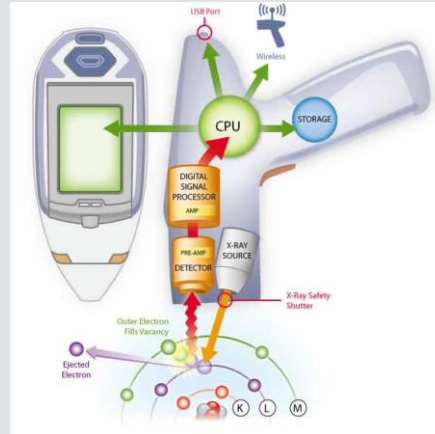


## Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Μη Καταστρεπτικές  
Αναλυτικές Τεχνικές

Δρ. Μάριος Κωστάκης -

Καθ. Αν. Οικονόμου



1

## Φασματομετρία Ακτίνων X

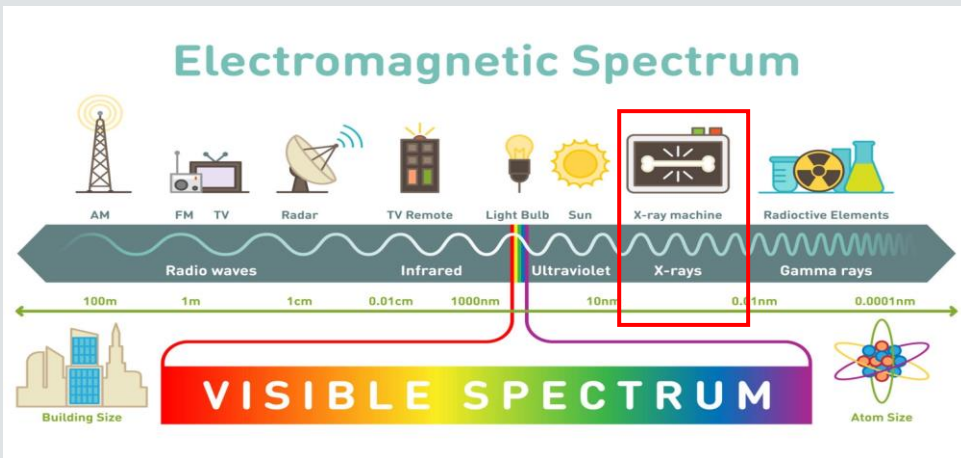
**Ορισμός:** Οι ακτίνες X είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος  $10^{-5}$ - $100 \text{ \AA}$ . Συνήθης αναλυτική περιοχή είναι  $0,1$ - $25 \text{ \AA}$ .

**Ιστορικά Στοιχεία:**

- Roentgen (1895) Ανακάλυψη ακτίνων X
- Barkla (1916) Φάσμα εκπομπής ακτίνων X
- Moseley (1913) Συνδυασμός γραμμών εκπομπής με ατομικό αριθμό
- Von Laue (1913) Περίθλαση ακτίνων X
- Siegbahn (1967) Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων X
- Αναλυτικές Εφαρμογές από τη δεκαετία του 50

2

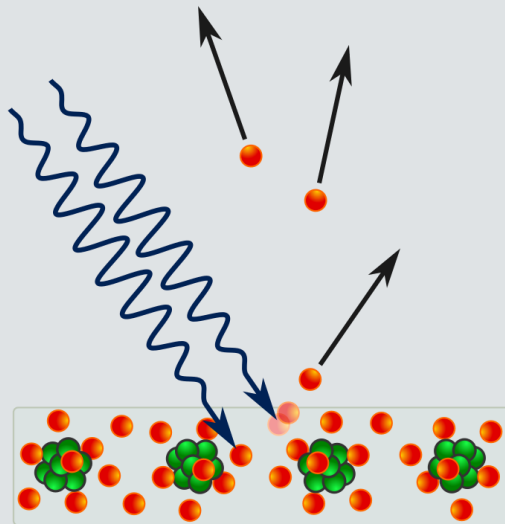
## Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



3

## Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

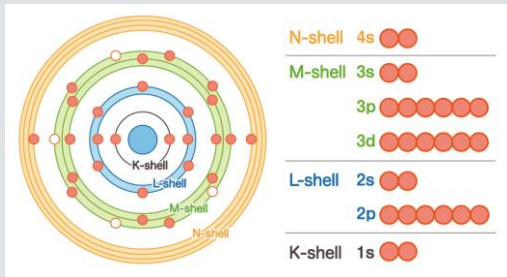
Είναι η κβαντική διεργασία κατά την οποία απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από μια επιφάνεια αγωγού όταν προσπέσει σε αυτή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας τέτοιας ώστε τα ηλεκτρόνια να κατορθώσουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί στην επιφάνεια αυτή.



