

UNIVERZITET U NOVOM SADU
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛЕТ

Ред	15 -12- 1986
Општина	Број

03 10/29

DIPLOMSKI RAD

ANALIZA ZEMLJIŠTA METODOM RENDGENSKE
FLUORESCENTNE SPEKTROMETRIJE

Mentor:
prof.dr BELA RIBAR

Nikola Popović

NOVI SAD, decembar 1986.

U ovom radu prikazana je primena metode rendgeno-fluorescentne spektrometrije u analizi zemljišta. Nedostatak literature na našem jeziku, pa i na stranim jezicima, uticao je na oblik ovog rada. Ekološki aspekt ovog problema još je uvek slabo ispitana.

Ovaj rad je uradjen u jesen 1986., na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pod rukovodstvom prof.dr BELE RIBARA i asistenta Laboratorije za RFA Željka ŠKRBIĆA. Iskreno im se zahvaljujem na ukazanoj pomoći pri radu.

S A D R Ž A J

1. UOPŠTE O X-ZRAČENJU I APSORPCIJI -----	1
1.1. DOBIJANJE I NEKE OSOBINE X-ZRAKA -----	1
1.2. APSORPCIJA I RASEJANJE X-ZRAKA -----	6
2. X - FLUORESCENCIJA -----	10
2.1. FOTOELEKTRONI, FLUORESCENTNI PRINOS I OŽEOVI ELEKTRONI -----	10
2.2. INTENZITET FLUORESCENCIJE ČISTOG ELEMENTA -----	13
2.3. Matrični efekti i njihov uticaj na intenzitet fluorescencije -----	16
2.3.1. Efekti pojačanja - apsorpcije -----	17
2.3.2. Efekti na kalibracionim krivama -----	21
2.3.3. Nespecifični apsorpcioni efekti -----	23
2.3.4. Specifični efekti apsorpcije - - pojačanja -----	25
2.3.5. Sekundarni efekti apsorpcije - - pojačanja -----	29
2.3.5.1. Sekundarni apsorpcioni efekti -----	30
2.3.5.2. Sekundarni efekti pojačanja -----	32
2.3.6. Neobični efekti apsorpcije - - pojačanja -----	33
2.4. UTICAJ VELIČINE ZRNA, HETEROGENOSTI UZORKA I HRAPAVOSTI POVRŠINE NA INTENZITET FLUORO- SCENCIJE -----	35
2.4.1. Homogeni praškovi -----	36
2.4.2. Heterogeni praškovi -----	37
2.4.3. Efekti površinske hrapavosti -----	39
3. KVALITATIVNA ANALIZA -----	41
3.1. U V O D -----	41
3.2. IDENTIFIKACIJA PIKOVA -----	42
3.3. ANOMALIJE INTENZITETA LINIJA U SPEKTRU -----	43
4. KVANTITATIVNA ANALIZA -----	47

4.1. UVOD -----	47
4.2. ADITIVNA METODA -----	49
5. ZEMLJIŠTE I OLOVO U NJEMU SA SVOJIM EKOLOŠKIM ASPEKTOM -----	53
6. EKSPERIMENTALNI DEO -----	56
6.1. UZIMANJE I OBRADA UZORAKA -----	56
6.2. APARATURA, USLOVI I PROCES MERENJA -----	59
6.3. REZULTATI MERENJA -----	63
7. ZAKLJUČAK -----	73
LITERATURA -----	74

1. UOPŠTE O X-ZRAČENJU I APSORPCIJI

1.1. DOBIJANJE I NEKE OSOBINE X-ZRAKA

X-zraci mogu se definisati kao elektromagnetno zračenje čija je talasna dužina u intervalu od oko 10^{-5} do 100 nm, dobijeno usporavanjem visoko-energetskih elektrona i/ili elektronskim prelazima unutar atoma. X-zraci poseduju čestične i talasne osobine: čestične osobine uključuju fotoelektričnu apsorpciju, neelastično rasejanje, ionizaciju i stvaranje scintilacija; talasne osobine uključuju brzinu, refleksiju, refrakciju, difrakciju, polarizaciju i koherentno rasejanje. Talasna i energijska disperzija x-zraka, zasnivaju se na talasnim i čestičnim osobinama x-zraka respektivno. X-zraci se proizvode u rendgenskim cevima bombardovanjem čvrste antikatode brzim elektronima. Na ovaj način dobijaju se dve vrste spektara x-zračenja: kontinualni i linijski. Pri dovoljnom naponu x-cevi ovi spektri se mogu pojaviti istovremeno. Tada je linijski spektar superponiran na kontinualni. Elektroni, koji se najčešće dobijaju termo-emisijom sa katode, bivaju ubrzani razlikom potencijala izmedju katode i antikatode, da bi zatim udarili u metu. Tri osnovna dela uređaja za proizvodnju x-zraka su: 1. deo za proizvodnju elektrona, 2. antikatoda sa sistemom za hlađenje, 3. generator visokog napona.

Klasifikacija x-cevi može se izvršiti na dva načina:

- prema tipu izvora elektrona:

- (i) hladna katodna cev - poznata i kao jonska cev ili gasna cev
- (ii) elektronska cev - vakuumska.

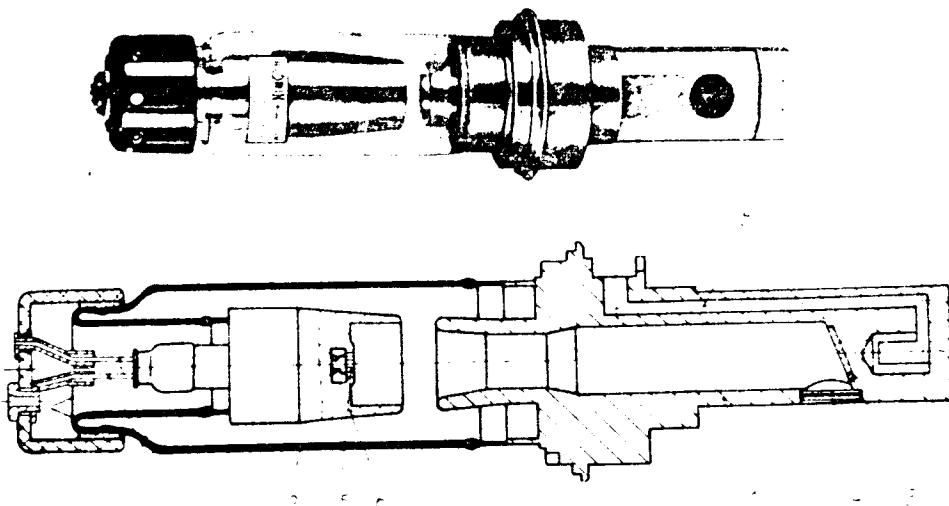
U prvom slučaju elektroni se dobijaju bombardovanjem katode pozitivnim jonima koji su proizvedeni električnim pražnjenjem kroz gas. Kod druge vrste cevi elektroni se proizvode termo-emisijom, tj. zagrevanjem vlakna katode, pri čemu je u cevi visok vakuum.

b) prema načinu dobijanja potrebnog vakuuma:

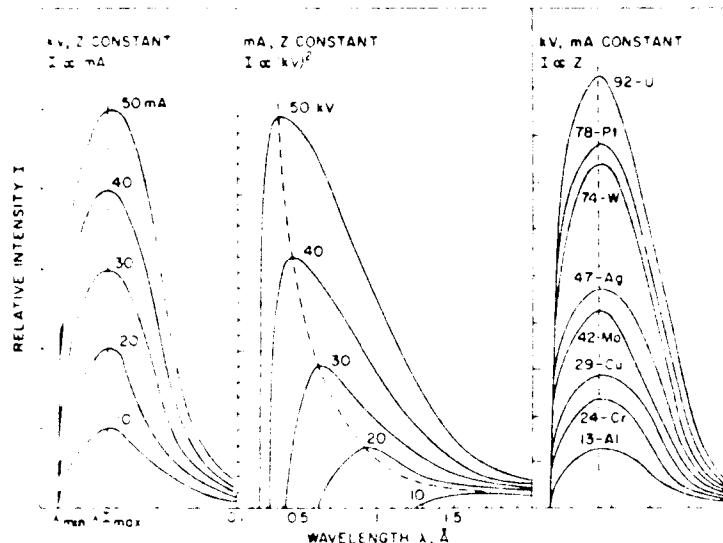
- (i) neprekidno evakuisane ili demontirajuće cevi
- (ii) zapečaćene cevi.

Moderne x-cevi su sa grejnim vlaknom (za termoelektronsku emisiju), kod kojih struja elektrona zavisi jedino od temperature vlakna. Dakle, moguća je promena napona cevi nezavisno od promene struje elektrona. S obzirom da se samo 0,01 - 1% snage x-cevi pretvara u energiju x-zračenja, ostalih oko 99% u toplotu, antikatoda se jako zagreva. Zbog toga je hladjenje mete vrlo važan problem. Najčešće se to rešava direktnim hladnjem sa tečnošću koja prolazi kroz kanale urezane u antikatodi. Na slici 1.1 prikazana je jedna od savremenijih cevi koje su danas u upotrebi.

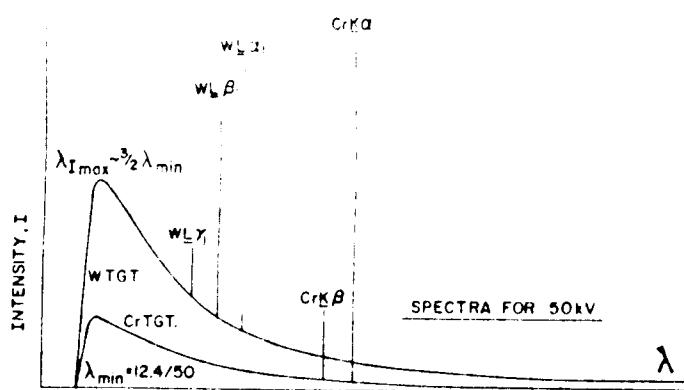
Distribucija intenziteta x-zračenja po talasnim dužinama je jedna kontinualna, glatka kriva, sa jasno izraženo kratkotalasnom granicom i uočljivim maksimumom. Na slici 1.2. prikazana je zavisnost i uticaj na kontinualan spektar: struje, napona cevi i atomskog broja mete. U slučaju dovoljnog napona na ovaj kontinualni spektar x-zračenja superponiraju se oštiri maksimumi linijskog spektra. Na slici 1.3. prikazani su spektri za antikatode od volframa i hroma.



Slika 1.1 Spoljašnji izgled i presek spektroskopske x-cevi: 1-metala glava cevi, 1-stakleni tubus, 3-meta, 4-berilijumski prozor, 5-usijana katoda, 6-Veneltov cilindar, 7-katoda, 8-vodeno hladjenje



Slika 1.2 Uticaj struje, napona x-cevi i atomskog broja mete na kontinualan spektar x-zraka



Slika 1.3 Spektri za anti-katode od volframa i hroma

Intenzitet kontinualnog spektra x-cevi je proporcionalan struji elektrona (i), atomskom broju antikatode (Z) i kvadratu napona (U), dakle, ako je k konstanta, imamo

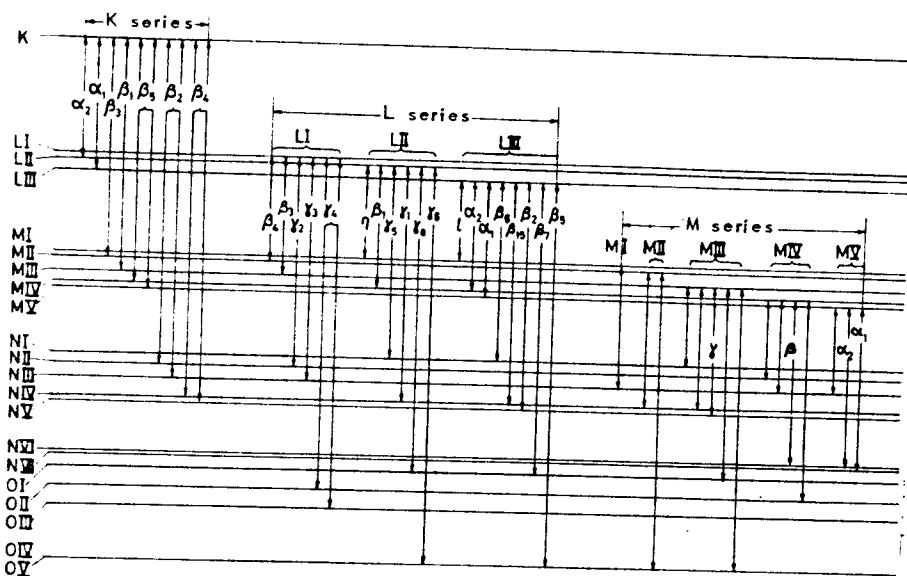
$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda = k i Z U^2. \quad (1.1)$$

Intenzitet linijskog (karakterističnog) spektra je

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

gde je c - konstanta, U - primjenjeni napon, U_0 - kritični napon za pojavu karakterističnog x-spektra, i - struja. Dovoljan napon za rad sa karakterističnim x-spektrom je $U \geq 3U_0$.

Elektroni u atomu mogu se, u zavisnosti od njihovog glavnog i orbitalnog kvantnog broja svrstati u tzv. "ljuske" i "podljuske", respektivno. Počevši od jezgra redjaju se ljeske: K, L, M, N, O, P i Q. Pri tome K ljeska ima jednu podljusku, L ih ima tri, M ljeska ima pet podljuski, N ih ima sedam itd. Broj podljuski u datoј ljesci je u vezi sa dozvoljenim vrednostima kvantnog broja j u datoј ljesci: $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ itd. Kada elektroni koji udaraju u antikatodu imaju dovoljnu energiju, oni ionizuju atome antikatode izbacujući iz podnivoa (podljuske) elektrone. Prazno mesto se popunjava elektronom iz neke druge, energetski više ljeske, i zbog zakona o održanju energije dolazi do emisije fotona specifičnog za svaki atom. Popunjavanjem vakancije elektronima sa različitih nivoa (ljuski) dobijamo serije linijs u spektru karakterističnih x-zraka. Ova fina struktura x-spektra prikazana je na slici 1.4.



Slika 1.4 Dijagram energijskih nivoa i elektronskih prelaza K, L i M serije urana. Elektronski prelazi koji odgovaraju linijama koje se često pojavljuju prikazani su uz pomoć strelica

Pošto ovi prelazi elektrona i emisija x-fotona predstavljaju slučajne procese, regulisane pravilima izbora, intenziteti linija biće različiti. Uopšteno, intenziteti linija iz serija su proporcionalni skoku apsorpcione ivice date serije. Za isti element K, L, M serije linija imaju približno intenzitete u odnosu: 100:10:1 i u istom spektralnom području - prvi redovi K, L i M linija imaju približno odnose intenziteta 100:10:1, za elemente iste koncentracije i pobudjene na isti način. Linije od interesa i njihovi tipični intenziteti su:

K_{α_1} , 100	L_{α_1} , 100	M_{α_1} , 100
K_{α_2} , 50	L_{β_1} , 75	M_{α_2} , 100
$K_{\alpha_1, 2}$, 150	L_{β_2} , 30	M_{β_1} , 50
K_{β_1} , 15	L_{γ_1} , 10	M_{γ_1} , 5
K_{β_2} , 2	L_{β_3} , 5	
	L_{β_4} , 3	
	L_7 , 3	

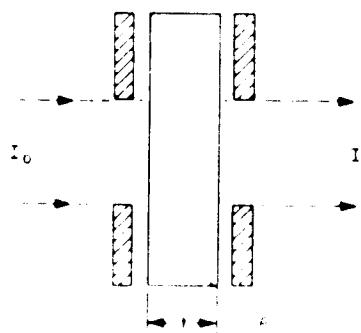
Prethodno iznete činjenice odnose se na teorijske relativne intenzitete, zasnovane na verovatnoćama elektronskih prelaza unutrašnjih struktura.

tar atoma. Stvarno izmereni relativni intenziteti zavise od mnogo faktora uključujući metu x-cevi, potencijal x-cevi, refleksivnost kristala u spektrometru, efikasnost detektora, matične uticaje itd.

Hemijsko stanje nekog elementa vrlo malo utiče na x-spektre. Ovi uticaji mogu se primetiti kod lakših elemenata gde elektroni sa M nivoa učestvuju u hemijskim vezama. Razlika talasnih dužina izmedju čistog elementa i njegovog oksida za elemente od Z=19 do Z=29 je reda veličine 10^{-5} nm. Ova zavisnost koristi se za određivanje karakteristika hemijske veze.

1.2. APSORPCIJA I RASEJANJE X-ZRAKA

Kada paralelan snop monoenergijskog x-zračenja prolazi kroz neki materijal, intenzitet i izlaznog snopa manji je od intenziteta upadnog snopa I_0 , što je prikazano na slici 1.5.



Slika 1.5 Slabljenje x-zraka

Slabljenje, odnosno smanjenje intenziteta srazmerno je debljini sloja dx i intenzitetu snopa I

$$dI = -\mu I dx \quad (1.3)$$

gde je μ - faktor proporcionalnosti koji se naziva linearni koeficijent slabljenja (atenuacije) x-zračenja.

