



UNIVERZITET U BANJOJ LUCI
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Dragana Blagojević

**KARAKTERIZACIJA RAZLIČITIH
TIPOVA BOKSITA RENDGENSKOM
FLUORESCENTNOM
SPEKTROMETRIJOM**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Banja Luka, 2019.



UNIVERSITY OF BANJA LUKA
FACULTY OF NATURAL SCIENCES
AND MATHEMATICS



Dragana Blagojević

**CHARACTERIZATION OF DIFFERENT
TYPES OF BAUXITE USING X-RAY
FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

DOCTORAL DISSERTATION

Banja Luka, 2019.

Mentor: dr Dragica Lazić, redovni profesor, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik

Naslov doktorske disertacije: Karakterizacija različitih tipova boksita rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom

Rezime: Boksit je sedimentna stijena obogaćena mineralima aluminijuma, koji se kao osnovna sirovina koristi u aluminijumskoj industriji. To je glavna ruda za proizvodnju glinice iz koje se zatim, elektrolitičkim postupkom izdvaja aluminijum. Pored minerala aluminijuma, osnovne komponente boksita čine i minerali: gvožđa, silicijuma, titana, kalcijuma i magnezijuma.

Karakterizacija boksita podrazumjeva utvrđivanje hemijskog i mineraloškog sastava, u cilju određivanja kvaliteta boksita. On se procjenjuje po silicijumovom modulu, koji se izražava procentualnim odnosom Al_2O_3 i SiO_2 . Mineraloški sastav se određuje rendgenskom difrakcijom, a hemijski sastav nizom standardnih metoda, kakve su gravimetrijska metoda, potenciometrijska titracija, atomska apsorpciona spektrometrija i UV-VIS spektrofotometrija.

U cilju što bolje karakterizacije boksita, u okviru ovog rada, određivan je sadržaj glavnih komponenti boksita Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 i gubitak žarenjem. Za njihovo određivanje korištene su navedene standardne metode, koje se koriste u svakodnevnoj praksi, a zatim i XRF tehnika, kao nestandardna metoda. Uzorci boksita sa različitih ležišta su žareni, a zatim su za mjerenje na XRF aparatu, pripremani na dva načina: metodom presovanja i metodom topljenja. Dobijeni rezultati su statistički obrađeni i upoređivani sa rezultatima dobijenim standardnim metodama, na način da su određivani F i t-test i na osnovu njihovih vrijednosti je zaključivano o preciznosti i tačnosti metode. Bolji rezultati su dobijeni kod uzoraka koji su pripremani metodom topljenja.

Ključne riječi: analiza boksita, standardne metode, XRF metoda, aluminijum-oksidi, silicijum-oksidi, gvožđe-oksidi, titan-oksidi.

Naučna oblast: Prirodne nauke

Naučno polje: Analitička hemija

Klasifikaciona oznaka (prema CERIF-u): P 300

Tip odabrane licence Kreativne zajednice: Autorstvo-nekomercijalno (CC BY-NC)

Mentor: dr Dragica Lazić, full professor, University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik

Title of the doctoral dissertation: Characterization of different types of bauxite by X-ray fluorescence spectrometry

Summary: Bauxite is a sedimentary rock enriched with aluminum minerals, which is used as a basic raw material in the aluminum industry. It is the main ore for the production of alumina, from which, by electrolytic process, aluminum is separated. In addition to the production of aluminum, it is also used for the production of non-metallic products and for the non-metallurgical application of aluminum as a refractory and abrasive material.

In addition to aluminum minerals, the basic components of bauxite are also minerals: iron, silicon, titanium, calcium and magnesium.

Characterization of bauxite implies the determination of chemical and mineralogical composition in order to determine the quality of bauxite. It is estimated by the silicon module, which is expressed by the percentage ratio Al_2O_3 and SiO_2 . The mineral composition is determined by X-ray diffraction, and the chemical composition is determined by a series of standard methods, such as gravimetric method, potentiometric titration, atomic absorption spectrometry and UV-VIS spectrophotometry.

For the purpose of better characterization of bauxite, the content of the main components of bauxite Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , and loss at ignition were determined in this work. For their determination, the standard methods are used, which are used in everyday practice, and then XRF technique, as a non-standard method. Bauxite samples from different bearings were glow-dried and then prepared for measurement on the XRF apparatus, prepared in two ways: pressing method and melting method. The obtained results were statistically processed and compared with the results obtained by the standard methods, in the manner of determining the F and t-test and based on their values, the precision and accuracy of the method was concluded. Better results were obtained in samples prepared by the melting method.

Key words: bauxite analysis, standard methods, XRF method, aluminum oxide, silicon oxide, iron oxide, titanium oxide.

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Analytical chemistry

Classification mark (according to CERIF): P 300

Creative Commons license type: CC BY-NC

U životu, čovjeku se često nameću zadaci i ciljevi koje treba ispuniti i do kojih sa teškoćom dolazi. Na tom putu ispunjenja često posrće i pada, ali i podiže se, jer je za ostvarenje najvećih uspjeha najvažnije početi ispočetka onoliko puta koliko je potrebno i ostati hrabar nakon svakog pada. Za sve što je vrijedno, treba se boriti i sama ta borba za vrijednije sutra jedno je od velikih životnih zadovoljstava. To je čak možda i važnije od ostvarenja postavljenog cilja.

Na svom putu ka ostvarenju ovog cilja, puno puta sam zastajala, bila puna sumnji i pitanja, ali nekako u pravo vrijeme (sada to vidim), pojavljivali su se ljudi, koji su otvorili vrata kada mi je bilo najpotrebnije, pomogli mi riječima i djelom.

Jedna od njih je prof. dr Dragica Lazić. Ona je mentor ovog rada, ali i mnogo više od toga. U toku godina saradnje, ona je uvijek bila pokretač, neko ko ne posustaje i uvijek ima riječi ohrabrenja. Imala sam punu slobodu da joj se obratim, kada god mi je trebalo i uvijek je pronalazila način i rješenje. Hvala.

U jednom teškom periodu, rekla bih, možda i prelomnom za moj dalji rad, važnu ulogu je imao i prof. dr Rajko Gnjato. Pokazao je razumijevanje i pružio pomoć, kada mi je bilo najpotrebnije. Ovom prilikom mu se najiskrenije zahvaljujem.

Eksperimentalni dio disertacije je rađen u laboratorijama fabrike glinice „Alumina” d.o.o., Zvornik i fabrike cementa „Lukavac” d.d., Lukavac. Zahvaljujem se kolegici, mr Gordani Ostojić, šefu centralne laboratorije fabrike glinice „Alumina”, na velikodušnoj pomoći i saradnji, laborantu Božici Petrović, kao i ostalom osoblju laboratorije, koji su pomogli pri izvođenju eksperimentalnog rada. Zahvalna sam i kolegici doc. dr Dragani Kešelj, koja je učestvovala i pomagala u svakom segmentu ovog rada. Takođe, zahvaljujem se kolegi, dipl. ing. Mugdinu Imamoviću, šefu laboratorije fabrike cementa „Lukavac” na pomoći, uloženom trudu, radu i razumijevanju.

Zahvaljujem se i svim svojim kolegama i prijateljima sa Studijskog programa hemija, na svim pruženim savjetima i podršci, koja mi je i te kako bila potrebna.

Iako na kraju, najveće hvala ipak ide mojoj porodici, ćerki, suprugu, sestrama i majci. Koračali su sa mnom i oni su srce i duša mog uspjeha. Zbog njih i za njih, sve je vrijedno!

S poštovanjem i iskrenom zahvalnošću,

vaša Dragana

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA	3
2.2. OSNOVNI PRINCIPI	5
2.2.1. Talasna dužina i energija X-zraka	5
2.2.2. Interakcija X-zraka sa materijom	6
2.2.3. Fotoelektrični efekat	9
2.2.4. Rasipanje	12
2.2.5. Kontinualni spektar	14
2.2.6. Pravila selekcije, karakteristične linije i spektar X-zraka	16
2.2.7. Značajne karakteristike XRF spektrometara	20
2.2.7.1. Analitička osjetljivost	20
2.2.7.2. Detekcija i granice određivanja	21
2.3. INSTRUMENTACIJA ZA ANALIZU FLUORESCENTNIH X-ZRAKA	24
2.3.1. Izvori X-zraka	25
2.3.2. Detektori X-zraka	28
2.3.3. XRF sa disperzijom talasne dužine (WDXRF)	34
2.3.4. XRF sa disperzijom energije (EDXRF)	37
2.4. MATRIKS EFEKTI	39
2.4.1. Tanki i debeli uzorci	39
2.4.2. Primarna i sekundarna apsorpcija, direktno povećanje i povećanje trećim elementom	41
2.5. OBRADA PODATAKA	43
2.5.1. Statističko brojanje	44
2.5.2. Kvantitativne kalibracione procedure	45
2.5.2.1. Jednoelementne metode	45
2.5.2.2. Višeelementne metode	48
2.5.3. Izvori grešaka u rendgenskoj fluorescentnoj analizi	50
2.5.4. Tehnike pripreme uzoraka za rendgensku fluorescenciju	52
2.6. PREDNOSTI I NEDOSTACI	55

2.6.1. Kvalitativna analiza.....	57
2.6.2. Pouzdanost kvantitativnih podataka.....	58
2.7. PROVJERA METODE.....	59
2.7.1. Osnovni pojmovi i definicije.....	59
2.7.2. Mjerenje: greške, preciznost i tačnost mjerenja. Disperzija rezultata mjerenja.....	62
2.7.3. Postupak sa nestandardnim metodama.....	64
2.7.3.1. Upotreba F testa za provjeru preciznosti ispitne metode.....	64
2.7.3.2. Upotreba studentovog t-testa za provjeru tačnosti ispitne metode.....	65
2.7.3.3. Provjera tačnosti ispitne metode upotrebom certifikovanog referentnog materijala.....	66
2.7.3.4. Provjera tačnosti ispitne metode referentnom metodom.....	66
2.8. BOKSITI.....	68
2.8.1. Definicije.....	68
2.8.2. Porijeklo boksitnih stijena.....	69
2.8.3. Mineraloške karakteristike boksita.....	70
2.8.4. Fizičke karakteristike boksita.....	75
2.8.5. Klasifikacija depozita boksita.....	76
2.8.6. Istorijski pregled.....	79
2.8.6.1. Svjetska proizvodnja.....	80
2.8.6.2. Upotreba boksita.....	81
2.8.7. Evaluacija depozita boksita.....	82
2.8.7.1. Prerada boksita.....	83
2.8.7.1.1. Proizvodnja glinice.....	84
2.9. ISTRAŽIVANJA O PRIMJENI XRF METODE.....	86
3. MATERIJAL I METODE RADA.....	92
3.1. MATERIJAL.....	92
3.2. METODE RADA.....	92
3.2.1. Priprema uzoraka za analizu.....	92
3.2.2.1. Razaranje uzorka topljenjem sa smjesom Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	92
3.2.2. Mineraloška karakterizacija uzoraka boksita rendgenskom difrakcijom.....	93
3.2.3. Određivanje pojedinih komponenti u uzorku standardnim metodama.....	94
3.2.3.1. Potenciometrijska metoda.....	94
3.2.3.1.1. Određivanje Al_2O_3	95

3.2.3.2. Spektrofotometrijska metoda.....	96
3.2.3.2.1. Određivanje Fe ₂ O ₃	97
3.2.3.2.2. Određivanje SiO ₂	98
3.2.3.2.3. Određivanje TiO ₂	99
3.2.3.3. Određivanje vlage na 105°C	100
3.2.3.4. Određivanje gubitka mase žarenjem na 1075°C.....	100
3.2.4. Određivanje pojedinih komponenti u uzorku rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom	102
3.2.4.1. Priprema uzoraka.....	102
3.2.4.2. Mjerenje na WDXRF spektrometru	107
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	108
4.1. MINERALOŠKA ANALIZA	109
4.1.1. Mineraloška analiza standardnih uzoraka boksita.....	109
4.1.2. Mineraloška analiza uzoraka boksita sa različitih ležišta.....	112
4.2. HEMIJSKA ANALIZA.....	114
4.2.1. Hemijska analiza uzoraka boksita sa različitih ležišta	114
4.3. XRF ANALIZA	117
4.3.1. XRF analiza uzoraka boksita pripremljenih metodom presovanja	117
4.3.1.1. Određivanje sadržaja aluminijuma	117
4.3.1.2. Određivanje sadržaja gvožđa.....	131
4.3.1.3. Određivanje sadržaja silicijuma.....	143
4.3.1.4. Određivanje sadržaja titana	155
4.3.2. XRF analiza uzoraka boksita pripremljenih metodom topljenja.....	168
4.3.2.1. Određivanje sadržaja aluminijuma	169
4.3.2.2. Određivanje sadržaja gvožđa.....	179
4.3.2.3. Određivanje sadržaja silicijuma.....	188
4.3.2.4. Određivanje sadržaja titana	198
5. ZAKLJUČAK.....	210
6. LITERATURA.....	215

1. UVOD

Boksit je sedimentna stijena obogaćena mineralima aluminijuma (gibsit, bemit i dijaspor), koji se kao osnovna sirovina koristi za dobijanje glinice iz koje se zatim, elektrolitičkim postupkom izdvaja aluminijum. Pored minerala aluminijuma, osnovne komponente boksita čine minerali: gvožđa, silicijuma, titana, kalcijuma i magnezijuma. To je glavna ruda za proizvodnju aluminijuma, nemetalnih proizvoda i za nemetaluršku primjenu aluminijuma, kao vatrostalnog i abrazivnog materijala.

Kvalitet boksita sa aspekta korišćenja u proizvodnji glinice, određuje se sadržajem Al_2O_3 i SiO_2 i definiše se tzv. silicijumovim modulom, koji predstavlja procentualni odnos Al_2O_3 i SiO_2 u boksitu. Smatra se da je prerada boksitne rude isplativa, ako boksit ne sadrži manje od 45-50 % Al_2O_3 , ne više od 20 % Fe_2O_3 i 3-5 % kombinovanog silicijum-dioksida.

Hemijski sastav boksita se obično iskazuje sadržajem Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , uz gubitak žarenjem na 1075°C . Za kompletnu karakterizaciju boksita potrebno je kombinovati nekoliko metoda ispitivanja.

S obzirom na prethodno navedeno, jasno je da je određivanje hemijskog i mineraloškog sastava boksita, od izuzetne važnosti za određivanje kvaliteta boksita i načina njihove dalje prerade.

Uvođenje nove metode, kojom bi se brzo dobile precizne i tačne informacije o sastavu boksita, bilo bi od velikog značaja u svakodnevnoj analizi boksita. Postupak analize bi se znatno skratio i metoda bi bila ekonomski isplativa.

Prije uvođenja nove, nestandardne metode, ona se mora preispitati kroz validacioni postupak, koji najmanje mora da odredi i provjeri preciznost i tačnost takve ispitne metode. Ispitivanje se provodi analizom uzoraka standardnim metodama i novom, nestandardnom metodom.

U svakodnevnom jeziku, preciznost i tačnost mjerenja su često poistovjećivani pojmovi, a stvarno imaju potpuno različita značenja. Preciznost metode može biti odlična, a da tačnost bude veoma loša.

Neposredno mjerenje, izvedeno određenom metodom ili procedurom mjerenja, predstavlja proces upoređivanja nepoznate vrijednosti mjerene veličine sa odgovarajućom kopijom standarda, čija je vrijednost poznata. Zbog nesavršenosti mjerenja u rezultatu mjerenja se pojavljuju greške. Razlika između izmjerene vrijednosti neke veličine i istinite vrijednosti predstavlja grešku mjerenja. Greške mogu biti grube, slučajne i sistematske.

Statističkom obradom rezultata mjerenja, određuje se preciznost, tačnost i tip greške mjerenja i na osnovu toga se donosi zaključak o novoj ispitnoj metodi.

Rendgenska fluorescentna spektrometrija je veoma moćna analitička tehnika za kvalitativno i kvantitativno određivanje gotovo svih elemenata prisutnih u uzorku. Ova tehnika ima izuzetno raznovrsnu primjenu u mnogim naučnim poljima, istraživanjima i kontroli kvaliteta.

XRF zračenje nastaje kada se fotoni sa dovoljno visokom energijom, emitovani iz nekog izvora X-zraka, usmjere na uzorak. U toku interakcije primarnih X-zraka sa uzorkom, dolazi do izbacivanja elektrona iz neke od unutrašnjih ljuski pri čemu nastaje praznina u jednoj ili više atomskih orbitala bližih jezgru. Atom, koji je sada u pobuđenom stanju, oslobađa višak energije, gotovo istovremeno popunjavajući nastalu prazninu elektronom iz neke više orbitale. Ovaj rearazman elektrona je praćen emisijom fluorescentnog zračenja sa talasnom dužinom karakterističnom za dati atom. Karakteristični X-zraci iz svakog elementa, omogućavaju identifikaciju elemenata.

Mjerenje spektra emitovanog karakterističnog fluorescentnog zračenja može se vršiti upotrebom spektrometara sa detekcijom dispergovanih talasnih dužina (WDXRF) ili dispergovane energije (EDXRF).

Priprema uzorka je važan faktor u konačnoj tačnosti bilo kojeg određivanja pomoću X-zraka. Pored relativno velike slučajne greške, neadekvatna priprema uzorka i rezidualna heterogenost uzorka mogu dovesti do veoma velikih sistematskih grešaka. Za tačnu analizu, ove greške moraju biti smanjene upotrebom pogodne metode pripreme uzorka. Zajednička tehnika za geološke, industrijske i biološke materijale je priprema prahova i peleta. Nekada je topljenje praškastih materijala, najpovoljnija alternativa, posebno kada su veliki efekti veličine čestica. Zasniva se na topljenju uzorka sa natrijum ili litijum tetraboratom i livenje u čvrstu perlu sa ravnom i glatkom površinom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. RENDGENSKA FLUORESCENTNA ANALIZA

Rendgenska fluorescentna spektrometrija je veoma moćna analitička tehnika za spektrometrijsko određivanje gotovo svih elemenata prisutnih u uzorku. XRF zračenje se indukuje kada se fotoni sa dovoljno visokom energijom, emitovani iz nekog izvora X-zraka, usmjere na uzorak. Ovi primarni X-zraci prolaze kroz procese interakcije sa atomima uzorka. Visoke energije fotona dovode do jonizacije elektrona unutrašnje ljuske fotoelektričnim efektom i tako nastaju praznine u unutrašnjim ljuskama (K,L,M...). Brz prelaz elektrona iz spoljašnje ljuske u ove praznine izaziva emisiju karakterističnog fluorescentnog zračenja. Karakteristični X-zraci iz svakog elementa, omogućavaju identifikaciju elemenata. Pored ovog oblika zračenja može se javiti konkurentni proces u vidu emisije Auger elektrona (Janssens, 2003).

XRF ima široku upotrebu u industrijskim, farmaceutskim, forenzičkim i naučnim istraživanjima u smislu primjene za određivanje prisustva ili odsustva elemenata, odnosno u nekim slučajevima, mjerenja koncentracije sastavnih elemenata uzorka ili kontaminanata. Fluorescentni X-zraci se, generalno, mogu mjeriti pomoću dva tipa detekcionih sistema: sa detekcijom dispergovanih talasnih dužina i sa detekcijom dispergovane energije. X-zraci se difraktuju na jednom kristalu ili višeslojnoj optici da bi se selektovao određen i veoma uzak raspon talasnih dužina (ili energija), koji odgovaraju karakterističnim X-zracima elementa koji se određuje. Na taj način je omogućena visoka specifičnost i osjetljivost pri određivanju elemenata (Chen Z. W. i sar., 2008).

Mjerenje spektra emitovanog karakterističnog fluorescentnog zračenja vrši se upotrebom spektrometara sa disperzijom talasnih dužina (WDXRF) i sa disperzijom energije (EDXRF). U WDXRF analizama, rezultat se prikazuje kao odnos intenziteta spektra karakterističnih linija prema talasnim dužinama. Talasne dužine se mjere sa Bregovim monokristalom, kao disperzivnim medijem, dok se brojanje fotona vrši sa različitim brojačima. Kod WDXRF, moguće je sekventni i simultani način detekcije. Za analizu pomoću EDXRF, za brojanje fotona se koristi čvrsti detektor, simultano ih sortira prema energiji i pohranjuje podatke u multi-kanalnu memoriju. Rezultat se prikazuje kao energija

X-zračenja, nasuprot intenzitetu spektra. Raspon elemenata koji se mogu detektovati se kreće od Be ($Z=4$) do U ($Z=92$) (Janssens, 2003).

Energija X-zraka je proporcionalna frekvenciji talasa X-zraka i obrnuto proporcionalna talasnoj dužini. Pošto je fluorescencija proces, energija fluorescentnih X-zraka će uvijek biti niža od energije primarnih X-zraka. Pored fluorescentnih X-zraka, javlja se i rasipanje primarnih X-zraka. Energije fluorescentnih i rasutih X-zraka se konvertuju (unutar detektora) u niz električnih impulsa, čije su amplitude linearno srazmjerne energiji. Elektronski multikanalni analizator mjeri amplitude impulsa, što je osnova kvalitativne analize X-zraka. Broj otkucaja na datoj energiji po jedinici vremena, predstavlja koncentraciju elementa u uzorku i osnova je za kvantitativnu analizu (Laine-Ylijoki, 2004).

Najveća odlika XRF analize ja da ova tehnika omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu skoro svih elemenata u nepoznatom uzorku. Tehnika je izuzetno raznovrsna za primjenu u mnogim naučnim poljima, istraživanjima i kontroli kvaliteta, ima nizak detekcioni limit i širok dinamički raspon koncentracija (od % do $\mu\text{g/g}$). Fizički, veličina XRF spektrometara se kreće od ručnih, prenosnih uređaja, preko laboratorijskih do ogromnih, koji zahtjevaju prostor od nekoliko m^3 . Nasuprot svih ovih atraktivnih osobina, postoje i neki nedostaci. Apsorpcioni efekti primarnog i fluorescentnog zračenja, stvoreni u analitu, rezultuju plitkim slojem od nekoliko desetina milimetara dubine, koji obezbjeđuju informacije o njegovom sastavu. Ovo zahtjeva perfektno homogen uzorak, koji se često takav javlja prirodno, ali ponekad se mora pripremiti upotrebom kiselih rastvora i prevođenjem u tečno stanje ili mljevenjem i pripremom presovanih peleta. U oba slučaja, odlika nedestruktivnosti je izgubljena. Tanki filmovi ili male količine mikrokristalnog materijala na bilo kojoj podlozi su idealni analiti, gdje je proces kvantifikacije jednostavan zbog toga što postoji linearnost između intenziteta fluorescencije i koncentracije (Janssens, 2003).

2.2. OSNOVNI PRINCIPI

2.2.1. Talasna dužina i energija X-zraka

W.C. Röntgen je 1895. godine izvodeći eksperimente sa katodnim zrakama otkrio novu vrstu zraka. S obzirom da mu njihova priroda nije bila poznata nazvao ih je X-zracima. Kao priznanje ovom naučniku ovi zraci su kasnije nazvani rendgenskim zracima. U današnjoj literaturi koriste se podjednako oba termina za pomenute zrake (Memić M., 2012).

X- zraci obuhvataju veliki dio elektromagnetnog spektra u oblasti talasnih dužina od 0,001 do ~ 100 nm. Dijele se na meke ($\lambda = 1-100$ nm) i tvrde ($\lambda < 100$ nm) X-zrake. Za analitičke svrhe koristi se samo mala oblast X-zraka sa talasnim dužinama od 1 do 20 nm, odnosno energijama od 0,6 do 124 keV. To su visoko energetske zrake, tako da je spektroskopija X-zraka bliža nuklearnim tehnikama nego klasičnoj optičkoj spektroskopiji (Todorović i sar., 1997).

Za mjerenje X-zraka se koriste četiri fizičke veličine: frekvencija (ν), talasna dužina (λ), energija (E) i intenzitet (I).

Intenzitet snopa X-zraka je definisan u fizici, u smislu energije po jedinici površine i vremena. Međutim, u spektrometrijskoj analizi X-zraka, intenziteti su gotovo uvijek izraženi kao "counts" po jedinici vremena, a to je broj fotona X-zraka po jedinici površine i vremena. Jedinica površine je obično, korisna površina detektora i kako je konstanta za sva mjerenja u grupi, nije uključena u jedinicu. Jedinica vremena je obično sekunda. Često se koriste oznake *R* ili *I* za intenzitet izražen u "counts" po sekundi ili minuti (Bertin, 1970).

Energije fotona X-zraka su istog reda veličine kao vezujući nivoi elektrona unutrašnje ljuske (K, L, M...nivoi) i mogu biti upotrijebljeni za pobuđivanje i/ili ispitivanje ovih atomskih nivoa. Talasna dužina λ , bilo kojeg fotona X-zraka je inverzno povezana sa njegovom energijom E, tj., λ (nm) = 1,24 / E (keV), gdje je 1 eV kinetička energija elektrona koji je ubrzan razlikom napona od 1V (1 eV = 1,602 · 10⁻¹⁹ J). Prema tome, raspon energije X-zraka počinje od oko 100 eV i nastavlja se prema višim energijama. Analize metodom X-zraka najčešće koriste zračenja od 1 do 50 keV (1-0,02 nm) (Janssens, 2003).

X-zraci se mogu definisati kao elektromagnetno zračenje proizvedeno usporavanjem elektrona visoke energije i/ili elektronskim prelazima u unutrašnjim orbitalama atoma. X-zraci pokazuju dualnu prirodu. Korpuskularna priroda uključuje fotoelektričnu apsorpciju, inkohherentno rasipanje, jonizaciju gasa i scintilacionu proizvodnju. Talasna priroda uključuje brzinu, refleksiju, refrakciju, difrakciju, polarizaciju i koherentno rasipanje. Kada elektromagnetno zračenje pokazuje korpuskularni aspekt dualne prirode, individualne čestice se nazivaju *fotoni* ili *kvanti* (Bertin, 1975).

2.2.2. Interakcija X-zraka sa materijom

Upotreba primarnih X-zraka, usmjerenih da pobude fluorescentno zračenje iz uzorka, prvi put je predložena 1928. godine (Glocker i Schreiber, 1928).

U toku interakcije primarnih X-zraka sa uzorkom, dolazi do izbacivanja elektrona iz neke od unutrašnjih ljuski (K, L, M), pri čemu nastaje praznina (elektronska rupa) u jednoj ili više atomskih orbitala bližih jezgru. Atom, koji je sada u pobuđenom stanju, oslobađa višak energije, gotovo istovremeno popunjavajući nastalu prazninu elektronom iz neke više orbitale. Ovaj rearazman elektrona je praćen emisijom X-zraka sa talasnom dužinom karakterističnom za dati atom. Svaki karakteristični zrak se definiše slovima K, L ili M, koja označavaju ljusku u kojoj je nastala praznina i subskriptima α i β koji označavaju ljuske iz kojih dolazi elektron koji popunjava prazninu i emituje X-zrake. Kako postoji ograničen broj prelaza između unutrašnjih ljuski atoma, pa prema tome i relativno nekoliko linija X-zraka, X-zraci za specifične elemente su dobro definisani. Tako, K-linije imaju najkraće talasne dužine, a samim tim i najvišu energiju, L-linije imaju duže talasne dužine i nižu energiju, a M-linije imaju veoma duge talase i još nižu energiju (EPA 1996, EPA 1998, Skoog 1992).

Osim emisije X-zraka, energija može biti oslobođena i u vidu elektrona. Ovaj proces je poznat kao prelaz manjeg zračenja, interna konverzija ili *Auger efekat*, a elektron kao *Auger elektron*. Energija fotona X-zraka ili Auger elektrona je karakteristična za emitujuć element. Auger efekat je češći kod elemenata sa niskim rednim brojem, jer su elektroni labavije vezani i karakteristični fotoni se lakše apsorbuju. Jedna od posljedica Augerovog efekta je ta da linije u datoj seriji nisu tako intenzivne kako bi se pretpostavilo na osnovu broja praznina stvorenih u orbitalama. Fluorescentni prinos, ω_K je broj fotona svih linija u

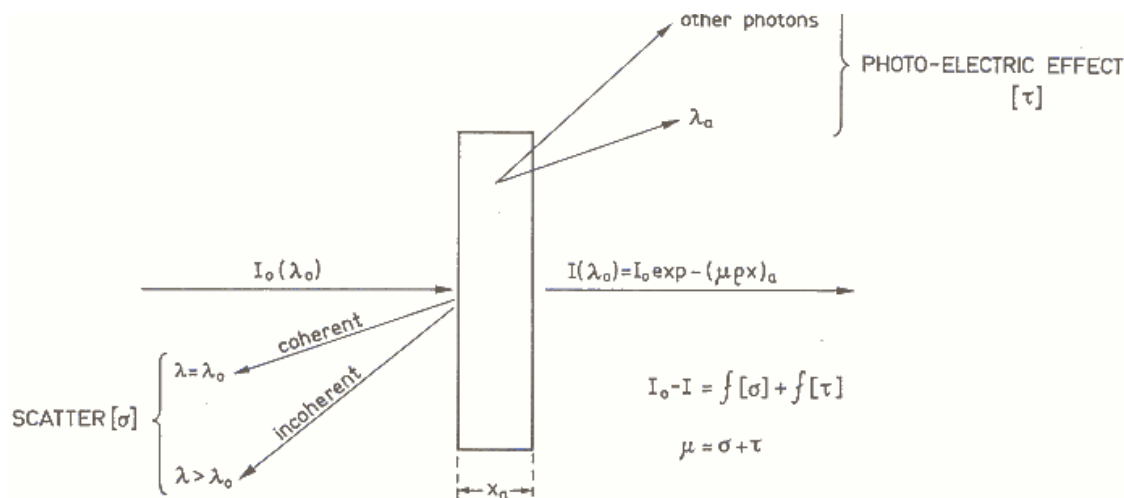
K-seriji koji su emitovani u jedinici vremena, podijeljen brojem praznina K-ljuske formiranih tokom istog vremena:

$$\omega_K = \frac{\sum(n_K)_i}{N_K} \quad (1)$$

Na sličan način su definisani fluorescentni prinosi za L i M –ljusku. Auger prinos se definiše kao $1-\omega$. Kada ne bi bilo Augerovog efekta, ω bi uvijek bilo 1. Fluorescentni prinos je glavno ograničenje za osjetljivost, naročito za elemente niskog atomskog broja. To je vjerovatnoća da će popunjavanje praznina u određenoj ljusci rezultovati emisijom karakterističnog fotona X-zraka u serijama povezanim sa tom ljuskom, bez obzira na to da li praznina potiče od primarne ili sekundarne pobude.

Druga posljedica Augerovog efekta je proizvodnja duplo jonizovanih atoma, sa prazninama u dvije unutrašnje orbitale. Npr. ako se pretpostavi da je praznina u K-ljusci nastala primarnim X-zracima, da je jedan elektron L-ljuske pao u tu prazninu, stvarajući K_α foton i da ovaj foton prolazi Auger apsorpciju sa dosljednim izbacivanjem drugog L elektrona. Rezultat je atom sa LL stanjem, koji je sa dvije L praznine, jedna kreirana $L \rightarrow K$ prelazom elektrona, a druga isključenjem Auger elektrona. Ako jedan M-elektron padne u jednu od L praznina i emituje se jedan foton L-serije, atom je ostao u LM stanju. Duplo jonizovani atomi mogu takođe biti proizvedeni bez Augerovog efekta ako pobudni elektroni (primarna pobuda) ili fotoni X-zraka (sekundarna pobuda) izbace više od jednog elektrona orbitale u atomu. Elektronski prelazi u takvim, dvostruko jonizovanim atomima, rezultuju emisijom linija koje imaju talasne dužine malo drugačije od onih emitovanih iz atoma sa jednostrukim nabojem. Takve linije su poznate kao *satelitske linije* ili *nedijagramske linije* (Bertin, 1970).

Kada snop X-zraka prođe kroz materiju, neki fotoni će biti apsorbovani unutar materije ili rasuti daleko od originalne putanje (Slika 1.).



Slika 1. Interakcija fotona X-zraka sa materijom (Jenkins, 2000)

Intenzitet I_0 , snopa X- zraka koji prolazi kroz sloj debljine d i gustine ρ se smanji na intenzitet I , prema dobro poznatom Lambert-Birovom (Lambert-Beer) zakonu:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu\rho d} \quad (2)$$

Broj fotona (intenzitet) se smanji, ali njihova energija ostaje, generalno, nepromjenjena. Termin μ se naziva *maseni apsorpcioni koeficijent* i ima dimenzije $[\text{cm}^2/\text{g}]$. Proizvod $\mu_L = \mu \cdot \rho$, naziva se *linearni apsorpcioni koeficijent* i izražava se u $[\text{cm}^{-1}]$. $\mu(E)$ se ponekada takođe naziva ukupni poprečni presjek za apsorpciju X-zraka, energije E (Janssens, 2003).

Maseni apsorpcioni koeficijent je osobina svake supstance, nezavisna od agregatnog stanja u kojem se nalazi. Za istu supstancu, različit je za svaku talasnu dužinu. To je funkcija jedino talasne dužine i atomskog broja. Vrijednosti ovog koeficijenta za različite supstance su direktno uporedive i za jedinjenja, rastvore ili smjese se lako računaju iz vrijednosti za njihove konstituente. Za određeni element Z , maseni apsorpcioni koeficijent treba da se povećava sa talasnom dužinom, jer, kako talasna dužina postaje duža, X-zranci imaju manje energije i manju moć prodiranja. Na određenoj talasnoj dužini, maseni apsorpcioni koeficijent treba da raste sa Z , jer što je teži element, veća je njegova moć zaustavljanja (Bertin, 1970).

Maseni apsorpcioni koeficijent $\mu(M)$ složenog matriksa M , koji se sastoji od smjese nekoliko hemijskih elemenata može se izračunati iz masenog apsorpcionog koeficijenta za n konstitutivnih elemenata:

$$\mu (M) = \sum_{i=1}^n \omega_i \mu_i \quad (3)$$

gdje je μ_i -maseni apsorpcioni koeficijent za i -ti čisti element i ω_i njegov maseni udio u posmatranom uzorku. Ovo se zove *pravilo smjese*.

Maseni apsorpcioni koeficijent (μ) igra veoma važnu ulogu u kvantitativnoj XRF analizi. Oba zračenja, pobudno primarno zračenje i fluorescentno zračenje se apsorbuju u uzorku. Da bi se povezao posmatrani fluorescentni intenzitet sa koncentracijom, ovo apsorbovanje se mora uzeti u obzir.

Kao što se vidi sa Slike 1., apsorpcija zračenja u materiji je kumulativni efekat nekoliko tipova interakcionih procesa između fotona i materije, koji se mogu paralelno dešavati. Prema tome, maseni apsorpcioni koeficijent μ_i , elementa i , može se izraziti kao:

$$\mu_i = \tau_i + \sigma_i \quad (4)$$

τ_i –poprečni presjek za fotoelektričnu jonizaciju

σ_i - poprečni presjek za rasipajuće interakcije

Navedeni presjeci su zavisni od energije (ili talasne dužine). Osim na apsorpcionim bridovima, μ je manje ili više proporcionalno $Z^4 \lambda^3$ (Janssens, 2003).

U spektroskopiji X-zraka, kao i u klasičnoj optičkoj spektroskopiji može se mjeriti emisija, apsorpcija, rasipanje, fluorescencija i difrakcija X-zraka. Na osnovu ovih mjerenja dobijaju se korisne informacije o uzorku. Mjerenjem talasne dužine karakterističnog X-zračenja, može se odrediti kvalitativan sastav uzorka. Intenzitet zračenja na datoj talasnoj dužini zavisi od koncentracije elementa i to čini osnovu kvantitativne analize (Todorović i sar., 1997).

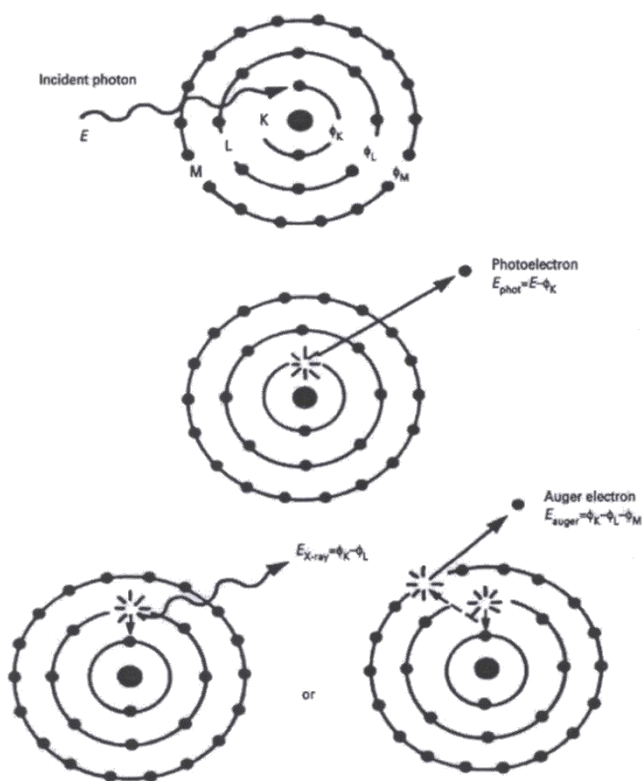
2.2.3. Fotoelektrični efekat

U fotoelektričnom apsorpcionom procesu (Slika 2.), foton se kompletno apsorbuje od strane atoma i izbacuje se elektron iz unutrašnje ljuske (Janssens, 2003). Kod "lakih" atoma, kao što su hrom, arsen, kadmijum, izbacuje se elektron iz K-ljuske. Kod "teških" atoma, kao što su olovo, živa ili uranijum, uklanja se jedan elektron iz L-ljuske (EPA, 1998). Dio fotona se iskoristi da bi se prevazišla energija vezivanja elektrona, a ostatak se prevede u oblik kinetičke energije. Kako se nakon interakcije formirala praznina u jednoj

od unutrašnjih ljuski, atom (ustvari, to je sada jon) je ostao u visoko pobuđenom stanju. Atom će se gotovo momentalno vratiti u stabilniju elektronsku konfiguraciju emitovanjem Auger elektrona ili karakterističnog fotona X-zraka. Ovaj drugi proces se zove fluorescentno X-zračenje (Janssens, 2003). Praznina koja je stvorena od elektrona koji je izbačen, popunjava se elektronom iz više spoljašnje ljuske. Prilikom padanja na niži nivo energije, elektron odaje energiju u obliku X-zraka (EPA, 1998). Kako je već navedeno, odnos broja emitovanih karakterističnih X-zraka i ukupnog broja praznina u određenim atomskim orbitalama, koji su doveli do toga, zove se *fluorescentni prinos* za tu ljusku (ω_K).

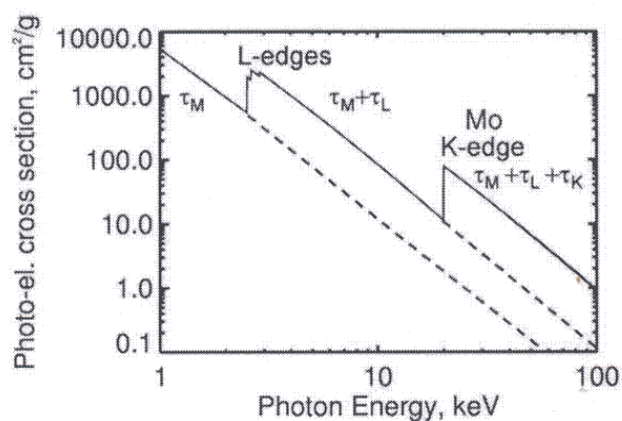
Fotoelektrična apsorpcija se može pojaviti jedino, ako je energija fotona (E), jednaka ili viša od energije vezivanja (ϕ) elektrona. Kako se fotoelektrična apsorpcija može pojaviti na svakom od (pobudljivih) energetskih nivoa atoma, ukupni fotoelektrični presjek τ_i je zbir specifičnih doprinosa (pod) ljuske:

$$\tau_i = \tau_{i,K} + \tau_{i,L} + \tau_{i,M} + \dots = \tau_{i,K} + (\tau_{i,L1} + \tau_{i,L2} + \tau_{i,L3}) + (\tau_{i,M1} + \dots + \tau_{i,M5}) + \dots \quad (5)$$



Slika 2. Fotoelektrična jonizacija praćena emisijom karakterističnih X-zraka ili emisijom Auger elektrona (Janssens, 2003)

Na Slici 3. je prikazana promjena τ_{M_0} sa energijom. Pri visokoj energiji, npr. 50 keV, vjerovatnoća za izbacivanje K-elektrona je prilično niska, a za izbacivanje L_3 -elektrona je još niža. Kako se energija fotona X-zraka smanjuje, poprečni presjek raste, tj. stvara se više praznina. Pri energiji vezivanja $\phi_K=19,99$ keV postoji naglo smanjenje u poprečnom presjeku zato što X-zraci sa nižom energijom više ne mogu izbaciti elektrone iz K-ljuske. Međutim, ovi fotoni nastavljaju interakciju sa (još slabije vezanim) elektronima u L i M ljuskama. Diskontinuiteti u fotoelektričnom poprečnom presjeku se nazivaju *apsorpcioni bridovi*. Odnos poprečnog presjeka odmah iznad i ispod apsorpcionog brida se naziva *odnos skoka*, (r). Pošto je fluorescencija X-zraka rezultat selektivne apsorpcije zračenja, praćene spontanom emisijom, potreban je efikasan proces apsorpcije. Zato se pomoću XRF, element može odrediti sa visokom osjetljivošću, kada pobudno zračenje ima maksimalni intenzitet pri energiji odmah iznad apsorpcionog brida tog elementa.



Slika 3. Promjena τ_{M_0} kao funkcija energije fotona X-zraka (Janssens, 2003)

Apsorpcioni spektar nekog elementa pokazuje dobro definisane apsorpcione pikove. Talasna dužina u piku je karakteristična za dati element i ne zavisi od njegovog hemijskog stanja. Karakteristika ovih apsorpcionih spektara je pojava apsorpcionih bridova odmah iza talasnih dužina gdje se dešava apsorpcioni maksimum.

Apsorpcija X-zračenja se dešava kada kvant energije može da izbaci unutrašnji elektron i kao posljedica toga stvara se ekscitovani jon i fotoelektron. U ovom procesu ukupna energija apsorbovanog kvanta $h\nu$, podijeljena je na kinetičku energiju fotoelektrona i potencijalnu energiju ekscitovanog jona. Najveća vjerovatnoća za apsorpciju postoji onda kada je kvant energije X-zračenja upravo jednak energiji dovoljnoj da se unutrašnji

elektron podigne na posljednji nivo atoma, tj. da se kinetička energija izbačenog elektrona (fotoelektrona) približava nuli.

Da bi se atom doveo u stanje da može emitovati fluorescentne X-zrake, intenzitet energije zračenja, odnosno radni napon mora biti dovoljno velik da granična vrijednost λ_0 , bude kraća od apsorpcionog brida elementa čiji se spektar očekuje. Vrijednost radnog napona definisana je Hunt-ovim zakonom:

$$V \cdot e \geq \frac{h \cdot c}{\lambda_0} \quad (6)$$

Talasne dužine fluorescentnih linija uvijek su nešto veće od onih koje odgovaraju apsorpcionom bridu. Razlika postoji zato što je za apsorpciju potrebno potpuno uklanjanje elektrona (jonizacija) dok se kod fluorescencije dešava samo prelaz sa višeg na niži nivo unutar atoma (Memić, 2012).

Generalno, apsorpcioni koeficijent X-zraka jednog elementa je njegova "snaga zaustavljanja" X-zraka i opada sa talasnom dužinom X-zraka. To je i očekivano, jer što je kraća talasna dužina, veća je energija i snaga prodiranja. Međutim, postoje nagli prekidi (diskontinuiteti) na krivama i to su apsorpcioni bridovi koji su značajni u sekundarnoj pobudi. Maksimalna talasna dužina (minimalna energija fotona), koja može izbaciti elektron iz datog nivoa atoma, određenog elementa je poznata kao apsorpcioni brid tog nivoa, tog elementa. Svaki element ima onoliko apsorpcionih bridova, koliko ima pobudnih potencijala: jedan K, tri L, pet M, sedam N itd. (Bertin, 1970).

2.2.4. Rasipanje

Kada uski snop X-zračenja prolazi kroz tanki sloj neke supstance njegov intenzitet se smanjuje zbog apsorpcije ili rasipanja tog zračenja. Efekat rasipanja je mali i uglavnom se može zanemariti za ona područja talasnih dužina gdje se dešava primjetna apsorpcija (Memić, 2012).

Rasipanje je interakcija između zračenja i materije, koja uzrokuje promjenu pravca fotona. Ako je energija fotona ista prije i nakon rasipanja, proces se naziva elastično ili Rajlijevo (Rayleigh) rasipanje. Elastično rasipanje se odvija između fotona i vezanih elektrona i čini osnovu difrakcije X-zraka. Ako foton izgubi dio svoje energije, proces se naziva

neelastično ili Komptonovo (Compton) rasipanje. Prema tome, ukupni poprečni presjek za rasipanje σ_i , može se napisati kao zbir dvije komponente:

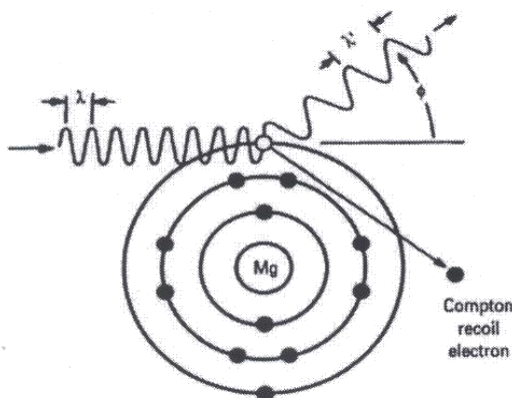
$$\sigma_i = \sigma_{R,i} + \sigma_{C,i} \quad (7)$$

gdje $\sigma_{R,i}$ i $\sigma_{C,i}$, respektivno, označavaju poprečni presjek za Rajlijevo i Komptonovo rasipanje nekog elementa i .

Komptonovo rasipanje se javlja kada fotoni X-zraka reaguju sa slabo vezanim elektronima. Nakon neelastičnog rasipanja iznad ugla (ϕ), foton (Slika 4.) sa početnom energijom (E) će imati manju energiju (E'), datu Komptonovom jednačinom:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} (1 - \cos \phi)} \quad (8)$$

gdje je m_0 -ostatak mase elektrona.

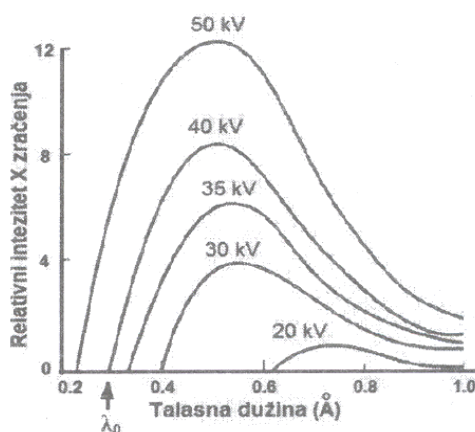


Slika 4. Komptonovo rasipanje fotona X-zraka (Janssens, 2003)

Pozadina je uglavnom rasuto primarno zračenje i koherentno i nekoherentno rasute linije mete komplikuju spektar i povećavaju mogućnost ometanja spektralnih linija. Međutim, difrakcija, oblik koherentnog rasipanja je osnova za disperziju kristalima. U spektrometru X-zraka, kristal analizator disperguje sekundarni karakteristični snop X-zraka, tako da svaka talasna dužina može biti mjerena individualno (Bertin, 1970).

2.2.5. Kontinualni spektar

Nastajanje. Kontinualni spektar, također je poznat kao bijeli spektar, kontinuum i bremsstrahlung (njemački: bremsstrahlung-zakočno zračenje) (Bertin, 1970). Oslobađa se prilikom iznenadnog usporavanja primarnih elektrona, kao rezultat njihove interakcije sa elektronima rešetke atoma u meti (Janssens, 2003). Elektroni sa zagrijane katode ubrzavaju se prema anodi uz potencijal veći od 100 kV. Sudarom elektrona i atoma anode, dio energije elektrona se prevede u X-zračenje, a intenzitet pojedine talasne dužine zavisi od napona ubrzavanja elektrona. Prilikom sudara, elektroni se usporavaju i nastaju fotoni X-zračenja. Energija fotona jednaka je razlici kinetičke energije elektrona prije i poslije sudara. Pošto se elektroni usporavaju u seriji sudara, to se i gubitak energije razlikuje od sudara do sudara što ima za posljedicu da fotoni X-zračenja imaju kontinualnu energiju u ograničenom području. Kao rezultat takve interakcije dobije se kontinualni spektar. Predstavljen je na Slici 5., kao odnos intenziteta i talasne dužine rendgenskih zraka koji se dobijaju pri različitim ubrzavajućim naponima. Brojevi iznad krivih pokazuju napon ubrzanja. Intenzitet je nula do neke granične λ_0 , zatim naglo raste do maksimalne vrijednosti, a nakon toga opada bez oštre granice za maksimalne talasne dužine. Porastom napona, intenziteti svih talasnih dužina se povećavaju, a granična λ_0 i položaj maksimalnih intenziteta pomiče se ka kraćim talasnim dužinama (Memić, 2012).



Slika 5. Kontinualni spektar X-zračenja dobijen iz rendgenske cijevi sa metom od volframa (Memić, 2012)

β -zruci, unutrašnja konverzija, Komptonovo rasipanje i Auger elektroni, svi proizvode kontinualne X-zrake, ali tube X-zraka su glavni izvor. Kontinuum ne može biti stvoren sekundarnom pobudom (Bertin, 1970).

Granična talasna dužina. Kontinualni spektar određen je minimalnom (graničnom) talasnom dužinom, koja se nalazi kod kratkih talasnih dužina i koja zavisi od napona ubrzanja elektrona, a ne zavisi od vrste materijala (Memić, 2012). Najkraća talasna dužina λ_{\min} , emituje se ako se elektron usporava do brzine nula u jednom koraku, dajući svu svoju energiju kao foton X-zraka. Jednačina $\lambda = 12,400/V$ je Duan-Huntov (Duane-Hunt) zakon. On omogućava računanje granice kratke talasne dužine λ_{\min} za jednu tubu X-zraka, koja radi na bilo kojem određenom potencijalu V i minimalnog potencijala na kojoj tuba mora da radi da proizvede određenu talasnu dužinu. Većina elektrona daje energiju, ne u jednom koraku, već u brojnim nejednakim dijelovima ΔV , a svaki rezultuje fotonom X-zraka, talasne dužine $12,400/\Delta V$. Neto efekat velikog broja elektrona koji se podvrgavaju takvom, postepenom usporavanju je kontinualna traka talasnih dužina $> \lambda_{\min}$ (Bertin, 1970).

Priroda. Kontinualni spektar, karakterišu četiri karakteristike: 1) kontinualni obim talasnih dužina (analogno bijelom svijetlu), 2) oštra granica kratke talasne dužine λ_{\min} , 3) rast do maksimalnog intenziteta λ_{\max} , 4) postepeni pad prema dužim talasnim dužinama. λ_{\max} se javlja kod $\sim 1,5 \lambda_{\min}$ i za praktične svrhe, može se smatrati *efektivnom talasnom dužinom* kontinuuma, a to je talasna dužina koja u suštini ima istu apsorpciju u datom apsorberu, kao i kontinuum (Bertin, 1970).

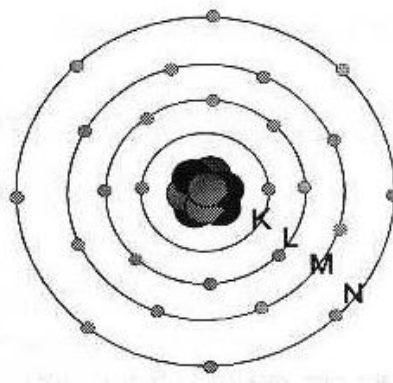
Kontinuum takođe ima dvije manje istaknute karakteristike (Gilfrich i Birks, 1968): drugi maksimalni intenzitet i nagli diskontinuitet. Drugi maksimalni intenzitet je vrlo slabo definisan u poređenju sa λ_{\max} , pojavljuje se pri talasnim dužinama većim od λ_{\max} i različit je za svaki element mete. Fenomen je nepoznatog porijekla i nezavisan je od primijenjenog potencijala. Nagli diskontinuitet se pojavljuje na talasnoj dužini apsorpcionog brida elementa mete. Intenzitet se povećava za faktor 2,5 na strani diskontinuiteta dugih talasnih dužina.

Intenzitet linija. Relativni intenziteti linija zavise od relativne vjerovatnoće njihovih elektronskih prelaza. Npr. u K-seriji, relativni intenziteti $K_{\alpha 1}(100) > K_{\alpha 2}(50) > K_{\beta 1}(15) > K_{\beta 2}(5)$

su proporcionalni relativnim vjerovatnoćama prelaza elektrona u K-ljusku iz $L_{III} > L_{II} > M_{III} > N_{III}$. Ove vjerovatnoće se mijenjaju sa Z . Npr. $K_{\alpha} : K_{\beta}$ odnos intenziteta je 25:1 za 13-Al, 5:1 za 29-Cu i 3:1 za 50-Sn. Ovo je zbog toga što K_{β} potiče iz prelaza $M \rightarrow K$ i M-ljuska nije popunjena u lakim elementima. L-linije se ne pojavljuju kod lakih elemenata iz istog razloga. Generalno, u istoj spektralnoj regiji, K_{α} -linije prvog reda su sedam do deset puta intenzivnije od $L_{\alpha 1}$ -linija prvog reda, pobuđenih pod istim uslovima iz elemenata koji imaju istu koncentraciju (Bertin, 1970).

2.2.6. Pravila selekcije, karakteristične linije i spektar X-zraka

Prema Borovom modelu, atom se sastoji od jezgra u kojem se nalaze protoni i neutroni. Elektroni se nalaze u orbitalama oko jezgra na različitim energetske nivoima (Slika 6.). Iako ovaj model nije baš tačan, zadovoljavajući je za objašnjenje većine principa u rendgenskoj fluorescentnoj analizi. Za nenaelektrisan atom, broj elektrona jednak je broju protona. Svaka od "orbitala" ili "ljuski" sadrži određeni broj elektrona. Ljuske najbliže jezgru se popune prve i pune se od unutrašnje prema spoljašnjim ljuskama.



Slika 6. Borov model atoma (EPA, 1998).

Karakteristični fotoni X-zraka se proizvode nakon izbacivanja elektrona iz unutrašnje orbitale pobuđenog atoma i naknadnim prelazom elektrona atomske orbitale iz stanja sa visokom u stanje sa niskom energijom. Svaki element prisutan u uzorku će proizvoditi seriju karakterističnih linija koje čine polihromatski snop karakterističnog i rasutog zračenja koji dolazi od uzorka. Sistematsko (IUPAC) ime linije X-zraka, koja proizilazi iz praznine u K-ljusci atoma, koja se popunjava elektronom, koji je prvobitno pripadao L_3 – ljusci tog atoma je K- L_3 prelaz. Međutim, ovaj prelaz se obično naziva $K_{\alpha 1}$ – linija

(nesistematska ili Siegbahn-ova nomenklatura). U Tabeli 1. je data lista niza linija X-zraka i njihova odgovarajuća imena po IUPAC-u i Siegbahn-u.

Tabela 1. Glavne linije X-zraka (IUPAC i Siegbahn) i njihovi približni intenziteti u odnosu na glavne linije u svakoj podljusci

Seriya	Ime po IUPAC-u	Ime po Siegbahn-u	Relativni intenzitet
K-linije	K-L ₃	K _{α1}	100
	K-L ₂	K _{α2}	~50
	K-M ₃	K _{βt}	~17
	K-M ₂	K _{β3}	~8
L ₃ - linije	L ₃ -M ₅	L _{α1}	100
	L ₃ -M ₄	L _{α2}	~10
	L ₃ -N _{5,4}	L _{β2,15}	~25
	L ₃ -M ₁	L ₁	~5
	M ₃ -N ₁	L _{β6}	~1
L ₂ -linije	L ₂ -M ₄	L _{βt}	100
	L ₂ -N ₄	L _{γ1}	~20
	L ₂ -M ₁	L _η	~3
	L ₂ -O ₁	L _{γ6}	~3
L ₁ -linije	L ₁ -M ₃	L _{β3}	100
	L ₁ -M ₂	L _{β4}	~70
	L ₁ -N ₃	L _{γ3}	~30
	L ₁ -N ₂	L _{γ2}	~30
M-linije	M ₅ -N ₇	M _{α1}	
	M ₅ -N ₆	M _{α2}	
	M ₅ -N ₆	M _β	

Mozli (Moseley) je prvi ustanovio vezu između talasne dužine (λ) karakterističnog fotona X-zraka i atomskog broja (Z) pobuđenog elementa:

$$1/\lambda = K(Z-s)^2 \quad (9)$$

gdje su:

Z -atomski broj, K i s –konstante.

Zaštitna konstanta- s ima vrijednost blizu jedan. K ima različitu vrijednost za svaku razmatranu seriju linija (npr. K_α-linije, L_α-linije, Tabela 1.). Svaki jedinstven atom ima brojne dostupne elektrone koji mogu da učestvuju u prenosu i pošto su milioni atoma

obično uključeni u pobudu date probe, uzimaju se svi mogući putevi deekscitacije. Ovi putevi deekscitacije mogu biti definisani jednostavnim skupom pravila selekcije.

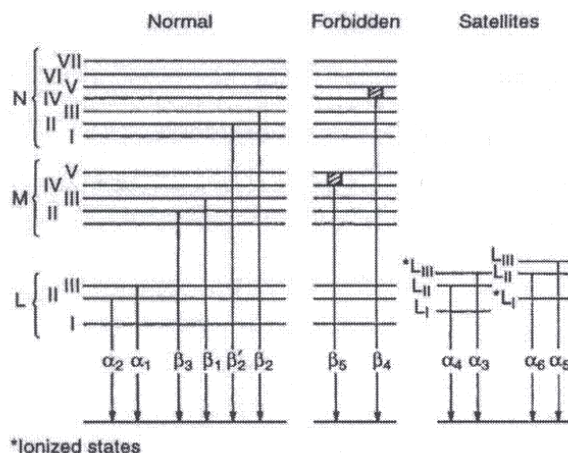
Svaki elektron u nekom atomu se može definisati pomoću četiri kvantna broja. Prvi od njih je glavni kvantni broj (**n**), koji može imati sve cijele vrijednosti. Kada je $n=1$, nivo se označava kao K-nivo, kada je $n=2$, to je L-nivo itd. (**l**) je sporedni kvantni broj i može imati vrijednosti od $(n-1)$ do 0. (**m**) je magnetni kvantni broj i može imati vrijednosti od $+1$ do -1 . (**s**) je spinski kvantni broj sa vrijednosti $\pm 1/2$. Ukupni impuls (**J**) za jedan elektron je dat vektorom zbira $l+s$. Pošto u jednom atomu ne postoje dva elektrona koji imaju iste kvantne brojeve, može se konstruisati serija nivoa ili ljuski. U Tabeli 2. su date atomske strukture za prve tri glavne ljuske.

