

Природно-математички факултет
Радна заједница за вочничких послова

			21. IX. 1984
Оп. ј-а.	бр.ј	јн	Вредност

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛЕТ

Diplomski rad

KVANTITATIVNA
RENDGENO-FLUORESCENTNA ANALIZA TROKOMPONENTNIH
СИСТЕМА



Goran Dulić
Novi Sad, septembar 1984.

Mentor
Dr Boško Ribar

Rendgeno-fluorescentna analiza (RFA), i to pogotovo kvantitativna, je oblast koja je vrlo slabo ili pak nikako zastupljena u literaturi na srpskohrvatskom jeziku. Zbog toga, kao i činjenice da o RFA nisam znao skoro ništa, bio sam prinudjen da se obratim stranim referencama i rezultat toga je da oko dve trećine rada predstavlja grubi prevod engleskih izvornika.

Eksperimentalni deo je izведен na aparatu VRA-20, u okviru laboratorije za RFA, pri čemu me je mentor dr Bela Ribar vodio kroz rad i svakodnevno mi pomagao u rešavanju kako teorijskih tako i praktičnih problema, zbog čega mu se posebno zahvaljujem. Asistentu laboratorije za RFA Željku Škrbiću, se takođe zahvaljujem za strpljiva objašnjenja i utrošeno vreme na RF analizi za diplomski rad. Veliku zahvalnost dugujem i dr Agneš Kapor, kako na izboru literature tako i na vrednim sugestijama i predlozima. Izražavam zahvalnost dr Đarku Kaporu na delu prevoda stranog teksta koji je sadržan u radu. Želim da se zahvalim i momu ocu za veliku pomoć koju mi je pružio u kucanju rada kao i za moralno angažovanje bez koga rad ne bi bio skoro gotov.

Moram još napomenuti da i pored obimnosti, rad predstavlja samo pregled osnovnih metoda i tehniku u kvantitativnoj RFA.

Dulić Goran



S A D R Ž A J

/

UOPŠTE O X-ZRAČENJU I APSORPCIJI (1)

- Apsorpcione ivice. Sekundarna radijacija (4)
- Eksitacija monohromatskim x-zračenjem (6)
- Pobudjivanje kontinuelnim spektrom (9)
- Augerov efekat (10)
- Fluorescentni prinos (11)

MATRIČNI EFEKTI (13)

- Apsorpcioni efekti pojačanja (efekti pojačanja-apsorpcije) (13)
- Efekti na kalibracionim krivama (16)
- Nespecifični apsorpcioni efekti (18)
- Specifični apsorpcioni efekti pojačanja (20)
- Sekundarni apsorpcioni efekti pojačanja (23)
- Sekundarni apsorpcioni efekti (23)
- Sekundarni efekti pojačanja (25)

VELIČINA ZRNA, HETEROGENOST I EFEKTI POVRŠINSKE TEKSTURE (27)

METODI KVANTITATIVNE ANALIZE (31)

- Kalibraciona standardizacija (33)
- Specijalni kalibracioni metodi (36)
- Metod jednog standarda (36), metod dva standarda (37), metod binarnog odnosa (37), metod uzajamnih standarda (39), setovi kalibracionih krivih (40)
- Interni standardizacija (42)
- Metodi dodavanja i razređivanja standarda (43)

MATEMATIČKE KOREKCIJE (45)

- Müller-ova derivacija; regresioni koeficijenti (45)
- Metod Sherman-a (47)
- Metod Burnham, Hower i Jones-a (47)
- Metod višestruke regresije (49)

IZVORI GREŠAKA (51)

- Priroda greške odbroja (52)
- Računanje greške odbroja (53)
- Ponovljena merenja (54)
- Greške odbroja za intenzitete (54)
- Fiksno vreme (55)

EKSPERIMENTALNI DEO (56)

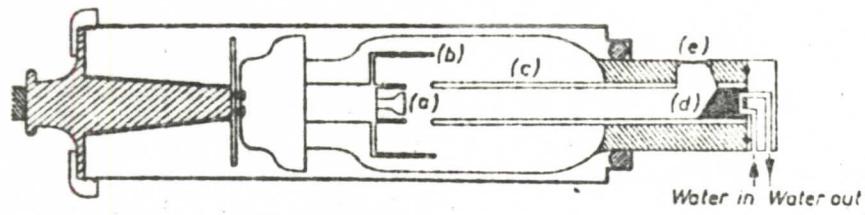
UOPŠTE O X-ZRAČENJU I APSORPCIJI

Najosnovnije o principu rada rendgenske cevi bi bilo sledeće; elektroni, koji se najčešće generišu topotnim putem, bivaju ubrzani nekom razlikom potencijala izmedju elektroda, da bi posle toga udarili u tzv. target (metu).

Pri ovome procesu snažnog usporavanja, elektroni kao nanelektrisane čestice emituju elektromagnetsko zračenje čija je minimalna talasna dužina, tj. maksimalna energija fotona, strogo određena ubrzivačkim naponom cevi.

Za ovakvo zračenje, čije se talasne dužine kreću u granicama od 0,01 nm do 10 nm uobičajen je naziv x-zračenje i analogno x-cev.

Na slici 1. prikazana je jedna od savremenijih cevi koje su danas u upotrebi.



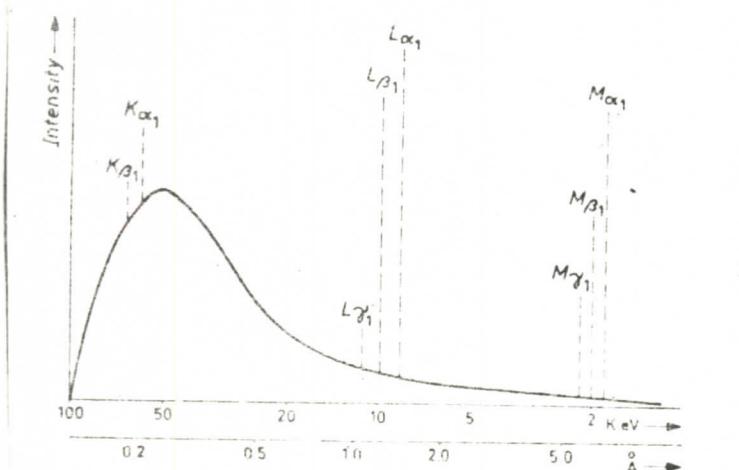
Slika 1. Zapečaćena x-cev za generisanje x-zraka. Končić volframa a zagrejan strujnim vlaknom proizvodi oblak elektrona. Ovi elektroni se ubrzavaju duž fokusirajućeg kanala c potencijalnom razlikom izmedju končića i anode d. Generisani x-zraci (ili njihov najveći deo) tada prolaze kroz prozor e napolje.

Distribucija intenziteta x-zračenja po talasnim dužinama je jedna kontinualna, glatka kriva, sa jasnou izraženom kratkotalasnom granicom i uočljivim maksimumom. Međutim, pri nekom naponu, na ovaj kontinualni spekter zračenja će se superponirati oštiri maksimumi linijskog spektra.

Prisetimo se, da se elektroni u atomu mogu u zavisnosti od vrednosti njihovog glavnog i orbitalnog kvantnog broja svrstati u tzv. "ljuske" i "podljuske", respektivno.

Počevši od jezgra redjaju se ljudske: K, L, M, N, O, P i Q. Pri tome K ljudska ima jednu podljudsku, L ih ima tri, M ih ima pet, N ih ima sedam itd.

Proces dobijanja karakterističnih fotona se odigrava ovako: pri nekom naponu elektron dobiva toliku energiju da njegov sudar sa atomom **anode** postaje neelastičan, pri čemu se predstavlja energija realizuje u otkidanju jednog elektrona iz neke podljudske (jonizacija). Prazno mesto se popunjava elektronom iz neke druge, energetski više ljudske, usled čega zbog održanja energije dolazi do emisije jednog fotona, specifičnog za svaki atom. Tačko nastaje karakteristično x-zračenje, koje zajedno sa kontinualnim čini spektar x-zračenja **anode**. Pošto se vakancija može popuniti padom elektrona iz različitih drugih ljudski, nastaju serije linija u spektru. Tako dužine ovih karakterističnih linija zavise od energetskih razlika u elektronskim orbitama.



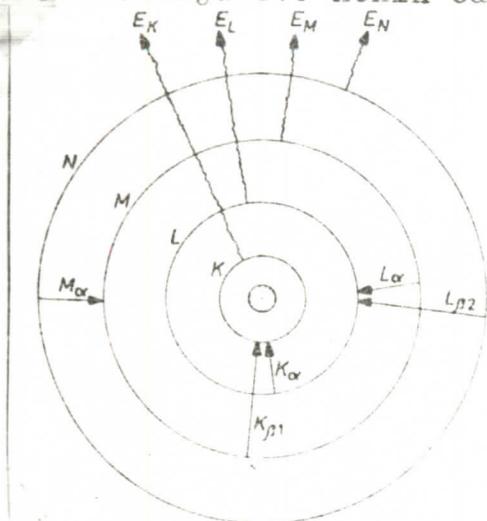
Slika 2. Distribucija intenziteta x-zračenja anode od volframa na 100 kV.

Ovi prelazi elektrona, kao i emisija x-fotona predstavljaju slučajne procese regulisane izvesnim pravilima izbora, pa će intenziteti linija biti različiti. Uopšte, najintenzivnije će biti linije koje odgovaraju prelazima u podljudskama dve susedne ljudske. Ako se vakancija (praznina) nalazi na K nivou dobijamo K seriju linija i to sa sledećom nomenklaturom: prelazi

$$\begin{aligned} L_{III} &\longrightarrow K = K_{\alpha_1} \text{ linijsa} \\ L_{II} &\longrightarrow K = K_{\alpha_2} \text{ linijsa} \\ M_{II} &\longrightarrow K = K_{\beta_3} \text{ linijsa} \\ M_{III} &\longrightarrow K = K_{\beta_1} \text{ linijsa} \\ &\text{itd.} \end{aligned}$$

U slučaju da je vakancija u nekoj od L podljudske (ili višim podljudskama), upotrebljava se analogno obeležavanje ali se broj linija

uvećava. Treba još napomenuti da relativni odnosi intenziteta linija skoro ne zavise od atomskog broja elementa. Na primer, za K seriju evo nekih odnosa: $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} = 4:2:1$.



Slika 3. Pre-lazi koji daju x-zračanje:

Fig. 1.2 Transitions giving X-radiation.

$$\begin{aligned}(E)_{K\alpha} &= E_K - E_L \\(E)_{K\beta_1} &= E_K - E_N \\(E)_{L\alpha} &= E_L - E_M \\(E)_{L\beta_1} &= E_L - E_N \\(E)_{L\beta_2} &= E_L - E_N \\(E)_{M\alpha} &= E_M - E_N\end{aligned}$$

X-zrake generisane elektronima, protonima ili drugim jonima, nazivamo **primarnim** i oni mogu biti bilo kontinuelni bilo karakteristični. Dalje, x-zrake kreirane primarnim x-zracima (ili γ -zracima) nazivamo sekundarnom radijacijom i ovo zračenje može biti samo karakteristično. X-zračenje generisano sekundarnom radijacijom nazivamo tercijernim i ono takođe može biti samo karakteristično.

Makroskopski posmatrano, kada snop x-zraka prolazi kroz materiju njegov intenzitet će oslabiti i posle prednjeg rastojanja d će biti dat jednačinom

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (1.)$$

μ je linearni apspcioni koeficijent

$$\mu = \frac{\ln(I_0/I)}{d} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

i za određenu tlačnu dužinu i atomski broj elementa je konstantan. Pogodnije je uvesti maseni apspcioni koeficijent

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad [\text{cm}^2/\text{g}] \quad \rho - \text{gustina supstance}$$

Maseni apspcioni koeficijent jedinjenja, rastvora ili smeše elemenata A, B, C ... koji imaju težinske frakcije w_A, w_B, w_C, \dots je dat kao

$$(\mu/\rho)_{A,B,C} = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i = w_A (\mu/\rho)_A + w_B (\mu/\rho)_B + \dots \quad (2.)$$

Gornja jednačina važi za monohromatsko zračenje i u nekim slučajevima za polihromatsko. Potrebno je još definisati totalni maseni **apsorpcioni koeficijent** za primarno zračenje i za posmatranu karakterističnu liniju analiziranog elementa (ubuduće linija ANALITA). To će biti

$$(\mu/\rho)' = (\mu/\rho)_{\lambda_{prim.}} + (\mu/\rho)_{\lambda_{analita}} \quad (3.)$$

(μ/ρ) je opet isto što i $(\mu/\rho)'$ ali korigovano na geometriju, tj. na dužinu putanja primarnih zraka ($1/\sin \phi$) i zračenja linije analita ($1/\sin \psi$)

$$(\mu/\rho) = [(\mu/\rho)_{\lambda_{prim.}} / \sin \phi + (\mu/\rho)_{\lambda_{analita}} / \sin \psi]$$

Inače za empirijske račune može poslužiti formula Leroux-a

$$(\mu/\rho)_{Z, \lambda} = C \lambda^n$$

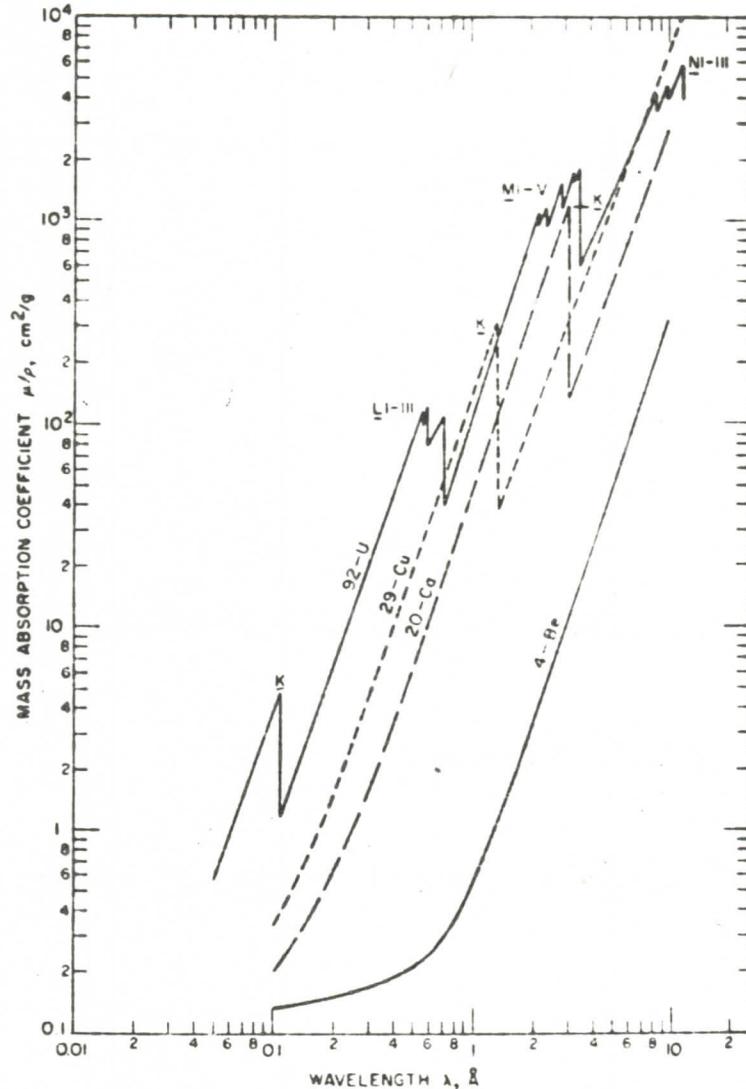
C i n su konstante koje se razlikuju od elementa do elementa.

Apsorpcione ivice. Sekundarna radijacija

Pogledajmo sliku 4. koja pokazuje zavisnost (μ/ρ) od talasne dužine; jasno se uočavaju skokovite promene **apsorpcionog koeficijenta**. Njih je bilo logično očekivati ako se setimo diskretnosti elektronskih nivoa u atomu. Svakako postoji neke maksimalne talasne dužine x-fotona koje još uvek mogu izbaciti elektron iz njegove orbite, tako da njegova kinetička energija bude približno jednaka nuli. Ove talasne dužine zovemo **apsorpcionim ivicama** ili kritičnim **apsorpcionim talasnim dužinama**. Svaki elemenat ima mnogo takvih apsorpcionih ivica: jednu K ($\lambda_{K_{el}}$), tri L ($\lambda_{L_{I,el}}, \lambda_{L_{II,el}}, \lambda_{L_{III,el}}$) pet M, sedam N ... Osim toga je $\lambda_{K_{el}} < \lambda_{L_{I,el}} < \lambda_{L_{II,el}} < \lambda_{L_{III,el}}$; za dati elektronski nivo, ove talasne dužine opadaju kako Z (atomski broj) raste.

Razmotrimo primarno x-zračenje talasne dužine λ koje pada na sekundarnu metu rednog broja Z. Za $\lambda > \lambda_{K_{el}}$ fotoni nemaju dovoljnu energiju da izbace K elektrone; usled čega se K linija mete ne javlja. Kako λ opada, energija fotona raste i sekundarna meta postaje transparentna, tj. **apsorpcioni koeficijent** opada. Za $\lambda = \lambda_{K_{el}}$ foton ima taman dovoljnu energiju da izbaci elektron sa K orbite i javlja se emisija linije analita. Dolazi do skokovitog porasta koeficijenta **apsorpcije**. Ovaj proces predstavlja **fotoelektričnu apsorpciju**. Za $\lambda \ll \lambda_{K_{el}}$, fotoni imaju više nego

dovoljnu energiju za ionizaciju atoma i apsorpcioni koeficijenat nastavlja da opada.



Slika 4. Tipična apsorpciona kriva za x-zrake.

Medjutim, ovo dovodi do smanjenja sekundarne radijacije elementa u meti. Naime, primarno zračenje sve redje intereaguje sa materijom ili pak ako intereaguje, dubina na kojoj se to desi je i suviše velika da bi sekundarno zračanje uspelo da izbije na površinu mete.

Posmatrano na mikroplanu, totalni apsorpcioni koeficijenat je posledica tri fenomena koji se takođe karakterišu sopstvenim apsorpcionim koeficijentima.

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{G}{\rho} + \frac{O}{\rho} + \frac{R}{\rho}$$

$\frac{G}{\rho}$ je pravi ili fotoelektrični apsorpcioni koeficijenat. Sledeći proces je rasejanje, sa ili bez promene talasne dužine;

$\frac{\zeta}{\rho}$ - koeficijenat rasejanja.

$\frac{\eta}{\rho}$ je koeficijent stvaranja parova i odgovara produkciji para elektron-pozitron. Javlja se na naponima x-cevi iznad 1000 kV, tako da ga ne srećemo u svakodnevnoj praksi spektrometrijske analize. Može se uzeti da fotoelektrična apsorpcija preovladjuje nad rasejanjem. Maseni apsorpcioni koeficijenat predstavlja sumu serije takvih koeficijenata koji zavise od fotonke apsorpcije koja uzrokuje izbacivanje elektrona sa svakog od atomskih nivoa.

$$(\mu/\rho)_\lambda = \sum_i (\mu/\rho)_{i,\lambda} = (\mu/\rho)_{\lambda,K} + (\mu/\rho)_{\lambda,L_1} + (\mu/\rho)_{\lambda,L_2} + \dots$$

Eksitacija monohromatskim x-zračenjem

Proces sekundarne eksitacije (pobudjivanje) linijske analite je najlakše razumeti za slučaj monohromatskog primarnog zraka. Razmotrimo dodatni sloj debljine Δt na dubini t u uzorku gustine f (Sl. 5). Upadni ugao primarnog zraka je ϕ a za sekundarni zrak uzmimo ugao ψ . Razmotrimo sada jedan upadni zrak talasne dužine λ_{pri} koji ima intenzitet $I_{0,\lambda_{pri}}$.

Ako uzorak ima maseni apsorpcioni koeficijenat $(\mu/\rho)_{M,\lambda_{pri}}$ za λ_{pri} deo slučajnih fotona (upadnih fotona) koji prodiru do dubine t i stižu na sloj Δt je

$$\exp - [(\mu/\rho)_{M,\lambda_{pri}} \cdot f t \cdot \frac{1}{\sin \phi}]$$

Od fotona stiglih na sloj Δt , deo koji se apsorbuje u sloju je

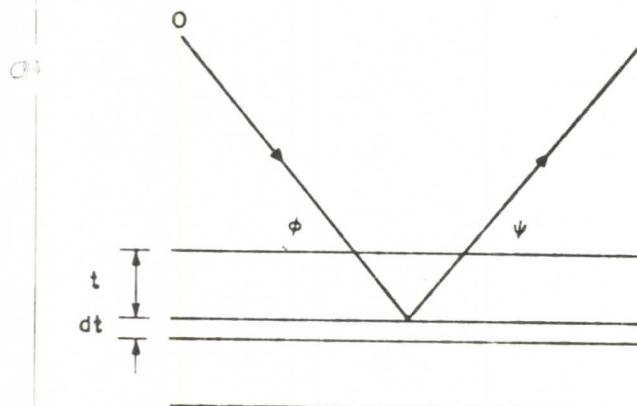
$$(\mu/\rho)_{M,\lambda_{pri}} \cdot f \Delta t \cdot \frac{1}{\sin \phi}$$

Od fotona apsorbovanih u sloju Δt , deo apsorbovanih od analita A koji ima koncentraciju C_A i maseni apsorpcioni koeficijent $(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}$ za λ_{pri} , je

$$\frac{C_A (\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{(\mu/\rho)_{M,\lambda_{pri}}}$$

Od fotona apsorbovanih analitom u sloju Δt , deo njih kreira elektronske šupljine u atomskoj ljudsci čemu odgovara serija linija analita što je u vezi sa odnosom skoka apsorpcione ivice analite za datu ljudsku n_A ; taj deo je

$$1 - \frac{1}{n_A} = \frac{n_A - 1}{n_A}$$



Slika 5. Geometrija sekundarne eksitacije.

Od fotona koji uzrokuju takve praznine, deo njih sada dovodi do emisije fotona (spektralnih linija) u dатој серији чиме је дат fluorescentni прнос аналита за дату серију ω_A . Od првичних фотона који узрокују такву секундарну емисiju фотона, део њих који доводи до емисије појединачне линије аналита L, (која се мери) је дат преко вероватноће orbitalnog elektronskog прелаза, (што се резултује у линији атома аналита) g_L . Линије настале емитовањем фотона са слојем Δt , само онaj део који је директно управљен према отвору колиматора може додржати мереном интензитету линије; овај део је дат са $d\Omega/4\pi$. Део фотона који чине линију аналита, који је директно управљен у колиматор мора да пролије слој дебљине t који има масени апсорpcioni коeficijenat $(\mu/\rho)_{M,\lambda_L}$ тако да интензитет линије опада за фактор:

$$\exp - [(\mu/\rho)_{M,\lambda_L} \cdot \int t \cdot \frac{1}{\sin \psi}]$$

Gore наведени процеси могу бити груписани у пет фактора који утичу на коначан интензитет емитоване линије:

1. Интензитет првичних фотона $I_{O,\lambda_{Pr}}$
2. Слање првичног зрака који дође до слоја Δt

$$\exp - [(\mu/\rho)_{M,\lambda_{Pr}} \cdot \int t \cdot \frac{1}{\sin \phi}]$$

3. Verovatnoća eksitacije linije analita λ_L

$$\frac{C_A(M/P)_{A,\lambda_{pri}}}{(M/P)_{M,\lambda_{pri}}} \cdot \frac{n_A - 1}{n_A} \omega_A g_L \left[(M/P)_{M,\lambda_{pri}} \rho \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{\sin \phi} \right]$$

4. Deo fotona emitovanih u pravcu otvora kolimatora $d\Omega / 4\pi$

5. Slabljjenje intenziteta ove linije pri izbijanju iz uzorka

$$\exp - \left[(M/P)_{M,\lambda_L} \cdot \rho \cdot t \cdot \frac{1}{\sin \psi} \right].$$

Kombinacija svih ovih uticaja daje intenzitet linije analita ΔI_L emitovanog iz sloja Δt koji stvarno ulaze u otvor kolimatora:

$$\begin{aligned} \Delta I_L &= I_{c,\lambda_{pri}} \left\{ \exp - \left[(M/P)_{M,\lambda_{pri}} \rho t \cdot \frac{1}{\sin \phi} \right] \right\} (M/P)_{M,\lambda_{pri}} \cdot \rho \Delta t \cdot \frac{1}{\sin \phi} \times \\ &\times \frac{C_A(M/P)_{A,\lambda_{pri}}}{(M/P)_{M,\lambda_{pri}}} \cdot \frac{n_A - 1}{n_A} \omega_A g_L \frac{d\Omega}{4\pi} \times \\ &\times \exp - \left[(M/P)_{M,\lambda_L} \rho \cdot t \cdot \frac{1}{\sin \psi} \right] \end{aligned} \quad (4.)$$

Ako uvedemo smene

$$P_A = \omega_A g_L \frac{n_A - 1}{n_A} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$A = \frac{\sin \phi}{\sin \psi}$$

i integralimo jednačinu (4.5) od $t=0$ do $t=\infty$ ona postaje

$$I_L = P_A I_{c,\lambda_{pri}} \cdot C_A \frac{(M/P)_{A,\lambda_{pri}}}{(M/P)_{M,\lambda_{pri}} + A(M/P)_{M,\lambda_L}} \quad (5.)$$

Jednačina (5.) se smatra fundamentalnom eksitacionom jednačinom (formula intenziteta) za sekundarnu eksitaciju sa monohromatskim primarnim x-zračenjem. Ova eksitaciona jednačina važi samo za glatke homogene uzorke, za kolinearne primarne zrake i u odsustvu višestrukog rasejanja i efekata pojačanja. U jednačini (5.) P_A može se smatrati kao eksitacioni faktor, A kao geometrijski faktor i ostatak izraza kao faktor efikasnosti. P_A je konstantno za dati analit A , matricu, spektrometer ukљujući specifični skup komponenti. A utiče na relativni značaj apsorpcije primarnog i sekundarnog (linija analita) zračenja. Na malim uglovima ψ , A postaje veliko i sekundarna apsorpcija je predominantna. Ova relacija može biti korisna u eksitaciji sa kontinualnim spektrom, zato jer se efekti sekundarne apsorpcije odnose na monohromatsku liniju analita λ_L , tako da je računanje mnogo jednostavnije nego kada je dominantna apsorpcija primarnog kontinualnog spektra.

