

D-266

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet



**DIPLOMSKI RAD**

**KVANTITATIVNA ANALIZA ZEMLJIŠTA ADICIONOM METODOM  
RENTGENSKE FLUORESCENTNE ANALIZE**

**Benčić Petar  
Novi Sad 1989**

**Mentor:**

**prof.dr.Bela Ribar  
dep.član VANU**

ZAHVALJUJEM SE PROFESORU RIBAR BELI NA STRUČNOJ POMOĆI KOJU MI JE PRUŽIO PRI IZRADI DIPLOMSKOG RADA, A NAROČITO ŽELIM DA SE ZAHVALIM ASISTENTU ŠKRBIĆ ŽELJKU KOJI JE BIO UVEK TU DA POMOGNE DOBRIM SAVETOM I DA ME UPUTI NA REŠENJE PROBLEMA NA KOJE SAM NAILAZIO TOKOM RADA.

POSEBNO SE ZAHVALJUJEM I PROFESORU KASTORI RUDOLFU SA INSTITUTA ZA BIOLOGIJU KOJI MI JE NABAVIO UZORKE, NA LJUBAZNOSTI I PREDUSRETljIVOSTI.

Sadržaj:

- UVOD:	str. 1
1.Rentgensko zračenje: nastajanje, osobine, zakoni apsorpcije	1
2.Osnovni princip RFA - globalna karakteriza- cija mogućnosti primene	4
3.Osneve aparature za RFA	7
4.Osneve pretpostavke kvantitativne i kvali- tativne analize	9
5.Problemi pri određivanju koncentracija pos- redstvom RFA	10
6.Praškasti uzerci	11
7.Izveri grešaka u RFA	13
8.Adiciона metoda	17
- EKSPERIMENTALNI DEO RADA	21

-UVOD: Od otkrića neve vrste zračenja od strane Conrada Wilhelma Röntgena /8.11.1895./ do njegove primene za elementarnu analizu u laboratorijama prošlo je otprilike 60-tak godina. On je nime, eksperimentišući sa pražnjenjem u evakuisanim cevima otkrio zrake izuzetne predorne moći, koje je, pošto su dotada bili nepoznati nazvao x-zracima, a u njegovu čast zovu se i rentgenskim.

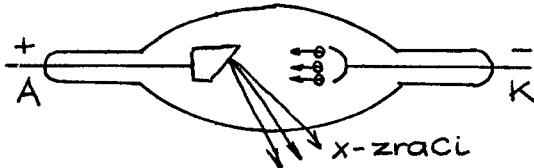
Pekazalo se da su ovi zraci nevidljivi, da imaju veliku predoru moć, da ionizuju vazduh, da pored fotohemijskog imaju i jako fizikalisko dejstvo kao i da neke materije pod njihovim uticajem fluoresciraju. U godinama koje su sledile za njihovim otkrićem prikupljala su se nova saznanja čijom primenom je omogućena elementarna analiza. Tako je /1912./ M.v. Laue dao objašnjenje prirode talasnih dužina nevez/x/ zračenja. Relacije koje su dali W.H. i W.L Bragg i Moseley predstavljaju osnovu kvalitativne rentgenske spektralne analize.

Otkrića Hafniuma /1923./ od strane Cester-a i Hevesy-a i Rheniuma /1925./ Noddack-a i Taek-a su prva veća dostignuća primene rentgenske spektroskopije u analizi. Dotada korišćena primarna pobuda, koja je iziskivala velike eksperimentalne treškove, biva 1928. od strane Gläcker-a i Schreiber-a kao i Hevesy-a, Böhm-a i Faessler-a dopunjena sekundarnom - fluorescentnom pobudom, čime su svoju primenu našle zatverene rentgenske cevi. Eksperimentalna pojednostavljenja, koja su bila cilj ovoga, praćena su gubicima intenziteta i osjetljivosti, koji su mogli biti smanjeni tek razvojem fotoelektričnih detektora za ionizujuće zračenje. Time je i zaključeno sa korišćenjem fotografiskih zapisa u rentgenskoj spektralnoj analizi. Elektronskim registrovanjem spektra višestruko je smanjen manuelni učinak a metoda rentgenske fluorescentne analize /RFA/ našla je 1955.-te, sa prvom generacijom uredaja, svoje mesto u laboratorijama.

#### 1. Rentgensko zračenje: nastajanje, osobine, zakoni apsorpcije

1.1. Rentgenski zraci proizvode se u edgevarajućim cevima. Fenomenoški posmatrano, padom elektrona na materijal generišu se x-zraci na pogodenom mestu. Ovi elektroni međutim moraju imati vrlo velike energije a mogu biti proizvedeni termoelektrenskom emisijom iz usijanog vlakna i te su Coolidge-ove cevi, kao i pražnjenjem kroz razredeni gas - ionizacijom što imamo kod Crookes-ovih cevi.

Za rentgensku cev uopšte važi da je to evakuisani balon sa dve elektrode /sl.1./. Za x-zrake znamo da nastaju sudarom elektrona sa nekom čvrstom materijom/zakoečnim zračenjem/, sa telom anoda napr:



sl.1. Principska šema rentgenske cevi

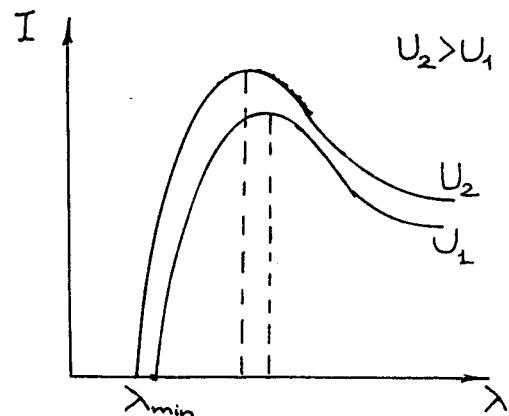
begle njene zagrevanje oko nje cirkuliše voda i uređaj koji služi za dobijanje rentgenskih zraka tako je konstruisan da se automatski isključuje pri povišenju temperature /da se anoda ne bi istopila/.  
1.2. Rentgenski spektri: sastoji se od kontinualnog dela koji se zove i zakočno zračenje i linijskog spektra koji je poznat kao karakteristično rentgensko zračenje.

Za kontinualni spektar karakteristično je da funkcija  $I=f/\lambda/$  ima kontinualan tok i oštru kratkotaliasnu granicu. Zakočno zračenje ne zavisi od prirode materijala već samo od napona. Ovo zračenje nastaje interakcijom ubrzanih elektrona sa materijom. Pri sudaru ovih elektrona sa materijom jedan deo ili sva energija elektrona pretvaraju se u rentgensko zračenje. Energija elektrona u polju elektrodi je:  $eU=h\nu_{max}$ , i znajući vezu:  $\lambda_{min}\nu_{max}=c$  dobijamo:  $\lambda_{min}=\frac{hc}{eU}$  takozvanu Duane-Hunt-ovu relaciju:  $\lambda_{min}=\frac{1.2398}{U/kV}$  /nm/ koja određuje kratkotaliasnu granicu /sl.2./.

Prilikom sudara moguće su i reakcije pri kojima se ne pretvaraju energije elektrona u celosti u zračenje, a najčešće se odigravaju reakcije sa parametrima maksimuma funkcije:  $I=f/\lambda/$ . Povećanjem napona smanjuje se kratkotaliasna granica - ona se pomera ka kraćim talasnim dužinama kao i maksimum zračenja, a povećanjem napona raste celiukupni intenzitet zračenja.

Ako ubrzani termoelektroni imaju tako veliku kinetičku energiju da mogu da iz K ljuške izbace elektron, shedne čemu na tej ljusci nastaje šupljina koja se popunjava sa viših ljuški, nastaje linijske karakteristične zračenje. Ovake nastale zračenje predstavlja K seriju i čine je zraci  $K_{\alpha}, K_{\beta}$  i  $K_{\gamma}$ . Najverovatniji skok je sa ljuške L na K, shedne čemu je i linija  $K_{\alpha}$ .

Unutar rentgenske cevi mora vladati visoki vakuum, a elektroni se ubrzavaju pomeću visekog napena /reda nekoliko desetina kV/ između A i K. Pri ovome vrlo malo elektrona proizvodi rentgensko zračenje, oko 1% a ostali zagrevaju anodu. Da bi se iz-



sl.2. Kontinualni rentgenski spektar

daleke najvećeg intenziteta u ednesu na verevatna ali slabija zračenja  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$ . Razlika energija koje pesešu elektroni dve susedne ljske jednaka je kvantu emitovanog zračenja:  $h\nu = E_m - E_n$ , pri čemu je  $E_n$  energija elektrona na bližoj ljsci. Ovaj linijski spektar nadovezuje se na kontinualni tako da je kompletan spektar oblika kao na sl.3.

S obzirom da na ljsci L imamo tri veoma bliska energetska nivoa i u skladu sa izbornim pravilima  $K_{\alpha}$  zračenje je dubletne strukture-sastavljenje je iz dve bliske linije  $K_{\alpha_1}$  i  $K_{\alpha_2}$ . Talasne dužine ovih linija zavise od djetične vrste atoma - materije i zato se i naziva karakterističnim zračenjem.

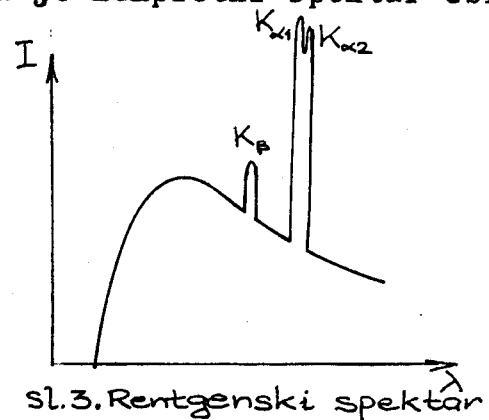
Ova činjenica se naravno koristi za identifikaciju vrste atoma. Ispitivani materijal se bombarduje čime se pobuduju pogodeni atomi i dolazi do emisije karakterističnih zraka. Merenjem njihove talasne dužine vrši se identifikacija elemenata, a merenjem intenziteta zračenja određuje se njihova koncentracija u ispitivanom materijalu 1.3. Interakcija x-zraka sa materijom: Pri interakciji zračenja i materije do slabljenja intenziteta dolazi iz tri razloga:

- stvarne apsorpcije uzrokovane spoljašnjim i unutrašnjim fotoefektom;
- rasejanja;
- ako je energija zraka dovoljno velika/1.02MeV/ dolazi do stvaranja para elektron-pozitron.

Zakon slabljenja je oblika:  $I = I_0 e^{-Md}$  odnosno početni intenzitet opada eksponencijalno sa debijinom apsorbera d pri čemu je  $M$  - linearni koeficijent atenuacije x-zraka. Uzimajući x-zrake manje energije imaćemo da je ovaj koeficijent sastavljen od:  $M = \tau + \delta$ \*, i sem koeficijenata stvarne apsorpcije i rasejanja zavisi i od gustine, talasne dužine i vrste supstance. Da bi se izbegao toliki broj podataka uvedi se maseni koeficijent atenuacije:  $M_m = \frac{M}{S} = \frac{\tau}{S} + \frac{\delta}{S}$ . Množenjem masenog koeficijenta sa masom jednog atoma dobija se atomski koeficijent:  $M_a = \frac{M}{S} \frac{A}{N_A}$ .

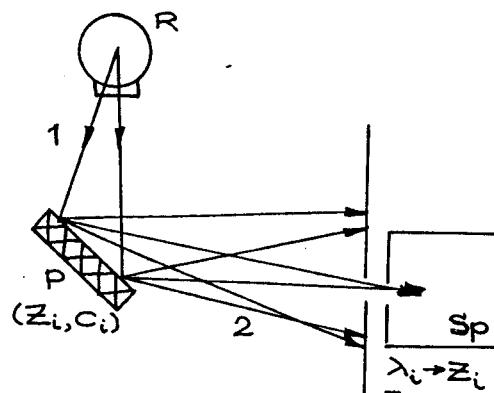
Apsorpcija zavisi i od rednog broja i to:  $\tau \sim Z^3$ , što su atomi većeg broja veća je i apsorpcija. Što su x-zraci "tvrdi"/kraćih talasnih dužina/- što im je veća energija veća im je i predornost.

\*  $\tau$  - koeficijent stvarne apsorpcije,  $\delta$  - koeficijent rasejanja



sl.3. Rentgenski spektar

## 2. Osnovni princip RFA - globalna karakterizacija mogućnosti primene:



SL.4. Osnovna šema RFA  
1 - primarno rentgensko zračenje  
2 - sekundarno rentgensko zračenje ( $\lambda_i, I_i$ )

čenju odlučujući uticaj imaju koncentracije  $c_i$  dotičnih vrsti atoma. Merenju  $\lambda_i$  i  $I_i$  služi spektrometar Sp i ove merenje dozvoljava određivanje  $Z_i$  i  $c_i$  odnosno kvalitativnu i kvantitativnu hemijsku analizu elemenata.

Opisani postupak je fizički osnovan, pošto je karakteristično rentgensko zračenje korišćeno za analizu uzorka pobudjeno spoljašnjim rentgenskim zračenjem/efekt fluorescencije/.

