

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

D I P L O M S K I R A D

KVANTITATIVNA RENDGENO-FLUORESCENTNA
ANALIZA Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe IZ
KOMPONENTATA GLINE

Barna Istvan
Novi Sad 1985

Mentor:
Dr.Bela Ribar

VELIKI DEO EKSPERIMENTALNOG RADA VRŠEN JE U FABRICI "ELEKTROPORCELAN" U NOVOM SADU. OVIM POVODOM BI IZRAZIO ZAHVALNOST SVIM RADNICIMA KOJI SU MI POMAGALI U RADU, KAKO U EKSPERIMENTALNOM TAKO I U VREDNIM SUGESTIJAMA I PREDLOZIMA.

MERENJA I KVALITATIVNA ANALIZA IZVRŠENA JE NA APARATU VRA-20 U OKVIRU LABORATORIJE ZA RFA. OVDE TAKOĐE DUGUJEM ZAHVALNOST MENTORU DR. BELI RIBARU KOJI ME JE VODIO KROZ RAD I ASISTENTU LABORATORIJE ZA RFA ŽELJKU ŠKRBIĆU NA SVESTRANOJ POMOĆI I ZA STRPLJIVA OBJAŠNJENJA.

PRVOBITNA ZAMISAO KOD IZRADA STANDARDNIH UZORAKA JE BILA, DA SE ONI HOMOGENIZUJU U BORAKSOVOM STAKLU, PREMA PROVERENOM NEMAČKOM RECEPTU. OVO NAM NIJE USPELO USLED NEDOSTATKA LiF. ONO USTVARI RASČINJAVA KVARCNI PESAK KOJI JE JEDNA OD KOMPONENTA U STANDARDU. HOMOGENIZACIJU SMO PROBALI I SA DRUGIM HEMIKALIJAMA ZA ALKALINO TOPLJENJE. DOBILI SMO DOSTA DOBRE REZULTATE ALI TABLETE SU SE POKAZALE NEPOGODNIM USLED HIGROSKOPNOSTI. POSLE OVOGA KORISTILI SMO VEZIVNA SRĘDSTVA ZA PRAŠKASTE UZORKE ŠTO ĆE BITI DETALJNIJE IZLOŽENO U DALJEM TEKSTU.

BARNA IŠTVAN

S A D R Ž A J

X-fluorescencija-----	1
X-zračenje i apsorpcija-----	3
Aparatura za RFA-----	8
Karakteristike aparature za RFA-----	11
Kvantitativna analiza-----	12
Praškasti uzorci-----	16
Eksperimentalni deo-----	19
Homogenost tableta-----	26
Snimanje kalibracione krive-----	30
Obrada rezultata-----	60
Zapažanja-----	72
Literatura	

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

Svaku termički neravnotežnu emisiju koja se gasi u vremenu 10^{-8} s od prestanka pobuđivanja nazivamo fluorescencijom. Postoje dva načina za pobuđivanje x.-fluorescencije. Prvi je ozračivanje fotonima (tj. zračenjem rendgenske cevi, ili γ -zračenjem radioaktivnih izotopa). Drugi je sudarima prve vrste kada nanelektrisane čestice (protoni, α -čestice, elektroni) usled neelastičnog sudara sa elektromima atoma u meti gube od svoje kinetičke energije i ionizuju atom. U komercijalnoj upotrebi uglavnom se koristi fotopobuđivanje x-fluorescencije.

Oba načina rezultuju izbacivanje elektrona sa unutrašnjih nivoa atoma mete. Pri fotopobuđivanju elektron biva izbačen u procesu fotoefekta, te je potrebno da upadni foton ima energiju veću od jonizacionog rada za određeni nivo atoma. Ostatak energije fotona se pretvara u kinetičku energiju izbačenog elektrona.

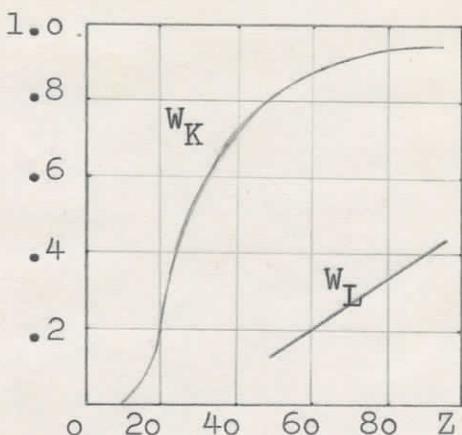
Nakon nastanka upražnjenin mesta na nekom od unutrašnjih nivoa atoma, jedan elektron sa viših nivoa popunjava upražnjeno mesto pri čemu se emituje kvant x-zračenja. Energija x-zračenja jednaka je energijskoj razlici ovih nivoa.

Ali, nije svaki elektronski prelaz praćen emisijom x-kvanta. Označimo sa N broj elektronskih prelaza po jedinici vremena koji se završavaju na određenom energetskom nivou. Od ovog broja samo N_x prelaza su praćeni emisijom x-kvanta, dok u $(N-N_x)$ prelaza nije emitovan x-kvant.

Fluorescentni prinos P se definiše kao odnos elektronskih prelaza praćenih emisijom x-kvanata prema ukupnom broju elektronskih prelaza

$$P \equiv \frac{N_x}{N}$$

Neemisioni prelazi $N-N_x$ realizuju se u vidu otpuštanja Augerovih elektrona-ovaj efekat se može razmatrati kao unutrašnji fotoefekat. Augerov efekat je češći u elementima sa niskim atomskim brojem, zato jer su elektroni labavije vezani i karakteristični fotonii se apsorbuju sa većom verovatnoćom. Zbog istog razloga efekat je izraženiji kod L-serije nego kod K-serije.



Slika br.1

Fluorescentni prinos K i L nivoa u funkciji atomskog broja

Primena rendgenske fluorescentne analize je veoma raznovrsna. Pored laboratorijske analize koja je vezana za prostorije fakulteta ili fabrike, danas sve više maha uzima analiza na raznim terenima. To su nam omogućile radioaktivne materije koje u aparaturi zamenuju rentgenske cevi, i time sveli aparaturu na prikladnu veličinu. Primena je rasprostranjena u svim granama industrije. Od metalurgije do proizvodnje hrane.

Primena u kriminalistici, za utvrđivanje pripadnosti predmeta nađenih na mestu zločina. To je ustvari neoboriv dokazni materijal.

Primena kod zaštite čovekove sredine: uspešno se vrši analiza vode, vazduha, životinjskih i biljnih organizama.

Primena u medicini: ispitivanje štitne žlezde na osnovu koncentracije joda u njoj itd.

Primena kod ispitivanja originalnosti umetničkih dela i falsifikovanja novčanica.

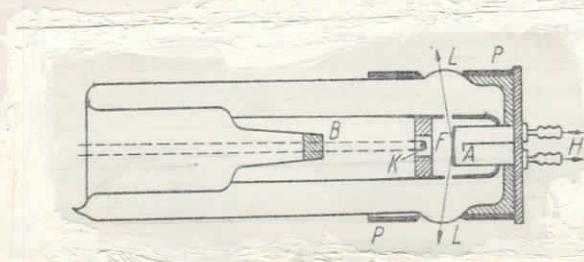
X - ZRAČENJE I APSORPCIJA

Emisiona spektroskopska analiza daje nam dragocene podatke o sastavu i građi materijala. Upravo ove spektre koristimo za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Emisione spektre dobijamo na taj način što pobudimo atome materijala na neki način (mi ćemo koristiti X-zrake) pa kad se oni vraćaju u ravnotežno stanje zrače energiju različitih talasnih dužina. Ako sada ovakvo zračenje razložimo na komponente dobijamo emisioni spektar. Ovi spektri mogu biti linijski, trakački i kontinualni.

Kod podele spektara na talasne dužine, u intervalu od $0,001\text{-}1\text{nm}$ javljaju se rendgenski spektri. Njihova frekvencija je $3 \cdot 10^{20}\text{-}3 \cdot 10^{16}\text{s}^{-1}$ a energija $1,24 \cdot 10^6\text{-}1,24 \cdot 10^2\text{eV}$

Rendgensko ili X-zračenje nastaju u takozvanim rendgenskim cevima, čija je struktura data na slici dole. Princip rada je sledeći: elektroni koji se majčešće generišu topotnim putem (termoelektronska emisija), bivaju ubrzani razlikom potencijala između elektroda 10-100kV, da bi posle toga udarili u anodu. Pri radu anoda se jako zagreva, jer se najveći deo kinetičke energije elektrona pretvara u topot. Samo 0,01-1% snage cevi se pretvara u energiju x-zračenja. Zbog toga je hlađenje mete vrlo važan problem. U cilju njegovog rešavanja koristi se npr. masivna meta (što povećava topotni kapacitet), zatim tanka ploča mete što veće površine, (zbog disipacije topote), meta koja se obrće. Najčešće se koristi direktno hlađenje sa vodom.

Slika br.2



Rendgenska cev:

B-ulaz za napon

K-usijana katoda

A-anoda

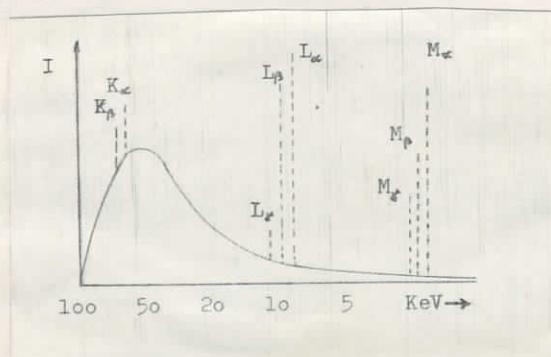
F-fokus

H-ulaz i izlaz vode
za hlađenje

P-olovna zaštita

L-prozor

Pri procesu snažnog usporavanja elektrona na anodi, elektroni kao nanelektrisane čestice emituju elektromagnetno zračenje čija je minimalna talasna dužina, tj. maksimalna energija fotona, strogo određena naponom cevi. Ovo se naziva -zakočno zračenje. Kako pri kočenju elektron može izgubiti deo ili celokupnu kinetičku energiju, otuda će ovaj spektar biti kontinualne raspodele. Ovo zračenje se naziva još i "belim", sa jasno izraženom kratkotalasnom granicom i uočljivim maksimumom.

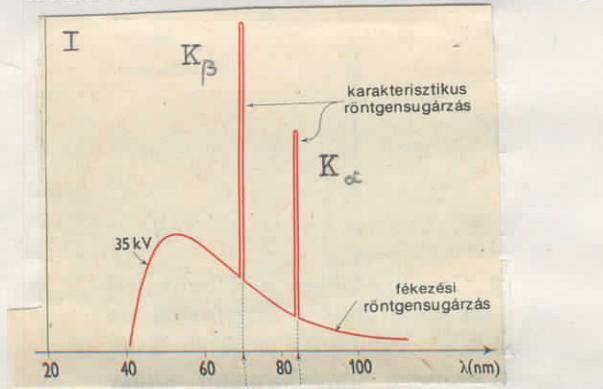


Slika br. 3

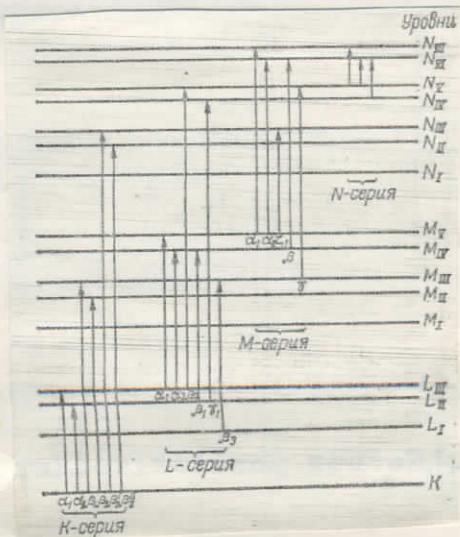
Distribucija intenziteta x-zračenja anode od volframa na 100kV.

Ako povećavamo napon na cevi, na ovaj kontinualan spektar superponiraće se oštri maksimumi linijskog spektra. Ovo se naziva -karakteristično zračenje. Talasne dužine linijskog spektra karakteristične su za materijal od čega je anoda sačinjena.

Objašnjenje za ovaj efekat je sledeće: u cevi pri nekom većem naponu, elektron sa dovoljno energije može da „izbije“ elektron sa unutrašnje ljudske atome anode. Na upražnjeno mesto prelazi elektron sa neke više ljudske, pa energetska razlika između početnog i krajnjeg stanja elektrona izrači se u obliku fotona karakterističnog zračenja. Upravo ovo je opisano i iskorišćeno kod x-fluorescencije.



Slika br. 4 Spektri i prelazi karakterističnog zračenja



Iz dosad priloženog možemo zaključiti prednosti koje nam rendgeno-fluorescentna analiza pruža nad klasično-emisionom analizom. A to su: Ispitivanje materijal nije potrebno stavljati niukakvu peć, niti rendgensku cev (eventualno u komoru za vakumiranje). Ispitivanje se vrši na sobnoj temperaturi tako da se ispituju materijali koji bi se na višim temperaturama raspali. Osim toga uzorak može biti u bilo kakvom agregatnom stanju.

Apsorpcija i rasejanje su od značaja kako pri detekciji fluorescentnog zračenja, tako i pri pobuđivanju uzorka.

Pri prolazu kroz materijal x-zračenje interaguje sa njime na tri načina: fotoefektom, procesima rasejanja i efektom stvaranja para elektron-positron.

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

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

gde je I -intenzitet snopa nakon prolaska kroz sloj debljine x, a μ je linearni atenuacioni koeficijent, koji zavisi od talasne dužine i atomskog broja. Zbog ove zavisnosti se uvodi maseni atenuacioni koeficijent

$$u_m = \frac{\mu}{S}$$

koji je odnos linearog koeficijenta i gustine absorbera.

Usled gore navedena tri efekta, atenuacioni koeficijent se deli na njih i to redom:

$$\mu = \Sigma + G + \Pi \quad \text{ili} \quad \frac{\mu}{S} = \frac{\Sigma}{S} + \frac{G}{S} + \frac{\Pi}{S}$$

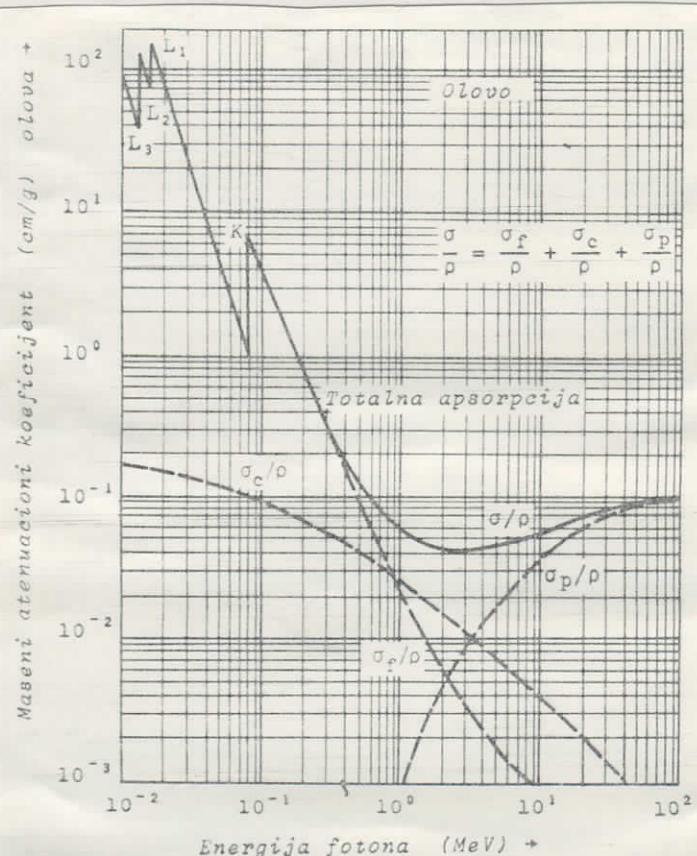
Pored primarnog zračenja definisacemo i maseni atenuacioni koeficijent za karakterističnu liniju analiziranog elementa. Tako će totalni maseni atenuacioni koeficijent biti:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)' = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{prim}} + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{karakt}}$$

Ako još izvršimo korigovanje na geometriju tj. na dužinu putanje ovih zraka, za totalni maseni atenuacioni koeficijent dobićemo:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{prim}} / \sin \Phi + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{karakt}} / \sin \Phi$$

Pri snimanju masenog atenuacionog koeficijenta za neki element, treba koristiti zračenje čija se talasna dužina kontinualno menja. Na donjem grafiku prikazani su sva tri masena koeficijenta u zavisnosti od energije fotona.



Predstavlja maseni atenuacioni koeficijent za olovo u zavisnosti od energije fotona. Gustina olova iznosi $\rho = 11.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Slika br. 5

Sa slike 5. jasno se uočavaju skokovite promene atenuacionog koeficijenta. To je posledica diskretnosti elektronskih nivoa. Sa slike se vidi da postoji neke maksimalne talasne dužine x-fotona koje još mogu izbaciti elektron sa njegove orbite. Ove talasne dužine zovemo kritičnim apsorpcionim talasnim dužinama, a skokove apsorpcionim ivicama.

Svaki element ima mnogo takvih apsorpcionih ivica: jednu K, tri L, pet M, ... itd. Ovako poređane apsorpcione ivice kojima odgovaraju određene talasne dužine prikazane su na slici i to: K, L_1 , L_2 , L_3 i njihove talasne dužine se povećavaju. A talasne dužine istog nivoa opadaju kako Z (atomski broj) raste.

Vidimo da za $\lambda > \lambda_K$ fotoni nemaju dovoljno energije da izbace K elektrone, usled čega se K-linija mete ne javlja. Kada λ opada, energija fotona raste i apsorpcioni koeficijet opada. Za $\lambda = \lambda_K$ foton ima taman dovoljno energiju da izbaci elektron sa K-orbite. Tu dolazi do skokovitog porasta koeficijenta apsorpcije. Ovaj proces predstavlja fotoelektričnu apsorpciju.

