



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

**Τίτλος εργασίας:** *Βελτιστοποίηση της ακρίβειας της στοιχειακής ανάλυσης με ακτίνες Χ, με αξιοποίηση αποτελεσμάτων διεργαστηριακών συγκρίσεων και προτύπων.*

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ- ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ  
ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ  
ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ  
ΛΥΔΑΚΗΣ-ΣΥΜΑΝΤΗΡΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΣ ΦΟΙΤΗΤΗΣ  
ΚΟΥΒΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

## Contents

.....	1
Κεφάλαιο 1 .....	3
Ενότητα 1.1 .....	3
Ενότητα 2.1 .....	6
Μέθοδος XRF .....	6
Αρχές της Ανάλυσης Ενεργοποίησης Νευτρονίων .....	10
Atomic Absorption Spectrometry (AAS) .....	16
ICP-MS.....	17
<b>Αναλυτικά αποτελέσματα εργαστηρίων:</b> .....	19
Συμπεράσματα για τις μεθόδους XRF και NAA .....	172
<b>1. Ευαισθησία και Όρια Ανίχνευσης</b> .....	172
<b>2. Προετοιμασία Δειγμάτων</b> .....	172
<b>3. Προσβασιμότητα και Κόστος Εξοπλισμού</b> .....	172
Συμπεράσματα των μεθόδων ανάλυσης μέσα από τα αποτελέσματα των εργαστηρίων .....	173
Συμπεράσματα για τα αποτελέσματα του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης (No = 126).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
References .....	179

## Κεφάλαιο 1

### Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη σύγκριση δύο αναλυτικών μεθόδων, της Φθορισμομετρίας Ακτίνων Χ (XRF) και της Νετρονικής Ενεργοποίησης (Neutron Activation Analysis NAA), για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση δειγμάτων. Η έρευνα βασίζεται στη συλλογή και ανάλυση δεδομένων από εργαστηριακές μετρήσεις, με στόχο την αξιολόγηση της ακρίβειας, της ευαισθησίας και της αξιοπιστίας των δύο μεθόδων.

Η σύγκριση πραγματοποιείται μέσω αποτελεσμάτων δεκάδων στοιχείων για δύο δείγματα, ένα δείγμα εδάφους (Soil Sample) και ένα φυτού (Plant Sample). Παράλληλα, η εργασία εξετάζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε μεθόδου, προκειμένου να διαφανεί η καταλληλότητά τους για συγκεκριμένες εφαρμογές και ερευνητικές προσεγγίσεις.

Η μελέτη αυτή συνεισφέρει στην καλύτερη κατανόηση των δυνατοτήτων και των περιορισμών των μεθόδων XRF και NAA, παρέχοντας χρήσιμα συμπεράσματα για την επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής σε διαφορετικά πεδία εφαρμογών. Επιπλέον, τα αποτελέσματα μπορούν να αξιοποιηθούν σε μελλοντικές έρευνες που στοχεύουν στη βελτιστοποίηση αναλυτικών τεχνικών και στην ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για την ανάλυση υλικών.

## Ενότητα 1.1

### Εισαγωγή

Ο Διεθνής Οργανισμός Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency, IAEA) στηρίζει την συνεχή βελτίωση των εργαστηρίων χημικής ανάλυσης, και ιδιαίτερα αυτών που χρησιμοποιούν πυρηνικές μεθόδους χημικής ανάλυσης, με σκοπό την συνεχή άνοδο της ποιότητας της αναλυτικής τους απόδοσης μέσω της διεξαγωγής διεργαστηριακών συγκρίσεων των δειγμάτων και δοκιμών επάρκειας.

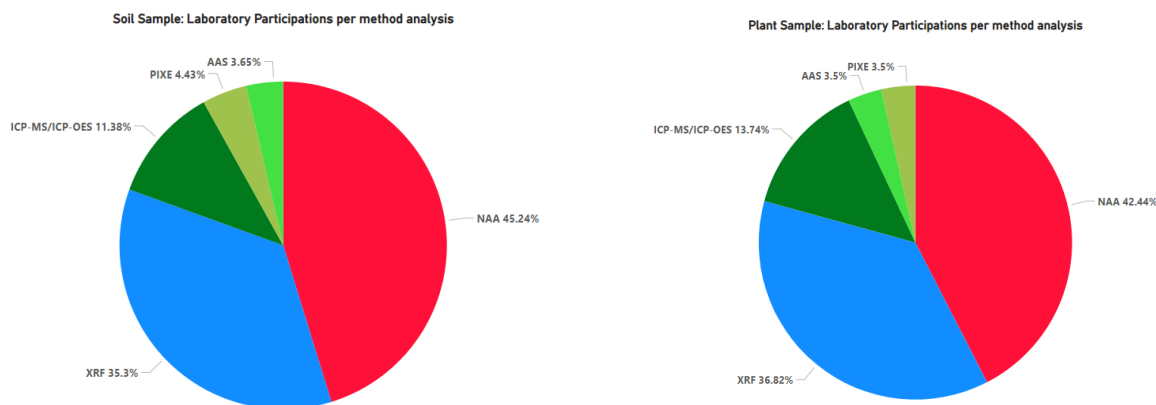
Ο οργανισμός αυτός απευθύνεται σε εργαστήρια σχετικών (κυρίως πυρηνικών) αναλυτικών τεχνικών σε όλο τον κόσμο, με σκοπό την αξιολόγηση των εργαστηρίων βάσει των αποτελεσμάτων τους. Χρησιμοποιεί εδραιωμένα και αποδεδειγμένα αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων, πάνω στα οποία τα εργαστήρια που κλήθηκαν να συμμετάσχουν στέλνοντας τα δικά τους αποτελέσματα.

Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι αφενός η αξιολόγηση της εκάστοτε μεθόδου ανάλυσης και αφετέρου ο εντοπισμός πιθανών αποκλίσεων και συστηματικών σφαλμάτων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε εργαστήριο.

Οι συγκεκριμένες αναλύσεις που θα ασχοληθούμε έλαβαν χώρα από το Μάρτιο του 2023 έως και τον Ιανουάριο του 2024. Την πρόσκληση αποδέχτηκαν 126 εργαστήρια από διάφορες χώρες μέλη του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας, χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους χημικής ανάλυσης. Από όλα τα εργαστήρια που αποδέχτηκαν την πρόσκληση μόνο τα 98 έστειλαν αποτελέσματα ως εκ τούτου τελικά συμμετείχαν 98 εργαστήρια.

Τα δείγματα ήταν δύο ειδών. Το πρώτο δείγμα (Soil Sample) αφορούσε δείγμα εδάφους ενώ το δεύτερο (Plant Sample) αφορούσε δείγμα φυτού. Τα δείγματα αυτά ομογενοποιήθηκαν και αποξηράνθηκαν, ενώ στη συνέχεια διανεμήθηκαν σε 252 πλαστικά δοχεία (2 για κάθε εργαστήριο). (PTNAT/IAEA21 2024). Από τα συνολικά 98 εργαστήρια που συμμετείχαν, 96 έστειλαν αποτελέσματα που αφορούσαν την ανάλυση του δείγματος εδάφους και 87 έστειλαν αποτελέσματα που αφορούσαν την ανάλυση του φυτικού δείγματος.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η κατανομή των εργαστηρίων ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποίησαν



Στον επόμενο Πίνακα φαίνεται επίσης η κατανομή των εργαστηρίων ανάλογα με την αναλυτική τεχνική:

Δείγμα εδάφους		Δείγμα φυτού	
αναλυτική τεχνική	αριθμός εργαστηρίων	αναλυτική τεχνική	αριθμός εργαστηρίων
Neutron Activation Analysis (NAA)	43	Neutron Activation Analysis (NAA)	37
X-Ray Fluorescence (XRF)	34	X-Ray Fluorescence (XRF)	32
ICP-MS/ICP-OES	11	ICP-MS/ICP-OES	12
Proton Induced X-ray Emission (PIXE)	4	Proton Induced X-ray Emission (PIXE)	3
Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	4	Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	3

Παρατηρούμε ότι οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στον μεγαλύτερο βαθμό είναι η τεχνική της νετρονικής ενεργοποίησης (NAA) και η τεχνική της φθορισμομετρίας ακτίνων χ (XRF), για το λόγο αυτό η σύγκριση στην παρούσα εργασία γίνεται κυρίως ανάμεσα σε αυτές τις δύο τεχνικές, οι οποίες σημειώνονται με κόκκινο χρώμα η πρώτη και με μπλε χρώμα ή δεύτερη, ενώ όλες οι υπόλοιπες κατηγοριοποιούνται ως “other” και εμφανίζονται με πράσινο χρώμα. Στην διεργαστηριακή σύγκριση συμμετείχε το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης έχοντας τον κωδικό 126 και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της φθορισμομετρίας ακτίνων χ. Ειδικά σε αυτήν την περίπτωση το εργαστήριο εμφανίζεται στα διαγράμματα με κίτρινο χρώμα, παρόλο που η μέθοδος που χρησιμοποίησε αντιστοιχεί σε μπλε χρώμα, ώστε να μπορεί να διακρίνεται από όλα τα υπόλοιπα εργαστήρια. Τέλος επισημαίνεται ότι ανάμεσα στις άλλες μεθόδους (other) υπερτερούν σαφώς οι ICP-MS, ICP-OES και AAS (εμφανίζονται με πράσινο χρώμα) οι οποίες συνήθως θεωρούνται και ως οι πλέον «πιστοποιημένες μέθοδοι» ενόργανης χημικής ανάλυσης.

## Ενότητα 2.1

### Μέθοδος XRF

Η φθορίζουσα ακτινοβολία ακτίνων Χ (XRF) αποτελεί μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης διαφόρων υλικών. Όταν ένα υλικό εκτίθεται σε ακτίνες Χ σχετικά υψηλής ενέργειας, τα άτομα του υλικού διεγείρονται, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενών (ή φθορίζουσών) ακτίνων Χ. Αυτές οι εκπεμπόμενες ακτίνες έχουν χαρακτηριστικές ενέργειες μοναδικές για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας έτσι την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.

Η βασική αρχή της XRF βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με την ύλη. Όταν οι ακτίνες Χ προσπίπτουν σε ένα υλικό, μπορούν να απομακρύνουν ηλεκτρόνια από τα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων, δημιουργώντας κενά. Αυτά τα κενά συμπληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας, και η διαφορά ενέργειας εκπέμπεται ως φθορίζουσα ακτινοβολία. Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας την αναγνώρισή του.

Η έννοια του φθορισμού με ακτίνες Χ παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1906 από τον Wilhelm Conrad Röntgen και αναπτύχθηκε περαιτέρω τις επόμενες δεκαετίες με την εμφάνιση σωλήνων ακτίνων Χ και σύγχρονων ανιχνευτών. Με την πάροδο των δεκαετιών, οι εξελίξεις στις πηγές ακτίνων Χ και τους ανιχνευτές έχουν ενισχύσει σημαντικά τις ικανότητες και τις εφαρμογές του XRF.

Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι φασματοσκοπίας XRF: η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDXRF) και η φασματοσκοπία διασποράς μήκους κύματος (WDXRF). Στην EDXRF, οι φθορίζουσες ακτίνες Χ που εκπέμπονται από το δείγμα ανιχνεύονται και αναλύονται με βάση την ενέργειά τους, χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή συνήθως ημιαγωγού. Αντίθετα, στην WDXRF, οι ακτίνες Χ διαχωρίζονται με βάση το μήκος κύματός τους μέσω ενός κρυστάλλου μονοχρωμάτωσης, και στη συνέχεια ανιχνεύονται. Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς, ανάλογα με την εφαρμογή. (HORIBA n.d.)

Η XRF χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς λόγω της ικανότητάς της να παρέχει γρήγορες και ακριβείς αναλύσεις. Στη γεωλογία και τη μεταλλευτική, χρησιμοποιείται για την ανάλυση πετρωμάτων, ορυκτών και εδαφών, επιτρέποντας τον προσδιορισμό της στοιχειακής τους σύστασης. Αυτή η πληροφορία είναι κρίσιμη για την κατανόηση γεωλογικών διεργασιών και την αξιολόγηση κοιτασμάτων.

Στον περιβαλλοντικό τομέα, η XRF εφαρμόζεται για την ανάλυση ρύπων σε εδάφη και ύδατα. Η δυνατότητα γρήγορης και μη καταστρεπτικής ανάλυσης καθιστά την XRF ιδανική για την παρακολούθηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και την αξιολόγηση της ποιότητας του περιβάλλοντος.

Στην αρχαιολογία και την τέχνη, η XRF χρησιμοποιείται για την εξέταση και τον χαρακτηρισμό αρχαιολογικών ευρημάτων και έργων τέχνης. Η μη καταστρεπτική φύση της μεθόδου επιτρέπει την ανάλυση πολύτιμων αντικειμένων χωρίς να προκαλείται ζημιά, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύσταση και την προέλευση των υλικών.

Στη βιομηχανία, η XRF χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ποιότητας και την ανάλυση πρώτων υλών και προϊόντων. Η ικανότητα της μεθόδου να παρέχει γρήγορες και ακριβείς μετρήσεις την καθιστά πολύτιμο εργαλείο για τη διασφάλιση της ποιότητας και της συμμόρφωσης με τις προδιαγραφές.

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η XRF έχει και ορισμένους περιορισμούς. Η ευαισθησία της μεθόδου μειώνεται για ελαφρά στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό, όπως το βόριο και ο άνθρακας, λόγω της χαμηλής ενεργειακής εκπομπής τους. Επιπλέον, η μορφολογία του δείγματος, όπως η ανομοιογένεια ή η τραχύτητα της επιφάνειας, μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια των μετρήσεων.

Συνολικά, η φθορίζουσα ακτινοβολία ακτίνων X (XRF) αποτελεί μια ισχυρή και ευέλικτη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης διαφόρων υλικών. Η μη καταστρεπτική φύση της, η ταχύτητα και η ακρίβεια την καθιστούν αναντικατάστατη σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της βιομηχανίας.

### **Προετοιμασία δειγμάτων**

- Η προετοιμασία δειγμάτων για την ανάλυση με φθορίζουσα ακτινοβολία ακτίνων X (XRF) αποτελεί κρίσιμο στάδιο για τη διασφάλιση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Ανάλογα με το είδος του δείγματος (στερεό, αέριο, υγρό), τη μέθοδο XRF (EDXRF ή WDXRF) και τον επιδιωκόμενο τύπο ανάλυσης (ποιοτική ή ποσοτική), ο χρόνος προετοιμασίας και η διαδικασία διαφέρουν. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των πιο κοινών μορφών προετοιμασίας δειγμάτων και των αντίστοιχων απαιτούμενων χρόνων. (Willis 2014)

#### **1. Στερεά Δείγματα (π.χ. μέταλλα, κεραμικά, πέτρες)**

Τα συμπαγή δείγματα μπορούν να αναλυθούν απευθείας εφόσον έχουν κατάλληλη γεωμετρία και λεία επιφάνεια. Πρέπει να υποστούν λείανση ή στίλβωση για να απομακρυνθούν ανωμαλίες που μπορεί να επηρεάσουν την ακρίβεια της μέτρησης.

- Διαδικασία:

- ο Κοπή δείγματος (αν απαιτείται): 5–10 λεπτά.
- ο Λείανση με γυαλόχαρτο ή λειαντικό δίσκο: 10–20 λεπτά.
- ο Καθαρισμός με αιθανόλη ή ισοπροπανόλη: 2–3 λεπτά.

Συνολικός χρόνος προετοιμασίας: 15–30 λεπτά

## 2. Σκόνες και Πούδρες (π.χ. εδάφη, ορυκτά, σκόνες μετάλλων)

Οι σκόνες πρέπει να ομογενοποιηθούν καλά και να παρασκευαστούν είτε ως πιεσμένες ταμπλέτες είτε να λιωθούν σε γυάλινα δισκία (*fused beads*) για καλύτερη ακρίβεια στις ποσοτικές αναλύσεις.

### A. Πιεσμένες ταμπλέτες (*Pressed Pellets*)

- Διαδικασία:

- ο Ξήρανση δείγματος σε φούρνο: 2–4 ώρες (ή σε ταχύτερη ξήρανση: 30 λεπτά στους 105°C).
- ο Λεπτομερής άλεση (αν απαιτείται): 10–20 λεπτά.
- ο Προσθήκη συνδετικού υλικού (π.χ. βορικό οξύ): 1–2 λεπτά.
- ο Συμπίεση σε πρέσα: 2–5 λεπτά.

Συνολικός χρόνος προετοιμασίας (συμπεριλαμβανομένης ξήρανσης): 3 ώρες (ή 45 λεπτά χωρίς πλήρη ξήρανση).

### B. Λιωμένα δισκία (*Fused Beads*)

- Διαδικασία:

- ο Ξήρανση και λείανση όπως παραπάνω: 30–45 λεπτά.
- ο Ανάμιξη δείγματος με ροή (*flux*), π.χ. λίθιο βοράτης: 5–10 λεπτά.
- ο Τήξη στο φούρνο (1000–1200°C): 10–15 λεπτά.
- ο Ψύξη και αφαίρεση του δισκίου: 5–10 λεπτά.



Συνολικός χρόνος προετοιμασίας: 1–1,5 ώρα.

### **3. Υγρά δείγματα** (π.χ. διαλύματα, πετρέλαια)

Τα υγρά δείγματα συνήθως απαιτούν ειδικά σκεύη (κύπελλα μεμβράνης) για ανάλυση και προσεκτικό χειρισμό για την αποφυγή εξάτμισης ή μόλυνσης.

- Διαδικασία:
  - Διήθηση ή φυγοκέντρηση (για την αφαίρεση αιωρημάτων): 10–15 λεπτά.
  - Γέμισμα κυπέλλου δείγματος με μεμβράνη: 5–10 λεπτά.
  - Σφράγιση και καθαρισμός εξωτερικών επιφανειών: 5 λεπτά.

Συνολικός χρόνος προετοιμασίας: 20–30 λεπτά.

## **6. Πλεονεκτήματα και Περιορισμοί**

### **6.1 Πλεονεκτήματα**

- **Μη Καταστροφική Ανάλυση:** Η ανάλυση XRF δεν τροποποιεί ή καταστρέφει το δείγμα, κάνοντάς την κατάλληλη για πολύτιμα ή περιορισμένα δείγματα.
- **Γρήγορα Αποτελέσματα:** Το XRF παρέχει γρήγορη ανάλυση, συνήθως παρέχοντας αποτελέσματα εντός λίγων λεπτών.
- **Ελάχιστη Προετοιμασία Δείγματος:** Πολλές τεχνικές XRF απαιτούν ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του δείγματος, μειώνοντας το χρόνο και την πιθανή μόλυνση του δείγματος.

### **6.2 Περιορισμοί**

- **Όρια Ανίχνευσης:** Το XRF μπορεί να έχει περιορισμούς στην ανίχνευση πολύ ελαφρών στοιχείων ή στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις συνήθως της τάξης λίγων μερών ανά εκατομμύριο (ppm).
- **Επιδράσεις άλλων στοιχείων:** Η παρουσία άλλων στοιχείων ή ενώσεων στο δείγμα μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια της ανάλυσης. Οι επιδράσεις αυτές μπορεί να απαιτούν επιπλέον βαθμονόμηση ή διορθωτικές μεθόδους.

- **Εύρος Στοιχείων:** Ενώ η XRF είναι αποτελεσματική για πολλά στοιχεία, μπορεί να μην είναι κατάλληλη για την ανάλυση ορισμένων στοιχείων, ιδιαίτερα αυτών με χαμηλούς ατομικούς αριθμούς.

## **7. Μελλοντικές Τάσεις και Καινοτομίες**

### **7.1 Τεχνολογικές Εξελίξεις**

Οι μελλοντικές εξελίξεις στην τεχνολογία XRF περιλαμβάνουν τις εξελίξεις στην απόδοση των ανιχνευτών, τη βελτίωση του λογισμικού για ανάλυση δεδομένων και τη βελτιστοποίηση των οργάνων. Αυτές οι καινοτομίες αναμένεται να ενισχύσουν την ευαισθησία, την ακρίβεια και την ευελιξία της ανάλυσης XRF.

### **7.2 Μελλοντικές Εφαρμογές**

Αναδυόμενες εφαρμογές του XRF περιλαμβάνουν τη συνεχή παρακολούθηση βιομηχανικών διαδικασιών, την ενσωμάτωσή του με άλλες αναλυτικές τεχνικές για ολοκληρωμένη ανάλυση και την έρευνα προηγμένων υλικών. Καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται, είναι πιθανό η XRF να επεκτείνει τον ρόλο της σε διάφορους επιστημονικούς και βιομηχανικούς τομείς.

## **Αρχές της Ανάλυσης Ενεργοποίησης Νετρονίων**

Η ανάλυση νετρονίων είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στη φυσική και τη χημεία όταν υπάρχει πρόσβαση σε ερευνητικό πυρηνικό αντιδραστήρα για τη μελέτη της δομής και της σύνθεσης των υλικών. Οι δύο κύριες μέθοδοι ανάλυσης νετρονίων είναι η Ανάλυση Ενεργοποίησης Νετρονίων (Neutron Activation Analysis - NAA) και η Σκέδαση Νετρονίων (Neutron Scattering). Κάθε μία από αυτές τις μεθόδους έχει μοναδικά χαρακτηριστικά και εφαρμογές, καθιστώντας τις απαραίτητες σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας.

### **Ανάλυση Νετρωνικής Ενεργοποίησης (NAA)**

Η Ανάλυση Νετρωνικής Ενεργοποίησης είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων σε διάφορα υλικά. Θα πρέπει πάντως να υπογραμμιστεί ότι παρόλο που η τεχνική αναφέρεται συχνά ως μη καταστροφική επειδή δεν αλλοιώνει τη μορφή του δείγματος πολλές φορές το μετατρέπει σε ραδιενεργό το οποίο μπορεί να βάζει πολλούς πρόσθετους περιορισμούς στη συνέχεια. Η μέθοδος βασίζεται στην ακτινοβολήση του

δείγματος με νετρόνια, προκαλώντας τη μετατροπή ορισμένων σταθερών ισοτόπων σε ραδιενεργά. Καθώς αυτά τα ραδιενεργά ισότοπα αποσυντίθενται, εκπέμπουν ακτινοβολία γάμμα με χαρακτηριστικές ενέργειες, επιτρέποντας τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.

Η NAA έχει ευρεία εφαρμογή σε τομείς όπως η ιατρική, η διατροφή, η βιολογία, η χημεία, η εγκληματολογία, το περιβάλλον και η εξόρυξη. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματά της είναι η ικανότητά της να αναλύει δείγματα χωρίς να τα καταστρέφει, καθιστώντας την ιδανική για την εξέταση πολύτιμων έργων τέχνης και ιστορικών αντικειμένων. (Glascock 2006) αλλά κυρίως η δυνατότητα να προσδιορίσει εξαιρετικά μικρές ποσότητες σε ορισμένα στοιχεία δηλαδή να έχει εξαιρετικά μικρό όριο ανίχνευσης για αυτά συχνά μάλιστα με μικρές παρεμβολές.

#### Σκέδαση Νετρονίων

Η Σκέδαση Νετρονίων είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δομής και της δυναμικής των υλικών σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Σε αυτή τη μέθοδο, μια δέσμη νετρονίων διέρχεται μέσω ενός δείγματος και οι σκεδαζόμενοι νετρόνιοι ανιχνεύονται για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη θέση και την κίνηση των ατόμων στο υλικό.

Η Σκέδαση Νετρονίων διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Ελαστική Σκέδαση Νετρονίων (Neutron Diffraction): Χρησιμοποιείται για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των υλικών, επιτρέποντας τον προσδιορισμό της θέσης των ατόμων μέσα στο πλέγμα.
2. Ανελαστική Σκέδαση Νετρονίων: Χρησιμοποιείται για τη μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων των υλικών, όπως οι ατομικές δονήσεις και άλλες διεγέρσεις.

Η Σκέδαση Νετρονίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη μαγνητικών υλικών, υπεραγωγών και βιολογικών μακρομορίων, παρέχοντας πληροφορίες που δεν μπορούν να αποκτηθούν με άλλες τεχνικές. (Fernandez-Alonso 2013)

#### Σύγκριση και Συμπεράσματα

Ενώ η NAA επικεντρώνεται στον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό στοιχείων μέσω της ενεργοποίησης και ανάλυσης ραδιενεργών ισοτόπων, η Σκέδαση Νετρονίων παρέχει πληροφορίες για τη δομή και τη δυναμική των υλικών μέσω της αλληλεπίδρασης των νετρονίων με τα άτομα του δείγματος.

Και οι δύο μέθοδοι είναι θεμελιώδεις στη σύγχρονη επιστήμη και έχουν συμβάλει σημαντικά στην κατανόηση των υλικών και των ιδιοτήτων τους.

### **1. Προετοιμασία Δειγμάτων για Ανάλυση Ενεργοποίησης Νετρονίων (NAA)**

Η προετοιμασία των δειγμάτων για NAA είναι μια διαδικασία που απαιτεί προσοχή σε κάθε στάδιο και πρέπει να γίνει με βάση το υλικό που αναλύεται και τη μεθοδολογία του πειράματος. Στον τομέα της NAA, η σωστή προετοιμασία του δείγματος είναι κρίσιμη γιατί επιδρά άμεσα στην ακρίβεια και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε βήμα μπορεί να ποικίλει, ωστόσο η συνολική διαδικασία απαιτεί αυστηρό χρονοδιάγραμμα.

#### **1.1 Συλλογή και Προετοιμασία Δειγμάτων**

- **Συλλογή δείγματος:** Το πρώτο βήμα στην προετοιμασία των δειγμάτων είναι η συλλογή τους. Αυτό πρέπει να γίνει προσεκτικά ώστε να διασφαλιστεί ότι το δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό του υλικού που μελετάται. Ο χρόνος συλλογής μπορεί να διαρκέσει από λίγα λεπτά έως αρκετές ώρες ανάλογα με το υλικό και τη διαδικασία συλλογής (Keller, 2007).
- **Σύνθεση του δείγματος:** Για στερεά δείγματα (όπως βράχοι, χώματα, ή μεταλλεύματα), το δείγμα πρέπει να αλεστεί ή να κοπεί σε μικρότερα κομμάτια. Η διάρκεια αυτής της διαδικασίας εξαρτάται από το μέγεθος και τη σκληρότητα του υλικού, αλλά γενικά απαιτεί από 30 λεπτά έως αρκετές ώρες για να επιτευχθεί η απαιτούμενη αλεστική κοπή ή ομοιομορφία. Για δείγματα που απαιτούν αφαίρεση ακαθαρσιών, μπορεί να απαιτείται επιπλέον χρόνος.
- **Ζύγιση και τοποθέτηση σε συσκευασία:** Στη συνέχεια, το δείγμα ζυγίζεται με ακρίβεια (π.χ., με ζυγαριές ακριβείας για μικρές ποσότητες) και τοποθετείται σε κατάλληλους περιέκτες (όπως φιαλίδια από πολυαιθυλένιο ή γυάλινα δοχεία). Αυτή η διαδικασία απαιτεί περίπου 15-30 λεπτά ανά δείγμα.

#### **1.2 Ακτινοβόληση του Δείγματος**

- **Τοποθέτηση στον αντιδραστήρα:** Η τοποθέτηση του δείγματος στον πυρηνικό αντιδραστήρα για την ακτινοβόληση είναι το πιο κρίσιμο στάδιο για την NAA. Η διάρκεια της ακτινοβόλησης εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος νετρονίων και την επιθυμητή ποσότητα ενεργοποίησης του δείγματος. Συνήθως, η ακτινοβόληση διαρκεί από 30 λεπτά έως και 8 ώρες (ανάλογα με τη σύσταση του δείγματος και τις απαιτήσεις του πειράματος). Ο χρόνος ακτινοβόλησης πρέπει να

υπολογίζεται με προσοχή, καθώς υπερβολική ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει προβλήματα με την ποιότητα των αποτελεσμάτων ή να οδηγήσει σε υπερβολική ραδιενέργεια.

- Χρόνος αναμονής (cooling time): Μετά την ακτινοβόληση, τα δείγματα παραμένουν ραδιενεργά για κάποιο διάστημα. Ο χρόνος αναμονής (που εξαρτάται από την ένταση και τη διάρκεια της ακτινοβόλησης) επιτρέπει στο δείγμα να εξασθενήσει και να μειώσει τη ραδιενέργεια πριν τη μέτρηση της ακτινοβολίας. Ο χρόνος αυτός συνήθως διαρκεί από λίγες ώρες έως μερικές ημέρες ανάλογα με το δείγμα και την ακτινοβόληση.

### 1.3 Μέτρηση της Ακτινοβολίας Γάμμα

- Ανίχνευση ακτινοβολίας γάμμα: Στη συνέχεια, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία γάμμα μετράται με ανιχνευτές γάμμα υψηλής διακριτικής ικανότητας. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει από 1 έως 8 ώρες για κάθε δείγμα, ανάλογα με τη διάρκεια της ανάλυσης και την απαιτούμενη ακρίβεια των μετρήσεων.

### 1.4 Ανάλυση και Επεξεργασία Δεδομένων

- Επεξεργασία των δεδομένων: Η ανάλυση των δεδομένων και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων στο δείγμα πραγματοποιείται με τη χρήση λογισμικού και την εφαρμογή κατάλληλων μαθηματικών μεθόδων. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μερικές ημέρες, ανάλογα με τον αριθμό των στοιχείων που αναλύονται και την πολυπλοκότητα των δεδομένων. (Glascok 2006)

## 2. Προετοιμασία Δειγμάτων για Σκέδαση Νετρονίων (Neutron Scattering)

Η προετοιμασία δειγμάτων για σκεδαστικά πειράματα απαιτεί άλλη προσέγγιση, δεδομένου ότι στόχος είναι η μελέτη της δομής και της δυναμικής των υλικών. Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει την κατάλληλη τοποθέτηση και προσαρμογή του δείγματος ώστε να επιτρέπει τη διάδοση της δέσμης νετρονίων, καθώς και τη μέτρηση της σκέδασης.

### 2.1 Προετοιμασία Δειγμάτων

- Μορφοποίηση του δείγματος: Για σκεδαστικά πειράματα, τα δείγματα πρέπει να είναι σε κατάλληλη μορφή για να επιτρέπει τη διέλευση των νετρονίων. Συνήθως, τα δείγματα πρέπει να είναι σε πολύ λεπτά φύλλα ή να έχουν βελτιστοποιηθεί για τη διάταξη στο πείραμα. Η διαδικασία

αυτή μπορεί να απαιτεί αρκετές ώρες, ανάλογα με το μέγεθος και τη φύση του υλικού (Boehm, 2012).

## 2.2 Συσκευασία και τοποθέτηση

- Τοποθέτηση στο θάλαμο σκεδάσεως: Μετά την προετοιμασία του δείγματος, τοποθετείται στο θάλαμο όπου θα γίνει το πείραμα σκεδάσεως. Η τοποθέτηση μπορεί να διαρκέσει 30 λεπτά έως 1 ώρα, ανάλογα με το μέγεθος και τη φύση του δείγματος (Boehm, 2012).

## 2.3 Εκτέλεση Πειραμάτων Σκέδασης

- Πραγματοποίηση πειραμάτων: Η εκτέλεση των πειραμάτων μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως αρκετές ημέρες, ανάλογα με τον τύπο του δείγματος και την πολυπλοκότητα της ανάλυσης. Για την ελαστική σκέδαση, η μέτρηση μπορεί να ολοκληρωθεί γρηγορότερα, ενώ για την ανελαστική σκέδαση απαιτείται περισσότερος χρόνος και περισσότερες μετρήσεις (Squires, 2012). (Fernandez-Alonso 2013)

## Συμπεράσματα

Η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση με νετρόνια είναι μια διαδικασία που απαιτεί προσεκτική διαχείριση του χρόνου και των διαδικασιών. Η προετοιμασία για την Ανάλυση Ενεργοποίησης Νετρονίων μπορεί να διαρκέσει από λίγες ώρες έως ημέρες, ανάλογα με τη διαδικασία ακτινοβόλησης και το είδος του δείγματος, ενώ για τη Σκέδαση Νετρονίων, η προετοιμασία είναι πιο ευέλικτη αλλά απαιτεί επίσης σημαντικό χρόνο για την προσαρμογή του δείγματος και την εκτέλεση των πειραμάτων. Η σωστή προετοιμασία και ο χρόνος αναμονής είναι κρίσιμοι για την ακρίβεια και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

## Περιορισμοί και Προκλήσεις

### 1. Εξάρτηση από Πηγή Νετρονίων:

Η NAA απαιτεί μια πηγή νετρονίων, συνήθως έναν πυρηνικό αντιδραστήρα ή γεννήτρια νετρονίων, η οποία είναι διαθέσιμη σε έναν αρκετά περιορισμένο αριθμό εργαστηρίων σε ολόκληρο τον κόσμο. Αυτή η εξάρτηση μπορεί να περιορίσει την προσβασιμότητα της τεχνικής.

### 2. Παρεμβολές από Ακτίνες Γάμμα:

Η παρουσία σύνθετων φασμάτων με επικαλυπτόμενες κορυφές ακτίνων γάμμα μπορεί να περιπλέξει την ανάλυση δεδομένων και να απαιτήσει προηγμένα λογισμικά και τεχνικές βαθμονόμησης για την επίλυση.

### **3. Διαχείριση Ραδιενεργών Αποβλήτων:**

Η διαδικασία ενεργοποίησης δημιουργεί ραδιενεργά ισότοπα, τα οποία πρέπει να διαχειρίζονται και να απορρίπτονται προσεκτικά σύμφωνα με κανονιστικές οδηγίες. Αυτό προσθέτει μια επιπλέον διάσταση στην διαδικασία.

### **4. Περιορισμοί Μεγέθους Δείγματος:**

Το μέγεθος του δείγματος μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια και την ευαισθησία της ανάλυσης. Πολύ μικρά ή ετερογενή δείγματα μπορεί να παρουσιάσουν προκλήσεις στην απόκτηση αντιπροσωπευτικών αποτελεσμάτων.

### **Μελλοντικές Κατευθύνσεις**

Ο τομέας της Ανάλυσης Ενεργοποίησης Νευτρονίων συνεχίζει να εξελίσσεται με προόδους στις πηγές νετρονίων, την τεχνολογία ανιχνευτών και τις τεχνικές ανάλυσης δεδομένων. Οι μελλοντικές εξελίξεις ενδέχεται να περιλαμβάνουν:

- **Ενισχυμένες Πηγές Νετρονίων:** Καινοτομίες στις πηγές νετρονίων, όπως συμπαγείς γεννήτριες νετρονίων, θα μπορούσαν να βελτιώσουν την προσβασιμότητα και να μειώσουν τα κόστη.
- **Προηγμένη Τεχνολογία Ανιχνευτών:** Βελτιωμένοι ανιχνευτές ακτίνων γάμμα με υψηλότερη ανάλυση και ευαισθησία μπορούν να ενισχύσουν την ακρίβεια και την ακριβή μέτρηση των αποτελεσμάτων.
- **Συνδυασμός με Άλλες Τεχνικές:** Η συνδυασμένη χρήση της NAA με άλλες αναλυτικές τεχνικές, όπως η φασματομετρία μάζας ή η φθορισμομετρία ακτίνων Χ, μπορεί να προσφέρει πιο ολοκληρωμένες αναλυτικές δυνατότητες.
- **Περιβαλλοντική και Υγειονομική Παρακολούθηση:** Η αυξημένη χρήση της NAA στην περιβαλλοντική και υγειονομική παρακολούθηση μπορεί να συνεισφέρει στην καλύτερη κατανόηση και διαχείριση της ρύπανσης και των ζητημάτων ασφάλειας.

## Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Η Ατομική Φασματομετρία Απορρόφησης (AAS) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση συγκεκριμένων ιόντων μετάλλων μέσα σε ένα δείγμα. Αυτή η μέθοδος είναι εξαιρετικά πολύτιμη για την ακρίβειά της στον προσδιορισμό χαμηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών στοιχείων σε διάφορες δείγματα, όπως περιβαλλοντικά, βιολογικά, γεωλογικά και βιομηχανικά δείγματα.

Η αρχή της AAS βασίζεται στην απορρόφηση φωτός από ελεύθερα άτομα. Όταν τα άτομα ενός συγκεκριμένου στοιχείου διεγείρονται από θερμική ενέργεια, απορροφούν φως σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Σε ένα όργανο AAS, το δείγμα πρώτα ατομοποιείται, συνήθως σε φλόγα ή σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο γραφίτη, ο οποίος το διασπά σε μεμονωμένα ελεύθερα άτομα. Αυτά τα άτομα εκτίθενται στη συνέχεια σε φως από μια λάμπα καθόδου, που εκπέμπει το συγκεκριμένο μήκος κύματος φωτός που αντιστοιχεί στο στοιχείο που αναλύεται. Όταν τα άτομα του δείγματος απορροφούν αυτό το φως, το φασματόμετρο ανιχνεύει και μετρά τη μείωση της έντασης του φωτός, γνωστή ως απορρόφηση. Αυτή η απορρόφηση είναι άμεσα ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου μέσα στο δείγμα, επιτρέποντας την ποσοτική ανάλυση.

Η AAS είναι εξαιρετικά ευαίσθητη, γεγονός που την καθιστά αποτελεσματική για ανάλυση ιχνοστοιχείων, όπου τα στοιχεία υπάρχουν σε επίπεδα μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) ή μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb). Ωστόσο, η AAS είναι κυρίως μια τεχνική για ένα στοιχείο τη φορά, κάτι που σημαίνει ότι μπορεί συνήθως να μετρήσει μόνο ένα στοιχείο ανά ανάλυση. Αυτό το μειονέκτημα μετριάζεται από τον γρήγορο χρόνο ανάλυσης, καθώς κάθε μέτρηση μπορεί να ολοκληρωθεί μέσα σε δευτερόλεπτα.

Ένα πλεονέκτημα της AAS είναι το σχετικά χαμηλό κόστος εξοπλισμού σε σύγκριση με άλλες φασματομετρικές μεθόδους, όπως η Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Είναι επίσης απλή στη λειτουργία, με πιο απλές απαιτήσεις βαθμονόμησης και συντήρησης. Ωστόσο, η μέθοδος ατομοποίησης με φλόγα, που χρησιμοποιείται συνήθως στην AAS, μπορεί να περιοριστεί από τις παρεμβολές άλλων στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτό το πρόβλημα μπορεί μερικές φορές να επιλυθεί με την προσθήκη χημικών τροποποιητών ή τη χρήση εναλλακτικών μεθόδων ατομοποίησης, όπως η ατομοποίηση σε γραφίτη, η οποία αυξάνει την ευαισθησία και μειώνει τις παρεμβολές.



## ICP-MS

Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά ζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια εξαιρετικά ακριβής και ισχυρή τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση χημικών στοιχείων και ισοτόπων σε πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης. Ενσωματώνει ένα πλάσμα ως πηγή ιόντων και έναν φασματομέτρη μάζας για την ανάλυση των παραγόμενων ιόντων, προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές, όπως η φασματομετρία εκπομπής οπτικής ακτινοβολίας με επαγωγικά ζευγμένο πλάσμα (ICP-OES).

Η τεχνική ICP-MS χρησιμοποιεί το πλάσμα για να ιονίσει τα στοιχεία του δείγματος, τα οποία στη συνέχεια αναλύονται με το φασματομέτρη μάζας. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι η ικανότητά της να προσδιορίζει τα ισότοπα ενός στοιχείου, κάτι που μπορεί να είναι πολύ χρήσιμο για την αντιμετώπιση προβλημάτων παρέμβασης (interference) που συμβαίνουν συχνά σε άλλες τεχνικές ανάλυσης, όπως η ICP-OES. Οι αναλυτές που εργάζονται με ICP-OES μπορεί να έχουν το πλεονέκτημα της γρήγορης ανάλυσης, αλλά η ICP-MS προσφέρει τη δυνατότητα προσδιορισμού ισοτόπων, γεγονός που τη καθιστά πιο ευέλικτη και ακριβή σε πολλές εφαρμογές.

Όπως και το ICP-OES, η ICP-MS βασίζεται στην εισαγωγή του δείγματος σε ένα πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας, όπου τα άτομα ή τα μόρια του δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα. Ωστόσο, η διαφορά μεταξύ των δύο τεχνικών έγκειται στον τρόπο ανάλυσης των παραγόμενων ιόντων. Στο ICP-OES, τα ιόντα εκπέμπουν φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το οποίο μετράται για να καθοριστεί η συγκέντρωση των στοιχείων. Αντίθετα, η ICP-MS χρησιμοποιεί το φασματομέτρη μάζας για να διαχωρίσει τα ιόντα με βάση τη μάζα τους, παρέχοντας έτσι πληροφορίες για το ποια ιόντα είναι παρόντα και σε ποιες συγκεντρώσεις.

Η ICP-MS έχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών, όπως η φασματομετρία απορρόφησης ατόμων (AAS) και η ICP-OES. Πρώτον, έχει εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης, που επιτρέπουν την ανάλυση στοιχείων και ισοτόπων σε συγκεντρώσεις του χαμηλότερου μέρους του νανογραμμάριου ανά λίτρο (ng/L). Αυτό την καθιστά ιδανική για εφαρμογές όπου απαιτείται πολύ υψηλή ευαισθησία, όπως η ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων ή η ανίχνευση επικίνδυνων ρύπων σε τρόφιμα και ποτά.

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα της ICP-MS είναι η ικανότητά της να μετρά πολλαπλά ισότοπα ταυτόχρονα. Τα ισότοπα ενός στοιχείου μπορεί να έχουν διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά, και η μέτρηση τους μπορεί να αποκαλύψει σημαντικές πληροφορίες για τη σύνθεση και την προέλευση των

δειγμάτων. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε πεδία όπως η ιχνηθέτηση της προέλευσης των μεταλλικών ρύπων ή η ανάλυση των ισοτόπων στα στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.

Η τεχνική έχει επίσης εφαρμογές στην ανάλυση νανοσωματιδίων και κολλοειδών, όπου η ικανότητα να διακρίνονται τα διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων και οι συγκεντρώσεις τους σε μικροσκοπικές ποσότητες αποτελεί καθοριστικό πλεονέκτημα. Επιπλέον, η ICP-MS μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές διαχωρισμού, όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ή η ηλεκτροφόρηση capillary, για να ενισχυθεί η ανάλυση και η ακριβής μέτρηση των στοιχείων σε πιο περίπλοκα δείγματα.

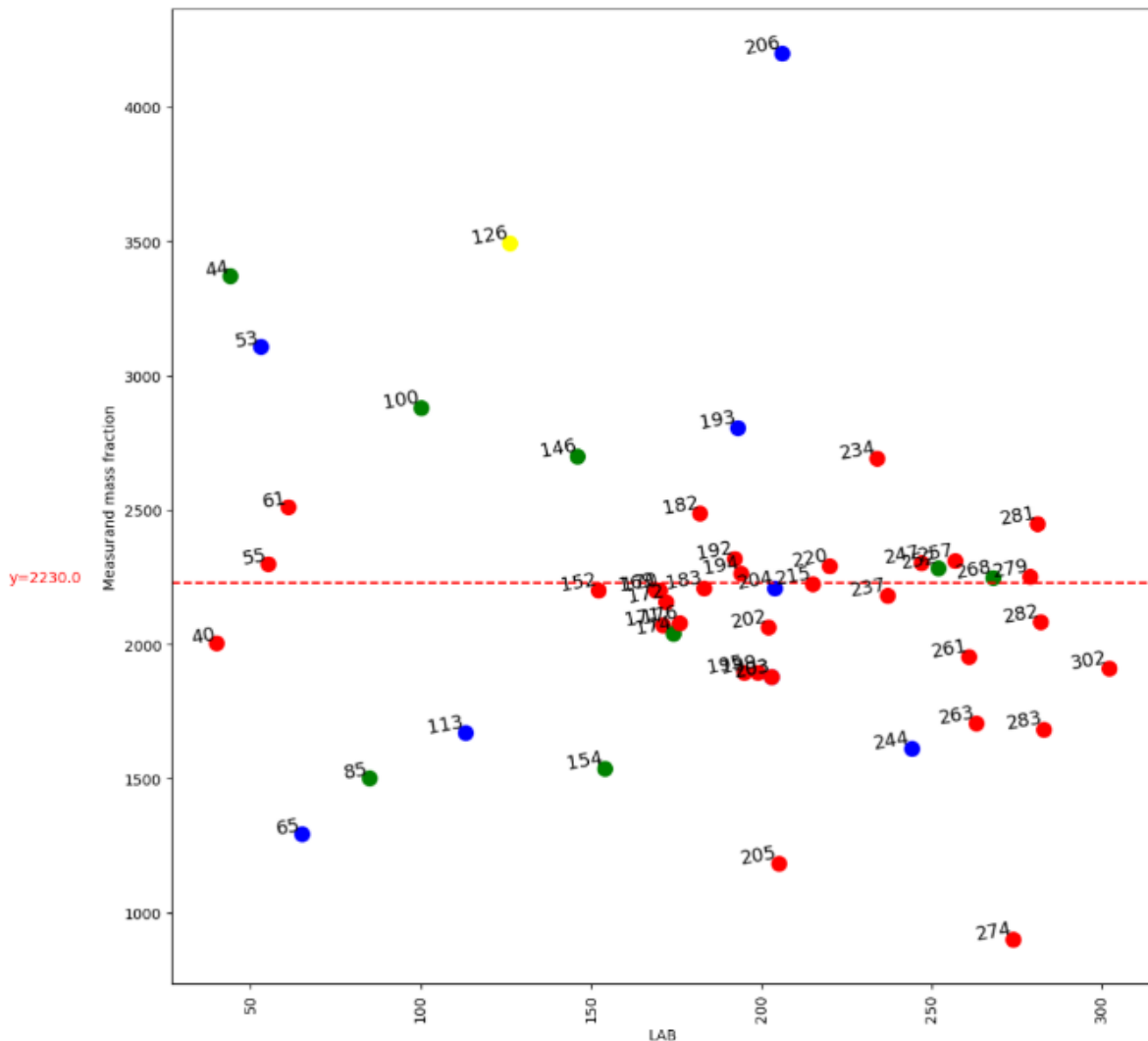
Συνολικά, η ICP-MS είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη και ισχυρή τεχνική που μπορεί να προσφέρει πληροφορίες σε βάθος για μια μεγάλη ποικιλία στοιχείων και ισοτόπων, καθιστώντας την κατάλληλη για εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως η περιβαλλοντική ανάλυση, η βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων, η ανάλυση των ρύπων και η ιχνηθέτηση μεταλλικών στοιχείων σε διάφορα δείγματα. (Tyler 1995)

## Αναλυτικά αποτελέσματα εργαστηρίων

(δίνονται κατ αύξοντα ατομικό αριθμό ξεκινώντας από το στοιχείο νάτριο):

**Νάτριο(Na) , Z=11**

Soil Sample(mg/kg)



Participant code	Accuracy	Method Analysis
215	99.68609865470852	NAA
268	99.19730941704036	OTHER
279	99.10313901345292	NAA
183	99.01345291479821	NAA
204	98.9798206278027	XRF
152	98.71950672645741	NAA
170	98.65470852017937	NAA
169	98.60986547085201	NAA
194	98.44547085201793	NAA
126	43.27354260089686	XRF

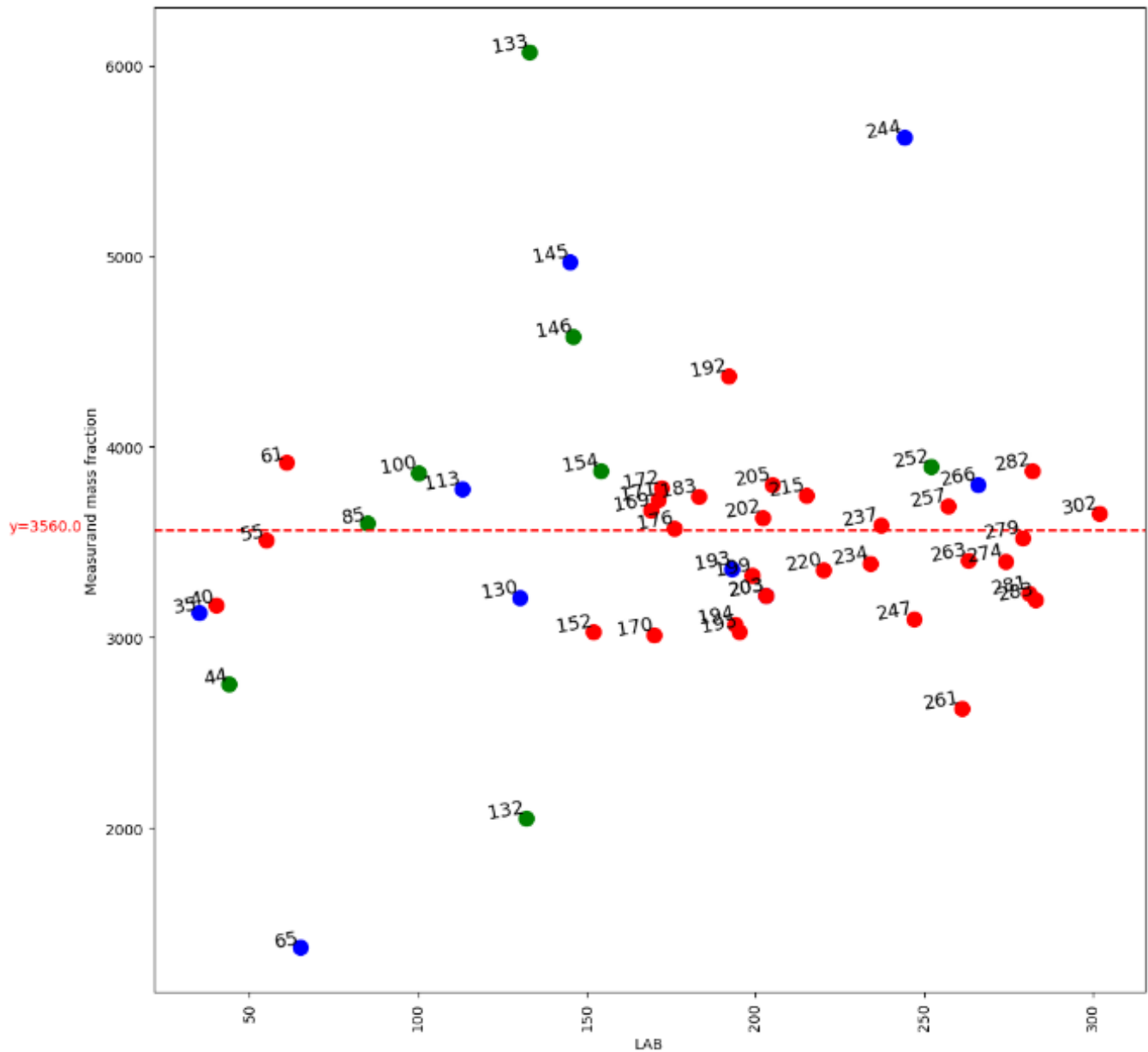
Το νάτριο είναι ένα στοιχείο με αρκετά χαμηλή ενέργεια ακτίνων  $\chi$  (περίπου 1 keV) με αποτέλεσμα να υφίσταται εξαιρετικά μεγάλες απορροφήσεις, οι οποίες μάλιστα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη σύσταση της βασικής μήτρας του δείγματος -η οποία συνήθως είναι άγνωστη- ως εκ τούτου τα αποτελέσματα που δίνονται για αυτό το στοιχείο με την φθορισμομετρία ακτίνων (εδώ αναφέρονται στο εδαφικό δείγμα) θα μπορούσε να θεωρηθούν ημιποσοτικά ή και απλά ενδεικτικά

Κατόπιν αυτών δεν είναι τυχαίο ότι στις πρώτες 10 μεθόδους κατατασσόμενες από άποψη ακρίβειας, μόνο μία είναι με φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$

Το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης έδωσε αποτέλεσμα λίγο κάτω από το μισό της πραγματικής τιμής. Δεδομένων των προβλημάτων ανάλυσης του στοιχείου αυτού θα μπορούσε να μην είχε σταλεί και καθόλου αποτέλεσμα ωστόσο προτιμήθηκε να σταλεί με όλη την αβεβαιότητα που υπάρχει για το συγκεκριμένο στοιχείο, ώστε να υπάρχει σύγκριση με τα εργαστήρια του εξωτερικού αλλά και δυνατότητα περαιτέρω διόρθωσης των αποτελεσμάτων

## Νάτριο(Na) , Z=11

Plant Sample(mg/kg)

