

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO MATEMATIČKI FAKULTET

INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
ОДЈАЛО

Ли.	27 -05- 1988
Општ. д.	Број
03	134 /7

Željko Škrbić

PРИМЕНА РЕНДГЕНСКЕ FLUORESCENTНЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ ЗА ОДРЕДЈИВАЊЕ
КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ОЛОВА У ВАЗДУХУ РАДНИХ СРЕДИНА

(magistarski rad)

NOVI SAD

1988.

Ovim putem želim da se zahvalim

Dr Beli Ribaru, redovnom profesoru Prirodnog matematičkog fakulteta u Novom Sadu i dopisnom članu VANU, koji me je kao mentor i dugogodišnji profesor postepeno uvodio u problematiku rendgenske fluorescentne spektroskopije i neprekidno mi svojim sugestijama pomagao da rad uspešno privедem kraju. Njegova nesebična pomoć i prijateljski saveti su mi mnogo pomogli da u kriznim situacijama koje su se javljale u toku izrade rada istražjem i završim započeti posao.

Lazaru Dušanu, asistentu Instituta za fiziku u Novom Sadu na velikoj pomoći u prikupljanju literature tokom poslediplomskih studija i izrade magistarskog rada.

Mr Jeleni Kiurski, saradniku Instituta za fiziku u Novom Sadu koja je uradila merenje uzorka fotometriranjem da bi rezultati mogli da se uporedjuju sa rezultatima RF spektroskopije.

Savi Božiću, tehničkom saradniku na pomoći pri tehničkoj obradi rada.

S A D R Ž A J

UVOD

TEORIJSKI DEO

I-METODE ODREDJIVANJA KONCENTRACIJE OLOVA U VAZDUHU	4
I-1 Atomska apsorpciona spektroskopija	4
I-2 Spektrofotometrija	4
I-3 RFA kao metoda za kvalitativno i kvantitativno odredjivanje olova u vazduhu	5
II-PRIRODA I DOBIJANJE X ZRAKA	6
II-1 Kontinualno ili zakotno zračenje	7
II-2 Linijsko ili karakteristično zračenje	8
II-3 Moseleyev zakon	9
II-4 Odnosi intenzitetu karakterističnog zračenja	9
II-5 Interakcija x-zračenja sa materijom	10
II-6 x-fluorescencija	13
II-7 Intenzitet fluorescencije čistog elementa	14
II-8 Anomalije u intenzitetu linija karakt.-spektra	16
II-9 Komercijalni uredjaji za rend.-fluores.-spektroskopiju	17
II-10 Razlaganje spektra	18
II-11 Detektori	19
III UZIMANJE UZORAKA, OSOBINE FILTERA I UREDJAJI ZA RFA	20
IV EKSPERIMENTALNI DEO	27
IV-1 Aparatura za uzimanje uzorka vazduha	30
IV-2 Izrada standarda i kalibracija uredjaja	31
IV-3 Načaženje kalibracione krive i odredjivanje donje granice detekcije	37
IV-4 Kvalitativna analiza snimljenih spektara	51
ZAKLJUCAK	57
PRILOZI	59
LITERATURA	66

U V O D

Svaka fizičko hemijska,radiološka i biološka promena u sastavu vazduha dovodi do kontaminacije atmosfere.Uzroci kontaminacije potiču uglavnom od čovekove aktivnosti i direktna su posledica indistrijalizacije,urbanizacije i nekontrolisane primene hemijskih,tehničkih i drugih sredstava u cilju poboljšanja uslova života. Aerozagadjenje radne sredine ima poseban značaj jer je čovek primoran da provede jedan određen deo dana na radnom mestu pa je stoga izložen i štetnom dejstvu toksičnih materija koje se nalaze u sastavu vazduha.Može se reći da je sastav takve atmosfere uglavnom uslovljen odgovarajućim tehnološkim procesom koji se odvija na pojedinim radnim mestima.

Pod pojmom aerosola podrazumeva se mešavina čvrstih i tečnih komponenti pomešanih sa osnovnim sastojcima vazduha.Postoji nekoliko podela aerosola,ali se kao najprihvatljivija može uzeti ona koja ih deli na:

- prašine
- pare
- dimove
- magle

Prašine nastaju drobljenjem i mlevenjem čvrstih supstanci. Dimenzije čestica variraju ali su uglavnom veće od $10 \mu\text{m}$.Mogu se podeliti na prašine organskog i neorganskog porekla.U radnoj sredini, prašine su uglavnom mešovitog sastava.Od posebnog interesa su čestice čija je veličina manja od $5 \mu\text{m}$ ili takozvane respirabilne,jer veoma lako dospevaju do plućnih alveola i dalje se krvotokom prenose i deponuju u raznim organima čovekovog organizma.**Pare** sadrže gasovite čestice u vazduhu i nastaju u procesu sublimacije,kondenzacije i prilikom sagorevanja čvrstih ili tečnih supstanci.Veličina čestica varira izmedju $10\mu\text{m}$ i $0,1\mu\text{m}$.

Dimovi se sastoje iz čvrstih čestica nastalih sagorevanjem organskih supstanci i to uglavnom fosilnih goriva (nafte, uglja, drveta i derivata nafte). Uglavnom sadrže čestice manje od $0,1\mu\text{m}$. Magle su disperzionalni sistem kapljica koje nastaju najčešće kondenzacijom para ili raspršivanjem tečnosti. Veličina čestica je uglavnom veća od $10\ \mu\text{m}$. Uticaj toksičnih materija na zdravlje čoveka je veoma kompleksan problem i ne može se dati jedinstven kriterijum za sve elemente i njihova jedinjenja jer je dejstvo nekih od njih kumulativno i ispoljava se tek nakon dužeg izlaganja organizma štetnom uticaju.

Ispitivanje i merenje aerozagadjenja ima veliki značaj zbog procene rizika za pojavu određenih obolenja, kako akutnih tako i hroničnih. Ispitivanje se sastoji iz kvalitativne analize vazduha, odnosno određivanja svih elemenata u njemu, kao i iz kvantitativne analize, odnosno nalaženja količinskog sadržaja tih istih elemenata (zagadjivača). Problem zagadenosti čovekove sredine (a posebno radne) postao je aktuelan onog trenutka kada je stepen zagadenosti dostigao toliki nivo da je počeo ozbiljno da ugrožava život i zdravlje čoveka. Za sistematsko praćenje i merenje aerozagadjenja veliki značaj ima osnivanje programa za zaštitu životne sredine pri Ujedinjenim nacijama, osnovanog 1972 godine pod nazivom UNEP i agencije za zaštitu životne sredine u SAD, 1970 godine. Ciljevi ovih programa su sistematsko praćenje i istraživanje aerozagadjenja kao i razmena podataka, razvoj novih metoda i pružanje tehničke i drugih vidova pomoći. Kao jedan od kriterijuma za ocenu aerozagadjenja je definisanje maksimalne dozvoljene koncentracije za pojedine elemente i njihova jedinjenja (MDK) u vazduhu radnih i komunalnih sredina.

Ove vrednosti su definisane Sluzbenim listom SFRJ br. 35/1971. Te vrednosti su usvojene čisto iskustveno i ne bi trebalo da izazivaju akutna i hronična trovanja. Potrebno je spomenuti da pojava većih vrednosti od MDK ne bi trebalo da dovodi do obolenja ako je eksponiranje kratko trajalo i ne ponavlja se često. U suprotnom češće izlaganje koncentracijama većim od MDK može da dovede do pojave trovanja i obolenja. U cilju sprečavanja štetnog dejstva pojedinih zagadjivača sprovede se i odgovarajuće higijensko-tehničke mere zaštite.

Ispitivanja na arheološkim nalazištima pokazuju da su ljudi veoma davno počeli da koriste olovo za izradu raznih upotrebnih predmeta, a analiza nadjenih ostatataka pokazuje veliku koncentraciju olova upravo u kostima.

Mada se danas primenjuje širok spektar zaštitnih mera od trovanja olovom, ono se ipak još uvek nalazi na vodećem mestu liste profesionalnih trovanja zbog njegove veome široke primene u raznim granama industrije. Olovo kao zagadjivač javlja se u više oblika toksičnih jedinjenja, a neki od njih su: PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , $PbSO_4$, nitrati olova, tetraetil i tetrametil olovo itd. U proizvodnim uslovima najčešće se javlja olovo oksid i to u livnicama, topioničama, štamparijama itd. Tetrametil olovo se javlja kao zagadjivač u servisnim radionicama, jer se ono kao aditiv meša sa benzinom radi smanjenja detonacije i povećavanja oktanske vrednosti goriva. U komunalnim sredinama ono je takodje dominantan izvor zagadjenja.

Jedinjenja olova mogu da dospu u organizam čoveka uglavnom na dva načina i to inhalacijom i ingestijom, a glavni put je respiratorni trakt. Nakon ulaska olova u organizam ono se deponuje uglavnom u koštanom tkivu i ima izrazito kumulativno dejstvo. Čitav niz obolenja je uzrokovani olovom, počev od oštećenja nervnog sistema do oštećenja srca, no to već spada u oblast medicinskog istraživanja.

Postoji čitav niz metoda za kvantitativno određivanje olova u vazduhu. Ne može se bilo koja metoda koje se koriste izdvajiti i staviti ispred ostalih zbog nekih svojih izrazito dobrih osobina jer svaka od njih ima i prednosti i nedostataka u poređenju sa drugim. Uopšte, može se reći da je analiza toksičnih materija u vazduhu veoma kompleksan problem. Složenost problema je posledica činjenice da se elementi koji se analiziraju obično nalaze u veoma složenoj matrici, a istovremeno i u veoma malim koncentracijama. Sve ovo zahteva veoma složenu proceduru uzimanja i pripreme uzoraka kao i posebnu pripremu uređaja za analizu uzoraka u smislu snižavanja granice detekcije za pojedine elemente i merenja sa što manjom greškom. Metodika uzimanja uzoraka mora biti veoma dobro razradjena, jer merenje na uzorku koji nije dobro uzet i pripremljen može dati pogrešnu sliku o stvarnoj koncentraciji toksičnog elementa u vazduhu.

I- METODE ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE OLOVA U VAZDUHU

Koncentracija olova u vazduhu se može odrediti jednom od dole nabrojanih metoda:

- Atomska apsorpciona spektrometrija
- Spektrofotometrija
- Rendgenska fluorescentna spektroskopija (RFA)

I-1 Za primenu atomske apsorpcione spektrometrije potrebno je prvenstveno pripremiti uzorkovan aerosol, odnosno filter papir na kome se su skupile čestice iz vazduha koji je kroz njega provućen. Filter papir se rastvara postupkom za koji je propisana posebna receptura, ili se izvrši spaljivanje papira. Olövni sadržaj se zatim ekstrahuje azotnom kiselinom, a snimanje linije olova iz pripremljenog rastvora se vrši pri talasnima dužinama od 283,3 i 217 nm.

Osetljivost ove metode se kreće otprilike oko $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ rastvora uz relativnu standardnu devijaciju merenja od približno 5%. Jasno je da se osetljivost merenja može menjati promenom parametara samog uređaja, a isto tako zavisi od karakteristika samog uređaja.

I-2 Spektrofotometrija kao metoda je veoma pogodna za određivanje sadržaja olova prisutnog u parama i aerosolnim neorganiskim materijalima koje su prisutne u vazduhu. Olovo se zadržava na membranskom cedilu ili apsorbuje u rastvoru azotne kiseline. Uzorak zadržan na cedilu se rastvara u azotnoj kiselini, a zatim se uparava do suvog ostatka. Rastvor azotne kiseline ovog ostatka u baznoj sredini se dovodi u reakciju sa ditizonom i ekstrahuje sa hloroformom pri čemu se javlja crvena boja. Intenzitet boje direktno je сразмеран koncentraciji olova. Fotometriranjem rastvora poznatih koncentracija dobijaju se vrednosti na osnovu kojih se crta kalibraciona kriva, a sa nje se zatim određuju nepoznate koncentracije.

Što se tiče osetljivosti metode ona se kreće negde oko $2 \mu\text{g}/25\text{cm}^3$ rastvora. Nedostatak metode je u tome što fotometriranje ometaju talijum, kalaj i bizmut pa je greška u iskazivanju izmerenog rezultata moguća.

I-3 Rendgenska fluorescentna spektroskija (RFA) kao metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje olova u vazduhu

U periodu od 1978 do 1986 godine u Chemical Abstractsu objavljen je samo jedan rad iz Jugoslavije koja tretira RFA [13], kao moguću metodu. RFA ima čitav niz prednosti koje je stavljaaju ispred drugih metoda, ali kao i druge metode ima i nedostataka. Razlozi koji svrstavaju (RFA) među pogodne za ovakva merenja su:

- metoda poseduje dovoljnu osetljivost za ovakva merenja
- približno ravnomerna moć detekcije za sve elemente periodnog sistema od $z=9$ do $z=92$
- nije potrebna posebna obrada filter papira već se papir direktno analizira
- rezultati se dobijaju velikom brzinom
- mogućnost ponavljanja analize na istom uzorku
- mogućnost brze kvalitativne analize
- relativno niska cena za uhodane i kontinualne analize

Potreba za uvodjenjem ovakve metode je posledica potrebe za sve vremenim brojem analiza i sve većom učestanošću istih.

Sam postupak kvantitativnog određivanja sadržaja bilo kog aerozagađivača sastoji se iz više koraka od kojih se neki ne ponavljaju prilikom uzastopnih analiza. Znači sama analiza se sastoji iz nekoliko koraka:

- uzimanje uzorka
- priprema uređaja za merenje
- kalibracija uređaja
- obrada podataka

II PRIRODA I DOBIJANJE X-ZRAKA

Da bi se mogla shvatiti suština rendgenske fluorescentne spektroskopije (RFA), daće se kraći prikaz osobina x-zraka, kao i fenomena x-fluorescencije.

Eksperimentišući i istražujući prirodu katodnih zraka, Röntgen je 1895 godine otkrio novu vrstu zračenja čiju prirodu do tada nije poznavao i zbog toga ih i nazvao x-zraci. Uopšte period na prelasku iz IX u XX vek je period velikih otkrića na polju fizike i to u oblasti kvantne mehanike, atomske fizike, nuklearne fizike itd. Za x-zrake je ustanovljeno da izazivaju čitav niz interesantnih efekata u interakciji sa okolinom kao što su luminiscencija, zacrnjenje fotografске ploče, pokazuju veliku prodornu moć itd. x-zračenje je po svojoj prirodi elektromagnetsko zračenje čije talasne dužine pripadaju intervalu od 0,01 do 100 nm. Mogu se dobiti pomoću rendgenskih cevi, bombardovanjem antikatode brzim elektronima. Ovako nastaje dve vrste zračenja i to kontinualno (zakočno) i linijsko (karakteristično). Brzi elektroni potrebni za bombardovanje antikatode mogu se dobiti ili termoelektronskom emisijom sa zagrejane katode ili bombardovanjem katode pozitivnim jonima koji nastaju električnim pražnjem kroz cev. Priradu se antikatoda jako zagreva tako da je potrebno obezbediti dodatno hladjenje koje se obično kod komercijalnih rendgenskih cevi obavlja vodom kao rashladnim fluidom. Svega oko 1% snage cevi se pretvara u energiju x-zračenja dok preostali deo odlazi uglavnom na toplotnu energiju.

III-1 Kontinualno ili zakočno zračenje

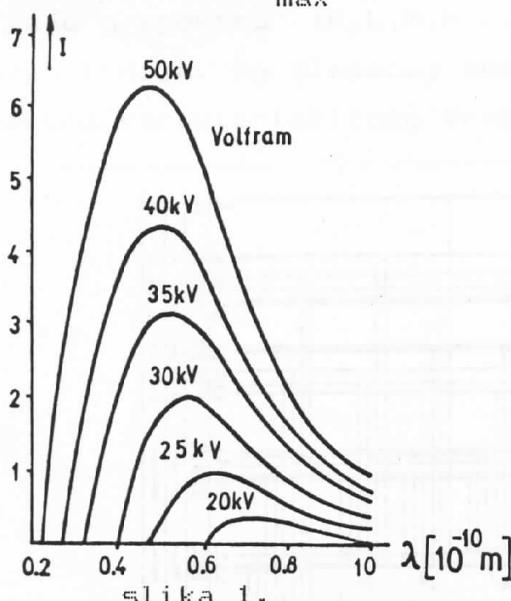
Ovaj oblik x-zračenja se naziva zakočno zračenje zbog mehanizma nastajanja. Brzi elektroni ubrzani jakim električnim poljem između katode i antikatode bivaju naglo zakočeni udarom u antikatodu, pri čemu potpuno ili delimično gube svoju kinetičku energiju koja se transformiše u energiju fotona x-zračenja. Zbog čitavog niza vrednosti energija koje foton može da poseduje ovaj oblik zračenja se naziva i kontinualno zračenje [1].

Zajedničko za sve kontinualne spekture x-zračenja je :

- postojanje jasno izražene kratkotalasne granice koja zavisi samo od napona između katode i antikatode, a ne i od materijala antikatode
- postojanje maksimuma funkcije raspodele intenziteta zračenja od talasne dužine čiji je položaj opet određen samo naponom cevi U

Kratkotalasna granica λ_{\min} i položaj maksimuma λ_{\max} određeni su Duan Huntovim jednacinama [1].:

$$eU = h \cdot \nu_{\max} \quad \text{ili} \quad \lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} \quad (2.1.1)$$



Povećanjem napona cevi (U) maksimum intenziteta se pomera ka kraćim talasnim dužinama. Na slici 1. prikazan je kontinualni spektar za slučaj volframove anode i za različite vrednosti napona cevi.