Pobudjivanje kontinualnim spektrom

Radijacija linije analita λ_L se pobudjuje svim primarnim telesnim dužinama izmedju kratkotalasne granice λ_{min} i apsorpcione ivice λ_{abs} uključujući i λ_L . Ukupni efektivni intenzitet primarnog zračenja je tada

$$I_\lambda = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} J(\lambda_{pri}) d\lambda$$

$J(\lambda_{pri})$ predstavlja primarnu spektralnu distribuciju, koja sadrži kontinualni spektar i karakteristične linije mete i zavisi od vrste mete i potencijala. Postoje četiri bazična puta postupanja sa spektralnom raspodelom $J(\lambda_{pri})$: Ona može biti računata, zamjenjena sa efektivnom monohromatskom telesnom dužinom, merena ili empirički korigovana koeficijentima uticaja. U mnogim primenama, $J(\lambda_{pri})$ može biti zamjenjena jednom telesnom dužinom koja ima suštinski istu primarnu apsorpciju, eksitaciju analita i efikasnost pojačanja kao primarni monohromatski zrak. Kada se pobudjuje kontinuum, ova efektivna telesna dužina je data kao

$$\lambda_{eff} \approx \frac{2}{3} \lambda_{abs}$$

Kada je u pobudjivanju dominantna linija mete, $\lambda_{L_{tg}}$

$$\lambda_{eff} \approx \lambda_{L_{tg}}$$

Na sreću, vrednost λ_{eff} nije kritična i razlike od 25% ili više imaju relativno mali uticaj na rezultat. Efektivna telesna dužina može biti dobijena merenjem intenziteta I_o i propuštenog I za poznate debljine uzorka t elementa za koji su poznati maseni apsorpcioni koeficijenti za širok niz telesnih dužina. Efektivni maseni apsorpcioni koeficijent se računa iz jednačine (1.) i efektivna telesna dužina je ta za koju element ima isti maseni apsorpcioni koeficijent. Maseni apsorpcioni koeficijenti moraju biti razmatrani za sve elemente u uzorečkoj matrici za sve efektivne primarne telesne dužine i za liniju analita. Sledeće forme su dobijene iz jednačine (2.)

$$(M/\rho)_{M,\lambda_{pri}} = \sum_i c_i (M/\rho)_{i,\lambda_{pri}} \quad ; \quad (M/\rho)_{M,\lambda_L} = \sum_i c_i (M/\rho)_{i,\lambda_L}$$

gde su $(M/\rho)_{M,\lambda_{pri}}$ i $(M/\rho)_{M,\lambda_L}$ maseni apsorpcioni koeficijenti uzorka za specifičnu primarnu telesnu dužinu λ_{pri} i liniju analita λ_L ; $(M/\rho)_{i,\lambda_{pri}}$ i $(M/\rho)_{i,\lambda_L}$ su maseni apsorpcioni koeficijenti specifičnog elementa "i" za λ_{pri} i λ_L ; c_i je koncentracija elementa "i".

Jednačina intenziteta fluorescencije u ovom slučaju glasi:

$$I_L = P_A C_A \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{obs}} J(\lambda_{pri}) (M/\rho)_{A, \lambda_{pri}} \frac{d\lambda}{\sum c_i [(M/\rho)_{i, \lambda_{pri}} + A(M/\rho)_{i, \lambda_L}]}$$

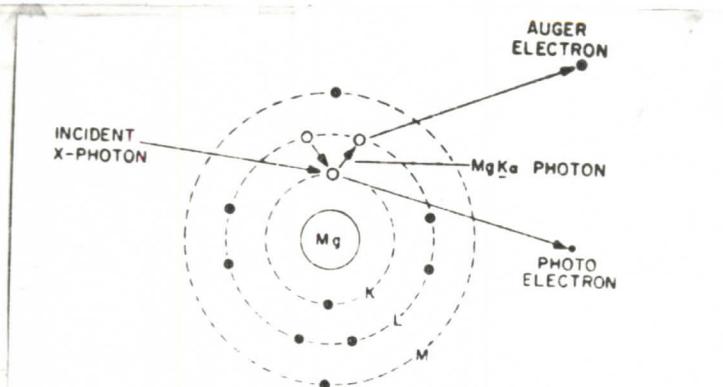
- Konstante su iste kao i u jednačini (4.10). Efikasnost specifične primarne talasne dužine λ_{pri} za eksitaciju linije analita λ_L može biti definisana:

$$\frac{I_L}{I_{0, \lambda_{pri}}} = P_A \frac{C_A (M/\rho)_{A, \lambda_{pri}}}{\sum c_i [(M/\rho)_{i, \lambda_{pri}} + A(M/\rho)_{i, \lambda_L}]}$$

Auger-ov efekat

Kada je neki atom jonizovan i postoji jedno upražnjeno mesto u jednoj od unutrašnjih ljudskih ono se pomera popunjavanjem praznine sa jednim elektronom iz više orbite i emitovanjem energije prelaza. Energija može biti realizovana kao jedan x-foton; Ovaj proces je, naravno, emisija x-zraka. Alternativno, energija može biti realizovana oslobadjanjem elektrona; ovaj proces je poznat kao interna konverzija ili Augerov efekat. Energija Auger-ovog elektrona je karakteristična za emitujući elemenat. Auger-ov efekat može biti posmatran na jedan od dva načina. Razmotrimo jeden atom u kojem je inicijalna vakancija u K ljudski popunjena jednim L elektronom posle čega se dogodio Augerov efekat. Može se smatrati da atom realizuje energiju elektronskog prelaza iz L na K ljudsku emisijom jednog L ili M elektrona. Ili se može smatrati da elektronski prelaz sa L na K ljudsku rezultuje u produkciji K α fotonu na običan način. Ipak, u ovom slučaju, atom ne napušta originalni foton, već je preapsorbovan u unutrašnjosti atoma sa posledicom izbacivanja jednog L ili M elektrona. Proses može biti razmatran kao unutrašnja fotoelektrična apsorpcija. Bilo koja verzija daje dvostruku ionizaciju atoma i postojanje dve vakancije, jedne kreirane popunjavanjem inicijalne vakancije i jedne nastale Augerovim procesom. Za ove atome kažemo da su, npr. ^{+}IL ili ^{+}IM stanju. Druga verzija Augerovog efekta i rezultujući produkt dvostruke ionizacije (IL) atoma je ilustrovana na **slici 6.**. Gubici radijacije Auger-tipa u kojima se interna konverzija i vakancija dešavaju u potpunosti unutar tri L podljudske, ili 5 M podljudske ili 7 N podljudske zovu se Coster-Kronig prelazi. Augerov efekat je češći u

elementima sa niskim atomskim brojem zato jer su elektroni labavi - je vezani i karakteristični fotoni se apsorbuju sa većom verovatnoćom. Efekat je izraženiji za L serije nego za K serije.



Slika 6. Auger-ov efekat.

Pogledajmo fenomen na još jedan način; razmormo baš proizvedeni K_{α} foton u atomu. Verovatnoća da će foton izbiti iz atoma opada kako se tlačna dužina fotona približava apsorpcionoj ivici sledeće spoljašnje elektronske ljeske. Tlačna dužina fotona iz K serije se približava tlačnoj dužini I apsorpcione ivice kako atomski broj elementa opada.

Fluorescentni prinos

Jedna posledica Augerovog efekta je ta da linije u dotoj seriji nisu tako intenzivne kako bi se predvidelo iz broja kreiranih vakancija u odgovarajućim orbitalama. K fluorescentni prinos ili K karakteristični prinos fotona ω_K je broj fotona svih linija u K seriji emitovanih u jedinici vremena podeljen sa brojem vakancija u K ljesci formiranih za isto vreme:

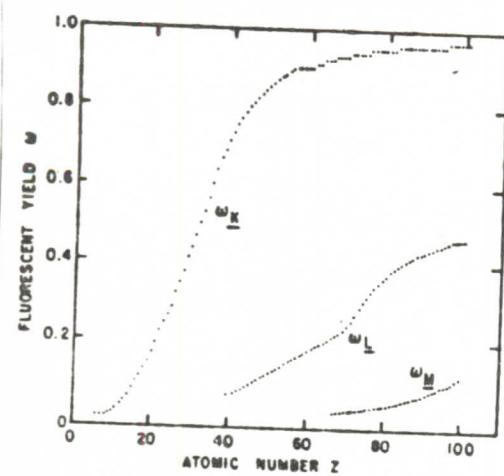
$$\omega_K = \frac{\sum (n_K)_i}{N_K} = \frac{n_{K\alpha_1} + n_{K\alpha_2} + n_{K\beta_1} + \dots}{N_K} \quad (6.)$$

ω_K je K fluorescentni prinos; N_K je brzina kojom se proizvode vakancije u K ljesci; n_K je brzina kojom se emituju fotoni spektarne linije "i". ω_L i ω_M se slično definišu. Kada ne bi bilo Augerovog efekta ω bi bilo uvek jednako 1. Zapravo, ω varira u zavisnosti od atomskog broja i serije, kako je pokazano na slici 7. i tabeli 1.

Fluorescentni prinos se daje preko formule

$$\left(\frac{\omega}{1-\omega} \right)^{1/4} = A + BZ + C \cdot Z^3$$

gde su A, B i C konstante, a Z je redni broj elementa.



Slika 7. K, L, i M fluorescentni prinos.

TABELA 1. Fluorescentni prinos

Element	ω_K	ω_L
${}^8\text{O}$	0.003	—
${}^{19}\text{K}$	0.118	—
${}^{29}\text{Cu}$	0.425	0.006
${}^{42}\text{Mo}$	0.749	0.039
${}^{62}\text{Sm}$	0.915	0.180
${}^{92}\text{U}$	0.960	0.478

MATRIČNI EFEKTI

Uvod

Razmotrimo tenak homogen uzorak u RF spektrometru koji je oslobođen od svih izvora instrumentalne i operacione greške. Očekivani intenzitet $I_{A,M}$ spektralne linije elementa A u matrici M biće dat kao

$$I_{A,M} = W_{A,M} \cdot I_{A,A} \quad (7.)$$

gde je $W_{A,M}$ težinski udio analita (datog analiziranog elementa) A u matrici M, i $I_{A,A}$ je intenzitet linije analita u čistom A, a osim toga i uzorak i čist analit su beskonacno debeli u odnosu na primarno zračenje. Nažalost, čak i pod ovim idealnim uslovima ovaj prosti odnos je retko primenjiv i upotrebljiv.

Zaista, $I_{A,M}$ je funkcija matrice M i dva parametra **data u (7.)**

$$I_{A,M} = f(W_{A,M}, I_{A,A}, M)$$

Matricu čini celokupan uzorak izuzev čestica analita koga razmatramo. Delje, u multikomponentnom (višeelementnom) sistemu, matrica istog uzorka je različita za svaki analit u uzorku i svaki analit čini deo matrice svakog drugog analita. Termin matrica je vezan za uzorak pri merenju u spektrometru. Npr., ako jednu mešavinu rastvorimo i merimo kao rastvor, možemo smatrati da se mešavina sama po sebi sastoji od određenih analita u određenoj baznoj matrici, ali to je rastvor matrice o čemu opet moramo voditi računa. U svakom slučaju, mešavine i rastvori matrice mogu biti smatrane originalnim kao i same **matrice uzorka**. Efekti pojačanja apsorpcije postaju izraženiji nego efekti veličine zrna i teksture površine u dubokim aktivnim deblijinskim slojevima, jer eksitaciona radijacija duboko prodire u uzorak i ovaj efekat se pojavljuje do neke najveće dubine sa koje još radijacija linije analita može izbiti na površinu.

Apsorpcioni efekti pojačanja (efekti pojačanja apsorpcije)

Ovi efekti dolaze od sledećih fenomena:

1. Matrica apsorbuje primarno x-zračenje (primarni apsorpcioni efekat); ona može imati veći ili manji apsorpcioni koeficijent od analita za primarno x-zračenje i može jače apsorbovati ili propuštati one talasne dužine koje najefikasnije pobudjuju radiacionu liniju analita,
2. Matrica apsorbuje sekundarnu radiacionu liniju analita (sekundarni apsorpcioni efekat); ona može imati veći ili

manji apsorpcioni koeficijenat nego analit za radijacionu liniju i može preferirati bilo apsorpciju bilo emisiju ove talasne dužine.

3. Matrični elementi emituju njihove sopstvene karakteristične linije koje mogu ležati na kratkotalasnoj strani apsorpcione ivice analita i usled toga eksitovati analit na emisiju radijacione linije uz samu eksitaciju primarnim x-zračenjem (pojačanje).

Pošto je radijaciona linija analita diskretna talasna dužina, dok je primarno zračenje obično kontinualno, sekundarni apsorpcioni efekat je obično jači nego primarni apsorpcioni efekat, što je lakše za predviđanje i korekciju. Primarni apsorpcioni efekat je obično jače izražen u prostim sistemima, kao što su binarne smeše, i specijalno, čisti elementi. Ovo objašnjava, brem delimično, nepodesnost čistih analita kao standarda u rendgenskoj fluorescencnoj analizi. Efekti pojačanja obično su mnogo manje važni (oko 10% najviše) nego apsorpcioni efekti. Samo najjače matrične linije su značajne i to samo onda kada leže blizu apsorpcione ivice analita na kratkotalasnoj strani. Kako bilo, efekti pojačanja su uvek mnogo teži za korekciju nego apsorpcioni efekti.

Efekti pojačanja apsorpcije mogu biti klasifikovani na dve načina: na osnovu njihovog dejstva na intenzitet linije analita, oni mogu biti pozitivni ili negativni apsorpcioni efekti ili pak stvarni i prividni. Na osnovu njihove opšte prirode oni mogu biti nespecifični (opšti), specifični, sekundarni (drugog reda) i neobični (specijalni).

U pozitivnom efektu pojačanja apsorpcije, matrica ima manji koeficijent apsorpcije nego analit za primarno zračenje i radijacionu liniju analita, i intenzitet linije analita za odredjenu njegovu koncentraciju je veći nego što to predviđa jednačina (7.).

U negativnom apsorpcionom efektu, matrica ima veći apsorpcioni koeficijenat od analita i intenzitet linije analita je manji od predviđenog.

U stvarnom efektu pojačanja, jedna ili više spektralnih linija matričnih elemenata imaju talasne dužine kraće od apsorpcione ivice analita. Dakle, matrica stvarno eksituje radijacionu liniju analita, što uz eksitaciju primarnim zračenjem daje intenzitet

veći od onog koji predviđa jednačina (7.). Prividni efekat pojačanja je prosto pozitivni efekat pojačanja. Intenzitet linije analita je veći, ali samo zato što matrična apsorpcija manja; matrična eksitacija ne doprinosi radijacionoj liniji analita.

Stvarno pojačanje može uzeti jednu ili obe od sledeće dve forme: direktno pojačanje i efekat trećeg elementa. Razmatrajući ternarni (trokomponentni) sistem A-B-C u kojem: 1) A je analit; 2) najjače linije respektivno λ_A , λ_B , λ_C i imaju progresivno kraće telesne dužine; i 3) λ_C može pobuditi λ_B i λ_A i λ_B može pobuditi λ_A . U direktnom pojačanju λ_B i λ_C pobudjuju λ_A direktno. U efektu trećeg elementa λ_C pobudjuje λ_B , koji ponovo pobudjuje λ_A . Na primer, u hrom - gvoždje - nikl sistemu, telesne dužine K_{α} linija su respektivno 2,29; 1,94; i 1,66 Å a K apsorpcione ivice respektivno 2,07; 1,74; i 1,49 Å. Prema tome, K_{α} linija nikla pobudjuje gvoždje i hrom, i K_{α} gvoždja pobudjuje hrom. Doprinosi intenzitetu emitovane K_{α} linije hroma od primarne radijacije, direktnog povećanja Fe K_{α} , direktnog povećanja K_{α} Ni, i povećanja trećim elementom od K_{α} Fe pobudjenim sa K_{α} Ni su respektivno: 72,5; 23,5; 2,5; i 1,5%.

Nespecifični ili uopšteni apsorpcioni efekti pojačanja su prosto posledica razlike u apsorpcionim koeficijentima analita i matričnih elemenata za primarno zračenje i naročito za zračenje karakteristične linije analita.

Specifični apsorpcioni efekti su posledica interakcije analita i spektralnih linija matrice i apsorpcionih granica u neposrednoj blizini.

Sekundarni ili efekti pojačanja apsorpcije drugog reda proizlaze od uticaja celokupne matrice na uopšteni i specifični efekat za određeni par analit - matrica. Oni uzimaju formu odstupanja od apsorpcionih koeficijenata predviđenih efektima, telesnim dužinama spektralnih linija i apsorpcionih granica za određeni par analit - matrica.

Neobični ili specijalni apsorpcioni efekti pojačanja uključuju slučajeve u kojima intenzitet linije analita ostaje stvarno konstantan, ili čak opada kako koncentracija analita raste. U izvodjenju jednačina za matematičku korekciju apsorpcionih efekata pojačanja i u interpretaciji intenziteta poznatih koncentracionalnih kalibracionih funkcija na koje utiču efekti pojačanja, ponekad je zgodno gledati pojačanje kao suprotnost apsorpciji, to je kao „negativna



apsorpcija", $-M/\rho$. Međutim, koncept negativne apsorpcije ne treba mešati sa negativnim apsorpcionim efektom u kojem je intenzitet linije analita reducirani. Ako je mereni intenzitet linije analita u dатој матрици veći nego što je predviđeno jednačinom (7.), uzrok može biti jedan od sledećih: 1) Matrica može imati manji apsorpcioni koeficijenat nego analit za liniju analita i primarno zračenje; ovo je pozitivni apsorpcioni efekat. 2) Spektralne linije matričnih elemenata mogu pojačati liniju analita; ovo je stvarni efekat pojačanja, ali on ima isto dejstvo na intenzitet linije analita kao i pozitivni apsorpcioni efekat. Drugim rečima, pravu pojačanje, posmatrano kao negativna apsorpcija delo je jednog prividnog apsorpcionog efekta, baš kao što je pozitivna apsorpcija akt jednog prividnog efekta pojačanja, što je već spomenuto. Nespecifični efekti mogu biti predviđeni (upotrebom razmatranja koje će biti dato) i dobijeni prostim kalkulacijama baziranim na masenim apsorpcionim koeficijentima analita i matričnih elemenata. Specifični efekti mogu biti određeni merenjem intenziteta linije analita iz mešavina analita i pojedinačnih matričnih elemenata u različitim koncentracijama. Kompleksniji efekti mogu biti istraženi merenjem intenziteta linije analita za dati par analit - matrični element, dok se ostatak matrice varira. Koji god efekti pojačanja apsorpcije u datom sistemu analit - matrica bili zastupljeni, ono su najjači na "beskonačnoj" debljini i opadaju u intenzitetu kako debljina opada ispod neke "beskonačne" i stvarno nestaju u tankom filmu. Takođe, koji god apsorpcioni efekti pojačanja bili prisutni kao posledica datog matričnog elementa, oni opadaju u snazi kako koncentracija datog elementa opada.

Efekti na kalibracionim krivama

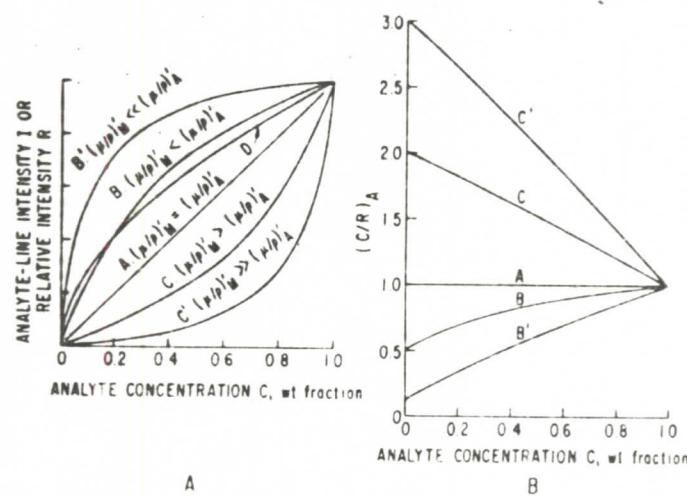
Slika 8. pokazuje seriju kalibracionih krivih za ilustraciju efekata pojačanja apsorpcije. Ako su prisutni samo apsorpcioni efekti, krive predstavljaju razne kombinacije apsorpcionih koeficijenata analita i matrice za liniju analita i za primarnu radijaciju koja je najpogodnija za njenu eksitaciju. Na slici, $(M/\rho)^t$ predstavlja totalni maseni apsorpcioni koeficijenat za primarno zračenje i radijaciju linija analita. Slične krive se dobijaju kada su prisutni efekti pojačanja; pojačanje se javlja kao pozitivni apsorpcioni efekat (krive P i P'). Ako su krive za binarne

sisteme crtane u funkciji od R, gde R predstavlja odnos intenziteta linija analita u uzorku i čistom elementu, iako su samo prisutni stvarni apsorpcioni efekti krive B, B', C, C' su hiperbole i opisane su u jednačinom

$$R = \frac{C}{C + \alpha(1-C)} \quad (8.)$$

gde je R relativni intenzitet linije analita, sa reduciranim fonom, C je koncentracija analita (težinska frakcija), i α je pozitivni realni broj. Vrednost α je $1 < \alpha < 1$, ili $\alpha > 1$ za tri slučaja respektivno, $(M/P)_M = (M/P)_A$ (kriva A) $(M/P)_M < (M/P)_A$ (krive B i B'), $(M/P)_M > (M/P)_A$ (krive C i C'). Najveće odstupanje krive od linearног slučaja (kriva A) je za ono α koje najviše odstupa od 1.

Kada je prisutno pravo pojačanje, mada se kalibracione krive pojačanja mogu predstaviti u opštem obliku krivama koje imaju formu B i B', ove krive ne slede tačno hiperboličnu funkciju (8.) i stvarno pripadaju četvrtom slučaju, krivoj D. Ovo je bilo za očekivati pošto intenzitet linije analita raste sa porastom koncentracije oba, tj. koncentracije analita (eksitirani elemenat) i eksitujućeg elementa.



Slika 8. Relacije efekata apsorpcije - pojačanja i forme kalibracionih krivih.
 1. Intenzitet T ili relativni intenzitet R u funkciji koncentracije analita.
 2. $(C/R)_A$ u funkciji koncentracije analita.

Kada je koncentraciona zastupljenost analita skoro potpuna, intenzitet linije analita je velik zbog eksitacija primarnim x-zračenjem, ali ima vrlo malo elemenata koji eksituju da bi to uzrokovalo pojačanje. Ako je pak koncentracija analita niska, pojačanje raste uzrokovano visokom koncentracijom elementa koji će eksitovati analit.

Jače povećanje daje veće odstupanje krive D od krive A. Slučaj D je važan, jer se pri nekim izvodjenjima pojačanje može razmatrati kao negativna apsorpcija.

Nespecifični apsorpcioni efekti

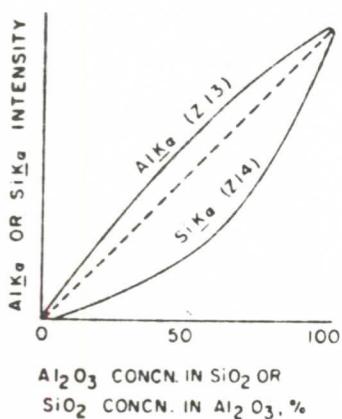
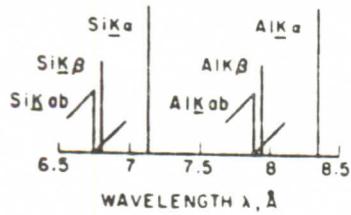
Slika 8.A pokazuje seriju kalibracionih krivih za ilustraciju nespecifičnog apsorpcionog efekta i prividnog efekta pojačanja. U neutralnoj matriци (kriva A) apsorpcioni koeficijenti matrice $(M/P)_M'$ i analita $(M/P)_A'$ su jednaki za liniju analita i primarnu radijaciju koja je naj sposobnija za eksitaciju.

Intenzitet linije analita I_A , raste istom brzinom kao C_A ; $I_A - C_A$ kriva će biti uglavnom linearna i apsorpcioni efekat je vrlo mali. Elementi čiji se redni brojevi razlikuju za jedinicu ili dvojku od rednog broja analita, obično čine neutralne matrice za taj analit, (barem ispod rednog broja dvadesetdvak /titân/).

Za ovakve medijume rednog broja Z, pojačanje apsorpcije koje pripada susednim elementima je tako slično da oni mogu poslužiti kao unutrašnji standardi jedan drugom. Kako bilo, na nižim atomskim brojevima, razlike u talasnoj dužini i apsorpcionom koeficijentu za susedne elemente imaju porast u takvom stepenu da je K_{α} linija elementa Z vrlo jako apsorbovana od elementa rednog broja Z-1.

Na primer, možemo očekivati da kriva A sliči 8.A predstavlja krive K_{α} intenziteta za aluminiјum ($Z=13$) i silicijum ($Z=14$) u njihovim pomešanim oksidima.

Stvarne krive i relacije izmedju njihovih K_{α} linijskih apsorpcionih krajeva su pokazane na slici 9. K_{α} kriva aluminiјuma pokazuje primetno pojačanje, mada se čak K_{α} linijski Al jače apsorbuje od strane Si ($M/P \sim 500$) nego od strane aluminiјuma ($M/P \sim 385$). Razlog je taj da K_{α} linijski Si je apsorbovana vrlo jako od Al ($M/P \sim 3500$), usled čega dolazi do pravog pojačanja K_{α} linije Al što je više nego dovoljno da urevnoteži apsorpciju. K_{α} kriva Si pokazuje vrlo snažnu apsorpciju zbog visokog apsorpcionog koeficijenta aluminiјuma, baš spomenutog. Dakle, Al mada susedni elemenat stvarno čini vrlo tešku maticu za Si. Interesantno je uporediti Al-Si sistem sa Cu-Zn sistemom, gde su apsorpcioni koeficijenti i Zn i Cu za Cu K_{α} i Zn K_{α} uglavnom isti i poređani od $44-60 \text{ cm}^2/\text{J}$. Javlja se samo pravo pojačanje Cu K_{α} od strane Zn K_{α} .



Slika 9. Uzajamni efekti apsorpcije - pojačanja aluminijsa i silicijuma.