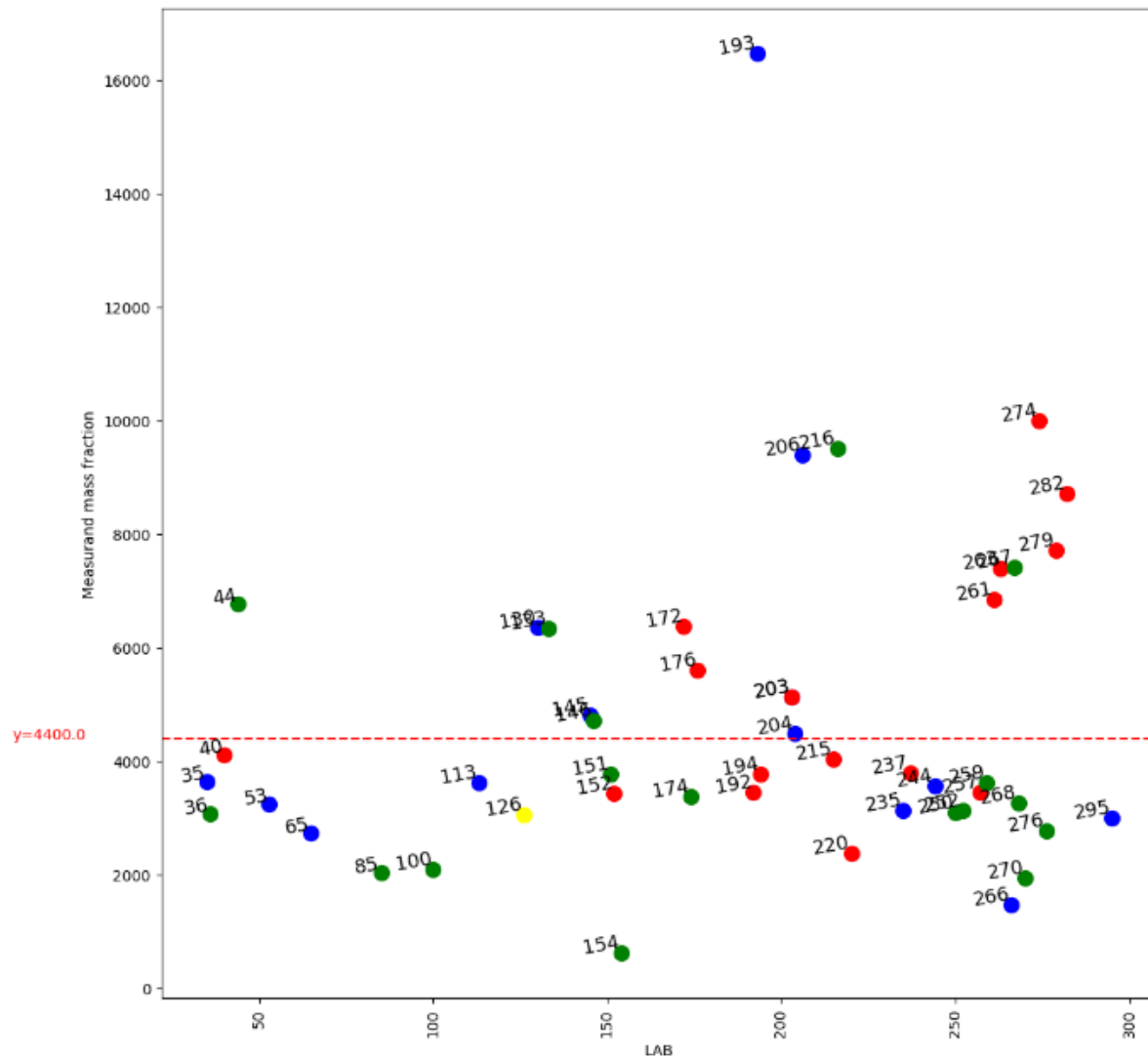


Participant code	Accuracy	Method Analysis
176	99.71910112359551	NAA
237	99.15730337078652	NAA
85	98.87640449438203	OTHER
279	98.87640449438203	NAA
55	98.56741573033707	NAA
202	98.00561797752809	NAA
302	97.47191011235955	NAA
169	96.99438202247191	NAA
257	96.34831460674157	NAA
263	95.60308988764044	NAA

Και στην ανάλυση του φυτικού δείγματος ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που έγιναν για το νάτριο στην ανάλυση του δείγματος εδάφους με μόνη προσθήκη ότι εδώ δεν υπάρχει κανένα εργαστήριο να χρησιμοποιήσει φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  και να περιλαμβάνεται στα πρώτα 10 από άποψη ακρίβειας

Μαγνήσιο(Mg) , Z=12

Soil Sample(mg/kg)



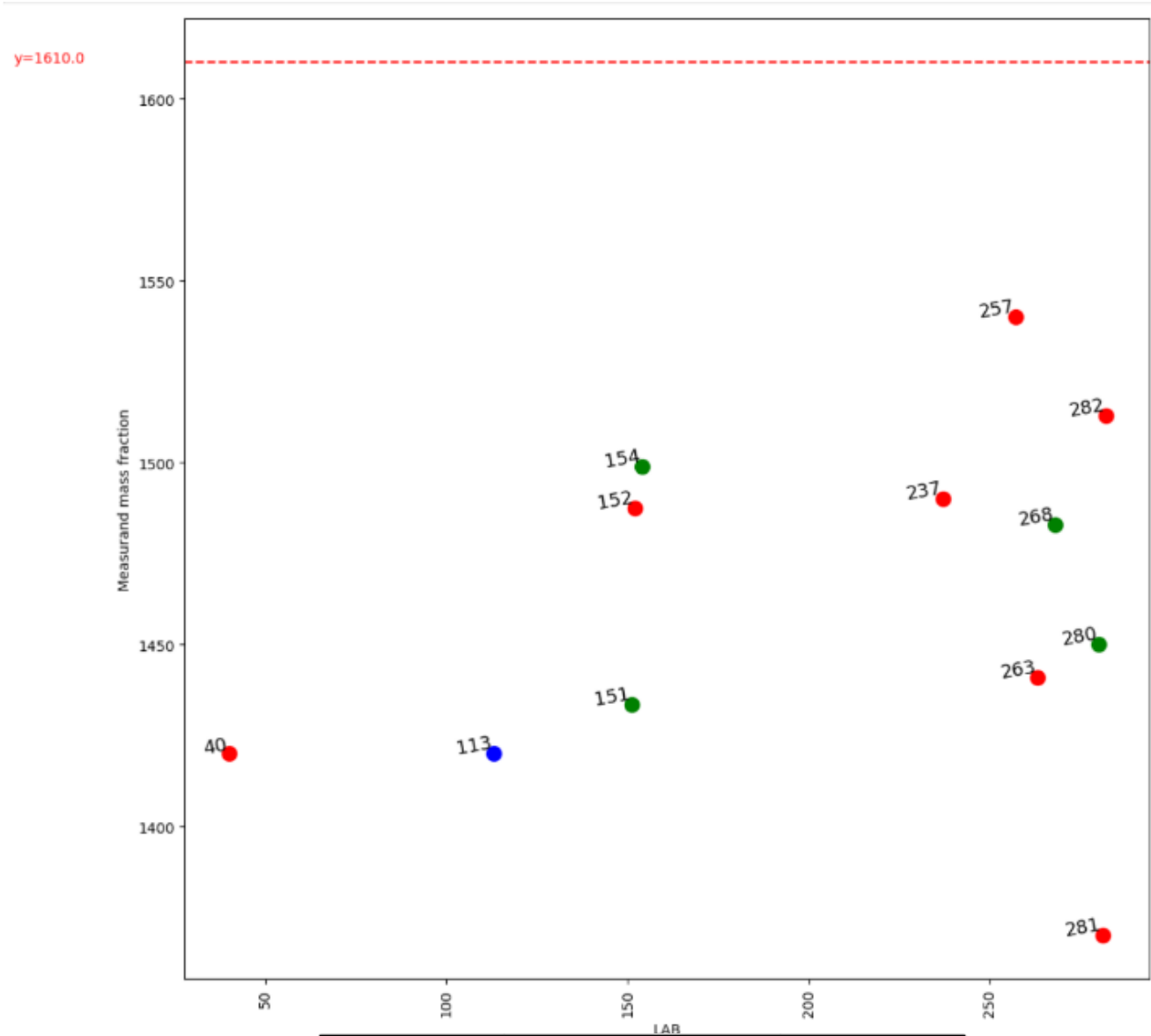
Participant code	Accuracy	Method Analysis
204	97.88256818181817	XRF
40	93.5	NAA
146	92.72727272727273	OTHER
215	91.77272727272728	NAA
145	90.75756818181817	XRF
237	86.36363636363636	NAA
194	85.87663636363636	NAA
151	85.55663636363637	OTHER
203	83.4090909090909	NAA
203	83.4090909090909	XRF
126	69.5909090909091	XRF

Το μαγνήσιο είναι και αυτό ένα στοιχείο με εξαιρετικά χαμηλή ενέργεια ακτίνων  $\chi$  και ως εκ τούτου υφίσταται και αυτό εξαιρετικά μεγάλες απορροφήσεις. Παρατηρούμε και εδώ ότι στα πρώτα 10 εργαστήρια δεν περιλαμβάνεται κανένα εργαστήριο που να χρησιμοποίησε φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$ . Ωστόσο βλέπουμε ότι το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης έδωσε αποτέλεσμα το οποίο βρίσκεται περίπου στα 2/3 της πραγματικής τιμής, άρα υπάρχει μια σημαντική βελτίωση συγκρινόμενο το στοιχείο αυτό με το αμέσως προηγούμενο, το νάτριο



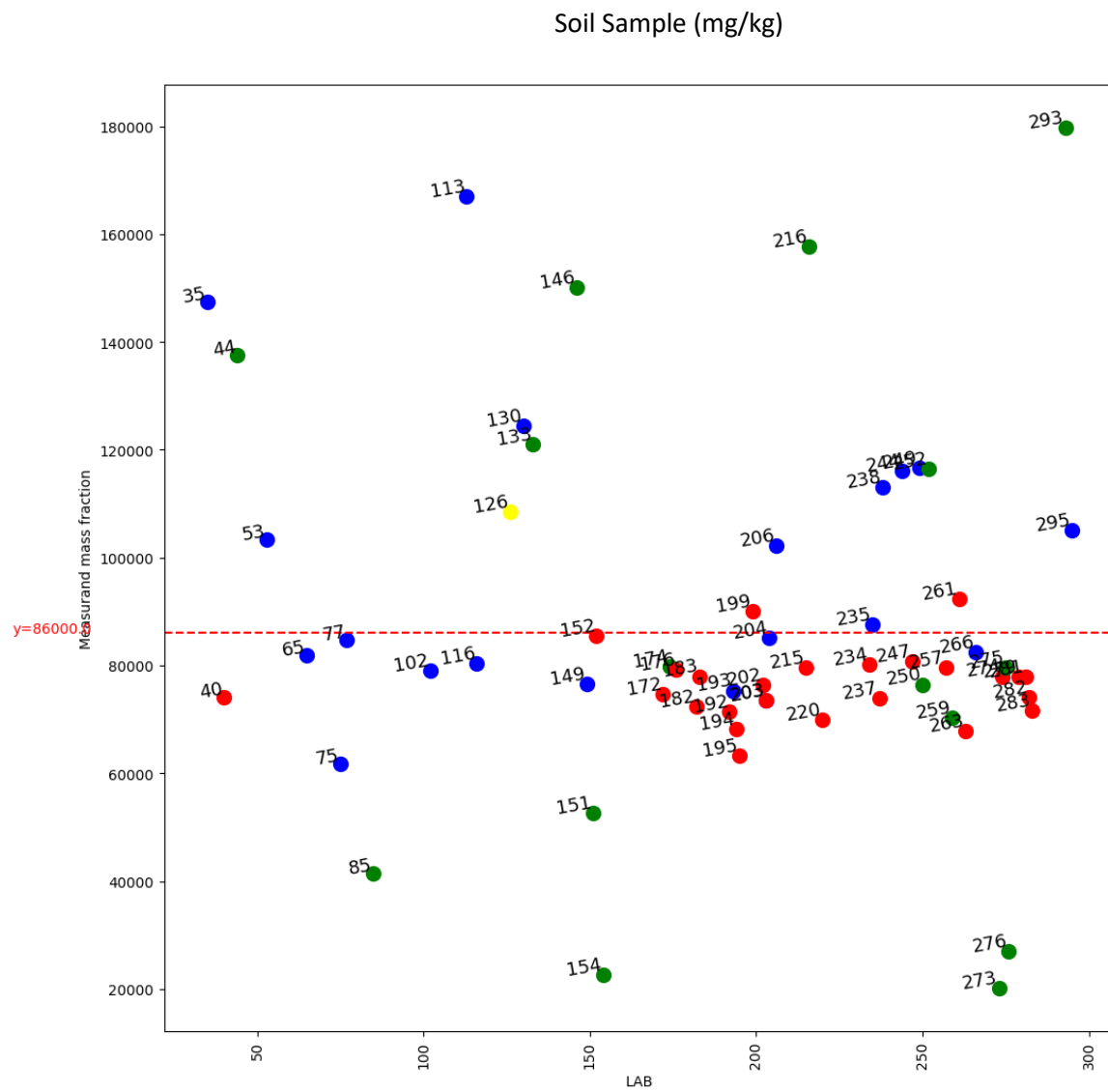
Μαγνήσιο(Mg) , Z=12

Plant Sample(mg/kg)



Participant code	Accuracy	Method Analysis
257	95.65217391304348	NAA
282	93.9751552795031	NAA
154	93.1055900621118	OTHER
237	92.54658385093168	NAA
152	92.39055900621119	NAA
268	92.09875776397516	OTHER
280	90.06211180124224	OTHER
263	89.4888198757764	NAA
151	89.03341614906833	OTHER
40	88.19875776397515	NAA

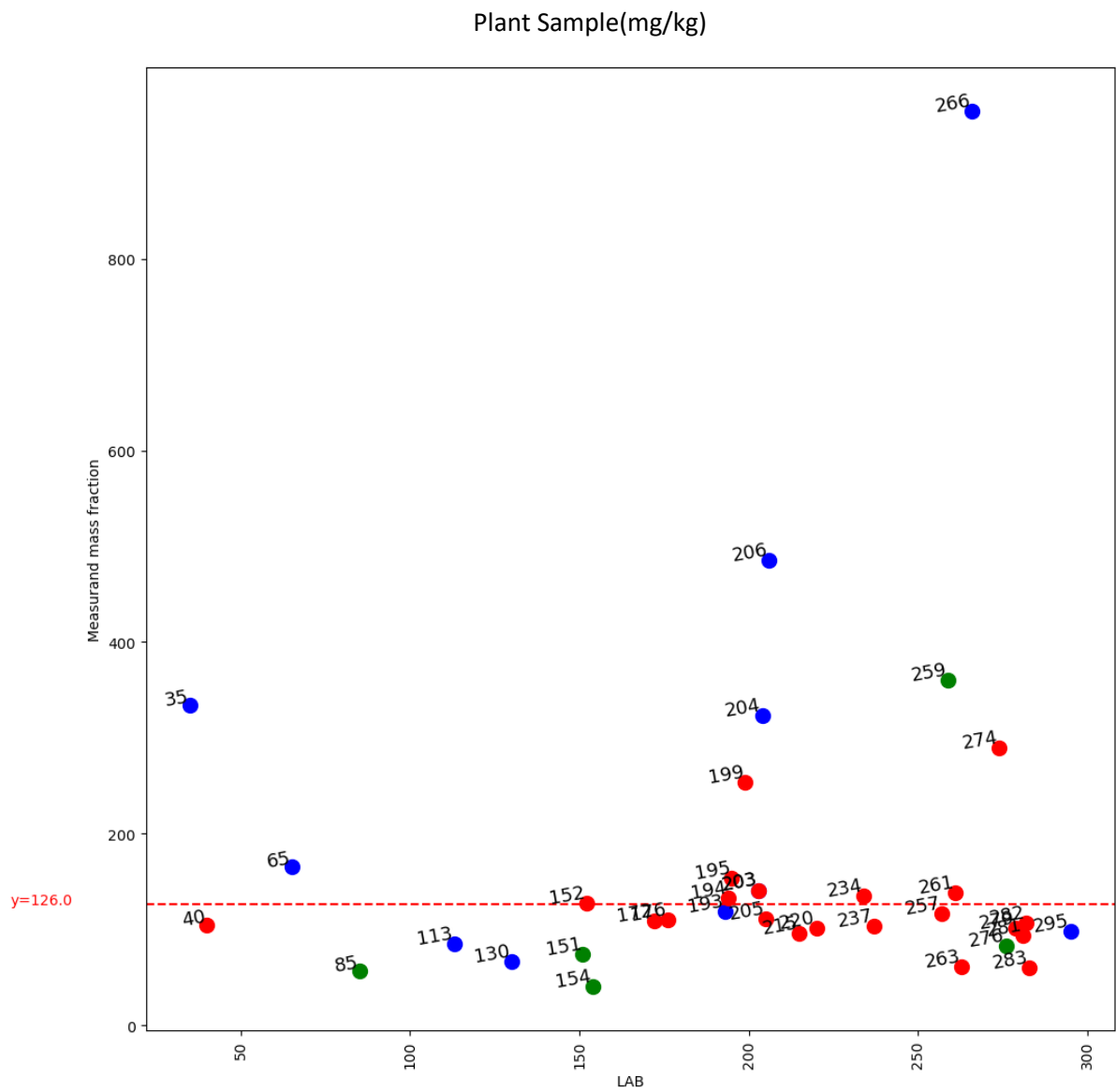
Αλουμίνιο(Al) , Z=7



Participant code	Accuracy	Method Analysis
152	99.52325581395348	NAA
204	98.89817325581396	XRF
77	98.5732558139535	XRF
235	98.17441860465117	XRF
266	95.93023255813954	XRF
199	95.26162790697674	NAA
65	95.2193023255814	XRF
247	93.92209302325581	NAA
116	93.42383720930232	XRF
234	93.25581395348837	NAA
126	73.87093023255814	XRF

Και το αλουμίνιο είναι ένα στοιχείο που παρουσιάζει υψηλές απορροφήσεις και για το λόγο αυτό βλέπουμε τα αποτελέσματα του εργαστηρίου μας να είναι περίπου στα 3/4 της πραγματικής τιμής ωστόσο εδώ παρατηρούμε ταυτόχρονα ότι υπάρχουν αρκετά εργαστήρια φθορισμομετρίας ακτίνων  $\chi$  που εισέρχονται μέσα στην πρώτη δεκάδα των εργαστηρίων εκτοπίζοντας πολλές φορές την ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση

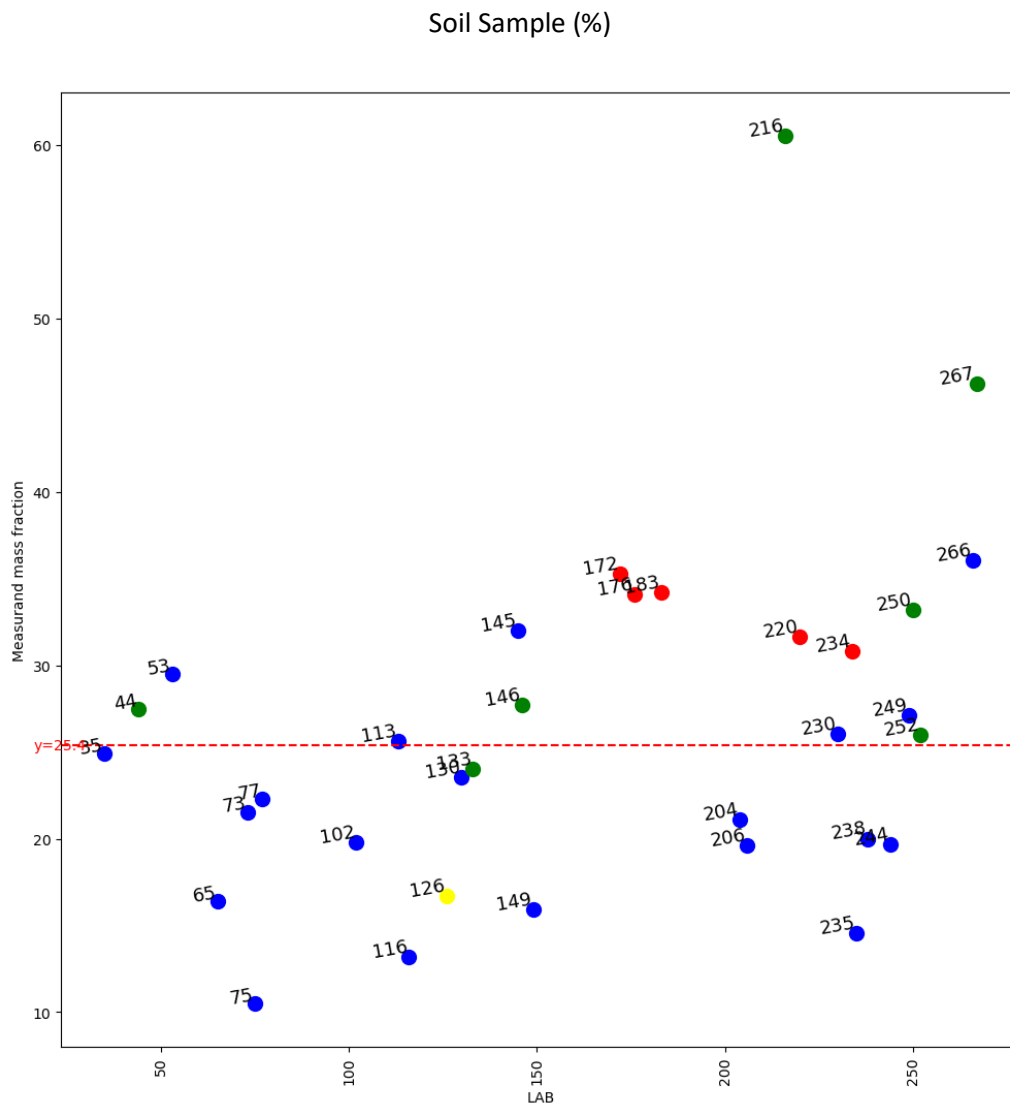
Αλουμίνιο(Al) , Z=7



Participant code	Accuracy	Method Analysis
152	98.56666666666666	NAA
194	94.92063492063491	NAA
193	93.96984126984127	XRF
257	92.85714285714286	NAA
234	92.85714285714286	NAA
261	90.46031746031746	NAA
203	88.0952380952381	NAA
203	88.0952380952381	XRF
205	87.84126984126985	NAA
176	87.3015873015873	NAA

Στις αναλύσεις του φυτικού δείγματος παρατηρούμε μια μεταβολή της εικόνας όπου βλέπουμε να υπερτερεί με σαφήνεια η μέθοδος της νετρονικής ενεργοποίησης και μόνο 2 εργαστήρια της φθορισμομετρίας ακτίνων  $\chi$  να υπάρχουν μέσα στην πρώτη δεκάδα των εργαστηρίων σε αυτό το αποτέλεσμα σίγουρα συμβάλλει και το γεγονός ότι υπάρχουσα συγκέντρωση αργιλίου σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά μικρότερη από ότι στην περίπτωση του δείγματος χώματος-

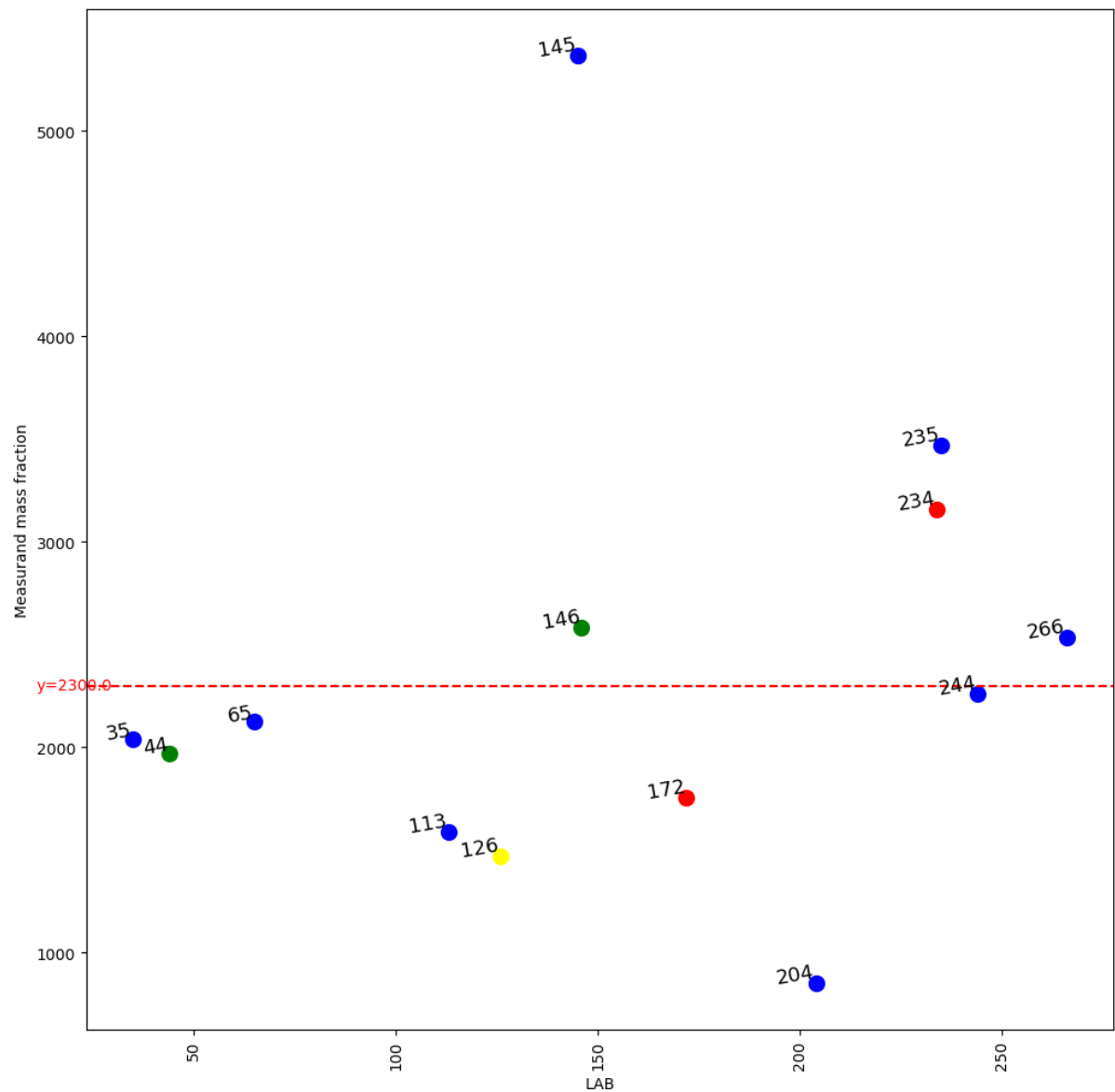
Πυρίτιο (Si) , Z=8



Participant code	Accuracy	Method Analysis
113	99.21259842519684	XRF
35	98.03149606299212	XRF
252	97.63779527559055	OTHER
230	97.36220472440944	XRF
133	94.60629921259843	OTHER
249	93.17716535433071	XRF
130	92.71653543307087	XRF
44	91.88976377952756	OTHER
146	90.94488188976378	OTHER
77	87.70472440944883	XRF
126	73.87093023255814	XRF

Στο δείγμα του εδάφους το πυρίτιο προσδιορίζεται πολύ καλά με την τεχνική τις φθορισμομετρίας ακτίνων χ ενώ η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να έχει σημαντικό πρόβλημα-

Πυρίτιο (Si) , Z=8



Participant code	Accuracy	Method Analysis
244	98.29	XRF
65	92.45408695652173	XRF
266	89.73913043478261	XRF
35	88.69565217391305	XRF
146	87.82608695652173	OTHER
44	85.6	OTHER
172	76.30434782608695	NAA
113	69.13043478260869	XRF
126	63.95652173913044	XRF
234	62.608695652173914	NAA

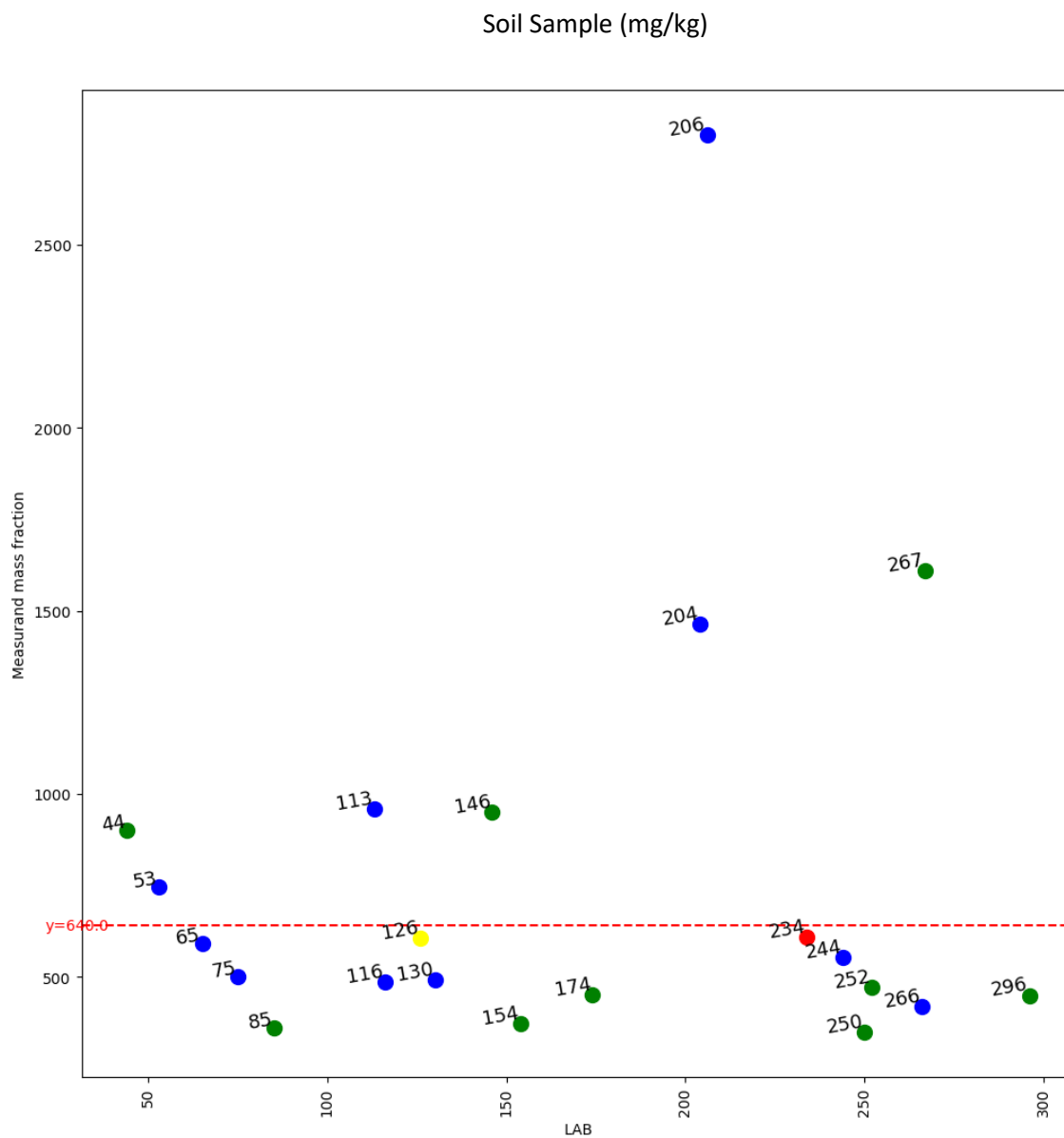
Plant

Sample(mg/kg)



Ισχύει η παρατήρηση που αναφέρθηκε και στο δείγμα του εδάφους με την επιπλέον σημείωση ότι σε αυτή την περίπτωση το εργαστήριο το πολυτεχνείο Κρήτης εμφανίζεται πλέον στην ένατη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και στην για έκτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ

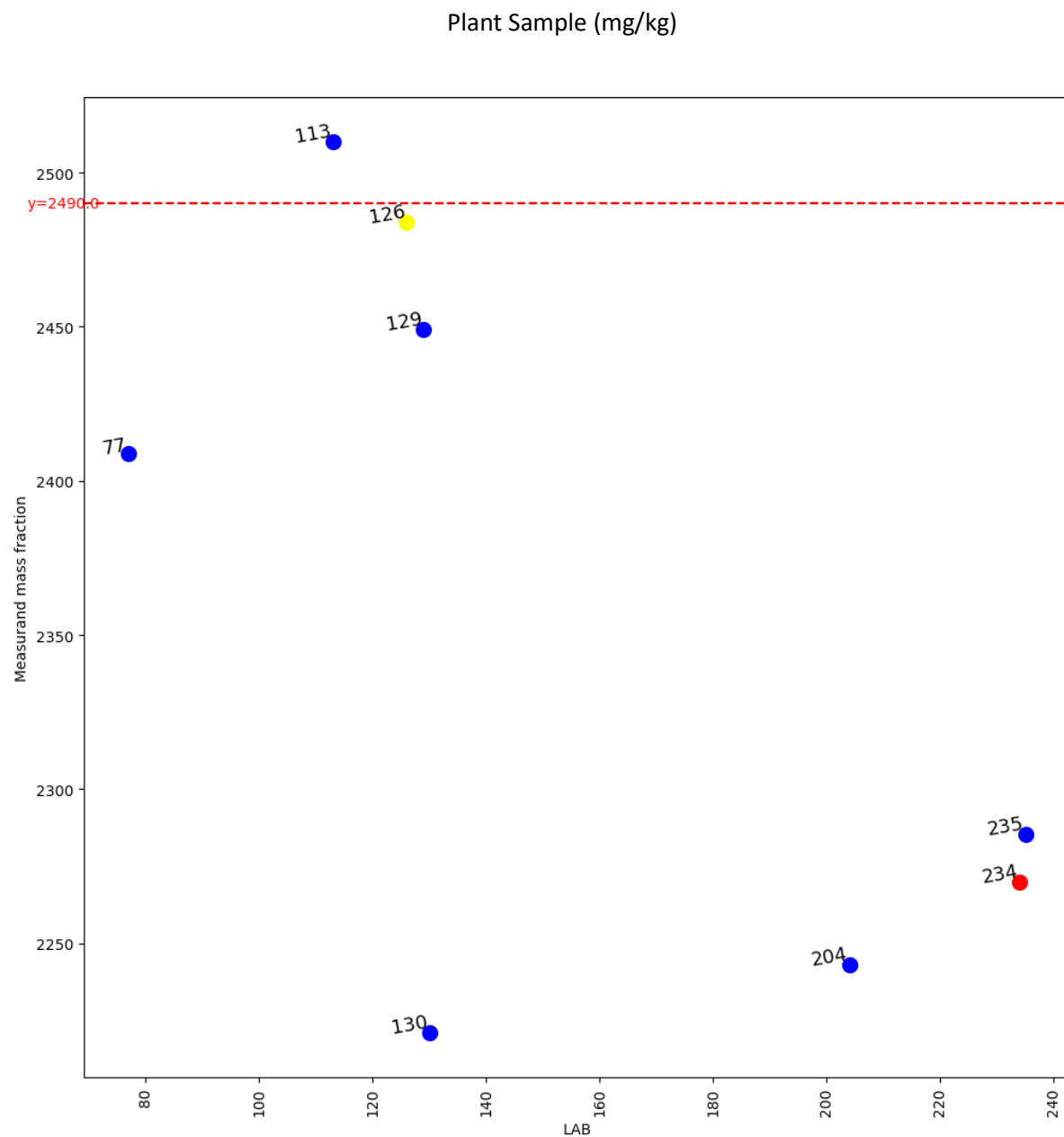
Φώσφορος (P), Z = 15



Participant code	Accuracy	Method Analysis
234	95.3125	NAA
126	94.8125	XRF
65	92.22468750000002	XRF
244	86.3046875	XRF
53	83.28125	XRF
75	78.4375	XRF
130	76.875	XRF
116	76.09375	XRF
252	73.59375	OTHER
174	70.390625	OTHER

Όσο αφορά το φώσφορο βλέπουμε ότι την πρώτη θέση καταλαμβάνει εργαστήριο που χρησιμοποίησε νετρονική ενεργοποίηση, ωστόσο από εκεί και μετά σαφώς υπερτερεί ή φθορισμομετρία ακτίνων χ. Μάλιστα αξίζει να σημειωθεί ότι το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και την πρώτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ.

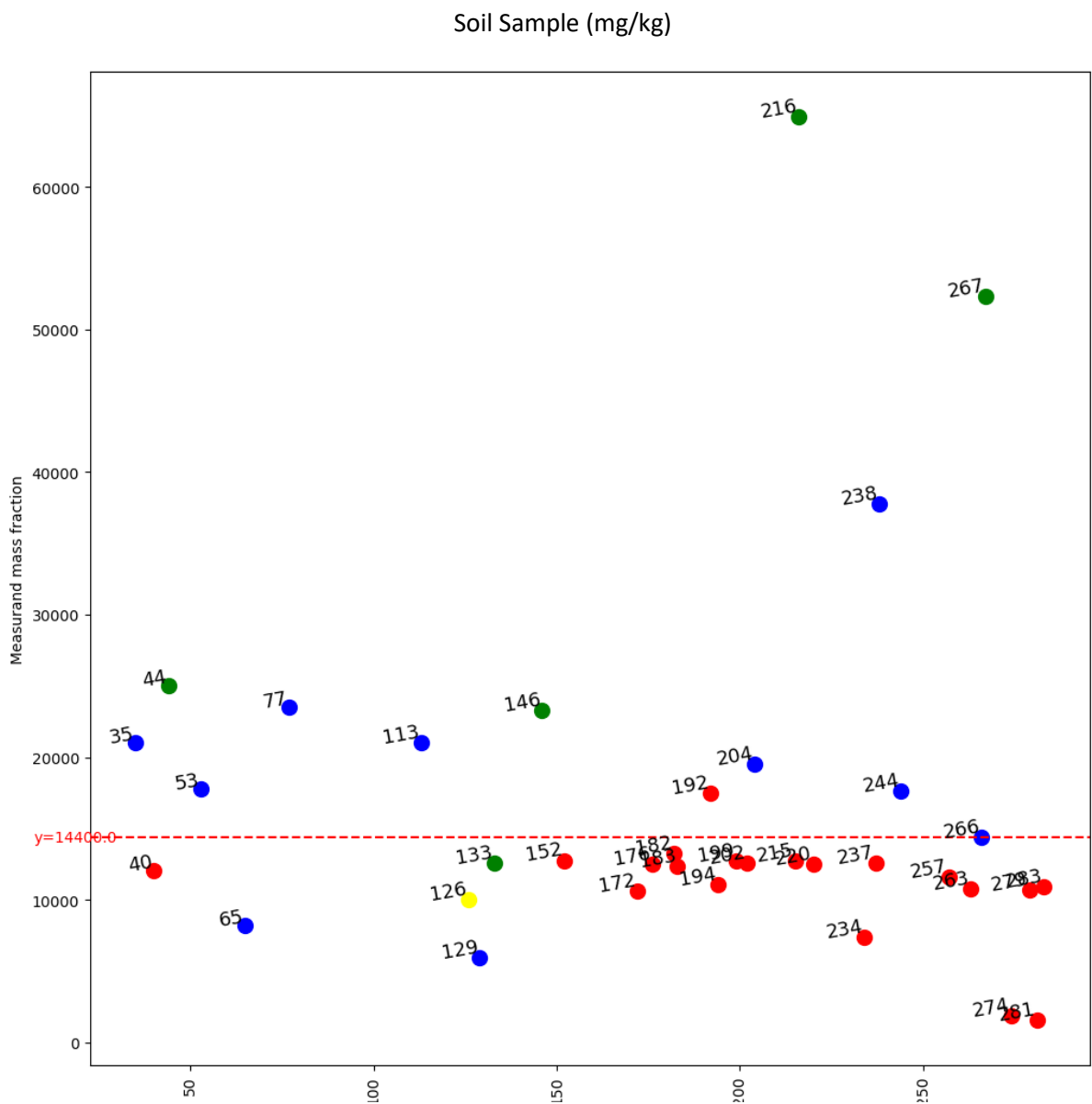
Φώσφορος (P), Z = 15



Participant code	Accuracy	Method Analysis
126	99.75903614457832	XRF
113	99.19678714859438	XRF
129	98.35582329317269	XRF
77	96.74698795180723	XRF
235	91.78032128514056	XRF
234	91.16465863453816	NAA
204	90.08032128514056	XRF
130	89.19678714859438	XRF

Εδώ βλέπουμε να υπερτερεί πλέον σαφώς η φθορισμομετρία ακτίνων χ και το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης να καταλαμβάνει την πρώτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια.

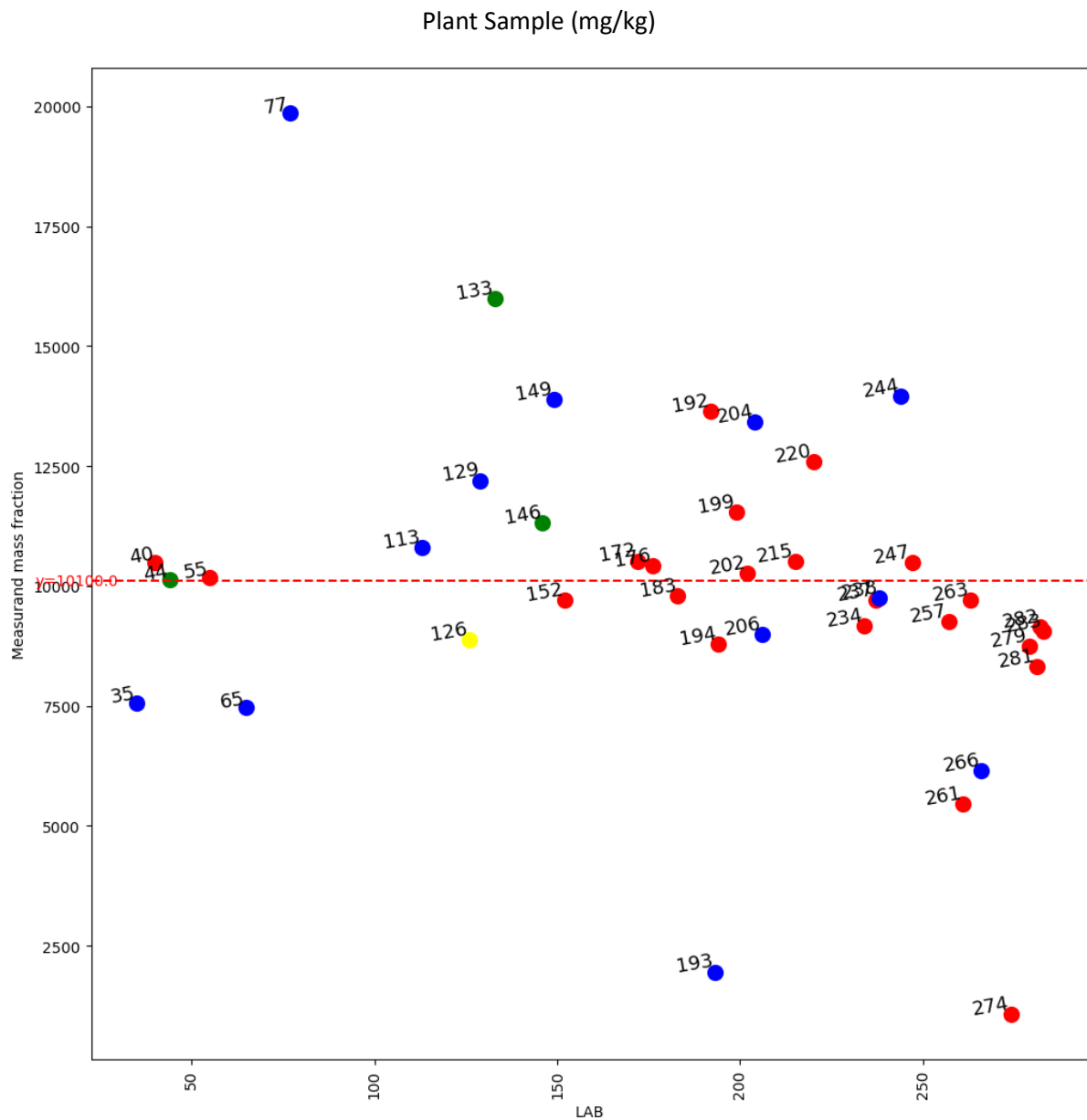
χλώριο (Cl), Z = 17



Participant code	Accuracy	Method Analysis
266	99.75694444444444	XRF
182	92.22222222222223	NAA
152	88.74305555555556	NAA
199	88.68055555555556	NAA
215	88.3125	NAA
202	87.50694444444444	NAA
133	87.5	OTHER
237	87.5	NAA
126	69.52083333333333	XRF
220	86.7205	NAA

Όσον αφορά το χλώριο στα δείγματα εδάφους φαίνεται υπερτερεί η νετρονική ενεργοποίηση ωστόσο την πρώτη θέση την καταλαμβάνει εργαστήριο το οποίο χρησιμοποίησε φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$ . Το εργαστήριο του πολυτεχνείου κρήτης καταλαμβάνει την ένατη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και τη δεύτερη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$ .

χλώριο (Cl), Z = 17

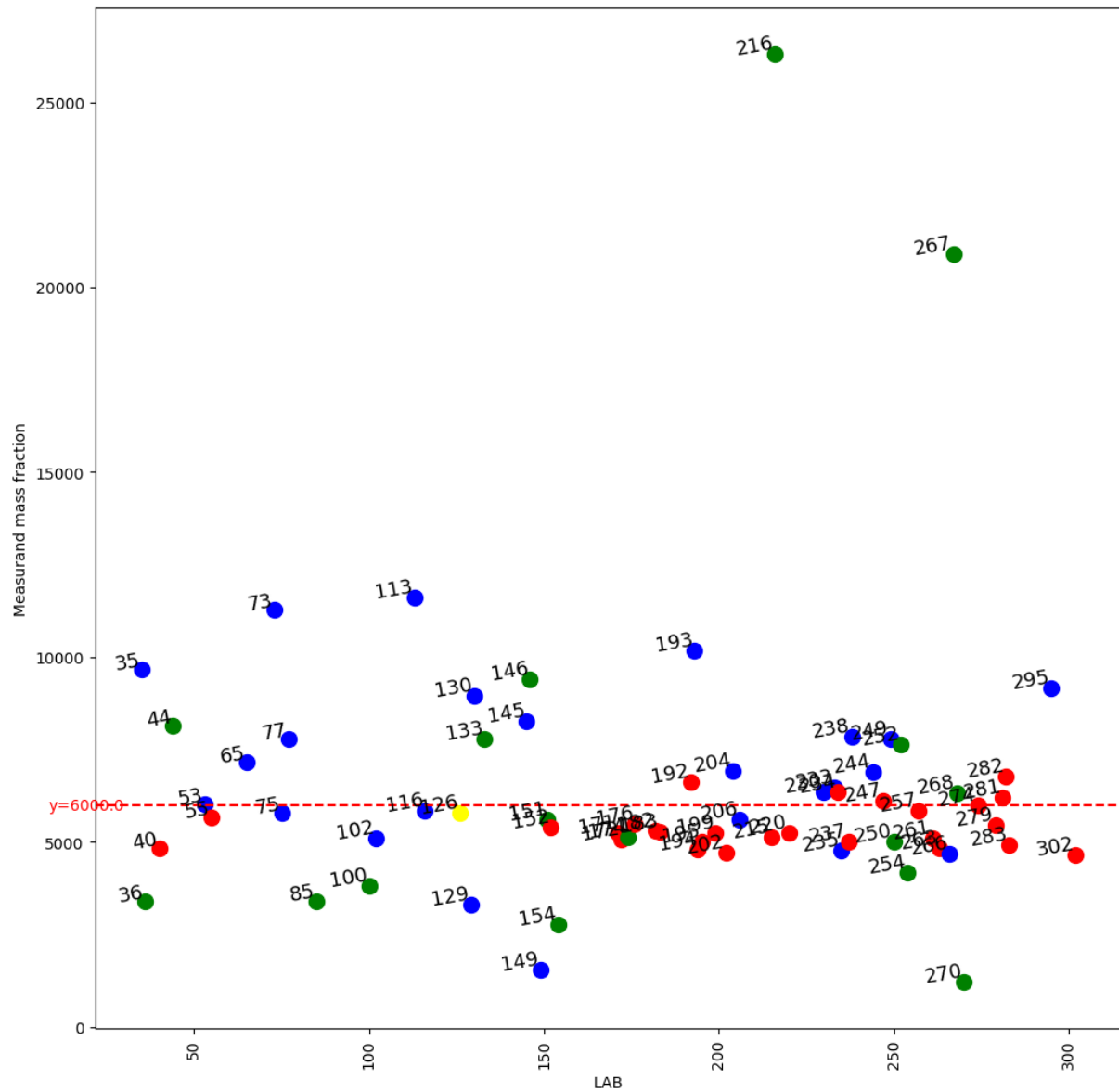


Participant code	Accuracy	Method Analysis
44	99.70792079207921	OTHER
55	99.18811881188118	NAA
202	98.37623762376238	NAA
183	97.02970297029702	NAA
176	96.83168316831683	NAA
238	96.61386138613861	XRF
40	96.22772277227723	NAA
247	96.17821782178218	NAA
152	96.08564356435643	NAA
263	96.07346534653465	NAA
126	87.91089108910892	XRF



Οι παρατηρήσεις είναι αντίστοιχες με αυτές που αναφέρθηκαν στο δείγμα εδάφους

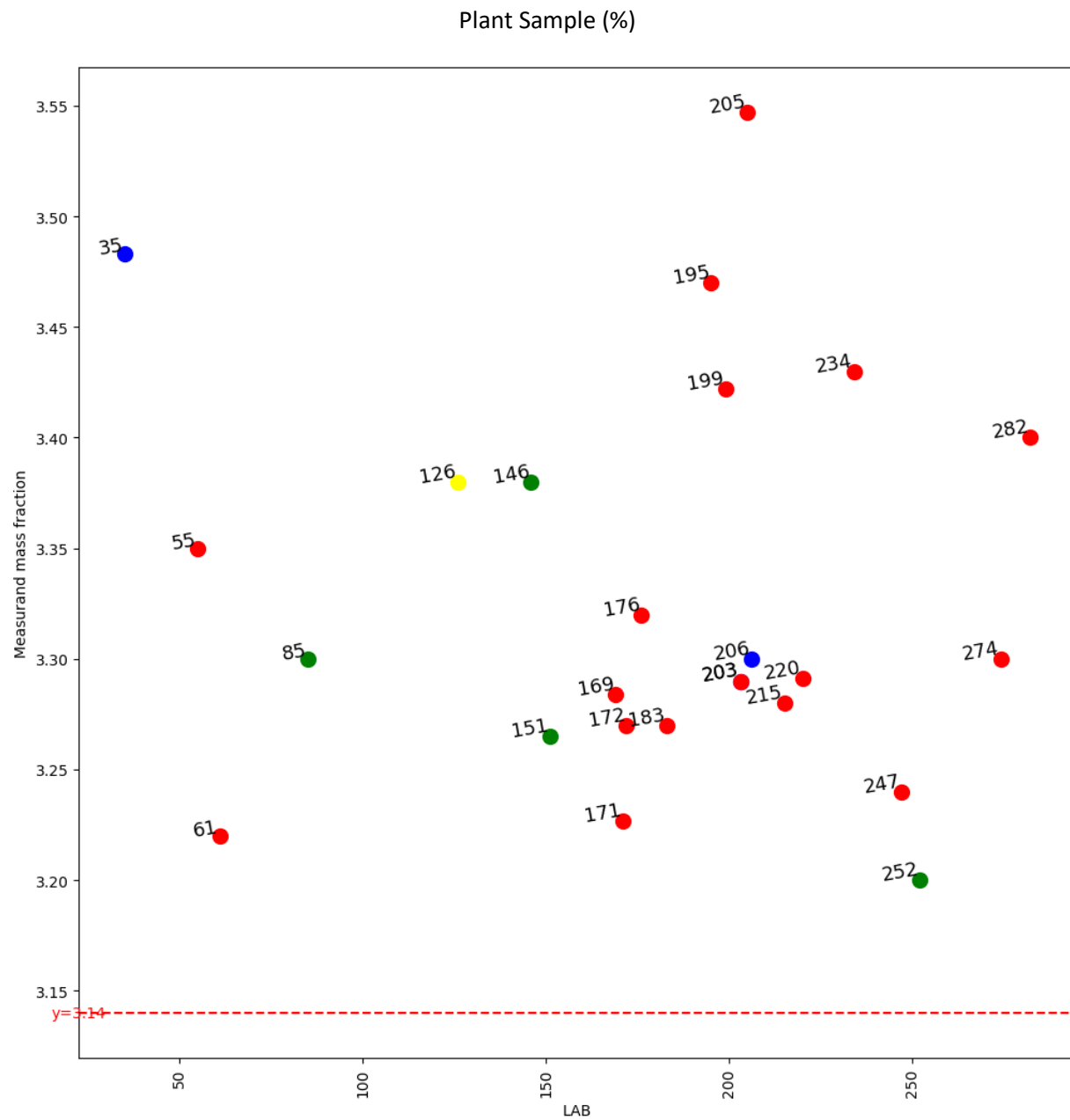
Κάλιο (K), Z = 19 Soil Sample (mg/kg)



Participant code	Accuracy	Method Analysis
274	100.0	NAA
53	99.68333333333334	XRF
247	98.26666666666667	NAA
257	97.66666666666667	NAA
116	97.26666666666667	XRF
75	96.6	XRF
281	96.5	NAA
126	96.3	XRF
268	94.57583333333334	OTHER
234	94.33333333333333	NAA

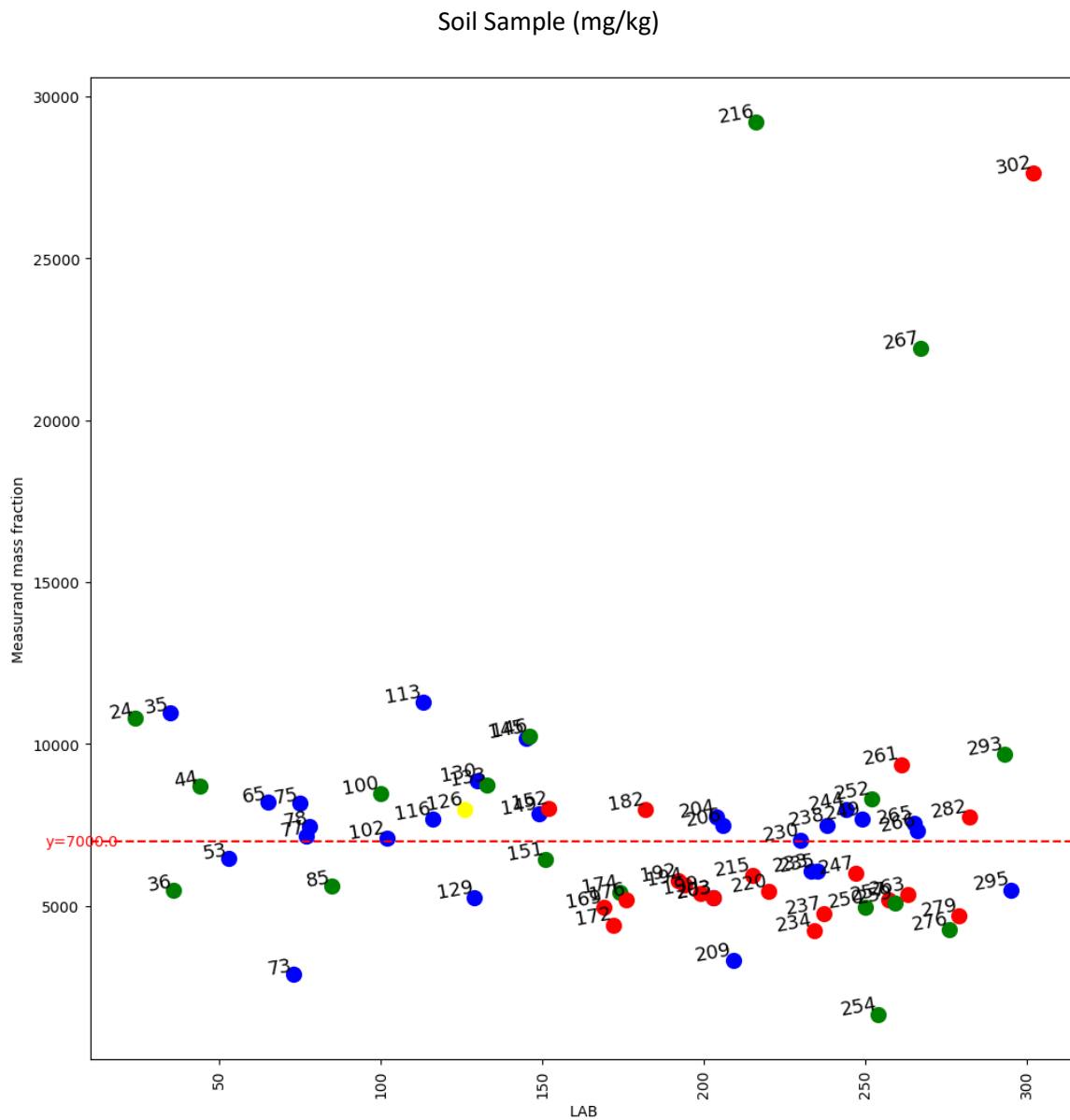
Το κάλιο είναι ένα στοιχείο στο οποίο πλέον η απορρόφηση των ακτίνων  $\chi$  έχουν μειωθεί σημαντικά και βλέπουμε την νετρονική ενεργοποίηση και την φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  να συμμετέχουν περίπου εξίσου στην πρώτη δεκάδα των αποτελεσμάτων. Το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνει την όγδοη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και την τέταρτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν XRF

Κάλιο (K), Z = 19



Παρατηρούμε ότι στο φυτικό δείγμα επικρατεί η νετρονική ενεργοποίηση ωστόσο και τα αποτελέσματα του εργαστήριου του πολυτεχνείου Κρήτης εμφανίζονται με απόκλιση μόνο 7% περίπου από την πραγματική τιμή.

