

D - 239

Природно-математички факултет
Редоследни број документа послова

Лиценција	24. VI. 1985.
Одј. јед.	Факултет
03	10/2L

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛЕТ

ДИПЛОМСКИ РАД

КВАНТИТАТИВНО ОДРЕДЈИВАЊЕ САДРŽАЈА Ca , Zn И Fe У
НЕБУНОМ ПРАХУ АДИТИВНОМ МЕТОДОМ РЕНДГЕНСКЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈЕ
СПЕКТРОСКОПИЈЕ

Barto Judit
Нови Сад 1985.

Mentor
Dr Boles Riber

EKSPERIMENTALNI DEO DIPLOMSKOG RADA RADJEN JE
U LABORATORIJI ZA R F A PRI PRIRODNO - MATEMATIČKOM
FAKULTETU U NOVOM SADU.

ZAHVALJUJEM SE MENTORU DR. BIELA REBAR
NA SVESTRANOJ POMOći PRI IZRADI DIPLOMSKOG RADA. TAKOĐE
DUGUJEM ZAHVALNOST ASISTENTU LABORATORIJE ZA R F A ŽELJKU
MURBIĆU ZA SVESRDNU SARADNJU, TRUD I STRPLJENJU KOJU JE
UKAZAO PRILIKOM IZRADE EKSPERIMENTALNOG DELA DIPLOMSKOG
RADA.

BERTA JUDIT

S A D R Ž A J

UVOD -

X - zrečenje i spsorbcija	1
Fizičke osnove rendgenofluorescentnog zrečenja...	5
Uredjej za RFA	7
Aditivna metoda	10
Uzorci preškestog oblike	14
- presovani uzorci bez dodatka vezivnog sredstva	16
- presovani uzorci sa vezivnim sredstvima... <td>17</td>	17
Eksperimentalni deo	19
Odredjivanje Ce u mlečnom prahu	21
Odredjivanje Zn u mlečnom prahu	35
Odredjivanje Fe u mlečnom prahu	42

L i t e r s t u r a

UVOD

Spektroskopija u širem smislu, bavi se proučavanjem zračenja koja je posledica promene energetskog stanja čestica (atoma, molekula, odnosno njihovih delova) u nekom materijalu.

Spektroskopske analize daju nam dragocene podatke o sastavu i gradji materijala. U praksi veoma je važna primena spektroskopije za kvantitativnu i kvalitativnu analizu nekih hemikalija.

Primajući energiju, atomi i čestice prelaze u pobudjena stanja i ova energija pobudjivanja pretvara se u zračenje. Zračenje je obično složeno, tj. sadrži zrake različitih talasnih dužina. Ako takvo zračenje razložimo dobijamo emisioni spektri. Proučavanje ovih spektara zadatak je emisione spektrografije.

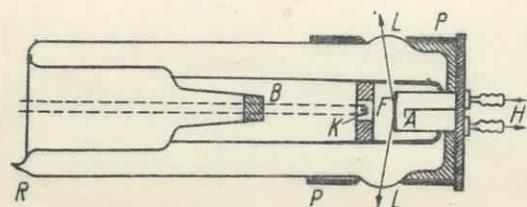
Apsorpcioni spektri daju nam talasne dužine zračenja koje je dati materijal apsorbovac. I emisioni i apsorpcioni spektri mogu biti linijski, trakasti i kontinualni spektri.

Pri podeli spektara po talasnim dužinama, na talasnoj dužini izmedju 0,01-100\AA javljaju se rendgenski spektri. Ovi spektri su posledice energetskih prelaza unutar popunjениh elektronskih ljudske.

X - ZRAČENJE I APSORPCIJA

Rendgensko ili x - zračenje dobijamo u rendgenskim cevima. Sa usijane katode izleću elektroni (termoelektronska emisija) i zbog velikog napona (10-100kV) udaraju u anodu.

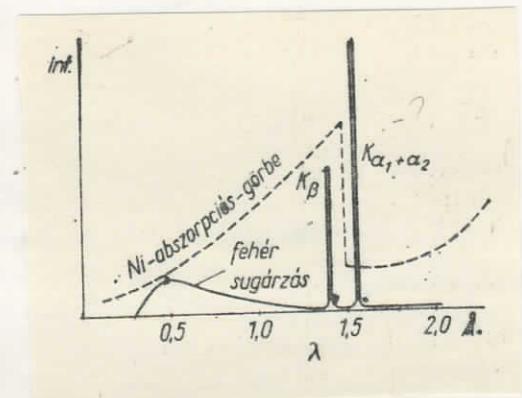
Slika 1.



Rendgenska cev: B-ulaz za napon i grejanje, K-usijana katoda, A-anoda, F-fokus, H-ulaz i izlaz vode za hlađenje, L-prozor, P-olovna zaštita

X - zračenje se sastoji iz dva dela:

1) zakočno zračenje - javlja se kada jedan elektron izgubi ili celokupnu energiju pri kočenju. Ovo zračenje je kontinualno, "belo" zračenje, sa jasno izraženom kratkotalasnom granicom i uočljivim maksimumom. (slika 2.)

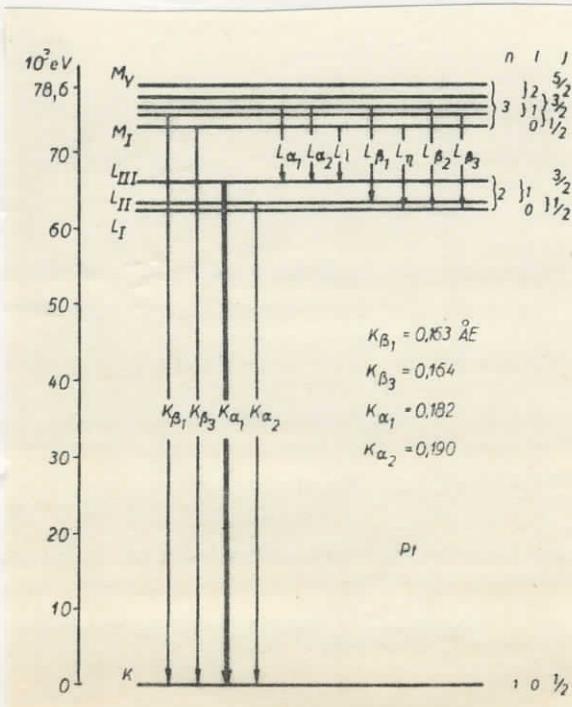


Slika 2.

Rendgenski spektar bakra (intenzitet zračenja u zavisnosti od talasne dužine)

2) karakteristično zračenje - koju sačinjava nekoliko linija čije su talasne dužine karakteristične za redni broj atoma anode.

Ako u rendgenskoj cevi pri nekom većem naponu elektron sa dovoljnom energijom izbije elektron sa unutrašnje ljudske atoma anode, na upražnjeno mesto prelazi elektron sa neke daljnje ljudske pa energetska razlika između početnog i krajnjeg stanja elektrona izrači se u obliku fotona karakterističnog zračenja.



Slika 3.

Pomoću uređaja koji ima veliku moć razlaganja može se videti da je K_{L} -zračenje koje je većeg intenziteta dublet, međutim, talasne dužine te dve linije veoma su bliske. Intenzitet $K_{\text{L}1}$ linijske je dva puta veći od $\textcolor{blue}{K}_{\text{L}2}$ intenziteta. A intenzitet $K_{\text{L}3}$ linijske je samo $1/5$ od intenziteta $K_{\text{L}1} + K_{\text{L}2}$, a i talasna dužina mu je manja.

Za dobijanje rendgenskog spektra kao pobudjivačke zračenje može se koristiti i samo rendgensko zračenje. Ako na neku metalnu površinu padne "belo" rendgensko zračenje velikog intenziteta, površinu će napustiti sekundarno zračenje koje sadrži linije karakterističnog zračenja datog metala. Ovo zračenje nazivamo rendgeno-fluorescentno zračenje.

Jedini preduslov za nastanak tog zračenja je da minimalna talasna dužina pobudjujućeg zračenja bude manja (odnosno maksimalna energija bude veća) od nastalog karakterističnog zračenja. Ovo je Stokes-ovo pravilo.

Nastanak rendgeno-fluorescentnog zračenja je mnogo jednostavniji od emisionog zračenja, jer materijal koji emituje nije potrebno smestiti u rendgensku cev, a uzorak može biti u bilo kom agregatnom stanju. Ukupna energija fluorescentnog zračenja je mnogo manja od primarnog zračenja i čini svega 1%, tako da za razvoj rendgeno-fluorescentne analize potrebno je bilo izraditi vrlo osetljive detektore.

Ako rendgensko zračenje intenziteta I_0 padne na neki materijal, intenzitet će mu eksponencijalno opadati sa debjinom ozračenog sloja:

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

gde je μ linearni apsorpcioni koeficijent, koji zavisi od talasne dužine i atomskega broja elementa. Zbog ove zavisnosti uvodi se maseni apsorpcioni koeficijent, koji se definiše kao odnos odgovarajućeg liniarnog koeficijenta i gustine apsorbera:

$$\mu_m = \frac{\mu}{g}$$

Prilikom prolaza kroz materijal, upadno (primarno) zračenje slabi zbog tzv. stvarne apsorbacije i rasejanja.

Deo apsorbovanog zračenja izbija elektron iz atoma (fotoelektrični efekat) tj. dovodi do ionizacije.

Proces rasejanja x-zraka sastoji se u tome što oni interaguju sa atomima supstance kroz koju prolaze i skreću se svog prvobitnog pravca, tako da se više ne nalaze u snopu x-zraka čiji se intenzitet meri (Compton-ov efekat).

Kada je energija fotona veoma velika (tvrdi x-zraci) može doći do obrazovanja para elektron - pozitron.

Ove tri pojave karakterišu sopstveni apsorbacijski koeficijenti redom: τ , ζ , Π

$$\mu = \tau + \zeta + \Pi \quad \text{ili} \quad \frac{\mu}{\lambda} = \frac{\tau}{\lambda} + \frac{\zeta}{\lambda} + \frac{\Pi}{\lambda}$$

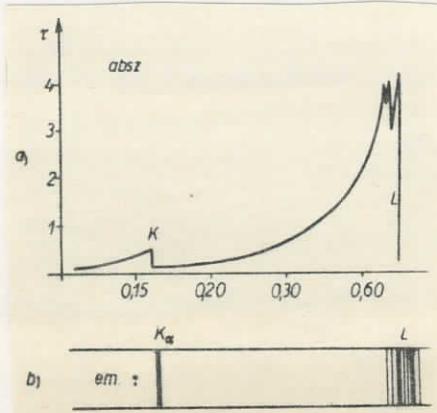
Potrebno je još definisati totalni maseni apsorpcioni koeficijent za primarno zračenje i za posmatranu karakterističnu liniju analiziranog elementa analita. To će biti :

$$\left(\frac{\mu}{\lambda} \right) = \left(\frac{\mu}{\lambda} \right)_{\text{prim}} + \left(\frac{\mu}{\lambda} \right)_{\text{analit}}$$

Srednja vrednost je isto što i totalni maseni apsorpcioni koeficijent ali korigovano na geometriju, tj. na dužinu putanja primarnih zraka (jedan kroz $\sin \phi / l / \sin \psi$) i zračenja linije analita ($1 / \sin \psi$):

$$\left(\frac{\bar{\mu}}{\lambda} \right) = \left[\left(\frac{\mu}{\lambda} \right)_{\text{prim}} / \sin \phi + \left(\frac{\mu}{\lambda} \right)_{\text{analit}} / \sin \psi \right]$$

Ako na sloj nekog elementa odredjene debljine (npr. folija od platine) pustimo rendgensko zračenje čija se talasna dužina kontinualno menja i odredjujemo maseni apsorpcioni koeficijent μ_m u zavisnosti od talasne dužine, dobijemo krivu apsorpcionog rendgenskog spektra.



Slika 4.
Apsorpciona kriva rendgenskog zračenja

Kod nekih talasnih dužina primećujemo oštar pad μ_m , to su tzv. apsorpcione ivice. Sa porastom talasne dužine prvi pad apsorpcionog koeficijenta K-ivici (λ_{Kab}). Talasni broj K-ivice ($\tilde{\nu}_{Kab}$) odgovara kratko-talasnoj granici emisione K-serije.

