

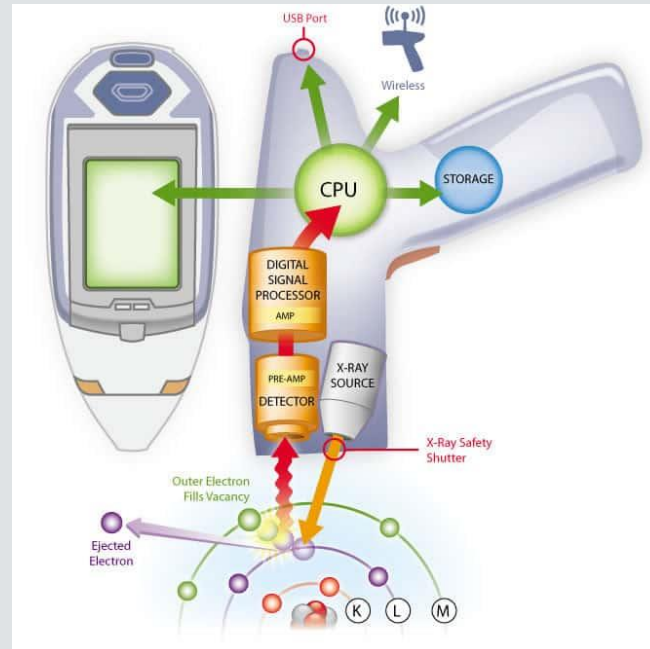
Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Μη Καταστρεπτικές
Αναλυτικές Τεχνικές

Μανώλης Σεμιδαλάς

Δρ. Μάριος Κωστάκης –

Καθ. Αν. Οικονόμου





Agenda

Βασικές γνώσεις για ακτίνες X

Κατάταξη τεχνικών φασματομετρίας ακτίνων X

Εφαρμογές



Φασματομετρία Ακτίνων Χ

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

Ιστορικά Στοιχεία:

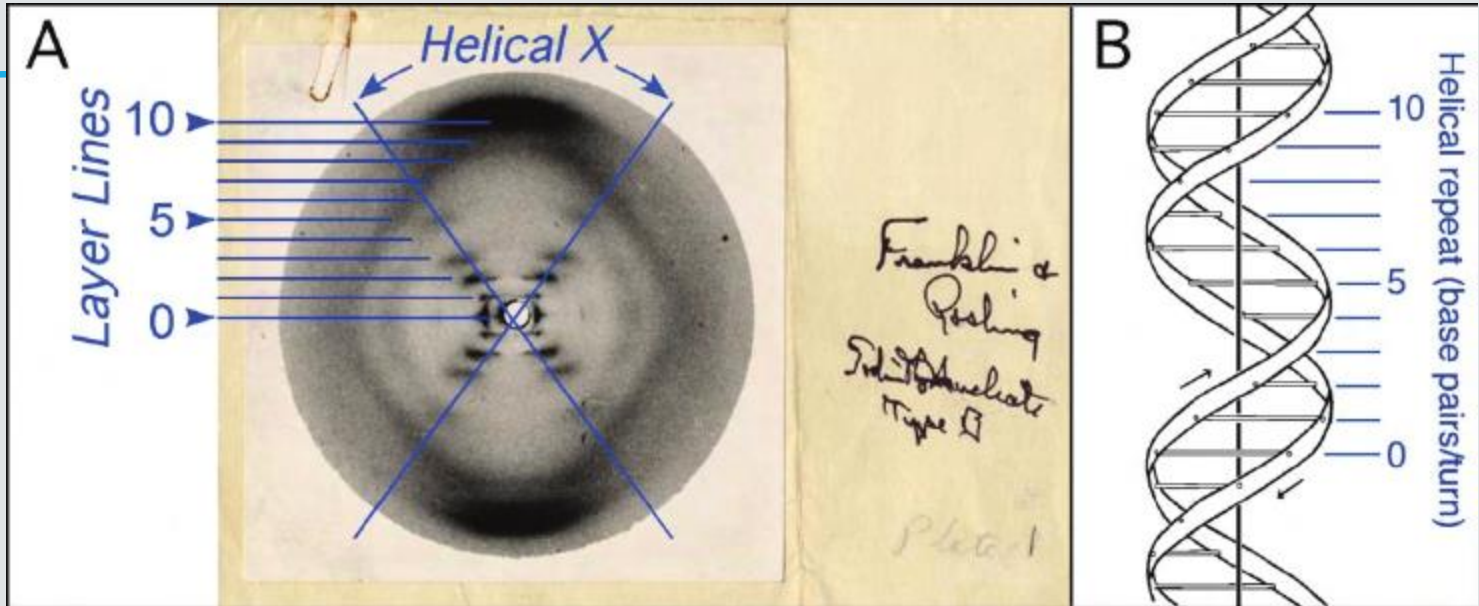
- Roentgen (1895) Ανακάλυψη ακτίνων Χ
- Barkla (1916) Φάσμα εκπομπής ακτίνων Χ
- Moseley (1913) Συνδυασμός γραμμών εκπομπής με ατομικό αριθμό
- Von Laue (1913) Περίθλαση ακτίνων Χ
- Siegbahn (1967) Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων Χ
- Αναλυτικές Εφαρμογές από τη δεκαετία του 50



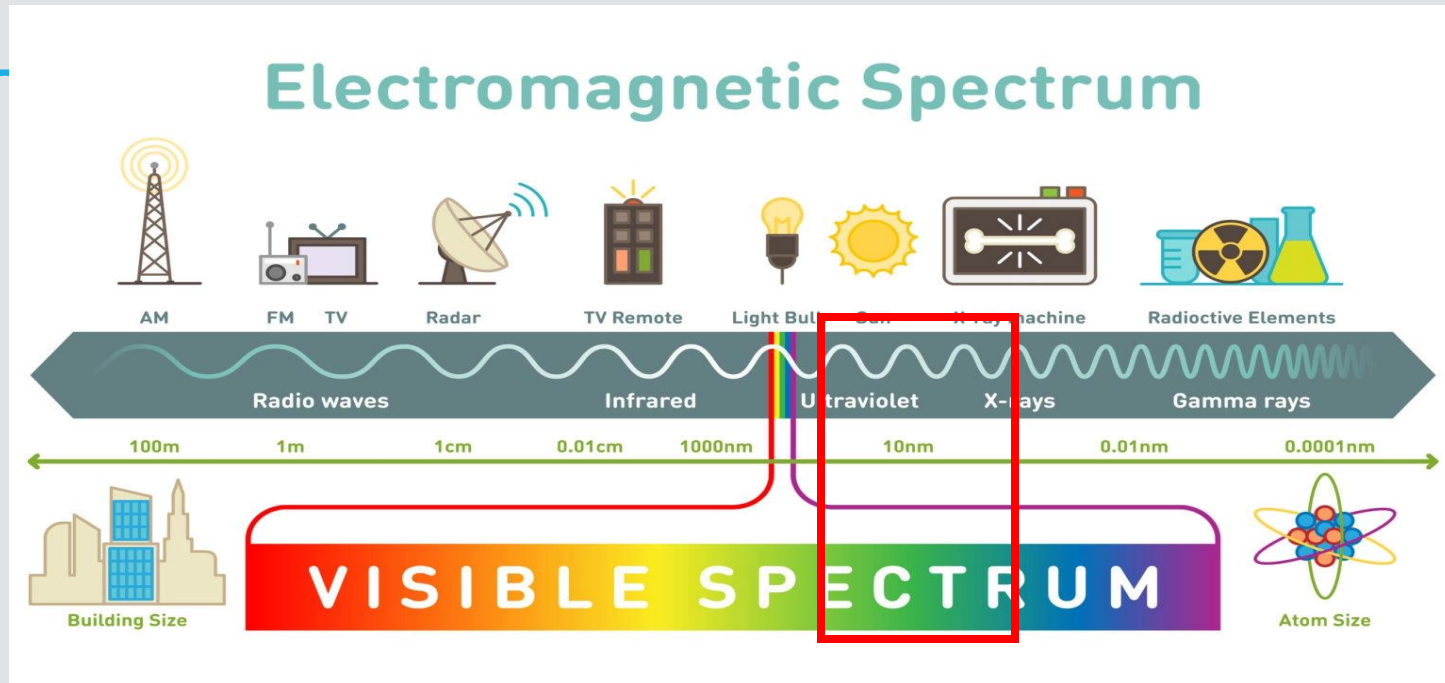
ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