Mogućnosti primene RFA, uslovljene sadašnjim tehničko-metodičkim razvojem, u opštim crtama mogu se okarakterisati sledećim stavkama:

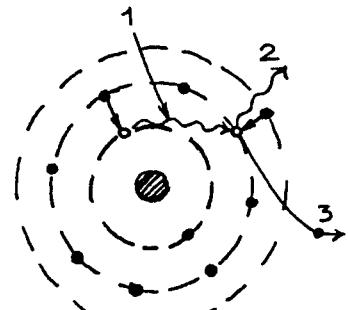
- analiza je moguća u elementarnom opsegu periodnog sistema počev od rednog broja  $Z=9/F//$  u specijalnom slučaju od  $Z=6/C//$ ;
- RFA dozvoljava kvantitativnu analizu u oblasti koncentracija omeđenoj sa donje strane sa  $10^{-2}$  do  $10^{-4}\%$ , dok granica sa gornje strane ne postoji - može se sprovesti do 100%;
- postiže se tačnost analize od  $\frac{\Delta c}{c} = 0.1$  do 0.5%, dok je u oblasti malih koncentracija /od  $10^{-2}$  do  $10^{-4}\%$ /, zbog srazmernosti merenih koncentracija i greške koja se pri teme čini tačnost znatno manja;
- brzina analize je veoma velika, vreme potrebno za merenje jedne elementarne komponente je reča minuta;
- uredaji za analizu mere najčešće neku srednju vrednost sa površine uzorka prečnika približno 40 mm, a zadire se maksimalno od 0.1 do 0.5 mm u unutrašnjost uzorka;
- analiza je moguća na čvrstim, praškastim i tečnim uzorcima.

Praktične spроведење RFA захтева познавање физичких закони-  
тести примарног рентгенског зрачења и његове интеракције са у-  
зроком, као и карактеристичног зрачења које се при овоме јавља  
а срећиво је за елементарни састав узорка/рентгенско флуорес-  
центно зрачење/.

2.1. Интеракција рентгенског зрачења са узорком код RFA: Ако се  
рентгенске зрачење среће са материјем например узорком RFA, до-  
лази до две разлиčите интеракције: фотапсарпције и расејања  
који zajedно дaju tzv. slabljenje.

Да фотапсарпције долази када квanti зрачења који долазе спо-  
ља избацију електрone из атомског ометача/фотоэффект/. Квanti  
рентгенског зрачења захвалијујући својој великој енергији  $E_{\text{qu}}$  могу  
као и брзи електрони изазвати ионизацију унутрашње лјуске атома  
што као последицу има карактеристична рентгенска зрачења. При ово-  
ме се у атомским ометачима одигравају исти процеси и важе исте за-  
кенитести као и код примарног рентгенског зрачења. Услов је:  
 $E_{\text{qu}} \geq E_{\text{ljuške}}$ , што значи да исклучивајуће зрачење мора имати већу  
или управо исту квантну енергију као и зрачење које се побудује  
/односно лјуска/. Карактеристична зрачење ове врсте /при коме је  
зрачење средство побуде/ познате је као рентгенске флуоресцентне  
зрачење а сам догадај као флуоресцентна побуда. На интеракцији  
ове врсте и на одговарајућим карактеристичним компонентама зраче-  
ња срећивих елементима у узорку базира се цела RFA. Анализа се  
обично врши преко K-зрачења за елементе са редним бројем:  $9/\leq Z \leq 56/Ba$ /  
а преко L-зрачења за  $Z > 56$ .

Апсорпциони кофицијент  $\tau$  је мера учењаности процеса фотапсарп-  
ције.  $\tau$  је константа материјала. За карактеризацију учењаности  
појаве рентгенског флуоресцентног зрачења при интеракцији зраче-  
ња са материјом није међутим довољно znati само апсорпциони ко-  
фицијент. Може доћи до tzv. Auger/Оже/-овог ефекта који менја ову  
учењаност а описује следећи slučaj. Кvant који се јавља као по-  
следица ионизације например K-лјуске, може пре напуштања атома да  
унутар njega interaguje sa elektronom iz L ili M-lјуске, ионизују-  
ћи једног од njih i nestaje. Znači, упркос постignutej ионизацији  
K-lјуске, van атома se не показује никакво K зрачење, већ L или M  
зрачење као и један tzv. Augerov elektron. Вероватноћа ovog ефек-  
та zavisi od елемента i različita je za različite lјuske, ona je



sl.5. Šema Augerovog efekta: 1-Rentgenski kvant K-serije; 2-Rentgenski kvant L-serije; 3-Auger-elektron

zaključujemo da jake opadanje  $\omega_K$  sa rednim brojem predstavlja osnovu za postavljanje donje granice elementarne oblasti za RFA i očigledno je moguća samo de  $Z=9/F$ , pri  $Z=9$

$\omega_K$  već iznosi manje od 0.01.

-Rasejanje: Pojavu kada rentgenski zrak pri interakciji sa materijom menja svoj pravac, ali nastavlja da egzistira kao zračenje, nazivamo rasejanjem. Ako je rasejanje koherentno/ $\Delta\lambda=0$ / imame Thomsonovo a kada je talasna dužina pobudenog različita od primarnog zračenja imamo nekoherentno Comptonevo rasejanje. Uba ova procesa javljaju se zajedno međutim, u spektralnom području značajnom za RFA dominira Thomsonovo rasejanje. Mera učestanosti pojave ovog procesa je vec uvedeni koeficijent rasejanja  $\delta$  koji je takođe konstanta materijala i kao takva, iste kao i  $C$  i  $M$ , proporcionalna gustini materijala koji se ozracava. Maseni koeficijent rasejanja  $\delta/\varphi$ , koji je obično manji od  $C/S$ , menja se relativno malo sa promenom rednog broja vrste atoma koji rasejava što ilustruje sledeća tabela, kav i usled promene talasne dužine zračenja.

C/Z=6/	Al/Z=13/	Cu/Z=29/	Ag/Z=49/	Rb/Z=82/
0.18	0.20	0.29	0.47	0.82

Iako je u odnosu na apsorpciju rasejanje malo, ipak je pri RFA uvek prisutno u užorku. Zajedno sa karakterističnim zračenjem nastalim fluorescentnim pobudivanjem obrazuje rasejane zračenje polje sekundarnog zračenja, i obe vrste zračenja padaju u spektrometar Sp. Pošto se pri RFA u prvoj liniji koristi karakteristično fluorescentno zračenje, rasejane zračenje predstavlja smetnju/fen, slepa vrednost ili podnive spektra, i svrsishodno ga je uržati što manjim.

za atome istog rednog broja veća za L-ljuskiku nego za K-ljuskiku, i raste u svakoj ljušci sa rednim brojem. Doprinos ionizacije jedne ljuške koja vodi stvarnom izzračavanju rentgenskih zraka i odgovarajućoj seriji episuje se stepenom korišćenja fluorescencije  $\omega$ , koji pri 100%-noj iskorišćenosti iznosi  $\omega_L$ . Izraz  $1-\omega$  karakteriše tada verovatnoću Auger efekta. Na osnovu tabeli:

Element	$\omega_K/K$ -ljuska/	Element	$\omega_L/L$ -ljuska/
C/Z=6/	0.0009	Ag/Z=47/	0.096
Mg/Z=12/	0.030	Ba/Z=56/	0.152
Cu/Z=29/	0.41	W/Z=74/	0.302
Ag/Z=47/	0.83	Pb/Z=82/	0.391
Ba/Z=56/	0.90	U/Z=92/	0.443

### 3. Osneve aparature za RFA:

3.1. Principska građa jednog uređaja za RFA: Osnovni delovi savremenih uređaja za RFA su:

- jedan intenzivni, stabilni radeći izvor rentgenskog zračenja za pobudivanje fluorescentnog zračenja u uzorku;
- spektrometar za snimanje emisioneg spektra uzorka;
- jedna prateća i vrednujuća elektronika velikih mogućnosti za određivanje intenziteta karakterističnih linija.

Ovome se pridružuje i jedno više ili manje iskorišćeno napajanje uređaja.

Po gradi spektrometara razlikujemo sekvencne i višekanalne uređaje.

Sekvenčni uređaji koriste jedan pedesivi monohromator. Na ovaj način se zračenje svake preizvodenje talasne dužine može u predviđenoj oblasti talasnih dužina odvojiti od ostalog spektra. Monohromator omogućava znači, da se iz mnoštva zračenja/različitih talasnih dužina/ na detektor dovede samo zračenje željene talasne dužine. Za merenje zračenja koristi se na određenoj talasnoj dužini scintilacioni brojač/SZ/ ili jedan pretečni-preporcijski cevni brojač/DZ/ sa edgevarajućom pratećom elektronikom. Sekvenčni uređaji postavljaju se sa prvenstvenim zadatkom analize uzorka sa promenljivim elementarnim sastavom.

Predstavnici ovih varijanti uređaja su automatski RFA VRA-20 i VRA-30 od VEB Carl Zeiss Jena.

Višekanalni uređaji sadrže više/od 30/ monohromatora strogo podešenih na jednu definisanu talasnu dužinu. Broj monohromatora mora biti najmanje onoliki koliki je broj elemenata iz uzorka koji nas interesuju. Svakom monohromatoru se priključuju odvojeni detektori /SZ ili DZ/ i jedna kompletna prateća elektronika za merenje intenziteta. Ovakvi uređaji se koriste u industriji za procesnu kontrolu-tamo gde treba odrediti koncentraciju elemenata u uzorcima koji sadrže stalno iste elemente.

Predstavnici su višekanalni uređaji tipa KRF-18/12-kanala/ i SMR-2/16-kanala/ preizvođača "Burevestnik" iz Leningrada.

Oblast upravljanja uređajima kod jednog automatskog sekvenčnog uređaja je veoma velika. Grubu sliku o ovome daje nam nabranje najvažnijih parametara koji se podešavaju:

- Generator: visoki napon, struja cevi;
- Uzorak: spojna izmena, zatvaranje, unutrašnja promena, rotacija;

-Spektrometar:

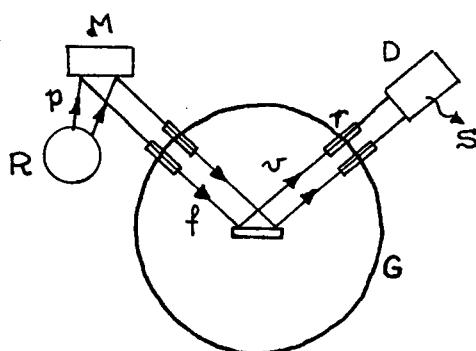
- pregledno merenje pri radu u kracima ili kontinuiranom radu u dotoj 20 eblasti sa zadatom ugaonom brzinom;
- merenje u linijskom maksimumu-na fenu, pri korišćenju proizvejne mnoge linija sa zadatim 2e-vrednostima ili uz samostalno traženje maksimuma;
- merenje sa ili bez oslabljivača intenziteta, vrsta oslabljivača;
- vrsta kolimatora;
- vrsta kristal-analizatora;
- vrsta detektora;

-Prateća elektronika:

- pojačanje;
  - korišćenje diskriminatora ili analizatora, širina kanala;
  - izbor vremena ili impulsa.
- Ovome se pridodaju još i funkcije kao što su regulisanje vakuumskog rezima ili unosjenje i prijem podataka.

Pomoću RFA ispituju se i cvrsti i tečni uzorci. Uzorci se smeštaju u nesače ili se nalaze u kivetama omotanim tankim plastичnim folijama.

3.2. Šematski prikaz jednog uređaja za RFA bi bio prikazan na sl.6.



sl.6. Šema uređaja za RFA

- R-rentgenska cev
- p-pobudjuće primarno rentgensko zračenje
- M-uzorak
- r-sistem rešetke
- f-fluorescentno rentgensko zračenje
- A-kristal analizator
- G-goniometarski krug
- v-reflektovane rentgensko zračenje
- D-detektor
- S-uredaj za registrovanje

Fluorescentne zračenje koje je pobudeno u uzorku pada na kristal analizator. Da bi zračenje bilo paralelno i izbeglo se rasjanje koristi se sistem rešetaka. Kao kristal analizatori koriste

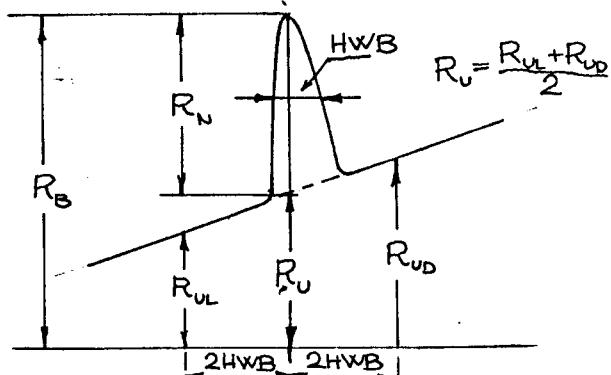
se što veći i pravilniji kristali. Dvostruka vrednost konstante kristalne rešetke  $d$ , ravn koja reflektuje, određuje talasnu dužinu koja se još može detektovati. Što je manje  $2d$  datog kristala uži se interval talasne dužine može ispitivati, ali je unutar njega moć razlaganja veća. Zbog ove kontradikternosti nijedan kristal ne odgovara u potpunosti. Zato se uz uređaj daje nekoliko analizatora/napr. LiF/200/, SiO<sub>2</sub>, EDTT, ADP i dr./

#### 4. Osnovne pretpostavke kvantitativne i kvalitativne analize:

Rentgenski emisioni spektri sadrže podatke potrebne za elementarnu analizu ispitivanog uzorka. Pri kvalitativnoj analizi određuju se uglovi refleksije /  $2\theta$  / dobijene sa površi uzerka kojima se iz tabele pridružuju elementi. Pri identifikaciji linija treba međutim paziti pošto se mogu javiti i refleksi višeg reda  $n$ . Shodno ovome dolazi do nagomilavanja refleksa prveg reda sa talasnom dužinom  $\lambda$  i refleksa drugog i višeg reda sa talasnim dužinama  $\lambda/2$  i  $\lambda/n$ . Nepoželjni refleksi višeg reda mogu se iz razmatranja isključiti elektroničkom diskriminacijom. Siguran dokaz prisustva jednog elementa je tek kada je prisutan sa više linija jedne serije.