U lakoj matrici (krive B i B' na slici 8.A) $(M/\rho)_M'$ je manje nego $(M/\rho)_A'$ za liniju analita i primarno x-zračenje. U teškoj matrici primarno x-zračenje pretrpi manju stenuaciju u dosezanju bilo koje dodatne zapremine uzorka i razdijeljivo linije analita pretrpi manje slabljenje pri izbijanju iz uzorka u matrici nego u čistom analitu. Dakle, I_A raste većom brzinom nego C_A . Na višim koncentracijama sastav uzorka se približava čistom analitu i razlika u brzinama rasta za I_A i C_A opada. I_A-C_A krive su nelinearne i pokazuju pozitivni apsorpcioni efekat; veće razlike izmedju $(M/\rho)_M'$ i $(M/\rho)_A'$ više iskrivljava krivu kao što je evidentno poredjenjem krivih B i B'. Ovaj pozitivni apsorpcioni efekat čini jedan prividni ili pseudoeffekat pojačanja. Primeri lakih matrica se često predviđaju preko analita koji imaju relativno kratke telesne dužine linijs u matricama relativno niskog atomskog broja Z. Olovo kao tetraetilolovo u benzinu je primer jednog ekstremnog slučaja. U teškoj matrici (krive C i C'), $(M/\rho)_M'$ je veće nego $(M/\rho)_A'$; tako da primarno i zračenje linije analita pretrpi veću stenuaciju u matrici nego u čistom analitu, I_A raste sporijom brzinom nego C_A i krive pokazuju negativni apsorpcioni efekat. Ponovo, na većim koncentracijama analita, razlika u dve brzine opada, a veće razlike u $(M/\rho)_M'$ i $(M/\rho)_A'$ više deformiše krivu. Primeri teških matrica se često predviđaju preko analita koji imaju relativno velike telesne dužine linijs u matricama visokog rednog broja Z. Magnezijum

aluminijum i silicijum u molibdenskim legurama obezbedjuju primere ekstremnih slučajeva. Morat će biti naglašeno da bilo da je matica "laka", "teška" ili "neutralna" za određenu liniju analita, to je određeno masenim apsorpcionim koeficijentom te matrice za datu liniju a ne preko efektivnog atomskog broja matrice. Istina, to je obično tačno da elemenat visokog rednog broja Z konstituiše tešku matricu za dugotalasne linije, i elemenat niskog rednog broja Z čini laku matricu za kratkotalasne linije. Najčešće je slučaj da elemenat visokog rednog broja Z konstituiše tešku matricu za spektralne linije maloga Z, a elemenat niskog rednog broja Z sačinjava laku matricu za linije elemenata visokog rednog broja Z i bilo koji elemenat čini više ili manje neutralnu matricu za linije bliskih i susednih elemenata. Dakako, ove proste zakonitosti su daleko od opšte primenjivosti i upotrebljivosti i moraju biti korišćene sa velikom rezervom. Na primer, Pb (Z=82) je teška matrica ($MIP 5968$), kao što je očekivano, za Na K α (Z=11, $\lambda=1,9\text{\AA}$) ali to je relativno laka matrica ($MIP 85$) za Br K α (Z=35, $\lambda=1,04\text{\AA}$). Slično, Al (Z=13) je laka matrica ($MIP 34-6$), kako je očekivano za K α linije elemenata 31-42 (galijum - molibden) ali je teška matrica za Si K α (Z=14, $\lambda=1,13\text{\AA}$), ($MIP 3493$) i za Zr K α , (Z=40, $\lambda=0,67\text{\AA}$) ($MIP 2236$) za koje "pravila" predviđaju neutralnu i laku matricu respektivno.

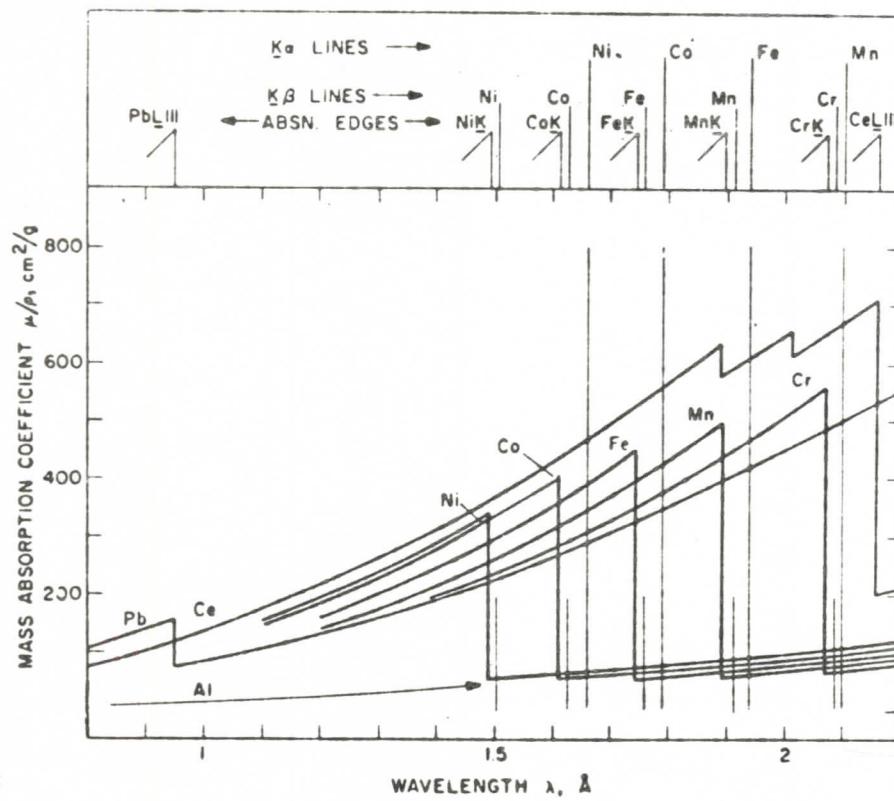
Specifični apsorpcioni efekti pojačanja

Ako se linija analita nadje na talasnoj dužini baš ispod apsorpcione ivice pojedinačnog **matričnog** elementa B, A linija će biti visoko apsorbovana od B, i intenzitet A linije će biti redukovani u srazmeri sa koncentracijom B. Ovo je slučaj za Fe K α (1,94 \AA) u prisutnosti hroma ($\Delta_{K\alpha B} = 2,07 \text{\AA}$) i hrom ima sličan, ali progresivno slabiji, negativni apsorpcioni efekat na K α linije elemenata sa većim atomskim brojevima - Co, Ni Cu itd. Obrnuto, ako se desi da je apsorpciona ivica na talasnoj dužini baš iznad linije pojedinog matričnog elementa B, linija B je apsorbovana od A, i intenzitet linije A se povećava u srazmeri sa koncentracijom B. Ovo je slučaj za Fe K β (1,74 \AA) i Ni K α (1,66 \AA), i Ni ima sličan, ali progresivno slabiji efekat pojačanja na K α linije elemenata nižih atomskih brojeva - Mn, Cr, V itd. Opisani efekti su specifični po tome što se oslanjaju na blizinu spektralnih linija i apsorpcionih ivica analita i matričnih elemenata. Ove specifične apsorpcione efekte pojačanja razmotrimo sada detaljno sa Fe K α ,

kao primerom tipične linije analita. U određivanju gvoždja u idealnom slučaju u različitim matricama, intenzitet $Fe K_{\alpha}$ emisione linije će biti dat jednačinom (7.):

$$I_{Fe K_{\alpha}, M} = W_{Fe, M} \cdot I_{Fe K_{\alpha}, Fe} \quad (9.)$$

tj. da će intenzitet $Fe K_{\alpha}$ u matrići M biti dat kao proizvod težinske frakcije gvoždja u matrići M i intenziteta $Fe K_{\alpha}$ u čistom gvoždju. Razmotrimo specifične efekte pojačanja na intenzitet $Fe K_{\alpha}$ meren u binarnim legurama ili mešavinama koje sadrže gvoždje ($Z=26$) u matricama Al (13), Cr (24), Mn (25) Co (27), Ni (28), Ce (58) i Pb (82). **Slika 10.** pokazuje spektralne linije, apsorpcione ivice i masene apsorpcione krive za svaki od ovih elemenata u spektralnoj regiji K apsorpcione ivice i linije gvoždja. Efekat svakog matričnog elementa na intenzitet $Fe K_{\alpha}$ mora biti razmatran preko tri fenomena: 1) Apsorpcija onog dela primarnog x-zračenja koje najefikasnije eksituje $Fe K_{\alpha}$, što će biti za talasnu dužinu na kratkotalasnoj strani uz samu K apsorpcionu ivicu;



Slika 10. Specifični efekti apsorpcije – pojačanja nekih matričnih elemenata na $Fe K_{\alpha}$ intenzitet.

2) apsorpcija Fe K_{α} linije; i 3) pojačanje Fe K_{α} linije matričnim linijama koje imaju teške dužine na kratkoj strani K ivice gvoždja. Poštujući apsorpciju primarnog x-zračenja, na svim teškim dužinama na kratkotešnoj strani K ivice gvoždja, apsorpcija Mn je otprilike ista kao i Fe, apsorpcija cerijuma je značajno veća, hroma i olova apsorpcija je značajno niža, i apsorpcija aluminijuma je vrlo niska. Apsorpcija Co i Ni je vrlo niska u kritičnom regionu unutar $\sim 0,15 \text{ \AA}$ i približno $0,25 \text{ \AA}$ od K granice gvoždja, ali ona se diže na istu vrednost kao i za Fe na kraćim tešnim dužinama. S obzirom prema mnogo važnijoj apsorpciji Fe K_{α} radijacije, Al, Mn, Fe, Co i Ni svi imaju otprilike istu, vrlo nisku apsorpciju. Olovo, hrom, i naročito cerium imaju mnogo višu apsorpciju. S obzirom na pojačanje, Al, Cr, Mn, Ce i Pb nemaju spektralne linije na tešnim dužinama bilo gde uz kratku stranu K granice Fe, i zbog toga ne pojačavaju Fe K_{α} . Co K_{β} i Co K_{α} linije ogradijuju K granicu gvoždja, sa Co K_{β} na kratkoj strani; dakle Co umereno pojačava Fe K_{α} . Ni K_{α} i Ni K_{β} linije leže na kratkoj strani K ivice gvoždja, i Ni snažno pojačava Fe K_{α} . Čisti efekat svakog od ovih matričnih elemenata na intenzitet Fe K_{α} može biti predstavljen u terminima njegovog predvidjenog efekta baziranog na ranijoj diskusiji kao poređenje sa intenzitetom izračunatim iz jednačine (9.) to je:

$$\frac{(I_{FeK_{\alpha},M})_{predvioteno}}{W_{Fe,M} \cdot I_{Fe,K_{\alpha},Fe}} = R$$

Aluminijum. $R \gg 1$ zbog vrlo niske apsorpcije primarne i Fe K_{α} radijacije i u prkos odsustvu bilo kakvog pojačanja spektralnih linija (snažna pozitivna apsorpcija ili prividan efekat pojačanja).

Hrom. $R \ll 1$ zato jer visoka apsorpcija Fe K_{α} preteže nešto nižu apsorpciju primarnog x-zračenja (snažni negativni apsorpcioni efekti).

Mangan. $R \approx 1$ zato jer Mn ima uglavnom isti apsorpcioni koeficijent kao gvoždje za primarno i Fe K_{α} zračenje što uzrokuje da nema pojačanja (apsorpcioni efekti pojačanja su u velikoj meri odsutni, neutralna matica).

Gvoždje. $R=1$

Kobalt. R je nešto veći od 1. Apsorpcija primarnog zračenja unutar $\sim 0,15 \text{ \AA}$ od kratke strane K granice gvoždja je vrlo niska, i Co K_{β} pojačava Fe K_{α} (kombinacija pozitivne apsorpcije i blagog pojačanja).

Nikl. $R \gg 1$ zato jer je apsorpcija primarnog zračenja unutar $\sim 0,25 \text{ \AA}$ od kratke strane K ivice gvožđa vrlo niska i Ni K_α i Ni K_β linije pojačavaju Fe K_α (kombinacija pozitivne apsorpcije i snažnog pojačanja).

Cerium. $R \ll 1$ zbog vrlo visoke apsorpcije primarnog i Fe K_α zračenja i odsustva pojačanja (snažna negativna apsorpcija).

Olovo. $R < 1$. Efekat olova je sličan kao za cerium, osim što je apsorpcioni koeficijenat olova niži u ovom spektralnom regionu (relativno snažna negativna apsorpcija).

Sekundarni apsorpcioni efekti pojačanja

Mitchell i Kellam su opisali pet sekundarnih efekata koji mogu primetno uticati na predviđanje efekta za par analit - matrični elemenat na bazi nespecifičnih i specifičnih efekata baš opisanih.

Slika 11. ilustruje sekundarne efekte, upotrebljavajući Fe K_α kao liniju analita. Za sve krive, Fe K_α je mereno u **uzorcima** sastavljenim od iste koncentracije gvožđa (10%) u matrici P koja sadržava različite odnose specifičnog matričnog elementa B i drugog matričnog elementa (M-B). **Slika 11.A** pokazuje sekundarne apsorpcione efekte na apsorpcionom efektu hroma (element P) na Fe K_α .

Sledi rečnik simbola i termina korišćenih u diskusiji:

A je analizirani elemenat,

B je specifični matrični elemenat čiji će efekat na analit biti razmatren kao funkcija raznih matričnih kompozicija,

M je celu matricu - sadrži ceo uzorak osim analita,

M-B je matrica isključujući elemenat B: to je elemenat čiji ćemo uticaj razmatrati na apsorpcioni efekat pojačanja P na A.

M/ρ je maseni apsorpcioni koeficijenat za liniju analita, osim uče dator.

Leka matrica je ona u kojoj je $(M/\rho)_{M-B} < (M/\rho)_A$

Neutralna matrica je ona u kojoj je $(M/\rho)_{M-B} \approx (M/\rho)_A$

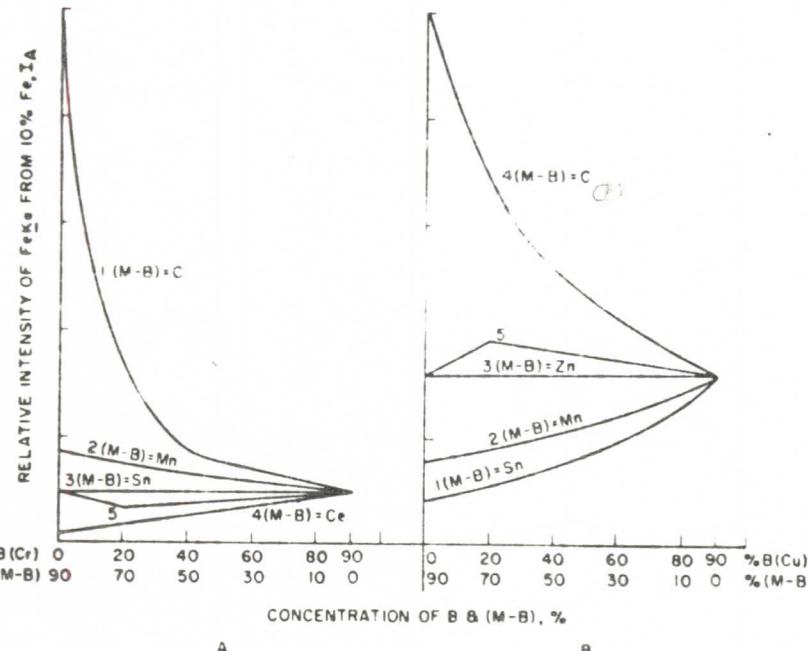
Teška matrica je ona u kojoj je $(M/\rho)_{M-B} > (M/\rho)_A$

Ekvivalentna matrica je ona u kojoj je $(M/\rho)_{M-B} \approx (M/\rho)_B$ to je ona matrica u kojoj elemenat P i ostatak matrice imaju otprilike isti apsorpcioni koeficijenat za liniju analita.

Sekundarni apsorpcioni efekti

Ranije je pokazano da hrom ima snažan negativan apsorpcioni efekat

na intenzitet Fe K α . Kada su opet drugi elementi prisutni u matrići, apsorpcioni efekat postaje mnogo kompleksniji. Slika 11.A pokazuje uticaj različitih elemenata (M-B) na negativni apsorpcioni efekat hroma (element B) na intenzitet Fe K α .



Slike 11. Sekundarni efekti apsorpcije - pojačanja. A. Sekundarni apsorpcioni efekti hroma na Fe K α intenzitet u prisutnosti nekoliko drugih matričnih elemenata. B. Sekundarni efekti pojačanja hroma na Fe K α intenzitet u prisutnosti nekoliko drugih matričnih elemenata.

Mitchell i Kellam definisali su pet sekundarnih apsorpcionih efekata:

1. Preterana apsorpcija (kriva 1) dešava se u vrlo jakim matričama, gde je $(MIP)_{M-B} \ll (MIP)_B \gg (MIP)_A$. Apsorpcija Fe K α od ugljenika ($MIP=11$) je tako mnogo manja nego za hrom ($MIP=490$) da, kako hrom progresivno zamenjuje ugljenik u matrići, apsorpcija Fe K α od hroma se pojavljuje preterano snažna; intenzitet Fe K α je prisiljen da opada mnogo većom brzinom nego što je bilo očekivano.
2. Normalna apsorpcija (kriva 2) javlja se u neutralnim matričama, gde je $(MIP)_{M-B} \approx (MIP)_A$. Hrom ima otprilike isti apsorpcioni efekat na Fe K α u prisutnosti mangana ($MIP=64$) kao i u prisustvu gvoždja ($MIP=73$).
3. Poništavanje apsorpcije (kriva 3) javlja se u ekvivalentnoj matrici gde $(MIP)_{M-B} \approx (MIP)_B$. Zamena kalaja ($MIP=457$) sa hromom ($MIP=490$) ima relativno mali efekat na intenzitet Fe K α .

Očekivan pao intenziteta Fe K_{α} pri porastu koncentracije hroma se ne dešava.

4. Obrtanje apsorpcije (kriva 4) se javlja u teškoj matrići, gde je $(M/P)_{M-B} \gg (M/P)_B > (M/P)_A$. Očekivana redukcija u intenzitetu linije analita uzrokovana prisustvom specifičnog matričnog elementa B visokog apsorpcionog koeficijenta za liniju analita, može stvarno postati jedan prividni efekat pojačanja preko promene matrične kompozicije. To je uvek slučaj kada, koncentracija B raste, zamenjujući ostatak matrice koji ima mnogo višu apsorpciju nego B. Kako hrom ($M/P=490$) zamenjuje cerijum ($M/P=636$) matrična apsorpcija Fe K_{α} stvarno opada.

5. Menjanje toka apsorpcije - pojačanja

(kriva 5) javlja se u srednjeteškim maticama gde je $(M/P)_{M-B} > (M/P)_B > (M/P)_A$. Na niskim koncentracijama B, B apsorbuje radijaciju linije analita. Kako koncentracija B raste, zamenjujući u matrici element sa nešto višom apsorpcijom nego što je njegova, dolazi do neznatnog prividnog pojačanja. Ovaj fenomen može biti očekivan za Fe K_{α} u matrici od hroma (element B, $M/P=490$) i joda, (element M-B, $M/P=527$).

Sekundarni efekti pojačanja

Ranije je već spomenuto i pokazano da Ni ima snažan efekat pojačanja na intenzitet Fe K_{α} . Isto je primenjivo i za Cu; Cu K_{α} i Cu K_{β} leže na kratkotrasnoj strani blizu K apsorpcione granice gvoždja.

Kada su prisutni drugi elementi u matrici, efekat pojačanja postaje mnogo kompleksniji. Slika 11.B pokazuje uticaj različitih elemenata (M-B) na efekat pojačanja bakra (element B) na intenzitet Fe K_{α} . Mitchell i Kellam su definisali pet sekundarnih efekata pojačanja, analogno sa pet sekundarnih apsorpcionih efekata, već opisanih.

1. Preterano pojačanje (kriva 1) javlja se u teškoj matrici, gde je $(M/P)_{M-B} \gg (M/P)_B \approx (M/P)_A$. Zameni kalaja ($M/P=457$) sa bakrom ($M/P=99$) rezultira ne samo prvim pojačanjem preko eksitacije Fe K_{α} od Cu K_{α} i Cu K_{β} , već i dodatkom prividnog pojačanja preko redukcije matrične apsorpcije Fe K_{α} .
2. Normalno pojačanje (kriva 2) javlja se u neutralnim maticama, gde je $(M/P)_{M-B} \approx (M/P)_A$. Apsorpcija linije analita (Fe K_{α}) je otprilike ista i za Cu ($M/P=99$) i za Mn ($M/P=64$).

Takodje, apsorpcija pojačavajućih linija (Cu K_α i Cu K_β) je otprilike ista i za gvoždje ($Mf = 324$ za Cu K_α je 324) i za Mangan ($Mf = 284$ za Cu K_α je 284). Dakle, Cu ima otprilike isti efekat pojačanja na Fe K_α u prisutnosti mangana kao i u prisutnosti samog gvoždja.

3. Poništavanje pojačanja (kriva 3) javlja se u nekim ekvivalentnim matricama gde je $(Mf)_{M-B} \approx (Mf)_B$. Zamena cinka ($Mf=109$) sa bakrom ($Mf=99$) ima relativno mali efekat na apsorpciju linije Fe K_α , i Cu K_α i Zn K_α pobudjuju Fe K_α sa otprilike istom efikasnošću, kao što radi Cu K_β i Zn K_β . Očekivan porast u intenzitetu Fe K_α na porast koncentracije bakra se ne javlja.
4. Obrtanje pojačanja (kriva 4) javlja se u vrlo lakinim matricama gde je $(Mf)_{M-B} \ll (Mf)_B \approx (Mf)_A$. Očekivano pojačanje intenziteta linije analita uzrokovano prisustvom specifičnog matričnog elementa B koji ima snažnu spektralnu liniju blizu kratkotalasne strane apsorcione ivice analita, može stvarno postati jedan apsorpcioni efekat kroz promenu u matričnoj kompoziciji (sastavu). Ovo je slučaj kada koncentracija B raste i zamjenjuje matricu koja ima mnogo manju apsorpciju od B. Kako bakar ($Mf=99$) zamjenjuje ugljenik ($Mf=11$), matrična apsorpcija Fe K_α raste tako mnogo da preteže pojačanje sa Cu K_α .
5. Promena toka apsorpcije - pojačanje (kriva 5) javlja se u srednjelakinim matricama, gde je $(Mf)_{M-B} < (Mf)_B \approx (Mf)_A$. Na niskim koncentracijama B-a, B pojačava radijaciju linije analita. Kako koncentracija B raste, zamjenjujući matricu koja ima nešto nižu apsorpciju nego B, to uzrokuje negativni apsorpcioni efekat. Ovaj fenomen može biti očekivan za Fe K_α u matrici bakra (element B, $Mf=99$) i kobalta (element M-B, $Mf=81$).

VELIČINA ZRNA, HETEROGENOST I EFEKTI POVRŠINSKE TEKSTURE

Izvodjenje osnovnih jednačina pobudjivanja (5.), pretpostavlja pobudjivanje na homogenom i glatkom uzorku. Ovo znači da relativno tanak površinski sloj uzorka koji emituje karakteristične x-zrake

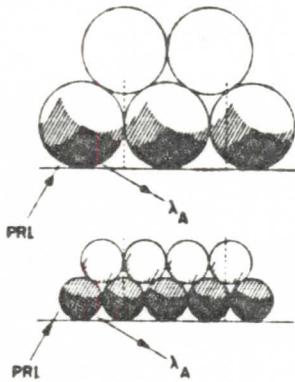
sadrži sve prisutne elemente u uzorku homogeno rasporedjene u njihovim pravim odnosima koncentracija. Za praškove ili čvrste polikristale kažemo da će biti homogeni ili heterogeni prema tome da li sve čestice (zrnca ili kristalići) imaju isti hemijski sastav ili je materijal smeša čestica koje imaju dva ili više sastojaka. Za praškove kažemo da imaju uniformnu ili neuniformnu veličinu čestica prema tome da li sve čestice imaju istu veličinu ili je materijal smeša čestica različitih veličina. Distribucija veličine čestica je kriva koja pokazuje relativne brojeve čestica svake prisutne veličine - prilično slično raspodeli odbroja.

Na intenzitet emitovane linije analita može uticati veličina čestica i distribucija veličine čestica u prašku ili briketu (presovani materijal) ili u polikristalima - čak iako je sastav homogen.

Intenzitet linije analita može biti uslovljen heterogenošću sastava čak iako je veličina zrna uniformna. Ovi efekti rastu kada je uzorak neuniforman s obzirom na sastav ili veličinu zrna preko rastojanja otprilike istih kao dužina putanje radijacije emisione linije analita. U praškastim uzorcima koji imaju neuniformnu veličinu zrna, segregacija se može desiti u veličini, a u heterogenim praškovima segregacija se može desiti u gustini. Intenzitet emitovane linije analita može takođe biti uslovljen površinskom tekstrom masivnih krutih tela, čak iako su sastav i veličina zrna uniformni. Emitovani intenzitet je uslovljen ne samo hrapavošću površine, već i orijentacijom glaćajućih i polirajućih otiska u odnosu na pravac primarnih i sekundarnih x-zraka. Jasno, ako je sastav homogen i ako veličina zrna, distribucija veličine zrna i/ili tekstura površine varira duž uzorka i standards, mereni intenziteti linije analita će verovatno biti različiti u odnosu jedan na drugi.

Veličina efekta raste kako heterogenost i neuniformnost (nejednolikost) uzorka i talasna dužina linije analita rastu. Slika 12. pokazuje delove dva krajnja sloja čestica u prašku (ili briketu ili polikristalu) uzorka koji imaju velike i male čestice, respektivno. Unutrašnjost osenčene oblasti u svakoj čestici predstavlja zapreminu prodiranja primarnog zraka - tj. zapreminu u kojoj

se generiše x-zračenje linije analita. Oblast u još većoj senci predstavlja zapreminu iz koje x-zračenje linije analita može izbiti, tj. efektivnu zapreminu.



Slika 12. Delovi dva krajnja sloja čestica u praškastim uzorcima koji imaju velike i male čestice, respektivno, pokazuju zapreminu prodiranja primarnih x-zraka (oblast u senci) i efektivnu zapreminu (oblast u tamnijoj senci) iz koje x-zračenje linije analita još može izbiti.

Za veće čestice na slici, samo približno $1/3$ zapreme je efektivna, za manje čestice, približno $2/3$. Za vrlo male čestice, unutrašnjost zapreme u spoljnem sloju i možda nekoliko dubljih slojeva mogli bi biti efektivni. Za viši operativni napon **rendgen. cevi**, biće veća i eksitaciona zapremina. Kraća telesna dužina linije analita doće efektivnu zapremenu bližu eksitacionoj, a za dužu će biti efektivna zapremina manja. Opšte, veličina zrna ne bi trebalo da je veća od (i trebala bi biti suštinski manja od) efektivne zapreme za najveću merenu telesnu dužinu. Slična razmatranja su primenjiva i na površinsku repavost krupnih čvrstih uzoraka.

De Jongh opisuje tri posebna efekta veličine zrna za dvofazne heterogene praškove: U efektu veličine zrna, analit je prisutan samo u jednoj fazi i obe faze imaju suštinski iste masene apsorpcione koeficijente za liniju analita. U takvim sistemima, na intenzitet linije analita utiču samo relativne veličine čestica dve faze, tj. stvarni deo faze analita u efektivnom uzorku sloju. Ovaj efekat je najsnazniji kada je dužina putanja radijacije linije analita u uzorku manja od prosečne veličine zrna. U "intermineralnom efektu" analit je prisutan samo u jednoj fazi ali dve faze imaju suštinski različite apsorpcione koeficijente za liniju analita. Intenzitet linije analita zavisi ne samo od veličine zrna, već takođe i od relativnih apsorpcionih koeficijenata. U "mineraloškom efektu" analit je prisutan u obe faze, koje imaju različite apsorpcione koeficijente za liniju analita. Efekat je sličan intermineralnom efektu, ali je kompleksniji. Veličina zrna i efekti heterogenosti mogu biti tretirani matematički i pronađeni su matematički met-

di za njihovu obradu. Kao i efekti pojačanja - apsorpcije, efekti veličine čestica postaju manje snažni kako debljina uzorka opada ispod beskonačne debljine. Rhodes je pronašao da su efekti veličine zrna prosto i brzo primenjivi kada se u uzorcima sreću jedan od tri ili više kriterijuma.

