



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Σφακιανάκη Βαλεντίνα**

**ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΗΤΡΑΣ  
ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2020**



### **Εσώφυλλο:**

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

#### **ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ & ΔΟΜΕΣ - ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την Τετάρτη, 14 Οκτωβρίου 2020 από την εξεταστική επιτροπή:

**1.Αναγνωστόπουλος Δημήτριος,**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων.**

**2.Καρακασίδης Μιχαήλ,**

Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**3.Γουρνής Δημήτριος,**

Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

### **ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*





# 1. Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	7
Περίληψη.....	9
Abstract.....	11
1. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ.....	13
Ποσοτική ανάλυση.....	29
2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ.....	34
Διάταξη φθορισμού ακτίνων-Χ.....	37
Διάταξη φθορισμού ολικής ανάκλασης.....	39
3. Ο κώδικας προσομοιώσεων XMI-MSIM.....	45
4. Μελέτη φαινομένων μήτρας.....	52
5. Μετρήσεις.....	61
5.1 Προσδιορισμός Cu σε κράμα χαλκού-νικελίου.....	61
5.2 Προσδιορισμός Zn σε ελαφριά μήτρα.....	64
5.3 Ιχνοστοιχεία μετάλλων σε ελαφριά μήτρα.....	72
6. Συμπεράσματα.....	82
7. Βιβλιογραφία.....	84
8. Κατάλογος Πινάκων και Σχημάτων.....	86



## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) “Προηγμένα Υλικά” του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το θέμα της διπλωματικής, μου το ανέθεσε ο Δρ. Δημήτριος Αναγνωστόπουλος, αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ο οποίος ήταν και επιβλέπων καθηγητής. Θέλω να τον ευχαριστήσω θερμά για την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου μετέδωσε καθώς και για να τον χρόνο που μου αφιέρωσε αλλά και για την εμπύχωση και την υπομονή που έδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστώ τον καθηγητή Κοντογιάννη Χρήστο και την κ. Αγγελική Καπνίση του Εργαστηρίου Ενόργανης Φαρμακευτικής Ανάλυσης, του Τμήματος Φαρμακευτικής, του Πανεπιστημίου Πατρών για την διενέργεια των μετρήσεων φασματοσκοπίας φθορισμού ολικής ανάκλασης. Επίσης ευχαριστώ τους συναδέλφους Στέφανο Παπαγιάννη και Αναστάσιο Ασβεστά του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις γνώσεις που μοιράστηκαν και την Δρ. Αναστασία Τζίμα για την πολύτιμη βοήθειά της.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ τον κ. Μιχάλη Καρακασίδη και τον κ. Δημήτρη Γουρνή καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ιωάννινα, Οκτώβριος 2020

Σφακιανάκη Βαλεντίνα





## Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η θεωρητική και πειραματική μελέτη των φαινομένων μήτρας στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF).

Η θεωρητική μελέτη πραγματοποιείται με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων και ειδικότερα με τη μέθοδο προσομοιώσεων Monte Carlo, με τη χρήση του λογισμικού ελεύθερης πρόσβασης XMI-MSIM. Μελετάται η συσχέτιση της έντασης της φθορίζουσας ακτινοβολίας και της κατά βάρος συγκέντρωσης του στοιχείου, σαν συνάρτηση τόσο της σύστασης και του πάχους του στόχου, όσο και της ενέργειας της ιονίζουσας και της ανιχνευόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.

Η πειραματική μελέτη πραγματοποιείται με την καταγραφή φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X υλικών, είτε γνωστής είτε άγνωστης μήτρας. Ο όρος άγνωστη μήτρα αναφέρετε στην αδυναμία γνώσης παραμέτρων του στόχου, όπως α) η ύπαρξη στοιχείων σε σημαντικές συγκεντρώσεις τα οποία είναι αδύνατο να εντοπισθούν μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X, β) η πυκνότητά του, γ) το πάχος του στόχου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση δύο φασματοσκοπικών διατάξεων φθορισμού ακτίνων-X, ενεργειακού διαχωρισμού. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη μικροφθορισμού ακτίνων-X (μ-XRF) και μία διάταξη φθορισμού ακτίνων-X ολικής ανάκλασης (TXRF).

Από τις μετρούμενες εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων επιχειρείται η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Η ποσοτική ανάλυση απαιτεί την γνώση της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία συσχετίζει μετρούμενη ένταση και κατά βάρος συγκέντρωση. Εξετάζονται προσεγγίσεις για τον καθορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης, είτε με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων, είτε με τη μέθοδο των προτύπων, για διαφορετικές μήτρες υλικών. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης είναι είτε η γνώση είτε η απαλοιφή των φαινομένων μήτρας. Για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται διάφορες τεχνικές διαχείρισης της επίδρασης της μήτρας.



## *Abstract*

This diploma thesis focuses in the experimental and theoretical study of matrix effects in X-Ray Fluorescence (XRF).

The theoretical study is carried out exploiting the method of fundamental parameters and specifically the method of Monte Carlo simulations, using the free access software XMI-MSIM. The correlation between the intensity of fluorescent radiation and the weight concentration of the element is studied, as a function of both the composition and thickness of the target, as well as the energy of the ionizing and the detected characteristic radiation.

The experimental study is performed by recording X-ray fluorescence spectra of materials, of either known or unknown matrix. The term unknown matrix refers to the inability to know parameters of the target such as (a) the presence at significant concentrations of elements, impossible to detect by X-ray fluorescence spectroscopy; (b) its density; (c) the thickness of the target. The measurements were performed using two Energy Dispersive X-ray Fluorescence spectroscopic devices. Particularly, an X-ray microfluorescence device ( $\mu$ -XRF) and a Total Reflection X-ray Fluorescence Device (TXRF) were used.

Quantitative elemental analysis is performed from the measured intensities of the characteristic transitions. Quantitative analysis requires knowledge of the calibration curve, which correlates measured intensity and weight concentration. Approaches for determining the calibration curve, either by the fundamental parameter method or by using standards are considered for different material matrices. A necessary condition for determining the calibration curve is either the knowledge or the elimination of matrix phenomena. For this purpose, various techniques of coping with the matrix effect are applied.



# 1. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ

## 1. Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

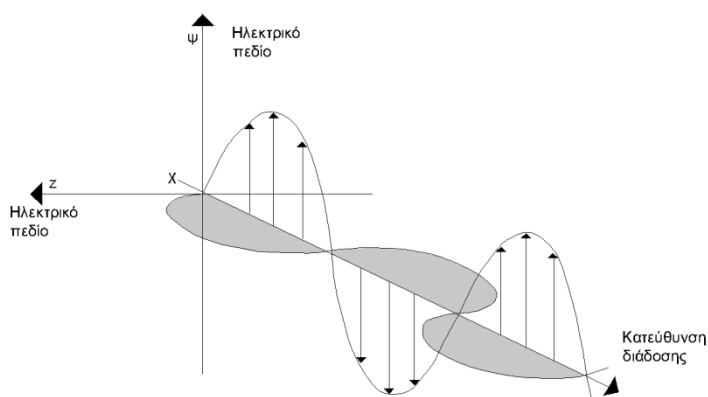
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελεί ενεργειακή μορφή, η οποία διαδίδεται στο χώρο και αλληλεπιδρά με ηλεκτρόνια, πρωτόνια, άτομα, μόρια και γενικότερα με την ύλη, μεταβάλλοντας την ενεργειακή τους κατάσταση.

Πολλές από τις ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιγράφονται με την κλασική κυματική θεώρηση, όπου χρησιμοποιούνται παράμετροι όπως το μήκος κύματος, η συχνότητα και η ένταση. Σε αντίθεση με άλλα κυματικά φαινόμενα, όπως ο ήχος, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν απαιτεί για τη διάδοσή της ένα υλικό μέσο, αλλά μεταδίδεται στο κενό. Το κυματικό μοντέλο αδυνατεί να ερμηνεύσει φαινόμενα, τα οποία συνδέονται με την απορρόφηση και την εκπομπή της ακτινοβολούμενης ενέργειας. Για την κατανόηση των φαινομένων αυτών είναι απαραίτητη η εισαγωγή του σωματιδιακού μοντέλου, στο οποίο η ακτινοβολία θεωρείται ως ροή διακριτών σωματιδίων ενέργειας που ονομάζονται φωτόνια (photons), με ενέργεια ανάλογη προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

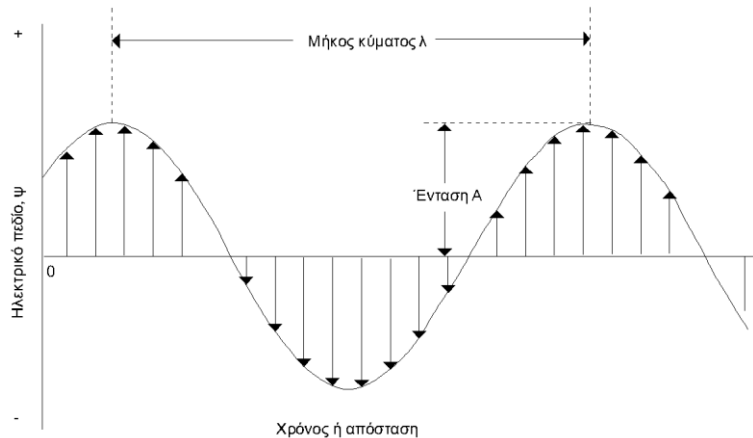
Αυτή τη δυική φύση της ακτινοβολίας, σωματιδιακή και κυματική, οι οποίες δεν αποκλείουν η μία την άλλη αλλά αλληλοσυμπληρώνονται, αντιλήφθηκε πρώτος ο Einstein.

## 2. Κυματικές ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να περιγραφεί με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, που συνυπάρχουν σε φάση ως ημιτονικές ταλαντώσεις κάθετα η μία προς την άλλη και προς την κατεύθυνση της διάδοσης της ακτινοβολίας.



Σχήμα 1. Μονοχρωματικής δέσμης πολωμένης σε επίπεδο: ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το καθένα σε ορθή γωνία ως προς το άλλο και κατεύθυνση διάδοσης. Ο όρος "επίπεδα πολωμένος" σημαίνει ότι όλες οι ταλαντώσεις τόσο του ηλεκτρικού, όσο και του μαγνητικού πεδίου πραγματοποιούνται σε ένα επίπεδο.



**Σχήμα 2.** Μονοχρωματική δέσμη πολωμένη σε επίπεδο: διδιάστατη παράσταση της ηλεκτρικής συνιστώσας της δέσμης

Η κυματική θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την ερμηνεία φαινομένων όπως η σκέδαση, η ανάκλαση, η περίθλαση και η διάθλαση. Παρόλα αυτά, δεν περιγράφονται όλοι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων-X με την ύλη από την κυματική θεωρία. Υπάρχουν φυσικά φαινόμενα, όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο Compton, όπου οι ακτίνες-X συμπεριφέρονται ως σωματίδια, τα φωτόνια. Το φωτόνιο είναι σωματίο με μηδενική μάζα ηρεμίας, αλλά μεταφέρει ενέργεια και ορμή. Η ενέργεια του φωτονίου  $E_\varphi$  είναι η ελάχιστη ενέργεια που μπορεί να μεταφέρει μονοχρωματική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ενέργεια του φωτονίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας :

$$E_\varphi = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{12.396 \text{ keV} * \text{Å}}{\lambda}$$

όπου  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  η σταθερά του Planck

Η ολική ενέργεια  $E_{ολ}$  που μεταφέρει μονοχρωματική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ενέργειας του ενός φωτονίου :

$$E_{ολ} = n_\varphi * E_\varphi$$

όπου  $n_\varphi$  θετικός ακέραιος και δηλώνει το πλήθος των φωτονίων, που συνθέτουν τη δέσμη της ακτινοβολίας.

### 3. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα διαιρείται σε φασματικές περιοχές οι οποίες λόγω των διαφορετικών ενεργειών αλληλεπιδρούν με την ύλη πολύ διαφορετικά. Μια φασματική ζώνη (spectral band) αποτελείται από κάποια καθορισμένη ομάδα φασματικών γραμμών, όπου κάθε φασματική γραμμή αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Οι φασματικές ζώνες του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μπορούν επιγραμματικά να χωριστούν στις ακόλουθες ομάδες σύμφωνα με το μήκος κύματος :

Φασματική Ζώνη	Μήκος Κύματος (λ)
Ακτίνες γάμμα	<0,03 nm
Ακτίνες Χ	0,03nm -300nm
Υπεριώδης ακτινοβολία	0,30μm -0,38μm
Ορατό	0,38μm -0,72μm
Εγγύς Υπέρυθρο	0,72μm -1,30μm
Μέσο Υπέρυθρο	1,30μm -3μm
Άπω Υπέρυθρο	7μm -15μm
Μικροκύματα	0,3cm -30cm
Ραδιοφωνικά κύματα	≥30cm

Οι κύριες διαιρέσεις του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ορίζονται στην ουσία αυθαίρετα, αφού μεταξύ συγκεκριμένων ζωνών του φάσματος υπάρχουν πολλές υποδιαιρέσεις, επειδή η μετάβαση από τη μία ζώνη φάσματος στην άλλη είναι βαθμιαία και όχι απότομη. Τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι οι ακτίνες Χ.

#### 4. Ακτίνες - X

Οι ακτίνες X ή ακτίνες Ρέντγκεν (Röntgen), είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η δεύτερη ονομασία της ακτινοβολίας προέρχεται από το όνομα ενός από τους πρώτους ερευνητές της, του Γερμανού φυσικού, Βίλχελμ Ρέντγκεν (Wilhelm Röntgen) που τις ανακάλυψε.



*Σχήμα 3. Wilhelm Conrad Röntgen, 27.04.1845-10.10.1923*

Το 1895 ο Γερμανός φυσικός Wilhelm Röntgen εργαζόταν στο πανεπιστήμιο του Wurzburg. Εμπνεόμενος από τα πειράματα του Philipp von Lenard που διερευνούσαν την φύση των καθοδικών ακτίνων (ηλεκτρόνια), μελετούσε τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων που επιταχύνονταν, μέσα σε σωλήνα χαμηλής πίεσης, από ηλεκτρικό πεδίο και έπεφταν σε μεταλλικό στόχο από λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο για την ανίχνευση του φθορισμού που ίσως προκαλούσαν οι καθοδικές ακτίνες. Ο Röntgen παρατήρησε ότι, όταν πλησίαζε στο σωλήνα μία φθορίζουσα ουσία, τότε η ουσία, ακτινοβολούσε φως, ενώ, όταν πλησίαζε ένα φωτογραφικό φιλμ, τότε αυτό μαύριζε. Δεν ήταν ο πρώτος που παράτησε το φαινόμενο, αλλά θεωρείται ο εφευρέτης τους. Στις 8 Νοεμβρίου 1895, ενώ ο σωλήνας που παρήγαγε τα ηλεκτρόνια ήταν καλυμμένος με μαύρο χαρτόνι και λειτουργούσε σαν έναν σκοτεινό θάλαμο (και το λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο βρισκόταν σε κάποια απόσταση από τον σωλήνα), ο Röntgen παρατήρησε έκπληκτος ότι το λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο φθόριζε.

Ο φθορισμός δεν ήταν δυνατόν να οφείλεται στις καθοδικές ακτίνες, αφού ο σωλήνας στον οποίο παράγονταν αυτές ήταν καλυμμένος με χαρτόνι, αλλά και το λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο βρισκόταν σε απόσταση από αυτόν. Μπορεί η 8 Νοεμβρίου να καθιερώθηκε επίσημα ως η ημέρα γενεθλίων των ακτίνων X, στην πραγματικότητα όμως ο Röntgen προς το τέλος του χρόνου και μετά από συστηματική έρευνα, συνειδητοποίησε ότι παράγεται ένα νέο είδος ακτινοβολίας που διέφερε από το φως και τις καθοδικές ακτίνες. Υποστήριξε λοιπόν ότι τα φαινόμενα αυτά οφείλονταν σε ένα νέο άγνωστο και μυστηριώδη τύπο ακτίνων, τις οποίες ονόμασε ακτίνες X. Το σύμβολο X χρησιμοποιήθηκε από τον Röntgen για να δηλώσει την άγνωστη μέχρι τότε φύση των ακτίνων. Το 1901 ο Röntgen τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη των ακτίνων X.



Οι ακτίνες X ή ακτίνες Ρέντγκεν (Röntgen) είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, που έχει μήκη κύματος πολύ μικρότερα από τα μήκη κύματος των ορατών ακτινοβολιών. Οι ακτίνες X ανήκουν στις ιονίζουσες ακτινοβολίες, αφού η ενέργειά τους είναι ικανή να προκαλέσει τον ιονισμό ατόμων και μορίων.

Οι ακτίνες X πρωταρχικά χρησιμοποιήθηκαν από την Ιατρική ως διαγνωστικό εργαλείο με τη μορφή της ακτονογραφίας και από την Φυσική και τη Χημεία με την μορφή της κρυσταλλογραφίας.

Οι ακτίνες X διαχωρίζονται σε 2 υποπεριοχές μήκους κύματος, συχνότητας και ενέργειας:

Μαλακές ακτίνες X – μεγάλα μήκη κύματος – λιγότερο διεισδυτικές

-περιοχή μήκους κύματος: 10nm – 100 pm

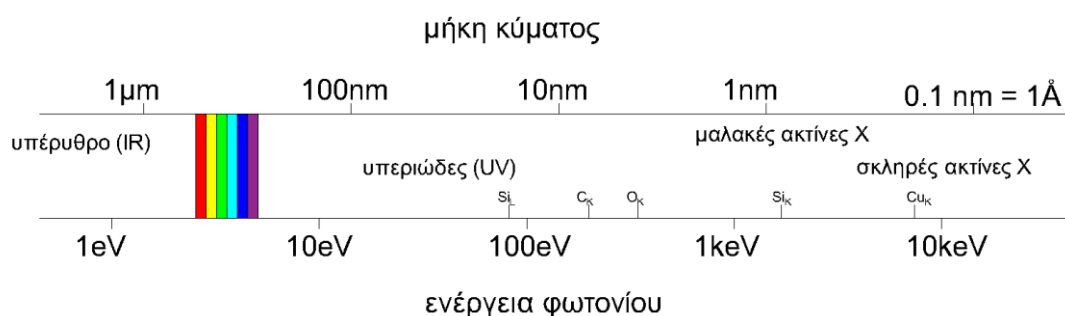
- περιοχή ενέργειας: 120 eV -12 keV

Σκληρές ακτίνες X – μικρά μήκη κύματος – περισσότερο διεισδυτικές

-περιοχή μήκους κύματος: 100pm – 10 pm

- περιοχή ενέργειας: 12 keV -12 keV

Συνοπτικά, οι ακτίνες X αποτελούν εκείνο το τμήμα του Η/Μ φάσματος που χαρακτηρίζονται από μήκη κύματος στην περιοχή 0.1 - 100 Å (ή 0.01 –10 nm) και ενέργειες από 0.120 σε 120 keV.



**Σχήμα 4.** Τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα μήκη κύματος και οι ενέργειες φωτονίων απεικονίζονται σε λογαριθμική κλίμακα. Δεν υπάρχουν ακριβή όρια μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Οι ακτίνες – X αρχίζουν από ενέργειες της τάξης του 0,1keV και εκτείνονται πάνω από τα 100 keV. Το αντίστοιχο εύρος σε μήκη κύματος είναι από 100 Å έως 0,1 Å. Διακρίνονται σε μαλακές ακτίνες – X (soft X-rays) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρότερη ενέργεια φωτονίου και απορροφώνται εύκολα από την ύλη και σε σκληρές ακτίνες – X ( hard X – rays ) οι οποίες είναι πιο διεισδυτικές στην ύλη. Στο σχήμα φαίνονται οι ενέργειες ιονισμού ηλεκτρονίων της K στοιβάδας των C, O , Si και Cu και της L στοιβάδας του Si.

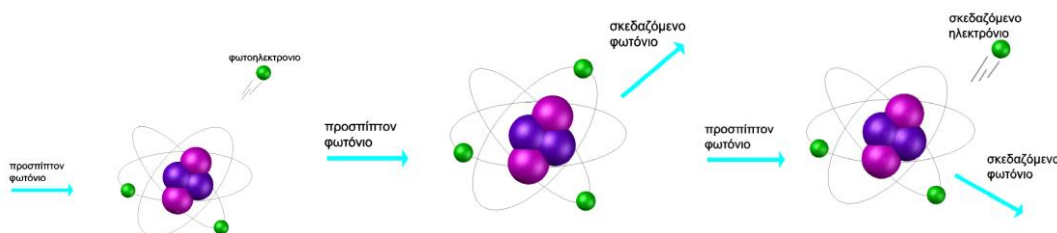
## 5. Αλληλεπίδραση ακτίνων X με το άτομο

Τα φωτόνια ακτίνων-X, μέσω του ηλεκτρομαγνητικού τους πεδίου, αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια (και δευτερευόντως με τα πρωτόνια) των ατόμων. Για φωτόνια στην περιοχή ενεργειακή περιοχή 0.1-100 keV, οι κύριοι φυσικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης είναι οι εξής:

- 1) φωτοηλεκτρική απορρόφηση
- 2) ελαστική σκέδαση (Rayleigh)
- 3) μη-ελαστική σκέδαση (Compton)

### Φωτοηλεκτρική απορρόφηση

Κατά τη φωτοηλεκτρική απορρόφηση το προσπίπτον φωτόνιο, ενέργειας  $E_\varphi$ , απορροφάται πλήρως από δέσμιο ατομικό ηλεκτρόνιο του ατόμου-στόχου, το οποίο εκτινάσσεται από το άτομο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι η ενέργεια του φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου. Οι ενέργειες ιονισμού των ατομικών ηλεκτρονίων είναι μονοσήμαντες για κάθε άτομο του περιοδικού πίνακα και αυξάνουν σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού.



**Σχήμα 5.** Αλληλεπιδράσεις φωτονίου ακτίνων-X με την ύλη

Η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου αφήνει το άτομο ιονισμένο, έχοντας δημιουργήσει μία οπή (απουσία ηλεκτρονίου) στο ατομικό τροχιακό.

### Ελαστική σκέδαση

Η ελαστική σκέδαση συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με δέσμια ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια μένουν στην στοιβάδα τους, αλλά αρχίζουν να ταλαντώνονται στη συχνότητα της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Εξαιτίας αυτής της ταλάντωσης τα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ακτινοβολία ακτινοβολία στην ίδια συχνότητα (ενέργεια) με αυτή της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Συνοπτικά, έχουμε σκέδαση του φωτονίου από το άτομο, χωρίς μεταβολή της ενέργειάς του,  $E'\varphi = E\varphi$ , όπου  $E\varphi$  η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και  $E'\varphi$  η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι σύμφωνη. Κατά την ελαστική σκέδαση του προσπίπτον φωτονίου σκεδάζεται ελαστικά από το άτομο, χωρίς μεταβολή της ενέργειάς του.

### Μη-ελαστική σκέδαση

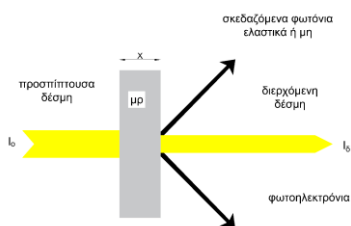
Ένα μέρος της εισερχόμενης ακτινοβολίας των ακτίνων X σκεδάζεται από το δείγμα. Η σκέδαση συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο και αλλάζει κατεύθυνση. Στην μη-ελαστική σκέδαση το φωτόνιο δίνει μέρος της ενέργειάς του στο ηλεκτρόνιο (σκέδαση Compton), την οποία ενέργεια την παίρνει το ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια  $E'\phi$  του σκεδαζόμενου φωτονίου δίνεται από τη σχέση

$$E'\phi = \frac{E\phi}{1 + \frac{E\phi}{511keV} * (1 - \cos \omega)}$$

όπου  $E\phi$  η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και  $\omega$  η γωνία σκέδασης του φωτονίου. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι ασύμφωνη. Το προσπίπτον φωτόνιο δίνει μέρος της ενέργειάς του στο σκεδαζόμενο εξωτερικό ηλεκτρόνιο. Ελαφριά ατομικά στοιχεία δίνουν υψηλή κορυφή Compton και χαμηλή κορυφή Rayleigh διότι έχουν χαλαρά δέσμια ηλεκτρόνια. Όσο τα στοιχεία γίνονται πιο βαριά τόσο η σκέδαση μειώνεται. Για τα βαριά στοιχεία, η κορυφή (σκέδαση) Compton μειώνεται δραστικά και μονό η κορυφή (σκέδαση) Rayleigh παραμένει.

### 6. Πιθανότητα διέλευσης φωτονίων από την ύλη-Νόμος Beer-Lambert

Η ακτινοβολία ακτίνων-X όταν διεισδύει στην ύλη εξασθενεί λόγω της αλληλεπίδρασής της με τα άτομα του στόχου μέσω των μηχανισμών αλληλεπίδρασης : φωτοηλεκτρική απορρόφηση, ελαστική και μη-ελαστική σκέδαση. Η μεν φωτοηλεκτρική απορρόφηση έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απορρόφηση του φωτονίου (και εκπομπή φωτοηλεκτρονίου), η δε σκέδαση οδηγεί στην παρέκκλιση του φωτονίου από την αρχική του πορεία, και συνεπώς στην εξασθένηση της δέσμης.



Σχήμα 6. Διέλευση ακτίνων-X από την ύλη

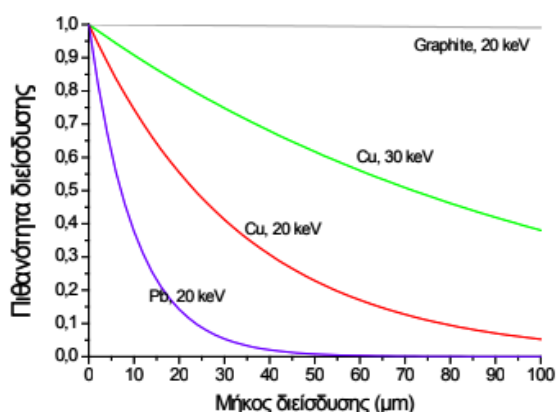
Δέσμη φωτονίων έντασης  $I_0$  προσπίπτει σε υλικό. Η ένταση της διερχόμενης δέσμης είναι  $I_\delta$ . Ο λόγος των εντάσεων  $I_\delta/I_0$  δίνει την πιθανότητα διείσδυσης  $P_\delta$  του φωτονίου. Η πιθανότητα διείσδυσης  $P_\delta$  ενός φωτονίου εντός του υλικού-στόχου περιγράφεται ποσοτικά από τη σχέση Beer-Lambert:

$$P_\delta(x) = \frac{I_\delta(x)}{I_0} = e^{-\mu_m * \rho * x}$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης και  $I_\delta$  είναι η ένταση της διεισδύουσας δέσμης σε βάθος  $x$ . Όσο μεγαλύτερο το μήκος, τόσο μικρότερη η πιθανότητα το φωτόνιο να φθάσει σε αυτό το μήκος.

Η πιθανότητα διείσδυσης ενός φωτονίου εντός του υλικού-στόχου εξαρτάται από:

- την πυκνότητα  $\rho$  του υλικού. Όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα του υλικού τόσο αυξάνει το πλήθος των ατομικών σκεδαστών ανά μονάδα μήκους που βρίσκονται στην πορεία του φωτονίου, με αποτέλεσμα να μικραίνει η πιθανότητα το φωτόνιο να 'επιζήσει'.
- τον ατομικό αριθμό  $Z$  των στοιχείων που συνθέτουν το υλικό, και την κατά βάρος περιεκτικότητα  $w$  του κάθε στοιχείου. Η εξάρτηση εκφράζεται διαμέσου του μαζικού συντελεστή εξασθένησης.
- Την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου  $E_f$ . Η εξάρτηση εκφράζεται διαμέσου του μαζικού συντελεστή εξασθένησης. Η πιθανότητα διέλευσης σαν συνάρτηση του μήκους διείσδυσης σε μεταλλικό Cu για φωτόνια ενέργειας 20 και 30 keV, αντίστοιχα, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. Η πιθανότητα διείσδυσης είναι, εν γένει, αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου.



