

UNIVERSITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

		13. IX. 1983	
Л. А.	Фр. Ј.	М. д.	Број листа
03	10/37		

Diplomski rad

RENDGENSKA FLUORESCENTNA  
ANALIZA

Dušan Popić  
Novi Sad, septembar 1983.

Mentor  
Dr Ivan Janić

Zahvaljujem se Dr. Ivanu Janiću na savetima i vođenju u toku izrade diplomskog rada. Isto tako, zahvalnost dužujem Dr. Beli Ribaru i Željku Škrbiću za pomoć u praktičnom delu rada. Pri prikupljanju literature nesebično su mi pomogli Dr. Slobodan Carić i Dr. Vlada Divjaković.

Ovaj rad prvobitno je zamišljen kao pregled metoda i aparature za rendgensku fluorescentnu analizu. U toku izrade ukažala se mogućnost dopune rada praktičnim primerima kvalitativne analize, što je i učinjeno. Na taj način gotovo u celosti su obuhvaćeni problemi kvalitativne rendgenske fluorescentne analize, dok je kvantitativna analiza samo dotaknuta u svojim najosnovnijim principima. To je učinjeno respektujući svu složenost i obimnost problema kvantitativne analize.

Novi Sad, septembar 1983.

Dušan Popić

S A D R Ž A J

1.	X-zráčenje i spektri	.	.	.	.	.	.	1
1.1.	Osobine i proizvodnja x-zraka	.	.	.	.	.	.	1
1.2.	Kontinualni spektar x-zraka	.	.	.	.	.	.	3
1.3.	Linijski spektar x-zraka	.	.	.	.	.	.	4
1.4.	Mozlijev zakon	.	.	.	.	.	.	6
1.5.	Apsorpcija i rasejanje x-zraka	.	.	.	.	.	.	8
1.6.	Tablice talasnih dužina najvažnijih emisionih linija K i L serije	.	.	.	.	.	.	13
2.	X-fluorescencija i njen intenzitet	.	.	.	.	.	.	16
2.1.	Pobuđivanje x-fluorescencije. Fluorescentni prinos	.	.	.	.	.	.	16
2.2.	Intenzitet fluorescencije čistog elementa	.	.	.	.	.	.	18
2.3.	Zavisnost intenziteta fluorescencije od materijala anode pobuđivačke rendgenske cevi	.	.	.	.	.	.	21
2.4.	Fluorescentni intenzitet elementa u dvo- i višekomponentnim smesama	.	.	.	.	.	.	23
2.5.	Uticaj elemenata uzorka na intenzitet fluorescencije ispitivanog elementa	.	.	.	.	.	.	26
2.6.	Sekundarno ili interelementno pobuđivanje	.	.	.	.	.	.	27
2.7.	Uticaj veličine zrna i hrapavosti površine uzorka na intenzitet fluorescencije	.	.	.	.	.	.	29
2.8.	Anomalije intenziteta linija u fluorescentnom rendgenskom spektru	.	.	.	.	.	.	33
3.	Aparatura	.	.	.	.	.	.	36
3.1.	Tipovi i sastav aparature za rendgensku fluorescentnu analizu	.	.	.	.	.	.	36
3.2.	Sistem za pobuđivanje rendgenske fluorescencije	.	.	.	.	.	.	38
3.3.	Detektori	.	.	.	.	.	.	45

3.4. Spektrometri . . . . .	47
3.5. Kristali za difrakciju . . . . .	49
3.6. Kolimatori . . . . .	51
3.7. Filteri . . . . .	52
3.8. Amplitudski diskriminatori i analizatori .	53
4. Spektrohemijska analiza . . . . .	55
4.1. Priprema uzorka . . . . .	56
4.2. Kvalitativna analiza . . . . .	59
4.3. Komparativna analiza . . . . .	60
4.4. Kvantitativna analiza . . . . .	61
4.5. Primena . . . . .	62
5. Primeri kvalitativne analize . . . . .	64
Literatura . . . . .	78

## 1. X - Z R A Č E N J E I S P E K T R I

### 1.1. Osobine i proizvodnja x-zraka

X-zračenje je elektromagnetske prirode sa opsegom talasnih dužina od 0,01 nm do 10 nm. Ovo zračenje ima veliku prodornu moć, ionizaciono dejstvo, izaziva luminescenciju i zacrnjenje fotografске ploče. X-zraci se proizvode u rendgenskim cevima bombardovanjem čvrste antikatode brzim elektronima. Ovim načinom proizvodnje dobijaju se dve vrste spektara x-zračenja: kontinualni i linijski. Pri dovoljnom naponu x-cevi ovi spektri se mogu pojaviti istovremeno. Tada je linijski spektar superponiran na kontinualni. Elektroni se emituju sa katode termo-emisijom, zatim se ubrzavaju razlikom potencijala između katode i antikatode, da bi na kraju bili zaustavljeni na antikatodi. Tri navedena procesa u postupku dobijanja x-zraka, ujedno karakterišu tri osnovna dela uređaja za njihovu proizvodnju. To su: 1) deo za proizvodnju elektrona; 2) antikatoda sa sistemom za hlađenje; 3) generator visokog napona.

Klasifikacija x-cevi se može izvršiti na dva načina:

a) prema tipu izvora elektrona

(i) gasne cevi

(ii) elektronske cevi - vakuumske

U prvom slučaju elektroni se dobijaju bombardovanjem katode pozitivnim jonima koji su proizvedeni električnim pražnjenjem kroz gas. Kod druge vrste cevi elektroni se proizvode termo-emisijom, tj. zagrevanjem vlakna katode, pri čemu je u cevi visok vakuum.

b) prema načinu dobijanja potrebnog vakuma

(i) neprekidno evakuisane ili demontirajuće cevi

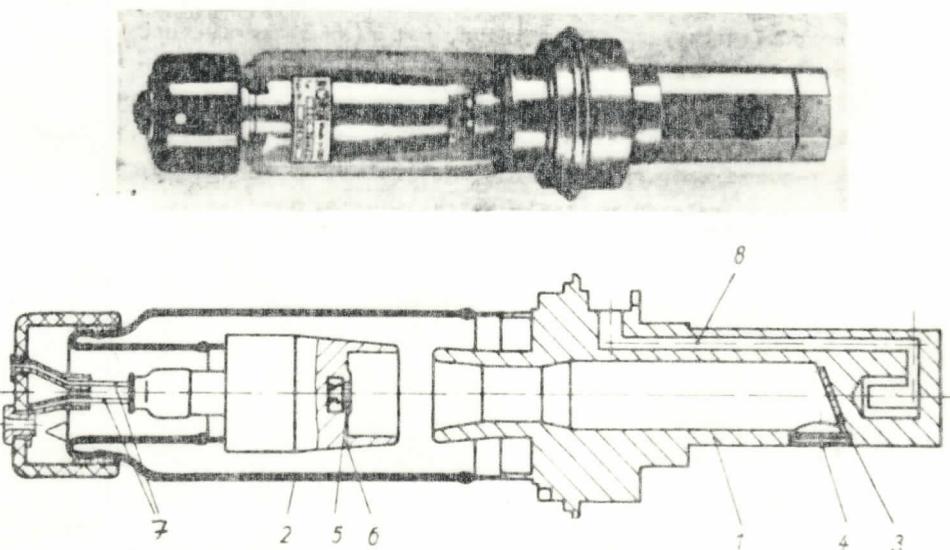
(ii) zapečaćene cevi



Prvi tip cevi je, tokom rada, stalno povezan sa vakuum pumpom i omogućava izmenu mete, obnavljanje vlakna katode i sl. Drugi tip cevi je fabrički evakuisan i zatvoren.

Najmodernije x-cevi su sa grejnim vlaknom (za termo-elektronsku emisiju), kod kojih struja elektrona zavisi jedino od temperature vlakna. To omogućava promenu napona cevi nezavisno od jačine struje elektrona.

Pri radu x-cevi antikatoda se jako zagreva jer se najveći deo kinetičke energije elektrona pretvara u toplotu. Samo 0,01 - 1 % snage cevi se pretvara u energiju x-zračenja.



Slika 1.1. Spoljašnji izgled i presek spektroskopske rendgenske cevi (Typ FS...758, VEB Röhrenwerk Rudolstadt im VEB Kombinat Mikroelektronik). 1 - metalna glava cevi; 2 - stakleni tubus; 3 - meta; 4 - berili-jumski prozor; 5 - žareća katoda; 6 - Venelsov cilindar; 7 - katoda; 8 - vodeno hlađenje.

Zbog toga je hlađenje mete vrlo važan problem. U cilju njegovog rešavanja koristi se npr. masivna meta (što povećava toplotni kapacitet), zatim tanka ploča mete što veće površine (to povećava disipaciju toplote) ili dodatak meti izvan x-cevi koji se hlađi na neki način. Najčešće rešenje je direktno hlađenje tečnošću koja prolazi kroz kanale urezane u antikatodi. Na slici 1.1 označeni su osnovni delovi spektroskopske rendgenske cevi.

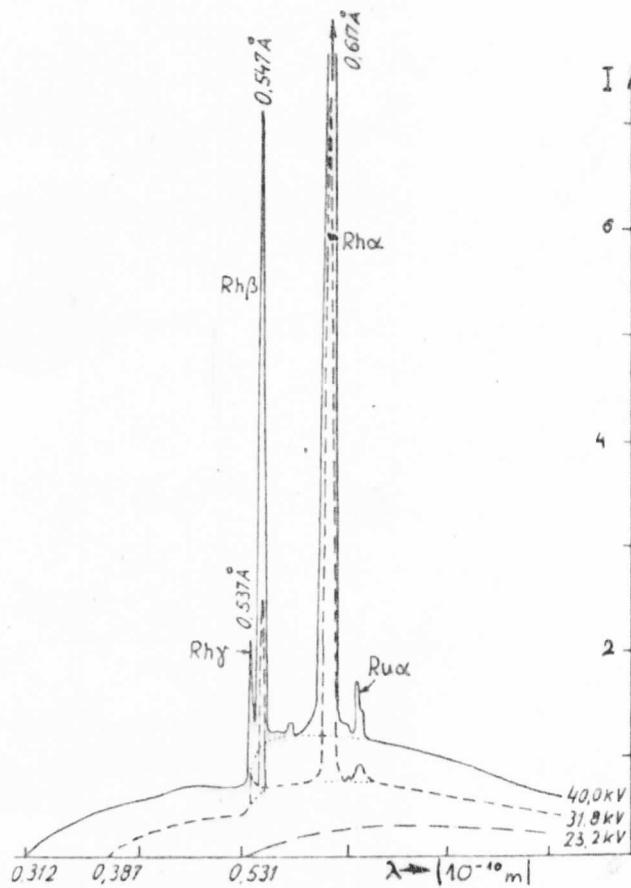
X-cevi su opremljene generatorima visokog napona od 50, 60 ili 100 kV, pri snazi od 1 do 4 kW. Napon se može me-

njati u skokovima i kontinualno, što služi da se pobude na fluorescenciju samo odabrani elementi uzorka pri RFA (rendgenskoj fluorescentnoj analizi).

Intenzitet kontinualnog spektra x-cevi je proporcionalan struji elektrona ( $i$ ), atomskom broju antikatode ( $Z$ ) i kvadratu napona ( $U$ )

$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda = k \cdot i \cdot Z \cdot U^2 \quad (1.1)$$

gde je  $k$  konstanta. Intenzitet linijskog (karakterističnog) spektra je



Slika 1.2. Spektri rodijumove (Rh) antikatode. Linija  $Ru\alpha$  potiče od primesa rutenijuma u antikatodi.

### 1.2. Kontinualni spektar x-zraka

Zračenje ovog spektra se naziva i zakočno zbog mehanizma nastajanja. Brzi elektroni bivaju ~~značno~~ zakočeni sudarom sa antikatodom, pri čemu gube deo ili celokupnu kinetičku energiju. Ova izgubljena energija jednog elektrona javlja se

$$I = ci(U-U_0)^2 \quad (1.2)$$

gde je  $c$  - konstanta,  $U$  - primjenjeni napon,  $U_0$  - kritični napon za pojavu karakterističnog spektra,  $i$  - struja. Dovoljan napon za rad sa karakterističnim spektrom je  $U \geq 3U_0$ .  $U_0$  je na primer za hrom 6 kV, a za molibden 20 kV. Intenzitet kontinualnog i linijskog spektra antikatode, za različite vrednosti napona cevi, prikazan je na slici 1.2.

u obliku fotona, koji zbog različitog iznosa energije može posedovati kontinualni niz talasnih dužina. Zajedničko za sve kontinualne spekture je:

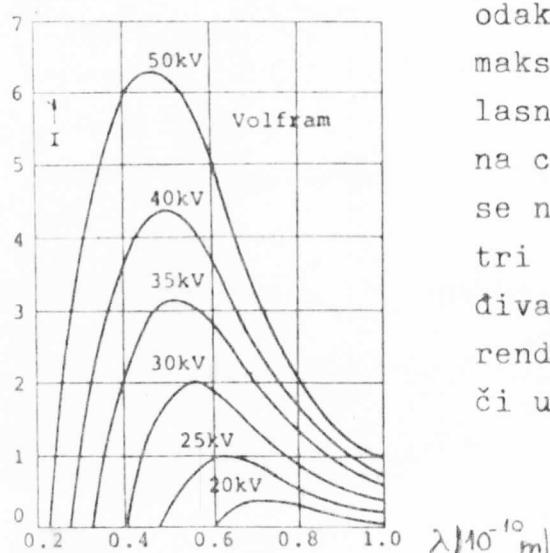
- postojanje kratkotalasne granice koja zavisi samo od napona cevi, a ne od materijala antikatode
- postojanje maksimuma intenziteta čija visina i talasna dužina zavise samo od priključenog napona cevi

Postojanje kratkotalasne granice objašnjava se potpunim preobražajem kinetičke energije elektrona, ubrzanog potencijalskom razlikom  $U$ , u energiju jednog x-fotona

$$eU = h\nu_{\max} \quad \text{ili} \quad \lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} \quad (1.3)$$

Ovi izrazi poznati su kao Duan-Hantova (Duane-Hunt) jednačina. Talasna dužina maksimuma intenziteta kontinualnog spektra data je sa

$$\lambda_{\max} = \frac{3}{2} \lambda_{\min} = \frac{3}{2} \frac{hc}{eU} \quad (1.4)$$



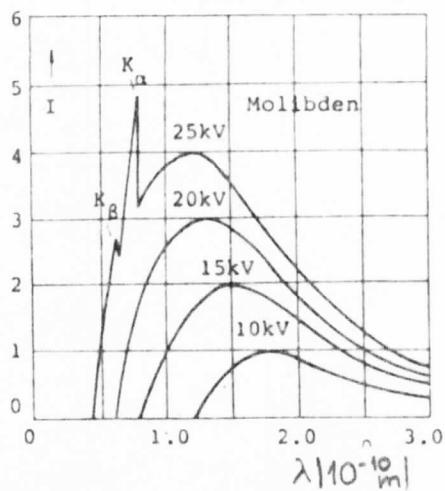
Slika 1.3. Kontinualni spektri volframove antikatode za različite vrednosti napona x-cevi.

odakle se ujedno vidi i pomeranje maksimuma intenziteta ka kraćim talasnim dužinama pri povećanju napona cevi. Sve navedene osobine vide se na slici 1.3. Kontinualni spektari igraju značajnu ulogu pri pobudovanju x-fluorescencije pomoću rendgenske cevi, o čemu će biti reči u narednim glavama.

### 1.3. Linijski spektar x-zraka

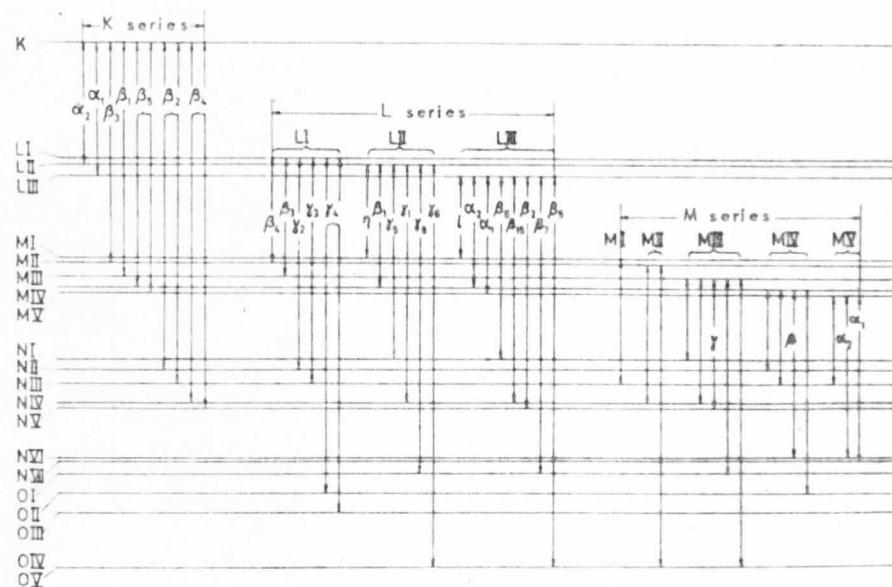
Kao što je već rečeno, kada napon cevi premaši određenu vrednost, karakterističnu za materijal antikatode, javlja se linijski ili karakterističan x-spektar, koji je superponiran na kontinualni (slika 1.4). Tada elektroni, ubrzani potencijalskom razlikom, imaju dovoljnu energiju za izbacivanje e-

lektrona sa unutrašnjih nivoa atoma antikatode. Upraznjeno mesto se popunjava nekim od elektrona sa viših nivoa. Popunjavanjem upraznjjenog mesta nastalog na K-nivou atoma dobijamo K-seriju linijsa  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , ... u zavisnosti od elektrona koji je prešao sa L, M, ... nivoa. Analogno dobijamo i L-seriju koja, međutim, ima mnogo više linija od K-serije. Ovim je objašnjeno nastajanje tzv. glavnih linija koje se ističu svojim intenzitetom. Glavne linije svake serije označene su grčkim slovima po redu od dužih ka kraćim talasnim dužinama.



Slika 1.4. Nastajanje karakterističnog spektra molibdena.

Razvitkom tehnike rendgenske spektroskopije utvrđeno je da se glavne linije cepaju u više linija koje su po svojim relativnim intenzitetima označene arapskim brojevima. Ovo cepanje linija čini tzv. finu strukturu x-spektra čiji je nastanak obja-



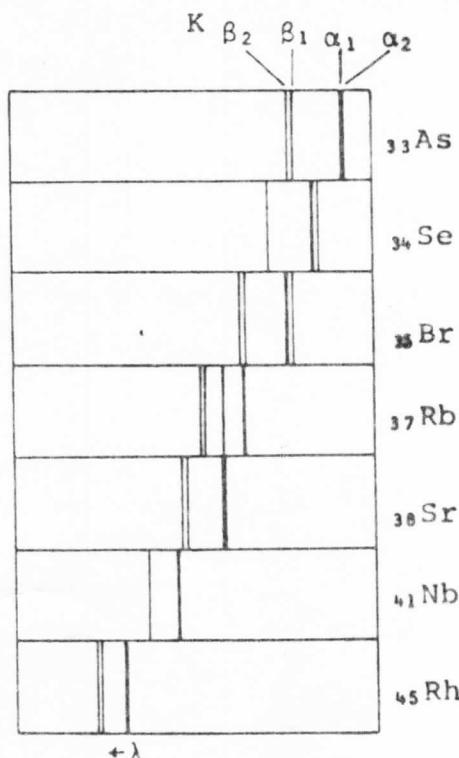
Slika 1.5. Dijagram energijskih nivoa i elektronskih prelaza K, L i M serije urana.

šnjen slikom 1.5. Vidi se da svi elektronski nivoi, sem K, imaju svoje podnivoe bliskih energija. Na primer, L-nivo se sastoji od L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> i L<sub>III</sub> podnivoa. Prelascima elektrona između pod-

nivoa, koji pripadaju različitim nivoima, dobija se fina struktura karakterističnog x-spektra. Uočava se da neki od mogućih prelaza nisu prikazani strelicom, na primer Li-K. To je zato što su ti prelazi zabranjeni pravilima izbora. Pošto K nivo nema podnivoe, u L-seriji imamo više linija fine struktire nego u K-seriji. Neki dubleti fine strukture su toliko bliskih energija da njihove linije ne mogu biti razdvojenе u komercijalnim spektrometrima. Primer za to je K<sub>β1,2</sub> dublet čija razlika talasnih dužina iznosi samo  $10^{-5}$  nm. Ovaj dublet odgovara prelazima M<sub>II</sub>, M<sub>III</sub> → K.

#### 1.4. Mozlijev zakon

Mozli (Moseley) je, još 1913. godine, utvrdio sličnost oblika karakterističnih x-spektara za različite elemente,



kao i postojanje dve grupe linija u svakom spektru. To su u stvari, napred objašnjene, K-serija sa kraćim i L-serija sa dužim talasnim dužinama linija. Sem toga, Mozli je utvrdio da pri porastu atomskog broja elementa jedino dolazi do pomeranja spektra ka kraćim talasnim dužinama. Snimci na slici 1.6. to pokazuju. Koristeći talasni broj  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  našao je njegovu pravilnu promenu, za određenu liniju iz spektra, sa promenom atomskog broja Z elementa koji emituje x-zračenje. Ta pravilnost je iskazana Mozlijevim zakonom

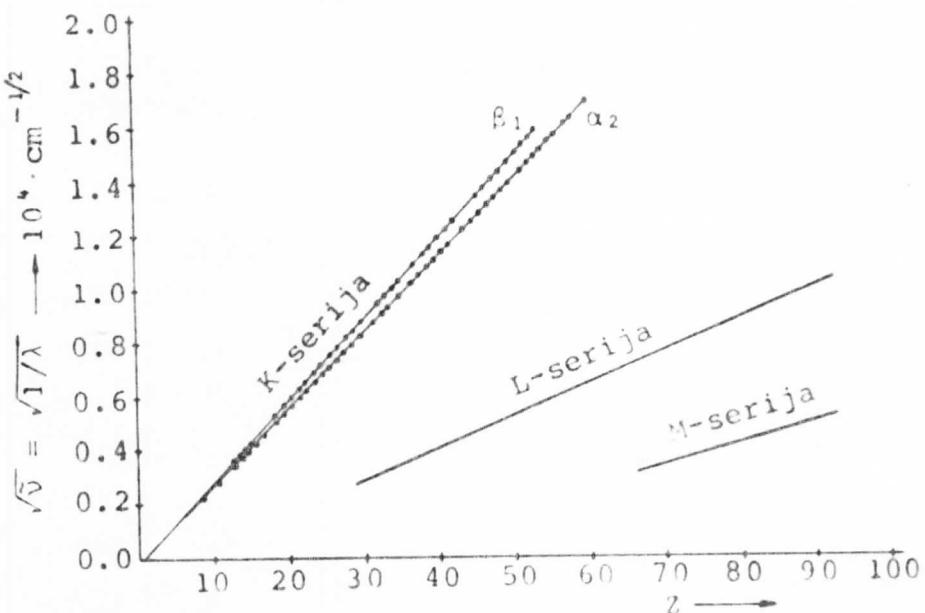
$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z-b) \quad (1.5)$$

Slika 1.6. Uporedni snimci K-serije nekih elemenata.

gde su a i b konstante koje karakterišu liniju. Ova zakonitost kod linijskih spektara omogućuje

identifikaciju atomskog broja (Z) elementa koji zrači na osnovu merenja talasnih dužina linija iz njihovog spektra. Na slici 1.7., na sledećoj strani, grafički je prikazan Mozlijev zakon. Dakle, linijski x-spektar nedvosmisleno karakteriše ele-

mente, na čemu se zasniva rendgenska fluorescentna analiza .



Slika 1.7. Mozljev dijagram.

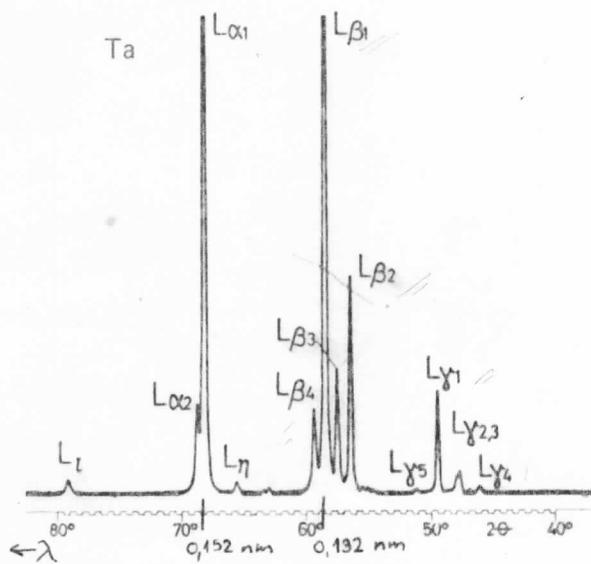
Korisno je zapaziti još neke osobine karakterističnih x-spektara koje ih izdvajaju od optičkih:

- 1) Nema periodične promene talasnih dužina linijsa x-spektra sa atomskim brojem ( $Z$ ) kao kod optičkih spektara. Optički spektari elemenata menjaju se sa istom periodikom kao i njihove hemijske osobine, dok za x-spektre važi samo progresivni Mozljev zakon.
- 2) Talasna dužina x-linija je znatno manja u odnosu na optičke spektre. To je značajno za način merenja i detekciju.
- 3) Apsorpcioni i emisioni spektri x-zraka su različiti, dok su optički apsorpcioni i emisioni spektri jednaki. Apsorpcioni x-spektar nije linijski mada pokazuje diskontinuitete, tj. apsorpcione granice (slika 1.9).

Prve dve osobine ukazuju da x-zraci nastaju usled elektronskih prelaza između nivoa najbližih jezgri, gde je velik uticaj njegovog nanelektrisanja. Zbog toga je emisioni x-spektar nezavisan od hemijskog stanja elementa koji zrači. Energija hemijske veze je suviše mala da uticala na talasnu dužinu x-linije. Ovi uticaji se mogu primetiti kod lakih elemenata gde elektroni sa M nivoa učestvuju u hemijskim vezama. Razlika između talasnih dužina jedne iste linije čistog elementa i njegovog oksida, za elemente od K( $Z=19$ ) do Cu( $Z=29$ ), je reda veličine  $10^{-5}$  nm.

U tablicama 1.1 i 1.2, na kraju ove glave, date su vrednosti talasnih dužina emisionih linija i apsorpcionih granica elemenata. Ove tablice su glavna pomoć pri identifikaciji elemenata nepoznatog uzorka na osnovu merenja njegovog karakterističnog spektra.

Recimo nešto i o intenzitetima linija x-spektra. Intenziteti linija unutar jedne serije su različiti. Može se reći da su linije koje odgovaraju elektronskim prelazima između susednih nivoa intenzivnije, jer se ovi prelazi češće dešavaju nego oni između udaljenijih nivoa. Dakle, verovatnoća elektronskog prelaza uslovjava intenzitet linije, a uz to međusobni odnos intenziteta linija u spektru čistog elementa vrlo malo se menja sa atomskim brojem elementa. Zbog toga možemo reći da su relativni intenziteti najintenzivnijih linija u K-seriji dati sa  $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} \approx 4 : 2 : 1$ , dok za linije L-serije imamo  $L_{\alpha_1} : L_{\alpha_2} : L_{\beta_1} : L_{\beta_2} : L_{\beta_3} \approx 10 : 1 : 6 : 2 : 1$ .



Slika 1.8. L-spektar Ta ( $Z=73$ ) izazvan zračenjem molibdenske x-cevi. (Za analizu i snimanje spektra Ta upotrebjeni su kristal topaza i scintilacioni brojač.)

### 1.5. Apsorpcija i rasejanje x-zraka

Apsorpcija i rasejanje su od značaja kako pri detekciji fluorescentnog zračenja, tako i pri procesima pobuđivanja

gatstvo linija L-spektra kao i njihovi relativni intenziteti vide se na slici 1.8. Zbog mrtvog vremena brojača, apsorpcije i rasejanja na kristalu goniometra i samoapsorpcije zračenja u uzorku teško je tačno odrediti relativne intenzite linija. Zato se razlikuju vrednosti date u literaturi. Intenzitet linija  $L_{\alpha_1}$  i  $L_{\beta_1}$  na slici 1.8 je srezan da bi se ostale linije prikazale vidljivijim.

fluorescencije i njihovog slabljenja pri izlasku iz uzorka koji fluorescira. Pri prolasku kroz materijal x-zračenje interaguje sa njime i smanjuje svoj intenzitet na tri načina: fotoefektom, procesima rasejanja i efektom stvaranja para elektron-pozitron.

U fotoefektu ili procesu stvarne apsorpcije foton x-zračenja predaje celokupnu energiju jednom vezanom elektronu u atomu. Ova energija se utroši na ionizacioni ili eksitacioni rad i kinetičku energiju izbačenog elektrona, po formuli

$$h\nu = A + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.6)$$

gde je  $h\nu$  - energija x-fotona, A - ionizacioni rad. Ovaj efekat značajan je za pobuđivanje x-fluorescencije, o čemu će biti reči nešto kasnije.

Kod rasejanja razlikujemo nekoherentno ili Komptonovo i koherentno rasejanje. U oba slučaja foton skreće sa prvo-bitnog pravca snopa čiji se intenzitet meri. Pri Komptonovom rasejanju foton interaguje sa slabo vezanim (kvazislobodnim) elektronom u atomu, pri čemu dolazi do skretanja x-fotona sa smanjenom energijom i uzmaka elektrona. Promena talasne dužine fotona i energija uzmaknutog elektrona zavise od ugla rasejanja. Energija uzmaknutog elektrona može uzimati kontinualni niz vrednosti do neke maksimalne.

Elektroni nastali u fotoefektu i Komptonovom efektu odgovorni su za detekciju x-zračenja, pošto oni srazmerno svojoj kinetičkoj energiji vrše ionizaciju i eksitaciju apsorbera u detektoru.

Koherentno rasejanje vrši se na čvrsto vezanim elektronima pri čemu ne dolazi do promene talasne dužine fotona. Par-efekat nije od značaja pri energijama x-zraka koji se dobijaju u rendgenskoj fluorescentnoj analizi.