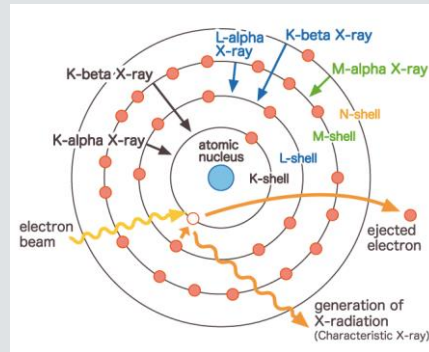
4

## Εκπομπή Ακτίνων X - Θεωρία

Ενεργειακές Στάθμες

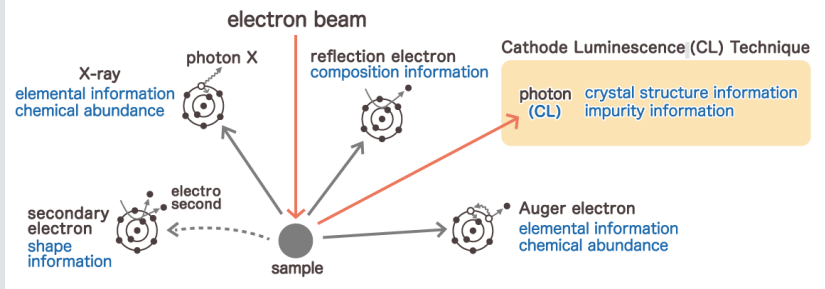


Μεταπτώσεις που παράγονται από τις ακτίνες X



5

## Κατάταξη Τεχνικών Ακτίνων X



<https://www.matsusada.com/column/sem-tech3.html>

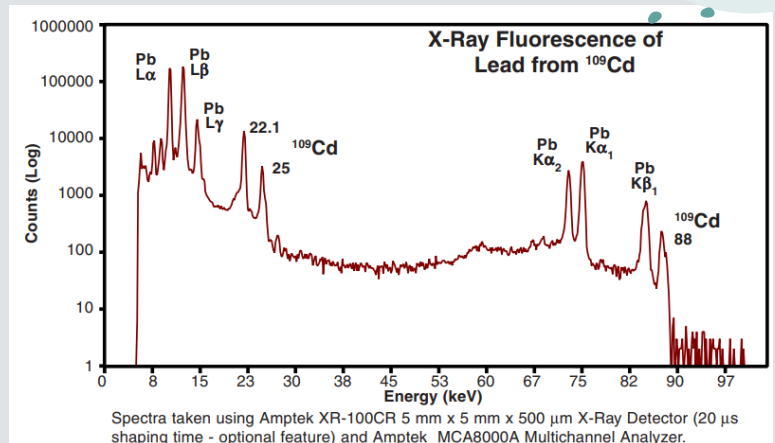
	Διέγερση	Μέτρηση
Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-ray Fluorescence, XRF)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	Φωτόνια
Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων X (X-ray Absorption)	Φωτόνια	
Φασματοσκοπία περίθλασης Ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)	Φωτόνια	
Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	Φωτόνια	Ηλεκτρόνια
Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	

6

## Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ

7

## Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ



**Συνεχές Φάσμα:** οφείλεται σε μετατροπή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε φωτόνια λόγω επιβράδυνσης

**Γραμμικό Φάσμα:** εκπομπή φωτονίων λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίων σε στιβάδες κατώτερης ενέργειας

8

## Ενεργειακές στάθμες

Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο, ανεξάρτητα της φυσικής και χημικής κατάστασης.

Οι φασματικές γραμμές παίρνουν τον κύριο συμβολισμό του (K, L, ...) από τη στιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο.

