



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Υδρογεωχημεία – Αναλυτική Γεωχημεία

Ενότητα 5: Τεχνικές ανάλυσης στερεών δειγμάτων

Αριάδνη Αργυράκη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Ιστορικά στοιχεία XRF / NAA
2. Αρχή λειτουργίας
3. Οργανολογία
4. Αναλυτικές δυνατότητες
5. Τεχνικές μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

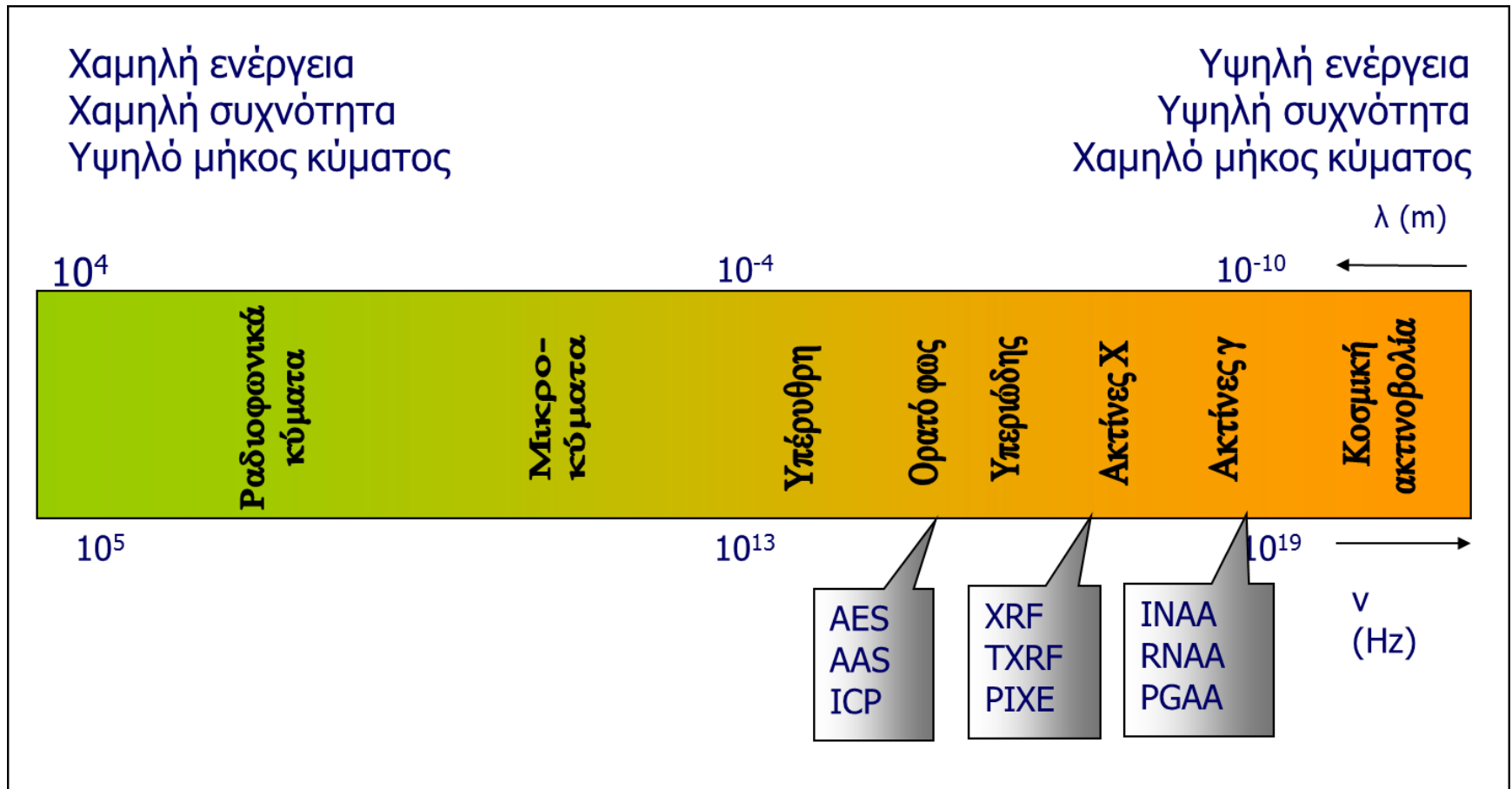


# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Ανάλυση στερεών → Μη καταστρεπτικές τεχνικές (XRF, INAA)
- XRF: Φασματοσκοπική, πολυστοιχειακή τεχνική
- Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X Ray Fluorescence)
- Ανάλυση κονιαμάτων & υγρών δειγμάτων
- Προσδιορισμός κυρίων στοιχείων - ιχνοστοιχείων



# ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ



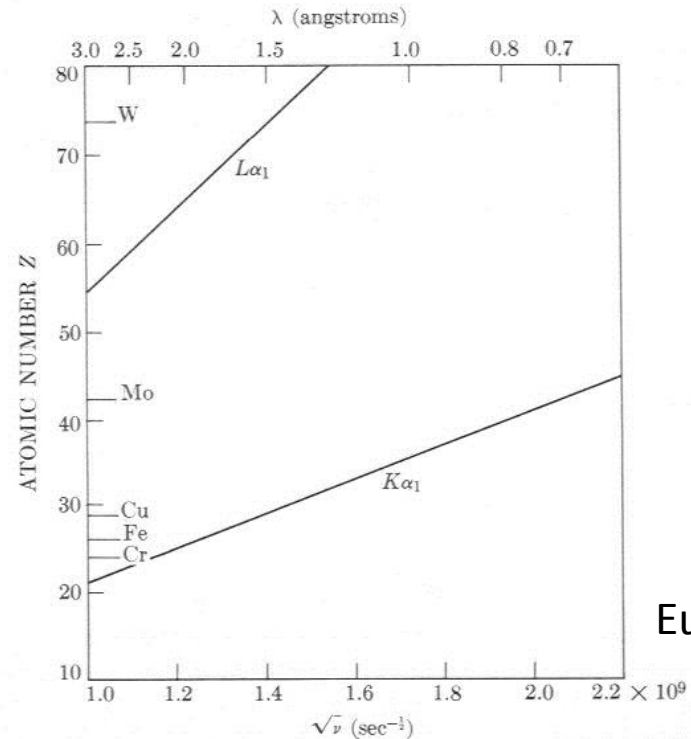
Εικόνα 1

# Ιστορική εξέλιξη Ακτίνων Χ (1/2)

**Henry Moseley**  
**(1887-1915)**



Εικόνα 2



Εικόνα 3

Fig. 1-6 Moseley's relation between  $\sqrt{\nu}$  and  $Z$  for two characteristic lines.

Φάσμα ακτίνων Χ  $\rightarrow$  Σχέση μεταξύ  $Z$   
και  $\lambda$  γραμμών εκπομπής χημικών  
στοιχείων (1913)

# Ιστορική εξέλιξη Ακτίνων Χ (2/2)

**W.L. Bragg  
(1890-1971)**



Εικόνα 4



Εικόνα 5

Κατασκευή πρώτης αναλυτικής  
συσκευής ακτίνων Χ (Nobel Φυσικής  
1915)

# ΕΞΕΛΗΞΗ ΧRF

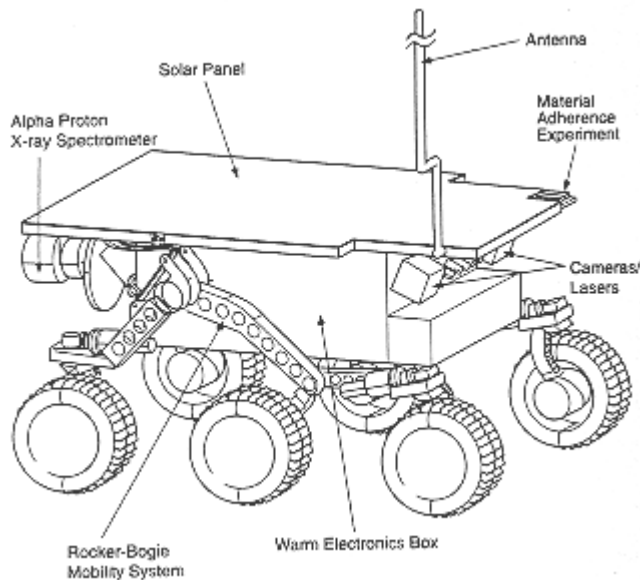
- 1950: Πρώτο σύγχρονο φασματομέτρο ακτίνων Χ (WDXRF) από Friedman & Briks
- 1970: Ανιχνευτές στερεάς φάσης → EDXRF
- 1980: Total Reflection XRF (TXRF) → προσδιορισμός ιχνοστοιχείων
- Σήμερα: Προσδιορισμός στοιχείων με  $Z = 4-92$
- Φορητές συσκευές ΧRF για in situ ανάλυση σε ρυπασμένες περιοχές (Argyragi et al., 1997)