1) Kriterijum tankog uzorka, $m(M/\rho) \leq 0,1$ gde je m masa po jedinici površine (g/cm^2), a (M/ρ) je suma masenih apsorpcionih koeficijenata (cm^2/g) uzorka za primarno i zračenje linije analita (jednačina 3);

2) Jednoslojni kriterijum, tj. čestice su distribuirane ne dublje od jednog sloja;

3) Kriterijum male zaprinoske pakovanja - gustine t.j. čestice su distribuirane u medijumu niskog rednog broja Z koji daje oblast jednaku ne više od jednog sloja čestica u istoj oblasti.

Poslednjih dva kriterijuma zahtevaju da svaki primarni foton produži u uzorak prodje kroz ne više od jedne čestice i svaki foton linije analita mora proći samo kroz svoju originalnu česticu. Za takve uzorce intenzitet linije analita I_A je dat sa

$$\frac{I_A}{A} = S_A P_A m_A \quad (10.)$$

gde je S_A osetljivost (sensitivnost) analita (odbroj/s za $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), m_A je masa analita za jedinicu površine ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) i P_A je faktor veličine zrna dat kao

$$P_A = \frac{1 - \exp(-M'_A d)}{M'_A d}$$

gde je M'_A suma linearnih apsorpcionih koeficijenata (cm^{-1}) emitujućih čestica za primarno i zračenje linije analite, i d je veličina (cm) ovih čestica. Formula ne uzima u obzir interčestичne efekte. Jednačina (10.) je verifikovana eksperimentalno za monoslojeve smeša čestica dolomita ($\text{CaCO}_3 \times \text{FeCO}_3$) i pirita (FeS_2) u kojima pojedine čestice variraju u veličini od skoro nepruzirnih za Fe K_{α} do skoro pravidnih za Fe K_{β} . Jednačina (10.) je posebno korisna za uzorce koji se dobijaju nanošenjem na podlogu i sadrže čestični materijal filtriran iz tečnosti ili gasova na filter papir, ili isušen iz tečnosti na različite podloge.

Tekstura površine može imati jedan od tri ili više osnovnih efekata:

1) Dužina putanja primarnog i zračenja linije analite može unutar uzorka varirati od tačke do tačke.

2) Zato jer mereno x-zračenje linije analite napušta površinu na približno 90° prema upadnom primarnom x-zračenju pa su mogući efekti:

kti prekrivanja i zakljanjanja linija.

3) Konačno, ekstremna grubost površinske topografije može bitno uticati na efektivno rastojanje izmedju mete x-cevi i uzorka. Ovi efekti postaju progresivno snažniji kako: 1) talasna dužina linije analita raste; 2) maseni apsorpcioni koeficijent uzorka za primarno, i još važnije za zračenje linije analita raste; 3) talasna dužina linije mete x-cevi raste. Treća stavka primenjiva na Cr K_α i Rh, Pb i Ag L linije, ali samo onda kada linije mete daju dominantni doprinos pobudjivanju linije analita.

METODI KVANTITATIVNE ANALIZE

Uvod

Ovo i sledeće poglavlje su posvećeni opštim metodima i tehnikama spektrometrijske analize x-zraka.

Lucas - Tooth i Pyne daju najbolji predgovor kvantitativnoj analizi: "Rendgenski fluorescentni spektrometri koji se mogu danas nabaviti, imaju vrlo visoku unutrašnju reproducibilnost. Nije uvek bilo moguće prevesti ovu reproducibilnost u analitičku tačnost istog reda veličine. Da bi se to postiglo, neophodno je prvo imati set (skup) kalibracionih standarda čiji je hemijski sastav poznat do visokog stepena tačnosti i drugo, biti u stanju naći načina da se izbegnu zbumujući interelementni efekti."

Već je pokazano da, kada ne bi bilo efekata matriце, intenzitet linije analita $I_{A,M}$ od analita A u debelom uzorku koji ima matriцу M bio bi prosto funkcija težinskog udela A u M i intenziteta linije analita $I_{A,A}$ od čistog elementa, tj.

$$I_{A,M} = I_{A,A} \cdot W_{A,M}$$

Već je ukazano da je najvažnija stvar analitičkog metoda ili strategije, eliminisati, minimizirati, zaobići ili korigovati efekte matriće, tj. efekte pojačanja apsorpcije. Ipak, ovo nije nužno jedini cilj analitičkog metoda. Vršeni su pokušaji potpune spektrohemijske analize korišćenjem i upotrebom podataka o intenzitetu kao analitičkih podataka sa celokupnim matematičkim operatom. Izračunavanje zahtevno poznavanje: 1) distribucije intenziteta po talasnim dužinama u primarnom snopu x-zraka; 2) efikasnost konverzije svake talasne dužine u liniju analita; 3) apsorpcioni koeficijent za svaku primarnu talasnu dužinu i za liniju analita; 4) efikasnost konverzije svake primarne talasne dužine na liniju svakog matričnog elementa koji može da pobudi liniju analita; 5) apsorpcioni koeficijent uzorka za svaku od tih linija; 6) konverzione efikasnosti svake od tih linija na liniju analita; i 7) efikasnost spektrometra /kolimatora, kristala, detektora, putanja/ na transmisiju, difrakciju i detekciju linije analita. Očigledno, proročuni su izuzetno kompleksni i apsolutne metode su imale do sad samo delimičen uspeh. Čak i tada ovo je bilo postignuto samo sa prostim sistemima koji imaju relativno malo komponenata a i tada sa pojednostavljajućim pretpostavkama.

Drugi pristupi problemu pojačanja - apsorpcije su bili uspešniji. Većina ovih metoda uključuje kalibracione standarde. Rendgen: spektrometrijska analiza je još u najvećoj meri kalibracioni metodii podaci o intenzitetu se prevode u analitičke koncentracije upotrebom kalibracionih kriva ili matematičkih relacija izvedenih na osnovu merenja standarda. Mnoge rendgen: spektrometrijske analitičke metode mogu biti klasifikovane u osam kategorija poštujući njihov osnovni pristup prema redukciji efekata apsorpcije - pojačanja.

1. Metodi dodavanja i razredjivanja standarda. Koncentracija analita se menja kvantitativno u samom uzorku. U određenom smislu, uzorak podvrgnut jednom ili većem broju kvantitativnog dodavanja ili pak razredjivanja koncentracije analita ustvari daje sopstvene standarde u sopstvenoj matriци.
2. Metodi tankog filma. Uzorci su napravljeni tako tankim, da, su efekti pojačanja - apsorpcije stvarno zanemarljivi.
3. Metod matričnog razredjivanja. Matrica svih uzoraka se izjednačuje ili razređuje na takav sastav da je efekat matrice određen razredjivačem.
4. Metodi poredjenja standarda. Intenzitet linije analita datog uzorka se poredi sa intenzitetom iste linije datog standarda koji ima istu formu kao i uzorak i koncentraciju koja je što bliže koncentraciji uzorka i matrice.
5. Interna standardizacija. Metod poredjenja standarda se poboljšava kvantitativnim dodavanjem svim uzorcima jednog unutrašnjeg - standardnog elementa koji ima eksitaciju, apsorpciju i karakteristike pojačanja slične analitu u određenoj matrici. Kalibraciona funkcija uključuje odnos intenziteta linije analita i internog standarda.
6. Standardizacija sa resejanim x-zracima. Intenzitet rasejanih primarnih x-zraka na uzorku se koristi za korekciju apsorpciono - pojačavačkih efekata.
7. Eksperimentalna korekcija. Različite specijalne tehnike su bile izmišljene da bi se minimizirali ili kompenzovali efekti apsorpcije - pojačanja.
8. Matematička korekcija. Apsorpciono - pojačavacki efekti su korigovani matematički, upotrebom eksperimentalno određenih parametara.

Većina ovih metoda redukuje takođe i greške drugih izvora. Jenkins i de Vries klasificuju kvantitativne rendgen: spektrometrijske me-

tode u četiri kategorije i daju procenu takvih analiza združenih u svakoj kategoriji: 1) "in - type" metodi, u kojima se uzorak analizira u istoj formi koju imaju i korišćeni kalibracioni standardi (70%); 2) tečnost - rastvor i čvrsto - rastvor (fuzija) metodi (15%); 3) apsorpciono korekcioni metodi, uključujući internu standardizaciju, standardizaciju sa rasejanim x-zracima i metod odnosa (5%); i 4) matematički korekcioni metodi (10%). Ovi naučnici su takođe dali tabelu referenci za primenu ova četveri generalna metoda na analize deset klasa materijala: titanijum, gvoždje, nikal, bakar, cirkonijum i legure bazirane na uranijumu, laki metali, plemeniti metali i šljake.

Kalibraciona standardizacija

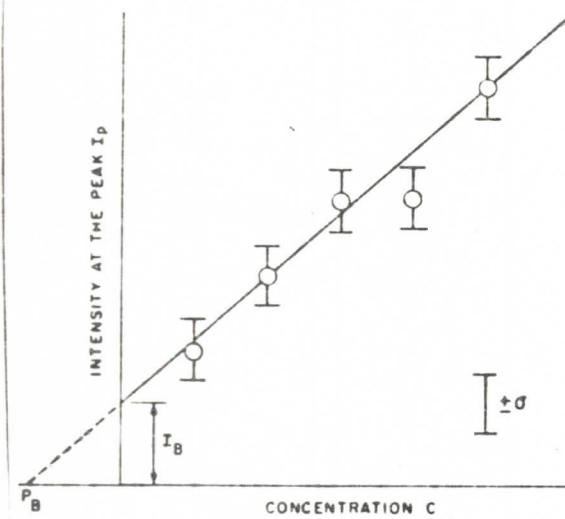
Principi

Sa izuzetkom metoda dodavanja i razredjivanja standarda, svi analitički spektrometrijski metodi koji se zasnivaju na sekundarnoj emisiji x-zraka koji se danas obično koriste, bazirani su na poređenju merenih intenziteta linije analita uzorka i jednog ili više standarda. Ovo se primenjuje čak i na metode dodavanja i razredjivanja standarda ako se tretira koncentrisani ili razredjeni uzorak kao standard. Standardi moraju biti slični uzorcima s obzirom na: 1) fizičku formu - čvrsto, briket, prašak, produkt fuzije (sjedinjavanje) rastvor ili uzorku koji se nalazi na Mylar-u, filter papiru, jonsko-izmenjivačkoj membrani itd. 2) koncentraciju analita; 3) matrični sastav; i 4) fizičke karakteristike, kao što je završna obrada površine, veličina zrna i gustina pakovanja.

U fitovanju (postupnom poboljšavanju) plitke krive tačaka, merenim podacima u standardima, uopšte se uzima da je najbolja kriva određena metodom najmanjih kvadrata. To je kriva za koju je suma kvadrata devijacija individualnih tačaka krive minimalna. Tačnost analiza je moguća sa prostim kalibracionim metodom - intenzitet linije analita u funkciji koncentracije - ako efekat matrice nije ozbiljan, ili ako je ozbiljan onda ako je oblast koncentracije analita male i standardi veoma slični uzorcima. U drugim slučajevima, kalibracioni metod mora biti dopunjeno jednim od drugih bazičnih pristupa - interna standardizacija, tanki film razredjenje, rasejanje, matematička korekcija ili specijalni eksperimentalni metodi.

Slika 13. pokazuje tipičnu rendgen. spektrometrijsku krivu. Ako mereni intenziteti nisu korigovani za fon (pozadinsko zračenje),

kriva neće proći kroz koordinatni početak (nula koncentracije i intenziteta) već preseca osu intenziteta na vrednosti koja odgovara intenzitetu fona, kao što se vidi. Slika ilustruje jedan metod merenja fona - ekstrapolacijom. Na drugi način, fon može biti meren za svaki standard posle čega se crtaju neto intenziteti. U tom slučaju kriva prolazi kroz koordinatni početak. Slika takođe ukazuje na preciznost merenih intenziteta i daje položaj tačke sa sistematskom greškom.



Slika 13. Tipična kalibraciona kriva.
Vrednost I_B odgovara fonu zračenja.

Analize mogu biti izvedene merenjem intenziteta linije analita u uzorku i primenom ovoga intenziteta na kalibracionu krivu za grafičko određivanje analitičke koncentracije. Na drugi način, matematički kalibracioni faktor može biti izведен iz krive ili pak iz samih podataka. Na primer, na slici 13.

$$I_p = m C + I_B$$

gde je m nagib krive i može služiti kao kalibracioni faktor

$$m = \frac{I_p - I_B}{C}$$

jedinica za m je odbroj u sekundi za jediničnu koncentraciju (% , mg/ml, μ g/cm², itd.). Tada je koncentracija analita data preko neto intenziteta merenog u uzorku:

$$C = \frac{I_p - I_B}{m}$$

Ako je za kalibracionu krivu neto intenziteta u funkciji koncentracije poznato da je linearne i da prolazi kroz koordinatni početak, u principu je dovoljan jedan standard da je definiše. Ipak, za široku oblast koncentracija, malo analitičara bi bilo koji ne bi radi li se sa tri standarda. Linearne kalibracione krive intenziteta linije analita u funkciji koncentracije obično se javljaju za analite u malim koncentracijama ili ukupnom malom količinom u matricama koje imaju niske apsorpcione koeficijente. Tipovi uzoraka koji će verovatno imati linearnu kalibracionu krivu uključuju sledeće: 1) tanke filmove; 2) uzorke na podlozi koji imaju male totalne količine analitičkog materijala na filter papiru, Mylar-u, jonsko - izmenjivačkoj podlozi itd.; 3) elemente u tragovima u plastikama, hidrokarbonatima i drugim matricama malog rednog broja elemenata Z; 4) male a možda i glavne konstituente u razredjenim, rastopljenim i rastvorenim uzorcima; 5) analite u tragovima u njihovim originalnim matricama.

Kalibracione krive ne mora biti linearne da bi bila od analitičke vrednosti, mada je naravno linearnost poželjna. Više standarda je potrebno za crtanje nelinearne krive nego za linearnu krivu i za veću krivinu je potrebno više standarda. Ako je oblast koncentracija analita koja nas interesuje mala i zauzima samo kratki segment nelinearne krive, i ako se može postići da standardi blizu uokviruju ovaj segment, to je često moguće prosto pretpostaviti da je dat interval linearan. Umeren do visok pad nagiba je poželjan tako da malom intervalu koncentracije odgovara relativno veliki interval u intenzitetu linije analita. U prvoj aproksimaciji nagib je inverzno proporcionalan masenom apsorpcionom koeficijentu matrice za liniju analita, tj. za veću matričnu apsorpciju nagib je blaži. Jenkins ukazuje da nagib i nivo fona takodje grubo зависи od tlašne dužine linije analita. Kratkotlašna oblast ($\leq 1 \text{ } \mu\text{m}$) se karakteriše umerenim nagibom i visokim fonom, a dugotlašna oblast ($3-20 \text{ } \mu\text{m}$) niskim nagibom i fonom. Oblast srednjih tlašnih dužina je najpogodnija jer ima visok nagib i nizak fon. Dopšte, za linearnu kalibracionu krivu, osetljivost analitičke metode je veća što je oštrijii nagib i intenzitet fona manji.

Intenzitet linije može biti određivan bilo preko apsolutne visine pike ili pak kao neto intenzitet u zavisnosti od zadatog sistema. U svim slučajevima, kalibracione funkcije mogu biti korištene grafički, ili pak mogu biti matematički određeni kalibracioni faktori.

Uopšte, odnosi intenziteta daju pouzdanije analitičke rezultate od apsolutnih intenziteta i porast ove pouzdanosti obično više nego kompenzuje naraslu grešku odbroja. Liebhofsky i njegovi koautori idu tako daleko da tvrde da poredjenje odnosa intenziteta za standard i nepoznatu velečinu može kompenzovati sve teškoće u rendgenskoj emisionoj spektrografiji, ako su standard i nepoznata veličina (nepoznati uzorak) fizički i hemijski identični, situacija koja se najčešće lako postiže kada su uzorci homogeni. Mada nema univerzalno prihvaćene konvencije, najveći broj istraživača crta rendgen spektrometrijsku kalibracionu krivu sa intenzitetom ili odnosom intenziteta na ordinati i koncentracijom ili količinom na apscisi, kako je pokazano na slici 13.

Specijalni kalibracioni metodi

Metod jednog standarda

Kada uzorci X imaju vrlo usku oblast koncentracije analita C, ograničenu koncentracijom analita standarda S, sledeća prosta proporcionalnost dosta razumno važi za merene neto intenzitete.

$$I_x / I_s = C_x / C_s \quad (11.)$$

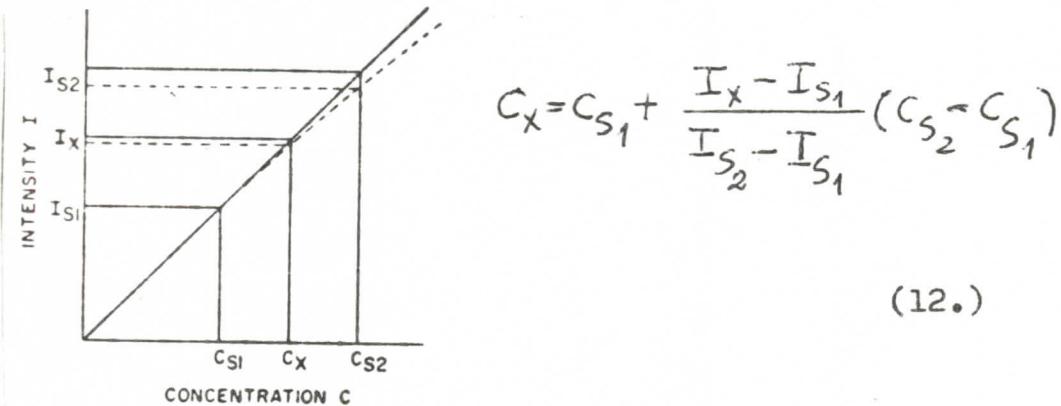
Dalje utvrđivanje ovog metoda je "korigovani metod jednog standarda". Pretpostavimo da treba da se odrede sve komponente u određenom tipu legure. Dobija se nekoliko hemijski analiziranih uzoraka X, od kojih se jedan označava kao standard S. Skup kalibracionih krivih - jedna za svaki analit - se uspostavlja na sledeći način. Neto intenzitet linije analita se meri za svaki analit iz svakog analiziranog uzorka I_x' i iz standarda I_s . Tada za svaki analit u svakom analiziranom uzorku: 1) izračunavamo odnos intenziteta I_x' / I_s ; 2) koncentracija analita se računa metodom jednog standarda (jednačina (11.); 3) izračunavamo odnos rendgen.

i hemijske koncentracije C_x' / C_{HEM} . Za svaki od analiziranih uzoraka "neto gustina" se izračunava iz vrednosti C_x' za sve analite A i njihove gustine $\rho; \sum C_x' \rho$. Konačno, za svaki analit A se crta korekciona kriva $(C_x' / C_{HEM})_A$ kao funkcija neto gustine. Kriva za svaki analit ima toliko mnogo tačaka koliko ima analiziranih uzoraka X. Stoga procedura analize svakog uzorka je sledeća: za svaki analit, I_x i I_s se mere iz uzorka i standarda respektivno; I_x / I_s se računa; i C_x se izvodi iz jednačine (11.).

Neto gustina se računa za uzorak, $\sum(C_x \rho)_A$, i primenjuje na ko-rektivnu krivu za svaki analit A da bi se dobilo $(C_x' / C_{HEM})_A$ za svaki analit. Korigovana koncentracija analita je onda $[C_x(C_x'/C_{HEM})_A]$. Metodi jednog standarda su posebno pogodni za analize koje se vrše automatskim spektrometrima.

Metod dva standarda

Kada koncentracija analita u uzorku X leži izmedju onih u dva stan-darda S_1 i S_2 , a neto intenzitet I koji zavisi od koncentracije C , je suštinski linearna funkcija u intervalu ograničenom standardi-ma,



Slika 14. Metod dva standarda.

Pune linije na slici 14. pokazuju relacije intenzitet - koncen-tracija za metodu dva standarda za slučaj linearne kalibracione funkcije. Isprekidana linija pokazuje kako nelinearnost dovodi do greške. Drugi oblik jednačine za metod dva standarda je

$$\frac{[(I_{S_1}/I_{S_2})(C_{S_2}/C_{S_1})] - 1}{C_{S_2} - C_{S_1}} = \frac{[(I_{S_1}/I_X)(C_X/C_{S_1})] - 1}{C_X - C_{S_1}}$$

Metod binarnog odnosa

Metod binarnog odnosa je primenjiv na tri klase uzoraka: 1) oni u kojima su prisutna samo dva elementa A i B i oba se mogu odrediti rendgen. spektrometrijom - npr. legure olovo - kalaja; 2) oni u kojima samo dva elementa variraju u inače konstantnoj matrici - npr. indijum - galijum - arsenid, (InGa)As; i 3) oni u kojima samo dva elementa imaju atomski broj oko 19 (K) ili više i prisutni su u vrlo lakoj matrici - npr., mešavina hroma i srebrnog ok-sida. Klase 2 i 3 se mogu označiti kao pseudobinarni sistemi, koje

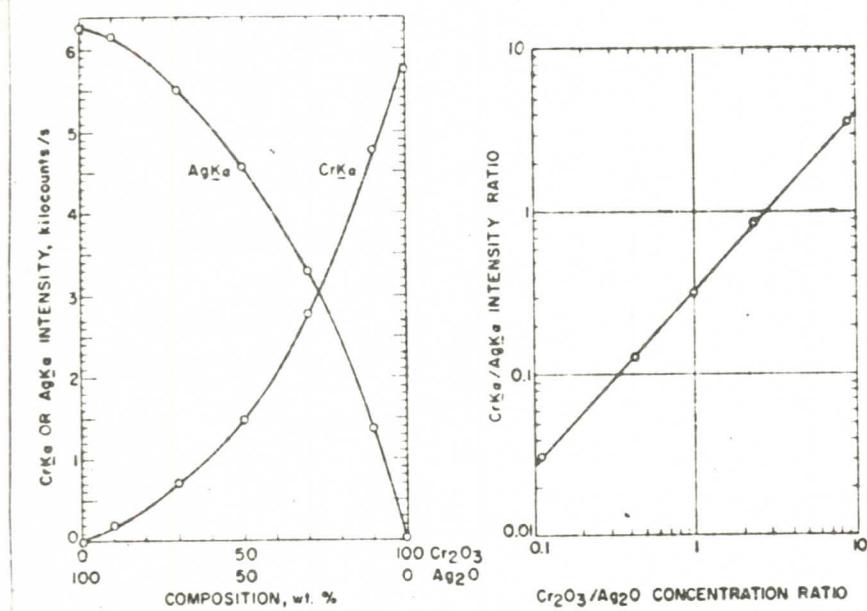
možemo definisati kao multikomponentne sisteme u kojima intenziteti linijski analita svakog od dva elementa u potpunosti zavise od sopstvene koncentracije i od drugog elementa, ili u kojima dva elementa variraju u koncentraciji u inače suštinski konstantnoj matrići. Za takve uzorke, neto intenziteti linijski analita elemenata A i B se mere iz svakog uzorka i standarda. Iz podataka standarda, ustanovljuje se kalibraciona kriva kao $\log_{10} (I_A / I_B)$ u funkciji $\log_{10} (C_A / C_B)$, gde su I i C neto intenzitet i koncentracija, respektivno. Metod ima mnogo prednosti. Ima veću osetljivost na promenu koncentracije nego konvencionalni metod $I = f(C)$, zato jer I_A raste kako I_B opada, i obrnuto. Kalibracione krive su uvek linearne, bez obzira kako mogu biti deformisane individualne krive ($I_A - C_A$ i $I_B - C_B$) tj., bez obzira koliko može biti snažan efekat uzajamnog pojačanja apsorpcije. Metod je neosetljiv na razumne varijacije u teksturi površine (poroznost, izgrebanost itd.), i takođe podataka obično leže na linearnoj kalibracionoj krivi binarnog odnosa, bez obzira koliko široko su one rasejane na individualnim krivama. Metod je neosetljiv za razumne varijacije površine uzorka i položaja i na površinsku konturu malih, nepravilno oblikovanih uzoraka i fabričkih delova. U mnogo slučajeva, standardi ne moraju neophodno imati istu fizičku formu kao uzorci. **Dopunska merenja, sem za dve linijske analite i njihov fon, nisu potrebne.** Principijelna manja metoda je neprimenjivost blizu ekstremnih koncentracija gde C_A / C_B i I_A / I_B teže nuli ili beskončnosti.

Metod je razvijen za legure volfram - renijum, bizmut - kalaj i niobium - kalaj; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CuO}$ mešavine praškova; (Ga, In) As i rastvore koji sadrže molibden i volfram. Slika

15. pokazuje efikasnost metoda primjenjenog na relativno nepovoljan sistem - smešu praškova Cr_2O_3 i Ag_2O . Evidentno je da su individualne krive, I u funkciji C, vrlo iskrivljene, ali kriva binarnog odnosa je linearna.

Za susedne elemente u periodnom sistemu, ili čak za elemente koji se razlikuju za ± 2 u atomskom broju, odnos intenziteta spektralnih linijskih je suštinski jednak odnosu koncentracije. Takav sistem odgovara krivi A na slici 8.A. Naravno, ista linija (K_A, I_B itd.) mora biti merena za oba elementa i nikako apsorpciona ivica uzorka, kristala ili detektora ne sme ležati izmedju merenih linijskih.

konzentracija rubidijum - **stroncijum** u mineralima su na ovaj način određivani za procenu geološke starosti, i metod je primenjivan i na legure bakar - cink (bronza), **wolfram - renijum i wolfram** - osmijum. U istovremenom određivanju bakra i žive u kompleksnim organskim jedinjenjima, Daugherty i drugi koriste kao kalibracione funkcije logaritam odnosa $Hg L\beta_{1,2}$ i $Cu K\alpha$ pika površine u funkciji koncentracije žive i logaritam inverznog odnosa u funkciji koncentracije bakra. Obe krive su bile linearne za o-100 mol % metalnih sastojaka.



Slika 15. Metod binarnog odnosa. Krive intenziteta u funkciji koncentracije za dva individualna elementa (levo) su uporedjene na krivoj binarnog odnosa (desno).