Relacija (1.3) se može prikazati kao

$$\mu = -\frac{dI/I}{dx} \quad (\text{m}^{-1}), \quad (1.4)$$

odnosno integrisanjem se dobija

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.5)$$

Da bi se izbegla zavisnost od gustine supstance, koristi se i maseni atenuacioni koeficijent

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{m}{kg} \right)^2 \quad (1.6)$$

Linearni i maseni koeficijent sastoje se od dva člana

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1.7)$$

gde je τ - koeficijent stvarne apsorpcije, a σ - atenuacioni koeficijent rasejanja. Za τ važi da je suma parcijalnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih energijskih nivoa

$$\tau = \tau_K + \tau_{L1} + \tau_{LII} + \tau_{LIII}. \quad (1.8)$$

Koeficijent rasejanja može se prikazati kao zbir koeficijenata koherentnog i nekoherentnog rasejanja

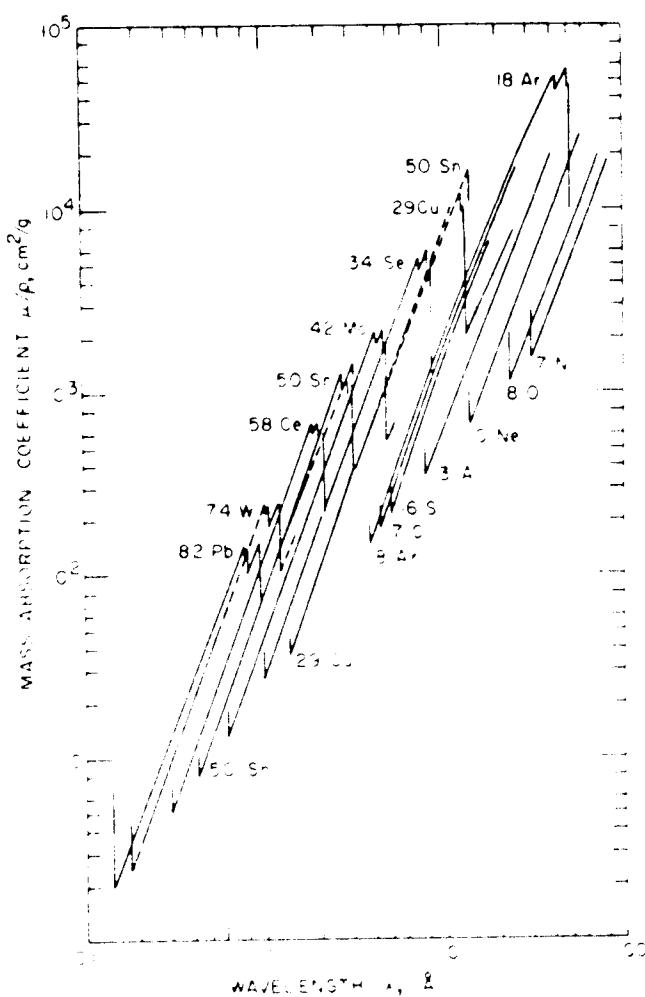
$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{necoh} \quad (1.9)$$

Pri tome je učešće rasejanja prema učešću stvarne apsorpcije, za energije fotona manjih od 0,5 MeV skoro zanemarljivo. Zavisnost masenog koeficijenta slabljenja x-zračenja od talasne dužine zračenja i rednog broja elementa data je relacijom 1.10 i prikazana na slici 1.6

$$\mu_m = k z^3 \lambda^3 \quad (1.10)$$

gde je k - konstanta u oblastima talasnih dužina izmedju apsorpcionih granica.

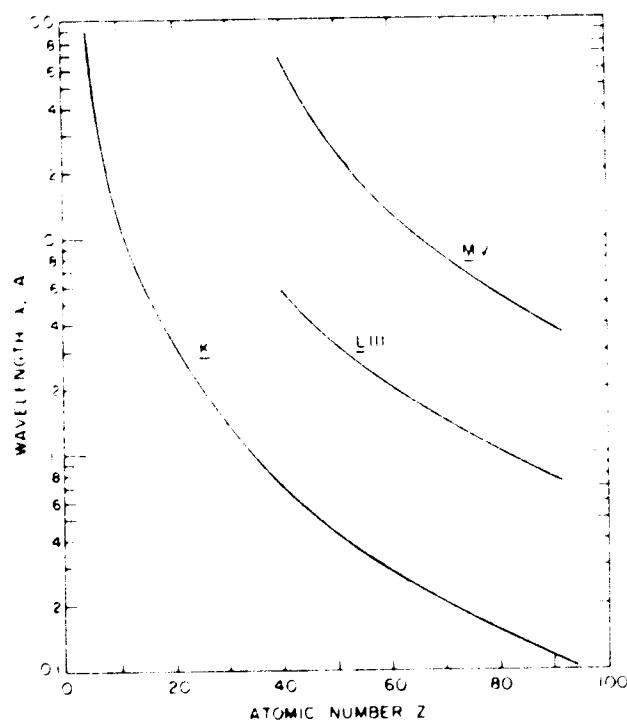
Na slici 1.6 vidi se skokovita struktura apsorpcije. Apsorpcija je najveća pri energiji fotona taman dovoljnoj za izbacivanje elektrona sa posmatranog energetskog podnivoa. Ove talasne dužine zovemo apsorpcionim ivicama ili kritičnim apsorpcionim talasnim talasnim dužinama. Svaki elemenat ima mnogo apsorpcionih ivica: jednu K, tri L, pet M, itd. Takodje važi $\lambda_{K_{ab}} < \lambda_{L1_{ab}} < \lambda_{LII_{ab}} < \lambda_{LIII_{ab}}$.



Slika 1.6 Zavisnost apsorpcionih kriva raznih elemenata od talasne dužine. Na slici su prikazane L apsorpcione ivice

Na slici 1.7 vidi se da za određeni elektronski nivo, ove talasne dužine opadaju sa porastom atomskog broja Z . Definišimo apsorpcioni skok granice kao meru u kojoj radijacija biva apsorbovana isključivo od strane posmatranog energijskog nivoa. I ova mera opada sa porastom atomskog broja elemenata. Ako apsorpcioni skok granice K obeležimo sa s_K , on se može napisati kao

$$s_K = \frac{\mu_K + \mu_{L1} + \mu_{LII} + \mu_{LIII} + \mu_{LIV} + \dots}{\mu_{L1} + \mu_{LII} + \mu_{LIII} + \mu_{LIV} + \dots} \quad (1.11)$$



Slika 1.7 Tolasne dužine K, LIII i MV
apsorpcionih ivica

analogno je apsorpcioni skok LI - apsorpcione granice

$$S_{L_I} = \frac{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \quad (1.12)$$

2. X - FLUORESCENCIJA

Fluorescencija predstavlja emisiju koja nastaje u termički neravnotežnom procesu, a čiji srednji život je reda 10^{-8} s od prestanka njenog pobudjivanja. Pod x-fluorescencijom podrazumeva se karakteristično x-zračenje izazvano raznim načinima pobudjivanja: zračenjem x-cevi, x- i γ -zračenjem radioaktivnih izotopa, nanelektrisanim česticama. Mi ćemo posmatrati slučaj kada je x-zračenje izazvano fotonima.

2.1. FOTOELEKTRONI, FLUORESCENTNI PRINOS I OŽEOVI ELEKTRONI

Kada na materijal padne x-zračenje, deo upadne radijacije biva apsorbovan. U ovom procesu jedan elektron iz atoma pobudjen je van svog energijskog nivoa i, kao fotoelektron, apsorbuje celokupnu energiju fotona x-zračenja. Apsorbovana energija delimično je upotrebljena za rad potreban za ionizaciju atoma. Ostala energija je kinetička energija elektrona, koja se može prikazati u obliku

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - A \quad (2.1)$$

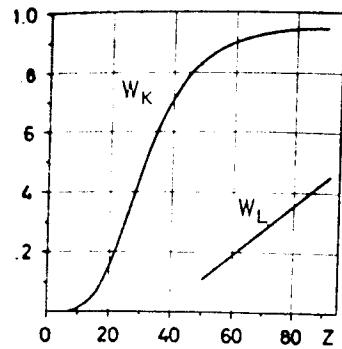
gde je ν - frekvencija apsorbovanog zračenja, A - izlazni rad elektrona, a h - Plankova konstanta. Da bi fotoelektron bio formiran, očigledno mora biti zadovoljen uslov $h\nu > A$. Vakancija koja nastaje biva popunjena elektronom sa višeg energijskog nivoa. Pri tome dolazi do emisije kvanta x-zračenja jednakog

energijskoj razlici ovih nivoa. Pri detaljnijem proučavanju uočava se da nije svaki elektronski prelaz praćen emisijom x-kvanta. Broj elektronskih prelaza po jedinici vremena, koji se završavaju na određenom energijskom nivou, označimo sa n . Od svih n samo n_f prelaza su praćeni emisijom x-kvanta, dok u $(n-n_f)$ prelaza x-quant nije emitovan. Fluorescentni prinos W definiše se kao odnos elektronskih prelaza praćenih emisijom x-kvanta prema ukupnom broju elektronskih prelaza

$$W = \frac{n_f}{n} . \quad (2.2)$$

Jasno je da različiti nivoi u atomu imaju različite fluorescentne prinose, npr. za bakar je $W_K=0,425$, $W_L=0,006$, a za uran je $W_K=0,960$ i $W_L=0,478$. Na slici 2.1 prikazana je promena prinosu sa rednim brojem.

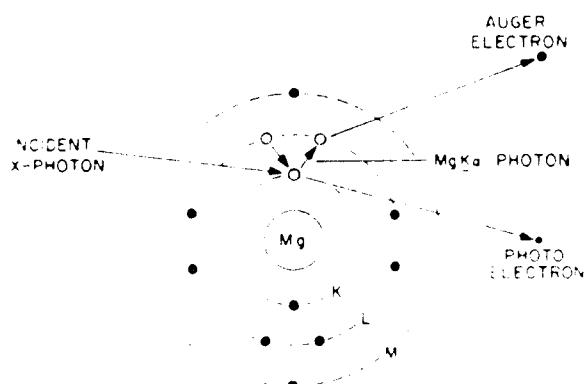
Ostalih $(n-n_f)$ elektronskih prelaza rezultuje u otpuštanju Ožeovih (Auger) elektrona ili pripada tzv. Koster-Kronigovim (Coster-Kronig) prelazima. Ožeov efekat može biti shvaćen na jedan od dva načina. Posmatrajmo atom u kome je početna K-vakancija popunjena L-elektronom koji zatim prolazi kroz



Slika 2.1 Fluorescentni prinos K i L nivoa za razne elemente

Ožeov efekat. Može se smatrati da atom oslobadja energiju elektronskog prelaza emisijom jednog L ili M elektrona. Ili se može smatrati da elektronski prelaz sa L na K nivo rezultuje u stvaranju K fokona na uobičajen način. Mada, u ovom slučaju, foton ne napušta atom, već je preapsorbovan u unutrašnjosti atoma sa posledicom izbacivanja jednog L ili M

elektrona. Proces može biti shvaćen kao unutrašnja fotoelektrična apsorpcija. Bilo koja verzija rezultira kao dvostruko ionizovan atom sa dve vakancije, jednom stvorenom popunjavanjem početne i drugom stvorenom Ožeovim procesom. Za ove atome kaže se da su npr. u LL ili LM stanju. Neradijacioni prelazi Ožeovog tipa u kojima originalna vakancija i interna konverzija u potpunosti ostaju unutar tri L podnivoa, ili pet M podnivoa, ili sedam N itd., poznati su kao Koster-Kronigovi prelazi. Kao što vidimo na slici 2.1 veća verovatnoća Ožeovog efekta je za manje Z, kao i za L nivo u odnosu na K nivo. To je i logično kada se ima u vidu da su tada elektroni slabije vezani i da su karakteristični fotoni bolje apsorbovani. Na slici 2.2 prikazan je Ožeov efekat na očigledan način.



Slika 2.2 Ožeov efekat

Možemo definisati K fluorescentni prinos W_k kao broj fotona svih linija iz K serije emitovanih u jedinici vremena podeljen sa brojem vakancija K ljkanske stvorenih za isto vreme

$$W_k = \frac{\sum (n_{ki})_i}{N_k} = \frac{n_{k\alpha_1} + n_{k\alpha_2} + n_{k\alpha_3} + \dots}{N_k}$$

(2.3)

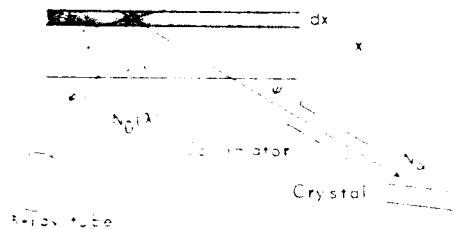
Da nije Ožeovog efekta, W bi uvek bilo 1. Fluorescentni prinos može aproksimativno biti izražen formulom:

$$\left(\frac{W}{1-W}\right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3 \quad (2.4)$$

gde su A , B , C konstante za linije iz jedne serije. Fluorescentni prinos je glavno ograničenje na mogućnost primene XRF metode na elemente sa niskim rednim brojem.

2.2. INTENZITET FLUORESCENCIJE ČISTOG ELEMENTA

U cilju izračunavanja intenziteta fluorescencije posmatrajmo prvi deo putanje x-zraka od x-cevi do izlaznog otvora kolimatora. Ovo izračunavanje možemo podeliti u tri dela:
1.) slabljenje upadne radijacije pri prodiranju do sloja dx na dubini x uzorka, 2.) pobudjivanje fluorescentnog zračenja u sloju dx , 3.) slabljenje intenziteta pobudjenog fluorescentnog zračenja pri izlasku iz uzorka i prolazu kroz kolimator.
X-cev koja se koristi za pobudjivanje fluorescentnog zračenja emituje kontinualni spektar, međutim, za sada posmatrajmo fluorescentno zračenje u opsegu talasnih dužina od λ do $\lambda+d\lambda$. Neka je spektralni intenzitet upadnog zračenja $N_o(\lambda)$ fotona po m^2 , u sekundi, a upadni ugao ϕ (slika 2.3). Pri prodiranju



Slika 2.3 Šema prostiranja zračenja za izračunavanje intenziteta fluorescencije

uzorka do sloja dx na dubini x primarni broj fotona $N_o(\lambda)d\lambda$ smanjuje se eksponencijalno tako da je intenzitet $N(\lambda,x)d\lambda$ na dubini x jednak formuli 2.5, gde je $\mu(\lambda)$ - maseni apsorpcioni koeficijent za talasnu dužinu. Pri prolasku kroz sloj dx apsorbovani broj fotona je dat formulom (2.3)

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

$$dN(\lambda,x) = N(\lambda,x)d\lambda\mu(\lambda)\rho dx/\sin\phi. \quad (2.3)$$

Svi energijski nivoi atoma doprinose apsorpciji i apsorpcioni koeficijent je suma parcijalnih koeficijenata energijskih nivoa

$$\mu = \mu_k + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots$$

Posmatrajmo samo broj fotona apsorbovanih K-nivoom. On iznosi

$$\frac{\mu_K}{\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} dN(\lambda, x) = \frac{S_K - 1}{S_K} dN(\lambda, x) \quad (2.4)$$

gde je S_K apsorpcioni skok K-granice dat jednačinom (1.11).

Svaki apsorbovani foton pobudjuje K-nivo, međutim, fluorescentni prinos govori da samo deo ovih pobudjenih stanja rezultuje emisijom fluorescencije K-serije. Od ovog broja samo deo p_α čini K_α -liniju, tako da je broj K_α -fluorescentnih fotona $dN_{K_\alpha}(\lambda, x)$ dat sa

$$dN_{K_\alpha}(\lambda, x) = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha dN(\lambda, x) = \\ = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha \mu(\lambda) \frac{\rho dx}{\sin \phi} N_0(\lambda) d\lambda \exp[-\mu(\lambda) x \rho / \sin \phi] \quad (2.5)$$

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

$$E = \frac{S_K - 1}{S_K} W_K p_\alpha.$$

Fluorescentno zračenje koje potiče iz sloja dx emituje se centrosimetrično u svim pravcima. Samo deo q, međutim, prolazi kroz kolimator u pravcu sistema za analiziranje. Intenzitet fluorescentnog K_α zračenja talasne dužine α opada pri izlasku iz sloja na dubini x sa faktorom $\exp[-\mu(\alpha) x \rho / \sin \psi]$ gde je ψ izlazni ugao. Kako se fluorescentno zračenje proizvodi na svim dubinama, dobijeni izraz treba integraliti po celoj debeljini uzorka od 0 do h . Osim toga, upadno zračenje je polihromatsko sa talasnim dužinama od kratkotalasne granice kontinuma λ_0 do apsorpcione granice uzorka λ_K . Kada integralimo po talasnim dužinama, imamo

$$N_{K_\alpha} = \frac{q}{\sin\phi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \mu(\lambda) \rho N_o(\lambda) d\lambda \cdot \\ \cdot \int_0^h dx \exp \left[-x \rho (\mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\alpha)/\sin\psi) \right]$$

Rešavanjem drugog integrala imamo

$$N_{K_\alpha} = \frac{q}{\sin\phi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\mu(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\alpha)/\sin\psi} \cdot \\ \cdot \{ 1 - \exp \left[-h \rho (\mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\alpha)/\sin\psi) \right] \} \quad (2.6)$$

Za veliko h (debeo uzorak reda $3 \cdot 10^{-5}$ m) eksponencijalni deo postaje zanemarljiv. Tada je uzorak debeo u poređenju sa dubinom prodiranja x-zraka.

$$N_{K_\alpha} = \frac{q}{\sin\phi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\mu(\lambda) N_o(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\lambda)/\sin\psi} \quad (2.7)$$

Za tanke uzorke reda 10^{-7} m, eksponencijalna funkcija se može razviti u red

$$\exp \left[-h \rho \mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\alpha)/\sin\psi \right] = \\ = 1 - h \rho \mu(\lambda)/\sin\phi + \mu(\alpha)/\sin\psi + \dots$$

Kada to zamenimo u 2.6 imamo

$$N_{K_\alpha} = \frac{q}{\sin\phi} E \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \mu(\lambda) N_o(\lambda) \rho h d\lambda \sim h \quad (2.8)$$

Fluorescentni intenzitet (jedne linije) tankih uzoraka (čistog elementa) proporcionalan je njihovoj debljini. Pri pobudjivanju monohromatskim zračenjem integraljenje po talasnim dužinama nije potrebno.

Ako želimo da izračunamo fluorescentni intenzitet neke druge linije, npr. linije iz L serije, stvari se komplikuju zbog postojanja tri L podnivoa. Linija L apotiče od elektronskih prelaza na LIII energetski podnivo. Samo deo upadnog zračenja u sloju dx apsorbovan je ovim podnivoom. Taj deo može imati tri različite relativne vrednosti, zavisno od položaja talasne dužine u odnosu na apsorpционе granice podnivoa

$$\frac{s_{L_{III}}}{s_{L_{II}}} = 1 \quad \text{kada je talasna dužina apsorbovanog zračenja } \lambda_{L_{II}} < \lambda < \lambda_{L_{III}}$$

$$\frac{s_{L_{III}}}{s_{L_{II}} s_{L_I}} = 1 \quad \text{kada je } \lambda_{L_I} < \lambda < \lambda_{L_{II}}$$

$$\frac{s_{L_{III}}}{s_{L_{III}} s_{L_I}} = 1 \quad \text{kada je } \lambda < \lambda_{L_I}$$

gde su s_{L_I} , $s_{L_{II}}$, $s_{L_{III}}$ - apsorpциони skokovi L-apsorpcionih granica, a λ_{L_I} , $\lambda_{L_{II}}$, $\lambda_{L_{III}}$ talasne dužine tih granica.
Slučaj M-serije nismo razmatrali, jer se linije iz te serije retko koriste u rentgenskoj fluorescentnoj analizi.

