

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF): ΜΙΑ ΠΡΟΤΑΣΗ ΓΙΑ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ιωάννης Α. Σιανούδης¹, Ανδρέας Γ. Καρύδας², Χαράλαμπος Ζαρκάδας²,
Ελένη Δρακάκη³

¹Εργαστήριο Φυσικής, Τμήμα Φυσικής-Χημείας & Τεχνολογίας Υλικών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό
Ίδρυμα (ΤΕΙ) Αθήνας, Αγ. Σπυρίδωνος, 12210 Αιγάλεω, e-mail: jansian@teiath.gr

²Εργαστήριο Ανάλυσης Υλικών, Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” 153 10, Αγ.
Παρασκευή, Αθήνα, e-mail: karydas@inp.demokritos.gr

³ Τομέας Φυσικής – Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό
Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Πολυτ/πολη, 15780, Ζωγράφου, email: edrakaki@central.ntua.gr

Περίληψη

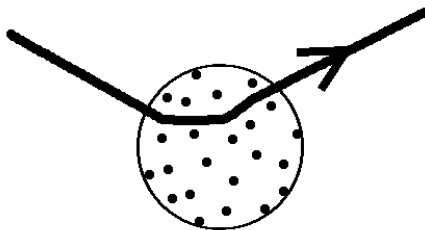
Η τεχνική του Φθορισμού των Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence) είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm). Ως χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου θα μπορούσαν να αναφερθούν ο προσδιορισμός της σύστασης μεταλλικών κραμάτων αλλά και λεπτών υμενίων με τεχνολογικές εφαρμογές, ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα (έδαφος, αερολύματα που έχουν εναποτεθεί σε φίλτρα), καθώς επίσης και η μη καταστροφική ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης κ.α. Σε αυτήν την εργασία αναπτύσσονται εκπαιδευτικές προτάσεις για αξιοποίηση της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ, μέσα από την επιβεβαίωση της ισχύος των νόμων Moseley και Beer-Lambert.

1.Εισαγωγή

Η προσπάθεια για ταξινόμηση των χημικών στοιχείων σε μια λογική σειρά ξεκίνησε πολύ νωρίς, ήδη από τον 19ο αιώνα παρουσιάστηκαν προσπάθειες. Ο χημικός John Dalton προετοίμασε έναν από τους πρώτους πίνακες στοιχείων το 1803, διατάσσοντας τα με το αυξανόμενο ατομικό τους βάρος. Στις επόμενες δεκαετίες αναγνωρίστηκε ότι στοιχεία όπως το Λίθιο, το Νάτριο και το Κάλιο μοιράζονταν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, γεγονός που υπαινίσσονταν την παρουσία επαναλαμβανόμενων μοτίβων χημικής συμπεριφοράς [1].

Αργότερα ο Dimitri Mendeleev ανέπτυξε γύρω στο 1870 αυτό που είναι ως σήμερα γνωστό ως Περιοδικός Πίνακας, στον οποίον τα στοιχεία τοποθετήθηκαν κυρίως σύμφωνα με το ατομικό τους βάρος και αριθμήθηκαν συνεχόμενα, παρότι δεν υπήρχε καμία φυσική ερμηνεία στην κατάταξη τους βάσει των ατομικών αριθμών [2]. Η κατάταξη όμως αυτή των στοιχείων εμπειρείχε σειρά από ανωμαλίες, μια από τις οποίες ήταν αυτή που συνδέεται με τα στοιχεία νικέλιο και κοβάλτιο. Το κοβάλτιο έχει υψηλότερο ατομικό βάρος (58.93) από ότι το νικέλιο (58.69), αλλά οι χημικές τους ιδιότητες υπαινίσσονταν ότι θα έπρεπε να προηγείται του νικελίου στον περιοδικό πίνακα. Αυτή η ανωμαλία και πολλές άλλες (το ατομικό βάρος του Αργού ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με το Κάλιο, ομοίως το Τελλούριο και το Ιώδιο) βαθμιαία οδηγούσαν στην αντίληψη, ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την κατάταξη των στοιχείων στο Περιοδικό Πίνακα δεν ήταν το ατομικό βάρος, αλλά μάλλον ο αριθμός των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια ο αριθμός των θετικών φορτίων στο άτομο [3]. Μια καθοριστική λύση και εξήγηση όλων αυτών των ανωμαλιών ήλθε αργότερα από τις μετρήσεις ακτινών Χ από τον H.G. Moseley.

Μια σειρά όμως από άλλες σπουδαίες ανακαλύψεις προηγήθηκαν και ήταν αυτές που βοήθησαν τον Moseley στα πειράματα του με τις ακτίνες Χ. Το 1897 J. J. Thomson ανακάλυψε το ηλεκτρόνιο και την ξεχωριστή του φύση. Το ατομικό πρότυπο που αναπτύχθηκε βάσει αυτής της ανακάλυψης ξεκαθάρισε σε επίπεδο αντίληψης την δομή του ατόμου: ως μια σφαίρα θετικού φορτίου, ομοιόμορφα κατανεμημένου, μέσα στο οποίο είναι ενσωματωμένα τα ηλεκτρόνια [4, 5].



Εικόνα 1. Το ατομικό πρότυπο κατά J.J. Thomson

Αργότερα ο Ernest Rutherford με σκοπό να διερευνήσει την εσωτερική δομή του ατόμου, βρήκε αποτελέσματα που ήλθαν σε αντίθεση με το ατομικό πρότυπο του Thomson, καθώς έδειξαν ότι το άτομο αποτελείται από μια πολύ μικρή περιοχή, στην οποία είναι συγκεντρωμένο όλο το θετικό φορτίο και σχεδόν όλη η μάζα του, αυτή που αργότερα ονομάστηκε πυρήνας, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνταν γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές τροχιές [6,7].

Την ατομική εικόνα όμως ξεκαθάρισε ο Niels Bohr το 1913, εργαζόμενος στο εργαστήριο του Rutherford στο Manchester της Αγγλίας, προτείνοντας μια ατομική θεωρία, η οποία συνδύαζε τα αποτελέσματα του Rutherford [6,7] με την αρχή της κβαντισμένης ακτινοβολίας που αναπτύχθηκε από τους Planck and Einstein. Στο μοντέλο του Bohr το ηλεκτρόνιο κινείται σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα με την επίδραση της δύναμης Coulomb [8]. Σύμφωνα με αυτήν τα ηλεκτρόνια αποκλειστικά σε ορισμένες, επιτρεπόμενες τροχιές, όπου η στροφορμή του κάθε ηλεκτρονίου είναι κβαντωμένη και ίση με το ακέραιο πολλαπλάσιο της ποσότητας $h/2\pi$ (h η σταθερά του Planck), ενώ το μέτρο της στροφορμής δίνεται από την σχέση $L=mu\tau$ (m μάζα ηλεκτρονίου, u ταχύτητα ηλεκτρονίου, r ακτίνα κυκλικής τροχιάς). Εφαρμόζοντας την συνθήκη ότι η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη, έχουμε $L=mu\tau = n (h/2\pi)$ με $n=1,2,3,\dots,\infty$. Με την χρήση αυτού του μοντέλου ο Bohr κατάφερε να εξαγάγει μία σχέση για το μήκος κύματος του φωτός όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδήσει από μια επιτρεπόμενη τροχιά σε μια άλλη:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left[\left(\frac{1}{n_f} \right)^2 - \left(\frac{1}{n_i} \right)^2 \right] \cdot Z^2 \quad (1)$$

(γραμμές μήκους κύματος σε υδρογονοειδή άτομα όπως είναι πιο γνωστές), με τους ακέραιους n_i και n_f να αντιπροσωπεύουν την γωνιακή ορμή (σε μονάδες του h) της αρχικής και τελικής ενεργειακής κατάστασης του ηλεκτρονίου, ενώ ο ακέραιος Z είναι ο γνωστός ατομικός αριθμός και R η σταθερά Rydberg

$$R_\infty = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} \quad (2)$$

με m και e η μάζα και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα, και με την ένδειξη ∞ να αναφέρεται σε ένα άπειρα βαρύ πυρήνα.

Για ένα πυρήνα πεπερασμένης μάζας M η μάζα του ηλεκτρονίου αντικαθίσταται από την μειωμένη μάζα του

$$\frac{mM}{m + M} \quad (3)$$

Με αυτόν τον τρόπο το μοντέλο του Bohr περιέγραψε ακριβώς το φάσμα του ατόμου του υδρογόνου, αλλά και άλλων υδρογονοειδών ατόμων [8].

1.1 Νόμος Moseley

Ήταν ήδη γνωστό ότι άτομα ενός και του αυτού στοιχείου εκπέμπουν ακτίνες X με χαρακτηριστικές ενέργειες. Με την χρήση του μοντέλου του ο **Moseley** μέτρησε τις χαρακτηριστικές ενέργειες σε ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων και συσχέτισε την χαρακτηριστική τους ενέργεια με το εκάστοτε ατομικό αριθμό Z , κάθε στοιχείου [9-13].

