

Пријемни:		14. III. 1986	
Орг. јед.	Бр.	Пол	Вредност
03	10/5		

U N I V E R Z I T E T U N O V O M S A D U

P R I R O D N O - M A T E M A T I Č K I F A K U L T E T

Diplomski rad:

ODREĐIVANJE MINIMALNE KONCENTRACIJE NEKIH ELEMENATA (Pb, Hg, Fe, Ba, Cd, Sr, Bi, Ni i Cu) U VODENIM RASTVORIMA, KOJI SE MOGU DETEKTOVATI METODOM RENDGENSKO-FLUORESCENTNE ANALIZE

Ranko Mišković
Novi Sad, marta 1986.

Mentor
Dr. Bela Ribar

Literaturu o problematici rendgensko-fluorescentne^{anal.} sem diplomskih radova nekih studenata, nisam našao na srpskohrvatskom jeziku. Sem teksta unetog u ovaj rad veliki deo literature neophodne da se shvati ova problematika preveden je iz stranih referenci.

U teorijski deo diplomskog rada nisu unošene poznate fizičke zakonitosti i sadržaji, spoznati tokom redovnog školovanja, već sadržaji sa kojima sam se susreo prvi put i koji su vezani za problematiku rada. Zbog toga isti obuhvata samo 16 strana.

Umesto daljih žalopojki, želim da se najiskrenije zahvalim mentoru prof.dr. Beli Ribaru koji je vodeći me po ne baš poznatim mi stazama, svakodnevno mi pomogao u rešavanju teorijskih i praktičnih problema. Stvarno još jednom veliko mu hvala.

Neizmernu zahvalnost dugujem asistentu Željku Škrbiću, koji mi je svojom pomoći u razrešavanju svih iskrasnih problema i rutinom u eksperimentalnom vodjenju rada ulio potrebno poverenje i dao neophodnu samostalnost. U našem petomesečnom druženju preko mog diplomskog rada utrošio je zaista puno svog deficitarnog slobodnog vremena.

Redove ovakvog sadržaja sigurno ne bi pisao da nije bilo dobronamerne kritike, opaski, bodrenja i podrške: mog oca; Ede Ljubibratića, bivšeg direktora ZAMS-a; dr Slobodana Carića; dr Darka Katora i Petra Mišića, bivšeg sekretara Univerziteta u Novom Sadu. Mislim da je moja najveća zahvalnost ovim ljudima činjenica da sada pišem ove redove.

Bio bi nepravedan kada se najtoplije ne bi zahvalio nastavno-naučnoj veći Instituta i svim njegovim profesorima, nastavnom veći i Savetu fakulteta kao i svojoj radnoj organizaciji - ZAMS-u i njegovim radnim ljudima.

Mišković Ranko

S A D R Ž A J

1. PREDNOSTI, SLABOSTI I SPECIFIČNOSTI TEČNIH UZORAKA KOJI SE KORISTE U METODU RFA.....	1
1.1. Uvod	1
1.2. Prednosti tečnih uzoraka.....	1
1.3. Mane-slabosti tečnih uzoraka-.....	1
1.4. Specifičnosti tečnih uzoraka	2
1.5. Čelije za tačne uzorke	3
2. IZVORI GREŠAKA U RFA, PROCENA METODA ANALIZE I IZBOR OPTIMALNIH USLOVA BROJANJA	3
2.1. Sistematske i slučajne greške u RFA	3
2.2. Veličine kojima se ocenjuje metod RFA	7
2.3. Osetljivost i postupak merenja	10
2.4. Neto intenziteti	12
2.5. Odnos intenziteta	14
3. E K S P E R I M E N T A L N I R A D	17
3.1. Primer br.1 (Fe)	19
3.2. Primer br.2 (Ni)	25
3.3. Primer br.3 (Sr)	30
3.4. Primer br.4 (Ba)	34
3.5. Primer br.5 (Pb)	36
3.6. Metoda "standardne devijacije"	41
4. L I T E R A T U R A	50

1. PREDNOSTI, SLABOSTI I SPECIFIČNOSTI TEČNIH UZORAKA KOJI SE KORISTE U METODU RENDGENSKO-FLUORESCENTNE ANALIZE

1.1. Uvod

Tečni uzorci kao što su: vodeni rastvori; galvanske kupke; elektroliti; fiziološke tečnosti; rastvorena čvrsta tela, prah i delovi; rastvoreni topljeni proizvodi; biološki rastvori; emulzije i želei; koloidne disperzije u tečnosti; masti; tečne smole jonske izmene i drugi, često se direktno ispituju. U poredjenju sa čvrstim i praškastim uzorcima, rad sa tečnim uzorcima ima izvesnih prednosti, slabosti i specifičnosti.

1.2. Prednosti tečnih uzoraka

Prednosti tečnih uzoraka su:

-jednostavno pripremanje uzoraka za upoređivanje (standarda) sa željenim koncentracijama elemenata,

-razblaživanjem se mogu smanjiti efekti matrice i postići linearna zavisnost fluorescentnog intenziteta od koncentracije (u grubom približavanju optimalna je koncentracija od oko $0,5 \text{ g/l}$)

-površinski efekti i uticaj veličine zrna se eliminišu,

-mogućnost primene unutrašnjih standarda,

-uzorci i standardi su izvanredno homogeni,

-matrica se uglavnom sastoji od elemenata koji imaju mali atomski broj, što doprinosi maloj apsorpciji i ne povećava analitne linije,

-niska apsorpcija matrice dovodi do velike prodornosti primarnog-ulaznog zraka i niske apsorpcije emitovane sekundarnom radijacijom i shodno tome visoke apsolutne senzitivnosti,

-izrada uzorka moguća je kod skoro svakog željenog elementa i kombinacije koncentracija,

-čak i kada se uzorci analiziraju u drugoj formi, metoda rastvora (tečni uzorci) može biti korišćena u smislu standarda.

1.3. Mane-slabosti tečnih uzoraka

Mane-slabosti tečnih uzoraka su:

-pri razblaživanju, još više se smanjuje koncentracija elemenata koji su u prvobitnom materijalu za analizu bili prisutni samo u tragovima,



- vreme pripremanja se u nekim slučajevima produžava,
- analiza elemenata sa rednim brojem manjim od 20 je skupa ili nemoguća, jer zahteva snimanje u atmosferi helijuma,
- razredjivanjem se pogoršavaju merne granice kod odredjivanja malih sadržina,
- isparavanja rastvarača mogu se zapaziti u toku ozračenja, posebno kod isparljivih rastvarača i u vakum-spektrometru,
- komora uzorka, pisač, maska i pogoršavanje prozora berilijuma kod X-zraka cevi mogu biti podložni isticanju i korozivnim parama,
- tekućine mogu bitno odstraniti gas, poprskati ili prekinuti ćelijske prozore kada se koriste u vakum-spektrometru,
- tekućine se mogu zagrevati produženim ozračivanjem prouzrokujući proširenje i zatvaranje ćelija-bubrenje prozora ćelije,
- zbog odstranjivanja gasova, zagrevanja i proširenja, ravni uzorci mogu se menjati u toku ozračivanja,
- neki uzorci podvrgnuti X-zracima podložni su raspadima pod uticajem zračenja i taloženje se pojavljuje na prozorima površine uzorka, što se mora smatrati nepoželjnim kao i bilo kakvo drugo taloženje izazvano nekim drugim uzrokom,
- u zatvorenim ćelijama formalna ekspanzija, pritisak pare i odstranjivanje gasova iz tekućina prouzrokuju naduvavanje ćelijskih prozora.

1.4. Specifičnosti tečnih uzoraka

Specifičnosti tečnih uzoraka su:

- upotreba kivete protočnog i zatvorenog tipa sa tankom folijom (0,01-0,02 mm) na prozoru,
- snimanje u vakumu može, usled promene pritiska izazvati pucaanje prozora kivete; zbog toga se uzorci koji sadrže lake elemente ($Z < 20$) moraju snimati u atmosferi helijuma, što je navedeno i kao mana tečnih uzoraka,
- helijum može difundovati kroz prozor protočnog proporcionalnog brojača i izazvati promenu visine impulsa na izlazu,
- usled neznatne apsorpcije mase kod rastvora, mora se paziti na konstantnu debljinu-zapreminu sloja i reproduktivni položaj kivete sa uzorcima,

-za kivete treba odabrati optimalan materijal, koji je otporan na usuti rastvor i na rendgensko zračenje.

1.5. Ćelije za tekuće uzorke

Tela ćelija se po pravilu prave od aluminijuma, nerđajućeg čelika, čelika sa zlatnim plaštom, stakla i plastike (prozračnog polietilena, polipropilena, najlona i taflona). Milar - vrlo tanka opna od polietilena - koristi se kao opna za zatvorene ćelije. Ona je znatno stabilna u prisustvu organskih rastvarača, dok naglo gubi na kvalitetu u kontaktu sa jakim alkalnim tečnostima ($\text{pH} > 10$). Milar ima najširu primenu kao film za ćelijske opne, iako ima viši sadržaj nečistoća od polipropilena u kome je trag istih potpuno distribuiran. Obe plastike kao i mnoge druge, imaju svojstvo apsorpcije jona metala i ispod intenzivne X-radijacije, aktuelno ih inkorporiraju u njihovu polimernu strukturu.

Od ćelija koje se koriste za analizu tekućih uzoraka poznate su: Somar "SPECTRO-CUP" ćelija, ćelija za upotrebu u vakumu, nepokrivena ćelija, zamrznuta probna ćelija, ćelija za degazacione rastvore i visokotemperaturna ćelija tečnog uzorka.

Birks je bio prvi koji je sugerisao da se neke tečnosti analiziraju u X-zračnom spektrometru u zamrznutom obliku: Sugerestija je usledila nakon konstatacije da tečna voda na sobnoj temperaturi ima pritisak pare od $\sim 17,5$ mmHg i apsorbuje $\sim 58\%$ od MgK_α intenziteta na 20 cm puta, a led na -20°C ima pritisak pare od < 1 mmHg i apsorbuje samo $\sim 4\%$ MgK_α intenziteta.

2. IZVORI GREŠAKA U RFA, PROCENA METODA ANALIZE I IZBOR OPTIMALNIH USLOVA BROJANJA

2.1. Sistematske i slučajne greške u RFA

Sistematske greške, odnosno greške koje nastupaju jednostrano, iskrivljuju rezultat analize i utiču na njegovu tačnost. Faktori koji izazivaju sistematska odstupanja u RFA od stvarnih vrednosti su sledeći:

- greške u odredjivanju hemijskog sadržaja etalona,
- razlike u veličini zrna i stanju površine između etalonskog i analiziranog uzorka i

-uticaji efekta matrice.

Slučajne greške, odnosno greške koje ne utiču zakonito, čine rezultat nesigurnim i pogoršavaju reproduktivnost. Ove greške prouzrokuju sledeći faktori:

-statistika impulsa,

-nestabilnost primarnog intenziteta spektrometra i indikatorske elektronike,

-nepravilnost u pripremi uzorka i nedovoljna homogenost uzorka i

-nesigurnosti pri grafičkom određivanju intenziteta.

Za razliku od sistematskih odstupanja, slučajne greške se ne mogu potpuno eliminisati. Ipak, one se mogu za svaki analizirani problem minimizirati i uz pomoć statističkih metoda izraziti brojevima.

Iznalaženje slučajnih grešaka i ocena rezultata analize, mogući su metodama matematičke statistike. 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 paralelnih određivanja, radi se, u statističkom smislu, o jednoj štih-probi obima n . Ako je obim štih-probi dovoljno velik, mogu se merene veličine, saglasno učestalosti njihovih nastupanja poredati u grupe. Ovako se dobija jedna raspodela učestanosti koja se može opisati funkcijom gustine.

Kod metoda zasnovanih na brojanju, u koje spada i RFA, kao funkcija gustine važi tzv. POISSON-ova raspodela

$$y = \frac{\mu^x \cdot e^{-\mu}}{x!} \quad (2.1)$$

Ova funkcija gustine, okarakterisana je stvarnom vrednosti μ , dok je odnos stvarne vrednosti μ i stvarne standardne devijacije δ dat sa:

$$\delta = \sqrt{\mu} \quad (2.2)$$

Značajno je napomenuti da se porastom vrednosti μ ($\mu > 15$), POISSON-ova raspodela prelazi u normalnu raspodelu.

Parametri normalne raspodele μ i δ mogu se proceniti štih probama obima n . Procenjene vrednosti označavaju se kao srednja vrednost \bar{X} (za parametar μ) i standardna devijacija S (za param. δ)

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (2.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.4)$$

Delenjem standardne devijacije S sa srednjom vrednošću \bar{X} , dolazimo do varijacionog koeficijenta V.

$$V = \frac{S}{\bar{X}} \quad \text{odnosno} \quad V = \frac{S}{\bar{X}} 100\% \quad (2.5)$$

Brojne vrednosti standardne devijacije S ili varijacionog koeficijenta V, karakterišu slučajne greške metode analize.

Navodjenje slučajne greške za neku pojedinačnu vrednost, vrši se preko verovatnoće P (nazvane i "statistička sigurnost"). Navodjenjem slučajne greške, definiše se u kom se području sa velikom verovatnoćom mogu rasipati ponovo dobijene pojedinačne i srednje vrednosti (kvadrat srednje devijacije S označava se kao rasipanje). Kao verovatnoća P pokazala se u praksi dovoljnom vrednost od 0,95 ($\hat{=}$ 95%). Područja pouzdanosti X (za pojedinačne vrednosti), odnosno \bar{X} (za srednje vrednosti) dobijaju se, pri poznatoj devijaciji S prema sledećim jednakostima:

$$X = S \cdot t(p, f) \quad (2.6)$$

$$\bar{X} = \frac{S \cdot t(p, f)}{\sqrt{n}} \quad (2.7)$$

t(p, f) - tabelarna vrednost "studentske" raspodele, koja zavisi od verovatnoće P i broja stepeni slobode f.