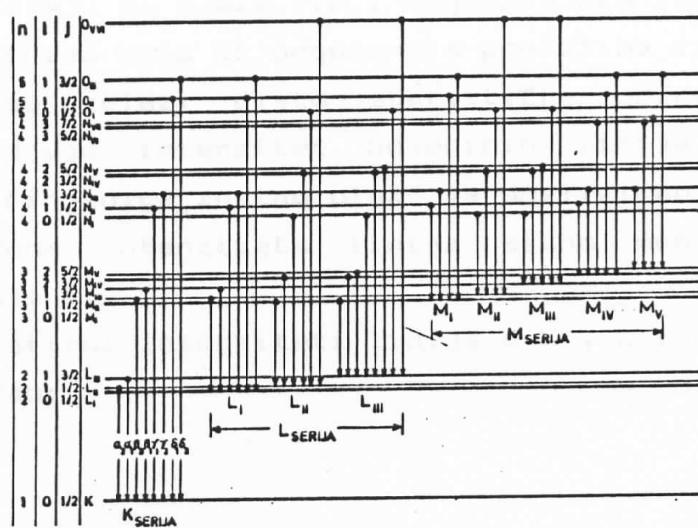
Kontinualni spektar volframove anode u funkciji napona Rendgenske cevi

Intenzitet kontinualnog zračenja srazmeran je struji elektrona kroz cev(i), atomskom broju antikatode(z) i kvadratu napona cevi(U) i može se predstaviti jednačinom:

$$I = k \cdot i \cdot z \cdot U^2 \quad (2.1.2)$$

II-1 Linijsko ili karakteristično zračenje

U slučaju da napon cevi(U) premaši neku određenu vrednost (U_0), karakterističnu za materijal od koga je napravljena antikatoda, javlja se linijski (karakteristični) spektar x-zračenja koji je superponiran na postojeći kontinualni spektar. U ovom slučaju elektroni sa katode poseduju dovoljnu energiju za pobudjivanje elektrona sa unutrašnjih ljudski atoma antikatode. Prazno mesto se veoma brzo popunjava nekim od elektrona sa viših nivoa što rezultira emisijom fotona x-zračenja strogog određene energije. Popunjavanjem upražnjjenog mesta na nivou definisanim glavnim kvantnim brojem $n=1$ (ili K-nivo) nastaje K-linija u spektru, za $n=2$ (L-nivo) se dobija L-serija itd. Razvitkom tehnike rendgenske spektroskopije uočena je fina struktura pojedinih linija što je posledica diskretnе strukture elektronskog nivoa. Pravila izbora [4], regulišu moguće prelaze između pojedinih nivoa tako da je svaka od linija koje se javljaju u spektru (K, L, M, N ...) sastavljena od niza veoma bliskih linija. Na sledećoj šemi dat je prikaz pojedinih prelaza u spektru karakterističnog zračenja.



Slika 2. Mogući prelazi u karakterističnom spektru x-zračenja

Neki prelazi kao što su L_I na K nisu mogući jer su zabranjeni pravilima izbora.

II-3 *Moseleyev zakon*

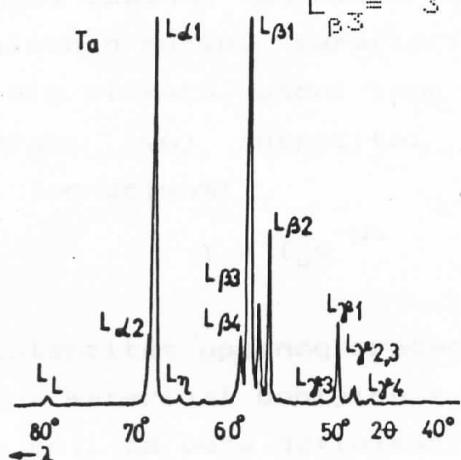
Poredajući x-spekture Moseley je utvrdio sličnost oblika karakterističnih x-spektara za različite elemente kao i postojanje grupa linija koje se nešto ranije bile spomenute (K, L, M.) i to K sa kraćim talasnim dužinama i L sa dužim talasnim dužinama. Još jednu bitnu činjenicu je utvrdio Moseley, a to je da se sa porastom atomskog broja z spektar pomera ka kraćim talasnim dužinama. Moseleyeva zapažanja i zaključci se mogu smatrati osnovama kvalitativne i kvantitativne spektrohemijске analize x-zračenjem. Karakteristično x-zračenje se dobija elektronskim prelazima između nivoa bližih jezgri. Emisioni spektri ne zavise od hemijskog stanja elemenata, izuzev za lakše elemente gde elektroni sa M nivoa učeštvuju u hemijskim vezama i mogu neznatno da utiču na formiranje karakterističnog spektra.

II-4 *Odnosi intenziteta linija karakterističnog spektra*

Razmatranje ovog pitanja ima suštinski značaj za primenu x-spektroskopije u cilju izvodjenja kvalitativne analize. Intenziteti linija unutar jedne serije su različiti, što bi se moglo objasniti na sledeći način. Prelazi između susednih nivoa se česce dešavaju pa samim tim i odgovarajuća linija je intenzivnija nego linija koja bi odgovarala prelazima između udaljenijih nivoa. Kako su prelazi čisto statističke prirode, verovatnoća prelaza određuje intenzitet pojedinih linija u spektru. Još jedna bitna činjenica znatno olakšava analiziranje spektra, a to je da se odnos intenziteta linija slabo menja sa promenom atomskog broja z .

Relativni intenziteti linija u K, L i M seriji mogu se pisati kao:

$$\begin{array}{lll}
 K_{\alpha 1} = 100 & L_{\alpha 1} = 100 & M_{\alpha 1} = 100 \\
 K_{\alpha 2} = 50 & L_{\alpha 2} = 10 & M_{\alpha 2} = 50 \\
 K_{\alpha 12} = 150 & L_{\beta 1} = 75 & M_{\gamma 1} = 5 \\
 K_{\beta 1} = 15 & L_{\beta 2} = 30 & \\
 K_{\beta 2} = 2 & L_{\gamma 1} = 10 & \\
 & L_{\gamma 2,3} = 3 &
 \end{array}
 \quad (2.4.1)$$



Na slici 3. prikazan je L spektar Ta ($z=73$) izazvan zračenjem molibdenske cevi na kojoj se sasvim lepo uočavaju odnosi intenziteta pojedinih linija u spektru.

slika 3, Odnosi intenziteta L linija u karakterističnom spektru Ta ($z=73$)

III-5 Interakcija x-zračenja sa materijom

Prolaskom x-zračenja kroz materiju dolazi do slabljenja upadnog snopa iz tri razloga:

- fotoefekat
- rasejanje
- stvaranje para elektron pozitron

U procesu fotoefekta ili procesu stvarne apsorpcije foton x-zračenja predaje celokupnu energiju vezanom elektronu u atomu. Ova energija se troši na ionizacioni rad, a ostatak energije dobija elektron u vidu kinetičke energije pri čemu su ove tri veličine povezane relacijom:

$$h\nu = A + \frac{1}{2} \cdot mV^2 \quad (2.5.1)$$

U procesu rasejanja razlikuje se nekoherentno ili Comptonovo rasejanje i koherentno rasejanje. U oba slučaja foton skreće sa prvobitnog pravca, s tim što u slučaju Comptonovog rasejanja u interakciji fotona i slabo vezanog elektrona, foton skreće sa

prvobitnog pravca pri čemu se menja talasna dužina fotona (smanjuje se energija fotona), a istovremeno dolazi do uzmaka elektrona. Promena talasne dužine fotona i energija uzmaknutog elektrona zavise od ugla rasejanja. Koherentno rasejanje se vrši na čvrsto vezanom elektronu, pri čemu se ne menja energija upadnog fotona. Par efekat nema značaja u oblasti energija talasnih dužina karakterističnog x-zračenja. Zbog svih navedenih efekata upadni snop x-zračenja u interakciji sa materijom slablji svoj intenzitet i ovo slabljenje se može predstaviti jednačinom:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5.2)$$

gde je I_0 - intenzitet upadnog zračenja, I - int. zračenja nakon prolaska kroz materijal debeline x i μ - je linearни atenuacioni koeficijent koji se može definisati kao relativno slabljenje snopa po jedinici predjelog puta u materijalu:

$$\mu = \frac{dI/I}{dx} \quad (2.5.3)$$

Kako bi se izbegla zavisnost μ od gustine materijala uvodi se maseni atenuacioni koeficijent

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (2.5.4)$$

U principu linearne maseni atenuacioni koeficijent je suma dva člana i to:

$$\mu = \epsilon + \sigma \quad (2.5.5)$$

gde je ϵ - koeficijent stvarne apsorpcije, a σ - koeficijent rasejanja. Veoma je bitna činjenica da je učešće rasejanja prema učešću stvarne apsorpcije za energije fotona manje od 0,5 Mev praktično zanemarljivo. Za ϵ se može reći da je suma parcijalnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih energetskih nivoa:

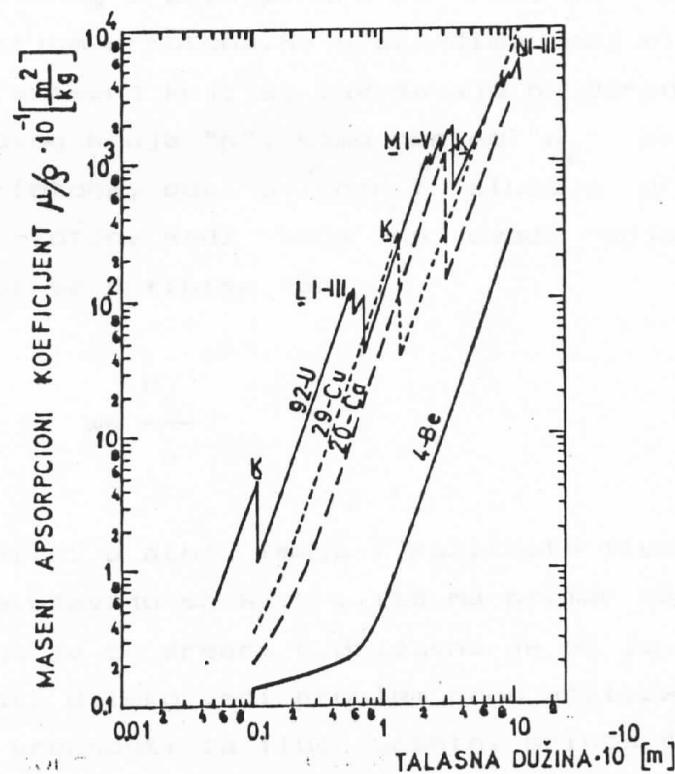
$$\epsilon = \epsilon_K + \epsilon_{L_{II}} + \epsilon_{L_{III}} + \dots \quad (2.5.6)$$

Na slici 4. dat je grafički prikaz masenog atenuacionog koeficijenta stvarne apsorpcije ϵ_m od talasne dužine i ova zavisnost se može aproksimativno pisati kao:

$$\epsilon_m = k \cdot z \cdot x^3 \quad (2.5.7)$$

Apsorpcione granice se javljaju na određenim talasnim dužinama koje su karakteristične za svaki element. Ove talasne dužine odgovaraju energijama fotona koji su sposobni da izvrše ionizaciju atoma izbacivanjem elektrona sa K , L_I , L_{II} .. nivoa. Odnos apsorpcionog i emisionog x-spektra dva susedna elementa može biti takav da dolazi do apsorpcije pojedinih linija jednog elementa od strane drugog sa manjim rednim brojem.

Ova okolnost se može iskoristiti za dobijanje monohromatskog zračenja, međutim može stvarati i velike teškoće pri kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi x-spektra što se često u literaturi sreće pod imenom matrični efekat.



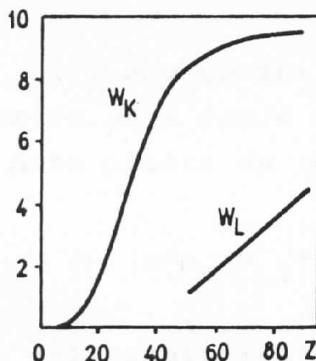
Slika 4. Zavisnost masenog atenuacionog koeficijenta stvarne apsorpcije ϵ_m od talasne dužine

II-6 x-fluorescencija

Fluorescencija predstavlja svaku termički neravnotežnu emisiju koja se gasi u vremenu od 10^{-8} sekundi od momenta prestanka pobudjivanja. U literaturi [6] se pod x-fluorescencijom smatra karakteristično x-zraćenje izazvano svim načinima pobudjivanja, kao što su pobudjivanje rendgenskom cevi, x i γ zraćenjem radio aktivnih izotopa, ubrzanim nanelektrisanim česticama (protonima, elektronima i α-česticama). U komercijalnim uređajima za x-fluorescenciju najčešće se koristi foto pobudjivanje. Bilo da se pobudjivanje vrši fotonima ili snopom nanelektrisanih čestica krajnji rezultat je izbacivanje elektrona sa unutrašnjih nivoa atoma. Uslov je da upadni foton ili nanelektrisana čestica ima energiju veću od iznosa jonizacionog rada za određeni atomski nivo. Nakon formiranja upražnjjenog mesta na nekim od unutrašnjih nivoa atoma koji se ozraćuje, elektroni sa viših nivoa popunjavaju upražnjena mesta pri čemu se emituju fotoni karakterističnog zraćenja. Mora se reći da ne rezultira svaki prelaz emisijom x-fotona. Sa "n" označimo broj elektronskih prelaza u jedinici vremena koji se završavaju na određenom energetskom nivou. Od ovog broja "n", samo recimo " n_f " prelaza su praćeni emisijom x-fotona, dok u " $(n-n_f)$ " slučaju prelaz nije praćen emisijom x-fotona. Radi toga se uvodi pojam fluorescentnog prinosa koji se definiše kao:

$$W = \frac{n_f}{n} \quad (2.6.1)$$

Različiti nivoi u atomu imaju i različite fluorescentne prinose koji se obeležavaju sa W_K, W_L, \dots itd. Na primer za aluminijum je $W_K=0,025$ dok je za srebro 0,85. Jasno je da je analiza laktičkih elemenata daleko veći problem nego analiza težih, upravo zbog različitih vrednosti za fluorescentni prinos što predstavlja samo jedan od razloga.

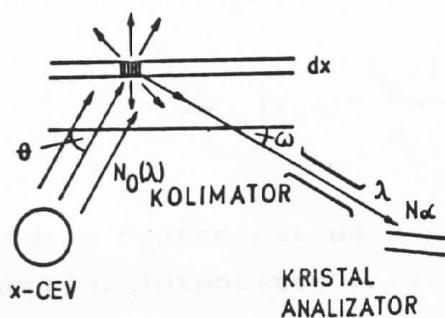


Ostatak od $(n-n_f)$ rezultira otpuštanjem takozvanih Augerovih elektrona ili pripada Coster Kronigovim prelazima.

Slika 5. Fluorescentni prinos K i L nivoa u funkciji atomskog broja z

III-7 Intenzitet fluorescencije čistog elementa

Da bi se u potpunosti shvatio mehanizam nastajanja fluorescentnog karakterističnog zračenja posmatraće se put upadnog x-zračenja od izvora za pobudjivanje do "z" otvora izlaznog kolimatora.



Slika 6.

Ako je upadno zračenje u opsegu talasnih dužina $\lambda \pm dx$, čiji je spektralni intenzitet $N_0(\lambda)dx$ fotona po kvadratnom metru i upadni ugao θ , onda pri prodiranju do sloja dx (na dubini x) upadni snop slabi po eksponencijalnom zakonu tako da je intenzitet na dubini x sada jednak :

$$N(\lambda, x)dx = N_0(\lambda)dx e^{[-\mu(\lambda)x \rho / \sin \theta]} \quad (2.7.1)$$

gde je $\mu(\lambda)$ -maseni koeficijent apsorpcije za talasnu duzinu λ . U sloju dx se apsorbuje $dN(\lambda, x)$ fotona:

$$dN(\lambda, x) = N(\lambda, x)dx \mu(\lambda) \rho dx / \sin \theta \quad (2.7.2)$$

Svi energetski nivoi učestvuju u ovoj apsorpciji (pod uslovom da je λ manje od talasne dužine K-apsorpcione granice), pa se može pisati da je :

$$\mu = \mu_K + \mu_{LI} + \mu_{LII} + \dots \quad (2.7.3)$$

Ako se želi analizirati broj fotona apsorbovanih samo od strane K-nivoa, može se pisaći da je on jednak:

$$\frac{\mu_K dN(\lambda, x)}{\mu_K + \mu_{LI} + \mu_{LII} + \mu_{LIII}} = \frac{S_K^{-1}}{S_K} dN(\lambda, x) \quad (2.7.4)$$

gde je S_K -apsorpcioni skok K-granice. Svaki od ovih fotona pobudjuje K-nivo, međutim fluorescentni prinos W_K definiše koliki će relativni deo ovih pobudjenih stanja rezultirati fluorescencijom. Sada se može pisati da je broj K_α fotona

$$dN_{K\alpha}(\lambda, x) = \frac{S_K^{-1}}{S_K} W_K \cdot P_\alpha \cdot dN(\lambda, x) \quad (2.7.5)$$

gde je P_α -procenat od ukupnog broja K fotona koji čine K_α seriju. Intenzitet izlaznog fluorescentnog zračenja slabi po eksponencijalnom zakonu [21].

$$\exp[-\mu(\alpha)x p / \sin \omega] \quad (2.7.6)$$

gde je ω izlazni ugao. Kako je fluorescentno zračenje usmereno centrosimetrično u svim pravcima, samo jedan deo dospeva do kolimatora u pravcu sistema za analiziranje. Nakon nešto složenijeg matematičkog razmatranja sledi da je fluorescentni intenzitet jedne linije tankog uzorka čistog elementa proporcionalan debljini uzorka [21]. U slučaju da postoji više elemenata prisutnih uzorku, intenzitet fluorescentnog zračenja ne zavisi samo od koncentracije elementa koji se analizira, već i od koncentracija i apsorpcionih koeficijenata elemenata koji se nalaze u sastavu matrice.

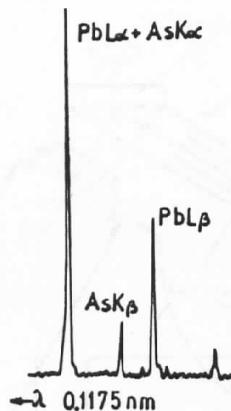
Intenzitet fluorescentne (karakteristične) linije čistog elementa može se predstaviti jednačinom:

$$I = k \cdot C \cdot \left(\frac{1 - e^{-\mu p d}}{\mu} \right) \quad (2.7.7)$$

gde je k -konstanta kalibracije uređaja; $\mu = \mu_p + \mu_s$ pri čemu su μ_p i μ_s maseni koeficijenti apsorpcije uzorka za primarno i sekundarno zračenje, a i ω su upadni i izlazni ugao.

II-8 Anomalije u intenzitetu linijskog x-spektra

Razni efekti od kojih su neki već do sada i nabrojani mogu da dovedu do promene u intenzitetu linijskog x-karakterističnog spektra. Preklapanje linijskih bliskih talasnih dužina je jedan od razloga. Primer je dat na slici 7. gde su preklopljene linije Pb(L α) i As(K α) u spektru olova i arsena.