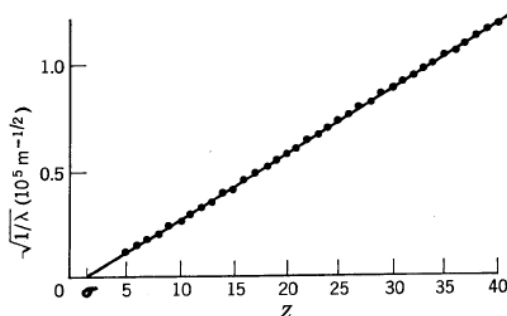
Εικόνα 2.
Henry Gwyn
Jeffreys
Moseley [14]



Με την μέτρηση του συσχετιζόμενου μήκους κύματος με μια συγκεκριμένη ενεργειακή γραμμή (K_α), από το φάσμα κάθε στοιχείου, ο **Moseley** απέδειξε την μαθηματική σχέση που συνδέει τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών από ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων με το ατομικός τους αριθμό Z

$$1/\lambda = C(Z-\sigma)^2 \quad (4)$$

Αυτή η μαθηματική σχέση είναι τώρα γνωστή ως νόμος του Moseley, όπου C και σ είναι σταθερές με $C \approx R$ (σταθερά Rydberg) και $\sigma \sim 1$, γνωστή ως σταθερά προόσπησης. Η ομοιότητα με την ατομική θεωρία από το πρότυπο του Bohr είναι η εξάρτηση του $1/\lambda$ από το τετράγωνο του ατομικού αριθμού Z^2 . Η παρακάτω γραφική παράσταση αναπαριστά γραφικά το νόμο του **Moseley**.



Εικόνα 3. Εξάρτηση του $1/\lambda$ από το τετράγωνο του ατομικού αριθμού Z^2 (Νόμος **Moseley**)

Η ποσότητα σ ονομάζεται σταθερά προόσπησης, εξαρτάται όπως και η σταθερά C από την ομάδα που ανήκει η εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτίνα X (K_α , K_β , L_α), ενώ στην προσέγγιση υδρογονοειδούς ατόμου είναι ανεξάρτητη του ατομικού αριθμού. Ειδικότερα για την ομάδα K_α , η σταθερά σ ισούται με τη μονάδα και η σταθερά $C = 0.0102$. Η σχέση 4 σε ενεργειακό ισοδύναμο δίνεται από τον τύπο της σχέσης 5:

$$E(\text{keV})=K(Z-1)^2 \quad (5)$$

με $K=1.042 \cdot 10^{-2}$ ή $1.494 \cdot 10^{-3}$ ή $3.446 \cdot 10^{-4}$ για την K, L, M στοιβάδα αντίστοιχα [15].

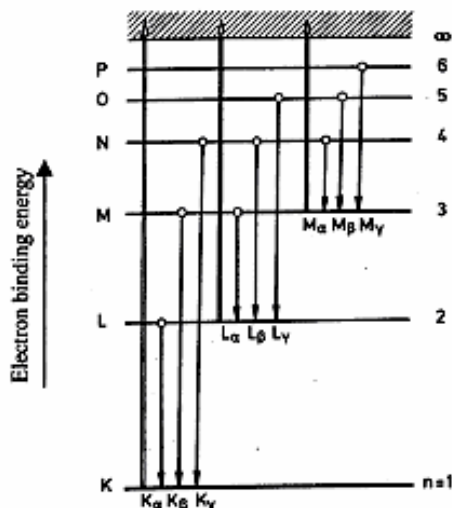
Η εργασία του **Moseley** θεωρήθηκε σημαντική επειδή παρείχε ένα αναμφίβολο μέσο για την κατάταξη των στοιχείων στο περιοδικό πίνακα, βάση του ατομικούς τους αριθμούς και οδήγησε στο να ξεκαθαρισθούν μερικά σπουδαία προβλήματα σχετικά με τον περιοδικό πίνακα πχ. οι παραπάνω αναφερθείσες ανωμαλίες με στοιχεία βαρύτερα να προηγούνται άλλων ελαφρότερων ή η εκχώρηση του $Z=44$ στο Ρουθένιο (ruthenium), σύμφωνα με το οποίο συνεπάγεται ότι το στοιχείο με $Z=43$, το Τεχνίτιο (technetium), το οποίο δεν έχει σταθερά ισότοπα και πρέπει να συντίθεται σε ένα πυρηνικό αντιδραστήρα, ή σ' ένα επιταχυντή σωματίων, δεν είχε ακόμη ανακαλυφθεί, καθώς επίσης οδήγησε επίσης στη πρόβλεψη και ανακάλυψη και άλλων στοιχείων με $Z=61, 72$ και 75 [16].

1.1.1 Χαρακτηρισμός των ακτίνων X

Ο **Moseley** επέλεξε μια συγκεκριμένη φασματική γραμμή από το φάσμα κάθε στοιχείου για να κάνει την γραφική παράσταση της εικόνας 3, και αυτό μιας και για κάθε στοιχείο υπάρχουν πάνω από μια

χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό βάση των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μέσα στο εκάστοτε άτομο. Κάθε τροχιά χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό n και ένα αντίστοιχο γράμμα. Έτσι για τη τροχιά με την μικρότερη ακτίνα έχουμε $n=1$ και είναι γνωστή ως K, η αμέσως επόμενη είναι η τροχιά με $n=2$, γνωστή ως L, η επόμενη με $n=3$, γνωστή ως M κ.ο.κ. Στη εικόνα 4 φαίνονται οι πιθανότητες για την εκάστοτε μετάβαση (όπου ο κάθετος άξονας δεν είναι γραμμικός αλλά περισσότερο λογαριθμικός).

Εικόνα 4. Διάγραμμα των K, L, M,...ενεργειακών επιπέδων και η αναγνώριση των διάφορων ακτινών X.



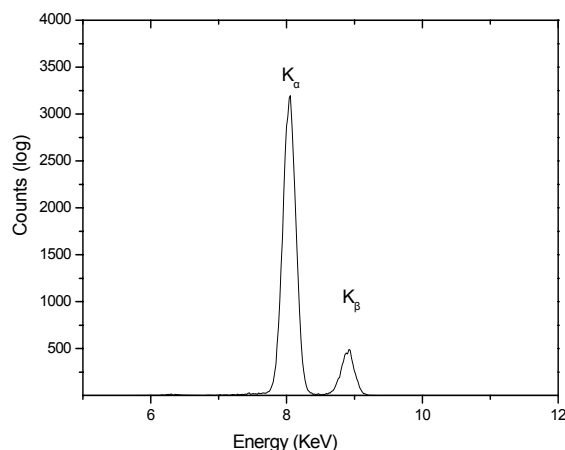
Τα ανοιχτά τόξα που δείχνουν προς τα πάνω αντιπροσωπεύουν τις μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από τις $n=1$, $n=2$, κτλ τροχιές σε μια περιοχή που χαρακτηρίζει το συνεχές φάσμα, όπου τα ηλεκτρόνια δεν είναι πλέον δέσμια του ατόμου. Τέτοιες μεταβάσεις έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία κενής θέσης στη δομή των ηλεκτρονιακών τροχιών. Αυτή η θέση καλύπτεται από μια μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μια υψηλότερη τροχιά (με n μεγαλύτερο) σε μια χαμηλότερη, συνοδευόμενη και από την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας X. Όλες οι μεταπτώσεις που καταλήγουν στην K στοιβάδα (τροχιά) έχουν χαρακτηριστικές ακτίνες X γνωστές ως K γραμμές, όπου η μετάπτωση από την L στοιβάδα εκπέμπει την χαρακτηριστική K_{α} γραμμή. Παρόμοια μεταπτώσεις από την M στοιβάδα στην K συνοδεύονται από εκπομπή χαρακτηριστικών K_{β} γραμμών, κοκ., ενώ ανάλογες μεταπτώσεις που καταλήγουν στην L στοιβάδα χαρακτηρίζονται ως L γραμμές και μεταπτώσεις που καταλήγουν στην M ως M γραμμές.

Οι γραμμές K είναι εμφανώς πιο ενεργητικές από ότι οι L γραμμές και αυτές αντίστοιχα πιο ενεργητικές από ότι οι M γραμμές.

Μέσα σε ένα συγκεκριμένο σετ από χαρακτηριστικές γραμμές, πχ στις K, η α γραμμή έχει χαμηλότερη ενέργεια από ότι η β , και η β έχει χαμηλότερη ενέργεια από ότι η γ γραμμή. Οι περισσότερες από τις γραμμές περιέχουν υπο-επίπεδα εξαιτίας της σύζευξης της ιδιοτροφορμής τους (σπιν) με την στροφορμή εκ περιφοράς καθώς και φαινομένων προάσπισης [17]. Αυτά τα υπο-επίπεδα δηλώνονται αριθμητικά, όπως $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$. Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ αυτών των υπο-επιπέδων είναι σχετικά μικρές για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό. Για το σίδηρο ($Z=26$) οι ενέργειες των $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ είναι 6.403 keV και 6.390 keV, αντίστοιχα και τόσο μικρή που είναι αδύνατον να ανιχνευτεί από σειρά ανιχνευτών. Σε στοιχεία υψηλότερου ατομικού αριθμού οι ενεργειακές διαφορές μπορούν να εκτιμηθούν. Για παράδειγμα για τον μόλυβδο οι ενέργειες των $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ είναι 74,957 keV και 72,794 keV. Αυτός ο διαχωρισμός στα υπο-επίπεδα είναι γνωστός ως the “λεπτή δομή” στα φάσματα των ακτινών X [9-13].

