

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATICKI FAKULTET

Природно-математички факултет
Радна збирница заједничких посава
13. 06. 1990. године

| | | |
|----------|--------------|----------|
| Пријем | 19 -06- 1990 | |
| Оригинал | Број | Споменик |
| 03 | 10 / 65 | |

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

RADNE KARAKTERISTIKE RENDGENSKOG FLUORESCENTNOG ANALIZATORA VRA-20,
STATISTIČKA OCENA I KONTROLA REZULTATA

mentor:

dr Bela Ribar

Petar Vidikant

Novi Sad, Jun 1990.

U ovom radu prikazane su greske metode rendgenske fluorescentne analize za analizator VRA-20 i njihova statisticka ocena. Posebna paznja je posvecena statistickoj oceni gresaka, za elemente Cr i Ni iz standardnog uzorka, zbog pravilnog ocenjivanja rezultata merenja i mogucnosti procene buducih rezultata.

Ovaj rad je uraden u toku leta i jeseni 1989. na Institutu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pod rukovodstvom prof. dr Bele Ribara i asistenta mr Željka Škrbica, kojima se posebno zahvaljujem. Iskreno se zahvaljujem i dr Jaroslavu Slivki na konstruktivnim sugestijama. Zahvaljujem se i mojoj Dragici i roditeljima na moralnoj podrški.

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. O RENDGENOSPEKTRALNOJ ANALIZI | 1 |
| 1.2. UOPŠTE O X-ZRAČENJU I FLUORESCENCIJI | 2 |
| 1.3. FLUORESCENCIJA | 4 |
| 1.4. RFA | 5 |
| 1.5. RADNE KARAKTERISTIKE RFA | 7 |
| 1.5.1. Iznalaženje stabilnosti uređaja rentgenskog spektrometra | 8 |
| 1.5.2. Strategija merenja pri testiranju uređaja | 9 |
| 1.6. GREŠKE U RFA | 9 |
| 1.6.1. Sistematske i slučajne greške u RFA | 9 |
| 1.6.2. Statistički parametri za obradu slučajnih grešaka | 10 |
| 1.6.3. Reproduktivnost analize | 11 |
| 1.7. VELIĆINE KOJIMA SE OCENJUJE METOD RFA | 13 |
| 1.7.1. Određivanje granice detekcije | 13 |
| 1.7.2. Procena reproducibilnosti metodike | 15 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DEO | 17 |
| 3. REZULTATI MERENJA | 26 |
| 4. OCENA REZULTATA I METODIKE | 42 |
| 4.1. OCENA REPRODUCIBILNOSTI METODE | 42 |
| 4.2. OCENA TAČNOSTI METODE | 42 |
| 4.3. KONTROLA OBJEKTIVNOSTI MERENJA, REPRODUCIBILNOSTI I TAČNOSTI METODIKE | 43 |
| 5. DISKUSIJA REZULTATA | 45 |
| 5.1. ZAKLJUČAK | 48 |
| LITERATURA | 49 |

1. UVOD

1.1. O RENDGENOSPEKTRALNOJ ANALIZI

Rendgensko zračenje je otkrio V.K. Rendgen 1895. godine. Povećanju značaja ovog otkrića doprineli su brojni naučnici koji su proučavali svojstva zračenja. Svako otkriveno i proučeno svojstvo rendgenskog (ili X) zračenja i njegova primena predstavljalo je početak cele naučno-tehničke oblasti. Mozlijev zakon je poslužio kao osnova rendgenospektralne analize, a njenom daljem razvoju su doprineli i radovi G. Hevešija i V. Nodaka publikovani dvadesetih godina ovog veka.

Danas, u okviru rendgenospektralne analize možemo istaci četiri osnovna pravca:

1. analizu po primarnim emisionim spektrima
2. analizu po sekundarnim spektrima, ili fluorescentnu analizu
3. analizu po spektrima apsorpcije
4. analizu po foto i ožeovim elektronima.

Pomoću rendgenospektralne analize mogu se rešavati i praktični zadaci postavljeni pred analitičku hemiju, korišćenjem savremenih metoda. Upotreba ovih metoda daje sledeće prednosti:

1. povećanje tačnosti analize
2. porastom brzine analize povećava se produktivnost hemijsko-analitičke službe i efikasnost kontrole brzih tehnoloških procesa
3. razvijanje metode automatizovane kontrole tehnoloških procesa
4. stvaranje novih načina analize
5. snižavanje donje granice detekcije analize.

Najveću primenu za određivanje hemijskog sastava razlicitog materijala ima rendgenospektralna fluorescentna analiza (u daljem tekstu RFA). Uspešnoj primeni u praksi doprinelo je razvijanje teoretskih osnova analize i stvaranje savremene aparature za izvođenje analize.

Godine 1951. M.A. Blohin je usavršio teoriju fluorescentne analize [1], zasnovanu na modelu primarnog rendgenskog pobudivanja. U

toj teoriji uračunate su pojave koje ometaju analizu usled apsorpcije fluorescentnog zračenja i dodatnog pobudivanja atoma fluorescentnim zračenjem, a isključena je zavisnost intenziteta linije spektra uzorka od hemijskog sastava smese uzorka.

U toku daljeg istraživanja se ispostavilo da model monohromatskog pobudivanja u mnogim slučajevima ne opisuje dovoljno dobro realne uslove eksperimenta. Godine 1960. predložena je teorija zasnovana na pobudivanju fluorescencije zakočnim zračenjem rendgenske cevi. Uspešnost ove teorije omogućila je uvodenje pojma efektivne talasne dužine primarnog zračenja, to jest talasne dužine monohromatskog zračenja koje podstiče analitičku liniju određenog elementa isto kao i kontinualno zračenje. Utvrđeno je da efektivna talasna dužina zavisi od napona na rendgenskoj cevi i od hemijskog sastava uzorka.

1.2. UOPŠTE O X-ZRAČENJU I FLUORESCENCIJI

X-zraci se mogu definisati kao elektromagnetsko zračenje čija je talasna dužina u intervalu od 10^{-5} do 100 nm, a dobijaju se usporavanjem visokoenergetskih elektrona i elektronskim prelazima unutar atoma. X-zraci imaju i čestične i talasne osobine. Čestične osobine uključuju fotoelektričnu apsorpciju, neelastično rasejanje, jonizaciju i stvaranje scintilacije, a talasne osobine uključuju brzinu, refleksiju, difrakciju, polarizaciju i koherentno rasejanje.

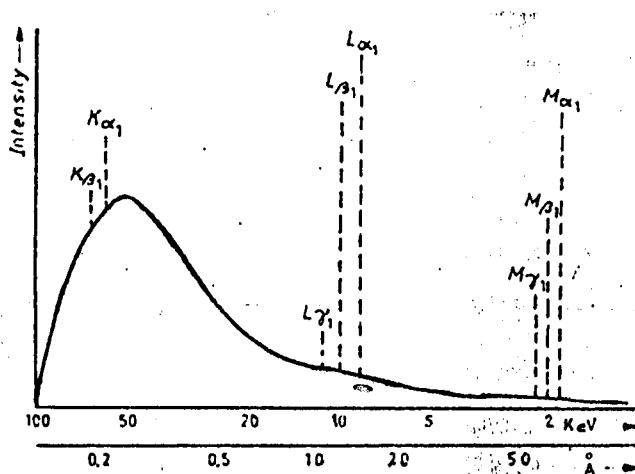
X-zraci se proizvode u rendenskim cevima bombardovanjem čvrste antikatode brzim elektronima. Na ovaj način dobijaju se dve vrste spektara X-zračenja: kontinualni i linijski. Pri određenom naponu X-cevi ovi spektri se mogu pojaviti istovremeno. Tada je linijski spektar superponiran na kontinualni. Elektroni u X-cevi, koji se najčešće dobijaju termo-emisijom sa katode, su ubrzani razlikom potencijala između 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

Moderne X-cevi su sa grejnim vlaknom i kod njih struja elektrona zavisi jedino od temperature vlakna, pa je moguća promena napona cevi

nezavisno od promene struje elektona. S obzirom da se samo 0,01 - 1% snage X-cevi pretvara u energiju X-zračenja, a ostalih 99% u toplotu, antikatoda se jako zagreva. Zbog toga je hladjenje mete vrlo važan problem. Odvodenje toplote rešava se direktnim hladnjem tečnošću koja prolazi kroz kanale urezane u antikatodu [5].

Distribucija intenziteta X-zračenja po talasnim dužinama je kontinualna glatka kriva, sa jasno izraženom kratkotalasnom granicom i uočljivim maksimumom. Međutim pri nekom naponu na ovaj spektar se superponira oštra linija linijskog spektra. Na slici 1. predstavljena je distribucija intenziteta X-zračenja anode od volframa za napon od 100 kV.



slika 1.

Elektroni se u atomu, u zavisnosti od vrednosti njihovog glavnog i orbitanog kvantnog broja, mogu svrstati u tzv. "ljuske" i "podljuske", respektivno. Počevši od jezgra redaju se ljudske: K, L, M, N, O, P i Q. Pri tome K ljudska ima jednu podljusku, L ih ima 3, M ih ima 5, N ima 7 itd. Broj podljuski u datoj ljudski je u vezi sa dozvoljenim vrednostima kvantnog broja j u toj ljudski: $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ 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 ljudske, pa zbog zakona o održanju energije dolazi do emisije fotona specifičnog za svaki atom. Popunjavanjem tog

praznog mesta elektronima sa razlicitih nivoa (ljuski) dobijamo serije linija u spektru karakterističnih X-zraka.

Pošto prelazi elektrona i emisija X-fotona predstavljaju slučajne procese, regulisane pravilima izbora, intenziteti linija bice razliciti. 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 pobudene na isti način. Linije od interesa i njihovi tipični intenziteti su u tabeli 1.

| linija | intenz. |
|------------------|---------|
| $K_{\alpha 1}$ | 100 |
| $K_{\alpha 2}$ | 50 |
| $K_{\alpha 1,2}$ | 150 |
| $K_{\beta 1}$ | 15 |
| $K_{\beta 2}$ | 2 |

tabela 1.

Najintenzivnije linije će biti one koje odgovaraju prelazima u podljuskama dve susedne ljske. Predhodno iznete činjenice odnose se na teorijske relativne intenzitete, zasnovane na verovatnoćama elektronskih prelaza unutar atoma. Izmereni relativni intenziteti zavise od mnogo faktora uključujući metu X-cevi, potencijal X-cevi, refleksivnost kristala u spektrometru, efikasnost detektora itd. Hemijsko stanje nekog elementa vrlo malo utiče na X-spekture [8].

1.3. FLUORESCENCIJA

Fluorescencija predstavlja emisiju koja nastaje u termički neravnotežnom procesu, a čiji je srednji život reda 10^{-8} s, od

prestanka njenog pobudivanja. Pod X-fluorescencijom podrazumeva se karakteristično X-zračenje izazvano raznim načinima pobudivanja: zračenjem X-cevi, X- i γ -zračenjem radioaktivnih izotopa, nanelektrisanim česticama [5].

1.4. RFA

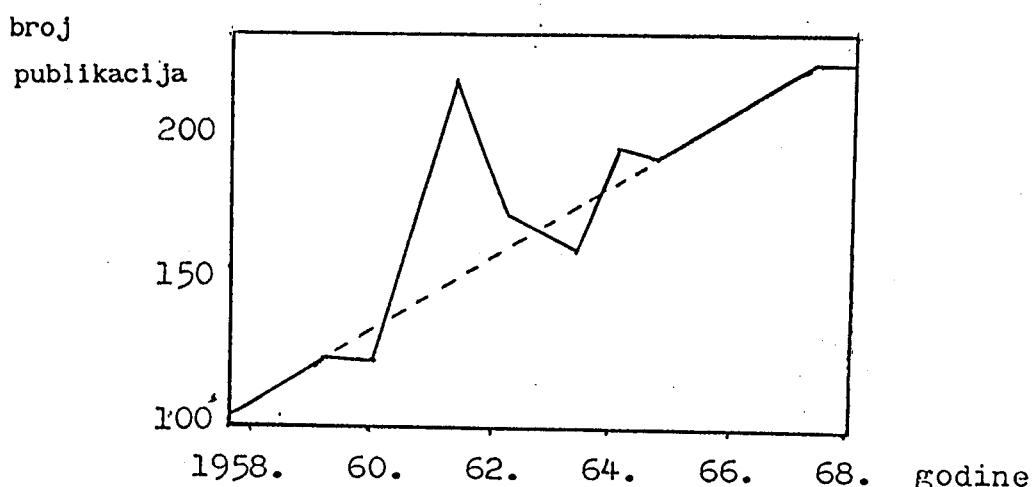
Zbog zavisnosti intenziteta linije spektra fluorescentnog zračenja, ne samo od koncentracije ispitivanog elementa, već i od hemijskog sastava, pojavio se veliki broj načina primene rendgenospektralne analize. Razvijena teorija RFA u mnogim slučajevima omogućuje preciznu analizu uzorka, bez izvodenja složenijih eksperimenata.

Veliku primenu u rendgenospektralnoj analizi imaju kristal-difrakcioni spektrometri sa monohromatskim pobudivanjem rendgenskog spektra. Korišćenje oštropokusne rengenske cevi sa bronzanom anodom i dva kristalna analizatora LiF sa refleksnom površinom (2 0 0) (brojevi u zagradi predstavljaju Millerove indekse refleksione površi), dozvoljava da se povećava jačina K_{α} linije približno dva puta u odnosu na običan kristal-difrakcioni spektrometar. Jedan kristal je pri tom postavljen za monohromatizaciju primarnog rendgenskog zračenja, a drugi za analizu spektra fluorescencije uzorka. Zahvaljujući optimalnom izboru uslova refleksije rendgenskog zračenja od kristala-monohromatora i kristala-analizatora intenzitet linije ostaje isti kao kod spektrometra sa jednim kristalom kao analizatorom.