2.3. MATRIČNI EFEKTI I NJIHOV UTICAJ NA INTENZITET FLUORESCENCIJE ISPITIVANOG ELEMENTA

Razmotrimo debo u smislu prethodnog poglavlja uzorak oslobođen svih izvora greške. Očekivali bi da intenzitet i spektralne linije elementa A u matrici M bude dat kao

$$I_{A,M} = w_{A,M} \cdot I_{A,A} \tag{2.9}$$

gde je $w_{A,M}$ težinski udeo analita (analiziranog elementa) A u matrici M, i $I_{A,A}$ intenzitet linije analita u čistom A, a i

uzorak i čist analit su beskonačno debeli u odnosu na primarno zračenje. Umesto toga, čak i pod ovim idealnim uslovima, i je funkcija matrice M i dva parametra iz(2.9)

$$I_{A,M} = f(W_{A,M}, I_{A,A,M}) \quad (2.10)$$

Matrica se sastoji od celokupnog uzorka izuzev posmatranog analita. Dakle, u višekomponentnim sistemima matrica istog uzorka različita je za svaki analit iz uzorka, i svaki analit je deo matrice svakog drugog analita. Termin matrica se prime- njuje na uzorak pri merenju u spektrometru. Npr. ako jednu me- šavinu rastvorimo i merimo kao rastvor, možemo samu mešavinu smatrati kao sastavljenu od analita i bazne matrice, ali mat- rica rastvora je od analitičkog značaja. U takvom slučaju mat- rice mešavine i rastvora mogu se tretirati kao originalna i matrica uzorka, respektivno. Uopšteno, efekti-matrični postaju izraženiji što je veća dubina do koje može dopreti zračenje i što je veća dubina sa koje fluorescentno zračenje može izaći - ili što je kraća talasna dužina zračenja.

2.3.1. Efekti apsorpcije - pojačanja

Ovi efekti potiču od sledećih fenomena:

1. Matrica apsorbuje primarno x-zračenje; 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 po- budjuju radijacionu liniju analita, tj. one blizu kratkotalasnoj strani apsorpcione ivice analita.

2. Matrica apsorbuje sekundarno zračenje linije analita; ona može imati veći ili manji apsorpcioni koeficijent nego analit za radijacionu liniju, i može ili apsorbovati ili propuštati tu talasnu dužinu.

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

Pošto je radijaciona linija analita diskretna talasna dužina, dok je primarno zračenje kontinualno, sekundarni apsorpcioni efekat je obično jači nego primarni apsorpcioni efekat, što je lakše za predvidjanje i korekciju. Efekti pojačanja obično su manje izraženi (oko 10%), nego apsorpcioni efekti. Samo najjače matrične linije doprinose značajnije i to samo kad se nalaze blizu kratkotalasne strane analitove apsorpcione ivice. Ipak, efekti pojačanja su daleko teži za korekciju nego apsorpcioni efekti.

Efekti pojačanja mogu se podeliti na dva načina:

1. Na osnovu njihovog efekta na liniju analita, mogu biti pozitivni i negativni, ili stvarni i prividni.
2. Na osnovu njihovog porekla ili uopšte prirode, mogu biti nespecifični (opšti), specifični, sekundarni (drugog reda), ili neobični (specijalni).

U pozitivnom efektu, matrica ima manji koeficijent apsorpcije nego analit za primarno zračenje i radijacionu liniju analita i intenzitet linije analita za određenu koncentraciju analita veći je nego što bi se očekivalo iz 2.9. U negativnom

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

U stvarnom efektu pojačanja jedna ili više spektralnih linija matričnih elemenata imaju talasne dužine kraće od apsorpione ivice analita. Tako matrica stvarno eksituje radikalnu liniju analita, što uz eksitaciju primarnim zračenjem daže intenzitet veći od onog koji predviđa formula (2.9). Prividni efekat pojačanja je prosto pozitivni efekat pojačanja. Intenzitet linije analita je veći, ali samo zato što je matrična apsorpcija manja. Stvarno pojačanje može biti: direktno i preko trećeg elementa. U drugom slučaju posmatrajmo sistem od tri komponente A, B i C, gde je: A analit, najjače linije λ_A , λ_B , λ_C imaju respektivno sve kraće talasne dužine. Tada λ_C može pobuditi λ_B i λ_A , λ_B može pobuditi λ_A . U efektu trećeg elementa λ_C pobudjuje λ_B , koji ponovo pobudjuje λ_A .

Nespecifični ili uopšteni apsorpcioni efekti pojačanja su prosto posledica razlika u apsorpcionim koeficijentima analita i matričnih elemenata za primarno zračenje i naročito za zračenje karakteristične linije analita. Nespecifični efekti uključuju samo apsorpciju, ukoliko ne uzmemo u obzir prividno pojačanje.

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

Sekundarni ili efekti pojačanja apsorpcije drugog reda su posledica uticaja celokupne matrice na uopšteni i specifični efekat za određeni par analit-matrica. Oni uzimaju formu

odstupanja od efekata predvidjenih iz apsorpcionih koeficijenata i talasnih dužina spektralnih linija i apsorpcionih ivica odredjenog para analit-matrica.

Neobični ili specijalni apsorpcioni efekti pojačanja uključuju slučajeve u kojima intenzitet linije analita stvarno je konstantan, ili čak opada kako koncentracija analita raste.

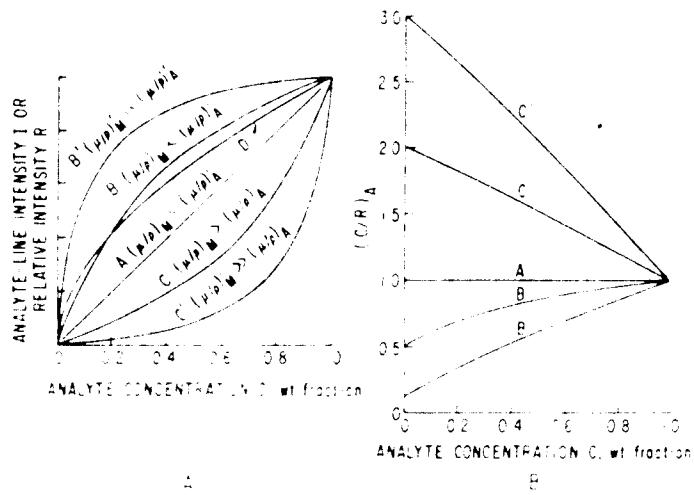
U izvodjenju jednačina za matematičku korekciju apsorpcionih efekata pojačanja i u interpretaciji intenziteta prema funkcijama kalibracionih koncentracija, na koje utiču efekti pojačanja, ponekad je zgodno posmatrati pojačanje kao suprotnost apsorpciji, tj. kao "negativnu apsorpciju". Međutim, koncept 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 sa (2.9) uzrok može biti jedan od sledećih: 1.) Matrica može imati manji apsorpcioni koeficijent nego analit za liniju analita i/ili 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, pravo pojačanje, posmatrano kao negativna apsorpcija, deluje kao prividni pozitivni apsorpcioni efekat, baš kao što stvarna pozitivna apsorpcija deluje kao prividni efekat pojačanja, što je već spomenuto.

Ma koji apsorpcioni efekat pojačanja da deluje u sistemu analit-matrica, on je najjači u slučaju "beskonačne debljine" i iznad nje, a smanjuju se smanjenjem debljine i stvarno

nestaju u tankom filmu. Takođe, koji god apsorpcioni efekti pojačanja bili prisutni, kao posledica datog matričnog elemenata, oni opadaju smanjenjem koncentracije posmatranog elementa.

2.3.2. Efekti na kalibracionim krivama

Na slici 2.4 prikazana je serija kalibracionih krivih koje ilustruju apsorpcione efekte pojačanja. Ako su prisutni samo apsorpcioni efekti, krive predstavljaju razne kombinacije apsorpcionih koeficijenata analita i matrice za liniju analita i za primarnu radijaciju koja je najefikasnije pobudjuje. Na slici 2.4 (μ/ρ)' predstavlja totalni maseni apsorpcioni koefi-



Slika 2.4.A Veza izmedju efekata apsorpcije-pojačanja i oblika apsorpcionih krivih
Intenzitet I_A ili relativni intenzitet R_A kao funkcija analitove koncentracije.
B. $(C/R)_A$ kao funkcija analitove koncentracije

cijenat za primarno zračenje i radijacionu liniju analita. Slične krive se dobijaju kada su prisutni efekti pojačanja; pojačanje se javlja kao pozitivni apsorpcioni efekat (krive B i B').

Ako su krive za binarne sisteme crtane u funkciji od R , gde R predstavlja odnos intenziteta linije analita u uzorku i čistom elementu i ako su prisutni samo stvarni apsorpcioni

efekti krive B, B', C i C' su hiperbole opisane jednačinom

$$R = \frac{C}{C + a(1-C)} \quad (2.10)$$

gde je R relativni intenzitet linije analita, sa reduciranim fonom, C je koncentracija analita (težinski udeo) i a je pozitivna realna konstanta. Vrednost a je 1, manja od 1 i veća od 1 za tri slučaja respektivno, $(\mu/\rho)'_M = (\mu/\rho)'_A$ kriva A, $(\mu/\rho)'_M < (\mu/\rho)'_A$ krive B i B' i $(\mu/\rho)'_M > (\mu/\rho)'_A$ krive C i C'. Što kriva više odstupa od linearog slučaja, kriva A, veće je odstupanje a 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 hipertoličnu funkciju (2.10) i stvarno pripadaju četvrtom slučaju, krivoj D. Ovo se moglo očekivati pošto intenzitet linije analita raste sa porastom koncentracije oba, tj. koncentracije analita (eksitirani elemenat) i eksitujućeg elementa. Kada je koncentracija analita skoro maksimalna, intenzitet linije analita je velik zbog eksitacija primarnim x-zračenjem, ali ima vrlo malo elemenata koji eksituju da bi to uzrokovalo pojačanje. Međutim, pri niskim koncentracijama analita dolazi do pojačanja zbog velike koncentracije elemenata koji eksituju analit. Jače pojačanje uzrokuje veće odstupanje krive D od krive A. Slučaj D je važan jer se u nekim slučajevima pojačanje razmatra kao negativna apsorpcija.

2.3.3. Nespecifični apsorpcioni efekti

Kao što smo napomenuli, kao rezultat razlika u apsorpcionim koeficijentima analita i matrice, oni uključuju samo apsorpciju, ukoliko ne razmatramo prividno pojačanje. Slika 2.4 pokazuje seriju kalibracionih krivih koje ilistruju nespecifične apsorpcione efekte i prividne efekte pojačanja.

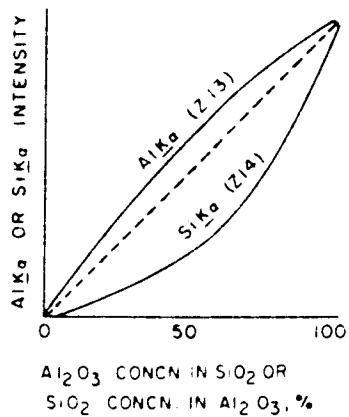
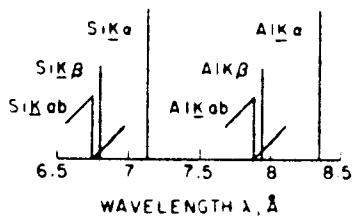
U neutralnoj matrici (kriva A), apsorpcioni koeficijenti matrice i analita jednaki su za liniju analita i primarnu radijaciju koja je najefikasnije pobudjuje. Tako intenzitet linije analita i raste istim tempom kao i koncentracija C_A , $I_A - C_A$ kriva je u osnovi linearna i apsorpcioni efekat je vrlo mali.

Elementi sa rednim brojem različitim od rednog broja analita za jedinicu ili dvojku obično čine neutralnu matricu za taj analit (bar ispod rednog broja 22- titan). Za ove srednje i lage elemente, pojačanje apsorpciono-susednih elemenata je toliko slično da oni mogu poslužiti kao interni standardi jedan drugom. Ipak, za niže atomske brojeve, razlike u talasnim dužinama i apsorpcionim koeficijentima za susedne elemente porastu toliko da je K_α linija rednog broja Z jako apsorbovana od elementa sa rednim brojem Z-1. Npr. možemo očekivati da kriva A, na slici 2.4, predstavlja krive K_α intenziteta u funkciji koncentracije za aluminijum (Z=13) i silicijum (Z=14) u njihovim pomešanim oksidima. Stvarne krive i pozicije njihovih K_α linija prikazani su na slici 2.5. K_α kriva aluminijuma pokazuje primetno pojačanje, mada se K_α linija Al apsorbuje jače od strane silicijuma nego od strane aluminijuma. Razlog za to je izuzetno jaka apsorpcija Si K_α linije od strane aluminijuma.

Razlog za to je izuzetno jaka apsorpcija Si K_{α} linije od strane aluminijuma, koja uzrokuje stvarno pojačanje koje prevaziđa pojačanu apsorpciju. Kriva Si K_{α} pokazuje vrlo snažnu apsorpciju usled velikog apsorpcionog koeficijenta aluminijuma, upravo spomenutog. Tako aluminijum, mada susedni elemenat, u stvarnosti čini vrlo tešku matricu za silicijum.

U lakoj matrici (krive B i B' na slici 2.4) apsorpcioni koeficijent matrice je manji od apsorpcionog koeficijenta analita za liniju analita i primarno x-zračenje. U takvoj matrici primarno x-zračenje pretrpi manju atenuaciju u dosezanju bilo koje zapremine uzorka i radijacija linije analita pretrpi manje slabljenje pri izbijanju iz uzorka, nego u čistom analitu. Tako I_A raste brže nego C_A . Na višim koncentracijama sastav uzorka se približava čistom analitu i razlika u brzinama rasta za I_A i C_A opada. Krive I_A-C_A su nelinearne i pokazuju pozitivni apsorpcioni efekat. Ovaj pozitivan apsorpcioni efekat čini jedan prividan ili pseudo efekat pojačanja. Primeri lakih matrica često se dobijaju kod analita sa relativno kratkotalasnim linijama u relativno lakinim (nisko Z) matricama. Olovo kao tetraetilolovo u benzину je primer ekstremnog slučaja (kriva B).

U teškoj matrici (krive C i C') apsorpcioni koeficijent matrice veći je od apsorpcionog koeficijenta analita tako da primarno i zračenje linije analita više slabe u matrici nego u čistom analitu, I_A raste sporije nego C_A i krive pokazuju negativni apsorpcioni efekat. Kao i kod luke matrice, na većim koncentracijama analita razlika u brzini rasta opada, a veća razlika u apsorpcionim koeficijentima više deformatiše krivu. Primeri teških matrica često se obezbedjuju analitim sa relativno dugotalasnim linijama u matricama sa relativno visokim Z.



Slika 2.5 Uzajamni efekti apsorpcije - pojačanja aluminiijuma i silicijuma

Mora biti naglašeno da bilo da je matrična "laka", teška" ili "neutralna" za određenu liniju analita, to je određeno masenim apsorpcionim koeficijentom te matriće za datu liniju, a ne preko efektivnog atomskog broja date matriće. Doduše, obično je istina da elemenat sa visokim Z konstituiše tešku matričnu za dugotalasnu liniju, a elemenat sa niskim Z čini laku matričnu za kratkotalasnu liniju. Isto tako je istina da obično elemenat sa visokim Z konstituiše tešku matričnu za spektralne linije elemenata sa niskim Z, elemenat sa niskim Z čini laku matričnu za linije elemenata sa visokim Z i ma koji elemenat čini neutralnu matričnu za bliske i susedne elemente. Međutim, ove proste zakonitosti daleko su od opšte primenjivosti iz prethodno navedenih razloga i treba biti oprezan prilikom njihovog korišćenja. Na primer, olovo (Z=82) je teška matrična ($\mu/\rho 5698$), kao što se i očekivalo za Na K_α ($Z=11$, $\lambda=11,9\text{\AA}$), ali je relativno laka matrična ($\mu/\rho 85$) za Br K_α ($Z=35$, $\lambda=1.04\text{\AA}$).

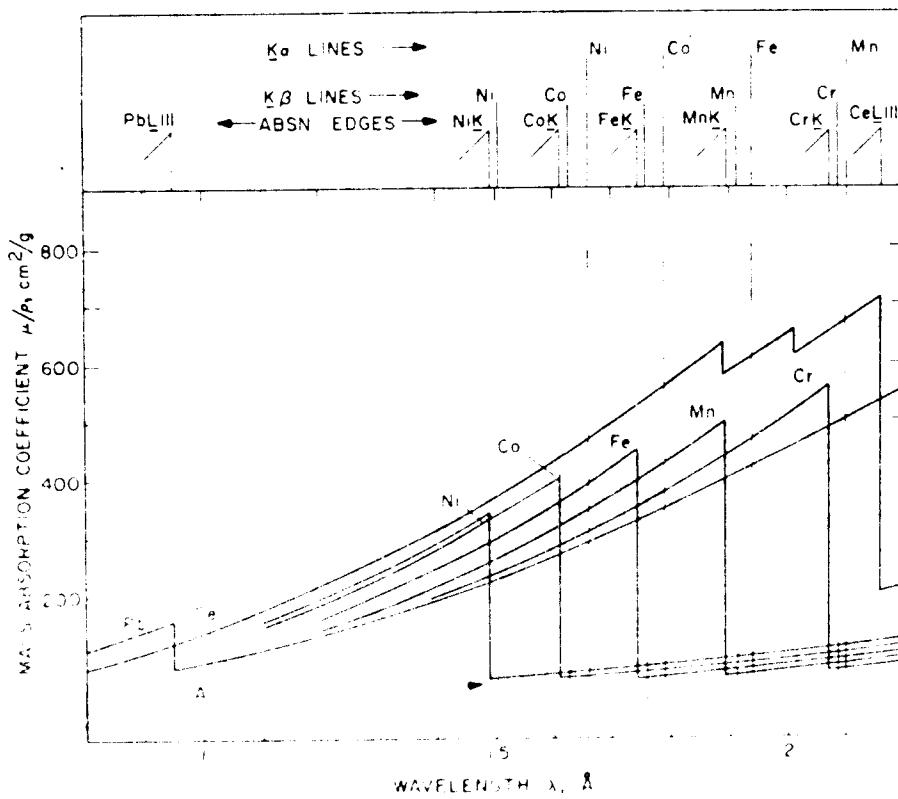
2.3.4. Specifični efekti apsorpcije - pojačanja

Ako se linija analita nadje na talasnoj dužini nešto manjoj od apsorpcione ivice matričnog elementa B, linija A će biti jako apsorbovana od strane B i njen intenzitet će biti redukovani u сразмерi sa koncentracijom B.