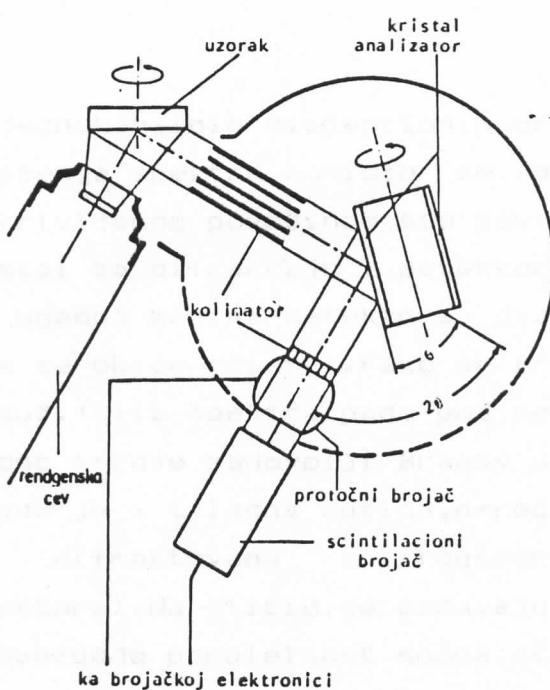
Talasna dužina Pb(L α) je 0,1175 nm, dok talasna dužina As(K α) iznosi 0,1176 nm. Postojeći uređaj nije bio u stanju da razdvoji ove dve linije.

Slika 7. Preklapanje linijskog x-spektra (topaz kao dif. kristal, scintilacioni detektor)

Upadno (pobudjivačko) x-zračenje rasejava se na uzorku i pojavljuje se u spektru. U slučaju Comptonovog rasejanja pojavljuje se u spektru linijska upadnog zračenja sa proširenjem ka dugotalasnom delu spektra. Pored karakterističnih linijskih antikatode, u spektru mogu da se javi i linijske koje potiču od raznih delova aparature, odnosno od materijala od kojih su oni napravljeni. Matrični efekat može da dovede do "lažnog" povećanja ili smanjenja intenziteta (usled sekundarnog pobudjivanja ili samoapsorpcije) i ima dominantan uticaj na pojavu anomalija u intenzitetu karakterističnog zračenja [21].

III-9 Komercijalni uređaji za rendgensku fluorescentnu spektroskopiju

Komercijalni uređaji za RFA prema načinu detekcije i analize dobijenog spektra mogu da se podele na dva osnovna tipa. Prvi tip čine takozvani talasno disperzionalni uređaji koji za razlaganje spektra po talasnim dužinama koriste kristale pomoću kojih se vrši selektivna refleksija fluorescentnog zračenja. Drugi tip čine energetsko disperzionalni uređaji koji su opremljeni jednim višekanalnim analizatorom. Na slici 8. predstavljen je talasno disperzionalni uređaj sa goniometarskom detekcijom, što bi značilo da detektor zahvata zračenje u zavisnosti od njegovе talasne dužine i ugla difrakcije.



Slika 8. Šematski prikaz spektrometra za rendgensku fluorescentnu analizu sa goniometarskom detekcijom x-zračenja

Sa slike~~s~~ se vidi da se uređaj sastoji iz tri osnovna dela i to:

- a) uređaja za pobudjivanje fluorescentnog zračenja
- b) uređaja za razlaganje spektra po talasnim dužinama
- c) uređaja za detekciju fluorescentnog zračenja i zapis dobijenog spektra

Ovakvi uređaj (spektrometri) koriste uglavnom rendgensku cev za pobudjivanje na fluorescentno zračenje.

Prednost pobudjivanja pomoću rendgenske cеви u odnosu na druge vidove pobudjivanja (radioaktivnim izvorom) je u velikoj energiji pobudjivanja i u mogućnosti menjanja te energije.

Slaba strana ovakve pobude vezana je sa poteškoćama u održavanju stabilnosti pobudjivačkog snopa, odnosno u postizanju što bolje stabilnosti napona i struje rendgenske cevi.

II-10 Razlaganje spektra

Kod jednokanalnih disperzionalih uređaja sa goniometrijskim načinom beleženja spektra koriste se difrakcioni kristali sa ravnom i zakrivljenom površinom, što zavisi od konstrukcije uređaja. Kristal za difraciju i detektor obrću se oko iste ose, pri čemu je ugaona brzina detektora dva puta veća od ugaone brzine kojom se obrće kristal. Kako se kristal obrće, tako zračenje raznih tal.duž.(λ) iz spektra pada pod nekim uglom na njegovu površinu i ono λ koje zadovolji Bragov uslov selektivne refleksije $n\lambda=2ds\sin\theta$, gde je λ talasna dužina, n -red refleksije i θ -Bragov ugao, biva difraktovana i registrovana od strane brojača (detektora). Na slici 8. se uočavaju dva kolimatori čiji je zadatak da obezbede paralelnost snopa, stim što prvi još i određuje upadni ugao zračenja, a drugi sprečava da se detektuje rasejano zračenje na uzorku koje bi direktno dospelo na brojač, a ne preko kristala analizatora. Obično su komercijalni uređaji snabdeveni kompletom kristala analizatora, a koji će se primenuti zavisi od toga koji deo spektra se želi posmatrati, odnosno koja karakteristična linija se analizira. Mala vrednost parametra rešetke (na osnovu Bragove jednačine) omogućuje visoku spektralnu rezoluciju.

Spektralna rezolucija je mera stepena razdvajanja dve veoma bliske talasne dužine(λ) i ($\lambda + \Delta\lambda$). Najčešće se definiše kao odnos talasne dužine (λ) i njene poluširine ($\Delta\lambda$) tj. širine na polovini visine pika:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}; \text{ odnosno } R = \frac{\text{tga}}{\Delta\theta} \quad (2.10.1)$$

II-11 Detektori

U upotrebi je nekoliko tipova detektora koji se postavljaju u komercijalne uređaje za rendgensku fluorescentnu analizu, kao što su protočni, protočni proporcionalni, scintilacioni i poluprovodnički. Uredjaj na kome je vršeno merenje je snabdeven protočno proporcionalnim i scintilacionim detektorom. Navedeni detektori daju na svom izlazu impuls koji je proporcionalan energiji zahvaćenog fotona, pa se stoga mogu koristiti za amplitudsku analizu. Proporcionalni detektori su punjeni plamenitim gasom (najčešće argon ili helijum) uz dodatak obično metana koji se koristi kao gaseća komponenta i omogućuje stabilan rad brojača. Ovi detektori se odlikuju kratkim mrtvim vremenom pa su sposobni za brza brojanja (od 10000 do 1000000 odbroja u sekundi). Spektralna osetljivost im zavisi od talasne dužine i ne mogu se koristiti za analizu kompletног spektra. Protočni se koriste u oblasti od 0,15-0,23 nm. Protočno proporcionalni detektori su najpodesniji za analiziranje spektra u oblasti od 0,15 do 1,2 nm što znači za analiziranje lakiх elemenata (od z=9 do z=22). Scintilacioni detektori sastoje se iz čvrste scintilirajuće materije, najčešće NaJ(Tl) i fotomultiplikatora. Koriste se za oblast talasnih dužina od 0,03 do 0,25 nm, što znači za teže elemente i to od rednog broja 29 do 92. Dobra efikasnost ovih detektora je posledica velikog rednog broja apsorbera i velike efikasne zapremine, a to su sve osobine potrebne za dobru detekciju x i y zračenja.

III UZIMANJE UZORAKA VAZDUHA, OSOBINE FILTER PAPIRA I UREDJAJI ZA RENDGENSKU FLUORESCENTNU SPEKTROSKOPIJU

U odeljku I-3 navedene su prednosti RF spektroskopije u odnosu na "klasične" metode koje se koriste za analizu olova. Navedeni su osnovni koraci kojima se mora ići da bi se došlo do pouzdanog rezultata. Svaka etapa će biti objašnjena posebno koliko to prostor dozvoljava.

Uzimanje uzorka za analizu vazduha metodom RF spektroskopije principijelno se ne razlikuje od uzimanja uzorka za neku drugu metodu, no međutim mora se voditi računa o nekim specifičnostima i uslovima koji moraju biti ispunjeni za pouzdano merenje ovom metodom. Na prvom mestu mora se spomenuti kriterijum tankog uzorka o čemu je već bilo reči u odeljku II, a koji se odnosio na osobine i dobijanje x-zraka.

Funkcionalna veza između intenziteta linije karakterističnog zračenja i koncentracije (C) u uzorku debeline(d) može se predstaviti jednačinom (2.7.7) .

Za homogene tanke uzorke može se sa dovoljno dobrom aproksimacijom uzeti da je proizvod " μpd " mali, tako da se izraz (2.7.7) može razviti u red i zadрžavajući se na prvom članu dobija se za intenzitet karakterističnog zračenja sledeći izraz:

$$I = kCd \quad (3.1.1)$$

Veoma je bitna činjenica da postoji linearna veza između intenziteta karakterističnog zračenja i koncentracije elementa koji se analizira(ukoliko je uzorak dovoljno tanak).

Takodje se vidi da izraz za intenzitet ne zavisi od apsorpcionog koeficijenta uzorka, pa se samim tim isključuju i matični efekti koji bi mogli da značajno iskomplikuju analizu.

Jasno je da se na osnovu prethodne relacije zahteva što niži proizvod μpd , kako bi se linearost između intenziteta I i koncentracije C što bolje očuvala.

Za filter papire koji se koriste za uzorkovanje vazduha, a koji se kasnije analiziraju bilo kojom navedenom metodom moraju se poznавati neki osnovni parametri kao što su:

- efikasnost kao funkcija veličine čestica i protoka
- protok kao funkcija pada pritiska na filteru
- smanjivanje protoka kao posledica nagomilavanja čestica, odnosno začepljjenosti filtera

Osobine kao što su čvrstina, higroskopnost, težina itd. su od manjeg značaja. Uglavnom filtri koji se koriste za uzorkovanje mogu se podeliti na dve grupe i to na vlaknaste (sastavljene od celuloznih vlakana ili sintetskih organskih ili staklenih vlakana) i na membranske koji se karakterišu porama određene veličine. Podaci o efikasnosti, protoku i smanjivanju protoka dati su u tabeli 1. prema Damsu, Rahnu i Winchesteru [19], za nekoliko tipova membranskih filtera i za jednu vrstu vlaknasto-celuloznog filtera (Whatman 41) [19].

Ove vrste filtera najčešće se koriste za analizu vazduha metodom RFA. Membranski filtri se izradjuju sa veličinama pora od $0,01\mu\text{m}$ - $8\mu\text{m}$, debeline do $100\mu\text{m}$, površinske gustine oko 5 mg/cm^2 , nisu higroskopni i efikasnost im veoma malo zavisi od brzine protoka vazduha i mogu da propuste oko $10\text{ m}^3/\text{cm}^2$ vazduha pre nego što dodje do potpunog začepljivanja.

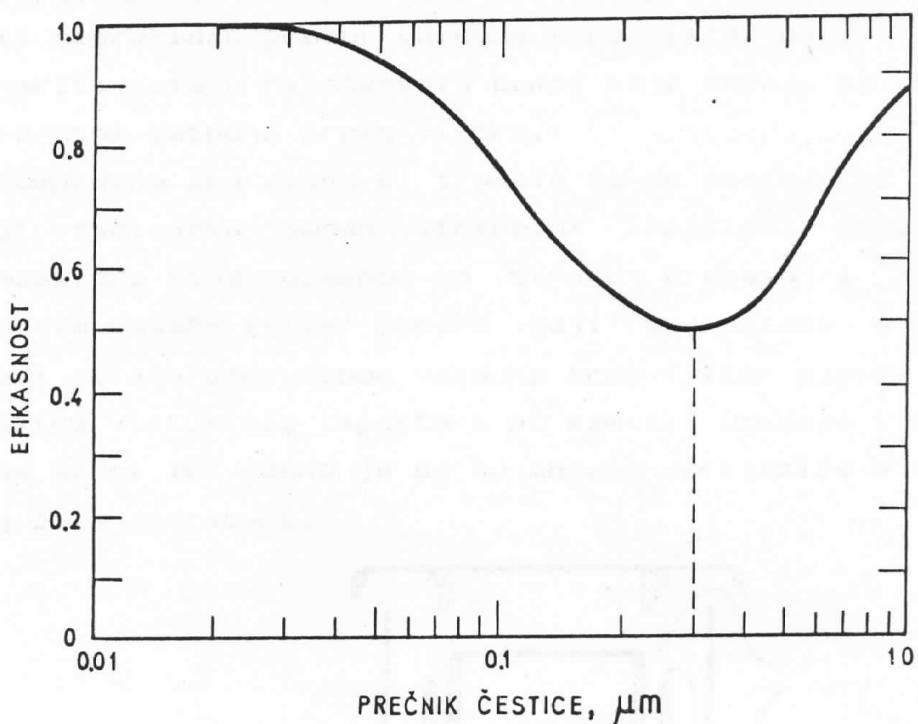
Filtri od celuloznih vlakana se odlikuju velikom mehaničkom čvrstinom i sastavljeni su uglavnom od ugljovodonika i s obzirom na površinsku gustinu od oko 10 mg/cm^2 i veću debljinu od membranskih zadovoljavaju kriterijum za tanke uzorke tek za elemente iznad rednog broja 16.

T A B E L A 1.

filteri	Whatman 41	M i l l i p o r e	Gelman
veličina pore μm	0,45 0,5 0,8	0,45
protok 1/min cm^2	6,5	2,6 2,6	4,8
ef.pov. $9,62 \text{ cm}^2$	6,5	2,6 2,6	2,6
efikasnost (%) za $0,3\mu\text{m}$	99,7	99,98 ...	99,97
DOP čestice (25 mm preč.)
zapremina filtriranog vazduha do 10% smanjenja protoka (m^3/cm^2)	2,0	4,1 ...	6,3

Na našem tržištu najčešće se mogu naći filtri od celuloznih vlakana i to veoma retko Whatman 41, te je stoga potrebno naći adekvatnu zamenu odnosno takav filter papir koji će ga što je bolje zameniti.

Efikasnost Whatmana 41 u zavisnosti od veličine čestica [19], prikazana je na slici 9.



slika 9. Zavisnost efikasnosti Whatmana 41 od veličine čestica

Sa slike se vidi da je minimum krive za veličinu čestica od $0,3\mu\text{m}$.

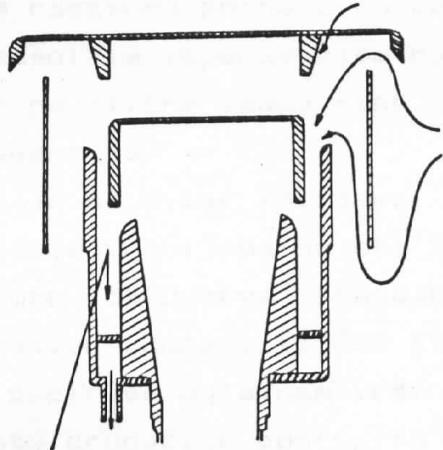
Zbog toga se $0,3\mu\text{m}$ DOP(*) test uzima kao najstrožiji test za vlaknaste filtere, dok se za membranske filtere prema Liu i Kuhlmeyu [9]. koristi druga vrsta testa, jer je minimum efikasnosti membranskih filtera za čestice ispod $0,1\mu\text{m}$. Za filtere od celuloznih vlakana uočeno je značajno smanjenje efikasnosti sa povećavanjem brzine protoka i za brzine protoka od oko 7 cm/s efikasnost je oko 61% , dok za protok od 10 cm/s efikasnost pada na svega 23% . Tokom vremena za koje se vrši uzorkovanje efikasnost filtera raste usled začepljenosti i nakupljene prašine. Mora se napomenuti da filteri od staklenih vlakana nisu pogodni za RFA metod, jer sadrže čitav niz primesa koje komplikuju analizu ali se u nekim slučajevima mogu koristiti za analizu olova, broma i izuzetno gvoždja.

* U DOP testu koristi se aerosol dioktil ftalata, neotrovne uljaste supstance koji se stvara isparavanjem.

Da bi uzorak bio pravilno uzet neophodno je prvenstveno obezbediti neprekidan protok vazduha kroz filter papir. Ovo je moguće ostvariti pomoću raznovrsnih pumpi koje moraju da obezbede dovoljan protok vazduha preko filtra.

Kompletna aparatura bi trebalo da se sastoji iz ulaznog dela koji sačinjava jedan virtuelni impaktor, konstrukcije slične impaktoru konstruisanom od strane Dzubaya i saradnika [9,11], zatim nosača filter papira koji se nalazi u sastavu impaktora i merača provučenog vazduha kroz filter papir.

Skica virtuelnog impaktora po zamisli Dzubaya i saradnika data je na slici 10. Jasno je da su moguće varijacije u konstrukciji ovog dela aparature.



slika 10. Skica virtuelnog impaktora po ideji Dzubaya
i saradnika

Uloga impaktora je da spreći dolazak čestica većih od $20 \mu\text{m}$ koje potiču od prašine sa tla i vrlo brzo bi dovele do začepljenja filtera. Istovremeno to je i zaštita papira od vatra i kiše.

Dejstvo na čovekov organizam ispoljava samo respirabilna prašina u koju spadaju čestice manje od $5 \mu\text{m}$ [8], odnosno manje od $3,5 \mu\text{m}$.

Prilikom uzorkovanja čestice se dele u razlitite frakcije prema veličini i skupljaju na odvojene filtre.

Raspodela čestica prema veličini ima minimum na vrednosti od oko $2 \mu\text{m}$ [4]. Manje čestice od ovih potiču uglavnom iz izvora gde se vrši sagorevanje, dok su veće posledica mehaničkih delovanja.

Nosač papira konstruisan je tako da je eksponirana površina oblika kruga prečnika 55 mm . Prečnik kruga koji se postavlja u sam uredjaj za RFA mora biti 40 mm , ali se eksponira nešto veća površina.

šina jer se u početku rada na ovoj problematiki nije znalo da li će površina biti homogeno eksponirana pa je ostavljena mogućnost da se iseče deo potreban za analizu.

Da bi se moglo izvršiti kvantitativno određivanje olova prisutnog u vazduhu neophodno je kalibrirati uređaj pomoću standarda sa poznatim koncentracijama po jedinici površine filter papira. Mora se napomenuti da je neophodno koristiti isti papir kao podlogu za izradu standarda i za uzorkovanje vazduha.

Standarde je moguće pripremiti na više načina, a neki od njih su:

- tanki filmovi dobijeni naparavanjem elemenata
- nanošenje rastvora poznate koncentracije na filter papir i kasnijim isparavanjem rastvarača
- nanošenje na filtre veoma fino usitnjениh materijala iz suspenzija

Tanki filmovi se izradjuju na Mylar folijama čija se debљina kreće oko $3,8 \mu\text{m}$ i sa koncentracijama od oko $50 \mu\text{g/cm}^2$ i sa procenjenom greškom od oko 5%. Ovakve standarde sā po jednim elementom pravi Micromatter Company iz SAD [9].

Nanošenje rastvora na papir se uglavnom vrši pomoću mikropipete, mada se u ovom radu nešto drugačije postupilo o čemu će biti dato detaljnije objašnjenje.

Nanošenje na filtere fino usitnjenih materijala vrši se filtriranjem suspenzije kroz filter papir, pa je stoga potrebno prvo pripremiti suspenziju od čestica dovoljne veličine da ih filter papir задржи.