Metod uzajamnih standarda

Ovaj metod je primenjiv na supstance u kojima: 1) u matrici dominira jedan glavni konstituent; 2) ostali elementi su poznati, imaju relativno niske koncentracije i mogu se odrediti **rendgen** spektrometrijom; 3) može se smatrati da je suma koncentracija svih određenih elemenata 100%. Metod je bio primenjen na određivanje gvoždja (od 88 do 100%) i nekoliko drugih elemenata u sulfidnim meteorskim grumenčićima. Grumeni se rastvaraju u azotnoj kiselini, isparavaju do sušenja i zagrevaju da izbace sumpor trioksid i konvertuju svih osam elemenata u okside. U rezultujućim uzorcima,

$$C_{Fe} + \sum C_E = 100\% \quad (13.)$$

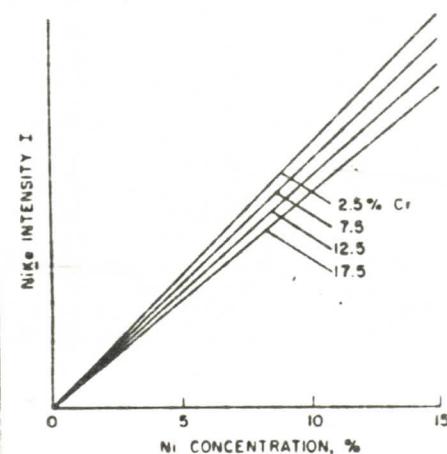
gde je C koncentracija oksida (težinski %) i E predstavlja svaki od sedam manje zastupljenih elemenata. Tada,

$$C_{Fe} = \frac{100}{1 + \frac{C_V}{C_{Fe}} + \frac{C_{Cr}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Co}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Ni}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Cu}}{C_{Fe}} + \frac{C_{Zn}}{C_{Fe}} + \frac{C_{As}}{C_{Fe}}} \quad (14.)$$

Sedam rđnih krivih odnosa intenziteta linijsa I_E/I_{Fe} u funkciji C_E su ustanovljene iz merenja sedam skupova binarnih smeša. Analiza se sastoji u merenjima intenziteta linijsa I_E svih osam elemenata iz uzorka, računanjem sedam I_E/I_{Fe} odnosa i primenom ovih odnosa respektivno na njihove radne krive za određivanje C_E/C_{Fe} , odnosa koncentracija. Ovi odnosi se zamenjuju u jednačinu (14.), koja tada daje C_{Fe} . Konačno, sedam C_E vrednosti se računaju iz njihovih respektivnih C_E/C_{Fe} odnosa.

Setovi kalibracionih krivih

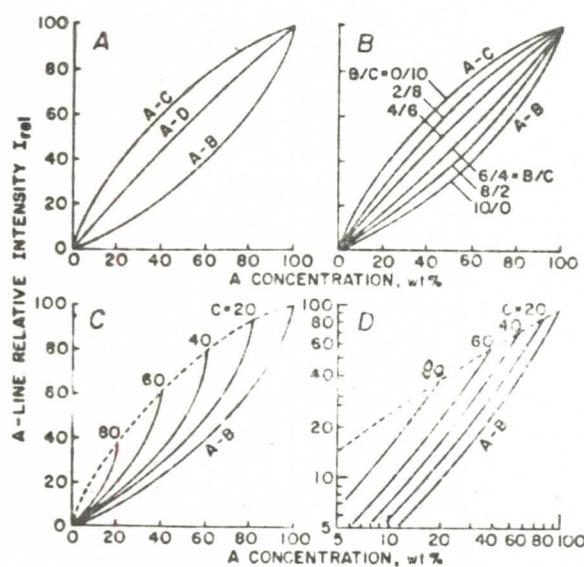
Kada intenzitet linije analita zavisi od koncentracije ne samo analita A, već takođe i od nekog elementa matrice B, skup kalibracionih krivih intenziteta A linije u funkciji A koncentracije može biti ustanovljen, svaka kriva za različitu koncentraciju B-e. Analiza za elemenat A zahteva prethodno određivanje elementa B. Intenzitet A linije se tada meri i primenjuje na pojedinu krivu $I_A - C_A$ za poznatu koncentraciju B. One koncentracije B koje nisu prikazane krivom, se tretiraju interpolacijom. Slika 16. pokazuje tipičan set krivih za određivanje nikla u nerdjajućem čeliku, svaka kriva za različitu koncentraciju hroma.



Slika 16. Set kalibracionih krivih za korekciju apsorpcionog efekta hroma na određivanje nikla u nerdjajućem čeliku.

U analizi petrojeskih produkata, mogu se koristiti setovi krivih, svaka kriva za različiti sastav osnove. Ova metoda zahteva da se razjasni priroda kalibracionih krivih uopšte.

Relacija izmedju intenziteta linijskog analita i koncentracije u binarnom sistemu je predstavljena linijom. Slika 17.A pokazuje kalibracione krive za intenzitet A linije u A-B, A-C i A-D binarnim sistemima. Oblik i odstupanje od linearnosti krivih zavisi od relativne apsorpcije A, B, C i D za primarno i naročito za zračanje A linije. Kada se ovi koeficijenti približno izjednače, krive se približavaju linearnosti i kongruentnosti (poklapaju).



Slika 17. Kalibracione krive za ternarni sistem (trokomponentni)
A. Kalibracione krive za individualne binarne sisteme. B. Kalibracione krive za A-B-C ternarni sistem za konstantne B/C težinske odnose. C. Kalibracione krive za A-B-C ternarni sistem za konstantnu C koncentraciju. D. Krive od C crtane na log-log mreži.

Relacija intenziteta linijskog analita i koncentracije u ternarnom sistemu je prikazana poljem u obliku sočiva. Na slici 17.A, intenziteti A linije za sve moguće sastave u A-B-C ternarnom sistemu leže izmedju krivih A-B i A-C. Slično tome, intenziteti A linije za sve moguće sastave u A-B-D i A-C-D ternarnom sistemu leže izmedju krivih, respektivno A-B i A-D, i A-C i A-D.

Sada se može nacrtati skup kalibracionih krivih za intenzitet A linije, u recimo A-B-C ternarnom sistemu i ove krive mogu uzeti jedan od dva oblika: konstantan odnos koncentracija B/C ili konstantnu koncentraciju C. Slika 17.B pokazuje skup krivih inten-

zitet A linije za 0-100% A u 100-0% smeše B+C u težinskim odnosima 8/2, 6/4, 4/6 i 2/8. Slika 17.C pokazuje skup krivih intenziteta A linije za 0-80% A u (20% C + 80-0% B), 0-60% A u (40% C + 60-0% B), itd. Müller pokazuje dalje da ako se takve krive crtaju na log-log mreži, kao što je pokazano na slici 17.D, umesto na linearnoj mreži (Sl. 17.C), u suštini se dobijaju paralelne krive razdvojene praktično jednakim intervalima. Naravno, cela oblast koncentracija ne mora biti od analitičkog interesa. U tom slučaju, delovi skupova krivih se mogu skratiti. Linearna interpolacija između krivih je obično dopuštena i posebno je jednostavna za log-log dijagrame (sl. 17.D).

Interna standardizacija

Principi

Ako elemenat ima spektralnu linijsku osobine pobudjivanja, apsorpciju i pojačanje identične sa onima što ih ima linijski analita u određenoj matrici, takav elemenat bi bio idealan unutrašnji standard IS za taj analit A u dатој матрици,

$$C_A / C_{IS} = I_A / I_{IS} \quad (15.)$$

gde su C i I koncentracija i intenzitet, respektivno. U praksi, efekti pojačanja apsorpcije mogu biti kompenzovani dodavanjem svim uzorcima i standardima konstantne koncentracije unutrašnjeg standardnog elementa IS koji ispunjava ove zahteve što je moguće bliže. Unutrašnja standardizacija takođe minimizira efekte varijacija u gustini pakovanja u mekim i briketovanim praškovima, površinskim naborima u staklenim diskovima, formiranjem mehurova i termalno širenje u tečnostima kao i neizbežne varijacije uzoraka koji su na nekakvoj podlozi. Nekada je srećom, pogodan unutrašnji standardni elemenat već prisutan u uzorcima u pogodnoj konstantnoj koncentraciji. Intenziteti linijske mere za analit i za unutrašnji standard iz svih uzoraka i standarda, i određuju kalibraciona kriva I_A / I_{IS} odnosa intenziteta u funkciji koncentracije analita. Alternativno, kalibraciona konstanta K može biti određena iz standarda imajući poznate koncentracije analita C_A i unutrašnjeg standarda C_{IS} .

$$I_A / I_{IS} = K (C_A / C_{IS}) \quad (16.)$$

Posle toga, I_A može biti upotrebljeno za računanje koncentracije analita iz odnosa intenziteta merenih u uzorcima. Efektivnost unutrašnjeg standarda je određena stepenom konstantnosti odnosa I_A/I_S iz uzorka koji sadrže istu koncentraciju analita u matricama i koje imaju sastav koji varira u očekivanoj oblasti.

Metodi dodavanja i razredjivanja standarda

Principi i razmatranja

Ako je kalibraciona funkcija linearna u oblasti od analitičkog interesa, I_A je srazmerno sa C_A i promena C_A , bilo dodavanjem ili smanjivanjem, daje srazmernu promenu I_A . Ako je ovakva linearna relacija problematična, druga promena i nova merenja se mogu izvršiti da bi se osigurala linearност. Ako pak kalibraciona kriva nije linearна, nagib krive se utvrdjuje ponovnim dodavanjem.

Većina metoda dodavanja i razredjivanja standarda prepostavlja kalibracionu krivu tako da ona prolazi kroz koordinatni početak, što znači da intenzitete moramo korigovati za fon.

Izrazi aktivan ili inertan dodatak se odnose na dodavanje analita i drugih materijala respektivno. Metodi dodavanja i razredjivanja obično ne zahtevaju standarde ili kalibracione krive tako da su ovi metodi korisni za uzorce koji se analiziraju i suviše retko da bi zahtevali pripremu standarda i kalibracionih krivih, i za uzorce kod kojih ne postoji nikakvo prethodno znanje ili imamo neadekvatno znanje o samoj matrici. Metodi su primenjivi samo za analite u trgovima i u manjim količinama (manje od $5 \cdot 10^{-3}$) gde $I_A - C_A$ kalibraciona funkcija ostaje verovatno linearna za odgovarajuće dodavanje ili razredjivanje. U standardnim metodama dodavanja, dodavanje mora biti izvedeno za svaki analit odgovarajuće njegovoj procenjenoj koncentraciji. U standardnim metodama razredjivanja analiti istog reda koncentracije, mogu biti odredjeni iz isto razredjenog uzorka. Ipak, obično deo uzorka mora biti tretiran na različitom nivou za svaki analit ili grupu analita koji imaju različiti red koncentracije. Metodi su primenjivi samo na uzorce kod kojih se dodavanje može izvršiti - u principu praškovi, rastvor i rastopi. Dodavanje analita povećava njegovu koncentraciju, ali uz efekat redukcije originalne koncentracije u srazmeri sa faktorom razredjenja. Tako, da pojednostavimo proračune, stvarna težina supstance koja se dodaje treba da bude mala u poređenju sa total-

nom težinom uzorka. Drugim rečima, koncentracija analita u aditivu (dodataku) treba da je visoka i poželjno je da se koristi čist analit kad god je moguće. Osim toga zahteva se vrlo homogeno unutrašnje mešanje aditiva. Ovaj uslov se vrlo lako postiže za rastvore i istopine. Za praškove, veličina zrna i gustina aditiva mora biti slična onima kod uzorka. Metodi su najtačniji kada se koriste sa monohromatskim x-zracima, ili sa polihromatskim x-zracima i analitima koji imaju talasne dužine apsorpcionih ivica nešto veće nego što su talasne dužine linija mete (targeta). Kao što je već spomenuto, metodi dodavanja i razredjivanja standarda mogu se posmatrati kao samo - kalibracioni ili samo - standardizujući metodi u tom smislu da uzorek kome je povećana koncentracija ili koji je razredjen, čini vlastiti standard. Jenkins i de Vries posmatraju metode standardnog dodavanja kao internu standardizaciju sa istim elementom (analitom). Druga forma standardnog dodavanja može biti korišćena u vezi sa metodima kalibracionih standardizacija, gde je **matrični elemenat prisutan u maloj i promenljivoj koncentraciji** i interaguje sa određenim drugim elementom u tragovima. Elemenat koji interaguje može se dodavati kvantitativno svim uzorcima i standardima u količini koja prelazi normalnu promenljivu koncentraciju koja je prisutna. To jest, koncentracija **interagujućeg elementa** se čini suštinski konstantnom. Na primer, u određivanju olova u benzinu, interakcija sa bromom se može eliminisati dodavanjem približno 1 zaprem. % etilen-bromida. Ovo predstavlja 30-100 puta količinu broma prisutnu u benzinu.

MATEMATIČKE KOREKCIJE

Müller-ova derivacija; regresioni koeficijenti

Svi dole navedeni metodi se baziraju na tzv. koeficijentima uticaja, tj. koeficijentima koji pokazuju uticaj koncentracija prisutnih elemenata u matrici na koncentraciju analita. Pokazuje se, da se u tom smislu može napisati jedna generalna jednačina oblika

$$C_i = \frac{I_i}{m_i} [1 + \sum (a_{ij} C_j)] \quad (j \neq i)$$

gde je C koncentracija, I neto intenzitet, m_i faktor nagiba krive $\frac{I}{C}$, a_{ij} je faktor koji pokazuje uticaj efekta apsorpcije - pojačanje elementa j na analit i .

Naime, pretpostavljamo linearnu vezu izmedju C i I i zatim uključujemo u proračun perturbacije (opet linearne po koncentraciji) koje vrše elementi matrice na liniju analita.

Sličan set gornjim jednačinama je izveo Müller upotrebom regresione jednačine. Izvodjenje se bazira na pretpostavkama da: 1) linija analita iz uzorka i čistog analita je pobudjena suštinski istom oblašću talasnih dužina primarnog spektra tako da je efikasnost primarnih talasnih dužina ista za obe; 2) intenzitet linije analita je tretiran samo preko razlike u apsorpciji analita i matrice, i pravo pojačanje preko spektralnih linija matričnih elemenata može se zanemariti. Relativni intenzitet analitne linije komponente 1 u višekomponentnom sistemu može se aproksimirati sa

$$\frac{I_1}{I_{100,1}} \approx \frac{(\overline{\mu/\rho})_{11} C_1}{(\overline{\mu/\rho})_{11} C_1 + (\overline{\mu/\rho})_{12} C_2 + \dots + (\overline{\mu/\rho})_{1n} C_n} \quad (17.)$$

gde su I_1 i $I_{100,1}$ intenziteti linije analita elementa 1 iz uzorka i čistog elementa, respektivno; $(\overline{\mu/\rho})_{11}$ i $(\overline{\mu/\rho})_{1j}$ su totalni maseni apsorpcioni koeficijenti elemenata 1 i j , respektivno, za primarno x-zračenje i za liniju analita elementa 1. C je koncentracija (težinska frakcija). Ova jednačina očigledno predstavlja u nekoj aproksimaciji jedan od oblika eksitacione jednačine (5.). Iz (17.)

$$C_1 \approx \frac{I_1}{I_{100,1} - I_1} \left[\frac{(\overline{\mu/\rho})_{12}}{(\overline{\mu/\rho})_{11}} C_2 + \dots + \frac{(\overline{\mu/\rho})_{1n}}{(\overline{\mu/\rho})_{11}} C_n \right] \quad (18.)$$

U jednačini (18.), izraz na desnoj strani izvan zegrade daje relaciju izmedju C_i i intenziteta linije analita. Izrazi u zagradi deju interakciju drugih komponenata, "na intenzitet linije analita i sadrže koncentracije ovih koeficijenata i njihove interakcione koeficijente sa komponentom i , $(MIP)_{ij}/(MIP)_{ii}$. Müller ove faktore naziva regresionim koeficijentima π_{ij} tj.: $\pi_{ij} = (MIP)_{ij}/(MIP)_{ii}$ (19.)

Jednačina (18.) sada postaje

$$C_i \approx \frac{I_i}{I_{100,i} - I_i} \sum (\pi_{ij} C_j) \quad j \neq i$$

Slične se jednačine mogu napisati za sve komponente n - komponentnog sistema. Tako dobijamo sistem jednačina sa koncentracijama kao nepoznatim veličinama.

Müller-ovi regresioni koeficijenti se računaju ne samo iz jednačine (19.), već i iz intenziteta linija analita I_i i $I_{100,i}$ merenim u binarnim standardima koji imaju sastav $C_i - C_j$ i čistom analitu, respektivno

$$\pi_{ij} = \frac{C_i}{C_j} \cdot \frac{I_{100,i} - I_i}{I_i} = \frac{C_i}{1 - C_i} \cdot \frac{I_{100,i} - I_i}{I_i}$$

Ako vrednost $I_{100,i}$ ne može biti merena ili određena, π_{ij} se može računati iz intenziteta merenih u dva binarna standarda koji imaju koncentracije analita C_{i1} i C_{i2} :

$$\pi_{ij} = \frac{I_{i2} - I_{i1}}{I_{i2} - I_{i1} + (I_{i1}/C_{i1}) - (I_{i2}/C_{i2})}$$

Vrednost π_{ij} je konstantna za svu oblast koncentracije u $i-j$ sko pretpostavke na kojima je bazirano Müllerovo izvodjene važe za $i-j$ sistem. U stvari, poređenje vrednosti π_{ij} iz više binarnih standarda koji reprezentuju široku oblast koncentracija dozvoljava testiranje vrednosti ovih pretpostavki za specifičan $i-j$ sistem.

Druga primena **regresionih** koeficijenata je predviđanje krivine kalibracione krive. U odsustvu efekata pojačanja - absorpcije, intenzitet linije analita je dat sa

$$I_i = C_i \cdot I_{100,i}$$

U sistemu za koji su regresioni koeficijenti valjni je

$$I_i = \frac{C_i}{C_i + (1 - C_i)\pi_{ij}} I_{100,i}$$

- za $\tau_{ij} < 1$, $I_i = C_i \cdot I_{100,i}$ i kalibraciona kriva je konveksna nagore
 (slika 14.8A, kriva A-C); za $\tau_{ij} = 1$, $I_i = C_i \cdot I_{100,i}$, i kriva je linearna;
 za $\tau_{ij} > 1$, $I_i < C_i \cdot I_{100,i}$ i kriva je konkavna nagore (slika 17.A,
 kriva A-B).

Metod Sherman-a

Sherman je bio prvi koji je izveo sistem linearnih jednačina za određivanje koncentracija analita u multikomponentnim sistemima:

$$(\alpha'_{11} - T_1)C_1 + \alpha'_{12}C_2 + \alpha'_{13}C_3 + \dots + \alpha'_{1n}C_n = 0$$

$$\alpha'_{21}C_1 + (\alpha'_{22} - T_2)C_2 + \alpha'_{23}C_3 + \dots + \alpha'_{2n}C_n = 0$$

• • •

$$\alpha'_{n1}C_1 + \alpha'_{n2}C_2 + \dots + (\alpha'_{nn} - T_n)C_n = 0$$

gde je T_i odbrojno vreme za akumulaciju odbroja koje odgovara intenzitetu linije analita i ; C_i je koncentracija. Ovaj sistem možemo staviti u isti oblik kao i sistem jednačina kod Müllera izvenskim smenama;

$$T_{100,i} = \alpha'_{ii} \quad T_i \propto \frac{1}{I_i}$$

$$T_{100,i} \cdot T_{ij} = \alpha'_{ij}$$

Metod Burnham, Hower i Jones-a

Ovi autori su razredili i proširili Sherman-ove jednačine na ternarni sistem:

$$(\alpha'_{11} - T_1)C_1 + \alpha'_{12}C_2 + \alpha'_{13}C_3 = 0 \quad (20.)$$

$$\alpha'_{21}C_1 + (\alpha'_{22} - T_2)C_2 + \alpha'_{23}C_3 = 0$$

$$\alpha'_{31}C_1 + \alpha'_{32}C_2 + (\alpha'_{33} - T_3)C_3 = 0$$

Gde je C koncentracija; T_i je vreme za doseg odbroja linije analita elementa "i" iz uzorka ili standarda; α'_{ii} je uticajni koeficijent za čisto "i", ali je uzet kao odbrojno vreme za čistu "i"; α'_{ij} je uticajni koeficijent za "j" u uzorku.

cajni koeficijenat j -a na i . Ovi koeficijenti su isti kao i kod Sherman-a.

Šest α'_{ij} koeficijenata se dobijaju iz merenja na tri čista analita i dva ternarna standarda. Ako su prisutni drugi elementi koji nisu od analitičkog interesa, poznate koncentracije elemenata 1, 2 i 3 u standardima se normiraju na 100%. Ove jednačine daju dobre rezultate za relativno ograničenu oblast koncentracije. Primenjivost ovog metoda je vezana sa određivanjem α'_{ii} i α'_{ij} koeficijenata iz mnogo standarda. Na primer, tri koeficijenta u jednačini (20.-1) se izvode iz sledećeg seta jednačina:

$$\begin{aligned}\alpha'_{11} \sum c_1^2 + \alpha'_{12} \sum c_1 c_2 + \alpha'_{13} \sum c_1 c_3 &= \sum T_1 c_1^2 \\ \alpha'_{11} \sum c_1 c_2 + \alpha'_{12} \sum c_2^2 + \alpha'_{13} \sum c_2 c_3 &= \sum T_1 c_1 c_2 \\ \alpha'_{11} \sum c_1 c_3 + \alpha'_{12} \sum c_2 c_3 + \alpha'_{13} \sum c_3^2 &= \sum T_1 c_1 c_3\end{aligned}$$

gde je sumiranje izvršeno po koncentracijama u upotrebljenim standardima. Odgovarajući setovi jednačina bazirani na jednačinama (20.-2) i (20.-3) dozvoljavaju računanje drugih 6 koeficijenata. Glavna karakteristika metoda Burnham-a i ostalih je da proširuje primenjivost na uzorke različitih formi - opiljke, žice, iverje - sa istim koeficijentima uticaja. To prepostavlja da promena u formi uzorka utiče na intenzitet emisije linije analita u istom stepenu za svaki analit. Dodatni parametar S je umeđnut tako da ako je T_j odbrojno vreme za elemenat j iz recimo, briketovanog praška, ST_j je odbrojno vreme iz glatke, čvrste površine materijala. Jednačine (20.) tada postaju (21.). Ove jednačine se ne rešavaju tako brzo kao prethodne jer sadrže proizvode SC_i . Burnham i ostali, daju metod za rešavanje ovih jednačina za date koeficijente uticaja i faktor forme uzorka S. Različiti form faktor se zahteva za svaku analiziranu formu uzorka, a svaki form faktor zahteva set jednačina (21.). Jednom izračunati uticajni koeficijenti i faktori forme uzorka, prosti daju koncentracije uzorka ubacivanjem merenih odbrojnih vremena T_i u jednačine (21.). Ovi autori su takođe pronašli i vrlo elegantan i ilustrativan grafički metod da spreče potrebu rešavanja jednačina (21.).

$$\begin{aligned}(\alpha'_{11} - ST_1)c_1 + \alpha'_{12}c_2 + \alpha'_{13}c_3 &= 0 \\ \alpha'_{21}c_1 + (\alpha'_{22} - ST_2)c_2 + \alpha'_{23}c_3 &= 0 \\ \alpha'_{31}c_1 + \alpha'_{32}c_2 + (\alpha'_{33} - ST_3)c_3 &= 0\end{aligned}\tag{21.}$$

Metod višestruke regresije

Višestruka regresija je statistički metod koji koristi korelaciju izmedju izmerenih podataka i formira jednačine koje daju vezu jedne zavisno promenjive sa nekoliko nezavisno promenjivih veličina.

U mnogim rendgeno-fluorescentnim analizama, regresioni metodi mogu biti primenjeni na korelaciju intenziteta linije analita I (nezavisno promenjiva) sa koncentracijom C (zavisno promenjiva).

Mitchell i Hopper su razvili ovu tehniku i sledeća diskusija je uglavnom izvod iz njihovih radova. Kada tačke na dijagramu očevi-dno leže na prvoj liniji, zavisna varijabla C može biti predviđena upotrebom pojedinačne nezavisne promenjive I u linearnej jednačini kao što je ova:

$$C = \alpha_0 + \alpha_1 I$$

Kada je nacrtana kriva nelinearna, mora biti uzeta druga funkcionalna zavisnost i postignuto najbolje približavanje, kao što je **kriva polinoma drugog stepena (kvadratna ili parabolična)**

$$C = \alpha_0 + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2$$

U višekomponentnom sistemu, ako je zavisna varijabla C_1 , koncen-tracija jednog od elemenata, linearna funkcija svake od nezavis-nih varijabli $I_1, I_2, I_3 \dots$ intenziteta linije svake od komponen-ti elemenata, višestruka linearna jednačina može biti proračunata preko metoda najmanjih kvadrata:

$$C = \alpha_0 + \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_2 + \alpha_3 I_3 + \dots$$

Ako pak I-C relacija nije linearna, mora biti zahtevan viši red polinoma. U većini slučajeva podaci dobijeni RF spektrometrima odgovaraju jednačini oblika (za trokomponentni sistem)

$$\begin{aligned} C_1 = & \alpha_0 + \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_2 + \alpha_3 I_3 + \alpha_4 I_1^2 + \alpha_5 I_2^2 + \\ & + \alpha_6 I_3^2 + \alpha_7 I_1 I_2 + \alpha_8 I_1 I_3 + \alpha_9 I_2 I_3 \end{aligned} \quad (22.)$$

Konstante se računaju iz merenih intenziteta određenom brojem multikomponentnih standarda koji imaju tačno poznate sastave.

Uzgredna korist metoda višestruke regresije u poređenju sa ostalim metodama uticajnih koeficijenata je to da je daleko lakša za programiranje na računaru i ima manje zahteve kapaciteta.

Rezultat višestruke regresione procedure je jednačina u kojoj konstante α imaju numeričku vrednost dajući najbolje slaganje sa merenim intenzitetima poznatim sastavom standarda. Zatim, jednačina se koristi za određivanje podataka analitičkog sastava iz intenziteta merenih u uzorcima sličnim standardima koji su korišćeni za dobijanje konstanti.

