47	0.07023	20	±	3	1.8
		558.933	242.56	2720			9.87E-01
13	<b>Sr-Ka</b>			1101	±	54	
	KA1	14.165	0.65773	724	±	36	1.2
		587.773	247.88	4065			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	377	±	19	0.9
		584.993	247.37	3894			9.87E-01

Πίνακας 4.56β. Αποτελέσματα Full Report του φάσματος REF\_3.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (eV)	Υπόστρωμα			tot. abs.
14	Pb-L2			2145	±	61	
	L2M4	12.614	0.78003	1673	±	47	1.1
		523.412	235.84	1662			9.85E-01
15	Pb-L3			4075	±	58	
	L3M5	10.552	0.69243	2821	±	40	1.1
		437.847	218.81	538			9.80E-01

Πίνακας 4.57α. Αποτελέσματα Full Report για το φάσμα REF\_4.SPE.

α/α	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (eV)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>1</b>	<b>Ca-Ka</b>			7137	±	29	
	KA1	3.691	1	7137	±	29	1.3
		153.132	156.4	1134			6.45E-01
<b>2</b>	<b>Ca-Kb</b>			1738	±	17	
	KB1	4.013	1	1738	±	17	1.4
		166.493	159.46	1000			7.10E-01
<b>3</b>	<b>Ti-Ka</b>			208	±	10	
	KA1	4.509	1	208	±	10	1.6
		187.074	164.07	822			7.84E-01
<b>4</b>	<b>Cr-K</b>			108	±	10	
	KA1	5.412	0.88246	95	±	8	0.7
		224.543	172.14	743			8.68E-01
	KB1	5.947	0.11754	13	±	1	1.5
	246.742	176.74	679			8.98E-01	
<b>5</b>	<b>Mn-K</b>			114	±	10	
	KA1	5.895	0.87902	100	±	8	1.4
		244.585	176.3	683			8.96E-01
	KB1	6.491	0.12098	14	±	1	0.9
	269.315	181.31	638			9.21E-01	
<b>6</b>	<b>Fe-Ka *</b>			17130	±	43	
	KA1	6.399	0.9967	17074	±	43	1.4
		265.497	180.54	644			9.17E-01
	KA1 -esc	4.657	0.0033	57	±	0	1.1
	193.215	165.42	782			8.02E-01	
<b>7</b>	<b>Fe-Kb *</b>			3193	±	20	
	KB1	7.059	0.9974	3185	±	20	2.1
		292.883	185.95	613			9.38E-01
	KB1 -esc	5.317	0.0026	8	±	0	0.5
	220.601	171.3	758			8.61E-01	
<b>8</b>	<b>Ni-K</b>			420	±	11	
	KA1	7.478	0.58129	244	±	6	1.1
		310.269	189.31	601			9.47E-01
	KA2	7.461	0.29783	125	±	3	1.3
		309.564	189.17	601			9.47E-01
	8.265	0.12088	51	±	1	1.3	
	342.925	195.45	592			9.60E-01	
<b>9</b>	<b>Cu-Ka</b>			1912	±	16	
	KA1	8.048	0.66087	1264	±	11	0.8
		333.921	193.78	593			9.57E-01
	KA2	8.028	0.33913	648	±	5	0.8
	333.091	193.62	593			9.57E-01	
<b>10</b>	<b>Cu-Kb</b>			349	±	11	
	KB1	8.905	1	349	±	11	0.7
		369.481	200.31	678			9.68E-01
<b>11</b>	<b>Zn-Ka</b>			14199	±	39	
	KA1	8.639	0.66046	9378	±	26	1.4
		358.444	198.3	593			9.65E-01
	KA2	8.616	0.33954	4821	±	13	1.6
	357.489	198.13	593			9.65E-01	
<b>12</b>	<b>Zn-Kb</b>			2598	±	18	
	KB1	9.572	1	2598	±	18	1
		397.157	205.25	679			9.74E-01

Πίνακας 4.57β. Αποτελέσματα Full Report για το φάσμα REF\_4.SPE.

a/a	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετ. Ένταση	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπ. Απόκλιση	$\chi^2$
		Κανάλι	fwhm (eV)	Υπόστρωμα			tot. abs.
<b>13</b>	<b>Se-K</b>			144	±	11	
	KA1	11.222	0.56957	82	±	6	0.7
		465.622	216.99	841			9.83E-01
	KA2	11.181	0.29373	42	±	3	0.8
		463.921	216.7	825			9.83E-01
	KB1	12.494	0.12959	19	±	1	0.7
		518.403	225.62	1905			9.84E-01
	KB2	12.652	0.00711	1	±	0	0.6
		524.959	226.67	2123			9.85E-01
<b>14</b>	<b>Br-Ka</b>			321	±	12	
	KA1	11.924	0.65782	211	±	8	0.9
		494.751	221.79	1248			9.82E-01
	KA2	11.878	0.34218	110	±	4	0.9
		492.842	221.48	1207			9.86E-01
<b>15</b>	<b>Br-Kb</b>			162	±	19	
	KB1	13.289	0.92977	151	±	18	1.6
		551.39	230.85	3809			9.87E-01
	KB2	13.47	0.07023	11	±	1	1
		558.901	232.03	4259			9.87E-01
<b>16</b>	<b>Sr-Ka</b>			11099	±	42	
	KA1	14.165	0.65773	7300	±	28	2.1
		587.739	236.48	6500			9.87E-01
	KA2	14.098	0.34227	3799	±	14	1.6
		584.959	236.06	6235			9.87E-01
<b>17</b>	<b>Pb-L2</b>			980	±	22	
	L2M4	12.614	0.78003	765	±	17	0.5
		523.382	226.42	2085			9.85E-01
<b>18</b>	<b>Pb-L3</b>			1239	±	17	
	L3M5	10.552	0.69243	858	±	11	0.7
		437.821	212.3	705			9.80E-01

Πίνακας 4.58. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 1. Α</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	183.07	15.42	4.3	66.43
Fe	12600	30	8.2	22.33
Ni	81.51	2.21	0.3	1.89
Cu	360.87	3.02	3.6	16.41
Zn	1838.56	5.05	0.6	2.14
Se	5.82	0.42	0.4	3.93
Sr	227.22	0.86	2.1	15.84
Pb	69.38	0.94	7.5	30.62

Πίνακας 4.59. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 1. Β</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	210.9	17.8	5.3	91.73
Fe	12600	30	8.2	22.33
Ni	81.66	2.21	0.3	2.08
Cu	361.54	3.02	3.6	16.63
Zn	1842.1	5.1	0.7	2.34
Se	6.71	0.49	1.8	19.82
Sr	262.13	0.99	0.4	2.91
Pb	153.07	2.08	11.8	53.07

Πίνακας 4.60. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 1. C</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	199.52	16.80	4.9	81.38
Fe	12600	30	8.2	22.33
Ni	81.63	2.21	0.3	2.04
Cu	361.42	3.02	3.6	16.59
Zn	1841.44	5.06	0.7	2.30
Se	6.34	0.46	1.2	13.21
Sr	247.92	0.94	1.1	8.18
Pb	144.79	1.97	10.0	44.79

Πίνακας 4.61. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. Α</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	180.14	15.17	4.2	63.76
Fe	12400	30	7.5	20.39
Ni	80.2	2.2	0.04	0.25
Cu	355.08	2.97	3.1	14.54
Zn	1809.11	4.97	0.2	0.51
Se	5.72	0.42	0.2	2.14
Sr	223.65	0.85	2.3	17.17
Pb	68.27	0.93	7.7	31.73

Πίνακας 4.62. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. Β</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	179.17	15.09	4.2	62.88
Fe	12300	30	7.1	19.42
Ni	79.74	2.16	0.05	0.33
Cu	352.99	2.95	3.0	13.87
Zn	1798.42	4.94	0.026	0.09
Se	5.69	0.41	0.16	1.61
Sr	219.37	0.83	2.5	18.75
Pb	67.77	0.92	7.9	32.23

Πίνακας 4.63. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. C</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	Αβεβαιότητα (mg/kg)	U-test	Απόκλιση (%)
Cr	1770.13	-	237	1509
Fe	132000	-	434	1181
Ni	1000.93	-	184	1151
Cu	4536.68	-	302	1363
Zn	23400	-	360	1200
Se	80.17	-	186	1331
Sr	4216.43	-	197	1461
Pb	946.57	-	212	846

Πίνακας 4.64. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. D</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Συγκέντρωση (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα (mg/kg)</b>	<b>U-test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
Cr	176.09	14.83	4.0	60.08
Fe	12100	30	6.4	17.48
Ni	78.25	2.12	0.32	2.19
Cu	346.36	2.90	2.5	11.73
Zn	1764.45	4.85	0.59	1.98
Se	5.58	0.40	0.035	0.36
Sr	217.38	0.82	2.6	19.49
Pb	66.55	0.90	8.2	33.45

Πίνακας 4.65. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. E</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Συγκέντρωση (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα (mg/kg)</b>	<b>U-test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
Cr	185.53	15.62	4.4	68.66
Fe	12800	30	8.9	24.27
Ni	82.81	2.24	0.51	3.51
Cu	366.72	3.07	3.9	18.30
Zn	1868.73	5.13	1.1	3.82
Se	5.92	0.43	0.54	5.71
Sr	236.05	0.89	1.7	12.57
Pb	70.47	0.96	7.2	29.53

Πίνακας 4.66. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. F</b>				
<b>Στοιχείο</b>	<b>Συγκέντρωση (mg/kg)</b>	<b>Αβεβαιότητα (mg/kg)</b>	<b>U-test</b>	<b>Απόκλιση (%)</b>
Cr	207.52	17.48	5.2	88.65
Fe	12400	30	7.4	20.39
Ni	80.35	2.18	0.064	0.44
Cu	355.75	2.98	3.2	14.76
Zn	1812.58	4.98	0.21	0.70
Se	6.6	0.5	1.6	17.86
Sr	258	0.98	0.60	4.44
Pb	150.63	2.05	11	50.63

Πίνακας 4.67. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 2. G</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση	Αβεβαιότητα	U-test	Απόκλιση (%)
	(mg/kg)	(mg/kg)		
Cr	196.32	16.53	4.8	78.47
Fe	12400	30	7.5	20.39
Ni	80.32	2.18	0.059	0.40
Cu	355.62	2.98	3.2	14.72
Zn	1811.94	4.98	0.20	0.66
Se	6.24	0.45	1.1	11.43
Sr	244.01	0.92	1.3	9.63
Pb	142.48	1.94	9.6	42.48

Πίνακας 4.68. Αποτελέσματα του proficiency sample IAEA-CU-2010-02, βάσει συγκεκριμένης τεχνικής προσδιορισμού.

<b>Περίπτωση 3</b>				
Στοιχείο	Συγκέντρωση	Αβεβαιότητα	U-test	Απόκλιση (%)
	(mg/kg)	(mg/kg)		
Cr	202.55	17.06	5.0	84.13
Fe	12100	30	6.4	17.48
Ni	79.74	2.15	0.048	0.32
Cu	351.57	2.94	2.9	13.41
Zn	1791.32	4.92	0.14	0.48
Se	7.02	0.51	2.2	25.36
Sr	325.97	1.23	2.8	20.733
Pb	162.28	2.21		62.28

Πίνακας 4.69. Κατάλογος μετρήσεων νέα ενεργειακής βαθμονόμησης "CAL\_MAY.INP.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
7/5	Foil <b>Ti</b>	foil_12	15	450	1	-	3	2000	8337
7/5	Foil <b>Au</b>	foil_13	25	130	6	-	3	400	21192
7/5	Foil <b>U</b>	foil_14	25	150	6	-	3	400	22458
7/5	Foil <b>Fe</b>	foil_15	20	120	3	-	3	500	8198
7/5	Foil <b>Cu</b>	foil_16	20	160	3	-	3	400	13707
7/5	Foil <b>KCl</b>	foil_17	15	200	-	-	3	800	6994



Πίνακας 4.70. Κατάλογος μετρήσεων πειραμάτων pinhole.

Date	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες				Ανάλυση	
2012	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα	Απόσταση από κατώτερη θέση (cm)	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
7/6	N2782A pellet	Ref_13	35	100	1 Zr	0	300	10406
7/6	N2782A pellet	Ref_14	35	100	1 Zr	1.0	300	9757
7/6	N2782A pellet	Ref_15	35	100	1 Zr	2.0	300	8203
7/6	N2782A pellet	Ref_16	35	100	1 Zr	3.0	300	9445
7/6	N2782A pellet	Ref_17	35	100	1 Zr	0.5	300	10607

Πίνακας 4.71. Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος REF\_13.

Ref_13.SPE					
ROI: 120 - 605			ChiSqr = 1.7		
Χαρακτ. Γραμμή	Ενέργεια (keV)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπική Απόκλιση	Chi_sq
K -Ka	3.313	61	±	4	1.29
Ca-Ka	3.691	246	±	6	1.52
Ti-Ka	4.509	82	±	7	1.57
Mn-Ka	5.895	40	±	7	1.5
Fe-Ka	6.399	175740	±	140	1.91
Ni-Ka	7.472	74	±	4	1.4
Cu-Ka	8.041	2126	±	16	0.9
Zn-Ka	8.631	1521	±	13	1.33
Br-Ka	11.908	145	±	6	2.37
Sr-Ka	14.142	436	±	12	1
Pb-La	10.542	1108	±	11	1.39

Πίνακας 4.72. Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος REF\_14.

Ref_14.SPE					
ROI: 120 - 605			ChiSqr = 1.7		
Χαρακτ. Γραμμή	Ενέργεια (keV)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπική Απόκλιση	Chi_sq
K -Ka	3.313	48	±	5	0.55
Ca-Ka	3.691	231	±	8	1.35
Ti-Ka	4.509	74	±	8	1.18
Mn-Ka	5.895	97	±	9	0.82
Fe-Ka	6.399	187043	±	186	2.37
Ni-Ka	7.472	67	±	5	0.88
Cu-Ka	8.041	2154	±	20	0.8
Zn-Ka	8.631	1647	±	18	1.18
Br-Ka	11.908	228	±	8	1.41
Sr-Ka	14.142	452	±	14	1.48
Pb-La	10.542	1192	±	15	1.74

Πίνακας 4.73. Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος REF\_15.

Ref_15.SPE					
ROI: 120 - 605			ChiSqr = 1.4		
Χαρακτ. Γραμμή	Ενέργεια (keV)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπική Απόκλιση	Chi_sq
K -Ka	3.313	30	±	5	1.15
Ca-Ka	3.691	187	±	7	0.78
Ti-Ka	4.509	62	±	7	1.5
Mn-Ka	5.895	52	±	8	1.06
Fe-Ka	6.399	148160	±	166	3.03
Ni-Ka	7.472	57	±	5	0.8
Cu-Ka	8.041	1698	±	18	0.6
Zn-Ka	8.631	1154	±	15	0.63
Br-Ka	11.908	136	±	7	1.5
Sr-Ka	14.142	300	±	13	1.29
Pb-La	10.542	924	±	13	1.8

Πίνακας 4.74. Αποτελέσματα προσαρμογής του δείγματος REF\_16.

Ref_16.SPE					
ROI: 120 - 605			ChiSqr = 1.1		
Χαρακτ. Γραμμή	Ενέργεια (keV)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπική Απόκλιση	Chi_sq
K -Ka	3.313	18	±	6	1.44
Ca-Ka	3.691	148	±	8	0.63
Ti-Ka	4.509	54	±	7	0.48
Mn-Ka	5.895	23	±	8	1.78
Fe-Ka	6.399	112058	±	144	1.38
Ni-Ka	7.472	62	±	6	0.67
Cu-Ka	8.041	1432	±	17	1.19
Zn-Ka	8.631	920	±	14	0.89
Br-Ka	11.908	78	±	8	1.78
Sr-Ka	14.142	320	±	17	0.81
Pb-La	10.542	684	±	12	0.69

Πίνακας 4.75. Αποτελέσματα ελέγχου προσαρμογής του δείγματος REF\_17.

Ref_17.SPE					
ROI: 120 - 605			ChiSqr = 1.7		
Χαρακτ. Γραμμή	Ενέργεια (keV)	Επιφάνεια Φωτοκορυφής		Τυπική Απόκλιση	Chi_sq
K -Ka	3.313	60	±	6	0.57
Ca-Ka	3.691	220	±	8	1.66
Ti-Ka	4.509	66	±	9	1.32
Mn-Ka	5.895	73	±	10	0.84
Fe-Ka	6.399	196052	±	191	3.82
Ni-Ka	7.472	76	±	6	1.17
Cu-Ka	8.041	2242	±	21	1.2
Zn-Ka	8.631	1663	±	18	0.75
Br-Ka	11.908	230	±	9	1.56
Sr-Ka	14.142	502	±	15	1.53
Pb-La	10.542	1219	±	15	2.33

Πίνακας 4.76. Πρότυπα υλικά βαθμονόμησης γεωμετρικών σταθερών που τελικά αγοράστηκαν από το ΕΠΤ - ΕΜΠ.

α/α	Ατομικός Αριθμός	Χημικός Τύπος	Περιγραφή	(gr)	Merck	Alfa Aesar	Τιμή (ευρώ)
1	16	MgSO <sub>4</sub>	Magnesium sulfate heptahydrate GR for analysis ACS	500	105886		27.5
2	19	K-KBr	Potassium bromide GR for analysis ACS, Reag. Ph Eur	500	104905		27.75
3	19	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potassium Carbonate GR for analysis ACS, ISO	500	104928		44.28
4	19	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Potassium sulfate for analysis EMSURE® ACS	500	105153		23.5
5	20	CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate precipitated GR for analysis	250	102066		24.03
6	22	TiO	Titanium(IV) oxide for analysis Reag. Ph Eur	1000	100808		41
7	25	MnO	Manganese(IV) oxide for synthesis	100	805958		15.73
8	26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Iron(III) oxide, 99.99% (metals basis)	25		12593	69.1
9	29	CuO	Copper(II) oxide powder for analysis EMSURE® ACS	100	102766		83.16
10	30	ZnO	Zinc oxide GR for analysis ACS, Reag. Ph Eur	250	108849		27.27
11	38	SrCO <sub>3</sub>	Strontium Carbonate	250		14343	50.70

Πίνακας 4.77. Αναλογίας δειγμάτων για τη βαθμονόμηση των γεωμετρικών σταθερών.

α/α	Δείγμα	Καθαρή βάρος δείγματος (gr)	Μάζα Πρότυπου υλικού (gr)	Μάζα Binder στο δείγμα (gr)
1	TiO	12.6362	9.8408	2.9580
2	SrCO <sub>3</sub>	12.9138	10.0039	3.0040
3	ZnO	12.6990	9.8339	2.9613
4	CuO	12.7715	9.8664	2.9550
5	MgSO <sub>4</sub>	12.7758	9.8958	2.9428
6	CaCO <sub>3</sub>	10.3732	8.1665	2.3649
7	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.4409	8.1451	2.3725
8	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.5119	8.1733	2.3984
9	MnO <sub>2</sub>	9.9730	9.8463	1.8705
10	KBr	12.6582	11.5796	2.8807

Πίνακας 4.78. Συγκεντρώσεις στοιχείων καθαρών δειγμάτων σε 100% αναλογία.

Σύμβολο	Στοιχείο	Cellulose C6H10O5	CaCO3	Fe2O3	SrCO3	TiO	CuO	ZnO	MgSO4 *7H2O	K2SO4	K2CO3	MnO2
		Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)	Μάζα (%)
<b>C</b>	Ανθρακας	44.4456	12.0003		8.1357						8.6905	36.807
<b>H</b>	Υδρογόνο	6.2165							5.7252			
<b>O</b>	Οξυγόνο	49.3379	47.9563	30.0574	32.5125	25.0514	20.1135	19.6598	71.4041	36.7255	34.7296	
<b>N</b>	Αζωτο											
<b>Ca</b>	Ασβέστιο		40.0434									
<b>Fe</b>	Σίδηρο			69.9426								
<b>Sr</b>	Στρόντιο				59.3517							
<b>Ti</b>	Τιτάνιο					74.9486						
<b>Cu</b>	Χαλκός						79.8865					
<b>Zn</b>	Ψευδάργυρος							80.3402				
<b>S</b>	Θείο								13.0096	18.4010		
<b>Mg</b>	Μαγνήσιο								9.8610			
<b>K</b>	Κάλιο									44.8736	56.5799	
<b>Mn</b>	Μαγγάνιο											63.193

Πίνακας 4.79. Συγκεντρώσεις στοιχείων δειγμάτων στο εκάστοτε ποσοστό αναλογίας.

Χημικός Τύπος	Στοιχείο	Μάζα (%)	Μάζα Προτύπου [g]	Μάζα Binder [g]	Μάζα Προτύπου / Μάζα Binder (%)	Μάζα Binder / Μάζα Προτύπου	Μάζα Υπολοίπων Στοιχείων Δείγματος (%)				
							C	H	O	Mg	S
CaCO <sub>3</sub>	Ca	31.0514	8.1665	2.3649	77.54	22.46	19.2861	1.3960	48.2665		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	53.7566	9.8224	2.9575	76.86	23.14	10.2855	1.4386	34.5193		
SrCO <sub>3</sub>	Sr	45.6452	10.0039	3.004	76.91	23.09	16.5210	1.4356	36.3981		
TiO	Ti	57.6268	9.8408	2.958	76.89	23.11	10.2721	1.4367	30.6644		
CuO	Cu	61.4747	9.8664	2.955	76.95	23.05	10.2436	1.4327	26.8490		
ZnO	Zn	61.7542	9.8393	2.9613	76.87	23.13	10.2821	1.4381	26.5256		
MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	S	10.0276	9.8958	2.9428	77.08	22.92	10.1876	5.8378	66.3462	7.6007	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K	34.6931	8.1733	2.3984	77.31	22.69	10.0834	1.4103	38.0438		14.2264
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K	43.8169	8.1451	2.3725	77.44	22.56	16.7559	1.4023	38.0249		
MnO <sub>2</sub>	Mn	53.1047	9.8463	1.8705	84.04	15.96	7.0954	0.9924	7.8764		

Πίνακας 4.80α. Κατάλογος μετρήσεων για το σενάριο των 30kV.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
2012	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
17/7	River Clay	RC01_A	30	400	-	1 Zr	-	1000	13193
17/7	River Clay	RC01_B	30	400	-	1 Zr	-	2000	13193
17/7	N2782_A	REF_18	30	220	-	1 Zr	-	1000	13867
17/7	N138	REF_19	30	420	-	1 Zr	-	1000	12789
18/7	Soil 7	REF_20	30	450	-	1 Zr	-	1000	12504
18/7	Sediment Lake_1	REF_21	30	350	-	1 Zr	-	1000	12753
18/7	Montana Soil 2710	REF_22	30	280	-	1 Zr	-	1000	12670
18/7	Binder No.2	REF_23	30	300	-	1 Zr	-	1000	23226
19/7	Fe2O3	Std_3	30	150	-	1 Zr	-	43	15594
19/7	SrCO3	Std_4	30	50	-	1 Zr	-	36	17519
26/7	ZnO	Std_13	30	80	-	1 Zr	-	15	21304
26/7	Tio	Std_16	30	400	-	1 Zr	-	80	10168
26/7	CuO	Std_17	30	100	-	1 Zr	-	35	18305
27/7	CaCO3	Std_19	30	400	-	1 Zr	-	330	-
20/8	N2782_A	REF_24	30	220	-	1 Zr	-	138	11959
20/8	N2782_A	REF_25	30	220	-	1 Zr	-	400	11959
20/8	N2782_A	REF_27	30	220	-	1 Zr	-	100	11959

Πίνακας 4.80β. Κατάλογος μετρήσεων για το σενάριο των 30kV.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
2012	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
20/8	River Clay	RC01_C	30	400	-	1 Zr	-	200	13193
20/8	River Clay	RC01_D	30	400	-	1 Zr	-	400	13193
20/8	River Clay	RC01_E	30	400	-	1 Zr	-	500	13193
20/8	N138	REF_28	30	420	-	1 Zr	-	200	12403
20/8	N138	REF_29	30	420	-	1 Zr	-	400	12403
20/8	N138	REF_30	30	420	-	1 Zr	-	500	12403
20/8	Montana Soil 2710	REF_31	30	280	-	1 Zr	-	200	12237
20/8	Montana Soil 2710	REF_32	30	280	-	1 Zr	-	400	12237
20/8	Montana Soil 2710	REF_33	30	280	-	1 Zr	-	500	12237
21/8	K2SO4	Std_27	30	401	-	1 Zr	-	2000	7792
21/8	K2CO3	Std_30	30	400	-	1 Zr	-	950	9880
13/9	KBr	Std_43	30	50	-	1 Zr	-	45	13549
13/9	MnO	Std_49	30	150	-	1 Zr	-	55	12453

**Πίνακας 4.81.** Παράμετροι προσαρμογής φασμάτων των πρότυπων δειγμάτων για το σενάριο των 30kV.

Φάσμα	Παράμετροι Υποστρώματος		ROI (#καναλιού)	Συνολικό ChiSquare ( $\chi^2$ )	Διάρκεια (sec)
	Τύπος	Τάξη			
REF_21.SPE	Linear	8	110 – 650	1.5	1000
REF_20.SPE	Linear	8	110 – 650	1.7	1000
REF_19.SPE	Linear	10	60 – 640	1.7	1000
REF_30.SPE	Linear	7	60 – 620	1.6	500
REF_29.SPE	Linear	7	60 – 620	1.5	400
REF_28.SPE	Linear	6	60 – 620	1.3	200
REF_18.SPE	Linear	8	124 – 620	3.9	1000
REF_25.SPE	Linear	8	130 – 620	1.9	400
REF_27.SPE	Linear	8	140 – 620	2.1	100

**Πίνακας 4.82.** Δήλωση συγκεντρώσεων στοιχείων που δηλώθηκαν στο φάσμα REF\_18.SPE.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
19	K	0.32	0.302496
20	Ca	0.67	0.633351
22	Ti	0.088	0.0831864
25	Mn	0.03	0.028359
26	Fe	26.9	25.42857
28	Ni	0.01541	0.014567
29	Cu	0.2594	0.2452108
30	Zn	0.1254	0.1185406
82	Pb	0.0574	0.0542602

**Πίνακας 4.83.** Δήλωση συγκεντρώσεων στοιχείων που δηλώθηκαν στο φάσμα REF\_24.SPE.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
20	Ca	0.67	0.633351
26	Fe	26.9	25.42857
28	Ni	0.01541	0.014567
29	Cu	0.2594	0.2452108
30	Zn	0.1254	0.1185406
82	Pb	0.0574	0.0542602

Πίνακας 4.84. Δήλωση στοιχείων REF\_24.REB.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
20	Ca	1.3700	1.2951
22	Ti	0.088	0.08318
25	Mn	0.03	0.02836
13	Al	1.37	1.29506
15	P	0.5	0.47265
11	Na	1.3	1.22889
6	C	4.654	4.53913
14	Si	20.3	19.18959
16	S	0.2	0.18906
8	O	48.849	46.177078

Πίνακας 4.85. Δήλωση συγκεντρώσεων στοιχείων που δηλώθηκαν στο φάσμα REF\_25.SPE.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
19	K	0.32	0.302496
20	Ca	0.67	0.633351
22	Ti	0.088	0.0831864
26	Fe	26.9	25.42857
28	Ni	0.01541	0.014567
29	Cu	0.2594	0.245211
30	Zn	0.1254	0.118541
33	As	0.0166	0.015692
82	Pb	0.0574	0.054260

Πίνακας 4.86. Δήλωση στοιχείων REF\_25.REB.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
13	Al	1.3700	1.2951
12	Mg	0.2600	0.2458
25	Mn	0.03	0.02836
15	P	0.5000	0.4727
58	Ce	0.1240	0.1172
11	Na	1.3000	1.2289
6	C	4.6540	4.3994
14	Si	20.3000	19.1896
16	S	0.2000	0.1891
8	O	48.5963	45.9381



Πίνακας 4.87. Δήλωση συγκεντρώσεων στοιχείων που δηλώθηκαν στο φάσμα REF\_20.SPE.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
19	K	1.2100	1.0983
20	Ca	16.3000	14.7957
22	Ti	0.3000	0.2723
25	Mn	0.0631	0.0573
26	Fe	2.5700	2.3328
28	Ni	0.0026	0.0024
29	Cu	0.0011	0.0010
30	Zn	0.0104	0.0094
35	Br	0.0007	0.0006
37	Rb	0.0051	0.0046
38	Sr	0.0108	0.0098
39	Y	0.0021	0.0019
82	Pb	0.0060	0.0054

Πίνακας 4.88. Δήλωση στοιχείων REF\_20.REB.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
13	Al	4.7000	4.2663
12	Mg	1.1300	1.0257
11	Na	0.2400	0.2179
14	Si	18	16.3389
15	P	0.0460	0.0418
33	As	0.0013	0.0012
40	Zr	0.0185	0.0168
58	Ce	0.0061	0.0055
24	Cr	0.0060	0.0054
6	C	4.3163	3.9180
8	O	61.3728	55.5709

Πίνακας 4.89. Δήλωση συγκεντρώσεων στοιχείων που δηλώθηκαν στο φάσμα REF\_20.SPE.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
19	K	1.4500	1.3257
20	Ca	-	-
22	Ti	0.5170	0.4727
24	Cr	0.0104	0.0095
25	Mn	0.3460	0.3163
26	Fe	6.7400	6.1622
28	Ni	0.0045	0.0041
29	Cu	0.0030	0.0027
30	Zn	0.0223	0.0204
31	Ga	0.0024	0.0022
37	Rb	0.0113	0.0103
38	Sr	0.0080	0.0073
39	Y	-	-
82	Pb	0.0038	0.0034

Πίνακας 4.90. Δήλωση στοιχείων REF\_21.REB.

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Συγκέντρωση 100%	Συγκέντρωση Pellet
33	As	0.00276	0.00252
56	Ba	0.06390	0.05842
27	Co	0.00198	0.00181
23	V	0.01700	0.01554
31	Ga	0.00237	0.00217
11	Na	0.17000	0.15543
21	Sc	0.00173	0.00158
6	C	4.00940	3.66569
8	O	95.98851	87.75989

Πίνακας 4.91. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_1.FPC.

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_1.FPC								
Στοιχείο	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	244.58	122.35	190.16	72.87	171.8	56.18	337.22	206.56
Fe	12900	25.24	12900	25.24	12900	25.24	39100	279.61
Ni	78.5	-1.88	80.78	0.98	79.01	-1.24	270.99	238.74
Cu	309.05	-0.31	321.9	3.84	319.6	3.10	1014.45	227.24
Zn	1832.94	1.83	1832.15	1.79	1832.98	1.83	5696.43	216.47
Se	-	-	-	-	-	-	13.84	147.14
Sr	175.36	-35.05	179.72	-33.44	180.04	-33.32	576	113.33
Pb	70.09	-29.91	67.89	-32.11	70.49	-29.51	237.93	137.93

Πίνακας 4.92. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_2.FPC..

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_2.FPC								
Στοιχείο	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	151.67	37.88	117.92	7.20	106.57	-3.12	203.55	85.05
Fe	10100	-1.94	10100	-1.94	10100	-1.94	29900	190.29
Ni	68.25	-14.69	70.22	-12.23	68.72	-14.10	231.99	189.99
Cu	244.86	-21.01	255.02	-17.74	253.31	-18.29	793.04	155.82
Zn	1525.85	-15.23	1525.06	-15.27	1526.42	-15.20	4687.07	160.39
Se	-	-	-	-	-	-	8.47	51.25
Sr	108.01	-60.00	110.69	-59.00	110.94	-58.91	352.56	30.58
Pb	53.72	-46.28	52.03	-47.97	54.05	-45.95	180.99	80.99

Πίνακας 4.93. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_3.FPC..

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_3.FPC								
Στοιχείο	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	370.56	236.87	288.63	162.39	260.81	137.10	515.42	368.56
Fe	18000	74.76	18100	75.73	18100	75.73	54800	432.04
Ni	140.81	76.01	145.11	81.39	141.96	77.45	485.43	506.79
Cu	443.81	43.16	462.92	49.33	459.71	48.29	1453.64	368.92
Zn	2700.82	50.05	2703.49	50.19	2705.25	50.29	8368.81	364.93
Se	-		-		-		21.46	283.21
Sr	273.99	1.48	281.18	4.14	281.75	4.35	893.91	231.08
Pb	146	46.00	141.61	41.61	147.08	47.08	492.69	392.69

Πίνακας 4.94. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_4.FPC..

