



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

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
Κωνσταντίνα Αθανασία Αγραφιώτη**

**ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ Pb
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022

Εσώφυλλο:

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

«Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών»

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

Αναγνωστόπουλος Δημήτριος,

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

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος,

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

Καράντζαλης Αλέξανδρος,

Αναπληρωτής 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."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος κ. Δημητρίου Αναγνωστόπουλου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου για την επιστημονική καθοδήγηση καθώς και για τη υποστήριξη που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα. Ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Αναστάσιο Ασβεστά για την βοήθεια που μου παρείχε στα θέματα των πειραματικών διατάξεων και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον Δρ.Σωτήριο Ντανάκα, μέλος ΕΔΙΠ του τμήματος Φυσικής του Π.Ι., για την ανάπτυξη του λογισμικού προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία vonHamos, του οποίου τα αποτελέσματα αποτελούν σημαντικό κομμάτι της διπλωματικής μου εργασίας. Επιπλέον ευχαριστώ τον Δρ.Ανδρέα Καρύδα, Ερευνητή Α', ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, ΙΣΠΦ, Δημόκριτος και τον Δρ.Ελευθέριο Σκούρα, Αναπλ. Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανολόγων και Τεχνολογίας Υπολογιστών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη διάθεση πρότυπων δειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μετρήσεις της διπλωματικής μου.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ το Δρ. Ζαφειρόπουλο Ε. Νικόλαο, καθηγητή του ΤΜΕΥ και το Δρ. Καραντζάλη Αλέξανδρο, αναπληρωτή καθηγητή του ΤΜΕΥ, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή Εξεταστική επιτροπή.

Περιεχόμενα

1. Περίληψη	9
2. Χρήση του μολύβδου.....	13
3. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ	19
4. Διατάξεις φθορισμού ακτίνων-Χ	27
Φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού (ED-XRF)	27
Φασματοσκόπιο διαχωρισμού μήκους κύματος (WD-XRF).....	31
5. Οι εργαστηριακές διατάξεις.....	35
M1-Mistral	35
Tracer 5i.....	40
6. Ανίχνευση Pb με φασματοσκοπία XRF.....	43
Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα	46
Όρια ανίχνευσης Pb σε υαλώδη μήτρα.....	54
Ανίχνευση Pb σε ετερογενή μεταλλική μήτρα	58
Ανίχνευση Pb σε μήτρα Bi-Sn.....	63
Ανίχνευση Pb σε μήτρα Bi με διάταξη Von-Hamos	70
7. Συμπεράσματα	89
8. Βιβλιογραφία	91
9. Παραρτήματα.....	95
Βελτιστοποίηση χαρακτηριστικών του φασματοσκοπίου von-Hamos	95
Παράμετροι του προγράμματος προσομοίωσης.....	99
10. Λεξάντες.....	108
Σχήματα	108
Πίνακες	115

1. Περίληψη

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα τοξικό στοιχείο το οποίο προκαλεί σοβαρά προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό. Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, αλλά μέσω των αποβλήτων που δημιουργούνται καταλήγει να μολύνει το περιβάλλον αλλά και τον ανθρώπινο οργανισμό. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει την οδηγία για τον περιορισμό επικίνδυνων ουσιών (Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS) μέσω της οποίας ο μόλυβδος θα πρέπει να καταλαμβάνει έως και 0.1% της συνολικής κατά βάρος συγκέντρωσης του υλικό στο οποίο περιλαμβάνεται, ως ένας τρόπος να περιοριστεί η χρήση του. Η πολύ μικρή συγκέντρωση όμως που πρέπει να καταλαμβάνει οδηγεί σε δυσκολία ανίχνευσης του μόλυβδου μέσω της μεθόδου φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence, XRF). Ιδιαίτερα στην περίπτωση της συνύπαρξης μόλυβδου και βισμούθιου (Bi) υπάρχει μεγάλη αλληλοεπικάλυψη των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών, το οποίο καθιστά δύσκολη την ανίχνευση ιχνοστοιχείων μόλυβδου σε μήτρα βισμούθιου.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη ανίχνευσης και υπολογισμού των ορίων συγκέντρωσης (Level of Detection, LoD) του μόλυβδου σε υλικά διαφορετικής μήτρας μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Η μελέτη περιλαμβάνει πειραματικές μετρήσεις με δύο φασματοσκόπια ενεργειακού διασκεδασμού (Energy Dispersive XRF, ED-XRF). Επίσης γίνεται μελέτη του συστήματος μόλυβδου-βισμούθιου με τη χρήση κρυσταλλικού φασματοσκόπιου διασκεδασμού μήκους κύματος (Wavelength Dispersive XRF, WD-XRF) σε γεωμετρία Von Hamos μέσω προσομοιώσεων. Στόχος είναι η ανάδειξη της βέλτιστης διάταξης για την ανίχνευση του μόλυβδου σε μικρές συγκεντρώσεις ανεξάρτητα με την μήτρα του υλικού στην οποία περιέχεται.

Για τις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα δύο φασματοσκόπια ενεργειακού διασκεδασμού M1-Mistral και Tracer 5i της Bruker. Το φασματοσκόπιο M1-Mistral διαθέτει σχισμές ρύθμισης του ίχνους της δέσμης των ακτίνων-X για βέλτιστη χωρική διακριτική ικανότητα, το οποίο επιτρέπει και τη διεξαγωγή πειραμάτων σαρωτικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Το φασματοσκόπιο Tracer 5i είναι φορητό φασματοσκόπιο που επιτρέπει την χρήση στο πεδίο και μέσω φίλτρων αποκοπής μέρους της ακτινοβολίας επιτυγχάνει υψηλή ενεργειακή διακριτική ικανότητα. Με τα δύο αυτά φασματοσκόπια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανίχνευσης μόλυβδου σε πρότυπα δείγματα πολυμερικής, υαλώδους, μεταλλικής μήτρας καθώς και μήτρας βισμούθιου κασσίτερου Bi-Sn. Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω του ελεύθερου λογισμικών PyMca.

Τέλος μελετήθηκε η ανίχνευση του μόλυβδου παρουσία βισμούθιου, μέσω προσομοίωσης πειράματος φθορισμού ακτίνων-X με χρήση κρυσταλλικού φασματοσκόπιου διασκεδασμού μήκους κύματος σε γεωμετρία Von Hamos. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με την ανάπτυξη κώδικα σε γλώσσα προγραμματισμού Mathematica. Μέσω των προσομοιώσεων μελετήθηκε η ανίχνευση της μετάβασης La του μόλυβδου σε μήτρα βισμούθιου. Τα συστήματα που μελετήθηκαν προσομοίαζαν δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb-Bi. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στην βελτιστοποίηση των παραμέτρων του φασματοσκόπιου Von Hamos.

Abstract

Lead (Pb) is a toxic element that causes serious problems in the human body. Due to its properties, it is used in many areas of industry, but through the waste that is created, it ends up polluting the environment and the human body. The European Union has issued the Restriction of Hazardous Substances Directive (RoHS) through which lead should occupy up to 0.1% of the total weight concentration of the material in which it is included, to limit its use. However, the very small concentration that it must occupy leads to difficulty in detecting lead through the X-ray fluorescence (X-ray Fluorescence, XRF) method. Especially in the case of the coexistence of lead and bismuth (Bi) there is a large overlap of characteristic spectral lines, which makes it difficult to detect trace elements of lead in a bismuth matrix.

In this work, a study is carried out to detect and calculate the concentration limits (Level of Detection, LoD) of lead in materials of different matrices by means of X-ray fluorescence spectroscopy. The study includes experimental measurements with two energy dispersive spectrometers (Energy Dispersive XRF, ED-XRF). The lead-bismuth system is also studied using a crystal wavelength dispersive XRF (Wavelength Dispersive XRF, WD-XRF) in Von Hamos geometry through simulations. The aim is to highlight the optimal arrangement for the detection of lead in small concentrations independently of the matrix of the material in which it is contained.

The two Bruker M1-Mistral and Tracer 5i energy scattering spectrometers were used for the experimental measurements. The M1-Mistral spectrometer has X-ray beam tracking slits for optimal spatial resolution, which also enables scanning X-ray fluorescence spectroscopy experiments. The Tracer 5i spectrometer is a portable spectrometer that allows use in the field and through filters to cut off part of the radiation achieves a high energy resolution. With these two spectrometers lead detection measurements were performed on standard samples of polymeric, glassy, metal matrix as well as bismuth tin Bi-Sn matrix. Spectra analysis was performed using the free PyMca software.

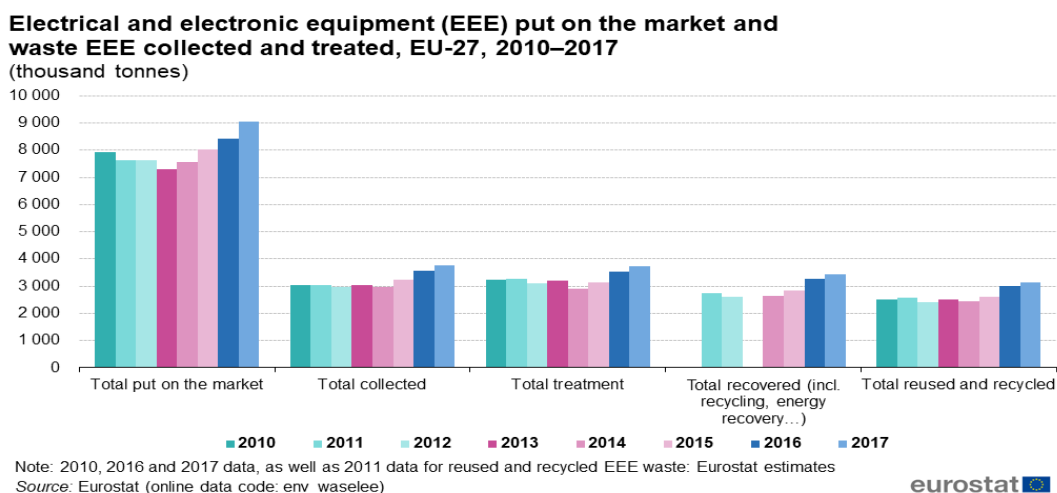
Finally, the detection of lead in the presence of bismuth was studied, through a simulation of an X-ray fluorescence experiment using a crystal wavelength relaxation spectrometer in a Von Hamos geometry. The simulations were carried out by developing code in Mathematica programming language. The detection of the La transition of lead in a bismuth matrix was studied through the simulations. The systems studied simulated samples with different Pb-Bi concentrations. Special attention was given to the optimization of the parameters of the Von Hamos spectrometer.

2. Χρήση του μολύβδου

Ο μολύβδος είναι ένα μέταλλο το οποίο λόγω της μεγάλης του πυκνότητας, 11.34g/cm^3 , ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό 82, σημείο τήξης 327.46°C και σημείο βρασμού 1749°C . Στη φύση το συναντάμε κυρίως στο γαληνίτη, αλλά και στο σουλφίδιο του μολύβδου (PbS). Η έκθεση του ανθρώπου σε περιβάλλον με υψηλά ποσοστά μολύβδου μπορεί να προκαλέσει μόνιμες βλάβες στον οργανισμό που δυνητικά μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και σε θάνατο (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2020). Μελέτες έχουν δείξει πως η έκθεση παιδιών σε περιβάλλον με χαμηλό ποσοστό μολύβδου συνδέεται με γλωσσικές δυσλειτουργίες λόγω κακής αναδιοργάνωσης του εγκεφάλου, αλλά και χαμηλές επιδόσεις στα σχολικά διαγωνίσματα (Yuan et al., 2006; Evens et al., 2015).

Οι χρήσεις του μολύβδου στη βιομηχανία είναι πολλές, όπως για παράδειγμα οι τομείς των ηλεκτρονικών και των προϊόντων τεχνολογίας που παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες (Chiang, 2001), ενώ μόνο την τελευταία χρονιά η αύξηση αυτή ήταν της τάξης του 6-7% παγκοσμίως (Statista Research Department, 2021). Ο μολύβδος, όπως και άλλα επικίνδυνα στοιχεία που περιέχονται στα προϊόντα τεχνολογίας, μέσω των αποβλήτων τους μολύνουν το φυσικό περιβάλλον αλλά και έμβιους οργανισμούς, ενώ μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγει να ανιχνεύεται στον ανθρώπινο οργανισμό (Agyeman et al., 2021; Teranosya et al., 2022). Μέχρι και πριν λίγα χρόνια στην Ευρώπη το ποσοστό ανακύκλωσης ηλεκτρονικών προϊόντων ήταν κάτω του 40%, όπως φαίνεται και στο

Σχήμα 1 (eurostat, 2020). Ακόμα όμως και στην περίπτωση της ανακύκλωσης μελέτες έχουν δείξει πως οι εργαζόμενοι σε κέντρα ανακύκλωσης ηλεκτρονικών απόβλητων καθώς και κάτοικοι κοντινών περιοχών ανιχνευτήκαν με σημαντικά ποσοστά τοξικών στοιχείων στον οργανισμό τους (Vaccari et al., 2019), ενώ υπήρξαν στοιχεία που αποδεικνύουν ακόμα και βλάβες στο DNA τους (Grant et al., 2013).



Σχήμα 1: Συνολικός αριθμός των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που διατίθενται στην αγορά καθώς και το ποσοστό των προϊόντων αυτών που τελικά ανακυκλώνονται για τα χρονικά έτη 2010 ως και 2017 (eurostat, 2020).

Σε μια προσπάθεια προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει οδηγία ορίζοντας μέτρα προστασίας του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας από τις αρνητικές επιπτώσεις της παραγωγής και της διαχείρισης αποβλήτων ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού, Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Άρθρα της οδηγίας αυτής αναφέρονται στην ξεχωριστή διαλογή των αποβλήτων ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού, την ειδική επεξεργασία τους καθώς και την ενημέρωση των πολιτών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα προγράμματα ανακύκλωσης (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2012).

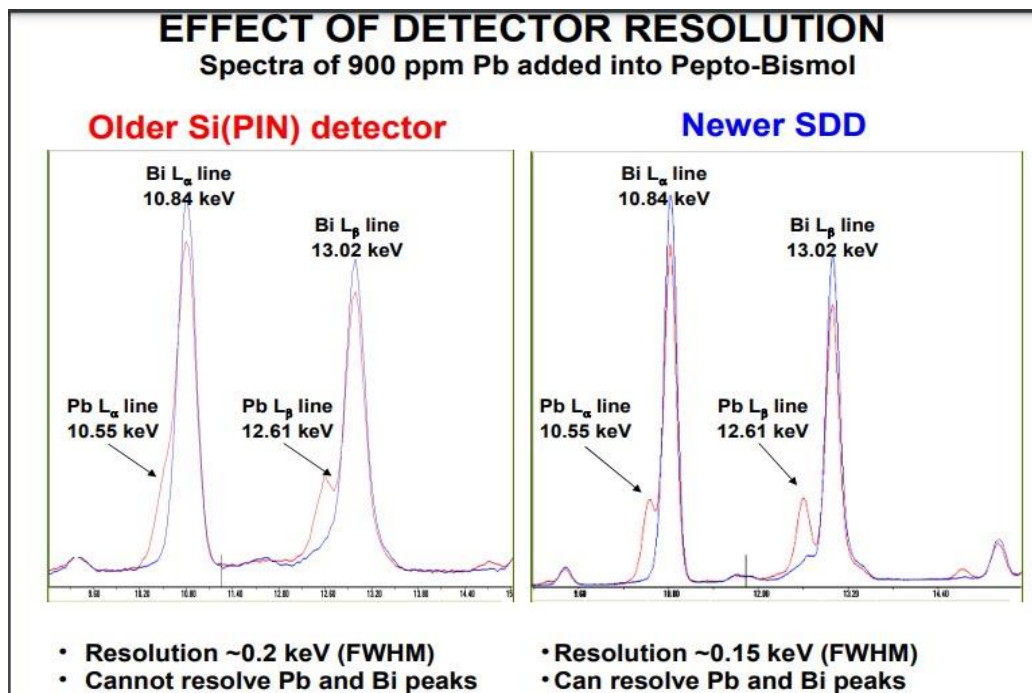
Οδηγία όμως έχει εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και για τον περιορισμό της χρήσης επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2011). Στην οδηγία αυτή δίνεται μια λίστα με τις επικίνδυνες ουσίες και το όριο της συγκέντρωσης που επιτρέπεται να βρίσκονται στα διαφορά τεχνολογικά προϊόντα, ενώ δίνεται και η νομοθεσία σύμφωνα με την οποία δεσμεύονται κατασκευαστές, εντός Ευρωπαϊκής Ένωσης, ώστε να τηρούνται αυτά τα όρια στα προϊόντα και να ενημερώνουν τους καταναλωτές για τον σωστό τρόπο λειτουργίας τους. Η λίστα με τις επικίνδυνες ουσίες και με τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης τους είναι ("RoHS 2 vs RoHS 3 (EU 2015/863)", 2022):

- Cadmium (0.01%)
- Lead (0.1%)
- Mercury (0.1%)
- Hexavalent chromium (0.1%)
- Polybrominated biphenyls (PBB) (0.1%)
- Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) (0.1%)
- Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) (0.1%)
- Butyl benzyl phthalate (BBP) (0.1%)
- Dibutyl phthalate (DBP) (0.1%)
- Diisobutyl phthalate (DIBP) (0.1%)

Η οδηγία προτείνει την αυστηρή τήρηση των τιμών αυτών των ουσιών όπως και την αντικατάστασή τους σε περιπτώσεις που αυτό είναι εφικτό. Ως παράδειγμα αναφέρουμε την εταιρεία IBM που ξεκίνησε την παραγωγή αρθρώσεων (C4 Joints) χωρίς μόλυβδο ώστε να είναι εντός των ορίων της RoHS (Lasky, 2007). Για να ενταχθούν όμως τα προϊόντα μέσα στα όρια της οδηγίας RoHS θα πρέπει να εκδοθεί το πιστοποιητικό RoHS για το συγκεκριμένο προϊόν. Η έκδοση του πιστοποιητικού περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) έλεγχος των προϊόντων για να διαπιστωθεί η ύπαρξη των επικίνδυνων ουσιών και η αναλογία τους, β) έλεγχος της διαδικασίας παραγωγής ώστε να συμβαδίζει με την οδηγία, γ) τεκμηρίωση της συμμόρφωσης του προϊόντος με την RoHS μέσω αποτελεσμάτων από τους ελέγχους και η έκδοση του πιστοποιητικού συμμόρφωσης ("RoHS Compliance Steps to Certification", 2022). Όπως διαβάζουμε σε αναφορά της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (BIO Intelligence Service, 2013) ο χαρακτηρισμός των υπό εξέταση υλικών γίνεται με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF) και άλλων τεχνικών. Η φασματοσκοπία XRF είναι μια μέθοδος ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης στοιχείων ικανή να δώσει αυτά τα αποτελέσματα μη-επεμβατικά σε πολύ μικρό χρόνο μέτρησης. Επιπλέον η ανάπτυξη φορητών φασματοσκοπίων (Handheld XRF, HHXRF) επιτρέπουν στις μονάδες παραγωγής να πραγματοποιούν τις δοκιμές τους άμεσα στο χώρο παραγωγής χωρίς την απαίτηση ειδικού εργαστηριακού χώρου, δίνοντας έτσι ένα προβάδισμα στη χρήση της

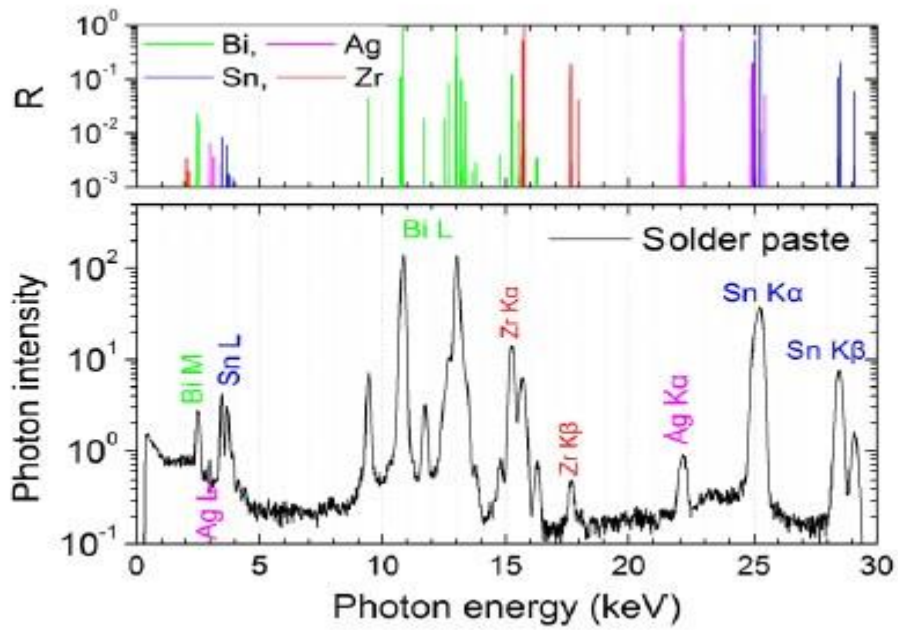
φασματοσκοπίας XRF για την έκδοση του πιστοποιητικού συμμόρφωσης με την RoHS οδηγία ("RoHS Testing Using XRF Analyzers", 2022; "Handheld XRF TrueX RoHS Analyzer Supplier | Drawell", 2022; "The Benefits of Handheld XRF for Medical Device RoHS Compliance", 2022; "RoHS X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) Screening", 2022). Στην αναφορά που περιγράφει τις μεθόδους ανίχνευσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόκτηση του RoHS πιστοποιητικού γίνεται μια εκτενή αναφορά στα χαρακτηριστικά των υλικών και στις δυσκολίες μέτρησης συγκεκριμένων υλικών, όπως είναι τα εξαρτήματα με πολυστρωματικές επικαλύψεις. Για παράδειγμα ο μόλυβδος απαγορεύεται σε επιφανειακές επικαλύψεις ηλεκτρονικών εξαρτημάτων, αλλά επιτρέπεται σε κράματα χαλκού που χρησιμοποιούνται σε ακροδέκτες, μέχρι και 4% σε συγκέντρωση. Σε περίπτωση που ένα εξάρτημα περιέχει κράμα χαλκού-μόλυβδου, στην επιτρεπόμενη αναλογία, μαζί με κάποια επικάλυψη είναι δύσκολο να ταυτοποιηθεί αν το σήμα του μόλυβδου προέρχεται από το κράμα ή από την επικάλυψη, όταν αυτά τα δύο μετρηθούν ταυτόχρονα όντας μέρη του ίδιου εξαρτήματος.

Καθώς τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να μειωθεί η χρήση τοξικών στοιχείων στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών το βισμούθιο μελετάται ως αντικαταστάτης του μόλυβδου. Το βισμούθιο έχει ατομικό αριθμό 83, σημείο τήξης 271.5°C και σημείο βρασμού 1564°C. Υπάρχουν παραδείγματα εφαρμογών όπου το βισμούθιο έχει χρησιμοποιηθεί για να αποφευχθεί ή και να μειωθεί η συγκέντρωση του μόλυβδου ώστε να εντάσσεται στις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Johansson, Zhu & Johansson, 2016; Skuras et al., 2019). Η χαρακτηριστική ενέργεια της $L_{\alpha 1}$ μετάβασης του μόλυβδου είναι ίση με 10,5keV, με την αντίστοιχη μετάβαση του βισμούθιου να είναι ίση με 8keV. Λόγω της μικρής ενεργειακής τους διαφοράς αλλά της ενεργειακής διαπλάτυνσης που εισάγει το σύστημα ανίχνευσης παρατηρείται αλληλοεπικάλυψη των $L_{\alpha 1}$ μεταβάσεων του Pb και του Bi. Το φαινόμενο της αλληλοεπικάλυψης φαίνεται στο Σχήμα 2 όπου οι κορυφές των μεταβάσεων La και Lβ σε ένα δείγμα 900ppm Pb σε Pepto-Bismol διακρίνονται καλύτερα με τη χρήση ενός ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (Silicon Drift Detector, SDD) σε σύγκριση με έναν ανιχνευτή πυριτίου PIN (Si(PIN) detector). Ο SDD ανιχνευτής εισάγει στο φάσμα XRF μια διαπλάτυνση της τάξης των 0,15keV ενώ ο ανιχνευτής Si(PIN) εισάγει μια διαπλάτυνση της τάξης των 0,2keV (chem.libretexts.org, 2020).



Σχήμα 2: Στο σχήμα παρουσιάζεται το φάσμα των μεταβάσεων La και Lβ των Pb και Bi για ένα δείγμα μήτρας Bi με προσθήκη 900ppm Pb. Αριστερά) η ανίχνευση έχει γίνει με χρήση ανιχνευτή Si(PIN) και δεξιά) με ανιχνευτή SDD. Ο Si(PIN) ανιχνευτής εισάγει μεγαλύτερη διαπλάτυνση στο φάσμα (0,2keV) σε σχέση με τον SDD ανιχνευτή (0,15keV) (chem.libretexts.org, 2020).

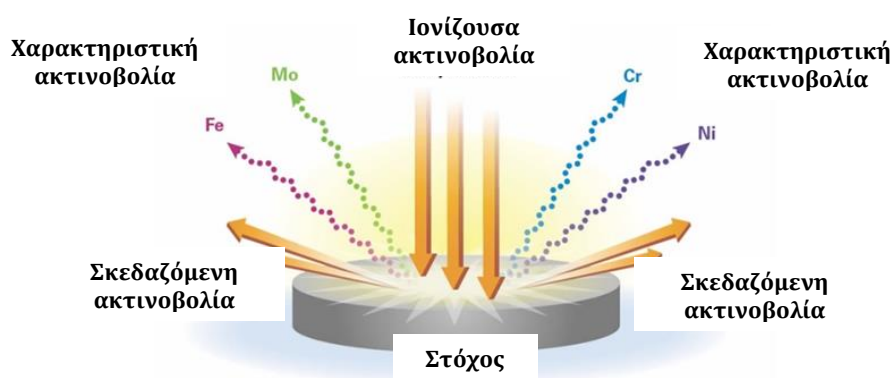
Στο Σχήμα 3 αναπαρίσταται το φάσμα φθορισμού ακτίνων-X για ένα κράμα με σύσταση Bi(57.6%)/Sn(42%)/Ag(0.4%) (Skuras et al., 2019). Αν σε αυτό το κράμα βρισκόταν ποσότητα μόλυβδου ίση με το 0.1% της συνολικής συγκέντρωσης του κράματος, η χαρακτηριστική κορυφή La₁ (Pb) του μόλυβδου (10,5keV) θα ήταν δύσκολο να ανιχνευτεί και να ποσοτικοποιηθεί με ένα φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς. Το ερώτημα που τίθεται είναι πως μια μονάδα παραγωγής μπορεί να είναι βέβαιη ότι πληροί τις προϋποθέσεις των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης χρησιμοποιώντας ως μέθοδο ανίχνευσης τον φθορισμό ακτίνων-X;



Σχήμα 3: Το σχήμα παρουσιάζει ένα φασμα φορισμού ακτίνων-X μιας lead free πάστας συγκόλλησης με σύσταση Bi(57.6%)/Sn(42%)/Ag(0.4%) που χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκά πάνελ (Skuras et al., 2019).

3. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray fluorescence, X.R.F) αποτελεί πειραματική αναλυτική τεχνική χαρακτηρισμού, η οποία επιτρέπει τον στοιχειακό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Ο στόχος ακτινοβολείται με ενεργητικά φωτόνια (φωτόνια ακτίνων-X ή ακτίνων-γ), τα οποία προκαλούν ιονισμό των εσωτερικών ατομικών τροχιακών των ατόμων του στόχου. Ακολούθως, τα ιονισμένα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια ακτίνων-X χαρακτηριστικής ενέργειας, δακτυλικό αποτύπωμα του ατομικού αριθμού του ατόμου που εκπέμπει (Σχήμα 4).

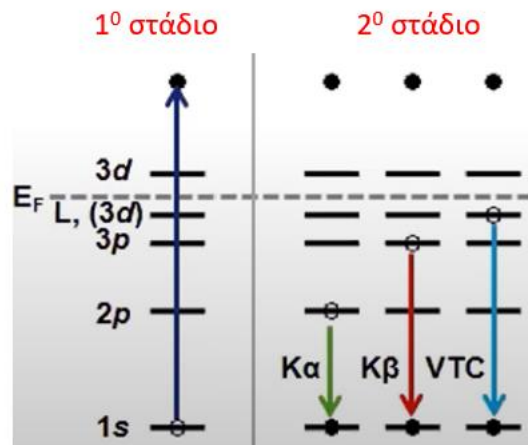


Σχήμα 4. Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων-X. Ο στόχος βομβαρδίζεται με ακτινοβολία ακτίνων-X ή ακτίνων-γ. Τα άτομα του δείγματος ιονίζονται σε εσωτερικά τροχιακά και στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία ακτίνων-X, χαρακτηριστική για κάθε άτομο του περιοδικού πίνακα. Μέτρηση της ενέργειας και της έντασης των φωτονίων, επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, αντίστοιχα.

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X είναι πολυστοιχειακή, μη-καταστροφική (δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος τουλάχιστον την ποιοτική ανάλυση), φιλική προς το περιβάλλον, γρήγορη. Τα δείγματα μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια, άμορφα ή κρυσταλλικά. Τα στοιχεία που ανιχνεύονται εξαρτώνται τόσο από τα χαρακτηριστικά του φασματοσκοπίου, όσο και από τη σύσταση του δείγματος. Δυνητικά όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα από το βηρύλλιο ($Z=3$) και πάνω μπορούν να ανιχνευθούν.

Φθορισμός ακτίνων-X

Ο φθορισμός ακτίνων-X αποτελεί διαδικασία δύο βημάτων (Σχήμα 5). Στο πρώτο βήμα επιτυγχάνεται ο ιονισμός του ατόμου σε εσωτερικό τροχιακό, μέσω της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης. Στο δεύτερο βήμα το ιονισμένο άτομο αποδιεγείρεται, εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων-X. Η εκπεμπόμενη ενέργεια φωτονίου είναι χαρακτηριστική του ατόμου που την εκπέμπει. Ο πειραματικός προσδιορισμός της ενέργειας του φωτονίου επιτρέπει την ταυτοποίηση του ατομικού αριθμού του πέμποντος ατόμου (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Αριστερά) Φωτοϊονισμός του ατόμου, με επακόλουθο τη δημιουργία οπής σε εσωτερικό τροχιακό. Δεξιά) Φωτονική αποδιέγερση. Το ατομικό τροχιακό από το οποίο θα προέρθει το ηλεκτρόνιο που θα καταλάβει την μορφή προσδιορισθεί με μόνο με πιθανότητες, και όχι με βεβαιότητα.

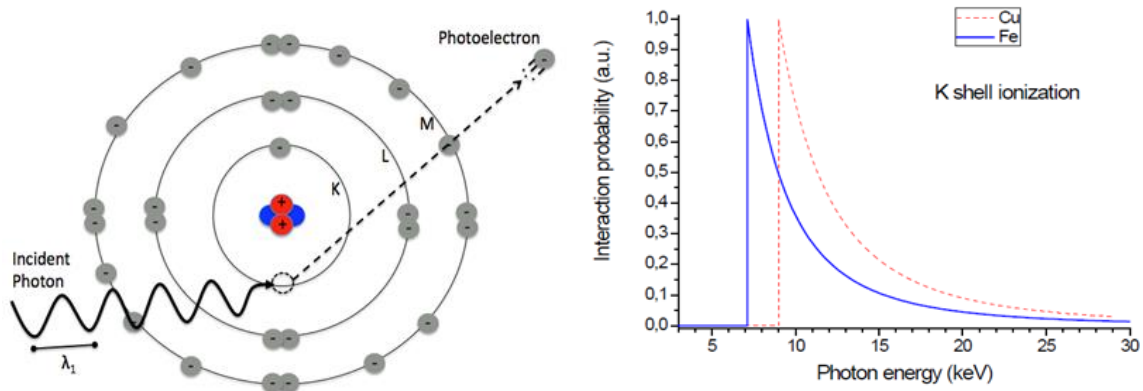
Φωτοϊονισμός

Το πρώτο στάδιο του φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελεί ο ιονισμός εσωτερικού ατομικού τροχιακού και η δημιουργία οπής (απουσία ηλεκτρονίου). Ο ιονισμός πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, όπου ένα φωτόνιο ακτίνων-Χ απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού (Σχήμα 6).

Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι δυνατή όταν η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου E_φ είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου E_{ion} :

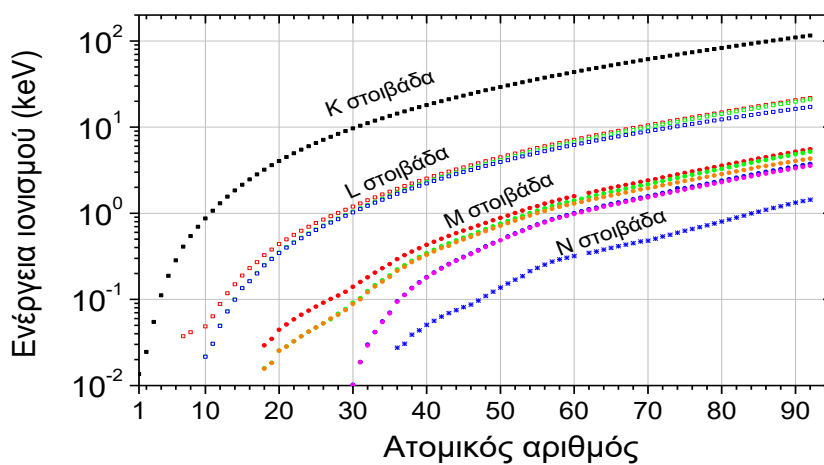
$$E_\varphi \geq E_{ion} \quad (1)$$

Η πιθανότητα φωτοϊονισμού είναι συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου E_φ . Η πιθανότητα φωτοϊονισμού είναι μέγιστη όταν η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου είναι οριακά μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου. Για ενέργεια φωτονίου μεγαλύτερη της ενέργειας ιονισμού ($E_\varphi > E_{ion}$) η πιθανότητα φωτοϊονισμού ελαττώνεται όσο η ενεργειακή διαφορά $E_\varphi - E_{ion}$ μεγαλώνει (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Αριστερά) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Προσπίπτουν φωτόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι 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. Δεξιά) Σχετική 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.

Οι ενέργειες ιονισμού των ατομικών ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού απεικονίζονται στο Σχήμα 7, ενώ ακριβείς αριθμητικές τιμές δίνονται στη βάση δεδομένων X-ray data booklet (X-ray Data Booklet, 2011).



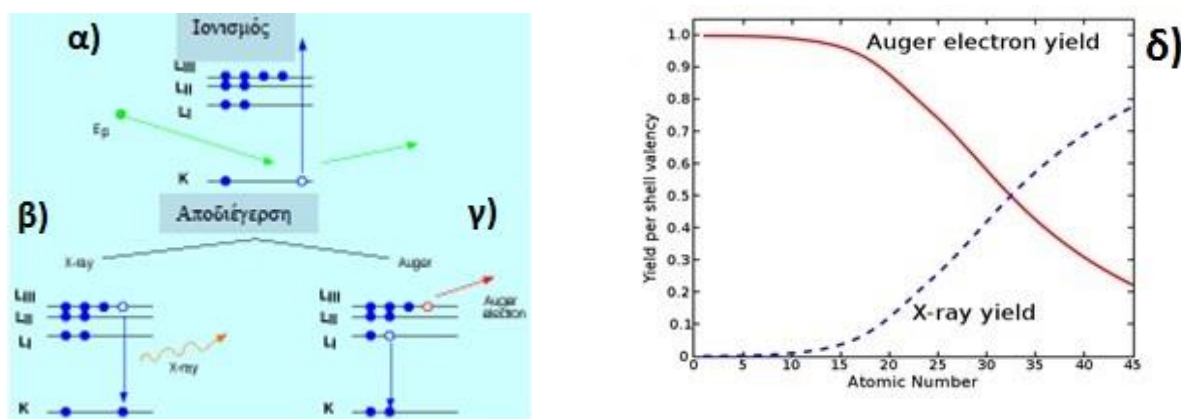
Σχήμα 7. Ενέργειες ιονισμού ατομικών ηλεκτρονίων εσωτερικών τροχιακών σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού.

Ατομική αποδιέγερση

Η ατομική κατάσταση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας έχει απομακρυνθεί και έχει δημιουργηθεί οπή αποτελεί ασταθή κατάσταση (Σχήμα 8.α). Ο χρόνος ζωής αυτής της κατάστασης είναι της τάξης των 10^{-16} - 10^{-18} sec. Μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα λαμβάνει χώρα η ατομική αποδιέγερση, κατά την οποία ένα ατομικό ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από υψηλότερο τροχιακό και καταλαμβάνει την οπή. Οι βασικοί μηχανισμοί αποδιέγερσης είναι: α) η φωτονική αποδιέγερση και β) η μη-φωτονική αποδιέγερση.

Κατά την φωτονική αποδιέγερση η ενέργεια που εκλύεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου εκπέμπεται υπό μορφή φωτονίου (Σχήμα 8.β). Κατά την μη φωτονική αποδιέγερση (ή αποδιέγερση Auger) η ενέργεια που εκλύεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου προσφέρεται για την απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου από το άτομο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger (Σχήμα 8.γ). Το άτομο στην τελική του κατάσταση είναι διπλά ιονισμένο.

Ο μηχανισμός κατάληξης μίας οπής δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα, αλλά μόνο με πιθανότητες. Η πιθανότητα η οπή να καταληφθεί μέσω φωτονικής διαδικασίας προσδιορίζεται από το συντελεστή φθορισμού ω (fluorescence yield), ενώ η πιθανότητα να καταληφθεί μη-φωτονικά προσδιορίζεται από το συντελεστή Auger (Auger yield). Ο συντελεστής φθορισμού και ο συντελεστής Auger για οπή στην K στοιβάδα δίνεται στο Σχήμα 8.δ). Ο συντελεστής φθορισμού αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό, ενώ αντίθετα ο συντελεστής Auger ελαττώνεται (Σχήμα 8.δ) (Krause, 1979). Τα στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού έχουν πολύ μικρό συντελεστή φθορισμού, δυσχεραίνοντας την χρήση των φασματοσκοπιών φθορισμού ακτίνων-X για αυτά τα στοιχεία. Το άθροισμα των δύο συντελεστών ισούται με την μονάδα ($\omega + \alpha = 1$), που εκφράζει τη βεβαιότητα κατάληξης της εσωτερικής οπής από εξώτερο ηλεκτρόνιο.



Σχήμα 8. α) 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. β) Φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο από την L_{III} υποστοιβάδα καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας, με εκπομπή φωτονίου ακτίνων-X (X-ray). γ) Μη φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο της L_I υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της L_{III} υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). δ) Συντελεστής φθορισμού (X-ray yield) και συντελεστής ηλεκτρονίων Auger (Auger electron yield) 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 (Krause, 1979).

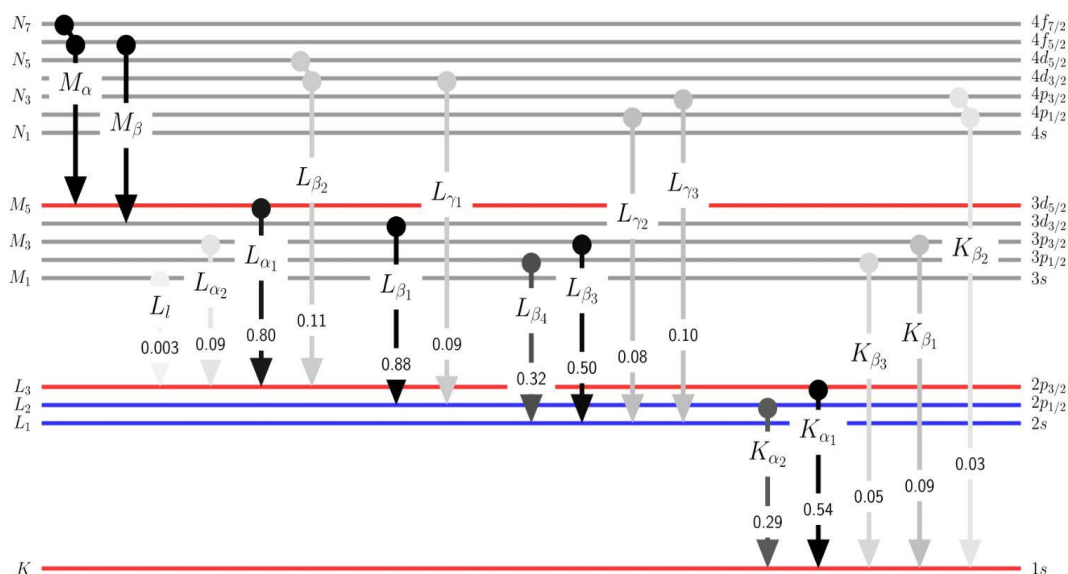
Ενέργειες και εντάσεις των φωτονικών αποδιεγέρσεων

Όπως έχει προαναφερθεί, κατά τη διάρκεια της φωτονικής αποδιέγερσης μία οπή σε εσωτερικό τροχιακό καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο εξώτερου τροχιακού, με την ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου. Εν δυνάμει το ηλεκτρόνιο μπορεί να προέρθει από οποιοδήποτε τροχιακό, αλλά οι μεταβάσεις ακολουθούν καθορισμένους κανόνες

πιθανοτήτων. Οι πιθανότερες φωτονικές μεταβάσεις είναι οι διπολικά επιτρεπτές μεταβάσεις, και η αντίστοιχη ονοματολογία τους δίνονται στο Σχήμα 9.

Μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε οπή της Κ στοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ονομάζονται Κ μεταβάσεις. Μετάβαση ηλεκτρονίου από την L_3 στην Κ ονομάζεται $K\alpha_1$ μετάβαση, από την L_2 στην Κ ονομάζεται $K\alpha_2$, από την M_2 στην Κ ονομάζεται $K\beta_3$ (Σχήμα 9). Η μετάβαση ηλεκτρονίου από την L_1 στην Κ είναι μη-επιτρεπτή διπολική μετάβαση. Η πιθανότητα να λάβει χώρα μία 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 0.583, της $K\alpha_2$ είναι 0.299, ενώ της $K\beta$ (όλες οι $K\beta$ μεταβάσεις) είναι 0.118. 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.

Οι φωτονικές μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε οπή της L στοιβάδας ονομάζονται L μεταβάσεις ($L\alpha_1, L\alpha_2, L\beta_1, \dots$), ενώ οι μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε οπή της M στοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ονομάζονται M μεταβάσεις ($M\alpha_1, M\beta_1, \dots$). Η ονοματολογία των σημαντικότερων L και M μεταβάσεων δίνεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9. Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων-X και η αντίστοιχη ονοματολογία τους. Οι Κ μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην Κ στοιβάδα, οι L μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην L στοιβάδα κ.ο.κ. Οι δυνατές μεταβάσεις καθορίζονται από κανόνες επιλογής, ενώ η σχετική τους ένταση προσδιορίζεται από το μερικό συντελεστή φθορισμού.

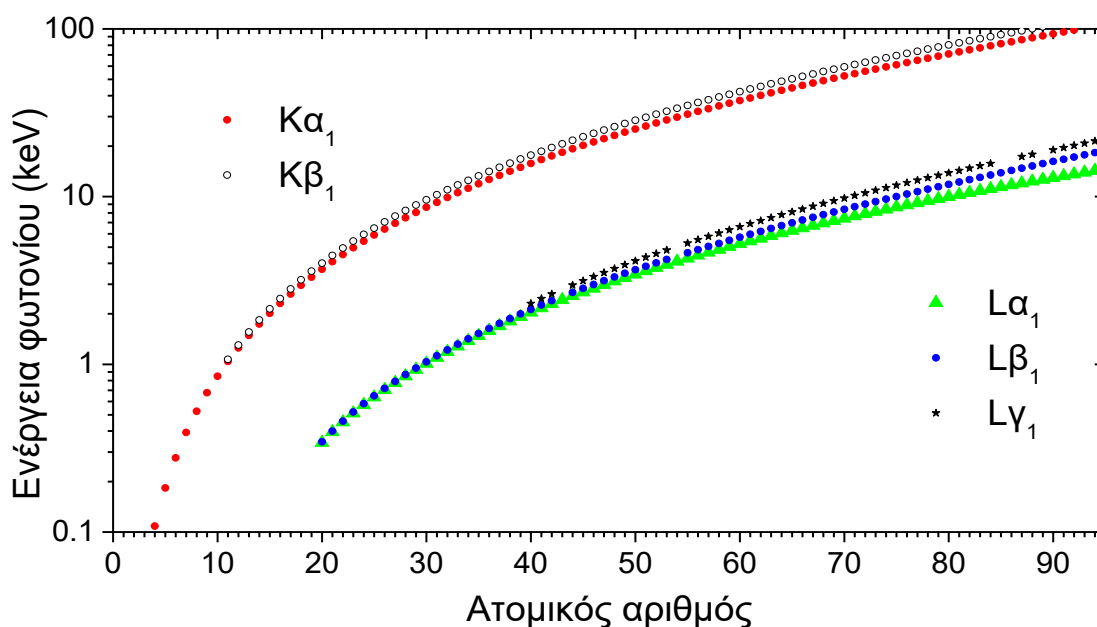
Οι ενέργειες των ισχυρότερων Κ και L μεταβάσεων για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα απεικονίζονται γραφικά στο Σχήμα 10 και στον Πίνακα 1 όπως και στον Πίνακα 2, ενώ ακριβείς αριθμητικές τιμές δίνονται σε βάσεις δεδομένων όπως για παράδειγμα η X-Ray Data Booklet (X-ray Data Booklet, 2011). Οι εκπεμπόμενες ενέργειες φωτονίων, συγκεκριμένης φωτονικής μετάβασης (π.χ. της $K\alpha_1$), είναι αύξουσα συνάρτηση του ατομικού του αριθμού. Το παραπάνω συμπέρασμα διαπιστώθηκε πειραματικά για πρώτη φορά από τον Moseley και περιγράφεται από την ομώνυμη εξίσωση :

$$E_{\phi} = \alpha (Z - \sigma)^2 \quad \text{Νόμος Moseley} \quad (1)$$

όπου E_φ η ενέργεια του φωτονίου, Z ο ατομικός αριθμός του ατόμου, a και σ σταθερές, χαρακτηριστικές για κάθε μετάβαση.

Ο νόμος του Moseley μας οδηγεί στην διατύπωση της αρχής λειτουργίας της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ: *Κάθε εσωτερικά ιονισμένο άτομο του περιοδικού πίνακα αποδιεγείρεται εκπέμποντας ακτίνες-Χ, 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. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών φωτονίων καθώς και το πλήθος τους ανά μονάδα ενέργειας καταγράφεται με τη χρήση φασματοσκοπίου. Η απεικόνιση της κατανομής του πλήθους των εκπεμπόμενων φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειάς των αποτελεί το φάσμα εκπομπής ακτίνων-Χ. Οι ενέργειες των φωτονίων φθορισμού ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από το στόχο επιτρέπουν την ποιοτική ανάλυση, ενώ το πλήθος φωτονίων φθορισμού ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από το στόχο επιτρέπει (υπό όρους) την ποσοτική ανάλυση.



Σχήμα 10. Χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού, για διάφορες φωτονικές μεταβάσεις. Μετρώντας τις χαρακτηριστικές ενέργειες των εκπεμπόμενων φωτονίων μπορεί να προσδιορισθεί μονοσήμαντα ο ατομικός αριθμός του ατόμου που εκπέμπει.

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ επιτρέπει ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, την στοιχειακή χαρτογράφηση, προσδιορισμό πάχους του πάχους λεπτών στόχων ή επιστρώσεων (από nm έως μm) προσδιορισμό ιχνοστοιχείων, χημική ανάλυση όπως τον προσδιορισμός σθένους, χημικού περιβάλλοντος.

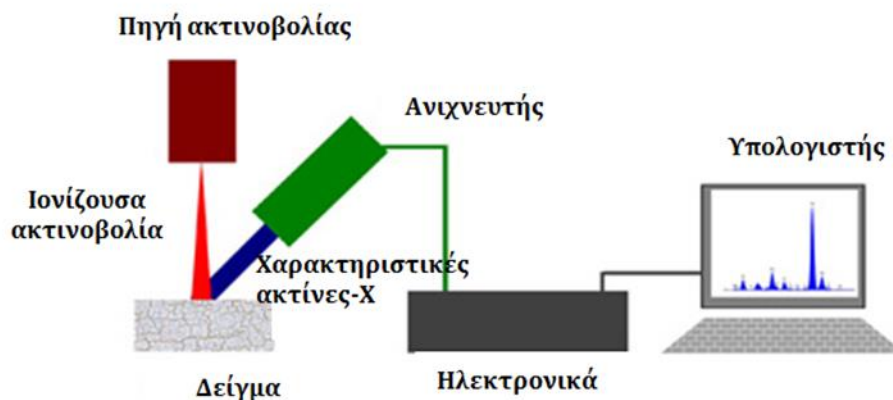
Πίνακας 1. Ονοματολογία των L μεταβάσεων και ο φασματοσκοπικός τους συμβολισμός

Ονοματολογία L μεταβάσεων					
L1 Μεταβάσεις		L2 Μεταβάσεις		L3 Μεταβάσεις	
Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός	Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός	Μετάβαση	Φασματοσκοπικός συμβολισμός
L1M1		L2M1	L_{η}	L3M1	L_i
L1M2	$L\beta_4$	L2M2		L3M2	L_t
L1M3	$L\beta_3$	L2M3	$L\beta_{17}$	L3M3	L_s
L1M4	$L\beta_{10}$	L2M4	$L\beta_1$	L3M4	$L\alpha_2$
L1M5	$L\beta_9$	L2M5		L3M5	$L\alpha_1$
L1N1		L2N1	$L\gamma_5$	L3N1	$L\beta_6$
L1N2	$L\gamma_2$	L2N2		L3N2	
L1N3	$L\gamma_3$	L2N3		L3N3	
L1N4		L2N4	$L\gamma_1$	L3N4	$L\beta_{15}$
L1N5		L2N5		L3N5	$L\beta_2$
L1N6		L2N6	L_{ν}	L3N6	L_u
L1N7		L2N7	L_{ν}	L3N7	L_u

4. Διατάξεις φθορισμού ακτίνων-X

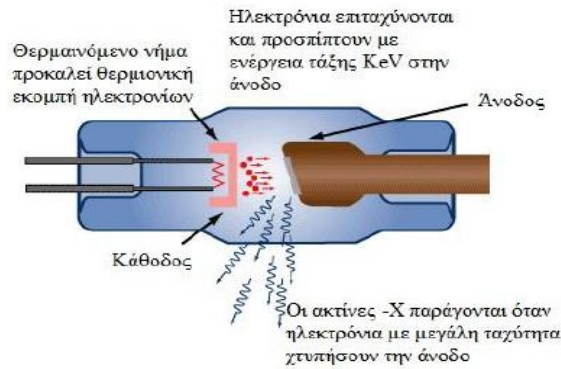
Φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού (ED-XRF)

Η μέτρηση του φάσματος φθορισμού ακτίνων-X πραγματοποιείται με τη χρήση φασματοσκοπικής διάταξης. Τα κύρια μέρη ενός φασματοσκοπίου φθορισμού ακτίνων-X είναι η πηγή φωτονίων ακτίνων-X, και η ανιχνευτική διάταξη, η οποία καταγράφει το προερχόμενο από το στόχο φάσμα ακτίνων-X. Τυπική διάταξη φθορισμού ακτίνων-X δίνεται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11. Φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X (EDS, energy dispersive X-ray spectrometer). Η πηγή ακτινοβολίας εκπέμπει ενεργητικά φωτόνια ακτίνων-X ή ακτίνων-γ. Η ακτινοβολία ιονίζει τα εσωτερικά τροχιακά ατόμων του δείγματος. Τα ιονισμένα άτομα αποδιηγείρονται εκπέμποντας φωτόνια ακτίνων-X, χαρακτηριστικής ενέργειας. Ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης καταγράφει την άφιξη του φωτονίου και προσδιορίζει την ενέργειά του. Με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών διατάξεων το γεγονός αποθηκεύεται σε μνήμη. Ανάγνωση της μνήμης μας επιτρέπει την απεικόνιση του πλήθους φωτονίων ανά μονάδα ενέργειας ως προς την ενέργεια των φωτονίων, η οποία αποτελεί και το φάσμα φθορισμού του δείγματος (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).

Η λυχνία ακτίνων-X (Σχήμα 12) εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων ακτίνων-X. Η εκπεμπόμενη ενεργειακή κατανομή φωτονίων εξαρτάται τόσο από τις κατασκευαστικές παραμέτρους της λυχνίας (υλικό της ανόδου, γωνία πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων στην άνοδο, γωνία εξόδου των ακτίνων-X από την άνοδο, παράθυρο λυχνίας), όσο και από τις παραμέτρους λειτουργίας (υψηλή τάση μεταξύ ανόδου-καθόδου, ρεύμα της λυχνίας).



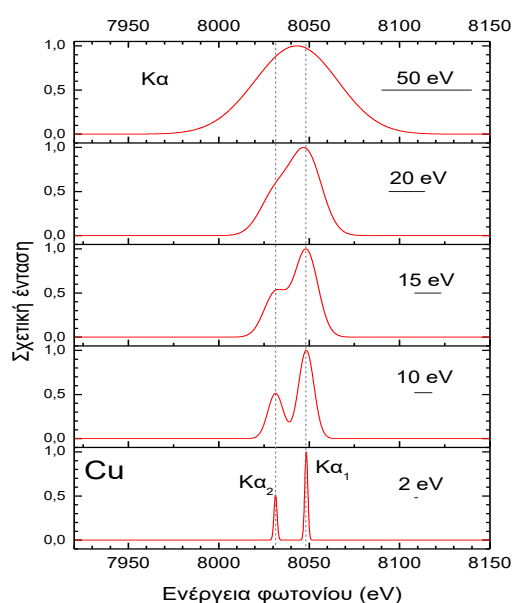
Σχήμα 12. Λυχνία ακτίνων-X. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια στο θερμαινόμενο νήμα (λόγω της θερμοϊονικής εκπομπής) επιταχύνονται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταξύ ανόδου και καθόδου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτοντα στην άνοδο, μεταξύ των άλλων μηχανισμών αλληλεπίδρασης, παράγουν φωτόνια ακτίνων-X. Η λυχνία ακτίνων-X εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων. Η μέγιστη ενέργεια των φωτονίων είναι ίση με την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού επί το φορτίο του ηλεκτρονίου, ήτοι για διαφορά δυναμικού 40kV η μέγιστη παραγόμενη ενέργεια φωτονίου είναι 40keV.

Η ανίχνευση του φωτονίου, καθώς και ο προσδιορισμός της ενέργειάς του, επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ανιχνευτής στερεάς κατάστασης. Ο ανιχνευτής αποτελείται από μία φωτοευαίσθητη περιοχή πυριτίου, γερμανίου ή άλλου ημιαγώγιμου υλικού. Το φωτόνιο κατά την πρόσπτωσή του στον ανιχνευτή παράγει παλμό τάσης, ο οποίος είναι ανάλογος της ενέργειας του φωτονίου. Η παρουσία του παλμού πιστοποιεί την ανίχνευση του φωτονίου, ενώ ο προσδιορισμός του ύψους του παλμού προσδιορίζει την ενέργεια του φωτονίου. 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. Στα Σχήμα 13 Σχήμα 14 απεικονίζεται η αλλαγή της διακριτικής ικανότητας σε σχέση με τις συνθήκες μέτρησης και τα χαρακτηριστικά του οργάνου.

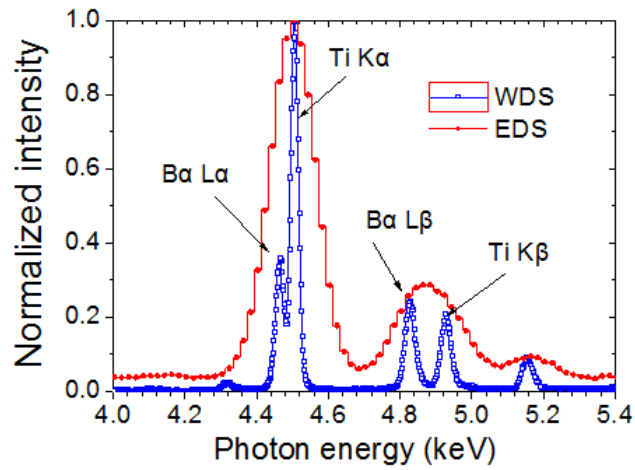
Η ευαισθησία του φασματοσκοπίου καθορίζει την ευαισθησία της διάταξης στην ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπει το κάθε στοιχείο. Όσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα να καταγραφεί το φωτόνιο συγκεκριμένης μετάβασης και ενέργειας που εκπέμπει κάθε στοιχείο. Η ευαισθησία του φασματοσκοπίου είναι συνάρτηση α) του φάσματος της ιονίζουσας ακτινοβολίας που προκαλεί τον ιονισμό, β) των ατομικών ιδιοτήτων φθορισμού του στοιχείου που εκπέμπει, γ) της χαρακτηριστικής μετάβασης που ανιχνεύουμε, δ) της γεωμετρίας της διάταξης και ε) της απόδοσης του ανιχνευτή.

Επικουρικά μέρη ενός φασματοσκοπίου αποτελούν ο δειγματοφορέας, οπτικές διατάξεις, διατάξεις διαμόρφωσης του φάσματος της ιονίζουσας δέσμης όπως φίλτρα απορρόφησης, μονοχρωμάτορες, καθώς και διατάξεις χωρικής διαμόρφωσης της δέσμης όπως ευθυγραμμιστές, σχισμές, οπτικές ίνες. Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιούνται για την επιλογή του ενεργειακού φάσματος, της πόλωσης και του καθορισμού του χωρικού ίχνους της ιονίζουσας ακτινοβολίας.

Η μέτρηση του φάσματος φθορισμού του στόχου μπορεί να γίνεται είτε *ex-situ*, είτε *in-situ*. Στην *ex-situ* ανάλυση ο στόχος (ως σύνολο ή αντιπροσωπευτικό δείγμα αυτού) τοποθετείται σε δειγματοφορέα, με ελεγχόμενες συνθήκες ατμόσφαιρας, θερμοκρασίας, πίεσης και άλλων φυσικών παραμέτρων. Στην *in-situ* ανάλυση η μέτρηση του στόχου γίνεται στη φυσική θέση του στόχου, απαιτώντας τη φορητότητα της φασματοσκοπικής διάταξης.



Σχήμα 13. Φάσμα των $K\alpha_1$ και $K\alpha_2$ μεταβάσεων του χαλκού σαν συνάρτηση της διαπλάτωσης (f.w.h.m) που εισάγει ο ανιχνευτής. Οι $K\alpha_{1,2}$ μεταβάσεις είναι πλήρως ευδιάκριτες, όταν η διαπλάτωση είναι 2eV. Όσο αυξάνει η διαπλάτωση, που εισάγει το σύστημα ανίχνευσης, τόσο η διάκριση των δύο γραμμών γίνεται πιο δύσκολη. Στα 20eV η $K\alpha_2$ μετάβαση διακρίνεται ως μία ασυμμετρία της φασματικής γραμμής, ενώ στα 50eV οι $K\alpha_{1,2}$ δεν διακρίνονται ως χωριστές γραμμές. Σε αυτή τη περίπτωση αναφερόμαστε στην $K\alpha$ φασματική γραμμή, η οποία περιλαμβάνει και την $K\alpha_1$ και την $K\alpha_2$ μετάβαση (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).



Σχήμα 14. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από στόχο υάλου που μετρήθηκε με το φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή κρυστάλλου LiF(200) και το φορητό φασματόμετρο διασποράς ενέργειας TRACERIV-SD (Bruker) εξοπλισμένο με ανιχνευτή μετατόπισης πυριτίου. Το φασματόμετρο WD διαχωρίζει τις στενές μεταβάσεις K του Ti από τις L μεταβάσεις του Ba (Anagnostopoulos, 2018).

Φασματοσκόπιο διαχωρισμού μήκους κύματος (WD-XRF)

Στα φασματοσκόπια διασκεδασού μήκους κύματος η ακτινοβολία που εξέρχεται από το μετρούμενο δείγμα κατευθύνεται σε ένα μονοκρυστάλλο από τον οποίο περιθλάται. Έπειτα χτυπάει στον ανιχνευτή και καταγράφεται. Η περίθλαση υπακούει στο νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (2)$$

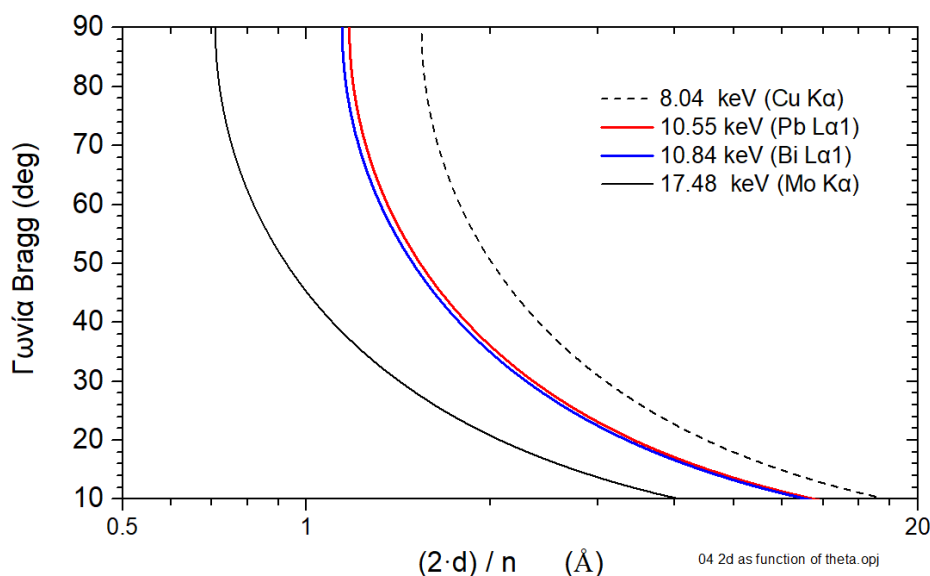
Η ενέργεια E_φ των περιθλώμενων φωτονίων σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg ϑ_B , της απόστασης των πλεγματικών επιπέδων d και της τάξης περίθλασης n δίνεται από τη σχέση :

$$E_\varphi = \frac{h \cdot c}{(2 \cdot d)/n \cdot \sin \vartheta_B} \quad (3)$$

Αντίστοιχα, η γωνία Bragg ϑ_B σαν συνάρτηση της ενέργειας E_φ των περιθλώμενων φωτονίων, της απόστασης των πλεγματικών επιπέδων d και της τάξης περίθλασης n δίνεται από τη σχέση (4) :

$$\sin \vartheta_B = \frac{h \cdot c}{(2 \cdot d)/n \cdot E_\varphi} \quad (4)$$

Από τη σχέση (4) προκύπτει για συγκεκριμένη ενέργεια φωτονίων επιλογή της απόστασης μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων ή/και της τάξης περίθλασης επιτρέπει επιλογή της γωνίας Bragg (Σχήμα 15).



Σχήμα 15. Γωνία Bragg, στην γωνιακή περιοχή 10^0 - 90^0 , σαν συνάρτηση σαν συνάρτηση της πλεγματικής απόστασης και της τάξης περίθλασης, για φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας.

Στον Πίνακα 3 υπολογίζονται οι γωνίες Bragg για ενέργεια φωτονίου (10.551keV), η οποία αντιστοιχεί στην $L_{\alpha 1}$ του Pb. Επιλογή κρυστάλλου και τάξης περίθλασης επιτρέπει επιλογή της γωνίας περίθλασης. Οι τιμές των πλεγματικών αποστάσεων μεταξύ κρυσταλλικών επιπέδων για τους διαθέσιμους φυσικούς κρυστάλλους δίνονται στον Πίνακα 4.

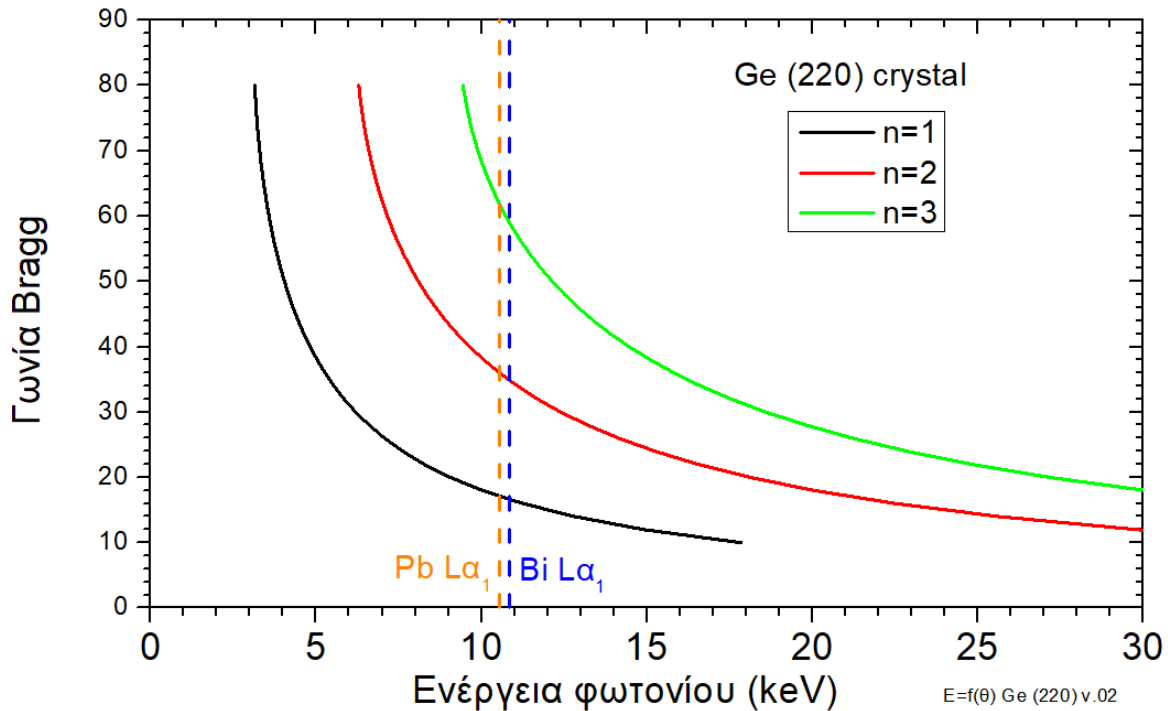
Πίνακας 3. Γωνίες Bragg σαν συνάρτηση της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων και της τάξης περίθλασης για την $L\alpha_1$ του Pb (10.551keV). Με παύλα έχουν σημειωθεί οι τάξεις περίθλασης που οδηγούν σε μη συμβατή τιμή του ημιτόνου στο νόμο Bragg (2).

Κρύσταλλος	2 d (Å)	Ενέργεια φωτονίου (eV) = 10551			
		Bragg angle / Order of reflection			
		1	2	3	4
Si(220)	3.8400	17.8	37.7	66.64	---
Ge(220)	4.0000	17.1	36.0	61.80	---
Si(111)	6.2712	10.8	22.0	34.20	48.5
Ge(111)	6.5320	10.4	21.1	32.66	46.0
HAPG (002)	6.7080	10.1	20.5	31.70	44.5

Πίνακας 4. Διαθέσιμοι μονοκρύσταλλοι και οι πλεγματικές σταθερές των αντίστοιχων επιπέδων Miller (Underwood, 2011).

α/α	Κρύσταλλοι	Χημικός τύπος	Δείκτες Miller	2d (Ang)	α/α	Κρύσταλλοι	Χημικός τύπος	Δείκτες Miller	2d (Ang)
1	α-Quartz	SiO ₂	(5052)	1.624	32	Silicon	Si	(111)*	6.271
2	Lithium fluoride	LiF	(422)	1.652	33	Sylvite	KCl	(200)	6.292
3	Corundum	Al ₂ O ₃	(146)	1.660	34	Fluorite	CaF ₂	(111)	6.306
4	Lithium fluoride	LiF	(420)	1.801	35	Germanium	Ge	(111)*	6.532
5	Calcite	CaCO ₃	(633)	2.020	36	Potassium bromide	KBr	(200)	6.584
6	α-Quartz	SiO ₂	(2243)	2.024	37	α-Quartz	SiO ₂	(1010)	6.687
7	α-Quartz	SiO ₂	(3140)	2.360	38	Graphite	C	(002)	6.708
8	α-Quartz	SiO ₂	(2240)	2.451	39	Indium antimonide	InSb	(111)	7.481
9	Topaz	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	(303)*	2.712	40	Ammonium dihydrogen phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	(200)	7.500
10	Corundum	Al ₂ O ₃	(030)	2.748	41	Topaz	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	(002)	8.374
11	α-Quartz	SiO ₂	(2023)	2.749	42	α-Quartz	SiO ₂	(1010)*	8.512
12	Topaz	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	(006)	2.795	43	Pentaerythritol (PET)	C(CH ₂ OH) ₄	(002)	8.742
13	Lithium fluoride	LiF	(220)	2.848	44	Ammonium tartrate	(CHOH) ₂ (COONH ₄) ₂	(?)	8.800
14	Mica	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	(331)	3.000	45	Ethylenediamine-d-tartrate (EDDT)		(020)	8.808
15	Calcite	CaCO ₃	(422)	3.034	46	Ammonium dihydrogen phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	(101)*	10.640
16	α-Quartz	SiO ₂	(2131)	3.082	47	Na β- alumina	NaAl ₁₁ O ₁₇	(0004)	11.240
17	α-Quartz	SiO ₂	(1122)	3.636	48	Oxalic acid dehydrate	(COOH) ₂ ·2H ₂ O	(001)	11.920
18	Silicon	Si	(220)	3.840	49	Sorbitol hexaacetate		(110)	13.980
19	Fluorite	CaF ₂	(220)	3.862	50	Rock sugar	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	(001)	15.120
20	Germanium	Ge	(220)	4.000	51	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	(020)*	15.185
21	Lithium fluoride	LiF	(200)*	4.027	52	Beryl	BeO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	(1010)	15.954
22	Aluminum	Al	(200)	4.048	53	Bismuth titanate	Bi ₂ (TiO ₃) ₂	(040)	16.400
23	α-Quartz	SiO ₂	(2020)	4.246	54	Mica	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	(002)*	19.840
24	α-Quartz	SiO ₂	(1012)	4.564	55	Silver acetate	CH ₃ COOAg	(001)	20.000
25	Topaz	Al ₂ (F,OH) ₂ SiO ₄	(200)	4.638	56	Rock sugar	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	(100)	20.120
26	Aluminum	Al	(111)	4.676	57	Na β- alumina	NaAl ₁₁ O ₁₇	(0002)	22.490
27	α-Quartz	SiO ₂	(1120)	4.912	58	Thallium hydrogen phthalate (THP)	THC ₈ H ₄ O ₄	(100)	25.900
28	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	(002)	4.99	59	Rubidium hydrogen phthalate (RHP)	RbHC ₈ H ₄ O ₄	(100)	26.121
29	Rock salt	NaCl	(200)	5.641	60	Potassium hydrogen phthalate (KHP)	KHC ₈ H ₄ O ₄	(100)	26.632
30	Calcite	CaCO ₃	(200)	6.071	61	Octadecyl hydrogen maleate (OHM)	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ ·OOC(CH) ₂ COOH	(?)	63.500
31	Ammonium dihydrogen phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	(112)	6.140					

Για πλεγματική απόσταση $2 \cdot d = 4.00 \text{ \AA}$ η εξάρτηση της γωνίας Bragg σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου, για διάφορες τάξεις περίθλασης, δίνεται στο Σχήμα 16. Παρατηρούμε ότι η γωνιακή διαφορά μεταξύ δύο συγκεκριμένων ενεργειών μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η τάξη περίθλασης ή ισοδύναμα όσο η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων ελαττώνεται.

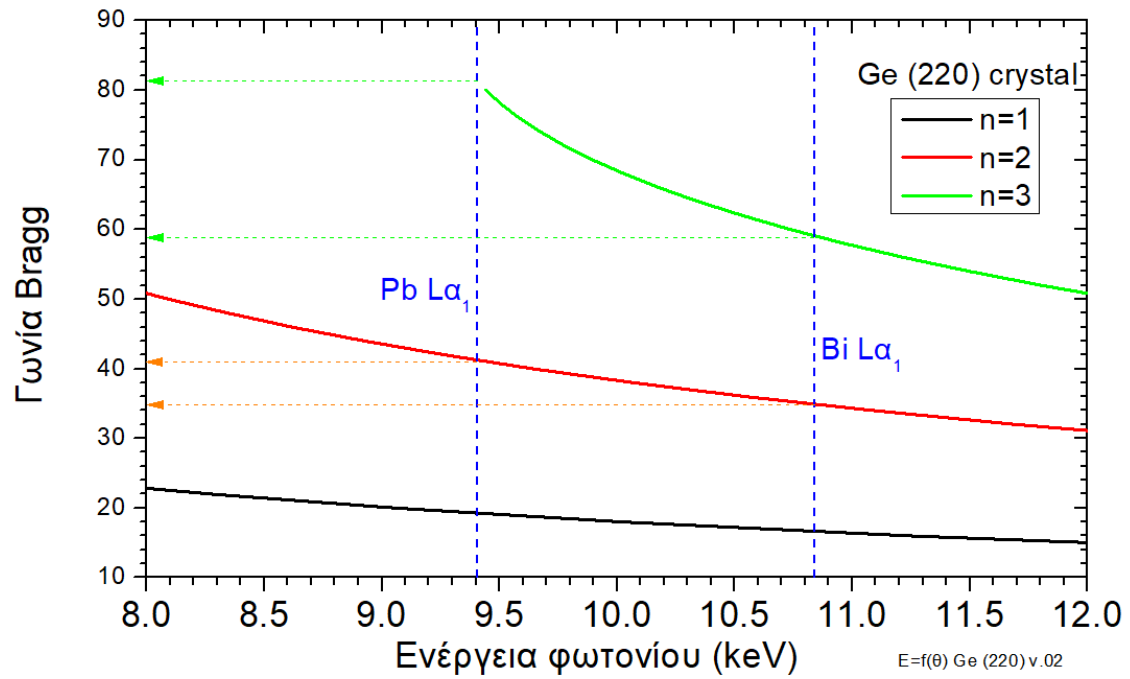


Σχήμα 16. Γωνία Bragg σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου της για κρύσταλλο Ge(220). Τα δεδομένα του σχήματος έχουν εξαχθεί από λογισμικό προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκόπιου σε γεωμετρία von Hamos.

Από το νόμο του Bragg προκύπτει ότι :

$$\Delta E = E_{\varphi} \cdot \cot \vartheta_B \cdot \Delta \vartheta \Leftrightarrow \Delta \vartheta = \frac{\Delta E}{E_{\varphi}} \cdot \tan \vartheta_B \quad (5)$$

Από τη σχέση (5) προκύπτει ότι η γωνιακή διαφορά δυο γραμμών που απέχουν μεταξύ τους ΔE και η μέση τιμή τους είναι ίση με E_{φ} αυξάνει όσο μεγαλώνει η γωνία Bragg (Σχήμα 17). Παρατηρούμε ότι η γωνιακή διαφορά μεταξύ δύο συγκεκριμένων ενεργειών μεγαλώνει όσο αυξάνει η γωνία Bragg (Σχήμα 17). Η αύξηση της γωνίας Bragg συντελείται είτε με αύξηση της τάξης περίθλασης ή με ελάττωση της απόστασης μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων.

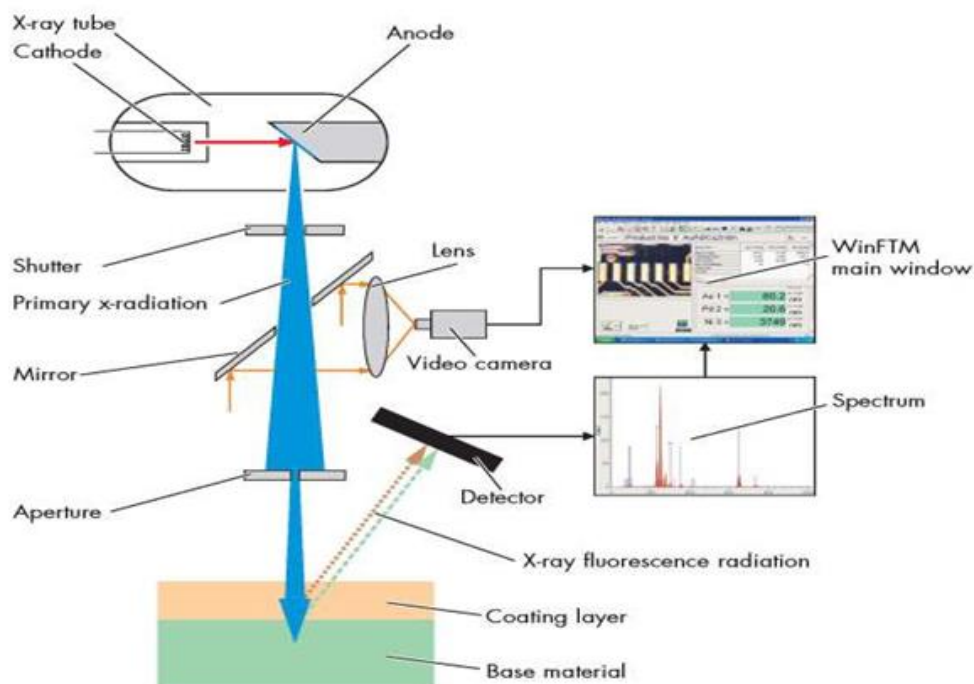


Σχήμα 17. Γωνία Bragg σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου της για κρύσταλλο Ge(220). Τα δεδομένα του σχήματος έχουν εξαχθεί από λογισμικό προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία von Hamos.

5. Οι εργαστηριακές διατάξεις

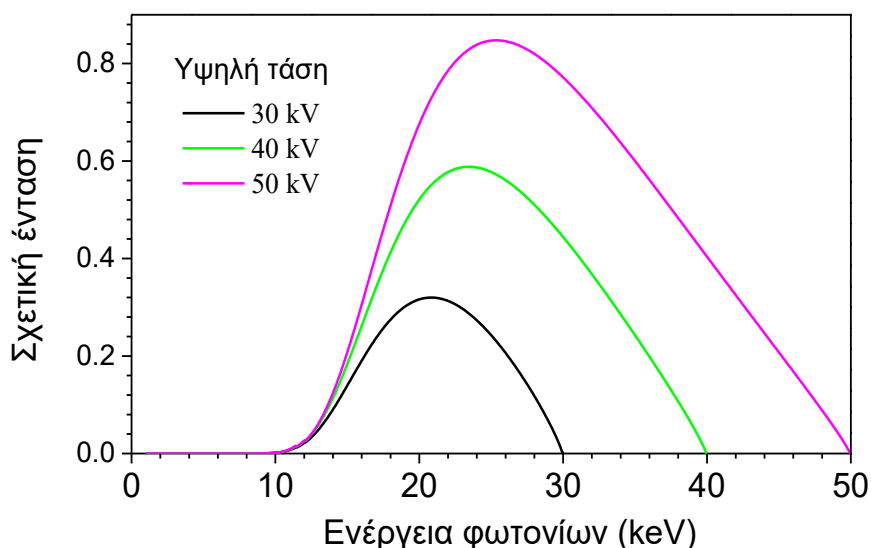
M1-Mistral

Η διεξαγωγή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με τη διαθέσιμη στο εργαστήριο φασματοσκοπική διάταξη φθορισμού ακτίνων-X M1-Mistral της εταιρείας Bruker (Σχήμα 18). Η διάταξη αποτελείται από: α) τη λυχνία ακτίνων-X (Σχήμα 19), β) σύστημα τεσσάρων σχισμών διαφορετικών διαστάσεων για τον καθορισμό του ίχνους της ιονίζουσας δέσμης επάνω στο στόχο (Σχήμα 20), γ) τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος, με δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις (Σχήμα 21), δ) ανιχνευτική διάταξη για την καταγραφή της έντασης και της ενέργειας των φωτονίων, και ε) υπολογιστή με λογισμικό ελέγχου της διάταξης, συλλογής των δεδομένων και ανάλυσης αυτών. Η λυχνία ακτίνων-X (X-ray tube) του M1-Mistral αποτελείται από άνοδο βολφραμίου (W). Η μέγιστη τιμή της υψηλής τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου είναι 50kV, ενώ το μέγιστο ρεύμα είναι της καθόδου είναι 800μΑ. Φωτόνια ακτίνων-X παράγονται στη λυχνία. Η δέσμη φωτονίων διέρχεται μέσω κλείστρου (shutter) στον πειραματικό θάλαμο. Το ίχνος της ιονίζουσας δέσμης (μπλε κώνος) περιορίζεται χωρικά με τη χρήση σχισμών (aperture). Το σημείο πρόσπτωσης της ιονίζουσας δέσμης στο στόχο εμποτεύεται με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου (video camera) (Σχήμα 20). Η ακτινοβολία ιονίζει τα εσωτερικά τροχιακά ατόμων του δείγματος. Τα ιονισμένα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια ακτίνων-X, χαρακτηριστικής ενέργειας. Ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (detector) καταγράφει την άφιξη των φωτονίων και προσδιορίζει την ενέργειά των. Με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών διατάξεων το κάθε γεγονός αποθηκεύεται σε μνήμη. Ανάγνωση της μνήμης μας επιτρέπει την απεικόνιση του πλήθους φωτονίων ανά μονάδα ενέργειας ως προς την ενέργεια των φωτονίων, η οποία αποτελεί και το φάσμα εκπομπής ακτίνων-X του δείγματος (spectrum).



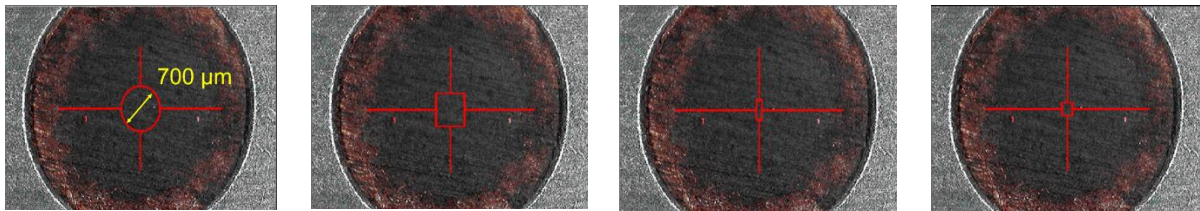
Σχήμα 18. Σχηματική απεικόνιση του φασματοσκόπιου φορτισμού M1-Mistral, Bruker ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X (EDS, energy dispersive X-ray spectrometer) (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).

Το διάγραμμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-X της λυχνίας W του φασματοσκόπιου M1-Mistral σαν συνάρτηση της υψηλής τάσης φαίνεται στο Σχήμα 19. Η εκπεμπόμενη ιονίζουσα δέσμη είναι πολυχρωματική.