Tabela 2. Atomske strukture za prve tri glavne ljuske

Ljuske (br.elektrona)	n	l	m	s	Orbitale	J
K(2)	1	0	0	$\pm 1/2$	1s	1/2
	2	0	0	$\pm 1/2$	2s	1/2
L(8)	2	1	1	$\pm 1/2$	2p	1/2, 3/2
	2	1	0	$\pm 1/2$	2p	1/2, 3/2
	2	1	-1	$\pm 1/2$	2p	1/2, 3/2
	3	0	0	$\pm 1/2$	3s	1/2
M (18)	3	1	1	$\pm 1/2$	3p	1/2, 3/2
	3	1	0	$\pm 1/2$	3p	1/2, 3/2
	3	1	-1	$\pm 1/2$	3p	1/2, 3/2
	3	2	2	$\pm 1/2$	3d	3/2, 5/2
	3	2	1	$\pm 1/2$	3d	3/2, 5/2
	3	2	0	$\pm 1/2$	3d	3/2, 5/2
	3	2	-1	$\pm 1/2$	3d	3/2, 5/2
	3	2	-2	$\pm 1/2$	3d	3/2, 5/2

Prva ljuska K ima najviše dva elektrona i oba su u 1s orbitali. Pošto vrijednost (J) mora biti pozitivna u ovom slučaju jedina dozvoljena vrijednost je $+ 1/2$. U drugoj ljusci L je 8 elektrona, dva u 2s orbitali i šest u 2p orbitalama. U ovom slučaju, (J) ima vrijednost od $1/2$ za 2s orbitalu i $3/2$ ili $1/2$ za 2p orbitalu, dajući ukupno tri moguća L nivoa prelaza. Ovi nivoi se obilježavaju kao L_1 , L_2 i L_3 . U M nivou (orbitali) je maksimalno 18 elektrona: 2 u 3s orbitali, 6 u 3p orbitali i 10 u 3d orbitali. Ponovo, sa vrijednostima od $3/2$ ili $1/2$ za (J) u 3p orbitali i $5/2$ i $3/2$ u 3d orbitali, moguće je ukupno 5 nivoa prelaza (M_1 do M_5). Slična pravila mogu biti upotrijebljena za građenje dodatnih nivoa N,O itd.

Pravila selekcije za proizvodnju normalnih (dijagramskih) linija zahtjevaju da se glavni kvantni broj mora promijeniti za najmanje jedan ($\Delta n \geq 1$), sporedni kvantni za samo jedan ($\Delta l = \pm 1$) i kvantni broj J za nula ili jedan ($\Delta J = 0, \pm 1$). Primjena pravila selekcije pokazuje da, npr. K-serija dozvoljava samo $L_2 \rightarrow K$ i $L_3 \rightarrow K$ prelaze, za promjenu glavnog kvantnog broja za jedan. Postoje ekvivalentni parovi prelaza za $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ itd. Slika 7. pokazuje linije koje su primjećene u K-seriji. Označene su tri grupe linija. *Normalne linije* su pokazane na lijevoj strani, sastoje se od tri para linija iz L_2/L_3 , M_1/M_3 i N_2/N_3 podljuski. Većina primjećених fluorescentnih linija su normalne linije, ali se u spektru X-zraka mogu pojaviti pojedine linije, koje se na prvi pogled ne pridržavaju osnovnih pravila selekcije. Ove linije se nazivaju *zabranjene linije*. Nastaju od spoljašnjih orbitalnih nivoa, gdje nema oštih energetske razlike između orbitala. Kao jedan primjer, u prelaznim elementima, gdje je 3d orbitala samo djelimično popunjena i energetski je slična 3p orbitalama, primjećен je slab zabranjeni prelaz (β_5). Treći tip su *satelitske linije* koje proističu iz duplih jonizacija. Nakon izbacivanja početnog elektrona u fotoelektričnom procesu, kratak, ali konačan period vremena prođe prije nego što se praznina popuni. Taj vremenski period se naziva *životni vijek* pobuđenog stanja. Kod elemenata sa nižim atomskim brojevima, ovaj život se povećava u tolikoj mjeri da postoji značajna vjerovatnoća da drugi elektron može biti izbačen iz atoma prije nego što se popuni prva praznina. Gubitak drugog elektrona mijenja energiju elektrona u okolnim podljuskama i tako se proizvodi emisija linija X-zraka sa drugim energijama. Npr., umjesto $K_{\alpha_1} / K_{\alpha_2}$ para linija, duplo jonizovan atom će dovesti do emisije satelitskih linija kao što su $K_{\alpha_3} / K_{\alpha_4}$ i $K_{\alpha_5} / K_{\alpha_6}$ parovi. Budući da su relativno slabi, ni zabranjeni prelazi, ni satelitske linije nemaju velik analitički značaj. Međutim, mogu izazvati konfuziju u kvalitativnoj interpretaciji spektra i ponekada se mogu pogrešno protumačiti kao analitičke linije elemenata u tragovima (Janssens, 2003).



Slika 7. Primjećene linije kod K-serije (Janssens, 2003)

2.2.7. Značajne karakteristike XRF spektrometara

2.2.7.1. Analitička osjetljivost

Kada se XRF analiza koristi za uzorke u obliku tankog filma, tj. u uzorcima gdje je proizvod $d \cdot \rho$ (debljine uzorka d i gustine uzorka ρ) tako mali da se apsorpcija dolazećeg pobudnog i odlazećeg fluorescentnog zračenja u materijalu može zanemariti, postoji linearna zavisnost između prikupljenih neto intenziteta X-zraka (N_i) datih karakterističnih linija elementa (i) i ozračene mase (m_i), koja je obično, takođe proporcionalna koncentraciji (c_i) tog elementa u uzorku:

$$N_i = S_i^* \cdot m_i \cdot t = S_i \cdot c_i \cdot t \quad (10)$$

Konstante proporcionalnosti (S_i) za različite elemente se nazivaju *koeficijenti osjetljivosti* XRF spektrometra za određivanje ovih elemenata (izraženi kao $\text{counts s}^{-1} (\text{g/cm}^3)^{-1}$).

Umjesto korištenja intenziteta X-zraka skupljenog tokom određenog vremena t , često je zgodnije upotrijebiti neto brzinu brojanja X-zraka, R_i :

$$R_i = N_i/t = S_i \cdot c_i \quad (11)$$

2.2.7.2. Detekcija i granice određivanja

U stvarnosti, nije moguće direktno mjeriti neto intenzitet pika (N_i), već se mjeri ukupni intenzitet $T_i=N_i+B_i$. Intenzitet pozadine (B_i), može biti napisan kao suma različitih doprinosa:

$$B_i = B_i^{\text{rasipanja}} + B_i^{\text{detektora}} + \sum_{j \neq i} B_{i,j}^{\text{preklapanja}} + B_i^{\text{slijepe probe (blank)}} \quad (12)$$

gdje su:

$B_i^{\text{rasipanja}}$ -označava doprinos spektralne pozadine ispod analitičke linije elementa (i), usljed rasipanja primarnog zračenja u samom uzorku, u ambijentu gasa u kojem je uzorak (vazduh ili helijum, ako je bilo koji) i (u nekim slučajevima) na materijalu držača uzorka. Ove pojave izazivaju kontinualnu pozadinu na kojoj su nametnuti karakteristični pikovi.

$B_i^{\text{detektora}}$ -označava doprinos pozadine u istom obimu energije/talasne dužine zbog detektora kao predmeta upotrebe.

$B_{i,j}^{\text{preklapanja}}$ -je doprinos intenzitetu pika kao rezultat neriješenog preklapanja između linija elementa $j \neq i$ i analitičke linije elementa (i).

$B_i^{\text{slijepe probe (blank)}}$ - označava doprinos intenzitetu pika elementa (i) koji ne potiče iz uzorka (Janssens, 2003).

Blank se obično definiše kao proba identična onoj koja će biti mjerena, po sastavu i fizičkoj formi, osim što je analit odsutan (Bertin, 1970).

Kada se veličina B_i eksperimentalno odredi i ovo mjerenje ponovi n puta, rezultati se raspodjeljuju oko srednje vrijednosti B_i sa standardnom devijacijom s_B . U modernim instrumentima, većina izvora sistematskih i slučajnih grešaka (npr. usljed mehaničkih ili električnih nestabilnosti) su mali u poređenju sa određenom nesigurnosti mjerenja intenziteta, koja potiče od statističkog brojanja. Kada se B_i dobija pomoću postupka brojanja (što je obično slučaj) Poissonova (ili brojanjem dobijena) statistika reguliše mjerenja, tako da je $s_B^2 = \langle B_i \rangle$.

Najniži neto intenzitet X-zraka ($N_{i,LD}$), koji se još uvijek može razlikovati na statistički značajan način od prosječnog nivoa pozadine, može se pisati kao:

$$N_{i,LD} = \langle B_i \rangle + k S_B \quad (13)$$

gdje je k -konstanta koja zavisi od posmatranog nivoa značajnosti.

Granica detekcije koncentracije $c_{i,LD}$, koja odgovara $N_{i,LD}$, može se napisati kao:

$$c_{i,LD} = \frac{N_{i,LD} - \langle B_i \rangle}{S_i t} = \frac{k S_B}{S_i t} = \frac{k \sqrt{R_B}}{S_i \sqrt{t}} \quad (14)$$

gdje je $R_B = \langle B_i \rangle / t$ stopa (brzina) brojanja pozadine. Kada ozračivanje standardnog uzorka (poznate koncentracije c_i), tokom vremena t , rezultuje neto intenzitetima, N_i^{std} i intenzitetima pozadine, B_i^{std} , tako da se osjetljivost S_i može aproksimovati odnosom $N_i^{std} / c_i^{std} / t$, slijedi da najniža mjerljiva koncentracija (ili relativni detekcioni limit) $c_{i,LD}$ može biti procijenjena iz ovih mjerenja, koristeći relaciju:

$$c_{i,LD} \cong c_i^{std} \frac{k \sqrt{B_i^{std}}}{N_i^{std}} \quad (15)$$

Kada se tokom takvog eksperimenta, poznata masa (m_i^{std}) ozrači, najniža detektovana (mjerljiva) masa (ili apsolutni detekcioni limit) $m_{i,LD}$, može biti izračunata pomoću:

$$m_{i,LD} \cong m_i^{std} \frac{k \sqrt{B_i^{std}}}{N_i^{std}} \quad (16)$$

Relativna granica detekcije je važan podatak za XRF opremu, jer je obično relevantno znati najniži koncentracioni nivo na kojem spektrometar može biti upotrijebljen za kvalitativna i kvantitativna određivanja (Janssens, 2003).

U najširem smislu, pozadina se može definisati kao intenzitet koji bi se izmjerio pod uglom linije analita (2θ), ako je analit odsutan. U ovom smislu, pozadina sadrži manje ili više kontinualni spektar i doprinose spektralnih linija na uglu linije analita, 2θ ili blizu tog ugla. Pozadina je značajna u spektrometrijskoj analizi X-zraka iz tri razloga: 1) često se mora oduzeti od izmjerenih intenziteta pikova analita i internog standarda; 2) u metodi odnos pozadine, može kompenzovati (nadoknaditi) greške apsorpcije i greške određene

probe i instrumenta; 3) ograničava minimalno mjerljiv iznos, a to je iznos koji daje neto intenzitet $3\sqrt{I_B}$.

Zračenje pozadine potiče od: 1) kosmičkog zračenja; 2) radioaktivne emisije iz okoline; 3) sporednih impulsa i šuma nastalog u detektoru i elektronskim pojačivačkim komponentama; 4) radioaktivne emisije iz probe, ako je radioaktivna; 5) primarne emisije X-zraka iz tube X-zraka; 6) sekundarne emisije X-zraka iz probe, kristala i drugih komponenti na putanji X-zraka. Prva dva izvora predstavljaju nesmanjivi minimum pozadine i doprinose intenzitetu oko 2 counts/s. Impulsi šuma detektora i pojačivača imaju veoma nisku energiju i oni su suštinski eliminisani diskriminatorom. Pozadina, tada, uglavnom potiče od kolektivnog prenosa, rasipanja, difrakcije ili refleksije X-zraka iz dva posljednja izvora i svaka komponenta spektrometra doprinosi pozadini. Uopšteno, intenzitet pozadine se može smanjiti pod sljedećim uslovima: atomski broj mete tube X-zraka treba da je što je moguće niži; ekscitacioni uslovi (kV, mA), što je moguće niži; da se upotrebljavaju filteri da uklone linije mete ili da redukuju intenzitet kontinualnog spektra u oblasti specifične linije analita; dio za probe se treba evakuisati ili ispirati sa helijumom da se eliminiše rasipanje vazduha; matriksi sa niskim atomskim brojem se trebaju izbjegavati, kao što su rastvori, proizvodi fuzije ili stakleni diskovi; treba upotrebljavati linije visokog reda, (ove linije leže na većim 2θ uglovima, gdje je pozadina niža); kristal ne treba da sadrži elemente sa visokim relativnim atomskim brojem, da proizvede sekundarnu emisiju; upotrebljavati fini kolimator; koristiti analizu visine impulsa.

Nije uvijek neophodno korigovati podatke intenziteta linije analita za pozadinu. Ako intenzitet pozadine ne može biti izveden iz slijepe probe ili ekstrapolacijom, zahtjeva se najmanje jedno pojedinačno mjerenje za svaku probu, što sa druge strane, povećava vrijeme analize i cijenu (Bertin, 1970).

2.3. INSTRUMENTACIJA ZA ANALIZU FLUORESCENTNIH X-ZRAKA

Spektrometri X-zraka mogu biti klasifikovani na više načina:

- Prema planiranoj primjeni mogu biti za fizičku laboratoriju, laboratoriju analitičke hemije, kontrolu proizvodnje, procesa ili za prenosivo/mobilno polje upotrebe.
- način rada može biti ručni, poluautomatski ili automatski, a automatski instrumenti se mogu dalje podijeliti na sekventne i simultane.
- izvor pobude može biti tuba X-zraka, elektronski top ili radioaktivni izotop; snaga tube X-zraka može biti puni talas ili konstantni potencijal i ima maksimalni potencijal od 50, 60, 75 ili 100 kV.
- optika može biti sa disperzijom talasne dužine ili energije i mogu se dalje klasifikovati kao nefokusirajući (ravni kristal), polu- ili potpuno fokusirajući (zakrivljeni kristal) ili dupli kristal. Instrument može da ima jedan kanal, dva kanala ili multikanalni optički sistem.
- čitanje može da ima mnoge forme, uključujući panel metar, strip grafikone, elektronski digitalni displej, štampanu papirnu traku, fotografski film (Bertin, 1970).

Svi konvencionalni spektrometri X-zraka se sastoje od tri dijela: jedinice primarnog izvora, samog spektrometra i mjerne elektronike.

Primarni izvor sadrži veoma stabilan visokonaponski generator, koji može da obezbjedi snagu oko 3 kW i zapečaćenu tubu X-zraka. U tubi se nalazi anoda od Cr, Rh, W, Ag, Au ili Mo, gdje se stvara intenzivno kontinualno zračenje koje se usmjerava na analizirani uzorak, pri čemu nastaje karakteristično zračenje. Dio karakterističnog fluorescentnog zračenja se zatim skuplja pomoću spektrometra, gdje zrak prolazi kroz kolimator ili otvor, na površinu analizirajućeg kristala, gdje se pojedinačne talasne dužine difraktuju u skladu sa Bregovim zakonom. Detektor fotona, obično protok gasa ili scintilacioni brojač, zatim konvertuje difraktovane karakteristične fotone u impulse napona koji su integrisani i prikazani kao mjera intenziteta karakteristične linije (Jenkins, 2000).

U XRF spektrometriji se obično koristi polihromatski snop fotona kratkih talasnih dužina/visoke energije za indukciju emisije karakterističnih linija većih talasnih dužina/niske energije u uzorku koji će biti analiziran. Moderni spektrometri X-zraka, mogu koristiti ili difrakcionu snagu monokristala za izdvajanje uskih traka talasnih dužina (XRF sa disperzijom talasnih dužina (WDXRF)) ili može biti upotrijebljen jedan energija-selektivni detektor za izdvajanje uskih traka energije (XRF sa disperzijom energije (EDXRF)) iz polihromatskog zračenja koje je proizvedeno u uzorku.

Zbog toga što je veza između emisije talasnih dužina i atomskog broja poznata, izdvajanje pojedinačnih karakterističnih linija omogućava jedinstvenu identifikaciju elemenata, a koncentracija elemenata se može procijeniti iz intenziteta karakterističnih linija. Tako je ova tehnika sredstvo karakterizacije materijala u smislu hemijskog sastava.

WDXRF instrumenti se gotovo isključivo koriste za veoma pouzdane i rutinske analize materijala, npr. u industrijskim laboratorijama kontrole kvaliteta. Kod EDXRF instrumenata, pored opreme pogodne za veliki broj analiza, razvilo se nekoliko važnih varijanti, kao što su XRF sa totalnom-refleksijom (TXRF) i mikro-XRF (μ -XRF), koji su zasnovani na prostornom zatvaranju primarnog snopa X-zraka, tako da je samo određeni dio uzorka ozračen. Ovo se u praksi ostvaruje upotrebom namjenskih izvora X-zraka, optike X-zraka i geometrije zračenja (Janssens, 2003).

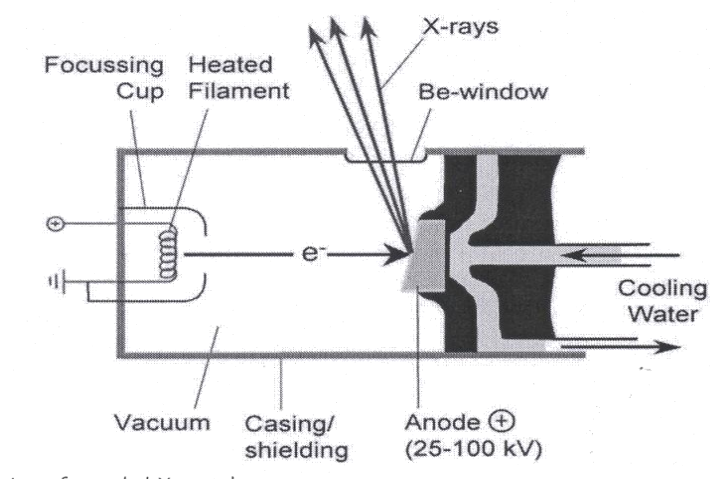
Mada različiti tipovi instrumenata mogu imati malu sličnost u fizičkom smislu, oni se u suštini razlikuju samo u vrsti izvora koje koriste za pobudu, broju elemenata koje mogu mjeriti u jednom trenutku, brzini kojom prikupljaju podatke i naravno, u cijeni (Jenkins, 2000).

2.3.1. Izvori X-zraka

U XRF analizi se koriste četiri različita tipa izvora X-zraka:

- a) zapečaćene tube (cijevi) X-zraka
- b) radioaktivni izvori
- c) rotirajuće anodne tube
- d) postrojenja sinhrotronog zračenja.

Većina komercijalnih spektrometara X-zraka koriste zapečaćene tube X-zraka, kao izvor pobude, a ove tube obično koriste zagrijano volframovo vlakno za indukciju emisije termojonskih elektrona u vakuum komori. Nakon ubrzavanja pomoću visokog napona, elektroni se usmjeravaju ka sloju materijala visoke čistoće (npr. Cr, Rh, W, No, Pd...), koji služi kao anoda. U sloju metala, proizvodi se zakočni spektar na kojem su nametnute karakteristične linije anodnog materijala. Širok pojas zračenja je pogodan za pobudu karakterističnih linija širokog raspona atomskih brojeva. Viši atomski broj anodnog materijala, proizvodi intenzivniji snop zračenja u tubi. Slika 8. prikazuje šematski poprečni presjek zapečaćene tube X-zraka.



Slika 8. Poprečni presjek zapečaćene tube X-zraka (Janssens, 2003)

Efikasnost tube X-zraka je relativno niska: samo oko 1 % električne snage se prevodi u X-zrake, ostatak se rasipa kao toplota. Zato se anodna tuba obično hladi vodom da bi se izbjeglo topljenje metalnog bloka. Kada se zahtjeva nivo visoke snage (3 kW), više se primjenjuju rotacione, nego fiksne anodne cijevi. U ovim uređajima, anoda je brzo rotirajući, vodom hlađeni metalni cilindar, prekriven željenim anodnim materijalom (Janssens, 2003).

Osim konvencionalnih tuba, koristi se i još nekoliko drugih. *Tuba sa dvojnog metom* ima dva odvojena područja – jedno od volframa i drugo od hroma i dva filameta, a svaki ima svoje fokalno mjesto (spot) na jednoj od područja meta. Ove tube omogućavaju visoku efikasnost pobude i za spektar dugih i kratkih talasnih dužina. *Tube sa prozorom na kraju* imaju prozor na kraju glave tube, normalno na osu. Ove tube daju nešto više uniformno

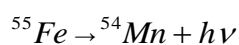
ozračivanje probe (ako je proba normalna na osu) i posebno su pogodne za multikanalne spektrometre. *Rasklopive tube* su posebno pogodne za sekundarnu pobudu analita u tragovima. *Tube za ultraduge talasne dužine* se koriste za pobudu spektra ultradugih talasnih dužina (Bertin, 1970).

Radioaktivni α , β i γ izvori mogu takođe biti korišteni za EDXRF analize. Uopšteno, ovi izvori su veoma kompaktni u odnosu na tube X-zraka i mogu biti upotrijebljeni u prenosivim sistemima za analizu.

α - izvori su pogodni za analizu elemenata malog atomskog broja. Često korišteni izvori su ^{244}Cm , sa poluživotom ($t_{1/2}$) od 17,8 godina, koji emituju 5,76 i 5,81 MeV α -čestice i ^{210}Po , koji ima poluživot 138 dana i emituje 5,3 MeV α -čestice

β - izvori takođe, mogu biti korišteni ili za direktnu EDXRF pobudu uzorka ili za proizvodnju zakočnog zračenja u meti za naknadnu pobudu uzorka. ^{22}Na ($t_{1/2} = 2,6$ godina), ^{85}Kr ($t_{1/2} = 10,7$ godina) i ^{63}Ni ($t_{1/2} = 100$ godina) su β -emiteri, koji mogu biti upotrijebljeni za pomenutu svrhu, emitujući β -čestice od oko 550, 670 i 66 keV. Za proizvodnju zakočnog zračenja, korisni su ^{147}Pm ($t_{1/2} = 2,6$ godina, 225 keV) u kombinaciji sa Zr metom i ^3H ($t_{1/2} = 12,4$ godina, 19 keV, Ti- meta) (Janssens, 2003).

γ -zračenje nastaje kao rezultat reakcija u jezgru, a ne razlikuje se od X-zračenja (Memić, 2012). Izvori koji emituju X-zrake obično sadrže radio nuklide koji propadaju pomoću mehanizma hvatanja elektrona (zahvat elektrona). Tokom propadanja, elektron iz unutrašnje ljuske je zarobljen od strane jezgra deficitarnog neutronima, transformišući proton u neutron. Ovo rezultuje pojavom ćerke nuklida, koja ima šupljinu u jednoj od njenih unutrašnjih ljuski, što rezultuje emisijom odgovarajućeg karakterističnog zračenja (linijski spektar). Npr. kada ^{55}Fe -nukleus (26 protona i 29 neutrona) hvata K-elektron i postaje ^{55}Mn -nukleus, emitovaće se Mn K-L_{3,2} (Mn-K _{α}) ili K-M_{3,2} (Mn-K _{β}) foton (Janssens, 2003).



Ovakav izvor je vrlo jednostavan monoenergetski izvor za analitičku primjenu, a poluživot mu je 2,6 godina (Memić, 2012).

U jednom broju specijalizovanih slučajeva, koriste se sinhrotroni izvori zračenja. Sinhrotrono zračenje (SR-synchrotron radiation) se proizvodi sa visoko energetske (GeV) relativističkim elektronima ili pozitronima koji kruže u skladišnom prstenu. Ovo je veoma velika kvazi-kružna vakuum komora, gdje snažni magneti primoravaju čestice na zatvorene putanje. X-zračenje se proizvodi tokom kontinualne akceleracije čestica. Spektralna distribucija je neprekidna. Najjednostavniji način upotrebe SR je korištenje bijelog snopa za ozračivanje uzorka. Pravilnom monohromatizacijom, moguće je koristiti selektivnu pobudu serije elemenata u uzorku, donoseći optimalne detekcione uslove (Janssens, 2003).

2.3.2. Detektori X-zraka

Kao i svaki detektor zračenja, detektor X-zraka je pretvarač za prevođenje energije fotona X-zraka u lako mjerljive i brojljive naponske impulse. Svi tipovi detektora rade kroz proces fotojonizacije u kojem interakcija između ulazećih fotona X-zraka i aktivnog materijala detektora proizvodi brojne elektrone. Pomoću kondenzatora i otpornika, struja proizvedena elektronima se konvertuje u naponski impuls, tako da se jedan digitalni naponski impuls proizvede za svaki foton X-zraka koji ulazi u detektor.

Pored osjetljivosti na fotone odgovarajućeg obima energije, važne dvije karakteristike koje idealni detektor treba posjedovati su: proporcionalnost i linearnost. Za detektor se kaže da je *proporcionalan* kada je visina naponskog impulsa, koji je proizveden po ulasku fotona, proporcionalna energiji fotona. Proporcionalnost je potrebna kada se kroz selekciju visine impulsa, mjere jedino impulsi određene visine, tj. odgovarajući fotoni X-zraka u određenom vremenskom obimu.

Kada je brzina kojom se naponski impulsi snimaju jednaka brzini kojom fotoni X-zraka ulaze u detektor, kaže se da detektor ima *linearni* odgovor. Ova osobina je važna kada se snimljene brzine brojanja različitih linija X-zraka koriste za mjerenje intenziteta fotona ovih linija proizvedenih u uzorku.

Rezolucija detektora je preciznost/ponovljivost pri kojoj se energija specifičnog tipa fotona X-zraka može odrediti i zato je mjera sposobnosti detektora, razlikovanje između X-zraka veoma sličnih energija, ali različitog porijekla (Janssens, 2003).

U tehnici fluorescentnih X-zraka, mogu se koristiti različiti detektori, kao što su: gas proporcionalni brojači, scintilacioni detektori i poluprovodnički detektori hlađeni azotom ili sa Peltier-hlađenjem (Longoni i Fiorini, 2006).

U WDXRF spektrometrima, za brojanje X-zraka, koriste se *proporcionalni brojači sa protokom gasa* (za duge talasne dužine $\lambda > 0,2$ nm) i *scintilacioni brojači* (za talasne dužine kraće od 0,2 nm). Oba tipa detektora se obično kombinuju u tandem detektor, koji pokriva cijeli raspon talasnih dužina u WDXRF spektrometriji. Pošto ni jedan od ovih detektora nema dovoljnu rezoluciju da samostalno razdvoji višestruke talasne dužine/energije, oni se koriste zajedno sa kristalom za analize. U slučaju EDXRF spektrometrije, *čvrsti detektori* se koriste za veću rezoluciju (Janssens, 2003).

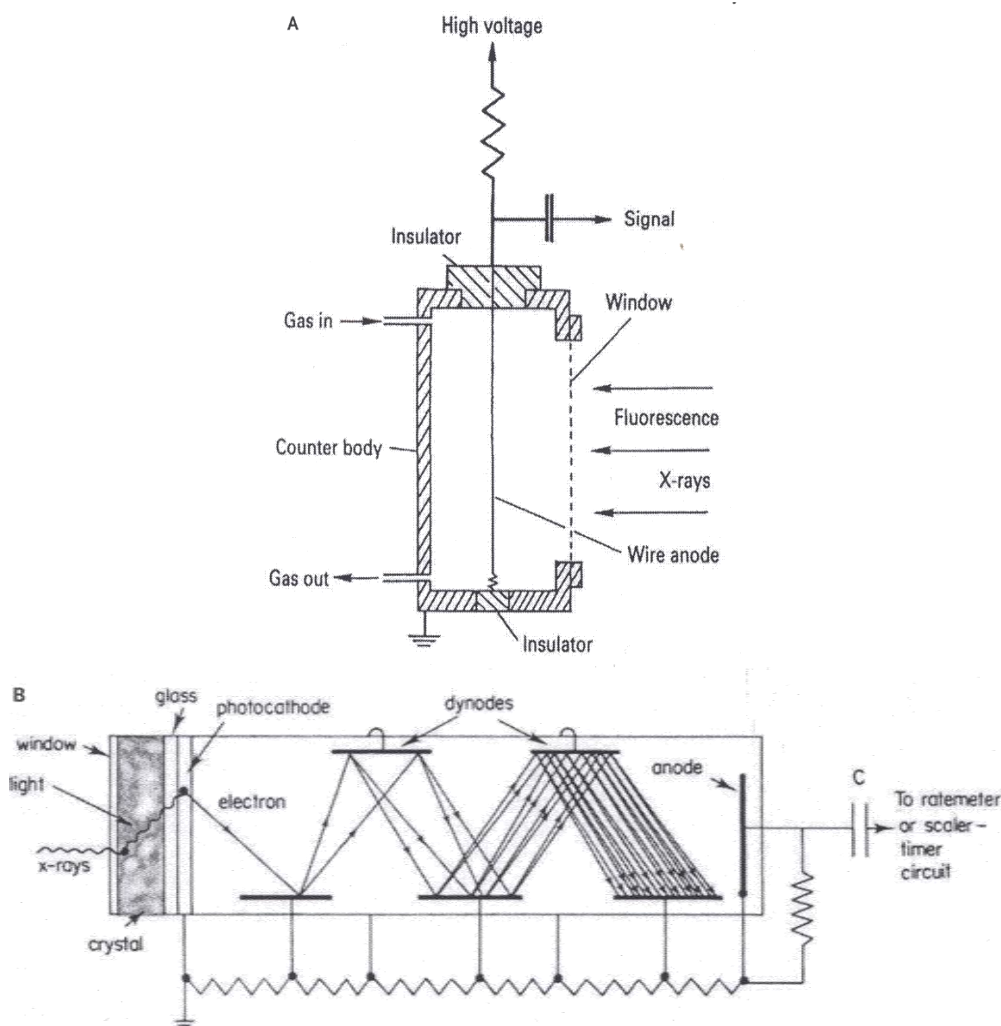
Gasni detektori se mogu klasifikovati u pogledu najmanje šest kriterijuma:

1. po načinu rada- jonizaciona komora, proporcionalni brojač ili Gajgerov brojač;
2. kao zapečaćeni ili brojači sa protokom gasa;
3. po poziciji prozora- na kraju ili sa strane;
4. po debljini prozora ili materijala;
5. po vrsti punjenja gasom i
6. po nekim posebnim karakteristikama (Bertin, 1970).

Proporcionalni brojač sa protokom gasa (Slika 9a) sadrži cilindričnu tubu prečnika oko 2 cm, koja nosi tanku žicu duž radijalne ose. Tuba je ispunjena smjesom inertnog gasa i ugasitog gasa, obično je to 90 % argon/10 % metan (Janssens, 2003). Najviše upotrebljavani su gasovi visoke čistoće: argon, ksenon, neon i kripton (Longoni i Fiorini, 2006).

Cilindrična tuba je uzemljena i primjenjuje se napon od 1400-1800 V na centralnoj žici. Žica je povezana sa otpornikom, koji je vezan paralelno sa kondenzatorom. Foton X-zraka koji ulazi u detektor proizvodi niz jonskih parova (n), svaki sadrži jedan elektron i jedan Ar^+ -jon. Konkurentni procesi tokom pretvaranja energije fotona u jonizaciju, uzrokuju da srednja energija (ϵ) potrebna za proizvodnju jonskog para bude veća od iznosa prvog jonizacionog potencijala. Broj jonskih parova proizvedenih fotonom energije E , jednak je:

$$n = E/\varepsilon \quad (17)$$



Slika 9. Šematski prikaz a) gasom napunjenog proporcionalnog brojača i b) scintilacionog detektora (Potts, 1995).

Nakon jonizacije, naboji se razdvajaju, sa kretanjem elektrona prema (anodnoj) žici i jona argona ka uzemljenom cilindru. Kako elektroni prilaze anodnoj žici, oni su dovoljno ubrzani da proizvedu dalju jonizaciju atoma argona. Tako će mnogo veći broj elektrona N stvarno dolaziti do anodne žice. Ovaj efekat se naziva *dobitak ili množenje* gasa i njegova veličina je data kao: $M = N/n$. Za proporcionalne brojače sa protokom gasa, koji se koriste u spektrometriji X-zraka, M obično ima vrijednost oko 10^5 . Pod uslovom da je dobitak gasa konstantan, veličina proizvedenog naponskog impulsa je direktno proporcionalna energiji dolaznog fotona X-zraka (Janssens, 2003).

Proporcionalni brojač sa protokom gasa je detektor koga karakterišu umjerena rezolucija energije, velika površina detekcije i visoka sposobnost brzine brojanja (Longoni i Fiorini, 2006). Idealan je za mjerenje dužih talasnih dužina, ali je prilično neosjetljiv za talasne dužine kraće od oko 0,15 nm. Za ovu regiju kraćih talasnih dužina, obično se koristi scintilacioni brojač (Slika 9b).

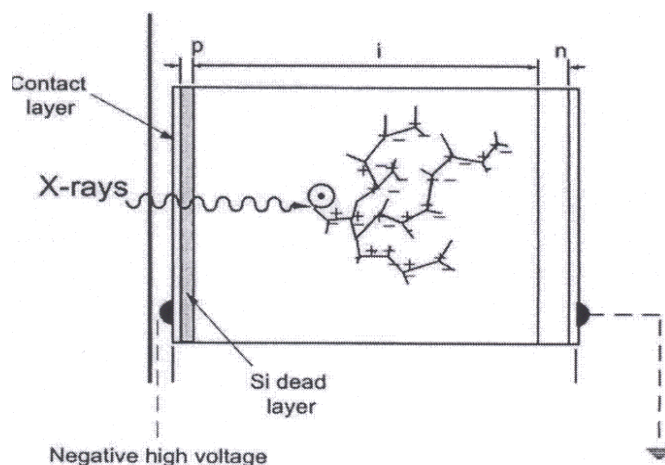
Scintilacioni brojač sadrži dva dijela: fosfor (scintikator) i fotomultiplikator. Fosfor je obično veliki monokristal natrijum-jodida (NaI), koji je dopiran sa talijumom, označen kao NaI(Tl) kristal. Kada fotoni X-zraka padnu na fosfor, proizvode se fotoni plavog svjetla (sa talasnom dužinom od 410 nm), gdje je broj fotona plave svjetlosti povezan sa energijom dolaznog fotona X-zraka. Ovi vizuelno svijetli fotoni, proizvode elektrone interakcijom površine fotokatode i fotomultiplikatora i broj elektrona se linearno povećava nizom sekundarnih površina, nazvanih dinode, unutar fotomultiplikatora. Struja proizvedena fotomultiplikatorom se onda konvertuje u naponski impuls, kao u slučaju proporcionalnog brojača sa protokom gasa. Dok je broj elektrona proporcionalan energiji dolaznog fotona X-zraka, scintilacioni brojač takođe ima proporcionalni odgovor. Zbog neefikasnosti u procesima konverzije X-zrak/vizuelno-svjetlo/elektron, srednja energija za proizvodnju pojedinačnog događaja unutar scintilacionog brojača je viša nego najveća veličina u ekvivalentnom procesu u brojaču protoka. Iz ovog razloga, rezolucija scintilacionog brojača je mnogo lošija nego kod brojača protoka (Janssens, 2003).

Scintilacioni kristal (fosfor, scintikator) mora da ima sljedeće karakteristike: 1. apsorpcioni koeficijent bi trebao biti dovoljno visok da dozvoli visoku apsorpciju dolaznih X-zraka u pogodnoj debljini; 2. odnos fotona vidljive svjetlosti prema energiji fotona X-zraka, mora biti visok; 3. vidljivi fluorescentni spektar treba da odgovara spektralnoj osjetljivosti fotokatode multiplikatora fototube; 4. kristal treba da bude optički jasan i transparentan za svoju vidljivu fluorescenciju; 5. kristal treba da ima indeks prelamanja sličan onom na omotu fototube (ili ploči), da osigura efikasan prenos svjetlosti od fosfora do fotokatode i 6. scintilaciono vrijeme rasta i raspada treba da bude dovoljno kratko da dozvoli visoku brzinu brojanja bez ozbiljnog slučajnog gubitka. Talijum-aktivirani natrijum jodid, NaI (Tl) ili NaI:Tl, zadovoljava većinu od ovih zahtjeva i isključivo se koristi u scintilacionim brojačima za analitičku spektrometriju X-zraka (Bertin, 1970).

Izlazni impulsi proizvedeni pomoću oba pomenuta detektora se dalje obrađuju pomoću linearnog pojačala i kola diskriminatora. Obično se impulsi broje tokom određenog perioda vremena i akumulirani otkucaji se pohranjuju u memoriju računara za prikaz i dalju obradu. Obrada nekog događaja X-zraka detektorom i njegovom elektronikom, zahtjeva određeno vrijeme. Nakon dolaska jednog X-zraka, za detekcioni sistem se kaže da je *mrtav*, tokom ove dužine vremena, zato što se dolazeći X-zraci tokom ovog mrtvog perioda ne broje.

Poluprovodnički detektori se upotrebljavaju u različitim formama EDXRF. Konvencionalno, koriste se dva tipa detektora tj. litijumom prevučeni silicijum (Si(Li)) i hiper čisti germanijum (HP-Ge). Njihove glavne prednosti su njihova kompaktna veličina, nepomjerajuće komponente sistema i relativno dobra rezolucija energije. Zbog njihovih operativnih principa, ovi detektori imaju simultani multielementni kapacitet, koji vodi kraćem vremenu za mjerenje svih elemenata, dok detektor selektuje energiju i sakuplja brojanje (otkucaje) u isto vrijeme. Nedostaci uključuju potrebu za tečnim azotom (LN₂), za hlađenje tokom rada, neophodnost postojanja relativno tankog (8-25 μm) Be-prozora i činjenicu da je maksimalan broj obradivih brojanja ograničen na 40 000 cps (Janssens, 2003). Za datu energiju, broj stvorenih nosilaca naboja je veći kod poluprovodničkih detektora, nego kod gasnih, vodeći mnogo manjem statističkom širenju pikova proizvedenih u spektru X-zraka. Iz ovih razloga, poluprovodnički detektori su najpoželjniji u spektroskopiji X-zraka, posebno kada je rezolucija energije od primarnog značaja (Longoni i Fiorini, 2006).

Šematski prikaz rada ovog detektora je dat na Slici 10.. Naelektrisanje pobuđuje signal na ulazu punjenja jednog osjetljivog pretpojačivača (FET- field effect transistor). Izlazni signal se dovodi u impulsni procesor koji oblikuje impuls i pojačava ga dalje. Ovaj signal je proporcionalan energiji apsorbovanog fotona. Visina impulsa se digitalizuje pomoću analogno-digitalnog konvertora (ADC). Dobijena digitalna vrijednost se čuva u multi-kanalnom analizatoru (MCA). To je niz memorijskih ćelija koji se nazivaju kanali. Svi događaji na detektoru koji imaju istu visinu impulsa, pohranjuju se u isti kanal. Nakon očitavanja, MCA memorija (obično veličine 1024 ili 2048 kanala, a svaki odgovara širokom obimu energije 10-20 eV) daje raspodjelu impuls-visina, detektovanih događaja ili jedan energija-disperzivni spektar X-zraka.

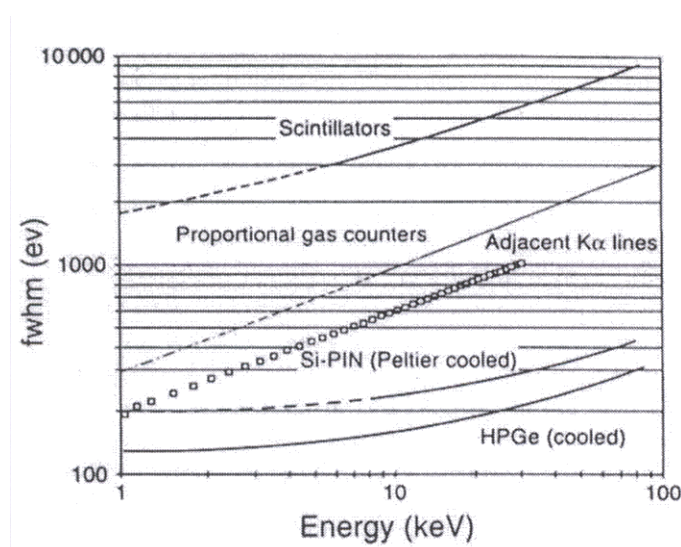


Slika 10. Šema principa rada Si(Li) detektora (Janssens, 2003)

Rezolucija ED-detektora se izražava kao puna širina na pola maksimuma (FWHM) i obično je oko 150 eV. Vrijeme za obradu jednog događaja X-zraka (mrtvo vrijeme) je reda 10-30 μ s; konvencionalni EDXRF spektrometri zato mogu raditi samo pri brzinama do 40 000 brojanja u sekundi. S obzirom na prisustvo Be-prozora u kriostatu detektora, fotone X-zraka ispod 2 keV je teško otkriti u konvencionalnom Si(Li) detektoru, iako su dostupni modeli sa tankim prozorom.

Vrlo perspektivan tip čvrstog detektora je detektor čvrstog stanja sa drift komorom (SSD), koji obezbjeđuje odličnu rezoluciju energije pri visokim brzinama brojanja. Kompaktan dizajn, relativno niska cijena, odsustvo potrebe za hlađenjem sa tečnim azotom, sposobnost visoke stope brojanja i neosjetljivost na šum, čine ove sisteme atraktivnim alternativama konvencionalnim poluprovodničkim detektorima.

Rezolucija različitih detektora X-zraka u obimu 1-100 keV (oko 1-0,01 nm) je prikazana na Slici 11. Scintilatori i proporcionalni brojači nisu u stanju da razdvoje K_{α} -linije susjednih elemenata, dok većina detektora u čvrstom stanju to mogu.



Slika 11. Rezolucija energije (izražena kao FWHM za K_{α} -liniju date energije), na različitim detektorima X-zraka u rasponu 1-100 keV (Cesareo, 2000)

2.3.3. XRF sa disperzijom talasne dužine (WDXRF)

WDXRF sistem sadrži tubu X-zraka, stalak za uzorak, primarni kolimator, analizirajući kristal i tandem detektor. Šematski prikaz je dat na Slici 12. WDXRF spektrometri koriste difrakciju pomoću monokristala za razdvajanje karakterističnih talasnih dužina emitovanih od uzorka. Monokristal poznatog međupovršinskog prostora (d) se koristi za disperziju paralelnog polihromatskog snopa karakterističnih talasnih dužina koji dolazi iz uzorka, tako da će se svaka talasna dužina λ difraktovati pod određenim uglom θ , dat Bregovim zakonom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \text{ gdje je :} \quad (18)$$

n -cijeli broj koji označava redoslijed difraktovanog zračenja

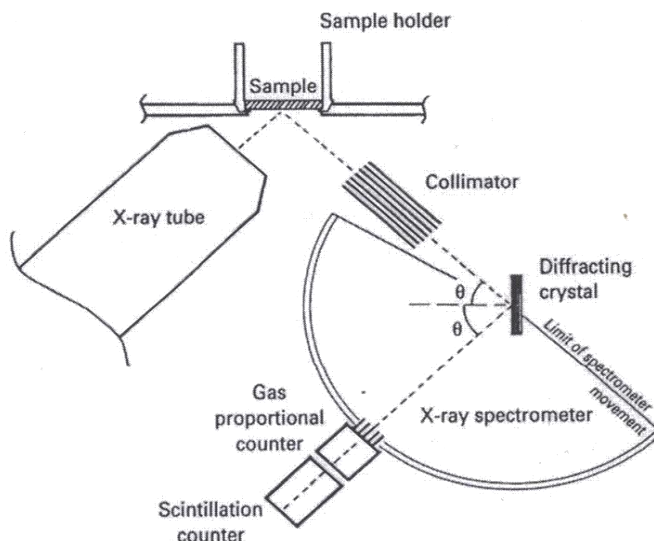
Goniometar se koristi da održi zahtjevani $\theta/2\theta$ odnos između uzorka i kristala/detektora.

Prije udaranja u kristal, pomoću kolimatora ili proreza, širenje snopa u početnim pravcima od uzorka do kristala se ograničava. Dok je maksimalni mogući (ostvarivi) ugao na WDXRF spektrometru oko 73° , maksimalna talasna dužina, koja može biti difraktovana pomoću kristala sa razmakom (d) je približno jednaka $1,9 d$.

Ugaona disperzija $d\theta/d\lambda$ kristala sa razmakom ($2d$), data je kao:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \quad (19)$$

i zato je obrnuto proporcionalna njegovom (d) razmaku.



Slika 12. Šematski prikaz WDXRF spektrometra (Potts, 1995).

Znači, visoka disperzija može da se dobije samo na račun smanjenja obima talasnih dužina pokrivenih određenim kristalom. Zato se koristi nekoliko kristala za pokrivanje brojnih analita (analiziranih elemenata). Obično je u ovoj vrsti instrumenta obezbjeđeno 4-6 različitih kristala (sa različitim d razmakom) i dva različita kolimatora, omogućavajući širok izbor disperzionih uslova. Manji d razmaci kristala omogućavaju bolje razdvajanje linija, ali tada može biti pokriven manji obim talasnih dužina. Snaga razdvajanja kristala spektrometra zavisna je od divergencije dozvoljene kolimatorom (koja se uglavnom određuje širinom difraktovanih linija) u 2θ spektru, ali ugaona disperzija samog analizirajućeg kristala i unutrašnja širina difrakcionih linija, takođe igraju ulogu.

Obično se veliki monokristali koriste kao disperzioni elementi. Za disperziju dugih talasnih dužina ($>0,8$ nm), koristi se samo ograničen broj prirodnih materijala. Najviše upotrebljavan je talijum acid ftalat (TAP, $2d=2,63$ nm), koji omogućava mjerenje K-linija Mg, Na, F i O. Kao alternativa, u upotrebi je i nekoliko drugih materijala sa velikim $2d$ razmakom. Od 1980-ih u upotrebi su slojeviti sintetički multislojevi (LSMs).

Kod WDXRF spektrometara može se napraviti razlika između jednokanalnih i multikanalnih spektrometara. U ranijoj vrsti instrumenata, korištena je kombinacija monodisperzivni kristal/detektor za sekventno mjerenje intenziteta X-zraka emitovanih od uzorka u seriji talasnih dužina, kada je ovaj uzorak ozračen snopom iz tube X-zraka visoke snage (2-4 kW). U multikanalnim spektrometrima, upotrebljavaju se mnogi setovi kristal/detektor za simultano mjerenje mnogih linija/elemenata X-zraka.

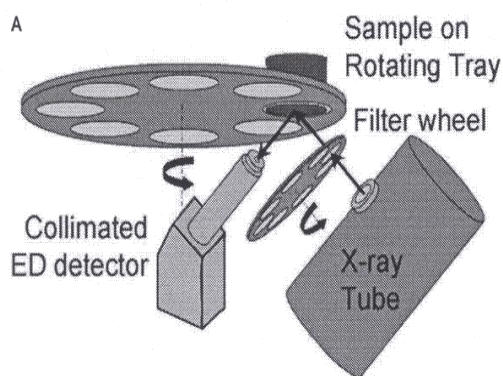
Jednokanalni instrumenti se takođe pominju kao skenirajući spektrometri, ovaj tip je najčešći. Tokom ugaonog skeniranja, ugao θ između uzorka i kristala za analiziranje se kontinualno mijenja. U cilju održavanja identičnog ugla između kristala i detektora, detektor se pokreće dvostruko većom ugaonom brzinom od kristala. Na ovaj način dobijaju se dijagrami zavisnosti intenziteta X-zraka nasuprot 2θ . Putem tabela, snimljeni pikovi se mogu dodijeliti karakterističnim linijama jednog ili više elemenata.

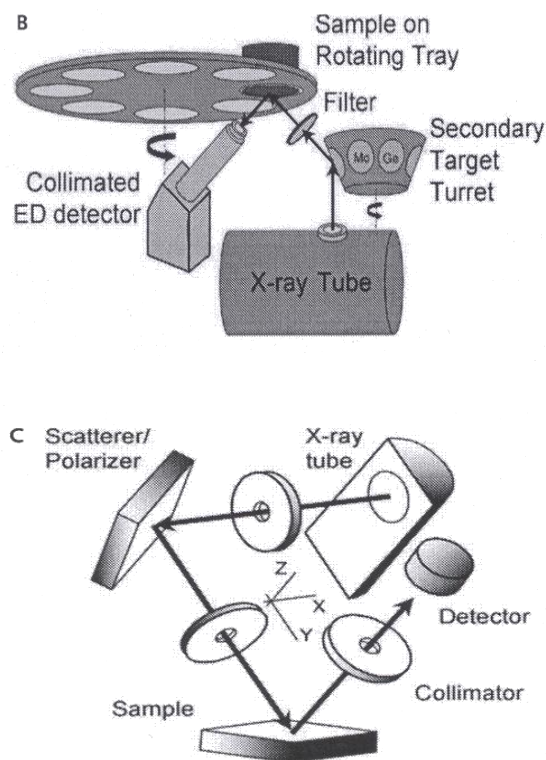
Simultani WDXRF su predstavljeni u ranim 1950-im, a sekventni sistemi desetak godina kasnije. Dvije glavne kategorije WDXRF spektrometara se uglavnom razlikuju po tipu izvora koji se koristi za pobuđivanje, broju elemenata koji se mogu mjeriti u isto vrijeme, brzini kojom prikupljaju podatke i njihovoj cijeni. Za visok protok kvantitativnih analiza proba, gdje je brzina od suštinskog značaja i gdje visoki početni troškovi mogu biti opravdani, sekventni WD-spektrometri su vjerovatno više pogodni. Obje vrste instrumenata, bar u principu, omogućavaju mjerenje svih elemenata periodnog sistema od $Z=9$ (F) pa na više, a najmoderniji WD-spektrometri mogu da urade neka korisna mjerenja do $Z=6$ (C). Oba mogu biti opremljeni sa opremom za rukovanje sa više uzoraka i automatizovani. Jednokanalni WD-spektrometri se obično koriste za rutinske i nerutinske analize proizvoda širokog obima, uključujući crne i obojene legure, ulja, šljake, rude i minerale i tanke filmove. Ovi sistemi su fleksibilni, ali u odnosu na multi-kanalne spektrometre su nešto sporiji. Multikanalni WD-instrumenti se koriste gotovo isključivo za rutinske analize velikog kapaciteta, gdje je potrebna brza i precizna analiza, ali gdje fleksibilnost nije od značaja (Janssens, 2003).

2.3.4. XRF sa disperzijom energije (EDXRF)

ED-spektrometri su postali komercijalno dostupni u ranim 1970-im, sa pojavom visoke rezolucije čvrstih detektora. U principu, EDXRF instrumenti imaju mnogo jednostavniji mehanički dizajn nego WDXRF instrumenti, jer sistem detekcije ne sadrži pokretne dijelove i čvrsti detektor (najčešće Si(Li)) djeluje kao disperziono sredstvo. Visoka geometrijska efikasnost poluprovodničkog detektora dozvoljava veliku raznovrsnost uslova ekscitacije. Način na koji je prvobitno zračenje, koje izlazi iz tube X-zraka, prethodno tretirano prije nego što stigne do uzorka, varira prema tipu EDXRF instrumenta. Konačne analitičke sposobnosti, a naročito LD vrijednosti koje se mogu postići instrumentom, jako zavise od sofisticiranosti sa kojom se rade.

Na Slici 13a prikazane su najjednostavnije od EDXRF instrumentalnih konfiguracija. Tuba X-zraka male snage (npr. 50 W) i Si(Li) detektor su postavljeni pod uglom od 45° u odnosu na uzorak. Kolimatori se koriste da ograniče pobuđeni i detektovani snop na područje uzorka između 0,5 i 2 cm^2 . Pošto zakočno zračenje, ne samo da obezbjeđuje jedinstvenu pobudu mnogih elemenata, već izaziva značajno rasipanje pozadine koje je prisutno u zabilježenom EDXRF spektru, većina direktno pobudnih sistema su opremljeni sa setom filtera primarnog snopa da mogu mijenjati spektar tube. Izborom odgovarajućeg filtera, mogu biti optimizovani uslovi pobude za određeni obim elemenata.





Slika 13. Šematski prikaz a) direktno-pobudnog XRF instrumenta, b) XRF instrumenta sa sekundarnom metom, c) polarizovanog XRF instrumenta sa XYZ geometrijom ozračivanja (Janssens, 2003)

Šematski prikaz EDXRF sistema sa „sekundarnom metom” je prikazan na Slici 13b. U takvoj konfiguraciji tuba X-zraka visoke snage (1 kW) ozračuje metalni disk (sekundarna meta, npr. napravljena od Mo), izazivajući ga da on emituje sopstvene karakteristične linije zračenja (Mo-K_α i Mo-K_β). Ovo „bihromatsko” fluorescentno zračenje se onda koristi za pobudu uzorka koji se ispituje. Prednost sekundarne mete je ta, da je kao rezultat bihromatske pobude pozadina u rezultujućem EDXRF spektru značajno niža nego u slučaju direktne pobude. Ovo vodi boljim detekcionim granicama. Upotrebom filtera, koji prvenstveno upija K_β komponentu zračenja sekundarne mete (npr. Zr folija u slučaju da je meta Mo), kvazi-monohromatski oblik pobude uzorka može biti ostvaren. Smjenjivanjem mete (i podudarnog filtera), različiti rasponi elemenata mogu biti optimalno pobuđeni.

Sposobnost simultanog mjerenja širokog obima elemenata je jedna od najvećih prednosti EDXRF. Ova prednost je jako smanjena kada se uzme u obzir ograničenje brzine brojanja,

ED detekcione elektronike. To je zbog istovremenog snimanja cijelog primarnog izvora zračenja rasutog na uzorku i posebno važi za ispitivanje uzoraka sa lakim matricama.

Slika 13c pokazuje konfiguraciju koja se koristi za postizanje smanjenja nivoa pozadine EDXRF spektra, dobijenog u uslovima direktne pobude. U ovom slučaju, jedna ili više energetskih traka iz emisionog spektra tube su rasute i/ili difraktovane pod (skoro) 90° pomoću pogodnog rasipajućeg materijala i/ili difrakcionog kristala. Snop X-zraka koji se sudara sa uzorkom je linearno polarizovan u (YZ) ravni normalnoj na ravan tuba-rasipač-uzorak. Kada se Si(Li) detektor takođe pozicionira u YZ ravni pod uglom od 90° prema osi rasipač-uzorak, evidentira se najniži nivo pozadine. Razlog za ovo smanjenje pozadine jeste da se polarizovani fotoni prvenstveno rasipaju izvan ravni polarizacije i zbog toga ne stižu do detektora. Optimalna geometrijska konfiguracija je zbog toga što su tuba, rasipač, uzorak i detektor raspoređeni u XYZ geometriju, kao što je prikazano na Slici 13c (Janssens, 2003).

2.4. MATRIKS EFEKTI

2.4.1. Tanki i debeli uzorci

Jednostavna linearna veza između posmatrane brzine brojanja (odbrojavanja) (R_i) elementa analita (i) i njegove koncentracije c_i , prikazana u jednačini (11) važi samo u ograničenom broju slučajeva. Uopšteno, za monohromatske oblike pobude (sa energijom E_0) i u odsustvu fenomena povećanja, XRF odbrojavanje (R_i) elementa (i) (sa fluorescentnom energijom E_i) je povezano sa debljinom uzorka (d) i njegovom koncentracijom c_i na sljedeći način:

$$R_i = S_i c_i \frac{1 - e^{-\chi(E_0, E_i) \rho d}}{\chi(E_0, E_i) \rho d} = S_i c_i A_i, \text{ sa } \chi(E_0, E_i) = \mu(E_0) \text{csc}\alpha + \mu(E_i) \text{csc}\beta \quad (20)$$

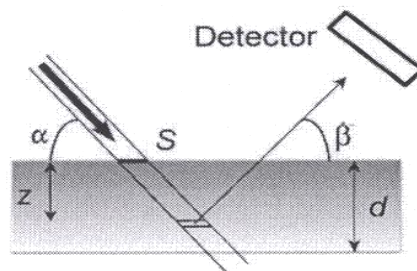
gdje su:

α i β -uglovi pod kojima X-zraci udaraju i napuštaju površinu uzorka

ρ -gustina uzorka

Apsorpcioni faktor A_i se dobija sabiranjem svih doprinosa R_i proizvedenih u serijama beskrajnih zapremina uzorka u različitim dubinama (z) unutar uzorka, razmatranjem

faktora apsorpcije $\exp[-\mu(E_0)\rho z \csc \alpha]$ za primarno zračenje dok prodire u uzorak do ove dubine i faktora apsorpcije $\exp[-\mu(E_i)\rho z \csc \beta]$ za fluorescentno zračenje kada se pojavljuje iz uzorka prema detektoru.



Slika 14. Osnovna geometrija XRF zračenja (Janssens, 2003)

Kao rezultat apsorpcije oba, i primarnog i fluorescentnog zračenja u uzorku, postoji *kritična dubina prodiranja* u uzorku (d_{thick}) ispod površine, iza koje je svaki emitovani foton u suštini apsorbovan i zato neće dati značajan doprinos detektovanju fluorescentnog intenziteta. Ova kritična dubina prodiranja varira kao funkcija sastava matriksa i takođe jako zavisi od energije (primarnog) fluorescentnog zračenja. Uzorci koji imaju debljinu veću od kritične dubine prodiranja za specifičnu vrstu fluorescentnog zračenja ponekad se nazivaju „beskrajno debeli” ili „masivni” uzorci. Za fotone niske energije (npr. $K\alpha$ –fotoni elemenata sa niskim Z , kao što su Al ili Na), kritična dubina prodiranja je veoma mala (frakcija od nekoliko μm) tako da se dobiju informacije sastava koje se isključivo odnose na površinske slojeve uzorka. Kada se koristi više prodirućeg fluorescentnog zračenja (npr. Rb- $K\alpha$ na 13,39 keV), imajući vrijednosti d_{thick} od nekoliko mm, dobija se informacija sastava iz veće dubine u uzorku.

U mnogim praktičnim situacijama, važno je osigurati da je uzorak za analizu dovoljno deo (tj. deblji od najviše kritične dubine prodiranja među raznim korištenim fluorescentnim signalima), tako da posmatrani analitički signali više ne zavise od debljine uzorka već jedino od koncentracije analita.

Pored kritične dubine prodiranja d_{thick} , takođe je korisno definisati *kritičnu debljinu* (d_{thin}) ispod koje se apsorpcija i efekti povećanja mogu zanemariti. Za analizu uzoraka u vidu tankog filma, važe kalibracioni odnosi u jednačinama (10) i (11) i ne mora se primjenjivati

korekcija matriks efekta. Po konvenciji, d_{thin} odgovara situaciji u kojoj je ukupno slabljenje, apsorpcija u uzorku jednako 1 %.

2.4.2. Primarna i sekundarna apsorpcija, direktno povećanje i povećanje trećim elementom

Matriks se sastoji od cijele probe, osim određenog analita koji se posmatra. Tako, u multielementnom sistemu, matriks iste probe je različit za svaki analit u probi i svaki analit predstavlja dio matriksa za svaki drugi analit. Efekti matriksa na mjereni intenzitet linije analita su poznati i kao međuelementni, samoapsorpcioni i apsorpciono-povećavajući efekti (Bertin, 1970).