Ovi efekti su specifični, jer zavise od blizine spektralnih linija i apsorpcionih ivica analita i matričnih elemenata. Razmotrimo detaljnije ove efekte sa Fe K_α kao primerom tipične linije analita. Idealno, intenzitet linije Fe K_α u raznim matricama bio bi dat formulom (2.9)

$$I_{\text{FeK}_\alpha, M} = w_{\text{Fe}, M} I_{\text{FeK}_\alpha, \text{M}} \quad (2.11)$$

gde je intenzitet Fe K_α u matrici M dat kao proizvod težinskog udela gvoždja u matrici M i intenziteta linije Fe K_α u čistom gvoždjtu. Posmatrajmo specifične efekte pojačanja - apsorpcije na intenzitet Fe K_α linije meren u binarnim legurama ili mešavinama gvoždja ($Z=26$) u matricama aluminijsuma ($Z=13$), hroma Cr ($Z=24$), Mn ($Z=25$), Co ($Z=27$), Ni ($Z=28$), Ce ($Z=58$) i Pb ($Z=82$). Slika 2.6 pokazuje spektralne linije, apsorpcione ivice i mase-



Slika 2.6 Specifični efekti pojačanja - apsorpcije nekih matričnih elemenata na intenzitet Fe K_α linije

ne apsorpcione krive u spektralnom području K apsorpcione ivice i linija gvoždja.

Efekat svakog matričnog elementa na intenzitet $Fe K_{\alpha}$ linije mora biti razmatran preko tri fenomena: 1. apsorpcija onog dela primarnog x-zračenja koje najefikasnije eksituje $Fe K_{\alpha}$ liniju, tj. onih talasnih dužina na kratkotalasnoj strani uz samu K apsorpcionu ivicu; 2. apsorpcija $Fe K_{\alpha}$ linije; 3. pojačanje $Fe K_{\alpha}$ linije matričnim linijama koje imaju talasne dužine na kratkotalasnoj strani K ivice gvoždja.

U odnosu na apsorpciju primarnog x-zračenja, na svim talasnim dužinama na kratkotalasnoj strani K ivice gvoždja, apsorpcija mangana otprilike je ista kao i Fe, apsorpcija Ce je znatno veća, Cr i Pb je značajno niža i apsorpcija aluminijsuma je vrlo niska. Apsorpcija Co i Ni je veoma niska u kritičnom području unutar, respektivno 0.15\AA i 0.25\AA od K ivice gvoždja, ali se podiže do vrednosti kao kod gvoždja na kraćim talasnim dužinama.

U odnosu na mnogo važniju apsorpciju za zračenje $Fe K_{\alpha}$ linije Al, Mn, Fe, Co i Ni svi imaju otprilike istu veoma nisku apsorpciju. Olovo, hrom i osobito cerijum imaju mnogo veću apsorpciju.

U odnosu na pojačanje Al, Cr, Mn, Ce i Pb nemaju spektralnih linija sa talasnim dužinama blizu kratkotalasne strane K ivice gvoždja i ne pojačavaju $Fe K_{\alpha}$. Co K_{α} i Co K_{β} linije ogradijuju K ivicu gvoždja, sa Co K_{β} sa kratkotalasne strane. Ni K_{α} i Ni K_{β} leže na kratkotalasnoj strani K ivice i Ni jako pojačava $Fe K_{\alpha}$.

Ukupni efekat svakog matričnog elementa na intenzitet $Fe K_{\alpha}$ linije možemo predstaviti odnosom predviđenog efekta zasnovanog na prethodnoj diskusiji i intenziteta izračunatog iz jednačine (2.11)

$$\frac{(I_{FeK_{\alpha},M})_{predviđeno}}{W_{Fe,M} \cdot I_{FeK_{\alpha},Fe}} = R \quad (2.12)$$

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

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

Mangan. $R \approx 1$ zato što Mn ima uglavnom isti apsorpcioni koeficijenat kao i gvoždje za primarno i $Fe K_{\alpha}$ zračenje što dovodi do odsustva pojačanja (neutralna matrica).

Gvoždje. $R=1$.

Kobalt. R je nešto veći od 1. Apsorpcija primarnog zračenja unutar oko 0.15\AA na kratkotaliasnoj strani K ivice gvoždja vrlo je niska i $Co K_{\alpha}$ pojačava $Fe K_{\alpha}$ (kombinacija pozitivne apsorpcije i blagog pojačanja).

Nikl. $R \gg 1$ zato što je apsorpcija primarnog zračenja unutar oko 0.25\AA od kratkotaliasne strane K ivice gvoždja vrlo niska i $Ni K_{\alpha}$ i K_{β} linije pojačavaju $Fe K_{\alpha}$ (kombinacija pozitivne apsorpcije i snažnog pojačanja).

Cerium. $R \ll 1$ zbog vrlo visoke apsorpcije primarnog i $Fe K_{\alpha}$ zračenja i odsustvu pojačanja (snažna negativna apsorpcija).

Ozovo. $R < 1$. Efekat olova je sličan efektu cerijuma, osim što je apsorpcioni koeficijenat olova niži u ovom spektralnom području (relativno snažna negativna apsorpcija).

2.3.5. Sekundarni efekti apsorpcije - pojačanja

Karakterizaciju efekata apsorpcije - pojačanja možemo produbiti uzimanjem u obzir celokupne kompozicije matrice i njenog uticaja na efekte apsorpcije-pojačanja pojedinačnih matričnih elemenata za određenu liniju analita. Pet sekundarnih efekata može značajno uticati na efekat predviđen za par analit-matrica na osnovu prethodno iznetih nespecifičnih i specifičnih efekata.

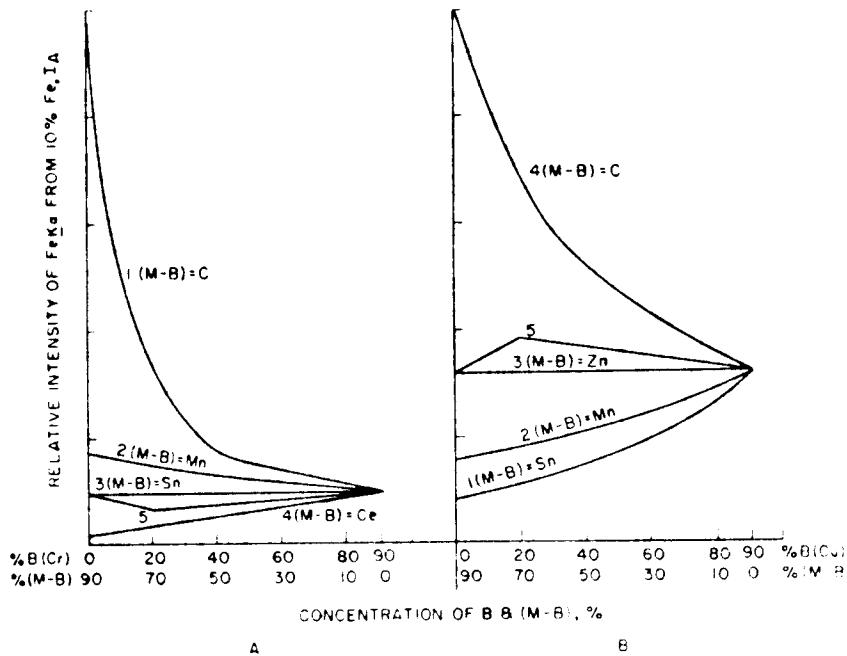
Slika 2.7 prikazuje sekundarne efekte koristeći $Fe K_{\alpha}$ kao liniju analita. Za sve krive $Fe K_{\alpha}$ je mereno u uzorcima sastavljenim od iste koncentracije gvoždja (10%) u matrici M koja sadrži različite odnose specifičnog matričnog elementa B i drugog matričnog elementa (M-B). Slika 2.7.A pokazuje sekundarne apsorpcione efekte na apsorpcionom efektu hroma (element B) za $Fe K_{\alpha}$ liniju. Slika 2.7.B pokazuje sekundarne efekte pojačanja na efektu pojačanja bakra (element B) za $Fe K_{\alpha}$ liniju. Ovde je: B specifični matrični elemenat čiji će efekat na analit biti razmatran kao funkcija raznih matričnih kompozicija, M-B cela matrica izuzev elementa B, μ/ρ je maseni apsorpcioni koeficijenat za liniju analita ukoliko nije drugačije navedeno.

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

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

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

Ekvivalentna matrica je ona u kojoj je $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$, tj. ona u kojoj element B i ostatak matrice imaju otprilike isti apsorpcioni koeficijent za liniju analita.



Slika 2.7 Sekundarni efekti apsorpcije-pojačanja. A. Sekundarni apsorpcioni efekti hroma na Fe K_α intenzitet u prisutnosti nekoliko drugih matričnih elemenata. B. Sekundarni efekti pojačanja bakra na Fe K_α intenzitet u prisutnosti nekoliko drugih matričnih elemenata

2.3.5.1. Sekundarni apsorpcioni efekti

Ranije je pokazano da hrom ima snažan negativan apsorpcioni efekat na intenzitet Fe K_α. Međutim, prisustvom drugih elemenata u matrici, apsorpcioni efekat postaje mnogo komplikovaniji. Slika 2.7.A pokazuje uticaj različitih elemenata (M-B) na negativni apsorpcioni efekat hroma (elemenat B) na intenzitet Fe K_α. Možemo definisati pet sekundarnih apsorpcionih efekata:

1. *Preterana apsorpcija* (kriva 1) pojavljuje se u vrlo lakinim matricama, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} << (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$. Apsorpcija Fe K_α od strane ugljenika ($\mu/\rho=11$) mnogo je manja nego apsorpcija hroma ($\mu/\rho=490$), tako da kako hrom postepeno zamenjuje ugljenik u matrici, apsorpcija postaje preterano izražena; tj. intenzitet Fe K_α opada mnogo brže nego što je očekivano.
2. *Normalna apsorpcija* (kriva 2) se pojavljuje u neutralnoj matrici, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_A$. Hrom ima otprilike isti apsorpcioni efekat na Fe K_α u prisutnosti mangana ($\mu/\rho=64$) kao i u prisustvu gvoždja ($\mu/\rho=73$).
3. *Poništanje apsorpcije* (kriva 3) pojavljuje se u ekvivalentnoj matrici, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$. Zamena kalaja ($\mu/\rho=457$) sa hromom ($\mu/\rho=490$) ima relativno mali efekat na intenzitet Fe K_α . Očekivani pad intenziteta Fe K_α sa porastom koncentracije hroma se ne dešava.
4. *Obrtanje apsorpcije* (kriva 4) se javlja u teškoj matrici, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} >> (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$. Očekivana redukcija u intenzitetu linije analita zbog prisustva specifičnog matričnog elementa B sa visokim apsorpcionim koeficijentom za liniju analita, može stvarno postati jedan prividan efekat pojačanja zbog promene celokupne matrične kompozicije. To je slučaj kada, pri porastu koncentracije B, zamenjuje ostatak matrice sa mnogo većim apsorpcionim koeficijentom nego B. Kada hrom ($\mu/\rho=490$) zamenjuje cerium ($\mu/\rho=636$), matrična apsorpcija Fe K_α stvarno opada.
5. *Menjanje apsorpcije-pojačanja* (kriva 5) javlja se u srednjem teškim matricama gde je $(\mu/\rho)_{M-B} > (\mu/\rho)_B > (\mu/\rho)_A$. Pri malim koncentracijama B, B apsorbuje zračenje linije analita.

Kako koncentracija elementa B raste zamenjujući u matrici ostatak sa nešto većom apsorpcijom, dolazi do slabog prividnog pojačanja. Ovaj fenomen se može očekivati za Fe K_α u matrici hroma (element B, $\mu/\rho=490$) i joda (element M-B, $\mu/\rho=527$).

2.3.5.2. Sekundarni efekti pojačanja

Već je spomenuto da nikl ima snažan efekt pojačanja na intenzitet Fe K_α linije. Isto važi i za bakar. Kada su prisutni drugi elementi u matrici, efekat pojačanja postaje mnogo kompleksniji. Slika 2.7.B pokazuje uticaj različitih elemenata (M-B) na efekat pojačanja bakra (element B) za intenzitet Fe K_α linije. Analogno apsorpcionim, možemo definisati pet sekundarnih efekata pojačanja:

1. *Preterano pojačanje* (kriva 1) javlja se u teškoj matrici, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} >> (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$. Zamena kalaja ($\mu/\rho=457$) sa bakrom ($\mu/\rho=99$) rezultira ne samo pravim pojačanjem od strane Cu K_α, K_β, već i dodatkom prividnog pojačanja preko redukcije matrične apsorpcije Fe K_α linije.
2. *Normalno pojačanje* (kriva 2) javlja se u neutralnim matricama, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_A$.
3. *Poništavanje pojačanja* (kriva 3) javlja se u nekim ekvivalentnim matricama gde je $(\mu/\rho)_{M-B} \approx (\mu/\rho)_B$. Zamena cinka sa bakrom ima relativno mali efekat na apsorpciju Fe K_α linije, i Cu K_α i Zn K_α pobudjuju Fe K_α sa istom efikasnošću kao i Cu K_β i Zn K_β. Očekivani porast Fe K_α intenziteta se ne dešava.
4. *Obrtanje pojačanja* (kriva 4) javlja se u vrlo lakin matricama, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} < < (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$. Očekivano pojačanje in-

tenziteta linije analita uzrokovano prisustvom specifičnog matričnog elementa B koji ima snažnu spektralnu liniju bliže kratkotalasne strane apsorpcione ivice analita, može stvarno postati jedan apsorpcioni efekat kroz promenu u matričnoj kompoziciji. Ovo je slučaj kada B koncentracija raste i zamenjuje matricu koja ima mnogo manju apsorpciju od B.

5. *Menjanje pojačanja-apsortcije* (kriva 5) javlja se u srednje lakim matricama, gde je $(\mu/\rho)_{M-B} < (\mu/\rho)_B \approx (\mu/\rho)_A$. Pri niskim koncentracijama B, B pojačava radijaciju linije analita. Porastom koncentracije B i zamenjivanjem matrice koja ima nešto nižu apsorpciju nego B, dolazi do negativnog apsorpcionog efekta. Ovaj fenomen može biti očekivan za Fe K_α u matrici bakra i kobalta.

2.3.6. Neobični efekti apsorpcije-pojačanja

Neki od napred spomenutih efekata mogu se smatrati neobičnim. Međutim, taj termin se ovde koristi za slučajeve u kojima intenzitet linije analita ostaje uglavnom konstantan, ili čak stvarno opada povećanjem koncentracije analita. Primećena su dva primera.

Spektrometar sa sekundarnom emisijom x-zračenja uglavnom je nemoćan u razlikovanju različitih koncentracija analita koji imaju relativno kratkotalasnu liniju u ekstremno lakoj matrici. Na primer, nije, uglavnom, moguće razlikovati razne okside elementa sa srednjim ili visokim atomskim brojem jednostavno poredjenjem sa spektralnim linijama čistih oksida. U prvom primeru posmatrajmo gvoždje i njegove okside. Tabela 1 daje podatke o koncentraciji, intenzitetu i kritičnoj debeljini

sa koje Fe K_{α} zračenje može još uvek da napusti uzorak.

Tabela 1

	Fe	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3
Fe koncentracija, težinski udio %	100	77.8	72.5	70.0
Fe K_{α} intenzitet, relativni	100	95.7	95.5	95.0
Kritična debljina za $Fe K_{\alpha} m \cdot 10^{-5}$	1.36	2.31	2.72	2.77

Pretpostavljajući primarnu talasnu dužinu od 1.39\AA , kiseonik je visoko transparentan za Fe K_{α} ($\mu/\rho=22$) i za primarno x-zračenje ($\mu/\rho=8$), tako da gvoždje ($\mu/\rho=73$ i 250, respektivno) određuje apsorpcioni koeficijent oksida i kritičnu debljinu. Tako u osnovi isti broj atoma gvoždja doprinosi merenom intenzitetu Fe K_{α} za svaki oksid i relativni intenzitet se povećava od 95.0% do 95.7% samo dok koncentracija gvoždja raste od 70% do 77.8%. Teškoća se otlanja na nekoliko načina: 1. eliminacijom apsorpcionog efekta disperzijom na tanak film; 2. dovodjenjem matrice na istu (podjednaku) apsorpciju razredjivanjem sa mešavinom male apsorpcije; 3. mešavinom velika apsorpcije; 4. za neke elemente, merenjem L ili M linija umesto K linija ili 5. upotreboom internog standarda.

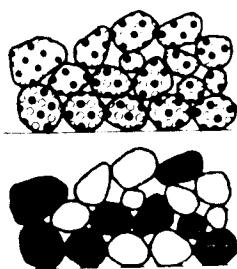
Drugi primer ovog fenomena sreće se pri određivanju olova u staklu. Kalibraciona kriva je tako jako zakrivljena, da u osnovi ne dolazi do povećanja intenziteta Pb L_{α_1} za koncentracije olova od preko 25% težinskog udela.

Isto tako je moguće da intenzitet linije analita stvarno opada porastom koncentracije analita. Ovaj fenomen se pojavljuje kada su zadovoljena dva uslova istovremeno: 1. specifični matrični element B ima jak apsorpcioni koeficijent za li-

niju analita i 2. koncentracija elementa B raste brže nego koncentracija analita.

2.4. UTICAJ VELIČINE ZRNA, HETEROGENOSTI UZORKA I HRAPAVOSTI POVRŠINA NA INTENZITET FLUORESCENCIJE

Pri izvodjenju formula za intenzitet bilo je pretpostavljeno da su elementi rasporedjeni homogeno i statistički prema njihovim stvarnim odnosima u delu uzorka koji se pobuduje na fluorescenciju upadnim zračenjem. Pored toga, pretpostavljeno je da uzorci imaju glatku površinu. Međutim, to važi samo za tečne uzorke dok za praškove postoji uticaj veličine zrna, a za čvrste uzorke i uticaj hrapavosti površine na intenzitet fluorescencije. Za praškove ili čvrste polikristale kažemo da će biti homogeni ili heterogeni prema tome da li sve čestice imaju isti hemijski sastav ili je materijal smeša čestica dva ili više sastojaka. Za praškove kažemo da imaju



Slika 2.8 Homogeni i heterogeni praškovi.
Gore: homogeni prašak sastavljen od hemijski identičnih zrna.
Dole: heterogeni prašak sastavljen od hemijski neidentičnih zrna

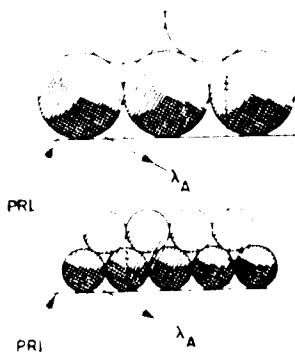
uniformnu ili neuniformnu raspodelu veličine čestica prema tome da li sve čestice imaju istu veličinu ili je materijal smeša čestica različitih veličina.