Σχήμα 7. Πιθανότητα διείσδυσης σαν συνάρτηση του μήκους

Σε πειράματα απορρόφησης ακτίνων-Χ η μέτρηση της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης  $I_0$ , και της έντασης της διερχόμενης δέσμης από τον απορροφητή  $I_d$ , επιτρέπει τον πειραματικό προσδιορισμό της πιθανότητας διέλευσης  $P_d = I_d / I_0$ . Ακολουθώντας, με βάση τη σχέση Beer-Lambert προκύπτει ο πειραματικός προσδιορισμός του γινομένου

$$\mu_m * \rho * x = - \ln P_d$$

Η γνώση του πάχους του απορροφητή και της πυκνότητά του επιτρέπει τον προσδιορισμό του μαζικού συντελεστή εξασθένησης

$$\mu_m = - \frac{1}{\rho * x} * \ln P_d$$

Η γνώση του μαζικού συντελεστή εξασθένησης επιτρέπει τον προσδιορισμό της επιφανειακής πυκνότητας του απορροφητή:

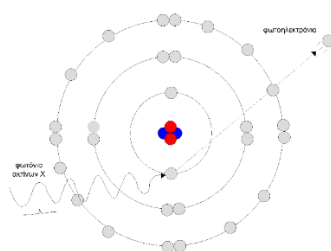
$$x * \rho = - \frac{1}{\mu_m} * \ln P_d$$

ενώ, όταν ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης του απορροφητή και η πυκνότητα είναι γνωστά, μπορεί να προσδιορισθεί το πάχος του απορροφητή:

$$x = - \frac{1}{\mu_m * \rho} * \ln P_d$$

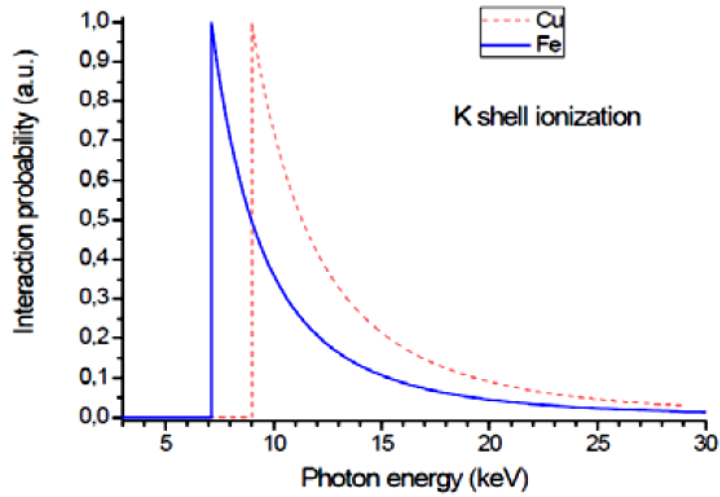
## 7. Φθορισμός ακτίνων-X - Φωτοϊονισμός

Για την εκπομπή ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-X πρέπει να προηγηθεί ο ιονισμός εσωτερικού ατομικού τροχιακού. Ο ιονισμός πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, που αναφέραμε παραπάνω. Ένα φωτόνιο ακτίνων X με χαρακτηριστική ενέργεια πέφτει πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού όπου και απορροφάτε πλήρως. Το ηλεκτρόνιο ιονίζεται και φεύγει από το άτομο αφήνοντας μία οπή. Η δεσμική ενέργεια του ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιακό είναι ίση με το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας. Η ενέργεια που πρέπει να προσφέρει στο ηλεκτρόνιο ώστε να αποδεσμευθεί από τον πυρήνα πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη της δεσμικής ενέργειας. Οπότε, η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι δυνατή μόνον όταν η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου  $E_{\varphi}$  είναι μεγαλύτερη από την δεσμική ενέργεια του ατομικού ηλεκτρονίου  $E_{ion} : E_{\varphi} > E_{ion}$

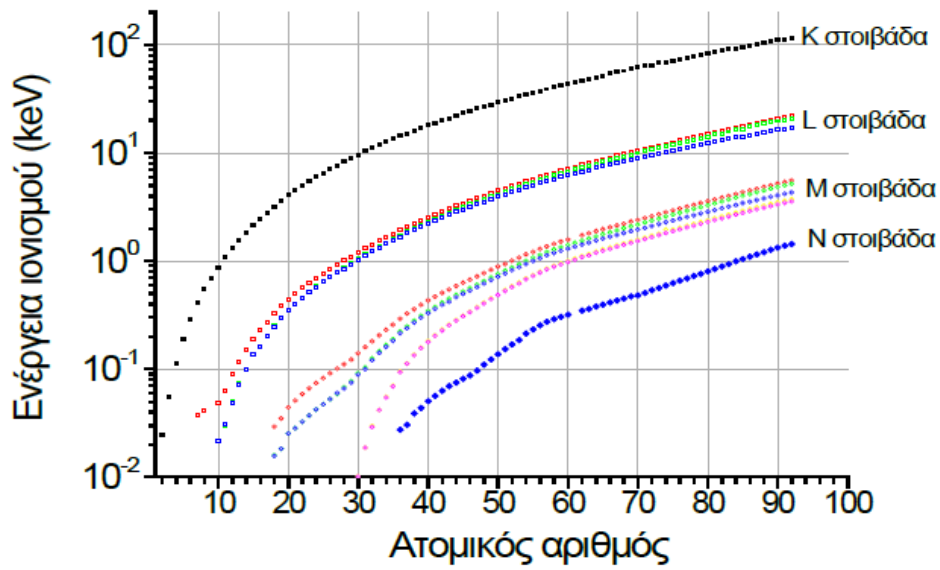


**Σχήμα 8.** Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το προσπίπτον φωτόνιο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου, το φωτόνιο μπορεί να απορροφηθεί από το ηλεκτρόνιο. Σε αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρόνιο διαφεύγει από το άτομο αφήνοντας οπή στο τροχιακό.

Η πιθανότητα φωτοϊονισμού είναι συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου. Η πιθανότητα φωτοηλεκτρικής αλληλεπίδρασης είναι μέγιστη για ενέργεια φωτονίου ίση με την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου, και ελαττώνεται όσο η ενεργειακή διαφορά  $E_{\varphi} - E_{ion}$  μεγαλώνει. Οι ακριβείς τιμές από τις ενέργειες ιονισμού των ατομικών ηλεκτρονίων δίνονται σε βάσεις δεδομένων.



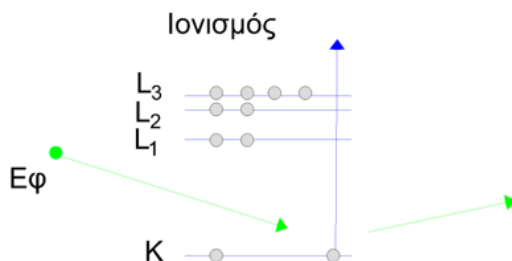
Σχήμα 9. Κανονικοποιημένη πιθανότητα φωτοηλεκτρικής απορρόφησης φωτονίου από ηλεκτρόνια της K στοιβάδας του Fe και του Cu. Φωτόνιο ενέργειας μικρότερης της ενέργειας ιονισμού δεν μπορεί να προκαλέσει φωτοϊονισμό.



Σχήμα 10. Ενέργειες ιονισμού ατομικών ηλεκτρονίων εσωτερικών τροχιακών σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού.

## 8. Ατομική αποδιέγερση

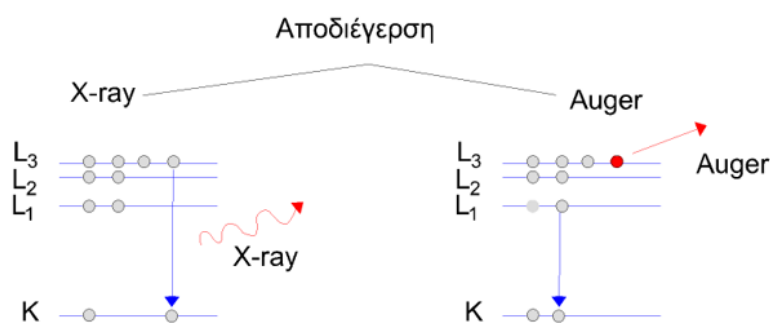
Όταν συμβεί ο ιονισμός εσωτερικού ατομικού τροχιακού και δημιουργηθεί οπή, τότε το άτομο βρίσκεται σε ασταθή ενεργειακή κατάσταση.



Σχήμα 11. Φωτοϊονισμός του ατόμου και δημιουργία οπής στην K στοιβάδα. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον ιονισμό είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου της K στοιβάδας.

Ο χρόνος ζωής αυτής της κατάστασης είναι της τάξης των  $10^{-16}$ - $10^{-18}$  sec και ακολουθεί άμεσα η αποδιέγερσή της. Κατά την κατάληψη της οπής από μετάπτωση ατομικού ηλεκτρονίου υψηλότερης ενέργειας θα συμβεί ένας από τους δύο μηχανισμούς αποδιέγερσης.

- 1) Φωτονική αποδιέγερση. Θα συμβεί εκπομπή φωτονίου που οφείλεται στην ενέργεια που παράγεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου
- 2) Μη φωτονική αποδιέγερση (ή αποδιέγερση Auger). Θα συμβεί απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου από το άτομο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger που οφείλεται στην ενέργεια που παράγεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου. Το άτομο στην τελική του κατάσταση είναι διπλά ιονισμένο.

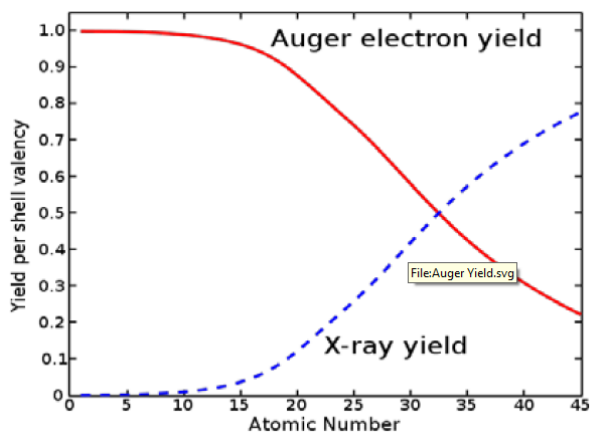


Σχήμα 12. Στα αριστερά έχουμε φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο από την L3 υποστοιβάδα καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας, με εκπομπή φωτονίου ακτίνων X (X-ray). Στα δεξιά έχουμε μη φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο της L1 υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της L3 υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger).

Η οπή σε εσωτερικό τροχιακό καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο υψηλότερου τροχιακού είτε φωτονικά, είτε με μη-φωτονικά. Όμως ο μηχανισμός αποδιέγερσης δεν

μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα εκ των προτέρων, αλλά μόνο με πιθανότητες. Η πιθανότητα η οπή να καταληφθεί μέσω φωτονικής διαδικασίας προσδιορίζεται από το συντελεστή φθορισμού  $\omega$  (fluorescence yield), ενώ η πιθανότητα να καταληφθεί μη-φωτονικά προσδιορίζεται από το συντελεστή Auger  $\alpha$  (Auger yield). Το άθροισμα των δύο συντελεστών ισούται με την μονάδα ( $\omega + \alpha = 1$ ), που εκφράζει τη βεβαιότητα κατάληψης της εσωτερικής οπής από εξώτερο ηλεκτρόνιο.

Ο συντελεστής φθορισμού και ο συντελεστής Auger για οπή στην K στοιβάδα δίνεται παρακατω.



Σχήμα 13. Συντελεστής φθορισμού και συντελεστής ηλεκτρονίων Auger Auger της K στοιβάδας σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Το άθροισμα των συντελεστών είναι ίσο με τη μονάδα. Ο συντελεστής φθορισμού αυξάνει όσο αυξάνει ο ατομικός αριθμός.

Ο συντελεστής φθορισμού της K στοιβάδας του Ca ( $Z=20$ ) είναι 16%, ενώ του Zr ( $Z=42$ ) είναι 73%. Στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού, όπως ο άνθρακας, οξυγόνο και άζωτο, έχουν πολύ μικρό συντελεστή φθορισμού, δυσχεραίνοντας την εφαρμογή των φασματοσκοπιών εκπομπής ακτίνων-X σε στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού.



## 9. Φωτονικές αποδιεγέρσεις

Κατά τη διάρκεια της φωτονικής αποδιεγέρσης μία οπή σε εσωτερικό τροχιακό καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο εξώτερου τροχιακού, με την ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου.

Οπότε: Όταν ένα ηλεκτρόνιο πέφτει από μία υψηλότερη στοιβάδα σε μία χαμηλότερη, μία συγκεκριμένη ενέργεια απελευθερώνεται σε μορφή ενός άλλου φωτονίου, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. Αυτό είναι ο φθορισμός.

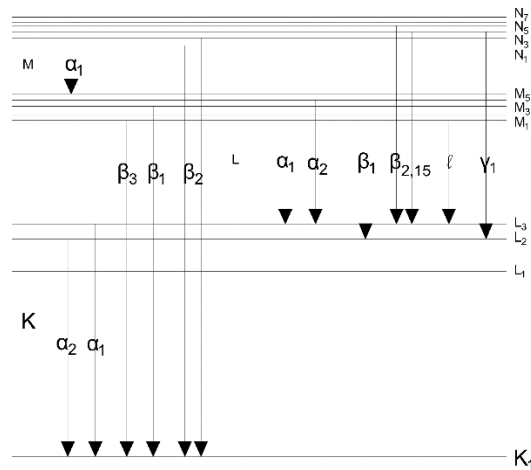
Το ηλεκτρόνιο μπορεί να προέρθει από οποιοδήποτε τροχιακό, αλλά οι κυρίαρχες μεταβάσεις είναι οι διπολικές φωτονικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις, οι οποίες καθορίζονται από τους παρακάτω κανόνες επιλογής (selection rules) :

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

Όπου  $\Delta n$  είναι η μεταβολή του κύριου κβαντικού αριθμού μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης,  $\Delta l$  η μεταβολή του κβαντικού αριθμού στροφορμής και  $\Delta j$  η μεταβολή του ολικού κβαντικού αριθμού.

Οι μεταβάσεις που ακολουθούν τους κανόνες αυτούς ονομάζονται επιτρεπτές μεταβάσεις ή διαγραμματικές μεταβάσεις.

Εφαρμογή των κανόνων επιλογής έχει ως αποτέλεσμα οι επιτρεπτές φωτονικές ηλεκτρονικές μεταβάσεις από την L στοιβάδα στην K να είναι η  $L2 \rightarrow K$  ( $K\alpha_2$  μετάβαση) και  $L3 \rightarrow K$  ( $K\alpha_1$  μετάβαση). Η ηλεκτρονική φωτονική μετάβαση  $L1 \rightarrow K$  δεν είναι επιτρεπτή διπολική μετάβαση. Υπάρχουν ισοδύναμα ζεύγη επιτρεπτών μεταβάσεων από τις στοιβάδες M, N, ... στην K στοιβάδα. Οι πιθανότερες φωτονικές μεταβάσεις, καθώς και η αντίστοιχη ονοματολογία τους, δίνονται παρακάτω :



Σχήμα 14. Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων X και η αντίστοιχη ονοματολογία τους. Οι K μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην K στοιβάδα, L μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην L στοιβάδα κ.ο.κ. Οι δυνατές μεταβάσεις καθορίζονται από τους κανόνες επιλογής, ενώ η σχετική τους ένταση προσδιορίζεται από το μερικό συντελεστή φθορισμού.

Η πιθανότητα να λάβει χώρα συγκεκριμένη φωτονική μετάβαση δίνεται από τον μερικό συντελεστή φθορισμού (partial fluorescence yield). Για το άτομο του Cu ο

μερικός συντελεστής φθορισμού της  $K\alpha_1$  μετάβασης στο Cu είναι 0.586, της  $K\alpha_2$  είναι 0.293, ενώ της  $K\beta$  είναι 0.121. Αυτό σημαίνει ότι η  $K\alpha_1$  μετάβαση είναι δύο φορές πιο πιθανή από την  $K\alpha_2$  μετάβαση, και πέντε φορές πιο πιθανή από την  $K\beta$ . Οι τιμές των μερικών συντελεστών φθορισμού μεταβάλλονται με τον ατομικό αριθμό.

Η ενέργεια φωτονίου που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση εσωτερικά ιονισμένου ατόμου δίνεται από τον Moseley :

$$E_{\varphi} = \alpha (Z - \sigma)^2$$

Ήταν ήδη γνωστό ότι άτομα ενός και του αυτού στοιχείου εκπέμπουν ακτίνες X με χαρακτηριστικές ενέργειες. Με την χρήση του μοντέλου του ο Moseley μέτρησε τις χαρακτηριστικές ενέργειες σε ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων και συσχέτισε την χαρακτηριστική τους ενέργεια με το εκάστοτε ατομικό αριθμό  $Z$ , κάθε στοιχείου. Με την μέτρηση του συσχετιζόμενου μήκους κύματος με μια συγκεκριμένη ενεργειακή γραμμή ( $K\alpha$ ), από το φάσμα κάθε στοιχείου, ο Moseley απέδειξε την μαθηματική σχέση που συνδέει τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών από ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων με το ατομικός τους αριθμό  $Z$ .



**Σχήμα 15.** Henry Gwyn Jeffreys Moseley 23.11.1887-10.08.1915 (πυροβολήθηκε και σκοτώθηκε κατά τη διάρκεια της μάχης της Καλλίπολης, σε ηλικία 27 ετών)

Σύμφωνα με το νόμο Moseley, η ενέργεια φωτονίου είναι μονοσήμαντο μέγεθος και αποτελεί συνάρτηση του ατομικού αριθμού  $Z$ . Τα  $\alpha$  και  $\sigma$  είναι σταθερές χαρακτηριστικές για κάθε μετάβαση, κάτι που καθιστά εφικτή την ταυτοποίηση των ατόμων που συνθέτουν το υλικό.

Ο νόμος του Moseley μας οδηγεί στην διατύπωση της αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X :

Κάθε εσωτερικά ιονισμένο άτομο του περιοδικού πίνακα αποδιεγείρεται εκπέμποντας ακτίνες-X, οι ενέργειες των οποίων αποτελούν δακτυλικό αποτύπωμα του ατόμου, και για αυτό το λόγο καλούνται “χαρακτηριστικές μεταβάσεις”. Συνεπώς, η μέτρηση των ενεργειών των εκπεμπόμενων φωτονίων από ακτινοβολούμενο στόχο, επιτρέπει την ταυτοποίηση των ατόμων που συνθέτουν το στόχο.

Group IA																Group VIIA																																
Key to Energy Values in KeV																																																
$K_{\alpha 1}, K_{\beta 1}$ $L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}$																																																
H 1															He 2																																	
0.052															0.861																																	
Li 3	Be 4															B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																											
1.04 1.07															1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.62	2.96 3.19																												
Na 11	Mg 12															Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																											
3.31 3.69	3.69 4.01	4.09 4.46	4.51 4.93	4.95 5.43	5.41 5.95	5.90 6.49	6.40 7.06	6.93 7.65	7.48 8.26	8.05 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.89 10.98	10.54 11.73	11.22 12.50	11.92 13.29	12.65 14.11																															
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																															
13.39 14.96	14.16 15.83	14.96 16.74	15.77 17.67	16.61 18.62	17.48 19.61	18.41 19.61	19.26 21.66	20.21 22.72	21.18 23.82	22.16 24.94	23.17 26.09	24.21 27.27	25.27 28.48	26.36 29.72	27.47 30.99	28.61 32.29	29.80 33.64																															
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																															
1.69 1.75	1.81 1.87	1.92 2.00	2.04 2.12	2.17 2.26	2.29 2.40	2.42 2.54	2.56 2.68	2.70 2.83	2.84 2.99	2.98 3.16	3.13 3.32	3.29 3.49	3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22	4.11 4.42																															
Cs 55	Ba 56	57-71																Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																
30.97 34.98	32.19 36.38	57-71																56.76 65.21	57.52 65.21	58.31 67.23	61.13 69.30	62.99 71.40	64.89 73.55	66.82 75.74	68.79 77.97	70.82 80.26	72.86 82.56	74.96 84.92	77.10 87.34	79.30 89.61	81.53 92.32	83.80 94.88																
8.29 4.62	4.47 4.83	57-71																7.90 9.02	8.15 9.34	8.43 9.67	8.65 10.01	8.91 10.36	9.19 10.71	9.44 11.07	9.71 11.44	9.98 11.83	10.27 12.71	10.55 12.61	10.84 13.02	11.13 13.44	11.42 13.87	11.72 14.32																
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 90-103																															
12.09 14.77	12.34 15.23	12.65 15.71	12.97 16.20	13.29 19.70	13.61 17.22	13.96 17.74	14.26 18.28	14.62 18.83	14.98 19.39	15.31 19.97	15.66 20.56	16.02 21.17	16.38 21.79	33.44 37.80	34.72 39.26	36.02 40.75	37.36 42.27	38.65 43.96	40.12 45.40	41.53 47.03	42.98 48.72	44.47 50.39	45.99 52.18	47.53 53.93	49.10 55.69	50.73 57.58	52.36 59.35	54.06 61.28																				
Lanthanides 57-71																4.65 5.04	4.84 5.26	5.03 5.49	5.23 5.72	5.43 5.96	5.64 6.21	5.85 6.46	6.06 6.71	6.28 6.98	6.50 7.25	6.72 7.53	6.96 7.81	7.18 8.10	7.41 8.40	7.65 8.71																		

**Σχήμα 16.** Χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονικών μεταβάσεων. Για κάθε στοιχείο δίνονται οι ενέργειες των  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $L_{\alpha 1}$  και  $L_{\beta 1}$  μεταβάσεων.

(<https://www.amptek.com/-/media/ametekamptek/documents/resources/xraychrt.pdf>)

## 10. Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων X

Η φασματοσκοπία εκπομπής βασίζεται στην εκπομπή φωτονίων, κατά την αποδιέγερση ιονισμένων ατόμων σε εσωτερικές στοιβάδες για την καταγραφή του φάσματος. Είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκπομπή των ακτίνων X είναι ο ιονισμός των εσωτερικών τροχιακών των ατόμων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με βομβαρδισμό του δείγματος – στόχου με ενεργητικές δέσμες σωματιδίων, είτε φωτόνια, είτε φορτισμένα σωματίδια, όπως για παράδειγμα ηλεκτρόνια, πρωτόνια, σωματίδια άλφα και θετικά φορτισμένα ιόντα. Η φασματοσκοπία εκπομπής χωρίζεται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την τεχνική ιονισμού. Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από αυτές.

### Φθορισμός ακτίνων X ( XRF, X-rayfluorescence)

Αποτελεί περαματική αναλυτική τεχνική, η οποία επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, ποιοτική και ποσοτική καθώς και υπό προϋποθέσεις την χημική του ανάλυση. Επίσης, στην περίπτωση επιστρώσεων επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους (από nm έως μm). Ο στόχος ακτινοβολείται με φωτόνια ακτίνων-X. Τα ενεργητικά φωτόνια προκαλούν ιονισμό των εσωτερικών ατομικών τροχιακών των ατόμων του στόχου. Ακολούθως, τα ιονισμένα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια χαρακτηριστικής ενέργειας, δακτυλικό αποτύπωμα του άτομο που εκπέμπει. Μέτρηση της ενέργειας των φωτονίων επιτρέπει τον προσδιορισμό του ατομικού αριθμού των στοιχείων που συνθέτουν τον στόχο. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών φωτονίων καθώς και η έντασή τους ανά μονάδα ενέργειας καταγράφεται με τη βοήθεια φασματοσκοπίου. Η απεικόνιση της κατανομής της έντασης των μετρούμενων φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειάς των αποτελεί το φάσμα εκπομπής ακτίνων-X. Πρόκειται για μία γρήγορη, υψηλής ακρίβειας, μη

καταστρεπτική μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης η οποία απαιτεί ελάχιστη ποσότητα δείγματος. Έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών το οποίο περιλαμβάνει τα μεταλλικά υλικά, κεραμικά, τσιμέντα, λάδια, πολυμερή, πλαστικά, τη βιομηχανία τροφίμων ενώ παράλληλα αποκτά υψηλής σημασίας χρήση στην εξόρυξη και τη γεωλογία, και τις περιβαλλοντικές αναλύσεις όπως στο νερό και άλλα απόβλητα υλικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι μπορεί να κάνει ποσοτική διάκριση στοιχείων από υποδιαιρέσεις μέρους ανά εκατομμύριο (ppm) μέχρι κι το καθαρό στοιχείο, δηλαδή 100%. Επιπρόσθετα είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε πως τα βαρέα στοιχεία, αυτά με υψηλό ατομικό αριθμό, έχουν καλύτερη διακριτική ικανότητα έναντι των υπολοίπων. Η υψηλή ακρίβεια της ανάλυσης αλλά και της αναπαραγωγής της μας επιτρέπει να λαμβάνουμε εξαιρετικής ακρίβειας αποτελέσματα τόσο σε περιπτώσεις που έχουμε γνωστά πρότυπα (standards) όσο και σε περιπτώσεις που η εύρεσή τους είναι αδύνατη. Ο χρόνος μέτρησης εξαρτάται από το εύρος της κατά βάρος συγκέντρωσης των στοιχείων που συνθέτουν το δείγμα. Η ανάλυση, ανάλογα με τη συγκέντρωση, μπορεί να ολοκληρωθεί σε δευτερόλεπτα.

Εφαρμογές της XRF:

-Οικολογία και διαχείριση περιβάλλοντος: προσδιορισμός επιπέδων βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα κλπ.

-Γεωλογία και ορυκτολογία: ποιοτική, ποσοτική ανάλυση εδαφών, πετρωμάτων, ορυκτών κλπ.

-Μεταλλουργία και χημική βιομηχανία: διασφάλιση ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών, διαδικασιών παραγωγής και τελικών προϊόντων

-Βιομηχανία χρωμάτων: έλεγχος συγκεντρώσεων μολύβδου σε προϊόντα επίχρισης κτιρίων

-Χρυσοχοΐα και κοσμηματοποιία: μέτρηση περιεκτικότητας των προϊόντων σε πολύτιμα μέταλλα –Βιομηχανία καυσίμων: προσδιορισμός της καθαρότητας καυσίμων υλών

-Χημεία τροφίμων: ανίχνευση βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τροφιμα.

**Μικροανάλυση ακτίνων X με χρήση ηλεκτρονίων (EPMA, Electron probe x-ray microanalysis).**

Χρησιμοποιεί ιονίζουσα δέσμη ηλεκτρονίων, που λόγω της μικρής διαμέτρου της δέσνης και του μικρού βάρους διείσδυσής της επιτρέπει την μικροανάλυση. Δέσμες ηλεκτρονίων οδηγούνται στο δείγμα όπως με την τεχνική SEM/EDX ή την τεχνική ηλεκτρονικής μικροανάλυσης. Η διαφορά είναι ότι η τεχνική απαιτεί συνθήκες κενού, οι οποίες όμως δεν ενδείκνυνται για όλα τα υλικά. Τέλος ο βομβαρδισμός ηλεκτρονίων παράγει ακτινοβολία πεδήσεως, η οποία είναι συνεχές φάσμα ακτίνων X, το οποίο υπερτίθεται με το γραμμικό και αυξάνει το υπόβαθρο (θόρυβο) του φάσματος.

**Σωματιδιακή επαγόμενη εκπομπή ακτίνων X (PIXE, Particle/Protoninduced X-ray emission).**

Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιεί ιονίζουσα ακτινοβολία αποτελούμενη από θετικά φορτισμένα σωματίδια, όπως πρωτόνια, σωματίδια άλφα ή βαρέα ιόντα. Η ακτινοβολία πεδήσεως είναι αμελητέα σε σχέση με αυτή που παράγεται από τον βομβαρδισμό ηλεκτρονίων λόγω της μεγαλύτερης μάζας σωματιδίων.

## Ποσοτική ανάλυση

Η ένταση φθορίζουσας ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^E(x, x+dx)$  από λεπτό υμένιο πάχους  $dx$  σε βάθος  $x$  δίνεται από την εξίσωση Sherman [1] :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(x, x+dx) = (C_Z \cdot \rho \cdot dx) \cdot \left( I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \right) \cdot e^{-M^\# \cdot \rho \cdot x} \quad (1)$$

όπου

$$M^\# \equiv \frac{\mu_{E_i}^\#}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{E_Z^j}^\#}{\sin \psi} \quad (2)$$

Η φυσική σημασία των παραμέτρων της εξίσωσης (1) δίνονται στον Πίνακα 1.

Στην περίπτωση στόχου **πεπερασμένου πάχους**  $\xi$  η ένταση  $I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi)$  της "j" μετάβασης του στοιχείου Z δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi) = C_Z^\# \cdot \frac{1 - e^{-M^\# \cdot \rho \cdot \xi}}{M^\#} \cdot I^{E_i} \cdot \left( \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (3)$$

Η ποσότητα

$$I^{E_i} \cdot \left( \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \equiv S \quad (4)$$

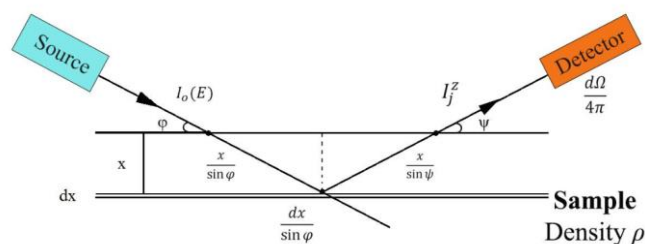
περιγράφει την ευαισθησία του φασματοσκοπίου S για την συγκεκριμένη χαρακτηριστική μετάβαση, ενώ ο όρος

$$\frac{1 - e^{-M^\# \cdot \rho \cdot \xi}}{M^\#} \equiv Matrix \quad (5)$$

περιλαμβάνει την εξάρτηση της έντασης από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα (φαινόμενο μήτρας). Η ύπαρξη του όρου αυτού περιπλέκει ιδιαίτερα την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, με βάση τις εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων.

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς η ένταση της χαρακτηριστικής στην περίπτωση μονοχρωματικής ιονίζουσας ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi) = C_Z^\# \cdot Matrix \cdot Sensitivity \quad (6)$$



Σχήμα 17. Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-Χ στο δείγμα.

$\varphi$	η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης φωτονίων και της επιφάνειας στόχου,
$\psi$	η γωνία μεταξύ των φωτονίων που κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή και της επιφάνειας του στόχου
$d\Omega$	η στερεά γωνία του ανιχνευτή
$\varepsilon(E)$	η πιθανότητα ανίχνευσης ενός εξερχόμενου φωτονίου από το δείγμα στον ανιχνευτή ενέργειας $E$
$E_k^Z$	η δεσμική ενέργεια της K στοιβάδας για το στοιχείο Z
$E_j^Z$	η ενέργεια φωτονίου της j χαρακτηριστικής μετάβασης από το στοιχείο Z
$E_{\max}$	η μέγιστη ενέργεια φωτονίων που παράγεται από τη λυχνία των ακτίνων-Χ
$\omega_k^Z$	ο συντελεστής φθορισμού K στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό Z
$\omega_j^Z$	ο μερικός συντελεστής φθορισμού για την j φωτονική μετάβαση
$\mu_m(E)$	ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης ως συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων E
$\sigma_k^Z(E)$	ο φωτοηλεκτρικός μαζικός συντελεστής απορρόφησης για τον φωτοιονισμό της K στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό Z για ενέργεια φωτονίων E
$P_k^Z(E)$	η ενεργός διατομή ( $\text{cm}^2 / \text{g}$ ) για τη δημιουργία οπών στη K στοιβάδα του στοιχείου Z για την ενέργεια εισερχόμενου φωτονίου E. Είναι εξαρτώμενη μόνο από την ενέργεια διέγερσης. Αν ληφθεί υπόψη μόνο ο άμεσος φωτοιονισμός τότε, $P_k^Z(E) = \sigma_k^Z(E)$ ,
$\rho$	η πυκνότητα του δείγματος
$C_Z$	η κατά βάρος περιεκτικότητα του στοιχείου Z στο στόχο

Πίνακας 1. Παράμετροι της εξίσωσης Sherman.

Στην περίπτωση πολυχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολία η ένταση της χαρακτηριστικής μετάβασης δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi) = C_Z^{\#} \cdot \left( \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \cdot \frac{1 - e^{-M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi}}{M^{\#}} \cdot dE \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (7)$$

όπου οι κόκκινοι όροι εξαρτώνται από την ενεργειακή κατανομή της πολυχρωματικής ακτινοβολίας.

Η ευαισθησία του φασματοσκοπίου ορίζεται από τη σχέση :

$$S \equiv \left( \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot (\bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot dE \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (8)$$

ενώ το φαινόμενο μήτρας από τη σχέση :

$$Matrix = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{1 - e^{-M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi}}{M^{\#}} \cdot dE \quad (9)$$

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς η ένταση της χαρακτηριστικής στην περίπτωση πολυχρωματικής ιονίζουσας ακτινοβολίας δεν μπορεί να γραφεί στην μορφή :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi) \neq C_Z^{\#} \cdot Matrix \cdot Sensitivity \quad (10)$$

### Στόχος απείρου πάχους :

Ένας στόχος θεωρείται απείρου πάχους όταν :

$$M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi \gg 1 \quad (11)$$

Η ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^{\#|E_i}$  στην περίπτωση στόχου απείρου για πολυχρωματική ακτινοβολία δίνεται από τη σχέση (12) :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\infty) = C_Z^{\#} \cdot \left( \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \cdot dE \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (12)$$

Η ένταση της χαρακτηριστικής προκύπτει ότι :

- είναι ανεξάρτητη από : α) την πυκνότητα του στόχου, και το β) το πάχος του στόχου,
- εξαρτάται από: α) την κατά βάρος συγκέντρωση του στοιχείου, αλλά και β) από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα, μέσω του μαζικού συντελεστή εξασθένησης  $M^{\#}$ . Η εξάρτηση της έντασης από την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που

βρίσκονται στο δείγμα αποτελεί **το φαινόμενο μήτρας** και περιπλέκει ιδιαίτερα στην ποσοτική στοιχειακή ανάλυση.