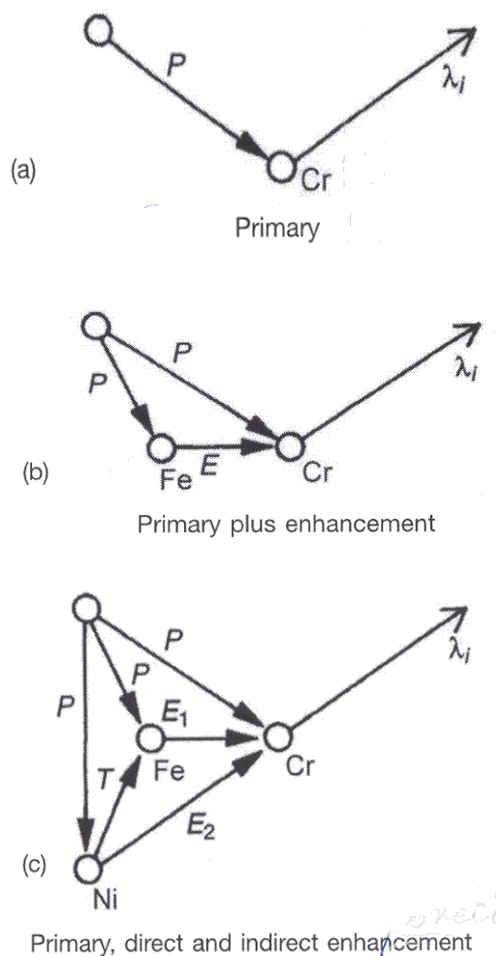
X-zranci nastali fluorescencijom ne potiču samo od atoma sa površine uzorka, nego i onih ispod nje, odnosno i upadni snop zraka i rezultujuće fluorescentno zračenje kroz određeni sloj uzorka, pri čemu pored fluorescencije može doći i do procesa apsorpcije i rasipanja zračenja. Zato se matriks efekti manifestuju kao dva suprotna uticaja na intenzitet zračenja analita.

Prvi je slabljenje intenziteta zbog apsorpcije fluorescentnog zračenja analita. Ovaj dio zavisi od apsorpcionog koeficijenta sredine.

Drugi uticaj je pojačavajući. On se javlja kada uzorak sadrži elemente čija karakteristična emisija nastala pobuđivanjem primarnim upadnim zračenjem, sekundarno pobuđuje liniju analita (Todorović, 1997).

Pošto veličina efekta matriksa varira sa sastavom elemenata, XRF intenzitet više nije linearno proporcionalan koncentraciji analita (jednačina (11)). Mora se izvršiti korekcija podataka izmjerenih intenziteta da bi se objasnila:

a) *primarna apsorpcija* (Slika 15a): dešava se zato što svi atomi matriksa probe apsorbuju fotone iz primarnog izvora. Budući da postoji konkurencija za ove primarne fotone od atoma koji čine uzorak, raspodjela intenziteta/talasnih dužina fotona koji su dostupni za pobudu datog elementa analita, može biti modifikovana drugim matriks elementima. Na ovaj način, intenzitet i spektralna distribucija fluksa X-zraka dostupnih za pobudu atoma uzorka se mogu promijeniti sa dubinom prodiranja. Ovaj fenomen je poznat kao *stopljeni snop*.



Slika 15. Primarna pobuda i povećanje sa dva i tri elementa (Janssens, 2003)

b) *sekundarna apsorpcija*: odnosi se na efekat apsorpcije karakterističnog zračenja analita matriksom probe. Kako karakteristično zračenje prolazi iz probe u kojoj je generisano, biće apsorbovano od strane svih elemenata matriksa, u iznosima povezanim sa masenim apsorpcionim koeficijentima ovih elemenata.

c) *direktno* (ili drugim elementom) *povećanje* (Slika 15b): u situacijama gdje je energija fluorescentnog fotona (npr. Ni- K_{α} na 7,47 keV) neposredno iznad apsorpcionog brida drugog elementa (npr. K-brid za Fe je na 7,11 keV), fluorescentni intenzitet drugog elementa (ovdje: Fe- K_{α} i Fe- K_{β} zračenje) će biti povećan kao rezultat prioritete pobude (ovdje: pomoću Ni- K_{α} zračenja) u uzorku.

d) *indirektno* (ili trećim elementom) *povećanje* (Slika 15c): npr. u matriksu nerđajućeg čelika, primjećeni intenzitet Cr-K karakterističnog zračenja (Cr-K apsorpcioni brid je 5,99

keV) je povećan sekundarnom pobudom usljed Fe-K (K_{α} na 6,40 keV) i Ni-K zračenja. Dok je intenzitet Fe-K zračenja sam povećan, dio povećanja za Cr usljed Fe je tercijarni efekat koji potiče iz Ni (Janssens, 2003).

Spektralna interferencija je definisana kao stanje kada zračenje koje odgovara određenoj liniji analita i zračenje druge linije, ulaze u detektor istovremeno (Bertin, 1970).

Za razliku od atomskog spektra koji se odlikuje velikim brojem spektralnih linija, karakteristično X-zračenje elemenata je relativno jednostavno. Elementi sa malim atomskim brojem su karakterisani sa samo nekoliko glavnih spektralnih linija. Elementi sa srednjim atomskim brojem i teški elementi imaju povećan potencijal za spektralne smetnje. Ipak, broj i veličina mogućih spektralnih smetnji je ograničen i sa njima se može matematički rukovati (JCPDS, 2003).

2.5. OBRADA PODATAKA

Proces prevođenja eksperimentalnih XRF podataka u korisnu informaciju (obično u obliku vrijednosti koncentracije elemenata konstituenata čiji su pikovi X-zraka vidljivi iznad pozadine u spektru) se može podijeliti u dva koraka: prvo procjena spektralnih podataka, pri čemu se utvrđuju neto visine i neto intenziteti pikova, vodeći računa o korekciji za pikove koji se preklapaju (ako se preklapaju) između linija X-zraka različitih elemenata i drugo, konverzija neto intenziteta X-zraka u koncentracioni podatak, tj. kvantifikacija. U ovom posljednjem koraku, od posebne važnosti je odgovarajuća korekcija matriks efekata (Janssens, 2003).

U cilju minimalizovanja analitičke greške važno je identifikovati potencijalne spektralne smetnje i procijeniti njihov uticaj. Niža koncentracija (i intenzitet) mjerene linije i veći intenzitet ometajuće linije, dovode do ozbiljnije smetnje. Veličina interferencije povećava sa ugaonim blizinom analita i ometajuće linije. U pokušaju da se poveća ugaoni razmak između dvije linije, izbor kristala ili kolimatora igra veoma važnu ulogu. Međutim, povećanje ugaonog razmaka (obično se postiže izborom drugog kristala sa manjim razmakom, d) ili izbor jednog finijeg kolimatora uglavnom dolazi na račun mjenjenog intenziteta. Većina interferencija kod kojih je niska koncentracija ometajućeg elementa i nizak relativni intenzitet njegove ometajuće linije, nisu od velike važnosti (JCPDS, 2003).

Javlja se dva tipa spektralnih interferencija:

1. interferencija talasne dužine (2θ), gdje ometajuća linija preklapa 2θ interval, koji zauzima linija analita: ometajuće linije i linije analita mogu imati istu ili gotovo istu talasnu dužinu (λ) ili proizvod reda i talasne dužine ($n\lambda$).
2. interferencija energije, gdje ometajuća raspodjela visine impulsa preklapa raspodjelu visine impulsa analita. Posmatra se samo kada se koristi analiza visine impulsa.

Spektralne interferencije se mogu definisati i kao uslovi gdje: 1) fotoni linije, osim mjerene linije, ulaze u detektor pod uglom mjerene linije 2θ , i/ili 2) impulsi izazvani drugom linijom, osim mjerene linije, ulaze u prozor analizatora visine impulsa, podešenog za raspodjelu mjerene visine impulsa. Mjerena linija je obično linija analita, ali može takođe biti linija internog standarda ili rasuta linija mete koja će se koristiti za standardizaciju (Bertin, 1970).

2.5.1. Statističko brojanje

Proizvodnja X-zraka je slučajan proces koji se može opisati Gausovom raspodjelom. Pošto je broj prebrojanih fotona skoro uvijek velik, obično hiljade i stotine hiljada, osobine Gausove raspodjele se mogu koristiti za predviđanje vjerovatne greške za dato mjerenje brojanja. Slučajna greška s_I , udružena sa izmjerenom vrijednosti intenziteta I , biće jednaka $I^{1/2}$. Npr. ako se uzima 10^6 brojanja u 1s, standardna devijacija će biti $[10^6]^{1/2} = 10^3$ ili 0,1 %. Mjereni parametar u WDXRF spektrometriji je generalno brzina brojanja, $R = I/t$ i na osnovu onoga što je već navedeno, veličina relativne slučajne greške brojanja $RSD (R)$ povezana sa datom izmjerenom brzinom R , može biti izražena kao:

$$RSD (R) (\%) = 100\% \frac{s_R}{R} = 100\% \frac{s_I}{I} = 100\% \frac{\sqrt{I}}{I} = \frac{100\%}{\sqrt{Rt}} \quad (21)$$

Mora se ostvariti povezanost greške brojanja (ili bilo kakva sa intenzitetom povezana greška) sa procjenom greške u pogledu koncentracije. Pod uslovom da je osjetljivost spektrometra u brojanju u sekundi u procentu linearna, greška brojanja može biti direktno povezana sa greškom u koncentraciji. Međutim, gdje se osjetljivost spektrometra mijenja

preko obima izmjerenog odgovora, data frakciona greška brojanja može biti mnogo veća kada se izrazi kao koncentracija (Janssens, 2003).

2.5.2. Kvantitativne kalibracione procedure

Kvantitativna metoda analize se obično određuje prema brojnim okolnostima od kojih su četiri vjerovatno najčešća: složenost analitičkog problema, dozvoljeno vrijeme, obrada podataka i kalibracija prisutnim softverom, broj dostupnih standarda. Pogodno je da se kvantitativne analitičke metode podijele u dvije glavne kategorije: jednoelementne metode i višeelementne metode.

Najjednostavnija situacija kvantitativne analize je određivanje jednog elementa u poznatom matriksu. Mnogo teži slučaj je utvrđivanje jednog elementa gdje je matriks nepoznat. Obično se u ovoj situaciji koriste jednoelementne metode. Najsloženiji slučaj je analiza svih ili većine elemenata u uzorku o kojima se malo ili ništa ne zna. U ovom slučaju, potpuna kvalitativna analiza bi bila potrebna prije bilo kojeg pokušaja kvantitativnog određivanja elemenata matriksa. Kada je kvalitativni sastav matriksa poznat obično se primjenjuju višeelementne metode.

Korelacija između karakteristične brzine brojanja (R_i) elementa analita i koncentracije (c_i) tog elementa je nelinearna preko širokog raspona koncentracija, zbog efekata između elementa analita i drugih elemenata koji čine matriks uzorka. Međutim, situacija se može znatno pojednostaviti u slučaju homogenih uzoraka, gdje su efekti većih povećanja odsutni i ovdje je nagib kalibracione krive (S_i) inverzno proporcionalan ukupnom apsorpcionom faktoru (A_i) uzorka:

$$S_i = R_i c_i^{-1} A_i^{-1} \quad (22)$$

2.5.2.1. Jednoelementne metode

Metode sa tankim filmom. Probe se prave tako tanke da efekti apsorpcije-povećanja značajno nestaju (Bertin, 1970). Kada je debljina sloja supstance mala, matriks efekat je mali ili zanemarljiv, jer ne dolazi do jake apsorpcije primarnog i fluorescentnog zračenja. Ova tehnika se koristi često kod uzoraka kod kojih je potrebno koncentrovanje analita. Apsolutna osjetljivost tehnike je 0,01-1 μg (Todorović i sar., 1997). Kvantitativna analiza tankih filmova, kao što su filteri napunjeni sa česticama aerosola, može biti urađena

jednostavnim poređenjem brzine brojanja za određeni element u uzorku sa brzinom brojanja primjećenom u tankom filmu standarda, zbog toga što su matriks efekti praktično odsutni. Posebni referentni standardi mogu biti napravljeni za određene svrhe i oni mogu poslužiti za dvostruku namjenu-kalibraciju instrumenta i izradu kalibracione krive za analizu (Janssens, 2003).

Interna standardizacija. Ako neki element ima spektralnu liniju koja ima ekscitaciju, apsorpciju i svojstva povećanja identična onim koje ima linija analita u određenom matriksu, taj element će biti idealan interni standard za taj analit u tom matriksu (Bertin, 1970). Znači u uzorak i standarde, dodaje se u istoj količini element koji nije prisutan u uzorku. Mjeri se odnos intenziteta analita i linije unutrašnjeg standarda. Element se bira tako da apsorpcioni i pojačavajući uticaj na obje linije bude isti ili približan (Todorović i sar., 1997). Jedna od najkorisnijih tehnika za određivanje jednog elementa analita u poznatom ili nepoznatom matriksu je upotreba internih standarda. Tehnika je jedna od najstarijih metoda kvantitativne analize i zasnovana je na dodatku poznate koncentracije elementa kojeg karakteriše linija X-zraka sa talasnom dužinom/energijom bliskom talasnoj dužini analita. Pretpostavka je napravljena da je efekat matriksa internog standarda u suštini isti kao efekat matriksa elementa analita. Interni standardi su najpogodniji za mjerenje koncentracija analita ispod 10 %. Razlog za ovu granicu je zato što je generalno preporučljivo dodavanje elementa internog standarda na otprilike istom nivou koncentracije kao analit. Kada se doda više od 10 % internog standarda, to može značajno promijeniti matriks uzorka i uvesti greške u određivanje. Mora se voditi računa i da se osigura da veličine čestica uzorka i internog standarda budu otprilike iste i da su dvije komponente adekvatno izmješane. Kada odgovarajući interni standard ne može biti pronađen, moguće je koristiti sam analit kao interni standard. Ova metoda je specijalni slučaj dodatka standarda (Janssens, 2003).

Metoda standardnog dodatka. Pod uslovom da ukupna apsorpcija probe ne varira značajno u rasponu koncentracija analita i pod uslovom da su odsutni efekti povećanja i da je uzorak homogen, dobiće se linearni odnos između koncentracije analita i mjerenog intenziteta karakteristične linije. U tom slučaju, može se koristiti metoda standardnog dodatka (Janssens, 2003). U uzorak se dodaje poznata količina analita. Analiza se izvodi mjerenjem intenziteta prije i poslije dodatka. Uslovi za primjenu ove tehnike su da postoji linearna

zavisnost između intenziteta i koncentracije, kao i da matriks nije znatno izmijenjen dodatkom. Metoda je uglavnom ograničena na određivanje tragova i niskih koncentracija (Todorović i sar., 1997).

Na ovaj način, linearna kalibraciona kriva može biti upotrijebljena za određivanje koncentracije elemenata u tragovima i manjim koncentracijama u legurama, mineralnim peletima i tečnostima, pod uslovom da su koncentracije glavnog elementa standarda i nepoznatih veoma slične. U ovom slučaju, efekat matriksa ostaje isti.

Ograničenjem raspona koncentracija analita pokrivenih datom kalibracionom procedurom, obim apsorpcije može takođe biti smanjen. Metoda standardnog dodatka je najvjerojatnije najstarija korištena kvantitativna analitička metoda, a metoda se često ocjenjuje uzimanjem podataka iz dobro karakterisanog seta standarda i uvidom se utvrdi da li je linearna veza zaista primjećena. Ako ovo nije slučaj, obim koncentracije analita se može dalje ograničiti. Komercijalno je dostupno mnogo dobrih referentnih standarda. Ova metoda je izuzetno korisna i posebna za primjene tipa kontrole kvaliteta, gdje se gotov proizvod poredi sa željenim proizvodom (Janssens, 2003).

Razblaživanje uzorka i standarda. Razblaživanje se vrši sa supstancom koja malo apsorbuje X-zrake, a to su elementi sa malim rednim brojem. Zato se kao razblaživači koriste voda, organski rastvarači, Al_2O_3 , Li_2O_3 , borna kiselina. Pri upotrebi viška razblaživača, matriks efekat postaje praktično konstantan i kod uzorka i kod standarda, čime se postiže njegova kompenzacija.

Metoda koja koristi rasipanje zračenja. Ova metoda se bazira na činjenici da na analitičku liniju i na liniju rasutog zračenja utiče ukupan apsorpcioni koeficijent uzorka i da je odnos intenziteta fluorescentnog zračenja analita i intenzitet rasutog zračenja relativno konstantan. Ova metoda ima prednost kod uzoraka sa malim rednim brojem kao što su minerali (Todorović i sar., 1997).

2.5.2.2. Višeelementne metode

Za složene uzorke se koriste razrađeni algoritmi korekcije matriksa. Mogu se grubo podijeliti u dvije kategorije: metoda uticaja koeficijenta i metoda osnovnog parametra.

Metoda uticaja koeficijenta. Ova metoda se koristi kod veće debljine sloja uzorka. Razrađeni su modeli i postavljene jednačine za korekciju koje sadrže fizičke konstante i parametre uključujući apsorpcione koeficijente, kvantni prinos fluorescencije, geometrijske faktore i dr. (Todorović i sar.,1997). Svi ovi modeli imaju u osnovi isti oblik:

$$c_i/R_i' = K_i + \text{model-zavisni član (s)} \quad (23)$$

i opisuju (empirijsku) vezu između koncentracije analita (c_i), njegovog odnosa intenziteta X-zraka (R_i'), od instrumenta zavisnog člana (K_i), koji je jednak inverzi osjetljivosti spektrometra za dati analit ($K_i = 1/S_i$) i člana koji koriguje ovaj član osjetljivosti za efekat matriksa. (R_i') je odnos intenziteta analita u nepoznatom uzorku prema onom dobijenom iz čistog elementa standarda, mjenog pod identičnim okolnostima. Različite metode variraju jedino u obliku člana korekcije. Ispod su navedeni odnosi upotrijebljeni od strane nekih, najčešće korištenih metoda uticaja:

$$\text{Linearni model } c_i/R_i' = K_i \quad (24)$$

$$\text{Lachance -Traill } c_i/R_i' = K_i + \sum_j a_{ij} c_j \quad (25)$$

$$\text{Claisse-Quintin } c_i/R_i' = K_i + \sum_j a_{ij} c_j + \sum_j \gamma_{ij} c_j^2 \quad (26)$$

$$\text{Rasberry- Heinrich } c_i/R_i' = K_i + \sum_j a_{ij} c_j + \sum_{k \neq j} \beta_{ijk} [c_k / (1+c_i)] \quad (27)$$

$$\text{Lachance-Claisse } c_i/R_i' = K_i + \sum_j a_{ij} c_j + \sum_j \sum_{k > j} a_{ijk} c_j c_k \quad (28)$$

gdje su sve koncentracije izražene kao masene frakcije.

Svi modeli su modeli korekcije koncentracije u kojima su proizvodi uticaja koeficijenta (α, β ili γ u navedenim jednačinama) i koncentracije ometajućeg elementa upotrijebljeni za korekciju nagiba kalibracione krive analita.

Metoda osnovnog parametra. Metoda osnovnog parametra je pominjana u mnogim radovima (Sherman, 1955; Shiraiwa, Fujino, 1966; Criss i Birks, 1968). Zasnovana je na

fizičkoj teoriji proizvodnje X-zraka više nego na empirijskim vezama između posmatranih brzina brojanja X-zraka i koncentracija standardnih uzoraka. Generalno, XRF brzina brojanja R_{i,K_α} , elementa (i), dobijena polihromatskom pobudom uzorka debljine (d) i gustine (ρ), može biti napisana kao:

$$R_{i,K_\alpha} = \int_{E=E_{i,abs}}^{E_{max}} \int_{z=0}^d I_0(E) \frac{G_1}{\sin \varphi} \sigma_{i,K_\alpha}(E) c_i H_i(E) e^{-\chi(E,E_{i,K_\alpha})\rho z} G_2 B(E, E_{i,K_\alpha}) \varepsilon(E_{i,K_\alpha}) dz dE \quad (29)$$

Gdje je količina (kvantitet) σ_{i,K_α} , efikasan poprečni presjek za proizvodnju K_α -zračenja, elementa (i):

$$\sigma_{i,K_\alpha}(E) = \tau_{i,K_\alpha}(E) \omega_{i,K} p_{i,K_\alpha} \quad (30)$$

- p_{i,K_α} -vjerovatnoća proizvodnje K_α -fluorescentnog zračenja iz praznine u K-ljusci,

- $\omega_{i,K}$ -njegov fluorescentni prinos,

$E_{i,abs}$ - je energija apsorpcionog brida i E_{i,K_α} - energija K_α -linije elementa (i),

$I_0(E)dE$ -je spektralna distribucija pobudnog zračenja sa E_{max} - njegovom maksimalnom energijom,

- G_1 i G_2 su geometrijske konstante,

- $\chi(E, E_{i,K_\alpha})$ je ranije definisan: $\chi(E_0, E_i) = \mu(E_0) \csc \alpha + \mu(E_0) \csc \beta$

- $H_i(E, E_{i,K_\alpha})$ je faktor koji opisuje sekundarnu i pobudu višeg reda (pri niskim koncentracijama, $H_i=1$), dok faktor $B(E, E_{i,K_\alpha})$ opisuje apsorpciju zračenja u sredini između tube, uzorka i detektora (npr. vazduh, He).

- $\varepsilon(E_{i,K_\alpha})$ je efikasnost detektora.

Nakon integracije preko dubine uzorka, jednačina (29) postaje:

$$R_{i,K_\alpha} = \int_{E=E_{i,abs}}^{E_{max}} I_0(E) \frac{G_1 \rho d}{\sin \varphi} \sigma_{i,K_\alpha}(E) c_i \frac{1 - e^{-\chi(E,E_{i,K_\alpha})\rho d}}{\chi(E, E_{i,K_\alpha}) \rho d} G_2 B(E, E_{i,K_\alpha}) \varepsilon(E_{i,K_\alpha}) dE \quad (31)$$

Gornje jednačine osnovnog parametra povezuju intenzitet jednog elementa prema koncentraciji svih elemenata prisutnih u uzorku. Set takvih jednačina može biti napisan, jedan za svaki element koji se određuje. Ovaj set jednačina može da se riješi samo na iterativni način, čineći metod računski složenim. Potrebno je precizno poznavanje oblika pobude spektra $I_0(E)dE$, efikasnosti detektora ε i osnovnih parametara μ, τ, ω i p . Metoda osnovnog parametra je od interesa zato što omogućava semi-kvantitativne (5-10 % odstupanje) analize potpuno nepoznatih uzoraka i zbog toga je u upotrebi u istraživačkim fazama ispitivanja. Dostupno je nekoliko kompjuterskih programa, koji omogućavaju da se izvrše neophodni proračuni na različitim nivoima sofisticiranosti (Janssens, 2003).

2.5.3. Izvori grešaka u rendgenskoj fluorescentnoj analizi

Slučajne i sistematske greške koje se javljaju u analizi fluorescentnih X-zraka se mogu svrstati u četiri glavne kategorije. *Prva kategorija* uključuje izbor i pripremu uzorka koji će biti analiziran. Važne su dvije faze: uzorkovanje i priprema uzorka. Pored relativno velike slučajne greške, neadekvatna priprema uzorka i rezidualna heterogenost uzorka mogu dovesti do veoma velikih sistematskih grešaka. Za tačnu analizu, ove greške moraju biti smanjene upotrebom pogodne metode pripreme uzorka. *Druga kategorija* uključuje greške koje proizilaze iz izvora X-zraka i nestabilnosti spektrometra. Izvori grešaka mogu biti svedeni na manje od 0,1 % korištenjem tehnike odnosa brojanja, pod uslovom da nema prelaza visoke frekvencije. *Treća kategorija* uključuje stvarni proces brojanja i ove greške mogu biti i slučajne i sistematske. Sistematske greške, zbog mrtvog vremena detektora, mogu biti korigovane ili upotrebom elektronskih korektora mrtvog vremena ili nekim matematičkim pristupom. *Četvrta kategorija* uključuje sve greške koje potiču od efekata između elemenata (primarna i sekundarna apsorpcija, povećanje trećim elementom). Svaki od navedenih efekata mogu dati velike sistematske greške, koje se moraju kontrolisati kalibracijom i šemom korekcije (Janssens, 2003).

Greške koje utiču na spektrometrijsku analizu X-zraka se mogu podijeliti na slučajne i sistematske. *Slučajne greške* sadrže male razlike u uzastopnim vrijednostima mjerenja napravljenih sa velikom pažnjom od strane istog odgovornog lica, pod uslovima koji su što je moguće više konstantni. Veličina slučajnih grešaka može biti procijenjena, ali ne i korigovana. *Sistematske greške* su one koje mogu biti izbjegnute, ili najmanje, procijenjene i korigovane. Greške se mogu podijeliti i prema izvoru:

Greške statističkog brojanja predstavljaju najbolju moguću dostižnu preciznost i zavise samo od ukupnog akumuliranog brojanja.

Instrumentalne greške se sastoje od kratkoročnih i dugoročnih varijacija, nestabilnosti i drifta u instrumentalnim komponentama, uslovima i parametrima, uglavnom sljedećim: potencijal tube X-zraka (kV) i struja (mA), intenzitet i raspodjela primarnog snopa X-zraka, razmak između ravni kristala, pojačanje gasa kod proporcionalnog brojača, odnos sekundarne emisije scintilacionog brojača, slučajni gubici (mrtvo vrijeme) u detektoru i elektronskom kolu.

Operativne greške sastoje se od blage nereproduktivnosti u podešavanjima uslova instrumenta.

Greške probe nastaju u samoj probi. Međutim, greške probe ne uključuju greške uzorkovanja, gdje greške nastaju zbog toga što uzeti uzorak ne predstavlja većinu materijala kojeg treba analizirati. Greške probe se mogu podijeliti na: efekte apsorpcije-povećanja (matriks efekti), hemijske efekte, efekte pozicije, uključujući varijacije u površini probe, uzetog ugla, pozicije, orijentacije i ravnoće, fizičke attribute, uključujući debljinu, heterogenost sastava, heterogenost gustine, teksturu površine, veličinu čestica, ekspanziju, isparljivost.

Greška u procjeni koncentracije iz kalibracione krive.

Interferencija spektralnih linija. U onoj mjeri u kojoj obližnje spektralne linije mogu da doprinesu mjerenju intenziteta linije analita, interferencije spektralne linije mogu predstavljati izvor greške.

Greška brojanja, većina instrumentalnih grešaka, operativne greške i greške u procjeni koncentracije analita na osnovu kalibracione krive su slučajne. Greške probe i interferencije spektralne linije su sistematske. Svaka od ovih grupa grešaka se može izraziti kao standardna devijacija, koja doprinosi preciznosti izmjenog intenziteta ili analitičkog rezultata (Bertin, 1970).

Postoji niz faktora poznatih kao interferencije koji mogu da utiču na detekciju i kvantifikaciju elemenata u uzorku. Neke interferencije mogu biti inherentne u postupku analize, dok su druge rezultat podešavanja instrumenta, kao što su metode kalibracije. Ostale smetnje mogu nastati iz spoljnih izvora, kao što je matriks uzorka. Neki faktori mogu biti spriječeni ili minimalizovani kroz pažljivu pripremu i dizajn uzorka, drugi su prirodne posljedice koje se moraju uzeti u razmatranje.

-*Fizički matriks efekti* mogu da izazovu veliku varijaciju u analizi uzorka. Fizički efekti matriksa rezultuju varijacijama u fizičkom karakteru uzoraka, kao što su veličina čestica, uniformnost, homogenost i stanje površina. Neophodno je temeljno izvršiti homogenizaciju uzoraka, npr. zemljišta prije analize. Jedan od načina da se smanji efekat veličine čestica je da se svi uzorci samelju i prosiju na jedinstvenu veličinu čestica.

-*Sadržaj vlage* iznad 20 % može izazvati probleme, jer vlaga mijenja matriks za koje je XRF kalibrisan (naročito važno kod FPXRF aparata, za terenska mjerenja)

- *Hemijski matriks efekti* se takođe mogu javiti kao jedan fenomen apsorpcije X-zraka i povećanja. Na primjer, gvožđe teži da apsorbuje X-zrake bakra, dok će vrijednosti za hrom biti veće u prisustvu gvožđa. Efekti se mogu ispraviti matematički pomoću softvera.

- *Rezolucija detektora* može izazvati probleme u analizi nekih elemenata. Ako je razlika energija između karakterističnih X-zraka dva elementa (mjereno u eV) manja od rezolucije detektora u eVs, detektor neće biti u stanju da riješi pikove. Drugim riječima, ako su npr. dva pika na 240 eVs odvojena, ali rezolucija detektora je 270 eV, detektor će imati poteškoća u razlikovanju tih pikova. Tada se trebaju upotrijebiti matematičke korekcije (EPA 1998, Laine-Ylijoki, 2004).

2.5.4. Tehnike pripreme uzoraka za rendgensku fluorescenciju

Spektrometrija X-zraka je u suštini komparativni metod analize i zato je veoma važno da svi standardi i nepoznati uzorci budu predstavljeni spektrometru na reproduktivan i identičan način. Bilo koji metod pripreme uzoraka mora dati uzorke koji se mogu reprodukovati i koji za određeni obim kalibracije, imaju slične fizičke osobine, uključujući maseni apsorpcioni koeficijent, gustinu, veličinu i homogenost čestica. Priprema uzorka je važan faktor u konačnoj tačnosti bilo kojeg određivanja pomoću X-zraka. Uopšteno, uzorci se svrstavaju u 3 osnovne kategorije:

1. Uzorci koji se mogu direktno tretirati prateći neke jednostavne prethodne tretmane kao što je peletiziranje ili poliranje. Npr. homogeni uzorci prahova, metali ili tečnosti.

2. Uzorci koji zahtjevaju značajan prethodni tretman. Npr. heterogeni uzorci, uzorci koji zahtjevaju razblaženje matriksa da se prevaziđu međuelementni efekti i uzorci koji pokazuju efekte veličine čestice.
3. Uzorci koji zahtjevaju poseban tretman. Npr. uzorci ograničene veličine, uzorci koji zahtjevaju koncentrisanje ili prethodno odvajanje i radioaktivni uzorci (Janssens, 2003).



Slika 16. Načini pripreme uzoraka za XRF analizu (BRUKER)

XRF je tradicionalno, analitička metoda za analizu čvrstih uzoraka. Oni se mogu analizirati kao prahovi, briketi ili fuzioni proizvodi. Ako su elementi u probi raspoređeni homogeno u sve tri dimenzije i ako uzorak ima zadovoljavajuće ravnu površinu, bez ogrebotina, moguće je uzorak analizirati direktno. Često je kod nekih uzoraka potrebno izvršiti samo poliranje sa odgovarajućim abrazivnim materijalima (Schmeling i Grieken, 2002). Idealna proba za rendgensku fluorescentnu analizu je ona u kojoj je analizirani obim probe reprezentativan za cijelu probu, koja je sama po sebi predstavnik uzorka proslijeđenog za analizu. Postoje mnogi oblici proba pogodnih za analizu pomoću fluorescentnih X-zraka i oblik uzorka u kojem je primljen, određuje metodu prethodnog tretmana. Često je potreban predtretman za prevođenje uzorka u probu. Ovaj korak se

naziva *priprema probe*. Najbolje je ako se uzorak može analizirati direktno, jer se u tom slučaju izbjegavaju problemi koji proizilaze iz kontaminacije uzorka, a koji se mogu pojaviti tokom predtretmana. Međutim, u praksi se javljaju 3 glavne prepreke: veličina uzorka, veličina homogenosti uzorka, heterogenost sastava uzorka. Problemi veličine uzorka su često ozbiljni u slučaju analiziranja metala, velikih komada stijena itd. Problemi heterogenosti sastava uzorka se takođe javljaju pod ovim okolnostima i uvijek se moraju razmotriti i u analizi praškastih materijala. Ako je uzorak heterogen, neophodno je da se obezbijedi homogenost uzorka, prije napravljene analize. Heterogene čvrste materije su generalno najteža vrsta uzorka za rukovanje i neophodno ih je rastvoriti ili hemijski tretirati na neki način, da bi se dobio homogeni preparat. Heterogeni prahovi se ili usitnjavaju do fine veličine čestica, a onda peletiziraju ili se tope sa staklo-formirajućim materijalom kakav je boraks (Jenkins, 2000). Praškaste supstance se mogu ispitivati i u obliku suspenzije u pogodnom rastvaraču. Tečnosti i rastvori se ispituju u držačima-čašice sa poklopcem (da se spriječi isparavanje ili da se omogući ispitivanje u vakumu) (Todorović i sar., 1997). Kada su koncentracije analita u tečnostima ili rastvorima previše visoke ili previše niske, vrši se razblaživanje ili se koriste tehnike prekoncentracije da bi se dobile koncentracije analita unutar prihvatljivog raspona (Janssens, 2003).

Prilikom analize praškastih uzoraka, greške uglavnom potiču od efekata heterogenosti. Oni se mogu podijeliti na mineraloške efekte, segregacione i efekte veličine zrna. Mineraloški efekat je fenomen koji pokazuje grešku u analizi zbog varijacije u mineralnim komponentama uzorka, kada se analizira element u uzorku minerala, koji sadrži više različitih vrsta minerala. Segregacioni efekat se javlja u dva vida: neuniformnost mješavine čestica u uzorku i neuniformnost u koncentracijama čestica. Efekat veličine zrna se ogleda u promjeni intenziteta X-zraka usljed razlike u veličini čestica (Yamada, 2014).

Zajednička tehnika za geološke, industrijske i biološke materijale je priprema prahova i peleta. Prahovi se mogu pripremiti iz različitih materijala: čvrstih materija, kao što su minerali, stijene, rude, šljaka, zatim metalni oksidi, ostaci iz rastvora, jonoizmjenjivačke smole i biološki materijali, spraseni ili osušeni smrzavanjem. Neki od ovih materijala su dostupni kao prahovi, ali neki se moraju zdrobiti i mljeti. Nekada je fuzionisanje praškastih materijala, najpovoljnija alternativa, posebno kada su veliki efekti veličine čestica. Za proceduru fuzije, uzorci moraju biti usitnjeni na veličinu od najmanje 150 mesha, da bi se

postigla brza i homogena fuzija. Proces fuzije se može provesti u indukcionim pećima visoke frekvencije, gasnim gorionicima ili u mufl pećima. Mogu biti upotrijebljeni različiti aditivi, prema ponašanju uzorka tokom postupka fuzije (Schmeling i Grieken, 2002).

Nedostaci tehnike fuzije su vrijeme i materijalni troškovi, kao i efekat razblaživanja uzorka, što otežava ili čak onemogućava određivanje elemenata u tragovima u uzorku. Verovatno je najefikasniji način pripreme uzorka homogenog praha metodom topljenja sa boraksom. Zasniva se na topljenju uzorka sa viškom natrijuma ili litijum tetraborata i livenje u čvrstu perlu sa površinom ravnom i glatkom, kao ogledalo. Hemijska reakcija, koja se dešava u rastopljenoj smjesi, pretvara faze prisutne u uzorku u staklene borate, dajući homogenu perlu koja je idealna za direktno postavljanje u spektrometar. Priprema uzoraka ručno je dosta dugotrajna, ali postoji veliki broj automatizovanih i poluautomatizovanih uređaja, koji se koriste u ovu svrhu.

Kritični aspekt metode topljenja je maseni odnos uzorka i smjese za topljenje, zbog toga što on utiče na nekoliko faktora, kao što su brzina i stepen hemijske reakcije, konačni maseni apsorpcioni koeficijent i stepen razrjeđenja koji se primjenjuje na određivani element. Osim toga, ovaj postupak zahtjeva sporo hlađenje diska, da bi se izbjeglo moguće spontano pucanje, usljed rezidualnih termoelastičnih naprezanja (Injuk, 2006).

2.6. PREDNOSTI I NEDOSTACI

Prednosti. Fluorescentna spektrometrija sa X-zracima nudi veliki broj prednosti. Spektri su relativno jednostavni i zato su spektralne interferencije rijetke. Metoda nije destruktivna i može se koristiti za analizu slika, arheoloških uzoraka, nakita, novca i drugih vrijednih predmeta. Analiza se može provoditi sa uzorkom koji je jedva vidljiv pa sve do masivnih predmeta. Prednost metode je i brzina kojom se dolazi do rezultata (nekoliko minuta). Tačnost i preciznost metode jednaka je ili prevazilazi preciznost drugih metoda. Sa dobrom korekcijom efekta matriksa to je možda najmoćnija tehnika koju mogu koristiti hemičari za brzo i kvantitativno određivanje svih elemenata u kompleksnom uzorku, osim onih najlakših. Brza analiza pruža mogućnosti korekcije sastava u procesu proizvodnje (Memić, 2012).

Nema analitičke metode koja može da radi sa toliko različitih formi uzoraka, kao X-ray spektrometar. Fizička forma može biti čvrsta, prah, pasta, tečna ili čak gas. Materijal može

biti metal, mineral, keramika, plastika, guma, papir ili praktično, bilo šta drugo. Veličina može biti od jedva vidljive mrlje ili to može biti film koji ima manje materijala od jednog sloja do veoma velikih, masivnih objekata. Može da se koristi pod specijalnim uslovima, kakvi su niska i visoka temperatura i dinamički uslovi. Metoda je primjenjiva za mikro i analize tragova za većinu elemenata.

Preciznost obično može biti postignuta odgovarajućom selekcijom akumuliranih brojanja. Tačnost se uspoređuje povoljno sa onom postignutom drugim instrumentalnim analitičkim metodama.

Zbog toga što se talasna dužina i intenzitet mjere direktno na instrumentu i zbog nedestruktivnih karakteristika, spektrometrija X-zraka je ekstremno brza i pouzdana (Bertin, 1970).

Nedostaci. Ove metode nisu osjetljive kao druge spektrometrijske metode. Koncentraciono područje analita u uzorku može biti od 0,01 do 100 %. Metoda nije pogodna za lake elemente. Teškoće u određivanju se progresivno pogoršavaju kako atomski broj postaje manji od 23 (vanadijum). Razlog je tzv. Auger-ova emisija koja redukuje intenzitet fluorescencije. Postojeći instrumenti ograničeni su na atomski broj kiseonika ili fluora (Memić, 2012).

Jedino relativno tanak površinski sloj (< 0,1 mm) doprinosi mjerenom intenzitetu linije X-zraka, tako da je metoda osjetljiva na površinsku teksturu i daje prosječan sastav samo za homogene supstance. Efekat postaje ozbiljniji kako se povećava talasna dužina linije.

Veza između intenziteta i koncentracije može biti ozbiljno pogođena efektima apsorpcije-povećanja, prouzrokovanih elementima matriksa. Međutim, ovi efekti su sistematski i predvidivi i postoji mnogo načina da se prevaziđu.

Za kvantitativnu analizu, standardi moraju imati što je moguće bliži hemijski sastav kao i uzorci. Moraju biti u istom fizičkom obliku kao uzorci i da imaju istu površinsku teksturu ili da imaju istu raspodjelu veličina čestica, ako se radi o prahovima. Kada standardi nisu dostupni u istom fizičkom obliku kao uzorci i kada ista supstanca mora biti analizirana u različitim formama, svi standardi i uzorci moraju biti svedeni na istu formu-prah, proizvod

fuzije, rastvor itd. U tom slučaju, gubi se mnogo od prednosti brzine i pouzdanosti (Bertin, 1970).

2.6.1. Kvalitativna analiza

Kvalitativna analiza sa XRF je u principu, veoma jednostavna i zasniva se na preciznom mjerenju energije ili talasne dužine posmatranih fluorescentnih linija. Identifikacija sastojaka u tragovima u uzorku može ponekad biti komplikovana zbog prisustva refleksija višeg reda ili satelitskih linija iz glavnih elemenata (Janssens, 2003). Izmjerena talasna dužina je funkcija atomskog broja elementa, a njen intenzitet je mjerilo vjerovatnoće prelaza elektrona sa energetski višeg na energetski niži nivo. Kvalitativna analiza se sastoji u identifikaciji nastalih pikova i poređenju istih sa tabelarnim podacima ili spektrima iz baza podataka (Memić, 2012).

Sa EDXRF, cijeli spektar X-zraka se stiće istovremeno (simultano). Identifikacija pikova je međutim, otežana zbog relativno niske rezolucije ED detektora. U programima kvalitativne analize, proces je pojednostavljen iscrtavanjem tzv. KLM markerima na jednom (nepoznatom) spektru. Ovi markeri ukazuju na teoretsku poziciju K, L i M linija specifičnog elementa i kada se ovi uočeni pikovi poklapaju sa linijama markera (resornim markerima), element je pozitivno identifikovan (Janssens, 2003).

Kvalitativna informacija dobijena pomoću spektra može poslužiti za dobijanje semikvantitativnih podataka, nakon obrade spektra, tj. pažljivim mjerenjem visine pikova. Za grubu procjenu sadržaja pojedinih komponenti koristi se relacija:

$$P_X = P_S \cdot \omega_X \quad (32)$$

gdje je P_X - relativni intenzitet linije mjereno pomoću broja otkucaja za određeni vremenski period, ω_X - masena frakcija elementa u uzorku, P_S - relativni intenzitet linije koja se posmatra u identičnim uslovima brojanja, ako je ω_X jedinica. Vrijednost P_S se odredi za uzorak čistog elementa ili standarda poznatog sastava.

Navedena jednačina se koristi uz pretpostavku da emisija ispitivanih komponenti nije pod uticajem drugih komponenti u uzorku. Pošto ova pretpostavka ne vrijedi u potpunosti, koncentracije određene na bazi ove jednačine mogu imati grešku sa faktorom 2 ili više.

Ipak, ova nesigurnost je znatno manja nego kod semikvantitativnih metoda baziranih na spektrometrijskim mjerenjima u UV i VIS području (Memić, 2012).

2.6.2. Pouzdanost kvantitativnih podataka

Velika fleksibilnost, osjetljivost i veliki broj različitih tipova X-ray fluorescentnih spektrometara, čine ih idealnim za kvantitativnu analizu. Kao i sve analitičke metode, kvantitativna analiza fluorescentnih X-zraka podliježe brojnim slučajnim ili sistematskim greškama koji doprinose konačnoj tačnosti analitičkih rezultata. Kao i kod ostalih instrumentalnih analiza, visoka preciznost se može prevesti u visoku tačnost samo ako su različite sistematske greške u procesu analize riješene (Jenkins, 2000).

Osjetljivost u spektrometrijskim analizama X-zraka se može definisati na dva načina: u smislu minimalne količine analita koja se može detektovati ili u smislu brzine promjene intenziteta linije analita sa promjenom količine analita.

Rezolucija je mjera sposobnosti spektrometra da razlikuje ili prepozna kao odvojene, dvije blisko razmaknute spektralne linije. U zavisnosti od toga da li se koristi disperzija talasne dužine ili energije, rezolucija se izražava terminima-rezolucija talasne dužine-razdvajanje 2 θ pikova dvije linije ili rezolucija energije-razdvajanje njihovih raspodjela visina impulsa (Bertin, 1970).

S obzirom da je intenzitet fluorescencije proporcionalan masenom udjelu svih prisutnih komponenti u analiziranom uzorku, moderni instrumenti sa fluorescentnim X-zracima se mogu koristiti za kvantitativne analize kompleksnog materijala sa preciznošću koja je jednaka ili čak prelazi preciznost klasičnih metoda mokrog postupka ili drugih instrumentalnih metoda. Da bi se postigla zahtjevana tačnost potrebno je imati ili kalibracione standarde koji su po svojim hemijskim i fizičkim svojstvima što bliži uzorku ili prikladne metode za uklanjanje efekata matriksa.

U ovom slučaju u softver instrumenta se pohranjuju odgovarajuće kalibracione datoteke, koje se dobiju mjerenjem intenziteta fluorescentnih X-zraka standardnih materijala. One služe za uspostavljanje uzajamnog odnosa između očitanoog signala analiziranog uzorka i signala standardnog materijala. Kalibraciona datoteka mora biti postavljena za svaki tip uzorka koji se analizira. Prije svakog mjerenja potrebno je pozvati odgovarajuću

kalibracionu datoteku da bi se moglo vršiti bilo kakvo mjerenje. Kalibracione datoteke se formiraju pomoću certifikovanih referentnih materijala tačno poznatog hemijskog kvalitativnog i kvantitativnog sastava (Memić, 2012).

Analitička preciznost zavisi od veličine grešaka koje utiču na mjerenja intenziteta X-zraka i od efikasnosti tehnika koje su upotrijebljene za njihovo minimalizovanje. To se može procijeniti eksperimentalno ili izračunati sumiranjem individualnih doprinosa grešaka.

Tačnost analitičkog rezultata je stepen slaganja sa "pravom" prihvaćenom vrijednosti ili najpouzdanijom poznatom vrijednosti. Analitička tačnost zavisi od tačnosti i preciznosti mjerenja intenziteta X-zraka i od validnosti kalibracije.

2.7. PROVJERA METODE

2.7.1. Osnovni pojmovi i definicije

Prema ISO 3534-1(1993), VIM (1993) i ISO/IEC (1996), osnovni pojmovi i veličine su definisani na sljedeći način:

Ispitivanje. Tehnička operacija za utvrđivanje jedne ili više karakteristika datog proizvoda, procesa ili usluge po specifikovanom postupku.

Predmet ispitivanja/ispitni uzorak. Materijal ili predmet podvrgnut procesu ispitivanja.

Ispitna metoda. Utvrđen tehnički postupak za obavljanje ispitivanja.

Rezultat ispitivanja. Vrijednost jedne karakteristike dobijena kao rezultat jedne specifikovane ispitne metode.

Srednja vrijednost rezultata ispitivanja. (mean, average) \bar{x} - zbir pojedinačnih rezultata ispitivanja podjeljen sa brojem ispitivanja (n).

Stvarna vrijednost. Bliskost u slaganju aritmetičkih sredina (srednjih vrijednosti) rezultata velikog broja ispitivanja sa istinitom vrijednošću ili (ukoliko ona nije poznata) prihvaćenom referentnom vrijednošću.

Broj stepeni slobode ν . Broj ispitivanja umanjeno za 1 (n-1).

Standardna devijacija σ . Mjera rasipanja vrijednosti slučajne promjenljive oko stvarne vrijednosti izražena u jedinicama u kojima je izražena i slučajna promjenljiva (σ). Često se koristi procjenjena standardna devijacija (S) kao mjera rasipanja vrijednosti slučajne promjenljive oko matematičkog očekivanja (srednje vrijednosti \bar{x}); za procjenjenu standardnu devijaciju važi pravilo da $s \rightarrow \sigma$, ako je $n \rightarrow \infty$.

Varijansa slučajne promjenljive $\text{var}()$. Mjera rasipanja kvadrata standardne devijacije slučajne promjenljive oko stvarne vrijednosti/matematičkog očekivanja (srednje vrijednosti \bar{x}): $\text{var}() = \sigma^2$, odnosno $\text{var}() = s^2$ u slučajevima procjenjene varijanse.

Vjerovatnoća (probability) p . Vjerovatnoća realizacije nekog događaja izražena kroz odnos broja realizacija povoljnih tom događaju i broja ukupno mogućih realizacija.

Interval povjerenja. Interval u kojem se po utvrđenoj vjerovatnoći pretpostavlja da će se naći mjerena veličina.

Procjena. Operacija pripisivanja, od rezultata ispitivanja na uzorku, numeričkih vrijednosti parametrima raspodjele koji su izabrani kao statistički model osnovnog skupa iz kojeg se uzeo ovaj uzorak.

Tačnost. Blisko slaganje rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti.

Preciznost. Bliskost u slaganju između nezavisnih rezultata ispitivanja koja su izvedena pod unaprijed utvrđenim uslovima. Po konvenciji se izražava standardnom devijacijom.

Ponovljivost. Preciznost pod uslovima ponovljivosti.

Uslovi ponovljivosti. Podrazumjevaju iste metode, iste laborante, istu opremu, lokaciju i ponavljanje u kratkom vremenskom periodu.

Granica ponovljivosti r . Vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva pojedinačna rezultata mjerenja, koji su dobijeni pod uslovima ponovljivosti i kod očekivane vjerovatnoće 95 %.

Reproduktivnost. Preciznost u uslovima reproduktivnosti.

Uslovi reproduktivnosti. Podrazumjevaju uslove kod kojih su rezultati ispitivanja na identičnom materijalu dobijeni u izmjenjenim uslovima koji mogu biti: različite metode, različiti laboranti, oprema, referentni standardi, lokacija i vrijeme.

Granica reproduktivnosti. Vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva pojedinačna rezultata mjerenja dobijena pod uslovima reproduktivnosti i kod očekivane vjerovatnoće 95 %.

Relativna standardna devijacija ili koeficijent varijacije cv (RSD). Bezdimenzionalna veličina kojim se izražava odnos standardne devijacije i srednje vrijednosti.

Greška. Razlika između stvarne vrijednosti i vrijednosti dobijene pojedinačnim ispitivanjem. Greške se mogu podijeliti na: slučajne (random), sistematske i grube.

Slučajna greška mjerenja. Razlika između pojedinačnog rezultata mjerenja i srednje vrijednosti od n pojedinačnih mjerenja. Ove greške prouzrokuju da rezultati mjerenja padaju sa obje strane srednje vrijednosti i na taj način smanjuju preciznost mjernih rezultata. Ova greška se ne može eliminisati, ali se može izračunati i smanjiti porastom broja mjerenja.

Sistematska greška mjerenja (bias). Razlika između srednje vrijednosti n pojedinačnih mjerenja i stvarne vrijednosti. One se mogu prepoznati po konstantno povećanim ili smanjenim vrijednostima rezultata mjerenja. Rezultat mjerenja trebao bi se korigovati za sve prepoznate značajne sistematske greške.

Gruba greška. Neprihvatljivi rezultat mjerenja nastao najčešće kao ljudska omaška ili greška u funkciji instrumenta. Mjerenja sa ovakvim greškama se moraju identifikovati i kroz jedan outlier test procjeniti i eventualno odbaciti kako ne bi uticala na podatke statističke analize.

Outlier. Pojedinačna vrijednost iz serije mjerenja koja po svojim vrijednostima ne pripada ili malo vjerovatno pripada datoj seriji.

Referentni materijal (RM). Materijal ili supstanca kod koje su jedna ili više vrijednosti svojstava dovoljno homogeni i dobro uspostavljeni da se mogu koristiti za kalibraciju aparata, ocjenjivanje metode mjerenja ili za određivanje vrijednosti materijala.

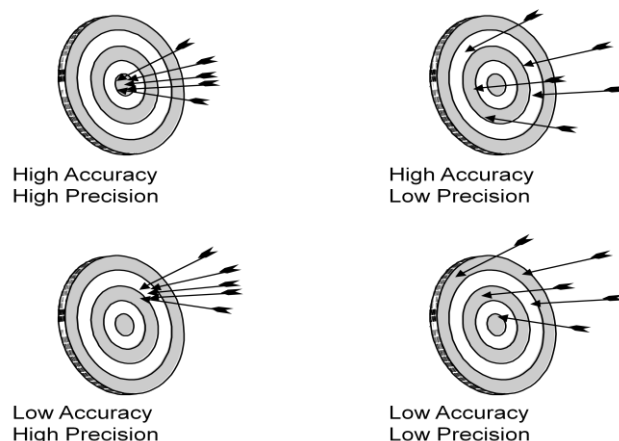
Certifikovani referentni materijal (CRM). Referentni materijal, koji je popraćen certifikatom, čije su jedna ili više vrijednosti svojstava certifikovane procedurom koja uspostavlja sljedivost prema tačnoj realizaciji jedinice u kojoj su vrijednosti svojstva izraženi i za koji je svaka certifikovana vrijednost praćena nesigurnošću kod određenog nivoa povjerenja.

2.7.2. Mjerenje: greške, preciznost i tačnost mjerenja; disperzija rezultata mjerenja

Neposredno mjerenje, izvedeno određenom metodom ili procedurom mjerenja, predstavlja proces upoređivanja nepoznate vrijednosti mjerene veličine sa odgovarajućom kopijom etalona/standarda, čija je vrijednost poznata. Rezultat mjerenja je broj koji pokazuje koliko je puta mjerena veličina veća ili manja od veličine uzete za jedinicu mjere. I u kvantitativnoj hemijskoj analizi neposredno se mjere mase, volumeni, talasne dužine spektralnih linija, apsorbcije itd. i na osnovu tako izmjerenih vrijednosti, osnovnih i izvedenih veličina, posredno se izračunavaju koncentracije, tj. određuju sadržaji hemijskih elemenata ili jedinjenja.

Greške. Zbog nesavršenosti mjerenja u rezultatu mjerenja se pojavljuju greške. Razlika između izmjerene vrijednosti neke veličine i istinite vrijednosti predstavlja grešku mjerenja. U hemiji se najčešće ne poznaje istinita vrijednost nego se srednja vrijednost serije mjerenja uzima kao njoj najbliža i koristi se da definiše prividnu grešku mjerenja koja se izražava kao: apsolutna ($\Delta = x_i - \bar{x}$) ili relativna ($\Delta_{rel} = 100 \Delta / \bar{x}$). Kvalitativnim proučavanjem homogenosti serije mjernih vrijednosti nastale ponavljanim mjerenjima jednog uzorka u broju od n , mogu se uočiti tri vrste grešaka: grube, sistematske i slučajne.

Preciznost i tačnost mjerenja. U svakodnevnom jeziku često poistovjećivani pojmovi, stvarno imaju potpuno različita značenja. Preciznost metode može biti odlična, a da tačnost bude veoma loša (Slika 19.).



Slika 19. Ilustracija definicije preciznosti i tačnosti (BRUKER)

Disperzija rezultata. Za proučavanje disperzije rezultata koriste se dva kriterijuma: srednja vrijednost mjerenja i standardna devijacija.

Srednja vrijednost rezultata (mean, average) \bar{x} -zbir pojedinačnih rezultata mjerenja/ispitivanja podjeljen sa brojem ispitivanja (n):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (33)$$

Standardna devijacija (procjenjena) se izračunava prema formuli:

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (34)$$

Za upoređivanje disperzija serija sa različitim jedinicama koristi se relativna mjera disperzije: relativna standardna devijacija/odstupanje. Računa kao odnos standardne devijacije i srednje vrijednosti i neimenovan je broj. Ponekad se izražava u procentima i naziva koeficijentom varijacije:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (35)$$

Što je relativna standardna devijacija/odstupanje manja, homogenost serije je veća i obrnuto. Veću disperziju oko aritmetičke sredine indicira veća vrijednost relativne devijacije.

2.7.3. Postupak sa nestandardnim metodama

Nestandardne metode se moraju preispitati kroz validacioni postupak koji najmanje mora da odredi i provjeri preciznost i tačnost takve ispitne metode.

2.7.3.1. Upotreba F testa za provjeru preciznosti ispitne metode

Ovaj test omogućava testiranje hipoteze o jednakosti varijansi normalno distribuisanih populacija mjerenja. Nulta hipoteza ovog testa podrazumjeva da su njihove varijanse jednake.

Test se primjenjuje radi provjere preciznosti u uslovima reproduktivnosti za određeno ispitivanje, ali i za poređenje preciznosti različitih ispitnih metoda (npr. interna ispitna metoda u odnosu na standardu).

Upoređuju se vrijednosti standardne devijacije za dvije serije mjerenja s_1 i s_2 , odnosno njihove varijanse. Izračuna se F vrijednost:

$$F_{\nu_1, \nu_2} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (36)$$

Dobijene vrijednosti se porede sa tabličnim vrijednostima kritične vrijednosti F za broj stepeni slobode ν_1 i ν_2 . Ukoliko je izračunata vrijednost F manja od kritične vrijednosti F_{tab} očitane u tabeli potvrđena je nulta hipoteza o jednakosti varijansi populacija. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama te se dobijene vrijednosti standardnih devijacija izražavaju kao parametri metode.

Na isti način se standardna devijacija nove metode poredi sa standardnom devijacijom referentne metode. Ukoliko se ne dobije F vrijednost manja od kritične vrijednosti F_{tab} , smatra se da se varijanse ovih metoda značajno razlikuju i da se razlikovanja ne mogu pripisati slučajnim greškama.

2.7.3.2. Upotreba studentovog t-testa za provjeru tačnosti ispitne metode

U svrhu potvrde tačnosti koristi se studentov t-test koji se zasniva na pripadnosti slučajno promjenljive t , studentovoj distribuciji. On omogućava testiranje hipoteze o jednakosti aritmetičke sredine populacije μ i aritmetičke sredine malog uzorka \bar{x} i testiranje hipoteze o jednakosti aritmetičkih sredina njihovih malih uzoraka. Test podrazumjeva:

-izračunavanje vrijednosti slučajno promjenljive t pomoću poznatih brojnih vrijednosti za

mjereni uzorak (n, \bar{x}, s):
$$t = \left(\frac{\mu - \bar{x}}{s} \right) / \sqrt{n}$$

- izbor vjerovatnoće rizika, obično $\alpha=0,05$ ili $\alpha=0,01$;

- očitavanje iz tabele vrijednosti t za dati broj stepeni slobode i izabranu vrijednost α

Ako je apsolutna vrijednost izračunate veličine t manja od nađene kritične vrijednosti t_{tab} smatra se da razlika između aritmetičke sredine populacije i aritmetičke sredine uzorka nije značajna, te da se nulta hipoteza o njihovoj jednakosti može prihvatiti uz izabranu vjerovatnoću rizika α .

Ako je apsolutna vrijednost izračunate veličine t veća od nađene kritične vrijednosti t_{tab} smatra se da je razlika između aritmetičke sredine populacije i aritmetičke sredine uzorka značajna, te da se nulta hipoteza o njihovoj jednakosti treba odbaciti uz izabranu vjerovatnoću rizika α .

Kada laboratorija želi da ispita tačnost svojih ispitnih metoda t-testom može koristiti jedan od sljedećih postupaka:

-poređenje sa referentnim podacima (CRM)

-paralelno ispitivanje sa drugom ispitnom metodom.

2.7.3.3. Provjera tačnosti ispitne metode upotrebom certifikovanog referentnog materijala

Potrebno je posjedovati uzorak certifikovanog referentnog materijala, ispitivanje vršiti više puta i da ispitivanje izvodi isti laborant u što kraćem vremenskom periodu. Rezultati analize su: x_1, x_2, \dots, x_n

Izračuna se srednja vrijednost \bar{x} i standardna devijacija s , a zatim se izračuna t vrijednost prema formuli:

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \sqrt{n} \quad (37)$$

n -broj ispitivanja

μ - certifikovana referentna vrijednost za ispitivanu osobinu

Zatim se očita $|t|$ apsolutno iz tabele (Studentova raspodjela) za $n-1$ stepeni slobode i $p=0,95$.

Na osnovu poređenja: $|t| < |t_{tab}|$, slijedi zaključak da ne postoji razlika između referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata uzorka. Sa rizikom od 5 % se prihvata nulta hipoteza, te stoji konstatacija da ispitna metoda nema sistematskih grešaka.

2.7.3.4. Provjera tačnosti ispitne metode referentnom metodom

Naprave se serije mjerenja jednog uzorka novom i referentnom metodom. Broj ispitivanja može biti isti ili različit. Za svaku seriju se određuje n , s i \bar{x} . Zatim se testira da li su aritmetičke sredine obje metode jednake. Kada su standardne devijacije dvije metode bliske, mogu se spojiti u jednu zajedničku apsolutnu standardnu devijaciju S_p .

Izračuna se vrijednost S_p :

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \quad (38)$$

Vrijednost t se računa kao:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \quad (39)$$

Zatim se očita kritična vrijednost t iz tabele za $\nu = n_1 + n_2 - 2$ stepeni slobode.

Kada se standardne devijacije dvije metode značajno razlikuju, koriste se sljedeći obrasci:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}}, \quad (40)$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)}, \quad (41)$$

Ukoliko je: $|t| < |t_{tab}|$, slijedi zaključak da ne postoji razlika između srednjih vrijednosti populacija uzorka. Sa rizikom od 5 % se prihvata nulta hipoteza, te stoji konstatacija da nova ispitna metoda nema sistematskih grešaka (Suljagić, 2003).