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 emitovane linije analita može biti uslovljen heterogenošću sastava čak ako je veličina zrna uniformna. Ovi efekti se pojavljuju kada je uzorak neuniforman s obzirom na sastav ili veličinu zrna duž 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 može se desiti u gustini.

2.4.1. Homogeni praškovi

Kod ovih praškova uvodimo pojam fluorescentne zapremine. Ova zapremina obuhvata oblast zrna u kojoj je fluorescentija izazvana i iz koje fluorescentno zračenje uspeva izaći na površinu. Treba zapaziti da je fluorescentna zapremina samo deo oblasti u kojoj je upadno zračenje izazvalo fluorescenciju, jer fluorescentno zračenje iz dubljih slojeva ne dospeva do površine. To se vidi na slici 2.9.



Slika 2.9 Delovi dva krajnja sloja čestica u praškastim uzorcima koji imaju velike i male čestice, raspektivno, pokazuju zapreminu prodiranja primarnih x-zraka (svetlijie osenčena oblast) i efektivnu fluorescentnu zapreminu (tamnije osenčenu oblast) iz koje x-zračenje linije analita još može izbiti

Za krupnozrne praškove dubina prodiranja x-zraka jednaka je polovini prečnika zrna, a fluorescentna zapremina iznosi 35% zapreme zrna. Za sitnozrne praškove fluorescentna zapremina,

pri istoj dubini prodiranja x-zračenja, je oko 80% zapremine zrna. Ovi procenti odnose se na najgušće pakovanje slojeva. U cilju dobijanja ponovljivih rezultata uvek se praškovi pakuju najgušće moguće. Bez značaja je da li se vrši mrvljenje (sitnjene) uzorka ili presovanje u tablete, mada je poželjno i jedno i drugo.

2.4.2. Heterogeni praškovi

U heterogenim praškovima hemijski različita zrna koegzistiraju. U cilju razumevanja ponašanja heterogenih praškova tokom mrvljenja posmatrajmo prvo zavisnost fluorescentnog intenziteta od koncentracije krupnozrnih heterogenih praškova. Pretpostavlja se da pojedinačna zrna imaju velik pračnik u odnosu na dubinu prodiranja x-zraka, pa samo površinski sloj zrna biva pobudjen na fluorescenciju. Prečnici zrna od 100 do 300 μm zadovoljavaju ovaj uslov. Intenzitet fluorescencije krupnozrno heterogenih praškova je proporcionalan broju zrna određenog tipa A (tj. komponente A), pa prema tome i koncentraciji komponente A

$$N_A = \text{prop } [A] = \text{prop } c_A \quad (2.13)$$

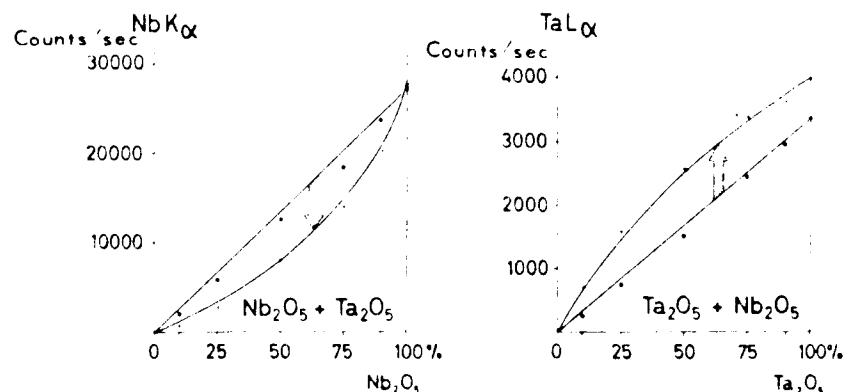
gde je N_A - intenzitet fluorescencije komponente A. Intenzitet fluorescencije raste linearno sa koncentracijom i kalibraciona kriva je prava linija, kao što se vidi na slici 2.10.

Za razliku od krupnozrnih praškova sitnozrni imaju mala zrna, tako da x-zračenje prolazi kroz više zrna i pobudjuje više slojeva zrna na fluorescenciju. Zbog toga je intenzitet fluorescencije jedne komponente određen i zrnima ostalih kom-

ponenti. Apsorpcioni koeficijent je srednja vrednost apsorpcionih koeficijenata onih zrna kroz koje prolazi zračenje. Ako zračenje prolazi kroz mnogo zrna, srednji apsorpcioni koeficijent se, po vrednosti, približava apsorpcionom koeficijentu homogenog uzorka. Fluorescentni intenzitet I_A komponente A u mešavini sa komponentom B tada je dat sa

$$I_A = \frac{q}{\sin\phi} E_A C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda_A} \frac{\mu_A(\lambda) I_o(\lambda) d\lambda}{C_A \bar{\mu}_A(\alpha) + C_B \bar{\mu}_B(\alpha)} \quad (2.14)$$

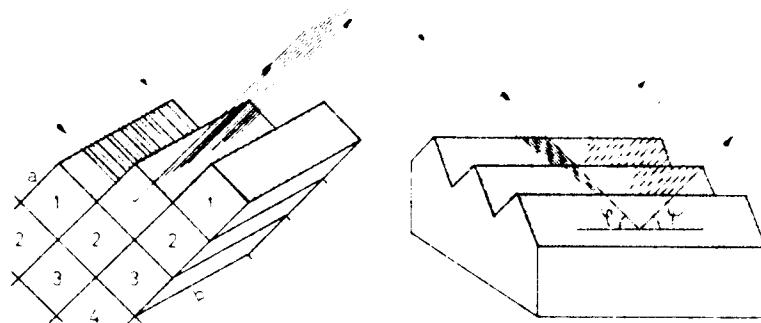
gde je faktor $q/\sin\phi$ - funkcija geometrije spektrometra, E_A - funkcija fluorescentne efikasnosti komponente A, C_A i C_B su normalizovane koncentracije komponenti A i B, $\mu_A(\lambda) I_o(\lambda)$ je maseni apsorpcioni koeficijent komponente A za upadno primarno x-zračenje talasne dužine λ čiji intenzitet je $I_o(\lambda)$, $\bar{\mu}_A(\alpha)$ i $\bar{\mu}_B(\alpha)$ su ujedinjeni maseni apsorpcioni koeficijenti komponenti A i B za upadno primarno i izlazno fluorescentno zračenje komponente A. Fluorescentni intenzitet jedne komponente sitnozrnh homogenih praškova ne zavisi linearno od koncentracije. To se vidi na slici 2.10. Prave linije predstavljaju zavisnost intenziteta fluorescencije jedne komponente, heterogenog krupnozrnog praška, od njene koncentracije. Nakon mrvljenja ovih prašaka, prave linije prelaze u krive.



Slika 2.10 Promena intenziteta fluorescencije heterogenih krupnozrnih praškova nakon sitnjenja. Obično fluorescentni intenzitet luke komponente (levo) opada, a teške komponente (desno) raste nakon sitnjenja. Za razliku od krupnozrnih, kod sitnozrnih praškova kalibracione krive su nelinearne i pre sitnjenja. Ovde su prikazana i poređenja eksperimentalnih merenja (tačke) sa izračunatim krivama za mešavinu zrna niobium oksida i tantalijum oksida sa prečnikom zrna od 60 do 100 μm ; i za prašak posle 7 sati mrvljenja

2.4.3. Efekti površinske hrapavosti

Masivni uzorci moraju se sečenjem ili mrvljenjem obraditi na pogodnu veličinu. Ovi načini preparacije uzorka ostavljaju često površinsku hrapavost koja se može umanjiti jedino produženim poliranjem. Zbog toga se tokom merenja masivni uzorci rotiraju. Međutim, ovo ne eliminiše uticaj površinskih osobina u potpunosti, već samo eliminiše efekte slučajne orientacije uzorka. Ukoliko se uzorci ne mogu rotirati za vreme merenja, tada ih treba orjentisati na takav način da udubljenja budu paralelna ravni formiranoj upadnim i izlaznim zračenjem (kao što je prikazano na slici 2.11 desno).



Slika 2.11 Uticaj površinske ižljebljenosti masivnih uzoraka na intenzitet fluorescencije

Pri ovakvoj orijentaciji efekti površinske hrapavosti su minimalni. Orjentacija prikazana na levoj strani slike 2.11 je nepoželjna, jer je tada uticaj hrapavosti najveći i zavisi od veličine žljeba (a) i apsorpcionog koeficijenta za fluorescentno zračenje. Pošto apsorpcioni koeficijent zavisi od talasne dužine kao λ^3 , to površinski efekti postaju 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; ovo je primenjivo na Cr K_α i Rh, Pd i Ag L linije, ali samo onda kada linije mete daju dominantni doprinos pobudjivanju linije analita.

3. KVALITATIVNA ANALIZA

3.1. U V O D

Nakon snimanja spektra karakterističnog fluorescentnog zračenja, u daljoj analizi sledi obrada podataka. Mnogi analitički problemi zahtevaju samo kvalitativnu ili semikvantitativnu, pre nego kvantitativnu, analizu uzorka, tj. detekciju ili identifikaciju prisutnih elemenata, ili procenu, pre nego određivanje, njihove koncentracije. Rentgensko-fluorescentna analiza (RFA) je metoda koja odlično odgovara kvalitativnoj i semikvantitativnoj analizi i to iz sledećih razloga:

1. metoda poseduje dovoljnu osetljivost i uglavnom ravnomernu moć detekcije za sve elemente u periodnom sistemu, počevši od rednog Z=9 (F), pa nadalje,
2. ne iziskuje specijalnu obradu uzorka,
3. rezultate daje velikom brzinom,
4. dopušta ponavljanje analize na istom uzorku i
5. relativno niskoj ceni analize.

Ukoliko je fluorescentno zračenje snimano disperzionim načinom (pomoću kristala za difrakciju), tada je spektar dobijen kao odbroj (tj. intenzitet) po ugлу skretanja brojača, tj. kao $I=f(2\theta)$. Pikovi u spektru se lako identifikuju pomoću tablice. U tablicama su dati podaci za oko 20 kristala. Postoje dve vrste tablica:

- tablice linije - 2θ koje omogućavaju da se odredi na kom 2θ ugлу je difraktovan odredjeni red linije iz spektra željenog elementa i

- tablice 2θ -linije koje omogućavaju da se na osnovu ugla odredi kom elementu i koja linija pripada tom uglu.

Sve to za određeni kristal.

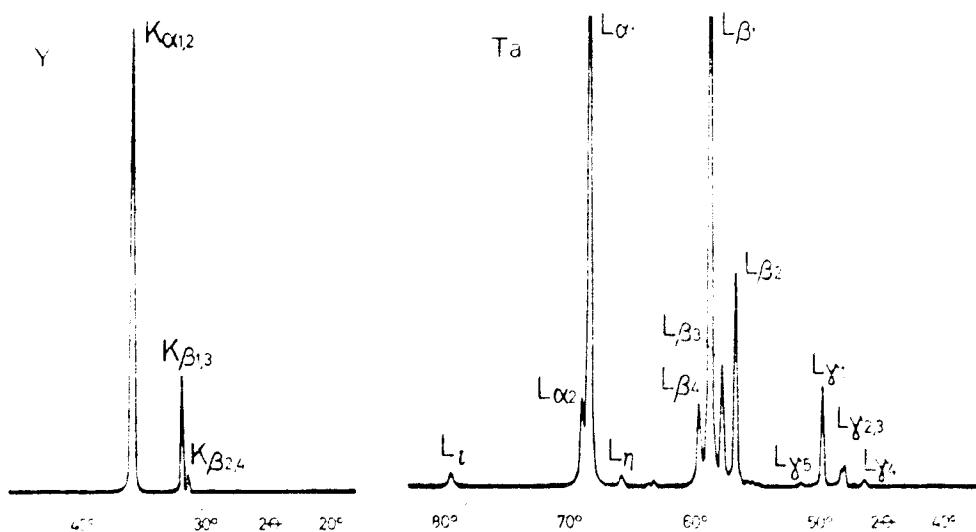
3.2. IDENTIFIKACIJA PIKOVA

Postoji sistemska procedura za identifikaciju pikova. Prvo se, upotrebom linija 2θ -tablica, identifikuju svi pikovi za koje se zna da su prisutni. Ovo uključuje pikove elemenata za koje se zna da su prisutni u uzorku i koherentno i nekoherentno rasejane linije mete i njenih sastojaka. Svi rasejani pikovi su intenzivniji što je niži efektivni atomski broj uzorka. Tada, upotrebom 2θ -linija tablica, identifikuju se preostali pikovi.

Pikovi mogu biti i do $0.5^\circ 2\theta$ ugla udaljeni od njihovih tabličnih vrednosti goniometra ili pisača i ovo odstupanje može se razlikovati od početka do kraja spektra. Šta više, može biti teško čitati snimak preciznije od $0.2^\circ 2\theta$.

Od posebnog značaja pri identifikovanju pikova su K i L serije linija fluorescentnih spektara. K spektar ima dve glavne linije, K_α i K_β linije. Linija K_α ima veću talasnu dužinu (veći 2θ) i veći intenzitet (otprilike četiri puta) od K_β - slika 3.1.

U drugom i višim redovima refleksije K_α pik se razdvaja u dve linije K_{α_1, α_2} dublet u odnosu intenziteta 2:1 respektivno, sa intenzivnjom K_{α_1} komponentom na nižem 2θ uglu (kratča talasna dužina). Za razliku od njega K_{β_1, β_3} dublet se ne može razdvojiti, jer je razlika talasnih dužina aproksimativno



Slika 3.1 Spektri itrijuma (K serija) i Tantaliijuma (L serija)

Levo: prvi red refleksije itrijuma sa tri linije ($Z=39$).

Desno: L spektar tantalijuma ($Z=73$).

Razlog većeg broja linija u L spektru nego u K spektru je postojanje energetskih podnivoa L nivoa i tako većeg broja elektronskih prelaza

10^{-17} m. Treća i najslabija linija K_{β_2, β_4} je takođe dublet i isto se ne može razdvojiti. L spektar elementa obično se sastoji od bar tri linije na progresivno kraćim talasnim dužinama: najjača L_{α_1} , nešto slabija L_{β_1} i još slabija L_{γ_1} . Za elemente rednog broja $Z \sim 82$ (olovo) relativno intenzivna L_{β_2} linija leži blizu L_{β_1} i može biti nerazdvojena. Za niže Z , L_{β_2} leži na kraćim talasnim dužinama od L_{β_1} , a na višim Z na dužim. Ako je element prisutan u većoj koncentraciji, pojavljuje se mnogo novih L linija. To se vidi na slici 3.1. Da bi potvrdili postojanje nekog elementa, potrebno je identifikovati više od jedne njegove linije ukoliko je to moguće. Snimci spektra čistih elemenata su vrlo pogodni za poređenje pri identifikovanju linija tog elementa u nekom uzorku.

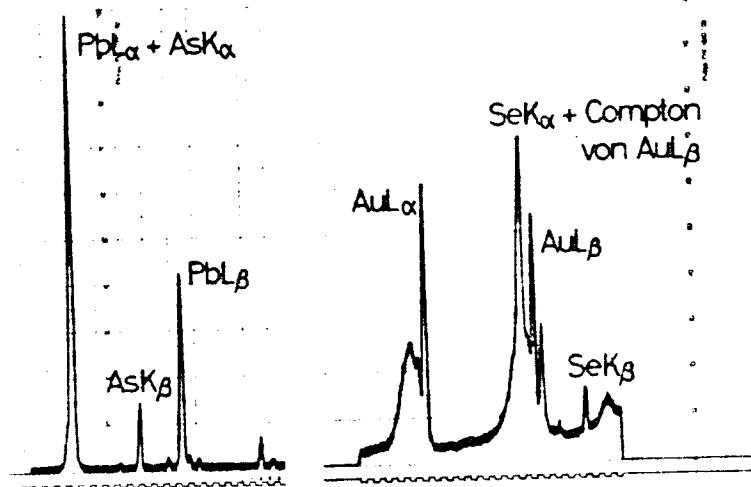
3.3. ANOMALIJE INTENZITETA LINIJA U SPEKTRU

Povremeno, primećuju se anomalije u intenzitetu linija fluorescentnog spektra. Jedan od izvora tih anomalija je preklapanje linija različitih spektara, npr. linija itrijuma ($Z = 39$) i linija niobijuma ($Z = 41$) imaju skoro istu talasnu dužinu. Anomalije se, takođe, pojavljuju kad se preklapaju linije K i L spektra ili dva različita L spektra. To je prikazano na slici 3.2.

U ovom tipu preklapanja obe linije imaju istu energiju i talasnu dužinu, pa se ne mogu razdvojiti. Za linije Pb L_{α} i As K_{α} koje su preklopljene i ne mogu se razdvojiti jer je razlika talasnih dužina svega 10^{-13} m navećemo proceduru. Da bi dobili tačan intenzitet As K_{α} linije poslužićemo se poznatim odnosom intenziteta $Pb L_{\alpha}/Pb L_{\beta_1}$, koji iznosi 0.75, u slučaju

da je snimljena i linija L_{β_1} . Pomoću ovog odnosa može se lako izračunati intenzitet $Pb L_{\alpha}$ linije, čijim oduzimanjem od intenziteta dubleta $Pb L_{\alpha}$, $As K_{\alpha}$ dobijamo intenzitet $As K_{\alpha}$ linije.

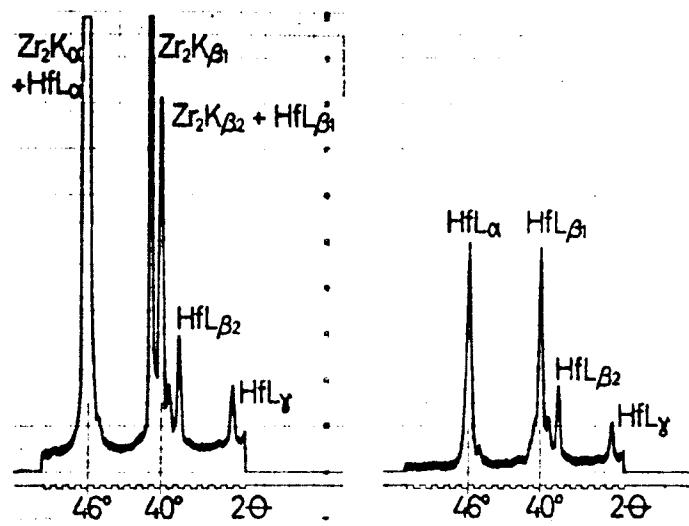
Spektar x-zračenja korišćenog za eksitaciju, u slučaju nekih uzoraka, rasejava se difuzno na uzorku i pojavljuje u zapisu fluorescentnog spektra. Pri nekoherentnom (komptonovom) rasejanju, linija upadnog zračenja pojavljuje se sa proširenjem (fonom) pomerena prema dugotalasnom delu spektra. Preklapanje komptonovski rasejane linije $Au L_{\beta}$, x-cevi sa K_{α} linjom iz spektra selena prikazano je na slici 3.2.