Za kvantitativnu analizu moraju se uzeti u obzir i intenziteti spektralnih linija. Oni sadrže informacije o koncentraciji kojem je određeni element zastupljen u uzerku. Obično se vrednovanje intenziteta orijentiše na  $K_{\alpha}$  ili  $L_{\alpha}$  linije. Pri ovome nije neophodno za RFA da se razlaganje tolike pojača da se obe  $K_{\alpha}$  ili  $L_{\alpha}$  linije vide odvojene. Kad elemenata koji se javljaju u vrlo visokim koncentracijama, detektor i prateća elektronika detektuju i linije slabijeg intenziteta  $K_{\beta}$ .

Za merenje intenziteta spektrometar se postavlja na maksimum spektralne linije i meri se brutto impulsna rata  $R$ . Impulsna rata se definise kao broj impulsa  $N$  koje prateća elektronika daje u vremenu  $t$  detektovanja:  $R = N/t$  [imp/s]. Proporcionalna je intenzitetu. Faktor srazmere zavisi u opštem slučaju od geometrije spektrometra, refleksionih mogućnosti kristala kao i od efikasnosti detek-



sl.7. Profil pika sa impulsnim ratama

tera. Znači neodvojiv je od talasne dužine, ali ne i od koncentracije. Impulsna rata po pretpostavci ne može prekoraci maksimalnu koju detektor i prateća elektronika mogu obraditi. Zato se faktor preporcionalnosti može isključiti iz razmatranja.

Pri određivanju koncentracija za neke metode potrebne su nette impulsne rate  $R_N$ , koje pri istom vremenu merenja  $R_B$  i  $R_U$  dobijame kao:  $R_N = R_B - R_U$  - kada se od bruttointenziteta odbije impulsna rata fona. Pošto se impulsna rata fona ne može diretno meriti, najjeftiniji način njegove određivanja je linearna interpolacija leve i desno izmerenih rata / $R_{UL}$ ,  $R_{UR}$ / od maksima spektralne linije.

##### 5. Problemi pri određivanju koncentracija posredstvom RFA:

Glavni zahtev primene RFA je kvantitativna elementarna analiza, pri čemu se koristi veza između intenziteta izabrane spektralne linije i koncentracije. Da bi se metoda prilagodila obradi novih postavki problema, potrebna su uvek tri radna koraka:

- određivanje jednog postupka preparacije za dobijanje kvalitetnih uzorka;
- definisanje optimalnih rentgenskospektarskih uslova merenja
- određivanje veze intenzitet-koncentracija, kao i podataka o intenzitetu i koncentraciji kalibracionog uzorka.

Sva tri koraka imaju uticaj na kvalitet analize. Naročito značenje daje se postupku vrednovanja, doduše pri današnjem stupnju razvoja rentgenskih fluorescentnih uređaja moguće je intenzitet spektralnih linija meriti sa visokom preciznošću, tako da je greška merenja za intenzitet pri sperazumnom vremenu merenja obično manja od 1%. Ova vrednost prenesi se i na određivanje koncentracije i dozvoljava širu primenu.

Najčešće, međutim, postupak vrednovanja fluorescentnog intenziteta nije doveljan sam po sebi da se donese zaključak o koncentraciji elemenata koji se određuju. Fluorescentni intenzitet elemenata koji se određuje posledica je naime interakcije zračenja, koje se u uzorku sreće sa preostalim elementima i samo time i zavisi od sastava uzorka. Ovi procesi interakcije poznati su, pošto se ovde ispoljava matrica uzorka, kao matrični efekti. Ovoj zavisnosti pridaje se i zavisnost fluorescentnog intenziteta od osobina uzorka/strukture preparata, fazne raspodele, raspodele veličine zrna itd./što naročito opaža pri analizi heterogenih uzorka. Osnovno je to da je i veličina i reproduci-

bilnost izmerenog fluorescentnog intenziteta određena osobinama površi uzerka. Ovi detalji razmatraju se kao problemi veličine zrna i površi uzerka.

Fluorescentni intenzitet jednog elementa u uzerku ne zavisi samo od njegove koncentracije, njegovih fizičkih osobina /apserpcionih mogućnosti i rasejanja, fluorescentnog iskorišćenja itd./ i zračenja korišćenog za pobudu, već i od koncentracije i osobina pratećih elemenata. Ovaj uticaj pratećih elemenata ispoljava se na različite načine i razlikujemo matične efekte koji su posledica selektivnog slabljenja i one koji su posledica dodatne pobude usled pratećih elemenata.

6. Praškasti uzorci: Priprema mernih uzoraka od praškastih materijala spadaju u najteže zadatke RFA. Iako ova tehnika spada u najstarije, ona daje reproducibilne rezultate samo pri striktnom pridržavanju svim uslovima pripreme uzerka.

Pri pažljivoj preparaciji varijacioni koeficijenti dostižu vrednost od 1 do 5% i pri rutinskom radu. Vrednovanje merenja praškastih uzoraka mora odrazavati heterogenu strukturu praškastog uzerka dovoljno dobro i brzo pri analitičkim proračunima. Zato kalibracioni uzerci i uzerci analize meraju biti vrlo slični po svojoj mineraloškoj i atomskoj građi.

Pri pravljenju praškastih uzoraka treba imati u vidu uticaj veličine zrna, njihove raspodele i faznog sastava materijala. Fineća zrna koja je potrebna za dobru analizu/kada su varijacioni koeficijenti rasipanja mernih vrednosti  $< 1\%$ / znatno zavisi od elemenata koji se odreduju. Pri kvantitativnom određivanju elemenata rednog broja manjeg od 14 potrebna je finoća zrna ispod  $1 \mu\text{m}$  da bi se intenziteti mogli meriti nezavisno od veličine zrna.

Fino mlevenje, koje daje konstantne reproducibilne veličine zrna zahteva česte dodatak odvojenog sredstva. Kao ovakva sredstva koriste se homomelekularni alkoholi, trietanolamin, sirćetna kiselina, freon, grafit i druge supstance. Vrsta i količina dodataka određuje se eksperimentalno.

Pri dobijanju dobrog praškastog materijala sa određenim spektrom zrna nailazimo na brojne teškoće. Najjednostavniji slučaj je kada imamo uzerak kristalnog ili amorfног materijala jedne faze. Celishedna finoća i raspodela zrna koja se dobija mlevenjem zavisi od bazne veličine zrna/zrnatosti/, čvrsteće,

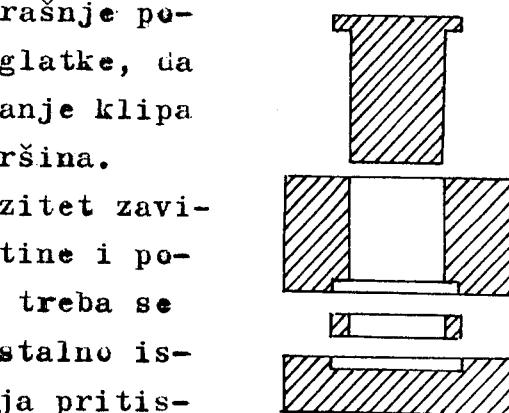
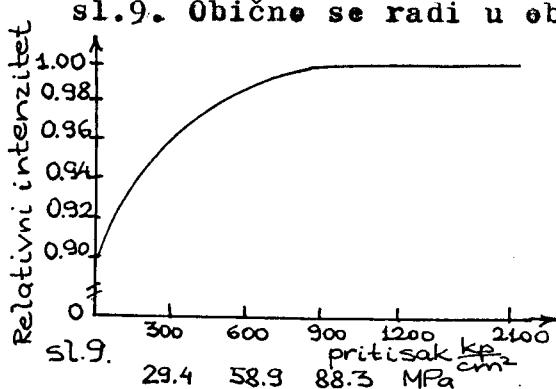
krtešti i cepljivosti uzorka.

Pri mlevenju može se javiti i čitav niz neželjenih reakcija, pre svega oksidacioni procesi - uzimanje  $\text{CO}_2$  iz vazouha i higroskopnost.

6.1. Presevani uzerci bez vezivnog sredstva: Da li se neki materijal može preseovati zavisi od njegove čvrstoće i spektra zrna. Često je da bi se povećala mehanička stabilnost presevanih formi potrebno koristiti pomoćna sredstva kao što su felije, poklopci i prstenovi.

Prese su obično načinjene od kaljenog čelika kao i pomoćna sredstva odgovarajućeg oblika. Pri korišćenju treba paziti na to da polirane unutrašnje površine uvek estanu čiste i glatke, da bi se postiglo čvrste naleganje klipa prese i glatkost mernih površina.

Pošto fluorescentni intenzitet zavisi od strukture površi, gustine i poroznosti presevane tablette, treba se pri presevanju pridržavati stalno istog režima. Brzina postizanja pritiska, a pre svega visina maksimalnog pritiska mora se odrediti prethodnim ispitivanjima. Najčešće zavisnost između pritiska prese i fluorescentnog intenziteta zadržava tipični tok prikazan na



sl. 8. Matrica za presevanje  
1-klip; 2-cilindar  
3-plastični ili metalni  
prsten; 4-postolje

Zavisnost je za elemente manjeg rednog broja jača nego za elemente sa višim.

Praškasti uzerci presevani bez vezivnog sredstva skloni su nepravilnostima i krunjenju.

Procesom tabletiranja, međutim, bez vezivnog sredstva ne smanjuju se prednosti analize. Korišćenjem ove tehnike zadržavaju se specifičnosti vezane za uređaj i uzorak pri određivanju elementa.

7. Izvori grešaka u RFA; Ocena postupka analize i izbor optimalnih numeričkih uslova:

7.1. Sistematske i slučajne greške u RFA: Sistematska odstupanja od stvarnih vrednosti kod RFA uzrekuju sledeći faktori:  
-greške u određivanju hemijskog sastava kalibracionog uzorka;  
-razlike u veličini zrna i osobinama površinskih slojeva između kalibracionih i uzeraka analize;  
-uticaji kroz matrične razlike.

Eksperimentalnim i računskim metodama mogu se eviti izvori grešaka umanjiti pa čak i odstraniti.

Slučajna odstupanja rentgensko-spektrometrijskih rezultata uzrekuju sledeći faktori:

- statistika impulsa,
- nestabilnost primarnog intenziteta, spektrometra i prateće elektronike,
- nesigurnosti pri grafičkom prikazivanju merenja intenziteta.

Za razliku od sistematskih slučajne greške se ne mogu izbjeći u potpunosti. Mogu se samo, za svaku analizu posebno, minimizirati. One se osim tega mogu vrednosne obuhvatiti putem statističkih metoda.

Jedan od zadataka analitičara pri obradi rentgensko-spektrometrijskog postupka sastoji se u tome da se isključe sistematske greške, a da se izberu optimalnih aparatorskih uslova slučajne smanje kolike je te potrebne.

7.2. Statistički parametri za određivanje slučajnih grešaka: Neka je za određivanje elementa izvršeno n uporednih određivanja, znači u statističkom smislu radi se o slučajnom uzorku obima n. Svake vrednosne određivanje je realizacija jednog dogadaja/merenje/. Ako je obim skupa slučajnih dogadaja dovoljno velik, vrednosti merenja se uređuju u skladu sa svojim verovatnoćama pojavljivanja. Zadržava se jedna raspodela verovatnoća koja se može opisati funkcijom gustine. Pri brojačkim postupcima, kojima pripada i RFA, odgovarajuća funkcija gustine je tzv. Poisson-ova raspredela:  $y = \frac{M^x e^{-M}}{x!}$  /7.1/ koja se karakteriše samo vrednošću M.\*

Standardna devijacija je tada:  $\sigma = \sqrt{M}$  /7.2/. Rastom  $M/M > 15$ / Poisson-ova raspredela prelazi u normalnu. Parametri normalne raspredеле M i σ daju se približno proceniti na osnovu jednog slu-

\* M - stvarna vrednost;

čajneg uzerka obima n. Prečenjene vrednosti se prikazuju kao srednja vrednost  $\bar{x}$  za parametar  $\mu$  / i standardna devijacija S / za parametar  $\sigma$  /:  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ ;  $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} / 7.3/$

Pošte se standardna devijacija S odnesi na srednju vrednost  $\bar{x}$ , delazimo de varijacionih koeficijenata:  $V = S/\bar{x}$ ;  $V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$ . Brojne vrednosti standardne devijacije S ili varijacionih koeficijenata V karakterišu slučajne greške postupka analize.

Analitičar u praksi najčešće ne može izvesti puno uporednih određivanja na jednom uzerku. Standardna devijacija S može se izračunati i iz jednog niza povezanih uzeraka na kojima se vrši samo mali broj uporednih određivanja:  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n-m}} / 7.4/$  /broj uzeraka je m, n-broj ukupno izvedenih određivanja,  $\bar{x}_j$ -srednja vrednost uzerka j,  $x_{ji}$ -i-to određivanje j-teg uzerka/.