Zbog navedenih efekata pri prolasku x-snopa upadnog intenziteta  $I_0$  kroz sloj materijala debljine  $x$ , dolazi do slabljenja njegovog intenziteta po formuli

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1.7)$$

gde je I - intenzitet snopa nakon prolaska kroz sloj debljine  $x$ ,  $\mu$  - je linearni attenuacioni koeficijent i predstavlja rela-

tivno slabljenje intenziteta snopa po jedinici pređenog puta u apsorberu

$$\mu = - \frac{dI/I}{dx} (\text{m}^{-1}) \quad (1.8)$$

Da bi se izbegla zavisnost od gustine supstance ( $\rho$ ), koristi se i maseni atenuacioni koeficijent

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \right) \quad (1.9)$$

Tada je intenzitet

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \quad (1.10)$$

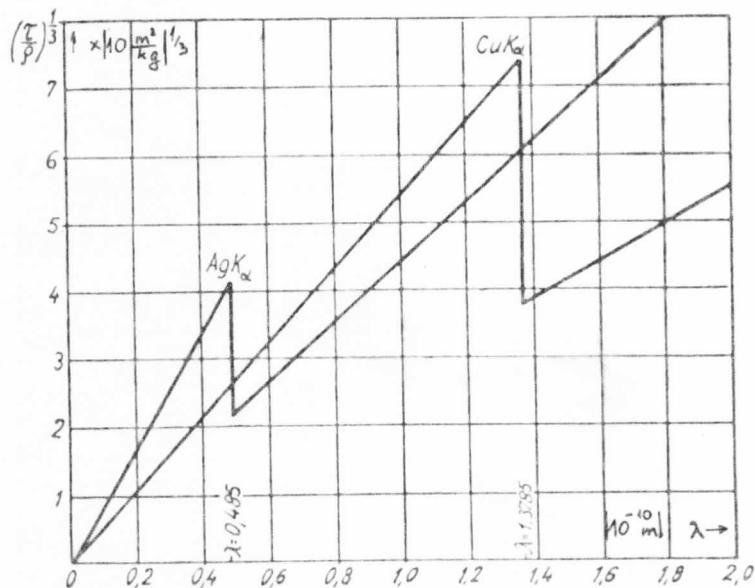
Linearni i maseni koeficijent se sastoje od dva člana

$$\mu = \tilde{\tau} + \delta \quad (1.11)$$

gde je  $\tilde{\tau}$  - koeficijent stvarne apsorpcije, a  $\delta$  - atenuacioni koeficijent rasejanja. Za  $\tilde{\tau}$  važi da je suma parcijalnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih energijskih nivoa

$$\tilde{\tau} = \tilde{\tau}_K + \tilde{\tau}_{L1} + \tilde{\tau}_{L2} + \tilde{\tau}_{L3} + \dots \quad (1.12)$$

Treba reći, pri tom, da je učešće rasejanja prema učešću stvarne apsorpcije, kod energija fotona manjih od 0,5 MeV, skoro zanemarljivo, pa se umesto  $\mu$  može pisati  $\tilde{\tau}$ .



Slika 1.9. Zavisnost apsorpcije x-zraka u srebru i bakru od talasne dužine.

Zavisnost masenog atenuacionog koeficijenta stvarne apsorpcije  $\tilde{\tau}_m$  (a prema malopre rečenom isto važi i za  $\mu_m$ ) od  $\lambda$  i  $Z$  data je aproksimativno sa

$$\tilde{\tau}_m = k Z^3 \lambda^3 \quad (1.13)$$

gde je  $k$  - konstanta u oblastima talasnih dužina između apsorpcionih granica. Na slici 1.9 je deo apsorpcionih spektara srebra i bakra, na kojem se vide K-apsorpcione granice (skokovi). Apsorpcione granice se pojavljuju na određenim talasnim dužinama koje karakterišu svaki element. Ove talasne dužine odgovaraju energijama fotona koji su sposobni da ionizuju atom izbacivanjem elektrona sa K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>, ... nivoa, odnosno podnivoa. Zbog toga imamo K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub>, ... apsorpcione granice.

Odnos apsorpcionog i emisionog x-spektra može biti, za dva susedna elementa u periodnom sistemu, takav da dolazi do apsorpcije pojedinih linija jednog elementa od strane elementa sa manjim atomskim brojem. Primer za to je dat na slici 1.10 gde FeK<sub>B</sub> linija apsorbovana od strane mangana. Ovo se koristi za dobijanje monohromatskog zračenja pomoću filtera, a može imati i negativnog dejstva pri analizi emisionog spektra višekomponentnog uzorka.

Definišimo još apsorpcioni skok K-apsorpcione granice na sledeći način

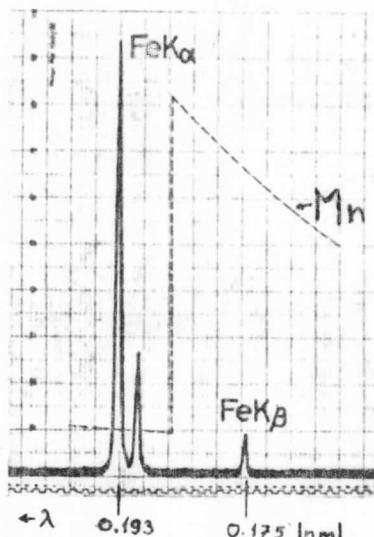
$$S_K = \frac{\mu_{K} + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \quad (1.14)$$

Analogno je apsorpcioni skok L-apsorpcione granice

$$S_{L_I} = \frac{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \quad (1.15)$$

Apsorpcioni skok granice je relativni odnos intenziteta zračenja apsorbovanog isključivo određenim energijskim nivoom (na primer K ili L<sub>I</sub>), prema ukupnom apsorbovanom intenzitetu u danom elementu.

Ako se apsorber sastoji od više različitih elemenata



Slika 1.10. Emisioni spektar Fe( $Z=26$ ) u mešavini sa Mn( $Z=25$ ). Isprekidana linija predstavlja apsorpcioni koeficijent Mn u funkciji talasne dužine.

tada svaki element "i" učestvuje u apsorpciji srazmerno svojoj koncentraciji ( $C_i$ ). Tada je  $\mu(\lambda)$  - apsorpcioni koeficijent višeelementnog apsorbera dat izrazom

$$\mu(\lambda) = \frac{\sum C_i \mu_i(\lambda)}{\sum C_i} \quad (1.16)$$

gde su  $\mu_i(\lambda)$  - apsorpcioni koeficijenti pojedinih elemenata.

Na sledećim stranicama, do kraja prve glave, date su tablice sa emisionim linijama i apsorpcionim granicama K- i L-serije elemenata od Li( $Z=3$ ) do U( $Z=92$ ).

Tablica 1.1. Talasne dužine emisionih linija i apsorpcionih granica K-serije ( $\text{Å} = 10^{-1} \text{Å}_m$ )

	$\alpha_1$ $KL_{III}$	$\alpha_2$ $KL_{II}$	$\beta_1$ $KM_{III}$	$\beta_2$ $KM_{II}$	$\beta_3$ $KN_{III,III}$	$\beta_4$ $KN_{IV,V}$	$\beta_5$ $KM_{IV,V}$	Abs. Edge
3 Li	240				226.5			
4 Be	113				111			
5 B	68				66.64			
6 C	44.4				43.68			
7 N	31.6				30.99			
8 O	24				23.32			
9 F	18.3							
10 Ne	14.65				14.301			
11 Na	11.908		11.573		11.725			
12 Mg	9.892		9.558		9.666			
13 Al	8.339		8.340		7.960		8.058	
14 Si	7.125		7.128		6.777		6.777	
15 P	6.154		6.157		5.804			
16 S	5.372		5.375		5.032			
17 Cl	4.727		4.730		4.403			
18 Ar	4.191		4.194		3.886			
19 K	3.741		3.744		3.454			
20 Ca	3.358		3.361		3.089			
21 Sc	3.031		3.034		2.779			
22 Ti	2.748		2.752		2.514			
23 V	2.503		2.507		2.284			
24 Cr	2.289		2.293		2.085			
25 Mn	2.102		2.106		1.910			
26 Fe	1.936		1.940		1.756			
27 Co	1.789		1.793		1.621			
28 Ni	1.658		1.662		1.500		1.489	
29 Cu	1.540		1.544		1.392		1.392	
30 Zn	1.435		1.439		1.295		1.294	
31 Ga	1.340		1.344		1.208		1.196	
32 Ge	1.254		1.258		1.129		1.117	
33 As	1.176		1.180		1.057		1.058	
34 Se	1.105		1.109		0.992		0.993	
35 Br	1.040		1.044		0.933		0.933	
36 Kr	0.980		0.984		0.878		0.866	
37 Rb	0.925		0.930		0.829		0.829	
38 Sr	0.875		0.879		0.783		0.783	
39 Y	0.829		0.833		0.741		0.741	
40 Zr	0.786		0.790		0.702		0.690	
41 Nb	0.748		0.750		0.666		0.654	
42 Mo	0.709		0.713		0.632		0.621	
43 Tc	0.675		0.679		0.601		0.590	
44 Ru	0.643		0.647		0.572		0.562	
45 Rh					0.613		0.618	
46 Pd					0.585		0.590	
47 Ag					0.559		0.564	
48 Cd					0.535		0.539	
49 In					0.512		0.497	
50 Sn					0.490		0.495	
51 Sb					0.470		0.475	
52 Te					0.451		0.456	
53 I					0.433		0.438	
54 Xe					0.416		0.420	
55 Cs					0.400		0.405	
56 Ba					0.385		0.390	
57 La					0.371		0.375	
58 Ce					0.357		0.362	
59 Pr					0.344		0.349	
60 Nd					0.332		0.336	
61 Pm					0.320		0.324	
62 Sm					0.309		0.314	
63 Eu					0.298		0.303	
64 Gd					0.288		0.293	
65 Tb					0.279		0.283	
66 Dy					0.269		0.274	
67 Ho					0.261		0.265	
68 Er					0.252		0.257	
69 Tm					0.246		0.247	
70 Yb					0.238		0.240	
71 Lu					0.229		0.234	
72 Hf					0.222		0.227	
73 Ta					0.215		0.223	
74 Pt					0.214		0.217	
75 Re					0.209		0.210	
76 Os					0.203		0.208	
77 Ir					0.197		0.197	
78 Pt					0.191		0.191	
79 Au					0.185		0.185	
80 Hg					0.175		0.179	
81 Ti					0.170		0.175	
82 Pb					0.165		0.169	
83 Bi					0.166		0.170	
84 Po					0.143		0.147	
85 At					0.142		0.144	
86 Rn					0.138		0.138	
87 Fr					0.137		0.137	
88 Ra					0.136		0.138	
89 Ac					0.135		0.138	
90 Th					0.133		0.138	
91 Pa					0.131		0.134	
92 U					0.126		0.127	
					0.125		0.126	
					0.124		0.125	
					0.123		0.123	
					0.122		0.122	
					0.121		0.121	
					0.120		0.120	
					0.119		0.119	
					0.118		0.118	
					0.117		0.117	
					0.116		0.116	
					0.115		0.115	
					0.114		0.114	
					0.113		0.113	
					0.112		0.112	
					0.111		0.111	
					0.110		0.110	

Tablical.2. Tolasne dužine emisionih linija i apsorpcionih granica L-serije ( $\text{\AA}=10^{-10} \text{m}$ )

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_7$	$\beta_8$	$\beta_9$	$\beta_{10}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$	$\gamma_7$	$\gamma_8$	$\gamma_9$	$\gamma_{10}$	$\eta$	$L$	$L_{II}$	$L_{III}$	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$	$L_I$	Abs. Edges
$L_{III}$	$L_{II}$	$L_I$	$M_{III}$	$M_{II}$	$M_I$	$N_{IV}$	$N_{III}$	$N_I$	$O_{IV,v}$	$N_I$	$M_V$	$M_I$	$M_{III}$	$M_I$	$N_{IV}$	$N_{III}$	$N_I$	$O_{III,II}$	$N_I$	$O_{IV}$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$		
19 K												19 K											47.735	47.234	32.878	41.594	42.017			
20 Ca	36.323	35.952										29 Ca											40.962	40.461	29.235	35.414	35.824			
21 Sc	31.333	31.012										21 Sc											35.601	35.130	24.496	30.158	30.530			
22 Ti	27.395	27.014										22 Ti											31.363	30.882	21.938	26.946	27.302			
23 V	24.258	23.848										23 V											27.775	27.325	19.643	23.882	24.209			
24 Cr	21.673	21.282										24 Cr											24.789	24.288	18.255	21.334	21.670			
25 Mn	19.449	19.118										25 Mn											22.274	21.824	16.483	19.069	19.397			
26 Fe	17.567	17.254										26 Fe											20.150	19.800	14.738	17.215	17.507			
27 Co	15.968	15.657										27 Co											18.297	17.896	13.342	15.611	15.911			
28 Ni	14.566	14.279										28 Ni											16.708	16.313	12.272	14.231	14.514			
29 Cu	13.330	13.053										29 Cu											15.296	14.900	11.248	13.006	13.285			
30 Zn	12.256	11.985										30 Zn											14.053	13.692	10.355	11.858	12.131			
31 Ga	11.290	11.023										31 Ga											12.950	12.594	9.535	10.585	10.835			
32 Ge	10.436	10.173										32 Ge											11.946	11.610	8.729	9.956	10.210			
33 As	9.671	9.414										33 As											11.106	10.732	8.107	9.124	9.367			
34 Se	8.990	8.735										34 Se											10.293	9.959	7.506	8.407	8.646			
35 Br	8.375	8.125										35 Br											9.583	9.253	6.925	7.752	7.986			
37 Rb	7.318	7.325	7.076									37 Rb											8.363	8.041	5.998	6.643	6.863			
38 Sr	6.862	6.869	6.624									38 Sr											7.836	7.517	5.583	6.172	6.387			
39 Y	6.448	6.455	6.212									39 Y											7.356	7.040	5.332	5.755	5.962			
40 Zr	6.070	6.077	5.836	5.586	5.633	5.668						40 Zr											6.918	6.606	4.867	5.378	5.583			
41 Nb	5.724	5.732	5.492	5.238	5.310	5.345						41 Nb											6.517	6.210	4.581	5.024	5.223			
42 Mo	5.406	5.414	5.177	4.923	5.013	5.048						42 Mo											6.150	5.847	4.298	4.719	4.913			
44 Ru	4.845	4.853	4.620	4.371	4.486	4.523						44 Ru											5.503	5.205	3.842	4.180	4.369			
45 Rh	4.597	4.605	4.374	4.130	4.252	4.269						45 Rh											5.217	4.921	3.628	3.942	4.130			
46 Pd	4.368	4.376	4.146	3.909	4.034	4.071						46 Pd											4.952	4.660	3.435	3.724	3.908			
47 Ag	4.154	4.163	3.934	3.703	3.833	3.870						47 Ag											4.707	4.418	3.254	3.513	3.701			
48 Cd	3.956	3.965	3.738	3.514	3.645	3.682						48 Cd											4.480	4.193	3.085	3.326	3.504			
49 In	3.772	3.781	3.555	3.338	3.470	3.507						49 In											4.268	3.983	2.926	3.147	3.324			
50 Sn	3.600	3.609	3.385	3.175	3.306	3.343						50 Sn											4.071	3.789	2.777	2.982	3.156			
51 Sb	3.439	3.448	3.226	3.023	3.152	3.190						51 Sb											3.888	3.607	2.639	2.830	3.000			
52 Te	3.289	3.298	3.077	2.882	3.009	3.046						52 Te											3.717	3.438	2.511	2.855	2.719			
53 I	3.148	3.158	2.937	2.750	2.874	2.912						53 I											3.557	3.280	2.389	2.553	2.719			
55 Cs	2.892	2.902	2.683	2.511	2.628	2.666						55 Cs											3.267	2.993	2.167	2.314	2.474			
56 Ba	2.776	2.785	2.568	2.404	2.516	2.555						56 Ba											3.135	2.862	2.068	2.205	2.363			
57 La	2.666	2.675	2.459	2.303	2.410	2.449						57 La											3.006	2.739	2.103	2.258	2.403			
58 Ce	2.561	2.570	2.356	2.209	2.311	2.349						58 Ce											2.891	2.620	1.889	2.011	2.164			
59 Pr	2.463	2.473	2.258	2.119	2.217	2.255						59 Pr											2.784	2.512	1.811	1.924	2.077			

Tablica 1.2. (nastavak)

$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$	$\beta_7$	$\beta_8$	$\beta_9$	$\beta_{10}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$	$\gamma_7$	$\gamma_8$	$\gamma_9$	$\gamma_{10}$	$\eta$	Abs. Edges
$L_{II}$	$L_{III}$	$L_{II}$	$L_{III}$	$L_I$	$L_{II}$	$L_I$	$L_{II}$	$L_I$	$L_{II}$	$L_I$	$N_{IV}$	$N_{II}$	$N_{III}$	$N_I$	$O_{II, III}$	$N_I$	$O_{IV}$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$M_I$	$L_{II}$	$L_{III}$
60 Nd	2.370	2.380	2.167	2.035	2.126	2.167	2.103	2.009	2.016	2.023	60 Nd	1.878	1.801	1.796	1.744	1.935	1.855	2.676	2.409	1.735	1.843	1.995	
61 Pm	2.282	2.292	2.080	1.956	2.042	2.060	1.946	1.856	1.862	1.869	61 Pm	1.799						1.668	1.765	1.918			
62 Sm	2.199	2.210	1.998	1.882	1.962	2.000	1.925	1.877	1.874	1.799	62 Sm	1.727	1.659	1.655	1.607	1.779	1.705	2.482	2.218	1.599	1.703	1.845	
63 Eu	2.121	2.131	1.920	1.812	1.887	1.925	1.777	1.874	1.791	1.799	63 Eu	1.657	1.596	1.590	1.544	1.708	1.628	2.396	2.131	1.538	1.627	1.776	
64 Gd	2.047	2.058	1.847	1.745	1.815	1.854	1.713	1.805	1.720	1.731	64 Gd	1.592	1.533	1.530	1.484	1.641	1.564	2.312	2.049	1.478	1.563	1.712	
65 Tb	1.976	1.987	1.777	1.683	1.747	1.786	1.651	1.742	1.658	1.667	65 Tb	1.530	1.476	1.472	1.427	1.579	1.503	2.235	1.973	1.422	1.502	1.650	
66 Dy	1.909	1.920	1.711	1.624	1.682	1.721	1.592	1.682	1.604	1.607	66 Dy	1.473	1.423	1.416	1.375	1.518	1.446	2.158	1.897	1.368	1.444	1.590	
67 Ho	1.845	1.856	1.647	1.567	1.620	1.659	1.538	1.624	1.567	1.548	67 Ho	1.417	1.370	1.364	1.322	1.462	1.392	2.086	1.826	1.320	1.390	1.537	
68 Er	1.784	1.796	1.587	1.514	1.561	1.601	1.567	1.494	1.485	1.494	68 Er	1.364	1.321	1.315	1.276	1.406	2.019	1.756	1.271	1.339	1.483		
69 Tm	1.727	1.738	1.530	1.464	1.506	1.545	1.435	1.516	1.434	1.441	69 Tm	1.315	1.274	1.268	1.229	1.356	1.290	1.955	1.696	1.225	1.289	1.433	
70 Yb	1.672	1.683	1.476	1.415	1.452	1.491	1.387	1.466	1.395	1.391	70 Yb	1.268	1.229	1.222	1.185	1.306	1.243	1.896	1.635	1.182	1.243	1.386	
71 Lu	1.619	1.630	1.424	1.370	1.401	1.440	1.342	1.419	1.349	1.343	71 Lu	1.222	1.185	1.179	1.143	1.260	1.199	1.836	1.578	1.140	1.198	1.341	
72 Hf	1.569	1.580	1.374	1.326	1.353	1.392	1.297	1.374	1.306	1.298	72 Hf	1.179	1.144	1.138	1.103	1.215	1.155	1.781	1.523	1.100	1.155	1.297	
73 Ta	1.522	1.533	1.327	1.284	1.307	1.346	1.256	1.321	1.264	1.253	73 Ta	1.138	1.105	1.099	1.065	1.173	1.114	1.728	1.474	1.062	1.114	1.256	
74 W	1.476	1.487	1.282	1.245	1.263	1.302	1.215	1.290	1.224	1.212	74 W	1.098	1.068	1.062	1.028	1.132	1.074	1.678	1.421	1.025	1.074	1.215	
75 Re	1.433	1.444	1.239	1.207	1.220	1.259	1.177	1.251	1.186	1.172	75 Re	1.061	1.032	1.026	0.993	1.094	1.037	1.630	1.373	0.989	1.037	1.177	
76 Os	1.391	1.402	1.197	1.170	1.179	1.218	1.140	1.213	1.149	1.126	76 Os	1.025	0.998	0.992	0.960	1.057	1.004	1.585	1.328	0.957	1.001	1.141	
77 Ir	1.351	1.363	1.158	1.135	1.141	1.180	1.106	1.178	1.115	1.090	77 Ir	0.991	0.955	0.959	0.928	1.022	0.967	1.541	1.284	0.924	0.967	1.106	
78 Pt	1.313	1.324	1.120	1.102	1.104	1.142	1.073	1.143	1.082	1.055	78 Pt	0.958	0.934	0.928	0.897	0.988	0.934	1.499	1.243	0.893	0.934	1.073	
79 Au	1.276	1.288	1.083	1.070	1.068	1.106	1.111	1.050	1.021	1.028	79 Au	0.926	0.904	0.898	0.867	0.956	0.903	1.460	1.203	0.864	0.903	1.040	
80 Hg	1.241	1.253	1.049	1.040	1.034	1.072	1.010	1.080	1.019	0.986	80 Hg	0.896	0.875	0.869	0.839	0.924	0.873	1.422	1.164	0.835	0.872	1.009	
81 Ti	1.207	1.219	1.015	1.010	1.001	1.039	0.981	1.050	0.990	0.957	81 Ti	-0.867	0.848	0.841	0.812	0.895	0.844	1.385	1.128	0.808	0.844	0.980	
82 Pb	1.175	1.186	0.983	0.982	0.969	1.008	0.953	1.021	0.962	0.927	82 Pb	0.840	0.821	0.814	0.786	0.866	0.817	1.350	1.092	0.782	0.816	0.951	
83 Bi	1.144	1.155	0.952	0.955	0.939	0.977	0.926	0.993	0.935	0.905	83 Bi	0.813	0.796	0.789	0.761	0.839	0.790	1.316	1.059	0.757	0.789	0.924	
84 Po	1.114	1.126	0.922	0.929	0.909	0.947	0.893	0.967			84 Po	0.787		0.764									
87 Fr	1.030		0.840	0.858							87 Fr	0.716											
88 Ra	1.005	1.016	0.814	0.835	0.803	0.841	0.806	0.871	0.816	0.769	88 Ra	0.695	0.682	0.675	0.650	0.718	0.673	1.167	0.907	0.645	0.671	0.803	
89 Th	0.956	0.968	0.765	0.793	0.755	0.793	0.765	0.828	0.774	0.723	90 Th	0.653	0.642	0.635	0.612	0.676	0.632	1.115	0.854	0.606	0.630	0.761	
91 Pa	0.933	0.945	0.742	0.774	0.732	0.770	0.745	0.808	0.755	0.702	91 Pa	0.634	0.624	0.617	0.594	0.655	0.613	1.091	0.829				
92 U	0.911	0.922	0.720	0.755	0.710	0.748	0.726	0.788	0.736	0.681	92 U	0.615	0.604	0.598	0.576	0.635	0.595	1.067	0.805	0.569	0.592	0.722	



## 2. X - F L U O R E S C E N C I J A

Naziv fluorescencija označava svaku termički neravnotežnu emisiju koja se gasi u vremenu  $10^{-8}$  s od prestanka pobuđivanja. Pridržavajući se, verovatno, te definicije neki autori smatraju x-fluorescencijom karakteristično x-zračenje izazvano svim mogućim načinima pobuđivanja: zračenjem x-cevi; x- i  $\gamma$ -zračenjem radioaktivnih izotopa; nanelektrisanim česticama kao što su protoni,  $\alpha$ -čestice i elektroni. Drugi autori, međutim, x-fluorescencijom smatraju samo zračenje izazvano fotonima (tj. zračenjem rendgenske cevi, x- i  $\gamma$ -zračenjem radioaktivnih izotopa). Mi ćemo se više prikloniti ovom drugom shvatanju, jer je u komercijalnoj upotrebi uglavnom fotopobudivanje x-fluorescencije.

### 2.1. Pobuđivanje x-fluorescencije. Fluorescentni prinos

Prema rečenom u uvodu ove glave, dva su načina za pobuđivanje x-fluorescencije nekog materijala. Jedan je ozračivanje fotonima, a drugi ozračivanje snopom nanelektrisanih čestic. Oba načina rezultuju izbacivanjem elektrona sa unutrašnjih nivoa atoma mete. Pri fotopobuđivanju elektron biva izbačen u procesu fotoefekta, te je potrebno da upadni foton ima energiju veću od jonizacionog rada za određeni nivo atoma, tj.  $h\nu > A$ . Ostatak energije fotona se pretvara u kinetičku energiju izbačenog elektrona, po formuli (1.6). Pri pobuđivanju nanelektrisanim česticama njihov neelestičan sudar sa elektronima u atomu mete dovodi do ionizacije. Izbačen elektron u ovom procesu može dobiti maksimalnu kinetičku energiju datu sa  $4(m_e/M)E$ , gde je  $m_e$  - masa elektrona, M - masa upadne čestice, a E - njenja kinetička energija. Oba načina pobuđivanja, sem ionizacije atoma mete dovode i do neželjenih efekata o čemu će biti reči u odeljku o sistemima za pobuđivanje.

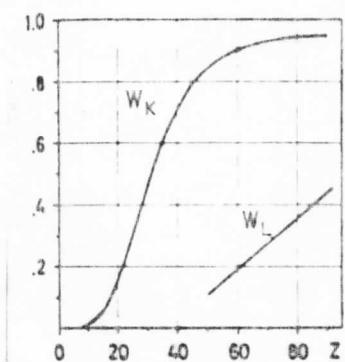
Nakon formiranja vakancije na nekom od unutrašnjih nivoa atoma, jedan elektron sa viših nivoa popunjava upražnjenje mesto pri čemu se emituje kvant x-zračenja jednak energijskoj razlici ovih nivoa. Ovaj proces nastanka karakterističnog x-zračenja opisan je u prethodnoj glavi i objašnjen energetskim dijagramom elektronskih prelaza (slika 1.5). Međutim, nije svaki elektronski prelaz praćen emisijom x-kvanta. Broj elektronskih prelaza po jedinici vremena koji se završavaju na određenom energijskom nivou označimo sa  $n$ . Od ovog broja samo  $n_f$  prelaza su praćeni emisijom x-kvanta, dok u  $(n-n_f)$  prelaza x-kvant nije emitovan. Fluorescentni prinos  $W$  se definiše kao odnos elektronskih prelaza praćenih emisijom x-kvanta prema ukupnom broju elektronskih prelaza

$$W = \frac{n_f}{n} \quad (2.1)$$

Različiti nivoi u atomu imaju različite fluorescentne prinose koje označavamo sa  $W_K$ ,  $W_L$  itd. Za aluminijum je, na primer,  $W_K$  0,025, a za srebro je 0,82.

Ostatak  $(n-n_f)$  elektronskih prelaza rezultuje u otpuštanju Ožeovih(Auger) elektrona ili pripada takozvanim Koster-Kronigovim(Coster-Kronig) prelazima. Ožeov efekat sa emisijom istoimenih elektrona jedan način

oslobađanja energije u procesu reorganizacije pobuđenog atoma pri njegovoj deeksitaciji. Energija Ožeovih elektrona, koja je manja od iste kod fotoelektrona, zavisi od rednog broja elementa. Ovaj efekat češće se javlja kod elemenata niskog atomskog broja jer su njihovi elektroni slabije vezani. Zbog istog razloga efekat je izraženiji kod L-serije nego kod K-serije. Kao rezultat ovog procesa atom biva dvostruko jonizovan i kaže se



Slika 2.1. Fluorescentni prinos K i L nivoa u funkciji atomskog broja.

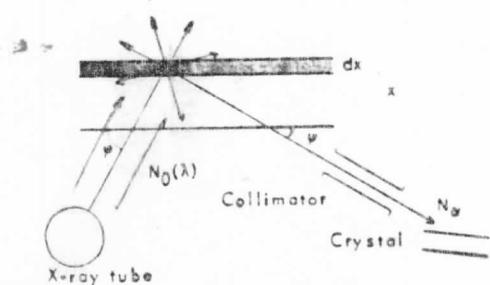
da je, na primer, u LL-stanju ili LM-stanju. Pošto je Ožeov efekat konkurentan emisiji x-kvanta, fluorescentni prinos za K i L nivo zavise od atomskog broja (Z) kao što je prikazano na slici 2.1. Veća verovatnoća Ožeovog efekta za manje Z, kao i

za L nivo u odnosu na K nivo, direktno smanjuje fluorescentni prinos. Koster-Kronigovi prelazi su elektronski prelazi između podnivova sa istim glavnim kvantnim brojem i teakođe su konkurentni emisiji x-kvanta.

### 2.2. Intenzitet fluorescencije čistog elementa

Izvođenje sledeće jednačine, osim teorijskog predviđanja intenziteta fluorescencije, koristi i da se u potpunosti shvati proces nastanka fluorescentnog zračenja. Zaključci koji sledi iz ovog teorijskog izvođenja koriste se u metodama kvalitativne i kvantitativne analize uzorka.

Razmotrimo put x-zraka od izvora za pobuđivanje do izlaza iz otvora kolimatora (slika 2.2). Ovo razmatranje delimo u tri dela: 1) smanjenje intenziteta upadnog zračenja pri prodiranju do sloja  $dx$  na dubini  $x$  uzorka; 2) pobuđivanje fluorescentnog zračenja u sloju  $dx$ ; 3) smanjenje intenziteta fluorescentnog zračenja pri izlasku iz uzorka i prolasku kroz kolimitor (ka sistemu za analiziranje).



Slika 2.2. Šema prostiranja zračenja za izračunavanje intenziteta fluorescencije.