Ασβέστιο (Ca), Z = 20

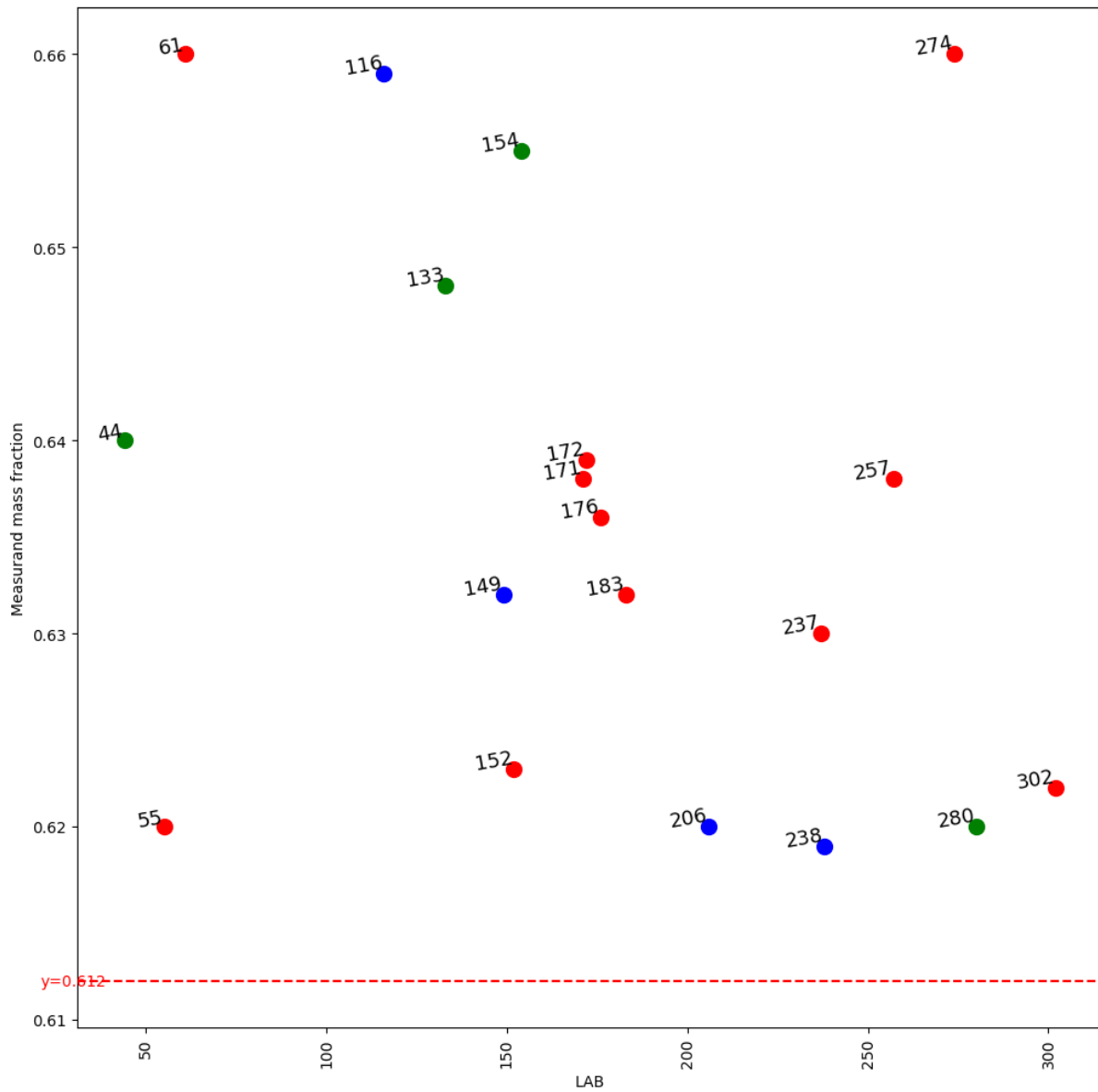


Participant code	Accuracy	Method Analysis
230	99.81428571428572	XRF
102	98.57142857142857	XRF
77	97.77142857142857	XRF
266	95.57142857142857	XRF
78	93.67142857142858	XRF
206	93.1	XRF
238	93.0	XRF
53	92.44285714285715	XRF
265	92.24285714285715	XRF
151	92.14551428571428	OTHER
126	69.52083333333333	XRF

Το ασβέστιο είναι ένα στοιχείο που αποτελεί βασικό συστατικό στα περισσότερα είδη εδαφών για αυτό και υπάρχει μεγάλη εμπειρία στην ανάλυση του. Στο ασβέστιο όσον αφορά το δείγμα εδάφους η επικράτηση της φθορισμό μέτρησης ακτίνων χ φαίνεται να είναι απόλυτη Ασβέστιο (Ca),  $Z = 20$

Ασβέστιο (Ca), Z = 20

Plant Sample (%)

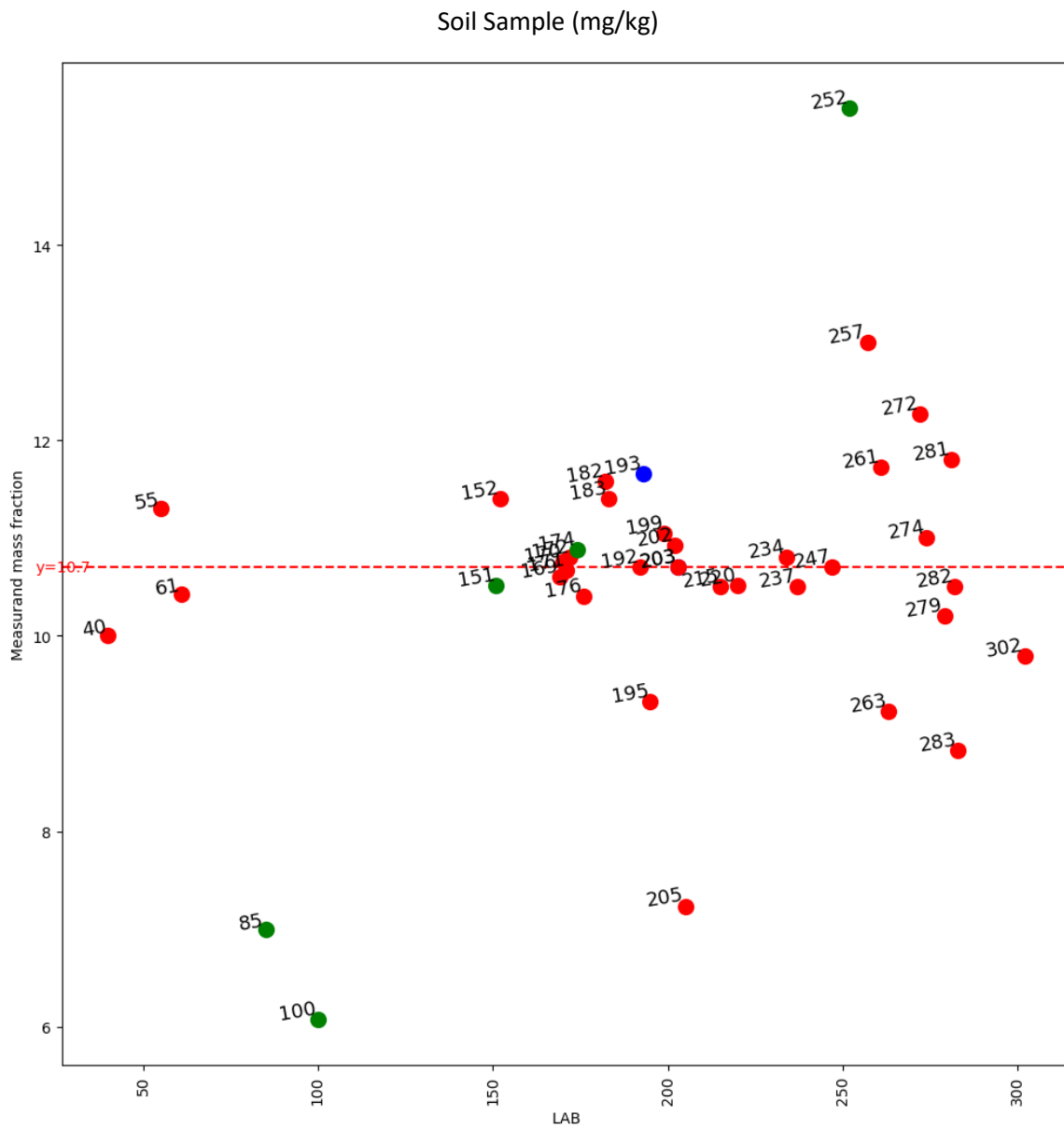


Participant code	Accuracy	Method Analysis
238	98.85620915032679	XRF
55	98.69281045751634	NAA
280	98.69281045751634	OTHER
206	98.69281045751634	XRF
302	98.36601307189542	NAA
152	98.20261437908496	NAA
237	97.05882352941177	NAA
183	96.73202614379085	NAA
149	96.73202614379085	XRF
176	96.07843137254902	NAA



Στο ασβέστιο όσον αφορά το φυτικό δείγμα έχουμε μια αντιστροφή της εικόνας και επικρατεί ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων είναι η νετρονική ενεργοποίηση

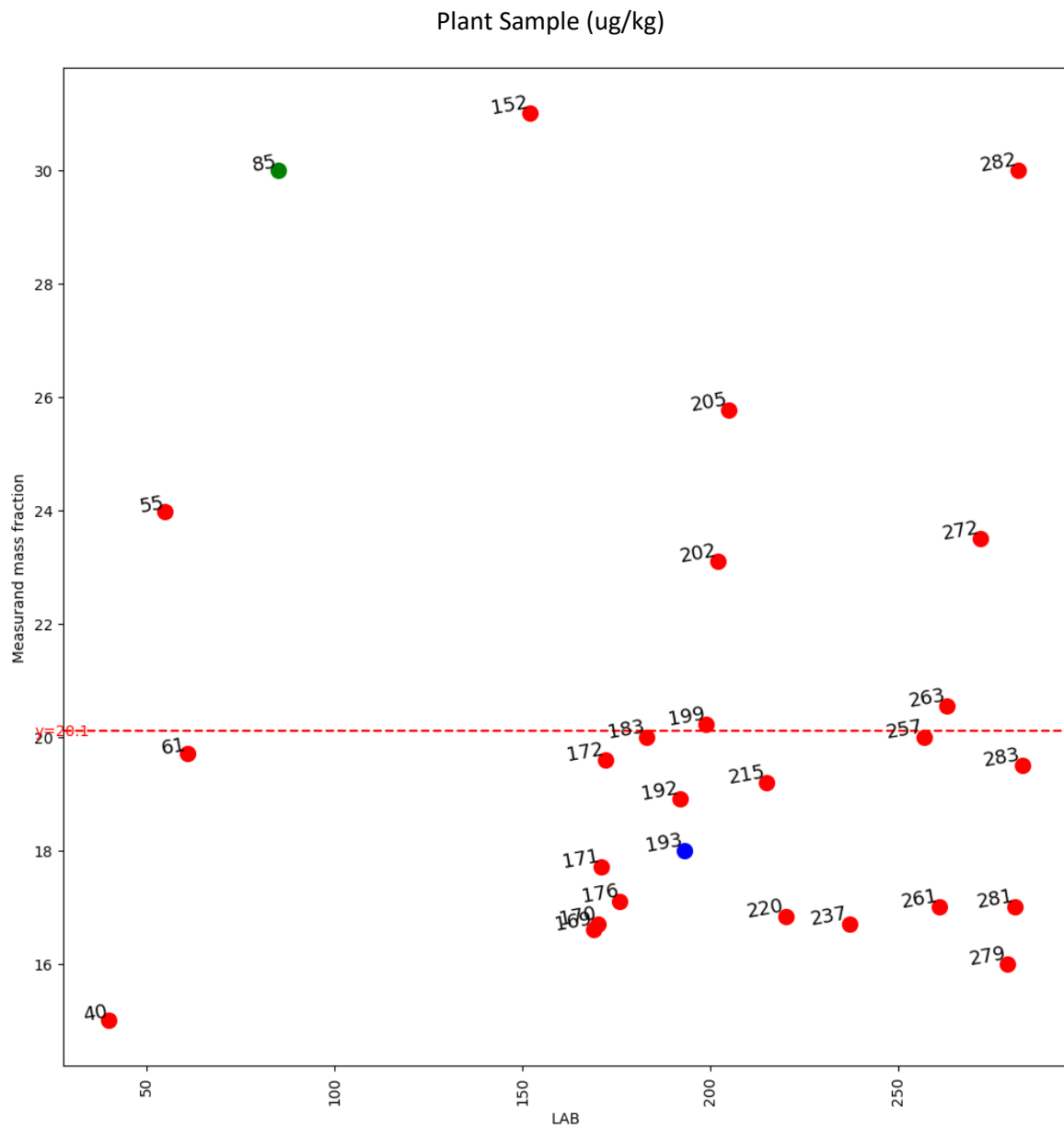
Σκάνδιο (Sc), Z = 21



Participant code	Accuracy	Method Analysis
247	100.0	NAA
203	100.0	XRF
203	100.0	NAA
192	100.0	NAA
171	99.71962616822431	NAA
170	99.42990654205607	NAA
169	99.06542056074767	NAA
234	99.06542056074765	NAA
172	99.06542056074765	NAA
174	98.33644859813083	OTHER

Και στο σκάνδιο έχουμε επικράτηση της νετρονικής ενεργοποίησης που δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι ακτίνες  $\chi$  του σκανδίου βρίσκονται κοντά στις ακτίνες  $\chi$  του ασβεστίου που συνήθως είναι σε υψηλή συγκέντρωση. Συγκεκριμένα η Κβ ακτίνα  $\chi$  του ασβεστίου σχεδόν συμπίπτει με την Κα ακτίνα  $\chi$  του σκανδίου

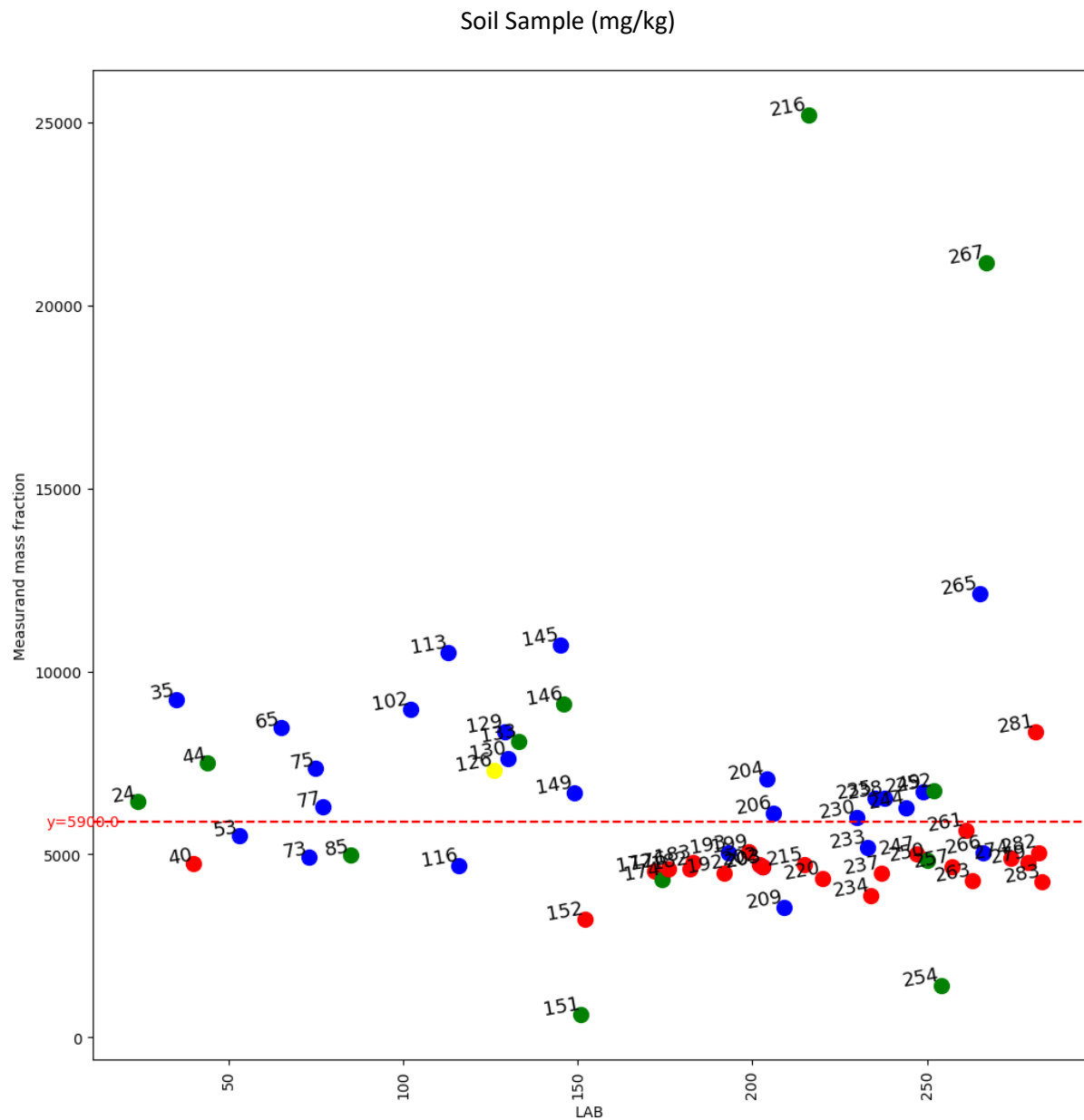
Σκάνδιο (Sc), Z = 21



Participant code	Accuracy	Method Analysis
257	99.50248756218905	NAA
183	99.50248756218905	NAA
199	99.42786069651743	NAA
61	98.00995024875621	NAA
263	97.76119402985076	NAA
172	97.51243781094527	NAA
283	97.01492537313432	NAA
215	95.52238805970148	NAA
192	94.02985074626864	NAA
193	89.55223880597015	XRF

Ισχύουν οι παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν και στην ανάλυση του σκανδίου σε εδαφικό δείγμα. Επιπρόσθετα στην ανάλυση του φυτικού δείγματος το σκάνδιο έχει ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση στην περιοχή των λίγων μερών ανά δισεκατομμύριο (ppb) ως εκ τούτου η νετρονική ενεργοποίηση -η οποία μπορεί να αναλύσει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις- βλέπουμε να υπερτερεί πλήρως. Παρ όλα αυτά στη δέκατη θέση παρουσιάζεται και η φθορισμομετρία ακτίνων χ με αρκετά καλή ακρίβεια

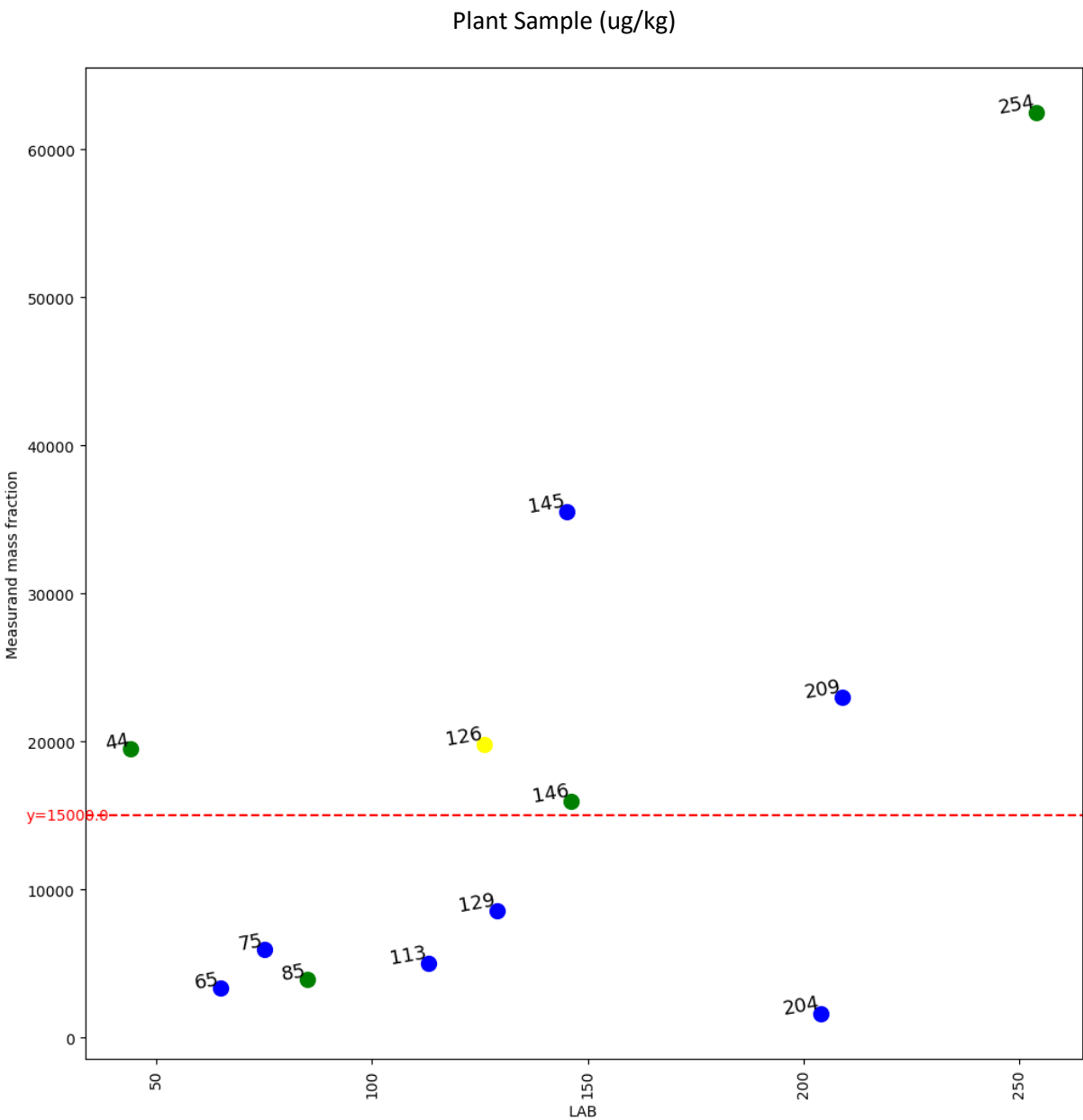
Τιτάνιο (Ti), Z = 22



Participant code	Accuracy	Method Analysis
230	98.13559322033899	XRF
206	96.33898305084746	XRF
261	95.7381186440678	NAA
244	93.61016949152543	XRF
77	93.44067796610169	XRF
53	93.1864406779661	XRF
24	90.81949152542373	OTHER
235	89.35593220338983	XRF
126	76.35593220338983	XRF
233	87.98305084745763	XRF

Όσον αφορά το τιτάνιο στο δείγμα εδάφους η φθορισμομετρία ακτίνων χ καταλαμβάνει σχεδόν όλες τις θέσεις στην πρώτη δεκάδα

Τιτάνιο (Ti), Z = 22

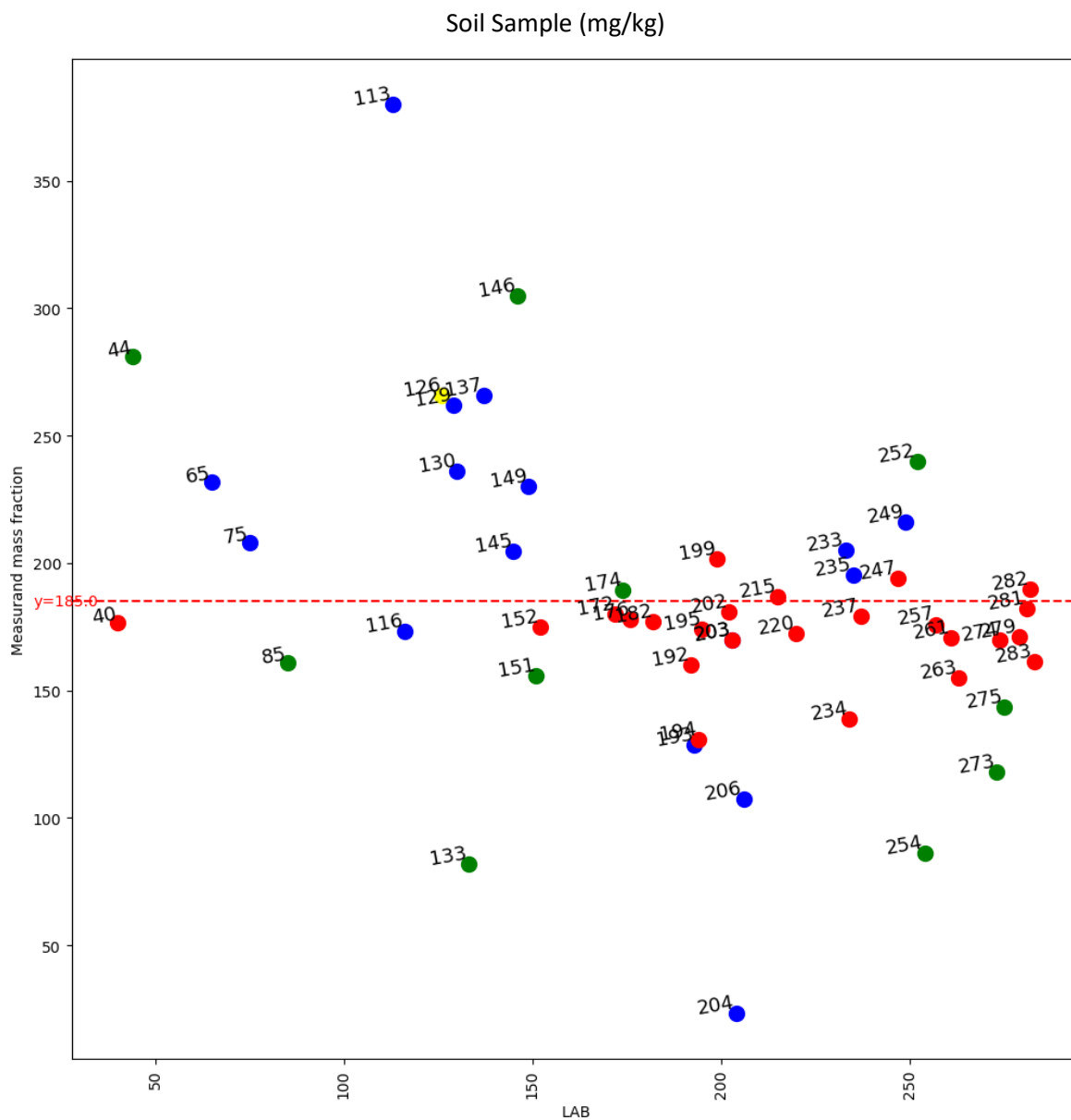


Participant code	Accuracy	Method Analysis
146	93.33333333333333	OTHER
44	69.66666666666667	OTHER
126	68.0	XRF
129	57.13333333333333	XRF
209	46.666666666666664	XRF
75	40.0	XRF
113	33.33333333333333	XRF
85	26.146666666666666	OTHER
65	22.2910066666666675	XRF
204	10.8199999999999993	XRF



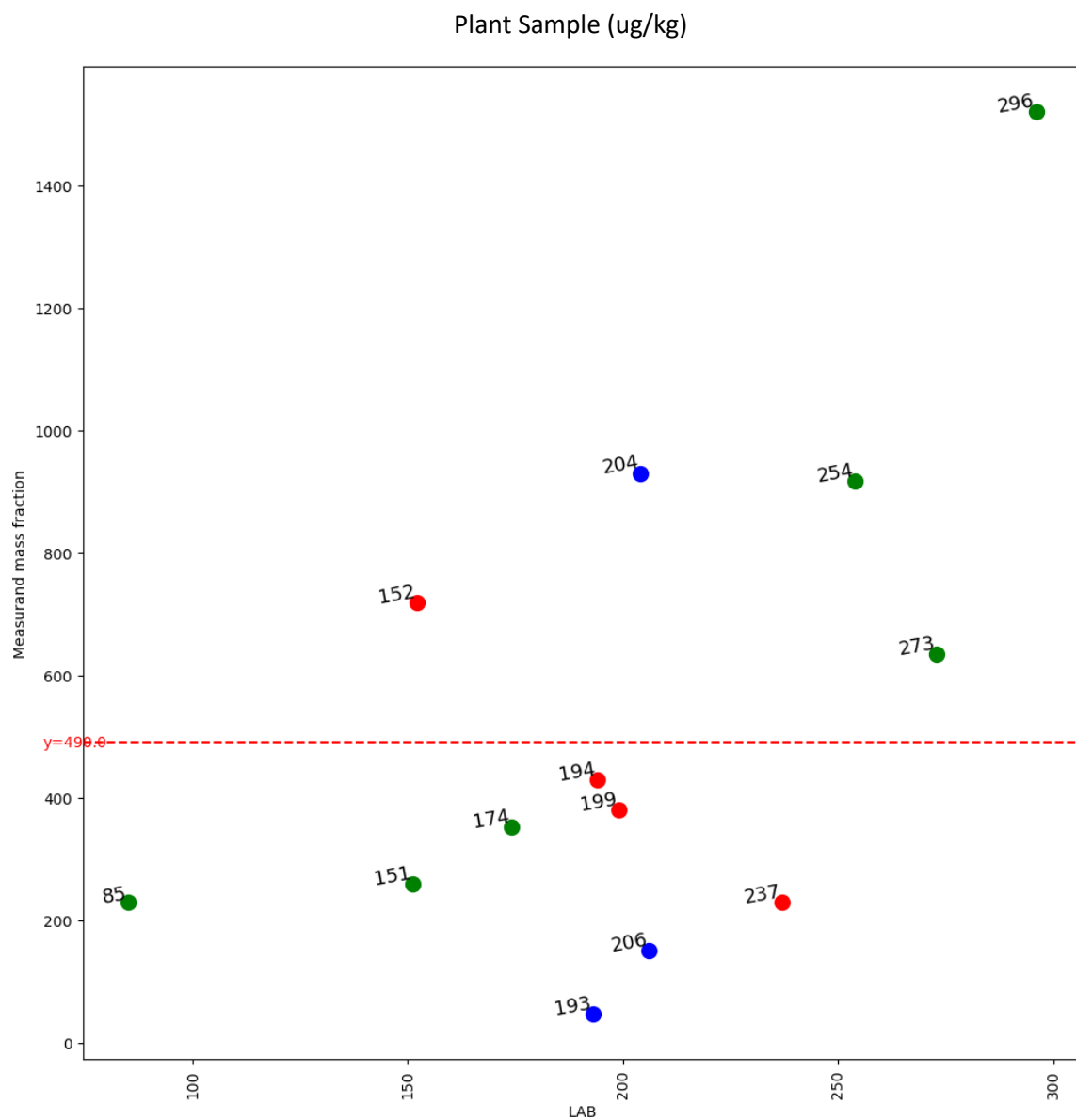
Και στην περίπτωση του τιτανίου στο φυτικό δείγμα βλέπουμε να υπερέχει ή φθορισμομετρία ακτίνων χ της νετρονικής ενεργοποίησης. Ωστόσο εδώ παρατηρούμε τις δύο πρώτες θέσεις να τις καταλαμβάνουν οι άλλες μέθοδοι στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και οι πιο γνωστές μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης, ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου κρήτης καταλαμβάνει την τρίτη θέση ανάμεσα σε όλες τις μεθόδους και την πρώτη ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ για

Βανάδιο (V), Z = 23



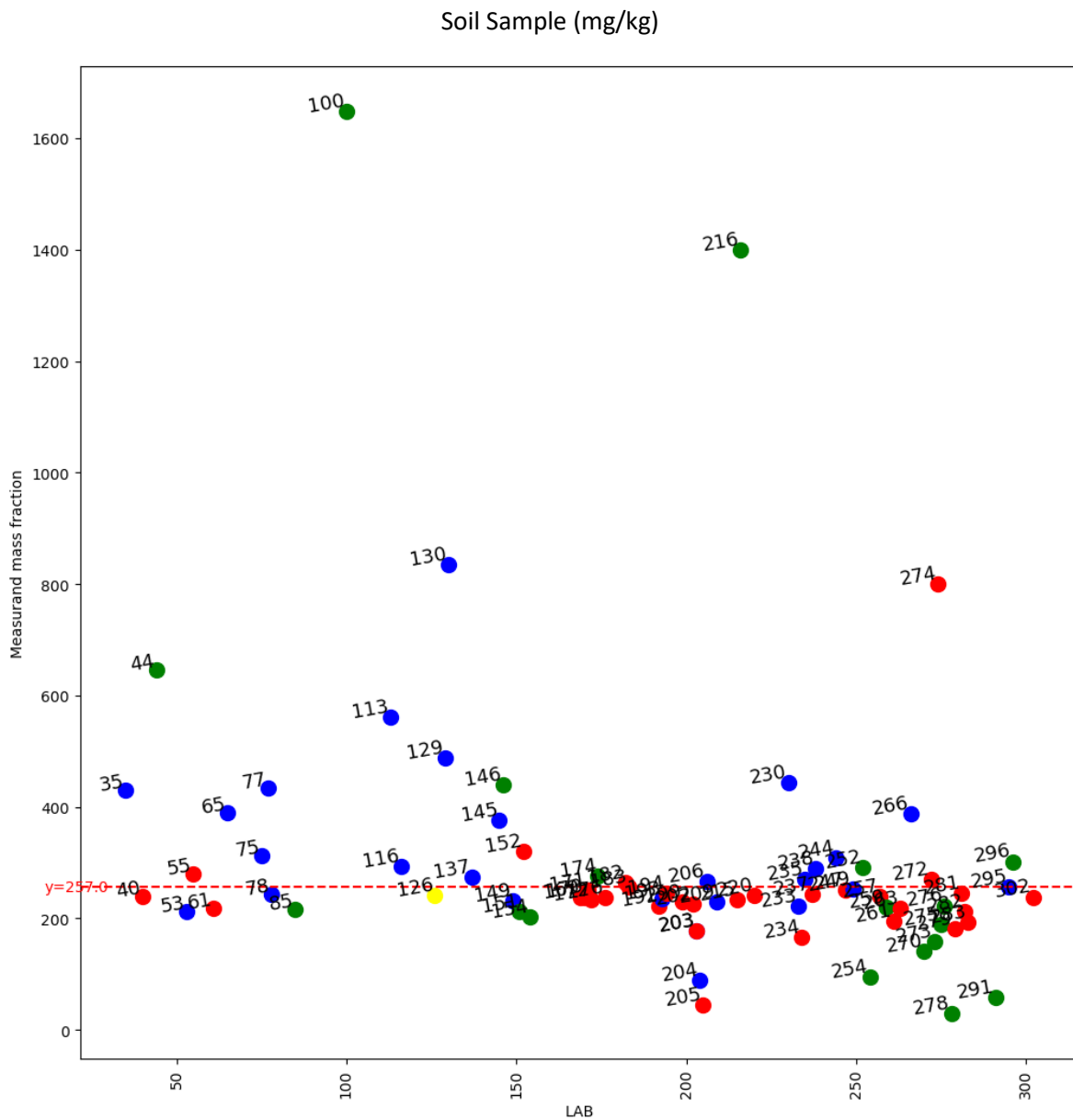
Participant code	Accuracy	Method Analysis
215	98.91891891891892	NAA
281	98.37837837837837	NAA
202	97.83783783783784	NAA
174	97.67567567567566	OTHER
282	97.29729729729729	NAA
172	97.29729729729729	NAA
237	96.75675675675676	NAA
176	96.21621621621621	NAA
182	95.67567567567568	NAA
40	95.4054054054054	NAA
126	56.21621621621622	XRF

Βανάδιο (V), Z = 23



Participant code	Accuracy	Method Analysis
194	87.75510204081633	NAA
199	77.62326530612245	NAA
174	72.01632653061225	OTHER
273	70.40816326530611	OTHER
152	53.366530612244894	NAA
151	53.04734693877551	OTHER
237	46.93877551020408	NAA
85	46.734693877551024	OTHER
206	30.612244897959187	XRF
254	12.925102040816313	OTHER

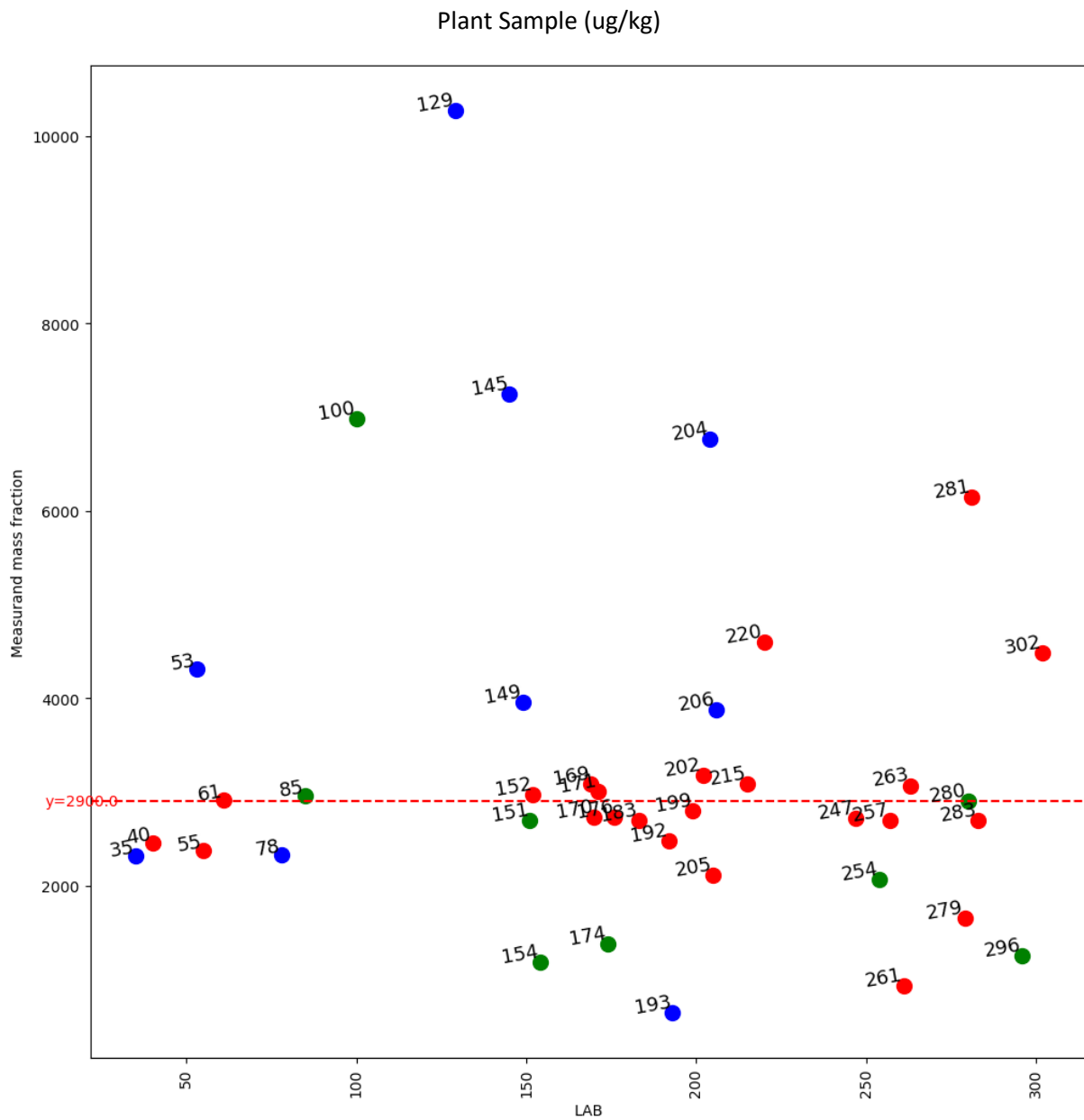
Χρώμιο (Cr), Z = 24



Participant code	Accuracy	Method Analysis
295	99.61089494163424	XRF
183	99.61089494163424	NAA
249	98.53696498054475	XRF
247	97.66536964980544	NAA
171	97.5875486381323	NAA
182	97.27626459143968	NAA
206	96.49805447470817	XRF
281	95.71984435797665	NAA
194	95.59533073929961	NAA
235	95.20233463035021	XRF
126	94.16342412451363	XRF

Στο χρώμιο και στο δείγμα εδάφους η XRF και η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να έχουν αντίστοιχα αποτελέσματα

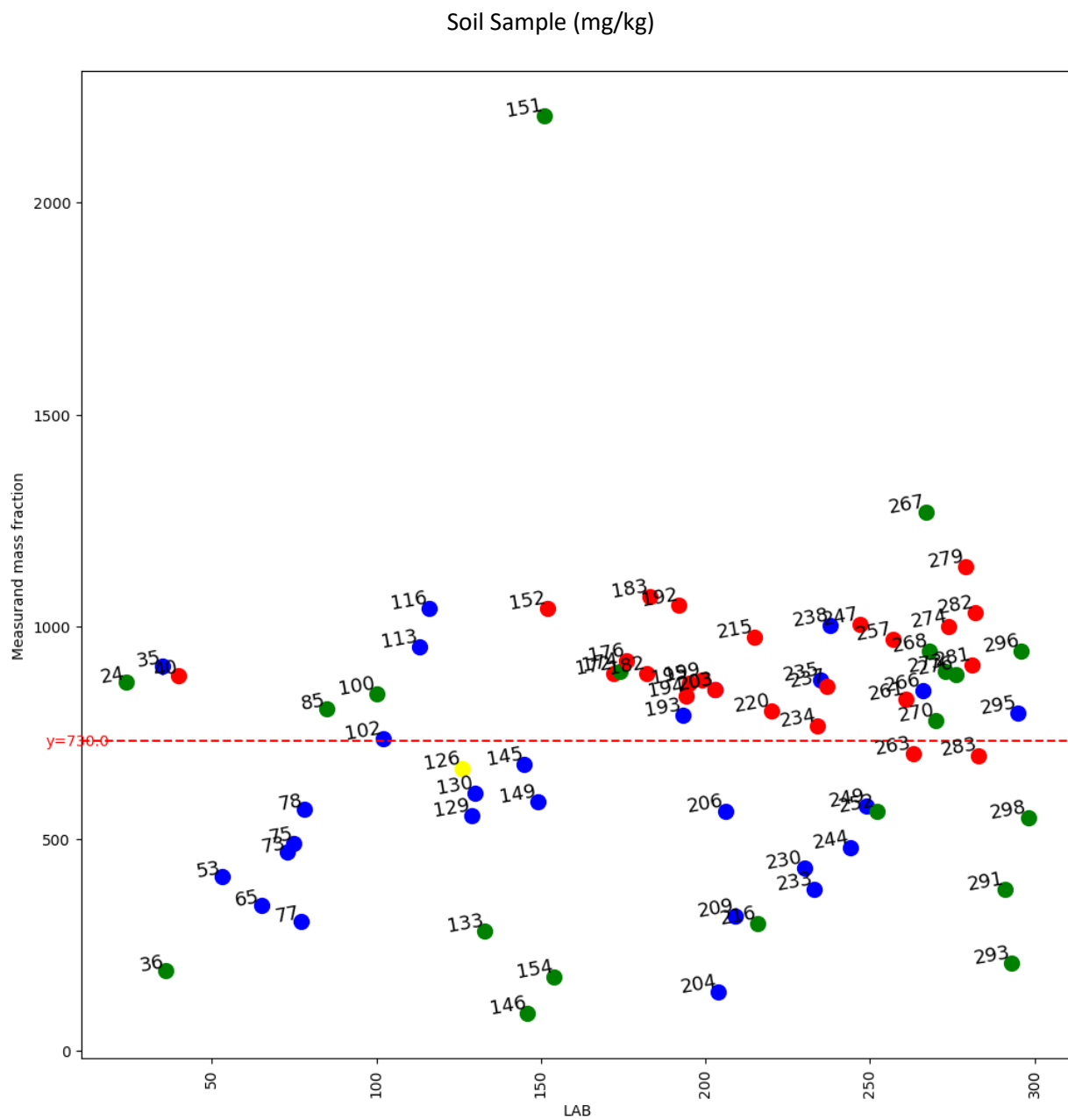
Χρώμιο (Cr), Z = 24



Participant code	Accuracy	Method Analysis
280	100.0	OTHER
61	99.65517241379311	NAA
85	97.93103448275862	OTHER
152	97.41379310344827	NAA
199	96.65517241379311	NAA
171	96.20689655172414	NAA
263	94.20620689655172	NAA
170	94.17241379310344	NAA
176	94.13793103448276	NAA
169	93.79310344827586	NAA

Στο δείγμα φυτού λόγω της σχετικά μικρή συγκεντρώσεις του χρωμίου η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί ενώ στις πρώτες θέσεις εμφανίζονται και κάποιες από τις άλλες μεθόδους

Μαγγάνιο (Mn), Z = 25

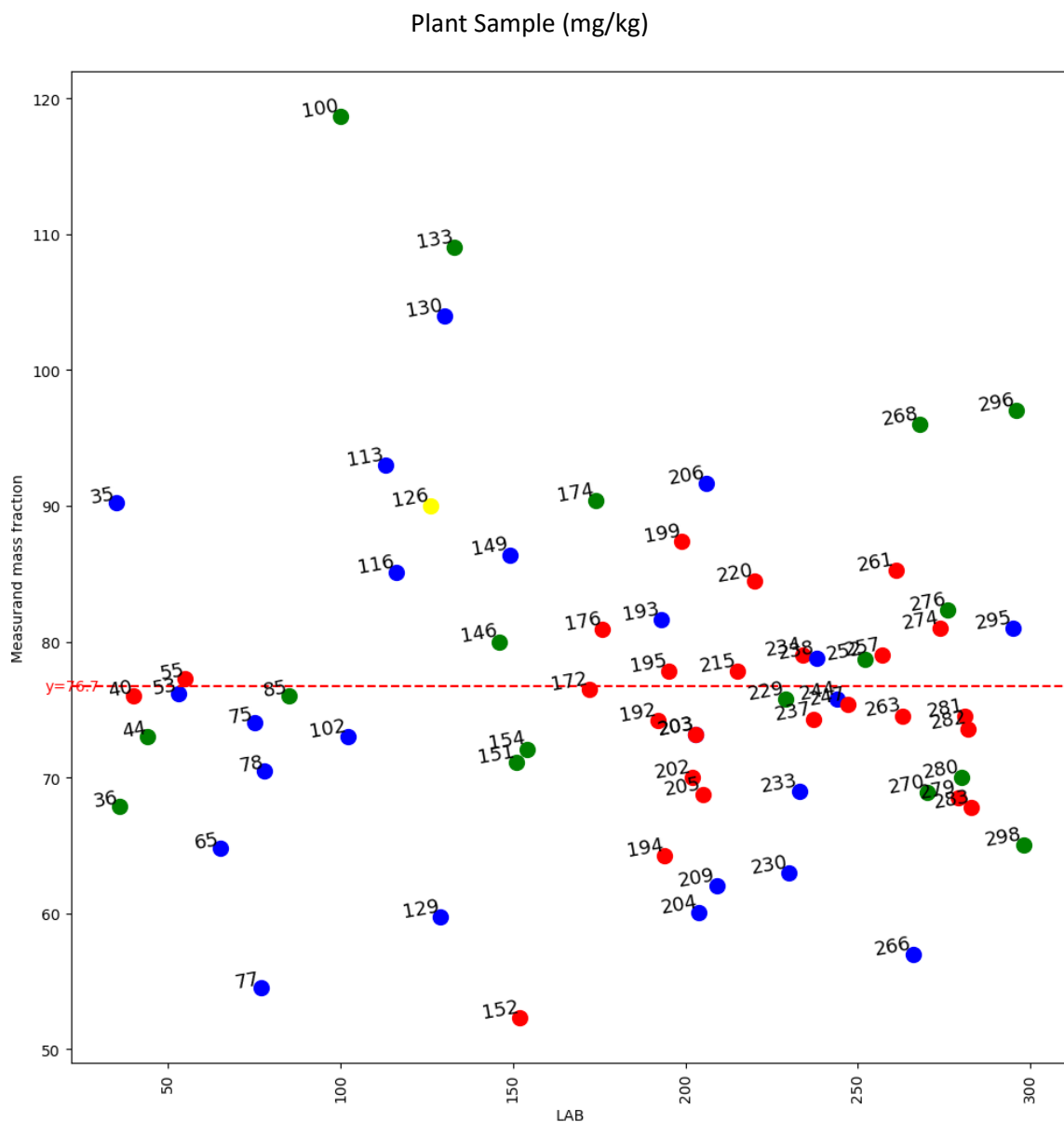


Participant code	Accuracy	Method Analysis
102	99.31506849315069	XRF
263	96.08904109589042	NAA
283	95.41095890410959	NAA
234	95.06849315068493	NAA
270	93.24109589041096	OTHER
145	92.36068493150684	XRF
193	91.6068493150685	XRF
126	91.23287671232876	XRF
295	90.82191780821918	XRF
220	90.36534246575343	NAA