- Wilhelm Röntgen
- Γερμανός φυσικός που ανακάλυψε τις ακτίνες Χ



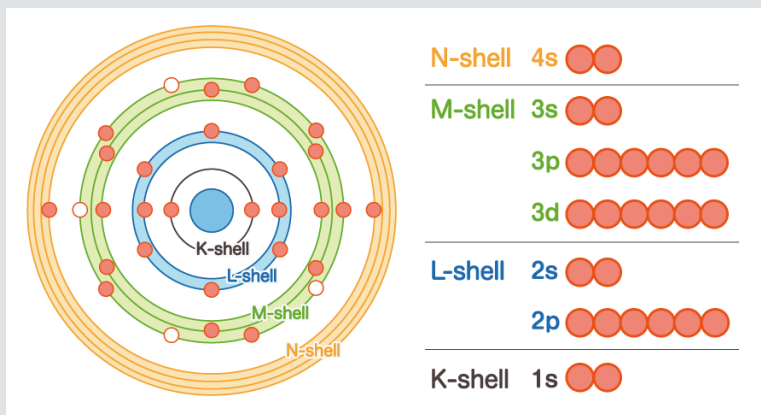


Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

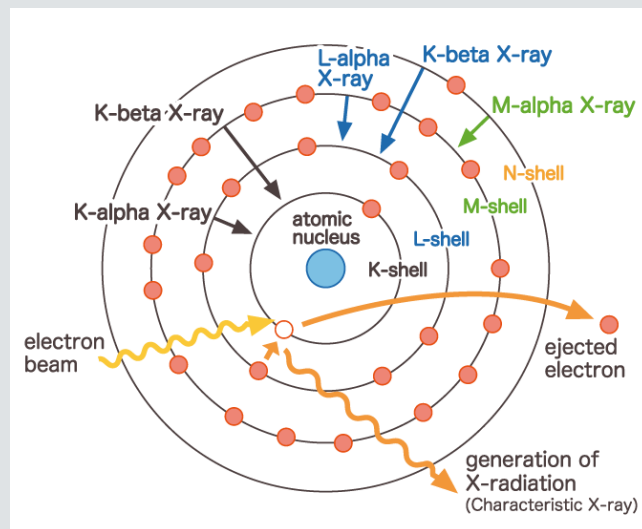


Εκπομπή Ακτίνων Χ - Θεωρία

Ενεργειακές Στάθμες

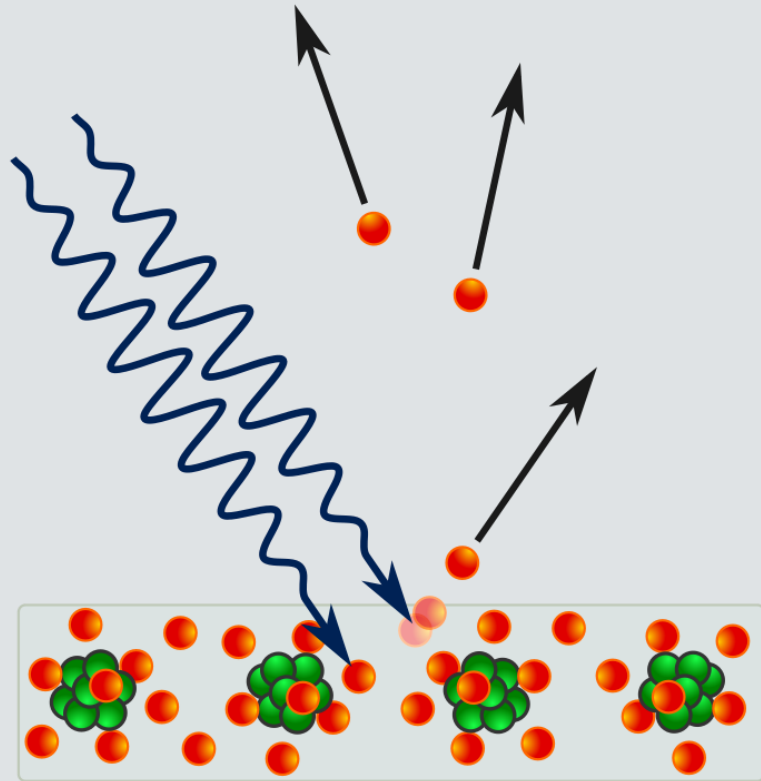


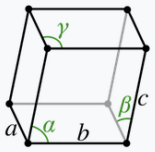
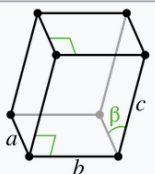
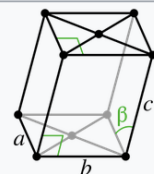
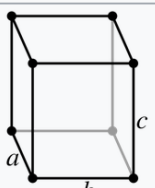
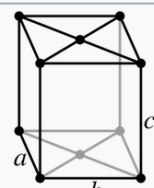
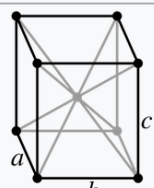
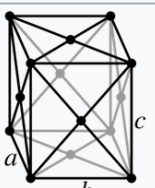
Μεταπτώσεις που παράγονται από τις ακτίνες Χ



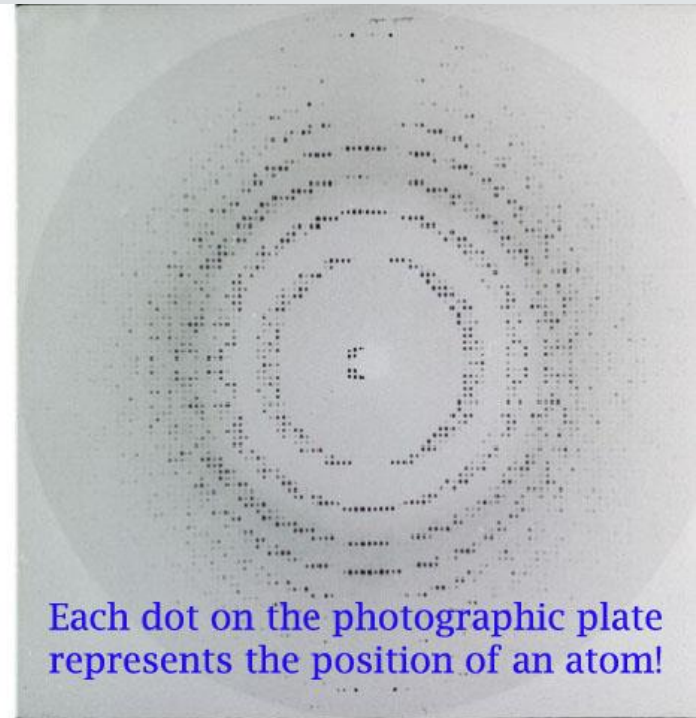
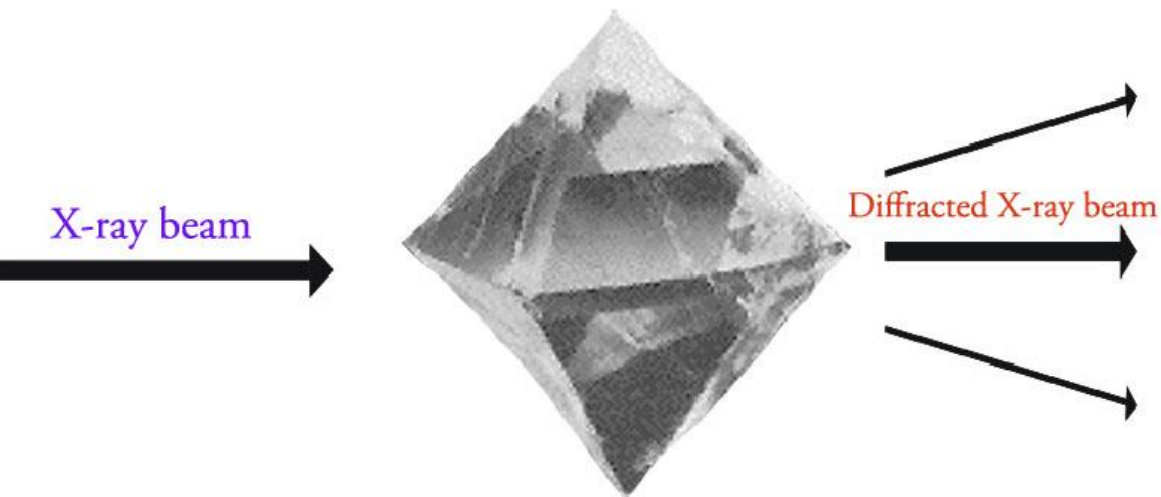
Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

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.

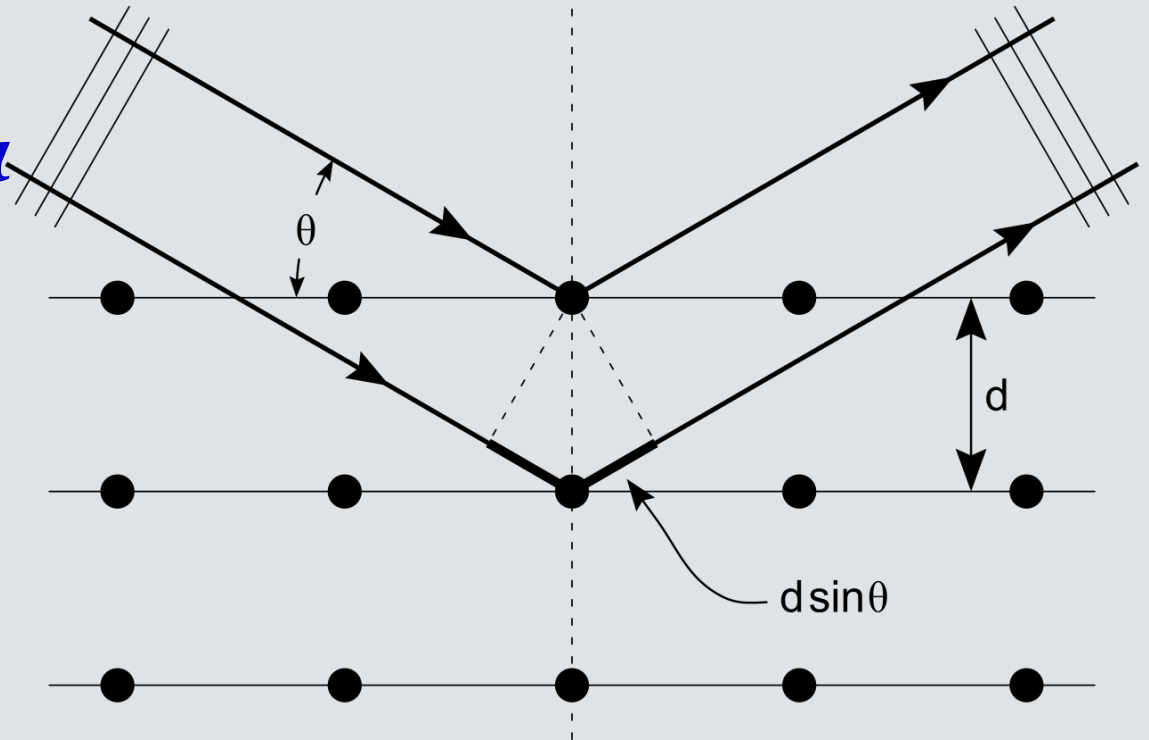


Crystal family	Lattice system	Point group (Schönflies notation)	14 Bravais lattices			
			Primitive (P)	Base-centered (S)	Body-centered (I)	Face-centered (F)
Triclinic (a)		C_i	 aP			
Monoclinic (m)		C_{2h}	 mP	 mS		
Orthorhombic (o)		D_{2h}	 oP	 oS	 oI	 oF