Debijanje slučajne greške pojedinačne vrednosti zahteva sa-glasnost verovatnoća P. Analitičar bi davanjem slučajnih grešaka pokazao unutar kojeg područja se ponavljaju određene pojedinačne ili srednje vrednosti sa visokom verovatnocom. Kao zadovoljavajuća vrednost verovatnoće u praksi se smatra vrednost od  $0.95 \approx 95\%$ .

Oblasti poverenja  $\Delta x$  /za pojedinačne vrednosti/ odnosne  $\Delta \bar{x}$  /za srednje vrednosti/ daju se pri poznatoj standardnoj devijaci S sledećim jednačinama:  $\Delta x = S \cdot t/P, f/$ , i:  $\Delta \bar{x} = \frac{S \cdot t/P, f/}{\sqrt{n}} / 7.5/$  /t/P, f/-tablična vrednost Studentove raspodele, P-verovatnoća, f-broj stepeni slobode, n-broj uporednih određivanja pri načenju  $\bar{x}$ .

Pred statistike brejača i nestabilnosti spektrometra povećanju ukupne slučajne greške jednog spektrometrijskog uzerka

deprinesi i način vrednovanja merenja. Mora se znači paziti na egzaktne iste pripremu kalibracionih i uzeraka analize. Način vrednovanja utiče preko neodređenosti grafičkog predstavljanja rezultata na slučajne greške, najmanje su za kalibracionu pravu sa nagibem od  $45^\circ$ .

7.3. Određivanje stabilnosti uređaja rentgenskih spektrometara: Podeli preizvedača e stabilizaciji struje i napona pri pobudi ili e reproducibilnosti pozicioniranja ugla spektrometra ne dopuštaju nikakve direktnе zaključke e stvarnoj radnoj sposobnosti i stabilnosti sistema, što uslovjava testiranje sposob-

nesti i funkcija, što opet služi prepoznavanju smetnji pri radu.

Ponevlijenim merenjem jednog oglednog uzerka pod istim uslovima održava se konstantnom greška impulsne statistike i isključuje greška usled pripreme uzerka. Korišćeni uzerak mora sam toga biti i mehanički i hemijski stabilan.

Iz drifta rezultata sledi trenutak od kog je održavanje stabilnosti spektrometrijskog sistema optimalno. U opštem slučaju se ovo stanje kod savremenih uređaja ostiže za 2-3 sata.

**7.4. Veličine za vrednovanje postupka RFA:** To su standardne devijacije određene iz ostatnog rasipanja i granice određivanja, kao i podaci o dozvoljenom trajanju i radnim gubicima rentgenskospektrometrijskog postupka.

Između koncentracije  $c$  i intenziteta  $I$  postoji veza oblika:  $c=f/I$ . U praksi se prvo vrši određivanje funkcije  $f/I$  na uzerku poznatog sastava/kalibracija postupka/, a zatim se iz izmerenog intenziteta preko ove funkcije uspešne računaju vrednosti koncentracije nepoznatog uzerka. Iz razloga jednostavnosti predlaže se određivanje standardne devijacije  $\bar{S}$  postupka iz ostatnog rasipanja  $\bar{S}^2$ /disperzije/ koja se računa iz:  $\bar{S}^2 = \frac{\sum(c_i - c')^2}{n-p}$ ,  $c_i$ -koncentracija kalibracionih uzeraka,  $c'$ -uporednim računom određene koncentracije kalibracionih uzeraka, n-broj upotrebljenih kalibracionih uzeraka, p-broj koeficijenata kalibracione funkcije/. Kroz ostanje rasipanje-disperziju  $\bar{S}^2$  obuhvataju i slučajne i sistematske greške:

- impulsnostatistička kolobanja;
- nepravilnosti preparacije uzeraka;
- slučajne greške pri hemijskoj analizi kalibracionih uzeraka;
- nekorigovani matrični uticaji;
- nestabilnost intenziteta pobudujućeg primarnog zračenja.

**7.5. Impulsnostatističke greške i izbor optimalnih uslova brojanja: Razlikujemo:**

- Merenja sa odabranim vremenom brojanja: Pri ovakovom merenju bivaju brojni impulsi koji se javljaju za vreme t. Skup impulsa N služi za dalje vrednovanje. U mnogim slučajevima kada



se vreme t uzima u obzir radi se o impulsnim ratama R:  $R = \frac{N}{t} / \text{imp/s} /$ .

- Merenja sa izberom broja impulsa: Pri merenju sa izberom impulsa vrši se njihove brojanje sve dok se ne dostigne izabrani skup impulsa N. Vreme t potrebno za njegovo brojanje služi za dalje vrednevanje:  $T = \frac{t}{N} / \text{s/imp} /$ .

Sledeća tabela sadrži merne veličine koje se koriste u RFA i standardne devijacije brutte intenziteta koje daje impulsna statistika:

Izberena vrsta	Merna veličina	Standardna devijacija
Izber vremena	Skup impulsa N	$S_N = \sqrt{N}$
	Impulsna rata R	$S_R = \sqrt{N} / t$
Izber impulsa	Vreme merenja t za N impulsa	$S_T = \frac{T}{\sqrt{N}}$

Vrste izbora, merne veličine i standardne devijacije  
Varijacioni koeficijenti daju za sve merne veličine istu  
vrednost:  $V_{N,R,T} = \frac{1}{\sqrt{N}} 100\% /$ .

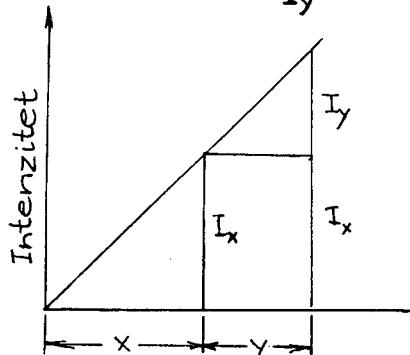
Nette intenziteti se u opštem slučaju koriste samo gde se intenziteti fena odražavaju na rezultate analize geteve kao smetnja. U ovim slučajevima se izmereni brutte intenzitet umanjuje za deprivaciju fena. Za razliku intenziteta dobija se na osnovu pravila o gomilanju greške na jednom mestu kao standardna devijacija:  $S_R = \sqrt{\frac{R_B - R_U}{t_B}} / 7.7 /$  /  $R_B$ -brutte impulsna rata,  $R_U$ -rata intenziteta fena,  $t_B$ -vreme brojanja brutteimpulsa,  $t_U$ -vreme brojanja fena/. Varijacioni koeficijent iznosi:  $V_R = \sqrt{\frac{R_B - R_U}{t_B - t_U}} / 7.8 /$  Minimalnej impulsnestatističkoj grešci odgovara ednos vremena brojanja  $t_B$  i  $t_U$ :  $\frac{t_B}{t_U} = \sqrt{\frac{R_B}{R_U}} / 7.9 /$  / optimalni ednos vremena brojanja/.

Ako je intenzitet fena ,što u opštem slučaju i jeste, mali u odnosu na brutte intenzitet dobijamo pri merenju sa izberom vremena, pri istom vremenu merenja za brutte i fenski intenzitet veće impulsnestatističke greške nego pri optimalnom odnosu vremena brojanja. Merenje sa izberom impulsa nije, što se tiče standardne devijacije, optimalne. Pri ovom je brutte-intenzitet meren za kraće a fenski za duže vreme. Na osnovu ovoga sledi za standardne devijacije:  $S_{R,op} < S_{R,t} < S_{R,imp} / S_{R,op}$ -standardna devijacija za impulsnu ratu pri optimalnom odnosu vremena brojanja,  $S_{R,t}$ -standardna devijacija za impulsnu ratu pri merenju sa izberom vremenom,  $S_{R,imp}$ -standardna devijacija za impulsnu ratu pri merenju sa izberom impulsa/.

**8. Adicienna metoda:** Da bi se jednostavnost postupka i univerzalnost RFA za sve elemente višeg rednog broja znatnije keristila, mera se vredovanje neizostavno sastojati od pravljenja kalibracionih krivih i standardnih/kalibracionih/ uzeraka i epsežnog hemijskog i računskog posla.

Istraživanja započeta sa ovim ciljem treba pre svega da pokažu upotrebljivost adicienne metode. Pri ovom radnom postupku se na jednom analizacionom uzerku nalazi jedna merena veličina  $I_x$  proporcionalna određenoj količini x nekog elementa, pri čemu se meri intenzitet karakterističnog fluorescentnog zračenja elementa. Jednom drugom uzerku sa istom količinom supstance dodaje se poznata količina y elementa koji se odreduje/"preparat sa dodatkom"/ i nalazi se ponevne intenzitet odgovarajućeg fluorescentnog zračenja koji je sada iznesi  $I_x + I_y$ . Iz razlike merenih veličina može se na osnovu dodata količine doći do zaključka o sadržaju uzerka analize.

Jednačina:  $x = \frac{y}{I_y} I_x / 8.1$  lako je razumljiva na osnovu sl.10.



sl.10. koncentracija

Metoda kalibracionog dodavanja je u principu skraćeni postupak za nalaženje jedne kalibracione vrednosti, koja mora biti u saglasnosti sa postupkom koji se odnosi na prethodno određenu kalibracionu krivu.

Važenje kalibracione krive verifikovane je tek, kada su merenja na supstanci koja se analizira pod istim i jednakim uslovima. Pošto na rezultat utiče više faktora izložene je često teško estvariti. U tim slučajevima adicienna metoda debija prednost nad kalibracionom krivom, pošto ona merne veličine nalazi pod istim uslovima, kao što se i predlaže u sprevedenoj analizi.

I za RFA se predlaže upravo adicienna metoda, mada je njena primena retka pošto je zahtevna-iziskuje vrlo tačno merenje. Sa slike je očigledno da je adicienna metoda primenljiva samo onda kada između koncentracije elemenata i intenziteta njihovog fluorescentnog zračenja postoji striktna linearna veza.

Dalje se zahteva da se egzaktne određeni osnovni nivo-fen eduzme od mernih vrednosti, čime se prava vrednovanja sreće sa koordinatnim početkom.

Ove uslove za presevani prašak nije teško ispuniti. Visoka reproducibilnost merenja, koja je jedan od uslova za uspešnu primenu adicione metode, može se postići same na preparatu egzaktne reproducibilnosti, hemogenosti i površinskih osobina.

Da bi se naše određivanje jednog elementa u solima, legurama, silikatima i ostalim čvrstim supstancama moglo izvesti pomoću adicione metode, one se najčešće prevode kroz beraxni rastep. Velike prednosti beraxnih rastopa, koji stvaraju geteve sva jedinjenja tvoreći jedan homogen, čvrst rastep, keriste se često kod RFA.

Da bi mogli sprevesti analizu adicionem metodom potrebne su nam sledeće tri vrednosti:

- 1/  $I_{x+u}$ -brutto intenzitet uzerka analize A;
- 2/  $I_{x+y+u}$ -brutto intenzitet uzerka sa uodatkom D;
- 3/  $I_u$  -intenzitet osnovnog nivea/fena/.

Pri ovome se svaka od veličina meri više puta, pa se za svaki intenzitet može izračunati standardna devijacija. Tako-zvani faktor greške f debija se kao srednja vrednost ove tri standardne devijacije po sledećoj definisanoj jednačini:

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

Ovime se za moguća odstupanja debijaju sledeći apsolutni iznesi za merne vrednosti: 1/  $\pm f I_{x+u}$  za A

$$2/ \pm f I_{x+y+u} \text{ za D}$$

$$3/ \pm f I_u \text{ za fen}$$

Izračunavanje rezultata analize vršimo zamenom mernih vrednosti u jednaciu:

$$x = \frac{I_{x+u} - I_u}{I_{x+y+u} - I_{x+u}} \cdot y / 8.2 /$$

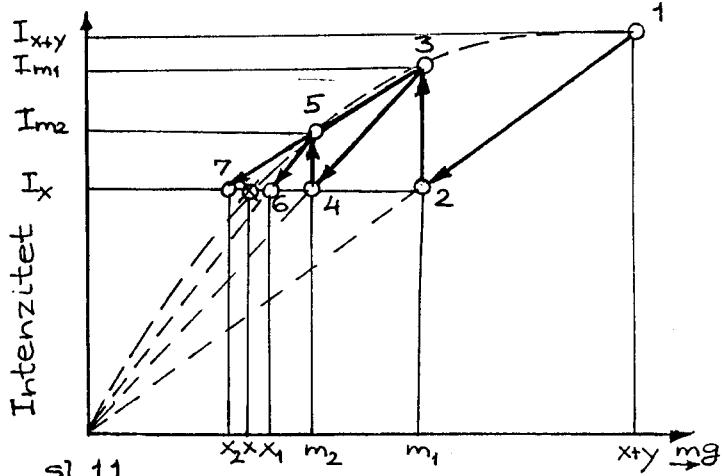
Očigledna vrednost x-a najčešće odstupa od stvarne vrednosti analize kada su vrednosti u brojcu jednacine veće i istevremeno imenec manji i obrnute. Kada se obračunaju apsolutne greške mernih vrednosti:  $\pm f I_{x+u}$ ,  $\pm f I_{x+y+u}$  i  $\pm f I_u$ , treba se na račun x-a obračunati sledeća percentualna greska:

$$F_x = \frac{2f / I_{x+y} I_x + I_{x+y} I_u / 100 \%}{1 - f / I_{x+y} I_x - 1 - f / I_x^2 - 2f I_x I_u}$$

Pri merenju intenziteta nalazi se standardna devijacija mernih vrednosti a time i faktor greške  $f$  koji spadaju u statističke greške. Statistička greška za jednu standardnu devijaciju je:  $\sigma_{stat} = \sqrt{N}$ , za  $N$  izbrojanih impulsa. Instrumentalne greške su uprkos visokom stepenu stabilizacije izazvane pomeranjima napajanja - znači  $I_{x+y}$ ,  $I_{x+y+u}$  i  $I_u$  nije bezuslovno egzaktne ista. Ako se, međutim, za broj impulsa koji se registruje izabere dovoljne velike broj, time se statistička greška održava malem, a standardne devijacije sve tri merne vrednosti približne istima. Faktor  $f$  formiramo iz srednje vrednosti triju standardnih devijacija.