Za merenje intenziteta karakterističnog rendgenskog zračenja korise se najčešće dve vrste uređaja i to talasno disperzionalni i energetski disperzionalni. Obe vrste aparatura imaju i prednosti i nedostatake pa se ne može u startu dati isključiva prednost jedne u odnosu na drugu. Osnovni cilj svakog kvantitativnog merenja je snižavanje granice detekcije, a taj problem je u direktnoj vezi sa detektorom koji se koristi za brojanje impulsa i metodom razlaganja spektra. U principu moć razlaganja energetsko disperzionalnih uređaja je mnogo manja od talasno disperzionalnih. Ovo ima za posledicu da kod energetsko disperzionalnih uređaja dolazi do "nasedanja" linija jedna na drugu (npr. K_{α} linija elementa z se preklapa sa K_{β} linijom elementa z+1 u spektru karakterističnog zračenja).

Postoji mogućnost matematičkog razdvajanja u ovakvim slučajevima, ali se ne dobijaju uvek sasvim pouzdani rezultati. Ovaj problem je delimično isključen primenom talasno disperzionog uređaja jer on sa svojom velikom moći razlaganja u većini slučajeva razdvaja linije pa se matrični efekti i na taj način delimično eliminisu.

Energetsko disperzionalni uređaji su sa druge strane daleko manjih dimenzija i kao pobudu na karakteristično zračenje koriste najčešće radioaktivne izvore koji imaju veliku stabilnost, što nije slučaj kod talasno disperzionalnih koji za pobudu imaju rendgensku cev koju je veoma teško stabilisati pa je često reproducibilnost merenja dovedena u pitanje. Mogao bi se u kratkim crtama dati pregled korišćenja pojedinih uređaja i on se svodi na sledeće:

- Energetsko disperzionalni se koriste za orijentaciono određivanje komponenti potpuno nepoznatih uzoraka
- Talasno disperzionalni se koriste u slučaju kada se želi odrediti niska koncentracija elementa koji se isputuje, a nalazi se u prisustvu drugih elemenata u relativno visokim koncentracijama
- Samo talasno disperzionalni uređaji omogućavaju u nekim slučajevima određivanje valentnosti i veza elemenata.

Snižavanje donje granice detekcije je kompleksan problem i zavisi od mnogo faktora. Kako se donja granica detekcije definiše kao signal iznad fona koji mora biti jednak ili veći od trostrukog standardne devijacije na slepoj probi na mestu gde se očekuje linija karakterističnog zračenja, potrebno je da je fon što niži i po mogućству da se linije ne preklapaju. Veoma je važno pravilno odabrati napon cevi, struju, kristal analizator i detektor kako bi fon na mestu merenja linije bio što niži.

IV EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom delu rada određeno je olovo kao toksični element u vazduhu četiri radne organizacije sa područja Novog Sada i to u servisnim radionicama "AUTOVODOVODINA" i "AMSO", u štamparijama novinsko izdavačkih kuća "DNEVNIK" i "FORUM" kao i u radnoj organizaciji "TREPČA" iz Sombora. Olovo je mereno u ovim radnim organizacijama zbog specifičnosti radnih uslova, odnosno na mestima gde se moglo i očekivati da je prisutno u vazduhu.

Za merenje je korišćena metoda rendgenske fluorescentne analize(spektrskopije). Sva merenja su izvršena u Institutu za fiziku Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Institut poseduje rendgenski fluorescentni analizator VRA-20 (VEB Carl Zeiss Jena). Uredjaj je opremljen sa procesnim računarom koji može da upravlja merenjem u slučaju da se rade rutinske i uhodane analize. Za pobudu na karakteristično fluorescentno zračenje koristi se foto pobudjivanje pomoću rendgenske cevi sa volframovom anodom. Cev se napaja generatorom visokog napona, sa mogućnošću promene energije pobudjivanja. Vrlo dobro stabilizani napon i struja obezbeđuju dovoljno dobru reproducibilnost merenja tokom dužeg vremenskog perioda.

Razlaganje spektra po talasnim dužinama omogućeno je talasno disperzionim uređajem koji je snabdeven setom od četiri kristala analizatora(KAP,ADP,EDDT,LiF(200)). Izmena ovih kristala obavlja se automatski. Upotreba pojedinih kristala uslovljena je problematikom merenja,tj. koji deo spektra želimo da analiziramo i sa kojom rezolucijom. Svaki od navedenih kristala koristi se za određeno područje talasnih dužina, odnosno za određene elemente periodnog sistema.

.-KAP (kalijum hidrogen ftalat): kristal se koristi za analiziranje lakših elemenata periodnog sistema
parametar rešetke $2d=2,6630 \text{ nm}$
ravan refleksije (1010)

Kristal ima dobru refleksionu efikasnost za elemente periodnog sistema do $z=16$ (refleksija K_{α})

-ADP

Ima slabu efikasnost refleksije i nije posebno stabilan.

Parametar rešetke $2d=1,0648 \text{ nm}$

Ravan refleksije (011)

-EDDT (etilen diamin D tartarat): koristi se uglavnom za analizu lakših elemenata, od aluminijuma do kalcijuma. Veoma dobar kristal sa nešto nižom efikasnošću refleksije.

Parametar rešetke $2d=0,8808 \text{ nm}$

Ravan refleksije (020)

-LiF (litijum fluorid): kristal sa veoma visokom rezolucijom i visokom efikasnošću refleksije.

Koristi se za analizu težih elemenata (od z=29 pa naviše).

Parametar rešetke je $2d=0,4028 \text{ nm}$

Ravan refleksije (200)

Danas se već proizvode i spektrometri za analizu lakših elemenata (B,C,N,O,F) koji za razlaganje spektra koriste optičku rešetku sa 600 zareza/mm ili pseudo kristale od monomolekularnih slojeva. Pri analizi lakih elemenata komora u kojoj su smešteni kristali analizatori i detektori mora da se vakumira kako bi se izbegla apsorpcija u vazduhu nisko energetskog karakterističnog zračenja.

Od detektora moguće je koristiti postojeći protočno proporcionalni i scintilacioni sa veoma dobrom efikasnošću. Uslovi merenja (napon, struja, detektor, kristal analizator) određeni su vrstom merenja.

Parametri merenja se biraju tako da je u delu spektra koji se analizira što je moguće niži fon, uz istovremeno izbegavanje pobudjivanja drugih elemenata iz matrice koji bi, u slučaju selektivnog merenja ometali analizu.

Prvi korak po uzimanju uzorka je bio snimanje kompletног spektra da bi se njegovim analiziranjem ispitalo prisustvo svih elemenata detektovanih u uzorku. Prethodno je snimljen spektar čistog (neeksponiranog) filter papira kako bi se moglo vršiti uporedjivanje sa spektrima eksponiranih filtera.

U prilogu rada dati su snimljeni spektri i elementi koji su detektovani u njima. Morat će napomenuti da nije vršena analiza uzorka na luke elemente kao što su sumpor, silicijum, magnezijum itd. zbog tehničkih problema sa uređajem.

Odmah se uočava da je u uzetim uzorcima vazduha prisutno olovo i to negde manje, negde više, što je bila prva slobodna procena na osnovu intenziteta karakterističnih linijsa. U snimljenim spektrima prisutne su i veoma intenzivne linije volframa koje potiču od anode rendgenske cevi, odnosno nisu posledica prisutnosti volframa u vazduhu.

U svakoj radnoj organizaciji uzeto je deset uzorka vazduha u toku nekoliko dana i u različito vreme kako bi se mogla pratiti eventualna promena koncentracije i dati neka prosečna koncentracija tokom više radnih dana.

Konačni rezultati su i iskazani kao koncentracije u toku jednog dana i srednja koncentracija iz deset merenja. Sa standardnom devijacijom srednje vrednosti.

Za uzimanje uzorka korišćen je jedini filter papir koji se dao nabaviti na domaćem tržištu, a to je FILTRAK 388, za koji se nisu posedovali neki podaci, pa se prvenstveno moralo ustanoviti da li on približno odgovara Whatmanu 41. koji se najčeće navodi.

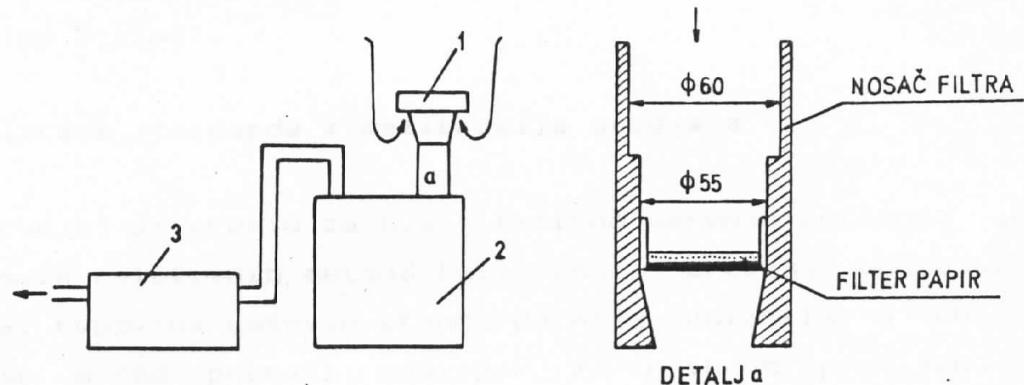
Izvršeno je merenje papira i iz deset merenja dobijena je površinska gustina od $8,67 \text{ mg/cm}^2$ sa standardnom greškom $0,14 \text{ mg/cm}^2$. Ova vrednost se dosta dobro slaže sa vrednošću od $8,5 \text{ mg/cm}^2$ koja je data za Whatman 41. [3].

Nakon uzetog uzorka izvršeno je njegovo tretiranje lakom za kosu koji je prethodno bio analiziran i ustanovljeno je da ne sadrži olovo.

Prskanje lakom je obavljeno da se prilikom manipulacije sa papirom ne bi odvajale čestice prašine koje su se na njemu zadržale.

IV-1 Aparatura za uzimanje uzorka

Aparatura za uzimanje uzorka se sastoji iz jednog virtuelnog impaktora napravljenog za potrebe ovog rada, jer se komercijalni nije mogao naći. Njegova uloga je detaljnije objašnjena u uvodnom delu rada. Jedan od uslova za dobro uzorkovanje vazduha je da se obezbedi ravnomerni protok vazduha kroz filter papir. Ovo je omogućeno upotrebom ventilatora odnosno standardnog kućnog usisivača "Iskra" snage 1000 W. Količina vazduha koja se vuče, a samim tim i brzina protoka preko papira može se regulisati otvorom za regulaciju koji postoji na usisnom crevu usisivača. Brzine protoka merene anemometrom kretale su se u intervalu od 101 cm/s do 154 cm/s. Merenje protoka je vršeno sa komercijalnim meračem protoka firme "Rombach", sa maksimalnim merljivim protokom od $10 \text{ m}^3/\text{h}$.



slika 11. Aparatura za uzimanje uzorka: 1. impaktor, 2. merač protoka vazduha, 3. usisivač

Ove vrednosti protoka obezbeđuju efikasnost filtera oko 90%. Bitno je napomenuti da efikasnost filtera brzo raste sa vremenom uzimanja uzorka. U servisnim radionicama nakon otprilike 5 m^3 , a protok toliko opadne da nema svrhe dalje uzorkovanje, dok u štamparijama "Dnevnik" i "Forum" za isto vreme moguće je uzeti i do četiri puta veću zapremenu vazduha.

Naravno postavlja se pitanje koliko je potrebno optimalno provući vazduha preko filtra. Ovaj problem je rešen tako što je uzet jedan probni uzorak sa manjom zapreminom pa ukoliko se pik olova dovoljno dobro razlikuje od fona to bi mogao biti dovoljan kriterijum za minimalnu zapreminu provućenog vazduha.

Znači da je potrebno provući toliko vazduha da bi se prekoračila donja granica detekcije uređaja za date uslove merenja. Zato se i razlikuju zapremine provućenog vazduha u pojedinim merenjima.

Površina filtera koja se eksponira je kružnog oblika, prečnika 55 mm, mada uređaj za analizu zahteva 40 mm. Uzeta je veća površina zbog toga što se u početku nije znalo da li će filter biti ravnomerno eksponiran, pa je ostavljena mogućnost da se iseče potrebna površina za analizu. Uzeti uzorci su posmatrani pod optičkim mikroskopom sa okularnom skalom i nisu nadjene čestice veće od $20\mu\text{m}$, a ni velike razlike u pogledu veličina postojećih (od $5\text{-}15\mu\text{m}$).

IV-2 Izrada standarda i kalibracija uređaja

Da bi se uređaj pripremio za kvantitativno merenje potrebno je kao i kod svih relativnih metoda kalibrirati uređaj pouzdanim standardima. Kupovina gotovih standarda nije dolazila u obzir tako da se morao pronaći postupak za njihovo pravljenje. Standard mora da zadovolji neke uslove da bi bio pouzdan, a to se prevashodno odnosi na:

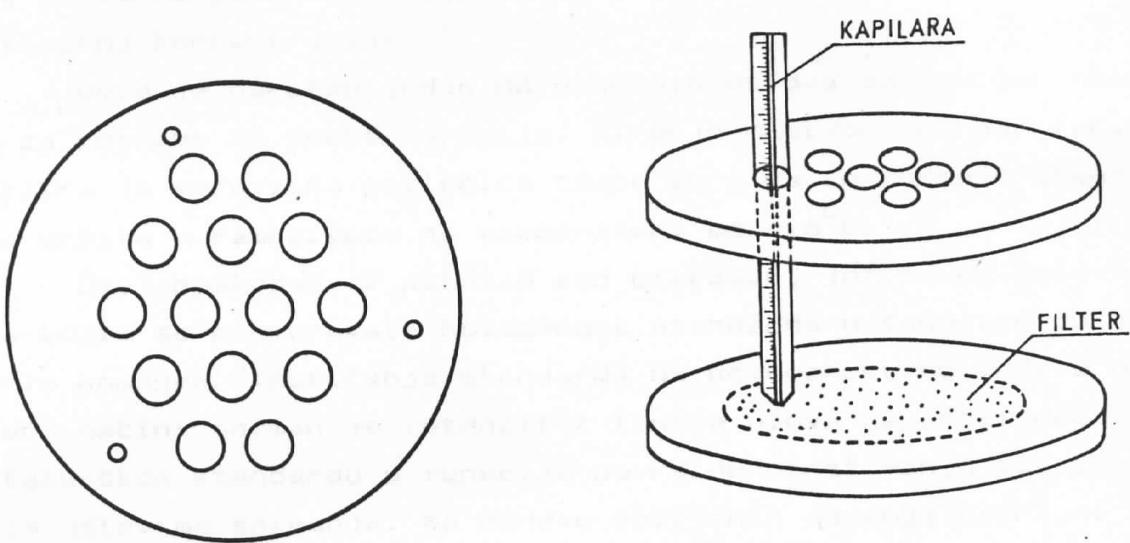
- homogenost
- tačno definisano koncentraciju
- identičnu geometriju sa ispitivanim uzorkom

Standardi su pravljeni nanošenjem rastvora poznatih koncentracija na filter koji se koristi i za uzorkovanje vazduha, a zatim se sušenjem dobija gotov standard. Da bi se rastvor homogeno naneo korišćena je modifikovana metoda Bauma i saradnika [9]. Napravljen je nosač od pleksi stakla u kome je urezano ležište za papir, a zatim se kroz posebno urezanu matricu koja odgovara dvodimenzionaloj heksagonalnoj Bravcovoj rešetci, kapilarom nanosi rastvor. Pitanje je zašto rastvor nanositi kapilarom, a ne mikro

pipetom.

U tu svrhu napravljen je test i to tako što se uradila serija od deset merenja zapremine uzete mikropipetom i kapilarom. Pokazalo se da je standardna devijacija srednje vrednosti daleko veća u slučaju nanošenja rastvora mikropipetom nego kapilarom. Korišćena je kapilara prečnika 0,4mm koja se zbog osobine kapilarnosti napuni do odredjene zapremine.

Iz deset merenja je odredjeno da kapilara povuće 5,9 μ l sa relativnom standardnom greškom merenja od 4 % .



Slika 12. Šablon za nanošenje rastvora na filter

Kako na matrici postoji 14 otvora, ukupna zapremina koja se nanese na filter iznosi 81,9 μ l sa procenjenom relativnom greškom od 5%. Ova količina tečnosti je dovoljna za potpuno kvašenje papira. Rastvori su pravljeni od jedinjenja $Pb(NO_3)_2$, MERCK (Darmstadt), sa garantovanim sadržajem $Pb(NO_3)_2$ od 99,5%. Od ovog jedinjenja napravljena su dva osnovna rastvora i to prvi sa 3,9859 g na 50 ml rastvora, i drugi sa 0,5/25ml. Dvostrukim razblaženjem i nanošenjem ukupne zapremine od 81,9 μ l na filter dobijena je serija standarda čije su koncentracije date i sledećoj tabeli. Da bi se proširila kalibraciona kriva ka nizim koncentracijama posebno je napravljen standard sa $1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

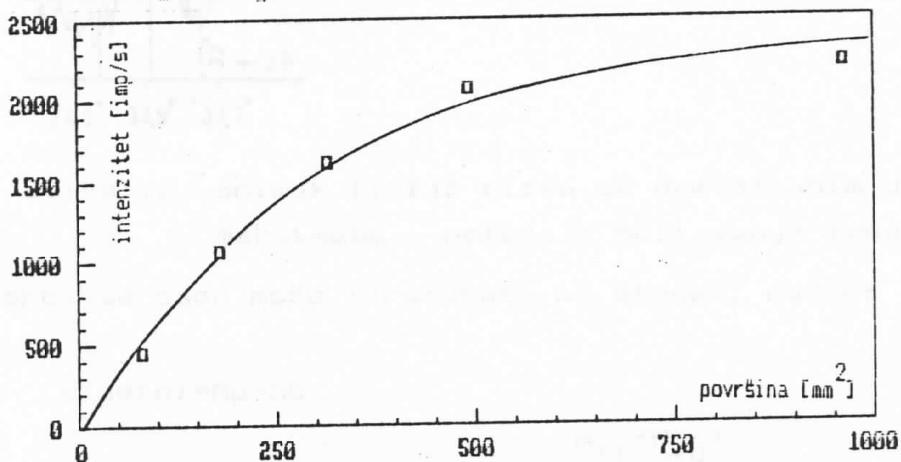
redni broj standarda	1	2	3	4	5	6	7	8
površinska koncentrac. $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	326,4	163,2	81,6	40,8	20,4	10,2	5,1	1,8

Prilikom sušenja standarda na sobnoj temperaturi pokazalo se da postoji tendencija širenja rastvora, a sa njim i rastvorenog olova ka periferiji filtera što dovodi do nehomogenosti u površinskoj koncentraciji.