2.8. BOKSITI

2.8.1. Definicije

Boksit je sedimentna stijena obogaćena mineralima aluminijum hidroksida (Bárdossi, 1982) koji se kao osnovna sirovina koristi u aluminijumskoj industriji (Patterson i sar., 1986). To je glavna ruda za proizvodnju metala aluminijuma, nemetalnih proizvoda i za nemetaluršku primjenu aluminijuma, kao vatrostalnog i abrazivnog materijala (Meyer, 2004).

Takođe, boksitne stijene su proizvodi nastali atmosferskim uticajem i formirani kao zaostali depozit na zemlji ili blizu zemljine površine, pod tropskim i subtropskim uslovima (Kogel, 2006). Boksitne stijene su negdje svrstane u tri osnovna tipa, u odnosu na mineralni sastav:

- 1) trihidrat, koji se sastoji uglavnom od gibsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) monohidrat, koji se sastoji uglavnom od bemita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i
- 3) smjesa boksita, sastoji se od oboje: gibsita i bemita.

Boksiti koji su sastavljeni uglavnom od minerala gibsita se obično nazivaju "trihidratni boksiti" ili "surinamski tip", oni koji sadrže bemit su "monohidratni boksiti" ili "evropski tip", dok su oni koji sadrže smjesu gibsita i bemita "miješani boksiti". Naziv "jamajka tip" se primjenjuje za fino usitnjeni gibsitni boksit sa visokim sadržajem gvožđa, koji sadrži male količine bemita (Patterson i sar., 1986).

Iako se često svrstava među minerale, boksit je sedimentna stijena, polimineralni agregat sastavljen od hidroksida aluminijuma (Ostojić, 2013). Pored minerala aluminijuma, osnovne komponente boksita su minerali: gvožđa, silicijuma, titana, kalcijuma i magnezijuma. U smjesi se mogu naći i minerali niza drugih elemenata: Na, K, P, Cr, V, Ga, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn, Co i drugi. Po hemijskom sastavu, boksiti su složena polikomponentna sirovina i prema nekim autorima, u boksitima je utvrđeno prisustvo oko 42 hemijska elementa uključujući organske supstance i sumpor (Vračar i Živković, 1993).

2.8.2. Porijeklo boksitnih stijena

Postoji nekoliko teorija o porijeklu i formiranju boksita (Paterson i sar., 1986). Po tim teorijama, boksit je nastao:

- 1) taloženjem iz toplih voda bogatih solima aluminijuma;
- 2) izmjenom polaznog aluminoznog materijala u morskoj vodi;
- 3) odlaganjem aluminoznog materijala u jezerima, i
- 4) ispiranjem aluminoznih stijena prirodno evoluiranom kiselinom.

Većina autora se slaže da se boksit formira pod atmosferskim uticajem koji je pogodan za zadržavanje aluminijuma i ispiranjem drugih konstituenata matične stijene. Procesi atmosferskog uticaja koji mijenjaju stijene su aktivni u zoni uticaja atmosfere, hidrosfere i biosfere. Procesi su svrstani u hemijske i mehaničke grupe. U hemijskom atmosferskom uticaju, reakcije se odigravaju sa matičnom stijenom čime se generalno uklanjaju rastvorljivije komponente i dodaju hidroksilne grupe, kiseonik ili ugljen-dioksid, onim manje rastvorljivim. Silazne površinske vode su očigledno glavni faktor hemijskog atmosferskog uticaja. Mehanički atmosferski uticaji uključuju razbijanje depozita, izazvanog prodiranjem korijenja i naizmjeničnim širenjem i skupljanjem zbog solarne energije (Patterson i sar., 1986).

Uslovi koji odgovaraju atmosferskim uticajima i formiranju boksita uključuju:

- 1) prisustvo stijena sa lako rastvorljivim mineralnim ostacima bogatih aluminijumom;
- 2) efektivnu stijenovitu poroznost, koja omogućava lak pristup i cirkulaciju vode;
- 3) normalne do bogate padavine naizmjenično sa suvim periodima;
- 4) vegetaciju, uključujući bakterije, povoljno raspoređene;
- 5) dostupne izvore odgovarajućih rastvora i taložnih agenasa;
- 6) tropsku ili bar toplu klimu;
- 7) niski do srednji topografski reljef, koji dozvoljava slobodno pomjeranje gornje granice podzemne vode;
- 8) duge, mirne periode u zemljinoj istoriji (Harder, 1952)

Depoziti boksita se formiraju na skoro svakom tipu stijene koja sadrži aluminijum (Fox, 1932; Harder, 1952). Nastajanje boksita je složen proces i praktično je nemoguć na dubini ispod debele jalovine (Gow, 1993). Iako se boksit lakše formira iz stijena koje su bogate

aluminijumom i bez otpora prema atmosferskim uticajima, nego iz otpornih stijena koje imaju nizak sadržaj aluminijuma, matične stijene nisu toliko važne, kao intenzitet i trajanje atmosferskih uticaja (Patterson i sar., 1986).

Depoziti širom svijeta su pokazali različito porijeklo matičnog materijala, kao što su: depozit glinena pješčara Weipa, Australija, koja ima manje od 4% Al_2O_3 (Loughnan i Baylis, 1961), na Jamajci se javlja izolovan veoma čist krečnjak (Hose, 1961), boksit na kvarcitu sa 92 % silicijuma u Gvineji (Patterson i sar., 1986), te boksit u Arkanzasu, SAD, nastao na nefelinskim sijenitima (Gordon i sar., 1958).

Takođe, boksit je razvijen na nekoliko sedimentnih i metamorfnih stijena. Takvi su depoziti boksita na Madagaskaru, formirani od gnajsa pod atmosferskim uticajem (Balcet, 1966), i feldspatske i hiperstenske gnajns stijene u Sijera Leoneu (Patterson i sar., 1986; Bracwell, 1962). Osim toga, depoziti se javljaju i na filitima u Gani, pored onih koje se pojavljuju na tufovima prekambrian starosti i škriljcima ugljenične starosti (Patterson i sar., 1986; Cooper, 1936). U Gove okrugu u Australiji, boksit je nastao na škriljcima, siltsonu i pješčarima iz doba krede (Grubb, 1970).

2.8.3. Mineraloške karakteristike boksita

Mineralogija boksita zavisi, u velikoj mjeri, od geologije matične stijene i drugih faktora,



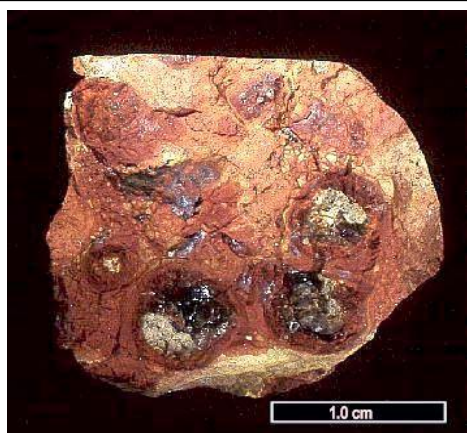
Slika 18. *Gibsit*, lokacija: Saga Quarry, Oslo Region, Norway (Minerals.net)

kao što su klimatski i biološki faktori. Glavni minerali u boksitu obuhvataju nekoliko oblika hidratisanog aluminijum oksida. Ovo uključuje *gibsit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *bemit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i *dijaspore* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Pored toga, postoji preko 170 drugih minerala koji su identifikovani u boksitima, ali samo je za deset poznato da učestvuju u formiranju količine stijene (uključujući i navedene): *korund*, *getit*, *hematit*, *kaolinit*, *haloisit*,

anatas i *rutil* (Kogel i sar., 2006). Ostale jalovine i kontaminirajući minerali nalaze se u tragovima u boksitu, uključujući kalcit, dolomit i kvarc, zajedno sa mineralima mangana i fosfata.

Gibsit je trihidroksid aluminijuma $\text{Al}(\text{OH})_3$, u evropskoj literaturi se naziva i "hidrargilit" (Newsome i sar., 1960). Obično se označava kao aluminijum oksid-trihidrat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zato što hemijska analiza pokazuje odnos od jedne molekule aluminijum oksida (Al_2O_3) prema tri molekule vode. Gibsit je glavni mineral u trihidratnom boksitu u SAD, Surinamu, Gvajani i u mnogim velikim depozitima lateritskog tipa u tropskim zemljama. (Patterson i sar., 1986). Ima tri osnovna polimorfa: *bajerit*, *nordstrandit* i *doileit*. Gibsit može biti metamorfisan u bemit i dijaspor i pri višim klasama oni mogu biti prevedeni u korund (Madourie, 2013). *Nordstrandit*, polimorf gibsita, proizveden je sintetički u laboratoriji (Van Nordstrand i sar., 1956). Prvo je pronađen u prirodnom okruženju u zemljištima zapadnog Sarawak-a (Wall i sar., 1962) i u Guam-u (Hathaway i Schlanger, 1965). Kasnije je pronađen u malim depozitima boksita u Gippsland-u, Australija (Grubb, 1973). Prisutan je i u boksitima u južnom Uralu (Novikov i dr., 1975). Pronađen je udružen sa gibsitom u terra rossi, u kraškom krečnjaku iz doba jure, u Hrvatskoj (Marić, 1967-68) i u Crnoj Gori (Tertian, 1966).

Bajerit mineral istaložen u ekstrakciji glinice Bayer-ovim procesom, je takođe polimorf gibsita. Zabilježeno je njegovo pojavljivanje u regiji Dnjepra, bivšeg SSSR (Khorosheva, 1969). Pojavljuje se u lateritu koji je formiran na amfibolitu i serpentinitu.



Slika 19. *Bemit*, lokacija: Saline County, Arkansas, USA (Minerals.net)

Bemit je monohidrat aluminijuma, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i obično se naziva aluminijum oksid-hidroksid [$\text{AlO}(\text{OH})$]. To je mineral koji se najčešće javlja u mnogim depozitima boksita, posebno kraških u Kini i Evropi. Čini oko 20 % depozita boksita na Karibima, a takođe je prisutan u manjim količinama u mnogim depozitima lateritskog tipa (Madourie, 2013).

Dijaspor [AlO(OH)] ima isti hemijski sastav kao bemit, ali se razlikuje fizički zbog svoje atomske strukture, koja je mnogo gušća. Mineral je proizvod metamorfoze regionalnih



Slika 20. *Dijaspor*, lokacija: Saga Quarry, Oslo Region, Norway (Minerals.net)

aluminijumskih stijena recikliranih od ranijeg boksita. To je češće, međutim, u Kini, Vijetnamu, u centralnoj Grčkoj, Rumuniji i Turskoj (Bárdossi, 1982; Coumoulos, 1984).

Pored glavnih minerala boksita, aluminijum se javlja i u nekoliko drugih minerala i u nekim nekristalnim materijama.

Korund (Al_2O_3) je jednostavan mineral aluminijuma, a poznato je da je jedan od najčešćih depozita koje se javljaju u boksitu.

Koncentrisan je u pizolitima boksita i dominira u depozitima bivšeg Sovjetskog Saveza (Gladkovsky i Ushatinsky, 1964; Kuzemkina, 1960). Pronađen je i u sjevernoj Irskoj u depozitima boksita koji su blizu nasipa magmatskih stijena (Eyles i sar., 1952). Količine u tragovima su identifikovane metodama X-zraka u uzorcima boksita iz Arkanzasa (Keller, 1964).

Ostali aluminozni minerali. Aluminijum se pojavljuje u nekoliko drugih minerala i u nekristalnim materijama u boksitu. Nekristalne materije su prisutne u mnogim depozitima boksita. Takav materijal je nazvan "klihat" (Palache i dr., 1944), koji je sastava sličnog gipsitu, ali može biti više hidratisan. Još su se koristili nazivi "sporogelit", "gibsitogelit" i "alumogel" (Bárdosy, 1959). *Alofan*, nekristalni materijal koji ima sastav generalno sličan mineralu gline kaolinitu, identifikovan je na području bivše Jugoslavije (Bohor i Lahodny-Šarc, 1971). Gelu sličan materijal koji je pronadjen na Havajima je identifikovan kao *imogolit* (Wada i sar., 1972). Po sastavu je sličan alofanu i više je široko rasprostranjen u lateritskom tipu boksita, posebno onom mlađem (Madourie, 2013).

Minerali gline. Minerali *kaolinit* $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$, *halozit* $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$ i *endelit* $(OH)_8Si_4Al_4O_{10} \cdot 4H_2O$ -hidratirani oblik halozita, su najčešći minerali gline udruženi sa depozitima boksita. Oni se pojavljuju u praktično čistim džepovima, žilama i rastu zajedno sa ležištima minerala aluminijuma i gvožđa.

Hlorit se u manjim količinama pojavljuje u nekim depozitima boksitima. Pojavljuje se i kao glavni konstituent stijena izloženih vremenskom uticaju iz koji se formirao boksit u Surinamu (Kersen, 1956) i Gvineji (Lajoinie i Bonifas, 1962).

Kamozit. Još jedan glini sličan mineral hlorit grupe $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_8\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$ je prisutan u nekm kraškim boksitima iz paleozoika i mezozoika (Bárdossy, 1982). Ovaj mineral čini oko 60 % nekih dijaspornih boksita (Patterson i sar., 1986).

Minerali gvožđa. *Hematit*, Fe_2O_3 i *getit* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili $\text{FeO}(\text{OH})$ su najrasprostranjenije nečistoće u mnogim depozitima boksita. Ovi minerali se pojavljuju kao čvorići i kao fino distribuisani oblici koji rastu zajedno sa aluminoznim mineralima. Hematit i getit su glavni razlozi crvene i smeđe boje koja je karakteristična za mnoge boksite. Hematit je najrasprostranjeniji u crvenom boksitu, a getit je glavni pigment u braon i žutim depozitima. U boksitu se pojavljuje još nekoliko minerala gvožđa. *Magnetit*, FeFe_2O_4 i *ilmenit*, FeTiO_3 su česti u nekim boksitima, naročito onim koji su izmjenjeni od mafitnih magmatskih stijena. *Maghemit*, $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ se pojavljuje u nekoliko boksita (Sabiston, 1975). *Siderit*, FeCO_3 je najrasprostranjeniji mineral gvožđa u boksitu iz Arkanzasa (Gordon i sar., 1958). Gvožđe se takođe može naći i u izomorfnoj supstituciji aluminijuma u mineralima boksita. Gvoždeviti bemit u kojem je gvožđe supstituisano aluminijumom u odnosu 1:1 bez ikakvog znatnijeg narušavanja kristalne rešetke je zabilježen u Francuskoj (Caillère i Pobeguin, 1961). Zbog nivoa zamjene aluminijum-gvožđe, u boksitu može biti čak 5 % getita (Strahl, 1971). Ipak, u nekim depozitima taj broj je viši u zavisnosti od faktora sredine. Takav slučaj je na Jamajci, gdje je nađeno da boksit može da sadrži i 7 % getita (Davis, 1973).

Minerali titana. *Titan* je prisutan u svim boksitima u obliku slobodnog i vezanog TiO_2 . Slobodni TiO_2 javlja se u vidu tri alotropske modifikacije: *anatas*, *rutil* i *brucit*. U boksitima se najčešće sreće anatas. Prosječan sadržaj TiO_2 u boksitu iznosi 2,45%. Hemijski vezan TiO_2 se može javiti u vidu nekog od sljedećih minerala: *sven* $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, *perovskit* $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ i *ilmenit* $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (Ostojić, 2013).

Kvarc (SiO_2) se javlja u manjim količinama u depozitima boksita, ali može da bude u izobilju u depozitima koji pravi kontaktom sa pješčarima ili regionalnim kvarcitom.

Kalcit (CaCO_3) i **dolomit** $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, nalaze se u depozitima boksita koji su udruženi sa karbonatnim stijenama. Priroda njihove pojave se može pripisati ugljeničnoj kiselini, rastvaraču u kraškim regionima (Madourie, 2013).

Minerali mangana. Nekoliko minerala mangana se u boksitu pojavljuje u manjim količinama. Sabiston (1975) je naveo da je u jamajkanskom boksitu zabilježen *litioforit*, $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$, zatim *hausmanit* Mn_3O_4 , *manganit*, $\text{MnO}(\text{OH})$ i *vudrufit* $2(\text{Zn, Mn}) \cdot 5\text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Strahl, 1971).

Fosfatni minerali. Manje količine aluminijum-fosfatnog minerala *krandalita*, $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i tragovi *apatita*, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH,Cl})$, pojavljuju se u boksitu u Jamajci (Eyles, 1958; Sabiston, 1975). Prosječni sadržaj P_2O_5 u svim istraživanim svjetskim boksitima i boksitnim glinama kreće se od 0,4 do 0,6%. *Apatit* i *vivianit* su dva od najčešćih minerala nađenih u boksitu. Takođe, tu su i *krandalit*, *frankolit* i *evansit*.

Pomoćni minerali i druge manje nečistoće. Većina od njih su minerali koji su visoko otporni na atmosferske uticaje i nalaze se u matičnoj stijeni depozita. Ovi pomoćni ili sekundarni minerali uključuju *cirkon*, *granat*, *turmalin*, *andaluzit* i *kijanit*. Mogu biti formirani tokom ili nakon formiranja boksita (Madourie, 2013). Sekundarni mineral *barit* je rijedak (Gordon i sar., 1958). *Muskovit* je primjećen u depozitima u Rumuniji (Papiu i sar., 1971). *Nikl* se pojavljuje u boksitu u Grčkoj (Weisse, 1967), a *hrom* u bemitnom boksitu u bivšem SSSR (Solymár i sar., 1975).

Organski ugljenik. Male količine su prisutne u mnogim boksitima.

2.8.4. Fizičke karakteristike boksita

Boksit se pojavljuje u različitim oblicima. To se manifestuje u njegovoj strukturi, teksturi i drugim fizičkim osobinama. Boksiti koji se razvijaju u kraškim područjima su gusti, masivni, zemljani materijali sa skoro neprepoznatljivim strukturnim karakteristikama. Mnogi boksiti, međutim, pokazuju pizolitsku ili oolitsku strukturu u kojima su pizoliti okruženi jedinjenjima i većim pizolitima u rasponu veličine od 1-2 mm do preko 2cm (Madourie, 2013). Druge karakteristike uobičajene za boksite su slojevitost, čvorići i ćelijske, cjevaste i sunđeraste strukture. Koncentrične trake su uobičajene u pizolitima i vjerovatno to ukazuje na cikličnu formaciju. Dijelovi nekih depozita zadržavaju strukturne i teksturne karakteristike stijena iz kojih su formirani i zato se mogu nazivati "saproliti". Ostali depoziti mogu da sadrže vodom zaokružene čestice u rasponu od veličine pijeska do komadića kamena, što je karakteristika transportovanog boksita. Fosili su generalno rijetko prisutni u boksitu, ali morski oblici su bili identifikovani u nekoliko depozita u Evropi (Patterson i sar., 1986).

Najočiglednije i opšte boje boksita su nijanse crvene ili braon. Prihvaćeno je da se za opis boksita koriste cigla crvena, braon crvena, braon ružičasta ili različite nijanse braon. Nizak sadržaj gvožđa daje boje kao što su siva, braon siva, svijetlo siva ili skoro bijela. Ostale boje su opisane kao ljubičasta, ružičasta i žuta, a u nekim oblastima, boksit je takođe pokazao i nijanse zelene. U drugim oblastima koje karakteriše bogat organski materijal, boksit je skoro crn. Bez obzira na činjenicu da većina boksita postoji kao nekonsolidovani zemljani materijal, javljaju se boksiti koji postoje kao velike, guste, tvrde stijene (Madourie, 2013).

Stariji boksiti, koji su bili pokopani su teški i kompaktni, najčešće sa bemitom i dijasporom kao dominantnim aluminoznim mineralima. Noviji boksiti su generalno mekši, sa gibsitom kao najčešćim dominantnim aluminoznim mineralom (Elsner i sar., 1984, Maciejewski, i sar., 1985; Novak i sar., 1990; Gow i Lozej, 1993; Alp i Aydin, 2002; Gulfen i sar., 2006).

2.8.5. Klasifikacija depozita boksita

Depoziti se javljaju u različitim geološkim situacijama i geometrijskim konfiguracijama, tako da je bilo predloženo mnogo različitih klasifikacija. Najviše upotrebljavana metoda klasifikacije u Evropi i drugim zemljama je da se boksit svrsta ili u kraški ili u lateritski tip (Bushinskiy, 1975).

Lateritski tipovi depozita boksita su veoma velike prekrivačke naslage formirane uglavnom površinskim vremenskim uticajem u tropskim regionima (Paterson i sar., 1986). Lateritski boksiti čine oko 90% svjetske iskoristive rezerve boksita (Freysinet i sar., 2005). Lateriti koji rezultuju nastajanjem boksita su formirani ispiranjem minerala bogatih aluminijumom iz magmatskih, metamorfnih i sedimentnih stijena.

Lateritski depoziti se javljaju uglavnom kao pokrivački depoziti. To je zbog činjenice da su nastali blizu ili na površini zemlje i sastoje se od ravnih ležećih slojeva promjenljive debljine. Ova vrsta depozita je i sa vrlo visokim sadržajem gvožđa, dajući zardalo-crveni izgled. Javljaju se, takođe kao diskontinualni ležajevi i sočiva međuslojevito u sedimentnim ili magmatskim stijenama ili kao dugi kontakti između magmatskih ili metamorfnih ili mladih stijena (Paterson i sar., 1986).

Lateriti se uglavnom sastoje od imobilisanih minerala kvarca i oksida titana, cirkona, gvožđa, kalaja, aluminijuma i mangana koji zaostaju tokom atmosferskih uticaja. Kvarc je najzastupljenija mineralna relikvija iz matične stijene, a oksidi gvožđa su izvedeni iz mafitnih magmatskih stijena i drugih stijena bogatih gvoždem (Madourie, 2013).

Kraški tipovi depozita su koncentrisani u depresijama karbonatnih stijena. Oko 14 % svjetske ponude boksita je kraški boksit. Postoji oko pet različitih podvrsta kraškog boksita 1) crni boksit i boksitna glina; 2) lapor; 3) krečnjak ili doloston; 4) glina ili glinac; 5) pjeskovita glina; i 6) pjesak (Bárdossi, 1982). Zbog njihove geografske raspodjele i udruživanja sa drugim stijenama, kraški depoziti su takođe označavani kao terra rossa, krečnjak, francuski ili mediteranski tip (Zans, 1961).

Hemijski i fizički uslovi igraju veoma važnu ulogu u formiranju i očuvanju kraškog boksita. Kiseli uslovi, promovišu karbonatno rastvaranje koje mijenja krečnjak i dolomit i omogućava drenažu što je ključno za uklanjanje zaostalih silikata.

Povećan ugljen-dioksid (CO₂) u rastvoru pomaže da se oslobode joni kalcijuma, koji podstiču hidrolizu silikata. Ovaj proces desilikatizacije se javlja kada su slojevite rešetke slomljene i organo-metalni kompleksi gvožđa i aluminijuma istaloženi. Zaostali gvožđeviti metali se transportuju tokom perioda padavina i akumuliraju se kao plombe, džepovi ili lensoid tijela u jamama, šupljinama i žljebovima kraške topografije. Skoro svi depoziti su djelimično crveni ili su odvojeni od osnovnih slojeva zonama crvene gline ili druge sitnozrne stijene, nazvane terra rossa (Madourie, 2013).

Ovu klasifikaciju je modifikovao Schellman (1975), koji je zamijenio termin "lateritski" sa "silikatnim" i "kraški" sa "karbonatnim". Osnova ove njegove ideje je bila ta da su svi silikatni boksiti formirani lateritskim atmosferskim uticajem na silikatne stijene i da su svi karbonatni depoziti boksita udruženi sa krečnjakom ili dolomitom. Problem sa ovom klasifikacijom je taj što iako se obje klasifikacije lateritsko-kraška ili silikatno-karbonatna, mogu primjeniti na većinu svjetskog boksita, nekoliko važnih depozita se ne može svrstati u ove klase (Bárdossy, 1979).

Harder i Greig (1960) su upotrijebili klasifikaciju zasnovanu na oblicima i pojavama. Modifikacija ove klasifikacije organizuje različite vrste boksita u tipove: pokrivač, međusloj i džep.

Pokrivački depoziti. Pojavljuju se na ili blizu površine i sadrže ravno-ležeće slojeve različite debljine i dužine. Većina pokrivačkih depozita se pojavljuje na starim platoima i ravninama koji su formirani tokom zadnje faze geomorfnog ciklusa, predstavljajući duge periode stabilnih geoloških uslova. Tipični boksit u pokrivačkim depozitima je bogat gvoždem i zabilježen je kao tip aluminoznog laterita (Fox, 1932). Nekoliko od veoma velikih depozita boksita u svijetu su aluminozno-lateritski pokrivački depoziti, uključujući obimne depozite u Australiji, Africi, Južnoj Americi i Indiji. Pokrivački depoziti sa niskim sadržajem gvožđa, formiraju se lokalno i sadrže boksit veoma visoke klase.

Međuslojni depoziti. Ovi tipovi boksita se pojavljuju kao diskontinuitetni ležajevi i sočiva međuslojevito u sedimentnim ili vulkanskim stijenama ili duž kontakta između magmatskih ili metamorfnih i mlađih stijena. Međuslojni boksiti su uglavnom ostaci od starih zaostalih pokrivačkih depozita koji su bili prekriveni mlađim stijenama, ali oni takođe uključuju transportovane boksite koji su zatvoreni sedimentnim stijenama.

Džepni depoziti. Pojavljuju se uglavnom kao punjenja ili depresije formirane u krečnjaku ili dolomitu, ali neki su udruženi sa drugim tipovima stijena. Depoziti ovog tipa značajno variraju u obliku i veličini. Neki od većih su ravna sočiva koja u suštini formiraju pokrivače. Drugi su oblikovani kao tanjiri, čaše ili obrnuti konusi. U osnovi su kružni, ovalni ili nepravilno grumenasti. Mnogi imaju pad blokova i druge dokaze o slijeganju (Knechtel, 1963). Skoro svi džepni depoziti formirani na karbonatnim stijenama su djelimično crveni ili su odvojeni od osnovnog sloja zonama crvene gline ili drugim fino usitnjenim stijenama.

Davis i Hill (1974) su grupisali depozite u Jamajci u tipove platoa i grebena, na bazi geološkog pojavljivanja i na kontaminirane i nekontaminirane depozite, na bazi njihove čistoće. Hose (1960) je predložio svrstavanje boksita u sljedeća četiri tipa depozita: 1) formirani erozijom zemljišta, 2) formirani na vulkanskim kupolama i platoima, 3) formirani na kraškim ili krečnjačkim platoima i 4) sedimentni depoziti. Grubb (1973) je dao ideju klasifikacije boksita u tipove niskog i visokog nivoa. Primjetio je da se depoziti visokog nivoa tipično razvijaju na vulkanskim i drugim magmatskim stijenama. Mnogi depoziti ovog tipa su porozni i trošni, ali pokazuju izuzetno zadržavanje teksture matične stijene. Depoziti niskog nivoa obično prerastu u jedinstven pizolitski horizont koji je bogat bemitom.

Hill i Ostojić (1984) su predložili složenu klasifikaciju boksita zasnovanu na sadržaju gibsit, bemit i oksida gvožđa. Oni prave podijelu lateritskog boksita u četiri tipa i kraškog boksita u šest tipova. Mnoge klasifikacije boksita i povezanih glina i oksida gvožđa baziranih čisto na njihovom hemijskom i mineraloškom sastavu su predložili Gordon i sar., (1958); Valetton (1972); Bárdosy i Nicolas (1973); Konta (1973) i dr. U ovim klasifikacijama, boksit i povezane stijene su podijeljeni u takve kategorije kakve su: boksit, glineneni boksit, boksitna glina, gvoždeviti boksit i gvoždevita boksitna glina, na osnovu definitivnog procentnog sastava. Većina takvih klasifikacija ima dobre osobine, ali one mogu biti primjenjene tek nakon što je hemijski ili mineralni sastav tačno određen.

Prema (Valetton, 1972), boksiti su klasifikovani na tri različita načina:

- 1) prema genetskim principima: boksiti na vulkanskim i metamorfnim stijenama; boksiti na sedimentima; karbonatne stijene; klastični (fragmentarni) slojevi.

- 2) prema geološkoj starosti: boksiti iz doba paleozoika; boksiti iz doba mezozoika i boksiti iz doba kenozoika.
- 3) prema mineraloškom sastavu: gibsitni, bemitni i dijasporni boksiti.

2.8.6. Istorijski pregled

Boksit je najvažniji mineralni resurs za aluminijumsku industriju. U posljednjih nekoliko decenija aluminijum je postao komercijalni metal. Jedinstvene fizičke i hemijske osobine su povećale potražnju za ovim metalom i njegovim leguruma u mnogim granama industrije.

Svjetska proizvodnja je stalno rasla u kasnim 1800-im i ranim 1900-im, ali godišnja potražnja za boksitom nije dostigla 1 milion tona do 1917. godine, kada je na potražnju uticao Prvi svjetski rat. Nakon rata, opala je proizvodnja boksita na niskih 318 000 t u 1921. godini. Godišnja proizvodnja od 2 miliona tona bila je dostignuta 1928. godine. Novim svjetskim ratom ponovo je porasla potražnja i dostignuta je proizvodnja od blizu 14 miliona tona u 1943. godini. Nakon rata opet je uslijedio pad, da bi se nakon oporavka od recesije ponovo dostigao porast u proizvodnji od 10 miliona tona 1951. godine, 20 miliona tona 1958., 50 miliona tona 1969., i 80 miliona tona 1977. godine. Najveći proizvođači boksita tokom Prvog i Drugog svjetskog rata su bili Francuska i SAD. Surinam je postao vodeći u proizvodnji 1947. godine. Jamajka se uključila u proizvodnju 1952. godine, kada je proizvela više boksita od bilo koje zemlje i nastavila je da bude vodeća do 1971., kada je Australija preuzela vođstvo. Značajni proizvođači su bili Gvineja, bivši SSSR, Mađarska, Grčka, Gvajana, bivša Jugoslavija. Pridružili su im se Brazil, Indija, Venecuela, Gana, Kina i Indonezija (Paterson i sar., 1986).

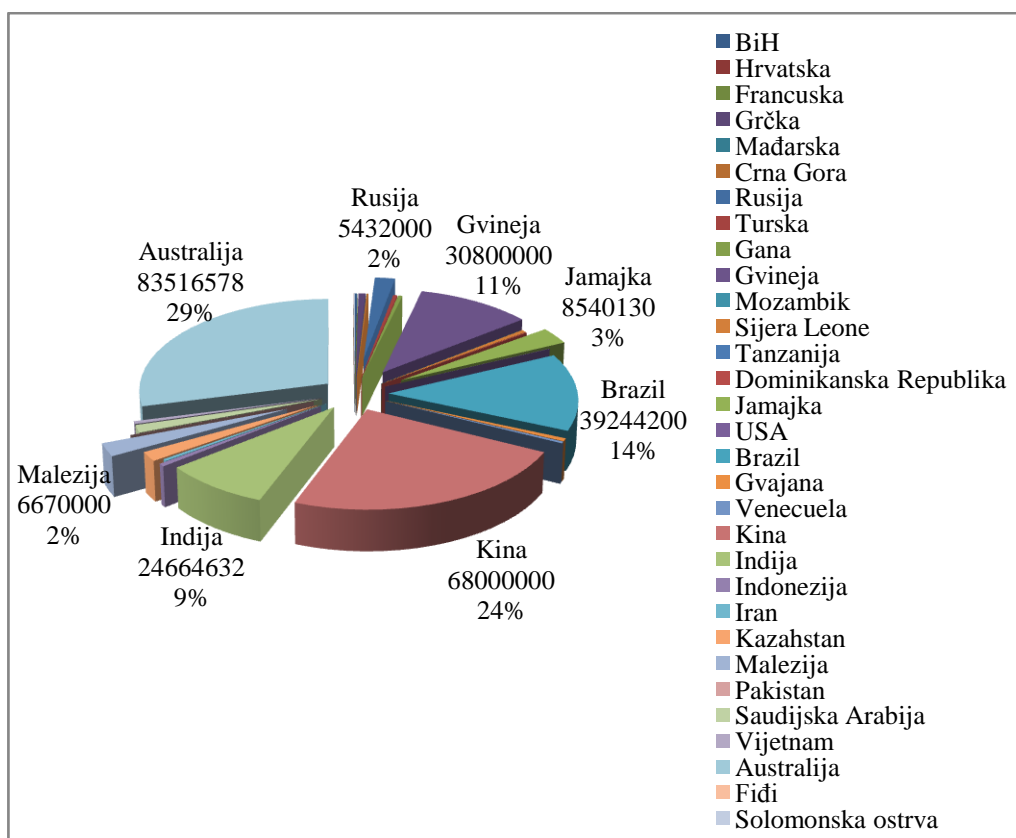
Potražnja za aluminijumom varira s vremena na vrijeme i svjetske cijene diktiraju tržište. Smanjenje potražnje na svjetskoj sceni javlja se zbog konkurencije, reciklaže i razvoja sintetičkih materijala koji se koriste kao dobra zamjena u nekoliko industrija (Madourie, 2013).

2.8.6.1. Svjetska proizvodnja

Procjenjuje se da su svjetske rezerve boksita od 55 do 75 milijardi tona i to: u Africi (32%), Okeaniji (23%), Južnoj Americi i Karibima (21%), Aziji (18%) i na drugim mjestima (6%) (U.S. Geological Survey, 2018).

Australija, Jamajka, SSSR i Surinam su 1972. godine držale 60 % svjetskog tržišnog udjela. Ove četiri zemlje su dominirale na tržištu dugo vremena (Madourie, 2013).

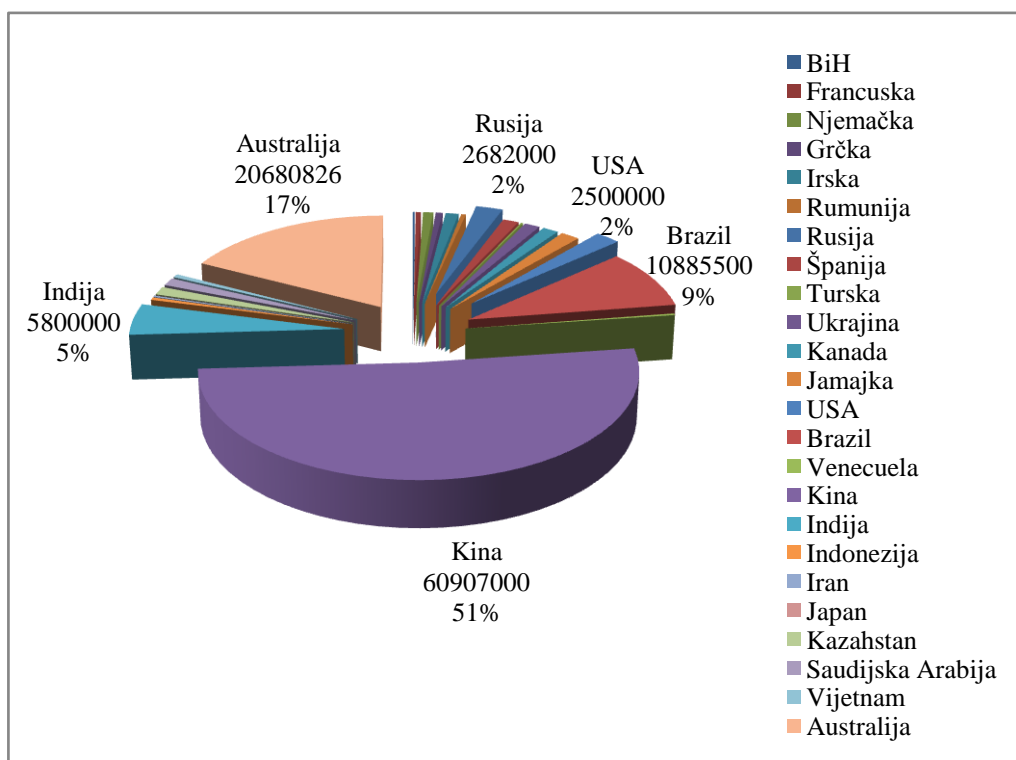
Prema podacima za 2016. godinu, Australija je i dalje vodeća zemlja u proizvodnji boksita sa učešćem od 29 % u svjetskoj proizvodnji. Slijede je Kina sa 24 %, Brazil sa 14 %, te Gvineja sa 11 %. Ostale zemlje imaju učešće manje od 10 % (Slika 21.). Proizvodnja u Bosni i Hercegovini je u 2016. godini iznosila 641 231 t, a ukupna svjetska proizvodnja 289 000 000 t (Brown i sar., 2018).



Slika 21. Svjetska proizvodnja boksita u 2016. godini (prema: Brown i sar., 2018)

Mnoge zemlje koje proizvode boksit nisu u mogućnosti da u potpunosti pretvore sirovi boksit u aluminijum. Proces je skup i potrebna je velika energija, tako da se može održati u

zemljama koje su snabdjevene energijom. U dijelovima svijeta, gde je energija pitanje, boksit se isporučuje u jednu od industrijski razvijenih zemalja gdje se prevodi u glinicu, a zatim i u aluminijum (Madourie, 2013). Slika 22. prikazuje zemlje koje su top proizvođači glinice (u 2016. godini). Kina, sa učešćem u svjetskoj proizvodnji od 51 % je najveći proizvođač, a slijede je Australija sa 17 % i Brazil sa 9 % . BiH je u 2016. godini proizvela 187 515 t glinice, a ukupna svjetska proizvodnja je iznosila 118 900 000 t (Brown i sar., 2018).



Slika 22. Svjetska proizvodnja glinice u 2016. godini (prema: Brown i sar., 2018)

2.8.6.2. Upotreba boksita

Približno 90 % svjetske proizvodnje boksita se koristi za proizvodnju glinice, koja se uglavnom koristi za proizvodnju aluminijuma. Druge glavne upotrebe boksita su za izradu vatrostalnih, abrazivnih, hemijskih i aluminijumskih proizvoda. Vatrostalni boksit se uglavnom koristi za proizvodnju vatrostalne opeke. Abrazivni boksiti se koriste za materijale za brušenje i poliranje, od stopljene glinice. Hemijski boksit se uglavnom koristi u proizvodnji aluminijum sulfata za izradu papira i tretman vode. Ostali hemijski proizvodi

uključuju aluminijum-hlorid, aluminijum-fluorid, natrijum-aluminat i aluminijum-acetat (Madourie, 2013).

Manje količine boksita se koriste za druge primjene. Koristi se kao sirovina za pravljenje električnih izolatora i porculanskih proizvoda visoke jačine. Aktivirani boksit pripremljen zagrijavanjem na različitim temperaturama se koristi za desulfurizaciju, dekolorizaciju ili kao sredstvo za sušenje u prehrambenoj i hemijskoj industriji (Industrial Minerals, 1974). Upotrebljava se u konstrukcijama autoputeva, manjih puteva i željeznica. Koristio se kao građevinski kamen i za konstrukciju brana u Indiji (Kumar i sar., 1977).

Glinica takođe ima nekoliko primjena, osim proizvodnje aluminijuma. Hidrat glinice iz Bayer-ovog procesa se koristi za kreking katalizatore za naftnu industriju i vatrootporna punila. Kalcinisana (pečena) glinica se koristi u abrazivnim punilima i u nekoliko tipova keramičkih punila, premazima i vatrostalnim materijalima koji zahtjevaju njihova posebna svojstva: bjelinu, čvrstoću i otpornost na toplotu. Aktivirana glinica, koja je kalcinisana, koristi se kao desikant, katalizator nosač i u druge svrhe (Carniglia, 1977). Stopljena glinica se uglavnom koristi u sintetičkom korundu načinjenom za abrazive, a manje količine se koriste za pravljenje sintetičkih dragulja (Paterson i sar., 1986).

2.8.7. Evaluacija depozita boksita

Određivanje hemijskog i mineraloškog sastava boksita različitog kvaliteta, sa prihvatljivom tačnošću i odgovarajućom brzinom, od velikog je značaja sa aspekta homogenizacije, miješanja, postizanja ujednačenog kvaliteta boksita i određivanja načina njihove prerade. Kompletna karakterizacija boksita zahtijeva kombinaciju niza metoda istraživanja (Ostojić, 2013).

Neke od metoda koje su se koristile na terenu ili djelimično opremljenim laboratorijama su bile zasnovane na mjerenju gubitka mase i drugih promjena koje su se dešavale kada je boksit bio zagrijavan (Shellmann, 1974). Pollard i Barron (1955) su primijenili gubitak žarenjem kao vodič u procjeni količine trihidrata boksita. Termogravimetrijski aparati koje su dizajnirali Van Essen i sar. (1971) su takođe pokazali tačnost u određivanju količine gipsita u boksitu. Prenosiva oprema za diferencijalnu termičku analizu je bila zadovoljavajuća za preliminarnu identifikaciju minerala boksita (Parker i sar., 1956).

Osjetljivija laboratorijska DTA aparatura je korištena za naučna ispitivanja boksita (Mackenzie, 1957; Jonas i Solymar, 1970).

Hemijskim metodama, uzorci boksita su obično analizirani na aluminijum, silicijum, gvožđe, titan i određivan je gubitak žarenjem. Emisiona spektrografija X-zraka (Rose i sar., 1963, Tertian i sar. 1964, Adler, 1966) i neutron-aktivacione analize (Dugain i Tatar, 1970, Weisse i sar., 1978) su bile efikasne metode za određivanje nekoliko elemenata. Difrakcija X-zraka (Rooksby, 1961; Strahl, 1977; Bárdossy i sar, 1980) je vjerovatno najpouzdanija metoda za određivanje mineralnog sastava boksita, ali i infracrvene tehnike (Frederickson, 1954; White J. L., 1974; Solymár i Jónás, 1974) i elektronski mikroskop (Remizov, 1966; Bárdosy i sar., 1978), takođe su bili u upotrebi.

2.8.7.1. Prerada boksita

Tretman boksita je obično ograničen na operacije drobljenja, pranja i sušenja. Većina nečistoća, kao što su gvožđe, silicijum i titan su obično tako fino dispergovani u boksitu da se ne mogu lako odvojiti fizičkim metodama. Mnogi boksiti se međutim, poboljšavaju pranjem da bi se uklonio pijesak i neki minerali gline.

Boksit koji se mora transportovati na značajne udaljenosti se suši prije isporuke. Sušenje olakšava i rukovanje boksitom. Step en do kojeg se određeni boksit suši zavisi od njegovih karakteristika. Boksit iz Surinama se suši do 3-6 % vlage, dok se boksit iz Jamajke isporučuje sa 15 % vlage. Boksit za upotrebu u vatrostalnim i abrazivnim materijalima moraju biti kalcinirani da bi se uklonila hemijski kombinovana voda i slobodna vlaga. Da bi se uklonila slobodna vlaga dovoljno je zagrijavati boksit na oko 300°C. Kalcinirani boksit se obrađuje zagrijavanjem na 900-1600 °C da bi se totalno redukovale volatilne materije, uključujući vodu koja je kombinovana u hidroksilnoj formi u rudi, manje od 1 % (Paterson i sar., 1986).

Smatra se da je prerada boksitne rude isplativa, ako boksit ne sadrži manje od 45-50 % Al_2O_3 , ne više od 20 % Fe_2O_3 i 3-5 % kombinovanog silicijum-dioksida (Cissé i Ge, 2010).

Kvalitet boksita sa aspekta korišćenja u proizvodnji glinice, određuje se sadržajem Al_2O_3 i SiO_2 i definiše se tzv. silicijumovim (silikatnim) modulom, koji predstavlja procentualni odnos Al_2O_3 i SiO_2 u boksitu. Smatra se da su boksiti sa modulom 10 kvalitetni, sa

modulom od 8 do 10 takvog kvaliteta da se mogu prerađivati i sa modulom ispod 8 lošeg kvaliteta, čija prerada nije ekonomski opravdana. Ovaj kriterijum vrijedi za bemitne i dijasporne boksite (Vračar i Živković, 1993).

2.8.7.1.1. Proizvodnja glinice

Termin *glinica* se odnosi na čist Al_2O_3 , koji sadrži 52,9 % Al i 47,1 % O (Valeton, 1972). Iako su istraživanja ekstrakcije glinice iz različitih mineralnih sirovih materijala stalna, praktično sva, komercijalno proizvedena glinica se dobija iz boksita, procesom kojeg je patentirao Karl Bayer 1888. godine. Koriste se dvije glavne varijacije Bayer-ovog procesa. *Evropski proces*, koji se koristi za bemitni boksit, radi sa višim pritiscima i temperaturama i jačim kaustičnim koncentracijama i duži period nego američka varijanta procesa. *Američki proces* je dizajniran za tretiranje gibsitne rude i zahtjeva manje isparavanje i nižu temperaturu (Madourie, 2013).

Bayer-ov proces. Luženjem boksita, dobija se pulpa, koju čini aluminatni rastvor i ostatak od luženja (crveni mulj). Pulpa se poslije luženja prvo hladi, a zatim se razblažuje vodom od ispiranja crvenog mulja. Aluminatni rastvor dobijen dekantacijom, podvrgava se filtraciji u cilju izdvajanja zaostalih čestica crvenog mulja. Nakon toga, hladi se u izmjenjivačima toplote, a zatim se šalje na razlaganje u cilju dobijanja čvrstog aluminijum-hidroksida. Prije razlaganja, aluminatni rastvor se miješa sa povratnim $\text{Al}(\text{OH})_3$, čije čestice služe kao klice za kristalizaciju i na taj način ubrzavaju proces. Razlaganje se izvodi laganim miješanjem i ravnomjernim hlađenjem rastvora. Pulpa izdvojenog $\text{Al}(\text{OH})_3$ i rastvora poslije razlaganja, odlazi u hidroseparator radi odvajanja $\text{Al}(\text{OH})_3$. Donja frakcija hidroseparatora se filtrira, a izdvojeni hidroksid se poslije pranja upućuje na kalcinaciju, u cilju dobijanja bezvodnog oksida aluminijuma (glinice). Gornja frakcija hidratne pulpe se takođe filtrira, a izdvojeni hidroksid se bez pranja vraća u proces razlaganja novih količina aluminatnog rastvora. Povratni rastvor sa 48-50 % nerazloženog natrijum-aluminata i količinom slobodnog NaOH ekvivalentnom razloženom aluminatu, odlazi zajedno sa vodom od ispiranja aluminijum-hidroksida u proces uparavanja radi povećanja njegove koncentracije do vrijednosti koja je neophodna u procesu luženja boksita. Upareni rastvor poslije korekcije sadržaja NaOH, odlazi u proces luženja, odnosno mokrog mljevenja boksita, čime se Bayer-ov ciklus zatvara.

Pri uparavanju povratnog rastvora često dolazi do izdvajanja kristalne sode, koja nastaje reagovanjem NaOH sa karbonatima prisutnim u boksitu, u procesu njegovog luženja. Izdvojena soda, poslije odvajanja od uparenog rastvora, najčešće se podvrgava kaustifikaciji sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, radi regeneracije NaOH. Regenerisani rastvor NaOH, vraća se u Bayer-ov ciklus ili zajedno sa matičnim rastvorom u proces uparavanja ili u proces ispiranja crvenog mulja (Ostojić, 2013).

Bayer-ov postupak je glavni metod za proizvodnju glinice iz boksita. Ipak, pogodan je samo za preradu boksitne rude visokog kvaliteta. Kako se proizvodnja glinice povećava, resursi visokokvalitetnog boksita se smanjuju iz godine u godinu (Zhao, 2016).

Crveni mulj sadrži Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 i kompleksno, natrijum-aluminijum-silikatno jedinjenje koje predstavlja gubitak i glinice i sode. Iz ovih razloga, ruda koja sadrži više od 8 % SiO_2 je obično neekonomična za tretman Bayer-ovim postupkom. Gubitak sode mora biti nadoknađen dodatkom kaustične sode ili pepela sode i kreča u potrošeni rastvor lužine da ga dovede do odgovarajuće kaustične koncentracije prije nego što se reciklira (Paterson i sar., 1986).

Međutim, uprkos tome što se pere i smatra inertnim čvrstim otpadom, crveni mulj je i dalje jako alkalni i veoma korozivan. Obično se ispušta kao veoma alkalni talog (pH 10-13,5) sa 15-40 % čvrste materije, za odgovarajuće odlaganje. Ovaj jak alkalni karakter, ograničava uslove za odlaganje crvenog mulja u cilju minimalizovanja problema životne sredine kao što su zagađenje zemljišta i zagađenje podzemnih voda. Njegov hemijski i mineraloški sastav se može, međutim, malo promijeniti, u zavisnosti od izvora boksita i od tehnoloških uslova obrade (Dodoo-Arhin i sar., 2013).

U prosjeku, potrebno je oko 4-7 tona boksita (u zavisnosti od sastava i klase) da se proizvede 2 tone glinice Bajerovim postupkom. Potrebno je 2 tone glinice za proizvodnju 1 tone aluminijuma koristeći Halt-Hérault-ov proces (Madourie, 2013).

2.9. ISTRAŽIVANJA O PRIMJENI XRF METODE

U početku, rendgenska fluorescencija se najviše koristila u teškoj industriji (industrija gvožđa i čelika, cementa, keramike i staklenih proizvoda). Napredak u detekciji fotona visoke energije je poboljšao preciznost u analizi teških elemenata, koji se mogu dobiti iz njihovih K-linija, a ne iz L-spektralnih linija, koje se nalaze u području spektra gdje su nivoi uticaja pozadine previsoki.

Danas je primjena ove tehnike veoma široka, bilo pri istraživanju i razvoju ili pri kontroli kvaliteta u proizvodnji. Koristi se u industrijama papira, poluprovodnika, petrohemikalija, u geološkim, toksikološkim i ispitivanjima okoline (prašina, zagađenje), otpada (teški elementi, kao što su As, Cr, Cd ili Pb), za analizu ultra lakih elemenata (azot), boja i zidnih obloga u kući (utvrđivanje koncentracije olova) pa čak i za istraživanja svemira (Rouessac, 2007).

Kombinacijom boratnog topljenja uzoraka, sintetičkih standarda za kalibraciju i XRF spektrometrije, dobija se matriks-nezavisna analitička metoda. To je pokazano na primjeru analize tri različita tipa zeolita (Linde Type A (LTA), FAU i ZSM-5 (MFI)) pomoću tri metode: XRF, INAA (instrumental neutron activation analysis) i gravimetrijske metode (upotrebom topljenja sa Na_2CO_3), gdje su posmatrani elementi Si, Al, Na i Fe. Dobijeni rezultati su pokazali da se XRF metoda može porediti sa klasičnom metodom po tačnosti i preciznosti (nivo povjerenja od 95 %), a dobro slaganje je postignuto i sa INNA metodom (Sieber, 2002).

Pri ispitivanju boksita, koristi se više analitičkih metoda određivanja, najčešće je to kombinacija XRD, XRF, hemijske i termičke analize. To je vidljivo u radu gdje je prikazana karakterizacija boksita iz Paragominasa (Brazil). ZA XRF analizu uzorci su pripremljeni topljenjem sa Li-tetraboratom na temperaturi od 1100°C , a istopljena perla se analizirala primjenom EDXRF (Silva i sar., 2010). Takođe, tehnika pripreme uzorka topljenjem, korištena je i kod kvantitativne fazne analize boksita iz Gvineje, gdje je upotrebom XRF analize određivana koncentracija 14 različitih oksida (Feret F. i sar., 1997).

U cilju uvođenja XRF metode kao standardne tehnike, vršeno je kvantitativno određivanje platine u legurama. U toku dvogodišnjeg ispitivanja utvrđeno je da se pažljivim i detaljnim

pristupom, XRF metodom može postići visoka tačnost (0,1 %) i ponovljiva preciznost u određivanju platine. Takođe, četvorogodišnje ispitivanje je pokazalo dobro slaganje rezultata dobijenih atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS), kao konvencionalnom metodom i rezultata dobijenih novom, XRF metodom (Normandeu, Ueno, 2002).

Bez obzira da li se radi o XRF ili nekoj drugoj spektroskopskoj tehnici, priprema uzoraka je od odlučujuće važnosti za dobijanje reproduktivnih i tačnih analiza. Ispitivane su mineraloške razlike u matrici kao i kvantitativno određivanje glavnih elemenata šljake (Al, Ca, Mg, Si, Mn i K u obliku svojih oksida) dobijene nakon procesa topljenja feromanganove legure. Uzorci šljake pripremljeni mljevenjem i presovanjem šljake u tablete, kao i topljenjem-fuzijom sa litijum-boratom (fluks), određivani rentgenskom fluorescencijom, pokazali su značajne razlike u mikrostrukturi i mikroheterogenosti, koji su se odražavali na rezultate mjerenja vidljivih u kalibracionim krivama, iako u konačnom rezultatu analize, izraženom kroz procentni sastav, nije bilo značajne razlike. Za provjeru tačnosti XRF kalibracionih rezultata, korišćene su druge analitičke tehnike kao što su ICP-OES te gravimetrijske i titrimetrijske metode (Živanović, 2011).

XRF metoda je našla primjenu i u vidu prenosnih XRF uređaja za terensku analizu. Ocjenjivana je upotreba ovakvog uređaja (FPXRF) u analizi tipičnih otpadnih materijala. Rezultati su jasno pokazali da je FPXRF pogodan za potvrdu osnovnih neorganskih otpadnih materijala, a posebno za otpadne materijale koji sadrže Cr, Cu, Ni, Pb i Zn, budući da su ovi elementi ključni parametri i redovno trebaju biti kontrolisani u otpadu (Laine-Ylijoki i sar., 2004).

Ispitivano je ponašanje glinenih kompozita-crvenog mulja iz boksita Gane u smislu njihove primjene u industriji građevinske keramičke cigle, kao sredstvo za reciklažu otpada boksita. Početni sirovi uzorci su karakterisani difrakcijom X-zraka (XRD), fluorescentnom spektroskopijom X-zraka (XRF), Furierovom transformacionom infracrvenom spektroskopijom (FTIR) i termogravimetrijskom analizom (Tg-DTA). Uzorci su sušeni na 100 °C i žareni na 1000 °C da se utvrdi gubitak žarenjem. 1g uzorka je miješano sa 6 g litijum tetraborata ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) i fuzionisano (stopljeno) na 1050 °C da se naprave stabilna stopljena staklena zrna. Za analizu elemenata u tragovima, uzorak je izmješšan sa vezivom PVA i presovan u pelete pod pritiskom od 10 tona (Dodoo-Arhin i sar., 2013).

U radu gdje su analizirani materijalni izvori i vršeno geohemijsko istraživanje dva tipa depozita boksita i zemljište terra rossa, uzorci su usitnjeni na mlinu i izvršena im je hemijska analiza. Sadržaj glavnih elemenata je određivan pomoću XRF. Za analizu je korišten XRF spektrometar Philips PW2404, pozivajući se na GB/T14506.28–93 hemijske analitičke procedure za silikatne stijene. Koncentracija elemenata u tragovima i rijetkih elemenata zemlje je određivana upotrebom HR-ICP-MS, prema DZ/T0223-2001 ICP-MS proceduri pri temperaturi od 20°C i vlažnosti od 30 % (Wei i sar., 2013).

Prilikom ispitivanja hemijskog atmosferskog uticaja na sastav boksita (Columbian River), glavni elementi u tragovima analizirani su pomoću XRF. Reproductivnost se ocjenjivala višestrukom analizom preparata istog uzorka, a tačnost analizom poznatih geohemijskih standarda stijena pod istim analitičkim uslovima kao i kod uzoraka. Preciznost za većinu glavnih elemenata u tragovima je bila veća od 10% (2σ), osim za Na_2O i K_2O , kao i za elemente u tragovima koji imaju niske koncentracije (<10 ppm). Na osnovu ponovljenih analiza BHVO-2 ($n = 10$) preciznost za većinu glavnih elemenata je bila veća od 2% (2σ), osim za K_2O ($2\sigma = 2,7\%$); tačnost za mikroelemente je uglavnom bila veća od 10% (2σ), osim za one pri nižim koncentracijama (<10 ppm), poput U, Th, i Pb (Liu i sar., 2013).

Brz razvoj globalne industrije glinice doveo je do značajnog povećanja u proizvodnji glinice i preradi glinice iz neboksitnih izvora. Lokalna glina je samljevena, aktivirana kalcinacijom i tretirana sa sumpornom kiselinom u cilju izdvajanja aluminijuma. Hemijski sastav uzoraka gline je određivan primjenom XRF analize (Numluk i Chaisena, 2012).

Elementarni hemijski sastav uzoraka iz Paragominasa (Brazil), određivan je pomoću tehnike fluorescentnih X-zraka. Priprema uzorka je vršena topljenjem, zbog eliminisanja efekta veličine čestica, orijentacije i mineralogije. Originalni uzorci su drobljeni, a zatim podijeljeni na devet frakcija veličina čestica. Postupak fuzije se sastojao od grijanja smjese uzorka i fluksa na visokim temperaturama, oko 1100°C, omogućavajući fluksu da se topi i uzorku da se rastvori. Kao finalni proizvod nakon hlađenja je dobijen monofazni stakleni disk. Litijum-tetraborat i litijum-metaborat su korišćeni kao topitelji. Za 1g uzorka koji se analizirao, koristilo se 0,8 g litijum-tetraborata i 0,2 g litijum-metaborata (Marino, 2012).

XRF spektrometrija se pokazala kao dobra tehnika za analizu oksida keramičkih vatrostalnih materijala, kao mnogo brža i reproductivnija od tradicionalnih metoda. Uzorci su pripremani topljenjem sa smjesom litijum tetraborata i metaborata (50:50) u odnosu

1:10, osim kod uzoraka sa hromom, gdje su pripremani u odnosu 1:50. Ovaj odnos je određivan posebno, za svaki tip vatrostalnog materijala (Gazulla, 2004).

XRF tehnika je uspješno korištena i za određivanje elemenata u tragovima u novim referentnim uzorcima stijena. Određeno je 19 elemenata u tragovima i u većini slučajeva je postignuto dobro slaganje između određenih i certifikovanih vrijednosti. Efekti apsorpcije-povećanja su prethodno teoretski istraživani za različite tipove geoloških uzoraka (Ravenko, 2002).

U studiji ispitivanja efikasnosti različitih hidrometalurških procesa alkalne ekstrakcije aluminijuma iz rezidua boksita (crveni mulj), kvantitativne analize čvrstih materijala su vršene sa WDXRF uređajem (Kaußen i Friedrich, 2018).

Prilikom ispitivanja potencijalne upotrebe crvenog mulja kao pucolanskog materijala za zamjenu pepela u samozbijajućem betonu, ispitivane su fizičke i hemijske osobine crvenog mulja, uključujući sadržaj oksida i minerala su proučavani pomoću XRD i XRF tehnika (Liu i Poon, 2016).

U cilju ispitivanja evolucije boksitnog masiva, vršene su petrološke studije pomoću XRD, XRF i optičke mikroskopije (Oliveira i sar., 2013).

Prilikom kvantitativne fazne analize uzoraka boksita iz različitih geoloških regiona, za određivanje elementarnog sastava i nivoa nečistoća, korištena je rendgenska fluorescentna analiza. Uzorci su pripremani topljenjem i to tako da je 0,3 g praškastog uzorka miješano sa 6 g 12-22 litijum metaborata/tetraborata i topljeno na približno 1050°C. Dobijeni stakleni diskovi su analizirani pomoću WDXRF PANalytical PW2404 4 kW uređaja. Elementi su određivani kao oksidi. Gubitak žarenjem (LOI) je određivan na 1000°C, mjerenjem gubitka mase osušenog uzorka (100°C) pomoću LECO TGA 601. Analiza elementarnog sastava pomoću XRF je pokazala blisko slaganje sa podacima dobijenim pomoću XRD analize i omogućila je procjenu sastava nekristalne komponente u uzorcima boksita (Gan i sar, 2013).