Kada je talasna dužina fotona mnogo manja od kritične apsorpcione talasne dužine K-nivoa, ona sa lakoćom izbija elektron tog nivoa. Ali tu apsorpcioni koeficijent opada, i dovodi do smanjenja sekundarne radijacije elementa u meti. To je zbog toga što primarno zračenje sve ređe interaguje sa elementom, ili ako i interaguje to se dešava na tolikoj dubini, da sekundarno zračenje ne uspeva da se probije na površinu mete.

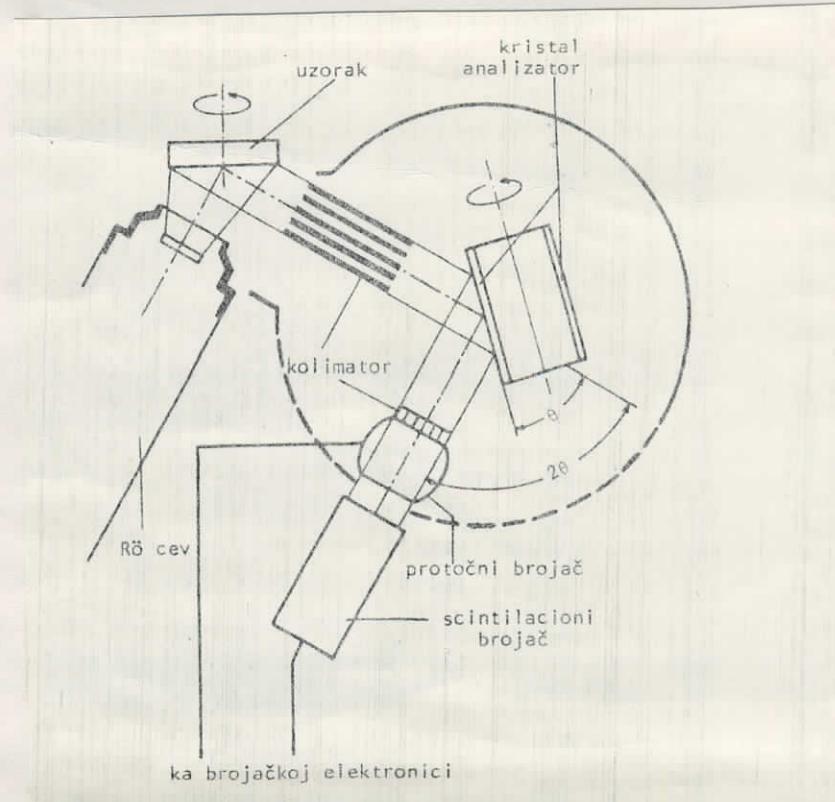
A P A R A T U R A Z A R F A

Glavni delovi kod aparature za RFA su: generator visokog napona, rendgenska cev, analizator i uređaj za detekciju.

Generator visokog napona napaja rendgensku cev stabilizovanim naponom, i daje struju za grejanje katode.

Rendgenska cev je najčešće sa usijanom katodom, snage oko 3 kW . Na cevi se nalazi jedan prozor, kroz koji izlazi snop zračenja sa malom divergencijom, poprečnog preseka 1 cm^2 . Za pobuđivanje na fluorescentno-rendgensko zračenje potrebno je "belo" zračenje velike energije, zato se anoda rendgenske cevi pravi od wolframa, zlata i ređe od molibdena.

Analizator je najvažniji deo aparature. Ovde se fluorescentno zračenje razlaže po talasnim dužinama. Da bi fluorescentno zračenje bilo paralelno koristi se kolimator, koji se nalazi između uzorka i kristala analizatora. Uzorak treba da bude homogena celina, sa potpuno ravnom površinom.



Slika br. 6

Kristal analizator treba da ispunjava neke uslove koji su neophodni za njegov rad:treba da ima odgovarajuću veličinu,da nema grešaka u kristalnoj rešetci,da ima veliku refleksionu moć i da mu je površina ravna i paralelna sa kristalografskim ravnima.

Kako se refleksija X-zraka vrši prema Bragg-ovom zakonu

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

a upadni ugao θ se menja od $(0-90)^\circ$ time je putna razlika reflektovanih zraka moguća u intervalu $0-2d$. Odavde vidimo, da dvostruka vrednost konstante kristalne rešetke d određuje talasnu dužinu koja se još može detektovati. Ako je $2d$ malo, tada se i uži interval može ispitivati, i tu je onda moć razlaganja veće. Ako je $2d$ veliko tada je moć razlaganja malo. Odavde je jasno da ni jedan kristal u potpunosti nemože da odgovara svrsi. Zbog ovoga je dato više kristala analizatora u aparatuiri: Al silikat, LiF, KAP, Si, ADP, EDDT, PE, i gips. Naš instrument, kojim raspolaže institut za fiziku je od firme CARL ZEISS IZ JENE. Ovaj ima četiri analizatora koja su gore podvučena, i tri kolimatora različite divergencije.

Detektor preuzima fotone reflektovanog zračenja i u njemu stvorene impulse upućuje prema jedinicama za registrovanje. Koristi se nekoliko vrsta detektora: proporcionalni, protočni, scintilacioni i poluprovodnički.

Najbolji je scintilacioni brojač. Njegov sastavni deo je NaJ-kristal, koji je aktiviran sa Tl^+ . U njemu svaki upadni foton stvara scintilaciju, koju pojačava elektronski umnoživač 10^8-10^9 puta. Talasne dužine veće od $0,2\text{nm}$ koje daju elementi sa manjim rednim brojem od 22 (Ti), scintilacioni brojač ne registruje. Tada se koriste proporcionalni brojači. Ovi brojači su od prethodnih manje osetljivi, jer kod njih temperatura i pritisak igraju bitnu ulogu.

Proporcionalni brojači su ionizacione komore u kojima se zbog visokog napona od oko 1000V postiže umnožavanje elektrona od 10^5 . Posebnu pažnju treba obratiti na čistoću i pritisak argona i metana koji se ovde koriste.

Oba navedena brojača su tako postavljena da ih možemo trenutno ubaciti na put reflektovanih zraka.

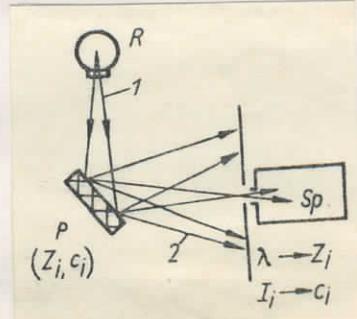
Zračenje sa većom talasnom dužinom od 0,2nm u vazduhu se potpuno apsorbuje, zato ispitivani element sa rednim brojem manjim od 22, mora se analizirati u vakuumu. U ovom slučaju se ceo analizator sa krajem rendgenske cevi nalazi u vakumskoj komori. Pomoću ugrađene pumpe ceo ovaj sistem se vakumira za 1-2 minuta.

Jedinica za registrovanje je elektronski uređaj. Registrovanje impulsa moguće je brojačem impulsa-skalerom, ili pisačem.

Brojanje impulsa može se takođe vršiti na dva načina: ili brojimo impulse za dati vremenski interval, ili merimo vreme za koji se određeni broj impulsa javlja.

Pomoću pisača moguće je za dati interval ugla registrovati na papiru ceo spektar datog materijala. Ovaj uređaj koristi se kod kvalitativne analize. Na papiru poseban pisač ispisuje skalu ugla, i tako smo u mogućnosti da očitamo pik koji je na 20 uglu. Naime atomi koji su u uzorku, proizvode za njih karakteristične talasne dužine λ , sa atomskim brojem Z_i .

Skaler koristimo kod kvantitativne analize. Pri merenju, sad kristal za analizu miruje. Tu se iskorišćava činjenica, da je koncentracija c_i -te vrste atoma proporcionalna intenzitetu I_i -te komponente zračenja.



KARAKTERISTIKE APARATURE ZA RFA

Analiza je moguća u krugu svih elemenata od rednog broja $Z = 9$ (F), u specijalnim slučajevima i za $Z = 6$ (C).

Kod kvantitativne analize, koncentracije se mogu meriti kod lakših elemenata u intervalu od 10^{-1} - $10^{-2}\%$, a kod težih i do $10^{-4}\%$. Gornja granica je 100%.

Tačnost analize dostiže $0,1-0,5\%$. Kod manjih koncentracija tačnost je lošija.

Brzina merenja je veoma velika. Za merenje jedne elementarne komponente, red veličine vremena je oko 1 min.

Uredaj za analizu meri najviše površinu uzorka koja ima prečnik od 40mm, a zračenje prodire od 0,1 do 0,5mm u metu. Da bi dobili što bolju homogenost sa površine mete, uzorak se polagano obrće u svojoj ravni pri analizi.

Kristal a sa njim i detektor moguće je rotirati preko motora, ili ručno. Pri biranju ugla tačnost je $0,01^\circ$.

Moguće je snimati sa četiri brzine okretanja detektora: $0,25^\circ/\text{min}$, $0,5^\circ/\text{min}$, $1^\circ/\text{min}$ i $2^\circ/\text{min}$.

Osetljivost pisača je $1 \times 10^1 - 3 \times 10^5 \text{impul/sec.}$

Aparatura je spregnuta sa kompjuterom märke Robotron KSR 4100, koja se koristi kod kvantitativne analize. Tu je i teleprinter, koji služi za ispisivanje podataka i rezultata analize kao i za učitavanje potrebnih veličina i programa.

Moguće je postaviti 12 uzoraka pa izvršiti totalno automatsku analizu, sa obrađenim podatcima.

Analiza je moguća sa kompaktnim, praškastim i tečnim uzorkom.

K V A N T I T A T I V N A A N A L I Z A

Za uspešno provođenje kvantitativne analize neophodna je brižljiva priprema uzorka, izbor standarda, uslova pobuđivanja, vremena snimanja i obrade podataka.

Za kvantitativnu analizu instrument se mora baždariti pomoću niza standarda poznate koncentracije. Određivanje koncentracije elementa u uzorku vrši se iz merenja intenziteta I_i fluorescentnog zračenja elementa u uzorku pomoću empirijske formule:

$$c_i = A_o + A_{il} I_i + B_{il} I_i^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N A_{ij} I_j + \sum_{j=i}^N B_{ij} I_j^2 + I_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N D_{ij} I_j \quad (1)$$

A_o , A_{il} , B_{il} , A_{ij} , B_{ij} , D_{ij} su koeficijenti koji se određuju iz intenziteta fluorescentnog zračenja elementa u standardima poznate koncentracije. Baždarenje, odnosno određivanje koeficijenata vrši se metodom najmanjeg kvadrata, tj. traži se minimum funkcije:

$$\sum_{j=1}^N (c_{ij} - c_{ijR})^2, \quad (2)$$

gde je N-broj standarda, c_{ij} -poznata koncentracija elementa J-tog standarda a c_{ijR} -izračunata koncentracija elementa istog standarda. Broj standardnih uzoraka mora biti veći od broja koeficijenata u jednačini (1). Baždarenje se vrši na sledeći način. Nakon učitanog programa za merenje intenziteta standarda, preko teletajpa računara se zadaje ugao 2θ pod kojim se meri intenzitet, vrsta kristala analizatora, kolimator, detektor i vreme trajanja merenja intenziteta za pojedine elemente koji se analiziraju. Ukupno je moguće analizirati 12 elemenata u jednom uzorku. Nakon zadavanja ovih podataka za poslednji element, procesni računar postavlja uslove merenja prvog elementa. Zatim se zadaje broj standardnih uzoraka. Ako su standardi pripremljeni i smešteni u odgovarajuće nosače tada pritiskom na određeno dugme

instrument automatski počinje da meri intenzitete fluorescentnog zračenja elemenata u poređanim standardima. Na teletajpu računar ispisuje ukupan broj merenih impulsa, vreme trajanja vremena i broj impulsa u sec. za svaki element i za svaki standard. Ove rezultate računar uskladištava u memoriju. Nakon toga preko teletajpa zadaju se koncentracije pojedinih elemenata u standardima u istom redosledu kako su bili mereni intenziteti. Zatim se učita program za baždarenje i odlučuje koji članovi u jednačini (1) (linearni, kvadratni ili mešoviti) se uzimaju u obzir pri određivanju koeficijenata. Računar u roku od nekoliko sekundi metodom najmanjih kvadrata određuje i ispisuje vrednosti izabranih koeficijenata i izračunava standardnu deviaciju:

$$\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (c_{ij} - c_{ijR})^2}{N - M}}$$

gde je N broj standarda a M broj koeficijenata. Izračunate koeficijente računar smešta u memoriju. Na kraju učitavanjem programa za određivanje koncentracije nepoznatog uzorka meri se intenzitet zračenja pojedinih elemenata u uzorcima koji su pripremljeni u nosač instrumenta i računar izračunava i ispisuje koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima nepoznate koncentracije. Analiza jednog elementa traje oko 1 min. Dok baždarenje za analizu tri elementa sa osam standarda traje 1-2 min.

Rezultati baždarenja, tj. vrednosti koeficijenata kojisu određeni mogu se ispisati na bušenu traku tako da se kod sledećeg baždarenja instrumenta nakon učitanog programa za merenje intenziteta, učitavaju ovi koeficijenti sa bušene trake. Na taj način se izbegava ponovno merenje intenziteta standardnih uzoraka i time se znatno ubrzava izračunavanje nepoznate koncentracije koja traje svega 1-2 min.

Kada određujemo neznatne količine elemenata u uzorku, ili kada su standardi slični po sastavu, koncentracija se javlja kao približna linearna funkcija intenziteta. Međutim pouzdanu kvantitativnu analizu u mnogim slučajevima poremećuje matrični efekat. Ovo se sastoјi u tome da na intenzitet spektralne linije utiču drugi prisutni elementi u uzorku. Uzrok matričnog efekta je to, što fluorescentno zračenje potiče ne samo sa površine uzorka već i dubine. Pri prelazu ovog sloja komponente različitih talasnih dužina slabe, čak može doći do sekundarne radijacije i apsorpcije.

Efekti pojačanja i slabljenja (pod matricom podrazumevamo uzorak bez ispitivanog elementa)

-Primarni apsorpcioni efekat, matrica apsorbuje primarno x-zračenje, i ona može imati veći ili manji apsorpcioni koeficijent nego element koji se ispituje.

-Sekundarni apsorpcioni efekat, matrica apsorbuje sekundarnu radijaciju liniјu elementa, i ona može imati veći ili manji apsorpcioni koeficijent nego element koji se ispituje.

-Matrični elementi emituju njihove sopstvene karakteristične linije, koje mogu ležati na kratkotalasnoj strani apsorpcione ivice ispitivanog elementa, i usled toga eksitovati ga.

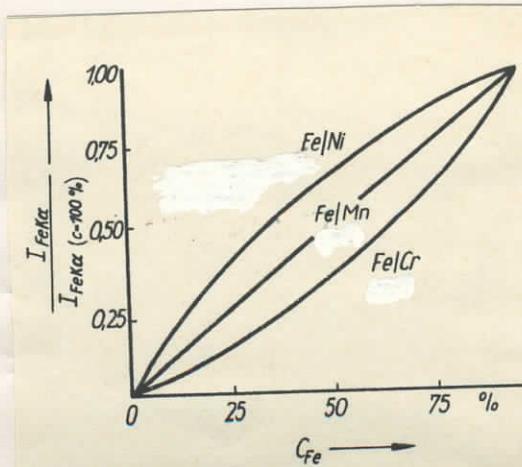
Pošto je radijaciona liniјa ispitivanog elementa diskretna talasna dužina, a primarno zračenje kontinualno, sekundarni apsorpcioni efekat je obično jači nego primarni apsorpcioni.

Elementi čiji se redni brojevi razlikuju za jedinicu ili dvojku od rednog broja ispitivanog elementa, obično čine neutralnu matricu za taj element. Jasno je da elementi sa velikim rednim brojevima Z konstituišu tešku matricu za dugotalasne linije elementa koji ima mali redni broj. Uticaj pratećih elemenata na intenzitet zračenja analizirajućeg elementa, objasnićemo jednim binarnim sistemom radi slikovitijeg pregleda.

Na slici br. 7 dat je odnos između intenzi-

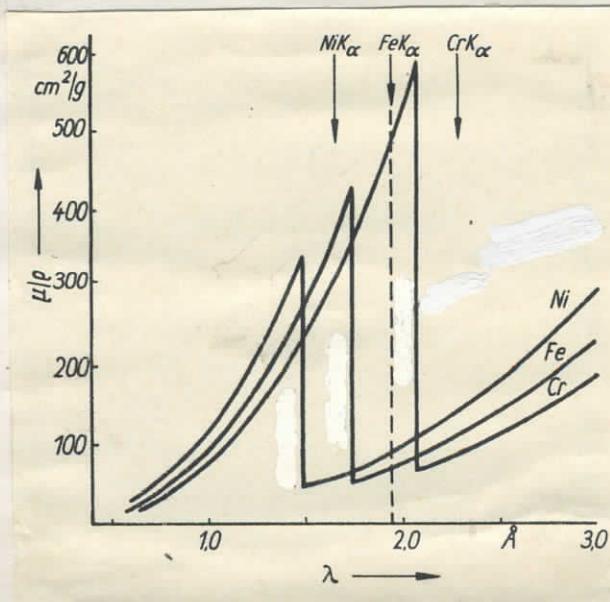
teta I_{FeK} i koncentracije c_{Fe} , za binarni sistem

Fe/Cr, Fe/Mn i Fe/Ni



Slika br. 7

$$Z_{Cr} = 24, Z_{Mn} = 25, Z_{Fe} = 26, Z_{Ni} = 28$$



Slika br. 8

Maseni koeficijenti slabljenja kod binarnog sistema sa sl. 7

↗ Detaljnija analiza za ovu oblast je u literaturi pod brojem 4.