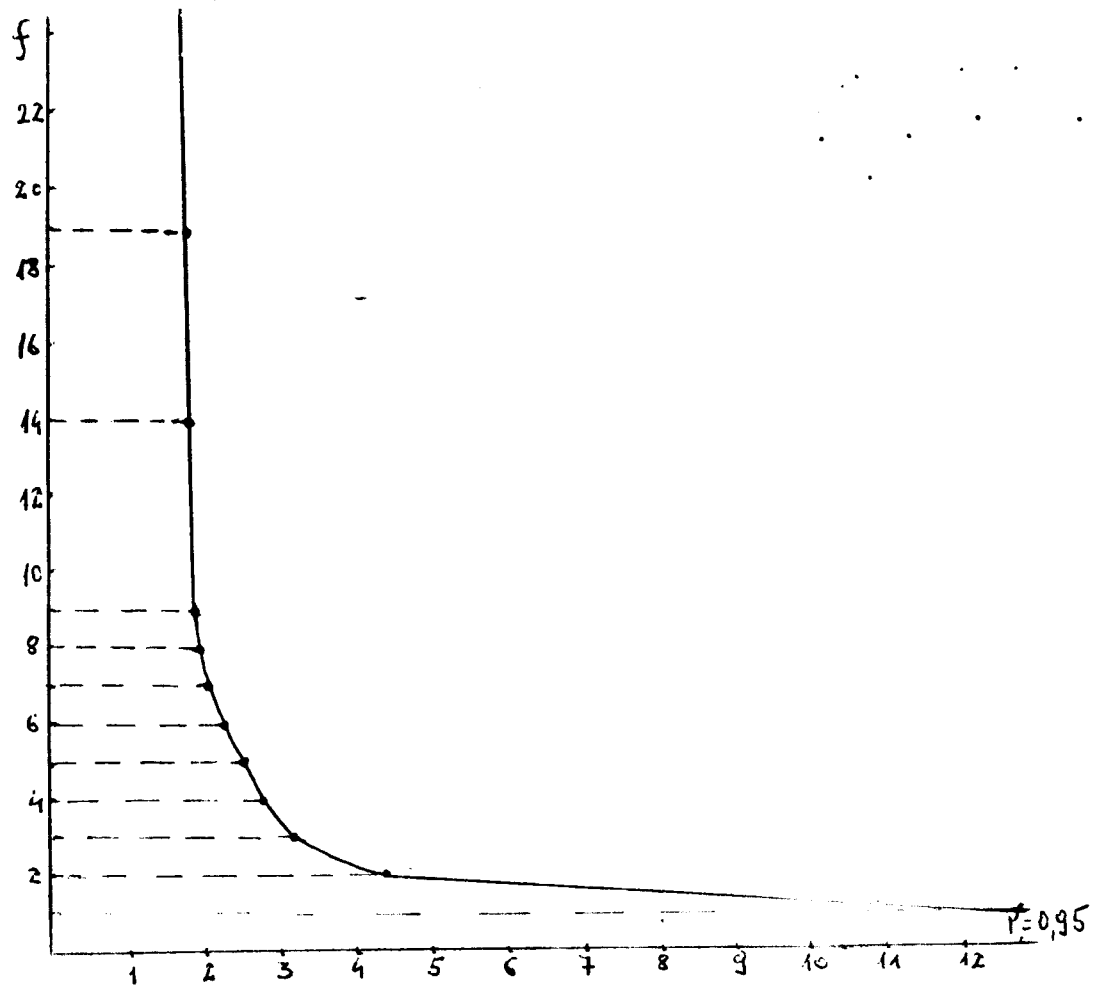
n - broj paralelnih odredjivanja (ukupno izvedenih merenja) za iznalaženje \bar{X} .

Broj stepeni slobode f koji se pojavljuju u ovim jednakostima dat je sa $f = n - m$

U tabeli 2.1 dato je nekoliko vrednosti za integralne granice "studentske" raspodele. Vrednosti za integralne granice "studentske" raspodele date su u zavisnosti od izabrane verovatnoće P i raspoloživog stepena slobode f, što je prikazano i grafički na sl. 2.2.

	P=0,683	P=0,95	P=0,99	P=0,9973
f=1	1,80	12,70	64	235
2	1,32	4,30	9,90	19,20
3	1,20	3,18	5,80	9,20
4	1,15	2,78	4,60	6,60
5	1,11	2,57	4,00	5,50
6	1,09	2,45	3,70	4,90
7	1,08	2,37	3,50	4,50
8	1,07	2,30	3,40	4,30
9	1,06	2,26	3,20	4,10
14	1,03	2,13	3,00	3,60
19	1,03	2,09	2,80	3,40
29	1,02	2,04	2,80	3,30
49	1,01	2,01	2,70	3,20
99	1,00	1,98	2,60	3,10
199	1,00	1,97	2,60	3,00
∞	1,00	1,96	2,58	3,00

tabela 2.1



slika 2.2

Ilustrujmo sada na jednom primeru nalaženje veličina koje smo do sada upoznali.

Primer 2.1

Iz 15 paralelnih odredjivanja jednog uzorka, iznadjeno je prema relacijama (2.3), odnosno (2.4) da je, srednja vrednost $\bar{X}=1,50$ i standardna devijacija $S=0,025$. Iz ovih vrednosti za \bar{X} i S , a prema relaciji (2.5) za varijacioni koeficijent dobijamo vrednost $V=1,67\%$.

Iznalaženje područja pouzdanosti, egzaktno je moguće samo za srednju vrednost \bar{X} , pa se za $t(p,f)=t(0,95;14)=2,14$ na osnovu relacije (2.7) dobija

$$\Delta\bar{X}=\frac{0,025 \cdot 2,14}{\sqrt{15}}=0,014\%$$

Prema tome, rezultat merenja glasi $\bar{X} \pm \Delta\bar{X} = 1,50 \pm 0,014\%$.

2.2 Veličine kojima se ocenjuje metod RFA

Sledeća izvođenja odnose se na naznačavanje veličina za ocenjivanje, koje se mogu dobiti merenjem, odnosno obradom podataka merenja. Te veličine su standardna devijacija i granica odredljivosti kao i podaci o potrebnom vremenu, utrošku rada za jedan metod rendgenske spektrometrije i brojna vrednost osetljivosti $\Delta R/\Delta C$.

Izmedju koncentracije C i intenziteta I postoji zavisnost oblika $C=f(I)$.

U praksi se postupa tako što se najpre odredjuje funkcija $f(I)$ uzorka poznatog sastava (baždarenje), a zatim iz izmerenih intenziteta i na osnovu ove funkcije sprovede izračunavanje vrednosti koncentracija nepoznatog uzorka.

Standardna devijacija metoda mora zbog toga sadržati slučajne greške, kako baždarenja, tako i odredjivanja vrednosti koncentracije nepoznatih uzoraka.

Radi jednostavnog operisanja predlaže se da se standardna devijacija metoda \bar{s} odredi samo iz ostatka disperzije \bar{s}^2 prema relaciji:

$$\bar{s}^2 = \frac{\sum (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-p} \quad (2.8)$$

C_i -koncentracija etalonskih uzoraka;

C_i' -koncentracija etalonskih uzoraka dobijene korekcionim računom;

n -broj primenjenih etalonskih uzoraka;

p -broj koeficijenata funkcije baždarenja.

Ostatkom disperzije \bar{s}^2 obuhvataju se kako slučajne tako i sistematske greške:

- statističko kolebanje impulsa,
- nepravilnost preparacije uzoraka,
- slučajne greške pri hemijskoj analizi etalonskih uzoraka,
- nekorigovani uticaji matrice i
- nestabilnost intenziteta pobuđenog primarnog zračenja.

Da bi se podatak o ostatku disperzije mogao učiniti poredivim, potrebno je poznavanje primenjene funkcije za izračunavanje (broj i vrsta koeficijenta) i broj etalonskih uzoraka koji stoje na raspolaganju za baždarenje.

Primer 2.2

Kao primer za izualaženje ovih vrednosti uzimamo merenje intenziteta I jednog elementa u 10 etalonskih uzoraka:

koncentracija $c, \%$	intenzitet $I, \text{Imp/s}$	koncentracija $c, \%$	intenzitet $I, \text{Imp/s}$
0,57	404	1,58	939
1,15	735	5,00	2748
0,35	241	0,89	494
0,16	124	0,51	370
0,89	579	0,31	199

Ovde kao kontrolna funkcija služi izraz $c = a_0 + a_1 \cdot I$, gde je

$$a_1 = \frac{m \sum I \cdot c - \sum I \cdot \sum c}{m \cdot \sum I^2 - (\sum I)^2} = \frac{10 \cdot 17608,7 - 6833 \cdot 11,41}{10 \cdot 9965901 - 46689889} = 1,85 \cdot 10^{-3}$$

$$a_0 = \frac{\sum c - a_1 \sum I}{m} = \frac{11,41 - 1,85 \cdot 10^{-3} \cdot 6833}{10} = -0,12$$

$$\frac{\bar{s}^2 \sum c^2 - a_0 \sum c - a_1 \sum I \cdot c}{m-2} = \frac{31,23 + 0,12 \cdot 11,41 - 1,58 \cdot 10^{-3} \cdot 17508,7}{10-2} = 0,0254$$

$$\bar{s} = 0,16$$

Pomoću računara, programski ove veličine su proverene sa datim koncentracijama i intenzitetima.

Standardna devijacija metoda \bar{s} određena je sa 0,16%.

Izračunavanje varijacionog koeficijenta prema jednačini (2.5) daje vrednost od 14,4%. Ovde je za \bar{X} uzeta srednja koncentracija svih etalonskih uzoraka.

U području manjih koncentracija znatno je teže razlikovati intenzitet jednog elementa od opšteg fona intenziteta. Granica odredljivosti često se pogrešno izjednačava sa granicom osetljivosti. Isto tako, u stručnoj literaturi postoje veoma različiti podaci za donju granicu koncentracije metoda analize (G. Gottschelch Z. anal. chem 1975 br. 275 i 276). U području manjih koncentracija važi pretpostavka jedne linearne regresivne funkcije. Kao uslov za jednu "signifikantnu" razliku između vrednosti merenja uzorka I i vrednosti opšteg fona I_u , važi prema PLESCH-u, relacija:

$$I - I_u > t_1(\bar{P}, f) \cdot S_I + t_2(\bar{P}, f) \cdot S_u \quad (2.9)$$

S_I - standardna devijacija vrednosti merenja uzorka na granici odredljivosti,

S_u - standardna devijacija vrednosti merenja opšteg fona i

$t_1(\bar{P}, f), t_2(\bar{P}, f)$ - tabelarne vrednosti "studentske" raspodele.

Iz jednačine (2.9) dobija se granica odredljivosti, množenjem sa osetljivosti a_1 regresivne prave. Za $a_1 \cdot S_I$ i $a_1 \cdot S_u$ može se približno primeniti \bar{s} prema jednačini (2.8). Ako se, pored toga pretpostavi 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 odredljivosti može navesti sledeća jednačina:

$$c_b = 2 \cdot t(\bar{P}, f) \cdot \bar{s} \quad (2.10)$$

Jednačina (2.10) ne zahteva dodatno merenje opšteg fona, jer standardna devijacija \bar{s} sadrži strategiju merenja.

Iznalaženje granice odredljivosti pretpostavlja jedan mi-

nimalan broj etalonskih uzoraka pošto vrednost $t(\bar{P}, f)$ naglo raste sa opadanjem broja uzoraka, odnosno stepeni slobode.

Primer 2.3

Koristeći podatke merenja intenziteta I jednog elementa u 10 etalonskih uzoraka (iz primera 2.2) i podatke iz tabele 2.1, za granicu odredljivosti dobijamo sledeću vrednost:

$$\bar{s} = 0,16$$

$$f = 8$$

$$t(\bar{P}, f) = t(0,95, 8) = 2,30$$

Prema jednačini (2.10) kao granica odredljivosti metoda dobija se:

$$c_b = 2 \cdot 2,30 \cdot 0,16 = 0,74\%$$

2.3 Osetljivost i postupak merenja

Pod pojmom osetljivosti podrazumeva se nagib kalibracionih pravih $C = a_0 + a_1 \cdot I$ za jedan element pri datom kvalitetu uzorka. Kao mera osetljivosti važi promena iznosa impulsa ΔR prema promeni koncentracije ΔC .

Pri merenju sa predhodnim izborom vremena, broj se impulsi koji se javljaju u vremenu t . Broj impulsa N služi za dalje vrednovanje. U mnogim slučajevima radi se sa iznosom impulsa uzimajući u obzir vreme merenja t .

$$R = \frac{N}{t} \text{ imp/s} \quad (2.11)$$

Pri merenju sa predhodnim izborom broja impulsa, impulsi se broje sve dok se ne dostigne predhodno odabran broj impulsa N . Potrebno vreme za ovo odbrojavanje t i broj impulsa N koriste se za dalje vrednovanje.

$$T = \frac{t}{N} \text{ s/imp} \quad (2.12)$$

Sledeća tabela 2.2 sadrži korišćene veličine izmerene RFA i standardne devijacije brutointeziteta koji proizilaze iz statistike impulsa.

Koeficijenti varijacije daju se za sve merne veličine jednoobrazno, po obrascu:

$$V_{N, R, T} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

Predhodno izabrana veličina	Merena veličina	Standardna devijacija S
	broj imp.N	$S_N = \sqrt{N}$
vreme	iznos $\frac{\text{imp}}{\text{min}} R$ (brzina imp.)	$S_R = \frac{\sqrt{N}}{t}$
broj impulsa	izmereno vrem. t za N impulsa	$S_T = \frac{T}{\sqrt{N}}$

tabela 2.2

Primer 2.4

Tokom merenja od $t=10\text{s}$, dobija se broj impulsa $N=4.000$. Uvrštavanjem u jednačinu (2.2) $\mu=N=4.000$, umesto δ , sa standardnom devijacijom S_N za broj impulsa N, izračunava se

$$S_N = \sqrt{4.000} = 63 \text{ imp.}$$

Iznosi da je iznos (brzina) impulsa $R=400 \text{ imp/s}$

Standardna devijacija brzine impulsa izračunava se

$$S_R = \frac{\sqrt{4000}}{10} = 6,3 \text{ imp/s}$$

Ukoliko se broj impulsa od 4.000 predhodno zada, a vreme merenja t treba da se odredi, dobija se iznos vremena potrebnog po impulsu

$$T = \frac{10}{\sqrt{4000}} = 0,0025 \text{ s/imp}$$

Standardna devijacija za ovu veličinu iznosi

$$S_T = \frac{0,0025}{\sqrt{4000}} = 3,95 \cdot 10^{-5} \text{ s/imp.}$$

Koeficijenti varijacije, slažu se prema jednačini (2.13) i iznose 1,58%.

$$V_N = \frac{63}{4000} \cdot 100\% = 1,58\%; \quad V_R = \frac{6,3}{400} \cdot 100\% = 1,58\%; \quad V_T = \frac{3,95 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 1,58\%$$

Na primer, 10.000 impulsa je dovoljno da se postigne koeficije-

nat varijacije od 1%;dalji porast broja impulsa N vodi sve manjim vrednostima koeficijenta varijacije.

Ovo ipak,uopšte gledano, nema praktičnu vrednost za pokušaj daljeg snižavanja statistički odredjenih koeficijenata varijacije,produžavanjem vremena odbrojavanja, jer zbog udela slučajnih grešaka koje potiču od pripreme uzorka,samog aparata i kalibracionih uzoraka,dolazi do prepokrivanja.U konkretnom slučaju mora se oceniti da li ekstremno sniženje statističkih grešaka impulsa ima smisla.

2.4 Neto intenziteti

Neto intenziteti se koriste,uopšte uzev, onda kada intenzitet fona neposredno utiče u vidu smetnje na rezultat analize.U takvim slučajevima,izmereni bruto intenzitet treba umanjiti za iznos intenziteta fona.

Za izvodjenja koja slede predpostavljeno je da su intenziteti fona odredjeni samo jednim merenjem.

Jednačine koje se koriste za opisivanje standardne devijacije,koeficijenta varijacije i udela vremena merenja,bivaju razjašnjene primenom brzine impulsa R.Analogno je i za druge merne veličine N i T.Za razliku u intenzitetima,prema zakonu brzine širenja greške,sledi da je standardna devijacija

$$S_R \sqrt{\frac{R_B}{t_B} + \frac{R_U}{t_U}} \quad (2.14)$$

R_B -iznos bruto impulsa,

R_U -iznos impulsa fona,

t_B -vreme odbrojavanja bruto impulsa i

t_U -vreme odbrojavanja impulsa fona.

Koeficijent varijacije dat je relacijom

$$V_R = \frac{\sqrt{\frac{R_B}{t_B} + \frac{R_U}{t_U}}}{R_B - R_U} \quad (2.15)$$

Kada se vreme odbrojavanja t_B i t_U odaberu u odnosu

$$\frac{t_B}{t_U} = \sqrt{\frac{R_B}{R_U}} \quad (2.16)$$

sledi minimiziranje statističke greške impulsa.

Kako je intenzitet fona uopšte mali prema bruto intenzitetu, izlazi da je pri merenju sa predhodnim izborom vremena, pri istom vremenu merenja bruto intenziteta i intenziteta fona, veća statistička greška merenja nego pri optimalnom odnosu vremena odbrojanja.

Merenje sa predhodnim izborom broja impulsa nije optimalno u odnosu na standardnu devijaciju jer se bruto intenzitet meri tokom kraćeg, a intenzitet fona tokom dužeg perioda.