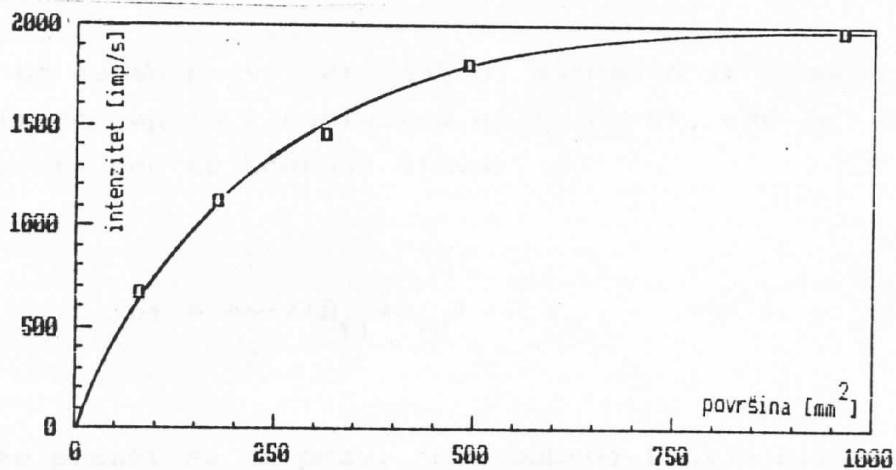
Ovim je narušen jedan od osnovnih uslova za pouzdan standard za potrebe XR spektroskopije. Širenje rastvora ka periferiji filtra je verovatno posledica temperature pa se sušenje standarda vršilo u zamrzivaču na temperaturi od -18°C .

Ovaj postupak se pokazao kao efikasan, jer se na osnovu testa kojim se proveravala homogenost standarda ustanovilo da je on vrlo homogen. Testiranje standarda na homogenost se vršilo na sledeći način: sniman je intenzitet linije olova na pravljrenom i metalurškom standardu u funkciji površine ozračivanja pod identičnim uslovima snimanja. Na osnovu dobijenih odbroja nacrtani su grafici $I=f(S)$ za oba standarda i dobijene su identične krive.

Pošto za komercijalni standard možemo smatrati da je olovno homogeno može se zaključiti da je i pravleni standard takođe homogen sa stanovišta raspode olova po površini. Na slikama 13. i 14. dati su dobijeni grafici.

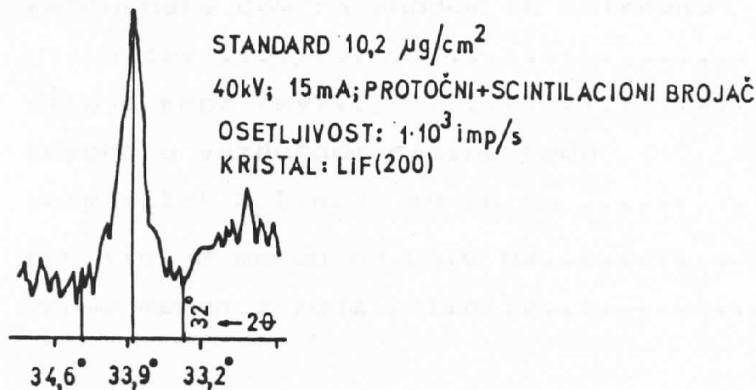


Slika 13. Zavisnost intenziteta linije olova u funkciji površine za metalurški standard



Slika 14. Zavisnost intenziteta linije olova u funkciji površine za pravljeni standard

Kada su standardi bili napravljeni prvo je snimljena $L_{\alpha 12}$ linija olova da bi se odredio tačan položaj pika i na osnovu tri merenja ustanovljeno je da je položaj pika olova na 33,90 stepeni. Na sledećoj slici 15. dat je izgled pika olova snimljenog na jednom od standarda i sa njega je određeno da se fon očitava na uglovima od 33,20 i 34,60 stepeni.



Slika 15. Snimak linije olova sa definisanim uglovima maksimuma i položaja očitavanja fona

Neto odbroj se sada može izračunati na sledeći način:

$$N(\text{neto}) = N_p - N_b$$

pri čemu je N_p -odbroj na piku, a $N_b = \frac{(N_{fl} + N_{fd})}{2}$ i predstavlja fon linije.

Da bi se našao pravi neto odbroj potrebno je izmeriti fon na čistom filter papiru i obeležimo ga sa $B_p - B_f$, gde je B_p odbroj na piku(mestu gde se očekuje olovo), a

$$B_f = \frac{1}{2} \cdot (B_{f1} + B_{fd}) \quad (4.2.2)$$

pa se može pisati da je pravi neto odbroj linije olova u uzorku i standardu:

$$I_{\text{neto}} = (N_p - N_b) - (B_p - B_f) \quad (4.2.3)$$

Merenja su vršena kao što je već ranije rečeno na jednokanalnom disperzionom uređaju VRA-20 sa ravnim kristalom pri čemu su uslovi merenja bili:

kristal analizator	LiF(200)
scintilacioni detektor	
kolimator sa divergencijom	0,15°
rentgenska cev sa anodom od volframa	
napon cevi.....	40 KV
struja kroz cev.....	15 mA
komora u vazdušnom režimu rada	
intenzitet L _α linije meren na	33,90°
fon linije meren na uglu od.....	33,2° i 34,6°
vreme merenja fona i linije.....	100 s

Rezultati dobijeni merenjem standarda prikazani su u sledećoj tablici:

TABLICA 2. (mereno na L_{α} liniji olova)

red.br. stand.	površ. konc. $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	N_p imp/s	N_b imp/s	$(N_p - N_b) - (B_p - B_f)$ imp/s
1.	1,8	167	130	42
2.	5,1	257	141	121
3.	10,2	378	141	242
4.	20,4	632	153	484
5.	40,8	1110	190	925

*napomena: merenje fona na čistom filter papiru obavljeno je počistim uslovima i za $B_p - B_f$ dobijena je vrednost -5 imp/s. Ovo mjerilo je vršeno tokom mesec dana da bi se utvrdila reproducibilnost uređaja i pokazalo se da je ona izuzetno dobra. Relativna standartna devijacija srednje vrednosti iz trideset merenja iznosi 1%.

Da bi se na neki način proverila metodika merenja ponovljeno je merenje standarda na $L_{\beta 13}$ liniji olova pri drugim uslovima merenja kako bi se i sa ove kalibracione krive izmerili nepoznate koncentracije u uzorcima.

Uslovi merenja su bili:

- kristal analizator.....LiF(200)
- scintilacioni detektor
- kolimator sa divergencijom..... $0,15^\circ$
- rendgenska cev sa anodom od volframa
- napon cevi.....50 KV
- struja kroz cev.....15 mA
- komora u vazdušnom režimu
- intenzitet L_β linije meren na $28,23^\circ$
- fon linije meren na..... $27,7^\circ$ i $28,76^\circ$
- vreme merenja fona i linije100 s

Rezultati merenja na standardima pri ovim uslovima merenja su prikazani u tablici 3.

TABELA 3. (mereno na $L_{\beta 13}$ liniji olova)

red.br. stand.	površ. konc. $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	N_p imp/s	N_b imp/s	$(N_p - N_b) - (B_p - B)$ imp/s
1.	1,8	248	195	50
2.	5,1	365	216	146
3.	10,2	506	219	284
4.	20,4	812	252	557
5.	40,8	1409	327	1079

*napomena: merenje fona na čistom filter papiru daje vrednost za $B_p - B_f = 3 \text{ imp/s}$

IV-3 Nalaženje kalibracione krive i određivanje donje granice detekcije

Prvo će biti izračunata kalibraciona kriva u slučaju kada se merio intenzitet $L_{\alpha 12}$ linije. Da bi se dobila kalibraciona kriva sprovešće se račun za "otežinjen" linearni fit[25]pri čemu je uzeto da je statistička greška odbroja daleko manja nego greška koja se javlja pri izradi standarda. Već je nešto napred rečeno da je greška prilikom nanošenja zapremine rastvora na papir negde oko 5 %. Može se još sa uvek dobrom tačnošću proceniti da je ukupna greška pravljenja standarda (koja uključuje i grešku merenja mase i sve druge sistematske greške koje se javljaju) negde oko 10 %. Prema tome linearni fit će biti otežinjen upravo sa ovom greškom.

Potražite se kalibraciona kriva u obliku:

$$C = a + b \cdot I$$

(4.3.1)

gde je C- površinska koncentracija, a-slobodan član, b-koeficijent pravca kalibracione krive. U slučaju kada se računa sa neto odbrojima kalibraciona kriva bi trebalo da prolazi kroz koordinatni početak.

Iz teorije linearne fita se dobijaju izrazi [25], za nalaženje članova a i b sa greškama njihovog određivanja.

U tu svrhu može se napraviti tablica radi preglednijeg rada koja bi izgledala ovako:

TABLICA 4.

R.br.	I	C	σ	W	WI	WC	WIC	WI ²
1.	42	1,8	0,18	30,86	1296,12	55,55	2333,02	54437,04
2.	121	5,1	0,51	3,84	464,64	19,58	2369,66	56221,44
3.	242	10,2	1,02	0,96	232,32	9,79	2369,66	56221,44
4.	484	20,4	2,04	0,24	116,16	4,90	2369,66	56221,44
5.	925	40,8	4,08	0,06	55,50	2,45	2264,40	51337,50

$$\Sigma \Rightarrow \quad 35,96 \quad 2164,7 \quad 92,27 \quad 11706,4 \quad 274438,86$$

Ovde je " σ " greška određivanja koncentracije i iznosi $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (ili 10%), a $W=1/\sigma^2$

. Slobodan član se nalazi na sledeći način:

$$a = \frac{(\sum WI^2)(\sum WC) - (\sum WI)(\sum WIC)}{(\sum W)(\sum WI^2) - (\sum WI)^2} \quad (4.3.2)$$

Zamenom odgovarajućih vrednosti iz tabele 4. dobija se za $a = 0,036 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ sa greškom određivanja $S(a)=0,23$ pa se može uzeti da je $a=0$

Koeficijent pravca "b" je određen izrazom:

$$b = \frac{(\sum W)(\sum WIC) - (\sum WI)(\sum W)}{(\sum W)(\sum WI^2) - (\sum WI)^2} \quad (4.3.3)$$

i iznosi $b=0,042$ sa greškom određivanja $S(b)=0,003$

Konačno se može pisati da je kalibraciona kriva oblika:

$$C = 0,042 * I$$

Takodje iz teorije linearne fita sledi da je moguće odrediti koridor greške sa kojom se određuje veličina C sa kalibracione krive za neku proizvoljnu vrednost neto odbroja koji odgovara toj koncentraciji.

Ovako dobijena greška će ujedno biti i greška metode koja u sebe uključuje i grešku pravljenja standarda, što je najveća procenjena greška u metodici merenja.

$$S(C) = \frac{(\sum w_i^2) - 2I(\sum wi) + I^2 \sum w}{(\sum w)(\sum w_i^2) - (\sum wi)^2} \quad (4.3.4)$$

Za nalaženje kalibracione krive u slučaju da se intenzitet karakterističnog zračenja merio na $L_{\beta 13}$ liniji, primenjen je potpuno identičan postupak koji daje za klibracionu krivu sledeće parametre sa njihovim greškama

$$a = -0,0514 \mu g/cm^2 \quad S(a) = 0,24 \mu g/cm^2$$

$$b = 0,0366 \quad S(b) = 0,0022$$

pa se može pisati konačan izraz za kalibracionu krivu

$$C = 0,037 * I$$

Interesantno je pogledati šta je sa donjom granicom detekcije u slučaju da se intenziteti mere na L_α i na L_β liniji olova. Kako je donja granica detekcije definisana kao minimalna koncentracija koja se može detektovati u određenom uzorku, pri čemu intenzitet karakterističnog zračenja koji odgovara toj koncentraciji mora biti veći od svih smetnji. Najčešće se uzima da je :

$$I_{\text{neto}} \geq 3\sqrt{B_p + B_f} \quad (4.3.5)$$

odnosno

$$I_{\text{neto}} \geq 3\sigma$$

Donja granica detekcije se može izračunati [2] ako se izmeri neto intenzitet I_o za poznatu koncentraciju C_o na osnovu sledeće jednačine

$$C_{\min} = \frac{3.6}{\sqrt{B_p + B_f}} \cdot C_o \quad (4.3.6)$$

Standardna devijacija " σ " se računa iz merenja na slepoj probi (neeksponiranom filteru) i jednaka je:

$$\sigma = \frac{\sqrt{B_p + B_f}}{100} \quad (4.3.7)$$

Vreme merenja na slepoj probi iznosi 100 s.

Na osnovu rezultata merenja intenziteta linija za standard od $10,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, dobija se potpuno ista vrednost za donju granicu detekcije za merenje na L_α i na L_β jednaka je

$$C_{\min} = 0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

Na osnovu dobijenih kalibracija, izraza za grešku (4.3.4) i izmerenih zapremina provućenog vazduha odredjene su koncentracije olova u pojedinim uzorcima.

U tabelama koje slede date su koncentracije olova u vazduhu u pojedinim radnim organizacijama, koje su navedene u uvodu eksperimentalnog dela (IV).

TABELA 5. servis "AUTOVOJVODINA"

red. broj	datum merenja	vreme merenj. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu g/cm^2$)	izmerena koncen. $\mu g/m^3$
1.	20.10.87	9.30	4,23	222	9,3±0,5	52,2±2,8
2.	"	11.00	4,43	161	6,8±0,3	36,4±1,6
3.	"	13.00	5,16	49	2,1±0,2	9,7±0,9
4.	21.10.87	8.00	2,29	192	8,1±0,1	83,8±1,0
5.	"	10.00	5,02	146	6,1±0,3	28,9±1,4
6.	"	11.30	3,81	187	7,9±0,4	49,2±2,5
7.	"	13.45	3,42	48	2,0±0,2	13,9±1,4
8.	22.10.87	9.15	4,65	142	6,0±0,3	30,7±1,3
9.	"	11.35	5,41	100	4,2±0,2	18,5±0,9
10.	23.10.87	8.30	4,33	131	5,5±0,3	30,2±1,6

Vrednosti za merene koncentracije koje su navedene u zadnjoj koloni dobijaju se na osnovu površinske koncentracije izračunate na osnovu kalibracione krive i to prema sledećem obrascu:

$$C(\mu g/cm^2) = \frac{S(cm^2)}{Q(m^3)} \quad (4.3.8)$$

gde je Q zapremina provučenog vazduha, a S je efikasna površina kroz koju se provukla zapremina vazduha Q .

Na osnovu vrednosti iskazanih u tabeli 5. može se dati srednja vrednost koncentracije tokom perioda od 20.10.87 do 23.10.87 godine koja bi mogla da ukaze na neku prosečnu zagadjenost vazduha olovom.

Srednja vrednost je:

$$C_{sred} = 35,4 \pm 21,9 \mu g/m^3$$

TABELA 6. servis "AM SJ"

red. broj	datum merenja	vreme uzorkov. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu g/cm^2$)	izmerena koncen. $\mu g/m^3$
1.	18.08.87.	10.45	5,5	147	$6,4 \pm 0,3$	$27,6 \pm 1,3$
2.	19.08.87.	8.05	9,5	153	$6,6 \pm 0,3$	$16,5 \pm 0,7$
3.	20.08.87.	8.05	5,2	68	$3,1 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,9$
4.	"	10.15	5,3	68	$3,1 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,9$
5.	21.08.87.	7.40	4,9	105	$4,6 \pm 0,2$	$22,4 \pm 1,0$
6.	"	9.30	4,2	289	$12,3 \pm 0,6$	$69,0 \pm 3,4$
7.	24.08.87.	7.50	5,1	66	$3,0 \pm 0,2$	$13,9 \pm 0,9$
8.	24.08.87.	10.45	5,2	61	$2,8 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,9$
9.	25.08.87	7.50	5,0	63	$2,9 \pm 0,2$	$13,6 \pm 0,9$
10.	25.08.87.	11.00	5,5	18	$1,0 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,9$

Srednja vrednost i standardna devijacija srednje vrednosti za period od 18.08.88 do 25.08.88 u ovoj radnoj organizaciji iznosi:

$$C_{sred} = 20,8 \pm 18,0 \mu g/m^3$$

TABELA 7. RO "FORUM" (ručna slovoslagalica)

red. broj	datum merenja	vreme uzorkov. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu g/cm^2$)	izmerena koncen. $\mu g/m^3$
1.	07.09.87.	8.00	15.0	78	$3,5 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$
2.	"	12.10	14,4	59	$2,7 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,3$
3.	08.09.87.	7.00	13,7	23	$1,2 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,3$
4.	09.09.87.	8.10	14,6	16	$0,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$
5.	"	11.15	13,8	63	$2,9 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$
6.	10.09.87	7.00	13,5	58	$2,7 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,4$
7.	"	10.45	14,4	125	$5,5 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,3$
8.	"	13.00	14,5	80	$3,6 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,3$
9.	11.09.87.	8.00	15,0	129	$5,6 \pm 0,3$	$8,9 \pm 0,5$
10.	"	11.10	14,6	96	$4,2 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$

Srednja vrednost koncentracije za period od 07.09.87 do 11.09.87. iznosi:

$$C_{sred} = 5,4 \pm 2,5 \mu g/m^3$$

TABELA 8. RO "DNEVNIK" (mašinska slovoslagalica)

red. broj	datum merenja	vreme uzorkov. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu g/cm^2$)	izmerena koncen. $\mu g/m^3$
1.	04.02.88.	14.00	8,8	43	$1,8 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$
2.	"	16.10	6,8	56	$2,4 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,6$
3.	"	19.00	8,0	33	$1,4 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,5$
4.	05.02.88.	14.00	8,0	55	$2,3 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,5$
5.	"	15.55	8,0	52	$2,2 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,5$
6.	"	18.40	10,0	30	$1,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$
7.	06.02.88.	15.10	7,9	42	$1,8 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,5$
8.	"	17.10	5,6	7	$0,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,9^{**}$
9.	07.02.88.	14.00	8,1	44	$1,8 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,5$
10.	"	16.30	8,0	43	$1,8 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,5$

Srednja vrednost koncentracije za period od 04.02 do 07.02.88 iznosi:

$$C_{sred} = 5,0 \pm 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Rezultat dat pod rednim brojem 8(**) je diskutabilan jer izmereni intenzitet izlazi van opsega kalibracione krive, što u slučaju nelinearnosti kalibracione krive u širem opsegu koncentracija može da dovede do velike greške u iskazanom rezultatu.