Γενικά η K_{α} γραμμή είναι το σημαντικότερο χαρακτηριστικό σε ένα φάσμα ακτινών X [18]. Η K_{β} γραμμή θα έχει τυπικά 10-15% της έντασης της K_{α} γραμμής για στοιχεία με $Z \leq 30$, με το λόγο των εντάσεων τους να αυξάνεται περίπου 30% για στοιχεία με μεγαλύτερους ατομικούς αριθμούς.

Στην εικόνα 5 φαίνεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα φθορισμού ακτινών X από δείγμα χαλκού στο οποίο φαίνονται οι γραμμές K_{α} , K_{β} .



Εικόνα 5. Χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων X από δείγμα χαλκού.

Σε στοιχεία με χαμηλότερο ατομικό αριθμό, ο ευκολότερος τρόπος να καθοριστεί η σύνθεση ενός δείγματος είναι να βρεθούν οι K γραμμές. Οι L γραμμές σε αυτά τα στοιχεία έχουν πολύ μικρή ενέργεια και δεν μπορούν εύκολα να ανιχνευτούν ικανοποιητικά από κάθε ανιχνευτή. Για γραμμές με πολύ υψηλές ενέργειες, η απόδοση ενός ανιχνευτή πέφτει τόσο, (δείτε την καμπύλη απόδοσης για τον συγκεκριμένο ανιχνευτή), ώστε οι K γραμμές σε στοιχεία με υψηλό Z να είναι δύσκολο να ανιχνευτούν. Σε αυτήν την περίπτωση είναι ευκολότερο να καθορίσουμε ένα δείγμα με υψηλό Z, ψάχνοντας γραμμές χαμηλότερης ενέργειας, όπως οι L.

1.2 Τρόποι παραγωγής ακτίνων X

Οι ακτίνες X είναι φωτόνια με ενέργεια τάξεως περίπου από 1 keV μέχρι 100 keV και αντίστοιχα μήκη κύματος περίπου από 1nm έως 0.01nm. Όπως αναφέρθη προηγούμενα μια ακτίνα X είναι το αποτέλεσμα μετάπτωσης ενός ηλεκτρονίου ανάμεσα σε εσωτερικές στοιβάδες ενός ατόμου. Για να συμβεί μια τέτοια μετάπτωση, πρέπει να υπάρχει κενή θέση σε μια από αυτές τις εσωτερικές στοιβάδες, όπου το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί. Πώς όμως δημιουργείται ένα η κενή θέση αυτή σε μια στοιβάδα? Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τρόποι: α) με βομβαρδισμό του στόχου με ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας, β) με ακτινοβόληση του στόχου με ενεργητικά φωτόνια και γ) με ραδιενεργό διάσπαση. Στις δυο πρώτες περιπτώσεις το σωματίδιο το οποίο χτυπά τον στόχο πρέπει να έχει κατάλληλη ενέργεια, ώστε να υπερνικήσει την ενέργεια δεσμού του εκτινασόμενου ηλεκτρονίου.

α Με βομβαρδισμό του στόχου με ηλεκτρόνια, κατάλληλης ενέργειας τα ηλεκτρόνια που χτυπούν το στόχο μπορούν να εκβάλλουν ένα ηλεκτρόνιο από μια εσωτερική στοιβάδα του ατόμου του στόχου, δημιουργώντας το ηλεκτρονικό κενό σε αυτήν την στοιβάδα. Με αυτόν τον τρόπο παράγονται ακτίνες X σε ιατρικά και οδοντιατρικά μηχανήματα.

β. Στην δεύτερη περίπτωση, όπου έχουμε με ακτινοβόληση του στόχου με ενεργητικά φωτόνια, παρόμοια έχουμε εκβολή ενός ηλεκτρονίου από εσωτερική στοιβάδα.

γ. Στην τρίτη περίπτωση, με ραδιενεργό διάσπαση, ένας μητρικός πυρήνας αλλάζει από Z σε Z-1 με την σύλληψη ενός ηλεκτρονίου από την πρώτη ενεργειακή στοιβάδα K, αφήνοντας ένα ηλεκτρονιακό κενό στην δομή της στοιβάδας στο θυγατρικό άτομο [19-21].

Στην περίπτωση ραδιοϊσοτοπικών πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία (Πίνακας 1). Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF με ραδιενεργές πηγές χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Πίνακας 1. Συνήθη ραδιοϊσότοπα για φασματοσκοπία XRF.			
Fe-55	Co-57	Cd-109	Am-241

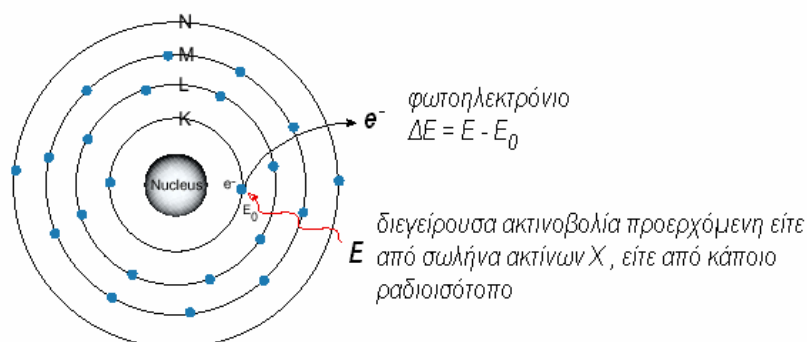
Εναλλακτικά, για την ακτινοβόληση ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνιών ακτίνων X. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Υλικό ανόδου μερικών λυχνιών ακτίνων X.					
Ca (ακτίνες K)	Pd (ακτίνες L)	Pd (ακτίνες K)	Ti (ακτίνες K)	Mo (ακτίνες K)	W

1.3 Θεωρία φθορισμού ακτίνων X

Κατά την ακτινοβόληση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να εκβάλουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) πρέπει, όπως είπαμε προηγουμένως, να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα. Όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο εκβάλλεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του εκβαλλόμενου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Κατά την μετάβαση αυτή είναι πιθανή η εκπομπή ενός φωτονίου από το άτομο. Αυτό το *φθορίζων φως* καλούμε χαρακτηριστική ακτίνα X του στοιχείου. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με την διαφορά ενεργειών μεταξύ των δυο στοιβάδων, όπου έγινε η μετάβαση. Εξαιτίας του ότι αυτή η ενεργειακή διαφορά σε ένα δεδομένο στοιχείο, είναι πάντα ίδια (χαρακτηριστική του στοιχείου) το εκπεμπόμενο φωτόνιο θα έχει την ίδια ενέργεια. Γι αυτό με καθορισμό της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτίνας X από ένα άγνωστο στοιχείο, μπορούμε να βρούμε την ταυτότητα του [19-21].

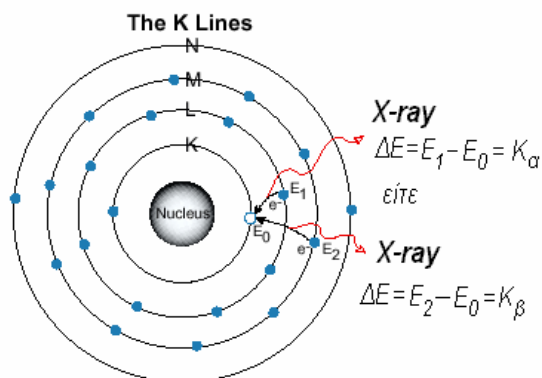
Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X υψηλής ενέργειας φωτόνια εκπέμπονται από μια πηγή (X-ray tube) και «χτυπάνε» τον στόχο-δείγμα υπό εξέταση. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Τα primary photons από την πηγή ακτίνων X (X-ray tube) έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να καταφέρουν να εκβάλουν ηλεκτρόνια από την εσωτερικές στοιβάδες K ή L εκτός ατόμου του στόχου-δείγματος. Όταν αυτό συμβεί τα άτομα του στόχου-δείγματος γίνονται ιόντα, τα οποία είναι ασταθή. Αυτό το φαινόμενο καλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Ακτινοβολία προερχόμενη από πηγή ακτίνων X διεγείρουσα άτομο - φωτοηλεκτρική απορρόφηση [22] .

Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα L ή M μετακινούμενο στο κενό που έχει δημιουργηθεί στις εσωτερικές στοιβάδες K ή L θα καταφέρει να επαναφέρει τη σταθερότητα στο άτομο. Κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης το άτομο εκπέμπει την διαφορά ενέργειας μέσω δύο κυρίως ανταγωνιστικών μηχανισμών: την εκπομπή *ηλεκτρονίου Auger* και την εκπομπή *χαρακτηριστικής ακτίνας X* (Εικόνα 7). Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger ή των χαρακτηριστικών ακτίνων X εξαρτώνται από τις στοιβάδες μεταξύ των οποίων παρατηρείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Το φαινόμενο των

ηλεκτρονίων *Auger* είναι ανταγωνιστική διαδικασία σε σχέση με το φθορισμό ακτίνων X. Αυτό συμβαίνει αφού κατά την διαδικασία της αποδιέγερσης, η προσλαμβάνουσα ενέργεια μεταφέρεται σε ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου του στόχου-δείγματος, προκαλώντας την εκτίναξη του από το άτομο (ηλεκτρόνιο *Auger*). Είναι πιο πιθανό να έχουμε ηλεκτρόνια *Auger* σε στοιχεία με χαμηλό Z [22].