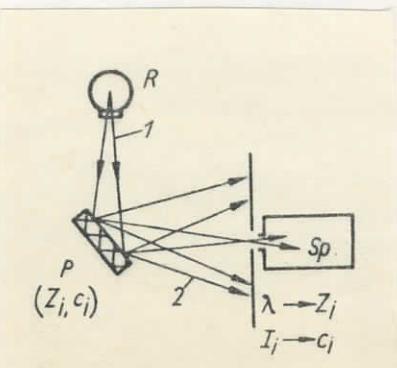
Slično je sa L i ostalim apsorpcionim ivicama. Izuzev K-ivici svi ostali kao i emisione linije imaju multipletnu strukturu.

Razmotrimo primarno x-zračenje talasne dužine λ koje pada na sekundarnu metu, rednog broja Z. Za $\lambda > \lambda_{Kab}$ foton nemaju dovoljnu energiju da izbace K elektrone, usled čega se K-linija mete ne javlja. Kada λ opada, energija fotona raste i sekundarna meta postaje transparentnija tj. apsorpcioni koeficijent opada. Za $\lambda = \lambda_{Kab}$ foton ima taman dovoljnu energiju da izbaci elektron sa K-orbite i javlja se emisija linije analita. Dolazi do skokovitog porasta koeficijenta apsorpcije. Ovaj proces predstavlja fotoelektričnu apsorpciju. Za $\lambda < \lambda_{Kab}$ foton imaju više nego dovoljnu energiju za ionizaciju atoma i apsorpcioni koeficijent opada. Međutim, ovo dovodi do smanjenja sekundarne radijacije elementa u meti. Naime, primarno zračenje sve redje interaguje sa materijalom ili pak ako interaguje dubina na kojoj se to desi je i suviše velika da bi sekundarno zračenje uspelo da izbije na površinu mete.

FIZIČKI OSNOVI RENDGENO-FLUORESCENTNE ANALIZE (RFA)

U RFA imamo primarno rendgensko zračenje, najčešće ga emituje jedna rendgenska cev na analizirajući uzorak.

Slika 5.



Eksperimentalna osnovna
šema RFA

1 primarno rendgensko
zračenje

2 sekundarno rendgensko
zračenje (λ_i , I_i)

Kao posledica ovog promenljivog dejstva, iz uzorka izlazi sekundarno rendgensko zračenje, koje u delovima karakteriše hemijski sastav uzorka. Naime, atomi vrste Z_i (redni broj) koje sadrži uzorak proizvode zračenje čije su talasne dužine λ_i za njih tipične, a i koncentracija c_i i-te vrste atoma ima značajan uticaj na intenzitet I_i komponenti tog zračenja. Merenje λ_i i I_i vrši se spektrometrom Sp.

Aktuelni tehnički i metodički razvoj uslovljava primenu RFA, koja ima sledeće karakteristike:

- analiza je moguća u krugu svih elemenata od rednog broja $Z=9$ (F) (u specijalnim slučajevima i za $Z=6$ (C))
- RFA dozvoljava kvantitativnu analizu u intervalu koncentracije sa donjom granicom 10^{-2} do $10^{-4}\%$ pa nagore, bez gornje granice i do 100 %
- tačnost analize dostiže do $\frac{\Delta c}{c} = 0,1$ do $0,5\%$. Kod najmanje koncentracije tačnost je najlošija, ovde je apsolutna greška Δc najviše red veličine merene granične koncentracije od 10^{-2} do $10^{-4}\%$
- brzina merenja je veoma velika. Za merenje jedne elementarne komponente red veličine vremena merenja iznosi 1 min.
- uređaj za analizu meri najviše probnu površinu koja ima prečnik srednje vrednosti oko 40 mm i metoda obuhvata uzorku sa jednom debljinom maksimalno od 0,1 do 0,5 mm
- analiza je moguća sa kompaktnim, praškastim i tečnim uzorkom.

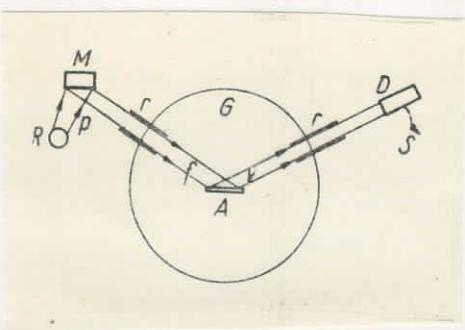
Praktična primena RFA zahteva poznavanje fizičkih zakona primarnog rendgenskog zračenja i njegovo promenljivo dejstvo na uzorak, naročito baš proizvodnja karakterističnog rendgenskog zračenja za elementarni sastav uzorka.

UREDJAJ ZA RFA

Osnovni delovi uredjaja za RFA su: generator visokog napona, rendgenska cev, analizator i uredjaj za registrovanje.

Slika 6.

Šema uredjaja za RFA



- R - rendgenska cev
- p - pobudjujuće primarno rendgensko zračenje
- M - uzorak
- r - sistem rešetke
- f - fluorescentno rendgensko zračenje
- A - kristal analizator
- G - goniometarski krug
- v - reflektovano rendgensko zračenje
- D - detektor
- S - uredjaj za registrovanje

Generator nam daje stabilizovani veliki napon i struju za grejanje katode rendgenske cevi.

Rendgenska cev je obično sa usijanom katodom sa većom snagom (1kW) samo sa jednim prozorom kroz koji izlazi zračenje sa malom divergencijom. Za pobudjivanje na fluorescentno-rendgensko zračenje potrebno je "belo" zračenje velike energije, zato se anoda rendgenske cevi pravi od volframa, zlata redje od molibdена. Postoje gasne cevi čije se anode mogu menjati i tako koristiti i kod emisione spektralne analize.

Analizator je najvažniji deo uredjaja, ovde nastaje fluorescentno zračenje i razlaže se po talasnim dužinama. Zračenje koje napušta rendgensku cev i koristi za pobudjivanje pada na površinu uzorka.

Površina treba da bude bez greške i po mogućnosti potpuno ravna. Ozračena površina je krug prečnikom od 40 mm, tako da se nehomogenosti u sastavu izjednačuju (zbog istih razloga uzorak se može okretati u sopstvenoj ravni). Proizvode se i takvi uredjaji u kojima se može analizirati i manje površine od 1 mm^2 . Ovakva ispitivanja se koriste u metalurgiji, ispitivanju materijala itd.

Fluorescentno zračenje koje je pobudjeno u uzorku pada na kristal analizator. Da bi zračenje bilo paralelno

i izbeglo se rasejanje koristi se sistem rešetaka. Analizator je ravan, redje iskrivljeni kristal površine nekoliko cm^2 . Površina mu je po mogućnosti potpuno ravna i strogo paralelna sa kristalografskom ravni koja reflektuje. Za pravljenje analiza - tora najpogodniji su kristali od kojih se može izabratи primerak dovoljno velik i bez greške i pored toga ima refleksiju velikog intenziteta.

Dvostruka vrednost konstante kristalne rešetke d , ravnih koja reflektuje, određuje talasnu dužinu koja se još može detektovati (u praksi zbog konstrukcije uzima se $1,8 d$). Razumljivo je što je manje $2d$ datog kristala, sve se uži interval talasne dužine može ispitati, ali unutar toga moć razlaganja je sve veća. Zbog ova dva suprotna pogleda, ni jedan kristal ne odgovara u potpunosti, zato uz uređaj daju nekoliko analizatora (npr. Al, LiF 200, NaCl, kvarc, EDDT : etilen - diamin - dihidrogen - tartarat, ADP: amonium - dihidrogen - fosfat, gips).

Kristal se postavlja na goniometar tako da osa goniometra leži u ravni koja reflektuje. Analizator obično nema poseban goniometar već za to se koristi difraktometer, a kristal se postavlja na produžetak ose difraktometra.

Kristal i s njim i detektor moguće je rotirati sa različitom ugaonom brzinom, pored toga i bilo koju vrednost ugla (sa tačnosti $0,01^\circ$) i ručno možemo nameniti.

Detektor preuzima fotone reflektovanog zrače- |
nja i u njemu stvorene impulse upućuje prema jedinici
za registrovanje. Koriste se tri vrste detektora.

Najbolji je scintilacioni brojač. Značajan deo brojača je kristal NaJ koji je aktiviran sa Tl^+ . U njemu upadni foton stvara scintilaciju koju pojačava elektronski umnoživač (10^8 - 10^9 puta). Meko zračenje ($\lambda > 2\text{\AA}$) koje daju elementi koji imaju redni broj manji od 22 (Ti) scintilacioni detektori već ne registruju. Zato kod ovih elemenata koristimo proporcionalne brojače. Ovi

brojači su ionizacione komore u kojima zbog visokog napona od oko 1000V postiže se umnoženje od 10^5 . Ovi proporcionalni brojači su od scintilacionih brojača manje osetljivije a na rezultat utiče temperatura i pritisak vazduha. Rade na gasno ispiranje. Treba paziti na čistoću i pritisak korišćene mešavine argona i metana.

Redje u nekim uredjajima koriste se Geiger-Millerovi brojači kao detektor.

U analizatoru scintilacioni i proporcionalni brojač treba tako postaviti da se na put reflektovanog zraka može bilo kojom brzinom ubaciti.

Zračenje sa talasnom dužinom većom od 2-2,5A vazduh potpuno apsorbuje, zato ispitivanje elementa sa rednim brojem ispod 22 mora se vršiti u vakuumu. Zato se ceo analizator (zajedno sa krajem rendgenske cevi) nalazi u vakuumskom bубnju i pomoću ugradnjene pumpe za 1 - 2 minute može se vakuumirati.

Jedinica za registrovanje je elektronski uredjaj. Registrovanje impulsa moguće je brojačem impulsa (skaler) ili pisačem.

Brojanje impulsa moguće je takođe na dva načina: ili brojimo za dato vreme(16-64 sec.) pristigle impulse, ili merimo vreme za koje odredjeni broj impulsa treba da pristigne(npr. 10^5). Zadnji metod je najtačniji, može se postići tačnost do 0,2 relativnog %.

Skaler koristimo za količinsku analizu, Dok merimo, kristal za analizu miruje.

Pomoću pisača moguće je za dati interval ugla registrisati na papiru ceo spekter datog materijala. Na papiru poseban pisač ispisuje skalu ugla, da bi za odredjeni pik mogli očitati 2α ugao. Ovaj uredjaj koristi se kod kvalitativne analize.

ADITIVNA METODA

Pored serijske analize stalno nastaju u svakoj laboratoriji analitički jedinstveni zadaci, koji po pravilu moraju biti obradjeni po vrlo različitim postupcima.

Bila bi velika prednost, kada bi čovek takve analitičke probleme mogao da reši sa jednim laboratorijskim osobljem kome je dobro poznat način rada.

Ako bi hteli da iskoristimo jednostavnost načina rada i univerzalnu upotrebu RFA za sve elemente višeg rednog broja, morali bi vrednovanjem napraviti nezavisnim od baždarenja, probe standarda ili ogromnog hemijskog ili računskog rada.

Kod aditivne metode poznate i kao metoda dodatka - standarda, dodaje se jednom delu materijala uzorka definisana količina određenog elementa, homogenizuje se i meri intenzitet fluorescenta sa i bez dodatka. Kao dodatak može se upotrebiti i jedan standardni uzorak sa poznatim sadržajem analita. Ako se pretpostavlja, da se sastav uzorka a time i maseni koeficijent slabećenja putem dodatka malo menja, uz pomoć ove metode se mogu korigovati kako uticaj putem apsorpcije tako i putem sekundarnog pobudjivanja.

Za prepoznavanje pogrešnog doziranja i izbegavanja sistematskih grešaka pogodno je nepromenjeni uzorak preparirati i dva uzorka sa različitom količinom dodatka. Time se naime povećava rad, ali sa druge strane povećava se i sigurnost analize.

Aditivna metoda je povoljna za određivanje pojedinačnih elemenata u uzorku komplikovanog sastava, kada za jedan produkt ne стоји na raspolaganju nijedan uzorak baždarenja. Da ne bi suštinski menjali materijal uzorka treba upotrebiti samo male količine dodatka sa većim sadržajem određenog elementa. Posledica toga je da se ovom metodom može određivati pre svega mali sadržaj (< 5%).