Radna organizacija za proizvodnju akumulatora
"TREPCA" Sombor

red. broj	datum merenja	vreme uzorkov. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	izmerena koncen. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1.	25.02.88.	8.00	2.03	2246	94,3 ± 34,4	1103 ± 403*
2.	"	11.0	1,73	97	4,1 ± 0,2	56 ± 2,7

U ovoj radnoj organizaciji uzeta su samo dva uzorka vazduha i to uzorka 1. na PP liniji (montaža suvošaržiranih akumulatora) i uzorak 2. u livnici. Relativno male zapremine su posledica radnih uslova na mestu uzorkovanja.

U livnici je veoma brzo došlo do začepljenja filtera zbog velike količine čadji i prašine, dok je za uzorak 1. koji je uzet na PP liniji već sam letimičan pogled ukazivao na moguće veliko prisustvo olova u vazduhu. Da se uzela "standardna" zapremina kao i u drugim radnim organizacijama (od $4-10 \text{ m}^3$) izašlo bi se mnogo van opsega kalibracione krive. I ova zapremina provučenog vazduha je zahtevala proširenje kalibracije, tako da se za ovaj uzorak pravila nova kalibraciona kriva sa većim koncentracijama čiji su parametri odredjeni i jednaki:

$$a = 7,405 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \quad S(a) = 6,601 \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

$$b = 0,039 \quad S(b) = 0,005$$

Na osnovu kalibracione krive $C = 0,037*I$ dobijene merenjem intenziteta $L_{\beta 13}$ linije olova u standardu preračunate su nepoznate koncentracije u uzorcima uzetim u servisu "AM SJ", kako bi se uporedile sa rezultatima dobijenim na osnovu kalibracione krive $C = 0,042*I$ dobijene na osnovu intenziteta $L_{\alpha 12}$ linije.

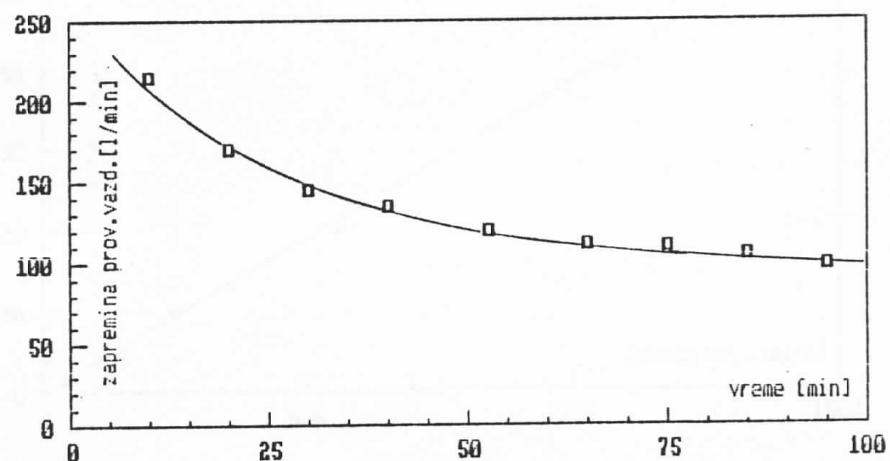
Rezultati su predstavljeni u tabeli 9.

TABELA 9. Uzorci "AM SJ" (mereno na $L_{\beta 13}$ liniji)

red. broj	datum merenja	vreme uzorkov. (čas)	zapremina prov.vaz. m^3	neto odb. imp/s	površ.konc. ($\mu g/cm^2$)	izmerena koncen. $\mu g/m^3$
1.	18.08.87.	10.45	5,5	175	$6,4 \pm 0,3$	$27,5 \pm 1,3$
2.	19.08.87.	8.05	9,5	174	$6,4 \pm 0,3$	$16,0 \pm 0,7$
3.	20.08.87.	8.05	5,2	80	$2,9 \pm 0,2$	$13,3 \pm 0,9$
4.	"	10.15	5,3	78	$2,9 \pm 0,2$	$13,1 \pm 0,9$
5.	21.08.87.	7.40	4,9	126	$4,6 \pm 0,2$	$22,4 \pm 1,0$
6.	"	9.30	4,2	329	$12,0 \pm 0,6$	$67,2 \pm 3,4$
7.	24.08.87.	7.50	5,1	75	$2,7 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,9$
8.	24.08.87.	10.45	5,2	73	$2,7 \pm 0,2$	$12,3 \pm 0,9$
9.	25.08.87.	7.50	5,0	83	$3,0 \pm 0,2$	$14,1 \pm 0,9$
10.	25.08.87.	11.00	5,5	26	$0,9 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,9$

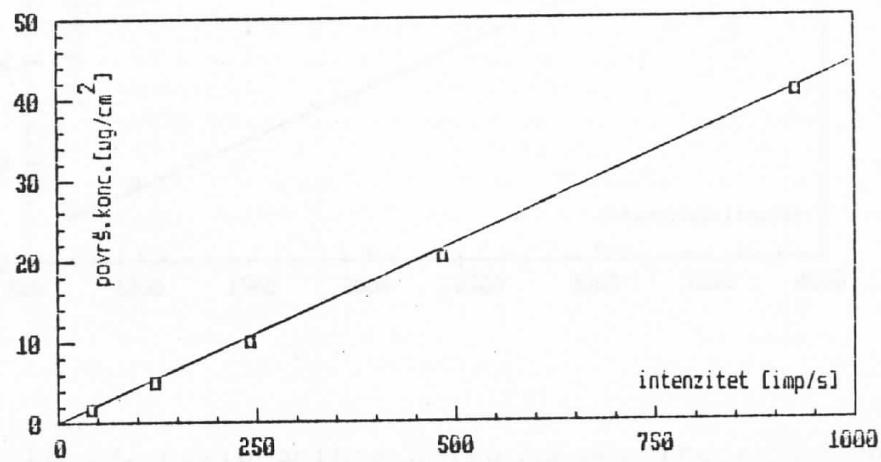
Uporedjivanjem rezultata u tabeli 6.i tabeli 9.uočava se veoma dobro slaganje, odnosno rezultati se razlikuju za iznos greške merenja.

Prilikom uzimanja uzorka 1. u servisu "AM SJ" merio se pad protoka vazduha preko filtra u određenim vremenskim intervalima i na osnovu dobijenog grafika predstavljenog na slici 16. uočava se da protok u početku eksponencijalno opada do izvesnog vremena (što zavisi od zagadjenosti atmosfere) i to relativno brzo i nakon toga protok ostaje približno konstantan, tj. veoma se sporo menja sa vremenom uzorkovanja.

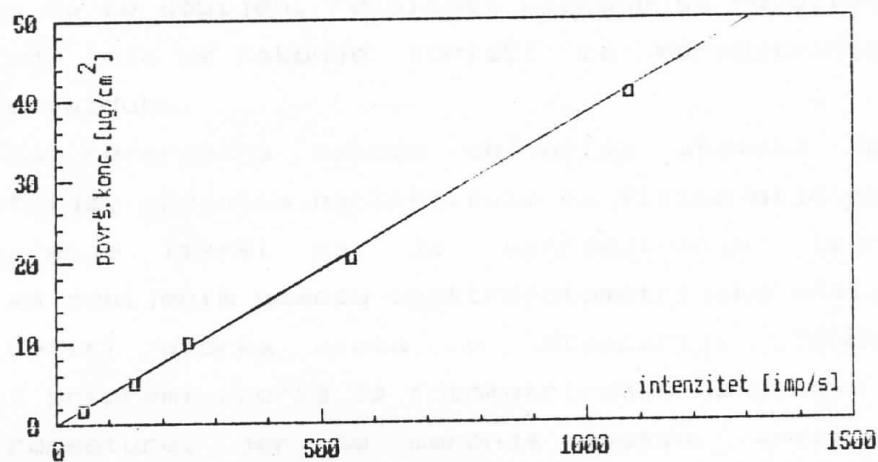


Slika 16. Funkcija zavisnosti protoka od vremena uzorkovanja(kriva dobijena eksperimentalno)

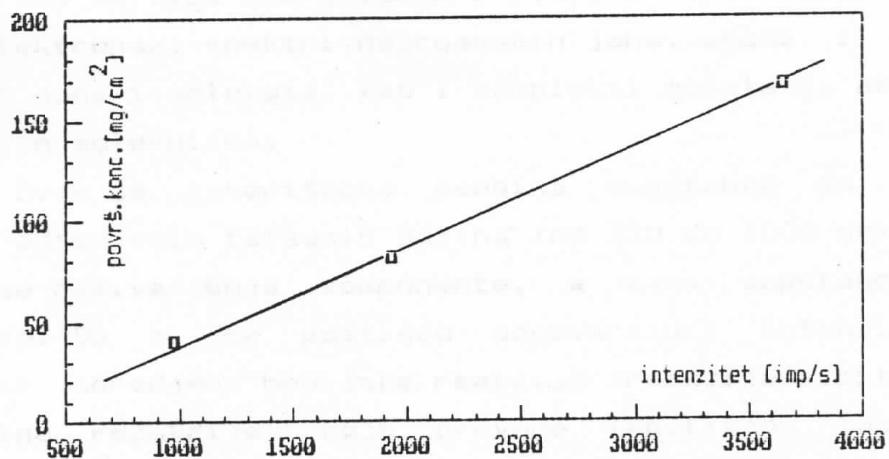
Na osnovu podataka iz tabeli 2.i 3.moguće je nacrtati kalibracione krive i vidi se da se njihov nagib veoma malo razlikuje i da obe kalibracione krive prolaze kroz koordinatni početak.



Slika 17. Kalibraciona kriva dobijena merenjem intenziteta $L_{\alpha 12}$ linije; $C = 0,042 \cdot I$



Slika 18. Kalibraciona kriva dobijena merenjem intenziteta $L_{\beta 13}$ linijske; $C = 0,0366 \cdot I$



Slika 19. Kalibraciona kriva sa proširenim opsegom koncentracija (za nalaženje koncentracija olova u uzorcima iz "TREPČE"; $C = 7,405 + 0,039 \cdot I$)

Nakon izvršenih merenja i dobijenih rezultata postojala je potreba da se dobijeni rezultati uporede sa rezultatima neke druge metode koja se takođe koristi za određivanje olovnog sadržaja u vazduhu.

Kao referentna metoda se uzima atomska apsorpciona spektrometrija, međutim na Institutu za fiziku nije moglo da se ovakvo merenje izvrši pa je uporedjivanje izvršeno sa rezultatima dobijenim pomoću spektrofotometrijske analize.

Četiri uzorka uzeta u Štampariji "DNEVNIK" su podvrgnuta pripremi uzorka za fotometriranje na osnovu poznate i uhodane recepture, jer se merenja ovakve vrste rutinski obavljaju u laboratoriji za molekulsku, atomsku i izotopsku spektroskopiju. Kako je ova metoda uzeta za poređenje rezultata potrebno je na ovom mestu nešto više reći o samoj spektrofotometrijskoj analizi.

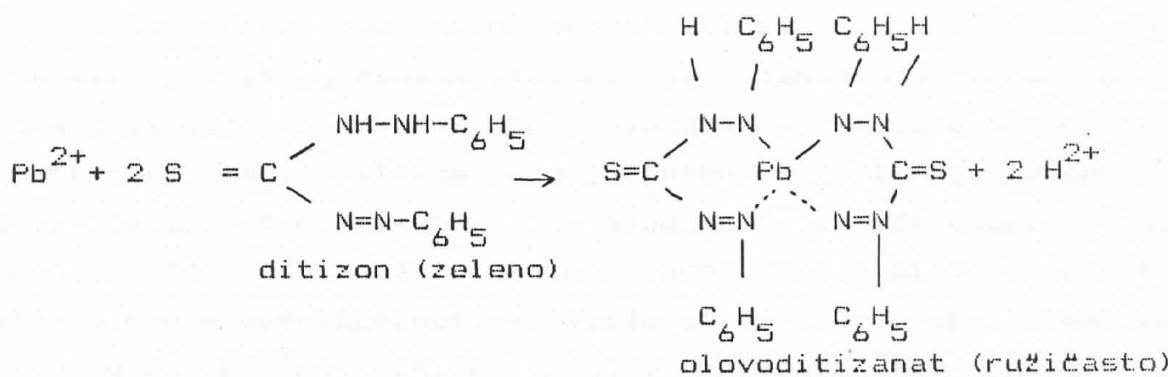
Spektrofotometrijska analiza u užem smislu reči podrazumeva apsorpcionu spektrofotometrijsku analizu monohromatskim zračenjem u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra. Što se tiče energetskih prelaza u ovu oblast spektra padaju elektronski spektri neorganskih jona, atoma i molekula, organskih jona i molekula, kao i kompleksi metala sa neorganskim i organskim molekulima.

Ovde je iskorišćena osobina supstance da apsorbuje zračenje određenih talasnih dužina (od 320 do 1000 nm) i ovaj fenomen se naziva boja komponente, a sama supstanca bojena komponenta. Da bi se postigao odgovarajući intenzitet boje koriste se odredjene hemijske reakcije (reakcije kompleksiranja ili oksido redukcije) koje prevode ispitivanu supstancu u intenzivno obojenu vrstu. Danas se koristi čitav niz organskih molekula (takozvani spektrofotometrijski reagensi), koji pri reakciji sa anjonima i katjonima, a posebno sa jonima metala, daju kompleksna jedinjenja visoke moći apsorpcije, čime se osetljivost spektrofotometrijske metode može povećati 10^3 do 10^4 puta.

Znači, apsorpciona spektrofotometrija se bazira na fizičkom fenomenu apsorpcije svetlosti, ali centralno mesto ipak zauzimaju hemijske reakcije (kompleksiranja).

Za spektrofotometrijska odredjivanja niza elemenata koristi se uglavnom vidljiva oblast spektra. U ovoj oblasti spektra veliki broj jona nema apsorpcionu traku, te se hemijskim reakcijama, a najčešće kompleksiranjem supstanca prevodi u obojeno stanje. Spektri nastalih kompleksa, po tipu elektronskih prelaza mogu biti vrlo različiti u zavisnosti od prirode metalnog jona i prirode kompleksnog liganda. Zbog toga su spektrofotometrijske metode veoma pogodne za odredjivanje mikro i semimikro-količina pojedinih sastojaka.

Odredjivanje olova— Niske koncentracije olova mogu se odrediti spektrofotometrijski kompleksiranjem sa ditizonom. Ditizon rastvoren u hloroformu ekstrahuje olovu iz slabo alkalnih rastvora i pri tome potpuno reaguje sa olovom. Reakcija je specifična. Oovo i ditizon u amonijačnom rastvoru cijanida grade kompleks, olovoditizanat (koji je rastvoren u hloroformu), uz pojavu ružičastog obojenja:



Intenzitet obojenja organske faze proporcionalan je koncentraciji olova u ispitivanom rastvoru.

Za merenje je korišten spektrofotometar SPEKOL-10, (Carl Zeiss Jena) za vidljivu oblast, koji kao izvor koristi volframovu lampu, a kao monohromator difrakcionu rešetku. Detektori su fotočelije i upotrebljni su u oblasti talasnih dužina od 330-850 nm, što je ujedno i oblast u kojoj apsorbuje

najveći broj metalnih kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima.

U tabeli 10.dati su rezultati merenja koncentracije olova u uzorcima 1,2,3 i 4 uzetim u štampariji "DNEVNIK" i to uporedno vrednosti dobijene spektrofotometrijskom metodom kao i metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije.

TABELA 10.

redni br.uzorka	spektrofot. mg/m ³	rendg.fl.sp. mg/m ³
1.	0,009	0,005
2.	0,011	0,008
3.	0,007	0,004
4.	0,011	0,007

Na osnovu prikazane tabele vidi se da postoji sistematsko odstupanje rezultata dobijenih metodom rendgenske fluorescentne spektroskopije i to ka nižim koncentracijama.

Ova odstupanja nisu neprihvatljiva jer su dobijeni rezultati ipak istog reda veličine, ali zahtevaju iznalaženje uzroka koji do njih dovode. Kao najverovatniji razlog nameće se sledeći zaključak: prilikom merenja intenziteta linije metodom RFS javlja se jedan efekat koji u ovom slučaju nije mogao da se izbegne, a to je da se sa porastom koncentracije olova u uzorku javlja širenje karakteristične linije olova. Ovo opet ima za posledicu da se fon linije takođe povećava što dovodi do realnog smanjenja neto odbroja, a samim tim i do manje vrednosti datog rezultata.

Ovo bi moglo da se izbegne ako bi postojala mogućnost da se fon meri nešto dalje od linije, no to zahteva upotrebu druge rendgenske cevi koja neće dati u spektru slepe probe karakteristične linije koje ne dozvoljavaju da se ova korekcija izvrši.

IV-4 Kvalitativna analiza snimljenih spektara

Kao što je napomenuto u odeljku III, iz svake radne organizacije uzet je po jedan uzorak (potpuno proizvoljno) i snimljen je spektar u intervalu $2\theta = (10, 100^\circ)$, kako bi se detektovali još neki elementi prisutni u vazduhu i uočile eventualne smetnje liniji olova koja se analizirala.

Svi uzorci su snimani pod istim uslovima i parametri merenja su:

- Napon rendgenske cevi, 40 kV
- Struja kroz cev, 15 mA
- Kristal analizator, LiF(200)
- Protočni i scintilacioni detektor
- Brzina snimanja $2^\circ/\text{min}$
- Osetljivost, $1 \cdot 10^3 \text{ imp/s}$

Rezultati kvalitativne analize su prikazani tabelarno za svaki uzorak posebno. Uporedjivanje snimljenih spektara se vršilo sa spektrom čistog (neekspomiriranog) papira na kome su uočljive intenzivne linije volframa koji potiče od materijala anode, kao i linije bakra, zinka i gvoždja koje potiču od same aparature (kolimatora, komore itd). Kako su svi uzorci snimani pod istim uslovima na osnovu poređenja sa spektrom čistog papira, moguce je pouzdano reći da li je u pojedinom uzorku prisutan neki element ili ne.

TABELA 10. uzorak(2), servisna radionica "AUTOVOJVODINA"

redni broj pika	2θ ($^{\circ}$)	linija	linija prisutna u fonu	linija koja potiče iz uzorka
1.	28,20	Pb ($L_{\beta 123}$)		*
2.	30,00	Br ($K_{\alpha 12}$)		*
3.	30,80	-		
4.	31,70	W ($L_{\gamma 1}$)	*	
5.	33,90	Pb ($L_{\alpha 12}$)		*
6.	36,10	W ($L_{\beta 2}$)	*	
7.	37,10	W ($L_{\beta 1}$)	*	
8.	37,70	W ($L_{\beta 4}$)	*	
9.	40,40	Cu ($K_{\beta 13}$)	*	*
10.	41,80	Zn ($K_{\alpha 12}$)	*	*
11.	43,30	W ($L_{\alpha 12}$)	*	
12.	45,00	Cu ($K_{\alpha 12}$)	*	*
13.	49,30	Pb ($L_{\gamma 1 \text{ II}}$)		*
14.	51,70	Fe ($K_{\beta 1}$)	*	*
15.	57,50	Fe ($K_{\alpha 12}$)	*	*

U uzorku vazduha prisutni su olovo, cink, gvožđe, brom i bakar. Brom je karakteristični pratilac olova koji vodi poreklo iz izduvnih gasova automobila.