P R A Š K A S T I U Z O R C I

Dobiti idealnu glatku površinu, moguće je samo sa tečnim uzorcima. Kod praškastih uzoraka na intenzitet zračenja utiče i veličina zrna. Razlikujemo homogene i heterogene praškove. U slučaju homogenih praškova sva zrna imaju isti hemijski sastav, tj. svako pojedino zrno sastoji se iz mešavine komponenti A i B (za dvokomponentne uzorke). Heterogeni praškovi, međutim sastoje se od različitih hemijskih sastava po zrnastoj strukturi, tj. zrna komponente A izmešana su sa zrnima komponente B. Obe vrste praška mogu biti sitno ili krušnozrna.

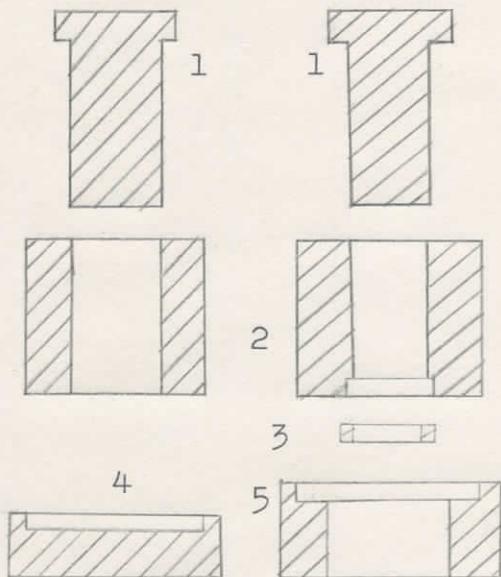
Fluorescentna zapremina obuhvata oblast zrna u kojoj je fluorescencija izazvana i iz koje fluorescencno zračenje uspeva izaći na površinu. Za krupnozrne homogene praškove, fluorescentna zapremina iznosi 35% zapreme zrna, a kod sitnozrnih 80% pri istoj dubini prodiranja x-zraka. Krupnozrni heterogeni praškovi imaju velik prečnik zrna u odnosu na dubinu prodiranja x-zraka, pa samo površinski sloj zrna biva pobuđen na fluorescenciju. Tu su prečnici zrna $100\text{--}300 \mu\text{m}$. Sitnozrni heterogeni praškovi dopuštaju prodiranje x-zraka kroz nekoliko zrna, pa prema tome i pobuđivanje nekoliko slojeva zrna na fluorescenciju. Zbog toga je intenzitet fluorescencije jedne komponente određen i zrnima ostalih komponenti. Ako zračenje prolazi kroz više zrna, srednji apsorpcioni koeficijent se po vrednosti približava apsorpcionom koeficijentu homogenog uzorka.

Kod kvantitativnog određivanja elemenata čiji su redni brojevi manji od 14 potrebne su finoće zrna ispod $1 \mu\text{m}$.

Iz gore izloženog jasno je da drobljenje i mlevenje igraju bitnu ulogu kod pripremanja uzorka. Kao pomoćno sredstvo za mlevenje odgovaraju između ostalog visoko molekularni alkoholi, trietanolamin, sirćetna kiselina, freon, grafit i druge supstance.

Kod procesa mlevenja može nastupiti čitav niz nepoželjnih reakcija. Takve reakcije su pre svega oksidacione pojave, odnosno zahvatanje ugljendioksida i vlage iz vazduha. Oni mogu biti sprečeni prethodnim memarama (mlevenje u vakuumu ili atmosferi inertnog gasa.) Za optimiranje i egzaktno održavanje režima mlevenja potrebno je što šire poznavanje sastava faza, predistorije i reakcije materijala kod mehaničkog obradivanja i lagerovanja.

Presovanje fino samlevenog praška u tablete vrši se sa i bez sredstava za vezivanje. Kalupi za presovanje dati su na slici br. 9, izrađuju se od tvrdog čelika sa ispoliranim unutrašnjim površinama koje se moraju čuvati od oštećenja, da bi se dobila ravna površina tablete.



Slika br. 9

Kalup za presovanje praškastih uzoraka

1-tučak

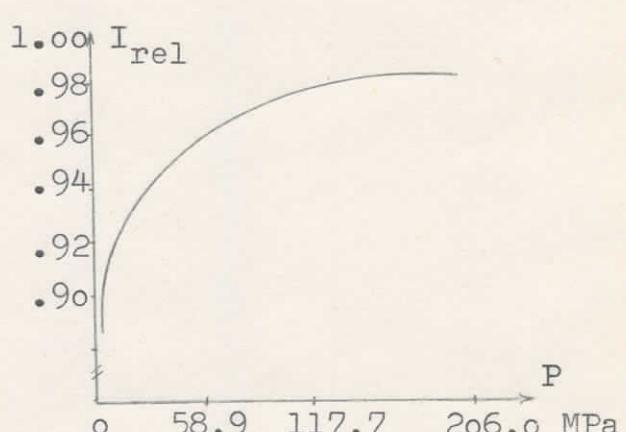
2-cilindar

3-metalni prsten

4-podmetač

5-prsten za istiskivanje

tablete



Slika br. 10

Zavisnost intenziteta fluorescencije od pritiska primjenjenog za presovanje uzorka.

Pritisak presovanja utiče na intenzitet fluorescencije kao što je to prikazano na slici br.lo, intenzitet fluorescencije raste sa povećanjem pritiska. Ovo se događa zbog povećanja gustine i smanjenja poroznosti uzorka, što doprinosi efikasnijem pobuđivanju fluorescencije. Obično se primenjuje pritisak od 100-500MPa. Zavisnost fluorescentnog intenziteta od pritiska je mnogo veća kod elemenata sa nižim rednim brojem nego kod elemenata sa višim rednim brojem. Loša strana presovanja bez primene sredstava za vezivanje je što su uzorci skloni krivljenju, listanju i promeni strukture površine. Dobra strana je kratko vreme pripremanja. Uputreba sredstava za vezivanje omogućuje bolju mehaničku stabilnost tablete.

Ovo vezivno sredstvo međutim mora ispunjavati neke uslove koji su neizbežni pri radu:

-da ne sadrži elemente koji se ispituju u toku analize,

-po mogućnosti da se sastoji od elemenata sa rednim brojevima manjim od 9, zbog male apsorpcije. Ovo ispunjavaju organska jedinjenja.

-da ne reaguje sa materijalom koji se analizira.

- da ne bude higroskopno,
- da ima određenu plastičnost, ili sposobnost oblikovanja,
- da ne izaziva koroziju kalupa za presovanje i uređaja za analizu.

Sem toga, udeo sredstva za vezivanje u tabletu treba da je što manji i da je homogeno izmešan sa zrnima ispitivanog materijala.

Navedene uslove najbolje ispunjavaju vosak, celuloza, parafin, razne smole, pa se oni i najčešće koriste.

Navedeni načini preparacije praškastih uzorka koriste se kod ispitivanja geoloških uzoraka, industrijskih produkata i međuprodukata, sirovina, stakla, šljake i ruda.

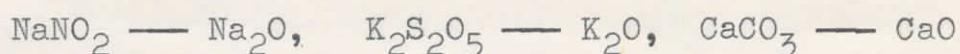
E K S P E R I M E N T A L N I D E O

Zadatak rada je bio da se pripreme standardni uzorci sa poznatim koncentracijama supstanci od kojih se oni sastoje. Pomoću njih smo snimali kalibracione krive.

Ovaj rad, pored teorijskog i naučnog karaktera, nadam se imaće i svoju praktičnu-industrijsku primenu. Naime, sadržaj celokupnog rada potiče iz fabrike "Elektroporcelan", iz Novog Sada. U ovoj fabrici se proizvode visokonaponski izolatori. Pri izradi finalnih proizvoda koristi se glina kao jedna od glavnih sirovina. Upravo ispitivanje glavnih sastojaka te gline obuhvaćeno je u ovom radu. Sve potrebne materijale za pripremu uzorka, pa i procentualni sastav numerisanih tableta dobio sam iz fabričke laboratorije. Ovi podaci dati su na slici br. 11, i odgovaraju fabričkoj analizi.

Kako glina sadrži supstance u vidu oksida, a i procentualni sastav standardnih uzoraka dat je za okside, tako smo i kalibraciju vršili za okside odgovarajućih elemenata. A to su: Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 .

Pošto nismo raspolagali sa svim oksidima, dobio sam druge supstance odgovarajućih elemenata pa sam preračunavao na okside. Korišćene supstance u paru sa oksidima su:



Primer :

$$1\overline{\text{A}}(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5) : 1\overline{\text{A}}(\text{K}_2\text{O}) = x : 0,5$$

$$x = \frac{2 \times 39,102 + 2 \times 32,064 + 5 \times 15,9994}{2 \times 39,102 + 15,9994} \times 0,5$$

$x = 1.18005$ g, znači za 0,5% K_2O potrebno je odmeriti 1.18005 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

$$\overline{\text{A}}_{\text{K}} = 39,102$$

$$\overline{\text{A}}_{\text{S}} = 32,064$$

$$\overline{\text{A}}_0 = 15,9994$$

Broj tablete	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Na ₂ O	0,2	0,7	1,2	1,7	2,2	2,7	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2
K ₂ O	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
Fe ₂ O ₃	0,1	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6	3,1	3,6	4,1	4,6	5,1
Al ₂ O ₃	88,8	10	72,8	20	56,8	30	40,8	40	24,8	50	8,8
CaO	0,2	0,7	1,2	1,7	2,2	2,7	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2
MgO	0,2	0,7	1,2	1,7	2,2	2,7	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2
SiO ₂	10	85,8	20	69,8	30	53,8	40	37,8	50	21,8	60
Suma u gramima	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Slika br. 11 Procentualni sastav oksida u pojedinim standardima

Pošto sam izvršio preračunavanje procentualnog odnosa na okside, kod svih 11 tableta, trebalo je oceniti količinu smeše koja će posle presovanja dati tabletu dovoljne debljine. Debljina tablete od približno 3 - 4 mm i njena težina od 10g je odgovarala zahtevima.

Veživno sredstvo kod ovih tableta je mleko u prahu. Kod odmeravanja uzeo sam 5g supstance za standard i 5g mleka u prahu. Njihovu smešu sam posle presovao. Na slici br. 12 dat je težinski deo pojedinih supstanci koje čine oko 5g u svakom standardu. Procentualni sastav potpuno odgovara slici br. 11. Odstupanje od 5g (uvek je veće nego 5g) potiče otuda što nisu sve hemikalije čisti oksidi. Vidi se da su pomenute hemikalije složenija jedinjenja od oksida, pa je razumljivo da prisustvuju u većem težinskom odnosu.

Intenzitete, odnosno koncentracije oksida merili smo indirektno, preko intenziteta linija koje daju elementi koji figurišu u oksidima. Zato u tabeli na slici br. 13 dat je i procentualni sastav elemenata. Ovo se računskim putem lako može izračunati koristeći sliku br. 11

Primer: Koristeći sliku br. 11 vidimo-

MgO u tabletu br. 1 ima ga u 0,2%

$$\bar{A}_{Mg} = 24,314$$

$$\bar{A}_O = 15,9994$$

$$\bar{A}_{MgO} = 40,3114$$

$$lg MgO : Xg Mg = 40,3114 : 24,312$$

$$X = 0,6032 \text{ Mg}$$

$$Mg = 0,6032 \times 0,2\%$$

$$Mg = 0,1206\%$$

Broj tablete	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
NaNO_2	0,0223	0,078	0,1336	0,1892	0,245	0,3006	0,3562	0,4119	0,4675	0,5232	0,5788
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	0,059	0,177	0,295	0,413	0,531	0,649	0,767	0,885	1,003	1,121	1,239
Fe_2O_3	0,005	0,03	0,055	0,08	0,105	0,13	0,155	0,18	0,205	0,23	0,255
Al_2O_3	4,44	0,5	3,64	1	2,84	1,5	2,04	2	1,24	2,5	0,44
CaCO_3	0,0178	0,0625	0,1071	0,1517	0,1963	0,241	0,2856	0,3302	0,3748	0,4194	0,464
MgO	0,01	0,035	0,06	0,085	0,11	0,135	0,16	0,185	0,21	0,235	0,26
SiO_2	0,5	4,29	1	3,49	1,5	2,69	2	1,89	2,5	1,09	3
Suma u gramima	5,0541	5,1725	5,3507	5,4089	5,5273	5,6436	5,7638	5,8821	5,0003	6,1186	6,2368

Slika br. 12 Supstance koje čine standarde sa njihovim težinskim odnosima

Broj tablete	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Na	0,1484	0,5193	0,8903	1,2612	1,6322	2,0031	2,3741	2,7450	3,1160	3,4869	3,8579
K	0,4151	1,2453	2,0755	2,9057	3,7359	4,5661	5,3963	6,2265	7,0567	7,8869	8,7171
Fe	0,0699	0,4196	0,7693	1,1190	1,4687	1,8184	2,1681	2,5178	2,8675	3,2172	3,5669
Al	46,9974	5,2925	38,5294	10,585	30,0614	15,8775	21,5934	21,17	13,1254	26,4625	4,6574
Ca	0,1429	0,5003	0,8576	1,2150	1,5723	1,9297	2,2870	2,6444	3,002	3,3591	3,7164
Mg	0,1206	0,4222	0,7237	1,0254	1,3270	1,6286	1,9302	2,2318	2,5334	2,8350	3,1361
Si	4,674	40,1029	9,348	32,6245	14,022	25,1461	18,696	17,6677	23,37	10,1893	28,044
—	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%

Slika br. 13 Procentualni sastav elemenata u standardima

Kod pripreme standardnih tableta neke supstance sam koristio kao pro analysi (NaNO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Fe_2O_3 , MgO), dok sam druge trebao da obradim i to iz dva razloga. Prvo CaCO_3 , SiO_2 i Al_2O_3 sam žario na 1000°C da bi se oslobođio organskih sastojaka iz njih, koji bi imali uticaja pri merenju. Drugo, ove tri navedene supstance imaju zrnastu strukturu pa sam ih u keramičkom avanu izdrobio do praškastog oblika.

Kod odmeravanja sedam supstanci trebalo je izuzetno paziti, jer i najmanja greška zahtevala je odmeravanje od samog početka. Svaki standard sam posebno odmeravao u staklenu bočicu. Prvo sam izmerio praznu bočicu pa uravnotežio tasove, potom odmerio prvu supstancu pa opet uravnotežio tasove, sve tako do sedme supstance. Na ovo sam potom odmerio 5g mleka u prahu i izmešao svu supstancu. Ovo sam praktikovao zbog sledećeg: iako je odmeravanje vršeno u jednoj bočici postojala je opasnost da se neki oksid zalepi za zid bočice. Naprimer da se Fe_2O_3 u tabletu br. 1 zalepi za zid njegovo prisustvo u standardu aparat ne bi ni osetio, jer se odmerava 0,005g. Pomešanu supstancu sa vezivnim sredstvom-mlekom u prahu, ponovo sam stavljao u avan i dobro izmešao, drobio. Količko je ovaj postupak neophodan pokazao se posle kod ispitivanja homogenosti tableta. Čak su se pokazale i očigledne posledice drobljenja, Fe_2O_3 je sve više bojio u crveno standarde. Ovako pripremljene standarde sam doneo u laboratoriju za RFA i tu ih miksirao svaki po pola sata. Treba da napomenem da miksiranje bez prethodnog drobljenja nema veliki efekat. Pored svih ovih postupaka neke tablete ipak nisu pokazale dovoljnu homogenost, pa se naknadnim drobljenjem homogenost povećavala. Treba reći i to da ako je u jednom standardu homogenizovano šest komponenti a sedma nije, tada ponovnim drobljenjem ništa ne kvarimo, eventualno samo popravljamo na homogenosti. Međutim ni drobljenje se ne može vršiti u nedogled. Tabletu br. 2 drobio sam naknadno tri puta i onda je snimio. Kod četvrtog drobljenja više je nisam mogao presovati.

Usled mnogo drobljenja vezivno sredstvo je izgubilo svoje dejstvo, da veže u kompaktnu celinu ispitivane supstance. Za ovo u mnogome je zaslužan i SiO_2 koji je u tabletu br. 2 prisutan u 85,8%.

Držači tableta u spektrometru su cilindričnog oblika i mogu da prime tabletu prečnika ne većeg od 4cm i ne manjeg od 3,7cm. Zato je za presovanje praskastih uzoraka konstruisan specijalni kalup čija je principijelna šema data na slici br. 9. Presa u koju sam stavljao napunjene i zatvorene kalupe bila je demonstraciona. Maksimalni pritisak koji je mogla ostvariti iznosio je 145,3 atm = 14,7 MPa. Pripremljene standarde u kalupu držao sam pod pritiskom oko 15 minuta. Pritisak sam održavao povremenim pumpanjem-presa je uljna otvorenog tipa. Posle presovanja pomoću prste na vadio sam tabletu. Zatvarač kalupa i klip su fino polirani, tako da su i tablete imale glatke površine.

Presovane tablete su otpuštale 2 - 3 kapi vode. Neke od supstanci su higroskopne. Zato smo sve tablete stavljali u eksikator.

Na samom početku rada trebalo je odrediti tačne ugaone položaje pikova, spektralnih linija elemenata prisutnih u tabletu. Pošto je kompjuter učitao program sa bušene trake, potrebno je preko teleprintera (pisača) uneti neophodne podatke: OZ-redni broj elementa, 2THETA-početni ugaoni položaj goniometra, VOR-vreme ozračivanja, K C N A su interne oznake za vrstu kristala, otvor kolimadora, detektora, itd.