**Λεπτός στόχος:**

Ένας στόχος θεωρείται απειροστού πάχους “λεπτό υμένιο” όταν :

$$M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi \ll 1 \quad (13)$$

Η ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^{\#|E_i}$  στην περίπτωση λεπτού στόχου για πολυχρωματική ακτινοβολία δίνεται, σύμφωνα με τη σχέση (7), δίνεται από τη σχέση (14) :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(0) = C_Z^{\#} \cdot \rho \cdot \xi \cdot \left( \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot (\bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot dE \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_z^j} \quad (14)$$

Η ένταση της χαρακτηριστικής :

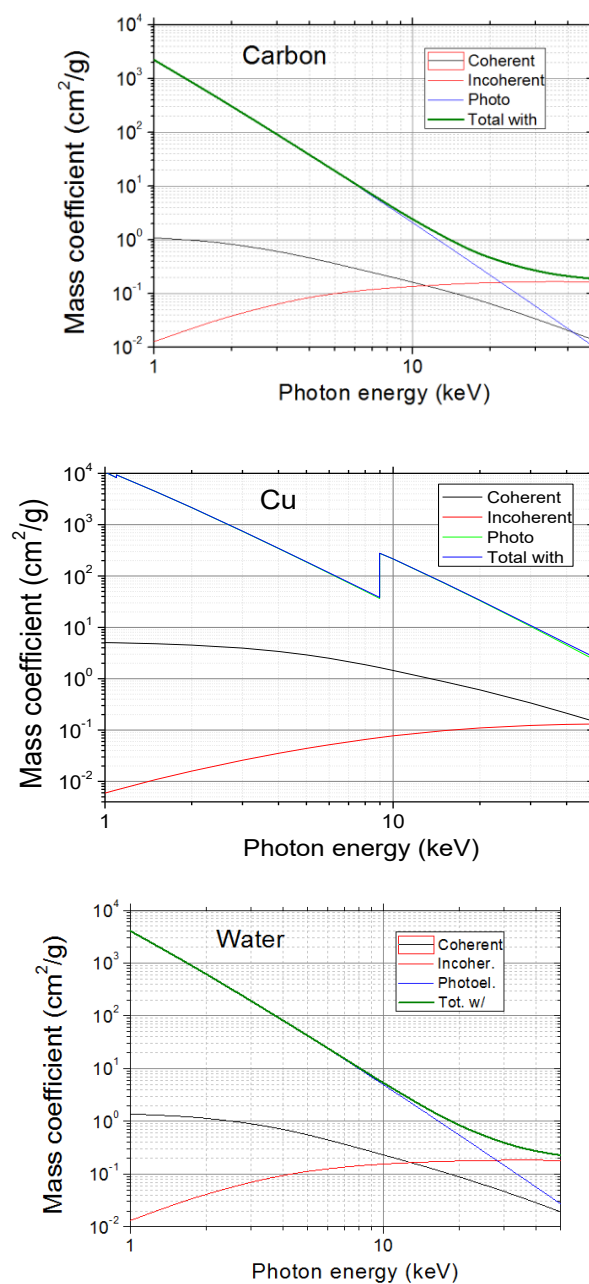
- είναι ανάλογη της κατά βάρος συγκέντρωσης του στοιχείου που εκπέμπει την χαρακτηριστική ακτινοβολία,
- δεν εξαρτάται από την κατά βάρος συγκέντρωση των λοιπών στοιχείων που βρίσκονται στο δείγμα. Συνεπώς η ένταση είναι απαλλαγμένη από φαινόμενα μήτρας,
- εξαρτάται από την πυκνότητα του στόχου και το πάχος του στόχου, δηλαδή την επιφανειακή πυκνότητα,
- είναι ανάλογη της ευασθησίας S του φασματοσκοπίου για την συγκεκριμένη μετάβαση :

$$S \equiv \left( \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot (\bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j) \cdot dE \right) \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_z^j} \quad (15)$$

Συνεπώς η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας στην περίπτωση λεπτού στόχου δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(0) = C_Z^{\#} \cdot (\rho \cdot \xi) \cdot S \quad (16)$$



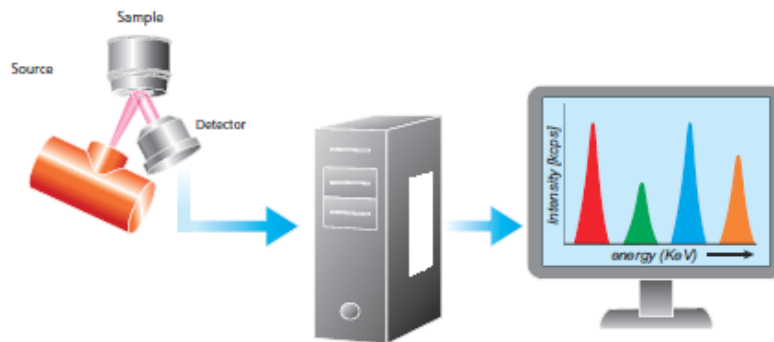


Σχήμα 18. Μαζικοί συντελεστές σκέδασης (ελαστικής και μη-) και φωτοηλεκτρικής απορρόφησης για τον C (επάνω), Cu (κάτω) και H<sub>2</sub>O (<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>)

Η ακτινοβολία ακτίνων-Χ όταν διεισδύει στην ύλη εξασθενεί λόγω της αλληλεπίδρασής της με τα άτομα του στόχου μέσω των μηχανισμών αλληλεπίδρασης: φωτοηλεκτρική απορρόφηση, ελαστική και μη-ελαστική σκέδαση. Η μεν φωτοηλεκτρική απορρόφηση έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απορρόφηση του φωτονίου, η δε σκέδαση οδηγεί στην παρέκκλιση του φωτονίου από την αρχική του πορεία, και συνεπώς στην εξασθένιση της δέσμης.

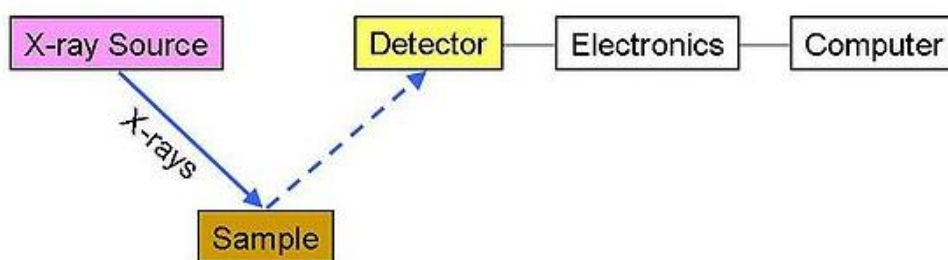
## 2. Φασματοσκόπια φθορισμού ακτίνων-Χ

Ένα φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελείται από την ιονίζουσα πηγή ενεργητικών φωτονίων, τον δειγματοφορέα και το σύστημα ανίχνευσης, το οποίο επιτρέπει την καταγραφή του φάσματος ακτίνων-Χ που πηγάζει από τον ακτινοβολούμενο στόχο (Σχήμα 19).



Σχήμα 19. Βασική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF[3].

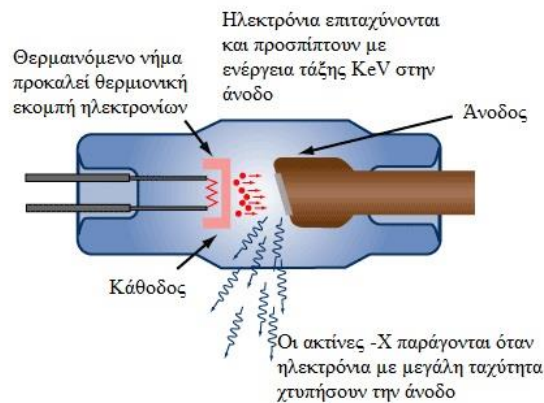
Τα φασματοσκόπια φθορισμού χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα φασματοσκόπια ενεργειακού διασκεδασμού (ED-XRF) και στα φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος (WD-XRF). Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων είναι στο σύστημα ανίχνευσης.



Σχήμα 20. Αριστερά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-Χ ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ανιχνευτής υψηλής ενεργειακής ικανότητας(detector), 4) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer)

### Η λυχνία ακτίνων-X

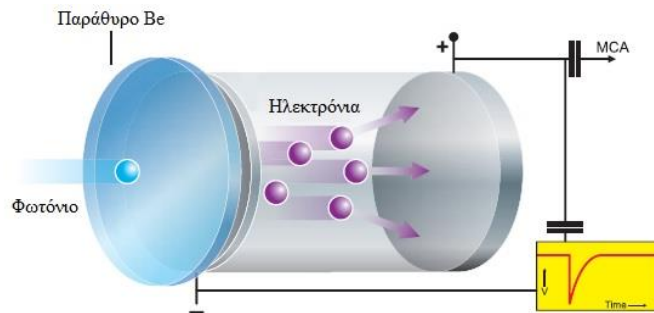
Η βασική διάταξη της λυχνίας ακτίνων-X παρουσιάζεται στο Σχήμα 29. Αποτελείται από ένα μεταλλικό νήμα (κάθοδος της λυχνίας), το οποίο θερμαίνεται και παράγονται θερμοϊονικά ηλεκτρόνια. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού της τάξης των kV μεταξύ του νήματος και του μεταλλικού στόχου (άνοδος), τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και προσπίπτουν με κινητικές ενέργειες της τάξης των keV στην άνοδο. Όταν τα ηλεκτρόνια χτυπήσουν την άνοδο επιβραδύνονται, και αυτό προκαλεί την εκπομπή των ακτίνων-X. Ταυτόχρονα ιονίζουν τα άτομα της ανόδου, προκαλώντας εκπομπή χαρακτηριστικών ακτινοβολιών.



Σχήμα 21. Αρχή λειτουργίας λυχνίας ακτίνων-X.

### Ανιχνευτής φωτονίων

Η καταγραφή της έντασης των φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειας γίνεται με τη χρήση ανιχνευτών. Στη φασματοσκοπία ενεργειακού διασκεδασμού χρησιμοποιούμε ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Ο ανιχνευτής όταν χτυπηθεί από φωτόνιο παράγει έναν ηλεκτρικό παλμό, ο οποίος είναι ανάλογος της χαρακτηριστικής ενέργειας του φωτονίου. Αυτοί οι παλμοί στη συνέχεια ενισχύονται και μετρώνται με τη βοήθεια ενός αναλυτή πολλών καναλιών (MCA) παράγουν το φάσμα που θέλουμε. Στο Σχήμα 22 παρατηρούμε τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ανιχνευτή.



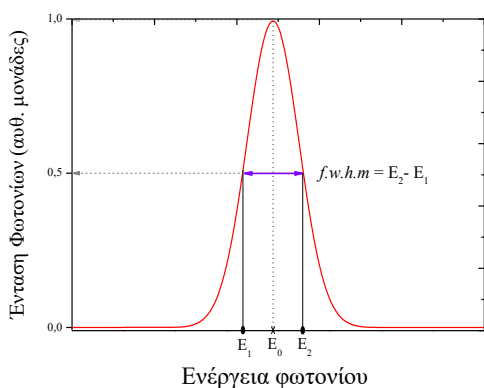
Σχήμα 22. Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων X.[3]

Ο ανιχνευτής του M1 Mistral αποτελείται από πυρίτιο (Si). Ένα παράθυρο βηρυλλίου αφήνει τα φωτόνια ακτινών-X να περάσουν στον ανιχνευτή και στη συνέχεια να χτυπήσουν στην ενεργό περιοχή, δημιουργώντας έτσι τον χαρακτηριστικό παλμό που θα συλλέξει ο πολυκάναλος αναλυτής. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται στον ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια του εισερχόμενου φωτονίου. Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια τόσο και περισσότερα ηλεκτρόνια μπορούν να παραχθούν.

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος ανίχνευσης φωτονίων είναι : α) η ενεργειακή διακριτική ικανότητα, β) η απόδοση, γ) η ταχύτητα απόκρισης, και δ) η χωρική διακριτική ικανότητα [1,2].

*Ενεργειακή διακριτική ικανότητα.* Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας  $E_0$  προσπίπτει σε ανιχνευτή, αυτός καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το μέγιστο της κατανομής αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_0$ , ενώ η διαπλάτυνση της φασματικής γραμμής προσδιορίζεται στο μέσο του μέγιστου ύψους της (*f.w.h.m, full width at half maximum*).

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα περιγράφει την ικανότητα ενός συστήματος ανίχνευσης να διακρίνει δύο φασματικές γραμμές, οι οποίες γειτνιάζουν μεταξύ τους ενεργειακά. Όσο μικρότερη είναι η διαπλάτυνση που εισάγει ο ανιχνευτής, τόσο καλύτερη είναι η ενεργειακή διακριτική ικανότητα, και τόσο πιο ευδιάκριτες εμφανίζονται οι δύο φασματικές γραμμές.



**Σχήμα 23.** Αριστερά) Μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας  $E_0$  προσπίπτει σε ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων, η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το εύρος της κατανομής προσδιορίζεται από την ποσότητα *f.w.h.m*, η οποία ισούται με την ενεργειακή διαπλάτυνση στο ήμισυ του μέγιστου ύψους της .

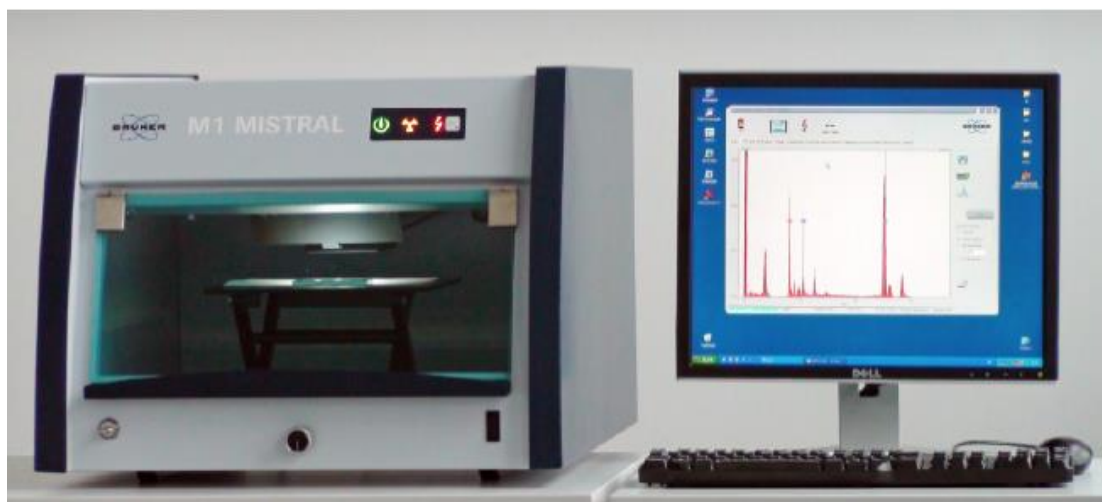
*Εσωτερική απόδοση ανιχνευτή.* Η εσωτερική απόδοση ενός ανιχνευτή ορίζεται ως η πιθανότητα ανίχνευσης και καταγραφής ενός φωτονίου που προσπίπτει στον ανιχνευτή. Ένας ανιχνευτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν είναι ευαίσθητος σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η εσωτερική απόδοση του ανιχνευτή καθορίζεται από το παράθυρο που καλύπτει τη φωτοευαίσθητη περιοχή, καθώς και από το πάχος της φωτοευαίσθητης περιοχής. Η εσωτερική απόδοση είναι συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου. Φωτόνια χαμηλής ενέργειας δεν καταγράφονται από τον ανιχνευτή, διότι απορροφούνται από το παράθυρο του ανιχνευτή και συνεπώς δεν φθάνουν στην ενεργό περιοχή του ανιχνευτή. Φωτόνια μεγάλης ενέργειας επίσης δεν καταγράφονται, διότι είναι τόσο ενεργητικά που διαπερνούν την φωτοευαίσθητη περιοχή του ανιχνευτή, χωρίς να αλληλεπιδράσουν.

## Διάταξη φθορισμού ακτίνων-Χ

Το φασματοσκόπιο M1 MISTRAL της εταιρίας Bruker (Σχήμα 25), ανήκει στην κατηγορία των EDX-RF, το οποίο χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση υλικών και την ανάλυση λεπτών υμενίων (προσδιορισμός πάχους και σύνθεσης).

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου φασματοσκοπίου είναι:

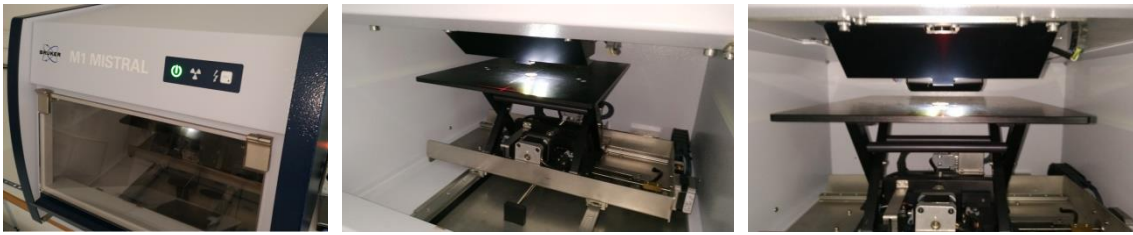
- Δυνατότητα μεγάλου αριθμού μετρήσεων σε μικρούς χρόνους.
- Μικρή περιοχή ανάλυσης, λόγω υψηλής ευθυγράμμισης της δέσμης ιονισμού.
- Ακριβής τοποθέτηση του δείγματος με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.
- Ανάλυση δειγμάτων είτε σε στερεά, είτε σε υγρή κατάσταση.
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας.
- 



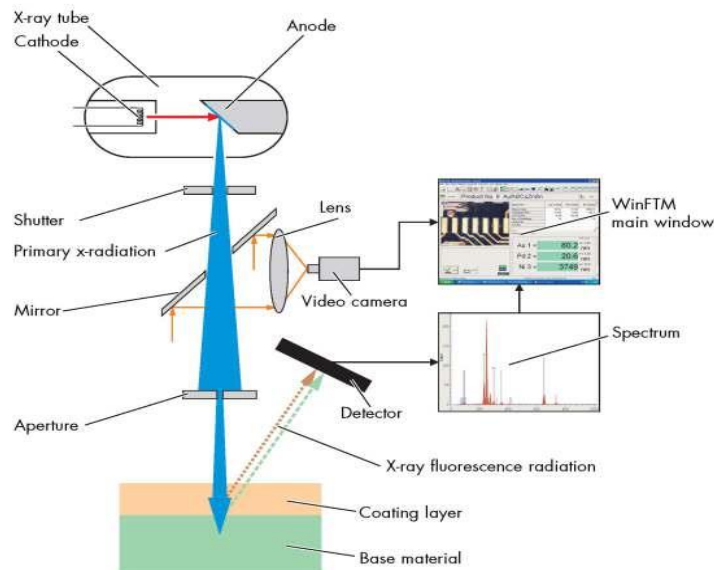
*Σχήμα 24. Το φασματοσκόπιο M1 Mistral της εταιρίας Bruker.*

Το φασματοσκόπιο λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα. Δεδομένου ότι η ακτινοβολία φθορισμού των στοιχείων μικρού ατομικού αριθμού απορροφάται στον αέρα, μπορούν να ανιχνευθούν στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 17 (Χλώριο), αλλά μόνο τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 22 (Τιτάνιο) μπορούν να αναλυθούν ποσοτικά.

Το M1 MISTRAL είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή Si στερεάς κατάστασης. Η ανάλυση του συστήματος ανίχνευσης εξαρτάται από τον ανιχνευτή και τα όρια ανίχνευσης. Ο δειγματοφορέας του M1 MISTRAL αποτελείται από μια τράπεζα, η οποία έχει τη δυνατότητα ελεγχόμενης κίνησης από τον υπολογιστή στις τρεις διαστάσεις (X-Y-Z stage) που εγγυάται την αυτόματη τοποθέτηση δείγματος με αυτόματη εστίαση.

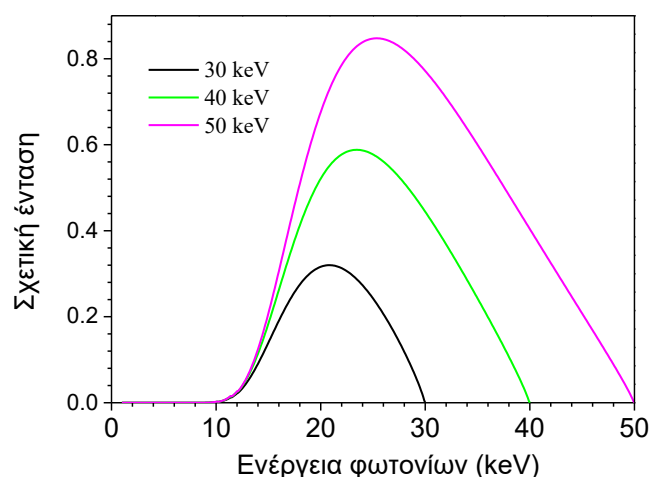


**Σχήμα 25.** Το φασματοσκόπιο M1 Mistral του εργαστηρίου ακτίνων X του T.M.E.Y. Αριστερά) Το όργανο με κλειστό παράθυρο ασφαλείας σε λειτουργία. Μέση-Δεξιά) Το νόμισμα του 1 cent επί του δειγματοφορέα, ο οποίος αποτελείται από κινητή τράπεζα (x-y-z)



**Σχήμα 26.** Διάταξη του φασματοσκοπίου μικροφθορισμού ακτίνων-X

Η λυχνία του M1 Mistral αποτελείται από άνοδο Βολφραμίου (W). Η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου-καθόδου είναι 50 kV, ενώ η μέγιστη ένταση ρεύματος είναι 0.8 mA. Η ακτινοβολία πεδήσεως (bremsstrahlung), η οποία εκπέμπεται από το υλικό της ανόδου της λυχνίας ακτίνων-X χρησιμοποιείται για τον ιονισμό των στοιχείων του ακτινοβολούμενου δείγματος. Ένα ατομικό στοιχείο στο στόχο είναι ικανό να εκπέμψει χαρακτηριστικές ακτίνες-X όταν η ενέργεια της ιονίζουσας δέσμης ακτίνων-X που προσπίπτουν σε αυτό είναι μεγαλύτερη από την δεσμική ενέργεια των εσωτερικών ηλεκτρονίων του ατόμου. Αυτό σημαίνει ότι εάν το δείγμα ακτινοβολείται με τάση στη λυχνία 30kV, θα ιονισθούν ατομικά ηλεκτρόνια με δεσμική ενέργεια μέχρι 30 keV. Ως εκ τούτου, είναι αδύνατον, για παράδειγμα, να διεγείρουμε την K μετάβαση στοιχείων με ατομικό αριθμό  $Z \geq 51$  των οποίων η δεσμική ενέργεια των K ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από 30 keV. Το φάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο δείγμα, όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος XMI [19] δίνεται στο Σχήμα 27.



**Σχήμα 27.** Φάσμα των ακτίνων-*X* λυχνίας *W* (προσομοίωση *XMI* μοντέλο *Ebel*). Η υψηλή τάση λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων-*X* έχει προσομοιωθεί για 30, 40 και 50 kV.

## Διάταξη φθορισμού ολικής ανάκλασης

Η βασική αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-*X* ολικής ανάκλασης (TXRF), παρουσιάζεται στο Σχήμα 28. Το TXRF αποτελεί φασματοσκοπική τεχνική φθορισμού ακτίνων-*X* ενεργειακής διασποράς με ειδική γεωμετρία διέγερσης και ανίχνευσης. Συγκεκριμένα, μια στενή σχεδόν παράλληλη δέσμη φωτός προσκρούει σε γωνίες κάτω από την κρίσιμη γωνία στην επιφάνεια του ανακλαστήρα, ο οποίος φέρει το υλικό του δείγματος (Σχήμα 28). Ένας ανιχνευτής διασποράς ενέργειας τοποθετείται ακριβώς πάνω από το δείγμα σε γωνία  $90^0$  προς την επιφάνεια του ανακλαστήρα.

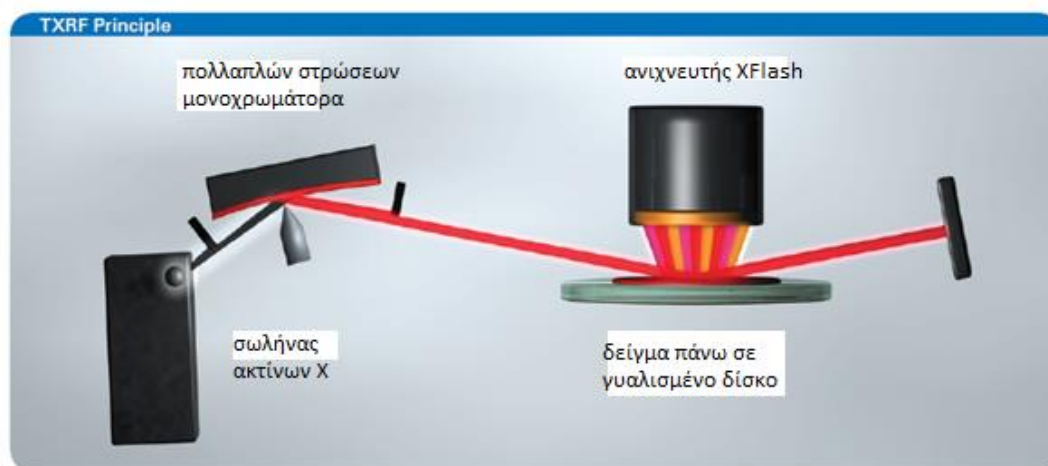
Τα βασικά πλεονεκτήματα της ρύθμισης TXRF είναι τα εξής:

- Λόγω της ολικής ανάκλασης των φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης, μόνο ένα πολύ μικρό τμήμα αυτής διεισδύει στο φορέα του δείγματος. Αυτό οδηγεί σε μια δραστικά μειωμένη συνεισφορά φασματικού υποβάθρου, προερχόμενη από τη σκέδαση στο υπόστρωμα. Τα οφέλη που προκύπτουν είναι ένας κατά πολύ μειωμένος θόρυβος υποστρώματος και, συνεπώς, πολύ υψηλότερη ευαισθησία και σημαντική μείωση των επιδράσεων της μήτρας.
- Η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται πλήρως από το φορέα δείγματος και το δείγμα διεγείρεται τόσο από την προσπίπτουσα όσο και από την ανακλώμενη δέσμη, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα το διπλασιασμό της έντασης φθορισμού.
- Η γεωμετρία επαπτομενικής πρόπτωσης της δέσμης στον ανακλαστήρα επιτρέπει την τοποθέτηση του ανιχνευτή πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγάλη στερεά γωνία για την ανίχνευση της ακτινοβολίας φθορισμού.

## Η διάταξη S2 PICOFOX της Bruker

Η δέσμη ακτίνων X, που παράγεται από τη λυχνία ακτίνων-X με άνοδο μολυβδαινίου, προσπίπτει σε έναν μονοχρωμάτορα πολλαπλών στρωμάτων και υφίσταται μονοχρωματισμό. Η εξερχόμενη από το μονοχρωμάτορα μονοχρωματική δέσμη προσκρούει με πολύ μικρή γωνία πρόσκρουσης ( $<0,1^\circ$ ) στο δειγματοφορέα και υφίσταται ολική ανάκλαση. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπεται από το δείγμα ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή διασποράς ενεργείας και η ένταση μετριέται μέσω ενός ενισχυτή συνδεδεμένων με έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών.

Σύνοψη των τύπων των δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν μέσω του TXRF δίδεται στον Πίνακα 2. Για την ανάλυση του TXRF, όλα τα δείγματα πρέπει να παρασκευάζονται επί δειγματοφορέα που ανακλά την ακτινοβολία ακτίνων-X. Οι χρησιμοποιούμενοι δίσκοι έχουν διάμετρο 30 mm και είναι κατασκευασμένοι από πυρίτιο, ακρυλικό γυαλί ή χαλαζία. Υγρά και στερεά δείγματα που έχουν υποστεί πέψη με μικροκύματα μπορούν να προετοιμαστούν απευθείας στο δίσκο δειγμάτων. Μία ποσότητα μερικών μl μεταφέρεται στον γυάλινο δίσκο χρησιμοποιώντας μια πιπέτα και στην συνέχεια εξατμίζεται τελείως σε ξηραντήρα ή φούρνο ξήρανσης



Σχήμα 28. Φασματοσκόπιο φθορισμού ολικής ανάκλασης ακτίνων-X

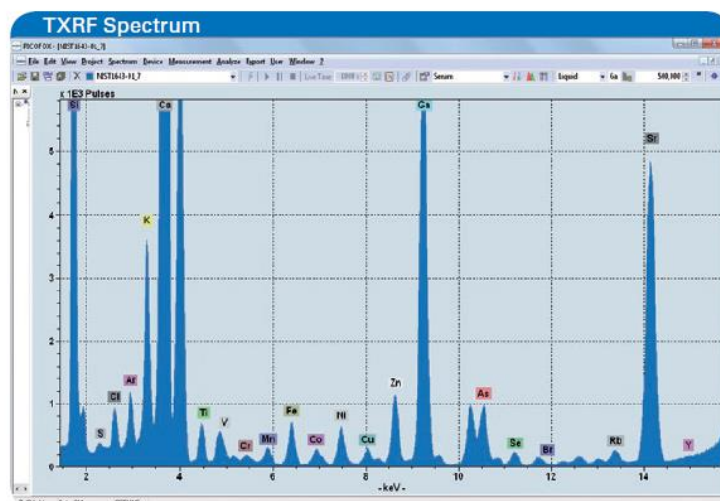


<b>Υγρά και αιωρήματα</b>	<b>Στερεά (ανόργανη ύλη)</b>	<b>Στερεά (βιολογικά)</b>
Νερό: πόσιμο, ποτάμι, βροχή, θάλασσα και λύματα	Λεπτά στρώματα: μολύνσεις, μεμβράνες, φύλλα, ιζήματα	Φυτικά και ξύλινα υλικά: φύκια, φύλλα, πλεξούδα, βρύα, βελόνες, ρίζες
Σωματικά υγρά: αίμα, ορός, ούρα	Χρωστικές ουσίες: κρέμες, μελάνια, βαφές πετρελαίου, σκόνη	Τροφή: ψάρια, φρούτα, κρέας, καρύδια, λαχανικά
Καθαρά χημικά: οξέα, βάσεις, διαλύτες, νερό	Ορυκτά: μεταλλεύματα, πετρώματα, πυριτικά, πυρίτιο	
Αιρούμενα σωματίδια: αερολύματα, σκόνες, τέφρα καπνού	Εδαφος: λάσπη, ιζήματα, λάσπη λυμάτων	Ιστός: μαλλιά, νεφρά, ήπαρ, πνεύμονες, νύχια
Έλαια: καύσιμα, αργό πετρέλαιο, λίπος και λίπος	Μέταλλα: αλουμίνιο, σίδηρο, χάλυβα	

Πίνακας 2. Τύποι δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν με χρήση TXRF

Για τα στερεά δείγματα, μπορούν να γίνουν διάφορα είδη προετοιμασίας. Τα δείγματα σε σκόνη (αιωρούμενη ύλη, άργιλος, ορυκτά, μέταλλα, χρωστικές ουσίες, βιογενή στερεά κ.λ.π.) μπορούν να αναλυθούν απευθείας μετά την παρασκευή του υλικού στο δίσκο του δείγματος. Τυπικά, μεταφέρονται λίγα μg υλικού δείγματος, χρησιμοποιώντας μπατονέτα ή χαρτομάντιλο που δεν αφήνει χνούδια.