TABELA 11. uzorak(4), servisna radionica "AM SJ"

redni broj pika	2θ ($^{\circ}$)	linija	linija prisutna u fenu	linija koja potiče iz uzorka
1.	28,20	Pb ($L_{\beta 123}$)		*
2.	30,00	Br ($K_{\alpha 12}$)		*
3.	30,80	-		
4.	31,70	W ($L_{\gamma 1}$)	*	
5.	33,90	Pb ($L_{\alpha 12}$)		*
6.	36,10	W ($L_{\beta 2}$)	*	
7.	37,10	W ($L_{\beta 1}$)	*	
8.	37,70	W ($L_{\beta 4}$)	*	
9.	40,40	Cu ($K_{\beta 13}$)	*	*
10.	41,80	Zn ($K_{\alpha 12}$)	*	*
11.	43,30	W ($L_{\alpha 12}$)	*	
12.	45,00	Cu ($K_{\alpha 12}$)	*	*
13.	49,30	Pb ($L_{\gamma 1 II}$)		*
14.	51,70	Fe ($K_{\beta 1}$)	*	*
15.	57,50	Fe ($K_{\alpha 12}$)	*	*

I u ovom uzorku prisutni su potpuno isti elementi samo u drugačijim koncentracijama, dakle Pb, Br, Zn, Cu i Fe

TABELA 12. uzorak (5), RO "DNEVNIK"

redni broj pika	2θ (°)	linija	linija prisutna u fonu	linija koja potiče iz uzorka
1.	28,20	Pb (L _{β123})		*
2.	31,70	W (L _{γ1})	*	
3.	33,90	Pb (L _{α12})		*
4.	36,10	W (L _{β2})	*	
5.	37,10	W (L _{β1})	*	
6.	37,70	W (L _{β4})	*	
7.	40,40	Cu (K _{β13})	*	
8.	41,80	Zn (K _{α12})	*	*
9.	43,30	W (L _{α12})	*	
10.	45,00	Cu (K _{α12})	*	
11.	49,30	Pb (L _{γ1} II)		*
12.	51,70	Fe (K _{β1})	*	*
13.	57,50	Fe (K _{α12})	*	*

U uzorku su detektovani sledeći elementi:Pb,Fe i Zn.

TABELA 13. uzorak (5), RO "FORUM"

redni broj pika	26 (⁰)	linija	linija prisutna u fonu	linija koja potiče iz uzorka
1.	28,20	Pb(L _{β123})		*
2.	31,70	W(L _{γ1})	*	
3.	33,90	Pb(L _{α12})		*
4.	36,10	W(L _{β2})	*	
5.	37,10	W(L _{β1})	*	
6.	37,70	W(L _{β4})	*	
7.	40,40	Cu(K _{β13})	*	*
8.	41,80	Zn(K _{α12})	*	*
9.	43,30	W(L _{α12})	*	
10.	45,00	Cu(K _{α12})	*	*
11.	49,20	Pb(L _{γ1 II})		*
12.	51,70	Fe(K _{β1})	*	*
13.	57,45	Fe(K _{α12})	*	*

U uzorku su detektovani sledeći elementi:Pb,Cu,Fe i Zn

TABELA 14. uzorak(1), PP linijsa, RO "TREPČA" Sombor

redni broj pika	2θ (°)	linija	linija prisutna u fonu	linija koja potiče iz uzorka
1.	23,30	Bi (L _{γ1})		*
2.	24,10	Pb (L _{γ1})		*
3.	25,60	Br (K _{β2})		*
4.	26,80	Br (K _{β13})		*
5.	27,40	Pb (L _{β3})		*
6.	28,20	Pb (L _{β123})		*
7.	29,00	Pb (L _{β4})		*
8.	30,00	Br (K _{α12})		*
9.	31,70	W (L _{γ1})	*	
10.	33,90	Pb (L _{α12})		*
11.	36,10	W (L _{β2})	*	
12.	37,10	W (L _{β1})	*	
13.	37,70	W (L _{β4})	*	
14.	39,10	Pb (LL)		*
15.	40,40	Cu (K _{β13})	*	*
16.	41,70	Zn (K _{α12})	*	*
17.	43,30	W (L _{α12})	*	
18.	45,00	Cu (K _{α12})	*	*
19.	49,30	Pb (L _{γ1} II)		*
20.	51,70	Fe (K _{β1})	*	*
20.	57,50	Fe (K _{α12})	*	*

U uzorku su detektovani sledeći elementi:Pb,Br,Bi,Cu i Fe. Zbog veoma velike koncentracije olova vidljive su skoro sve linije iz L serije pa čak i linije koje odgovaraju refleksiji drugog reda(II).

Z A K L J U C A K

Dobijeni rezultati ukazuju da je metoda rendgenske fluorescentne spektroskopije veoma pogodna za analizu olova u vazduhu radnih sredina. Sama metoda omogućuje da se olovo odredi i kvalitativno i kvantitativno. Rezultati se dobijaju veoma brzo i pouzdano što se može zaključiti poredjenjem sa rezultatima dobijenim fotometrijskom metodom.

Što se tiče analize drugih elemenata, može se reći da je moguća analiza još čitavog niza elemenata u vazduhu radnih sredina kao što su: Mg, Al, Si, S, V, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Se, Cu Cd itd. Standardi koji bi mogli da posluže za kalibraciju uredjaja za simultano merenje više elemenata mogu da se naprave višestrukim nakapavanjem različitih rastvora, stim što bi za kalibracionu krivu trebalo pripremiti set od najmanje desetak standarda, da bi se parametri kalibracione krive za svaki elemenat posebno odredili što bolje.

Merenje aero zagadjenja u vazduhu komunalnih sredina je takođe moguće, ali bi u tom slučaju morala da sa provuče znatno veća količina vazduha preko filtra (oko $10 \text{ m}^3/\text{cm}^2$) zbog relativno visoke granice detekcije uredjaja ($0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Na osnovu izračunate donje granice detekcije može se zaključiti da je sasvim svejedno da li se intenziteti karakterističnog zračenja mere na $L_{\alpha 12}$ ili na $L_{\beta 13}$ liniji olova. Ovo je posledica toga što postojeća rezolucija uredjaja nije u stanju da razdvoji $L_{\beta 1}$ i $L_{\beta 3}$ liniju olova pa se o spektru one vide kao jedna sa integralnim intenzitetom koji je približno jednak intenzitetu $L_{\alpha 12}$ linije. Što se tiče fona on je približno jednak na uglovima gde se javljaju ove dve linije.

U slučaju da se u spektru pojavljuje linija nekog drugog elementa koja bi "smetala" nekoj od navedenih linija olova, postoji mogućnost izbora merenja na povoljnijoj liniji upravo

zbog iste granice detekcije.

Filter papir koji je upotrebljen za uzorkovanje ne spominje se nigde u literaturi kao moguć, ali na osnovu rezultata dobijenih u radu, vidi se da sasvim dobro može da posluži za ovakva merenja.

Metod pravljenja standarda koji je korišten pokazao se veoma pouzdanim, što se može zaključiti na osnovu izvršenog testa opisanog u odeljku IV-2. Standardi dobijeni na ovaj način se ne "troše" i mogu da posluže za veoma dug vremenski period tijekom kojeg su praktično su vjetiti pošto je i sama metoda RFS nedestruktivna.

Što se tiče izmerenih vrednosti koncentracija olova u pojedinim radnim organizacijama može se reći da se one kreću u relativno širokom intervalu. U servisnoj radionici "AUTOVOJVODINA" srednja vrednost izmerene koncentracije iznosi $35 \pm 21,9 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$, u servisu "AMSJ" ova vrednost je $20,8 \pm 18,0 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$. U Štampariji "DNEVNIK" (mačinska slovoslagaćnica) izmerena koncentracija prisutnog olova u vazduhu je $5,0 \pm 2,0 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ dok u radnoj organizaciji koja se bavi istom delatnošću, konkretno u Štampariji "FORUM" ova vrednost je $5,4 \pm 2,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Letimičan pogled na dobijene vrednosti pokazuju veoma dobro slaganje u iskazanim rezultatima za radne organizacije koje imaju isti tehnički proces proizvodnje.

Ubedljivo najveće vrednosti izmerenih koncentracija dobijene se u "TREPČI" iz Sombora i one su $1103 \pm 403 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ na PP liniji i mnogo manja vrednost u livnici odnosno $56 \pm 2,7 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Veoma je interesantna greška koja je iskazana u rezultatu merenja i vidi se da sa ona kreće negde oko 5 %. Što je veoma zadovoljavajuće za ovako vremenski kratka merenja.

Metoda atomske apsorpcione spektroskopije koja se uzima kao referentna metoda za analizu olova u vazduhu ima takođe relativnu grešku merenja oko 5 %. Na osnovu navedenih vrednosti za izmerene koncentracije uočava se relativno velika standardna devijacija srednje vrednosti što je posledica neujednačene mikroklimе u radnim prostorijama i promenljivosti radnih uslova.

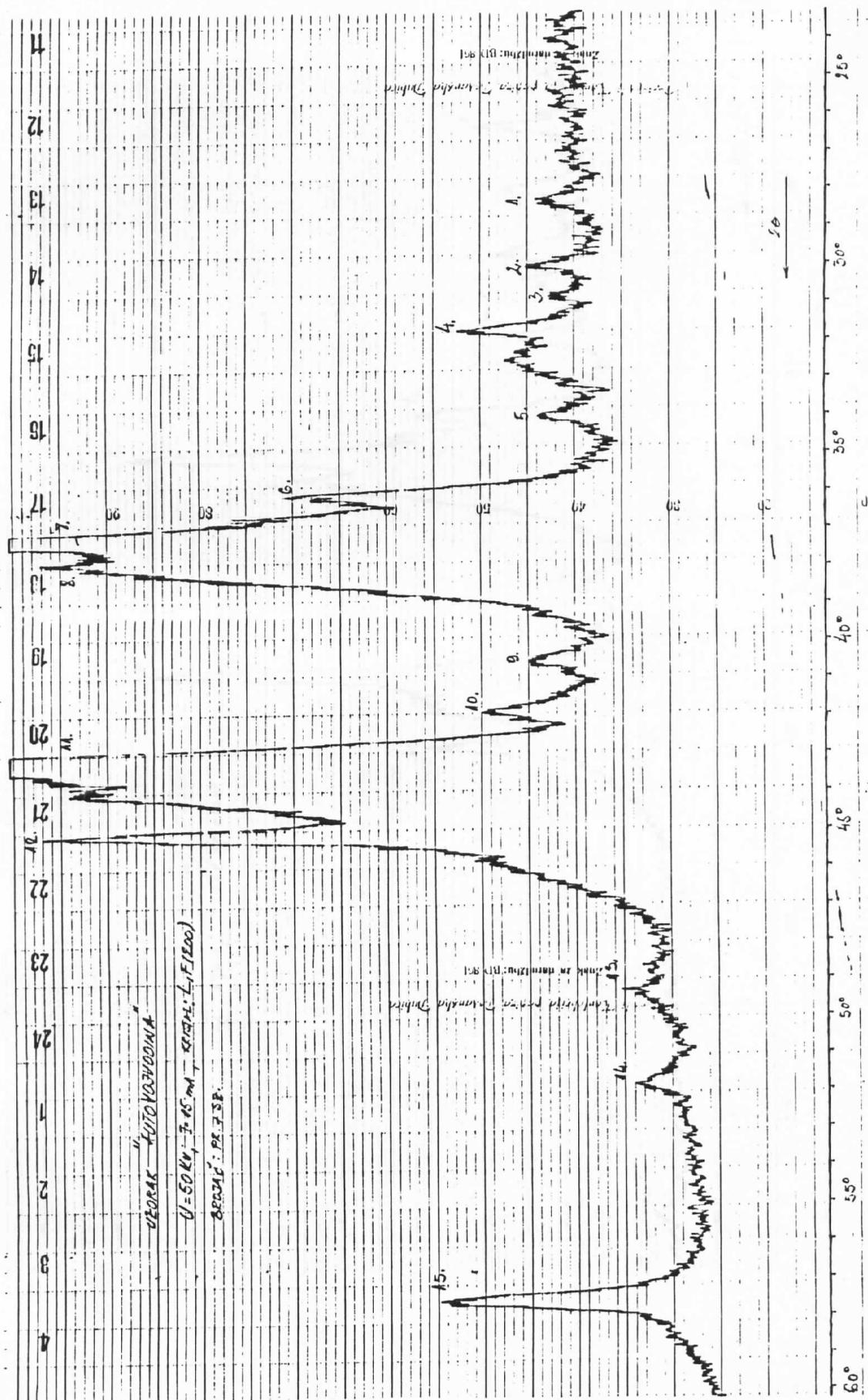
Ovaj podatak nije toliko suštinski bitan i sasvim je očekivan.

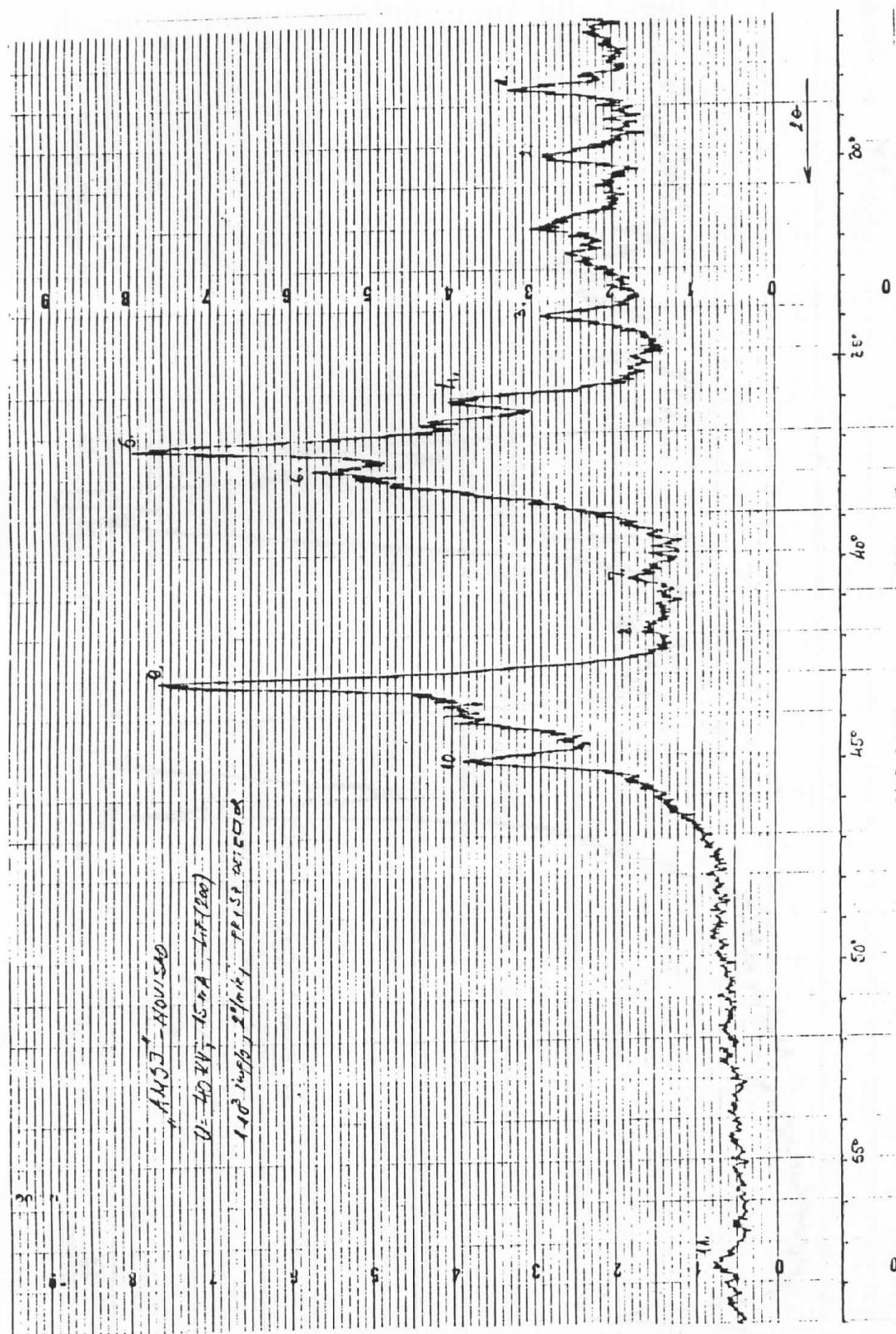
Na kraju može se zaključiti da je metoda rendgenske fluorescentne spektroskopije veoma pogodna za ovakva merenja.