U skladu sa (2.6), za standardnu devijaciju važi:

$$S_{R,op} < S_{R,t} < S_{R,imp}$$

$S_{R,op}$ - standardna devijacija za brzinu impulsa pri optimalnom odnosu vremena odbrojanja,

$S_{R,t}$ - standardna devijacija za brzinu impulsa pri merenju sa predhodnim izborom vremena,

$S_{R,imp}$ - standardna devijacija za brzinu impulsa pri merenju sa predhodnim izborom broja impulsa.

Primer 2.5

Ilustrujmo to sledećim primerom.

Tokom RFA merenja dobijene su sledeće vrednosti

$$R_B = 500 \text{ imp/s}, \quad R_U = 10 \text{ imp/s}, \quad t_B = 10 \text{ s}, \quad t_U = 10 \text{ s}$$

Optimalan odnos vremena odbrojanja po jednačini (2.16), iznosi

$$\frac{t_B}{t_U} = \sqrt{\frac{500}{10}} = 7,07$$

Otuda sledi da se za ukupno vreme od 20 s dobija $t_B = 17,52 \text{ s}$ i $t_U = 2,48 \text{ s}$.

Standardne devijacije iznose za

a) optimalni odnos vremena odbrojanja

$$S_{R,op} = \sqrt{\frac{500}{17,52} + \frac{10}{2,48}} = 5,71 \text{ imp/s}$$

b) merenja sa predhodnim izborom vremena

$$S_{R,t} = \sqrt{\frac{500}{10} + \frac{10}{10}} = 7,14 \text{ imp/s}$$

c) merenje sa predhodnim izborom broja impulsa ($N_B = N_U$)
Izračunavanje vremena odbrojavanja sledi jednačinu $R_B \cdot t_B = R_U \cdot t_U$

$$t_B = 0,39 \text{ s} , t_U = 19,61 \text{ s}$$

$$S_{R, \text{imp}} = \sqrt{\frac{500}{0,39} + \frac{10}{19,61}} = 35,81 \text{ imp/s}$$

Rezultati potvrđuju izraz $S_{R, \text{op}} < S_{R, t} < S_{R, \text{imp}}$

2.5 Odnos intenziteta

Ocenjivanje preko uvođenja kvocijenata smanjuje sistemske i slučajne greške. Pri tome se mere bruto ili neto intenziteti elementa koji se određuju i elementa-repera u istom uzorku (unutrašnji standard) ili elementa u uzorku-reperu (spoljašnji standard). Standardna devijacija kvocijenata bruto intenziteta po zakonu o brzini širenja greške iznosi:

$$S_R = \sqrt{\frac{R_1}{R_2^2 t_1} + \frac{R_1^2}{R_2^3 t_2}} \quad (2.17)$$

R_1 - iznos bruto intenziteta elementa koji se određuje,

t_1 - vreme odbrojavanja za element koji se određuje,

R_2 - iznos bruto intenziteta repernog elementa i

t_2 - vreme odbrojavanja za reporni element.

Koeficijent varijacije iznosi

$$V_R = \sqrt{\frac{1}{R_1 \cdot t_1} + \frac{1}{R_2 \cdot t_2}} \quad (2.18)$$

Sledi minimiziranje statističke greške impulsa, kada su vremena odbrojavanja t_1 i t_2 odabrana u sledećem odnosu:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} \quad (2.19)$$

Pri merenju sa predhodnim izborom vremena (oba intenziteta merena u istom vremenskom intervalu) manji intenzitet se odredjuje sa manjom tačnošću. Statistička greška impulsa je veća nego pri održavanju optimalnog odnosa vremena merenja. Pri merenju sa predhodnim izborom broja impulsa sledi principijelno ispravna raspodela vremena odbrojavanja, mada vrednost kvocijenta izlazi previsoka, tako da je rezultujuća statistička greška impulsa opet veća nego pri optimalnoj raspodeli vremena merenja. Oba metoda daju veće vrednosti u odnosu na optimalnu raspodelu vremena merenja. Može se pokazati da je pri merenju odnosa intenziteta važeća relacija

$$S_{R,op} < S_{R,t} = S_{R,imp}$$

Primer 2.6

Neka su tokom RFA merenja, dobijene sledeće vrednosti $R_1=500 \text{ imp/s}$, $R_2=10 \text{ imp/s}$, $t_1=10 \text{ s}$, $t_2=10 \text{ s}$

Optimalan odnos vremena odbrojavanja iznosi prema jednačini (2.19)

$$\frac{t_1 \sqrt{10}}{t_2 \sqrt{500}} = 0,14$$

Odavde sledi da pri ukupnom vremenu od 20 s, t_1 i t_2 imaju sledeće vrednosti: $t_1=2,46 \text{ s}$ i $t_2=17,54 \text{ s}$.

Standardne devijacije iznose za

a) optimalan odnos vremena odbrojavanja

$$S_{R,op} = \sqrt{\frac{500}{10^2 \cdot 2,46} + \frac{500^2}{10^3 \cdot 17,54}} = 4,04 \text{ imp/s}$$

b) merenja sa predhodnim izborom vremena

$$S_{R,t} = \sqrt{\frac{500}{10^2 \cdot 10} + \frac{500^2}{10^3 \cdot 10}} = 5,05 \text{ imp/s}$$

c) merenje sa predhodnim izborom broja impulsa ($N_1=N_2$)

$$S_{R,imp} = \sqrt{\frac{500}{10^2 \cdot 0,39} + \frac{500^2}{10^3 \cdot 10,61}} = 5,06 \text{ imp/s}$$

Izračunavanje vremena odbrojavanja vršeno je preko $R_1 \cdot t_1 = R_2 \cdot t_2$.

Ovde je izašlo za $t_1 = 0,39$ s, a za $t_2 = 19,61$ s.

Dobijeni rezultati potvrđuju izraz $S_{R,op} < S_{R,t} = S_{R,imp}$

EKSPERIMENTALNI RAD

Osnovni zadatak koji je bio postavljen, odnosio se na određivanje minimalne koncentracije nekih elemenata (Pb, Fe, Hg, Ba, Cd, Sr, Bi, Ni i Cu) u vodenim rastvorima, koji se mogu detektovati metodom rendgensko-fluorescentne analize. Ovaj zadatak realizovan je na potpuno automatizovanom RF analizatoru VRA-20. RF analizator spada u disperzione sekvencione (tj. jednocanalne) uređjaje sa ravnim difrakcionim kristalom. Pobudjivanje na fluorescencije vrši se pomoću volframove rendgenske cevi sa vodenim hladjenjem. Visoki napon za napajanje X-cevi može se birati u opsegu od 0-75 kV u koracima od 1kV i 5kV. Struja cevi može se birati unutar opsega od 0-70 mA u koracima od 1mA i 5mA. Najpovoljniji odnos napona i struje za rad X-cevi je 2:1, pri čemu je napon izražen u kV, a struja u mA. Pri izboru napona i struje, mora se postepeno i naizmenično u odredjenim koracima povećavati vrednost napona i struje.

Analizator je opremljen sa 4 kristala: LiF(200), EDDT, ADP i KAP, koji se automatski izmenjuju. Za potrebe ovog zadatka korišćen je litijum fluorid (LiF), $2d=0,4028$ nm, ravan refleksije (200). Pri upotrebi ravni (200) LiF ima vrlo visoku efikasnost refleksije sa relativno dobrom rezolucijom. Ovaj kristal se najčešće koristi za sve elemente između $Z=20$ (Ca) i $Z=92$ (U). Takođe, postoji mogućnost izmene kolimatora koji određuje upadni ugao fluorescentnog zračenja za difrakcioni kristal. Kolimatori (tri) sa kojima je uređjaj snabdeven imaju uglove divergenc.: $0,15^\circ$; $0,4^\circ$ i $0,7^\circ$. Uređjaj je snabdeven sa dva detektora, scintilacionim NaJ(Tl) i protočnim proporcionalnim Ar/CH₄, koji se u rad mogu uključivati pojedinačno i zajednički. Detektor se pri snimanju kreće po kružnici opisujući ugao jednak dvostrukom uglu difrakcije (2θ) u intervalu $2^\circ-150^\circ$, pri čemu je optimalna oblast za rad goniometra u intervalu $10^\circ-145^\circ$. Moguće su 4 brzine snimanja, tj. detektor se može kretati sledećim ugaonim brzinama: $0,25^\circ/\text{min}$; $0,5^\circ/\text{min}$; $1^\circ/\text{min}$. i $2^\circ/\text{min}$. Snimljeni spektar ispisuje se na pokretnoj traci pisača kao odbroj detektora u funkciji ugla njegovog skretanja. Osetljivost pisača, tj. odbroj detektora koji se na pisaču prikazuje kao maksimalni intenzitet, može se menjati u intervalu $1 \cdot 10^1 - 3 \cdot 10^5$ imp/s. Hartija se, isto tako

može se kretati različitim brzinama, nezavisno od brzine snimanja i osetljivosti pisača.

Snimanje fluorescentnog spektra može se vršiti u vakumskom ili vazdušnom režimu rada. Pri postizanju dovoljnog vakuuma u komori za uzorak, ujedno se vrši i odstranjivanje zaostale ili nakupljene vlage u uzorku ili eventualno sitnih kapljica iz držača tečnog uzorka. Uredjaj takođe raspolaze sa generatorom visokog napona, goniometarskim delom, elektronikom, pisačem i računarom marke Robotron KSR 4100, koji se koristi za kvantitativnu analizu. Uz kompjuter je spregnut i linijski teleprinter koji služi za ispisivanje podataka i rezultata analize, kao i za učitavanje potrebnih veličina.

Pre pristupanja konkretnom eksperimentalnom radu, trebalo se upoznati sa principom rada i osnovnim karakteristikama automatizovanog RF analizatora VRA-20. Jedna od predhodnih radnji bila je priprema desitilovane vode, posuda, čaša i kiveta za pripremanje rastvora i slično. Drugi zadatak bio je da se u postojećim hemijskim tabelama pronađu jedinjenja zadanih elemenata koja su rastvorljiva u vodi pod odredjenim uslovima.

Od zadanih elemenata, u pomenutim tabelama pronašao sam sledeća njihova jedinjenja rastvorljiva u vodi: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; i HgCl_2 . Sa druge strane, od bizmuntovih jedinjenja pronašao sam samo za bizmunt nitrat da je rastvorljiv u kiselini, a od kadmijumovih, kadmijum hlorid da je rastvorljiv u kiselini, alkoholu i acetonu. Navedenim jedinjenjima, sem živinog i strocijumovog koje sam obezbedio na Institutu za hemiju i katedri za biohemiju, raspolagala je RFA laboratorija.

Pripremanje standardnih rastvora, rastvora poznate koncentracije za svaki od navedenih elemenata odnosno njihovih jedinjenja bio je sledeći posao. Za pripremanje npr. 2% rastvora odredjenog elementa koji se nalazi u nekom jedinjenju potrebno je da izračunamo u kojoj se masi tog jedinjenja nalaze 2 gr. tog elementa, prema sledećoj relaciji: $2 : x = M_x : M_{xy}$ (M_x - molarna masa elementa, odnosno nje-

govog jona, M_{xy} - molarna masa jedinjenja). Dobijena masa u navedenom primeru predstavlja masu jedinjenja koju treba odmeriti za pripremanje 100 gr. 2% rastvora. Sličnom proporcijom sada nalazimo koliko je mase jedinjenja potrebno za pripremanje unapred zadane mase 2% rastvora tog elementa: $100:A=B:x$. Rečima ovu proporciju možemo iskazati na sledeći način: Ako je za 100 gr. 2% rastvora potrebno odmeriti A gr. jedinjenja, onda je za B gr. 2% rastvora potrebno odmeriti x gr. jedinjenja.

Za pripremanje manjih koncentracija od standardne, koncentracija koje su analizirane na automatizovanom RF analizatoru VRA-20 koristio sam sledeću relaciju: $100 \text{ gr. } (0,3\%):0,3 \text{ gr.} = 50 \text{ gr. } (0,3\%):x$, rečima, u 100 gr. 0,3% rastvoru ima 0,3 gr. dotičnog elementa a u 50 gr. 0,3% rastvora imaćemo x gr. dotičnog elementa (primer se odnosi na pripremanje 50 gr. 0,3% rastvora). Sada se traži u kojoj se masi standardnog rastvora npr. 1% nalazi tih x gr. dotičnog elementa prema relaciji: $100 \text{ gr. } (1\%):1 \text{ gr. dotičnog el.} = Y \text{ gr. } (1\%):X \text{ gr. dotičnog elementa } (Y \text{ gr. } (1\%))$ rastvora je ta nepoznata masa koju treba odmeriti od standardnog rastvora za pripremanje 50 gr. 0,3% rastvora). Razliku između ove mase i 50 gr. čini masa desitilovane vode. Relacije napred navedene, biće ilustrovane na jednom od konkretnih primera pripreme određenih koncentracija za analizu.

Primer br.1

Za analizu željeza (Fe), koristio sam željezo nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Jednoprocentni standardni rastvor željeza odredio sam na sledeći način:

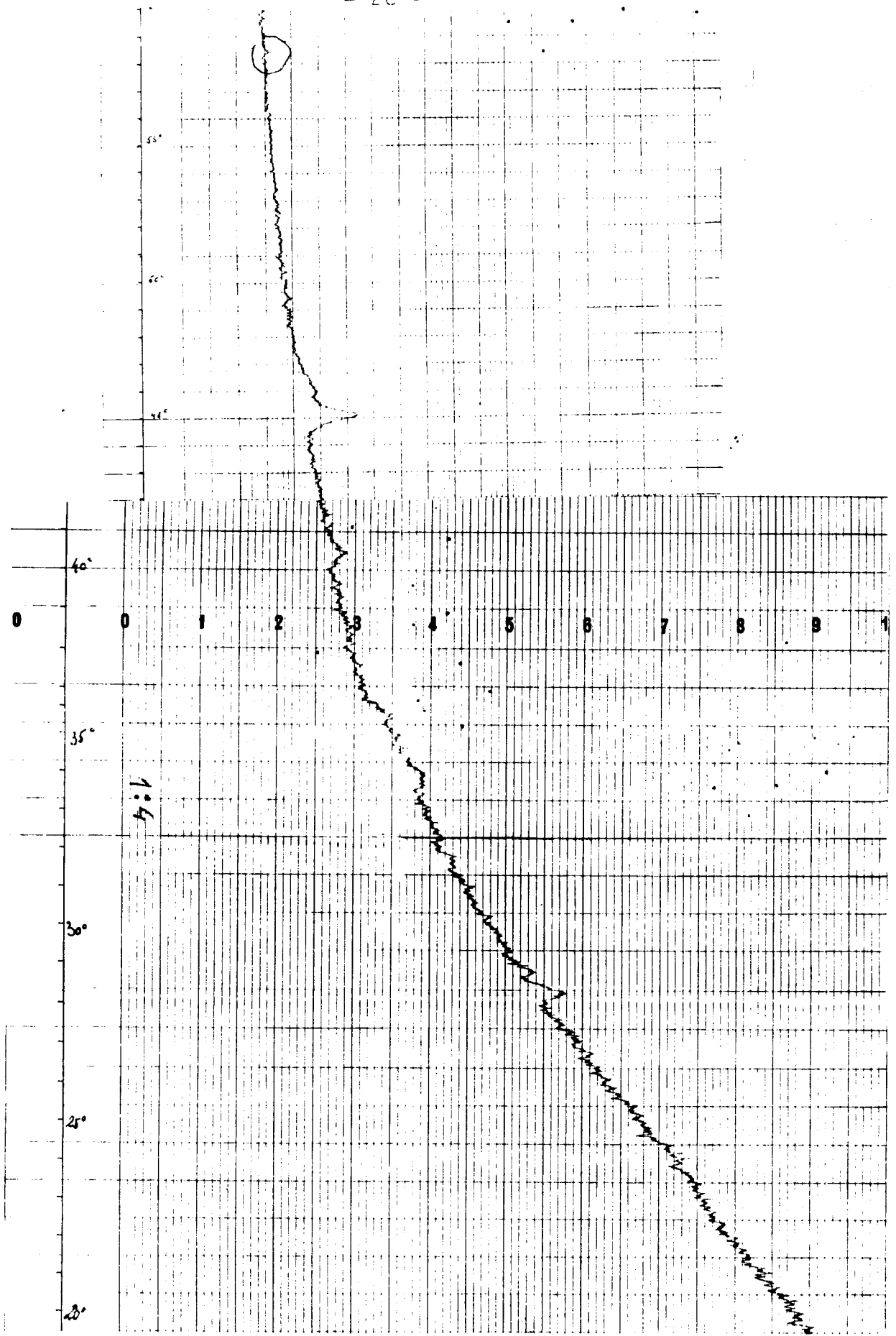
$$1:x = M_{\text{Fe}} : M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}; M_{\text{Fe}} = 55,85; M_{\text{N}} = 14,008; M_{\text{O}} = 16; M_{\text{H}} = 1,008.$$

$$1:x = 55,85:404,018 \quad x = 7,234 \text{ gr.}$$

Dakle u 100 gr. 1% rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ imaću 7,234 gr. željeza. Kako sam unapred izabrao da mi svi standardni rastvori budu od 50 gr. (između ostalog i zbog raspoloživih posuda za rastvore), za pripremanje navedene mase 1% rastvora željeza koristio sam sledeću relaciju:

$$100:7,234 = 50:x; \quad x = 3,617 \text{ gr.}; \quad 50 - 3,617 = 46,383 \text{ gr.}$$