Razvoj metoda RFA u znatnoj meri je određen uslovima primene. Posebnom raznovrsnošću, odlikuju se ogledi sa rudama. Za analizu ovih uzorka vrlo često je potrebno koristiti kombinovane metode analize, koje predviđaju predhodno tretiranje uzorka, otklanjanje uticaja veličine čestica, itd. Složeni kombinovani metodi preporučuju se samo u slučajevima kada jednostavniji i brži načini ne daju dovoljnu preciznost. Sa druge strane, pri analizi materijala industrijske proizvodnje, čiji se sastav menja u uskim graničnim vrednostima, a brzina analize ima odlučujući značaj, treba odustati od složenih procesa priprema ogleda za analizu. U tim slučajevima primenjuje se jednostavan način RFA, metod standarda i kalibracije. Jednostavnost i

brzina te metode omogućuje korišćenje rendgenskog spektrometra u svojstvu registratora hemijskog jedinjenja pri automatizaciji tehnološkog procesa u metalurškim, hemijskim postrojenjima i fabrikama cementa.

O brzini razvoja rendgenospektralne analize od 1959. do 1968. godine govori porast broja publikacija posvećenih toj metodi (slika 2.)



slika 2.

Za period od 10 godina udvostručen je broj publikacija. Opadanje broja radova u periodu 1961.-1963. god. odražava na svoj način "konjukturnu eksploziju", prateći u tom stadijumu razvoja odgovarajuća znanja, koja privlače pažnju kao novi metod u rukama istraživača. 1960. za RFA je bila napravljena aparatura zasnovana na serijskoj proizvodnji. Kao rezultat istraživanja RFA naglo se povećao interes istraživača za razne oblasti metalurgije, geologije, biologije i medicine. Tome je doprineo veliki broj istraživačkih radova u časopisima raznih profila. Za 1961.-1962. godinu karakteristično je publikovanje radova istog tipa sa novim rezultatima metode RFA za određivanje sastava najraznovrsnijih uzoraka. 1964. godine praktično je prekinuto povećanje broja publikacija iz RFA, što se objašnjava problemima vezanim za mikroanalizu i bezkristalne metode analize. Istovremeno sa smanjenjem broja publikacija iz RFA danas pratimo realno povećanje kvalitetnijih publikacija vezanih za iscrpna metodična istraživanja i šire oblasti primene teoretskih i praktičnih osnova određivanja elemenata sa malim atomskim brojevima, a takođe i

složenih uzoraka sa proračunima uzajamnog uticaja elemenata; uvodenje RFA i automatizovanje sistema upravljanja tehnološkim procesima; usavršavanje tehnike dobijanja i registrovanja rendgenskih spektara; najzad, stvaranje sistema matematičke obrade rezultata [1].

Sada je već moguće govoriti da je RFA postao jedan od najpoznatijih i najefikasnijih metoda analize raznovrsnih uzoraka, koji se nalaze u procesu izučavanja i u sferi materijalne proizvodnje. Daljim razvojem RFA ustanovljene su osnovne prednosti ove metode i njene karakteristike. RFA je kao metoda:

1. brza
2. nedestruktivna
3. sa relativno niskim granicama detekcije
4. primenjiva u raznim granama tehnike i tehnologije
5. omogućava kvalitativnu i kvantitativnu analizu
6. primenjiva na uzorce u tečnom i čvrstom stanju
7. sa niskom cenom analize.

1.5. RADNE KARAKTERISTIKE RFA

Razradi kriterijuma poređenja rezultata različitih metoda analize posvećeno je mnogo radova. Pre nego što predemo na njihovo razmatranje, zaustavicom se na određivanju pojmove: metod, način, metodika.

Analitički metod je tip analize zasnovan na određenim uopštenim fizičkim ili hemijskim principima. Naprimjer: rendgenospektralni fluorescentni metod, atomsko-apsorpcioni metod, potenciometrički metod itd.

Svaki metod analize uključuje ukupnost postupaka koji dozvoljavaju da se uzme u obzir ili odbacuje uticaj različitih faktora na vrednost analitičkog signala. U RFA takav signal je intenzitet linija sekundarnog rendgenskog spektra, a on zavisi od hemijskog sastava, veličine čestica ozračenog materijala, koji učestvuje u formiranju fluorescencije itd. Dakle, analitički način - to je zbir postupaka koje primenjuje analitičar da bi dobio traženi rezultat analize.

Konkretna primena metode za analizu određenih materijala naziva se metodika analize. G. Kajzer daje sledeću definiciju metodike analize: "Ukupnost analitičkih operacija, koja se odlikuje jasnim analitičkim zadatakom i specifičnim radnim programom sa svim detaljima, kao što su aparatura, analitičke operacije, spoljašnji uslovi, proračun, kalibracija, itd.". Iz određivanja termina "metodika" i "način" proističe, da svaka promena u uslovima analize (promena instrumenata ili uzorka po kojima je radeno merenje itd.) dovodi do promene metodike, ali način analize ostaje isti [1].

Osim toga, kod opisa metodike treba ukazati na vrstu i sastav analiziranih uzorka, varijante hemijskog jedinjenja u njima itd. Bitni činioci za analizu su broj uzorka, ograničenja vezana sa troškovima analize i brzina analize [1].

1.5.1. Iznalaženje stabilnosti uređaja rendgenskog spektrometra

Podaci proizvodača o mogućnostima spektrometara iscrpljuju se najčešće u navođenju određljivih elemenata i sadržaja, a i aparturnih parametara. Saopšteni podaci o stabilnosti struje i napona pri pobudi ili o preciznosti ugaonog pozicioniranja spektrometra ne dopuštaju nikakav direktni zaključak o stvarnim radnim mogućnostima i stabilnosti aparature za jedan analitički zadatak. Ovaj iskaz moguć je tek ako se na neko duže vreme radi na jednom analitičkom problemu interesantnom za praksu. Ovakvi testovi učinka i funkcionisanja potrebni su da bi se mogle shvatiti smetnje u funkcionisanju i da bi se upoznale nove aparature. Rezultati se predstavljaju kao brojčani izraz sa ukupnom slučajnom greškom, izazvanom nestabilnošću struje i napona u rendgenskim cevima, termičkim uticajima na spektrometar i indikatorsku elektroniku kao i driftom primarnog intenziteta.

Ponavljajući merenje nekog uzorka pod istim uslovima održava se konstantna vrednost greške statistike impulsa i isključuje se greška pripreme uzorka. Pripremljeni uzorak mora biti mehanički i hemijski stabilan [2].

1.5.2. Strategija merenja pri testiranju uredaja

Pretpostavke za sprovođenje testiranja uredaja su izbor uslova merenja bliskih praksi i postojanje dovoljnog broja standardnih uzoraka takvog svojstva koje odgovara već određenim zahtevima. Nakon baždarenja, sprovedenog pod optimalnim eksperimentalnim uslovima, postupa se tako što se neprekidno, svakog sata, svakih 6 sati ili dnevno analizira jedan uzorak pri čemu sva merenja dovode u vezu sa baždarenjem, sprovedenim na početku testiranja uredaja.

Pokazalo se da treba sprovesti sledeći niz merenja sa po 25 analitičkih vrednosti:

- a) isprekidano-ponavljača analiza probnog uzorka
- b) svakog sata ponovljena analiza tog uzorka (24-časovni test)
- c) analiza ponovljena u razmacima od 6 dana (6-to dnevni test)

Merenje sprovedena jedna za drugim u toku 25 dana pri istim uslovima i na istom uzorku, mogla bi se priključiti kao četvrti niz merenja, čime bi test bio produžen na jedan mesec. Naravno u toku celokupnog testiranja aparature se ne sme isključiti. Za svaki niz merenja se izračunava, po jednačini (5) standardna devijacija. Pri oceni ovih brojnih vrednosti mora se voditi računa o sadržaju elemenata u uzorku. Za glavne komponente (sadržaja preko 5%) i elemente rednog broja većeg od 20 (Ca) standardna devijacija ne bi trebalo da kod modernih uredaja prelazi vrednost od 0,5%. Optimalna stabilnost spektrometerskog sistema postiže se, kod modernih uredaja nakon 2-3 sata od uključenja uredaja [2].

1.6. GREŠKE U RFA

1.6.1. Sistematske i slučajne greske u RFA

U analizi se razlikuje tačnost rezultata od preciznosti ili reproduktivnosti dobijenih rezultata. Sistematske greške iskrivljuju rezultat analize i utiču na njegovu tačnost. Slučajne greške, odnosno greške koje ne utiču zakonito, čine rezultat nesigurnim i pogoršavaju reproduktivnost. Sledeći faktori izazivaju sistematska odstupanja u RFA.

1. greske o određivanju hemijskog sadržaja standardnog uzorka
2. razlike u veličini zrna i stanju površine između standardnog i analiziranog uzorka
3. uticaj efekta matriksa.

Pored toga na netačnost rezultata analize utiču i nehomogenost uzoraka, linijske koincidencije kao i drift (pomeranje nule) intenziteta zračenja u rendgenskoj cevi. Pomoću odgovarajućih eksperimentalnih i računskih metoda ovi uzroci grešaka se mogu umanjiti ili odkloniti.

Sledeći faktori prouzrokuju slučajne greške:

1. statistika impulsa
2. nestabilnost primarnog intenziteta, spektrometra i indikatorske elektronike
3. nepravilnost u pripremi uzorka i nedovoljna homogenost uzorka
4. nesigurnost pri grafičkom određivanju intenziteta.

Nasuprot sistematskim odstupanjima, slučajne greške se ne mogu potpuno odkloniti, ali se za svaki analizirani problem ipak mogu minimizirati. Osim toga one se mogu uz pomoć statističkih metoda obraditi numerički. Shodno tome zadatak analitičara pri razradi metoda rendgenske spektrometrije sastoji se u tome da se po mogućnosti isključe sistematske greške i da se izborom optimalnih aparurnih uslova slučajne greške smanje.

1.6.2. Statistički parametri za obradu slučajnih gresaka

Iznalaženje slučajnih grešaka analitičkih metoda kao i ocena rezultata analize mogući su metodama matematičke statistike. Naredno izlaganje služi tome da definise bitnije pojmove za određivanje analitičkih metoda i za ocenu analiziranih vrednosti, da za to primeni jedinstvenu simboliku, kao i da na osnovu primera objasni pojmove i simboliku.

Skup svih mogućih merenih veličina, na primer brzina brojanja za određivanje nekog elementa u jednom uzorku, označava se kao osnovno

mnoštvo. Ukoliko se za određivanje elementa sprovede n merenja, radi se, u statističkom smislu o jednom proizvoljno uzetom uzorku obima n. Svako pojedinačno određivanje je jedno realizovanje proizvoljnog uzorka. Ako je obim uzorka dovoljno velik, mogu se merene veličine, saglasno učestanosti njihovih nastupanja poredati u grupe. Dobija se raspodela učestanosti, koja se može opisati nekom gustinom raspodele. Za beskonačno mnogo merenih veličina dobija gustina raspodele osnovnog mnoštva. U slučaju tzv. Normalne raspodele (nazvana i Gauss-ova raspodela) važi gustina raspodele:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x-\mu^2}{\sigma^2}} \quad (1)$$

koja je odredena parametrima μ i σ . Veličina μ ovde odgovara srednjoj vrednosti, a veličina σ označava se kao standardna devijacija, dok je x merena vrednost. Maksimum gustine raspodele nalazi se na mestu $x=\mu$. Prevojne tačke funkcije odredene su rastojanjima $\mu+\sigma$, odnosno $\mu-\sigma$. Normalna raspodela merenih veličina može se adekvatno primeniti.

Kod metoda zasnovanih na brojanju, u koje spada i RFA, važi kao gustina raspodele Poisson-ova raspodela:

$$y = \frac{\mu^x \cdot e^{-\mu}}{x!} \quad (2)$$

Ona je okarakterisana samom srednjom vrednošću. Standardna devijacija σ dobija se tada kao:

$$\sigma = \sqrt{\mu} \quad (3)$$

Sa porastom μ ($\mu > 15$) Poisson-ova raspodela prelazi u Normalnu raspodelu.

Dok se Poisson-ova raspodela uzima kod određivanja grešaka statistike impulsa, kod određivanja standardne devijacije metoda analize kao i reproduktivnost analizom dobijenih vrednosti, može se usvojiti Normalna raspodela izmerenih vrednosti koncentracije.

1.6.3. Reproduktivnost analize

Parametri normalne raspodele μ i σ mogu se proceniti uzorkom obima n. Procenjene vrednosti označavaju se kao srednja vrednost \bar{x} (za

parametar μ) i standardna devijacija S (za parametar σ).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

Nasuprot procjenjnim vrednostima \bar{x} i S , parametri μ i σ predstavljaju beskonačan broj merenja.

Ako se dovedu u odnos standardna devijacija S i srednja vrednost \bar{x} , dobija se relativna standardna devijacija S^* .

$$S^* = \frac{S}{\bar{x}} \quad \text{odnosno} \quad S^* = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (6)$$

Kvadrat standardne devijacije S označava se kao varijansa ili rasipanje. Standardna devijacija S daje se uvek nakon iznosa izmerene vrednosti. Pošto se u analitici koncentracije često navode u procentima, postoji mogućnost nesporazuma kod saopštavanja vrednosti standardne devijacije odnosno varijacionog koeficijenta. U slučaju dvoumljenja treba zbog toga iza broja vrednosti staviti "% abs." ili "rel.". Budući da analitičari u praksi najčešće nisu u mogućnosti da sprovedu veliki broj merenja na jednom uzorku, može se standardna devijacija S izračunati iz niza slično sastavljenih uzoraka, na kojima bi u određeno vreme usledio samo mali broj merenja:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}} \quad (7)$$

(m – broj uzoraka, n – broj ukupno sprovedenih merenja, \bar{x}_j – srednja vrednost uzorka j , x_{ji} – i -to merenje j -og uzorka).