U cilju procjene zdravstvenog rizika i kontrolisanja izvora zagađenja uzrokovanog sirovim cementnim brašnom, razvijen je online rendgenski fluorescentni analizator za mjerenje teških metala. Direktno iznad transportne trake mjereni su Pb, Cr, Ti, Fe, Ca i S.

Poređenjem preciznosti i tačnosti online XRF analizatora u poređenju sa ICP-MS I CHNS/O, pokazano je da se visoka preciznost i tačnost može dobiti za Fe, Ti, Ca i S, ali niža za Pb i Cr (Qing i sar., 2016).

Pokazano je da je prenosni EDXRF uređaj korisan za određivanje elemenata u tragovima na licu mjesta i da se njegovom upotrebom značajno smanjuje broj uzoraka, koji je potreban za laboratorijske analize drugim metodama. Ipak, kod ovog načina mjerenja, treba voditi računa o vlažnosti uzorka, granulometrijskom sastavu i mehaničkim kontaminacijama. Određivan je sadržaj Zn i Pb u zagađenom zemljištu. Uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi, usitnjeni, prosijani i presovani. Dobijeni rezultati su poređeni sa rezultatima dobijenim mjerenjem pomoću AAS i WDXRF I zaključeno je da nema značajne razlike u dobijenim rezultatima (Sitko i sar., 2004).

Prilikom kompletne analize boksita Sierra Leone, za utvrđivanje mineraloškog i hemijskog sastava korištena je kombinacija metoda XRD, ICP i XRF. Budući da XRD daje podatke za čvrste kristalne faze u uzorku, ali ne i za amorfne, za stvaranje kompletne slike o sastavu uzorka, potrebno je koristiti kombinaciju ovih metoda (Dobra i sar., 2016).

Kombinacija hemijskih metoda analize i XRF metode je korištena i kod procjene kvaliteta boksita iz Orin-Ekiti (jugozapadna Nigerija). Obje metode su pokazale bliske vrijednosti svih parametara, u svim uzorcima (Babatunde i Dayo-Olabgende, 2015).

U toku mineraloške i fizičko-hemijske karakterizacije boksitne rude iz Santa Katarine (Brazil) u svrhu njene upotrebe za proizvodnju vatrostalnih materijala, uzorcima su utvrđivane hemijske, mineraloške, termalne i mikrostrukturne osobine. Korištene su različite metode analize: XRF, XRD, DTA i SEM (Aquino i sar., 2011).

XRF ima široku primjenu u cementnoj industriji za kontrolu kvaliteta materijala. Poznata je kao tačna i precizna metoda, ali mineraloške varijacije među uzorcima i veličina čestica utiču na male varijacije u sastavu, reproduktivnost i tačnost XRF analize. Da bi se osigurala uniformnost u veličini čestica, korištena su različita pomoćna sredstva za mljevenje i izvršena je komparativna analiza uzoraka. Uzorci sirovog cementnog brašna su miješani sa različitim pomoćnim sredstvima kao što su grafit, aspirin i litijumborat, zatim su presovani i podvrgnuti XRF analizi. Cilj je bio da se utvrdi koje sredstvo za mljevenje bi proizvelo najmanju standardnu devijaciju. Pokazano je da se najbolji rezultati, odnosno

najniža standardna devijacija dobije kada se koristi smjesa grafita sa litijum boratom, koja minimalizuje rasipanje reflektovanih zraka na površini peleta (Tyopine i sar., 2015).

Prilikom pronalazjenja pravog načina za analizu vatrostralnih materijala XFR metodom uzorci su pripremani različito i mjereni su pod različitim uslovima. Pripremljeni su uzorci u prahu, tako da su najprije samljeveni, a zatim sipani u kapsule za mjerenje na XRF aparatu. Drugi dio uzoraka je pripremljen topljenjem sa smjesom litijum-metaborata sa litijum-tetraboratom u odnosu 3:1. Miješano je 5g ove smjese sa 0,5 g uzorka u prahu. Obje vrste uzoraka su snimane na EDXRF uređaju pod vakuumom i pod vazduhom. Za kalibraciju su korišteni standardni referentni uzorci vatrostralnih materijala. Tačniji rezultati su dobijeni mjerenjem pod vakuumom, kod obje vrste uzoraka (Janča i sar., 2018).

U procesu proizvodnje glinice iz boksita proizvodi se i puno crvenog mulja. Provedeno je istraživanje u cilju ekstrakcije aluminijuma iz crvenog mulja, metodom ispiranja sa hloridnom kiselinom, uz redukciju hematita i proces desilikatizacije. Metodom XRF određivan je sastav crvenog mulja u svim fazama procesa (Ramdhani i sar., 2018).

3. MATERIJAL I METODE RADA

3.1. MATERIJAL

Kao materijal rada, korišteni su različiti tipovi boksita, sa različitih ležišta: "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska", kao i certifikovani uzorci boksita.

3.2. METODE RADA

- Priprema uzorka za analizu
 - Topljenje uzorka sa smjesom Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1) – JUS B. G8. 520/92 i ISO 6994/86
- Mineraloška karakterizacija uzoraka boksita rendgenskom difrakcijom
- Određivanje pojedinih komponenti u uzorku standardnim metodama
 - Određivanje Al_2O_3
 - potenciometrijska titracija JUS B.G8 512/82
 - Određivanje Fe_2O_3
 - spektrofotometrijska metoda VAMI – metoda MA.B.M.018,
 - Određivanje SiO_2
 - spektrofotometrijska metoda VAMI Sankt Peterburg–MA.BM.006-"Birač"
 - Određivanje TiO_2
 - spektrofotometrijska metoda JUS B. G8. 514
 - Određivanje vlage
 - gravimetrijska metoda JUS B. G8.500, JUS B.G8.501, MA.BM.001-"Birač"
 - Određivanje gubitka mase žarenjem (GŽ)
 - gravimetrijska metoda JUS B.G8.510/8, ISO 6606/1986, MA.BM.002-"Birač".
- Određivanje pojedinih komponenti u uzorku rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom

3.2.1. Priprema uzoraka za analizu

3.2.1.1. Razaranje uzorka topljenjem sa smjesom Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1)

1. Metoda: Institut "VAMI" Sankt Peterburg MA.BM.004; modifikovana metoda JUS B.G8. 520/92 i ISO 6994/86
2. Princip metode

Sastoji se u razaranju dijela uzorka za ispitivanje, topljenjem smjesom $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1), kao topiteljem, uz rastvaranje istopljene mase hlorovodoničnom kiselinom.

3. Razaranje uzorka

U platinski lončić se izmjeri 1 g uzorka i 6g smjese $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1). Smjesa se dobro homogenizuje Pt-žicom, pazeći da se ne raznese po zidovima zdjele. Poklopljena zdjela se drži na početku peći, dok se reakcija ne smiri, a zatim na 1000°C u trajanju od pola sata. Istopljena masa se rastvori u 100 mL HCl (1:1), pazeći da ne proključa. Rastvor se prenese u normalni sud od 500 mL, dopuni vodom do marke i dobro homogenizuje. Dobijeni rastvor se koristi za određivanje: Al, Si, Fe, Ti i drugih elemenata.

3.2.2. Mineraloška karakterizacija uzoraka boksita rendgenskom difrakcijom

Mineraloška karakterizacija svih uzoraka boksita, izvršena je rendgenskom difrakcijom (XRD analiza) na difraktometru za prah tipa PHILIPS PW 1710 (Slika 23).



Slika 23. Aparat za rendgensku difrakcionu analizu, difraktometar PHILIPS PW 1710 (Ostojić, 2013).

Rendgenska difrakcija (XRD) je nedestruktivna analitička tehnika za identifikaciju i kvantitativno određivanje kristalnih faza, koje su prisutne u prahovima i čvrstim uzorcima. Ova metoda je zasnovana na praćenju difrakcije X-zračenja, koja je u funkciji upadnog

ugla zraka i talasne dužine, odnosno energije. Talasna dužina rendgenskih zraka (10^{-11} - 10^{-9} m) je istog reda veličine kao razmak atoma unutar kristala (Cissé i Ge, 2010).

Mineraloški sastav boksita određen je pomoću difraktometra za prah, tipa PHILIPS PW 1710 (Slika 23.). Upotrebjeno je zračenje sa bakarne antikatode, talasne dužine $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ i grafitni monohromator. Radni napon na cijevi je bio $U = 40 \text{ kV}$, jačina struje $I = 30 \text{ mA}$. Uzorci su ispitani u opsegu 2θ $5\text{--}50^\circ$, sa korakom $0,02^\circ$ i vremenskim zadržavanjem od 1s na svakom koraku. Za upravljanje radom instrumenta korišten je kompjuterski program X'Pert Quantify, dok je obrada na osnovu Bregovog zakona izvršena pomoću programa X'Pert HighScore. Dobijeni podaci vrijednosti međuravanskih rastojanja, d (\AA), položaja difrakcionih maksimuma ($2\theta^\circ$), kao i odgovarajući intenziteti, I , prikazani su grafički u vidu difraktograma. Za identifikaciju kristalnih faza, korišten je softverski paket Match sa integrisanom bazom podataka.

3.2.3. Određivanje pojedinih komponenti u uzorku standardnim metodama

3.2.3.1. Potenciometrijska metoda

Određivanje Al_2O_3 vršeno je potenciometrijskom titracijom, pomoću instrumenta TITRIPOL "TACCUSEL" i klipne birete (Slika 24.)



Slika 24. TITRIPOL - instrument za određivanje Al_2O_3 potenciometrijskom titracijom (Ostojić, 2013)

Elektroanalitička metoda kojom se mjeri potencijal odgovarajuće mjerne elektrode, kao funkcija dodate zapremine standardnog rastvora titransa, naziva se *potenciometrijska titracija*. Sastoji se u određivanju nepoznate količine analita, dodatkom standardnog rastvora titracionog sredstva, pri čemu nagla promjena potencijala ukazuje na postizanje tačke ekvivalencije.

Uređaj pomoću koga se provodi potenciometrijska titracija, uz automatsko kontinualno dodavanje titracionog sredstva u elektrohemijisku ćeliju i istovremeni zapis promjene potencijala, u zavisnosti od zapremine titransa, naziva se *automatski titrator*. Titraciono sredstvo se dodaje pomoću klipne birete ili peristaltičke pumpe. Kriva E u funkciji V (titransa), koja se pri tom dobije, naziva se titraciona kriva i najčešće ima sigmoidalan oblik sa tačkom infleksije.

3.2.3.1.1. Određivanje Al_2O_3

1. Metoda: potenciometrijska titracija, MA.BM.011; JUS B.G8.512/82
2. Princip metode:

Metoda se zasniva na kompleksometrijskom određivanju sadržaja aluminijuma pri $pH=5,5$ sa kompleksom III u višku, istiskivanju aluminijuma iz kompleksa sa kompleksom III pomoću natrijum-florida i potenciometrijskoj titraciji oslobođenog kompleksa III sa bakar (II)-hloridom.

3. Analiziranje uzorka

Od rastvora pripremljenog za analizu, otpipetira se 50 mL u čašu zapremine 400 mL, u kojoj se nalazi magnetni štapić, doda se 3 mL rastvora K, Na-tartarata i tačno 15 mL rastvora kompleksa III. Rastvoru se podesi pH-vrijednost na 3,5-4, dodavanjem kap po kap rastvora NaOH ($c=5\text{mol/L}$), uz nekoliko kapi bromfenol-plavog, do promjene boje ovog indikatora iz žute u zelenkasto ljubičastu. Zatim se doda 15 mL puferkog rastvora sa $pH= 5,5$ i destilovana voda do ukupne zapremine 125-130 mL. Rastvor se zagrije do ključanja i drži na toj temperaturi 3-5 minuta. Ohladi se i ako je potrebno doda se vode toliko, da ukupna zapremina opet bude 125-130 mL i 10 mL rastvora KSCN. Zatim se titrira rastvorom $CuCl_2$ na titripolu. Zabilježi se utrošak rastvora $CuCl_2$ (V_1). Istittiranjem rastvoru se doda 20 mL rastvora NaF (zasićen rastvor), zagrije do ključanja i drži na toj

temperaturi najmanje jedan minut. Ohladi se i ponovo titrira sa rastvorom CuCl_2 na titripolu. Zabilježi se utrošak rastvora CuCl_2 (V_2).

4. Izražavanje rezultata

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = V_2 \cdot F_{\text{CuCl}_2} \cdot \frac{102 \cdot 0,05}{2 \cdot 1000} \cdot R \cdot \frac{100}{m} = V_2 \cdot F_{\text{CuCl}_2} \cdot 0,00255 \cdot \frac{500}{50} \cdot \frac{100}{1} \quad (43)$$

$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = V_2 \cdot F_{\text{CuCl}_2} \cdot 2,55$, gdje su :

V_2 (mL) – utrošak standardnog rastvora CuCl_2 , $c(\text{CuCl}_2) = 0,05$ mol/L u toku druge titracije

0,00255 (g) – masa Al_2O_3 , koja odgovara 1 mL standardnog rastvora CuCl_2 , utrošenog na

vezivanje oslobođenog kompleksa III

m (g) – masa uzorka boksita, (1 g)

F_{CuCl_2} – volumetrijski faktor standardnog rastvora CuCl_2

3.2.3.2. Spektrofotometrijska metoda

Za spektrofotometrijsko određivanje korišten je UV-VIS spektrofotometar Lambda 25 Perkin Elmer (Slika 25).



Slika 25. UV-VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (Ostojić, 2013)

Spektrofotometrijsko određivanje koje se zasniva na UV/VIS zračenju je pogodno za supstance koje apsorbiraju elektromagnetno zračenje, na talasnim dužinama od 200-400 nm (UV područje) ili od 400-800 nm (VIS područje). Kvalitativna analiza zasniva se na činjenici, da apsorpcioni spektar svake supstance zavisi od njenog sastava i strukture. Na osnovu zavisnosti apsorptiviteta od talasne dužine ili vrijednosti apsorptiviteta na određenoj talasnoj dužini, moguće je identifikovati apsorbirajuću supstancu.

Mjerenjem absorbancije standardnih rastvora, koji sadrže ispitivanu supstancu u poznatoj koncentraciji, vrši se snimanje spektra u cilju određivanja talasne dužine maksimalne apsorpcije- λ_{max} . Grafičkim prikazom zavisnosti absorbancije od koncentracije, konstruiše se kalibraciona kriva, koja služi za određivanje nepoznate koncentracije ispitivane supstance, nakon mjerenja absorbancije uzorka na definisanoj talasnoj dužini.

3.2.3.2.1. Određivanje Fe_2O_3

1. Metoda: MA.B.M.018 , "VAMI" Sankt Peterburg

2. Princip metode:

Metoda se zasniva na redukciji trovalentnog gvožđa hidroksilaminom i stvaranju crveno obojenog kompleksa fero-ortofenantrolina pod strogo određenim pH.

3. Analiziranje uzorka

Napravi se razblaženje osnovnog rastvora: 500 mL/25 mL. U normalni sud od 100 mL prenese se alikvot od 5 mL, razblaži do 50 mL destilovanom vodom, doda 5 mL hidroksilamin-hlorhidrata, zatim rastvor CH_3COONa do $pH = 5,2$ (crvene boje kongo-papira) i još 5 mL u višku, 10 mL O-fenantrolina, dopuni se destilovanom vodom do marke i dobro homogenizuje. Optička gustina se mjeri poslije 30 minuta, na talasnoj dužini 510 nm, u kiveti od 1 cm, prema destilovanoj vodi. Istovremeno se radi i slijepa proba, bez O-fenantrolina.

4. Izražavanje rezultata

$$\% Fe_2O_3 = \frac{(E_{uz} - E_{sp}) \cdot K_{(mg)}}{1000} \cdot R \cdot \frac{100}{m} = \frac{\Delta E \cdot K}{1000} \cdot \frac{500}{v} \cdot \frac{100}{5} \cdot \frac{100}{1} \quad (44)$$

$\% Fe_2O_3 = \Delta E \cdot K \cdot 40$ ($v=25$; razblaženje osnovnog rastvora: $500 / 25$, gdje su:

Euz - ekstinkcija rastvora uzorka

Esp - ekstinkcija slijepe probe

K - konstanta kalibracione krive

v - odgovarajući alikvot osnovnog rastvora, uzet za analiziranje

m - masa uzorka uzeta za analizu (1 g)

3.2.3.2.2. Određivanje SiO₂

1. Spektrofotometrijska metoda : MA.BM.006, " VAMI " Sankt Peterburg
2. Princip metode:

Metoda se zasniva na stvaranju žutog silikomolibdatnog kompleksa u strogo određenim uslovima kiselosti, koncentracije reagenasa, temperature i vremena, i selektivnoj redukciji nastalog kompleksa askorbinskom kiselinom u sumporno kiseloj sredini, pri čemu nastaje plavo obojen rastvor.

3. Analiziranje uzorka

Od osnovnog rastvora dobijenog razaranjem uzorka, otpipetira se odgovarajući alikvot u normalni sud od 100 mL (za boksit sa koncentracijom SiO₂ većom od 4 % ; 25 mL, za boksit sa koncentracijom do 4 %, ne pravi se razblaženje), dopuni se destilovanom vodom do marke i dobro homogenizuje. Iz razblaženog uzorka prenese se alikvot od 5 mL u normalni sud od 100 mL, doda se H₂SO₄ (c= 0,07 mol/L) do 5 mL i 5 mL NH₄-molibdata. Kroz 10 minuta, uz miješanje se sipa 25 mL H₂SO₄ (c= 4 mol/L) spirajući zidove suda, sačeka se 2-3 minuta i doda 10 mL askorbinske kiseline, dopuni do marke destilovanom vodom i homogenizuje. Optička gustina se mjeri poslije 30 minuta, na talasnoj dužini od 810 nm, u odnosu na destilovanu vodu.

4. Izražavanje rezultata

$$\% SiO_2 = \frac{(E_u - E_{sp}) \cdot K}{1000} \cdot \frac{500}{v} \cdot \frac{100}{5} \cdot \frac{100}{1} \quad (45)$$

boksit ($v = 25$): $\% \text{SiO}_2 = (E_u - E_{sp}) \cdot K \cdot 4$

boksit (direktno 5 cm^3): $\% \text{SiO}_2 = (E_u - E_{sp}) \cdot K \cdot 10$, gdje su:

E_u - ekstinkcija uzorka

E_{sp} - ekstinkcija slijepe probe

K - konstantna kalibracione krive, u mg

v - odgovarajući alikvot osnovnog rastvora, uzet za analiziranje

3.2.3.2.3. Određivanje TiO_2

1. Metoda: spektrofotometrijska metoda, JUS B. G8. 514
2. Princip metode:

Metoda se zasniva na spektrofotometrijskom određivanju žuto obojenog kompleksnog jedinjenja titana s vodonik-peroksidom.

3. Analiziranje uzorka

U dva normalna suda od 100 mL otpipetira se po 10 mL osnovnog rastvora boksita. Jedan normalni sud služi kao slijepa proba B_1 , a drugi je uzorak za razvijanje boje B_2 . U oba normalna suda doda se po 5 mL H_2SO_4 (1:1) i po 10 mL H_3PO_4 (1:1). Samo u normalni sud B_2 sipa se 5 mL 3 % rastvora H_2O_2 . Sudovi se dopune destilovanom vodom do marke i homogenizuju. Optička gustina se mjeri u odnosu na destilovanu vodu, na talasnoj dužini 400 nm, u kiveti od 5 cm, nakon 10 minuta stajanja.

4. Izražavanje rezultata:

Sadržaj TiO_2 izražava se u procentima:

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{(E_{uz} - E_{sp}) \cdot K \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot 1 \cdot 10} \quad (46)$$

$\% \text{TiO}_2 = (E_{uz} - E_{sp}) \cdot K \cdot 5$, gde je :

Euz – ekstinkcija uzorka

Esp – ekstinkcija slijepe probe

K – konstanta kalibracione krive, u mg

3.2.3.3. Određivanje vlage na 105 °C

1. Gravimetrijska metoda MA.BM.001; JUS B.G8.500 i JUS B.G8.501
2. Princip metode

Mjeri se gubitak mase na 105 °C, koji nastaje usljed gubitka higroskopne vlage u boksitu.

3. Određivanje procenta vlage

Od pripremljenog uzorka za vlagu, izmjeri se 100-200 g uzorka boksita (Q_1) i prenese u wegeglass, koji je prethodno osušen na 105 °C i doveden do konstantne mase. Uzorak se suši na 105 °C do konstantne mase, najmanje 6 sati. Nakon hlađenja u eksikatoru, vrši se ponovo mjerenje (Q_2).

4. Izračunavanje rezultata:

$$\% W = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \text{ gdje su :}$$

Q_1 - masa uzorka prije sušenja

Q_2 - masa uzorka poslije sušenja

3.2.3.4. Određivanje gubitka mase žarenjem na 1075 °C

1. Gravimetrijska metoda: MA.BM.002; JUS B.G8.510/80; ISO 6606/1986
2. Princip metode:

Određuje se ukupni gubitak mase na 1075 °C, koji nastaje kao posljedica disocijacije hidroksida i oksihidroksida aluminijuma i gvožđa, a u manjoj mjeri disocijacije sekundarnih sastojaka. Dobijena vrijednost za gubitak žarenjem računa se na bazi

osušenog uzorka. (Na temperaturama do 105 °C gubitak mase nastaje zbog higroskopne vlage).

3. Priprema uzorka

Laboratorijski uzorci se uzimaju i pripremaju usitnjavanjem do veličine zrna ispod 150 µm. Odmjeri se približno 10 g laboratorijskog uzorka i prenese u posudu sa ravnim dnom. Uzorak se ravnomjerno raspodijeli po dnu posude i ostavi da se izjednači sa laboratorijskom atmosferom, najmanje 2 h. Platinski lončić sa poklopcem žari se 15 min, na temperaturi od 1075±25 °C. Izareni lončić se izvadi iz peći i prenese u eksikator. Nakon hlađenja do sobne temperature, izmjeri se lončić sa poklopcem sa tačnošću 0,2 mg, što je prije moguće, odnosno u vremenu od 1 h, od momenta stavljanja u eksikator. U lončić se zatim stavi približno 1g (± 0,01g) uzorka za ispitivanje i raspodijeli ravnomerno po dnu lončića i poklopi. Nakon toga, izmjeri se masa lončića sa poklopcem i sadržinom. Masa dijela uzorka za ispitivanje označi se sa m_1 . Istovremeno se izmjeri dio uzorka za ispitivanje, za određivanje vlage.

4. Postupak određivanja

Lončić sa sadržajem, djelimično poklopljen, prenese se u peć i zagrijava 10 min na temperaturi od 375±25 °C. Zatim se prenese u drugu peć, zagrijanu na temperaturu od 1075±25 °C i žari 60±2 minuta. Nakon žarenja, lončić sa sadržajem se prenese u eksikator. Poslije hlađenja do sobne temperature, izmjeri se poklopljeni lončić sa sadržajem, sa tačnošću 0,2 mg što je moguće prije, odnosno u vremenu od 1 h, od momenta stavljanja u eksikator i dobijena vrijednost je masa m_2 .

5. Izražavanje rezultata

$$G.Ž. = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1} - W \cdot \frac{100}{100 - W} \quad (47)$$

gdje su :

m_1 (g)- masa dijela uzorka za ispitivanje

m_2 (g)- masa dijela uzorka za ispitivanje nakon žarenja

W(%)- sadržaj higroskopne vlage.

3.2.4. Određivanje pojedinih komponenti u uzorku rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom

Sadržaj Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 je određivan na WDXRF spektrometru, firme BRUKER (Slika 26).



Slika 26. WDXRF spektrometar (foto:autor)

3.2.4.1. Priprema uzoraka

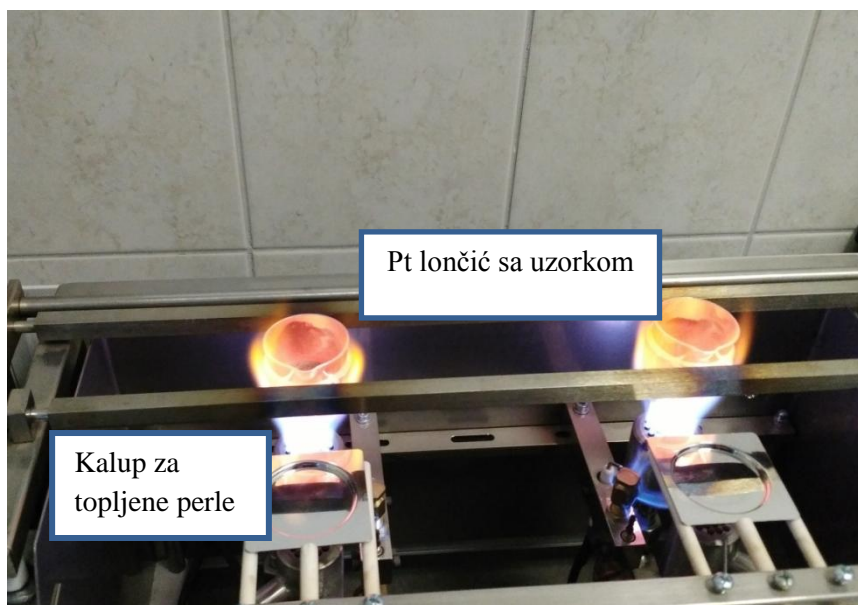
Priprema uzoraka za snimanje na ovom instrumentu, izvršena je na dva načina: topljenjem i presovanjem.

Priprema uzoraka topljenjem:

1. Platinski lončić se napuni sa 1 g izarenog uzorka i 8 g topitelja (litijum-tetraborat);
2. Smjesa se lagano izmiješa staklenim štapićem;
3. Platinski lončić se postavlja na aparat za topljenje, na koji je prethodno postavljen i platinski kalup za topljene perle;

4. Provjeri se dovod gasa, komprimovanog vazduha i kiseonika;
5. Uključi se aparat;
6. Aparat radi na cca 1250 °C;
7. Proces topljenja traje 15 minuta uz miješanje uzorka;
8. Nakon topljenja, rastopljeni uzorak se presipa u prethodno zagrijani kalup;
9. Proces hlađenja traje 10 minuta;
10. Pripremljeni uzorak (perla) se nosi na mjerenje;
11. Nakon mjerenja perla se odlaže u eksikator.

Sve radnje na aparatu za topljenje: miješanje, presipanje u kalup i hlađenje se odvijaju automatski. Na Slici 27. je prikazano topljenje uzorka u platinskim lončićima, a na Slici 28. , može se vidjeti njihov izgled nakon hlađenja.



Slika 27. Priprema topljenih perli (foto: autor)

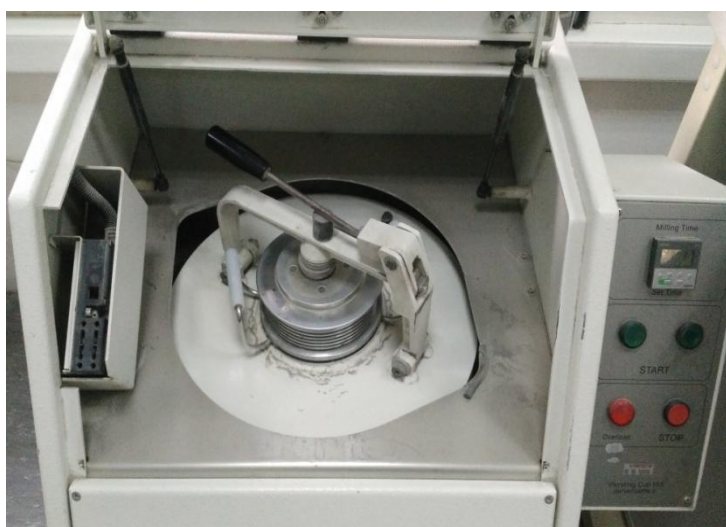


Slika 28. Uzorci i pripremljene topljene perle (foto: autor)

Priprema uzoraka presovanjem:

1. Odvaži se 47,5 g uzorka i 2,5 grama voska, postavi se u mlin i melje 60 s;
2. Odvaži se 10 g uzorka;
3. Uzorak se istrese u prsten na kalupu na presi;
4. Uzorak se presuje na 150 KN i zadrži se na tom pritisku 10 s;
5. Presovani uzorak se snima na XRF-u (odloži se u eksikator do mjerenja na XRF-u).

Na Slikama 29-32., prikazani su neki od koraka pripreme presovanih perli i izgled pripremljenih perli.



Slika 29. Mlin za mljevenje uzoraka (foto: autor)



Slika 30. Mljeveni uzorak u prstenu za presovanje (foto: autor)



Slika 31. Presovanje uzorka na presi (foto: autor)



Slika 32. Pripremljene presovane perle (foto: autor)

3.2.4.2. Mjerenje na WDXRF spektrometru

Nakon pripreme, topljene, a zatim i presovane perle boksita, snimljene su na WDXRF aparatu.

Uslovi snimanja za pojedine komponente u uzorcima boksita, bili su sljedeći:

Aluminijum: Line Al KA_1 , Mask: 34 mm, Mode: Vacuum, 30 kV , 20 mA, Filter: None
Crystal (nominal): $2d = 8.752 \text{ \AA}$, Collimator aperture (nominal) = 0.23 degrees, Detector:
flow counter LLD = 35, ULD = 300 % of nominal peak. Adjusted peak at 144.593 degrees
2-theta, Wavelength = 8.3393 \AA

Gvožđe: Line Fe KA_1 , Mask: 34 mm, Mode: Vacuum, 50 kV , 6 mA, Filter: None
Crystal (nominal): $2d = 4.026 \text{ \AA}$, Collimator aperture (nominal) = 0.23 degrees, Detector:
scintillation counter LLD = 35, ULD = 300 % of nominal peak. Adjusted peak at 57.486
degrees 2-theta, Wavelength = 1.936 \AA .

Silicijum: Line Si KA_1 , Mask: 34 mm, Mode: Vacuum, 30 kV , 20 mA, Filter: None
Crystal (nominal): $2d = 8,752 \text{ \AA}$, Collimator aperture (nominal) = 0,23 degrees, Detector:
flow counter LLD = 35, ULD = 300 % of nominal peak. Adjusted peak at 109,009 degrees
2-theta, Wavelength = $7,1254 \text{ \AA}$.

Titan: Line Ti KA_1 , Mask: 34 mm, Mode: Vacuum, 50 kV , 60 mA, Filter: None
Crystal (nominal): $2d = 4.026 \text{ \AA}$, Collimator aperture (nominal) = 0.46 degrees, Detector: flow
counter LLD = 50, ULD = 150 % of nominal peak. Adjusted peak at 86.101 degrees 2-
theta, Wavelength = 2.7485 \AA .

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Za eksperimentalni dio rada korišteni su različiti tipovi boksita, sa različitih ležišta: "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska", kao i certifikovani uzorci boksita. Svim boksitima urađena je mineraloška i hemijska analiza.

Mineraloška analiza svih uzoraka boksita je izvršena primjenom rendgenske difrakcije, a hemijska analiza uzoraka boksita "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska", izvršena je u seriji od 10 mjerenja, primjenom standardnih metoda određivanja.

Certifikovani referentni uzorci boksita koji su prethodno žareni, korišteni su za izradu kalibracione krive metodom rendgenske fluorescencije. Jedna serija uzoraka je pripremljena topljenjem i izlivanjem u kalupe za perle, a druga serija presovanjem u kalupima na presi, nakon čega su snimani na XRF aparatu.

Sadržaj pojedinih komponenti u certifikovanim referentnim uzorcima boksita prikazan je u Tabeli 3.

Tabela 3. Analiza standardnih referentnih uzoraka boksita prema certifikatu

KOMPONENTE	STANDARDI				
	69b NBS (Arkansas)	696 NBS (Surinam)	697 NBS (Dominican)	698 NBS (Jamaican)	BXT- 09
Al ₂ O ₃	48,80	54,50	45,80	48,20	53,40
BaO	0,008	0,004	0,015	0,008	-
CaO	0,13	0,018	0,71	0,62	0,010
Co	0,0001	0,00009	0,0013	0,0045	-
Cr ₂ O ₃	0,011	0,047	0,100	0,080	0,037
Fe ₂ O ₃	7,14	8,70	20,00	19,60	14,15
MgO	0,085	0,012	0,18	0,058	0,03
MnO	0,110	0,004	0,41	0,38	0,04
P ₂ O ₅	0,118	0,050	0,97	0,37	0,07
K ₂ O	0,068	0,009	0,062	0,010	-
SiO ₂	13,43	3,79	6,81	0,69	7,57
Na ₂ O	0,025	0,007	0,036	0,015	-
SO ₃	0,63	0,21	10,13	0,22	-
TiO ₂	1,90	2,64	2,52	2,38	2,98
V ₂ O ₅	0,028	0,072	0,063	0,064	0,06
ZnO	0,0035	0,0014	0,037	0,029	0,002
ZrO ₂	0,29	0,14	0,065	0,061	-
Gubitak žarenjem	27,20	29,90	22,10	27,30	20,80

Podaci za standardne referentne uzorke boksita po certifikatu su preračunati na apsolutno izaren uzorak i na osnovu snimljenih intenziteta za ove uzorke, pripremljene topljenjem i presovanjem, konstruisane su kalibracione krive za aluminijum, gvožđe, silicijum i titan.

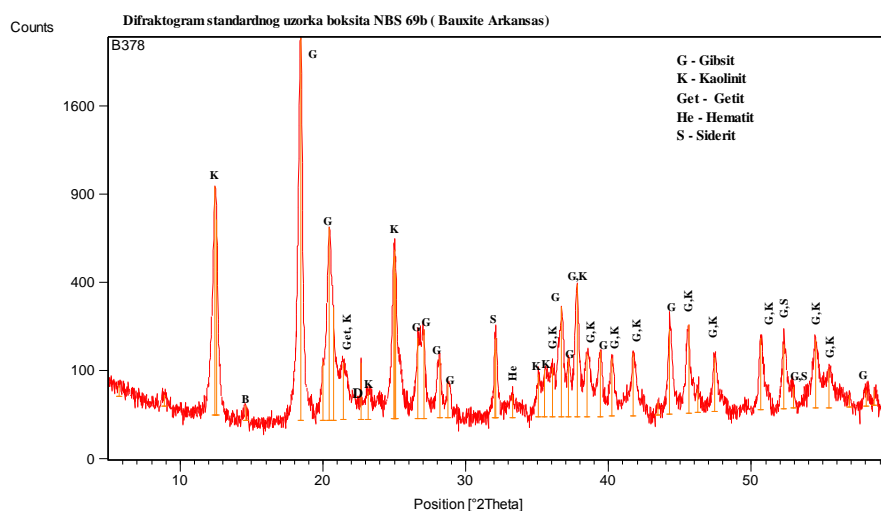
Uzorci boksita "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska" su snimljeni na XRF aparatu pod istim uslovima, kao i standardni referentni uzorci boksita. Konstruisane kalibracione krive su iskorištene za izračunavanje stvarnog sadržaja ispitivanih komponenti u uzorcima.

4.1. MINERALOŠKA ANALIZA

4.1.1. Mineraloška analiza standardnih uzoraka boksita

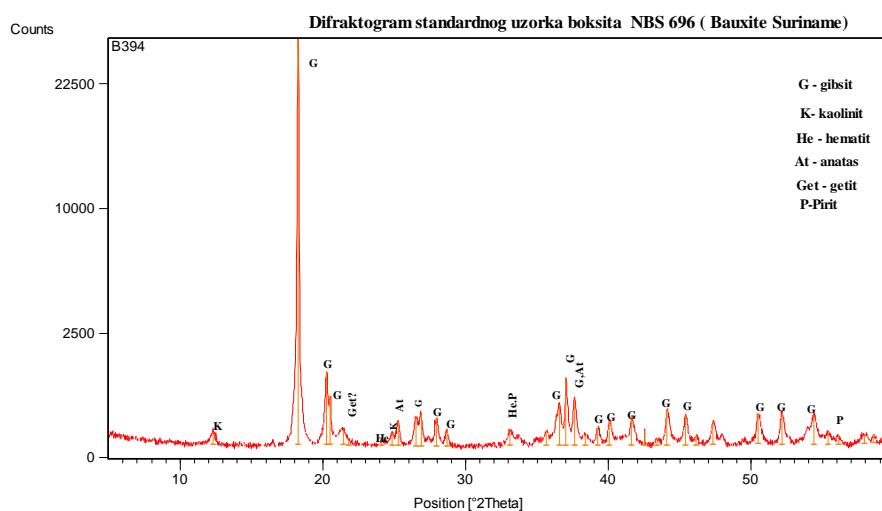
Prema XRD analizi, odnosno dobijenim difraktogramima, standardni referentni uzorci boksita imaju sljedeći mineraloški sastav:

Standard NBS 69b je tipični hidrargilitni (gibsitni) tip boksita. Pored gibsit u ovom uzorku boksita, prisutni su još kaolinit, hematit, getit i siderit (Slika 33.).



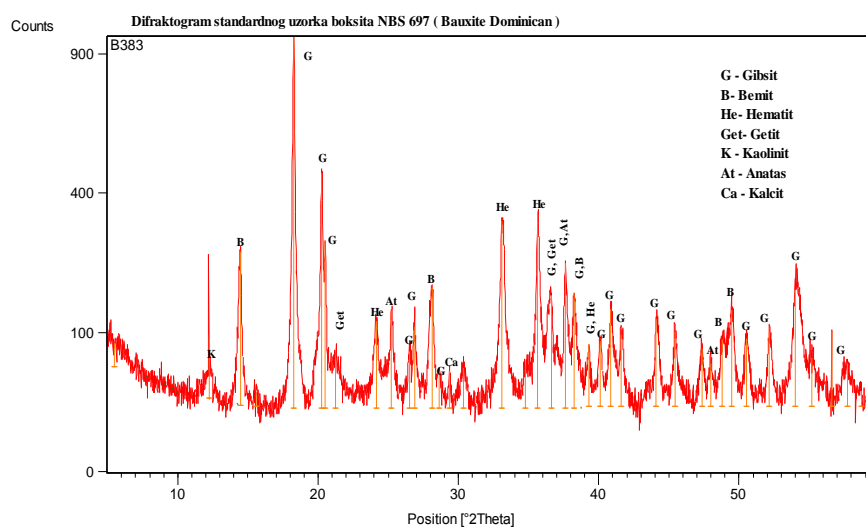
Slika 33. Difraktogram standardnog uzorka boksita NBS 69b (Arkansas)

Standard NBS 696 je tipični hidrargilitni tip boksita. Pored gibsit u ovom uzorku boksita, ali u malim tragovima, prisutni su još hematit, anatas, getit, kaolinit i pirit (Slika 34).



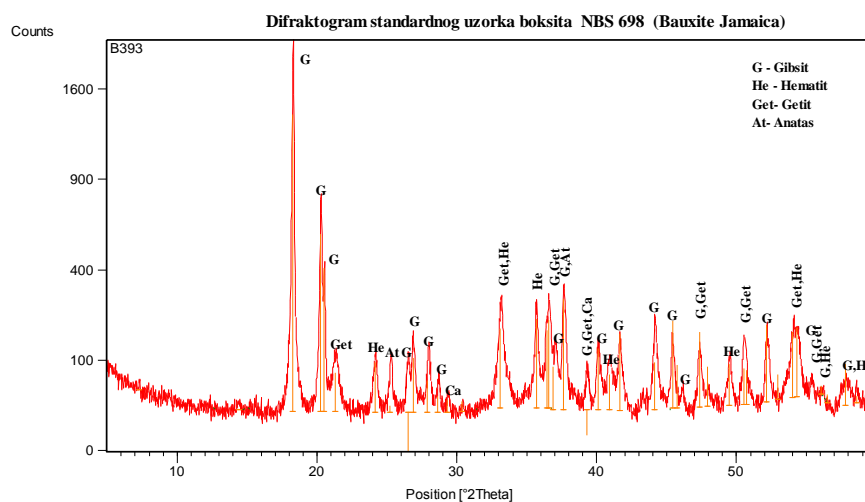
Slika 34. Difraktogram standardnog uzorka boksita NBS 696 (Surinam)

Standard NBS 697 je mješoviti, gipsitno-bemitni tip boksita, sa znatnim sadržajem hematita. Pored navedenih minerala u uzorku su prisutni još i getit, kaolinit, zatim anatas i kalcit u tragovima (Slika 35.).



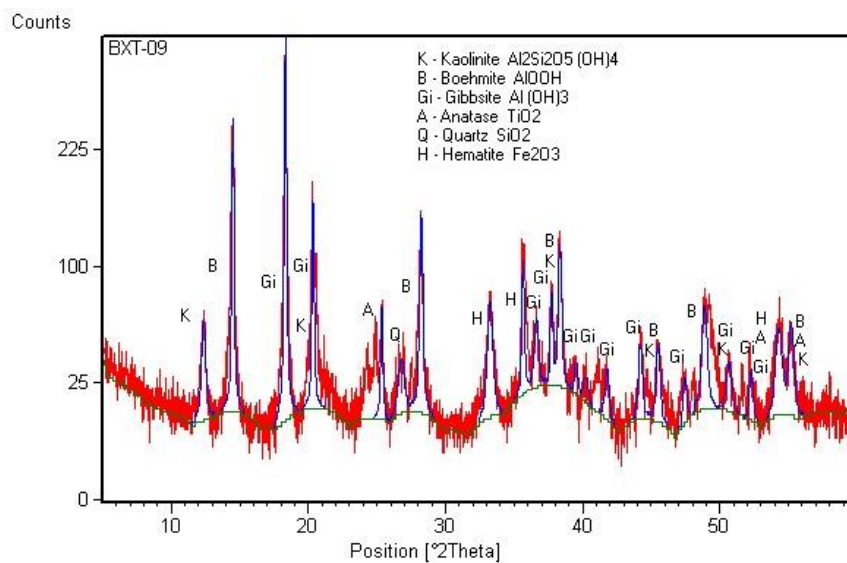
Slika 35. Difraktogram standardnog uzorka boksita NBS 697 (Dominican)

Standard NBS 698 je hidrargilitni tip boksita. U uzorku je značajno prisutan hematit i hidratirani oblik gvožđa-getit. Pored gipsita u ovom uzorku boksita, prisutan je još i anatas (Slika 36.).



Slika 36. Difraktogram standardnog uzorka boksita NBS 698 (Jamaican)

Standard BXT-09 je gibsitno-bemitni tip boksita, sa značajnim sadržajem hematita. Pored navedenih minerala u uzorku je prisutan još i kaolinit u nešto manjim količinama, a anatas i kvarc se pojavljuju u tragovima (Slika 37.).

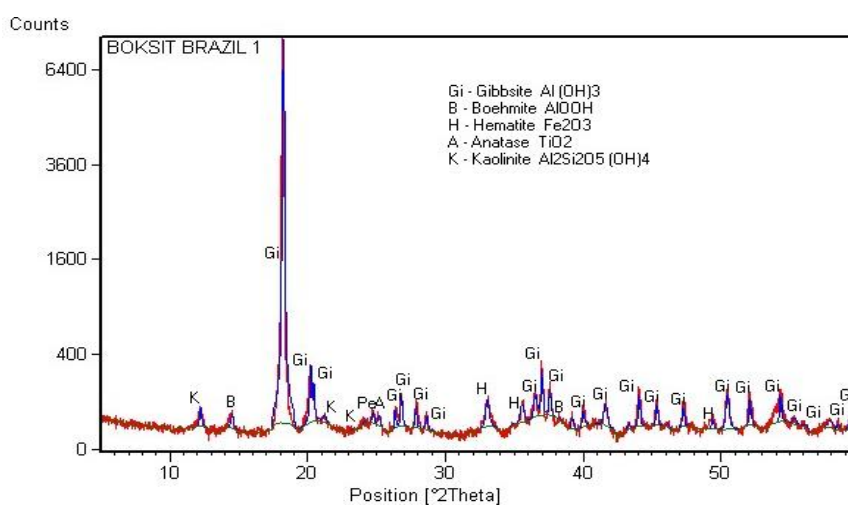


Slika 37. Difraktogram standardnog uzorka boksita BXT-09

4.1.2. Mineraloška analiza uzoraka boksita sa različitih ležišta

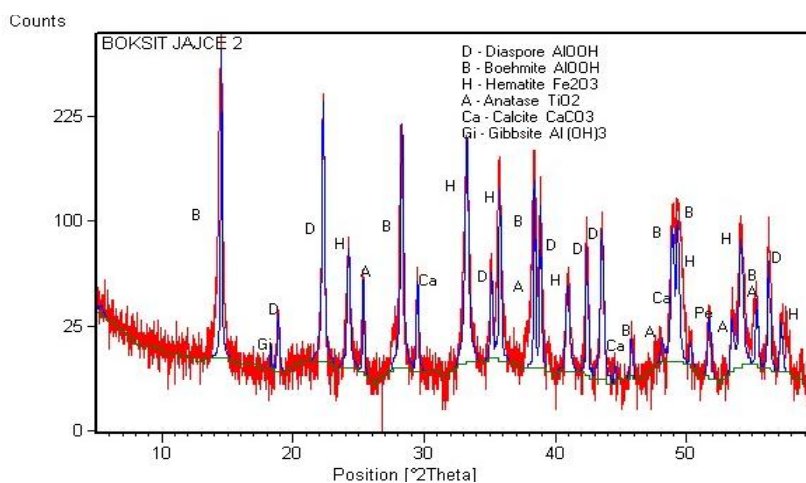
Predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji bili su boksiti sa različitih ležišta i to: "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska". Mineraloška analiza ovih boksita izvršena je rendgenskom difrakcijom.

Prema XRD difraktogramu, boksit "Brazil" je tipični hidrargilitni tip boksita. Pored gibsita u ovom uzorku boksita, u malim tragovima su prisutni bemit, hematit, anatas i kaolinit (Slika 38.).



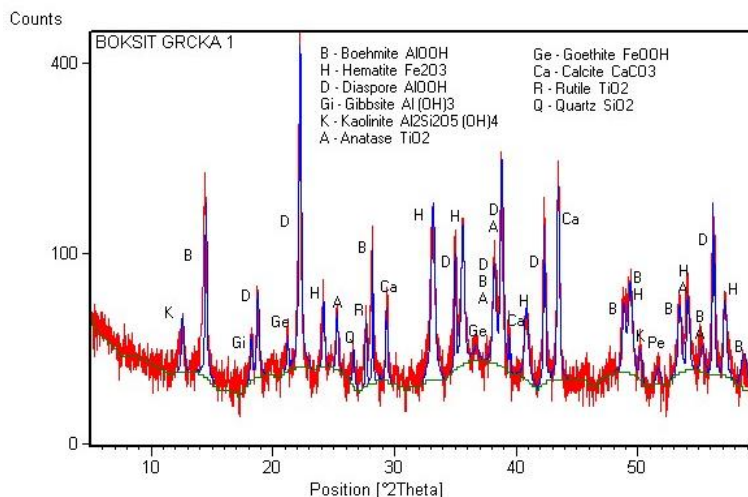
Slika 38. Difraktogram uzorka boksita "Brazil"

Boksit "Jajce" je bemitno-dijasporni, tj. mješoviti tip boksita, sa značajnim sadržajem hematita. Pored navedenih minerala, u uzorku su prisutni još kalcit i anatas, a gibsit se nalazi u tragovima (Slika 39.).



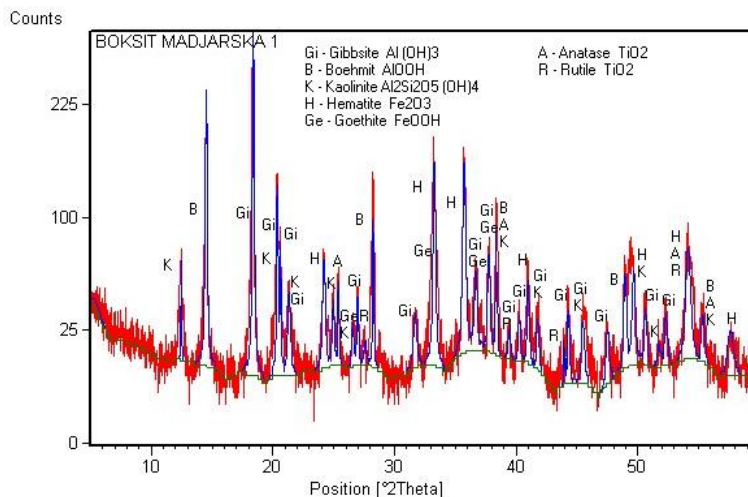
Slika 39. Difraktogram uzorka boksita "Jajce"

Boksit "Grčka" je mješoviti tip boksita tj. dijasporo-bemitni boksit, sa značajnim sadržajem hematita. Pored navedenih minerala u uzorku su prisutni još kalcit i anatas, a kvarc, kaolinit, gipsit, getit i rutil su prisutni u tragovima (Slika 40.).



Slika 40. Difraktogram uzorka boksita "Grčka"

Boksit "Mađarska" je gipsitno-bemitni boksit, tj. mješoviti tip boksita, sa značajnim sadržajem hematita i kaolinita. Pored navedenih minerala u uzorku je prisutan još i getit, a anatas i rutil su prisutni u tragovima (Slika 41.).



Slika 41. Difraktogram uzorka boksita "Mađarska"

Dobijeni difraktogrami su pokazali da se ispitivani uzorci boksita mineraloški značajno razlikuju, što je bilo veoma važno za dalji tok analize.

4.2. HEMIJSKA ANALIZA

4.2.1. Hemijska analiza uzoraka boksita sa različitih ležišta

Za uzorke boksita različitih ležišta: "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska" urađena je hemijska analiza u seriji od 10 mjerenja (Tabela 4., Tabela 5., Tabela 6. i Tabela 7.).

Hemijska analiza uzorka boksita "Brazil" pokazuje da se radi o boksitu dobrog kvaliteta, sa silikatnim modulom 10,41. U ovom boksitu uočava se nizak sadržaj gvožđa i titana. Gubitak žarenjem (G.Ž.) potvrđuje mineralošku analizu, po kojoj je ovaj boksit hidrargilitnog tipa.

Tabela 4. Hemijska analiza uzorka boksita "Brazil"

Red. br.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂	G.Ž.
1	54,86	5,27	10,67	1,34	27,82
2	55,16	5,10	10,67	1,57	27,73
3	55,07	5,12	10,76	1,20	27,88
4	55,14	5,12	10,76	1,22	27,75
5	54,96	5,17	10,64	1,21	27,75
6	55,01	5,20	10,81	1,21	27,77
7	55,06	5,24	10,76	1,23	27,86
8	55,00	5,25	10,70	1,21	27,93
9	55,05	5,23	10,81	1,23	27,90
10	55,14	5,24	10,73	1,25	28,03
Min	54,86	5,1	10,64	1,2	27,73
Max	55,16	5,27	10,81	1,57	28,03
\bar{x}	55,045	5,194	10,731	1,267	27,842
STDEV	0,092406	0,062218	0,059339	0,1138274	0,09624

Silikatni modul boksita "Jajce" iznosi 27,77, što govori da se radi o veoma kvalitetnom boksitu. U ovom boksitu je značajno prisutno gvožđe, a gubitak žarenjem potvrđuje da je aluminijum prisutan u monohidratnom obliku.

Tabela 5. Hemijska analiza uzorka boksita "Jajce"

Red. br.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	G.Ž.
			(%)		
1	59,26	2,15	22,08	2,73	12,67
2	59,19	2,15	22,46	2,57	12,60
3	58,98	2,11	22,14	2,57	12,66
4	59,15	2,05	22,20	2,46	12,74
5	59,08	2,13	22,11	2,55	12,66
6	58,94	2,15	22,28	2,55	12,72
7	59,30	2,09	22,23	2,56	12,68
8	59,04	2,20	22,00	2,54	12,77
9	59,39	2,13	22,26	2,58	12,80
10	59,30	2,14	22,46	2,56	12,77
Min	58,94	2,05	22,00	2,46	12,60
Max	59,39	2,20	22,46	2,73	12,80
\bar{x}	59,163	2,13	22,222	2,567	12,71
STDEV	0,150779	0,040277	0,151789	0,066341	0,063078

Boksit "Grčka" je dijasporo-bemitni, što se vidi i na osnovu gubitka žarenjem, koji je karakterističan za aluminijum u monohidratnom obliku. Silikatni modul ovog boksita je 12,10 te se i on može svrstati u boksite dobrog kvaliteta. U njemu je prisutan značajan sadržaj gvožđa. Titan je prisutan u očekivanim količinama za monohidratne boksite.

Tabela 6. Hemijska analiza uzorka boksita "Grčka"

Red. br.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	G.Ž.
			(%)		
1	56,98	4,77	21,40	2,69	12,09
2	56,96	4,65	21,48	2,59	12,11
3	56,96	4,76	21,42	2,54	12,13
4	57,17	4,65	21,37	2,42	12,13
5	57,00	4,67	21,28	2,58	12,08
6	57,09	4,78	21,71	2,66	12,12
7	57,25	4,74	21,48	2,55	12,19
8	57,17	4,70	21,51	2,64	12,12
9	57,21	4,70	21,57	2,64	12,08
10	57,30	4,76	21,40	2,59	12,19
Min	56,96	4,65	21,28	2,42	12,08
Max	57,30	4,78	21,71	2,69	12,19
\bar{x}	57,109	4,718	21,462	2,59	12,124
STDEV	0,127928	0,050288	0,118865	0,0767391	0,039497

Boksit "Mađarska" je karakterističan po sadržaju aluminijuma, gdje je primjetna nešto niža vrijednost u odnosu na druge boksite. Ovaj boksit sa silikatnim modulom 9,65 je takođe, dobrog kvaliteta, tj. ekonomski je opravdan za upotrebu. U njemu je izuzetno visok sadržaj gvožđa (30,27 %), sa manjim količinama titana. Gubitak žarenjem upućuje na to da se radi o mješovitom, gibsitno-bemitnom boksitu.

Tabela 7. Hemijska analiza uzorka boksita "Mađarska"

Red. br.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	G.Ž.
			(%)		
1	42,88	4,55	30,37	2,01	18,84
2	43,01	4,54	30,11	2,01	18,86
3	43,11	4,48	30,34	1,98	18,89
4	43,19	4,44	30,17	2,01	18,91
5	43,01	4,53	30,40	1,98	18,94
6	42,92	4,52	30,26	2,21	19,22
7	42,96	4,28	30,2	2,23	19,21
8	42,81	4,48	30,23	2,26	19,23
9	42,84	4,24	30,43	2,24	19,23
10	42,92	4,47	30,23	2,20	19,20
Min	42,81	4,24	30,11	1,98	18,84
Max	43,19	4,55	30,43	2,26	19,23
\bar{x}	42,965	4,453	30,274	2,113	19,053
STDEV	0,118626	0,107812	0,105956	0,1227509	0,176134

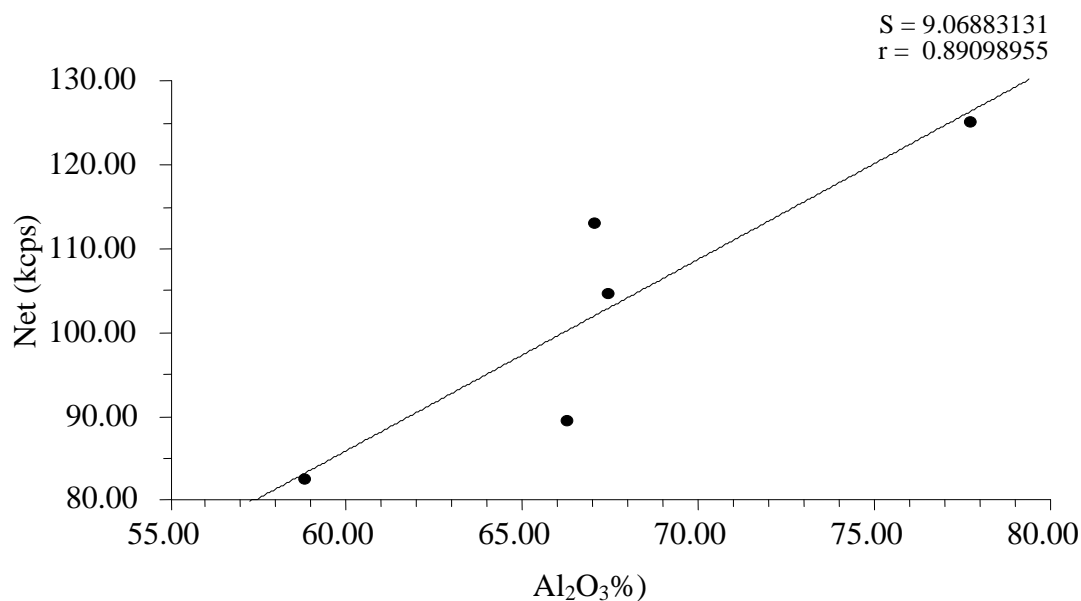
4.3. XRF ANALIZA

4.3.1. XRF analiza uzoraka boksita pripremljenih metodom presovanja

Pri samom kvantitativnom određivanju, kod većine metoda hemijske analize neophodna je adekvatna priprema tj. prevođenje elemenata u odgovarajuće oblike pogodne za određivanje. Priprema uzoraka kod XRF metode, moguća je presovanjem i topljenjem uzoraka. Metoda pripreme uzoraka presovanjem je jednostavnija i koristi se veća količina uzorka (10 g od prethodno pripremljenog uzorka 47,5 g uzorka i 2,5 voska) u odnosu na metodu pripreme uzorka topljenjem. Za izradu kalibracione krive, primjenom rendgenske fluorescentne spektrometrije korišteni su prethodno žareni certifikovani referentni uzorci boksita (Tabela 3.), koji su pripremljeni presovanjem u obliku perli, na isti način kao i ispitivani uzorci boksita.

4.3.1.1. Određivanje sadržaja aluminijuma

U svrhu određivanja sadržaja Al_2O_3 u uzorcima boksita primjenom XRF analize, konstruisana je kalibraciona kriva. Ona je dobijena kao rezultat mjerenja nastalog fluorescentnog zračenja na certifikovanim referentnim uzorcima boksita, pripremljenih metodom presovanja. Intenzitet nastalog zračenja (Net (kcps)) je prikazan na ordinati, a na apscisi odgovarajuće vrijednosti sadržaja aluminijum-oksida. Dobijena je kalibraciona kriva sa korelacionim faktorom $r=0,89098955$ i visokom standardnom devijacijom $S=9,06883131$. Korelacioni faktor ukazuje da postoji linearna veza između sadržaja Al_2O_3 i intenziteta nastalog rendgenskog fluorescentnog zračenja (Slika 42.).



Slika 42. Kalibraciona kriva za Al (za perle pripravljene presovanjem)

Na osnovu dobijene kalibracione krive za perle pripravljene presovanjem, izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije aluminijum-oksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) = 0,438358527 \cdot \text{Net} + 22,29810379 \quad (48)$$

Stvarni sadržaj aluminijum-oksida u uzorcima boksita, kao i kod uzoraka pripremljenih topljenjem, računao se po sljedećem obrascu:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) \cdot \frac{100 - G\check{Z}_{1075\text{ C}}}{100} \quad (49)$$

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su ispitivani uzorci boksita pripremljeni presovanjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj Al₂O₃. Dobijene vrijednosti su prikazane u Tabeli 8., kao i uporedne vrijednosti sadržaja Al₂O₃ koje su dobijene standardnom metodom.