Dalji nedostatak je u posmatranju materijala praškastog oblika u kojima su različite veličine zrna u materijalu uzorka i dodatka.

Osim toga aditivna metoda zahteva zbog velike homogene podele standarda u materijalu uzorka bez prekorno veliku pažnju pri preparaciji uzorka.

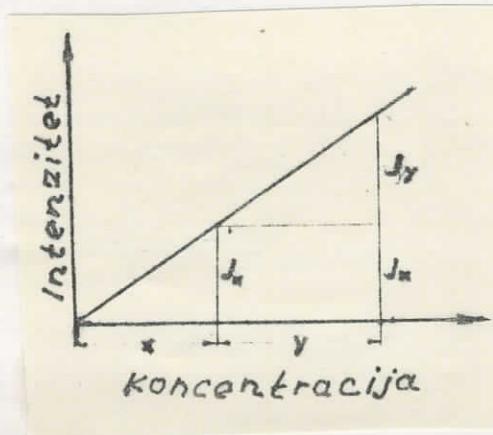
Pri RFA meri se intenzitet karakterističnog fluorescentnog zračenja I_x elementa, čija se odredjena količina x nalazi u preparatu.

U drugom uzorku se istoj količini supstance daje jedna poznata količina y određenog elementa ("dodatak preparata") i dobija se ponovo intenzitet fluorescentnog zračenja koji iznosi $I_x + I_y$.

Iz razlike ove dve veličine merenja može se iz dodatne količine sadržaju zaključiti nepoznati analizirani uzorak. Jednačina:

$$x = \frac{y}{I_y} I_x \quad (1.)$$

je lako razumljiva sa slike 7.



Slika 7.
Geometrijska osnova
aditivne metode

Metoda dodatka za baždarenje je u principu skraćeni postupak za izračunavanje vrednosti baždarenja, ona mora biti izjednačena sa postupkom koji se odnosi na unapred izmerena baždarenja.

Važenje baždarenja je samo onda zagarantovana, ako su merenja na supstanci analize pod istim uslovima uzeti, kao pri izvodjenju baždarenja.

Ako više faktora utiče na rezultat, tada se pretpostavka teško ostvaruje. U takvim slučajevima je pretpostavljena aditivna metoda jednog baždarenja, pošto ona mernu veličinu meri pod istim uslovima kao prevedene analize. Zbog toga se ona često koristi npr. u polarografiji.

I za RFA je često predložena aditivna metoda. Ipak se metoda redje upotrebljava zbog toga što pri merenju iziskuje preciznost.

Iz jednačine 1. vidi se da aditivnu metodu upotrebljavamo samo onda ako izmedju koncentracije elementa i intenziteta njegovog fluorescentnog zračenja postoji strog linearни odnos.

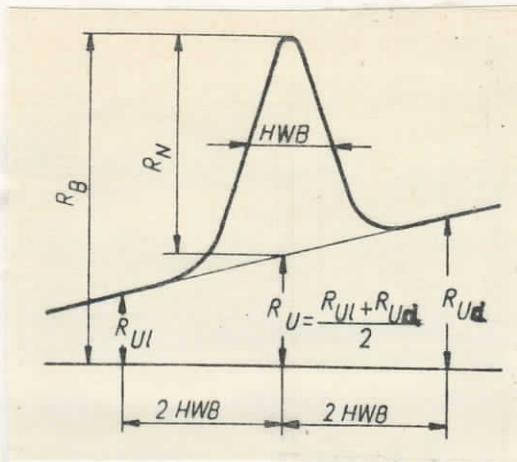
Daleko je poželjnije fon egzaktno odrediti i oduzeti od vrednosti merenja, da bi vrednost jednačine bila u početnoj tački koordinatnog sistema. Ovaj uslov se teško ostvaruje sa praškastim presovanim uzorcima.

Visoka tačnost merenja, koja je preduslov za uspešnu upotrebu aditivne metode, postiže se samo na preparatima sa egzaktnom homogenošću i ravnošću površine. Pokušaj RF analitičko određivanje jednog jedinog elementa u solima, legurama, silikatima i drugim čvrstim supstancama uz pomoć aditivne metode, izvodi se pre svega u rastopu boraxa.

Velike prednosti boraxovog rastopa, koji skoro sva jedinjenja rastapa i daje homogeni čvrst rastop već su mnogi autori upotrebili za RFA. Boraxov rastop ima drugu vrednost, da se sa efektom razblaživanja smanjuje matični efekat drugih prisutnih elemenata.

Za aditivnu metodu postoji (sa slike 7) izvedeni uslov da prava intenzitet-koncentracija prolazi kroz početnu tačku koordinatnog sistema. Zbog toga se može iz merene vrednosti, koja se izračunava na preparatu analize A i dodatnog preparata Z izračunati rezultat samo onda kada se prethodno u oba slučaja odbije intenzitet fona, za čije određivanje služi nulpreparat N. Ali, pošto u tim matricama fali element supstance za analizu i aditivna količina, fon u nul-preparatima nije identičan sa fonom u preparatima A i Z. Stoga se sa nul preparatom ne meri odmah samo intenzitet na liniji na kojoj leži određjeni element, nego s leva i s desna u jednom nesmetanom pravcu.

Slika 8.



Merena veličina u RFA
 R_B - bruto impuls
 R_N - neto impuls
 R_U - impulsi fona
 HWB - širina na polovini visine

Da bismo mogli da izvedemo analizu po aditivnoj metodi potrebne su nam sledeće tri merne veličine:

1. I_{x+u} - bruto intenzitet uzorka analize A
2. I_{x+y+u} - bruto intenzitet dodatnog preparata Z
3. I_u - intenzitet fona.

Pošto se svaka merna veličina pet puta meri, sa svaki intenzitet se računa procentualna standardna devijacija. Tzv. faktor greške f se dobija iz srednje veličine svih standardnih devijacija po sledećoj definisanoj jednačini:

$$f = \frac{\text{srednja standardna devijacija}}{100} \quad \text{u \%}$$

Iz toga sledi za odstupanje triju mernih veličina absolutni iznosi:

1. $\pm f I_{x+u}$ - analizirani uzorak A
2. $\pm f I_{x+y+u}$ - za dodatni uzorak Z
3. $\pm f I_u$ - za fon.

Izračunavanje rezultata analize po jednačini
 (1.) sa ubačenim mernim vrednostima:

$$x = \frac{\frac{I_{x+u} - I_u}{I_{x+y+u} - I_{x+u}}}{y} \quad (2.)$$

Očigledno je da vrednost x najviše odstupa od prave vrednosti analize, ako je brojilac jednačine (2) veći, a imenilac istovremeno manji ili obrnuto.

UZORCI PRAŠKASTOG OBLIKA

Izrede mernih uzoraka od materijala u praškastom obliku spada u najteže zadatke RFA. Među ove tehniko spada u najstarije načine pripremanje uzorka, deje gde kod strogih održavanja svih uslova pripremaju uzorce, reproducovane rezultate.

Pored tečne preprece naje može se dostići koeficijent variranja V (odnos standardne devijacije s i srednje vrednosti \bar{x} u procentima, $V = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$) od 1 do 5% pri rutinskom obavljanju.

Do sada se nisu mogli odrediti svi perimetri koji su opisani heterogenom strukturu praškastog uzorka. Zbog toga morsku uzorci za snalizu i poredjenje biti vrlo slični u odnosu na njihov mineralološki sastav i sastav veličine zrnsa.

Kod pripremanja praškastog uzorka treba obratiti pažnju na uticaj veličine zrnsa, njegovu podelu i sastav faze materijala. Potrebna finota zrnsa za jednu dobru snalizu veoma zavisi od određenog elementa (koeficijent variranje za resejanje merne vrednosti $< 1\%$).

Kod kvantitativnog određivanja elementa čiji su redni brojevi manji od 14 potrebne su finoće zrnsa ispod 1 μm.

Fino drobljenje konstantno i reproducujuće veličine zrna iziskuje obično dodatak odgovarajućeg sredstva za mlevenje. Kao pomoćno sredstvo za mlevenje odgovaraju između ostalog visoko molekularni alkoholi, trietenolemin, sirketne kiselina, freon, grafit i druge supstance. Vrste i količina dodatka se mora odrediti eksperimentalno.

Mnogobrojne teškoće nastaju kod pripremanja grubo zrnastih materijala u praškastom obliku sa određenim spektrom zrnsa. U najjednostavnijem slučaju kristalni i amorfni finjni materijali sastoje se od jedne faze. Drobljenjem postignute finoće zrnsa i podela zavisi od veličine zrna finjnog materijala, od čvrstine i kompljivosti.

Ako izmrvljeni materijal sadrži više faza različite sposobnosti mlevenja rezultira spektor zrnsa, koji zavisi od veličine finjnog zrnsa, delova faze i njihove sposobnosti.

mlevenje. Zbog toga se ne može postići skoro ni jedna jednaka podela zrna, samo upotrebom istih sparamata i požljivom održevanju trajanja mlevenja i određenom količinom supstanci uzorka verisajući sklop faze. Zbog toga se preporučuje da se ograniči gornje veličins zrna putem prosejanja i nekadašnjeg umanjivanja i da se paži na dobro homogenizovanje praška za analizu.

Kod procesa mlevenja može nastupiti čitav niz nepoželjnih reakcija. Takve reakcije su pre svega oksidacione pojave, odnosno zahvatanje ugljendioksida i vlaže iz vazduha. Oni mogu biti sprečeni prethodnim merama (mlevenje u vakuumu ili u atmosferi inertnog gasa).

Ova kratka primedba za fino mlevenje analizirajućeg materijala nagoveštava da je sposobnost agregata za mlevenje, određivanje određene količine uzorka i održavanje jednog jedinstvenog trajanja mlevenja važna pretpostavka za mogućnost reprodukcije spektra zrna.

Za optimiranje i egzaktno održavanje režima mlevenja neoprostivo je po mogućnosti što šire poznavanje sastava faze, predistorije (npr. uslovi lomljenja, - mlevenje i lagerovanje pre ulaska uzorka u laboratoriju analize) i reakcije materijala kod mehaničkog obradjivanja i lagerovanja.

U pojedinim slučajevima može jedna dovoljno fina analiza uzorka biti istraživana direktno kao prašak. Među je tehniku praška jednostavna i upotrebljiva u području vakuumskog merenja, za zahvatanje dugotrajanog fluorescentnog zračenja, ovaj način rada je pogoden samo u izuzetnim slučajevima za kvantitativnu analizu.

Tehniku praškastog oblika se obično upotrebljava kada treba ispitati veliki broj uzorka bez dodatka standardnih elemenata, sredstva za razblaživanje ili apsorbera, sa relativno neznatnim zahtevom za tačnost i reprodukciju rezultata analize.

Fluorescentni intenzitet kod nenebijenog i nebijenog praška je niži nego kod presovnog produkta. Tako npr. kod minerala intenzitet FeK λ linije u prvom slučaju je oko 12% s u drugom 3% ispod onog koji dobi-

Jamo za presovani produkt.

Fresovani uzorci bez dodatka vezivnog sredstva

Odredjena grupa supstance može se i bez dodatka vezivnog sredstva formirati u mehanički presovane uzorce. Za sposobnost presovanja materijala značajne su čvrstina i spektar zrna. Često je potrebno za povišenje mehaničkog stabiliteta presovanog uzorka upotrebiti pomoćne sredstva kao što su folije, poklopci ili prstenovi. Za presovanje, potrebna sredstva načinjena su obično od čvrstog metala. Kod upotrebe treba obratiti pažnju da polirane unutrašnje površine uvek ostaju čiste i glatke da bi postigli što ravnije merne površine i da bi izbegli habanje presnog pečata.

Pošto fluorescentni intezitet zavisi od strukture površine, debljine i poroznosti presovane tablete, odredjeni režim presovanja održava se uvek.