Slika 3.2 Anomalije intenziteta. Levo: preklapanje spektra olova i arsena. Desno: preklapanje spektra selena sa nekoherentno rasejanom linijom zlaza sa anode

Kao dodatak malopre pomenutim karakterističnim linijama anodnog materijala, mogu se pojaviti povremeno i slabije linije Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb i W kao "kontaminacija" u fonu spektra. Ove linije mogu da izazovu greške pri analizi, njihovim izjednačavanjem sa malim koncentracijama elementa u uzorku. Zbog toga se aparatura testira ultračistim uzorcima da bi

se moglo vršiti korekcije. Može doći i do interferencije linijsa različitog reda refleksije, pri korišćenju difrakcionog kristala za razdvajanje po talasnim dužinama. Na primer, linijsa drugog reda može se poklopiti sa linijom prvog reda refleksije koja ima dvostruko veću talasnu dužinu. To je prikazano na slici 3.3. Kako se ovde radi o linijsima različitih talasnih

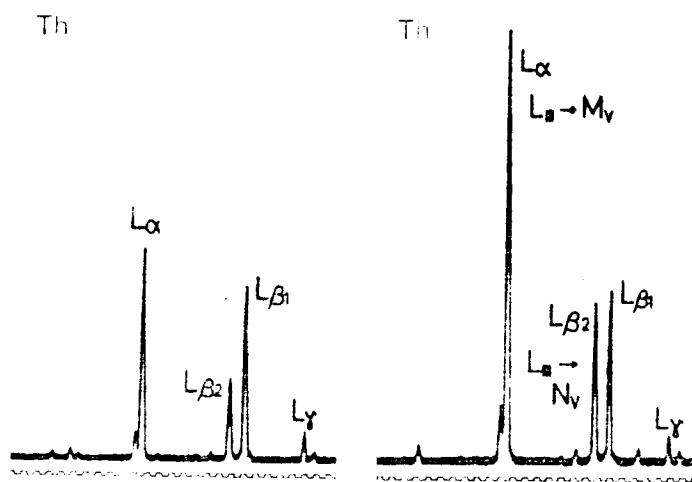


Slika 3.3 Anomalije intenziteta. Levo: interferencija linijsa hafnijuma sa drugim redom: linija cirkonijuma. Desno: spektar hafnijuma posle impulsne analize i diskriminacije. Uzorak je mešavina hafnijuma sa cirkonijumom u velikoj koncentraciji

dužina i energija, primenom impulsne analize i diskriminacije, linije višeg reda refleksije mogu se ukloniti. Anomalije ove vrste mogu se otkloniti i smanjenjem napona x-cevi za pobudjivanje, tako da obezbedimo pobudjivanje samo dugotalasnog dela spektra. Takođe, filteri se mogu koristiti da selektivno apsorbuju kratkotalasno x-zračenje.

Anomalije intenziteta zbog apsorpcije fluorescentnog zračenja jednog elementa od strane drugih elemenata u uzorku, objašnjene su i prikazane slikama u drugom poglavljju.

Anomalije u relativnom intenzitetu linija u spektru mogu prouzrokovati i odredjena x-cev ili odredjeni brojač. Na slici 3.4 levo prikazan je normalni fluorescentni spektar torijuma, gde je za pobudjivanje korišćena x-cev sa zlatnom anomom. Desno je prikazan anomalni spektar torijuma dobijen pobudjivanjem pomoću x-cevi sa anodom od molibdena. Karakteristično zračenje molibdenove x-cevi može da pobudi samo L_{III} nivo torijuma, a nivoe L_{II} i L_I ne može. Zbog toga se linije koje odgovaraju prelazima elektrona na L_{III} nivo, u spektru toriju ma pojavljuju sa anomalno velikim intenzitetom (L_α i L_β_2).



Slika 3.4 Anomalni intenzitet fluorescentnog spektra torijuma

Anomalije u intenzitetu mogu da potiču i od brojača. Zavisno od gasa koji se koristi u brojačima, razne linije su snimljene sa različitom efikasnošću. Dugotalasni deo spektra je registrovan manje efikasno kada apsorpciona ivica gasa leži izmedju dve linije iz spektra koji otud biva izobličen.

4. KVANTITATIVNA ANALIZA

4.1. UVOD

Već je pomenuto da kada ne bi bilo matričnih efekata, intenzitet linije analita $I_{A,M}$ od analita iz debelog uzorka sa matricom M bio bi jednostavno funkcija težinskog udela $w_{A,M}$ analita A u matrici M i intenziteta linije analita $I_{A,A}$ iz čistog analita, tj.

$$I_{A,M} = w_{A,M} I_{A,A} \quad (4.1)$$

Takodje je već ukazano da je principijelna orijentacija analitičkog metoda eliminisanje, minimiziranje, zaobilaženje ili korekcija efekata matrice, tj. efekata apsorpcije-pojačanja. Međutim, ovo nije jedina orijentacija analitičkog metoda.

Vršeni su pokušaji potpune spektrohemijske analize pretvaranjem podataka o intenzitetu u analitičke podatke korišćenjem samo matematičkog aparata. Izračunavanje zahteva poznavanje: 1.) distribucije intenzitet-talasne dužine za primarno x-zračenje; 2.) efikasnosti konverzije svake talasne dužine u liniju analita; 3.) apsorpcioni koeficijent uzorka za svaku primarnu talasnu dužinu i liniju analita; 4.) efikasnost konverzije svake primarne talasne dužine u 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 u liniju analita, 7.) efikasnosti spektrometra za transmisiju, difrakciju i detekciju linije analita. Očigledno, izračunavanja su izuzetno komplikovana.

leksna i apsolutni metod je imao samo delimičan uspeh, i to u slučaju jednostavnih sistema sa nekoliko komponenti i uz pojednostavljajuće pretpostavke.

Drugi pristupi problemu apsorpcije-pojačanja bili su uspešniji. Većina ovih metoda koristi kalibracione standarde. Rentgen spektrometrijska analiza još je uvek uglavnom kalibracioni metod i podaci o intenzitetu se prevode u analitičke koncentracije upotrebom kalibracionih krivih ili matematičkim relacijama izvedenim na osnovu merenja standarda.

Mnoge rentgen spektrometrijske analitičke metode mogu se podeliti u osam kategorija u zavisnosti od osnovnog pristupa redukciji efekata apsorpcije-pojačanja.

1. Metodi dodavanja i razradjivanja standarda. Koncentracija analita se menja kvantitativno u samom uzorku. U izvesnom smislu, uzorak podvrgnut jednoj ili većem broju promena koncentracije analita, u stvari, daje sopstvene standarde u sopstvenoj matrici.
2. Metodi tankog filma. Uzorci su napravljeni tako tankim da su efekti apsorpcije-pojačanja zanemarljivi.
3. Metodi matričnog razredjivanja. Matrica svih uzoraka se izjednačuje ili razređuje do takvog sastava gde je efekt matrice odredjen razredjivačem.
4. Metodi poređenja standarda. Intenzitet linije analita iz datog uzorka poređi se sa intenzitetom te linije iz standarda iste forme i približno iste koncentracije analita i matrice.
5. Interna standardizacija. Metod poređenja standarda poboljšava se kvantitativnim dodavanjem svim uzorcima internog standarda koji ima eksitaciju, apsorpciju i

karakteristike pojačanja slične onima kod analita iz matrice. Kalibraciona funkcija uključuje odnos intenziteta linija analita i internog standarda.

6. Standardizacija rasejanim x-zračenjem. Intenzitet rasejanog primarnog zračenja koristi se za korekciju efekata apsorpcije-pojačanja.
7. Eksperimentalna korekcija. Razne specijalne eksperimentalne tehnike su stvorene da se smanje ili neutrališu efekti apsorpcije-pojačanja.
8. Matematičke korekcije. Efekti apsorpcije-pojačanja koriguju se matematički upotrebom eksperimentalno dobijenih parametara.

Većina ovih metoda redukuje i greške iz drugih izvora. Mi ćemo detaljnije obraditi samo prvu metodu, tzv. aditivnu metodu.

4.2. ADITIVNA METODA

Kod aditivne metode (metode dodatka - standarda) dodaje se jednom delu materijala uzorka odredjena količina drugog elementa, homogenizuje se i meri intenzitet fluorescenta sa i bez dodatka. Kao dodatak može se upotrebiti i jedan standardni uzorak sa poznatim sadržajem analita. Ako je kalibraciona funkcija - intenziteta prema koncentraciji analita - linearna u oblasti od analitičkog interesa, I_A je proporcionalno C_A i promena bilo dodavanjem ili smanjenjem, daje srazmernu promenu I_A . Ako je takva relacija problematična, druga promena i nova merenja mogu se izvršiti u cilju obezbeđenja linearnosti. Ako pak kriva nije linearna, nagib krive se utvrđuje ponovnim dodavanjem. Većina metoda dodavanja i razredjivanja

standarda postavlja kalibracionu krivu tako da ona prolazi kroz koordinatni početak, što znači da intenzitete moramo korigovati za fon.

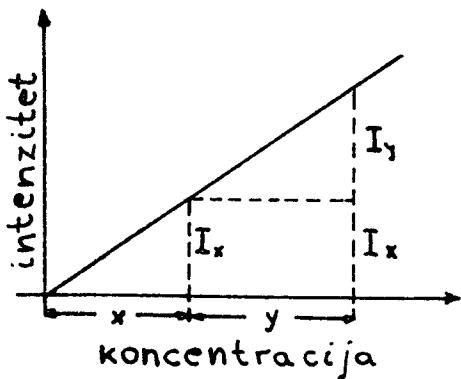
Metodi dodavanja i razredjivanja obično ne zahtevaju standarde ili kalibracione krive, tako da su ovi metodi korisni za uzorke koji se analiziraju suviše retko da bi zahtevali pripremu standarda i kalibracionih krivih i za uzorke kod kojih ne postoji nikakvo prethodno znanje ili imamo neadekvatno znanje o samoj matrici. Takođe, aditivna metoda je pogodna i za određivanje pojedinačnih elemenata u uzorku komplikovanog sastava. Da ne bi suštinski menjali materijal uzorka, treba upotrebiti samo male količine dodatka sa većim sadržajem određenog elementa. Posledica toga je da se ovom metodom može određivati ugašnom mala koncentracija nekog elementa. Metod je primenjiv samo na uzorke kod kojih se dodavanje može izvršiti (praškovi, rastvori i rastopi).

Dodavanje analita povećava njegovu koncentraciju, ali i smanjuje originalnu koncentraciju u сразмери sa faktorom razredjenja. Tako, u cilju pojednostavljenja proračuna, stvarna težina supstance koja se dodaje treba da bude mala u poređenju sa ukupnom težinom uzorka. Drugim rečima, koncentracija analita u aditivu treba da je visoka i poželjno je da se koristi čist analit kad god je to moguće. Pored toga, zahteva se i vrlo homogeno unutrašnje mešanje aditiva. Za praškove i veličina zrna i gustina treba da je slična onoj kod uzorka. Kao što je već spomenuto, metodi dodavanja standarda mogu se posmatrati kao samokalibracioni ili samo standardizujući metodi, u smislu da uzorak kome je povećana koncentracija čini vlastiti standard.

Pri RFA meri se intenzitet (odbroj) karakterističnog fluorescentnog zračenja I_x elementa, čija se odredjena količina x nalazi u uzorku. U drugom uzorku se dodaje poznata količina (mala) y određenog elementa i dobija se ponovo intenzitet fluorescentnog zračenja koji iznosi $I_x + I_y$. Iz razlike ove dve merene veličine može se pomoći proporcije izvesti zaključak o prvobitnoj koncentraciji analita pre dodatka preparata sa visokom koncentracijom analita. Jednačina

$$x = \frac{y}{I_y} I_x \quad (4.2)$$

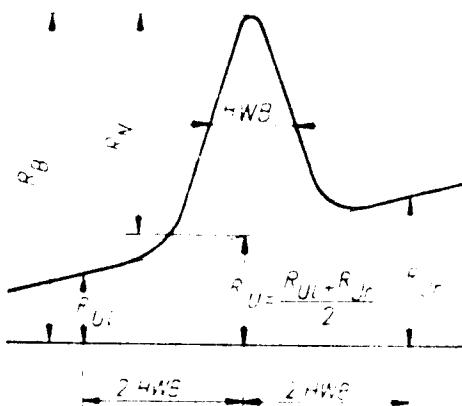
lako je razumljiva sa slike 4.1.



Slika 4.1 Šematski prikaz aditivne metode

Problem kod aditivne metode je potreba za vrlo preciznim merenjem težine supstance i potreba za izuzetnom homogenošću preparata i ravnomjernog njegove površine u slučaju praškastih uzoraka.

Kao što se vidi na slici 4.1, za aditivnu metodu postoji izvedeni uslov da prava intenzitet-koncentracija prolazi kroz početnu tačku koordinatnog sistema. To je moguće samo kad se u slučaju uzorka bez dodatka i sa dodatkom odbije fon. Za to služi nul-preparat N. Ali pošto u tim matricama nije prisutan analit i aditivna količina, fon u nul-preparatu nije identičan sa fonom u analiziranim uzorcima. Stoga se sa nul-preparatom ne meri intenzitet fona na liniji, već levo i desno od vrha pika na istom rastojanju. To je prikazano na slici 4.2. Da bismo mogli da izvedemo analizu po aditivnoj metodi, potrebne su nam sledeće tri merene veličine:



Slika 4.2 Merene veličine u RFA

R_B - bruto odbroj

R_N - neto odbroj

R_U - odbroj fona

HWB - širina na polovini visine

1. I_{x+u} - intenzitet linije analita iz uzorka za analizu
2. I_{x+y+u} - intenzitet linije analita u uzorku sa aditivom
3. I_u - intenzitet fona.

Kada imamo sve tri vrednosti, njihovom zamenom u jednačinu 4.2 možemo izračunati traženu koncentraciju analita - x

$$x = \frac{I_{x+u} - I_u}{I_{x+y+u} - I_{x+u}} y. \quad (4.3)$$

5. ZEMLJIŠTE I OLOVO U NJEMU SA SVOJIM EKOLOŠKIM ASPEKTOM

Kako je cilj diplomskog rada demonstracija RFA za kvantativnu analizu zemljišta i određivanje koncentracije olova u zemljištu koje se nalazi u neposrednoj blizini izvora olova (izduvni gasovi iz benzinskih motora) a istovremeno u našoj najneposrednijoj okolini, to se nameće i ekološki aspekt određene koncentracije olova u zemljištu. No, pre njegovog razmatranja vratimo se karakteristikama zemljišta.

Zemljište je po svom nastanku i osobinama jedinstvena i specifična tvorevina. Ono predstavlja jedinstvo mrtvog i živog dela naše planete (litosfera i biosfera). Zemljište kao specifično obrazovanje uključuje u sebe dve komponente i to: mineralnu i organsku komponentu. Međusobnim sjenjavanjem organskog i mineralnog dela zemljišta obrazuju se organomineralna jedinjenja. Mineralna komponenta čini osnovni i najviše zastupljeni deo kod većine zemljišta.

Skiner (Skinner) deli metale iz zemljišta kao izvore minerala, na bogato zastupljene: Fe, Al, Cr, Mn, Ti i Mg i retko zastupljene metale kao što su: Cu, Pb, Zn, Sn, W, Au, Ag, Pt, U, Hg, Mo itd. Retke metale možemo dalje podeliti po hemijskoj osnovi njihovih jedinjenja na: a) metale koji obično formiraju sulfidne minerale (Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, Ag, As, Sb, Bi, Cd, Co i Hg); b) metale koji se obično javljaju u čis-

tom stanju (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os i Au) i c) metale koji obično formiraju okside ili silikatne minarale (W, Ta, Nb, Sn i Be). Teški metali se često definišu kao oni metali čiji je redni broj veći od rednog broja gvoždja ($Z=26$). Ovi elementi se emituju industrijski u većim koncentracijama i široko rasturuju u okolinu. Mnogi od njih su toksični čak i pri malim koncentracijama, a olovo kao jedan od njih je posebno toksično.

Olovo kao prirodan elemenat nalazi se u litosferi skoro od njenog nastanka. Prirodno rasturanje olova je smanjeno zbog njegove nerastvorljivosti. Međutim, olovo je upotrebljavan i odbacivano od strane čoveka stotinama godina, tako da možemo smatrati da je sada globalno raspoređeno u našoj okolini. Analize nezagadjenog Antarktičkog tla pokazuju prosečan nivo olova od 10 ppm. Ovo se uzima kao prirodni nivo, mada u industrijskim i gradskim područjima nivo je često desetinama i stotinama puta veći od ovog iznosa. Olovo može dospeti u tlo taloženjem aerosola i zagadjenjenih površinskih voda, kao i ograničenim prirodnim prilivom ovog elementa.

Što se tiče toksičnosti olova, ono je normalno toksično za mikroorganizme. Olovo nema poznatu vrednost, čak ni kao mikroelement za biljke. Međutim, mnoge biljke su tolerantne za visoke nivoe olova u njihovoј okolini i imaju sposobnost da akumuliraju olovo. Ovo je vrlo nepogodno za životinje, jer veliki deo unetog olova potiče iz unete hrane. Sposobnost biljaka da akumuliraju olovo korištena je za ispitivanje zagađenja okoline. Primećena je direktna zavisnost koncentracije olova u biljkama, životinjama, pa i u čoveku od blizine izvora izduvnih gasova (najčešće benzinski motori). Jedna od studija izvedenih poslednjih godina pokazala je direktnu zavis-

nost izmedju varijacije izotopskog odnosa Pb^{206}/Pb^{207} , tokom perioda od šest godina, u alkalnim olovnim dodacima benzину i u krvi stanovnika grada Turina u Italiji. Mada je olovo, sa izuzetkom dima, možda najstariji, od strane čoveka stvoren, toksin u njegovoј okolini, danas je briga zbog njegovog prisustva, i to s razlogom, velika upravo zbog izduvnih gasova benzinskih motora. Inače, organske komponente olova, tetraetil i tetrametil olovo, prvi put su dodane benzину 1923. god. radi povećanja oktanskog broja. Količina olova u benzину iznosi oko 0.7 g L^{-1} , od čega se i do 75% izbací kao čestični materijal (manji od $1 \mu\text{m}$), rastvorljivi halidi, oksihalogenati i alkalno olovo. U ljudskom organizmu toksičnom se smatra i količina od $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$.