Εικόνα 7. Εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας X [22]

Καθώς λοιπόν γίνεται αυτή η μετάβαση έχουμε εκπομπή ενός φωτονίου, γνωστή ως δευτερεύουσα ακτίνα X. Αυτό το φαινόμενο καλούμε *φθορισμό*. Η δευτερεύουσα ακτίνα X που παράγεται είναι *χαρακτηριστική* του εκάστοτε του υπό εξέταση στοιχείου του στόχου-δείγματος. Η ενέργεια E της εκπεμπόμενης ακτίνας X καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων που συμμετείχαν στην μετάβαση [23].

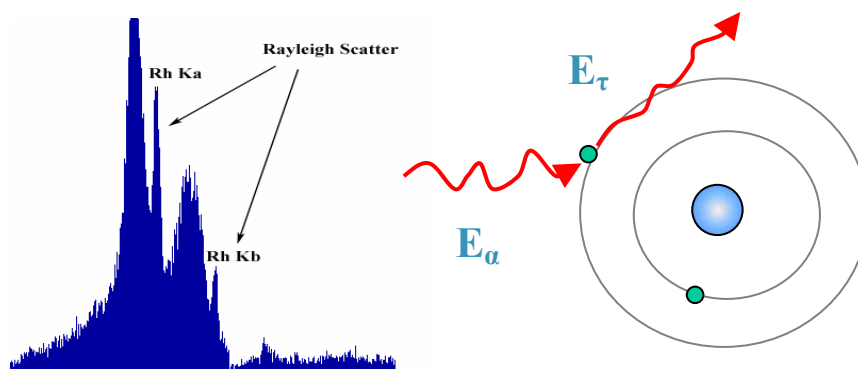
1.3.1 Επιπλέον κορυφές κατά την μέτρηση στο φθορισμό ακτίνων X

Κατά την διαδικασία μέτρησης φασμάτων φθορισμού παρατηρούμε στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές του εκάστοτε στόχου [22, 23-25].

- Γραμμές σκέδασης Rayleigh
- Γραμμές σκέδασης Compton
- Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)
- Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)
- Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων X - Γραμμές εμπέδησης (Bremstrahlung)

Rayleigh Scatter

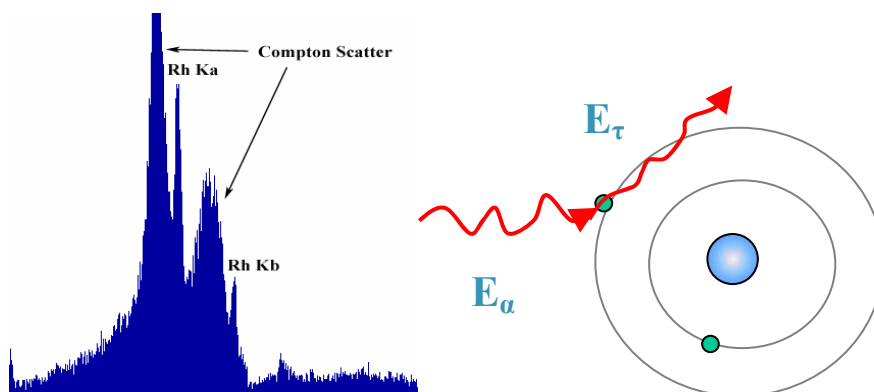
Τέτοιες ακτίνες X προέρχονται από την πηγή, ή το στόχο, οι οποίες δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειες τους δεν χάνεται κατά την σύγκρουση. Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα και μιλάμε για ελαστική σκέδαση (Εικόνα 8)



Εικόνα 8. Σκέδαση Rayleigh κατά την καταγραφή και μέτρηση φασμάτων XRF

Σκέδαση Compton

Τέτοιες ακτίνες X προέρχονται από την πηγή ή το στόχο, χωρίς να έχουν προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειες τους χάνεται κατά την σύγκρουση ($E_{\alpha} > E_{\tau}$). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα, ασθενέστερες ενεργειακά σε σχέση με τις ακτίνες X και αναφέρεται ως ανελαστική σκέδαση (Εικόνα 9).



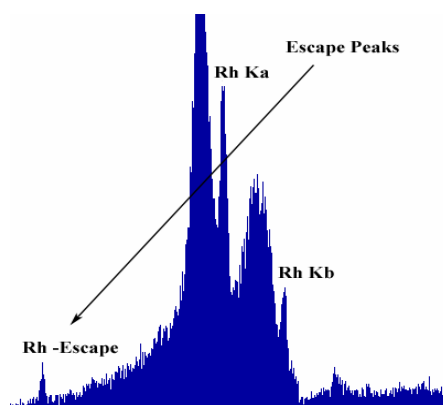
Εικόνα 9. Σκέδαση Compton κατά την καταγραφή και μέτρηση φασμάτων XRF

Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)

Όταν δυο φωτόνια «χτυπήσουν» τον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή, ο φθορισμός που ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή, αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια. Κατα συνέπεια η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια X (Element keV).

Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)

Μερικός φθορισμός του πυριτίου του ανιχνευτή στην επιφάνεια του διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια $E_{\text{στοχου}} \text{ keV} - \text{Si keV}$ (1.74 keV) (Εικόνα 10).

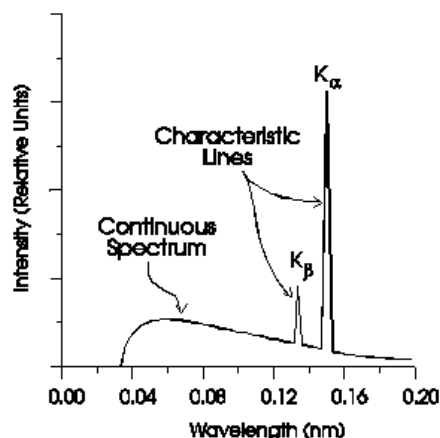


Εικόνα 10. Escape Peaks κατά την καταγραφή και μέτρηση φασμάτων XRF

Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων X (Brehmstrahlung)

Όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια "κτυπούν" ένα μεταλλικό στόχο, το μεγαλύτερο μέρος από την κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω συγκρούσεων μεταξύ εισβαλλομένων ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων σθένους μέσα στο μεταλλικό στόχο. Από τις βασικές γνώσεις που ξέρουμε από την Φυσική, όταν τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό, κάποιο μέρος από την ενέργεια τους ακτινοβολείται εκτός στόχου, αλλά με φωτόνια χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο, όταν 35 keV ηλεκτρόνια χτυπήσουν ένα μεταλλικό στόχο, αυτά συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια μέσα στο μεταλλικό στόχο και επιβραδύνονται σε πολύ μικρή απόσταση. Αυτή η γρήγορη επιβράδυνση των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια των κρούσεων, παράγει το συνεχές φάσμα των ακτίνων X. Κάποιες από τις κρούσεις προκαλούν απότομη απώλεια αρκετού μεγάλου μέρους της ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με σχετικά μεγάλη ενέργεια (Ακτίνες X). Άλλες κρούσεις είναι ασθενέστερες και έχουν ως αποτέλεσμα μόνο μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων. Αυτές οι κρούσεις παράγουν φωτόνια χαμηλής ενέργειας (πχ UV ακτινοβολία). Αφού ο βαθμός της επιβάρυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτων ηλεκτρόνιο, τα φωτόνια που

εκπέμπονται έχουν ενέργειες διάφορων τιμών. Τέτοια φωτόνια διαμορφώνουν το συνεχές φάσμα εκπομπής, όπως φαίνεται στην εικόνα 11.

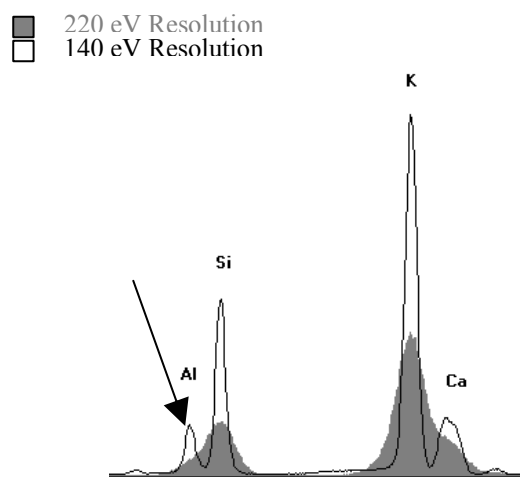


Εικόνα 11. X-ray φάσμα του Cu, όπου φαίνεται το συνεχές φάσμα και οι χαρακτηριστικές ακτίνες X.

1.3.2 Παρεμβολές κατά την μέτρηση φασμάτων XRF[25,]

Κατά τη διαδικασία μέτρησης φασμάτων XRF εμφανίζονται σειρά από παρεμβολές που εντάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τις φασματικές παρεμβολές, τις περιβαντολογικές παρεμβολές και τις παρεμβολές μήτρας.