IZVORI GREŠAKA

Opšte

Greške koje smanjuju tačnost RF spektrometrijske analize mogu se klasifikovati na sledeći način:

1. Statističku grešku sačinjava najverovatnije tačnost što se može postići i zavisi samo od ukupno akumuliranog odbroja.
2. Instrumentalne greške čine kratkotrajne i dugotrajne varijacije nestabilnosti, drift u instrumentalnim komponentama, uslovi i parametri kojih su uglavnom sledeći: a) **napon x-cevi (kV)** i jačina struje (mA); b) intenzitet i distribucija primarnog x-zračenja (uzrokovana promenom u dimenzijama i položaju unutrašnjih komponenti cevi); c) kristalni medjuravenski prostor (uzrokovani promenom u temperaturi; teke promene uzrokuju neznatno pomeranje za 2θ spektralne linije); d) gustina atmosfere na putanji radijacije; e) gansko širenje proporcionalnog brojača (uzrokovano driftom potencijala u cevi detektora, promene u temperaturi ambijenta i promene pritiska **okoline**); f) odnos sekundarne emisije scintilacionog brojača (uzrokovani driftom potencijala u cevi detektora, promenom temperature **okoline**); g) slučajni gubici (mrvo vreme) u detektoru i elektronskim kolima); h) menjanje i distorzija visokoimpulsne distribucije (kada se ona koristi); i) elektronska kola.
3. Operacione greške (manipulativne greške) sastoje se od neznatne nereproducibilnosti u podešavanju instrumentalnih uslova, i uglavnom su sledeće: a) **napon x-cevi**; b) jačina struje cevi; soniometarski ugao (2θ); d) osnovna linija **visokoimpulsnog analizatora**; e) potencijalna razlika u cevi detektora.
4. Greške uzorka nastaju u njemu samom. Greške uzorka se mogu klasifikovati: a) efekti pojačanja – apsorpcije (efekti matrice); b) hemijski efekti; c) efekti položaja uključujući varijacije u ravni uzorka, datom učlu, orientaciji i ujednačenosti (ustalanost, uvrnutost); efekti položaja uključujući i ubacivanje uzorka u instrument; d) fizičke osobine, uključujući debljinu, (ako je manja od beskončne za dato zračenje) heterogenost sastava, heterogenost u sustini (poroznost, prazni prostori, naprsline); tekstura površine (ra-

pavost...); veličina zrna (srednja veličina i distribucija); gustina pakovanja nekog i briketovanog praška; širenje, promenjivost, formacije mehura, radijaliza itd.

5. Greške u određivanju koncentracije iz kalibracione krive.

6. Interferencija spektralne linije. Pošto blizina spektralne linije može doprineti merenom intenzitetu linije analita, interferencija spektralne linije može činiti izvor greške.

Greška odbroja, većina instrumentalnih grešaka, operacione greške i greške u određivanju koncentracije analita iz kalibracione krive su slučajne. Greške uzorka (uključujući efekte pojedanja - absorpcije) i interferencija spektralne linije su sistematske. Svaka od gore navedenih grupa grešaka, ili svaki individualni izvor greške, može biti izražen u terminima standardne devijacije, što doprinosi tačnosti merenog intenziteta ili analitičkom rezultatu. Od svih grešaka gore navedenih, samo statistička greška odbroja se lako i brzo računa. Ostale moraju biti određene eksperimentalno. Uopšte, greške uzrokovane heterogenošću uzorka se najteže ispravljaju, a instrumentalne greške najlakše.

Sa primenom današnjih instrumenata i preciznih hemijskih analiza, najveći deo ukupne greške čini statistička greška odbroja.

Priroda greške odbroja

Razmotrimo perfektno gladak, ravni i homogen uzorak u jednom rendgen. spektrometu, čije su sve komponente, od generatora x-zraka do očitavajućih kola, savršeno stabilne. Pretpostavimo da su uradjene serije merenja intenziteta I_1, I_2, \dots, I_n neke spektralne linije elementa u uzorku i to za jedan fiksni vremenski interval, bez vršenja bilo kakvog uticaja na uzorak i sklop instrumenta. Čak i pod ovim idealnim uslovima, akumulirani odbroji N_1, N_2, \dots, N_n za identične vremenske intervale, neće biti jednaki.

Razlog je taj što je emisija x-fotona slučajni proces, tako da fotoni u jednom x-zraku imaju slučajno - vremensku raspodelu. Fluktuccija u trenutnoj vrednosti intenziteta x-zraka oko njene srednje vrednosti je poznata kao "šum". Ako je uzet velik broj n merenja, pojedinačna akumulacija odbroja N uvek ima Poisson-ovu raspodelu:

$$P(N) = \frac{\bar{N}^N \exp - \bar{N}}{N!}$$

gde je $P(N)$ verovatnoća pojavljivanja specifičnog akumuliranog odbroja N ; \bar{N} je usrednjenje velikog broja merenja. Kako \bar{N} progresivno raste, distribucija se približava Gausovoj (normalnoj) raspodeli i za N veće od sto, raspodela može biti smatrana Gausovom i predstavljena jednačinom:

$$P(N) = \frac{1}{(2\pi\bar{N})^{1/2}} \cdot \exp - \frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}$$

Gausova raspodela za skupove odbroja x-zraka se razlikuje od Gausove distribucije za skupove drugih vrsta merenja ili za ponovljene analize, po tome što se prva karakteriše prosto sa srednjim ukupnim odbrojem \bar{N} . I više od toga, standardna devijacija za skupove odbroja x-zraka (standardna greška odbroja) razlikuje se od standardne devijacije za druge vrste merenja ili za ponovljene analize, po tome što prva sadržava samo srednji akumulirani odbroj. Jednostavnije, standardna devijacija je određena disperzijom individualnih vrednosti oko njihovih srednjih vrednosti; standardna greška odbroja je prosti kvadratni koren srednje vrednosti odbroja.

$$\sigma_N = \sqrt{\bar{N}}$$

Računanje greške odbroja

Slede jednačine za računanje standardne devijacije σ_N i relativne standardne devijacije u kojima figuriše akumulirani odbroj N meren različitim tehnikama brojanja. Gornji termini su ekvivalentni standardnoj grešci odbroja i relativnoj standardnoj grešci odbroja, respektivno. Pojedinačno merenje; za jedno merenje od N odbroja,

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad \epsilon_N = \epsilon_N/N = 1/\sqrt{N}$$

Neto odbor; za izmereni odbroj N_p na riku analita korigovan za izmereni fon od N_B odbroja, pri čemu su oba merenja izvedena za isti vremenski interval, dobijamo

$$\begin{aligned} \sigma_N &= (\epsilon_p^2 + \epsilon_B^2)^{1/2} = (N_p + N_B)^{1/2} \\ \epsilon_N &= \frac{(N_p + N_B)^{1/2}}{N_p - N_B} = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \left\{ \left(\frac{N_p}{N_B} \right) \left[\frac{N_p}{N_B} + 1 \right] \right\}^{1/2} \end{aligned}$$

Poslednja jednačina je važna za analizu elemenata u tragovima, gde se pokazuje važnost fona.

Metod odnosa (nekorigovani). U ovoj tehnici, vreme T_s za akumulaciju N_s odbroja iz standarda S je takođe korišćeno za akumulaciju N_x odbroja iz uzorka X. N_x je mereno na liniji analita; N_s može biti mereno na liniji analita standarda, ili pak može biti mereno u uzorku na liniji unutrašnjeg standarda, ili na rasejanoj liniji mete, ili na rasejanoj talasnoj dužini kontinuma. Metod je pogoden za upotrebu u automatskim spektrometrima. Ako nema korekcije na fon:

$$\epsilon_N = \left[\left(\frac{\sqrt{N}}{N} \right)_x^2 + \left(\frac{\sqrt{N}}{N} \right)_s^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_s} \right)^{1/2}$$

Ponovljena merenja

Gornje jednačine su primenjive na pojedinačna merenja. Ako je izvedeno n ponovljenih određivanja istoga N, standardna greška odbroja i relativna standardna greška odbroja su:

$$(\sigma_N)_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \sigma_N \quad (\epsilon_N)_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \epsilon_N$$

Evidentno je da standardna greška odbroja opada kako N raste, i u principu može biti napravljena toliko malom koliko se zahteva ako je dozvoljeno suviše dugo vreme odbroja. Tako, akumulacija velikog N na niskim intenzitetima zahteva vrlo dugo vreme brojanja; ovo može biti nepogodno zbog više razloga: vreme analize je poraslo; zahteva se ekstremno visoka stabilnost potencijala i struje u x-cevi kao i same struje u elektronskom detektoru i čitavajućim kolima. Konačno, razlike rastu pri produžavanju ekspozicije tečnih uzoraka x-zračenjem.

Greške odbroja za intenzitete

Kako sledi logična relacija između vrednosti intenziteta, akumuliranog odbroja i vremena brojanja

$$N = I \times T$$

jednačine za standardne greske će biti ekvivalentne. Sledi:

$$\epsilon_I = \epsilon_N \quad \epsilon_N = \frac{\sigma_N}{N} \quad \epsilon_I = \frac{\sigma_I}{I}$$

Greške u terminima intenziteta slede:

Nekorigovani intenzitet

$$\sigma_I = I \cdot \varepsilon_N = \frac{I}{\sqrt{N}} = \left(\frac{I}{T}\right)^{1/2} \quad \varepsilon_I = \varepsilon_N$$

$$\varepsilon_I = \frac{1}{(I \cdot T)^{1/2}}$$

Neto intenzitet

$$\sigma_I = \left[\frac{I_p}{T_p} + \frac{I_B}{T_B} \right]^{1/2} \quad \varepsilon_I = \frac{1}{T^{1/2}} \cdot \frac{1}{I_p^{1/2} - I_B^{1/2}}$$

Metod odnosa (nekorigovani) za I_x/I_s , ova merena za T_s

$$\varepsilon_I = \frac{1}{\sqrt{T_s}} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_s} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \left(1 + \frac{I_s}{I_x} \right)^{1/2}$$

Postoje tri osnovna metoda za merenje intenziteta piks i fona:
fiksno vreme, u kojem se koristi isto vreme brojanja za obe; fiksni odbroj, u kojem je isti ukupni akumulirani odbroj za obe; i optimалno fiksno vreme, u kojem je ukupno vreme brojanja određeno izmedju dva merenja tako da ono daje minimalnu grešku neto intenziteta.

Fiksno vreme

Metod se karakteriše sledećim uslovima:

$$T_p = T_B = T/2 \quad T_p + T_B = T$$

$$\sigma_{FV} = \left(\frac{2}{T}\right)^{1/2} \cdot (I_p + I_B)^{1/2}$$

$$\varepsilon_{FV} = \left(\frac{2}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{I_p + I_B}{I_p - I_B} \right)^{1/2}$$

EKSPERIMENTALNI DEO

Prvi posao koji je trebalo uraditi, bio je priprema standardnih uzoraka sa poznatim koncentracijama prisutnih elemenata. Ovaj zahtev se prakticno i finansijski najlakše mogao ostvariti mešanjem analitičkih supstanci (supstanci za analizu) u poznatim težinskim odnosima. Zatim je trebalo izvršiti presovanje i to iz dva razloga: 1) intenzitet fluorescencije raste sa porastom gustine, što ovde znači sa porastom primjenjenog pritiska. Osim toga istiskuje se vazduh i smanjuje poroznost uzorka. Ova zavisnost intenziteta fluorescencije od pritiska je izraženija za niže atomske brojeve elemenata; 2) dobija se glatka površina uzorka i mnogo je pogodnije raditi sa čvrstom tabletom nego sa rastresitim uzorcima. Dobijanje standarda - tablet je ovako zamišljeno: odabiru se pogodna jedinjenja koja sadrže mali broj elemenata, tako da i njihova smeša sadrži samo tri ili četiri elementa. Elementi u jedinjenjima su rednim brojem ispod devet, mogu se zanemariti u spektroskopskoj analizi zbog vrlo malog fluorescentnog prinosa. Poželjno bi bilo da koncentracije istih elemenata u seriji standarda budu međusobno što bliže.

Pre svega, neophodno je isitniti kristalne supstance u što finiji prah i po mogućnosti da čestice svih prisutnih jedinjenja budu otprilike iste veličine. Posle ovoga bi sledilo merenje na analitičkoj vagi odredjene količine svake supstance, a zatim njihovo mešanje. Ova smeša se zatim presuje i daje čvrstu tabletu.

Teškoće su se pojavile već kod izbora ravnih supstanci (jedinjenja). Naime, zahtev da tablet neće presovanje postane čvrsta i otporna na sitniju mehaničku habanja (trebanje itd.), je mogao da ispunji samo mali broj jedinjenja kojima sam raspolagao. Oksidi metala su davali veoma prahu i nestabilnu tabletu, a osim toga pošto su veoma fino sprašeni lepili su se za sudove i teško mečali sa drugim supstancama. Zatim, nitrati su takodje u pravnom bili nepogodni, jer su pri presovanju oslobadjali kristalnu vodu u takoj količini da je bukvalno curilo iz prese. Osim toga i oni nitrati koji su teško otpuštali vodu i davali čvrstu tabletu, pokazivali su veliki afinitet prema vlaži i površina tablete ubrzano bi postala vlažna. Najzad, kombinacija dve soli, KCl i KBr skoro je idealno zadovoljavala uslov čvrstine tablete. Prvo sam u keramičkom avanu isitnio zasebno obe supstance na otprilike istu veličinu zrna ta-

rući ih isti vremenski interval. Zatim sam na tao analitičke vase stavio Petri - čašu i praznu je izmerio, tj. uravnotežio tasove. U Petri čašu dodajem određenu količinu jedne vrste soli i opet tegovima na drugom tasu uravnotežujem vase. Odmah potom u Petrijevu čašu dodajem drugu so u određenoj količini i opet uravnotežavam tasove. Uzgred se pojavilo pitanje količine smeše koja će posle presovanja dati tabletu dovoljne debljine da za x-zračenje ona zadovolji uslov beskonačne debljine. Debljina tablete od približno 4 mm i njena težina od približno 20 g je odgovarala tom smislu. Analitička vase je imala specijalno postolje učvršćeno za podi omogućavalo je merenje sa tačnošću do pete decimale iz gram (10⁻⁸ kg). Pre svake serije merenja sam morao određivati relativnu nulu vase. Merenja na vase su izgledala otprije ovako:

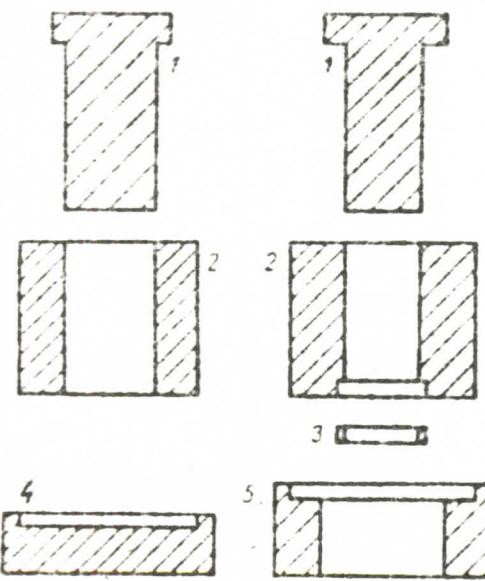
$$\text{prazen Petri} = 48,39875 \text{ g}$$

$$+ \text{ KCl} = 59,39080 \text{ g}$$

$$+ \text{ KBr} = 68,39120 \text{ g}$$

Izmerenu smešu sam iz Petri-čaše sipo ponovo u ovu i dugo međo da bi se soli ravnomerno rasporešale.

Držači tableteta u **spektrometru** su cilindričnog oblika i mogu da prime tabletu prečnika ne većem od 4 cm i ne manjem od 3,7 cm. Zato je za presovanje praškastih uzoraka konstrisan specijalni kalup (po nacrtu dr Bele Ribara) čija je principijelna šema data na slici:



Kalup za presovanje praškastih uzoraka. (1. klip; 2. cilinder; 3. plastični ili metalni prsten; 4. podmetać; 5. prsten za istiskivanje tableteta)

Presu u koju sam stavljao napunjene i zatvorene kalupe sa smešom je bila mala demonstraciona hidraulična. Maksimalni pritisak koji je mogla ostvariti iznosio je $145,3 \text{ atm} = 14,7 \text{ MPa}$ i ovaj sam održavao oko 15 minuta, povremenim pumpanjem (presu je uljna, otvorenog tipa). Posle toga sam iz kalupa pomoću prstena vadio tabletu. Zatvarač kalupa i klip su fino polirani tako da su i tablete imale slatke površine.

Koncentracije elemenata u tabletama sam računao na sledeći način; na primer, neka se u smeši $\text{KCl} + \text{KBr}$ ukupne mase $20,08745 \text{ g}$ nalazi $5,86230 \text{ g}$ KCl . U kojem je tada procentu hlor zastupljen u smeši? Atomske mase su : $\text{K} = 39,102$ i $\text{Cl} = 35,453$ molekulska masa $\text{KCl} = 74,555$

$$1 \text{ g } \text{KCl} : X \text{ g } \text{Cl} = 74,555 : 35,453$$

Gornja proporcija nam daje zastupljenost hloru u gramima u jednom gramu čistog KCl

$$X = 0,475 \text{ g hloru.}$$

Dalje, u $20,08745 \text{ g}$ smeše ima $5,86230 \text{ g}$ KCl , tj. $5,8623 \cdot 0,475 = 2,787 \text{ g}$ hloru. Dakle

$$20,08745 \text{ g smeše} : 2,787 \text{ g Cl} = 100 : X$$

Ova proporcija nam daje procentualnu zastupljenost hloru u smeši ($X = 13,87\% \text{ Cl}$).

Analogno se radi i sa ostalim elementima. Nepravde sam ukupno devet tablet sa smešom $\text{KCl} + \text{KBr}$ u različitim koncentracijama.

Najosnovnije o instrumentu za kvantitativnu spektrohemiju analizu na kojem su vršena merenja bi bilo sledeće; to je potpuno automatizovan analizator VRL-20 proizvodioča VEB Carl Zeiss Jena. Analizator je jednokanaljan. Prženji uzorki predviđeni su za cilindrične čvrste uzorke prečnika 4 cm. Pobudjivanje fluorescencije vrši se pomoću volframove rendgenske cevi sa vođenim hladjenjem.

Najpovoljniji odnos napona i struje za rad x-cevi je 2:1, pri čemu je napon izražen u kilovoltima, a struja u miliamperima.

Uredjaj je opremljen sa 4 kristala: LiF(200), TlDT, ADH i KAP.

Isto tako postoji mogućnost izmene kolimatore koji određuju upadni ugao fluorescentnog zračenja na difrekcionu kristalu. Analizator je snabdeven sa dva detektora, scintilecionim NaJ(Tl) i protičnim proporcionalnim Ar/CH₄. Detektor se pri snimanju kreće po kružnici opisujući ugao jednak dvostrukom uglu difrakcije (2θ) u intervalu $2^\circ - 150^\circ$ (optimalno $10^\circ - 145^\circ$).

Moguće su četiri brzine snimanja tj. detektor se može kretati sledećim ugaonim brzinama: $0,25^\circ/\text{min}$, $0,5^\circ/\text{min}$, $1^\circ/\text{min}$ i $2^\circ/\text{min}$. Snimljeni spektar se ispisuje na pokretnoj traci pisača kao odbor detektora u funkciji ugla njegovog skretanja. Osetljivost pisača, može se menjati u intervalu $1 \cdot 10^1$ - $3 \cdot 10^5$ impuls/ sec . Snimanje fluorescentnog spektra može se vršiti u vakuuumskom ili vazdušnom režimu rada. Osim generatora visokog napona, goniometarskog dela i elektronike i pisača, uređaj je snažbeven i računarom marke Robotron KSR 4100 koji se koristi za kvantitativnu analizu (vodjenje mernog instrumenta i računanje). Uz kompjuter je spregnut i linjski teleprinter koji služi za ispisivanje podataka i rezultata analize kao i za učitavanje potrebnih veličina.

Pri svemu je trebalo odrediti tačne uslove položaje pikova spektralnih linijskih elemenata prisutnih u tabletu. Pošto je kompjuter učitao program za učitavanje sa bušene trake, potrebno je preko teleprintera (pisača) uneti neophodne podatke: OZ - redni broj elemenata, 2THETA - početni usredni položaj goniometra, VOR - vreme ozračivanja, a K, C, N, A su interne oznake za vrstu kristala, otvor kolimatore, detektor itd. Istina, u tablicama koje postoje uz instrument, su dati uglovi za pikove većine linijskih elemenata, ali ipak u praksi ove vrednosti iako malo, ipak odstupaju od tabličnih. Još je potrebno uneti aditivnu vrednost usla do koja konacno želimo ići. Komputer merenja obavlja automatski pomerajući goniometar korakom od $0,01$ stepena posle svakog merenja. Tada je iz podataka o intenzitetu lako naći maksimum. Niže je dat primer učitovanja za $K\beta$ i $K\alpha$ linijsku bromu.

*FD: 1-2

DBNR OZ 2THETA K C N A VOR D P PWA
D 001: 35 026.50 4 1 1 2 020 2 2 0
D 002: 35 029.60 4 1 1 2 020 2 2 0

0034464 0035102 0036011 0037124 0038180 0039250 0041004 0042811
0045582 0048003 0050709 0054338 0058098 0062506 0065878 0071037
0076417 0081902 0085588 0091608 0095740 0100009 0103184 0105398
0107622 0108647 0109448 0109480 0109300 0107603 0105711 0103007
0099576 0095846 0091304 0087258x

0095052 0099055 0104051 0108498 0114216 0119221 0126601 0132581
0140678 0150319 0158162 0170029 0181796 0193437 0209231 0221131
0237641 0252857 0271681 0289475 0307778 0328514 0349653 0369958
0391992 0409365 0424667 0441003 0456082 0466495 0475826 0484204
0489958 0492822 0493154 0492240 0486688 0479033 0470527 0461970
0447046 0432141 0416019 0400301 0381487 0361433 0342658 0320752
0300243 0284066x

Maksimumi su na $26,76^\circ$ i $29, 94^\circ$, respektivno. Isto je urađeno i za $K\alpha$ linije hlora i kalijuma.

D 001: 2T = 16.00

0021192 0023805 0026041 0028848 0032070 0035231 0039289 0042757
0047725 0051345 0056073 0059379 0063578 0066787 0069956 0073094
0076297 0078692 0081028 0082647 0083019 0083231 0082026 0080400

Maksimum linije $K\alpha$ kalijuma je na $16,21^\circ$.

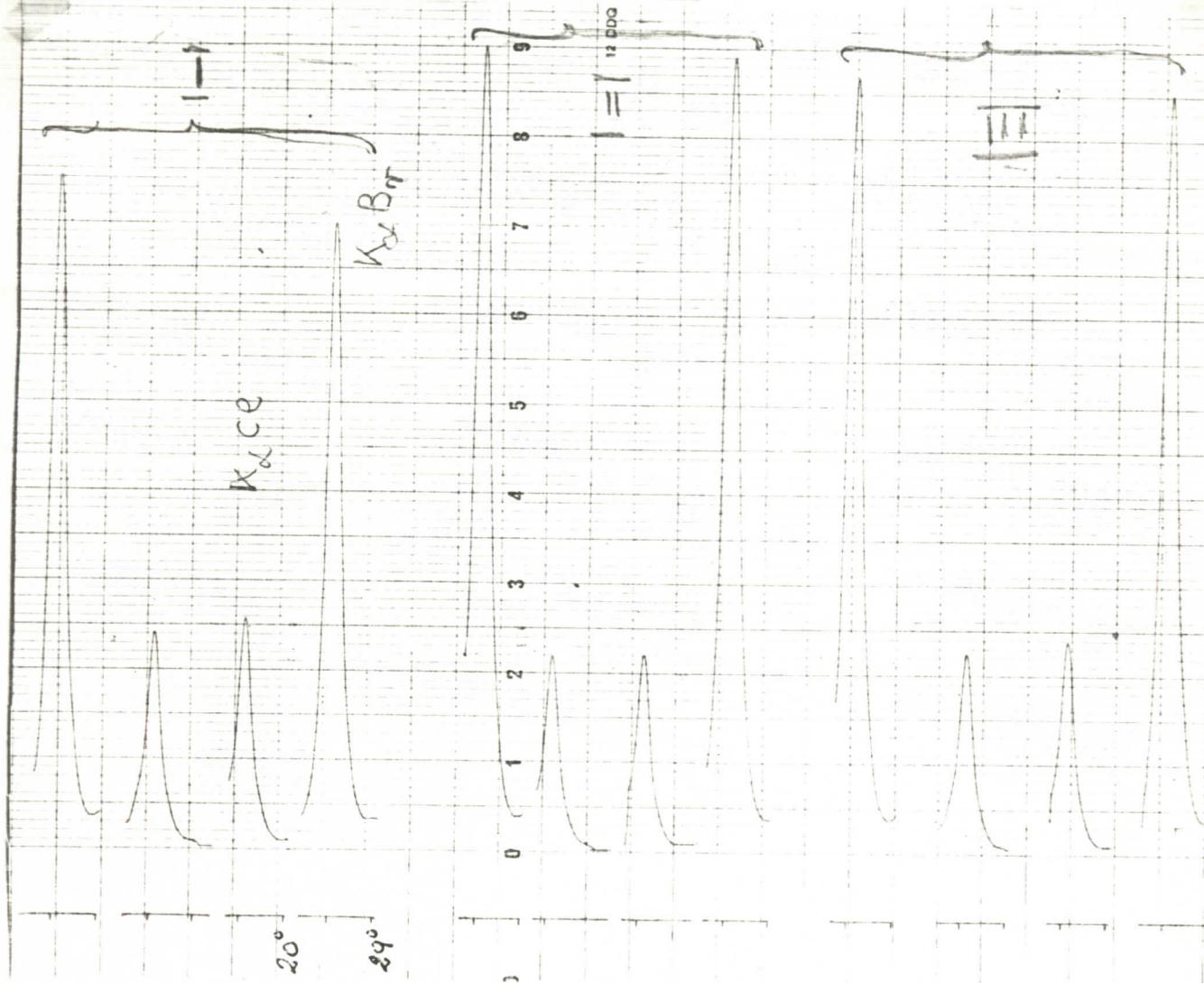
D 001: 2T = 20.35

0029861 0032847 0036700 0040441 0044846 0049461 0053759 0057820
0062349 0065615 0069319 0071765 0074568 0077179 0079739 0081171
0081177 0081455 0079828x

Maksimum $K\alpha$ linije hlora je na $20,52^\circ$.

Pilo je potrebno preveriti da li tabletete imaju uniforman sastav, tj. da li je smeša ravnomerno pomešana u celoj zapremini tabletete. Ovo se moglo urađiti uporedjujući intenzitete iste linije dobijene sa različitim stranama tabletete. Ovo se može izvesti bilo uporedjivanjem vrednosti intenziteta koje izbacuje pišč, ili uporedjivanjem visina krive koje crta ploter. Poslednje kako to izgleda kada ploter crta krive intenziteta u funkciji ugla (2θ), za nekoliko tableteta i uporedimo intenzitete linija različitih stranaka. Veći pik odgovara $K\alpha$ liniji Br, a manji $K\alpha$ liniji Cl. Linija bromja je snimana u vazdušnom režimu, sa kristalom LiF (2oo ravna) i s antilacionim NaJ(Tl) detektorom. Međutim, sa ovim detektorom se nisu mogle registrovati linije elemenata ispod rednog broja 23, pa je

za analizu linija K (19) i Cl (17) upotrebljen proporcionalni protični brojač (detektor) punjen smešom argona i metana. Brojač registruje zračenje vrlo vrlikih telesnih dužina, pa je zato zajedno sa uzorkom i kristalom smešten u vakuumu, radi što manje apsorpcije dugotalsnog zračenja od strane vazduha. Kristal je ovde bio KAP (kalijum hidrogen ftalat).