Izračunavanje slučajne greške za neku pojedinačnu vrednost zahteva definisanje verovatnoće P (nazvane statistička sigurnost). Uvedenjem slučajne greške analitičar želi da pokaže u kom području se mogu, sa velikom verovatnoćom, rasipati naknadno dobijene pojedinačne i srednje vrednosti. Kao verovatnoća P pokazala se u praksi dovoljnom vrednost od 0,95 ($\approx 95\%$), a najčešće se bira $P=0,99$. Područja

pouzdanosti Δx (za pojedinačne vrednosti), odnosno $\Delta \bar{x}$ (za srednje vrednosti), dobijaju se pri poznavanju vrednosti:

$$\Delta x = S \cdot t(P, f) \quad (8)$$

$$\Delta \bar{x} = \frac{S \cdot t(P, f)}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

$t(P, f)$ - tabelarna vrednost Studentove raspodele (zavisi od verovatnoće P i broja stepeni slobode f , koji stoje na raspolaganju za izračunavanje S); n - broj merenja za određivanje \bar{x} .

Broj stepeni slobode f dat je u jed. (7) izrazom u imeniciu ($f=n-m$). Tabela 2. sadrži nekoliko vrednosti za integralne granice Studentove raspodele t u zavisnosti od izabrane verovatnoće P i raspoloživog stepena slobode f .

| | $P=0,50$ | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
|----------|----------|------|-------|-------|
| $f=1$ | 1,000 | 6,31 | 12,70 | 63,70 |
| 2 | 0,816 | 2,92 | 4,30 | 9,92 |
| 3 | 0,765 | 2,53 | 3,18 | 5,84 |
| 5 | 0,727 | 2,01 | 2,57 | 4,03 |
| 10 | 0,700 | 1,81 | 2,23 | 3,17 |
| 30 | 0,683 | 1,70 | 2,04 | 2,75 |
| ∞ | 0,674 | 1,64 | 1,96 | 2,58 |

tabela 2.

1.7. VELIČINE KOJIMA SE OCENJUJE METOD RFA

Sledeća izvodenja odnose se na najznačajnije veličine za ocenjivanje metode RFA, koje se dobijaju merenjem, odnosno obradom rezultata merenja. Te veličine su granica detekcije i standardna devijacija metode.

1.7.1. Određivanje granice detekcije

U području manjih koncentracija znatno je teže razlikovati intenzitet elementa od intenziteta fona. Granica detekcije često se pogrešno izjednačava sa granicom osetljivosti. Isto tako u stručnoj

literaturi postoje veoma različiti podaci za donju granicu koncentracije potrebnu za analizu. Prospekti o uredaju sadrže samo podatke o granici osetljivosti uređaja za analizu, ali ni u kom slučaju granicu detekcije metoda analize.

Pri određivanju granice detekcije važi pretpostavka linearne regresione funkcije u području manjih koncentracija. Kao uslov za značajnu razliku između vrednosti merenja intenziteta uzorka I_I i vrednosti fona I_u važi:

$$I_I - I_u > t_1(\bar{P}, f) \cdot S_{I_I} + t_2(\bar{P}, f) \cdot S_u \quad (10)$$

(S_{I_I} - standardna devijacija rezultata merenja intenziteta uzorka na granici detekcije; S_u - standardna devijacija rezultata merenja fona; $t_1(\bar{P}, f)$, $t_2(\bar{P}, f)$, - tabelarne vrednosti Studentove raspodele, zavisne od izabrane verovatnoće \bar{P} sa jednostranim ispitivanjem i od broja stepeni slobode, koji stoje na raspolaganju za određivanje S_{I_I} , odnosno S_u).

Iz jednačine (10) dobija se granica detekcije i množenjem sa koeficijentom pravca A_1 regresivne tj. kalibracione prave. Za vrednost disperzije S^2 važi jednačina:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - c'_i)^2}{n - p} \quad (11)$$

gde je: c_i - koncentracije standarnih uzoraka; c'_i - koncentracije standarnih uzoraka dobijene korekcionim računom, n - broj primenjenih standarnih uzoraka, p - broj koeficijenata jednačine kalibracione funkcije (22).

Ako se pored toga predpostavi da će pri izboru jednakih verovatnoća \bar{P} biti $t_1(\bar{P}, f) = t_2(\bar{P}, f)$, tada se za približno iznalaženje granice detekcije može navesti sledeća jednačina:

$$c_B = 2t(\bar{P}, f) S \quad (12)$$

Jednačina (12) ne zahteva dodatno merenje fona jer standardna devijacija S sadrži strategiju merenja, tj. uračunato je merenje fona. Određivanje granice detekcije predpostavlja neki minimalni broj standarnih uzoraka pošto vrednost $t(\bar{P}, f)$ naglo raste sa opadanjem broja uzoraka, odnosno broja stepeni slobode [2].

1.7.2. Procena reproducibilnosti metodiKE

Reproducibilnost metodiKE odliku se disperzijom rezultata merenja u odnosu na srednju vrednost \bar{x} . Ona je uslovljena slučajnim greškama, nastalim usled uticaja različitih nekontrolisanih faktora. Reproducibilnost rezultata analize odlikuje se disperzijom S^2 , standardnim odstupanjem S ili relativnim standardnim odstupanjem S^* :

$$S^* = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (13)$$

Da bi odredili disperziju S^2 , možemo više puta meriti jedan uzorak i izračunati S^2 kao:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (14)$$

(x_i - je i-ta izmerena koncentracija elementa u uzorku; \bar{x} - srednja vrednost koncentracije; $n-1$ - broj stepeni slobode za datu statističku karakteristiku).

Najpotpuniju informaciju o reproducibilnosti rezultata analize daje analiza rezultata nekoliko nezavisnih merenja, iz kojih se odreduje disperzija S^2 kao:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_{ij})^2}{\sum_{j=1}^m n_j - m} \quad (15)$$

(x_{ij} - je i-ta izmerena koncentracija u j-tom ispitivanju; \bar{x}_{ij} - srednja vrednost koncentracije u i-tom uzorku; n_j - broj merenja za j-ti uzorak).

Jedan od mogućih izgleda tabele rezultata je i sledeći (tab.3)

| BROJ EKSP. | KONCENTRACJA ELEMENTA | | | | | $\Delta_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_{ji}) \cdot 10^{-1}\%$ | | | | $\Delta_{ji}^2 \cdot 10^{-2}$ | | | |
|------------|-----------------------|-------|-------|-------|-----------|---|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | \bar{x} | Δ_{j1} | Δ_{j2} | Δ_{j3} | Δ_{j4} | Δ_{j1}^2 | Δ_{j2}^2 | Δ_{j3}^2 | Δ_{j4}^2 |
| | | | | | | | | | | | | | |

tabela 3.

Ako se broj svih merenja jednak n, tada će izraz (15) imati sledeći oblik:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2}{m(n - 1)} \quad (16)$$

Pri obradi rezultata merenja sve posredne proračune treba izračunati sa najvećom tačnošću upredivom sa tačnošću koju omogućavaju uslovi eksperimenta [2], [4].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U toku jula meseca 1989. godine 10 dana smo vršili merenje na rendgenskom fluorescentnom analizatoru VRA-20. Na uredaju smo merili koncentracije elemenata Cr i Ni na atestacionom uzorku 65, a merene vrednosti smo uporedivali sa tabičnim. Neposredno pre merenja smo izvršili kalibraciju uredaja, što je osnovni uslov za vršenje merenja. Prvo merenje u toku dana smo vršili pola sata posle uključivanja uredaja, a ostala merenja nakon svakih 15 minuta. U toku 10 dana smo vršili razlicit broj merenja, od 4 do 13, tako da smo ukupno izvršili 93 merenja za Cr i Ni. Temperatura u prostoriji gde je vršeno merenje je varirala od 21 do 24°C, zbog toga što nije radio klima uredaja, a sva merenja na uredaju smo vršili u toku prepodneva kada je opterećenje mrežnog napona veliku i nestabilnost napona primetna, što je sigurno uticalo na stabilnost rada rendgenske cevi, a samim tim i na naše rezultate.

Za kalibraciju uredaja korišćeno je 8 postojećih metalurskih standarda sa opsegom koncentracije, za Ni od 6,26% do 20,6%, a za Cr od 12,8% do 25,6%.

Uslovi merenja prilikom kalibracije uredaja su bili sledeći:

- 1) napon rendgenske cevi 40 kV
- 2) jačina struje kroz rendgensku cev 40 mA
- 3) kristal analizator LiF (200)
- 4) brojač scintilacioni

U prvom koraku odredeni su tačni položaji maksimuma, za element Ni na $K_{\alpha 1,2}$ liniji i za Cr na $K_{\alpha 1,2}$ liniji. U intervalu od 48,55° do 48,75°, sa korakom od $2\theta=0,01^\circ$, izvršena je serija od 5 merenja. Za svaki ugao je dobijena vrednost intenziteta linije u imp/100 s. Rezultati za element Cr su bili:

| broj merenja | intenzitet imp/100 s | ugao (°) |
|-----------------|-------------------------|-------------|
| 1. | 380852 | 48,63 |
| 2. | 380336 | 48,63 |
| 3. | 382194 | 48,63 |
| 4. | 382048 | 48,63 |
| 5. | 383919 | 48,63 |

tabela 4.1.

Na osnovu rezultata zaključili smo da je položaj maksimuma za element Cr $2\theta=48,63$.

Isto merenje smo izvršili i za element Ni, u intervalu od $69,25^\circ$ do $69,45^\circ$ i dobili sledeće rezultate:

| broj merenja | intenzitet imp/100 s | ugao (°) |
|-----------------|-------------------------|-------------|
| 1. | 148342 | 69,32 |
| 2. | 148688 | 69,32 |
| 3. | 148447 | 69,33 |
| 4. | 148862 | 69,31 |
| 5. | 148611 | 69,32 |

tabela 4.2.

Položaj maksimuma za element Ni je srednja vrednost merenja ugla, a to je $2\theta=69,32^\circ$.

U tabelama 4.1. i 4.2. su predstavljeni rezultati merenja koje smo dobili na štampaču procesnog računara, a ti ukupni rezultati se nalaze na tabelama 4.3. za Cr i 4.4. za Ni. Po 3 reda sa dvadeset jednim brojem predstavljaju odbroj u imp/100 s za date uglove i za jednu seriju merenja. Uokvirene vrednosti predstavljaju maksimume serija.

10 0340069, 0349724, 0356552, 0362461, 0368526, 0372755, 0376610, 0379665.
 10 0380852, 0378500, 0375866, 0372319, 0365561, 0360081, 0352837, 0343340
 10 0334551, 0322312, 0313416, 0300691, 0287634
 10 0341493, 0348598, 0357573, 0364847, 0370043, 0375470, 0378144, 0379141
 10 0380336, 0379307, 0376975, 0371528, 0367440, 0360624, 0351902, 0343283
 10 0333936, 0323035, 0312130, 0300422, 0287277
 10 0343528, 0349178, 0359018, 0365025, 0370448, 0375532, 0378868, 0381391
 10 0382194, 0380233, 0378062, 0373365, 0368866, 0363050, 0354293, 0344807
 10 0335136, 0323368, 0312821, 0302343, 0287609
 10 0344246, 0352090, 0358879, 0366767, 0373036, 0376328, 0380971, 0382523
 10 0382048, 0382266, 0378806, 0375968, 0369621, 0363292, 0355895, 0346461
 10 0335429, 0325045, 0315598, 0303245, 0288457
 10 0346190, 0354565, 0361880, 0369058, 0374063, 0379061, 0382341, 0384254
 10 0383919, 0383710, 0382316, 0377693, 0371220, 0365443, 0355960, 0348316
 10 0336542, 0327160, 0315746, 0302901, 0290178

(položaj maksimuma na $K_{\alpha 1,2}$ liniji za Cr)

tabela 4.3.

10 0138395, 0140503, 0142973, 0144433, 0146073, 0147230, 0147606, 0148342
 10 0147898, 0148262, 0146975, 0144684, 0143955, 0141410, 0138891, 0135617
 10 0132392, 0129028, 0125291, 0122173, 0117997
 10 0138351, 0140987, 0142624, 0144320, 0145888, 0147425, 0147915, 0148688
 10 0148591, 0148156, 0145874, 0145261, 0143535, 0140933, 0138897, 0136207
 10 0132530, 0129307, 0125580, 0122302, 0117930
 10 0138705, 0141189, 0142201, 0144946, 0145984, 0147500, 0147897, 0148245
 10 0148447, 0147573, 0146998, 0145679, 0143989, 0141201, 0139131, 0135960
 10 0133456, 0129378, 0125306, 0122237, 0117708
 10 0139049, 0141526, 0143623, 0144554, 0146098, 0148096, 0148862, 0148191
 10 0148634, 0148138, 0147312, 0145602, 0143774, 0142036, 0138917, 0136046
 10 0132930, 0128820, 0125859, 0121621, 0118097
 10 0138851, 0140517, 0142861, 0144927, 0146680, 0148046, 0147692, 0148611
 10 0148349, 0147830, 0146949, 0145581, 0143725, 0141703, 0139163, 0136474
 10 0132862, 0129603, 0126164, 0122290, 0118562

(položaj maksimuma na $K_{\alpha 1,2}$ liniji na Ni)

tabela 4.4.

Zbog složene matrice standarda, intenziteti za posmatrane elemente Cr i Ni su se morali meriti baš na linijama $K_{\alpha 1,2}$ jer su na njima gotovo ne primetne smetnje od uticaja drugih elemenata iz standarda (grafik 1.).