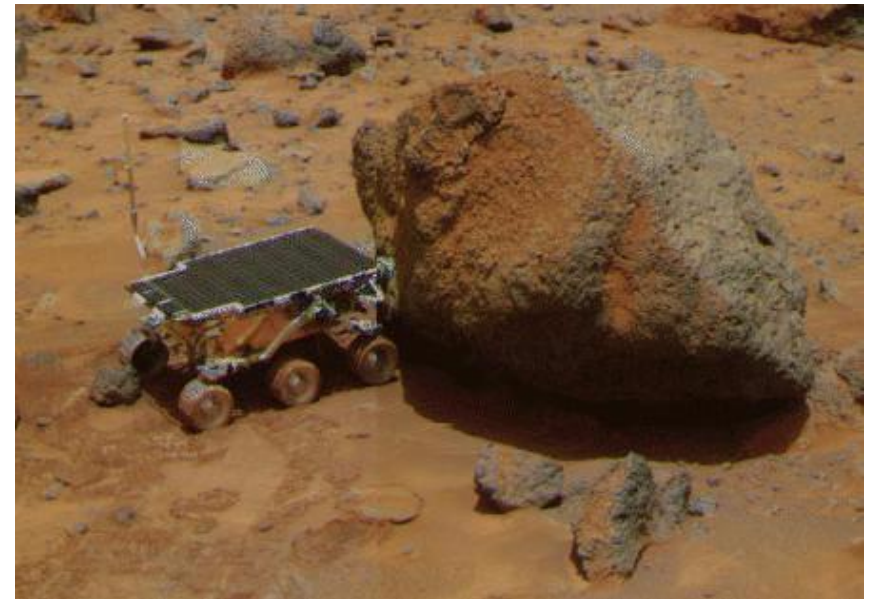
# Χημική ανάλυση εδαφών του πλανήτη Άρη

Αποστολή Mars Pathfinder (1997): APXS  
προσαρμοσμένο στο όχημα Sojourner Rover

Χημική ανάλυση πετρωμάτων και εδάφους  
του Άρη



Εικόνα 6

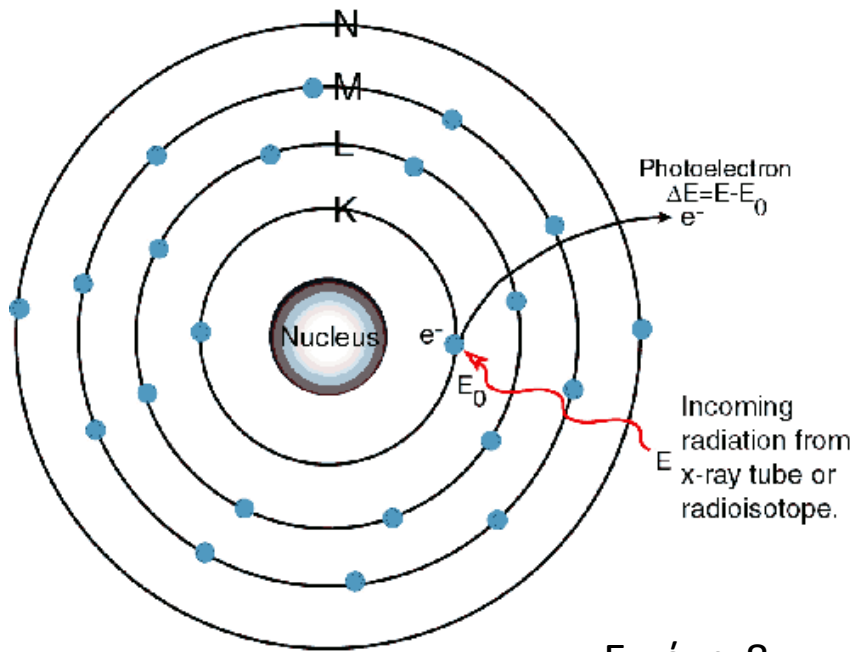


Εικόνα 7



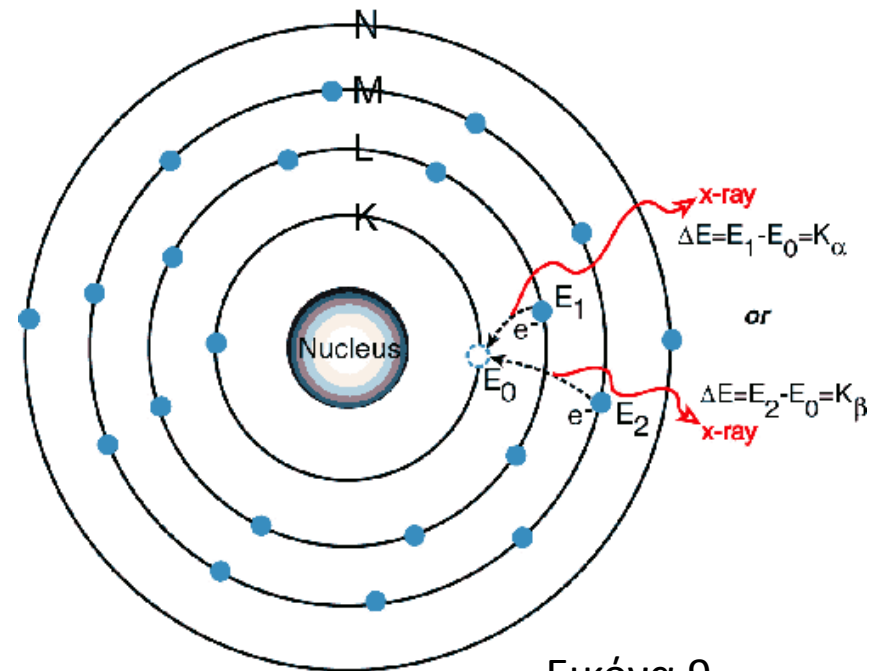
# Αρχή λειτουργίας XRF

Εκτόπιση e- εσωτερικής στιβάδας με επίδραση εξωτερικής ακτινοβολίας



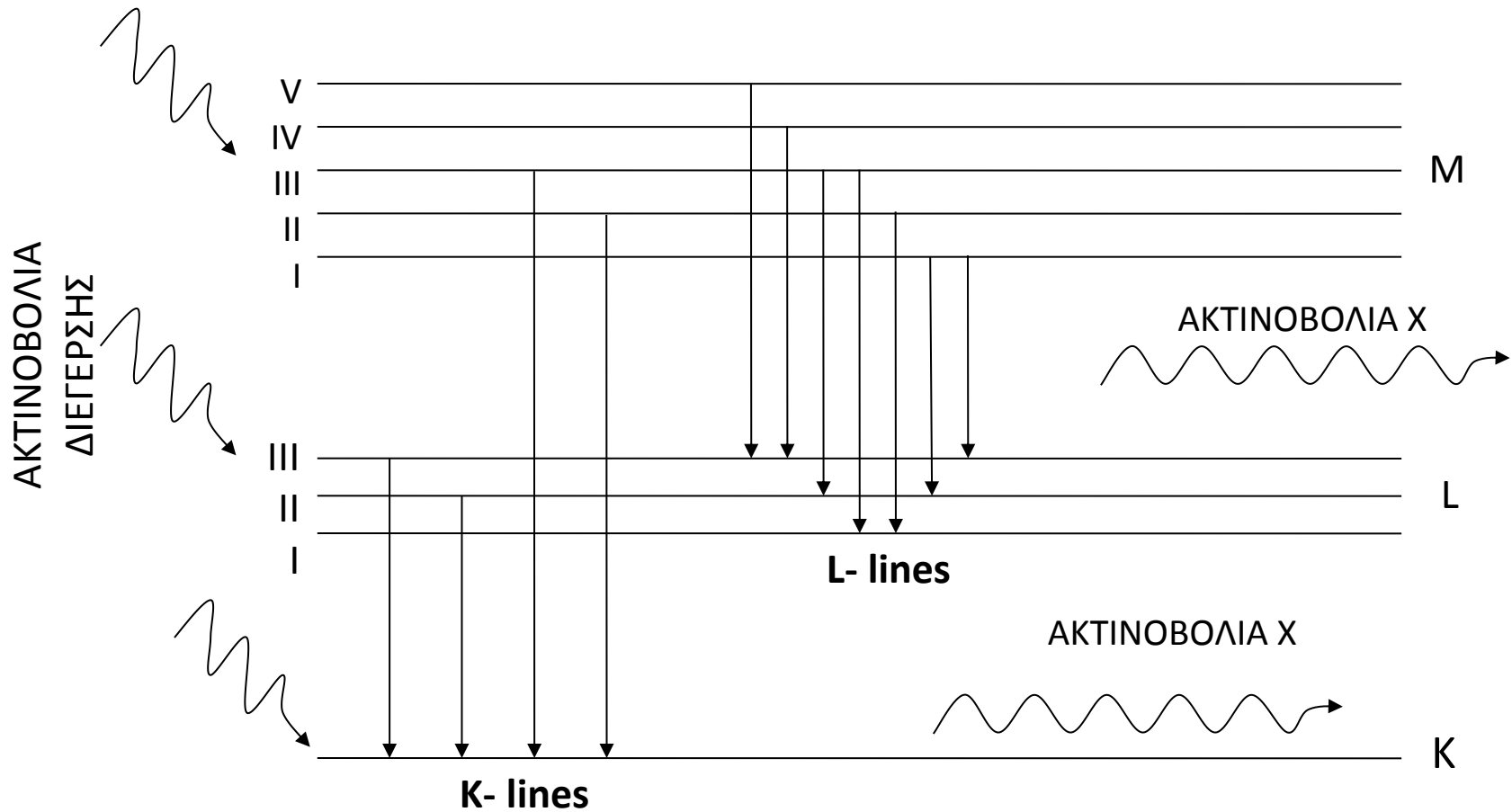
Εικόνα 8

Συμπλήρωση της κενής θέσης με μετακίνηση e- από εξωτερικές στιβάδες και εκπομπή ακτινοβολίας X