Uslovi snimanja; napon x-cevi = 40 kV, jačina struje = 20 mA; očitljivost za liniju broma = $1 \cdot 10^5$, a za liniju klora $1 \cdot 10^4$

Očigledno kod nekih tableteta se javljuju znatnije odstupanja u intenzitetu istih linija sa različitim stranama tablete. No, u prvoj ih aproksimaciji prihvativimo kao uniformne homogene uzorce. Najzad je sve spremno za kvantitativnu analizu; cilj nam je dobijanje kalibracione krive, a kao standardni uzorci će poslužiti svih devet

tablet. U kompjuter se ubacuje program sa bušene trake koji će omogućiti unošenje podataka o uglovim, kristalu, detektoru, otvoru kɔlimatora, vremenu ozračivanja, rednim brojevima elemenata, tj. podataka na osnovu kojih će kompjuter izvoditi automatska merenja, za svaku tabletu na tri zadana ugla što izgleda ovako:

ELN	OZ	2THETA	K	C	N	A	VOR	D	P
1	17	020.52	1	1	1	2	010	3	2 +
2	19	016.21	1	1	1	2	010	3	2 4
3	35	029.94	4	1	1	2	010	3	2 +
*MP 111 9									

1									
1	17	72753	10.0000	7275					
2	19	69503	10.0000	6950					
3	35	678118	10.0000	67812					
2									
1	17	62910	10.0000	6291					
2	19	68388	10.0000	6839					
3	35	1260307	10.0000	126031					
3									
1	17	58321	10.0000	5832					
2	19	67524	10.0000	6752					
3	35	1502977	10.0000	150298					
4									
1	17	44740	10.0000	4474					
2	19	63042	10.0000	6304					
3	35	1976591	10.0000	197659					
5									
1	17	39920	10.0000	3992					
2	19	60873	10.0000	6087					
3	35	2171068	10.0000	217107					
6									
1	17	29367	10.0000	2937					
2	19	57505	10.0000	5750					
3	35	2451338	10.0000	245134					
7									
1	17	21557	10.0000	2156					
2	19	54913	10.0000	5491					
3	35	2632757	10.0000	263276					

8

1	17	15648	10.0000	1565
2	19	52576	10.0000	5258
3	35	2764177	10.0000	276418
9				
1	17	9146	10.0000	915
2	19	50213	10.0000	5021
3	35	2869991	10.0000	286999

Posle završenih merenja sledi učitavanje koncentracija elemenata (u %) za svaku tabletu, redosledom već ranije određenim. Sada se u kompjuter uvodi program (preko bušene trake) za numeričku analizu podataka (intenziteta i koncentraciju).

C_e 1 42.80 38.04 33.29 28.54 23.77 19.03 14.27 9.52 4.76
 I_K 2 50.49 48.53 46.57 44.61 42.65 40.70 38.73 36.78 34.82
 I_{Br} 3 6.72 13.43 20.14 26.85 33.58 40.28 47.00 53.71 60.42

Algoritam programa se bazira na već pomenutom metodu višestruke regresije.

Prvo se vrši kalibracija za prvi element, pa kada smo njome zadovoljni, onda se prelazi na drugi element i tako redom.

Jednačina (22.) je ovde direktno primenjiva; za prvi element će biti:

$$C_{ce} = \alpha_0 + \alpha_1 I_{ce} + \alpha_2 I_K + \alpha_3 I_{Br} + \alpha_4 I_{ce}^2 + \alpha_5 I_K^2 \\ + \alpha_6 I_{Br}^2 + \alpha_7 I_{ce} I_K + \alpha_8 I_{ce} I_{Br} + \alpha_9 I_K I_{Br}$$

C - koncentracija, I - intenziteti linijskih

Najbolju kalibracionu krivu tražimo tako da sami biramo koeficijente u gornjoj jednačini, a kriterijum nam predstavlja srednje kvadratno odstupanje $\sum_{\xi} [C_{\xi}^n - \bar{C}]^2 / n$ i ono pokazuje meru rasstojanja rezultata dobijenih jednačinom i eksperimentalnih vrednosti. Ta veličina je u programu obeležena sa DVCN. Jasno, težimo probanjem da tu vrednost što više smanjimo. Izbor koeficijenata vršimo stavljajući znak + (da) ili - (ne) u naredbu ELN LQG, pri čemu prvi znak + u kolonama označava prisustvo linearne, drugi znak + prisustvo kvadratne, a treći + prisustvo mešovite članove. Na primer, za kalibraciju prvog elementa, ovi plusovi će odgovarati sledećim koeficijentima jednačine prema šemama:

ELN LQG

- 1 α_1 α_4 -
- 2 α_2 α_5 α_7 -
- 3 α_3 α_6 α_8

Očigledno da treći plus u prvom redu, koji predstavlja mešoviti član i daje uticaj prvog elementa na prvi elemenat predstavlja u stvari kvadratni član (I_1^2). Koeficijenti α_7 i α_8 stoje uz mešovite članove i daju uticaj drugih elemenata (tj. intenziteta) na prvi elemenat (intenzitet) I_1^2 i I_2^2 . Mešoviti član I_2^2 je izostavljen, jer on predstavlja tek sekundarne efekte pojačanja (uticaj drugog elementa na treći) i može se zanemariti. Prilikom kalibrisanja ostalih elemenata, važi isto razmatranje sa logičkim permutacijama. Koeficijent α_6 uvek postoji. Kada smo zadovoljni izvršenom kalibracijom, kompjuter izdaje vrednost koeficijenata kao i razlike koncentracije izmedju eksperimentálnih i računskih vrednosti.

Za sistem KCl + KBr, kalibracija je izvedena za sva tri elementa sa sledećim koeficijentima:

OK : :-

ELN : 1 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 -++

3 -+-

DKON: 0.3996245E+00

ELN : 1 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 -++

3 -+-

DKON: 0.4510388E+00

OK : -

OK : -

ELN : 1 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 -++

3 -+-

DKON: 0.1187939E+00

ELN : 1 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 -++

3 -+-

DKON: 0.4911708E+00

U programu je predviđena i mogućnost izbacivanja pojedinih standarda (tableta) radi što bolje kalibracije.

ELN : 1 +

NOPN: 6

ELN LQG

1 +-+

2 +++

3 -++

DKON: 0.2776341E-01

ELN LQG

1 0.1056653E+00

2 -0.2558328E+00 0.2592179E-04 -0.1594431E-04

3 -0.1075960E-09 -0.1809598E-06

A 0.6315675E+03 = ω_0

PN	KON	BKON	DIFF
----	-----	------	------

1	42.8000	42.7982-	.0017
---	---------	----------	-------

2	38.0400	38.0552	.0152
---	---------	---------	-------

3	33.2900	33.2759-	.0140
---	---------	----------	-------

4	28.5400	28.5265-	.0134
---	---------	----------	-------

5	23.7700	23.7871	.0171
---	---------	---------	-------

6	19.0300	18.5974	
---	---------	---------	--

7	14.2700	14.2714	.0014
---	---------	---------	-------

8	9.5200	9.5203	.0003
---	--------	--------	-------

9	4.7600	4.7592-	.0007
---	--------	---------	-------

OK : +

Time je izvršena kalibracija za prvi element, ce.

ELN : 2 +

NOPN: 6

ELN LQG

1 +-+

2 +--

3 -++

DKON: 0.1132391E+00

OK : -

ELN : 2 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 +--

3 -++

DKON: 0.1871015E+00

OK : -

ELN : 2 +

NOPN: 8

ELN LQG

1 +-+

2 +-+

3 -+-

DKON: 0.5101779E-01

ELN LQG

1 0.3265111E-02 -0.1120528E-05

2 0.1266287E-01

3 0.3511049E-09 -0.6613886E-07

A 0.2944487E+01

PN KON BKON DIFF

1 50.4900 50.4857 .0041

2 48.5300 48.5500 .0200

3 46.5700 46.5429 .0269

4 44.6100 44.6051 .0048

5 42.6500 42.6968 .0468

6 40.7000 40.6579 .0420

7 38.7300 38.7378 .0079

8 36.7800 36.9674 .0000

9 34.8200 34.8232 .0032

OK : +

Ovim je dobijena konačna kalibraciona kriva za drugi elemenat (K₂).
I najsod za treći elemenat (Pr) nar proba i konačno zadovoljavajuća kalibraciona kriva izgleda:

ELN : 3 +

NOPN:

ELN LQG

1 +-+

2 +++

3 +-+

DKON: 0.6900715E+00

OK : -

ELN : 3 +

NOPN:

ELN LQG

1 +++

2 +++

3 +-+

DKON: 0.3408521E+00

OK : -

ELN : 3 +

NOPN: 6

ELN LQG

1 --+

2 +++

3 +-+

BKON: 0.2738295E-01

ELN LQG

1 0.1697695E-05

2 0.4098849E+00 -0.2709038E-04 -0.1264421E-05

3 0.1234578E-01 -0.2381381E-07

A -0.1681841E+04

PN KON BKON DIFF

1 6.7200 6.7158-.0041

2 13.4300 13.4597 .0297

3 20.1400 20.1086-.0313

4 26.8500 26.8061-.0437

5 33.5800 33.6233 .0433

6 40.2800 40.7727

7 47.0000 47.0276 .0276

8 53.7100 53.6667-.0431

9 60.4200 60.4297 .0097

OK. : +

U memoriji kompjutera se nalaze sve tri kalibracione krive i on je spremjan za kvantitativnu analizu uzorka čije su koncentracije nepoznate, ali je sastava slična standardima. Osim toga, rezultati će biti bolji ako se nepoznate koncentracije nalaze unutar granica definisanih standardima. U kompjuter preko bušene trake ulazi program koji ujedno reguliše marenja, automatski menja uzorke i izdaje nepoznate koncentracije. Meni su umesto nepoznatih uzorka poslužili standardni uzorci.

Tačne (hemijeske) vrednosti koncentracija (u %):

1	17	74950	10.0000	7495	
2	19	73977	10.0000	7398	
3	35	165739	10.0000	16574	
1	17	42.9971			42.80
2	19	50.9513			50.49
3	35	6.2309			6.72

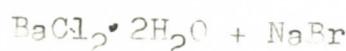
2					
1	17	64244	10.0000	6424	
2	19	73185	10.0000	7319	
3	35	321070	10.0000	32107	
1	17	39.3842			38.04
2	19	48.7312			48.53
3	35	11.7263			13.43
3					
1	17	58686	10.0000	5869	
2	19	70468	10.0000	7047	
3	35	398586	10.0000	39859	
1	17	34.2069			33.29
2	19	46.9805			46.57
3	35	18.8737			20.14
4					
1	17	46350	10.0000	4635	
2	19	67981	10.0000	6798	
3	35	563303	10.0000	56330	
1	17	30.1229			28.54
2	19	44.6417			44.61
3	35	24.7907			26.85
5					
1	17	41804	10.0000	4180	
2	19	66371	10.0000	6637	
3	35	649681	10.0000	64968	
1	17	25.1984			23.77
2	19	42.5117			42.65
3	35	31.2617			33.58
6					
1	17	30198	10.0000	3020	
2	19	62115	10.0000	6211	
3	35	782885	10.0000	78289	
1	17	19.1679			19.03
2	19	40.4309			40.70
3	35	40.1203			40.28

7					
1	17	22582	10.0000	2258	
2	19	59811	10.0000	5981	
3	35	884882	10.0000	88488	
1	17	14.9798			14.27
2	19	38.6659			38.73
3	35	46.0451			47.00
8					
1	17	16607	10.0000	1661	
2	19	57177	10.0000	5718	
3	35	967496	10.0000	96750	
1	17	10.2292			9.52
2	19	36.8289			36.78
3	35	52.8796			53.71
9					
1	17	9086	10.0000	909	
2	19	52853	10.0000	5285	
3	35	1030521	10.0000	103052	
1	17	4.8773			4.76
2	19	35.1625			34.82
3	35	59.8520			60.42

Očigledno je da se računski i eksperimentalni rezultati, kada ih uporedimo, prilično razlikuju. Za ovo ima više razloga, a najvažniji je u velikoj grešci polaznih, eksperimentalnih koncentracija standarda. Naime, standardi su pravljeni od supstanci za analizu, za koje proizvodjač "Zorka", Sabac, garantuje hemijsku čistoću do 99,5%. Dalje, pri procesima merenja i mešanja izvesna količina praha je ostajala na sudovima (avon, Petri-čaša), što takođe spađa u uzrok greške. Osim toga, pri presovanju smeće u tabletu, dolazi do neke vrste sinterovanja, verovatno usled puštenja vlaže, što sigurno ne doprinosi tačnosti. A tu je i već uočena neuniformnost sastava standarda kao i moguća histeroskopnost (promena mase tablete menja koncentraciju elemenata). Zatim, tu je i statistička greška odbroja kao i merne greške svih uređaja. Krajnje rasturanje rezultata (disperzija ili srednja kvadratna greška) će biti jednako zbiru disperzija koje potiču od svih gornjih razloga. No, statističku grešku možemo smanjiti ako povećamo vreme brojanja impulsa.

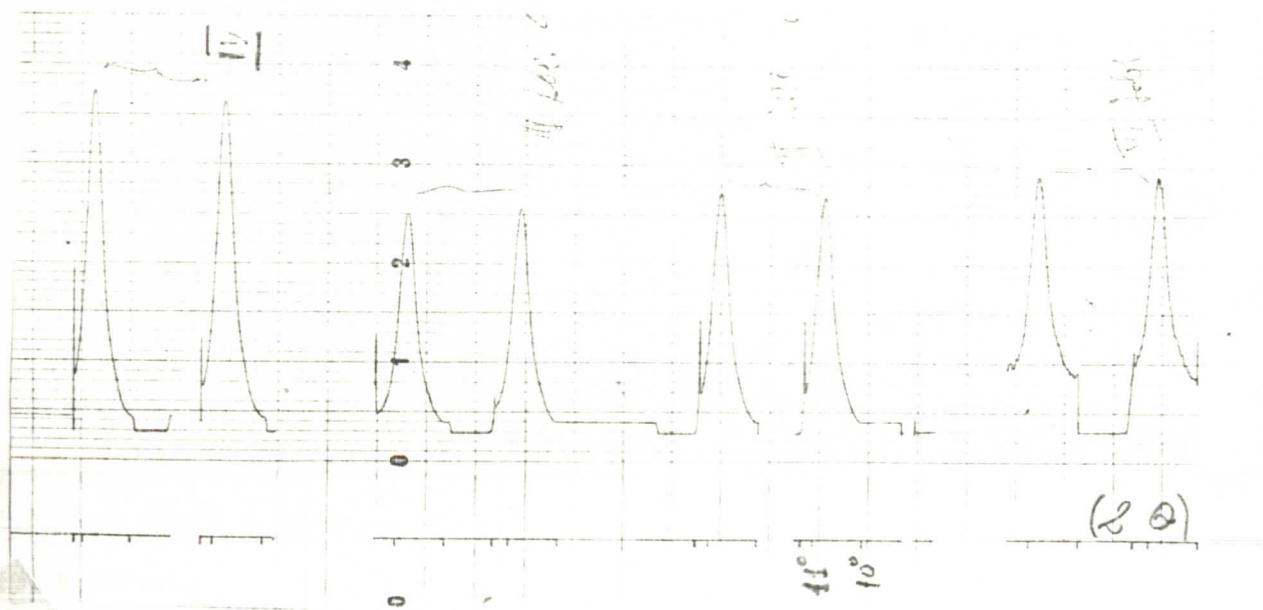
Ako ponovimo treći korak u kvantitativnoj analizi, tj. merenje i izbacivanje rezultata, uočićemo veliku nereproducibilnost u rezultatima. Veliki njen deo možemo pripisati gore navedenim hemijskim greškama standarda; međutim jednačina višestruke regresije ne vodi računa o statističkoj grešci odbroja, već vrši provlačeњe krive u odnosu na samo jednu seriju podataka. Jasno je da za drugi niz podataka najbolja kalibraciona prava se može razlikovati. Greške rastu velikim korakom jer u jednačini regresije figurisu proizvodi intenziteta pa se one množe i sabiraju.

Sledeća serija standarda koju sam napravio je bila srešte sledeća dva jedinjenja:



Ovaj sistem iako očigledno barem četvorokomponentan bio je razmatran kao dvokomponentni ($\text{Br} + \text{Ba}$). Iako se čini na prvi pogled, **to ne mora biti velika aproksimacija, ako uporedimo redne brojeve elemenata** ($\text{Ba} = 56$, $\text{Br} = 35$ sa $\text{Na} = 11$ i $\text{Cl} = 17$) i razmotrimo uticaj Na i Cl na teže elemente. Naime, karakteristično zračenje Na i Cl ne može pobuditi karakterističnu emisiju Ba i Br , ili barem u nekoj većoj meri, međutim, usled prisutnosti Na i Cl , javljaju se posredni efekti pojačanja, pa se deo zračenja sutihi.

Procedura od prošlog puta se u potpunosti ponavlja, osim što sam posle proveravanja homogenosti sastava tableta, koja je bila prično loša, izmrvio tablete i ponovo ih ispresovao. Za nekoliko tableta uporedio njihovu homogenost (uniformnost u sastavu): Snimljen je samo pik Pa ; tačne ugaone vrednosti za K_{α} liniju Ba i K_{β} su 10.95° i 26.76° , respektivno.



Uslovi snimanja; napon cevi 40 kV, jačina struje 20 mA, kristal LiF(200), detektor scintilacioni, osetljivost $1 \cdot 10^5$

Podaci pre merenja

Koncentracije elemenata u tabletama:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	(tablet)
Br	60,202	48,538	50,485	52,434	54,365	56,294	58,237	(%)
Ba	12,637	21,082	19,762	18,261	16,863	15,467	14,060	(%)

Dalji postupak je isti kao i prošli put. Vreme merenja pri definisanju kalibracione krive je iznosilo po 30 sec za svaki element; napon cevi 40 kV, jačina struje 20 mA, kristal LiF(200), detektor scintilacioni NaJ(Tl).

ELN' 0Z 2THETA K C N A VOR D P
1 35 026.76 4 1 1 2 030 2 2 +
2 56 010.95 4 1 1 2 030 2 2 +
*MP 111 7

1
1 35 2699313 30.0000 89977
2 56 43595 30.0000 1453
2
1 35 1997231 30.0000 66574
2 56 59926 30.0000 1998
3
1 35 2172252 30.0000 72408
2 56 55662 30.0000 1855
4
1 35 2243995 30.0000 74800
2 56 49717 30.0000 1657
5
1 35 2285544 30.0000 76185
2 56 46956 30.0000 1565
6
1 35 2428372 30.0000 80946
2 56 43990 30.0000 1466
7
1 35 2537616 30.0000 84587
2 56 40190 30.0000 1340

ELN : 1 + β_{τ}
NOPN:

ELN LQG

1 ---

2 -+-

DKON: 0.2775998E+00

ELN LQG

2

-0.5268580E-05

A 0.6964327E+02

PN	KON	BKON	DIFF
1	50.4850	50.6831	.1981
2	48.5380	48.3965-	.1414
3	52.4340	52.4134-	.0205
4	54.3640	54.2668-	.0970
5	56.2940	56.2936-	.0003
6	58.2370	58.6642	.4272
7	60.2020	59.8363-	.3656

OK : +

ELN : 2 +

NOPN: β_{α}

ELN LQG

1 ---

2 -+-

DKON: 0.2010942E+00

ELN LQG

2

0.3814370E-05

A 0.5801782E+01

PN	KON	BKON	DIFF
1	19.6720	19.5287-	.1432
2	21.0820	21.1841	.1021
3	18.2610	18.2760	.0150
4	16.8630	16.9341	.0711
5	15.4670	15.4667-	.0002
6	14.0600	13.7505-	.3094
7	12.6370	12.9019	.2649

OK : +

To su dakle bile usvojene kalibracione krive. Ako sada standarde tretiramo kao uzorke nepoznatih koncentracija dobijamo sledeće podatke:

Tačne (hemijske) vrednosti koncentracija (u %):				
1	35	2001724	30.0000	66724
2	56	63421	30.0000	2114
1	35	46.0972		48.54
2	56	22.8487		21.08
2				
1	35	2195479	30.0000	73183
2	56	60542	30.0000	2018
1	35	48.1864		50.48
2	56	21.3361		19.76
3				
1	35	2280742	30.0000	76025
2	56	55939	30.0000	1865
1	35	51.3251		52.43
2	56	19.0638		18.26
4				
1	35	2341254	30.0000	78042
2	56	52861	30.0000	1762
1	35	53.2855		54.36
2	56	17.6444		16.86
5				
1	35	2470823	30.0000	82361
2	56	48442	30.0000	1615
1	35	55.9061		56.29
2	56	15.7472		15.47
6				
1	35	2579674	30.0000	85989
2	56	44973	30.0000	1499
1	35	57.8031		48.24
2	56	14.3738		14.06
7				
1	35	2661913	30.0000	88730
2	56	42359	30.0000	1412
1	35	59.1395		60.20
2	56	13.4062		12.64

Sve što je već ranije rečeno, važi i ovde.

Proučimo malo pobliže numerički metod na kome se zasniva program za računanje koncentracija. Jednačina metoda višestruke regresije dvokomponentnog sistema za kalibraciju prvog elementa, brom, glasi:

$$C_{Br} = \alpha_0 + \alpha_1 I_{Br} + \alpha_2 I_{Ba} + \alpha_3 I_{Br}^2 + \alpha_4 I_{Ba}^2 + \alpha_5 I_{Br} I_{Ba} \quad (23.)$$

Do jednačine se došlo razmišljanjem da zavisnost koncentracije od pojedinačnog intenziteta (što je eksperimentalno ostvarivo u binarnim smešama) po složenosti može biti najviše kvadratna (polinom **druge** stepene). Ako se držimo da je kvadrat intenziteta najviši red polinoma koji može biti prisutan u obliku jednačine, (uzimajući u obzir sve kombinacije) tada se ovaj oblik jednačine nameće kao najjednostavniji. Koeficijenti $\alpha_0, \alpha_1, \dots$ se računaju metodom najmanjih kvadrata, tj. uslovom da veličina

$$\sum_{K=1}^7 [C_{Br,K} - C_{Br,K}]^2 \quad \text{ima minimum}$$

$C_{Br,K}$ je računska vrednost koncentracije, a $C_{Br,K}$ je eksperimentalno dobijena koncentracija. Sumira se po broju standarda. Krivu koju ćemo tako dobiti nazivamo regresijskom krivom. Uvedimo medjutim, ovakve smene u jednačinu (23.)

$$I_{Br} = X_1 \quad I_{Ba} = X_2 \quad I_{Br}^2 = X_3 \quad I_{Ba}^2 = X_4 \quad (24.)$$

$$I_{Br} I_{Ba} = X_5 \quad C_{Br} = C$$

Usim toga, počeo imamo sedam standarda, izdvojeno isto toliko različitih koncentracija Pr, tj. toliko jednačina; $K=1, 2, \dots, 7$

$$C_K = \alpha_0 + \alpha_1 X_{1K} + \alpha_2 X_{2K} + \alpha_3 X_{3K} + \alpha_4 X_{4K} + \alpha_5 X_{5K}$$

Tada imamo jednu linearnu višestruku regresiju, umesto kvadratne, koja je mnogo pogodnija za analizu. U opštem obliku ovaj sistem jednačina glasi:

$$C_K = \alpha_0 + \alpha_1 X_{1K} + \alpha_2 X_{2K} + \dots + \alpha_p X_{pK} \\ K=1, 2, \dots, n$$

(n standarda, p + 1 koeficijenat)

Metod najmanjih kvadrata tada daje p + 1, jednačinu (za svaki koeficijenat)

$$n\alpha_0 + \sum_{k=1}^n x_{1k} \cdot \alpha_1 + \dots + \sum_{k=1}^n x_{pk} \cdot \alpha_p = \sum_{k=1}^n c_k$$

$$\sum_{k=1}^n x_{1k} \cdot \alpha_0 + \sum_{k=1}^n x_{1k}^2 \cdot \alpha_1 + \dots + \sum_{k=1}^n x_{1k} \cdot x_{pk} = \sum_{k=1}^n x_{1k} c_k$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

$$\sum_{k=1}^n x_{pk} \cdot \alpha_0 + \sum_{k=1}^n x_{1k} \cdot x_{pk} + \dots + \sum_{k=1}^n x_{pk}^2 = \sum_{k=1}^n x_{pk} c_k$$

Iz prve jednačine

$$\alpha_0 = \bar{c} - \alpha_1 \bar{x}_1 - \dots - \alpha_p \bar{x}_p$$

$$\bar{c} = \frac{\sum c_k}{n} \quad i \quad \bar{x}_i = \frac{\sum x_{ik}}{n}$$

ako se sada α_0 zameni u ostale jednačine dobije se sledeći sistem

$$S_{11} \cdot \alpha_1 + S_{12} \cdot \alpha_2 + \dots + S_{1p} \cdot \alpha_p = S_{1c}$$

$$S_{21} \cdot \alpha_1 + S_{22} \cdot \alpha_2 + \dots + S_{2p} \cdot \alpha_p = S_{2c} \quad (25.)$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

$$S_{p1} \cdot \alpha_1 + S_{p2} \cdot \alpha_2 + \dots + S_{pp} \cdot \alpha_p = S_{pc}$$

gde je

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j) \quad i, j = 1, 2, \dots, p$$

$$S_{ic} = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(c_k - \bar{c}) \quad i = 1, 2, \dots, p$$

Primetimo jednu važnu osobinu; $S_{ij} = S_{ji}$, tj. ako sistem (25.) napišemo u matričnom obliku

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1P} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2P} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{P1} & S_{P2} & \dots & S_{PP} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1C} \\ S_{2C} \\ \vdots \\ S_{PC} \end{pmatrix}$$

tada je prva matica sa leve strane simetrična, pa će i njena inverzna matica biti simetrična. Ovo znači da kada se sistem rešava Kramerovim pravilom (determinanta podeljena sa determinantom), posao oko nalaženja nepoznatih koeficijenata se svodi na polovinu prethodnog obima.