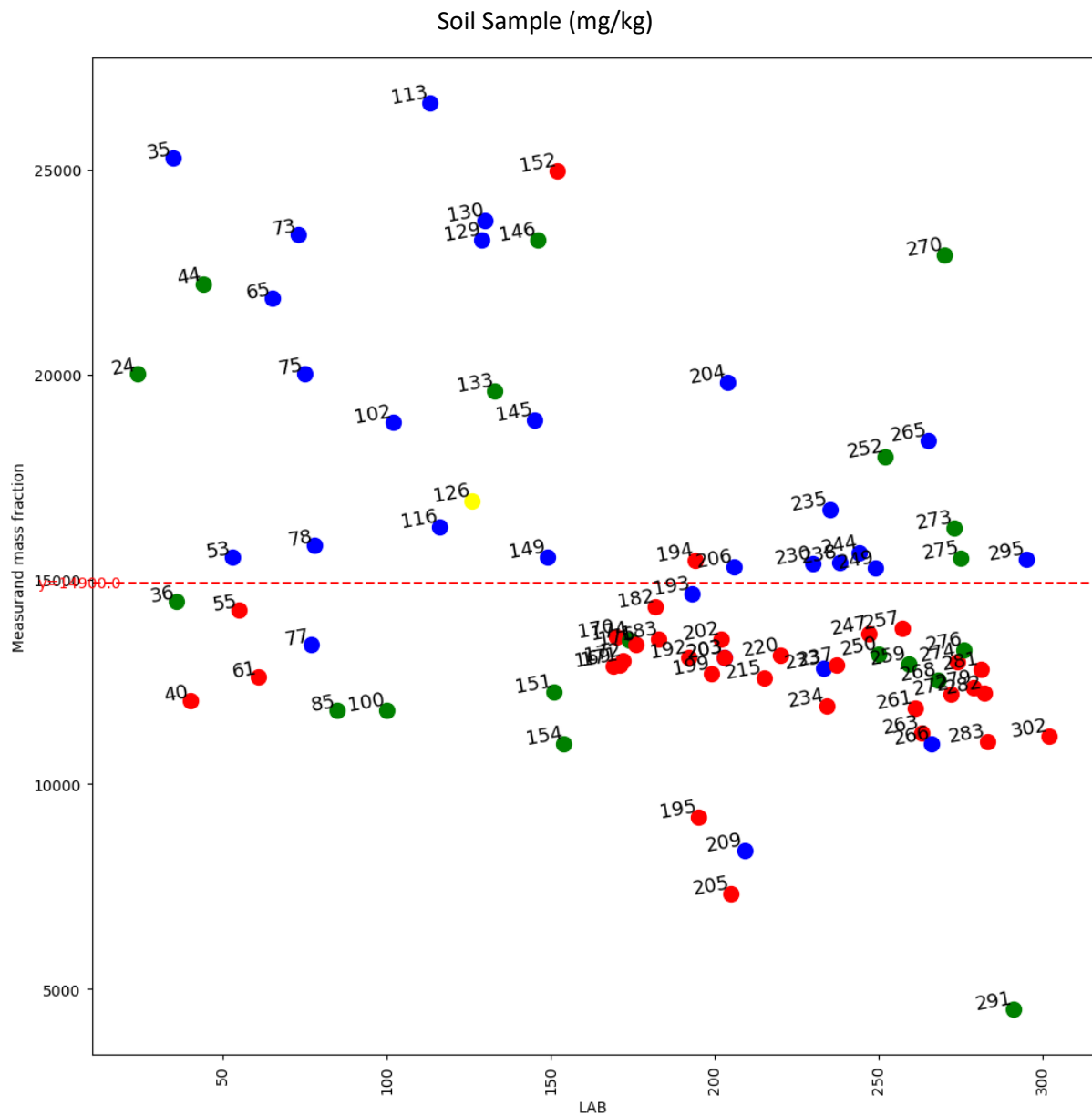
Στο μαγγάνιο και το δείγμα εδάφους φθορισμομετρία ακτίνων χ ή και νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να έχουν αντίστοιχα αποτελέσματα. Εδώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης εμφανίζεται στην όγδοη θέση ανάμεσα σε όλες τις μεθόδους και στην τέταρτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ

Μαγγάνιο (Mn), Z = 25



Participant code	Accuracy	Method Analysis
172	99.73924380704041	NAA
53	99.34810951760105	XRF
55	99.21773142112126	NAA
40	99.08735332464146	NAA
85	99.08735332464146	OTHER
229	98.82659713168186	OTHER
244	98.748370273794	XRF
215	98.5658409387223	NAA
195	98.5658409387223	NAA
247	98.30508474576271	NAA
126	82.65971316818775	XRF

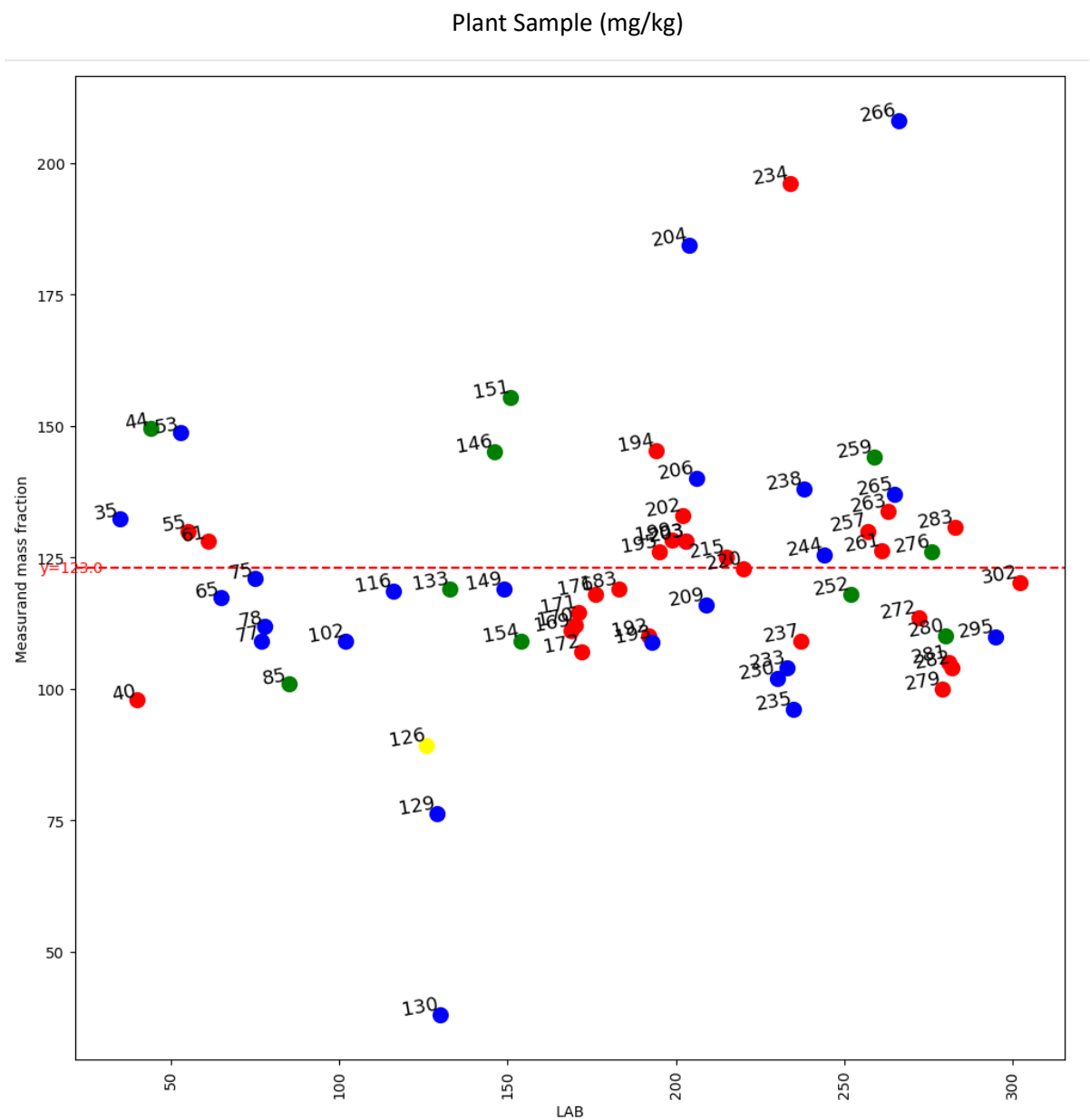
Σίδηρος (Fe), Z = 26



Participant code	Accuracy	Method Analysis
193	98.25503355704699	XRF
249	97.48322147651007	XRF
206	97.23489932885906	XRF
36	96.97986577181209	OTHER
230	96.67114093959732	XRF
238	96.64429530201342	XRF
182	96.24161073825503	NAA
194	96.14570469798657	NAA
295	95.97315436241611	XRF
126	86.46308724832215	XRF

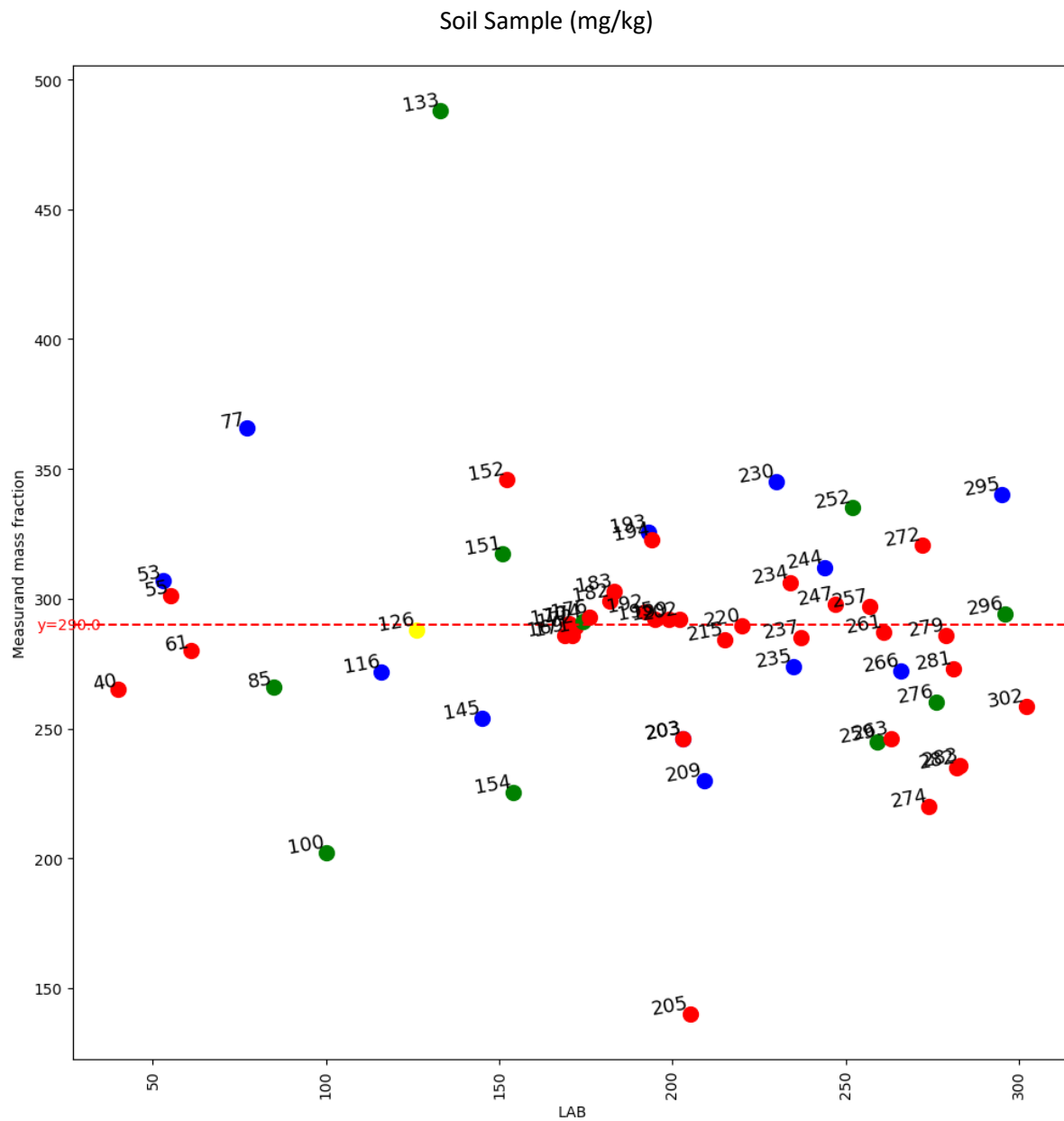
Ο σίδηρος είναι ένα από τα πιο πολύ αναλυμένα στοιχεία γι αυτό και ο αριθμός των εργαστηρίων που έδωσε αποτελέσματα για το στοιχείο αυτό είναι πολύ μεγάλος. Επίσης ο σίδηρος συναντάται σχεδόν σε όλα τα δείγματα. Όπως βλέπουμε στα αποτελέσματα φαίνεται να επικρατεί η φθορισμομετρία ακτίνων χ

Σίδηρος (Fe), Z = 26



Participant code	Accuracy	Method Analysis
220	99.7959349593496	NAA
215	98.3739837398374	NAA
75	98.3739837398374	XRF
244	98.04878048780488	XRF
302	97.72357723577235	NAA
276	97.5609756097561	OTHER
195	97.5609756097561	
261	97.3658536585366	NAA
146	96.7479874798748	XRF
126	72.52032520325204	XRF
183	90.7479874798748	NAA

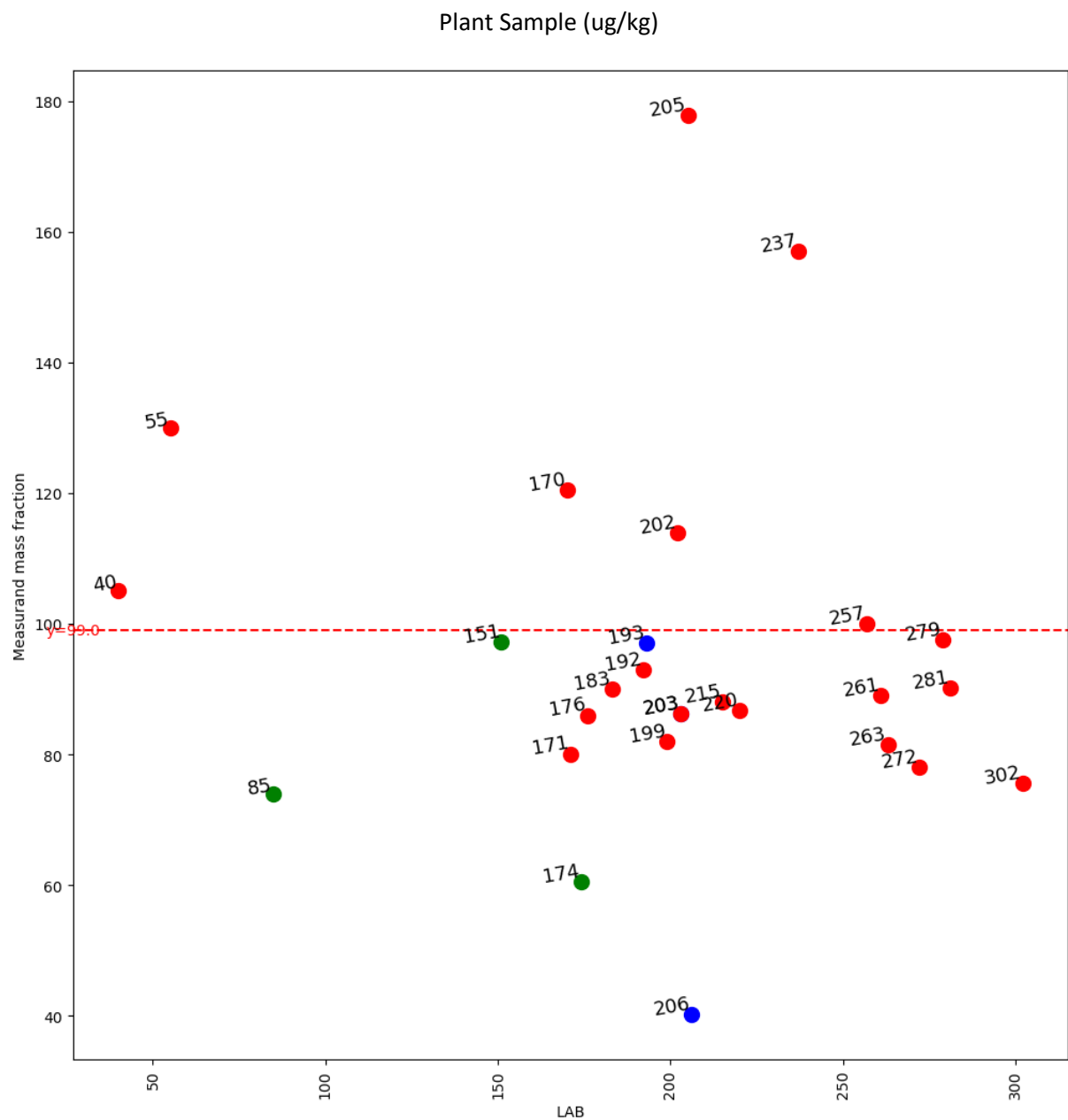
Κοβάλτιο (Co), Z = 27



Participant code	Accuracy	Method Analysis
220	99.8351724137931	NAA
170	99.80275862068966	NAA
172	99.65517241379311	NAA
174	99.59103448275863	OTHER
202	99.3103448275862	NAA
195	99.3103448275862	NAA
126	99.3103448275862	XRF
199	99.24137931034483	NAA
176	98.96551724137932	NAA
261	98.92413793103448	NAA

Στο κοβάλτιο επικρατεί η νετρονική ενεργοποίηση. Το κοβάλτιο είναι ένα δύσκολο στοιχείο για την φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  στοιχείο δεδομένου ότι η  $K\alpha$  ακτίνα του συχνά παρεμποδίζεται από τις  $K\beta$  ακτίνες του σιδήρου που υπάρχει σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης βρίσκεται στην 7<sup>η</sup> θέση ανάμεσα σε όλες τις μεθόδους και στην πρώτη ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$ .

Κοβάλτιο (Co), Z = 27

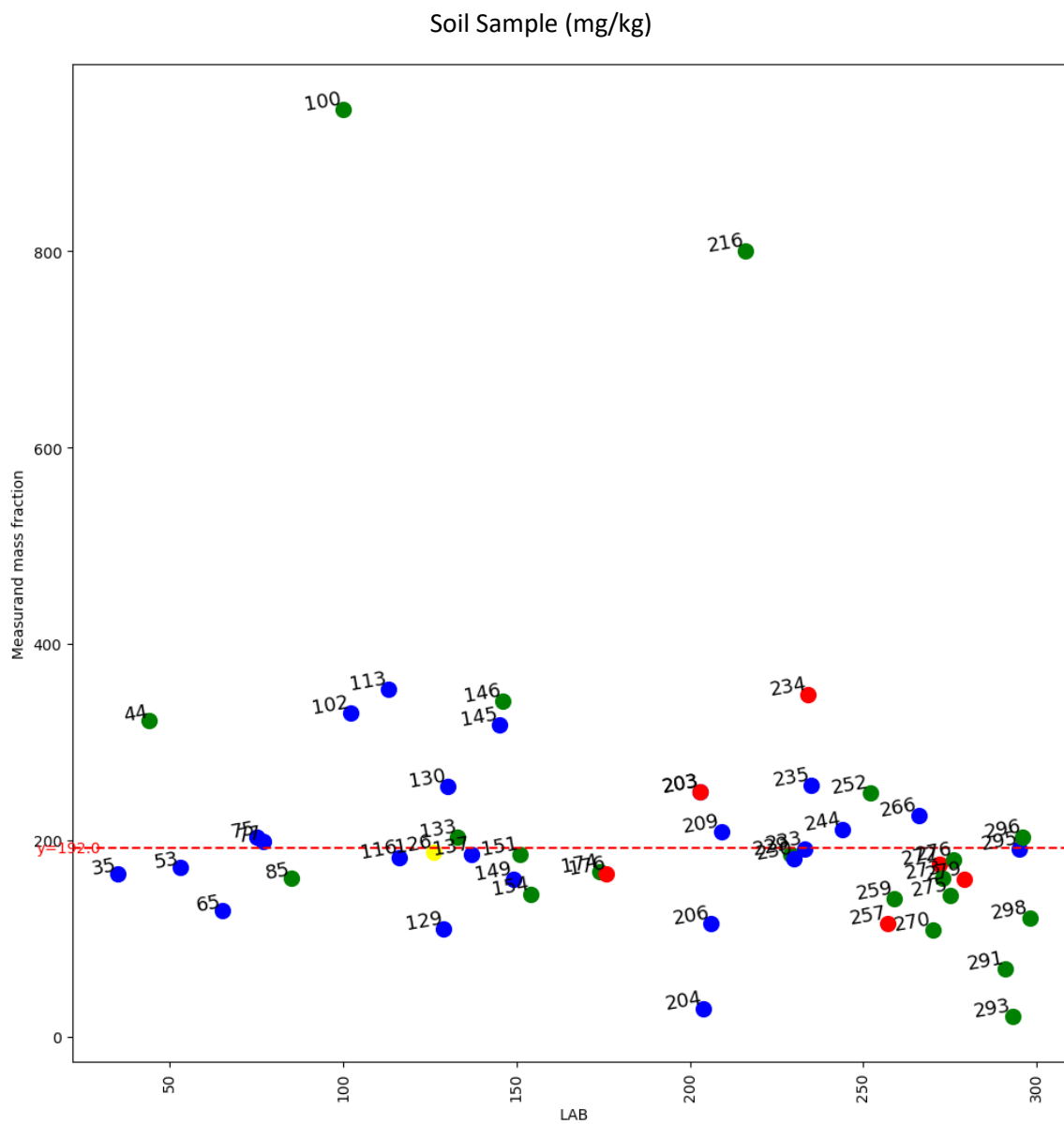


Participant code	Accuracy	Method Analysis
257	98.98989898989899	NAA
279	98.48484848484848	NAA
151	98.23232323232324	OTHER
193	97.97979797979798	XRF
40	93.93939393939394	NAA
192	93.83838383838385	NAA
281	91.01010101010101	NAA
183	90.90909090909090	NAA
261	89.89898989898989	NAA
215	88.88888888888889	NAA



Και στο δείγμα εδάφους υπερτερεί η νετρονική ενεργοποίηση ιδιαίτερα μάλιστα που στη συγκεκριμένη περίπτωση η συγκέντρωση του κοβαλτίου είναι αρκετά μικρή

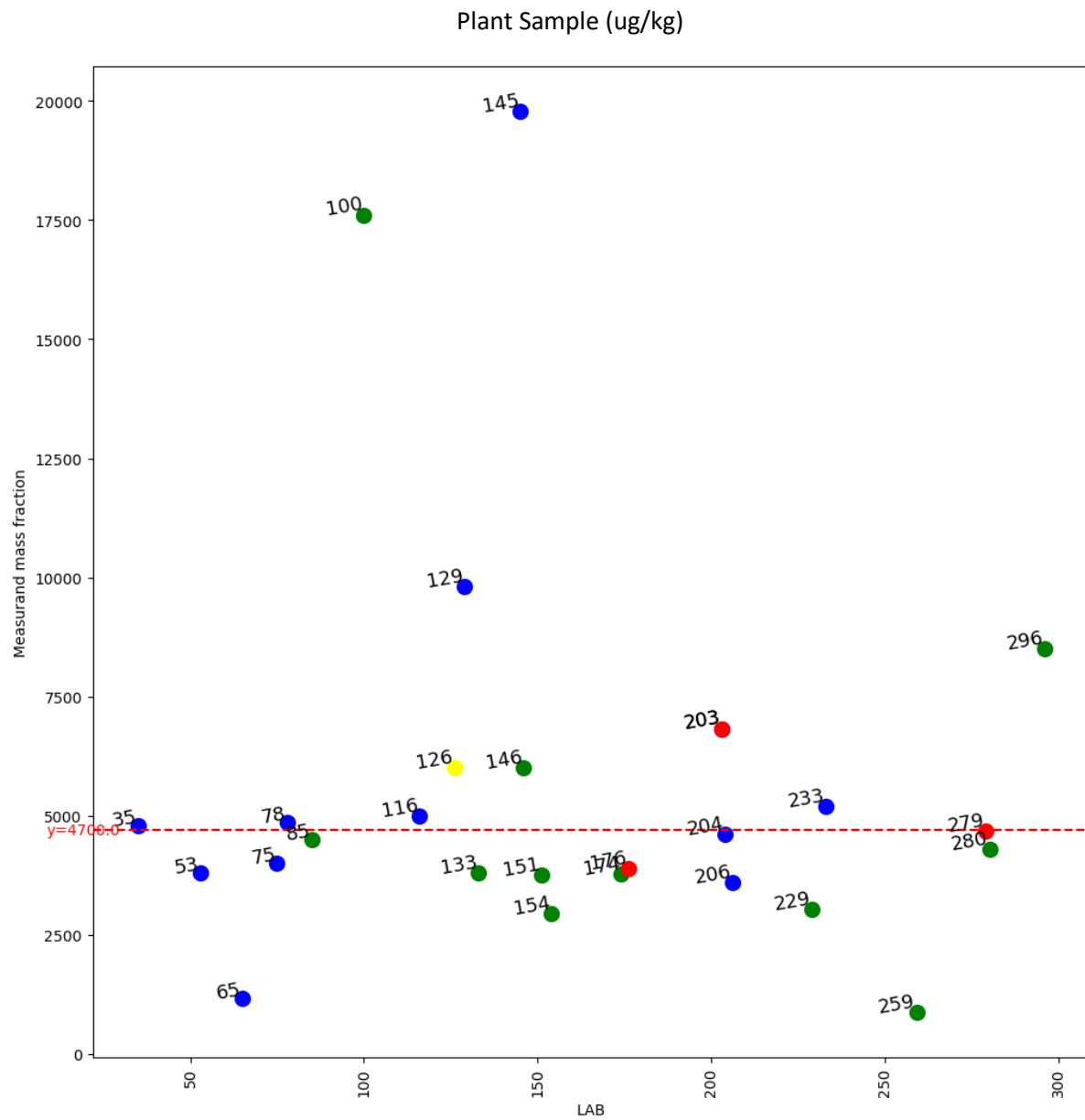
Νικέλιο (Ni), Z = 28



Participant code	Accuracy	Method Analysis
295	99.47916666666667	XRF
233	99.47916666666667	XRF
126	97.91666666666667	XRF
151	96.5140625	OTHER
137	96.35416666666667	XRF
77	96.35416666666667	XRF
229	96.35416666666667	nan
116	94.86979166666667	XRF
75	94.27083333333333	XRF
133	94.27083333333333	OTHER

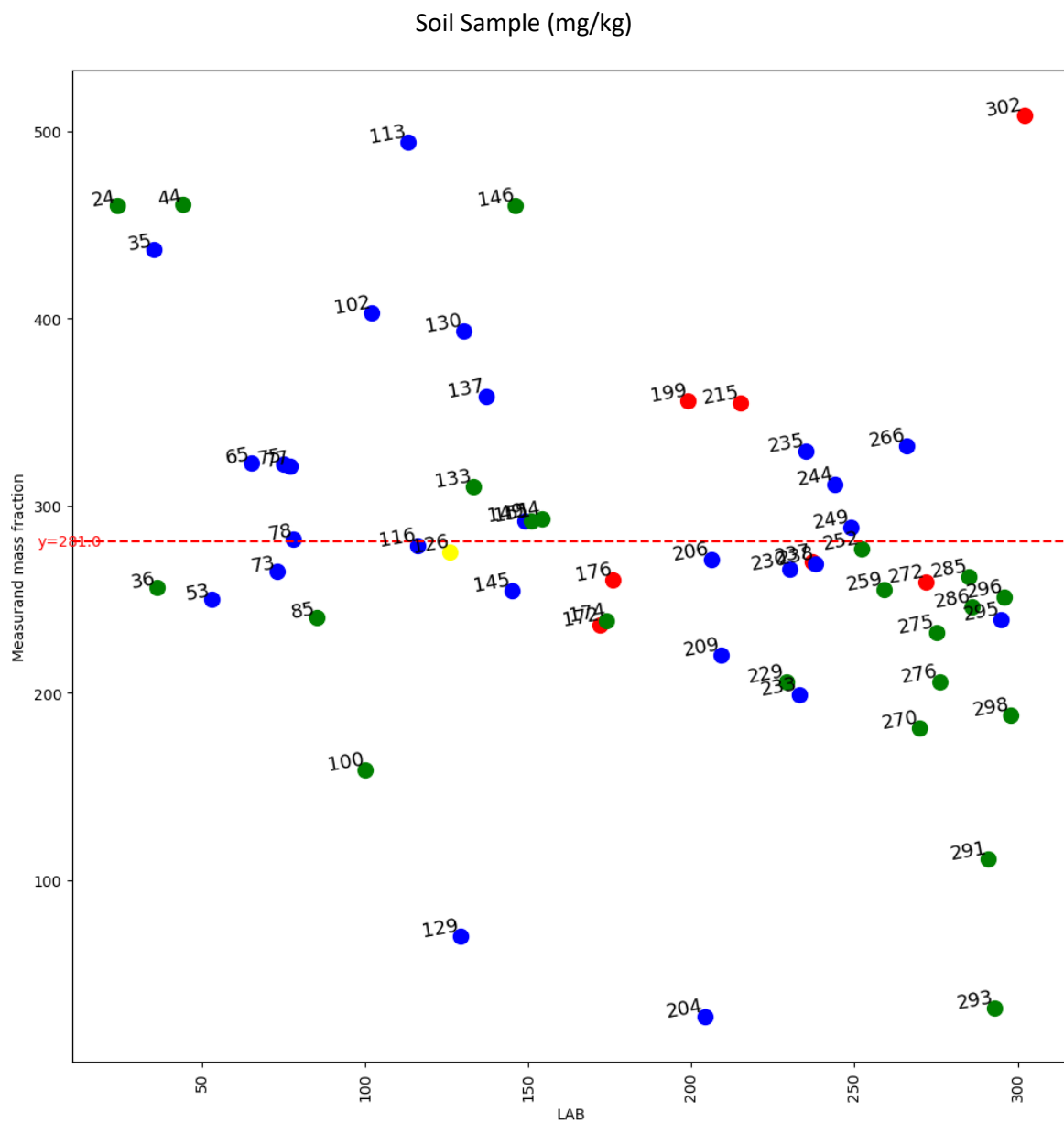
στο αμέσως επόμενο στοιχείο από το κοβάλτιο δηλαδή στο νικέλιο βλέπουμε να υπερτερεί ή φθορισμομετρία ακτίνων χ. Εδώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνει την τρίτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια-

Νικέλιο (Ni), Z = 28



Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	99.7872340425532	NAA
204	98.28936170212766	XRF
35	98.12765957446808	XRF
78	96.65957446808511	XRF
85	95.53191489361703	OTHER
116	93.61702127659575	XRF
280	91.48936170212767	OTHER
233	89.36170212765957	XRF
75	85.1063829787234	XRF
176	82.97872340425532	NAA
126	72.34042553191489	XRF

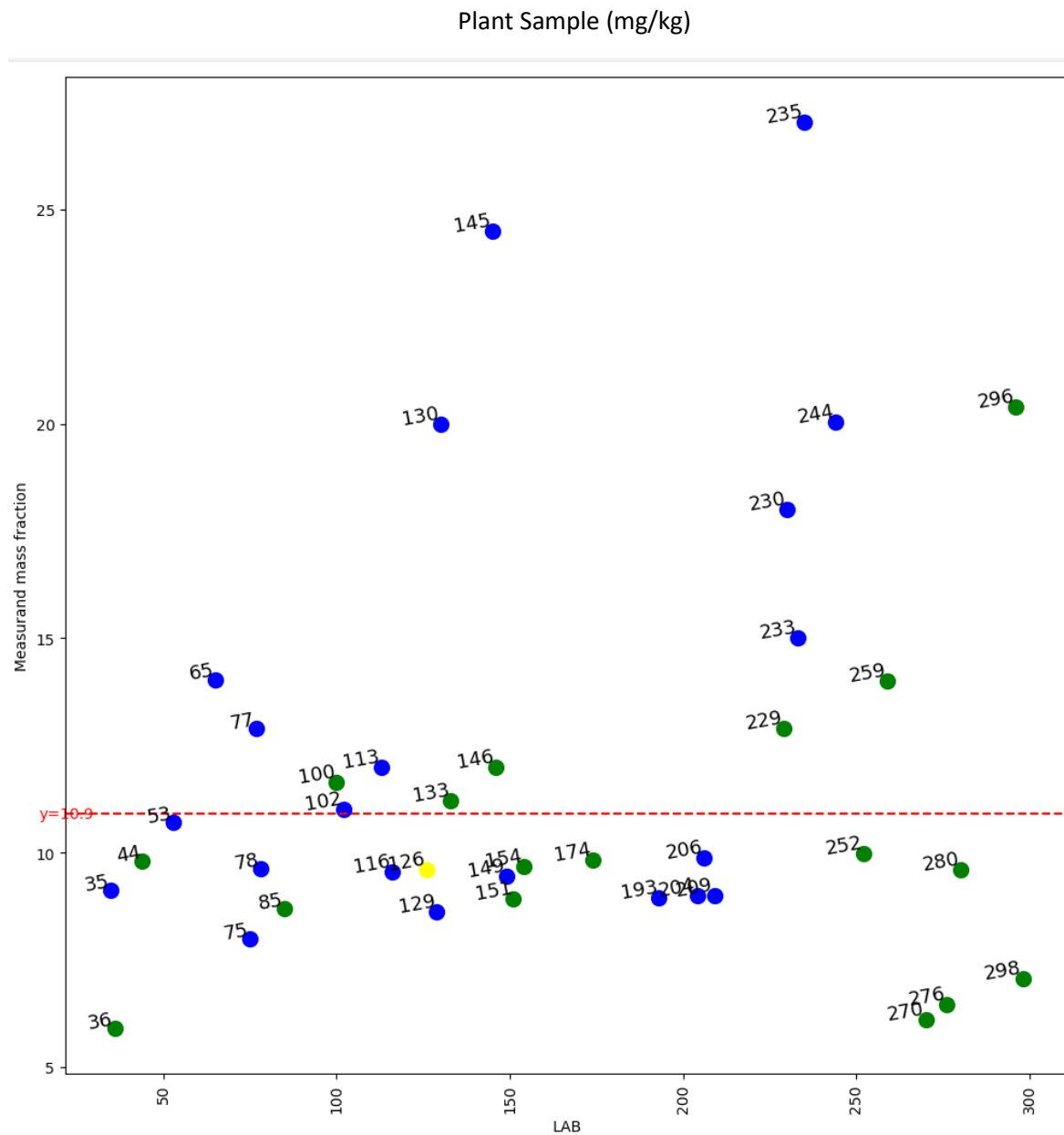
Χαλκός (Cu), Z = 29



Participant code	Accuracy	Method Analysis
78	99.644128113879	XRF
116	99.19928825622776	XRF
252	98.57651245551601	OTHER
126	97.86476868327402	XRF
249	97.36192170818505	XRF
206	96.44128113879003	XRF
151	96.20818505338079	OTHER
237	96.08540925266904	NAA
149	96.08540925266904	XRF
238	95.72953736654804	XRF

Όσον αφορά το χαλκό βλέπουμε πάλι να υπερτερεί ή φθορισμομετρία ακτίνων χ ενώ το εργαστήριο το πολυτεχνείο Κρήτης καταλαμβάνει την τέταρτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν

Χαλκός (Cu), Z = 29

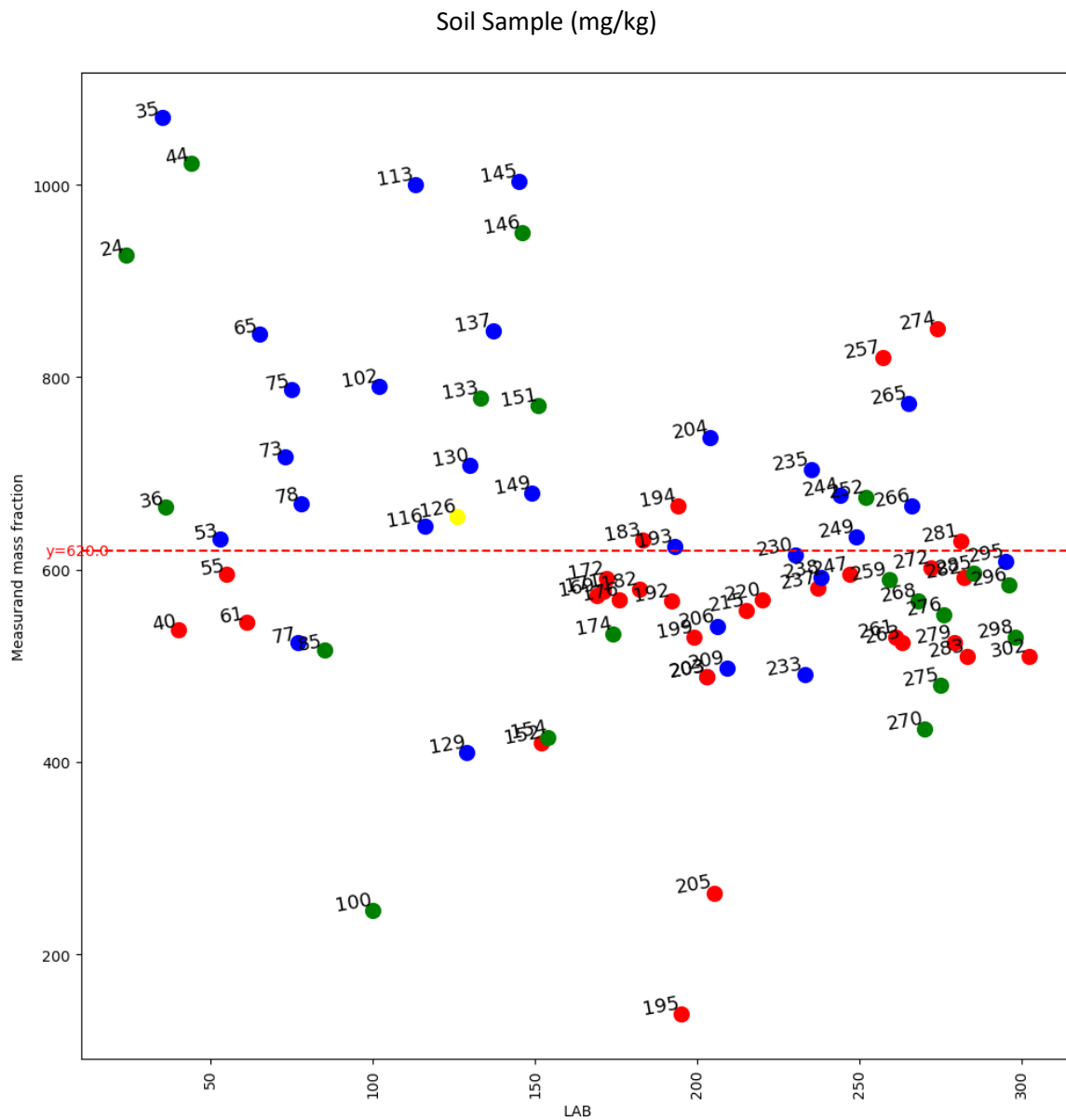


Participant code	Accuracy	Method Analysis
102	99.08256880733946	XRF
53	98.16513761467888	XRF
133	97.24770642201835	OTHER
100	93.12844036697248	OTHER
252	91.46788990825688	OTHER
206	90.61467889908258	XRF
174	90.24770642201834	OTHER
44	90.0	OTHER
113	89.90825688073394	XRF
126	88.07339449541284	XRF

Στο χαλκό και όσον αφορά την ανάλυση του φυτικού δείγματος βλέπουμε στην πρώτη δεκάδα μια μεγάλη συμμετοχή των «άλλων μεθόδων» στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και οι πιο γνωστές μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης. Παρόλα αυτά τις 2 πρώτες θέσεις τις καταλαμβάνουν εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ



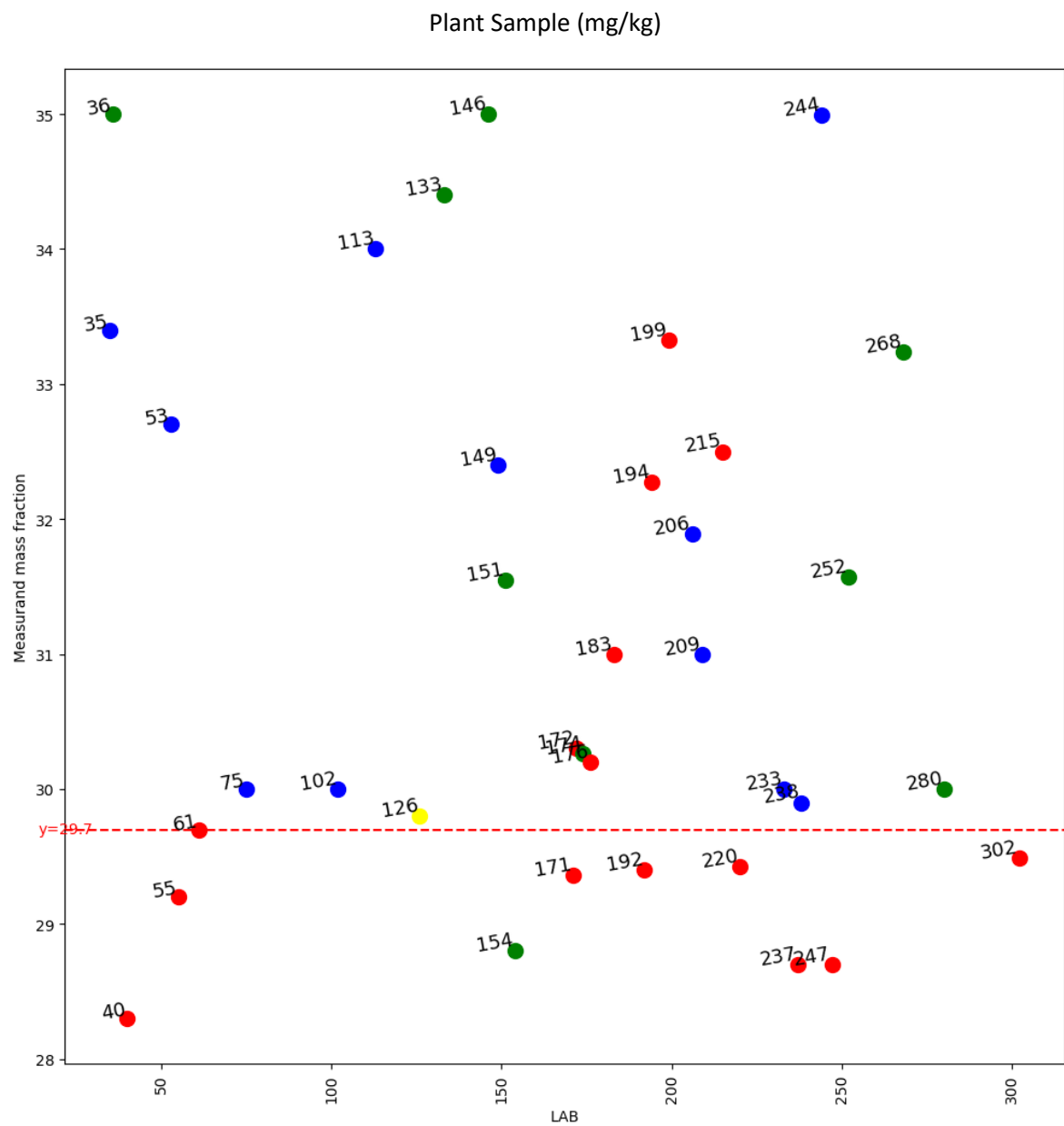
Ψευδάργυρος (Zn), Z = 30



Participant code	Accuracy	Method Analysis
193	99.32935483870968	XRF
230	99.19354838709677	XRF
281	98.38709677419355	NAA
183	98.2258064516129	NAA
53	98.06451612903226	XRF
295	98.06451612903226	XRF
249	97.72467741935485	XRF
272	97.10790322580644	NAA
285	96.24193548387098	OTHER
116	96.00000000000001	XRF
126	94.35483870967742	XRF

Όσον αφορά το ψευδάργυρο και το δείγμα εδάφους ας υπάρχει μια παρόμοια εικόνα όσον αφορά την νετρονική ενεργοποίηση και τη φθορισμομετρία ακτίνων χ

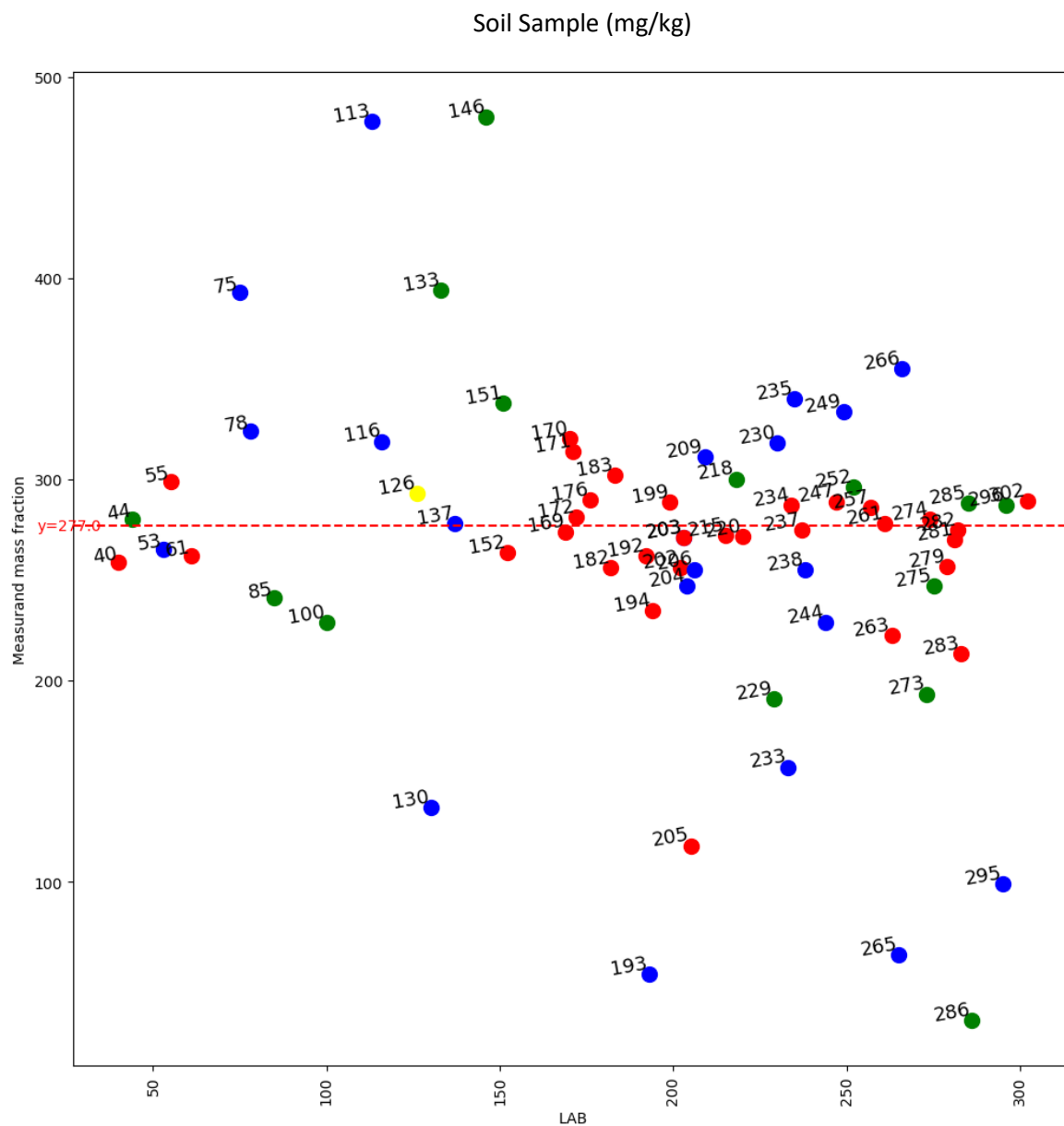
Ψευδάργυρος (Zn), Z = 30



Participant code	Accuracy	Method Analysis
61	100.0	NAA
126	99.66329966329965	XRF
238	99.32659932659934	XRF
302	99.29292929292929	NAA
220	99.06397306397307	NAA
102	98.98989898989899	XRF
192	98.98989898989899	NAA
233	98.98989898989899	XRF
280	98.98989898989899	OTHER
75	98.98989898989899	XRF

Στην ανάλυση ψευδαργύρου και όσον αφορά το φυτικό δείγμα υπάρχει μια μεγάλη διασπορά τιμών που δείχνει ότι υπήρξε δυσκολία στη συγκεκριμένη ανάλυση. Εδώ βλέπουμε την πρώτη θέση να την καταλαμβάνει εργαστήριο που χρησιμοποίησε νετρονική ενεργοποίηση και τη δεύτερη θέση να καταλαμβάνει το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης που χρησιμοποίησε φθορισμομετρία ακτίνων χ

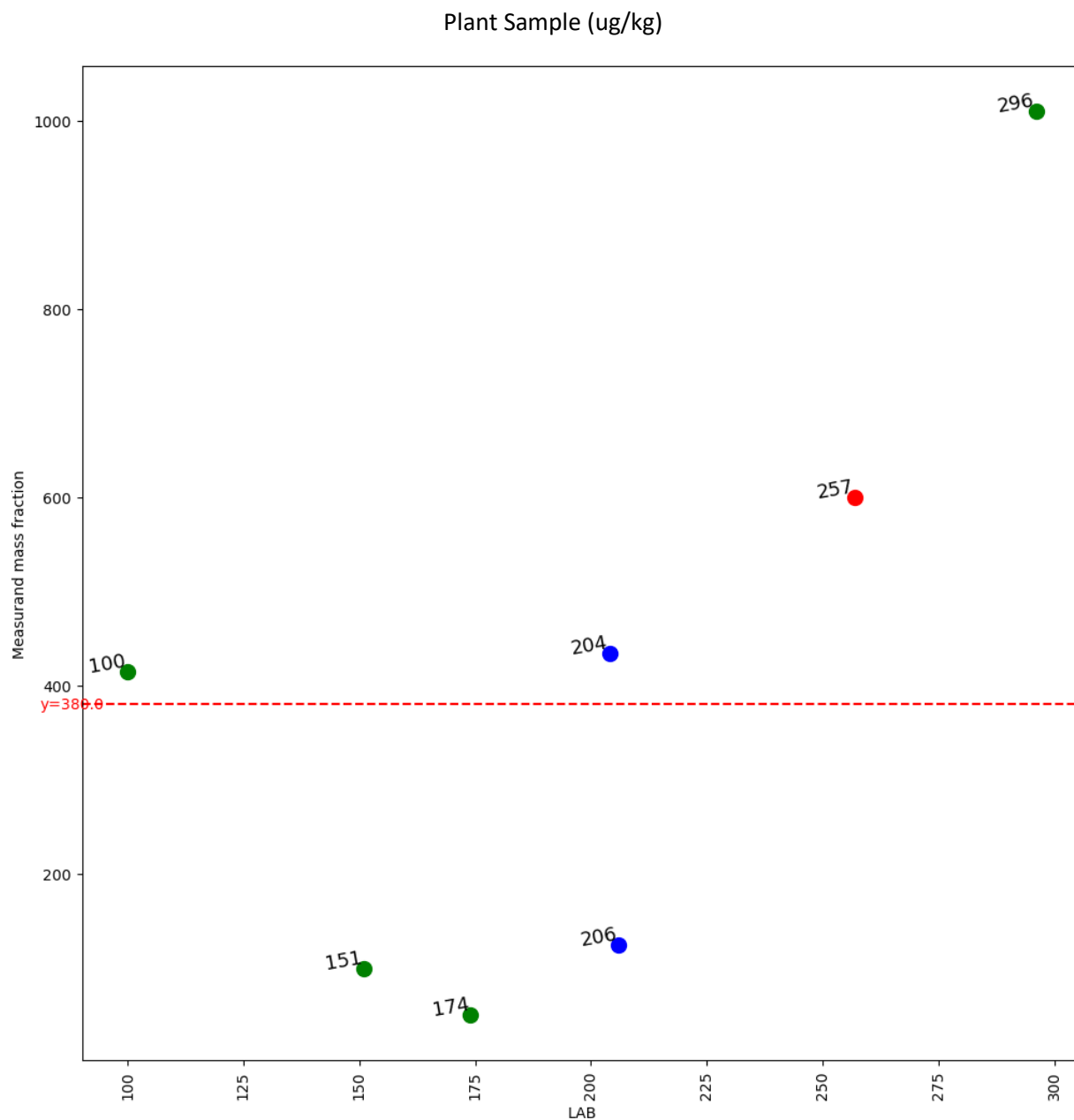
Αρσενικό (As), Z = 33



Participant code	Accuracy	Method Analysis
261	99.69314079422382	NAA
137	99.63898916967509	XRF
237	99.27797833935018	NAA
282	99.27797833935018	NAA
169	98.91696750902527	NAA
274	98.91696750902527	NAA
44	98.88086642599278	OTHER
172	98.55595667870035	NAA
215	98.19494584837545	NAA
220	98.00758122743682	NAA
126	94.22382671480145	XRF

Το αρσενικό είναι ένα στοιχείο να ι ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που μπορεί να δημιουργήσει εξαιτίας της τοξικότητας. Βλέπουμε αλλά υπάρχουν πολλά εργαστήρια με αρκετά καλά αποτελέσματα ωστόσο συνολικά η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να υπερτερεί των υπολοίπων μεθόδων