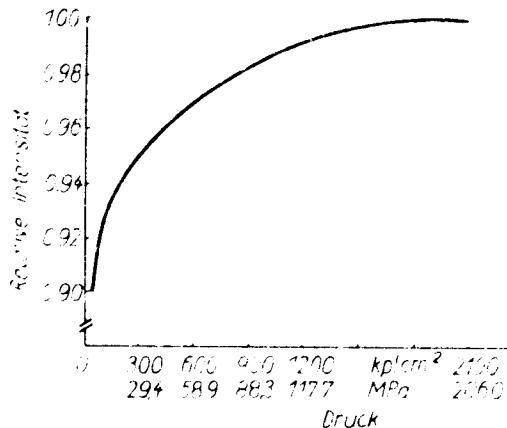
6. EKSPERIMENTALNI DEO

6.1. UZIMANJE I OBRADA UZORAKA

S obzirom na vezu koncentracije olova u zemljištu sa koncentracijom olova u vazduhu, a ove sa koncentracijom i blizinom benzinskih motora, uzorci su uzimani u blizini saobraćajnih raskrsnica. Tačnije, na četiri verovatno najprometnije raskrsnice, na rastojanju od približno 10 m od puta i na dubini od približno 0.1 m, uzeta su četiri uzorka sa svake raskrsnice. Ovo je uradjeno radi uporedivosti i ponovljivosti rezultata merenja. Na taj način dobijeno je 16 različitih uzoraka, a još jedan je uzet iz područja grada sa malom koncentracijom izduvnih gasova i to radi poredjenja.

Ovi uzorci koji su bili uglavnom u praškastom obliku su radi smanjenja efekta u zavisnosti od veličine zrna, prvo prosejani a zatim usitnjeni u prah približno iste veličine zrna. Zatim se pristupilo presovanju tih uzoraka u tablete istog prečnika i približno iste veličine (zapremine) koja u ovom slučaju nije od bitnog uticaja. Presovanje je trebalo izvršiti iz dva razloga: 1. intenzitet fluorescencije raste sa porastom gustine, što ovde znači sa porastom primenjenog pritiska - slika 6.1; osim toga, istiskuje se vazduh i smanjuje poroznost uzorka; ova zavisnost intenziteta fluorescencije od pritiska izraženija je za niže atomske brojeve elemenata; 2. dobija se glatka površina uzorka i mnogo je pogodnije radi-

ti sa čvrstom tabletom nego sa rastresitim uzorcima. Da se ne bi komplikovala merenja, i pošto je to bilo moguće nisu korištena nikakva vezivna sredstva. To je zahtevalo posebnu opreznost prilikom presovanja, a potrebna je bila i opreznost u skladištenju i radu sa gotovim presovanim uzorcima-tabletama.



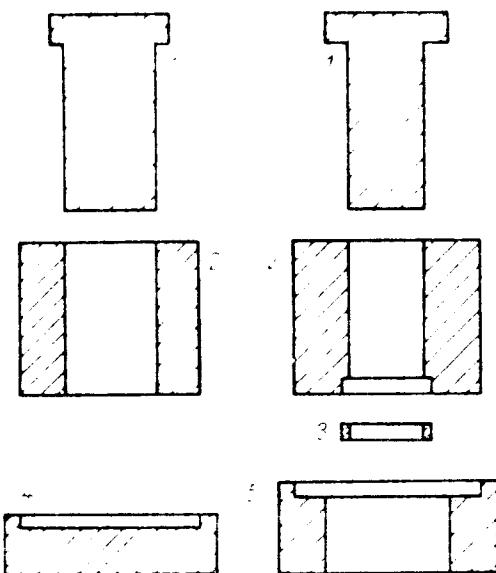
Slika 6.1 Zavisnost fluorescenčnog intenziteta od pritiska presovanja/feldspat-celuloza smeša 2:1, Si K zračenje

Tablete, a posebno njihove ivice bile su dosta osetljive na spoljne mehaničke uticaje. Posebno, kada su neposredno nakon presovanja vadjene iz kalupa za presovanje (prikazano na slici 6.2), jer se tada vлага istisnuta iz njih nalazila na ivicama ili krajevima kalupa. Držači tableta u spektrometru su cilindričnog oblika i mogu da prime tabletu prečnika

ne većeg od 4 cm i ne manjeg od 3.7 cm. Zato je za presovanje praškastih uzoraka konstruisan specijalan kalup čija je principijelna šema data na slici 6.2. Presa u koju se stavljuju napunjeni i zatvoreni kalupi, je mala hidraulična. Maksimalni pritisak iznosi 14,3 MPa. Ja sam tablete presovao na približno istom pritisku od 12,8 MPa i taj sam pritisak održavao oko 10 min, a povremenim pumpanjem (presa je uljna, otvorenog tipa). Posle toga sam iz kalupa pomoću prstena koji služi da tableta ne bi sletela sa klipom, vadio tabletu. Tablete sam vadio uz pomoć prese da se ne bi raspale pri naglom vadjenju. Zatvarač kalupa i klip su fino polirani tako da su i tablete imale glatke površine. Opisani proces se nastavlja sušenjem tableta u cilju povećanja njihove čvrstoće i homogenosti. Su-

šenje se obavljalo na temperaturi od oko 110°C i trajalo je desetak sati. Sve ovo je važilo u potpunosti za uzorke za kvalitativnu analizu, a delimično za uzorke za aditivnu metodu.

U slučaju uzoraka za aditivnu metodu bilo je potrebno, nakon dobijanja usitnjene praha odabranog uzorka, dodati određenu vrlo precizno izmerenu količinu aditiva. Ja sam dodavao PbO kao aditiv sa visokom koncentracijom analita-olova.



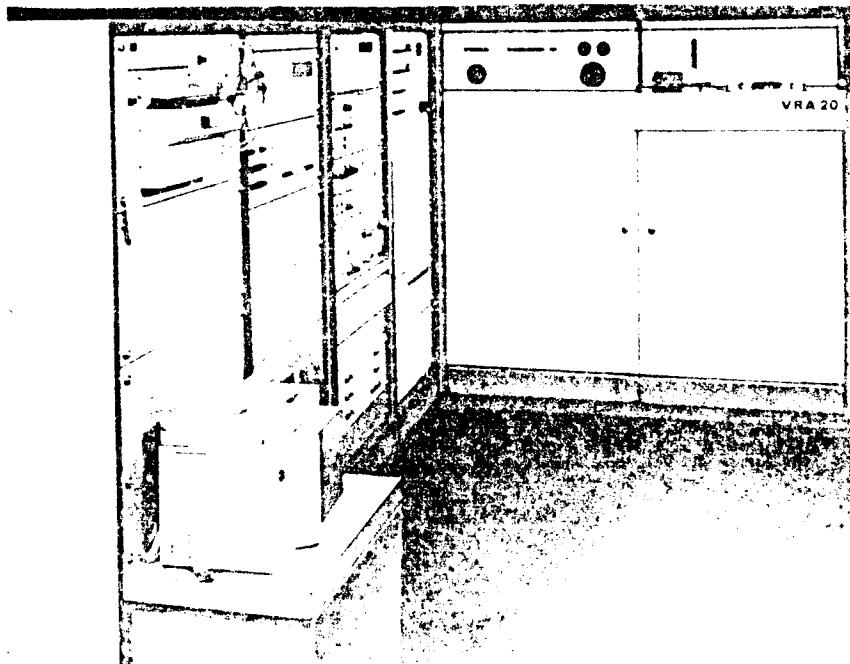
Slika 6.2 Kalup za presovanje praškastih uzoraka:
1. klip
2. cilindar
3. plastični ili metalni prsten
4. podmetač
5. prsten za istiskivanje tablete

Pored osnovne tablete, od zemlje sa istog mesta, napravio sam još dve tablete sa 0.2 g i 0.4 g dodatog PbO, respektivno. Poštoto sam usitnjenoj zemlji dodao tačno određene količine aditiva, bilo je potrebno izvršiti homogenizaciju smeše. Ovaj nimalo lak zadatak rešavan je priručnim sredstvima. Daleko bolja homogenizacija bila bi izvršena dugotrajnim mehanizovanim homogenizovanjem. Ja sam koristio epruvetu zaklopljenu sa gornje strane, nažalost, ne idealno, i naglim pokretima oko dve uzajamno normalne ose mućkao sadržaj u epruveti. Postignuta homogenizacija ipak može da zadovolji. Dobijanjem homogene smeše nastavljao sam proces, kao i u slučaju uzoraka za kvali-

tativnu analizu, presovanjem uzorka u tablete i sušenjem istih. Na taj način sam imao uzorke spremne za merenje.

6.2. APARATURA, USLOVI I PROCES MERENJA

Aparatura za spektrohemiju analizu na kojoj su vršena merenja potpuno je automatizovan analizator VRA-20 proizvođača VEB Carl Zeiss Jena. Ovaj analizator spada u disperzione sekvencione (tj. jednokanalne) uređaje sa ravnim kristalom. On je prikazan na slici 6.3. Pobudjivanje fluorescencije vrši se pomoću volframove rentgenske cevi sa vodenim hladjenjem. Visoki napon x-cevi može se birati u opsegu 0-75 kV u koracima



Slika 6.3 Potpuno automatizovani rendgenfluorescentni analizator VRA-20 proizvodjača VEB Carl Zeiss Jena

od 5 mA i 1 mA. Najpovoljniji odnos napona i struje za rad x-cevi je 2:1, pri čemu je napon izražen u kV a struja u mA. Spektrometar omogućava automatsku izmenu kristala za difrakciju. Uredjaj je opremljen sa 4 kristala:

LiF(200), EDDT, ADP i KAP. Isto tako postoji mogućnost izmene kolimatora pomoću kojih se snop zračenja svodi na približno paralelan pre pada na difrakcioni kristal. U tu svrhu uredjaj je snabdeven sa 3 kolimatora čiji su uglovi divergencije (propuštenog zračenja): 0.15° , 0.4° , 0.7° . Analizator je snabdeven sa dva detektora: scintilacionim Naj(Tl) i protočnim proporcionalnim (Ar/CH₄), koji se u radu mogu uključivati pojedinačno i zajednički. Detektor se pri snimanju kreće po kružnici opisujući ugao jednak dvostrukom uglu difrakcije (2θ) u intervalu 2° - 150° , pri čemu je optimalna oblast za rad goniometra u intervalu 10° - 150° . Moguće su četiri brzine snimanja, tj. detektor se može kretati sledećim ugaonim brzinama: $0.25^\circ/\text{min}$, $0.5^\circ/\text{min}$, $1^\circ/\text{min}$, $2^\circ/\text{min}$. Snimljeni spektar se ispisuje na pokretnoj traci pisača kao odbor detektora u funkciji ugla njegovog skretanja. Osetljivost pisača, tj. odbor detektora koji se na pisaču prikazuje kao maksimalni intenzitet (na hartiji pisača postoje oznake za intenzitet od 1 do 10), može se menjati u intervalu $1 \cdot 10^1$ - $3 \cdot 10^5$ imp/s. Hartija se isto tako može kretati različitim brzinama, nezavisno od brzine snimanja i osetljivosti pisača. Snimanje fluorescentnog spektra može se vršiti u vakuumskom i vazdušnom režimu rada. Osim generatora visokog napona, goniometarskog dela, upravljačke i signalne elektronike i pisača, uredjaj je opremljen i računarom marke Robotron KSR 4100 koji se koristi uglavnom za kalibriranje i izdavanje rezultata pri kvantitativnim analizama.

Uslovi u kojima su obavljena merenja su sledeći: korišćen je samo proporcionalni brojač kao detektor, korišćen je samo difrakcioni kristal LiF 200, napon je bio 40 kV(35+4), struja je bila 20 mA (20+1), brzina kretanja detektora bila

je $2^{\circ}/\text{min}$, njoj približna bila je i brzina kretanja hartije na pisaču 2 cm/min , osetljivost pisača bila je $3 \cdot 10^3 \text{ imp/s}$.

Proces merenja u slučaju kvalitativne analize tekao je na sledeći način. Dobijene presovane i osušene tablete stavljane su u VRA-20 i pristupano je snimanju spektra uzorka u intervalu od 15° do 101° . Donja granica je odredjena na tom ugлу, jer ispod, pa i neposredno iznad, rasejani kontinuum ometa detekciju linija karakterističnog fluorescentnog zračenja. Gornja granica je uzeta za pomenuti ugao jer se na višim uglovima pojavljuju samo viši redovi refleksije ovde prisutnih elemenata, što je provereno snimanjem probnog spektra. Ja sam morao da budem prisutan u toku snimanja celokupnih spektara svih 17 uzoraka. Razlog leži u kvaru automatike za isključivanje x-cevi u slučaju prestanka njenog hladjenja, ali i u mogućim slučajnim pojavama u radu x-cevi kao i u radu pisača koji je često bio na granici opsega. Bilo je problema u kontinuiranosti njegovog rada, što se i vidi na zapisu spektara. Pre svakog merenja vršeno je postizanje istih uslova merenja i njihova provera pomoću standarda. Dobijeni spektri su analizirani procedurom navedenom u poglavljju 3.

U slučaju kvantitativne analize korišćeni su dobijeni snimci koji su prikazani na sledećim stranicama. Pri merenju mase korišćena je analitička vaga E.METTLER koja meri i do 10^{-5} g . Kao uzorak za kvantitativnu analizu odabrali smo uzorak broj 14 jer je pored relativno visoke koncentracije imao i sastav koji omogućava dobru koheziju tableta. U cilju ispitivanja stvarnog prisustva olova, njemu je dodata pomoću mikropipete - nakapljavanjem mala količine rastvora $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Pokaza-

lo se da jeste olovo i merenja su vršena na liniji Pb L_{β₁, β₂}, koja je na spektru data većim intenzitetom od Pb L_{α₁}, verovatno usled fona koji se menja sa talasnom dužinom u tom spektarnom području.

Navešćemo za svih 17 uzoraka mesta uzorkovanja prema rednim brojevima i podeljene po raskrsnicama:

broj 0 - bašta

raskrsnica kod Futoške pijace

broj 1 - u blizini butika "Sveća"

broj 2 - kod "Agroovo jvodine"

broj 3 - kod skupine kioska

broj 4 - kod cvećare

raskrsnica kod bolnice

broj 5 - ulica Bulevar Revolucije, pre semafora desno kad se gleda iz centra

broj 6 - ulica Cara Dušana, desno kad se gleda bolnica

broj 7 - u blizini frizerskog salona "Marija" preko puta bolnice

broj 8 - u blizini trafostanice kod bolnice

raskrsnica kod "Autovo jvodine" - Temerinska ulica

broj 9 - Temerinska ulica, levo pre semafora kad se ide iz centra

broj 10 - Temerinska ulica, desno pre semafora kad se ide iz centra

broj 11 - Temerinska ulica, posle semafora levo iz centra

broj 12 - Temerinska ulica, posle semafora, desno iz centra

raskrsnica ulice Bulevar Maršala Tita sa ulicom Modene

broj 13 - ulica Bulevar M. Tita, desno pre semafora iz centra

broj 14 - ulica Bulevar M. Tita, levo pre semafora iz centra

broj 15 - ulica Bulevar M. Tita, posle semafora, desno iz centra

broj 16 - ulica Bulevar M. Tita, posle semafora, levo iz centra.

6.3. REZULTATI MERENJA

Dalje, pošto smo potvrdili da se radi o liniji olova, propuštamo jedan program kroz računar u cilju automatskog nalaženja tačnog maksimuma. Taj maksimum je na $28,21^{\circ}$ jer smo za analizu uzeli $L_{\beta}^{1,2}$ liniju. Snimak te je dat na slici 6.4. Zatim sam napravio još dve tablete sa dodatkom od 0.2 i 0.4 g PbO, respektivno, od zemlje uzete sa istog mesta kao i ona prva. Rezultati merenja masa su dati ispod:

<u>tableta bez PbO</u>		17,1606 g
<u>tableta sa 0,2 g PbO</u>		
prazno staklo		20,9185 g
staklo sa 0,2 g PbO	treba	21,1185 g
	dobio	21,1187 g
staklo posle skidanja PbO	treba	20,9185 g
	dobio	20,9195 g
po drugi put dodao na staklo PbO sada 1 mg	dobio	20,9205 g
skinuo PbO sa stakla u epruvetu sa zemljom	treba	20,9195 g
	dobio	20,9197 g
što je na izgled potpuno tačno, mada ne mora biti prazna epruveta		28,4189 g
sa zemljom		45,3795 g
sa zemljom i 0,2 g PbO		45,5795 g
epruveta posle pražnjenja	treba	28,4189 g
	dobio	28,4255 g

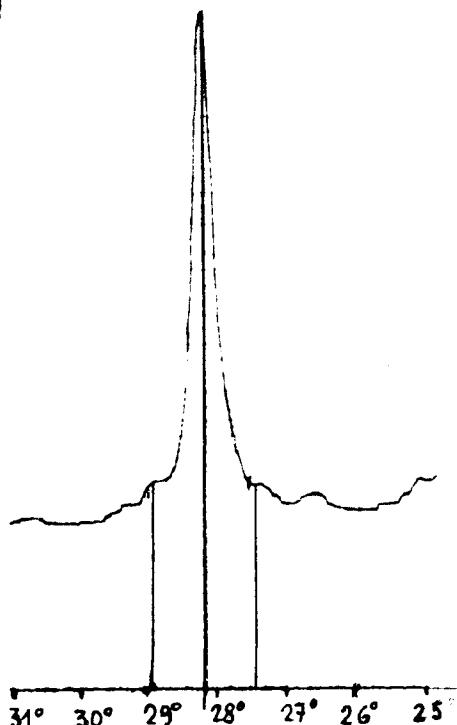
Očigledan je gubitak posle homogenizovanja, mada ukoliko je ono dobro izvršeno, on nije od značaja. Jedan deo čestica ostane na epruveti, jedan na poklopcu epruvete, a mali deo možda ispadne napolje. To su bila merenja za tabletu sa 0,2 g PbO. Merenja za tabletu sa 0,4 g PbO su data na sledećoj strani.

tablet sa 0,4 g PbO

prazna epruveta.	28,4214	g
epruveta sa zemljom	45,182	g
prazno staklo	20,9204	g
staklo sa 0,4 g PbO	treba	21,3204 g
	dobio	21,3222 g
staklo posle skidanja PbO		20,9222 g

Prilikom provere homogenosti jedne i druge tablete izvršena su merenja jedne i druge strane tablete po pet puta. Rezultati su uglavnom zadovoljavajući. Pomoću slike 6.4 odlučili smo

se da merimo fon na 27.5° i na 28.92° , dakle, na $\pm 0,71^\circ$ od pika koji se nalazi na $28,21^\circ$. Pri tome intenzitet pika odredjujemo tako da najpre intenzitet pika prirodnog uzorka umanjimo za fon, pa tu vrednost oduzmemo od intenziteta pika uzorka sa aditivom već umanjenog za njegov fon. To je u skladu sa jednačinom (4.3).