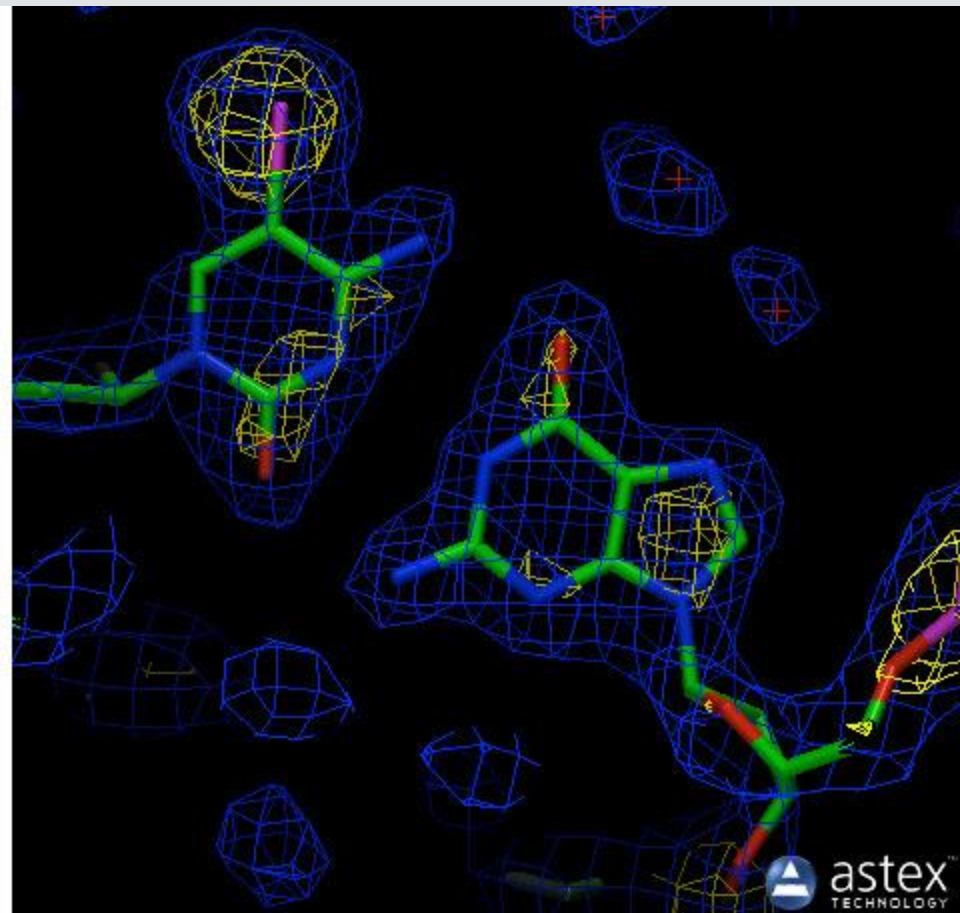
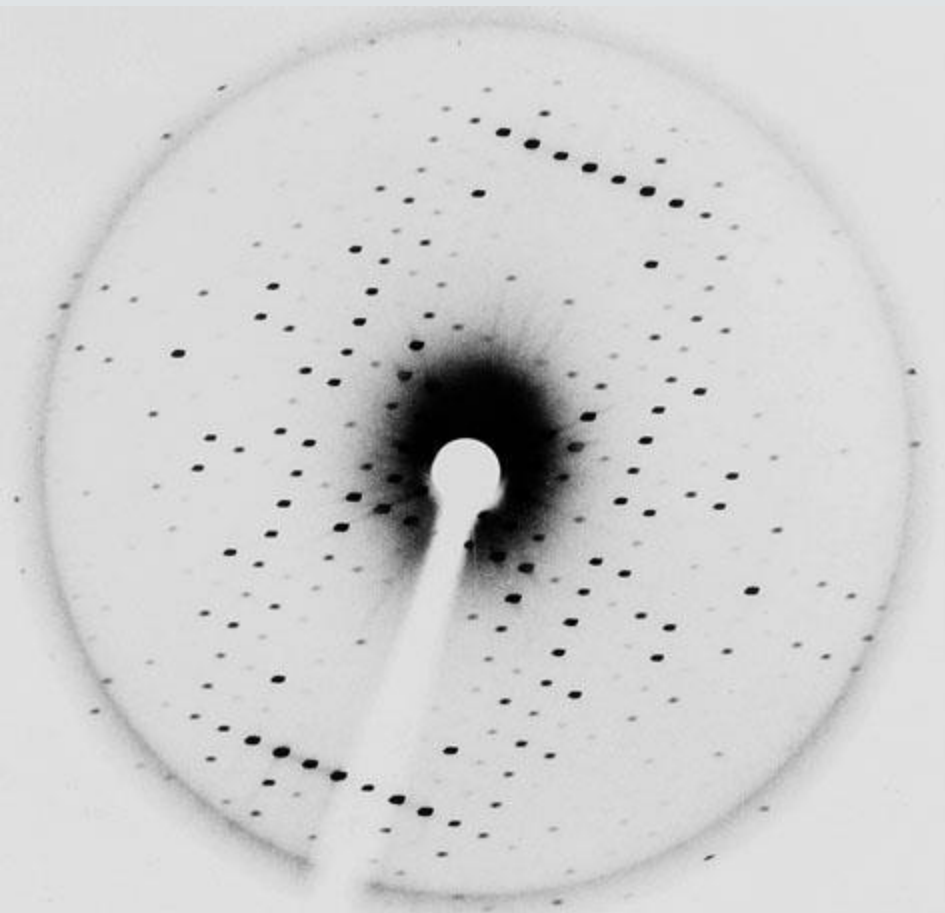
Βασικές γνώσεις

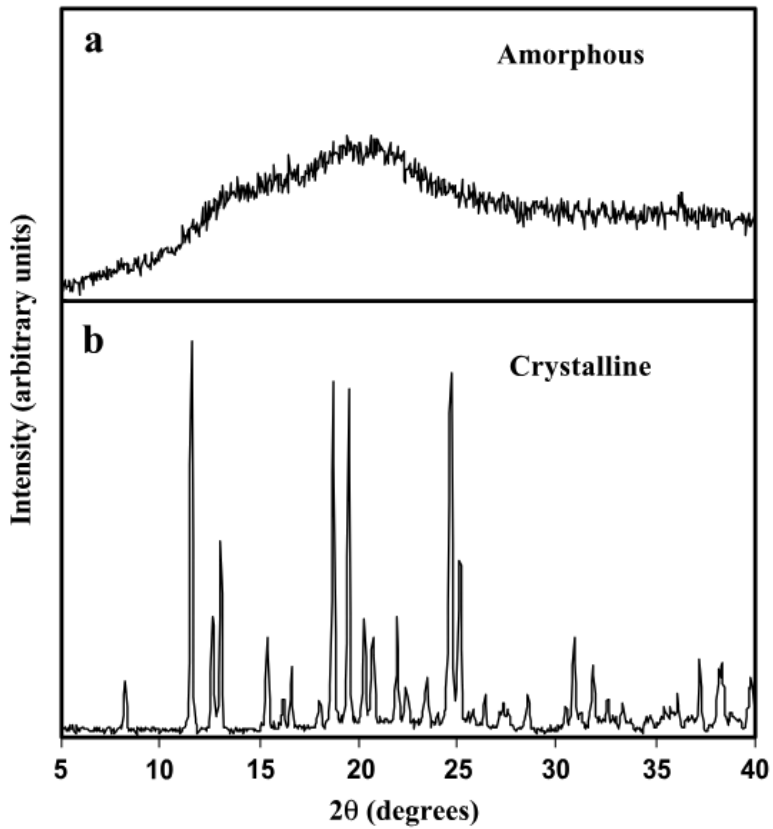


Φασματομετρία Περίθλασης Ακτίνων Χ



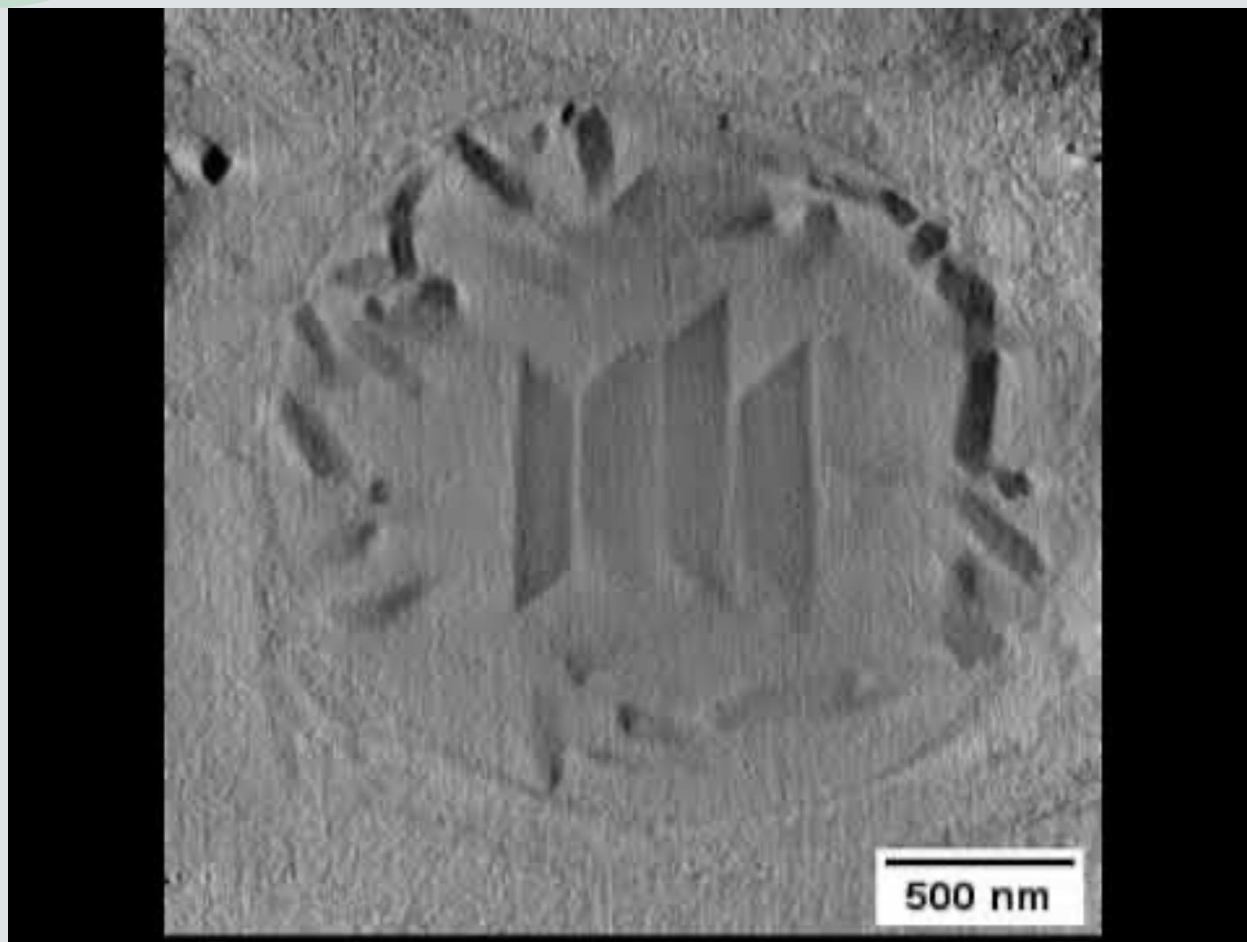
Εξίσωση Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (για συμβολή) (n = ακέραιος)