Φασματικές παρεμβολές: πρόκειται για κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές ενδιαφέροντος (του στόχου). Για παράδειγμα αλληλοεπικάλυψη γραμμών K και L για τα S & Mo, Cl & Rh, As & Pb, αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών στοιχείων Al & Si, S & Cl, K & Ca. Με κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή μπορούμε να διαχωρίσουμε τις επικαλυπτόμενες φασματικές γραμμές (Εικόνα 12).

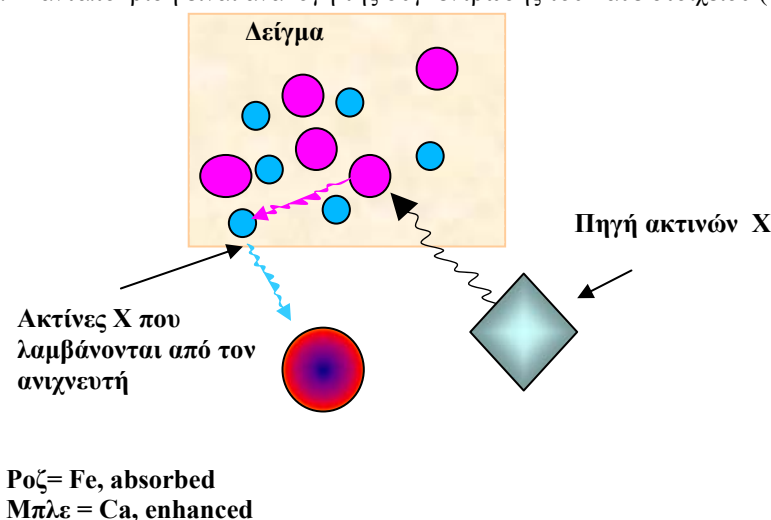


Εικόνα 12. Αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών στοιχείων

Περιβαντολογικές παρεμβολές: Τα ελαφρά στοιχεία (Na - Cl) εκπέμπουν ασθενείς ακτίνες X, που εύκολα απορροφούνται από τον αέρα. Μπορούμε όμως να τις ανιχνεύσουμε αν εμπλουτίσουμε τον αέρα με He (μικρότερης πυκνότητας από ότι ο αέρας κατά συνέπεια μικρότερη εξασθένιση) η εκκενώνοντας τον χώρο μέτρησης με κατάλληλη αντλία κενού.

Παρεμβολές μήτρας: Φαινόμενα απορρόφησης /ενίσχυσης: απορρόφηση έχουμε όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά η σκεδάζει τον φθορισμό του στοιχείου που ενδιαφερόμαστε, ενώ ενίσχυση έχουμε όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν ένα άλλο στοιχείο, ενισχύοντας το σήμα του. Συντελεστές επιρροής η αλλιώς α- αντιστάθμισης χρησιμοποιούνται για να διορθώσουν μαθηματικά τις παρεμβολές μήτρας. Πχ. Κατά την διέγερση ενός στόχου, ο οποίος αποτελείται και από σίδηρο και ασβέστιο, οι προσπίπτουσες ακτίνες X διεγείρουν το Σίδηρο, του

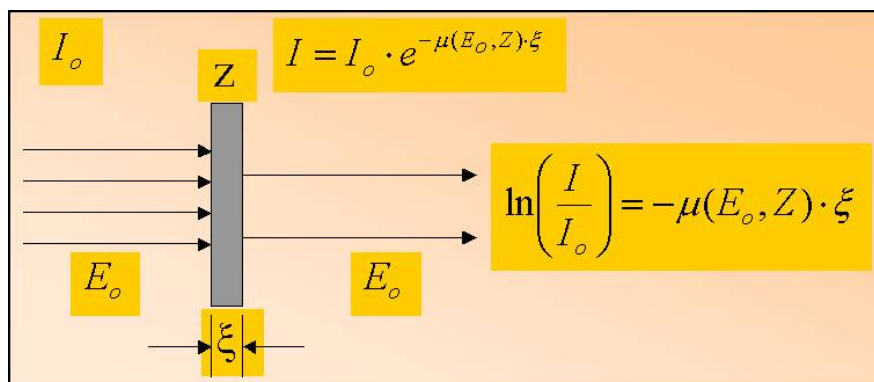
οποίου ο φθορισμός είναι ικανός να διεγείρει το ασβέστιο. Έτσι μπορούμε να ανιχνεύουμε το ασβέστιο και όχι το σίδηρο. Η ανταπόκριση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου (Εικόνα 13).



Εικόνα 13. Παρεμβολές μήτρας κατά την μέτρηση φασμάτων XRF

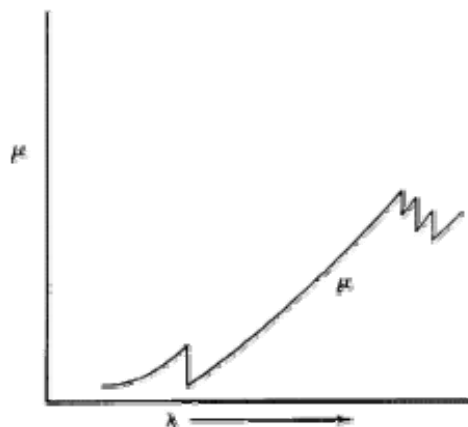
1.4 Απορρόφηση ακτίνων X. Ο νόμος Beer-Lambert

Η απορρόφηση μιας δέσμης ακτίνων X, ενέργειας E_o , εκφράζεται από τον ολικό μαζικό συντελεστή εξασθένησης μ (cm^2/g) που συμπεριλαμβάνει όλες τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ακτίνων X και ύλης, δηλαδή την φωτοηλεκτρική απορρόφηση, την ελαστική (Rayleigh) και την ανελαστική (Compton) σκέδαση (Εικόνα 14). Ο συντελεστής μ εξαρτάται έντονα από την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ($\sim E_o^{-3}$) και τον ατομικό αριθμό του απορροφητή ($\sim Z^3-4$). Το πάχος του απορροφητή ξ εκφράζεται σε μονάδες επιφανειακής πυκνότητας (g/cm^2) και ισούται με το γινόμενο της πυκνότητας ρ (g/cm^3) που έχει με το πάχος του χ (cm).



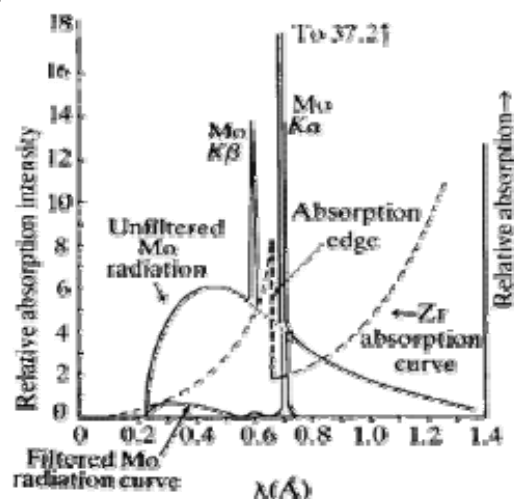
Εικόνα 14. Απορρόφηση ακτίνων X-Νόμος Beer-Lambert

Αν καταγράψουμε τον συντελεστή απορρόφησης μ σε σχέση με το μήκος κύματος των ακτίνων X που απορροφούνται από ένα υλικό, θα βρούμε μια μάλλον παράξενη γραφική παράσταση (εικόνα 15). Μια ήρεμη καμπύλη ακολουθείται από έντονα «σκαλοπάτια» αυτές οι ασυνέχειες λέγονται όρια ή ακμές απορρόφησης και τέτοια έχουμε στα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στην ενέργεια που χρειάζεται για την διέγερση του στοιχείου-στόχου. Ειδικότερα το όριο στις K γραμμές ενός στοιχείου βρίσκεται μόλις στο μικρότερο μήκος κύματος των K_β γραμμών αυτών των στοιχείων. Όπως οι χαρακτηριστικές ακτίνες X, έτσι και τα όρια απορρόφησης τείνουν προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, για στοιχεία με μικρότερο Z. Μπορούμε να δούμε στην εικόνα την καμπύλη απορρόφησης του Ζιρκονίου



Εικόνα 15. Συντελεστής απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος [27]

Αν δούμε την εικόνα 16 μπορούμε να δούμε την καμπύλη απορρόφησης για το Ζιρκόνιο, στο φάσμα εκπομπής του Μολυβδαινίου. Εκεί το όριο απορρόφησης του ζιρκονίου είναι μεταξύ των K_{α} και K_{β} του μολυβδαινίου. Με άλλα λόγια αν περάσουμε ακτινοβολία Μολυβδαινίου (Mo) μέσα από ένα φύλλο Ζιρκονίου (Zr) το μέταλλο του Ζιρκονίου θα απορροφήσει την K_{β} του Μολυβδαινίου πολύ πιο ισχυρά σε σχέση με την K_{α} . Στη εικόνα 16 βλέπουμε επίσης σχηματικά την κατανομή των εντάσεων μετά την χρήση φίλτρου Ζιρκονίου.



Εικόνα 16. Σχετική ένταση απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος [27]

Το υψηλό βάθος διείσδυσης των ακτίνων X μέσα στα υλικά και η μεταβλητότητα του συντελεστή απορρόφησης, λόγω διαφορετικού υλικού πάχους βοηθάει στην χρήση των ακτίνων X στην ακτινογραφία, τόσο για ιατρικές όσο και για βιομηχανικές εφαρμογές.