Αρσενικό (As), Z = 33

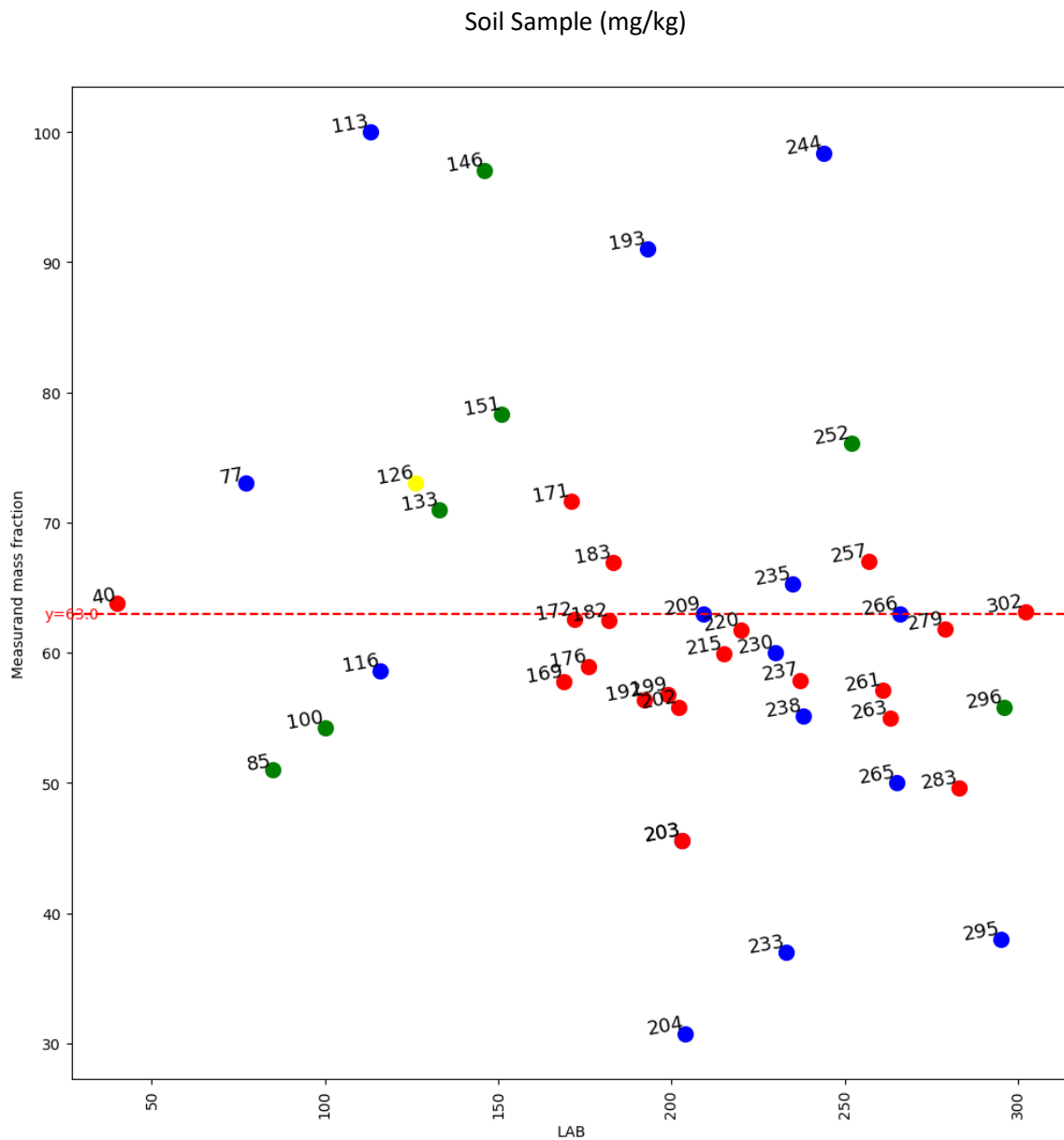


Participant code	Accuracy	Method Analysis
100	91.05263157894737	OTHER
204	85.73684210526316	XRF
257	42.10526315789474	NAA
206	32.631578947368425	XRF
151	26.10842105263157	OTHER
174	13.075000000000003	OTHER

Όσο αφορά το αρσενικό σε φυτικό δείγμα τα αποτελέσματα που δίνονται είναι πολύ λιγότερα ( μόνο 8 αποτελέσματα) λόγω πιθανότατα της δυσκολίας ανίχνευσης του εξαιτίας της μικρής συγκέντρωσης του, ενώ βλέπουμε μια επικράτηση των «άλλων μεθόδων» αλλά με αρκετά μέτρια ακρίβεια

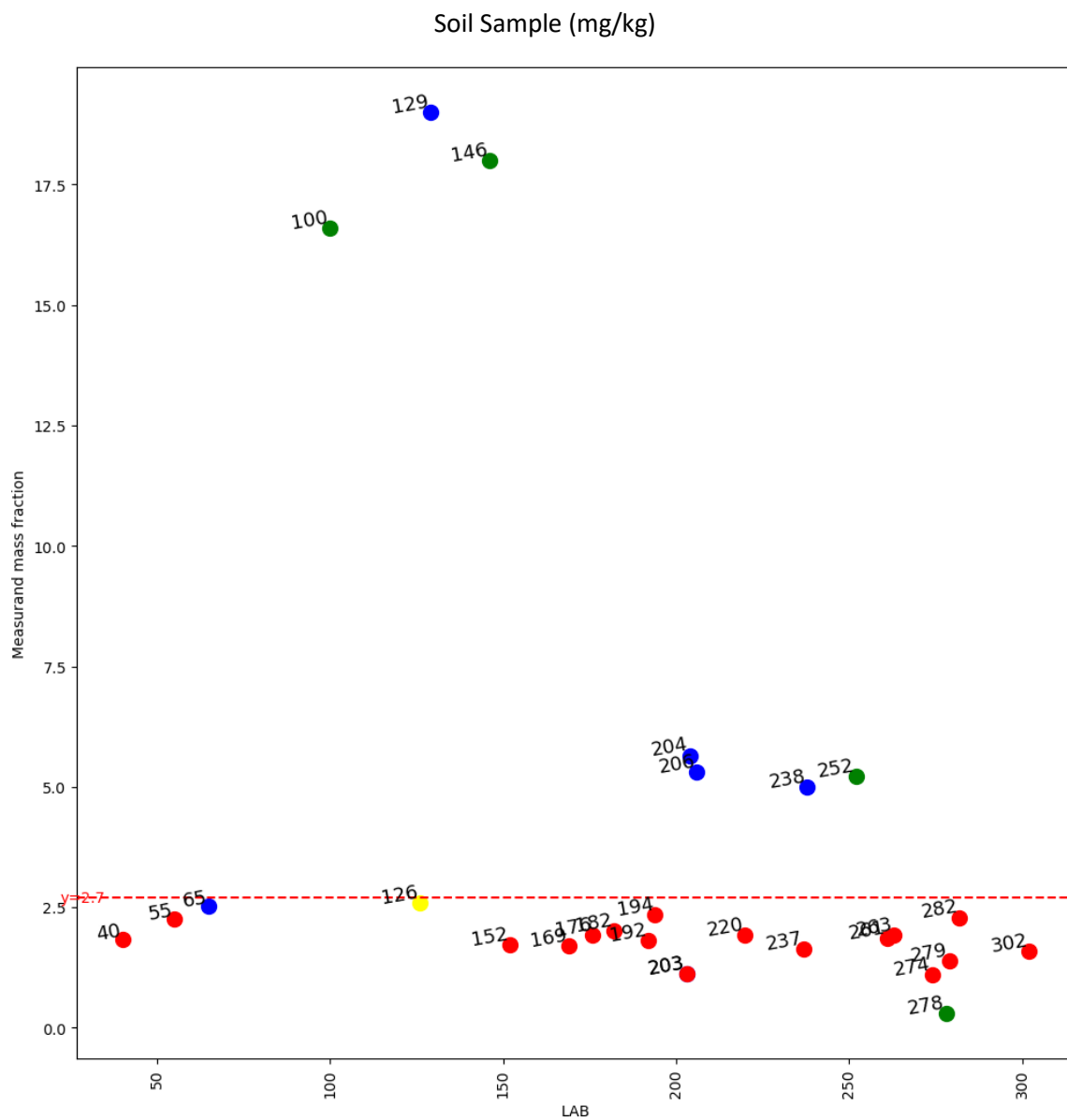


Σελήνιο (Se), Z = 34



Participant code	Accuracy	Method Analysis
209	100.0	XRF
266	100.0	XRF
302	99.80952380952381	NAA
172	99.36507936507937	NAA
182	99.14285714285714	NAA
40	98.73015873015873	NAA
279	98.09523809523809	NAA
220	98.04126984126984	NAA
235	96.34920634920636	XRF
230	95.23809523809524	XRF
126	84.12698412698413	XRF

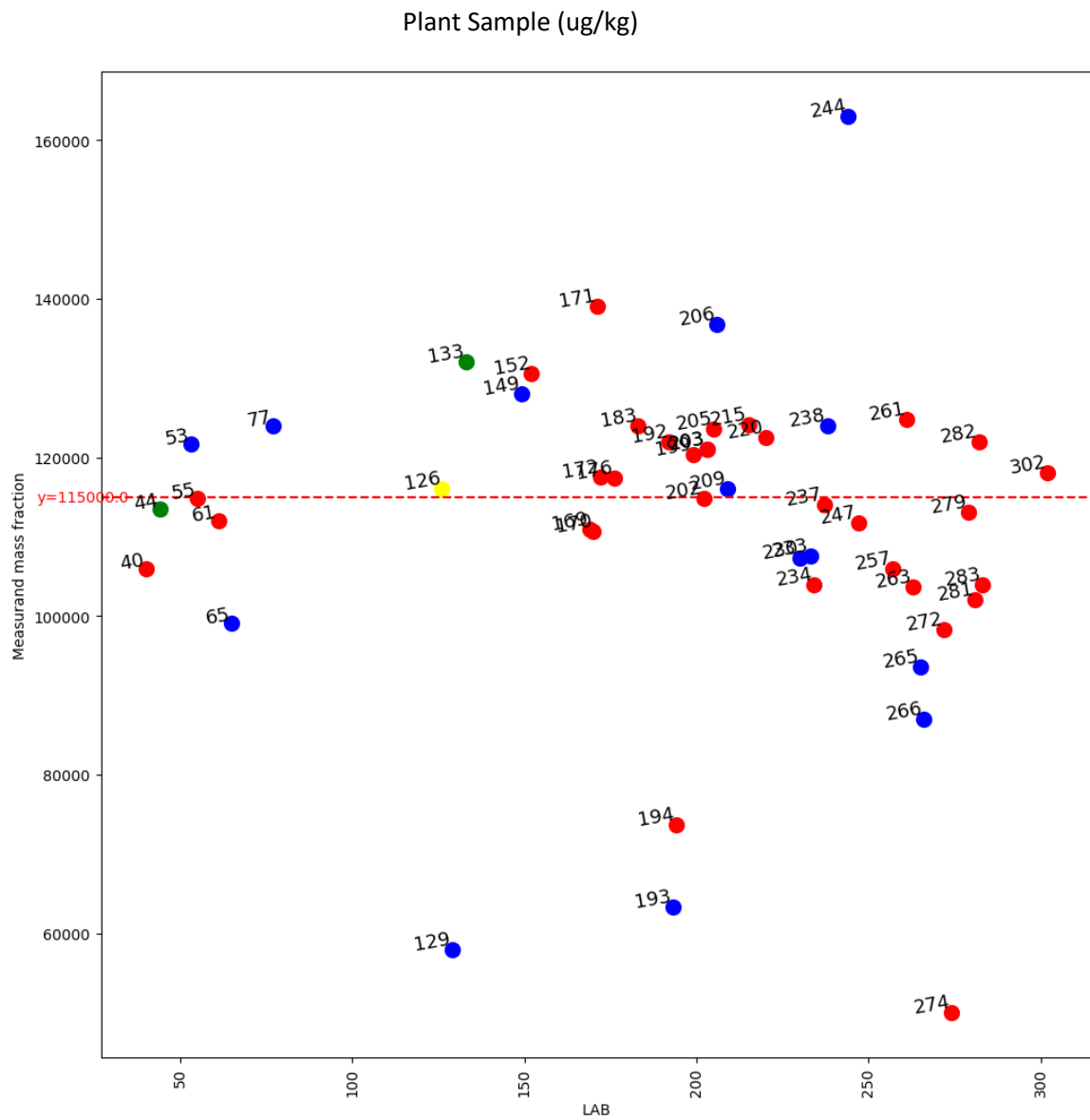
Βρώμιο (Br), Z = 35



Participant code	Accuracy	Method Analysis
126	96.29629629629629	XRF
65	93.7037037037037	XRF
194	86.66666666666666	NAA
282	84.81481481481481	NAA
55	83.33333333333333	NAA
182	74.81481481481481	NAA
263	71.48148148148147	NAA
176	71.48148148148147	NAA
220	71.4074074074074	NAA
261	68.88888888888889	NAA

Στην ανάλυση βρωμίου σε δείγμα εδάφους τις 8 από τις 10 πρώτες θέσεις τις καταλαμβάνει η νετρονική ενεργοποίηση. Παρόλα αυτά βλέπουμε τις 2 πρώτες θέσεις να τις καταλαμβάνουν εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  εκ των οποίων μάλιστα την πρώτη θέση την κατέλαβε το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης

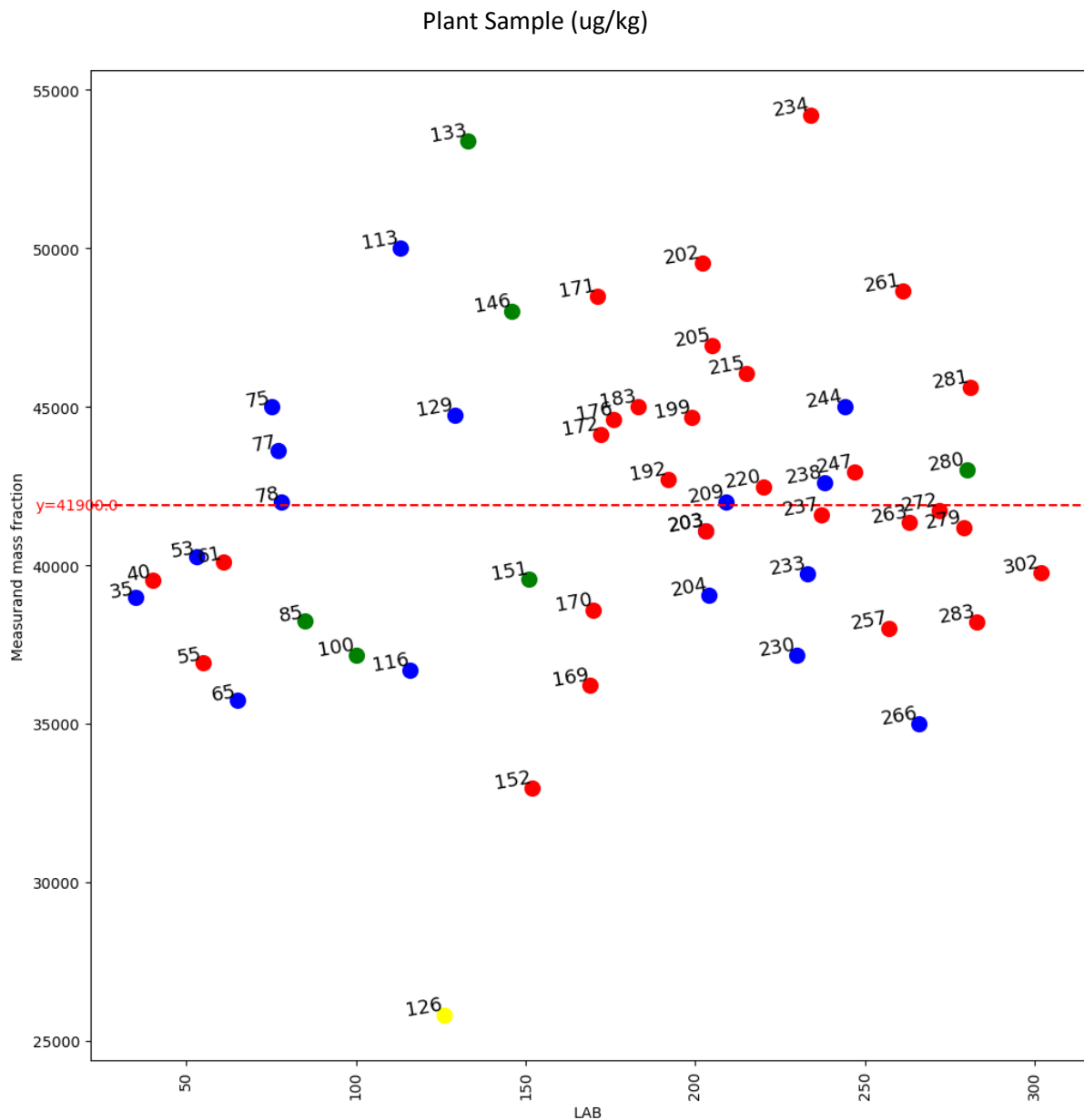
Βρώμιο (Br), Z = 35



Participant code	Accuracy	Method Analysis
55	99.82869565217392	NAA
202	99.82608695652173	NAA
126	99.1304347826087	XRF
209	99.1304347826087	XRF
237	99.1304347826087	NAA
44	98.7108695652174	OTHER
279	98.34782608695652	NAA
176	97.91304347826087	NAA
172	97.78782608695653	NAA
61	97.3913043478261	NAA

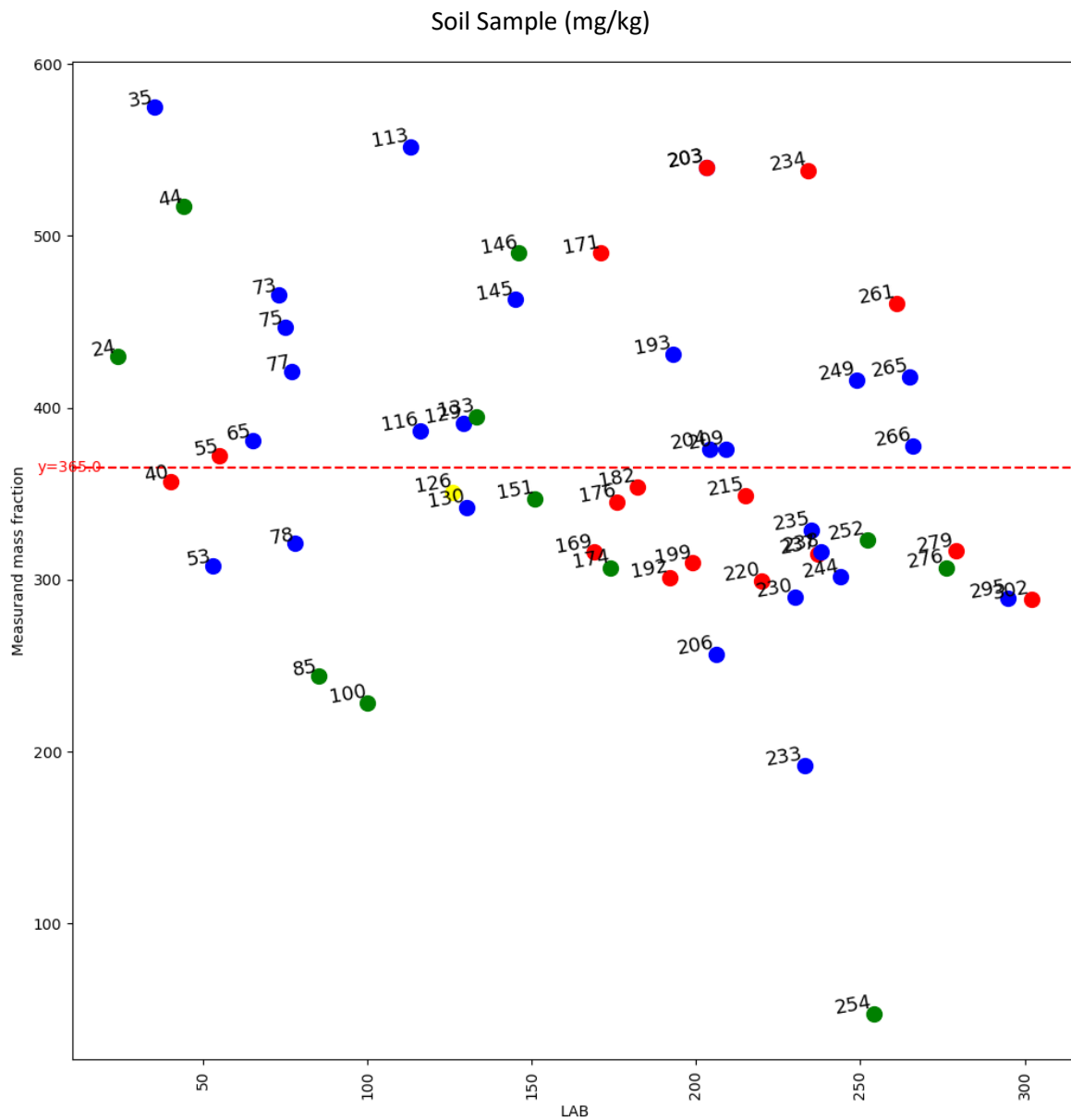
Και στην ανάλυση βρωμίου στο φυτικό δείγμα είναι νετρονική ενεργοποίηση κατέλαβε τις 7 από τις 10 πρώτες θέσεις. Το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου κρήτης κατέλαβε την τρίτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν σε αυτή την ανάλυση και την πρώτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ

Ρουβίδιο (Rb), Z = 37



Participant code	Accuracy	Method Analysis
209	99.76133651551312	XRF
78	99.75178997613365	XRF
272	99.5727923627685	NAA
237	99.28400954653938	NAA
263	98.72200477326969	NAA
220	98.61107637231503	NAA
238	98.35322195704057	XRF
279	98.32935560859188	NAA
192	98.09069212410502	NAA
203	98.09069212410502	NAA
126	61.575178997613364	XRF

Στρόντιο (Sr), Z = 38

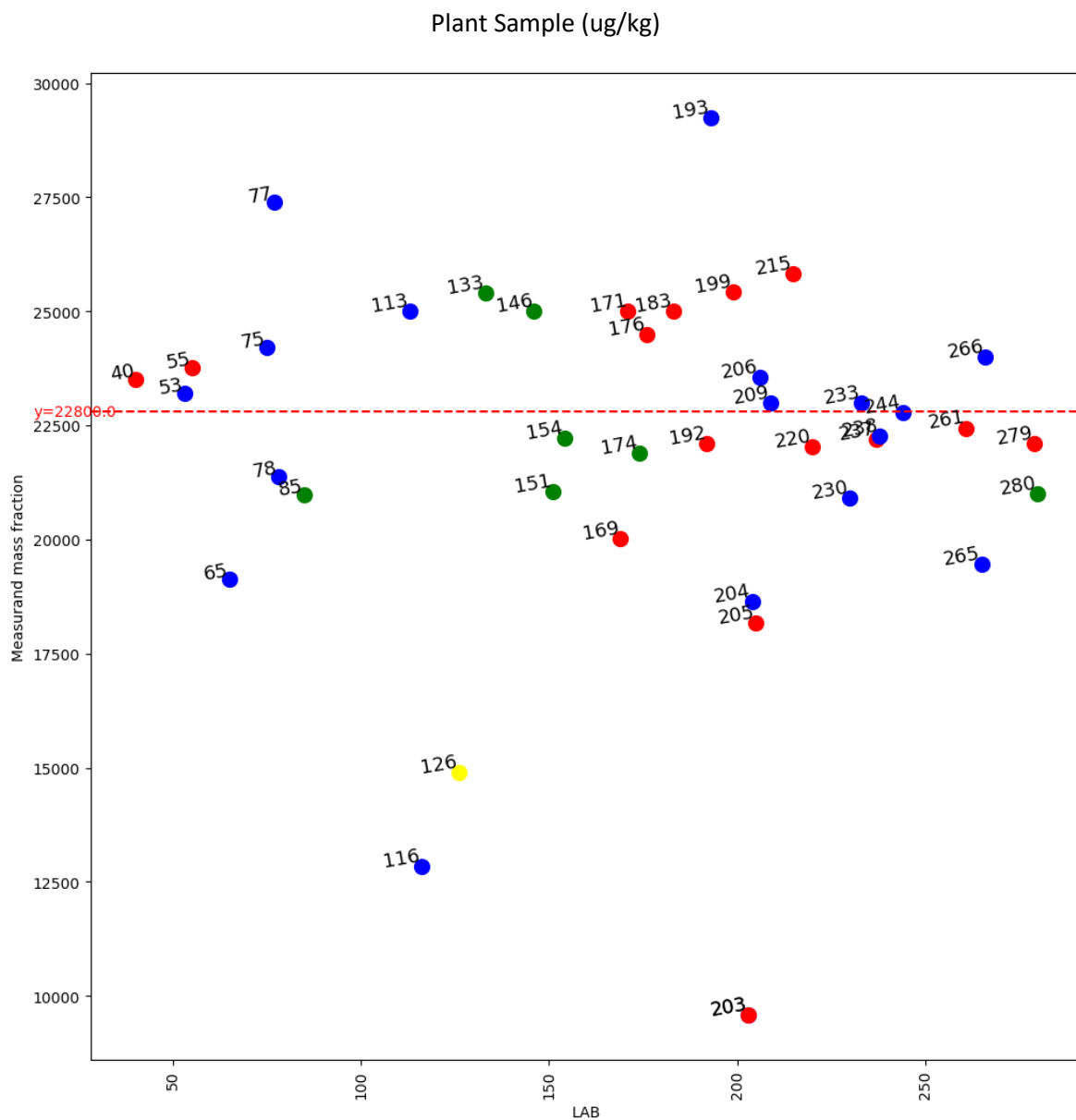


Participant code	Accuracy	Method Analysis
55	97.97260273972603	NAA
40	97.8082191780822	NAA
182	96.98630136986301	NAA
204	96.98630136986301	XRF
209	96.98630136986301	XRF
266	96.43835616438356	XRF
126	96.16438356164383	XRF
65	95.6586301369863	XRF
215	95.61643835616438	NAA
151	95.06356164383563	OTHER

Το στρόντιο είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται στην ομάδα των αλκαλικών γαιών ακριβώς κάτω από το ασβέστιο. Στα αποτελέσματα για το δείγμα εδάφους βλέπουμε νετρονική ενεργοποίηση και η φθορισμομετρία ακτίνων χ να δίνουν αντίστοιχα αποτελέσματα ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε την έβδομη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν

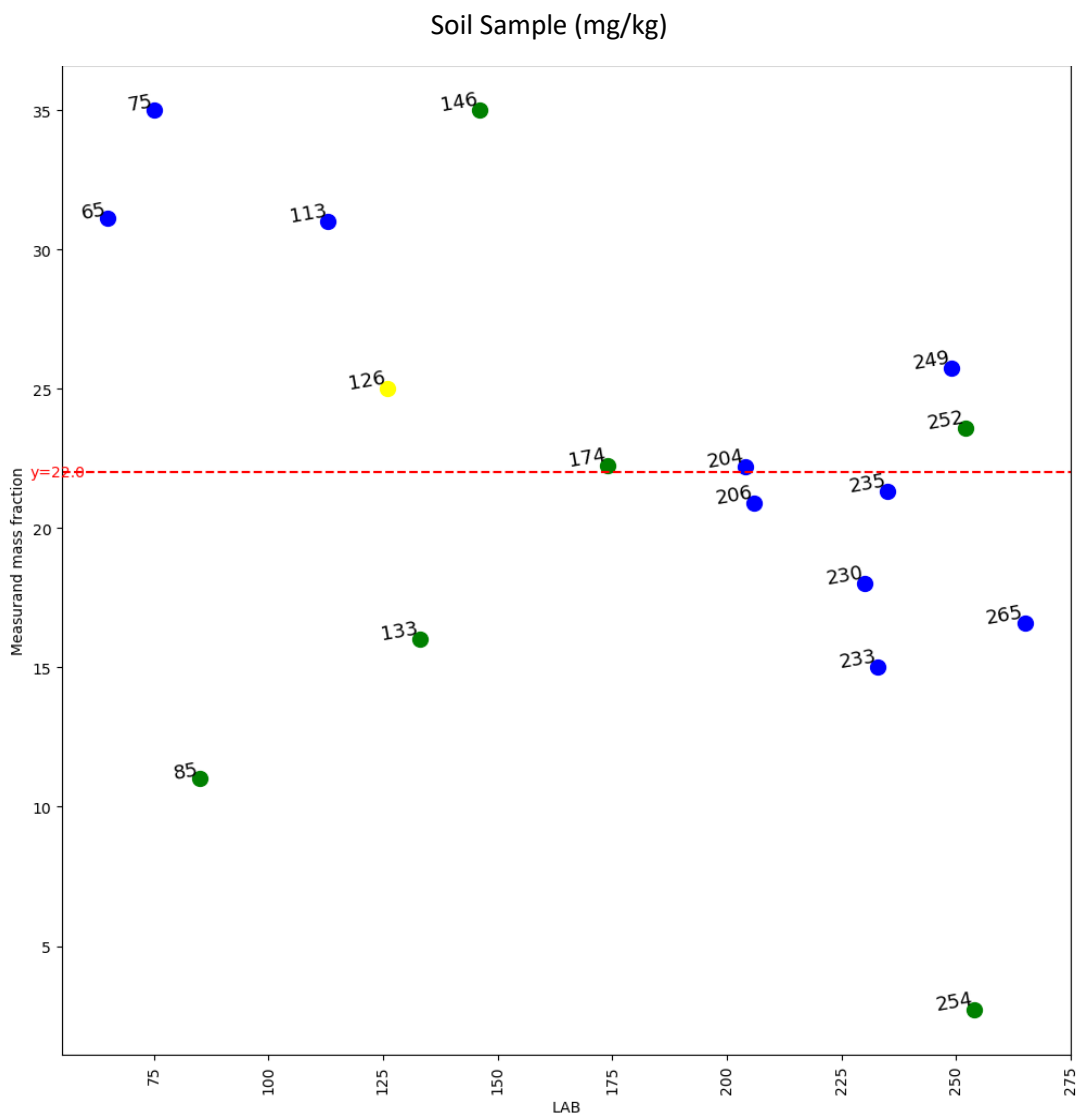


Στρόντιο (Sr), Z = 38



Participant code	Accuracy	Method Analysis
244	99.92543859649123	XRF
209	99.12280701754386	XRF
233	99.1140350877193	XRF
261	98.4342105263158	NAA
53	98.21491228070175	XRF
238	97.63157894736842	XRF
154	97.48245614035088	OTHER
237	97.36842105263158	NAA
279	96.9298245614035	NAA
192	96.9298245614035	NAA
126	65.35087719298247	XRF

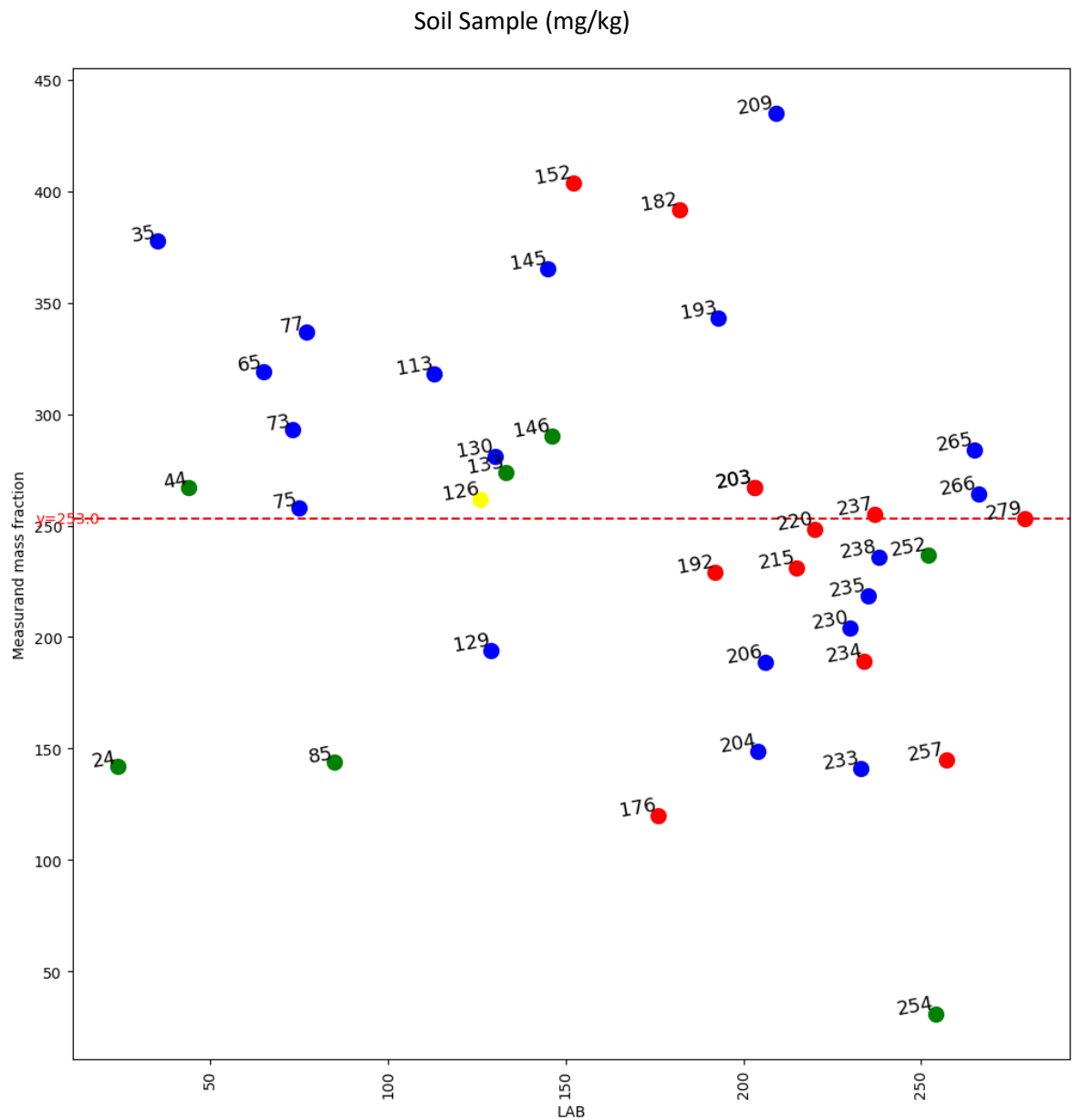
Υττριο (Υ), Z = 39



Participant code	Accuracy	Method Analysis
204	99.0909090909091	XRF
174	98.85454545454546	OTHER
235	96.95454545454545	XRF
206	95.0	XRF
252	92.72727272727272	OTHER
126	86.36363636363636	XRF
249	83.06363636363636	XRF
230	81.81818181818181	XRF
265	75.45454545454547	XRF
133	72.72727272727272	OTHER

Το ύττριο όπως και το σκάνδιο συχνά τα συμπεριλαμβάνουν σαν στοιχεία μαζί με τις σπάνιες γαίες οι οποίες γνωρίζουμε ότι συγκεντρώνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των σημαντικών εφαρμογών τους σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Όσον αφορά το δείγμα εδάφους φθορισμομετρία ακτίνων χ υπερτερεί των υπολοίπων μεθόδων ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνει την έκτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν

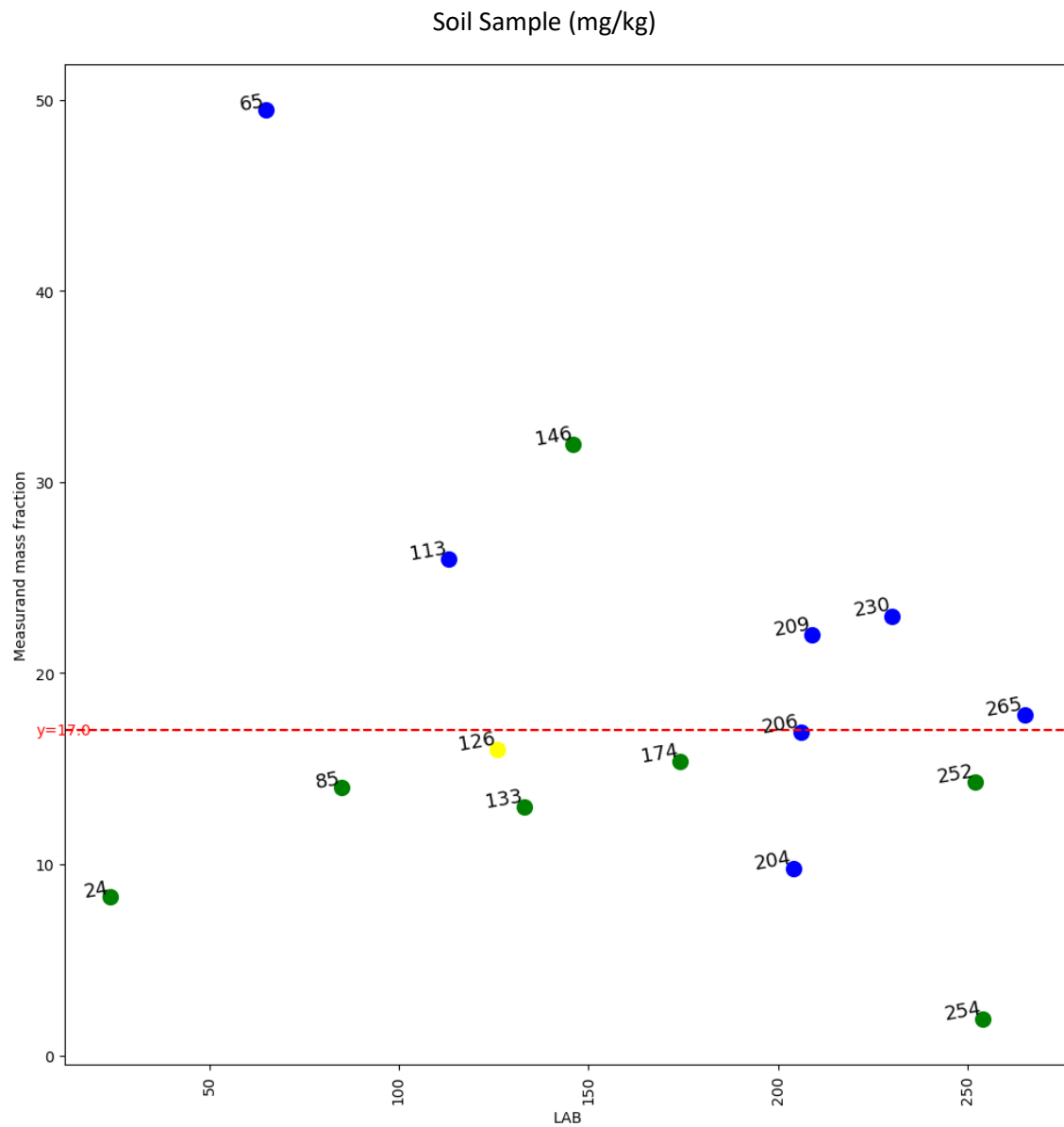
Ζιρκόνιο (Zr), Z = 40



Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	100.0	NAA
237	99.2094861660079	NAA
220	98.15533596837945	NAA
75	98.02371541501977	XRF
126	96.44268774703558	XRF
266	95.65217391304348	XRF
203	94.46640316205534	NAA
203	94.46640316205534	XRF
44	94.46640316205534	OTHER
252	93.67588932806323	OTHER

Στην ανάλυση ζirkονίου σε δείγμα εδάφους οι 3 πρώτες θέσεις καταλαμβάνονται από την νετρονική ενεργοποίηση ωστόσο στις υπόλοιπες θέσεις βλέπουμε σημαντική συμμετοχή εργαστηρίων που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνει την πέμπτη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και τη δεύτερη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ

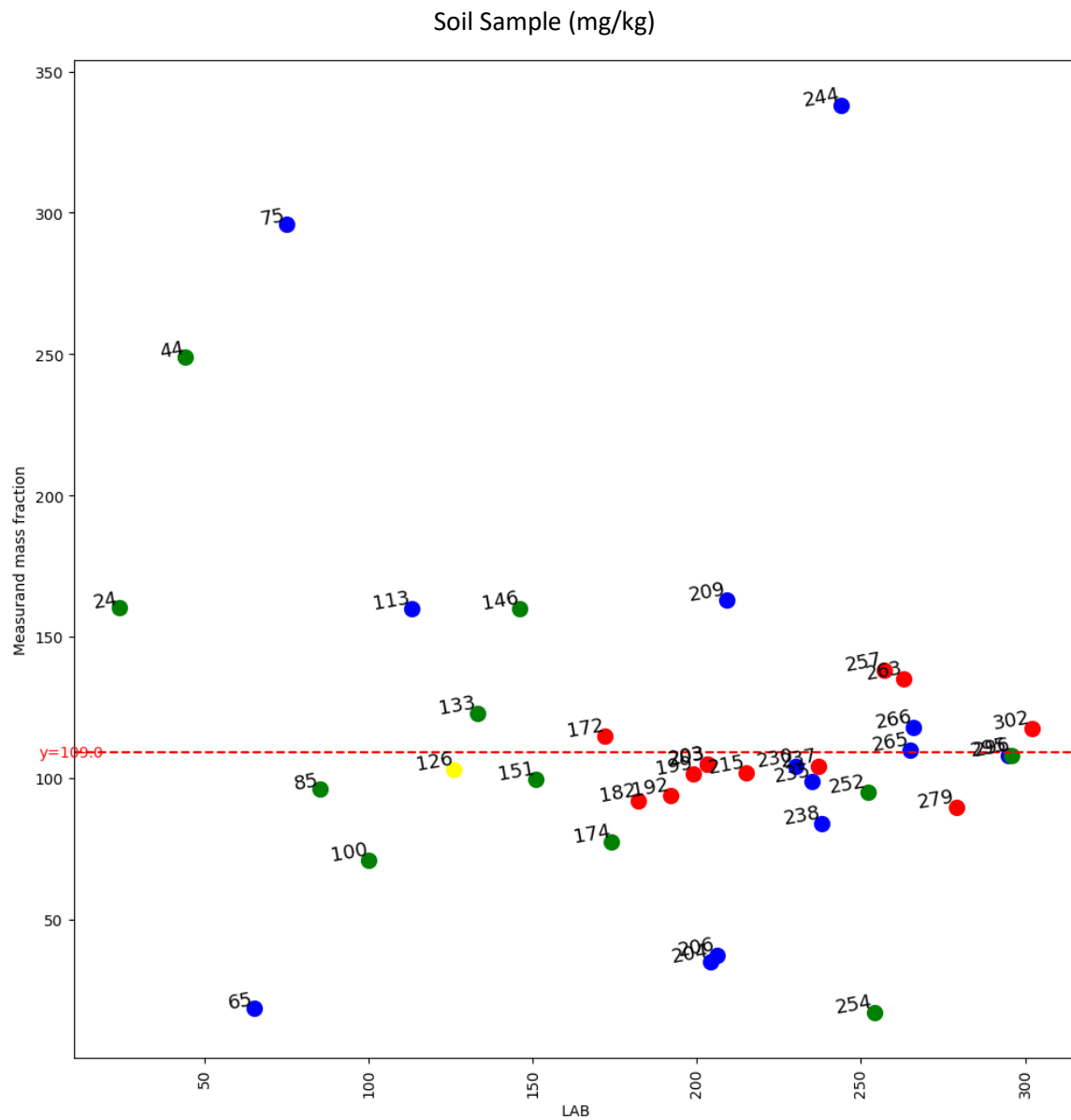
Νιόβιο (Nb), Z = 41



Participant code	Accuracy	Method Analysis
206	99.41176470588235	XRF
265	95.29411764705881	XRF
126	94.11764705882354	XRF
174	90.58823529411765	OTHER
252	84.11764705882354	OTHER
85	82.35294117647058	OTHER
133	76.47058823529412	OTHER
209	70.58823529411765	XRF
230	64.70588235294117	XRF
204	57.470588235294116	XRF

η ανάλυση ζirkονίου σε δείγμα εδάφους έγινε κυρίως με την φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  -ενώ στην πρώτη δεκάδα συμμετέχουν και άλλες μέθοδοι. Το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε την τρίτη θέση ανάμεσα σε όλα τα συμμετέχοντα εργαστήρια

Μολυβδαίνιο (Mo), Z = 42

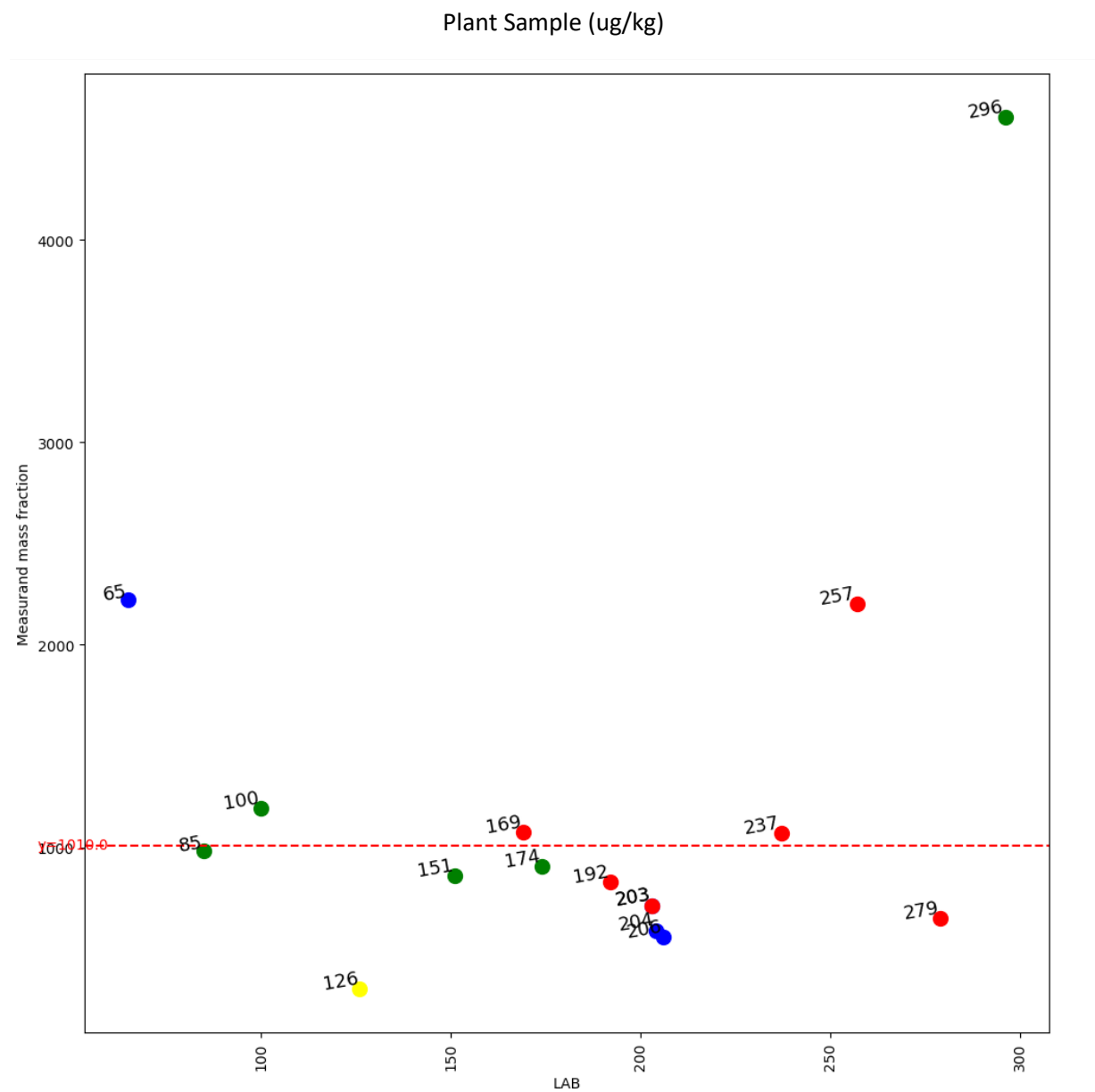


Participant code	Accuracy	Method Analysis
265	99.08256880733946	XRF
295	99.08256880733946	XRF
296	99.08256880733946	OTHER
203	96.3302752293578	NAA
203	96.3302752293578	XRF
237	95.41284403669725	NAA
230	95.41284403669725	XRF
172	94.4954128440367	NAA
126	94.4954128440367	XRF
215	93.57798165137615	NAA



Όσον αφορά την ανάλυση νιόβιου στο εδαφικό δείγμα οι φθορισμού με 3 ακτίνων χ έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε την ένατη θέση ανάμεσα σε όλα τα συμμετέχοντα εργαστήρια και την πέμπτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμό με 3 ακτίνων χ

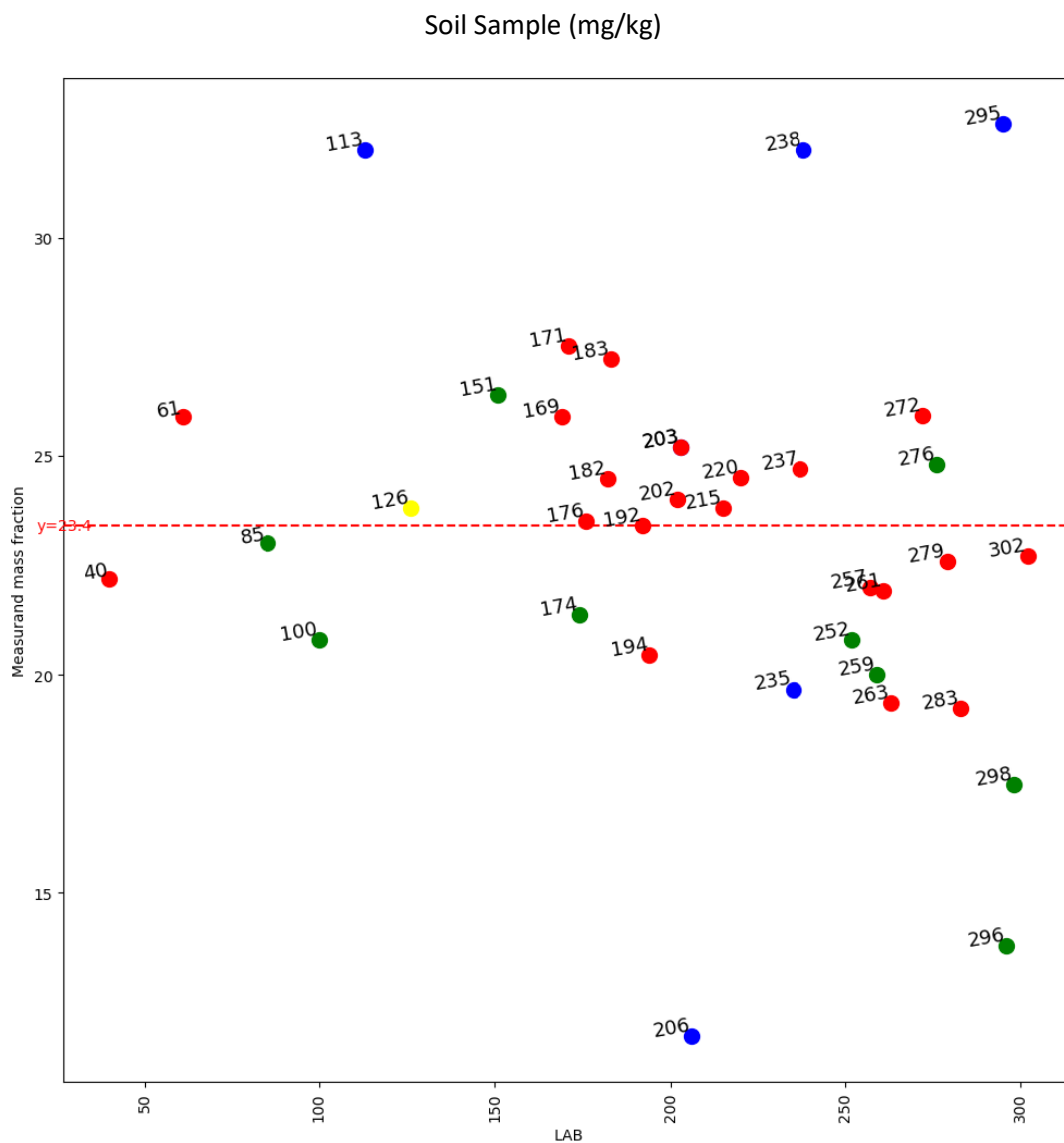
Μολυβδαίνιο (Mo), Z = 42



Participant code	Accuracy	Method Analysis
85	97.02970297029702	OTHER
237	94.05940594059406	NAA
169	93.56435643564356	NAA
174	89.86336633663366	OTHER
151	84.85049504950496	OTHER
192	82.17821782178217	NAA
100	82.17821782178217	OTHER
203	70.5940594059406	XRF
203	70.5940594059406	NAA
279	64.38613861386138	NAA
126	29.702970297029708	XRF

Στην ανάλυση μολυβένιου σε δείγματα φυτού η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται πιο ανταγωνιστική μαζί και με τις άλλες μεθόδους χημικής ανάλυσης