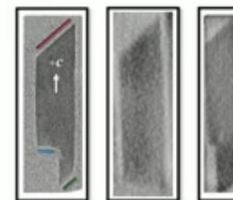
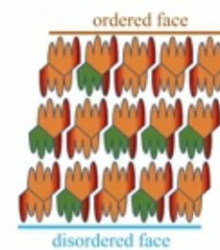


Μοτίβα ακτίνων Χ από σκόνη (α) άμορφης και (β) κρυσταλλικής σακχαρόζης.

$$s = s_0 + D$$



The Crystal Structure and Morphology of the Malaria Pigment Crystal



Simple Search

Structure Search

Unit Cell Search

Formula Search

Your query was: Compound name: valine and the search returned more than 30 records.

Back to Search List

Modify Search

New Search

Results

☒	Database Identifier	Deposition Number
☒	ACETAD	146381

Next

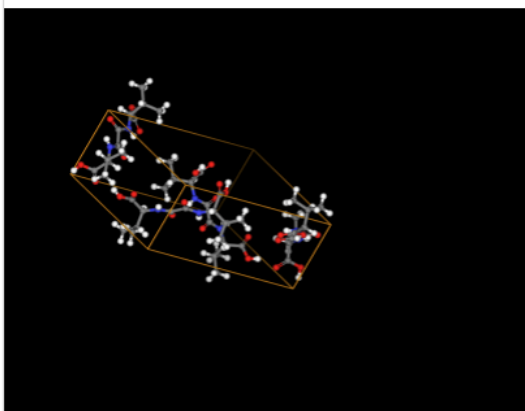
Download ▾

ACETAD : N,N'-Oxalyl-bis(valine) retropeptide

Space Group: P 2₁ 2₁ 2 (18), Cell: a 12.4291(7)Å b 18.1252(6)Å c 6.6381(3)Å, α 90° β 90° γ 90°

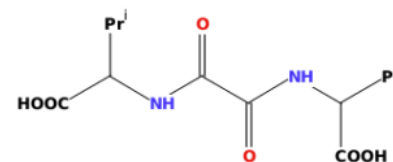
3D viewer

Ball and Stick ▾ No Labels ▾



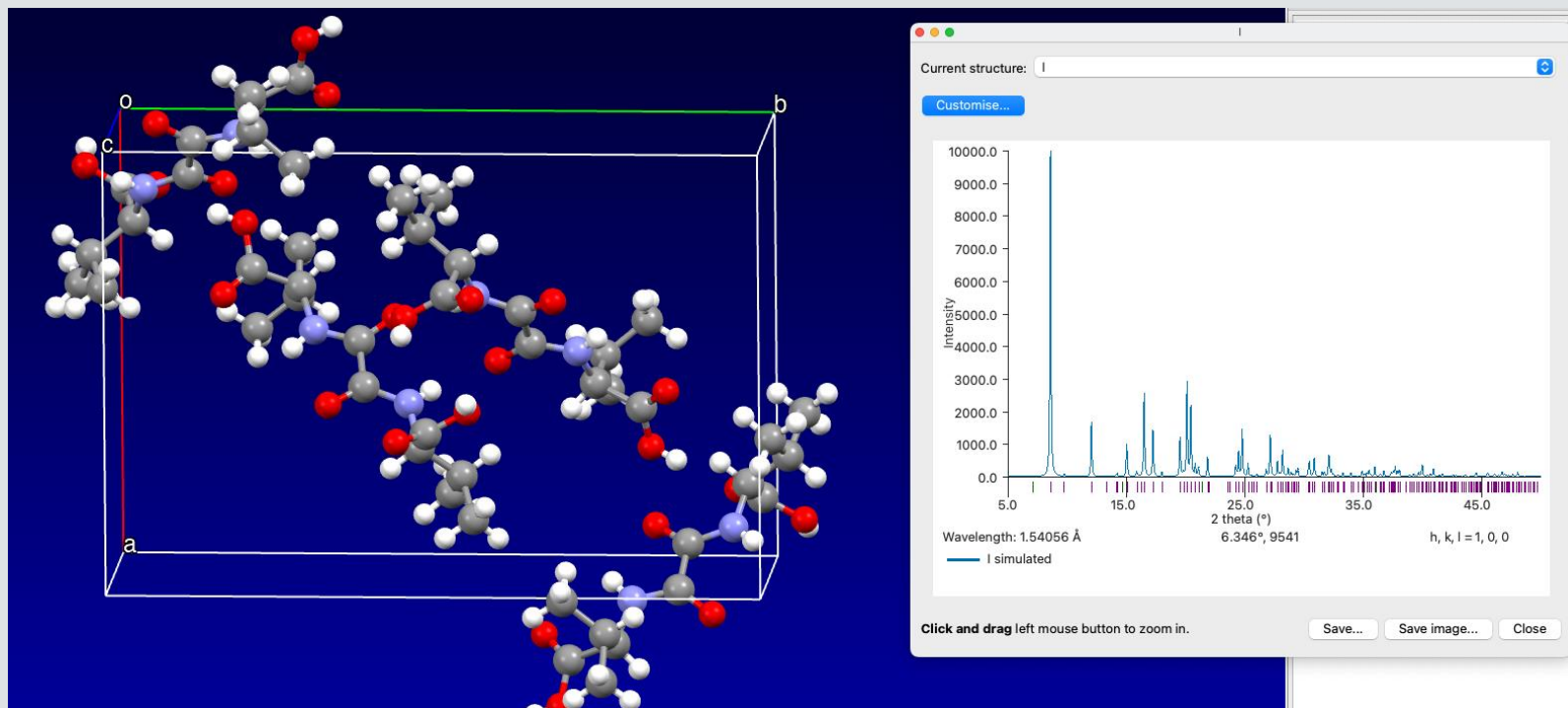
Unit Cell ▾ H DISORDER

Chemical diagram



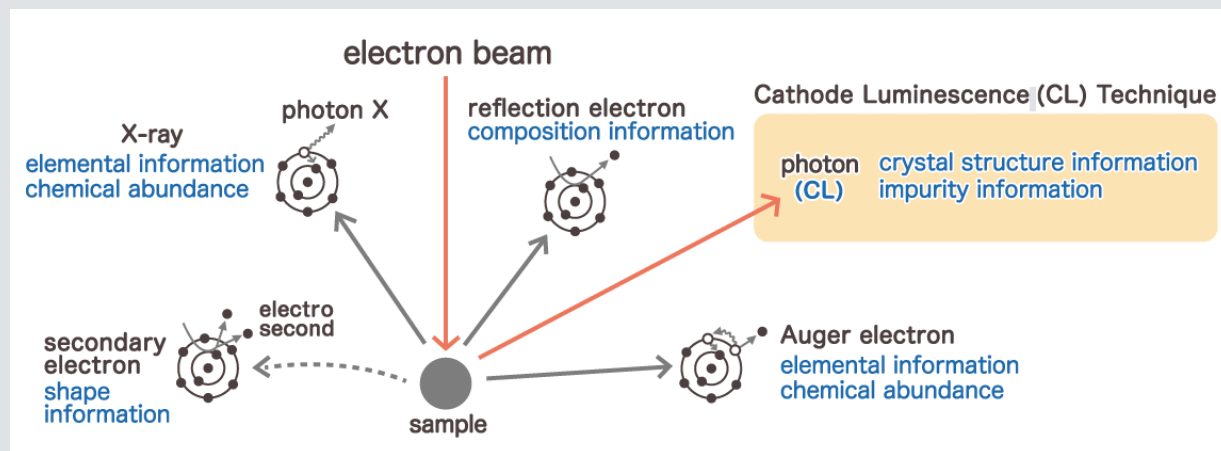
View group symbols key

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>



<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Κατάταξη Τεχνικών Ακτίνων X