*FD: 1-7

DBNR	OZ	2THETA	K	C	N	A	VOR	D	P	PWA
D 001:	20	014.48	1	1	1	2	020	1	'1	0
D 002:	19	016.14	1	1	1	2	020	1	1	0
D 003:	14	031.05	1	1	1	2	005	1	1	0
D 004:	13	036.51	1	1	1	2	005	1	1	0
D 005:	12	043.63	1	1	1	2	020	1	1	0
D 006:	11	053.18	1	1	1	2	020	1	1	0
D 007:	26	057.48	4	1	1	2	020	3	1	0

H O M O G E N O S T T A B L E T A

Br.tablete:	1.		2.		3.	
Strana:	A	B	A	B	A	B
Element	82271	81379	84195	86277	99713	99621
Ca	81789	81231	84726	85822	99728	99666
Vreme	81714	81429	84073	85963	99358	99829
snimanja	81921,6	81346,3	84331,3	86020,6	99599,6	99705,3
2os	0,706%		1,959%		0,106%	
Element	122534	123315	164728	168030	208816	209569
K	122938	123511	164423	167563	209069	209454
Vreme	123185	123497	164446	167578	209140	208815
snimanja	122885,6	123441	164532,3	167723,6	209008,3	209279,3
2os	0,449%		1,901%		0,129%	
Element	8485	8709	54651	54261	13026	13284
Si	8571	8728	54456	53852	13324	13181
Vreme	8481	8691	54404	53556	13122	13164
snimanja	8512,3	8709,3	54503,6	53889,6	13157,3	13209,6
5s	2,261%		1,131%		0,396%	
Element	31333	31940	3751	3544	21277	21462
Al	31387	31757	3600	3614	21351	21421
Vreme	31564	31825	3583	3651	21118	21795
snimanja	31428	31840,6	3644,6	3603	21248,6	21559,3
5s	1,296%		1,143%		1,441%	
Element	14526	14547	1007	981	2257	2168
Mg	14648	14444	957	948	2239	2026
Vreme	14529	14466	955	936	2106	1974
snimanja	14567,6	14485,6	973	955	2200,6	2056
2os	0,563%		1,851%		6,569%	
Element	16097	16282	607	698	703	778
Na	16610	16259	664	632	775	758
Vreme	16692	16300	543	689	714	718
snimanja	16466,3	16280,3	604,6	673	730,6	751,3
2os	1,129%		10,15%		2,751%	
Element	48524	50661	146712	143686	223640	225465
Fe	49185	50549	147067	144344	223546	225181
Vreme	49199	50364	146663	144211	222534	224976
snimanja	48969,3	50524,6	146814	144080,3	223240	225207,3
2os	3,081%		1,862%		0,873%	

Na svakoj strani za svaki element u tabletu vršeno je po tri merenja. Četvrti red kod svakog elementa je srednja vrednost ova tri odbroja. Vrednosti koje su date u procen-tima pokazuju kolika je nehomogenost strane A u odnosu na stranu B kod svake tablete, i za svaki elemenat.

Br.tablete:

4.

5.

6.

Strana:	A	B	A	B	A	B
Element	116663	117627	126994	129357	143136	143262
Ca	116661	117898	126334	129325	142527	142642
Vreme	116616	117702	127063	129715	143218	142355
snimanja	116646,6	117742,3	126797	129465,6	142960	142753
2os	o,93%		2,06%		o,145%	
Element	231053	231594	291823	298604	311280	308505
K	230588	231936	290825	297849	310838	307452
Vreme	230767	232012	292154	299426	311030	308173
snimanja	230802,6	231847,3	291600,6	298626	311049	308043,3
2os	o,45%		2,35%		o,967%	
Element	41084	42113	16663	17414	29520	29056
Si	41084	42174	16812	17351	29782	29569
Vreme	41264	42135	16592	17487	29359	29265
snimanja	41144	42140,6	16689	17417,3	29553,6	29296,6
5s	2,315%		4,18%		o,869%	
Element	6176	6400	14189	14649	7831	7861
Al	6229	6395	14205	14532	7994	7715
Vreme	6010	6276	14223	14371	8124	7871
snimanja	6138,3	6357	14205,6	14517,3	7983	7815,6
5s	3,44%		2,147%		2,1%	
Element	1548	1449	1720	1680	1814	1816
Mg	1567	1482	1584	1658	1714	1821
Vreme	1498	1407	1628	1633	1680	1788
snimanja	1537,6	1446	1644	1657	1736	1808,3
2os	5,96%		o,785%		3,99%	
Element	842	841	934	907	1027	1000
Na	820	855	982	1036	1019	990
Vreme	861	856	986	986	1097	993
snimanja	841	850,6	967,3	976,3	1047,6	994,3
2os	1,137%		1,061%		5,092%	
Element	271303	270617	350566	351293	390927	391908
Fe	271537	269789	351352	352142	391048	392162
Vreme	272576	269280	352089	350728	390993	392085
snimanja	271805,3	269895,3	351335,6	351387	390989	392051,6
2os	o,703%		o,015%		o,272%	

Supstance koje su korišćene:

Alfa Al_2O_3 - Giulini Chemie partner für progressive produkte
Komercialni naziv CT 999 99,9%

Alfa SiO_2 - Kvarcni pesak Bitola 98%

MgO - Merck alkaloid Skoplje ART 5865 97%

NaNO_2 - Merck alkaloid Skoplje ART 6549 99%

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - Kemika Zagreb 99,98%

Fe_2O_3 - Kemika Zagreb 99%

CaCO_3 - E.Merck Ag.Darmstadt Made in Germany 99,6%

Br.tablete:	7.		8.		9.	
Strana:	A	B	A	B	A	B
Element	171621	192072	196061	198639	198534	195476
Ca	171203	192973	196203	198766	198158	195412
Vreme	171434	192735	196130	198414	197781	194616
snimanja	171419,3	192593	196131	198606	198157,6	195168
2os	10,99%		3,83%		1,508%	
Element	309032	335641	392248	392248	356901	357788
K	308532	334873	393057	392265	356072	357247
Vreme	308338	334175	392003	392476	356196	356386
snimanja	308634	334896	392436	392329	356389	357140,3
2os	7,84%		0,027%		0,21%	
Element	25586	26680	24928	25511	31461	31950
Si	25397	26985	24828	25622	31432	31574
Vreme	25135	26848	24983	25846	31562	31694
snimanja	25372,6	26837,6	24913	25659,6	31485	31739,3
5s	5,45%		2,91%		0,801%	
Element	15174	15970	13489	14500	10381	10499
Al	15235	16127	13642	14450	10421	10675
Vreme	15227	15994	13468	14210	10636	10506
snimanja	15212	16030,3	13533	14386,6	10479,3	10560
5s	5,1%		5,9%		0,761%	
Element	18446	18874	19027	19203	20010	19885
Mg	18829	18764	19134	19116	19952	19762
Vreme	18430	18940	19064	19206	19852	19888
snimanja	18568,3	18859,3	19075	19175	19938	19845
2os	1,54%		0,521%		0,466%	
Element	19341	19389	19846	19789	19932	19968
Na	19450	19463	19958	19889	19967	19860
Vreme	19458	19514	19833	19856	19954	19937
snimanja	19416,3	19455,3	19879	19844,6	19951	19921,6
2os	0,202%		0,173%		0,147%	
Element	433880	431764	536321	536140	583309	584740
Fe	433684	433464	536285	536919	582666	583111
Vreme	433660	433579	536245	536504	583195	584227
snimanja	433741	432935	536283	536521	583056,6	584026
2os	0,186%		0,044%		0,166%	

Br.tablete:	10.	11.		
Strana:	A	B	A	
Element	212521	217825	201102	199180
Ca	211648	219321	201763	199461
Vreme	211738	218661	200646	199769
snimanja	211969,3	218602,3	201170	199470
2os	3,03%		0,845%	
Element	380568	388515	459826	455088
K	381074	388744	459309	453275
Vreme	380922	388525	460698	454017
snimanja	380854,6	388594,6	459944	454126,6
2os	1,99%		1,265%	
Element	15219	15115	31947	32003
Si	15059	15388	32161	32267
Vreme	15317	15312	32234	32304
snimanja	15198,3	15271,6	32114	32191
5s	0,48%		0,24%	
Element	16142	16487	3478	3345
Al	16410	16073	3359	3377
Vreme	16357	16275	3247	3241
snimanja	16303	16278,3	3361,3	3321
5s	0,151%		1,2%	
Element	21341	21540	3233	3072
Mg	21484	21988	3195	3031
Vreme	21562	21753	3111	3024
snimanja	21462,3	21760,3	3176,6	3042,3
2os	1,827%		4,32%	
Element	19984	20862	1122	1176
Na	20526	19950	1139	1125
Vreme	20391	20196	1210	1144
snimanja	20300,3	20336	1157	1148,3
2os	0,175%		0,75%	
Element	646689	642930	640443	643580
Fe	645996	643497	640448	643276
Vreme	655676	644453	640568	643266
snimanja	649553,6	643626,6	640486	643374
2os	0,897%		0,449%	

Elem.	2θ	Kr.	Det.
¹¹ Na	53,18°	-- KAP --	PROTOČNI
¹² Mg	43,63°	-- KAP --	PROTOČNI
¹³ Al	36,51°	-- KAP --	PROTOČNI
¹⁴ Si	31,05°	-- KAP --	PROTOČNI
¹⁹ K	16,14°	-- KAP --	PROTOČNI
²⁰ Ca	14,48°	-- KAP --	PROTOČNI
²⁶ Fe	57,48°	-- LiF --	SCINTILACIONI

Celočupna analiza
uzoraka izvršena je
pod ovim uslovima,
a napon i struja na
hromovoj cevi bili
su 50kV i 40mA.

SNIMANJE KALIBRACIONE KRIVE

Posle provere homogenosti, tablete su bile spremne za kvantitativnu analizu. Cilj je bio dobijanje kalibracione krive. Za ovu svrhu koristio sam svih 11 tableta. U kompjuter se ubacuje program sa bušene trake koji će omogućiti unošenje svih neophodnih podataka. Svi uglovi i ostale veličine iste su kao i kod snimanja homogenosti tableta. Kompjuter je snimio sledeće:

ELN	OZ	2THETA	K	C	N	A	VOR	D	P
1	11	053.18	1	1	1	2	060	1	1 +
2	12	043.63	1	1	1	2	060	1	1 +
3	13	036.51	1	1	1	2	005	1	1 +
4	14	031.05	1	1	1	2	020	1	1 +
5	19	016.14	1	1	1	2	020	1	1 +
6	20	014.48	1	1	1	2	020	1	1 +
7	26	057.48	4	1	1	2	020	3	1 +
1									
1	11	2853		60.	0000			48	
2	12	5819		60,	0000			97	
3	13	14955		5.	0000			2991	
4	14	70545		20.	0000			3527	
5	19	289589		20.	0000			14479	
6	20	127431		20.	0000			6372	
7	26	351056		20.	0000			17553	
2									
1	11	1929		60.	0000			32	
2	12	5844		60.	0000			97	
3	13	29654		5.	0000			5931	
4	14	29964		20.	0000			1498	
5	19	119110		20.	0000			5956	
6	20	76836		20.	0000			3842	
7	26	32108		20.	0000			1605	

3

1	11	2202	60.0000	37
2	12	7868	60.0000	128
3	13	4434	5.0000	887
4	14	225194	20,0000	11260
5	19	162797	20.0000	8140
6	20	84298	20.0000	4215
7	26	141350	20.0000	7067

4

1	11	2735	60.0000	46
2	12	9581	60.0000	160
3	13	21966	5.0000	4393
4	14	53402	20.0000	2670
5	19	204568	20.0000	10228
6	20	98665	20.0000	4933
7	26	223437	20.0000	11172

5

1	11	6301	60.0000	105
2	12	19502	60.0000	325
3	13	7928	5.0000	1586
4	14	178341	20.0000	8917
5	19	239136	20.0000	11957
6	20	123570	20.0000	6179
7	26	272339	20.0000	13617

6

1	11	4115	60.0000	69
2	12	13834	60.0000	231
3	13	8990	5,0000	1798
4	14	123107	20.0000	6155
5	19	309671	20.0000	15484
6	20	142572	20.0000	7134
7	26	366411	20.0000	18321

7

1	11	4143	60.0000	69
2	12	15639	60.0000	261
3	13	13286	5.0000	2657
4	14	98611	20.0000	4931
5	19	304678	20.0000	15234
6	20	163857	20.0000	8193
7	26	414286	20.0000	20714

8

1	11	4626	60.0000	77
2	12	15808	60.0000	263
3	13	10595	5.0000	2119
4	14	89883	20.0000	4494
5	19	351831	20.0000	17592
6	20	169228	20.0000	8461
7	26	497575	20.0000	24879

9

1	11	4404	60.0000	73
2	12	17839	60.0000	297
3	13	8405	5.0000	1681
4	14	119575	20.0000	5979
5	19	348180	20.0000	17409
6	20	188204	20.0000	9410
7	26	560512	20.0000	28026

10

1	11	7826	60.0000	130
2	12	30402	60.0000	507
3	13	14630	5.0000	2926
4	14	56053	20.0000	2803
5	19	358905	20.0000	17945
6	20	196968	20.0000	9848
7	26	622591	20.0000	31130

11

1	11	4369	60.0000	73
2	12	18304	60.0000	305
3	13	4403	5.0000	881
4	14	135190	20.0000	6759
5	19	463253	20.0000	23163
6	20	200413	20.0000	10021
7	26	640905	20.0000	32045

Posle završenog merenja sledilo je učitavanje koncentracije oksida u procentima za svaku tabletu. Snimanje smo počeli sa tabletom br.5 radi bolje kalibracije, jer ona ima koncentracije elemenata koje su oko srednje vrednosti u uzorcima. Zato je i učitavanje koncentracije počelo sa tabletom br.5.

1 2.2 0.2 0.7 1.2 1.7 2.7 3.2 3.7 4.2 4.7 5.2
2 2.2 0.2 0.7 1.2 1.7 2.7 3.2 3.7 4.2 4.7 5.2
3 56.8 88.8 10.0 72.8 20.0 30.0 40.8 40.0 24.8 50.0 8.8
4 30.0 10.0 85.0 20.0 69.8 53.8 40.0 37.8 50.0 21.8 60.0
5 4.5 0.5 1.5 2.5 3.5 5.5 6.5 7.5 8.5 9.5 10.5
6 2.2 0.2 0.7 1.2 1.7 2.7 3.2 3.7 4.2 4.7 5.2
7 2.1 0.1 0.6 1.1 1.6 2.6 3.1 3.6 4.1 4.6 5.1

Kako je i program preko bušene trake uveden u kompjuter za numeričku analizu, počela je i kalibracija. Za prva tri elementa sa rednim brojevima 11, 12, 13 - Na, Mg, Al dobio sam loše kalibracione krive. Najlošija kalibracija bila je kod Al i ona je dole predstavljena. Ove tri kalibracije nismo uzeli u obzir, već sam ih ponovo snimao u ručnom režimu rada. Vreme sam povećao kod snimanja da bi poboljšao statistiku, a kalibracionu krivu crtao ručno. Ovo će biti izloženo u dalnjem radu.

ELN	LQG
1	---
2	---
3	++-
4	---
5	---
6	---
7	---
DKON:	0.3478920E+01

ELN	LQG	PN	KON	BKON	DIFF
3	0.2684314E-01	-0.1595529E-05			
A	-0.1411918E+02				
	0.1800000E+00				
1	56.8000	51.8949-	4.9050		
2	88.8000	88.9603	.1604		
3	10.0000	8.4306-	1.5693		
4	72.8000	73.0140	.2141		
5	20.0000	24.4319	4.4319		
6	30.0000	28.9867-	1.0131		
7	40.8000	45.9428	5.1428		
8	40.0000	35.5972-	4.4026		
9	24.8000	26.4955	1.6956		
10	50.0000	50.7637	.7638		
11	8.8000	8.2816-	.5183		

Meru odstupanja koja se dobija iz jednačine 1. (strana 12) i eksperimentalnih vrednosti pokazuje DKON. Da bi ovu vrednost što više smanjili biramo koeficijente iz jed. 1. i to preko ELN LQG. Gde je L-linearan, Q-kvadratni a G-mešoviti koeficijent u jed. 1. Kalibraciju za Si, K, Ca i Fe smo prihvatali i data je kao:

ELN	LQG				
3	-0.823441	E-02	0.1024645E-05		
4	0.9094234E-02		-0.1761973E-06		
5	0.2066277E-02		-0.4811382E-07		
6	-0.1297412E-02				
1	---	A	0.3912139E+01		
2	---	PN	KON	BKON	DIFF
3	++-	1	30.0000	29.8998-	.1001
4	++- Si	2	10.0000	9.9611-	.0388
5	++-	3	85.8000	85.6383-	.1615
6	++-	4	20.0000	20.2395	.2395
7	---	5	69.8000	70.3267	.5268
DKON:	0.9391462E+00	6	53.8000	52.9248-	.8751
		7	40.0000	39.5046-	.4953
		8	37.8000	38.8580	1.0580
		9	50.0000	50.2203	.2203
		10	21.8000	21.5029-	.2970
		11	60.0000	59.9234-	.0765

ELN	LQG				
3	-0.2055404E-03				0.2399054E-07
5	0.2168398E-03				
6	-0.3601157E-03	0.9174557E-07			
A	-0.3900294E+00				
PN	KON	BKON	DIFF	ELN	LQG
1	4.5000	4.6040	.1040	1	---
2	.5000	.5003	.0003	2	---
3	1.5000	1.4780-	.0219	3	++-
4	2.5000	2.4592-	.0407	4	---
5	3.5000	3.6089	.1089	5	++- K
6	5.5000	5.3656-	.1343	6	++-
7	6.5000	6.5461	.0461	7	---
8	7.5000	7.4047-	.0952	DKON:	0.1065417E+00
9	8.5000	8.4770-	.0229		
10	9.5000	9.5114	.0114		
11	10.5000	10.5448	.0448		

ELN LQG

3	0.2886442E-04		
4	0.3873825E-03	-0.2080092E-07	-0.2325459E-07
5	0.1691198E-03	-0.1843858E-07	0.7056428E-07
6	-0.4823285E-03	-0.3436190E-11	
A	-0.4872338E+00		

PN	KON	BKON	DIFF
1	2.2000	2.2038	.0038
2	.2000	.1984-	.0015
3	.7000	.7022	.0022
4	1.2000	1.2012	.0012
5	1.7000	1.6965-	.0034
6	2.7000	2.6912-	.0087
7	3.2000	3.2069	.0069
8	3.7000	3.7015	.0015
9	4.2000	4.2023	.0023
10	4.7000	4.6952-	.0047
11	5.2000	5.2007	.0007

ELN	LQG
1	---
2	---
3	---
4	+++
5	+++
6	++- Ca
7	---
DKON:	0.1384563E-01

ELN LQG

5	0.8191062E-04	
6	-0.1207711E-03	0.3713007E-07
7	0.4791848E-04	-0.2598887E-09
A	-0.5571618E+00	

PN	KON	BKON	DIFF
1	2.1000	2.1277	.0277
2	.1000	.0910-	.0089
3	.6000	.5859-	.0140
4	1.1000	1.0914-	.0085
5	1.6000	1.6978	.0978
6	2.6000	2.5297-	.0702
7	3.1000	3.0746-	.0253
8	3.6000	3.5515-	.0484
9	4.1000	4.1591	.0591
10	4.6000	4.5645-	.0354
11	5.1000	5.1269	.0269

ELN	LQG
1	---
2	---
3	---
4	---
5	---
6	---
7	++- Fe
DKON:	0.6942767E-01

Sada ćemo standarde tretirati kao uzorke sa nepoznatim koncentracijama, i izvršiti po pet merenja za svaki standard radi bolje statistike. Kompjuter u zadnjoj koloni vrši korekciju na odbroj, jer su se neki parametri promenili od snimanja kalibracione krive (temperatura, pritisak, ...).