Posmatramo upadno zračenje u opsegu talasnih dužina između  $\lambda$  i  $\lambda + d\lambda$ , čiji je spektralni intenzitet  $N_0(\lambda)d\lambda$  fotona po  $m^2$  u sekundi, a upadni ugao ovog zračenja je  $\psi$  (slika 2.2). Pri prodiranju do sloja  $dx$  na dubini  $x$ , primarni broj fotona  $N_0(\lambda)d\lambda$  opada eksponencijalno tako da je intenzitet  $N(\lambda, x)d\lambda$  na dubini  $x$  jednak

$$N(\lambda, x)d\lambda = N_0(\lambda)d\lambda \exp[-\mu(\lambda)x\phi/\sin\psi] \quad (2.2)$$

gde je  $\mu(\lambda)$  - maseni apsorpcioni koeficijent za talasnu dužinu  $\lambda$ . U sloju  $dx$  se apsorbuje  $dN(\lambda, x)$  fotona, što iznosi

$$dN(\lambda, x) = N(\lambda, x)d\lambda \mu(\lambda)\rho dx / \sin\psi$$

Svi energijski nivoi učestvuju u ovoj apsorpciji (pod uslovom da je  $\lambda$  manje od talasne dužine K-apsorpcione granice), pa je

$$\mu = \mu_K + \mu_{L1} + \mu_{L2} + \mu_{L3} + \dots$$

Nas interesuje samo broj fotona apsorbovanih K-nivoom. Taj broj je jednak

$$\frac{\mu_K \cdot dN(\lambda, x)}{\mu_K + \mu_{L_1} + \mu_{L_2} + \mu_{L_3} + \dots} = \frac{S_K - 1}{S_K} dN(\lambda, x) \quad (2.3)$$

gde je  $S_K$  apsorpcioni skok K-granice, dat jednačinom (1.13). Svaki od ovih fotona pobuduje K-nivo, međutim fluorescentni prinos  $W_K$  govori koliki će relativni deo ovih pobuđenih stanja rezultovati fluorescentnom emisijom K-serije. Od ovog broja samo procenat  $p_\alpha$  čini  $K_\alpha$ -liniju, tako da je broj  $K_\alpha$ -fluorescentnih fotona  $dN_{K_\alpha}(\lambda, x)$  dat sa

$$dN_{K_\alpha}(\lambda, x) = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha dN(\lambda, x) = \\ = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha \mu(\lambda) \frac{\rho \cdot dx}{\sin \varphi} N_o(\lambda) d\lambda \exp[-\mu(\lambda) x \rho / \sin \varphi] \quad (2.4)$$

Parametre koji zavise samo od atomskog broja ( $Z$ ) i konstantni su za dati element označimo zajednički sa  $E$

$$E = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha \quad (2.5)$$

Intenzitet fluorescentnog  $K_\alpha$ -zračenja, talasne dužine  $\alpha$ , opada pri izlasku iz sloja na dubini  $x$  sa faktorom

$$\exp[-\mu(\alpha) x \rho / \sin \Psi] \quad \text{gde je } \Psi \text{ izlazni ugao.}$$

Fluorescentno zračenje je usmereno centrosimetrično, u svim pravcima, pri čemu samo procenat  $q$  ovog zračenja prolazi kroz kolimator u pravcu sistema za analiziranje (npr. kristal za difrakciju na slici 2.2). Međutim, fluorescentno zračenje se proizvodi na svim dubinama pa je potrebno dobijeni izraz integraliti po celoj debljini uzorka od 0 do  $h$ . Sem toga, pri pobuđivanju pomoću x-cevi imamo polihromatsko upadno zračenje sa talasnim dužinama od kratkotalasne granice kontinuma ( $\lambda_d$ ) do apsorpcione granice uzorka ( $\lambda_K$ ). Zbog toga integralimo i duž ovog opsega talasnih dužina, pa sledi za intenzitet fluorescencije  $K_\alpha$ -linije

$$N_{K\alpha} = \frac{q}{\sin\varphi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \mu(\lambda) \rho N_0(\lambda) d\lambda \cdot \\ \cdot \int_0^h \exp[-hp(\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\Psi)]$$

Nakon rešavanja drugog integrala sledi

$$N_{K\alpha} = \frac{q}{\sin\varphi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\mu(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\Psi} \cdot \\ \cdot \left\{ 1 - \exp[-hp(\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\Psi)] \right\}$$

Za veliko  $h$  (debeo uzorak) eksponencijalni deo jednačine postaje zanemarljiv. Tada je debljina uzorka velika u poređenju sa dubinom prodiranja upadnog zračenja. Za Cr, Fe i Ni, na primer, prethodni uslov je ispunjen već pri debljini od 0,03mm. Za tanke uzorce, ispod  $10^{-7}$ m, eksponencijalna funkcija se može razviti u red

$$\exp[-hp(\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\Psi)] = 1 - hp(\mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\Psi) + \dots$$

što nakon zamene u prethodnu jednačinu daje

$$N_{K\alpha} = \frac{q}{\sin\varphi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \mu(\lambda) N_0(\lambda) \rho h d\lambda \sim h$$

Dakle fluorescentni intenzitet (jedne linije) tankog uzorka, čistog elementa, je proporcionalan njegovoj debljini. Možda je potrebno dodati da pri pobuđivanju monohromatskim zračenjem integraljenje po talasnim dužinama nije potrebno.

U slučaju izračunavanja intenziteta neke linije iz L-serije, na primer  $L_\alpha$ , situacija je malo složenija zbog postojanja tri L-podnivoa. Zbog toga od ukupnog broja fotona absorbovanih od strane L-nivoa samo deo otpada na apsorpciju  $L_{III}$ -podnivoom. Taj deo može imati tri različite relativne vrednosti u zavisnosti od položaja talasne dužine apsorbovanog zračenja( $\lambda$ ) prema apsorpcionim granicama L-podnivoa

$$\frac{S_{L_{III}} - 1}{S_{L_{III}}} \quad \text{kada je} \quad \lambda_{L_{II}} < \lambda < \lambda_{L_{III}}$$

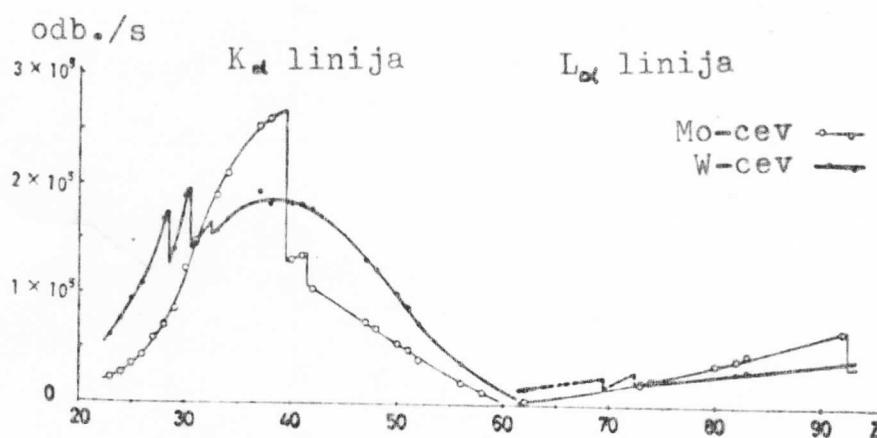
$$\frac{S_{L\text{III}} - 1}{S_{L\text{III}} S_{L\text{II}}} \quad \text{kada je} \quad \lambda_{L\text{I}} < \lambda < \lambda_{L\text{II}},$$

$$\frac{S_{L\text{III}} - 1}{S_{L\text{III}} S_{L\text{II}} S_{L\text{I}}} \quad \text{kada je} \quad \lambda < \lambda_{L\text{I}},$$

pri čemu su  $S_{L\text{I}}$ ,  $S_{L\text{II}}$ ,  $S_{L\text{III}}$  - apsorpcioni skokovi L-apsorpcionih granica (videti jednačinu 1.14), a  $\lambda_{L\text{I}}$ ,  $\lambda_{L\text{II}}$ ,  $\lambda_{L\text{III}}$  - talasne dužine tih granica. Nakon uzimanja jedne od vrednosti, navedenih za deo fotona apsorbovanih samo  $L_{\text{III}}$ -podnivoom, dalji račun je isti kao za intenzitet  $K_{\alpha}$ -linije. Objašnjenje za slučaj M-serije nije potrebno jer se u rentgenskoj fluorescentnoj analizi koriste uglavnom linije K- i L-serije.

### 2.3. Zavisnost intenziteta fluorescencije od materijala anode pobudjivačke cevi

Fluorescencija se pobudjuje onim delom spektra x-cevi (kontinualnog i karakterističnog) koji ima kraću talasnu dužinu od apsorpcione granice materijala koji se pobudjuje. Pri ispitivanju zavisnosti intenziteta fluorescencije od anode (antikatode) x-cevi uporedjene su molibdenova i volframova x-cev, što je prikazano na slikama 2.3 i 2.4.

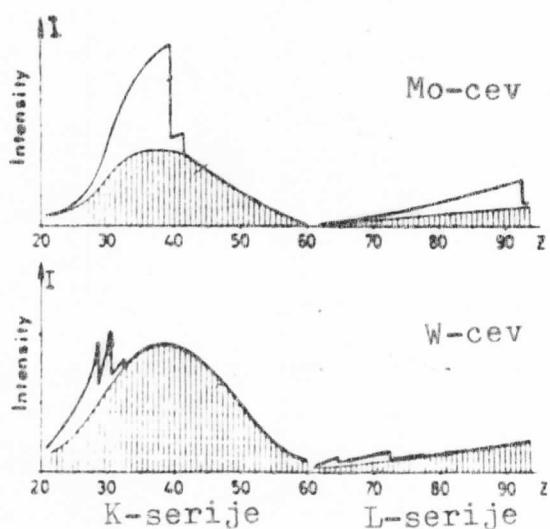


Slika 2.3. Upoređivanje fluorescentnog intenziteta K i L linije raličitih elemenata (od  $Z=22$  do  $Z=92$ ) pri upotrebi Mo- i W-rentgenske cevi. (Philips spektrograf)

Za lake elemente fluorescentni prinos (videti sliku 2.1), a zbog toga, i fluorescentni intenzitet  $K_{\alpha}$ -linije raste sa povećanjem atomskog broja ( $Z$ ) (uzorka). Za srednje teš-

ke elemente fluorescentni intenzitet opada jer se K-apsorpciona granica sa porastom Z pomera ka kratkotalasnoj granici kontinualnog spektra x-cevi, pa broj fotona sposobnih za pobudivanje opada. Nagle padove fluorescentnog intenziteta imamo: prvi kada  $K_{\alpha}$ -linija anode ne može više da pobudi K-nivo uzorka (za Mo-cev to se dešava pri  $Z=39$ ), drugi pad imamo kada  $K_{\beta}$ -linija anode ne može više da pobudi K-nivo uzorka. Ovi padovi fluorescentnog intenziteta su proporcionalni intenzitetima  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  linija anodnog materijala.

Grafici na slici 2.3 predstavljaju fluorescentni intenzitet izazvan i kontinualnim i karakterističnim zračenjem x-cevi.



Slika 2.4. Fluorescentni intenzitet elemenata izazvan kontinualnim (šrafirano) i karakterističnim (nešrafiрано) zračenjem x-cevi. Gore: Mo-anoda; dole: W-anoda.

Na slici 2.4 jasno je prikazano koji deo fluorescentnog intenziteta je izazvan karakterističnim zračenjem cevi. Uočava se da su diskontinuiteti na grafiku izazvani baš karakterističnim zračenjem anode, kao što je prethodno bilo objašnjeno. Od ukupnog intenziteta fluorescencije do 60% može biti izazvano karakterističnim zračenjem anode cevi. U slučaju uzorka od lakih elemenata i Cr-anode, čak 85% intenziteta je izazvano karakterističnim zračenjem,

Na osnovu svega rečenog, možemo birati anodu x-cevi

Tablica 2.1. Karakteristične linije anodnih materijala i elementi čiji se K i L nivoi mogu pobuditi ovim linijama

linija cevi	K-nivo	L-nivo
$CrK_{\alpha}$	to $Z = 22$ (titanium)	to $Z = 56$ (barium)
$CrK_{\beta}$	to $Z = 23$ (vanadium)	to $Z = 58$ (cerium)
$CuK_{\alpha}$	to $Z = 27$ (cobalt)	to $Z = 66$ (dysprosium)
$CuK_{\beta}$	to $Z = 28$ (nickel)	to $Z = 69$ (thulium)
$MoK_{\alpha}$	to $Z = 39$ (yttrium)	to $Z = 92$ (uranium)
$MoK_{\beta}$	to $Z = 41$ (niobium)	to $Z = 97$ (berkelium)
$AgK_{\alpha}$	to $Z = 44$ (ruthenium)	beyond uranium
$AgK_{\beta}$	to $Z = 46$ (palladium)	beyond uranium
$AgL_{\alpha}$	to $Z = 17$ (chlorine)	to $Z = 44$ (ruthenium)
$AgL_{\beta_1}$	to $Z = 17$ (chlorine)	to $Z = 45$ (rhodium)
$WL_{\alpha}$	to $Z = 28$ (nickel)	to $Z = 68$ (erbium)
$WL_{\beta_1}$	to $Z = 30$ (zinc)	to $Z = 72$ (hafnium)
$AuL_{\alpha}$	to $Z = 30$ (zinc)	to $Z = 72$ (hafnium)
$AuL_{\beta_1}$	to $Z = 32$ (germanium)	to $Z = 77$ (iridium)

na dva načina: 1) tako da nam karakteristični spektar x-cevi bude u odgovarajućem položaju prema apsorpcionim granicama ispitivanih elemenata ili 2) biranjem odgovarajućeg intenziteta kontinualnog spektra x-cevi, jer se prema jednačini (1.1) sa višim rednim brojem anode dobija veći intenzitet kontinualnog spektra. Pri prvom načinu izbora pomaže nam tablica 2.1.

#### 2.4. Flurescentni intenzitet elementa u dvo- i višekomponentnim smesama

Intenzitet fluorescencije jednog elementa ne zavisi samo od njegove koncentracije već i od koncentracije i apsorpcionih koeficijenata elemenata koji su pomešani sa njim u uzorku. Težinske koncentracije elemenata A, B, C, ... od kojih se sastoji uzorak su  $\underline{C_A}$ ,  $\underline{C_B}$ ,  $\underline{C_C}$ , ... i povezane su jednačinom

$$\underline{C_A} + \underline{C_B} + \underline{C_C} + \dots = 1$$

Pretpostavimo, za sada, da je fluorescencija elementa A proizvedena samo primarnim zračenjem x-cevi, a ne i fluorescentnim zračenjem ostalih elemenata u uzorku (tj. fluorescentno zračenje ostalih elemenata u uzorku ima veće talasne dužine od apsorpcione granice  $\lambda_A$  elementa A). Slika 2.2 važi i u ovom izvođenju, kao i ceo postupak razmatranja iznet u odeljku 2.2. (izračunavanje fl. intenziteta čistog elementa). Razlika je jedino u tome što u slučaju smese elemenata svaki element učestvuje u apsorpciji, i upadnog i fluorescentnog zračenja, saglasno svojoj koncentraciji i masenom apsorpcionom koeficijentu. Masejni apsorpcioni koeficijent smese, za pobudivačko zračenje talasne dužine  $\lambda$ , dat je sa

$$u(\lambda) = C_A \mu_A(\lambda) + C_B \mu_B(\lambda) + C_C \mu_C(\lambda) + \dots \quad (2.6)$$

gde su  $\mu_A(\lambda)$ ,  $\mu_B(\lambda)$ ,  $\mu_C(\lambda)$ , ... maseni apsorpcioni koeficijenti čistih elemenata A, B, C, ... za talasnu dužinu  $\lambda$ . Ovim apsorpcionim koeficijentom se apsorbuje upadno zračenje pri prodiranju do sloja  $dx$  na dubini  $x$ . Zatim sledi apsorpcija u sloju  $dx$  sa istim apsorpcionim koeficijentom, datim jednačinom (2.6). Međutim, u sloju  $dx$  nas interesuje samo apsorpcija od strane elementa A, pošto jedino ona izaziva fluorescenciju ovog ele-

menta. Deo fotona apsorbovanih elementom A, u sloju  $dx$ , prema ukupnom broju apsorbovanih fotona u ovom sloju iznosi

$$\frac{C_A \mu_A(\lambda)}{\mu(\lambda)}$$

Dalje izvođenje formule za intenzitet fluorescencije je isto kao u slučaju čistog elementa, s tim da i pri apsorpciji fluorescentnog zračenja  $K_{\alpha}$ -linije, pri izlasku iz uzorka, učestvuju svi elementi uzorka sa srednjim apsorpcionim koeficijentom

$$\mu(\alpha) = C_A \mu_A(\alpha) + C_B \mu_B(\alpha) + C_C \mu_C(\alpha) + \dots \quad (2.7)$$

gde je  $\alpha$  - talasna dužina  $K_{\alpha}$ -linije elementa A. Na kraju dobijamo da je fluorescentni intenzitet  $K_{\alpha}$ -linije elementa A u višekomponentnoj smesi, pri pobuđivanju opsegom talasnih dužina od  $\lambda_0$  do  $\lambda_A$  i debljinu uzorka  $h$ , dat sa

$$N_A = \frac{q}{\sin \psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) \rho N_0(\lambda) d\lambda \cdot \\ \cdot \int_0^h dx \exp \left[ -x \rho (\mu(\lambda)/\sin \psi + \mu(\alpha)/\sin \psi) \right] \quad (2.8)$$

gde je q - faktor smanjenja intenziteta zbog prolaska zračenja kroz kolimator, a  $E_A$  - je dato jednačinom (2.5).

Za debljinu uzorka koja je velika u poređenju sa dužinom prodiranja x-zraka (tj.  $h=\infty$ ), poslednja jednačina dobija prostiji oblik

$$N_A = \frac{q}{\sin \psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin \psi + \mu(\alpha)/\sin \psi} \quad (2.9)$$

gde su  $\mu(\lambda)$  - i  $\mu(\alpha)$  - dati jednačinama (2.6) i (2.7) respektivno. Ako izraze za  $\mu(\lambda)$  i  $\mu(\alpha)$  zamenimo u (2.8) dobijamo

$$N_A = \frac{q}{\sin \psi} E_A C_A \cdot \quad (2.10)$$

$$\cdot \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) N_0(\lambda) d\lambda}{C_A \left\{ \mu(\lambda)/\sin \psi + \mu(\alpha)/\sin \psi \right\}_A + C_B \left\{ \mu(\lambda)/\sin \psi + \mu(\alpha)/\sin \psi \right\}_B + \dots}$$

Prethodni izraz možemo skratiti uvođenjem oznake

$$\left\{ \mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu(\alpha)/\sin\psi \right\} = \bar{\mu}(\alpha) \quad (2.11)$$

tako da  $\bar{\mu}_A(\alpha)$ ,  $\bar{\mu}_B(\alpha)$ ,  $\bar{\mu}_C(\alpha), \dots$  predstavljaju učešće pojedinačnih elemenata u apsorpciji (i upadnog i fluorescentnog zračenja).

Za tanak uzorak jednačina (2.8) postaje

$$N_A = \frac{q}{\sin\varphi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots} \cdot \\ \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -hp (C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha) + \dots) \right] \right\}$$

Razvojem u red eksponencijalne funkcije (što dozvoljava malo h) do drugog člana, poslednji izraz postaje

$$N_A \approx \frac{q}{\sin\varphi} E_A C_A hp \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda \quad (2.12)$$

U slučaju pobuđivanja monoenergetskim zračenjem (radioaktivnim izvorom ili upotrebo filtera) nije potrebno integraliti po talasnim dužinama. Iz jednačine (2.12) zaključujemo da je intenzitet fluorescencije tankih uzoraka linearno proporcionalan koncentraciji ispitivanog elementa. To ima primenu kod ekspres-analize gde se pripremaju vrlo tanki uzorci. Kod debelih uzoraka, jednačina (2.10), koncentracija ( $C_A$ ) ispitivanog elementa se pojavljuje i u imeniocu, tako da zavisnost fluorescentnog intenziteta od  $C_A$  nije više linearna. To isto ima uticaja na metodiku kvantitativne analize.

Kod fluorescencije čistih elemenata, za maksimalni intenzitet dovoljan je uzorak debljine od 0.05 do 0.10mm. Međutim za fluorescentnu analizu, na primer, teških elemenata u organskim supstancama potrebno je 5mm debljine uzorka.

Kad se ispitivani element A pojavljuje u vrlo maloj koncentraciji ( $C_A = 10^{-3}$  do  $10^{-6}$ ) tada se u imeniocu jednačine (2.10) može zanemariti uticaj člana uz  $C_A$ . Zato se imenilac sastoji samo od učešća ostalih združenih elemenata B, C, ...

$$N_A \approx \frac{q}{\sin \Psi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{C_B \bar{\mu}_B(\lambda) + C_C \bar{\mu}_C(\lambda) + \dots}$$

### 2.5. Uticaj elemenata uzorka na intenzitet fluorescencije ispitivanog elementa

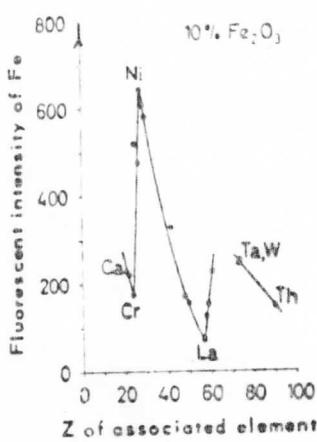
Razmotrućemo uticaj apsorpcionih koeficijenata pomešanih elemenata smese na upadno i fluorescentno zračenje, a time i na intenzitet fluorescencije. U tu svrhu diskutovaćemo imenilac jednačine za intenzitet fluorescencije, (2.10), uz pomoć eksperimentalnih rezultata Mitchella. On je mešao istu količinu gvožđe-oksida (10 % težinskih) sa različitim metalnim oksidima i prikazao zavisnost fluorescentnog intenziteta  $FeK_\alpha$ -linije od atomskog broja raspektivno pomešanih elemenata, slika 2.5. Imenilac jednačine (2.10) u tom slučaju izgleda :

$$0.1 \left\{ \mu(\lambda)/\sin \Psi + \mu(FeK_\alpha)/\sin \Psi \right\} + 0.9 \left\{ \mu(\lambda)/\sin \Psi + \mu(FeK_\alpha)/\sin \Psi \right\}$$

za  $Fe_2O_3$

za pomešani oksid

pri čemu drugi član svojom promenom menja intenzitet fluorescencije gvožđa. Objasnimo sliku 2.5 preko zavisnosti vrednosti



Slika 2.5. Flurescentni intenzitet  $FeK_\alpha$ -linije za 10%  $Fe_2O_3$  u mešavini sa drugim oksidom. Z je atomski broj metala čiji oksid čini drugu komponentu u mešavini.

$\mu(FeK_\alpha)$  i  $\mu(\lambda)$  za pomešani oksid od atomskog broja (Z) njegovog metala.

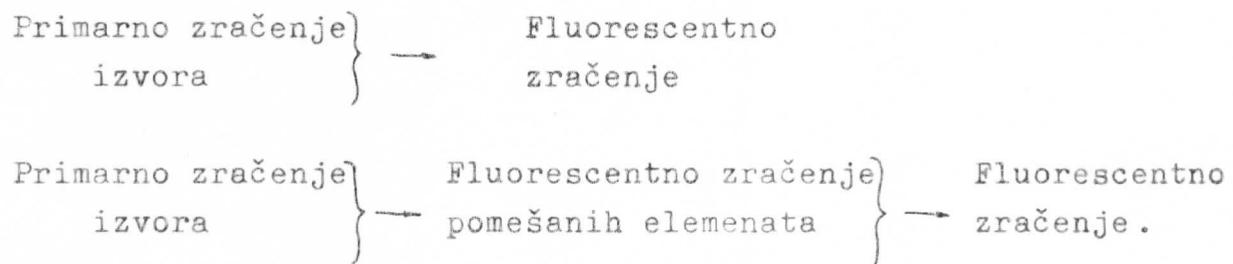
Počev od Ca oba koeficijenta rastu

sa porastom atomskog broja dok ne dostignu prvi maksimum za Z=24 (Cr). Pošto se ovi koeficijenti nalaze u imeniocu izraza (2.10), odgovarajući fluorescentni intenzitet gvožđa za to vreme opada do prvog minima. Za elemente sa atomskim brojem većim od Z=24 (Cr), vrednost  $\mu(FeK_\alpha)$  je mnogo manja nego u slučaju elemenata sa Z<24. To je zbog toga što je  $FeK_\alpha$ -zračenje veće

talasne dužine od K-apsorpcione granice ovih elemenata, pa njihov K-nivo ne apsorbuje  $K_{\alpha}$ -liniju gvožđa. Sem toga i vrednost  $\mu(\lambda)$  opada sa porastom  $Z$  jer se K-apsorpciona granica ovih elemenata ( $Z > 24$ ) pomera ka kraćim talasnim dužinama, što smanjuje apsorpciju dugotalasnog dela upadnog zračenja ( $\lambda$ ). Isto tako, u ovoj oblasti atomskih brojeva (od Cr do Ni), dolazi do dodatne fluorescencije gvožđa izazvane sekundarnom eksitacijom, o čemu će biti reči u sledećem odeljku. Zbog svega navedenog imamo rast fluorescentnog intenziteta gvožđa sve do maksimuma na  $Z=28$  (Ni). Sledеći pad intenziteta, do minimuma na  $Z=57$  (La), potiče od povećanja apsorpcije upadnog i  $FeK_{\alpha}$  zračenja od strane L-nivoa pomešanog elementa, tj. zbog povećanja  $\mu(\lambda)$  i  $\mu(FeK_{\alpha})$ . Zatim imamo, na grafiku, ponovno povećanje intenziteta i njegov drugi maksimum zbog pomeranja L-apsorpcione granice ka kraćim talasnim dužinama, što izaziva smanjenje  $\mu(\lambda)$  i  $\mu(FeK_{\alpha})$ . Uopšte, može se reći da je intenzitet fluorescencije elementa manji što su teži elementi u smesi sa njim. U određenim slučajevima ima odstupanja od ovog pravila.

#### 2.6. Sekundarno ili interelementno pobuđivanje

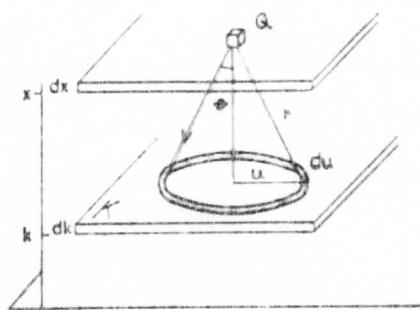
U određenim slučajevima pobuđivanje fluorescencije nije rezultat samo upadnog zračenja, već potiče i od fluorescentnog zračenja ostalih elemenata, pomešanih u uzorku. Tada šemu pobuđivanja možemo predstaviti



Da bi do sekundarnog pobuđivanja došlo, fluorescentno zračenje pomešanih elemenata mora biti kraće talasne dužine od apsorpcione granice elementa koji se sekundarno pobuđuje. Zbog ovog načina pobuđivanja, intenzitet fluorescencije elemenata se dodatno povećava za 10 - 30 %.

Nasuprot direktnom pobuđivanju, gde je primarni izvor

zračenja smešten izvan uzorka, sekundarna fluorescencija potiče od pobuđivačkih centara raspoređenih u samom uzorku, koji deluju kao tačkasti izvori zračenja. Na slici 2.6 je prikazano kako ovaj tačkasti izvor  $Q$  (elementa B) na dubini  $x$ , pobuđuje fluorescenciju elementa A u sloju  $dk$  na dubini  $k$ . Rastojanje od sekundarnog izvora  $Q$  do sloja  $dk$  je  $(x-k)$ , a zračenje ovog izvora pada pod uglom  $\Theta$  na sloj  $dk$  pri čemu izaziva fluorescenciju u prstenu poluprečnika  $u$  i širine  $du$ .



Slika 2.6. Sekundarno pobuđivanje fluorescencije.

Detaljnim izvođenjem na osnovu slike 2.6 uz integraljenje duž cele debljine uzorka i po svim uglovima  $\Theta (0^\circ - 90^\circ)$  dobija se za intenzitet fluorescencije elementa A koja je izazvana sekundarnim pobuđivanjem od strane elementa B :

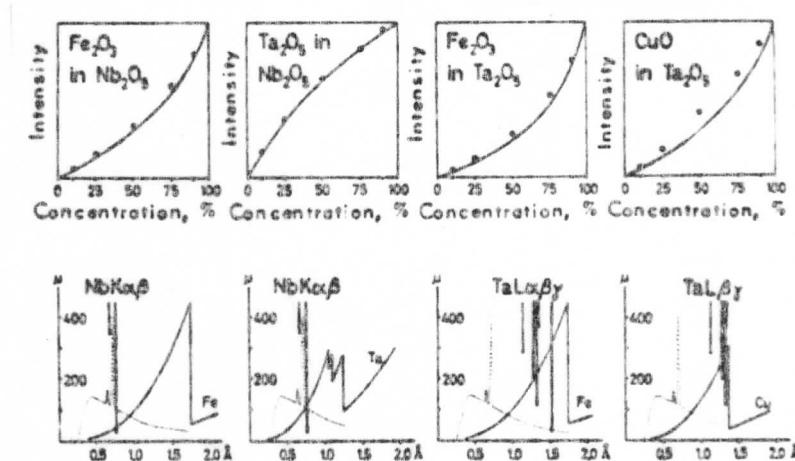
$$N_A = \frac{q}{2 \sin \varphi} E_A C_A \mu_A(\beta) \int_{\lambda_0}^{\lambda_B} \frac{E_B C_B \mu_B(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin \varphi + u(\alpha)/\sin \varphi} L$$

$$\text{dok } L = \left[ \frac{\ln(1+\mu(\alpha)/\mu(\beta)\sin \varphi)}{\mu(\alpha)/\sin \varphi} + \frac{\ln(1+\mu(\alpha)/\mu(\beta)\sin \varphi)}{u(\lambda)/\sin \varphi} \right]$$

U gornjim jednačinama  $E_A$  i  $E_B$  - su fluorescentne efikasnosti komponenti A i B (date jednačinom (2.5));  $C_A$  i  $C_B$  - su koncentracije komponenti A i B;  $\mu(\lambda)$  i  $\mu(\alpha)$  - su srednji apsorpcioni koeficijenti uzorka dati jednačinama (2.6) i (2.7);  $\alpha$  i  $\beta$  - predstavljaju talasne dužine elemenata A i B;  $\mu_A$  i  $\mu_B$  - su masevi apsorpcioni koeficijenti ovih elemenata;  $\lambda_B$  - je apsorpciona granica elementa B, a  $\lambda_0$  - kratkotalasna granica kontinualnog zračenja primarnog izvora.

Sekundarno pobuđivanje je zanemarljivo kad je talasna dužina zračenja pomešanih elemenata daleko od apsorpcione granice elementa koji se ispituje. To je prikazano na slici 2.7. U slučaju d) imamo najveći porast intenziteta flurescencije bakra usled sekundarnog pobuđivanja zračenjem tantala. To je omogućeno međusobnim položajem emisionih linija Ta i apsorpcionog spektra Cu. U gornjem redu grafikā, na slici 2.7, ujedno

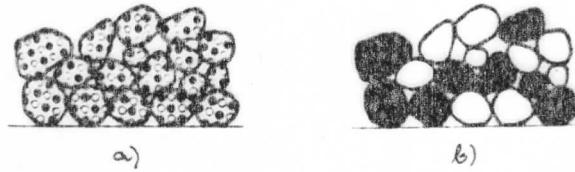
se vidi nelinearna zavisnost intenziteta fluorescencije elementa od njegove koncentracije, kao što je rečeno u diskusiji jednačine (2.10) u odeljku 2.4.



Slika 2.7. Gornji red - Porast intenziteta fluorescencije usled sekundarnog pobuđivanja. Mereni intenzitet fluorescencije (...) je upoređen sa računatim (—), pri čemu je u računu bila zanemarena sekundarna eksitacija. Donji red - Položaj emisionog spektra, kojim se vrši sekundarna eksitacija, prema apsorpcionom spektru elementa koji se pobuđuje. Tačkasta kriva predstavlja spektar molibdenove x-cevi za primarno pobuđivanje.