U svrhu provjere mogućnosti primjene XRF tehnike za utvrđivanje sadržaja aluminijuma u boksitu, odnosno provjere preciznosti i tačnosti metode, bilo je potrebno uraditi statističku analizu. Zbog toga je od svakog uzorka boksita pripravljeno po deset perli i svaka je snimana posebno (Tabela 9., Tabela 13., Tabela 16. i Tabela 19.), a izvršeno je i snimanje jedne perle svakog uzorka deset puta (Tabela 10., Tabela 14., Tabela 17. i Tabela 20.). Radi statističkog poređenja, svi uzorci su analizirani i standardnom hemijskom metodom-

potenciometrijskom titracijom-JUS B.G8 512/82 u seriji od deset mjerenja (Tabela 11., Tabela 15., Tabela 18. i Tabela 21.).

Tabela 8. Sadržaj Al_2O_3 određen potenciometrijskom i XRF metodom (presovanjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	Al_2O_3 (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	55,045	54,2479	0,7971
JAJCE	59,163	54,3736	4,7894
GRČKA	57,109	54,5726	2,5364
MAĐARSKA	42,965	45,2399	-2,2749
\bar{x}	-	-	1,462
S	-	-	2,979510012

Tabela 9. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	121,2198	75,4358	54,4329
2	121,3513	75,4935	54,4746
3	120,9124	75,3011	54,3358
4	120,3489	75,0541	54,1575
5	120,0144	74,9074	54,0517
6	120,0386	74,9180	54,0593
7	121,4520	75,5376	54,5064
8	120,8288	75,2644	54,3093
9	119,9626	74,8847	54,0353
10	120,2178	74,9966	54,1161
Min	119,9626	74,8847	54,0353
Max	121,4520	75,5376	54,5064
\bar{x}	120,6347	75,17932	54,2479
S	0,585562	0,256693	0,185216

Tabela 10. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	120,7090	75,2119	54,2714
2	120,4765	75,1100	54,1978
3	120,5014	75,1209	54,2057
4	120,5154	75,1271	54,2102
5	120,3831	75,0691	54,1684
6	120,3008	75,0330	54,1423
7	120,2535	75,0123	54,1274
8	120,4268	75,0882	54,1821
9	120,1237	74,9554	54,0863
10	120,1905	74,9846	54,1074
Min	120,1237	74,9554	54,0863
Max	120,7090	75,2119	54,2714
\bar{x}	120,3881	75,07125	54,1699
S	0,175134	0,076759	0,055378

Tabela 11. Sadržaj Al_2O_3 u deset uzoraka boksita "Brazil" određen potenciometrijskom metodom JUS B.G8 512/82

Red.br. analize	Al_2O_3 (mas %)
1	54,86
2	55,16
3	55,07
4	55,14
5	54,96
6	55,01
7	55,06
8	55,00
9	55,05
10	55,14
Min	54,86
Max	55,16
\bar{x}	55,045
S	0,09241

Za provjeru preciznosti XRF metode, za perle pripremljene presovanjem, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse potenciometrijske metode za određivanje Al_2O_3 u boksitima-JUS B.G8 512/82 i nestandardne XRF metode, jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,2567^2}{0,0924^2} = 7,72, \nu_1 = n_1 - 1 = 9, \nu_2 = n_2 - 1 = 9$$

Tabelarna vrijednost $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 9$, $\nu_2 = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja aluminijuma.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje Al_2O_3 , izvršena je upotrebom standardnog boksita B-010, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Pripremljeno je deset perli ovog standarda presovanjem i izvršeno njihovo snimanje. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 12.).

Tabela 12. Sadržaj Al_2O_3 u standardnom uzorku boksita B-010 određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	94,6721	63,7984	56,6785
2	95,2811	64,0654	56,9157
3	94,9468	63,9188	56,7855
4	94,8424	63,8731	56,7449
5	95,0169	63,9496	56,8128
6	94,6193	63,7753	56,6579
7	94,8343	63,8695	56,7417
8	94,9721	63,9299	56,7953
9	95,0948	63,9837	56,8431
10	95,0177	63,9499	56,8131
Min	94,6193	63,7753	56,6579
Max	95,2811	64,0654	56,9157
\bar{x}	94,92975	63,91136	56,7789
S	0,196527	0,08615	0,076542

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{53,4800 - 56,7789}{0,0862} \right| \cdot \sqrt{10} = 121,021, \nu = 9$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % odbaciti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. U tu svrhu, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(55,045 - 54,2479)}{\sqrt{\frac{0,0924^2}{10} + \frac{0,2567^2}{10}}} = \frac{0,7971}{0,0863} = 9,24$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{5,5402 \cdot 10^{-5}}{4,9056 \cdot 10^{-6}} = 11,29$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 11$ je $|t| = 2,201$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 13. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	88,9457	61,2882	53,4985
2	91,3712	62,3514	54,4265
3	91,7182	62,5036	54,5594
4	91,1995	62,2762	54,3609
5	92,0715	62,6584	54,6945
6	91,0292	62,2015	54,2957
7	91,5522	62,4308	54,4958
8	91,5120	62,4132	54,4805
9	90,9163	62,1520	54,2525
10	92,0107	62,6318	54,6713
Min	88,9457	61,2882	53,4985
Max	92,0715	62,6584	54,6945
\bar{x}	91,23265	62,29071	54,3736
S	0,889247	0,389816	0,340258

Tabela 14. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	91,8313	62,5531	54,6026
2	91,9746	62,6160	54,6575
3	91,9033	62,5847	54,6302
4	91,8649	62,5679	54,6155
5	91,9026	62,5844	54,6299
6	91,9641	62,6114	54,6535
7	92,0057	62,6296	54,6694
8	91,6289	62,4644	54,5252
9	91,8192	62,5478	54,5979
10	91,3712	62,3514	54,4265
Min	91,3712	62,3514	54,4265
Max	92,0057	62,6296	54,6694
\bar{x}	91,82658	62,55107	54,6008
S	0,192228	0,084289	0,073585

Tabela 15. Sadržaj Al_2O_3 u deset uzoraka boksita "Jajce" određen potenciometrijskom metodom JUS B.G8 512/82

Red.br. analize	Al_2O_3 (mas %)
1	59,26
2	59,19
3	58,98
4	59,15
5	59,08
6	58,94
7	59,30
8	59,04
9	59,39
10	59,30
Min	58,94
Max	59,39
\bar{x}	59,163
S	0,15078

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,3898^2}{0,1508^2} = 6,68$$

Tabelarna vrijednost $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 9$, $\nu_2 = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja aluminijuma.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(59,1630 - 54,3736)}{\sqrt{\frac{0,1508^2}{10} + \frac{0,3898^2}{10}}} = \frac{4,7894}{0,1322} = 36,23$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{3,0515 \cdot 10^{-4}}{2,6227 \cdot 10^{-5}} = 11,64$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 12$ je $|t| = 2,179$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 16. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	91,9300	62,5964	55,0072
2	89,7883	61,6576	54,1822
3	91,9925	62,6238	55,0313
4	88,7795	61,2154	53,7936
5	90,2126	61,8436	54,3457
6	90,8995	62,1447	54,6103
7	89,7898	61,6582	54,1828
8	90,2369	61,8542	54,3549
9	90,7775	62,7775	55,1664
10	92,0464	62,6474	55,0520
Min	88,7795	61,2154	53,7936
Max	92,0464	62,7775	55,1664
\bar{x}	90,6453	62,10188	54,5726
S	1,09606	0,535514	0,470603

Tabela 17. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	90,2422	61,8565	54,3570
2	90,2781	61,8723	54,3709
3	90,1300	61,8074	54,3139
4	90,3070	61,8849	54,3819
5	90,4244	61,9364	54,4272
6	90,4010	61,9262	54,4183
7	90,2197	61,8467	54,3484
8	90,2861	61,8758	54,3739
9	90,1660	61,8231	54,3277
10	90,1383	61,8110	54,3170
Min	90,1300	61,8074	54,3139
Max	90,4244	61,9364	54,4272
\bar{x}	90,25928	61,86403	54,3636
S	0,101439	0,044468	0,039067

Tabela 18. Sadržaj Al_2O_3 u deset uzoraka boksita "Grčka" određen potenciometrijskom metodom JUS B.G8 512/82

Red.br. analize	Al_2O_3 (mas %)
1	56,98
2	56,96
3	56,96
4	57,17
5	57,00
6	57,09
7	57,25
8	57,17
9	57,21
10	57,30
Min	56,96
Max	57,30
\bar{x}	57,109
S	0,12793

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,5355^2}{0,1279^2} = 17,53$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja aluminijuma.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(57,109 - 54,5726)}{\sqrt{\frac{0,1279^2}{10} + \frac{0,5355^2}{10}}} = \frac{2,5364}{0,1741} = 14,569$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{9,1881 \cdot 10^{-4}}{9,1666 \cdot 10^{-5}} = 10,02$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 10$ je $|t| = 2,228$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 19. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	76,2649	55,7295	45,1114
2	76,8758	55,9973	45,3281
3	77,0544	56,0756	45,3915
4	76,1532	55,6805	45,0717
6	76,7437	55,9394	45,2813
7	76,3654	55,7735	45,1469
8	76,5099	55,8369	45,1983
9	77,1043	56,0974	45,4092
10	76,4293	55,8015	45,1696
Min	76,1532	55,6805	45,0717
Max	77,1043	56,0974	45,4092
\bar{x}	76,62729	55,88834	45,2399
S	0,330633	0,144945	0,117334

Tabela 20. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	76,8491	55,9856	45,3187
2	76,9374	56,0243	45,3499
3	76,8000	55,9640	45,3012
4	76,6620	55,9035	45,2522
5	76,6675	55,9060	45,2542
6	76,7137	55,9262	45,2706
7	76,6947	55,9179	45,2639
8	76,7308	55,9337	45,2767
9	76,7184	55,9283	45,2723
10	76,7073	55,9234	45,2683
Min	76,6620	55,9035	45,2522
Max	76,9374	56,0243	45,3499
\bar{x}	76,74809	55,94129	45,2828
S	0,087889	0,038535	0,031177

Tabela 21. Sadržaj Al₂O₃ u deset uzoraka boksita "Mađarska" određen potenciometrijskom metodom JUS B.G8 512/82

Red.br. analize	Al ₂ O ₃ (mas %)
1	42,88
2	43,01
3	43,11
4	43,19
5	43,01
6	42,92
7	42,96
8	42,81
9	42,84
10	42,92
Min	42,81
Max	43,19
\bar{x}	42,965
S	0,11863

Izračunata vrijednost F-testa je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1449^2}{0,1186^2} = 1,49$$

Izračunata vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,1449^2 + (10 - 1) \cdot 0,1186^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0592$$

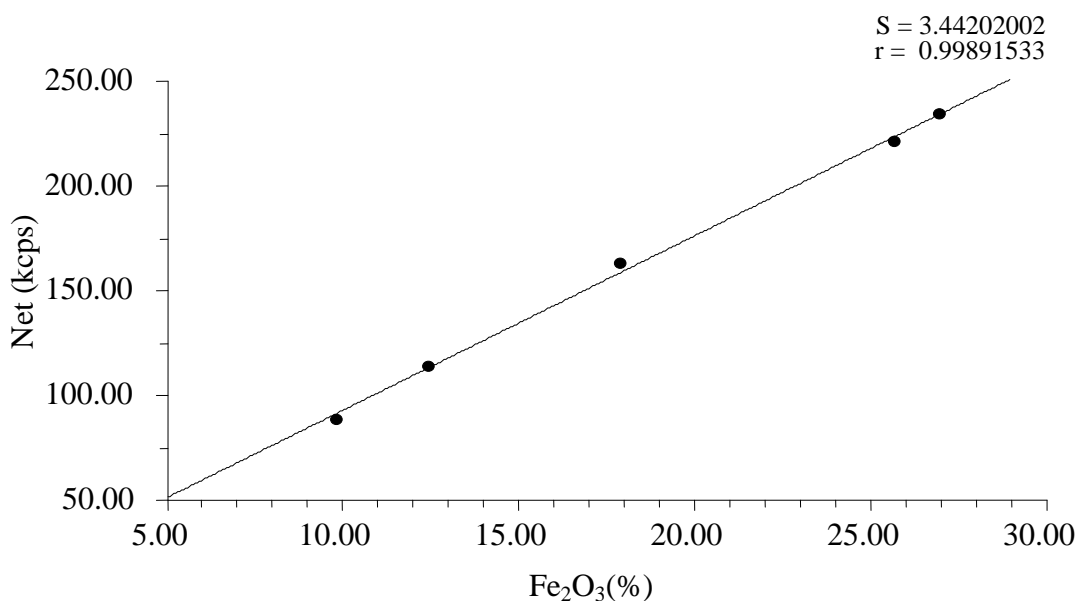
$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{42,9650 - 45,2399}{0,0592} = -38,43$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Mađarska".

Prilikom određivanja sadržaja aluminijuma u uzorcima boksita "Brazil", "Jajce" i "Grčka", koji su pripremani metodom presovanja, razlika između varijansi dvije metode je bila značajna, odnosno standardna metoda se pokazala preciznijom, dok kod uzorka "Mađarska", nije bilo značajne razlike između varijansi dvije metode, odnosno u preciznosti između metoda, iako intenzitet izmjenog zračenja kod navedenog uzorka izlazi iz opsega kalibracione krive. Kod ispitivanja tačnosti referentnom metodom, XRF metoda je pokazala sistematsku grešku kod svih uzoraka boksita, kao i kod ispitivanja tačnosti na osnovu standardnog uzorka boksita B-010.

4.3.1.2. Određivanje sadržaja gvožđa

Na isti način kao kod određivanja aluminijuma, konstruisana je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja Fe_2O_3 u uzorcima boksita (Slika 43.). Rezultati mjerenja su pokazali da je dobijena kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99891533$ i standardnom devijacijom $S=3,44202002$, što ukazuje na dobru linearnu zavisnost između sadržaja Fe_2O_3 i intenziteta nastalog fluorescentnog zračenja.



Slika 43. Kalibraciona kriva za Fe (za perle pripremljene presovanjem)

Na osnovu kalibracione krive izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije gvožđe-oksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) = 0,120108218 \cdot \text{Net} - 1,233740095 \quad (50)$$

Stvarni sadržaj gvožđe-oksida u uzorcima boksita, računao se po obrascu:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) \cdot \frac{100 - G\check{Z}_{1075^\circ C}}{100} \quad (51)$$

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su uzorci boksita pripremljeni presovanjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj Fe_2O_3 . Dobijene vrijednosti zajedno sa vrijednostima dobijenim standardnom metodom, prikazani su u Tabeli 22.. Snimljeno je po deset različitih perli svakog uzorka (Tabela 23., Tabela 27. , Tabela 30. i Tabela 33.) i

jedna perla svakog uzorka boksita po deset puta (Tabela 24., Tabela 28., Tabela 31. i Tabela 34.). Svi uzorci su analizirani i standardnom spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018 u seriji od deset mjerenja (Tabela 25., Tabela 29., Tabela 32. i Tabela 35.). Dobijeni rezultati su statistički obrađeni.

Tabela 22. Sadržaj Fe₂O₃ određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (presovanjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	Fe ₂ O ₃ (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	10,731	11,494	-0,7630
JAJCE	22,222	22,6275	-0,4055
GRČKA	21,462	20,9512	0,5108
MAĐARSKA	30,274	28,5913	1,6827
\bar{x}	-	-	0,25625
S	-	-	1,091839263

Tabela 23. Sadržaj Fe₂O₃ u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe ₂ O ₃ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	142,8201	15,9201	11,4876
2	142,6500	15,8997	11,4729
3	142,4086	15,8707	11,4519
4	142,9445	15,9351	11,4984
5	143,1333	15,9577	11,5148
6	142,8403	15,9226	11,4894
7	142,9867	15,9401	11,5021
8	142,7694	15,9140	11,4832
9	143,4316	15,9936	11,54066
10	142,9539	15,9362	11,4992
Min	142,4086	15,8707	11,4519
Max	143,4316	15,9936	11,54066
\bar{x}	142,8938	15,92898	11,494
S	0,27488	0,033018	0,023847

Tabela 24. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	142,5171	15,8837	11,4614
2	142,8121	15,9192	11,4869
3	142,8672	15,9258	11,4917
4	143,1523	15,9600	11,5164
5	142,8707	15,9262	11,4920
6	142,9038	15,9302	11,4949
7	143,3479	15,9835	11,5334
8	143,3595	15,9849	11,5344
9	143,2258	15,9689	11,5228
10	143,2397	15,9705	11,5239
Min	142,5171	15,8837	11,4614
Max	143,3595	15,9849	11,5344
\bar{x}	143,0296	15,94529	11,5058
S	0,275933	0,03314	0,02391

Tabela 25. Sadržaj Fe_2O_3 u deset uzoraka boksita "Brazil" određen spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018

Red.br. analize	Fe_2O_3 (mas %)
1	10,67
2	10,67
3	10,76
4	10,76
5	10,64
6	10,81
7	10,76
8	10,70
9	10,81
10	10,73
Min	10,64
Max	10,81
\bar{x}	10,731
S	0,05934

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0593^2}{0,033^2} = 3,23$$

Izračunata vrijednost je nešto veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, na osnovu čega se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja gvožđa.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje Fe_2O_3 , izvršena je upotrebom standardnog boksita B-010. Podaci dobijeni snimanjem presovanih perli ovog standarda prikazani su u Tabeli 26.

Tabela 26. Sadržaj Fe_2O_3 u standardnom uzorku boksita B-010 određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	252,6107	29,1069	25,8586
2	252,7972	29,7972	26,4718
3	252,4369	29,0860	25,8400
4	252,5775	29,1029	25,8550
5	253,2693	29,1860	25,9288
6	252,2215	29,0601	25,8169
7	253,5394	29,2184	25,9576
8	253,4861	29,2120	25,9519
9	252,9920	29,1527	25,8993
10	253,2800	29,1873	25,9299
Min	252,2215	29,0601	25,8169
Max	253,5394	29,7972	26,4718
\bar{x}	252,9211	29,21095	25,951
S	0,460706	0,213227	0,189428

Na osnovu njih urađen je t-test i testirana je hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{28,2600 - 25,9510}{0,1894} \right| \cdot \sqrt{10} = 38,552$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % odbaciti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(10,731 - 11,494)}{\sqrt{\frac{0,0593^2}{10} + \frac{0,033^2}{10}}} = \frac{-0,763}{0,0215} = -35,49$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{2,1211 \cdot 10^{-7}}{1,5057 \cdot 10^{-8}} = 14,09$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 14$ je $|t| = 2,145$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 27. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	223,6745	25,6314	22,3736
2	226,8640	26,0145	22,7081
3	225,7045	25,8752	22,5865
4	226,6921	25,9938	22,6899
5	226,1375	25,9272	22,6319
6	225,8441	25,8920	22,6011
7	226,9016	26,0190	22,7119
8	226,6833	25,9928	22,6891
9	226,1452	25,9282	22,6327
10	226,3101	25,9480	22,6500
Min	223,6745	25,6314	22,3736
Max	226,9016	26,0190	22,7119
\bar{x}	226,0957	25,92221	22,6275
S	0,946892	0,113731	0,099277

Tabela 28. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	226,5925	25,5925	22,3397
2	226,3929	25,9579	22,6587
3	226,3409	25,9517	22,6532
4	226,6240	25,9857	22,6829
5	226,6243	25,9857	22,6829
6	226,7219	25,9974	22,6931
7	227,1420	26,0479	22,7372
8	226,3170	25,9488	22,6507
9	227,5214	26,0935	22,7770
10	226,8640	26,0145	22,7081
Min	226,3170	25,5925	22,3397
Max	227,5214	26,0935	22,7770
\bar{x}	226,7141	25,95756	22,6584
S	0,378369	0,135988	0,11870

Tabela 29. Sadržaj Fe_2O_3 u deset uzoraka boksita "Jajce" određen spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018

Red.br. analize	Fe_2O_3 (mas %)
1	22,08
2	22,46
3	22,14
4	22,20
5	22,11
6	22,28
7	22,23
8	22,00
9	22,26
10	22,46
Min	22,00
Max	22,46
\bar{x}	22,222
S	0,15179

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1518^2}{0,1137^2} = 1,78$$

Dobijena vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za ispitivanje tačnosti referentnom metodom, izračunate su vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1) \cdot S_1^2 + (n_2-1) \cdot S_2^2}{n_1+n_2-2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10-1) \cdot 0,1518^2 + (10-1) \cdot 0,1137^2}{10+10-2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0599$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{22,2220 - 22,6275}{0,0599} = -6,77$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 30. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe ₂ O ₃ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	209,2056	23,2056	20,3922
2	209,3058	23,9056	21,0073
3	209,6672	23,9490	21,0454
4	209,4718	23,9255	21,0248
5	209,1433	23,8861	20,9901
6	209,2188	23,8952	20,9981
7	209,4572	23,9238	21,0233
8	209,3171	23,9070	21,0085
9	209,2176	23,8950	20,9979
10	209,4669	23,9250	21,0243
Min	209,1433	23,2056	20,3922
Max	209,6672	23,9490	21,0454
\bar{x}	209,3471	23,84178	20,9512
S	0,163938	0,224316	0,197101

Tabela 31. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	209,1875	23,8914	20,9948
2	209,2240	23,8958	20,9987
3	209,0736	23,8777	20,9828
4	209,2877	23,9034	21,0054
5	209,8495	23,9709	21,0647
6	209,3462	23,9105	21,0116
7	209,3204	23,9074	21,0089
8	209,5856	23,9392	21,0368
9	209,6316	23,9447	21,0416
10	209,8477	23,9707	21,0645
Min	209,0736	23,8777	20,9828
Max	209,8495	23,9709	21,0647
\bar{x}	209,4354	23,92117	21,0209
S	0,275392	0,033072	0,029054

Tabela 32. Sadržaj Fe_2O_3 u deset uzoraka boksita "Grčka" određen spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018

Red.br. analize	Fe_2O_3 (mas %)
1	21,40
2	21,48
3	21,42
4	21,37
5	21,28
6	21,71
7	21,48
8	21,51
9	21,57
10	21,40
Min	21,28
Max	21,71
\bar{x}	21,462
S	0,11887

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,2243^2}{0,1189^2} = 3,56$$

Izračunata vrijednost je nešto veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da je standardna metoda preciznija u slučaju određivanja gvožđa u ovom uzorku.

Za provjeru tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(21,462 - 20,9512)}{\sqrt{\frac{0,2243^2}{10} + \frac{0,1189^2}{10}}} = \frac{0,5108}{0,0803} = 6,361$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5}}{3,03 \cdot 10^{-6}} = 13,86$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 14$ je $|t| = 2,145$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 33. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	303,8435	35,2604	28,5422
2	304,7330	35,3672	28,6287
3	304,3514	35,3214	28,5916
4	304,4372	35,3317	28,5999
5	304,0688	35,2874	28,5641
6	304,4594	35,3343	28,6021
7	304,2340	35,3073	28,5802
8	304,4825	35,3371	28,6043
9	304,3010	35,3153	28,5867
10	304,5771	35,3485	28,6136
Min	303,8435	35,2604	28,5422
Max	304,7330	35,3672	28,6287
\bar{x}	304,3488	35,32106	28,5913
S	0,255354	0,030665	0,024834

Tabela 34. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	304,1781	35,3005	28,5747
2	304,5858	35,3495	28,6144
3	304,2196	35,3055	28,5787
4	305,1194	35,4136	28,6662
5	305,4431	35,4525	28,6977
6	305,4154	35,4492	28,6951
7	304,8694	35,3836	28,6419
8	304,7321	35,3671	28,6286
9	304,6211	35,3538	28,6178
10	305,4377	35,4518	28,6972
Min	304,1781	35,3005	28,5747
Max	305,4431	35,4525	28,6977
\bar{x}	304,8622	35,38271	28,6412
S	0,47996	0,05766	0,046681

Tabela 35. Sadržaj Fe₂O₃ u deset uzoraka boksita "Mađarska" određen spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018

Red.br. analize	Fe ₂ O ₃ (mas %)
1	30,37
2	30,11
3	30,34
4	30,17
5	30,40
6	30,26
7	30,20
8	30,23
9	30,43
10	30,23
Min	30,11
Max	30,43
\bar{x}	30,274
S	0,10596

Izračunata vrijednost F-testa je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1059^2}{0,0307^2} = 11,90$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, na osnovu čega se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom.

Za provjeru tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(30,274 - 28,5913)}{\sqrt{\frac{0,1059^2}{10} + \frac{0,0307^2}{10}}} = \frac{1,6827}{0,0349} = 48,215$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,4779 \cdot 10^{-6}}{1,4073 \cdot 10^{-7}} = 10,50$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 11$ je $|t| = 2,201$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Mađarska".

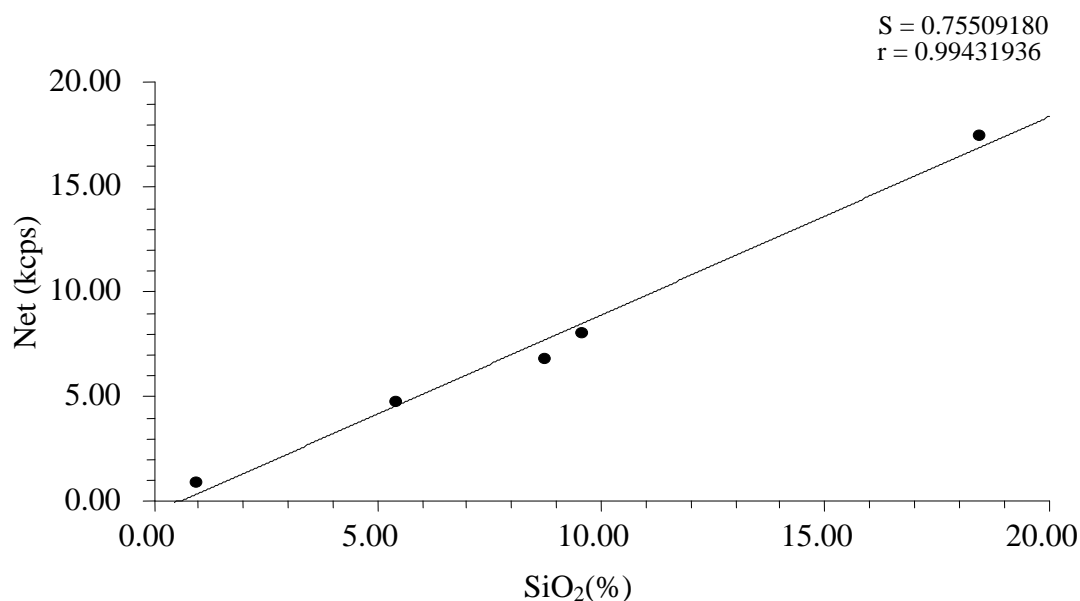
Kod određivanja sadržaja gvožđa u uzorcima "Brazil" i "Mađarska", XRF metoda se pokazala preciznijom, kod uzorka boksita "Jajce" nije bilo statistički značajne razlike u preciznosti metoda, dok se kod uzorka "Grčka", preciznijom pokazala standardna metoda.

Ispitivanjem referentnom metodom, zaključeno je da je kod svih uzoraka boksita XRF metoda pokazala sistematsku grešku, kao i kod ispitivanja tačnosti na osnovu standardnog uzorka boksita B-010.

Dobijeni rezultati prilikom određivanja gvožđa XRF metodom, za uzorke koji su pripremljeni presovanjem, pokazuju veoma malu standardnu devijaciju. Greška koja se javlja prilikom mjerenja XRF metodom je manja kod određivanja gvožđa, nego kod određivanja aluminijuma.

4.3.1.3. Određivanje sadržaja silicijuma

Analogno određivanju sadržaja Al_2O_3 i Fe_2O_3 u boksitu, primjenom XRF analize pripremljena je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja SiO_2 . Dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99431936$ i standardnom devijacijom $S=0,75509180$ (Slika 44.).



Slika 44. Kalibraciona kriva za Si (za perle pripremljene presovanjem)

Na osnovu kalibracione krive izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije silicijum-oksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{SiO}_2 (\text{žaren}) = 1,056635214 \cdot \text{Net} - 0,55543541 \quad (52)$$

Stvarni sadržaj silicijum-oksida u uzorcima boksita, računao se po obrascu (53).

$$\% \text{SiO}_2 = \% \text{SiO}_2 (\text{žaren}) \cdot \frac{100 - G\check{Z}_{1075 C}}{100} \quad (53)$$

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeno je po deset različitih perli svakog uzorka (Tabela 37., Tabela 41., Tabela 44. i Tabela 47.) i jedna perla svakog uzorka boksita deset puta (Tabela 38., Tabela 42., Tabela 45. i Tabela 48.). Svi uzorci boksita su analizirani standardnom spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006. u seriji od deset mjerenja (Tabela 39., Tabela 43., Tabela 46. i Tabela 49.). Sadržaj SiO_2 u uzorcima je određen po

prethodno navedenim obrascima i prikazan u Tabeli 36., uz podatke dobijene mjerenjem standardnom metodom.

Tabela 36. Sadržaj SiO₂ određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (presovanjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	SiO ₂ (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	5,194	5,7804	-0,5864
JAJCE	2,13	2,2171	-0,0871
GRČKA	4,718	6,3745	-1,6565
MAĐARSKA	4,453	5,0979	-0,6449
\bar{x}	-	-	-0,743725
S	-	-	0,657984835

Tabela 37. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	6,9394	7,88785	5,6917
2	6,9470	7,89588	5,6975
3	7,0524	8,00725	5,7779
4	7,0540	8,00894	5,7791
5	7,1272	8,08629	5,8349
6	7,1629	8,12401	5,8621
7	6,9668	7,91680	5,7126
8	7,0570	8,01211	5,7814
9	7,1243	8,08322	5,8327
10	7,1268	8,08586	5,8346
Min	6,9394	7,88785	5,6917
Max	7,1629	8,12401	5,8621
\bar{x}	7,05578	8,010821	5,7804
S	0,081394	0,086005	0,062061

Tabela 38. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	7,1034	8,06114	5,8168
2	7,0945	8,05173	5,8099
3	7,0731	8,02912	5,7937
4	7,1378	8,09749	5,8429
5	7,0723	8,02828	5,7931
6	7,0489	8,00355	5,7752
7	7,0954	8,05268	5,8107
8	7,1019	8,05955	5,8156
9	7,0515	8,00630	5,7772
10	7,0874	8,04423	5,8046
Min	7,0489	8,00355	5,7752
Max	7,1378	8,09749	5,8429
\bar{x}	7,08662	8,043407	5,8039
S	0,026496	0,027997	0,020178

Tabela 39. Sadržaj SiO₂ u deset uzoraka boksita "Brazil" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	SiO ₂ (mas %)
1	5,27
2	5,10
3	5,12
4	5,12
5	5,17
6	5,20
7	5,24
8	5,25
9	5,23
10	5,24
Min	5,10
Max	5,27
\bar{x}	5,194
S	0,062218

Izračunato je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0622^2}{0,086^2} = 0,52$$

Dobijena vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje SiO_2 , izvršena je upotrebom standardnog boksita B-010, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 40.).

Tabela 40. Sadržaj SiO_2 u standardnom uzorku boksita B-010 određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	4,9009	5,73390	5,0939
2	4,8623	5,69311	5,0578
3	4,8475	5,67747	5,0439
4	4,8723	5,70368	5,0671
5	4,8294	5,65835	5,0269
6	4,8648	5,69575	5,0601
7	4,8040	5,63151	5,0030
8	4,8425	5,67219	5,0392
9	4,8216	5,65011	5,0196
10	4,9013	5,73432	5,0944
Min	4,8040	5,63151	5,003
Max	4,9013	5,73432	5,0944
\bar{x}	4,85466	5,685039	5,0506
S	0,032115	0,033934	0,030131

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{3,47 - 5,0506}{0,0301} \right| \cdot \sqrt{10} = 166,056$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % odbaciti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku.

Za određivanje tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,086^2 + (10 - 1) \cdot 0,0622^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0336$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{5,194 - 5,7804}{0,0336} = -17,45$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 41. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,8457	2,50567	2,1872
2	1,8587	2,51940	2,1992
3	1,8979	2,56082	2,2353
4	1,8797	2,54159	2,2186
5	1,8783	2,54011	2,2173
6	1,9133	2,57710	2,2075
7	1,8677	2,52891	2,2075
8	1,8834	2,54550	2,2220
9	1,8697	2,53103	2,2093
10	1,8871	2,54941	2,2254
Min	1,8457	2,50567	2,1872
Max	1,9133	2,5771	2,2353
\bar{x}	1,87815	2,539954	2,2171
S	0,019286	0,020379	0,013793

Tabela 42. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,8683	2,52955	2,2080
2	1,8722	2,53367	2,2116
3	1,8677	2,52891	2,2075
4	1,8872	2,54952	2,2255
5	1,8795	2,54138	2,2184
6	1,8706	2,53198	2,2102
7	1,8775	2,53927	2,2165
8	1,8579	2,51856	2,1985
9	1,8728	2,53430	2,2122
10	1,8587	2,51940	2,1992
Min	1,8579	2,51856	2,1985
Max	1,8872	2,54952	2,2255
\bar{x}	1,87124	2,532654	2,2108
S	0,008958	0,009467	0,008259

Tabela 43. Sadržaj SiO₂ u deset uzoraka boksita "Jajce" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	SiO ₂ (mas %)
1	2,15
2	2,15
3	2,11
4	2,05
5	2,13
6	2,15
7	2,09
8	2,20
9	2,13
10	2,14
Min	2,05
Max	2,20
\bar{x}	2,13
S	0,04028

Za provjeru preciznosti, izračunato je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0403^2}{0,0204^2} = 3,90$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, na osnovu čega se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom.

Za ispitivanje tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,13 - 2,2171)}{\sqrt{\frac{0,0403^2}{10} + \frac{0,0204^2}{10}}} = \frac{-0,0871}{0,0143} = -6,09$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{4,1626 \cdot 10^{-8}}{3,1232 \cdot 10^{-9}} = 13,33$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 13$ je $|t| = 2,160$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 44. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	6,3994	7,31727	6,4301
2	6,2953	7,20727	6,3335
3	6,3977	7,31547	6,4285
4	6,2353	7,14387	6,2777
5	6,3480	7,26296	6,3824
6	6,3911	7,30850	6,4224
7	6,2208	7,12855	6,2643
8	6,3103	7,22312	6,3474
9	6,4036	7,32170	6,4340
10	6,3930	7,31050	6,4242
Min	6,2208	7,12855	6,2643
Max	6,4036	7,32170	6,4340
\bar{x}	6,33945	7,253921	6,3745
S	0,070265	0,074245	0,065238

Tabela 45. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	6,3625	7,27828	6,3959
2	6,3606	7,27627	6,3941
3	6,3477	7,26264	6,3821
4	6,3518	7,26697	6,3859
5	6,3582	7,27373	6,3919
6	6,3401	7,25461	6,3751
7	6,3409	7,25545	6,3758
8	6,3395	7,25397	6,3745
9	6,3248	7,23844	6,3609
10	6,3195	7,23284	6,3559
Min	6,3195	7,23284	6,3559
Max	6,3625	7,27828	6,3959
\bar{x}	6,34456	7,25932	6,3792
S	0,014548	0,015373	0,013514

Tabela 46. Sadržaj SiO₂ u deset uzoraka boksita "Grčka" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	SiO ₂ (mas %)
1	4,77
2	4,65
3	4,76
4	4,65
5	4,67
6	4,78
7	4,74
8	4,70
9	4,70
10	4,76
Min	4,65
Max	4,78
\bar{x}	4,718
S	0,05029

Izračunato je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0742^2}{0,0503^2} = 2,18$$

Dobijena vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za provjeru tačnosti, izračunato je:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,0503^2 + (10 - 1) \cdot 0,0742^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0283$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{4,718 - 6,3745}{0,0283} = -58,534$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa

rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku prilikom određivanja silicijuma u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 47. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	5,4360	6,29930	5,0991
2	5,4201	6,28250	5,0855
3	5,3841	6,24447	5,0547
4	5,4783	6,34400	5,1353
5	5,4532	6,31748	5,1138
6	5,4566	6,32107	5,1167
7	5,4621	6,32688	5,1214
8	5,4192	6,28155	5,0847
9	5,3685	6,22798	5,0414
10	5,4678	6,33291	5,1263
Min	5,3685	6,22798	5,0414
Max	5,4783	6,34400	5,1353
\bar{x}	5,43459	6,297814	5,0979
S	0,036465	0,03853	0,031184

Tabela 48. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	5,4908	6,35721	5,1459
2	5,4442	6,30797	5,1061
3	5,5008	6,36777	5,1545
4	5,4368	6,30015	5,0998
5	5,4616	6,32635	5,1209
6	5,4697	6,33491	5,1279
7	5,4698	6,33502	5,128
8	5,4608	6,32551	5,1203
9	5,4329	6,29603	5,0964
10	5,4781	6,34379	5,1351
Min	5,4329	6,29603	5,0964
Max	5,5008	6,36777	5,1545
\bar{x}	5,46455	6,329471	5,1235
S	0,022235	0,023493	0,019011

Tabela 49. Sadržaj SiO₂ u deset uzoraka boksita "Mađarska" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	SiO ₂ (mas %)
1	4,55
2	4,54
3	4,48
4	4,44
5	4,53
6	4,52
7	4,28
8	4,48
9	4,24
10	4,47
Min	4,24
Max	4,55
\bar{x}	4,453
S	0,10781

Izračunato je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1078^2}{0,0385^2} = 7,84$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, na osnovu čega se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom.

Za ispitivanje tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(4,453 - 5,0979)}{\sqrt{\frac{0,1078^2}{10} + \frac{0,0385^2}{10}}} = \frac{-0,6449}{0,0362} = -17,815$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,7169 \cdot 10^{-6}}{1,5249 \cdot 10^{-7}} = 11,26$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 11$ je $|t| = 2,201$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u uzorku boksita "Mađarska".

Za paralelni test, na osnovu vrijednosti prikazanih u Tabeli 36., izračunata je sljedeća vrijednost t:

$$t = \frac{\bar{x}_d}{Sd} \cdot \sqrt{n} = \frac{-0,743725}{0,657984835} \cdot \sqrt{4} = -2,2605 = -2,26$$

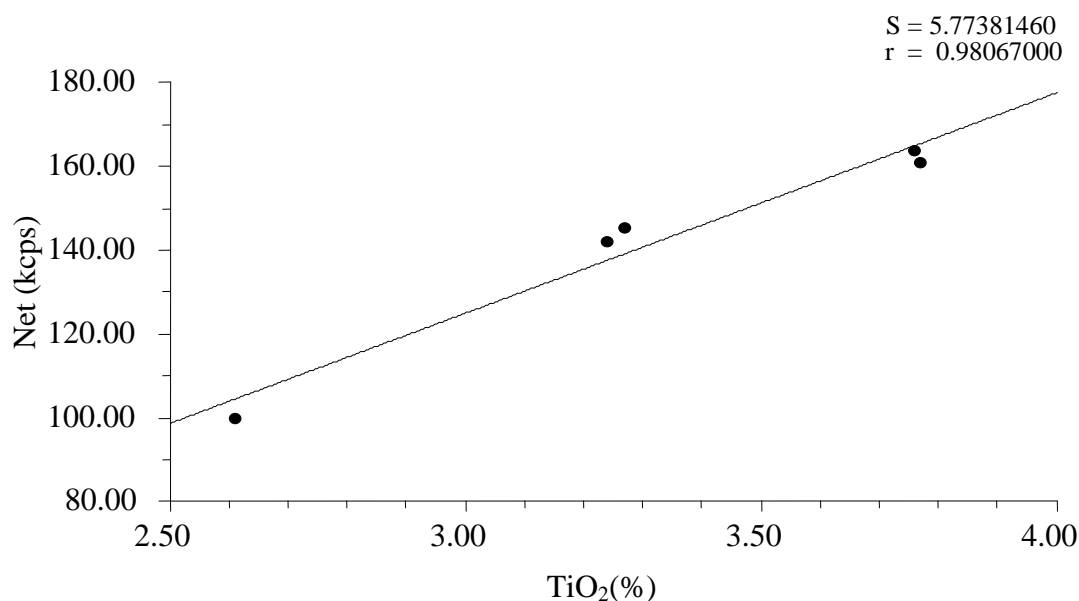
Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 3$ je $|t| = 3,182$. Pošto je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se smatrati uz rizik od 5 % da metode ne daju značajno različite aritmetičke sredine kod određivanja sadržaja silicijuma.

Kod određivanja sadržaja silicijuma u uzorcima boksita "Brazil" i "Grčka" postojeće razlike u preciznosti metoda su bile uzrokovane slučajnim greškama, dok se kod uzoraka "Jajce" i "Mađarska" XRF metoda pokazala preciznijom.

Kod ispitivanja tačnosti referentnom metodom, XRF metoda je pokazala postojanje sistematske greške kod svih uzoraka boksita, kao i kod ispitivanja tačnosti na osnovu standardnog boksita B-010.

4.3.1.4. Određivanje sadržaja titana

Konstruisana je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja TiO_2 u uzorcima. Dobijena kalibraciona kriva sa korelacionim faktorom $r=0,98067000$ i standardnom devijacijom $S=5,7738146$ što ukazuje na dobru linearnu zavisnost između sadržaja TiO_2 i intenziteta fluorescentnog zračenja (Slika 45.).



Slika 45. Kalibraciona kriva za Ti (za perle pripremljene presovanjem)

Na osnovu dobijene kalibracione krive za perle pripremljene presovanjem, takođe je izvedena jednačina za izračunavanje koncentracije titan-dioksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{TiO}_2 (\text{žaren}) = 0,019017877 \cdot \text{Net} - 0,621131611 \quad (54)$$

Stvarni sadržaj titan-dioksida u uzorcima boksita, računao se po obrascu (55).

$$\% \text{TiO}_2 = \% \text{TiO}_2 (\text{žaren}) \cdot \frac{100 - G\check{Z}_{1075 C}}{100} \quad (55)$$

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su uzorci boksita pripremljeni presovanjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj TiO_2 . Ovi podaci, uz podatke dobijene mjerenjem standardnom metodom prikazani su u Tabeli 50.. I ovdje je, kao i kod ostalih određivanja, izvršeno snimanje po deset različitih perli svakog uzorka (Tabela 51., Tabela

55., Tabela 58. i Tabela 61.) i jedne perle svakog uzorka boksita deset puta (Tabela 52., Tabela 56., Tabela 59. i Tabela 62.). Svi uzorci boksita, analizirani su i standardnom spektrofotometrijskom metodom JUS B. G8. 514 u seriji od 10 mjerenja (Tabela 53. Tabela 57., Tabela 60. i Tabela 63.).

Tabela 50. Sadržaj TiO₂ određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (presovanjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	TiO ₂ (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	1,267	1,5703	-0,3033
JAJCE	2,567	2,9265	-0,3595
GRČKA	2,59	2,6569	-0,0669
MAĐARSKA	2,113	2,3959	-0,2829
\bar{x}	-	-	-0,25315
S	-	-	0,128321822

Tabela 51. Sadržaj TiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	81,5124	2,17132	1,5668
2	81,6752	2,17442	1,569
3	81,1390	2,16422	1,5617
4	81,6169	2,17331	1,5682
5	82,1698	2,18383	1,5758
6	81,7718	2,17626	1,5703
7	81,7309	2,17548	1,5698
8	81,7808	2,17643	1,5705
9	82,1520	2,18349	1,5756
10	82,1496	2,18344	1,5755
Min	81,1390	2,16422	1,5617
Max	82,1698	2,18383	1,5758
\bar{x}	81,76984	2,17622	1,5703
S	0,324629	0,006175	0,004447

Tabela 52. Sadržaj TiO_2 u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	81,9696	2,18002	1,5731
2	82,2389	2,18514	1,5768
3	81,8929	2,17856	1,5720
4	81,9872	2,18035	1,5733
5	82,0831	2,18218	1,5746
6	81,6284	2,17353	1,5684
7	81,9381	2,17942	1,5726
8	82,0408	2,18137	1,5740
9	81,7065	2,17502	1,5695
10	81,8766	2,17825	1,5718
Min	81,6284	2,17353	1,5684
Max	82,2389	2,18514	1,5768
\bar{x}	81,93621	2,179384	1,5726
S	0,176635	0,003358	0,002417

Tabela 53. Sadržaj TiO_2 u deset uzoraka boksita "Brazil" određen spektrofotometrijskom metodom JUS B. G8. 514

Red.br. analize	TiO_2 (mas %)
1	1,34
2	1,57
3	1,20
4	1,22
5	1,21
6	1,21
7	1,23
8	1,21
9	1,23
10	1,25
Min	1,20
Max	1,57
\bar{x}	1,267
S	0,11383

Za provjeru preciznosti XRF metode, za perle pripremljene presovanjem, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse spektrofotometrijske metode za određivanje TiO₂ u boksitima- JUS B.G8.514 i nestandardne XRF metode, jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1138^2}{0,0062^2} = 336,90$$

Izračunata vrijednost je daleko iznad kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je i u ovom slučaju veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja titana.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje TiO₂, izvršena je upotrebom standardnog boksita B-010, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Pripremljeno je deset perli ovog standarda presovanjem i izvršeno njihovo snimanje. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 54.).

Tabela 54. Sadržaj TiO₂ u standardnom uzorku boksita B-010 određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	140,4317	3,29184	2,9245
2	139,7303	3,27851	2,9126
3	140,0871	3,28529	2,9187
4	140,2406	3,28821	2,9212
5	140,3696	3,29066	2,9234
6	140,4510	3,29221	2,9248
7	139,9880	3,28341	2,9169
8	140,3402	3,29010	2,9229
9	140,1154	3,28583	2,9191
10	140,0452	3,28449	2,9179
Min	139,7303	3,27851	2,9126
Max	140,4510	3,29221	2,9248
\bar{x}	140,1799	3,287055	2,9202
S	0,229043	0,004353	0,003881

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{2,5300 - 2,9202}{0,0039} \right| \cdot \sqrt{10} = 316,389$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % odbaciti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(1,2670 - 1,5703)}{\sqrt{\frac{0,1138^2}{10} + \frac{0,0062^2}{10}}} = \frac{-0,3033}{0,0360} = -8,43$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,6871 \cdot 10^{-6}}{1,8635 \cdot 10^{-7}} = 9,05$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 55. Sadržaj TiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	140,8148	3,29913	2,8798
2	144,1579	3,36271	2,9353
3	143,6310	3,35269	2,9266
4	144,1739	3,36301	2,9356
5	144,2870	3,36516	2,9375
6	143,5705	3,35154	2,9256
7	143,7666	3,35527	2,9288
8	144,0252	3,36019	2,9331
9	143,7554	3,35505	2,9286
10	144,0629	3,36090	2,9337
Min	140,8148	3,29913	2,8798
Max	144,2870	3,36516	2,9375
\bar{x}	143,6245	3,352565	2,9265
S	1,017225	0,019345	0,016892

Tabela 56. Sadržaj TiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	144,1928	3,36337	2,9359
2	143,8447	3,35675	2,9301
3	144,4525	3,36831	2,9402
4	144,3387	3,36615	2,9384
5	143,9769	3,35927	2,9323
6	144,0012	3,35973	2,9327
7	144,3161	3,36572	2,9379
8	144,2787	3,36501	2,9373
9	144,2211	3,36391	2,9364
10	144,1579	3,36271	2,9353
Min	143,8447	3,35675	2,9301
Max	144,4525	3,36831	2,9402
\bar{x}	144,1781	3,363093	2,9356
S	0,187278	0,003562	0,003118

Tabela 57. Sadržaj TiO₂ u deset uzoraka boksita "Jajce" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	TiO ₂ (mas %)
1	2,73
2	2,57
3	2,57
4	2,46
5	2,55
6	2,55
7	2,56
8	2,54
9	2,58
10	2,56
Min	2,46
Max	2,73
\bar{x}	2,567
S	0,06634

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0663^2}{0,0193^2} = 11,80$$

Izračunata vrijednost je iznad kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je i u ovom slučaju veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da je XRF metoda preciznija.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,5670 - 2,9265)}{\sqrt{\frac{0,0663^2}{10} + \frac{0,0193^2}{10}}} = \frac{-0,3595}{0,0218} = -16,49$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{2,2736 \cdot 10^{-7}}{2,1623 \cdot 10^{-8}} = 10,52$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha=0,05$, $\nu=11$ je $|t| = 2,201$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 58. Sadržaj TiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	126,1713	3,02064	2,6544
2	125,9570	3,01657	2,6508
3	126,4727	3,02637	2,6595
4	126,4312	3,02558	2,6588
5	126,2525	3,02219	2,6558
6	126,6123	3,02903	2,6618
7	126,3718	3,02445	2,6578
8	126,1743	3,02070	2,6545
9	126,4447	3,02584	2,6589
10	126,3210	3,02349	2,6569
Min	125,9570	3,01657	2,6508
Max	126,6123	3,02903	2,6618
\bar{x}	126,3209	3,023486	2,6569
S	0,188271	0,003579	0,003156

Tabela 59. Sadržaj TiO_2 u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	126,1205	3,01968	2,6536
2	126,1848	3,02090	2,6546
3	126,0728	3,01877	2,6528
4	126,0922	3,01914	2,6531
5	125,9905	3,01720	2,6514
6	125,9390	3,01622	2,6505
7	126,5761	3,02834	2,6612
8	126,4619	3,02617	2,6593
9	126,3677	3,02438	2,6577
10	126,2962	3,02302	2,6565
Min	125,9390	3,01622	2,6505
Max	126,5761	3,02834	2,6612
\bar{x}	126,2102	3,021382	2,6551
S	0,208899	0,003974	0,003499

Tabela 60. Sadržaj TiO_2 u deset uzoraka boksita "Grčka" određen spektrofotometrijskom metodom JUS B.G8.514

Red.br. analize	TiO_2 (mas %)
1	2,69
2	2,59
3	2,54
4	2,42
5	2,58
6	2,66
7	2,55
8	2,64
9	2,64
10	2,59
Min	2,42
Max	2,69
\bar{x}	2,59
S	0,076739096

Urađen je F-test i dobijena je sljedeća vrijednost:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0767^2}{0,0036^2} = 453,93$$

Izračunata vrijednost je i u ovom slučaju znatno veća od kritične vrijednosti, razlika između varijansi dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, pa se i ovdje može zaključiti da je XRF metoda preciznija.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,59 - 2,6569)}{\sqrt{\frac{0,0767^2}{10} + \frac{0,0036^2}{10}}} = \frac{-0,0669}{0,0243} = -2,75$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{3,4761 \cdot 10^{-7}}{3,8454 \cdot 10^{-8}} = 9,04$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, sa rizikom od 5 %, odbacuje se hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Može se zaključiti, da XRF metoda, u slučaju pripreme perli presovanjem, ne daje istu srednju vrijednost kao referentna metoda, tj pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 61. Sadržaj TiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	122,3761	2,94847	2,3867
2	122,8729	2,95791	2,3943
3	122,8750	2,95795	2,3944
4	122,8381	2,95725	2,3938
5	123,2198	2,96451	2,3997
6	123,2780	2,96562	2,4006
7	122,8893	2,95823	2,3946
8	122,7407	2,95540	2,3923
9	123,3410	2,96682	2,4016
10	123,3189	2,96640	2,4012
Min	122,3761	2,94847	2,3867
Max	123,3410	2,96682	2,4016
\bar{x}	122,9750	2,959856	2,3959
S	0,309847	0,005893	0,00478

Tabela 62. Sadržaj TiO_2 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (presovanjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	122,9830	2,96001	2,3960
2	123,0765	2,96179	2,3975
3	123,1341	2,96288	2,3984
4	123,0275	2,96085	2,3967
5	123,1541	2,96326	2,3987
6	123,0154	2,96062	2,3965
7	123,3240	2,96649	2,4013
8	123,3609	2,96719	2,4019
9	123,0404	2,96110	2,3969
10	123,2376	2,96485	2,3999
Min	122,9830	2,96001	2,3960
Max	123,3609	2,96719	2,4019
\bar{x}	123,1354	2,962904	2,3984
S	0,132907	0,002527	0,002063

Tabela 63. Sadržaj TiO₂ u deset uzoraka boksita "Mađarska" određen spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006

Red.br. analize	TiO ₂ (mas %)
1	2,01
2	2,01
3	1,98
4	2,01
5	1,98
6	2,21
7	2,23
8	2,26
9	2,24
10	2,20
Min	1,98
Max	2,26
\bar{x}	2,113
S	0,12275

Izračunata vrijednost F-testa je:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1228^2}{0,0059^2} = 433,20$$

Izračunata vrijednost je i u ovom slučaju znatno veća od kritične vrijednosti i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, pa se i ovdje može zaključiti da je XRF metoda preciznija.

Za ispitivanje tačnosti referentnom metodom, izračunato je:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,113 - 2,3959)}{\sqrt{\frac{0,1228^2}{10} + \frac{0,0059^2}{10}}} = \frac{-0,2829}{0,0389} = -7,272$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{2,2845 \cdot 10^{-6}}{2,5267 \cdot 10^{-7}} = 9,04$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, sa rizikom od 5 %, odbacuje se hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Može se zaključiti, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Mađarska".

Prilikom određivanja sadržaja titana, kod svih uzoraka boksita pripremljenih presovanjem, XRF metoda se pokazala preciznijom.

Kod ispitivanja tačnosti standardnim uzorkom boksita, XRF metoda je pokazala sistematsku grešku, kao i kod svih uzoraka boksita u slučaju ispitivanja referentnom metodom.

Bez obzira na mineralošku strukturu, sadržaj titana određen XRF metodom, bio je veći od sadržaja titana određenog standardnom referentnom metodom kod svih uzoraka boksita.

4.3.2. XRF analiza uzoraka boksita pripremljenih metodom topljenja

Rezultati koji su dobijeni prilikom određivanja sadržaja Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 i TiO_2 u uzorcima boksita pripremljenih metodom presovanja, pokazali su da postoji linearna veza između vrijednosti navedenih komponenti i intenziteta fluorescentnog zračenja. Međutim, XRF metoda je prilikom ispitivanja tačnosti pokazala sistematsku grešku kod svih uzoraka boksita i kod svih određivanih komponenti. Sagledavanjem dobijenih rezultata došlo se do zaključka da je neophodno pripremiti uzorak i na drugi način, u cilju dobijanja veće preciznosti i tačnosti metode, što je bilo u skladu sa dosadašnjim istraživanjima.

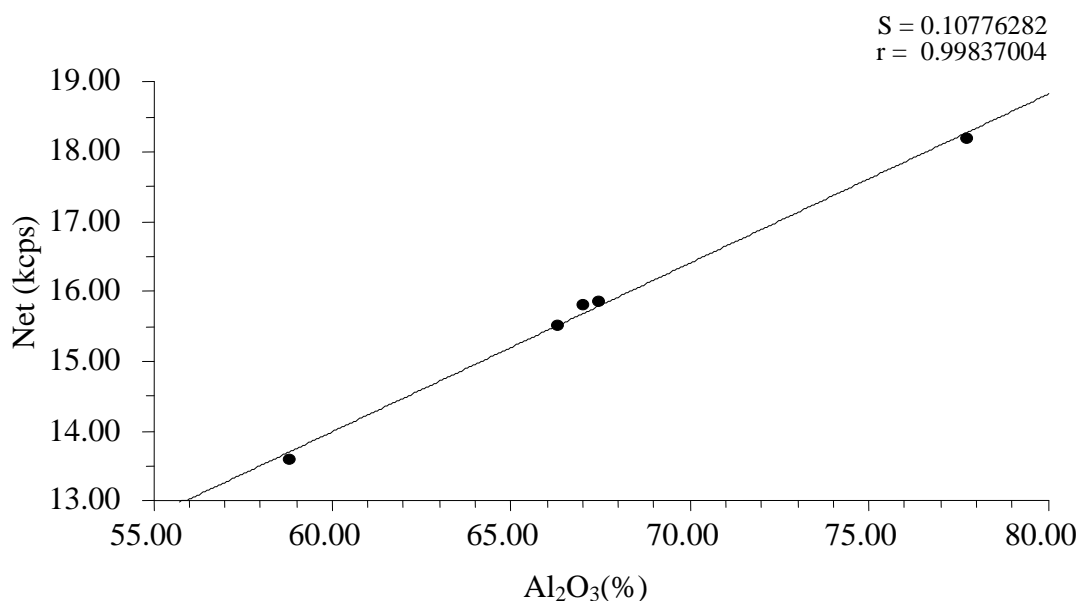
Literaturni podaci govore da se javljaju greške u analizi kada se stijene, mineralne rude i slični materijali analiziraju u obliku presovanih perli, zbog efekata heterogenosti. Za metodu presovanja, važno je smanjiti ove efekte pripremom standardnih i nepoznatih uzoraka pod istim uslovima. Da bi se eliminisali ovi efekti najbolje je uzorke pripremiti metodom topljenja (Yamada, 2014, Marino, 2012).

Kao primjer mineraloškog efekta na rezultate analize, naveden je uzorak u kojem se nalaze Al_2O_3 i SiO_2 . Kada se oni nalaze jedan pored drugog u vidu slobodnih čestica, dolazi do razlike u intenzitetu emitovanih Si- K_α X-zraka, zbog efekta apsorpcije fluorescentnih X-zraka koegzistirajućih elemenata (Yamada, 2014).

Za izradu kalibracione krive, primjenom XRF analize korišteni su prethodno žareni certifikovani referentni uzorci boksita (Tabela 1.), koji su pripremani u obliku perli alkalnim topljenjem i snimani pri odgovarajućim uslovima na XRF aparatu.

4.3.2.1. Određivanje sadržaja aluminijuma

Za određivanje sadržaja Al_2O_3 u uzorcima boksita konstruisana je kalibraciona kriva na osnovu rezultata mjerenja nastalog fluorescentnog zračenja na certifikovanim referentnim uzorcima boksita, pripremljenih metodom alkalnog topljenja. Dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99837004$ i niskom standardnom devijacijom $S=0,10776282$ (Slika 46.).



Slika 46. Kalibraciona kriva za Al (za perle pripremljene topljenjem)

Ta linearna zavisnost može se iskazati sljedećom linearnom relacijom-jednačinom:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) = 4,138476743 \cdot \text{Net} - 2,057453397 \quad (56)$$

Stvarni sadržaj aluminijum-oksida u uzorcima boksita, računao se na osnovu srednje vrijednosti gubitka žarenjem na 1075°C (Tabela 2., Tabela 3., Tabela 4. i Tabela 5.), po obrascu (49).

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su uzorci boksita pripremljeni topljenjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj Al_2O_3 . U Tabeli 64. su date ove vrijednosti zajedno sa vrijednostima koje su dobijene mjerenjem standardnom metodom.

Uzorci boksita u obliku perli, pripremljenih topljenjem sa litijum-tetraboratom, snimani su na isti način kao i presovane perle, odnosno analizirano je po deset perli svakog uzorka (Tabela 65., Tabela 68., Tabela 70. i Tabela 72.) i po jedna perla svakog uzorka boksita je mjerena deset puta (Tabela 66., Tabela 69., Tabela 71., Tabela 73.). Izvršeno je poređenje dobijenih rezultata sa rezultatima dobijenim mjerenjem standardnom metodom-potenciometrijskom titracijom JUS B.G8 512/82 (Tabela 11., Tabela 15., Tabela 18. i Tabela 21.), odnosno izvršena je statistička analiza.