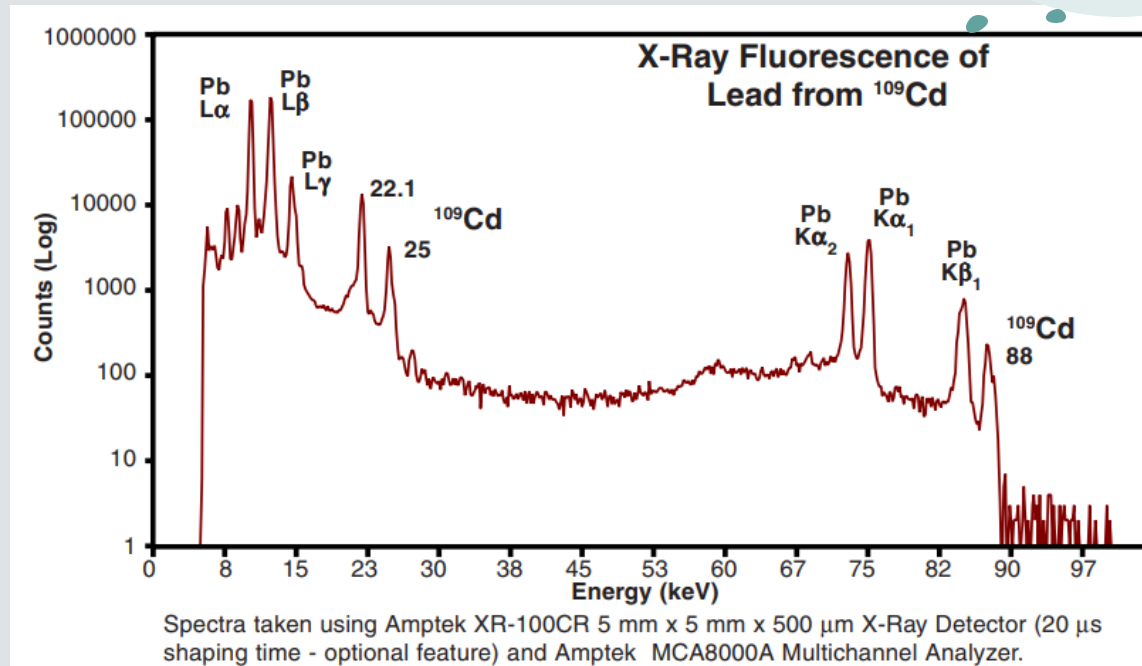
<https://www.matsusada.com/column/sem-tech3.html>

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

Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ



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

Ενεργειακές στάθμες

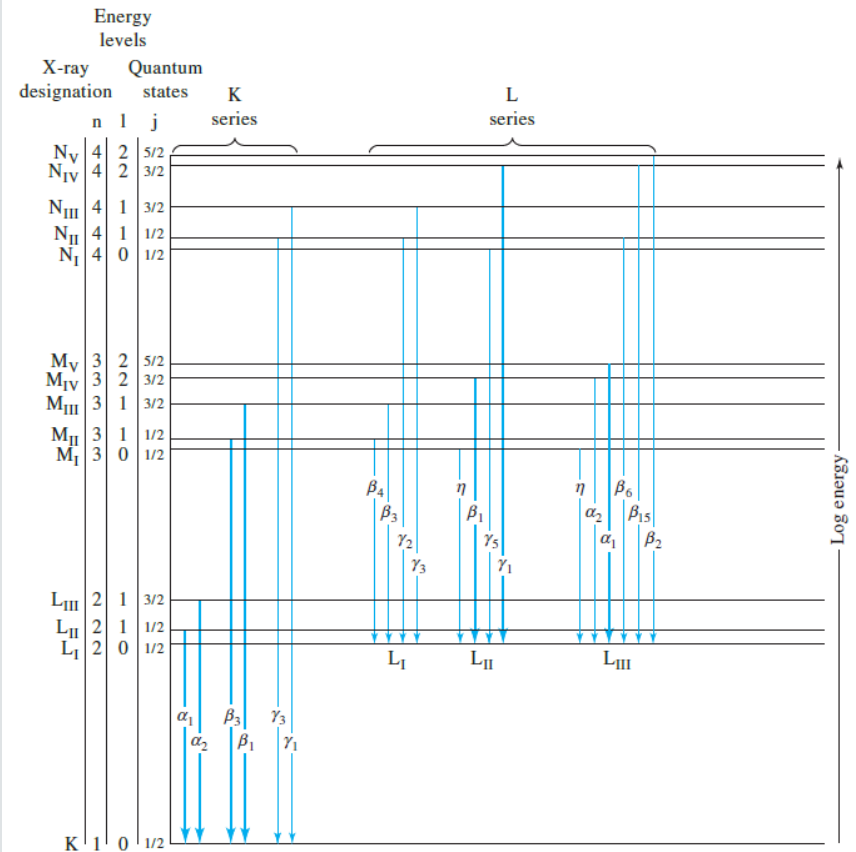
Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο, ανεξάρτητα της φυσικής και χημικής κατάστασης.

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 λ , είτε από την ενέργεια, E .

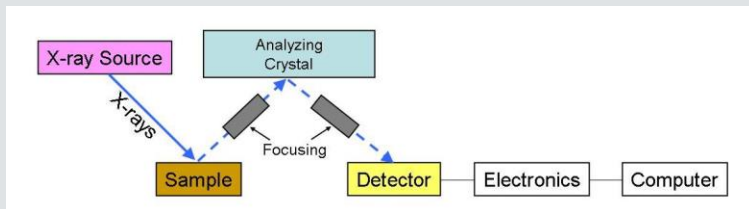
Η ενέργεια των φασματικών γραμμών αυξάνει με τον ατομικό αριθμό.

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



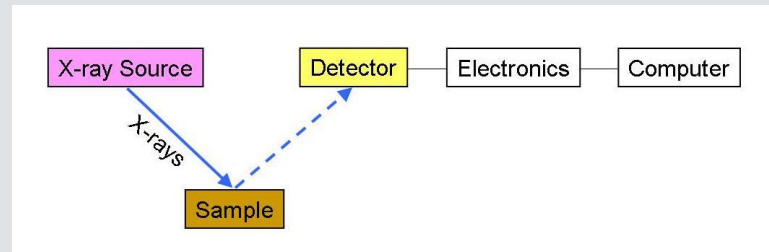
Οργανολογία φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X

Διασποράς μήκους κύματος



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

Διασποράς Ενέργειας



- Χαμηλό Κόστος
- Ταχύτερη ανάλυση

Πηγές για όργανα φθορισμού ακτίνων X

- **Λυχνίες Ακτίνων X**

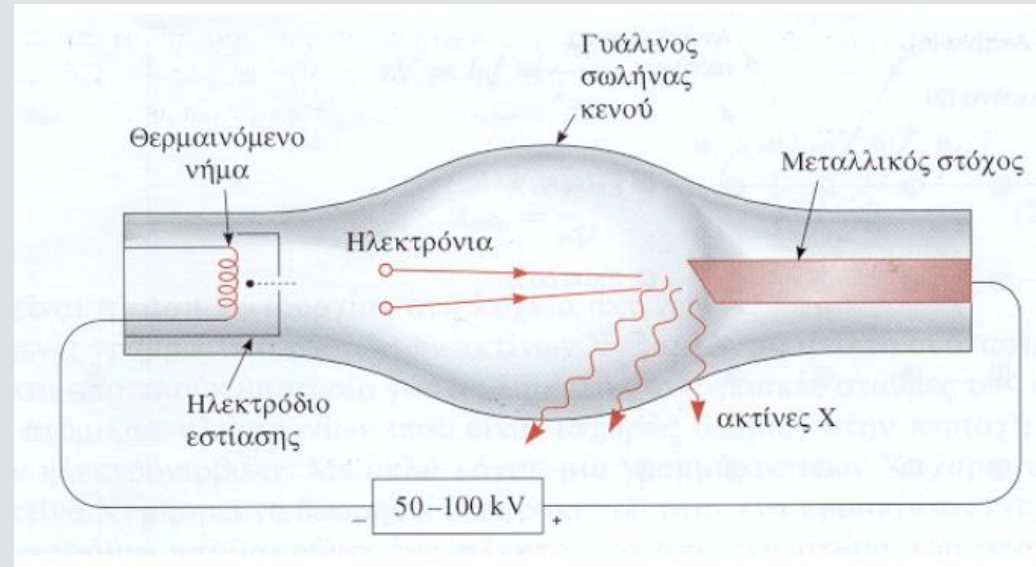
Μετατροπή της ενέργειας ηλεκτρονίων σε φωτόνια