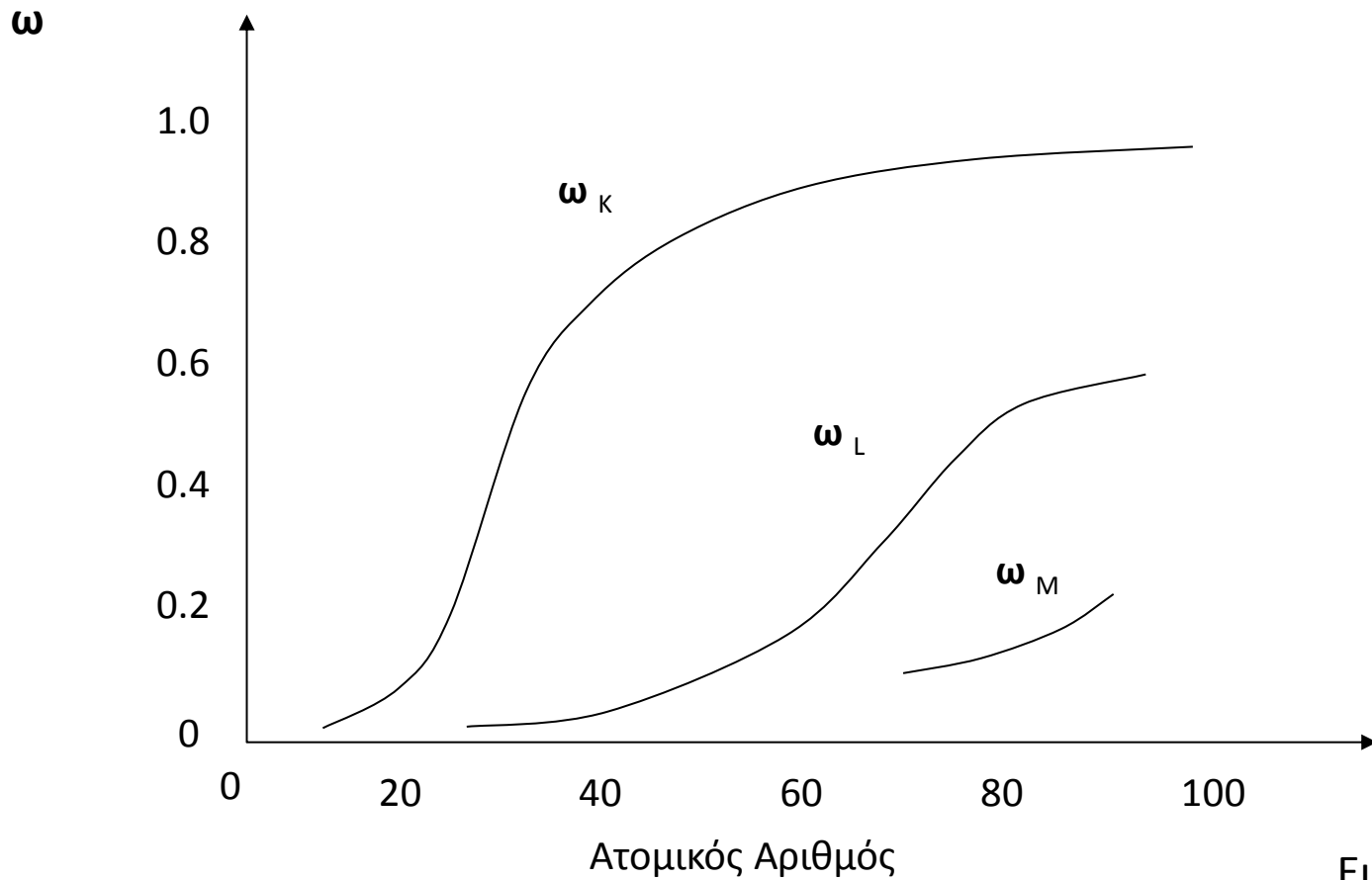
Εικόνα 9

# ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ



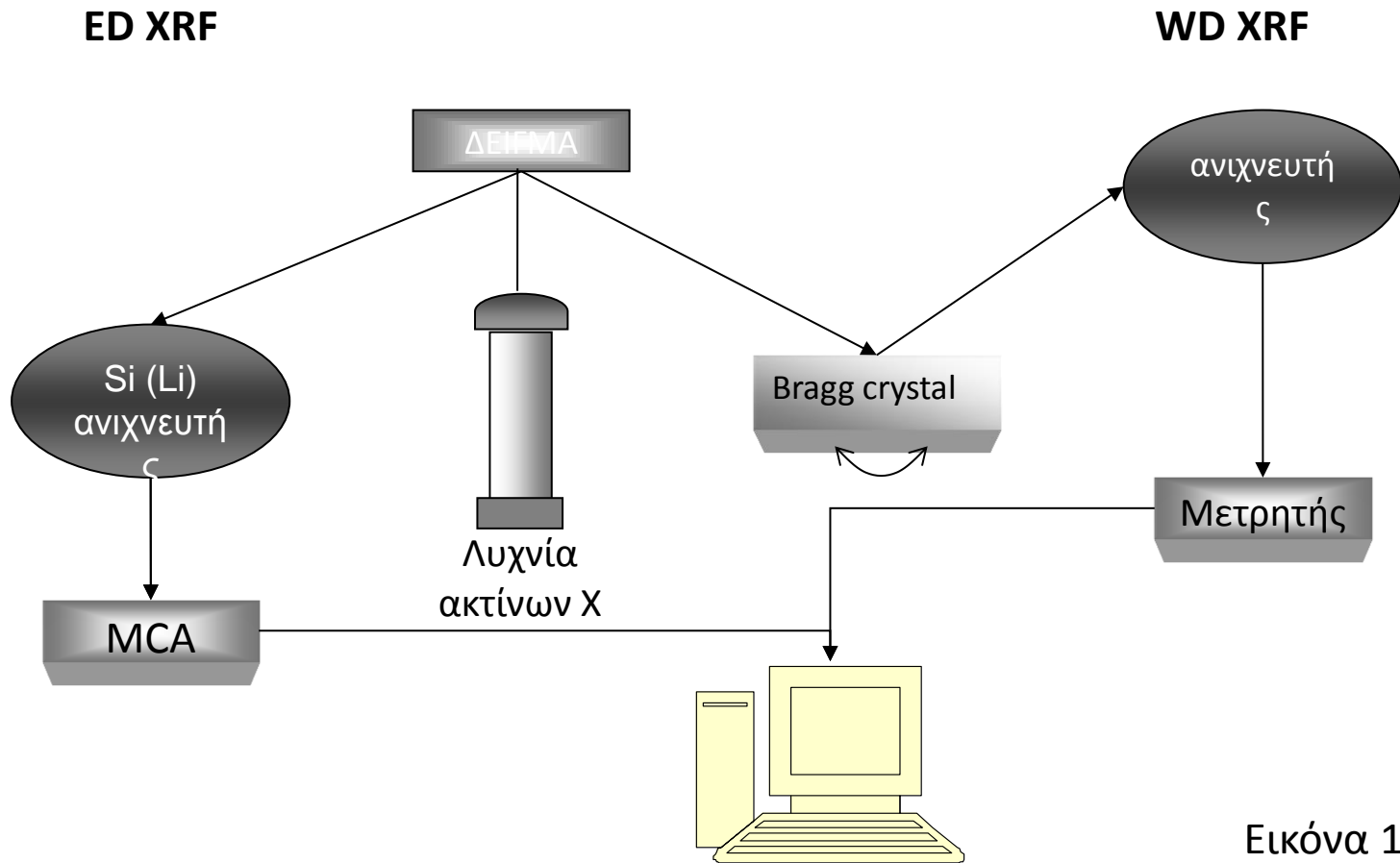
Εικόνα 10

# ΑΠΟΔΟΣΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ( $\omega$ )



Εικόνα 11

# ΔΙΑΤΑΞΗ EDXRF - WDXRF



Εικόνα 12

# ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ

| Είδος δείγματος                   | Προετοιμασία   |
|-----------------------------------|--|
| Κονιάματα<br>γεωλογικών<br>Υλικών | Εισαγωγή σε δοχείο, συμπίεση σε δισκίο πίεσης, σύντηξη με μίγμα βορικών αλάτων σε δισκίο τήξεως.                     |
| Κονιάματα<br>βιολογικών<br>υλικών | Εισαγωγή ως χαλαρό υλικό σε δοχείο, συμπίεση σε δισκίο πίεσης, ξηρή αποτέφρωση και κατόπιν συμπίεση σε δισκίο πίεσης |
| Μέταλλα                           | Στιλπνές τομές   |
| Υγρά                              | Εισαγωγή σε δοχείο, προσυγκέντρωση, διήθηση  |
| Αιωρούμενα<br>σωματίδια           | Συλλογή σε κατάλληλα φίλτρα  |

Πίνακας 1



# ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧRF (1/2)

## 1. Προετοιμασία:

- ✓ Ποιοτική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων.