Kada je ova faza posla bila završena pristupilo se samoj kalibraciji uredaja. Goniometar spektrometra smo postavili na položaje maksimuma, za Cr na ugao od $48,63^\circ$, a za Ni na ugao od $69,32^\circ$ i merili smo intenzitet u funkciji koncentracije, koje su poznate. U tabeli 5. dat je pregled intenziteta linijsa kod svih 8 standarda i koncentracije koje odgovaraju tim intenzitetima.

| broj standarda | element | odbroj po 1s | koncentracija (%) |
|-------------------|---------|-----------------|----------------------|
| 1. | Cr | 15408 | 15,2 |
| 2. | Cr | 13039 | 12,8 |
| 3. | Cr | 17867 | 18,7 |
| 4. | Cr | 22228 | 25,4 |
| 5. | Cr | 17519 | 18,4 |
| 6. | Cr | 16155 | 17,6 |
| 7. | Cr | 16873 | 17,8 |
| 8. | Cr | 17615 | 18,5 |
| 1. | Ni | 18573 | 6,26 |
| 2. | Ni | 36814 | 12,4 |
| 3. | Ni | 28439 | 9,49 |
| 4. | Ni | 63404 | 20,6 |
| 5. | Ni | 28280 | 9,47 |
| 6. | Ni | 28496 | 9,48 |
| 7. | Ni | 28267 | 9,52 |
| 8. | Ni | 27871 | 9,53 |

tabela 5.

U tabeli 6. su predstavljene ove iste vrednosti u obliku listinga koji smo dobili na stampaču procesnog računa .

Na osnovu ovih podataka u računaru su izračunati parametri kalibracione krive, uzimajući u obzir uticaj intenziteta Ni na linijs Cr i obrnuto, a pokazalo se da zavisnost koncentracije od intenziteta nije linearna funkcija nego u sebi sadrži i kvadratne članove (jednačina 17.).

Snimljeni spektar (grafik 1.) je spektar uzorka standarda broj 65, a potrebno je naglasiti da su spektri svih standarda identični, razlika se javlja samo u visini pikova zbog različitog procentualnog sastava elemenata koje čine standard.

| | | | | | | | |
|---|----|----|--------|---------|-------|----|--|
| 1 | | | | | | | |
| 1 | 24 | 10 | 154078 | 10.0000 | 15408 | Cr | |
| 2 | 28 | 10 | 185732 | 10.0000 | 18573 | Ni | |
| 1 | 24 | 10 | 130388 | 10.0000 | 13039 | | |
| 2 | 28 | 10 | 368138 | 10.0000 | 36814 | | |
| 3 | | | | | | | |
| 1 | 24 | 10 | 178666 | 10.0000 | 17867 | | |
| 2 | 28 | 10 | 283488 | 10.0000 | 28349 | | |
| 4 | | | | | | | |
| 1 | 24 | | 222279 | 10.0000 | 22228 | | |
| 2 | 28 | 10 | 634039 | 10.0000 | 63404 | | |
| 5 | | | | | | | |
| 1 | 24 | 10 | 175186 | 10.0000 | 17519 | | |
| 2 | 28 | 10 | 282800 | 10.0000 | 28280 | | |
| 6 | | | | | | | |
| 1 | 24 | | 161553 | 10.0000 | 16155 | | |
| 2 | 28 | 10 | 284963 | 10.0000 | 28496 | | |
| 7 | | | | | | | |
| 1 | 24 | 10 | 168727 | 10.0000 | 16873 | | |
| 2 | 28 | 10 | 282674 | 10.0000 | 28267 | | |
| 8 | | | | | | | |
| 1 | 24 | | 176146 | 10.0000 | 17615 | | |
| 2 | 28 | 10 | 278706 | 10.0000 | 27871 | | |

1 15.2 12.8 13.7 25.6 18.4 17.6 17.8 18.5 Cr
 2 6.26 12.4 9.49 20.6 9.47 9.48 9.52 9.33 Ni

(tabela 5. u obliku koji smo dobili na stampaču)

tabela 6.

U cilju kvantitativne analize potrebno je izvršiti kalibraciju instrumenta pomoću niza standarda sa definisanom koncentracijom elemenata koje čine standard.

Relacija koja definiše odnos koncentracija - intenziteta fluorescentnog zračenja, može se predstaviti pomoću jednačine (17)

$$c_i = A_0 + A_{11} I_i + B_{11} I_i^2 + \sum_{j=1}^N A_{ij} I_j + \sum_{j=1}^N B_{ij} I_j^2 + I_i \sum_{j=1}^N D_{ij} I_j \quad (17)$$

gde su $A_0, A_{11}, A_{ij}, B_{11}, B_{ij}, D_{ij}$ - koeficijenti koje se odreduju iz intenziteta fluorescentnog zračenja odredenog elementa u standardima poznate koncentracije. Određivanje ovih koeficijenata vrši se metodom najmanjih kvadrata, odnosno traženjem minimuma sledećeg izraza:

$$\sum_{j=1}^N (c_{ij} - c_{ijR})^2 = \chi^2 \quad (18)$$

gde je N - broj standarda, c_{ij} - poznata koncentracija elementa j -tog standarda, c_{ijR} - izračunata koncentracija elementa tog istog j -tog standara.

Broj standardnih uzoraka mora biti veći od broja koeficijenata u jednačini (17).

U tabeli 7. date su tabelarne vrednosti koeficijenata jednačine (17), izmerene i tačne vrednosti koncentracije Cr i razlika ovih vrednosti za svih osam standarda.

| 0.8079394E-01 | | | |
|---------------|----------------|----------------|---------------|
| ELN | LQG | | |
| 1 | -0.1447550E-01 | 0.2927363E-06 | |
| 2 | -0.8925648E-03 | -0.3577965E-07 | 0.1829590E-06 |
| A | 0.1453027E+03 | | |
| PN | KON | BKON | DIFF |
| 1 | 15.2000 | 15.2001 | .0001 |
| 2 | 12.8000 | 12.8003 | .0003 |
| 3 | 18.7000 | 18.7313 | .0313 |
| 4 | 25.6000 | 25.6002 | .0002 |
| 5 | 18.4000 | 18.3393 | .0606 |
| 6 | 17.6000 | 17.5879 | .0120 |
| 7 | 17.8000 | 17.8422 | .0422 |
| 8 | 18.5000 | 18.3022 | |

tabela 7.

gde je:

$A = 0,1453027 \cdot 10^3$ iz tabele 7. - A_0 iz jed. (17)
 $-0,1447550 \cdot 10^{-1}$ - linearni član jed. (17) za Cr, $A_{11} I_1$
 $-0,8925648 \cdot 10^{-3}$ - linearni član jed. (17) za Ni, $A_{1j} I_j$
 $0,2927363 \cdot 10^{-6}$ - kvadratni član jed. (17) za Cr, $B_{11} I_1^2$
 $-0,3577965 \cdot 10^{-7}$ - kvadratni član jed. (17) za Ni, $B_{1j} I_j^2$
 $0,1829590 \cdot 10^{-6}$ - mešoviti član jed. (17), uticaj Cr na Ni $D_{1j} I_j$
kolona PN - broj standarda na kojima smo merili koncentraciju Cr
kolona KON - tačna vrednost koncentracije Cr (u %) u standardu
kolona BKON - izmerena vrednost koncentracije Cr (%) u standardu
 $0,8079394 \cdot 10^{-1}$ - χ^2

U tabeli 8. su predstavljeni rezultati merenja na određivanje kalibracione krive uređaja za element Ni.

| 0.3461850E-01 | | | |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| ELN | LQG | | |
| 1 | 0.4207667E-02 | -0.9362830E-07 | -0.3551303E-07 |
| 2 | 0.5167734E-03 | 0.7182501E-08 | |
| A | -0.3825744E+02 | | |
| PN | KON | BKON | DIFF |
| 1 | 6.2600 | 6.2590- | .0009 |
| 2 | 12.4000 | 12.3997- | .0002 |
| 3 | 9.4900 | 9.4666- | .0233 |
| 4 | 20.6000 | 20.6000 | .0000 |
| 5 | 9.4700 | 9.4849 | .0149 |
| 6 | 9.4800 | 9.4919 | .0119 |
| 7 | 9.5200 | 9.4915- | .0284 |
| 8 | 9.3300 | 9.3560 | .0260 |

tabela 8.

u tabeli 8. je:

$$A = -0,3825744 \cdot 10^2 \text{ iz tabele 8.} - A_0 \text{ iz jedn. (17)}$$
$$0,4207667 \cdot 10^{-2} \text{ - linearni član jed. (17) za Cr, } A_{11} I_1$$
$$0,5167734 \cdot 10^{-3} \text{ - linearni član jed. (17) za Ni, } A_{11} I_1$$
$$-0,9362830 \cdot 10^{-7} \text{ - kvadratni član jed. (17) za Cr, } B_{11} I_1^2$$
$$0,7182501 \cdot 10^{-8} \text{ - kvadratni član jed. (17) za Ni, } B_{11} I_1^2$$
$$-0,3551303 \cdot 10^{-7} \text{ - mešoviti član jed. (17), uticaj Ni na Cr } D_{1j} I_j$$
$$0,346185 \cdot 10^{-1} - \chi^2$$

Na osnovu dobijenih kalibracionih krivih, koje su sačuvane u memoriji računara, merene su koncentracije Ni i Cr u jednom od postojećih standarda, (standard broj 65) gde su koncentracije imale sledeće vrednosti Ni = 9,54% a Cr = 18,47% .

Cilj merenja je bio da se u toku jednog dana utvrди reproducibilnost merenja kao i da se odredi srednja vrednost izmerene koncentracije iz više merenja sa greškom merenja. Merenja su vršena sistematski u toku 10 dana. Iz ovih podataka pokušali smo da odredimo reproducibilnost u toku jednodnevног i višednevног testa, kao ocenu tačnosti metodike, iz koje se mogu izvući zaključci o preovladavajućim sistematskim ili slučajnim greškama.

Rezultati jednodnevног testiranja su dati u tabelama od 9. do 18., a kao sumarni rezultati višednevног testa dati su u tabeli 19.

3. REZULTATI MERENJA

U sledećim tabelama dati su rezultati jednodnevnih merenja:

U tabeli 9. dati su rezultati merenja izvršenog 15.06.'89. za Cr i Ni na standardnom uzorku 65 iz kalibracionog seta.

Za element Cr

| br. merenja | izmerena koncentracija (%) | korekciona faktor | odstupanje od \bar{x} ($ \Delta $) | $ \Delta ^2$ |
|----------------|-------------------------------|----------------------|---|---------------------------------|
| 1. | 18,64 | 1,43 | 0,10 | 0,0100 |
| 2. | 18,56 | 1,47 | 0,02 | 0,0004 |
| 3. | 18,57 | 1,42 | 0,03 | 0,0009 |
| 4. | 18,38 | 1,40 | 0,16 | 0,0256 |
| | $\bar{x}_{Cr} = 18,54$ | | | $\sum \Delta _{Cr}^2 = 0,0369$ |

Za element Ni

| | | | | |
|----|-----------------------|------|------|---------------------------------|
| 1. | 9,47 | 1,22 | 0,04 | 0,0016 |
| 2. | 9,42 | 1,22 | 0,09 | 0,0081 |
| 3. | 9,55 | 1,22 | 0,04 | 0,0016 |
| 4. | 9,60 | 1,22 | 0,09 | 0,0081 |
| | $\bar{x}_{Ni} = 9,51$ | | | $\sum \Delta _{Ni}^2 = 0,0194$ |

tabela 9.

U koloni 3 tabele 9., data je vrednost korekcionog faktora čija uloga do sada nije bila objašnjena. S obzirom da se kalibraciona kriva, dobijena na osnovu kompletne pouzdanih standarda, koristi za duži vremenski period, logično je očekivati da će zbog promenjenih uslova merenja (nastalih usled promene atmosferskog pritiska, temperature vazduha u prostoriji, vlažnosti itd.) doći i do promene intenziteta merene linije iz spektra na jednom istom standardu. Takva promena se zapaža prvenstveno zbog višednevног testiranja i vršenja merenja nekoliko dana nakon kalibracije uređaja za merenje.

Iz ovih razloga potrebno je pre početka merenja koncentracije elementa u nepoznatom uzorku, izvršiti dodatno merenje intenziteta na prvom standardu, sa kojim je početa kalibracija, na svakoj od linija koja odgovara elementu koje se odreduje. Ove podatke procesni računar obraduje i izbacuje jednu numeričku vrednost, koju smo ovde nazvali korekcionim faktorom. Korekciona faktor ustvari pokazuje koliko je stvarno odstupanje u intenzitetu linija. U idealnom slučaju vrednost korekcionog faktora bi trebalo da bude stalna i da se održava na

vrednosti 1. U praksi se javlja odstupanje od vrednosti 1 za korekcioni faktor. Na osnovu realne vrednosti korekcionog faktora računar "prevodi" podatke merenja na dan kada je vršena kalibracija. Naš cilj je bio da odredimo do kog maksimalnog odstupanja od 1 može da ide korekcioni faktor, a da se još uvek rezultati merenja smatraju pouzdanim.

Na osnovu rezultata merenja iz tabele 9. izračunata srednja koncentracija iz 4 merenja je za Cr = 18,54% a za Ni = 9,51%, standardna devijacija za Cr je $S_{Cr} = 0,11\%$ a za Ni je $S_{Cr} = 0,08\%$ dok je reproducibilnost merenja za jednodnevni test u ovom slučaju odredena relativnom standardnom devijacijom i to za Cr je $S_{Cr}^* = 0,6\%_{rel.}$ a za Ni je $S_{Ni}^* = 0,84\%_{rel.}$

Možemo reći da se greška merenja, dobijena na osnovu 4 merenja može se izračunati na osnovu sledeće formule:

$$\Delta x = \frac{t(\alpha, f)S}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

($t(\alpha, f)$ - faktor Studentove raspodele za dati broj stepeni slobode $(n-1) = 4 - 1 = 3$ i nivo poverenja 95%; S - standardna devijacija iz 4 merenja; n - broj izvršenih merenja)

$$\Delta x_{Cr} = \frac{3,128 \cdot 0,11}{\sqrt{4}} = 0,17\%$$

Može se konačno pisati da je rezultat merenja za Cr:

$$C_{Cr} = (18,54 \pm 0,17)\%$$

Rezultat za Ni je sledeći:

$$C_{Ni} = (9,51 \pm 0,13)\%$$

U tabelama od 10. do 18. dati su rezultati jednodnevnih merenja za elemente Cr i Ni za ostale dane. Na osnovu ovih rezultata merenje i jed. (19) izračunate su standardna devijacija i greške merenja na isti način kao i u prvom slučaju (tabela 9.).