Uz predhodno odredjivanje apsolutne nule na analitičkoj vagi, izmerio sam praznu, opranu i osušenu Petri-času koja mi je poslužila za odmeravanje 3,617 gr. željezo nitrata. Nakon toga uz ponovnu ko-



Sl.1

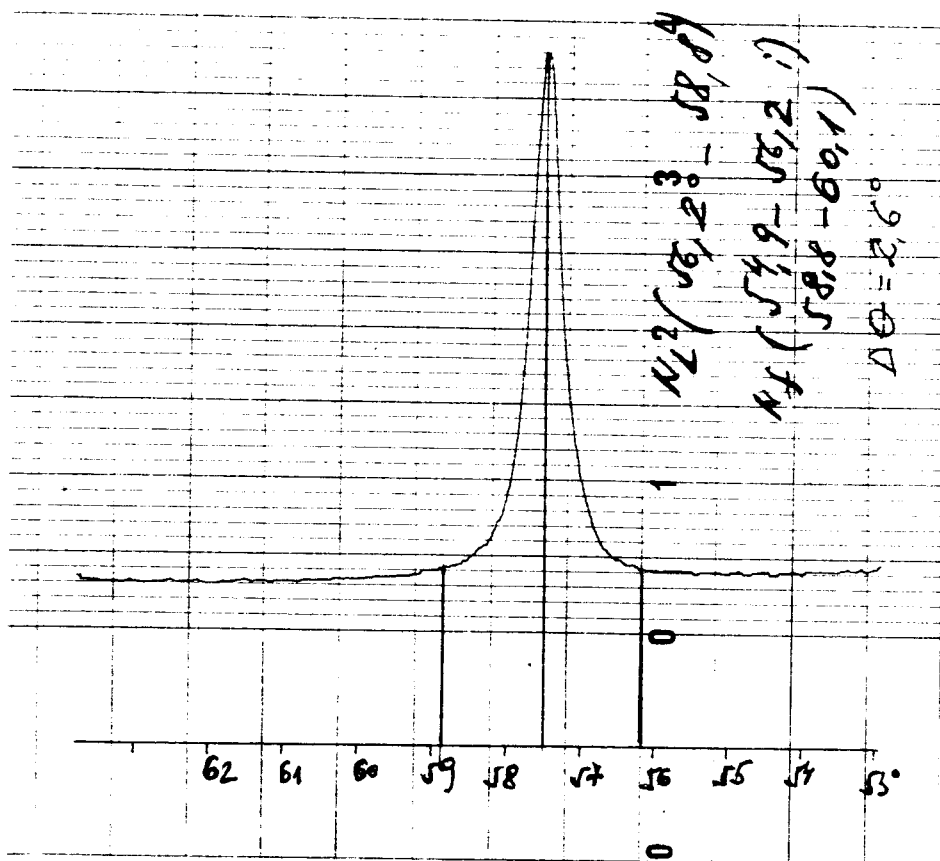
Spektar desitilovane vode, snimljen da bi se uverili da u istoj nema rasejanog zračenja ispitivanih elemenata, sem Fe.

ntrolu apsolutne nule, izmerio sam takodje praznu opranu i osušenu jednu kivetu koja mi je poslužila za odmeravanje 46,383 gr. desitilovane vode. Izračunavanju i odmeravanju navedenih veličina u gramima a ne u mililitrima, pribegao sam iz razloga što bi u protivnom morao u račun uvesti i specifičnu gustinu rastvora i što nije bilo moguće postići temperaturu za svako pojedinačno merenje od $+4^{\circ}\text{C}$, kada 1 mililitru desitilovane vode odgovara 1 gr. desitilovane vode. Neizbežne greške na ovaj način su umanjene ali je postupak vremenski duži. 20 ml. (ova količina zadovoljava uslov beskonačne debljine za x-zračenje) ovako pripremljenog rastvora stavio sam u kivetu sa tankom folijom (0,01-0,02 mm) na prozoru i preko predkomore automatski u komoru radi snimanja spektra željeza. Sa ovom koncentracijom rastvora izvršio sam simuliranje snimanja spektra na pokretnoj traci pisača i konstatovao da pik spektra ima veliku visinu. Imajući u vidu zadatak rada, odmah sam pristupio pripremanju 50 gr. 0,5% rastvora željeza prema relaciji:

$100:0,5=50:x$; $x=0,25\text{gr.}$ Dakle ako u 50 gr. 0,5% rastvora ima 0,25 gr. željeza, treba naći u kojoj će se masi 1% rastvora naći tih 0,25 gr. željeza koristeći relaciju: $100:1=x:0,25$; $x=25\text{gr.}$ Na isti način, kao i kod predhodnog merenja odmerio sam 25 gr. 1% rastvora i 25 gr. desitilovane vode radi pripremanja 50 gr. 0,5% rastvora. Snimak K linije željeza za 0,5% koncentraciju rastvora željeza, priložen je na sl. 2.

Sa ovoga snimka trebalo je odrediti tačan ugaoni položaj pika, odnosno širinu pika i fona (levo i desno od pika), radi dalje analize.

Širina pika na ovom snimku iznosila je $2,6^{\circ}$, odnosno od $56,2^{\circ}$ do $58,8^{\circ}$. Za zadavanje programa kompjuteru, pored drugih elemenata potrebno je bilo odrediti sa snimka i širinu fona, koja je jednaka širini pika i iznosi po $1,3^{\circ}$ sa leve i desne strane pika tj. od $54,9^{\circ}$ do $56,2^{\circ}$ i od $58,8^{\circ}$ do $60,1^{\circ}$. Pošto je kompjuter učitao program sa bušene trake, potrebno je bilo još preko teleprintera (pisača) uneti neophodne podatke kao što su: OZ-redni broj elementa, 2 θ - početni ugaoni položaj goniometra, VOR-vreme ozračivanja, (K,C,N,A) - interne oznake za vrstu kristala, otvor kolimatora, vrednost ugla do koga želimo ići itd. Kompjuter je sada programiran da merenja obavlja automatski, pomerajući goniometar korakom od $0,05^{\circ}$ posle svakog merenja. Maksimum ovako ispisanog odbroja može se porediti sa maksimumom pika snimljene K₄₂ linije željeza i uveriti



Sl.2.

da se oni javljaju na istoj vrednosti ugla. Korišćenjem relacije iz teorije merenja za granicu detekcije $N_L - N_B \geq 3\sigma$, gde je $N_L = N_P - N_F$, $N_B = N_{PB} - N_{FB}$, $\sigma_L = \sqrt{N_P + N_F}$ - u kivetu se nalazi uzorak, $\sigma_B = \sqrt{N_{PB} + N_{FB}}$ - u kivetu se nalazi desitilovana voda,

$\sigma = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{N_P + N_F + N_{PB} + N_{FB}}$, N_P - suma odbroja ispod pika kada je uzorak u kivetu,

N_F - suma odbroja fona kada je uzorak u kivetu,

N_{PB} - suma odbroja pika kada je u kivetu desitilovana voda,

N_{FB} - suma odbroja fona kada je u kivetu desitilovana voda, za

0,5% koncentraciju željeznog rastvora dobio sam da je:

$$N_L - N_B = 43\sigma.$$

Za postavljeni cilj zadatka ovo je velika koncentracija, što se uostalom vidi i sa priložene slike snimka $K_{\lambda,2}$ linije. Nakon ove konstatacije pristupio sam pripremanju 50 gr. 0,05% rastvora željeza. Umesto polaženja od zadane koncentracije u svim ovim računima mogao sam da polazim od poznatih odmerenih masa pa da onda dobijem neku koncentraciju koju ću ispitivati (npr. mogao sam da odmerim 50 gr. desitilovane vode i 2 gr. rastvora poznate koncentracije da ih pomešam i izračunam koncentraciju dobijene smeše). 0,05% ko-

ncentraciju rastvora željeza, napravio sam koristeći vrednosti sledeće relacije:

$$100:0,05=50:x ; x=0,025 \text{ gr.} ; 100:1=x:0,025 ; x=2,5\text{gr.}$$

Dakle trebalo je odmeriti 2,5 gr. 1% rastvora željeza i 47,5 gr. desitilovane vode. Odmeravanje ovih masa, priprema za aparaturu i programiranje kompjutera radjeno je istovetno kao i za predhodnu koncentraciju. Račun iz dobijenih vrednosti za N_P, N_F, N_{PB} i N_{FB} , za ovu koncentraciju pokazao je da je $N_L - N_B = 13,26$.

Sledeća koncentracija pripremana za željezo je 0,005% koncentracija željeza u rastvoru. Vrednosti mase koje je trebalo odmeriti dobio sam pomoću relacije: $100:0,005=50:x ; x=0,0025 \text{ gr.}$ odnosno $100:1=x:0,0025 ; x=0,25 \text{ gr.}$ 1% rastvora. Postupak odmeravanja ovih masa i pripreme za aparaturu i analizu tekao je kao kod predhodnih koncentracija. Ispisani odbroji na teleprinteru, za 0,005% koncentraciju rastvora željeza, dati su na sl. 3.

Sumarne vrednosti pojedinačnih odbroja ispod pika i fona imaju sledeće vrednosti:

$$N_P = 1,063.033$$

$$N_F = 720.457$$

$$N_L = N_P - N_F = 342.576$$

$$N_{PB} = 1,052.619$$

$$N_{FB} = 717.064$$

$$N_B = N_{PB} - N_{FB} = 335.555$$

Na osnovu ovih vrednosti imamo: $N_L - N_B = 7.021$ i

$$\delta = \sqrt{N_P + N_F + N_{PB} + N_{FB}} = \sqrt{1,063.033 + 720.457 + 1,052.619 + 717.064} = \\ = \sqrt{3,553.173} = 1.885 \quad \text{te na kraju:}$$

$$N_L - N_B = 3,726$$

Za koncentraciju 0,003%, dobio sam da je $N_L - N_B$ negativna vrednost, pa odatle sledi zaključak da je 0,005% koncentracija rastvora željeza minimalna koncentracija istog elementa u vodenom rastvoru, koja se može detektovati metodom rendgensko-fluorescentne analize. Prema unapred zadanom programu, goniometar za ovo merenje pomerio se korakom od $0,05^\circ$. Početna vrednost ugla ispod pika iznosila je $56,2^\circ$. Nakon 27 pojedinačnih ispisa na teleprinteru, maksimalnu vrednost pojedinačnog odbroja ispod pika, dobio sam na uglu od $57,50^\circ$, koji istovremeno odgovara uglu na kome je dobio vrh pika za 0,5% koncentraciju rastvora željeza, sl. 2. Predviđom nisam snimio spektar rastvora željeza nešto veće koncentracije od minimalne registrovane pomoću kompjutera.

*FD: 1-3

DBNR 02 2THETA K C N A VOR D P PWA

D 001: 26 052.20 4 1 1 2 030 3 1 0

D 002: 26 054.90 4 1 1 2 030 3 1 0

D 003: 26 058.80 4 1 1 2 030 3 1 0

*FR: 1-3

MBNR A ZAHL W-STEP W-WLIT

M 001: W 1 0.05 2.6

M 002: W 1 0.05 1.3

M 003: W 1 0.05 1.3

*FN: 1-3

MBNR DBNR

M 001: 1

M 002: 2

M 003: 3

*MM: 1-3

0G:

0019216 0018937x

*CD: 1

D 001: 2T = 56.20

*MM: 1-3

0G:

Fe (0,005%)

0013995	0014159	0014296	0014328	0014455	0014287	0014125	0014539
0014557	0014817	0014770	0014829	0015386	0015751	0016412	0017166
0018137	0018837	0020292	0020957	0022631	0024925	0027700	0030933
0033653	0036119	<u>0036834</u>	0035626	0033434	0030345	0027564	0024907
0023071	0021287	0020289	0019614	0019067	0018582	0018386	0018157
0018258	0018098	0018236	0018451	0017919	0017894	0017315	0017177
0016704	0016442	0015990	0015778	0015550			
0014673	0014491	0014433	0014496	0014453	0014354	0014564	0014600
0014372	0014326	0014186	0014109	0014195	0014152	0013962	0014108
0014016	0014033	0013833	0013702	0013902	0013918	0013777	0013738
0014010	0013925	0013960					
0015669	0015347	0015314	0014987	0014520	0014234	0014361	0013995
0013862	0013512	0013456	0013094	0012883	0012906	0012567	0012404
0012342	0012111	0012129	0011965	0012119	0011719	0011648	0011532
0011429	0011402	0011235					

*//

VOBA

x

*MM: 1-3

OG:

0013908 0014213 0014122 0013852 0014143 0014234 0014374 0014437
0014226 0014759 0014832 0014964 0015379 0015926 0016375 0017336
0017872 0018906 0019883 0020941 0022953 0024713 0027449 0030821
0033352 0035526 0036135 0034445 0032247 0029289 0026589 0024467
0022736 0021098 0019948 0019563 0018749 0018606 0018152 0018306
0018204 0018319 0017815 0017936 0018254 0017678 0017544 0017171
0016487 0016150 0016099 0015744 0015392
0014660 0014257 0014467 0014363 0014295 0014442 0014341 0014516
0014221 0014270 0014341 0014028 0014123 0014028 0014220 0014124
0014052 0013926 0013932 0013734 0013997 0013884 0013643 0014080
0013614 0013707 0013711
0015376 0015229 0015146 0014706 0014358 0014135 0013841 0013783
0013254 0013475 0012986 0012856 0012766 0012430 0012402 0012273
0012170 0012156 0011995 0012050 0011746 0011498 0011511 0011339
0011437 0011170 0011215

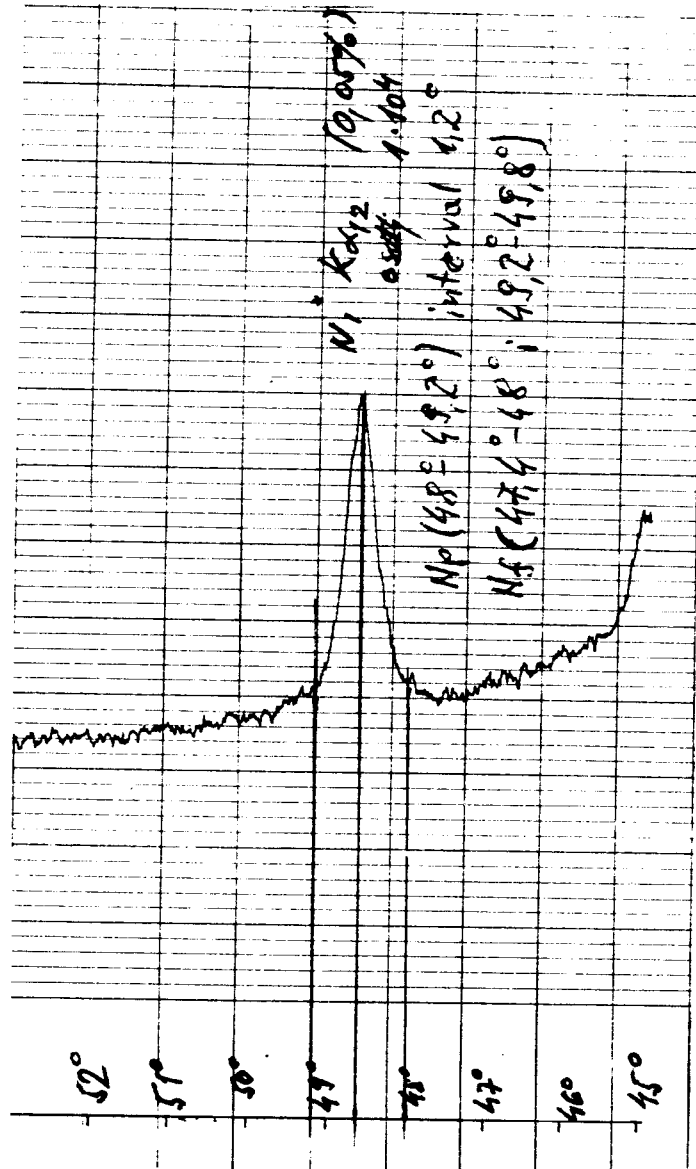
*

Sl.3.