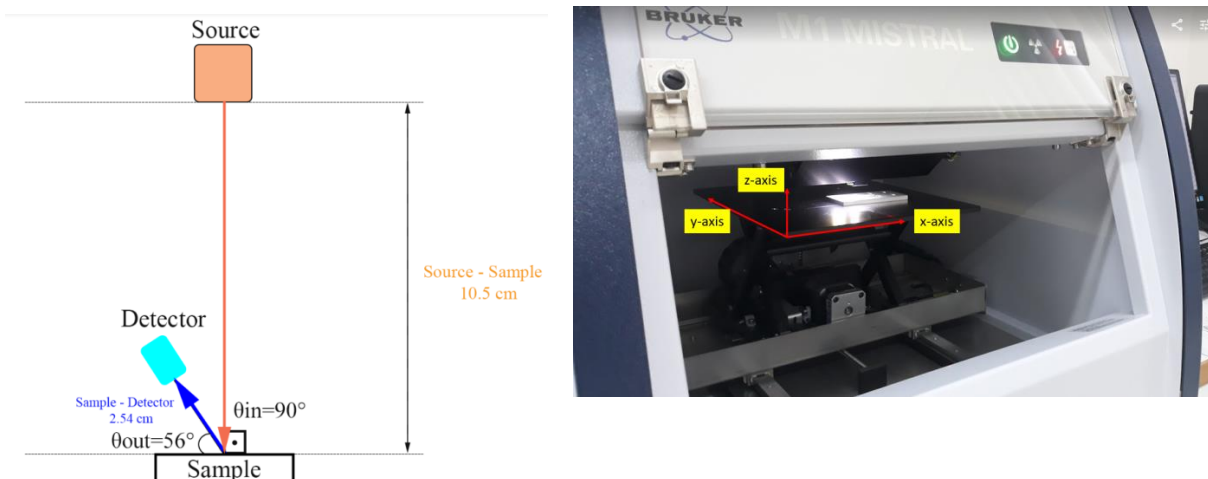
Σχήμα 19. Φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-X της λυχνίας W του M1 Mistral σαν συνάρτηση της υψηλής τάσης. Η λυχνία εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων, η κατανομή της οποίας είναι συνάρτηση της υψηλής τάσης (Παπαγιάννης, 2020)

Το ίχνος της πρωτεύουσας ιονίζουσας ακτινοβολίας επάνω στο δείγμα, καθορίζεται με τη χρήση μεταλλικών σχισμών. Η διάταξη περιλαμβάνει τέσσερις σχισμές: α) κυκλική με διάμετρο $700\mu\text{m}$, β) τετραγωνική $(500 \times 500)\mu\text{m}^2$, γ) παραλληλόγραμμη $(300 \times 100)\mu\text{m}^2$ και δ) τετραγωνική $(200 \times 200)\mu\text{m}^2$ (Σχήμα 20). Όσο μειώνεται το μέγεθος της χρησιμοποιούμενης σχισμής τόσο αυξάνεται η χωρική διακριτική ικανότητα του οργάνου. Βέβαια, μικρότερη σχισμή συνεπάγεται μείωση στην ένταση των φωτονίων που ιονίζουν το δείγμα και τελικά μειωμένη ένταση των φωτονίων που καταγράφονται. Το σημείο πρόσπτωσης της ιονίζουσας δέσμης στο στόχο εποπτεύεται με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου.



Σχήμα 20. Οι τέσσερις διαφορετικές σχισμές που διαθέτει το φασματοσκόπιο M1-Mistral, για τον περιορισμό του ίχνους της ιονίζουσας δέσμης επάνω στο στόχο (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).

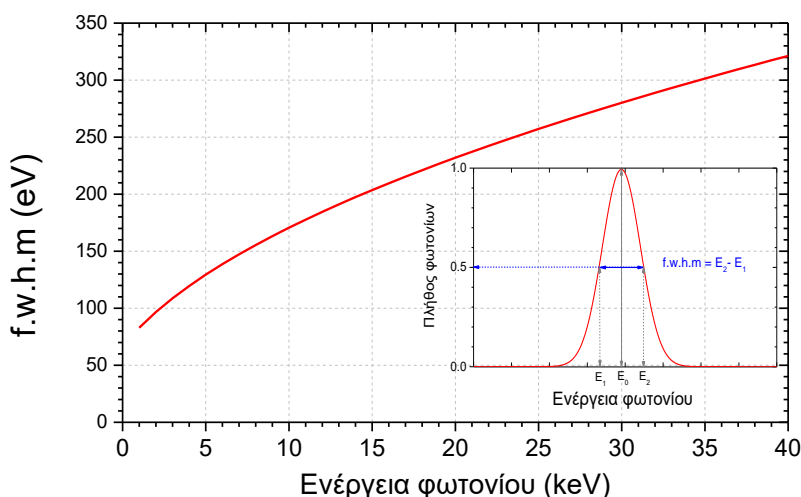
Η γωνία πρόσπτωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος είναι ίση με 90° , ενώ ο ανιχνευτής καταγράφει φωτόνια τα οποία εξέρχονται υπό γωνία 54° από το στόχο (Σχήμα 21). Η απόσταση της λυχνίας από το στόχο είναι 10.5cm . Η απόσταση του ανιχνευτή από το στόχο είναι 2.54cm . Το δείγμα τοποθετείται επάνω σε τράπεζα, η οποία έχει τη δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις. Η απόσταση που μπορεί να διανύσει η τράπεζα είναι 200mm , 175mm και 80mm κατά τους άξονες x , y και z , αντίστοιχα. Το ελάχιστο βήμα μετακίνησης είναι $10\mu\text{m}$, ανά διάσταση. Οι μέγιστες διαστάσεις του δείγματος είναι $(48 \times 49 \times 20)\text{cm}^3$, ενώ το μέγιστο βάρος είναι 1.8kg .



Σχήμα 21. Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας του φασματοσκόπιου M1 Mistral. Δεξιά) Φωτογραφία του εσωτερικού τμήματος του M1 Mistral. Η τράπεζα-δειγματοφορέας έχει τη δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις, ελεγχόμενη από τον υπολογιστή (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).

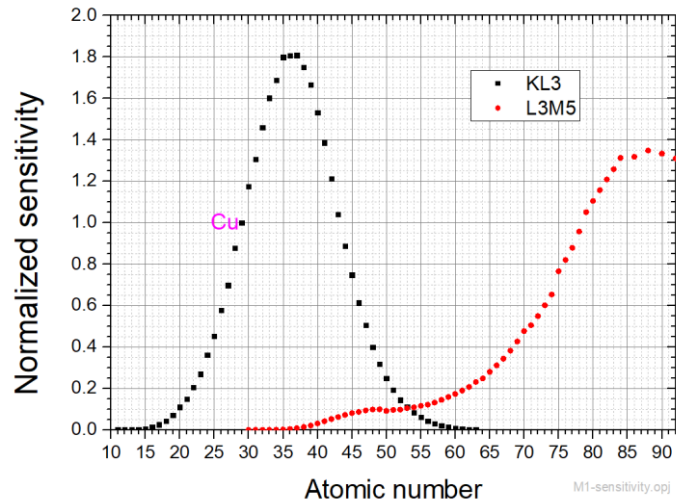
Τα φωτόνια καταγράφονται μέσω ανιχνευτή πυριτίου, ενεργής επιφάνειας 30mm². Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα προσδιορίζεται από τη διαπλάτυνση f.w.h.m της φασματικής γραμμής και είναι συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου (Σχήμα 22):

$$fwhm(eV) = \sqrt{2.47 \cdot E_{ph}(eV) + 4400} \quad (6)$$



Σχήμα 22. Ενεργειακή διακριτική ικανότητα σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου. Το πλήρες εύρος στο ήμισυ του ύψους (fwhm) της Kα του Mn είναι 138eV (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, 2017).

Η σχετική ευαισθησία του φασματοσκοπίου δίνεται στο Σχήμα 23. Η ανίχνευση στοιχείων του περιοδικού πίνακα ξεκινά από το Κάλιο (Z=19). Στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού δεν ανιχνεύονται, λόγω: α) της απορρόφησης των χαρακτηριστικών ακτινοβολιών από την ατμόσφαιρα μεταξύ του στόχου και του ανιχνευτή, και β) της μικρής πιθανότητας ιονισμού των K τροχιακών λόγω της κατανομής της ιονίζουσας ακτινοβολίας (Σχήμα 19). Η ευαισθησία του φασματοσκοπίου ως προς τις K μεταβάσεις παρουσιάζει μέγιστο για τα στοιχεία με Z~35. Για στοιχεία μεγαλύτερου ατομικού η ευαισθησία μειώνεται και μηδενίζεται για στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του Z=57 (λανθάνιο). Αυτό οφείλεται α) αφενός στο ότι η ενέργεια των φωτονίων είναι αρκετά μεγάλη ώστε διαπερνούν τη φωτοευαίσθητη περιοχή του ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδράσουν, και β) αφετέρου στο γεγονός της ελάχιστης διαθεσιμότητας ενεργητικών φωτονίων για τον ιονισμό των βαρέων στοιχείων (Σχήμα 19). Παρόλα αυτά, στοιχεία με ατομικό μεγαλύτερο του ζirkονίου (Z=40) και μέχρι το τέλος του περιοδικού πίνακα (Ουράνιο, Z=92) ανιχνεύονται μέσω των L και M μεταβάσεων.



Σχήμα 23. Σχετική ένταση των $K\alpha$ και $L\alpha$ μεταβάσεων σαν συνάρτηση του ατομικού για τη διάταξη του M1-Mistral. Προσδιορισμός της σχετικής έντασης φωτονίων των $K\alpha$ μεταβάσεων για τη γεωμετρία του M1-Mistral. Οι τιμές των εντάσεων των χαρακτηριστικών μεταβάσεων είναι σχετικές ως προς την ένταση της $K\alpha$ του Cu (Σφακιανάκη, 2020).

Tracer 5i

Εκτός από το φασματοσκόπιο M1 Mistral μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επίσης και με το φορητό φασματοσκόπιο (Hand Held Spectrometer, HH Spectrometer) Tracer 5i της Bruker. Το Tracer 5i είναι ένα φορητό χειροκίνητο φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (Σχήμα 24). Τα κύρια μέρη του φασματοσκοπίου είναι η λυχνία παραγωγής ακτίνων-X, οι ευθυγραμμιστές του ίχνους της δέσμης ακτίνων-X, τα φίλτρα αποκοπής μέρους της ακτινοβολίας και ο ανιχνευτής. Με το Tracer 5i πραγματοποιούνται μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X σε περιβάλλον αέρα, ηλίου (He) όπως και υπό κενό. Το περιβάλλον ηλίου καθώς και το περιβάλλον κενού είναι κατάλληλο για την ανίχνευση ελαφρών στοιχείων, καθώς η ακτινοβολία που εκπέμπουν είναι χαμηλής ενέργειας και απορροφάται από τα μόρια του ατμοσφαιρικού αέρα.

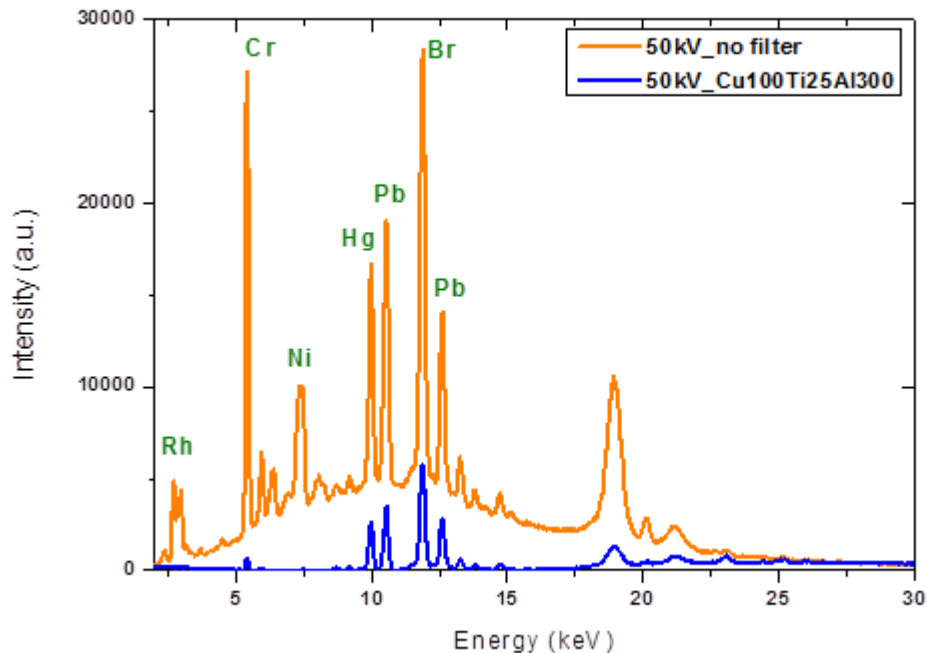


Σχήμα 24: Το φορητό φασματοσκόπιο Tracer 5i ("S1 TITAN and TRACER 5i User Manual", 2022) .

Η πηγή των ακτίνων-X που είναι εγκατεστημένη στο φασματοσκόπιο Tracer 5i είναι μία λυχνία μετάδοσης με άνοδο ρουθηνίου (Rh) ενώ διαθέτει δύο ευθυγραμμιστές του ίχνους της δέσμης σε οβάλ σχήμα διαμέτρου 3mm και 8mm. Τα διαθέσιμα φίλτρα του Tracer 5i παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Τα φίλτρα είναι λεπτά υμένια που αποτελούνται από στρώσεις διαφορετικών στοιχείων σε πάχος που ποικίλει. Η χρήση φίλτρων συμβάλει στην απόκτηση φασμάτων μεγάλης ακρίβειας καθώς η χρήση τους μειώνει την ακτινοβολία υποβάθρου που αποτυπώνεται στο φάσμα. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η μέτρηση ενός πρότυπου δείγματος πολυμερικής μήτρας μέσα στην οποία βρίσκονται τα στοιχεία κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), μόλυβδος (Pb), βρώμιο (Br) και υδράργυρο (Hg) σε μικρές συγκεντρώσεις. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε χωρίς τη χρήση φίλτρου και με τη χρήση του φίλτρου Cu100Ti25Al300 με συνολικό πάχος 425μm, η ακτινοβολία υποβάθρου στην περίπτωση της μέτρησης με τη χρήση φίλτρου έχει σχεδόν εξαλειφθεί. Στο φασματοσκόπιο Tracer 5i βρίσκεται εγκατεστημένος ένας ανιχνευτής στερεάς κατάστασης πυριτίου.

Πίνακας 5: Φίλτρα που διαθέτει το φασματοσκόπιο Tracer 5i μαζί με τις διαστάσεις τους ("TRACER 5 pXRF spectrometer", 2022) .

LAYER 1	LAYER 2	LAYER 3	TOTAL	TRACER 5	COLOR
25 μm Ti	300 μm Al		325 μm	1	Yellow
				2	Beige
75 μm Cu	25 μm Ti	200 μm Al	300 μm	3	Violet
100 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	425 μm	4	Green
38 μm Al			38 μm	5	Purple
25 μm Ti			25 μm	Included	Blue
200 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	525 μm		Black
76 μm Al			76 μm		Orange
60 μm C	190 μm F		250 μm		White
25 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	350 μm		Red



Σχήμα 25: Στο φάσμα της εικόνας παρουσιάζεται μια μέτρηση του δείγματος πολυμερικής μήτρας με το φασματοσκόπιο Tracer 5i. Η τάση ανόδου και στις δυο μετρήσεις είναι 50kV. Η μέτρηση με τον περισσότερο θόρυβο (πορτοκαλί) έχει πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση φίλτρου ενώ η μέτρηση με το λιγότερο θόρυβο (μπλε) έχει πραγματοποιηθεί με το φίλτρο: Cu100 μm Ti25 μm Al300 μm .

Ως φορητό όργανο το Tracer 5i επιτρέπει την απευθείας μέτρηση στο πεδίο, ενώ με τη χρήση κατάλληλων στηριγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν φασματοσκόπιο εργαστηρίου για μετρήσεις δειγμάτων μικρών διαστάσεων που απαιτούν μια σταθερή επιφάνεια μέτρησης (Σχήμα 26). Λόγω της μεγάλης του ευελιξίας το Tracer 5i χρησιμοποιείται ευρέως σε τομείς όπως η γεωλογία, για την ανίχνευση των στοιχείων που απαρτίζουν το χώμα ή τα πετρώματα, η ασφάλεια τροφίμων, για την ανίχνευση επικίνδυνων στοιχείων στα τρόφιμα, αλλά και στον τομέα της τέχνης και της πολιτιστικής κληρονομιάς (Palmer et al., 2009; Newman & Loendorf, 2005; Feng, Zhang & Yu, 2020).



Σχήμα 26. Αριστερά) Το φασματοσκόπιο Tracer 5i πάνω σε σταθερή βάση που ώστε να χρησιμοποιηθεί ως σταθερό φασματοσκόπιο εργαστηρίου. Δεξιά) Το Tracer 5i κατά τη διάρκεια μετρήσεων στο πεδίο ("TRACER 5 pXRF spectrometer", 2022).

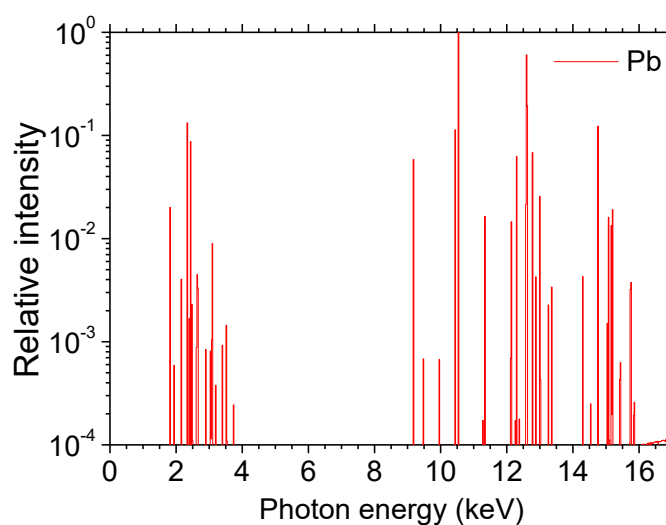
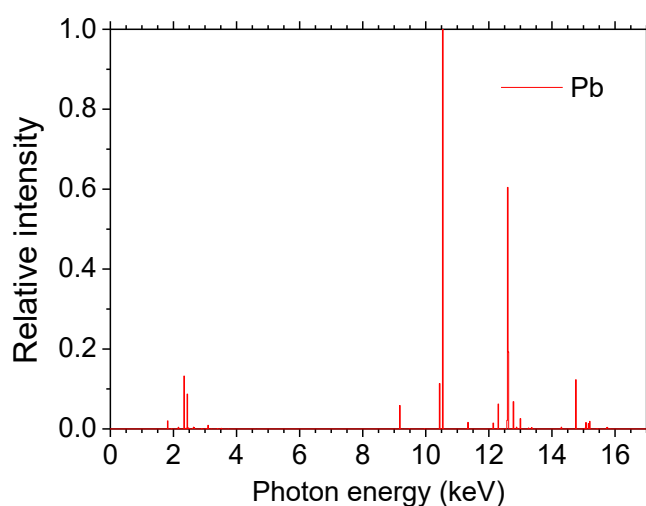
6. Ανίχνευση Pb με φασματοσκοπία XRF

Οι δεσμικές ενέργειες των ατομικών ηλεκτρονίων του Pb δίνονται στον Πίνακα 6 (Schoonjans et al., 2011). Το θεωρητικά αναμενόμενο φάσμα εκπομπής των L και M μεταβάσεων του Pb φαίνονται στο Σχήμα 27 (Schoonjans et al., 2013). Οι ενέργειες και οι σχετικές εντάσεις των L μεταβάσεων δίνονται στον Πίνακα 7 (Schoonjans et al., 2011).

Το φάσμα φθορισμού ακτίνων-X, όπως έχει μετρηθεί με το HHXRF Tracer 5i δίνεται στο Σχήμα 28.

Πίνακας 6: Δεσμικές ενέργειες ατομικών ηλεκτρονίων των ατόμων του Pb (Schoonjans et al., 2011).

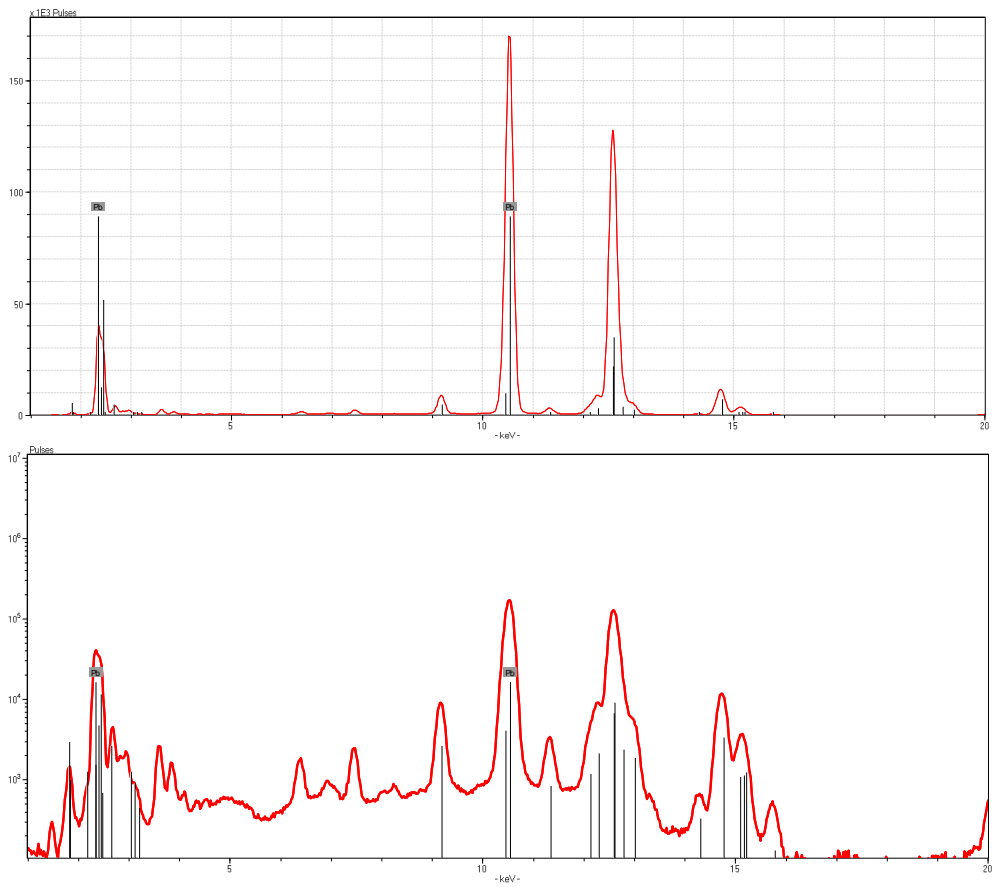
Δεσμικές ενέργειες (keV)											
Pb	K	L1	L2	L3	M1	M2	M3	M4	M5	N1	N7
	88.004	15.860	15.200	13.035	3.850	3.554	3.066	2.585	2.484	0.893	0.136



Σχήμα 27. Μεταβάσεις φθορισμού ακτίνων-X του Pb, όπως έχουν υπολογισθεί με τη χρήση του λογισμικού προσομοίωσης XMI-MSIM (Schoonjans et al., 2013). Στην προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν μονάχα θεωρητικές τιμές χωρίς να συνυπολογίζεται η διαπλάτωση που επιφέρει η διάταξη στη διαπλάτωση των φασματικών γραμμών.

Πίνακας 7: L μεταβάσεις του Pb (Schoonjans et al., 2011). Με έντονη γραμματοσειρά οι τέσσερις ισχυρότερες μεταβάσεις σε κάθε σειράς. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκπομπή είναι ο ιονισμός των αρχικών καταστάσεων.

L μεταβάσεις του Μολύβδου											
L1 μεταβάσεις			L2 μεταβάσεις				L3 μεταβάσεις				
Μετάβαση		E (KeV)	Rate	Μετάβαση		E (KeV)	Rate	Μετάβαση		E (KeV)	Rate
L1L2		0.6608	0.0001	L2L3		2.1648	0.0000	L3M1	L _i	9.1845	0.0410
L1L3		2.8256	0.0307	L2M1	L _η	11.3493	0.0215	L3M2	L _t	9.4810	0.0005
L1M1		12.0101	0.0000	L2M2		11.6458	0.0000	L3M3	L _s	9.9688	0.0004
L1M2	Lβ ₄	12.3066	0.3372	L2M3	Lβ ₁₇	12.1336	0.0009	L3M4	Lα ₂	10.4496	0.0793
L1M3	Lβ ₃	12.7944	0.3683	L2M4	Lβ ₁	12.6144	0.7907	L3M5	Lα ₁	10.5512	0.6982
L1M4	Lβ ₁₀	13.2752	0.0122	L2M5		12.7160	0.0001	L3N1	Lβ ₆	12.1416	0.0101
L1M5	Lβ ₉	13.3768	0.0182	L2N1	Lγ ₅	14.3064	0.0056	L3N2		12.2713	0.0001
L1N1		14.9672	0.0000	L2N2		14.4361	0.0000	L3N3		12.3907	0.0001
L1N2	Lγ ₂	15.0969	0.0868	L2N3		14.5555	0.0002	L3N4	Lβ ₁₅	12.6000	0.0149
L1N3	Lγ ₃	15.2163	0.1033	L2N4	Lγ ₁	14.7648	0.1615	L3N5	Lβ ₂	12.6223	0.1343
L1N4		15.4256	0.0019	L2N5		14.7871	0.0000	L3N6	L _u	12.8940	0.0001
L1N5		15.4479	0.0030	L2N6,N7	L _v	15.0588	0.0007	L3N7	L _u	12.8989	0.0007
L1O1		15.7135	0.0000	L2O1		15.0527	0.0012	L3O1		12.8879	0.0022
L1O2		15.7560	0.0170	L2O2		15.0952	0.0000	L3O2		12.9304	0.0000
L1O3		15.7778	0.0199	L2O3		15.1170	0.0000	L3O3		12.9522	0.0000
				L2O4		15.1782	0.0175	L3P1		13.0321	0.0003
				L2P1		15.1969	0.0002				
Άθροισμα			0.9985	Άθροισμα			1.0000	Άθροισμα			0.9821



Σχήμα 28. Φάσματα φθορισμού καθαρούPb, όπως έχει μετρηθεί με το Tracer 5i.

Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα

Το όριο ανίχνευσης (LOD) στο πλαίσιο της ανάλυσης χημικών στοιχείων είναι η ελάχιστη ποσότητα ενός στοιχείου που μπορεί να ανιχνευθεί μέσα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, με συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, συνθήκες μέτρησης και σε συγκεκριμένη μήτρα υλικού. Ο κύριος περιορισμός της ανίχνευσης ενός στοιχείου είναι το υπόβαθρο στο μετρούμενο φάσμα. Το όριο ανίχνευσης αντιστοιχεί στο σήμα από το ανίχνευση στοιχείο το οποίο οριακά διακρίνεται στο υπόβαθρο του θορύβου.

Στην περίπτωση των ιχνοστοιχείων, το μετρούμενο πλήθος φωτονίων N_i είναι ανάλογο της κατά βάρος συγκέντρωσης C_i του στοιχείου αναλυτή :

$$N_i = \beta \cdot C_i \quad (7)$$

Ο συντελεστής αναλογίας β εξαρτάται από τη μετρούμενη μετάβαση του αναλυτή, από τα χαρακτηριστικά του φασματοσκοπίου, καθώς και από τη μήτρα του δείγματος.

Με βάση την εξίσωση (7), στην περίπτωση πρότυπου δείγματος αναφοράς το μετρούμενο πλήθος φωτονίων N_{ref} του στοιχείου αναλυτή και η κατά βάρος συγκέντρωση C_{ref} του στοιχείου αναλυτή συνδέονται με την σχέση :

$$C_{ref} = \frac{1}{\beta} \cdot N_{ref} \quad (8)$$

Επίσης από την εξίσωση (7) προκύπτει ότι τα όρια ανίχνευσης της συγκέντρωσης του αναλυτή δίνονται από τη σχέση ("Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis", 2006):

$$C_i^{DL} = \frac{1}{\beta} \cdot N_i^{DL} = \frac{1}{\beta} \cdot 3 \cdot \sqrt{N_{background}} \quad (9)$$

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις τα όρια ανίχνευσης της συγκέντρωσης του αναλυτή μπορούν να προσδιοριστούν από τη σχέση :

$$C_i^{DL} = C_{ref} \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{N_{background}}}{N_{ref}} \quad (10)$$

Να τονισθεί ότι το όριο ανίχνευσης (DL) όπως προκύπτει από την παραπάνω σχέση είναι χαρακτηριστικό της πειραματικής διάταξης, των συνθηκών μέτρησης και της μήτρας του υλικού.

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης του Pb σε περιβάλλον πολυμερικής μήτρας. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε ένα πρότυπο δείγμα (MAT) μήτρας πολυαιθυλενίου μέσα στην οποία έχουν προστεθεί τοξικά στοιχεία σε μικρή κατά βάρος συγκέντρωση (Πίνακας 8). Λόγω των παραμέτρων που επηρεάζουν το όριο ανίχνευσης (π.χ. πειραματική διάταξη, χρόνος μέτρησης) μετρήσεις διεξήχθησαν με δύο φασματοσκόπια (Tracer 5i και M1 Mistral) για διάφορες συνθήκες μέτρησης.

Πίνακας 8. Πρότυπο δείγμα MAT, αποτελούμενο από μήτρα πολυαιθυλενίου με προστιθέμενα στοιχεία σε διαφορετικές κατά βάρος συγκεντρώσεις.

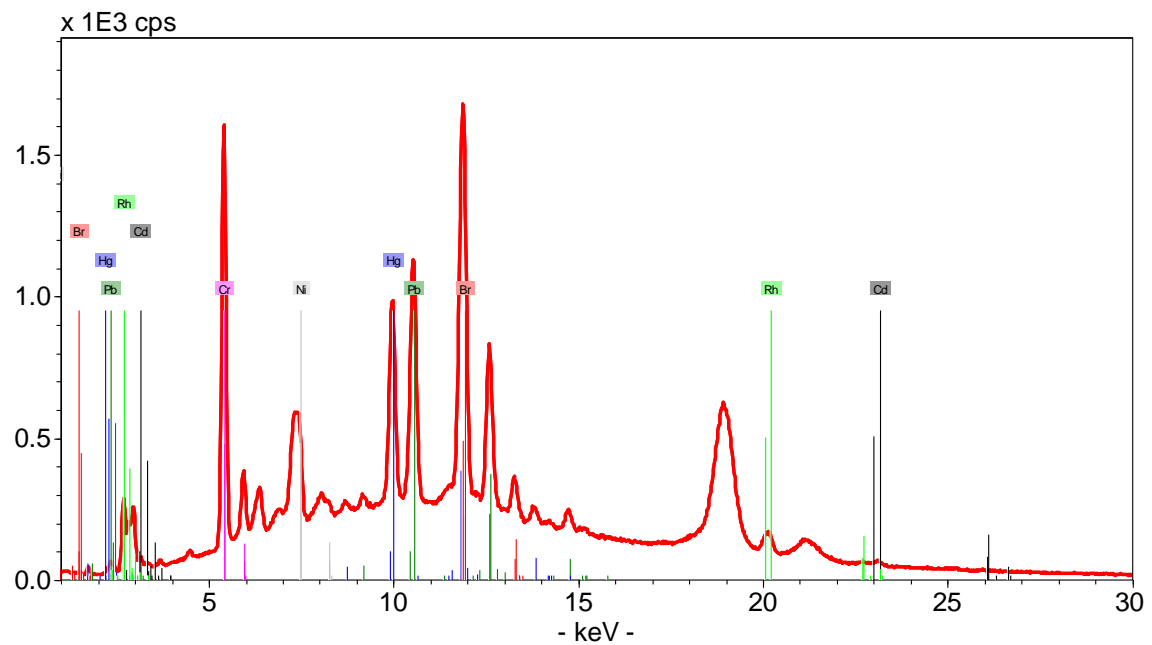
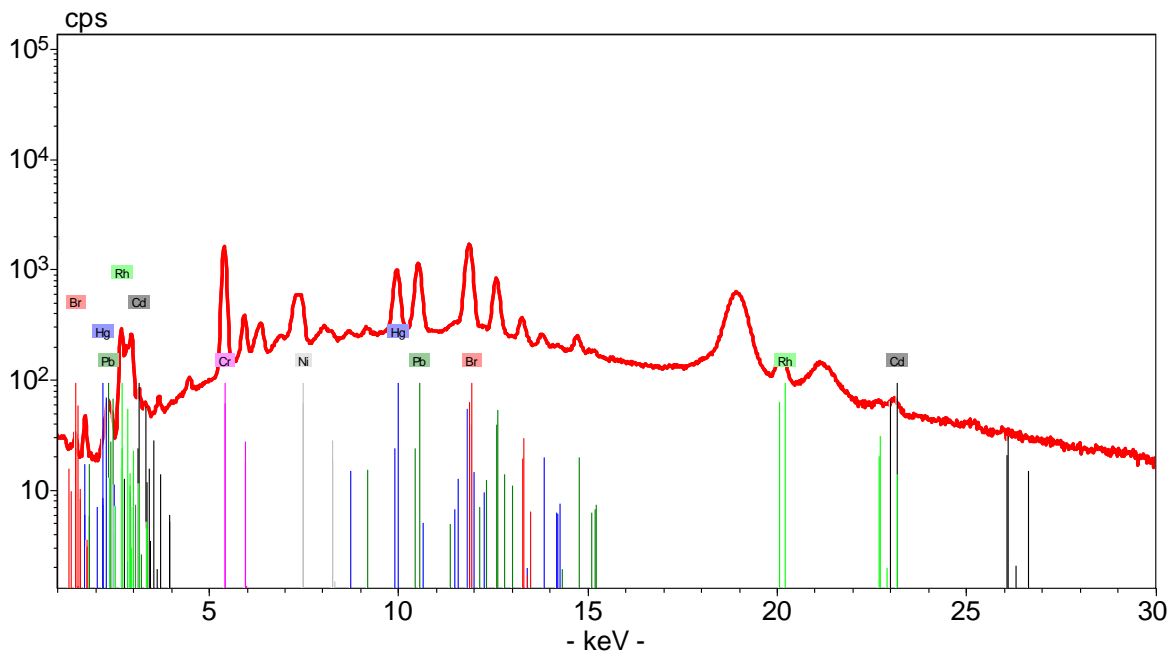
Sample Matrix	Polyethylene	
Serial Number	PE-4465-N	
Element added	Conc. added [mg/kg]	Estimate of error at 95% conf. Level, [mg/kg]
Cd	150	±6
Cr	1000	±40
Pb	999	±40
Br	500	±20
Hg	1001	±40

Με το Tracer 5i πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με υψηλή τάση 35kV και 50kV, αλλά και κάνοντας χρήση διαφορετικών φίλτρων διαμόρφωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας. Σε αυτό τον κύκλο μετρήσεων ο χρόνος διατηρήθηκε σταθερός στα 60sec για όλες τις μετρήσεις. Τυπικά φάσματα φθορισμού ακτίνων-X του δείγματος MAT με το φασματοσκόπιο Tracer 5i για διαφορετικές συνθηκες μέτρησεις φαίνονται στα Σχήματα Σχήμα 29 και Σχήμα 30, ενώ το πλήθος φωτονίων της La του Pb καθώς και του αντίστοιχου υποβάθρου δίνονται στον Πίνακα 9.

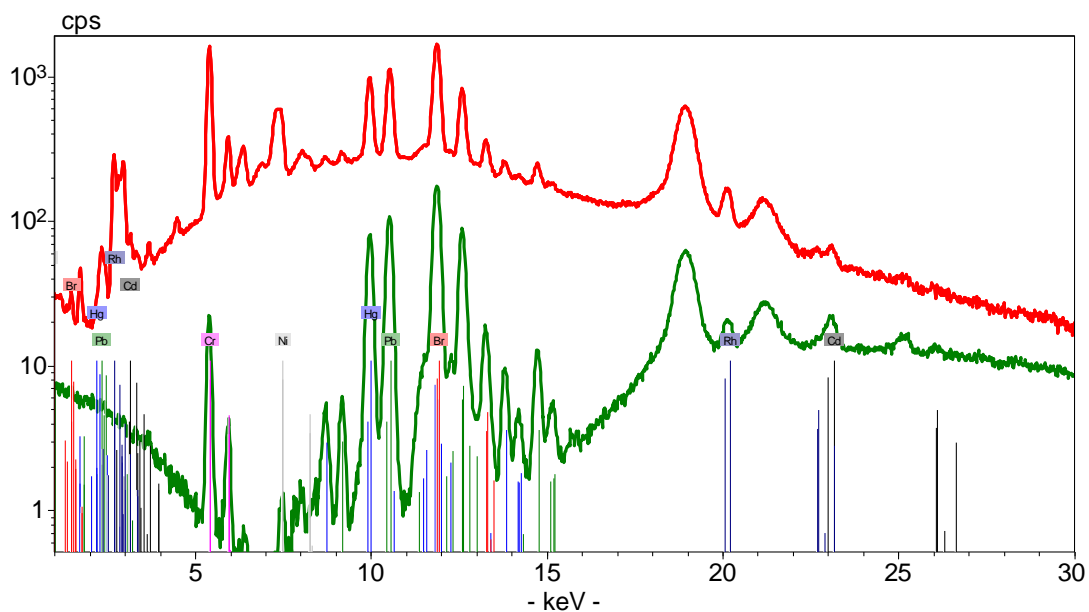
Τα όρια ανίχνευσης υπολογίσθηκαν με βάση τη σχέση (10) :

$$C_{pb}^{DL} = C_{pb} \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{N_{background}}}{N_{ref}} \quad (11)$$

όπου $C_{pb}=999\text{ppm}$. Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης που προέκυψαν δίνονται στο Σχήμα 31.



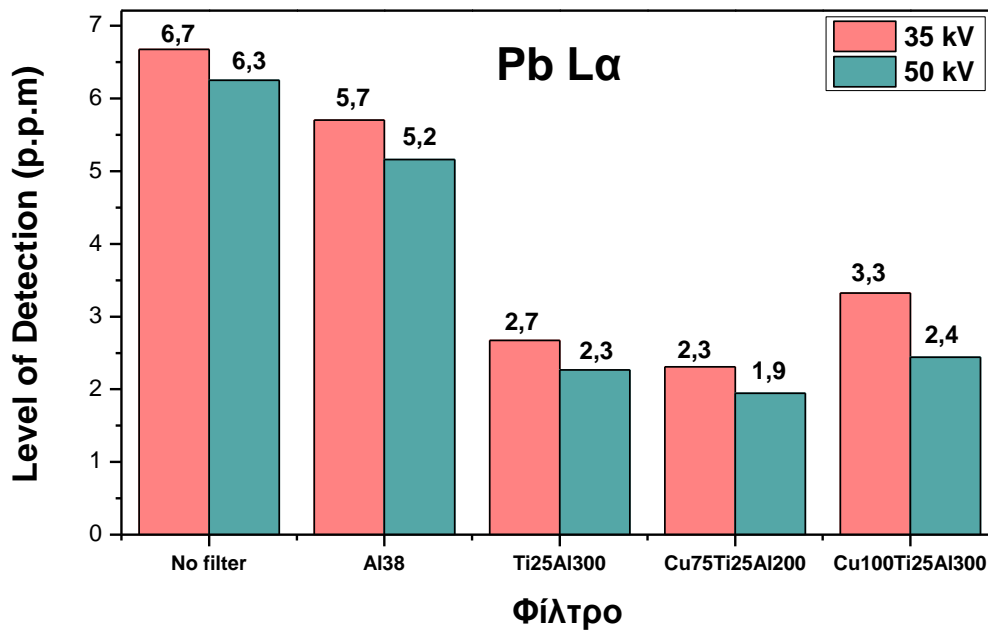
Σχήμα 29: Μέτρηση του δείγματος MAT με τη χρήση του φασματοσκόπιου Tracer 5i. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τάση ανόδου $V=50\text{kV}$, ρεύμα $i=20\mu\text{A}$, χωρίς τη χρήση φίλτρου. Στο επάνω γράφημα η ένταση της ακτινοβολίας είναι σε λογαριθμική κλίμακα ενώ στο κάτω η ένταση της ακτινοβολίας αποτυπώνεται σε γραμμική κλίμακα.



Σχήμα 30: Σύγκριση μετρήσεων του δείγματος MAT χωρίς τη χρήση φίλτρου (κόκκινο χρώμα) και με χρήση του φίλτρου Cu100Ti25Al300 (πράσινο χρώμα). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο Tracer 5i με τάση ανόδου V=50kV και ρεύμα $i=20\mu\text{A}$.