Sledeći parametri treba da budu uzeti u obzir kod stabilizovanja gustine pakovanja:

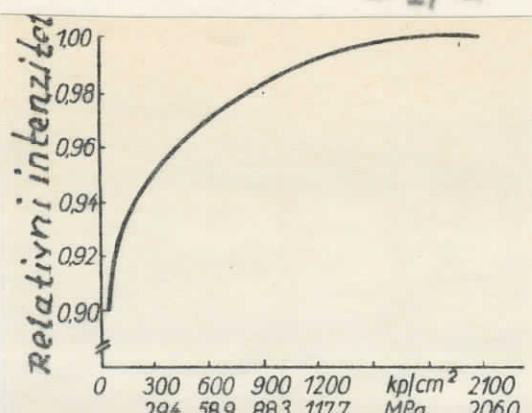
- upotreba konstantne količine uzorka,
- ravnomerno punjenje udubljenja pressa,
- pažnja na dobar odvod vazduha,
- mogućnost reproducovanja povećanja pritiska do maximuma,
- održavanje maksimalnog pritiska iznad zadovoljavajućeg, uvek jednako vreme.

Brzina povećanja pritiska naročito visine maksimalnog pritiska moraju biti odredjeni iz prethodnih pokušaja.

Za zavisnost pritiska i fluorescentnog intenziteta obično se uzima na slici 9 predstavljeni tipični tok.

Obično se radi o jednom pritisku od oko 100-500 MPa. Zavisnost pritiska je za elemente sa nižim rednim brojem bitno veći nego za elemente sa višim.





Slike 9.

Zavisnost fluorescentnog intenziteta od pritiska presovanja (feldspat-celulozna smeša 2:1, SiK₂-zrščenje)

Pritisak

U rutinskom redu korisno je upotrebiti automatske prese koje jednom već odredjene parametre presovnja ravnomerno održavaju. Kod prerade zgusnutog praška u trajnu tabletu ukazuje se da pod neupovoljnim uslovima u toku presovanja može da dođe do popucenja. Ovim materijelima pripadaju na primer taki koji pri gorenju pod pritiskom reaguju ili sadrže ostatke zapaljivih restvora.

Uticajem rendgenskog zrščenja i vakuuma oni predaju diskontinuirano zatvoreni vazduh. Ne ovaj nečin uistinu merenje na istom presovnom uzorku dovode do isparavanja i ispuštanja površine s time i do neupotrebljivih ispitivnih tela.

Stalnom upotrebom nestabilnih mernih tablet mors se računati na zsprljenje spektrometra. Osim toga oslobođenje gase produžava vreme za vakuumiranje.

Procesom tabletiranja bez vezivnog sredstva, sredstvo snalize se ne rezbležuje.

Presovni uzorci sa vezivnim sredstvima

Upotrebom vezivnog sredstva odgovarajuće količine, svaki posmatreni materijal praškastog oblika može se pretvoriti u mehanički stabilnu mernu tabletu. Pomoćno sredstvo za presovanje treba da:

- ukazuje na određenu plastičnost ili na sposobnost oblikovanja, da bi pod pritiskom i njime povezanim zagrevanjem nestao rastop ili čvrsti lepek (time se uzorek u tabletu čvrsto vezuje s delovi pore nastaju),
- ne poseduje osobine korozije s parata za presovanje i s parata za snalizu,

- određeni element emulzionog materijala ne sadrži posećno sredstvo za presovanje ili da sadrži samo u nesmetajućim koncentracijama,
- zbog spsorbcije da se sastoji iz elemenata čiji su redni brojevi manji od 9, to znači po mogućnosti da budu organske jedinjenja,
- ne reaguje sa materijalom za emulziju,
- po mogućnosti ne reaguje higroskopno.

Osim toga deo vezivnog sredstva treba da bude zadržan što je moguće neznatnije i u tačnom odnosu količine da se homogenizuje (najbolje u obliku ukupnog nekmednog drobljenja).

Voćani i celulozni prašak je najbolji za ovu upotrebu.

Vezivno sredstvo može se ručno mešati ili homogenizuje se u mlinu sa uzorkom prilikom zajedničkog mlevenja uzorka i vezivnog sredstva. Pre svega kod PVC i PVA prašaka zbog razvoja toplote može da dođe do lepljenja smeđe na zidove suda. Ovo lepljenje se može sprečiti dodavanjem izopropanola.

Kao vezivno sredstvo mogu se koristiti sledeće materije: parafin, stearin, polietilen, vosak, celuloza, borne kiseline.

EXPERIMENTALNI DEO

Zadatak diplomskog rada je odredjivanje količine Ca, Zn i Fe u mlečnom prehu ~~editivnom~~ metodom. U toku rada odredjivanje se vršilo na dve vrste mlečnog prsha od različite proizvodjače: Tovarna mlečnega prehu Murska Sobota i "Mlekare" Subotica.

Za prevljenje tablete uzeto je 10g mlečnog prsha i dodaci u različitim količinsma. Za odredjivanje Ca dodatak je CaCO_3 , za odredjivanje Zn, dodatak je ZnO , za odredjivanje Fe dodatak je Fe_2O_3 . Dodaci su takođe u preškestom obliku.

Količins mlečnog prsha i dodaci izmereni su na enolitičkoj vagi. Pre svakog merenja odredjivana je relativna Šuma.

Izmerene količine su izmeđusne i homogenizovane električnim mikserom. Potom je smeš presovana iz sledećih razloga:

1. intenzitet fluorescencije raste sa porastom gustine, što ovde znači sa porastom primjenjenog pritiska. Osim toga istiskuje se vazduh i smenjuje poroznost uzorka. Ova zavisnost intenziteta fluorescencije od pritiska je izraženija za niže stomske brojeve elementa.
2. Dobija se gletka površina uzorka i mnogo je pogodnije raditi sa čvrstom tabletom nego sa restresatim uzorcima.

Držeći tablete u spektrometru su cilindričnog oblika i mogu da prime tabletu prečnika ne većeg od 4 cm i ne manjeg od 3,7 cm. Zato je za presovanje praškastih uzorka konstruisan specijalen kelup.

Press u koju je stavljen napoljen i zatvoren kelup sa smešom je mala demonstraciona hidraulična pressa. Maksimalni pritisak koji se mogao ostvariti je $145,3 \text{ atm} = 14,7 \text{ MPa}$ (press je uljans, otvorenog tipa).

Posle presovanja iz kelupa se pomoću prstenskih vadi tableta. Zatvarač kelupa i klip fino su polirani tako da su tablete imale glistke površine.

Instrument za kvantitativnu spektrohemiju snelizu na kome su bile izvršena merenja, je potpuno

sutomstizoven analizator VRA - 20 proizvodjača VEB Carl Zeiss Jena.

Analizator je jednokenslan. Držeći uzorka predviđjeni su za cilindrične čvrste uzorke prečnika 4 cm.

Pobudjivanje fluorescencije vršeno je pomoću hromske rendgenske cevi se vođenim hledjenjem.

Najpovoljniji odnos napona i struje za red x - cevi je 2:1 pri čemu je napon izražen u kilovoltima s struje u milijamperima. Uredjaj je opremljen sa četiri kristala: LiF (200), EDDT, ADP i KAP.

Isto tako postoji mogućnost izmene kolimatorsa, koji određuje upadni ugao fluorescentnog zračenja na difrakcionu kristal. Analizator je snabdjeven sa dva detektora: scintilacionim NaJ (Tl) i protočnim proporcionalnim Ar/CH₄. Detektor se pri snimanju kreće po kružnici, opisujući ugao jednok dvostrukom uglu difrakcije (2θ) i intervalu 2° - 150° (optimorno 10° - 145°).

Moguće su četiri brzine snimanja tj. detektor se može kretati sledećim ugaonim brzinama: $0,25^\circ/\text{min}$, $0,5^\circ/\text{min}$, $1^\circ/\text{min}$ i $2^\circ/\text{min}$.

Snimljeni spekter se ispisuje na pokretnoj traci pišača keo odborj detektora u funkciji ugla njegovog skretanja.

Osetljivost pišača može se menjati u intervalu 10^1 - $3 \cdot 10^5$ impuls/ sec . Snimanje fluorescentnog spektra može se vršiti u vakuumskom ili vazdušnom režimu reda.

Osim generatore visokog napona, goniometarskog dela elektronike i pišača, uredaj je snabdjeven računarom marke Robotron KSR 4100 koji se koristi za kvantitativnu analizu (vodenje mernog instrumentsa i računanje). Uz kompjuter je spregnut i linijski teleprinter, koji služi za ispisivanje podataka i rezultata analize keo i za očitavanje potrebnih veličina.

Na želost računar je za vreme merenja bio u kveru tako da je merenje i ispisivanje broja impulsova vršeno "ručno".

Odredjivanje Cs u mlečnom prahu

Kod odredjivanja količine Cs u mlečnom prahu previla sam seriju od 6 tablets. Prva je od 10g čistog mlečnog praha, ostale tablete su tiskodje od 10g mlečnog praha plus dodaci CsCO_3 , i to u sledećim količinsma: 0,100g, 0,200g, 0,300g, 0,400g i 0,600g.

Merenje sam vršila na snalitičkoj vazi:

prazna časa	77,3334g
+ 10g mlečnog praha	87,3334g
+ dodatak CsCO_3	87,6335g

Ovako dobijenu smešu sam homogenizovala električnim mikserom oko 20 min. Homogenu smešu sipala sam u kalup i smestila u presu. Pritisak presovanja je bio iznad 100 atm, a održavala sam povremenim pumpanjem oko 10 min. Gotove tablete vodila sam iz prese a zatim sam vršila merenje intenziteta fluorescencije na instrumentu za analizu.

Ugaoi položaj pika spektralnih linija vodila sam iz kataloga u kome su dati položaji pikova spektralnih linija svih elemenata za različite kristale analizatora.

Tsko za CsK_L -liniju imamo položaje: $K_{\lambda_1}=112,95^\circ$

$K_{\lambda_2}=113,46^\circ$

Za merenje uzela sam K_{λ_1} jer je one intenzivnije.

Položaj K_{λ_3} -linije je $100,15^\circ$.

Uslovi merenja:

- merenje sam vršila na dva nivoa i to:
 $U_1=40\text{kV}$, $I_1=20\text{mA}$ i $U_2=20\text{kV}$, $I_2=10\text{mA}$
- kristal: LiF (200)
- kolimstor: 0,15
- scintilacioni detektor
- brzina kristala $1^\circ/\text{min}$
- brzina papira 30sec/cm
- osetljivost $3 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$.

Prvo sam vršila analizu mlečnog praha proizvodnje Tovarne mlečnega prahu Murska Sobota.

Najpre je trebalo odrediti fon. Za to je pisac iscrtao krivu za intenzitet K_3K u funkciji ugla 2θ .

Za odredjivanje ugla 2θ , na kome se meri fon za K_3 - liniju prema slici 8. uzete su 6 poluširine levo i desno od položaja pike i tako sam dobils uglove za $R_L = 119,06^\circ$, a za $R_D = 107,10^\circ$.

Za K_3 - liniju postupak je isti samo sam uzela 3 poluširine i tako dobils položaje za $R_L = 102,20^\circ$ i $R_D = 98,28^\circ$.

Fon je meren na čistom uzorku, tj. na tabletu koja je od 10 g čistog mlečnog praha. Dobijene vrednosti za fon na napunu $U_1 = 40 \text{ kV}$, $I_1 = 20 \text{ mA}$, date su u sledećoj tabeli. Vreme merenja je 10 sec, vršeno je pet merenja.

K_3 - linija

R_L ($119,06^\circ$)	R_D ($107,10^\circ$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
111	2098	1105
101	2064	1083
119	2099	1109
110	2032	1072
133	2023	1078

$$\bar{R} = 1089 \text{ imp}/10 \text{ sec} = I_u$$

$$V = 2\%$$

Objašnjenje:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^5 R_i}{n} - \text{srednja vrednost impulsa}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (R_i - \bar{R})^2}{n}} - \text{standardna devijacija}$$

$$V = \frac{s}{\bar{R}} \cdot 100\% - \text{koefficijent variranja}$$

K_3 - linija

R_L ($102,20^\circ$)	R_D ($98,28^\circ$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
2320	2340	2330
2283	2314	2299
2357	2393	2375
2340	2324	2332
2309	2371	2340

$$\bar{R} = 2335 \text{ imp}/10 \text{ sec} = I_u$$

$$V = 1\%$$

$\text{Ca K}\alpha$ -linija

8

7

6

5

4

3

2

1

0

$U = 40 \text{ kV}$

$I = 20 \text{ mA}$

$\text{LiF}(200)$

Osetljivost 3×10^3

Scintilacioni detektor

Brzina pomeranja 10 min^{-1}

Cr - cev

$\text{Ca K}\beta$ -linija

120 119,06

RL

115

110

107,10

RD

105

102,20

RL

100

98,28

RD

97

26

Zatim sam vršila merenja na svim tabletama i to se obe strane, tada sam proverila da li su tablete homogene, da li tablete imaju uniforman sastav, tj. da li je smeđa ravnomerno pomešana u celoj zapremini tablete. Ovo se moglo urediti uporedjujući intenzitete linije dobijene sa različitih strana tablete. Može se izvesti bilo uporedjenjem vrednosti intenziteta koje izbacuje piseč, ili uporedjivanjem visine krive koje crte ploter.