### 2.7. Uticaj veličine zrna i hrapavosti površine uzorka na intenzitet fluorescencije

U prethodnim odeljcima pretpostavili smo da su elementi raspoređeni homogeno u uzorku i da je površina uzorka glatka. Međutim, to važi samo za tečne uzorke dok za praškove postoji uticaj veličine zrna, a za čvrste uzorke uticaj hrapavosti površine na intenzitet fluorescencije. Razlikujemo homogene i heterogene praškove. U slučaju homogenih praškova

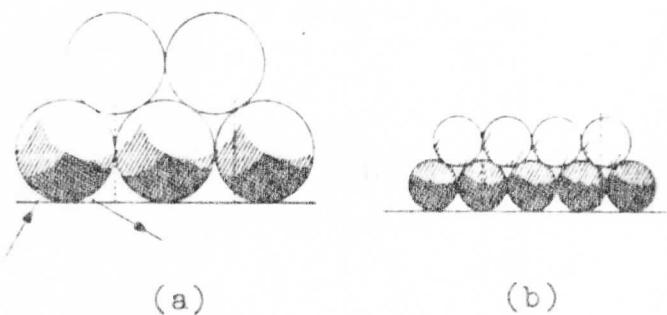


Slika 2.8. Homogeni (a) i heterogeni (b) praškovi

sva zrna imaju isti hemijski sastav, tj. svako pojedino zrno sastoji se iz mešavine komponenti A i B (u slučaju dvokomponentnog uzprka), slika 2.8 a). Heterogeni praškovi, međutim,

sastoje se od zrna različitog hemijskog sastava, tj. zrna komponente A izmešana su sa zrnima komponente B (slika 2.8 b). Obe vrste praška mogu imati krupno ili sitno zrno.

Homogeni praškovi - Kod ovih praškova uvodimo pojam fluorescentne zapremine. Ova zapremina obuhvata oblast zrna u kojoj je fluorescencija izazvana i iz koje fluorescentno zračenje uspeva izaći na površinu. Treba zapaziti da je fluorescentna zapremina samo deo oblasti u kojoj je upadno zračenje izazvalo fluorescenciju, jer fluorescentno zračenje iz najdubljih delova uzorka ne dospeva do površine. To se lako može shvatiti iz slike 2.9. Celokupna šrafirana oblast zrna, na slici, predstavlja zapreminu u kojoj je upadno zračenje izazvalo fluorescenciju, a manja, unakrsno šrafirana, oblast predstavlja fluorescentnu zapreminu iz koje je fluores-



Slika 2.9. Fluorescentna zapremina krupnozrnog (a) i sitnozrnog (b) homogenog praška.

centno zračenje uspelo izaći. Za krupnozrne praškove, slika 2.9 a), (gde je dubina prodiranja x-zraka jednaka polovini prečnika zrna) fluorescentna zapremina iznosi 35 % zapremine zrna. Za sitnozrne praškove fluorescentna zapremina, pri istoj dubini prodiranja x-zraka, iznosi 80 % zapremine zrna. Ovi procenti odnose se na najgušće pakovanje slojeva. U cilju dobijanja ponovljivih rezultata, u praktičnoj analizi, uvek se homogeni praškovi pakuju najgušće moguće. To je naravno bez značaja ukoliko se vrši mrvljenje (sitnjene) uzorka.

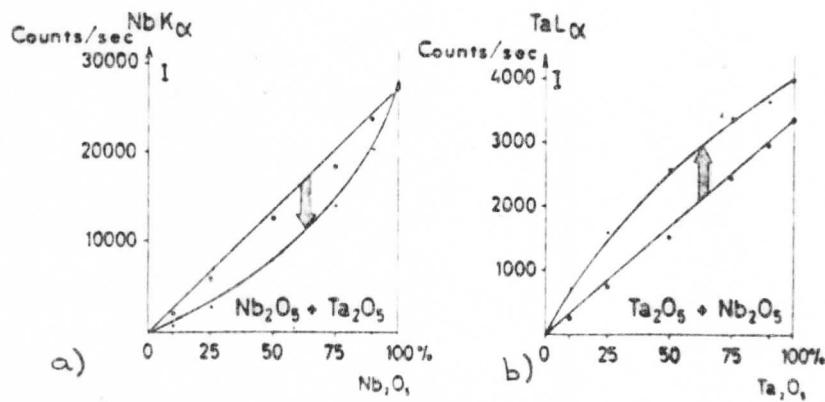
Heterogeni praškovi - Krupnozrni heterogeni praškovi imaju velik prečnik zrna u odnosu na dubinu prodiranja x-zraka, pa samo površinski sloj zrna biva pobuđen na fluorescenciju. Prečnik zrna 100 - 300  $\mu\text{m}$  ispunjava navedeni uslov.

Intenzitet fluorescencije krupnozrnih heterogenih praškova je proporcionalan broju zrna pojedinačnog tipa [A] (tj. komponente A), pa prema tome i koncentraciji komponente A

$$N_A \sim [A] \sim C_A$$

gde je  $N_A$  - intenzitet fluorescencije komponente A;  $C_A$  - koncentracija komponente A. Intenzitet fluorescencije raste linearno sa koncentracijom, što je predstavljeno pravom linijom na graficima slike 2.10.

Sitnozrni heterogeni praškovi dopuštaju prodiranje x-zraka kroz nekoliko zrna, pa prema tome, i pobuđivanje nekoliko slojeva zrna na fluorescenciju. Zbog toga je intenzitet fluorescencije jedne komponente određen i zrnim ostalih komponenti. Ako zračenje prolazi kroz više zrna srednji apsorpcioni koeficijent se, po vrednosti, približava apsorpcionom koeficijentu homogenog uzorka, jednačina (2.6). Izvođenje formule za intenzitet fluorescencije je isto kao u odeljku 2.4 i kao rezultat se dobija jednačina (2.10). Iz ranije diskusije ove jednačine, kao i ovde rečenog, sledi da fluorescentni intenzitet jedne komponente sitnozrnih homogenih praškova ne zavisi linearno od koncentracije. To se vidi na slici 2.10.



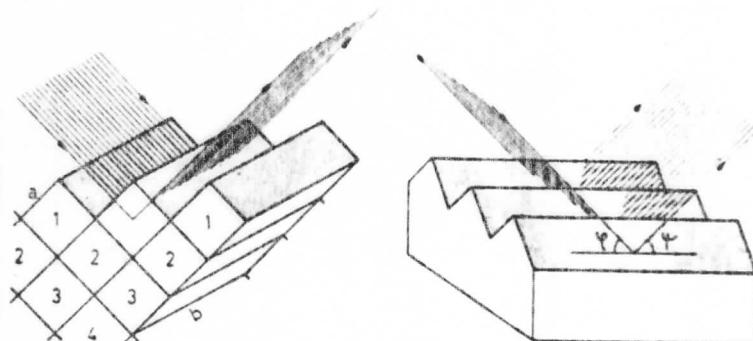
Slika 2.10. Promena intenziteta fluorescencije heterogenih krupnozrnih praškova nakon sitnjenja.

Prave linije predstavljaju zavisnost intenziteta fluorescencije jedne komponente, heterogenog krupnozrnog praška, od njene koncentracije. Nakon mrvljenja ovih prašaka, prave linije prelaze u krive. Kod fluorescencije lage komponente u mešavini sa teškom (misli se na lage i teške elemente), slika 2.10 a), do-

lazi do pada intenziteta nakon mrvljenja. A kod fluorescencije teške komponente u mešavini sa lakom, intenzitet poraste nakon mrvljenja. Ovakva promena intenziteta fluorescencije, nakon mrvljenja praškastih uzoraka, važi kao pravilo.

#### Efekti površinske hrapavosti

Masivni uzorci moraju se sečenjem ili mrvljenjem obraditi na pogodnu veličinu. Ovi načini preparacije uzorka ostavljuju često površinsku hrapavost, koja se može umanjiti jedino produženim poliranjem. Zbog toga se, tokom merenja, masivni uzorci rotiraju. Međutim, to samo uklanja efekte slučajne orijentacije (omogućava reproducibilnost rezultata), a ne otklanja uticaj površinskih osobina na intenzitet fluorescencije. Ukoliko je rotiranje neizvodljivo, tada se uzorak postavlja tako da žljebovi, na površini uzorka, budu paralelni ravni koju čine upadni i izlazni (tj. fluorescentni) zrak. Pri ovakovoj orijentaciji (slika 2.11, desno) efekti površinske hrapavosti su najminimalniji. Uticaj žljebova, na površini, na intenzitet fluorescencije izražava se preko njihove ivice **a** (videti sliku 2.11 levo). Orijentacija uzorka prikazana na levoj



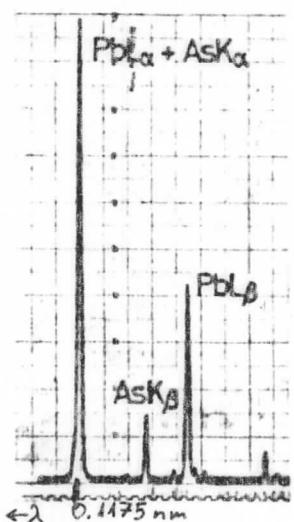
Slika 2.11. Uticaj površinske ižljebljenosti masivnih uzoraka na intenzitet fluorescencije.

strani slike je nepoželjna jer je tada uticaj hrapavosti najveći i zavisi od veličine žljeba (**a**) i apsorpcionog koeficijenta( $\mu(\lambda)$ ) za fluorescentno zračenje. Pošto apsorpcioni koefficijent zavisi od talasne dužine kao  $\lambda^3$ , znači da je za analizu bolje koristiti kratkotalasno fluorescentno zračenje zbog manje apsorpcije u uzorku.

## 2.8. Anomalije intenziteta linija u fluorescentnom spektru

Razni efekti, pomenuti dosada u ovoj glavi, izazivaju uglavnom promene intenziteta celog fluorescentnog spektra. Ponekad, međutim, dolazi do anomalne promene intenziteta samo pojedinih linija u karakterističnom spektru. Neki uzroci ove pojave biće ovde objašnjeni.

Preklapanje linija istih ili vrlo bliskih talasnih dužina, dva različita elementa iz uzorka, jedan je od uzroka anomalije intenziteta. Primer je dat na slici 2.12, gde su

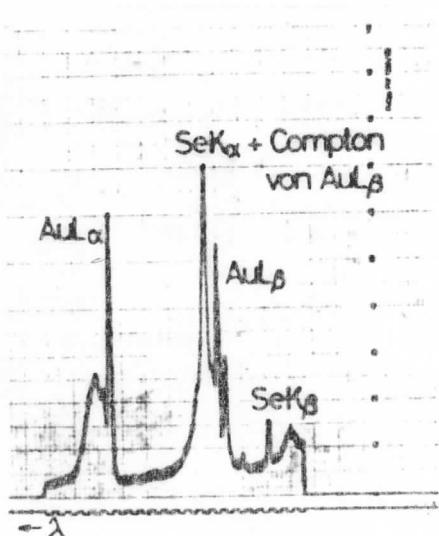


Slika 2.12. Preklapanje linija.(difrakcioni kristal topaza, scintilacioni brojač)

preklopljene linije  $\text{PbL}_\alpha$  i  $\text{AsK}_\alpha$  u spektru olova i arsena. Talasna dužina  $\text{PbL}_\alpha$  linije je  $0.1175 \text{ nm}$ , a  $\text{AsK}_\alpha$  linije  $0.1176 \text{ nm}$ , što upotrebljenim spektrometrom nije moglo biti razdvojeno. Da bi dobili tačan intenzitet  $\text{AsK}_\alpha$  linije poslužićemo se poznatim odnosom intenziteta  $\text{PbL}_\alpha/\text{PbL}_\beta$ , pošto je linija  $\text{PbL}_\beta$  takođe snimljena. Ovaj odnos je  $0.75$ , i uz korišćenje izmerenog intenziteta linije  $\text{PbL}_\beta$  može se lako izračunati intenzitet  $\text{PbL}_\alpha$  linije, čijim oduzimanjem od intenziteta dubleta ( $\text{PbL}_\alpha + \text{AsK}_\alpha$ ) dobijamo intenzitet  $\text{AsK}_\alpha$  linije.

X-zračenje korišćeno za pobudivanje, u slučaju nekih uzoraka, rasejava se difuziono na uzorku i pojavljuje u zapisu fluorescentnog spektra. Pri nekoherentnom (Komptonovom) rasejanju, lini-

ja upadnog zračenja se pojavljuje sa proširenjem (fonom) prema dugotalasnom delu spektra. Preklapanje komptonovski rasejane linije  $\text{AuL}_\beta$ , x-cevi, sa  $\text{K}_\alpha$  linijom iz spektra selena je prikazano na slici 2.13.

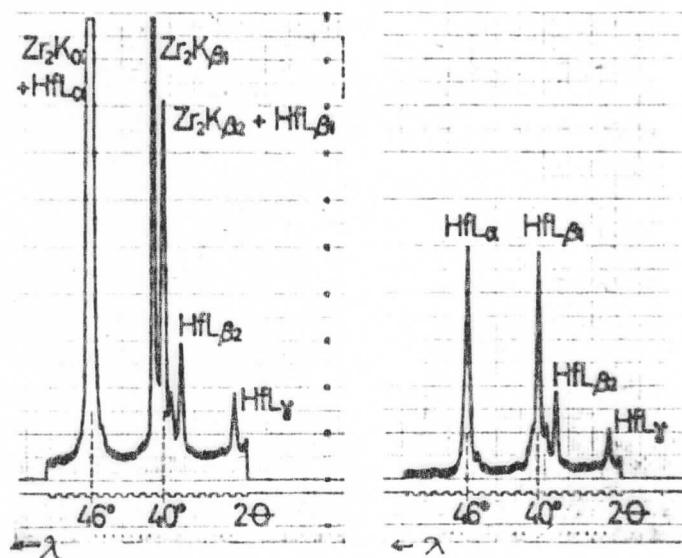


Slika 2.13. Preklapanje linije anodnog materijala x-cevi sa spektrom uzorka.

Kao dodatak, malopre pomenutim, karakterističnim linijama anodnog materijala, mogu se pojaviti i slabije lini-

je Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb i W kao "kontaminacija" u fonu spektra. Ove linije, koje inače potiču od delova aparature, mogu pogrešno ukazati na postojanje malih količina navedenih elemenata u uzorku. Aparatura se, zbog toga može testirati korišćenjem ultračistih uzoraka, da bi se mogle izvršiti korekcije.

Može doći i do interferencije linija različitog reda refleksije, pri korišćenju difrakcionog kristala za razdvajanje po talasnim dužinama. Obično se prvi red refleksije linije poklopi sa drugim redom refleksije linije, koja ima 2 puta kraćutalasnu dužinu. Pošto se ovde radi o linijama različitih talasnih dužina i energija, primenom impulsne analize i diskriminacije, linije višeg reda refleksije mogu se ukloniti. Primer za to dat je na slici 2.14. Anomalije intenziteta ove



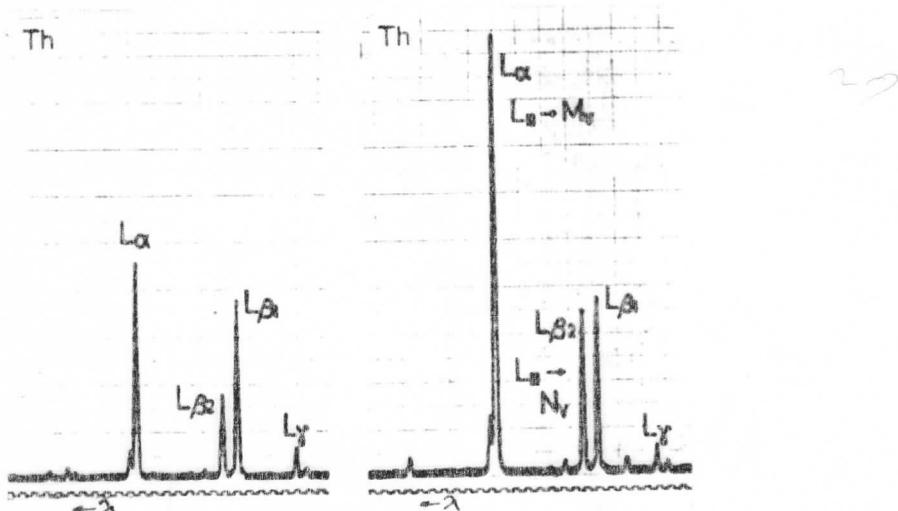
Slika 2.14. Levo - Interferencija linija hafnijuma sa višim redom refleksije drugih intenzivnijih linija. Desno - Spektar Hf nakon impulsne analize i diskriminacije. Uzorak je mešavina hafnijuma sa cirkonijumom (veći procenat cirkonijuma).

vrste mogu se ukloniti i smanjenjem napona x-cevi, za pobuđivanje, tako da obezbedimo pobuđivanje samo dugotalasnog dela fluorescentnog spektra. Isto tako, filterima može biti apsorbованo kratkotalasno fluorescentno zračenje.

Anomalija intenziteta usled apsorpcije fluorescentnog zračenja jednog elementa od strane drugih elemenata u uzorku, objašnjena je i prikazana slikom 1.10 u prvoj glavi.

Slično tome, može doći i do apsorpcije fluorescentnog zračenja elementa od strane njega samog.

Anomalije u relativnom intenzitetu linija mogu nastati zbog selektivnog pobuđivanja pojedinih energijskih nivoa u atomu. Na slici 2.15 levo, prikazan je normalni fluorescentni spektar torijuma, pri čemu je za pobuđivanje upotrebljena x-cev sa zlatnom anodom. Desno je prikazan anomalni spektar torijuma, pobuđen korišćenjem molibdenove x-cevi. Karakteristično zračenje molibdenove cevi može da pobudi samo  $L_{III}$ -nivo torijuma, a nivoi  $L_{II}$  i  $L_I$  ne može. Zbog toga se linije, koje odgovaraju prelazima elektrona na  $L_{III}$ -nivo, u spektru Th pojavljuju sa anomalno velikim intenzitetom ( $L_{\alpha}$  i  $L_{\beta_2}$ ).



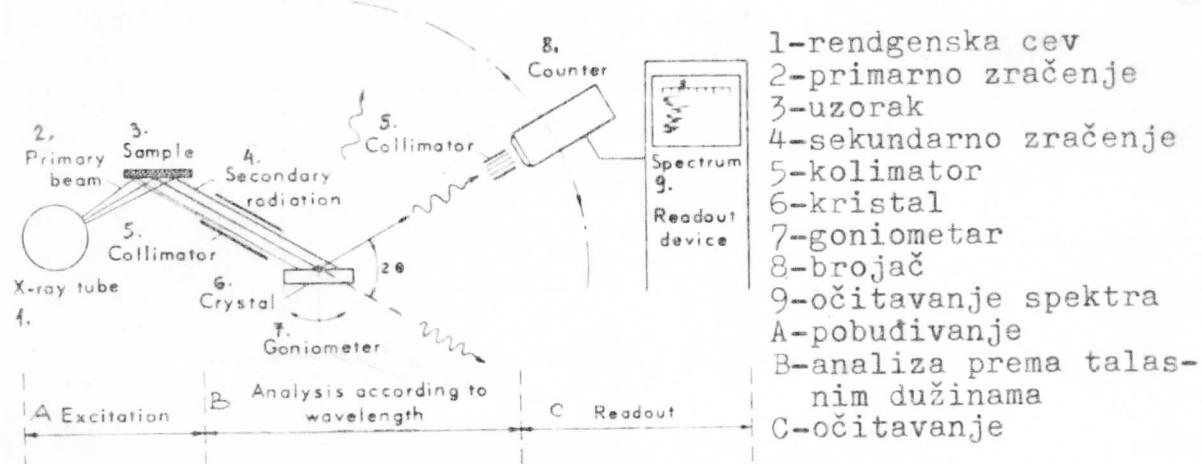
Slika 2.15. Anomalni intenzitet fluorescentnog spektra torijuma usled selektivnog pobuđivanja molibdenovom x-cevi.

Supstance kojima su punjeni brojači mogu svojim apsorpcionim skokovima, odnosno granicama, da prouzrokuju slabiju detekciju pojedinih talasnih dužina x-spektra. To, takođe, dovodi do anomalije relativnog intenziteta detektovanog fluorescentnog spektra.

### 3. A P A R A T U R A

#### 3.1. Tipovi i sastav aparature za rendgensku fluorescentnu analizu

Komercijalne uredjaje za rendgensku fluorescentnu analizu, prema načinu detekcije i analize fluorescentnog zračenja po talasnim dužinama, svrstavamo u dva osnovna tipa. Prvi tip čine tzv. disperzionalni uredjaji koji za razdvajanje zračenja po talasnim dužinama koriste spektrometar sa kristalom za difrakciju. Aparature ovog tipa delimo još na jednokanalne i višekanalne prema broju spektrometara (odnosno monohromatora) koje poseduju. Jednokanalni uredjaji poseduju jedan spektrometar, najčešće sa ravnim kristalom, a detekcija je goniometarska, to jest detektor registruje zračenje određene talasne dužine u zavisnosti od ugla difrakcije. Šematski prikaz ovakvog uredjaja dat je na sl. 3.1. Na istoj slici

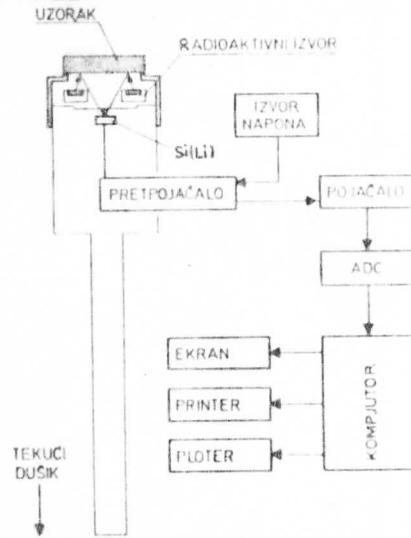


Slika 3.1. Šema komercijalnog jednokanalnog disperzionog uređaja, sa podelom na tri glavna dela (videti tekst)

je takođe izvršena podela aparature na tri glavna dela koji služe: prvi za pobudjivanje x-fluorescencije, drugi za analizu po talasnim dužinama, a treći za čitanje difrakcionih uglova i intenziteta zračenja. Detaljniji opis geometrije i postupka merenja kod disperzionih uredjaja dat je u poglavljiju o spektrometrima. Jednokanalni uredjaji koriste se uglavnom u

laboratorijama i to za analizu uzoraka sa različitim sadržajem elemenata i njihovih koncentracija. Višekanalni uredjaji poseduju više monohromatora sa odgovarajućim detektorima. Svaki kanal poseduje monohromator sa kristalom koji izdvaja samo jednu definisanu talasnu dužinu iz fluorescentnog spektra i fokusira je ka svom detektoru. Snimanje ovim uredjajima je kraće nego kod jednokanalnih pošto se sve linije snimaju istovremeno. Višekanalni uredjaji se koriste u industriji za procese kontrole i upravljanja, gde se analiziraju uzorci sa uvek istim sadržajem elemenata čija se koncentracija menja u određenim granicama. U uredjajima disperzionog tipa (jedno- i višekanalnim) za pobudjivanje se koristi x-cev da bi se dobio dovoljan intenzitet fluorescentnog zračenja za navedeni način detekcije. Generator visokog napona za napajanje x-cevi, kao i nekompaktna geometrija merenja, ograničavaju primenu disperzionih aparatura samo za neprenosive laboratorijske i industrijske uredjaje.

Drugi, tzv. bezdisperzionalni, tip aparature za analizu spektra po talasnim dužinama koristi amplitudske analizatore (jedno- i višekanalne). Pobudjivanje kod aparatura ovog tipa najčešće je pomoću radioaktivnih izvora, što zajedno sa načinom detekcije omogućuje kompaktnost i primenu kod prenosivih uredjaja za analizu. Geometrija uredjaja ovog tipa data je na



Slika 3.2. Šematski prikaz sistema za analizu karakterističnih x-zraka pobudjenih pomoću radioaktivnog izvora.

slikama 3.3 - 3.6 u poglavljju o pobudjivanju radioaktivnim izvorima. Šema kompletног bezdisperzionog uredjaja data je na sl. 3.2.

### 3.2. Sistem za pobudjivanje rendgenske fluorescencije

Fotopobudjivanje, o kojem će ovde biti najviše reči, vrši se na dva načina: pomoću radiaktivnih izvora i pomoću rentgenske cevi.

#### Pobudjivanje pomoću radioaktivnih izvora

Raspadom energetski nestabilnih jezgara atoma dolazi do emisije:  $\alpha$ -čestica, elektrona, pozitrona i elektromagnetskog zračenja. Elektromagnetno zračenje čine  $\gamma$ -fotonii nastali neposrednim energetskim prelazima jezgra, kao i karakteristično rendgensko zračenje atoma čije se jezgro raspada. Jedan uzrok emisije karakterističnog x-zračenja je tzv. unutrašnja konverzija. Tada jezgro pri prelasku u stabilno stanje, procesom koji je konkurentan emisiji  $\gamma$ -zračenja, predaje energiju elektronu iz omotača jezgra i izbacuje ga iz atoma. Time se stvara šupljina (vakancija) u elektronskom omotaču, a njenim popunjavanjem nastaje kvant karakterističnog x-zračenja, na način opisan u prvoj glavi. Drugi uzrok emisije karakterističnog x-zračenja je elektronski zahvat. To je tip raspada u kojem jezgro postiže stabilnu konfiguraciju zahvatom orbitalnog elektrona (najčešće sa K-nivoa), koji u interakciji sa protonom jezgra daje neutron, po formuli  $e^- + p \rightarrow n + \gamma$ . Nastala šupljina u elektronskom omotaču ponovo se popunjava uz emisiju karakterističnog x-zračenja novonastalog atoma (potomka).  $\gamma$ - i x-zračenje najčešće se koristi za direktno pobudjivanje, a izvori  $\alpha$  i  $\beta$ -čestica primenjuju se u dvostepenom načinu pobudjivanja, o čemu će još biti reči.

Dobar radioaktivni izvor treba da ispunjava sledeće uslove:

- mora imati jednostavan spektar sa linijama potrebnih energija
- ne sme imati visokoenergijskog  $\beta$ -zračenja ili  $\gamma$ -zračenja
  - treba da ima relativno dugo vreme poluraspada ✓
  - mora imati visoku specifičnu aktivnost ✓
  - produkti raspada treba da su stabilni.

Zahtev za jednostavnim spektrom izvora postavlja se jer veliki broj linija otežava analizu ukoliko se nakon rasejanja na uzorku pojave u zapisu fluorescentnog spektra. S druge strane,

ovo zahteva upotrebu nekoliko različitih izvora pri višeelementnoj analizi, jer svaki izvor optimalno pobudjuje samo odredjeni broj elemenata. Visokoenergijsko  $\beta$ - i  $\gamma$ -zračenje uzrokuje fon u fluorescentnom spektru, prvo usled zakočnog zračenja, a drugo usled Komptonovog rasejanja u uzorku i detektoru. Kratko vreme poluraspada uzrokuje periodičnu zamenu izvora, zbog smanjenja intenziteta zračenja, što povećava cenu analize i uslovljava periodičnost svih normiranja i kalibracija.

U tablici 3.1 date su osobine nekih radioaktivnih izvora koji se koriste u rendgenskoj fluorescentnoj analizi. Kao što se iz tablice vidi radioaktivne izvore možemo podeliti u tri grupe prema tipu raspada.

U prvu grupu spadaju izotopi koji se raspadaju zahvatom elektrona. Ovi izvori imaju vrlo čist linijski spektar  $\gamma$  i x-zračenja sa prilično velikim prinosom ( $0,1 - 1,0$  foton po raspadu). Nedostatak im je visoka cena uz relativno kratak period poluraspada.

Drugu grupu čine izotopi koji se raspadaju emisijom  $\beta$ -čestica. Oni se retko primenjuju za neposredno pobudjivanje rendgenske fluorescencije  $\beta$ -zračenjem, zbog postojanja zakočnog zračenja i slabije efikasnosti u poređenju sa  $\gamma$ -pobudnjem. Znatno veća primena ovih izotopa u RFA je za dobijanje sekundarnih (dvostepenih) izvora fotona na osnovu  $\beta$ -zračenja. Kod ovih izvora rendgensko zračenje, koje služi za pobudjivanje uzorka, dobija se interakcijom  $\beta$ -čestica sa atomima mete. Na taj način dobijamo karakteristični spektar mete i zakočno zračenje, slično spektru rendgenske cevi za pobudjivanje. Kod sekundarnih (dvostepenih) izvora pobudjivanja, meta i primarni  $\beta$ -izvor mogu biti u različitom medusohnom položaju. Nedostatak ovih izvora je postojanje zakočnog zračenja što snižava kontrastnost spektra uzorka 2 - 5 puta u poređenju sa monoenergijskim pobudjenjem. Isto tako povećani su zahtevi zaštite u slučaju prisustva visokoenergijskog  $\beta$ -zračenja. Njihovoj širokoj primeni doprinosi niska cena uz relativno dugo vreme poluraspada i visoku specifičnu aktivnost.