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_4.FPC								
Στοιχ.	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	280.69	155.17	219.43	99.48	198.55	80.50	548.63	398.75
Fe	12100	17.48	12200	18.45	12200	18.45	52200	406.80
Ni	95.23	19.04	98.52	23.15	96.52	20.65	471.07	488.84
Cu	401.93	29.65	420.86	35.76	418.56	35.02	1894.67	511.18
Zn	2604.32	44.68	2617.1	45.39	2622.66	45.70	11600	544.44
Se	-		-		-		23.54	320.36
Sr	334.83	24.01	344.96	27.76	346.17	28.21	1597.37	491.62
Pb	132.11	32.11	128.65	28.65	133.81	33.81	648.62	548.62

Πίνακας 4.95. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_5.FPC..

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_5.FPC								
Στοιχ.	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	130.2	18.36	101.1	-8.09	91.35	-16.95	158.08	43.71
Fe	6173.07	-40.07	6192.27	-39.88	6202.73	-39.78	16600	61.17
Ni	40.39	-49.51	41.51	-48.11	40.61	-49.24	123.61	54.51
Cu	143.33	-53.76	149.13	-51.89	148.09	-52.23	417.83	34.78
Zn	1138.64	-36.74	1136.95	-36.84	1137.63	-36.80	3147.8	74.88
Se	-		-		-		6.19	10.54
Sr	144.08	-46.64	147.51	-45.37	174.8	-35.26	423	56.67
Pb	39.53	-60.47	38.25	-61.75	39.72	-60.28	119.8	19.80

Πίνακας 4.96. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_6.FPC..

IAEA-CU-2010-02 proficiency test sample (No. 138)								
FinalG_6.FPC								
Στοιχείο	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
Cr	956.69	769.72	745.2	577.45	673.19	511.99	1160.73	955.21
Fe	31300	203.88	31500	205.83	31500	205.83	83200	707.77
Ni	154.89	93.61	159.51	99.39	156	95.00	458.06	472.58
Cu	547.15	76.50	570.32	83.97	566.16	82.63	1536.03	395.49
Zn	4391.93	144.00	4393.09	144.06	4394.37	144.13	11700	550.00
Se	-		-		-		23.87	326.25
Sr	558.6	106.89	572.83	112.16	573.76	112.50	1549.09	473.74
Pb	87.25	-12.75	84.56	-15.44	87.79	-12.21	251.01	151.01

Πίνακας 4.97. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material – 2782, βάσει του αρχείου FinalG\_4.FPC..

Reference material “Industrial Sludge – 2782”								
FinalG_4.FPC								
Στοιχ.	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	-	-	-	-	626.87	-80.41	994.61	-68.92
<b>Ca</b>	2467.94	-63.17	1980.99	-70.43	2004.07	-70.09	2624.94	-60.82
<b>Ti</b>	-	-	-	-	208.82	-76.27	382.35	-56.55
<b>Mn</b>	147.49	-50.84	-	-	-	-	110.37	-63.21
<b>Fe</b>	133800	-50.26	128400	-52.27	131000	-51.30	178000	-33.83
<b>Ni</b>	-	-	85.9	-44.26	77.39	-49.78	146.39	-5.00
<b>Cu</b>	1692.5	-34.75	1692.64	-34.75	1742.31	-32.83	2638.26	1.71
<b>Zn</b>	962.85	-23.22	848.8	-32.31	897.66	-28.42	1395.12	11.25
<b>Pb</b>	623.78	8.67	556.51	-3.05	385.16	-32.90	848.55	47.83

Πίνακας 4.98. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material – 2782, βάσει του αρχείου FinalG\_5.FPC..

Reference material “Industrial Sludge – 2782”								
FinalG_5.FPC								
Στοιχ.	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	-	-	-	-	470.77	-85.29	710.76	-77.79
<b>Ca</b>	2213.26	-66.97	1781.56	-73.41	1799.43	-73.14	2236.93	-66.61
<b>Ti</b>	-	-	-	-	129.73	-85.26	224.52	-74.49
<b>Mn</b>	61.57	-79.48	-	-	-	-	42.93	-85.69
<b>Fe</b>	70100	-73.94	67700	-74.83	68700	-74.46	86500	-67.84
<b>Ni</b>	-	-	28.75	-81.34	25.73	-83.30	44.53	-71.10
<b>Cu</b>	471.56	-81.82	475.75	-81.66	486.49	-81.25	673.73	-74.03
<b>Zn</b>	328.24	-73.82	291.83	-76.73	306.64	-75.55	435.82	-65.25
<b>Pb</b>	144.99	-74.74	130.48	-77.27	89.88	-84.34	180.51	-68.55

Πίνακας 4.99. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material – 2782, βάσει του αρχείου FinalG\_6.FPC..

Reference material “Industrial Sludge – 2782”								
FinalG_6.FPC								
Στοιχείο	200 sec		400 sec		500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	-	-	-	-	1227.43	-61.64	2010.72	-37.17
<b>Ca</b>	4721.22	-29.53	3761.58	-43.86	3841.2	-42.67	5201.52	-22.37
<b>Ti</b>	-	-	-	-	431.31	-50.99	818.37	-7.00
<b>Mn</b>	198.4	-33.87	-	-	-	-	155.63	-48.12
<b>Fe</b>	251700	-6.43	238300	-11.41	246000	-8.55	352600	31.08
<b>Ni</b>	-	-	126.58	-17.86	115.31	-25.17	232.47	50.86
<b>Cu</b>	2120.01	-18.27	2087.9	-19.51	2173.17	-16.22	3505.51	35.14
<b>Zn</b>	1493.62	19.11	1296.64	3.40	1386.69	10.58	2294.84	83.00
<b>Pb</b>	377.75	-34.19	331.94	-42.17	232.75	-59.45	554.54	-3.39

Πίνακας 4.100. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material – Soil7, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

Reference material Soil7								
FinalG_4.FPC			FinalG_6.FPC			FinalG_10.FPC		
Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	9792.8	-19.07	<b>K</b>	19500	61.16	<b>K</b>	9691.61	19.90
<b>Ca</b>	111800	-31.41	<b>Ca</b>	250200	53.50	<b>Ca</b>	110600	32.15
<b>Ti</b>	3115.47	3.85	<b>Ti</b>	10500	250.00	<b>Ti</b>	3081.05	-2.70
<b>Mn</b>	836.65	32.59	<b>Mn</b>	1629.14	158.18	<b>Mn</b>	627.75	0.52
<b>Fe</b>	26300	2.33	<b>Fe</b>	69200	169.26	<b>Fe</b>	25900	-0.78
<b>Ni</b>	33.09	27.27	<b>Ni</b>	56.85	118.65	<b>Ni</b>	27.78	-6.85
<b>Cu</b>	16.58	50.73	<b>Cu</b>	23.87	117.00	<b>Cu</b>	16.36	-48.73
<b>Zn</b>	127.47	22.57	<b>Zn</b>	227.55	118.80	<b>Zn</b>	125.74	-20.90
<b>Br</b>	6.74	-3.71	<b>Br</b>	12.45	77.86	<b>Br</b>	8.9	-27.14
<b>Rb</b>	42.3	-17.06	<b>Rb</b>	116.11	127.67	<b>Rb</b>	35.5	30.39
<b>Sr</b>	133.54	23.65	<b>Sr</b>	236.7	119.17	<b>Sr</b>	131.69	-21.94
<b>Y</b>	15.76	-24.95	<b>Y</b>	29.14	38.76	<b>Y</b>	13.22	37.05
<b>Pb</b>	106.27	77.12	<b>Pb</b>	74.61	24.35	<b>Pb</b>	89.19	-48.65

Πίνακας 4.101. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material Sediment Lake\_1, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

Reference material Sediment Lake - 1								
FinalG_1.FPC			FinalG_2.FPC			FinalG_3.FPC		
Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	13300	-8.28	<b>K</b>	6470.89	-55.37	<b>K</b>	19600	35.17
<b>Ti</b>	3237.91	-37.37	<b>Ti</b>	2178.13	-57.87	<b>Ti</b>	5675.83	9.78
<b>Cr</b>	36.9	-64.52	<b>Cr</b>	30.3	-70.87	<b>Cr</b>	49.65	-52.26
<b>Mn</b>	4345.94	25.61	<b>Mn</b>	1672.43	-51.66	<b>Mn</b>	2741.11	-20.78
<b>Fe</b>	34700	-48.52	<b>Fe</b>	37100	-44.96	<b>Fe</b>	44000	-34.72
<b>Ni</b>	24.11	-46.30	<b>Ni</b>	29.41	-34.50	<b>Ni</b>	40.2	-10.47
<b>Cu</b>	17.94	-40.20	<b>Cu</b>	19.96	-33.47	<b>Cu</b>	23.93	-20.23
<b>Zn</b>	98.51	-55.83	<b>Zn</b>	115.39	-48.26	<b>Zn</b>	134.87	-39.52
<b>Ga</b>	9.02	-61.94	<b>Ga</b>	7.83	-66.96	<b>Ga</b>	13.02	-45.06
<b>Rb</b>	39.35	-65.18	<b>Rb</b>	34.24	-69.70	<b>Rb</b>	57.09	-49.48
<b>Sr</b>	26.56	-66.80	<b>Sr</b>	23.12	-71.10	<b>Sr</b>	38.54	-51.83
<b>Pb</b>	32.13	-14.77	<b>Pb</b>	34.71	-7.93	<b>Pb</b>	62.12	64.77

Πίνακας 4.102. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material Sediment Lake\_1, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

Reference material Sediment Lake - 1								
FinalG_4.FPC			FinalG_5.FPC			FinalG_10.FPC		
Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec		Στοιχ.	1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)		Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	7498.24	-48.29	<b>K</b>	5258.36	-63.74	<b>K</b>	7416.15	48.85
<b>Ti</b>	2534.1	-50.98	<b>Ti</b>	1465.28	-71.66	<b>Ti</b>	2502.1	51.60
<b>Cr</b>	50.56	-51.38	<b>Cr</b>	26.54	-74.48	<b>Cr</b>	42.35	59.28
<b>Mn</b>	2799.69	-19.08	<b>Mn</b>	1183.86	-65.78	<b>Mn</b>	2094.58	39.46
<b>Fe</b>	40000	-40.65	<b>Fe</b>	21700	-67.80	<b>Fe</b>	39400	41.54
<b>Ni</b>	37.47	-16.55	<b>Ni</b>	14.58	-67.53	<b>Ni</b>	31.21	30.49
<b>Cu</b>	29.81	-0.63	<b>Cu</b>	9.77	-67.43	<b>Cu</b>	29.18	2.73
<b>Zn</b>	179	-19.73	<b>Zn</b>	71.77	-67.82	<b>Zn</b>	175.14	21.46
<b>Ga</b>	13.43	-43.33	<b>Ga</b>	5.32	-77.55	<b>Ga</b>	11.18	52.83
<b>Rb</b>	58.89	-47.88	<b>Rb</b>	34.65	-69.34	<b>Rb</b>	49	56.64
<b>Sr</b>	64.5	-19.38	<b>Sr</b>	25.49	-68.14	<b>Sr</b>	63.07	21.16
<b>Pb</b>	76.94	104.08	<b>Pb</b>	21.21	-43.74	<b>Pb</b>	64.03	-69.84

Πίνακας 4.103. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του δείγματος PTXRFIAEA09 River Clay, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

PTXRFIAEA09 River Clay											
FinalG_1.FPC						FinalG_2.FPC					
Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)					Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)				
	200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec		200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec
<b>K</b>	21600	19900	18900	22300	21200	<b>K</b>	10700	9867.08	9369.61	1100	10500
<b>Ca</b>	8739.25	8436.75	8263.61	9862.12	9552.3	<b>Ca</b>	4726.85	4590.12	4511.49	5316.74	5169.25
<b>Ti</b>	2747.58	2840	2849.43	3412.14	3285.31	<b>Ti</b>	1773.66	1846.03	1859.78	2187.24	2116.17
<b>Cr</b>	-	< 35.90	40.82	38.08	40.72	<b>Cr</b>	-	<28.53	32.58	29.78	32.01
<b>Mn</b>	1069.4	1066.35	1049.41	1221.59	1201.99	<b>Mn</b>	388.42	390.06	385.56	440.05	435.3
<b>Fe</b>	14700	14400	14300	16400	16100	<b>Fe</b>	14700	14600	14500	16400	16100
<b>Co</b>	64.7	52.87	48.53	53	50.94	<b>Co</b>	50.72	41.75	38.5	41.17	39.79
<b>Ni</b>	19.98	15.85	16	21.94	20.96	<b>Ni</b>	22.62	18.08	18.34	24.67	23.69
<b>Cu</b>	7.65	9.3	10.13	15.54	14.79	<b>Cu</b>	7.89	9.66	10.58	15.92	15.23
<b>Zn</b>	44.53	41.41	40.19	47.33	46.3	<b>Zn</b>	48.29	45.24	44.11	50.96	50.12
<b>Ga</b>	5.6	4.98	4.8	6.87	6.79	<b>Ga</b>	4.5	4.03	3.9	5.48	5.45
<b>As</b>	11.08	11.73	< 14.79	13.68	13.85	<b>As</b>	8.89	9.48	< 12.01	10.89	11.09
<b>Br</b>	-	2.46	2.06	3.76	3.67	<b>Br</b>	-	1.99	1.67	2.99	2.94
<b>Rb</b>	32.65	33.53	33.31	38.58	37.47	<b>Rb</b>	26.19	27.1	27.05	30.73	30.01
<b>Sr</b>	31.23	31.15	30.77	35.55	34.41	<b>Sr</b>	25.06	25.18	25	28.32	27.57
<b>Y</b>	9.79	9.34	8.91	10.5	10.49	<b>Y</b>	7.86	7.56	7.24	8.37	8.41
<b>Pb</b>	-	-	< 21.82	1.73	< 0.55	<b>Pb</b>	-	-	< 22.03	1.71	< 0.54
<b>Se</b>	-	-	-	-	0.35	<b>Se</b>	-	-	-	-	0.28



Πίνακας 4.104. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του δείγματος PTXRFIAEA09 River Clay, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

PTXRFIAEA09 River Clay											
FinalG_3.FPC						FinalG_4.FPC					
Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)					Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)				
	200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec		200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec
<b>K</b>	31700	29200	27700	32700	31100	<b>K</b>	12100	11100	10500	12400	11800
<b>Ca</b>	11200	10800	10500	12700	12300	<b>Ca</b>	5835.35	5662.05	5562.72	6565.15	6379.67
<b>Ti</b>	4976.57	5117.36	5118.1	6203.49	5951.72	<b>Ti</b>	2023.54	2103.94	2118.4	2498.98	2415.81
<b>Cr</b>	-	< 49.8	56.46	53.46	56.91	<b>Cr</b>	-	< 46.52	53.09	48.72	52.31
<b>Mn</b>	689.86	684.65	671.66	794.4	778.28	<b>Mn</b>	635.68	637.74	629.99	721.92	713.44
<b>Fe</b>	19000	18600	18300	21400	20900	<b>Fe</b>	15500	15400	15300	17300	17000
<b>Co</b>	91.47	74.38	68.06	75.51	72.26	<b>Co</b>	83.47	68.65	63.27	67.96	65.61
<b>Ni</b>	33.7	26.61	26.78	37.36	35.53	<b>Ni</b>	27.86	22.25	22.55	30.48	29.25
<b>Cu</b>	10.33	12.5	13.57	21.19	20.07	<b>Cu</b>	11.39	13.94	15.25	23.06	22.03
<b>Zn</b>	61.74	57.13	55.26	66.27	64.52	<b>Zn</b>	72.4	67.77	66.04	76.68	75.33
<b>Ga</b>	8.19	7.25	6.96	10.15	9.98	<b>Ga</b>	7.46	6.68	6.46	9.12	9.05
<b>As</b>	17.3	18.23	< 22.91	21.57	21.74	<b>As</b>	14.75	15.72	< 19.91	18.14	18.45
<b>Br</b>	-	3.6	3	5.57	5.42	<b>Br</b>	-	3.3	2.77	4.98	4.89
<b>Rb</b>	47.99	49.04	48.56	57.28	55.37	<b>Rb</b>	43.5	44.98	44.88	51.24	49.99
<b>Sr</b>	45.9	45.55	44.85	52.77	50.85	<b>Sr</b>	67.52	67.8	67.27	76.61	74.49
<b>Y</b>	14.38	13.66	12.98	15.58	15.49	<b>Y</b>	13.05	12.55	12.01	13.96	14.01
<b>Pb</b>	-	-	< 42.39	3.43	< 1.08	<b>Pb</b>	-	-	< 47.10	3.68	< 1.17
<b>Se</b>	-	-	-	-	0.52	<b>Se</b>	-	-	-	-	0.47

Πίνακας 4.105. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του δείγματος PTXRFlAEA09 River Clay, βάσει των αντίστοιχων αρχείων FinalG\_\*.FPC.

PTXRFlAEA09 River Clay

**FinalG\_5.FPC**

**FinalG\_6.FPC**

Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)					Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)				
	200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec		200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec
<b>K</b>	8466.23	7804.7	7411.77	8751.11	8325.66	<b>K</b>	23900	22000	20900	24600	23400
<b>Ca</b>	4809.82	4676.66	4600.01	5419.3	5272.17	<b>Ca</b>	12200	11700	11500	13700	13300
<b>Ti</b>	1160.72	1209.66	1219.63	1433.49	1387.86	<b>Ti</b>	4688.62	4839.08	4849.88	5831.86	5607.76
<b>Cr</b>	-	< 24.47	27.96	25.51	27.45	<b>Cr</b>	-	< 108.02	122.72	115.25	122.99
<b>Mn</b>	278.62	280.13	277.12	314.82	311.81	<b>Mn</b>	858.02	854.8	840.47	989	970.96
<b>Fe</b>	8800.41	8714.63	8673.56	9747.76	9597.23	<b>Fe</b>	28400	27900	27600	32200	31400
<b>Co</b>	41.72	34.38	31.73	33.74	32.66	<b>Co</b>	96.99	79.24	72.69	80.28	76.98
<b>Ni</b>	12.36	9.9	10.04	13.36	12.86	<b>Ni</b>	33.83	26.83	27.07	37.86	36.05
<b>Cu</b>	4.26	5.23	5.73	8.52	8.16	<b>Cu</b>	11.6	14.1	15.35	24.02	22.78
<b>Zn</b>	33.19	31.14	30.39	34.7	34.2	<b>Zn</b>	91.49	85.05	82.48	99.12	96.66
<b>Ga</b>	3.38	3.04	2.94	4.08	4.07	<b>Ga</b>	13.37	11.9	11.45	16.73	16.48
<b>As</b>	6.65	7.11	< 9.01	8.08	8.24	<b>As</b>	19.25	20.38	< 25.68	24.23	24.46
<b>Br</b>	-	1.94	1.63	2.88	2.84	<b>Br</b>	-	4.29	3.59	6.68	6.51
<b>Rb</b>	29.44	30.5	30.48	34.2	33.47	<b>Rb</b>	84.77	87.04	86.42	102.17	98.93
<b>Sr</b>	30.68	30.88	30.68	34.34	33.5	<b>Sr</b>	84.97	84.72	83.65	98.65	95.21
<b>Y</b>	9.82	9.46	9.07	10.36	10.42	<b>Y</b>	17.14	16.36	15.59	18.75	18.68
<b>Pb</b>	-	-	< 14.95	1.15	< 0.37	<b>Pb</b>	-	-	< 23.17	1.88	< 0.59
<b>Se</b>	-	-	-	-	0.21	<b>Se</b>	-	-	-	-	0.62

*Πίνακας 4.106. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του δείγματος PTXRFIAEA09 River Clay , βάσει του αρχείου FinalG\_10.FPC..*

PTXRFIAEA09 River Clay					
FinalG_10.FPC					
Στοιχ.	Συγκέντρωση (ppm)				
	200sec	400sec	500sec	1000sec	2000sec
K	12100	11100	10600	12400	11800
Ca	5851.9	5678.26	5578.41	6566.44	6380.98
Ti	2029	2109.69	2124.09	2499.32	2416.16
Cr	-	< 39.59	45.18	41.43	44.49
Mn	482.74	484.29	478.39	547.93	541.5
Fe	15500	15400	15300	17300	17000
Co	70.87	58.28	53.71	57.65	55.66
Ni	23.66	18.9	19.15	25.87	24.82
Cu	11.36	13.91	15.21	22.99	21.97
Zn	72.25	67.62	65.9	76.45	75.11
Ga	6.33	5.67	5.48	7.74	7.68
As	-	13.35	< 16.9	15.39	15.65
Se	-	-	3.7	-	0.4
Br	12.52	4.4	38.09	6.65	6.53
Rb	36.93	38.18	67.1	43.46	42.4
Sr	67.36	67.63	10.2	76.36	74.26
Y	11.08	10.65	< 39.98	11.84	11.88
Pb	-	-		3.13	< 0.99

*Πίνακας 4.107. Κατάλογος μετρήσεων για το σενάριο των 15kV.*

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα. (μΑ)	Φίλτρα AI	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
27/7	CaCO3	Std_20	15	600	1	-	3	730	1020
27/7	MgSO4	Std_21	15	600	1	-	3	1000	2432
27/7	TiO	Std_22	15	600	1	-	3	65	16226
27/8	River Clay	RC01_H	15	900	1	-	3	500	3398
27/8	River Clay	RC01_J	15	900	1	-	3	1000	3398
31/8	Fe2O3	Std_35	15	600	1	-	3	60	11679
31/8	K2CO3	Std_37	15	900	1	-	3	1200	1969
31/8	K2SO4	Std_39	15	900	1	-	3	1500	1700
31/8	IAEA Soil7	Ref_43	15	900	1	-	3	500	2748
31/8	IAEA Soil7	Ref_44	15	900	1	-	3	1000	2748
13/9	MnO	Std_47	15	900	-	1 Zr	-	45	12430

Πίνακας 4.108. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material Soil7, βάσει του αρχείου FinalG\_9.FPC.

IAEA - SOIL 7				
FinalG_9.FPC				
Στοιχ.	500 sec		1000 sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>K</b>	11900	-1.65	20100	66.12
<b>Ca</b>	124000	-23.93	229300	40.67
<b>Ti</b>	1157.37	-61.42	2201.02	-26.63
<b>V</b>	267.15	304.77	665.59	908.47
<b>Mn</b>	754.17	19.52	1399.12	121.73
<b>Fe</b>	34300	33.46	65600	155.25

Πίνακας 3.109. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του proficiency sample IAEA-CU-2010-02 βάσει του αρχείου FinalG\_9.FPC.

PTXRFIAEA09 River Clay		
FinalG_9.FPC		
Στοιχείο	500 sec	1000 sec
	Συγκέντρωση (ppm)	Συγκέντρωση (ppm)
<b>K</b>	11600	12100
<b>Ca</b>	7024.86	7090.06
<b>Ti</b>	880.52	868.61
<b>V</b>	221.43	230.77
<b>Cr</b>	26.06	37.8
<b>Mn</b>	537.26	555.5
<b>Fe</b>	21300	21500

Πίνακας 4.110. Κατάλογος μετρήσεων για το σενάριο των 50kV.

Ημερ.	Φάσμα		Πειραματικές Συνθήκες					Ανάλυση	
	Δείγμα	*.SPE	Τάση (kV)	Ρεύμα (μΑ)	Φίλτρα Al	Υπόλοιπα Φίλτρα	Φίλτρα PVC	Διάρκεια (sec)	Γεγονότα/10sec
27/8	River Clay	RC01_F	50	50	-	1 Zr	-	200	15399
27/8	River Clay	RC01_G	50	50	-	1 Zr	-	500	15399
27/8	River Clay	RC01_I	50	50	-	1 Zr	-	1000	15399
31/8	IAEA Soil7	Ref_37	50	50	-	1 Zr	-	200	11998
31/8	IAEA Soil7	Ref_38	50	50	-	1 Zr	-	500	11998
31/8	IAEA Soil7	Ref_39	50	50	-	1 Zr	-	1000	11998
31/8	Sediment Lake 1	Ref_40	50	50	-	1 Zr	-	200	14737
31/8	Sediment Lake 1	Ref_41	50	50	-	1 Zr	-	500	14737
31/8	Sediment Lake 1	Ref_42	50	50	-	1 Zr	-	1000	14737
31/8	SrCO3	Std_31	50	10	-	1 Zr	-	35	19159
31/8	ZnO	Std_32	50	10	-	1 Zr	-	65	9918
31/8	CuO	Std_33	50	10	-	1 Zr	-	65	9621
31/8	Fe2O3	Std_34	50	15	-	1 Zr	-	100	7848
13/9	MnO	Std_52	50	30	-	1 Zr	-	60	12827

Πίνακας 4.111. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material Soil7, βάσει του αρχείου FinalG\_7.FPC.

IAEA – SOIL 7						
FinalG_7.FPC						
Στοιχ.	200sec		500sec		1000sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>Mn</b>	152.92	-75.77	159.83	-74.67	161	-74.48
<b>Fe</b>	8190.17	-68.13	8098.27	-68.49	8082.24	-68.55
<b>Cu</b>	7.83	-28.82	8.53	-22.45	10.13	-7.91
<b>Zn</b>	27.43	-73.63	33.83	-67.47	34.57	-66.76
<b>Br</b>	4.17	-40.43	2.37	-66.14	2.33	-66.71
<b>Rb</b>	12.41	-75.67	13.58	-73.37	13.14	-74.24
<b>Sr</b>	36.62	-66.09	37.63	-65.16	37.49	-65.29
<b>Y</b>	3.61	-82.81	4.24	-79.81	4.48	-78.67
<b>Pb</b>	34.38	-42.70	32.66	-45.57	32.42	-45.97

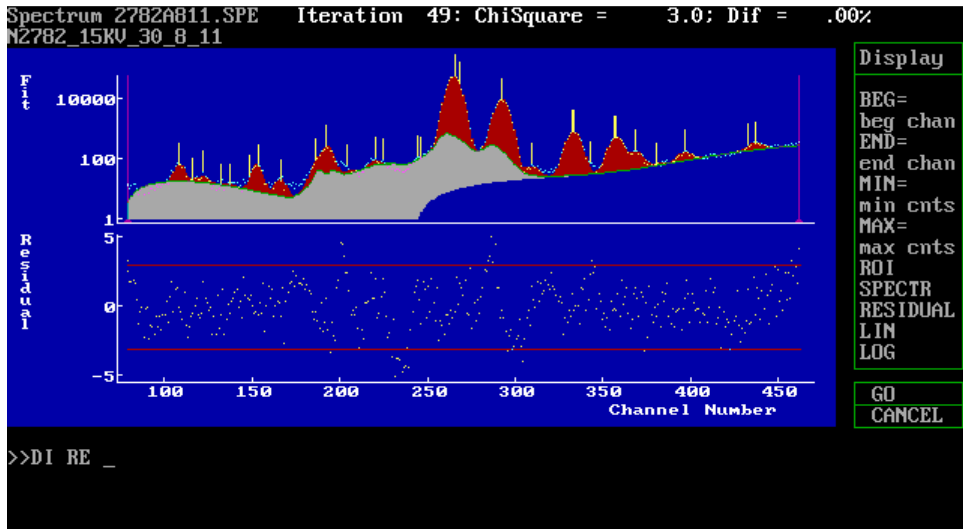
Πίνακας 4.112. Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του reference material Sediment Lake\_1, βάσει του αρχείου FinalG\_7.FPC..

Sediment Lake 1						
FinalG_7.FPC						
Στοιχ.	200sec		500sec		1000sec	
	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (%)
<b>Mn</b>	1391.7	-59.78	1353.26	-60.89	1348.2	-61.03
<b>Fe</b>	31400	-53.41	30900	-54.15	30900	-54.15
<b>Cu</b>	-	-	17.91	-40.30	22.49	-25.03
<b>Zn</b>	130.73	-41.38	131.23	-41.15	128.27	-42.48
<b>Rb</b>	45.28	-59.93	46.37	-58.96	48.65	-56.95
<b>Sr</b>	45.54	-43.08	44.48	-44.40	44.19	-44.76
<b>Pb</b>	63.28	67.85	65.11	72.71	65.15	72.81

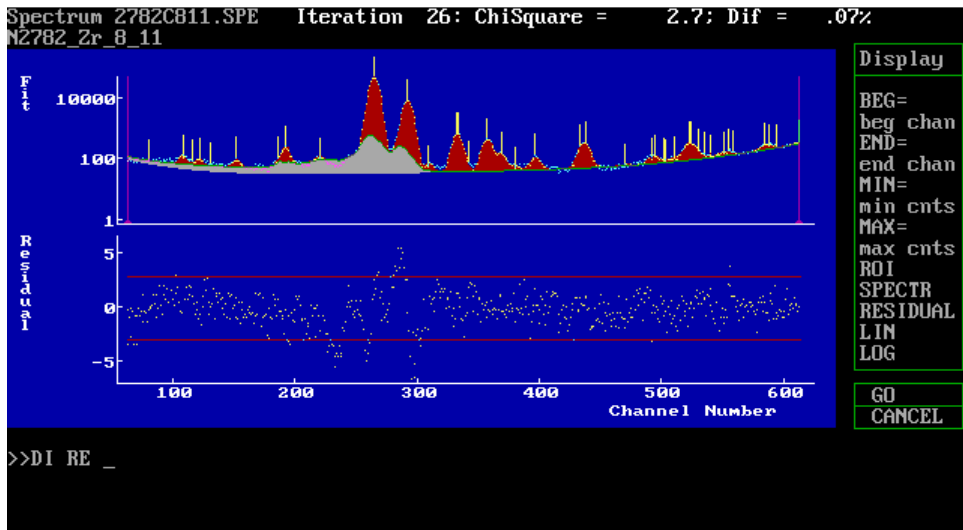
**Πίνακας 4.113.** Προσδιορισμός συγκεντρώσεων του PTXRFIAEA09 – River Clay, βάσει του αρχείου FinalG\_7.FPC..

PTXRFIAEA09 – River Clay			
FinalG_7.FPC			
Στοιχ.	200 sec	500 sec	1000 sec
	Συγκέντρωση (ppm)	Συγκέντρωση (ppm)	Συγκέντρωση (ppm)
<b>Mn</b>	384.91	379.19	365.68
<b>Fe</b>	13700	13500	13600
<b>Ni</b>	29.98	20.68	17.58
<b>Cu</b>	40.67	33.87	31.38
<b>Zn</b>	60.62	56.37	58.34
<b>Br</b>	5.75	5.0	4.5
<b>Rb</b>	46.56	45.47	46.09
<b>Sr</b>	60	57.9	57.55
<b>Y</b>	11.16	11.4	9.65
<b>Pb</b>	40.41	36.28	35.54

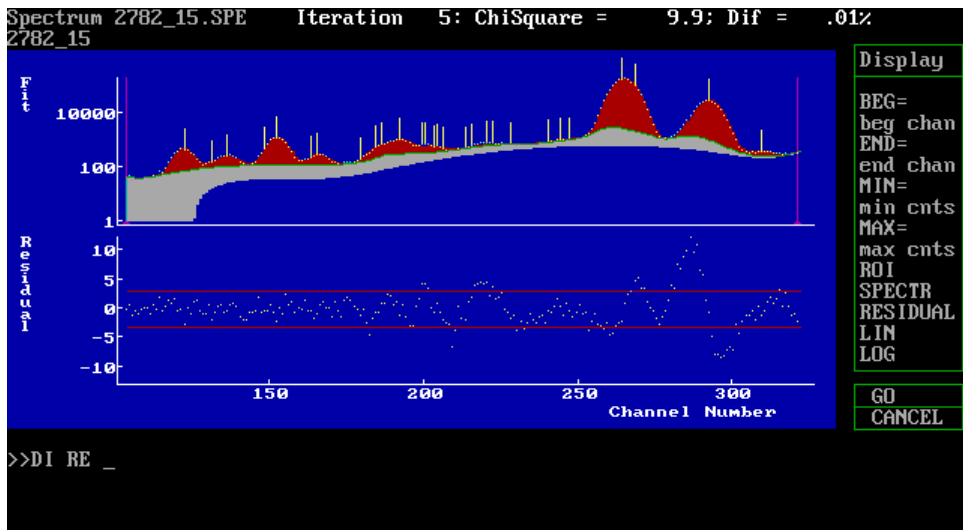
# Σχήματα Κεφαλαίου **4**



Σχήμα 4.3. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 2782A811.SPE.