- ✓ Επιλογή κατάλληλων standard βαθμονόμησης, παρόμοιας σύστασης με τα υπό ανάλυση δείγματα.
- ✓ Προετοιμασία παρασκευασμάτων δειγμάτων και standard με ανάλογο τρόπο.

## 2. Μέτρηση:

- ✓ Προσδιορισμός συγκεντρώσεων στα δείγματα και standards υπό τις ίδιες συνθήκες.



# ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧRF (2/2)

## 3. Επεξεργασία αποτελεσμάτων :

- ✓ Ανάλυση του φάσματος και προσδιορισμός της έντασης της ακτινοβολίας κάθε στοιχείου.
- ✓ Βαθμονόμηση.
- ✓ Υπολογισμός συγκεντρώσεων στα άγνωστα δείγματα:  
$$C_i = K_i \cdot I_i \cdot M_i$$
- ✓ Έλεγχος αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων.



# ΦΟΡΗΤΟ ΟΡΓΑΝΟ ΧRF



Εικόνα 13



Εικόνα 14



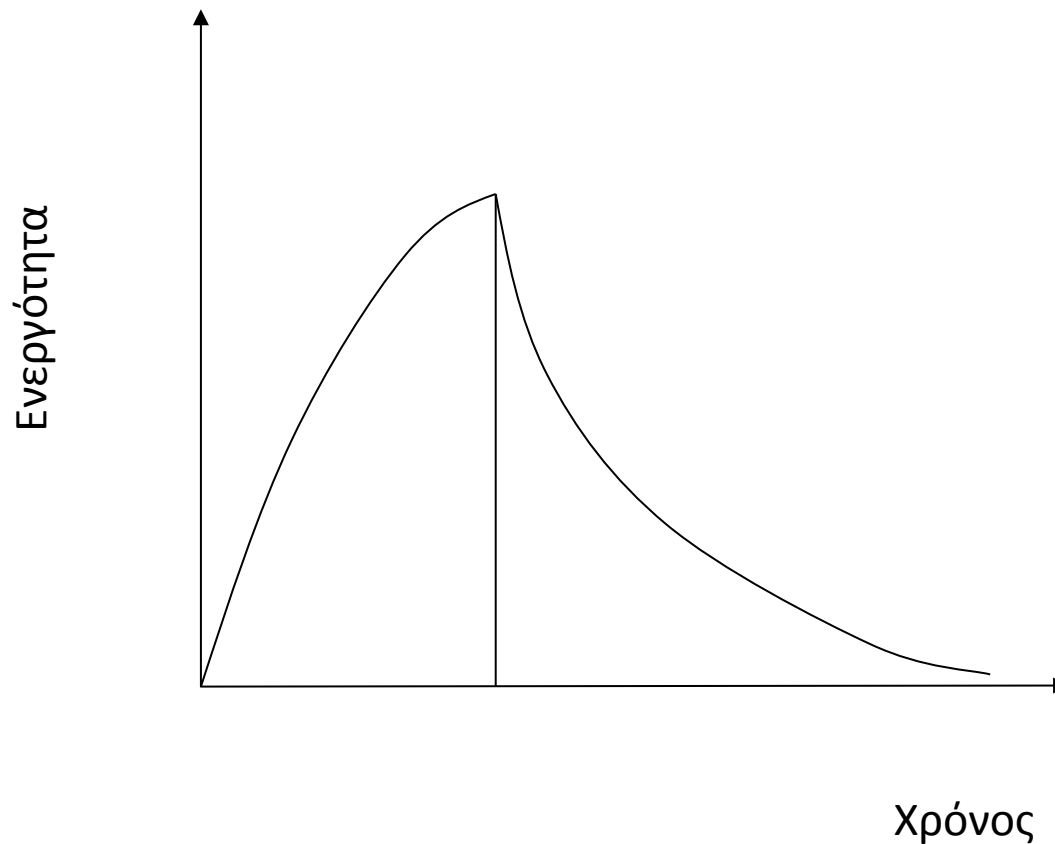


# ΑΝΑΛΥΣΗ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΝΑΑ)

- ΝΑΑ: Πυρηνική, πολυστοιχειακή τεχνική
- Μετακινήσεις σωματιδίων του ατομικού πυρήνα
- Ανάλυση στερεών, υγρών, αερίων δειγμάτων
- Ανακάλυψη το 1936 (Havesy & Levi) → ραδιενεργές ιδιότητες σπανίων γαιών μετά από βομβαρδισμό με νετρόνια.



# ΚΑΜΠΥΛΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ/ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

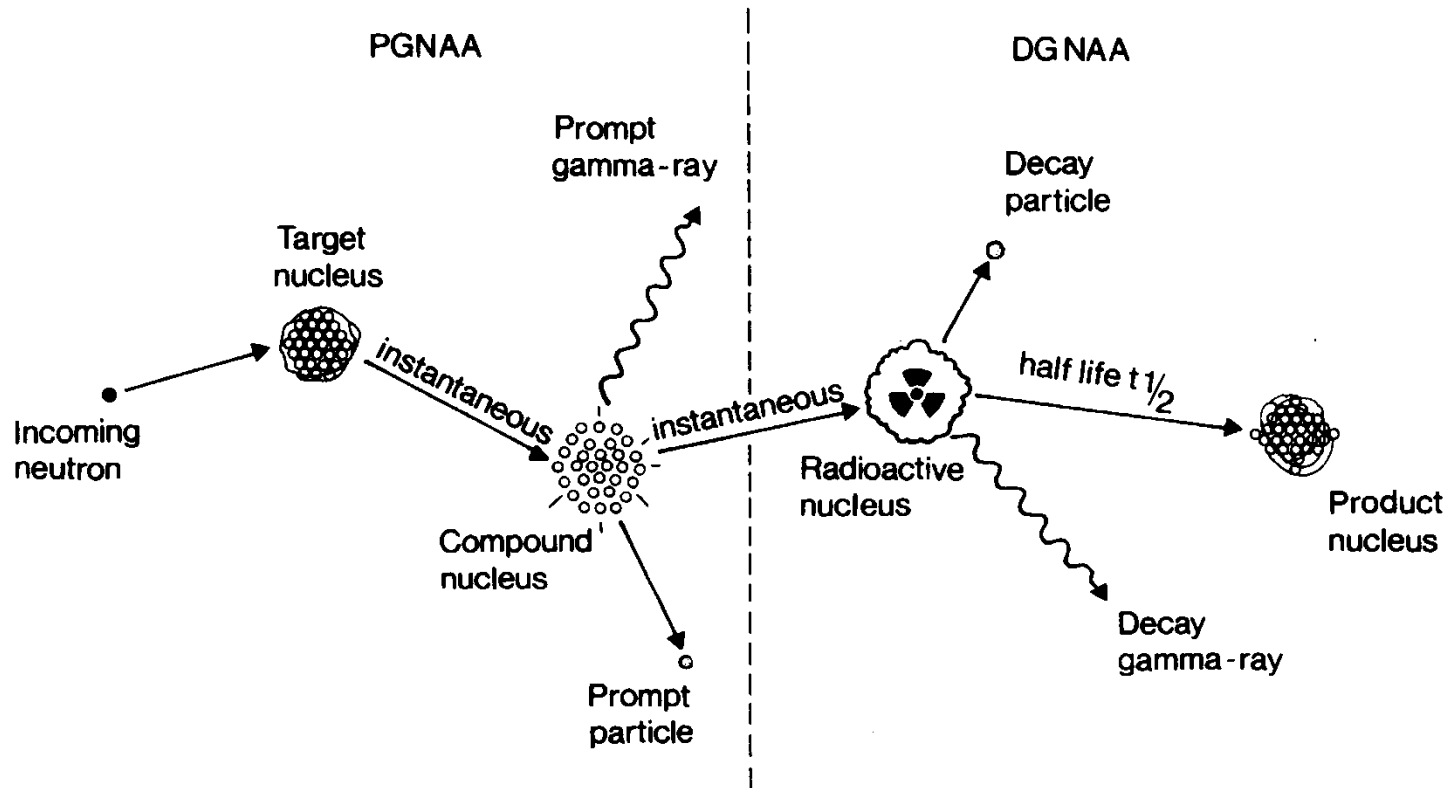


Εικόνα 15

Χρόνος

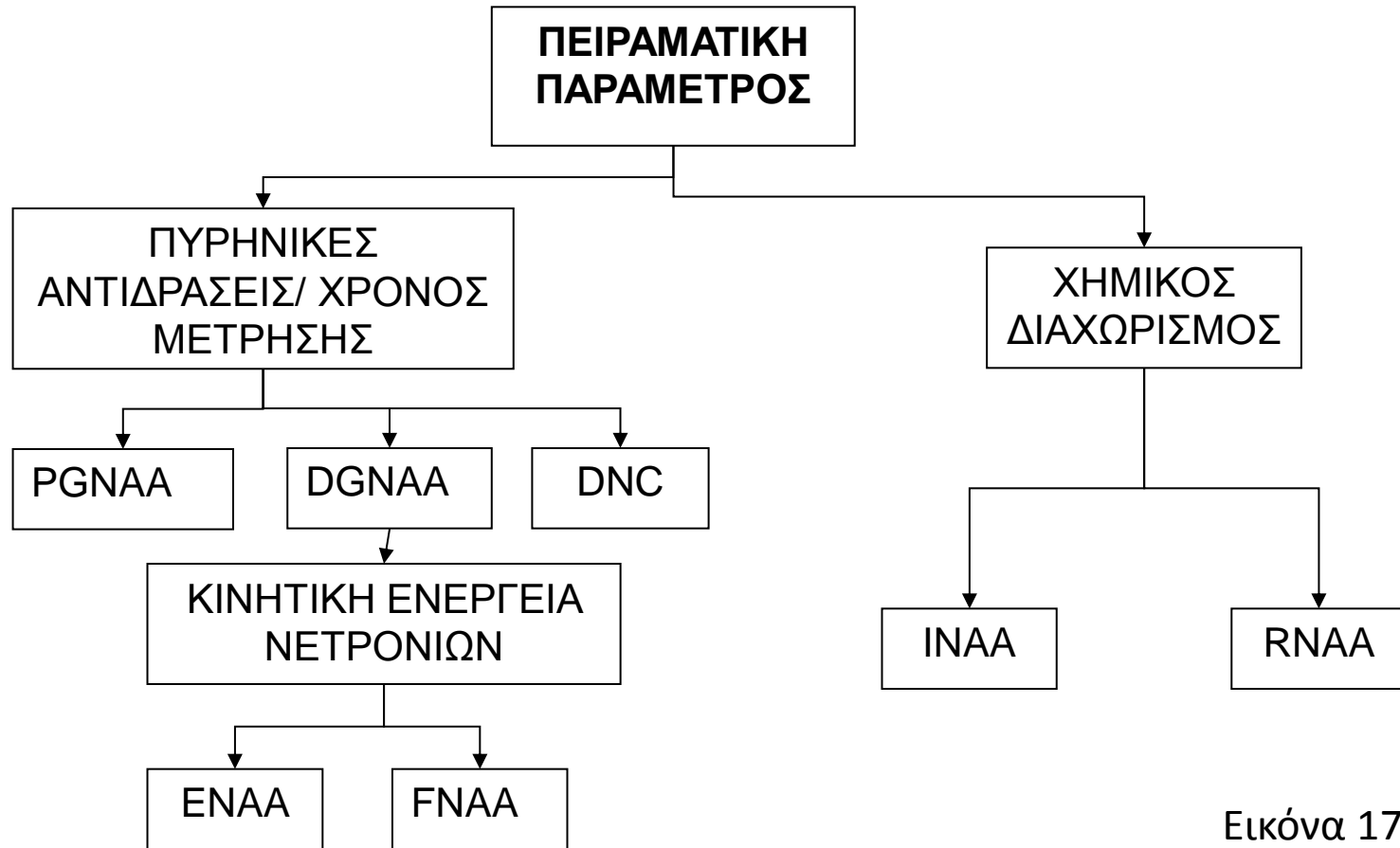


# ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΝΑΑ



Εικόνα 16

# ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΝΑΑ



Εικόνα 17

# ΜΕΡΗ ΟΡΓΑΝΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

- Πηγή νετρονίων – πυρηνικός αντιδραστήρας εντός δεξαμενής νερού.
- Σχάση πυρήνων  $^{235}\text{U}$  → ακτινοβολία δειγμάτων.
- Κατάλληλος ανιχνευτής ακτινοβολίας  $\gamma$  ή μέτρησης πυρηνικών σωματιδίων.
- Ηλεκτρονικό σύστημα ενίσχυσης, μετατροπής και ανάλυσης φασματικού σήματος.
- Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό επεξεργασίας φάσματος.



# ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

- Τοποθέτηση δείγματος στον πυρηνικό αντιδραστήρα εντός ειδικών υποδοχέων
- Ενεργοποίηση δείγματος για χρόνο εξαρτώμενο από τον χρόνο ημίσειας ζωής και την αναμενόμενη συγκέντρωση (δευτερόλεπτα εως εβδομάδες)
- Απόσυρση δείγματος από τον αντιδραστήρα και “ψύξη” για κατάλληλο χρονικό διάστημα
- Ανίχνευση ακτινοβολίας και επεξεργασία φάσματος



# ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ

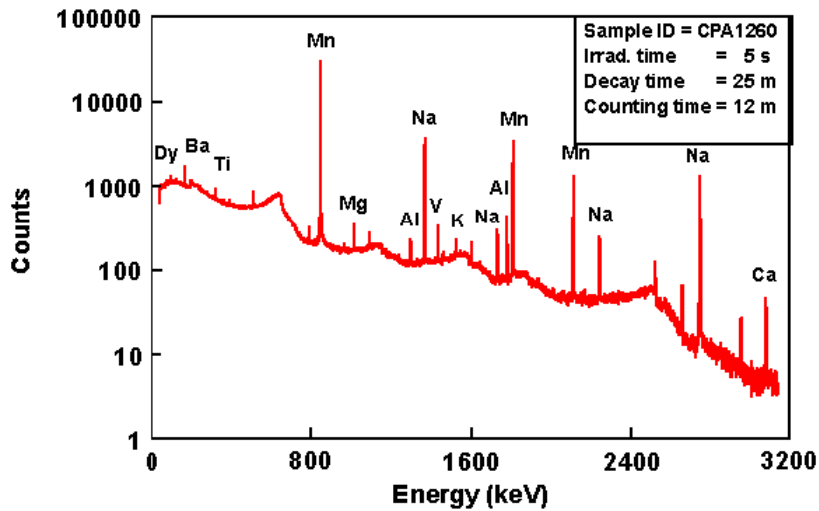
- Προσδιορισμός 74 στοιχείων με όρια ανίχνευσης  $0.1 - 10^6$  ng /g