Με έναν παρόμοιο τρόπο είναι δυνατή η άμεση παρασκευή μεμονωμένων μικροσφαιριδίων (σωματίδια, μικρά τεμάχια κλπ.). Εναλλακτικά, τα στερεά που είναι σε μορφή πούδρας μπορούν να παρασκευαστούν ως εναιώρημα με πτητικούς διαλύτες όπως ακετόνη ή μεθανόλη. Το αιώρημα στη συνέχεια διοχετεύεται με σιφόνιο πάνω στο δίσκο δειγμάτων.



Σχήμα 29. Φάσμα φθορισμού ακτίνων-X ολικής ανάκλασης

### Ανάλυση και ποσοτικοποίηση

Γενικά, όλα τα στοιχεία από το νάτριο μέχρι το ουράνιο (εκτός από το νιόβιο μέχρι το τεχνητό) μπορούν να αναλυθούν με το S2 PICOFOX (Σχήμα 30). Η ανάλυση TXRF βασίζεται σε εσωτερική βαθμονόμηση (internal standard). Για αυτό το σκοπό, ένα στοιχείο, το οποίο δεν υπάρχει στο δείγμα, μπορεί να προστεθεί για να επιτευχθεί η ποσοτικοποίηση. Όπως προκύπτει η διάταξη S2 PICOFOX μπορεί να μετρήσει τα στοιχεία Al έως Y χρησιμοποιώντας τις K φασματικές γραμμές K, καθώς και τα στοιχεία Ru προς U χρησιμοποιώντας τις L μεταβάσεις.

Element Options																		
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

■ Detection by K-lines      ■ Difficult to detect  
■ Detection by L-lines      ■ Detection not possible

Σχήμα 30. Πίνακας στοιχείων τα οποία μπορούν να μετρηθούν με τη διάταξη S2-Picofox (Bruker) [Ref].

Η πλήρης διαδικασία ανάλυσης και ποσοτικοποίησης περιγράφεται από τα ακόλουθα βήματα:

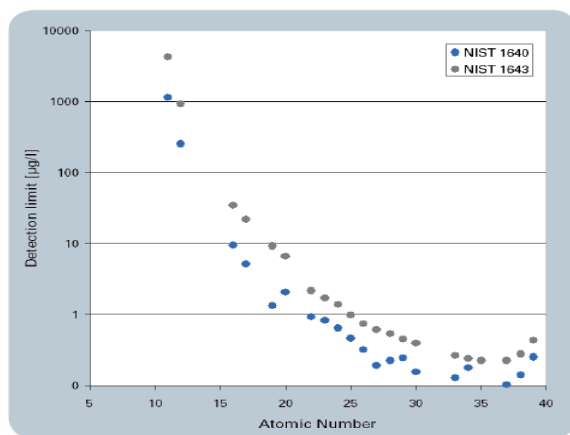
- Μέτρηση του πλήρους φάσματος φθορισμού ακτίνων-X. Όλα τα ανιχνεύσιμα στοιχεία μετρούνται ταυτόχρονα.
- Ανάλυση του φάσματος. Τα ανιχνεύσιμα στοιχεία επισημαίνονται για περαιτέρω ποσοτικοποίηση, η οποία μπορεί να γίνει είτε από τον χειριστή της διάταξης, είτε αυτόματα χρησιμοποιώντας το λογισμικό.
- Αποσυνέλιξη του φάσματος. Με βάση τα επιλεγμένα στοιχεία, το λογισμικό πραγματοποιεί την αποσυνέλιξη του φάσματος. Οι καθαρές εντάσεις των κορυφών των στοιχείων υπολογίζονται, λαμβάνοντας υπόψη διορθώσεις λόγω επικάλυψης φασματικών γραμμών, την ακτινοβολία υποβάθρου, κορυφές διαφυγής κλπ.
- Έχοντας προσδιορίσει τις εντάσεις των φασματικών γραμμών, πραγματοποιείται ο υπολογισμός των στοιχειακών συγκεντρώσεων στο δείγμα. Η συγκέντρωση του στοιχείου  $x$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$C_x = \frac{N_x/S_x}{N_{is}/S_{is}} * C_{is} \quad (17)$$

όπου  $I_x$  είναι η καθαρή ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του στοιχείου  $x$ ,  $S_x$  η σχετική ευαισθησία της πειραματικής διάταξης για τη συγκεκριμένη μετάβαση και

$C_x$  η ζητούμενη συγκέντρωση. Ο υπολογισμός γίνεται ως προς την ένταση  $N_{is}$ , την ευαισθησία  $S_{is}$  και την κατά βάρος σύσταση του  $C_{is}$  του εσωτερικού προτύπου που έχει προστεθεί στο δείγμα.

Τυπικά κατώτερα όρια ανίχνευσης (LLD) του S2 PICOFOX παρουσιάζονται στο Σχήμα 31. Το LLD για πολλά στοιχεία είναι κοντά ή κάτω από το 1  $\mu\text{g/l}$ .



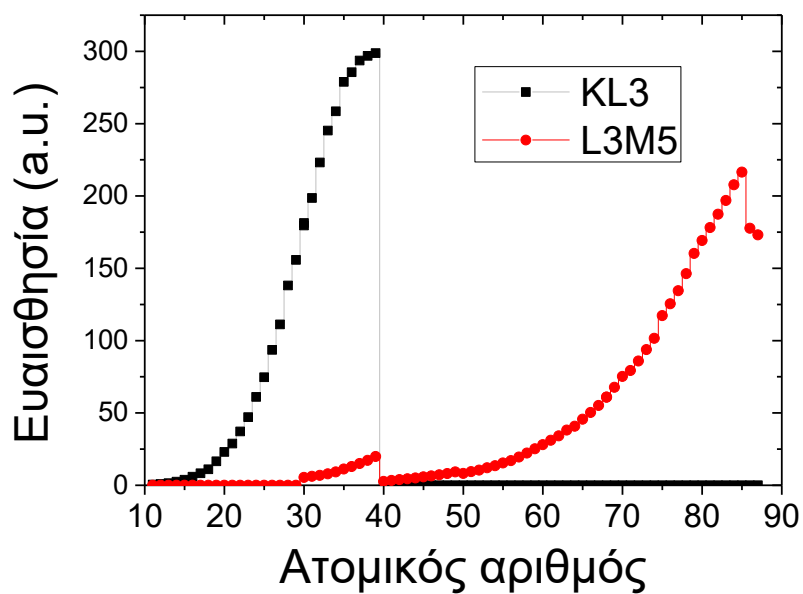
Σχήμα 31. Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης του S2 PICOFOX

### Ευαισθησία της διάταξης

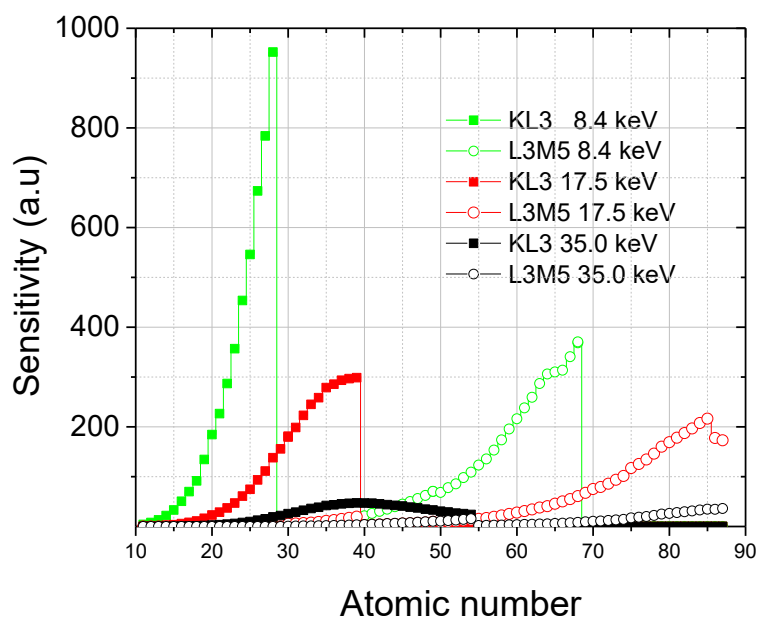
Η ευαισθησία της διάταξης, όπως προέκυψε με τη βοήθεια υπολογισμών θεμελιωδών παραμέτρων (XMI-MSIM) δίνεται στο Σχήμα 32. Η ευσθησία υπολογίστηκε για μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας 17.4 keV και σε γεωμετρική διάταξη που αντιστοιχεί στην γεωμετρία του φασματοσκοπίου S2 PICOFOX (Πίνακας 3)

Z	Element	Μετάβαση	Energy (keV)	Intensity
11	Na	KL3	1,04	0,44
12	Mg	KL3	1,25	0,85
13	Al	KL3	1,49	1,45
14	Si	KL3	1,74	2,47
15	P	KL3	2,01	3,77
16	S	KL3	2,31	5,89
17	Cl	KL3	2,62	8,28
18	Ar	KL3	2,96	11,0
19	K	KL3	3,31	16,5
20	Ca	KL3	3,69	23,1
21	Sc	KL3	4,09	28,9
22	Ti	KL3	4,51	37,2
23	V	KL3	4,95	47,1
24	Cr	KL3	5,41	61,1
25	Mn	KL3	5,90	74,6
26	Fe	KL3	6,40	93,6
27	Co	KL3	6,93	111
28	Ni	KL3	7,48	138
29	Cu	KL3	8,05	156
30	Zn	KL3	8,64	181
30	Zn	KL3	8,64	180
31	Ga	KL3	9,25	199
32	Ge	KL3	9,89	223
33	As	KL3	10,54	245
34	Se	KL3	11,22	259
35	Br	KL3	11,92	279
36	Kr	KL3	12,65	286
37	Rb	KL3	13,40	294
38	Sr	KL3	14,17	297
39	Y	KL3	14,96	299

Πίνακας 3. Υπολογιζόμενες εντάσεις για λεπτούς στόχους με τη χρήση του κώδικα XMI. Η γεωμετρία είναι αυτή του φασματοσκοπίου S2-Picofox και μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας 17.4 keV.



Σχήμα 32. Σχετική ευαισθησία φασματοσκοπίου για προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία ίση με 17.5 keV (Κα του Mo).



Σχήμα 33. Σχετική ευαισθησία φασματοσκοπίου για προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία ίση με 17.5 keV (Κα του Mo), .....

### 3. Ο κώδικας προσομοιώσεις XMI-MSIM

Η προσομοίωση της πειραματικής διάταξης και των επαγόμενων φασμάτων φθορισμού έγινε με το πρόγραμμα XMI-MSIM [20,21]. Το XMI-MSIM είναι ένα εργαλείο ανοικτού κώδικα σχεδιασμένο για την πρόβλεψη της φασματικής απόκριση φασματοσκοπίων φθορισμού ακτίνων X ενεργειακού διασκεδασμού, με τη χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo [22]. Το αρχικό παράθυρο προβολής του προγράμματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 34).

Η δομή του XMI-MSIM αποτελείται από τρεις ενότητες που εξυπηρετούν η κάθε μία σαφώς καθορισμένο σκοπό. Η πρώτη ενότητα χρησιμοποιείται για τη είσοδο δεδομένων (Input parameters), η δεύτερη ενότητα (Simulation controls) επιτρέπει την εκτέλεση του προγράμματος, ενώ στη τρίτη ενότητα (Results) γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)	Reference layer?

**Σχήμα 34.** Αρχικό παράθυρο προβολής, και η πρώτη καρτέλα (Input parameters) του XMI - MSIM σε λειτουργικό σύστημα Windows 7.[ 20]

### Είσοδος δεδομένων

Η ενότητα “ Input parameters ” αποτελείται από τις υποενότητες :

- Γενικά (General)
- Σύσταση του στόχου (Composition)
- Γεωμετρία (Geometry)
- Ιονισμός (Excitation)
- Απορροφητές δέσμης και ανίχνευσης (Beam and detection absorbers)
- Ρυθμίσεις ανιχνευτή (Detector settings)

Η ενότητα "General" περιέχει 4 κύριες παραμέτρους [22]:

- Αρχείο Output όπου καθορίζεται το όνομα αρχείου που περιέχει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.
- Αριθμός φωτονίων ανά διακριτή γραμμή: Καθορίζει το πλήθος γεγονότων ανά διακριτή φασματική γραμμή που χρησιμοποιούνται κατά τη προσομοίωση.
- Αριθμός φωτονίων ανά διάστημα: Καθορίζει το πλήθος γεγονότων ανά ενεργειακά διαστήματα που χρησιμοποιούνται κατά τη προσομοίωση.
- Αριθμός αλληλεπιδράσεων ανά τροχιά: η παράμετρος αυτή καθορίζει τον μέγιστο αριθμό αλληλεπιδράσεων μεταξύ φωτονίου και ατόμων του στόχου.

Στην ενότητα Composition ορίζεται η δομή και σύσταση του δείγματος. Το XMI-MSIM επιτρέπει την είσοδο είτε ομογενών είτε ετερογενών κατά το βάθος δειγμάτων. Το κάθε στρώμα καθορίζεται από τη σύστασή του, το πάχος και την πυκνότητά του (Σχήμα 35). Επίσης μπορούν να εισαχθούν χημικοί τύποι. Τα ποσοστά των στοιχείων θα πρέπει συνολικά να ανέρχονται στο 100%.

Element	Weight fraction (%)

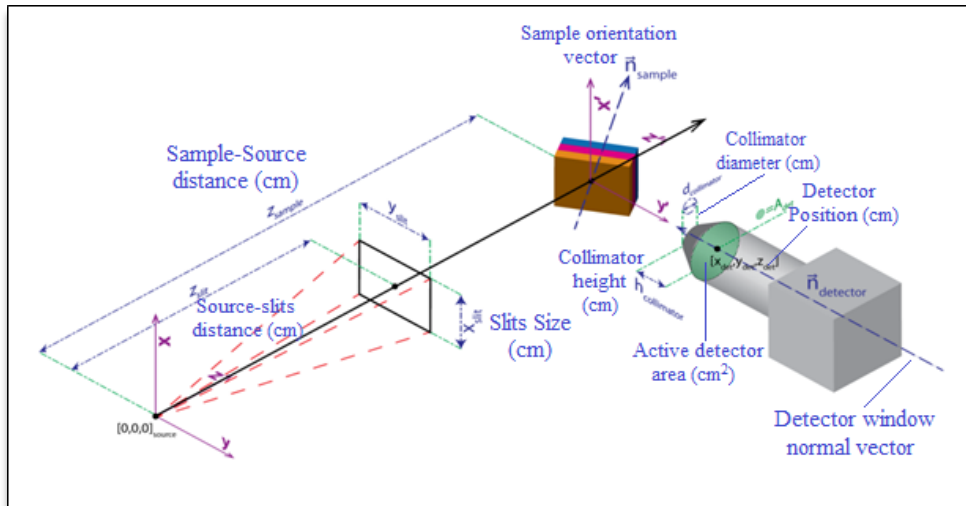
Weights sum (%)

Density (g/cm<sup>3</sup>)

Thickness (cm)

**Σχήμα 35.** Δημιουργία δείγματος με το πρόγραμμα XMI - MSIM. [20]

Η ενότητα "Γεωμετρία" επιτρέπει την είσοδο στον κώδικα της γεωμετρίας της πειραματικής διάταξης. Ορίζεται ένα καρτεσιανό σύστημα αναφοράς όπου α) αρχή του συστήματος είναι η θέση της πηγής, β) ο άξονας Z είναι κατά μήκος της ιονίζουσας δέσμης και κατεύθυνση το στόχο, γ) ο άξονας Y καθορίζει μαζί με τον Z το οριζόντιο επίπεδο, και γ) ο άξονας X είναι κάθετος στο επίπεδο που ορίζουν οι άξονες Y και Z.



**Σχήμα 36.** Η σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας [20]

Geometry			
Sample-source distance (cm)			<input type="text" value="10.5"/>
Sample orientation vector	x:	y:	z:
	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="1"/>
Detector window position (cm)	x:	y:	z:
	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="-1.4"/>	<input type="text" value="8.4"/>
Detector window normal vector	x:	y:	z:
	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0.559078"/>	<input type="text" value="0.829115"/>
Active detector area (cm <sup>2</sup> )			<input type="text" value="0.25"/>
Collimator height (cm)			<input type="text" value="0"/>
Collimator diameter (cm)			<input type="text" value="0"/>
Source-slits distance (cm)			<input type="text" value="10.5"/>
Slits size (cm)	x:	y:	
	<input type="text" value="0.067"/>	<input type="text" value="0.067"/>	

**Σχήμα 37.** Η γεωμετρία του φασματοσκοπίου M1 Mistral που αποτελείται από 9 παραμέτρους. Η κάθε παράμετρος εξηγείται παρακάτω. [20]

Η ενότητα “Excitation” επιτρέπει τον καθορισμό των χαρακτηριστικών της δέσμης των ακτίνων X που ακτινοβολεί το δείγμα. Το φάσμα ιονισμού μπορεί να αποτελείται από την υπέρθεση διακριτών φασματικών γραμμών και συνεχούς κατανομής.

Excitation							
Discrete energies							
Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s)	Vertical intensity (ph/s)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)	Sigma yp (rad)	Distribution type
20.0738	3082.35	3082.35	0	0	0	0	Monochromatic
20.2161	5939.31	5939.31	0	0	0	0	Monochromatic
22.6989	683.338	683.338	0	0	0	0	Monochromatic
22.7237	1333.86	1333.86	0	0	0	0	Monochromatic
23.172	117.041	117.041	0	0	0	0	Monochromatic
23.172	227.054	227.054	0	0	0	0	Monochromatic
28	1e+12	1e+09	0	0	0	0	Monochromatic

Continuous energies						
Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s/keV)	Vertical intensity (ph/s/keV)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)	Sigma yp (rad)
3.77	0	0	0	0	0	0
3.78	0.529372	0.529372	0	0	0	0
3.79	0.569608	0.569608	0	0	0	0
3.8	0.612465	0.612465	0	0	0	0
3.81	0.658094	0.658094	0	0	0	0
3.82	0.706629	0.706629	0	0	0	0
3.83	0.758221	0.758221	0	0	0	0
3.84	0.813024	0.813024	0	0	0	0
3.85	0.871203	0.871203	0	0	0	0
3.86	0.932925	0.932925	0	0	0	0

Σχήμα 38. Η ενότητα του Ιονισμού (Excitation) στο XMI-MSIM. [20]

Η ενότητα “Beam and detection absorbers” καθορίζει τους απορροφητές μεταξύ λυχνίας – δείγματος και δείγματος - ανιχνευτή. Στην πρώτη περίπτωση, μειώνεται η ένταση της εισερχόμενης δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα, ενώ στη δεύτερη μειώνεται η ένταση των φωτονίων που κατευθύνονται στον ανιχνευτή.

Beam absorbers			
Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
3	Al, Ti, Cu	5	0.0001

Detection absorbers			
Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
4	C, N, O, Ar	0.001205	1

Σχήμα 39. Επεξεργασία απορροφητών δέσμης (Beam absorbers) και ανίχνευσης (Detection absorbers).



Τέλος, στην ενότητα “Detector settings” εισάγονται οι παράμετροι του συστήματος ανίχνευσης.

Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
1	Si	2.33	0.045

**Σχήμα 40.** Παράδειγμα ρυθμίσεων των παραμέτρων του ανιχνευτή. [20]

### Έναρξη της προσομοίωσης

Η ενότητα “Simulation controls” αποτελείται από τις υποενότητες (Σχήμα 41) :

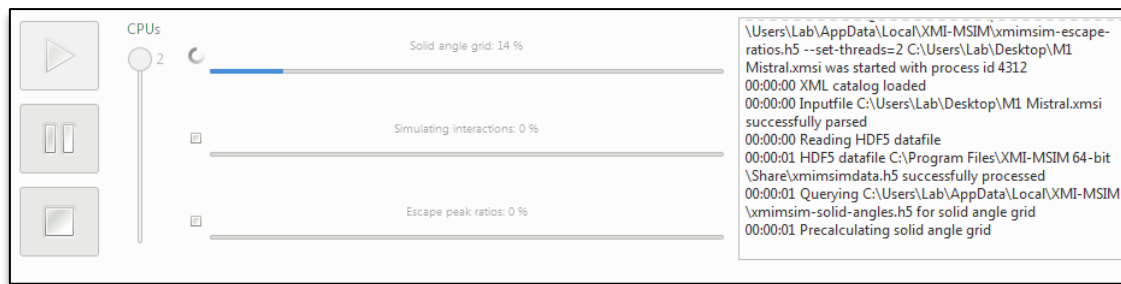
**Simulation Controls:** Όταν ο χρήστης έχει ολοκληρώσει την εισαγωγή των αρχείων εισόδου στην πρώτη καρτέλα, μπορεί στη συνέχεια να προχωρήσει στην εκτέλεση της προσομοίωσης.:

Executable: C:\Program Files\XMI-MSIM 64-bit\Bin\umimim.exe

Options:

- Simulate M-lines
- Simulate the radiative cascade effect
- Simulate the non-radiative cascade effect
- Enable variance reduction techniques
- Enable pulse pile-up simulation
- Enable Poisson noise generation
- Enable escape peaks support
- Enable advanced Compton scattering simulation
- Enable default seeds support
- Enable OpenCL

**Σχήμα 41.** Η δεύτερη καρτέλα ελέγχου της προσομοίωσης (Simulation controls) του XMI-MSIM. [20]

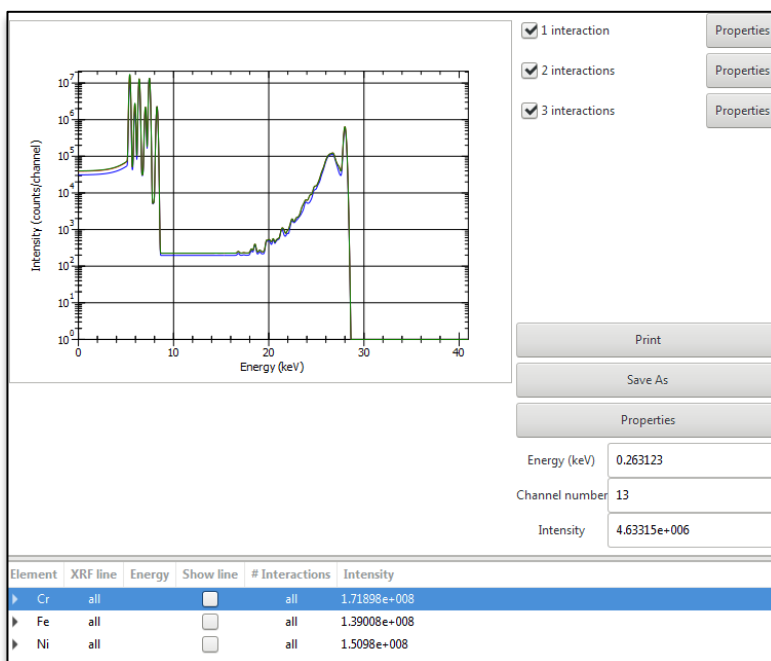


**Σχήμα 42.** Εκτέλεση της προσομοίωσης. Όταν όλες οι απαιτούμενες επιλογές έχουν ρυθμιστεί η προσομοίωση ξεκινά επιλέγοντας το κουμπί έναρξης της προσομοίωσης.

### Αποτελέσματα

Η τρίτη και τελευταία βασική καρτέλα του προγράμματος προσομοίωσης XMI. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποθηκεύονται σε ένα αρχείο .xmso (κόκκινο λογότυπο). Τα αρχεία αυτά ανοίγονται απευθείας με διπλό κλικ. Εναλλακτικά, τα αρχεία αυτά φορτώνονται από το XMI-MSIM κάνοντας κλικ στο κουμπί Open και, στη συνέχεια, ρυθμίζοντας το φίλτρο τύπου αρχείου σε αρχεία εξόδου (output) του XMI-MSIM.

Εάν η προσομοίωση εκτελέστηκε σωστά και σύμφωνα με το αρχείο εισόδου που εξηγήθηκε παραπάνω, θα πρέπει να υπάρχει ένα αποτέλεσμα ανάλογο με αυτό του επόμενου σχήματος.



**Σχήμα 43.** Αποτελέσματα προσομοίωσης με το XMI. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρατηρούνται οι κορυφές των στοιχείων Cr, Fe και Ni καθώς και οι εντάσεις στο κάτω μέρος της καρτέλας. [20]

Η γραφική παράσταση εμφανίζει από προεπιλογή τα διαφορετικά φάσματα που λαμβάνονται μετά από έναν αυξανόμενο αριθμό αλληλεπιδράσεων. Τα μεμονωμένα φάσματα μπορεί να είναι κρυμμένα και να εμφανίζονται πατώντας τα κουτάκια στα δεξιά του παραθύρου σχεδίασης.

Οι ιδιότητες ενός φάσματος μπορούν να τροποποιηθούν κάνοντας κλικ στο κουμπί Properties (Interaction properties – πάνω δεξιά) , το οποίο εκκινεί ένα παράθυρο διαλόγου που επιτρέπει στο χρήστη να αλλάξει το πλάτος γραμμής, τον τύπο γραμμής και το χρώμα γραμμής του φάσματος. Το δεύτερο κουμπί Properties (κάτω δεξιά), ανοίγει ένα παράθυρο διαλόγου με την επιλογή εναλλαγής μεταξύ γραμμικής και λογαριθμικής απεικόνισης των φασμάτων, καθώς και την επιλογή της αλλαγής των τίτλων των αξόνων.

- **Εντάσεις των φασματικών γραμμών (Net-line intensities)**

Το κάτω μέρος της καρτέλας περιέχει μια λίστα όλων των εντάσεων όλων των γραμμών φθορισμού ακτίνων X όλων των στοιχείων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Κάνοντας κλικ στα βέλη στην αριστερή πλευρά της λίστας, είναι δυνατό να επεκταθούν τμήματα που ανήκουν σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο, φασματική γραμμή και αριθμό αλληλεπίδρασης, αποκαλύπτοντας έτσι τις μεμονωμένες συνεισφορές σε μια συγκεκριμένη ένταση. Οι γραμμές μπορούν να εμφανιστούν στη γραφική παράσταση κάνοντας κλικ στο κενό εικονίδιο για την κατάλληλη γραμμή ή στοιχείο.

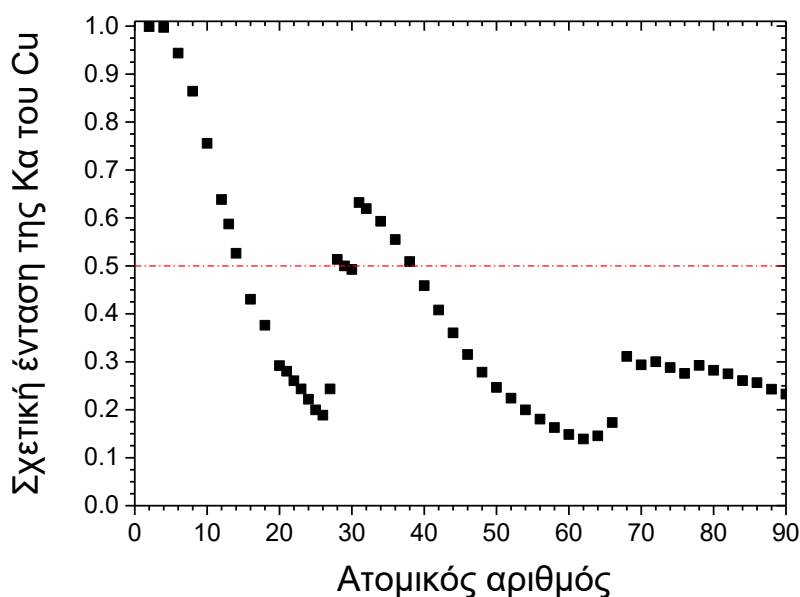
Element	XRF line	Energy	Show line	# Interactions	Intensity
▼ Cr	all		<input type="checkbox"/>	all	1.71898e+008
▶	KL2	5.4055	<input type="checkbox"/>	all	4.96968e+007
▼	KL3	5.4147	<input checked="" type="checkbox"/>	all	9.80083e+007
				1	6.21371e+007
				2	3.17921e+007
				3	4.07909e+006
▶	KM2	5.9467	<input type="checkbox"/>	all	8.11314e+006
▶	KM3	5.9467	<input type="checkbox"/>	all	1.60798e+007
▼ Fe	all		<input type="checkbox"/>	all	1.39008e+008
▶	KL2	6.3909	<input type="checkbox"/>	all	3.99898e+007
▶	KL3	6.4039	<input type="checkbox"/>	all	7.8713e+007
▶	KM2	7.058	<input type="checkbox"/>	all	6.83682e+006
▼	KM3	7.058	<input checked="" type="checkbox"/>	all	1.34679e+007
				1	1.09502e+007
				2	2.47558e+006
				3	42184
▼ Ni	all		<input type="checkbox"/>	all	1.5098e+008
▶	KL2	7.4609	<input type="checkbox"/>	all	4.33878e+007

**Σχήμα 44.** Επιλογή των γραμμών φθορισμού και εμφάνιση του αριθμού αλληλεπιδράσεων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα για το κράμα CrFeNi μπορούμε να παρατηρήσουμε τις εντάσεις όλων των κορυφών των στοιχείων που διέπουν το κράμα, καθώς και τη συνεισφορά του αριθμού αλληλεπιδράσεων στη παραγωγή του φάσματος.