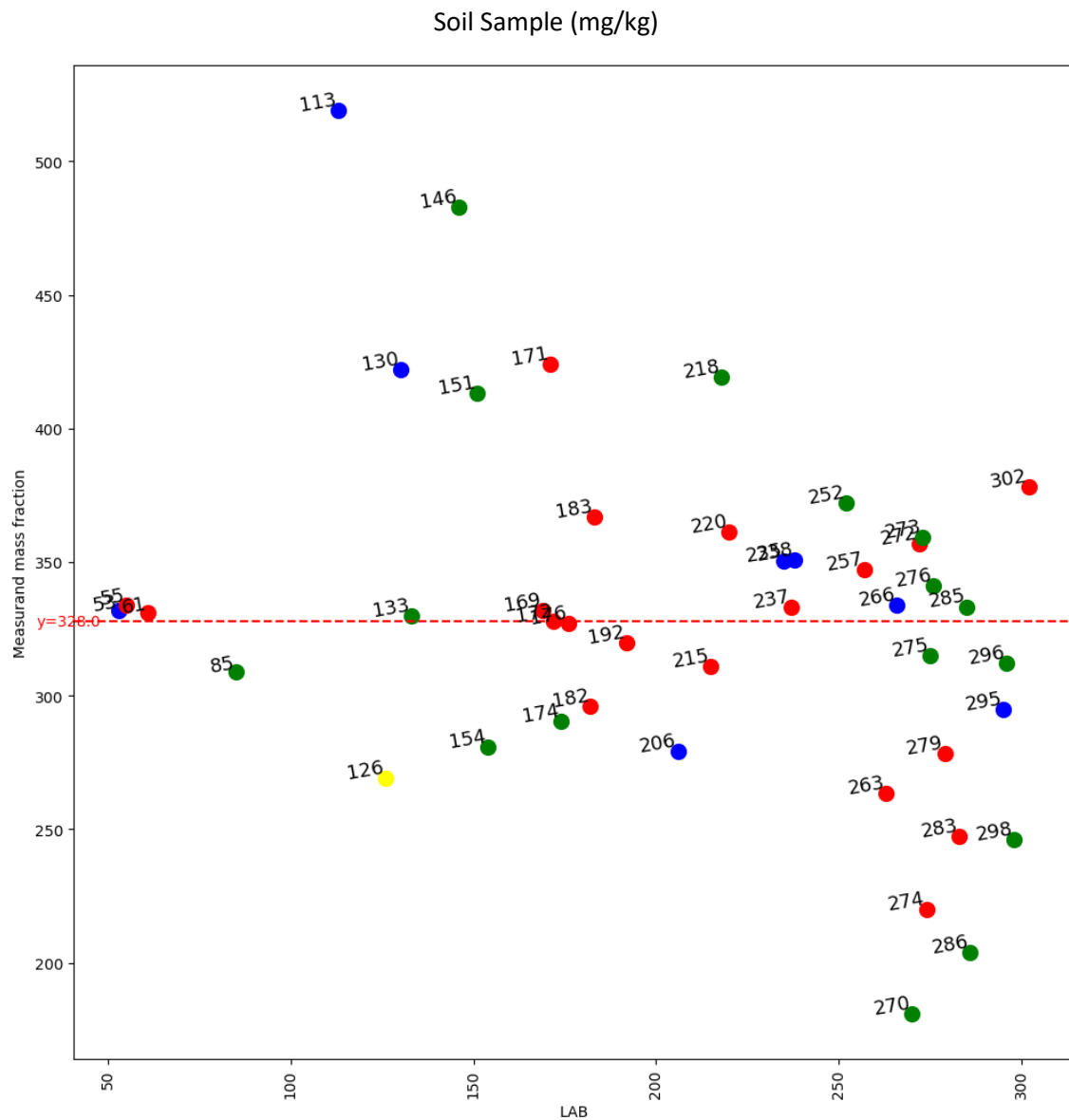
Άργυρος (Ag), Z = 47



Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	100.0	NAA
176	99.57264957264957	NAA
85	98.2905982905983	OTHER
126	98.29059829059828	XRF
215	98.29059829059828	NAA
202	97.43589743589743	NAA
302	97.05128205128206	NAA
279	96.5811965811966	NAA
182	95.38461538461537	NAA
220	95.31623931623932	NAA

Στην ανάλυση αργύρου σε εδαφικό δείγμα η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να υπερτερεί καταλαμβάνοντας τις 8 από τις 10 πρώτες θέσεις. Το μοναδικό εργαστήριο που χρησιμοποίησε φθορισμομετρία ακτίνων χ και υπάρχει στην πρώτη δεκάδα είναι το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης καταλαμβάνοντας την τέταρτη θέση

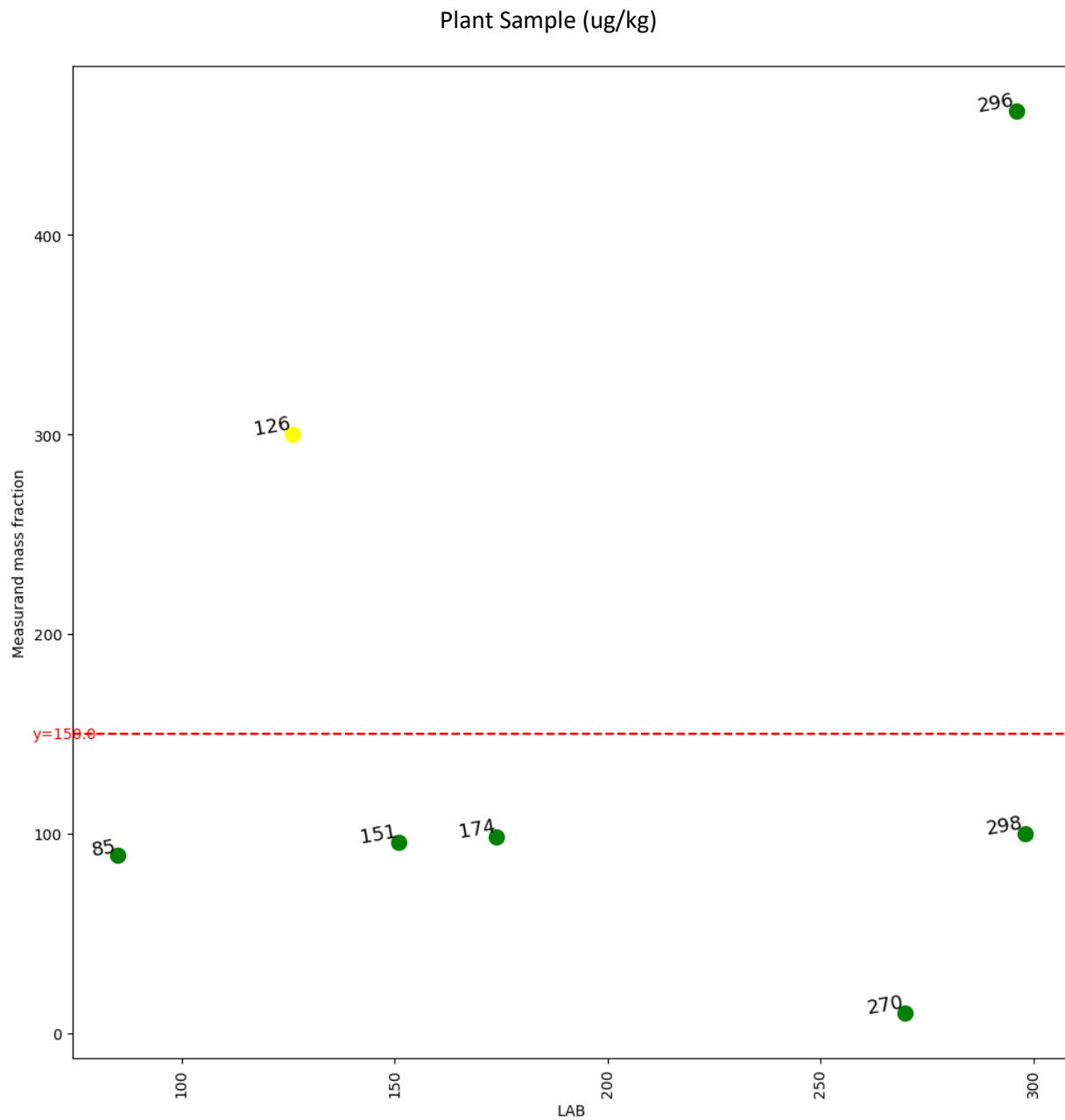
Κάδμιο (Cd), Z = 48



Participant code	Accuracy	Method Analysis
172	100.0	NAA
176	99.6951219512195	NAA
133	99.39024390243902	OTHER
61	99.08536585365853	NAA
53	98.78048780487805	XRF
169	98.78048780487805	NAA
237	98.47560975609755	NAA
285	98.3841463414634	OTHER
266	98.17073170731707	XRF
55	98.14024390243901	NAA
126	82.01219512195122	XRF

Το κάδμιο είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο και για αυτό η ανάλυση του παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Εδώ η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να υπερτερεί γεγονός μάλλον αναμενόμενο συγκρινόμενη με τη φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  γιατί πάρα πολλές φορές η πηγή πρωτογενών ακτίνων  $\chi$  βρίσκεται αρκετά κοντά στην περιοχή που εκπέμπει το κάδμιο το οποίο ταυτόχρονα συνήθως απαντάται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις

Κάδμιο (Cd), Z = 48

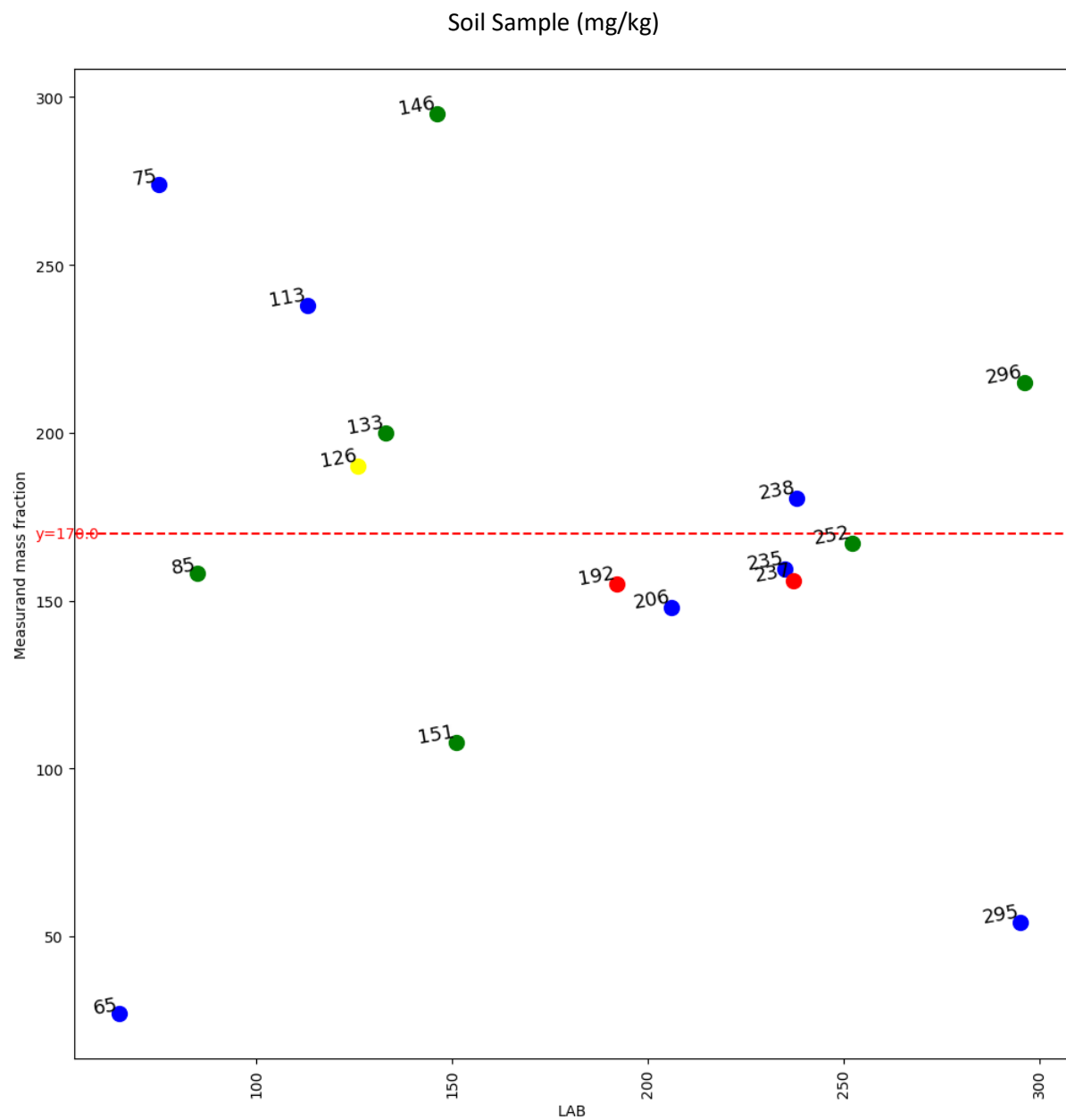


Participant code	Accuracy	Method Analysis
298	66.66666666666666	OTHER
174	65.38733333333334	OTHER
151	63.61200000000001	OTHER
85	59.333333333333336	OTHER
270	6.693333333333328	OTHER
126	0.0	XRF



Η ανάλυση του καδμίου στο φυτικό δείγμα είναι προφανές ότι αποδείχθηκε ιδιαίτερα δύσκολη για αυτό το λόγο μόνο 7 εργαστήρια έδωσαν αποτελέσματα. Για τα 6 από τα 7 εργαστήρια χρησιμοποίησαν τις άλλες μεθόδους, πιθανότατα τις πιο γνωστές εξ αυτών κανένα δεν χρησιμοποίησε νετρονική ενεργοποίηση ενώ το μοναδικό εργαστήριο που έδωσε αποτελέσματα και χρησιμοποίησε φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  ήταν αυτό του πολυτεχνείου Κρήτης. Παρόλο που το αποτέλεσμα που έδωσε είναι σχεδόν διπλάσιο της αποδεκτής συγκέντρωσης στο δείγμα δίνει ωστόσο κάποια στοιχεία για την τάξη μεγέθους του καδμίου στο φυτικό δείγμα

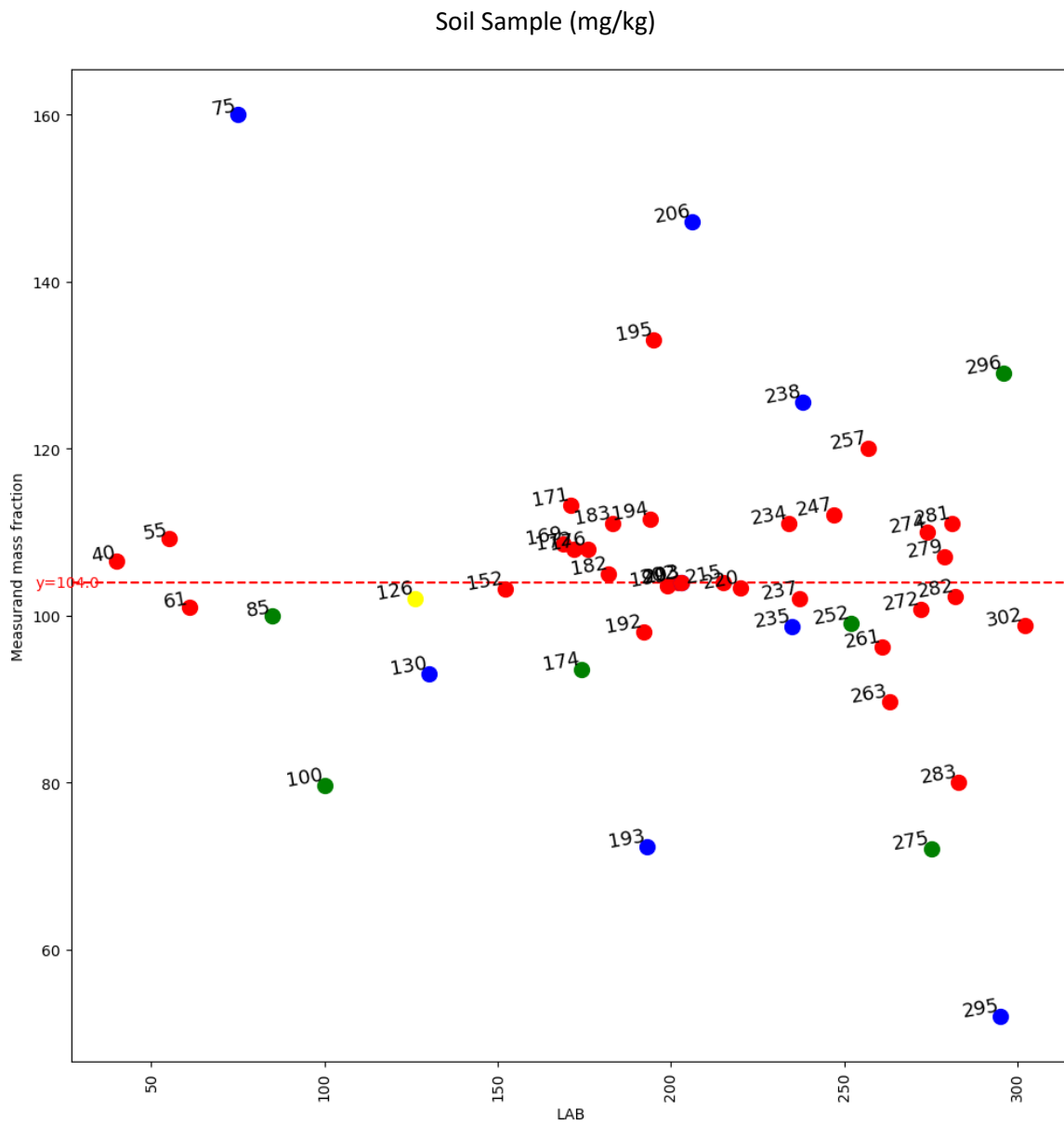
Κασσίτερος (Sn), Z = 50



Participant code	Accuracy	Method Analysis
252	98.23529411764706	OTHER
238	93.82352941176471	XRF
235	93.72352941176472	XRF
85	92.94117647058823	OTHER
237	91.76470588235294	NAA
192	91.17647058823529	NAA
126	88.23529411764706	XRF
206	87.05882352941177	XRF
133	82.35294117647058	OTHER

Και η ανάλυση του κασσιτέρου στο δείγμα εδάφους παρουσίασε ιδιαίτερες δυσκολίες με αποτέλεσμα και εδώ τα εργαστήρια που έδωσαν αποτελέσματα να είναι αρκετά λίγα. Το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε τη έβδομη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια και την τρίτη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων χ

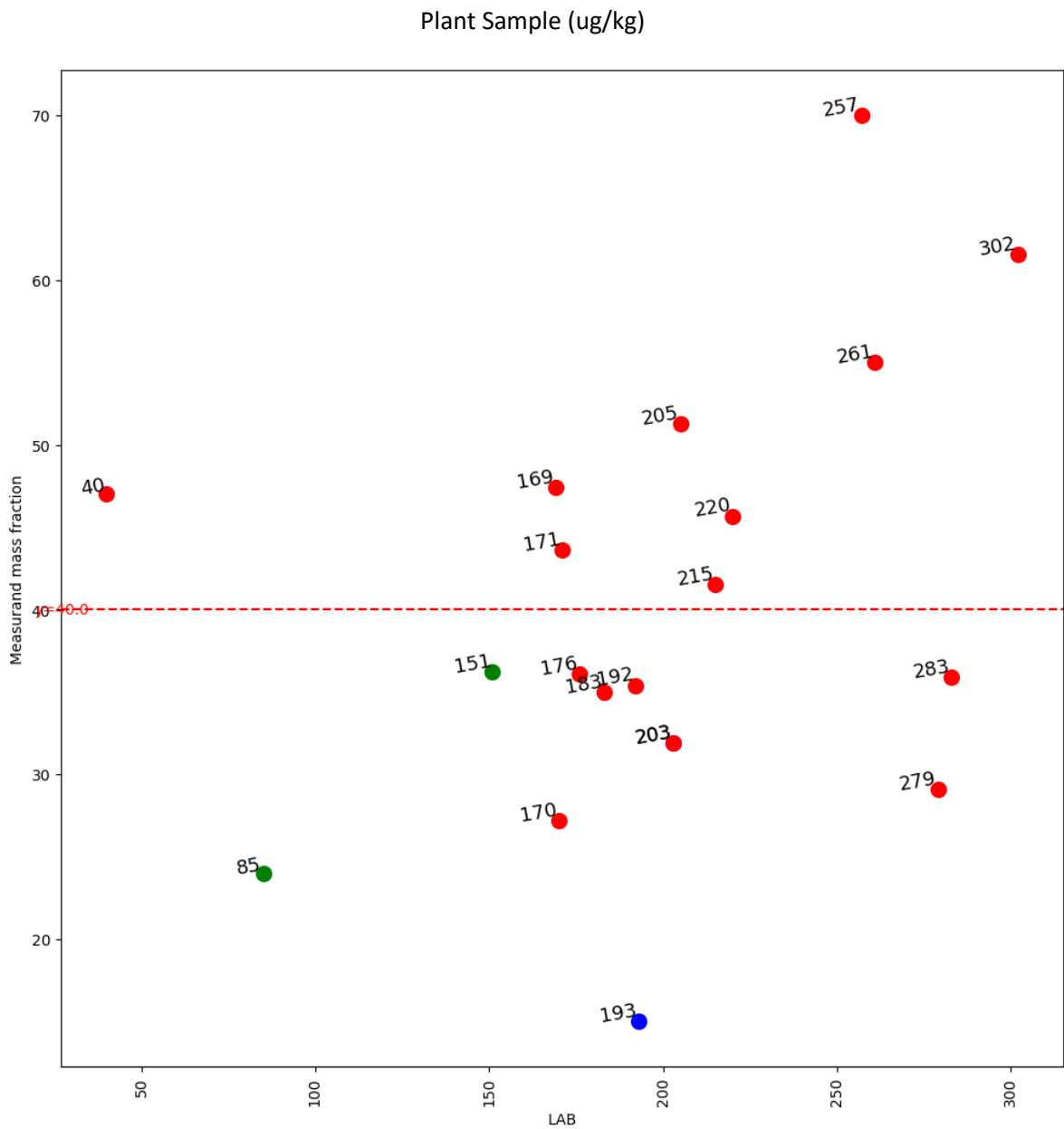
Αντιμόνιο (Sb), Z = 51



Participant code	Accuracy	Method Analysis
203	100.0	NAA
215	100.0	NAA
202	100.0	NAA
203	100.0	XRF
199	99.53846153846153	NAA
220	99.29423076923078	NAA
152	99.20865384615385	NAA
182	99.03846153846153	NAA
282	98.36538461538461	NAA
126	98.07692307692308	XRF

Στην ανάλυση αντιμονίου στο εδαφικό δείγμα υπερτερεί σαφέστατα η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση καταλαμβάνοντας τις 8 από τις 10 πρώτες θέσεις. Στην πρώτη δεκάδα εμφανίζονται μόνο 2 εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$  εκ των οποίων το δεύτερο ήταν το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης το οποίο κατέλαβε τη δέκατη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια

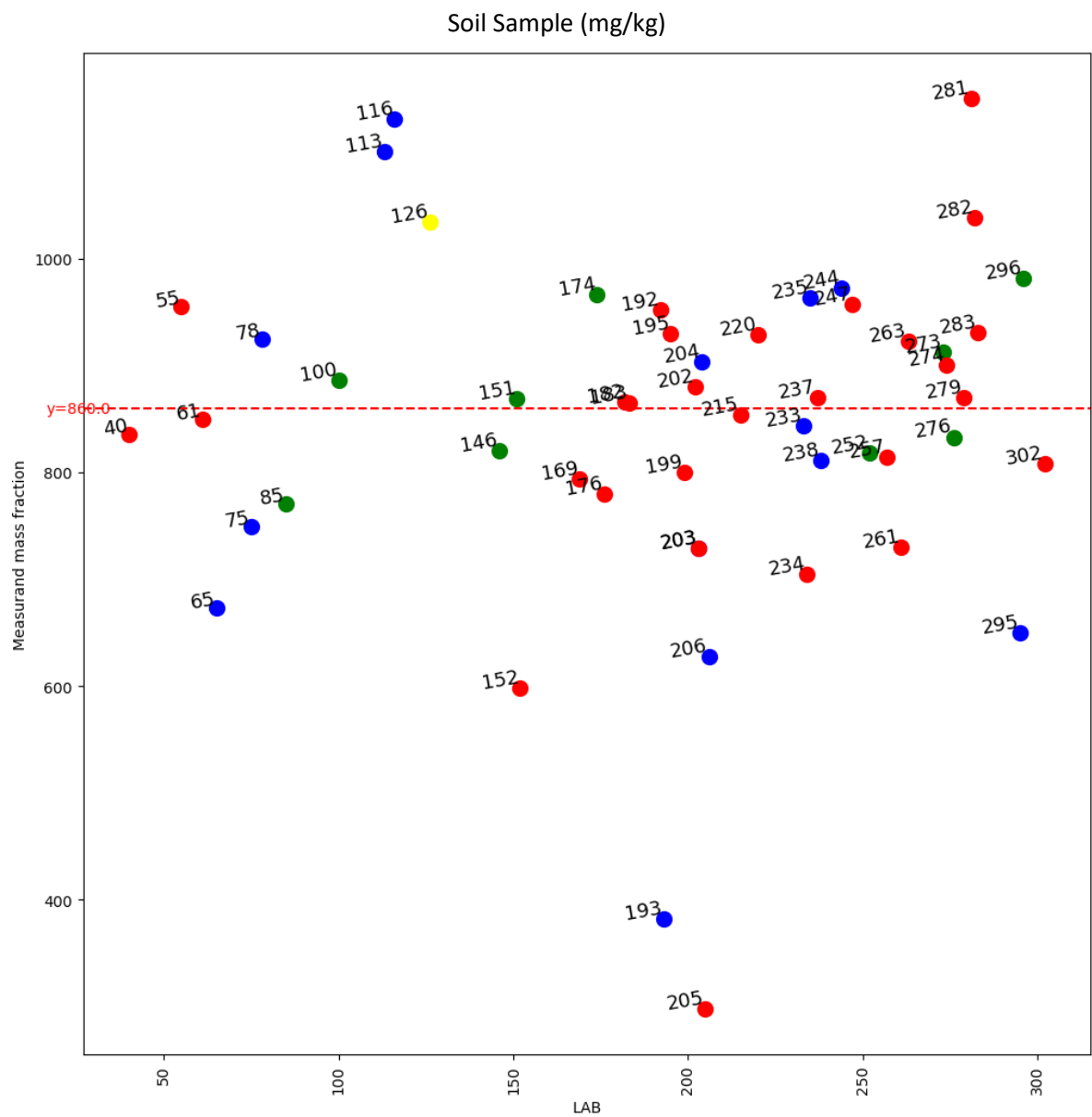
Αντιμόνιο (Sb), Z = 51



Participant code	Accuracy	Method Analysis
215	96.25	NAA
171	91.0	NAA
151	90.53	OTHER
176	90.25	NAA
283	89.75	NAA
192	88.5	NAA
183	87.5	NAA
220	85.8	NAA
40	82.5	NAA
169	81.5	NAA

Και στην περίπτωση του αντιμονίου στο φυτικό δείγμα είναι σαφές ότι πλεονεκτεί η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση

Βάριο (Ba), Z = 56

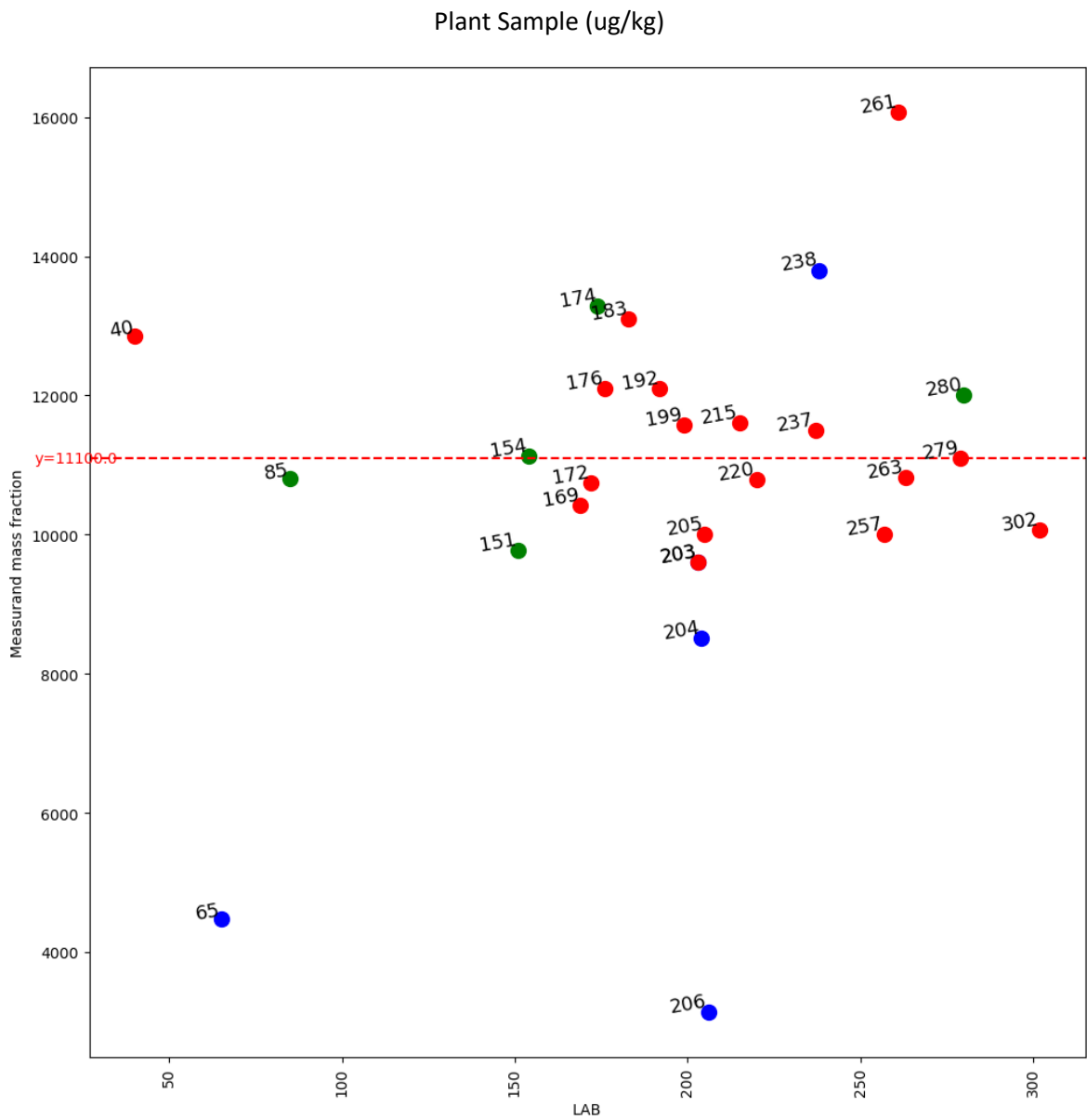


Participant code	Accuracy	Method Analysis
183	99.4186046511628	NAA
182	99.31395348837209	NAA
215	99.30232558139535	NAA
151	98.93104651162791	OTHER
237	98.83720930232558	NAA
279	98.83720930232558	NAA
61	98.83720930232558	NAA
233	98.13953488372093	XRF
202	97.67441860465117	NAA
40	97.15116279069767	NAA
126	79.76744186046511	XRF



Στην ανάλυση βαρίου η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να έχει σαφές πλεονέκτημα με εξαιρετικά καλά αποτελέσματα

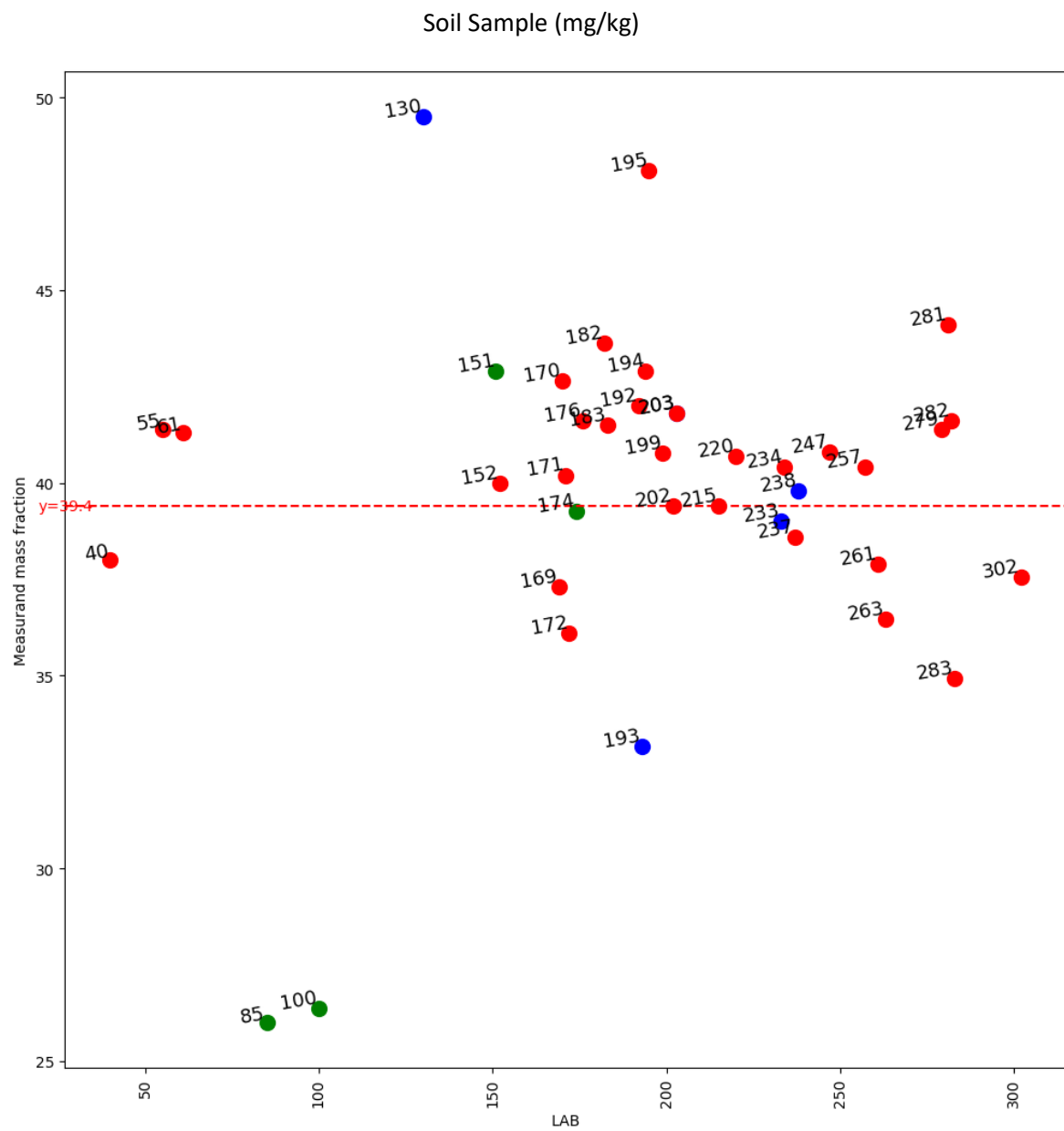
Βάριο (Ba), Z = 56



Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	100.0	NAA
154	99.70270270270271	OTHER
263	97.47747747747748	NAA
85	97.29729729729729	OTHER
220	97.25835135135135	NAA
172	96.72972972972973	NAA
237	96.3963963963964	NAA
199	95.67567567567568	NAA
215	95.49549549549549	NAA
169	93.90990990990991	NAA

Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζεται και στην ανάλυση βαρίου στο φυτικό δείγμα όπου πάλι η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να υπερτερεί

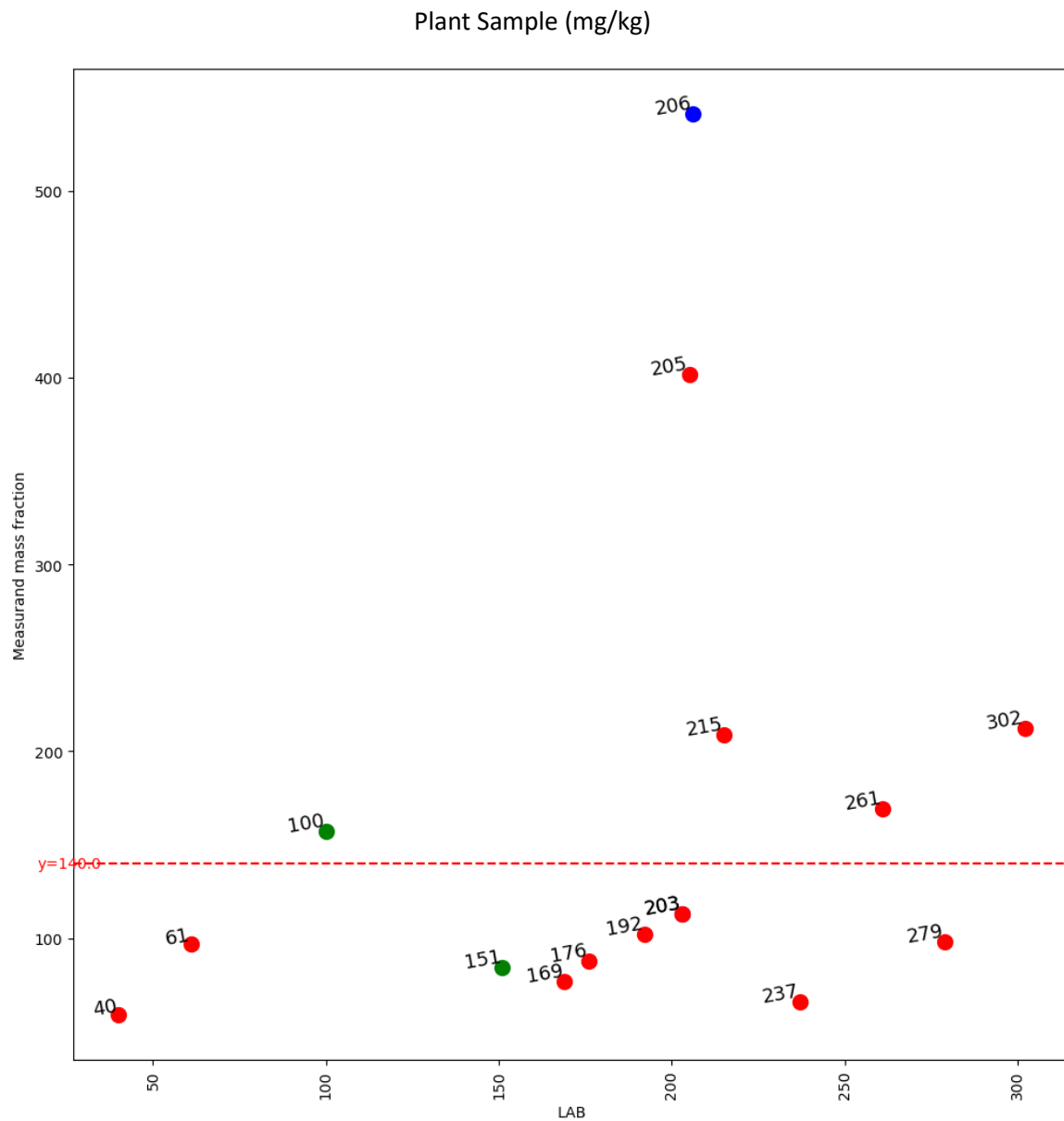
Λανθάνιο (La), Z = 57



Participant code	Accuracy	Method Analysis
202	100.0	NAA
215	100.0	NAA
174	99.64213197969544	OTHER
238	98.98477157360406	XRF
233	98.98477157360406	XRF
152	98.52791878172589	NAA
237	97.96954314720813	NAA
171	97.96954314720811	NAA
234	97.46192893401015	NAA
257	97.46192893401015	NAA

Το λανθάνιο είναι ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον στοιχείο καθότι είναι το πρώτο στη σειρά των σπανίων γαιών συχνά μάλιστα απαντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μαζί άλλωστε και με το δημήτριο. Και σε αυτή την περίπτωση είναι η νετρονική ενεργοποίηση φαίνεται να υπερτερεί

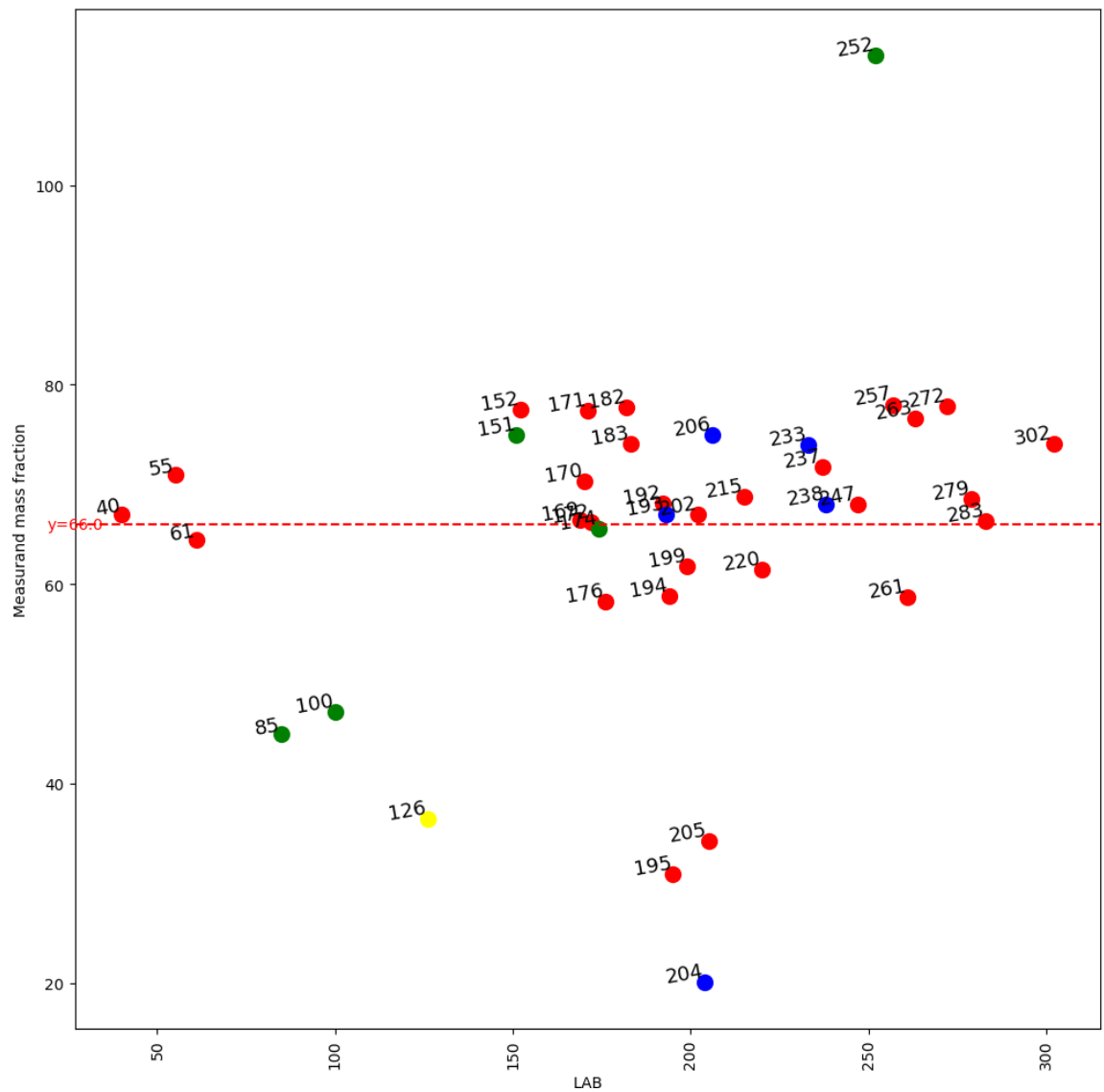
Λανθάνιο (La), Z = 57



Participant code	Accuracy	Method Analysis
100	87.85714285714286	OTHER
203	80.71428571428572	XRF
203	80.71428571428572	NAA
261	79.28571428571428	NAA
192	72.85714285714286	NAA
279	70.21428571428572	NAA
61	69.28571428571428	NAA
176	62.857142857142854	NAA
151	60.332142857142856	OTHER
169	55.07142857142856	NAA

Δημήτριο (Ce), Z = 58

Soil Sample (mg/kg)

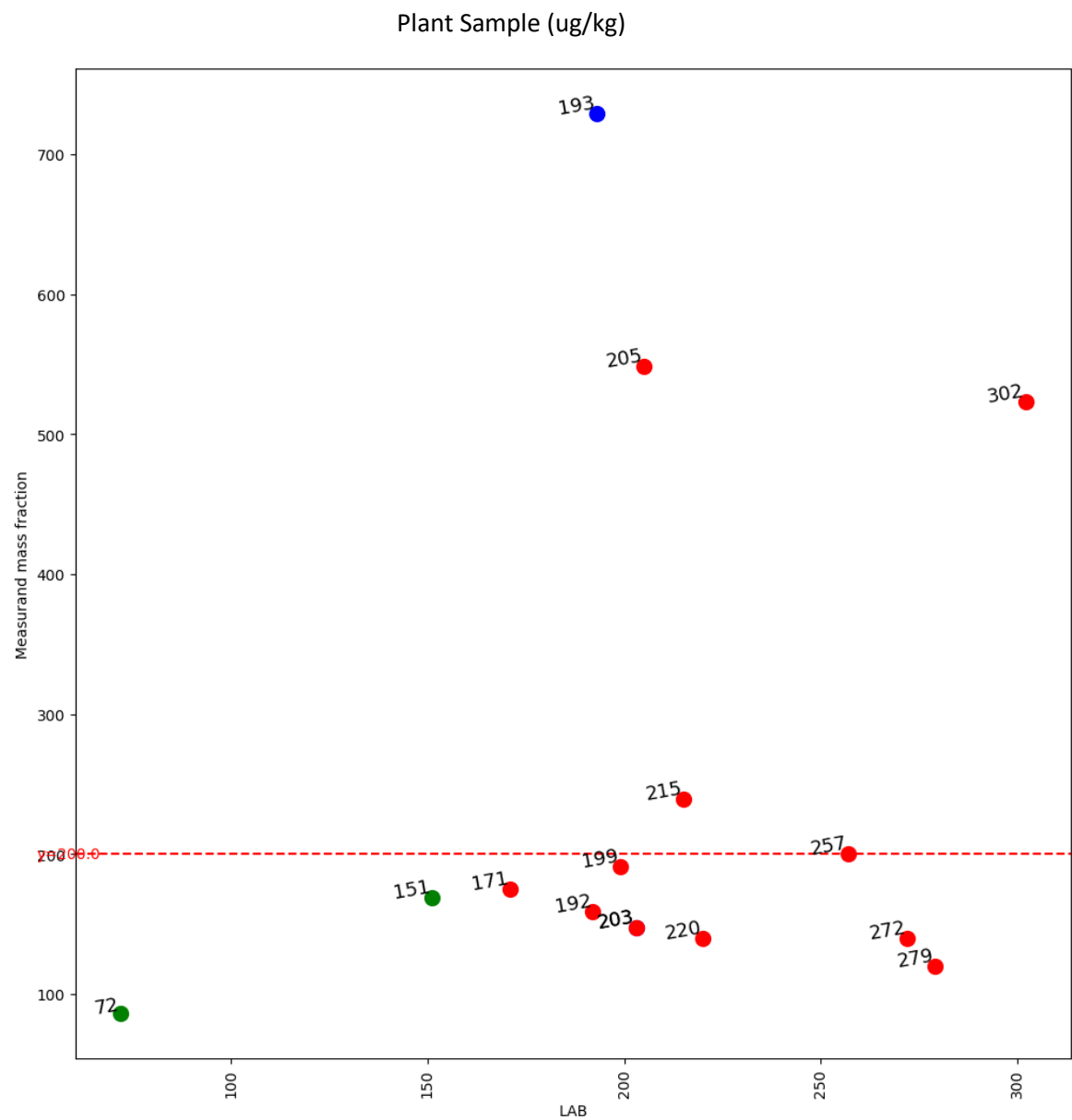


Participant code	Accuracy	Method Analysis
172	99.69696969696969	NAA
283	99.46969696969698	NAA
169	99.39393939393939	NAA
174	99.38787878787879	OTHER
193	98.57121212121213	XRF
40	98.48484848484848	NAA
202	98.48484848484848	NAA
61	97.72727272727273	NAA
238	96.96969696969697	XRF
247	96.96969696969697	NAA
126	55.303030303030305	XRF

Η ανάμνηση του δημητρίου στο εδαφικό δείγμα φαίνεται να δίνει αντίστοιχη εικόνα με αυτή που φάνηκε και κατά την ανάλυση του λανθανίου όπου η νετρονική ενεργοποίηση και πάλι υπερτερεί

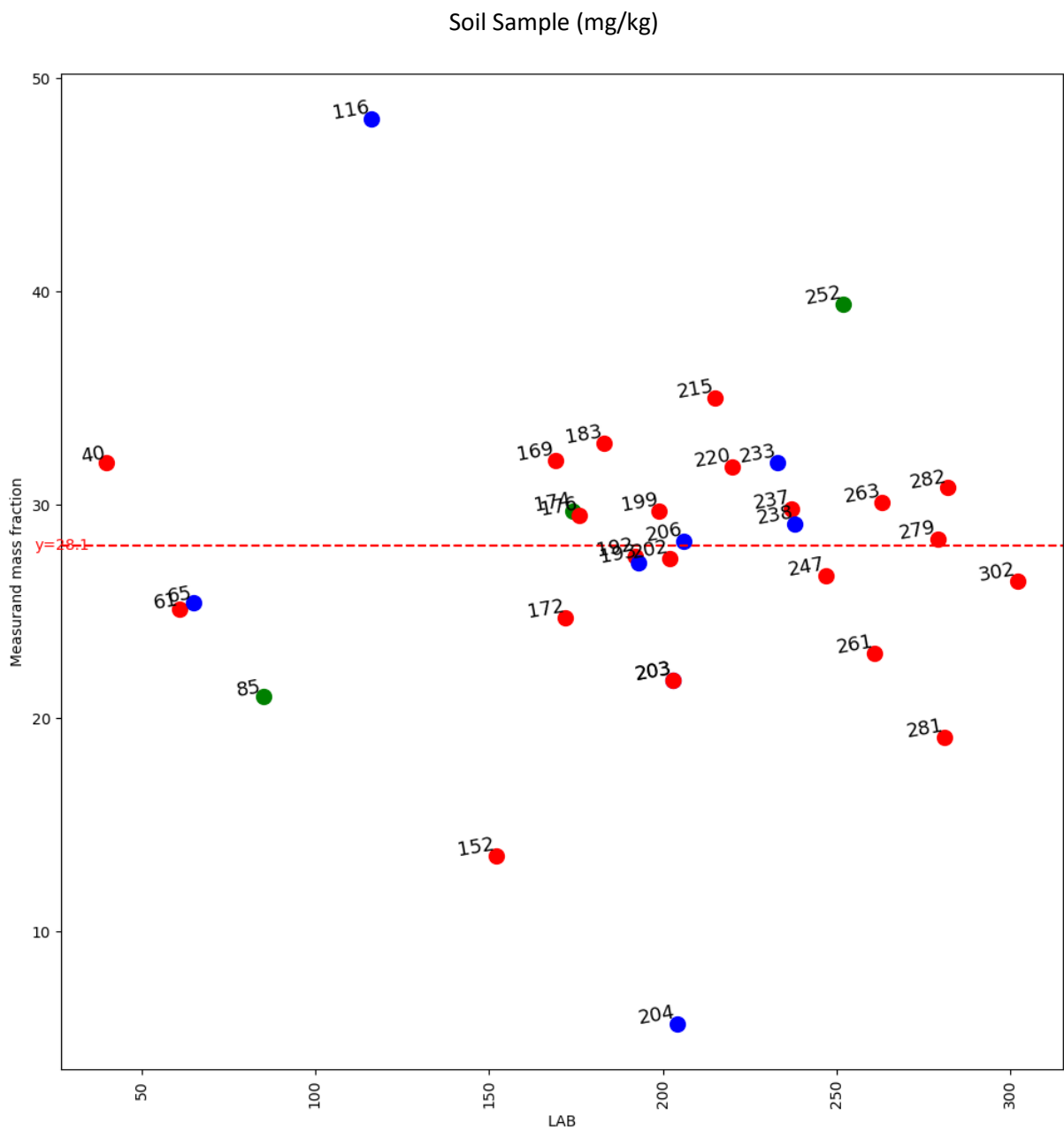


Δημήτριο (Ce), Z = 58



Participant code	Accuracy	Method Analysis
257	100.0	NAA
199	95.5	NAA
171	87.5	NAA
151	84.204	OTHER
215	80.5	NAA
192	79.5	NAA
203	73.5	XRF
203	73.5	NAA
272	70.0	NAA
220	69.7665	NAA