Primer br.2

Za analizu nikla (Ni), koristio sam nikel nitrat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Pripremu 1% rastvora nikla, odmeravanje potrebnih masa i ostale pripreme radnje za analizu uradio sam kao kod prvog primera. Sa ovom koncentracijom rastvora izvršio sam simulirano sni-
manje K_{α, λ_2} linije na pokretnoj traci pisača i konstatovao da pik ove linije sa datom osetljivošću ima veliki intenzitet i da izlazi iz opsega pisača zbog velike osetljivosti i velike koncentracije. Isti slučaj dobijen je sa 0,5% koncentra-

cijom rastvora. Tek za 0,05% koncentraciju vodenog rastvora nikla snimljena je K_{d12} linija nikla prikazana na sl.4.

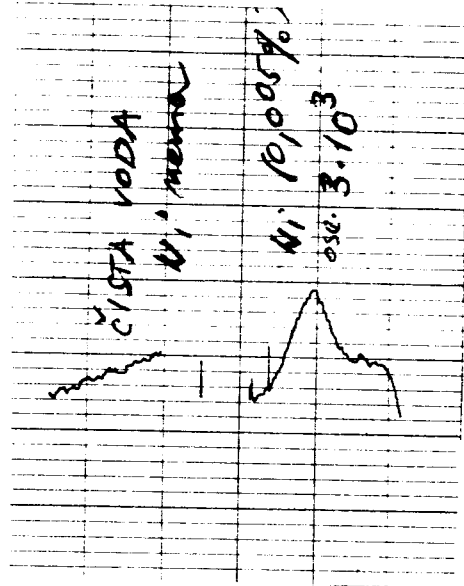


Sl.4.

Sa ovoga snimka odredjen je ugaoni položaj pika, odnosno njegova ugaona širina, kao i ugaona širina fona, radi potreba programiranja kompjutera. Pojedinačni odbroji na teleprinteru za 0,05%: 0,02% i 0,008% koncentraciju rastvora imali su velike brojčane vrednosti, odnosno davali su veliku brojčanu vrednost odnosa δ i $N_L - N_B$. Tek kod rastvora sa 0,005% koncentracijom dobio sam da je $N_L - N_B = 11,86$.

K_{d12} linija sa 0,005% koncentracijom rastvora nikla data je na sl.5. na kojoj se još i te kako primećuje jasno izražen pik K_{d12} linije. Zbog još uvek jasno izraženog pika K_{d12} linije i velikog brojčanog odnosa $N_L - N_B$ i δ , prešao sam na kompjutersku analizu 0,003% konce-

ntracije vodenog rastvora nikla. Pojedinačni odbroji za ovu koncentraciju ispisani na teleprinteru dati su na sl. 6. Sticajem okolnosti ovo će biti i najmanja koncentracija za koju je napravljen teleprinterski odbroj.



Sl. 5 .

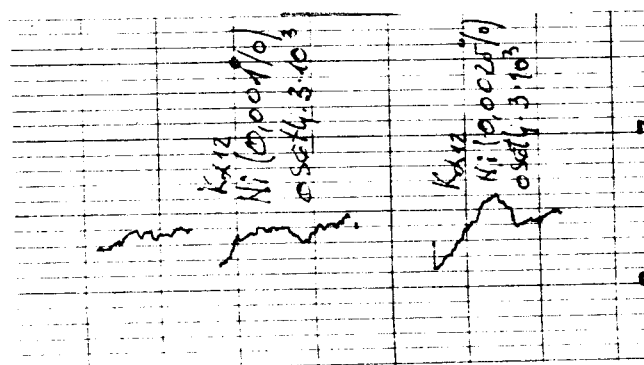
Koristeći izraz za granicu detekcije i sume pojedinačnih odbroja ispod pika i fona ispisanih na teleprinteru, za ovu koncentraciju sam dobio sledeće vrednosti:

$$N_L - N_B \geq 3\sigma$$

$$\begin{array}{llll} N_P = 853.616 & N_L = N_P - N_F = 18.205 & N_{PB} = 835.135 & N_B = N_{PB} - N_{FB} = -58.811 \\ N_F = 835.411 & & N_{FB} = 893.946 & \end{array}$$

Kada N_B pomnožimo sa statističkom greškom može se uzeti da je $N_B \approx 0$, što znači da tu nema linije, da se javlja rupa, pa je $N_L - N_B = 18.205 - 0 = 18.205$; $\sigma = \sqrt{3,418.108} = 1.849$; $N_L - N_B = 9,840$.

Na pokretnoj traci pisača, snimao sam K_{Ni} liniju za 0,0025% i 0,001% koncentraciju vodenog rastvora nikla sl. 7, da bi video na kojoj koncentraciji treba da vršim dalju kompjutersku analizu. Nakon ovog snimanja, a pre kompjuterske analize došlo je do kvara



Sl. 7 .

*MM: 1-3

OG:

Ni 0,003%

0014322	0014028	0014175	0014127	0014160	0014266	0014723	0014769
0014380	0014251	0013987	0014073	0014002	0013699	0014068	0014044
0014088	0014052	0014077	0014051	0014144	0014034	0014193	0014268
0014220	0014339	0014376	0014490	0014654	0014483	0014857	0014615
0014725	0014535	0014563	0014434	0014424	0014107	0014214	0014224
0013822	0014105	0013743	0013824	0013632	0013818	0013576	0013651
0013401	0013537	0013353	0013374	0013132	0013436	0013127	0013295
0013076	0013289	0012947	0013146	0013161			
0015366	0015384	0015342	0015138	0015289	0015057	0015086	0015208
0015144	0015241	0014880	0015219	0014644	0014526	0014615	0014352
0014714	0014635	0014441	0014298	0014370	0014373	0014127	0014318
0014236	0014380	0014173	0013944	0014439	0014178	0014366	
0012999	0013027	0012982	0013042	0012995	0012990	0012971	0012789
0012804	0012834	0012632	0012567	0012581	0012793	0012541	0012601
0012619	0012585	0012483	0012582	0012591	0012446	0012426	0012474
0012453	0012462	0012463	0012389	0012477	0012360	0012270	

*x

*//ERENJE VODE//

x

*MM: 1-3

OG:

0014145	0014040	0014068	0013985	0014063	0013681	0013811	0014133
0013897	0013943	0013904	0013936	0013811	0013867	0013855	0013997
0013868	0014053	0014085	0013866	0013842	0013725	0013721	0013860
0013774	0013875	0013922	0014020	0013986	0014086	0013903	0014031
0013747	0013948	0013641	0013749	0013944	0013948	0013652	0013592
0013684	0013680	0013547	0013626	0013255	0013374	0013488	0013521
0013286	0013260	0013136	0013086	0013344	0013164	0012974	0013090
0013094	0013148	0013277	0013063	0013084			
0015364	0015294	0015230	0015240	0015256	0015330	0014923	0015322
0014907	0014777	0014729	0015195	0014836	0014785	0015079	0014810
0014789	0014631	0014719	0014796	0014576	0014612	0014450	0014384
0015433	0016301	0016192	0016461	0016516	0014617	0014661	
0014809	0015147	0015158	0015161	0015144	0015102	0015093	0015093
0014994	0015171	0015022	0014954	0015024	0014831	0014835	0014699
0014571	0014727	0014637	0014695	0014706	0014685	0014636	0014571
0012490	0012600	0012353	0012497	0012271	0012225	0012261	

na rendgenskoj cevi, ista je morala biti zamenjena i do ispuštanja rastvora u komoru i poremećaja kod vakuum pumpe.

Posle neophodne intervencije na aparaturi, nastavljena je kompjuterska analiza 0,002% koncentracije vodenog rastvora nikla. Analiza sa istom koncentracijom ponavljana je više puta iz razloga što su pojedinačni odbroji ispisivani na teleprinteru naglo skakali ili opadali. Kao očigledan primer prilažem teleprinterski ispis za desitilovanu vodu sl. 8, na kojem su ovi poremećaji jako uočljivi.

*/ IZMERENJE VODE //

x

*MM: 1-3

OG:

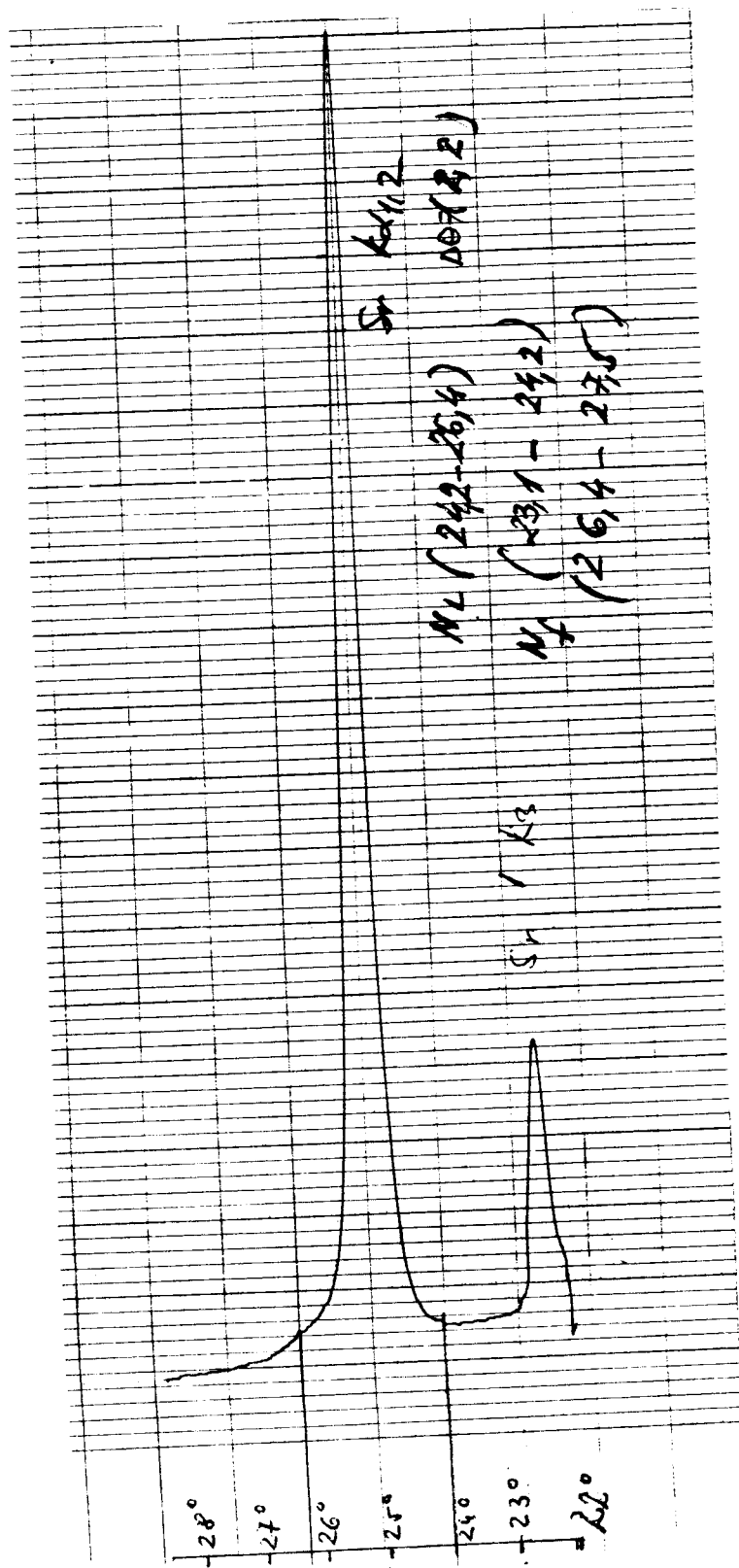
0015791	0015871	0015688	0015515	0015595	0015606	0015873	0015835
0015593	0015557	0015729	0015607	0015680	0015796	0015441	0015501
0015407	0015247	0015435	0015216	0015315	0015310	0015467	0015 66
0015548	0015404	0015229	0015211	0015476	0015475	0015149	0015493
0015315	00154 1	0015075	0015263	0015281	0015309	0014842	0014946
0014779	0015119	0014710	0014943	0014692	0014708	0014706	0014705
0014789	0014592	0014786	0014586	0014681	0014550	0014792	0014729
0014548	0014641	0014573	0014560	0014553			
0016918	0016906	0017130	0016940	0016949	0016728	0016963	0016638
0016259	0016680	0016267	0016804	0016586	0016340	0016272	0016250
0016479	0016254	0016396	0016457	0016064	0016101	0015836	0016245
0016174	0016105	0016012	0015991	0016031	0015883	0016039	
0014742	0014615	0014633	0014500	0014632	0014442	0014430	0014385
0014598	0014509	0014320	0014415	0014241	0014304	0014295	0014241
0014153	0014166	0014277	0016827	0016757	0017017	0016883	0016691
0016516	0016905	0016725	0016557	0016643	0016845	0016782	

Sl. 8.

Imajući u vidu snimak K_{α_1} linije sl.7, za 0,0025% koncentraciju vodenog rastvora nikla i brojčanu vrednost odnosa $N_L - N_B$ i δ dobivenu kompjuterski za 0,003% koncentraciju rastvora, predpostavljam da je minimalna koncentracija vodenog rastvora nikla koja se može kompjuterski analizirati negde između 0,0018 i 0,002%.