Οι φασματικές γραμμές περιγράφονται είτε από το μήκος κύματος  $\lambda$ , είτε από την ενέργεια, E.

Η ενέργεια των φασματικών γραμμών αυξάνει με τον ατομικό αριθμό.

Σε κάθε στοιχείο η ενέργεια των φασματικών γραμμών ελατώνεται από τις K στις L γραμμές.

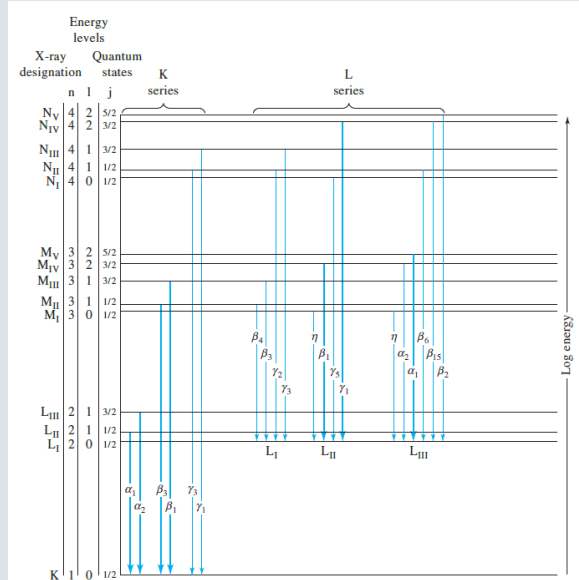
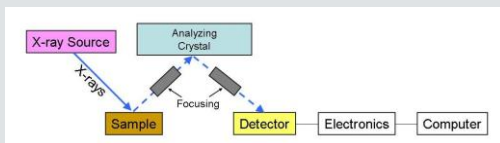


FIGURE 12-4 Partial energy level diagram showing common transitions producing X-rays. The most intense lines are indicated by the wider arrows.

9

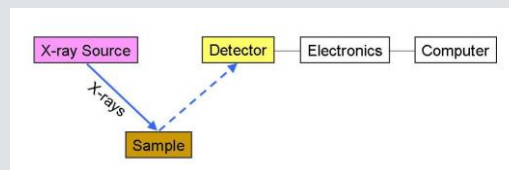
## Οργανολογία φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X

### Διασποράς μήκους κύματος



- Επιλογή μήκους κύματος
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Χαμηλή ακτινοβολία αναχαιτίσης
- Υψηλή διακριτική ικανότητα

### Διασποράς Ενέργειας



- Χαμηλό Κόστος
- Ταχύτερη ανάλυση

10

## Πηγές για όργανα φθορισμού ακτίνων X

- **Λυχνίες Ακτίνων X**

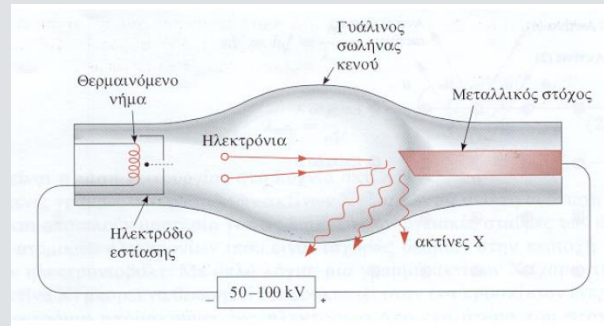
Μετατροπή της ενέργειας ηλεκτρονίων σε φωτόνια