TABLETA BR-1.

1.

1	11	1989	60.0000	33	31
2	12	2093	60.0000	35	37
3	13	29749	5.0000	5950	5891
4	14	27550	20.0000	1377	1377
5	19	120350	20.0000	6018	6017
6	20	76677	20.0000	3834	3834
7	26	31398	20.0000	1570	1566
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	8.8733	-----	10.0	
5	19	.5222	-----	.5	
6	20	.1828	-----	.2	
7	26	.0928	-----	.1	

2.

1	11	1906	60.0000	32	30
2	12	2089	60.0000	35	37
3	13	29543	5.0000	5909	5850
4	14	26920	20.0000	1346	1346
5	19	120016	20.0000	6001	6001
6	20	76567	20.0000	3828	3828
7	26	31441	20.0000	1572	1568
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	8.4293	-----	10.0	
5	19	.5169	-----	.5	
6	20	.1709	-----	.2	
7	26	.0906	-----	.1	

3.

1	11	1973	60.0000	33	31
2	12	2163	60.0000	36	38
3	13	32745	5.0000	6549	6484
4	14	30240	20.0000	1512	1512
5	19	130447	20.0000	6542	6542
6	20	84022	20.0000	4201	4201
7	26	32046	20.0000	1602	1598
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	12.9566	-----	10.0	
5	19	.8199	-----	.5	
6	20	.3207	-----	.2	
7	26	.2025	-----	.1	

4.

1	11	1858	60.0000	31	29
2	12	2385	60.0000	40	42
3	13	30697	5.0000	6139	6079
4	14	29002	20.0000	1450	1450
5	19	122323	20.0000	6116	6116
6	20	78357	20.0000	3918	3918
7	26	31849	20.0000	1592	1588
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	10.2912	-----	10.0	
5	19	.5760	-----	.5	
6	20	.2198	-----	.2	
7	26	.1160	-----	.1	

5.

1	11	1838	60.0000	31	29
2	12	2440	60.0000	41	43
3	13	30384	5.0000	6077	6017
4	14	28856	20.0000	1443	1443
5	19	119849	20.0000	5992	5992
6	20	76925	20.0000	3846	3846
7	26	31963	20.0000	1598	1594
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	9.8801	-----	10.0	
5	19	.5098	-----	.5	
6	20	.1955	-----	.2	
7	26	.0941	-----	.1	

TABLETA BR-2.

1.

1	11	2058	60.0000	34	33
2	12	2746	60.0000	46	48
3	13	3387	5.0000	677	671
4	14	225198	20.0000	11260	11260
5	19	157853	20.0000	7893	7893
6	20	80327	20.0000	4016	4016
7	26	143087	20.0000	7154	7136
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	87.0113	-----	85.8	
5	19	1.3441	-----	1.5	
6	20	.6909	-----	.7	
7	26	.5319	-----	.6	

2.

1	11	2176	60.0000	36	34
2	12	2971	60.0000	50	52
3	13	3790	5.0000	758	751
4	14	230079	20.0000	11504	11504
5	19	165130	20.0000	8256	8256
6	20	85562	20.0000	4278	4278
7	26	146624	20.0000	7331	7312
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	87.8405	-----	85.8	
5	19	1.5332	-----	1.5	
6	20	.6619	-----	.7	
7	26	.6185	-----	.6	

3.

1	11	1996	60.0000	33	32
2	12	2863	60.0000	48	50
3	13	228109	5.0000	689	682
4	14	3568	20.0000	11065	11065
5	19	160357	20.0000	8076	8076
6	20	81756	20.0000	4112	4112
7	26	145667	20.0000	7206	7187
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	86.1065	-----	85.8	
5	19	1.4907	-----	1.5	
6	20	.6873	-----	.7	
7	26	.5901	-----	.6	

4.

1	11	2081	60.0000	35	33
2	12	3561	60.0000	59	63
3	13	3863	5.0000	773	765
4	14	226136	20.0000	11307	11307
5	19	164200	20.0000	8210	8210
6	20	84924	20.0000	4246	4246
7	26	147511	20.0000	7376	7357
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	86.7255	-----	85.8	
5	19	1.5087	-----	1.5	
6	20	.6966	-----	.7	
7	26	.6104	-----	.6	

5.

1	11	1913	60.0000	32	30
2	12	2817	60.0000	47	50
3	13	3513	5.0000	703	696
4	14	229100	20.0000	11455	11455
5	19	160955	20.0000	8048	8048
6	20	82417	20.0000	4121	4121
7	26	143910	20.0000	7196	7177
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	87.9001	-----	85.8	
5	19	1.4203	-----	1.5	
6	20	.6624	-----	.7	
7	26	.5653	-----	.6	

TABLETA BR-3.

1.

1	11	2644	60.0000	44	42
2	12	3505	60.0000	58	62
3	13	21256	5.0000	4251	4209
4	14	50255	20.0000	2513	2513
5	19	201807	20.0000	10090	10090
6	20	98275	20.0000	4914	4914
7	26	220847	20.0000	11042	11014
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	18.7205	-----	20.0	
5	19	2.3974	-----	2.5	
6	20	1.1469	-----	1.2	
7	26	1.0686	-----	1.1	

2.

1	11	2636	60.0000	44	42
2	12	3350	60.0000	56	59
3	13	21415	5.0000	4283	4241
4	14	51074	20.0000	2554	2554
5	19	203779	20.0000	10189	10189
6	20	98610	20.0000	4931	4930
7	26	221606	20.0000	11080	11052
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	19.1555	-----	20.0	
5	19	2.4390	-----	2.5	
6	20	1.1716	-----	1.2	
7	26	1.0824	-----	1.1	

3.

1	11	2607	60.0000	43	41
2	12	3481	60.0000	58	61
3	13	21174	5.0000	4235	4193
4	14	51582	20.0000	2579	2579
5	19	203085	20.0000	10154	10154
6	20	98218	20.0000	4911	4911
7	26	222768	20.0000	11138	11100
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	19.3318	-----	20.0	
5	19	2.4155	-----	2.5	
6	20	1.1661	-----	1.2	
7	26	1.0772	-----	1.1	

4.

1	11	2484	60.0000	41	39
2	12	3671	60.0000	61	65
3	13	21411	5.0000	4282	4240
4	14	52213	20.0000	2611	2611
5	19	205014	20.0000	10251	10251
6	20	100093	20.0000	5005	5005
7	26	223547	20.0000	11177	11149
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	19.5919	-----	20.0	
5	19	2.4995	-----	2.5	
6	20	1.2030	-----	1.2	
7	26	1.1099	-----	1.1	

5.

1	11	2494	60.0000	42	39
2	12	4488	60.0000	75	79
3	13	22093	5.0000	4419	4375
4	14	53806	20.0000	2690	2690
5	19	206870	20.0000	10343	10343
6	20	100397	20.0000	5020	5020
7	26	224099	20.0000	11205	11176
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	20.4020	-----	20.0	
5	19	2.5434	-----	2.5	
6	20	1.2357	-----	1.2	
7	26	1.1225	-----	1.1	

TABLETA BR-4.

1.

1	11	3022	60.0000	50	48
2	12	4008	60.0000	67	71
3	13	5786	5.0000	1157	1146
4	14	164471	20.0000	8224	8224
5	19	226090	20.0000	11305	11304
6	20	114346	20.0000	5717	5717
7	26	268672	20.0000	13434	13399
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	68.4856	-----	69.8	
5	19	3.0765	-----	3.5	
6	20	1.5898	-----	1.7	
7	26	1.4874	-----	1.6	

2.

1	11	2943	60.0000	49	46
2	12	3961	60.0000	66	70
3	13	5848	5.0000	1170	1158
4	14	168221	20.0000	8411	8411
5	19	229213	20.0000	11461	11461
6	20	116836	20.0000	5842	5842
7	26	269555	20.0000	13478	13443
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	69.5591	-----	69.8	
5	19	3.2027	-----	3.5	
6	20	1.6132	-----	1.7	
7	26	1.5403	-----	1.6	

3.

1	11	2756	60.0000	46	44
2	12	4007	60.0000	67	71
3	13	5997	5.0000	1199	1188
4	14	166456	20.0000	8323	8323
5	19	228374	20.0000	11419	11419
6	20	115448	20.0000	5772	5772
7	26	270147	20.0000	13507	13473
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	68.8943	-----	69.8	
5	19	3.1455	-----	3.5	
6	20	1.6068	-----	1.7	
7	26	1.5166	-----	1.6	

4.

1	11	2771	60.0000	46	44
2	12	4496	60.0000	75	79
3	13	6728	5.0000	1346	1332
4	14	181320	20.0000	9066	9066
5	19	248278	20.0000	12414	12414
6	20	126556	20.0000	6328	6328
7	26	270880	20.0000	13544	13509
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	72.7524	-----	69.8	
5	19	3.8195	-----	3.5	
6	20	1.7682	-----	1.7	
7	26	1.7820	-----	1.6	

5.

1	11	2682	60.0000	45	42
2	12	5005	60.0000	83	88
3	13	6573	5.0000	1315	1302
4	14	173143	20.0000	8657	8657
5	19	233852	20.0000	11693	11693
6	20	118232	20.0000	5912	5912
7	26	271879	20.0000	13594	13559
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	70.3671	-----	69.8	
5	19	3.3203	-----	3.5	
6	20	1.6375	-----	1.7	
7	26	1.5861	-----	1.6	

TABLETA BR-5.

1.

1	11	3086	60.0000	51	48
2	12	4893	60.0000	82	87
3	13	14613	5.0000	2923	2902
4	14	68524	20.0000	3426	3426
5	19	291169	20.0000	14558	14558
6	20	128060	20.0000	6403	6403
7	26	347035	20.0000	17352	17314
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	29.2654	-----	30.0	
5	19	4.6424	-----	4.5	
6	20	2.2134	-----	2.2	
7	26	2.1375	-----	2.1	

2.

1	11	3051	60.0000	51	48
2	12	5296	60.0000	88	93
3	13	15312	5.0000	3062	3032
4	14	69929	20.0000	3496	3496
5	19	289828	20.0000	14491	14491
6	20	126538	20.0000	6327	6327
7	26	352170	20.0000	17609	17563
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	29.6388	-----	30.0	
5	19	4.5773	-----	4.5	
6	20	2.1826	-----	2.2	
7	26	2.1134	-----	2.1	

3.

1	11	3155	60.0000	53	50
2	12	4712	60.0000	79	83
3	13	14931	5.0000	2986	2957
4	14	69571	20.0000	3479	3479
5	19	286443	20.0000	14322	14322
6	20	127001	20.0000	6351	6351
7	26	349155	20.0000	17458	17413
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	29.5102	-----	30.0	
5	19	4.5370	-----	4.5	
6	20	2.1751	-----	2.2	
7	26	2.1021	-----	2.1	

4.

1	11	3313	60.0000	55	52
2	12	4604	60.0000	77	81
3	13	15040	5.0000	3008	2978
4	14	69584	20.0000	3479	3479
5	19	287371	20.0000	14368	14368
6	20	126666	20.0000	6333	6333
7	26	348205	20.0000	17410	17365
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	29.5233	-----	30.0	
5	19	4.5393	-----	4.5	
6	20	2.1720	-----	2.2	
7	26	2.0979	-----	2.1	

5.

1	11	3352	60.0000	56	53
2	12	4687	60.0000	78	83
3	13	14710	5.0000	2942	2913
4	14	67889	20.0000	3394	3394
5	19	282506	20.0000	14125	14125
6	20	126304	20.0000	6315	6315
7	26	348054	20.0000	17403	17358
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	28.8532	-----	30.0	
5	19	4.4460	-----	4.5	
6	20	2.1320	-----	2.2	
7	26	2.0714	-----	2.1	

TABLETA BR-6.

1.

1	11	3531	60.0000	59	56
2	12	4747	60.0000	79	84
3	13	7727	5.0000	1545	1530
4	14	117291	20.0000	5865	5865
5	19	302265	20.0000	15113	15113
6	20	140029	20.0000	7001	7001
7	26	387463	20.0000	19373	19323
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	52.1396	-----	53.8	
5	19	5.1034	-----	5.5	
6	20	2.5924	-----	2.7	
7	26	2.4842	-----	2.6	

2.

1	11	3427	60.0000	57	54
2	12	4798	60.0000	80	85
3	13	7612	5.0000	1522	1507
4	14	118358	20.0000	5918	5918
5	19	303438	20.0000	15172	15172
6	20	140009	20.0000	7000	7000
7	26	386826	20.0000	19341	19292
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	52.6677	-----	53.8	
5	19	5.1138	-----	5.5	
6	20	2.5964	-----	2.7	
7	26	2.4874	-----	2.6	

3.

1	11	3289	60.0000	55	52
2	12	4953	60.0000	83	87
3	13	7900	5.0000	1580	1564
4	14	120755	20.0000	6038	6038
5	19	310168	20.0000	15508	15508
6	20	143515	20.0000	7176	7176
7	26	386869	20.0000	19343	19294
1	11				
2	12			tačne vrednosti	
3	13				
4	14	53.1862	-----	53.8	
5	19	5.3733	-----	5.5	
6	20	2.7106	-----	2.7	
7	26	2.5861	-----	2.6	

4.

1	11	3123	60.0000	52	49
2	12	5252	60.0000	88	93
3	13	8054	5.0000	1611	1595
4	14	122529	20.0000	6126	6126
5	19	312679	20.0000	15634	15634
6	20	144352	20.0000	7218	7218
7	26	388809	20.0000	19440	19390
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	53.6673	-----	53.8	
5	19	5.4506	-----	5.5	
6	20	2.7413	-----	2.7	
7	26	2.6174	-----	2.6	

5.

1	11	3194	60.0000	53	50
2	12	5951	60.0000	99	105
3	13	8350	5.0000	1670	1654
4	14	122805	20.0000	6140	6140
5	19	309586	20.0000	15479	15479
6	20	143034	20.0000	7152	7152
7	26	390253	20.0000	19513	19462
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	53.4729	-----	53.8	
5	19	5.3577	-----	5.5	
6	20	2.6955	-----	2.7	
7	26	2.5802	-----	2.6	

TABLETA BR-7.

1.

1	11	3445	60.0000	57	54
2	12	5838	60.0000	97	103
3	13	11649	5.0000	2330	2307
4	14	92232	20.0000	4612	4612
5	19	297704	20.0000	14885	14885
6	20	159423	20.0000	7971	7971
7	26	409155	20.0000	20458	20405
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.3157	-----	40.0	
5	19	6.1462	-----	6.5	
6	20	3.0282	-----	3.2	
7	26	2.9281	-----	3.1	

2.

1	11	3339	60.0000	56	53
2	12	5871	60.0000	98	104
3	13	11577	5.0000	2315	2293
4	14	92187	20.0000	4609	4609
5	19	299093	20.0000	14955	14955
6	20	162115	20.0000	8106	8106
7	26	409836	20.0000	20492	20439
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.2183	-----	40.0	
5	19	6.3128	-----	6.5	
6	20	3.1030	-----	3.2	
7	26	2.9992	-----	3.1	

3.

1	11	3340	60.0000	56	53
2	12	5944	60.0000	99	105
3	13	11835	5.0000	2367	2344
4	14	92874	20.0000	4644	4644
5	19	300654	20.0000	15033	15033
6	20	161253	20.0000	8063	8063
7	26	411404	20.0000	20570	20517
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.4012	-----	40.0	
5	19	6.2937	-----	6.5	
6	20	3.0991	-----	3.2	
7	26	2.9878	-----	3.1	

4.

1	11	3240	60.0000	54	51
2	12	6229	60.0000	104	110
3	13	12056	5.0000	2411	2387
4	14	93361	20.0000	4668	4668
5	19	304607	20.0000	15320	15320
6	20	164643	20.0000	8232	8232
7	26	412768	20.0000	20638	20585
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.3352	-----	40.0	
5	19	6.5470	-----	6.5	
6	20	3.2181	-----	3.2	
7	26	3.0886	-----	3.1	

5.

1	11	3138	60.0000	52	50
2	12	6748	60.0000	112	119
3	13	12176	5.0000	2435	2411
4	14	94402	20.0000	4720	4720
5	19	302721	20.0000	15136	15136
6	20	162150	20.0000	8108	8107
7	26	414356	20.0000	20718	20665
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.7483	-----	40.0	
5	19	6.3829	-----	6.5	
6	20	3.1416	-----	3.2	
7	26	3.0233	-----	3.1	

TABLETA BR-8.