Treću grupu čine radioaktivni izotopi kod kojih se javlja  $\alpha$ -raspad. Raspad ovih izotopa praćen je emisijom rendgenskog i niskoenergijskog  $\gamma$ -zračenja koje se uglavnom koris-

Tablica 3.1. Svojstva nekih radioaktivnih izotopa

Izotop	Period polu-raspada	Tip raspada	Energija zračenja (keV)	Atomski broj pobuđenih elemenata
$^{55}_{26}\text{Fe}$	2,7 god.	zahvat elektrona	5,9 K-zračenje $^{25}_{25}\text{Mn}$	13-24(K-serija) 40-58(L-serija)
$^{57}_{27}\text{Co}$	270 dana	zahvat elektrona	136 $\gamma$ -zračenje 122 $\gamma$ -zračenje 14 $\gamma$ -zračenje 6,4 K-zračenje $^{26}_{26}\text{Fe}$	64-92(K-serija)
$^{75}_{34}\text{Se}$	121 dan	zahvat elektrona	270 $\gamma$ -zračenje 140 $\gamma$ -zračenje 10,5 K-zračenje $^{35}_{35}\text{As}$	73-92(K-serija)
$^{109}_{48}\text{Cd}$	470 dana	zahvat elektrona	88 $\gamma$ -zračenje 22,2 K-zračenje $^{47}_{47}\text{Ag}$	22-42(K-serija) 74-92(L-serija)
$^{125}_{53}\text{I}$	60 dana	zahvat elektrona	35 $\gamma$ -zračenje 27 K-zračenje $^{52}_{52}\text{Te}$	26-48(K-serija) 74-92(L-serija)
$^{147}_{61}\text{Pm}$	2,7 god.	beta	39 K-zračenje $^{61}_{61}\text{Pm}$ do 225 zakočno zr. $\chi$ -zračenje mete	25-56(K-serija)
$^{153}_{64}\text{Gd}$	236 dana	zahvat elektrona	103 $\gamma$ -zračenje 97 $\gamma$ -zračenje 70 $\gamma$ -zračenje 41 K-zračenje $^{63}_{63}\text{Eu}$	40-83(K-serija)
$^{210}_{82}\text{Pb}$	22 god.	beta	11-13 L-zračenje $^{83}_{83}\text{Bi}$ do 1170 zakočno zr. 47 $\gamma$ -zračenje	20-30(K-serija) 50-79(L-serija)
$^{238}_{94}\text{Pu}$	86,4 g.	alfa	12-17 L-zračenje $^{92}_{92}\text{U}$ 43,5 $\gamma$ -zračenje	20-35(K-serija) 50-82(L-serija)
$^{241}_{95}\text{Am}$	458 god.	alfa	59,6 $\gamma$ -zračenje 14-21 L-zračenje $^{93}_{93}\text{Np}$ 26,4 $\gamma$ -zračenje	40-65(K-serija)
$^3\text{H/Ti}$	12,3 g.	beta	4,5 K-zračenje $^{46}_{46}\text{Ti}$ do 18 zakočno zr.	13-21(K-seriju) 37-52(L-serija)
$^3\text{H/Zr}$	12,3 g.	beta	2,05 L-zračenje Zr do 18 zakočno zr.	12-30(K-serija) 37-71(L-serija)

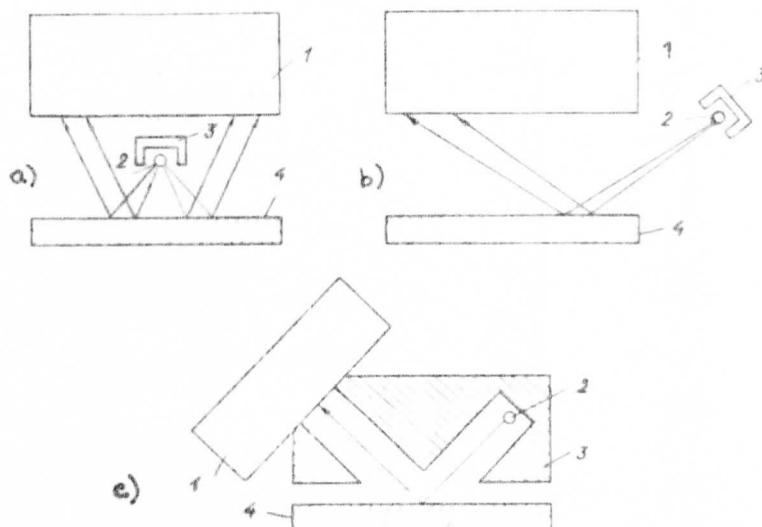
Objašnjenje:  $^{147}\text{Pm}$  se koristi za dvostepeno pobuđivanje u kombinaciji sa različitim metama;  $^3\text{H/Ti}$  je mehanička smesa za dvostepeno pobuđivanje, u kojoj Ti igra ulogu mete (analogno važi za  $^3\text{H/Zr}$ , pri čemu je Zr meta).

ti za pobudjivanje fluorescencije.  $\alpha$ -čestice, koje nastaju raspadom ovih izotopa, koriste se više za sekundarne izvore ( $\alpha$  izvor - meta) i to za dobijanje pobudjivačkog rendgenskog zračenja u opsegu energija od 1 do 3 keV, što omogućava analizu lakih elemenata ( $Z \leq 18$ ) po K-seriji. U pomenutom intervalu energije dvostepeno pobudjivanje na osnovu primarnog  $\alpha$ -izvora je nezamenljivo, jer radioaktivni izotopi sa linijskim rendgenskim zračenjem te energije ne postoje, a korišćenje primarnih fotona za dvostepeno pobudjivanje ne daje dovoljan intenzitet zračenja mete. Inače, dvostepenim pobudjivanjem uz pogodan izbor materijala mete možemo obezbediti monoenergijski izvor fotona energije od 5 keV pa naviše za efikasno pobudjivanje svakog pojedinog elementa.

Izbor radioaktivnog izvora, u opštem slučaju, određen je fizičkim aspektima analize, atomskim brojem elemenata u uzorku i uslovima sredine u kojoj se vrši merenje. Treba još reći da je rezultujuće fluorescentno zračenje pri pobudjivanju radioaktivnim izvorom (a posebno pri dvostepenom načinu pobudjivanja) znatno slabije nego pri korišćenju x-cevi za pobudjivanje. Zbog toga se izbegava analiziranje fluorescentnog zračenja po talasnim dužinama pomoću difrakcije na kristalu i upotrebljava se impulsna višekanalna analiza signala iz detektora.

Konstrukcija sistema za pobudjivanje radioaktivnim izvorom treba da ispunjava određene zahteve. Neophodno je obezbediti maksimalnu efikasnost pobudjivanja, što se postiže kompaktnom geometrijom izvor-uzorak-detektor, sa istovremenim ispunjenjem zahteva zaštite od zračenja i sprečavanjem upada primarnog i rasejanog zračenja u detektor. Izbor materijala za zaštitu od zračenja posebno je važan zbog njegove sopstvene fluorescencije koja otežava analizu nekih elemenata uzorka. Sem toga mora se obezbediti optimalni odnos intenziteta fluorescentnog zračenja prema intenzitetu rasejanog pobudjivačkog zračenja u uzorku. U vezi s tim, geometrija uredjaja sa prstenastim izvorom je najoptimalnija kada ugao rasejanog zračenja, koje dospeva u detektor, iznosi  $90^\circ$ , jer je verovatnoća Komptonomovog rasejanja za taj ugao najmanja, a time i fon koji ovo rasejanje izaziva. Ovo je naročito važno za određivanje prisustva i koncentracije elemenata koji se u uzorku nalaze u tragovima. Od konstrukcije

sistema pobudjivanja zavisi celokupna geometrija merenja. Na slici 3.3 a) prikazana je centralna geometrija merenja, gde je izvor u zaštitnom zaklonu smešten neposredno na prozor detektora ili u njegovoj neposrednoj blizini. Ovakva geometrija

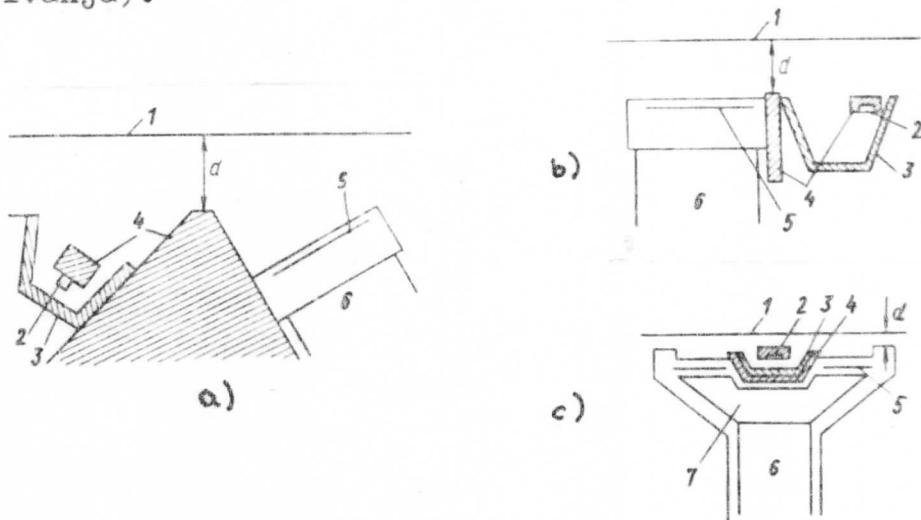


Slika 3.3. Geometrija merenja pri direktnom pobudjivanju radioaktivnim izvorom: a) centralna geometrija; b) bočna geometrija sa merenjem u širokom prostornom ugлу; c) bočna geometrija sa kolimacijom; 1 - detektor; 2 - izvor; 3 - zaštitni zaklon-kolimator; 4 - uzorak.

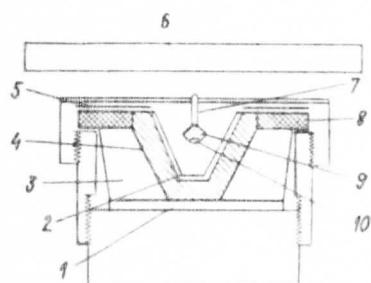
zahteva dovoljno veliki prozor detektora. Bočna geometrija, prikazana na sl.3.3 b), dozvoljava merenje u širokom prostornom ugлу i primenu detektora sa manjom površinom ulaznog prozora. Upotreba izvora  $\gamma$ -zračenja energije veće od 50 keV zahteva primenu kolimacije radi sprečavanja prodora rasejanog zračenja izvora u detektor, sl. 3.3 c). Pri ovim energijama pobudjivačkog zračenja rasejanje na uzorku preovladava nad procesom fotoapsorpcije, pa se odnos signala prema fonu (koji potiče od rasejanja) poboljšava promenom ugla izmedju kolimacijskih kanala. Gore opisani sistemi koriste direktno pobudjivanje zračenjem radioaktivnog izvora.

Geometrija merenja od posebnog je značaja pri realizaciji metoda dvostepenog pobudjivanja. Na slici 3.4 a) i b) prikazane su bočne geometrije koje dozvoljavaju upotrebu dvo-stepenih izvora većih dimenzija. Ovakva geometrija primenjuje se po pravilu u stacionarnim aparaturama za analizu. Centralna geometrija na sl. 3.4 c) je kompaktnija od bočne i stoga pogodna za primenu u prenosivim aparaturama. Sl. 3.5 predstavlja

šemu konstrukcije za dvostepeno pobudjivanje sa primarnim radioaktivnim izvorom konusne površine (što povećava efikasnost pobudjivanja).

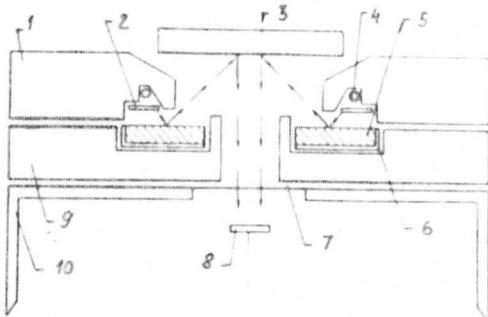


Slika 3.4. Različite konstrukcije za dvostepeno pobudjivanje: a) i b) bočne geometrije; c) centralna geometrija; 1 - uzorak; 2 - izvor; 3 - meta; 4 - zaklon; 5 - kristal scintilacionog detektora NaJ(Tl); 6 - fotomultiplikator; 7 - optički kontakt.



Slika 3.5. Konstrukcija sistema za dvostepeno pobudjivanje sa konusnim radioaktivnim izvorom i prstenastim scintilacionim detektorom: 1 - fotomultiplikator; 2 - meta; 3 - optički kontakt; 4 - zaklon mete; 5 - prstenasti filter; 6 - uzorak; 7 - držać izvora; 8 - prstenasti kristal NaJ(Tl); 9 - zaklon izvora; 10 - konusni radioaktivni izvor.

Sve do sada razmotrene konstrukcije predviđene su za korišćenje scintilacionog ili proporcionalnog detektora. Prime- na poluprovodničkih detektora je necelishodna zbog male površi- ne tih detektora. Konstrukcija izvor-meta-uzorak izgradjena spe- cijalno za poluprovodničke detektore data je na slici 3.6. Radio- aktivni izvor i meta (što zajedno čini sistem za dvostepeno po- budjivanje) su prstenasti i imaju različite poluprečnike. Zak- lon, koji ujedno igra ulogu držača mete i kolimatora, obično se izradjuje od olova.



Slika 3.6. Konstrukcija izvor-meta-uzorak za poluprovodnički detektor: 1 - držač izvora; 2 - filter; 3 - uzorak; 4 - radioaktivni izvor; 5 - meta; 6 - aluminijumski ram; 7 - berilijski prozor; 8 - poluprovodnički detektor; 9 - zaklon; 10 - kućište detektora.

#### Pobuđivanje pomoću rendgenske cevi

O načinu rada, konstrukciji, karakteristikama i vrs-tama x-cevi bilo je reči u prvoj glavi (odeljak 1.1). Uticaj spektra i izvora anodnog materijala x-cevi na fluorescenciju razmotren je u drugoj glavi (odeljak 2.3) gde je takođe data i tablica 2.1 koja pomaže pri izboru anode x-cevi u zavisnosti od elementa i serije koji se žele pobuditi. Reći ćemo stoga ovde nešto o razlikama i prednostima pobudjivanja pomoću x-cevi u odnosu na pobudjivanje radioaktivnim izvorom. Najveće preim秉stvo upotrebe x-cevi je veći intenzitet zračenja uz od-sustvo problema vezanih za period poluraspada (neophodnost česte zamene izvora). Zavisnost intenziteta zračenja od režima rada cevi (jednačine 1.1 i 1.2 u prvoj glavi) omogućuju izbor najoptimalnijih uslova analize. Kontinualni spektar x-cevi je od značaja u slučaju kada su linije karakterističnog spektra anode po energijama jako udaljene od apsorpcionih granica elemenata koji se pobudjuju. Isto tako omogućeno je istovremeno efikasno pobudjenje svih elemenata uzorka, što je od praktičnog značaja pri analizi srednjih i teških elemenata sa relativno visokom koncentracijom. Pri analizi lakih elemenata, naročito ako su prisutni samo u tragovima, i uopšte pri analizi elemenata u lakoj matrici, rasejanje kontinualnog spektra x-cevi znatno uvećava fon. Zbog toga je u ovim slučajevima bolje upotrebiti monoenergijsko pobudjivačko zračenje koje se može dobiti i pomoću x-cevi. Upotrebom različitih filtera može se iz spektra x-cevi izdvojiti željeni deo ili linija pogodna za po-

budjivanje. Drugi način je primena spoljašnjih meta (za dvostepeno pobudjivanje) čije se karakteristično zračenje, izazvano pomoću x-cevi, koristi za pobudjivanje. Ovaj metod dvostepenog pobudjivanja može se kombinovati i sa filtriranjem. Intenzitet ovog sekundarnog zračenja za pobudjivanje mnogo je manji od primarnog zračenja x-cevi (procenat preobražaja primarnog u sekundarno zračenje za pobudjivanje iznosi 5 - 25 %). Sparks je opisao sistem za pobudjivanje fluorescencije x-zraka koji iskorištava x-zrake srebra. Monoenergijsko x-zračenje dobija se pomoću kristala čiji je geometrijski oblik tako podešen da do Bragove difrakcije dolazi za liniju  $K_A$  srebra. Zakočno zračenje u ovom slučaju je veoma smanjeno.

Ugradnjom dodatne elektrode (mrežice) u x-cev moguće je automatsko regulisanje intenziteta pobudjivačkog zračenja, a time i intenziteta fluorescentnog zračenja, što služi da brzina brojanja impulsa ne predje mogućnosti detektora i brojačke elektronike.

### 3.3. Detektori

U modernoj rendgenskoj fluorescentnoj analizi koristi se nekoliko tipova detektora: proporcionalni, protočni proporcionalni, scintilacioni i poluprovodnički. Prva dva tipa se obično koriste za detekciju u disperzionim uredajajima, a poluprovodnički detektori se koriste za detekciju uz primenu višekanalnih amplitudskih analizatora. Scintilacioni detektori se koriste u oba načina snimanja spektra. Svi navedeni detektori daju na svom izlazu impuls koji je proporcionalan energiji registrovanog fotona, pa omogućavaju primenu amplitudske analize za određivanje energije detektovanog zračenja.

Treba reći da se elektromagnetsko zračenje (pa prema tome i x-zraci) detektuje indirektno preko tri efekta koji nastaju prolaskom fotona kroz materijal detektora. To su, ranije pomenuti, fotoefekat, Komptonov efekat i efekat stvaranja para. Elektroni nastali putem ovih efekata vrše, proporcionalno svojoj kinetičkoj energiji, jonizaciju i eksitaciju apsorbera u detektoru. Tako nastaju parovi elektrona i pozitivnih jona u proporcionalnim, elektrona i šupljina u poluprovodničkim i svetlosnim impulsa u scintilacionim detektorima, koji se zatim

pretvaraju u strujni, odnosno naponski impuls. Ukoliko se naponski signal iz detektora (višekanalno) analizira po visini amplitude dobija se prilično složena slika i u slučaju monoenergijskog zračenja. To je zbog toga što osim najpoželjnije fotoapsorpcije u apsorberu detektora, koja daje pik totalne energije (foto-pik), dolazi i do Komptonovog rasejanja koje daje kontinualnu Komptonovu raspodelu. Isto tako može doći i do "escape"-a (bekstva) dela zračenja iz efikasne zapremine detektora. Tumačenje snimljenog spektra zato zahteva veliko iskustvo i rutinu. Kod primene difrakcije na kristalu za razdvajanje zračenja po talsnim dužinama, detektori služe kao brojači fotona (za određeni ugao difrakcije) tako da navedeni efekti nemaju veću ulogu, pošto je bitan broj, a ne amplituda impulsa.

Recimo nešto i o pojedinim vrstama detektora. Proporcionalni i protočni proporcionalni detektori punjeni su plamenitim gasom argonom ili helijumom uz dodatak metana za gašenje lavine i stabilniji rad. Kod protočnog tipa imamo konstantnu struju gasa kroz detektor. Zbog kratkog mrtvog vremena ovi detektori omogućuju velike brzine brojanja, od  $10^4$  do  $10^5$  odbr./sec.. Spektralna osetljivost zavisi od talasne dužine, pa se proporcionalni brojač koristi u oblasti  $0,15 - 0,23$  nm ( $\text{CrK}_{\alpha}$  do  $\text{CuK}_{\alpha}$  i  $\text{CeL}_{\alpha}$  do  $\text{TaL}_{\alpha}$ ), a protočni proporcionalni brojač u oblasti  $0,15 - 1,2$  nm ( $\text{NaK}_{\alpha}$  do  $\text{CuK}_{\alpha}$  i  $\text{SnL}_{\alpha}$  do  $\text{TaL}_{\alpha}$ ). Zbog toga što registruje zračenje vrlo velikih talasnih dužina, protočni proporcionalni brojač je zajedno sa uzorkom i kristalom za difrakciju smeštem u vakuumu u cilju smanjenja apsorpcije dugotalasnog dela zračenja od strane vazduha.

Scintilacioni detektori sastoje se od čvrstog scintilatora, najčešće  $\text{NaJ}(\text{Tl})$ , i fotomultiplikatora. Koriste se za oblast talasnih dužina  $0,03 - 0,25$  nm ( $\text{VK}_{\alpha}$  do  $\text{SmK}_{\alpha}$  i  $\text{CeL}_{\alpha}$  do  $\text{UL}_{\alpha}$ ). Ima kratko mrtvo vreme (manje od  $1 \mu\text{s}$ ) što omogućava brzinu brojanja  $10^4 - 10^5$  odbr./sec. sa spektralnom osetljivošću od blizu 100% u pomenutoj oblasti talasnih dužina. Kao i poluprovodnički detektor, najviše se koristi u kombinaciji sa višekanalnim analizatorom, ali se odlikuje efikasnošću koja je za red veličine veća nego kod poluprovodničkog detektora. Dobra efikasnost  $\text{NaJ}(\text{Tl})$  - scintilacionog detektora potiče od velikog rednog broja apsorbera i velike efikasne zapremine, a to su sve

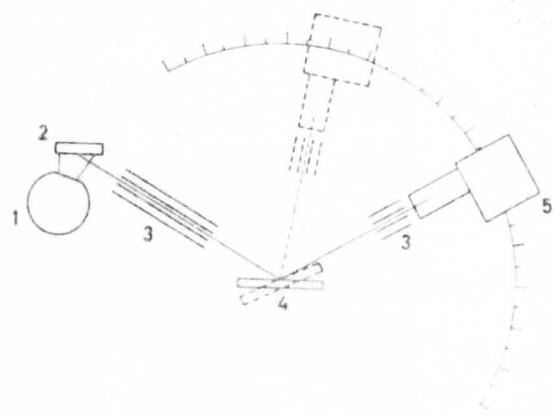
osobine potrebne za dobru detekciju x- i  $\gamma$ -zračenja. Međutim, energijska rezolucija ovog detektora je lošija od poluprovodničkih i iznosi 5 - 10%.

Poluprovodnički Si(Li) i Ge(Li) detektori se posebno razvijaju poslednjih godina zbog tehnološkog razvoja koji omogućuje proizvodnju poluprovodničkih kristala zapremine i do  $100 \text{ cm}^3$ , što povećava efikasnost detekcije. Njihova prednost u odnosu na druge tipove detektora je odlična energijska rezolucija koja je manja od 1%. Zbog velike pokretljivosti litijumovih jona u poluprovodničkom kristalu, ovi detektori se hладе tečnim azotom u Djuarovim sudovima koji se moraju puniti svakih 7 - 15 dana. Hladjenje detektora i prvog stepena predpojačavača isto tako služi za poboljšanje odnosa korisnog signala prema šumu. Dobra rezolucija ovih detektora potiče od male energije potrebne za formiranje para elektron-šupljina. Ova energija za poluprovodnički detektor iznosi 2,98 eV, što je deset puta manje od energije potrebne za formiranje jonskog para u gasu proporcionalnog detektora.

Gajger-Milerovi brojači se sve redje koriste zbog dugog mrtvog vremena ( $200 \mu\text{s}$ ), što ograničava brzinu brojanja na  $10^3 \text{ odbr./sec.}$ . Sam toga, impuls na njihovom izlazu je konstantne visine, pa se ne može koristiti za amplitudsku analizu.

### 3.4. Spektrometri

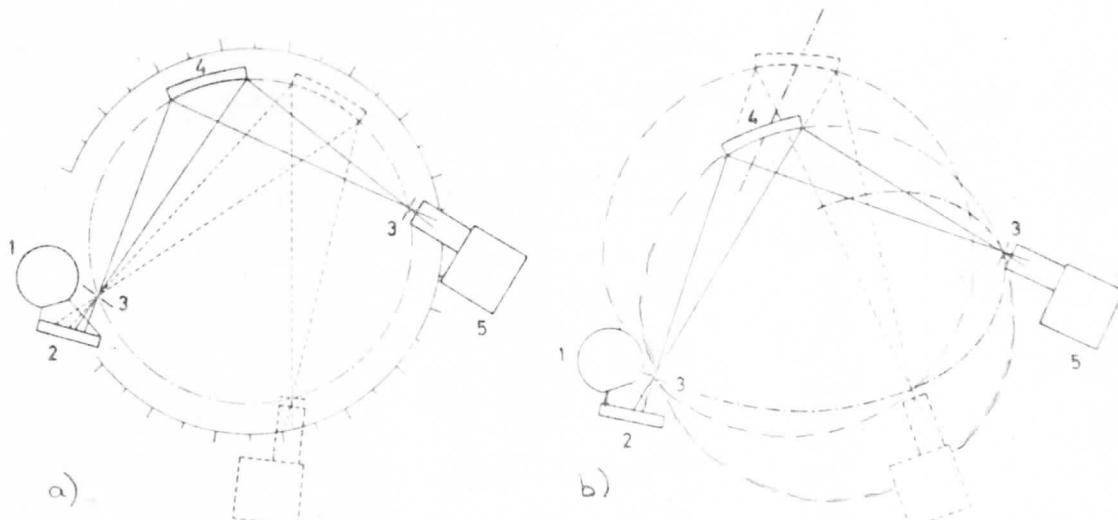
Kod jednokanalnih disperzionih aparatura sa goniometarskim načinom merenja fluorescentnog zračenja koriste se spektrometri sa ravnim kristalom za razdvajanje po talasnim dužinama. Princip rada i geometrija ovog spektrometra dati su na



Slika 3.7. Spektrometar sa ravnim kristalom. 1 - x-cev; 2 - uzorak; 3 - kolimator; 4 - kristal; 5 - brojač.

slici 3.7. Kristal za difrakciju i brojač okreću se oko iste ose, pri čemu se brojač kreće dva puta većom ugaonom brzinom od kristala. Pri ovom kretanju talasne dužine jedna za drugom difraktuju na kristalu saglasno Bragovom uslovu ( $2ds\sin\theta = n\lambda$ ) i registruju u brojaču. Tako se dobija intenzitet zračenja u funkciji ugla skretanja brojača ( $2\theta$ ). Kolimator koji se nalazi uz uzorak služi da obezbedi paralelan snop i odredi upadni ugao zračenja na kristal. Kolimator uz brojač sprečava detekciju zračenja rasejanog na uzorku koje bi direktno, ne preko kristala, dospelo u brojač.

Isto tako, koriste se i dva tipa spektrometara sa krivim kristalom, koji fokusira zračenje. Prvi tip, slika 3.8a), ima krug fokusiranja sa nepomičnim centrom. Kristal i brojač



Slika 3.8. Spektrometri sa krivim kristalom. 1 - x-cev; 2 - uzorak; 3 - pukotina; 4 - kristal; 5 - brojač.

kreću se po tom krugu, pri čemu se brojač kreće dva puta brže od kristala. Nasuprot spektrometu sa ravnim kristalom, ovde se koristi divergentan snop pobudjivačkog zračenja koji se obezbeđuje pukotinom, a krivi kristal fokusira ovaj snop u pravcu brojača. Površi rešetke kristala zakrivljene su sa poluprečnikom krivine koji je tačno dva puta veći od poluprečnika fokusirajućeg kruga. Površina kristala je izbrušena tako da ima istu krivinu kao i fokusirajući krug. Nedostatak ove konstrukcije je što se analiziraju različiti delovi površine uzorka u zavisnosti od položaja kristala za difrakciju. Drugi

tip spektrometra sa krivim kristalom , sl.3.8 b), omogućuje analizu uvek istog dela uzorka. U tom cilju kristal se kreće duž prave linije i pri tome se zakreće. Brojač sa svojom putotinom se za to vreme kreće po epicikloidi .

Kod višekanalnih disperzionalih uredjaja koriste se takodje krivi fokusirajući kristali. U ovom slučaju imamo, u-stvari, monohromatore koji iz fluorescentnog spektra izdvajaju i fokusiraju samo unapred odredjene talasne dužine. Odnosno, kristal svakog kanala je tako izabran i podešen da reflektuje samo odredjenu talsnu dužinu u pravcu svog brojača. Fokusiranje fluorescentnog zračenja ovde se naročito zahteva jer se ovo zračenje deli na sve kristale što smanjuje intenzitet. Svi kanali poredjani su centralno oko uzorka i koristi se x--cev za pobudjivanje sa čeonim prozorom.

### 3.5. Kristali za difrakciju

Analiza spektra fluorescentnog zračenja po talasnim dužinama se vrši pomoću kristala poznatog parametra rešetke, a ugao refleksije na koju se svodi difrakcija se mjeri gonionometrom. Prema Bragovom uslovu veza izmedju ugla refleksije ( $\Theta$ ), parametra rešetke (d) i talasne dužine zračenja ( $\lambda$ ) je

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

gde je  $n = 1,2,3,\dots$  i predstavlja red refleksije. Mala vrednost parametra rešetke rezultuje oštom disperzijom spektra i visokom rezolucijom, ali se koristi samo za relativno kratke talasne dužine. Veličina talasne dužine koja se može difraktovati na kristalu je ograničena na  $\lambda = 2d$ , što se iz tehničkih razloga često smanjuje na  $\lambda = 1,6d$ . Za brzu identifikaciju linija postoje tablice za svaki kristal (odredjeno d) sa uglovima difrakcije svih linija po redosledu pojavljivanja. Za kristal se navodi efikasnost refleksije koja je katkada važnija od visoke rezolucije.

Veliki broj uredjaja koristi ravan kristal. Međutim, za dobijanje visoke efikasnosti refleksije potrebno je da kristal bude zakrivljen tako da fokusira zračenje. U cilju ispunjenja uslova refleksije i fokusiranja krivina kristala bi trebala da se menja zajedno sa upadnim uglom i talsnom dužinom zračenja.

čenja ili da se ceo kristal kreće po kružnoj putanji. Zbog toga je primena krivih kristala ograničena na slučajeve kada se žele analizirati samo unapred određene talasne dužine.

Spektralna rezolucija je mera stepena razdvajanja dve bliske linije talasnih dužina  $\lambda$  i  $\lambda + \Delta\lambda$ . Rezolucija se obično definiše kao odnos talasne dužine ( $\lambda$ ) linije prema njenoj poluširini (tj. širini na polovini visine pika)  $R = \lambda/\Delta\lambda$ . Za prvi red refleksije iz Bragove jednačine dobijamo

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{što daje} \quad \Delta\lambda = 2d \cdot \cos\theta \cdot \Delta\theta$$

gde  $\Delta\theta$  - definiše ugao na kojem intenzitet linije padne na polovinu svoje maksimalne vrednosti. Za rezoluciju na kraju dobijamo

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\tan\theta}{\Delta\theta} .$$

Najčešće se koriste sledeći kristali:

Topaz (Al silikat),  $2d=0,2712$  nm, ravan refleksije (303). Topaz daje visoku rezoluciju uz efikasnost refleksije od  $1/2$  do  $1/10$  efikasnosti LiF. Upotrebljava se kada je potrebna visoka rezolucija. Pri analizi kratkih talasnih dužina javlja se neželjeni signal koji potiče od reflaksije od drugih tavni.

Litijum fluorid (LiF),  $2d=0,2848$  nm, ravan refleksije (220). Ravan (220) omogućava sličnu rezoluciju i višu efikasnost refleksije od topaza, umesto koje se često i upotrebljava.

Litijum fluorid (LiF),  $2d=0,4028$  nm, ravan refleksije (200). Pri upotrebi ravni (200) LiF ima vrlo visoku efikasnost refleksije sa relativno dobrom rezolucijom. Ovaj kristal se najčešće koristi za sve elemente između  $Z=20$  (Ca) i  $Z=92$  (U).

KAP (kalijum hidrogen ftalat),  $2d=2,6630$  nm, ravan refleksije (1010). Ima dobru refleksionu efikasnost i koristi se za analizu lakih i vrlo lakih elemenata.

Silicijum (Si),  $2d=0,6271$  nm, ravan refleksije (111). Silicijum ima srednju efikasnost refleksije i koristi se za spektre lakih elemenata od  $Z=16$  (S). Ne pojavljuje se drugi red refleksije.

ADP (amonijum dihidro fosfat),  $2d=1,0648$  nm, ravan refleksije (011). ADP ima slabu efikasnost refleksije i nije posebno stabilan. Uglavnom se upotrebljava kod analize magnezijuma (Mg).

EDDT (etilen-diamin-D-tartarat),  $2d=0,8808$  nm, ravan refleksije (020). EDDT je dobar kristal, ali sa nešto nižom efikasnošću refleksije od LiF i koristi se za spektre laking elemenata od  $Z=13$  (Al). Ovaj kristal se uglavnom koristi samo za analizu laking elemenata.