Rezultati merenja dati su u sledećoj tabeli:

	K _α -linija (112,95°)		K _β -linija (100,15°)	
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
čist uzorek	21262		7069	
10g mlečnog praha	21165 21074 21365 21378		7060 7154 7063 7057	
I _{x+u}	21249 V=0,6%		7081 V=0,6%	
10g mlečnog praha + 0,100g CaCO ₃	27766 27825 27646 27687 27707	27277 27462 27451 27500 27632	8690 8820 8464 8688 8569	8702 8746 8508 8581 8559
I _{x+y+u}	27725 V=0,3%	27460 V=0,5%	8646 V=2%	8619 V=1%
10g mlečnog praha + 0,200g CaCO ₃	33075 33534 33330 33288 33532	33247 33253 33366 33486 33511	9919 9987 9824 9958 9858	9940 9956 9963 9910 9980
I _{x+y+u}	33352 V=0,6%	33373 V=0,4%	9909 V=0,7%	9950 V=0,3%
10g mlečnog praha + 0,300g CaCO ₃	38919 39207 39062 39265 39008	38780 38945 39099 39411 39254	11011 11063 11383 11410 11266	11420 11417 11233 11303 11393
I _{x+y+u}	39092 V=0,4%	39098 V=0,6%	11227 V=2%	11353 V=0,7%
10g mlečnog praha + 0,400g CaCO ₃	44999 44756 44592 44796 44733	44013 43636 43844 44077 43793	12483 12553 12649 12591 12700	12508 12224 12304 12431 12380
I _{x+y+u}	44775 V=0,3%	44073 V=0,8%	12595 V=0,7%	12369 V=0,9%

10g mlečnog prah + 0,600g CaCO_3	54391 54331 54875 54995 54935	54977 55084 55298 55019 54970	14888 14962 14770 14929 14859	14880 14980 14900 14767 14850
I_{x+y+u}	54905 V = 0,6%	55070 V = 0,2%	14882 V = 0,5%	14871 V = 0,5%

Iste merenje sem vršile na napetu $U_2=20\text{kV}$ i $I_2=10\text{mA}$, ponovo sem merila fon na istim uglovima i dobile sem sledeće rezultate:

Za K_α - liniju

R_L ($119,06^\circ$)	R_D ($107,10^\circ$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
37	146	92
36	165	101
41	154	98
52	148	100
41	166	104

$$R = 99 \text{ imp}/10 \text{ sec} = I_u \\ V = 4\%$$

Za K_β - liniju

R_L ($102,20^\circ$)	R_D ($98,28^\circ$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
168	179	174
198	169	184
211	202	207
169	196	183
192	180	186

$$R = 187 \text{ imp}/10\text{sec} I_u \\ V = 7\%$$

Rezultati merenja na ostalim tabletama:

	K_{α} -linija ($112,95^{\circ}$)		K_3 -linija ($100,15^{\circ}$)	
	A - strana	B - strana	A - strana	B - strana
čist usorek 10g mlečnog prah	3354 3328 3470 3404 3375		965 970 960 985 960	
I_{x+u}	3386 V = 2%		968 V=2%	
10g mlečnog prah + 0,100g CaCO_3	4440 4521 4429 4599 4389	4492 4538 4493 4435 4504	1227 1203 1179 1254 1211	1215 1212 1214 1195 1211
I_{x+y+u}	4476 V =2%	4492 V=0,8%	1215 V=2%	1209 V=0,7%
10g mlečnog prah + 0,200g CaCO_3	5444 5489 5479 5420 5452	5670 5590 5626 5592 5620	1455 1435 1476 1454 1455	1479 1492 1381 1447 1448
I_{x+y+u}	5457 V=0,5%	5620 V=0,5%	1455 V=1%	1209 V=0,7%
10g mlečnog prah + 0,400g CaCO_3	7425 7362 7428 7347 7338	7294 7306 7128 7142 7175	1884 1937 1941 1855 1902	1891 1854 1874 1856 1890
I_{x+y+u}	7380 V=0,6%	7209 V=1%	1904 V=2%	1865 V=2%
10g mlečnog prah + 0,600g CaCO_3	9049 9216 9078 9052 9144	9099 9259 9293 9241 9155	2274 2296 2285 2318 2253	2219 2272 2289 2234 2282
I_{x+y+u}	9108 V=0,8%	9209 V=0,9%	2280 V=1%	2259 V=1%
10g mlečnog prah + 0,300g CaCO_3	6578 6471 6434 6407 6470	6407 6377 6539 6448 6494	1647 1698 1676 1700 1685	1718 1722 1691 1712 1683
I_{x+y+u}	6472 V=1%	6453 V=1%	1681 V=1%	1705 V=1%

Da bi odredile količinu Cs u mlečnom prahu, koristila sam jednačinu (2.) koja glasi:

$$x = \frac{\frac{I_{x+u} - I_u}{I_{x+y+u} - I_{x+u}}}{y}$$

Veličine I_{x+u} , I_{x+y+u} i I_u već sam izmerile. Da bi značajna vrednost y treba da izračunam koliko Cs ima u 1g CsCO_3 . To se radi prema sledećoj proporciji:

$$1\text{g } \text{CsCO}_3 : x\text{g Cs} = M_{\text{CsCO}_3} : M_{\text{Cs}}$$

gde je M_{CsCO_3} molekulska masa CsCO_3 i ona iznosi:

$$M_{\text{CsCO}_3} = M_{\text{Cs}} + M_{\text{C}} + 3M_{\text{O}} = 40,08 + 12,00 + 3 \cdot 15,99$$
$$M_{\text{CsCO}_3} = 100,06$$

a M_{Cs} je atomska masa Cs i ona iznosi 40,08.
Tako dobijamo:

$$1\text{g } \text{CsCO}_3 : x\text{g Cs} = 100,06 : 40,08$$
$$x = 0,4.$$

Znači 1g CsCO_3 sadrži 0,4g Cs.

Ako mlečnom prahu dodajemo 0,100g CsCO_3 , znači da ono sadrži 0,040g Cs, a to je upravo $y = 0,040$.

Kod daljeg računa impulsi su dati u imp/sec i zaokruženi su.

Za napon $U_1 = 40\text{kV}$ i $I_1 = \text{mA}$ dobijeni su sledeći rezultati:

I_{x+u}	K_2 -linija $I_u = 109 \text{ imp/sec}$		K_3 -linija $I_u = 254 \text{ imp/sec}$	
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,100g$	2125 imp/sec		709 imp/sec	
$x[g]$	2775 0,04 0,124 1,24	2746 0,04 0,130 1,30	865 0,04 0,122 1,22	862 0,04 0,124 1,24
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,200g$	3335 0,08 0,133 1,33	3337 0,08 0,133 1,33	991 0,08 0,135 1,35	995 0,08 0,135 1,35
$x[g]$				
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,300g$	3910 0,12 0,136 1,36	3910 0,12 0,136 1,36	1123 0,12 0,135 1,35	1155 0,12 0,134 1,34
$x[g]$				
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,400g$	4478 0,16 0,137 1,37	4407 0,16 0,144 1,44	1260 0,16 0,138 1,38	1237 0,16 0,144 1,44
$x[g]$				
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,500g$	5491 0,24 0,144 1,44	5507 0,24 0,143 1,43	1488 0,24 0,146 1,46	1437 0,24 0,146 1,46
$x[g]$				
$x[\beta]$				

Slični su rezultati za $U_2 = 20 \text{ kV}$ i $I_2 = 10 \text{ mA}$:

I_{x+u}	K_2 -linija $I_u = 10 \text{ imp/sec}$		K_3 -linija $I_u = 19 \text{ imp/sec}$	
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I_{x+u}	339 imp/sec		97 imp/sec	
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,100g$	448 0,04 0,121 1,21	449 0,04 0,120 1,20	122 0,04 0,124 1,24	121 0,04 0,130 1,30
$x[g]$				
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,200g$	546 0,08 0,130 1,30	562 0,08 0,120 1,20	146 0,08 0,127 1,27	145 0,08 0,130 1,30
$x[g]$				
$x[\beta]$				
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,300g$	647 0,12 0,128 1,28	645 0,12 0,129 1,29	168 0,12 0,130 1,30	171 0,12 0,126 1,26
$x[g]$				
$x[\beta]$				

	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
$\begin{array}{l} x=y+u \\ y=0,4 \cdot 0,400g \end{array}$	738 0,16 $x_{[E]}$ $x_{[S]}$	721 0,16 0,138 1,32	190 0,16 0,135 1,33	187 0,16 0,136 1,36
$\begin{array}{l} x=y+u \\ y=0,4 \cdot 0,600g \end{array}$	911 0,24 $x_{[E]}$ $x_{[S]}$	921 0,24 0,136 1,38	228 0,24 0,142 1,42	226 0,24 0,145 1,45

Na osnovu dobijenih rezultata vršila sam usrednjene - nje prvo svih koncentracija na naponu $U_1=40\text{kV}$ i $I_1=20\text{mA}$.

Za K_2 - liniju na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,135\text{g}$ $V=4,81\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,136\text{g}$ $V=3,54\%$.

Za K_3 -liniju

na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,136\text{g}$ $V=5,74\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,136\text{g}$ $V=0,67\%$.

Na naponu $U_2=20\text{kV}$ i $I_2=10\text{mA}$ za K_2 -liniju dobila sam sledeću srednju vrednost

na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,130\text{g}$ $V=5,72\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,129\text{g}$ $V=5,97\%$.

Za K_3 -liniju na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,131\text{g}$ $V=4,72\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,133\text{g}$ $V=4,98\%$.

Zatim sam vršila usrednjavanje rezultata dobijenih na K_2 & K_3 -liniji

na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,131\text{g}$ $V=0,58\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,131\text{g}$ $V=1,41\%$.

Potom sam usrednjavala dobijene srednje vrednosti na različitim naponima:

na strani A dobijeno je: $\bar{x}=0,134\text{g}$ $V=2\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x}=0,134\text{g}$ $V=2\%$

Srednje vrednosti ova dva rezultata da je u finalnu koncentraciju Ce u mlečnom prehu

$$\bar{x} = 0,134\text{g} \quad V = 1,4\%.$$

Istâ ročun i isto marenje su izvedene za drugi mlečni preh, proizvodnje "Mlekara" Subotice.