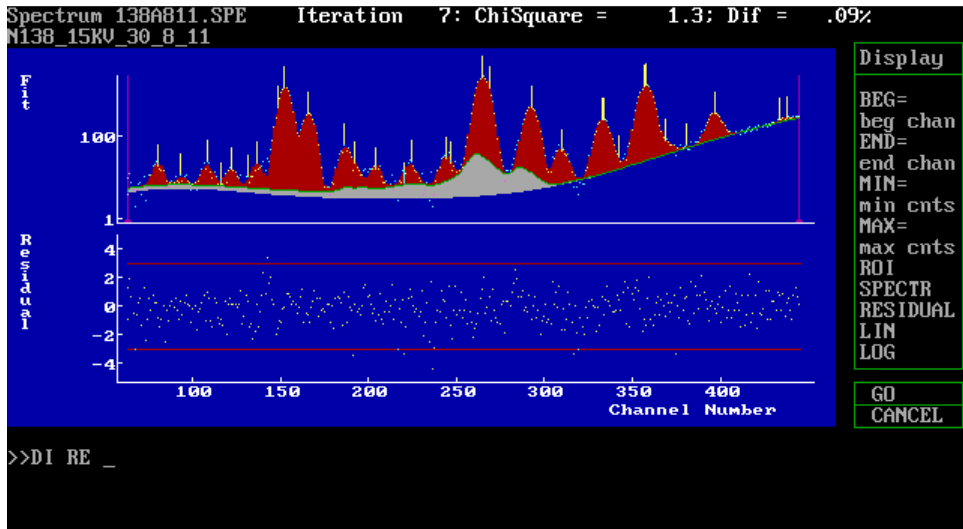


Σχήμα 4.4. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 2782C811.SPE.

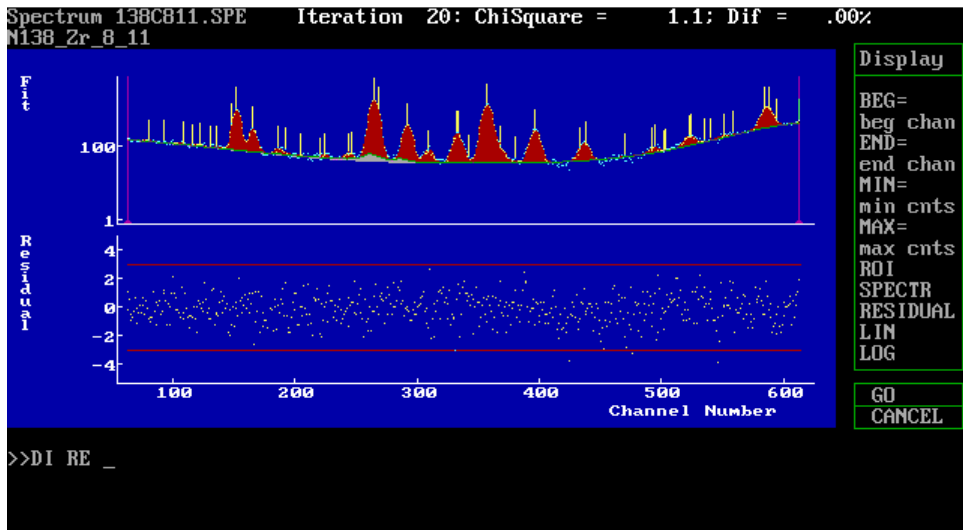


Σχήμα 4.5. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 2782C811.SPE.

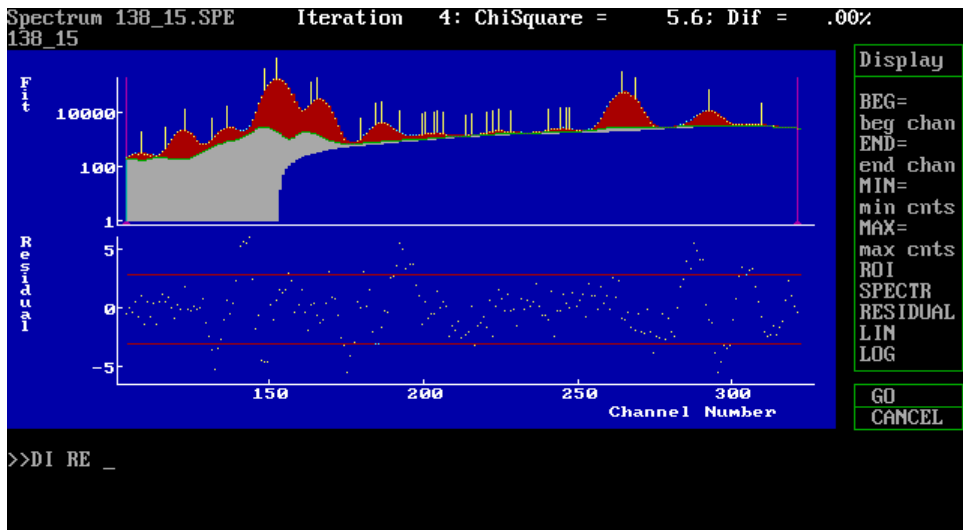




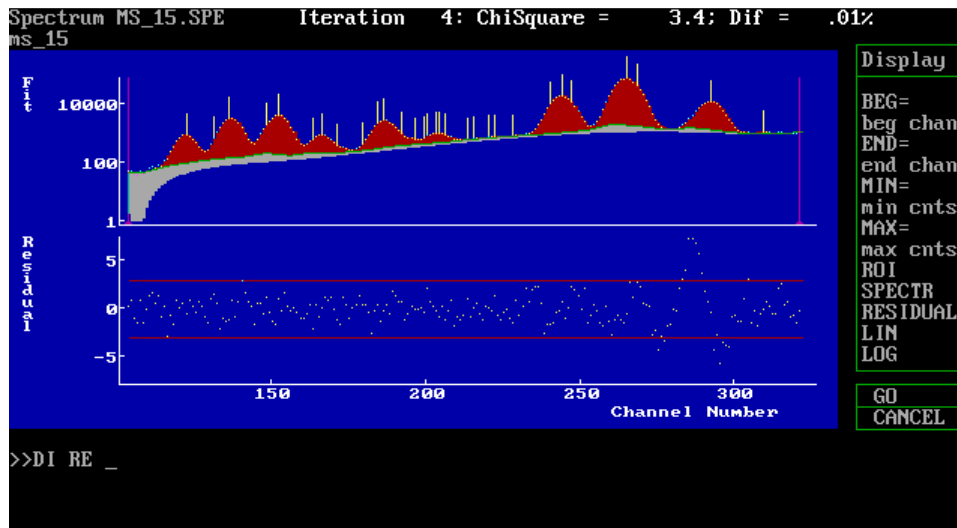
Σχήμα 4.6. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 138A811.SPE.



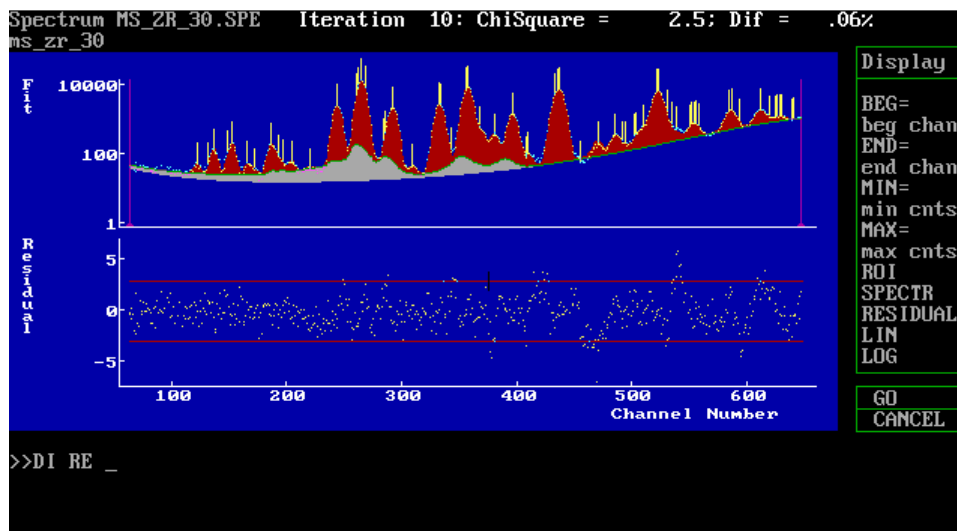
Σχήμα 4.7. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 138C811.SPE.



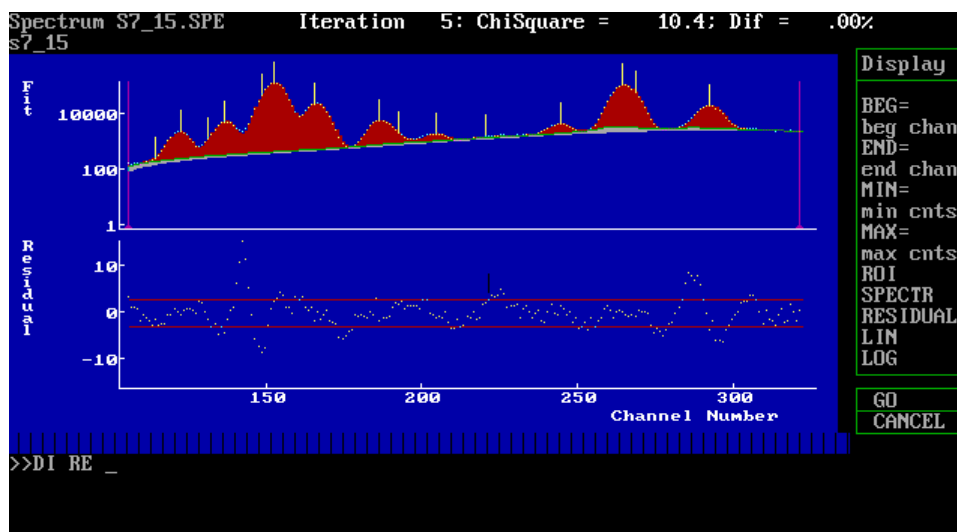
Σχήμα 4.8. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα 138\_15.SPE.



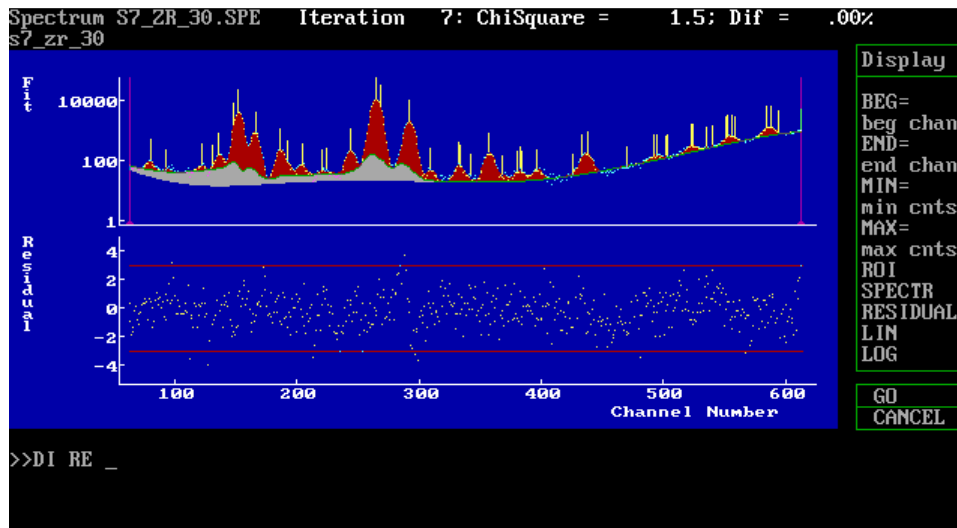
Σχήμα 4.9. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα MS\_15.SPE.



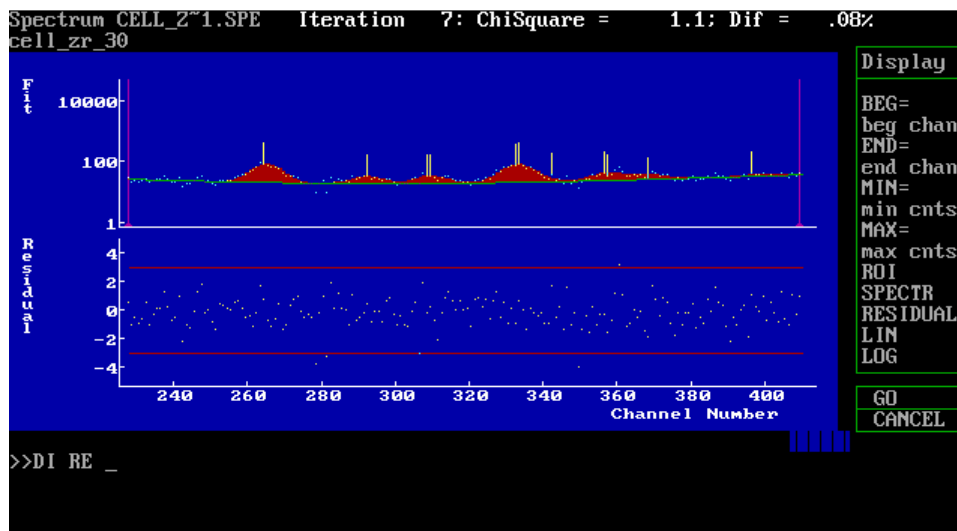
Σχήμα 4.10. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα MS\_Zr\_30.SPE.



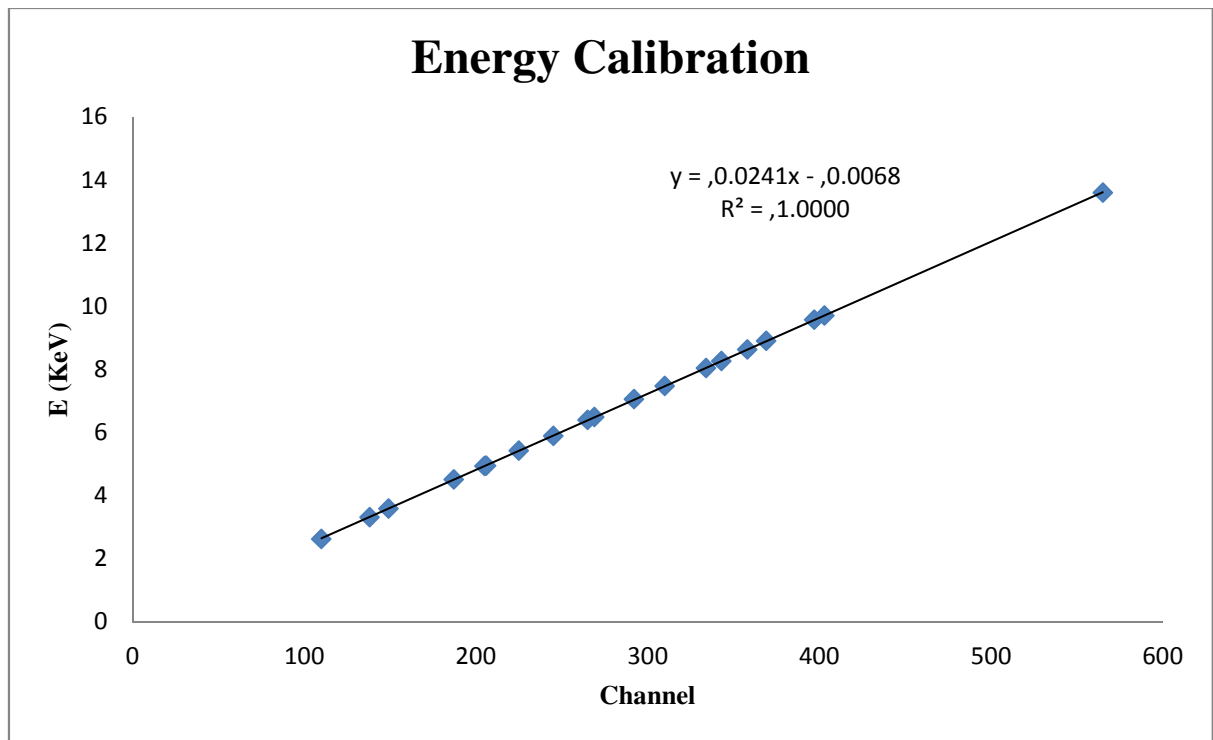
Σχήμα 4.11. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα S7\_15.SPE.



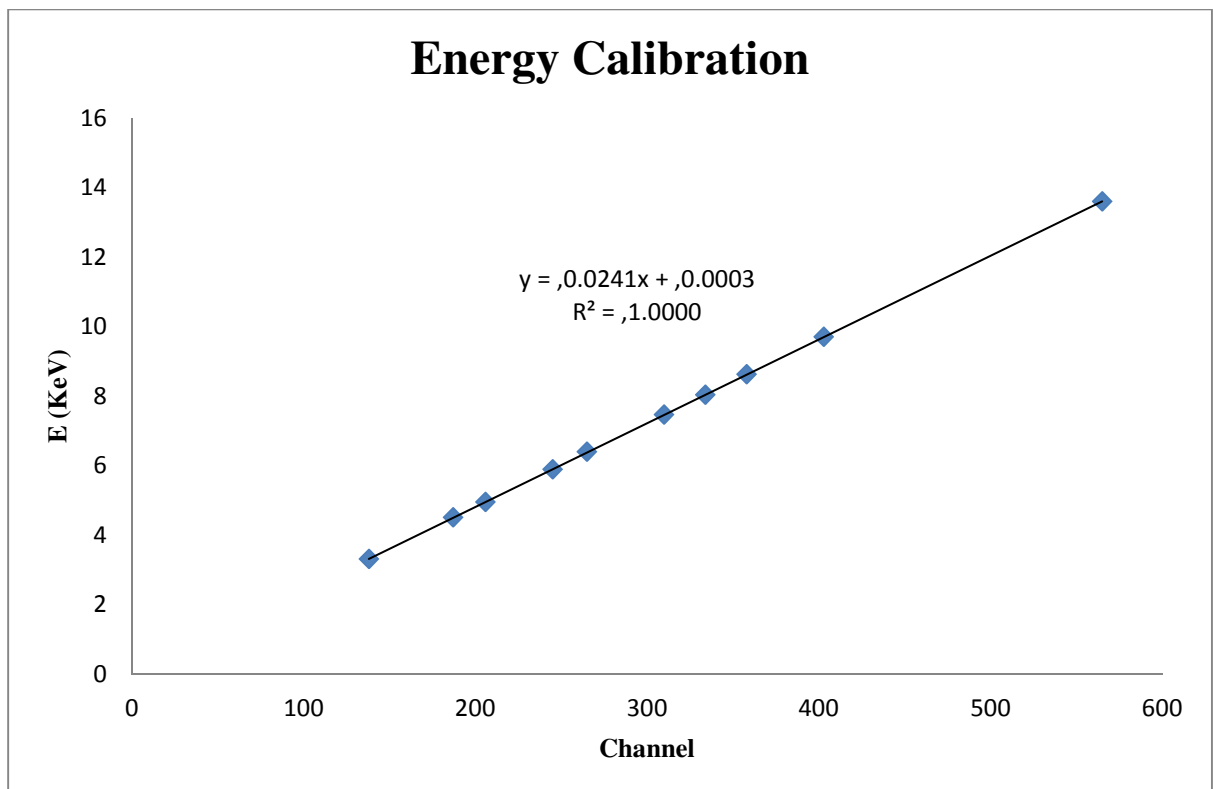
Σχήμα 4.12. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα S7\_Zr\_30.SPE.



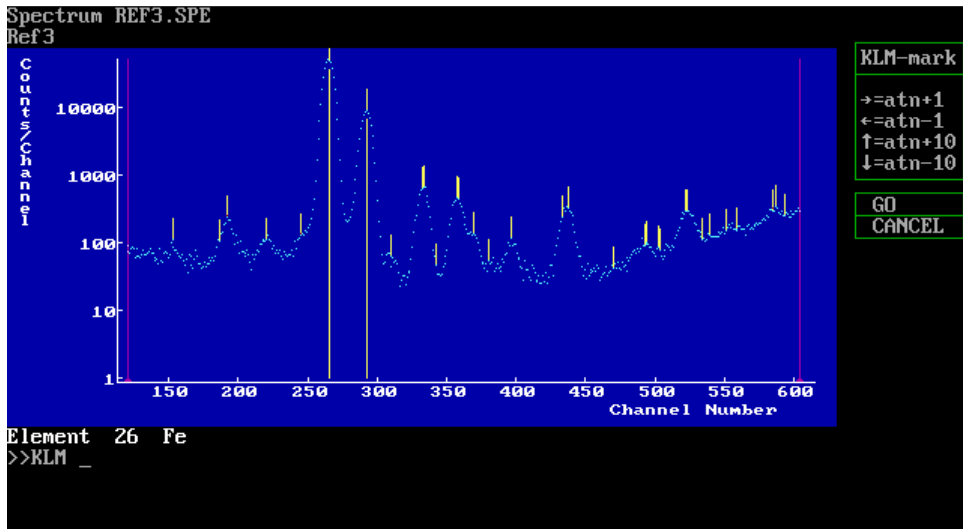
Σχήμα 4.13. Αποτελέσματα προσαρμογής του AXIL για το φάσμα CELL\_Zr\_30.SPE.



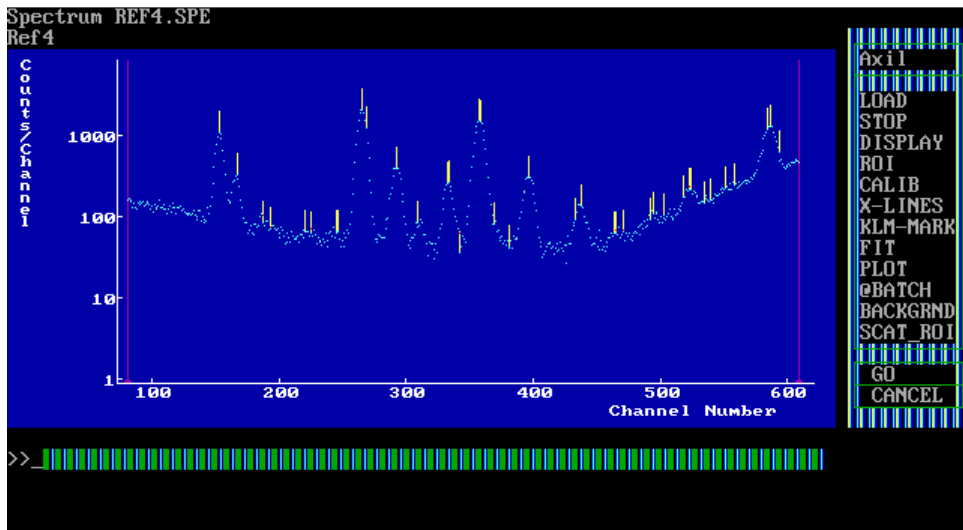
**Σχήμα 4.14.** Γράφημα ενεργειακής βαθμονόμησης συμπεριλαμβανομένων όλων των πειραματικών σημείων ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ) του Πίνακα 4.22.



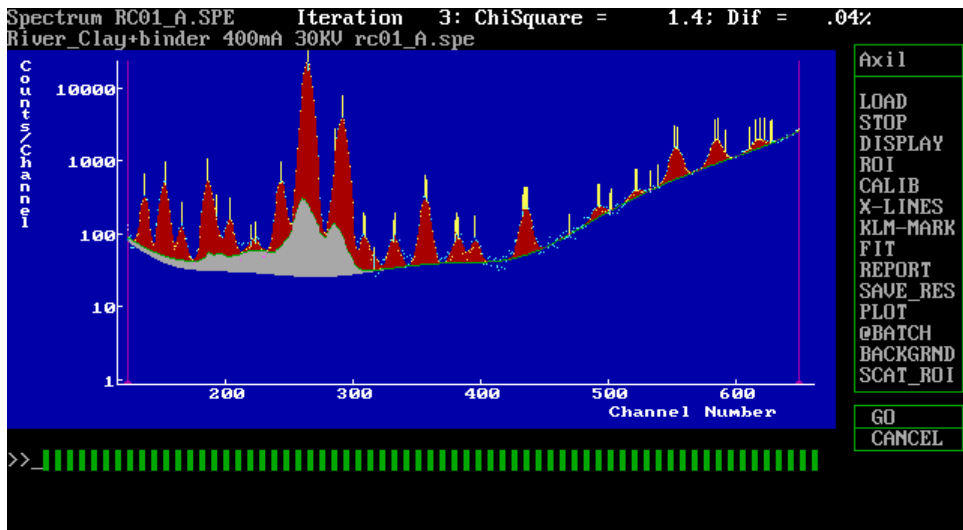
**Σχήμα 4.15.** Γράφημα ενεργειακής βαθμονόμησης συμπεριλαμβανομένων των πειραματικών σημείων ( $K_{\alpha}$ ,  $L_{\alpha}$ ) και χωρίς το στοιχείο του Cl, του Πίνακα 4.22.



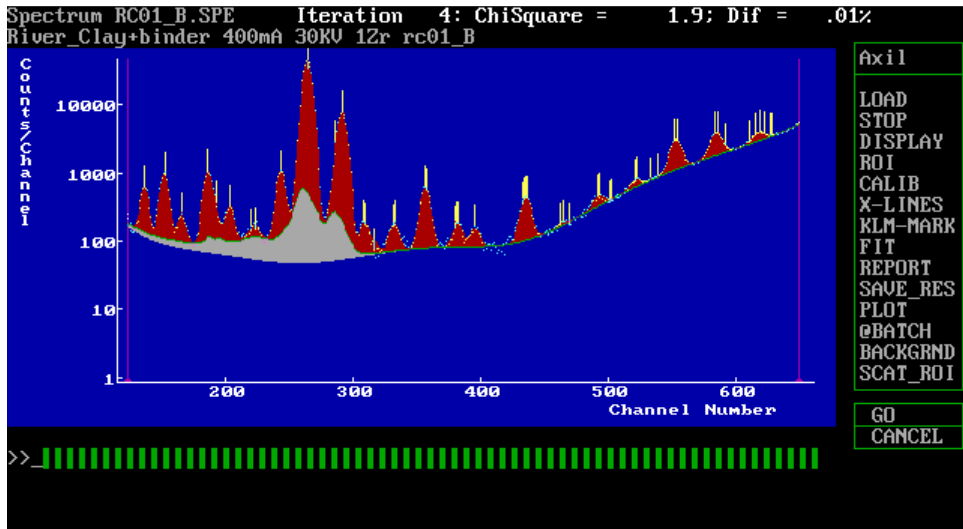
Σχήμα 4.16. Φάσμα REF\_3.SPE, μετά τη δήλωση των χαρακτηριστικών γραμμών.



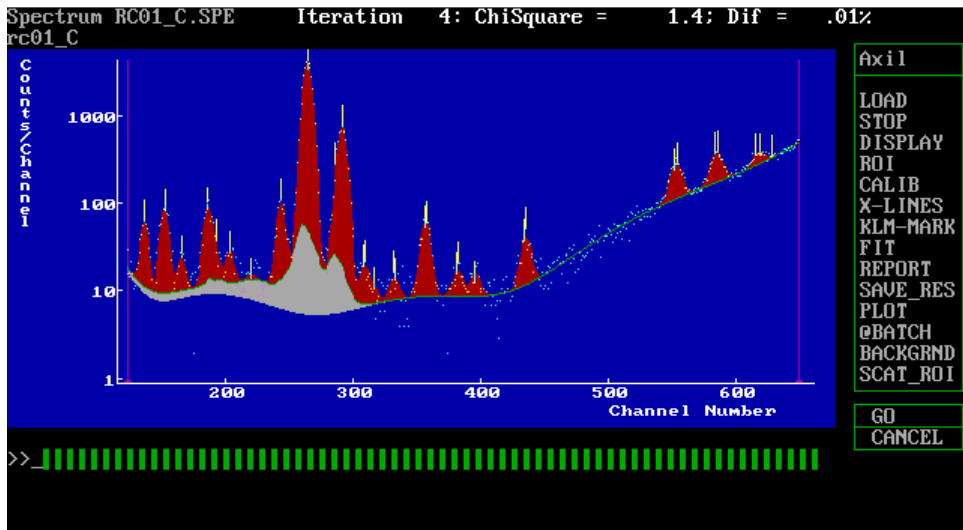
Εικόνα 4.17. Φάσμα REF\_4.SPE, μετά τη δήλωση των χαρακτηριστικών γραμμών.



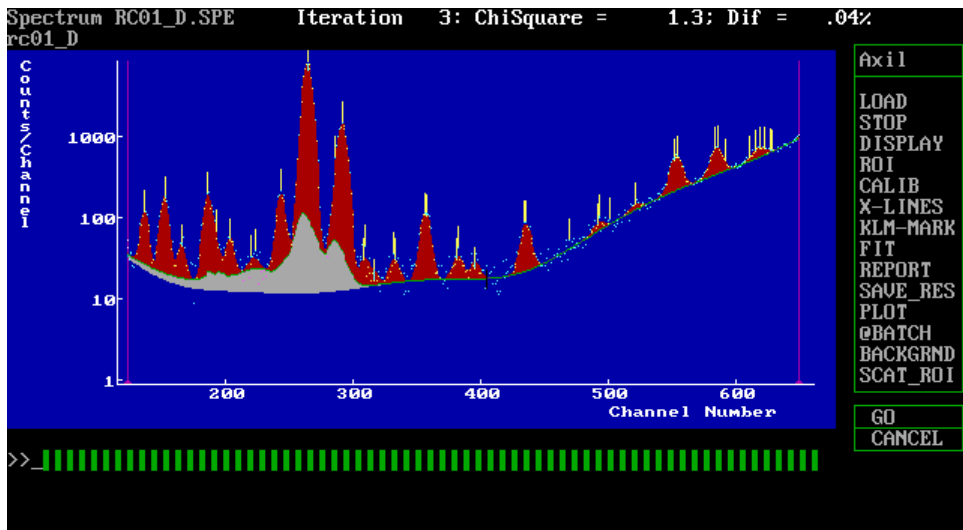
Σχήμα 4.18. Εικόνα φάσματος RC01\_A.SPE, μετά την προσαρμογή.



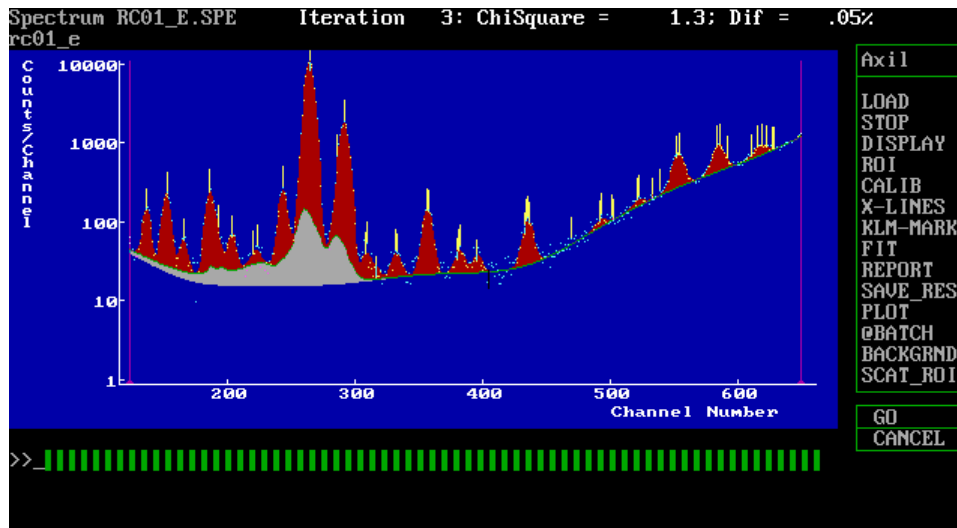
Σχήμα 4.19. Εικόνα φάσματος RC01\_B.SPE, μετά την προσαρμογή.