1.

1	11	3803	60.0000	63	60
2	12	5379	60.0000	90	95
3	13	9092	5.0000	1818	1800
4	14	83849	20.0000	4192	4192
5	19	350604	20.0000	17530	17530
6	20	168374	20.0000	8419	8419
7	26	511462	20.0000	25573	25507
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	37.9520	-----	37.8	
5	19	7.2690	-----	7.5	
6	20	3.6539	-----	3.7	
7	26	3.5467	-----	3.6	

2.

1	11	4079	60.0000	68	64
2	12	5764	60.0000	96	102
3	13	10279	5.0000	2056	2036
4	14	92397	20.0000	4620	4620
5	19	382142	20.0000	19107	19107
6	20	184594	20.0000	9230	9230
7	26	511180	20.0000	25559	25493
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	39.5900	-----	37.8	
5	19	8.7596	-----	7.5	
6	20	4.4176	-----	3.7	
7	26	4.1089	-----	3.6	

3.

1	11	3817	60.0000	64	60
2	12	5521	60.0000	92	97
3	13	9203	5.0000	1841	1822
4	14	84850	20.0000	4242	4242
5	19	351525	20.0000	17576	17576
6	20	170398	20.0000	8520	8520
7	26	511702	20.0000	25585	25519
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.1195	-----	37.8	
5	19	7.4066	-----	7.5	
6	20	3.7274	-----	3.7	
7	26	3.6023	-----	3.6	

4.

1	11	3779	60.0000	63	60
2	12	6743	60.0000	112	119
3	13	10668	5.0000	2134	2113
4	14	95064	20.0000	4753	4753
5	19	385638	20.0000	19282	19282
6	20	186659	20.0000	9333	9333
7	26	515467	20.0000	25773	25707
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	40.1800	-----	37.8	
5	19	8.9645	-----	7.5	
6	20	4.5158	-----	3.7	
7	26	4.1893	-----	3.6	

5.

1	11	3649	60.0000	61	58
2	12	5890	60.0000	98	104
3	13	9763	5.0000	1953	1933
4	14	88208	20.0000	4410	4410
5	19	359472	20.0000	17974	17974
6	20	172007	20.0000	8600	8600
7	26	512674	20.0000	25634	25568
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	38.9410	-----	37.8	
5	19	7.6325	-----	7.5	
6	20	3.8328	-----	3.7	
7	26	3.6780	-----	3.6	

TABLETA BR-9.

1.

1	11	3649	60.0000	61	58
2	12	7318	60.0000	122	129
3	13	6753	5.0000	1351	1337
4	14	113071	20.0000	5654	5654
5	19	345234	20.0000	17262	17262
6	20	187183	20.0000	9358	9358
7	26	556392	20.0000	27820	27748
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	49.7042	-----	50.0	
5	19	8.2978	-----	8.5	
6	20	4.1568	-----	4.2	
7	26	4.1083	-----	4.1	

2.

1	11	3631	60.0000	61	57
2	12	7315	60.0000	122	129
3	13	6724	5.0000	1345	1332
4	14	113722	20.0000	5686	5686
5	19	346237	20.0000	17312	17312
6	20	187308	20.0000	9365	9365
7	26	557005	20.0000	27850	27779
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	49.9789	-----	50.0	
5	19	8.3176	-----	8.5	
6	20	4.1679	-----	4.2	
7	26	4.1170	-----	4.1	

3.

1	11	3583	60.0000	60	57
2	12	7340	60.0000	122	129
3	13	6955	5.0000	1391	1377
4	14	114222	20.0000	5711	5711
5	19	346902	20.0000	17345	17345
6	20	187273	20.0000	9364	9364
7	26	559170	20.0000	27959	27887
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	49.9218	-----	50.0	
5	19	8.3331	-----	8.5	
6	20	4.1728	-----	4.2	
7	26	4.1223	-----	4.1	

4.

1	11	3650	60.0000	57	54
2	12	7422	60.0000	127	135
3	13	7263	50.0000	1453	1438
4	14	115868	20.0000	5793	5793
5	19	350660	20.0000	17533	17533
6	20	189772	20.0000	9489	9489
7	26	563047	20.0000	28153	28080
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	50.0880	-----	50.0	
5	19	8.5643	-----	8.5	
6	20	4.2814	-----	4.2	
7	26	4.2166	-----	4.1	

5.

1	11	3535	60.0000	59	56
2	12	8895	60.0000	148	157
3	13	8188	5.0000	1638	1621
4	14	125039	20.0000	6252	6252
5	19	383790	20.0000	19189	19189
6	20	207291	20.0000	10365	10365
7	26	562169	20.0000	28108	28036
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	51.7104	-----	50.0	
5	19	10.3074	-----	8.5	
6	20	5.1521	-----	4.2	
7	26	4.8907	-----	4.1	

TABLETA BR-10.

1.

1	11	3817	60.0000	64	60
2	12	7455	60.0000	124	131
3	13	12236	5.0000	2447	2423
4	14	49819	20.0000	2491	2491
5	19	374354	20.0000	18768	18768
6	20	203588	20.0000	10179	10179
7	26	617466	20.0000	30873	30794
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	20.1610	-----	21.8	
5	19	10.1134	-----	9.5	
6	20	5.0790	-----	4.7	
7	26	4.8273	-----	4.6	

2.

1	11	3819	60.0000	64	60
2	12	7343	60.0000	122	129
3	13	12233	5.0000	2447	2422
4	14	50201	20.0000	2510	2510
5	19	374448	20.0000	18722	18722
6	20	201902	20.0000	10095	10095
7	26	616651	20.0000	30833	30753
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	20.4173	-----	21.8	
5	19	9.9743	-----	9.5	
6	20	5.0052	-----	4.7	
7	26	4.7690	-----	4.6	

3.

1	11	3701	60.0000	62	58
2	12	7538	60.0000	126	133
3	13	12301	5.0000	2460	2436
4	14	51554	20.0000	2578	2578
5	19	380592	20.0000	19030	19030
6	20	205004	20.0000	10250	10250
7	26	617201	20.0000	30860	30781
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	20.8035	-----	21.8	
5	19	10.2958	-----	9.5	
6	20	5.1899	-----	4.7	
7	26	4.8934	-----	4.6	

4.

1	11	3509	60.0000	58	55
2	12	7784	60.0000	130	137
3	13	12731	5.0000	2546	2521
4	14	52743	20.0000	2637	2637
5	19	384047	20.0000	19202	19202
6	20	207204	20.0000	10360	10360
7	26	619816	20.0000	30991	30911
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	20.9174	-----	21.8	
5	19	10.5335	-----	9.5	
6	20	5.3164	-----	4.7	
7	26	4.9827	-----	4.6	

5.

1	11	3483	60.0000	58	55
2	12	8854	60.0000	148	156
3	13	14272	5.0000	2854	2826
4	14	56964	20.0000	2848	2848
5	19	412299	20.0000	20615	20615
6	20	224607	20.0000	11230	11230
7	26	620962	20.0000	31048	30968
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	20.8756	-----	21.8	
5	19	12.4237	-----	9.5	
6	20	6.3549	-----	4.7	
7	26	5.6927	-----	4.6	

TABLETA BR-11.

1.

1	11	4240	60.0000	71	67
2	12	8338	60.0000	139	147
3	13	2492	5.0000	498	493
4	14	123183	20.0000	6159	6159
5	19	453122	20.0000	22656	22656
6	20	197226	20.0000	9861	9861
7	26	636709	20.0000	31835	31754
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	58.7496	-----	60.0	
5	19	10.0601	-----	10.5	
6	20	5.0871	-----	5.2	
7	26	4.9779	-----	5.1	

2.

1	11	4119	60.0000	69	65
2	12	8209	60.0000	137	145
3	13	2595	5.0000	519	514
4	14	124820	20.0000	6241	6241
5	19	455958	20.0000	22798	22798
6	20	198115	20.0000	9906	9906
7	26	640197	20.0000	32010	31928
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	59.0934	-----	60.0	
5	19	10.1641	-----	10.5	
6	20	5.1270	-----	5.2	
7	26	5.0222	-----	5.1	

3.

1	11	4177	60.0000	70	66
2	12	8527	60.0000	142	150
3	13	2753	5.0000	551	545
4	14	128667	20.0000	6433	6433
5	19	463616	20.0000	23181	23181
6	20	201199	20.0000	10060	10060
7	26	638632	20.0000	31932	31849
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	59.9335	-----	60.0	
5	19	10.4897	-----	10.5	
6	20	5.2699	-----	5.2	
7	26	5.1468	-----	5.1	

4.

1	11	4140	60.0000	69	65
2	12	8604	60.0000	143	152
3	13	2904	5.0000	581	575
4	14	127541	20.0000	6377	6377
5	19	461960	20.0000	23098	23098
6	20	200194	20.0000	10010	10010
7	26	643846	20.0000	32192	32110
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	59.4151	-----	60.0	
5	19	10.4067	-----	10.5	
6	20	5.2248	-----	5.2	
7	26	5.1168	-----	5.1	

5.

1	11	4046	60.0000	67	64
2	12	9247	60.0000	154	163
3	13	3223	5.0000	645	638
4	14	127629	20.0000	6381	6381
5	19	460294	20.0000	23015	23015
6	20	200261	20.0000	10013	10013
7	26	642752	20.0000	32138	32055
1	11				
2	12				tačne vrednosti
3	13				
4	14	59.0120	-----	60.0	
5	19	10.4143	-----	10.5	
6	20	5.2274	-----	5.2	
7	26	5.1103	-----	5.1	

REDNI BROJ TABL.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----

ODMERENA
KONCENTRACIJA %

0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
0,58	1,45	2,46	3,31	4,57	5,28	6,34	8,00	8,76	10,67	10,31

K_2O

0,1	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6	3,1	3,6	4,1	4,6	5,1
0,12	0,58	1,09	1,58	2,11	2,55	3,01	3,83	4,29	5,03	5,07

Fe_2O_3

0,2	0,7	1,2	1,7	2,2	2,7	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2
0,22	0,68	1,19	1,67	2,19	2,67	3,12	4,03	4,39	5,39	5,19

C_2O

10	85,8	20	69,8	30	53,8	40	37,8	50	29,8	60
10,09	87,37	19,44	70,01	29,50	53,03	38,40	38,96	50,28	20,63	59,24

S_1O_2

Preostalo je da se još izmere elementi sa red.
brojevima 11, 12, i 13 (Na, Mg i Al). U tručnom režimu ra-
da za dva vremenska intervala dobio sam sledeće rezultate:

Al		Mg		Na	TABL.
3os	6os	3os	6os	3os	6os
58727	116409	16641	32793	15994	32093
58869	116435	16477	32784	16011	32125
58472	116738	16491	32822	15791	32181
58140	116911	16265	32804	15892	32121
58519	116724	16516	32713	15985	31897
22181	43949	17010	33607	15985	32524
21869	43881	16812	33965	16195	32848
21984	44088	17122	33452	16580	32792
21976	44062	16983	33622	16443	32797
22104	44029	17048	33612	16548	32601
57093	103617	18452	36455	17875	35650
55014	101938	18345	36705	17637	35556
53446	101750	18161	36476	17621	35829
52928	101455	18346	36681	17828	35121
52470	101150	18376	36489	17682	35218
29958	61035	19259	38367	18667	37385
29723	60559	19319	38323	18828	37363
29817	59983	19370	38659	18683	36989
29846	59637	19266	38574	18574	37492
29708	59514	19240	38718	18824	37096
50699	96120	20304	40426	19595	38938
50299	94754	20327	40430	19429	39077
49026	94578	19879	40863	19473	38944
48913	94547	20240	40092	19661	39088
48647	92333	20236	40757	19569	39139
36065	74453	21143	42658	20404	41517
36641	73774	21170	42794	20741	41395
36141	72968	21359	42874	20740	41091
36371	72503	21248	42740	20573	41300
36016	72275	21564	42575	20484	41287
48833	83240	23191	45673	22369	44186
47513	82226	22944	45576	22071	43972
46869	81844	22879	45758	22157	44308
45721	81450	22928	45944	22007	44546
44694	81542	22980	46144	21992	44132

Al		Mg		Na		TABL.
3os	6os	3os	6os	3os	6os	
44710	88870	23957	47149	23283	45512	
44779	88119	23590	47219	23127	45721	
44270	88113	23761	47401	22614	45526	8.
44277	87587	23782	47508	22798	45508	
44234	88035	23610	47406	22826	45352	
40313	82706	25330	51456	24099	48762	
40262	81499	25626	51061	24113	48186	
39875	80667	25331	50997	24117	48379	9.
40122	81112	25285	51242	24353	48710	
39948	80940	25312	51159	24108	48334	
58871	113166	27007	53913	25854	51039	
57892	113157	26698	53700	25441	50925	
57222	112345	27062	53976	25357	51293	10.
56922	112850	27030	53810	25683	51106	
56832	112395	26957	53836	25362	50726	
31072	61785	26418	52843	24840	50269	
30522	61230	26292	53334	24882	50273	
30977	61384	26715	53177	24959	50010	11.
30816	61575	26732	53370	24848	49873	
30559	61697	26759	53027	24857	50201	

Srednje vrednosti odbroja

Al		Mg		Na		TABL.
3os	6os	3os	6os	3os	6os	
58545,4	116643,4	16478	32783,2	15934,6	32083,4	1.
22022,8	44001,8	16995	33651,6	16350,2	32712,4	2.
54150,2	101982	18336	36561,2	17728,6	35474,8	3.
29810,4	60145,6	19280,8	38528,2	18715,2	37265	4.
49516,8	94466,4	20197,2	40513,6	19545,4	39037,2	5.
36246,8	73194,6	21296,8	42728,2	20588,4	41318	6.
46726	82060,4	22984,4	45819	22082,2	44228,8	7.
44454	88144,8	23740	47336,6	22929,6	45523,8	8.
40104	81364,8	25376,8	51179	24158	48474,2	9.
57547,8	112782,6	26950,8	53847	25539,2	51017,8	10.
30789,2	61534,2	26583,2	53150,2	24877,2	50125,2	11.

O B R A D A R E Z U L T A T A

Tab.

Koncentracija SiO_2 u %

No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	\bar{X}
1.	8,8733	10,2912	12,9566	8,4293	9,8801	10,0861
2.	87,9001	87,8405	87,0113	86,7225	87,3021	87,3700
3.	20,4020	19,5919	19,3318	19,1555	18,7205	19,4400
4.	70,3671	72,7524	68,8943	69,5591	68,4856	70,0100
5.	28,8532	29,5233	29,6338	29,2654	29,5102	29,5000
6.	53,4729	53,6673	53,1862	52,6677	52,1396	53,0300
7.	38,7483	38,3352	38,4012	38,2183	38,3157	38,4000
8.	38,9410	40,1800	38,1195	39,5900	37,9520	38,9600
9.	51,7104	50,0880	49,9218	49,9789	49,7042	50,2800
10.	20,8756	20,9174	20,8035	20,4173	20,1610	20,6300
11.	58,7496	59,0934	59,9335	59,4151	59,0120	59,2400

$$\Delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j), \%$$

Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}	Δ_{j4}	Δ_{j5}
1,2128	0,2051	2,8705	1,6568	0,206
0,5601	0,4705	0,3587	0,6445	0,068
0,962	0,1519	0,1082	0,2845	0,7195
0,3571	2,7424	1,1157	0,4509	1,5244
0,6468	0,0233	0,1338	0,2346	0,0102
0,4429	0,6373	0,1562	0,3623	0,8904
0,3483	0,0648	0,0012	0,1817	0,0843
0,019	1,22	0,8405	0,63	1,008
1,4304	0,192	0,3582	0,3011	0,5758
0,2456	0,2874	0,1735	0,2127	0,469
0,4904	0,1446	0,6935	0,1751	0,228

$$R_{ji} = \Delta_{ji} / \bar{x}_j$$

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
0,1203	0,02	0,2846	0,1643	0,02
0,006	0,005	0,004	0,007	0,0007
0,049	0,007	0,005	0,014	0,037
0,005	0,039	0,016	0,006	0,02
0,022	0,0007	0,004	0,007	0,0003
0,008	0,012	0,003	0,007	0,016
0,009	0,0017	0,00003	0,0047	0,002
0,0004	0,031	0,0215	0,016	0,0258
0,0284	0,0038	0,0071	0,0059	0,011
0,0119	0,0139	0,0084	0,0103	0,0227
0,0082	0,0024	0,0117	0,0029	0,0038

$$R_{ji}^2 \cdot 10^4$$

R_{j1}^2	R_{j2}^2	R_{j3}^2	R_{j4}^2	R_{j5}^2
144	4	809	269	4
0,36	0,3	0,17	0,54	0,006
24	0,6	55	2	13
0,2	15	2	0,4	4
4	0,006	0,2	0,63	0,001
0,69	1	0,08	0,46	2
0,82	0,03	0	0,22	0,048
0,0023	9	4	2	6
8	0,146	0,5	0,35	1
1	1	0,7	1	5
0,68	0,06	1	0,087	0,14

$$S_{oth}^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n R_{ji}^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m}$$

R-relativna greška
n-broj merenja
m-broj standarda

$$S_{oth}^2 = \frac{(4+809+269+\dots+0,14)}{55-11} \cdot 10^{-4} = 31,8 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{oth} = 0,056 \quad S_r = S_{oth} \cdot 100\% \quad S_r = 5,6\%$$

S_r -standardna deviacija

$$\text{bez } R_{13}^2 \quad S_r = 3,66\%$$

Tab.