U ovom slučaju, za gore pomenutu seriju standarda, $p = 5$ i $n = 7$. Intenzitete su normirano zbog lakšeg računanja

$$I_{Br}^{(1)} = \frac{89977}{1} \quad I_{Br}^{(2)} = \frac{66574}{0,7399} \quad I_{Br}^{(3)} = \frac{72408}{0,8047} \text{ imp/s}$$

$$I_{Br}^{(4)} = \frac{74800}{0,8313} \quad I_{Br}^{(5)} = \frac{76185}{0,8467} \quad I_{Br}^{(6)} = \frac{80946}{0,8996} \text{ imp/s}$$

$$I_{Br}^{(7)} = \frac{84587}{0,94} \text{ imp/s}$$

$$I_{Ba}^{(1)} = \frac{1453}{1} \quad I_{Ba}^{(2)} = \frac{1998}{1,3746} \quad I_{Ba}^{(3)} = \frac{1855}{1,2768} \text{ imp/s}$$

$$I_{Ba}^{(4)} = \frac{1657}{1,1404} \quad I_{Ba}^{(5)} = \frac{1565}{1,077} \quad I_{Ba}^{(6)} = \frac{1466}{1,0091} \text{ imp/s}$$

$$I_{Ba}^{(7)} = \frac{1340}{0,9219} \text{ imp/s}$$

$$C_{Br}^{(1)} = 60,202 \quad C_{Br}^{(2)} = 48,538 \quad C_{Br}^{(3)} = 50,485 \quad C_{Br}^{(4)} = 52,434$$

$$C_{Br}^{(5)} = 54,365 \quad C_{Br}^{(6)} = 56,294 \quad C_{Br}^{(7)} = 58,237 \%.$$

Posle izvršene smene (24.) i zamene vrednosti, slede S_{ij} faktori

S_{ij}	$X_1 I_{Br}$	$X_2 I_{Ba}$	$X_3 I_{Br}^2$	$X_4 I_{Ba}^2$	$X_5 I_{Br}I_{Ba}$	S_{ic}
$X_1 I_{Br}$	0,0456	-0,0763	0,0798	-0,1754	-0,0133	2,1731
$X_2 I_{Ba}$		0,1592	-0,1109	0,3667	0,0465	-3,8286
$X_3 I_{Br}^2$			0,1396	-0,2997	-0,0215	3,7827
$X_4 I_{Ba}^2$				0,8474	0,1066	-8,7863
$X_5 I_{Br}I_{Ba}$					0,0231	-0,7998

Pošto nisam imao ručni kalkulator sistem jednačina (25.) za $p = 5$ $n = 7$ sam rešio Gausovom metodom eliminacije preko Banahijevičeve šeme. Ako u jednačini imamo $p + 1$ koeficijenata, optimalni broj standarda n je približno $2 \cdot (p + 1)$, a svakako ne može biti manji od p . Definišimo sada srednje kvadratno odstupanje u obliku:

$$\bar{S}^2 = \frac{\sum_{k=1}^n [C_k - \rho_k]^2}{n - (p + 1)} \quad (26.)$$

C_k računska vrednost koncentracije; $(p + 1)$ broj koeficijenata.

Prema datim podacima, koeficijenti i sara regresiona jednačina izgleda ovako

$$C_{Br} = 28,968 + 51,309 I_{Br} - 13,422 I_{Ba} + 0,355 I_{Br}^2 + \\ + 8,109 I_{Ba}^2 - 15,287 I_{Br}I_{Ba}$$

Dakle, sada imamo svih šest koeficijenata i izračunatu grešku (prema formuli 26.), koja predstavlja meru rosturanja računski dobijenih i eksperimentalno određenih koncentracija. Nedjutim, postavlja se pitanje, da li zaista svi članovi gornje jednačine daju neki doprinos, ili su pak neki koeficijenti $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_p$ (regresioni koeficijenti) jednaki nuli, a mi smo usled "forsiranja" polaznog oblika jednačine dobili nešto što ne odgovara realnosti. Ova nedoumica se obično razrešava tzv. F - testom. Princip je sledeći; recimo interesuje nas da li je koeficijent

* Ernest Stipanić, Viša matematika.

$\alpha_1 = 0$. Tada u već dobijenoj jednačini regresije ovaj koeficijenat izjednačimo sa nulom i izračunavamo veličine

$$SQ^{(1)} = \sum_{k=1}^n [C_k^{(1)} - \bar{C}_k]^2 \quad C_k^{(1)} = \alpha_0 + \alpha_2 I_{B\alpha} + \dots + \alpha_5 I_{Br} I_{Ba}$$

$\text{tj. } \alpha_1 = 0$

$$SQ = \sum_{k=1}^n [C_k - \bar{C}_k]^2 \quad C_k = \alpha_0 + \alpha_1 I_{Br} + \alpha_2 I_{Ba} + \dots + \alpha_5 I_{Br} I_{Ba}$$

Razlika $SQ^{(1)} - SQ$ nam daje uticaj člana uz α_1 na uklanjanje regresije. Pokazuje se da veličina

$$\hat{F}_i = \frac{SQ - SQ^{(1)}}{\bar{S}^2} \quad \text{ime tada Fisher-ovog rasподела F}$$

sa stepenima slobode $n_1 = 1$ (jedan koeficijenat); $n_2 = n - (p+1)$

α = faktor sigurnosti (95% ili 99%)

Tada ako je izračunata velečina $\hat{F}_i < F_{1, n-(p+1), \alpha}$ (tablične vrednosti) hipoteza da je $\alpha_1 = 0$ se prihvata.

Pošto ovde imamo 6 koeficijenata, postupak ponavljamo za sve koeficijente, i onaj čija je vrednost $|\hat{F}_i|$ najmanja, tada izjednačimo sa nulom. Sada se opet vraćamo na početak. Oblik jednačine u kojoj moramo odrediti koeficijente sadrži glasi: ($\alpha_1 = 0$)

$$C_{Br} = \alpha_0 + \alpha_2 I_{Ba} + \alpha_3 I_{Br}^2 + \alpha_4 I_{Ba}^2 + \alpha_5 I_{Br} I_{Ba}$$

Opet se rešava sistem linearnih jednačina, ovoga puta manji za jedan nepoznati koeficijent. Tada se ponovo izvodi F-test i testiraju nullte hipoteze. Tada opet odbacujemo koeficijenat za koji je $|\hat{F}_i|$ vrednost najmanja. Postupak se ponavlja sve dok za sve preostale koeficijente ne bude istovremeno važeći uslov

$$\hat{F} > F_{1, n-(p+1), \alpha}$$

	α_0	I_{Br}	I_{Ba}	I_{Br}^2	I_{Ba}^2	$I_{Br} I_{Ba}$	α_5
koeficij.	28,968	51,309	-13,422	0,355	8,109	-15,287	1,019
proba $ \hat{F} $	5763	13458	1462	2,12	913,2	1441	
	$F_{1, 7-6, 0.95} = 16,1$						$\alpha_3 = 0$
koeficij.	-143,23	182,882	209,016	—	-44,874	-143,657	0,64
proba $ \hat{F} $	8254,5	1123,1	5092	—	897,3	10500	
	$F_{1, 7-5, 0.95} = 18,51$						
	$\hat{F}_i > F$						

Interesantno je napomenuti da ovakvim postupkom skoro redovno kvarimo srednje kvadratne odstupanja (tj. slaganje izmedju eksperimentalnih i izracunatih vrednosti). No ovako dobijena vrednost greške je svakako realnija, jer se i potpunom regresijom ne mogu u celosti objasniti eksperimentalni podaci, tj. nešto ispuštamo u analizi. Dakle, konačna, najbolja regresiona jednačina prema gornjem metodu izgleda ovako:

$$C_{Br} = -143,23 + 182,88 I_{Br} + 209,02 I_{Ba} - 44,87 I_{Ba}^2 - 143,66 I_{Br} \cdot I_{Ba}$$

Gornji metod, očigledno u sebi sadrži vrlo malo fizike. Razmotrimo zato jednačine koje se zasnavaju na izrazu za intenzitet fluorescencije (jednačina (5.)). Najlakši od svih je metod Burnhama, Hower i Jones-a. Za razliku od definisanog sistema jednačina (20.), upotrebiću nešto drugačiji oblik pošto instrument VRA-20 daje odbroj za fiksirano vreme

$$C_i/Q_i = \alpha_{i0} + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} \cdot C_j$$

Q_i = relativan intenzitet; C_{ij} = koncentracije

Za dvokomponentni sistem $i = 1, 2$ ($B_r + B_a$)

$$C_{Br} = I_{Br} \cdot \alpha_{10} + I_{Br} \cdot C_{Ba} \cdot \alpha_{12}$$

$$C_{Ba} = I_{Ba} \cdot \alpha_{20} + I_{Ba} \cdot C_{Br} \cdot \alpha_{21}$$

Koefficidente određujemo metodom najmanjih kvadrata. To jest za prvu jednačinu imamo

$$\sum_{i=1}^n C_{Br} I_{Br} = \alpha_{10} \sum_{i=1}^n I_{Br}^2 + \alpha_{12} \sum_{i=1}^n C_{Ba} I_{Br}$$

$$\sum_{i=1}^n C_{Br} \cdot C_{Ba} \cdot I_{Br} = \alpha_{10} \sum_{i=1}^n C_{Ba} \cdot I_{Br}^2 + \alpha_{12} \sum_{i=1}^n C_{Ba}^2 I_{Br}^2$$

$\lambda = 1, 2 \dots 7$ (broj standarsa) $n = 7$

Analogne jednačine (koje se dobijaju permutacijom brojeva 1-2) važe i za preostala dva koeficijenta. Njihove izračunate vrednosti su:

$$\alpha_{10} = 54,8977\% \quad \alpha_{12} = 0,4738\% \quad \alpha_{20} = 20,1855\% \quad \alpha_{21} = 0,0127\%$$

Konačni sistem najzad ima oblik

$$C_{Br} = 54,897 \cdot I_{Br} + 0,474 \cdot C_{Ba} \cdot I_{Br}$$

$$C_{Ba} = 20,186 \cdot I_{Ba} + 0,0127 \cdot C_{Br} \cdot I_{Ba}$$

$$C_{Br}, C_{Ba} \text{ u \%}$$

Srednje kvadratno odsručenje u ovom slučaju ima vrednost

$$\bar{s}^2 = 0,81\%$$

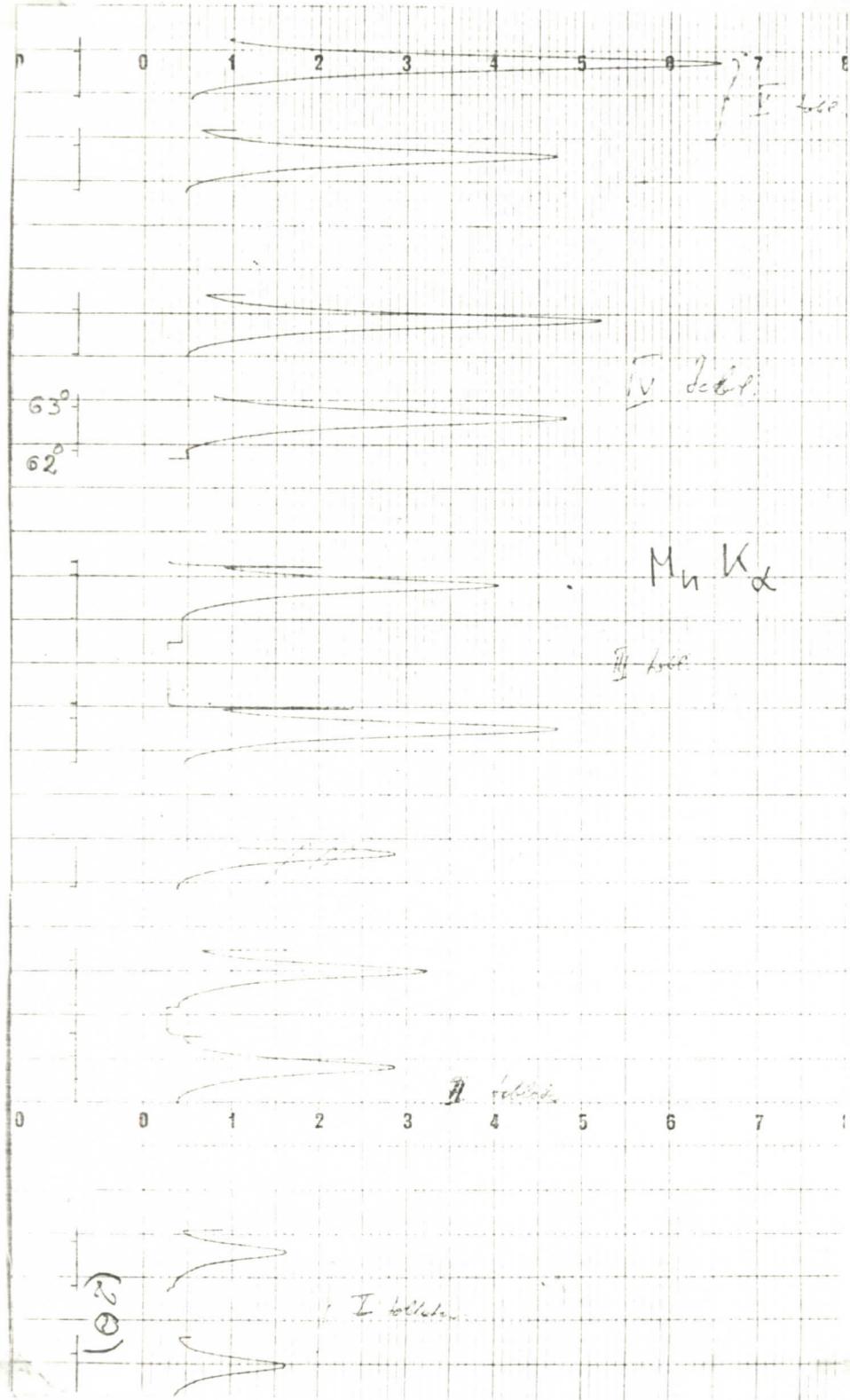
Koji od ova dva metoda daje bolje rezultate? Na to se ne može odgovoriti prestir uporedjivanjem odstupanja od izmerenih vrednosti za oba metoda. Pre svega zato jer je za tako nešto potrebno izvršiti vrlo veliki broj merenja i računanja po oba metoda da bi se sa sigurnošću nešto moglo reći. Osim toga metod Jones-a i drugih je predviđen za uži krug slučajeva nego uopšteni metod višestruke regresije. Svaki od njih ima neke prednosti. Metod višestruke regresije ima manje zahteve pri kalkulacijama (pri kalibraciji jednog elementa nisu potrebne koncentracije drugih elemenata). S druge strane, kod metoda Jones-a, računanje je bitno uprošćeno zato jer umesto jednog linearног sistema, dobijamo nekoliko (po obimu manjih) linearnih i nevezanih sistema jednačina.

Naredni sistem koji sam napravio je činio seriju tableteta obima sedam. Ovoga puta to je bilo sređeno



Postupak dobijanja tableteta je isti kao i u prethodnim slučajevima. I opet je posle presovanja i provjeravanja uniformnosti sastava tableteta, bilo neophodno mrvljjenje i porovno merašenje, što sam učinio ručnim mikserom, i zatim ponovno presovanje. No, homogenost se nije znatnije popravila. Čini mi se da je osnovni problem koji se ovde sreće nejednakost veličina zrnja. Neime, neka jedinjenja se pri

mrvljenju pokazuju otpornija na sitnjenje od drugih. Sistem je tretiran kao trokomponentni ($Mn + Br + Ba$). Spektrometrom je odredjena tačna vrednost ugla 2θ za K_{α} liniju mangana, i on iznosi $62,95^\circ$. Niže su dati neki primeri određivanja uniformnosti sastava tableteta za K_{α} liniju mangana.



Po već uobičajenoj proceduri i istim uslovima slede podaci

ELN	OZ	2THETA	K	C	N	A	VOR	D	P	
1	25	062.95	4	1	1	2	030	2	2	+
2	35	026.76	4	1	1	2	030	2	2	+
3	56	010.97	4	1	1	2	020	2	2	+

1

1	25	199236	30.0000	6641
2	35	1872805	30.0000	62427
3	56	37619	20.0000	1881

2

1	25	142615	30.0000	4754
2	35	2197766	30.0000	73259
3	56	30981	20.0000	1549

3

1	25	154810	30.0000	5160
2	35	2141414	30.0000	71380
3	56	30375	20.0000	1519

4

1	25	246201	30.0000	8207
2	35	2063796	30.0000	68793
3	56	28513	20.0000	1426

5

1	25	214949	30.0000	7165
2	35	1870490	30.0000	62350
3	56	36951	20.0000	1848

6

1	25	374789	30.0000	12493
2	35	1867936	30.0000	62265
3	56	28718	20.0000	1436

7

1	25	152701	30.0000	5090
2	35	1726878	30.0000	57563
3	56	41817	20.0000	2091

Mn1 5.281 4.168 5.552 6.934 6.249 9.721 5.900

Bn2 39.598 46.691 44.645 42.717 38.828 36.869 34.942

Ba3 16.856 14.078 12.653 11.251 15.468 9.840 18.975

Najbolje kalibracione krive su za mangen, brom i barijum, respektivno

ELN : 1 + Mn

NOPN:

ELN LQG

- 1 +-+
- 2 +-+
- 3 +-+

DKON: 0.6607319E-01

ELN LQG

- 1 0.3118210E-03
- 2 -0.1403815E-03
- 3 -0.1946837E-01 0.4645885E-05
- A 0.3231226E+02

PN	KON	BKON	DIFF
----	-----	------	------

- 1 5.2810 5.2790- .0019
- 2 4.1680 4.1661- .0018
- 3 5.5520 5.5010- .0509

ELN : 2 +

- 4 6.9340 7.0054 .0714

NOPN: 3

- 5 6.2490 6.2631 .0141

ELN LQG

- 6 9.7210 9.6923- .0286

1 +-+

- 7 5.9000 5.8981- .0018

2 +-+

OK : +

3 +-+

DKON: 0.1405537E+00

ELN LQG

Bn

1 0.2566024E-03

2 0.9048787E-03

3 0.3348207E-01 -0.8294646E-05

A -0.5248618E+02

PN	KON	BKON	DIFF
----	-----	------	------

- 1 39.5980 39.5870- .0109

- 2 46.6910 46.7601 .0691

- 3 44.6450 45.0227

- 4 42.7170 42.6190- .0979

- 5 38.8280 38.7924- .0355

- 6 36.8690 36.9307 .0617

- 7 34.9420 34.9556 .0136

OK : +

ELN : 3 +

NOPN:

Ba

ELN LQG

1 ---

2 +++

3 ++-

DKON: 0.1891105E-02

ELN LQG

2 -0.9232487E-03 0.1292731E-07 -0.4810974E-06

3 0.7813291E-01 -0.1099402E-04

A -0.2793474E+02

PN	KON	BKON	DIFF
1	16.8560	16.8559-	.0000
2	14.0780	14.0781	.0001
3	12.6530	12.6527-	.0002
4	11.2510	11.2512	.0002
5	15.4680	15.4680	.0000
6	9.8400	9.8399	.0000
7	18.9750	18.9750	.0000

OK : +

I najzad, kada standarde tretiramo kao nepoznate uzorke dobijamo

Tačne (hemijske) vrednosti koncentracija (u %):

1

1 25 123192 30.0000 4106

2 35 1443761 20.0000 72188

3 56 47358 30.0000 1579

1 25 4.3035

4.17

2 35 46.0736

46.69

3 56 13.9032

14.08

2

1 25 174367 30.0000 5812

2 35 1422914 20.0000 71146

3 56 45136 30.0000 1505

1 25 5.3628

5.55

2 35 44.9823

44.65

3 56 12.9844

12.65

3				
1	25	243466	30.0000	8116
2	35	1374120	20.0000	68706
3	56	42681	30.0000	1423
1	25	6.9037		6.93
2	35	42.6127		42.72
3	56	11.5367		11.25
4				
1	25	198769	30.0000	6626
2	35	1232941	20.0000	61647
3	56	55543	30.0000	1851
1	25	5.6049		5.28
2	35	38.5544		39.60
3	56	16.3403		16.86
5				
1	25	242414	30.0000	8080
2	35	1226827	20.0000	61341
3	56	53808	30.0000	1794
1	25	6.2480		6.25
2	35	38.4632		38.83
3	56	15.9144		15.47
6				
1	25	380737	30.0000	12691
2	35	1229355	20.0000	61468
3	56	41750	30.0000	1392
1	25	9.5450		9.72
2	35	36.9225		36.87
3	56	10.4464		9.84
7				
1	25	199388	30.0000	6646
2	35	1143382	20.0000	57169
3	56	59351	30.0000	1978
1	25	6.0273		5.90
2	35	34.7254		34.94
3	56	18.6672		18.97

I u ovom slučaju su uočljive razlike između računastih i merenih koncentracija. Osim toga i ovde je prisutna nerepreducibilnost računskih rezultata, zbog već ranije opisanih fenomena.

Kalibracione krive koje smo dobili računskim putem se mogu u principu dobiti i grafički. Za to je međutim potrebno mnogo standarda i merenja.

Za trokomponentni sistem bi se mogla napraviti tri **binarna standarda** za širok opseg koncentracije koji bi dali 3 grafičke krive sa kojih bi mogli direktno očitavati koncentracije elemenata za date intenzitete linija. Ipak, ovo bi bila loša aproksimacija. Da bismo uzeli u obzir efekte pojačanja - apsorpcije, potrebno je konstruisati čitav niz krivih, pri čemu svaka kriva odgovara kontinualnom variranju koncentracije u nekom opsegu, a koncentracija trećeg elementa se održava konstantnom pri ovoj varijaciji i menja se skokovito, od krive do krive. **Ovo bi bio najbolji grafički metod** i uopšte najbolji metod, ali zahteva veliku količinu dobro definisanih standarda. Sa podacima koji su korišćeni za numeričku analizu teško da se može odrediti nešto efikasno, grafičkim putem. Pre svega, svaka tačka grafika $C_i - I_i$ odgovara nekoj drugoj krivoj prema gornjem izlaganju (istovremeno se menjaju sve tri koncentracije). Grafičko određivanje najbolje kalibracione krive kod metoda višestruke linearne regresije je nemoguće za više od dva koeficijenta.

Ipak, grafičko predstavljanje zavisnosti $C_i - I_i$ može iako loše, ipak pokazati da li postoji linearna zavisnost izmedju koncentracije i odgovarajućeg intenziteta u smeši. U tom cilju, evo nekoliko takvih dijagrama.

Na graficima koncentracija zavisi od relativnog intenziteta (za jedinicu se obično uzima neka srednja vrednost).

\bar{I} predstavlja statističku grešku odbroja i računata je preko formule

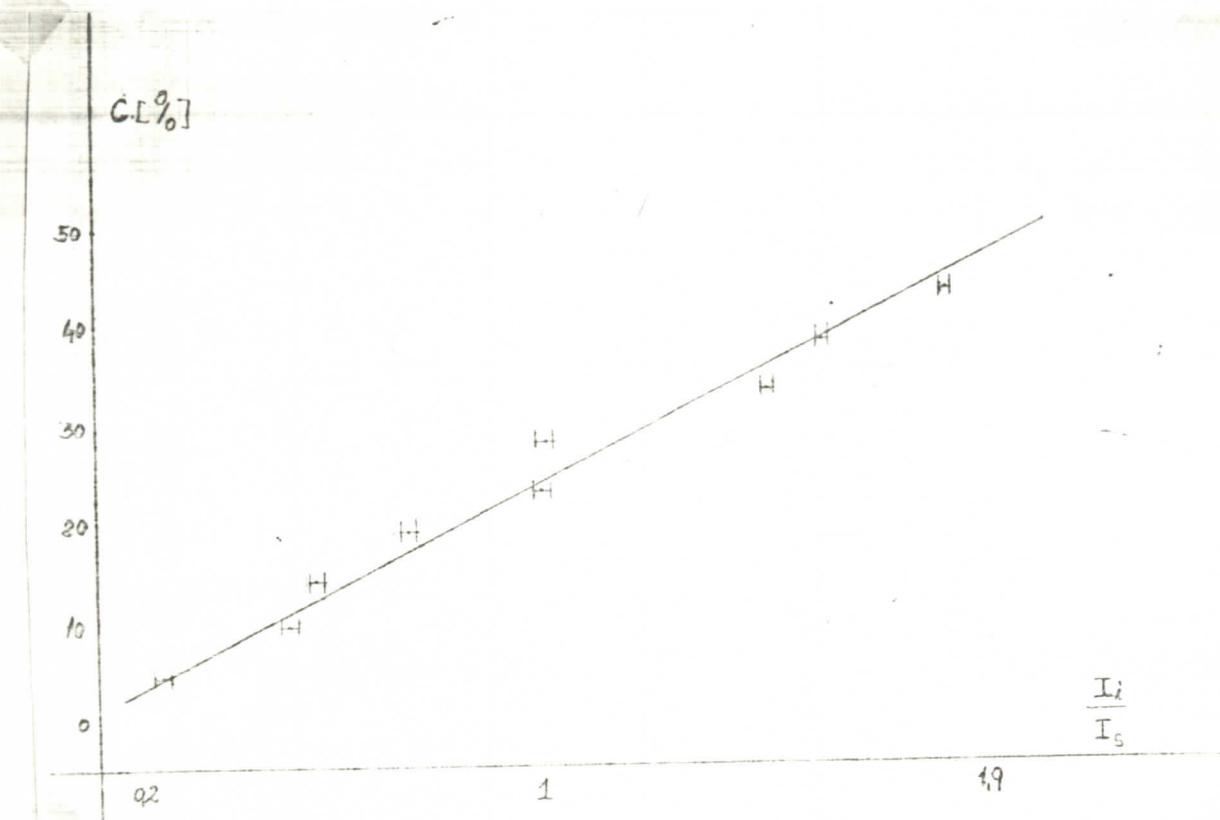
$$\epsilon_{\bar{I}} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \left(1 + \frac{I_s}{\bar{I}} \right)^{1/2}; \quad \sigma_{\bar{I}} = \epsilon_{\bar{I}} [I_s^2 + \bar{I}^2]^{1/2}$$

I_s - normirajući intenzitet

Na primer, za C1 evo tih gračaka. Kod odnosa intenziteta, ova greška je veća nego što je kod sumpa intenziteta.

$\epsilon_{\bar{I}}$	0,77	0,81	0,84	0,91	0,99	1,1	1,3	1,7	1,78
----------------------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	------

pri $I_s = 3992 \text{ imp/s}$



Grafička zavisnost koncentracije hlorova od relativnog intenziteta (hlor) u smeši KCl + KBr za devet standarda.

Očigledno, kriva je linearna, što se slaže sa izvedenom kalibracijom za hlor (str. 65, Tab. I), koja takođe predviđa postojanje samo linearne zavisnosti od intenziteta Cl.

Koeficijent i vrednost nagiba krive (u %), koji bi trebalo da su približno isti, neće u ovom slučaju biti uporedivi jer je kalibracija izvršena sa apsolutnim intenzitetima, a kriva je crtana u funkciji relativnog intenziteta.

Izračunavanja koja sam izveo u radu koristeći se formulama za matematičku korekciju efekata pojačanja u RFA, uradio sam da bih ukazao na probleme koji se pojavljuju kada se metodi matematičke korekcije koriste u praksi, kao i njihovu primenjivost u konkretnim slučajevima.

LITERATURA

Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Eugene P. Bertin, Plenum Press - New York - London, 1975.

Röntgenfluoreszenzanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien, Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr. rer. nat. Helmut Thürhardt, Leipzig, 1981.

Practical X-Ray Spectrometry. R. Jenkins and J. L. de Vries, Printed in Great Britain, 1968.

Ernest Stipanić, Viša matematika, Beograd, 1973.

Svetozar Vukadinović, Elementi računa verovatnoće i matematičke statistike, Beograd, 1970.

Džordž V. Snidikor i Vilijem G. Kohren, Statistički metodi (prevod), Beograd, 1971.

Dušan Popić, Diplomski rad (PMF Novi Sad), Novi Sad, 1983.