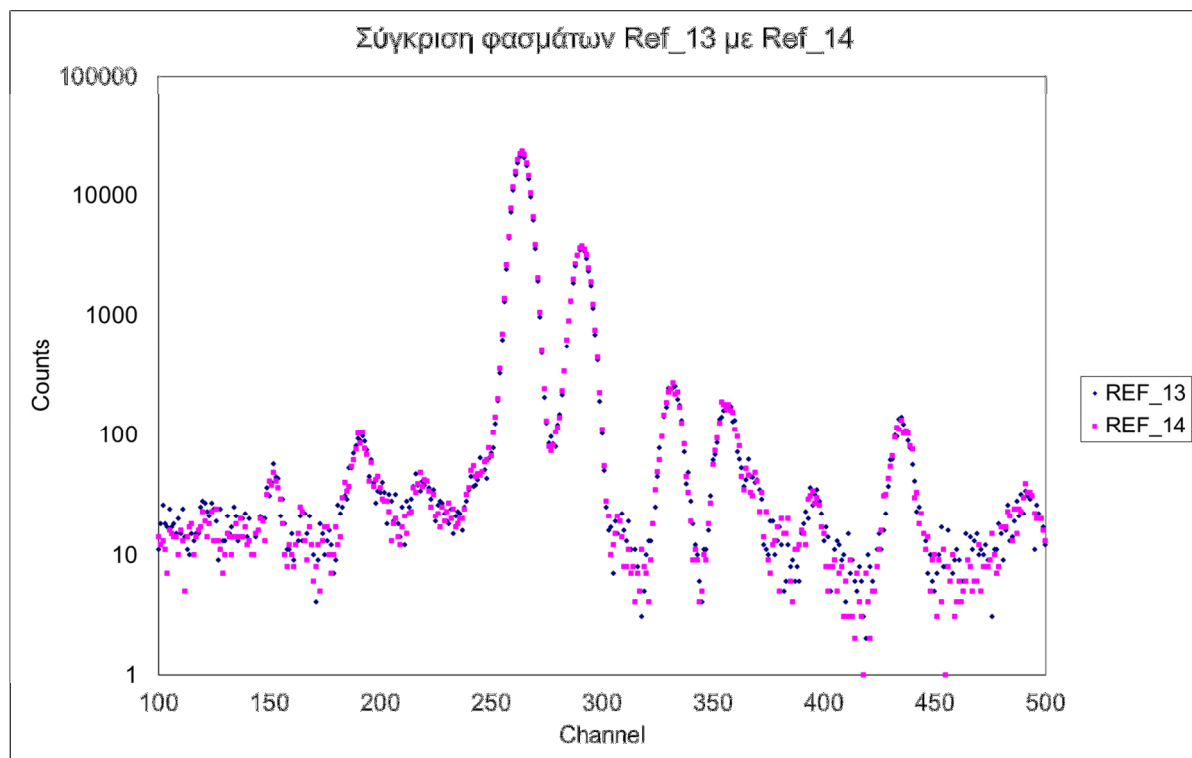
Σχήμα 4.20. Εικόνα φάσματος RC01\_C.SPE, μετά την προσαρμογή.



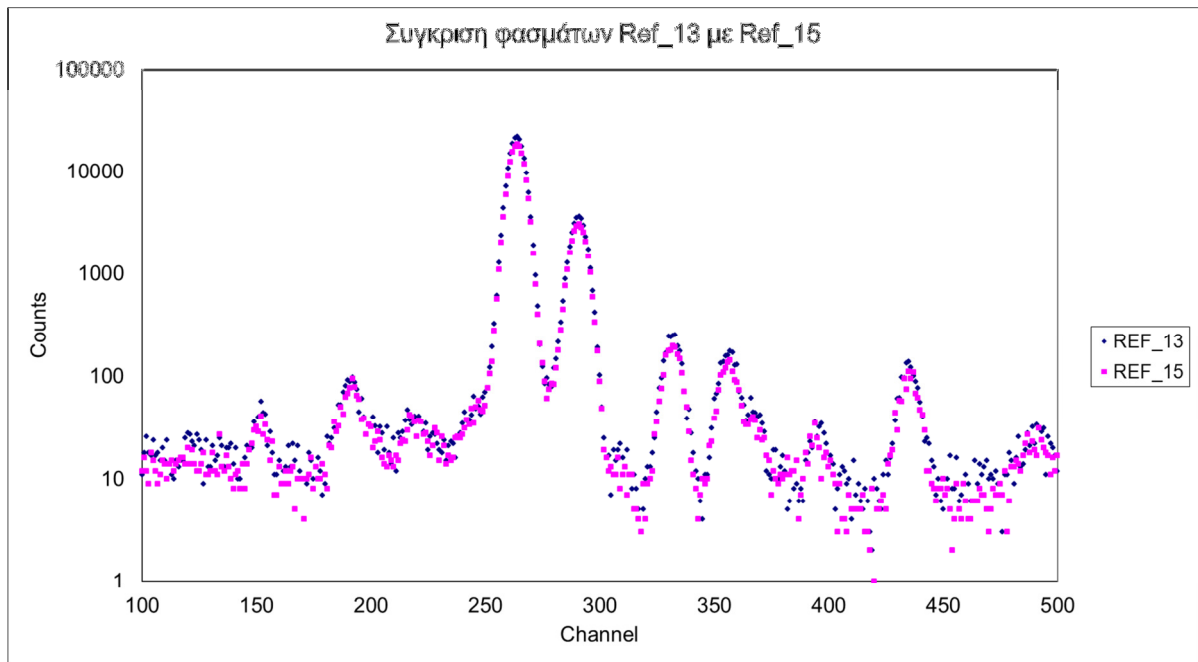
Σχήμα 4.21. Εικόνα φάσματος RC01\_D.SPE, μετά την προσαρμογή.



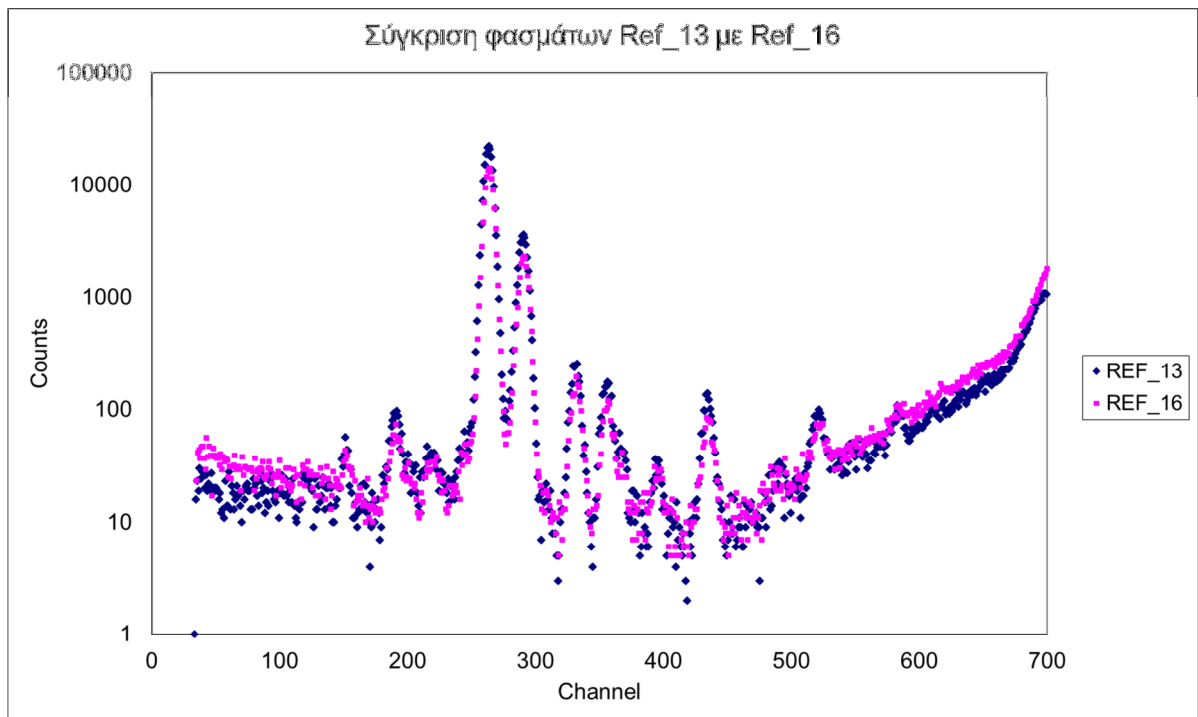
Σχήμα 4.22. Εικόνα φάσματος RC01\_E.SPE, μετά την προσαρμογή.



Σχήμα 4.23. Σύγκριση φασμάτων Ref\_13 με Ref\_14, για την επιλογή της θέσης τοποθέτησης του κάτω pinhole collimator.

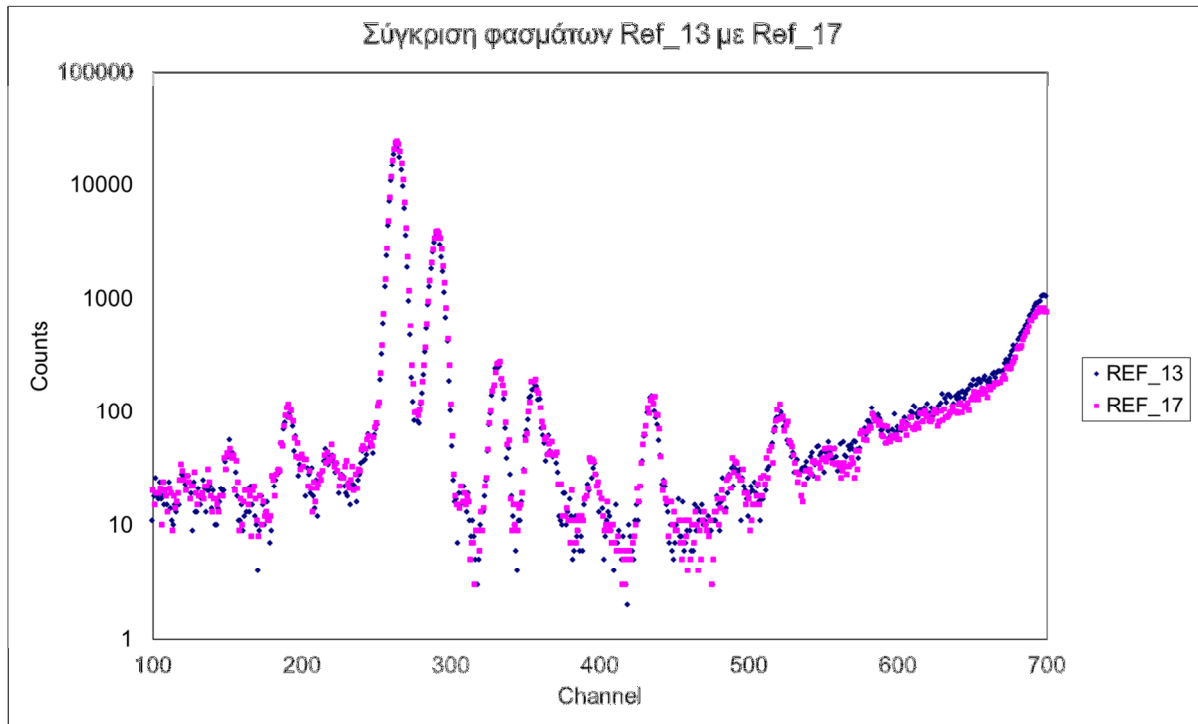


*Σχήμα 4.24. Σύγκριση φασμάτων Ref\_13 με Ref\_15, για την επιλογή της θέσης τοποθέτησης του κάτω pinhole collimator.*

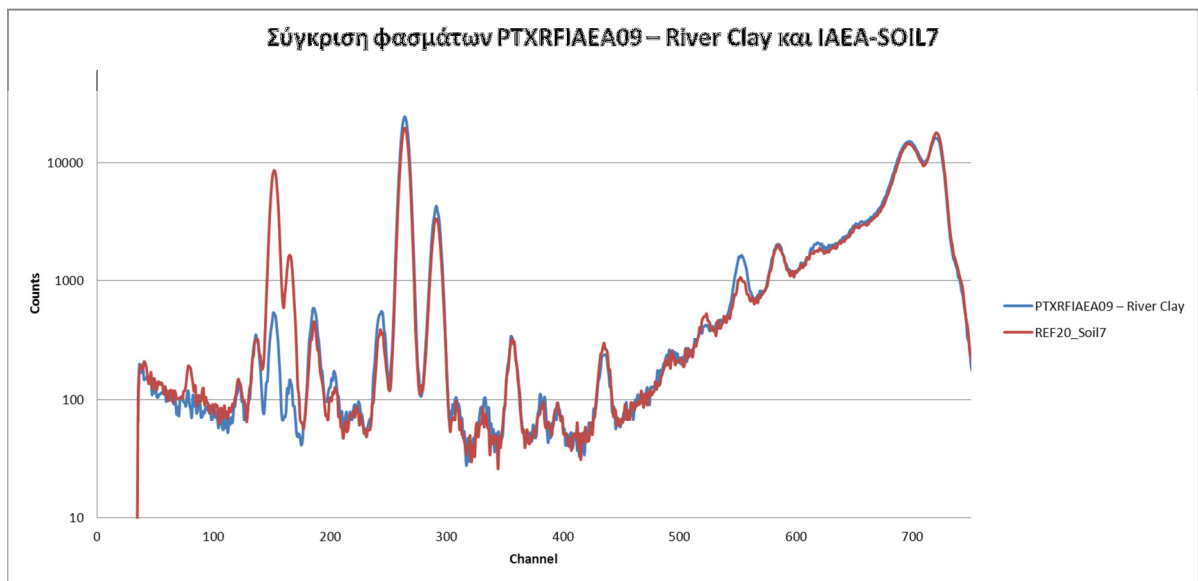


*Σχήμα 4.25. Σύγκριση φασμάτων Ref\_13 με Ref\_16, για την επιλογή της θέσης τοποθέτησης του κάτω pinhole collimator.*





*Σχήμα 4.26. Σύγκριση φασμάτων Ref\_13 με Ref\_17, για την επιλογή της θέσης τοποθέτησης του κάτω pinhole collimator.*



*Σχήμα 4.27. Γράφημα σύγκρισης των φασμάτων PTXRFIAEA09 - River Clay και IAEA-SOIL7.*

## Κεφάλαιο 5

### Μελέτη της διάταξης XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ με τη μέθοδο της προσομοίωσης Monte Carlo

#### 5.1 Εισαγωγή.

Με το προηγούμενο Κεφάλαιο, ολοκληρώθηκε το τμήμα της ΔΕ το οποίο σχετίζονταν με την ανάλυση φασμάτων φθορισμού των ακτίνων-Χ, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα QXAS. Παρουσιάστηκαν όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της, όπως και η συμμετοχή του ΕΠΤ – ΕΜΠ στην Άσκηση Διαβαθμονόμησης του ΔΟΑΕ «ΙΑΕΑ PTXRF09–River Clay». Στο Κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της ΔΕ με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της γεωμετρίας της διάταξης XRF, με χρήση της προσομοίωσης Monte Carlo. Με την τεχνική της προσομοίωσης μπορούν να μελετηθούν οι επιδράσεις αυτές, χωρίς να χρειάζονται τροποποιήσεις στη διάταξη και χωρίς να πραγματοποιηθεί μεγάλος όγκος πειραμάτων.

Αρχικά προσομοιώνεται η επίδραση της χρησιμοποίησης φίλτρων Zr και Mo για δύο θέσεις υποδοχής στον κατευθυντή δέσμη της διάταξης XRF. Στη συνέχεια, προσομοιώνεται ένα σενάριο ακτινοβολίας ενός απλοποιημένου δείγματος για τη νέα γεωμετρία της διάταξης XRF. Τέλος, γίνεται μια μικρή εισαγωγή στη μέθοδο βελτίωσης της στατιστικής των αποτελεσμάτων τη προσομοίωσης που χρησιμοποιεί ο κώδικας προσομοίωσης PENELOPE και η οποία είναι γνωστή ως «Interaction Forcing».

#### 5.2 Η τεχνική προσομοίωσης με τη μέθοδο Monte-Carlo

Η μέθοδος Monte-Carlo είναι μία τεχνική κατά την οποία χρησιμοποιούνται τυχαίοι αριθμοί και τεχνικές της στατιστικής για να επιτευχθεί η επίλυση μαθηματικών και φυσικών προβλημάτων. Βασίζεται σε τεχνικές τυχαίες δειγματοληψίας και στην ουσία η προσομοίωση είναι ένα «παιχνίδι τύχης» ανάλογο με το προς επίλυση πρόβλημα. Τα «παιχνίδια τύχης» σχεδιάζονται έτσι ώστε να καταγράφονται κάθε φορά τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Το πλήθος των επαναλήψεων του παιχνιδιού τύχης καθορίζει την ακρίβεια με

την οποία εκτιμάται η πραγματική τιμή του μεγέθους ή των μεγεθών τα οποία καλείται να προσδιορίσει η προσομοίωση.

Το όνομα Monte-Carlo δόθηκε στην υπόψη τεχνική προσομοίωσης από τους S. Ulam και N. Metropolis που ανέπτυξαν αρχικά αυτή τη μέθοδο, ενόσω εργάζονταν σε ένα πυρηνικό πρόγραμμα στο Los Alamos, λόγω των πολλών καζίνων που υπάρχουν στην πόλη του Monte-Carlo, μιας και η ιδέα πίσω από αυτή τη μέθοδο είναι ένα «παιχνίδι τύχης» με πολλές επαναλήψεις. Η τεχνική των προσομοιώσεων με τη μέθοδο Monte-Carlo πήρε μεγάλη ώθηση με την εφεύρεση των ηλεκτρονικών υπολογιστών, καθώς ήταν πλέον δυνατή η εκτέλεση τεράστιου πλήθους υπολογισμών σε μικρό χρονικό διάστημα.

Ένας αλγόριθμος Monte-Carlo αποτελείται από τέσσερα κύρια στοιχεία:

- τη γεννήτρια τυχαίων αριθμών,
- τους κανόνες δειγματοληψίας,
- τη συνάρτηση κατανομής της πιθανότητας (Probability Distribution Function-PDF) του μεγέθους που πρόκειται να εκτιμηθεί,
- τη μεθοδολογία εκτίμησης του σφάλματος του αποτελέσματος.

Η μέθοδος Monte-Carlo χρησιμοποιείται συνήθως όταν το μοντέλο του προβλήματος είναι περίπλοκο, μη γραμμικό ή περιέχει πολλές άγνωστες παραμέτρους. Ένα τέτοιο πρόβλημα είναι οι αλληλεπιδράσεις της ακτινοβολίας (σωματιδιακής ή φωτονιακής) με την ύλη. Στη βάση της τεχνικής Monte-Carlo για τις αλληλεπιδράσεις της ακτινοβολίας υπάρχει η έννοια της *ιστορίας σωματιδίου ή φωτονίου*. Η ιστορία ενός σωματιδίου ή φωτονίου είναι μία ακολουθία τυχαίων γεγονότων, που περιγράφουν την μετακίνηση του σωματιδίου ή φωτονίου. Το κάθε επιμέρους γεγονός τελειώνει με μία αλληλεπίδραση του σωματιδίου ή φωτονίου, η οποία δύναται να οδηγήσει σε αλλαγή της πορείας του ή/και της ενέργειάς του και σε μερικές περιπτώσεις σε εκπομπή δευτερογενούς σωματιδίου ή φωτονίου. Ως αρχή της ιστορίας θεωρείται η στιγμή που το σωματίδιο ή φωτόνιο εκπέμπεται από την πηγή. Η ιστορία τελειώνει όταν η ενέργεια του σωματιδίου ή φωτονίου γίνει χαμηλότερη από ένα προκαθορισμένο όριο, ή όταν το σωματίδιο/φωτόνιο εξέρχεται από μια προκαθορισμένη περιοχή ενδιαφέροντας, χωρίς να υπάρχει πιθανότητα να επανέλθει σε αυτή. Αυτό γίνεται ούτως ώστε να αποφεύγονται μακρές σε χρονική διάρκεια ιστορίες. Κάθε φορά που το πρόγραμμα ολοκληρώνει μία ιστορία, επιστρέφει στην αρχή παρακολουθώντας ένα νέο σωματίδιο ή φωτόνιο. Όσο αυξάνεται το πλήθος των ιστοριών, τόσο αυξάνεται και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων του προγράμματος.

### 5.3 Ο κώδικας PENELOPE.

Ο κώδικας PENELOPE είναι ένας υπολογιστικός κώδικας προσομοίωσης με τη μέθοδο Monte Carlo. Αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο της Βαρκελώνης το 1996 από τους F. Salvat, J.M. Fernandez-Varea και J. Sempau. Έως σήμερα έχουν υπάρξει και άλλες εκδόσεις του κώδικα, το 2003, το 2007 και το 2011. Το όνομα του κώδικα προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων **PE**Netration and **E**nergy **LO**ss of **P**ositrons and **E**lectrons. Στο όνομα του κώδικα δεν γίνεται αναφορά στα φωτόνια, καθώς αρχικά ο κώδικας είχε τη δυνατότητα προσομοίωσης μόνο σωματιδίων-β (ηλεκτρόνια και ποζιτρόνια), εντούτοις σήμερα είναι δυνατή προσομοίωση και φωτονίων. Ο κώδικας είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN. Με τον κώδικα PENELOPE είναι εφικτή η προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων φωτονίων και σωματιδίων-β με την ύλη σε διάφορες γεωμετρίες, αποτελούμενες από διάφορα υλικά. Ο αλγόριθμος βασίζεται στην τεχνική της τυχαίας δειγματοληψίας. Ο κώδικας αυτός θεωρείται σήμερα ως ο ακριβέστερος κώδικας προσομοίωσης φωτονίων, ειδικότερα στις χαμηλές ενέργειες φωτονίων (ακτίνες-X).

Ο κώδικας αποτελείται από δύο κύρια τμήματα. Το πρώτο τμήμα πραγματοποιεί την προσομοίωση δημιουργώντας τις ιστορίες των φωτονίων ή ηλεκτρονίων και πραγματοποιεί τις αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας με τα διάφορα υλικά της εκάστοτε γεωμετρίας. Αυτό το τμήμα αποτελείται από τα προγράμματα *penelope.f*, *penvared.f*, *timer.f*, *pengeom.f*. Σε αυτό το τμήμα κανονικά δεν επεμβαίνει ο χρήστης του κώδικα, εκτός και αν θέλει να τροποποιήσει τους φυσικούς νόμους που διέπουν την προσομοίωση. Το δεύτερο τμήμα του κώδικα είναι αυτό στο οποίο περιγράφεται το προς επίλυση πρόβλημα. Το τμήμα αυτό του προγράμματος, το οποίο για την επίλυση του προβλήματος επικοινωνεί με το πρώτο τμήμα που κάνει την προσομοίωση, ονομάζεται *κώδικας χρήστη (user code)* και είναι αυτό που συγγράφεται από το χρήστη. Για τη διευκόλυνση των χρηστών του κώδικα παρέχονται μαζί με τον κώδικα PENELOPE ορισμένοι κώδικες χρήστη, κατάλληλοι για την επίλυση συγκεκριμένων προβλημάτων. Η έκδοση του κώδικα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ΔΕ περιέχει τους εξής κώδικες χρήστη:

- PENSLAB, για την προσομοίωση ακτινοβολίας διερχόμενη από επίπεδη πλάκα συγκεκριμένου υλικού
- PENCYL, για την προσομοίωση ακτινοβολίας διερχόμενη από σύνθετες κυλινδρικές γεωμετρίες

- PENMAIN, για την προσομοίωση ακτινοβολίας διερχόμενη από σύνθετες γεωμετρίες, και για αυτό χρησιμοποιείται στις περισσότερες εφαρμογές.

Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΕ χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας χρήστη PENMAIN. Αναλυτικότερη περιγραφή του κώδικα PENELOPE, γίνεται σε μία σειρά από ΔΕ που έχουν εκπονηθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ – ενδεικτικά αναφέρεται η τη ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011].

#### **5.4 Μελέτη της επίδρασης των φίλτρων Zr και Mo στο εκπεμπόμενο φάσμα της μηχανής ακτίνων-X του ΕΠΤ-ΕΜΠ.**

Στην παράγραφο που ακολουθεί, παρουσιάζεται η προσπάθεια που έγινε στην παρούσα ΔΕ με στόχο να μελετηθεί η επίδραση που έχει η χρήση φίλτρων, στη μορφή του φάσματος των ακτίνων-X. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, προτάθηκε η χρησιμοποίηση ως φίλτρου, φύλλου μολυβδαινίου (Mo) πάχους 50μm, ώστε να φιλτράρεται η εξερχόμενη δέσμη των ακτίνων-X της μηχανής. Με τη χρήση του φίλτρου αυτού ενισχύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο πραγματοποιείται με τα φωτόνια υψηλότερης ενέργειας από την ενέργεια συνδέσεως των ηλεκτρονίων της στιβάδας K του Mo. Κατά αυτόν τον τρόπο, μειώνεται σημαντικά το υπόστρωμα, τόσο στη χαμηλή ενεργειακή περιοχή, όσο και στην περιοχή μετά τις αιχμές του Mo. Πρέπει στο σημείο αυτό να επισημανθεί ότι, η χρησιμοποίηση «μονοχρωματικής» δέσμης είναι απαραίτητη για την λειτουργία της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού του προγράμματος QXAS, «Full Fundamental Parameters with the use of Scatter Peaks» η οποία αποτελεί τη διευρυμένη μορφή της μεθόδου «Full Fundamental Parameters» που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις του προηγούμενου Κεφαλαίου.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων που έγιναν στο ΕΠΤ-ΕΜΠ δεν διατίθετο αρχικά φίλτρο Mo, κι έτσι χρησιμοποιήθηκε ένα foil Zr πάχους 300μm, καθώς ήταν ότι κοντινότερο σε Ατομικό Αριθμό μεταλλικό φύλλο που διατίθετο και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο. Σημειώνεται, ότι το φίλτρο Zr είναι μικρότερης διαμέτρου από την διάμετρο του κατευθυντή δέσμης της διάταξης. Συγκεκριμένα, η εσωτερική διάμετρος του κατευθυντή δέσμης είναι ίση με 1.43cm, ενώ η διάμετρος του φίλτρου Zr είναι ίση με 1.27cm. Έτσι, προσομοιώθηκαν και οι δύο αυτές διαφορετικές περιπτώσεις, για να διαπιστωθεί η επίδραση της διαμέτρου του Zr, στο εξερχόμενο από τον κατευθυντή δέσης φάσμα. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των δύο υλικών Mo και Zr στο παραγόμενο φάσμα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά προσομοιώσεων, προσπαθώντας να διατηρηθούν οι ακριβείς διαστάσεις της

γεωμετρίας της διάταξης XRF. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θέσης τοποθέτησης των φίλτρων, καθώς στον κατευθυντή δέσμης της διάταξης υπάρχουν δύο διαφορετικές θέσεις υποδοχής. Στο εξής, ορίζεται ως **θέση 1** αυτή που απέχει από την αρχή του κατευθυντή δέσμης 5.75cm και βρίσκεται προς τη μηχανή των ακτίνων-X, και ως **θέση 2** εκείνη που απέχει από την αρχή του κατευθυντή 12.25 cm και βρίσκεται προς την πλευρά του δείγματος και (Παράρτημα II).

Στο Παράρτημα II, υπάρχουν μηχανολογικά σχέδια των συνιστωσών της διάταξης XRF με τις πραγματικές τους διαστάσεις, σχεδιασμένα στο SolidWorks 2011. Έτσι πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.1.** Περιπτώσεις προσομοιώσεων του ίδιου σεναρίου.

α/α Προσομοίωσης	Φίλτρο Mo		Φίλτρο Zr (D = 1.43cm)		Φίλτρο Zr (D = 1.27 cm)	
	Θέση 1	Θέση 2	Θέση 1	Θέση 2	Θέση 1	Θέση 2
1	-	-	-	-	-	-
2	√	-	-	-	-	-
3	-	√	-	-	-	-
4	-	-	√	-	-	-
5	-	-	-	√	-	-
6	-	-	-	-	√	-
7	-	-	-	-	-	√

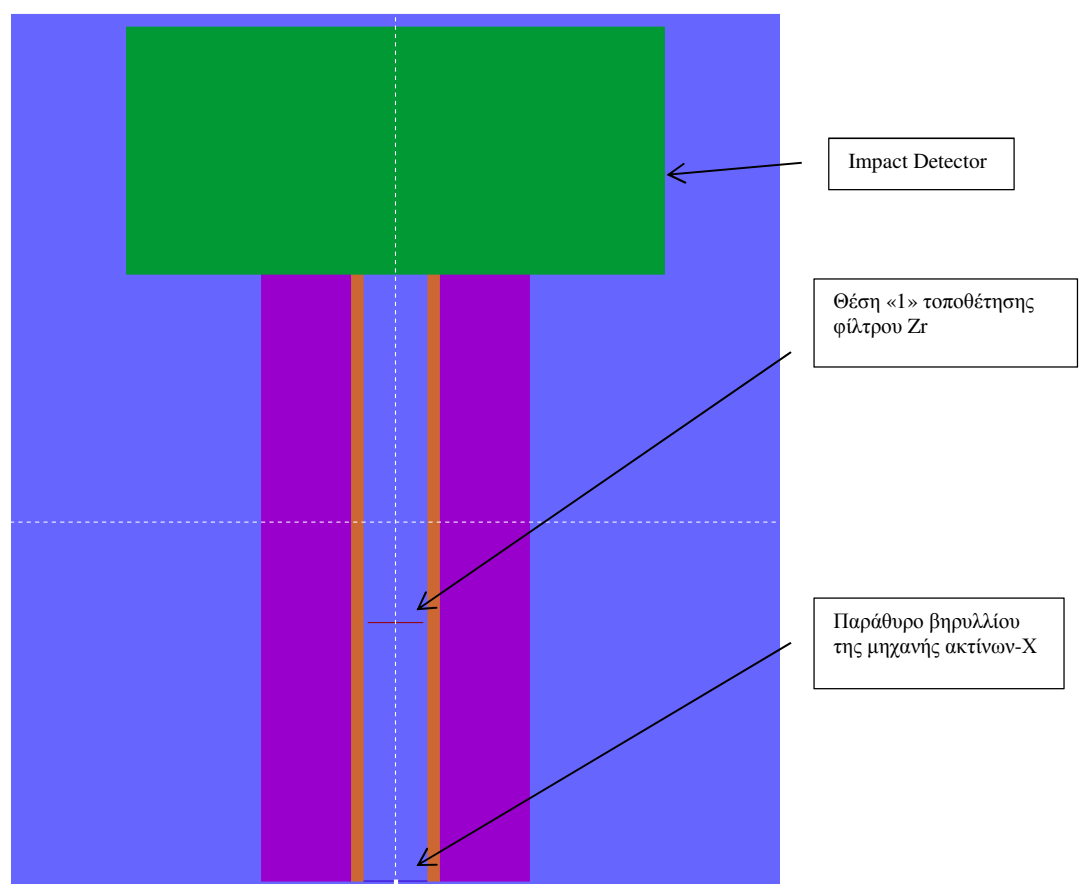
#### 5.4.1 Δημιουργία αρχείου γεωμετρίας.

Για τη συγκεκριμένη σειρά προσομοιώσεων δημιουργήθηκε ένα βασικό αρχείο γεωμετρίας “*test1.geo*”. Βασίζόμενοι στο αρχείο αυτό, δημιουργήθηκαν 7 υποπεριπτώσεις του αρχείου αυτού, για τη μελέτη της χρησιμοποίησης των φίλτρων Zr και Mo στις δύο θέσεις υποδοχής του κατευθυντή δέσμης της διάταξης XRF. Η δομή των αρχείων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.4, στο τέλος του παρόντος Κεφαλαίου. Σημειώνεται ότι, κατά την προσομοίωση, το μήκος του κατευθυντή δέσμης (collimator) λήφθηκε ίσο με 13.5cm, που είναι και η πραγματική διάσταση, προκειμένου να ληφθεί υπόψη και η διαμόρφωση (φλάντζα) στην έξοδο της μηχανής. Σύμφωνα με τη ΔΕ [Χαυλή Σ., 2011], η απλούστευση αυτή της γεωμετρίας δεν εισάγει σημαντική ανακρίβεια στα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Στο τέλος του κατευθυντή δέσμης τοποθετείται ένας ανιχνευτής

αλληλεπίδρασης (impact detector), ώστε να καταγραφούν οι ενέργειες των φωτονίων που εξέρχονται από τον κατευθυντή.

Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν τα φίλτρα Zr και Mo, υπολογίστηκαν οι ακριβείς τους θέσεις, βάσει των διαστάσεων της διάταξης των ακτίνων-X. Θεωρώντας ότι το μέσο των φίλτρων, τοποθετείται στο μέσο της υποδοχής του κατευθυντή δέσμης.

Στο Σχήμα 5.1, διακρίνονται τα bodies του αρχείου γεωμετρίας που αντιστοιχεί στη περίπτωση που χρησιμοποιείται το πραγματικό φίλτρο Zr στη μικρότερη απόσταση από την πηγή των ακτίνων-X.



*Σχήμα 5.1. Γραφική απεικόνιση του αρχείου γεωμετρίας που αντιστοιχεί στην περίπτωση χρησιμοποίησης του πραγματικού φίλτρου Zr στην μικρότερη απόσταση (θέση 1) από την πηγή των ακτίνων-X.*

#### 5.4.2 Δημιουργία αρχείου υλικού.

Το αρχείο υλικού που χρησιμοποιήθηκε έχει την ονομασία *ylika1.mat*. Το αρχείο αυτό δεν δημιουργείται από τον χρήστη αλλά από ένα πρόγραμμα του κώδικα PENELOPE, που ονομάζεται **material.f**. Το εκτελέσιμο αρχείο δημιουργείται με την εντολή:

## **g77 –O material.f –o material.exe**

και εκτελείται με την εντολή:

### **material.exe**

Για να τρέξει το πρόγραμμα πρέπει το εκτελέσιμο αρχείο να βρίσκεται στο φάκελο όπου περιέχονται οι βάσεις δεδομένων των υλικών του κώδικα PENELOPE. Το πρόγραμμα **material** παρέχει τη δυνατότητα επιλογής έτοιμων υλικών από μια λίστα που μπορεί να ανευρεθεί στο Παράρτημα II της ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011], ή τη δημιουργία ενός υλικού με εισαγωγή των συστατικών του από ένα παράθυρο διαλόγου :

Select one option (1 or 2):

1: Enter composition data from the keyboard

2: Read them from the file pdcompos.p05fn

Για την δημιουργία των υλικών για τη παρούσα ΔΕ ακολουθήθηκε η επιλογή «Δημιουργία έτοιμων υλικών», δηλαδή η επιλογή '1'. Στη συνέχεια, ο χρήστης εισάγει τον αριθμό που αντιστοιχεί στο υλικό :

‘Enter material identification number ...’

Τα επιμέρους υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το αρχείο *ylika1.mat* είναι: το Al, από το οποίο αποτελείται ο κατευθυντής δέσμης, το plexiglass, από το οποίο αποτελείται ο εσωτερικός δακτύλιος του κατευθυντή δέσμης, το Be, που αποτελεί το παράθυρο της μηχανής και τέλος ο αέρας που αποτελεί το περιβάλλον λειτουργίας της διάταξης. Εφόσον δημιουργηθούν τα επιμέρους αρχεία για κάθε υλικό, γίνεται ενοποίηση των αρχείων σε ένα κοινό με την εντολή:

**copy aluminum.mat plexiglass.mat beryllium. mat air.mat**

### **5.4.3 Δημιουργία αρχείου εισόδου.**

Στο αρχείο εισόδου που δημιουργήθηκε για την προσομοίωση των παραπάνω σεναρίων χρησιμοποιήθηκαν τιμές των παραμέτρων, τέτοιες ώστε να επιταχύνεται η διαδικασία αυτή. Όλες οι προσομοιώσεις έγιναν με το αρχείο εισόδου *beam\_aperture.in* (Πίνακας 5.3), όπως παρουσιάζεται στο τέλος του Κεφαλαίου. Επιλέχθηκε γωνία εξόδου της δέσμης ίση με  $6.6^\circ$ , παρόλο που αυτό δεν είναι σύμφωνο με την τιμή που δηλώνεται από τον



κατασκευαστή κι η οποία είναι  $22^\circ$ . Η συγκεκριμένη γωνία επιλέχθηκε έτσι ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό φωτονίων που εκπέμπεται να κατευθύνεται προς το δείγμα (και τον ανιχνευτή – impact detector). Αντίθετα, για γωνία  $22^\circ$ , ένα μεγάλο ποσοστό των φωτονίων αλληλεπιδρούν με τον κατευθυντή δέσμης και εν τέλει δεν φτάνουν στο δείγμα, κάτι που καθυστερεί άσκοπα τη διαδικασία της προσομοίωσης. Επισημαίνεται, ότι η δέσμη η οποία εξέρχεται από τον κατευθυντή έχει κατά προσέγγιση τις ίδιες διαστάσεις, ανεξάρτητα από την αρχική γωνία της δέσμης, κάτι που αποδεικνύει ότι ο κατευθυντής δέσμης λειτουργεί αποτελεσματικά κι ότι τα φωτόνια που εξέρχονται υπό γωνία μεγαλύτερη των  $6.6^\circ$  μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα.

Κατά τις προσομοιώσεις αυτές επιλέχθηκε τάση τροφοδοσίας της μηχανής των ακτίνων-X στα 50kV (η μεγαλύτερη δυνατή για της διάταξη του ΕΠΤ – ΕΜΠ), προκειμένου να αυξηθεί η πιθανότητα εκπομπής φωτονίων ενέργειας ίσης και μεγαλύτερης από αυτήν της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων της στιβάδας K του Mo. Το φάσμα εισόδου των 50kV που επιλέχθηκε, είναι αυτό το οποίο υπολογίστηκε μέσω προσομοίωσης στη Δ.Ε. του (Χαυλή Σ., 2011).

Κατά τις προσομοιώσεις που έγιναν, οι παράμετροι EABS(M, 1:3), C1, C2, WCC και WCR, έλαβαν τιμές σύμφωνα με το εγχειρίδιο του προγράμματος. Επίσης τονίζεται ότι, ως ανιχνευτής αλληλεπίδρασης ορίστηκε το αντικείμενο (body) της γεωμετρίας ‘4’. Υπενθυμίζεται ότι βάσει των αντίστοιχων παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στη διάταξη XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ, αλλά και για χάρη στατιστικής, ο ανιχνευτής αλληλεπίδρασης ορίστηκε να έχει ενεργειακό παράθυρο 0.110keV έως 50keV, το οποίο χωρίζεται σε 1000 ενεργειακά κανάλια (bins). Τέλος, η πηγή των ακτίνων X, ορίστηκε στα επίπεδο  $(x,y,z)=(0,0,0)$ .

#### **5.4.4 Εκτέλεση του κώδικα PENMAIN και παρουσίαση των αρχείων εξόδου**

Για την εκτέλεση του κώδικα PENMAIN, καταρχήν δημιουργείται το εκτελέσιμο αρχείο του κώδικα PENMAIN με την εντολή:

**g77 -O penmain.f -o beam\_aperture.exe**

Στη συνέχεια τα αρχεία υλικών, γεωμετρίας και εισόδου τοποθετούνται στον ίδιο φάκελο με το εκτελέσιμο αρχείο. Τότε εκτελείται το πρόγραμμα beam\_aperture.exe με την εντολή :

### **beam\_aperture.exe < beam\_aperture.in**

Με την ολοκλήρωση της εκτέλεσης του προγράμματος έχουν δημιουργηθεί μία σειρά από αρχεία εξόδου: penmain.dat, pm\_material.dat, dump1.dat, pm\_spc\_impdet\_1.dat, pengeom\_tree.rep και pm\_geometry.rep. Αναλυτικές πληροφορίες για κάθε αρχείο αναγράφονται σε προηγούμενη ΔΕ [N. Αθανασίου, 2006]. Από τα αρχεία αυτά, για τη δημιουργία του φάσματος ενδιαφέρουν στα πλαίσια της ΔΕ τα εξής:

- **penmain.dat**, στο οποίο καταγράφονται οι βασικές παράμετροι της προσομοίωσης και το οποίο αποτελείται από 2 τμήματα, το Input data file και το Results. Στο πρώτο τμήμα καταγράφονται τα σημαντικότερα δεδομένα της προσομοίωσης. Αρχικά καταγράφεται ο τίτλος της προσομοίωσης, όπως αυτός δόθηκε στο αρχείο εισόδου και εν συνεχεία η ημερομηνία και η ώρα έναρξης της προσομοίωσης. Στη συνέχεια καταγράφονται τα δεδομένα της προσομοίωσης, όπως αυτά ορίστηκαν στο αρχείο εισόδου, δηλαδή η περιγραφή της πηγής ακτινοβολίας, οι παράμετροι των υλικών κατασκευής και η ονομασία του αρχείου υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση και το όνομα του αρχείου γεωμετρίας της κατασκευής. Στο δεύτερο τμήμα καταγράφονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, όπως το συνολικό πλήθος των σωματιδίων ή φωτονίων που προσομοιώθηκαν, η διάρκεια και η ταχύτητα της προσομοίωσης, ο αριθμός των σωματιδίων ή φωτονίων που οπισθοσκεδάστηκαν ή απορροφήθηκαν, η μέση τιμή της αποτιθέμενης ενέργειας σε κάθε σώμα (body) της κατασκευής και τέλος η μέση τιμή της ενέργειας που καταγράφηκε από τον ανιχνευτή αλληλεπίδρασης.
- **pm\_spc\_impdet\_1.dat**, στο οποίο καταγράφεται το ενεργειακό φάσμα των φωτονίων που διήλθαν από το αντικείμενο που αποτελεί τον ανιχνευτή αλληλεπίδρασης, ανεξάρτητα από το αν εναπόθεσαν ενέργεια σε αυτόν. Το αρχείο εξόδου του ανιχνευτή αλληλεπίδρασης αποτελείται από 3 στήλες. Στην πρώτη καταγράφεται η ενέργεια  $E$  (σε eV) του μέσου του ενεργειακού καναλιού. Στη δεύτερη στήλη καταγράφεται η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας  $(\text{eV} \cdot \text{particle})^{-1}$  της ενεργειακής περιοχής που αντιστοιχεί σε ενέργεια  $E$ . Ουσιαστικά, πρόκειται για την πιθανότητα να υπάρξει σωματίδιο που θα διέλθει από τον ανιχνευτή με ενέργεια που βρίσκεται στο εύρος του αντίστοιχου ενεργειακού καναλιού. Η τρίτη στήλη παρουσιάζει την αβεβαιότητα της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας, σε επίπεδο εμπιστοσύνης  $3\sigma$ .

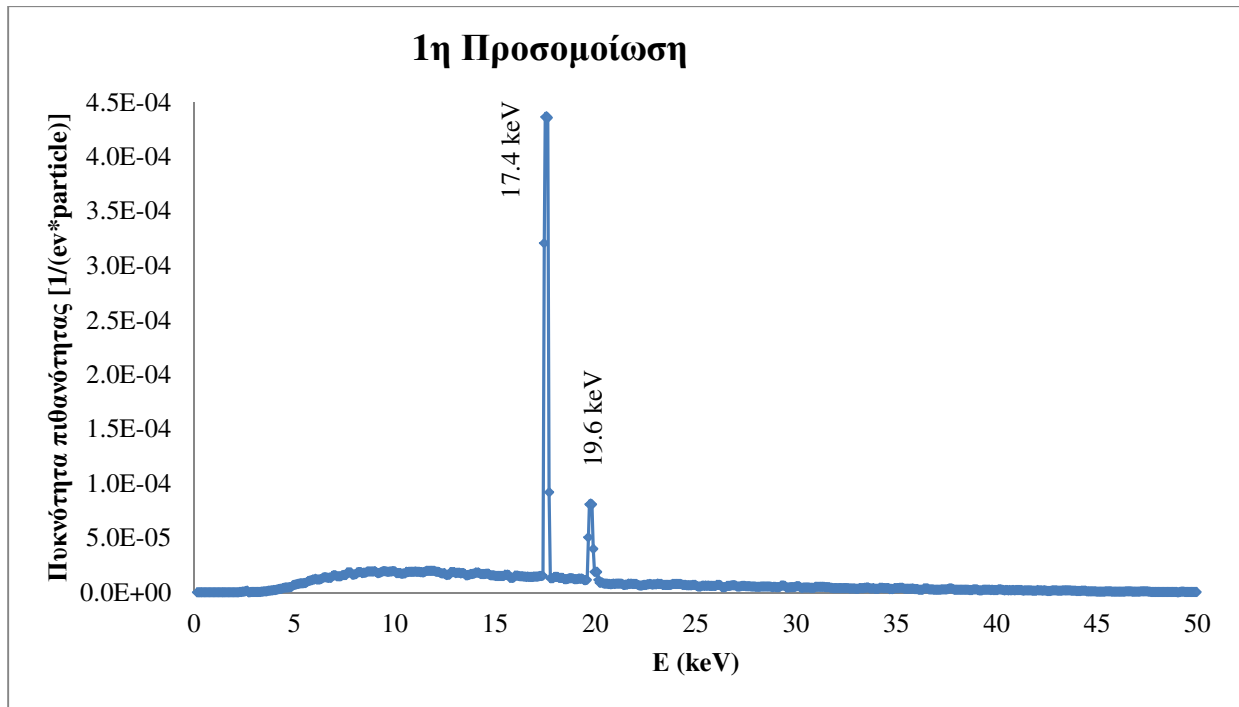
### 5.4.5 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και συμπεράσματα.

Το αρχείο “beam\_aperture.in”, εκτελέστηκε τόσες φορές όσες κι οι προσομοιώσεις των συγκεκριμένων σεναρίων, δηλαδή 7. Όλες οι προσομοιώσεις έτρεξαν για χρονικό διάστημα τέτοιο, ούτως ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική στατιστική και το οποίο ήταν της τάξης των ~24 ωρών. Τα αρχεία εξόδου που προκύπτουν μετά το πέρας της προσομοίωσης για κάθε μια από τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν και παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι τα: penmain.dat και pm\_spc\_impdet\_1.dat.

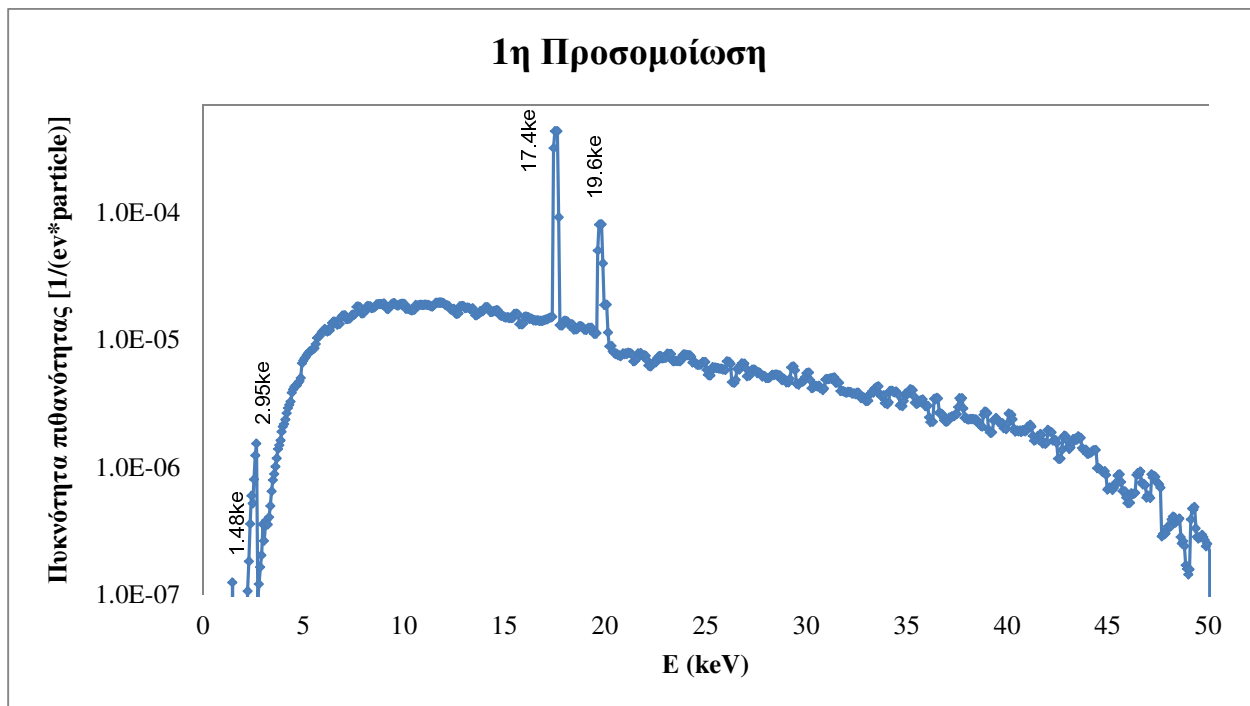
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς αφενός παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην μορφή των φασμάτων ανάλογα με το φίλτρο και τη θέση υποδοχής που χρησιμοποιήθηκε κι αφετέρου παρατηρείται η επίδραση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και της θέσης των φίλτρων. Για λόγους πληρότητας της πληροφορίας, σε κάθε προσομοίωση θα παρουσιαστεί το φάσμα σε γραμμική και σε λογαριθμική κλίμακα, ούτως ώστε να αναδειχθούν καλύτερα τα φαινόμενα που διέπουν την εκάστοτε περίπτωση.

#### **Προσομοίωση 1<sup>η</sup>:**

Για την πρώτη προσομοίωση δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα φίλτρο. Έτσι το φάσμα που προέκυψε (Σχήμα 5.2) έχει τη μορφή ενός τυπικού φάσματος μηχανής ακτίνων-X. Παρατηρούνται φωτοκορυφές στα 17.4 keV και 19.6 keV, όπου αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές γραμμές του Mo-K<sub>α</sub> και Mo-K<sub>β</sub>. Επίσης, παρατηρείται μια φωτοκορυφή (πολύ ασθενής) στα 2.95 keV, όπου οφείλεται στη χαρακτηριστική γραμμή του Ar-K. Το Αργό παρατηρείται σε όλα τα φάσματα, καθώς οφείλεται στην αλληλεπίδραση των εκπεμπόμενων φωτονίων από τη μηχανή των ακτίνων-X με τον αέρα. Τέλος, εμφανίζεται αμυδρά μια φωτοκορυφή στα 1.48 keV, η οποία αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική γραμμή K, του Al, λόγω της αλληλεπίδρασης των ακτίνων-X με τον κατευθυντή δέσμης (collimator).



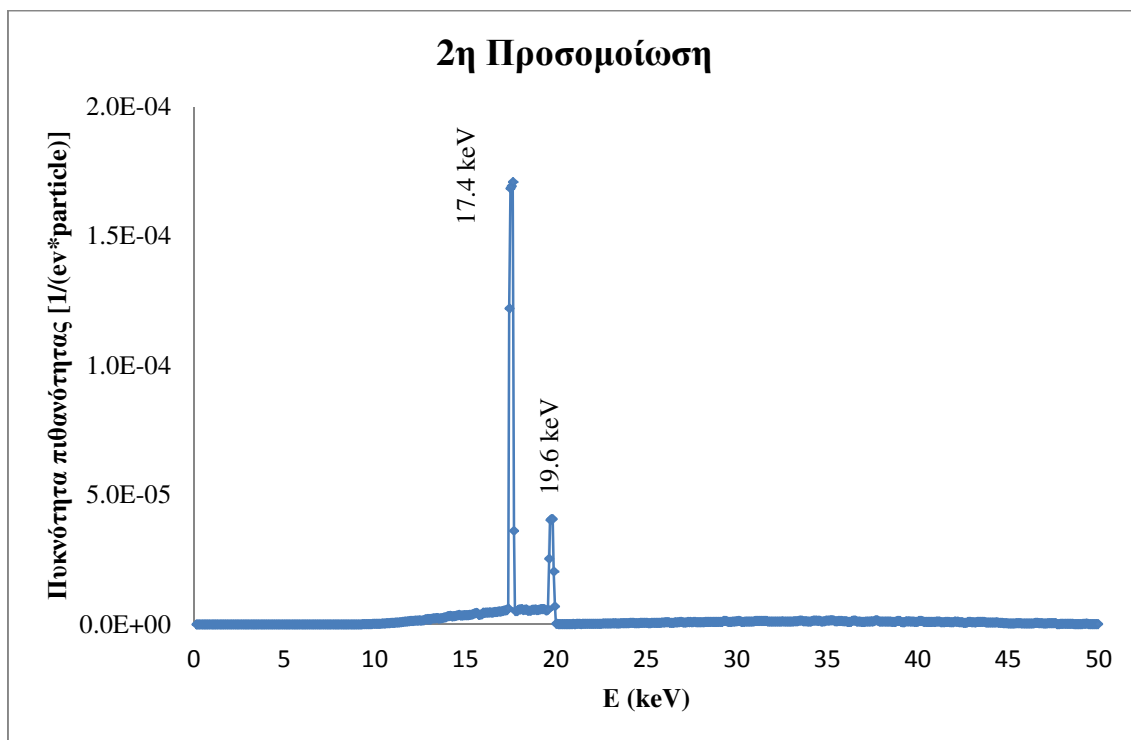
Σχήμα 5.2α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος  $I^{125}$  προσομοίωσης, χωρίς χρήση κανενός φίλτρου.



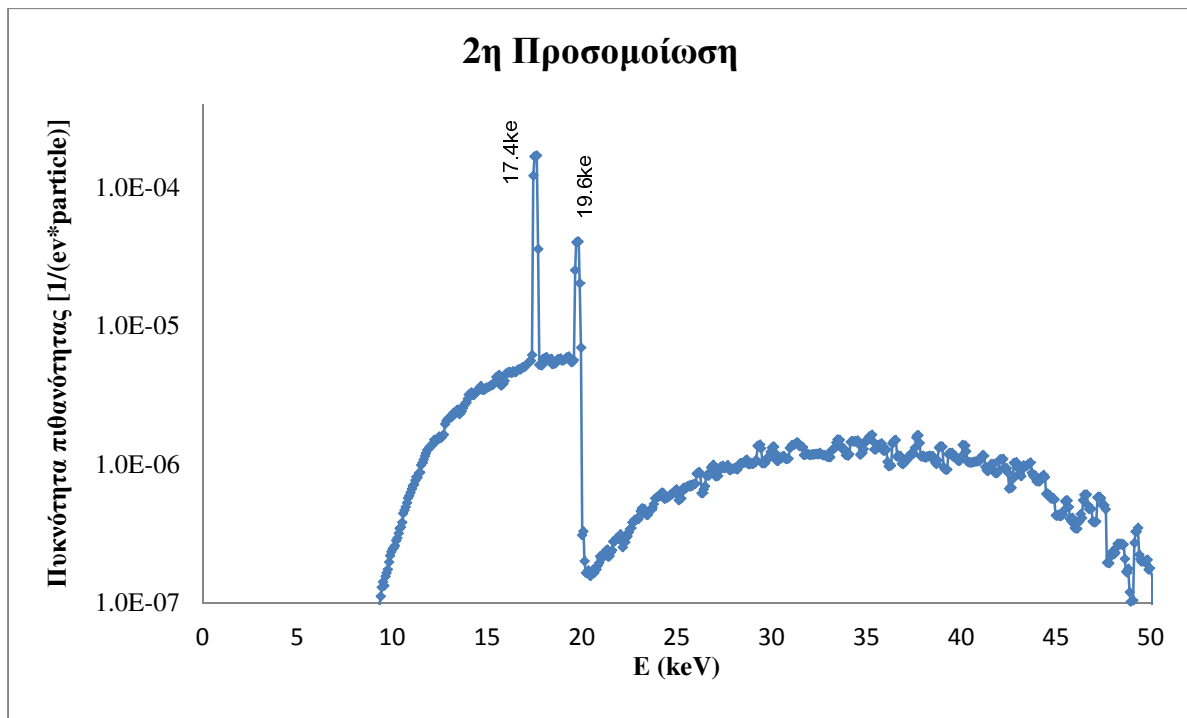
Σχήμα 5.2β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος  $I^{125}$  προσομοίωσης, χωρίς χρήση κανενός φίλτρου.

## Προσομοίωση 2<sup>η</sup>:

Στη δεύτερη προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο Mo, πάχους 50μm, στην θέση «1» υποδοχής του κατευθυντή. Η επίδραση που επέφερε το φίλτρο Mo στο φάσμα (Σχήμα 5.3) είναι εντυπωσιακή. Αρχικά, παρατηρούνται οι φωτοκορυφές που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές γραμμές του Mo ( $K_{\alpha}$  @ 17.4 keV,  $K_{\beta}$  @ 19.6 keV). Εντυπωσιακή είναι η επίδραση του συνεχούς τμήματος του φάσματος εκατέρωθεν των φωτοκορυφών. Το υπόστρωμα πριν από τη φωτοκορυφή του Mo- $K_{\alpha}$ , είναι μικρότερο (κατά μέσο όρο) κατά 2 τάξεις μεγέθους, ενώ πρακτικά μηδενίζεται για ενέργειες χαμηλότερες των 8 keV. Για το τμήμα του φάσματος που βρίσκεται δεξιά της φωτοκορυφής Mo- $K_{\beta}$ , παρατηρείται έντονη η επίδραση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Τα φωτόνια του εκπεμπόμενου φάσματος της μηχανής των ακτίνων-X, που έχουν ενέργεια παραπλήσια – αλλά πάντως μεγαλύτερη ή ίση προς την ενέργεια συνδέσεως των ηλεκτρονίων της στιβάδας  $K_{\beta}$  του φίλτρου Mo – πραγματοποιούν φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και εξαφανίζονται από το φάσμα. Επίσης, παρατηρείται ότι η επίδραση του φαινομένου αυτού γίνεται ασθενέστερη, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια των φωτονίων από την ενέργεια συνδέσεως των ηλεκτρονίων. Έτσι, φαίνεται μια δραστική μείωση του συνεχούς τμήματος του φάσματος των ακτίνων-X, δεξιά της φωτοκορυφής του Mo- $K_{\beta}$ . Το φαινόμενο αυτό, από την ενέργεια των 30 keV και πάνω έχει αμελητέα συμβολή.



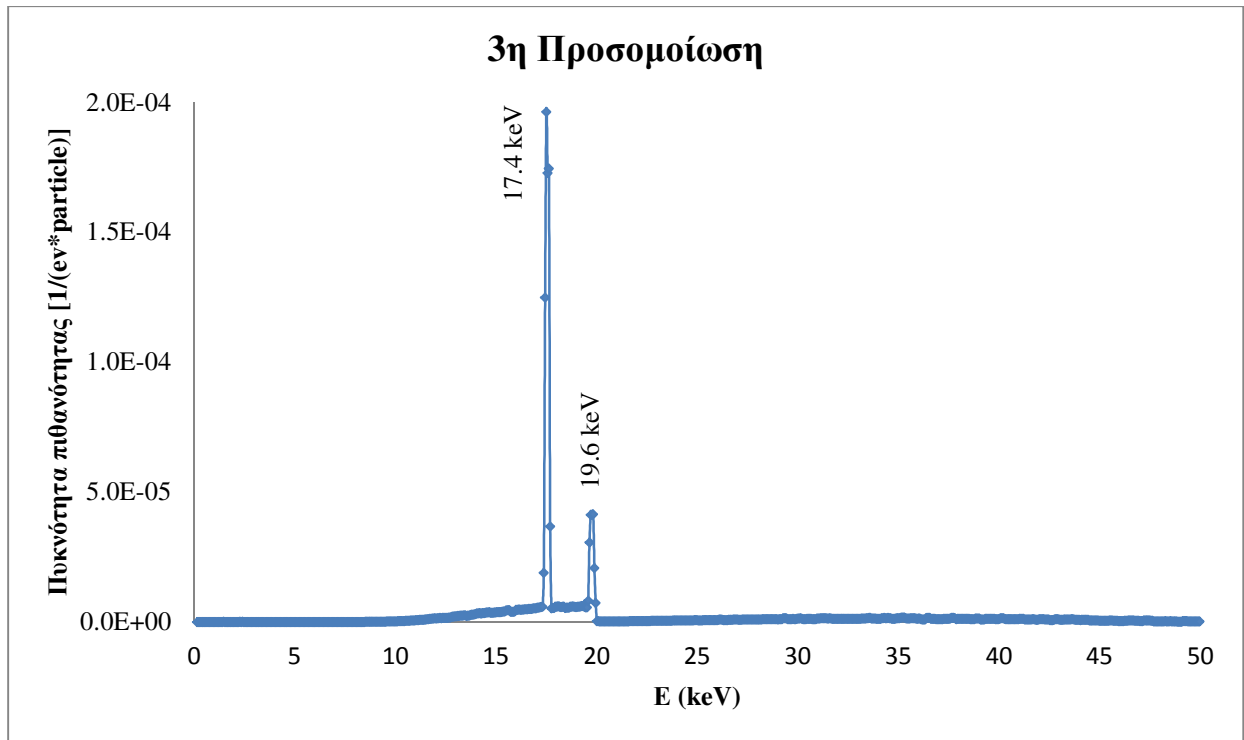
Σχήμα 5.3α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος 2<sup>ης</sup> προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Mo, στη θέση «1».



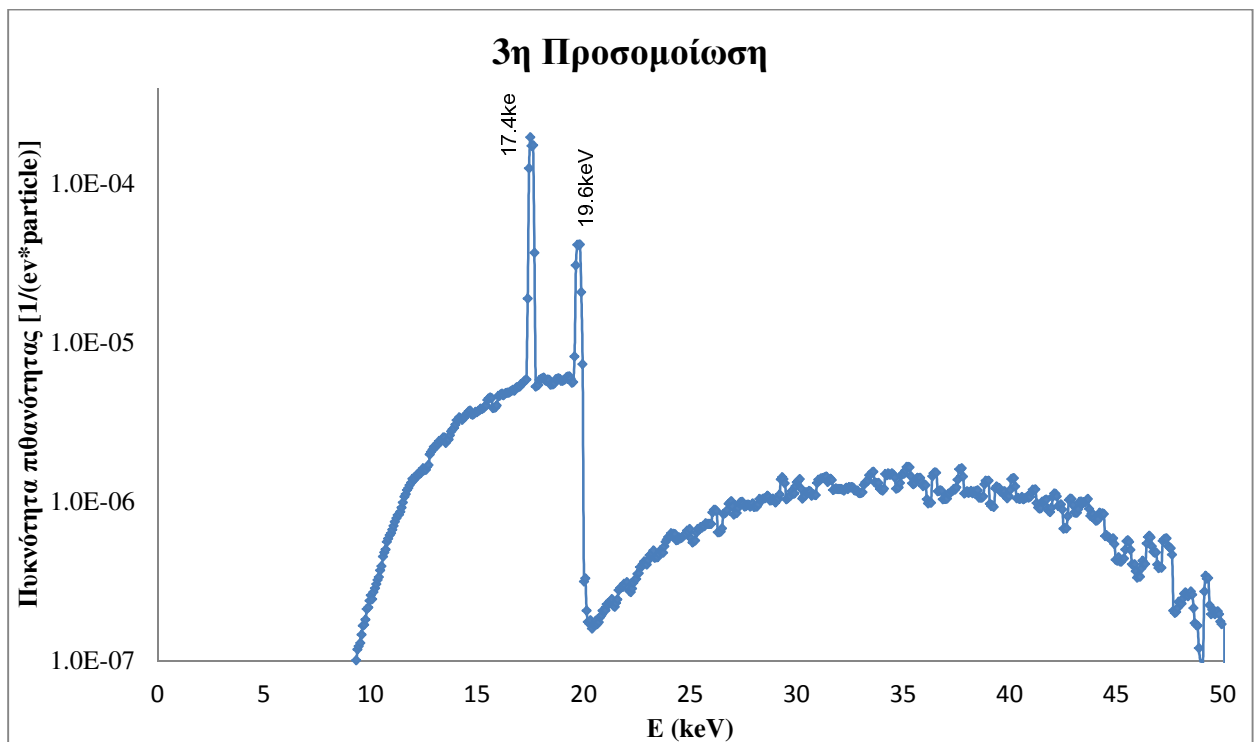
Σχήμα 5.3β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος  $^{215}\text{Po}$  προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Mo, στη θέση «1».