Rezultati merenja izvršenog 6.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcion i faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,10 | 1,68 | 0,20 | 0,0400 |
| 2. | 18,21 | 1,78 | 0,09 | 0,0081 |
| 3. | 18,39 | 1,78 | 0,09 | 0,0081 |
| 4. | 18,44 | 2,17 | 0,14 | 0,0196 |
| 5. | 18,33 | 1,94 | 0,03 | 0,0009 |
| 6. | 18,27 | 1,80 | 0,03 | 0,0009 |
| 7. | 18,50 | 1,82 | 0,20 | 0,0400 |
| 8. | 18,15 | 1,80 | 0,15 | 0,0225 |
| 9. | 18,30 | 1,82 | 0 | 0 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,30$$

$$\sum |\Delta|_{Cr}^2 = 0,1401$$

Za element Ni

| | | | | |
|----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,51 | 1,26 | 0,02 | 0,0004 |
| 2. | 9,48 | 1,28 | 0,01 | 0,0001 |
| 3. | 9,50 | 1,28 | 0,01 | 0,0001 |
| 4. | 9,53 | 1,66 | 0,04 | 0,0016 |
| 5. | 9,48 | 1,45 | 0,01 | 0,0001 |
| 6. | 9,50 | 1,35 | 0,01 | 0,0001 |
| 7. | 9,51 | 1,36 | 0,02 | 0,0004 |
| 8. | 9,49 | 1,35 | 0 | 0 |
| 9. | 9,39 | 1,35 | 0,10 | 0,0100 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,49$$

$$\sum |\Delta|_{Ni}^2 = 0,0128$$

$$S_{Cr} = 0,13 \%$$

$$S_{Ni} = 0,04 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,71 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,42 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,14 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,04 \%$$

$$C_{Cr} = (18,30 \pm 0,14)\%$$

$$C_{Ni} = (9,49 \pm 0,04)\%$$

tabela 10.

Rezultati merenja izvršenog 11.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcionii faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,25 | 2,14 | 0,08 | 0,0064 |
| 2. | 18,64 | 2,32 | 0,31 | 0,0961 |
| 3. | 18,39 | 2,33 | 0,06 | 0,0036 |
| 4. | 18,40 | 2,25 | 0,07 | 0,0049 |
| 5. | 17,69 | 2,16 | 0,64 | 0,4096 |
| 6. | 18,40 | 2,15 | 0,07 | 0,0049 |
| 7. | 18,28 | 2,15 | 0,05 | 0,0025 |
| 8. | 18,48 | 2,18 | 0,15 | 0,0225 |
| 9. | 18,46 | 2,17 | 0,13 | 0,0169 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,33$$

$$\sum |\Delta|_{Cr}^2 = 0,5674$$

Za element Ni

| | | | | |
|----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,48 | 1,54 | 0,02 | 0,0004 |
| 2. | 9,56 | 1,59 | 0,06 | 0,0036 |
| 3. | 9,50 | 1,58 | 0 | 0 |
| 4. | 9,49 | 1,53 | 0,01 | 0,0001 |
| 5. | 9,48 | 1,47 | 0,02 | 0,0004 |
| 6. | 9,49 | 1,46 | 0,01 | 0,0001 |
| 7. | 9,48 | 1,47 | 0,02 | 0,0004 |
| 8. | 9,48 | 1,46 | 0,02 | 0,0004 |
| 9. | 9,52 | 1,57 | 0,02 | 0,0004 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,50$$

$$\sum |\Delta|_{Ni}^2 = 0,0058$$

$$S_{Cr} = 0,27 \%$$

$$S_{Ni} = 0,03 \%$$

$$S_{Cr}^* = 1,45 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,28 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,30 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,03 \%$$

$$C_{Cr} = (18,33 \pm 0,30)\%$$

$$C_{Ni} = (9,50 \pm 0,03)\%$$

tabela 11.

Rezultati merenja izvršenog 17.07.89.

Za element Ni

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcionii faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,25 | 2,53 | 0,16 | 0,0256 |
| 2. | 18,33 | 2,55 | 0,08 | 0,0064 |
| 3. | 18,44 | 2,50 | 0,03 | 0,0009 |
| 4. | 18,44 | 2,46 | 0,03 | 0,0009 |
| 5. | 18,25 | 2,42 | 0,16 | 0,0256 |
| 6. | 18,28 | 2,40 | 0,13 | 0,0169 |
| 7. | 18,52 | 2,40 | 0,11 | 0,0121 |
| 8. | 18,44 | 2,39 | 0,03 | 0,0009 |
| 9. | 18,42 | 2,38 | 0,01 | 0,0001 |
| 10. | 18,54 | 2,40 | 0,13 | 0,0169 |
| 11. | 18,27 | 2,30 | 0,14 | 0,0196 |
| 12. | 18,50 | 2,33 | 0,09 | 0,0081 |
| 13. | 18,65 | 2,34 | 0,24 | 0,0576 |
| $\bar{x}_{Cr} = 18,41$ | | $\sum \Delta _{Cr}^2 = 0,1916$ | | |

Za element Ni

| | | | | |
|-----------------------|------|---------------------------------|------|--------|
| 1. | 9,44 | 1,53 | 0,09 | 0,0081 |
| 2. | 9,55 | 1,54 | 0,02 | 0,0004 |
| 3. | 9,55 | 1,53 | 0,02 | 0,0004 |
| 4. | 9,58 | 1,52 | 0,05 | 0,0025 |
| 5. | 9,54 | 1,51 | 0,01 | 0,0001 |
| 6. | 9,49 | 1,50 | 0,04 | 0,0016 |
| 7. | 9,56 | 1,50 | 0,03 | 0,0009 |
| 8. | 9,58 | 1,50 | 0,05 | 0,0025 |
| 9. | 9,51 | 1,49 | 0,02 | 0,0004 |
| 10. | 9,49 | 1,50 | 0,04 | 0,0016 |
| 11. | 9,50 | 1,48 | 0,03 | 0,0009 |
| 12. | 9,55 | 1,49 | 0,02 | 0,0004 |
| 13. | 9,53 | 1,50 | 0 | 0 |
| $\bar{x}_{Ni} = 9,53$ | | $\sum \Delta _{Ni}^2 = 0,0198$ | | |

$$S_{Cr} = 0,13 \%$$

$$S_{Ni} = 0,04 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,69 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,43 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,08 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,02 \%$$

$$C_{Cr} = (18,41 \pm 0,08)\%$$

$$C_{Ni} = (9,53 \pm 0,02)\%$$

tabela 12.

Rezultati merenja izvršenog 18.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcion i faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,30 | 3,04 | 0,08 | 0,0064 |
| 2. | 18,52 | 3,15 | 0,14 | 0,0196 |
| 3. | 18,35 | 3,10 | 0,03 | 0,0009 |
| 4. | 18,51 | 3,05 | 0,13 | 0,0169 |
| 5. | 18,50 | 3,02 | 0,12 | 0,0144 |
| 6. | 18,30 | 3,00 | 0,08 | 0,0064 |
| 7. | 18,35 | 2,96 | 0,03 | 0,0009 |
| 8. | 18,44 | 2,98 | 0,06 | 0,0036 |
| 9. | 18,28 | 2,93 | 0,10 | 0,0100 |
| 10. | 18,25 | 2,92 | 0,13 | 0,0169 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,38$$

$$\sum |\Delta|_{Cr}^2 = 0,0962$$

Za element Ni

| | | | | |
|-----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,59 | 1,68 | 0,06 | 0,0036 |
| 2. | 9,57 | 1,69 | 0,04 | 0,0016 |
| 3. | 9,54 | 1,68 | 0,01 | 0,0001 |
| 4. | 9,52 | 1,69 | 0,01 | 0,0001 |
| 5. | 9,50 | 1,66 | 0,03 | 0,0009 |
| 6. | 9,54 | 1,65 | 0,01 | 0,0001 |
| 7. | 9,53 | 1,65 | 0 | 0 |
| 8. | 9,44 | 1,64 | 0,09 | 0,0081 |
| 9. | 9,54 | 1,65 | 0,01 | 0,0001 |
| 10. | 9,51 | 1,64 | 0,02 | 0,0004 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,53$$

$$\sum |\Delta|_{Ni}^2 = 0,0150$$

$$S_{Cr} = 0,10 \%$$

$$S_{Ni} = 0,04 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,56 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,43 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,07 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,03 \%$$

$$C_{Cr} = (18,38 \pm 0,07)\%$$

$$C_{Ni} = (9,53 \pm 0,03)\%$$

tabela 13.

Rezultati merenja izvršenog 19.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcion i faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,42 | 3,71 | 0,06 | 0,0036 |
| 2. | 18,16 | 3,98 | 0,20 | 0,0400 |
| 3. | 18,29 | 3,95 | 0,07 | 0,0049 |
| 4. | 18,56 | 3,88 | 0,20 | 0,0400 |
| 5. | 18,24 | 3,82 | 0,12 | 0,0144 |
| 6. | 18,53 | 3,79 | 0,17 | 0,0289 |
| 7. | 18,35 | 3,73 | 0,01 | 0,0001 |
| 8. | 18,38 | 3,72 | 0,02 | 0,0004 |
| 9. | 18,34 | 3,71 | 0,02 | 0,0004 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,36$$

$$\sum |\Delta|^2_{Cr} = 0,1327$$

Za element Ni

| | | | | |
|----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,49 | 1,85 | 0,03 | 0,0009 |
| 2. | 9,59 | 1,93 | 0,07 | 0,0049 |
| 3. | 9,57 | 1,91 | 0,05 | 0,0025 |
| 4. | 9,56 | 1,91 | 0,04 | 0,0016 |
| 5. | 9,38 | 1,89 | 0,14 | 0,0196 |
| 6. | 9,54 | 1,88 | 0,02 | 0,0004 |
| 7. | 9,50 | 1,87 | 0,02 | 0,0004 |
| 8. | 9,51 | 1,86 | 0,01 | 0,0001 |
| 9. | 9,55 | 1,87 | 0,03 | 0,0009 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,52$$

$$\sum |\Delta|^2_{Ni} = 0,0313$$

$$S_{Cr} = 0,13 \%$$

$$S_{Ni} = 0,06 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,70 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,66 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,14 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,07 \%$$

$$C_{Cr} = (18,36 \pm 0,14)\%$$

$$C_{Ni} = (9,52 \pm 0,07)\%$$

tabela 14.

Rezultati merenja izvršenog 20.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcion i faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,43 | 4,69 | 0,16 | 0,0256 |
| 2. | 18,59 | 4,98 | 0 | 0 |
| 3. | 18,37 | 4,92 | 0,22 | 0,0484 |
| 4. | 18,92 | 4,99 | 0,33 | 0,1089 |
| 5. | 18,75 | 4,80 | 0,16 | 0,0256 |
| 6. | 18,70 | 4,73 | 0,11 | 0,0121 |
| 7. | 18,56 | 4,61 | 0,03 | 0,0009 |
| 8. | 18,52 | 4,58 | 0,07 | 0,0049 |
| 9. | 18,69 | 4,55 | 0,10 | 0,0100 |
| 10. | 18,40 | 4,50 | 0,19 | 0,0361 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,59$$

$$\sum |\Delta|^2_{Cr} = 0,2725$$

Za element Ni

| | | | | |
|-----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,51 | 2,04 | 0,03 | 0,0009 |
| 2. | 9,55 | 2,10 | 0,01 | 0,0001 |
| 3. | 9,56 | 2,08 | 0,02 | 0,0004 |
| 4. | 9,55 | 2,08 | 0,01 | 0,0001 |
| 5. | 9,54 | 2,05 | 0 | 0 |
| 6. | 9,60 | 2,04 | 0,06 | 0,0036 |
| 7. | 9,58 | 2,02 | 0,04 | 0,0016 |
| 8. | 9,54 | 2,02 | 0 | 0 |
| 9. | 9,52 | 2,01 | 0,02 | 0,0004 |
| 10. | 9,50 | 1,99 | 0,04 | 0,0016 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,54$$

$$\sum |\Delta|^2_{Ni} = 0,0087$$

$$S_{Cr} = 0,17 \%$$

$$S_{Ni} = 0,03 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,94 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,33 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,12 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,02 \%$$

$$C_{Cr} = (18,59 \pm 0,12)\%$$

$$C_{Ni} = (9,54 \pm 0,02)\%$$

tabela 15.