Primer br. 3

Za analizu stroncijuma (Sr), koristio sam njegovo jedinjenje stroncijum hlorat $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, pripremajući odmah kao standardni 0,5% rastvor stroncijuma. Sa tako pripremljenim rastvorom odmah je na pisaču napravljen snimak K_{α} linije stroncijuma sl. 9, te određeni ugaoni položaji odnosno ugaone širine pika i fona levo i desno od pika. Pre toga već su bile pripremljene 0,05 ; 0,005 ; 0,0025 ; 0,0015 i 0,0008% koncentracije vodenog rastvora stroncijuma.



Sl. 9 .

Dosadašnje iskustvo i visina pika K_{42} linije, upućivale su me da odmah pokušam sa kompjuterskom analizom 0,0015% koncentracijom stroncijumovog rastvora. Pojedinačni odbroji ispisani na te- leprinteru za ovu koncentraciju dati su na sl.10.

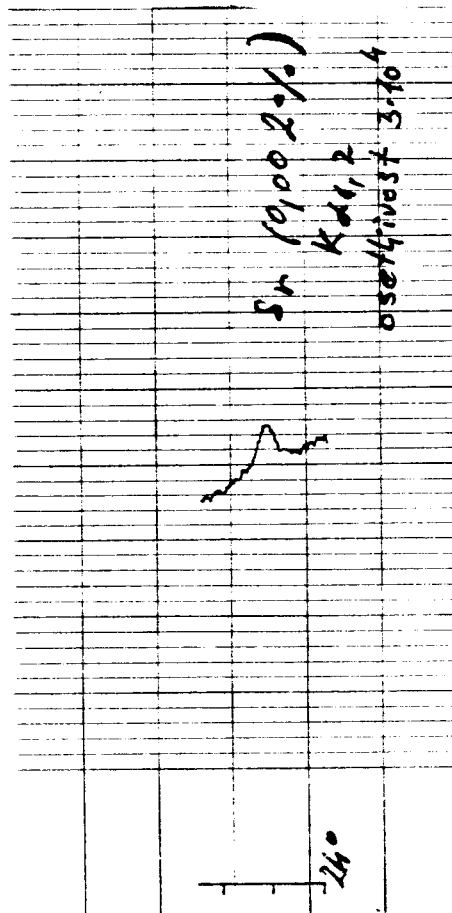
Koristeći relaciju za granicu detekcije i dobijene vrednosti za N_P, N_F, N_{PB} i N_{FB} , za odnos $N_L - N_B$ i δ dobio sam sledeću vrednost:

$$\begin{aligned} N_P &= 8,229.441 & N_L = N_P - N_F &= 26.210 & N_{PB} &= 8,179.587 & N_B = N_{PB} - N_{FB} &= -7.366 \\ N_F &= 8,203.231 & & & N_{FB} &= 8,186.953 & & \end{aligned}$$

Nakon množenja N_B sa statističkom greškom može se uzeti da je $N_B \approx 0$, pa je $N_L - N_B = 26.210$ a $\delta = \sqrt{32,799.212} = 5.727$, odakle proizilazi da je za 0,0015% koncentraciju vodenog rastvora stroncijuma

$$N_L - N_B = 4,576.$$

Snimak K_{42} linije stroncijuma za 0,002% koncentraciju rastvo- ra stroncijuma, dakle nešto veću koncentraciju od one minimalne registrovane na kompjuteru dat je na sl.11.



Sl.11.

*FD: 1-3

DBNR 0Z 2THETA K C N A VOR D P PWA

D 001: 38 024.2 4

#2405

D 001: 38 024.20 4 1 1 2 020 2 1 0

D 002: 38 023.10 4 1 1 2 020 2 1 0

D 003: 38 026.40 4 1 1 2 020 2 1 0

*FR: 1-3

MBNR A ZAHL W-STEP W-WEIT

M 001: W 1 0.03 2.2

M 002: W 1 0.03 1.1

M 003: W 1 0.03 1.1

Si 0.0025

*FN: 1-3

MBNR DBNR

M 001: 1

M 002: 2

M 003: 3

*MM: 1-3

OG:

0120050 0118713 0118650 0118455 0119116 0118079 0117443 0118421
0117825 0117369 0116672 0116825 0117135 0116438 0116265 0116152
0115611 0116002 0116536 0115613 0115694 0115762 0115803 0115511
0115452 0115835 0116237 0117966 0117392 0117272 0118028 0116301
0116817 0116360 0114587 0114434 0112894 0112938 0111386 0110929
0110079 0110002 0109447 0109215 0108785 0108944 0108369 0107922
0107515 0107456 0106360 0106927 0105959 0106768 0105920 0105457
0105880 0105274 0104695 0104630 0104262 0103703 0103519 0103558
0102345 0103134 0102509 0102535 0102548 0101632 0101253 0101520
0100760 0100591
0131189 0130813 0130779 0130570 0129591 0129597 0129547 0129338
0129182 0128260 0128761 0128059 0127451 0127313 0126780 0126913
0126980 0126813 0126103 0125757 0125568 0125128 0125520 0125017
0124478 0124162 0124478 0124061 0124694 0124016 0123775 0123386
0123042 0122463 0121921 0121462 0121113
0100626 0099777 0100075 0099748 0098893 0099198 0098600 0098504
0098380 0097382 0097301 0097125 0097279 0096526 0096591 0095396
0095900 0095606 0094954 0095186 0095149 0094378 0094114 0093757
0093906 0093448 0092804 0092840 0092817 0092256 0092089 0092087
0092098 0091196 0091382 0090773 0091010

MERENJE ZA VODU

*MM: 1-3

OG:

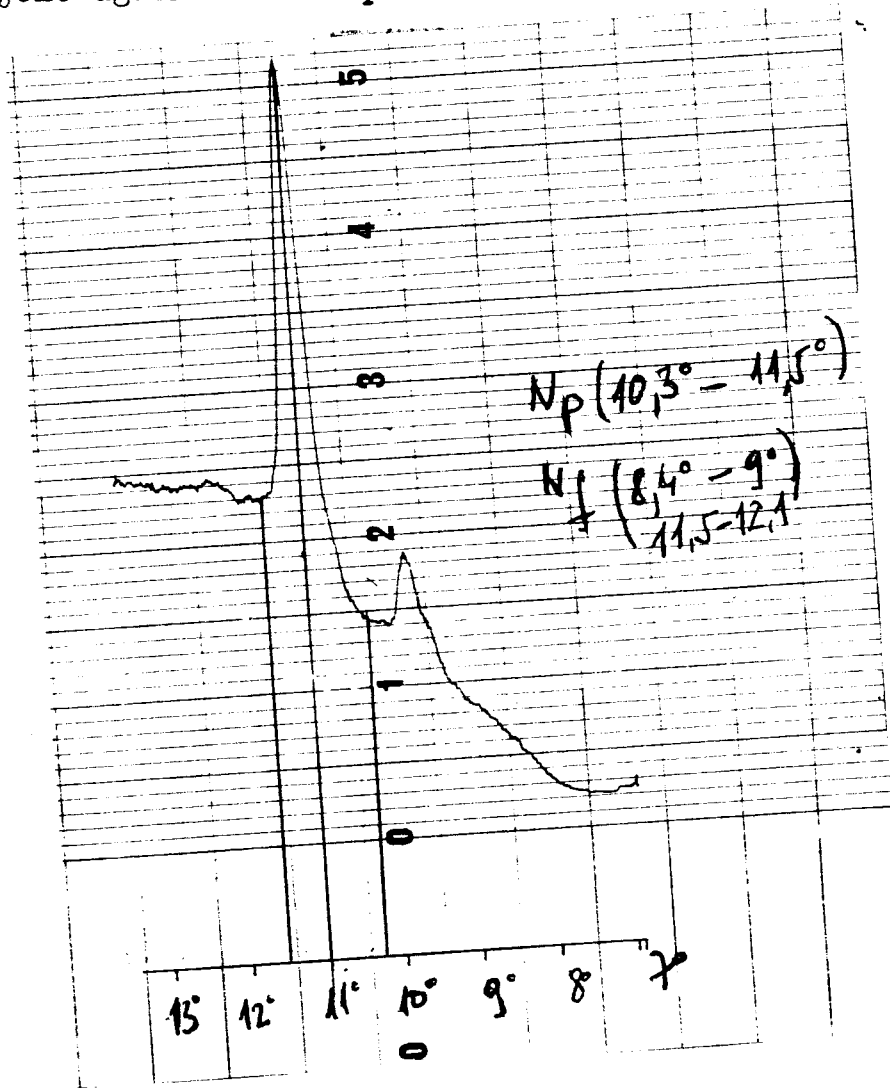
0120907 0121448 0120481 0119860 0119682 0119495 0118997 0118426
0118816 0119239 0117742 0117502 0117487 0117100 0116590 0116869
0115825 0116279 0115803 0115936 0115869 0115333 0114795 0114083
0113309 0113373 0113196 0113165 0112213 0112553 0112251 0112402
0111645 0111220 0111415 0111366 0110082 0110194 0109972 0109595
0109527 0108802 0109050 0109083 0108576 0108201 0108140 0107702
0107204 0106680 0106078 0106441 0105653 0106175 0105737 0105446
0105016 0105314 0105069 0104091 0103618 0103728 0103734 0102837
0103141 0102815 0102168 0101847 0101537 0101465 0100880 0100980
0100300 0100037
0130755 0130688 0130237 0130004 0129528 0129880 0129472 0129184
0128789 0128343 0128109 0127493 0127405 0126655 0126229 0126569
0126086 0125970 0125422 0125387 0125466 0125346 0124433 0124402
0123922 0123909 0124353 0124248 0123395 0122834 0123570 0123466
0122434 0122350 0121728 0121325 0120836
0100402 0099892 0099210 0100101 0098995 0099301 0098445 0097650
0097576 0097527 0097491 0096992 0097244 0096519 0096207 0096097
0095115 0095271 0094940 0094782 0094764 0094749 0094681 0093641
0094494 0093581 0093005 0093012 0091848 0092699 0092063 0092069
0091838 0092016 0091309 0090537 0090668

*

Sl.10.

Primer br.4

Za analizu barijuma (Ba), koristio sam njegovo jedinjenje barijum hlorat $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ i po ustaljenom postupku pripremio 1% koncentraciju vodenog rastvora barijuma. Na pisaču je napravljen snimak K_{α} linije barijuma sl.12, sa ovom koncentracijom i sa iste odredjene ugaone širine pika i fona levo i desno od pika.



Sl. 12

Pored standardne koncentracije vodenog rastvora barijuma, istovremeno sam napravio i 0,25 ; 0,05 ; 0,03 ; 0,015 i 0,01% koncentraciju vodenog rastvora barijuma i iste podvrgao analizi. Na sl.13. dati su pojedinačni odbroji ispisani na teleprinteru za za 0,015% koncentraciju rastvora. Za 0,015% koncentraciju sa teleprinterskog ispisa dobio sam sledeće podatke:

$$N_P = 10,280.470$$

$$N_L = N_P - N_F = 2,031.200$$

$$N_{PB} = 10,056.546$$

$$N_F = 8,249.270$$

$$N_{FB} = 8,038.358$$

$$N_B = N_{PB} - N_{FB} = 2,018.188$$

a iz ovih vrednosti sledi da je $N_L - N_B = 13.012$ odnosno da je

MM: 1-3

OG:

Ba (0,015%)

0136355 013657 0137416 0137273 0137731 0138403 0139111 0139339
0141096 0141778 0142600 0144746 0145297 0147562 0148481 0150403
0152050 0153634 0155132 0157617 0158634 0159463 0162026 0162659
0164013 0165262 0167347 0168508 0170020 0171411 0172704 0174290
0175376 0176243 0178264 0180281 0181433 0181575 0183011 0183321
0183176 0183591 0185015 0184762 0185777 0185117 0186530 0186443
0187534 0186828 0188245 0189287 0189743 0190111 0191098 0191190
0191964 0193447 0193937 0193273 0193032
0046633 0047664 0048901 0049736 0051241 0053155 0053128 0054852
0055454 0056929 0058067 0059693 0060865 0061781 0062297 0064068
0064871 0066203 0067406 0068310 0069094 0070107 0071158 0072444
0072979 0074102 0074547 0076385 0077397 0078873 0079338
0193368 0194031 0194112 0195689 0195595 0197324 0197239 0198486
0199263 0199607 0200304 0201278 0201421 0203257 0203411 0203789
0204496 0205710 0206389 0206804 0208219 0208916 0208629 0210510
0211925 0211957 0211606 0212128 0213056 0214244 0214279

//MERENJE ODBROJA NA VODI ZA BARIJUM//

227

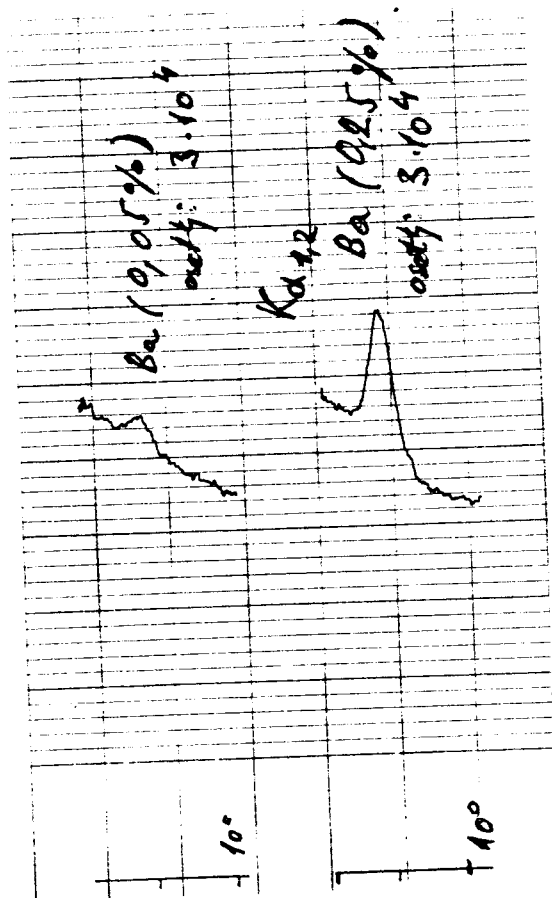
MM: 1-3

OG:

0134387 0135232 0135516 0136372 0136465 0137513 0138201 0139033
0139117 0141287 0142338 0143561 0144402 0146222 0147934 0148524
0149842 0152357 0154364 0155736 0156879 0157880 0159578 0160061
0161820 0162924 0164618 0164606 0166342 0166530 0167350 0168578
0169356 0169925 0171180 0172096 0172983 0173978 0174009 0175855
0176453 0176751 0179024 0178734 0179778 0180596 0180057 0181418
0181880 0182788 0183739 0184756 0185131 0186508 0186471 0188284
0188643 0188309 0189943 0190801 0191551
0046440 0047603 0048760 0050045 0051211 0052181 0053785 0054604
0055865 0056969 0058553 0059259 0060454 0061775 0062371 0063739
0064493 0065873 0066982 0068124 0069211 0070686 0071308 0072379
0073336 0074330 0075087 0076713 0077158 0078689 0079137
0191385 0193154 0193700 0194205 0195321 0195750 0196048 0197096
0197552 0197349 0199755 0199938 0200086 0200629 0202225 0202605
0203390 0203884 0204556 0205395 0206357 0207515 0208440 0207869
0209621 0209724 0210972 0211862 0211567 0213199 0213313

$\delta = \sqrt{36,624.644} = 6.051,8$ i na kraju $N_L - N_B = 2,18$.

Na sl.14. dati su snimci $K_{\alpha,12}$ linije barijuma sa nešto većim koncentracijama od one minimalne registrovane i ispitivane na kompjuteru.