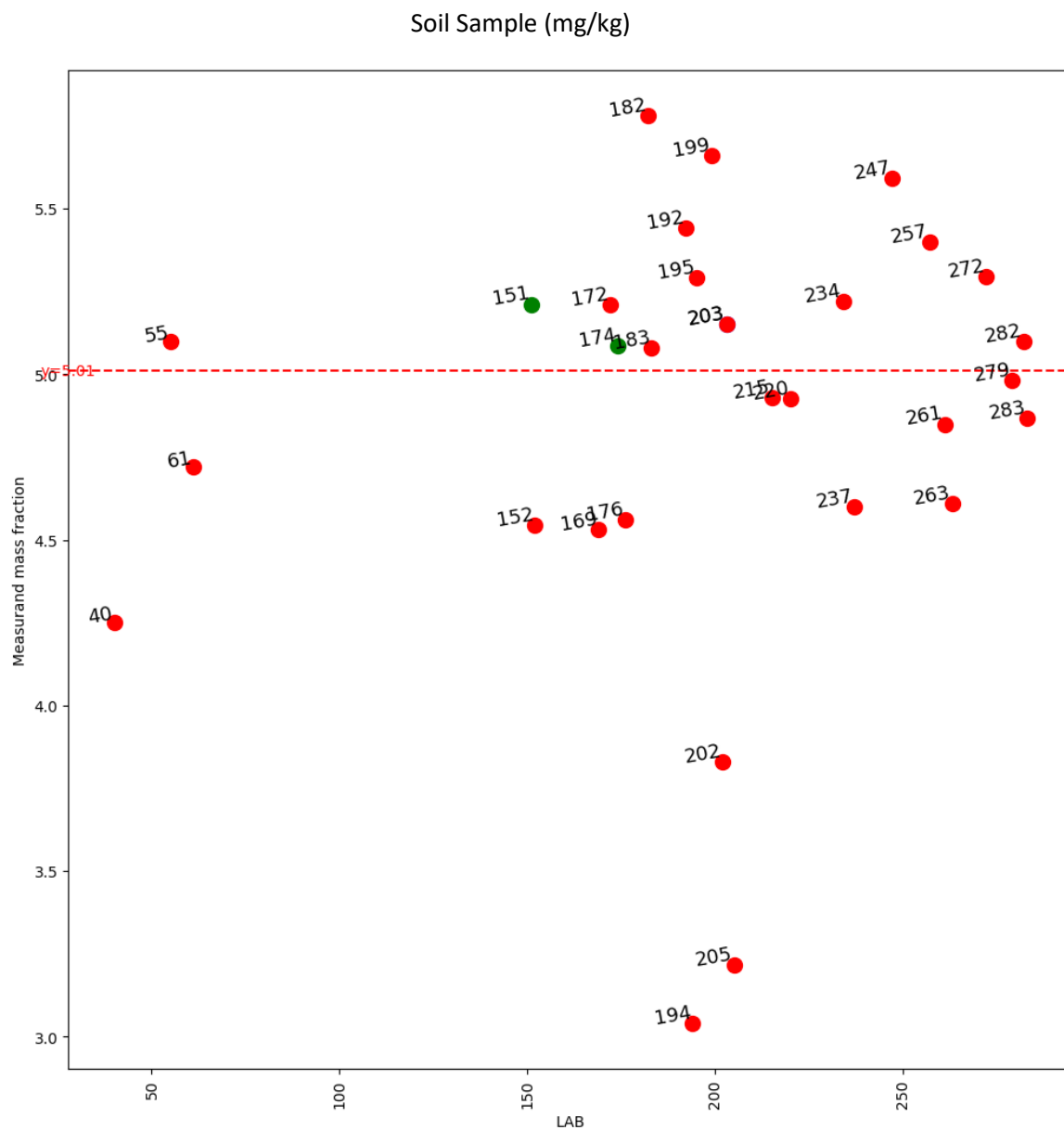
Νεοδύμιο (Nd), Z = 60



Participant code	Accuracy	Method Analysis
206	99.28825622775801	XRF
279	98.93238434163702	NAA
192	98.22064056939502	NAA
202	97.86476868327402	NAA
193	97.17793594306049	XRF
238	96.44128113879003	XRF
176	95.01779359430606	NAA
247	95.01779359430604	NAA
199	94.34163701067615	NAA
174	94.27758007117438	OTHER

Το νεοδύμιο ανήκει και αυτό στις σπάνιες γαίες εδώ όμως βλέπουμε ότι η νετρονική ενεργοποίηση να δίνει αντίστοιχα αποτελέσματα με τη φθορισμομετρία ακτίνων χ

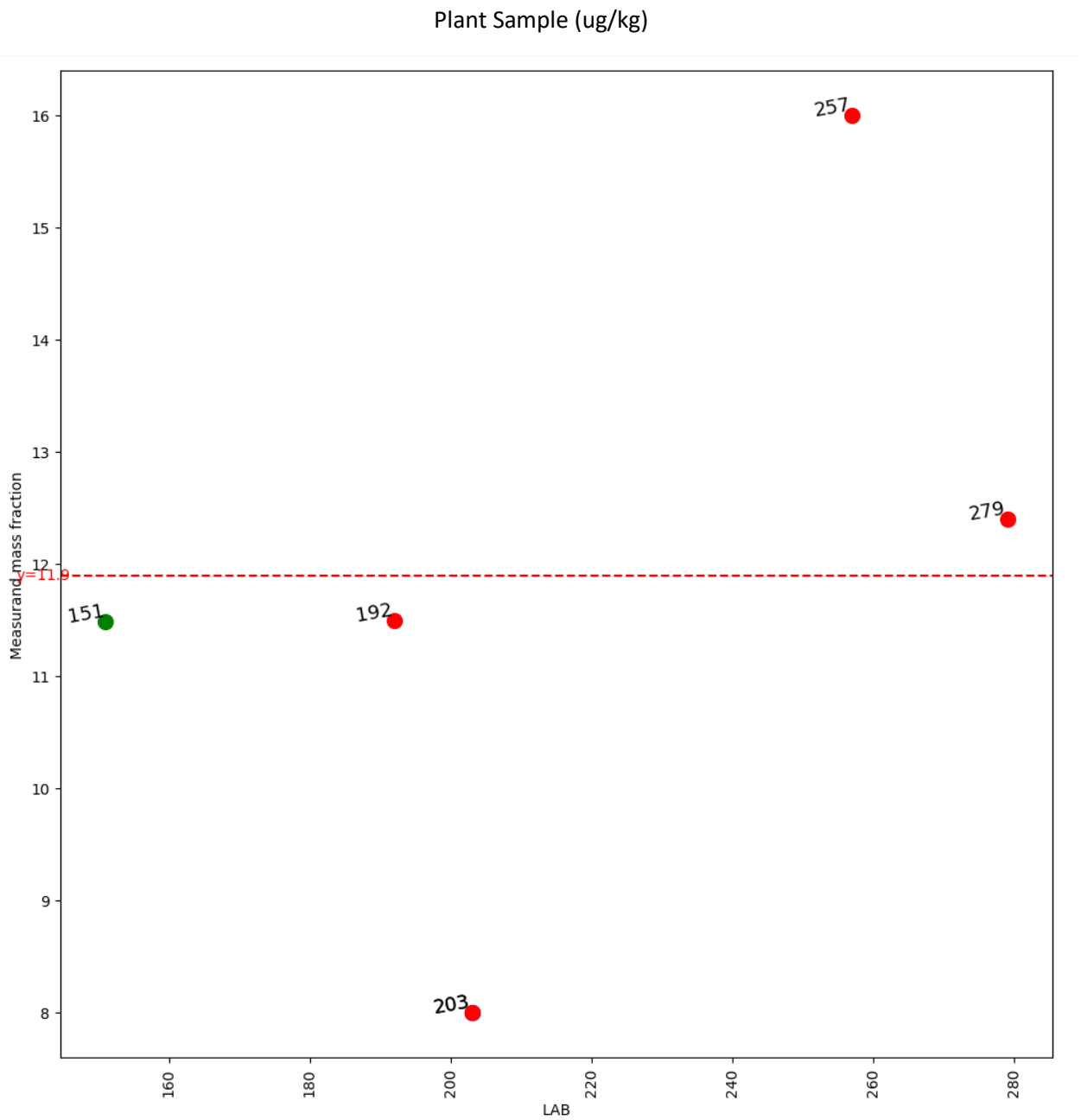
Σαμάριο (Sm), Z = 62



Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	99.40119760479043	NAA
183	98.60279441117764	NAA
174	98.48303393213571	OTHER
215	98.40319361277444	NAA
220	98.32335329341318	NAA
282	98.20359281437126	NAA
55	98.20359281437126	NAA
203	97.20558882235528	NAA
203	97.20558882235528	XRF
283	97.12574850299401	NAA

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

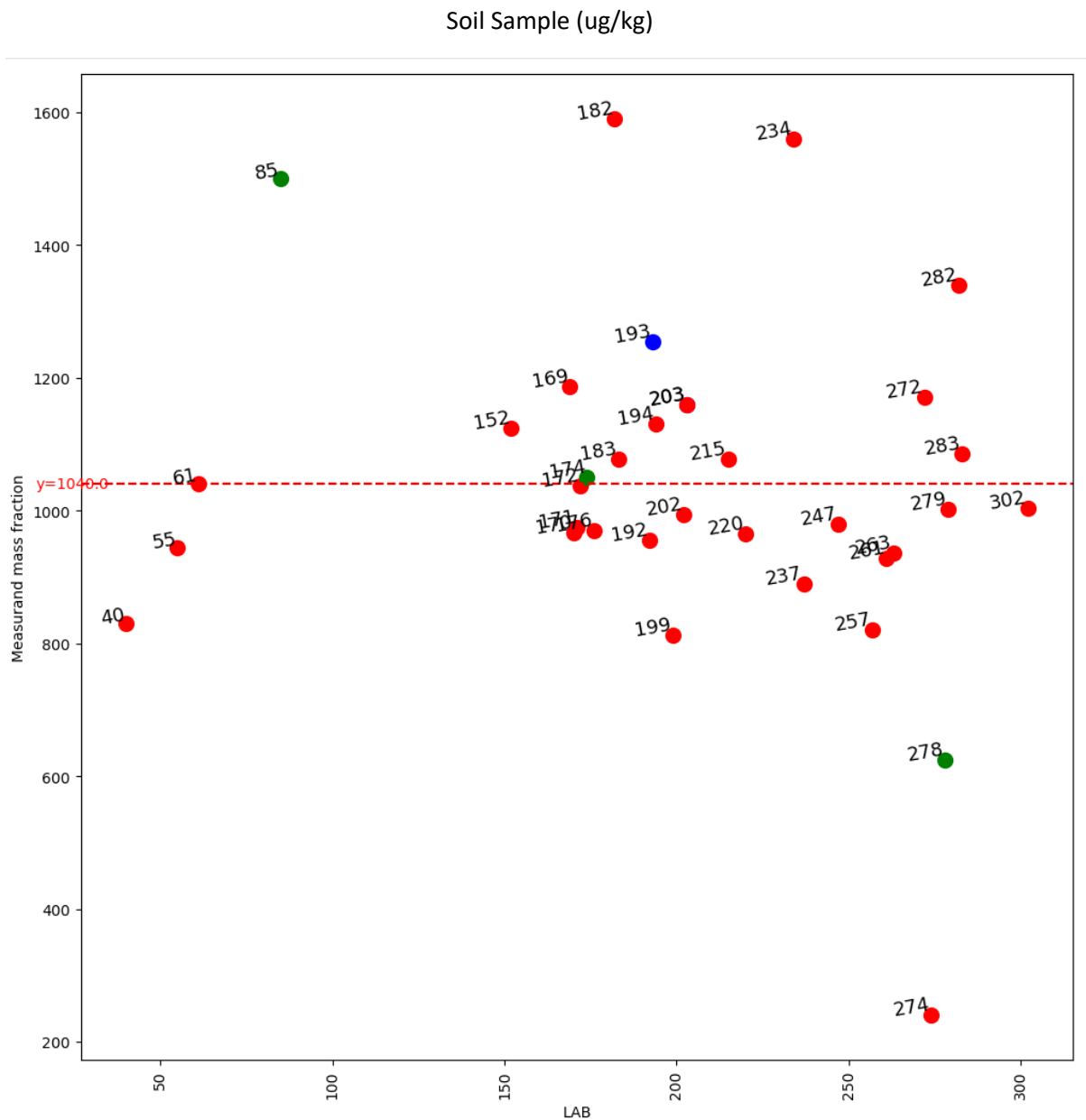
Σαμάριο (Sm), Z = 62



Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	96.63865546218487	NAA
151	96.5126050420168	OTHER
279	95.7983193277311	NAA
203	67.22689075630251	XRF
203	67.22689075630251	NAA
257	65.54621848739497	NAA

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Επισημαίνεται πάντως ότι τα εργαστήρια που έδωσαν αποτελέσματα για την ανάλυση σαμάριου στο φυτικό δείγμα είναι πολύ λίγα

Ευρώπιο (Eu), Z = 63

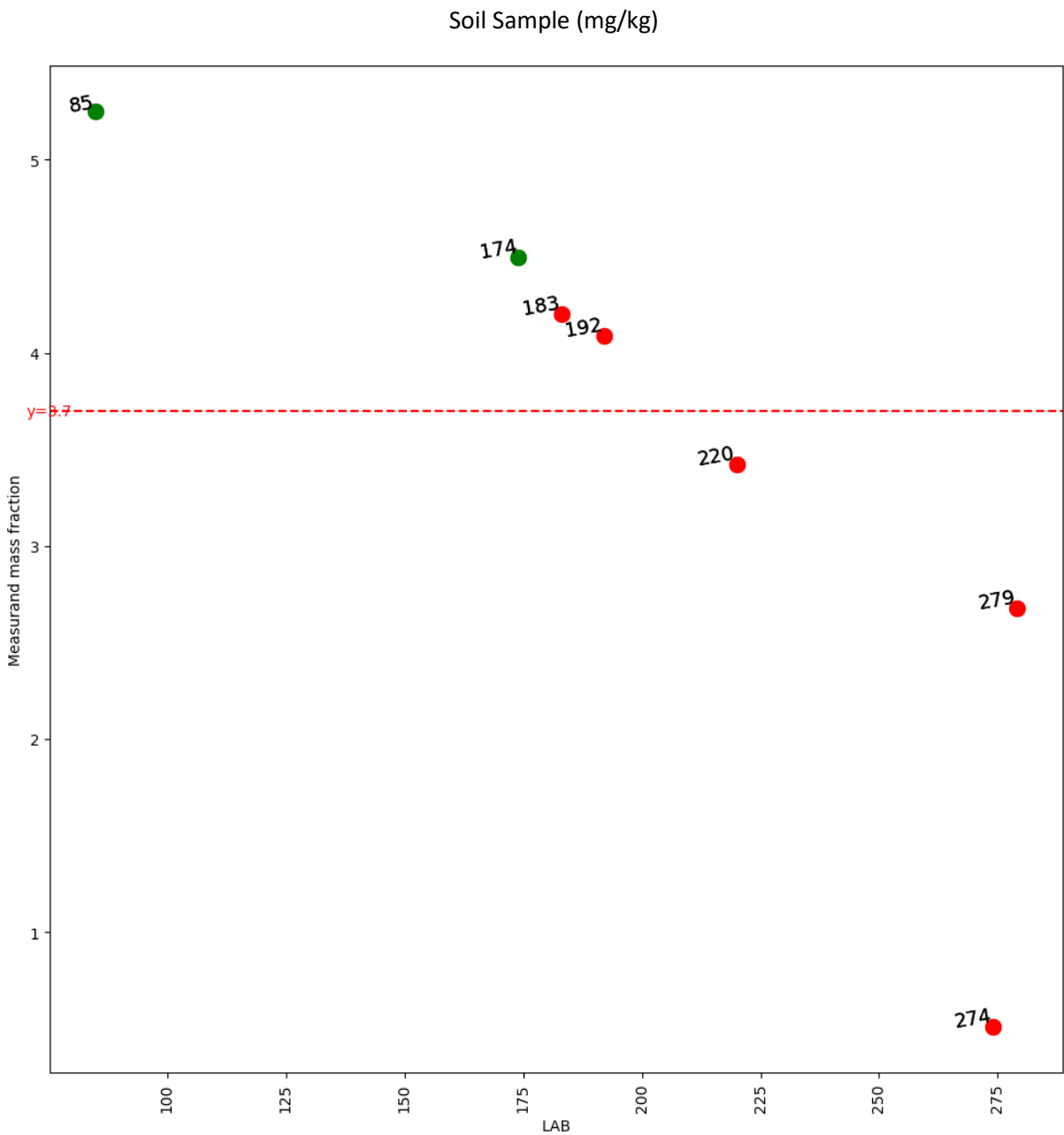


Participant code	Accuracy	Method Analysis
61	100.0	NAA
172	99.8076923076923	NAA
174	98.99548076923078	OTHER
302	96.4423076923077	NAA
183	96.34615384615384	NAA
215	96.34615384615384	NAA
279	96.34615384615384	NAA
202	95.57692307692308	NAA
283	95.57692307692308	NAA
247	94.23076923076923	NAA



Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

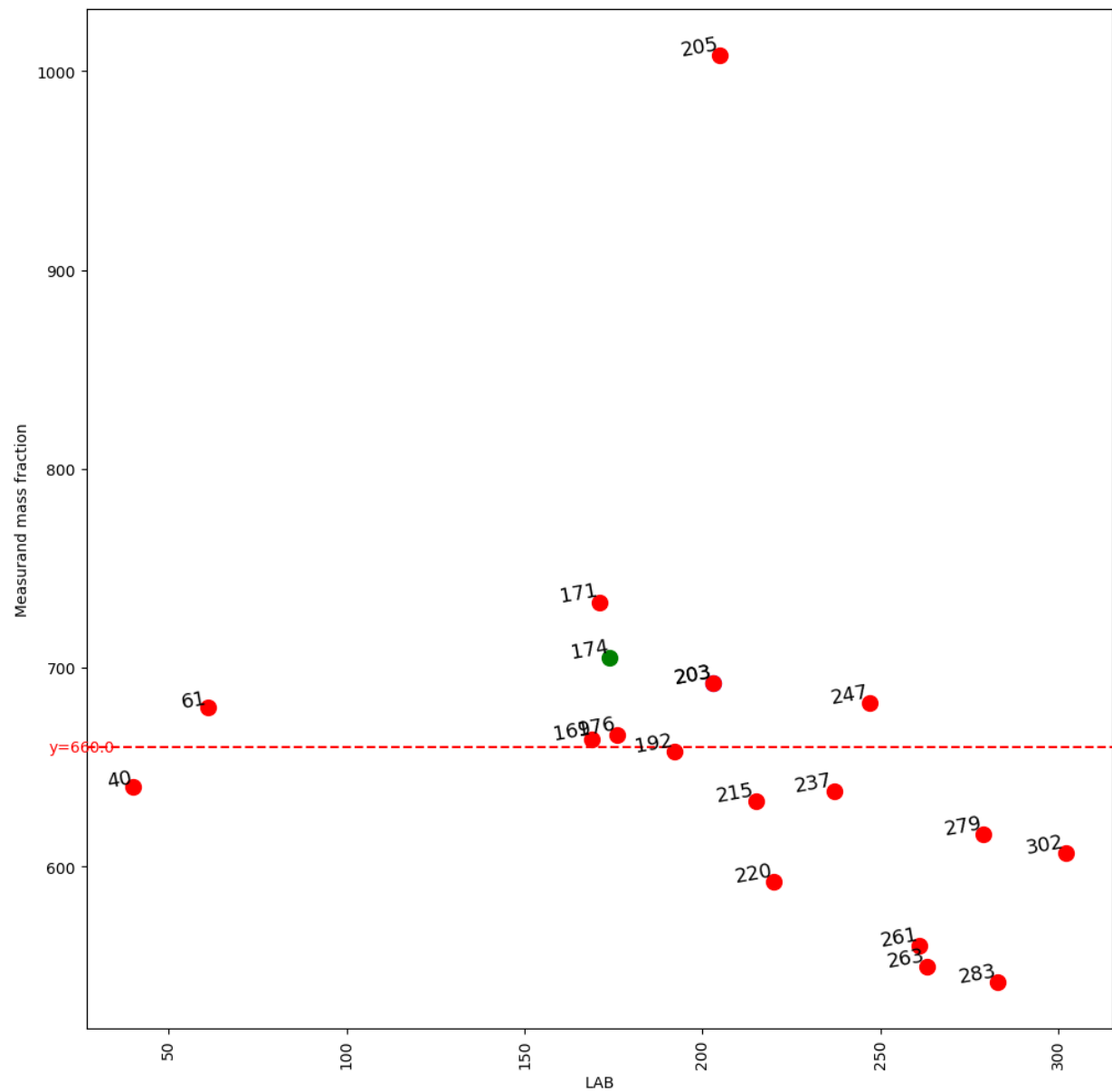
Γαδολίνιο (Gd), Z = 64



Participant code	Accuracy	Method Analysis
220	92.45945945945945	NAA
220	92.45945945945945	NAA
192	89.45945945945947	NAA
192	89.45945945945947	NAA
183	86.48648648648648	NAA
183	86.48648648648648	NAA
174	78.5945945945946	OTHER
174	78.5945945945946	OTHER
279	72.43243243243244	NAA
279	72.43243243243244	NAA

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

Τέρβιο (Tb), Z = 65



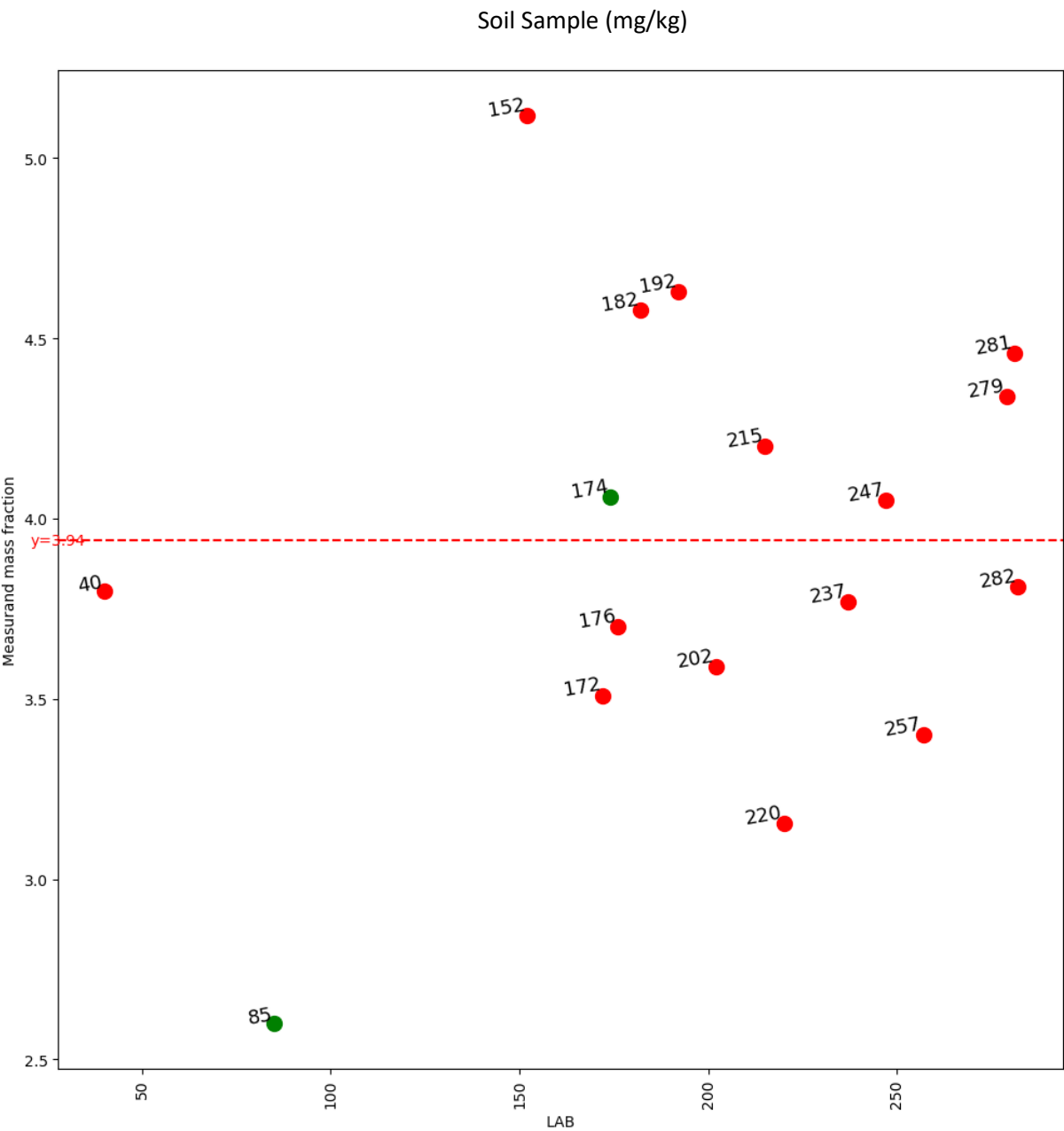
Soil Sample

Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	99.6969696969697	NAA
169	99.39393939393939	NAA
176	99.0909090909091	NAA
61	96.96969696969697	NAA
40	96.96969696969697	NAA
237	96.66666666666667	NAA
247	96.66666666666667	NAA
215	95.9090909090909	NAA
203	95.15151515151516	XRF
203	95.15151515151516	NAA

(ug/kg)

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

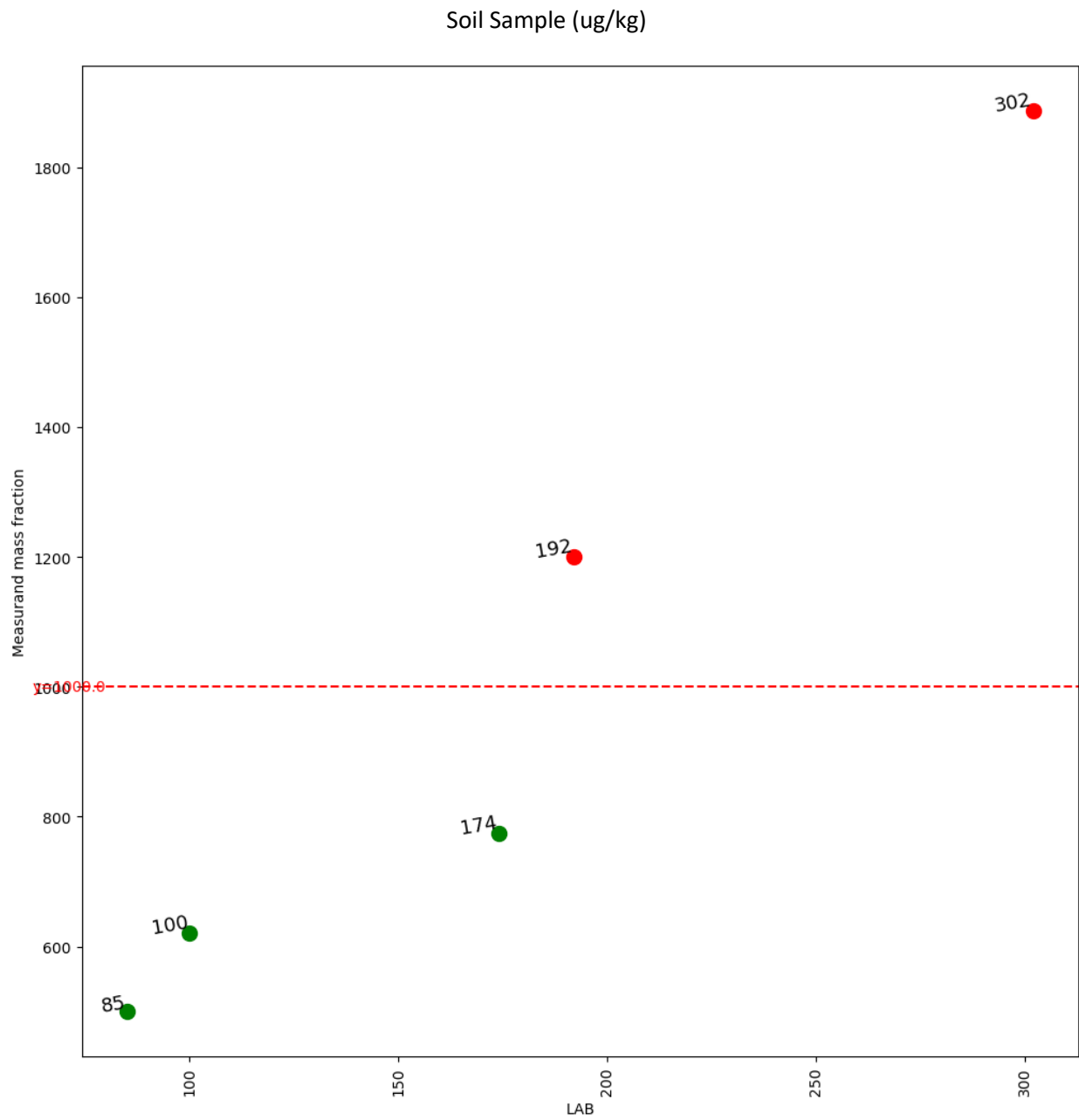
Δυπρόσιο (Dy), Z = 66



Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	99.40119760479043	NAA
183	98.60279441117764	NAA
174	98.48303393213571	OTHER
215	98.40319361277444	NAA
220	98.32335329341318	NAA
282	98.20359281437126	NAA
55	98.20359281437126	NAA
203	97.20558882235528	NAA
203	97.20558882235528	XRF
283	97.12574850299401	NAA

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

Όλμιο (Ho), Z = 67



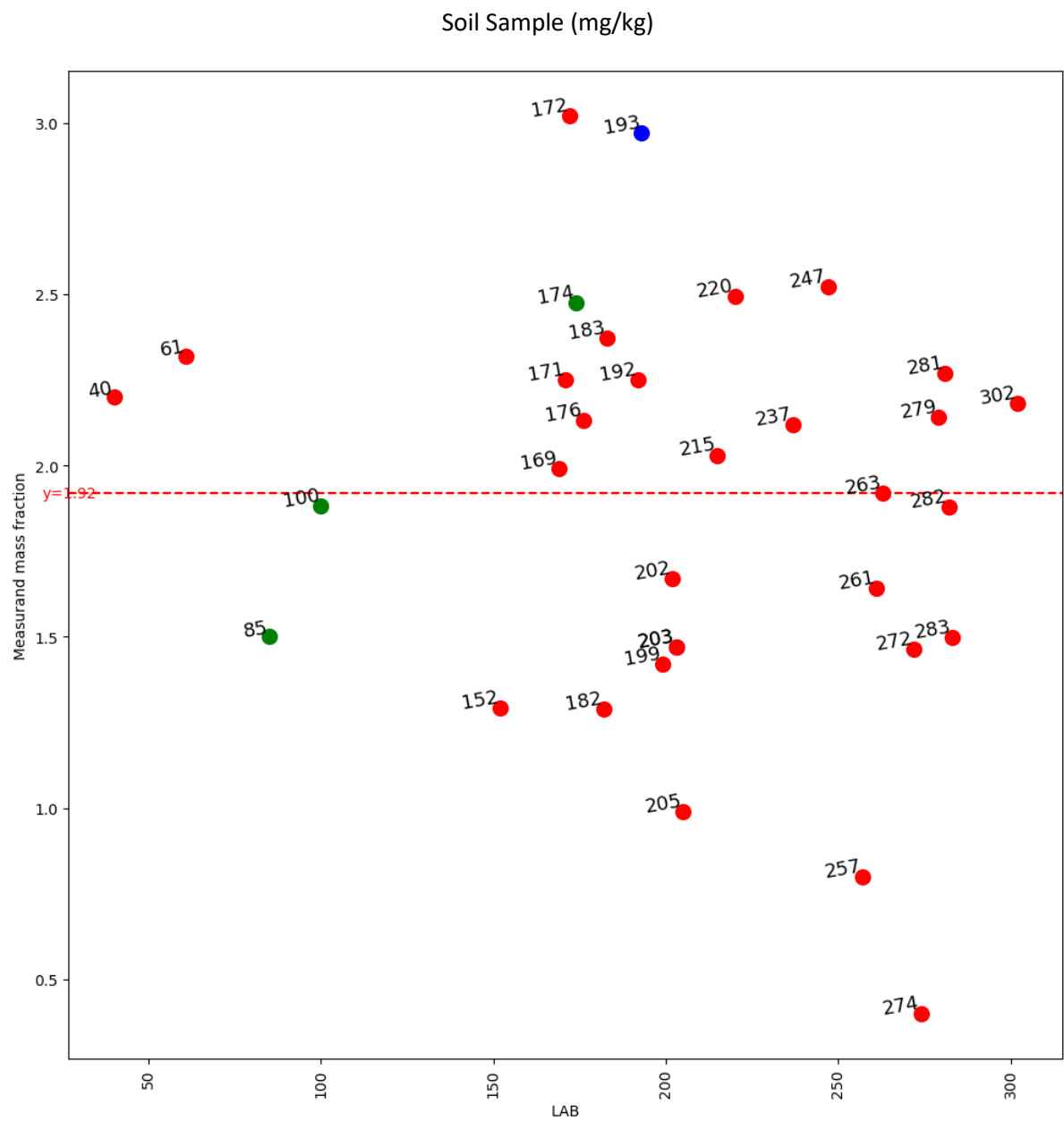
Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	80.0	NAA
174	77.4327	OTHER
100	62.0	OTHER
85	50.0	OTHER
302	11.299999999999997	NAA



Η νετρονική ενεργοποίηση και οι «άλλες μέθοδοι» υπερτερούν. Επισημαίνεται πάντως ότι τα εργαστήρια που έδωσαν αποτελέσματα είναι πολύ λίγα

Participant code	Accuracy	Method Analysis
279	99.40119760479043	NAA
183	98.60279441117764	NAA
174	98.48303393213571	OTHER
215	98.40319361277444	NAA
220	98.32335329341318	NAA
282	98.20359281437126	NAA
55	98.20359281437126	NAA
203	97.20558882235528	NAA
203	97.20558882235528	XRF
283	97.12574850299401	NAA

Υπέρβιο (Yb), Z = 70

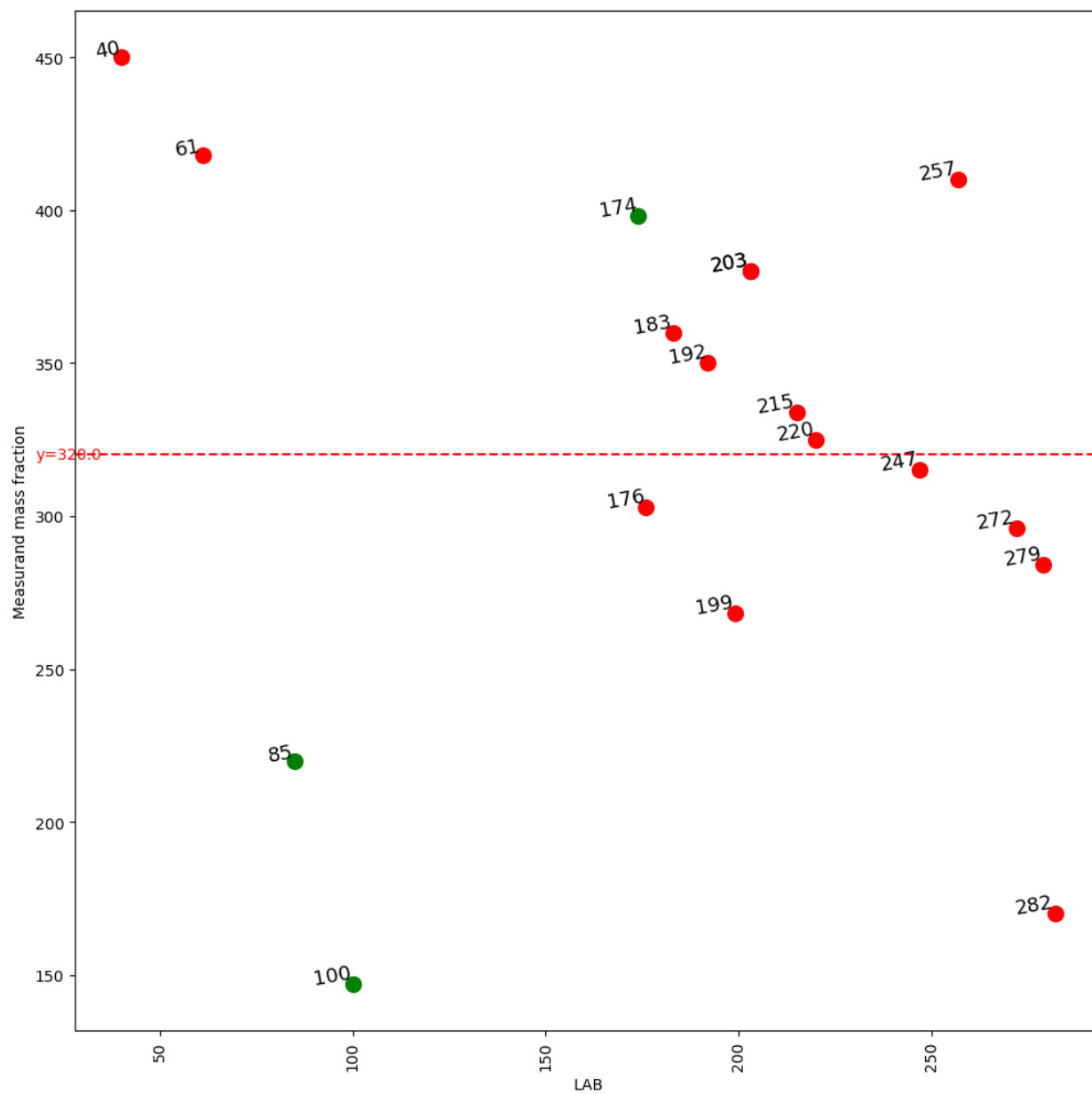


Participant code	Accuracy	Method Analysis
263	100.0	NAA
100	98.02083333333333	OTHER
282	97.91666666666667	NAA
169	96.35416666666666	NAA
215	94.27083333333334	NAA
237	89.58333333333333	NAA
176	89.0625	NAA
279	88.54166666666666	NAA
202	86.97916666666667	NAA
302	86.45833333333331	NAA

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

Λουτέτιο (Lu), Z = 71

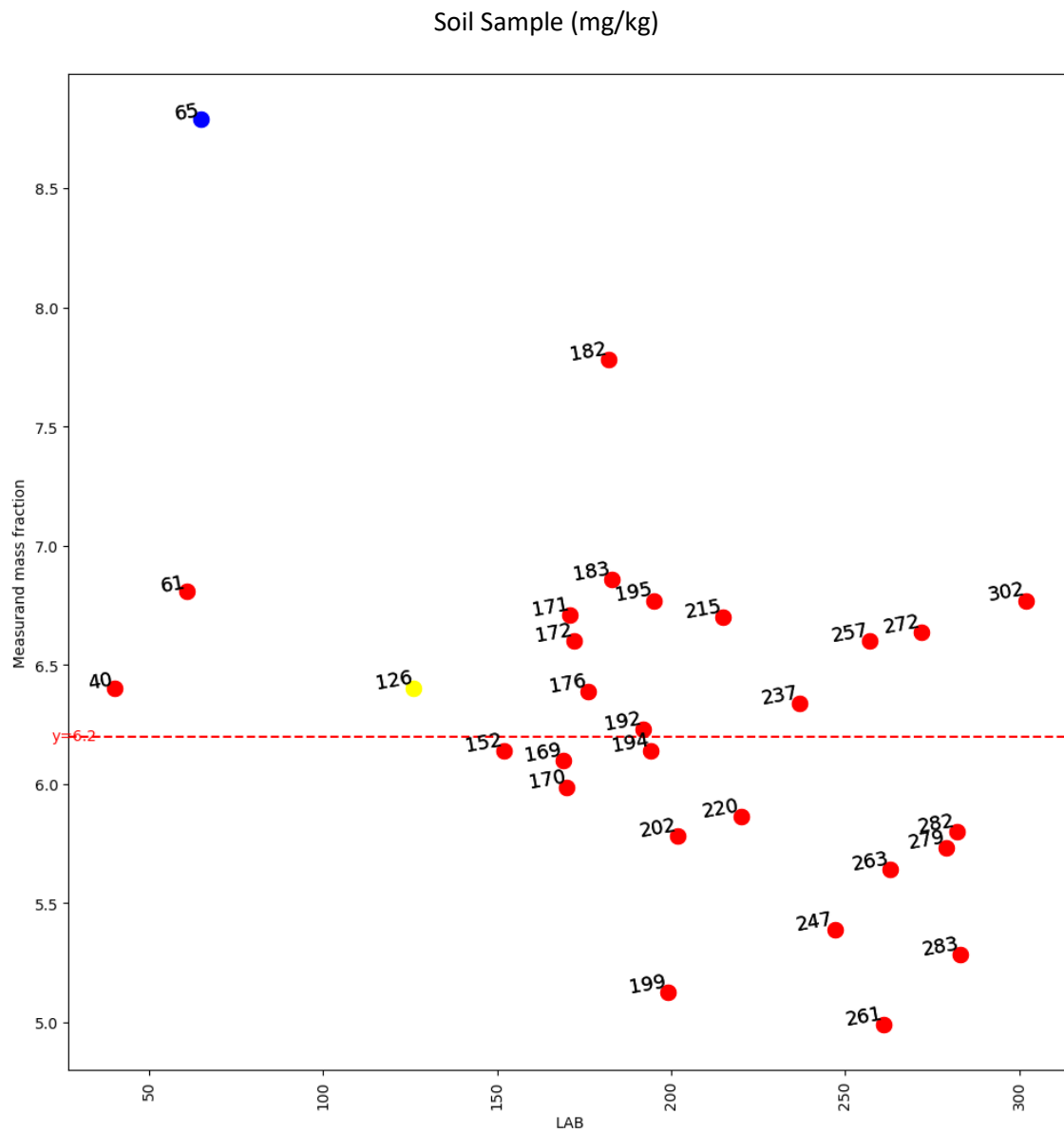
Soil Sample (ug/kg)



Participant code	Accuracy	Method Analysis
220	98.53468749999999	NAA
247	98.4375	NAA
215	95.625	NAA
176	94.6875	NAA
272	92.5	NAA
192	90.625	NAA
279	88.75	NAA
183	87.5	NAA
199	83.8309375	NAA
203	81.25	XRF

Η νετρονική ενεργοποίηση υπερτερεί όπως και στις υπόλοιπες σπάνιες γαίες

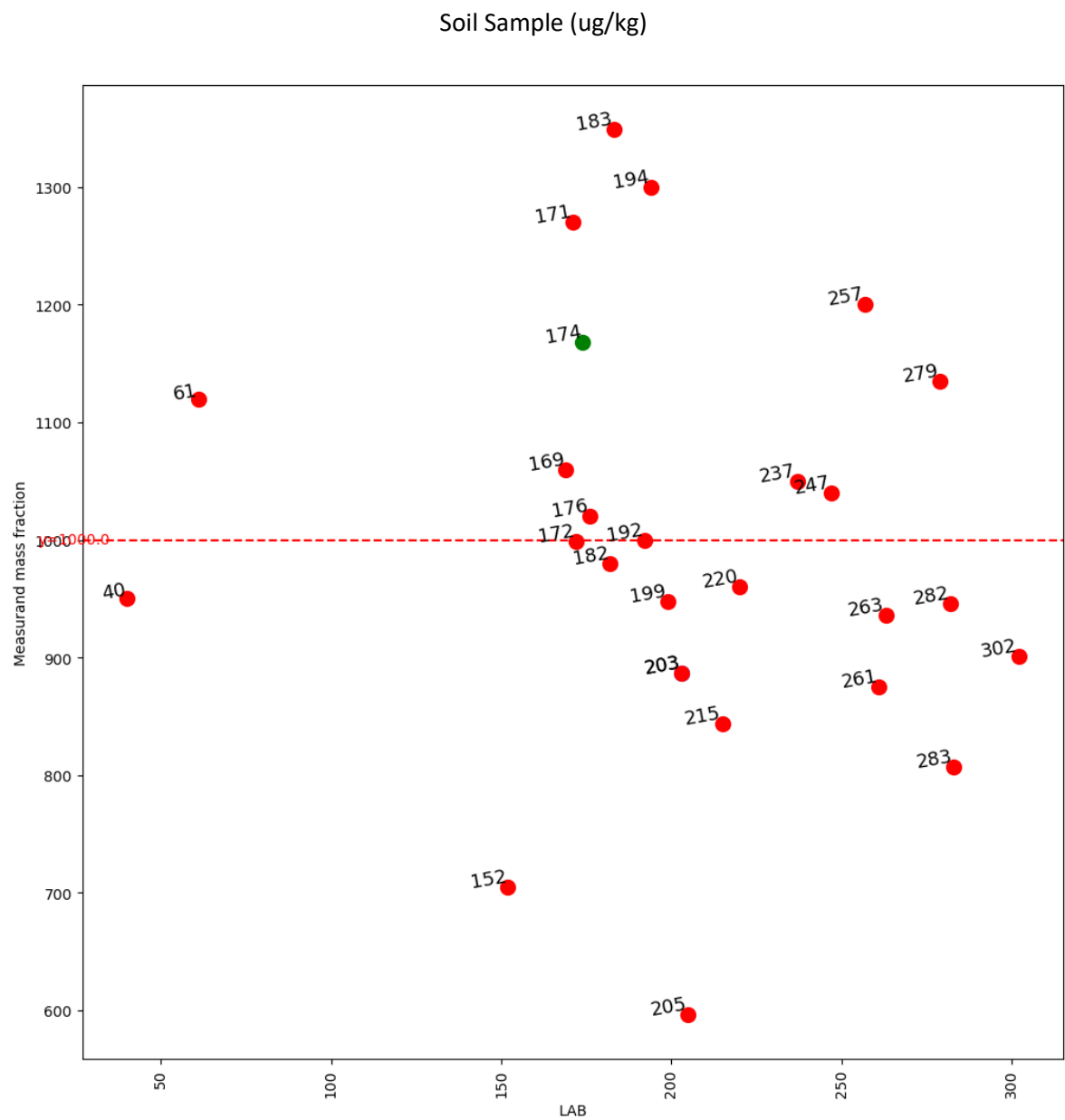
Άφνιο (Hf), Z = 72



Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	99.51612903225806	NAA
192	99.51612903225806	NAA
152	99.04838709677419	NAA
152	99.04838709677419	NAA
194	99.03225806451613	NAA
194	99.03225806451613	NAA
169	98.38709677419354	NAA
169	98.38709677419354	NAA
237	97.74193548387098	NAA
126	96.77419354838709	XRF

Και το άφνιο ανήκει στις σπάνιες γαίες και εδώ βλέπουμε πάλι η νετρονική ενεργοποίηση να υπερτερεί όλων των άλλων μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης. Το μοναδικό εργαστήριο που έδωσε αποδεκτά αποτελέσματα χωρίς να χρησιμοποιεί νετρονική ενεργοποίηση ήταν το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης το οποίο μάλιστα είχε μια απόκλιση μόνο 3% από την αποδεκτή τιμή

Ταντάλιο (Ta), Z = 73

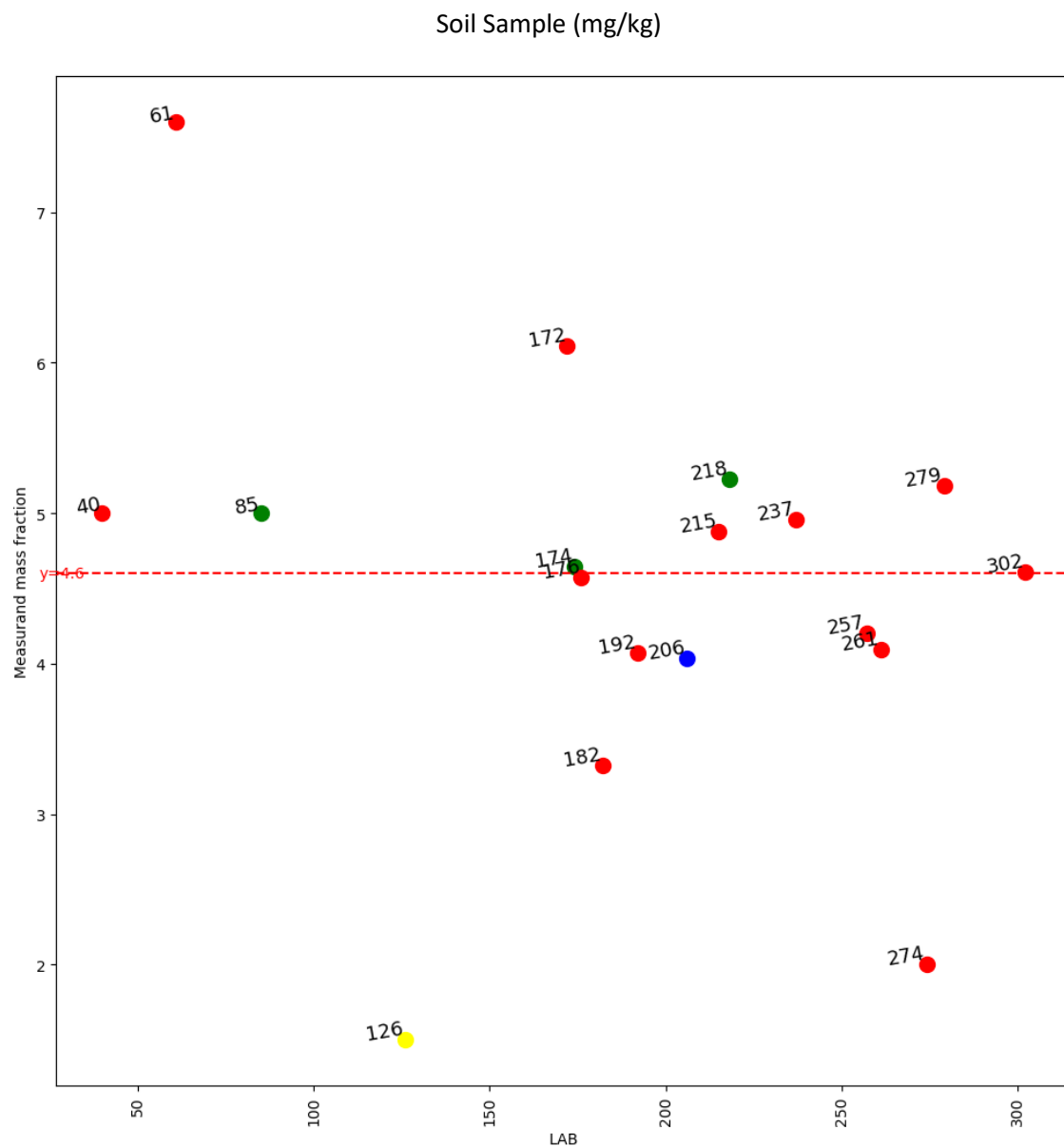


Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	100.0	NAA
172	99.9	NAA
182	98.0	NAA
176	98.0	NAA
220	96.03229999999999	NAA
247	96.0	NAA
237	95.0	NAA
40	95.0	NAA
199	94.7483	NAA
282	94.6	NAA



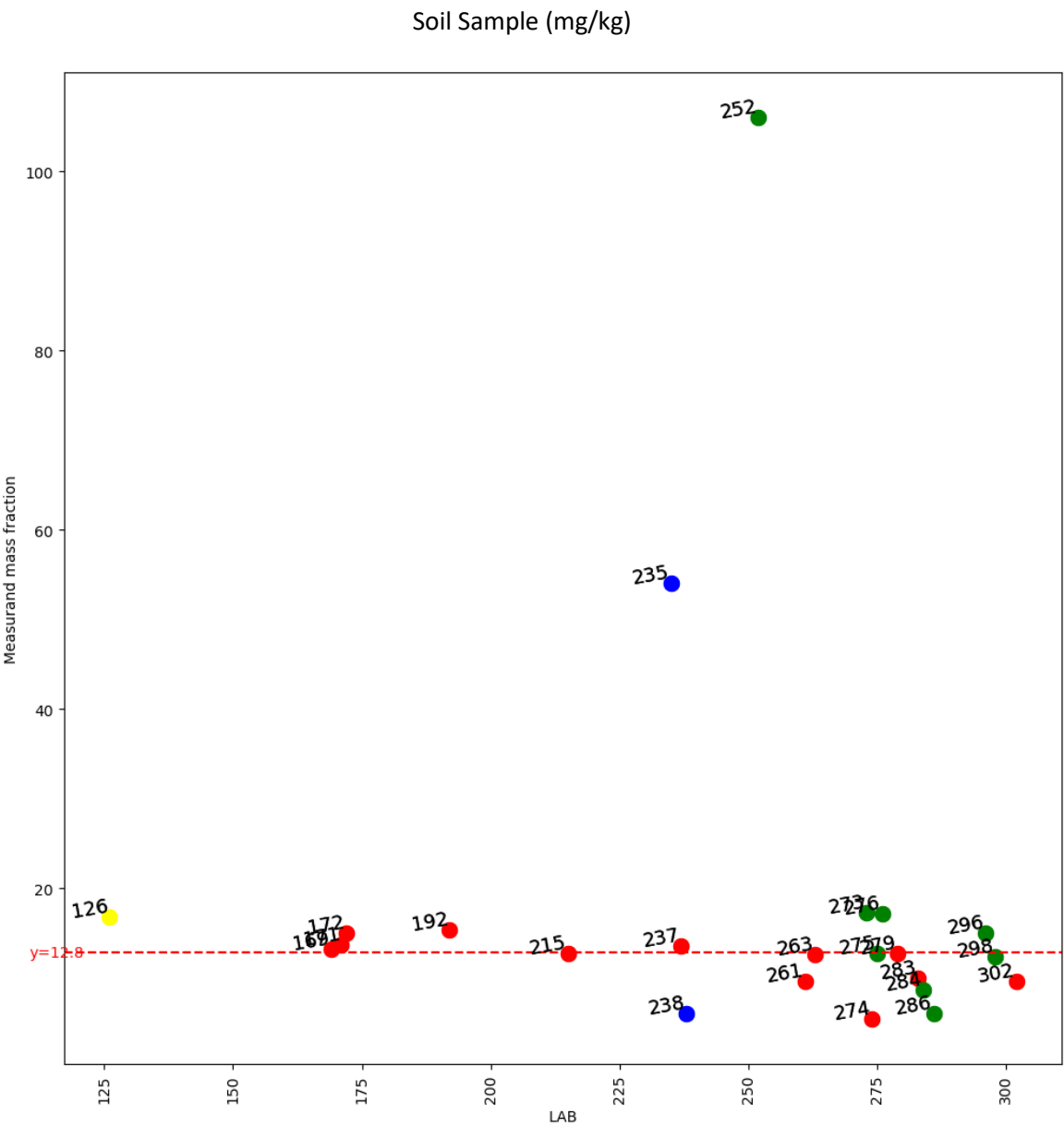


Βολφράμιο (W), Z = 74



Participant code	Accuracy	Method Analysis
302	99.82608695652173	NAA
176	99.34782608695653	NAA
174	98.9782608695652	OTHER
215	93.91304347826086	NAA
237	92.17391304347825	NAA
257	91.30434782608697	NAA
85	91.30434782608695	OTHER
40	91.30434782608695	NAA
261	88.97826086956522	NAA
192	88.47826086956523	NAA
126	32.60869565217392	XRF