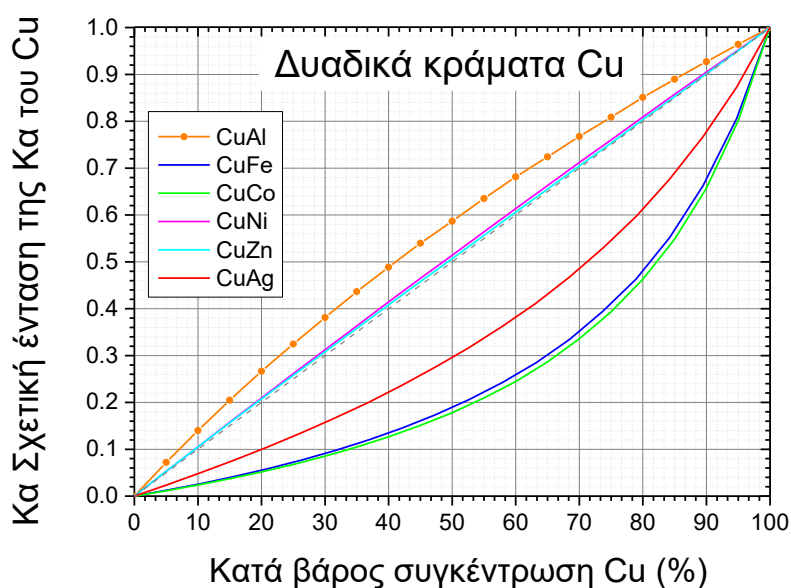
## 4. Μελέτη φαινομένων μήτρας

Επίδραση της σύστασης του στόχου

Υπολογίστηκαν τα φαινόμενα μήτρας σε δυαδικό σύστημα χαλκού σε συνδυασμό με κάποιο άλλο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Ο υπολογισμός έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος προσομοίωσης XMI, θεωρώντας ως στόχο δυαδικό κράμα το οποίο περιέχει 50% κατά βάρος Cu και 50% κατά βάρος στοιχεία με ατομικό αριθμό από  $Z=2$  έως  $Z=92$ . Το πάχος του στόχου είναι ίσο με 1 cm. Ως γεωμετρία της πειραματικής διάταξης επιλέχθηκε αυτή του φασματοσκοπίου M1-Mistral, με υψηλή τάση λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων-X είναι ίση με 50 kV (Σχήμα 27). Στο Σχήμα 45 δίνεται η σχετική ένταση της  $K\alpha$  του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX το οποίο περιέχει 50% κ.β Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την  $K\alpha$  του καθαρού Cu. Όπως παρατηρούμε η σχετική ένταση της  $K\alpha$  του Cu μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από 50%. Η τιμή της σχετικής έντασης εξαρτάται από την παρουσία του δεύτερου στοιχείου στο δυαδικό σύστημα, και αποτελεί έκφραση του φαινομένου μήτρας.



Σχήμα 45. Σχετική ένταση της  $K\alpha$  του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX το οποίο περιέχει 50% κ.β Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την  $K\alpha$  του καθαρού Cu.



Σχήμα 46. Σχετική ένταση της Κα του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX (X=Al, Fe, Co, Ni, Zn, Ag) σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την Κα του καθαρού Cu (Ref: Διπλωματική Θεόφιλος).

Στο Σχήμα 46 δίνεται η σχετική ένταση της Κα του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX (X=Al, Fe, Co, Ni, Zn, Ag) σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την Κα του καθαρού Cu (Ref: Διπλωματική Θεόφιλος). Η σχετική ένταση της Κα του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu αποτελεί την καμπύλη βαθμονόμησης. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη βαθμονόμησης εξαρτάται από το στοιχείο το οποίο συνοδεύει το χαλκό στο δυαδικό σύστημα, και είναι διαφορετική για κάθε δυαδικό σύστημα. Επιπλέον οι τιμές της καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να είναι είτε μεγαλύτερες είτε μικρότερες από την αναμενόμενη τιμή, με βάση την κατά βάρος συγκέντρωση του χαλκού στο δυαδικό σύστημα. Η σχετική ένταση της Κα του Cu για το σύστημα CuNi και CuZn είναι σχεδόν γραμμική και συμπίπτει με την κατά βάρος σύσταση (διαγώνιος), αλλά για τα υπόλοιπα στοιχεία απέχει σημαντικά από τη διαγώνιο.

#### Φαινόμενα μήτρας σαν συνάρτηση της χαρακτηριστικής ενέργειας

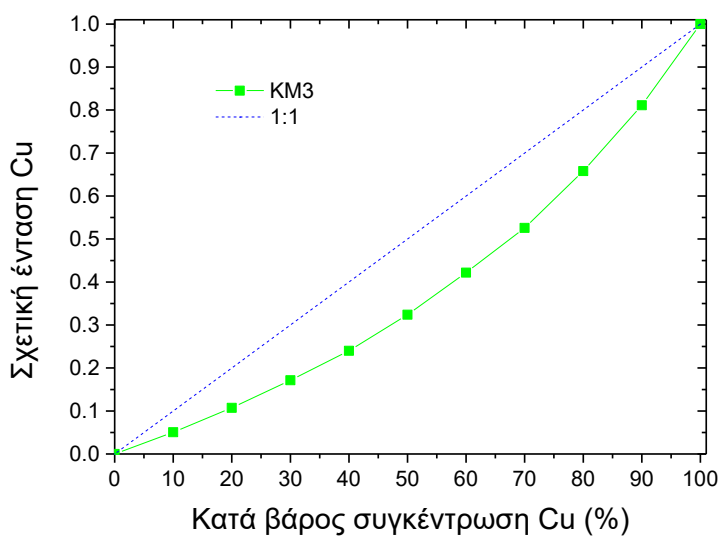
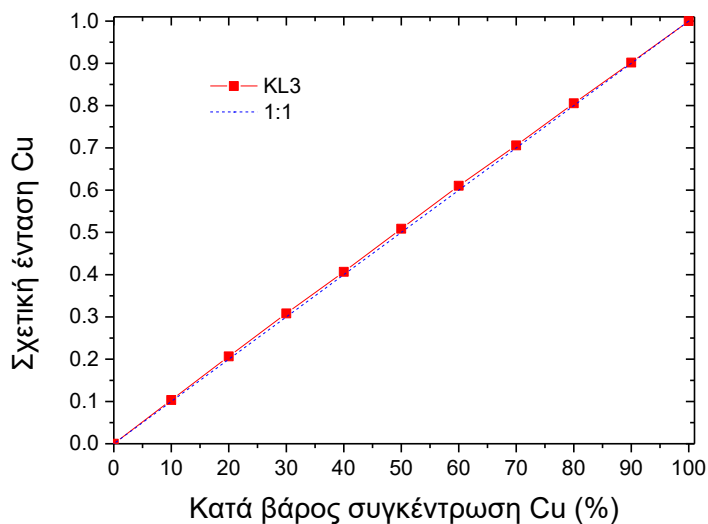
Υπολογίστηκαν οι σχετικές εντάσεις των Κα και Κβ μεταβάσεων του Cu και Ni για στόχο CuNi, πάχους 1 cm και για ενέργεια φωτονίων ίση με 10 keV, σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu (και εμμέσως του Ni).

Στο Σχήμα 47 δίνονται οι σχετικές εντάσεις της Κα και Κβ του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu το δείγμα. Η σχετική ένταση της Κα του Cu είναι ευθέως ανάλογη της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Αντίθετα η σχετική ένταση της Κβ του Cu δεν μεταβάλλεται ανάλογα με την κατά βάρος συγκέντρωση του Cu. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται σε φαινόμενα μήτρας, και παρατηρούμε ότι δύο

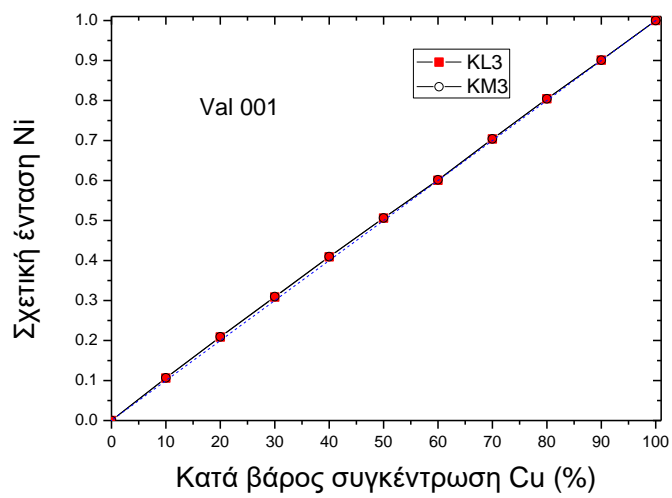
διαφορετικές μεταβάσεις του ίδιου στοιχείου (Cu) συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο.

Στο Σχήμα 47 δίνονται οι σχετικές εντάσεις της Kα και Kβ του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni το δείγμα. Η σχετική ένταση τόσο της Kα όσο και της Kβ του Ni είναι ευθέως ανάλογη της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni.

Συμπεραίνουμε ότι τα φαινόμενα μήτρας είναι συνάρτηση τόσο του στοιχείου, όσο και της μετάβασης φθορισμού που καταγράφουμε.



Σχήμα 47. Επάνω) Καμπύλη βαθμονόμησης της KL3 μετάβασης του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για το σύστημα CuNi, Κάτω) Καμπύλη βαθμονόμησης της KM3 μετάβασης του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για το σύστημα CuNi (Thickness = 1cm, Photon energy = 10 keV, CIC = 3)

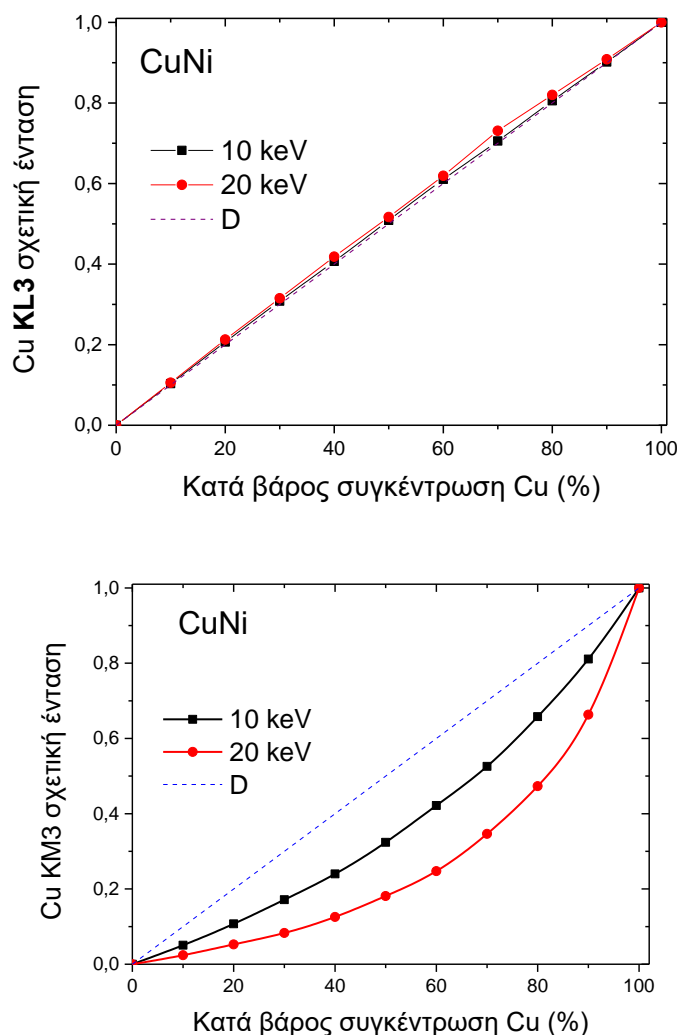


Σχήμα 48. Καμπύλη βαθμονόμησης των KL3 και KM3 μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni για το σύστημα CuNi (Thickness = 1cm, Photon energy = 10 keV, CIC = 3)

### Φαινόμενα μήτρας σαν συνάρτηση της ενέργειας ιονισμού

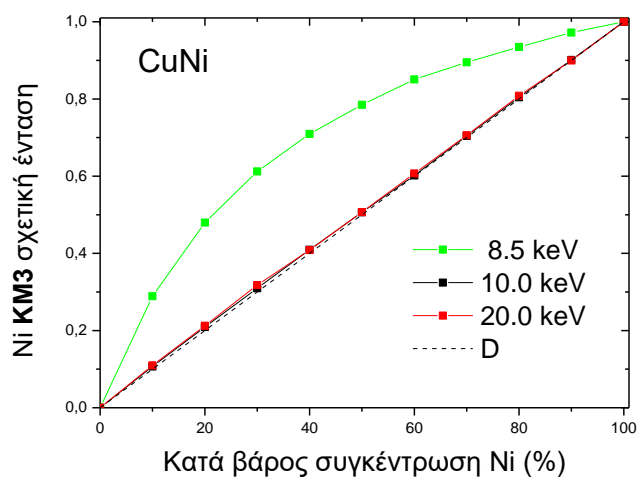
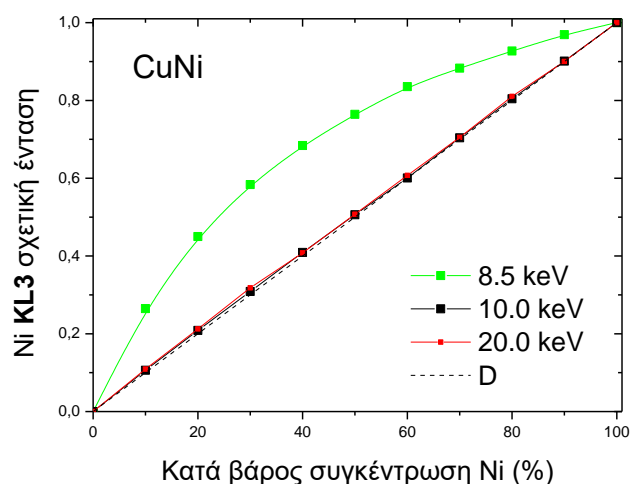
Στη συνέχεια εξετάστηκαν τα φαινόμενα μήτρας σαν συνάρτηση της ενέργειας ιονισμού. Ως στόχος επιλέγει το δυαδικό σύστημα χαλκού-νικελίου. Προσδιορίστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης τόσο της Κ $\alpha$  όσο και της Κ $\beta$  μετάβασης τόσο του χαλκού όσο και του νικελίου, σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσής τους. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 49 και Σχήμα 50.

Στην περίπτωση της Κ $\alpha$  μετάβασης του Cu παρατηρούμε ότι καμπύλη βαθμονόμησης βρίσκεται επί της διαγώνιου και είναι ανεξάρτητη της ενέργειας ιονισμού. Αντίθετα, στην περίπτωση της Κ $\beta$  μετάβασης του Cu παρατηρούμε φαινόμενα μήτρας στην καμπύλη βαθμονόμησης, τα οποία μεταβάλλονται με την ενέργεια ιονισμού.



Σχήμα 49. Cu K $\alpha$  και K $\beta$  σχετικές εντάσεις στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για ιονίζουσα ακτινοβολία 10 και 20 keV (Cumulative interactions contributions =3).



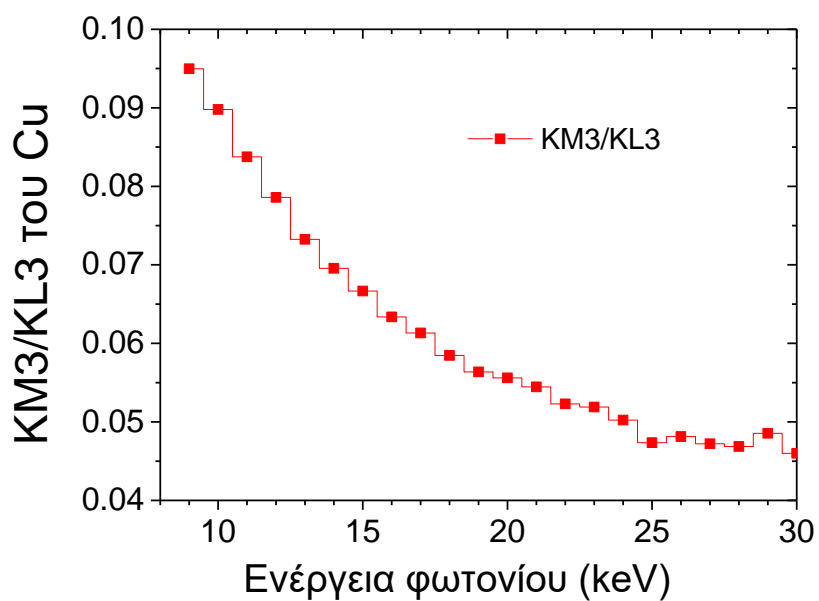


Σχήμα 50. Ni Κα και Κβ σχετικές εντάσεις στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni για ιονίζουσα ακτινοβολία 10 και 20 keV (Cumulative interactions contributions =3).

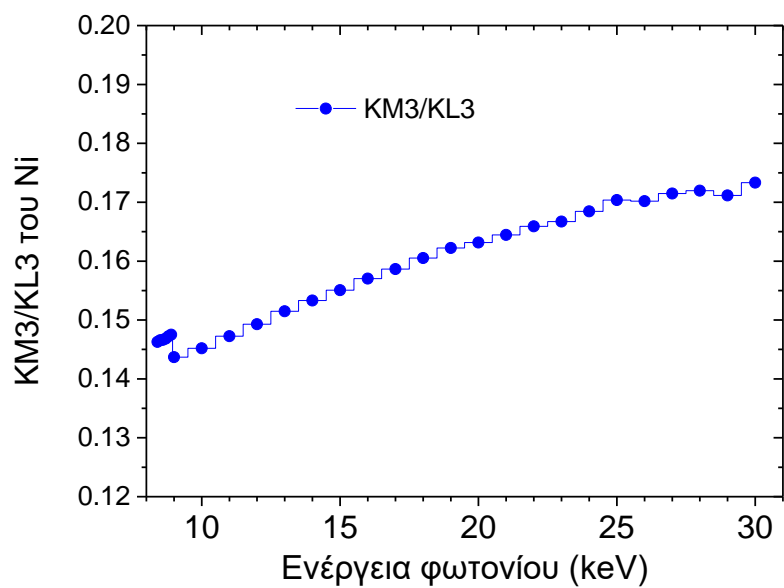
Στην περίπτωση τόσο της Κα, όσο και της Κβ μετάβασης του Ni παρατηρούμε ότι καμπύλη βαθμονόμησης βρίσκεται επί της διαγώνιου για ενέργειες ιονισμού 10 και 20 keV, αλλά διαφοροποιείται σημαντικά για ενέργεια ιονισμού ίση με 8.5 keV.

Η επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας στη διαφοροποίηση του λόγου Κβ/Κα του Cu και του Ni δίνονται στο Σχήμα 51 και Σχήμα 52, αντίστοιχα.

Συμπερασματικά τα φαινόμενα μήτρας είναι συνάρτηση των στοιχείων που συνθέτουν το υλικό, της μετάβασης φθορισμού που καταγράφουμε, αλλά και της ιονίζουσας ακτινοβολίας.



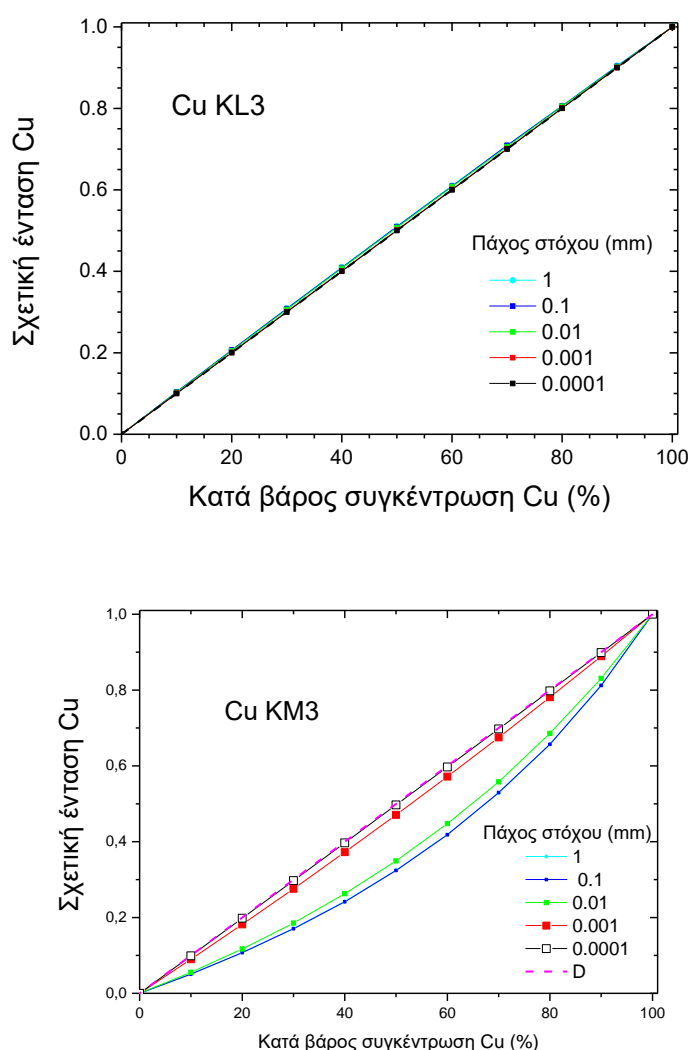
Σχήμα 51.  $KM3/KL3$  του Cu σαν συνάρτηση της ενέργειας του ιονίζοντος φωτονίου σε δυαδικό σύστημα CuNi, με 50% κ.β Cu. (Val004)



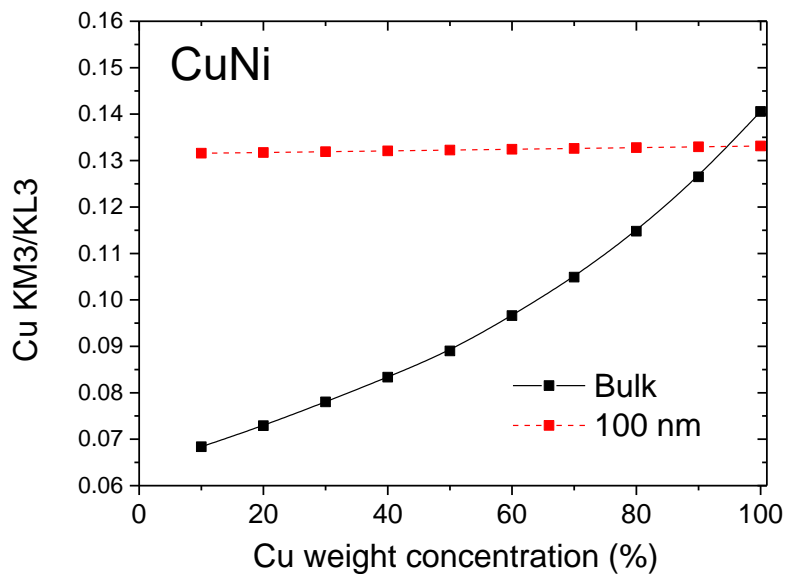
Σχήμα 52.  $KM3/KL3$  του Ni σαν συνάρτηση της ενέργειας του ιονίζοντος φωτονίου σε δυαδικό σύστημα CuNi, με 50% κ.β Ni.

### Φαινόμενα μήτρας σαν συνάρτηση του πάχους του στόχου

Στη συνέχεια εξετάστηκαν τα φαινόμενα μήτρας σαν συνάρτηση του πάχους του στόχου. Ως στόχος επιλέγει το δυαδικό σύστημα Cu-Ni. Προσδιορίστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης της Κ $\alpha$  και της Κ $\beta$  μετάβασης του Cu, σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 53. Δεν παρατηρούνται φαινόμενα στην Κ $\alpha$  του Cu ανεξάρτητα του πάχους του στόχου. Αντίθετα τα φαινόμενα μήτρας είναι συνάρτηση του πάχους του στόχου για την Κ $\beta$  του Cu. Για πάχος στόχου ίσο με 1 mm τα φαινόμενα μήτρας είναι πιο έντονα, μειώνονται όσο το πάχος του στόχου μικραίνει και εξαλείφονται για πάχος στόχου ίσο με 100 nm.



Σχήμα 53. Επάνω) Σχετική ένταση της Κ $\alpha$  του Cu στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για διάφορα πάχη του στόχου. Κάτω) Σχετική ένταση της Κ $\beta$  του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Η ιονίζουσα ακτινοβολία είναι ίση με ?? keV. (Cumulative interactions contributions =3).



Σχήμα 54.  $KM3/KL3$  λόγος εντάσεων του  $Cu$  στο δυαδικό σύστημα  $CuNi$  σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του  $Cu$ . Στην περίπτωση του στόχου “απείρου» πάχους ο λόγος μεταβάλλεται λόγω της διαφορετικής επίδρασης της μήτρας στις εντάσεις των  $K\alpha$  και  $K\beta$  μεταβάσεων. Στην περίπτωση του λεπτού στόχου (100 nm) ο λόγος παραμένει αμετάβλητος, καθότι η μήτρα δεν επηρεάζει τις εκπεμπόμενες σχετικές εντάσεις

Ο λόγος εντάσεων  $KM3/KL3$  του  $Cu$  στο δυαδικό σύστημα  $CuNi$  σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του  $Cu$  δίνεται στο Σχήμα 54. Στην περίπτωση του στόχου “απείρου” πάχους ο λόγος μεταβάλλεται σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης, λόγω της διαφορετικής επίδρασης της μήτρας στις εντάσεις των  $K\alpha$  και  $K\beta$  μεταβάσεων. Στην περίπτωση του λεπτού στόχου (100 nm) ο λόγος παραμένει αμετάβλητος, καθότι η μήτρα δεν επηρεάζει τις εκπεμπόμενες σχετικές εντάσεις

Συμπερασματικά οι σχετικές εντάσεις των φασματικών γραμμών καθορίζονται από τα φαινόμενα μήτρας. Τα φαινόμενα μήτρας είναι συνάρτηση :

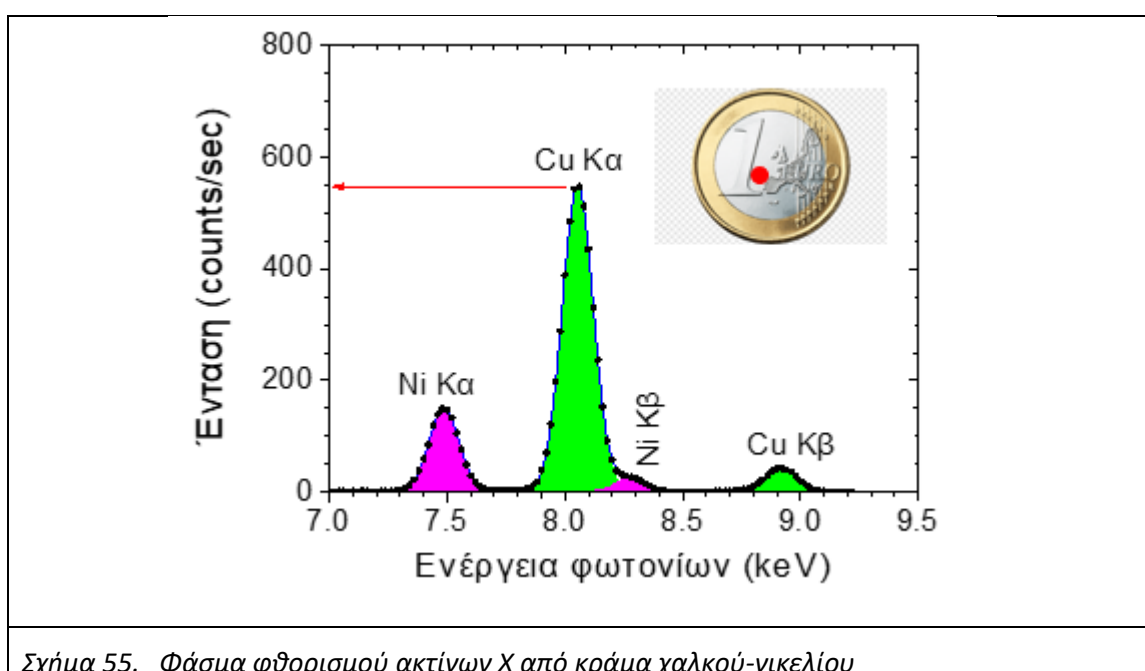
- της σύστασης του στόχου,
- της ενέργειας ιονισμού,
- της ενέργειας της μετρούμενης μετάβασης φθορισμού,
- του πάχους του στόχου.

Αποτελεί σημαντικό γεγονός η μη ύπαρξη φαινομένων μήτρας σε πολύ λεπτούς στόχους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι μετρούμενες εντάσεις να είναι ανάλογες της κατά βάρος συγκέντρωσης !

## 5. Μετρήσεις

### 5.1 Προσδιορισμός Cu σε κράμα χαλκού-νικελίου

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός της κατά βάρος συγκέντρωσης Cu και Ni σε δυαδικό κράμα χαλκού-νικελίου. Ειδικότερα στόχος είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των δύο αυτών στοιχείων στον εσωτερικό δίσκο του νομίσματος του ενός Ευρώ. Το φάσμα φθορισμού μετρήθηκε με τη χρήση του φασματοσκοπίου μικροφθορισμού M1-Mistral. Το φάσμα στην ενεργειακή περιοχή από 7.0-9.5 keV φαίνεται στο Σχήμα 55.



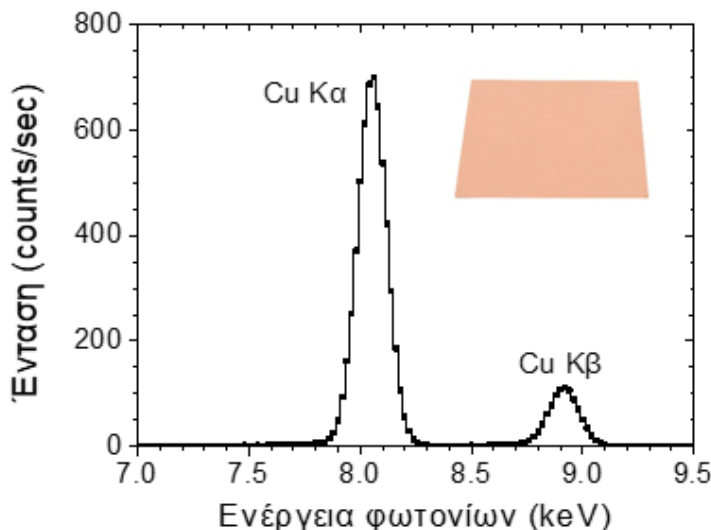
Σχήμα 55. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από κράμα χαλκού-νικελίου

Η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας της Ka του Cu προσδιορίστηκε ίση με 4384 φ/sec, ενώ η έκφρασή της σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Cu}^{Ka} = C_{Cu} \cdot M_{Cu}^{Ka} \cdot S_{Cu}^{Ka} \quad (18)$$

όπου  $I_{Cu}^{Ka}$  είναι η ένταση της Ka του Zn,  $C_{Cu}$  είναι η κατά βάρος συγκέντρωση,  $M_{Cu}^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας της βιταμίνης για την Ka του Cu, και  $S_{Cu}^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την Ka του Cu.