Rezultati merenja izvršenog 24.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcionii faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,42 | 5,08 | 0,07 | 0,0049 |
| 2. | 18,57 | 5,19 | 0,08 | 0,0064 |
| 3. | 18,62 | 5,17 | 0,13 | 0,0169 |
| 4. | 18,31 | 5,02 | 0,18 | 0,0324 |
| 5. | 18,68 | 5,01 | 0,19 | 0,0361 |
| 6. | 18,57 | 5 | 0,08 | 0,0064 |
| 7. | 18,65 | 4,92 | 0,16 | 0,0256 |
| 8. | 18,39 | 4,83 | 0,10 | 0,0100 |
| 9. | 18,26 | 4,75 | 0,23 | 0,0529 |
| 10. | 18,39 | 4,74 | 0,10 | 0,0100 |

$$\bar{x}_{Cr} = 18,49$$

$$\sum |\Delta|_{Cr}^2 = 0,2016$$

Za element Ni

| | | | | |
|-----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,57 | 2,07 | 0,04 | 0,0016 |
| 2. | 9,53 | 2,07 | 0,1 | 0 |
| 3. | 9,49 | 2,07 | 0,04 | 0,0016 |
| 4. | 9,51 | 2,05 | 0,02 | 0,0004 |
| 5. | 9,52 | 2,04 | 0,01 | 0,0001 |
| 6. | 9,54 | 2,06 | 0,01 | 0,0001 |
| 7. | 9,58 | 2,05 | 0,05 | 0,0025 |
| 8. | 9,58 | 2,02 | 0,05 | 0,0025 |
| 9. | 9,46 | 2 | 0,07 | 0,0049 |
| 10. | 9,49 | 1,99 | 0,04 | 0,0016 |

$$\bar{x}_{Ni} = 9,53$$

$$\sum |\Delta|_{Ni}^2 = 0,0153$$

$$S_{Cr} = 0,15 \%$$

$$S_{Ni} = 0,04 \%$$

$$S_{Cr}^* = 0,81 \%_{rel.}$$

$$S_{Ni}^* = 0,43 \%_{rel.}$$

$$\Delta x_{Cr} = 0,11 \%$$

$$\Delta x_{Ni} = 0,03 \%$$

$$C_{Cr} = (18,49 \pm 0,11)\%$$

$$C_{Ni} = (9,53 \pm 0,03)\%$$

tabela 16.

Rezultati merenja izvršenog 25.07.'89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekciona faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 18,68 | 6,80 | 0,15 | 0,0225 |
| 2. | 18,43 | 6,44 | 0,10 | 0,0100 |
| 3. | 18,44 | 6,24 | 0,09 | 0,0081 |
| 4. | 18,69 | 6,13 | 0,16 | 0,0256 |
| 5. | 18,30 | 5,92 | 0,23 | 0,0529 |
| 6. | 18,19 | 5,78 | 0,34 | 0,1156 |
| 7. | 18,57 | 5,75 | 0,04 | 0,0016 |
| 8. | 18,78 | 5,72 | 0,25 | 0,0625 |
| 9. | 18,72 | 5,75 | 0,19 | 0,0361 |

$$\bar{x}_{\text{Cr}} = 18,53$$

$$\sum |\Delta|^2_{\text{Cr}} = 0,3349$$

Za element Ni

| | | | | |
|----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,47 | 2,28 | 0,07 | 0,0049 |
| 2. | 9,53 | 2,24 | 0,01 | 0,0001 |
| 3. | 9,58 | 2,21 | 0,04 | 0,0016 |
| 4. | 9,59 | 2,20 | 0,05 | 0,0025 |
| 5. | 9,53 | 2,17 | 0,01 | 0,0001 |
| 6. | 9,56 | 2,14 | 0,02 | 0,0004 |
| 7. | 9,55 | 2,13 | 0,01 | 0,0001 |
| 8. | 9,51 | 2,12 | 0,03 | 0,0009 |
| 9. | 9,54 | 2,13 | 0 | 0 |

$$\bar{x}_{\text{Ni}} = 9,54$$

$$\sum |\Delta|^2_{\text{Ni}} = 0,0106$$

$$S_{\text{Cr}} = 0,20 \%$$

$$S_{\text{Ni}} = 0,04 \%$$

$$S_{\text{Cr}}^* = 1,10 \%_{\text{rel.}}$$

$$S_{\text{Ni}}^* = 0,38 \%_{\text{rel.}}$$

$$\Delta x_{\text{Cr}} = 0,22 \%$$

$$\Delta x_{\text{Ni}} = 0,04 \%$$

$$C_{\text{Cr}} = (18,53 \pm 0,22)\%$$

$$C_{\text{Ni}} = (9,54 \pm 0,04)\%$$

tabela 17.

Rezultati merenja izvršenog 27.07.89.

Za element Cr

| broj merenja | izmerena koncentracija (%) | korekcionii faktor | odstupanje od \bar{x} | kvadrat odstupanja |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1. | 19,07 | 7,30 | 0,34 | 0,1156 |
| 2. | 18,73 | 7,05 | 0 | 0 |
| 3. | 18,74 | 6,98 | 0,01 | 0,0001 |
| 4. | 19 | 6,86 | 0,27 | 0,0729 |
| 5. | 18,24 | 6,61 | 0,49 | 0,2401 |
| 6. | 18,44 | 6,72 | 0,29 | 0,0841 |
| 7. | 18,73 | 6,63 | 0 | 0 |
| 8. | 18,88 | 6,54 | 0,15 | 0,0225 |
| 9. | 18,69 | 6,42 | 0,04 | 0,0016 |
| 10. | 18,82 | 6,38 | 0,09 | 0,0081 |

$$\bar{x}_{\text{Cr}} = 18,73$$

$$\sum |\Delta|^2_{\text{Cr}} = 0,5450$$

Za element Ni

| | | | | |
|-----|------|------|------|--------|
| 1. | 9,54 | 2,36 | 0 | 0 |
| 2. | 9,51 | 2,31 | 0,03 | 0,0009 |
| 3. | 9,47 | 2,29 | 0,07 | 0,0049 |
| 4. | 9,49 | 2,28 | 0,05 | 0,0025 |
| 5. | 9,61 | 2,28 | 0,07 | 0,0049 |
| 6. | 9,58 | 2,28 | 0,04 | 0,0016 |
| 7. | 9,57 | 2,27 | 0,03 | 0,0009 |
| 8. | 9,55 | 2,25 | 0,01 | 0,0001 |
| 9. | 9,53 | 2,24 | 0,02 | 0,0004 |
| 10. | 9,57 | 2,23 | 0,03 | 0,0009 |

$$\bar{x}_{\text{Ni}} = 9,54$$

$$\sum |\Delta|^2_{\text{Ni}} = 0,0171$$

$$S_{\text{Cr}} = 0,25 \%$$

$$S_{\text{Ni}} = 0,04 \%$$

$$S^*_{\text{Cr}} = 1,31 \%_{\text{rel.}}$$

$$S^*_{\text{Ni}} = 0,46 \%_{\text{rel.}}$$

$$\Delta x_{\text{Cr}} = 0,18 \%$$

$$\Delta x_{\text{Ni}} = 0,03 \%$$

$$C_{\text{Cr}} = (18,73 \pm 0,18)\%$$

$$C_{\text{Ni}} = (9,54 \pm 0,03)\%$$

tabela 18.

U tabeli 19. prikazani su zbirni rezultati za višednevni test, posebno za oba elementa Cr i Ni.

izmerena koncentracija u % za Cr

| dat. | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | x_7 | x_8 | x_9 | x_{10} | x_{11} | x_{12} | x_{13} | \bar{x} | Δx |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| 03.7. | 18,64 | 18,56 | 18,57 | 18,38 | | | | | | | | | | 18,54 | $\pm 0,17$ |
| 06.7. | 18,10 | 18,21 | 18,39 | 18,44 | 18,33 | 18,27 | 18,50 | 18,15 | 18,30 | | | | | 18,30 | $\pm 0,14$ |
| 11.7. | 18,25 | 18,64 | 18,39 | 18,40 | 17,69 | 18,40 | 18,28 | 18,48 | 18,46 | | | | | 18,33 | $\pm 0,30$ |
| 17.7. | 18,25 | 18,33 | 18,44 | 18,44 | 18,35 | 18,28 | 18,52 | 18,44 | 18,42 | 18,54 | 18,27 | 18,5 | 18,65 | 18,41 | $\pm 0,08$ |
| 18.7. | 18,30 | 18,52 | 18,35 | 18,51 | 18,50 | 18,30 | 18,35 | 18,44 | 18,28 | 18,25 | | | | 18,38 | $\pm 0,07$ |
| 19.7. | 18,42 | 18,16 | 18,29 | 18,56 | 18,24 | 18,53 | 18,35 | 18,38 | 18,34 | | | | | 18,36 | $\pm 0,14$ |
| 20.7. | 18,43 | 18,59 | 18,37 | 18,92 | 18,75 | 18,70 | 18,56 | 18,52 | 18,60 | 18,40 | | | | 18,59 | $\pm 0,12$ |
| 24.7. | 18,42 | 18,57 | 18,62 | 18,31 | 18,68 | 18,57 | 18,65 | 18,39 | 18,26 | 18,39 | | | | 18,49 | $\pm 0,11$ |
| 25.7. | 18,68 | 18,43 | 18,44 | 18,69 | 18,30 | 18,19 | 18,57 | 18,78 | 18,72 | | | | | 18,53 | $\pm 0,22$ |
| 27.7. | 19,07 | 18,73 | 18,74 | 19,0 | 18,24 | 18,44 | 18,73 | 18,88 | 18,69 | 18,82 | | | | 18,73 | $\pm 0,18$ |

$$\bar{\Delta x} = 0,15$$

izmerena koncentracija u % za Ni

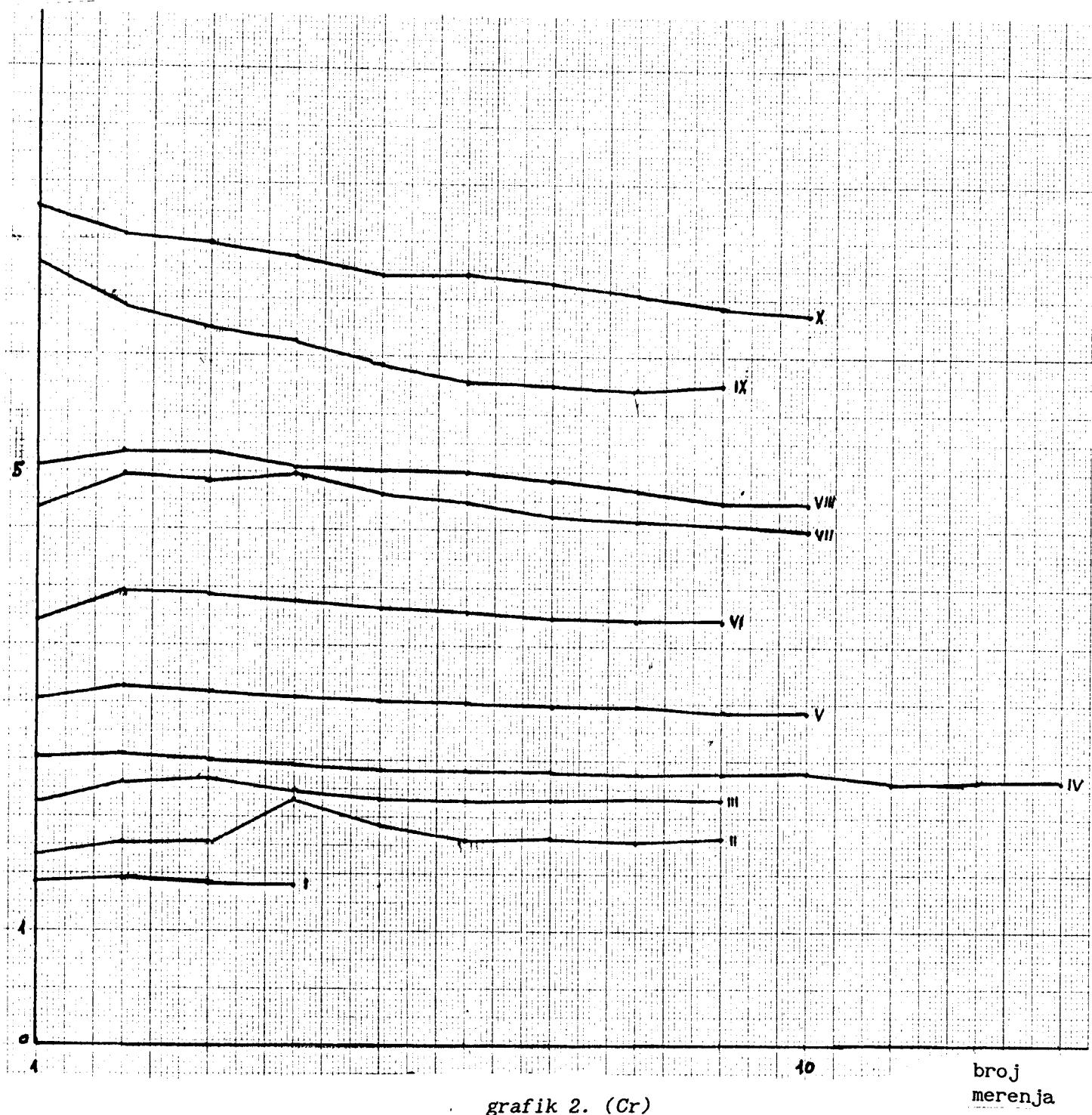
| dat. | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | x_7 | x_8 | x_9 | x_{10} | x_{11} | x_{12} | x_{13} | \bar{x} | Δx |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| 03.7. | 9,47 | 9,42 | 9,55 | 9,60 | | | | | | | | | | 9,51 | $\pm 0,13$ |
| 06.7. | 9,51 | 9,48 | 9,50 | 9,53 | 9,48 | 9,50 | 9,51 | 9,49 | 9,39 | | | | | 9,49 | $\pm 0,04$ |
| 11.7. | 9,48 | 9,56 | 9,50 | 9,49 | 9,48 | 9,49 | 9,48 | 9,48 | 9,52 | | | | | 9,50 | $\pm 0,03$ |
| 17.7. | 9,44 | 9,55 | 9,55 | 9,58 | 9,54 | 9,49 | 9,56 | 9,58 | 9,51 | 9,49 | 9,50 | 9,5 | 9,53 | 9,53 | $\pm 0,02$ |
| 18.7. | 9,59 | 9,57 | 9,54 | 9,52 | 9,50 | 9,54 | 9,53 | 9,44 | 9,54 | 9,51 | | | | 9,53 | $\pm 0,03$ |
| 19.7. | 9,49 | 9,59 | 9,57 | 9,56 | 9,38 | 9,54 | 9,50 | 9,51 | 9,55 | | | | | 9,52 | $\pm 0,07$ |
| 20.7. | 9,51 | 9,55 | 9,56 | 9,55 | 9,54 | 9,60 | 9,58 | 9,54 | 9,52 | 9,50 | | | | 9,54 | $\pm 0,02$ |
| 24.7. | 9,57 | 9,53 | 9,49 | 9,51 | 9,52 | 9,54 | 9,58 | 9,58 | 9,46 | 9,49 | | | | 9,53 | $\pm 0,03$ |
| 25.7. | 9,47 | 9,53 | 9,58 | 9,59 | 9,53 | 9,56 | 9,55 | 9,51 | 9,54 | | | | | 9,54 | $\pm 0,04$ |
| 27.7. | 9,54 | 9,51 | 9,47 | 9,49 | 9,61 | 9,58 | 9,57 | 9,55 | 9,53 | 9,57 | | | | 9,54 | $\pm 0,03$ |

$$\bar{\Delta x} = 0,04$$

tabela 19.