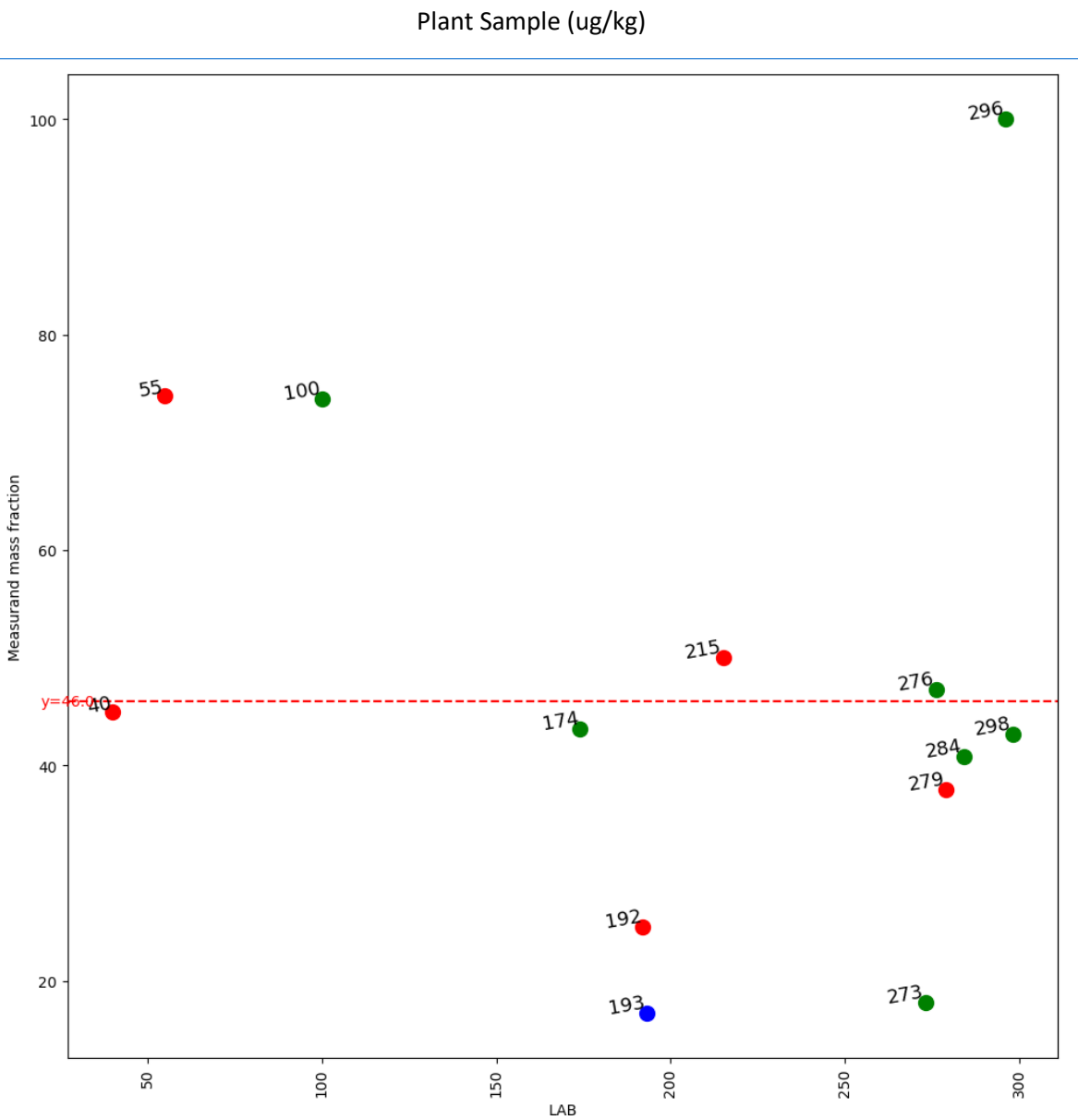
Υδράργυρος (Hg), Z = 80



Participant code	Accuracy	Method Analysis
215	99.21874999999999	NAA
279	99.21874999999999	NAA
275	99.14062499999999	OTHER
263	98.359375	NAA
169	96.87500000000001	NAA
298	96.09375	OTHER
237	93.75000000000001	NAA
171	92.96875000000001	NAA
172	82.8125	NAA
296	82.8125	OTHER
126	68.75	XRF

Ο υδράργυρος είναι ένα στοιχείο η ανάλυση του οποίου παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της υψηλής τοξικότητας. Για λγε βλέπουμε να υπερτερεί η νετρονική ενεργοποίηση θα ενώ το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης πέτυχε και αυτό αξιοσημείωτο αποτέλεσμα το καλύτερο από όλα τα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρί ακτίνων χ,

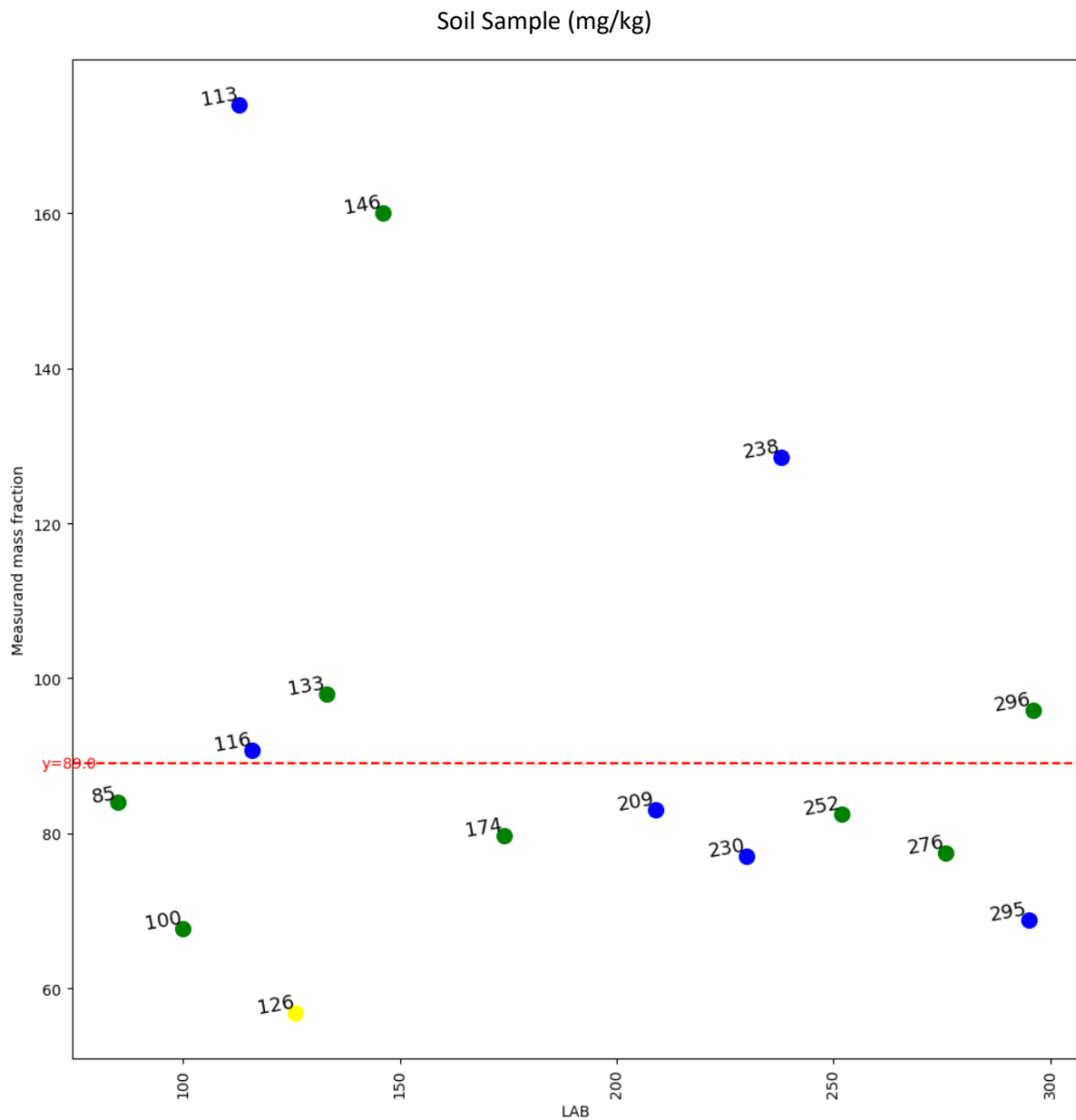
Υδράργυρος (Hg), Z = 80



Participant code	Accuracy	Method Analysis
40	97.82608695652173	NAA
276	97.82608695652173	nan
174	94.36521739130436	OTHER
298	93.26086956521739	OTHER
215	91.30434782608695	NAA
284	88.65	OTHER
279	82.17391304347825	NAA
192	54.34782608695652	NAA
273	39.130434782608695	OTHER
100	39.130434782608695	OTHER

Στην περίπτωση της ανάλυσης υδραργύρου στο φυτικό δείγμα φαίνεται να υπερτερούν οι «άλλες μέθοδοι»

Θάλλιο (Tl), Z = 81

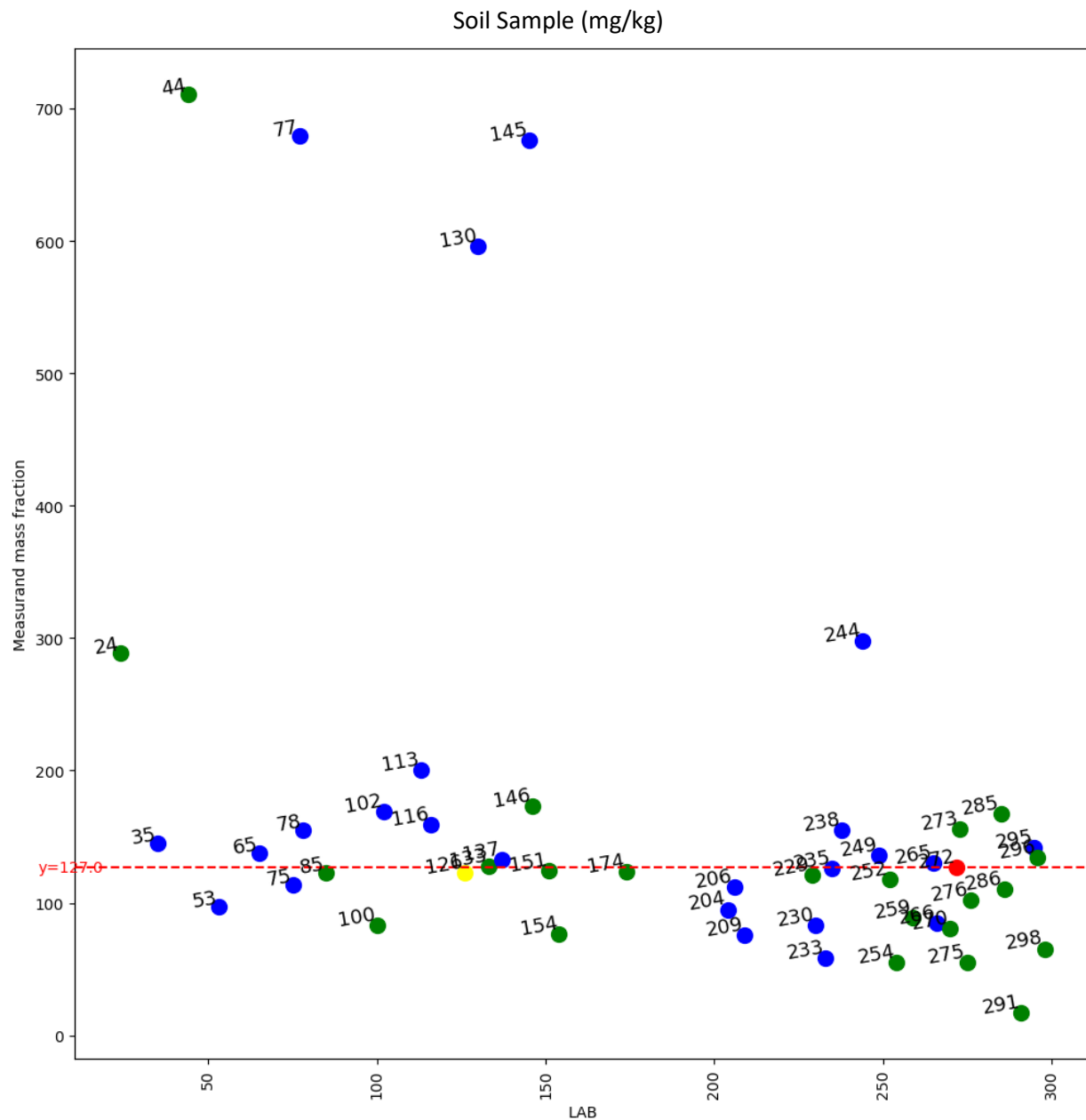


Participant code	Accuracy	Method Analysis
116	98.08988764044943	XRF
85	94.38202247191012	OTHER
209	93.25842696629213	XRF
252	92.69662921348315	OTHER
296	92.24719101123596	nan
133	89.88764044943821	OTHER
174	89.48876404494382	OTHER
276	86.96629213483146	OTHER
230	86.51685393258427	XRF
295	77.30337078651685	XRF
126	63.82022471910112	XRF

Στο Θάλιο η νετρονική ενεργοποίηση δεν έδωσε αποτελέσματα και έτσι εδώ φαίνεται να υπερτερεί η φθορισμομετρία ακτίνων χ μαζί με τις άλλες μεθόδους



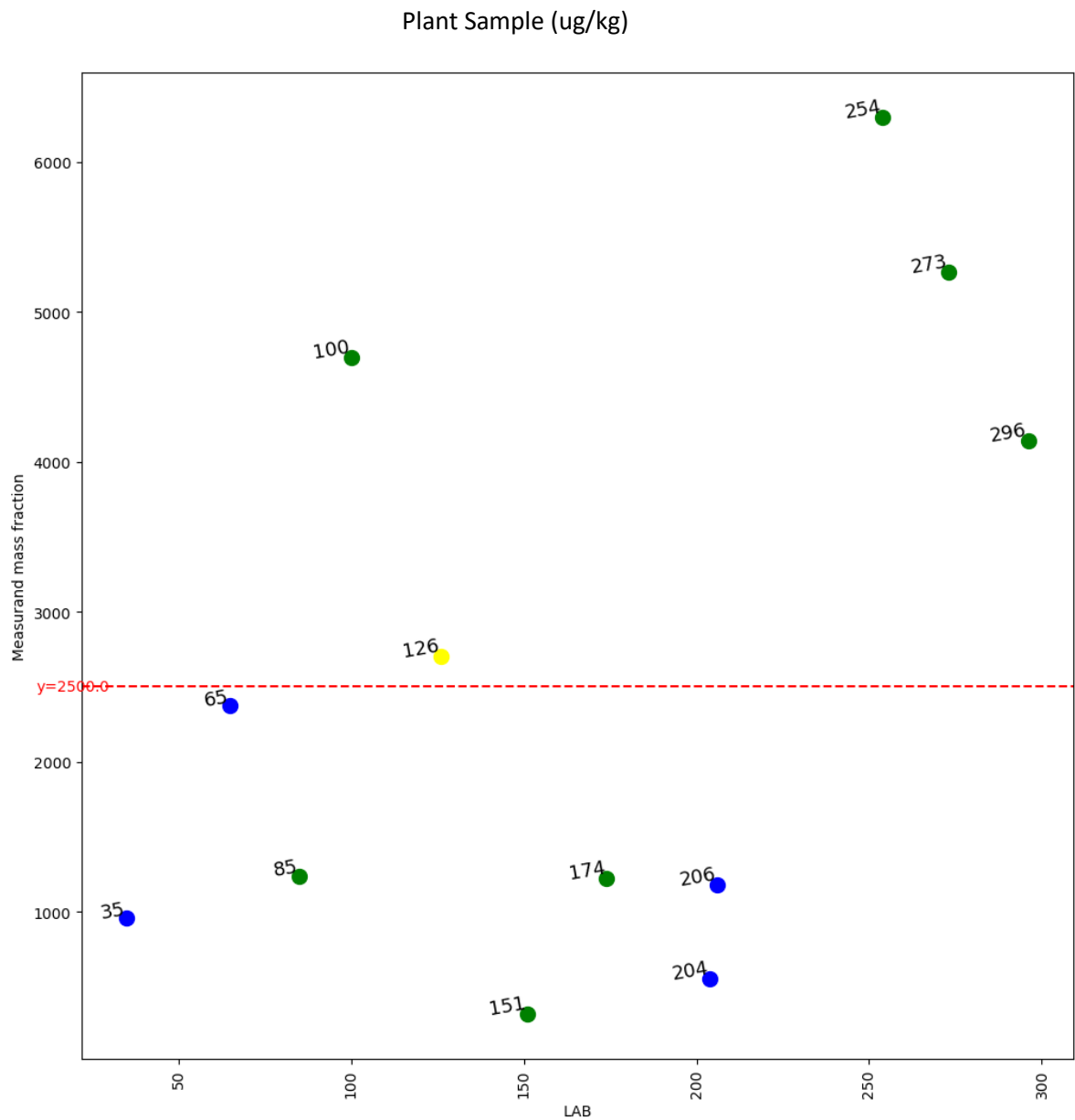
Μόλυβδος (Pb), Z = 82



Participant code	Accuracy	Method Analysis
272	100.0	NAA
133	99.21259842519684	OTHER
235	99.21259842519684	XRF
151	98.08818897637795	OTHER
265	97.63779527559055	XRF
174	97.38740157480315	OTHER
126	96.85039370078741	XRF
85	96.85039370078741	OTHER
229	95.2755905511811	OTHER
137	95.2755905511811	XRF

Ο μόλυβδος είναι και αυτός ένα στοιχείο εξαιρετικά υψηλής τοξικότητας και γι αυτό έχει συγκεντρώσει κατά καιρούς υψηλότερο ενδιαφέρον στην χημική ανάλυση. Αποτελέσματα με τη χρήση νετρονικής ενεργοποίησης έδωσε μόνο ένα εργαστήριο γεγονός αναμενόμενο αφού υπάρχει δυσκολία να δημιουργηθεί με αυτήν αντίστοιχο ραδιενεργό ισότοπο. Εδώ βλέπουμε να συναγωνίζονται η φθορισμομετρία ακτίνων χ με τις άλλες μεθόδους. Όσον αφορά το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε την έβδομη θέση ανάμεσα σε όλα τα συμμετέχοντα εργαστήρια.

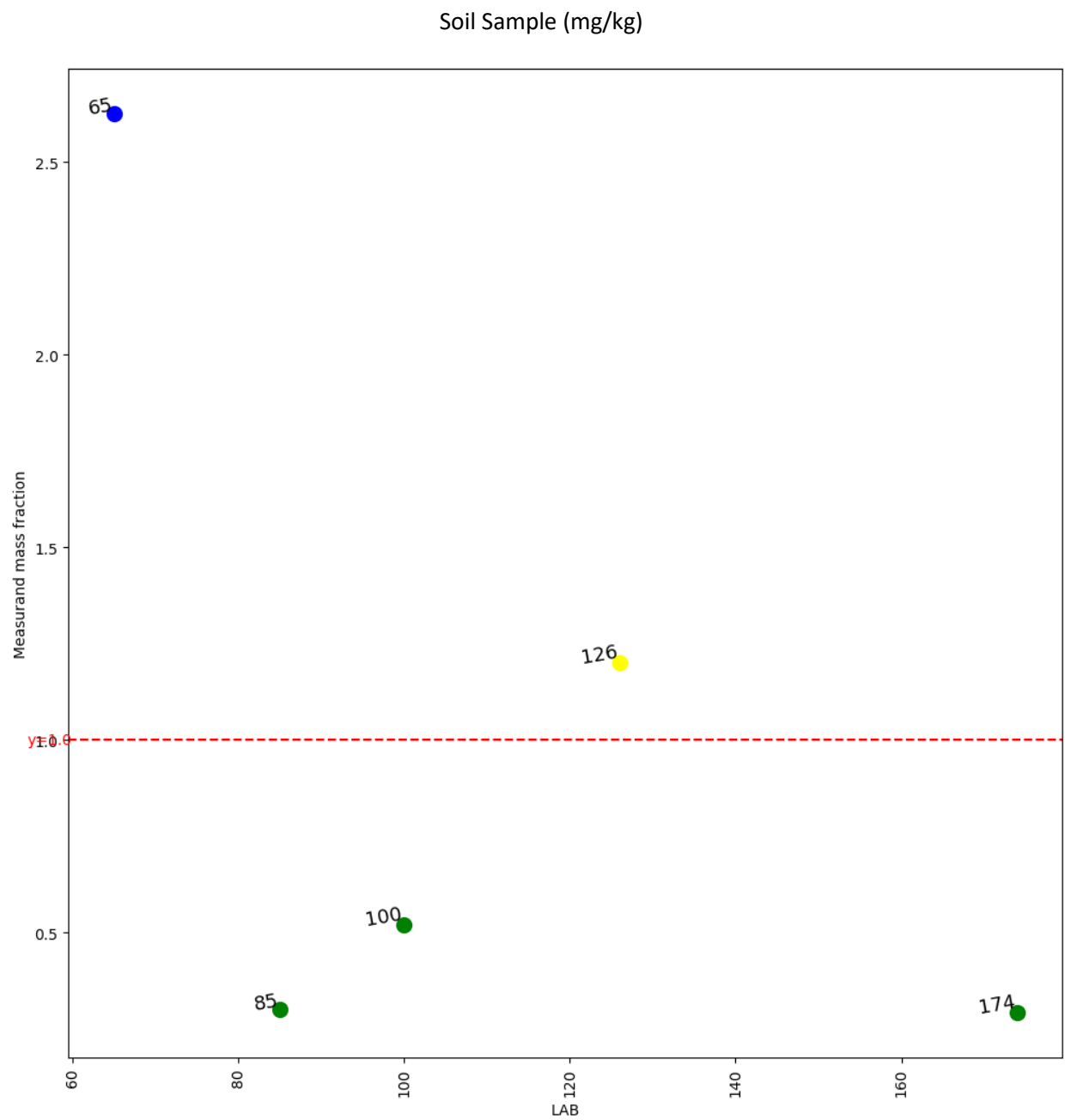
Μόλυβδος (Pb), Z = 82



Participant code	Accuracy	Method Analysis
65	95.0892	XRF
126	92.0	XRF
85	49.6	OTHER
174	48.7608	OTHER
206	47.2	XRF
35	38.48	XRF
296	34.36	OTHER
204	22.11	XRF
151	12.705560000000006	OTHER
100	12.040000000000006	OTHER

Εδώ βλέπουμε τα αποτελέσματα της ανάλυσης μολύβδου στο φυτικό δείγμα όπου η νετρονική ενεργοποίηση απουσιάζει πλήρως γεγονός αναμενόμενο αφού υπάρχει δυσκολία να δημιουργηθεί με αυτήν αντίστοιχο ραδιενεργό ισότοπο. Το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε τη δεύτερη θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν. Σε αυτή την περίπτωση τα εργαστήρια που έδωσαν αποτελέσματα ήταν αρκετά λίγα (μόνο δώδεκα) λόγω της απουσίας της νετρονικής ενεργοποίησης σε συνδυασμό και με τη σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα μολύβδου στο δείγμα.

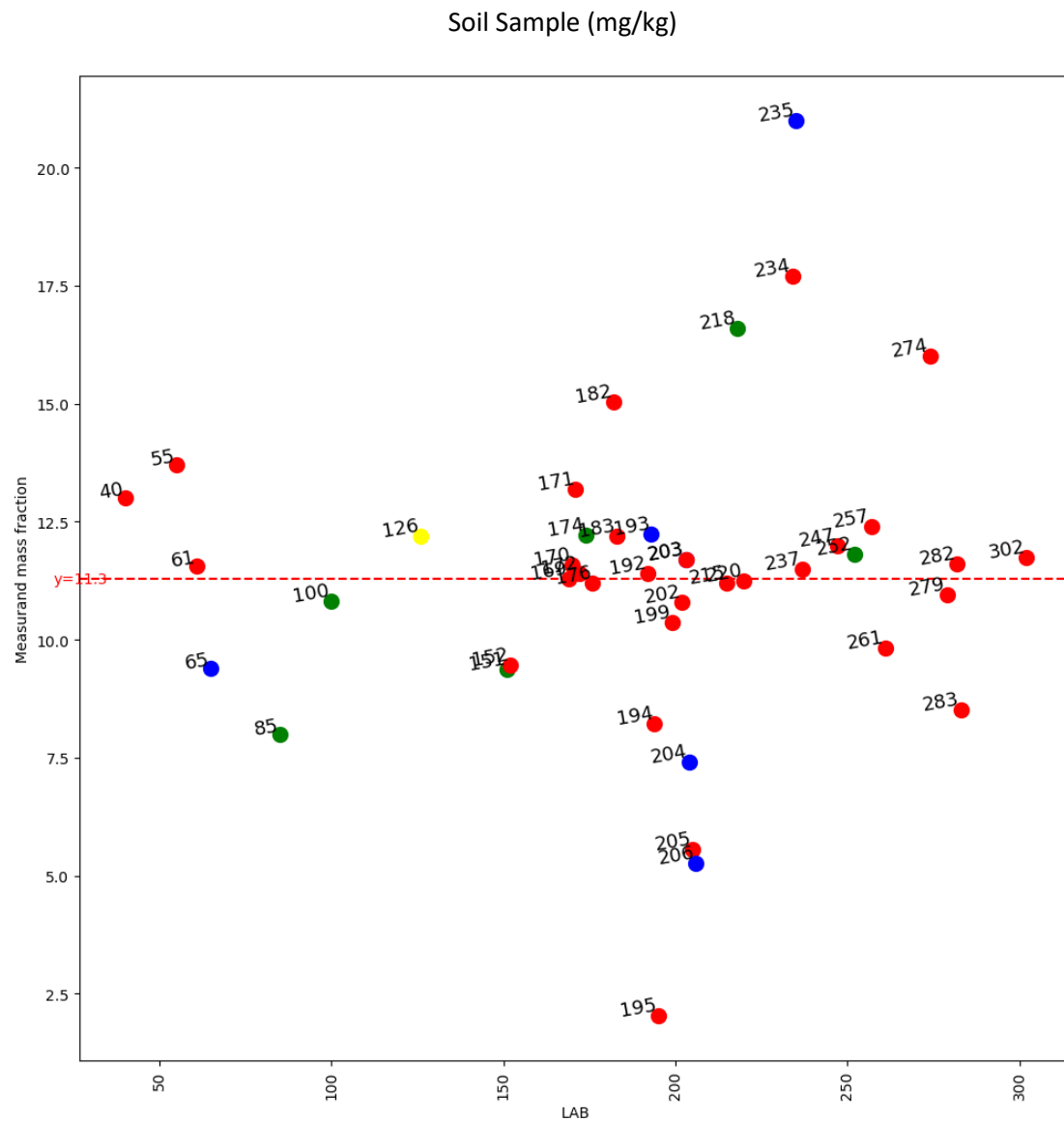
Βισμούθιο (Bi), Z = 83



Participant code	Accuracy	Method Analysis
126	80.0	XRF
100	52.0	OTHER
85	30.0	OTHER
174	29.200000000000003	OTHER

Αποτελέσματα αναλύσεων βισμούθιου σε δείγμα εδάφους έδωσαν μόνο 5 εργαστήρια εκ των οποίων την καλύτερη θέση κατέλαβε το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης

Θόριο (Th), Z = 90

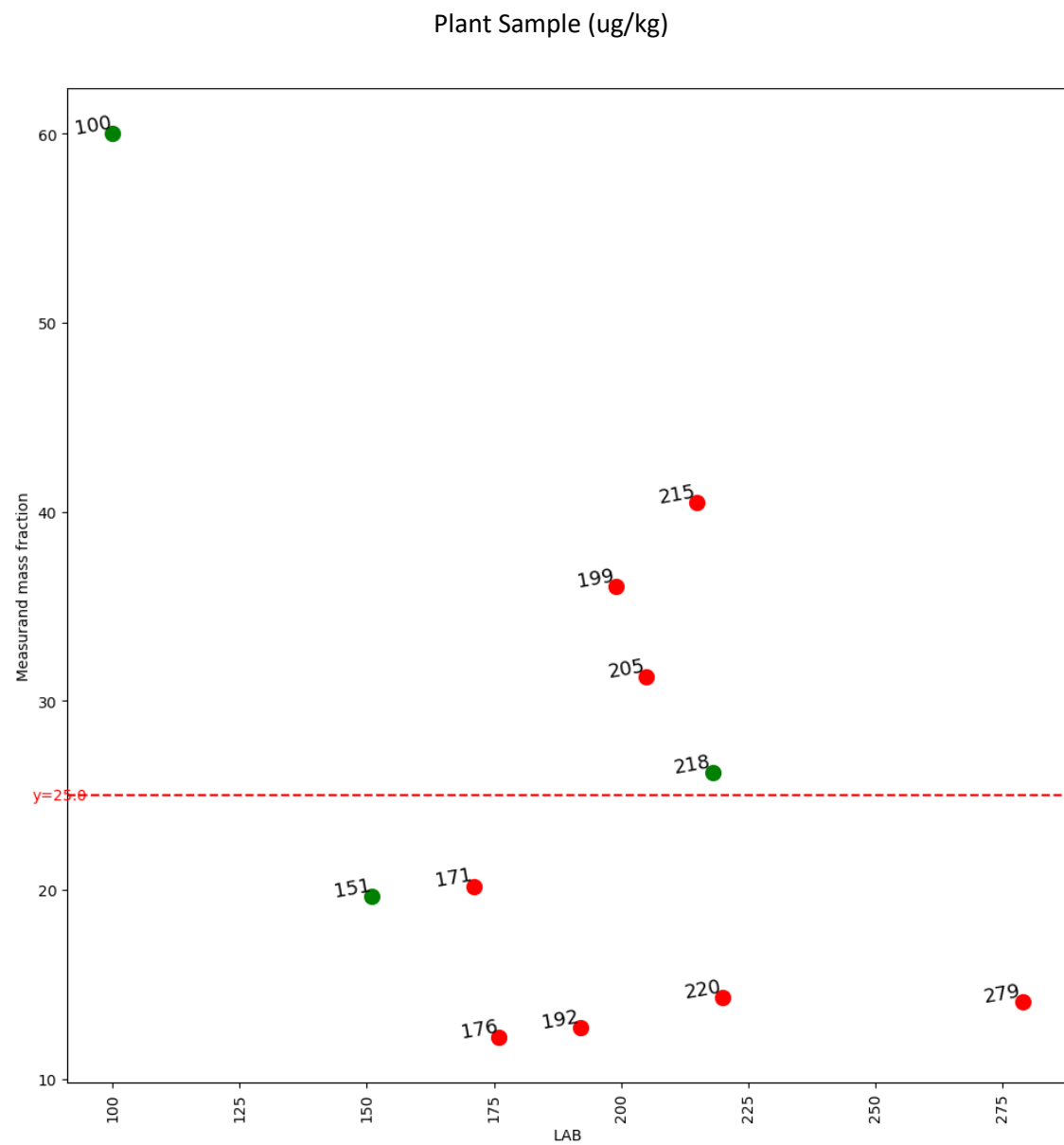


Participant code	Accuracy	Method Analysis
169	100.0	NAA
220	99.54867256637168	NAA
192	99.11504424778761	NAA
172	99.11504424778761	NAA
176	99.1150442477876	NAA
215	99.1150442477876	NAA
237	98.23008849557523	NAA
61	97.61061946902655	NAA
170	97.5132743362832	NAA
282	97.34513274336284	NAA
126	92.0353982300885	XRF

Στην ανάλυση θορίου σε δείγμα εδάφους είναι προφανές ότι υπερτερεί σαφώς η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση. Το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε τη δεύτερη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμό ακτίνων  $\chi$  και έδωσαν αποτελέσματα (μόνο 6 εργαστήρια)

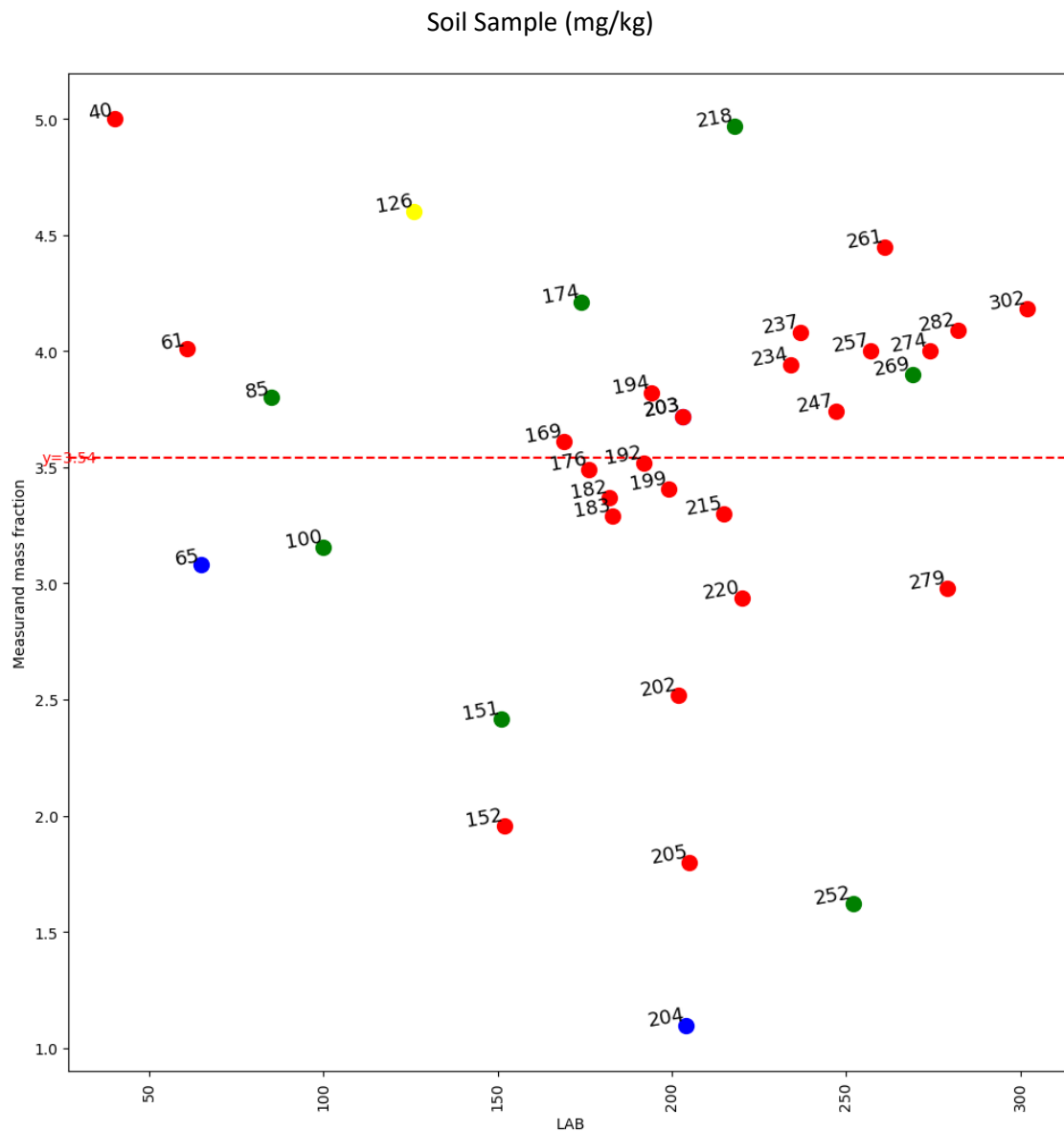


Θόριο (Th), Z = 90



Participant code	Accuracy	Method Analysis
218	95.2	OTHER
171	80.8	NAA
151	78.528	OTHER
205	74.832	NAA
220	57.292	NAA
279	56.4	NAA
199	55.768	NAA
192	50.8	NAA
176	48.8	NAA
215	38.0	NAA

Ουράνιο (U), Z = 92



Participant code	Accuracy	Method Analysis
192	99.43502824858757	NAA
176	98.58757062146893	NAA
169	98.0225988700565	NAA
199	96.24293785310735	NAA
182	95.19774011299435	NAA
203	94.91525423728814	NAA
203	94.91525423728814	XRF
247	94.3502824858757	NAA
215	93.22033898305084	NAA
183	92.93785310734464	NAA
126	70.05649717514126	XRF

Το ουράνιο είναι ένα φυσικό ραδιενεργό στοιχείο το οποίο περιέχεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε όλα τα εδάφη. Στην ανάλυση του βλέπουμε να υπερτερεί η νετρονική ενεργοποίηση. Αποτελέσματα με τη χρήση φθορισμομετρίας ακτίνων χ έδωσαν λίγα εργαστήρια (μόνο 3) ανάμεσα στα οποία το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης κατέλαβε τη δεύτερη θέση.

## Συμπεράσματα για τις μεθόδους XRF και NAA

### 1. Ευαισθησία και Όρια Ανίχνευσης

- **XRF:** συνήθως ανιχνεύει στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο ή ίσο από αυτόν του νατρίου Έχει υψηλή ευαισθησία για στοιχεία μεσαίου έως μεγάλου ατομικού αριθμού (π.χ. μεταβατικά μέταλλα) και μπορεί να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις σε επίπεδα ppm (μέρη ανά εκατομμύριο). Ωστόσο, η ευαισθησία της μειώνεται για ελαφρύτερα στοιχεία και για στοιχεία με επικαλυπτόμενες γραμμές εκπομπής ακτίνων X.
- **Ανάλυση Νετρονίων:** Συνήθως προσφέρει καλύτερα όρια ανίχνευσης για ένα ευρύτερο φάσμα στοιχείων σε σύγκριση με την XRF, ειδικά για ίχνη και υπερβολικά μικρές συγκεντρώσεις στοιχείων. Η NAA μπορεί να επιτύχει όρια ανίχνευσης σε επίπεδα ppb (μέρη ανά δισεκατομμύριο) ή και χαμηλότερα για ορισμένα στοιχεία, υπερέχοντας σε ευαισθησία για συγκεκριμένες εφαρμογές. Από την άλλη μεριά υπάρχουν στοιχεία τα οποία δυσκολεύεται να ανιχνεύσει όταν δεν μπορεί να δημιουργηθεί το κατάλληλο ραδιοϊσότοπο

### 2. Προετοιμασία και ανάλυση Δειγμάτων

- **XRF:** Πρόκειται για τεχνική που συχνά απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δείγματος και ελάχιστη επεξεργασία, κάτι που είναι χρήσιμο για δείγματα στα οποία δεν είναι αποδεκτή η καταστροφική ανάλυση εμ. Ωστόσο, το βάθος ανάλυσης είναι περιορισμένο λόγω της διείσδυσης των ακτίνων X, καθιστώντας την κυρίως επιφανειακά ευαίσθητη. Ο χρόνος ακτινοβολίας είναι αρκετά μικρός συνήθως της τάξης των 15 λεπτών. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως πολύστοιχειακή εξαιτίας της ταυτόχρονης ανίχνευσης πολλών στοιχείων
- **Ανάλυση Νετρονίων:** Χρειάζεται σημαντική προετοιμασία, καθώς επίσης τα δείγματα υφίστανται ακτινοβολία και μπορεί να καταστούν προσωρινά ή και μεσοπρόθεσμα ραδιενεργά. Το βάθος ανάλυσης δεν περιορίζεται στην επιφάνεια, επιτρέποντας μια πιο ολοκληρωμένη ανάλυση της σύνθεσης του δείγματος. Ο χρόνος ακτινοβολίας μαζί με τον χρόνο ανίχνευσης ο οποίος ακολουθεί την ακτινοβολία είναι σημαντικά μεγαλύτεροι

### 3. Προσβασιμότητα και Κόστος Εξοπλισμού

- **XRF:** Πιο προσβάσιμη και λιγότερο δαπανηρή από την ανάλυση με νετρόνια, καθώς δεν απαιτεί πυρηνικό αντιδραστήρα ή επιταχυντή σωματιδίων. Υπάρχουν φορητές συσκευές XRF, καθιστώντας την κατάλληλη για εργασία πεδίου και επιτόπια ανάλυση.
- **Ανάλυση Νετρονίων:** Απαιτεί πρόσβαση σε εξειδικευμένες εγκαταστάσεις, όπως πυρηνικός αντιδραστήρας, καθιστώντας την πιο δαπανηρή και λιγότερο προσβάσιμη. Αυτό περιορίζει τη χρήση της σε καλά χρηματοδοτούμενα εργαστήρια και συγκεκριμένες εφαρμογές υψηλής ακρίβειας. Επιπρόσθετα να σημειωθεί ότι η πρόσβαση σε εγκαταστάσεις netra νίκης ενεργοποίησης έχει μειωθεί πολύ τα τελευταία χρόνια λόγω του τερματισμού της λειτουργίας της μεγάλης πλειοψηφίας των ερευνητικών πυρηνικών αντιδραστήρων

## Συμπεράσματα των μεθόδων ανάλυσης μέσα από τα αποτελέσματα των εργαστηρίων

Αρχικά θα πρέπει να αναφερθεί ότι όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα χωρίστηκαν σε 3 κατηγορίες με βάση τον ατομικό τους αριθμό.

- Κατηγορία 1. Στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό ( $Z = 2-14$ )
- Κατηγορία 2. Στοιχεία με μεσαίο ατομικό αριθμό ( $Z = 15-54$ )
- Κατηγορία 3. Στοιχεία με υψηλό ατομικό αριθμό ( $Z = 55-92$ )

### Δείγμα εδάφους (Soil Sample)

Για την 1<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Category Atomic number	Success_rate.mean
NAA	1	80.24939683
XRF	1	67.90664408
OTHER	1	50.09025807

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα η NAA έχει πολύ καλύτερη ακρίβεια σε σχέση με την XRF, η οποία παρόλα αυτά έχει ένα καλό ποσοστό ακρίβειας. Επισημαίνεται η μεγαλύτερη ακρίβεια που παρουσιάζει η XRF από τις υπόλοιπες μεθόδους (other) στις οποίες συμπεριλαμβάνονται κυρίως μέθοδοι που θεωρούνται συνήθως πολύ πιο ακριβείς

Για την 2<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Atomic number	success_rate.mean
NAA	2	83.63796224
XRF	2	75.44218224
OTHER	2	58.80476656

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι η μέθοδος της NAA παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακρίβειας. Το σημαντικό όμως είναι η άνοδος στην ακρίβεια της XRF, η οποία μας δίνει πολύ καλή ακρίβεια για τα στοιχεία με μεσαίο ατομικό αριθμό. Κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο και απ' την θεωρία για την XRF λόγω της μείωσης των απορροφήσεων των ακτίνων  $\chi$  σε αυτήν την περιοχή. Και εδώ επισημαίνεται η μεγαλύτερη ακρίβεια που εξακολουθεί να παρουσιάζει η XRF από τις υπόλοιπες μεθόδους (other) στις οποίες συμπεριλαμβάνονται κυρίως μέθοδοι που θεωρούνται συνήθως πολύ πιο ακριβείς

Για την 3<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Atomic number	success_rate.mean
NAA	3	81.94451479
OTHER	3	54.66934611
XRF	3	50.21135053

Εδώ η εξαιρετική ακρίβεια της NAA παραμένει, όμως είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η XRF έχει πέσει σε μέτρια ποσοστά ακρίβειας, ενώ θεωρητικά περιμέναμε καλύτερα αποτελέσματα για τα πιο βαριά στοιχεία. Το θέμα όμως είναι ότι το όριο ανίχνευσης των στοιχείων μειώνεται όταν μεγαλώνει ο ατομικός αριθμός, λόγος της μείωσης της απόδοσης που παρουσιάζουμε οι ανιχνευτές των ακτίνων χ επειδή δεν μπορούν να τις απορροφήσουν σε ικανοποιητικό ποσοστό, κάτι το οποίο δικαιολογεί τα μέτρια ποσοστά της XRF. Σε αυτή την περιοχή των ατομικών αριθμών οι άλλες μέθοδοι φαίνεται να υπερτερούν της XRF αλλά χωρίς να έχουν και ιδιαίτερα μεγαλύτερη ακρίβεια.

#### Δείγμα Φυτού (Plant Sample)

Πριν αναλύσουμε τα αποτελέσματα, πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα φυτού έχει πιο δύσκολα ανιχνεύσιμα στοιχεία σε σχέση με το δείγμα εδάφους. Συνεπώς αναμένουμε πολύ πιο χαμηλές ακρίβειες σε όλες τις μεθόδους.

Για την 1<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Atomic number	success_rate.mean
NAA	1	74.53289019
XRF	1	44.09394795
OTHER	1	26.78421322

Όπως και στο δείγμα εδάφους η NAA συνεχίζει να έχει ένα πολύ καλό ποσοστό ακρίβειας, αν αναλογιστεί κανείς ότι τα ποσοστά της XRF, για το δείγμα φυτού είναι σαφώς υποδεέστερα. Κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο σύμφωνα με την θεωρία.

Για την 2<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Atomic number	success_rate.mean
-----------------	---------------	-------------------

NAA	2	73.93378513
XRF	2	54.06871879
OTHER	2	41.9259625

Στο παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι η NAA παραμένει η καλύτερη μέθοδος με ένα καλό ποσοστό ακρίβειας, ενώ η XRF δίνει μέτρια ακρίβεια.

Για την 3<sup>η</sup> κατηγορία προκύπτει ο εξής πίνακας:

Method Analysis	Atomic number	success_rate.mean
NAA	3	67.11075106
OTHER	3	52.90496314
XRF	3	45.09000101

Όπως παρατηρείται στον παραπάνω πίνακα η ακρίβεια της NAA έχει πέσει αισθητά , ενώ η XRF δίνει ποσοστό ακρίβειας χαμηλότερο όλων.

Συμπεράσματα για τα αποτελέσματα του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης (No = 126)

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε την κατάταξη των εργαστηρίων για για την ανάλυση του δείγματος εδάφους(Soil Sample):

Participant code	success_rate.total_count	average_success	Method Analysis
61	26	90.78386048	NAA
215	43	90.24720436	NAA
202	27	89.93565946	NAA
247	31	89.46320058	NAA
183	33	89.33937885	NAA
169	31	88.55344286	NAA
176	43	86.78233624	NAA
192	47	86.2291298	NAA
237	45	86.16016139	NAA
171	26	85.86638012	NAA
40	37	85.46587199	NAA
220	42	85.37811021	NAA
172	37	85.30908572	NAA
199	34	84.7913719	NAA
182	37	83.54536208	NAA
279	46	82.9990753	NAA

282	30	82.64973942	NAA
261	37	81.16161817	NAA
203	34	80.95113177	XRF
203	34	80.95113177	NAA
257	38	80.78725445	NAA
194	27	80.48820058	NAA
296	20	80.45327583	OTHER
116	22	79.25183393	XRF
283	31	78.21965568	NAA
302	36	78.02614274	NAA
126	43	77.78458775	XRF

Παρατηρούμε ότι το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης βρίσκεται δεύτερο στη σειρά ανάμεσα σε 34 εργαστήρια που χρησιμοποίησαν XRF. Επίσης από τα 15 εργαστήρια που χρησιμοποίησαν τις συνήθως πολύ πιο ακριβείς μεθόδους (ICP-MS, ICP-OES, AAS) μόνο ένα έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από το προαναφερθέν εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης. Τέλος από τα 43 εργαστήρια που χρησιμοποίησαν νετρονική ενεργοποίηση, καλύτερη ακρίβεια από το εργαστήριο του πολυτεχνείου Κρήτης πέτυχαν τα 23 από αυτά, που σημαίνει ότι ακόμη και συγκρινόμενο με τα εργαστήρια που ανέλυσαν με νετρονική ενεργοποίηση βρίσκεται περίπου στο μέσον αυτών των εργαστηρίων

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε την κατάταξη των εργαστηρίων με βάση τον αριθμό των στοιχείων που έστειλαν

Participant code	success_rate.total_count	success_rate.sum	average_succes	Method Analysis
174	49	3739.987806	76.32628175	OTHER
192	47	4052.7691	86.2291298	NAA
85	47	2936.738482	62.48379749	OTHER
279	46	3817.957464	82.9990753	NAA
237	45	3877.207263	86.16016139	NAA
215	43	3880.629788	90.24720436	NAA
176	43	3731.640458	86.78233624	NAA
126	43	3344.737273	77.78458775	XRF



220	42	3585.880629	85.37811021	NAA
206	42	2296.078141	54.66852716	XRF
252	40	2969.746673	74.24366682	OTHER
65	39	1971.518853	50.55176546	XRF
257	38	3069.915669	80.78725445	NAA
40	37	3162.237264	85.46587199	NAA
172	37	3156.436172	85.30908572	NAA
182	37	3091.178397	83.54536208	NAA

Ανάμεσα στα 96 εργαστήρια που συμμετείχαν σε αυτή τη διεργαστηριακή σύγκριση το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης βρέθηκε στην όγδοη θέση δίνοντας αποτελέσματα για 43 στοιχεία. Παρόλο που ήταν γνωστό εξ αρχής ότι η ακρίβεια των αποτελεσμάτων που εστάλησαν θα μπορούσε να βελτιωθεί εάν δίνονταν αποτελέσματα για λιγότερα στοιχεία και αποφεύγονταν τα στοιχεία εκείνα που είναι γνωστό ότι η μέθοδος παρουσιάζει τις μεγαλύτερες αβεβαιότητες, προτιμήθηκε να δοθούν αποτελέσματα για περισσότερα στοιχεία ώστε να μπορέσει να γίνει καλύτερη καταγραφή της ακρίβειας των αποτελεσμάτων του εργαστηρίου για την ευρύτερη δυνατή περιοχή χημικών στοιχείων.

Τέλος, στον επόμενο πίνακα δίνονται τα χημικά στοιχεία και το είδος των δειγμάτων στα οποία το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης πέτυχε μία από τις 3 πρώτες θέσεις, είτε συνολικά ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν, είτε ανάμεσα στα εργαστήρια που χρησιμοποίησαν της φθορισμομετρία ακτίνων χ (XRF)

Στοιχείο	Δείγμα	Θέση ανάμεσα σε όλα τα εργαστήρια	Θέση ανάμεσα σε εργαστήρια XRF
P	soil	2	1
P	plant	1	1
K	plant		2
Ti	plant	3	1
Co	soil		1
Ni	soil	3	3
Cu	soil		3
Zn	plant	2	1
Br	soil	1	1
Br	plant	3	1
Zr	soil		2
Nb	soil	3	3
Ag	soil		1
Sn	soil		3
Sb	soil		1
Hf	soil		1
Hg	soil		1
Pb	soil		3
Pb	plant	2	2
Bi	soil	1	1
Th	soil		1
U	soil		2

Παρατηρούμε ότι σε 3 από τις αναλύσεις το εργαστήριο αναλυτικής χημείας και χημείας περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης πέτυχε την καλύτερη θέση από τα 98 εργαστήρια που συμμετείχαν συνολικά, σε άλλες 3 τη δεύτερη καλύτερη θέση από όλα τα εργαστήρια και σε άλλες 4 την τρίτη καλύτερη θέση από όλα τα εργαστήρια που συμμετείχαν ανεξαρτήτως της αναλυτικής τεχνικής που χρησιμοποίησαν.

Όσον αφορά τη θέση του ανάμεσα στα 34 εργαστήρια που χρησιμοποίησαν φθορισμομετρία ακτίνων  $\chi$ , σε 13 περιπτώσεις πέτυχε την καλύτερη θέση ανάμεσα σε αυτά τα εργαστήρια σε άλλες 4 περιπτώσεις τη δεύτερη καλύτερη θέση και σε 5 περιπτώσεις την τρίτη καλύτερη θέση ανάμεσα στα εργαστήρια αυτά.

## References

- Fernandez-Alonso, Felix, and David L. Price. 2013. "Neutron Scattering. Vol. 44." *Academic Press*.
- Glascok, Michael D. 2006. ""An overview of neutron activation analysis."." *Columbia, MO: University of Missouri Research Reactor (MURR)*.
- Potts, P. J. 1987. ""A Handbook of Silicate Rock Analysis."." *Springer*.
- PTNATIAEA21. 2024. "Worldwide open Proficiency Test." [http://www.pt-nsil.com/Public/FinalReports/PTNATIAEA21\\_report.pdf](http://www.pt-nsil.com/Public/FinalReports/PTNATIAEA21_report.pdf).
- Tyler, Geoff, and Jobin Yvon. 1995. ""ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared."." *ICP Optical Emission Spectroscopy Technical Note 5 1-11*.
- Willis, James P., Clive E. Feather, and Ken Turner. 2014. "Guidelines for XRF analysis." *James Willis Consultants cc*.
- R. Kellner, Analytical Chemistry, Wiley-VCH New York 1995.
- R. Van Grieken and A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker New York 1992.
- R. O. Mueller, Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence, Adam Hilger Ltd. 1972.
- E. Bertin, Principles and Practice in X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press 1975.
- C. Whiston, X-Ray Methods, John Wiley & Sons 1987.
- B. Dziunikowski, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, Elsevier 1989.
- J. Toelgyessy et al., Radionuclide X-Ray Fluorescence Analysis with environmental applications, Elsevier 1990.
- J. W. Robinson, Practical Handbook of Spectroscopy, CRC Press 1991.