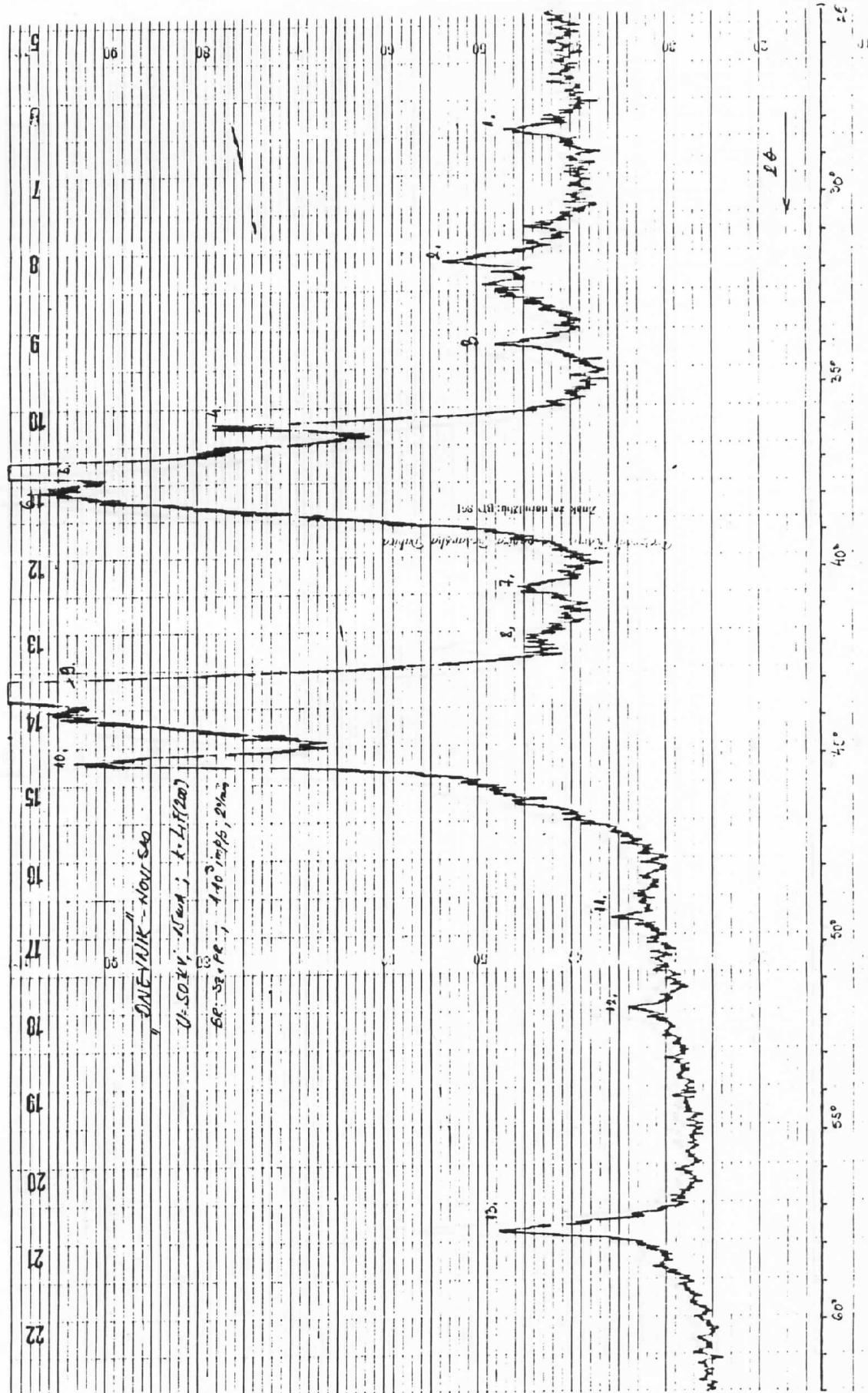
pogotovu u slučaju kada se traže brze, efikasne i pouzdane analize. Dalja istraživanja mogla bi da idu ka iznalaženju mogućnosti analize teških elemenata u zemljištu, vodama i hrani itd. odnosno svemu onome što na direktn način utiče na zagadjenje čovekove sredine i njegovo zdravlje.

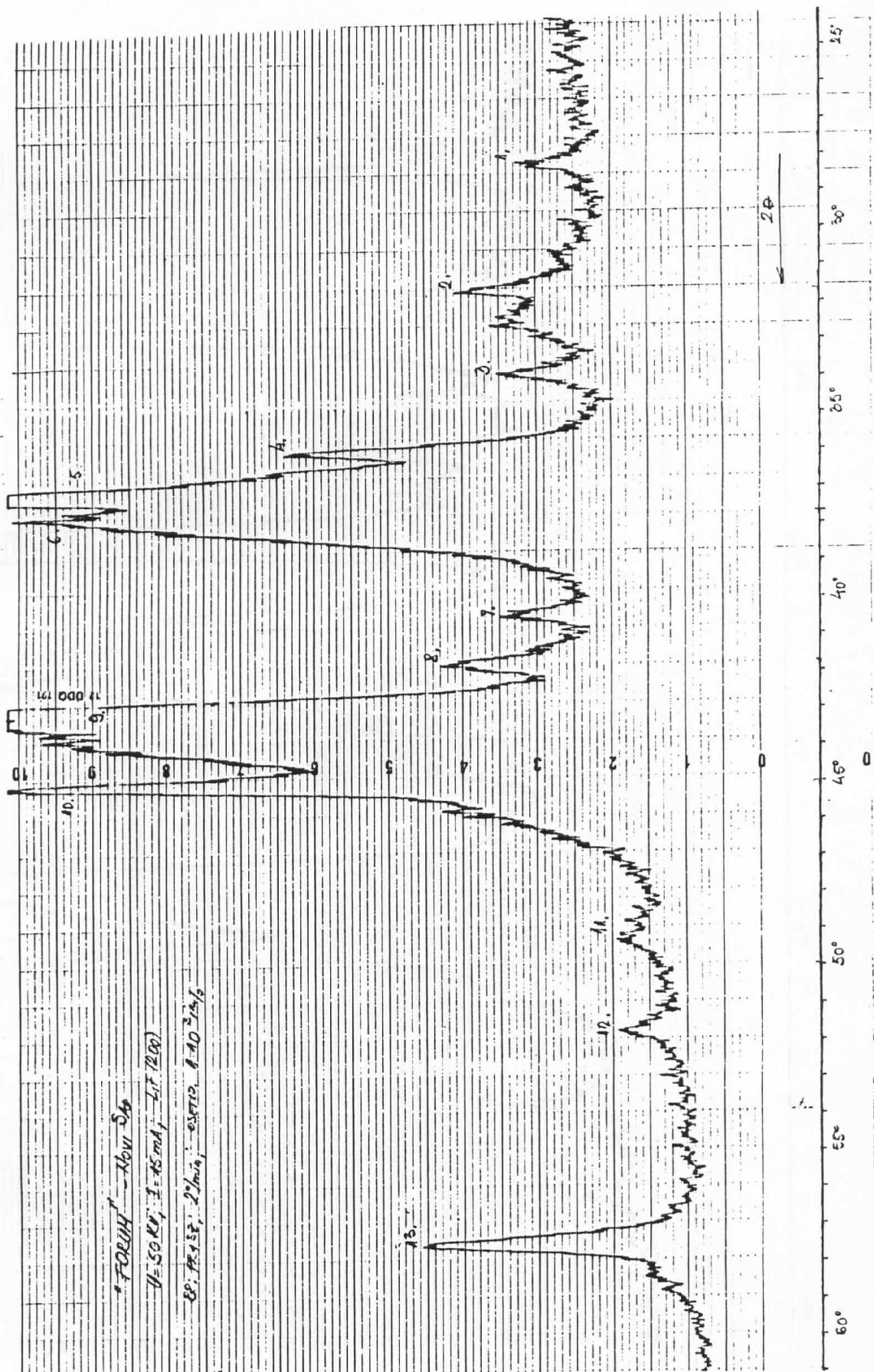
Preliminarna merenja koja su izvršena u toku 1986 godine kada se metoda počela praktično i razradjivati, a koja su objavljena u vidu rada u časopisu "UNAPREDJENJE I ZASTITA ČOVEKOVE SREDINE" pokazuju približne vrednosti izmerenih koncentracija u nekim od radnih organizacija u kojima se merenje ponovilo. Sve ovo ukazuje da se ova metoda nameće kao nužna i potrebna posebno u slučaju mogućih akidentalnih zaqadjenja kada se traže veoma brze analize.

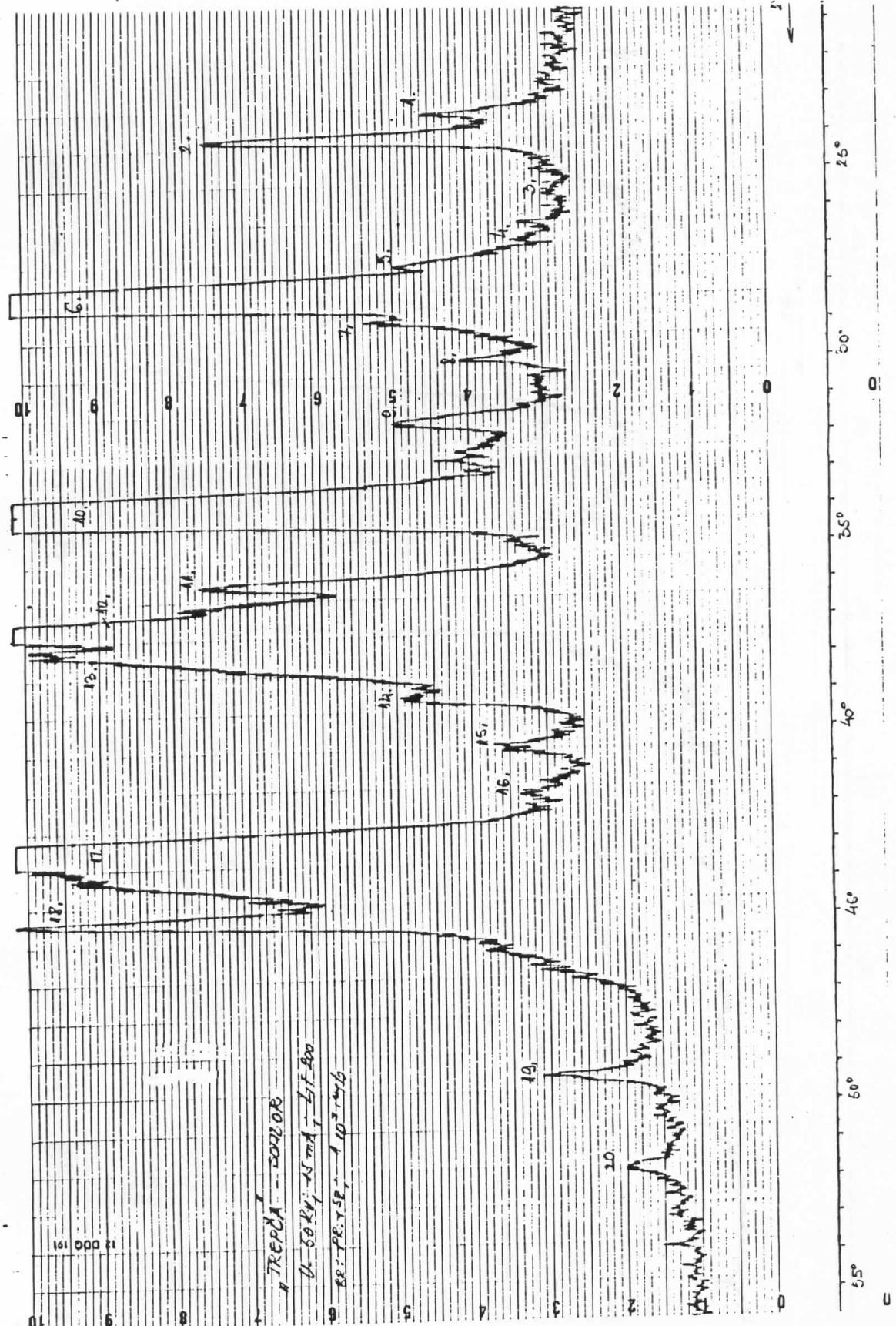
P R I L O Z I

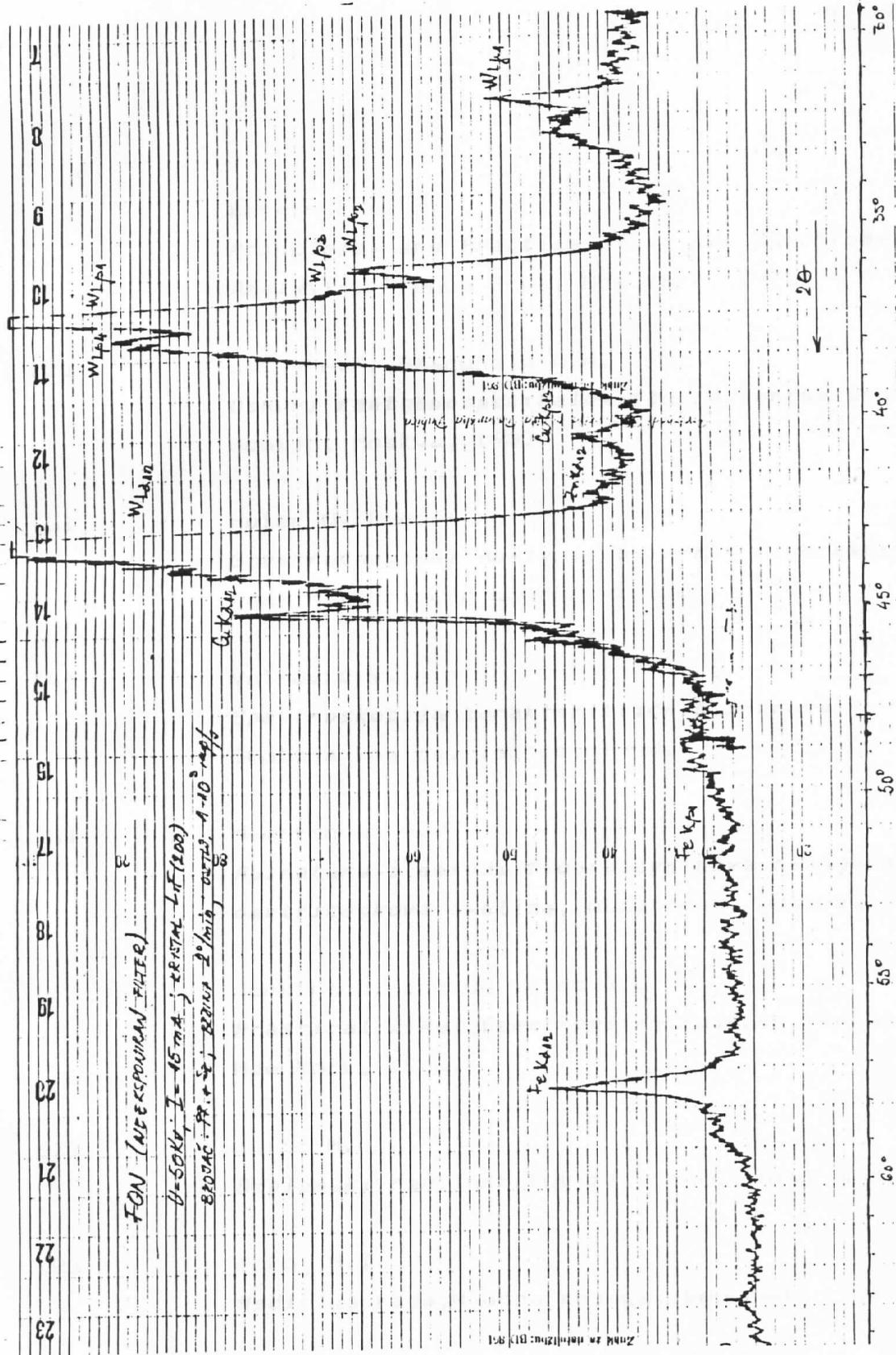












L I T E R A T U R A

- [1] Bertin E.P.
Principles and Practice of x-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Pres, New York, 1975.
- [2] Losev N.F., Smagunova A.N.
Osnovi rentgenospektralne fluorescentne analize, Hemija, Moskva, 1982.
- [3] Muler O. Rudolf
Spectrochemical Analysis by x-Ray Fluorescence, Adam Hilger, LTD London, 1972.
- [4] Valković V.
Spektroskopija karakterističnih x-zraka
Skolska knjiga, Zagreb, 1980.
- [5] Mamikonjan S.V.
Aparatura i metodi fluorescentnoga rendgenoradiometričeskova analiza, Atomizdat, Moskva, 1977.
- [6] Jenkins R. and De Vries J.L.
Practical x-Ray Spectrometry, Springer Verlag, New York, 1968.
- [7] Letić M.
Diplomski rad, Institut za fiziku, Novi Sad, 1986.
- [8] Mikov M.I.
Medicina rada, Naučna knjiga, Beograd, 1980

- [9] Dzubay T.B.
x-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1977.
- [10] West N.G.
x-Ray Fluorescence Spectrometry Applied to the Analysis of Environmental Samples, Trends Anal. Chem., Vol. 3, No.8, 1984, 199-204.
- [11] Dzubay T.B. and Stevens R.K.
Ambient Air Analysis with Dichotomous Sampler and x-Ray Fluorescence Spectrometer, Environment. Sci. Technol., Vol.9, No.7, 1975, 663-668.
- [12] Adams F.C., Billiet J.
x-Ray Absorption Correction in Aerosol Loaded Filters, x-Ray Spectrometry, Vol.5, 1976, 189-193.
- [13] Bizjak M., Lengar Z., Hudnik V.
x-Ray Fluorescence Analysis of Atmospheric Particulate Matter Collected on Membrane Filters, Vestn. Slov. Kem. Društ., 29/3/ 1982, 197-209.
- [14] Artz B.E and Chessin H.
Specimen Standards for x-Ray Spectrometric Analysis of Atmospheric Aerosols, Advances in x-ray Analysis, 17, 1974, 225-335.
- [15] Currie L.A.
Limits for Qualitative Detection and Qualitative Determination, Anal. Chem., Vol.40, No.3, 1968.
- [16] Criss J.W
Particle Size and Composition Effects in x-Ray Fluorescence Analysis of pollution Samples, Anal. Chem., Vol.48, No.1, 1976, 179-186.

- [17] Gilfrich J.V., Burkhalter P.G. and Birks L.S.
Spectrometry for Particulate Air Pollution
A Quantitative Comparasion of Techniques, Anal.
Chem., Vol. 45, No. 12, 1973, 2002-2009.
- [18] Giauque R.D., Goda L.Y. and Gerrett R.B.
x-Ray Fluorescence Analysis of ACHEX Aerosols,
Advancens Environ.Sci., Vol. 9, 1980, 147-167.
- [19] Dams R., Rahn K.A. and J.W. Winchester
Evaluation of Filters Materials and Impaction
Surfaces for Nondestructive Neutron Activation
Analysis of Aerosols, Environment.Sci.Technol.,
Vol. 6, No. 5, 1972, 441-448.
- [20] V. Valković
Spektroskopija karakterističnih x-zraka kao analitička metoda, Kem.industr., 33(5), 1984, 259-266.
- [21] Autorenkollektiv unter Federführung von Dr.rer.nat.
Helmut Ehrhardt
Röntgenfluoreszenzanalyse, VEB Deutscher Verlag,
Leipzig, 1981.
- [22] Chessin H. and E.H.McLaren
x-Ray Spectrometric Determination of Atmospheric
Aerosols, Advancens in x-Ray Analysis, 16, 1973,
165-176.
- [23] dr Varkonyi Tibor
A levego-szennyezodes
Muszaki Konyvkiado, Budapest, 1982.
- [24] dr Varkovyi Tibor-Uziczo Tibor
A levegomirseg vizsgalata
Muszaki Konyvkiado, Budapest, 1980.
- [25] dr Ivan Aničin
Beleške sa predavanja na poslediplomskih studijama iz predmeta metodi obrade podataka
Novi Sad, 1983.

[26]

B.Ribar, Z.Skrbić i M.Letić

*Određivanje koncentracije olova u vazduhu
radnih sredina metodom rendgenske fluorescentne
spektroskopije, Unapredjenje i zaštita Čoveko-
ve sredine, broj 1 i 2, (37-39), 1987.*