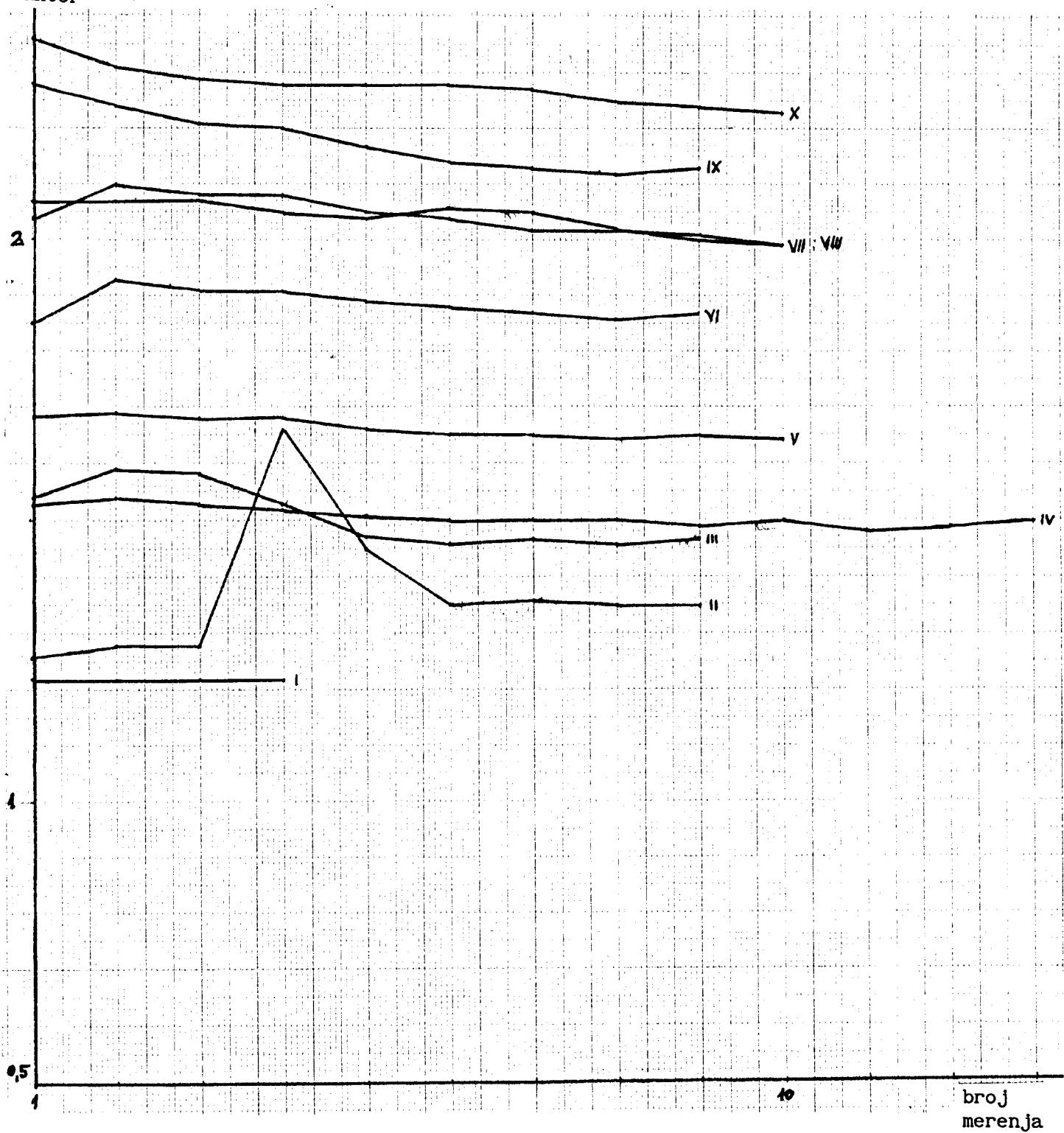
Na grafiku 2. predstavljene su promene vrednosti korekcionog faktora u toku višednevног testa, za element Cr. Na grafiku 3. predstavljeni su isti rezultati ali za Ni. Svaka linija na graficima predstavlja rezultate merenja za jedan dan.

korekcion
faktor



grafik 2. (Cr)

korekcion
faktor



grafik 3. (N_i)

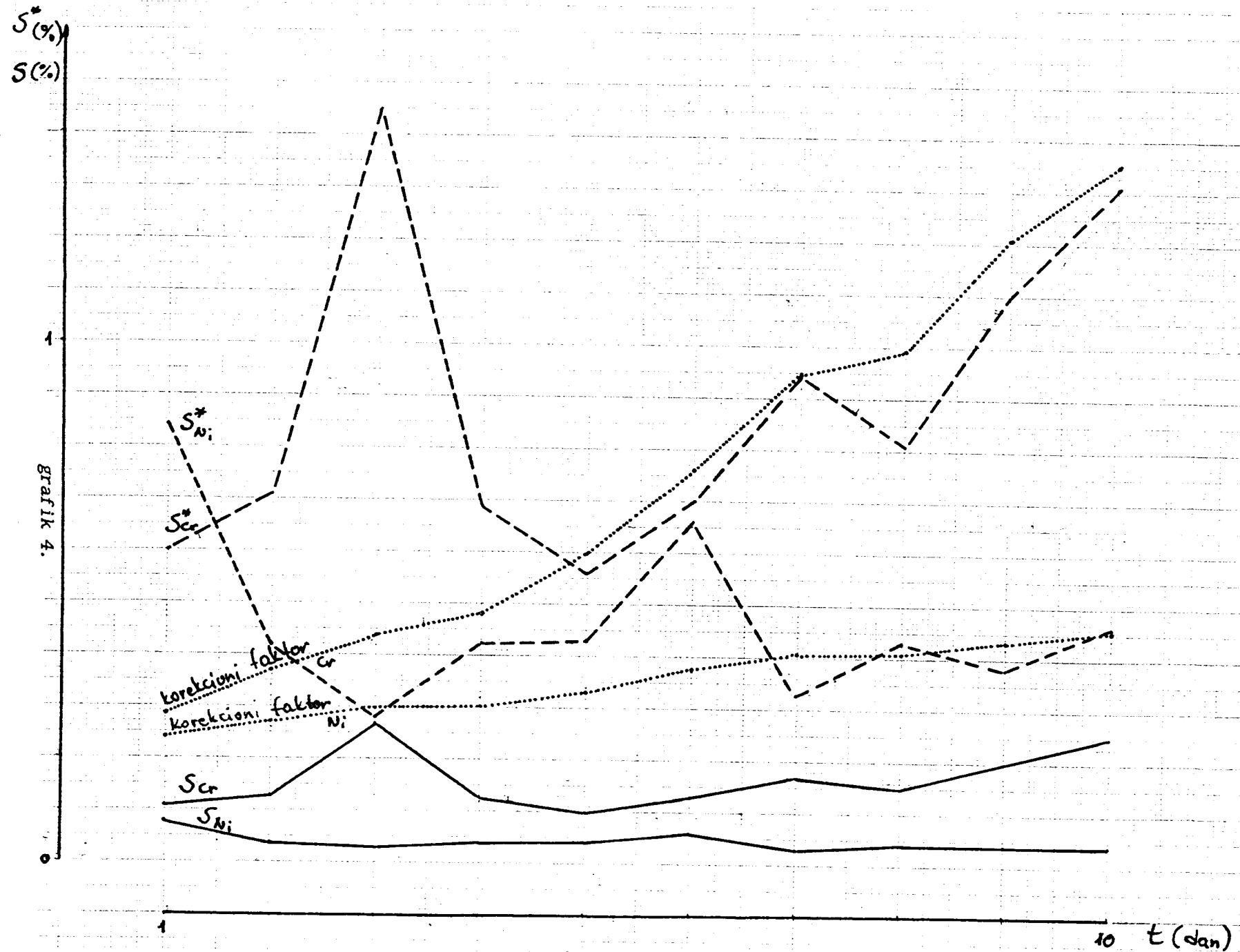
Na grafiku 4. predstavljeni su uporedni rezultati za standardnu devijaciju, relativnu standardnu devijaciju i korekcioni faktor za višednevni test. Vrednosti za korekcioni faktor su srednje dnevne, a vrednosti za S_{Cr} , S_{Cr}^* , S_{Ni} i S_{Ni}^* su iz tabele 20.

| dan merenja | $S_{Cr} (%)$ | $S_{Cr}^* (%_{rel.})$ | srednja vrednost korekcionog faktora |
|----------------|--------------|-----------------------|---|
| 1. | 0,11 | 0,60 | 1,43 |
| 2. | 0,13 | 0,71 | 1,84 |
| 3. | 0,27 | 1,45 | 2,21 |
| 4. | 0,13 | 0,69 | 2,41 |
| 5. | 0,10 | 0,56 | 3,01 |
| 6. | 0,13 | 0,70 | 3,81 |
| 7. | 0,17 | 0,94 | 4,73 |
| 8. | 0,15 | 0,81 | 4,97 |
| 9. | 0,20 | 1,10 | 6,06 |
| 10. | 0,25 | 1,31 | 6,75 |

| dan merenja | $S_{Ni} (%)$ | $S_{Ni}^* (%_{rel.})$ | srednja vrednost korekcionog faktora |
|----------------|--------------|-----------------------|---|
| 1. | 0,08 | 0,84 | 1,22 |
| 2. | 0,04 | 0,42 | 1,37 |
| 3. | 0,03 | 0,28 | 1,52 |
| 4. | 0,04 | 0,43 | 1,51 |
| 5. | 0,04 | 0,43 | 1,66 |
| 6. | 0,06 | 0,66 | 1,88 |
| 7. | 0,03 | 0,33 | 2,04 |
| 8. | 0,04 | 0,43 | 2,04 |
| 9. | 0,04 | 0,38 | 2,18 |
| 10. | 0,04 | 0,46 | 2,28 |

tabela 20.

41



4. OCENA REZULTATA I METODIKE

4.1. OCENA REPRODUCIBILNOSTI METODE

Za Cr

$$S^2 = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (\bar{x}_{ji} - \bar{x})^2 / m(n - 1)$$

$$S_{Cr}^2 = \frac{(10 + 0,4 + 0,9 + \dots) \cdot 10^{-3}}{83} = \frac{3574,4 \cdot 10^{-3}}{83} = 0,043$$

$$S_{Cr} = 0,20$$

$$\bar{x} = 18,47\% \quad S_r^{Cr} = \frac{S}{\bar{x}} 100\% = 1,12\%$$

Reproducibilnost merenja je odredena sa 1,12%, za element Cr.

Za Ni

$$S_{Cr}^2 = \frac{(1,6 + 8,1 + 1,6 + \dots) \cdot 10^{-3}}{83} = \frac{155,8 \cdot 10^{-3}}{83} = 1,877 \cdot 10^{-3}$$

$$S_{Cr} = 0,04$$

$$\bar{x} = 9,52\% \quad S_r^{Ni} = \frac{S}{\bar{x}} 100\% = 0,45\%$$

Reproducibilnost merenja je određena sa 0,45%, za element Ni.

4.2. OCENA TAČNOSTI METODE

Za Cr

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S} = \frac{|18,55 - 18,47| \cdot \sqrt{93}}{0,20} = 3,86$$

$$t(0,05; 83) \approx 1,96$$

Neslaganje rezultata analize sa pravim vrednostima ima slučajan karakter.

$$\Delta x = \frac{t(0,05; 83)S}{\sqrt{n}} = \frac{1,96 \cdot 0,2}{\sqrt{93}} = 0,04\%$$

$$18,55 - 0,04 \leq 18,55 \leq 18,55 + 0,04$$

$$18,51 \leq 18,55 \leq 18,59$$

Iz rezultata sledi da sistematske greske nisu prisutne u merenjima za Cr, preovladaju slučajne greske.
Za Ni

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S} = \frac{|9,52 - 9,54| \cdot \sqrt{93}}{0,04} = 4,82$$

$$t(0,05; 83) \approx 1,96$$

Zbog relacije $t > t(0,05; 83)$ nije moguće usvojiti hipotezu, pa proveravamo mogućnost odbacivanja nulte hipoteze i uzimamo za $\alpha = 0,01$

$$t(0,01; 83) = 2,576$$

Iz $t \geq t(0,01; 83)$ zaključujemo da nultu hipotezu odbacujemo, a u rezultatima merenja preovladaju sistematske greske.