Za istevremene određivanje više elemenata pomoću adicione metode - za jednu skupnu analizu može se sem određivanja ovih elemenata pojedinačne, na opisani nacin, primeniti sledeći postupak.

Pravi se beraxni rastep koji sadrži odmerenu količinu analizirane supstance i jedan drugi rastep koji sem iste količine supstance sadrži i dodatak poznate količine  $y$  svakog elementa koji se odreduje /preparat sa dodatkom/. Intenzitet karakterističnog zračenja elemenata meri se kako na preparatu analize, tako i na preparatu sa dodatkom i zadržavaju se, nakon oduzimanja fona, vrednosti  $I_x$  i  $I_{x+y}$ . Odavde se po principu adicione metode /tačka preseka 2 na sl.11/ izračunava vrednost  $m_1$  /napr. u mg/ za količinu elementa prisutnog u preparatu analize. Ako se istevremeno daju i drugi elementi, zadržana vrednost ver-



vatno ne odgovara pravom sadržaju uzorka analize. Zato ćemo tek odredenu količinu  $m_1$  elementa /i odgovarajuće količine  $m_{1a}, m_{1b}, \dots$  drugih elemenata/ učiniti pogodnom u obliku jednog jedinjenja tog elementa i pripremiti topljenjem sa be-

raxem "kalibracioni preparat 1", na kojem se meri intenzitet  $I_{m_1}$ , koji odstupa od  $I_x$ /tačka 3 na sl.11/ i koji vrednevan na osnovu principa adicione metode iz tačke preseka 4 daje vrednost  $m_2$ . Odmeravanjem ovih količina zajedno sa na isti način korigovanim dodacima ostalih elemenata u jedan nevi rastep beraxa, dobija se "kalibracioni preparat 2", čiji je sastav vrlo sličan preparatu analize, tako da vrednovanje intenziteta  $I_{m_2}$  izmerenog na njemu daje, po principu adicione metode, već u dobroj aproksimaciji stvarnu vrednost  $x$ . Dali je aproksimacija dobra vidi se po tome, što se vrednovanjem ova izmerena intenziteta  $I_{m_1}$  i  $I_{m_2}$  konstrukcijom jedne prave kroz tačke 3 i 5/na sl.11/ traženjem presečne tačke 7 dobija se jedna druga vrednost  $x_2$  koja mora biti nešto manja od  $x_1$ . Tada kriva intenzitet-koncentracija ima oblik kao na sl.11. U tom slučaju tražena vrednost  $x$  leži između ovih dveju vrednosti.

## EKSPERIMENTALNI DEO RADA:

Radi formulisanja zadatka diplomskega rada, sa ciljem dalje afirmacije adicione metode, prvi korak je morao biti jedna kvalitativna analiza-snimanje spektra datog uzerka zemljišta. Postupak spremanja uzerka olakšan je time što se dobro usitnjena zemlja da bez ikakvih vezivnih sredstava presevati. Za pravljenje tzv. užeračkih "tableta" koristi se jedna mala hidraulična presa čije su dimenzije kalupa podešene tako da se dobija presevanjem užeračka "tableta" glatkog površine i prečnika koji odgovara prečniku cilindričnih nesača kojima se užerak unosi u spektrometer. Presevanje uzerka vrši se pod pritiskom od  $150 \text{ kp/cm}^2$  - $14.7 \text{ MPa}$ , a maksimalni koji se može ostvariti evem presom je:  $250 \text{ kp/cm}^2$ - $23.7 \text{ MPa}$ .

Dobijeni spektar 1. sniman je pod sledećim eksperimentalnim uslovima: - napon, struja : $40 \text{ kV}$ ,  $20 \text{ mA}$  ;  
- kristal analizator: LiF/200/ ;  
- ugaona brzina detektera:  $2^\circ/\text{min}$  ;  
- brejač: pretečni-preoperacionalni i scintilacioni ;  
- osetljivost pisača:  $1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

U daljem razmatranju će eksperimentalni uslovi snimanja spektara i merenja biti uvek navedeni ovim istim redosledom.

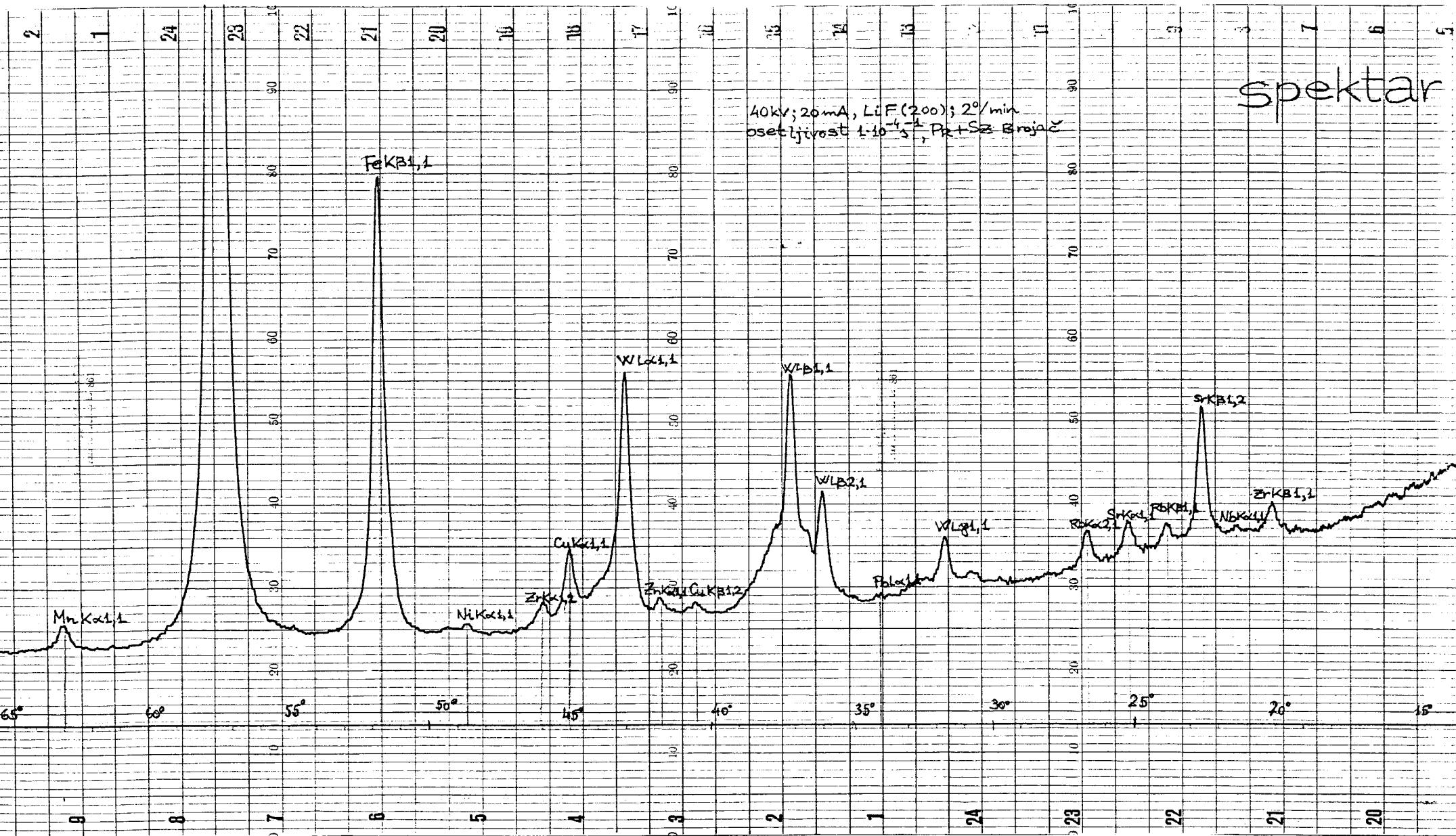
Na užerku karbonatnog černezemata uzeteg sa dubine 0-30cm u ekolini Bačkog Petrevca ciji su posebni podaci: pH vrednosti u 1 molu KCl 7.09, a u vedi 7.86;  $\text{CaCO}_3$ -2.18%, humusa -2.43%, azota -0.16%, a sadržaj  $\text{P}_2\text{O}_5$  koji biljke mogu lako crpeti je 31.8 a  $\text{K}_2\text{O}$  -27.0 mg po 100g zemljišta; snimili smo spektar 1. čiju analizu dajemo tabelom 1.

Karbonatni černezem je inače najrasprestranjeniji tip tla u SAPV.

Što se tiče elemenata koji mogu biti prisutni u nekom zemljištu sa biološkog stanovišta najvažniji su :

- za biljke : Fe, Mn, Zn, Cu, B, Ce, Mo ;
- za životinje : Se ;
- i sa stanovišta zaštite čovekove sredine sledeći teksični elementi : Pb, Cd, As, Hg, Ni .

Očigledno da smo pri uradenoj analizi registrovali značajnije prisustvo : Pb, Cu, Ni, Fe, Mn i Zn. Za zadatak kvanti-



\*FD: 1-4

DBNR OZ 2THETA K C N A VOR D P PWA  
D 001: 25 062.85 4 1 1 2 050 3 2 2 Mn -  
D 002: 28 048.55 4 1 1 2 050 3 2 2 Ni  
D 003: 30 041.65 4 1 1 2 050 3 2 2 Zn  
D 004: 82 033.85 4 1 1 2 050 2 2 2 Pb

\*FR: 1-4

MBNR A ZAHL W-STEP W-WEIT

M 001: W 3 0.01 0.2  
M 002: W 3 0.01 0.2  
M 003: W 3 0.01 0.2  
M 004: W 3 0.01 0.2

\*MM: 1 Mn

OG:

,0028520)0028873,0029424)0029822,0030094)0030157,0030410,0030628  
,0030692,0030980,0030933,0030917,0030161x

\*MM: 2 62.94°

OG: Ni

,0027228,0027499,0027860,0028188,0028228,0028376,0028781,0028532  
,0028769,0028750,0028526,0028169,0028058,0027853x 48.61°

\*MM: 3 Zn

OG:

,0061525,0062572,0064070,0065241,0065938,0067211,0067771,0068610  
,0068992,0069166,0069066,0068479x

\*MM: 4

OG:  $2\theta = 33.92^\circ$  Pb

,0004595,0004669,0004804,0004661,0004679,0004671,0004582,0004709  
,0004732,0004637,0004601x

\*FD: 1

DBNR OZ 2THETA K C N A VOR D P PWA

D 001: 26 051.60 4 1 1 2 010 3 2 2

\*FR: 1

MBNR A ZAHL W-STEP W-WEIT

M 001: W 2 0.01 0.2

\*MM: 1

OG:  $Fe: 2\theta(K_\alpha) = 51.70^\circ$

,0102593,0106053,0107902,0112016,0114993,0117628,0119463,0120978  
,00122897,0123719,0124369,0123797,0122777,0122381x

tativne analize uzećemo dakle sve elemente sa izuzetkom Cu koji ne analiziramo pošto ga imamo dosta u karakterističnom zracenju rentgenske cevi.

Element	Linija	Red refleksije	Ugao / °t	Ugao / °e
Zr	K $\alpha$ 1,2	1	45.94	46.1
	K $\beta$ 1	1	46.19 20.05	20.1
Sr	K $\alpha$ 1	1	25.09	25.1
	K $\beta$ 1	2	22.42	22.5
Rb	K $\alpha$ 2	1	26.70	26.6
	K $\beta$ 1,3	1	23.75	23.7
Nb	K $\alpha$ 1	1	21.38	21.4
<hr/>				
Pb	L $\alpha$ 1	1	33.92	34.0
Zn	K $\alpha$ 1,2	1	41.74	41.7
Cu	K $\alpha$ 1	1	45.05	45.1
	K $\beta$ 1,2	1	40.44 40.10	40.5
Ni	K $\alpha$ 2,1	1	48.61	48.7
	K $\beta$ 1	1	48.74	
Fe	K $\alpha$ 1,2	1	57.45	57.4
	K $\beta$ 1	1	57.58 51.72	51.7
Mn	K $\alpha$ 1	1	62.91	63.0

Tabela 1.

Znači, kao zadatak rada formulišeme: Kvantitativno određivanje sadržaja Pb, Zn, Ni, Fe i Mn aditivnom metodom u različitim tipovima zemljišta.

Nakon konkretizacije zadatka, pomoću precesnog računara tipa Rebetren KSR4100 koji je vezan sa uređajem za RFA izvršeno je pozicioniranje maksimuma spektralnih linija edgevarajućih elemenata. Kao što se vidi iz prileženog listinga koji je izbacio linijski teleprinter maksimume svih elemenata treba tražiti pri položajima genometra od:

- 33.92° za Pb
- 41.74° za Zn
- 48.61° za Ni
- 51.70° za Fe
- 62.94° za Mn

Pri ovim položajima dobijeni su najveći odabrojiji.