### Προσομοίωση 3<sup>η</sup>:

Στη τρίτη προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο Mo, πάχους 50μm, στην θέση «2» υποδοχής του κατευθυντή. Το φάσμα που υπολογίστηκε μέσω της προσομοίωσης (Σχήμα 5.4) είναι της ίδιας εν γένει μορφής με αυτό που περιγράφηκε για την δεύτερη προσομοίωση, αλλά με ορισμένες διαφορές. Αρχικά, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών γραμμών του Mo ( $K_{\alpha}$  @ 17.4 keV,  $K_{\beta}$  @ 19.6 keV), συγκριτικά με πριν. Αυτό συμβαίνει, γιατί χαρακτηριστικές ακτίνες-X που παράγονται λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου στο φίλτρο – και έχουν διεύθυνση διαφορετική από αυτή της δέσμης - φτάνουν τελικά στον ανιχνευτή. Στην περίπτωση που το φίλτρο είναι πολύ κοντά στο παράθυρο του Be, τα περισσότερα από αυτά τα φωτόνια κόβονται τελικά σε αυτόν. Έτσι, εφόσον για την 3<sup>η</sup> προσομοίωση το φίλτρο του Mo έχει τοποθετηθεί κοντινότερα στο δείγμα, οι χαρακτηριστικές γραμμές του Mo θα είναι εντονότερες. Το τμήμα του συνεχούς φάσματος (υπόστρωμα), εκατέρωθεν του φωτοκορυφών του Mo, είναι ακριβώς της ίδια μορφής και της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό της 3<sup>ης</sup> Προσομοίωσης.



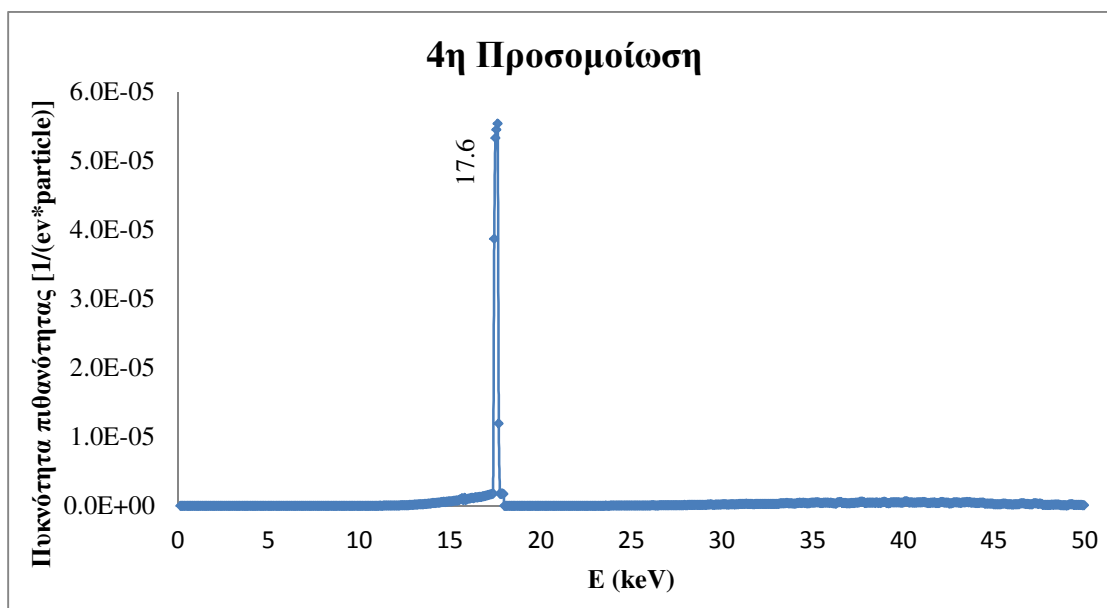
Σχήμα 5.4α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Mo, στη θέση «2».



Σχήμα 5.4β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Mo, στη θέση «2».

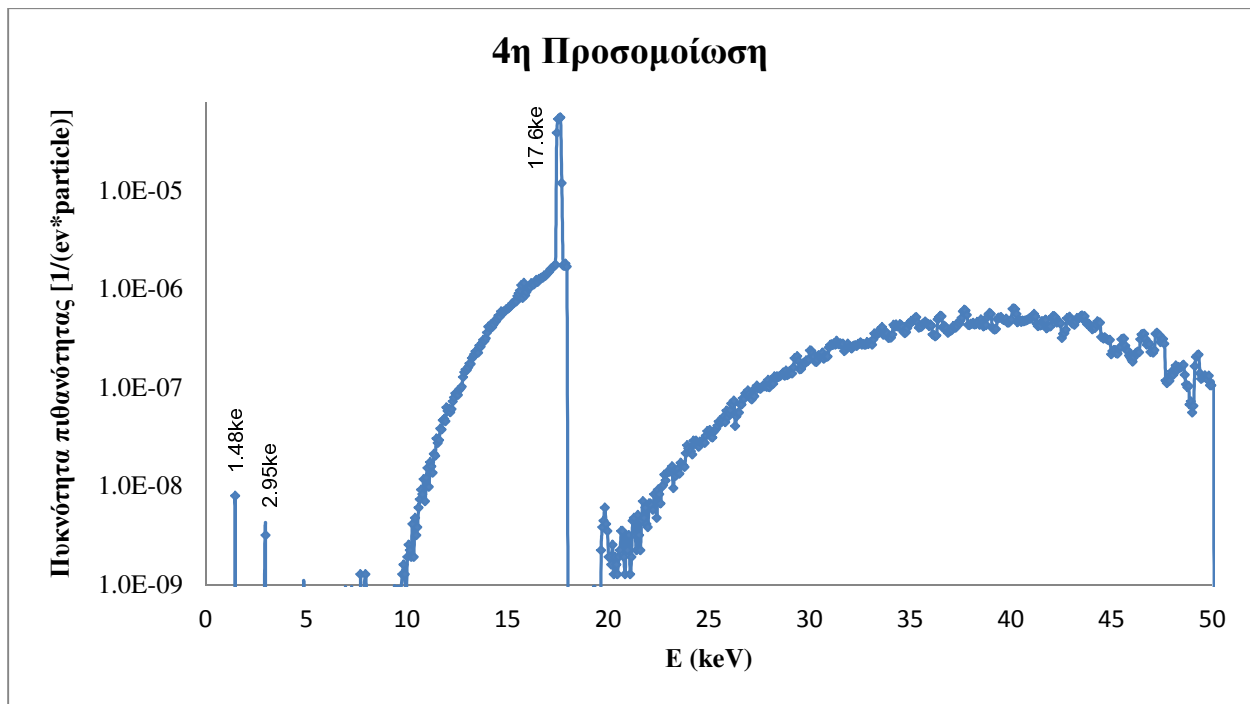
#### Προσομοίωση 4<sup>η</sup>:

Για την 4<sup>η</sup> προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο Zr ίσης διαμέτρου με την εσωτερική διάμετρο του κατευθυντή δέσμης ( $D=1.43\text{cm}$ ) και πάχους  $0.03\text{ cm}$ , στην θέση «1». Το σενάριο αυτό είναι υποθετικό, καθώς το φίλτρο Zr που διέθετε το ΕΠΤ – ΕΜΠ είναι μικρότερης διαμέτρου. Παρόλα αυτά, εξετάστηκε η συγκεκριμένη περίπτωση, για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, για να ελεγχθεί η ορθότητα ορισμένων παραδοχών που έγιναν κατά τη διάρκεια τη Δ.Ε. [βλ. §3.5.6.2] και δεύτερον για να παρατηρηθούν οι διαφορές μεταξύ του ιδανικού σεναρίου και του πραγματικού. Η μορφή του φάσματος της 4<sup>ης</sup> προσομοίωσης (Σχήμα 5.5) είναι αρκετά εντυπωσιακή κι εξαιρετικής σημασίας. Παρατηρείται μόνο μία έντονη φωτοκορυφή στην ενέργεια  $17.6\text{ keV}$ , που αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική γραμμή του Zr-K $\beta$ . Πρόκειται δηλαδή για μια μονοενεργειακή δέσμη. Στο φάσμα αυτό, η επίδραση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου είναι ακόμη μεγαλύτερη συγκριτικά με πριν, καθώς τώρα το συνεχές τμήμα δεξιά της φωτοκορυφής αυτής, έχει μηδενιστεί μέχρι και την ενέργεια των  $20\text{ keV}$ . Θα πρέπει να τονισθεί, ότι το φίλτρο Zr που προσομοιώθηκε, έχει πάχος 6 φορές μεγαλύτερο από το φίλτρο Mo. Έτσι, ουσιαστικά δεν συγκρίνονται δύο διαφορετικά φίλτρα ίδιων χαρακτηριστικών, αλλά τα δύο πραγματικά φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι, πιστεύεται ότι σημαντικό ρόλο στη δραστική μείωση του συνεχές τμήματος του φάσματος, είχε το πάχος του φίλτρου Zr. Τέλος, παρόλο που τώρα επιτεύχθηκε σχεδόν μονοενεργειακή δέσμη, η ένταση της είναι περίπου μιας τάξης μεγέθους μικρότερη από ότι στην περίπτωση χρησιμοποίησης του λεπτότερου φίλτρου Mo – όπως άλλωστε είναι και αναμενόμενο.



Σχήμα 5.5α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης, φίλτρου Zr ( $D=1.43\text{cm}$ ), στη θέση «1».

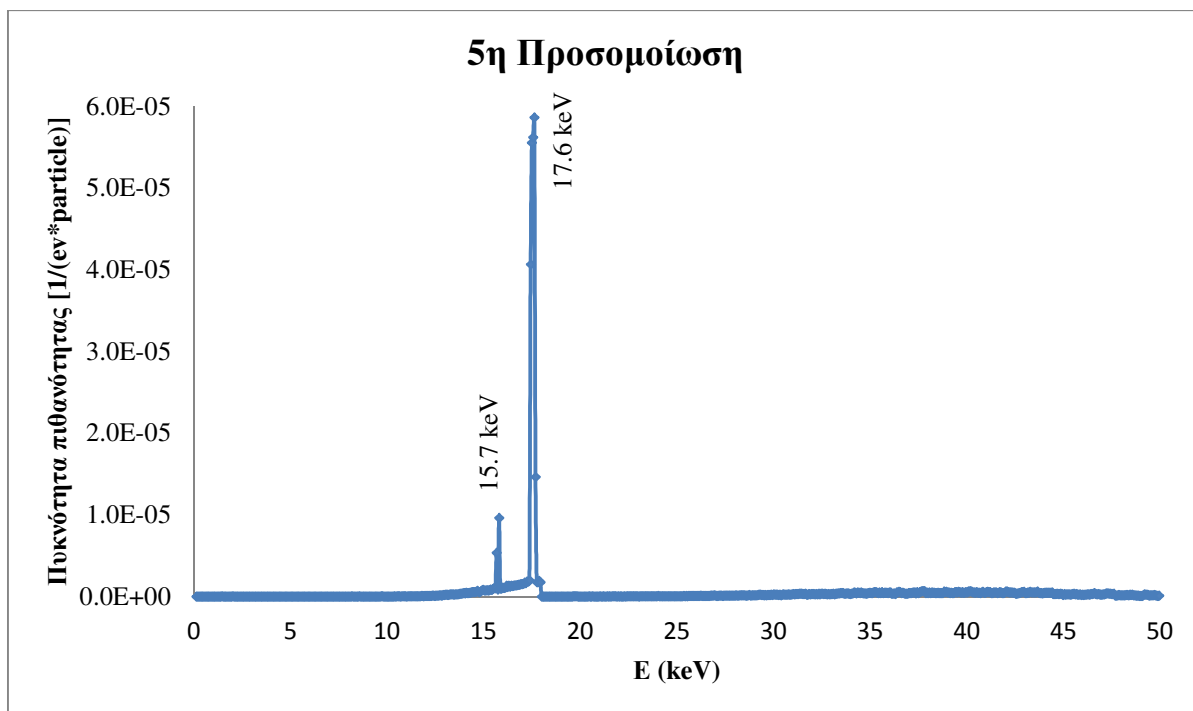




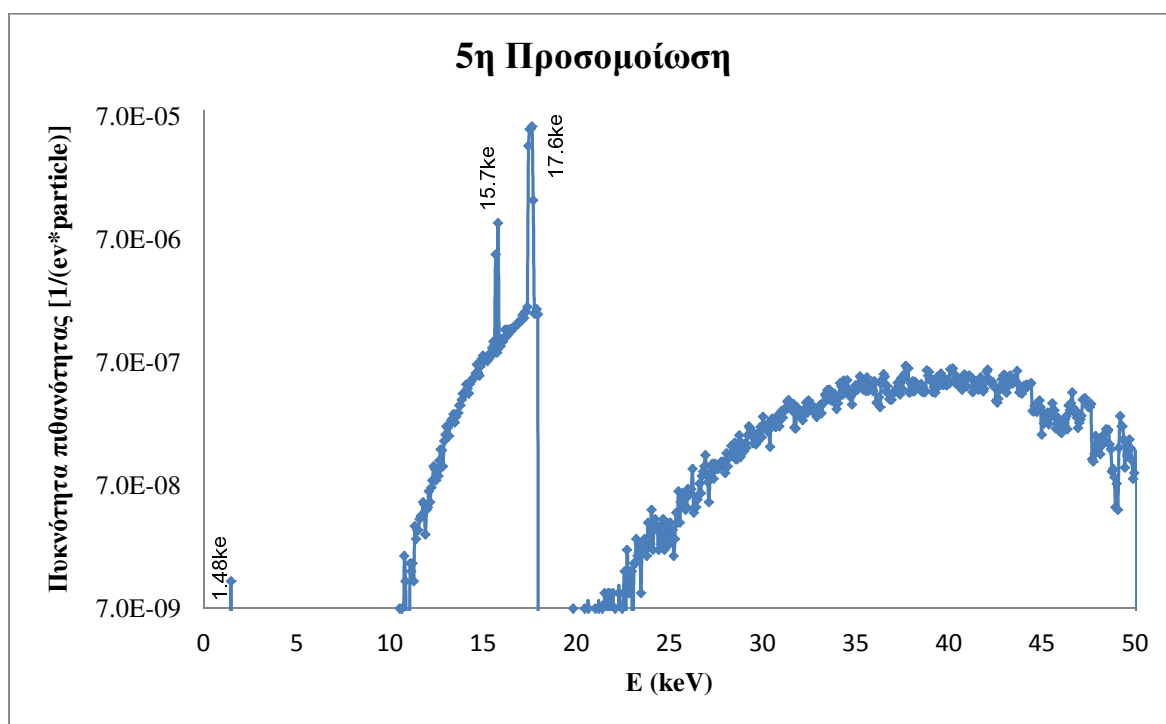
Σχήμα 5.5β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης, φίλτρου Zr (D=1.43cm.) στη θέση «1».

### Προσομοίωση 5<sup>η</sup>:

Στη συγκεκριμένη προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Zr, ίσης διαμέτρου με την εσωτερική διάμετρο του κατευθυντή δέσμης (D=1.43cm), στη θέση «2». Παρατηρήθηκε ακριβώς ίδια μορφή φάσματος (Σχήμα 5.6) όπως και στην 4<sup>η</sup> προσομοίωση, με μια όμως σημαντική διαφορά. Τώρα, εμφανίζεται μια ασθενής φωτοκορυφή στην ενέργεια των 15.7 keV, που αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική ενέργεια του Zr-K<sub>α</sub>. Τα φωτόνια αυτά στην πραγματικότητα είχαν παραχθεί και στην προηγούμενη προσομοίωση λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου πάνω στο φίλτρο. Καθώς όμως η διεύθυνση εκπομπής τους ήταν διαφορετική από αυτή της αρχικής δέσμης φωτονίων και το φίλτρο ήταν τοποθετημένο στην αρχή του collimator (κοντά στο παράθυρο της μηχανής) το μεγαλύτερο ποσοστό των φωτονίων αυτών κόπηκε στο collimator και δεν ήταν τελικά ανιχνεύσιμο στο φάσμα. Η μορφή του συνεχούς τμήματος του φάσματος, είναι ακριβώς η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση.



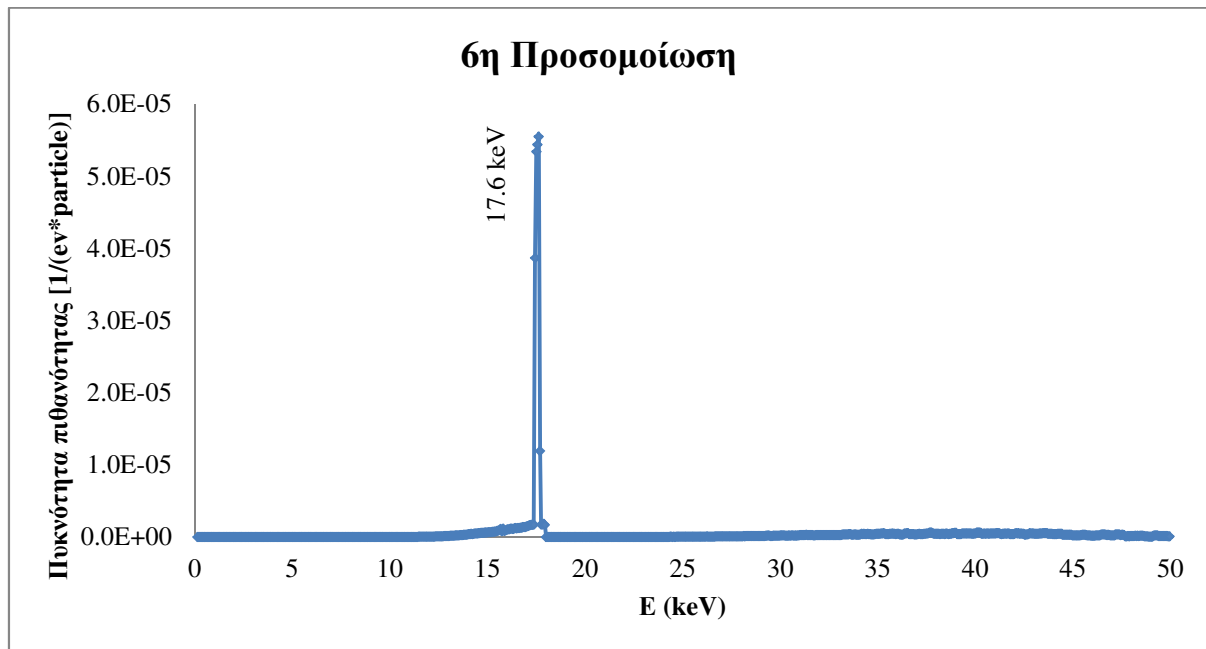
*Σχήμα 5.6α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Zr (D=1.43cm), στη θέση «2».*



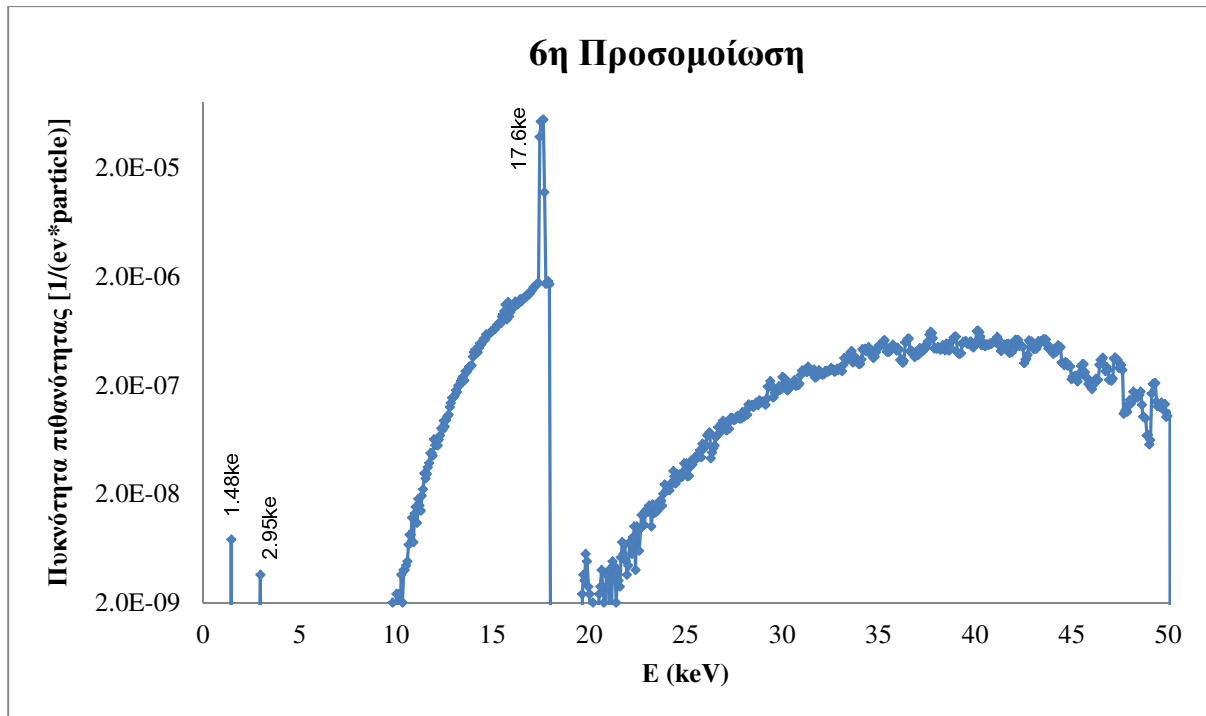
*Σχήμα 5.6β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Zr (D=1.43cm), στη θέση «2».*

### Προσομοίωση 6<sup>η</sup>:

Στην συγκεκριμένη προσομοίωση, ουσιαστικά προσομοιώνεται η γεωμετρία που πραγματοποιήθηκαν οι περισσότερες μετρήσεις της εν λόγω ΔΕ. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε το φίλτρο του Zr, διαμέτρου  $D=1.27\text{cm}$ , τοποθετημένο στη θέση «1». Η μορφή του φάσματος (Σχήμα 5.7) που σχηματίστηκε είναι πολύ μεγάλη ομοιότητα με το φάσμα της 4<sup>ης</sup> προσομοίωσης. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η μικρότερη διάμετρος του φίλτρου Zr, δεν παίζει κανένα ρόλο στην μορφή του φάσματος που φθάνει στο δείγμα. Έτσι, πρακτικά κανένα φωτόνιο του φάσματος της μηχανής των ακτίνων-X, δεν φθάνει παρθενικά στο δείγμα, καθώς, είτε θα έχει αλληλεπιδράσει με το φίλτρο Zr, είτε θα έχει κοπεί από τον κατευθυντή δέσμης. Έτσι, η υπόθεση που έγινε στην παράγραφο 3.5.6.2, για τη δήλωση της μάζας του Zr, πρέπει να θεωρείται ορθή.



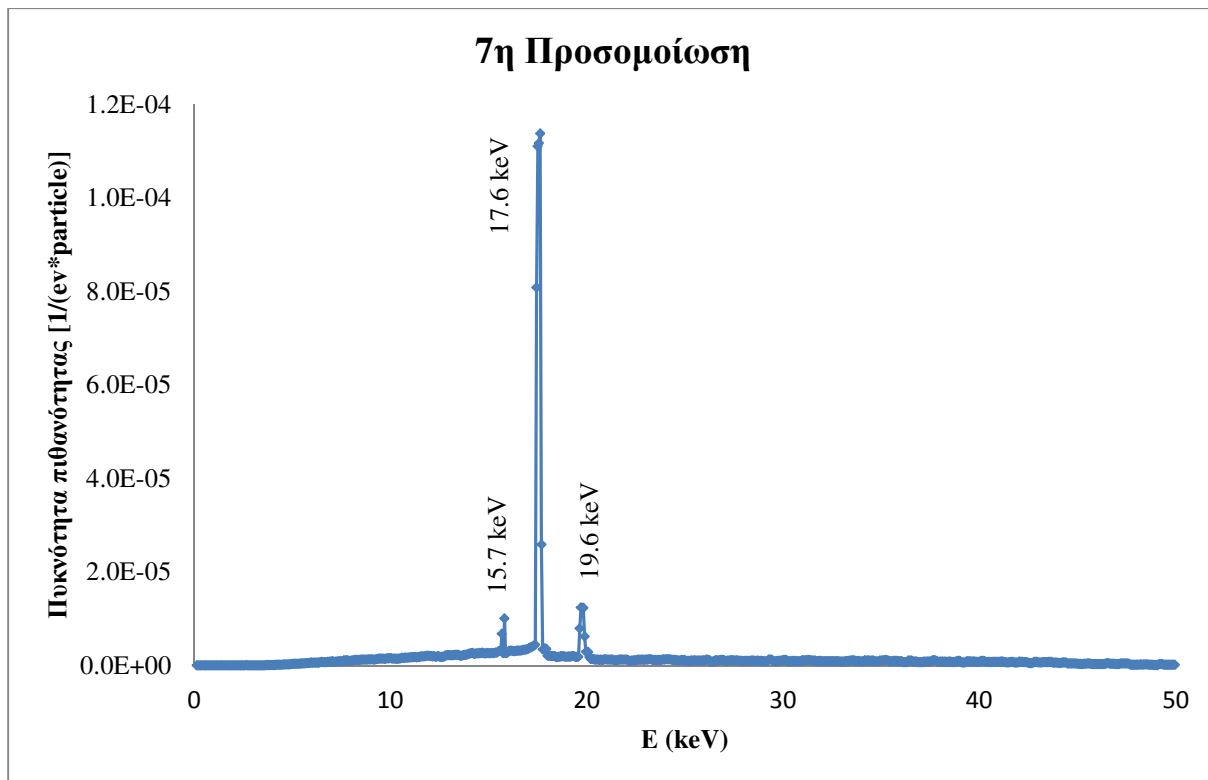
Σχήμα 5.7α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης φίλτρου Zr ( $D=1.27\text{cm}$ ), στη θέση «1».



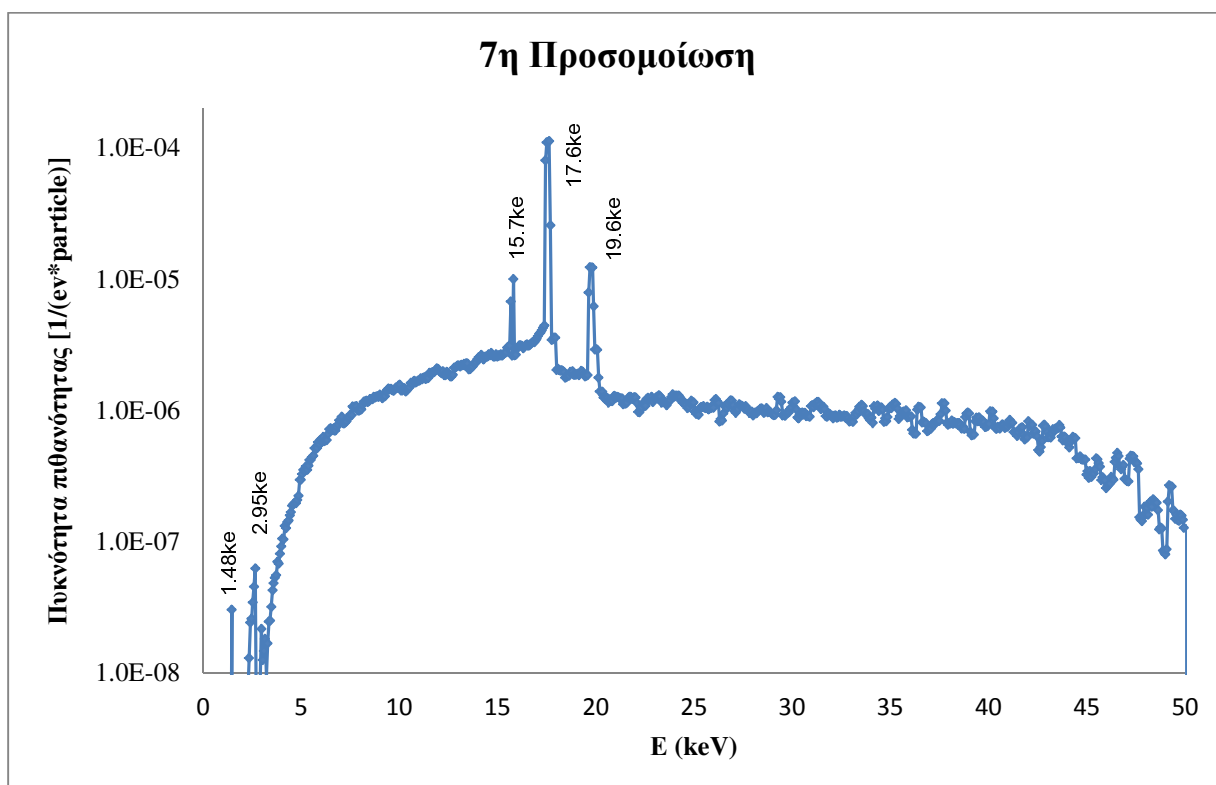
Σχήμα 5.7β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης φίλτρου Zr ( $D=1.27\text{cm}$ ), στη θέση «1».

### Προσομοίωση 7<sup>η</sup>:

Στη συγκεκριμένη προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το φίλτρο Zr, διαμέτρου  $D=1.27\text{cm}$ , στη θέση «2». Παρατηρούνται, έντονες διαφοροποιήσεις συγκριτικά με την προηγούμενη περίπτωση. Αρχικά, στο φάσμα (Σχήμα 5.8) παρατηρούνται τρεις φωτοκορυφές στις ενέργειες 15.7 keV, 19.6 και 17.6, όπου αντιστοιχούν στις Zr- $K_{\alpha}$ , Mo- $K_{\beta}$  και πιθανώς σε μια σύνθετη φωτοκορυφή του Zr- $K_{\beta}$  με του Mo- $K_{\alpha}$ . Αυτό σημαίνει ότι, ένα ποσοστό των φωτονίων του φάσματος της μηχανής των ακτίνων-X, φθάνουν παρθενικά στο δείγμα, περνώντας από το κενό που δημιουργείται μεταξύ του φίλτρου Zr και τις εσωτερικής διαμέτρου του κατευθυντή δέσμης. Αυτό παρατηρείται κι από την σημαντική αύξηση του υποστρώματος σε όλο την ενεργειακή περιοχή του φάσματος. Για το λόγο αυτό, δεν συνίσταται η τοποθέτηση του φίλτρου Zr, στην υποδοχή του κατευθυντή στη θέση «2».



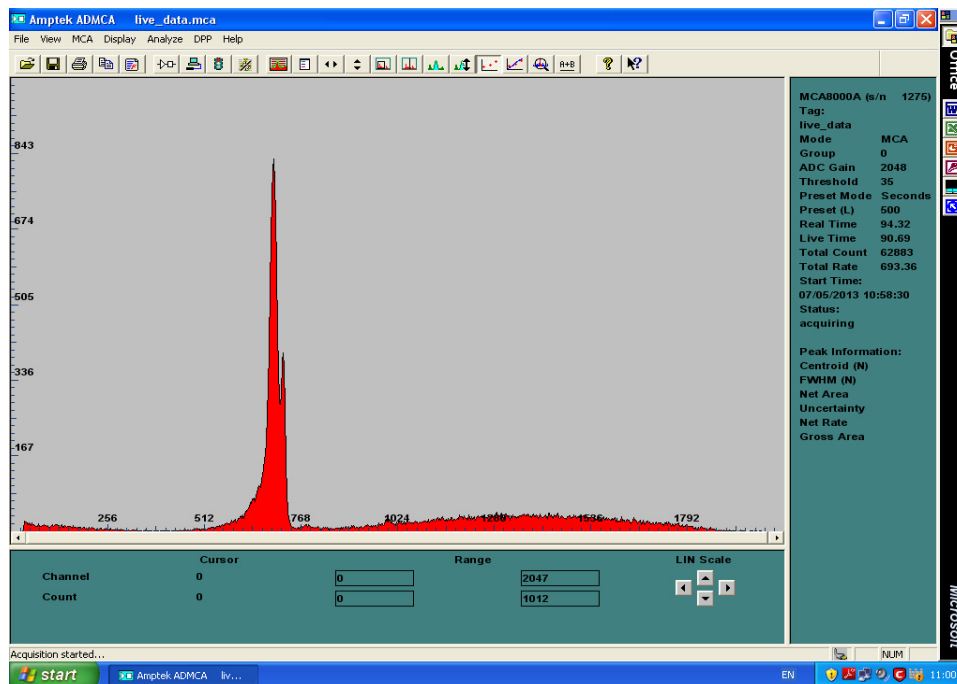
Σχήμα 5.8α. Γραμμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Zr ( $D=1.27\text{cm}$ ), στη θέση «2».