(! Αδυναμία προσδιορισμού των στοιχείων Pb, S, Si, Sn)

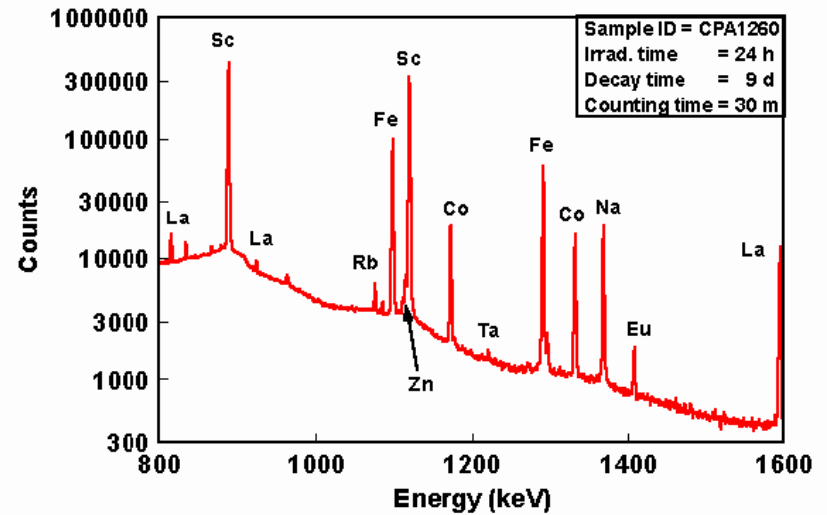
- Ακρίβεια  $\rightarrow \sim 5\%$
- Επαναληψιμότητα  $\rightarrow \sim 0.1\%$



# Φάσματα ακτίνων $\gamma$



Εικόνα 18



Εικόνα 19



# ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ- ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΑ

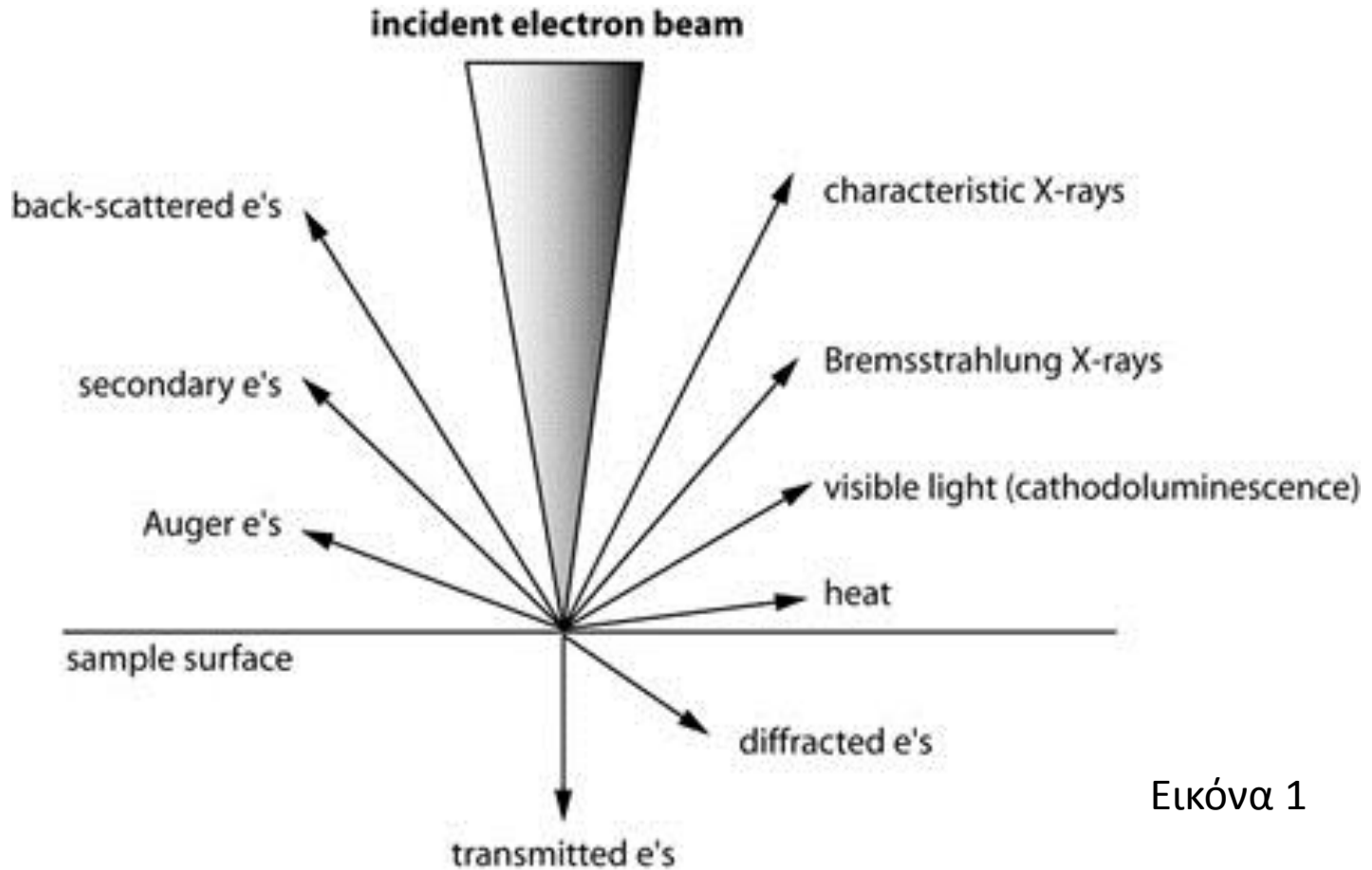
| <b>Πλεονεκτήματα</b>  | <b>Μειονεκτήματα</b>  |
|---|---|
| Πολυστοιχεική ανάλυση >50 στοιχείων                                   | Μεγάλος χρόνος ανάλυσης   |
| Μη καταστρεπτική τεχνική, δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος   | Αδυναμία ανίχνευσης (Pb, S, Si) – υψηλά όρια ανιχνευσιμότητας ορισμένων στοιχείων |
| Δυνατότητα ανάλυσης στερεών, υγρών, αερίων δειγμάτων                  | Παραγωγή ραδιενεργών αποβλήτων μετά το πέρας της ανάλυσης                         |
| Χαμηλά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία                    | Απαιτείται η λειτουργία πυρηνικού αντιδραστήρα                                    |
| Δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων (μg/ kg – 100%) |   |

Πίνακας 2



# Τεχνικές μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

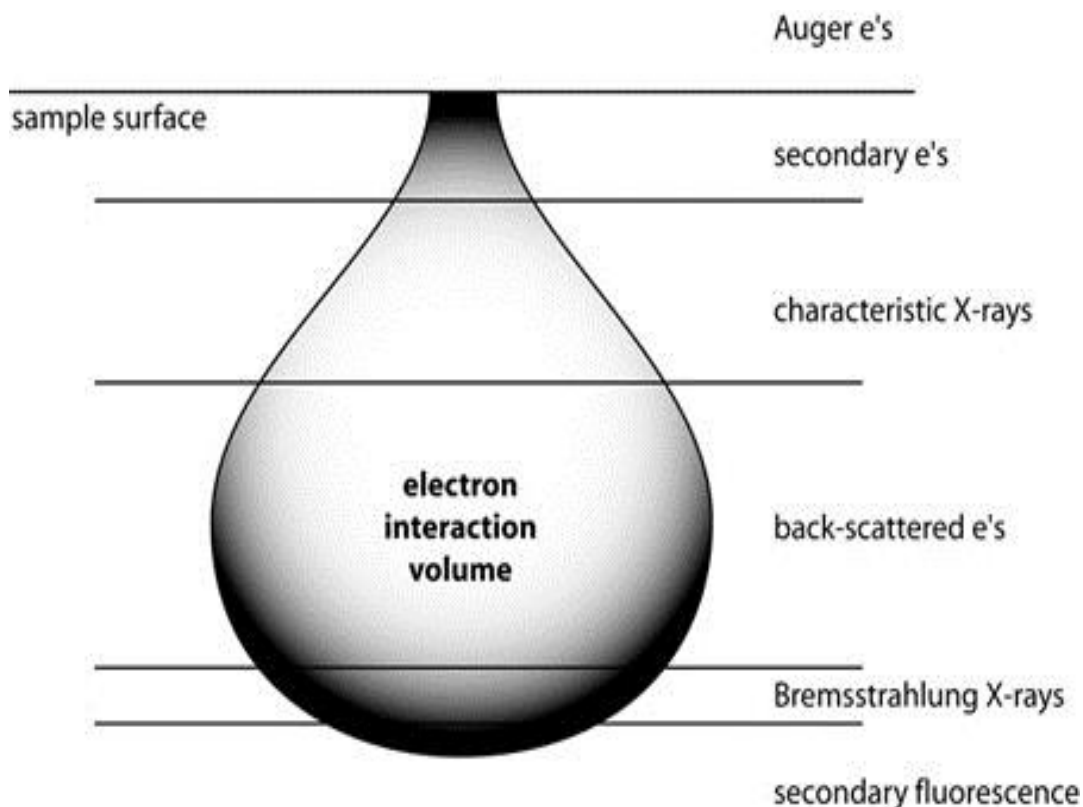
# Αλληλεπίδραση δείγματος και δέσμης e<sup>-</sup>