Το φάσμα φθορισμού των K μεταβάσεων από στόχο καθαρού χαλκού φαίνεται στο Σχήμα 56. Η ένταση της Ka του βρέθηκε ίση με 5787 φ/sec. Η έκφραση της έντασης σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu δίνεται από τη σχέση :



Σχήμα 56. Φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ από στόχο καθαρού χαλκού.

$$I_{Cu}^{Ka} = C_{Cu} \cdot M_{Cu}^{Ka} \cdot S_{Cu}^{Ka} \quad (19)$$

όπου  $I_{Cu}^{Ka}$  είναι η ένταση της Ka του Cu,  $C_{Cu} = 100\%$  είναι η κατά βάρος συγκέντρωση του καθαρού Cu,  $M_{Cu}^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας του καθαρού Cu για την Ka του Cu, και  $S_{Cu}^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την Ka του Cu.

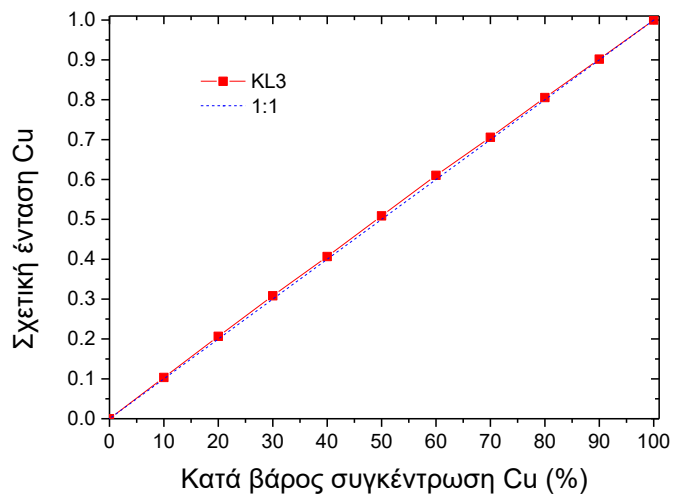
Η σχετική ένταση της Ka του Cu δίνεται από τη σχέση :

$$R_{Cu}^{Ka} = 0.757 = C_{Cu} \cdot \frac{M_{Cu}^{Ka}}{M_{Cu}^{Ka}} \quad (20)$$

Για να προσδιορισθεί η κατά βάρος συγκέντρωση χαλκού  $C_{Cu}$  απαιτείται η γνώση της καμπύλης βαθμονόμησης  $R_{Cu}^{Ka} = f(C_{Cu})$ . Η καμπύλη βαθμονόμησης προσδιορίζεται με τη βοήθεια των θεμελιωδών παραμέτρων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη χρήση του κώδικα XMI-MSIM, εισάγοντας τις παραμέτρους της γεωμετρίας του φασματοσκοπίου, των χαρακτηριστικών της λυχνίας και του συστήματος ανίχνευσης. Η καμπύλη βαθμονόμησης της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu, στο δυαδικό σύστημα χαλκού-νικελίου, δίνεται στο Σχήμα 58. Με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης και της εξίσωσης (20) προκύπτει ότι :

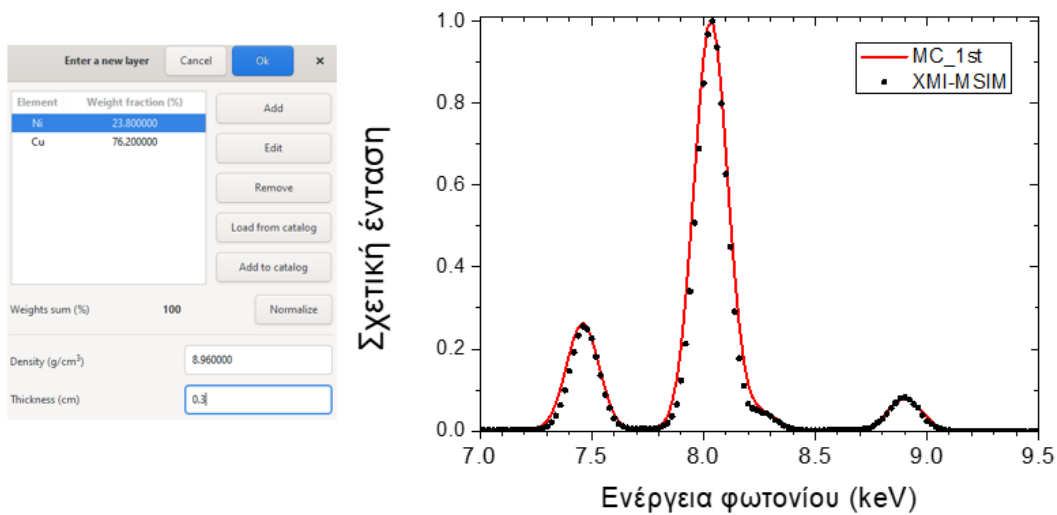
$$C_{Cu} = 76.2\% \quad (21)$$

Το αποτέλεσμα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την ονομαστική τιμή του χαλκού στο εσωτερικό του Ευρώ, η οποία είναι στην περιοχή του 75%.



Σχήμα 57. Καμπύλη βαθμονόμησης της σχετικής έντασης της  $K\alpha$  του  $Cu$  σαν συνάρτησης κατά βάρος σύστασης του  $Cu$ .

Για την επαλήθευση του αποτελέσματος προσδιορίστηκε το θεωρητικά αναμενόμενο φάσμα, με τη βοήθεια του κώδικα XMI-MSIM, και συγκρίθηκε με το πειραματικό φάσμα (Σχήμα 58). Τα δύο φάσματα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία.



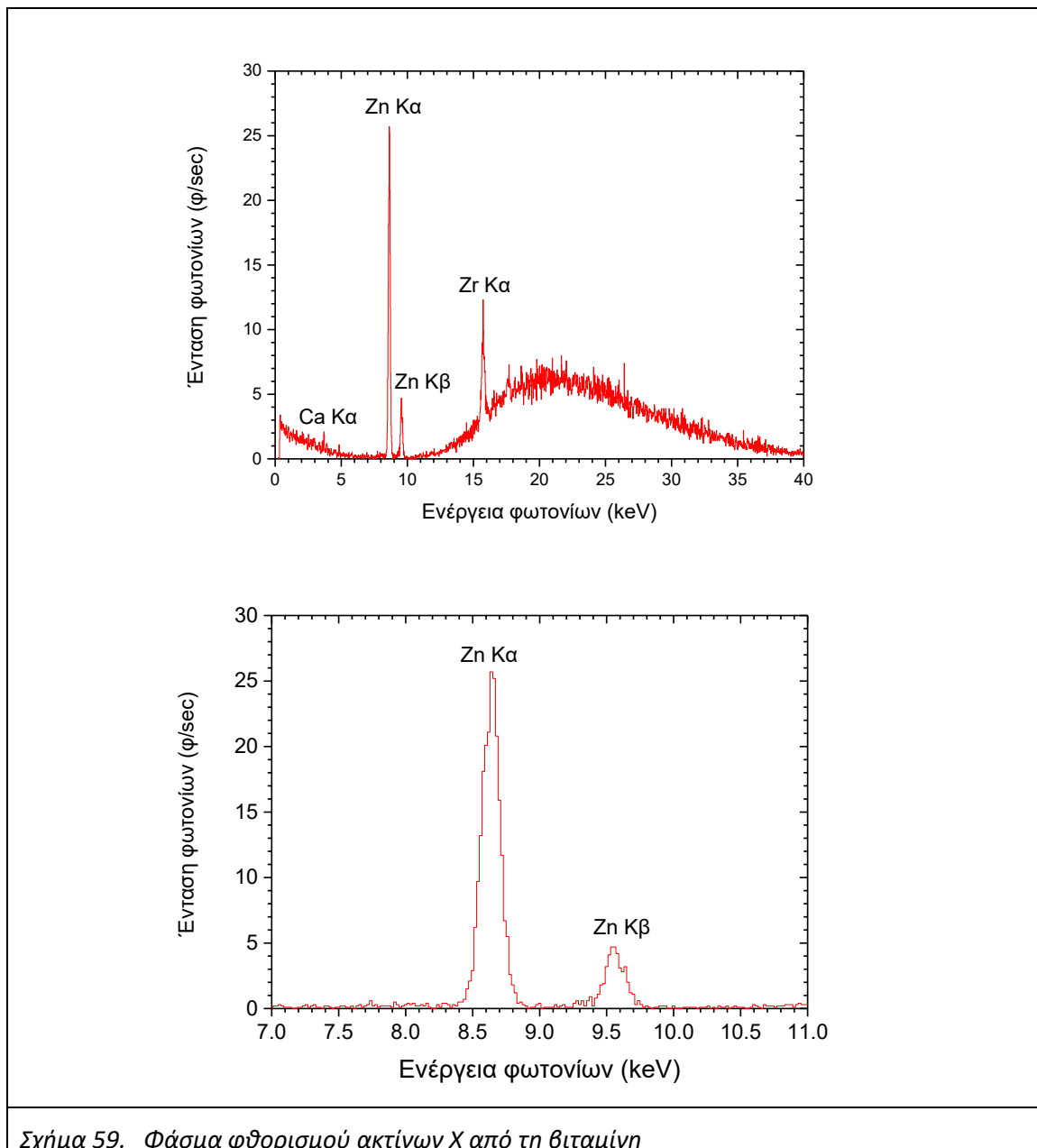
Σχήμα 58. Σύγκριση πειραματικά μετρούμενου φάσματος και φάσματος από προσομοίωση

## 5.2 Προσδιορισμός Zn σε ελαφριά μήτρα

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός της κατά βάρος συγκέντρωσης ψευδαργύρου σε ελαφριά μήτρα. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε μία εμπορικά διαθέσιμη βιταμίνη με ονομαστική τιμή συγκέντρωσης του Zn ίση με 0.25% κ.β.

Το φάσμα φθορισμού της βιταμίνης, όπως μετρήθηκε με το φασματοσκόπιο M1-Mistral, φαίνεται στο Σχήμα 59. Στο φάσμα διακρίνουμε την Kα και την Kβ του Zn. Το Zr προέρχεται από το σύστημα σύστημα ανίχνευσης του φασματοσκοπίου.

Η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας της Kα του Zn αν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση :



Σχήμα 59. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από τη βιταμίνη



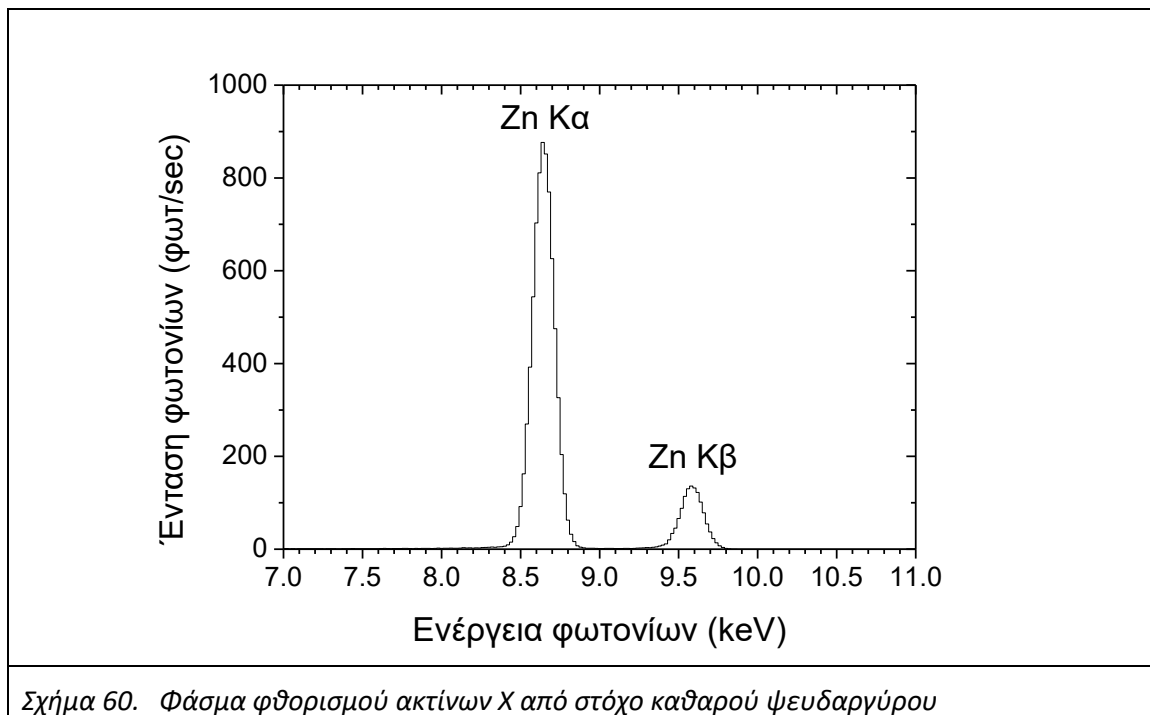
$$I_{Zn}^{Ka} = C_{Zn} \cdot M_{Zn}^{Ka} \cdot S_{Zn}^{Ka} \quad (22)$$

όπου  $I_{Zn}^{Ka}$  είναι η ένταση της Κα του Zn,  $C_{Zn}$  είναι η κατά βάρος συγκέντρωση,  $M_{Zn}^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας της βιταμίνης για την Κα του Zn, και  $S_{Zn}^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την Κα του Zn.

Η ένταση της Κα του Zn στη βιταμίνη συγκρίνεται με την ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας της Κα του Zn από καθαρό στόχο Zn (Σχήμα 60). Η ένταση της Κα του Zn στον καθαρό Zn δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Zn}^{Ka} = 100\% \cdot M_{Zn}^{Ka} \cdot S_{Zn}^{Ka} \quad (23)$$

όπου  $I_{Zn}^{Ka}$  είναι η ένταση της Κα του Zn,  $C_{Zn} = 100\%$  είναι η κατά βάρος συγκέντρωση του καθαρού Zn,  $M_{Zn}^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας του καθαρού Zn για την Κα του Zn, και  $S_{Zn}^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την Κα του Zn.



Σχήμα 60. Φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ από στόχο καθαρού ψευδαργύρου

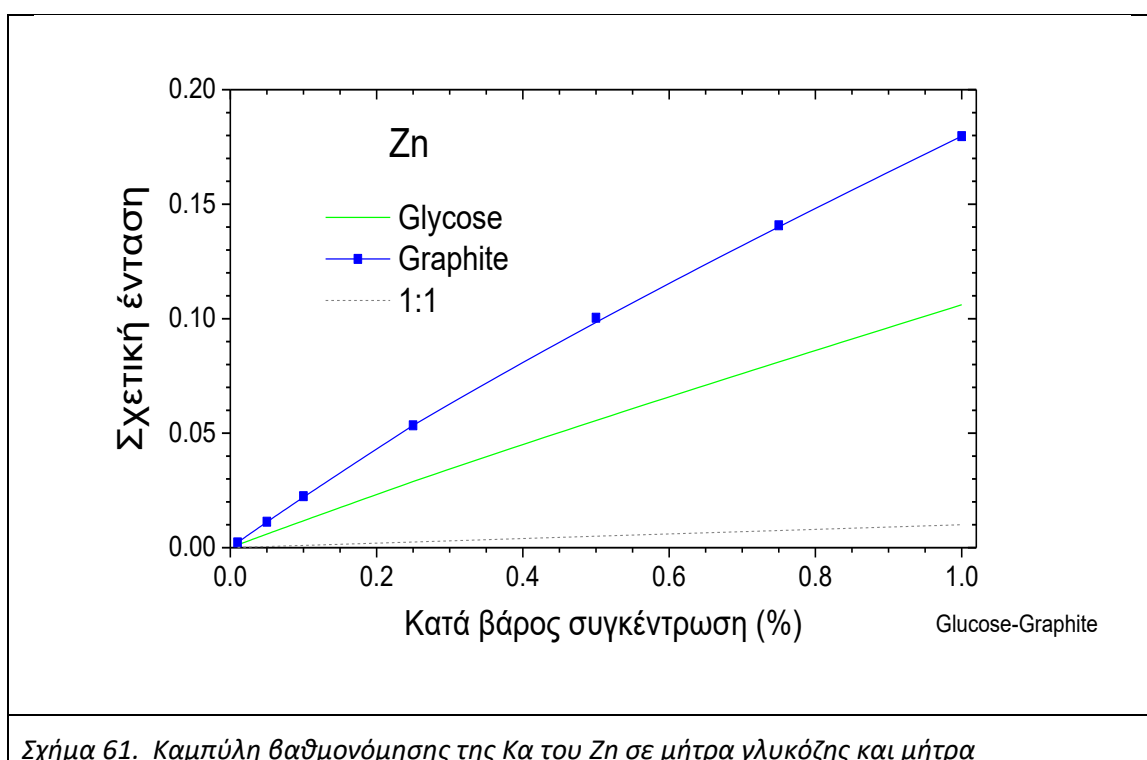
Η σχετική ένταση της Κα του Zn δίνεται από τη σχέση :

$$R_{Zn}^{Ka} \equiv \frac{I_{Zn}^{Ka}}{I_{Zn}^{Ka}} = C_{Zn} \cdot \frac{M_{Zn}^{Ka}}{M_{Zn}^{Ka}} \quad (24)$$

Συνεπώς για τον προσδιορισμό της κατά βάρος συγκέντρωσης του Zn από τη σχετική ένταση των Κα μεταβάσεων του Zn απαιτείται η γνώση του σχετικού

παράγοντα μήτρας ( $M_{Zn}^{Ka}/M_{Zn}^{Ka}$ ), ο οποίος προκύπτει από την καμπύλης βαθμονόμησης.

Η καμπύλη βαθμονόμησης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων, και ειδικότερα με τη χρήση του κώδικα XMI-MSIM. Επειδή η ονομαστική τιμή του Zn είναι μικρότερη του 1%, υπολογίσαμε συγκεντρώσεις Zn από 0-1%, αλλά επειδή δεν γνωρίζουμε την μήτρα υποθέσαμε δύο διαφορετικές μήτρες, μήτρα γλυκόζης και μήτρα γραφίτη. Οι καμπύλες βαθμονόμησης δίνονται στο Σχήμα 61. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Για συγκεκριμένη τιμή της σχετική έντασης προκύπτουν σημαντικά διαφορετικές τιμές της κατά βάρους συγκέντρωσης του Zn, ανάλογα με την μήτρα. Συμπερασματικά, η άγνωστη μήτρα της βιταμίνης καθιστά αδύνατη την ποσοτική ανάλυση.

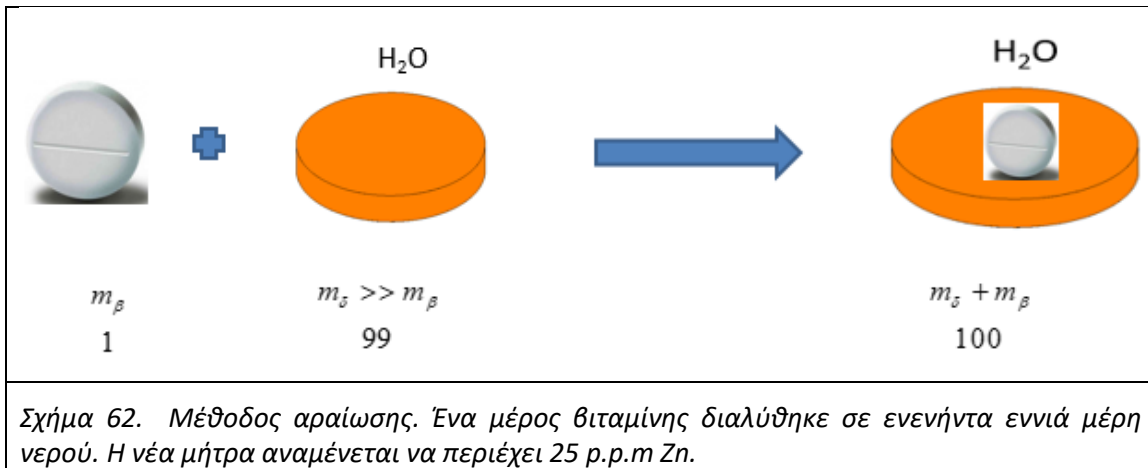


Σχήμα 61. Καμπύλη βαθμονόμησης της Ka του Zn σε μήτρα γλυκόζης και μήτρα γραφίτη

#### Μέθοδος της αραιώσης

Για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της άγνωστης μήτρας χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο της αραιώσης. Ένα μέρος βιταμίνης διαλύθηκε σε εννενήντα εννέα μέρη νερού (Σχήμα 61). Αυτό έχει αποτέλεσμα η μήτρα του διαλύματος να είναι κατά 99% υδατική. Η κατά βάρους συγκέντρωση του Zn στη μήτρα του διαλύματος αναμένεται να είναι περί τα 25 p.p.m (αρχική ονομαστική τιμή 0.25%). Η συγκέντρωση του Zn στη βιταμίνη  $C_{Zn}$  συνδέεται με τη συγκέντρωση του Zn στο υδατικό διάλυμα  $C_{Zn}$  με τη σχέση :

$$C_{Zn} = C_{Zn} \cdot \left( 1 + \frac{m_{\delta}}{m_{\beta}} \right) \quad (25)$$

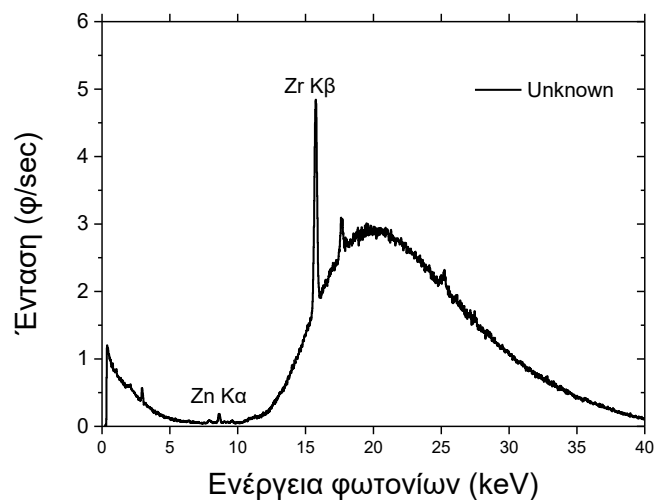


Το φάσμα φθορισμού του υδατικού διαλύματος βιταμίνης, όπως μετρήθηκε με το φασματοσκόπιο M1-Mistral, φαίνεται στο Σχήμα 63. Στο φάσμα διακρίνουμε την  $K\alpha$  και την  $K\beta$  του  $Zn$ . Το  $Zr$  προέρχεται από το σύστημα σύστημα ανίχνευσης του φασματοσκοπίου. Το φάσμα στην ενεργειακή περιοχή των  $K\alpha$  μεταβάσεων του  $Zn$  φαίνεται σε μεγέθυνση στο Σχήμα 64.

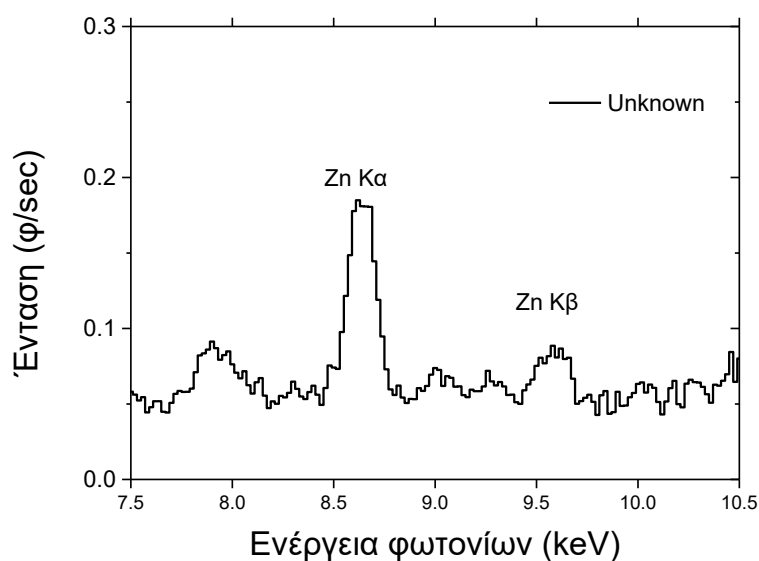
Η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας της  $K\alpha$  του  $Zn$  στο υδατικό διάλυμα σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης  $C_{Zn}$  δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Zn}^{Ka} = C_{Zn} \cdot M_{Zn}^{Ka} \cdot S_{Zn}^{Ka} \quad (26)$$

όπου  $I_{Zn}^{Ka}$  είναι η ένταση της  $K\alpha$  του  $Zn$ ,  $M_{Zn}^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας του υδατικού διαλύματος της βιταμίνης για την  $K\alpha$  του  $Zn$ , και  $S_{Zn}^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την  $K\alpha$  του  $Zn$ . Προσδιορισμός της κατά βάρος συγκέντρωσης  $C_{Zn}$  από την μετρούμενη ένταση  $I_{Zn}^{Ka}$  απαιτεί γνώση των παραγόντων μήτρας και ευαισθησίας του φασματοσκοπίου, δηλαδή τη καμπύλη βαθμονόμησης.



Σχήμα 63. Φάσμα φθορισμού ακτίνων  $X$  από το υδατικό διάλυμα βιταμίνης



**Σχήμα 64.** Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από το υδατικό διάλυμα βιταμίνης

Η ένταση  $I_{Zn}^{K\alpha}$  της Kα του Zn στο υδατικό διάλυμα της βιταμίνης βρέθηκε ίση με:

$$I_{Zn}^{K\alpha} (\varphi/\text{sec}) = 1.3 \pm 0.2 \quad (27)$$

Καμπύλη βαθμονόμησης με τη μέθοδο των προτύπων

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου (Zn), συγκέντρωσης  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  M. Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων έγινε στο 'Εργαστήριο Κεραμικών Υλικών' του τμήματος 'Μηχανικών Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών' του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο διάλυμα του ψευδαργύρου χρησιμοποιήσαμε το αντιδραστήριο  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  της εταιρίας MERCK. Κατά τη παρασκευή τους εφόσον ήταν γνωστή η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος, 100ml, η συγκέντρωσή τους,  $10^{-3}$  M αλλά και το ατομικό βάρος των στοιχείων μπορέσαμε να υπολογίσουμε την απαιτούμενη ποσότητα των αντιδραστηρίων. Για τη παρασκευή τους αφού πλύθηκαν ξανά τα εργαστηριακά σύνεργα, δηλαδή οι κωνικές φιάλες και η σπάτουλα, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο για να στεγνώσουν τελείως και να εξατμιστεί μέχρι και το παραμικρό ίχνος σταγονιδίου που θα μπορούσε να επηρεάσει το τελικό διάλυμα.

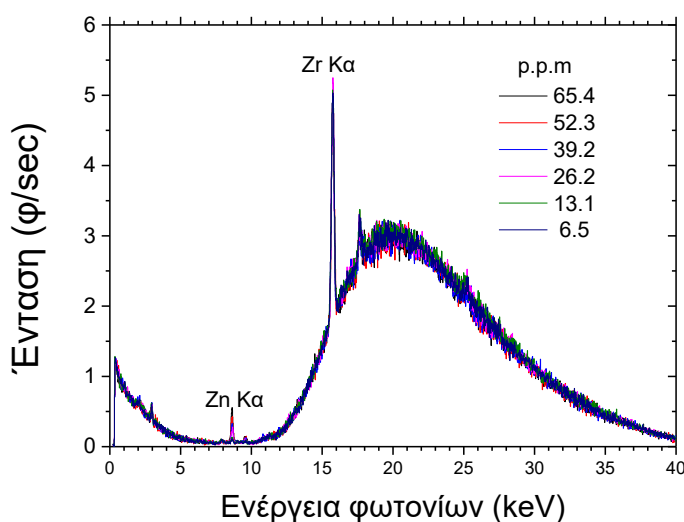
Στη συνέχεια δημιουργήσαμε αυτοσχέδια κοψίδια από αλουμινόχαρτο για τη ζύγιση των πρώτων υλών. Τα τοποθετήσαμε πάνω στο ζυγό ακρίβειας και αφού σταθεροποιήθηκε η ένδειξή του, τη μηδενίσαμε, ώστε να ζυγίσαμε την απαραίτητη ποσότητα για το κάθε διάλυμα.

Αφού ολοκληρώθηκε η ζύγιση τους, η ποσότητα των αντιδραστηρίων μεταφέρθηκε σε κωνικές φιάλες ακρίβειας και συμπληρώσαμε με υπερκάθαρο νερό (millierure) μέχρι η ένδειξη να φτάσει ακριβώς στα 100ml. Σε αυτό το σημείο χρειάστηκε να τα αναδεύσουμε και επειδή η ανάδευση τις φιάλης με το χέρι δεν ήταν αρκετή χρειάστηκε να μεταφέρουμε τα διαλύματα σε διάταξη ανάδευσης με υπερήχους. Ουσιαστικά η συσκευή είναι ένα λουτρό μέσα στο οποίο βυθίζουμε το διάλυμα μας και από τα τοιχώματα του εκπέμπονται υπέρηχοι η οποίοι πάλουν του εσωτερικό της φιάλης, δηλαδή τα υδατικά μας διαλύματα, και βοηθούν στην εξαιρετικής ποιότητας ανάδευση τους και ομογενοποίηση. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα διαλύματα ήταν πλέον έτοιμα να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης.

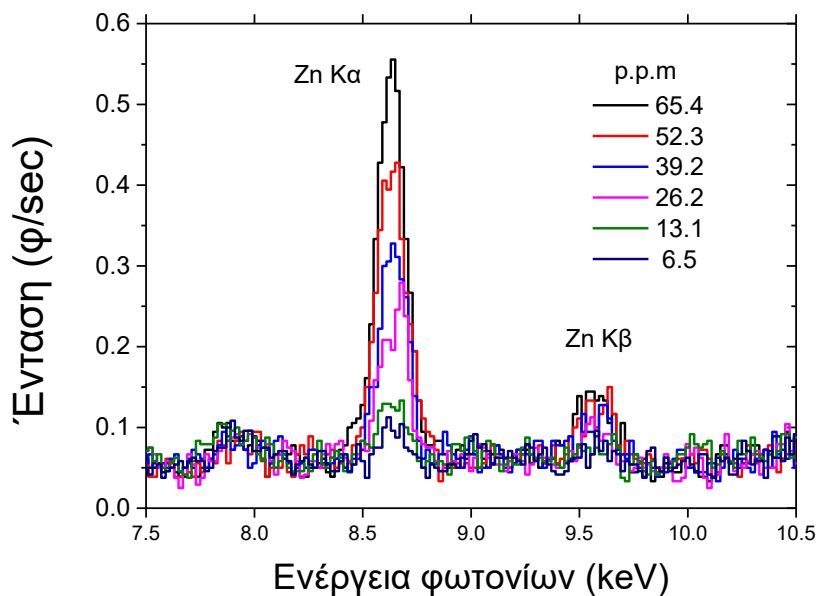


Σχήμα 65. Υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου συγκέντρωσης  $10^{-3}M$ .