4.3. KONTROLA OBJEKTIVNOSTI MERENJA, REPRODUCIBILNOSTI I TAČNOSTI METODIKE

Pravilna kontrola merenja se može izvršiti pravljenjem kontrolne karte. Kontrolna karta je list milimetarske hartije sa koordinatnim sistemom u koji se na ordinatnu osu nanose tačne vrednosti koncentracije određivanih elemenata (atestacione vrednosti) i interval pouzdanosti Δx u koji padaju vrednosti, u saglasnosti sa izabranom statističkom verovatnoćom (P), rezultata analize po primjenjenoj metodici. Vrednosti Δx ili interval poverenja nalazi se na osnovu jednačine (19).

$$\Delta x = t(\alpha, f) \cdot S / \sqrt{n} \quad (19)$$

Na apscisnu osu nanošena su vremena kada je analiza izvršena pa je interval između dva merenja iznosio 15 minuta. Ako P procenata ili više, rezultata analize pada u utvrđeni interval poverenja može se zaključiti da se radne karakteristike analize nisu promenile. Ako se ipak dati broj P ili manje procenata rezultata nade u utvrđenom intervalu sledi obrnuti zaključak - radne karakteristike metodike

analize su se promenile. Nakon toga potrebno je ustanoviti prirodnu promenu i odstraniti je.

Kontrolnu kartu smo posebno pravili za oba merena elementa Cr i Ni. Kod analize Cr u standardnom atestacionom uzorku je vrednost koncentracije $C_{Cr} = 18,47\%$ a reproducibilnost metode je odredena sa vrednošću $S_r^{Cr} = 1,12\%$ pri broju stepeni slobode $f=83$ interval poverenja je:

$$\Delta x_{Cr} = \frac{t(0,05; 83) \cdot 0,20}{\sqrt{1}} = 0,39\%$$

$$C_{Cr} = 18,47 \pm 0,39\%$$

Kod elementa Ni za vrednost $C_{Ni} = 9,54\%$ i reproducibilnost metode $S_r^{Ni} = 0,45\%$ pri broju stepeni slobode $f=83$ na isti nacin smo dobili ove vrednosti:

$$\Delta x_{Ni} = \frac{t(0,05; 83) \cdot 0,45}{\sqrt{1}} = 0,08\%$$

$$C_{Ni} = 9,54 \pm 0,08\%$$

5. DISKUSIJA REZULTATA

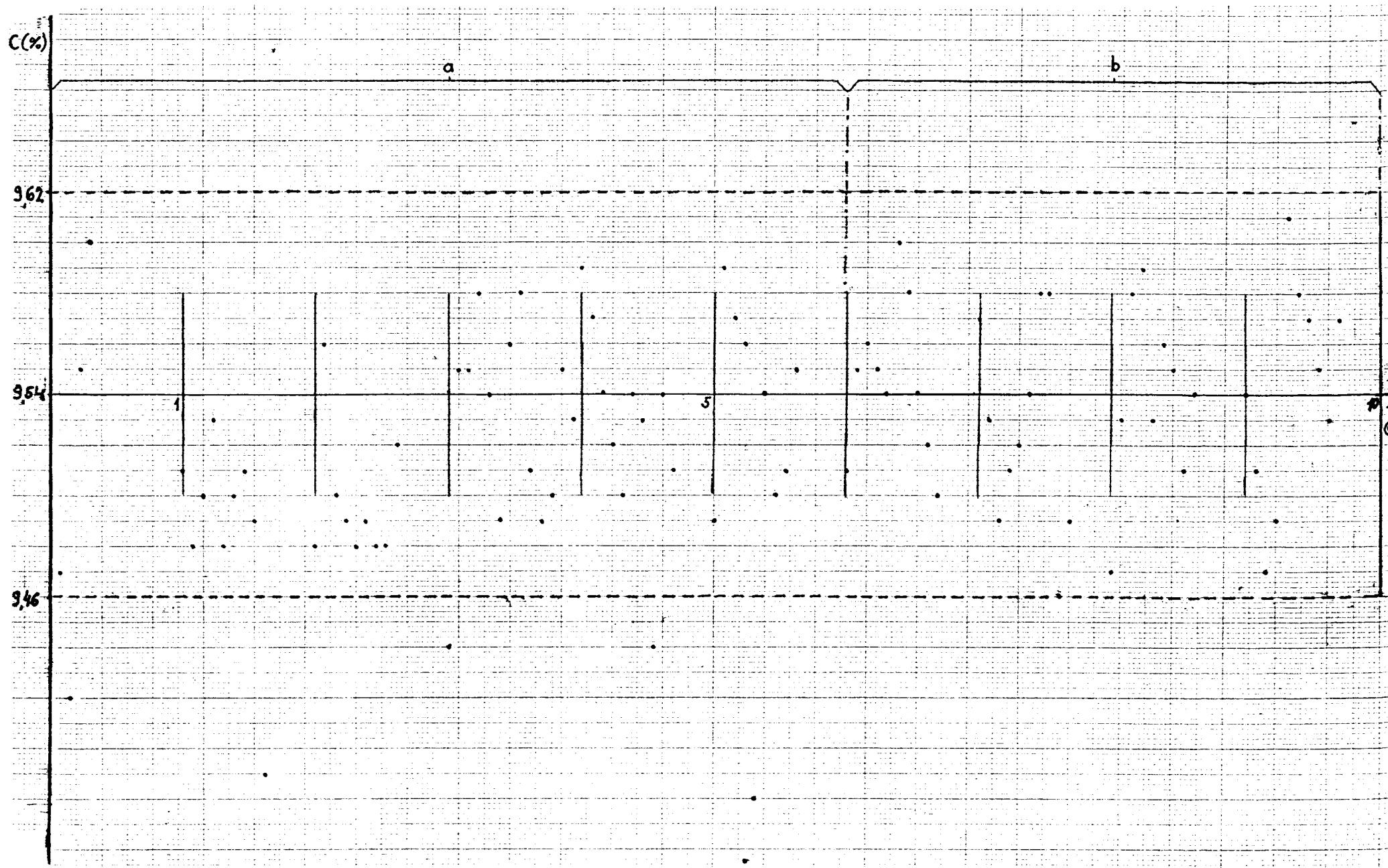
Na osnovu rezultata merenja i kontrolnih karti za oba elementa možemo zaključiti sledeće:

Za Cr:

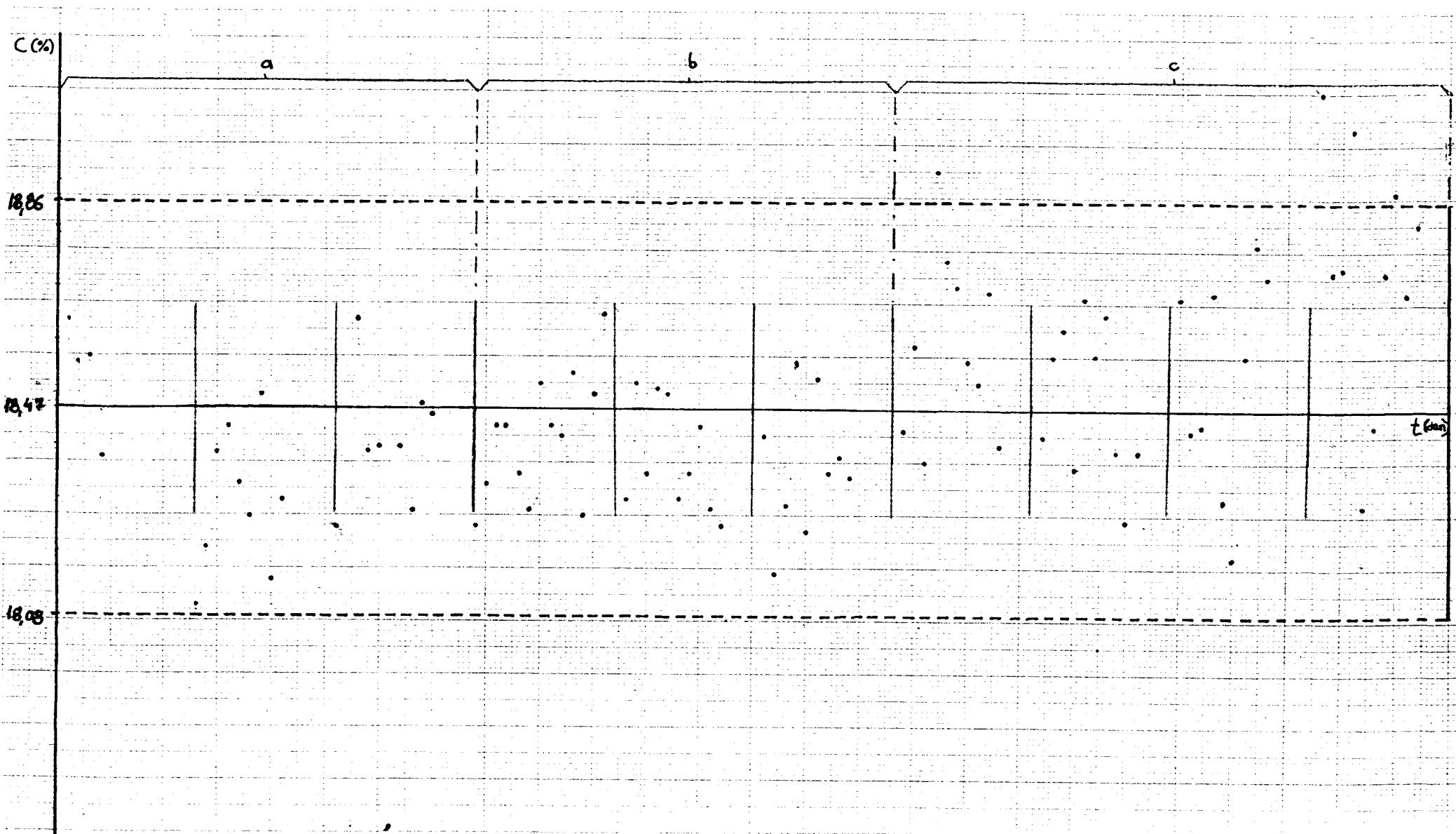
Prilikom merenja Cr standardna devijacija se menjala u toku merenja, a karakteristično je skoro linearno povećanje korekcionog faktora. Za interval poverenja od $\Delta x_{Cr} = 0,040\%$ za višednevni test i iz testiranja hipoteze $t \geq t(0,05; 83)$ sledi da sistematske greške nisu prisutne u rezultatima merenja Cr, već preovladaju slučajne greške. Na kontrolnoj karti 2. možemo ustanoviti 3 oblasti: a, b i c. U oblasti a mereni rezultati imaju pretežno niže vrednosti od atestacione, a javlja se i jedno odstupanje iz relativno širokog intervala pouzdanosti za jednodnevni test $\Delta x = 0,39\%$. U oblasti b, koja obuhvata interval od 4. do 6. dana merenja, rezultati pokazuju stabilnost i nema odstupanja od intervala pouzdanosti. Oblast c obuhvata interval 7.-10. dan merenja a u toj oblasti rezultati merenja su nešto veći od atestacione vrednosti i javljaju se 4 odstupanja iz intervala pouzdanosti. Iz analize kontrolne karte za Cr primećujemo slično ponašanje rezultata merenja i promene korekcionog faktora, pa njegovim povećanjem možemo objasniti ponašanje rezultata merenja (povećanje vrednosti od 1. do 10. dana).

Za Ni:

Standardna devijacija u višednevnom testu beležila je približno stalnu vrednost uz vrlo blag porast korekcionog faktora. Korekcioni faktor omogućuje precizno merenje na osnovu uporedivanja rezultata merenja sa vrednostima dobijenim neposredno nakon kalibracije uredaja. Za interval pouzdanosti dobijamo da je $\Delta x_{Ni} = 0,008\%$ za višednevni test i zbog testiranja hipoteze $t \geq t(0,01; 83)$, odbacujemo nullu hipotezu i možemo zaključiti da u rezultatima merenja za Ni preovladaju sistematske greške. Na kontrolnoj karti 1. možemo uočiti dve oblasti a i b. Oblast a, koja obuhvata prvih 6 dana merenja pokazuje relativnu nestabilnost rezultata, jer 5 rezultata merenja ne pada u interval pouzdanosti, ali u toku kasnijeg rada - oblast b od 6. do 10. dana - svi rezultati su u okviru datog intervala pa primećujemo stabilnost rezultata merenja.



Kontrolna karta 1.



Kontrolna karta 2.

Generalno gledano za oba merena elementa Cr i Ni možemo reći da rendgeno fluorescentni analizator VRA-20 ispoljava preciznost i visoku pouzdanost u radu, u uslovima koji su važili prilikom našeg rada, za elemente koje smo mi proučavali. Sve ovo možemo reći na osnovu staticke analize izmerenih rezultata i njihovog upoređenja sa atestacionim vrednostima.

5.1. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata u buducim merenjima na uređaju VRA-20 možemo očekivati sledeće rezultate:

Za elemente sa koncentracijom do 10% možemo očekivati greske merenja do $\pm 0,05\%$ i pojavu pretežno sistematskih grešaka, a za elemente sa većom koncentracijom, oko 20% možemo očekivati nepreciznije rezultate (u odnosu na one za elemente sa manjom koncentracijom) sa greškom oko $\pm 0,15\%$ i sa pojavom slučajnih grešaka. Možemo znači zaključiti da od uređaja VRA-20 možemo očekivati tačnije rezultate za manje koncentracije elementa kojeg ispitujemo.

LITERATURA:

1. N.F. Losev, A.N. Smagunova
Osnovi rentgeno-spektralnogo fluorescentnogo analiza,
Moskva 1982.
2. Rontgenfluoreszenanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien,
Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr. rer. nat.
Helmut Ehrhardt, VEB Deutsher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig, 1981.
3. Philip R. Bevington
Data reduction and error analysis for the physical sciences,
McGraw-Hill Book Company New York, 1969.
4. Dr inž. Dragiša M. Ivanović, inž. Vlastimir Vučić
Atomska i nuklearna fizika,
Beograd 1981.
5. Mr Svetozar Vukadinovic
Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike,
Beograd 1973.
6. Eugene P. Bertin
Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis
Plenum Press, New York - London 1975.
7. Popović Dušan:
Diplomski rad
Novi Sad, 1986.
8. Dulic Goran
Diplomski rad
Novi Sad, 1984.