Ugleve pri kojima će se meriti feni odredili smo grafički sa spektra 2. dobijenog sa kalibracionog uzerka I. Fen se meri

\* Indeksi t i e označavaju tablične i opservirane vrednosti.

na dva mesta, leve i desne, simetrične u odnosu na liniju maksimuma. Veći problem predstavlja jedino nalaženje fena za pik Zn pošto se na njega nadovezuje jedan veliki pik W - pozadinske zračenje, tako da se fen za zn meri ekstrapolacijom u jednom širem ugaonem intervalu. Uglevi na kojima će se pri kvantitativnoj analizi snimati intenziteti  $I_F$  - fena biće respektivno za elemente koji se određuju:

- za Pb na  $33.4^\circ$  i  $34.44^\circ$
- za Zn na  $33.4^\circ$  i  $50.08^\circ$
- za Ni na  $47.3^\circ$  i  $49.92^\circ$
- za Fe na  $50.0^\circ$  i  $53.4^\circ$
- za Mn na  $62.0^\circ$  i  $63.88^\circ$

Sledeći korak bio je izbor stohiometrijskih jedinjenja ovih elemenata koje bi koristili u pravljenju preparata sa datkom. Radi što bolje homogenizacije pri mešanju ovih jedinjenja sa uzerkom, nakon odmeravanja odgovarajućih količina, dodavaćemo smeši vodu i te destilevanu, pa je stoga potrebno da ova jedinjenja budu rastvorljiva u vodi.

Ravnajući se ovim kriterijumom uzeli smo sledeća jedinjenja:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Merck, Art.7398)  
 $\text{ZnCl}_2$  (Kemika, -)  
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Art.6721)  
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Art.3965)  
i  $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

Potrebno je izračunati precentualni sadržaj elemenata koji se određuju u navedenim jedinjenjima:

$$A_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 207.19 + 2 \cdot (14.007 + 3 \cdot 15.999) = 331.198$$

$$C_{\text{Pb}\%} = \frac{207.19}{331.20} \cdot 100 = 62.558\% ;$$

$$A_{\text{ZnCl}_2} = 65.37 + 2 \cdot 35.453 = 136.28$$

$$C_{\text{Zn}\%} = \frac{65.37}{136.28} \cdot 100 = 47.967\% ;$$

$$A_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 58.71 + 2 \cdot (14.007 + 3 \cdot 15.999) + 6 \cdot 2.016 + 15.999 = 290.81$$

$$C_{\text{Ni}\%} = \frac{58.71}{290.81} \cdot 100 = 20.19\% ;$$

$$A_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 55.847 + 32.064 + 4 \cdot 15.999 + 7 \cdot (2.016 + 15.999) = 476.447$$

$$C_{Fe\%} = \frac{55.847}{476.447} \cdot 100 = 11.72\% ;$$

$$A_{MnSO_4 \cdot 1H_2O} = 54.938 + 32.064 + 4 \cdot 15.999 + 18.015 = 169.013$$

$$C_{Mn\%} = \frac{54.938}{169.013} \cdot 100 = 32.505\% .$$

Pitanje je međutim, bez nekog predznanja o hemijskom sadržaju tla, kolike količine ovih jedinjenja odmeriti pri spravljanju preparata sa dodatkom. Kaš erijentir poslužila nam je tabela 2. preuzeta iz literature. \*(5/)

Element	Normalni		Tolerantni
		sadržaj / ppm /	sadržaj / ppm /
arsen	As	2-20	20
berilijum	Be	1-5	10
eleve	Pb	0.1-20	100
ber	B	5-30	25
brom	Br	1-10	10
kadmijum	Cd	0.1-1	5
hrom	Cr	10-50	100
fluor	F	50-200	200
kobalt	Co	1-10	50
bakar	Cu	5-20	100
melibden	Mo	1-5	5
nikal	Ni	10-50	50
živa	Hg	0.1-1	5
seLEN	Se	0.1-5	10
vanadijum	V	10-100	50
cink	Zn	10-50	300
antimon	Sn	1-20	50

Tabela 2. Normalni i tolerantni ukupni sadržaji nekih elemenata u kultivisanim zemljištima

Pri spravljanju prvog preparata sa dodatkom odmerene su količine navedenih jedinjenja koje povećavaju koncentracije već prisutne u uzerku analize u zemljištu za sledeće iznese: za Pb: 0.012%

za Zn: 0.035%

za Ni: 0.010%

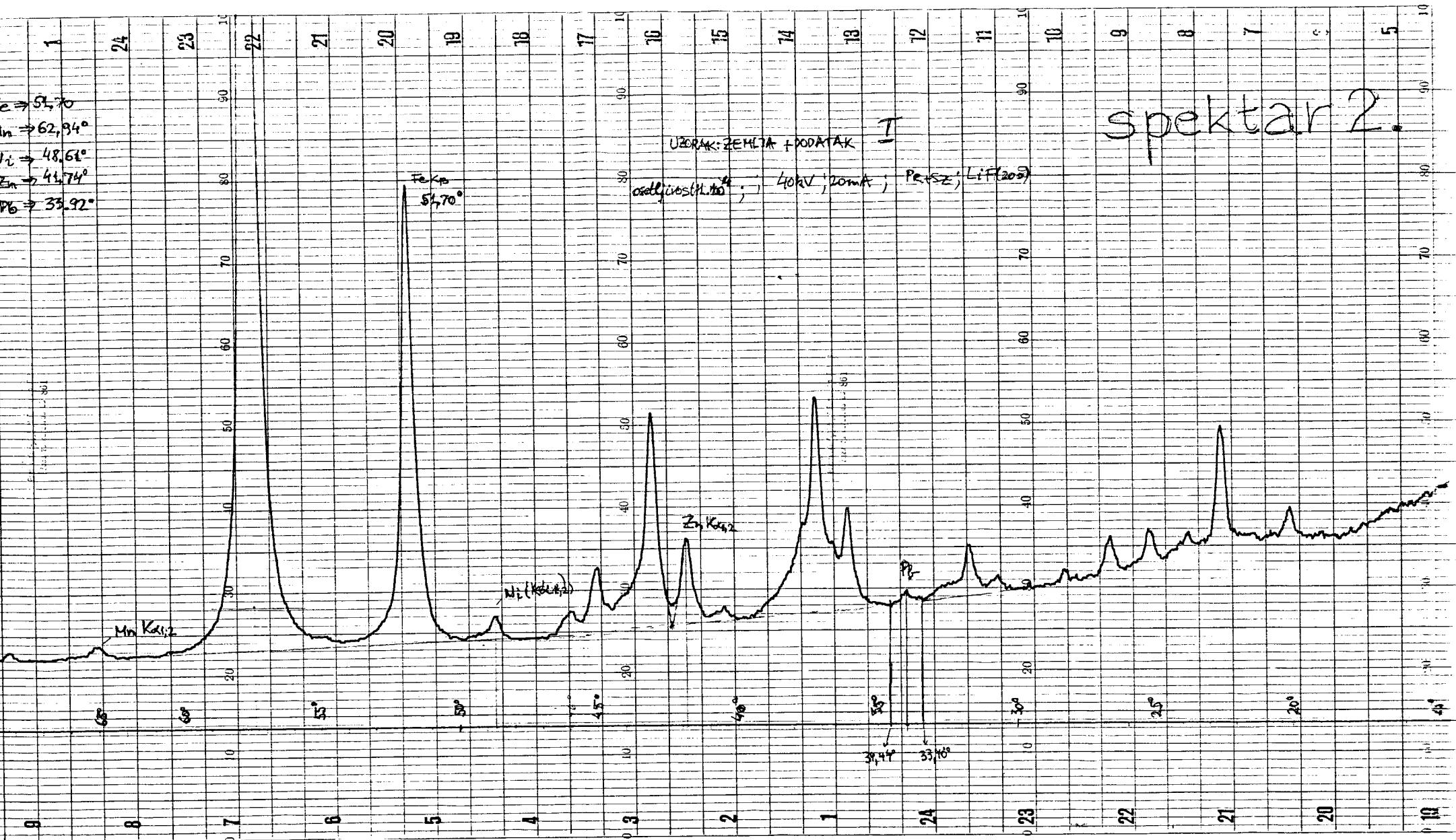
Kalibracioni uzerak

za Fe: 1%

sa dodatkom I

za Mn: 0.010%

$e \Rightarrow 51,70$   
 $\ln \Rightarrow 62,94^\circ$   
 $I_2 \Rightarrow 48,61^\circ$   
 $E_1 \Rightarrow 44,74^\circ$   
 $D_6 \Rightarrow 33,92^\circ$



Ako ~~eve~~ dodavanje vršimo količini od 50 g užerka potrebne količine jedinjenja dobijamo iz sledeće relacije:

$$(50+x_i) : (x_i \cdot c_{i\%}) = 100 :: c_i^* / 1 /$$

$$\text{odakle je: } x_i = \frac{50}{\frac{c_{i\%}}{c_i^*} - 1} / 2 /$$

pri čemu su:  $x_i$  - količine jedinjenja koje treba dediti za i-tu vrstu atoma;  $c_{i\%}$  - koncentracija i-teg elementa u stohiometrijskom jedinjenju i  $c_i^*$  - koncentracija za koju želimo izvršiti povećanje-dodatna koncentracija.

Koristeći izraz / 2 / prve se računa količina jedinjenja Fe od kojeg i treba najviše dediti, znači:

$$x_{Fe} = \frac{50}{\frac{11.72}{1} - 1} = 4.66 \text{ g od } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

$$x_{Pb} = \frac{54.66}{\frac{62.558}{0.012} - 1} = 10.5 \text{ mg Pb(NO}_3)_2$$

$$x_{Zn} = \frac{54.67}{\frac{47.967}{0.035} - 1} = 39.9 \text{ mg ZnCl}_2$$

$$x_{Ni} = \frac{54.7099}{\frac{20.19}{0.01} - 1} = 27.1 \text{ mg Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$x_{Mn} = \frac{54.737}{\frac{32.505}{0.01} - 1} = 16.8 \text{ mg MnSO}_4 \cdot 1H_2O .$$

Možemo zaključiti da je zbog tačnijeg i lakšeg, pre svega lakšeg, odmeravanja najbolje koristiti jedinjenja sa malim procentualnim sadržajem elementa koji se određuje /10-20%. Merenja se vrše na jednoj analitičkoj vazi kojom se može meriti sa tačnošću  $10^{-3} - 10^{-4}$  g.

Kalibracijom skale vase za vrednost podeška skale dobija se:  $x = 0.15 \text{ mg}$ . Za grešku odmeravanja uzmimo čak 10 podeška skale:  $\Delta x = \pm 1.5 \text{ mg}$ .

Greške obračunate na dodatnu koncentraciju pojedinih elemenata su znači:  $c_i^* = \frac{x_i c_{i\%}}{50+x_i}$

$$\Delta c_i^* = \pm \frac{c_{i\%} (50+x_i) - x_i c_{i\%}}{(50+x_i)^2} \Delta x = \pm \frac{50 c_{i\%}}{(50+x_i)^2} \Delta x / 3 /$$

Mešanjem odmerenih količina jedinjenja i 50g uzerka-zemlje u prisustvu destilevane vode, koja omogućava dobru homogenizaciju, mešanjem i sušenjem tako pripremljenog preparata, ponevnim mlevenjem i presevanjem dobijamo kalibracioni uzerak sa dodatkom I /prvi/.

Snimanje spektra svake dobijene uzerke /spektar 2./ omogućava uvid u ispravnost precenjenih dodatnih koncentracija. Da bi se stverio bolji uvid pravimo još dva kalibraciona uzerka sa dodacima i to:

#### Kalibracioni uzerak

##### sa dodatkom II

$$c_{\text{Pb}}^* = 0.012\%$$

$$c_{\text{Zn}}^* = 0.035\%$$

$$c_{\text{Ni}}^* = 0.010\%$$

$$c_{\text{Fe}}^* = 1.5\%$$

$$c_{\text{Mn}}^* = 0.014\%$$

#### Kalibracioni uzerak

##### sa dodatkom III

$$c_{\text{Pb}}^* = 0.03\%$$

$$c_{\text{Zn}}^* = 0.02\%$$

$$c_{\text{Ni}}^* = 0.03\%$$

$$c_{\text{Fe}}^* = 1.25\%$$

$$c_{\text{Mn}}^* = 0.03\%$$

Intenziteti sa svih preparata mereni su pod uslovima merenja: napon-40kV, struja-20mA, kristal analizator-LiF/200/, detektori protečni i scintilacioni, vreme t brojanja 50s i osjetljivost  $3 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ , predstavljeni su tabelarno/tabelama 4 i 5/. Pre tega se mora preveriti i homogenost napravljenih uzerackih tableta - uzerci se mere i sa jedne i sa druge strane za svaku izabranu spektralnu liniju posebne, a rezultati sve prevere dati su u tabeli 3.