PE (penta-tritiol),  $2d=0,8742$  nm, ravan refleksije (002). PE ima bolju efikasnost refleksije od EDDT, pri istoj rezoluciji. Osetljiv je na temperaturu i zračenje.

Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $2d=1,5185$  nm, ravan refleksije (020). Gips ima srednju efikasnost refleksije i koristi se za spektre laking elemenata od  $Z=11$  (Na).

U cilju registrovanja spektara veoma laking elemenata, kao što su B, C, N, O i F, koriste se rešetke (600zareza/mm) ili pseudo-kristali sastavljeni od monomolekularnih slojeva.

### 3.6. Kolimatori

Kolimatori služe da obezbede paralelan snop zračenja i tačno odrede ugao koji fluorescentno zračenje formira sa kristalom za difrakciju. Isto tako smanjuju upad rasejanog zračenja u detektor. Obično se sastoje od više paralelnih lamela. Što je kolimator duži i finiji to je manja divergencija propuštenog snopa i bolja spektralna rezolucija celog uređaja. Međutim, smanjuje intenzitet zračenja koji je, posebno pri merenju slabih signala, potrebno očuvati što većim. Izbor kolimatora je, zbog toga, uvek kompromis između dobre spektralne rezolucije i slabog intenziteta zračenja. U slučaju fluorescencije teških elemenata, gde je intenzitet zračenja obično dovoljan, koriste se kolimatori sa vrlo malim razmakom između lamela (oko  $160 \mu\text{m}$ ). Kod laking elemenata i slabijeg intenziteta fluorescencije koriste se kolimatori sa većim razmakom između lamela (npr.  $480 \mu\text{m}$ ). Nakon prolaska kroz kolimatore snop nije sasvim paralelan jer uvek ostaje mala divergencija. Ugao divergencije ( $\delta$ ) slabo divergentnog snopa može se izračunati pomoću rastojanja ( $b$ ) između lamela i dužine kolimatora ( $L$ ) po sledećoj formuli

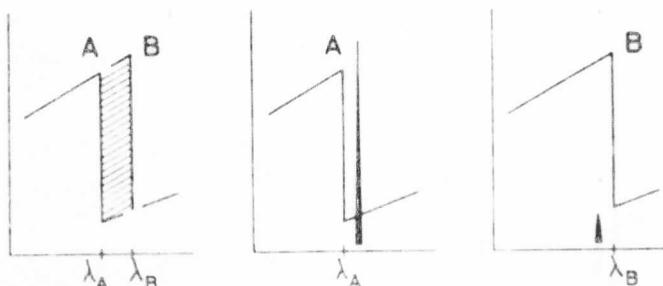
$$\delta = \frac{b}{L} .$$

Za kolimator dužine 10 cm sa rastojanjem između lamela  $160 \mu\text{m}$  ugao divergencije iznosi  $2\delta = 0,18^\circ$ . Kolimator koji stoji uz detektor i sprečava upad rasejanog zračenja ima mnogo veći razmak između lamela (1mm).

### 3.7. Filteri

Princip filtriranja dat je na slici 3.10 u prvoj glavi, gde je mangan poslužio kao filter za apsorpciju linije  $\text{FeK}_\alpha$  i propuštanje  $\text{FeK}_\beta$  linije. Filteri se koriste za razlikovanje i izdvajanje linija bliskih talasnih dužina i to kako kod fluorescentnog zračenja, tako i kod pobuđujućeg zračenja. U prvom slučaju slab se apsorpcijom na putu kroz foliju filtera određena talasna dužina na skoro zanemarljivu vrednost, dok njoj bliska talasna dužina biva oslabljena vrlo malo (obično oko 50%). U drugom slučaju filterom se smanji karakteristično zračenje x-cevi da bi se mogao analizirati fluorescentni spektar elemenata koji su prisutni u tragovima u matrići čiji je nosilac materijal anode x-cevi. Isto tako, pozнато је из kristalografskih difrakcionih snimanja да се за izdvajanje  $K_\alpha$  linije iz spektra x-cevi obično koristi filter od elementa čiji је atomski broj за jedan manji od anodnog materijala cevi.

Par filtera se takođe upotrebljava za izdvajanje i merenje intenziteta uzanog spektralnog opsega (od  $\lambda_A$  do  $\lambda_B$ ) fluorescentnog zračenja, i to bez kristala za difrakciju. Na slici 3.9 dat je princip ovakvog merenja. Apsorpciona grani-



Slika 3.9. Primena para filtera (A i B) za merenje intenziteta uzanog spektralnog opsega, od  $\lambda_A$  do  $\lambda_B$ .

ca filtera A ograničava traženu spektralnu oblast sa kratko-

talasne strane, a apsorpciona granica filtera B ograničava istu oblast sa dugotalasne strane. Debljine ili gustine filtera se biraju tako da oba podjednako dobro apsorbuju talasne dužine izvan oblasti čiji se intenzitet meri. Prvo se meri intenzitet zračenja uz korišćenje kratkotalasnog filtera (A), a zatim uz korišćenje dugotalasnog filtera (B). Razlika između intenziteta dobijenih u ova dva merenja odgovara traženom intenzitetu unutar opsega  $\lambda_A - \lambda_B$ . Dobijena razlika intenziteta još se koriguje za vrednost koja se apsorbuje pri korišćenju kratkotalasnog filtera, pošto on ipak malo apsorbuje i u opsegu  $\lambda_A - \lambda_B$ .

### 3.8. Amplitudski diskriminatori i analizatori

Svi detektori koji se primenjuju u modernoj rendgentskoj analizi daju na svom izlazu impuls čija je amplituda proporcionalna energiji apsorbovanog fotona. Na osnovu toga moguće je elektronskim uređajima, amplitudskim analizatorima, odrediti energije linija iz fluorescentnog spektra bez primene kristala za difrakciju. To je našlo primenu kod bezdisperzionalnih aparatura za analizu. Isto tako, moguće je primenom amplitudskih diskriminatora otkloniti preklapanje različitih redova refleksije pri korišćenju spektrometra sa kristalom. Primer za to naveden je u odeljku 2.8.(slika 2.14), gde je  $HfL_{\alpha}$  linija ( $\lambda = 0,1569$  nm) prekopljena drugim redom refleksije  $ZrK_{\alpha}$  linije ( $\lambda = 0,0786$  nm), jer se njihove talasne dužine odnose kao 2 : 1.

Za poslednju navedenu primenu dovoljna je upotreba integralnog diskriminatora. To je elektronski uređaj koji na svom izlazu daje signal samo kada na ulaz dođe impuls čija je amplituda veća od predodređenog nivoa diskriminacije. Nivo diskriminacije može se menjati kontinualno ili u skokovima, i bira se tako da odgovara amplitudama izlaznog impulsa iz detektora, prepojačavača ili pojačavača.

Diferencijalni diskriminator (tj. jednokanalni analizator) ima 2 nivoa diskriminacije i daje izlazni signal uvek kada na ulaz dođe impuls čija je amplituda veća od donjeg a manja od gornjeg nivoa, odnosno kada amplituda impulsa ulazi u kanal između dva nivoa diskriminacije. Nivo i širina ka-

nala mogu da se menjaju kontinualno ili u skokovima. Može biti predviđena mogućnost postavljanja nivoa kanala uvođenjem signala spolja, što se koristi pri automatizaciji merenja.

Višekanalni analizatori su, ustvari, kompjuterski uređaji specijalne namene, koji klasificuju redom svaki impuls koji se pojavi na ulazu. Analiza se može vršiti prema bilo kom parametru impulsa, a u najširoj primeni su amplitudski analizatori impulsa koji vrše diskriminaciju, prebrojavanje i memorisanje svih impulsa, dajući kao rezultat koliko ima impulsa koje amplitude (tj. odbroj po kanalu). Kod višekanalnih analizatora možemo menjati energetski opseg po jednom kanalu, izražen u eV/kanal. Time željeni deo spektra možemo "razvući" po svim kanalima (može ih biti i preko 1000) i prikazati ga sa većom tačnošću. Kod najsavršenijih aparatura za RFA višekanalni analizator je samo deo kompjuterskog uređaja koji kao krajnji rezultat daje elemente prisutne u uzorku i njihove koncentracije.

Amplitudski analizatori zahtevaju linearne pojačavače impulsa koji se dobijaju iz detektora i pretpojačavača, da se u procesu pojačanja ne bi izmenio međusobni odnos amplituda impulsa.

#### 4. S P E K T R O H E M I J S K A A N A L I Z A

Nakon snimanja spektra karakterističnog rendgenskog zračenja, u daljoj analizi sledi obrada podataka koju možemo podeliti na četiri faze.

- 1) Određivanje energije ili talasne dužine linija u registrovanom spektru.
- 2) Identifikacija elemenata upoređenjem dobijenih energija ili talasnih dužina sa tabličnim vrednostima
- 3) Određivanje intenziteta linija, odnosno broja impulsa ispod pikova spektra
- 4) Određivanje koncentracije elemenata sadržanih u uzorku na osnovu izmerenih intenziteta.

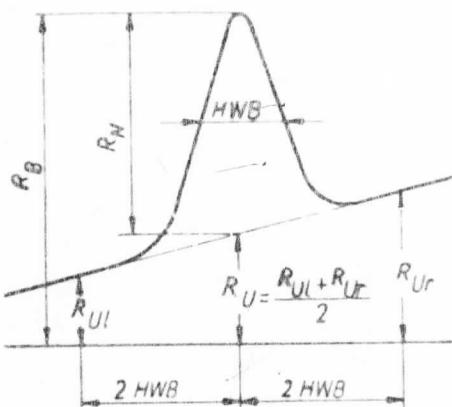
Sve faze obrade podataka mogu se obaviti pomoću kompjutera.

Ukoliko je fluorescentno zračenje snimano disperzionim načinom (pomoću kristala za difrakciju), tada je spektar dobijen kao odbroj (tj. intenzitet) po ugлу skretanja brojača, to jest kao  $I = f(2\theta)$ . Talasne dužine pikova u spektru se lako dobijaju iz tablica koje za određeni difrakcioni kristal sadrže uglove difrakcije svih linija po redosledu pojavljivanja. Ako se snimanje vrši bezdisperzionom aparaturom, korišćenjem višekanalnog analizatora, kao rezultat dobija se broj impulsa detektora po kanalu analizatora. Broj kanala je linearno proporcionalan visini impulsa, odnosno energiji zračenja. Za određivanje energija linija u spektru potrebno je zato kalibrirati spektrometar (detektor, pojačavač i analizator) pomoću spektrasa linijama poznate energije. Iz kalibracione prave, koja daje energiju zračenja u funkciji kanala, određujemo energiju pikova u spektru nepoznatog uzorka.

Intenzitet linije snimljene pomoću difrakcije na kristalu, tj. disperzionalno, proporcionalan je čistom odbroju ispod pika i izračunava se po formuli

$$R_N = R_B - R_U$$

gde je  $R_N$  - neto (čist) odbroj;  $R_B$  - bruto iznos impulsa, odnosno odbroj pod maksimumom pika računajući i fon;  $R_U$  - odbroj fona. Na slici 4.1 je jasno prikazan pik i način računanja fona.



Slika 4.1. Intenzitet linije snimljene disperzionom aparaturom. HWB - širina pika na polovini visine.

Pri višekanalnoj analizi pik ima oblik gausove krive. Intenzitet linije se ovde izračunava kao površina ispod pika po formuli

$$P = h \cdot b_{\frac{1}{2}} \sqrt{\pi / 4 \ln 2}$$

gde je  $h$  - visina pika;  $b_{\frac{1}{2}}$  - širina pika na polovini visine.

#### 4.1. Priprema uzorka

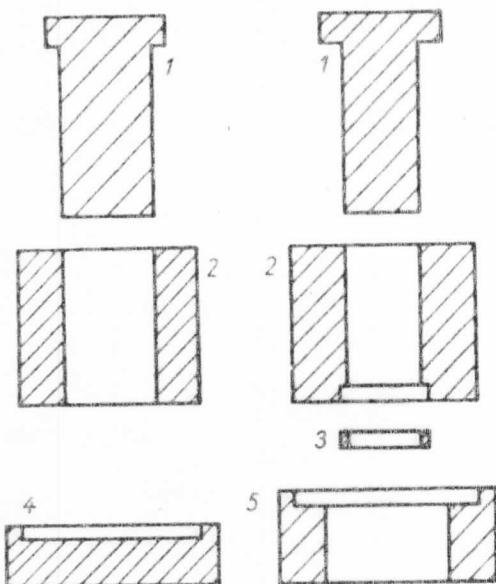
Za provođenje kvantitativne analize potrebno je da uzorak koji se ispituje bude homogen, odgovarajuće veličine i debljine i da ima ravnu površinu. U slučaju provođenja samo kvalitativne analize, pomenuti zahtevi nisu tako strogi.

O homogenosti uzorka i efektima površinske hraptavosti bilo je reči u odeljku 2.7. Neophodna veličina uzorka je specifična za svaku aparaturu. Obično su predviđeni držači za cilindrične uzorke. Potrebna površina, za uspešnu kvantitativnu analizu, je najčešće iznad  $7 \text{ cm}^2$ , što znači da je prečnik uzorka veći od 3 cm. Ukoliko se upotrebljavaju manji uzorci od predviđenih, može doći do smetnji u fluorescentnom spektru zbog dodatno upotrebljenih držača ili podmetača. Debljina uzorka je razmatrana kod izvođenja formule za intenzitet, a njeno

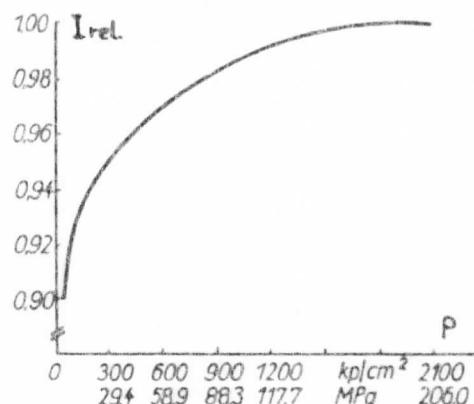
povećanje ne igra nikakvu ulogu ukoliko je veća od dubine sa koje može izaći fluorescentno zračenje. Obično se koriste uzorci debljine od nekoliko milimetara.

Čvrsti uzorci se dobijaju mehaničkom obradom ili topnjem i livenjem. Na ovaj način se pripremaju uzorci čelika, gvožđa, obojenih i plemenitih metala i stakla. U mehaničku obradu spadaju sečenje, glodanje i prelamanje. Livenjem u kalupima određenih formi obično se dobijaju kupasti, tanjirasti i oblici diska. Kod mehaničke, kao i kod obrade livenjem, na kraju sledi grubo i fino brušenje površine i ponekad poliranje. Poliranje zahteva veliki utrošak vremena, pa se rede primenjuje. Brušenje i poliranje mogu dovesti i do neželjenog zaostajanja sredstava za obradu na površini uzorka, što može biti uzrok greške u analizi. Priprema čvrstih uzorka može ostaviti površinske žljebove, o čijem uticaju na intenzitet fluorescencije je već bilo reči.

Praškasti uzorci su pomenuti ranije kada je navedena njihova podela i uticaj zrnaste struktire na intenzitet fluorescencije. Pomenuto je i sitnjenje (mravljenje) kao način njihove preparacije, koji zajedno sa presovanjem povećava homogenost i gustinu uzorka. Presovanje fino samlevenog praška u tablette vrši se sa i bez sredstava za vezivanje. Kalupi za presovanje dati su na slici 2.16. Izrađuju se od tvrdog čelika sa ispoliranim unutrašnjim površinama koje se moraju čuvati od oštećenja, da bi se dobila ravna površina tablete. Ako se ne koristi sredstvo za vezivanje mehanička stabilnost presovanog uzorka se povećava korišćenjem folija, prstanova i raznih držača. Pritisak presovanja utiče na intenzitet fluorescencije kao što je prikazano na slici 2.17. Intenzitet fluorescencije raste s povećanjem pritiska zbog povećanja gustine i smanjenja poroznosti uzorka, što doprinosi efikasnijem pobuđivanju fluorescencije. Obično se primenjuje pritisak od 100 do 500 MPa (1000 - 5000 kp/cm<sup>2</sup>). Zavisnost fluorescentnog intenziteta od pritiska je mnogo veća kod elemenata sa nižim rednim brojem nego kod elemenata sa višim rednim brojem. Loša strana presovanja bez primene sredstava za vezivanje je što su uzorci sklopljni krivljenju, listanju i promeni strukture površine. Dobra strana je kratko vreme pripremanja. Upotreba sredstava za vezivanje omogućava bolju mehaničku stabilnost tableta. Sredstvo



Slika 2.16. Kalup za presovanje praškastih uzoraka. 1 - tučak; 2 - cilindar; 3 - plastični ili metalni prsten; 4 - podmetač; 5 - prsten za istiskivanje tablete.



Slika 2.17. Zavisnost intenziteta fluorescencije od pritiska primjenjenog za presovanje uzorka (mešavina feldspata i celuloze u odnosu 2:1 ; meren intenzitet SiK<sub>4</sub>-linije).

za vezivanje treba da:

- poseduje dovoljnu plastičnost i mogućnost oblikovanja
- da ne izaziva koroziju kalupa za presovanje i uređaja za analizu
- se sastoji od elemenata sa rednim brojem manjim od 9 (zbog male apsorpcije), tj. da su po mogućstvu organski spojevi
- ne reaguju sa materijalom za analizu
- po mogućstvu nije higroskopno.

Sem toga, udeo sredstva za vezivanje u tabletu treba da je što manji i da je homogeno izmešan sa zrnima ispitivanog materijala. Navedene uslove najbolje ispunjavaju vosak, celuloza, parafin, razne smole, pa se najčešće koriste. Navedeni načini prepracije praškastih uzoraka koriste se kod ispitivanja geoloških uzoraka, industrijskih produkata i međuprodukata, sirovina, stakla, šljake i ruda.

Tečni uzorci kao što su vodeni rastvori, galvanske kupke, elektroliti, fiziološke tečnosti ili organske supstance, često se direktno ispituju. Isto tako, mnoge čvrste supstance (legure, rude, čelik i sl.) se prevode u tečnu fazu topljenjem ili se rastvaraju u pogodnim rastvaračima i tako ana-

liziraju. U poređenju sa praškastim uzorcima, rad sa tečnostima ima izvesnih prednosti, mana i specifičnosti. Prednosti su:

- jednostavno pravljenje uzorka za upoređivanje (standarda) sa željnim koncentracijama elemenata
- razblaživanjem se mogu smanjiti efekti matrice i postići linearna zavisnost fluorescentnog intenziteta od koncentracije
- površinski efekti i uticaj veličine zrna ne postoje
- mogućnost primene unutrašnjih standarda.

Mane su:

- pri razblaživanju se još više smanjuje koncentracija elemenata koji su u prvobitnom materijalu za analizu bili prisutni samo u tragovima
- vreme pripremanja se u nekim slučajevima produžava
- analiza elemenata sa rednim brojem manjim od 20 je skupa ili nemoguća, jer zahteva snimanje u atmosferi helijuma.

Specifičnosti su:

- upotreba kiveta protočnog i zatvorenog tipa, sa tankom folijom (0,01 - 0,02 mm) na prozoru
- snimanje u vakuumu može, usled promene pritiska, izazvati pučanje prozora kivete; zbog toga se uzorci koji sadrže lave elemente ( $Z < 20$ ) moraju snimati u atmosferi helijuma, što je navedeno i kao mana tečnih uzorka
- helijum može difundovati kroz prozor protočnog proporcionalnog brojača i izazvati promenu visine impulsa na izlazu.

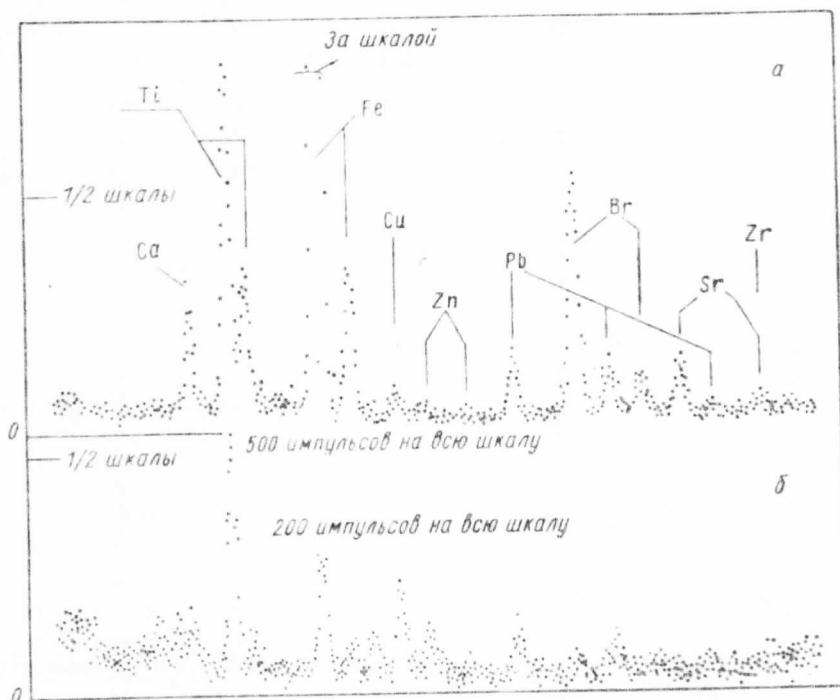
#### 4.2. Kvalitativna analiza

Pod kvalitativnom analizom podrazumavamo identifikaciju elemenata uzorka, to jest prve faze u obradi podataka. To je, naravno, početni korak pri kvantitativnoj i komparativnoj analizi. Priprema uzorka za kvalitativnu analizu je gotovo nepotrebna, a često ni uzorak nije potrebno doneti već se prenosiva aparatira doprema do objekta analize. Princip je isti kao kod svih spektrohemijskih analiza, stim da se ovde radi sa karakterističnim rendgenskim spektrom. Nakon što se, na ranije opisan način, odrede talasne dužine ili energije linija, sledi upoređivanje sa tabličnim vrednostima linija svih elemenata. Identifikacija se smatra završenom kada se odredi pri-

padnost svih linija u spektru, pri čemu nam može pomoći i relativni intenzitet linija jednog elementa dat na strani 8. Međutim, glavni deo posla se vrši uz pomoć tablice 1.1 u prvoj glavi. Kvalitativna analiza često služi kao dopuna drugim analitičkim metodama.

#### 4.3. Komparativna analiza

Komparativna analiza se može svrstati između kvalitativne i kvantitativne analize. Njen cilj je ustanovljenje identičnosti sastava uzorka upoređenjem njihovih spektara. To se vrši ustanovljenjem prisustva određenog elementa ili, u najčešćem slučaju, istovremenog prisustva grupe elemenata.



Slika 4.2. Komparativna analiza ispravne (gore) i falsifikovane (dole) novčanice od 20 dolara.

Na slici 4.2 dat je uporedni snimak falsifikovane i ispravne novčanice. Komparativna analiza ponekad se približava kvantitativnoj analizi, ukoliko se zahteva tačno upoređenje koncentracija ispitivanih uzoraka. Tada se uzorak može i dodatno preparirati, mada to najčešće nije slučaj. Zbog toga što se uzorak ne menja prilikom komparativne analize pomoću rendgenske fluorescencije, ovaj metod je našao vrlo široke i zanimljive primene.

#### 4.4. Kvantitativna analiza

Za uspešno provođenje kvantitativne analize neophodna je brižljiva priprema uzorka, izbor standarda, uslova pobudovanja, vremena snimanja i obrade podataka dobijenih snimanjem spektra. Zahtevi optimizacije jednog parametra najčešće protivrečе optimalnom izboru drugog(ili drugih) parametara. Određivanje koncentracije ponekad svojim zahtevima narušava i osnovnu prednost RFA - nedestruktivnost.

Kod tankih uzoraka ili određivanja neznatnih količina elemenata u uzorku, koncentracija se javlje kao približno linearna funkcija intenziteta. To je utvrđeno i pri izvođenju izraza za intenzitet fluorescencije višeelementnog uzorka, u drugoj glavi. Ista zavisnost se može primeniti i kada su standardi bliski po sastavu ispitujućem uzorku, (naravno opseg koncentracija ne sme biti velik). Pri tome moramo imati najmanje dva standarda sa poznatim koncentracijama ispitujućih elemenata. Nakon merenja intenziteta fluorescencije ovih standarda, formiramo kalibracionu pravu zavisnosti intenziteta od koncentracije. Parametri kalibracione prave određuju se metodom najmanjeg kvadrata, po formulama

$$C_1 = \frac{N \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \quad C_0 = \frac{\sum X_i^2 \sum Y_i - \sum X_i \sum X_i Y_i}{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

gde je N - broj standardnih uzoraka;  $X_i$  - intenzitet linije ispitivanog elementa i-tog standarda;  $Y_i$  - koncentracija ispitivanog elementa u i-tom standardu. Zatim snimanjem spektra ispitivanog uzorka, pod istim uslovima kao što su i standardi, i uz pomoć kalibracione prave određujemo koncentraciju  $Y_u$  traženog elementa

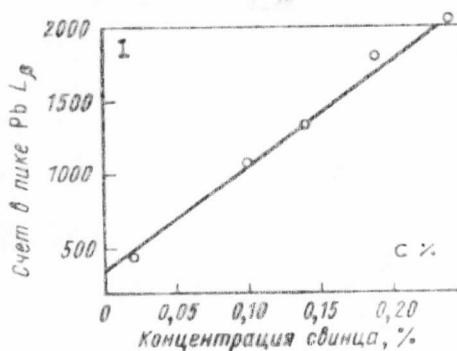
$$Y_u = C_0 + C_1 X_u$$

gde je  $X_u$  - intenzitet linije uzorka koji se ispituje.

U opisanoj metodi su matrični efekti (pod matricom podrazumavamo uzorak bez ispitivanog elementa) zanemareni. Međutim, često ih moramo uzeti u obzir pri računanju koncentra-

cije. Za to su razrađene dve grupe metoda. Jednu čine tzv. teorijski metodi (metod fundamentalnih parametara), a drugu čine empirijski metodi, koji zahtevaju merenje spektara velikog broja standarda radi određivanja potrebnih koeficijenata. Primena ovih metoda zahteva korišćenje računara, a uspešnost u mnogome zavisi od iskustva i stručnosti izvođača.

Na slici 4.3 prikazano je određivanje pomoću kalibracione prave. To je primer analize elementa male koncentracije u relativno jednorodnoj matrici.



Slika 4.3. Kalibraciona prava pri određivanju koncentracije olova u konstrukcijskom čeliku. Uslovi analize su: uzorak veličine od  $2,54 \times 2,54$  mm do  $30,5 \times 30,5$  mm, površina bez dodatne obrade posle mašinskog sečenja; Si(Li) - detektor, pobuđenje radioaktivnim izvorom Cd; vreme analiza 200 sec. .

#### 4.5. Primena

Primena rendgenske fluorescentne analize je veoma raznovrsna zbog svojih prednosti i mogućnosti. Neki vidovi primene su već pomenuti. To su procesi kontrole i upravljanja proizvodnim procesima, gde se uglavnom koriste neprenosivi višekanalni disperzionalni uređaji za kontrolu sastava i koncentracije proizvoda i poluproizvoda. Ovakva primena rasprostranjena je u svim granama industrije, od metalurgije do prizvodnje hrane i lekova.

Posebna zanimljivost je da se za automatsku detekciju marke na pismu koriste uređaji sa radioaktivnim pobuđivanjem. Lepak marke sadrži nekoliko procenata cinka na čijoj se detekciji zasniva rad ovih uređaja. Na ovaj način može se sortirati 35000 pisama za sat, pri čemu je mogućnosr greške jedno na 10000 pisama.

Primena u kriminalistici, za utvrđivanje pripadnosti predmeta nađenih na mestu nesreće ili zločina, je takođe nezamenljiva, zbog toga što uzorak ostaje neoštećen kao dokazni materijal. Mogućnost analize bez preparacije uzorka pogodnost je i kod ispitivanja originalnosti umetničkih dela i falsifikovanja novčanica i dokumenata.

U zaštiti okoline od zagađenja uspešno se vrši analiza zagađivača vazduha, vode, biljnih i životinjskih organiza. Vazduh, premda je u gasovitom stanju, može se analizirati propuštanjem kroz filter-papir pri čemu zaostaje zagađivač. Sastojci vode analiziraju se njihovim prethodnim taloženjem.

U medicini se ispituju uzorci tkiva, krvi i živi organa. Mogu se otkriti uzročnici bolesti ili na primer ispitati štitna žlezda na osnovu koncentracije joda u njoj. Metod pobuđivanja nanelektrisanim česticama omogućuje precizno fokusiranje i ispitivanje promene sastojaka duž vlasti koje, na osnovu čega se može ustanoviti postojanje bolesti, trudnoće ili čak zagađivača okoline.

Primena u rudarstvu, geologiji i arheologiji razvija se korišćenjem prenosivih aparatura.

## 5. PRIMERI KVALITATIVNE ANALIZE

Sledeći primeri kvalitativne analize urađeni su na potpuno automatizovanom analizatoru VRA-20 proizvođača VEB Carl Zeiss Jena. Ovaj analizator spada u disperzionalne sekvencione (tj. jednokanalne) uređaje sa ravnim difrakcionim kristalom. Držači uzorka predviđeni su za cilindrične čvrste uzorke prečnika 4 cm. Pobuđivanje fluorescencije vrši se pomoću volframove rendgenske cevi sa vodenim hlađenjem. Visoki napon za napajanje x-cevi može se birati u opsegu 0 - 75 kV u koracima od 5 kV i 1 kV. Struja cevi može se birati unutar opsega 0 - 70 mA u koracima od 5 mA i 1 mA. Najpovoljniji odnos napona i struje za rad x-cevi je 2 : 1, pri čemu je napon izražen u kV, a struja u mA. Spektrometar, čiji su geometrija i princip rada isti kao na slici 3.7 (odeljak 3.4), omogućava automatsku izmenu kristala za difraciju. Uredaj je opremljen sa 4 kristala: LiF(200), EDDT, ADP i KAP, čije su osobine date na stranici 50. Isto tako postoji mogućnost izmene kolimatora koji određuje upadni ugao fluorescentnog zračenja na difrakcioni kristal. U tu svrhu uređaj je snabdeven sa 3 kolimatora čiji su uglovi divergencije (misli se na diverzaciju propuštenog snopa zračenja):  $0,15^\circ$ ;  $0,4^\circ$ ;  $0,7^\circ$ . Analizator je snabdeven sa dva detektora, scintilacionim NaJ(Tl) i protočnim proporcionalnim Ar/CH<sub>4</sub>, koji se u rad mogu uključivati pojedinačno i zajednički. Detektor se pri snimanju kreće po kružnicu opisujući ugao jednak dvostrukom ugлу difracije (2θ) u intervalu  $2^\circ - 150^\circ$ , pri čemu je optimalna oblast za rad gonionimetra u intervalu  $10^\circ - 145^\circ$ . Moguće su 4 brzine snimanja, tj. detektor se može kretati sledećim ugaonim brzinama: 0,25 °/min, 0,5 °/min, 1 °/min i 2 °/min. Snimljeni spektar se ispisuje na pokretnoj traci pisača kao odbor detektora u funkciji ugla njegovog skretanja. Osetljivost pisača, tj. odbor detektora koji

se na pisaču prikazuje kao maksimalni intenzitet (na hartiji pisača postoje oznake za intenzitet od 1 do 10), može se menjati u intervalu  $1 \cdot 10^1$  -  $3 \cdot 10^5$  imp./s. Hartija se, isto tako, može kretati različitim brzinama, nezavisno od brzine snimanja i osjetljivosti pisača. Snimanje fluorescentnog spektra može se vršiti u vakuumskom ili vazdušnom režimu rada. Pri postizanju dovoljnog vakuma, u komori za uzorak, ujedno se vrši i odstranjivanje zaostale ili nakupljene vlage u uzorku.