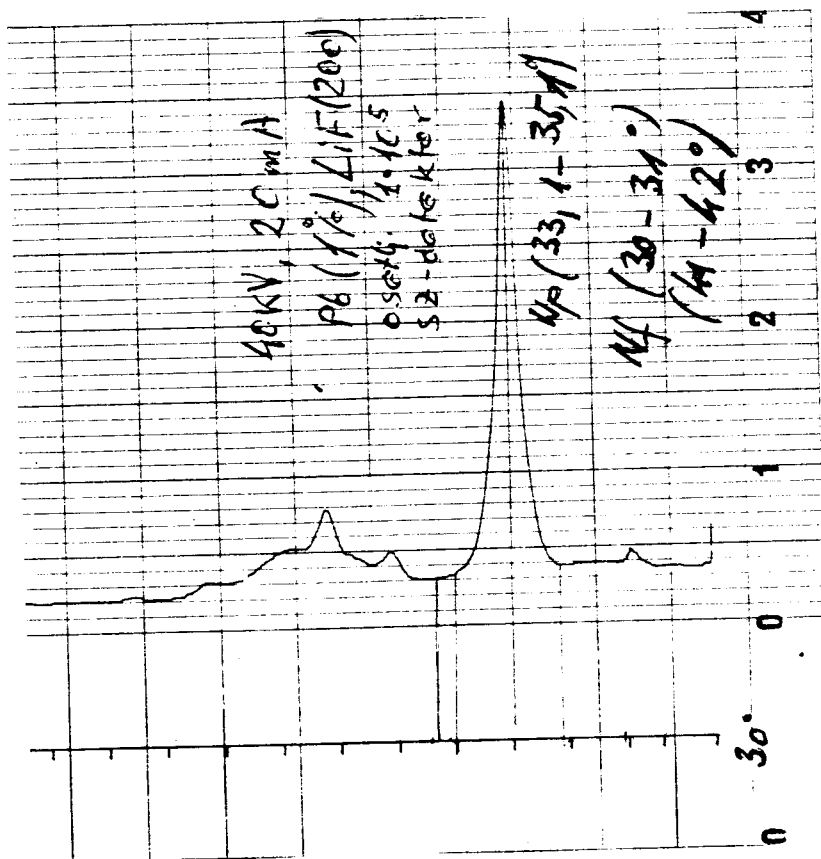


Sl.14.

Primer br.5

Kod analize olova, pošao sam od njegovog jedinjenja olovo nitrata $Pb(NO_3)_2$, pripremajući po ustaljenom postupku 1% koncentraciju rastvora olova. Sa ovom koncentracijom na pokretnom pisaču napravljen je snimak L_{α} linije olova, dat na sl.15. Sa dobivenog snimka uzeti su neophodni podaci za programiranje kompjutera i prešlo se na pripremanje manjih koncentracija za kompjutersku analizu. Kompjuterska analiza vodenog rastvora olova radjena je za 0,05 ; 0,005 ; 0,003 ; 0,0013 i 0,0008% koncentraciju. Na povremenu nepouzdanost ove aparature govori podatak da su se za tri merenja iste količine 0,003% koncentracije vodenog rastvora olova, dobijale različite sumarne vrednosti za N_P ; N_F ; N_{PB} i N_{FB} . Kada ovo govorim mislim na razliku od nekoliko desetina hiljada u sumarnim odbrojima. Napominjem da su uzorci uzimani iz iste kivete unapred pripremljene 0,003% koncentracije vodenog rastvo-

ra olova, čime su izbegnute sve greške u pojedinačnom pripremanju ove koncentracije, a ista količina rastvora stavljena u kivetu za analizu, isključivala je eventualne greške koje bi nastale usled različite debljine uzorka. Uzimana količina rastvora pri ovim merenjima bila je ista kao kod merenja-analiza za druge elemente i zadovoljavala je uslov beskonačne debljine za X-zračenje. Dakle, ljudski faktor u prouzrokovanju različitih sumarnih vrednosti za istu koncentraciju bio je maksimalno isključen.



Sl.15.

Odbroji, ispisani na teleprinteru za 0,0013% koncentraciju vodenog rastvora olova, prikazani su na sl.16. Sumarne vrednosti pojedinačnih odbroja sa ovog ispisa imaju sledeće vrednosti:

$$N_P = 2,800.530 \quad N_L = 26.982 \quad N_{PB} = 2,673.984 \quad N_B = -44.764$$

$$N_F = 2,773.548 \quad N_{FB} = 2,718.748$$

Množenjem N_B sa statističkom greškom, dobijamo za $N_B \approx 0$, pa je $N_L - N_B = 26.982$, a iz sumarnih vrednosti dobijamo da je

$$\sigma = \sqrt{10,966.810} = 3.312, \text{ odnosno}$$

$$N_L - N_B = 8,146.$$

Za 0,0008% koncentraciju vodenog rastvora olova dobio sam da je $N_L - N_B$ negativna vrednost.

*MM: 1-3

merenje za H₂O

OG:

0067616 0068037 0068072 0066910 0067024 0066903 0066914 0066885
 0066588 0066448 0066121 0066409 0066276 0066631 0067046 0067558
 0067019 0067794 0068387 0068036 0068325 0068680 0066786 0067005
 0065764 0064995 0064147 0063954 0063242 0063237 0062405 0062333
 0061722 0061767 0061418 0061566 0061325 0061071 0060672 0060497
 0060399
 0077476 0077110 0076230 0076180 0076138 0075271 0075186 0075206
 0075256 0074487 0074560 0073474 0073116 0074155 0073089 0072981
 0072860 0072316 0071766 0071570 0071368
 0060557 0060427 0060497 0060385 0060119 0059884 0059929 0059839
 0059168 0058988 0058624 0058085 0058422 0058121 0058157 0057393
 0057582 0057696 0057774 0057356 0057426

*1-

3

**M

*MM: 1-3

merenje za Pb (0,0013%)

OG:

0071746 0072237 0071813 0071693 0070848 0070417 0070757 0069951
 0070559 0070830 0070350 0069949 0070119 0070454 0070326 0070976
 0071150 0071716 0072419 0073014 0072733 0072156 0071129 0070491
 0069173 0068068 0067082 0065670 0065780 0064899 0064456 0064010
 0064082 0063463 0063061 0063143 0062566 0062431 0062093 0061324
 0061396
 0077999 0077498 0077658 0076618 0076932 0076260 0075539 0075869
 0076613 0076075 0074227 0074510 0074277 0074168 0073588 0073217
 0073074 0073866 0072839 0072310 0071715
 0062072 0061183 0063534 0060272 0060341 0060051 0059980 0060154
 0059877 0059231 0059779 0058614 0059436 0058458 0058147 0057842
 0058853 0058737 0057522 0057833 0057644

Primer br.6

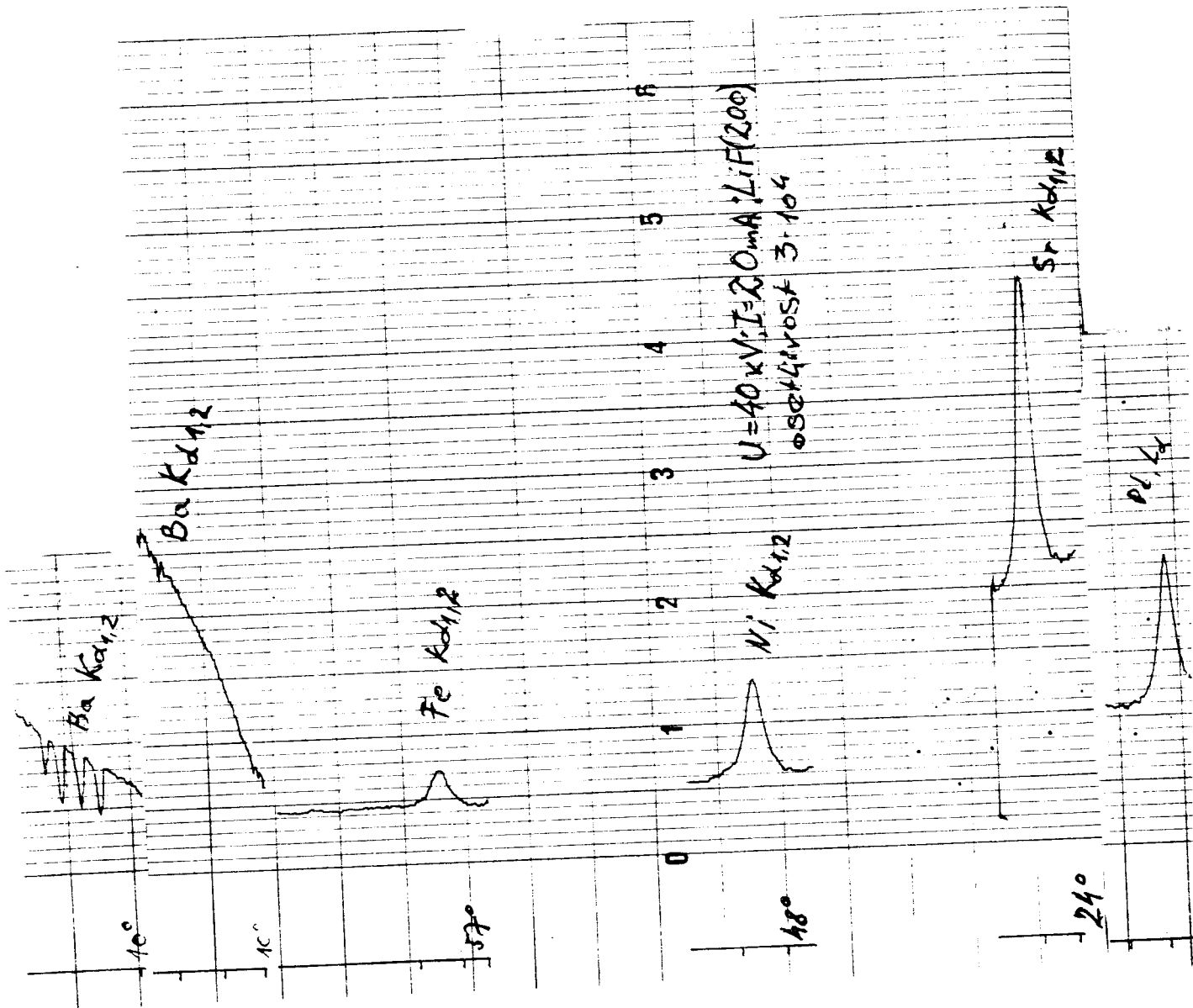
Za pripremanje 2% koncentracije vodenog rastvora bakra koristio sam prema već pomenutim hemijskim tabelama, bakar sulfat rastvorljiv u vodi. Prema poznatim hemijskim relacijama izračunata i odmerena masa bakara sulfata $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nije se u potpunosti rastvorila u određenoj količini destilovane vode. Isti se slučaj dogodio i kod pokušaja pripremanja 1% koncentracije vodenog rastvora bakra. Odmerena količina bakara sulfata za pripremanje 0,5% koncentracije vodenog rastvora bakra nije se rastvorila ni nakon zagrevanja na rešou kivete sa sulfatom i vodom. Posle i ovog propalog pokušaja odustao sam od analize bakra.

Živin hlorid, kao živino jedinjenje rastvorljivo u vodi, koristio sam za pripremu 1% koncentracije vodenog rastvora žive. Pri pokušaju snimanja $K_{\alpha 1}$ linije žive za ovu koncentraciju, dobijao sam za svako sledeće merenje veću visinu pika od predhodne, kao da se u međjuvremenu koncentracija povećavala. Ova činjenica je slučajno otkrivena, pošto kod prvog snimanja nisam odmah dobio čist snimak $K_{\alpha 1}$ linije žive. Ipak, beli talog u kiveti sa vodenim rastvorom žive bio bi otkriven kasnije, pri zameni postojeće sa manjom koncentracijom. Postupak sa istom koncentracijom ponovljen je i nakon 24 časa, rezultat je bio isti. Kako se u staklenoj kiveti u kojoj se nalazila ova standardna koncentracija vodenog rastvora žive ni nakon 24 časa nije uhvatio talog, nameće se zaključak da je do taloženja žive došlo usled jakog ozračenja u komori cevi i eventualno usled hemijske reakcije sa materijalom kivete u kojoj se rastvor pri analizi nalazi u komori. Nakon ovih pokušaja i smetnji koje su se javile odustao sam od dalje analize žive.

Snimanjem pika $K_{\alpha 1}$ linije svih ispitivanih elemenata i L_{α} linije olova, za istu, nešto veću od minimalne koncentracije kompjuterski registrovane pri ovim analizama, želeo sam da pokažem da sa porastom atomskog broja ispitivanih elemenata, raste i intenzitet pika.

Pik najmanjeg intenziteta ima $K_{\alpha 1}$ linija barijuma sl.14. (bar prema rezultatima dobivenim u okviru ovog rada) pri koncentraciji od 0,05%. Kompjuterski registrovana najmanja koncentracija barija je 0,015%. Imajući u vidu ove vrednosti, pripremio sam 0,03% koncentraciju vodenih rastvora svih ispitivanih elemenata i napravio pod istim uslovima snimak $K_{\alpha 1}$ linije za Fe, Ni, Sr, Ba i L_{α} linije za Pb, sl.17. Imajući u vidu da se za olovo intenziteti $K_{\alpha 1}$

L_{α} linija odnose kao: $K_{\alpha}:L_{\alpha}=5,40:1,12$ i kalibraciju papira za snimanje, vidimo sa snimka da je sem za barij naše očekivanje potpuno ispunjeno.



Sl.17.

Odstupanja kod barija za mene su neobjašnjiva. Tri puta je pravljena 0,03% koncentracija vodenog rastvora barija i sa njima vršeno snimanje $K_{\alpha 1,2}$ linije, od čega su dva snimka data na slici 17. Kompjuterskom analizom takodje je nadjeno da je vrednost minimalne koncentracije vodenih rastvora ispitivanih elemenata najveća opet kod barijuma, što je s obzirom na njegovo mesto u prirodnom sistemu elemenata nelogično. Jedinjenje u kome se nalazi ispitivani barijum ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) sadrži elemente nižeg rednog broja od barijuma, što nas upućuje da njihov uticaj zanemarimo. Dva snimka barijuma na sl.17. su očigledan primer lošeg rada brojača, bar za ovaj element i ovu koncentraciju istog.

Pored tzv. metode 36 koja se koristi u teoriji merenja za odredjivanje donje granice detekcije, poredjenja radi, vršio sam analizu Ni i Fe, koristeći relacije izmedju "studentske" raspodele, standardne devijacije i koncentracije (jedm. 2.8; 2.9; 2.10, br. reference 4).

Za ovu metodu, pripremio sam po 10 koncentracija jednog i drugog elementa, gde je prva koncentracija bila nešto veća od najniže registrovane metodom 36.

Pripremljene koncentracije nikla, stavljao sam u kivetu te preko predkomore automatski u komoru, zadavao neophodan program kompjuteru i preko teleprinteru ispisivao intenzitet za svaku koncentraciju. Za svaku koncentraciju uradjeno je po 5 merenja, sa vremenom snimanja 50 sekundi. Sa ovako dobijenih ispisa izračunata je srednja vrednost intenziteta tj. broj impulsa po sekundi.

Teleprinterski ispisi za Ni dati su na sl. 18, a tabelarni prikaz koncentracija i intenziteta na sl. 19.