1.5 Ανίχνευτές ακτίνων X

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X γίνεται, επί το πλείστον μέσω ανίχνευτών στερεάς κατάστασης (Πίνακας 3). Ανίχνευτές τύπου $Si(Li)$ και $HPGe$, που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, χρησιμοποιούνται κατά παράδοση, λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας. Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI_2 , $Si-PIN$, $Si-DRIFT$ και $CdZnTe$, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες περίπου $-30^{\circ}C$. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανίχνευτών $Si(Li)$ και $HPGe$, η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά επιδόσεων των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων X [28-31].					
	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI ₂
Διακριτική ικανότητα (eV) (FWHM στα 5.9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N ₂	Υγρό N ₂	Peltier	Peltier	Peltier

1.6 Βαθμονόμηση της διάταξης

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται έντονα από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Επιπρόσθετη είναι η σημασία της σταθερής γεωμετρίας κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.

Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος. Μερικές φορές η ανάλυση μπορεί να βασίζεται μόνο σε θεωρητικούς υπολογισμούς και μια βάση δεδομένων βασικών παραμέτρων, χωρίς να χρειάζεται η χρήση βαθμονόμησης με πρότυπο δείγμα. Αυτό είναι πιο πιθανό να συμβεί σε δείγμα ενός στοιχείου ή δείγματα ενός λεπτού επιστρώματος, γνωστού πάχους [22].

1.7 Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται τόσο από τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος όσο και από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm[22, 28].

1.8 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Karton, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα [28].

1.9 Κατάλληλες συνθήκες λήψης φασμάτων XRF

Η εκλογή των κατάλληλων συνθηκών για μια ανάλυση και λήψη φασμάτων XRF είναι μια πολύπλοκη και κρίσιμη διαδικασία. Η σπουδαιότητα της επιλογής έχει να κάνει ακόμη και με την ανίχνευση στοιχείων συγκέντρωσης ppm όπου υπάρχει πιθανότητα, χωρίς κατάλληλες συνθήκες να μην είναι καθόλου ανιχνεύσιμο. Υπάρχουν δυο βασικές αρχές που πρέπει να τηρούνται για τις βέλτιστες συνθήκες μέτρησης και ανάλυσης.

A. πρέπει να υπάρχει μια σημαντική κορυφή της πηγής πάνω από το όριο απορρόφησης του στοιχείου υπό εξέταση. Αυτή μπορεί να είναι ένα K ή L όριο, ανάλογα τα όρια μέτρησης του μηχανήματος (κυρίως στα K). Όσο πιο κοντά είναι το όριο απορρόφησης στην ενέργεια της πηγής τόσο υψηλότερη θα είναι η ένταση και η ευαισθησία.

B. Το υπόβαθρο των ακτίνων X του στόχου υπό μελέτη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μειωμένο

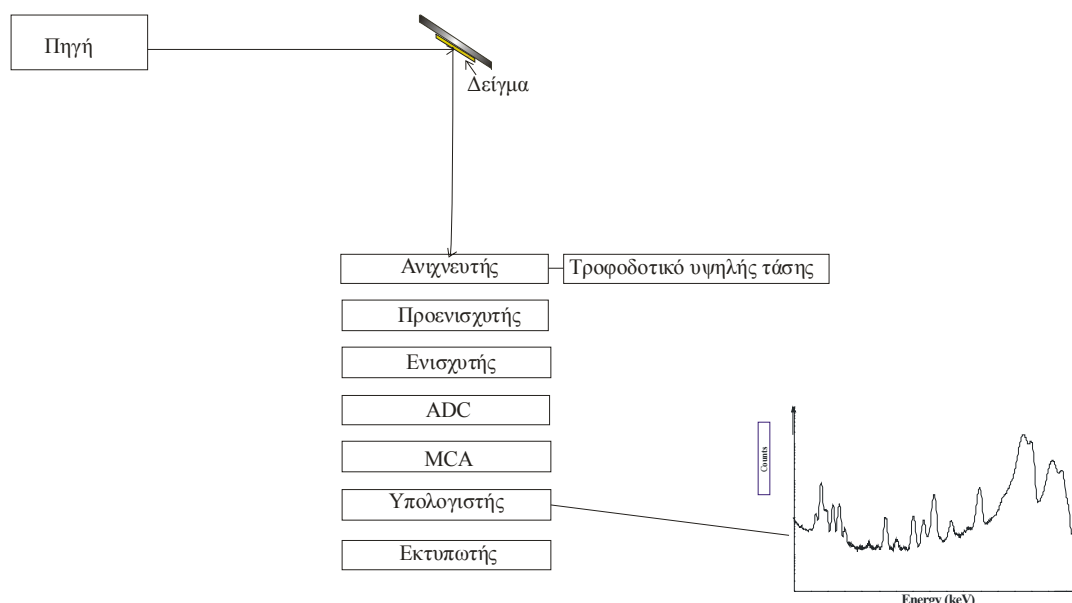
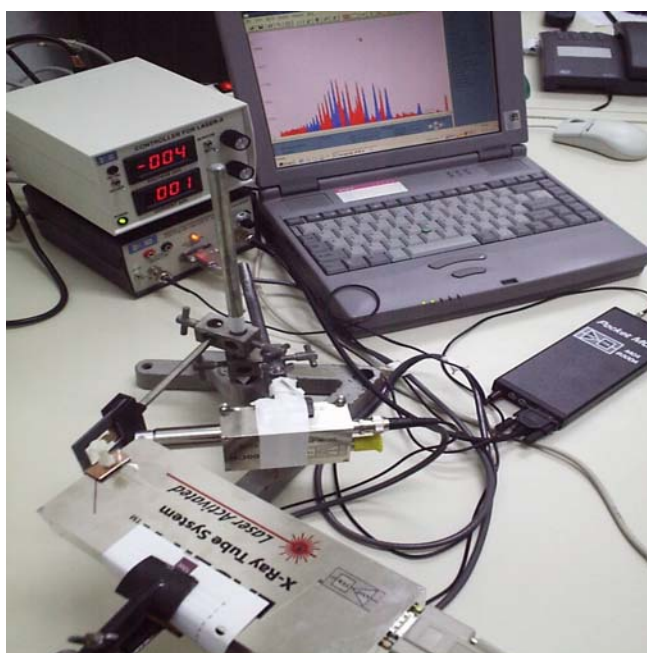
Η δυσκολία στην εκπλήρωση αυτών των δυο αρχών έγκειται στο ότι αυτές οι δυο αρχές είναι ανταγωνιστικές [25].

Οι εργαστηριακές ασκήσεις που προτείνονται αναφέρονται στην μελέτη της μεταβολής της ενέργειας χαρακτηριστικών ακτίνων X (της K ή L οικογένειας) με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που τις εκπέμπει (νόμος του Moseley), καθώς επίσης και στην μελέτη της εκθετικής απορρόφησης ακτίνων X στην ύλη (νόμος Beer-Lambert), μεταβάλλοντας, είτε την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, είτε το πάχος του απορροφητή.

2. Πειραματική διάταξη

Η πειραματικής διάταξης συντίθεται από έναν ανιχνευτή, μια πηγή ακτίνων X με την τροφοδοσία της, έναν ενισχυτή σήματος, έναν πολυκαναλικό αναλυτή και τον υπολογιστή [26], άποψη της οποίας φαίνεται στην εικόνα 17.

Εικόνα 17. Πειραματική διάταξη XRF



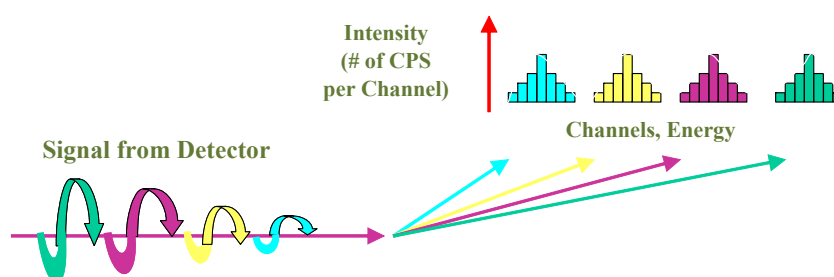
Εικόνα 18. Πειραματική διάταξη XRF

2.1 Ο XR-100CR Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής XR-100CR μπορεί να ανιχνεύσει, βέλτιστα, φωτόνια ενέργειας από 1 μέχρι 30 keV. Η απόδοση του πέφτει απότομα σε υψηλές ενέργειες [22]. Η έξοδος του ανιχνευτή XR-100CR ενισχύεται και στέλνεται σε ένα πολυκαναλικό αναλυτή (MCA). Αυτή η συσκευή μπορεί να αποδώσει γραφικά αριθμό μετρήσεων στον άξονα y σε σχέση με τον αριθμό των καναλιών (ενέργεια)

Το ύψος του παλμού που παράγεται είναι ανάλογο της ενέργειας της αντίστοιχης προσπίπτουσας ακτίνας X. Οι ηλεκτρικοί παλμοί του ανιχνευτή μεταφράζονται σε counts (counts ανά second, “CPS”), ενώ διαχωρίζονται στα διάφορα κανάλια μέσω του πολυκαναλικού αναλυτή (MCA) (Εικόνα 19).