Osim generatora visokog napona, goniometarskog dela, upravljačke i signalne elektronike i pisača, uređaj je snabđen i računarom marke Robotron KSR 4100 koji se koristi uglavnom za kalibrisanje i izdavanje rezultata pri kvantitativnim analizama.

Primeri kvalitativne analize, koji su ovde navedeni, urađeni su pomoću dve vrste tablica priloženih uz aparaturu. Prva vrsta tablica sadrži uglove detekcije ( $2\theta$ ) za prva četiri reda refleksije svih linija po redosledu pojavljivanja, u oblasti  $2^\circ$  -  $150^\circ$ , za 18 različitih difrakcionih kristala. Analiza uzorka potpuno nepoznatog sastava počinje, a ponekad i završava, upoređenjem izmerenih  $2\theta$ -vrednosti sa vrednostima datim u ovim tablicama. Ukoliko, međutim, unapred znamo za prisustvo nekih elemenata u uzorku, tada koristimo drugu vrstu tablica koje sadrže  $2\theta$ -vrednosti svrstane po elementima. U ovim tablicama, za svaki element posebno, navedeni su uglovi detekcije linija prema njihovom intenzitetu, i to prvo za K-seriju:  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 3}$ ,  $K_{\beta 2}$ , a zatim za L-seriju:  $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\beta 1}$ ,  $L_{\beta 2}$ ,  $L_{\alpha 2}$ ,  $L_{\beta 3}$ ,  $L_{\gamma 1}$ ,  $L_{\beta 4}$ ,  $L_{\ell}$ . Ostale linije iz K- i L-serije nisu navedene jer su im intenziteti suviše mali da bi se ovom aparaturom mogle registrovati. Uz pomoć ovih tablica prvo potražimo i obeležimo na snimku linije onih elemenata za čije prisustvo u uzorku znamo unapred, a zatim nastavljamo identifikaciju ostalih pikova.

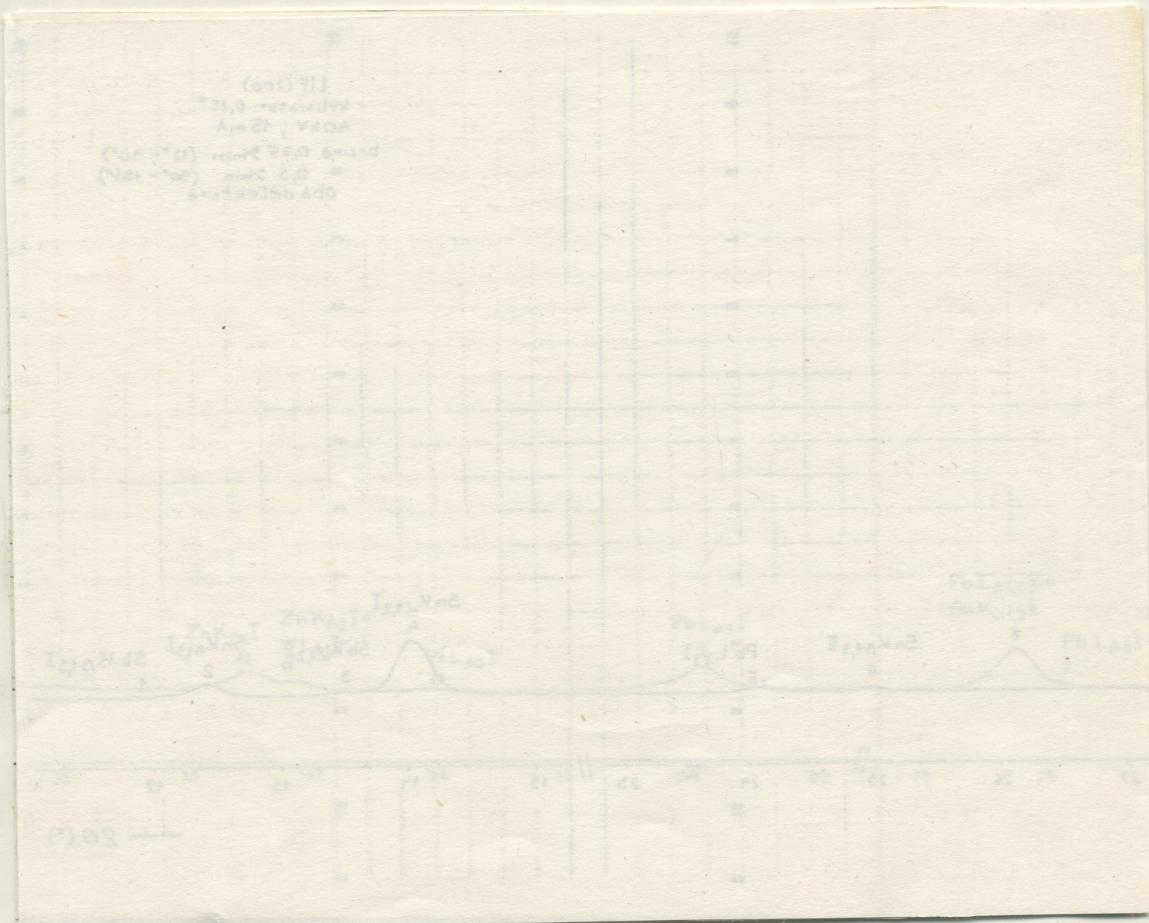
#### Primer 1

Snimljen je fluorescentni spektar (slika 5.1) metalnog uzorka prвobitno nepoznatog sastava. Uslovi snimanja su bili sledeći: difrakcioni kristal LiF(200); oba detektora; napon x-cevi 40 kV, struja x-cevi 15 mA; kolimator sa divergencijom

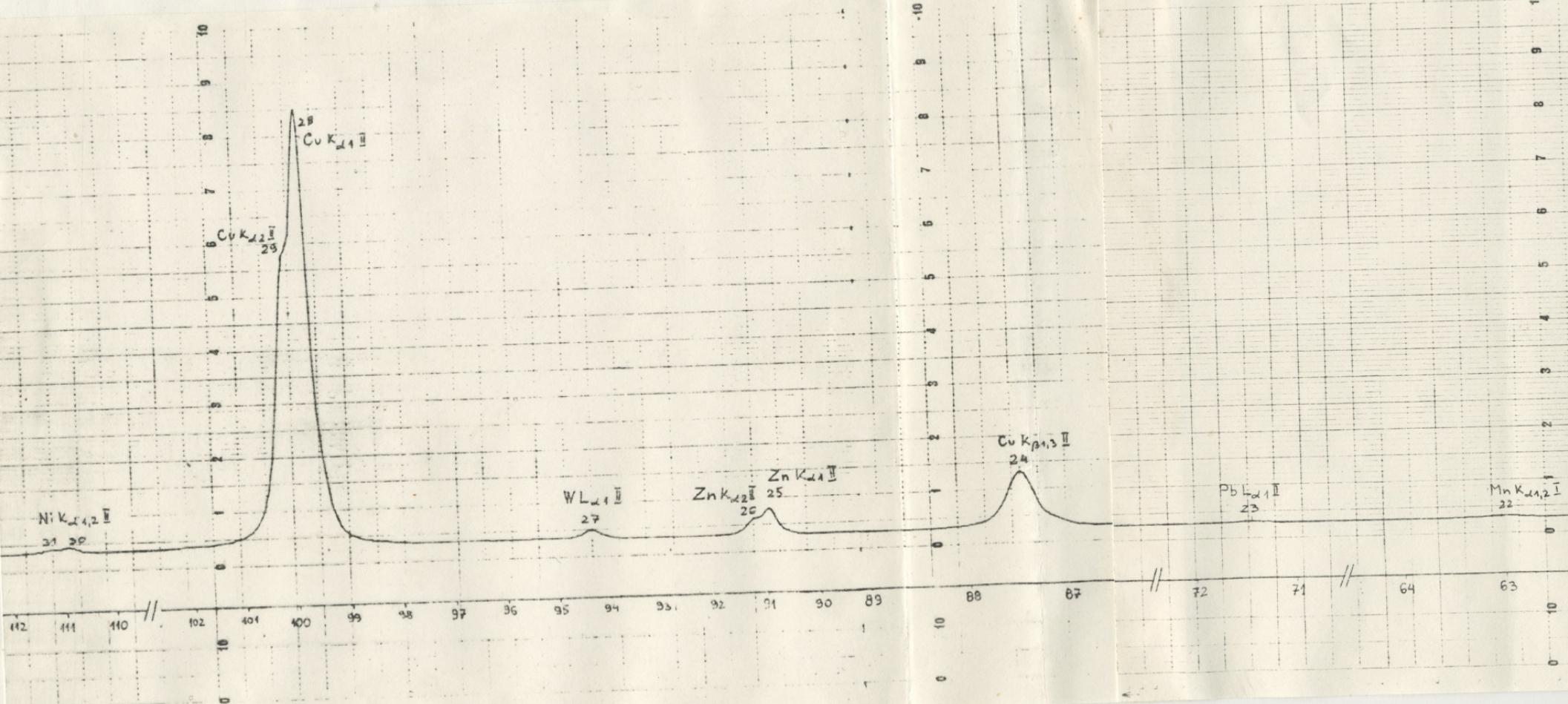
Tablica 5.1.

Element	Koncen-tracija (%)
29 Cu	83,90
50 Sn	6,11
30 Zn	4,80
82 Pb	4,12
51 Sb	0,42
28 Ni	0,38
25 Mn	0,15
26 Fe	0,12

0,15°; brzina snimanja 0,25 °/min u intervalu 12° - 90° i 0,5 °/min u intervalu 90° - 135°. Nakon prvog pokušaja identifikacije pikova u spektru, ustanovljeno je prisustvo sledećih elemenata: Cu, Sn, Zn, Pb i Ni. Pri tome nisu uzimani u obzir pikovi vrlo malog intenziteta (manji od 1 mm na originalnom snimku), a isto tako ni mogućnost da je neki od pikova rezultat preklapanja različitih linija (istog ili različitog reda refleksije). Rezultat prvog pokušaja identifikacije je upoređen sa tačnim sastavom uzorka (tablica 5.1) na osnovu kojeg je utvrđeno da na snimku nisu zapažene linije elemenata Sb, Fe i Mn,



Slika 5.1. Umanjeni snimak fluorescentnog rendgenskog spektra legure čiji je sastav dat u tablici 5.1. Delovi snimka koji ne sadrže pikove su izostavljeni radi uštede prostora (originalni snimak je dužine 3,72 m).



$\text{Cu K}_{\alpha,3} \text{ II}$ 

24

 $\text{Pb L}_{\alpha,1} \text{ II}$ 

23

 $\text{Mn K}_{\alpha,1,2} \text{ I}$ 

22

0

10

0

87

//

72

71

//

64

63

62

61

60

59

58

57

56

55

54

53

52

51

50

49

48

 $\text{Pb L}_{\beta,1,2} \text{ II}$ 

21

 $\text{Pb L}_{\beta,3} \text{ II} +$ 

20

 $\text{Fe K}_{\alpha,1,2} \text{ I}$  $\text{Fe K}_{\beta,1} \text{ I}$ 

19

 $\text{Pb L}_{\alpha,1} \text{ II}$ 

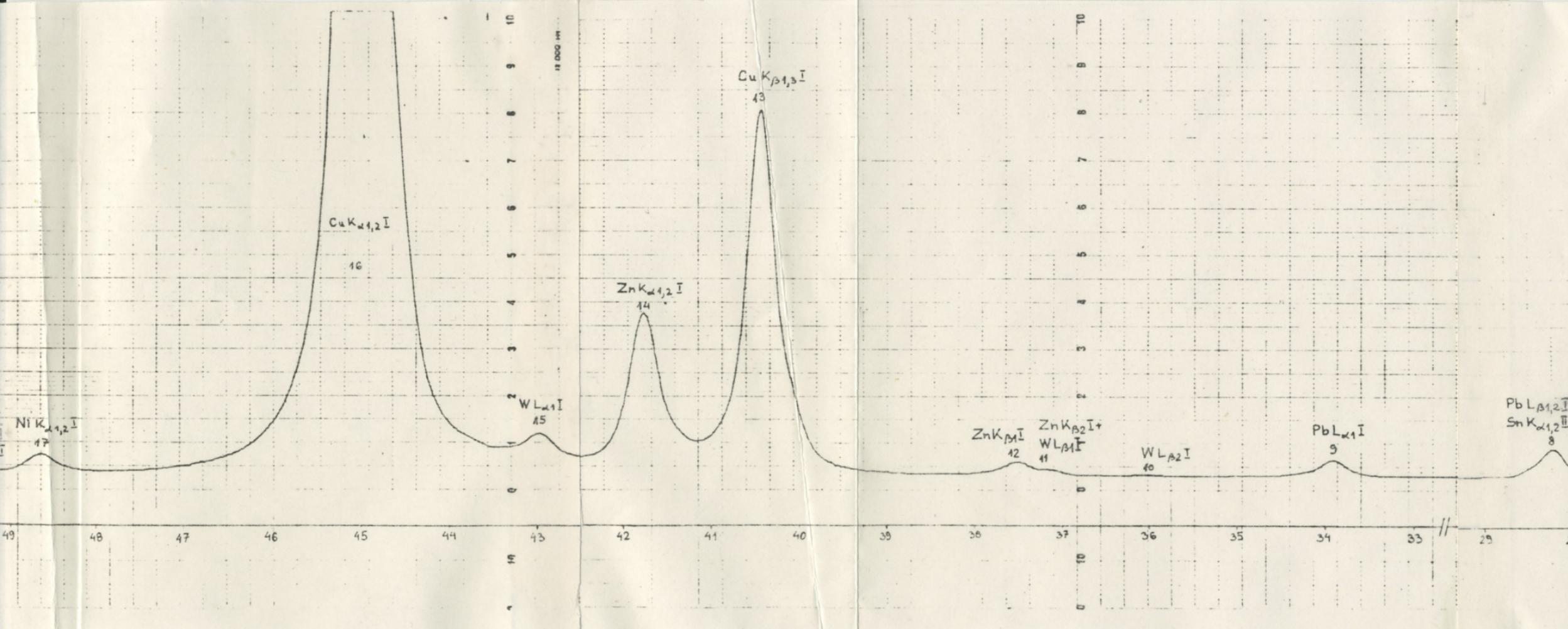
+ W

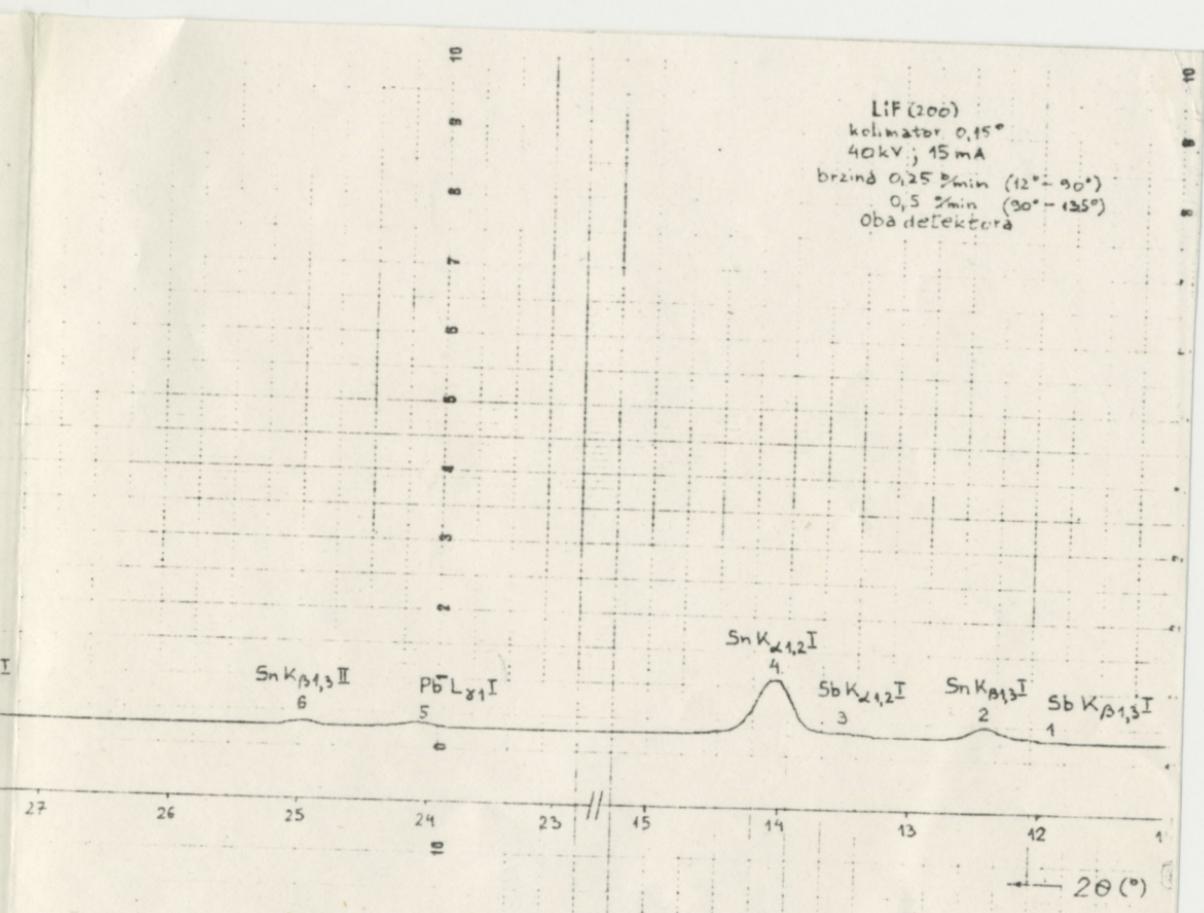
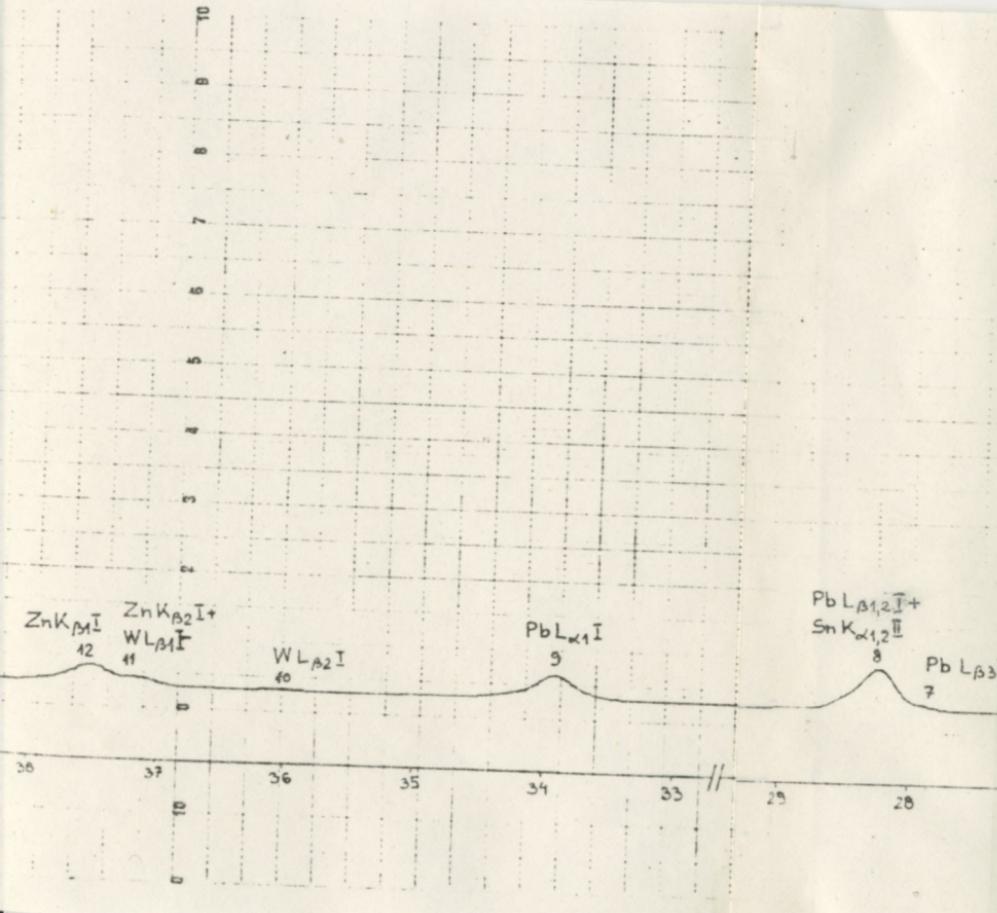
 $\text{L}_{\alpha,1} \text{ I}$ 

18

 $\text{Ni K}_{\alpha,1,2} \text{ I}$ 

17





$\text{LiF}(200)$   
 kolimator  $0,15^\circ$   
 40kV; 15mA  
 brzina  $0,25^\circ/\text{min}$  ( $12^\circ - 30^\circ$ )  
 $0,5^\circ/\text{min}$  ( $30^\circ - 125^\circ$ )  
 oba detektora

$2\theta (\text{)}^\circ$

Tablica 5.2. Identifikacija pikova iz spektra datog na slici 5.1.

Br.	$2\theta(^{\circ})$ mereno	$2\theta(^{\circ})$ tablično	Linija	n	$\lambda(\text{nm})$ tablično
1	11,88	11,89 11,91	Sb K <sub>B1,3</sub>	I	0,0417 0,0418
2	12,40	12,40 12,43	Sn K <sub>B1,3</sub>	I	0,0435 0,0436
3	13,48	13,40 13,55	Sb K <sub>α1,2</sub>	I	0,0470 0,0475
4	14,03	14,00 14,12	Sn K <sub>α1,2</sub>	I	0,0490 0,0495
5	24,08	24,07	Pb L <sub>γ1</sub>	I	0,0840
6	25,00	24,95 25,01	Sn K <sub>B1,3</sub>	II	0,0435 0,0436
7	27,85	27,84	Pb L <sub>B3</sub>	I	0,0969
8	28,24	28,22 28,25	Pb L <sub>B1,2</sub> +	I	0,0982 0,0983
		28,22 28,46	Sn K <sub>α1,2</sub>	II	0,0490 0,0495
9	33,93	33,92	Pb L <sub>α1</sub>	I	0,1175
10	36,01	36,01	W L <sub>B2</sub>	I	0,1245
11	37,22	37,18	Zn K <sub>B2</sub> +	I	0,1284
		37,12	W L <sub>B1</sub>	I	0,1282
12	37,51	37,51 37,51	Zn K <sub>B1,3</sub>	I	0,1295 0,1295
13	40,43	40,44 40,47	Cu K <sub>B1,3</sub>	I	0,1392 0,1393
14	41,77	41,74 41,86	Zn K <sub>α1,2</sub>	I	0,1435 0,1439
15	42,96	42,99	W L <sub>α1</sub>	I	0,1476
16	44,97	44,96 45,08	Cu K <sub>α1,2</sub>	I	0,1540 0,1544
17	48,65	48,61 48,74	Ni K <sub>α1,2</sub>	I	0,1658 0,1662
18	49,23	49,30	Pb L <sub>γ1</sub> +	II	0,0840
		49,24	W L <sub>γ1</sub>	I	0,1678
19	51,73	51,72	Fe K <sub>B1</sub>	I	0,1756
		57,52	Pb L <sub>B3</sub> +	II	0,0969
20	57,52	57,45 57,58	Fe K <sub>α1,2</sub>	I	0,1936 0,1940
21	58,41	58,37 58,43	Pb L <sub>B1,2</sub>	II	0,0982 0,0983
22	62,96	62,91 63,05	Mn K <sub>α1,2</sub>	I	0,2102 0,2106
23	71,43	71,38	Pb L <sub>α1</sub>	II	0,1175
24	87,49	87,45 87,52	Cu K <sub>B1,3</sub>	II	0,1392 0,1393
25	90,95	90,88	Zn K <sub>α1</sub>	II	0,1435
26	91,24	91,21	Zn K <sub>α2</sub>	II	0,1439
27	94,34	94,26	W L <sub>α1</sub>	II	0,1476
28	99,84	99,75	Cu K <sub>α1</sub>	II	0,1540
29	100,13	100,11	Cu K <sub>α2</sub>	II	0,1544
30	110,95	110,82	Ni K <sub>α1</sub>	II	0,1658
31	111,19	111,22	Ni K <sub>α2</sub>	II	0,1662

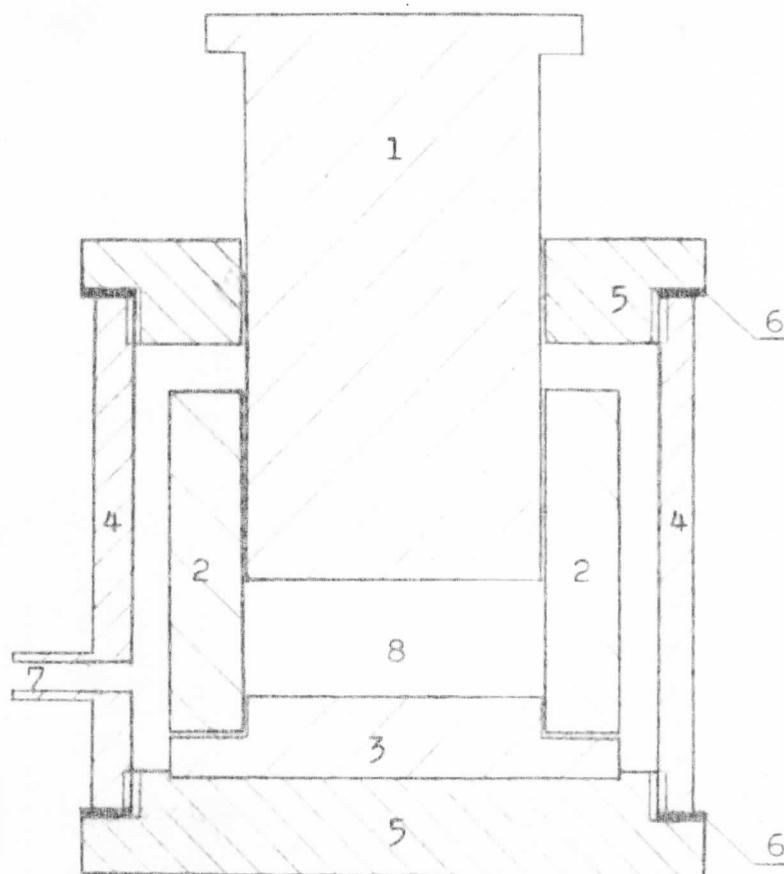
$$\text{LiF}(200) \text{ 2d} = 0,4028 \text{ nm} ; \quad n\lambda = 2d \cdot \sin\theta .$$

koji su inače sadržani u najmanjim koncentracijama. Upotrebom tablica pronađeni su u spektru pikovi koji pripadaju navedenim elementima. Pri tome se mora reći da su intenziteti ovih pikova vrlo mali, gotovo neprimetni, kao na primer pikovi označeni brojevima 1, 19, 22, ili su preklopljeni intenzivnijim pikovima drugih elemenata, kao na primer pik br. 20. Krajnji rezultat analize spektra dat je u tablici 5.2 i na slici 5.1 koja predstavlja umanjeni originalni spektar sa označenim pikovima. Rimski brojevi pored naziva linije označavaju red refleksije, a ispod je arapskim brojem označen redni broj pika pod kojim je dat u tablici 5.2. Iz priloženih rezultata se vidi da nije zapažen red refleksije veći od II. U spektru su pikovi br. 10, 11, 15, 18 i 27 identifikovani kao linije volframa iako ovaj element nije sadržan u uzorku. Ove linije potiču od karakterističnog zračenja volframove x-cevi koje se rasejava na uzorku i preko kristala za difrakciju, zajedno sa fluorescentnim zračenjem uzorka, dospeva u brojač. Primećuje se da sve volframove linije pripadaju L-seriji pošto upotrebljeni napon x-cevi od 40 kV nije dovoljan da pobudi K-seriju volframove antikatode (K-granica volframa je 69,519 keV).

#### Primer 2

U ovom primeru snimljen je rendgenski fluorescentni spektar mleka u prahu. Pošto je analizator opremljen samo držaćima za kompaktne čvrste uzorke, moralo se pristupiti presovanju praška u tablete prečnika 4 cm. U tu svrhu napravljen je kalup za presovanje po idejnoj skici Dr. Bele Ribara. Izgled kalupa zajedno sa komorom za vakuumiranje dat je na slici 5.2. Klip kalupa je izrađen od legiranog hrom-nikl čelika, a ostali delovi od običnog čelika (Č 0545). Gornja površina podmetača je izbrušena da bi se dobila što ravnija površina tablete. Za zaprivanje vakuumske komore upotrebljena je neoprenska guma otporna na ulje. Vakuumiranje za vreme presovanja je potrebno da bi se iz uzorka i prostora za presovanje, između klipa i podmetača, izvukao vazduh i dobila što kompaktnija i homogenija tableta.

Kalup zajedno sa vakuum-komorom ima dimenzije prilagođene hidrauličnoj presi pomoću koje je postignut pritisak na



Slika 5.2. Poprečni presek kalupa za presovanje praškastih uzoraka (razmera 1:1). 1 - klip; 2 - cilindar; 3 - podmetač; 4 - zidovi vakuum-komore; 5 - poklopci vakuum-komore; 6 - gumeni zaptivači; 7 - priključak za vakuum pumpu; 8 - prostor za prašak.

klip kalupa od  $29,67 \text{ MPa}$ , odnosno  $296,7 \text{ bar}$  ( $302,6 \text{ kp/cm}^2$ ).