Tabela 64. Sadržaj Al_2O_3 određen potenciometrijskom i XRF metodom (topljenjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	Al_2O_3 (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	55,045	54,3159	0,7291
JAJCE	59,163	58,3913	0,7717
GRČKA	57,109	55,8273	1,2817
MAĐARSKA	42,965	41,6223	1,3427
\bar{x}	-	-	1,0313
S	-	-	0,325774523

Tabela 65. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	17,6375	75,0498	54,1544
2	17,7533	75,5291	54,5003
3	17,7107	75,3528	54,3731
4	17,5753	74,7924	53,9687
5	17,7381	75,4662	54,4549
6	17,6950	75,2878	54,3262
7	17,6144	74,9542	54,0855
8	17,8408	75,8912	54,7616
9	17,6093	74,9331	54,0702
10	17,7414	75,4798	54,4647
Min	17,5753	74,7924	53,9687
Max	17,8408	75,8912	54,7616
\bar{x}	17,69158	75,27364	54,3159
S	0,081834	0,338689	0,244398

Tabela 66. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	17,6942	75,2845	54,3238
2	17,6594	75,1405	54,2199
3	17,6632	75,1562	54,2312
4	17,6171	74,9654	54,0935
5	17,7094	75,3474	54,3692
6	17,6612	75,1479	54,2252
7	17,7280	75,4244	54,4247
8	17,6814	75,2315	54,2855
9	17,6548	75,1214	54,2061
10	17,6331	75,0316	54,1413
Min	17,6171	74,9654	54,0935
Max	17,7280	75,4244	54,4247
\bar{x}	17,67018	75,18508	54,2521
S	0,033762	0,139736	0,100832

Za provjeru preciznosti XRF metode, za perle pripremljene topljenjem, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse potenciometrijske metode za određivanje Al_2O_3 u boksitima-JUS B.G8 512/82 ($S=0,0924$) i nestandardne XRF metode ($S=0,3387$), jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,3387^2}{0,0924^2} = 13,44, \quad \nu_1 = n_1 - 1 = 9, \quad \nu_2 = n_2 - 1 = 9$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 9$, $\nu_2 = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja aluminijuma.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje Al_2O_3 , izvršena je upotrebom standardnog boksita BXT-09, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Pripremljeno je deset perli ovog standarda topljenjem i izvršeno njihovo snimanje. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 67.).

Tabela 67. Sadržaj Al_2O_3 u certifikovanom uzorku BXT-09 određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	15,8457	67,6345	53,5665
2	16,0848	68,624	54,3502
3	15,8062	67,471	53,437
4	15,7695	67,3192	53,3168
5	16,0333	68,4109	54,1814
6	15,7809	67,3663	53,3541
7	15,6769	66,9359	53,0132
8	15,8508	67,6556	53,4105
9	15,7981	67,4375	53,4105
10	15,7445	67,2157	53,2348
Min	15,6769	66,9359	53,0132
Max	16,0848	68,624	54,3502
\bar{x}	15,83907	67,60706	53,5448
S	0,126717	0,52442	0,417153

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{53,40 - 53,5448}{0,4172} \right| \cdot \sqrt{10} = 1,098, \nu = n - 1 = 9$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05, \nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % prihvatiti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda nema sistematskih grešaka.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. U tu svrhu, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(55,045 - 54,3159)}{\sqrt{\frac{0,0924^2}{10} + \frac{0,3387^2}{10}}} = \frac{0,7291}{0,111} = 6,568$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,5192 \cdot 10^{-4}}{1,4703 \cdot 10^{-5}} = 10,33$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 10$ je $|t| = 2,228$. Pošto je u ovom slučaju $|t| > |t|_{tab}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 68. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	15,6204	66,7021	58,2243
2	15,7066	67,0589	58,5357
3	15,5620	66,4604	58,0133
4	15,8289	67,5650	58,9775
5	15,5894	66,5738	58,1123
6	15,6430	66,7956	58,3059
7	15,7721	67,3299	58,7723
8	15,5558	66,4348	57,9909
9	15,6053	66,6396	58,1697
10	15,7829	67,3746	58,8113
Min	15,5558	66,4348	57,9909
Max	15,8289	67,5650	58,9775
\bar{x}	15,66664	66,89347	58,3913
S	0,099008	0,409749	0,357674

Tabela 69. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	15,6202	66,7013	58,2236
2	15,5942	66,5937	58,1296
3	15,6137	66,6744	58,2001
4	15,7098	67,0721	58,5472
5	15,5812	66,5399	58,0827
6	15,6270	66,7294	58,2481
7	15,6298	66,7410	58,2582
8	15,6138	66,6748	58,2004
9	15,6308	66,7452	58,2619
10	15,6197	66,6992	58,2217
Min	15,5812	66,5399	58,0827
Max	15,7098	67,0721	58,5472
\bar{x}	15,62402	66,7171	58,2374
S	0,034015	0,140771	0,12287

Za provjeru preciznosti XRF metode, urađen je F-test i dobijena je sljedeća vrijednost:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,4097^2}{0,1508^2} = 7,38$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, što znači da je i ovdje razlika između varijansi dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(59,163 - 58,3913)}{\sqrt{\frac{0,1508^2}{10} + \frac{0,4097^2}{10}}} = \frac{0,7717}{0,1381} = 5,588$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{3,6326 \cdot 10^{-4}}{3,1880 \cdot 10^{-5}} = 11,39$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 11$ je $|t| = 2,201$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 70. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	14,8346	63,4501	55,7574
2	14,9197	63,8023	56,0669
3	14,9395	63,8842	56,1389
4	14,8961	63,7046	55,9811
5	14,9182	63,7961	56,0615
6	14,8689	63,592	55,8821
7	14,8725	63,6069	55,8952
8	14,7698	63,1819	55,5217
9	14,7763	63,2088	55,5454
10	14,7427	63,0698	55,4232
Min	14,7427	63,0698	55,4232
Max	14,9395	63,8842	56,1389
\bar{x}	14,85383	63,52967	55,8273
S	0,069901	0,289284	0,254223

Tabela 71. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	14,8679	63,5879	55,8785
2	14,8818	63,6454	55,9290
3	14,8133	63,3619	55,6799
4	14,8180	63,3814	55,6970
5	14,8357	63,4547	55,7615
6	14,8041	63,3239	55,6465
7	14,9042	63,7381	56,0105
8	14,7769	63,2113	55,5476
9	14,7544	63,1182	55,4657
10	14,8287	63,4257	55,7359
Min	14,7544	63,1182	55,4657
Max	14,9042	63,7381	56,0105
\bar{x}	14,8285	63,42485	55,7352
S	0,046267	0,191463	0,168254

Urađen je F-test i dobijena je sljedeća vrijednost:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,2893^2}{0,1279^2} = 5,12$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, na osnovu čega se i ovdje može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja aluminijuma.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(57,109 - 55,8273)}{\sqrt{\frac{0,1279^2}{10} + \frac{0,2893^2}{10}}} = \frac{1,2817}{0,1} = 12,817$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{1,0011 \cdot 10^{-4}}{8,0804 \cdot 10^{-6}} = 12,39$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 12$ je $|t| = 2,179$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 72. Sadržaj Al_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	11,8848	51,2424	41,4792
2	12,0446	51,9037	42,0145
3	11,7932	50,8633	41,1723
4	11,9756	51,6182	41,7834
5	11,9836	51,6513	41,8102
6	11,9500	51,5122	41,6976
7	12,0054	51,7415	41,8832
8	11,8818	51,2300	41,4692
9	11,8096	50,9312	41,2273
10	11,9465	51,4978	41,6859
Min	11,7932	50,8633	41,1723
Max	12,0446	51,9037	42,0145
\bar{x}	11,92751	51,41916	41,6223
S	0,082971	0,343372	0,27795

Tabela 73. Sadržaj Al_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Al_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	11,8550	51,1191	41,3794
2	11,8606	51,1423	41,3982
3	11,9619	51,5615	41,7375
4	11,8900	51,2639	41,4966
5	11,9027	51,3165	41,5392
6	11,9272	51,4179	41,6227
7	11,8264	51,0007	41,2835
8	11,8790	51,2184	41,4598
9	11,8890	51,2598	41,4933
10	11,8935	51,2784	41,5083
Min	11,8264	51,0007	41,2835
Max	11,9619	51,5615	41,7375
\bar{x}	11,88853	51,25785	41,4917
S	0,03795	0,157059	0,127303

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,3434^2}{0,1186^2} = 8,38$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, tako da se može zaključiti da se standardna metoda u slučaju određivanja aluminijuma i kod ovog uzorka pokazala preciznijom.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(42,965 - 41,6223)}{\sqrt{\frac{0,1186^2}{10} + \frac{0,3434^2}{10}}} = \frac{1,3427}{0,1149} = 11,686$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{3,6326 \cdot 10^{-4}}{1,5671 \cdot 10^{-5}} = 23,18$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 23$ je $|t| = 2,069$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja aluminijuma u uzorku boksita "Mađarska".

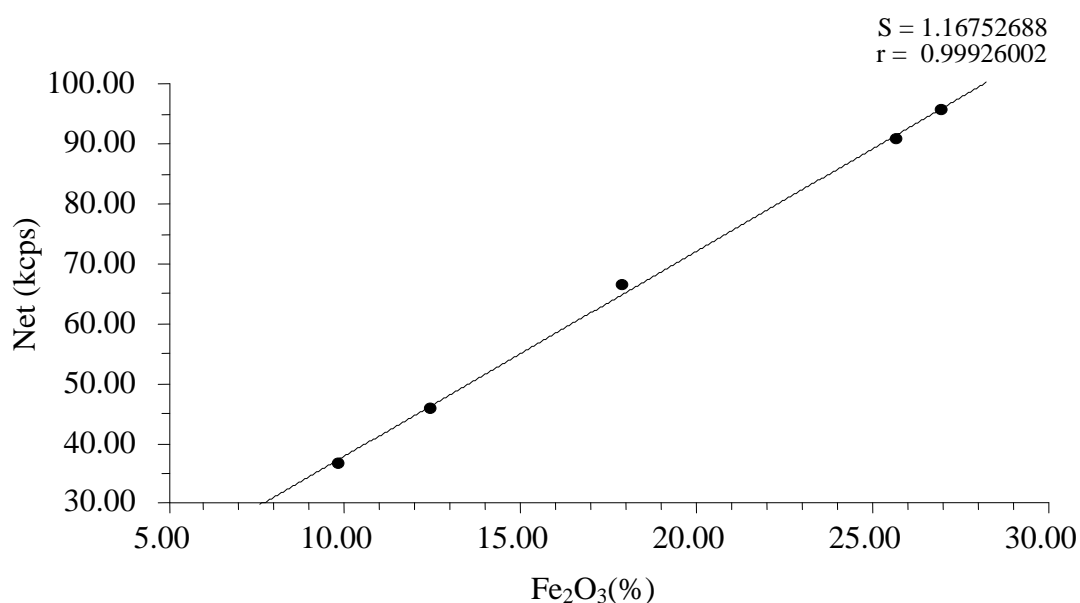
U slučaju određivanja sadržaja aluminijuma, kod svih uzoraka boksita, statističkom provjerom preciznosti je ustanovljeno da se standardna metoda pokazala preciznijom. Prilikom ispitivanja tačnosti XRF metode upotrebom standardnog boksita BXT-09, ova metoda se pokazala tačnom, ali kod ispitivanja tačnosti mjerenja referentnom metodom, XRF metoda je pokazala sistematsku grešku kod svih uzoraka boksita, tj za određivanje aluminijuma se tačnijom pokazala potenciometrijska metoda JUS B.G8 512/82.

S obzirom da se XRF metoda pokazala tačnom kod određivanja aluminijuma u standardnom boksitu BXT-09, čija je vrijednost sadržaja Al_2O_3 data certifikatom, a

sistematska greška se javila kod ostalih uzoraka gdje je određivanje vršeno potenciometrijskom titracijom, moguće je da uzrok leži u samoj potenciometrijskoj metodi. Naime, samoj titraciji prethodi nekoliko koraka, pri kojima se može javiti greška. Dodaje se K III, koji kompleksira aluminijum. Postoji mogućnost da se pri tom kompleksiraju i neki drugi elementi prisutni u boksitu, s obzirom da su to višekomponentni sistemi, čiji sastav varira u zavisnosti od ležišta sa kojeg potiču. U prilog ovoj tvrdnji idu i vrijednosti sadržaja Al_2O_3 dobijene potenciometrijskom metodom, koje su konstantno povišene u odnosu na vrijednosti dobijene XRF metodom (Tabela 64.).

4.3.2.2. Određivanje sadržaja gvožđa

Samom određivanju sadržaja Fe_2O_3 u uzorcima boksita pripremljenih topljenjem, kao i kod drugih određivanja, prethodilo je konstruisanje kalibracione krive. Dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99926002$ i standardnom devijacijom $S=1,116752688$ (Slika 47.).



Slika 47. Kalibraciona kriva za Fe (za perle pripravljene topljenjem)

Na osnovu dobijene kalibracione krive izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije gvožđe-oksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{žaren}) = 0,292393309 \cdot \text{Net} - 1,11249087 \quad (57)$$

Stvarni sadržaj gvožđe-oksida u uzorcima boksita, računao se po obrascu (51).

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su svi uzorci boksita sa različitih ležišta, na sadržaj Fe_2O_3 . Uz rezultate mjerenja standardnom metodom, to je prikazano u Tabeli 74.. Analizirano je deset različitih perli svakog uzorka (Tabela 75., Tabela 78., Tabela 80. i Tabela 82.) i jedne perla svakog uzorka boksita mjerenjem deset puta (Tabela 76., Tabela 79., Tabela 81. i Tabela 83.). Svi uzorci boksita analizirani su standardnom spektrofotometrijskom metodom MA.B.M.018 mjerenjem deset puta (Tabela 25., Tabela 29., Tabela 32. i Tabela 35.). Dobijeni rezultati su statistički obrađeni.

Tabela 74. Sadržaj Fe_2O_3 određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (topljenjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	Fe_2O_3 (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	10,731	11,0325	-0,3015
JAJCE	22,222	23,5058	-1,2838
GRČKA	21,462	21,6570	-0,195
MAĐARSKA	30,274	30,1548	0,1192
\bar{x}	-	-	-0,415275
S	-	-	0,605933172

Tabela 75. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	56,0974	15,2900	11,0329
2	56,2325	15,3295	11,0615
3	55,7994	15,2029	10,9701
4	56,2614	15,3380	11,0676
5	56,1596	15,3082	11,0461
6	56,2544	15,3359	11,0661
7	55,9803	15,2558	11,0083
8	56,1141	15,2949	11,0365
9	55,8252	15,2104	10,9755
10	56,2295	15,3286	11,0608
Min	55,7994	15,2029	10,9701
Max	56,2614	15,3380	11,0676
\bar{x}	56,09538	15,28942	11,0325
S	0,172551	0,050448	0,036412

Tabela 76. Sadržaj Fe₂O₃ u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe ₂ O ₃ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	56,1868	15,3162	11,0519
2	56,2212	15,3262	11,0591
3	56,0347	15,2717	11,0198
4	56,2952	15,3478	11,0747
5	56,1661	15,3101	11,0475
6	56,2317	15,3293	11,0613
7	56,2003	15,3201	11,0547
8	56,2458	15,3334	11,0643
9	56,3252	15,3566	11,0810
10	56,2680	15,3399	11,0689
Min	56,0347	15,2717	11,0198
Max	56,3252	15,3566	11,0810
\bar{x}	56,2175	15,32513	11,0583
S	0,080622	0,023559	0,016981

Za provjeru preciznosti XRF metode, za perle pripravljene topljenjem, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse spektrofotometrijske metode za određivanje Fe₂O₃ u boksitima- MA.B.M.018 i nestandardne XRF metode, jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0593^2}{0,0504^2} = 1,38$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 9$, $\nu_2 = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Sa rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje Fe₂O₃, izvršena je upotrebom standardnog boksita BXT-09, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 77.).

Tabela 77. Sadržaj Fe₂O₃ u certifikovanom uzorku BXT-09 određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe ₂ O ₃ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	66,6769	18,3834	14,5596
2	67,4523	18,6101	14,7392
3	66,5556	18,3479	14,5315
4	66,5857	18,3567	14,5385
5	67,3978	18,5944	14,7268
6	66,6587	18,3781	14,5555
7	66,8837	18,4439	14,6076
8	67,1628	18,5255	14,6722
9	66,8011	18,4197	14,5884
10	66,8810	18,4431	14,6069
Min	66,5556	18,3479	14,5315
Max	67,4523	18,6101	14,7392
\bar{x}	66,90556	18,45028	14,6126
S	0,326156	0,095406	0,075573

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{14,15 - 14,6126}{0,0756} \right| \cdot \sqrt{10} = 19,376, \nu = n - 1 = 9$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % odbaciti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,0593^2 + (10 - 1) \cdot 0,0504^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0246$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{10,731 - 11,0325}{0,0246} = -12,256, \nu = n_1 + n_2 - 2 = 18$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je u ovom slučaju $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se

zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 78. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	96,2814	27,0395	23,6028
2	96,2981	27,0444	23,6071
3	95,1846	26,7188	23,3228
4	95,8182	26,9041	23,4846
5	96,7400	27,1736	23,7198
6	95,5767	26,8335	23,4229
7	96,1989	27,0154	23,5817
8	94,9520	26,6508	23,2635
9	96,1395	26,9981	23,5667
10	95,8229	26,9055	23,4858
Min	94,9520	26,6508	23,2635
Max	96,7400	27,1736	23,7198
\bar{x}	95,90123	26,92837	23,5058
S	0,546087	0,159675	0,139386

Tabela 79. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	94,8362	26,6170	23,2339
2	95,0076	26,6671	23,2777
3	95,0059	26,6666	23,2773
4	95,1246	26,7013	23,3076
5	95,0310	26,6739	23,2836
6	95,0167	26,6698	23,2801
7	95,0539	26,6806	23,2895
8	95,1195	26,6998	23,3063
9	95,2283	26,7316	23,3340
10	95,0609	26,6827	23,2913
Min	94,8362	26,6170	23,2339
Max	95,2283	26,7316	23,3340
\bar{x}	95,04846	26,67904	23,2881
S	0,101773	0,029745	0,025985

Za provjeru preciznosti XRF metode, urađen je F-test i dobijena je sljedeća vrijednost:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1597^2}{0,1518^2} = 1,11$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$ je $F_{9,9} = 3,18$. Znači, i ovdje se sa rizikom od 5 %, može potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,1518^2 + (10 - 1) \cdot 0,1597^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0697$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{22,222 - 23,5058}{0,0697} = -18,419$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Jajce".

Tabela 80. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	88,6176	24,7987	21,7921
2	87,8857	24,5847	21,6041
3	87,8872	24,5851	21,6044
4	87,9282	24,5971	21,6149
5	88,0159	24,6228	21,6375
6	88,6167	24,7984	21,7918
7	88,1623	24,6656	21,6751
8	87,7859	24,5555	21,5784
9	88,1450	24,6605	21,6707
10	87,8753	24,5817	21,6014
Min	87,7859	24,5555	21,5784
Max	88,6176	24,7987	21,7921
\bar{x}	88,09198	24,64501	21,6570
S	0,301311	0,088096	0,077406

Tabela 81. Sadržaj Fe₂O₃ u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe ₂ O ₃ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	88,2999	24,7058	21,7105
2	88,2510	24,6915	21,6979
3	88,2836	24,7010	21,7063
4	88,2661	24,6959	21,7018
5	88,3815	24,7297	21,7315
6	88,4391	24,7465	21,7462
7	88,2070	24,6786	21,6866
8	88,4242	24,7422	21,7425
9	88,1846	24,6721	21,6809
10	88,5829	24,7886	21,7832
Min	88,1846	24,6721	21,6809
Max	88,5829	24,7886	21,7832
\bar{x}	88,33199	24,71519	21,7187
S	0,123379	0,036098	0,031702

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1189^2}{0,0881^2} = 1,82$$

Izračunata vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se i ovdje se sa rizikom od 5 %, može potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,1189^2 + (10 - 1) \cdot 0,0881^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0468$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{21,462 - 21,657}{0,0468} = -4,167$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa

rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 82. Sadržaj Fe_2O_3 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	131,0014	37,1914	30,1053
2	131,7263	37,4034	30,2769
3	130,3597	37,0038	29,9535
4	131,3735	37,3002	30,1934
5	131,9074	37,4563	30,3198
6	131,7953	37,4236	30,2933
7	130,7977	37,1319	30,0546
8	130,7358	37,1138	30,0425
9	129,9296	36,8781	29,8517
10	132,4758	37,6225	30,4543
Min	129,9296	36,8781	29,8517
Max	132,4758	37,6225	30,4543
\bar{x}	131,2103	37,2525	30,1548
S	0,783532	0,22908	0,185592

Tabela 83. Sadržaj Fe_2O_3 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	Fe_2O_3 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	131,7159	37,4004	30,2745
2	131,3389	37,2901	30,1852
3	131,4807	37,3316	30,2188
4	131,7057	37,3974	30,2721
5	131,4576	37,3248	30,2133
6	131,7717	37,4167	30,2877
7	131,3170	37,2837	30,1800
8	131,5544	37,3531	30,2362
9	131,8286	37,4333	30,3011
10	131,4222	37,3145	30,2049
Min	131,3170	37,2837	30,1800
Max	131,8286	37,4333	30,3011
\bar{x}	131,5593	37,35456	30,2374
S	0,184457	0,053948	0,043681

Za provjeru preciznosti XRF metode, urađen je F-test i dobijena je sljedeća vrijednost:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,2291^2}{0,1059^2} = 4,68$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne, pa se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja gvožđa za ovaj uzorak.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. Izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(30,274 - 30,1548)}{\sqrt{\frac{0,1059^2}{10} + \frac{0,2291^2}{10}}} = \frac{0,1192}{0,0798} = 1,494$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{4,0579 \cdot 10^{-5}}{3,2007 \cdot 10^{-6}} = 12,68$$

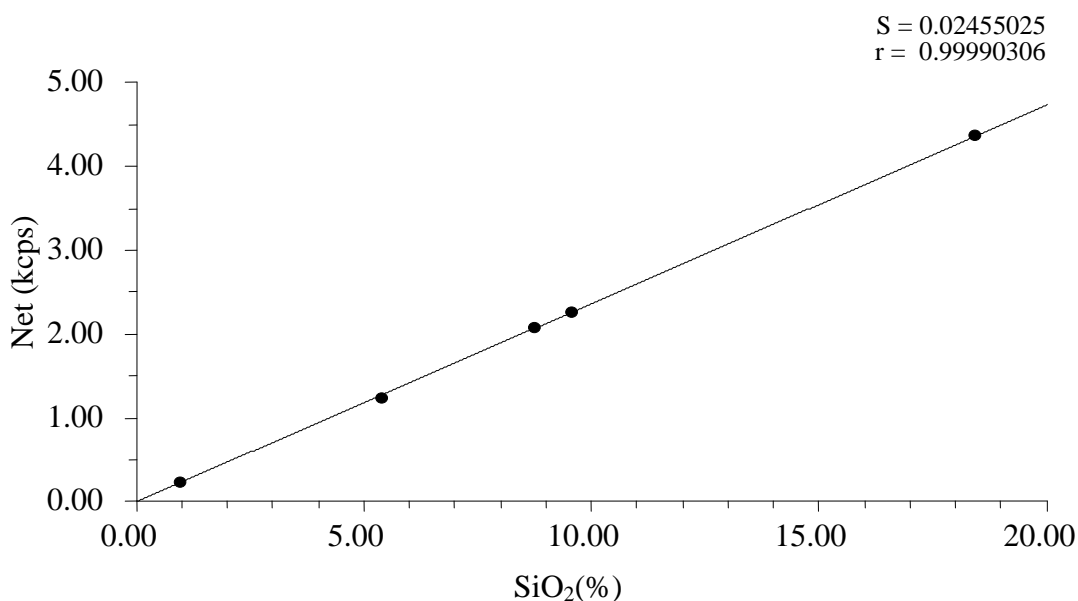
Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 13$ je $|t| = 2,160$. Pošto je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda ne pokazuje sistematsku grešku kod određivanja gvožđa u uzorku boksita "Mađarska", odnosno može se smatrati tačnom.

Prilikom određivanja sadržaja gvožđa u uzorcima "Brazil", "Jajce" i "Grčka", nije bilo značajnije razlike između varijansi standardne i XRF metode, odnosno u njihovoj preciznosti, dok su rezultati dobijeni kod uzorka "Mađarska", pokazali da postoji odstupanje i ovdje se preciznijom pokazala spektrofotometrijska metoda MA.B.M.018. Sadržaj gvožđa u uzorku boksita "Mađarska" ima vrijednost koja izlazi iz obima kalibracione krive. Prilikom ispitivanja tačnosti, XRF metoda je pokazala postojanje sistematske greške kod uzoraka "Brazil", "Jajce" i "Grčka", kao i kod provjere sa standardnim uzorkom boksita BXT-09, dok se za uzorak "Mađarska", ova metoda pokazala tačnijom od standardne metode, vjerovatno zbog izrazito visokog sadržaja Fe_2O_3 .

Može se uočiti da je prilikom snimanja jedne perle deset puta, za sve uzorke boksita, primjetno da je standardna devijacija manja (0,023559; 0,029745; 0,036098; 0,053948) nego kod određivanja aluminijuma. Na osnovu toga može se zaključiti da je odstupanje koje se javlja prilikom XRF mjerenja, manje kod određivanja gvožđa, nego kod određivanja aluminijuma.

4.3.2.3. Određivanje sadržaja silicijuma

Kao i kod određivanju sadržaja Al_2O_3 i Fe_2O_3 u boksitu, primjenom XRF analize urađena je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja SiO_2 . Rezultati mjerenja su pokazali da je dobijena kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99990306$ i standardnom devijacijom $S=0,02455025$ (Slika 48.).



Slika 48. Kalibraciona kriva za Si (za perle pripremljene topljenjem)

Na osnovu dobijene kalibracione krive, izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije silicijum-dioksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{ SiO}_2 (\text{žaren}) = 4,227569562 \cdot \text{Net} - 0,017968435$$

Stvarni sadržaj silicijum-oksida u uzorcima boksita, računao se po obrascu (53).

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su uzorci boksita pripremljeni topljenjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj SiO_2 . Zbirni rezultati ovih mjerenja i mjerenja standardnom metodom su dati u Tabeli 84..

Snimljeno je po deset različitih perli svakog uzorka (Tabela 85., Tabela 88., Tabela 90. i Tabela 92.) i jedna perla svakog uzorka boksita deset puta (Tabela 86., Tabela 89., Tabela 91. i Tabela 93.). Svi uzorci boksita, analizirani su spektrofotometrijskom metodom MA.BM.006. mjerenjem deset puta (Tabela 39., Tabela 43., Tabela 46. i Tabela 49.).

Tabela 84. Sadržaj SiO_2 određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (topljenjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	SiO_2 (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	5,194	5,2034	-0,0094
JAJCE	2,13	1,5657	0,5643
GRČKA	4,718	5,8156	-1,0976
MAĐARSKA	4,453	4,7001	-0,2471
\bar{x}	-	-	-0,19745
S	-	-	0,690014737

Tabela 85. Sadržaj SiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO_2 (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,7121	7,22005	5,2098
2	1,7122	7,22048	5,2102
3	1,7192	7,25007	5,2315
4	1,6880	7,11817	5,1363
5	1,6886	7,12071	5,1382
6	1,7186	7,24753	5,2297
7	1,7068	7,19765	5,1937
8	1,7325	7,30630	5,2721
9	1,7022	7,17820	5,1796
10	1,7196	7,25176	5,2327
Min	1,6880	7,11817	5,1363
Max	1,7325	7,30630	5,2721
\bar{x}	1,70998	7,211092	5,2034
S	0,014061	0,059442	0,042896

Tabela 86. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,6778	7,07505	5,1052
2	1,7034	7,18327	5,1833
3	1,7047	7,18877	5,1873
4	1,7015	7,17524	5,1775
5	1,7049	7,18961	5,1879
6	1,7169	7,24035	5,2245
7	1,7000	7,16890	5,1729
8	1,6875	7,11606	5,1348
9	1,6733	7,05602	5,0915
10	1,7043	7,18708	5,1861
Min	1,6733	7,05602	5,0915
Max	1,7169	7,24035	5,2245
\bar{x}	1,69743	7,158035	5,1651
S	0,013581	0,057414	0,041434

Za provjeru preciznosti XRF metode, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse spektrofotometrijske metode za određivanje SiO₂ u boksitima-MA.BM.006 i nestandardne XRF metode, jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0622^2}{0,0594^2} = 1,096$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu_1 = 9$, $\nu_2 = 9$ je $F_{9,9} = 3,18$. Znači, sa rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje SiO₂, izvršena je upotrebom standardnog boksita BXT-09, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 87.).

Tabela 87. Sadržaj SiO₂ u certifikovanom uzorku boksita BXT-09 određen XRF metodom

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	2,2491	9,49026	7,5163
2	2,3047	9,72531	7,7024
3	2,2827	9,63230	7,6288
4	2,2335	9,42431	7,4641
5	2,2777	9,61117	7,6120
6	2,2617	9,54353	7,5585
7	2,2481	9,48603	7,5129
8	2,2390	9,44756	7,4825
9	2,2758	9,60313	7,6057
10	2,2583	9,52915	7,5471
Min	2,2335	9,42431	7,4641
Max	2,3047	9,72531	7,7024
\bar{x}	2,26306	9,549275	7,5630
S	0,022091	0,09339	0,073946

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{7,57 - 7,563}{0,0739} \right| \cdot \sqrt{10} = 0,299, \nu = 9$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % prihvatiti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda nema sistematskih grešaka.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. U tu svrhu, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10 - 1) \cdot 0,0622^2 + (10 - 1) \cdot 0,0594^2}{10 + 10 - 2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0272$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{5,194 - 5,2034}{0,0272} = -0,346$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je i u ovom slučaju $|t| < |t|_{tab}$, može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda nema sistematskih grešaka prilikom određivanja silicijuma u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 88. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	0,4329	1,81215	1,5818
2	0,4118	1,72294	1,5039
3	0,4244	1,77621	1,5505
4	0,4329	1,81215	1,5818
5	0,4449	1,86288	1,6261
6	0,4233	1,77156	1,5464
7	0,4212	1,76268	1,5386
8	0,4326	1,81088	1,5807
9	0,4223	1,76733	1,5427
10	0,4389	1,83751	1,6039
Min	0,4118	1,72294	1,5039
Max	0,4449	1,86288	1,6261
\bar{x}	0,42852	1,793629	1,5657
S	0,009702	0,041017	0,035803

Tabela 89. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	0,4183	1,75042	1,5279
2	0,4068	1,70181	1,4855
3	0,4164	1,74239	1,5209
4	0,4203	1,75888	1,5353
5	0,4100	1,71534	1,4973
6	0,4127	1,72675	1,5073
7	0,4087	1,70984	1,4925
8	0,4110	1,71956	1,5010
9	0,4148	1,73563	1,5150
10	0,4224	1,76776	1,5431
Min	0,4068	1,70181	1,4855
Max	0,4224	1,76776	1,5431
\bar{x}	0,41414	1,732838	1,5126
S	0,005181	0,021902	0,019118

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0410^2}{0,0403^2} = 1,04$$

Izračunata vrijednost je manja od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$ pa se rizikom od 5 %, može se potvrditi nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Postojeće razlike su uzrokovane slučajnim greškama.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1) \cdot S_1^2 + (n_2-1) \cdot S_2^2}{n_1+n_2-2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} = \sqrt{\frac{(10-1) \cdot 0,0403^2 + (10-1) \cdot 0,0410^2}{10+10-2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{10} + \frac{1}{10}\right)} = 0,0182$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} = \frac{1,5657 - 2,13}{0,0182} = -31,006$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 18$ je $|t| = 2,101$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u ovom uzorku.

Tabela 90. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,5980	6,73769	5,9208
2	1,5473	6,52335	5,7325
3	1,5526	6,54576	5,7522
4	1,5776	6,65145	5,845
5	1,5946	6,72331	5,9082
6	1,5902	6,70471	5,8918
7	1,5078	6,35636	5,5857
8	1,5446	6,51194	5,7224
9	1,5942	6,72162	5,9067
10	1,5899	6,70344	5,8907
Min	1,5078	6,35636	5,5857
Max	1,5980	6,73769	5,9208
\bar{x}	1,56968	6,617963	5,8156
S	0,030125	0,127354	0,111911

Tabela 91. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,5872	6,69203	5,8807
2	1,5965	6,73135	5,9152
3	1,5600	6,57704	5,7796
4	1,5846	6,68104	5,8710
5	1,5873	6,69245	5,8811
6	1,5774	6,65060	5,8443
7	1,5813	6,66709	5,8588
8	1,5525	6,54533	5,7518
9	1,5943	6,72205	5,9071
10	1,5617	6,58423	5,7859
Min	1,5525	6,54533	5,7518
Max	1,5965	6,73135	5,9152
\bar{x}	1,57828	6,654321	5,8476
S	0,015177	0,064162	0,056392

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1274^2}{0,0503^2} = 6,42$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa XRF metode je veća od varijanse standardne metode, tako da se može zaključiti da se standardna metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja silicijuma.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(4,718 - 5,8156)}{\sqrt{\frac{0,0503^2}{10} + \frac{0,1274^2}{10}}} = \frac{-1,0976}{0,0433} = -25,349$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{3,5197 \cdot 10^{-6}}{2,9982 \cdot 10^{-7}} = 11,74$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 12$ je $|t| = 2,179$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 92. Sadržaj SiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,3902	5,85920	4,7428
2	1,3832	5,82961	4,7189
3	1,3699	5,77338	4,6734
4	1,3684	5,76704	4,6682
5	1,3966	5,88626	4,7648
6	1,3777	5,80635	4,7001
7	1,3729	5,78606	4,6836
8	1,3768	5,80255	4,6969
9	1,3635	5,74632	4,6515
10	1,3779	5,80720	4,7008
Min	1,3635	5,74632	4,6515
Max	1,3966	5,88626	4,7648
\bar{x}	1,37771	5,806397	4,7001
S	0,010092	0,042665	0,034542

Tabela 93. Sadržaj SiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	% SiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	1,3970	5,88795	4,7661
2	1,3852	5,83806	4,7257
3	1,3943	5,87653	4,7569
4	1,3988	5,89556	4,7723
5	1,3753	5,79621	4,6919
6	1,3570	5,71884	4,6292
7	1,3728	5,78564	4,6833
8	1,3760	5,79917	4,6943
9	1,3778	5,80678	4,7004
10	1,3780	5,80762	4,7011
Min	1,3570	5,71884	4,6292
Max	1,3988	5,89556	4,7723
\bar{x}	1,38122	5,821236	4,7121
S	0,012853	0,054339	0,043991

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1078^2}{0,0427^2} = 6,37$$

Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je, u ovom slučaju, veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja silicijuma u ovom uzorku.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(4,453 - 4,7001)}{\sqrt{\frac{0,1078^2}{10} + \frac{0,0427^2}{10}}} = \frac{-0,2471}{0,0367} = -6,733$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,8074 \cdot 10^{-6}}{1,5374 \cdot 10^{-7}} = 11,76$$

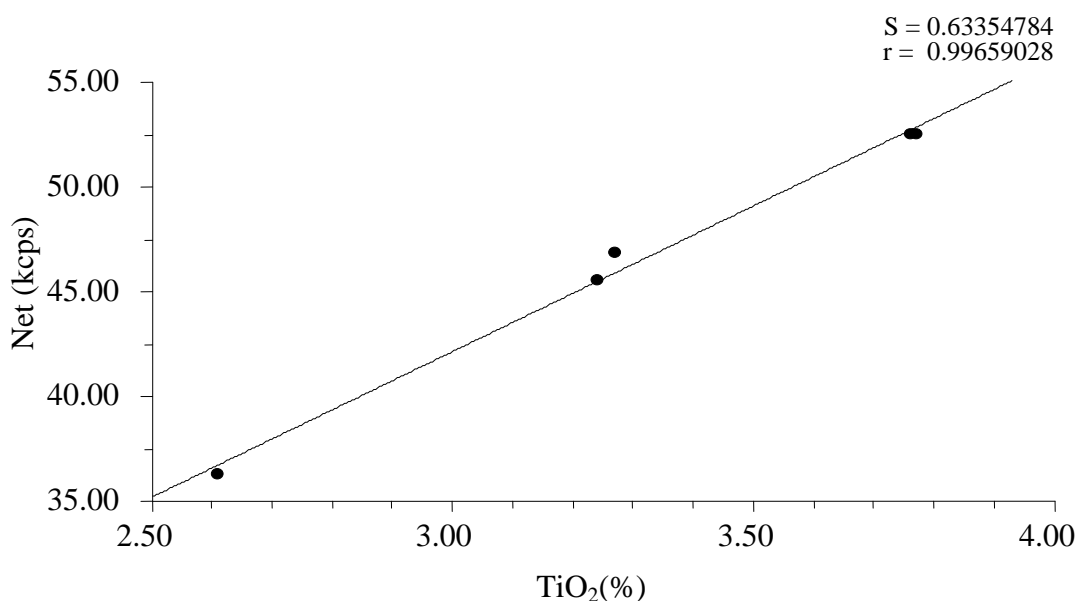
Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 12$ je $|t| = 2,179$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i ovdje se može zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja silicijuma u uzorku boksita "Mađarska".

Prilikom određivanja sadržaja silicijuma u uzorcima "Brazil" i "Jajce" nije bilo statistički značajne razlike u preciznosti dvije metode. Kod uzorka "Grčka" preciznijom se pokazala standardna, a kod uzorka "Mađarska" XRF metoda.

Pri provjeri tačnosti standardnim uzorkom boksita BXT-09 utvrđeno je da je XRF metoda tačna. Isti zaključak je donesen i provjerom referentnom metodom MA.BM.006, za uzorak boksita "Brazil", gdje nije bilo statistički značajne razlike u pogledu tačnosti između dvije metode. Kod uzoraka "Jajce", "Grčka" i "Mađarska", razlika u tačnosti između metoda je bila statistički značajna, s tim da se spektrofotometrijska metoda MA.BM.006, pokazala tačnijom.

4.3.2.4. Određivanje sadržaja titana

Primjenom XRF analize napravljena je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja TiO_2 u uzorcima boksita. Rezultati mjerenja su pokazali da je dobijena kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99659028$ i standardnom devijacijom $S=0,63354784$ (Slika 49.).



Slika 49. Kalibraciona kriva za Ti (za perle pripravljene topljenjem)

Na osnovu dobijene kalibracione krive za perle pripravljene topljenjem, izvedena je jednačina za izračunavanje koncentracije titan-dioksida (%) u izarenom boksitu:

$$\% \text{TiO}_2 (\text{žaren}) = 0,071917331 \cdot \text{Net} - 0,035012049 \quad (59)$$

Stvarni sadržaj titan-dioksida u uzorcima boksita, računao se na osnovu vrijednosti gubitka žarenjem na 1075°C , po obrascu (55).

U odnosu na kalibracionu krivu, snimljeni su uzorci boksita pripravljene topljenjem i po navedenim obrascima je određen sadržaj TiO_2 (Tabela 94.). U cilju provjere preciznosti i tačnosti XRF metode kod određivanja sadržaja TiO_2 u uzorcima boksita, pripremljenih metodom topljenja kao i u prethodnim slučajevima, snimljeno je po deset perli svakog uzorka (Tabela 95., Tabela 98., Tabela 100. i Tabela 102.) i jedna perla svakog uzorka boksita deset puta (Tabela 96., Tabela 99., Tabela 101. i Tabela 103.). Svi uzorci boksita

su analizirani spektrofotometrijskom metodom JUS B. G8. 514 mjerenjem deset puta (Tabela 53. Tabela 57., Tabela 60. i Tabela 63.).

Tabela 94. Sadržaj TiO₂ određen spektrofotometrijskom i XRF metodom (topljenjem) u boksitima različitih ležišta

BOKSIT	TiO ₂ (mas %)		RAZLIKA
	Standardna metoda	XRF metoda	
BRAZIL	1,267	1,3271	-0,0601
JAJCE	2,567	2,838	-0,271
GRČKA	2,59	2,6219	-0,0319
MAĐARSKA	2,113	2,1829	-0,0699
\bar{x}	-	-	-0,108225
S	-	-	0,109705709

Tabela 95. Sadržaj TiO₂ u deset različitih perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	26,0485	1,83833	1,3265
2	26,1811	1,84786	1,3334
3	26,0429	1,83792	1,3262
4	25,9414	1,83062	1,3209
5	26,0363	1,83745	1,3259
6	26,0396	1,83769	1,3260
7	26,0213	1,83637	1,3251
8	26,2202	1,85067	1,3354
9	25,9129	1,82857	1,3195
10	26,1610	1,84642	1,3323
Min	25,9129	1,82857	1,3195
Max	26,2202	1,85067	1,3354
\bar{x}	26,06052	1,83919	1,3271
S	0,099517	0,007157	0,00516

Tabela 96. Sadržaj TiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Brazil" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	26,1440	1,84519	1,3315
2	26,0031	1,83506	1,3241
3	26,0800	1,84059	1,3281
4	26,0059	1,83526	1,3243
5	25,9998	1,83482	1,3239
6	25,8977	1,82748	1,3187
7	26,2149	1,85029	1,3351
8	26,1082	1,84262	1,3296
9	26,0066	1,83531	1,3243
10	26,1100	1,84275	1,3297
Min	25,8977	1,82748	1,3187
Max	26,2149	1,85029	1,3351
\bar{x}	26,05702	1,838937	1,3269
S	0,091388	0,006572	0,004744

Za provjeru preciznosti XRF metode, za perle pripravljene topljenjem, urađen je F-test, pri čemu je testirana nulta hipoteza po kojoj su varijanse spektrofotometrijske metode za određivanje TiO₂ u boksitima- JUS B.G8.514 i nestandardne XRF metode, jednake. Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1138^2}{0,0072^2} = 249,82$$

Izračunata vrijednost je daleko iznad kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je i u ovom slučaju veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja titana.

Provjera tačnosti XRF metode za određivanje TiO₂, izvršena je upotrebom standardnog boksita BXT-09, kao i poređenjem sa referentnom metodom. Pripremljeno je deset perli ovog standarda topljenjem i izvršeno njihovo snimanje. Dobijeni podaci su prikazani tabelarno (Tabela 97.).

Tabela 97. Sadržaj TiO₂ u certifikovanom uzorku boksita BXT-09 određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	52,4692	3,73843	2,9608
2	52,9908	3,77595	2,9906
3	52,2886	3,72544	2,9505
4	52,1599	3,71619	2,9432
5	53,0883	3,78296	2,9961
6	52,7425	3,75809	2,9764
7	52,3993	3,73341	2,9569
8	52,8240	3,76395	2,9811
9	52,4176	3,73472	2,9579
10	52,6323	3,75016	2,9701
Min	52,1599	3,71619	2,9432
Max	53,0883	3,78296	2,9961
\bar{x}	52,60125	3,74793	2,9684
S	0,306229	0,022025	0,017461

Na osnovu njih urađen je t-test, pri čemu je testirana hipoteza o jednakosti referentne vrijednosti i srednje vrijednosti ispitnih rezultata.

$$|t| = \left| \frac{\mu - \bar{x}}{s} \right| \cdot \sqrt{n} = \left| \frac{2,98 - 2,9684}{0,0175} \right| \cdot \sqrt{10} = 2,096$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Kako je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se sa rizikom od 5 % prihvatiti nulta hipoteza i konstatovati da XRF metoda nema sistematskih grešaka.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(1,2670 - 1,3271)}{\sqrt{\frac{0,1138^2}{10} + \frac{0,0072^2}{10}}} = \frac{-0,0601}{0,0361} = -1,665$$

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{1,6906 \cdot 10^{-6}}{1,8635 \cdot 10^{-7}} = 9,07$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $v = 9$ je $|t| = 2,262$. Pošto je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda ne pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Brazil".

Tabela 98. Sadržaj TiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	45,6695	3,24942	2,8364
2	45,7961	3,25852	2,8444
3	45,5782	3,24285	2,8307
4	45,7519	3,25534	2,8416
5	46,1313	3,28263	2,8654
6	45,6764	3,24991	2,8368
7	45,7347	3,25411	2,8405
8	45,3087	3,22347	2,8138
9	45,5142	3,23825	2,8267
10	45,7907	3,25813	2,8440
Min	45,3087	3,22347	2,8138
Max	46,1313	3,28263	2,8654
\bar{x}	45,69517	3,251263	2,8380
S	0,213725	0,01537	0,013406

Tabela 99. Sadržaj TiO₂ u jednoj perli uzorka boksita "Jajce" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	45,5186	3,23856	2,8269
2	45,3770	3,22838	2,8181
3	45,4446	3,23324	2,8223
4	45,4873	3,23631	2,8249
5	45,4582	3,23422	2,8232
6	45,4729	3,23528	2,8241
7	45,2044	3,21597	2,8072
8	45,2016	3,21577	2,8070
9	45,2255	3,21749	2,8086
10	45,5058	3,23764	2,8261
Min	45,2016	3,21577	2,8070
Max	45,5186	3,23856	2,8269
\bar{x}	45,38959	3,229286	2,8188
S	0,129567	0,009315	0,008125

Izračunata je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0663^2}{0,0154^2} = 18,53$$

Izračunata vrijednost je iznad kritične vrijednosti $F_{9,9} = 3,18$, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je i u ovom slučaju veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da se XRF metoda pokazala preciznijom u slučaju određivanja titana.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,567 - 2,838)}{\sqrt{\frac{0,0663^2}{10} + \frac{0,0154^2}{10}}} = \frac{-0,271}{0,0215} = -12,605$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{2,1463 \cdot 10^{-7}}{2,1531 \cdot 10^{-8}} = 9,97$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 10$ je $|t| = 2,228$. Pošto je $|t| > |t|_{\text{tab}}$, ne može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u ovom uzorku boksita.

Tabela 100. Sadržaj TiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	42,1089	2,99335	2,6304
2	41,9086	2,97894	2,6178
3	41,8425	2,97419	2,6136
4	41,9263	2,98022	2,6189
5	42,0063	2,98597	2,6239
6	42,1625	2,99720	2,6338
7	41,9912	2,98488	2,6229
8	41,9809	2,98414	2,6223
9	41,9748	2,98370	2,6219
10	41,8317	2,97341	2,6129
Min	41,8317	2,97341	2,6129
Max	42,1625	2,99720	2,6338
\bar{x}	41,97337	2,98360	2,6219
S	0,104991	0,007551	0,006622

Tabela 101. Sadržaj TiO_2 u jednoj perli uzorka boksita "Grčka" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerenja	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	42,1986	2,99980	2,6361
2	42,0286	2,98757	2,6254
3	41,9453	2,98158	2,6201
4	42,2673	3,00474	2,6399
5	42,2150	3,00098	2,6371
6	42,2632	3,00444	2,6402
7	41,9801	2,98408	2,6222
8	42,2027	3,00009	2,6364
9	42,2263	3,00179	2,6379
10	42,0353	2,98805	2,6258
Min	41,9453	2,98158	2,6201
Max	42,2673	3,00474	2,6402
\bar{x}	42,13624	2,995312	2,6322
S	0,124065	0,008924	0,00779

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,0767^2}{0,0076^2} = 101,85$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je znatno veća od kritične vrijednosti, što znači da je razlika između varijansi ove dvije metode značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, na osnovu čega se može zaključiti da je XRF metoda preciznija.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. U tu svrhu, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,59 - 2,6219)}{\sqrt{\frac{0,0767^2}{10} + \frac{0,0076^2}{10}}} = \frac{-0,0319}{0,0244} = -1,307$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)} \right)} = \frac{3,5291 \cdot 10^{-7}}{3,8457 \cdot 10^{-8}} = 9,18$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Pošto je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da XRF metoda ne pokazuje sistematsku grešku kod određivanja titana u uzorku boksita "Grčka".

Tabela 102. Sadržaj TiO_2 u deset različitih perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Perla	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	38,0885	2,70421	2,1889
2	38,1351	2,70756	2,1917
3	37,6284	2,67112	2,1622
4	38,0373	2,70053	2,1859
5	38,0686	2,70278	2,1878
6	38,0120	2,69871	2,1845
7	37,9675	2,69551	2,1819
8	37,8432	2,68657	2,1747
9	37,6307	2,67129	2,1623
10	38,4218	2,72818	2,2084
Min	37,6284	2,67112	2,1622
Max	38,4218	2,72818	2,2084
\bar{x}	37,98331	2,696646	2,1829
S	0,237479	0,017078	0,013826

Tabela 103. Sadržaj TiO_2 u jednoj perli uzorka boksita "Mađarska" određen XRF metodom (topljenjem)

Broj mjerjenja	Intenzitet (kcps)	TiO ₂ (mas %)	
		žaren	nežaren
1	37,9215	2,69220	2,1793
2	38,0407	2,70077	2,1862
3	38,0939	2,70460	2,1893
4	38,1711	2,71015	2,1938
5	37,9470	2,69404	2,1807
6	38,1908	2,71157	2,1949
7	38,1200	2,70648	2,1908
8	38,1716	2,71019	2,1938
9	38,2159	2,71337	2,1964
10	38,0097	2,69854	2,1844
Min	37,9215	2,69220	2,1793
Max	38,2159	2,71337	2,1964
\bar{x}	38,08822	2,704191	2,1889
S	0,10427	0,007499	0,006064

Dobijena je sljedeća vrijednost F-testa: $F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,1228^2}{0,0171^2} = 51,57$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$ je $F_{9,9} = 3,18$. Izračunata vrijednost je veća od kritične vrijednosti, razlika između varijansi ove dvije metode je značajna i sa rizikom od 5 % se može odbaciti nulta hipoteza o jednakosti varijansi. Varijansa standardne metode je veća od varijanse XRF metode, tako da se može zaključiti da je XRF metoda preciznija.

Za ispitivanje tačnosti XRF metode, referentnom metodom, testirana je hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode. U tu svrhu, izračunate su sljedeće vrijednosti:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} = \frac{(2,113 - 2,1829)}{\sqrt{\frac{0,1228^2}{10} + \frac{0,0171^2}{10}}} = \frac{-0,0699}{0,0392} = -1,783$$

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1-1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2-1)}\right)} = \frac{2,3631 \cdot 10^{-6}}{2,5276 \cdot 10^{-7}} = 9,35$$

Tabelarna vrijednost pri $\alpha = 0,05$, $\nu = 9$ je $|t| = 2,262$. Pošto je $|t| < |t|_{\text{tab}}$, može se prihvatiti hipoteza o jednakosti aritmetičkih sredina dvije metode i može se zaključiti, sa rizikom od 5 %, da u ovom slučaju XRF metoda ne pokazuje sistematsku grešku.

Kod određivanja sadržaja titana u svim uzorcima boksita, postojala je statistički značajna razlika u preciznosti dvije metode, pri čemu se XRF metoda pokazala preciznijom.

U pogledu tačnosti, pri ispitivanju sa standardnim uzorkom boksita BXT-09, XRF metoda je pokazala tačnost. Ova metoda je pokazala tačnost i pri određivanju sadržaja titana u uzorcima "Brazil", "Grčka" i "Mađarska", dok je kod uzorka boksita "Jajce" ustanovljena sistematska greška.

Sadržaj titana kao makrokomponente u boksitu je najmanji. Prilikom određivanja sadržaja TiO_2 , XRF metoda se pokazala preciznijom i tačnijom u odnosu na određivanje sadržaja aluminijuma i gvožđa. Male vrijednosti standardnih devijacija potvrđuju taj zaključak.

Sadržaj titana koji je dobijen XRF metodom kod svih uzoraka boksita, bez obzira na različitu pripremu, presovanjem i topljenjem, ima nešto više vrijednosti u odnosu na sadržaj titana dobijen standardnom referentnom metodom.

Mnogi autori su ispitivali tehnike topljenja sa različitim odnosima uzorka i topitelja (1:10, 1:5, 1:2). Ustanovljeno je da su staklene perle dobijene miješanjem uzorka i topitelja u odnosu 1:10, pogodne za analizu glavnih elemenata, ali da takvo veliko razrjeđenje uzrokuje nizak intenzitet rendgenskog fluorescentnog zračenja i teškoće u analizi elemenata u tragovima. Bolji rezultati su se postizali kod miješanja u odnosu 1:5 i 1:2. Za XRF analizu je najpovoljnije boratno topljenje. Tehnika topljenja je veoma pogodna za precizno određivanje, a osjetljivost se može poboljšati ako se odnos uzorka i topitelja (odnos razrjeđenja) smanji i tehnika eliminiše heterogenost zbog veličine zrna i mineraloškog efekta. Tako se nakon hlađenja formira homogeno rastaljeno staklo. Preciznost i konačna tačnost bilo kojeg analitičkog rezultata iz prirodnih uzoraka, kao što su stijene i zemljišta, zavise više od problema vezanih za uzorkovanje i pripremu uzoraka nego od izvođenja same analize (Krishna, 2016).

Izbor prave metode pripreme uzorka je osnovna tačka za dobijanje dobrih rezultata analize. Kod uzoraka pripremljenih topljenjem je suzbijen efekat matriksa pa se dobijaju tačniji

rezultati u odnosu na uzorke u prahu. U toku pripreme topljenih perli, veoma je važno izabrati pravu kombinaciju sredstava za topljenje. Iz tog razloga, računa se tzv. indeks kiselosti na osnovu kojeg se bira odgovarajuća kombinacija. Sastav odgovarajuće mješavine za topljenje treba biti optimizovan na osnovu eksperimenta (Janča i sar., 2018).

5. ZAKLJUČAK

1. Mineraloška analiza uzoraka boksita sa različitih ležišta "Brazil", "Jajce", "Grčka" i "Mađarska" pokazala je da su navedeni boksiti različitog mineraloškog sastava. Boksit "Brazil" je tipični hidrargilitni tip boksita, "Jajce" bemitno-dijasporni, "Grčka" dijasporo-bemitni i "Mađarska" hidrargilitno-bemitni. Hemijska analiza je pokazala veliki raspon u pogledu kvaliteta boksita, koji se određuje na osnovu vrijednosti silikatnog modula. Boksit "Brazil" je sa silikatnim modulom -10,41, "Jajce"-27,77, "Grčka"-12,10 i "Mađarska"-9,65.
2. Za određivanje sadržaja Al_2O_3 u uzorcima boksita koji su pripremani metodom presovanja, pomoću certifikovanih standardnih uzoraka boksita, konstruisana je kalibraciona kriva sa korelacionim faktorom $r=0,89098955$ i standardnom devijacijom $S=9,06883131$. Statistička analiza rezultata mjerenja je pokazala da postoji značajna razlika između varijansi standardne i XRF metode i da se preciznijom pokazala standardna metoda, kod uzoraka boksita "Brazil", "Jajce" i "Grčka", koji su pripremani metodom presovanja, dok kod uzorka "Mađarska", nije bilo značajne razlike u preciznosti između metoda. Ispitivanje tačnosti XRF metode na osnovu standardnog uzorka boksita, kao i referentnom metodom, pokazalo je da se kod ove metode javlja sistematska greška kod svih uzoraka boksita, prilikom određivanja sadržaja aluminijuma.
3. Kalibraciona kriva, konstruisana za određivanje Fe_2O_3 u uzorcima boksita pripremljenih presovanjem, dobijena je sa korelacionim faktorom $r=0,99891533$ i standardnom devijacijom $S=3,44202002$. Za određivanja sadržaja gvožđa, XRF metoda se pokazala preciznijom, kod uzoraka "Brazil" i "Mađarska", a jednako preciznom kao i standardna metoda kod uzorka boksita "Jajce". Provjerom tačnosti referentnom metodom, ustanovljena je sistematska greška ove metode kod svih uzoraka boksita, kao i ispitivanjem tačnosti na osnovu standardnog boksita.
4. Analogno konstruisanju kalibracione krive za aluminijum i gvožđe, za uzorke pripremljene presovanjem, konstruisana je i kalibraciona kriva za SiO_2 , sa korelacionim faktorom $r=0,99431936$ i standardnom devijacijom $S=0,75509180$. Vrijednosti F testa kod uzoraka boksita "Brazil" i "Grčka" su pokazale da nema statistički značajne razlike u preciznosti metoda, kada je u pitanju određivanje silicijuma te da se kod uzoraka boksita "Jajce" i "Mađarska" XRF metoda pokazala

preciznijom. Kod ispitivanja tačnosti referentnom metodom, XRF metoda je pokazala postojanje sistematske greške kod svih uzoraka boksita, kao i prilikom ispitivanja tačnosti na osnovu standardnog boksita.

5. Za određivanje sadržaja titana dobijena je kalibraciona kriva sa dobrim korelacionim faktorom $r=0,98067000$ i standardnom devijacijom $S=5,7738146$. Prilikom određivanja sadržaja titana, kod svih uzoraka boksita pripremljenih presovanjem, XRF metoda se pokazala preciznijom. Kod ispitivanja tačnosti standardnim uzorkom boksita, XRF metoda je pokazala sistematsku grešku, kao i kod svih uzoraka boksita u slučaju ispitivanja referentnom metodom. Bez obzira na mineralošku strukturu ispitivanih boksita, sadržaj titana određen XRF metodom bio je veći, od sadržaja titana određenog standardnom referentnom metodom kod svih uzoraka boksita.
6. Provjerom preciznosti ustanovljeno je da se XRF metoda pokazala preciznom kod uzoraka "Brazil", "Mađarska" i "Jajce", u slučaju određivanja Fe_2O_3 , dok se prilikom određivanja sadržaja SiO_2 i TiO_2 pokazala preciznom kod svih uzoraka. Kod određivanja Al_2O_3 , standardna metoda se pokazala preciznijom. Provjerom tačnosti metode, prilikom određivanja sadržaja aluminijuma, gvožđa, silicijuma i titana, u svakom od uzoraka boksita pripremljenih presovanjem, ustanovljeno je da je XRF metoda pokazala sistematsku grešku.

Došlo se do zaključka da je u cilju dobijanja veće tačnosti metode neophodno promijeniti metodu pripreme uzoraka i umjesto presovanja uvesti metodu pripreme uzoraka topljenjem.

7. Za određivanje sadržaja Al_2O_3 u uzorcima boksita, pripremljenih metodom topljenja, konstruisana je kalibraciona kriva na osnovu rezultata mjerenja nastalog fluorescentnog zračenja na certifikovanim referentnim uzorcima boksita, pripremljenih takođe, metodom alkalnog topljenja. Dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99837004$ i niskom standardnom devijacijom $S=0,10776282$. U slučaju određivanja sadržaja aluminijuma, kod svih uzoraka boksita, pripremljenih topljenjem, statističkom provjerom preciznosti je ustanovljeno da se standardna metoda pokazala preciznijom. Prilikom ispitivanja tačnosti XRF metode upotrebom standardnog boksita, ova metoda se pokazala tačnom, ali kod ispitivanja tačnosti mjerenja referentnom metodom, XRF metoda je

pokazala sistematsku grešku kod svih uzoraka boksita. Prilikom određivanja aluminijuma standardnom potenciometrijskom metodom, dodaje se Komplekson III. Moguće je da se osim aluminijuma kompleksiraju i neki drugi elementi prisutni u boksitu. Na ovaj zaključak upućuju i više vrijednosti sadržaja Al_2O_3 određene potenciometrijskom metodom u odnosu na ove vrijednosti određene XRF metodom, u svim uzorcima boksita.