Για την προστασία του ανιχνευτή υπάρχει ένα παράθυρο Βηρυλλίου (beryllium), αλλά για να ανιχνευτούν ακτίνες X χαμηλής ενέργειας πρέπει αυτό το παράθυρο να είναι λεπτό. Το συγκεκριμένο παράθυρο στον προκειμένο ανιχνευτή είναι πάχους 0.001”. Εξαιτίας του πολύ μικρού πάχους και της σύστασης του είναι πολύ ευαίσθητο και εύθραυστο. Για αυτό όταν δεν γίνονται μετρήσεις προφυλάσσεται πάντα από ένα πλαστικό καπάκι.



Εικόνα 19. Οι ηλεκτρικοί παλμοί σε counts ανά second, “CPS”, ενώ διαχωρίζονται στα διάφορα κανάλια μέσω του πολυκαναλικού αναλυτή.

3. Εκπαιδευτικά πειράματα

3.1 Πειραματική Άσκηση «Νόμος του Moseley»

Ο κύριος στόχος αυτού του πειράματος είναι η επιβεβαίωση του νόμου του Moseley. Φάσματα ακτινών X από γνωστή σύνθεσης δείγματα θα χρησιμοποιηθούν για την εξακρίβωση του νόμου Moseley και για την βαθμονόμηση του ανιχνευτή μας. Μετά την βαθμονόμηση το σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της ταυτότητας κάποιων άγνωστων δειγμάτων.

3.1.1 Σκοπός της άσκησης

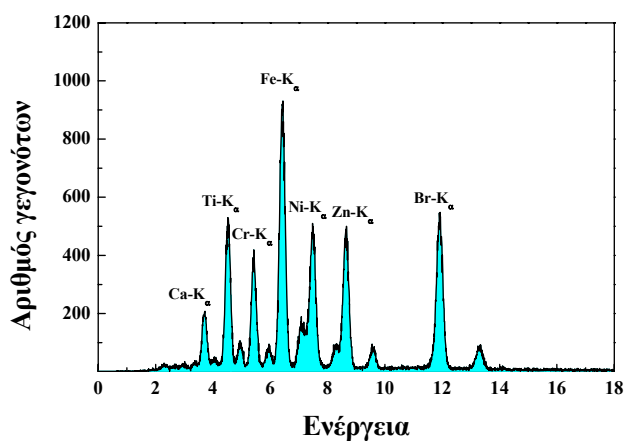
«Η πειραματική επιβεβαίωση του νόμου του Moseley».

3.1.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης

1. Μέτρηση πολυστοιχειακού δείγματος σε μορφή δισκίου.
2. Προσδιορισμός των καναλιών που αντιστοιχούν στις ανιχνευόμενες κορυφές και βαθμονόμηση του πολυκαναλικού αναλυτή – Γραφική παράσταση της σχέσης Ενέργεια=f(κανάλι).
3. Προσδιορισμός των πειραματικών ενεργειών των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X της K_{α} ομάδας μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης Ενέργεια=f(κανάλι).
4. Γραφική παράσταση της $E^{1/2}=f(Z)$, γραμμική προσαρμογή και προσδιορισμός των συντελεστών της ευθείας.
5. Εξαγωγή των σταθερών σ , C .

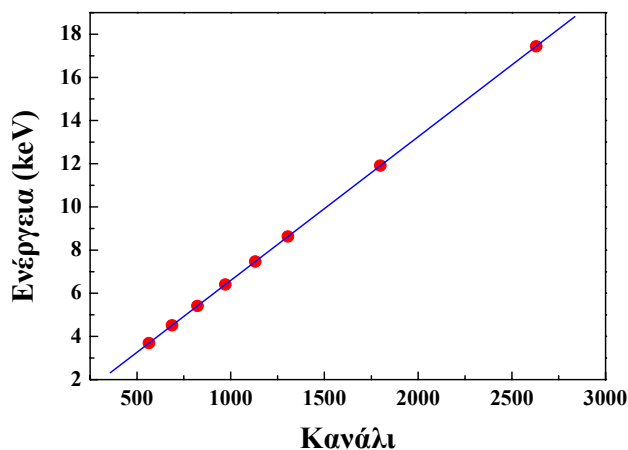
3.1.3 Εκτέλεση άσκησης

- a. Αρχικά κάνουμε μια μέτρηση από ένα γνωστή σύνθεσης πολυστοιχειακό δισκίο (Εικόνα 20)



Εικόνα 20. Μέτρηση XRF πολυστοιχειακού δισκίου

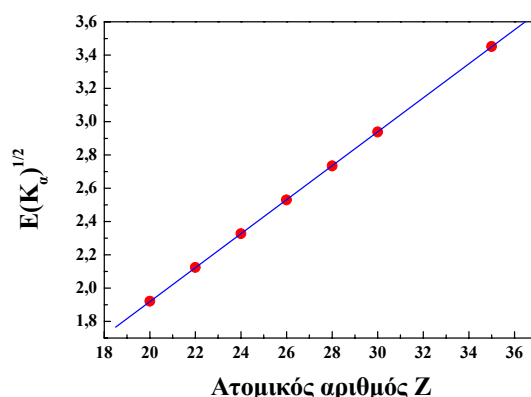
β. Έπειτα μέσω κατάλληλου προγράμματος προσδιορίζουμε τα κανάλια που αντιστοιχούν στις ανιχνευόμενες κορυφές και βαθμονομούμε τον πολυκαναλικό αναλυτή, κάνοντας εντέλει την γραφική παράσταση της σχέσης Ενέργεια=f (κανάλι) (Εικόνα 21). Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να προσδιορίσουμε τις πειραματικές ενέργειες των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X της K_α ομάδας μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης Ενέργεια=f(κανάλι).



Εικόνα 21. Καμπύλη βαθμονόμησης-Ενέργεια -Κανάλι

γ. Στην συνέχεια προσδιορίζουμε πειραματικά την $E(K_{\alpha})$ και κάνουμε τη γραφική παράσταση του

$$\sqrt{E} = \sqrt{C} \cdot (Z - \sigma)$$



Εικόνα 22. Γραφική παράσταση του $\sqrt{E} = \sqrt{C} \cdot (Z - \sigma)$, βάσει βαθμονόμησης, των πειραματικών ενεργειών των ανιχνευόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X της K_{α}

Από την κλίση και την σταθερά της γραφικής (Εικόνα 22) καθορίστε τις σταθερές σ και C . Είναι η σ κοντά στο 1? Θα συμφωνούσατε για μια τιμή διαφορετική?

δ. Μετρήστε και αναλύστε το XRF φάσμα 4 άγνωστων στόχων. Αναγνωρίστε τα διάφορα στοιχεία του κάθε στόχου.

ε. Μετρήστε και αναλύστε το XRF φάσμα 4 στόχων με υψηλό ατομικό βάρος ($Z \geq 47$). Αναγνωρίστε τις La γραμμές, κάντε την γραφική παράσταση του $(1/\lambda)^{1/2}$ σε συνάρτηση με το Z και βρείτε την κλίση.

ζ. Χρησιμοποιήστε την πειραματική διάταξη, για 30-60 λεπτά χωρίς την χρήση ενός στόχου και προσπαθήστε να αναγνωρίσετε τις ακτίνες X στο υπόβαθρο, οι οποίες είναι σε υπέρθεση σε κάποια από τα προηγούμενα φάσματα που πήρατε.

3.2 Πειραματική άσκηση: Ο νόμος «Beer-Lambert»

3.2.1 Σκοπός της άσκησης

Με απορροφητές τα στοιχεία Al και Mo :

1. Να μελετηθεί η εκθετική μείωση της έντασης της εξερχόμενης δέσμης από το πάχος του απορροφητή για δέσμες ακτίνων X διαφορετικής ενέργειας – Προσδιορισμός του ολικού μαζικού συντελεστή εξασθένησης $\mu(E_o, Z)$ για συγκεκριμένες ενέργειας ακτίνων X στα στοιχεία Al και Mo .
2. Να προσδιοριστεί στα ανωτέρω στοιχεία η εξάρτηση του ολικού μαζικού συντελεστή εξασθένησης $\mu(E_o, Z)$ από την ενέργεια της εισερχόμενης δέσμης.