Εικόνα 1

# Ενεργός όγκος αλληλεπίδρασης

- Ανάλογος της ταχύτητας- ενέργειας των  $e^-$
- Αντιστρόφως ανάλογος του ατομικού βάρους των στοιχείων
- Ανάλογος του βαθμού λείανσης



Εικόνα 2



# Ακτινοβολία e- οπισθοσκεδάσεως (BSE) (1/2)

- Αποτέλεσμα της ελαστικής κρούσης e- με τα άτομα στοιχείων του δείγματος
- Αλλαγή πορείας των e- χωρίς μεταβολή της κινητικής τους ενέργειας
- Μεγαλύτερα άτομα (υψηλό Z) → μεγαλύτερη πιθανότητα σύγκρουσης
- Ο αριθμός e- οπισθοσκεδάσεως (φωτεινότητα εικόνας) είναι ανάλογος του Z των στοιχείων του δείγματος

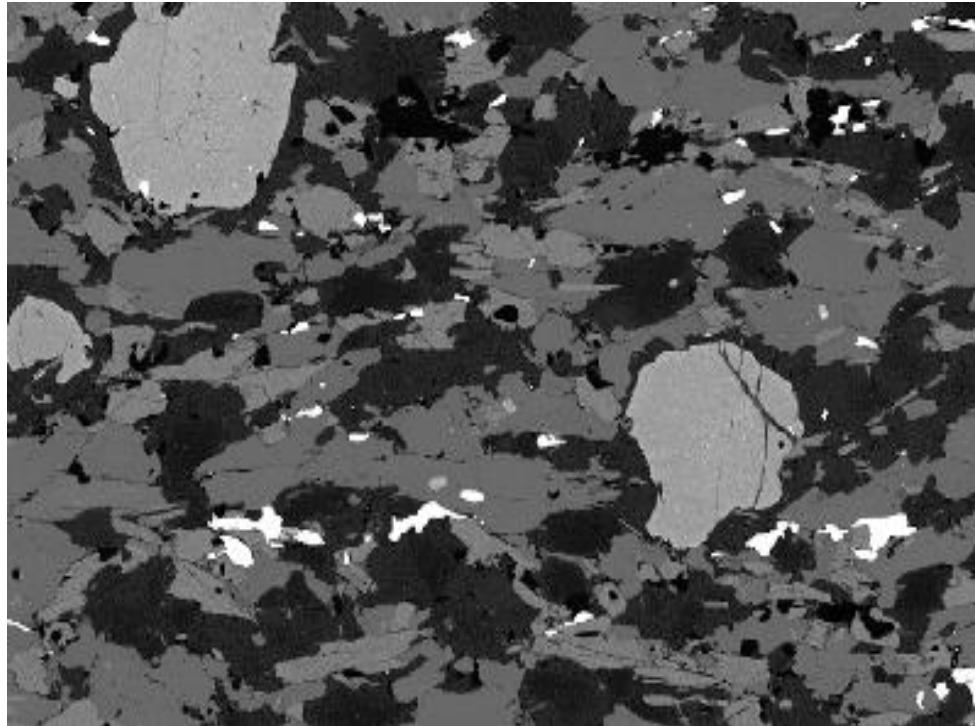


# Ακτινοβολία e- οπισθοσκεδάσεως (BSE) (2/2)

- Δυνατότητα στοιχειακής χαρτογράφησης της επιφάνειας του δείγματος σε υψηλή ανάλυση
- Ταχύς διαχωρισμός φάσεων και προσδιορισμός μορφολογίας επιφάνειας σύνδεσης
- Δυνατότητα αποτύπωσης σε ψηφιακή εικόνα ή εκτύπωση
- Εικόνα μόνο σε greyscale



# BSE εικόνα δείγματος αμφιβολίτη



Εικόνα 3

mineral phases: quartz (black), plagioclase, hornblende, pyroxene, garnet and ilmenite (white).



# Ανιχνευτές διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS)

- Παραγωγή φάσματος ακτίνων Χ  
→ διαχωρισμός γραμμών φάσματος που χαρακτηρίζουν κάθε στοιχείο
- Κρύσταλλος Si(Li) απορροφά ακτίνες Χ και παράγει ηλεκτρική τάση ανάλογα με την ενέργεια
- Προσδιορισμός χημικής σύστασης δείγματος σε κλίμακα  $\mu\text{m}$  και δυνατότητα χαρτογράφησης μεταβολών χημικής σύστασης στην επιφάνεια του δείγματος