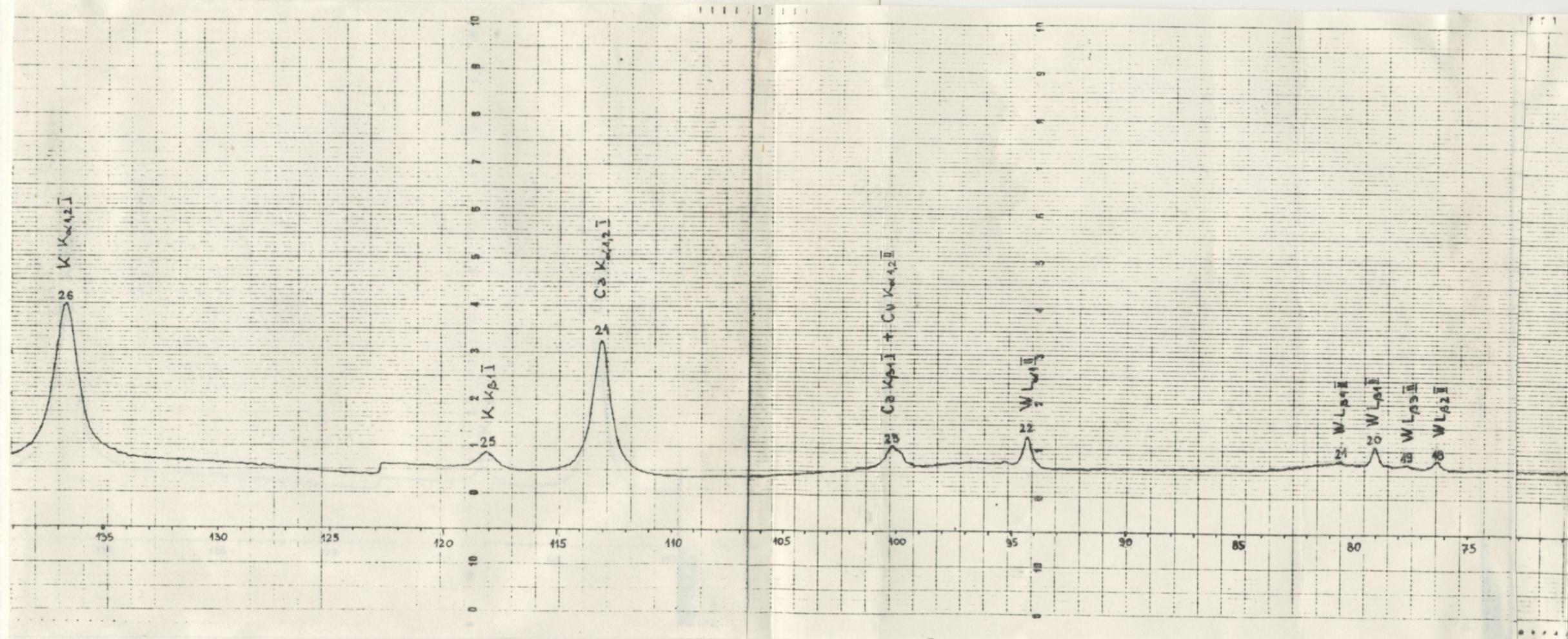
Pomoću opisanog kalupa ispresovane su tablete neobranog i obranog mleka u prahu. Sadržaj elemenata kod mleka u prahu (uzet iz knjige Dr. Marijana Carić, Tehnologija koncentrovanih i sušenih mlečnih proizvoda, Novi Sad 1980.) dat je u tablici 5.3. Rezultati analize snimljenog spektra neobranog mleka u prahu dati su na slici 5.3 i u tablici 5.4.

Zbog niskog rednog broja elemenata prisutnih u mleku i njihove male koncentracije (ostatak čine masti, proteini, vitamini i sl.) pobudivačko zračenje volframove cevi se velikim delom rasejava na uzorku i dospeva, preko kristala za difrakciju, u brojač. Zato su karakteristične linije volframa najizraženije na snimku. Sem toga, na samom početku snimka se vrlo jasno vidi kontinualni spektar volframove antikatode zajedno

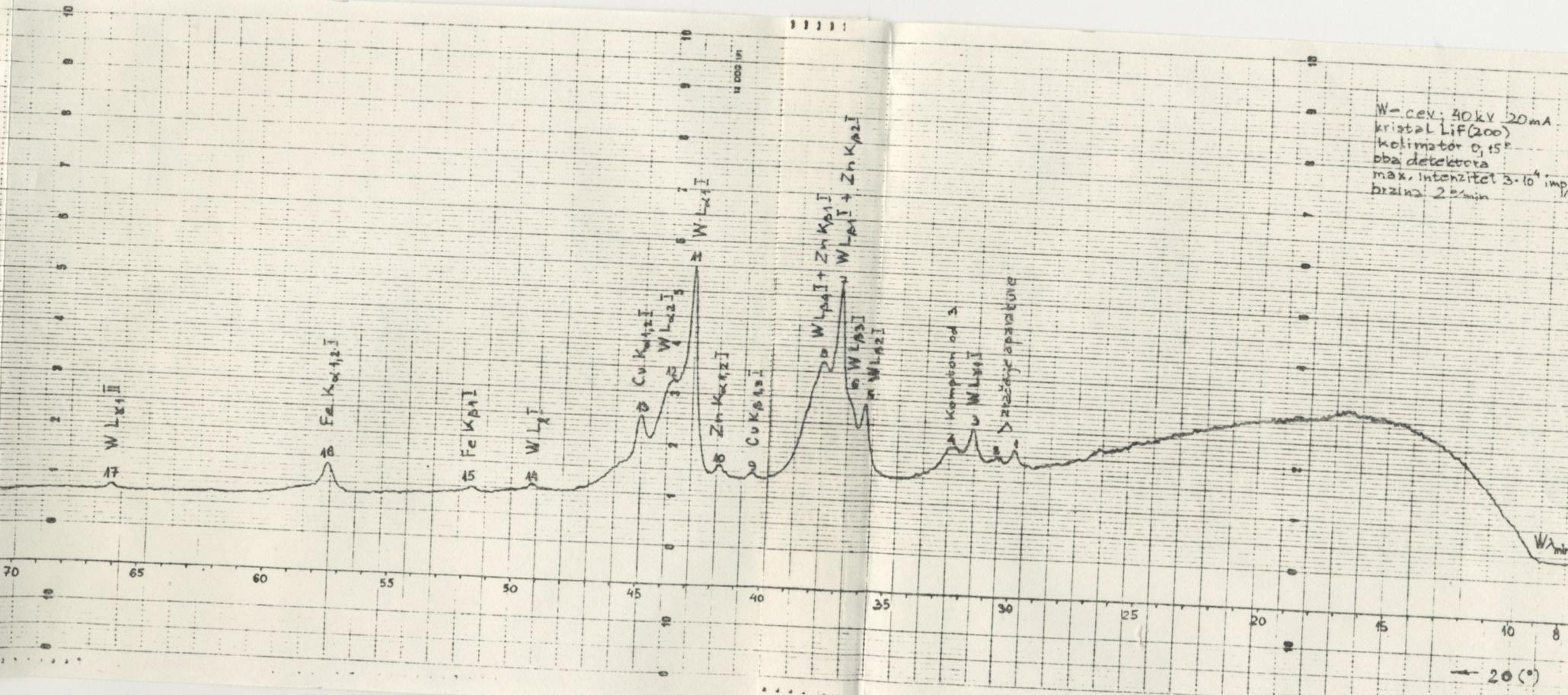
Tablica 5.3. Prosečni sadržaj elemenata  
u 100 g mleka u prahu.

Element	Neobrano mleko	Obrano mleko
$_{11}^{23} \text{Na}$	371 mg	557 mg
$_{15}^{31} \text{P}$	741 mg	1,02 g
$_{19}^{40} \text{K}$	1,16 g	1,58 g
$_{20}^{40} \text{Ca}$	0,92 g	1,29 g
$_{26}^{56} \text{Fe}$	0,70 mg	0,89 mg
$_{29}^{63} \text{Cu}$	0,23 mg	29 µg
$_{30}^{65} \text{Zn}$	4,5 mg	—

Slika 5.3. Spektar neobranog mleka u prahu. Uslovi snimanja:  
difrakcioni kristal LiF(200); napon pobudivačke W-cevi 40 kV,  
struja 20 mA; divergencija kolimatora 0,15 ; scintilacioni i  
protočni proporcionalni detektor; intenzitet cele skale pisa-  
ča  $3 \cdot 10^4$  imp./s; brzina snimanja 2 %/min; kretanje hartije pi-  
sača 30 s/cm.



W - Cev; 30kV 20mA  
kristal LiF(200)  
kolimator 0,15°  
oba detektora  
max. intenzitet  $3 \cdot 10^4$  imp/s  
brzina 2 s/min



Tablica 5.4. Identifikacija pikova iz spektra datog na slici 5.3.

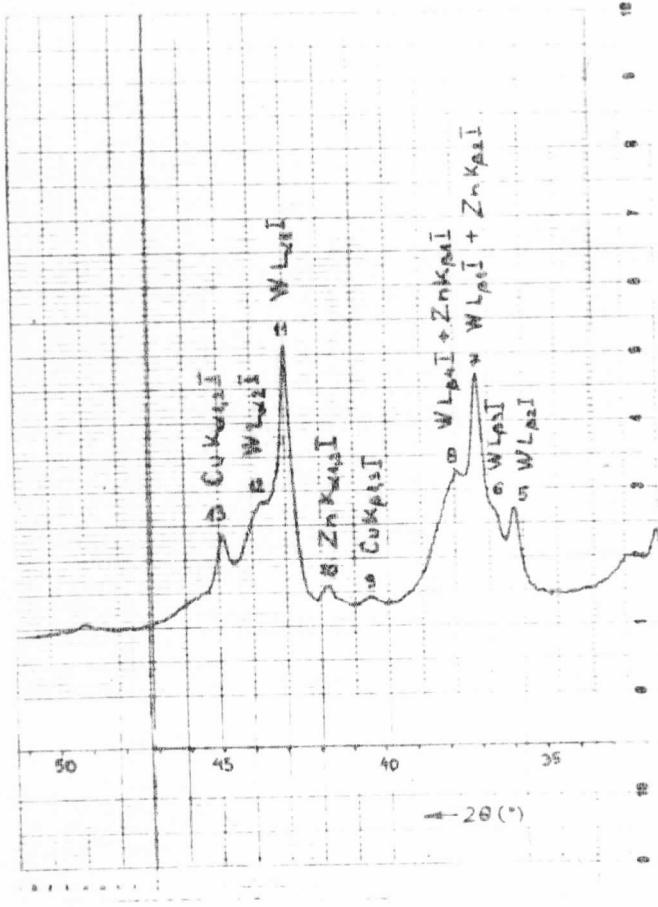
Br.	$2\theta(^{\circ})$ mereno	$2\theta(^{\circ})$ tablično	Linija	n	$\lambda(\text{nm})$ tablično
1	29,88	fluorescentno	zračenje delova aparature		
2	30,62	fluorescentno	zračenje delova aparature		
3	31,59	31,64	W L <sub>81</sub>	I	0,1098
4	32,00 - 32,62	Komptonovo rasejanje	linije br. 3		
5	35,94	36,01	W L <sub>82</sub>	I	0,1245
6	36,52	36,55	W L <sub>83</sub>	I	0,1263
7	37,05	37,12	W L <sub>81</sub> +	I	0,1282
8	37,69	37,18	Zn K <sub>82</sub>	I	0,1284
		37,72	W L <sub>84</sub> +	I	0,1302
9	40,42	40,44	Cu K <sub>81,3</sub>	I	0,1392
10	41,70	41,74	Zn K <sub>81,2</sub>	I	0,1435
11	42,95	42,99	W L <sub>81</sub>	I	0,1476
12	43,68	43,33	W L <sub>82</sub>	I	0,1487
13	44,95	44,96	Cu K <sub>81,2</sub>	I	0,1540
14	49,25	49,24	W L <sub>8</sub>	I	0,1678
15	51,70	51,72	Fe K <sub>81</sub>	I	0,1757
16	57,47	57,45	Fe K <sub>81,2</sub>	I	0,1936
17	66,07	66,08	W L <sub>81</sub>	II	0,1098
18	76,31	76,37	W L <sub>82</sub>	II	0,1245
19	77,62	77,68	W L <sub>83</sub>	II	0,1263
20	79,02	79,07	W L <sub>81</sub>	II	0,1282
21	80,52	80,55	W L <sub>84</sub>	II	0,1302
22	94,29	94,26	W L <sub>81</sub>	II	0,1476
		100,15	Ca K <sub>81</sub> +	I	0,3089
23	100,16	99,75	Cu K <sub>81,2</sub>	II	0,1540
		100,11			0,1544
24	113,06	112,95	Ca K <sub>81,2</sub>	I	0,3358
25	118,10	118,07	KK <sub>81</sub>	I	0,3454
26	136,63	136,56	KK <sub>81,2</sub>	I	0,3741
		136,79			0,3744

$$\text{LiF}(200) \text{ 2d} = 0,4028 \text{ nm} ; \quad n\lambda = 2d \cdot \sin\theta .$$

(nastavak sa 69. strane)

sa kratkotalasnom granicom ( $W\lambda_{\min}$ ). Računska vrednost  $W\lambda_{\min}$  pri naponu cevi od 40 kV iznosi 0,0309 nm, što odgovara uglu detekcije  $2\theta=8,82^{\circ}$ . Merena vrednost sa snimka je  $2\theta=8,84^{\circ}$ , što se vr-

lo dobro slaže sa računskom vrednošću i potvrđuje navedeno po-reklo visokog fona na početku snimka. Linije Na i P nisu pri-sutne na snimku jer su im talasne dužine suviše velike ( $>0,4\text{nm}$ ) da bi difraktovalе на kristalu LiF(200) koji je u ovom slučaju bio upotrebljen. Linije ostalih elemenata iz uzorka su vr-lo dobro izražene. Međutim, kod pikova koji pripadaju Fe, Cu i Zn postoji mogućnost da potiču i od fluorescentnog zračenja de-lova aparature. (Podsetimo se da se usled fluorescencije de-lova aparature na snimku najčešće javljaju linije Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb i W.) Na ovo ukazuje prisustvo linije  $\text{Zn K}_{\alpha 1,2}\bar{l}$  (pik br. 10) i u spektru obranog mleka (slika 5.4) iako prema tablici 5.3, cinka u obranom mleku ne bi trebalo da bude. Na istu pre-postavku navode i prilično veliki intenziteti pikova označenih



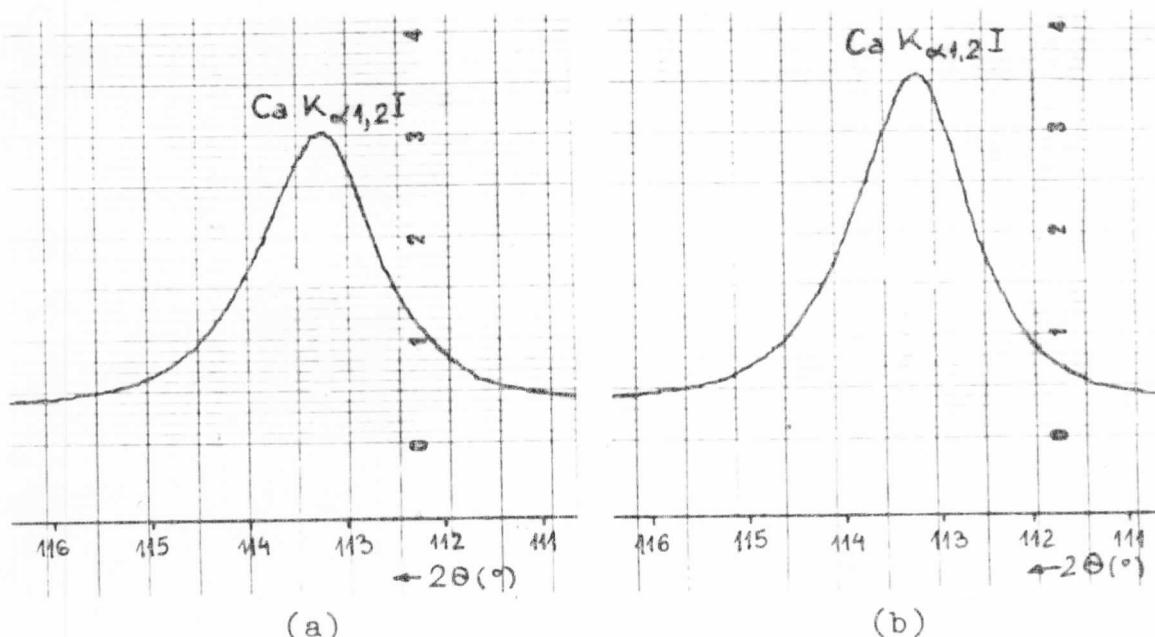
Slika 5.4. Deo spektra obranog mleka u prahu. Uslovi snima-nja su isti kao kod spektra neobranog mleka. Jasno je vid-ljiv pik br. 10( $\text{Zn K}_{\alpha 1,2}\bar{l}$ ) koji verovatno potiče od fluo-res-centnog zračenja aparature.

brojem 13 ( $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}\bar{l}$ ) i 16 ( $\text{Fe K}_{\alpha 1,2}\bar{l}$ ) pošto je koncentracija Cu i Fe u mleku vrlo mala, manja od 0,001 %. Međutim, "veliki" in-

tenzitet pikova bakra i gvožđa može se, isto tako, pripisati odsustvu samoapsorpcije fluorescentnog zračenja u uzorku, pošto matricu čine vrlo laki elementi organskih jedinjenja.

Navedeni problem ukazuje na potrebu testiranja uređaja pomoću ultračistih uzoraka, kako bi se saznalo u kojoj mjeri se fluorescentno zračenje delova aparature pojavljuje u snimku spektra ispitivanog uzorka.

Slika 5.5 prikazuje izdvojeni dublet kalcijuma  $\text{Ca K}_{\alpha 1,2}$  za neobrano i obrano mleko. Jasno se vidi da je intenzitet dubleta kod obranog mleka veći, što je posledica veće koncentracije kalcijuma u obranom mleku (videti tablicu 5.3).

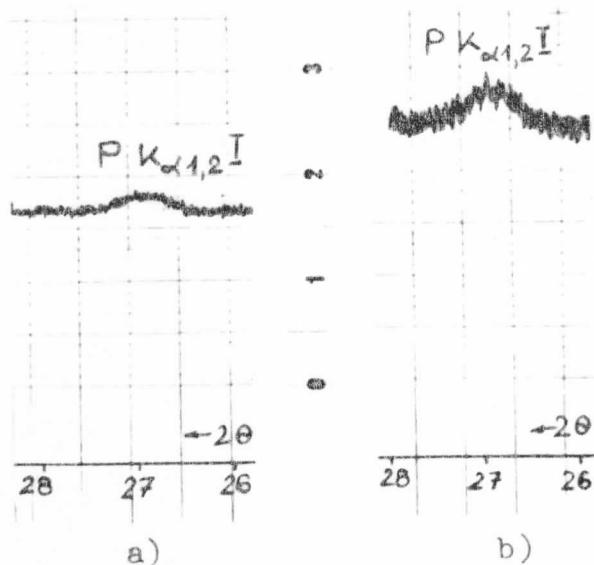


Slika 5.5. Upoređivanje intenziteta dubleta  $\text{Ca K}_{\alpha 1,2}$  za neobrano (a) i obrano mleko (b). Uslovi snimanja u oba slučaja su isti: kristal  $\text{LiF}(200)$ ; napon cevi 40 kV, struja 20 mA; kolimator sa divergencijom  $0,4^\circ$ ; intenzitet cele skale pisača  $10^5 \text{ imp./s}$ ; brzina snimanja  $1^\circ/\text{min}$ .

### Primer 3

Pokazaćemo na slikama koje slede uticaj uslova snimanja na visinu i oblik pika.

Prvi parametri koje biramo pri snimanju su napon i struja pobuđivačke rendgenske cevi. Na slici 5.6 prikazan je njihov uticaj na izgled pika fosfora ( $\text{PK}_{\alpha 1,2}\bar{l}$ ) iz spektra neobranog mleka u prahu. U oba slučaja na slici 5.6 fluorescenciju najvećim delom izaziva kontinualni spektar volframove x-cevi. U slučaju

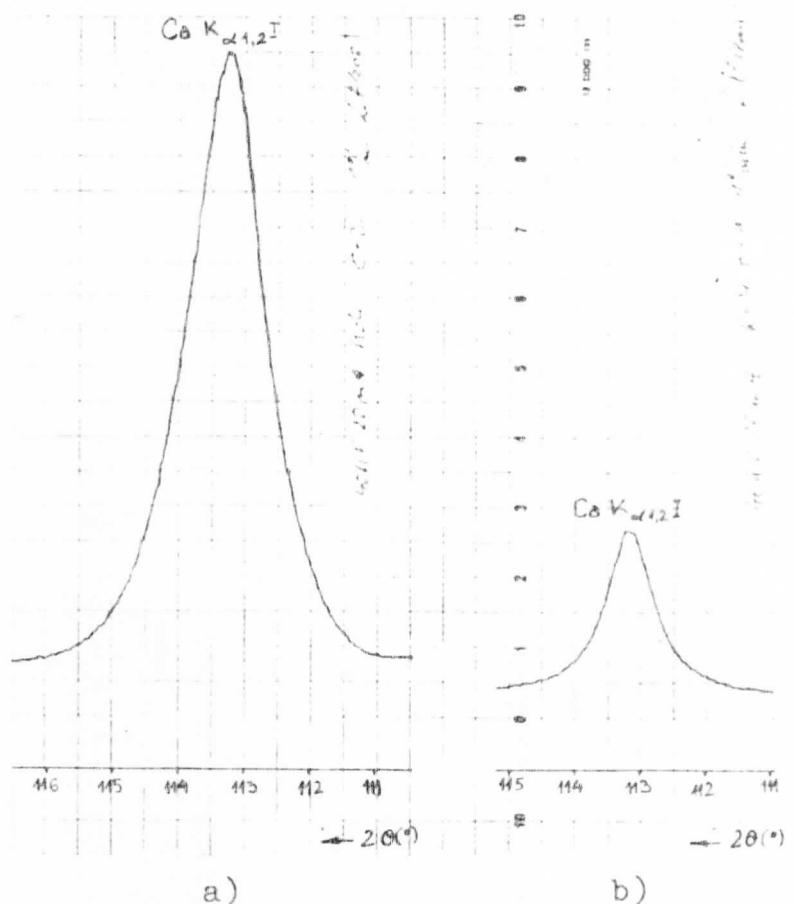


Slika 5.6. Uticaj napona i struje x-cevi na intenzitet pika fosfora iz spektra neobranog mleka. a) Napon cevi 30 kV, struja 20 mA. b) Napon cevi 20 kV, struja 15 mA. Ostali uslovi su jednaki: difrakcioni kristal KAP; divergencija kolimatora  $0,4^\circ$ ; intenzitet cele skale pisača  $10^4$  imp./s; brzina snimanja  $0,25\text{ }^\circ/\text{min}$ .

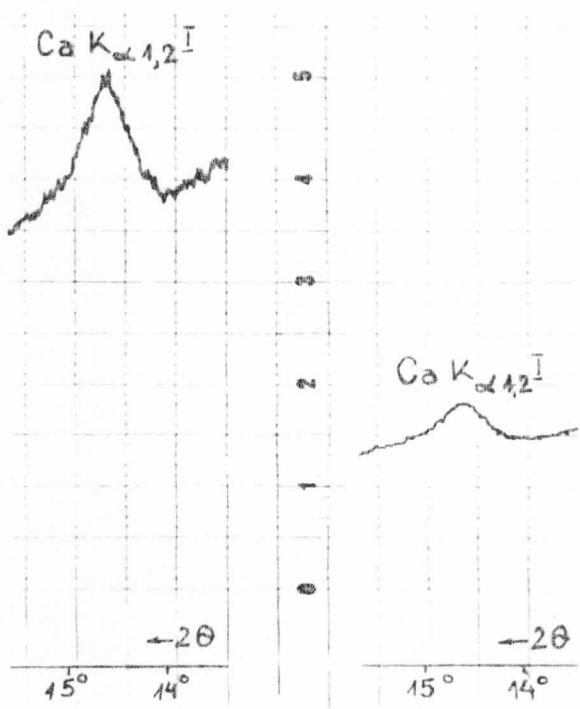
b) maksimum kontinualnog zračenja x-cevi ( $\lambda_{\max} = 0,098 \text{ nm}$ ) je bliži apsorpcionoj granici K-serije fosfora ( $0,578 \text{ nm}$ ) nego u slučaju a) ( $\lambda_{\max} = 0,062 \text{ nm}$ ). To doprinosi efikasnijem pobudivanju u slučaju b) što rezultuje većim intenzitetom pika. U isto vreme je povećana i visina fona, ali je odnos pika prema fonu ipak bolji nego u slučaju a). Osim napona x-cevi u primjeru na slici 5.6 različita je i jačina struje, no njen uticaj na efikasnost pobudivanja je manji od uticaja napona.

Ranije je rečeno da je izbor kolimatora kompromis između visoke spektralne rezolucije i dovoljnog intenziteta pikova u spektru. To pokazuje slika 5.7, gde se uslovi pri snimanju istog pika razlikuju jedino u divergenciji upotrebljenog kolimatora. U slučaju a) pri većoj divergenciji kolimatora imamo veći intenzitet pika, ali je veća i njegova širina što smanjuje rezoluciju. U slučaju b) manja divergencija kolimatora (odnosno propuštenog zračenja) smanjuje poluširinu pika, ali u isto vreme i njegovu visinu.

Skala intenziteta na hartiji pisača može, kao što je ranije rečemo, predstavljati različite odbroje brojača. Što je odbroj brojača koji se dovodi na celu skalu pisača veći, to je osetljivost pisača manja. Kako se to odražava na formu pika vi-



Slika 5.7. Uticaj izbora kolimatora na visinu i širinu pika kalcijuma iz spektra neobranog mleka u prahu. a) Divergencija propuštenog zračenja kroz kolimitor  $0,4^\circ$ ; b) Divergencija  $0,15^\circ$ . Ostali uslovi: kristal LiF(200); napon cevi 40 kV, struja 20 mA; maksimalni intenzitet pisaca  $10^5$  imp./s; brzina snimanja  $1^\circ/\text{min}$ .



Slika 5.8. Uticaj osetljivosti pisaca na oblik i veličinu pika kalcijuma (neobrano mleko). a)  $10^4$  imp/s na celu skalu pisača. b)  $3 \cdot 10^4$  imp/s na celu skalu pisača. (Difrakcioni kristal KAP, napon cevi 40 kV, struja 20 mA; brzina snimanja  $1^\circ/\text{min}$ .)

di se na slici 5.8. Isti pik predstavljen je u slučaju a) tri puta većom osetljivošću nego u slučaju b). Pri tome se menja visina pika, a njegova poluširina ostaje ista.

Primer 4

Pomoću ranije opisanog kalupa za presovanje ispressovana je tableta olovnog acetata, formula  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Zbog otrovnosti ovog jedinjenja izbegavan je duži rad sa njime. Na slici 5.9 dat je pik bakra kojeg u ovom jedinjenju (prema sastavu proizvođača) ima samo 0,001 %. Ovaj pik snimljen je u vaz-

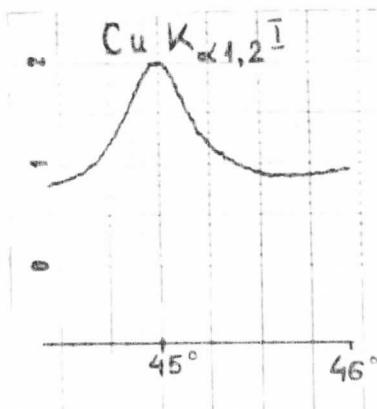
```
*D
*FD: 1
DBNR   OZ 2THETA K C N A VOR D P PWA
D 001: 29 044,80 4 1 1 2 020 2 2 0

*FR: 1
MBNR   A ZAHL W-STEP W-WEIT
M 001: W 1 0.01 0.4

*LR: 1
MBNR   A ZAHL W-STEP W-WEIT
M 001: W 0001 000.01 000.40

*FN: 1
MBNR   DBNR
M 001: 1

*MM: 1
OG:
X
*MM: 1
OG:
X
0001910 0001883 0001971 0002061 0002071 0002190 0002192 0002292
0002391 0002472 0002530 0002560 0002613 0002692 0002760 0002813
0002882 0002658 0002632 0002862 0002872 0002901 0002921 0002773
0002848 0002791 0002721 0002581 0002593 0002540 0002493 0002462
0002320 0002329 0002203 0002123 0001989 0001948 0001862 0001848
```



Slika 5.9. Program i rezultati nalaženja maksimuma pika  $\text{Cu K}_{\alpha_{1,2}}$  iz spektra olovnog acetata (koncentracija Cu je 0,001 %). Uslovi snimanja: vazdušni režim; kristal LiF(200); napon x-cevi 40 kV, struja 20 mA; kolimator 0,15°.

dušnom režimu rada goniometra, pošto ni nakon nekoliko časova

rada uređaj nije uspeo da evezuiše komoru sa uzorkom do potrebnog vakuma. Računar analizatora je zatim isprogramiran da snimajući pik  $Cu K_{\alpha_1,2}$  zabeleži odbroj detektora na svakih  $0,01^\circ$  u intervalu širine  $0,4^\circ$  počev od  $44,80^\circ$ . Program sa rezultatima ovog merenja dat je na slici 5.9. Najveći odbroj, tj. intenzitet zračenja, zabeležen je u 22. i 23. koraku, što odgovara ugлу detekcije od  $45,03^\circ$ . U tablicama su za ovaj dublet i kristal LiF date vrednosti uglova  $44,96^\circ$  i  $45,08^\circ$ , što predstavlja dobro slaganje sa izmerenom vrednošću.

L I T E R A T U R A

1. Müller O. Rudolf, Spectrochemical Analizis by X-Ray Fluorescence, Adam Hilger LTD London, 1972.
2. Voljdset R., Prikladnaja spektrometrija rentgenovskogo izlučenija, Perevod sa anglickogo, Moskva, Atomizdat, 1977.
3. Mamikonjan S. V., Apparatura i metody fluorescentnogo rentgenoradiomtričeskogo analiza, Moskva Atomizdat, 1976.
4. Röntgenfluoteszenzanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien, Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr. rer. nat. Helmut Ehrhardt, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
5. Valković Vlado, Spektroskopija krakterističnih x-zraka, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
6. Brown J. G., X-Ray and Their Applications, A Plenum/Rosetta Edition, 1975.
7. The Encyclopedia of Spectroscopy, Edited by George L. Clark, Reinhold Publishing Corporation, 1960.
8. Špoljskij E. V., Atomska fizika, Zavod za izdavanje udžbenika NR Srbije, Beograd, 1963.
9. Janić Ivan, Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike, Novi Sad, 1976.
10. Marinkov Lazar, Osnovi nuklearne fizike, Novi Sad, 1976.
11. Jurić K. Mira, Atomska fizika, Naučna knjiga, Beograd, 1976.
12. Draganić Ivan, Radioaktivni izotopi i zračenja - Knjiga I, Univerzitet u Beogradu Institut za nuklearne nauke "Boris Kidrič" Vinča, Beograd, 1981.