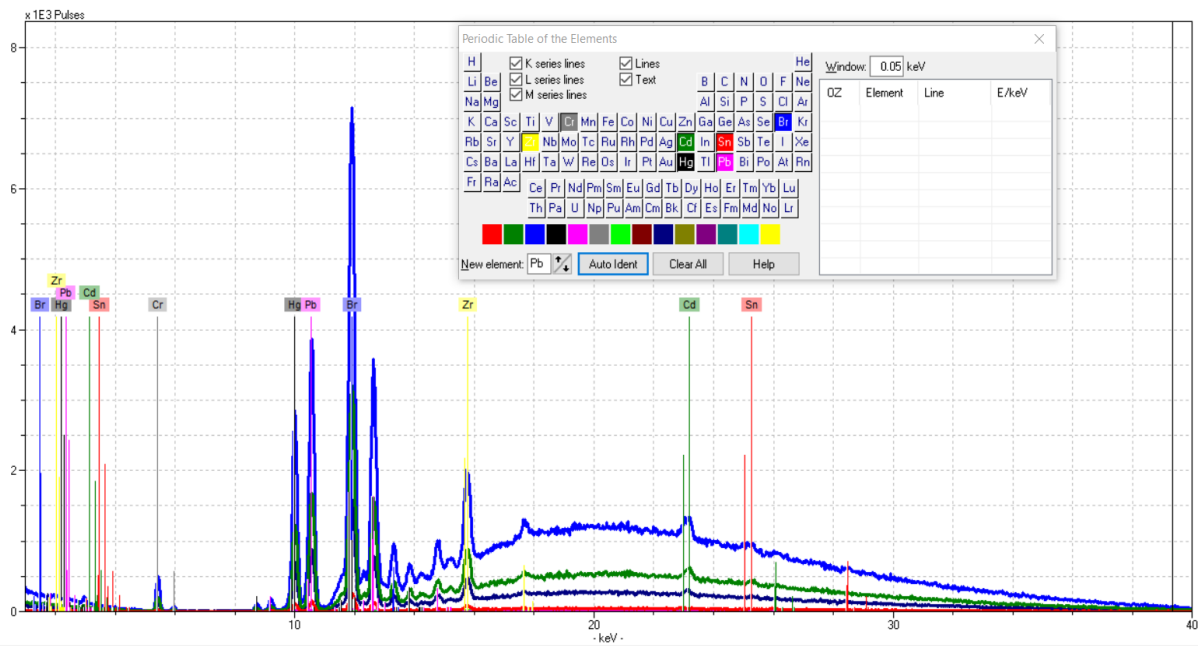
Πίνακας 9. Πλήθος φωτονίων της La του Pb και του αντίστοιχου υποβάθρου με χρήση του Tracer 5i, για το δείγμα μήτρας πολυαιθυλενίου.

α / α	Φίλτρο διαμόρφωσης ιονίζουσας ακτινοβολίας	Υψηλή τάση (kV)	Ρεύμα λυχνίας (μΑ)	Χρόνος μέτρησης (sec)	Στοιχείο	Πλήθος φωτονίων της LaPb	Πλήθος φωτονίων υποβάθρου
1	No filter	50	20	60	Pb	149281	96805
2	Al38	50	20	60	Pb	178369	94203
3	Ti25Al300	50	20	60	Pb	190062	20607
4	Cu75Ti25Al200	50	20	60	Pb	54476	1247
5	Cu100Ti25Al300	50	20	60	Pb	34438	786
6	No filter	35	20	60	Pb	151868	114216
7	Al38	35	20	60	Pb	178681	115420
8	Ti25Al300	35	20	60	Pb	168088	22432
9	Cu75Ti25Al200	35	20	60	Pb	33463	663
10	Cu100Ti25Al300	35	20	60	Pb	18239	408



Σχήμα 31. Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα με το φασματοσκόπιο χειρός Tracer 5i, σαν συνάρτηση της υψηλής τάσης και του φίλτρου διαμόρφωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας.

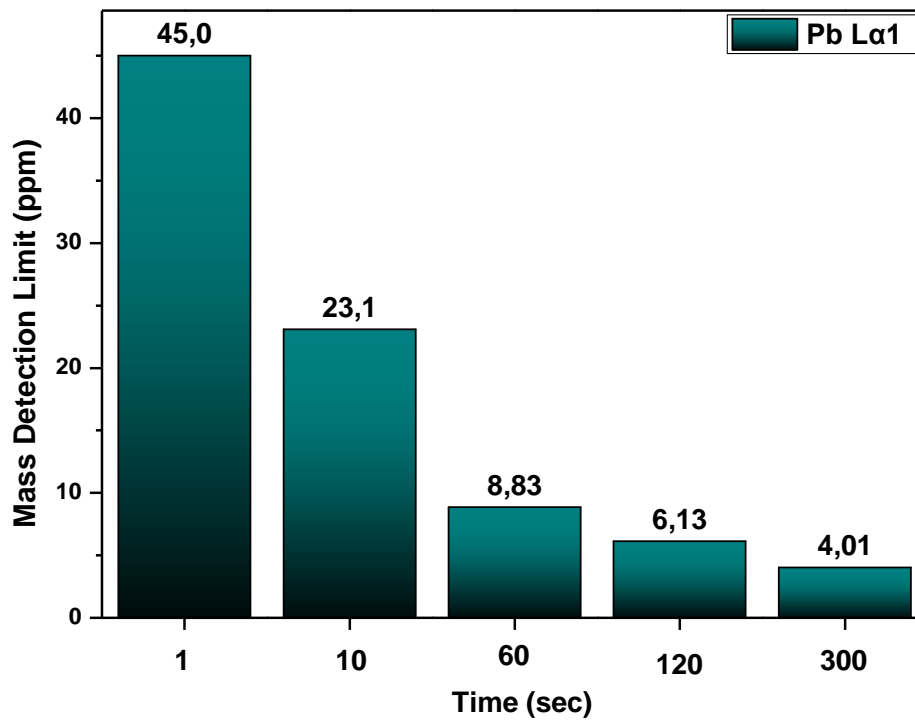
Οι μετρήσεις με το M1-Mistral έγιναν με υψηλή τάση 50kV και ρεύμα 800μΑ, σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης (Σχήμα 32). Σκοπός αυτού του κύκλου μετρήσεων είναι να μελετηθεί πως το LOD επηρεάζεται από τον χρόνο έκθεσης του δείγματος MAT στην ιονίζουσα ακτινοβολία. Από τα φάσματα υπολογίσθηκαν το πλήθος φωτονίων της La του Pb και της αντίστοιχης ακτινοβολίας υποβάθρου (Πίνακας 10), ενώ με τη βοήθεια της σχέσης (11) υπολογίσθηκε το όριο ανίχνευσης LOD (Σχήμα 33). Όπως προκύπτει το όριο ανίχνευσης είναι φθίνουσα συνάρτηση του χρόνουμέτρησης (Σχήμα 34).



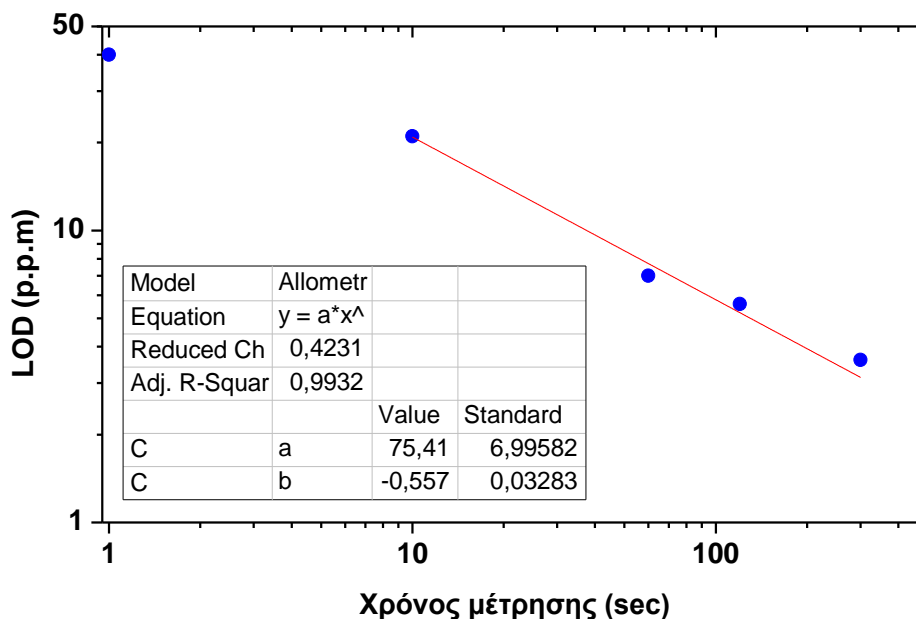
Σχήμα 32. Φάσματα φθορισμού ακτίνων-X από το στόχο MAT σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν με το M1 Mistral τάση ανόδου $V=50\text{kV}$ και $i=800\mu\text{A}$.

Πίνακας 10. LOD του Pb στην πολυμερική μήτρα με την χρήση του M1-Mistral σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης.

t(sec)	Net	Bckgr	LOD (ppm)
1	150	4	40.0
10	1374	91	20.8
60	8658	521	7.9
120	17144	1018	5.6
300	38424	2163	3.6



Σχήμα 33: Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με χρήση του M1 Mistral, σαν συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του δείγματος στην ιονίζουσα ακτινοβολία.



Σχήμα 34. Εξάρτηση του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης από το χρόνο μέτρησης, για το δείγμα MAT μετρημένο με το φασματοσκόπιο M1 Mistral.

Από την ανάλυση προκύπτει ότι το LOD εξαρτάται :

- **Από τα χαρακτηριστικά του φασματοσκοπίου.** Για παράδειγμα, το LOD για μέτρηση του δείγματος MAT χωρίς τη χρήση φίλτρου με τάση ανόδου 50kV και χρόνο ακτινοβολήσης 60sec υπολογίζεται στα 8,8ppm (Σχήμα 33) στην περίπτωση του φασματοσκοπίου M1 Mistral, και στα 6,3ppm (Σχήμα 31) στην περίπτωση του Tracer 5i. Ενώ στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το Tracer 5i για τάση ανόδου 35kV και 50kV το LOD ήταν σταθερά μικρότερο στην περίπτωση των 50kV (Σχήμα 31).
- **Από τα φίλτρα διαμόρφωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας.** Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το Tracer 5i παρουσιάζουν μείωση της τιμής του LOD όσο το πάχος των φίλτρων γίνεται μεγαλύτερο (Σχήμα 31).
- **Από το χρόνο μέτρησης.** Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το M1 Mistral για χρόνους από 1sec ως 300sec παρουσιάζουν μείωση του LOD σε σχέση με την αύξηση του χρόνου έκθεσης του δείγματος MAT στην ιονίζουσα ακτινοβολία.

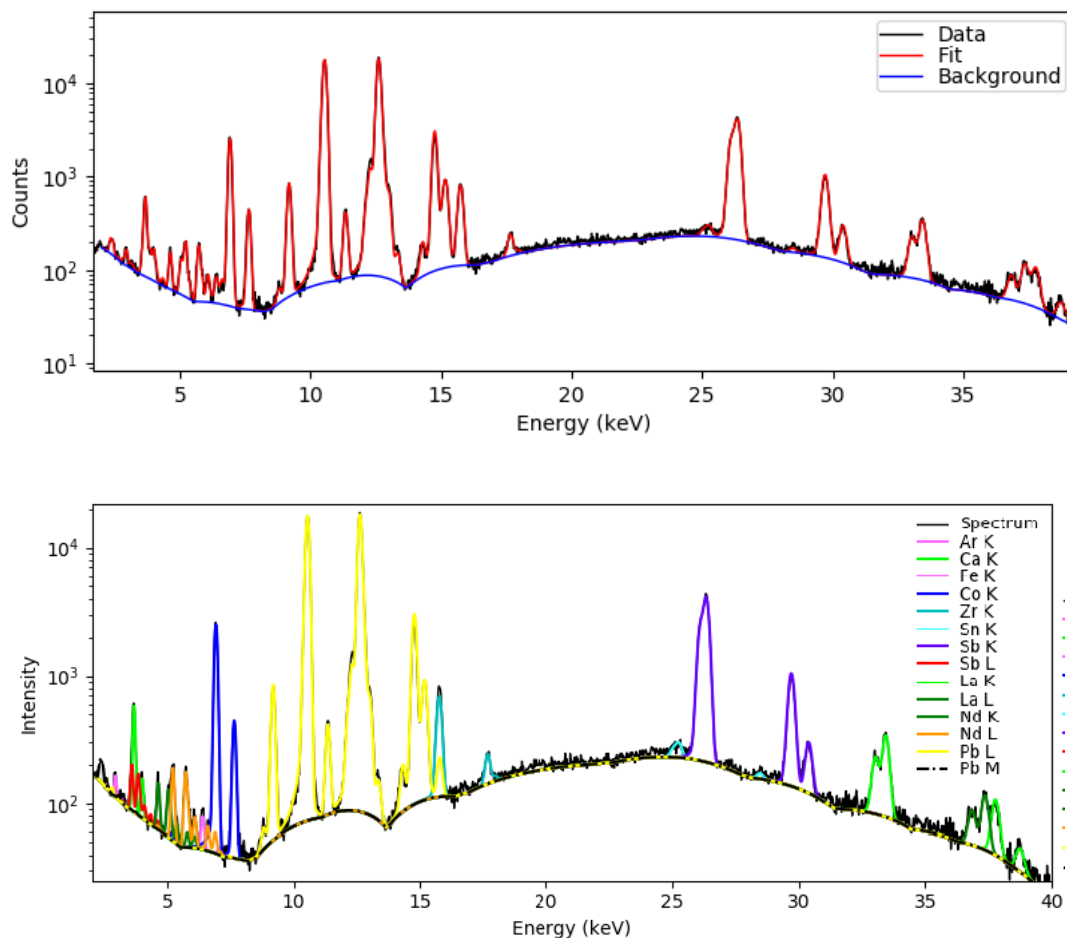
Όρια ανίχνευσης Pb σε υαλώδη μήτρα

Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε μια εκτίμηση για το όριο ανίχνευσης του μόλυβδου σε μήτρα πολυμερούς. Σε αυτή την παράγραφο θα υπολογισθεί το όριο ανίχνευσης του μόλυβδου σε υαλώδες περιβάλλον. Ως πρότυπο δείγμα χρησιμοποιήθηκε πρότυπος ύαλος με όνομα SQ2NN, η σύσταση του οποίου δίνεται στον Πίνακα 11. Το οξείδιο του μόλυβδου, PbO, αντιστοιχεί στο 4% της συνολικής συγκέντρωσης της υάλου. Στο οξείδιο PbO, ο μόλυβδος αποτελεί το 92,8%. Άρα συνολικά στο δείγμα υάλου SQ2NN ο μόλυβδος αποτελεί το 3.7% της συγκέντρωσης ή 3.7×10^4 ppm.

Πίνακας 11: Κατά βάρος συγκεντρώσεις οξειδίων στο πρότυπο δείγμα SQ2NN.

SQ2NN	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Sb ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	PbO
	58	8	10	3.55	5	6	1.85	1	1	4

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το φασματοσκόπιο M1 Mistral με τάση ανόδου 50kV. Το πρότυπο δείγμα SQ2NN ακτινοβολήθηκε για χρόνους 1sec, 10sec, 60sec, 120sec, 300sec με σκοπό να υπολογισθεί η επίδραση του χρόνου μέτρησης στην τιμή του LOD. Τυπικά φάσματα φθορισμού του SQ2NN δίνεται στο Σχήμα 35, όπου η ανάλυση έγινε με χρήση του λογισμικού PyMCA (Solé et al., 2007).

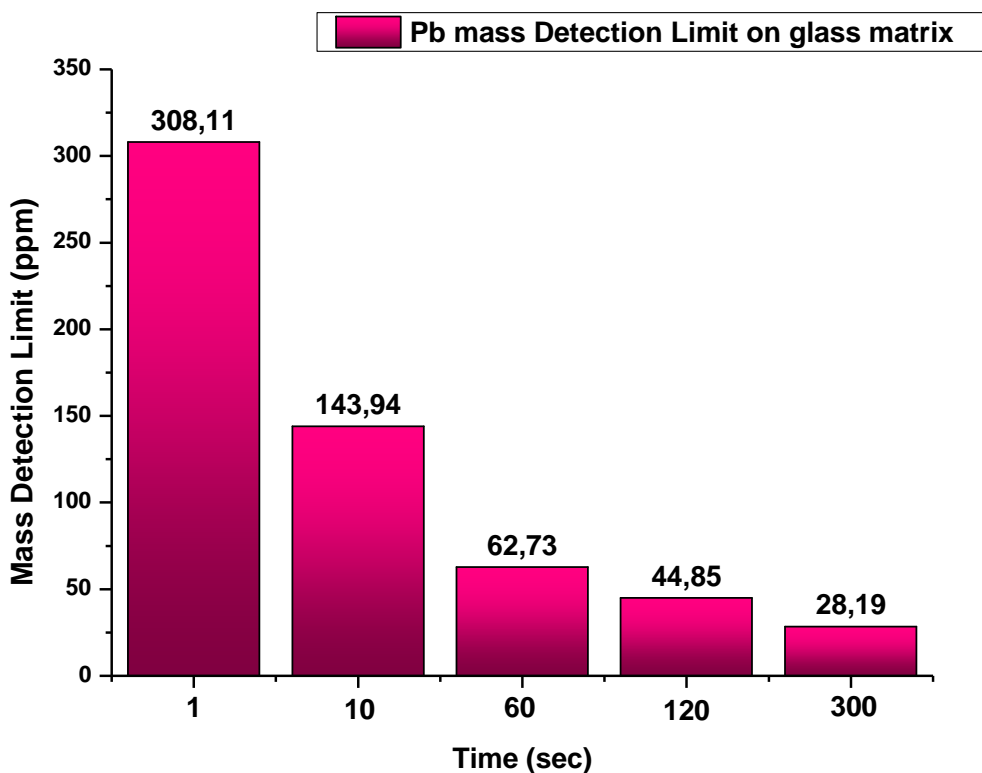


Σχήμα 35. Φάσμα του δείγματος SQ2NN για 300 sec με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα, με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το fitting και με μπλε χρώμα η γραμμή της ακτινοβολίας υποβάθρου. Τα στοιχεία που ανιχνεύονται είναι Ca, Co, Sb, La, Nd, Pb, Ar, Zr, Fe. Οι L χαρακτηριστικές μεταβάσεις του μόλυβδου διακρίνονται με κίτρινο χρώμα. Η ανάλυση έγινε μέσω του λογισμικού PyMCA (Solé et al., 2007).

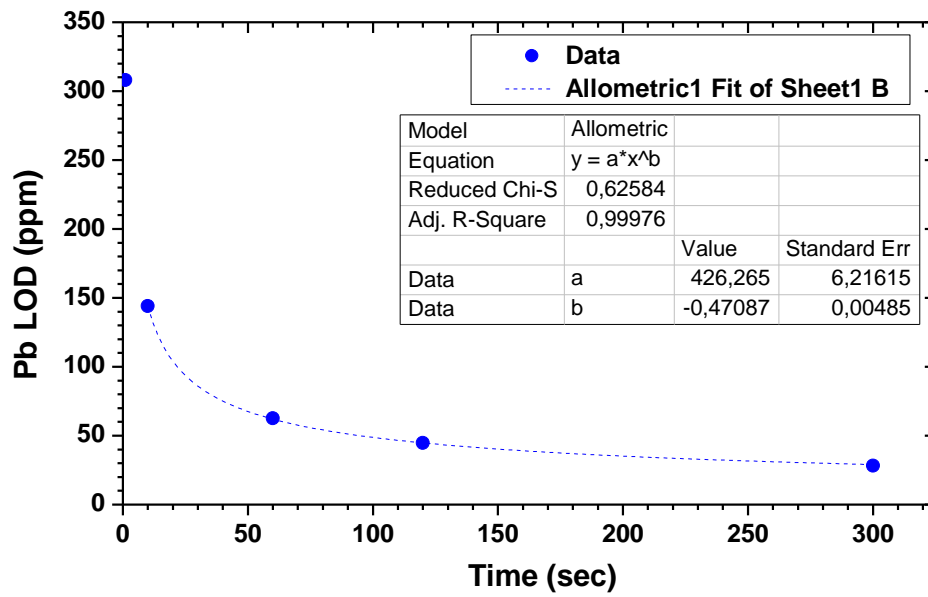
Ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης του μόλυβδου στην ύαλο έγινε με χρήση της εξίσωσης $C_i^{DL} = C_{ref} \frac{3 \cdot \sqrt{N_{background}}}{N_{ref}}$. Η τιμή του πλήθους των φωτονίων της La του Pb καθώς και του αντίστοιχου υποβάθρου έχουν εξαχθεί από το λογισμικό Artax της Bruker ("ARTAX Software / HandHeld XRF / LIBS", 2022) και μαζί με τους αντίστοιχους χρόνους μέτρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 12. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια της μέτρησης τόσο μικρότερη γίνεται η τιμή του LOD του Pb στο υαλώδες περιβάλλον του δείγματος SQ2NN (Σχήμα 36). Η θεωρητικά αναμενόμενη εξάρτηση του LOD από το χρόνο μέτρησης είναι της μορφής $LOD \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$ (Σχήμα 37).

Πίνακας 12: Το πλήθος φωτονίων της La του Pb καθώς και του αντίστοιχου υποβάθρου του πρότυπου δείγματος SQ2NN για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης (υψηλή τάση 50kV). Τα δεδομένα έχουν εξαχθεί μέσω του προγράμματος Artax ("ARTAX Software / HandHeld XRF / LIBS", 2022)

Χρόνος (sec)	La του Pb	Υπόβαθρο	LOD (ppm)
1	624	3	308
10	6023	61	144
60	36219	419	62.7
120	72161	850	44.8
300	180074	2092	28.2



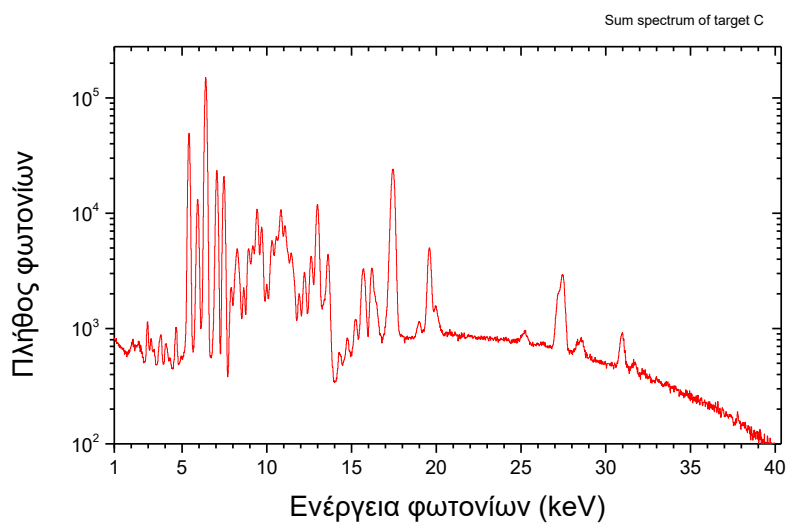
Σχήμα 36. Όριο ανίχνευσης του μολύβδου σε υαλώδη μήτρα του δείγματος SQ2NN, για διαφορετικό χρόνο έκθεσης του δείγματος στην ιονίζουσα ακτινοβολία. Η μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το M1 Mistral με τάση ανόδου 50kV.



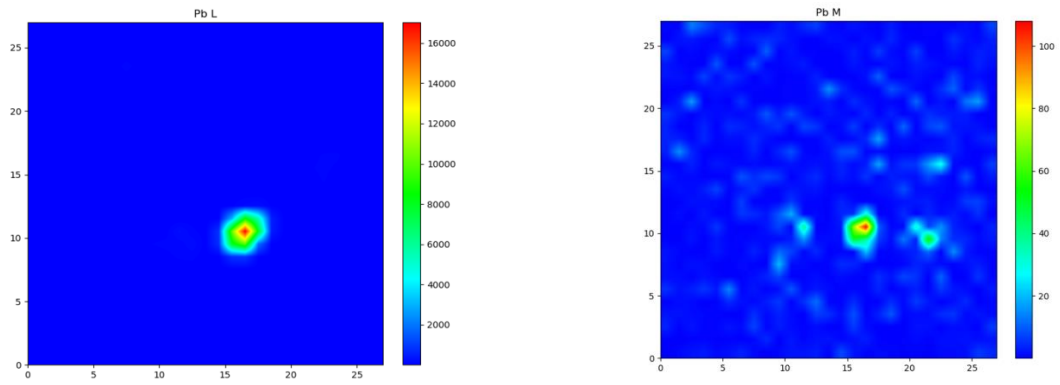
Σχήμα 37. Το όριο αντίχενυσης (LOD) του Pb στο ναλώδες περιβάλλον του SQ2NN σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης είναι της μορφής $LOD \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$.

α/α	Όνομασία	Συντομογραφία
1	Τελούριο	Te
2	Χάφνιο	Hf
3	Ταντάλιο	Ta
4	Βολφράμιο	W
5	Ρένιο	Re
6	Όσμιο	Os
7	Ιρίδιο	Ir
8	Λευκόχρυσος	Pt
9	Χρυσός	Au
10	Βρωμιούχο Θάλιο	TlBr
11	Ιωδιούχο Θάλιο	TlI
12	Μόλυβδος	Pb
13	Βισμούθιο	Bi
14	Θόριο	Th
15	Ουράνιο	U

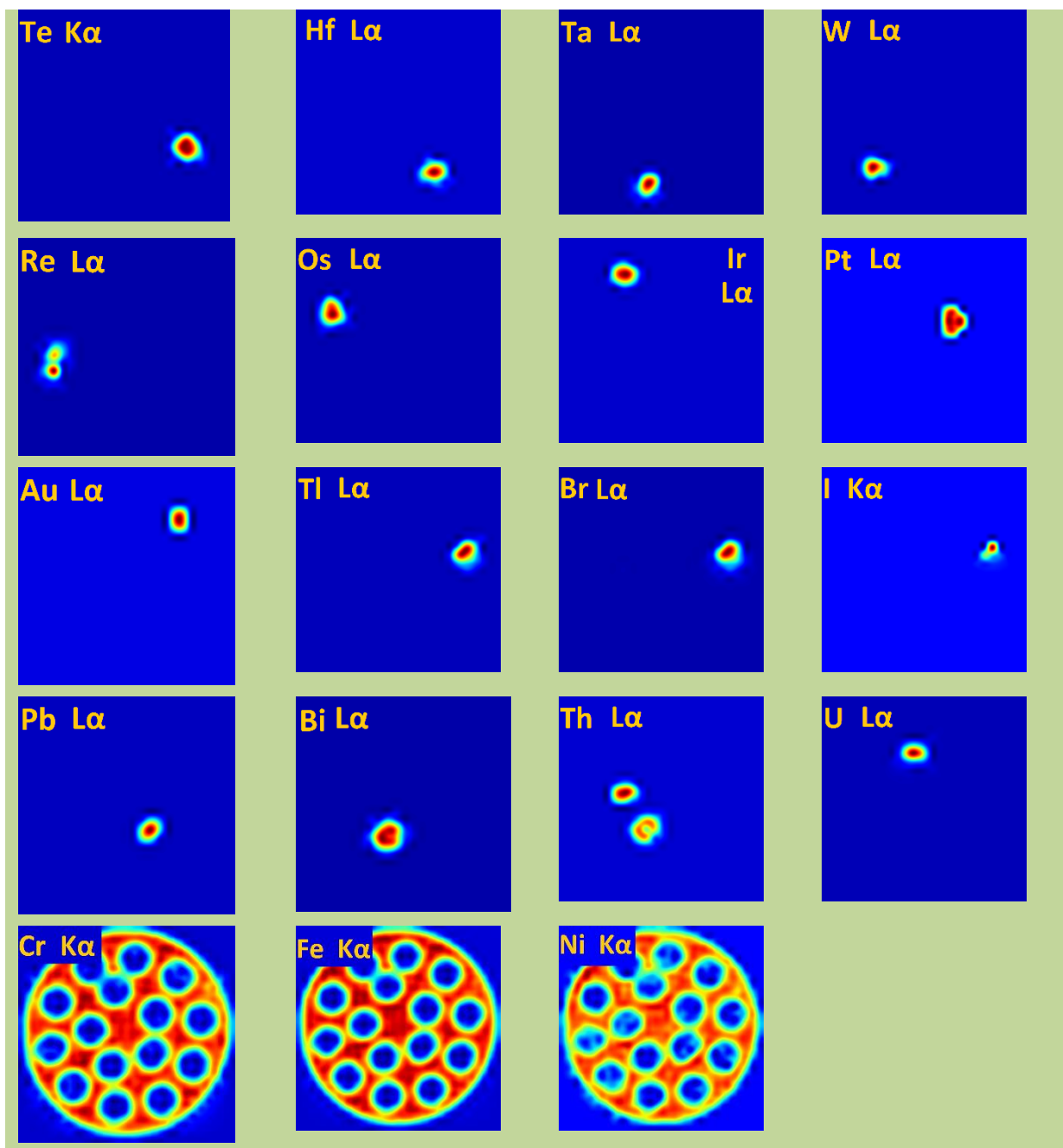
Σχήμα 39. Απαρίθμηση του συνόλου των στοιχείων που περιλαμβάνονται στο δείγμα ετερογενούς μεταλλικής μήτρας, SPI_C ("SPI Standards for Microanalysis, 44 Metals, Mounted on 3 mounts, each 4x12.5 mm diam. | 02752-AB | SPI Supplies", 2022).



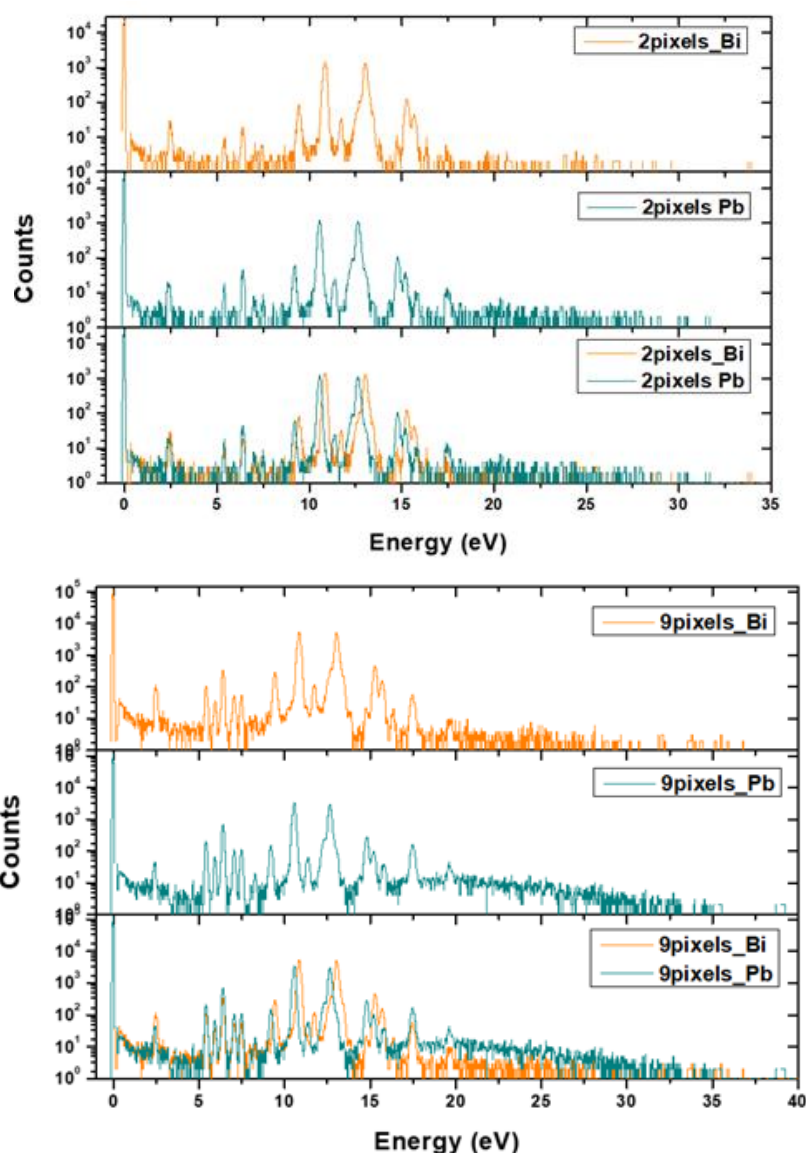
Σχήμα 40. Φάσμα του SPI_C το οποίο αποτελεί άθροισμα των 729 φασμάτων που προέκυψαν κατά την χαρτογράφηση του δείγματος. Το φάσμα έχει εξαχθεί από το XISMuS.



Σχήμα 41: Χωρική κατανομή των L και M μεταβάσεων του Pb. Η εξαγωγή των εικόνων έγινε μεσω του XISMuS.



Σχήμα 42: Στοιχειακοί χάρτες των μεταλλικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα SPI_C.

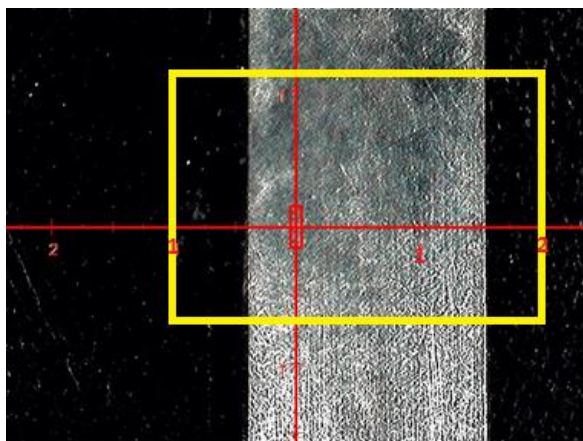


Σχήμα 43. Επάνω) Φάσμα Bi και Pb μετά από επιλογή δύο pixels από τους στοιχειακούς χάρτες των δύο αυτών στοιχείων. Κάτω) Φάσμα Bi και Pb μετά από επιλογή εννέα pixels από τους στοιχειακούς χάρτες των δύο στοιχείων.

Στο Σχήμα 42 φαίνονται χάρτες για όλα τα στοιχεία του δείγματος SPI_C καθώς και χάρτες για τα στοιχεία που αποτελούν το κράμα της βάσης του δείγματος (χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni)). Παρατηρούμε ότι οι χάρτες για τα στοιχεία θάλλιο (Tl), βρώμιο (Br) και Ιώδιο (I) φαίνεται να τα ανιχνεύουν όλα στο ίδιο σημείο, αυτό συμβαίνει γιατί για τη μέτρηση του θαλλίου έχουν χρησιμοποιηθεί οι ενώσεις βρωμιούχο θάλλιο και ιωδιούχο θάλλιο στον ίδιο στόχο. Στο Σχήμα 43 φαίνονται φάσματα που έχουν επιλεγεί από περιοχές των χαρτών του Pb και του Bi. Τα φάσματα που αντιστοιχούν σε περιοχές των 9 pixel παρουσιάζουν εντονότερη ακτινοβολία υποβάθρου σε σύγκριση με τα φάσματα που αντιστοιχούν σε περιοχές των δύο pixel, ενώ οι κορυφές που αντιστοιχούν στις $L_{\alpha 1}$ μεταβάσεις του Pb και του Bi διακρίνονται στις περιπτώσεις που τα φάσματα του Bi και του Pb απεικονίζονται μαζί.

Ανίχνευση Pb σε μήτρα Bi-Sn

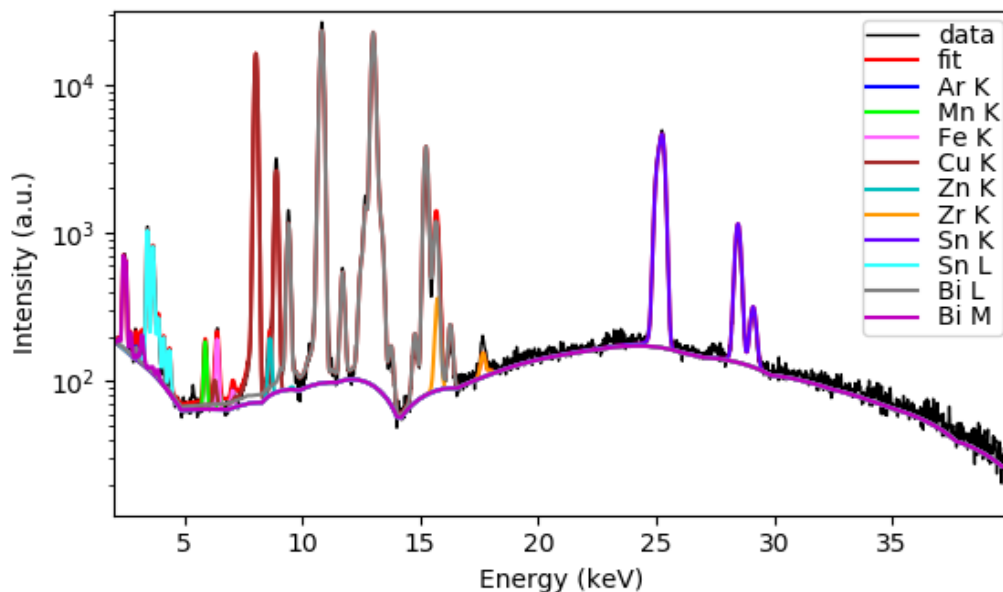
Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέτρησης ενός εμπορικού προϊόντος που είναι κατασκευασμένο σύμφωνα με την οδηγία RoHS χρησιμοποιώντας ένα φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού, το M1 Mistral. Το προϊόν είναι μια καλωδιωτική από χαλκό (Cu) με επίστρωση που αποτελείται από βισμούθιο και κασσίτερο σε αναλογία (58Bi:42Sn) και χρησιμοποιείται για κολλήσεις σε φωτοβολταϊκά πάνελ. Η εταιρία παράγωγής της καλωδιωτικής ενημερώνει πως το προϊόν αυτό δεν περιέχει μόλυβδο.



Σχήμα 44. Η καλωδιωτική που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Με κίτρινο χρώμα αποτυπώνεται η περιοχή σάρωσης.

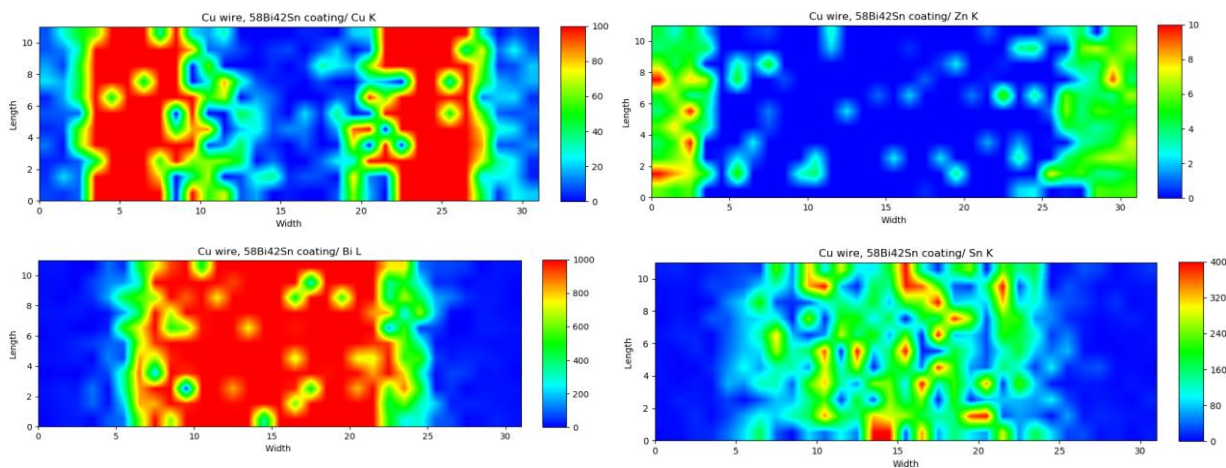
Στο δείγμα έγινε χαρτογράφηση με το φασματοσκόπιο M1 Mistral με σκοπό να ελεγχθεί το δείγμα ως προς την απουσία του μόλυβδου αλλά και για να μελετηθεί η ομοιομορφία του πάχους της επίστρωσης. Το τμήμα που χαρτογραφήθηκε είχε διαστάσεις 9mm^2 (3mm μήκος \times 3mm πλάτος) και φαίνεται στην Σχήμα 44 με κίτρινο χρώμα, στο τμήμα αυτό περιλαμβάνεται και μέρος την τράπεζας του φασματοσκοπίου οπότε αναμένεται ανίχνευση των στοιχείων που την αποτελούν. Για τη χαρτογράφηση χρησιμοποιήθηκε μάσκα στη δέσμη των ακτίνων-X πλάτους $100\mu\text{m}$ και μήκους $300\mu\text{m}$. Η περιοχή μέτρησης σαρώθηκε με 31 βήματα της λυχνίας κατά τον άξονα -x και 11 βήματα κατά τον άξονα -y, και συνολικά παρήχθησαν 341 φάσματα.

Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε όπως και η δημιουργία των στοιχειακών χαρτών έγινε μέσω του PyMca (Solé, Papillon, Cotte, Walter & Susini, 2007). Στο Σχήμα 45 φαίνεται το αθροιστικό φάσμα και των 341 φασμάτων. Τα στοιχεία που ανιχνεύεται είναι ο χαλκός (Cu), το βισμούθιο (Bi) και ο κασσίτερος (Sn) τα οποία προέρχονται από την καλωδιωτική, ενώ ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn) και το μαγγάνιο (Mn) από την τράπεζα του φασματοσκοπίου. Το ζirkόνιο (Zr) αποτελεί ακαθαρσία στο σύστημα ανίχνευσης, και το αργό (Ar) από την ατμόσφαιρα.



Σχήμα 45. Αθροιστικό φάσμα 341 μετρήσεων απο την πειοχη σαρωσης της καλωδιοταινίας. Η ανάλυση των φασματων χειρ γινει με το λογισμικο PyMCA ενώ οι χαρακτηριστικες κορυφες των στοιχειων που ανιχνευτικαν στα φασματα αποτυπωνονται με διαφορετικα χρωματα.

Στο Σχήμα 46 φαίνεται η κατανομή του χαλκού, του βισμούθιου και του κασσιτέρου στην καλωδιοταινία. Το βισμούθιο και ο κασσίτερος είναι στοιχείο της επίστρωσης, ενώ ο χαλκός είναι το στοιχείο του υποστρώματος. Το γεγονός πως ο χαλκός είναι σχεδόν ανύπαρκτος στο κέντρο της εικόνας (το κέντρο της εικόνας ταυτίζεται με το κέντρο του δείγματος και κατά τον άξονα x αλλά και κατά τον άξονα y) είναι απόδειξη πως το πάχος της επίστρωσης είναι μεγαλύτερο στο κέντρο και μικρότερο στις άκρες του δείγματος.