UZERAK	ELEMENT	N <sub>Kα</sub> /A/	N <sub>Kα</sub> /B/	I <sub>Kα</sub> /A/	I <sub>Kα</sub> /B/	V
		[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/s]	[imp/s]	[%]
I	Pb	66729	67120	1335	1342	0.26
	Zn	110197	110453	2204	2209	0.11
	Ni	49644	49810	993	996	0.15
	Fe	372862	375206	7457	7500	0.29
	Mn	30998	31933	620	639	1.51
II	Pb	69968	69369	1399	1387	0.43
	Zn	96815	96335	1936	1927	0.23
	Ni	49308	49983	986	980	0.30
	Fe	487527	487171	9751	9743	0.04
	Mn	30638	31445	613	629	1.28
III	Pb	99867	99435	1997	1989	0.20
	Zn	84240	84974	1685	1699	0.41
	Ni	67188	66357	1344	1327	0.64
	Fe	468179	463412	9364	9268	0.51
	Mn	41842	41990	837	840	0.18

Tabela 3: Prevera homogenosti kalibracionih preparata

U svim slučajevima se za Fe intenzitet pika merimo na K<sub>α</sub>- a za Fe na K<sub>β</sub>- liniji. U zadnjoj koloni tabele 3 dati su varijacioni koeficijenti računati po sledećem obrazcu:  $\gamma = \frac{S}{\bar{R}} \cdot 100\% / 4 /$

pri čemu su: S - standardna devijacija i  $\bar{R}$  - srednja vrednost impulsne rate, a određuju se na osnovu sledećih obrazaca:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n}} / 5 / ; \quad I = R = \frac{N}{t}, \quad \bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} [\text{imp/s}] / 6 /$$

	$N_{LF}$	$N_{DF}$	$\bar{N}_F$	$I_F$	$N_P$	$\bar{N}_P$	$I_P$	$I \pm \delta$
	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/s]	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/s]	[imp/s]
Pb	63719	59339			63817			
	64116	59355	61601	1232	64170	63818	1276	144±7
	64055	59023			63467			
Zn	63704	36292			61542			
	64228	36159	50062	1001	60909	61040	1221	220±7
	64182	35811			60668			
Ni	35983	35663			42754			
	36098	35833	35913	718	42363	42304	846	128±6
	36036	35867			41795			
Fe	35856	36464			343963			
	35730	36726	36135	723	342419	342836	6857	6134±12
	36076	35959			342127			
Mn	25008	24617			38827			
	24533	24548	24725	494	38958	38916	778	284±5
	25006	24637			38962			

Tabela 4: Intenziteti spektralnih linija elemenata koji se analiziraju na užerku karbonatnog černozema.

U zadnjoj koloni tabele 4 dati su nette intenziteti na pikovima sa standardnom devijacijom računatim kao:

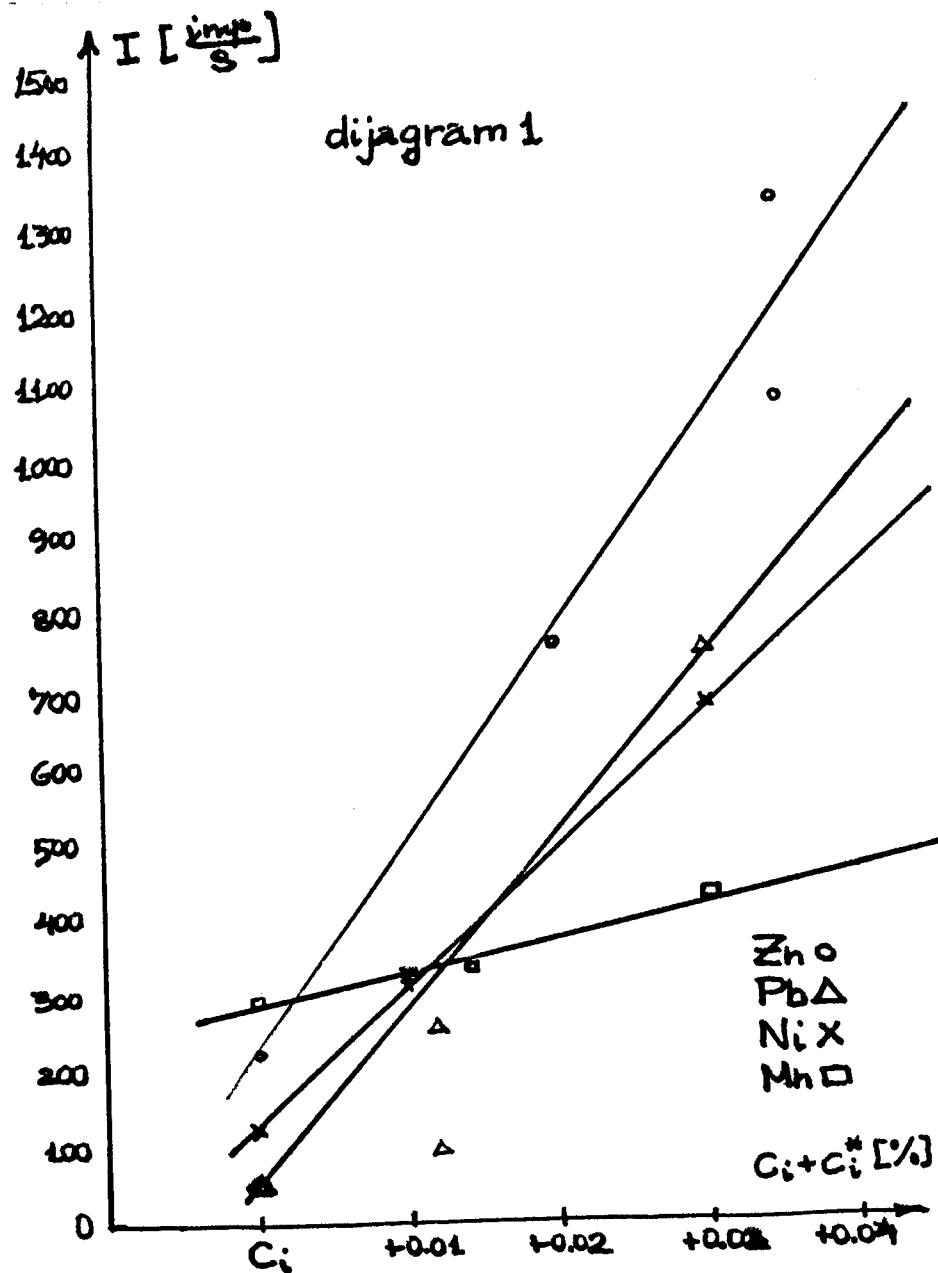
$$\phi = \frac{\sqrt{N_P + N_F}}{t} / 7 /$$

pri čemu su:  $N_P$  - obroj na piku,  $N_F$  - obroj na fenu koji se debija kao srednja vrednost fena sa leve i desne strane, t - vreme brojanja.

Na osnovu podataka iz tabeli 4 i 5 pravimo kalibracioni dijagram za elemente Pb, Zn, Ni i Mn, i na njemu je evidentna linearna veza intenziteta i koncentracije. Za gvezde se linearност ove veze može slikovitije prikazati pomoću spektralnih maksimuma- K<sub>β</sub> linije Fe snimane pod istim uslovima-sa istom osjetljivošću pisača kako za užerak/karbonatni černozem/ tako i za kalibracione preparate I, II i III/dijagrami 2 i 3/.

	$N_{LP}$	$N_{DF}$	$\bar{N}_P$	$I_P$	$N_P$	$\bar{N}_P$	$I_P$	$I \pm \Delta$
	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/s]	[imp/50s]	[imp/50s]	[imp/s]	[imp/s]
Pb	62597	58013			67957			
	62235	58042	60232	1205	67634	67675	1353	148±7
	62471	58039			67419			
Zn	62704	36343			116100			
	62865	36583	49525	990	116160	116046	2321	1331±8
	62258	36388			115879			
I Ni	35511	35963			52362			
	35663	36071	35707	714	52446	52368	1047	333±6
	35124	35911			52296			
Fe	36104	37309			407446			
	36328	37282	36725	734	406904	407573	8155	7421±13
	36062	37266			408870			
Mn	24745	24454			40525			
	24853	24386	24550	491	40517	40528	811	320±5
	24520	24343			40543			
Pb	59927	55760			70631			
	59689	55508	57741	1155	70162	70372	1407	252±7
	60032	55528			70323			
Zn	59641	36869			101823			
	59890	37277	48429	969	101986	101117	2038	1069±8
	59844	37055			101943			
I Ni	33997	35806			51522			
	34175	35929	34925	698	51098	51252	1025	327±6
	34097	35546			51135			
Fe	36372	38638			531814			
	36502	39057	37577	752	529454	530486	10610	9858±15
	36049	38847			530191			
Mn	23938	23276			40197			
	23969	23355	23770	475	40654	40485	810	335±5
	24330	23751			40605			
Pb	63876	59350			99027			
	64330	58939	61642	1233	99159	99251	1985	752±8
	64363	58995			99566			
Zn	64220	37155			86259			
	64002	36894	50600	1012	85962	86451	1729	717±7
	64566	36765			87132			
I Ni	34335	36139			69109			
	34472	36261	35301	706	69198	69037	1381	675±6
	34607	35993			68805			
Fe	36563	38396			486707			
	36502	38235	37515	750	485586	485766	9715	8965±14
	36738	38658			485006			
Mn	24385	24134			45970			
	24625	24071	24295	486	46060	45907	918	432±5
	24585	23974			45692			

Tabela 5: Intenzitet izmereni na kalibracionim uzerima



Kalibracioni dijagram Pb, Zn, Ni i Mn dobijen na uzerku karbonatnog černezema

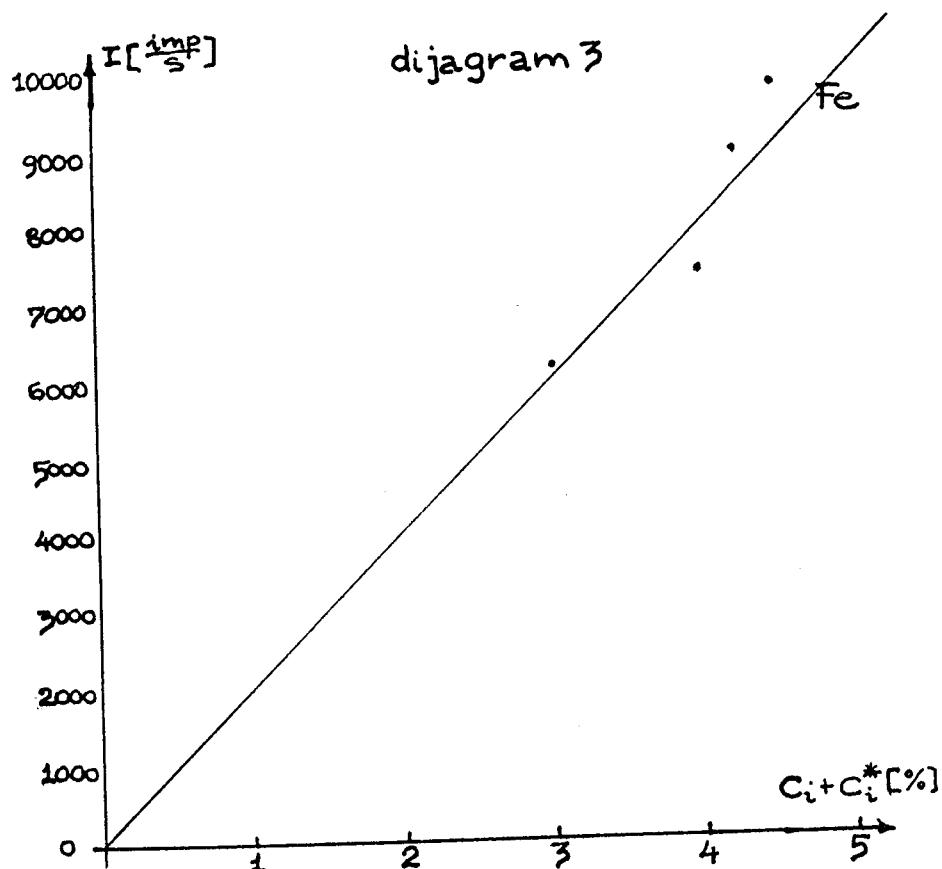
Na dijagramu 1 su upotrebljene sledeće oznake:  $c_i$  - nepoznati precentualni sadržaj elemenata koji se analiziraju u uzerku bez dodatka;  $c_i + c_i^*$  - zbir nepoznate precentualne sadržaja i dodatnog koncentracija i  $I$  - netteintenziteti.

Kad Ni i Mn je postignuta izuzetna linearnost, dok je ona kod Pb i Zn narušena greškama u odmeravanju njihovih jedinjenja.



dijagram 2

Pikevi  $K_{\alpha}$ -linije gvežda snimani pod istim uslovima na užorku i kalibracionim užorcima I, II i III



#### Kalibracioni dijagram za Fe

Na dijagramu 3 iskorišćen je podatak dobijen u daljem radu pri kvantitativnoj analizi za koncentraciju gvežda u karbonatnom černezemu:  $c_{Fe} = 3.0245\%$ .

Na osnovu kalibracionih pravih biraju se optimalne vrednosti dodatnih koncentracija elemenata koji se određuju. Take se dolazi do sledećih koncentracija:

$$c_{Pb}^* = 0.01\% \quad \text{kojej edgevara: } m_{Pb(NO_3)_2} = 8.36\text{mg}$$

$$c_{Zn}^* = 0.01\% \quad m_{ZnCl_2} = 10.90\text{mg}$$

$$c_{Ni}^* = 0.01\% \quad m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 25.88\text{mg}$$

$$c_{Fe}^* = 0.5\% \quad m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 2.228\text{g}$$

$$c_{Mn}^* = 0.01\% \quad m_{MnSO_4 \cdot 1H_2O} = 16.08\text{mg}$$

koje edgevaraju u našem slučaju karakterističnom kalibracionom preparatu za sve tipove zemljišta koje analiziramo.