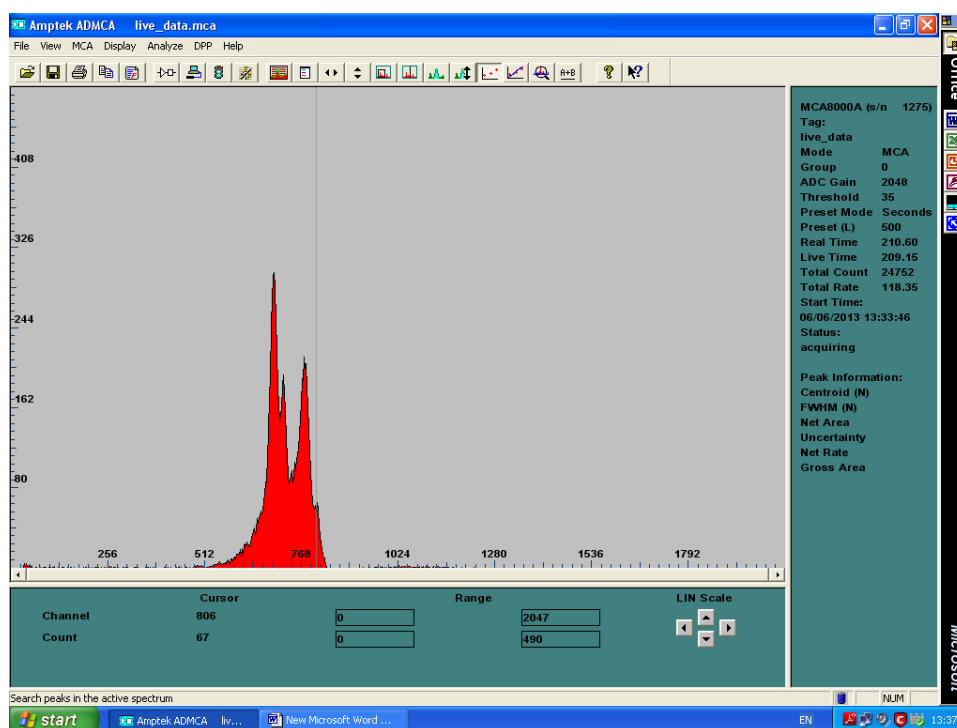
Σχήμα 5.8β. Λογαριθμική απεικόνιση φάσματος προσομοίωσης για χρήση φίλτρου Zr ( $D=1.27\text{cm}$ ), στη θέση «2».

Από τις παραπάνω προσομοιώσεις διαπιστώνεται η σημασία της χρήσης φίλτρου Mo, για το φιλτράρισμα της δέσμης της μηχανής των ακτίνων-X. Στην ιδανική περίπτωση πρέπει να χρησιμοποιείται το φίλτρο Mo, στην θέση «2» υποδοχής του κατευθυντή δέσμης. Παρόλα αυτά, κι η χρήση του φίλτρου Zr στη θέση «1» μπορεί να δώσει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Λίγο πριν την ολοκλήρωση της ΔΕ αποκτήθηκε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ φίλτρο Mo. Για τον έλεγχο των προσομοιώσεων που είχαν πραγματοποιηθεί, έγιναν πραγματικές μετρήσεις με χρήση του φίλτρου Mo και Zr, χρησιμοποιώντας δείγμα από αλεύρι, ώστε να καταγραφούν μόνο οι σκεδάσεις του φάσματος που φθάνει στο δείγμα. Η μορφή των φασμάτων (Σχήμα 5.9 & 5.10) που προσδιορίστηκαν μέσω της προσομοίωσης, είναι σε συμφωνία με αυτή των φασμάτων των μετρήσεων, όπως φαίνεται και στα παρακάτω σχήματα. Συγκεκριμένα, στο φάσμα του Σχήματος 5.9 το οποίο συλλέγεται από τον ανιχνευτή, ανιχνεύεται μία αιχμή ελαστικής σκέδασης των φωτονίων ενέργειας 17.6 keV, καθώς και η αντίστοιχη αιχμή μη ελαστικής σκέδασης. Υπενθυμίζεται ότι στο φάσμα του Σχήματος 5.7 ανιχνεύονται μόνο η αιχμή στα 17.6 keV του Zr. Αντίστοιχα, στο φάσμα του Σχήματος 5.10 το οποίο συλλέγεται από τον ανιχνευτή, ανιχνεύονται δύο αιχμή ελαστικής σκέδασης των φωτονίων ενέργειας 17.4 και 19.6 keV, καθώς και οι αντίστοιχες αιχμές μη ελαστικής σκέδασης. Υπενθυμίζεται ότι στο φάσμα του Σχήματος 5.7 ανιχνεύονται καθαρά οι αιχμές 17.4 και 19.6 keV του Mo.



Σχήμα 5.9. Εικόνα φάσματος, για μέτρηση 30 kV με φίλτρο Zr στη θέση «1»



Σχήμα 5.10. Εικόνα φάσματος, για μέτρηση 30 kV με φίλτρο Mo στη θέση «1»

## 5.5 Μελέτη της νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF του ΕΠΤ – ΕΜΠ.

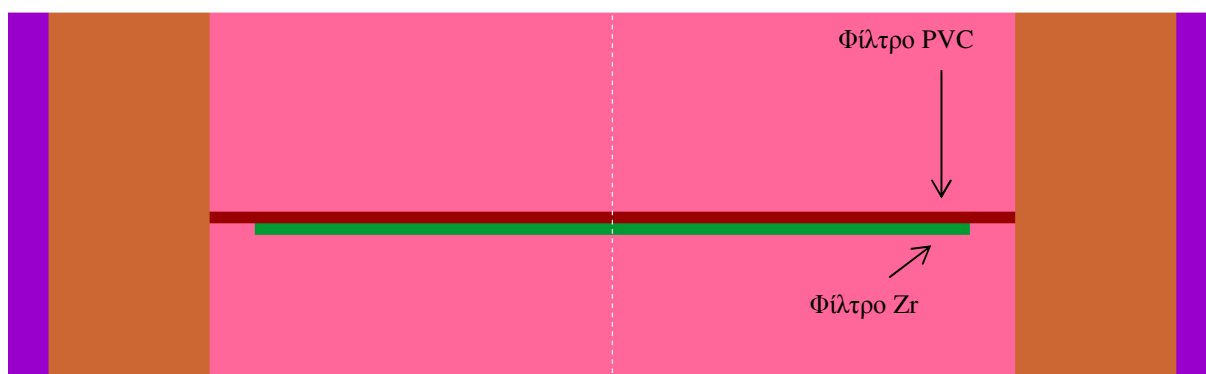
Στη συγκεκριμένη παράγραφο, περιγράφεται η προσπάθεια μελέτης της νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF. Όπως έχει αναφερθεί, οι σημαντικότερες αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στη γεωμετρία της διάταξης κατά τη διάρκεια της εν λόγω ΔΕ, ήταν η χρησιμοποίηση του φίλτρου Zr, η ανύψωση του ανιχνευτή SiLi κι η τοποθέτηση του pinhole collimator. Έτσι, αποφασίστηκε να γίνει μελέτη της γεωμετρίας αυτής ώστε τα αποτελέσματα να συγκριθούν με εκείνα που υπήρχαν από τη ΔΕ του [Χαυλής Σ., 2011].

Για το σκοπό αυτό, δημιουργήθηκε νέο αρχείο γεωμετρίας, στο οποίο περιγράφεται κατά το δυνατό ακριβέστερα η νέα γεωμετρία της διάταξης XRF. Τα bodies της νέας γεωμετρίας, αντιστοιχίστηκαν στα αντίστοιχα υλικά μέσω δημιουργίας νέου αρχείου υλικών. Επιλέχθηκε γωνία εκπομπής της δέσμης ίση με  $6.6^\circ$ , και χρησιμοποιήθηκε το φάσμα μηχανής ακτίνων-X για τάση 30 kV που είχε υπολογιστεί στη ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011]. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν οι ενέργειες αποκοπής σύμφωνα με το βέλτιστο σενάριο όπως προσδιορίστηκαν από την προηγούμενη ΔΕ, για αύξηση της ταχύτητας προσομοίωσης.

Δυστυχώς, μετά από σχεδόν 6 μέρες προσομοίωσης του σεναρίου ακτινοβολήσης, είχαν καταγραφεί πολύ λίγα γεγονότα στο φάσμα, με αποτέλεσμα πού κακή στατιστική. Αυτό σε

κάποιο βαθμό πρέπει να αποδίδεται στη χρησιμοποίηση του pinhole collimator, ο οποίος φαίνεται, ότι μειώνει σημαντικά το πλήθος φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή, λόγω της θέσης και του σχήματός του. Η μεγάλη διάρκεια της προσομοίωσης καθιστά προβληματική την εφαρμογή της, ειδικότερα όταν είναι ταυτόχρονα επιθυμητή και υψηλή ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε να απλοποιηθεί το παραπάνω σενάριο για λόγους βελτίωσης της στατιστικής. Έτσι, επαναλήφθηκε η 6<sup>η</sup> προσομοίωση, μόνο που τώρα τοποθετείται ο ανιχνευτής αλληλεπίδρασης, ακριβώς μετά το φίλτρο Zr. Με αυτό τον τρόπο, συλλέγεται το φάσμα που διέρχεται του φίλτρου, ώστε να χρησιμοποιηθεί στο αρχείο εισόδου των επόμενων προσομοιώσεων. Έτσι, «αφαιρείται» το κομμάτι αυτό, με την παραδοχή ότι, η μορφή του φάσματος που θα φθάνει στο δείγμα για τις επόμενες προσομοιώσεις θα είναι η ίδια.

Για τη δημιουργία του φάσματος, ακριβώς μετά από το φίλτρο Zr, χρησιμοποιήθηκε η ίδια γεωμετρία όπως και στην 6<sup>η</sup> προσομοίωση, μόνο που τώρα για χάρη ακρίβειας, προστέθηκε ένα φίλτρο PVC κολλημένο ακριβώς πίσω από το φίλτρο Zr, όπως συμβαίνει και στην πραγματικότητα για τη σταθεροποίηση του φίλτρου Zr. Το φίλτρο PVC έχει διάμετρο ίση με την εσωτερική διάμετρο του collimator και πάχος ίσο με 0.02 cm. Στο Σχήμα 5.11, φαίνεται σε μεγέθυνση ο κατευθυντής δέσμης όπου διακρίνονται τα φίλτρα Zr και PVC. Τα αρχεία εισόδου και υλικών, παρέμειναν τα ίδια όπως και προηγουμένως. Η μορφή του φάσματος είναι πρακτικά η ίδια με την 6<sup>η</sup> προσομοίωση.

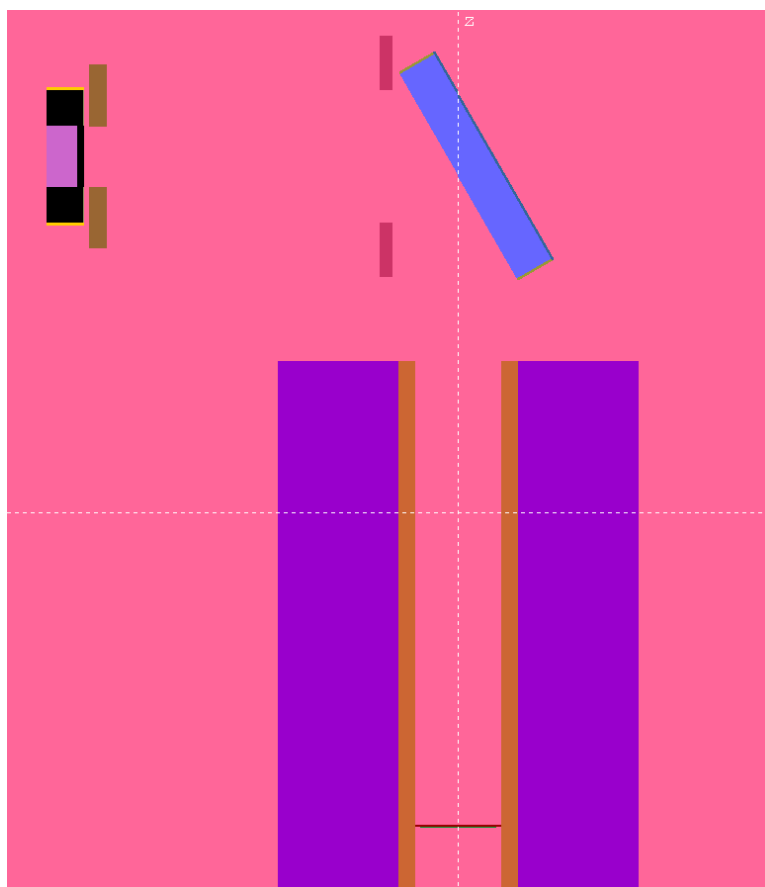


Σχήμα 5.11. Απεικόνιση των φίλτρων της νέας γεωμετρίας.



### 5.5.1 Δημιουργία των αρχείων δεδομένων για την εκτέλεση της προσομοίωσης.

Για την εξέταση της νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF, δημιουργήθηκε το αρχείο γεωμετρίας *test3.geo*, το οποίο περιλαμβάνει τον κατευθυντή δέσμη, το φίλτρο Zr και PVC, το δείγμα με την θήκη αλουμινίου, το pinhole collimator και τον ανιχνευτή SiLi. Η δομή του αρχείου αυτού παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.5 στο τέλος του παρόντος Κεφαλαίου. Σημειώνεται, ότι οι διαστάσεις του ανιχνευτή λήφθηκαν από τη διπλωματική εργασία του [Χαυλής Σ., 2011]. Οι διαστάσεις του pinhole collimator που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν σύμφωνα με τις πραγματικές. Έτσι το πάχος του κάτω τμήματος λήφθηκε ίσο με 0.29cm και του πάνω τμήματος του pinhole collimator ίσο με 0.22cm, ενώ οι ακτίνες του δηλώθηκαν ίσες με 0.25mm και 1.1 cm αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.12, παρουσιάζεται η γεωμετρία της διάταξης XRF, όπως δηλώθηκε στο αρχείο *test3.geo*.



Σχήμα 5.12. Τμήμα της διάταξης XRF, όπου παρουσιάζονται οι διάφορες συνιστώσες της.

Ακολούθως, δημιουργείται το αρχείο υλικών με όνομα *ylika5.mat*, στο οποίο περιλαμβάνονται όλα τα υλικά της διάταξης. Το αρχείο αυτό αποτελείται από:

1. 7 επιμέρους υλικά που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του κώδικα PENELOPE: αλουμίνιο, βηρύλλιο, αέρας, plexiglass, ζirkόνιο, PVC (με κωδικό '233'), πυρίτιο και
2. το υλικό του δείγματος, το οποίο δεν υπάρχει στη βάση δεδομένων του προγράμματος PENELOPE, αλλά δημιουργήθηκε και περιγράφεται σε αρχείο με ονομασία *digma\_xrf.mat* ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011].

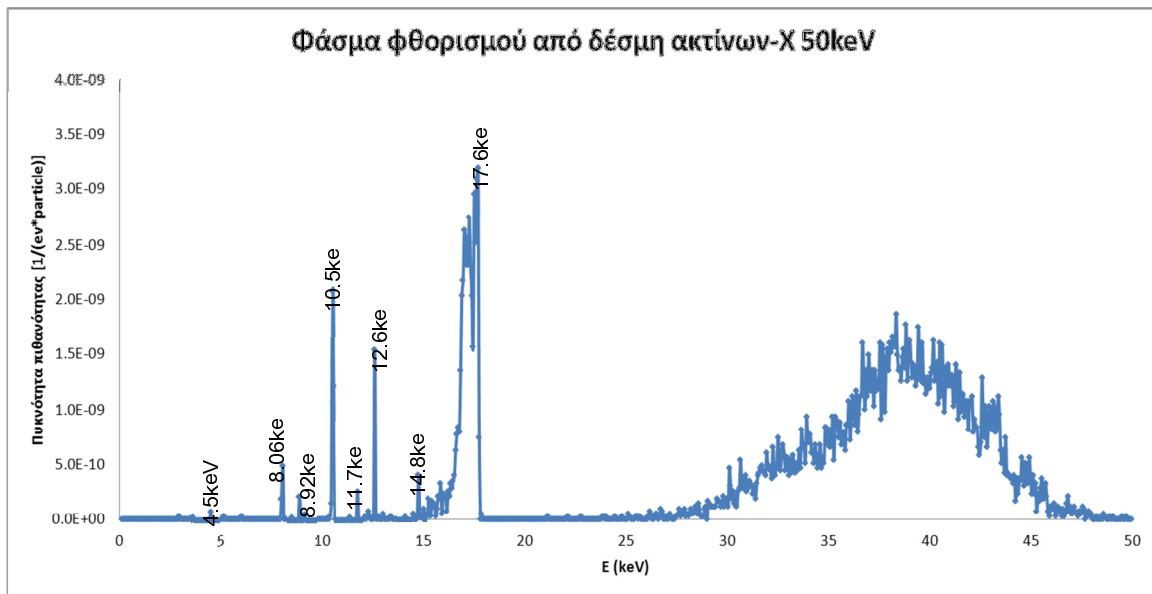
Το υλικό του δείγματος δημιουργήθηκε με σκοπό να προσομοιωθεί το υλικό ενός δείγματος χρώματος που περιέχει γνωστή ποσότητα ορισμένων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Έτσι, ως υλικό του δείγματος επελέγη το διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  με προσμίξεις: μόλυβδου (Pb), χαλκού (Cu), τιτανίου (Ti) και αρσενικού (As). Το υλικό  $\text{SiO}_2$  επελέγη καθώς η σύστασή του είναι παραπλήσια με τη σύσταση περιβαλλοντικών υλικών όπως το χώμα και η άμμος. Η πυκνότητα για το συγκεκριμένο υλικό ορίστηκε  $1.2\text{g/cm}^3$  για να προσομοιάζει την συνήθη πυκνότητα των δειγμάτων που αναλύονται στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Όσον αφορά στις προσμίξεις, αυτές επελέγησαν να είναι στοιχεία τα οποία, αφενός μεν ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα που αναλύονται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ, αφετέρου δε εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X που καλύπτουν μία ενεργειακή περιοχή ~ 4 -14 keV που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά τις αναλύσεις στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η αναλογία για κάθε ένα από τα στοιχεία των προσμίξεων επελέγη να είναι 1000 ppm.

Τέλος, δημιουργείται το αρχείο εισόδου *test3.in*. Αρχικά ορίζεται το φάσμα μέγιστης ενέργειας 50kV που υπολογίστηκε με προσομοίωση για το σκοπό αυτό, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Ακολούθως δηλώνεται το σημείο εκκίνησης της δέσμης ακριβώς μετά από το φίλτρο PVC και επιλέγεται γωνία, τέτοια ώστε να μην αλληλεπιδρά η δέσμη με τον κατευθυντή δέσμης. Ακόμη, ορίζεται ένας ανιχνευτής αποτιθέμενης ενέργειας κι ένας ανιχνευτής αλληλεπίδρασης που αντιστοιχούν στον ενεργό όγκο του ανιχνευτή SiLi της διάταξης XRF, ώστε να καταγράφεται τόσο το φάσμα των φωτονίων που εισέρχονται στον ενεργό όγκο του ανιχνευτή, όσο και το φάσμα της αποτιθέμενης στον ανιχνευτή ενέργειας. Τέλος, ορίζονται τιμές ενέργειας αποκοπής ίσες με αυτές που προσδιορίστηκαν στο αρχείο *sensor\_v4* της ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011].

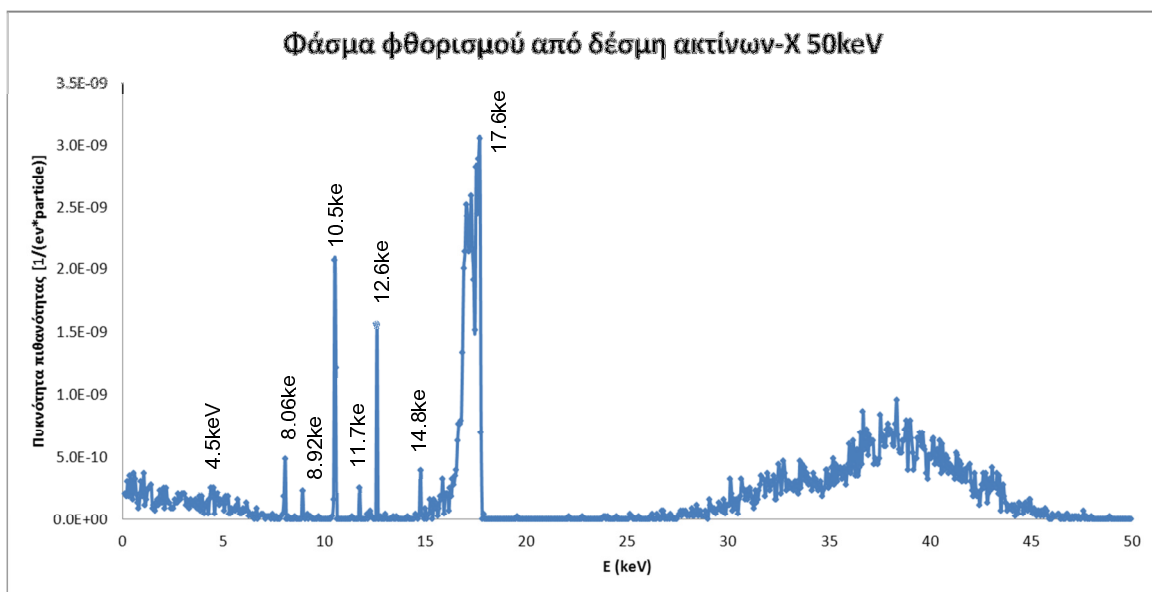
### 5.5.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης κι αξιολόγηση αυτής.

Παρ' όλες τις παραδοχές που έγιναν για την αύξηση της ταχύτητας προσομοίωσης και τη βελτίωση της στατιστικής στο φάσμα, η εν λόγω προσομοίωση διήρκησε 500 ώρες, δηλαδή περίπου 20 ημέρες. Γίνεται αντιληπτό, ότι η προσέγγιση που ακολουθήθηκε δεν είναι καθόλου πρακτική, ειδικά για περιπτώσεις που απαιτείται να εξετασθούν περισσότερα από ένα σενάρια. Ο συνολικός αριθμός ιστοριών που καταγράφηκαν είναι  $7 \cdot 10^8$ .

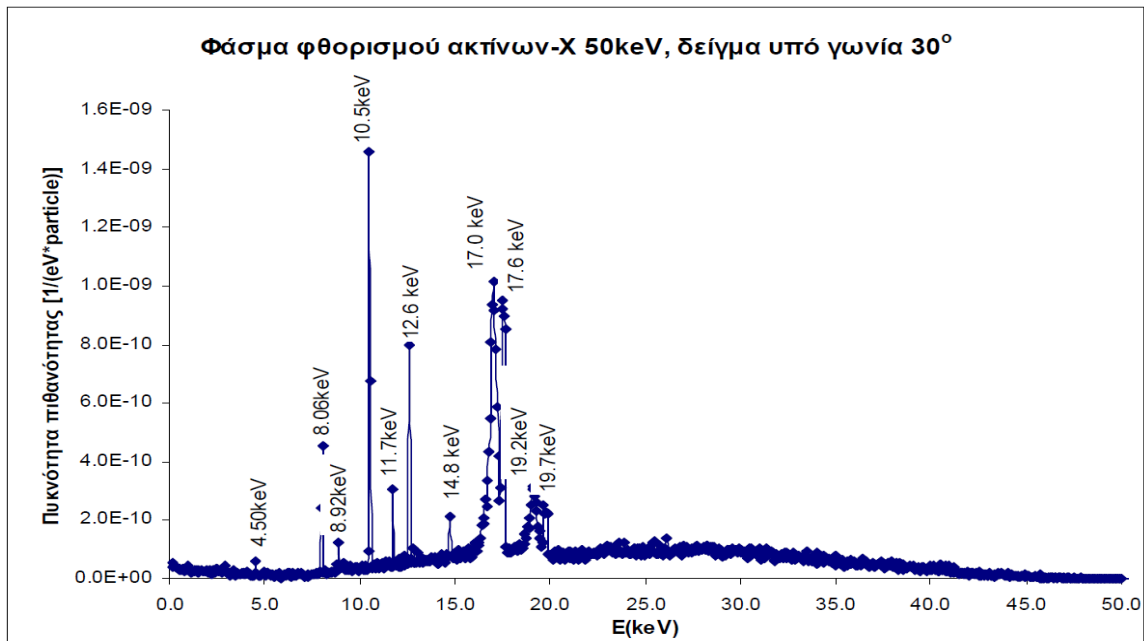
Στα Σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 5.13. & 5.14.), παρατίθεται το φάσμα φθορισμού όπως καταγράφηκε από τον ανιχνευτή αλληλεπίδρασης και τον ανιχνευτή αποτιθέμενης ενέργειας αντίστοιχα, ενώ στο Σχήμα 5.15 παρατίθεται το φάσμα φθορισμού που είχε προσομοιωθεί στη ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011] για την ακτινοβολήση του ίδιου δείγματος σε 50kV. Τα παρακάτω φάσματα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς αφενός παρατηρείται η επίδραση του φίλτρου Zr κι αφετέρου φαίνεται η σημασία της χρήσης του pinhole collimator. Καταρχήν, ανιχνευτής αλληλεπίδρασης δίνει την πληροφορία ότι στον ανιχνευτή SiLi, δεν καταγράφηκε υπόστρωμα στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι το pinhole collimator κόβει σχεδόν όλα τα φωτόνια τα οποία δεν προέρχονται από το φθορισμό του δείγματος. Στον ανιχνευτή αποτιθέμενης ενέργειας, παρατηρείται το υπόστρωμα για την ενεργειακή περιοχή από 7.5keV μέχρι 25keV, έχει ουσιαστικά μηδενιστεί. Έτσι, η νέα γεωμετρία της διάταξης XRF προσφέρει τη δυνατότητα παρατήρησης στοιχείων μεγαλύτερου ατομικού αριθμού από το Mo, αλλά και ποιοτικότερων φωτοκορυφών για την περιοχή από το Fe μέχρι και το Zr. Τέλος, η σημασία των παραπάνω επισημάνσεων φαίνεται στη σύγκριση του φάσματος της προσομοίωσης με το αντίστοιχο που είχε προσδιοριστεί με την παλαιά γεωμετρία της διάταξης. Στο φάσμα αυτό παρατηρείται η επίδραση του υποστρώματος από την ενέργεια των 8keV και μετά. Επίσης, με την προηγούμενη γεωμετρία ήταν αρκετά δύσκολος ο προσδιορισμός στοιχείων μεγαλύτερου ατομικού αριθμού από το Mo, κάτι το οποίο δεν ισχύει τώρα. Συγκεκριμένα, για υψηλή τάση 50kV διαπιστώνεται ότι στο φάσμα της μηχανής υπάρχουν φωτόνια ενέργειας άνω των 25-30 keV, τα οποία είναι δυνατόν να διεγείρουν στοιχεία τα οποία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X στην περιοχή 17-25keV, περιοχή στην οποία η χρήση του φίλτρου έχει συμπιέσει σημαντικά το υπόστρωμα.



Σχήμα 5.13. Φάσμα φθορισμού που καταγράφεται στον ανιχνευτή αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 5.14. Φάσμα φθορισμού που καταγράφεται στον ανιχνευτή αποτιθέμενης ενέργειας.



Σχήμα 5.15. Το φάσμα φθορισμού που καταγράφεται από τον ανιχνευτή αποτιθέμενης ενέργειας για τάση λειτουργίας της μηχανής 45kVolt, δείγμα υπό κλίση 45° [ΔΕ Σ.Χαυλή,2011]

## 5.6 Εισαγωγή στη τεχνική Interaction Forcing.

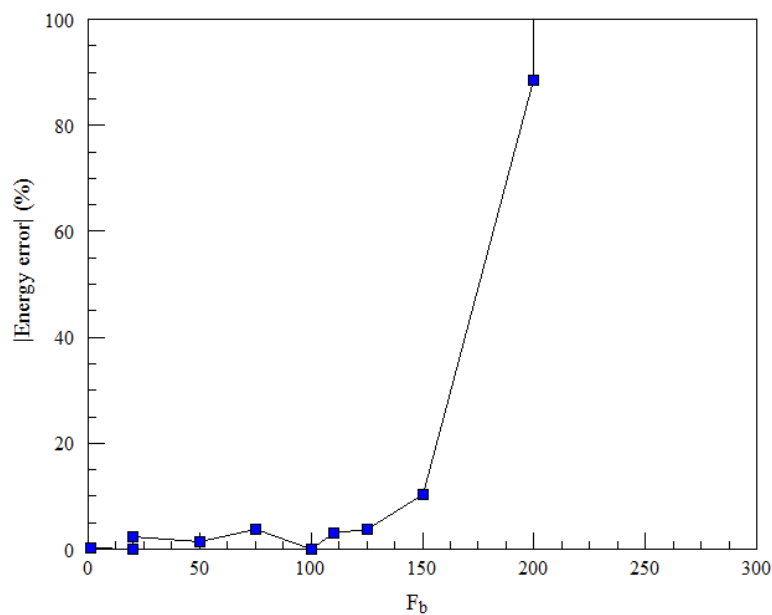
Καθώς οι προσομοιώσεις της νέας γεωμετρικής διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, χρειάζονται υπερβολικά μεγάλο χρόνο για να επιτύχουν ικανοποιητική στατιστική, αποφασίστηκε να μελετηθεί ένας τρόπος μείωσης αυτού. Για το λόγο αυτό, έγινε μια πρώτη (επιφανειακή) προσέγγιση στην τεχνική “Interaction Forcing” που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της στατιστικής των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης (Variance Reduction). Υπάρχουν διάφορες τεχνικές (Variance Reduction) όπως οι «Roussian Roulette», «Splitting» κτλ, όμως αποφασίστηκε να μελετηθεί η συγκεκριμένη τεχνική, καθώς είναι ενσωματωμένη στον κώδικα PENELOPE. Επισημαίνεται πάντως ότι, όλες αυτές οι τεχνικές (Variance Reduction) μπορούν να επιφέρουν σημαντική παραμόρφωση του ενεργειακού φάσματος και για το λόγο αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή.

Με τη τεχνική «Interaction Forcing» αυξάνεται τεχνητά η πιθανότητα πραγματοποίησης μιας συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης. Έτσι, για παράδειγμα σε εφαρμογές τεχνικής φθορισμού των ακτίνων-X, δίνεται η δυνατότητα ορισμού μεγαλύτερης πιθανότητας πραγματοποίησης φωτοηλεκτρικού φαινομένου στο δείγμα, ώστε να καταγραφούν περισσότερα γεγονότα για τον ίδιο χρόνο προσομοίωσης. Η πρακτική προσέγγιση της μεθόδου, βασίζεται στην αντικατάσταση της τιμής της μέσης ελεύθερης διαδρομής  $\lambda_A$  μιας

πραγματικής διαδικασίας, με μια μικρότερη  $\lambda_{A,f}$ . Ορίζεται η παράμετρος FORCE “F”, η οποία αντιστοιχεί στην αύξηση της πιθανότητας πραγματοποίησης μια συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης και η οποία είναι ίση με:

$$F = \frac{\lambda_A}{\lambda_{A,f}} > 1$$

Βάσει της βιβλιογραφίας [www.fieldp.com], από μια τιμή της παραμέτρου FORCE και πάνω οι ενέργειες που καταγράφονται στο φάσμα, διαφέρουν σημαντικά από τις πραγματικές (energy error %), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.10. Σχέση παραμέτρου FORCE, με την ενεργειακή απόκλιση των προσομοιώσεων [www.fieldp.com].