Σχήμα 46. Χωρική κατανομή χαλκού, ψευδαργύρου, βισμούθιου και κασσιτέρου. Ο χαλκός, βισμούθιο και κασσίτερος βρίσκονται επί του δείγματος, ενώ ο ψευδάργυρος είναι επί του δειγματοφορέα.

Στο Σχήμα 46 φαίνονται μονοστοιχειακοί χάρτες για το πώς κατανέμεται το κάθε στοιχείο στο χώρο της μέτρησης αλλά και για το πώς κατανέμεται η ένταση της ακτινοβολία από το συγκεκριμένο στοιχείο στο χώρο της μέτρησης.

Οι μετρήσεις με ED-XRF

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία RoHS που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η συγκέντρωση του μόλυβδου σε προϊόντα που κατασκευάζονται ή εισάγονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 0,1% της συνολικής συγκέντρωσης του προϊόντος (Ευρωπαϊκή Ένωση, 2011; "RoHS 2 vs RoHS 3 (EU 2015/863)", 2022).

Για την ανάδειξη του προβλήματος της ανίχνευσης του μόλυβδου μέσα σε μήτρα βισμούθιου όταν ο μόλυβδος βρίσκεται σε συγκέντρωση πολύ μικρότερη από το βισμούθιο, γίνανε μετρήσεις με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Οι φασματικές κορυφές για την La₁ του μόλυβδου και του βισμούθιου είναι στα 10,3keV και στα 10,5keV, αντίστοιχα. Για ένα φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού είναι δύσκολο να γίνει διάκριση αυτών των δυο φασματικών γραμμών όταν οι τιμές των συγκεντρώσεων των δύο στοιχείων διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους.

Για την ανίχνευση των La του μόλυβδου και του βισμούθιου γίνανε μετρήσεις σε δυο δείγματα, ένα δείγμα μόλυβδου (Pb) και ένα δείγμα τριοξειδίου του βισμούθιου (Bi₂O₃).

Το πλήθος φωτονίων της La του Bi δίνεται από τη σχέση :

$$N_{Bi} = C_{Bi} \cdot M_{Bi_2O_3} \cdot S_{Bi} \cdot t_{Bi_2O_3} = 89.7\% \cdot M_{Bi_2O_3} \cdot S_{Bi} \cdot t_{Bi_2O_3} \quad (12)$$

όπου με C_{Bi} η συγκέντρωση του Bi, $M_{Bi_2O_3}$ ο παράγοντας μήτρας, με S_{Bi} η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την La του Bi και $t_{Bi_2O_3}$ ο χρόνος μέτρησης του στόχου Bi₂O₃.

Το πλήθος φωτονίων της La του Pb δίνεται από τη σχέση :

$$N_{Pb} = C_{Pb} \cdot M_{Pb} \cdot S_{Pb} \cdot t_{Pb} = 100\% \cdot M_{Pb} \cdot S_{Pb} \cdot t_{Pb} \quad (13)$$

όπου με C_{Pb} η συγκέντρωση του Pb, με M_{Pb} ο παράγοντας μήτρας, S_{Pb} η ευαισθησία του φασματοσκοπίου για την La του Pb, και t_{Pb} ο χρόνος μέτρησης του στόχου Pb.

Θεωρώντας ότι τα φαινόμενα μήτρας και η ευαισθησία του φασματοσκοπίου είναι ισοδύναμα για την La του Bi και του Pb από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι :

$$\frac{N_{Pb}}{N_{Bi}} = \frac{100\% \cdot M_{Pb} \cdot S_{Pb} \cdot t_{Pb}}{89.7\% \cdot M_{Bi_2O_3} \cdot S_{Bi} \cdot t_{Bi_2O_3}} \cong 1.1 \cdot \frac{t_{Pb}}{t_{Bi_2O_3}} \quad (14)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι αν ο χρόνος μέτρησης για το στόχο του Pb είναι $t_{Pb} = 1sec$ και ο χρόνος μέτρησης του στόχου Bi₂O₃ είναι $t_{Bi_2O_3} = 1100sec$ Bi ο αναμενόμενος λόγος του πλήθους φωτονίων θα είναι $\frac{N_{Pb}}{N_{Bi}} = \frac{1}{1000}$. Συνεπώς στόχος Bi με 1000ppm Pb μπορεί να προσομοιωθεί σε καλή προσέγγιση με τη μέτρηση καθαρών στόχων σε διαφορετικούς χρόνους μέτρησης. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικούς χρόνους και οι αντίστοιχες ενεργές συγκεντρώσεις Pb φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

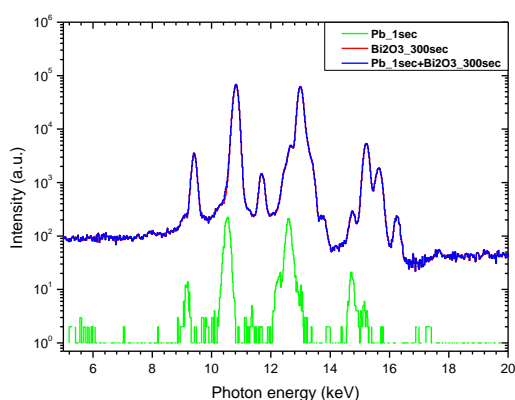
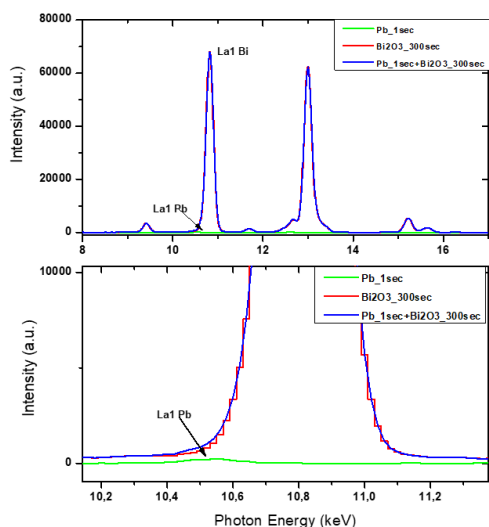
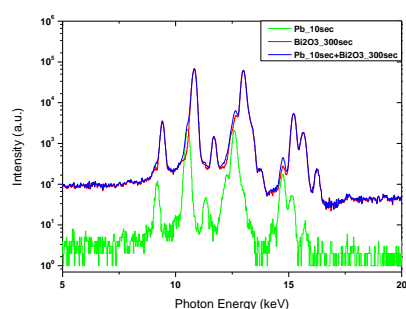
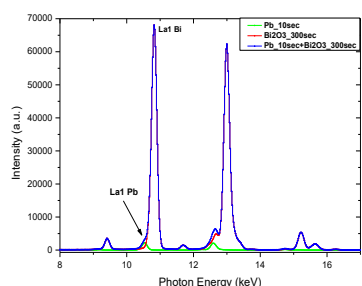
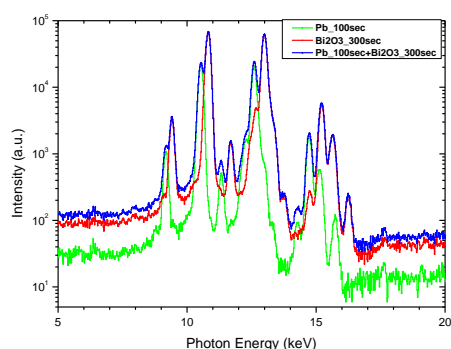
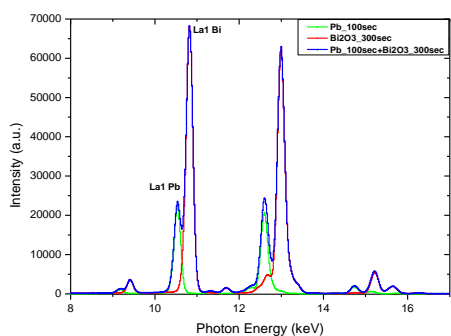
α/α	t_{Pb} (sec)	$t_{Bi_2O_3}$ (sec)	$t_{Pb}/t_{Bi_2O_3}$	$(C_{Pb})_{eff}$
1	300	300	1.10	52%
2	100	300	0.37	27 %
3	10	300	0.037	3.5%
4	1	300	0.0037	0.36% =3600 ppm

Με τον παραπάνω συλλογισμό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με διαφορετικούς χρόνους για τα δείγματα Pb και Bi₂O₃ ως ένας τρόπος προσομοίωσης της επικάλυψης των La φασματικών γραμμών των δύο στοιχείων για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για 300sec στο δείγμα του Bi₂O₃ ενώ για το δείγμα του Pb πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για 1sec, 10sec, 100sec. Η αναλογία χρόνων μέτρησης μεταξύ των δυο δειγμάτων αντιστοιχεί και στην αναλογία συγκέντρωσης που θα είχαν τα δυο υλικά αν αυτά βρίσκονταν στο ίδιο δείγμα.

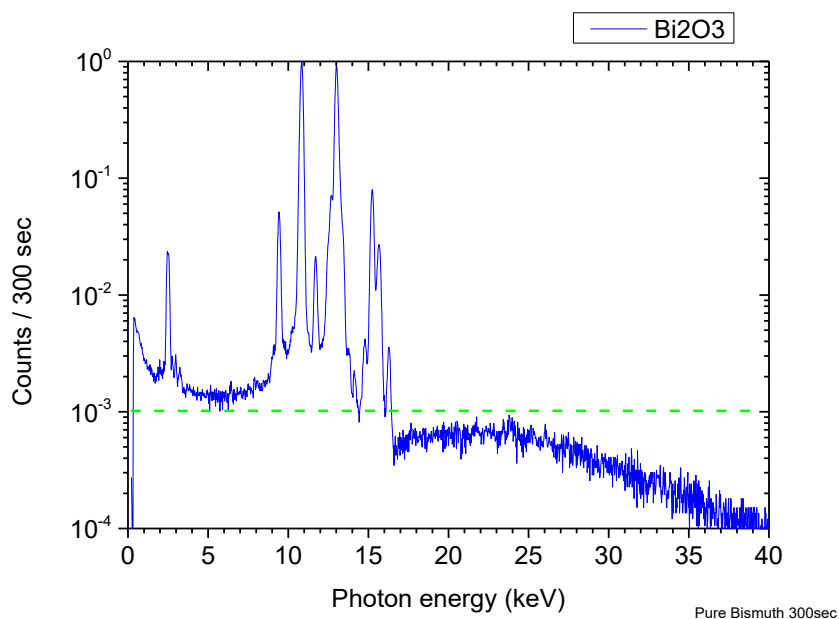
Στο Σχήμα 47α φαίνεται το φάσμα μέτρησης του Pb για 100sec και του Bi₂O₃ για 300sec, δηλαδή αναλογία συγκέντρωσης 0,33 Pb σε Bi. Σε αυτή τη συγκέντρωση η La του Pb διακρίνεται εύκολα δίπλα στην La του Bi.

Στο Σχήμα 47β η αναλογία συγκέντρωσης είναι 0,033 Pb σε Bi και η κορυφή που αντιστοιχεί στη μετάβαση La του μόλυβδου είναι πολύ χαμηλότερης έντασης σε σχέση με αυτή του βισμούθιου με αποτέλεσμα να είναι οριακή η ανίχνευση του μόλυβδου σε ένα δείγμα 0,033 Pb-Bi.

Στο Σχήμα 47γ η αναλογία Pb σε Bi είναι 0.36% ή 3600 ppm και ήδη η κορυφή που αντιστοιχεί στην La του Pb έχει επικαλυφθεί από την αντίστοιχη κορυφή του Bi η οποία έχει πολύ μεγάλη ένταση. Γίνεται σαφές ότι είναι αδύνατο για ένα φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού να ανιχνεύσει το μόλυβδο όταν αυτός βρίσκεται σε ένα δείγμα στο οποίο συνυπάρχει και το βισμούθιο σε αναλογία 1000ppm Pb σε Bi όπως ορίζει η οδηγία RoHS. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι ο λόγος των κατά βάρος συγκεντρώσεων είναι λόγος των εντάσεων και αντίστροφα, ο λόγος των εντάσεων είναι λόγος των κατά βάρος συγκεντρώσεων. Ως παράδειγμα για 1000ppm Pb σε μήτρα Bi ο αναμενόμενος λόγος του πλήθους φωτονίων θα είναι $\frac{N_{Pb}}{N_{Bi}} = \frac{1}{1000}$.



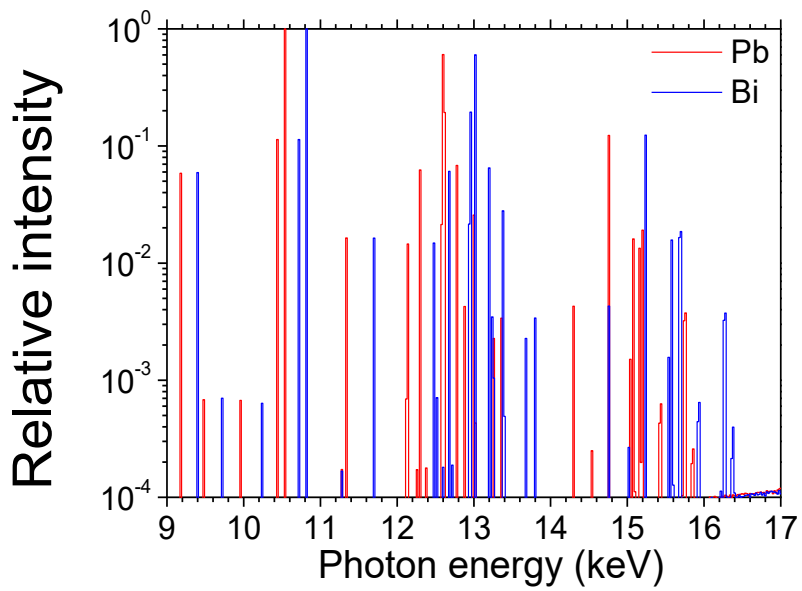
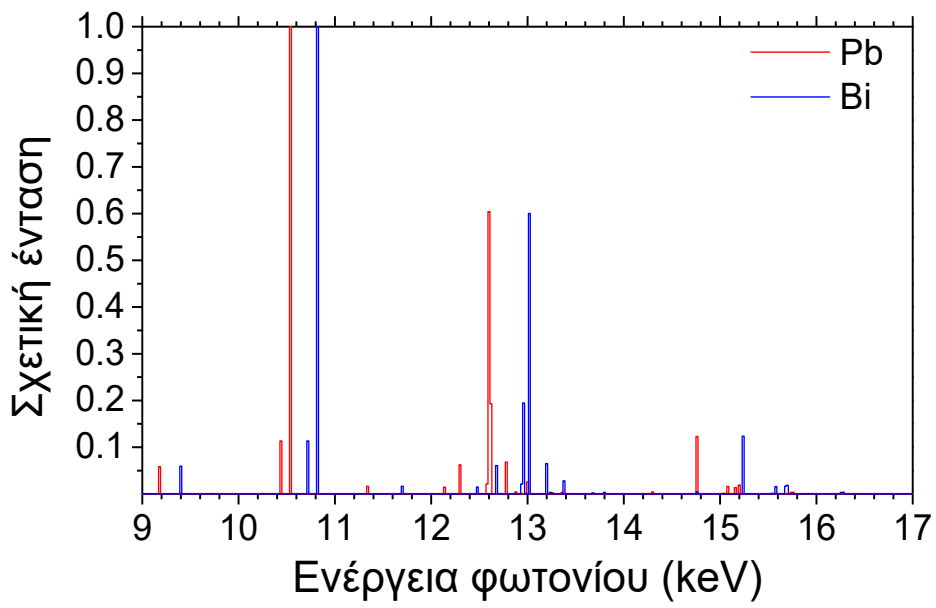
Σχήμα 47. Επάνω) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 100sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi_2O_3 με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Οι φασματικές κορυφές που αντιστοιχούν στη μετάβαση La_1 του μόλυβδου και του βισμούθιου είναι καλά διακριτές μεταξύ τους. Μέσον) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 10sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi_2O_3 με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Η κορυφή που αντιστοιχεί στη μετάβαση La_1 του μόλυβδου ίσα που διακρίνεται δίπλα στην La_1 του βισμούθιου. Κάτω) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 1sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi_2O_3 με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Η La_1 του Pb δεν διακρίνεται, λόγω της ισχυρής έντασης της La_1 του Bi.



Σχήμα 48: Φάσμα καθαρού Bi. Η ένταση στην περιοχή των L μεταβάσεων δεν είναι χαμηλότερη από το 0.1% (1000ppm) της La του Bi.

Πίνακας 13: L μεταβάσεις του Bi. Με έντονη γραμματοσειρά οι τέσσερις ισχυρότερες μεταβάσεις σε κάθε σειράς. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκπομπή είναι ο ιονισμός των αρχικών καταστάσεων.

L μεταβάσεις του Βισμούθιου								
L1 μεταβάσεις			L2 μεταβάσεις			L3 μεταβάσεις		
Μετάβαση	E (keV)	Rate	Μετάβαση	E (keV)	Rate	Μετάβαση	E (keV)	Rate
L1L2	0.6764	0.0001	L2L3	2.2925	0.0000	L3M1	9.4195	0.0414
L1L3	2.9689	0.0325	L2M1	11.7120	0.0214	L3M2	9.7223	0.0005
L1M1	12.3884	0.0000	L2M2	12.0148	0.0000	L3M3	10.2417	0.0004
L1M2	12.6912	0.3384	L2M3	12.5342	0.0009	L3M4	10.7310	0.0790
L1M3	13.2106	0.3621	L2M4	13.0235	0.7857	L3M5	10.8390	0.6953
L1M4	13.6999	0.0125	L2M5	13.1315	0.0001	L3N1	12.4804	0.0103
L1M5	13.8079	0.0188	L2N1	14.7729	0.0056	L3N2	12.6133	0.0001
L1N1	15.4493	0.0000	L2N2	14.9058	0.0000	L3N3	12.7397	0.0001
L1N2	15.5822	0.0875	L2N3	15.0322	0.0003	L3N4	12.9550	0.0149
L1N3	15.7086	0.1026	L2N4	15.2475	0.1624	L3N5	12.9786	0.1351
L1N4	15.9239	0.0019	L2N5	15.2711	0.0000	L3N6	13.2562	0.0001
L1N5	15.9475	0.0031	L2N6	15.5487	0.0007	L3N7	13.2615	0.0007
L1O1	16.2282	0.0000	L2O1	15.5518	0.0012	L3O1	13.2593	0.0023
L1O2	16.2707	0.0176	L2O2	15.5943	0.0000	L3O2	13.3018	0.0000
L1O3	16.2945	0.0204	L2O3	15.6181	0.0000	L3O3	13.3256	0.0000
			L2O4	15.6846	0.0216	L3P1	13.4106	0.0003
			L2P1	15.7031	0.0002			
Άθροισμα		0.9977	Άθροισμα		1.0000	Άθροισμα		0.9806

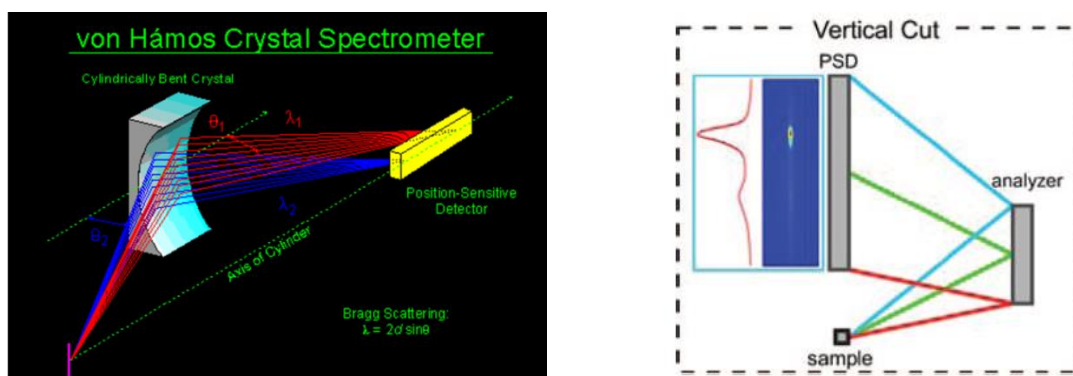


Σχήμα 49. Υπέρθυση L φασματικών γραμμών Pb και Bi όπως προβλέπονται από τη θεωρία.

Ανίχνευση Pb σε μήτρα Βιμε διάταξη Von-Hamos

Κρυσταλλικό φασματοσκόπιο σε γεωμετρία Von Hamos

Το πρόβλημα της ανίχνευσης του μόλυβδου σε μήτρα βισμούθιου μελετάται με τη χρήση λογισμικού προσομοίωσης (Danakas, Anagnostopoulos, X-Ray tracing) κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία von Hamos. Το πρόγραμμα προσομοίωσης λειτουργεί μέσω κώδικα στη γλώσσα προγραμματισμού Mathematica.



Σχήμα 50: Αριστερά) Φασματοσκόπιο Von Hamos στις τρεις διαστάσεις. Δεξιά) Η γεωμετρία von Hamos στο επίπεδο διασποράς (Alonso-Mori et al., 2012).

Τα κύρια πλεονεκτήματα που σχετίζονται με τη χρήση της γεωμετρίας του von Hamos προκύπτουν από την ικανότητα λήψης ενός φάσματος χωρίς ανάγκη σάρωσης, π.χ. απλούστερη μηχανική κατασκευή και υψηλή σταθερότητα αφού δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη, εξάλειψη του νεκρού χρόνου που σχετίζεται με τις κινήσεις σάρωσης, εξαλείφονται πιθανά τεχνουργήματα που παράγονται από τον ατελή συγχρονισμό των διαφόρων κινούμενων στοιχείων κατά τη διαδικασία σάρωσης. Το φασματόμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικές διαμορφώσεις. Διαφορετικοί κρύσταλλοι μπορούν να ευθυγραμμιστούν σε διαφορετικές θέσεις ανάλογα με την εφαρμογή.

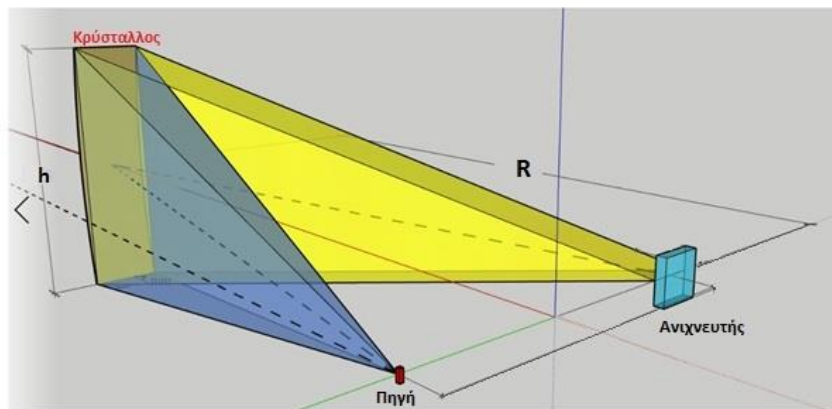
Αυτή η γεωμετρία είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για μετρήσεις με χρονική διάρκεια καθώς εξαλείφει σφάλματα από την κανονικοποίηση φάσματος. Επιπλέον πλεονέκτημα προκύπτει από τη χρήση κυλινδρικά κυρτωμένων κρυστάλλων, αφού η τάση που δημιουργείται στα κρυσταλλικά επίπεδα είναι μικρότερη σε σύγκριση με τους σφαιρικά κυρτωμένους κρυστάλλους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη ενεργειακή διακριτική ικανότητα για την ίδια ακτίνα καμπυλότητας και καθιστά δυνατή τη σχεδίαση φασματόμετρων με πολύ μικρότερη ακτίνα καμπυλότητας και σημαντικά μεγαλύτερες στερεές γωνίες. Η ευκολότερη διαδικασία κάμψης οδηγεί επίσης σε σημαντική μείωση του κόστους (Alonso-Mori et al., 2012).

Η γεωμετρία Von Hamos φαίνεται στο Σχήμα 50. Τα κύρια στοιχεία του φασματόμετρου είναι η πηγή ακτίνων X, ένας κυλινδρικός κρύσταλλος και ένας ανιχνευτής ευαισθησίας θέσης, ο οποίος βρίσκεται επί του άξονα του κυλίνδρου. Ο κρύσταλλος κάμπτεται γύρω από τον άξονα x ο οποίος είναι παράλληλος στο επίπεδο διασποράς και παρέχει εστίαση της δέσμης των ακτίνων-X κατά τη κατεύθυνση z.

Οι αποστάσεις μεταξύ πηγής-κρυστάλλου και κρυστάλλου-ανιχνευτή μπορούν να μεταβάλλονται αλλά διατηρούνται μεταξύ τους ίσες. Τόσο η πηγή, όσο και ο ανιχνευτής, τοποθετούνται στον άξονα καμπυλότητας του κυλινδρικού κρυστάλλου, Σχήμα 51.

Η θέση των περιθλώμενων ακτίνων X στον ανιχνευτή συσχετίζονται με την ενέργεια των φωτονίων ακτίνων-X, σύμφωνα με τον νόμο Bragg (2). Η προσπίπτουσα θέση ακτίνων X στον ανιχνευτή αντιστοιχεί γεωμετρικά σε μια συγκεκριμένη γωνία Bragg και επομένως σε μια συγκεκριμένη ενέργεια ακτίνων X μέσω της εξίσωσης (2):

$$E_{\varphi} = \frac{h \cdot c}{(2 \cdot d)/n} \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_B} \quad (15)$$



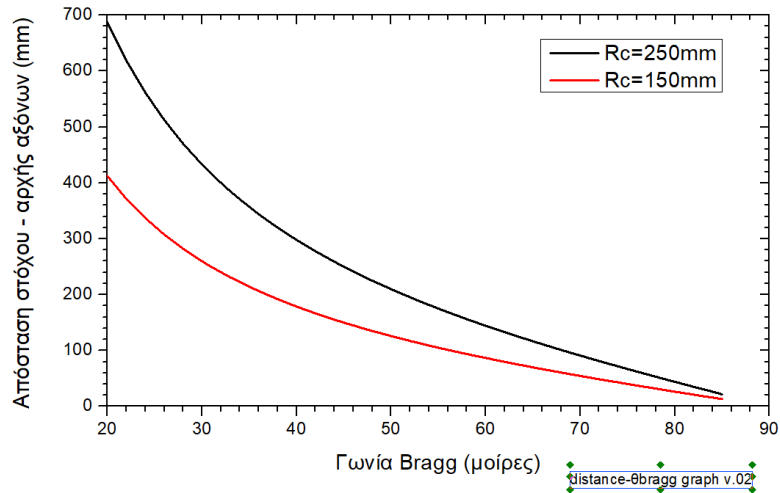
Σχήμα 51. Αποστάσεις στο επίπεδο διασποράς ενός κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία von Hamos.

Απόσταση στόχου από την αρχή των αξόνων

Η απόσταση d_{t-o} του στόχου από την αρχή των αξόνων καθορίζεται από την γωνία Bragg ϑ_0 και την ακτίνα καμπυλότητας του μονοκρυστάλλου R_c , σύμφωνα με τη σχέση :

$$d_{t-o} = R_c \cdot \cot \vartheta_0 \quad (16)$$

Η εξάρτηση της απόστασης d_{t-o} από τη γωνία Bragg και την ακτίνα καμπυλότητας του μονοκρυστάλλου φαίνεται στο Σχήμα 52. Αύξηση της ακτίνας καμπυλότητας ή/και μείωση της γωνίας Bragg οδηγούν στην αύξηση της απόστασης d_{t-o} .

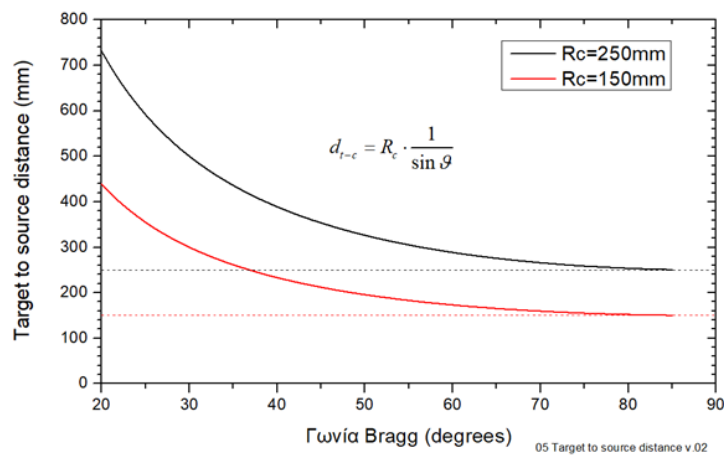


Σχήμα 52. Απόσταση στόχου από την αρχή των αξόνων, κατά μήκος του άξονα του κυλίνδρου σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg και της ακτίνας καμπυλότητας του κυλίνδρου.

Απόσταση στόχου - κρυστάλλου

Η απόσταση d_{t-c} του κέντρου του στόχου από το κέντρο του κρυστάλλου καθορίζεται από την γωνία Bragg ϑ_0 και την ακτίνα καμπυλότητας του μονοκρυστάλλου R_c , σύμφωνα με τη σχέση :

$$d_{t-c} = R_c \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_0} \quad (17)$$



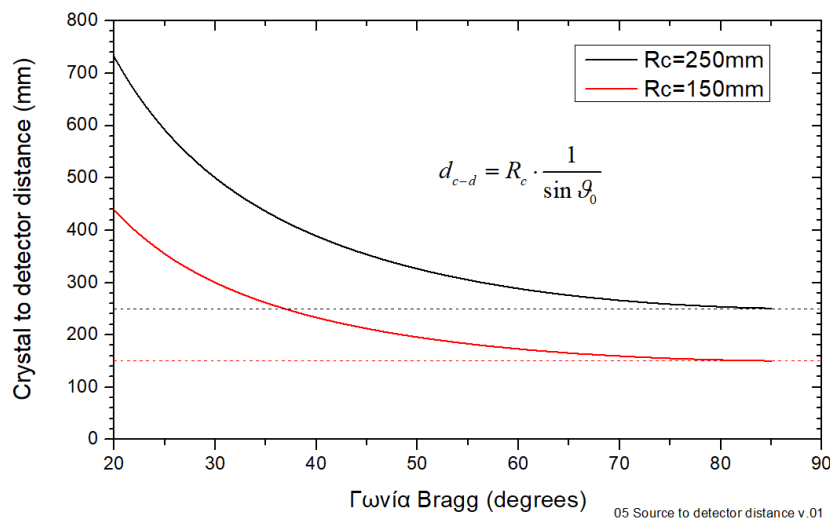
Σχήμα 53. Απόσταση κέντρου του στόχου από το κέντρο του κρυστάλλου.

Η εξάρτηση της απόστασης d_{t-c} από τη γωνία Bragg και την ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου φαίνονται στο Σχήμα 53. Αύξηση της ακτίνας καμπυλότητας ή/και μείωση της γωνίας Bragg οδηγούν στην αύξηση της απόστασης d_{t-c} .

Απόσταση κρυστάλλου-ανιχνευτή

Η απόσταση d_{c-d} του κέντρου του κρυστάλλου από το κέντρο του ανιχνευτή καθορίζεται από την γωνία Bragg ϑ_0 και την ακτίνα καμπυλότητας του μονοκρυστάλλου R_c , σύμφωνα με τη σχέση :

$$d_{c-d} = R_c \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_0} \quad (18)$$



Σχήμα 54. Απόσταση κέντρου κρυστάλλου από το κέντρο του ανιχνευτή.

Η εξάρτηση της απόστασης d_{c-d} από τη γωνία Bragg και την ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου φαίνονται στο Σχήμα 54. Αύξηση της ακτίνας καμπυλότητας ή/και μείωση της γωνίας Bragg οδηγούν στην αύξηση της απόστασης d_{c-d} .

Ενεργειακή διασπορά

Η ενεργειακή διασπορά ΔE_φ των φωτονίων ακτίνων-X σαν συνάρτηση της μεταβολής της γωνίας Bragg $\Delta \vartheta_B$ δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E_\varphi = E_\varphi \cdot \cot \vartheta_B \cdot \Delta \vartheta_B \quad (19)$$

Η ενεργειακή διασπορά ΔE_φ των φωτονίων ακτίνων-X σαν συνάρτηση της μεταβολής θέσης επί του κρυστάλλου Δx_c δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\Delta E_\varphi}{\Delta x_c} = E_\varphi \frac{\sin 2\vartheta_0}{2 \cdot R_c} \quad (20)$$

Από τη σχέση (20) προκύπτει ότι το ενεργειακό εύρος ανά μονάδα μήκους επί του κρυστάλλου (στο επίπεδο διασποράς) αυξάνει όσο μικραίνει η ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου. Το ενεργειακό εύρος ανά μονάδα μήκους, για δεδομένη ακτίνα καμπυλότητας, γίνεται μέγιστο σε γωνία 45° .

Η ενεργειακή διασπορά ΔE_φ των φωτονίων ακτίνων-X σαν συνάρτηση της μεταβολής θέσης επί του ανιχνευτή Δx_d δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\Delta E_\varphi}{\Delta x_d} = E_\varphi \frac{\sin 2\vartheta_0}{4 \cdot R_c} \quad (21)$$

Από τη σχέση (21) προκύπτει ότι το ενεργειακό εύρος ανά μονάδα μήκους επί του ανιχνευτή (στο επίπεδο διασποράς) αυξάνει όσο μικραίνει η ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου. Το ενεργειακό εύρος ανά μονάδα μήκους, για δεδομένη ακτίνα καμπυλότητας, γίνεται μέγιστο σε γωνία 45° .

Εύρος ενεργειών περιθλώμενων φωτονίων

Η ενέργεια φωτονίου E_0 η οποία χρειάζεται ώστε η περίθλαση να πραγματοποιηθεί από το μέσον του κρυστάλλου δίνεται από τη σχέση:

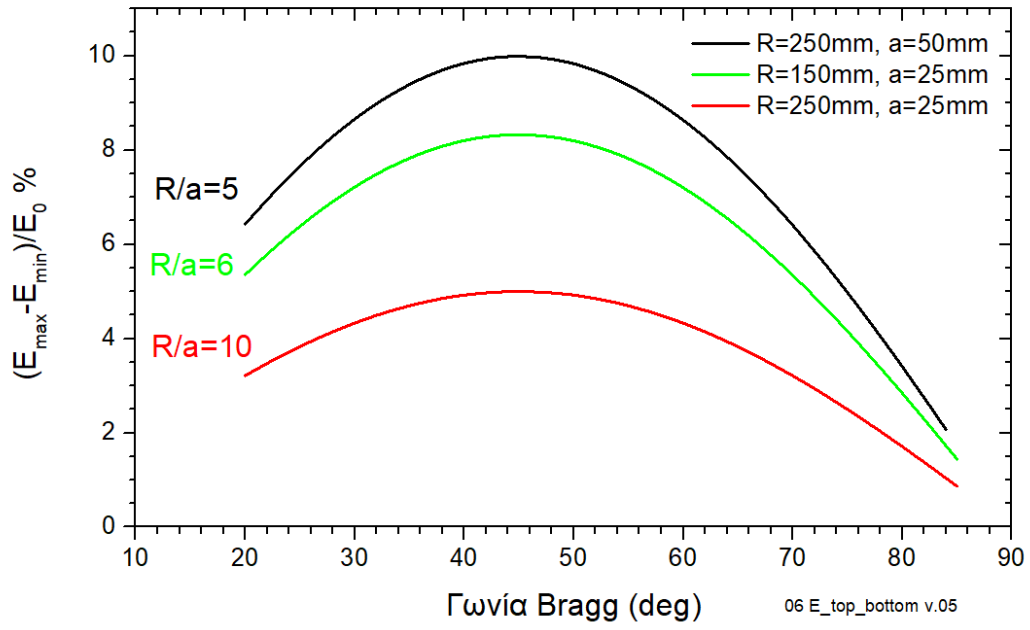
$$E_0 = \frac{h \cdot c}{2 \cdot d} \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_0} \quad (22)$$

ενώ οι μέγιστη και ελάχιστη ενέργεια φωτονίων, για περίθλαση από τα άκρα του κρυστάλλου (στο επίπεδο διασποράς) δίνονται από τη σχέση:

$E_{\left(\begin{smallmatrix} \text{max+} \\ \text{min-} \end{smallmatrix}\right)} \cong \frac{c \cdot h}{2 \cdot d} \cdot \frac{1}{\sin \left(\text{Arc tan} \left(\frac{1}{\tan \vartheta_0} \pm \frac{a}{2 \cdot R} \right)^{-1} \right)}$	(23)
---	------

Η σχετική ενεργειακή περιοχή $\frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_0} \%$ που καλύπτει ο κρύσταλλος υπολογίζεται με τη βοήθεια των σχέσεων (22) και (23). Η σχετική ενεργειακή περιοχή εξαρτάται από την γωνία Bragg (και έμμεσα από την πλεγματική απόσταση d), την ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου (R) και το εύρος του κρυστάλλου (a) κατά μήκος του επιπέδου διασποράς.

Η σχετική ενεργειακή περιοχή σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg φαίνεται στο Σχήμα 55. Για δεδομένη ακτίνα καμπυλότητας η σχετική ενεργειακή περιοχή που καλύπτει ο κρύσταλλος αυξάνει όσο αυξάνει το εύρος το κρυστάλλου. Για δεδομένο εύρος κρυστάλλου η σχετική ενεργειακή περιοχή που καλύπτει ο κρύσταλλος αυξάνει όσο μικραίνει η ακτίνα καμπυλότητας του κρυστάλλου.



Σχήμα 55: Σχετική ενεργειακή περιοχή που καλύπτει ο κρύσταλλος σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg.

Ενεργειακή διακριτική ικανότητα

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα του φασματοσκοπίου καθορίζεται κύρια από την γεωμετρική συνεισφορά (ΔE_G) και την εσωτερική ενεργειακή διακριτική ικανότητα (ΔE_{int} , intrinsic energy resolution).

Η εσωτερική γωνιακή διακριτική ικανότητα αποτελείται από δύο κύριες συνιστώσες, το φυσικό εύρος Darwin ($\Delta\theta_D$), και την διαπλάτυνση που σχετίζεται με την τάση που προκαλείται στα πλεγματικά επίπεδα κατά την κάμψη του ανιχνευτή ($\Delta\theta_s$).

Η κύρια γεωμετρική συνεισφορά οφείλεται στην γωνιακή απόκλιση $\Delta\theta_G$ στο επίπεδο διασποράς. Η γωνιακή απόκλιση προσδιορίζεται από τη σχέση $\Delta\theta_G \cong (s + d) / f$, όπου s είναι το μέγεθος του στόχου κατά μήκος του επιπέδου διασποράς, d είναι η χωρική ανάλυση του ανιχνευτή και f είναι η απόσταση κρύσταλλου αναλυτή - ανιχνευτή.

Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω παράγοντες η συνολική γωνιακή διαπλάτυνση $\Delta\theta_{tot}$, η οποία περιγράφει κάθε γωνιακή απόκλιση από το νόμο του Bragg, δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta\mathcal{G}_{tot} = \sqrt{\Delta\mathcal{G}_G^2 + \Delta\mathcal{G}_D^2 + \Delta\mathcal{G}_S^2} \quad (24)$$

ενώ, η ενεργειακή διαπλάτυνση δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta E_\varphi = E_\varphi \cdot \cot \vartheta_B \cdot \Delta\mathcal{G}_{tot} \quad (25)$$

Η στερεά γωνία Ω του φασματοσκοπίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Omega = \left(\frac{a \times b}{R_c^2} \right) (\sin \vartheta_B), \quad (26)$$

όπου a είναι το πλάτος του κρυστάλλου στο επίπεδο διασποράς και b το ύψος του κρυστάλλου κάθετα στο επίπεδο διασποράς.

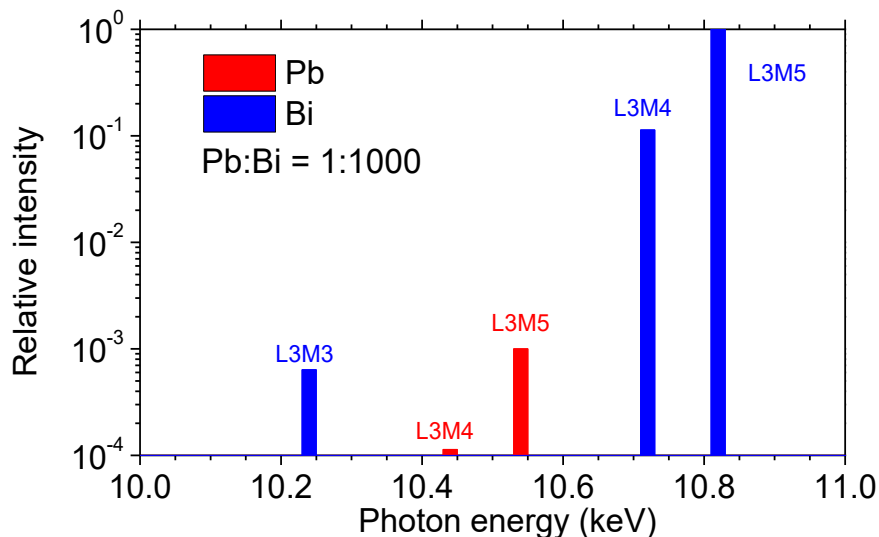
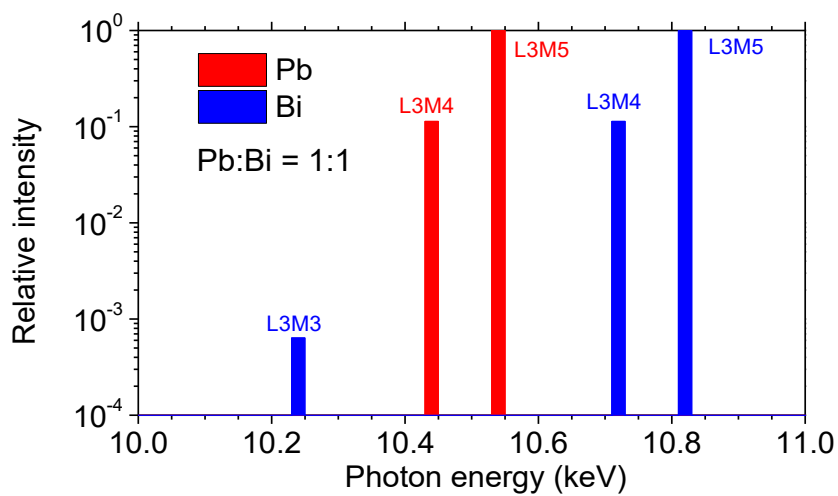
Για δεδομένη διάταξη η μέση στερεά γωνία ανά eV δίνεται από τη σχέση :

$$\Omega_{1\text{ eV}} \cong \Omega / (E_{max} - E_{min}) \quad (27)$$

όπου τα E_{max}, E_{min} δίνονται από τη σχέση (23).