Slika 6.4 Snimak linije $Pb L_{\beta_{1,2}}$ u spektru u cilju određivanja fona

Rezultati merenja dati su u sledećoj tabeli:

Tabela 6.1

$L_{\beta_{1,2}}$ linija- 28.21°		Fon (imp/s)		
A-strana	B-strana	Desno- 27.5°	Levo- 28.92°	Linija
	I_p imp/s	I_D	I_L	$I_f = (I_D + I_L)/2$
	1437	1365	1229	1297
prirodni	1428	1353	1237	1295
uzorak	1441	1362	1208	1285
bez Pb0	1450	1372	1222	1297
	1456	1377	1215	1300
srednja vrednost		$\bar{I}_p = 1442$		$\bar{I}_f = 1295$
uzorak sa 0.2 g	11705	11601	1891	1901
dodatog Pb0	11687	11674	1904	1898
	11696	11616	1910	1889
	11862	11587	1887	1915
	11722	11648	1901	1889
srednja vrednost		$\bar{I}_p = 11749$	$\bar{I}_p = 11625$	$\bar{I}_f = 1900$
uzorak sa 0.4 g	19815	19105	2199	2280
dodatog Pb0	19794	19071	2186	2289
	19759	19192	2180	2352
	19852	19083	2123	2266
	19809	19055	2176	2366
srednja vrednost	$\bar{I}_p = 19806$	$\bar{I}_p = 19101$		$\bar{I}_p = 2274$

Intenzitet linije dobijamo ako od \bar{I}_p oduzmemo \bar{I}_f . Sva merenja su vršena za zadati vremenski interval $T=10$ s. Meren je, ustvari, odbroj N za zadato vreme, pa je on preračunat u intenzitet, što je uzeto u obzir pri računanju greške odbroja.

Da bi izračunali koncentraciju olova pomoću ovih mernja potrebno je da znamo i koliki deo od dodatog aditiva sačinjava olovo.

njava olovo i tada na osnovu formule (4.3) i gornjih rezultata možemo izračunati koncentraciju olova u početnom uzorku. Sledеća proporcija nam daje zastupljenost olova u gramima u jednom gramu čistog PbO.

$$1 \text{ g PbO} : X \text{ g Pb} = M_{\text{PbO}} : M_{\text{Pb}}$$

gde su sa M označene molekulske mase PbO i Pb. Kako znamo da je

$$M_{\text{Pb}} = 207.19, M_{\text{O}} = 15.99 \text{ i } M_{\text{PbO}} = 223.18$$

lako iz prethodne proporcije dobijamo

$$X = 0.92835$$

dakle, u jednom gramu PbO se nalazi 0.92835 g Pb, a u 0.2 g i 0.4 g PbO se nalazi 0.18567 g i 0.37134 g olova, respektivno.

To nam daje član y u formuli (4.3). Zamenom i ostalih vrednosti dobijamo

za tabletu sa 0.2 g dodatog PbO

$$x = 2.849 \cdot 10^{-3} \text{ g za A stranu tablete korišćenjem srednjih vrednosti i } x = 2.8132 \cdot 10^{-3} \text{ g za B stranu tablete}$$

za tabletu sa 0.4 g dodatog PbO

$$\text{A - strana } x = 3.14 \cdot 10^{-3} \text{ g Pb}$$

$$\text{B - strana } x = 3.272 \cdot 10^{-3} \text{ g Pb.}$$

Grešku sa kojom je izračunata koncentracija dobijemo na osnovu formule (4.3) po kojoj smo i računali koncentraciju. Prilikom izračunavanja absolutne greške koristili smo izraz greške funkcije promenljivih čije su greške poznate, tj.

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \Delta x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \Delta y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \Delta z^2 + \dots} \quad (6.1)$$

Znamo da se odbroj pokorava statističkom zakonitostima - Poissonovoj raspodeli, jer su dogadjaji vezani za emisiju, rasejanje i apsorpciju x-zraka slučajni. Standardna devijacija σ

(standardna greška) odbroja za pojedinačno merenje je:

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (6.2)$$

gde je N odbroj. Standardna greška odbroja za veći broj mernja data je izrazom

$$\sigma_n = (1/\sqrt{n})\sigma \quad (6.3)$$

gde je σ_n standardna devijacija n puta merene usrednjene veličine koja ima standardnu devijaciju σ . Ako je greška pri određivanju zadatog perioda vremena zanemarljiva i ako važi

$$N = I \cdot T \quad (6.4)$$

tada su standardne i relativne standardne greške u terminima N i I jednake, tj.

$$\varepsilon_I = \varepsilon_N \quad \sigma_I/I = \sigma_N/N \quad (6.5)$$

odavde vidimo da je

$$I \varepsilon_N = \frac{I}{\sqrt{N}} = \frac{I}{(IT)^{1/2}} = \left(\frac{I}{T}\right)^{1/2} \quad (6.6)$$

Na osnovu 6.3 i 6.6 računaćemo grešku za I . Greška za y pri određivanju mase iznosi $\Delta y = 2.5 \cdot 10^{-5}$ g. Zamenom u 6.1 možemo izračunati grešku metode

za A-stranu tablete sa 0.2 g PbO

B-stranu

$$\Delta x = 1.43 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta x = 1.44 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

za A-stranu tablete sa 0.4 g PbO

B-stranu

$$\Delta x = 1.59 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta x = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

tako da konačne rezultate možemo pisati u obliku

	A-strana	B-strana
koristeći tabletu sa 0.2 g PbO	$x = 2.8 \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ g	$x = 2.8 \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ g
koristeći tabletu sa 0.4 g PbO	$x = 3.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$ g	$x = 3.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-3}$ g

Ako izračunamo srednje vrednosti, za A i B stranu imamo:

$$\bar{x} = 2,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad \text{za} \quad 0,2 \text{ g PbO}$$

$$\bar{x} = 3,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad \text{za} \quad 0,4 \text{ g PbO}$$

S obzirom na poznate mase tablete možemo koncentracije pisati u obliku:

Tabela 6.3

	A-strana	B-strana
koristeći tabletu sa 0,2 g PbO	$x = 166 \text{ mg/kg}$	$x = 164 \text{ mg/kg}$
koristeći tabletu sa 0,4 g PbO	$x = 183 \text{ mg/kg}$	$x = 191 \text{ mg/kg}$

Radi uporedjenja u tabeli 6.4 date su koncentracije olova u zemljишtu na nekim mestima u Budimpešti.

Treba napomenuti da su podaci dati u tabeli 6.4 dobijeni metodom masene-spektrometrije. Pošto je u RFA korišćen samo difrakcioni kristal LiF 200, za koga su podaci u tablicama dati od Z 19 (K) do Z 93 (Np), to je broj detektovanih elemenata u našem slučaju manji.

Izračunate koncentracije olova odnose se, kao što je već pomenuto, na uzorak broj 14, čije je mesto uzorkovanja dato na strani 62. Dobili smo koncentraciju oko 170 ppm. Slične koncentracije su dobijene u Briselu, Tokiju i Helsinkiju pre 9 godina oko 100 ppm. Dobijene koncentracije u našem slučaju odnose se na vlažan uzorak, a koncentracije u tabeli 6.4 na suve uzorce. Jasno je da bi u slučaju korišćenja suvog uzorka-tablete koncentracija olova bila veća. Merenje mase posle sušenja nije izvršeno u cilju izbegavanja uticaja gubitka mase prilikom transporta na koncentraciju olova.

2. táblázat
Budapest talajainak elemirányultsága (mg/kg)

(1) Elem	(2) Minta			(1) Elem	(2) Minta		
	1.	2.	3.		1.	2.	3.
U	2,9	—	—	Sr	410	900	820
Th	2,8	—	—	Rb	36	150	130
Bi*	25	260	12	Br	6,7	2	1,2
Pb*	320	720	+ (~4800)	Se	4,9	2	1,8
Tl	0,89	—	—	As*	23	19	86
Hf*	1,5	—	—	Ge	1600	260	16
Ho	0,50	—	—	Ga	50	15	20
Dy	3,5	—	—	Zn*	310	140	2400
Tb	0,97	—	—	Cu*	80	240	1500
Gd	11	—	—	Ni*	39	56	51
Eu	0,96	—	—	Co*	3,6	15	6,7
Sm	8	—	—	Fe	++	++ (~5%)	++ (~5,3%)
Nd	20	15	14	Mn	1600	+ (~3400)	1800
Pr	8,6	3,5	3,2	Cr	97	150	670
Ce	48	39	36	V	89	320	290
La*	24	35	16	Ti*	+	+ (~7800)	+ (~3400)
Ba*	320	650	2100	Sc	37	56	10
Cs	1,6	—	7,6	Ca	+++	+++	+++
J	0,39	—	—	K	++	+	+
Te	16	—	—	Cl	370	110	260
Sb*	3,7	25	110	S	1900	2300	1700
Sn*	15	25	340	P	1800	770	1800
Ag	6,3	—	—	Si	+++	+++	+++
Mo*	3,6	—	—	Al	+	++	++
Cd	—	—	9,8	Mg	+	++	++
Nb*	38	12	11	Na	530	2900	260
Zr*	280	290	81	F*	110	47	43
Y	27	22	20	B	17	33	68
				Be	0,73	—	—

* toxikus elemek (WOOD [21] alapján)

+ = 0,5 – 1%; ++ = 1 – 10%; +++ = > 10%

1. Budapest VII., Lenin krt (Royal Szálló közelében)

2. Budapest XIII., Madarász Viktor utca (Akkumulátor- és Szárazelemegeyár közelében)

3. Budapest XXII., Anger Jakab utca (Metallochémia közelében)

Tabela 6.4 (1) -element, (2) -mesto uzorkovanja. Zvezdicom su označeni toksični elementi

Prilikom kvalitativne analize posmatrani su samo piko-vi sa dovoljno velikom površinom, da bi se moglo izvršiti nedvosmisleno identifikovanje. U analizi korišćene su činjenice iz poglavlja 2 i 3. Svi spektri su snimani pod približno istim uslovima, što omogućuje njihovo uporedjivanje.

U spektrima su identifikovani sledeći elementi: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Au, U i Pb. Ovde nije spomenut volfram (W) koji potiče od zračenja antikatode, koje služi za pobudjivanje fluorescencije uzorka. Gore navedeni

elementi su identifikovani u većini spektara, sa odgovarajućim promenama koncentracije. Nešto niži pikovi - koncentracije olova u spektrima broj 1 i broj 6 mogu biti posledica sledećeg: pre uzorkovanja zemljište na tim mestima je bilo prekopano (duboko) zbog potrebe toplifikacije okolnih područja grada. Tako da merenja u tim, a možda i nekim drugim, slučajevima nisu vršena na prvobitnom površinskom sloju zemljišta.

Od identifikovanih elemenata, na osnovu rada iz kojeg je preuzeta tabela 6.4, možemo smatrati kao toksične sledeće elemente:

Ni, Cu, Zn, As, Zr, Nb, Pb.

Kada sam vršio identifikovanje pikova iznad njih sam ispisivao samo najintenzivnije linije uočenih elemenata, a ne i linije manjeg intenziteta koje se nalaze u 2θ okolini pika i doprinose intenzitetu pika. Ovo zbog toga što one nisu mogle biti jasno uočene u strukturi pika, a elementi kojima pripadaju obično su pomenuti na drugom delu spektra. Od ovog pravila sam odustajao kada su linije manjeg intenziteta primetne u strukturi pika, ili kad je pik oblika koji se može objasniti samo superponiranjem više linija.

Uporedimo sada visine pikova istih elemenata, a različitog lokaliteta.

Mangan (Mn) je prisutan u svim spektrima i to u približno podjednakoj koncentraciji. Identifikovan je njegov dublet $K_{\alpha 1,2}$, a $K_{\alpha 1}$ linija se ne vidi od Fe $K_{\alpha 1}$ linije. Njegova najveća koncentracija je u spektru broj 3.

Gvoždje (Fe) je prisutno u svim spektrima i to kao elemenat sa najvećom koncentracijom. Ono je prisutno sa dve lini-

je: dubletom $\text{Fe K}_{\alpha_{1,2}}$ i FeK_{α_1} linijom. S obzirom na veliku koncentraciju i promene veličine pikova vrlo su male za različite spekture.

Nikl (Ni) je prisutan u većini spektra u maloj koncentraciji. Njegov dublet $\text{Ni K}_{1,2}$ je superponiran na liniji $\text{Rb K}_{1,3}$. Najveća koncentracija je u spektru broj 3.

Bakar (Cu) je prisutan u svim spektrima i to sa pikovima srednje visine. Visina pikova skoro je podjednaka u svim spektrima. Za nijansu je veća u spektrima broj 1, 2 i 3.

Cink (Zn) je prisutan u spektrima sa pikovima čija je visina uporediva sa onom kod bakra. Međutim, visina njegovih pikova menja se u daleko većoj meri za različite spekture. Njegova je koncentracija najveća u spektru broj 2, a najmanja u spektru broj 5.

Arsen (As) je prisutan u relativno maloj i približno jednakoj koncentraciji za sve spektre. On formira pikove sa drugim elementima, tako da promene u visini pikova usled promene njegove koncentracije za različite spekture, ne mogu biti jasno praćene.

Brom (Br) je prisutan u vrlo maloj koncentraciji, tako da je jasno vidljiv samo u spektru broj 14.

Rubidijum (Rb) je prisutan u svim spektrima i to sa srednje visokim pikovima. Promene u visini pikova za različite spektre nisu velike. Najviši pik je za spektar broj 3 i 14.

Stroncijum (Sr) je prisutan u svim spektrima visokim pikovima i jasno uočljivim promenama za različite spektre. Najveći pik je za spektar broj 6, a najmanji za spektar broj 9.

Itrijum (Y) je prisutan u svim spektrima sa nešto nižim pikovima od stroncijuma. Visina pikova je približno podjednaka za sve spektre.

Cirkonijum (Zr) je takođe prisutan u svim spektrima. Njegovi pikovi su veliki sa lako uočljivim promenama visine za različite spektre. Najviši pik ima spektar broj 10, a najniži spektar broj 6.

Niobijum (Nb) je prisutan u vrlo maloj koncentraciji i superponiran je sa Y i U, pa se jasno uočava samo u spektrima 0 i 1.

Zlato (Au) je prisutno u vrlo maloj koncentraciji i superponirano je sa As i U, pa praćenje promene visine njegovih pikova nije bilo lako izvodivo.

Uran (U) je prisutan u skoro svim spektrima, ali u vrlo maloj koncentraciji. On je pri tom superponiran sa drugim elementima, pa se nije mogla videti promena u visini njegovih pikova za različite spektre.

Olovo (Pb) je prisutno u svim spektrima, ali u nekim sa malom koncentracijom. To je elemenat čija je koncentracija u spektru broj 14 određivana. Ona iznosi oko 170 ppm. Primećene su promene koncentracije olova pri uzimanju uzoraka sa četiri strane jedne iste raskrsnice. Promena koncentracije olova pokazuje izvesnu pravilnost, koja je primetna u slučaju otvorenije raskrsnice prema vazdušnim strujanjima. Kod nas je to Temerinska raskrsnica, gde su koncentracije olova u spektrima 11 i posebno 12 primetno veće od koncentracija olova u spektima 9 i 10. Dakle, povećanje koncentracije olova u zemljištu se javlja na pravcu severoistok-jugozapad. Vazdušna strujanja koja sejavljaju tokom godine u Novom Sadu preovladajuju upravo u tom pravcu. Tako povećanje koncentracije olova u zemlji možemo objasniti uticajem veta na izduvne gasove benzinskih motora (jedan od glavnih izvora olova u gradskoj sredini).

7. ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati pokazuju da je RFA kao svestrana metoda primenljiva i u ovoj oblasti. Njene osnovne prednosti su jednostavnost i brzina rada. Kao što se vidi iz kvalitativne analize, kvantitativno su se mogli odredjivati i neki drugi elementi već navedeni, a ne samo olovo. Primetna su ograničenja aditivne metode zbog narušavanja linearnosti kalibracione krive pri povećanju koncentracije analita i u slučaju izuzetno malih koncentracija analita, ali njene glavne prednosti su već navedene: brzina i jednostavnost rada.

U poslednje vreme narasla svest o jedinstvenosti naše životne okoline posledica je ne samo novih saznanja o povezanosti i nedeljivosti, već, nažalost, i sve većeg ugrožavanja naše okoline nekontrolisanim razvojem civilizacije i ljudskog društva. Naša težnja za popravljanjem tog stanja mora poći od konkretnih podataka, pri čemu su sva merenja i analize dobrodošli. Ova metoda i ovaj rad mogli bi biti jedan od pokušaja u tom pravcu.

LITERATURA

1. Eugene P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press - New York - London, 1975.
2. Müller O. Rudolf, Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence, Adam Hilger LTD, London, 1972.
3. Röntgenfluoreszenanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien, Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr.rer. nat. Helmut Ehrhardt, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
4. R.Jenkins and J.L. De Vries, Practical X-Ray Spectrometry, Springer Verlag New York INC., 1968.
5. M.Kovacs and I.Nyari, Heavy Metal Concentrations in the Urban Soils of Budapest, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, 1984.
6. M.Kovacs, A Nagyvarosok önkologial Viszonyai, Akademiai Kiado, Budapest, 1979.
7. R.A.Horne, The Chemistry of Our Environment, John Wiley & Sons, 1978.
8. I.J.Higgin and R.G.Burn, The Chemistry and Microbiology of Pollution, Academic Press, 1975.
9. J.Albaige (Editor), Analytical Tehniques in Environmental Chemistry, Pergamon Press, 1978.
10. Josef Eisinger, Our Daily Lead, Nature, Vol.322, 14 August 1986.
11. Popić Dušan, Diplomski rad, Novi Sad, 1983.
12. Dulić Goran, Diplomski rad, Novi Sad, 1984.
13. Judit Berta, Diplomski rad, Novi Sad, 1985.