Συνεχές φάσμα

Γραμμικό φάσμα

- **Ραδιοϊσότοπα**

- **Σύγχροτρα**



11

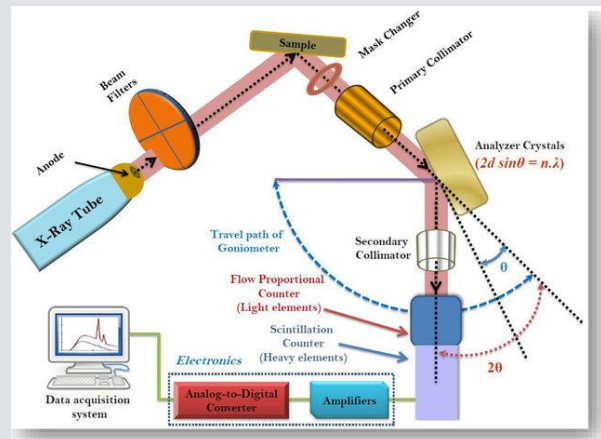
## Συστήματα επιλογής μήκους ακτίνων X

### Μονοχρωμάτορες

Βασίζεται στη σχέση Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

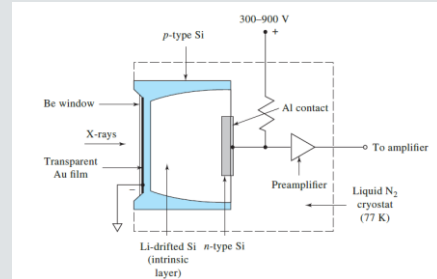
### Φίλτρα



12

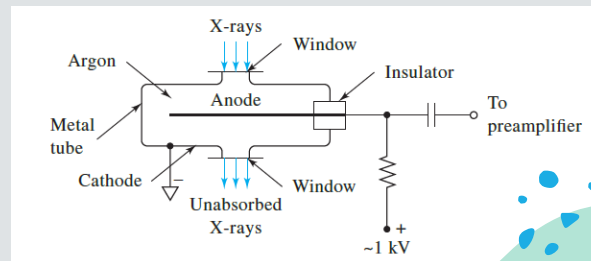
## Ανιχνευτές Ακτίνων Χ

### Ανιχνευτές στερεής κατάστασης



### Ανιχνευτές ιοντισμού

- Θάλαμοι ιοντισμού
- Απαριθμητές Geiger
- Αναλογικοί απαριθμητές



13

## Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής K ή L σειράς.

Η διαδικασία περιπλέκεται από αλληλοεπικαλύψεις γραμμών

Το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση και επιπλέον άλλων γραμμών

Στην ποσοτική ανάλυση παρατηρούνται φαινόμενα επίδρασης της μήτρας του δείγματος

Απαιτείται βαθμονόμηση με πρότυπα με σύσταση παρόμοια με του δείγματος ή χρήση εσωτερικού προτύπου

14

## *Εφαρμογές και χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X*

### Εφαρμογές

Μέταλλα και κράματα

Μέταλλα σε υγρά δείγματα

Ρυπαντές στην ατμόσφαιρα

Πετρώματα

### Πλεονεκτήματα

Μη Καταστροφική

Ταχεία

Μικρή προκατεργασία δείγματος

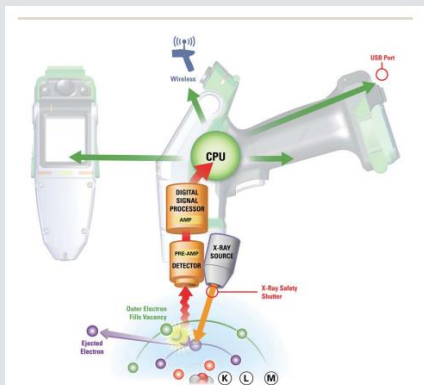
### Μειονεκτήματα

Χαμηλή ευαισθησία (>1 ppm)