Το σύστημα Pb-Bi

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των L μεταβάσεων του μόλυβδου και του βισμούθιου καθώς και η αναμενόμενη ένταση τους απεικονίζεται στο Σχήμα 56 κάνοντας χρήση του προγράμματος προσομοιώσεων XMI-MSIM (Schoonjans et al., 2013). Το πάνω φάσμα του Σχήμα 56 είναι το αναμενόμενο φάσμα των L μεταβάσεων για ένα δείγμα μόλυβδου βισμούθιου με αναλογία 1:1 ενώ στο κάτω φάσμα η αναλογία μόλυβδου βισμούθιου είναι 1:1000 και η ένταση των L μεταβάσεων του μόλυβδου είναι αισθητά μειωμένη. Το ενεργειακό εύρος των γραμμών του Σχήμα 56 δεν περιλαμβάνει τη διαπλάτυνση που εισάγει στο φάσμα ο ανιχνευτής. Τα φυσικά ενεργειακά εύρη για τα ατομικά επίπεδα του μόλυβδου και του βισμούθιου παρουσιάζονται στον Πίνακα 14 (Schoonjans et al., 2011).



Σχήμα 56. Φάσμα L χαρακτηριστικών μεταβάσεων του Bi και του Pb, όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση του XMI-MSIM (Schoonjans et al., 2013). για κράματα Pb-Bi συγκεντρώσεων επάνω) 1:1 και κάτω) 1:1000.

Πίνακας 14. Φυσικά εύρη των ατομικών επιπέδων του Pb και Bi (Schoonjans et al., 2011).

Ατομικό επίπεδο	Εύρος ατομικού επιπέδου (eV)	
	Pb	Bi
K	60.60	63.60
L1	11.80	12.30
L2	5.04	6.22
L3	6.07	6.27
M1	15.20	15.20
M2	10.40	10.70
M3	8.70	8.60
M4	2.48	2.58
M5	2.48	2.58
N1	9.35	9.60
N2	6.90	7.20
N3	5.80	5.95
N4	3.80	3.80
N5	3.80	3.80
N6	0.26	0.22
N7	0.23	0.20

Τα φυσικά εύρη των ατομικών επιπέδων υπακούν στο προφίλ μιας λορεντζιανής συνάρτησης, επομένως τα φυσικά εύρη των μεταβάσεων προκύπτουν από το άθροισμα των φυσικών ευρών των επιμέρους ατομικών επιπέδων ("Combination of Profiles", 2022). Για το βισμούθιο τα φυσικά εύρη των L3M5, L3M4 και L3M3 μεταβάσεων είναι 8,85eV, 8,85eV και 14,87eV αντίστοιχα (Πίνακας 15). Ενώ για το μόλυβδο τα φυσικά εύρη των L3M5, L3M4 και L3M3 μεταβάσεων είναι 8,55eV, 8,55eV και 14,77eV, αντίστοιχα. Τα φυσικά εύρη του Πίνακας 15 χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις του κρυσταλλικού φασματοσκοπίου von-Hamos.

Πίνακας 15. Τα φυσικά εύρη των L μεταβάσεων του μόλυβδου και του βισμούθιου. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο πρόγραμμα προσομοίωσης του κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία Von-Hamos.

Μόλυβδος (Z=82)				
Μετάβαση	E (eV)	Abs. Rate	Rel. Rate	FWHM (eV)
L3M3	9968.8	0.0004	0.0006	14.8
L3M4	10449.6	0.0793	0.1136	8.6
L3M5	10551.2	0.6982	1.0000	8.6
Βισμούθιο (Z=83)				
Μετάβαση	E (keV)	Abs. Rate	Rel. Rate	FWHM (eV)
L3M3	10241.7	0.0004	0.0006	15.3
L3M4	10731.0	0.0790	0.1136	8.9
L3M5	10839.0	0.6953	1.0000	8.9

Στο Σχήμα 57 παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου στον τους κώδικα προσομοίωσης, όπου γίνεται η εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του φασματοσκοπίου και των

ενεργειών της προσομοίωσης. Για τις προσομοιώσεις του συστήματος μόλυβδου βισμούθιου χρησιμοποιήθηκε κρύσταλλος γερμανίου (Ge) με προσανατολισμό κατά το κρυσταλλικό επίπεδο (660) και ακτίνα καμπυλότητας 250mm. Οι διαστάσεις της πηγής είναι 1mm κατά τον άξονα x και 3mm κατά τον άξονα z. Το μήκος του ανιχνευτή είναι 80mm κατά τον άξονα x και 8mm κατά τον άξονα z. Τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις περιγράφουν τον ανιχνευτή ευαισθησίας θέσης Mythen2 R 1K της Dectris (Σχήμα 58) ("DECTRIS MYTHEN2 for Laboratories", 2022). Τέλος η πηγή και ανιχνευτής απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με 288mm κατά τον άξονα x.

Spectrometer: Von Hamos

SOURCE
Front surface's position (center, mm):
x_i: -144 y_i: 0 z_i: 0
Orientation (negative, °): 0
Full width (x-axis, mm): 1
Full depth (y-axis, mm): 0
Full height (z-axis, mm): 3

CRYSTAL
Translational shift (mm):
Δx: 0 Δy: 0 Δz: 0
Full width (x-axis, mm): 25
Full height (z-axis, mm): 100
Circular radius (R_C, mm): 250
Full cylinder setup (ZONE):
Diffraction order (n): 3
Interplanar spacing (2d, Å): 4
Rocking curve characteristics
FWHM (μrad): 1000 Valid σ: 5
Reflectivity curve shape: Gaussian
Reflectivity Peak Intensity: 1

DETECTOR
Center position (mm):
x_i: 144 y_i: 0 z_i: 0
Full detector width (Δx, mm): 80
Full detector height (Δz, mm): 8
Orientation (°): 0

Geometry | X-Ray Energies | Buttons

of distinct X-ray peaks: 3
Bragg limit (min allowed E): 9298.81
Min cutoff energy (eV): 10 437
Max cutoff energy (eV): 10 969

	E(eV)	FWHM(eV)	I(a.u.)	Comment	θ _B (°)
1	10 551	8.6	1	Pb La1	61.802
2	10 834	8.9	1	Bi La1	59.126
3	10 731	8.9	0.5	Bi La2	60.059

Enter comments for your energy file

Find Energy Limits

Save Energy List

Import Energy List

Energy Plot

Σχήμα 57. a) Παράμετροι του φασματοσκοπίου που σχετίζονται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της πηγής, του κρυστάλλου και του ανιχνευτή. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις του συστήματος Pb:Bi. b) Παράμετροι φασματικής κατανομής των La₁ του Bi και του Pb και της La₂ του Bi.

Πίνακας 16. Αριστερά) Γωνίες Bragg για την La_1 μετάβαση του Bi (10839eV) για διαφόρους κρυστάλλους, κρυσταλλικά επίπεδα και τάξεις περίθλασης. Δεξιά) Γωνίες Bragg για την La_1 μετάβαση του Pb (10551eV) για διαφόρους κρυστάλλους, κρυσταλλικά επίπεδα και τάξεις περίθλασης. Και στις δυο εικόνες με "X" έχουν σημειωθεί οι μη επιτρεπές μεταβάσεις ενώ με παύλα έχουν σημειωθεί οι τάξεις περίθλασης που οδηγούν σε μη συμβατή τιμή του $\sin\theta$ στο νόμο Bragg.

Κρύσταλλος	2 d (Å)	Ενέργεια φωτονίου (eV) = 10839			
		Bragg angle / Order of reflection			
		1	2	3	4
LiF(422)	1.6520	43.8	-	-	-
LiF(420)	1.8010	39.4	-	-	-
LiF(220)	2.8480	23.7	53.4	-	-
Si(220)	3.8400	17.3	36.6	63.34	-
Ge(220)	4.0000	16.6	34.9	59.08	-
LiF(200)	4.0270	16.5	34.6	58.45	-
Si(111)	6.2712	10.5	X	33.18	X
Ge(111)	6.5320	10.1	X	31.69	X
HAPG (002)	6.7080	9.8	19.9	30.77	43.0

Κρύσταλλος	2 d (Å)	Ενέργεια φωτονίου (eV) = 10551			
		Bragg angle / Order of reflection			
		1	2	3	4
LiF(422)	1.6520	45.3	-	-	-
LiF(420)	1.8010	40.7	-	-	-
LiF(220)	2.8480	24.4	55.6	-	-
Si(220)	3.8400	17.8	37.7	66.64	-
Ge(220)	4.0000	17.1	36.0	61.80	-
LiF(200)	4.0270	17.0	35.7	61.09	-
Si(111)	6.2712	10.8	X	34.20	X
Ge(111)	6.5320	10.4	X	32.66	X
HAPG (002)	6.7080	10.1	20.5	31.70	44.5



Technical specifications			
MYTHEN2 R	1K	1D	
Sensor thickness [μm]	320, 450, 1000	320, 450	
Strip width [μm]	50		
Strip length [mm]	8	8 (450 μm)	4 (320 μm)
Dynamic range [bit]	24		
Energy range [keV]	4-40*		
Readout time [μs]	89		
Frame rate [Hz]	100		
Point-spread function [strip]	1		
Energy resolution (rms) [eV]	687		
Vacuum compatibility (optional)	yes		
Cooling	Air		
Module dimensions (WHD) [mm ³]	70x62x22	38x62x22	
Module weight [g]	180	100	
DCS4 dimension (WHD) [mm ³]	110x30x160		
DCS4 weight [g]	400		

* X-ray energies down to 4 keV are available only with the 320 μm x 4 mm sensors.

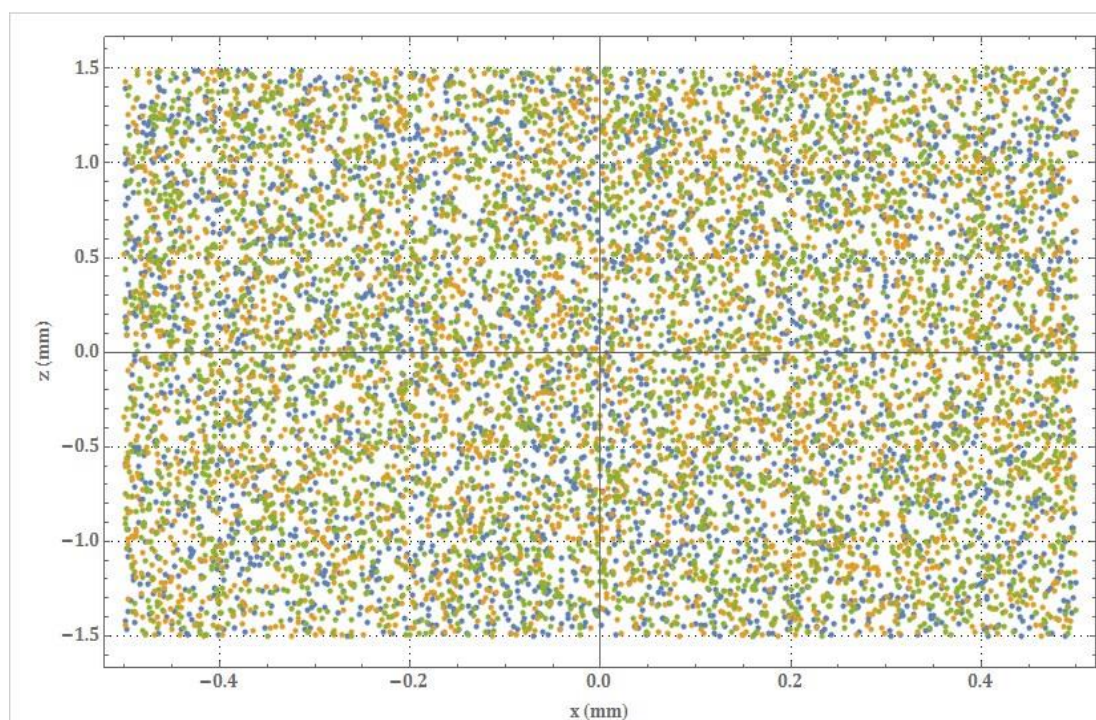
Σχήμα 58. Αριστερά) Οι ανιχνευτές ευαισθησίας θέσης Mythen2 R 1K και 1D που κατασκευάζονται από την εταιρεία Dectris. Δεξιά) Τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών ανιχνευτών όπως δίνονται από τον κατασκευαστή ("DECTRIS MYTHEN2 for Laboratories", 2022).

Αποτελέσματα προσομοίωσης

Μέσω του κώδικα προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία von Hamos αναπαράγεται το αναμενόμενο φάσμα της κατανομής της έντασης της ακτινοβολίας κατά τον άξονα x της επιφάνειας του ανιχνευτή. Παράλληλα δίνεται η δυνατότητα αναπαραγωγής γραφημάτων που αποτυπώνουν την κατανομή της έντασης των ακτίνων- X στην επιφάνεια της πηγής, αλλά και σε αυτήν του κρυστάλλου. Παρακάτω παρουσιάζονται παραδείγματα αυτών των φασμάτων για ένα δείγμα Pb:Bi με αναλογία 1:1 για 10^6 γεγονότα. Τα χαρακτηριστικά της γεωμετρίας, της πηγής του κρυστάλλου και του ανιχνευτή, που χρησιμοποιήθηκαν για την αναπαραγωγή αυτών των φασμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 57.

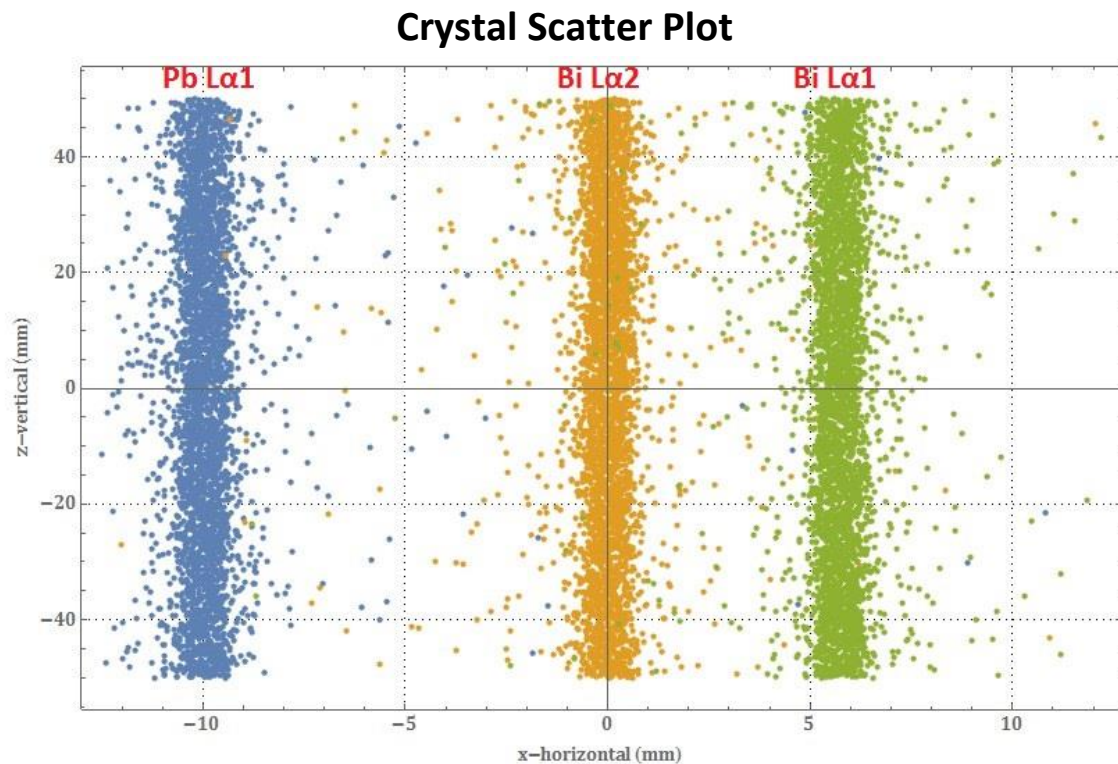
Στο Σχήμα 59 παρουσιάζεται το source scatter plot που είναι ένα γράφημα που αποτυπώνει την επιφάνεια της πηγής στο επίπεδο xz και το σημείο από το οποίο προέρχονται οι ακτίνες- X για τις διάφορες εκπεμπόμενες ενέργειες (10551eV Pb $L\alpha_1$ με μπλε χρώμα, 10839eV Bi $L\alpha_1$ με πράσινο χρώμα, 10731eV Bi $L\alpha_2$ με κίτρινο χρώμα). Οι διαστάσεις του γραφήματος συμπίπτουν με τις διαστάσεις της πηγής, όπως αυτές έχουν δοθεί στα δεδομένα της γεωμετρίας του φασματοσκοπίου (Σχήμα 57). Παρατηρούμε ότι η ακτινοβολία που εξέρχεται από την πηγή κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια xz της πηγής, ανεξάρτητα από την ενέργεια της.

Source Scatter plot



Σχήμα 59. Source Scatter Plot για ενέργειες 10551eV (Pb $L\alpha_1$, μπλε χρώμα), 10839eV (Bi $L\alpha_1$, πράσινο χρώμα) και 10731eV (Bi $L\alpha_2$, κίτρινο χρώμα), για 10^6 γεγονότα. Ο άξονας x καθώς και ο άξονας z αποτυπώνουν τις διαστάσεις της πηγής στο επίπεδο xz .

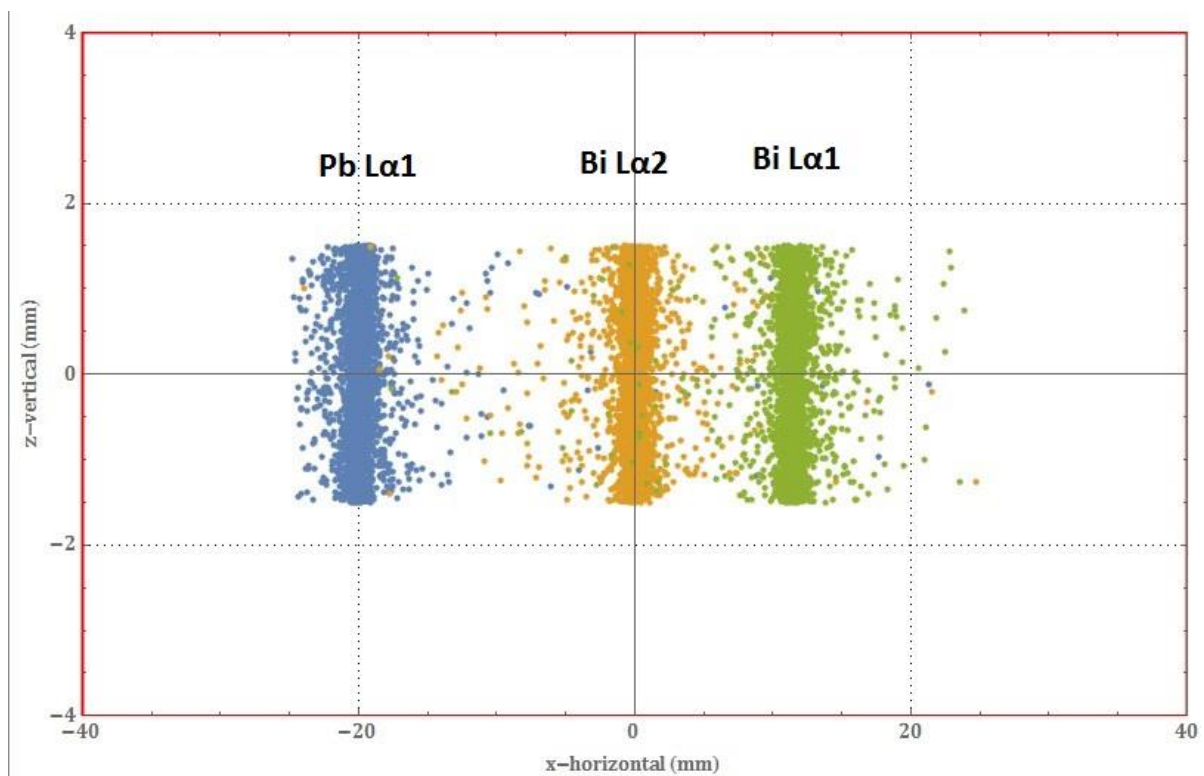
Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα προσπίπτει στον κρύσταλλο όπου και περιθλάται σύμφωνα με το νόμο Bragg (2). Στο Σχήμα 60 παρουσιάζεται η καρτέλα του crystal scatter plot στην οποία φαίνεται η θέση πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου από την οποία περιθλάται η ακτινοβολία. Παρατηρούμε πως τις διαφορετικές ενέργειες φωτονίων (10551eV Pb La₁ με μπλε χρώμα, 10839eV Bi La₁ με πράσινο χρώμα, 10731eV Bi La₂ με κίτρινο χρώμα) η περίθλαση πραγματοποιείται σε διαφορετικό τμήμα της επιφάνειας του κρυστάλλου.



Σχήμα 60: Crystal Scatter Plot. Η περιοχή που παρουσιάζεται στο γράφημα συμπίπτει με τις διαστάσεις του κρυστάλλου στο επίπεδο xz. Λόγω της διαφορετικής τους ενέργειας οι μεταβάσεις του Pb και του Bi περιθλώνται σε διαφορετική περιοχή της επιφάνειας του κρυστάλλου.

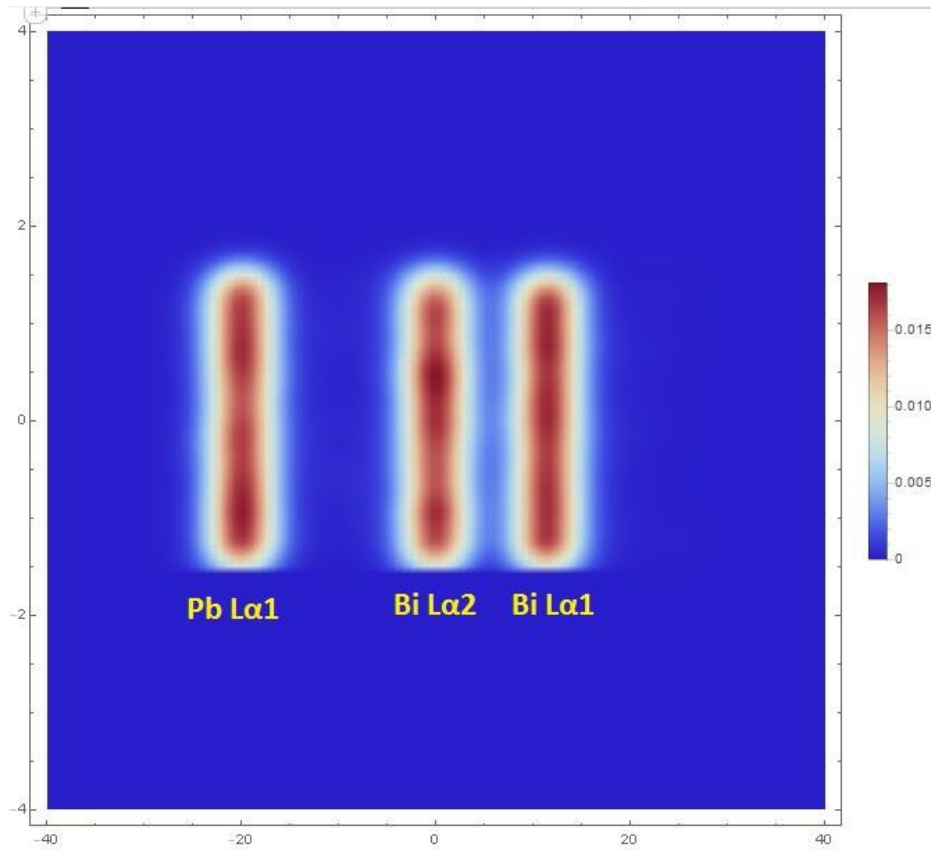
Στο Σχήμα 61 παρουσιάζεται το γράφημα της κατανομής των μεταβάσεων Pb La₁, Bi La₂, Bi La₁ στην επιφάνεια xz του ανιχνευτή. Οι διαστάσεις του γραφήματος συμπίπτουν ακριβώς με τις διαστάσεις του ανιχνευτή. Παρατηρούμε πως οι ακτινοβολία η οποία προέρχεται από διαφορετικό τμήμα του κρυστάλλου φτάνει και σε διαφορετικό τμήμα της επιφάνειας του ανιχνευτή (Σχήμα 61). Το ίδιο γράφημα αποτυπώνεται και στο Σχήμα 62 σε μορφή θερμογραφήματος, και σε αυτό το σχήμα η συνολική περιοχή του γραφήματος αντιστοιχεί στις διαστάσεις της επιφάνειας xz του ανιχνευτή.

Detector Scatter Plot



Σχήμα 61: Detector scatter plot. Σε αυτή την καρτέλα παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της ακτινοβολίας των ενεργειακών μεταβάσεων του Pb και του Bi, στον δισδιάστατο ανιχνευτή.

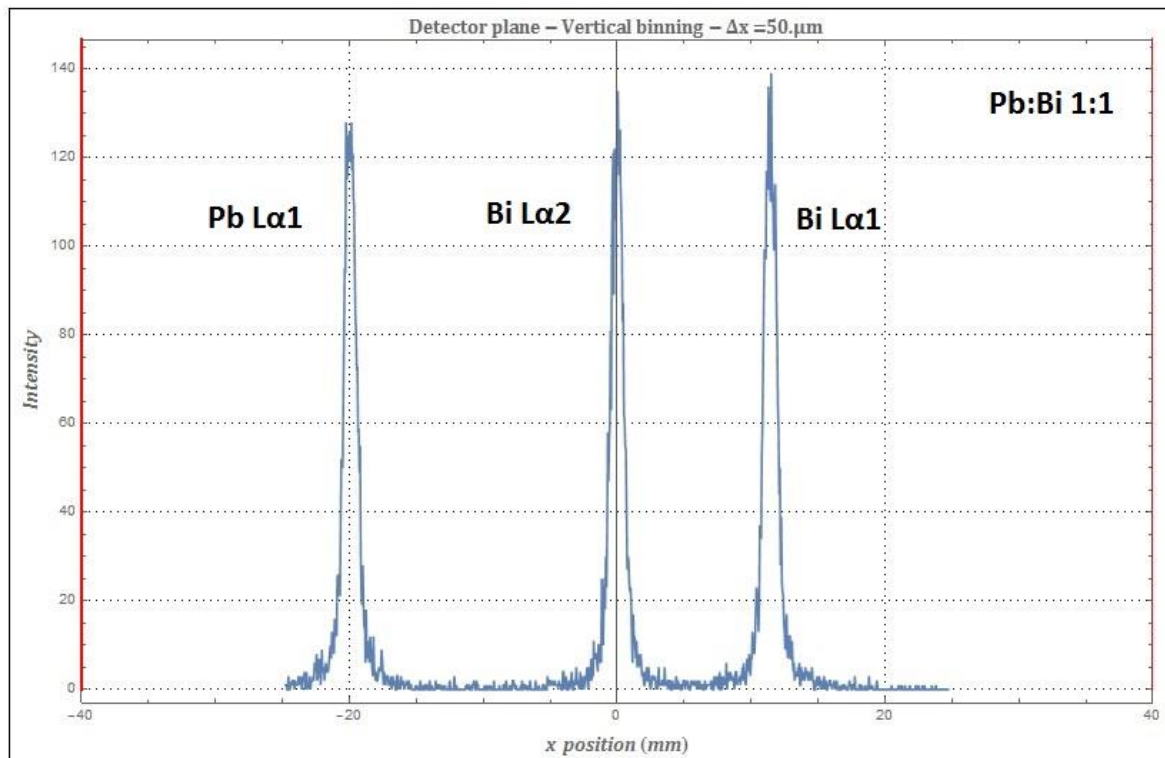
Heat Map of the Detector Scatter Plot



Σχήμα 62: Θερμογράφημα που παρουσιάζει την κατανομή της ακτινοβολίας των μεταβάσεων Pb La1, Bi La2, Bi La1 στον δισδιάστατο ανιχνευτή. Η ενεργός περιοχή του ανιχνευτή είναι 80mm στον άξονα x.

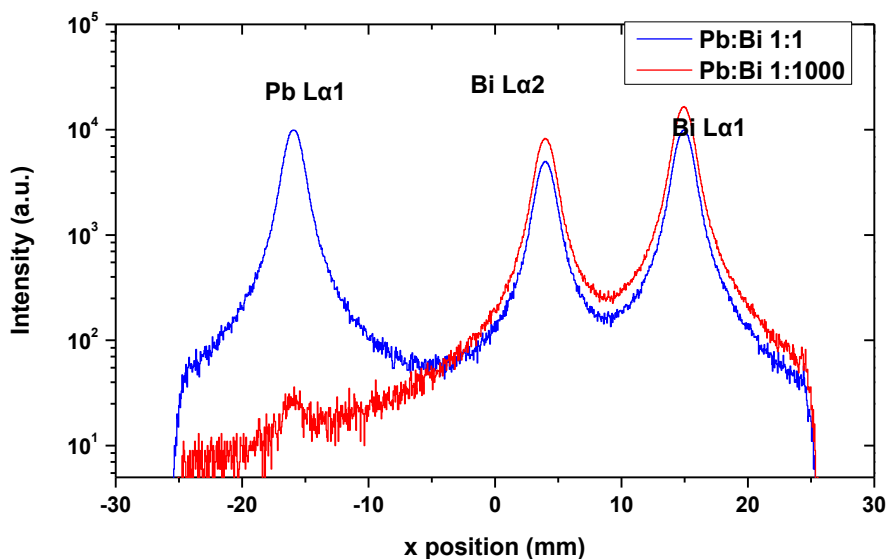
Στο Σχήμα 63 παρουσιάζεται η κατανομή της έντασης της ακτινοβολίας των μεταβάσεων Pb La₁, Bi La₂, Bi La₁ κατά τον άξονα x. Ο άξονας x συμπίπτει ακριβώς με τις διαστάσεις του ανιχνευτή που έχουμε εισάγει στην καρτέλα της γεωμετρίας του Σχήμα 57 (80mm εύρος στον άξονα x). Παρατηρούμε πως οι τρεις κορυφές (Pb La₁, Bi La₂, Bi La₁) είναι καλά διακριτές μεταξύ και πως η ανίχνευση τους προέρχεται από διαφορετικό σημείο, του άξονα x, του ανιχνευτή.

Detector Intensity Plot



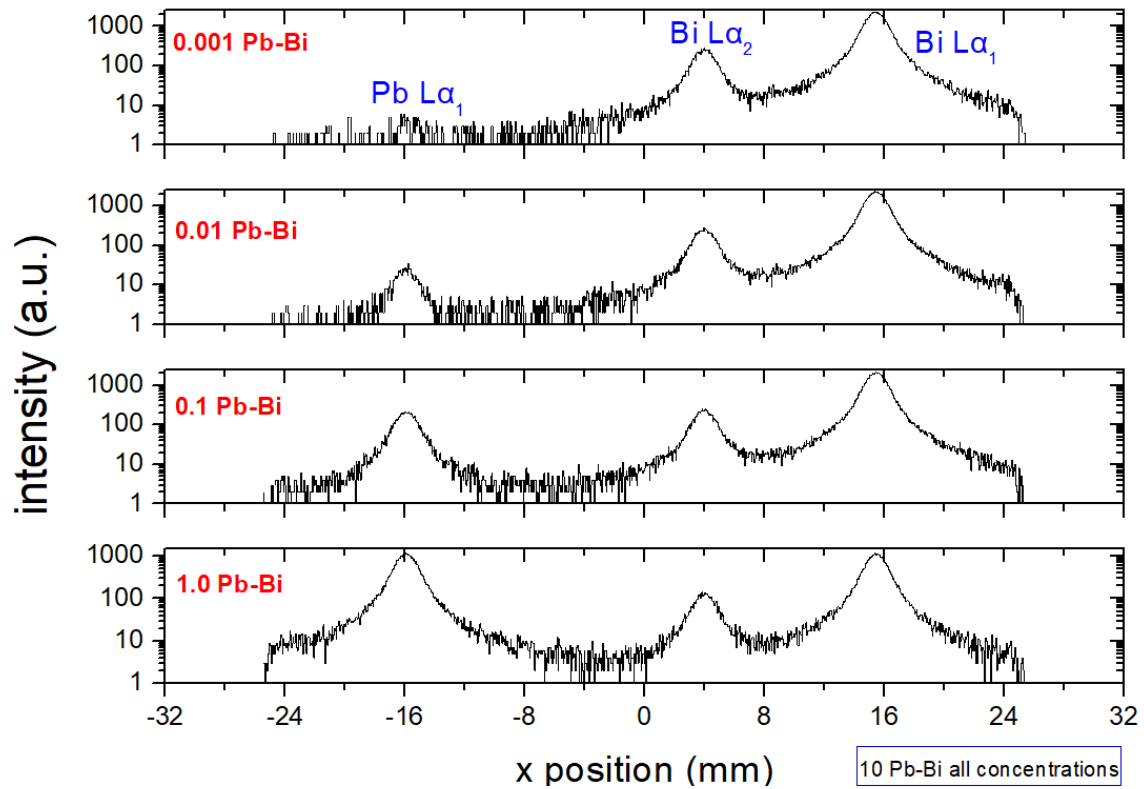
Σχήμα 63: Φάσμα έντασης ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της θέσης πάνω στον ανιχνευτή. Στο φάσμα αυτό ανιχνεύονται οι μεταβάσεις Pb La₁, Bi La₂ και Bi La₁, οι συνθήκες της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 57.

Με τη γεωμετρία που περιγράφεται στο Σχήμα 57a) μελετήθηκε το σύστημα Pb:Bi με αναλογίες 1:1 και 1:100 για 10^8 γεγονότα. Το φάσμα αυτής της προσομοίωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 64. Ο άξονας x του φάσματος έχει βαθμονομηθεί σύμφωνα με τις διαστάσεις του ανιχνευτή (80mm). Για αναλογία Pb:Bi 1:1 οι κορυφές των L μεταβάσεων διακρίνονται καλά μεταξύ τους. Στην περίπτωση του Pb:Bi 1:1000 η ένταση της La₁ μετάβασης του μόλυβδου είναι πολύ χαμηλότερης έντασης σε σύγκριση με τις κορυφές του βισμούθιου. Παρά τη διαφορά των εντάσεων ο μόλυβδος είναι εύκολα διακριτός ακόμα και σε αναλογία Pb:Bi 1:1000, ενώ δεν παρατηρείται καμία επικάλυψη με την La₂ ή την La₁ του βισμούθιου.



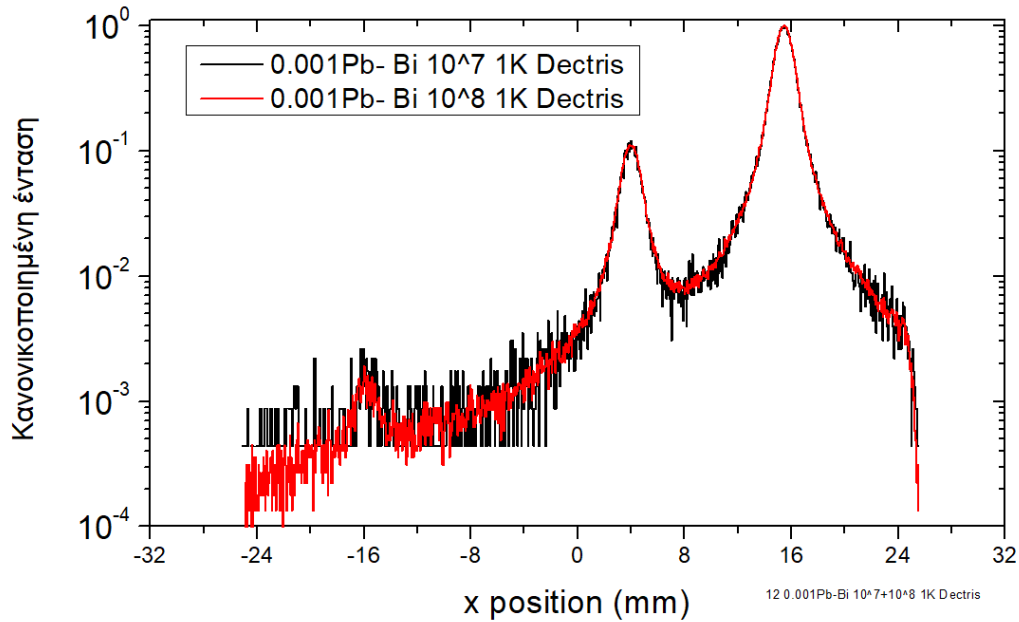
Σχήμα 64: Φάσμα της κατανομής της έντασης της ακτινοβολίας στον ανιχνευτή κατά τον άξονα x. Ο x άξονας του φάσματος συμπίπτει ακριβώς με το μέγεθος του ανιχνευτή κατά τη x διεύθυνση. Το μπλε φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα Pb:Bi 1:1 ενώ το κόκκινο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα Pb:Bi 1:1000.

Στο Σχήμα 65 παρουσιάζεται το αναμενόμενο φάσμα των ενεργειακών μεταβάσεων Pb La₁, Bi La₂, Bi La₁ για το σύστημα Pb:Bi για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ξεκινώντας από την αναλογία Pb:Bi 1:1 κάθε ένα από τα επιμέρους φάσματα αποτυπώνει την μείωση της έντασης της Pb La₁ όταν η συγκέντρωση του μόλυβδου μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους κάθε φορά μέχρι και το φάσμα αναλογίας Pb:Bi 1:1000. Οι προσομοιώσεις αυτού του φάσματος παράχθηκαν για 10⁷ γεγονότα με τη γεωμετρία που περιγράφεται στο Σχήμα 57.a. Παρά τη έντονη μείωση της έντασης της Pb La₁ παρατηρούμε πως η ανίχνευση 1000ppm μόλυβδου σε μήτρα βισμούθιου είναι εφικτή με τη χρήση του κρυσταλλικού φασματοσκοπίου von-Hamos.



Σχήμα 65. Αναμενόμενο φασμα των ενεργειακών μεταβάσεων Pb La1, Bi La2, Bi La1 για το σύστημα Pb:Bi για διαφορετικές συγκεντρώσεις των δυο στοιχείων. Η συγκεντρωση του μόλυβδου μειώνεται κατά μια τάξη μεγεθους σε κάθε επιμερους αναμενόμενο φασμα.

Στο Σχήμα 66 παρουσιάζεται το αναμενόμενο φάσμα των μεταβάσεων Pb L_{α_1} , Bi $L_{\alpha_{1,2}}$ του συστήματος Pb:Bi 1:1000 με τη γεωμετρία του Σχήμα 57.a για 10^7 και 10^8 γεγονότα. Παρατηρούμε πως το αναμενόμενο φάσμα για 10^8 γεγονότα εμφανίζεται με πολύ μικρότερο θόρυβο σε σχέση με αυτό για 10^7 .



Σχήμα 66. Αναμενόμενο φάσμα φθορισμού ακτίνων-X από στόχου Bi-Pb. Η αναλογία των εκπεμπόμενων από την πηγή φωτονίων Pb και Bi είναι ίση με $Pb/Bi=10^{-3}$, το οποίο προσομοιάζει στόχο με 1000 ppm Pb σε Bi. Η γεωμετρία του ανιχνευτή επιλέχθηκε ώστε να προσομοιάζει τον ανιχνευτή MYTHEN2 R 1K της Dectris (Σχήμα 58). Η προσομοίωση έχει γίνει για 10^7 και 10^8 γεγονότα.

7. Συμπεράσματα

Ο μόλυβδος είναι τοξικό στοιχείο που προκαλεί σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει λάβει μέτρα περιορισμού της χρήσης τοξικών στοιχείων για την ανθρώπινο οργανισμό, μεταξύ των οποίων και του μόλυβδου. Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την ανάδειξη του βέλτιστου τρόπου ανίχνευσης μόλυβδου σε διαφορετικές μήτρες, και τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης (LoD), με τη χρήση φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X.