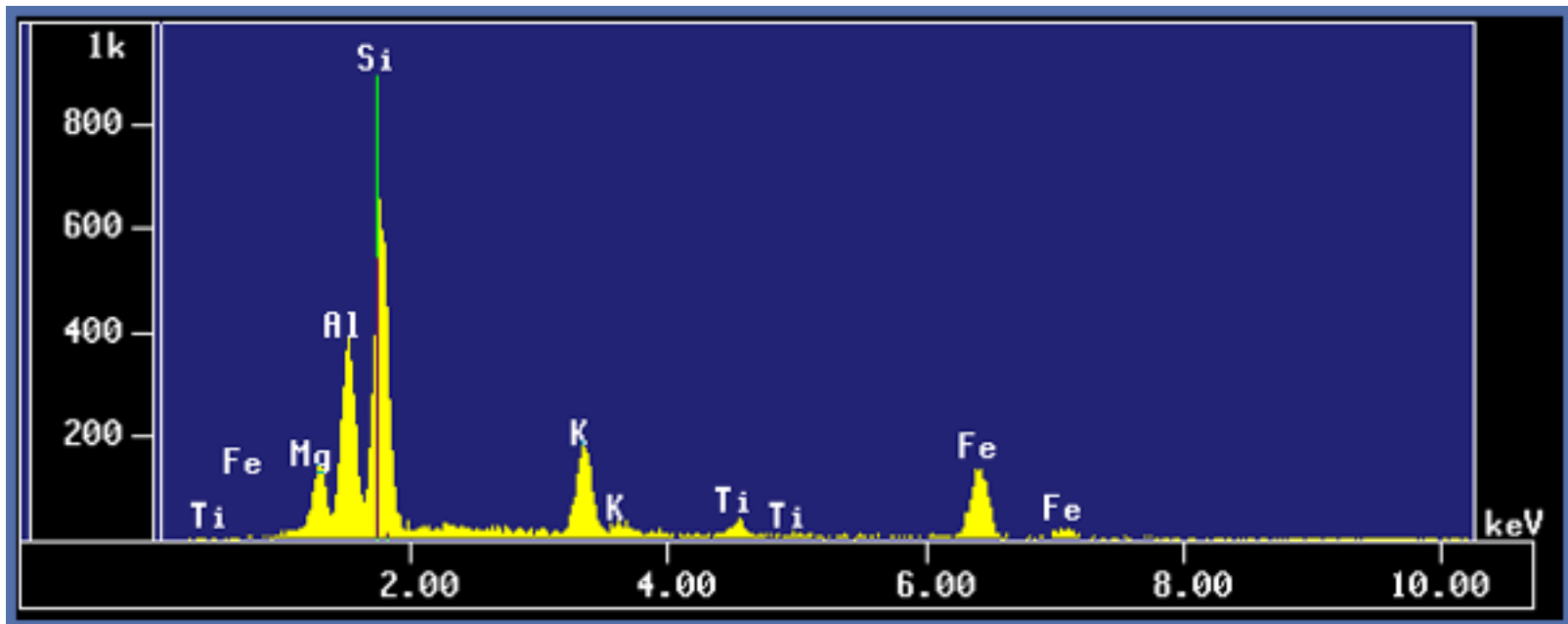


Εικόνα 4





# EDS φάσμα δείγματος βιοτίτη



Εικόνα 5



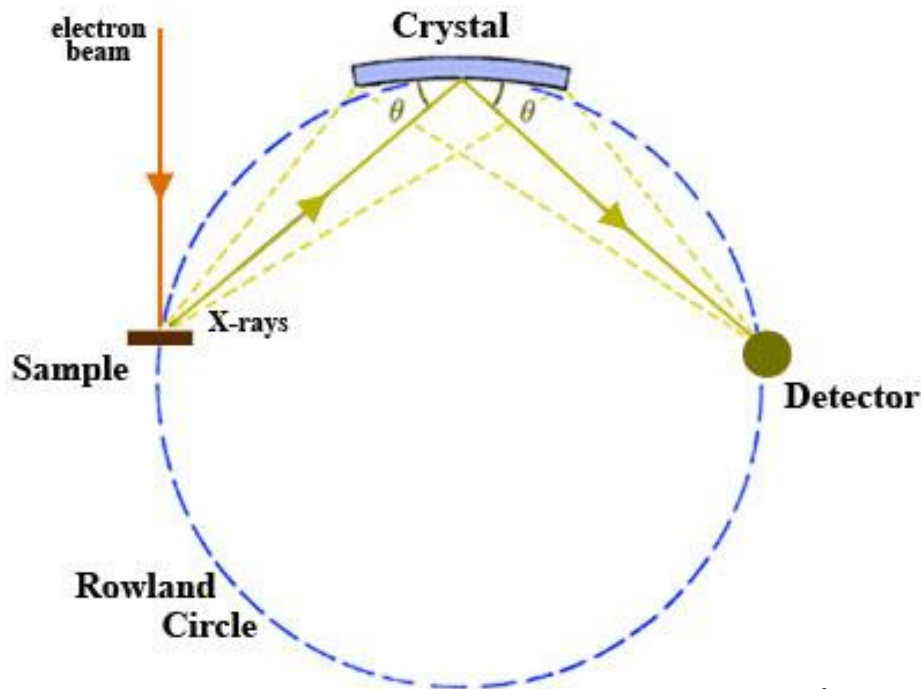
# Χαρακτηριστικά EDS

| <b>Πλεονεκτήματα</b>                                      | <b>Μειονεκτήματα</b>   |
|---|--|
| Ταχεία αναγνώριση περιεχομένων φάσεων                     | Περιπτώσεις αλληλεπικαλύψεων φασματικών γραμμών διαφορετικών στοιχείων |
| Δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης με σύγκριση με standards | Χαμηλή ευαισθησία  |
|   | Συχνά αδυναμία προσδιορισμού ελαφρών στοιχείων                         |

Πίνακας 1



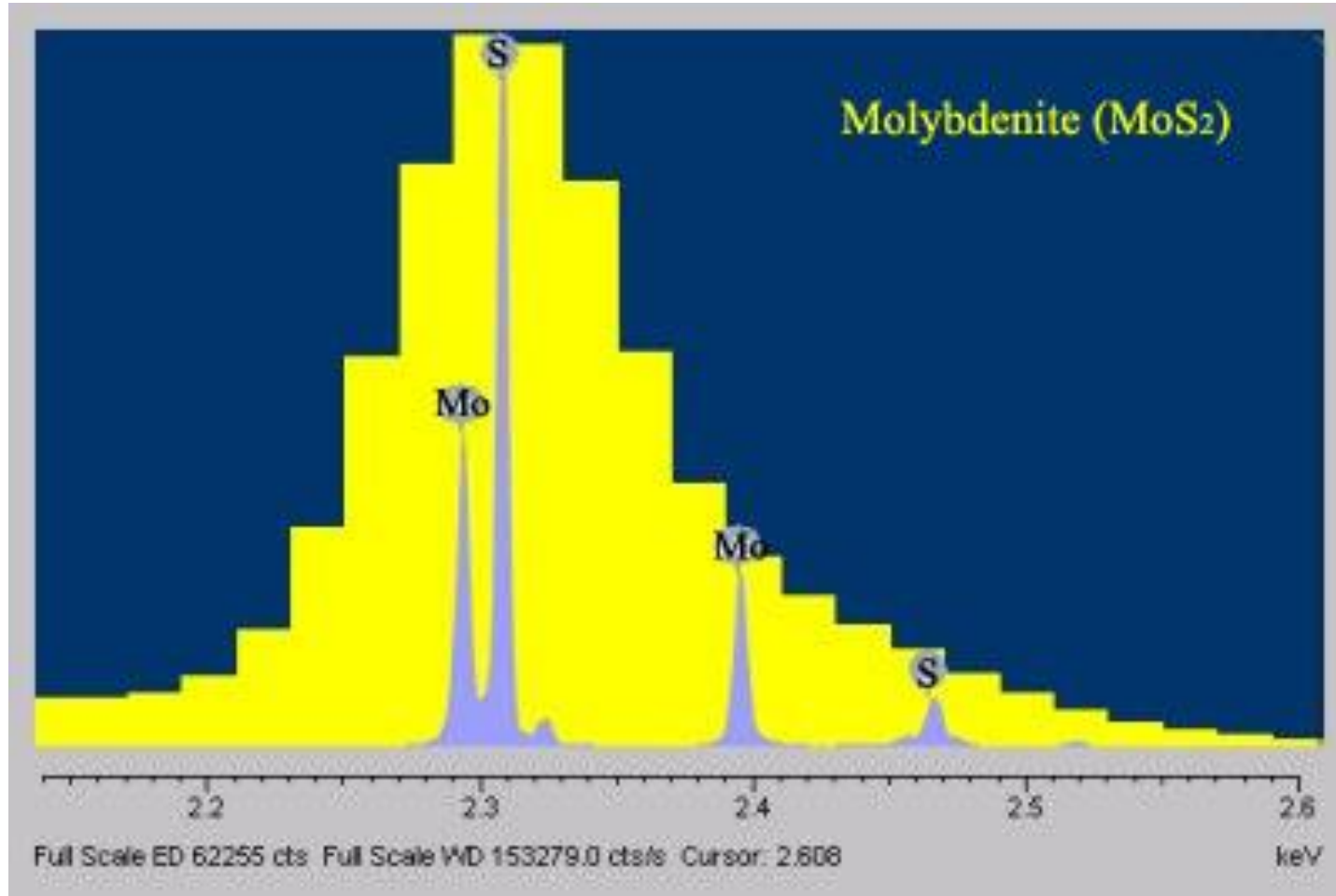
# Ανιχνευτές διασποράς μήκους κύματος ακτίνων Χ (WDS)



Εικόνα 6

- Η απόσταση μεταξύ πηγής ακτίνων Χ και του κρυστάλλου είναι γραμμική συνάρτηση του  $\lambda$ .
- Ο κρύσταλλος πρέπει να μετακινείται ώστε να ρυθμίζεται το  $\lambda$  της ακτινοβολίας κάθε στοιχείου που αναλύεται

# Σύγκριση φάσματος EDS-WDS



Εικόνα 7



# Τέλος Ενότητας

Τεχνικές ανάλυσης στερεών δειγμάτων

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.





# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια. «Υδρογεωχημεία-Αναλυτική Γεωχημεία. Τεχνικές ανάλυσης στερεών δειγμάτων». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:  
<http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL103/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## **Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 1: Αλληλεπίδραση δείγματος και δέσμης ηλεκτρονίων. Copyright Science Education Resource Center, Carleton College. Σύνδεσμος:

<http://serc.carleton.edu/index.html>

Εικόνα 2: Σχήμα ενεργού όγκου αλληλεπίδρασης. Copyright Science Education Resource Center, Carleton College. Σύνδεσμος: <http://serc.carleton.edu/index.html>

Εικόνα 3: Ανιχνευτές διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS). Copyright Hitachi High Technologies America Inc. Σύνδεσμος:

<http://www.usif.arizona.edu/equipment/s4800.html>

Εικόνα 4: EDS φάσμα δείγματος βιοτίτη. Copyright Science Education Resource Center, Carleton College. Σύνδεσμος: <http://serc.carleton.edu/index.html>



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## **Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 5: Ανιχνευτές διασποράς μήκους κύματος ακτίνων Χ (WDS). Copyright Science Education Resource Center, Carleton College. Σύνδεσμος: <http://serc.carleton.edu/index.html>

Εικόνα 6: Σύγκριση φάσματος EDS-WDS. Copyright Science Education Resource Center, Carleton College. Σύνδεσμος: <http://serc.carleton.edu/index.html>