Συνεχές φάσμα

Γραμμικό φάσμα

- **Ραδιοϊσότοπα**

- **Σύγχροτρα**



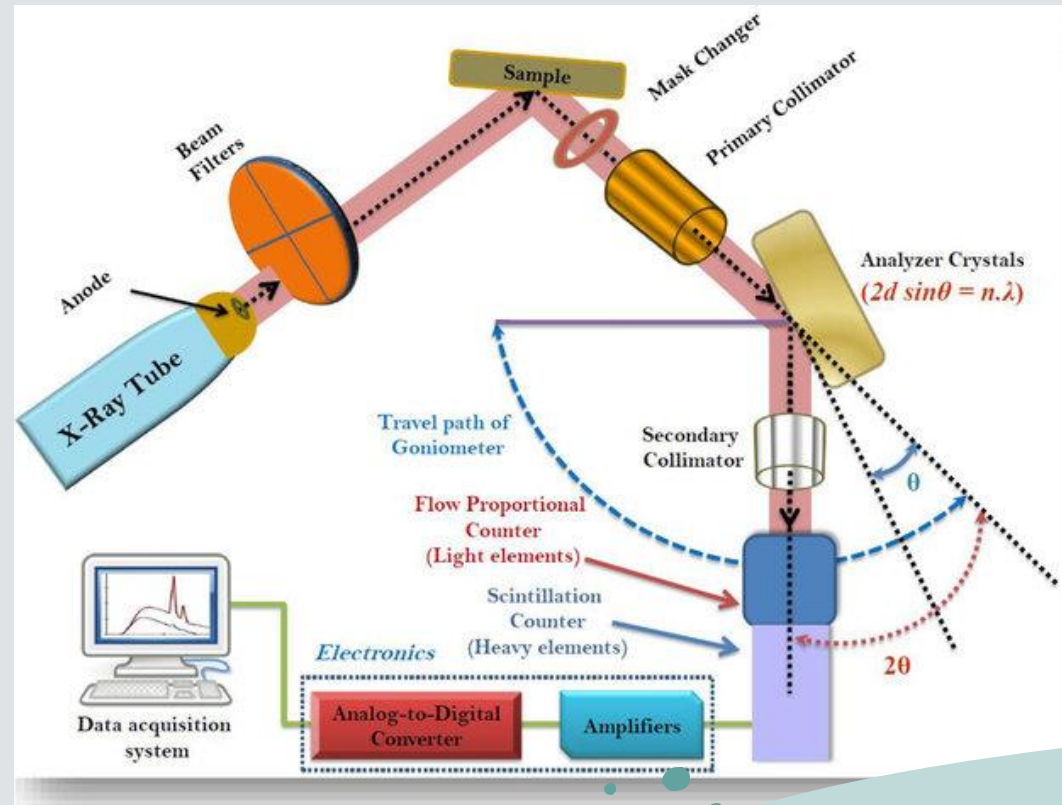
Συστήματα επιλογής μήκους ακτίνων X

Μονοχρωμάτορες

Βασίζεται στη σχέση Bragg

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

Φίλτρα

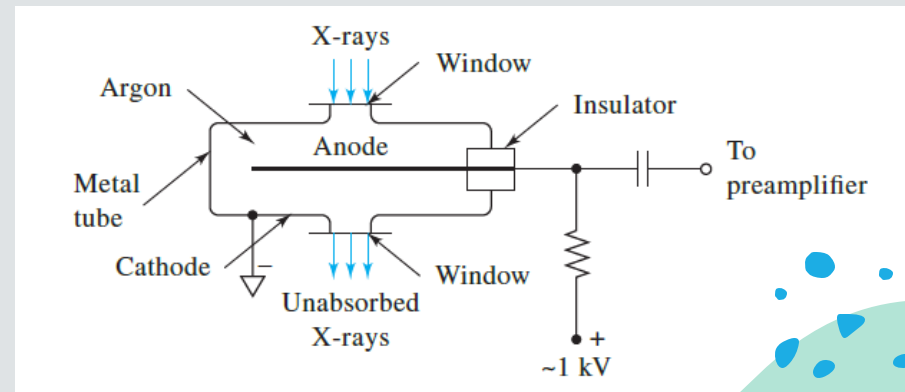
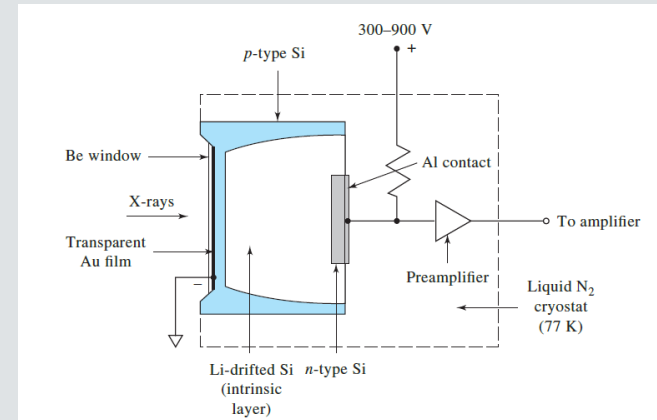


Ανιχνευτές Ακτίνων X

Ανιχνευτές στερεής κατάστασης

Ανιχνευτές ιοντισμού

- Θάλαμοι ιοντισμού
- Απαριθμητές Geiger
- Αναλογικοί απαριθμητές



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

Εφαρμογές και χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ

Εφαρμογές

Μέταλλα και κράματα

Μέταλλα σε υγρά δείγματα

Ρυπαντές στην ατμόσφαιρα

Πετρώματα

Πλεονεκτήματα

Μη Καταστροφική

Ταχεία

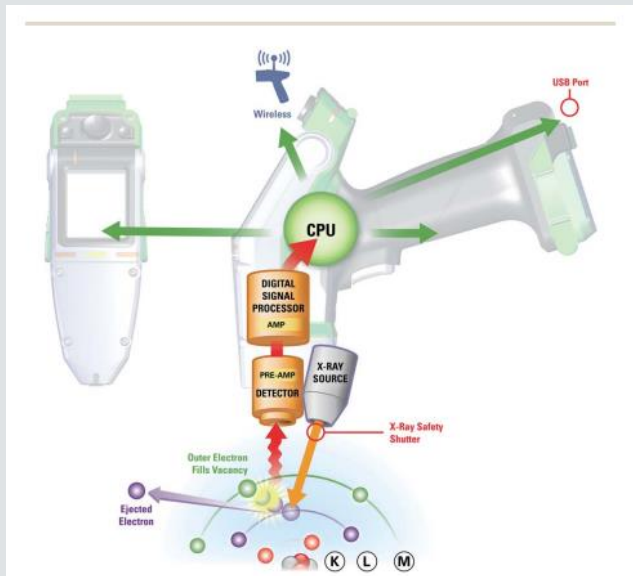
Μικρή προκατεργασία δείγματος

Μειονεκτήματα

Χαμηλή ευαισθησία (>1 ppm)

Υψηλό κόστος

Φορητά XRF (Portable XRF)



Παράδειγμα εφαρμογής Αρχαιολογία Ακρωτήρι Σαντορίνη

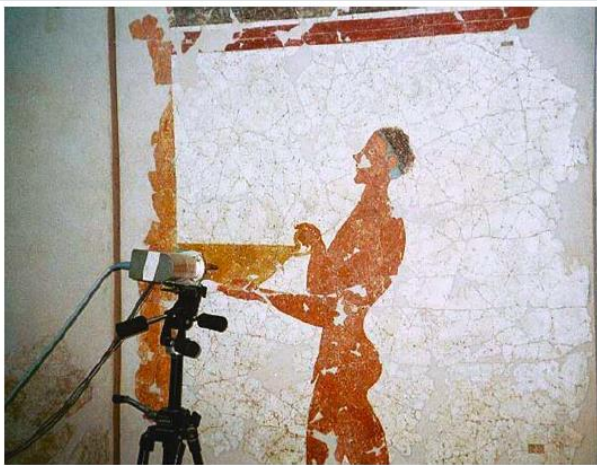
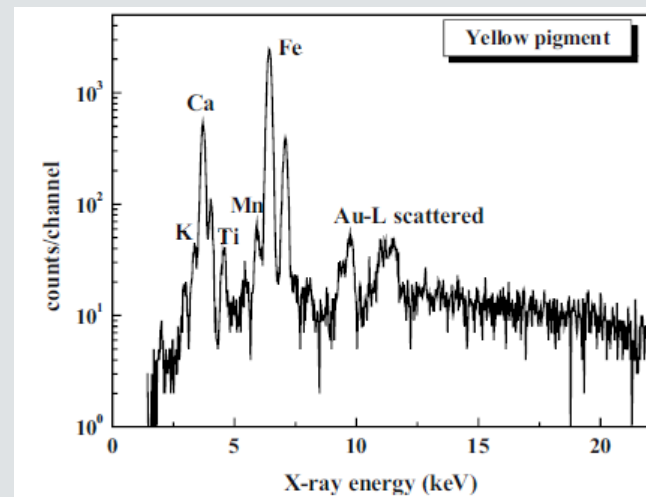
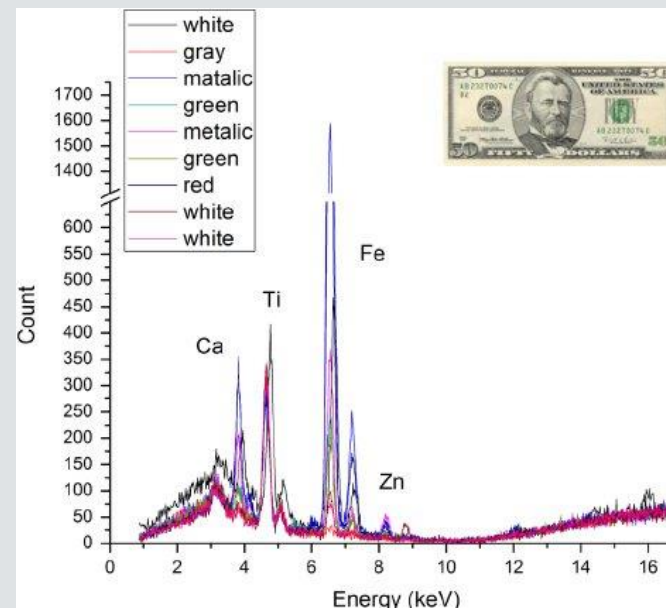
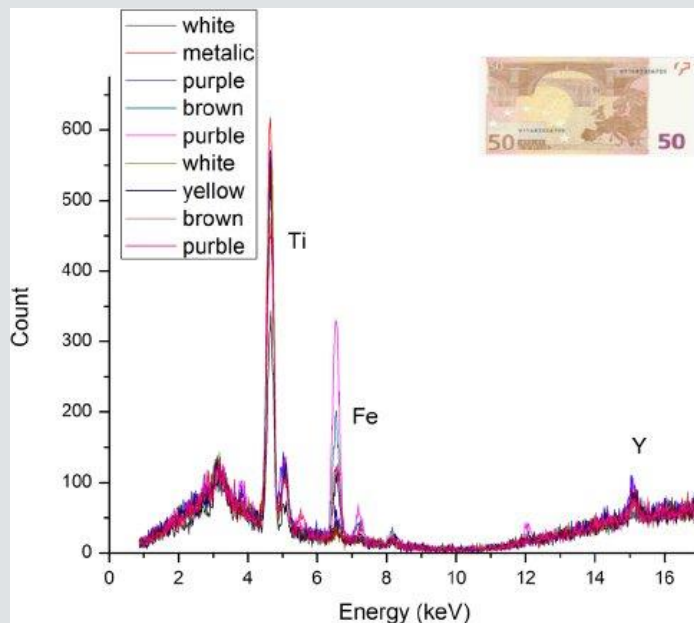


Fig. 1-2-9. *In-situ* EDXRF analysis at the Akrotiri archaeological site in Thera of a yellow (mustard) wall-painting pigment using PXRF-B portable spectrometer.
(See also Color plate, p. 298)