Određivanje fons za $U_1 = 40\text{kV}$ i $I_1 = 20\text{mA}$

K_2 - linijsa R_L (119,06°)	R_D (107,10°)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
79	1991	1035
77	1980	1029
72	1921	997
31	2029	1055
85	1939	1011

$$\bar{N} = 1025 \text{ imp/10 sec} = I_u \\ V = 2\%$$

K_3 - linijsa R_L (102,20°)	R_D (98,28°)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
2296	2255	2276
2535	2274	2304
2530	2259	2295
2534	2251	2293
2508	2281	2295

$$\bar{N} = 2295 \text{ imp/10 sec} = I_u \\ V = 0,5\%$$

	K_2 - linijsa (112,95°)		K_3 - linijsa (100,15°)	
	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
čist uzorek	19317		6767	
10g mlečnog preha	19412		6793	
	19420		6751	
	19407		6751	
	19534		6796	
I_{x+u}	19378 V=0,2%		6772 V=0,3%	
10g mlečnog preha + 0,100g CaCO_3	25451	25280	8129	8169
	25437	25216	8298	8146
	25313	25235	8279	8217
	25497	25356	8189	8129
	25471	25290	8222	8282
I_{x+y+u}	25434 V=0,3%	25275 V=0,2%	8223 V=1%	8190 V=1%
10g mlečnog preha + 0,200g CaCO_3	31483	31030	9412	9605
	31239	31037	9572	9663
	31457	31057	9472	9538
	31498	31198	9585	9586
	31614	31044	9526	9405
I_{x+y+u}	31458 V=0,4%	31073 V=0,2%	9513 V=0,2%	9547 V=1%

- 31 -

	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
10g mlečnog preha + 0,300 g CaCO ₃	36865 36907 36798 36833 36849	37109 37290 37253 37397 38233	10723 10690 10825 10759 10648	10614 10726 10859 10795 10691
I _{x+y+u}	36800 V=0,4%	37256 V=0,3%	10729 V=1%	10777 V=1%
10g mlečnog preha + 0,400 g CaCO ₃	42591 42615 42601 42656 42630	42969 42785 42939 42855 42856	12000 11963 11929 11976 11944	12136 12101 11995 12146 12028
I _{x+y+u}	42619 V=0,1%	42881 V=0,2%	11962 V=0,2%	12081 V=1%
10g mlečnog preha + 0,600 g CaCO ₃	52436 52518 52569 52689 52337	51433 51674 51643 51543 51572	14372 14519 14417 14526 14433	14197 14082 14147 14190 14066
I _{x+y+u}	52510 V=0,3%	52584 V=0,1%	14405 V=1%	14136 V=0,3%

Ista merenja su izvršena na naponu U₂=20kV i I₂=10mA

Merenje fone:

K₂-linije

R _L (119,06°)	R _D (107,10°)	R = $\frac{R_L + R_D}{2}$
43	146	97
34	139	87
43	165	104
40	169	105
34	153	84

$$\bar{N} = 95 \text{ imp/10 sec} = I_u$$

$$V = 10\%$$

K ₃ -linije R _L (102,20°)	R _D (98,28°)	R = $\frac{R_L + R_D}{2}$
195	198	196
176	196	186
186	183	185
194	188	191
190	185	188

$$\bar{N} = 189 \text{ imp/10 sec} = I_u$$

$$V = 2\%$$

	K _L -linija (112,95°)		K _z -linija (100,15°)	
	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
čist uzorek 10g mlečnog preha	3105 3191 3188 3158 3176		929 955 924 926 956	
I _{x+u}	3163 V=1%		938 V=2%	
10g mlečnog preha + 0,100g CeCO ₃	4147 4182 4143 4153 4145	4310 4245 4296 4270 4270	1148 1163 1155 1140 1147	1150 1124 1140 1190 1175
I _{x+y+u}	4154 V=0,4%	4278 V=1%	1147 V=1%	1156 V=2%
10g mlečnog preha + 0,200g CeCO ₃	5213 5293 5193 5286 5323	5204 5246 5196 5280 5194	1394 1418 1433 1424 1445	1385 1315 1346 1397 1374
I _{x+y+u}	5262 V=1,1%	5224 V=1%	1423 V=1%	1356 V=3%
10g mlečnog preha + 0,300g CeCO ₃	6117 6175 6108 6095 6083	6255 6292 6236 6232 6273	1603 1593 1594 1580 1599	1618 1661 1655 1618 1657
I _{x+y+u}	6115 V=1%	6758 V=0,4%	1594 V=1%	1638 V=1%
10g mlečnog preha + 0,400g CeCO ₃	7110 7172 7124 7174 7074	7142 7251 7208 7128 7212	1815 1797 1862 1810 1821	1836 1856 1871 1807 1850
I _{x+y+u}	7131 V=1%	7188 V=1%	1821 V=1%	1840 V=1%
10g mlečnog preha + 0,600g CeCO ₃	8732 8756 8883 8759 8758	8465 8692 8463 8574 8569	2196 2196 2119 2222 2162	2186 2179 2186 2121 2150
I _{x+y+u}	8777 V=1%	8553 V=1%	2179 V=2%	2164 V=1%

Kao i kod prethodnih rezultata i ovde se računaju koncentracije prema zedetoj jedinici (2.):

	K ₂ - linije I _u =103 imp/sec	K ₃ - linije I _u =229 imp/sec		
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I _{x+u}	1938 imp/sec		677 imp/sec	
I _{x+y+u} y=0,4•0,100g	2543 0,04 0,121 1,21	2528 0,04 0,124 1,24	822 0,04 0,124 1,24	819 0,04 0,126 1,26
I _{x+y+u} y=0,4•0,200g	5146 0,08 0,122 1,22	5107 0,08 0,126 1,26	951 0,08 0,131 1,31	955 0,08 0,129 1,29
I _{x+y+u} y=0,4•0,300g	3680 0,12 0,126 1,26	3726 0,12 0,123 1,23	1073 0,12 0,136 1,36	1078 0,12 0,154 1,34
I _{x+y+u} y=0,4•0,400g	4252 0,16 0,126 1,26	4283 0,16 0,125 1,25	1196 0,16 0,138 1,38	1208 0,16 0,155 1,55
I _{x+y+u} y=0,4•0,600g	5251 0,24 0,133 1,33	5258 0,24 0,133 1,33	1440 0,24 0,141 1,41	1414 0,24 0,146 1,46

slični su rezultati za U₂=20kV i I₂=10mA :

	K ₂ - linije I _u = 10imp/sec	K ₃ - linije I _u =19imp/sec		
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I _{x+u}	316 imp/sec		94 imp/sec	
I _{x+y+u} y=0,4•0,100g	415 0,04 0,124 1,24	428 0,04 0,109 1,09	115 0,04 0,143 1,43	116 0,04 0,156 1,46
I _{x+y+u} y=0,4•0,200g	526 0,08 0,117 1,17	522 0,08 0,119 1,19	142 0,08 0,125 1,25	136 0,08 0,143 1,43
I _{x+y+u} y=0,4•0,300g	612 0,12 0,124 1,24	626 0,12 0,119 1,19	159 0,12 0,138 1,38	164 0,12 0,129 1,29
I _{x+y+u} y=0,4•0,400g	713 0,16 0,123 1,23	719 0,16 0,122 1,22	182 0,16 0,136 1,36	184 0,16 0,153 1,33

	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I_{x+y+u} $y=0,4 \cdot 0,600g$	878 0,24	855 0,24	218 0,24	216 0,24
$\bar{x} [g]$ $\bar{x} [\%$	0,131 1,31	0,136 1,36	0,145 1,45	0,148 1,48

Na osnovu dobijenih rezultata vršila sam usrednjavanje prvo svih koncentracije na naponu $U_1 = 40kV$ i $I_1 = 20mA$.

Za K_L -liniju na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,126 g$ $V = 3,56\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,126 g$ $V = 2,28\%$.

Za K_3 -liniju na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,134 g$ $V = 4,45\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,134 g$ $V = 5,11\%$.

Zatim sam vršila usrednjavanje rezultata dobijenih na K_L - i K_3 -liniji,
na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,130 g$ $V = 3,10\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,130 g$ $V = 3,10\%$.

Na naponu $U_2 = 20kV$ i $I_2 = 10mA$ za K_L -liniju dobila sam sledeće srednje vrednosti:
na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,124 g$ $V = 3,59\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,121 g$ $V = 7,19\%$

Za K_3 -liniju na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,137 g$ $V = 5,11\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,138 g$ $V = 4,97\%$

Zatim sam vršila usrednjavanje rezultata dobijenih na K_L i K_3 -liniji,
na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,131 g$ $V = 3,15\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,130 g$ $V = 6,56\%$

Potom sam usrednjavala dobijene srednje vrednosti na različitim naponima:
na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,131 g$ $V = 0,19\%$
na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,130 g$ $V = 1\%$

Srednja vrednost ova dva rezultata daje nam finalnu koncentraciju
Cs u mlečnom preku $\bar{x} = 0,131 g$ $V = 2\%$

Odredjivanje Zn u mlečnom prehu

Kod odredjivanja količine Zn u mlečnom prehu, previše su serijski od 6 tablet. Prva je od 10g čistog mlečnog preha a ostale tablete su tekodje od 10g mlečnog preha plus dodaci ZnO i to u sledećim količinsima: 0,010g, 0,015g, 0,020g, 0,025g i 0,030g.

Merenje, homogenizovanje i presovanje vršeno je pod istim uslovima kao i kod odredjivanja Ce. Ugsoni položaj pike spektralnih linija vodili su iz kataloga. Teko za ZnK_{λ} - liniju imaju položaj: $41,47^{\circ}$ a za K_{β} -liniju $37,51^{\circ}$.

Zbog male koncentracije cinka u mlečnom prehu ne može se pobuditi K_{β} -linija i zato je merenje vršeno samo na K_{λ} -liniji.

Uslovi merenja su isti kao i za odredjivanje Ce u mlečnom prehu osim nespone. Uzeto je $U_1=50kV$, $I_1=15mA$ i $U_2=40kV$, $I_2=20mA$.

Za odredjivanje fona pišeš je insertao krivu za K_{λ} -liniju, prema slici 8 odredili su fon za K_{λ} -liniju. Uzete su dve poluširine levo i desno od položaja pike i tako su dobili uglove za R_L $42,40^{\circ}$ a za R_D $40,90^{\circ}$.

Fon je meren na čistom uzorku, tj. na tabletu koja je od 10g čistog mlečnog preha. Dobijene vrednosti za fon na naponu $U_1=50kV$ i $I_2=15mA$ dste su u sledećoj tabeli. Vreme merenja je 10 sec, vršeno je pet merenja.

K_{λ} - linije R_L ($42,40^{\circ}$)	R_D ($40,90^{\circ}$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
3241	3542	3592
3212	3525	3569
3282	3543	3413
3258	3595	3412
3258	3576	3417

$$\bar{R} = 3400 \text{ imp/10 sec} = I_u$$

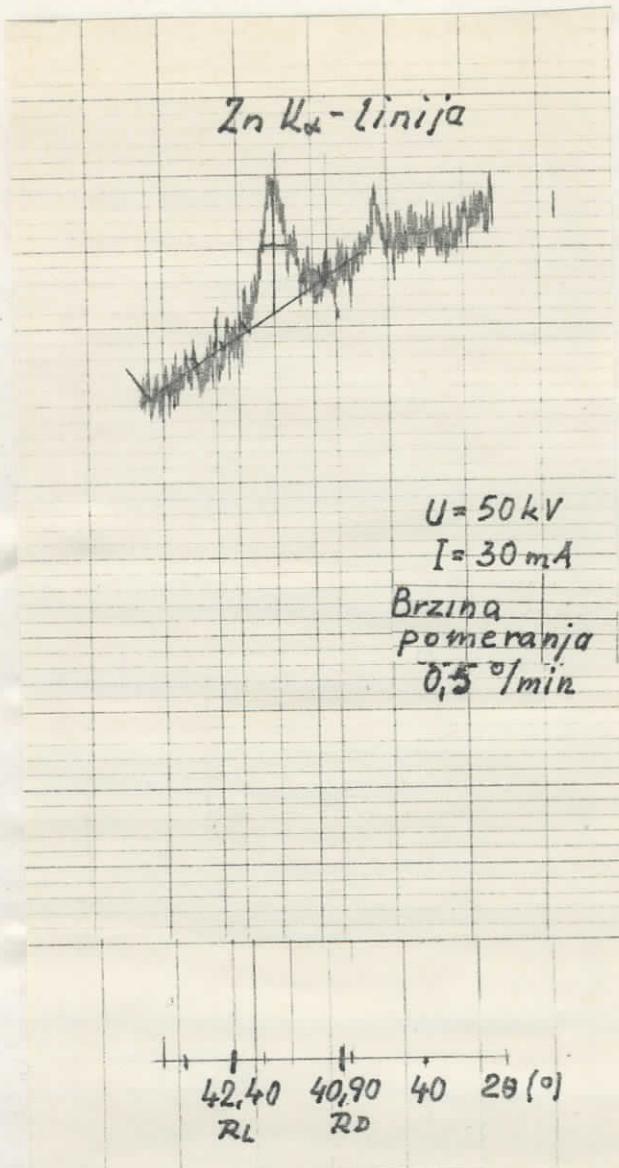
$$V = 15$$

ODREĐIVANJE FONA NA NAPONU $U_2=40kV$, $I_2=20mA$

R_L ($42,40^{\circ}$)	R_D ($40,90^{\circ}$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
7677	8293	7986
7770	8510	8140
7657	8334	8011
7695	8358	8027
7695	8496	8096

$$\bar{R} = 80,52 \text{ imp/10 sec} = I_u$$

$$V = 15$$



Spekter ZnK_α-linije za
određivanje fona.