Η εισαγωγή της μεθόδου Forcing Interaction στην προσομοίωση, γίνεται μέσω του αρχείου εισόδου. Ο χρήστης, καλείται να δηλώσει την παράμετρο FORCE σε συνδυασμό και με άλλες παραμέτρους, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

```
>>>>>>> Interaction forcing.
IFORCE 6 2 1 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG]
IFORCE 6 2 2 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG]
IFORCE 6 2 3 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG]
IFORCE 6 1 4 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG]
IFORCE 6 1 5 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG]
IFORCE 4 2 3 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG] .
IFORCE 6 2 3 100.0 0.1 20 [KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW, WHIG] +
```

Εικόνα 1.3. Δομή δήλωσης παραμέτρων για Interaction Forcing.

Όπως παρατηρείται, για τη λειτουργία της εν λόγω τεχνικής απαιτείται η συμπλήρωση των παραμέτρων<sup>9</sup>: KB, KPAR, ICOL, FORCER, WLOW και WHIG. Η παράμετρος KB, αντιστοιχεί στο body του αρχείου γεωμετρίας στο οποίο πρόκειται να εφαρμοσθεί η εν λόγω τεχνική. Η παράμετρος KPAR, αντιστοιχεί στο είδος των πρωτογενών σωματιδίων της προσομοίωσης (1=ηλεκτρόνια, 2=φωτόνια, 3=ποζιτρόνια), ενώ η παράμετρος ICOL ορίζει το είδος της αλληλεπίδρασης για το οποίο θα αυξηθεί η πιθανότητα πραγματοποίησής του, σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 5.2. Αντιστοιχία τιμών παραμέτρου ICOL.*

ICOL	
Τιμή	Interaction
1	Rayleigh
2	Compton
3	Photoelectric
4	Bremsstrahlung emission
5	Inner – shell ionisation

Η παράμετρος FORCER είναι η ίδια που ορίστηκε ως FORCE προηγουμένως. Τέλος, οι παράμετροι WLOW και WHIG είναι το κάτω όριο και άνω όριο αντίστοιχα του παράγοντα που εφαρμόζεται η εξαναγκασμένη αλληλεπίδραση. Τυπικές τιμών των παραγόντων αυτών είναι 0.1 και 20, αντίστοιχα.

Για να είναι εφικτή η πραγματοποίηση της τεχνικής Interaction Forcing, χρειάζεται να αλλάξει η τιμή της παραμέτρου NMS, όπου αυτή αναφέρεται. Η παράμετρος αυτή, ορίζει το μέγεθος μνήμης που τηρείται από το πρόγραμμα για την προσωρινή αποθήκευση δευτερογενών σωματιδίων που μπορεί να προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση ενός πρωτογενούς σωματιδίου. Εφόσον, εξαναγκάζεται η πραγματοποίηση συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων, θα πρέπει να αυξηθεί η τιμή της παραμέτρου. Ως προεπιλογή από τον κώδικα PENELOPE, χρησιμοποιείται η τιμή 1000. Βάσει βιβλιογραφίας [www.fieldp.com], για τιμή της παραμέτρου ίση με 5000, αυξάνεται η απαιτούμενη RAM κατά 10MB. Η παράμετρος NMS, ορίζεται στις υπορουτίνες **SECPAR**, **STORES** και **CLEANS** του αρχείου Penelope.f και στην υπορουτίνα **KNOCKF** του αρχείου penvard.f. Βάσει των παραπάνω δηλώσεων και τροποποιήσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί η τεχνική Interaction Forcing στις προσομοιώσεις.

<sup>9</sup> Λεπτομερής ανάλυση των παραμέτρων αυτών, μπορεί να ανευρεθεί στη ΔΕ του Αθανασίου Ν., 2006.

# Πίνακες Κεφαλαίου **5**



*Πίνακας 5.3. Αρχείο εισόδου beam\_aperture.in.*

```
TITLE Simulation with X-ray spectrum (50keV) from Mo anode

>>>>>>> Source definition.
SKPAR 2 [Primary particles: 1=electron, 2=photon, 3=positron]
SPECTR 2.2285e2 2.7012e-8
SPECTR 4.6855e2 6.0218e-10
SPECTR 7.1426e2 0.0
SPECTR 9.5996e2 3.8281e-9
SPECTR 1.2057e3 1.4151e-8
.
.
.
.
SPECTR 4.8381e4 3.4410e-10
SPECTR 4.8626e4 2.1506e-10
SPECTR 4.8872e4 1.2904e-10
SPECTR 4.9118e4 4.3013e-10
SPECTR 4.9363e4 2.5808e-10
SPECTR 4.9609e4 2.5808e-10
SPECTR 4.9855e4 2.1506e-10
SPECTR 5.0101e4 -0.0
SPOSIT 0.0 0.0 0.0 [Coordinates of the source]
SDIREC 0.0 0.0 [Beam axis direction angles, in deg]
SAPERT 3.3 [Beam aperture, in deg]

>>>>>>> Material data and simulation parameters.
NMAT 5 [Number of different materials, .1e.10]
SIMPAN 1 1.0e2 1.0e1 1.0e2 0.1 0.1 5e3 1e3 [M,EABS,C1,C2,WCC,WCR]
SIMPAN 2 1.0e2 1.0e1 1.0e2 0.1 0.1 5e3 1e3 [M,EABS,C1,C2,WCC,WCR]
SIMPAN 3 1.0e2 1.0e1 1.0e2 0.1 0.1 5e3 1e3 [M,EABS,C1,C2,WCC,WCR]
SIMPAN 4 1.0e2 1.0e1 1.0e2 0.1 0.1 5e3 1e3 [M,EABS,C1,C2,WCC,WCR]
SIMPAN 5 1.0e2 1.0e1 1.0e2 0.1 0.1 5e3 1e3 [M,EABS,C1,C2,WCC,WCR]
PFNAME ylika2.mat [Material definition file, 20 chars]

>>>>>>> Geometry definition file.
GEOMFN test1_v3.geo [Geometry definition file, 20 chars]

>>>>>>> Impact detectors (up to 5 different detectors).
IMPDET 1.1e2 6.3e4 1000 0 [Energy window, no. of channels and IPSF]
IDBODY 4 [Active body; one line for each active body]

>>>>>>> Job properties
RESUME dump1.dat [Resume from this dump file, 20 chars]
DUMPTO dump1.dat [Generate this dump file, 20 chars]
DUMPP 7200 [Dumping period, in sec]

NSIMSH 1.0e8 [Desired number of simulated showers]
TIME 1.83e9 [Allotted simulation time, in sec]
```

*Πίνακας 5.4α. Αρχείο γεωμετρίας test1.geo.*

```
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Materials: 1.- Aluminium
           2.- Beryllium
           3.- Air
           4.- Plexiglass
           5.- Molybdenum

C
C **** X-rays.
C
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 1) Plane Z=0.0001
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 0.0001000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 2) Plane Z=0.025
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 0.0250000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 3) Plane Z=13.5
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 1.3500000000 0000E+01, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 4) Plane Z=19.0
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 1.90000000000000E+01, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 5) Cylinder R=0.715
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 0.71500000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 0.71500000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 6) Cylinder R=1.0
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 1.00000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 1.00000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 7) Cylinder R=3.0
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 3.00000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 3.00000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 8) Cylinder R=6.0
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 6.00000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 6.00000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 9) Plane Z=12.2475
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 12.2475000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 10) Plane Z=12.2525
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 12.2525000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 1) aluminium(collimator's)
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 1), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 3), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 7), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 6), SIDE POINTER=(+1)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 2) plexiglass(collimator's)
MATERIAL( 4)
SURFACE ( 1), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 3), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 6), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 5), SIDE POINTER=(+1)
```



Πίνακας 5.5a. Αρχείο γεωμετρίας test3.geo.

```
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
A model of xrf with Zr filter and pinhole collimator
Materials: 1.- Aluminium
           2.- Beryllium
           3.- Air
           4.- Plexiglass
           5.- Zirconium
           6.- PVC
           7.- Silicon
           8.- Digma_XRF

C
C **** X-rays.
C
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 1) Plane Z=0.0001
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 0.0001000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 2) Plane Z=0.025
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 0.0250000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 3) Plane Z=13.5
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 1.3500000000 0000E+01, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 4) cylinder R=0.715
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 0.7150000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 0.7150000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 5) cylinder R=1.0
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 1.0000000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 1.0000000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 6) cylinder R=3.0
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 3.0000000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 3.0000000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 7) Plane Z=5.74
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 5.7400000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 8) Plane Z=5.76
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 5.7600000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 9) cylinder R=0.635
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
X-SCALE=( 0.6350000000000000E-00, 0)
Y-SCALE=( 0.6350000000000000E-00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 10) Plane Z=5.78
INDICES=( 0, 0, 0, 1,-1)
Z-SCALE=( 5.7800000000000000E+00, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 11) Plane Z=0
INDICES=( 0, 0, 0, 1, 0)
OMEGA=( 0.0000000000000000E+01, 0) DEG
THETA=( 6.0000000000000000E+01, 0) DEG
PHI=( 9.0000000000000000E+01, 0) DEG
Y-SHIFT=( 0.5715768500000000E+00, 0)
Z-SHIFT=( 1.6900000000000000E+01, 0)
00000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
SURFACE ( 12) cylinder R=1.96
INDICES=( 1, 1, 0, 0,-1)
```





Πίνακας 5.5δ. Αρχείο γεωμετρίας test3.geo.

```

    AYY=( 0.000000000000000E-00      , 0)
    AYZ=( 0.000000000000000E+00      , 0)
    AZZ=( 1.000000000000000E+00      , 0)
    AX=( 0.000000000000000E+00       , 0)
    AY=( 0.000000000000000E+00       , 0)
    AZ=(-3.380000000000000E+01       , 0)
    A0=( 2.853600000000000E+02        , 0)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 1)   aluminium(collimator's)
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 1), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 3), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 6), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 5), SIDE POINTER=(+1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 2)   plexiglass(collimator's)
MATERIAL( 4)
SURFACE ( 1), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 3), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 4), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 5), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 3)   Beryllium
MATERIAL( 2)
SURFACE ( 1), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 2), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 5), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 4)   Zr filter
MATERIAL( 5)
SURFACE ( 9), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 7), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 8), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 5)   PVC filter
MATERIAL( 6)
SURFACE ( 4), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 8), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (10), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 6)   digma
MATERIAL( 8)
SURFACE (13), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (11), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (12), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 7)   8iki digmatos
MATERIAL( 1)
SURFACE (12), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (14), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (11), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (13), SIDE POINTER=(+1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 8)   8iki digmatos
MATERIAL( 1)
SURFACE (14), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (11), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (15), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    ( 9)   Impact detector 1
MATERIAL( 7)
SURFACE (16), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (17), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (20), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY    (10)   Be window(detector's)
MATERIAL( 2)
SURFACE (23), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE (19), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE (20), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000

```

Πίνακας 5.5ε. Αρχείο γεωμετρίας test3.geo.

```
SURFACE ( 23), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 19), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 20), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 11) Al shield side(detector's)
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 16), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 19), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 21), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 22), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 12) Al shield up(detector's)
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 18), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 19), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 20), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 22), SIDE POINTER=(-1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
MODULE ( 13)
MATERIAL( 0)
SURFACE ( 16), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 19), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 22), SIDE POINTER=(-1)
BODY ( 9)
BODY ( 10)
BODY ( 11)
BODY ( 12)
11111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111111
OMEGA=( 0.0000000000000000E+01, 0) DEG
THETA=( 9.0000000000000000E+01, 0) DEG
PHI=( 9.0000000000000000E+01, 0) DEG
X-SHIFT=( 0.0000000000000000E+00, 0)
Y-SHIFT=(-6.8500000000000000E+00, 0)
Z-SHIFT=( 1.6900000000000000E+01, 0)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 14) pinhole up
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 24), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 25), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 26), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 27), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 28), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 29), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 30), SIDE POINTER=(+1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
BODY ( 15) pinhole down
MATERIAL( 1)
SURFACE ( 31), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 32), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 33), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 34), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 35), SIDE POINTER=(-1)
SURFACE ( 36), SIDE POINTER=(+1)
SURFACE ( 37), SIDE POINTER=(+1)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
MODULE ( 16) air
MATERIAL( 3)
MODULE ( 13)
BODY ( 1)
BODY ( 2)
BODY ( 3)
BODY ( 4)
BODY ( 5)
BODY ( 6)
BODY ( 7)
BODY ( 8)
BODY ( 14)
BODY ( 15)
000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
END 000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000000
```



## Κεφάλαιο 6

### Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας, συμπεράσματα και μελλοντική επέκταση της

Στο παρόν Κεφάλαιο γίνεται μια επιγραμματική περιγραφή της Διπλωματικής Εργασίας και παρουσιάζονται συνοπτικά τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτήν. Σχολιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε καθώς και τα αποτελέσματα με βάση τους αρχικούς στόχους που είχαν τεθεί. Στο τέλος του Κεφαλαίου παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική επέκταση της εργασίας, οι οποίες μπορούν να στηριχτούν στα αποτελέσματα της παρούσας.

#### 6.1 Σύνοψη της Διπλωματικής Εργασίας - Συμπεράσματα.

Αντικείμενο της εν λόγω ΔΕ, ήταν η βελτίωση της μεθοδολογίας που ακολουθείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση δειγμάτων με την τεχνική XRF, με έμφαση στον ανίχνευση περισσότερων ιχνοστοιχείων και τη βελτίωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Αφορμή για την παρούσα ΔΕ υπήρξε η πρώτη συμμετοχή του ΕΠΤ – ΕΜΠ, στη Διεθνή Άσκηση Διαβαθμονόμησης του ΔΟΑΕ «ΙΑΕΑ-CU-2010-02». Όπως διαπιστώθηκε από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, οι μετρήσεις του ΕΠΤ-ΕΜΠ δεν είχαν ικανοποιητική ακρίβεια κι έτσι κρίθηκε αναγκαία η επαναξιολόγηση της ακολουθούμενης μεθοδολογίας, με στόχο τον εντοπισμό αδυναμιών και τη βελτίωση της. Για το λόγο αυτό διοργανώθηκε επίσκεψη ειδικού του ΔΟΑΕ σε θέματα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X, στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Βάσει των κατευθυντήριων γραμμών που δόθηκαν κατά την επίσκεψη αυτή, έγιναν στο πλαίσιο της ΔΕ μία σειρά από βελτιώσεις – πειραματικές κι υπολογιστικές – οι οποίες και προτείνεται να εφαρμόζονται στο μέλλον στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο της ΔΕ, έγινε μια εισαγωγή στις ακτίνες-X, καθώς και τις μεθόδους ανάλυσης με την τεχνική XRF. Παρουσιάστηκαν επίσης τα χαρακτηριστικά της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ κι η χρησιμοποιούμενη τεχνική ανίχνευσης ιχνοστοιχείων που ήταν σε εφαρμογή μέχρι την έναρξη της ΔΕ. Η αναφορά αυτή καθίσταται κομβική καθώς, αφενός αποτελεί σημείο αναφοράς των αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν στη γεωμετρία της διάταξης και στη μέθοδο αναλύσεων για την παρούσα ΔΕ, αφετέρου είναι εξαιρετικής σημασίας προκειμένου να ερμηνευθούν τα χαμηλής ακρίβειας αποτελέσματα που

παρουσίασε το ΕΠΤ–ΕΜΠ στην Άσκηση Διαβαθμονόμησης «IAEA-CU-2010-02». Στο τέλος του Κεφαλαίου, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της Άσκησης αυτής, τα οποία αποτέλεσαν και το έναυσμα της εν λόγω ΔΕ.

Στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, αρχικά παρουσιάζονται όλες οι αλλαγές κι οι προτάσεις του ειδικού εμπειρογνώμονα του ΔΟΑΕ που υλοποιήθηκαν στο ΕΠΤ–ΕΜΠ. Η μείωση της απόστασης δείγματος–ανιχνευτή κι οι θεωρητικοί υπολογισμοί που έγιναν για το σκοπό αυτό, επιβεβαίωσαν τη βελτίωση του φάσματος φθορισμού που καταγράφεται στον ανιχνευτή SiLi. Στη βελτίωση του φάσματος συντέλεσαν και η μείωση του threshold (18 κανάλια από 30), η αύξηση του αριθμού των καναλιών καταγραφής του φάσματος (από 1024 σε 2048) και η λειτουργία του συστήματος Pile-up Rejection. Με τις αλλαγές αυτές πλέον, καθίσταται δυνατή η καταγραφή χαρακτηριστικών γραμμών στοιχείων ελαφρύτερων του Κ – που ήταν το όριο του συστήματος με τις προηγούμενες ρυθμίσεις – όπως του Αg και του S. Επίσης, προτάθηκε η χρησιμοποίηση φίλτρου Mo για το φιλτράρισμα των ακτίνων-X της μηχανής, με σκοπό τη δραστική μείωση του συνεχούς τμήματος του φάσματος (υπόστρωμα) και τη δημιουργία «μονοχρωματικής» δέσμης διέγερσης του δείγματος. Καθώς δεν ήταν διαθέσιμο φίλτρο Mo, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Zr (μικρότερης διαμέτρου από την εσωτερική διάμετρο του κατευθυντή δέσμης) η επίδραση του οποίου – βάσει των μετρήσεων κι αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν – υπήρξε ικανοποιητική. Για τη βελτίωση του φάσματος φθορισμού που καταγράφεται από τον ανιχνευτή SiLi, κατασκευάστηκε ειδικός κατευθυντήρας δέσμης (pinhole collimator), αποτελούμενος από δύο (2) τμήματα, η επίδραση του οποίου παρουσιάζεται στα Κεφάλαια 4 και 5. Τέλος, γίνεται εκτενής αναφορά στο νέο λογισμικό πρόγραμμα αναλύσεων φασμάτων φθορισμού των ακτίνων-X, QXAS, το οποίο στο εξής θα χρησιμοποιείται σε όλες τις αναλύσεις. Το βασικό πλεονέκτημα του προγράμματος αυτού έναντι του WinQXAS που χρησιμοποιούνταν από το ΕΠΤ – ΕΜΠ έως τότε, είναι ότι προσφέρει ολοκληρωμένες κι ακριβέστερες μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού στοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Έτσι, περιγράφεται η διαδικασία ποιοτικής ανάλυσης των φασμάτων, βαθμονόμησης της διάταξης και της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού “Full Fundamental Parameters”. Επισημαίνεται, η σχετικότητα – χαλαρότητα ορισμένων παραμέτρων ανάλυσης στη διαμόρφωση των τελικών αποτελεσμάτων. Έτσι, για παράδειγμα η ακριβής δήλωση της γεωμετρίας της διάταξης XRF είναι ήσσονος σημασίας σε σχέση με μια ορθή ποιοτική ανάλυση του φάσματος. Παρόλα αυτά, δεν γίνεται να δοθούν επακριβή βήματα για την ανάλυση κάθε φάσματος αλλά κατευθυντήριες γραμμές, καθώς η ανάλυση αυτή βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην εμπειρία του χρήστη. Τονίζεται ότι για τη βαθμονόμηση της

διάταξης πρέπει να χρησιμοποιούνται πρότυπα υλικά σε μορφή φύλλων καθαρού μετάλλου ή χημικών ενώσεων αναλυτικής καθαρότητας, στη θέση των Reference Materials που χρησιμοποιούνται στο παρελθόν. Αποδείχθηκε – βάσει των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν – ότι η χρησιμοποίηση Reference Materials για τη βαθμονόμηση της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού, εισάγει σημαντικό σφάλμα στα αποτελέσματα των αναλύσεων και γι αυτό το λόγο προτείνεται η βαθμονόμηση μόνο μέσω προτύπων υλικών, τα οποία και αγοράσθηκαν από το ΕΠΤ – ΕΜΠ για το σκοπό αυτό.

Στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο παρουσιάζεται το σύνολο των πειραμάτων κι αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΕ, σε τρεις διακριτές σειρές. Η πρώτη σειρά πειραμάτων, αφορά τον εκ νέου προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων του Proficiency Test sample (No. 138) της Ασκήσεως Βαθμονόμησης «IAEA-CU-2010-02», από τον ειδικό εμπειρογνώμονα. Παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε και τα αποτελέσματα των αναλύσεων τα οποία ήταν σαφώς βελτιωμένα και ικανοποιητικά συγκριτικά με αυτά που είχε αρχικά παρουσιάσει το ΕΠΤ ΕΜΠ για το σκοπό αυτό. Τονίζεται, ότι γι αυτήν τη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν Reference Materials, παρόμοιας σύστασης με το Proficiency test sample, για τη βαθμονόμησης της μεθόδου, κάτι που αποδεικνύει τη σημαντικότητα της νέας μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού, έστω κι αν δεν χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα υλικά. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικά πειράματα με σκοπό την κατανόηση της διαδικασίας προσδιορισμού στοιχείων αγνώστων δειγμάτων αλλά και την έλεγχο της επίδρασης ορισμένων παραμέτρων στα αποτελέσματα. Εφόσον, μειώθηκε εκ νέου η απόσταση δείγματος – ανιχνευτή, πραγματοποιήθηκε η ίδια σειρά πειραμάτων ώστε να προσδιοριστούν τα στοιχεία του Proficiency Test sample (No. 138), δοκιμάζοντας κάθε φορά διαφορετικό τρόπο προσέγγισης. Βάσει, των ελέγχων αυτών προσδιορίστηκε ένα βέλτιστο σενάριο αναλύσεων το οποίο θα ακολουθείται στο εξής σε όλες τις αναλύσεις. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του προς εξέταση Proficiency Test sample, προσδιορίστηκαν με αντίστοιχη ακρίβεια, όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Εν συνεχεία τοποθετήθηκε το pinhole collimator – μετά από αναλύσεις για τον προσδιορισμό της βέλτιστης θέσης του. Παρατηρήθηκε, ότι η χρησιμοποίηση του pinhole collimator είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του συνεχούς υποστρώματος στην περιοχή χαμηλών ενεργειών του φάσματος. Έτσι, στοιχεία μικρότερου Ατομικού Αριθμού από το Ca, πλέον προσδιορίζονται με ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια. Τέλος, το ΕΠΤ – ΕΜΠ αποφάσισε τη συμμετοχή στη νέα Άσκηση Διαβαθμονόμησης του ΔΟΑΕ «PTXRFIAEA09 – River Clay» που διοργανώθηκε το 2012. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε η τρίτη και τελευταία

σειρά πειραμάτων κι αναλύσεων, τα οποία αποτέλεσαν μια πρώτης τάξεως ευκαιρία εφαρμογής όλης της γνώσης κι εμπειρίας που αποκτήθηκε κατά της διάρκειας της ΔΕ αλλά και ένας τρόπος εξακρίβωσης των νέων δυνατοτήτων της διάταξης XRF, μετά τις αλλαγές στη γεωμετρία και τη μέθοδο ανάλυσης. Πριν τη διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων διαμορφώθηκε η τελική απόσταση δείγματος ανιχνευτή στα 7.5cm. Τα αποτελέσματα της νέας Άσκησης Διαβαθμονόμησης απέδειξαν τη σημαντική βελτίωση της μεθόδου προσδιορισμού στοιχείων αγνώστων δειγμάτων, συγκριτικά με αυτή που χρησιμοποιείτο στο παρελθόν. Συγκεκριμένα, σχεδόν τα μισά από τα στοιχεία που δηλώθηκαν στα αποτελέσματα πληρούσαν τα κριτήρια αποδοχής, ενώ μόνο τρία απορρίφθηκαν. Τονίζεται, ότι για τον προσδιορισμό των εν λόγω συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα πρότυπων υλικών τα οποία είχαν στο μεταξύ αποκτηθεί για το σκοπό αυτό.

Τέλος, στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο προσομοιώνεται η επίδραση ορισμένων παραμέτρων της γεωμετρίας της διάταξης XRF, στο φάσμα διέγερσης του δείγματος και στο φάσμα που καταγράφεται από τον ανιχνευτή SiLi, μέσω του υπολογιστικού κώδικα Monte-Carlo PENELOPE. Μετά από μια σύντομη περιγραφή του κώδικα, προσομοιώνεται η χρήση των προαναφερθέντων φίλτρων Mo και Zr και για τις δύο θέσεις υποδοχής του κατευθυντή δέσμης, στο φάσμα διέγερσης του δείγματος. Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων δείχνουν ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται δραστική μείωση του υποστρώματος και δημιουργία «μονοχρωματικής» δέσμης. Εξαιρέση αποτελεί η χρησιμοποίηση του φίλτρου Zr στην θέση που απέχει περισσότερο από τη μηχανή των ακτίνων-X. Για την εν λόγω περίπτωση, παρατηρείται αύξηση του υποστρώματος συγκριτικά με τις υπόλοιπες και η ύπαρξη φωτοκορυφών σκεδάσεως του Mo. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι φωτόνια από το φάσμα της μηχανής των ακτίνων-X διέρχονται από το κενό που δημιουργείται μεταξύ του φίλτρου Zr (μικρότερης διαμέτρου) και της εσωτερικής διαμέτρου του collimator με αποτέλεσμα να φθάνουν το δείγμα. Επίσης, προσομοιώνεται ένα σενάριο ακτινοβόλησης ενός απλοποιημένου δείγματος για τη νέα γεωμετρία της διάταξης XRF. Έτσι, σχεδιάζεται το pinhole collimator και προστίθεται στην διάταξη, ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση του σε σχέση με τις αντίστοιχες προσομοιώσεις που είχαν πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη ΔΕ [Χαυλής Σ., 2011]. Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, καθώς αφενός διαπιστώνεται η σημασία της χρήσης του pinhole collimator και αφετέρου παρατηρείται η επίδραση των φίλτρων Zr και Mo. Όπως επιβεβαιώνεται από την προσομοίωση, καθίσταται πλέον δυνατός ο προσδιορισμός και ιχνοστοιχείων που εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-X στην περιοχή 20-25keV, όπως Tc,

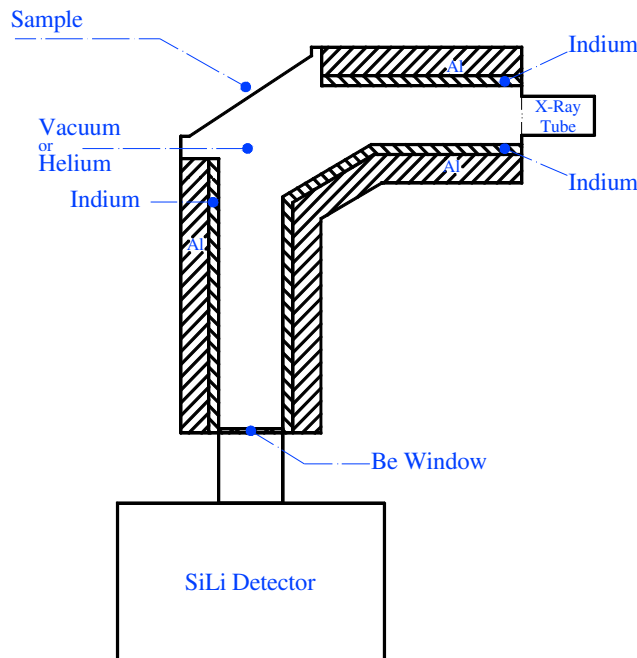
Rh, Re, Pd, Ag και Cd, καθώς πλέον έχει πρακτικά μηδενιστεί το υπόστρωμα στην περιοχή αυτή.

## 6.2 Προτάσεις για μελλοντική επέκταση της Διπλωματικής Εργασίας.

Στην παρούσα ΔΕ πραγματοποιήθηκαν σημαντικές βελτιώσεις τόσο στη γεωμετρία της διάταξης XRF, όσο και στη διαδικασία ανάλυσης των φασμάτων και τεχνικής προσδιορισμού στοιχείων αγνώστων δειγμάτων. Προφανώς, δεν μπόρεσαν να εξετασθούν όλες οι παράμετροι – δυνατότητες της νέας διάταξης και του λογισμικού QXAS, με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα των αναλύσεων να επιδέχονται περαιτέρω βελτίωση. Για το σκοπό αυτό, παρατίθενται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική διερεύνηση στα πλαίσια επόμενων εργασιών:

- Μελέτη της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού «Full Fundamental Parameter with the use of Scatter Peaks», η οποία αποτελεί ουσιαστικά την διευρυμένη μορφή της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ΔΕ. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η περιγραφή της περιοχής σκεδάσεων της ανόδου της μηχανής στο φάσμα, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των αποτελεσμάτων για τα στοιχεία που ανιχνεύονται στην περιοχή αυτή.
- Χρησιμοποίηση του φίλτρου Mo στις επόμενες μετρήσεις, για το φιλτράρισμα του φάσματος της μηχανής των ακτίνων-X, ώστε να δημιουργηθεί «μονοχρωματική» δέσμη.
- Εξέταση της δυνατότητας για περαιτέρω μείωση της απόστασης δείγματος – ανιχνευτή.
- Προμήθεια περισσότερων πρότυπων υλικών για την βαθμονόμηση της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού.
- Μελέτη για την κατασκευή νέας γεωμετρίας της διάταξης XRF (Σχήμα 6.1). Μια συνολική πρόταση ώστε να ελαχιστοποιηθεί το υπόστρωμα που δημιουργείται στα φάσματα φθορισμού των ακτίνων X αλλά και για να μειωθούν οι αποστάσεις μεταξύ μηχανής – δείγματος – ανιχνευτή, είναι η κατασκευή μιας νέας ενιαίας διάταξης, όπως αυτή που διακρίνεται στο Σχήμα 6.1. Η όλη κατασκευή προτείνεται να κατασκευασθεί από Al, με εσωτερική επένδυση από φύλλα Al (99.999%) πάχους 1 mm και μια στρώση από In πολύ υψηλής καθαρότητας (99.999%) ενδεικτικού πάχους 200 μm, που θα είναι τοποθετημένη σε κατάλληλα σημεία προκειμένου να φιλτράρονται τα φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών του Al ή των προσμίξεων που υπάρχουν σε

αυτό. Για το σχεδιασμό της διάταξης αυτής θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η εμπειρία που έχει αποκτηθεί στην προσομοίωση της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.



*Σχήμα 6.1. Ενιαία διάταξη XRF, όπως σχεδιάστηκε από τον ειδικό εμπειρογνώμονα.*

Για να διευρύνουμε τις δυνατότητες της νέας διάταξης – ανιχνεύοντας στοιχεία μικρότερου ατομικού αριθμού όπως Al, Si, P, S και Cl – προτείνεται η εγκατάσταση ενός συστήματος αυτόματης εναλλαγής των δειγμάτων, το οποίο θα διατηρεί το κανάλια καθοδήγησης της δέσμης υπό κενό ή θα πρέπει να κατασκευαστεί ένα νέο σύστημα που θα τροφοδοτεί τη νέα διάταξη με αέριο He (ήλιο). Κατά αυτό τον τρόπο, μειώνεται δραστικά η σκεδαζόμενη στον αέρα ακτινοβολία, όπου όπως παρουσιάστηκε αποτελεί ένα από τους σημαντικότερους παράγοντες εξασθένησης της. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το παράθυρο του ανιχνευτή παρουσιάζει ευαισθησία με κίνδυνο να σπάσει από τις διάφορες εναλλαγές πίεσης που μπορεί να δημιουργηθούν. Τέλος, προτάθηκε να κατασκευαστεί ένα καπάκι από μόλυβδο, που να μπορεί να τοποθετηθεί μπροστά από την έξοδο της μηχανής των ακτίνων-X, κατά την αλλαγή των δειγμάτων, θωρακίζοντας το προσωπικό από την έκθεση του στην ακτινοβολία της μηχανής. Έτσι, επιτυγχάνεται η πραγματοποίηση πολλών συνεχόμενων μετρήσεων χωρίς διακοπή της λειτουργία της μηχανής.

- Καθώς η προσομοίωση πολύπλοκων συστημάτων με τη μέθοδο Monte-Carlo μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, ειδικότερα όταν είναι ταυτόχρονα επιθυμητή και η υψηλή ακρίβεια των αποτελεσμάτων, είναι απαραίτητο, πριν η τεχνική αυτή

χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό ενός νέου συστήματος, να έχει γίνει εκτενής μελέτη της μεθόδου «Interaction Forcing» που χρησιμοποιείται για τη μείωση της διακύμανσης των αποτελεσμάτων (variance reduction) κατά την προσομοίωση.