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>

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/>

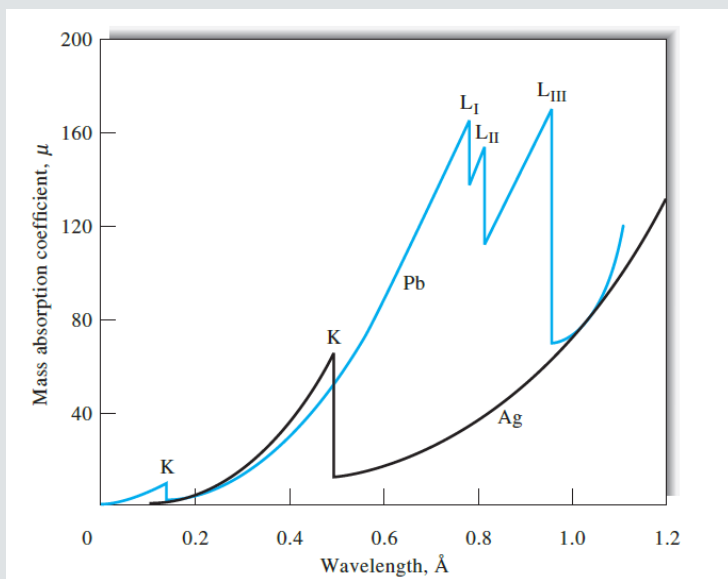
Παράδειγμα εφαρμογής κοσμήματα (αληθινό ή ψεύτικο)



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/>

Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ



Νόμος του Beer:

$$\log(P/P_0) = \mu_M \rho x$$

x = πάχος δείγματος

ρ = πυκνότητα δείγματος

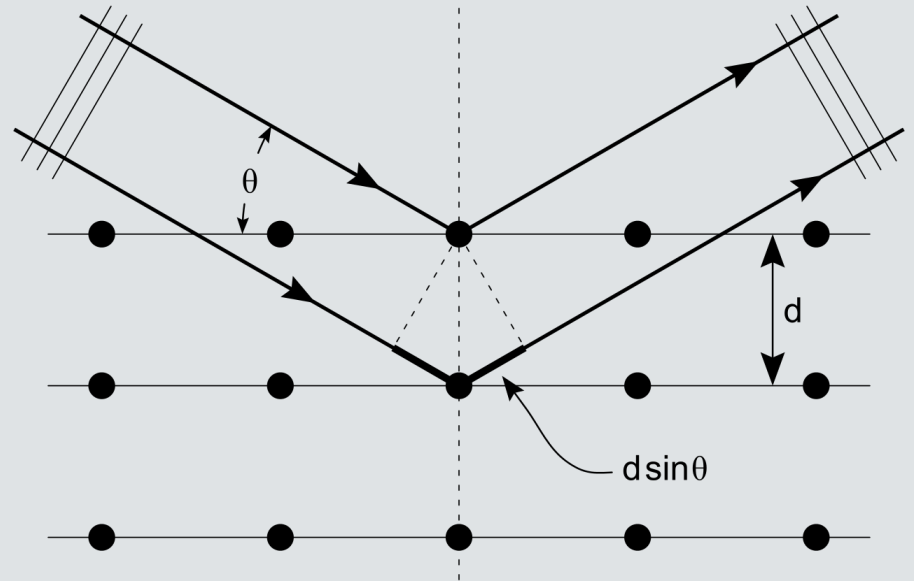
μ_M = μαζικός συντελεστής απορρόφησης

Το φάσμα έχει πριονωτή μορφή

Χαρακτηρίζεται από απότομες αλλαγές απορρόφησης μετά από κάθε ακμή απορρόφησης

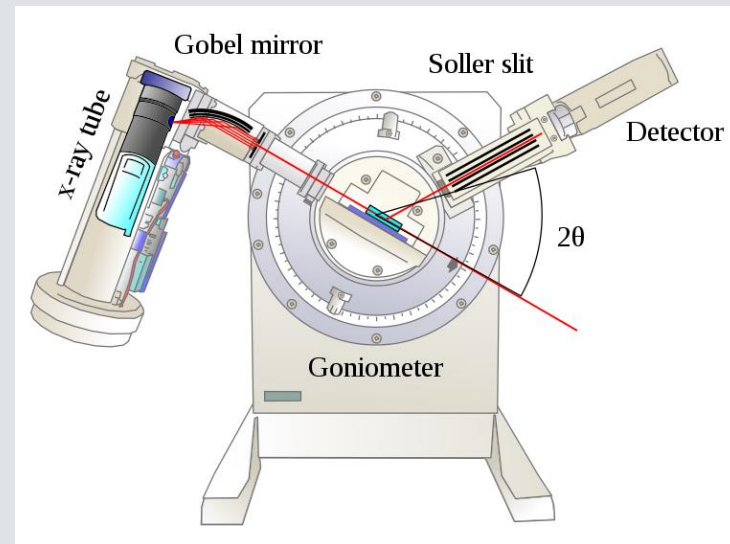
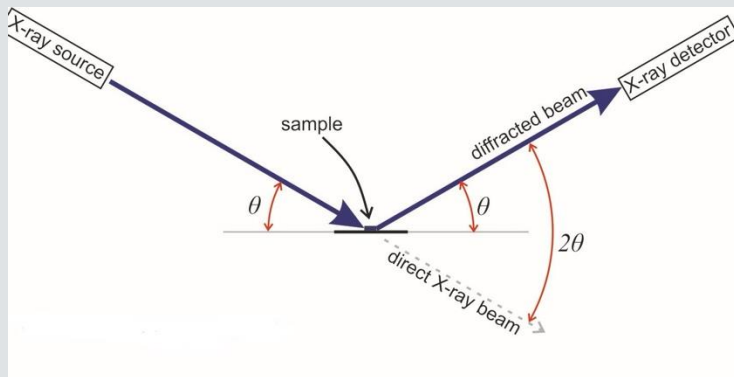
Η ακμή οφείλεται σε φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι ακριβώς ίση με την απαιτούμενη για την απόσπαση ενός φωτοηλεκτρονίου

Φασματομετρία Περίθλασης Ακτίνων Χ



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

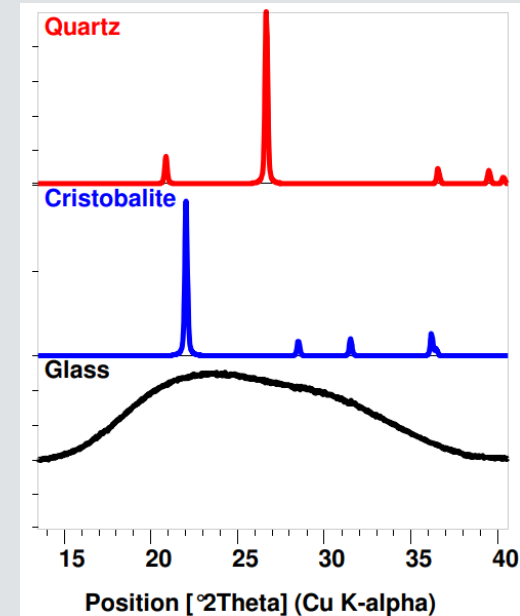
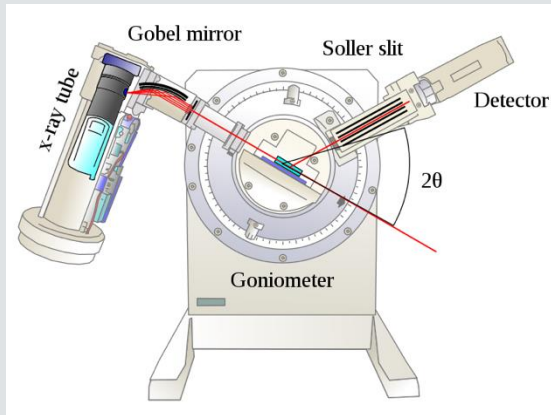
Οργανολογία Φασματομετρίας περίθλασης Ακτίνων Χ



Οργανολογία Φασματομετρίας περίθλασης Ακτίνων Χ

Προσδιορισμός της θέσης κάθε γραμμής σε σύγκριση με αρχείο φασμάτων

Ένταση κάθε γραμμής ανάλογη της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής

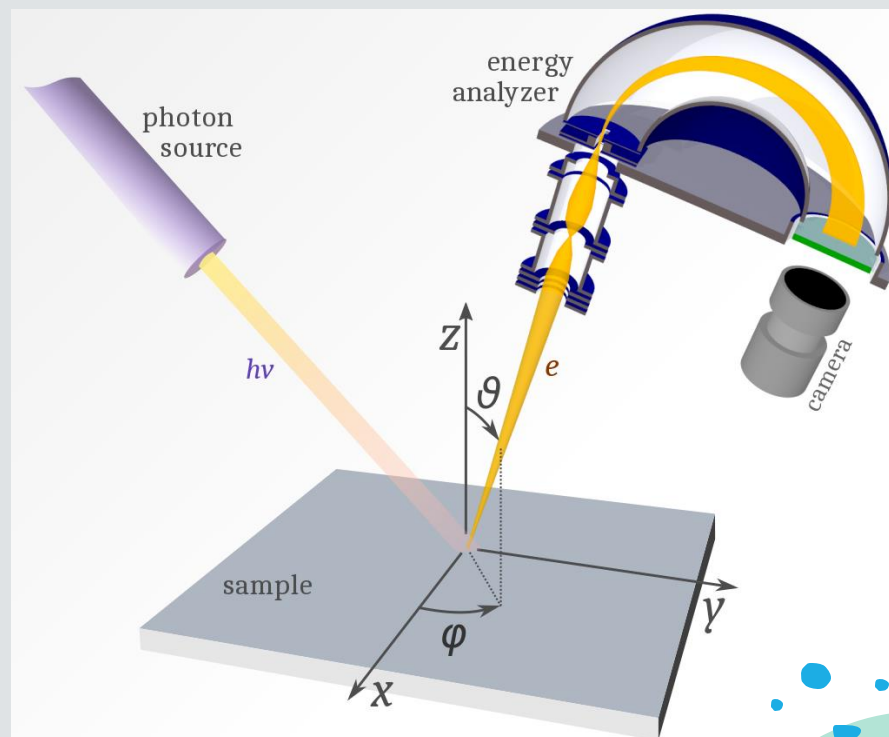


Φωτοηλεκτρονική Φασματομετρία Ακτίνων X

Μέτρηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων

Αριθμός ηλεκτρονίων (ένταση) ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμευσης

Ποιοτική αναγνώριση των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος



Φωτοηλεκτρονική Φασματομετρία Ακτίνων Χ

Εφαρμογές

Ποιοτική ανάλυση επιφανειών (μέταλλα, κράματα, ημιαγωγοί)

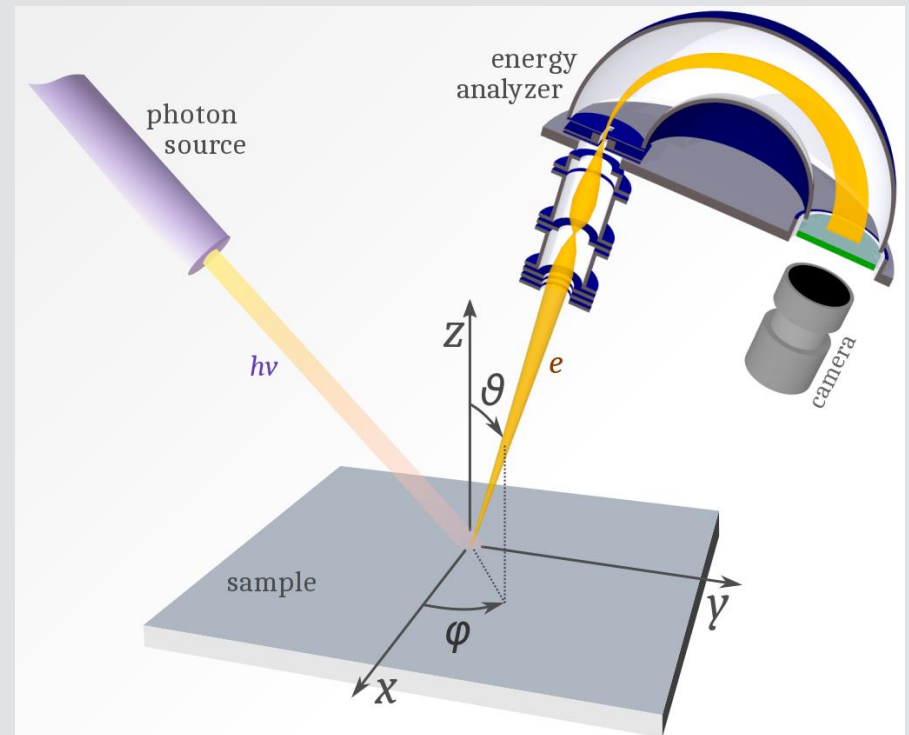
Διερεύνηση δομής (ενέργεια δέσμησης ηλεκτρονία εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου)

Πλεονεκτήματα

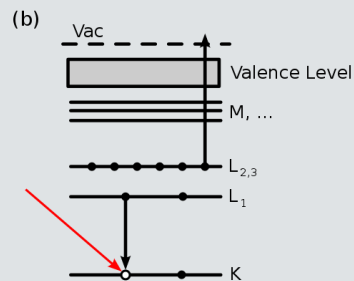
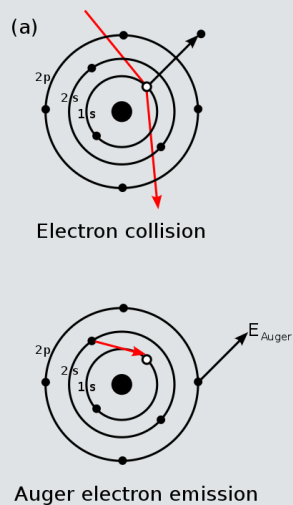
- Μη καταστροφική
- Μικρή προκατεργασία δείγματος
- Ανίχνευση όλων των στοιχείων εκτός H και He

Μειονεκτήματα

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



Ηλεκτρονική Φασματομετρία Auger



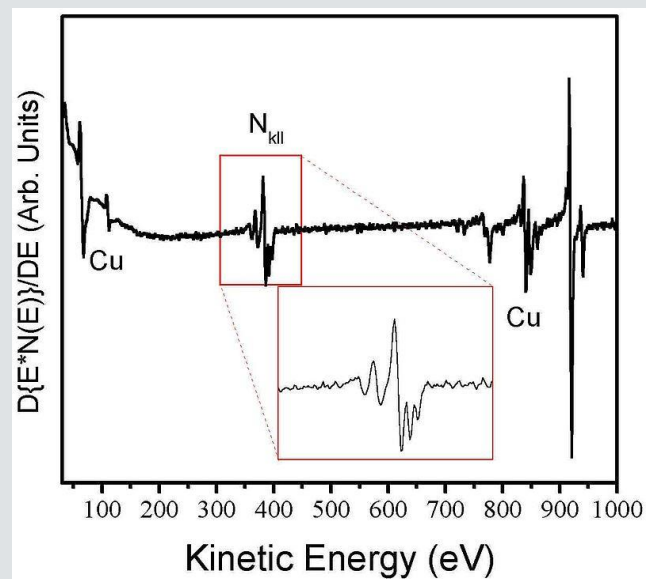
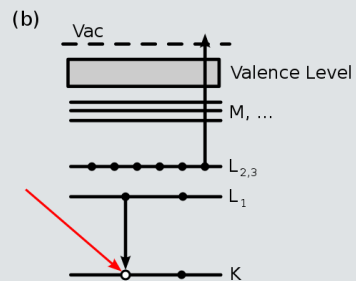
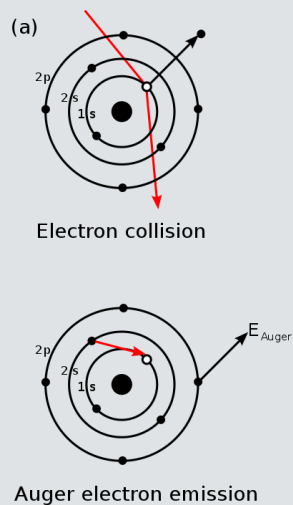
Φθορισμός ακτίνων Χ και φαινόμενο Auger ανταγωνιστικές διαδικασίες

Φθορισμός Ακτίνων Χ υπερिσχύει για στοιχεία με ατομικό αριθμό >10

Παράγωγος του αριθμού ηλεκτρονίων Auger ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμευσης

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

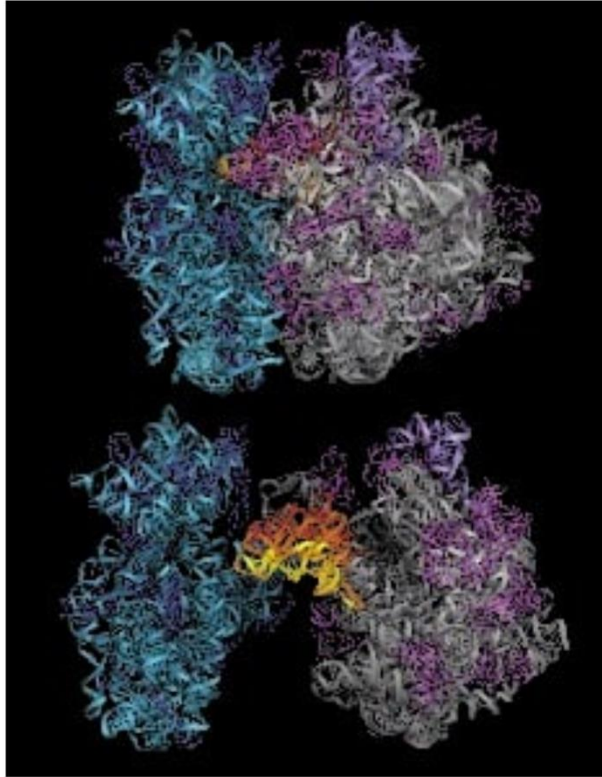
Ηλεκτρονική Φασματομετρία Auger



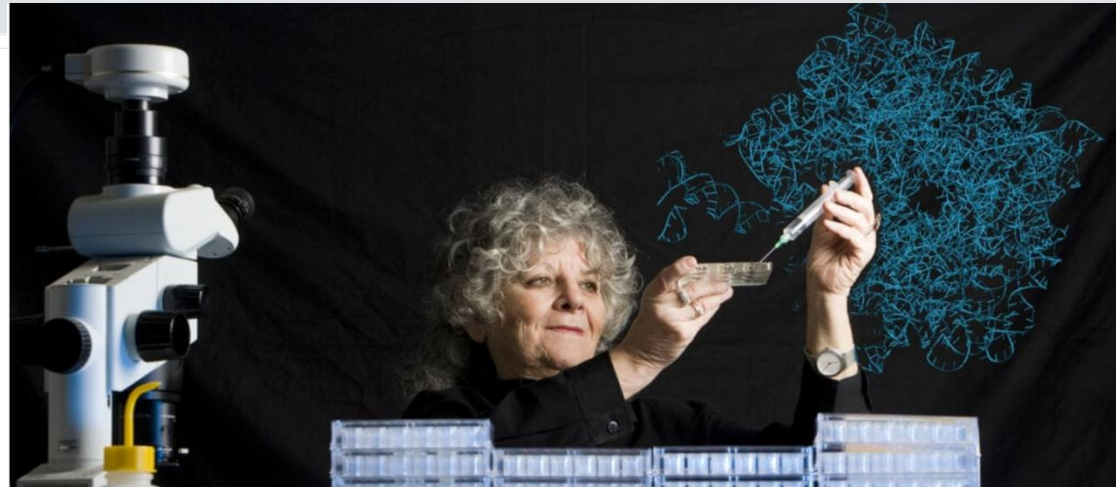
Σύγχροτρο



<https://www.synchrotron-soleil.fr/en/about-us/know-us>



A simplified model of a ribosome molecule. Ada Yonath mapped the entire complex molecule, consisting of hundreds of thousands of atoms, a feat many considered to be impossible. Photo: © Nobel Prize Museum



Ada Yonath
Nobel Prize 2009



<https://www.nobelprize.org/stories/women-who-changed-science/ada-yonath/>