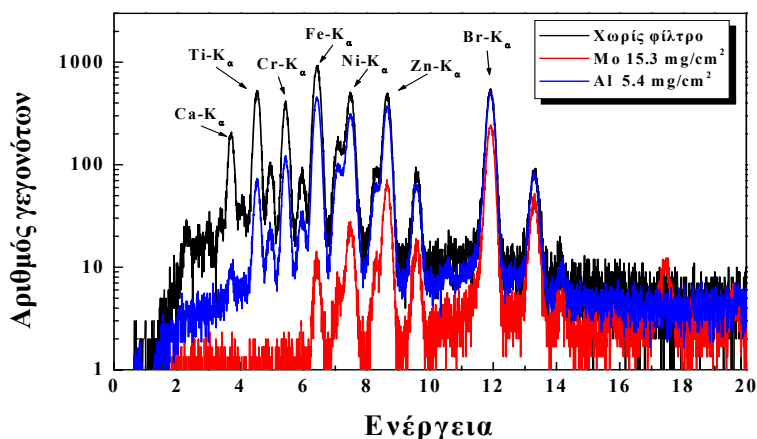
3.2.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης

	Θεωρία	Πείραμα
C	0.0102	0.0104 ± 0.003
σ	1	1.20 ± 0.04

1. Στην θέση του δείγματος τοποθετείται ο πολυστοιχειακός στόχος που εκπέμπει χαρακτηριστικές ακτίνες X στο εύρος 3.5-12 keV.
2. Για συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ακτίνες X προσδιορίζεται ο αριθμός των ανιχνευόμενων γεγονότων ανά μονάδα χρόνου.
3. Μπροστά στον ανιχνευτή τοποθετούνται ελάσματα του απορροφητή αυξανόμενου πάχους. Σε κάθε περίπτωση προσδιορίζεται ο αριθμός των ανιχνευόμενων ακτίνων X ανά μονάδα χρόνου στις συγκεκριμένες ενέργειες.
4. Γίνεται η γραφική παράσταση της λογαριθμικής μείωσης της καταγραφόμενης έντασης σε συνάρτηση με το πάχος του απορροφητή.
5. Από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης στο υλικό του απορροφητή στη συγκεκριμένη ενέργεια.

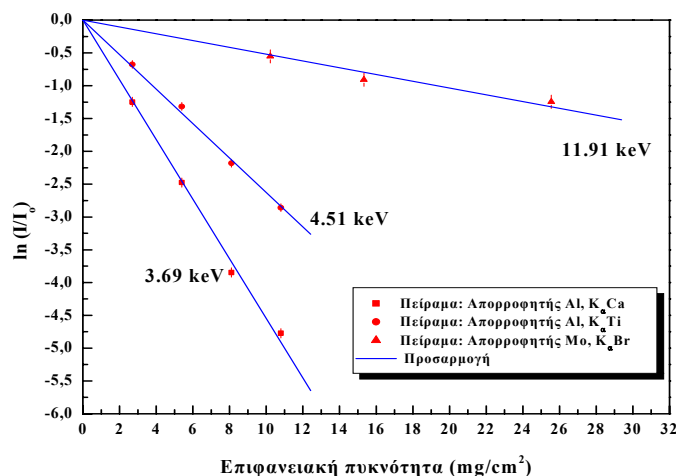
3.2.3 Εκτέλεση άσκησης

Μετράμε λοιπόν το φάσμα ενός πολυστοιχειακού δείγματος με τη χρήση απορροφητών Al και Mo (Εικόνα 23).



Εικόνα 23. Φάσμα ενός πολυστοιχειακού δείγματος με τη χρήση απορροφητών Al και Mo.

Έπειτα φτιάχνουμε την γραφική παράσταση της λογαριθμικής μείωσης της καταγραφόμενης έντασης σε συνάρτηση με το πάχος του απορροφητή (Εικόνα 24). Από την κλίση της ευθείας προσδιορίζουμε το μαζικό συντελεστή εξασθένησης στο υλικό του απορροφητή στη συγκεκριμένη ενέργεια.



Εικόνα 24. Προσδιορισμός μαζικών συντελεστών εξασθένησης.

Στην συνέχεια βλέπουμε την ενεργειακή εξάρτηση μαζικών συντελεστών εξασθένησης.

Πίνακας 3. Ενεργειακή εξάρτηση μαζικών συντελεστών εξασθένησης.				
Ενέργεια Ακτίνων X (keV)	Κατηγορία χαρακτηριστικής	Απορροφητής	Πείραμα (cm ² /g)	Θεωρία (cm ² /g)
3.69	K _α Ca	Αλουμίνιο	454.7 ± 8.4	448.4
4.51	K _α Ti	Αλουμίνιο	262.8 ± 4.8	258.5
11.91	K _α Br	Μολυβδαίνιο	51.8 ± 3.1	54.4

4. Συμπεράσματα

Οι πειραματικές ασκήσεις που προτείνονται στην εργασία αυτή και παραθέτονται εκτενώς αποσκοπούν στην συμβολή τους στην εκπαιδευτική διαδικασία της εξοικείωσης του φοιτητή και φοιτήτριας με την γνώση των ακτίνων X μέσω της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X και της επιβεβαίωσης της ισχύος των νόμων Moseley και Beer-Lambert. Μπορούν να αποτελέσουν την αφορμή για μια ουσιαστικότερη κατανόηση από την μεριά των σπουδαστών τόσο θεμάτων και τεχνολογιών που σχετίζονται με την παραγωγή και ανίχνευση των ακτίνων X, βασικών αρχών γύρω από την θεωρία των ακτίνων X, όσο και θεμάτων που έχουν να κάνουν με την αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF).

5. Βιβλιογραφία

1. Web site <http://www.iun.edu/~cpanhd/C101webnotes/composition/dalton.html>
2. Mendeleev's Dream: The Quest for the Elements by Paul Strathern, Berkley Publishing Group Berkley, 2002.
3. Web site <http://www.bookrags.com/sciences/earthscience/periodic-table-predicting-the-struct-woes-02.html>
4. J.J Thomson's Electron, Steve Adams, Phys. Educ. 32: 207, 1997.
5. J.J. Thomson and the Discovery of the Electron by E. A. Davis, CRC 1997.
6. Mendeleev And The Periodic Table (Primary Sources of Revolutionary Scientific Discoveries and Theories Series, by Katherine White, Rosen Publishing Group, 2004.
7. Dmitri Mendeleev and the Periodic Table (Uncharted, Unexplored, and Unexplained), Susan Zannos, Mitchell Lane, 2004.
8. Models and Modelers of Hydrogen: Thales, Thomson, Rutherford, Bohr, Sommerfeld, Goudsmit, Heisenberg, Schrodinger, Dirac, Sallhofer, Akhlesh Lakhtakia (Ed) World Scientific Publishing Company, 1996.
9. The Bohr-Moseley synthesis and a simple model for atomic X-ray energies, M.A.B. Whitaker Eur. J. Phys., 213-220, 1999.
10. Elements of Modern X-ray Physics, Jens Als-Nielsen, Des McMorrow, John Wiley & Sons, 2001.
11. Handbook of X-Ray Spectrometry Revised and Expanded (Practical Spectroscopy, V. 29), Rene Van Grieken-CRC 2 ed., 2001.
12. Quantitative X-ray Spectrometry (Practical Spectroscopy), Ron Jenkins-CRC, 2 ed., 1995.
13. A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis, Victor E. Buhrke, Ron Jenkins, Deane K. Smith (Eds.), Wiley-VCH, 1997.
14. Web site: www.en.wikipedia.org, www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu
15. Web site <http://jan.ucc.nau.edu/~wittke/Microprobe/Xray-MoseleysLaw.html>.
16. R. Eisberg and R. Resnick, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles, 2d ed., Wiley, New York, 1985.
17. H. Haken and H. Wolf, The Physics of Atoms and Quanta, Springer, New York, 1996.
18. Imaging X-ray fluorescence spectroscopy using microchannel plate (MCP) relay Optics. A. P. Martin, A. N. Brunton, G. W. Fraser, A. D. Holland, A. Keay, J. Hill, N. Nelms, I. C. E. Turcu, R. Allott, N. Lisi, N. Spencer. X-Ray Spectrom, 1999, 28, 64-70.
19. X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Volker B.E. Thomsen, Debbie Schatzlein, Advanced Materials & Processes, 41-44, 2002
20. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis, by Eugene P. Bertin: Plenum Press, New York, 1978.

21. Quantitative X-ray Spectrometry, by Ron Jenkins, R.W.Gould, and Dale Gedcke: Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
22. Web site: www.amptek.com
23. Web site: www.innov-xsys.com
24. Field-Portable Non-Destructive Analysis of Lithic Archaeological Samples by X-Ray Fluorescence Instrumentation using a Mercury Iodide Detector: Comparison with Wavelength-Dispersive XRF and a Case Study in British Stone Axe Provenancing, Olwen Williams-Thorpe, Philip J. Potts and Peter C. Webb, Journal of Archaeological Science 26, 215–237, 1999.
25. Web site: www.learnXRF.com
26. Ιωάννης Α. Σιανούδης, Ανδρέας Γ. Καρύδας, Χαράλαμπος Ζαρκάδας: *Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF): Προτάσεις για ανάπτυξη εργαστηριακών ασκήσεων Φυσικής και ερευνητικών εφαρμογών*, 8ο Κοινό Συνέδριο της Ένωσης Ελλήνων Φυσικών & της Ένωσης Κυπρίων Φυσικών, 17- 19 Ιανουαρίου 2003, Καλαμάτα.
27. Web site: <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets/2/index.html>
28. Web site: www.omega.physics.uoi.gr
29. Some considerations on X-ray fluorescence use in museum measurements-the case of medieval silver coins, B. Constantinescu, R. Bugoi, E. Oberlauder-tarnoveanu, K. Parvan, Romanian Reports in Physics, Vol. 57, No. 4, P. 1021–1031, 2005.
30. A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry, A. Longoni, C. Fiorini, P. Leutenegger, S. Sciuti, G. Fronterotta, L. Struder, P. Lechner, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 409: 407-409, 1998.
31. Loupilov A., Sokolov A., Gostilo V, X-ray Peltier cooled detectors for X-ray fluorescence analysis. Radiation Physics and Chemistry 61: 463-464, 2001.