Αρχικά μελετήθηκε πρότυπο δείγμα μήτρας πολυαιθυλενίου, το οποίο περιέχει τα ιχνοστοιχεία Cd, Cr, Hg, Br, Pb, σε συγκεντρώσεις οι οποίες αποτελούν τα μέγιστα όρια της οδηγίας RoHS. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν με χρήση του φασματοσκοπίου M1-Mistral και του φορητού φασματοσκοπίου Tracer 5i, με σκοπό την εύρεση του ορίου ανίχνευσης του μόλυβδου. Με το M1-Mistral πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικό χρόνο έκθεσης του δείγματος στην ιονίζουσα ακτινοβολία ακτίνων-X (από 1sec έως 300sec) με τάση ανόδου λυχνίας 50kV. Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης για το μόλυβδο υπολογίστηκε στα 3.6ppm για τη μέτρηση των 300sec. Με το Tracer 5i πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τάση ανόδου 35kV και 50kV, με ταυτόχρονη χρήση φίλτρων διαμόρφωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τάση ανόδου 50kV έδωσαν μικρότερο όριο ανίχνευσης του μόλυβδου συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τάση ανόδου 35kV, με τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες αμετάβλητες. Η μελέτη κατέδειξε ότι τα όρια ανίχνευσης είναι συνάρτηση του φάσματος της ιονίζουσας ακτινοβολίας (άνοδος λυχνίας, υψηλή τάση, φίλτρα διαμόρφωσης της δέσμης) και του χρόνου μέτρησης. Το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης Pb επιτεύχθηκε με τη χρήση του Tracer 5i (υψηλή τάση 50kV, και φίλτρο Cu75Ti25Al200), χρόνο μέτρησης 300sec και βρέθηκε ίσο με 2.1ppm.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το φασματοσκόπιο M1-Mistral στο πρότυπο δείγμα υαλώδους μήτρας, το οποίο περιέχει 4% κ.β. PbO. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τάση ανόδου 50kV, ενώ οι χρόνοι μετρήσεις κυμάνθηκαν από 1sec ως 300sec. Και στο δείγμα υαλώδους μήτρας το όριο ανίχνευσης του μόλυβδου γίνεται ελάχιστο στην περίπτωση της μέτρησης των 300sec και βρέθηκε ίσο με 28.2ppm. Σύγκριση των ορίων ανίχνευσης μεταξύ της πολυμερικής και υαλώδους μήτρας, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, καταδεικνύουν την επίδραση της μήτρας στα όρια ανίχνευσης.

Στη συνέχεια έγινε μελέτη πολυστοιχειακού μεταλλικού στόχου, ο οποίος αποτελείται από μήτρα χάλυβα, επί του οποίου υπάρχουν 14 στόχοι, χωρικά διακριτοί μεταξύ τους, μεταξύ των οποίων και στόχος μόλυβδος. Ο στόχος Pb καταλαμβάνει το 0.55% της συνολικής επιφάνειας του στόχου. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω σαρωτικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Η σάρωση της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο M1-Mistral, όπου για μια επιφάνεια 169mm² συλλέχθηκαν 729 φάσματα. Μέσω της επεξεργασίας και της ομαδοποίησης των φασμάτων από τα προγράμματα παράχθηκαν οι στοιχειακοί χάρτες του δείγματος. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του Pb ήταν καλά διακριτές.

Στη συνέχεια έγινε μελέτη μεταλλικού αγωγίμου σύρματος που χρησιμοποιείται σε κολλήσεις φωτοβολταϊκών πάνελ, το οποίο σύμφωνα με τις προδιαγραφές είναι φιλικό με το περιβάλλον, καθότι ακολουθεί την οδηγία RoHS και συνεπώς αναμένεται να περιέχει Pb σε συγκέντρωση μικρότερη από 0.1%. Συγκεκριμένα αποτελείται από χαλκό με επικάλυψη

βισμούθιου/κασσιτέρου σε κατά βάρος αναλογία 58Bi:42Sn. Το βισμούθιο είναι ένα από τα στοιχεία που λόγω της χαμηλής του τοξικότητας χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές με στόχο την αντικατάσταση ή την μείωση του μόλυβδου. Μέσω σαρωτικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X με το φασματοσκόπιο M1-Mistral σαρώθηκε περιοχή 9mm². Η στοιχειακή χαρτογράφηση έδειξε την κατανομή χαλκού, βισμούθιου και κασσιτέρου επί του σύρματος, η οποία δεν είναι ομογενής. Προκύπτει ότι η επίστρωση σχηματίζει δομή σταγόνων επί του υποστρώματος χαλκού. Η προσπάθεια ανίχνευσης Pb για την επιβεβαίωση της φιλικότητας με το περιβάλλον του αγωγίμου σύρματος ανέδειξε τη δυσχέρεια ανίχνευσης Pb σε συγκέντρωση 1000ppm σε μήτρα Bi, λόγω των μεγάλης έντασης των φασματικών γραμμών του Bi στην ενεργειακή περιοχή των γραμμών του Pb.

Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν φάσματα Bi-Pb με τη χρήση του M1-Mistral. Η μελέτη έγινε με την υπέρθεση φασμάτων από καθαρούς στόχους Bi₂O₃ και Pb, μειώνοντας σταδιακά την παρουσία Pb. Αυτό επιτεύχθηκε με την γραμμική υπέρθεση φασμάτων των παραπάνω στόχων, μεταβάλλοντας το χρόνο συλλογής του κάθε φάσματος. Το συνιστάμενο φάσμα που προκύπτει από την υπέρθεση του φάσματος από στόχο Bi₂O₃ και χρόνο μέτρησης 300sec με το φάσμα από στόχο Pb και χρόνο μέτρησης 1sec, προσομοιάζει το φάσμα στόχου Bi/Pb, με κατά βάρος συγκέντρωση Pb ίση με 0.36%. Στο φάσμα αυτό δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός του Pb. Η συγκέντρωση Pb στο παραπάνω στόχο είναι μεγαλύτερη από το όριο του 0.1% που απαιτεί η οδηγία RoHS. Συνεπώς, προκύπτει ότι ένα φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X δεν έχει την ενεργειακή διακριτική ικανότητα που απαιτείται ώστε να επιτύχει το απαιτούμενο κατά βάρος όριο ανίχνευσης 0.1% στην περίπτωση μόλυβδου σε μήτρα βισμούθιου.

Σε προβλήματα φασματοσκοπίας ακτίνων-X όπου απαιτείται υψηλή ενεργειακή διακριτική ικανότητα η λύση αναζητάτε σε κρυσταλλικά φασματοσκόπια. Για το σκοπό αυτό έγινε μελέτη του συστήματος Pb/Bi με τη χρήση προσομοίωσης σε κρυσταλλικό φασματοσκόπιο. Ως κρυσταλλικό φασματοσκόπιο επιλέχθηκε φασματοσκόπιο σε γεωμετρία von-Hamos. Η γεωμετρία von-Hamos επιλέχθηκε λόγω της σχετικής απλότητας της διάταξης (οι κύριες κινήσεις είναι σε δύο παράλληλους γραμμικούς άξονες), η χρήση ανιχνευτή θέσης επιτρέπει τη συλλογή του φάσματος σε σταθερή γεωμετρία, και της δυνατότητας κατασκευής φασματοσκοπίου μικρών διαστάσεων. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε κώδικας για τη προσομοίωση κρυσταλλικού φασματοσκοπίου von-Hamos. Τα φάσματα φθορισμού για στόχο Pb/Bi μελετήθηκαν σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης Pb στη μήτρα Bi, των διαστάσεων του στόχου, του κρυστάλλου αναλυτή (κρυσταλλικό υλικό, κρυσταλλικά επίπεδα, τάξη περίθλασης, ακτίνα καμπυλότητας, διαστάσεις κρυστάλλου) και των χαρακτηριστικών του ανιχνευτή θέσης. Η μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι με κατάλληλη παραμετροποίηση των χαρακτηριστικών του φασματοσκοπίου, είναι δυνατός ο διαχωρισμός φασματικών γραμμών του Pb από τις γραμμές του Bi, για συγκεντρώσεις του Pb μικρότερες των 1000ppm.

8. Βιβλιογραφία

1. Ευρωπαϊκή Ένωση. (2011). ΟΔΗΓΙΑ 2011/65/ΕΕ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 8ης Ιουνίου 2011 για τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Στρασβούργο: Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.
2. Ευρωπαϊκή Ένωση. (2012). ΟΔΗΓΙΑ 2012/19/ΕΕ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Στρασβούργο: Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.
3. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ Παπαγιάννης, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017
4. Παπαγιάννης, Σ. (2020). *Απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ* (Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία). Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.
5. Σφακιανάκη, Β. (2020). *Φαινόμενα μήτρας στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-Χ* (Μεταπτυχιακού). Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2020). *Toxicological Profile for Lead*. U.S. Department of Health and Human Services
7. Agyeman, P., John, K., Kebonye, N., Borůvka, L., Vašát, R., Drábek, O., & Němeček, K. (2021). Human health risk exposure and ecological risk assessment of potentially toxic element pollution in agricultural soils in the district of Frydek Mistek, Czech Republic: a sample location approach. *Environmental Sciences Europe*, 33(1). doi: 10.1186/s12302-021-00577-w
8. Alonso-Mori, R., Kern, J., Sokaras, D., Weng, T., Nordlund, D., & Tran, R. et al. (2012). A multi-crystal wavelength dispersive x-ray spectrometer. *Review Of Scientific Instruments*, 83(7), 073114. doi: 10.1063/1.4737630
9. Amptek, Inc. (2022). K + L Emission Line Lookup Chart [Image]. Retrieved from <https://www.amptek.com/resources/periodic-table-and-x-ray-emission-line-lookup-chart>
10. Anagnostopoulos, D. (2018). X-ray emission spectroscopy optimization for chemical speciation in laboratory. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 148, 83-91. doi: 10.1016/j.sab.2018.06.004
11. Artax Software / HandHeld XRF / LIBS. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.brukersupport.com/ProductDetail/9267>
12. Barcellos Lins, S., Bremmers, B., & Gigante, G. (2020). XISMuS — X-ray fluorescence imaging software for multiple samples. *Software*, 12, 100621. doi: 10.1016/j.softx.2020.100621
13. BIO Intelligence Service. (2013). Measures to be implemented and additional impact assessment with regard to scope changes, pursuant to the new RoHS Directive Final report prepared in collaboration with ERA Technology for the European Commission, DG ENV. BIO Intelligence Service. Retrieved from <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/c0538d04-854b-4adc-9bbf-2c268f682272>
14. chem.libretexts.org. (2020). Spectra of 900 ppm Pb added into Pepto-Bismol [Image]. Retrieved from https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Mod

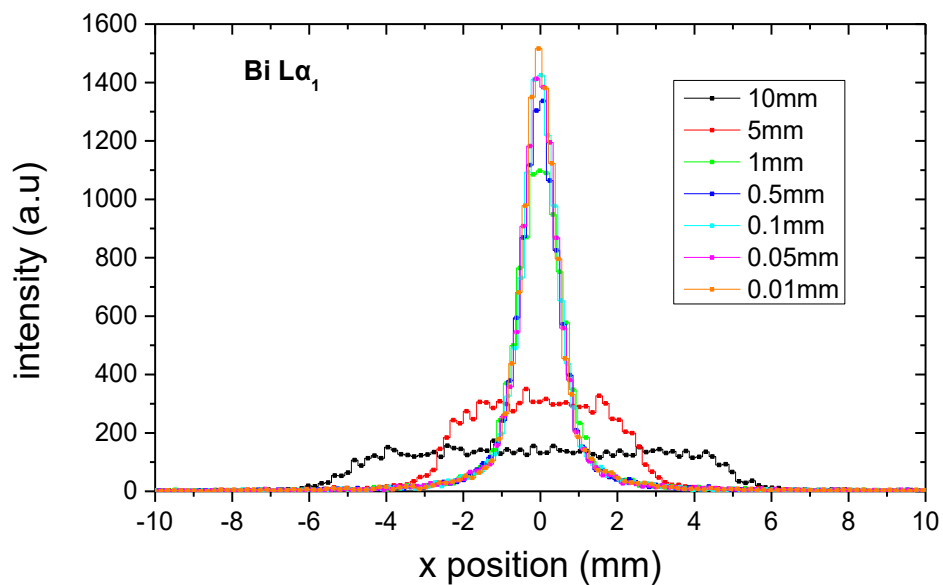
- ules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Introduction_to_XRF-
_An_Analytical_Perspective/2._Interpretation_of_XRF_Spectra
15. Chiang, S. (2001). Asia: the growth engine for the world electronics industry over the next 20 years. *Circuit World*, 27(4), 26-30. doi: 10.1108/03056120110398227
 16. Combination of Profiles. (2022). Retrieved 30 September 2022, from [https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Astronomy__Cosmology/Stellar_Atmospheres_\(Tatum\)/10%3A_Line_Profiles/10.04%3A_Combination_of_Profiles](https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Astronomy__Cosmology/Stellar_Atmospheres_(Tatum)/10%3A_Line_Profiles/10.04%3A_Combination_of_Profiles)
 17. Danakas, S., Anagnostopoulos, D., X-Ray tracing for von Hamos spectrometer, private communications
 18. Dectris Mythen2 for Laboratories. (2022). Retrieved 30 September 2022, from <https://www.dectris.com/detectors/x-ray-detectors/mythen2/mythen2-for-laboratories/>
 19. Eurostat. (2020). Electrical and electronic equipment put on the market & Waste EEE collected and treated, EU, 2010-2017 (thousand tonnes) [Image]. Retrieved from [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Electrical_and_electronic_equipment_put_on_the_market_%26_Waste_EEE_collected_and_treated,_EU,_2010-2017_\(thousand_tonnes\).png](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Electrical_and_electronic_equipment_put_on_the_market_%26_Waste_EEE_collected_and_treated,_EU,_2010-2017_(thousand_tonnes).png)
 20. Evens, A., Hryhorczuk, D., Lanphear, B., Rankin, K., Lewis, D., Forst, L., & Rosenberg, D. (2015). The impact of low-level lead toxicity on school performance among children in the Chicago Public Schools: a population-based retrospective cohort study. *Environmental Health*, 14(1). doi: 10.1186/s12940-015-0008-9
 21. Feng, X., Zhang, H., & Yu, P. (2020). X-ray fluorescence application in food, feed, and agricultural science: a critical review. *Critical Reviews In Food Science And Nutrition*, 61(14), 2340-2350. doi: 10.1080/10408398.2020.1776677
 22. Grant, K., Goldizen, F., Sly, P., Brune, M., Neira, M., van den Berg, M., & Norman, R. (2013). Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. *The Lancet Global Health*, 1(6), e350-e361. doi: 10.1016/s2214-109x(13)70101-3
 23. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. (2006). doi: 10.1007/978-3-540-36722-2
 24. Handheld XRF TrueX RoHS Analyzer Supplier | Drawell. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.drawellanalytical.com/handheld-xrf-truex-rohs-analyzer/>
 25. Johansson, M., Zhu, H., & Johansson, E. (2016). Extended Photo-Conversion Spectrum in Low-Toxic Bismuth Halide Perovskite Solar Cells. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 7(17), 3467-3471. doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b01452
 26. Krause, M. (1979). Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data*, 8(2), 307-327. doi: 10.1063/1.555594
 27. Lasky, R. (2007). IBM Announces Shipment of Lead-Free C4 Joints. Retrieved 28 September 2022, from <https://www.indium.com/blog/ibm-announces-shipment-of-lead-free-c4-joints.php>
 28. Newman, B., & Loendorf, L. (2005). Portable X-Ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments. *Plains Anthropologist*, 50(195), 277-283. doi: 10.1179/pan.2005.025
 29. Palmer, P., Jacobs, R., Baker, P., Ferguson, K., & Webber, S. (2009). Use of Field-Portable XRF Analyzers for Rapid Screening of Toxic Elements in FDA-

- Regulated Products. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 57(7), 2605-2613. doi: 10.1021/jf803285h
30. RoHS 2 vs RoHS 3 (EU 2015/863). (2022). Retrieved 28 September 2022, from <https://www.rohsguide.com/rohs3.htm>
 31. RoHS Compliance Steps to Certification. (2022). Retrieved 28 September 2022, from <https://www.rohsguide.com/rohs-certification.htm>
 32. RoHS Testing Using XRF Analyzers. (2022). Retrieved 28 September 2022, from <https://rohsguide.com/rohs-testing.htm>
 33. RoHS X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) Screening. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.intertek.com/assuris/restricted-substances/regulatory/rohs-xrf-screening/>
 34. S1 TITAN and TRACER 5i User Manual. (2022). Retrieved 29 September 2022, from https://www.geotechenv.com/Manuals/Bruker_Manuals/s1_titan_tracer_5i_user_manual.pdf
 35. Schneider, C., Rasband, W., & Eliceiri, K. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671-675. doi: 10.1038/nmeth.2089
 36. Schoonjans, T., Brunetti, A., Golosio, B., Sanchez del Rio, M., Solé, V., Ferrero, C., & Vincze, L. (2011). The xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(11-12), 776-784. doi: 10.1016/j.sab.2011.09.011
 37. Schoonjans, T., Solé, V., Vincze, L., Sanchez del Rio, M., Appel, K., & Ferrero, C. (2013). A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 82, 36-41. doi: 10.1016/j.sab.2012.12.011
 38. Skuras, E., Anagnostopoulos, D., Kyriakou, A., Papagiannis, S., Makris, T., Tselios, K., & Stanley, C. (2019). Lead free ohmic connections on large surface area Si solar cells. 15Th International Conference On Concentrator Photovoltaic Systems (CPV-15). doi: 10.1063/1.5123821
 39. Solé, V., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., & Susini, J. (2007). A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 63-68. doi: 10.1016/j.sab.2006.12.002
 40. SPI Standards for Microanalysis, 44 Metals, Mounted on 3 mounts, each 4x12.5 mm diam. | 02752-AB | SPI Supplies. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.2spi.com/item/02752-ab/>
 41. Statista Research Department. (2021). Estimated growth rates for the global electronics industry from 2020 to 2022, by region [Image]. Retrieved from <https://www.statista.com/statistics/268396/estimated-growth-rates-for-the-electronics-industry-by-region/>
 42. Tepanosyan, G., Harutyunyan, N., Maghakyan, N., & Sahakyan, L. (2022). Potentially toxic elements contents and the associated potential ecological risk in the bottom sediments of Hrazdan river under the impact of Yerevan city (Armenia). *Environmental Science And Pollution Research*, 29(24), 36985-37003. doi: 10.1007/s11356-022-18526-2
 43. The Benefits of Handheld XRF for Medical Device RoHS Compliance. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.olympus-ims.com/en/applications/benefits-handheld-xrf-medical-device-rohs-compliance/>

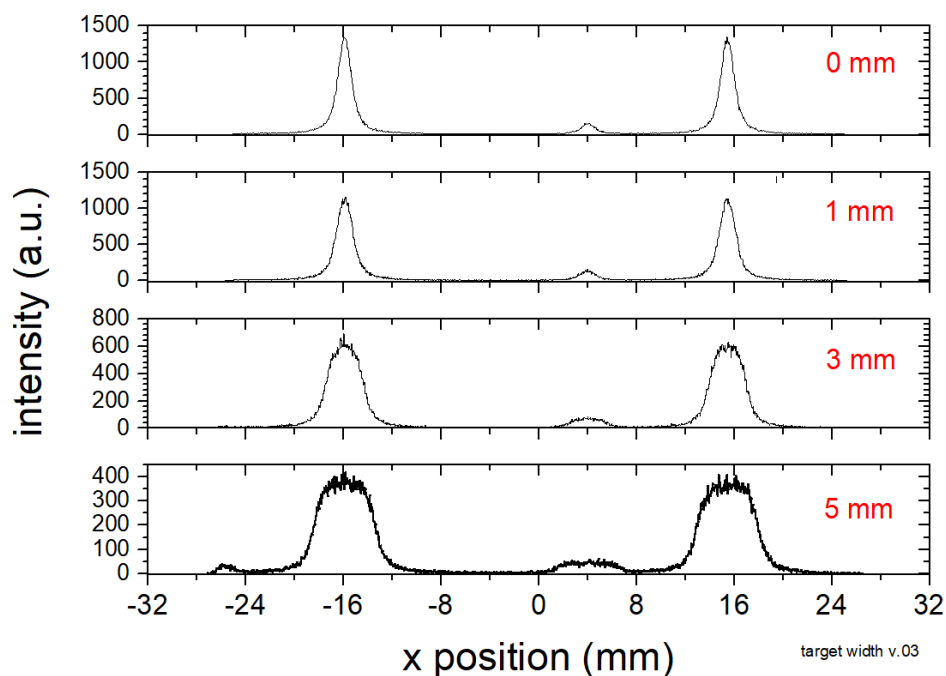
44. TRACER 5 pXRF spectrometer. (2022). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/TRACER-5.html>
45. Underwood, J. (2011). 4.1 MULTILAYERS AND CRYSTALS. In X-Ray Data Booklet (2nd ed.). Berkeley, California: University of California. Retrieved from https://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-1.html
46. University of California. (2011). X-ray Data Booklet [Ebook] (2nd ed.). Berkeley, California. Retrieved from <https://cxro.lbl.gov/x-ray-data-booklet>
47. Vaccari, M., Vinti, G., Cesaro, A., Belgiorno, V., Salhofer, S., Dias, M., & Jandric, A. (2019). WEEE Treatment in Developing Countries: Environmental Pollution and Health Consequences—An Overview. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 16(9), 1595. doi: 10.3390/ijerph16091595
48. Yuan, W., Holland, S., Cecil, K., Dietrich, K., Wessel, S., & Altaye, M. et al. (2006). The Impact of Early Childhood Lead Exposure on Brain Organization: A Functional Magnetic Resonance Imaging Study of Language Function. *Pediatrics*, 118(3), 971-977. doi: 10.1542/peds.2006-0467

9. Παραρτήματα

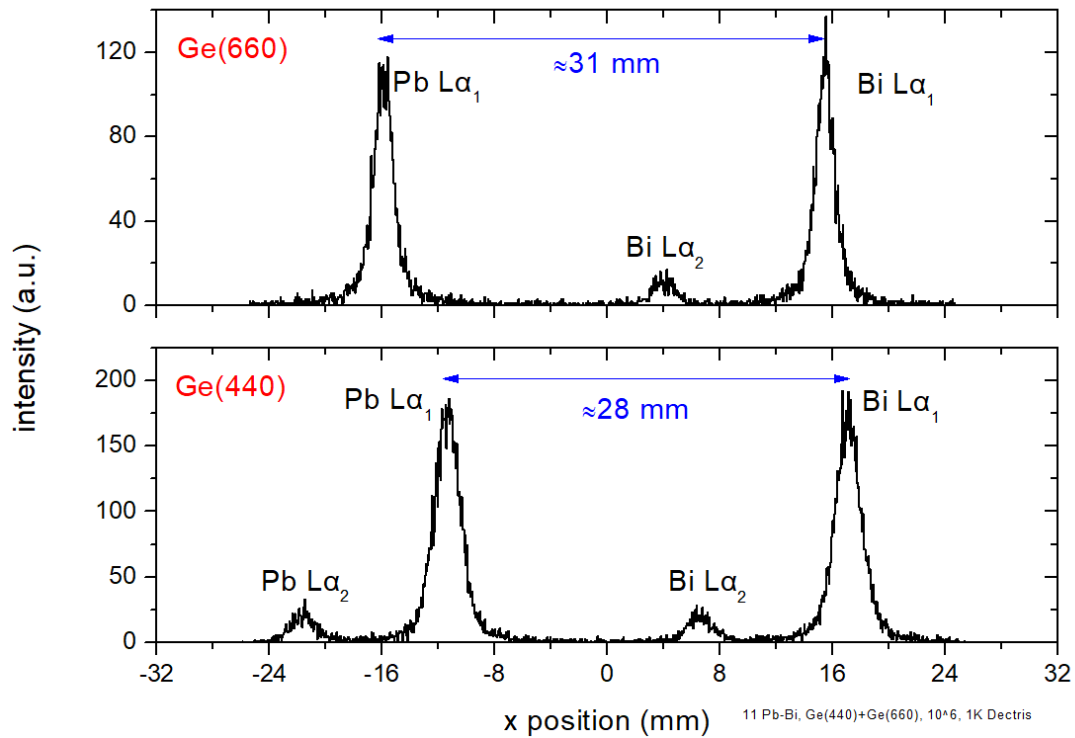
Βελτιστοποίηση χαρακτηριστικών του φασματοσκοπίου von-Hamos



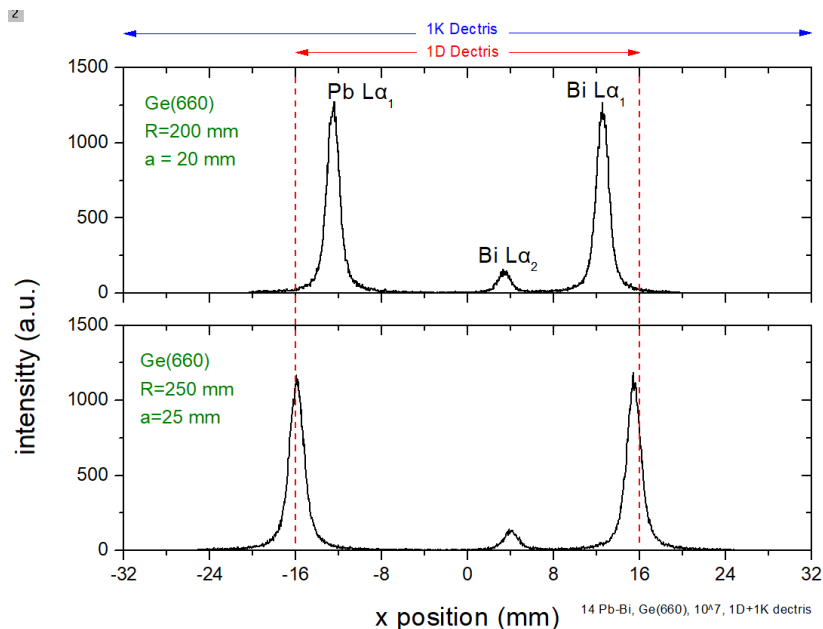
Σχήμα 67. Κατανομή της La_1 του Bi σαν συνάρτηση των διαστάσεων του στόχου στον άξονα x. Οι λοιπές παράμετροι για τη διεξαγωγή του υπολογισμού παραμένουν αμετάβλητοι και δίνονται στο Σχήμα 57.



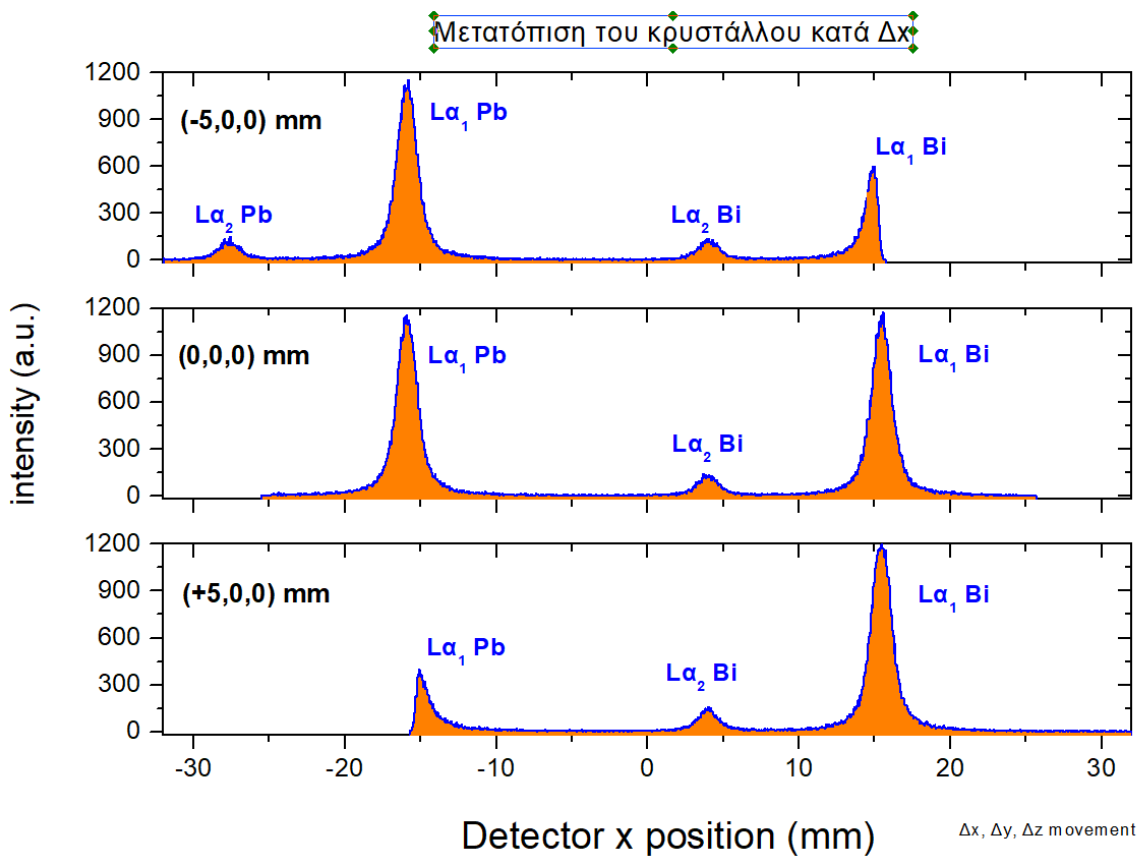
Σχήμα 68. Κατανομή της La_1 του Bi σαν συνάρτηση των διαστάσεων του στόχου στον άξονα x. Οι λοιπές παράμετροι για τη διεξαγωγή του υπολογισμού παραμένουν αμετάβλητοι και δίνονται στο Σχήμα 57.



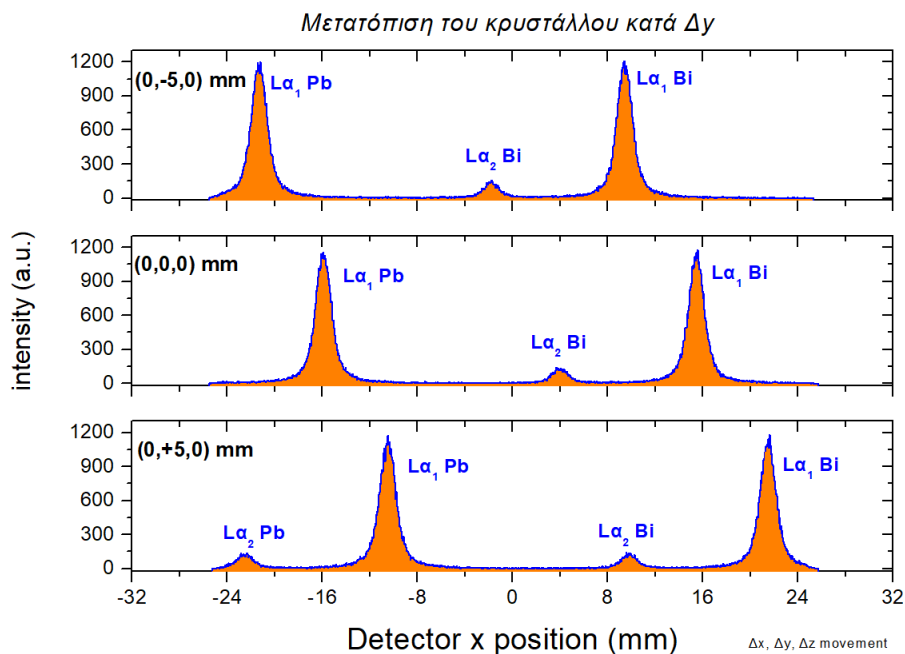
Σχήμα 69. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για γωνίες Bragg 35° και 60° , αντίστοιχα. Οι γωνίες αντιστοιχούν στην 2^{ης} και 3^{ης} τάξης περίθλαση από τα επίπεδα (220) του Ge. Η χωρική απόσταση μεταξύ των La μεταβάσεων του Pb και Bi ακολουθεί τη σχέση (21).



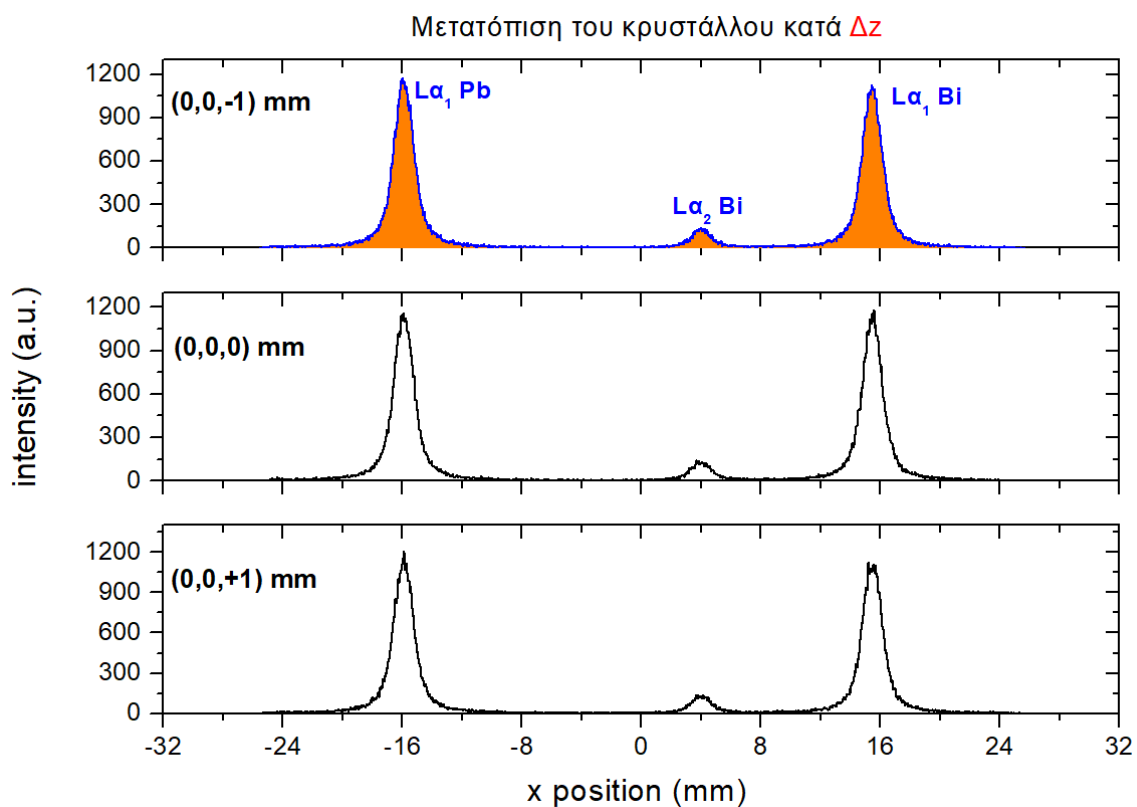
Σχήμα 70. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge για δύο διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας του κυλινδρικού κρυστάλλου. Η χωρική απόσταση μεταξύ των La μεταβάσεων του Pb και Bi ακολουθεί τη σχέση (21).



Σχήμα 71. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -x, από την ιδανική θέση.



Σχήμα 72. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -y, από την ιδανική θέση.

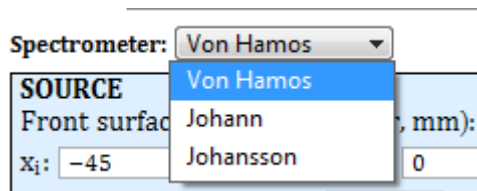


Σχήμα 73. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -z, από την ιδανική θέση.

Παράμετροι του προγράμματος προσομοίωσης

Γεωμετρία (Geometry)

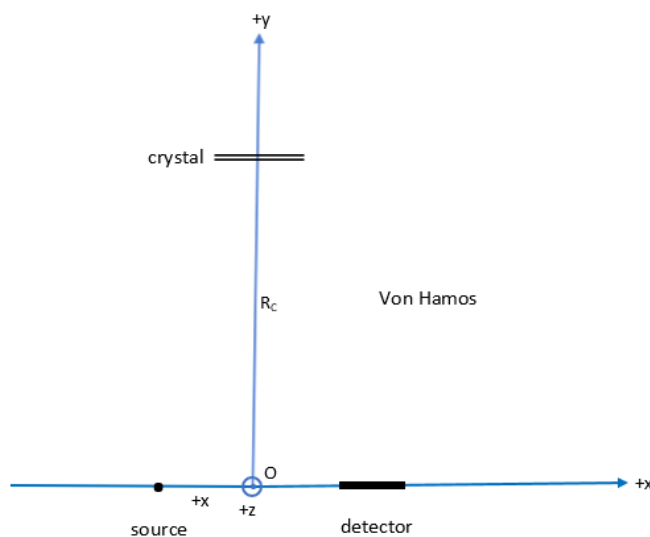
SPECTROMETER



Σχήμα 74. Επιλογή φασματοσκοπίου.

Το πρόγραμμα διαθέτει επιλογή μεταξύ τριών διαφορετικών γεωμετριών, σύμφωνα με την οποία θα λειτουργήσει το φασματοσκόπιο.

Στο Σχήμα 75 φαίνεται η γεωμετρία του φασματοσκοπίου von Hamos.



Σχήμα 75. Γεωμετρία του φασματομέτρου von Hamos. Ο άξονας x είναι κατά μήκος του άξονα του άξονα του κυλινδρικού κρυστάλλου. Ο άξονας y είναι κάθετος στον άξονα x, και τέμνει κάθετα τον κρύσταλλο ενώ διέρχεται από το κέντρο συμμετρίας του κρυστάλλου. Ο άξονας z είναι κάθετος στο επίπεδο xOy. Η αρχή του καρτεσιανού συστήματος O έχει συντεταγμένες (0,0,0).

SOURCE

SOURCE			
Front surface's position (center, mm):			
x _i :	<input type="text" value="-45"/>	y _i : <input type="text" value="0"/>	z _i : <input type="text" value="0"/>
Orientation (negative, °):			<input type="text" value="0"/>
Full width (x-axis, mm):			<input type="text" value="1"/>
Full depth (y-axis, mm):			<input type="text" value="0.1"/>
Full height (z-axis, mm):			<input type="text" value="3"/>

Σχήμα 76. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πηγής.

Στο πεδίο **SOURCE** καθορίζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι της πηγής του συστήματος. Ειδικότερα:

- **Front surface's position (center, mm):** Καθορίζονται οι συντεταγμένες της θέσης του κέντρου της εμπρόσθιας επιφάνειας της πηγής στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (σε mm).
- **Orientation (negative, °):** Προσανατολισμός της επιφάνειας της πηγής ως προς τον άξονα x. Μηδενική γωνία αντιστοιχεί σε παραλληλία του στόχου ως προς τον άξονα x.
- **Full width (x-axis, mm):** Το πλήρες μήκος της πηγής κατά τον άξονα x σε mm.
- **Full depth (y-axis, mm):** Το πλήρες βάθος της πηγής κατά τον άξονα y σε mm.
- **Full height (z-axis, mm):** Το πλήρες ύψος της πηγής κατά τον άξονα z σε mm.

CRYSTAL

CRYSTAL		
Translational shift (mm):		
Δx : 0	Δy : 0	Δz : 0
Full width (x-axis, mm):	25	
Full height (z-axis, mm):	100	
Circular radius (R_c , mm):	250	
Full cylinder setup (ZONE):	<input type="checkbox"/>	
Diffraction order (n):	3	
Interplanar spacing (2d, Å):	4	
Rocking curve characteristics		
FWHM (μrad):	100	Valid σ : 5
Reflectivity curve shape:	Gaussian	
Reflectivity Peak Intensity:	1	

Σχήμα 77. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων του κρυστάλλου.

Στο πεδίο **CRYSTAL** καθορίζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι του κρυστάλλου. Ειδικότερα :

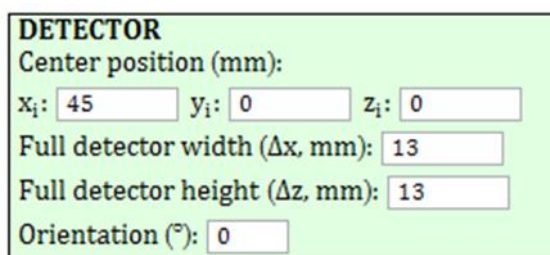
- **Translational shift (mm):** Μετατόπιση του κέντρου συμμετρίας του κρυστάλλου (σε mm) από την «default» θέση. Η default θέση του κέντρου συμμετρίας κρυστάλλου έχει συντεταγμένες (0, R, 0), όπου R η ακτίνα καμπυλότητας του κυλίνδρου.
- **Fullwidth (x-axis, mm):** Το πλήρες μήκος του κρυστάλλου κατά τον άξονα x σε mm.
- **Full height (z-axis, mm):** Το πλήρες ύψος του κρυστάλλου κατά τον άξονα z σε mm.
- **Circular radius (R_c , mm):** Η ακτίνα καμπυλότητας του κυλίνδρου σε mm.
- **Full cylinder setup (ZONE):** Πλήρως κυλινδρική γεωμετρία.
- **Diffraction order (n):** Η τάξη της περίθλασης στον νόμο του Bragg.
- **Interplanar spacing (2d, Å):** Το διπλάσιο της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων, από τα οποία λαμβάνει χώρα η περίθλαση (σε Angstrom).

ROCKING CURVE CHARACTERISTICS:

- **FWHM (μrad):** Πλήρες εύρος στο μέσο του ύψους της κατανομής περίθλασης (rocking curve).
- **Valid σ :** Η ενεργός περιοχή της κατανομής περίθλασης (rocking curve), για την οποία υπολογίζεται η πιθανότητα περίθλασης του φωτονίου. Η ενεργός περιοχή ορίζεται στο εύρος (- σ , σ), όπου σ η σταθερή απόκλιση. Για τιμές εκτός του ορίου (- σ , σ) η πιθανότητα περίθλασης θεωρείται μηδενική.
- **Reflectivity curve shape:** Η κατανομή περίθλασης (rocking curve) μπορεί να είναι είτε Gaussian, είτε Lorentzian.
- **Reflectivity Peak Intensity:** Η μέγιστη ένταση της κατανομής περίθλασης (rocking curve).

DETECTOR

Στο πεδίο **DETECTOR** καθορίζεται η θέση του ανιχνευτή στον τρισδιάστατο χώρο όπως και τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά.