Iz tabelarnih vrednosti za koncentraciju i intenzitet uz korišćenje relacije 2.10 i relacija za parametre a_0 i a_1 i standardnu devijaciju \bar{s} dobijamo:

$$C_B = 2 \cdot t(\bar{P}, f) \cdot \bar{s}$$

$$a_1 = \frac{m \sum I c - \sum I \cdot \sum c}{m \sum I^2 - (\sum I)^2} = \frac{9 \cdot 635,37 - 22743,4 \cdot 0,2103}{9 \cdot 66,297 \cdot 10^4 - 517,262 \cdot 244} = 1,178 \cdot 10^{-5}$$

$$a_0 = \frac{\sum c - a_1 \sum I}{m} = \frac{0,2103 - 1,178 \cdot 10^{-5} \cdot 22743,4}{9} = -0,0064$$

$$\frac{2}{\bar{s}} = \frac{\sum c^2 - a_0 \sum c - a_1 \sum I c}{m-2} = \frac{0,00614 + 0,0064 \cdot 0,2103 - 1,178 \cdot 10^{-5} \cdot 635,37}{7}$$

$$= 0,1814 \cdot 10^{-6}$$

$$\bar{s} = 0,426 \cdot 10^{-3}$$

$$C_B = 2 \cdot t(0,95, 7) \cdot 0,426 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 2,37 \cdot 0,000426 = 0,00202\%$$



*LB

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

D 001: 28 048.63 4 1 1 2 010 2 1 0

MBNR A ZAHL W-STEP W-WEIT

M 001: L 0005

MBNR DBNR

M 001: 01

D 001: V0= 50



*MM: 1

OG:

0047057

0047050

0047182

0047179

0047379



*MM: 1

OG:

0062128

0061990

0061743

0062067

0062353

*MM: 1

OG:

0093091

0092830

0092234

0091764



0091787







*MM: 1




OG:







 0112394
 0111697
 0111511
 0110587
 0110833


 *MM: 1
 OG:
 0132722
 0132474




 0131416
 0131147
 0130990



 *MM: 1
 OG:
 0147203
 0146938


 0146997
 0146032
 0146057



 *MM: 1
 OG:
 0167665
 0166480

 0165736
 0165266
 0165675

 *MM: 1
 OG:
 0181324
 0180450

 0179310
 0180050
 0179315

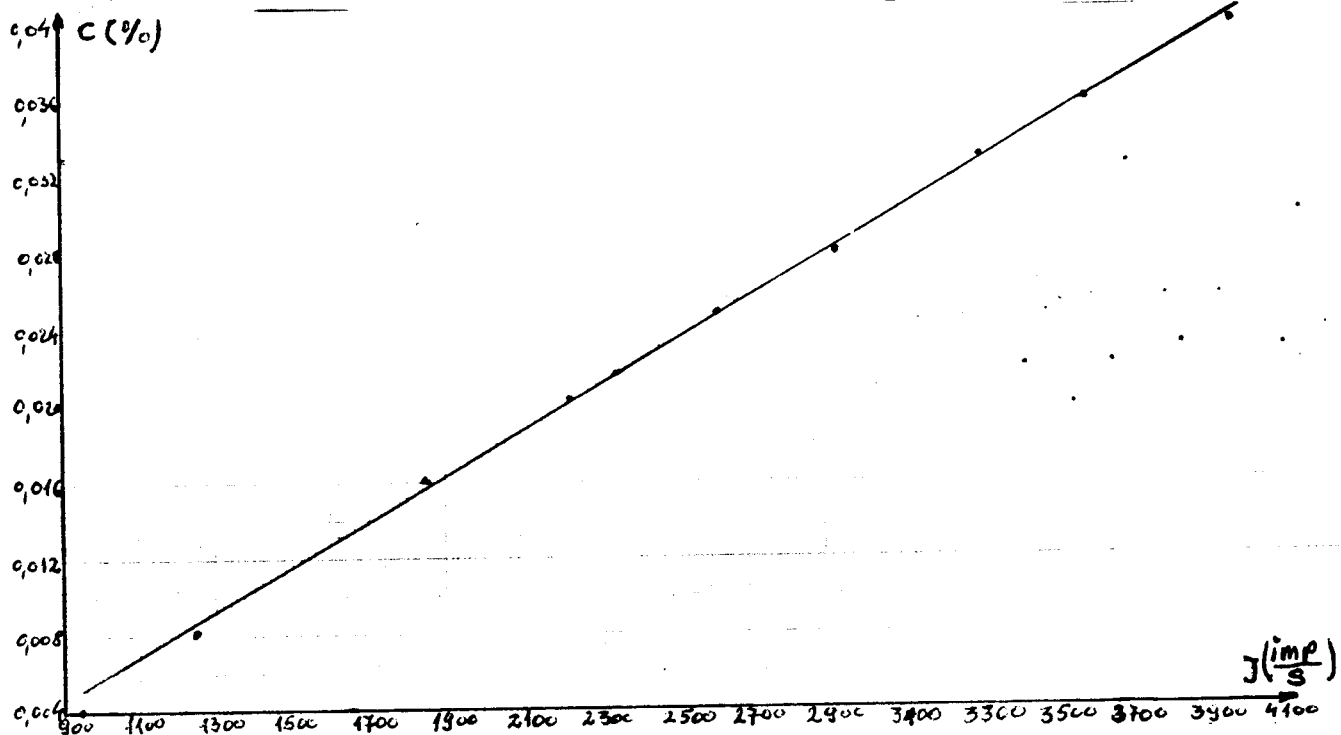
 *MM: 1
 OG:

 0201090
 0199916
 0199862
 0199335
 0197620

Red. br.	C		I
	%	mg/50ml	
1.	0,0040	9,9	943,4
2.	0,0080	19,9	1241
3.	0,0160	39,9	1846,8
4.	0,0205	50,2	2228
5.	0,0248	60,7	2634,9
6.	0,0280	69,9	2932,9
7.	0,0330	82,1	3323,3
8.	0,0360	89,9	3601,8
9.	0,0400	99,9	3991,3

Sl.19

Tabelarne vrednosti za C i I date su i grafički na sl.20.



Sl.20

Sa kalibracione krive $c = -0,0064 + 1,178 \cdot 10^{-5} I$, računatom sam dobio da je za odbroj 2634,9 koncentracija 0,0246%; za odbroj 943,4 koncentracija je 0,0047% i za odbroj 3991,3 koncentracija je 0,04% što se skoro poklapa sa zadanim vrednostima (vidi tabelu na sl.19).

Kako su zadane koncentracije rasle približno linearno sa korakom 0,004, snimanjem pika za svaku koncentraciju hteo sam to i vizuelno da proverim. Snimak na sl.21 u potpunosti je potvrdio očekivanja, sa koga se vidi da ukoliko nema primesa drugih elemenata intenzitet pika linearno raste sa koncentracijom.

ČISTA VODA (Ni SE NE JAVLJA U RASEJANOM ZRAČENJU)

49°
48°

0,04%

0,036%

0,033% Ni; K_{d12}

0,028% Ni; K_{d12}

0,02458% Ni; K_{d12}

0,0205% Ni; K_{d12}

0,016% Ni; K_{d12}

49°
48°

0,0080 K_{d12} Ni

40 KV, 20 mA,
Scint. brojac
LF(200); osjetl. 1·10⁴

49°
48°

Ni; K_{d12} (0,0040%)

Isti postupak kao kod nikla sproveden je i kod željeza. Razlika je samo u tome što kod željeza umesto 10 imamo samo 6 koncentracija, jer zbog izuzetno malog koraka od 0,0005 i sigurno grešaka u pripremanju tako malih koncentracija dolazilo je do preklapanja odredjenih vrednosti, odnosno broja odbroja. Teleprinterski ispisi za željezo dati su na sl.22, tabelarne vrednosti za c i \bar{I} na sl.23 i snimak pika na sl.24.

Na osnovu tabelarnih vrednosti za c i \bar{I} dobijenih za željezo imamo:

$$a_1 = \frac{m I_c - \bar{I} c}{m I^2 - (\bar{I})^2} = \frac{6 \cdot 37,4385 - 4541,7 \cdot 0,049}{6 \cdot 3,452.545 - 20,627.039} = 2,37 \cdot 10^{-5}$$

$$a_0 = \frac{c - a_1 \bar{I}}{m} = \frac{0,049 - 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 4541,7}{6} = -0,0098$$

$$\bar{s}^2 = \frac{c^2 - a_0 c - a_1 I c}{m - 2} = \frac{0,0004085 + 0,0098 \cdot 0,049 - 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot 37,4385}{4}$$

$$= \frac{1,4}{4} \cdot 10^{-6} = 0,35 \cdot 10^{-6} \quad \bar{s} = 0,592 \cdot 10^{-3}$$

$$C_B = 2 t(\bar{P}, f) \bar{s} = 2 (0,95, 4) \cdot 0,592 \cdot 10^{-3} = 0,0033\%$$



*LB
 DBNR OZ 2THETA K C N A VOR D P PWA
 D 001: 26 057.50 4 1 1 2 050 2 1 0
 MBNR A ZAHL W-STEP W-WEIT
 M 001: L 0005
 MBNR DBNR
 M 001: 01



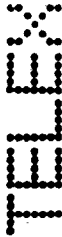
*MM: 1
 OG:

0034467
 0034146
 0034305
 0034693
 0033985



*MM: 1
 OG: x

#2275
 *MM: 1
 OG: M#

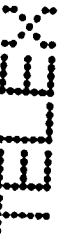


1 0035350
 0035204
 0035209
 0035269
 0035033



*MM: 1
 OG: M#

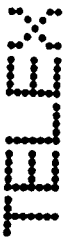
1 0037869
 0037850
 0037932
 0038193
 0038170



*MM: 1
 OG: M
 1 0037846
 0038380
 0038079
 0038448
 0038517



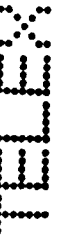
*M
 *1
 *MM: 1
 OG: M#



1 0039405
 0039666
 0039644
 0040015
 0040196



*MM: 1
 OG: M#

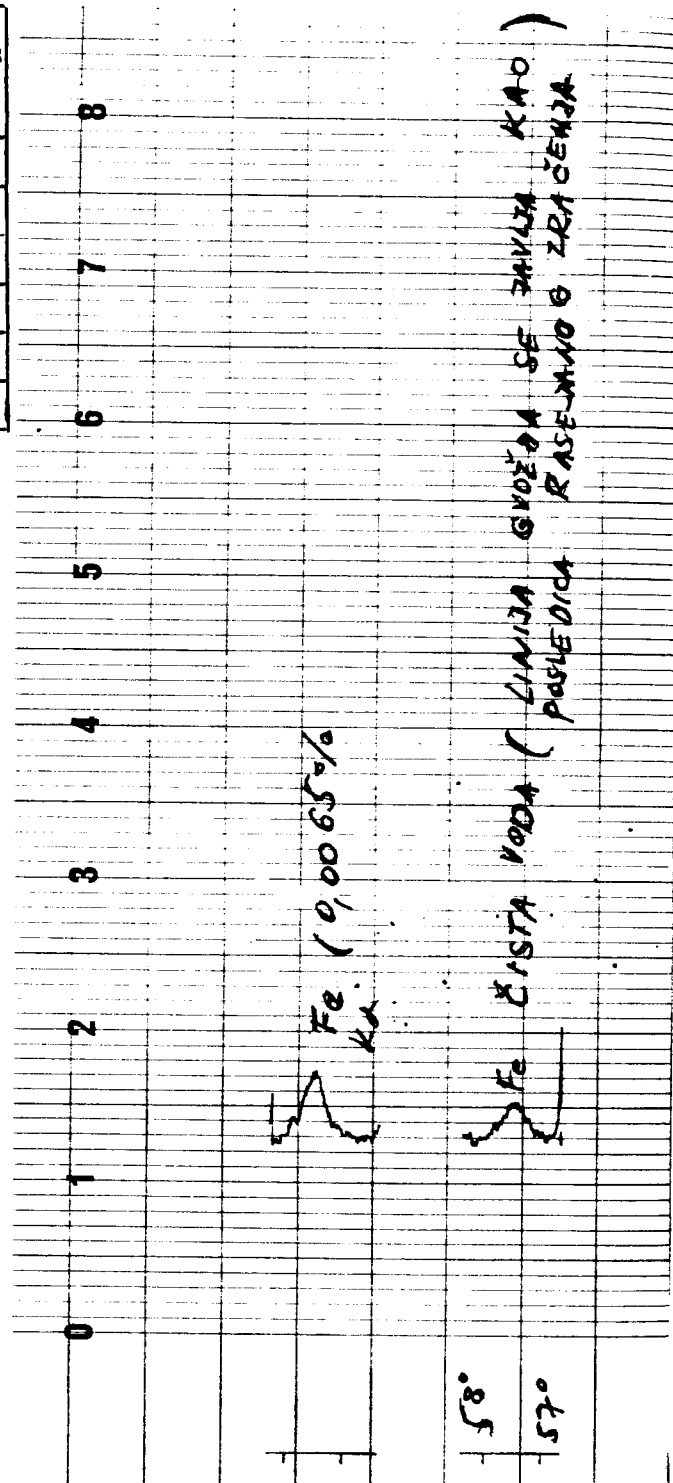


1 0041603
 0041856
 0041008
 0041497
 0041610



Red. br.	C		I imp/s
	%	mg/20ml	
1.	0,0065	9,4	686,4
2.	0,0070	10,1	704,3
3.	0,0080	11,5	760
4.	0,0085	12,3	765
5.	0,0090	13,0	795,7
6.	0,01	14,4	830,3

Sl.23



Sl.24

Na sl.24 dat je snimak čiste vode, nakome se zapaža rasejano zračenje željeza i snimak najmanje koncentracije vodenog rastvora željeza. Kako je za očekivat da će snimci (pikovi) ostalih koncentracija biti slični ako ne i identični sa snimcima nikla, isti nisu pravljeni.

Cilj ovog rada bio je određivanje minimalne detektabilne koncentracije nekih elemenata (Pb, Fe, Hg, Ba, Cd, Sr, Bi, Ni i Cu) u vodenim rastvorima metodom rendgensko-fluorescentne analize.

Rešavajući postavljeni zadatak dolazio sam do potvrde poznatih fizičkih zakonitosti i do nekih saznanja koja mogu imati praktičnu primenu.

-Izuzimajući barij, kod svih ispitivanih elemenata opada detektabilna koncentracija sa porastom atomskog broja, odnosno energijom karakterističnog zračenja,

-I pored toga što postoji rasejano zračenje željeza (rasejano zračenje drugih ispitivanih elemenata se ne pojavljuje), postoji mogućnost detekcije istog,

-Minimalna detektovana koncentracija željeza uvek je veća od stvarne, upravo zbog prisustva rasejanog zračenja,

-Metodom γ dobija se niža-preciznija donja granica detekcije nego tzv. metodom "standardne devijacije". Prva metoda je duža-sporija i zahteva merenje kako pika tako i fona, dok se kod druge metode meri samo intenzitet pika.

Dobijene vrednosti koncentracija za pojedine elemente su:

1. Za Fe, $C=0,005\%$ i $C_B=0,0033\%$ -metodom "stand.devij."
2. Za Ni, $C=0,0018\%$ i $C_B=0,002\%$ - metodom "stand.devij."
3. Za Sr, $C=0,0015\%$
4. Za Ba, $C=0,015\%$ i
5. Za Pb, $C=0,0013\%$

L I T E R A T U R A

1. Röntgenfluoreszenzanalyse, Anwendung in Betriebslaboratorien, Von einem Autorenkollektiv unter Federführung von Dr. rer. nat. Helmut Ehrhardt, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.
2. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Eugene P. Bertin, Plenum Press-New York-London, 1975.
3. G. Gottschelch Z. anal. chem. 1975 br. 275 i 276.
4. Računanje u hemiji, Mr. Slobodan Lomić, Novi Sad, 1984. god.
5. Prikladnaja spektrometrija rentgenovskogo izlučenja, R. Volj-dset, Moskva 1977.
6. Apparatura i metodi fluorescentnogo rentgenoradiometričeskogo analiza. C. V. Mamukonjan, Moskva 1976.
7. Dušan Popić, Diplomski rad, Novi Sad 1983.