Υψηλό κόστος

15

## *Φορητά XRF (Portable XRF)*



16



## Παράδειγμα εφαρμογής Αρχαιολογία Ακρωτήρι Σαντορίνη

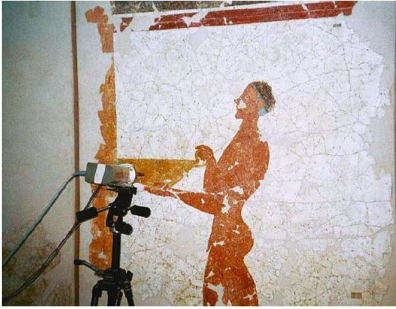
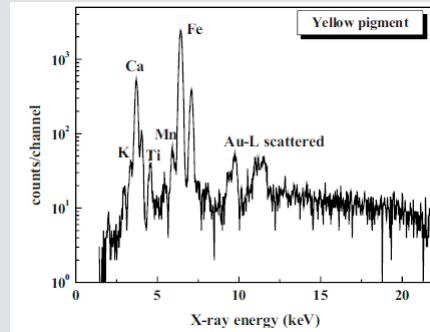
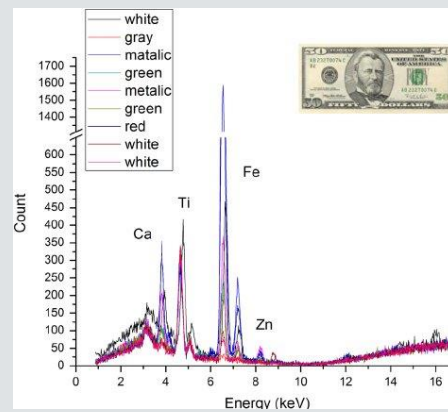
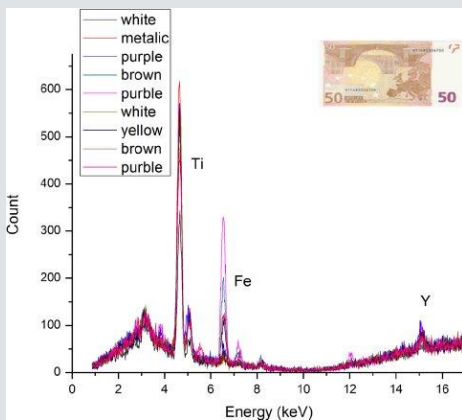


Fig. 1-2-9. In-situ EDXRF analysis at the Akrotiri archaeological site in Thera of a yellow (mustard) wall-painting pigment using PXRF-B portable spectrometer. (See also Color plate, p. 298)



17

## Παράδειγμα εφαρμογής 50€ vs 50\$ (EDXRF)



Πηγή: C.R. Appoloni a,n , F.L. Melquiades b, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.12.004>

18

## Παράδειγμα εφαρμογής κοσμήματα (αληθινό ή ψεύτικο)



Element	%	+/- 3σ
Gold (Au)	0.563	0.052
Zinc (Zn)	35.65	0.14
Osmium (Os)	0.193	0.056
Nickel (Ni)	0.104	0.007
Copper (Cu)	63.49	0.14

Πηγή: <https://www.olympus-ims.com/en/insight/worth-its-weight-in-gold-detecting-counterfeit-jewelry-with-xrf/>

19

## Παράδειγμα εφαρμογής κοσμήματα (αληθινό ή ψεύτικο)

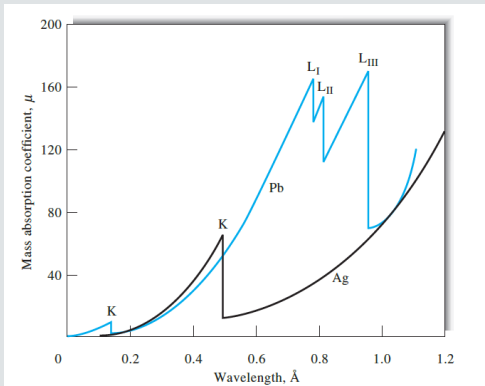


Element	%	+/- 3σ
Zinc (Zn)	0.33	0.17
Copper (Cu)	9.24	0.80
Cadmium (Cd)	7.73	0.73
Silver (Ag)	82.7	1.0

Πηγή: <https://www.olympus-ims.com/en/insight/worth-its-weight-in-gold-detecting-counterfeit-jewelry-with-xrf/>

20

## Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ



Νόμος του Beer:

$$\text{Log}(P/P_0) = \mu_M \rho x$$

$x$  = πάχος δείγματος

$\rho$  = πυκνότητα δείγματος

$\mu_M$  = μαζικός συντελεστής απορρόφησης

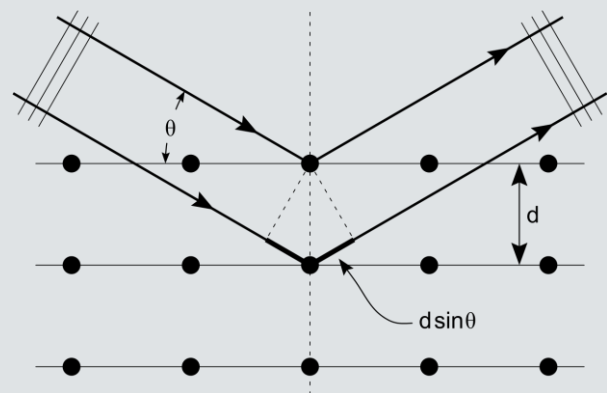
Το φάσμα έχει πριονωτή μορφή

Χαρακτηρίζεται από απότομες αλλαγές απορρόφησης μετά από κάθε ακμή απορρόφησης

Η ακμή οφείλεται σε φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι ακριβώς ίση με την απαιτούμενη για την απόσπαση ενός φωτοηλεκτρονίου

21

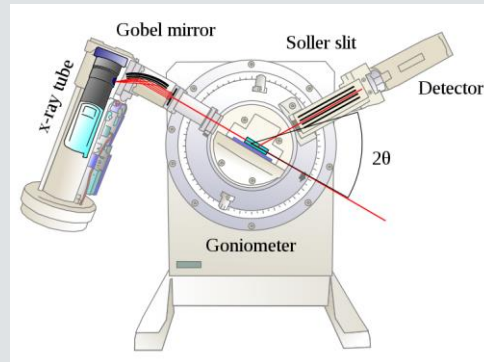
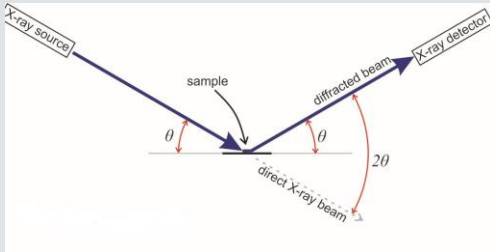
## Φασματομετρία Περίθλασης Ακτίνων Χ



**Εξίσωση Bragg:**  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$  (για συμβολή) ( $n$  = ακέραιος)

22

## Οργανολογία Φασματομετρίας περίθλασης Ακτίνων X

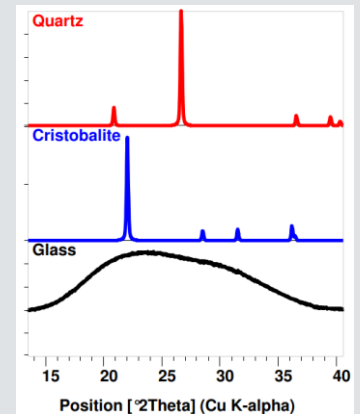
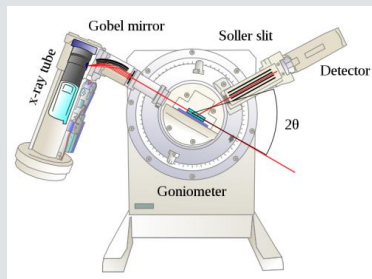


23

## Οργανολογία Φασματομετρίας περίθλασης Ακτίνων X

Προσδιορισμός της θέσης κάθε γραμμής σε σύγκριση με αρχείο φασμάτων

Ένταση κάθε γραμμής ανάλογη της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής



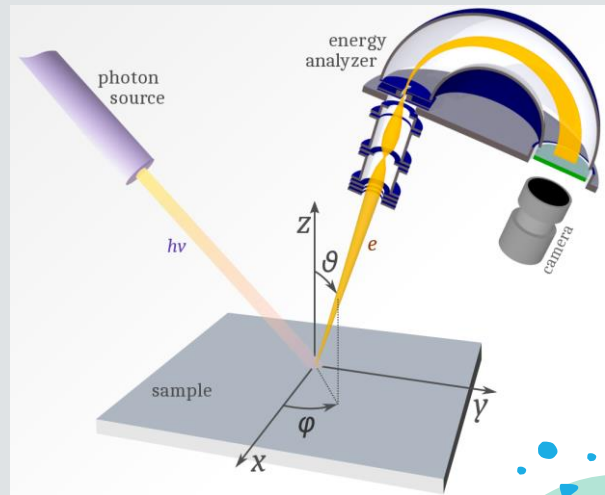
24

## Φωτοηλεκτρονική Φασματομετρία Ακτίνων Χ

Μέτρηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων

Αριθμός ηλεκτρονίων (ένταση) ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμησης

Ποιοτική αναγνώριση των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος



25

## Φωτοηλεκτρονική Φασματομετρία Ακτίνων Χ

### Εφαρμογές

Ποιοτική ανάλυση επιφανειών (μέταλλα, κράματα, ημιαγωγοί)

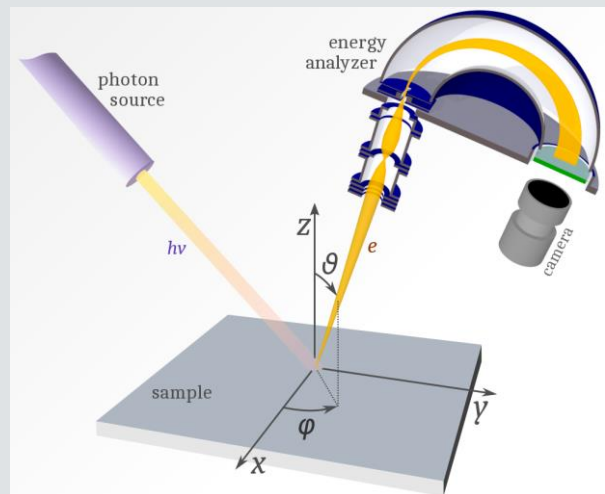
Διερεύνηση δομής (ενέργεια δέσμησης ηλεκτρονία εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου)

### Πλεονεκτήματα

- Μη καταστροφική
- Μικρή προκατεργασία δείγματος
- Ανίχνευση όλων των στοιχείων εκτός H και He

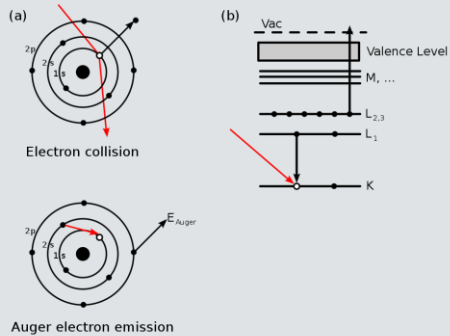
### Μειονεκτήματα

- Παρέχει πληροφορίες μόνο για επιφάνειες
- Υψηλό κόστος
- Μικρή χρησιμότητα στην ποσοτική ανάλυση



26

## Ηλεκτρονική Φασματομετρία Auger



Φθορισμός ακτίνων Χ και φαινόμενο Auger ανταγωνιστικές διαδικασίες

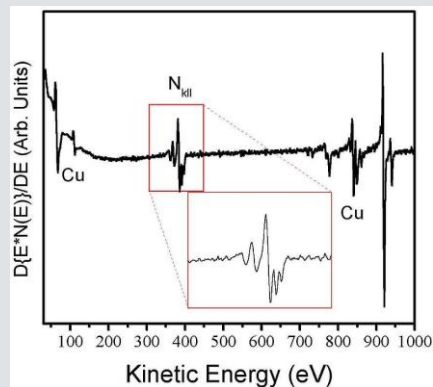
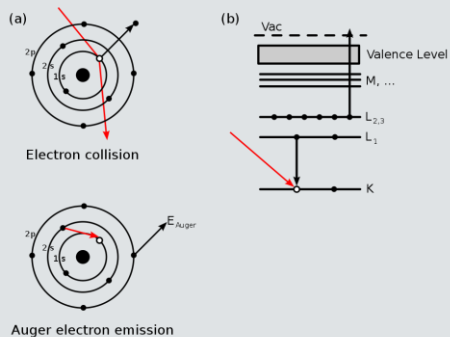
Φθορισμός Ακτίνων Χ υπερισχύει για στοιχεία με ατομικό αριθμό  $> 10$

Παράγωγος του αριθμού ηλεκτρονίων Auger ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμησης

Χαρακτηριστικά και χρήση παρόμοια με τη φωτοηλεκτρονική φασματομετρία ακτίνων Χ (συμπληρωματικές τεχνικές)

27

## Ηλεκτρονική Φασματομετρία Auger



28