Τα φάσματα φθορισμού των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου, για κατά βάρος συγκεντρώσεις από 6.5-65 p.p.m φαίνονται στο Σχήμα 66 και Σχήμα 67.



Σχήμα 66. Φάσματα φθορισμού ακτίνων X των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου



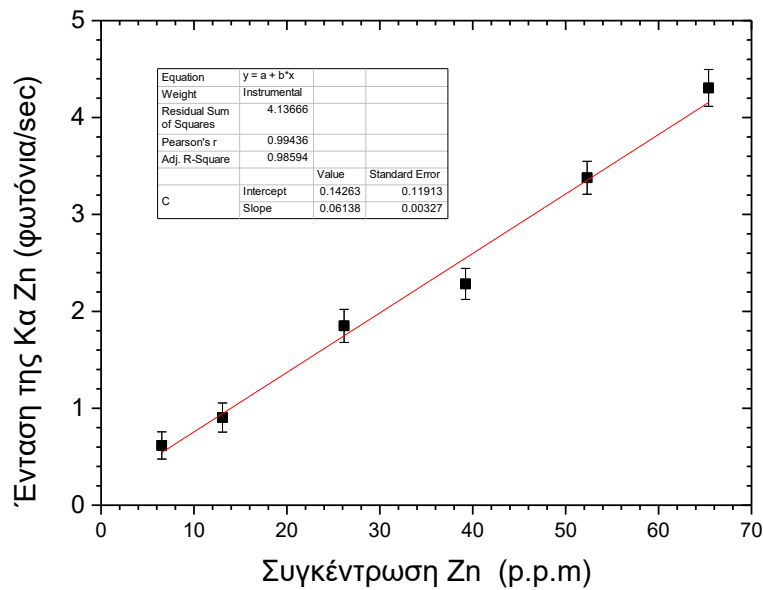
Σχήμα 67. Φάσματα φθορισμού ακτίνων Χ των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου, στην ενεργειακή περιοχή 7.5-10.5 keV

Οι εντάσεις των Kα μεταβάσεων του Zn δίνονται στον Πίνακα 4.

Molarity (mmol/l)	Συγκέντρωση (p.p.m)	Ένταση	Σφάλμα έντασης
1,0	65,4	4,31	0,19
0,8	52,3	3,38	0,17
0,6	39,2	2,28	0,16
0,4	26,2	1,85	0,17
0,2	13,1	0,90	0,15
0,1	6,5	0,62	0,14

Πίνακας 4. Οι εντάσεις των Kα μεταβάσεων του Zn στα πρότυπα υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου.

Η γραφική απεικόνιση της έντασης σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης δίνεται στο Σχήμα 68, και αποτελεί την καμπύλη βαθμονόμησης. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη βαθμονόμησης είναι γραμμική.



Σχήμα 68. Η καμπύλη βαθμονόμησης για την  $K\alpha$  του  $Zn$  σε υδατικό διάλυμα  $Zn$ .

Η γραμμική συσχέτιση μεταξύ έντασης και συγκέντρωσης αποτελεί την καμπύλη βαθμονόμησης. Εφαρμόζοντας θεωρία ελαχίστων τετραγώνων προκύπτει :

$$I_{Zn}^{K\alpha} (\varphi/sec) = (0.061 \pm 0.003) \cdot C_{Zn} (p.p.m) + (0.14 \pm 0.12) \quad (28)$$

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης  $Zn$  στην βιταμίνη

Με δεδομένο ότι η ένταση  $I_{Zn}^{K\alpha}$  της  $K\alpha$  του  $Zn$  στο υδατικό διάλυμα της βιταμίνης βρέθηκε ίση με  $I_{Zn}^{K\alpha} (\varphi/sec) = 1.3 \pm 0.2$  (σχέση (27)) και την καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει η κατά βάρος συγκέντρωση του  $Zn$  στο υδατικό διάλυμα  $C_{Zn}$  ίση με :

$$I_{Zn}^{K\alpha} (\varphi/sec) = 1.3 \pm 0.2 \Rightarrow C_{Zn} (p.p.m) = 21 \pm 4 \quad (29)$$

και συνεπώς η κατά βάρος συγκέντρωση του  $Zn$  στη βιταμίνη είναι ίση με  $Q$

$$C_{Zn} = C_{Zn} \cdot \left(1 + \frac{m_{\delta}}{m_{\beta}}\right) = (21 \pm 4) p.p.m \cdot \left(1 + \frac{99}{1}\right) \Rightarrow C_{Zn} = (0.21 \pm 0.4)\% \quad (30)$$

Το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με την ονομαστική τιμή.

### 5.3 Ιχνοστοιχεία μετάλλων σε ελαφριά μήτρα

Στη παρούσα ενότητα έγινε μελέτη ιχνοστοιχείων μετάλλων σε μήτρες αποτελούμενες από ελαφριά στοιχεία. Οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στους δύο στόχους (Α και Β) δίνονται στον Πίνακα 5. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων βρίσκονται στην περιοχή από μερικά p.p.m έως 4%. Στον στόχο «Α» η συνολική γνωστή συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων είναι περίπου 3%, ενώ το 97% της μήτρας αποτελείται από μη-ανιχνεύσιμα στοιχεία (C, O, Na,...). Αντίστοιχα, στον στόχο «Β» η συνολική γνωστή συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων είναι περίπου 6%, ενώ το υπόλοιπο 94% της μήτρας αποτελείται από μη-ανιχνεύσιμα στοιχεία.

Στοιχείο	Z	Στόχος Α		Στόχος Β	
		(%)	ppm	(%)	ppm
Mg	12	2,3662	23662	1,8750	18750
Ca	20			4,0000	40000
Cr	24			0,0010	10
Mn	25	0,0126	126	0,0500	500
Fe	26	0,3535	3535	0,1250	1250
Cu	29	0,0126	126		
Zn	30	0,1894	1894	0,1250	1250
Se	34	0,0003	3	0,0014	14
Mo	42			0,0013	13
I	53	0,0019	19	0,1500	1500
<b>Σύνολο</b>		<b>2,9365</b>	<b>29365</b>	<b>6,3287</b>	<b>63287</b>

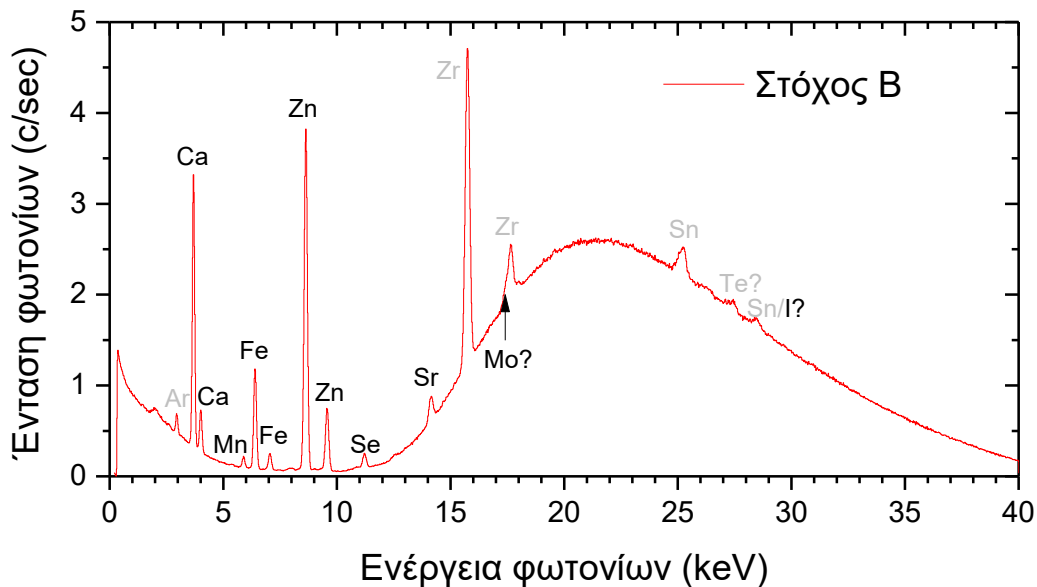
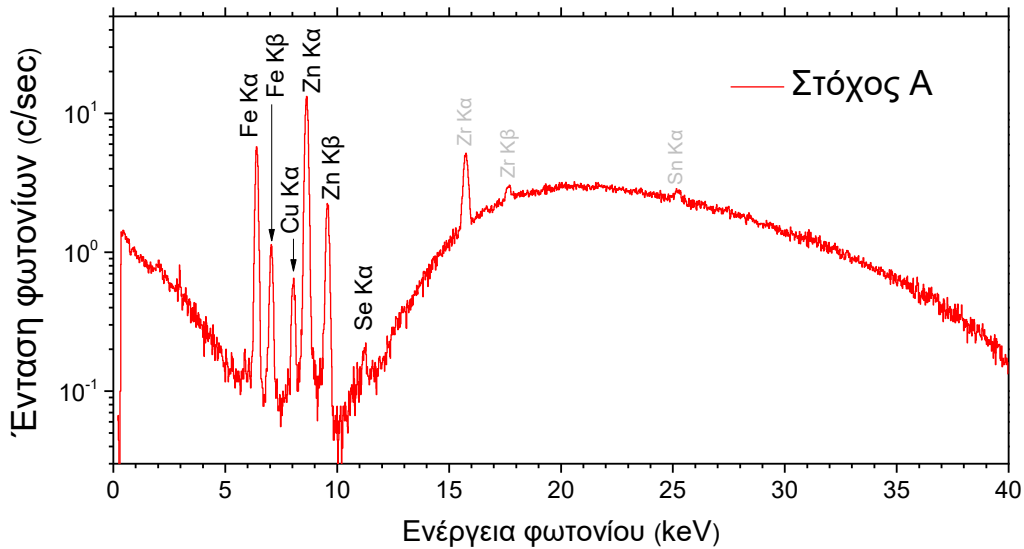
Πίνακας 5. Nominal weight concentration for

Τα φάσματα φθορισμού των στόχων «Α» και «Β», όπως μετρήθηκαν με το φασματοσκόπιο M1-Mistral, δίνονται στο Σχήμα 69. Από τα φάσματα μπορούν να προσδιορισθούν οι εντάσεις των φασματικών γραμμών, οι οποίες συνδέονται με τις κατά βάρος με τις σχέσεις :

$$\begin{aligned}
 I_{Ca}^{Ka} &= C_{Ca} \cdot M_{Ca}^{Ka} \cdot S_{Ca}^{Ka} \\
 I_{Fe}^{Ka} &= C_{Fe} \cdot M_{Fe}^{Ka} \cdot S_{Fe}^{Ka} \\
 I_{Zn}^{Ka} &= C_{Zn} \cdot M_{Zn}^{Ka} \cdot S_{Zn}^{Ka}
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

όπου  $I_i^{Ka}$  είναι η ένταση της Ka του στοιχείου i,  $C_i$  είναι η κατά βάρος συγκέντρωση του στοιχείου i,  $M_i^{Ka}$  είναι ο παράγοντας μήτρας για την Ka του του στοιχείου i, και  $S_i^{Ka}$  είναι η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την Ka του στοιχείου i.

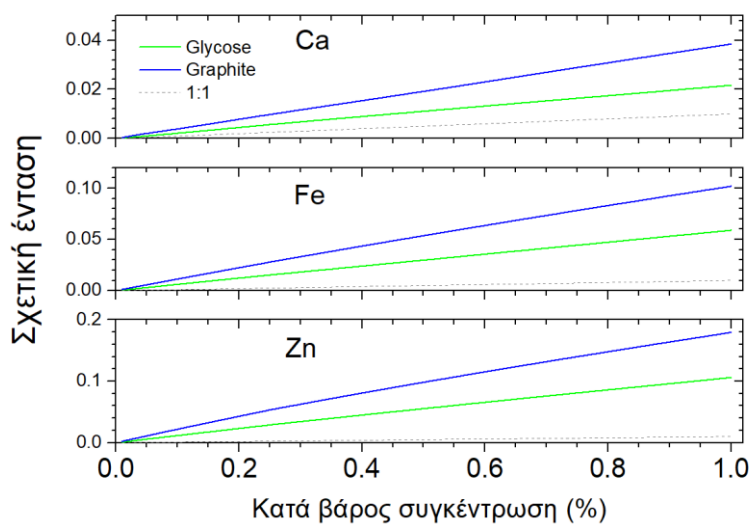




Σχήμα 69. Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-Χ με τη χρήση του φασματοσκοπίου MI-Mistral από τον στόχο Α (επάνω) και τον στόχο Β (κάτω) .

Συνεπώς για τον προσδιορισμό της κατά βάρος συγκέντρωσης του στοιχείου  $i$  από την ένταση των  $K\alpha$  μεταβάσεων του  $i$  απαιτείται η γνώση του παράγοντα μήτρας ( $M_i^{K\alpha}$ ), ο οποίος μπορεί να προσδιορισθεί από την καμπύλη βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων, και ειδικότερα με τη χρήση του κώδικα XMI-MSIM. Επειδή η μήτρα είναι άγνωστη υποθέσαμε μήτρα γλυκόζης και μήτρα γραφίτη. Οι καμπύλες βαθμονόμησης δίνονται στο Σχήμα 70. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Για συγκεκριμένη τιμή της σχετική έντασης προκύπτουν σημαντικά

διαφορετικές τιμές της κατά βάρους συγκέντρωσης του στοιχείου, ανάλογα με την μήτρα. Συμπερασματικά, η άγνωστη μήτρα δεν επιτρέπει την ποσοτική ανάλυση.



Σχήμα 70. Καμπύλη βαθμονόμησης για την Κα των στοιχείων Ca, Fe, Cu και Zn σε μήτρα γλυκόζης. Η μέγιστη κατά βάρους συγκέντρωση είναι 1%. Επίσης σημειώνεται η ευθεία η οποία αντιστοιχεί στην 1:1 αναλογία.

### Φθορισμός ακτίνων-Χ ολικής ανάκλασης

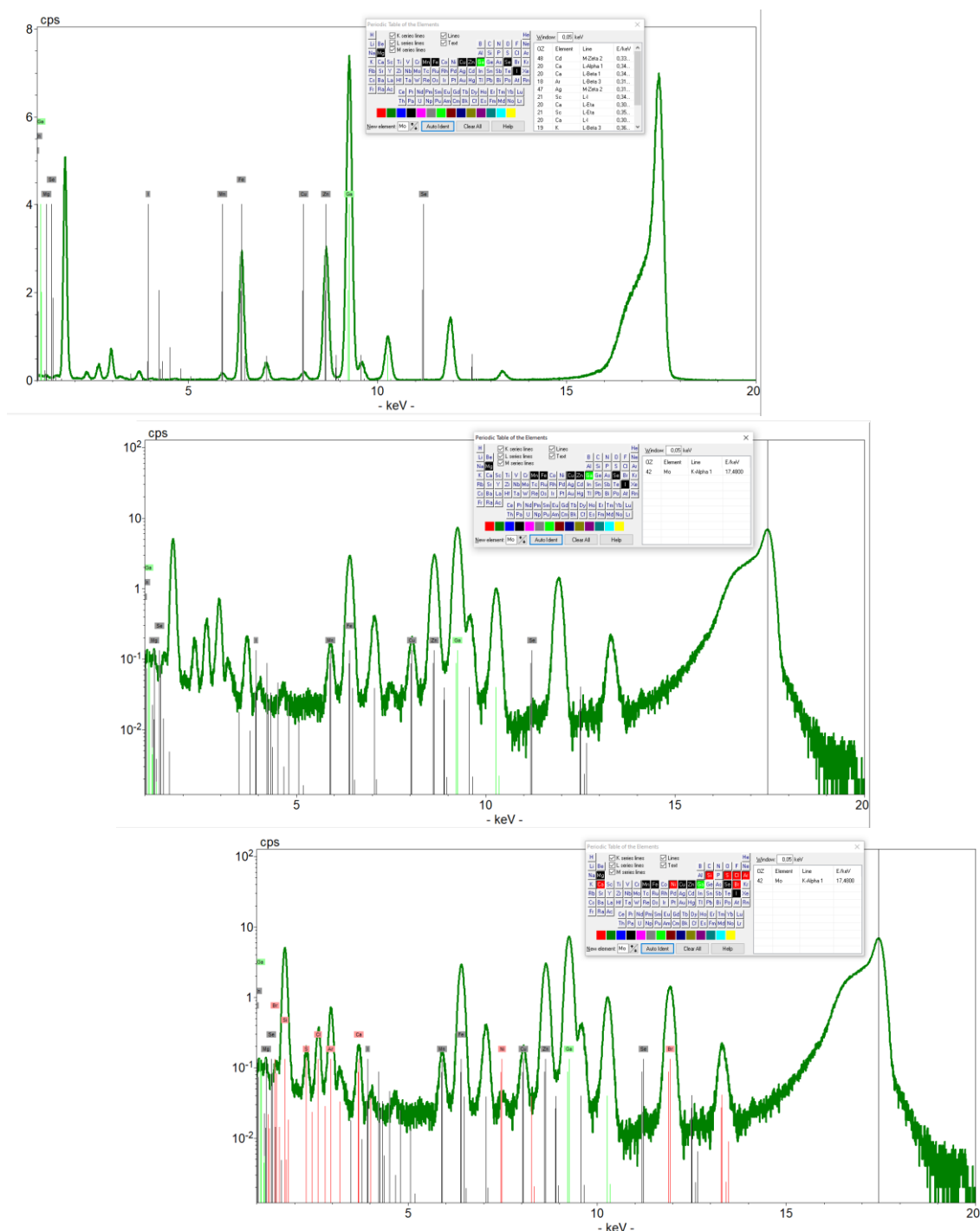
Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του S2 Picofox, Bruker, στο Εργαστήριο Ενόργανης Φαρμακευτικής Ανάλυσης, του Τμήματος Φαρμακευτικής, του Πανεπιστημίου Πατρών. Ως ιονίζουσα ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε η Κ $\alpha$  του Μο. Οι παράμετροι λειτουργίας της λυχνίας ήταν υψηλή τάση ίση με 50 kV και ρεύμα ίσο με 600 mA. Ο χρόνος μέτρησης ήταν 1000 s. Ως δειγματοφορέας χρησιμοποιήθηκε ύαλος χαλαζία (quartz glass).

Για τη προετοιμασία του δείγματος ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα :

- *Διαλυτοποίηση του δείγματος:* Ζυγίστηκαν με ακρίβεια 100 mg από κάθε δείγμα (samples A and B) και αναμείχθηκαν με 11 ml απεσταγμένου νερού (distilled water). Στη συνέχεια προστέθηκαν υπό ανάδευση 3 ml HCl 37% και 6ml HNO<sub>3</sub> 65%.
- *Πρόσθεση εσωτερικού προτύπου:* Σε κάθε 0.5 ml του διαλυτοποιημένου δείγματος προστέθηκαν 10  $\mu$ l of 1000 mg l<sup>-1</sup> Gallium (Fluka Analytical, Germany) ως εσωτερικό πρότυπο.
- Μετά την ομογενοποίηση του μείγματος, έγινε η τοποθέτηση του με τη βοήθεια πιπέτας στον «κενό» δειγματοφορέα.
- Ο «κενός» δειγματοφορέας είναι δίσκος χαλαζία πάνω στον οποίο έχει τοποθετηθεί με τη βοήθεια πιπέτας μείγμα από :
  - a. 11 ml of distilled water were mixed with 3ml HCl 37% and 6ml HNO<sub>3</sub> 65% under stirring.
  - b. 10  $\mu$ l of 1000 mg l<sup>-1</sup> Gallium (Fluka Analytical, Germany) as the internal standard were added in 0.5 ml of the blank sample.

## Στόχος "Α"

Το φάσμα TXRF του στόχου Α δίνεται στο Σχήμα 71.



Σχήμα 71. Φάσματα φθορισμού ακτίνων-X, ολικής ανάκλασης του στόχου Α. Επάνω) Απεικονίζονται οι αναμενόμενες θέσεις των φασματικών γραμμών των στοιχείων που δίνει ο κατασκευαστής και οι γραμμές του Ga, Μέσον) Το ίδιο με το επάνω, με λογαριθμικό τον άξονα της έντασης, Κάτω) Ταυτοποίηση όλων των φασματικών γραμμών που εμφανίζονται στο φάσμα.

Vitamins.rtx A_1_1									
Element	Line	Energy/keV	Counts / 1000 sec			Intensity (c/sec)			N/B
			Net	Backgr.	Sigma	Net	Backgr.	Sigma	
Mg	K12	1.254	1250	2674	81	1.3	2.7	0.1	0.5
Al	K12	1.486	1194	2581	80	1.2	2.6	0.1	0.5
Si	K12	1.74	105781	2429	333	105.8	2.4	0.3	43.5
P	K12	2.01	28	2258	67	0.0	2.3	0.1	0.0
S	K12	2.309	3052	2175	86	3.1	2.2	0.1	1.4
Cl	K12	2.622	7345	2144	108	7.3	2.1	0.1	3.4
Ar	K12	2.958	15629	1944	140	15.6	1.9	0.1	8.0
K	K12	3.314	422	1625	61	0.4	1.6	0.1	0.3
Ca	K12	3.692	4681	1438	87	4.7	1.4	0.1	3.3
Ti	K12	4.512	78	1308	52	0.1	1.3	0.1	0.1
Mn	K12	5.9	4423	1568	87	4.4	1.6	0.1	2.8
Fe	K12	6.405	89199	1744	304	89.2	1.7	0.3	51.1
Ni	K12	7.48	180	1788	61	0.2	1.8	0.1	0.1
Cu	K12	8.046	5240	2367	100	5.2	2.4	0.1	2.2
Zn	K12	8.637	101770	3032	328	101.8	3.0	0.3	33.6
Ga	K12	9.251	258254	3033	514	258.3	3.0	0.5	85.1
Se	K12	11.224	184	1134	50	0.2	1.1	0.1	0.2
Br	K12	11.924	55840	1281	242	55.8	1.3	0.2	43.6
Rb	K12	13.396	0	1707	58	0.0	1.7	0.1	0.0
Sr	K12	14.165	73	2348	69	0.1	2.3	0.1	0.0
Sr	L1	1.806	953	2418	76	1.0	2.4	0.1	0.4
Mo	K12	17.48	389934	19124	654	389.9	19.1	0.7	20.4
Mo	L1	2.292	1	2132	65	0.0	2.1	0.1	0.0
I	L1	3.938	-11	1365	52	0.0	1.4	0.1	0.0

Πίνακας 6: Πλήθος φωτονίων και εντάσεις από τον στόχο A (Spectrum A\_1\_1).

Οι εντάσεις των φασματικών γραμμών, όπως υπολογίσθηκαν με το πρόγραμμα ARTAX δίνονται στον Πίνακα 6. Οι εντάσεις που έχουν μετρηθεί για το Mo οφείλονται στην ελαστική σκέδαση της Ka του Mo προερχόμενη από τη λυχνία.

Οι κ.β. συγκεντρώσεις των στοιχείων προσδιορίζονται από τις εντάσεις σύμφωνα με τη σχέση :

$$C_x = C_{Ga} \cdot \frac{I_x}{I_{Ga}} \cdot \frac{S_{Ga}}{S_x} \quad (32)$$

Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η γνώση των συντελεστών ευαισθησίας για κάθε μετάβαση.

$$mC_{Zn} = m_{Ga} \cdot \frac{I_{Zn}}{I_{Ga}} \cdot \frac{S_{Ga}}{S_{Zn}} \Rightarrow$$

$$m_{Zn} = 10^{-2} mg \cdot \frac{101770 \text{ counts}}{\frac{258254}{2} \text{ counts}} \cdot \frac{S_{Ga}}{S_{Zn}} = 0.0079 * \frac{199}{180} mg = 0.0087 mg \quad (33)$$

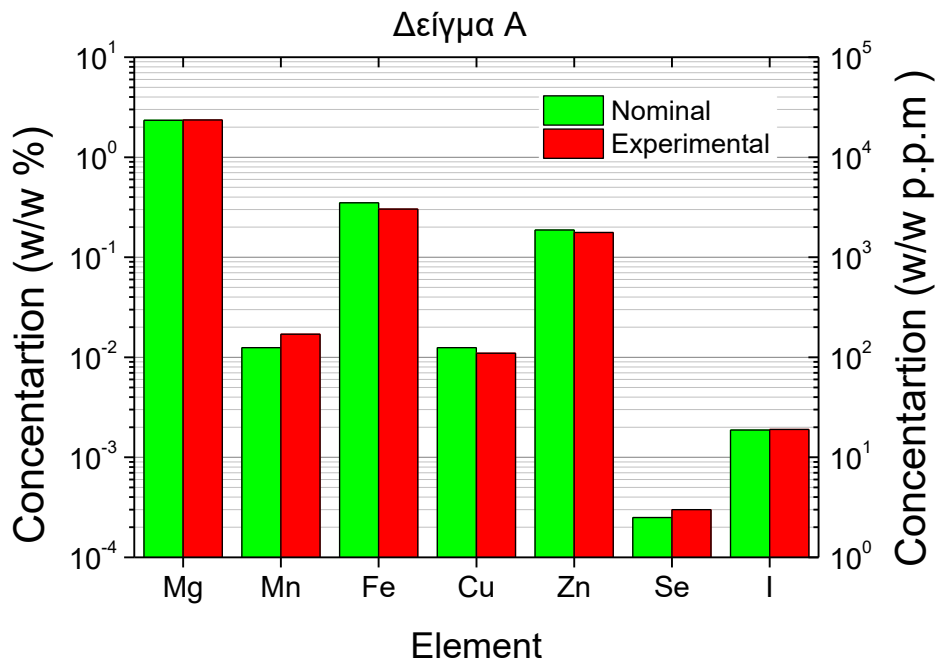
$$C_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{m_{sam}} = \frac{0.0087 \text{ mg}}{100 \text{ mg} \cdot \frac{0.5 \text{ ml}}{12 \text{ ml}}} = 0.206\% \quad (34)$$

Οι εξαγόμενες τιμές της κατά βάρος συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου δίνεται στον Πίνακα 7.

Η σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα Α δίνεται στο Σχήμα 72.

Στοιχείο	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 3	Μέσος όρος
<b>Mn</b>	0.0147	0.0158	0.0173	0.0160
<b>Fe</b>	0.3508	0.3531	0.3549	0.3449
<b>Cu</b>	0.0115	0.0127	0.0143	0.0124
<b>Zn</b>	0.2005	0.2143	0.2225	0.2124
<b>Mg</b>	2.2737	1.8431	1.4427	1.8532
<b>Se</b>	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
<b>I</b>	0.0030	0.0067	0.0070	0.0041

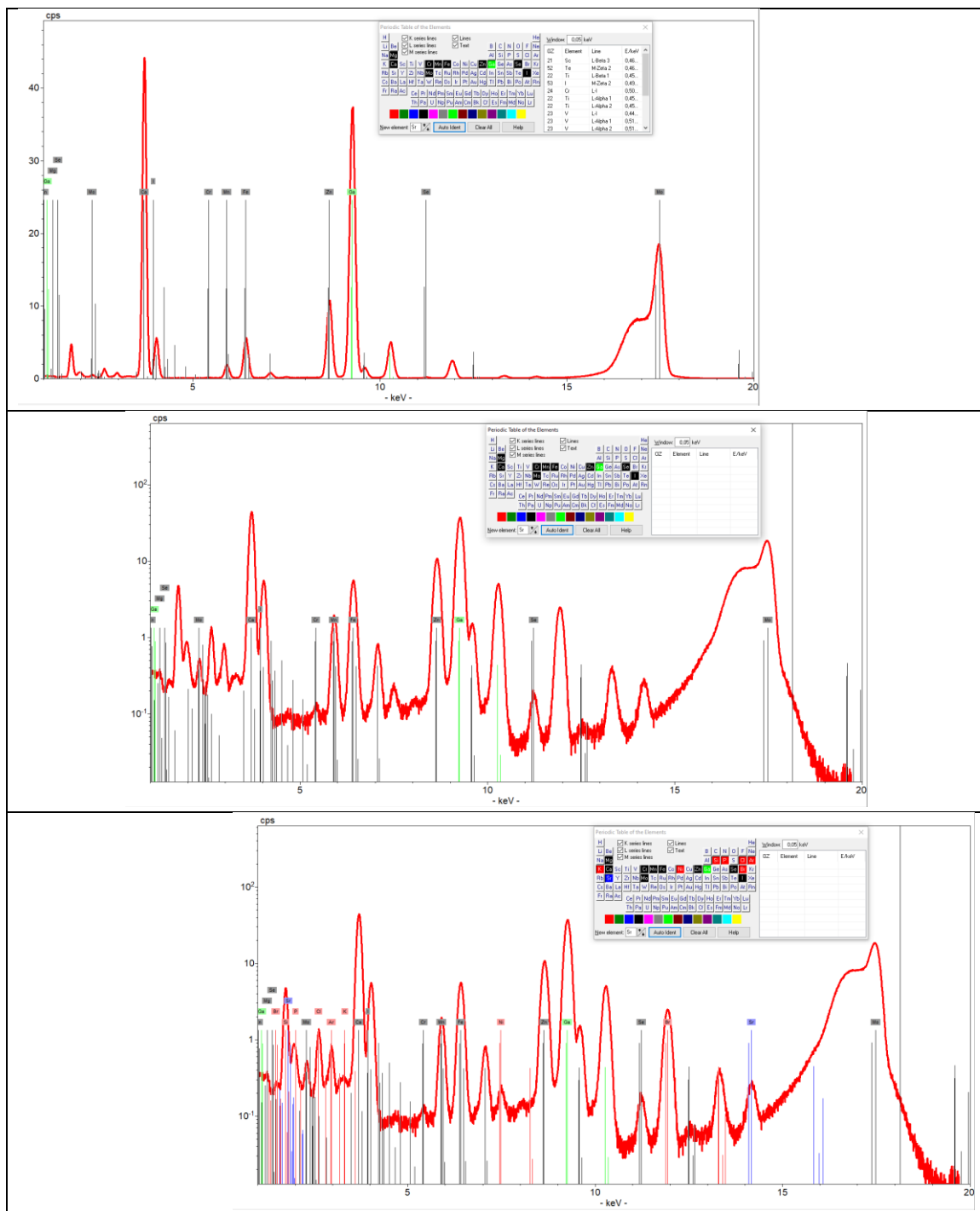
Πίνακας 7. Συγκέντρωση (% w/w) στοιχείων στο δείγμα Α. Μετρήσεις και αναλύσεις επαναλήφθηκαν τρεις φορές. Ο χρόνος μέτρησης είναι ίσος με 240 min.