Zatim sam vršile merenje na svim tablете i to sa obe strane i tako proverila da li su tablete homogene, imaju li uniforman sastav tj. da li je smeš revacionao pomešan u celoj zapremini tablete. Ovo sam uradila upoređujući intenzitete linije dobijene na različitim stranama tablete, a moglo se izvesti bilo upoređivanjem vrednosti intenziteta koje izbacuje pisac ili upoređivanjem visine krive koje crta ploter.

Rezultati merenja deti su u sledećoj tabeli:

K_{α} -linija (41,74°)

	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
	$U_1 = 50kV$	$I_1 = 15mA$	$U_2 = 40kV$	$I_2 = 20mA$
čist uzorak	4013		9219	
10g mlečnog	4031		9221	
preha	4052		9572	
	4026		9236	
	4046		9255	
I_{x+u}	4034 V=0,4%		9277 V=1%	
10g mlečnog	18266	18163	37846	37959
preha +	18412	18246	37711	37751
0,010g	18283	18249	37687	37968
ZnO	18421	18267	37897	37799
	18424	18208	37677	38010
I_{x+y+u}	18561 V=0,4%	18227 V = 2%	3763 V = 0,3%	37897 V=0,3%
10g mlečnog	29480	29839	60574	60742
preha +	29707	29812	60391	60582
0,015g	29655	29669	60641	60606
ZnO	29524	29586	60463	60355
	29582	29558	60617	60607
I_{x+y+u}	29590 V=0,3%	29693 V=0,4%	60537 V=0,2%	60538 V=0,3%
10g mlečnog	36233	36163	73929	73571
preha +	36126	36106	74063	75513
0,020g	36117	36006	73553	73463
ZnO	36194	36219	73733	73679
	36277	36189	73400	73415
I_{x+y+u}	36189 V=0,2%	36137 V=0,2%	73736 V=0,4%	73528 V=0,1%
10g mlečnog	43625	43712	88165	88616
preha +	43639	43752	88354	88517
0,025g	43541	43589	88428	88612
ZnO	43575	43605	88059	88415
	43535	43617	88316	88649
I_{x+y+u}	43583 V=0,1%	43655 V=0,2%	88264 V=2%	88561 V=0,1%
10g mlečnog	49869	49860	101680	101825
preha +	50066	49771	101287	101686
0,030g	50072	49777	101541	101691
ZnO	49739	49871	101253	101503
	49950	49766	101696	101802
I_{x+y+u}	49937 V=0,3%	49808 V=1%	101491 V=0,2%	101701 V=0,1%

Da bi odredile količinu Zn u mlečnom prehu, koristila sam jednačinu (2.) koja glasi:

$$x = \frac{I_{x+u} - I_u}{I_{x+y+u} - I_{x+u}} \cdot y$$

Za vrijednost y treba izračunati koliko Zn ima u 1g ZnO. To se radi prema sledećoj proporciji:

$$1g \text{ ZnO} : xg \text{ Zn} = M_{\text{ZnO}} : M_{\text{Zn}}$$

gdje je M_{ZnO} molekulsko mase ZnO i ona iznosi:

$$M_{\text{ZnO}} = M_{\text{Zn}} + M_{\text{O}} = 63,37 + 15,99$$

$$M_{\text{ZnO}} = 79,36$$

s M_{Zn} je atomski mase Zn i ona iznosi $M_{\text{Zn}} = 63,37$.

Tako dobijemo: $1g \text{ ZnO} : xg \text{ Zn} = 79,36 : 63,37$

$$x = 0,8$$

Ako mlečnom prehu dodajemo 0,010g ZnO, znači da one sadrži 0,008g Zn, s to je upravo $y = 0,008$.

Kod daljeg računa impulsi su dati u imp/sec i zaokruženi su.

	$U_1 = 30kV$	$I_1 = 15mA$	$U_2 = 40kV$	$I_2 = 20mA$
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
I_{H}	340 imp/sec		805 imp/sec	
$I_{\text{H+H}}$	405 imp/sec		928 imp/sec	
$I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $y=0,8 \cdot 0,010g$	1836 0,008 $x[10^{-3}]$ $x[10^{-2}]$	1823 0,008 0,352 3,52	3776 0,008 0,346 3,46	3790 0,008 0,344 3,44
$I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $y=0,8 \cdot 0,015g$	2959 0,012 $x[10^{-3}]$ $x[10^{-2}]$	2969 0,012 0,296 2,96	6054 0,012 0,288 2,88	6054 0,012 0,288 2,88
$I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $y=0,8 \cdot 0,020g$	3619 0,016 $x[10^{-3}]$ $x[10^{-2}]$	3614 0,016 0,313 3,13	7374 0,016 0,305 3,05	7355 0,016 0,306 3,06
$I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $y=0,8 \cdot 0,025g$	4558 0,020 $x[10^{-3}]$ $x[10^{-2}]$	4565 0,020 0,318 3,18	8826 0,020 0,312 3,12	8856 0,020 0,310 3,10
$I_{\text{H}_2\text{O}_2}$ $y=0,8 \cdot 0,030g$	4994 0,024 $x[10^{-3}]$ $x[10^{-2}]$	4981 0,024 0,302 3,02	10149 0,024 0,320 3,20	10170 0,024 0,319 3,19

Na osnovu dobijenih rezultata sam vršila usrednjavanje prvo svih koncentracija na neponu $U_1 = 30kV$ i $I_1 = 15mA$

na stremi A dobijeno je: $\bar{x} = 0,322\text{mg}$ $V = 5,75\%$

na stremi B dobijeno je: $\bar{x} = 0,317\text{ mg}$ $V = 6,64\%$

Na naponu $U_2 = 40\text{kV}$ i $I_2 = 20\text{mA}$

na stremi A dobijeno je: $\bar{x} = 0,314\text{ mg}$ $V = 6,08\%$

na stremi B dobijeno je: $\bar{x} = 0,313\text{mg}$ $V = 5,86\%$

Zetim sem usrednjavala dobijene srednje vrednosti na razlicitim naponima

na stremi A dobijeno je: $\bar{x} = 0,318\text{mg}$ $V = 1,26\%$

na stremi B dobijeno je: $\bar{x} = 0,315\text{mg}$ $V = 0,50\%$

Srednje vrednost ova dva rezultata da je uem finslju koncentraciju Zn u mlečnom prehu

$$\bar{x} = 0,317\text{mg} \quad V = 0,47\%$$

Isti rečun i iste merenja su izvedeni drugom mlečnom prehu proizvodnje "Mlekare" Subotice.

Odredjivanje fona za $U_1 = 40\text{ kV}$ i $I_1 = 20\text{mA}$

K_L - linijs

R_L (42, 40°)	R_D (40, 90°)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
7516	8359	7950
7632	8371	8002
7621	8226	7924
7556	8229	7893
7528	8337	7933

$$\bar{N} = 7934 \text{ imp/10sec} = I_u$$

$$V = 1%$$

Odredjivanje fona za $U_2 = 30 \text{ kV}$ i $I_2 = 15\text{mA}$

K_D - linijs

R_L (42, 40°)	R_D (40, 90°)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
3361	3558	3460
3173	3542	3558
3218	3534	3576
3163	3501	3332
3158	3533	3346

$$\bar{N} = 33,75 \text{ imp/10sec} = I_u$$

$$V = 1%$$

Rezultati merenja na ostalim tabelama dati su u sledećoj tabeli:

K_α-linije (41,74°)

	$U_1 = 40\text{kV}$	$I_1 = 20\text{mA}$	$U_2 = 30\text{kV}$	$I_2 = 15\text{mA}$
	A - strane	B - strane	A - strane	B - strane
čist uzorak	9446		4152	
10g mlečnog	9331		4158	
prah	9346		4141	
	9345		4090	
	9335		4105	
I_{x+u}	9361 V=1%		4125 V=1%	
10g mlečnog	38969	38748	18834	18765
prah +	38867	38730	18688	18461
0,010g	38952	38778	18781	18617
ZnO	38888	38861	18946	18653
	38959	38990	18720	18555
I_{x+y+u}	38923 V=0,1%	38821 V=0,3%	18794 V=1%	18601 V=1%
10g mlečnog	57298	59846	27655	29121
prah +	57345	59852	27699	29161
0,015g	57371	59520	27828	29101
ZnO	57307	59568	27585	28962
	57347	59807	27707	29251
I_{x+y+u}	57334 V=0,1%	59713 V=0,3%	27695 V=0,3%	29115 V=0,3%
10g mlečnog	69990	69677	33995	33915
prah +	69701	70066	34301	33955
0,020g	70152	69609	34055	33912
ZnO	69845	69797	34084	33962
	70149	69787	34066	34051
I_{x+y+u}	69967 V=0,3%	69787 V=0,3%	34100 V=0,3%	33955 V=0,2%
10g mlečnog	85435	84280	41961	41119
prah +	85772	84266	41648	41109
0,025g	85951	84196	42063	41519
ZnO	85220	84007	41654	41129
	85959	84279	41964	41504
I_{x+y+u}	85783 V=0,2%	84206 V=1%	41859 V=0,5%	41212 V=0,3%
10g mlečnog	96402	94692	46961	46462
prah +	96069	94455	46854	46174
0,030g	96483	94273	46801	46002
ZnO	96249	94650	47031	46571
	96082	94091	46885	46564
I_{x+y+u}	96257 V=0,2%	94438 V=0,3%	46906 V=0,2%	46315 V=0,5%

Koncentracije se računaju preko jednačine (2.), dobijeni su sledeći rezultati:

	$U_1=40\text{kV}$	$I_1=20\text{mA}$	$U_2=30\text{kV}$	$I_2=15\text{mA}$
	A - strana	B - strane	A - strana	B - strane
I_u		794 imp/sec		537 imp/sec
I_{x+u}		936 imp/sec		412 imp/sec
\bar{I}_{x+y+u} $y=0,8 \cdot 0,010g$ $x[\text{mg}]$ $x[10^{-3}\%]$	3892 0,008 0,384 3,84	3882 0,008 0,386 3,86	1879 0,008 0,409 4,09	1860 0,008 0,414 4,14
\bar{I}_{x+y+u} $y=0,8 \cdot 0,015g$ $x[\text{mg}]$ $x[10^{-3}\%]$	5733 0,012 0,355 3,55	5972 0,012 0,388 3,88	2769 0,012 0,382 3,82	2912 0,012 0,360 3,60
\bar{I}_{x+y+u} $y=0,8 \cdot 0,020g$ $x[\text{mg}]$ $x[10^{-3}\%]$	6997 0,016 0,375 3,75	6979 0,016 0,376 3,76	3410 0,016 0,400 4,00	3396 0,016 0,402 4,02
\bar{I}_{x+y+u} $y=0,8 \cdot 0,025g$ $x[\text{mg}]$ $x[10^{-3}\%]$	8578 0,020 0,372 3,72	8421 0,020 0,379 3,79	4186 0,020 0,397 3,97	4121 0,020 0,404 4,04
\bar{I}_{x+y+u} $y=0,8 \cdot 0,030g$ $x[\text{mg}]$ $x[10^{-3}\%]$	9626 0,024 0,392 3,92	9444 0,024 0,401 4,01	4991 0,024 0,393 3,93	4631 0,024 0,427 4,27

Na osnovu dobijenih rezultata vršile sam usrednjavanje prvo svih koncentracija na naponu $U_1=40\text{kV}$ i $I_1=20\text{mA}$

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,376 \text{ mg} \quad V=3,32\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,376 \text{ mg} \quad V=5,55\%$

Na naponu $U_2=30\text{kV}$ i $I_2=15\text{mA}$

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,396 \text{ mg} \quad V=2,23\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,401 \text{ mg} \quad V=5,60\%$.