U daljem postupku, zbog tehničkih problema /nedostatka Ag/, nismo mogli koristiti pretečni-preporcionalni brojač, čime je onemogućena detekcija mangana za koji kao element manjeg rednog broja preizvedač uređaja za RFA preporučuje zajedničko korišćenje pretečnog i scintilacionog detektera. Koncentraciju svog elementa u karbenatnom černezemu /tim pre što je kalibraciona prava svog elementa vrlo dobra/ možemo odrediti iz kalibracionog postupka.

Uzerci koje analiziramo su:

- 1/ Karbenatni černezem iz Bačkog Petrevca,
- 2/ Gajnjaka iz Bešenevačkog Prnjavora,
- 3/ Degradirani černezem iz Mandoleša,
- 4/ Ritska crnica iz Hergoša,
- 5/ Selenjec iz Male Pijace i
- 6/ Rigelovani pesak iz Hergoša.

Svi ovi uzerci uzimani su sa dubine 0-30cm.

Prvi zadatak nam je ispitivanje homogenosti uze račkih tableta /preparata sa dodatkom/. Pedaci o homogenosti svrstani su u tabelu 6 za sve uzerke sem za rigelovani pesak. Pošto se rigelovani pesak nije mogao presovati, te se i homogenost uzerka koji je u uređaju unešen nanet na plastičnu foliju učvršćenu na dnu ne sača, ne može preveriti.

U daljem postupku vršimo brojanje impulsa na karakterističnim linijama elemenata analize i fenu, i podatke unesimo u tabele 7 i 8. Zadnje kelene u ovim tabelama daju nam nette intenzitete sa standardnom devijacijom.

Da nette intenziteta dolazimo odbijajući intenzitet /srednju vrednost/ meren na fenu od intenziteta mere neg na piku:

$$I_{x,y} = I_p - I_f \quad / 8 /$$

ELEMENT	SIFRA	N <sub>K<sub>ox</sub></sub> /A/	N <sub>K<sub>ox</sub></sub> /B/	I <sub>K<sub>ox</sub></sub> /A/	I <sub>K<sub>ox</sub></sub> /B/	V
		[imp/100s]	[imp/100s]	[imp/s]	[imp/s]	[%]
KARBONATNI ČERNEZEM	Pb	123278	123007	1233	1230	0.12
	Zn	124486	123915	1245	1239	0.24
	Ni	84132	84198	841	842	0.06
	Fe	513486	515293	5135	5163	0.27
GAJNICA	Pb	122852	122417	1229	1224	0.20
	Zn	125225	125061	1252	1251	0.04
	Ni	85437	84756	854	848	0.35
	Fe	513224	520800	5132	5208	0.23
PROGRADNI ČERNEZEM	Pb	120482	119547	1205	1195	0.42
	Zn	122144	121818	1221	1218	0.12
	Ni	82296	83001	823	830	0.42
	Fe	517847	515145	5178	5151	0.26
RITSKA	Pb	113430	113651	1134	1137	0.13
	Zn	103718	103544	1037	1035	0.10
	Ni	69512	69128	695	691	0.29
	Fe	383937	384590	3839	3846	0.09
SOLOZNE ČRNICE	Pb	107943	107332	1079	1073	0.28
	Zn	104072	102720	1041	1027	0.68
	Ni	70342	69644	703	696	0.50
	Fe	465718	452570	4657	4526	1.42

Tabela 6: Prevera homogenosti užračkih tablet  
 Krajnji rezultati naše kvantitativne analize dati su tabelom 9. Za karbenatni černezem dat je i rezultat za Mn izračunat na osnovu peređenja kalibracionog užerka I i čiste zemlje.

Rezultati za nepoznate koncentracije dobijeni su preko netteintenziteta a računati po formuli:

$$x = \frac{I_x}{I_y - I_x} y / 9 /$$

pri čemu su:  $I_x$  - netteintenzitet na užerku čiste zemlje,  $I_y$  - netteintenzitet na edgevarajućem preparatu sa dodatkom,  $y$  - dodatna koncentracija elementa analize i  $x$  - nepoznata koncentracija.

DNOVAK	PRVNA T	$I_x \pm \Delta$						
		$N_{LF}$ [imp/100s]	$N_{DF}$ [imp/100s]	$\bar{N}_F$ [imp/100s]	$I_F$ [imp/s]	$N_P$ [imp/100s]	$I_P$ [imp/s]	$I_x \pm \Delta$ [imp/s]
KARBOZONEM KARBOZONEM	Pb	117179	108436	112807	1128	117973	1180	52±5
	Zn	118054	60305	84179	842	104948	1049	157±4
	Ni	61824	59772	60798	608	71910	719	111±4
	Fe	59969	56787	58378	584	453426	4534	3950±7
GALIZRADA GALIZRADA	Pb	121502	112944	117223	1172	121290	1213	41±5
	Zn	121829	62353	92091	921	106555	1066	145±3
	Ni	64164	61417	62790	628	73615	736	108±4
	Fe	62610	58809	60709	607	447441	4474	3867±7
XUJKJONI XUJKJONI	Pb	117417	108830	113123	1131	116773	1168	37±5
	Zn	117825	60450	89137	888	106762	1068	180±4
	Ni	62987	59756	61371	614	71662	717	103±4
	Fe	56409	60219	58314	583	428426	4284	3702±7
RC IR TN SI AA	Pb	102924	94652	98788	988	113142	1131	143±5
	Zn	102713	49634	76173	762	88028	880	118±4
	Ni	52664	49233	50948	509	58186	582	73±3
	Fe	49547	46407	47977	480	306555	3066	2586±6
SLOVAK SLOVAK	Pb	105147	98334	101740	1017	105070	1051	34±5
	Zn	105247	52108	78727	787	92957	930	147±4
	Ni	54122	51748	52935	529	61607	616	87±3
	Fe	51970	48824	50397	504	394069	3941	3437±7
RHODOL RHODOL	Pb	96151	88931	92541	925	93938	939	14±4
	Zn	96333	42797	69565	696	77453	775	79±4
	Ni	47539	42503	45021	450	48570	486	36±3
	Fe	42542	38142	40342	403	148914	1489	1086±4

Tabela 7: Netteintenzitati mereni na čistim uzorcima

ELEMENT	KONCENTRACIJA	NETTEINTENZITETI							
		N <sub>LF</sub>	N <sub>DF</sub>	$\bar{N}_F$	I <sub>F</sub>	N <sub>P</sub>	I <sub>P</sub>	I <sub>±</sub>	
		[imp/100s]	[imp/100s]	[imp/100s]	[imp/s]	[imp/100s]	[imp/s]	[imp/s]	[imp/s]
KALCIJUM BROZINEM DRAZEM	Pb	117208	107012	112110	1121	123462	1235	114±5	
	Zn	116695	60881	88788	888	123640	1236	348±5	
	Ni	61587	59844	60715	607	84828	848	241±4	
	Fe	60130	57450	58790	588	519111	5191	4603±8	
GAVNAA DRAZEM	Pb	116828	108003	112415	1124	122680	1227	103±5	
	Zn	116757	61276	89016	890	125437	1254	364±5	
	Ni	61219	59376	60297	603	85005	850	247±4	
	Fe	59586	57444	58515	585	519369	5194	4609±8	
ČESEN DRAZEM DRAZEM	Pb	113876	104471	109173	1091	119575	1196	105±5	
	Zn	113494	59024	86259	863	122406	1224	361±5	
	Ni	59789	57963	58876	589	82886	829	240±4	
	Fe	59041	55610	57325	573	514763	5148	4575±8	
RCS TNS SKC AAA	Pb	95387	88919	92153	922	113180	1132	211±4	
	Zn	96050	47299	71674	717	104202	1042	325±4	
	Ni	48739	46659	47699	477	69344	693	216±3	
	Fe	44236	46261	45248	452	385661	3857	3405±7	
SOL ZNEC	Pb	100027	93111	96569	965	107746	1077	112±5	
	Zn	100824	50639	75731	757	103448	1034	277±4	
	Ni	51218	49192	50205	502	69148	691	189±3	
	Fe	49907	47713	48810	488	453660	4537	4049±7	
REGOV PESAK	Pb	93752	86544	90148	901	100528	1005	104±4	
	Zn	94320	42988	68654	686	96351	963	277±4	
	Ni	45671	42824	44247	442	58421	584	142±3	
	Fe	43046	39551	41298	413	276389	2764	2351±6	

Tabela 8: Netteintenziteti mereni na preparatima sa dodatkom

Greške  $\Delta x$  - na izračunatu nepoznatu koncentraciju x obračunavaju se po sledećem obrazcu:

$$\Delta x = \pm \sqrt{\left( \frac{(I_y - I_x) - I_x(-1)}{(I_y - I_x)^2} \cdot y \right)^2 (\Delta I_x)^2 + \left( \frac{-I_x \cdot y}{(I_y - I_x)^2} \right)^2 (\Delta I_y)^2 - \left( \frac{I_x}{I_y - I_x} \right)^2 (\Delta y)^2} / 10$$

pri čemu su:  $\Delta I_x$  - statistička greška netteintenziteta merenog na čistem uzerku-njegova standardna devijacija,  $\Delta I_y$  - greška netteintenziteta merenog na preparatima sa dodatkom i  $\Delta y$  - greška obračunata na dodatne koncentracije po relaciji / 3 /.

DOKTORANT JURIS	METRIČKI ZNAK	I <sub>x</sub>	I <sub>y</sub>	y	x±Δx
		[imp/s]	[imp/s]	[ppm]	[ppm]
KARBOZONATNI	Pb	52	114	100	83.8±16.3
	Zn	157	348	100	82.2±4.4
	Ni	111	241	100	85.4±6.2
	Fe	3950	4603	5000	30245±529.2
	Mn	284	320	100	789±165.1
GARNIJAČA	Pb	41	103	100	66.1±14.4
	Zn	145	364	100	66.2±2.7
	Ni	108	247	100	77.9±5.6
	Fe	3867	4609	5000	26057.9±405.9
REGRADIRANI	Pb	37	105	100	54.4±12
	Zn	180	361	100	99.4±5.2
	Ni	103	240	100	75.2±5.6
	Fe	3701	4575	5000	21172.8±285.5
RITSKA	Pb	143	211	100	210.3±26
	Zn	118	325	100	57.0±3.2
	Ni	73	216	100	51.0±3.3
	Fe	2586	3405	5000	15787.5±203.5
SOLNOZEME	Pb	34	112	100	43.6±12.7
	Zn	147	277	100	113.1±7.4
	Ni	87	189	100	85.3±6.0
	Fe	3437	4049	5000	28080.0±496.3
RIGOROVANI	Pb	14	104	100	15.6±5.2
	Zn	79	277	100	39.9±2.9
	Ni	36	142	100	34.0±3.9
	Fe	1086	2351	5000	4292.5±35.7

Tabela 9: Rezultati kvantitativne analize uzoraka zemlje adicijenom metodom kod RFA

**Rezime:**

U eksperimentalnom delu diplomskega rada izvršio sam kvantitativnu analizu različitih uzeraka zemljišta. Prvi korak bio je kvalitativna analiza tekom koje je utvrđene prisutve Pb, Zn, Ni, Cu, Fe i Mn u uzercima. Kalibracija - izrada kalibracionih uzeraka za karbonatni černezem omogućila je precenu dodatanih koncentracija pomoći kojih se spravlja karakteristični kalibracioni uzerak. Ovakav karakteristični kalibracioni uzerak-preparat pravljen je za svaki od ispitivanih tipova /njih 6/ zemljišta.

Ovime su se stekle mogućnosti za kvantitativnu analizu uzeraka - nalaženje koncentracija Pb, Zn, Ni, Fe i Mn. Zbog praktičnih problema u ovom finalnom delu rada /bio je moguće samo rad sa scintilacionim detektorem/ nije se mogla izvršiti analiza Mn u svim uzercima, već je ona izvršena i rezultat, kao i svi ostali rezultati kvantitativne analize, dat u tabeli 9 same za karbonatni černezem, za koji su postojali rezultati merenja iz prve faze rada - kalibracije.

Upoređujući dobijene rezultate za Pb, Zn i Ni, za koje su nam poznate vrednosti koncentracija koje su tolerantne /tabela 2/ za zemljiste, pokazale se da se jedino veće odstupanje javilo za Pb u ritskoj crnici, što se može ilustrovati i grafičkim prikazom - preko dijagrama koje ispisuje pisač, što ujedno potvrđuje naše rezultate.

Tipovi zemljišta koji su analizirani su: karbonatni černezem, gajnjača, degradirani černezem, ritska crnica, solonjec i rigolovani pesak. Oblasti koncentracije u kojima se kreću naši rezultati su:

- za Pb u intervalu: 15-220 ppm,
- za Zn u intervalu: 39-113 ppm,
- za Ni u intervalu: 34-85 ppm i
- za Fe u intervalu: 0.43-3.02 % .

**Literatur:**

- 1/ Röntgenfluoreszenzanalyse: Anwendung in Betriebs-laboratorien von einem Autorenkollektiv unter Feder-führung von Dr.rer.nat. Helmut Ehrhardt,  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
Leipzig 1981
- 2/ C. Mahr u. G. Sterk: Anwendung der Aditionsmethode  
Chemisches Institut, Analytische Abteilung,  
Universität Marburg 1965
- 3/ C. Mahr u. G. Sterk: Gleichzeitige Bestimmung mehr-erer Elemente mit Hilfe der Aditionsmethode, 1966
- 4/ Karl Scharrer: Biochemie der Spuren-elemente, 1955
- 5/ Arnold Finck: Fertilizers and Fertilization  
Weinheim-Dearfield Beach, Florida-Basel, 1982
- 6/ Berta Judit: Diplomski rad/PMF Novi Sad/, 1985