Σχήμα 72. Σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα Α.

### Στόχος "Β"

Το φάσμα TXRF του στόχου Β δίνεται στο Σχήμα 71.



Σχήμα 73. Φάσματα φορισμού ακτίνων-X, ολικής ανάκλασης του στόχου Α. Επάνω) Απεικονίζονται οι αναμενόμενες θέσεις των φασματικών γραμμών των στοιχείων που δίνει ο κατασκευαστής και οι γραμμές του Ga, Μέσον) Το ίδιο με το επάνω, με λογαριθμικό τον άξονα της έντασης, Κάτω) Ταυτοποίηση όλων των φασματικών γραμμών που εμφανίζονται στο φάσμα.

Vitamins.rtx B_1_4									
Element	Line	Energy/keV	Counts / 1000 sec			Intensity (c/sec)			N/B
			Net	Backgr.	Sigma	Net	Backgr.	Sigma	
Mg	K12	1.254	3567	9252	149	3.6	9.3	0.1	0.4
Al	K12	1.486	782	8795	136	0.8	8.8	0.1	0.1
Si	K12	1.74	90928	9306	331	90.9	9.3	0.3	9.8
P	K12	2.01	7692	9773	165	7.7	9.8	0.2	0.8
S	K12	2.309	5519	9795	158	5.5	9.8	0.2	0.6
Cl	K12	2.622	25324	10151	214	25.3	10.2	0.2	2.5
Ar	K12	2.958	13627	10871	188	13.6	10.9	0.2	1.3
K	K12	3.314	3076	11335	160	3.1	11.3	0.2	0.3
Ca	K12	3.692	1157389	10300	1085	1157.4	10.3	1.1	112.4
Cr	K12	5.415	1105	5356	109	1.1	5.4	0.1	0.2
Mn	K12	5.9	53773	5985	256	53.8	6.0	0.3	9.0
Fe	K12	6.405	164497	6512	421	164.5	6.5	0.4	25.3
Ni	K12	7.48	2273	7379	130	2.3	7.4	0.1	0.3
Cu	K12	8.046	507	9183	137	0.5	9.2	0.1	0.1
Zn	K12	8.637	362875	11983	622	362.9	12.0	0.6	30.3
Ga	K12	9.251	1314056	12326	1157	1314.1	12.3	1.2	106.6
Se	K12	11.224	5041	3668	111	5.0	3.7	0.1	1.4
Br	K12	11.924	95436	4109	322	95.4	4.1	0.3	23.2
Sr	K12	14.165	7735	8062	154	7.7	8.1	0.2	1.0
Sr	L1	1.806	3552	9568	151	3.6	9.6	0.2	0.4
Mo	K12	17.48	1052127	74973	1096	1052.1	75.0	1.1	14.0
Mo	L1	2.292	1	9616	139	0.0	9.6	0.1	0.0
I	L1	3.938	14086	8297	175	14.1	8.3	0.2	1.7

Πίνακας 8: Extracted counts and intensity for sample B from Spectrum B\_1\_4

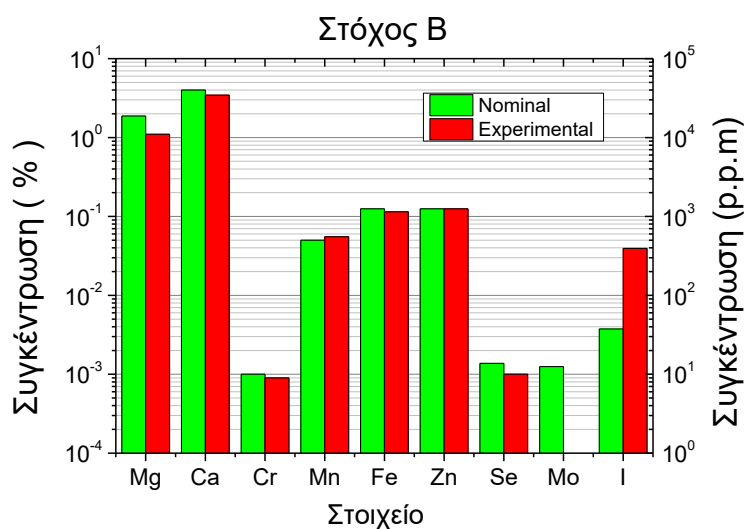
Οι εντάσεις των φασματικών γραμμών, όπως υπολογίσθηκαν με το πρόγραμμα ARTAX δίνονται στον Πίνακα 9. Οι εντάσεις που έχουν μετρηθεί για το Mo οφείλονται στην ελαστική σκέδαση της Kα του Mo προερχόμενη από τη λυχνία.

Η σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα B δίνεται στο Σχήμα 74.



Στοιχείο	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 3	Μέσος όρος
Ca	3.5404	3.3121	3.5365	3.4545
Mn	0.0540	0.0542	0.0579	0.0554
Fe	0.1321	0.1072	0.1102	0.1146
Zn	0.1189	0.1237	0.1309	0.1245
Mg	1.3158	0.7755	1.2069	1.0994
Se	0.0010	0.0009	0.0008	0.0009
I	0.0609	0.0247	0.0346	0.0393
Cr	0.0010	0.0008	0.0008	0.0009

Πίνακας 9. Συγκέντρωση (% w/w) στοιχείων στο δείγμα Β. Μετρήσεις και αναλύσεις επαναλήφθηκαν τρεις φορές. Ο χρόνος μέτρησης είναι ίσος με 240 min.



Σχήμα 74. Σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα Β.

## 6. Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπήρξε η θεωρητική και πειραματική μελέτη των φαινομένων μήτρας στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X. Τα φαινόμενα μήτρας παίζουν καταλυτικό ρόλο στην ποσοτική ανάλυση. Η μετρούμενη ένταση και η κατά βάρος συγκέντρωση δεν συνδέονται μεταξύ τους γραμμικά λόγω της ύπαρξης των φαινομένων μήτρας, τα οποία περιγράφονται ποσοτικά από τον παράγοντα μήτρας. Ο παράγοντας μήτρας περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις τόσο της ιονίζουσας δέσμης, όσο και της φθορίζουσας ακτινοβολίας με τον στόχο.

Η θεωρητική μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων. Οι υπολογισμοί έγιναν με τη μέθοδο προσομοιώσεων Monte Carlo, και ειδικότερα με τη χρήση του λογισμικού ελεύθερης πρόσβασης XMI-MSIM. Από τη μελέτη επαληθεύτηκε η εξάρτηση του παράγοντα μήτρας από : α) την κατά βάρος συγκέντρωση όλων των στοιχείων που συνθέτουν το υλικό, β) την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, γ) την ενέργεια της εξερχόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας και δ) το πάχος του στόχου. Συμπερασματικά η γνώση του παράγοντα μήτρας είναι προϋπόθεση για την στοιχειακή ανάλυση. Αδυναμία προσδιορισμού του παράγοντα μήτρας καθιστά ανέφικτη την στοιχειακή ανάλυση. Στην περίπτωση λεπτών στόχων ο παράγοντας μήτρας είναι ίσος με την επιφανειακή πυκνότητα του στόχου.

Η πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε με την καταγραφή φασμάτων φθορισμού ακτίνων-X υλικών από: α) κράμα CuNi, β) βιταμίνη που περιέχει 0.25% Zn και γ) βιταμίνες που περιέχουν μέταλλα σε συγκεντρώσεις από p.p.m έως %. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίου μικροφθορισμού ακτίνων-X (μ-XRF) και φασματοσκοπίου φθορισμού ακτίνων-X ολικής ανάκλασης (TXRF).

Οι μετρούμενες εντάσεις των χαρακτηριστικών μεταβάσεων επιτρέπουν την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, με την προϋπόθεση διαχείρισης του παράγοντα μήτρας. Αυτό επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία συσχετίζει μετρούμενη ένταση και κατά βάρος συγκέντρωση. Αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης είτε η γνώση είτε η απαλοιφή των φαινομένων μήτρας.

Στην περίπτωση του κράματος CuNi οι παράγοντες που συνεισφέρουν στον παράγοντα μήτρας είναι γνωστοί, με αποτέλεσμα να είναι εφικτός ο προσδιορισμός της καμπύλης βαθμονόμησης και συνεπώς ο ποσοτικός προσδιορισμός της κατά βάρος συγκέντρωσης Cu και Ni.

Στην περίπτωση του Zn στη βιταμίνη, η ύπαρξη στοιχείων μικρού ατομικού καθιστά αδύνατη την εξαγωγή καμπύλης βαθμονόμησης. Εφαρμόσαμε την μέθοδο της αραίωσης, διαλύοντας την βιταμίνη σε εκατονταπλάσια ποσότητα νερού. Με αυτό τον τρόπο έγινε αναγωγή του προβλήματος στον προσδιορισμό συγκέντρωσης Zn σε νερό. Προσδιορίστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης με τη μέθοδο των προτύπων και έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Zn.

Τέλος στην περίπτωση συγκεντρώσεων μετάλλων από p.p.m έως και 5% σε μήτρες όπου η ύπαρξη στοιχείων μικρού ατομικού υπερβαίνει το 80-90% η εξαγωγή καμπύλης βαθμονόμησης είναι αδύνατη. Επίσης αραίωση συγκεντρώσεων μερικών p.p.m οδηγεί σε συγκεντρώσεις μη ανιχνεύσιμες από το φασματοσκόπιο. Για αυτό στο σκοπό η μελέτη έγινε με τη χρήση λεπτών στόχων (απαλοιφή των φαινομένων μήτρα) και την εισαγωγή εσωτερικού προτύπου. Αναγκαία συνθήκη, λόγω του λεπτού στόχου, η ελαχιστοποίηση της ακτινοβολίας υποστρώματος, το οποίο μας οδήγησε στη χρήση φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X ολικής ανάκλασης. Έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της πλειονότητας των μετάλλων στην περιοχή από p.p.m έως και 5%.

## 7. Βιβλιογραφία

1. K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici, A. Snigirev, A. Kn, I. De Ryck, I. {De Ryck}, *Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry*, *X-Ray Spectrom.* 29 (2000) 73–91. doi: [10.1002/1097](https://doi.org/10.1002/1097)
2. S. Flude, M. Haschke, M. Storey, J. Harvey, *Application of benchtop micro-XRF to geological materials*, *Mineral. Mag.* 81 (2017) 923–948. doi: [10.1180/minmag.2016.080.150](https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.150).
3. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης, *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”*, Άσκηση 8: Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017.
4. D.F. Anagnostopoulos, *X-ray emission spectroscopy optimization for chemical speciation in laboratory*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 148 (2018) 83–91. doi: [10.1016/j.sab.2018.06.004](https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.06.004).
5. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης, *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”*, Άσκηση 9: Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017.
6. P. Brouwer, “*THEORY OF XRF*”, σελ. 7-36, βιβλίο *PANalytical THEORY OF XRF Getting acquainted with the principles*, Peter Brouwer, PANalytical B.V, Netherlands, 2010.
7. T. Schoonjans, V.A. Solé, L. Vincze, M. Sanchez del Rio, K. Appel, C. Ferrero, *A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 82 (2013) 36–41. doi: [10.1016/J.SAB.2012.12.011](https://doi.org/10.1016/J.SAB.2012.12.011).
8. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ. Παπαγιάννης, *ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”*, Άσκηση 8: Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017.
9. K. Pytlakowska, R. Sitko, *Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous determination of zinc and copper in water samples*, *Anal. Methods.* 5 (2013) 6192. doi: [10.1039/c3ay40695d](https://doi.org/10.1039/c3ay40695d).
10. R. Sitko, *Determination of thickness and composition of thin films by x-ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms*, *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 265–272. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1012>.
11. Klockenkämper, r. (1997): Αναλυτική ανάλυση φθορισμού ακτίνων Χ συνολικής αντανάκλασης
12. Google search: [scanning micro XRF](#)
13. <http://gixa.ati.tuwien.ac.at/gixa.xhtml>
14. [http://users.uoi.gr/danagno/TXY/EX\\_08\\_2013.pdf](http://users.uoi.gr/danagno/TXY/EX_08_2013.pdf)
15. <https://gate.iesl.forth.gr/~kafesaki/Modern-Physics/notes-pdf/Notes-Kef1.pdf>
16. <http://www.physics4u.gr/articles/2002/blackbody.html>
17. <http://www.physics.uoi.gr/el/node/64>
18. [http://physics.teiath.gr/activities/XRF\\_LAB/ylika/kalamata.pdf](http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/kalamata.pdf)

19. <http://www.chemeng.upatras.gr/sites/default/files/users/alex.katsaounis/Chapter%204.pdf>
20. [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/1841/1/02\\_chapter\\_1.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/1841/1/02_chapter_1.pdf)
21. [http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/%CE%91%CE%BD%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CE%99%CE%99%CE%99%281%29\\_0.pdf](http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/%CE%91%CE%BD%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CE%99%CE%99%CE%99%281%29_0.pdf)
22. <http://www.chemeng.upatras.gr/sites/default/files/users/alex.katsaounis/Chapter%204.pdf>
23. <http://digilib.teiemt.gr/jspui/bitstream/123456789/4778/1/STEF562003.pdf>
24. <http://artemis.library.tuc.gr/DT2006-0114/DT2006-0114.pdf>
25. <http://digilib.teiemt.gr/jspui/bitstream/123456789/4778/1/STEF562003.pdf>
26. [http://www.physics.ntua.gr/cv/kvantikh\\_fysikh\\_amalia\\_konsta.pdf](http://www.physics.ntua.gr/cv/kvantikh_fysikh_amalia_konsta.pdf)
27. [https://www.slideshare.net/filippos\\_chatziandreas/ss-76874623](https://www.slideshare.net/filippos_chatziandreas/ss-76874623)
28. <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2002/XRF.pdf>
29. [http://e-jst.teiath.gr/issues/issue\\_2\\_2006/sianoudis.pdf](http://e-jst.teiath.gr/issues/issue_2_2006/sianoudis.pdf)

## 8. Κατάλογος Πινάκων και Σχημάτων

### Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Παράμετροι της εξίσωσης Sherman. ....	30
Πίνακας 2. Τύποι δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν με χρήση TXRF.....	41
Πίνακας 3. Υπολογιζόμενες εντάσεις για λεπτούς στόχους με τη χρήση του κώδικα XMI. Η γεωμετρία είναι αυτή του φασματοσκοπίου S2-Picofoe και μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας 17.4 keV. ....	43
Πίνακας 4. Οι εντάσεις των Κα μεταβάσεων του Zn στα πρότυπα υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου. ....	70
Πίνακας 5. Nominal weight concentration for .....	72
Πίνακας 6: Πλήθος φωτονίων και εντάσεις από τον στόχο A (Spectrum A_1_1). ....	77
Πίνακας 7. Συγκέντρωση (% w/w) στοιχείων στο δείγμα A. Μετρήσεις και αναλύσεις επαναλήφθηκαν τρεις φορές. Ο χρόνος μέτρησης είναι ίσος με 240 min.....	78
Πίνακας 8: Extracted counts and intensity for sample B from Spectrum B_1_4.....	80
Πίνακας 9. Συγκέντρωση (% w/w) στοιχείων στο δείγμα B. Μετρήσεις και αναλύσεις επαναλήφθηκαν τρεις φορές. Ο χρόνος μέτρησης είναι ίσος με 240 min.....	81

## Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Μονοχρωματικής δέσμης πολωμένης σε επίπεδο: ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το καθένα σε ορθή γωνία ως προς το άλλο και κατεύθυνση διάδοσης. Ο όρος "επίπεδα πολωμένος" σημαίνει ότι όλες οι ταλαντώσεις τόσο του ηλεκτρικού, όσο και του μαγνητικού πεδίου πραγματοποιούνται σε ένα επίπεδο. ....	13
<b>Σχήμα 2.</b> Μονοχρωματική δέσμης πολωμένη σε επίπεδο: δισδιάστατη παράσταση της ηλεκτρικής συνιστώσας της δέσμης.....	14
<b>Σχήμα 3.</b> Wilhelm Conrad Röntgen, 27.04.1845-10.10.1923 .....	16
<b>Σχήμα 4.</b> Τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα μήκη κύματος και οι ενέργειες φωτονίων απεικονίζονται σε λογαριθμική κλίμακα. Δεν υπάρχουν ακριβή όρια μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Οι ακτίνες – X αρχίζουν από ενέργειες της τάξης του 0,1keV και εκτείνονται πάνω από τα 100 keV. Το αντίστοιχο εύρος σε μήκη κύματος είναι από 100 Å έως 0,1 Å. Διακρίνονται σε μαλακές ακτίνες – X (soft X-rays) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μικρότερη ενέργεια φωτονίου και απορροφώνται εύκολα από την ύλη και σε σκληρές ακτίνες – X ( hard X – rays ) οι οποίες είναι πιο διεισδυτικές στην ύλη. Στο σχήμα φαίνονται οι ενέργειες ιονισμού ηλεκτρονίων της K στοιβάδας των C, O , Si και Cu και της L στοιβάδας του Si. ....	17
<b>Σχήμα 5.</b> Αλληλεπιδράσεις φωτονίου ακτίνων-X με την ύλη.....	18
<b>Σχήμα 6.</b> Διέλευση ακτίνων-X από την ύλη.....	19
Σχήμα 7. Πιθανότητα διείσδυσης σαν συνάρτηση του μήκους.....	20
<b>Σχήμα 8.</b> Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το προσπίπτον φωτόνιο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου, το φωτόνιο μπορεί να απορροφηθεί από το ηλεκτρόνιο. Σε αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρόνιο διαφεύγει από το άτομο αφήνοντας οπή στο τροχιακό.....	21
Σχήμα 9. Κανονικοποιημένη πιθανότητα φωτοηλεκτρικής απορρόφησης φωτονίου από ηλεκτρόνια της K στοιβάδας του Fe και του Cu. Φωτόνιο ενέργειας μικρότερης της ενέργειας ιονισμού δεν μπορεί να προκαλέσει φωτοιονισμό.....	22
Σχήμα 10. Ενέργειες ιονισμού ατομικών ηλεκτρονίων εσωτερικών τροχιακών σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. ....	22
Σχήμα 11. Φωτοιονισμός του ατόμου και δημιουργία οπής στην K στοιβάδα. Απαραίτητη προϋπόθεση για τον ιονισμό είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου της K στοιβάδας.....	23
Σχήμα 12. Στα αριστερά έχουμε φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο από την L3 υποστοιβάδα καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας, με εκπομπή φωτονίου ακτίνων X (X-ray). Στα δεξιά έχουμε μη φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο της L1 υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της L3 υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger).....	23
Σχήμα 13. Συντελεστής φθορισμού και συντελεστής ηλεκτρονίων Auger Auger της K στοιβάδας σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Το άθροισμα των συντελεστών είναι	

ίσο με τη μονάδα. Ο συντελεστής φθορισμού αυξάνει όσο αυξάνει ο ατομικός αριθμός. .....	24
<b>Σχήμα 14.</b> Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων X και η αντίστοιχη ονοματολογία τους. Οι K μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην K στοιβάδα, L μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην L στοιβάδα κ.ο.κ. Οι δυνατές μεταβάσεις καθορίζονται από τους κανόνες επιλογής, ενώ η σχετική τους ένταση προσδιορίζεται από το μερικό συντελεστή φθορισμού. ....	25
<b>Σχήμα 15.</b> Henry Gwyn Jeffreys Moseley 23.11.1887-10.08.1915 (πυροβολήθηκε και σκοτώθηκε κατά τη διάρκεια της μάχης της Καλλίπολης, σε ηλικία 27 ετών).....	26
<b>Σχήμα 16.</b> Χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονικών μεταβάσεων. Για κάθε στοιχείο δίνονται οι ενέργειες των $K_{\alpha 1}$ , $K_{\beta 1}$ , $L_{\alpha 1}$ και $L_{\beta 1}$ μεταβάσεων.....	27
<b>Σχήμα 17.</b> Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-X στο δείγμα. .....	30
<b>Σχήμα 18.</b> Μαζικοί συντελεστές σκέδασης (ελαστικής και μη-) και φωτοηλεκτρικής απορρόφησης για τον C (επάνω), Cu (κάτω) και H <sub>2</sub> O ( <a href="https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html">https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html</a> ).....	33
<b>Σχήμα 19.</b> Βασική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF[3]. ....	34
<b>Σχήμα 20.</b> Αριστερά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-X ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ανιχνευτής υψηλής ενεργειακής ικανότητας(detector), 4) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer).....	34
<b>Σχήμα 21.</b> Αρχή λειτουργίας λυχνίας ακτίνων-X.....	35
<b>Σχήμα 22.</b> Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων X.[3].....	35
<b>Σχήμα 23.</b> Αριστερά) Μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας E0 προσπίπτει σε ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων, η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το εύρος της κατανομής προσδιορίζεται από την ποσότητα f.w.h.m, η οποία ισούται με την ενεργειακή διαπλάτυνση στο ήμισυ του μεγίστου ύψους της . ....	36
<b>Σχήμα 24.</b> Το φασματοσκόπιο M1 Mistral της εταιρίας Bruker. ....	37
<b>Σχήμα 25.</b> Το φασματοσκόπιο M1 Mistal του εργαστηρίου ακτίνων X του T.M.E.Y. Αριστερά) Το όργανο με κλειστό παράθυρο ασφαλείας σε λειτουργία. Μέση-Δεξιά) Το νόμισμα του 1 cent επί του δειγματοφορέα, ο οποίος αποτελείται από κινητή τράπεζα (x-y-z).....	38
<b>Σχήμα 26.</b> Διάταξη του φασματοσκοπίου μικροφθορισμού ακτίνων-X .....	38
<b>Σχήμα 27.</b> Φάσμα των ακτίνων-X λυχνίας W (προσομοίωση XMI μοντέλο Ebel). Η υψηλή τάση λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων-X έχει προσομοιωθεί για 30, 40 και 50 kV. ....	39
<b>Σχήμα 28.</b> Φασματοσκόπιο φθορισμού ολικής ανάκλασης ακτίνων-X.....	40
<b>Σχήμα 29.</b> Φάσμα φθορισμού ακτίνων-X ολικής ανάκλασης.....	41
<b>Σχήμα 30.</b> Πίνακας στοιχείων τα οποία μπορούν να μετρηθούν με τη διάταξη S2-Picofox (Bruker) [Ref].....	42
<b>Σχήμα 31.</b> Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης του S2 PICOFOX .....	43



Σχήμα 32. Σχετική ευαισθησία φασματοσκοπίου για προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία ίση με 17.5 keV (Κα του Mo).....	44
Σχήμα 33. Σχετική ευαισθησία φασματοσκοπίου για προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία ίση με 17.5 keV (Κα του Mo), .....	44
Σχήμα 34. Αρχικό παράθυρο προβολής, και η πρώτη καρτέλα (Input parameters) του XMI - MSIM σε λειτουργικό σύστημα Windows 7.[ 20] .....	45
Σχήμα 35. Δημιουργία δείγματος με το πρόγραμμα XMI - MSIM. [20] .....	46
Σχήμα 36. Η σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας [20] .....	47
Σχήμα 37. Η γεωμετρία του φασματοσκοπίου MI Mistral που αποτελείται από 9 παραμέτρους. Η κάθε παράμετρος εξηγείται παρακάτω. [20] .....	47
Σχήμα 38. Η ενότητα του Ιονισμού (Excitation) στο XMI–MSIM. [20] .....	48
Σχήμα 39. Επεξεργασία απορροφητών δέσμης (Beam absorbers) και ανίχνευσης (Detection absorbers). .....	48
Σχήμα 40. Παράδειγμα ρυθμίσεων των παραμέτρων του ανιχνευτή. [20] .....	49
Σχήμα 41. Η δεύτερη καρτέλα ελέγχου της προσομοίωσης (Simulation controls) του XMI-MSIM. [20] .....	49
Σχήμα 42. Εκτέλεση της προσομοίωσης. Όταν όλες οι απαιτούμενες επιλογές έχουν ρυθμιστεί η προσομοίωση ξεκινά επιλέγοντας το κουμπί έναρξης της προσομοίωσης. ..	50
Σχήμα 43. Αποτελέσματα προσομοίωσης με το XMI. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρατηρούνται οι κορυφές των στοιχείων Cr, Fe και Ni καθώς και οι εντάσεις στο κάτω μέρος της καρτέλας. [20] .....	50
Σχήμα 44. Επιλογή των γραμμών φθορισμού και εμφάνιση του αριθμού αλληλεπιδράσεων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα για το κράμα CrFeNi μπορούμε να παρατηρήσουμε τις εντάσεις όλων των κορυφών των στοιχείων που διέπουν το κράμα, καθώς και τη συνεισφορά του αριθμού αλληλεπιδράσεων στη παραγωγή του φάσματος. ....	51
Σχήμα 45. Σχετική ένταση της Κα του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX το οποίο περιέχει 50% κ.β Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την Κα του καθαρού Cu.....	52
Σχήμα 46. Σχετική ένταση της Κα του Cu, εκπεμπόμενη από ομογενές δυαδικό σύστημα CuX (X=Al, Fe, Co, Ni, Zn, Ag) σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Η κανονικοποίηση έγινε ως προς την Κα του καθαρού Cu (Ref: Διπλωματική Θεόφιλος).....	53
Σχήμα 47. Επάνω) Καμπύλη βαθμονόμησης της KL3 μετάβασης του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για το σύστημα CuNi, Κάτω) Καμπύλη βαθμονόμησης της KM3 μετάβασης του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για το σύστημα CuNi (Thickness = 1cm, Photon energy =10 keV, CIC =3) .....	54
Σχήμα 48. Καμπύλη βαθμονόμησης των KL3 και KM3 μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni για το σύστημα CuNi (Thickness = 1cm, Photon energy =10 keV, CIC =3) .....	55
Σχήμα 49. Cu Ka και Kβ σχετικές εντάσεις στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για ιονίζουσα ακτινοβολία 10 και 20 keV (Cumulative interactions contributions =3).....	56

Σχήμα 50. Ni Ka και Kβ σχετικές εντάσεις στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Ni για ιονίζουσα ακτινοβολία 10 και 20 keV (Cumulative interactions contributions =3).....	57
Σχήμα 51. KM3/KL3 του Cu σαν συνάρτηση της ενέργειας του ιονίζοντος φωτονίου σε δυαδικό σύστημα CuNi, με 50% κ.β Cu. (Val004).....	58
Σχήμα 52. KM3/KL3 του Ni σαν συνάρτηση της ενέργειας του ιονίζοντος φωτονίου σε δυαδικό σύστημα CuNi, με 50% κ.β Ni. ....	58
Σχήμα 53. Επάνω) Σχετική ένταση της KL3 του Cu στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu για διάφορα πάχη του στόχου. Κάτω) Σχετική ένταση της KM3 του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Η ιονίζουσα ακτινοβολία είναι ίση με ?? keV. (Cumulative interactions contributions =3). ....	59
Σχήμα 54. KM3/KL3 λόγος εντάσεων του Cu στο δυαδικό σύστημα CuNi σαν συνάρτηση της κατά βάρος συγκέντρωσης του Cu. Στην περίπτωση του στόχου “απέιρου» πάχους ο λόγος μεταβάλλεται λόγω της διαφορετικής επίδρασης της μήτρας στις εντάσεις των Ka και Kβ μεταβάσεων. Στην περίπτωση του λεπτού στόχου (100 nm) ο λόγος παραμένει αμετάβλητος, καθότι η μήτρα δεν επιρεάζει τις εκπεμπόμενες σχετικές εντάσεις.....	60
Σχήμα 55. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από κράμα χαλκού-νικελίου.....	61
Σχήμα 56. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από στόχο καθαρού χαλκού. ....	62
Σχήμα 57. Καμπύλη βαθμονόμησης της σχετικής έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτησής της κατά βάρος σύστασης του Cu. ....	63
Σχήμα 58. Σύγκριση πειραματικά μετρούμενου φάσματος και φάσματος από προσομοίωση.....	63
Σχήμα 59. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από τη βιταμίνη.....	64
Σχήμα 60. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από στόχο καθαρού ψευδαργύρου.....	65
Σχήμα 61. Καμπύλη βαθμονόμησης της Ka του Zn σε μήτρα γλυκόζης και μήτρα ...	66
Σχήμα 62. Μέθοδος αραιώσης. Ένα μέρος βιταμίνης διαλύθηκε σε ενενήντα εννιά μέρη νερού. Η νέα μήτρα αναμένεται να περιέχει 25 p.p.m Zn.....	67
<b>Σχήμα 63.</b> Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από το υδατικό διάλυμα βιταμίνης.....	67
<b>Σχήμα 64.</b> Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από το υδατικό διάλυμα βιταμίνης.....	68
Σχήμα 65. Υδατικό διάλυμα ψευδαργύρου συγκέντρωσης $10^{-3}M$ .....	69
Σχήμα 66. Φάσματα φθορισμού ακτίνων X των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου.....	69
Σχήμα 67. Φάσματα φθορισμού ακτίνων X των πρότυπων υδατικών διαλυμάτων ψευδαργύρου, στην ενεργειακή περιοχή 7.5-10.5 keV.....	70
Σχήμα 68. Η καμπύλη βαθμονόμησης για την Ka του Zn σε υδατικό διάλυμα Zn.....	71
Σχήμα 69. Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X με τη χρήση του φασματοσκοπίου M1-Mistral από τον στόχο A (επάνω) και τον στόχο B (κάτω).....	73
Σχήμα 70. Καμπύλη βαθμονόμησης για την Ka των στοιχείων Ca, Fe, Cu και Zn σε μήτρα γλυκόζης. Η μέγιστη κατά βάρος συγκέντρωση είναι 1%. Επίσης σημειώνεται η ευθεία η οποία αντιστοιχεί στην 1:1 αναλογία.....	74
Σχήμα 71. Φάσματα φθορισμού ακτίνων-X, ολικής ανάκλασης του στόχου A. Επάνω) Απεικονίζονται οι αναμενόμενες θέσεις των φασματικών γραμμών των στοιχείων που	

δίνει ο κατασκευαστής και οι γραμμές του Ga, Μέσον) Το ίδιο με το επάνω, με λογαριθμικό τον άξονα της έντασης, Κάτω) Ταυτοποίηση όλων των φασματικών γραμμών που εμφανίζονται στο φάσμα.....	76
Σχήμα 72. Σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα Α.....	78
Σχήμα 73. Φάσματα φθορισμού ακτίνων-Χ, ολικής ανάκλασης του στόχου Α. Επάνω) Απεικονίζονται οι αναμενόμενες θέσεις των φασματικών γραμμών των στοιχείων που δίνει ο κατασκευαστής και οι γραμμές του Ga, Μέσον) Το ίδιο με το επάνω, με λογαριθμικό τον άξονα της έντασης, Κάτω) Ταυτοποίηση όλων των φασματικών γραμμών που εμφανίζονται στο φάσμα.....	79
Σχήμα 74. Σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων για το δείγμα Β.....	81