Zetim sam usrednjavala dobijene srednje vrednosti na različitim naponima:

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,386 \text{ mg} \quad V=2,59\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,389 \text{ mg} \quad V=3,22\%$.

Srednja vrednost ova dva rezultata daje nam finalnu koncentraciju Zn u mlečnom prehu:

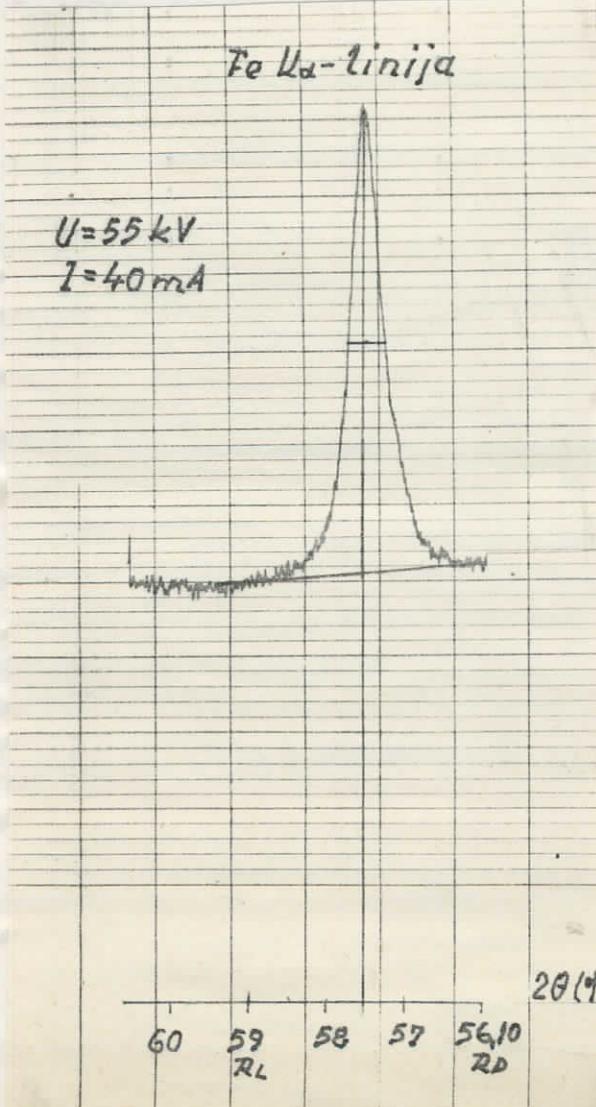
$$\bar{x} = 0,387 \text{ mg} \quad V = 0,33\%$$

Odredjivanje Fe u mlečnom prshu

Kod odredjivanja Fe u mlečnom prshu previle sam tablete od 10g čistog mlečnog prshe sa dodatcima Fe_2O_3 i to u sledećim količinsma: 2,5mg, 5mg, 7,5mg i 10mg. Merenje, homogenizovanje i presovsuje vršeno je pod istim uslovima kao i kod odredjivanja Cs. Ugsoni položaj FeK_{α} -linije je $57,45^{\circ}$.

Uslovi merenja su isti kao i za odredjivanje Ce u mlečnom prshu osim što je radio protočni i scintilacioni detektor, a napon je bio $U_1=55kV$ i $I_1=40mA$ a $U_2=45kV$ i $I_2=30mA$.

Za odredjivanje fona, piseč je iscrtao krivu u funkciji ugla 2θ . Za odredjivanje ugla na kom se meri fon prema slici 8 uzete su tri poluširine levo i desno od položaja piksa i tako su dobijeni uglovi za R_L 59° a za R_D $56,10^{\circ}$. Fon je meren na čistom uzorku, dobijene vrednosti su naponi $U_1=55kV$ i $I_1=40mA$, daje su u sledećoj tabeli. Vreme merenja je 10 sec, vršeno je pet merenja.



Spekter FeK_{α} -linije
za odredjivanje fona

$R_L (59^\circ)$	$R_D (56,1^\circ)$	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
19832	21251	20541
20211	20797	20504
20271	21430	20850
19991	21447	20719
20378	21536	20957

$$\bar{R} = 20714 \text{ imp/10sec} = I_u$$

$$V = 0,84\%$$

Merenje fona na osnova $U_2 = 45\text{kV}$ i $I_2 = 30\text{mA}$

$R_L (59^\circ)$	$R_D (56,1^\circ)$	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
10286	10695	10491
10095	10902	10499
10200	10796	10498
10162	10594	10378
10179	10786	10483

$$\bar{R} = 10470 \text{ imp/10sec} = I_u$$

$$V = 0,44\%$$

Rezultati merenja na ostalim tebletema dati su u sledećoj tabeli.

K_X - linijs (57,45°)		$U_1 = 55\text{kV}$ $I_1 = 40 \text{ mA}$		$U_2 = 45\text{kV}$ $I_2 = 30\text{mA}$				
A - strans		B - strans		A - strans				
čist uzorek	21229			11118				
10g mlečnog	21319			10910				
praha	21287			10849				
	21324			10902				
	21424			10929				
I_{X+u}	21317	V=0,3%		10942	V=0,8%			
10g mlečnog	37909	38299		21693	21810			
praha +	38361	37971		21805	21352			
5mg	38671	38125		21743	21955			
$Fe_{2,3}O_3$	38478	37945		21882	21891			
	38609	38238		21744	21656			
I_{X+y+u}	38406	V=0,7%	38116	V=0,4%	21774	V=0,3%	21753	V=1%
10g mlečnog	49440	51379		29027	30105			
praha +	49790	51433		29252	30380			
10 mg	49353	51293		29033	30542			
$Fe_{2,3}O_3$	49639	51394		29208	30155			
	49532	51669		29267	30422			
I_{X+y+u}	49511	V=0,4%	51433	V=0,5%	29157	V=0,4%	30320	V=0,6%

	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
10g mlečnog preha + 7,5 mg Fe_2O_3	43327 42913 43098 43078 42890	42625 42502 42588 42561 42328	25118 25256 25246 25115 25206	24737 24774 24821 24699 24465
I_{x+y+u}	43061 V=0,4%	42521 V=0,4%	25188 V=0,3%	24700 V=0,5%

Da bi odredili količinu Fe u mlečnom prehu koristile sam jednočinu (2.).

Za vrednost y treba da izrečunom koliko Fe ima u 1g Fe_2O_3 . To se radi prema sledećoj proporciji:

$$1g Fe_2O_3 : xg Fe = M_{Fe_2O_3} : 2M_{Fe}$$

gde je $M_{Fe_2O_3}$ molekulska masa Fe_2O_3 i ona iznosi:

$$M_{Fe_2O_3} = 2M_{Fe} + 3M_O = 111,69 + 47,97$$

$$M_{Fe_2O_3} = 159,66$$

a M_{Fe} je atomski masa Fe i ona iznosi 55,85. Tako dobijamo:

$$1g Fe_2O_3 : xg Fe = 159,66 : 111,69$$

$$x = 0,7$$

Ako mlečnom prehu dodejemo 0,005g Fe_2O_3 ona sadrži y= 0,0055g Fe. Kod daljeg rečuna impulsi su dati u imp/sec i zaokruženi su.

	$U_1=55kV$		$U_2=45kV$	
	A - strene	B - strene	A - strene	B - strene
I_u	2071 imp/sec		1047 imp/sec	
I_{x+y+u}	2132 imp/sec		1094 imp/sec	
I_{x+y+u} $y=0,7 \cdot 0,005g$	5841 0,0035 0,123 $\times 10^{-5}$ %	5812 0,0035 0,125 1,23	2177 0,0035 0,152 1,52	2173 0,0035 0,155 1,53
I_{x+y+u} $y= 0,7 \cdot 0,0075g$	4306 0,00525 0,145 $\times 10^{-5}$ %	4252 0,00525 0,149 1,45	2518 0,00525 0,174 1,74	2470 0,00525 0,179 1,79
I_{x+y+u} $y=0,7 \cdot 0,010g$	4951 0,007 0,149 $\times 10^{-5}$ %	5143 0,007 0,140 1,49	2916 0,007 0,181 1,81	3032 0,007 0,170 1,70

Na osnovu dobijenih rezultata vräile sam usredjujevenje prvo svih koncentracije na naponu $U_1=55\text{kV}$ i $I_1=40\text{mA}$.

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,159\text{mg}$ $V=1,14\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,158\text{mg}$ $V=0,99\%$

Na naponu $U_2=45\text{kV}$ i $I_2=30\text{mA}$

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,169\text{mg}$ $V=1,23\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,167\text{mg}$ $V=1,10\%$.

Zetim sam usrednjivsala dobijene srednje vrednosti.
na različitim naponima

na streni A dobijeno je: $\bar{x}=0,154\text{mg}$ $V=1,50\%$

na streni B dobijeno je: $\bar{x}=0,153\text{mg}$ $V=1,45\%$.

Srednja vrednost ova dve rezultata daju nam finalnu koncentraciju Fe u mlečnom prahu:

$$\bar{x} = 0,154 \text{ mg}$$

$$V = 1,18\%.$$

Slični rečun i iste merenje su izvedeni na drugom mlečnom prahu proizvodnje "Mlekarske" Subotica.

Odredjivanje fone na naponu $U_1=55\text{kV}$ i $I_1=40\text{mA}$:

K_{α} -linije R_L (59°)	R_D ($56,10^\circ$)	$R = \frac{R_L + R_D}{2}$
15538	16867	16203
15533	16732	16133
15299	16804	16052
15615	16659	16132
15514	16636	16075

$$\bar{R} = 16120 \text{ imp}/10\text{sec} = I_u$$

$$V = 0,33\%$$

Rezultati merenje na ostalim tableta deti su u sledećoj tabeli:

K - linijs
U = 55 kV (57,45°)
I = 40mA

	A - strane	B - strane
čist uzorek	16838	
10g mlečnog	16737	
preha	16606	
	16631	
	16742	
I _{x+u}	16711 V=0,5%	
10g mlečnog	20606	21142
preha +	20538	20744
2,5mg	20599	20841
Fe ₂ O ₃	20611	20796
	20528	20597
I _{x+y+u}	20576 V=0,2%	20822 V=0,9%
10g mlečnog	25400	24241
preha +	25665	24409
5 mg	25425	24380
Fe ₂ O ₃	25499	24551
	25460	24418
I _{x+y+u}	25490 V=0,4%	24402 V=0,2%

Kod slejeg rečuna impulsi su deti u imp/sec i zaokruženi su.

U = 55kV I = 40mA

	A - strane	B - strane
I _{x+u}	1612 imp/sec	
I _{x+u}	1671 imp/sec	
I _{x+y+u} y=0,7•0,0025 x[mg]	2058 0,00175 0,267	2082 0,00175 0,251
x[10 ⁻⁵ g]	2,67	2,51
I _{x+y+u} y=0,7•0,0025 x[mg]	2549 0,0035 0,235	2440 0,0035 0,268
x[10 ⁻⁵ g]	2,35	2,68

Zetim sam usredjujevale dobijene vrednosti

na strani A dobijeno je: $\bar{x} = 0,251 \text{ mg}$ $V = 1,6\%$

na strani B dobijeno je: $\bar{x} = 0,260 \text{ mg}$ $V = 0,85\%$.

Srednja vrednost ova dva rezultata deje nov finalnu konecentraciju Fe u mlečnom prehu

$$\bar{x} = 0,256 \text{ mg} \quad V = 0,73\%.$$

L I T E R A T U R A

RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE Anwendung in Betriebsleboratorien
Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr.rer.nat.
Helmut Ehrherdt
Leipzig 1981

Beiträge zur Röntgenfluoreszenzanalyse
1. Anwendung der Additionsmethode
G. Mehr und G. Stork
Chemische Institut, Analytische Abteilung, Universität
Norburg Eingegangen am 22. Dezember 1965

Karday-Grúz Tibor és Proszt János
FIZIKAI - KÉMIAI PRAKTIKUM II. KÖTET
Tankönyvkiadó, Budapest, 1965

Dr. Budó Ágoston - Dr. Mátrei Tibor
KÍSÉRLETI FIZIKA III. KÖTET
Tankönyvkiadó, Budapest, 1977

Goren Dulić, Diplomski rad (PMF Novi Sad), Novi Sad, 1984.