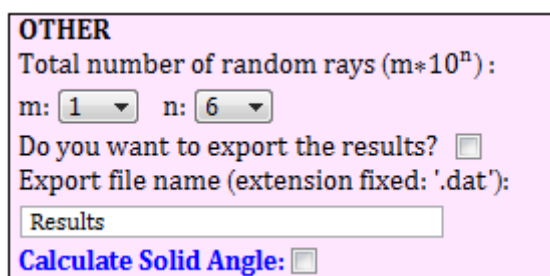


DETECTOR
Center position (mm):
x_i: 45 y_i: 0 z_i: 0
Full detector width (Δx, mm): 13
Full detector height (Δz, mm): 13
Orientation (°): 0

Σχήμα 78. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων του ανιχνευτή.

- **Center position (mm):** Οι συντεταγμένες της θέσης του κέντρου του ανιχνευτή στους άξονες x, y, z μετρημένες σε mm.
- **Full detector width (Δx, mm):** Πλήρες εύρος του ανιχνευτή κατά τον άξονα x σε mm.
- **Full detector height (Δz, mm):** Πλήρες ύψος του ανιχνευτή κατά τον άξονα z σε mm.
- **Orientation (°):** Προσανατολισμός του ανιχνευτή.

OTHER

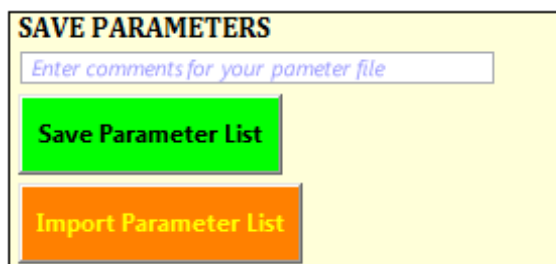


OTHER
Total number of random rays ($m \cdot 10^n$):
m: 1 n: 6
Do you want to export the results?
Export file name (extension fixed: '.dat'):
Results
Calculate Solid Angle:

Σχήμα 79. Πεδίο εισαγωγής πληροφοριών για το πλήθος για την προσομοίωση.

- **Do you want to export the results?:** Ενεργοποίηση της εντολής επιτρέπει στο πρόγραμμα δυνατότητα να εξάγουμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.
- **Export file name (extension fixed: '.dat'):** Εφόσον έχουμε επιλέξει να εξάγουμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, σε αυτή τη μπάρα θα γράψουμε το όνομα με το οποίο επιθυμούμε να αποθηκευτεί το αρχείο.
- **Calculate Solid Angle:** Ενεργοποίηση της εντολής επιτρέπει στο πρόγραμμα τον υπολογισμό της στερεάς γωνίας του συστήματός μας.

SAVE PARAMETERS

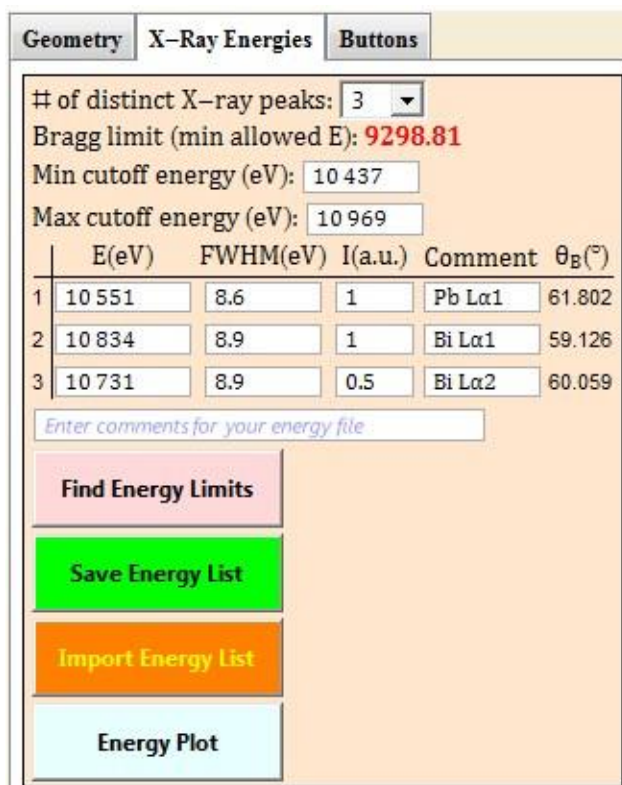


Σχήμα 80. Αποθήκευση και εισαγωγή αρχείων που περιέχουν τις γεωμετρικές παραμέτρους που έχουμε εισάγει την καρτέλα Geometry.

- **Enter comments for your parameter file:** Αφού έχουμε συμπληρώσει όλες τις παραμέτρους που χρειάζεται το πρόγραμμα για να εκτελέσει την προσομοίωση, μπορούμε να αποθηκεύσουμε τις πληροφορίες αυτές σε ένα αρχείο. Στο πεδίο αυτό εισάγουμε σχόλια που σχετίζονται με το αρχείο παραμέτρων που θα αποθηκεύσουμε.
- **Save Parameter List:** Επιλέγοντας αυτή την εντολή το πρόγραμμα ανοίγει το παράθυρο διαλόγου για να εισάγουμε το όνομα και να διαλέξουμε τη θέση αποθήκευσης του αρχείου αυτού στον υπολογιστή μας. Το αρχείο αυτό περιέχει όλες τις παραμέτρους για τη γεωμετρία του φασματοσκοπίου που είχαμε εισάγει προηγουμένως.
- **Import Parameter List:** Με αυτή την εντολή το πρόγραμμα ανοίγει το παράθυρο διαλόγου ώστε να επιλέξουμε ένα ήδη αποθηκευμένο αρχείο για εισαγωγή. Τα αρχεία που εισάγουμε είναι αρχεία που περιέχουν πληροφορίες για τη γεωμετρία του συστήματος που επιλέξαμε. Με τον τρόπο αυτό δεν χρειάζεται να εισάγουμε τις πληροφορίες χειροκίνητα.

Ενέργειες φωτονίων (X-Ray Energies)

Στην ενότητα αυτή ο χρήστης θα κληθεί να εισάγει όλες τις πληροφορίες που σχετίζονται με το πλήθος των κορυφών που θα εκτελέσει η προσομοίωση καθώς και την ενέργεια που αναμένεται κάθε κορυφή.



	E(eV)	FWHM(eV)	I(a.u.)	Comment	$\theta_B(^{\circ})$
1	10 551	8.6	1	Pb La1	61.802
2	10 834	8.9	1	Bi La1	59.126
3	10 731	8.9	0.5	Bi La2	60.059

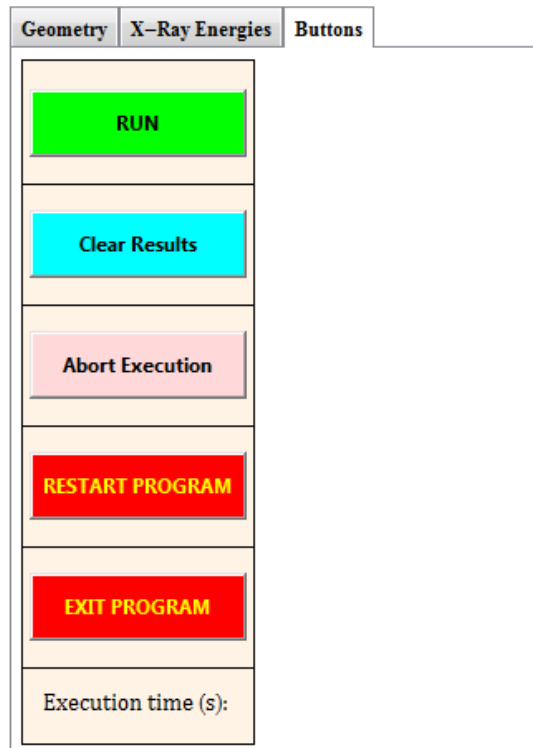
Σχήμα 81. Καρτέλα X-Ray Energies.

- **# of distinct X-ray peaks:** Από αυτή τη λίστα επιλέγεται ο αριθμός των ενεργειακών μεταβάσεων που θα μελετηθούν μέσω της προσομοίωσης.
- **Bragg limit (min allowed E):** Η μικρότερη επιτρεπτή γωνιά Bragg σύμφωνα με την ενέργεια που έχουμε εισάγει.
- **Min cutoff energy (eV):** Η χαμηλότερη τιμή του εύρους της ενέργειας όπου μπορεί να αποτυπωθεί στον ανιχνευτή σύμφωνα με τα δεδομένα που έχουμε εισάγει.
- **Max cutoff energy (eV):** Η υψηλότερη τιμή του εύρους της ενέργειας όπου μπορεί να αποτυπωθεί στον ανιχνευτή σύμφωνα με τα δεδομένα που έχουμε εισάγει.
- **Πίνακας:** Οι γραμμές του πίνακα είναι ίσες με τον αριθμό κορυφών που έχουμε επιλέξει στο πρώτο πεδίο αυτής της ενότητας.
 - **E(eV):** εισάγουμε την τιμή της ενέργειας (σε eV) η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια μιας συγκεκριμένης μετάβασης (π.χ. La1) ενός στοιχείου όπου θα μελετηθεί μέσω της προσομοίωσης.
 - **FWHM (eV):** Είναι το μέγιστο εύρος (σε eV) της κορυφής στο μέσο του ύψους της έντασης της και αντιστοιχεί στο φυσικό εύρος της μετάβασης που θα μελετηθεί.

- **I (a.u.):** Είναι η σχετική ένταση της ενεργειακής μετάβασης σε σχέση με τη σχετική ένταση των υπολοίπων μεταβάσεων που θα μελετηθούν. Υπολογίζεται σε a.u. (arbitrary units).
 - **Comment:** Πεδίο στο οποίο μπορούμε να εισάγουμε σχόλια για την συγκεκριμένη ενεργειακή μετάβαση, όπως για παράδειγμα ο φασματοσκοπικός συμβολισμός της.
 - **θ_B (°):** Η γωνία Bragg που αντιστοιχεί στην κάθε ενεργειακή μετάβαση. Η γωνία αυτή υπολογίζεται από το πρόγραμμα μέσω των στοιχείων της ενέργειας που έχουμε εισάγει.
- **Enter comments for your energy file:** Όπως και στην ενότητα της γεωμετρίας έτσι και στην ενότητα των ενεργειών το πρόγραμμά μας επιτρέπει να αποθηκεύσουμε σε ένα αρχείο τα δεδομένα που έχουμε εισάγει. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούμε να εισάγουμε κατευθείαν τα δεδομένα στο πρόγραμμα μέσω αυτού του αρχείου και όχι χειροκίνητα. Στο πεδίο αυτό μπορούμε να κρατήσουμε κάποια σχόλια που σχετίζονται με ένα συγκεκριμένο αρχείο.
 - **Find Energy Limits:** Με αυτή την εντολή το πρόγραμμα υπολογίζει αυτόματα το μέγιστο και το ελάχιστο ενεργειακό εύρος που θα αποτυπωθεί στον ανιχνευτή (min και max energy cutoff). Είναι σημαντικό κάθε φορά που αλλάζουμε τα δεδομένα της ενότητας των ενεργειών να εκτελούμε αυτή την εντολή πριν ξεκινήσει η προσομοίωση.
 - **Save Energy List:** Αυτή η εντολή μας επιτρέπει να αποθηκεύσουμε τα δεδομένα αυτής της ενότητας ώστε αν χρειαστεί να επαναλάβουμε τη συγκεκριμένη προσομοίωση να μην χρειαστεί να εισάγουμε όλα τα δεδομένα χειροκίνητα. Πατώντας αυτό το πεδίο θα ανοίξει ένα παράθυρο διαλόγου ώστε να επιλέξουμε το όνομα του αρχείου καθώς και τη θέση που θα αποθηκευτεί.
 - **Import Energy List:** Μέσω αυτής της εντολής ανοίγει το παράθυρο διαλόγου για να επιλέξουμε ένα από τα ήδη αποθηκευμένα αρχεία δεδομένων για την καρτέλα X-Ray Energies.

Εκτέλεση προγράμματος (Buttons)

Στην ενότητα αυτή βρίσκετε ένα σύνολο από εντολές που μας επιτρέπουν να διαχειριζόμαστε την προσομοίωση.



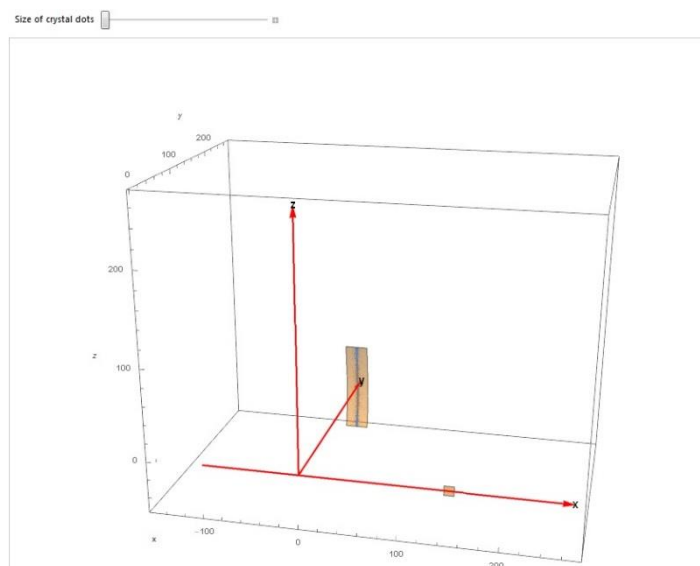
Σχήμα 82. Καρτέλα πλήκτρων διαχείρισης της προσομοίωσης.

- **Run:** Δίνει στο πρόγραμμα την εντολή ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της προσομοίωσης. Είναι σημαντικό πριν ξεκινήσουμε την προσομοίωση να βεβαιωθούμε ότι έχουμε πατήσει την εντολή Find Energy Limits της ενότητας B.
- **Clear Results:** Εντολή με την οποία καθαρίζει το παράθυρο εμφάνισης των αποτελεσμάτων.
- **Abort Execution:** Με αυτή την εντολή μπορούμε να τερματίσουμε την προσομοίωση οποιαδήποτε στιγμή.
- **RESTART PROGRAM:** Αυτή η εντολή μας δίνει τη δυνατότητα επανεκκίνησης του προγράμματος.
- **EXIT PROGRAM:** Αυτή η εντολή μας δίνει τη δυνατότητα εξόδου από το πρόγραμμα.
- **Execution time (s):** Σε αυτό το πεδίο εμφανίζεται ο χρόνος εκτέλεσης της προσομοίωσης (σε second), αφού αυτή έχει ολοκληρωθεί.

Αποτελέσματα προσομοίωσης

Στην ενότητα αυτή το πρόγραμμα εμφανίζει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε γραφήματα, στατιστικές αναλύσεις και πληροφορίες για την πηγή και τον ανιχνευτή. Στην παρακάτω φωτογραφία παρουσιάζεται ένα τυπικό γράφημα. Για την προσομοίωση αυτή έχουν χρησιμοποιηθεί δεδομένα για τη μετάβαση La1 του Bi.

3D Plot



Σχήμα 83. Καρτέλα 3D Plot. Είναι ένα τρισδιάστατο σχήμα της γεωμετρίας von Hamos.

Στην καρτέλα αυτή εμφανίζεται ένα γράφημα της έντασης της ακτινοβολίας σε σχέση με τη θέση στην οποία οι ακτίνες φτάνουν επάνω στον ανιχνευτή. Από το σχήμα καταλαβαίνουμε πως οι ακτίνες για τη συγκεκριμένη γεωμετρία για τη μετάβαση La1 του Bi χτυπούν ακριβώς στη μέση του ανιχνευτή και καταγράφονται. Κάτω από το γράφημα βλέπουμε κάποιες επιπλέον επιλογές.

- **Full detector width (Δx , mm):** Το πλήρες εύρος του ανιχνευτή κατά τον άξονα x σε mm.
- **Full detector height (Δz , mm):** Το πλήρες ύψος του ανιχνευτή κατά τον άξονα z σε mm.
- **CCD pixel width (Δx , mm):** Το εύρος του κάθε pixel του ανιχνευτή κατά τον άξονα x σε mm.
- **Crop to detector dimensions:** Να αποτυπωθούν οι διαστάσεις του ανιχνευτή πάνω στο φάσμα
- **Log scale in y-axis:** Μετατροπή του άξονα y του γραφήματος σε λογαριθμική κλίμακα.
- **Save 1D (plot) Data:** Η εντολή μας δίνει τη δυνατότητα να εξάγουμε τα δεδομένα του γραφήματος σε ένα νέο αρχείο στον υπολογιστή μας. Πατώντας την εντολή ανοίγει το παράθυρο διαλόγου για να εισάγουμε το όνομα του αρχείου και να διαλέξουμε τη θέση του στον υπολογιστή μας. Το αρχείο αυτό το ανοίγουμε με κατάλληλα προγράμματα για να αποτυπώσουμε το γράφημα.

10. Λεζάντες

Σχήματα

- Σχήμα 1: Συνολικός αριθμός των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που διατίθενται στην αγορά καθώς και το ποσοστό των προϊόντων αυτών που τελικά ανακυκλώνονται για τα χρονικά έτη 2010 ως και 2017 (eurostat, 2020). 13
- Σχήμα 2: Στο σχήμα παρουσιάζεται το φάσμα των μεταβάσεων $L\alpha$ και $L\beta$ των Pb και Bi για ένα δείγμα μήτρας Bi με προσθήκη 900ppm Pb . Αριστερά) η ανίχνευση έχει γίνει με χρήση ανιχνευτή $Si(PIN)$ και δεξιά) με ανιχνευτή SDD . Ο $Si(PIN)$ ανιχνευτής εισάγει μεγαλύτερη διαπλάτυνση στο φάσμα (0,2keV) σε σχέση με τον SDD ανιχνευτή (0,15keV) (chem.libretexts.org, 2020). 16
- Σχήμα 3: Το σχήμα παρουσιάζει ένα φασμα φθορισμού ακτίνων- X μιας $lead$ free πάστας συγκόλλησης με σύσταση $Bi(57.6\%)/Sn(42\%)/Ag(0.4\%)$ που χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκά πάνελ (Skuras et al., 2019). 17
- Σχήμα 4. Αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων- X . Ο στόχος βομβαρδίζεται με ακτινοβολία ακτίνων- X ή ακτίνων- γ . Τα άτομα του δείγματος ιονίζονται σε εσωτερικά τροχιακά και στη συνέχεια αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία ακτίνων- X , χαρακτηριστική για κάθε άτομο του περιοδικού πίνακα. Μέτρηση της ενέργειας και της έντασης των φωτονίων, επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, αντίστοιχα. 19
- Σχήμα 5. Αριστερά) Φωτοϊονισμός του ατόμου, με επακόλουθο τη δημιουργία οπής σε εσωτερικό τροχιακό. Δεξιά) Φωτονική αποδιέγερση. Το ατομικό τροχιακό από το οποίο θα προέρθει το ηλεκτρόνιο που θα καταλάβει την μπορεί προσδιορισθεί με μόνο με πιθανότητες, και όχι με βεβαιότητα. 20
- Σχήμα 6. Αριστερά) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Προσπίπτον φωτόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτρόνιο εσωτερικού τροχιακού. Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι 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. Δεξιά) Σχετική 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. 21
- Σχήμα 7. Ενέργειες ιονισμού ατομικών ηλεκτρονίων εσωτερικών τροχιακών σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. 21
- Σχήμα 8. α) 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. β) Φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο από την L_{III} υποστοιβάδα καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας, με εκπομπή φωτονίου ακτίνων- X (X -ray). γ) Μη φωτονική αποδιέγερση. Στο παράδειγμα του σχήματος ηλεκτρόνιο της L_I υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της L_{III} υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). δ) Συντελεστής φθορισμού (X -ray yield) και συντελεστής ηλεκτρονίων Auger (Auger electron yield) 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 (Krause, 1979). 22
- Σχήμα 9. Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων- X και η αντίστοιχη ονοματολογία τους. Οι K μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην K στοιβάδα, οι L μεταβάσεις δηλώνουν αρχική οπή στην L στοιβάδα κ.ο.κ. Οι δυνατές μεταβάσεις καθορίζονται από κανόνες επιλογής, ενώ η σχετική τους ένταση προσδιορίζεται από το μερικό συντελεστή φθορισμού. 23
- Σχήμα 10. Χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού, για διάφορες φωτονικές μεταβάσεις. Μετρώντας τις χαρακτηριστικές ενέργειες των εκπεμπόμενων φωτονίων μπορεί να προσδιορισθεί μονοσήμαντα ο ατομικός αριθμός του ατόμου που εκπέμπει. 24

Σχήμα 11. Φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X (EDS, energy dispersive X-ray spectrometer). Η πηγή ακτινοβολίας εκπέμπει ενεργητικά φωτόνια ακτίνων-X ή ακτίνων-γ. Η ακτινοβολία ionίζει τα εσωτερικά τροχιακά ατόμων του δείγματος. Τα ionισμένα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια ακτίνων-X, χαρακτηριστικής ενέργειας. Ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης καταγράφει την άφιξη του φωτονίου και προσδιορίζει την ενέργειά του. Με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών διατάξεων το γεγονός αποθηκεύεται σε μνήμη. Ανάγνωση της μνήμης μας επιτρέπει την απεικόνιση του πλήθους φωτονίων ανά μονάδα ενέργειας ως προς την ενέργεια των φωτονίων, η οποία αποτελεί και το φάσμα φθορισμού του δείγματος. 27

Σχήμα 12. Λυχνία ακτίνων-X. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια στο θερμαινόμενο νήμα (λόγω της θερμιοκτικής εκπομπής) επιταχύνονται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταξύ ανόδου και καθόδου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτοντα στην άνοδο, μεταξύ των άλλων μηχανισμών αλληλεπίδρασης, παράγουν φωτόνια ακτίνων-X. Η λυχνία ακτίνων-X εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων. Η μέγιστη ενέργεια των φωτονίων είναι ίση με την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού επί το φορτίο του ηλεκτρονίου, ήτοι για διαφορά δυναμικού 40kV η μέγιστη παραγόμενη ενέργεια φωτονίου είναι 40keV..... 28

Σχήμα 13. Φάσμα των $K\alpha_1$ και $K\alpha_2$ μεταβάσεων του χαλκού σαν συνάρτηση της διαπλάτυνσης (f.w.h.m) που εισάγει ο ανιχνευτής. Οι $K\alpha_{1,2}$ μεταβάσεις είναι πλήρως ευδιάκριτες, όταν η διαπλάτυνση είναι 2eV. Όσο αυξάνει η διαπλάτυνση, που εισάγει το σύστημα ανίχνευσης, τόσο η διάκριση των δύο γραμμών γίνεται πιο δύσκολη. Στα 20eV η $K\alpha_2$ μετάβαση διακρίνεται ως μία ασυμμετρία της φασματικής γραμμής, ενώ στα 50eV οι $K\alpha_{1,2}$ δεν διακρίνονται ως χωριστές γραμμές. Σε αυτή τη περίπτωση αναφερόμαστε στην $K\alpha$ φασματική γραμμή, η οποία περιλαμβάνει και την $K\alpha_1$ και την $K\alpha_2$ μετάβαση. 29

Σχήμα 14. Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από στόχο υάλου που μετρήθηκε με το φασματομέτρο διασποράς μήκους κύματος χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή κρυστάλλου LiF(200) και το φορητό φασματομέτρο διασποράς ενέργειας TRACERIV-SD (Bruker) εξοπλισμένο με ανιχνευτή μετατόπισης πυριτίου. Το φασματομέτρο WD διαχωρίζει τις στενές μεταβάσεις K του Ti από τις L μεταβάσεις του Ba 30

Σχήμα 15. Γωνία Bragg, στην γωνιακή περιοχή 10^0 - 90^0 , σαν συνάρτηση σαν συνάρτηση της πλεγματικής απόστασης και της τάξης περίθλασης, για φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας. 31

Σχήμα 16. Γωνία Bragg σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου της για κρύσταλλο Ge(220). Τα δεδομένα του σχήματος έχουν εξαχθεί από λογισμικό προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκόπιου σε γεωμετρία von Hamos..... 33

Σχήμα 17. Γωνία Bragg σαν συνάρτηση σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου της για κρύσταλλο Ge(220). Τα δεδομένα του σχήματος έχουν εξαχθεί από λογισμικό προσομοίωσης κρυσταλλικού φασματοσκόπιου σε γεωμετρία von Hamos. 34

Σχήμα 18. Σχηματική απεικόνιση του φασματοσκόπιου φθορισμού M1-Mistral, Bruker ενεργειακού διασκεδασμού ακτίνων-X (EDS, energy dispersive X-ray spectrometer). 36

Σχήμα 19. Φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-X της λυχνίας W του M1 Mistral σαν συνάρτηση της υψηλής τάσης. Η λυχνία εκπέμπει πολυχρωματική δέσμη φωτονίων, η κατανομή της οποίας είναι συνάρτηση της υψηλής τάσης..... 36

Σχήμα 20. Οι τέσσερις διαφορετικές σχισμές που διαθέτει το φασματοσκόπιο M1-Mistral, για τον περιορισμό του ίχνους της ionίζουσας δέσμης επάνω στο στόχο. 37

Σχήμα 21. Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας του φασματοσκόπιου M1 Mistral. Δεξιά) Φωτογραφία του εσωτερικού τμήματος του M1 Mistral. Η τράπεζα-δειγματοφορέας έχει τη δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις, ελεγχόμενη από τον υπολογιστή..... 37

Σχήμα 22. Ενεργειακή διακριτική ικανότητα σαν συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου. Το πλήρες εύρος στο ήμισυ του ύψους (fwhm) της $K\alpha$ του Mn είναι 138eV..... 38

Σχήμα 23. Σχετική ένταση των $K\alpha$ και $L\alpha$ μεταβάσεων σαν συνάρτηση του ατομικού για τη διάταξη του M1-Mistral. Προσδιορισμός της σχετικής έντασης φωτονίων των $K\alpha$ μεταβάσεων για τη

γεωμετρία του M1-Mistral. Οι τιμές των εντάσεων των χαρακτηριστικών μεταβάσεων είναι σχετικές ως προς την ένταση της $K\alpha$ του Cu.	39
Σχήμα 24: Το φορητό φασματοσκόπιο Tracer 5i ("S1 TITAN and TRACER 5i User Manual", 2022)	40
Σχήμα 25: Στο φάσμα της εικόνας παρουσιάζεται μια μέτρηση του δείγματος πολυμερικής μήτρας με το φασματοσκόπιο Tracer 5i. Η τάση ανόδου και στις δυο μετρήσεις είναι 50kV. Η μέτρηση με τον περισσότερο θόρυβο (πορτοκαλί) έχει πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση φίλτρου ενώ η μέτρηση με το λιγότερο θόρυβο (μπλε) έχει πραγματοποιηθεί με το φίλτρο: $Cu100\mu mTi25\mu mAl300\mu m$	41
Σχήμα 26. Αριστερά) Το φασματοσκόπιο Tracer 5i πάνω σε σταθερή βάση που ώστε να χρησιμοποιηθεί ως σταθερό φασματοσκόπιο εργαστηρίου. Δεξιά) Το Tracer 5i κατά τη διάρκεια μετρήσεων στο πεδίο ("TRACER 5 pXRF spectrometer", 2022).	42
Σχήμα 27. Μεταβάσεις φθορισμού ακτίνων-X του Pb, όπως έχουν υπολογισθεί με τη χρήση του λογισμικού προσομοίωσης XMI-MSIM (Schoonjans et al., 2013). Στην προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν μονάχα θεωρητικές τιμές χωρίς να συνυπολογίζεται η διαπλάτυνση που επιφέρει η διάταξη στη διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών.	43
Σχήμα 28. Φάσματα φθορισμού καθαρούPb, όπως έχει μετρηθεί με το Tracer 5i.	45
Σχήμα 29: Μέτρηση του δείγματος MAT με τη χρήση του φασματοσκόπιου Tracer 5i. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τάση ανόδου $V=50kV$, ρεύμα $i=20\mu A$, χωρίς τη χρήση φίλτρου. Στο επάνω γράφημα η ένταση της ακτινοβολίας είναι σε λογαριθμική κλίμακα ενώ στο κάτω η ένταση της ακτινοβολίας αποτυπώνεται σε γραμμική κλίμακα.	48
Σχήμα 30: Σύγκριση μετρήσεων του δείγματος MAT χωρίς τη χρήση φίλτρου (κόκκινο χρώμα) και με χρήση του φίλτρου $Cu100Ti25Al300$ (πράσινο χρώμα). Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο Tracer 5i με τάση ανόδου $V=50kV$ και ρεύμα $i=20\mu A$	49
Σχήμα 31. Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα με το φασματοσκόπιο χειρός Tracer 5i, σαν συνάρτηση της υψηλής τάσης και του φίλτρου διαμόρφωσης της ιονίζουσας ακτινοβολίας.	50
Σχήμα 32. Φάσματα φθορισμού ακτίνων-X από το στόχο MAT σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν με το M1 Mistral τάση ανόδου $V=50kV$ και $i=800\mu A$	51
Σχήμα 33: Όρια ανίχνευσης Pb σε πολυμερική μήτρα από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με χρήση του M1 Mistral, σαν συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του δείγματος στην ιονίζουσα ακτινοβολία.	52
Σχήμα 34. Εξάρτηση του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης από το χρόνο μέτρησης, για το δείγμα MAT μετρημένο με το φασματοσκόπιο M1 Mistral.	53
Σχήμα 35. Φάσμα του δείγματος SQ2NN για 300 sec με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα, με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το fitting και με μπλε χρώμα η γραμμή της ακτινοβολίας υποβάθρου. Τα στοιχεία που ανιχνεύονται είναι Ca, Co, Sb, La, Nd, Pb, Ar, Zr, Fe. Οι L χαρακτηριστικές μεταβάσεις του μόλυβδου διακρίνονται με κίτρινο χρώμα. Η ανάλυση έγινε μέσω του λογισμικού PyMCA (Solé et al., 2007).	55
Σχήμα 36. Όριο ανίχνευσης του μόλυβδου σε υαλώδη μήτρα του δείγματος SQ2NN, για διαφορετικό χρόνο έκθεσης του δείγματος στην ιονίζουσα ακτινοβολία. Η μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το M1 Mistral με τάση ανόδου 50kV.	56
Σχήμα 37. Το όριο ανίχνευσης (LOD) του Pb στο υαλώδες περιβάλλον του SQ2NN σαν συνάρτηση του χρόνου μέτρησης είναι της μορφής $LOD \propto 1t$	57
Σχήμα 38. Αριστερά) Το δείγμα SPI_C. Στη φωτογραφία φαίνεται η θέση που καταλαμβάνει ο κάθε στόχος καθώς και το σύμβολο του στοιχείου που βρίσκεται πάνω σε κάθε στόχο. Δεξιά) Η διάμετρος του δείγματος είναι 12.5mm. Το εμβαδό του στόχου Pb καταλαμβάνει το 0.55% της επιφάνειας. Ο υπολογισμός των διαστάσεων έγινε με το ελεύθερο λογισμικό ImageJ (Schneider, Rasband & Eliceiri, 2012).	58

Σχήμα 39. Απαρίθμηση του συνόλου των στοιχείων που περιλαμβάνονται στο δείγμα ετερογενούς μεταλλικής μήτρας, SPI_C ("SPI Standards for Microanalysis, 44 Metals, Mounted on 3 mounts, each 4x12.5 mm diam. 02752-AB SPI Supplies", 2022).	59
Σχήμα 40. Φάσμα του SPI_C το οποίο αποτελεί άθροισμα των 729 φασμάτων που προέκυψαν κατά την χαρτογράφηση του δείγματος. Το φάσμα έχει εξαχθεί από το XISMuS.	59
Σχήμα 41: Στοιχειακοί χάρτες των μεταλλικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα SPI_C.	61
Σχήμα 42. Επάνω) Φάσμα Bi και Pb μετά από επιλογή δύο pixels από τους στοιχειακούς χάρτες των δύο αυτών στοιχείων. Κάτω) Φάσμα Bi και Pb μετά από επιλογή εννέα pixels από τους στοιχειακούς χάρτες των δυο στοιχείων.	62
Σχήμα 43. Εικόνα.....	63
Σχήμα 44. Αθροιστικό φάσμα 341 μετρήσεων.....	64
Σχήμα 45. Χωρική κατανομή χαλκού, ψευδαργύρου, βισμούθιου και κασσιτέρου. Ο χαλκός, βισμούθιο και κασσίτερος βρίσκονται επί του δείγματος, ενώ ο ψευδάργυρος είναι επί του δειγματοφορέα.	64
Σχήμα 46. Επάνω) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 100sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi ₂ O ₃ με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Οι φασματικές κορυφές που αντιστοιχούν στη μετάβαση La ₁ του μόλυβδου και του βισμούθιου είναι καλά διακριτές μεταξύ τους. Μέσον) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 10sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi ₂ O ₃ με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Η κορυφή που αντιστοιχεί στη μετάβαση La ₁ του μόλυβδου ίσα που διακρίνεται δίπλα στην La ₁ του βισμούθιου. Κάτω) Φάσμα XRF για δείγμα Pb με χρόνο μέτρησης 1sec (πράσινο χρώμα), για δείγμα Bi ₂ O ₃ με χρόνο μέτρησης 300sec (κόκκινο χρώμα) καθώς και το αθροιστικό τους φάσμα (μπλε χρώμα). Η La ₁ του Pb δεν διακρίνεται, λόγω της ισχυρής έντασης της La ₁ του Bi.	67
Σχήμα 47: Φάσμα καθαρού Bi. Η ένταση στην περιοχή των L μεταβάσεων δεν είναι χαμηλότερη από το 0.1% (1000ppm) της La του Bi.	68
Σχήμα 48. Υπέρθυση L φασματικών γραμμών Pb και Bi.	69
Σχήμα 49: Αριστερά) Φασματοσκόπιο Von Hamos στις τρεις διαστάσεις. Δεξιά) Η γεωμετρία von Hamos στο επίπεδο διασποράς (Alonso-Mori et al., 2012).	70
Σχήμα 50. Αποστάσεις στο επίπεδο διασποράς ενός κρυσταλλικού φασματοσκοπίου σε γεωμετρία von Hamos.	71
Σχήμα 51. Αποστάσεις στο επίπεδο διασποράς όπου με S συμβολίζεται η πηγή, με D ο ανιχνευτής και με C ο κρύσταλλος.	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Σχήμα 52. Απόσταση στόχου από την αρχή των αξόνων, κατά μήκος του άξονα του κυλίνδρου σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg και της ακτίνας καμπυλότητας του κυλίνδρου.....	72
Σχήμα 53. Απόσταση κέντρου του στόχου από το κέντρο του κρυστάλλου.	72
Σχήμα 54. Απόσταση κέντρου κρυστάλλου από το κέντρο του ανιχνευτή.	73
Σχήμα 55: Σχετική ενεργειακή περιοχή που καλύπτει ο κρύσταλλος σαν συνάρτηση της γωνίας Bragg.....	75
Σχήμα 56. Φάσμα L χαρακτηριστικών μεταβάσεων του Bi και του Pb, όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση του XMI-MSIM (Schoonjans et al., 2013). για κράματα Pb-Bi συγκεντρώσεων επάνω) 1:1 και κάτω) 1:1000.....	77
Σχήμα 57. a) Παράμετροι του φασματοσκοπίου που σχετίζονται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της πηγής, του κρυστάλλου και του ανιχνευτή. Οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις του συστήματος Pb:Bi. b) Παράμετροι φασματικής κατανομής των La ₁ του Bi και του Pb και της La ₂ του Bi.	79
Σχήμα 58. Αριστερά) Οι ανιχνευτές ευαισθησίας θέσης Mythen2 R 1K και 1D που κατασκευάζονται από την εταιρεία Dectris. Δεξιά) Τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών ανιχνευτών όπως δίνονται από τον κατασκευαστή ("DECTRIS MYTHEN2 for Laboratories", 2022).	80

Σχήμα 59. Source Scatter Plot για ενέργειες 10551eV (Pb La ₁ , μπλε χρώμα), 10839eV (Bi La ₁ , πράσινο χρώμα) και 10731eV (Bi La ₂ , κίτρινο χρώμα), για 10 ⁶ γεγονότα. Ο άξονας x καθώς και ο άξονας z αποτυπώνουν τις διαστάσεις της πηγής στο επίπεδο xz.	81
Σχήμα 60: Crystal Scatter Plot. Η περιοχή που παρουσιάζεται στο γράφημα συμπίπτει με τις διαστάσεις του κρυστάλλου στο επίπεδο xz. Λόγω της διαφορετικής τους ενέργειας οι μεταβάσεις του Pb και του Bi περιθλώνται σε διαφορετική περιοχή της επιφάνειας του κρυστάλλου.	82
Σχήμα 61: Detector scatter plot. Σε αυτή την καρτέλα παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της ακτινοβολίας των ενεργειακών μεταβάσεων του Pb και του Bi, στον δισδιάστατο ανιχνευτή.	83
Σχήμα 62: Θερμογράφημα που παρουσιάζει την κατανομή της ακτινοβολίας των μεταβάσεων Pb La ₁ , Bi La ₂ , Bi La ₁ στον δισδιάστατο ανιχνευτή. Η ενεργός περιοχή του ανιχνευτή είναι 80mm στον άξονα x.	84
Σχήμα 63: Φάσμα έντασης ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της θέσης πάνω στον ανιχνευτή. Στο φάσμα αυτό ανιχνεύονται οι μεταβάσεις Pb La ₁ , Bi La ₂ και Bi La ₁ , οι συνθήκες της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 57.	85
Σχήμα 64: Φάσμα της κατανομής της έντασης της ακτινοβολίας στον ανιχνευτή κατά τον άξονα x. Ο x άξονας του φάσματος συμπίπτει ακριβώς με το μέγεθος του ανιχνευτή κατά τη x διεύθυνση. Το μπλε φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα Pb:Bi 1:1 ενώ το κόκκινο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα Pb:Bi 1:1000.	86
Σχήμα 65. Αναμενόμενο φάσμα των ενεργειακών μεταβάσεων Pb La ₁ , Bi La ₂ , Bi La ₁ για το σύστημα Pb:Bi για διαφορετικές συγκεντρώσεις των δυο στρωχείων. Η συγκεντρωση του μόλυβδου μειώνεται κατά μια τάξη μεγεθους σε κάθε επιμερους αναμενόμενο φάσμα.	87
Σχήμα 66. Αναμενόμενο φάσμα φθορισμού ακτίνων-X από στόχου Bi-Pb. Η αναλογία των εκπεμπόμενων από την πηγή φωτονίων Pb και Bi είναι ίση με Pb/Bi=10 ⁻³ , το οποίο προσομοιάζει στόχο με 1000 ppm Pb σε Bi. Η γεωμετρία του ανιχνευτή επιλέχθηκε ώστε να προσομοιάζει τον ανιχνευτή MYTHEN2 R 1K της Dectris (Σχήμα 58). Η προσομοίωση έχει γίνει για 10 ⁷ και 10 ⁸ γεγονότα.	88
Σχήμα 67. Κατανομή της La ₁ του Bi σαν συνάρτηση των διαστάσεων του στόχου στον άξονα x. Οι λοιπές παράμετροι για τη διεξαγωγή του υπολογισμού παραμένουν αμετάβλητοι και δίνονται στο Σχήμα 57.	95
Σχήμα 68. Κατανομή της La ₁ του Bi σαν συνάρτηση των διαστάσεων του στόχου στον άξονα x. Οι λοιπές παράμετροι για τη διεξαγωγή του υπολογισμού παραμένουν αμετάβλητοι και δίνονται στο Σχήμα 57.	95
Σχήμα 69. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για γωνίες Bragg 35 ⁰ και 60 ⁰ , αντίστοιχα, Οι γωνίες αντιστοιχούν στην 2 ^η και 3 ^η τάξης περίθλαση από τα επίπεδα (220) του Ge. Η χωρική απόσταση μεταξύ των La μεταβάσεων του Pb και Bi ακολουθεί τη σχέση (21).	96
Σχήμα 70. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge για δύο διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας του κυλινδρικού κρυστάλλου. Η χωρική απόσταση μεταξύ των La μεταβάσεων του Pb και Bi ακολουθεί τη σχέση (21).	96
Σχήμα 71. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -x, από την ιδανική θέση.	97
Σχήμα 72. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -y, από την ιδανική θέση.	97
Σχήμα 73. Φασματική κατανομή του συστήματος Pb-Bi (1:1) για περίθλαση τρίτης τάξης από τα επίπεδα (220) του Ge σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κρυστάλλου κατά τον άξονα -z, από την ιδανική θέση.	98
Σχήμα 74. Επιλογή φασματοσκοπίου.	99

Σχήμα 75. Γεωμετρία του φασματομέτρου von Hamos. Ο άξονας x είναι κατά μήκος του άξονα του άξονα του κυλινδρικού κρυστάλλου. Ο άξονας y είναι κάθετος στον άξονα x, και τέμνει κάθετα τον κρύσταλλο ενώ διέρχεται από το κέντρο συμμετρίας του κρυστάλλου. Ο άξονας z είναι κάθετος στο επίπεδο xOy. Η αρχή του καρτεσιανού συστήματος O έχει συντεταγμένες (0,0,0).....	99
Σχήμα 76. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πηγής.	100
Σχήμα 77. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων του κρυστάλλου.....	101
Σχήμα 78. Πεδίο εισαγωγής των χαρακτηριστικών παραμέτρων του ανιχνευτή.	102
Σχήμα 79. Πεδίο εισαγωγής πληροφοριών για το πλήθος για την προσομοίωση.	102
Σχήμα 80. Αποθήκευση και εισαγωγή αρχείων που περιέχουν τις γεωμετρικές παραμέτρους που έχουμε εισάγει την καρτέλα Geometry.	103
Σχήμα 81. Καρτέλα X-Ray Energies.	104
Σχήμα 82. Καρτέλα Buttons.	106
Σχήμα 83. Καρτέλα 3D Plot. Είναι ένα τρισδιάστατο σχήμα της γεωμετρίας von Hamos.	107

Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.