Koncentracija K₂O u %

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	\bar{X}
1.	0,522	0,5760	0,8169	0,5198	0,5098	0,5889
2.	1,4203	1,5332	1,3441	1,5087	1,4398	1,45
3.	2,5434	2,4995	2,4155	2,4390	2,3974	2,46
4.	3,3203	3,8195	3,1455	3,2027	3,0765	3,31
5.	4,4460	4,5393	4,5773	4,6424	4,5370	4,57
6.	5,3577	5,4506	5,3733	5,1138	5,1034	5,28
7.	6,3829	6,5470	6,2937	6,3129	6,1462	6,34
8.	7,6325	8,9645	7,4066	8,7596	7,2690	8,00
9.	10,3074	8,5643	8,3331	8,3176	8,2978	8,76
10.	12,4237	10,5335	10,2958	9,9743	10,1134	10,67
11.	10,0601	10,1641	10,4897	10,4067	10,4134	10,31

$$\Delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j), \%$$

Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}	Δ_{j4}	Δ_{j5}
0,0667	0,0129	0,2309	0,0720	0,0791
0,0297	0,0832	0,1059	0,0587	0,0102
0,0834	0,0395	0,0445	0,021	0,0626
0,0103	0,5095	0,1645	0,1073	0,2335
0,124	0,0307	0,0073	0,0724	0,033
0,0777	0,1706	0,0933	0,1662	0,1766
0,0429	0,207	0,0463	0,0271	0,1938
0,3675	0,9645	0,5934	0,7596	0,731
1,5474	0,1957	0,4269	0,4424	0,4622
1,7537	0,1365	0,3742	0,6957	0,5566
0,2499	0,1459	0,0338	0,0492	0,0416

$$R_{ji} = \Delta_{ji} / \bar{x}_j$$

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
0,1133	0,0220	0,3921	0,1223	0,1344
0,0204	0,0573	0,0730	0,0404	0,0070
0,0339	0,0160	0,0180	0,0085	0,0254
0,0031	0,1539	0,0496	0,0324	0,0705
0,0271	0,0067	0,0015	0,0158	0,0072
0,0147	0,0323	0,0176	0,0314	0,0334
0,0067	0,0326	0,0073	0,0042	0,0305
0,0459	0,1205	0,0741	0,0949	0,0914
0,1766	0,0223	0,0457	0,0505	0,0527
0,1643	0,0127	0,0350	0,0652	0,0521
0,0242	0,0134	0,0032	0,0047	0,0039

R_{j1}^2	R_{j2}^2	R_{j3}^2	R_{j4}^2	R_{j5}^2
128	4	1537	149	180
4	32	53	16	0,49
11	2,5	3,24	0,72	6,4
0,09	236	24	10	49
7,36	0,45	0,025	2,50	0,52
2,16	10,43	3,12	9,90	11,18
0,45	10,66	0,53	0,18	9,34
21,10	145,35	55	90,15	83,49
312	4,99	23,74	25,50	27,83
270	1,63	12,29	42,5	27,21
5,87	1,94	0,10	0,22	0,15

$$S_r = 9,1 \% \quad \text{bez } R_{13}^2 \quad --- \quad S_r = 6,9 \% \quad$$

Tab.

Koncentracija CaO u %

No.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	\bar{X}
1.	0,1828	0,2198	0,3207	0,1709	0,1955	0,21794
2.	0,6624	0,6619	0,6909	0,6966	0,6709	0,68
3.	1,2357	1,2030	1,1661	1,1716	1,1469	1,185
4.	1,6375	1,7682	1,6068	1,6132	1,5898	1,64
5.	2,1320	2,1720	2,1826	2,2134	2,1751	2,19
6.	2,6955	2,7413	2,7106	2,5964	2,5924	2,67
7.	3,1416	3,2181	3,0991	3,1030	3,0282	3,12
8.	3,8328	4,5158	3,7274	4,4174	3,6539	4,03
9.	5,1621	4,2814	4,1728	4,1676	4,1568	4,39
10.	6,3549	5,3164	5,1899	5,0052	5,0790	5,39
11.	5,0871	5,1270	5,2699	5,2248	5,2274	5,19

$$\Delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j), \%$$

Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}	Δ_{j4}	Δ_{j5}
0,0351	0,0018	0,1027	0,047	0,0224
0,0176	0,0181	0,0109	0,0166	0,0091
0,0507	0,018	0,0189	0,0134	0,0381
0,0025	0,1282	0,0332	0,0268	0,0502
0,058	0,018	0,0074	0,0234	0,0149
0,0255	0,0713	0,0406	0,0736	0,0776
0,0216	0,0981	0,0209	0,017	0,0918
0,1972	0,4858	0,3026	0,3876	0,3761
0,7621	0,1086	0,2172	0,2224	0,2332
0,9649	0,0736	0,2001	0,3848	0,311
0,1029	0,063	0,0799	0,0348	0,0374

$$R_{ji} = \Delta_{ji} / \bar{x}_j$$

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
0,1612	0,0085	0,47	0,2158	0,1029
0,0258	0,0266	0,016	0,0244	0,0133
0,0427	0,0151	0,0159	0,0113	0,0321
0,0015	0,0781	0,0202	0,0163	0,0306
0,0264	0,0082	0,0033	0,0106	0,0068
0,0095	0,0267	0,0152	0,0275	0,029
0,0069	0,0314	0,0066	0,0054	0,0294
0,0489	0,1205	0,075	0,0961	0,0933
0,1735	0,0247	0,0494	0,0506	0,053
0,1790	0,0136	0,0371	0,071	0,0576
0,0189	0,0121	0,0153	0,0067	0,0072

$$R_{ji}^2 \cdot 10^4$$

R_{j1}^2	R_{j2}^2	R_{j3}^2	R_{j4}^2	R_{j5}^2
259	0,72	<u>2223</u>	465	106
6	7	2	6	1
18	2	2	1	10
0,0232	61	4	2	9
7	0,67	0,1142	1	0,46
0,9	7	2	7	8
0,4792	9	0,44	0,29	8
23	145	56	92	87
301	6	24	25	28
320	1	13	50	33
3	1	2	0,44	0,52

$$S_r = 10,05 \% \text{ bez } R_{13}^2 \text{ --- } S_r = 7,1 \% \text{ --- } S_r = 7,1 \%$$

Tab.

Koncentracija Fe_2O_3 u %

No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	\bar{X}
1.	0,0928	0,1160	0,2025	0,0906	0,0941	0,1192
2.	0,5653	0,6185	0,5319	0,6104	0,5903	0,58
3.	1,1225	1,1099	1,0772	1,0824	1,0686	1,092
4.	1,5861	1,7820	1,5166	1,5403	1,4874	1,58
5.	2,0714	2,0979	2,1134	2,1375	2,1021	2,11
6.	2,5802	2,6174	2,5861	2,4874	2,4842	2,55
7.	3,0233	3,0886	2,9878	2,9992	2,9281	3,01
8.	3,6780	4,1893	3,6023	4,1089	3,5467	3,83
9.	4,8907	4,2166	4,1223	4,1170	4,1083	4,29
10.	5,6927	4,9827	4,8934	4,7690	4,8273	5,03
11.	4,9788	5,0222	5,1468	5,1168	5,1103	5,07

$$\Delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j), \%$$

Δ_{j1}	Δ_{j2}	Δ_{j3}	Δ_{j4}	Δ_{j5}
0,0264	0,0032	0,0833	0,0286	0,0251
0,0147	0,0385	0,0481	0,0304	0,0103
0,0305	0,0179	0,0148	0,0096	0,0234
0,0061	0,202	0,0634	0,0397	0,0926
0,0386	0,0121	0,0034	0,0275	0,0079
0,0302	0,0674	0,0361	0,0626	0,0658
0,0133	0,0786	0,0222	0,0108	0,0918
0,152	0,3593	0,2277	0,2789	0,2833
0,6007	0,0734	0,1677	0,173	0,1817
0,6627	0,0473	0,1366	0,261	0,2027
0,0921	0,0478	0,0768	0,0468	0,0403

$$R_{ji} = \Delta_{ji} / \bar{x}_j$$

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
0,2214	0,0268	0,6988	0,2399	0,2105
0,0253	0,0663	0,0829	0,0524	0,0177
0,0279	0,0163	0,0135	0,0087	0,0214
0,0038	0,1278	0,0401	0,0251	0,0586
0,0182	0,0057	0,0016	0,0130	0,0037
0,0118	0,0246	0,0141	0,0245	0,0258
0,0044	0,0261	0,0073	0,0035	0,0272
0,0396	0,0938	0,0594	0,0728	0,0739
0,14	0,0171	0,0390	0,0403	0,0442
0,1317	0,0094	0,0271	0,0518	0,0402
0,0181	0,0094	0,0151	0,0092	0,0079

$R_{ji}^2 \cdot 10^4$

R_{j1}^2	R_{j2}^2	R_{j3}^2	R_{j4}^2	R_{j5}^2
490	7	4883	575,6	443
6,4	44	68	27	3
7	2	1	0,77	4
0,149	163	16	6	34
3	0,32	0,025	1,69	0,14
1,4	6,9	2	6	6,6
0,19	6,8	0,54	0,12	7,4
15,7	88	35,34	53	54
196	2,9	15	16	19
173	0,88	7,3	26,9	16,23
3,29	0,88	2,29	0,85	0,63

$S_r = 13\% \text{ Bez } R_{13}^2 \text{ --- } S_r = 7,7\%$

A bez tablete br.1 (to je ceo prvi red) $S_r = 5,1\%$

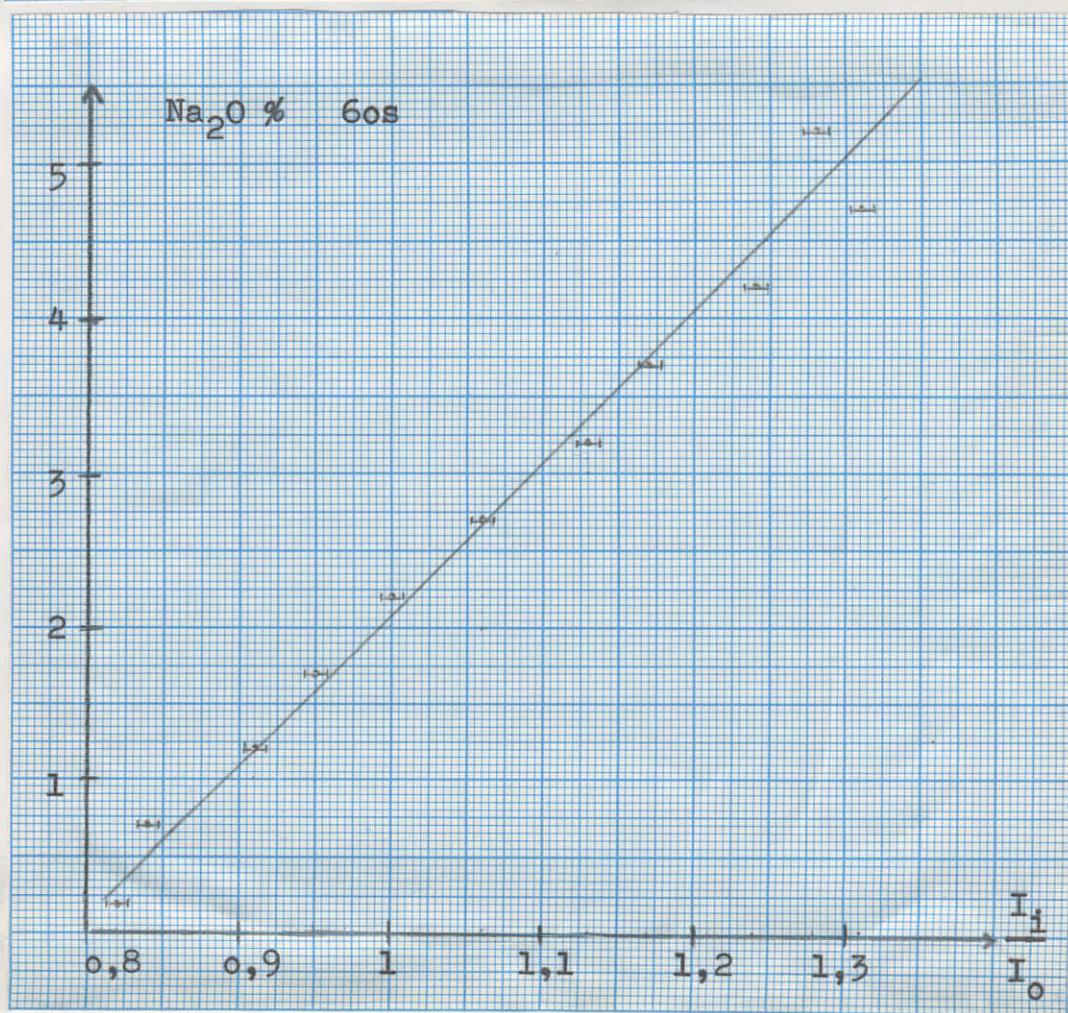
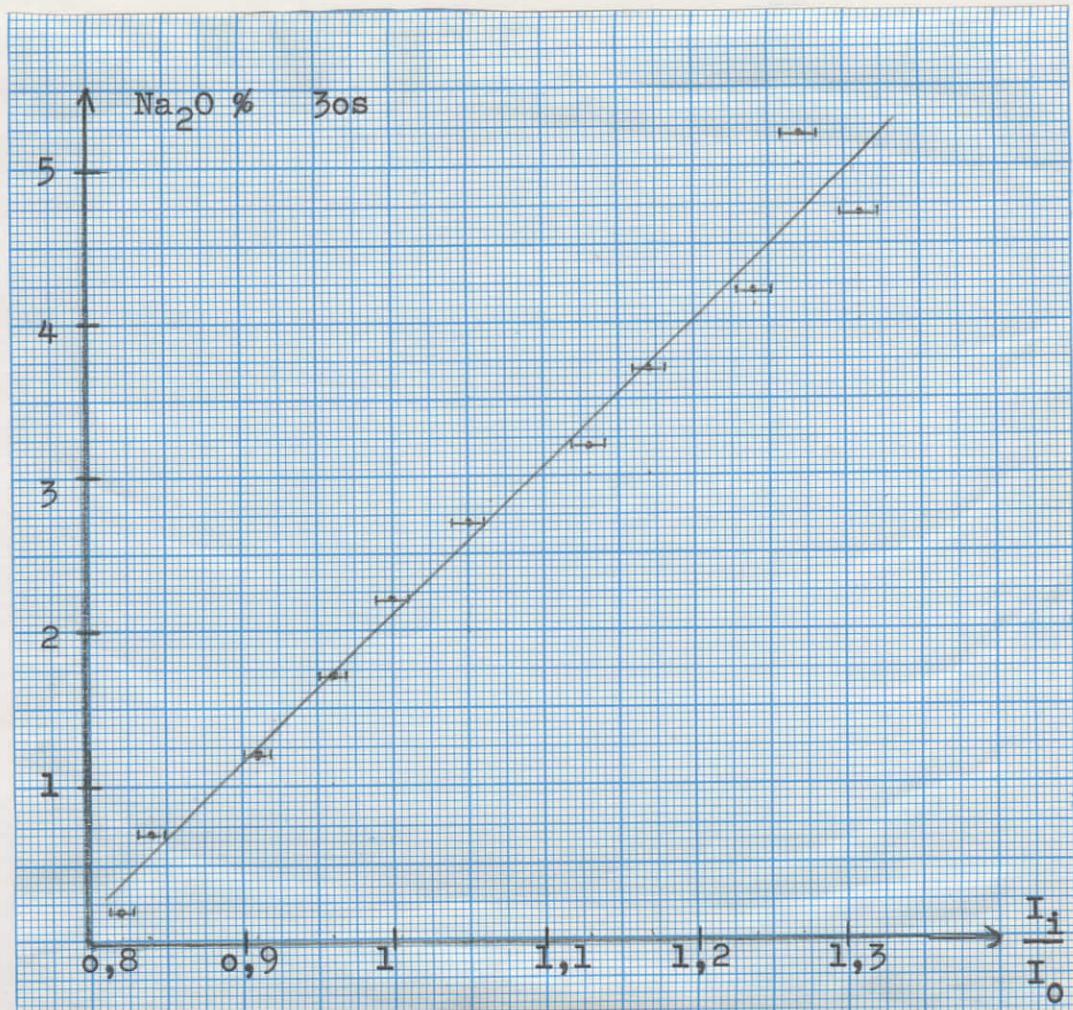
Kod preostala tri oksida (Na_2O , MgO i Al_2O_3) posle sređivanja srednjeg odbroja (strana 59.) dobio sam sledeće relativne intenzitete u funkciji koncentracije:

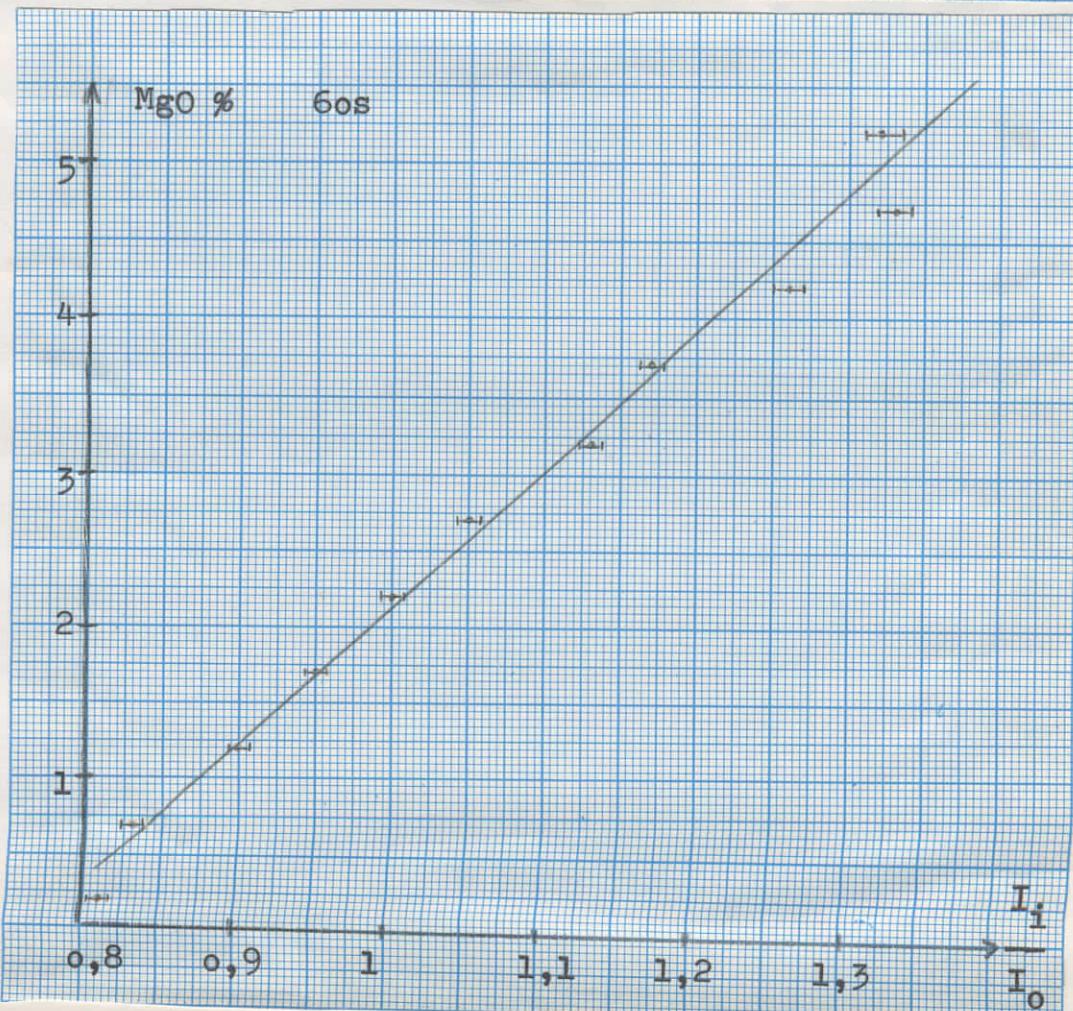
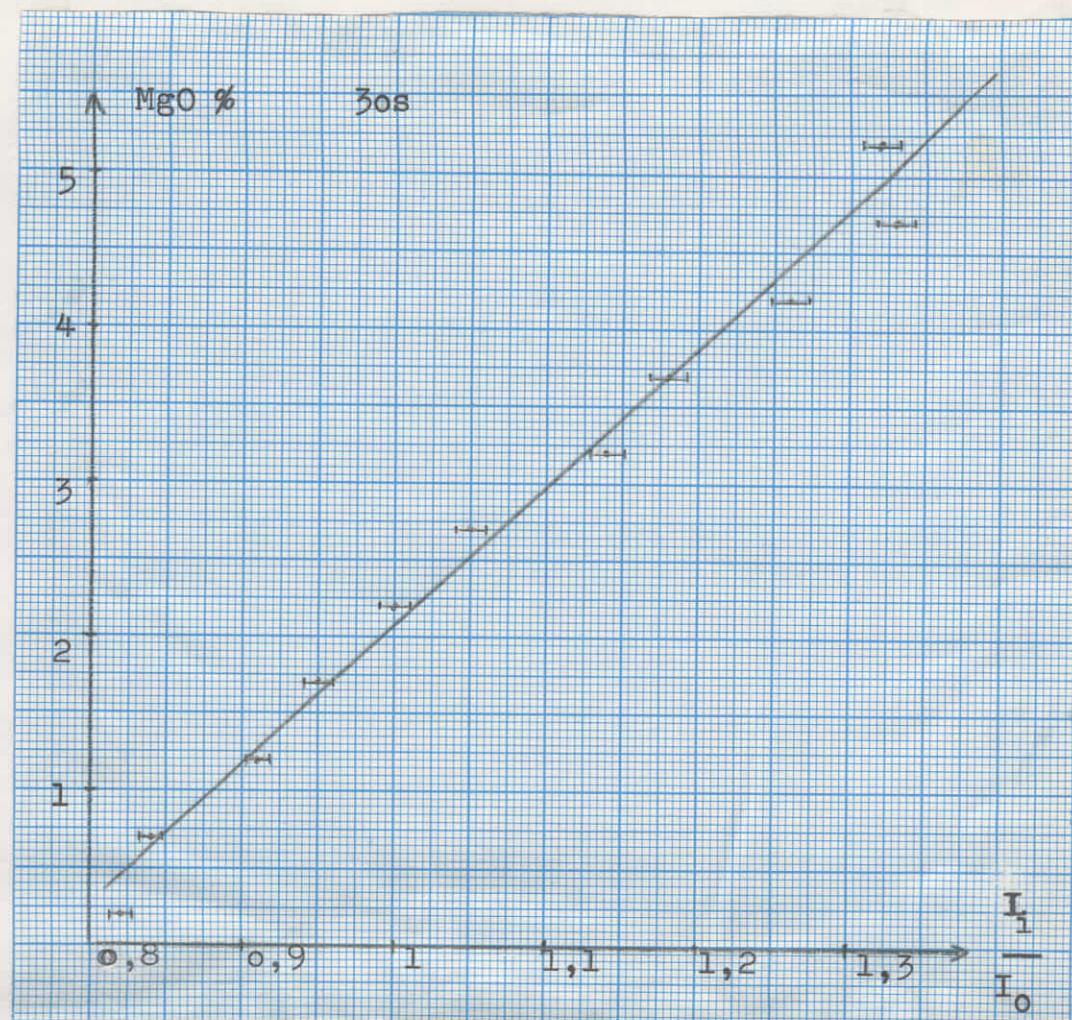
$\frac{I_i}{I_o}$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{MgO}\%$	Al_2O_3
3os	6os		
0,82	0,82	-0,2	1,32
0,84	0,84	-0,7	0,50
0,91	0,91	-1,2	1,22
0,96	0,95	-1,7	0,67
1,00	1,00	-2,2	1,11
1,05	1,06	-2,7	0,82
1,13	1,13	-3,2	1,05
1,17	1,17	-3,7	1,00
1,24	1,24	-4,2	0,90
1,31	1,31	-4,7	1,30
1,27	1,28	-5,2	0,70

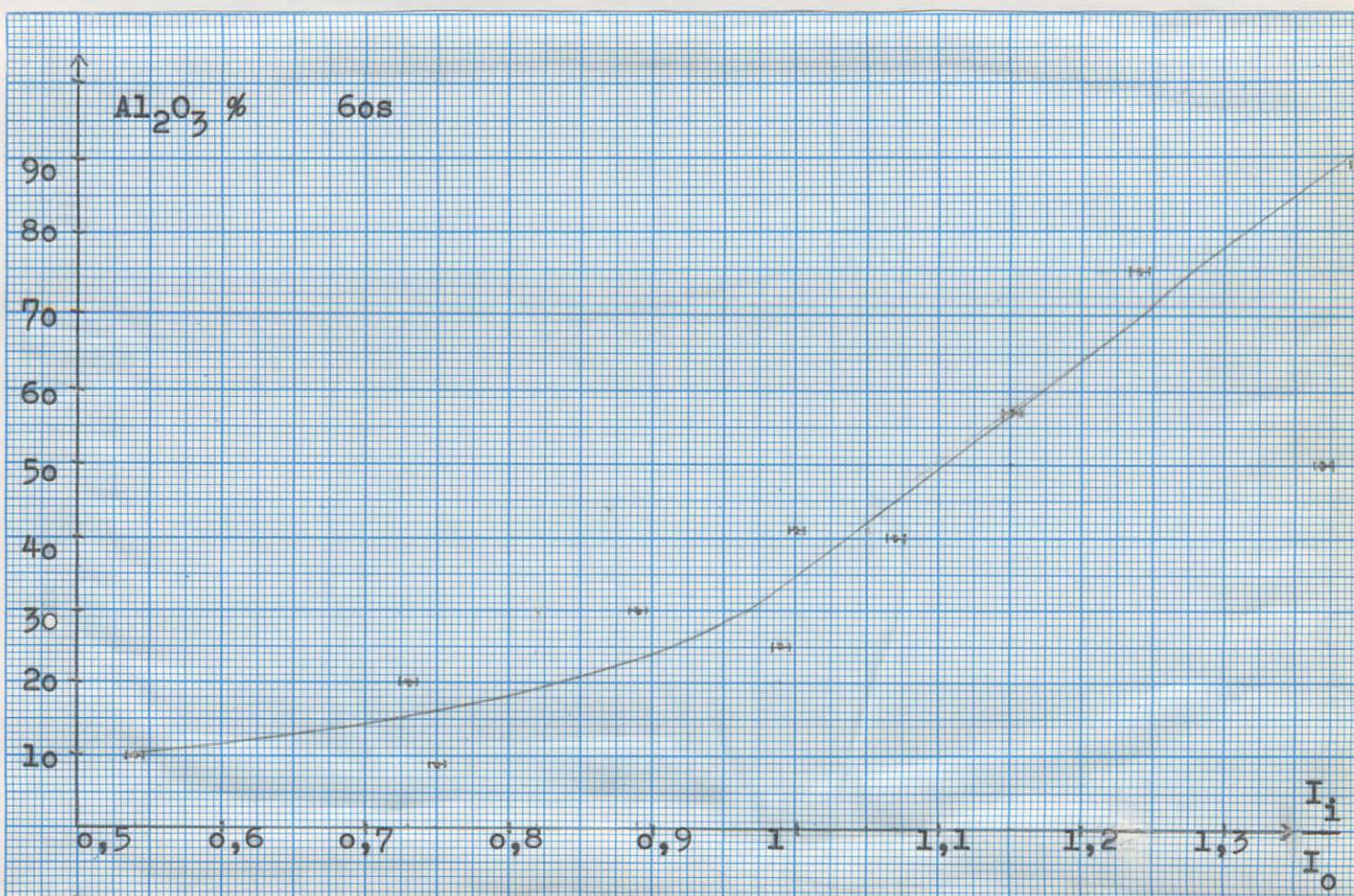
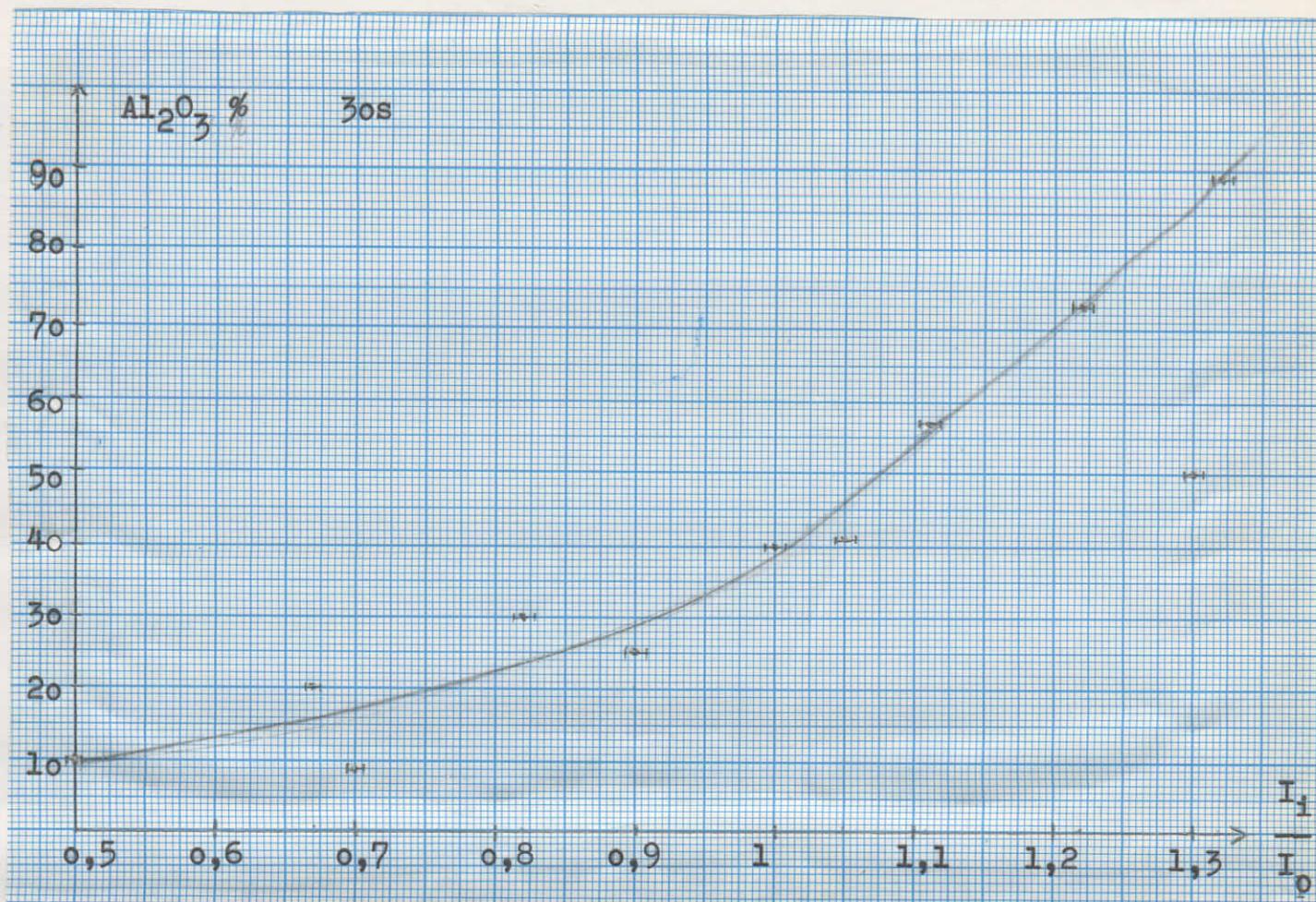
Greška $\sigma \times 10^{-3}$

8,75	6,2	8,6	6,0	8,3	6,5
8,9	6,3	8,7	6,1	4,1	3,2
9,4	6,67	9,3	6,5	7,8	5,8
9,8	6,88	9,6	6,7	5,0	4,0
10,11	7,16	9,9	7,0	7,25	5,5
10,5	7,5	10,3	7,3	5,8	4,5
11,1	7,8	10,99	7,7	6,9	5,0
11,4	8,1	11,3	7,9	6,7	5,2
11,9	8,43	11,9	8,4	6,2	4,9
12,45	8,8	12,37	8,7	8,2	6,3
12,14	8,64	12,32	8,7	5,2	4,0

$$\sigma = \frac{I_i}{I_o} \sqrt{\left(\frac{I_i}{I_o}\right)^2 + \left(\frac{I_o}{I_i}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{I_i}}{I_i}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{I_o}}{I_o}\right)^2}$$







Z A P A Ž A N J A

Zadatak diplomskog rada je bio da se metodom više standarda odredе kalibracione krive za okside sledećih elemenata: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, i Fe.

Za prva tri elementa krive sam crtao sam. Da bi ih mogli koristiti potrebno je nepoznati uzorak snimiti u istom vremenskom intervalu kao i standarde. Ali to još nije dovoljno. Treba osetljivost i širinu kanala tako podesiti da odbroj približno odgovara nekom od poznatih standarda. Ovo je zato potrebno da bi relativni intenzitet "upao" u interval na grafiku. Ostala četiri elementa snimili smo na kalibracionu traku preko kompjutera. Tu sam kod izračunavanja grešaka koristio literaturu pod brojem 3. gde je ovaj metod detaljno izložen.

Vidimo da kod sva četiri oksida (CaO , K_2O , SiO_2 i Fe_2O_3) pri izračunavanja standardnog otklonjenja najveću grešku pravi R_{13}^2 . To je ustvari kod tablete br.1 i to pri trećem merenju. Čudno je to da kod ovog merenja svi oksidi pokazuju najveću grešku. Ako znamo da smo svako snimanje vršili sa istom stranom tablete, a najveća nehomogenost elemenata u tabletu br.1 je za iste strane sledeća: Ca-o,42%, K-o,28%, Si-o,68%, i Fe-o,9% onda je teško verovati da je greška statističkog karaktera. Tu su se verovatno promenili neki uslovi pri snimanju (pomeranje pikova, temperatura,...). Kod ostala četiri merenja vidimo da se ova tableta relativno dobro ponaša.

Kod pripreme standarda trebao sam odmeravati sedam supstanci. Zbog veličine tablete i nekih veoma malih koncentracija bilo je potrebno ponekad da se odmerava i hiljaditi deo grama. I to je verovatno doprinelo da greška bude veća. Ni supstanca $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ nije najbolje odabrana. U njoj ima sumpora sa rednim brojem 16, koji bi mogao stvarati matrične efekte. Sa odgovarajućim hemikalijama mogli bi praviti standarde u obliku boraksovih tableteta koji garantuju maksimalnu homogenost. Ovaj metod se može spregnuti sa hemijskom analizom i uspešno koristiti što je ilustrovano u literaturi pod br.3. Verujem da uz maksimalnu angažovanost zainteresovanih za ovaj metod analize ni željeni rezultati ne bi izostali.

LITERATURA

1. Erdey-Gruz Tibor, Proszt János FIZIKAI-KÉMIAI PRAKTIKUM II. kötet
2. Tölggyessy György AZ ATOMKORSZAK DETEKTIVJEI
3. N.F.Losev, A.N.Smagunova OSNOVI RENTGENO SPEKTRALNE FLUORESCENTNE ANALIZE
4. RÖNTGENFLUORESZENZ ANALYSE, Anwendung in Betriebs laboratorien, Vom einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr. rer. nat. Helmut Ehrardt, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
5. Marinkov Lazar, OSNOVI NUKLEARNE FIZIKE, Novi Sad
6. Bela Ribar, Željko Šrbić, Agneš Kapor, Goran Dulić KVANTITATIVNA RENTGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA Zbornik radova XI Jugoslovenskog simpozijuma o merenjima i mernoj opremi, Novi Sad 1984
7. Dušan Popić DIPLOMSKI RAD 1983
8. Goran Dulić DIPLOMSKI RAD 1984