8. Za određivanje sadržaja Fe_2O_3 u uzorcima boksita pripremljenih topljenjem, dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99926002$ i sa standardnom devijacijom $S=1,116752688$. Prilikom određivanja sadržaja gvožđa u uzorcima "Brazil", "Jajce" i "Grčka" sa rizikom od 5 % je utvrđeno da su razlike u varijansama između standardne i XRF metode uzrokovane slučajnim greškama, dok su rezultati dobijeni kod uzorka "Mađarska", pokazali da postoji odstupanje i ovdje se preciznijom pokazala spektrofotometrijska metoda. Prilikom ispitivanja tačnosti, XRF metoda je pokazala postojanje sistematske greške kod uzoraka "Brazil", "Jajce" i "Grčka", kao i kod provjere sa standardnim uzorkom boksita, dok se za uzorak "Mađarska", ova metoda pokazala tačnijom od standardne metode, vjerovatno zbog izrazito visokog sadržaja Fe_2O_3 u ovom uzorku. Uočeno je da je prilikom snimanja jedne perle deset puta, za sve uzorke boksita, standardna devijacija primjetno manja (0,023559; 0,029745; 0,036098; 0,053948) nego kod određivanja aluminijuma. Znači, odstupanje koje se javlja prilikom XRF mjerenja, manje je kod određivanja gvožđa, nego kod određivanja aluminijuma.
9. Za određivanje sadržaja SiO_2 konstruisana je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99990306$ i standardnom devijacijom $S=0,02455025$. Prilikom određivanja sadržaja silicijuma u uzorcima "Brazil" i "Jajce" nije bilo statistički značajne razlike u preciznosti dvije metode. Kod uzorka "Grčka" preciznijom se pokazala standardna, a kod uzorka "Mađarska" XRF metoda. Pri provjeri tačnosti standardnim uzorkom boksita utvrđeno je da je XRF metoda tačna. Isti zaključak je donesen i provjerom referentnom metodom, za uzorak boksita "Brazil", gdje nije bilo statistički značajne razlike u pogledu tačnosti između dvije metode. Kod uzoraka "Jajce", "Grčka" i "Mađarska", razlika u tačnosti između metoda je bila statistički značajna, s tim da se spektrofotometrijska metoda pokazala tačnijom. Uočeno je da su vrijednosti dobijene za sadržaj silicijuma XRF metodom

konstantno više u odnosu na vrijednosti dobijene standardnom metodom određivanja.

10. Primjenom XRF analize formirana je kalibraciona kriva za određivanje sadržaja TiO_2 u uzorcima boksita. Dobijena je kalibraciona kriva sa izrazito dobrim korelacionim faktorom $r=0,99659028$ i standardnom devijacijom $S=0,63354784$. Kod određivanja sadržaja titana u svim uzorcima boksita, postojala je statistički značajna razlika u preciznosti dvije metode, pri čemu se XRF metoda pokazala preciznijom. U pogledu tačnosti, pri ispitivanju sa standardnim uzorkom boksita, XRF metoda je pokazala tačnost. Ova metoda je pokazala tačnost i pri određivanju sadržaja titana u uzorcima "Brazil", "Grčka" i "Mađarska", dok je kod uzorka boksita "Jajce" ustanovljena sistematska greška.

Prilikom određivanja sadržaja TiO_2 , XRF metoda se pokazala preciznijom i tačnijom u odnosu na određivanje sadržaja aluminijuma i gvožđa. Niske vrijednosti standardnih devijacija potvrđuju taj zaključak. Sadržaj titana koji je dobijen XRF metodom kod svih uzoraka boksita pripremljenih topljenjem ima nešto više vrijednosti u odnosu na sadržaj titana dobijen za iste uzorke standardnom referentnom metodom.

11. Kalibracione krive za određivanje aluminijuma, gvožđa, silicijuma i titana, dobijene XRF metodom u uzorcima pripremljenim topljenjem, imale su bolje korelacione faktore (0,99837004; 0,99926002; 0,99990306; 0,99659028) i niže standardne devijacije (0,10776282; 1,16752688; 0,02455025; 0,63354784).

Dobijeni rezultati su pokazali da se XRF metoda može smatrati preciznom za određivanje sadržaja Fe_2O_3 , SiO_2 i TiO_2 , u uzorcima koji su pripremljeni metodom topljenja. U pogledu preciznosti, ali i tačnosti za određivanje Al_2O_3 , boljom se pokazala standardna metoda. Provjerom tačnosti, zaključeno je da se XRF metoda pokazala tačnom kod određivanja Fe_2O_3 samo za uzorak boksita "Mađarska". Slično, prilikom određivanja SiO_2 , XRF metoda je pokazala tačnost samo kod uzorka boksita "Brazil". Za razliku od ovih rezultata, kod određivanja TiO_2 , XRF metoda je pokazala tačnost kod tri uzorka, dok je kod uzorka boksita "Jajce" ustanovljena sistematska greška.

12. Ovdje se mora istaći da je zanemarena nesigurnost referentnih metoda, prema kojima se ocjenjivala preciznost i tačnost XRF metode. Objektivno gledano, prilikom izvođenja analize standardnim metodama, postoji mnogo više koraka pri kojima se može napraviti subjektivna greška (prilikom homogenizacije, vaganja, topljenja, rastvaranja, pravljenja razblaženja, kompleksiranja, podešavanja pH sredine itd.), dok je prilikom XRF analize mogućnost pravljenja subjektivnih grešaka manja (homogenizacija, vaganje, topljenje ili presovanje).
13. S obzirom na dobijene rezultate, može se reći da je za konačne zaključke o ovoj metodi potrebno povećati broj uzoraka, kao i broj ispitivanih parametara, koristiti više certifikovanih standardnih boksita za izradu kalibracione krive i pripremu topljenih perli pokušati izvesti sa drugačijim odnosom uzorka i fluksa (topitelja).

6. LITERATURA

1. Adler, I. (1966). X-ray emission spectrography in geology. Amsterdam, Elsevier, 258 p.
2. Alp, A. and Aydin, A. O. (2002). The Investigation of Efficient Conditions for Alumina Production from Diasporic Bauxites, *Canadian Metallurgical Quarterly* 41(1), 41-46.
3. de Aquino, T. F., Riella, H. G., & Bernardin, A. M. (2011). Mineralogical and Physical–Chemical Characterization of a Bauxite Ore from Lages, Santa Catarina, Brazil, for Refractory Production. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 32 (3), 137–149.
4. Babatunde, O. A and Dayo-Olabgende, O. (2015). Evaluation of Bauxite from Orin-Ekiti, Ekiti State, South-West Nigeria using Chemical and Spectroscopic Methods of Analysis. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research* 3 (3), 15-19.
5. Balcet, R. (1966). Notes sur les bauxites de la région de Manantenina (sud-est de Madagascar). Madagascar Semaine Géologique Comptes Rendus, p. 121.
6. Bárdossy, G. (1959). The geochemistry of Hungarian bauxites; Parts III and IV: *Acta Geologica* (Academise Scientiarum Hungaricae) 6 (1-2), 1-53.
7. Bárdossy, G. and Nicolas, J. (1973). Proposition pour une terminologie des bauxites. Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxides et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux 9, 99-104.
8. Bárdossy, G., Csanády, A., and Csordás, A. (1978). Scanning electron microscope study of bauxites of different ages and origins. *Clays and Clay Minerals* 26 (4), 245-262.
9. Bárdossy, G. (1979). Growing significance of bauxites: Episodes 2, 22-25.
10. Bárdossy, G. (1980). Automated quantitative phase analysis of bauxites. *American Mineralogist* 65 (1-2), 135-141.
11. Bárdossy, G. (1982). Karst Bauxites. Bauxite deposits in carbonate rocks. Amsterdam: Elsevier, 441 p.
12. Bárdossy, G. (1982). The Growing Significance of Bauxite. Budapest: Elsevier.
13. Bertin, E. P. (1970). Principles and Practise of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York.

14. Bertin, E. P. (1975). Principles and Practise of X-Ray Spectrometric Analysis. Second Edition, Plenum Press, New York.
15. Birks, L.S. (1959). X-Ray Spectrochemical Analysis. Interscience Publishers, N.Y.,137 p.
16. Bohor, B. F., and Lahodny-Šarc, O. (1971). Scanning electron microscope study of white bauxite and allophone. Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxides et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux 7, 1-8.
17. Bracewell, Smith (1962). Bauxite, alumina and aluminium. Great Britain Overseas Geological Surveys, Mineral Resources Division, 235 p.
18. Brown, T.J., Idoine, N., Raycraft, E.R., Shaw, R.A., Hobbs S. F., Everett P., Deady E. A. and Bide T. (2018). World Mineral Production (2012-2016), British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.
19. Bushinskiy, G. I. (1975). Geologiya boksitov (Geology of bauxite) (2d ed.): Moscow, Izdatel'stvo Nedra, 416 p.
20. Caillère, S. and Pobeguín, T. (1961). Sur les minéraux ferrifères des bauxites. Académie des Sciences (Paris) Comptes Rendus 253 (2), 288-290.
21. Carniglia, S.C. (1977). Specialty aluminas-Production and application. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers, annual meeting, Atlanta, release, 39 p.
22. Cesareo R., Gigante G. E., Castellano A., Iwanczyk J. S. (2000). Portable Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R. A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester, 13327-13338.
23. Chen Z.W., Gibson M.W. and Huang H. (2008). High Definition X-Ray Fluorescence : Principles and Techniques. *X-Ray optics and Instrumentation* 2008, Article ID 318171, 10 p.
24. Cissé, I.S., Ge, J. (2010). Determination of Bauxite's phases by the bomb digest method at Kamsar laboratory ISO 9002 (Guinea). *Journal American Science* 6(6), 139-145.
25. Cooper, W. G. G. (1936). The bauxite deposits of the Gold Coast. *Gold Coast Geological Survey Bulletin* 7, 34 p.
26. Coumoulos, G. D. (1984). Processing diasporic bauxites-The Greek case, in Jacob, Leonard, Jr., ed., Bauxite (Bauxite Symposium, Los Angeles, Calif., 1984,

- Proceedings): New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 747-774.
27. Criss, J.W., Birks L.S. (1968). Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Analytical Chemistry* 40 (7), 1080-1086.
28. Davis, C. E. (1973). The mineralogy of Jamaican bauxites, in Proceedings of bauxite symposium II, (Kingston, Jamaica). *Geological Society of Jamaica Journal*, Special Issue 2, 6-20.
29. Davis, C. E. and Hill, V. G. (1974). Occurrence of nordstrandite and its possible significance in Jamaica bauxites. *Comité International pour l'Etude des Bauxites, d'Alumine et d'Aluminium Travaux*, 11, 61-70.
30. Dobra G., Kiselev A., Filipescu L., Alistarh V., Anghelovici N. and Iliev S. (2016). Full Analysis of Sierra Leone Bauxite and Possibilities of Bauxite Residue Filtration. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 9 (5), 643-656.
31. Dodoo-Arhin D., Konadu D. S., Annan E., Buabeng F. P., Yaya A., Agyei-Tuffou B. (2013). Fabrication and Characterisation of Ghanaian Bauxite Red Mud-Clay Composite Bricks for Construction Applications, *American Journal of Materials Science* 3(5), 110-119.
32. Dugain, F. and Tatar, J. (1970). Rapid and quantitative determination of Al₂O₃ and SiO₂ content in bauxites by neutron activation analysis, in Bárdossy, G., ed., Conference on bauxite geology, Budapest, 1969: (Hungary) Földtani Intézet Evkönyve, 54 (3), 375-386.
33. Elsner, D., Jenkins, D. H., Sinha, H.N. (1984). Alumina via Hydrochloric Acid Leaching of High Silica Bauxites - Process Development. *Light Metals* 1984, 411-429.
34. EPA 1996 (1996). SOP#X-MET 920.
35. EPA 1998 (1998). Method 6200. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment.
36. Eyles, V. A. (1952). The composition and origin of the Antrim laterites and bauxites: Northern Ireland Geological Survey Memoir, 90 p.
37. van Essen, M. J., and others (1971). A simple gibbsite analyzer for rapid field determination of the available alumina content in bauxites. *Mineralium Deposita*, 6 (1), 41-48.

38. Feret F., Authier-Martin M., Sajo I. (1997). Quantitative phase Analysis of Bidi-Koum bauxites (Guinea). *Clays and Clay Minerals* 45 (3), 418-427.
39. Fox, G.S. (1932). Bauxite and Aluminous Laterite. Technical Press, London, 19 p.
40. Frederickson, L. D. Jr. (1954). Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy-Application to study of bauxite ores. *Analytical Chemistry* 26 (12), 1883-1885.
41. Frerichs, R. (1950). Cadmium Sulfide X-Ray Detector. *Journal of Applied Physics* 21, 312-317.
42. Freyssinet, P., Butt, C.R.M., Morris, R.C., and Piantone, P. (2005). Ore Forming Process Related to Lateritic Weathering, *Economic Geology* 100th Anniversary Volume, 681-722.
43. Gan, B. K., Taylo, Z., Xu, B., van Riessen, A., Hart, R. D., Wang, X., Smith, P. (2013). Quantitative phase analysis of bauxites and their dissolution product, *International Journal of Mineral Processing*, 123, 64–72.
44. Gazulla, M. F., Gómez, M. P., Barba, A. and Jarque, J. C. (2004). Characterization of ceramic oxide refractories by XRF and XRD, *X-Ray Spectrometry*, 2004 (33), 421–430.
45. Gladkovsky, A. K., and Ushatinsky, I.N. (1964). Genesis and alteration of aluminous minerals in bauxite, in International Committee for Studies of Bauxites, Oxides and Hydroxides of Aluminium, (ICSOBA International Symposium, 1st, Zagreb, 1963, Proceedings): Zagreb, Yugoslavia, Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, 1, 153-170.
46. Glocker R., and Schreiber, H.. (1928) *Annalen der Physik*. 85, p. 1089.
47. Gordon, M., Jr., Tracey, J. I., Jr., and Ellis, M. W. (1958). Geology of the Arkansas bauxite region. U. S. Geological Survey Professional Paper 299, 268 p.
48. Gow, N.N. and Lozej, G.P. (1993). Bauxite. *Geoscience Canada* 20 (1), 9-16.
49. Grubb, P. L. C. (1970). Mineralogy, geochemistry, and genesis of the bauxite deposits on the Gove and Mitchell plateaux, northern Australia. *Mineralium Deposita* 5 (3), 248-272.
50. Grubb, P. L. (1971). Genesis of Weipa Bauxite Deposits. *Mineralium Deposita* 6, 265-274.

51. Grubb, P.L.C. (1973). High-level and low-level bauxitization-A criterion for classification. *Mineral Science and Engineering*, Johannesburg, South Africa, 5 (3), 219-231.
52. Gulfen, G., Gulfen, M. and Aydin, A.O. (2006). Dissolution kinetics of iron from diasporic buxite in hydrochloric acid solution. *Indian journal of Chemical Technology* 13, 386-390.
53. Harder, E. (1952). *Problems in Clay and Laerite Genesis*. New York: Am. Inst.
54. Harder, E. C. and Greig, E. W. (1960). Bauxite, in Gillson, J. L., and others, eds., *Industrial minerals and rocks-Nonmetallics other than fuels* (3d ed.): New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 65-68.
55. Hathaway, J. C., and Schlanger, S. O. (1965). Nordstrandite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) from Guam. *American Mineralogist* 50 (7-8), 1029-1037.
56. Hill, V. G., and Ostojić, S. (1984). The characteristics and classification of bauxites, in Jacob, Leonard, Jr., ed., *Bauxite (Bauxite Symposium, Los Angeles, Calif., 1984, Proceedings)*: New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 31-48.
57. Hose, H. R. (1960). The genesis of bauxites; the ores of aluminium. *International Geological Congress, 21st, Copenhagen, Report 16*, 237-247.
58. Hose, H. R. (1961). The origin of bauxites in British Guiana and Jamaica: *Inter-Guiana Geological Congress, 5th, Georgetown, British Guiana, 1959, Proceedings*, 185-198.
59. *Industrial Minerals* (1974). Bauxite and alumina offer more than aluminium. *Industrial Minerals* 85, 9-23.
60. Injuk, J., van Griekenn, R., Blank, A., Eksperiandova L. and V. Buhrke (2006). Specimen Preparation in Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., eds, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, 411-429.
61. ISO 3534-1(1993). *Statistics-Vocabulary and symbols-Part 1: Probability and general statistical terms*.
62. ISO Guide 99 (1993). *International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)*.
63. ISO/IEC Guide 2 (1996). *Standardization and related activities-General vocabulary*.

64. Janssens K. (2003). Handbook of Spectroscopy. Volume 1. Edited by Günter Gauglitz and Tuan Vo-Dinh, WILEY-VCH Verlag Gmb&Co.KgaA, Weinheim; Section V, Methods 4: Elemental Analysis, 363- 419.
65. Janča, M., Šiler, P., Opravil, T., & Kotrla, J. (2018). Determination accuracy of analysis refractory materials by X-ray fluorescence, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 379, 012034.
66. Jenkins, R. & de Vries, J.L. (1977). An introduction to X-ray powder diffractometry. N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.
67. Jenkins, R. (2000). X-ray Techniques: Overview, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R. A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester, 13269-13268.
68. Jónás, K., and Solymár, K. (1970). Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium-substituted goethites. *Acta Chimica (Academiae Scientiarum Hungaricae)* 66 (4), 383-394.
69. Kaußen F.M., Friedrich B. (2018). Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy* 176, 49–61.
70. Keller, W. D. (1964). The origin of high-alumina clay minerals-A review, in Bradley, W. F., ed., Clays and clay minerals. National Conference on Clays and Clay Minerals, 12th, Atlanta, Ga., 1963, Proceedings: New York, Macmillan Company, 129-151.
71. van Kersen, J. F. (1956). Bauxite deposits in Suriname and Demerara (British Guiana). *Leidse Geologische Mededelingen* 21 (1), 247-375.
72. Khorosheva, D. P. (1969). Bayerite, boehmite, diaspore, and corundum in the bauxites of the middle Dnieper region. *Lithology and Mineral Resources* 2, 171-178.
73. Knechtel, M. M. (1963). Bauxitization of terra rossa in the southern Appalachian region. *U. S. Geological Survey Professional Paper* 475-C, 151-155.
74. Kogel, J. E., & Nikhil, R. C. (2006). Bauxite. In J. E. Kogel, Industrial Minerals and Rocks: Commodities, markets and Uses, New York: Elsevier, 225-269.
75. Konta, J. (1973). Remarks to the proposition on bauxite terminology. Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxides et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux 9, 109-110.
76. Kumar, G.S. (1977). Monograph on bauxite. *Indian Bureau of Mines Mineral Facts and Problems* 5, 465 p.; Supplement, 8 p., p. 17-18.

77. Kuzemkina, E. N. (1960). Sostav i osobnosti stroeniya bobovin mezozoiskikh boksitov Kustanaiskoi oblasti (Composition and structural features of pisolites from Mesozoic bauxites of the Kustanai region). *Geologiya Rudnykh Mestorozhdeniy* 2 (3) 96-107.
78. Krishna, A.K., Khanna, T.C., Mohan, K. R. (2016). Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 122, 165-171.
79. Laine-Ylijoki, J., Rustad, I., Syrjä, J.-J. and Wahlström, M. (2004). Suitability of XRF-methods on on-site testing of waste materials, Espoo Nordtest, NT Techn Report 545, NT Project No.1586-02, 44 p.
80. Lajoinie, J. P., and Bonifas, M. (1962). Les dolérites du Konkouré et leur altération latéritique (Guinée, Afrique occidentale):(France) *Bureau de Recherches Géologiques et Minières Bulletin* 1961, 2, 1-34.
81. Liu, X-M. , Rudnick, L. R., McDonough, F. W., Cummings, L. M. (2013). Influence of chemical weathering on the composition of the continental crust: Insights from Li and Nd isotopes in bauxite profiles developed on Columbia River Basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 115, 73–91.
82. Liu, R-X., Poon, C-S. (2016). Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. *Journal of Cleaner Production* 112, 384-391.
83. Longoni A., Fiorini, C. (2006). X-Ray Detectors and Signal Processing. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, edited by Beckhof B., Kanngießner B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg., 203-259.
84. Loughnan, F. C., and Baylis, P. (1961). The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland. *American Mineralogist* 46, 209-217.
85. Lyew-Ayee, P. (1986). A Case for the Volcanic Origin of Jamaican Bauxites. *Journal of Geological Society of Jamaica*, 9-39.
86. Maciejewski, M., Richarz, W.H. (1985). *Chimia* 39 (2-3), 68.
87. Mackenzie, R. C., ed. (1957). The differential thermal investigation of clays. London, Mineralogical Society, Clay Minerals Group, 456 p.
88. Madourie, M. (2013). A Comparative Analysis between Portuguese and Jamaican Bauxite Rocks: Their Geo-Economic Potential for the Aluminum Industry. *Dissertação*

- apresentada para obter o Título de Mestre em Geologia Mestrado em Geomateriais e Recursos Geológicos; Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento Do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto.
89. Marić, L. (1968). Nordstrandit i gipsit (hidrargilit) u terra rossi karsta Dinarida. *Geološki Vjesnik* 21, 281-291.
90. Marino, S.,L. (2012). The Flotation of marginal gibbsitic bauxite ores from Paragominas-Brazil. Master Thesis, Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah.
91. Memić, M. (2012). Spektrometrijske metode analize (odabrana poglavlja), Prirodno-matematički fakultet, Sarajevo, BiH.
92. Meyer, F.M. (2004). *Availability of Bauxite Reserves*, Natural Resources Research, 13 (3), 161-172.
93. Milić, M. (2005). Osnovi mineralogije i petrografije, Šumarski fakultet, Banja Luka, BiH.
94. Newsome, J. W. and others (1960). Alumina properties (2d rev.): Alcos Research Laboratory Technical Paper 10, 88 p.
95. Normandeu G., Ueno D. (2002). Quantitative Determination of Platinum by XRF Techniques, Platinum Manufacturing Process, Platinum Day Symposium, Volume IX N5, Platinum Guild International USA.
96. Novak, C., Pokol, G., Izvelev, V., and Gal, T. (1990). Studies on the reactions of aluminium oxides and hydroxides. *Journal of Thermal Analysis* 36 (5), 1895–1909.
97. Novikov, V. M., and others (1975). O ryadakh prevrashcheniya mineralov v boksitovykh korakh vyvetrivaniya yuzhnogo Urala (Transformation of minerals in the bauxite weathering crusts of the southern Urals), in Bushinskiy, G. I., ed., Problemy genezisa boksitov (Problems of bauxite genesis), Moscow, Izdatel'stvo Nauka, 257-266.
98. Numluk, P., and Chaisena, A. (2012). Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina from Lampang Clay. *E-Journal of Chemistry* 9 (3), 1364-1372.
99. van Norstrand, R. A., Hettinger, W. P., Jr., and Keith, C. D., (1956). A new alumina trihydrate. *Nature* 177 (4511), 713-714.
100. Operta, M. (2009). Mineralogija. Fakultet za metalurgiju i minerale, Zenica, BiH.

101. Ostojić G., (2013). Karakterizacija boksita različitog kvaliteta sa aspekta primjene u proizvodnji glinice. Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci.
102. de Oliveira, F. S., Varajão, A. F. D. C., Varajão, C. A. C., Boulangé, B., Soares, C. C. V. (2013). Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the facies from the bauxite deposit of Barro Alto, Central Brazil. *Catena* 105, 29–39.
103. Palache, C., Berman, H., and Frondel, C. (1944). Elements, sulphides, sulfosalts, oxides, v. 1 of The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana (7th ed.): New York, John Wiley & Sons, 834 p.
104. Parker, C. J., Hathaway, J. C., and Blackmon, P.D. (1956). Some curves from a portable differential thermal analysis unit. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1021-G, 237-251.
105. Patterson, S. H., Kurtz, H., & Olson, J. A. (1986). World Bauxite Resources. Washington DC. United States Geological Society.
106. Pollard, E. R., and Barron, C. N. (1955). The bauxite resources of British Guiana and their development (a revision of a compilation by D. W. Bishop). *British Guiana Geological Survey Bulletin* 26, 123 p.
107. Potts, P. (1995). Energy-dispersive X-ray Fluorescence, in Encyclopedia of Analytical Science, ed. A. Townshend, Academic Press, London, 9, 5622-5633.
108. Qing, S., XinLei, Z., Yan, Z., WenBao, J., YongSheng, L., DaQian, H., & ShengNan, C. (2016). Development of an online X-ray fluorescence analysis system for heavy metals measurement in cement raw meal. *Spectroscopy Letters*, 49 (3), 188–193.
109. Ramdhani, E. P., Wahyuni, T., Ni'mah, Y. L., Suprpto, and Prasetyoko, D. (2018). Extraction of Alumina from Red Mud for Synthesis of Mesoporous Alumina by Adding CTABr as Mesoporous Directing Agent. *Indonesian Journal of Chemistry* 18 (2), 337–343.
110. Remizov, V. I. (1966). Elektronmikroskopicheskoye izucheniye morfologii mineralov boksitov (An electron-microscope study of the morphology of bauxite minerals). *Mineralogicheskij Sbornik* 20 (1), 22-26.
111. Revenko, A. G. (2002). X-ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments. *X-Ray Spectrometry*, 2002 (31), 264–273.

112. Rooksby, H. P. (1961). Oxides and Hydroxides of aluminium and iron, in Brown, George, ed., *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals* (2d ed.): London, Mineralogical Society, Clay Minerals Group, 354-392.
113. Rose, H. J., Adler, I., and Flanagan, F. J. (1963). X-ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Applied Spectroscopy* 17 (4), 81-85.
114. Rouessac, F. and Rouessac, A. (2007). *Chemical analysis: modern instrumentation and methods and techniques*, 2nd ed., Chichester: John Wiley & Sons, 263-285.
115. Sabiston, G. H. (1975). Mineralogical applications in characterizing new raw materials and intermediate products of the aluminium industry, in *Proceedings of bauxite symposium III*, Kingston, Jamaica, 1975. *Geological Society of Jamaica Journal*, Special Issue 3, 44-56.
116. Schellman, Werner (1974). Kriterien für die Bildung, Prospektion und Bewertung lateritischer Silikatbauxite (Criteria for the genesis of, exploration for and evaluation of lateritic silicate bauxite). *Geologisches Jahrbuch*, Reihe D, 7, 3-17.
117. Schellman, Werner (1975). Formation of and prospecting for tropical bauxite above silicate rocks. *Mining Magazine* 133 (1), 33-39.
118. Schmeling, M., van Grieken, E. R. (2002). *Handbook of X-ray Spectroscopy*, Second Edition, edited by René E. Van Grieken and Andrzej A. Markowich, Marcel Dekker, New York, Sample Preparation for X-ray Fluorescence, 933-970.
119. Sherman, J. (1955): The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta* 7 (1955–1956), 283-306.
120. Shiraiwa, T., Fujino, N. (1966). Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis. *Japanese Journal of Applied Physics* 5 (10), 886-899.
121. Sieber, J. R. (2002). Matrix-independent methods for certification of standard reference materials, International Centre for Diffraction Data. *Advances in X-ray Analysis* 45, 493-504.
122. Silva, A.N.G.F., Santos, D. R., Sampaio, A. J., Garrido, M.S.F., and Medeiros E. M. (2010). Study on ore dressing and characterization of different granulometric fractions that compound bauxite from Pará/Brazil. *Light Metals* 2010, 69-74.
123. Sitko, R., Zawisza, B., Jurczyk, J., Buhl, F., and Zielonka, U. (2004). Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-

- Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Polish Journal of Environmental Studies* 13 (1), 91-96.
124. Skoog, D. A., Leary, J.,J., (1992). Principles of Instrumental Analysis, 4. painos, Saunders College Publishing, Orlando.
125. Solymár, K., and Jónás, K. (1974). Characterization of the digestibility of bauxites by means of infrared spectrophotometry: Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxydes et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux, 12, 33-36.
126. Solymár, K., Bárdossy, G., and Jónás, K. (1975). Chromium-containing boehmite and aluminium-containing chromium mineral in a bauxite sample from Severnoonezhsk: Budapest, femipari Kutato Intézet, 155-160. (Reprint with cover titlee "Mineralogical and technological evaluation of bauxites").
127. Strahl, E. O. (1971). The mineralogy of Jamaican bauxite and its effect on Bayer process technology, in Proceedings of bauxite/alumina symposium (1st, Kingston, Jamaica), 1971. *Journal of Geological Society of Jamaica*, Special Issue, 62-69.
128. Strahl, E. O. (1977). An automated X-ray spectrometric and diffraction analytical system as an efficient tool for bauxite exploration. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers, Preprint 77-H-399, 22 p.
129. Tertian, R. (1966). Etude d'un échantillon de bauxite blanche receuelli á Vonji Do (Montenegro). Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxides et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux, 3, 31-40.
130. Tertian, R., Fagot, C. and Jamey, M. (1964). Analyse quantitative précise des bauxites par la spectromé trie de fluorescence X (Precise quantitative analysis of bauxites by X-ray Fluorescence spectrometry) in International Committee for Studies of Bauxites, Oxides and Hydroxides of Aluminium, (ICSOBA International Symposium, 1st, Zagreb, 1963, Proceedings): Zagreb, Yugoslavia, *Académie Yougoslave des Sciences et des Arts* 2, 7-23.
131. Tyopine, A.A., Wangum, A.J. and Idoko, E.A. (2015). Impact of Different Grinding Aids on Standard Deviation in X-Ray Fluorescence Analysis of Cement Raw Meal. *American Journal of Analytical Chemistry*, 6, 492-494.
132. Todorović M., Đurđević P., Antonijević V. (1997). Optičke metode instrumentalne analize, Hemijski fakultet, Beograd, Srbija.

133. U.S. Geological Survey (2018). Mineral commodity summaries 2018, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 200 p.
134. Valetton, I. (1972). Bauxites. Developments in Soil Science 1. Elsevier, Amsterdam, 226 p.
135. Vračar R., Živković Ž. (1993). Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd.
136. Wada, K., and others (1972). Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Maui, Hawaii. *Clays and Clay Minerals* 20 (6), 375-380.
137. Wall, J. R. D, and others (1962). Nordstrandite in soil from West Sarawak, Borneo. *Nature* 196 (4851), 264-265.
138. de Weisse, J. G. (1967). Sur la presence de nickel dans un gisement de bauxite près de Mégare (The presence of nickel in the bauxite deposits of Megare). *Mineralium Deposits* 2 (4), 349-356.
139. de Weisse, J. G., Mannweiler, U., and Rybach, L. (1978): Rapid laboratory analysis by neutron activation-Experience in bauxite exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 9 (1), 93-102.
140. White, J. L. (1974). Evaluation of bauxites by infrared techniques. Comité International pour l'Etude des Bauxites, des Oxides et des Hydroxydes d'Aluminium Travaux 12, 25-31.
141. Wei, X., Ji, H., Li, D., Zhang, F., and Wang, S. (2013). Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in western Guangxi, southern China. *Journal of Geochemical Exploration* 133, 68–87.
142. Yamada, Y. (2014). Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. *Rigaku Journal* 30, 26-29.
143. Zans, V. A. (1961). Classification and genetic types of bauxite deposits. Inter-Guiana Geological Conference, 5th, Georgetown, British Guiana, 1959, Proceedings, 205-211.
144. Zhao Aichun, Zhang Ting-an, Lv Guozhi and Wenyan Tian (2016). Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsite Bauxite by Hydrochloric Acid. *Advances in Materials Science and Engineering* 2016, 6 p.

145. Živanović, V. (2011). XRF Analysis of Mineralogical matrix effects and Differences between pulverized and fused Ferromanganese slag. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 17 (2), 231-237.

BIOGRAFIJA

Dragana Blagojević je rođena 18.09.1974.godine u Drvaru. U Bosanskom Grahovu je završila osnovnu i srednju školu (mašinski tehničar).

Tehnološki fakultet u Banjoj Luci, odsjek biotehnoško-prehrambeni upisala je 1992. godine. U toku studiranja, bila je dobitnik „Zlatne značke" i „Zlatne plakete", nagrada koje se dodjeljuju za odličan uspjeh tokom studiranja. Studije je završila sa prosječnom ocjenom 8,7, a diplomski rad odbranila 28.01.2000. godine i time stekla zvanje diplomirani inženjer prehrambene tehnologije.

Školske 2001/2002 upisala je postdiplomske (magistarske) studije na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, koje je završila sa prosječnom ocjenom 9,6. Odbranom magistarskog rada 03.09.2007. godine, pod nazivom „Promjena kvaliteta mineralnih voda Guber-Srebrenica pod različitim uslovima ambalažiranja i skladištenja", stekla je zvanje magistar hemijskih nauka iz oblasti opšte i primijenjene hemije.

U zvanje asistenta na Prirodno-matematičkom fakultetu u Banjoj Luci izabrana je 25.10.2001. godine, na predmet Analitička hemija (Analitička hemija I i Analitička hemija II), a 06.03.2008. godine u zvanje višeg asistenta za oblast Analitička hemija. U zvanje višeg asistenta za užu naučnu oblast Analitička hemija, ponovo je izabrana 24.12.2015. godine (reizbor). Osim na predmetima Analitička hemija 1 i Analitička hemija 2, izvodi i vježbe na predmetu Uzorkovanje i priprema uzoraka za hemijsku analizu.

Objavila je 17 naučnih i 2 stručna rada, a u svojstvu saradnika je učestvovala i u nekoliko naučno-istraživačkih projekata.

Služi se engleskim jezikom.

Udata je i majka jednog djeteta.

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ФАКУЛТЕТ: ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ



РЕПУБЛИКА БОРСКА
УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
19-804/19
08.04.2019.

ИЗВЈЕШТАЈ

о оцјени урађене докторске дисертације

І ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

Наставно-научно вијеће Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци на 209. редовној сједници одржаној 13.02.2019. године, донијело је Одлуку број 19/3.308/19 којом је именovalo Комисију за преглед, оцјену и одбрану урађене докторске дисертације под називом „**Карактеризација различитих типова боксита рендгенском флуоресцентном спектрометријом**”, кандидата мр Драгане Благојевић у сљедећем саставу:

1. Др Звјездана Сандић, доцент, Природно-математички факултет, Универзитет у Бањој Луци, ужа научна област: Неорганска хемија, предсједник;
2. Др Драгица Лазић, редовни професор, Технолошки факултет, Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, Ужа научна област: Неорганске хемијске технологије, ментор, члан;
3. Др Драган Манојловић, редовни професор, Хемијски факултет, Универзитет у Београду, ужа научна област: Аналитичка хемија, члан;
4. Др Зоран Обреновић, ванредни професор, Технолошки факултет, Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, ужа научна област: Аналитичка хемија, члан;
5. Др Драгана Кешељ, доцент, Технолошки факултет, Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, Ужа научна област: Хемијске технологије, члан.

- 1) Навести датум и орган који је именовао комисију;
- 2) Навести састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, научно-наставног звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање и назива универзитета/факултета/института на којем је члан комисије запослен.

ІІ ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

- 1) Драгана (Драгољуб) Благојевић;
- 2) 18.09.1974., Дрвар, Босна и Херцеговина;
- 3) Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет, Општа и примијењена хемија, магистар хемијских наука из области опште и примијењене хемије;
- 4) Технолошки факултет, „Промјена квалитета минералних вода Губер-Сребреница под различитим условима амбалажирања и складиштења”, Природне науке/Хемијске науке, 03.09.2007.;

- 5) Природне науке/Хемијске науке;
6) 2014. године, Студијски програм хемија, Природно-математички факултет;

- 1) Име, име једног родитеља, презиме;
2) Датум рођења, општина, држава;
3) Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно последиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање;
4) Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада;
5) Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера;
6) Година уписа на докторске студије и назив студијског програма.

III УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

- 1) „Карактеризација различитих типова боксита рендгенском флуоресцентном спектрометријом”;
2) 16.07.2014., Одлука Сената Универзитета у Бањој Луци број 02/04-3.2369-46/14
3) Докторска дисертација је урађена у складу са Правилником о садржају, изгледу и дигиталном репозиторијуму докторских дисертација на Универзитету у Бањој Луци. Обухвата сљедећа поглавља:
1. Увод, странице 1-2;
 2. Теоријски дио, странице 3-91;
 3. Материјал и методе рада, странице 92-107;
 4. Резултати и дискусија, странице 108-209;
 5. Закључак, странице 210-214;
 6. Литература, странице 215-227.

Поглавље „Увод“ написано је на 1. и 2. страници дисертације.

Поглавље „Теоријски дио“ је написано од 3. до 91. странице. У оквиру овог поглавља, од 3. до 59. странице дато је објашњење основних принципа и законитости на којима се заснива рендгенска флуоресцентна спектрометрија, опис различитих типова инструмената за мјерење и њихових дијелова, начин рада, технике припреме узорака, као и предности и недостаци методе. Од 59. до 67. странице, дати су основни статистички појмови и дефиниције те начини провјере нестандардних метода. Теоријски дио о бокситима обухвата странице 68. до 85. Овдје су дате дефиниције боксита, поријекло, минералшке и физичке карактеристике, класификација депозита боксита, дати су подаци о производњи боксита и глинице у свијету, описана је употреба, начини прераде боксита и начин производње глинице. На страницама 86. до 91. је дио који се односи на истраживања о примјени XRF методе.

Поглавље „Материјал и методе рада“ је написано од 92. до 107. странице. Наведени су типови боксита, који су кориштени за анализу и описане су методе рада. Објашњени су начини припреме узорака за хемијску анализу стандардним методама, дат је приказ кориштених инструмената, као и принципи њиховог рада. Описан је начин и принцип одређивања сваког од испитиваних параметара. Објашњено је на који начин се припремају узорци за анализу рендгенском флуоресцентном спектрометријом и дати су услови под којима је извршено мјерење узорака на WDXRF спектрометру.

Поглавље „Резултати и дискусија“ је написано од 108. до 209. странице и у њему су представљени резултати свих анализа боксита. Дата је минералшка карактеризација боксита, као и резултати хемијских анализа боксита добијених

стандардним методама. Након тога, приказани су резултати добијени XRF методом, за узорке припремљене пресовањем, а затим и за узорке припремљене топљењем. Статистички обрађени резултати су праћени одговарајућом дискусијом.

Поглавље „Закључак“ написано је од 210. до 214. странице и приказује основне закључке до којих се дошло током истраживања.

Поглавље „Литература“ написано је од 215. до 227. странице и обухвата 145 навода цитиране литературе.

- 4) Докторска дисертација је написана латиничним писмом на 227 страница нумерисаног текста, А4 формата. Садржи 103 табеле, 49 слика и 145 литературних навода. Дисертација обухвата 6 поглавља: Увод, Теоријски дио, Материјал и методе рада, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.

1) Наслов докторске дисертације;

2) Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације

3) Садржај докторске дисертације са страничењем;

4) Истаћи основне податке о докторској дисертацији: обим, број табела, слика, шема, графикона, број цитиране литературе и навести поглавља.

IV УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

- 1) Боксит се као основна сировина користи за добијање глинице из које се затим, електолитичким поступком издваја алуминијум. Поред минерала алуминијума, основне компоненте боксита чине минерали: гвожђа, силицијума, титана, калцијума и магнезијума. То је главна руда за производњу алуминијума, неметалних производа и за неметалуршку примјену алуминијума, као ватросталног и абразивног материјала.

Квалитет боксита са аспекта коришћења у производњи глинице, одређује се садржајем Al_2O_3 и SiO_2 и дефинише се тзв. силицијумовим модулом, који представља процентуални однос Al_2O_3 и SiO_2 у бокситу. Сматра се да је прерада бокситне руде исплатива, ако боксит не садржи мање од 45-50 % Al_2O_3 , не више од 20 % Fe_2O_3 и 3-5 % комбинованог силицијум-диоксида.

Хемијски састав боксита се обично исказује садржајем Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , уз губитак жарењем на $1075^\circ C$. За комплетну карактеризацију боксита потребно је комбиновати неколико метода испитивања.

С обзиром на претходно наведено, јасно је да је одређивање хемијског и минералогског састава боксита, од изузетне важности за одређивање квалитета боксита и начина њихове даље прераде.

Код одређивања појединих компоненти у узорцима боксита стандардним методама (гравиметрија, волуметрија, спектрофотометрија, потенциометрија и атомска апсорпциона спектрофотометрија), поступак припреме узорка је доста компликован, а сама анализа је дуготрајна. Постоји велика могућност за грешке у експерименталном одређивању, које могу бити систематске, случајне и грубе. Узимајући у обзир дужину хемијских анализа, постоји много мјеста гдје се могу јавити наведене грешке.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је карактеризација различитих типова боксита новом, нестандардном методом (рендгенска флуоресцентна спектрометрија) те утицај различитих начина припреме узорка на резултате

испитивања.

Циљ истраживања је био испитивање прецизности и тачности нове методе приликом одређивања основних параметара у узорцима различитих типова боксита, који су припремани на различите начине.

У складу са постављеним циљом истраживања, постављена је и хипотеза према којој би се нова, нестандартна метода показала као тачна и прецизна.

- 2) Рендгенска флуоресценција се, у почетку, највише користила у тешкој индустрији (индустрија гвожђа и челика, цемента, керамике и стаклених производа). Напредак у детекцији фотона високе енергије је побољшао прецизност у анализи тешких елемената, који се могу добити из њихових К-линија, а не из L-спектралних линија, које се налазе у подручју спектра гдје су нивои утицаја позадине превисоки.

Данас је примјена ове технике веома широка, било при истраживању и развоју или при контроли квалитета у производњи. Користи се у индустријама папира, полупроводника, петрохемикалија, у геолошким, токсиколошким и испитивањима околине (прашина, загађење), отпада (тешки елементи, као што су As, Cr, Cd или Pb), за анализу ултра лаких елемената (азот), боја и зидних облога у кући (утврђивање концентрације олова) па чак и за истраживања свемира (Rouessac, 2007).

Без обзира да ли се ради о XRF или некој другој спектроскопској техници, припрема узорака је од одлучујуће важности за добијање репродуктивних и тачних анализа. Испитиване су минералшке разлике у матрици као и квантитативно одређивање главних елемената шљаке (Al, Ca, Mg, Si, Mn и K у облику својих оксида) добијене након процеса топљења фероманганове легуре. Узорци шљаке припремљени мљењем и пресовањем шљаке у таблете, као и топљењем-фузијом са литијум-боратом (флукс), одређивани рендгенском флуоресценцијом, показали су значајне разлике у микроструктури и микрохетерогености, који су се одражавали на резултате мјерења видљивих у калибрационим кривама, иако у коначном резултату анализе, израженом кроз процентни састав, није било значајне разлике. За провјеру тачности XRF калибрационих резултата, коришћене су друге аналитичке технике као што су ICP-OES те гравиметријске и титриметријске методе (Živanović, 2011).

XRF метода је нашла примјену и у виду преносних XRF уређаја за теренску анализу. Оцјењивана је употреба оваквог уређаја (FPXRF) у анализи типичних отпадних материјала. Резултати су јасно показали да је FPXRF погодан за потврду основних неорганских отпадних материјала, а посебно за отпадне материјале који садрже Cr, Cu, Ni, Pb и Zn, будући да су ови елементи кључни параметри и редовно требају бити контролисани у отпаду (Laine-Ylijoki и сар., 2004).

Испитивано је понашање глинених композита-црвеног муља из боксита Гане у смислу њихове примјене у индустрији грађевинске керамичке цигле, као средство за рециклажу отпада боксита. Почетни сирови узорци су карактерисани дифракцијом X-зрака (XRD), флуоресцентном спектроскопијом X-зрака (XRF), Фуриеровом трансформационом инфрацрвеном спектроскопијом (FTIR) и термогравиметријском анализом (Tg-DTA). Узорци су сушени на 100 °C и жарени на 1000 °C да се утврди губитак жарењем. 1g узорка је мијешано са 6g литијум

тетрабората ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и фузионисано (стопљено) на $1050\text{ }^\circ\text{C}$ да се направе стабилна стопљена стаклена зрна. За анализу елемената у траговима, узорак је измјешан са везивом PVA и пресован у пелете под притиском од 10 t (Dodoo-Arhin и сар., 2013).

У раду гдје су анализирани материјални извори и вршено геохемијско истраживање два типа депозита боксита и земљиште terra rossa, узорци су уситњени на млину и извршена им је хемијска анализа. Садржај главних елемената је одређиван помоћу XRF. За анализу је кориштен XRF спектрометар Philips PW2404, према GB/T14506.28–93 хемијским аналитичким процедурама за силикатне стијене. Концентрација елемената у траговима и ријетких елемената земље је одређивана употребом XR-ICP-MS, према DZ/T0223-2001 ICP-MS процедури, при температури од $20\text{ }^\circ\text{C}$ и влажности од 30 % (Wei и сар., 2013).

Приликом испитивања хемијског атмосферског утицаја на састав боксита (Columbian River), главни и елементи у траговима анализирани су помоћу XRF. Репродуктивност се оцјењивала вишеструком анализом препарата истог узорка, а тачност анализом познатих геохемијских стандарда стијена под истим аналитичким условима као и код узорака. Прецизност за већину главних и елемената у траговима је била већа од 10% (2σ), осим за Na_2O и K_2O , као и за елементе у траговима који имају ниске концентрације ($<10\text{ ppm}$). На основу поновљених анализа BXVO-2 ($n = 10$) прецизност за већину главних елемената је била већа од 2% (2σ), осим за K_2O ($2\sigma = 2,7\%$), тачност за микроелементе је углавном била већа од 10% (2σ), осим за оне при нижим концентрацијама ($<10\text{ ppm}$), попут U, Th и Pb (Liu и сар., 2013).

Брз развој глобалне индустрије глинице довео је до значајног повећања у производњи глинице и преради глинице из небокситних извора. Локална глина је самљевена, активирана калцинацијом и третирана са сумпорном киселином у циљу издвајања алуминијума. Хемијски састав узорака глине је одређиван примјеном XRF анализе (Numluk и Chaisena, 2012).

Елементарни хемијски састав узорака из Парагоминаса (Бразил), одређиван је помоћу технике флуоресцентних X-зрака. Припрема узорка је вршена топљењем, због елиминисања ефекта величине честица, оријентације и минералогije. Оригинални узорци су дробљењи, а затим подијељени на девет фракција величина честица. Поступак фузије се састојао од загријавања смјесе узорка и флукса на температури око $1100\text{ }^\circ\text{C}$, омогућавајући флуксу да се топи и узорку да се раствори. Као финални производ након хлађења је добијен монофазни стаклени диск. За 1g узорка који се анализирао, користило се 0,8 g литијум-тетрабората и 0,2 g литијум-метабората (Marino, 2012).

XRF спектрометрија се показала као добра техника за анализу оксида керамичких ватросталних материјала, као много бржа и репродуктивнија од традиционалних метода. Узорци су припремани топљењем са смјесом литијум тетрабората и метабората (50:50) у односу 1:10, осим код узорака са хромом, гдје су припремани у односу 1:50. Овај однос је одређиван посебно, за сваки тип ватросталног материјала (Gazulla, 2004).

У студији испитивања ефикасности различитих хидрометалуршких процеса алкалне екстракције алуминијума из резидуа боксита (црвени муљ), квантитативне анализе чврстих материјала су вршене са WDXRF уређајем (Kaufen и Friedrich, 2018).

Приликом испитивања потенцијалне употребе црвеног муља као пуцоланског материјала за замјену пепела у самозбијајућем бетону, испитиване су физичке и хемијске особине црвеног муља, укључујући садржај оксида и минерала су проучавани помоћу XRD и XRF техника (Liu и Poon, 2016).

У циљу испитивања еволуције бокситног масива, вршене су петролошке студије помоћу XRD, XRF и оптичке микроскопије (de Oliveira и сар., 2013).

Приликом квантитативне фазне анализе узорака боксита из различитих геолошких региона, за одређивање елементарног састава и нивоа нечистоћа, кориштена је рендгенска флуоресцентна анализа. Узорци су припремани топљењем 0,3 g прашкастог узорка помијешаног са 6 g 12-22 литијум метабората/тетрабората на приближно 1050°C. Добијени стаклени дискови су анализирани помоћу WDXRF PANalytical PW 2404 4 kW уређаја. Елементи су одређивани као оксиди. Губитак жарењем (LOI) је одређиван на 1000°C, мјерењем губитка масе осушеног узорка (100°C) помоћу LECO TGA 601. Анализа елементарног састава помоћу XRF је показала блиско слагање са подацима добијеним помоћу XRD анализе и омогућила је процјену састава некрystalне компоненте у узорцима боксита (Gan и сар., 2013).

У циљу процјене здравственог ризика и контролисања извора загађења узрокованог сировим цементним брашном, развијен је онлајн рендгенски флуоресцентни анализатор за мјерење тешких метала. Директно изнад транспортне траке мјерени су Pb, Cr, Ti, Fe, Ca и S. Поређењем прецизности и тачности онлајн XRF анализатора у поређењу са ICP-MS и CHNS/O, показано је да се висока прецизност и тачност може добити за Fe, Ti, Ca и S, али нижа за Pb и Cr (Qing и сар., 2016).

Приликом комплетне анализе боксита Sierra Leone, за утврђивање минералског и хемијског састава кориштена је комбинација метода XRD, ICP и XRF. Будући да XRD даје податке за чврсте кристалне фазе у узорку, али не и за аморфне, за стварање комплетне слике о саставу узорка, потребно је користити комбинацију ових метода (Dobra и сар., 2016).

Комбинација хемијских метода анализе и XRF методе је кориштена и код процјене квалитета боксита из Ogin-Ekiti (југозападна Нигерија). Обје методе су показале блиске вриједности свих параметара, у свим узорцима (Babatunde и Dayo-Olabgende, 2015).

У току минералшке и физичко-хемијске карактеризације бокситне руде из Santa Katarine (Бразил) у сврху њене употребе за производњу ватросталних материјала, узорцима су утврђиване хемијске, минералшке, термалне и микроструктурне особине. Кориштене су различите методе анализе: XRF, XRD, DTA и SEM (de Aquino и сар., 2011).

XRF има широку примјену у цементној индустрији за контролу квалитета материјала. Позната је као тачна и прецизна метода, али минералшке варијације међу узорцима и величина честица утичу на мале варијације у саставу, репродуктивност и тачност XRF анализе. Да би се осигурала униформност у величини честица, кориштена су различита помоћна средства за мљевање и извршена је компаративна анализа узорака. Узорци сировог цементног брашна су мијешани са различитим помоћним средствима као што су графит, аспирин и литијумборат, затим су пресовани и подвргнути XRF анализи. Циљ је био да се утврди које средство за мљевање би произвело најмању стандардну девијацију.

Показано је да се најбољи резултати, односно најнижа стандардна девијација добије када се користи смјеса графита са литијум боратом, која минимализује расипање рефлектованих зрака на површини пелета (Tuorine и сар., 2015).

Приликом проналажења правог начина за анализу ватросталних материјала XRF методом узорци су припремани различито и мјерени су под различитим условима. Припремљени су узорци у праху, тако да су најприје самљевени, а затим сипани у капсуле за мјерење на XRF апарату. Други дио узорака је припремљен топљењем са смјесом литијум-метабората са литијум-тетраборатом у односу 3:1. Мијешано је 5g ове смјесе са 0,5 g узорка у праху. Обје врсте узорака су снимане на EDXRF уређају под вакуумом и под ваздухом. За калибрацију су кориштени стандардни референтни узорци ватросталних материјала. Тачнији резултати су добијени мјерењем под вакуумом, код обје врсте узорака (Janča и сар., 2018).

У процесу производње глинице из боксита производи се и пуно црвеног муља. Проведено је истраживање у циљу екстракције алуминијума из црвеног муља, методом испирања са хлоридном киселином, уз редукцију хематита и процес десиликатизације. Методом XRF одређиван је састав црвеног муља у свим фазама процеса (Ramdhani и сар., 2018).

Од укупно 145 литературних навода, употријебљених за писање дисертације, овдје су наведени само они, који су кориштени за приказ досадашњих истраживања:

1. de Aquino, T. F., Riella, H. G., & Bernardin, A. M. (2011). Mineralogical and Physical-Chemical Characterization of a Bauxite Ore from Lages, Santa Catarina, Brazil, for Refractory Production. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 32 (3), 137–149.
2. Babatunde, O. A and Dayo-Olabgende, O. (2015). Evaluation of Bauxite from Orin-Ekiti, Ekiti State, South-West Nigeria using Chemical and Spectroscopic Methods of Analysis. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research* 3 (3), 15-19.
3. Dobra G., Kiselev A., Filipescu L., Alistarh V., Anghelovici N. and Iliev S. (2016). Full Analysis of Sierra Leone Bauxite and Possibilities of Bauxite Residue Filtration. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 9 (5), 643-656.
4. Dodoo-Arhin D., Konadu D. S., Annan E., Buabeng F. P., Yaya A., Agyei-Tuffou B. (2013). Fabrication and Characterisation of Ghanaian Bauxite Red Mud-Clay Composite Bricks for Construction Applications, *American Journal of Materials Science* 3(5), 110-119.
5. Gan, B. K., Taylor, Z., Xu, B., van Riessen, A., Hart, R. D., Wang, X., Smith, P. (2013). Quantitative phase analysis of bauxites and their dissolution product, *International Journal of Mineral Processing*, 123, 64–72.
6. Gazulla, M. F., Gómez, M. P., Barba, A. and Jarque, J. C. (2004). Characterization of ceramic oxide refractories by XRF and XRD, *X-Ray Spectrometry*, 2004 (33), 421–430.
7. Janča, M., Šiler, P., Opravil, T., & Kotrla, J. (2018). Determination accuracy of analysis refractory materials by X-ray fluorescence, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 379, 012034.
8. Kaußen F.M., Friedrich B. (2018). Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy* 176, 49–61.
9. Laine-Ylijoki, J., Rustad, I., Syrjä, J.-J. and Wahlström, M. (2004). Suitability of XRF-methods on on-site testing of waste materials, Espoo Nordtest, NT Techn Report 545, NT

Project No.1586-02, 44 p.

10. Liu, R-X., Poon, C-S. (2016). Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete. *Journal of Cleaner Production* 112, 384-391.
11. Liu, X-M. , Rudnick L. R., McDonough, F. W., Cummings, L. M. (2013). Influence of chemical weathering on the composition of the continental crust: Insights from Li and Nd isotopes in bauxite profiles developed on Columbia River Basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 115, 73–91.
12. Marino, S. L. (2012). The Flotation of marginal gibbsitic bauxite ores from Paragominas-Brazil. Master Thesis, Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah.
13. Numluk, P., and Chaisena, A. (2012). Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina from Lampang Clay. *E-Journal of Chemistry* 9 (3), 1364-1372.
14. de Oliveira, F. S., Varajão, A. F. D. C., Varajão, C. A. C., Boulangé, B., Soares, C. C. V. (2013). Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the facies from the bauxite deposit of Barro Alto, Central Brazil. *Catena* 105, 29–39.
15. Qing, S., XinLei, Z., Yan, Z., WenBao, J., YongSheng, L., DaQian, H., & ShengNan, C. (2016). Development of an online X-ray fluorescence analysis system for heavy metals measurement in cement raw meal. *Spectroscopy Letters*, 49 (3), 188–193.
16. Ramdhani, E. P., Wahyuni, T., Ni'mah, Y. L., Suprpto, and Prasetyoko, D. (2018). Extraction of Alumina from Red Mud for Synthesis of Mesoporous Alumina by Adding CTABr as Mesoporous Directing Agent. *Indonesian Journal of Chemistry* 18 (2), 337–343.
17. Rouessac F. and Rouessac A. (2007). Chemical analysis: modern instrumentation and methods and techniques, 2nd ed., Chichester: John Wiley & Sons, 263-285.
18. Silva, A.N.G.F., Santos, D. R., Sampaiao, A. J., Garrido, M.S.F., and Medeiros E. M. (2010). Study on ore dressing and characterization of different granulometric fractions that compound bauxite from Pará/Brazil. *Light Metals* 2010, 69-74.
19. Tyopine, A.A., Wangum, A.J. and Idoko, E.A. (2015). Impact of Different Grinding Aids on Standard Deviation in X-Ray Fluorescence Analysis of Cement Raw Meal. *American Journal of Analytical Chemistry* 6, 492-494.
20. Wei, X., Ji, H., Li, D., Zhang, F., and Wang, S. (2013). Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in western Guangxi, southern China. *Journal of Geochemical Exploration* 133, 68–87.
21. Živanović, V. (2011). XRF Analysis of Mineralogical matrix effects and Differences between pulverized and fused Ferromanganese slag. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 17 (2), 231-237.

- 3) С обзиром на предмет истраживања, може се рећи да се допринос ове дисертације огледа у доказивању могућности карактеризације боксита новом методом, као и у доказивању утицаја начина припреме узорака на резултате испитивања.
- 4) Научни допринос дисертације се огледа у добијеним информацијама о прецизности и тачности са којом се могу одредити поједине компоненте боксита XRF методом, а добијени резултати би требали допринијети примјени XRF методе у свакодневним анализама у индустрији прераде боксита. Поступак анализе би се знатно скратио и метода би била економски исплатива.

- 1) Укратко истаћи разлог због којих су истраживања предузета и представити проблем, предмет, циљеве и хипотезе;
- 2) На основу прегледа литературе сажето приказати резултате претходних истраживања у вези проблема који је истраживан (водити рачуна да обухвата најновија и најзначајнија сазнања из те области код нас и у свијету);
- 3) Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;
- 4) Навести очекиване научне и прагматичне доприносе дисертације.

V МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

- 1) Као материјал рада, кориштени су различити типови боксита, са различитих лежишта: "Бразил", "Јајце", "Грчка" и "Мађарска", као и сертификовани узорци боксита. За ова истраживања изабрани су боксити различитог минералшког састава. Боксит "Бразил" је хидраргилитни (гибситни) тип боксита, боксит "Јајце" бемитно-дијаспорни, боксит "Грчка" дијаспорно-бемитни и боксит "Мађарска" је хидраргилитно-бемитни тип боксита.
- 2) - Припрема узорака за хемијску анализу стандардним методама
Топљење узорака са смјесом Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1) – ЈУС В. G8. 520/92 и ISO 6994/86
 - Минералозна карактеризација узорака боксита рендгенском дифракцијом
 - Одређивање појединих компоненти у узорку стандардним методама
 Одређивање Al_2O_3 (потенциометријска титрација ЈУС В. G8 512/82),
 Одређивање Fe_2O_3 (спектрофотометријска метода VAMI – метода МА.В.М.018),
 Одређивање SiO_2 (спектрофотометријска метода VAMI Санкт Петербург–МА.ВМ.006-"Бирач")
 Одређивање TiO_2 (спектрофотометријска метода ЈУС В. G8. 514)
 Одређивање влаге (гравиметријска метода ЈУС В. G8.500, ЈУС В. G8.501, МА.ВМ.001-"Бирач")
 Одређивање губитка масе жарењем ($G\check{Z}$), (спектрофотометријска метода ЈУС В. G8.510/8, ISO 6606/1986, МА.ВМ.002-"Бирач")
 - Припрема узорака за анализу рендгенском флуоресцентном спектрометријом
 Топљење узорака са литијум-тетраборатом
 Пресовање узорака помијешаних са воском
 - Одређивање појединих компоненти (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) у узорцима рендгенском флуоресцентном спектрометријом
 Будући да су за анализе боксита примјењене стандардне методе испитивања, може се рећи да су оне адекватне, а пратећи управо свјетске трендове, ова дисертација се и бавила испитивањем нове, савременије методе.
 Испоштован је план истраживања, који је дат приликом пријаве докторске дисертације.
 Добијени резултати су показали да би за поуздано истраживање било добро анализирати још неке параметре.
 Статистичка обрада података је адекватна.
- 1) Објаснити материјал који је обрађиван, критеријуме који су узети у обзир за избор материјала;
- 2) Дати кратак увид у примјењени метод истраживања при чему је важно оцијенити следеће:
 1. Да ли су примјењене методе истраживања адекватне, довољно тачне и савремене, имајући у виду достигнућа на том пољу у свјетским нивоима;
 2. Да ли је дошло до промјене у односу на план истраживања који је дат приликом пријаве

- докторске тезе, ако јесте зашто;
3. Да ли испитивани параметри дају довољно елемената или је требало испитивати још неке, за поуздано истраживање;
 4. Да ли је статистичка обрада података адекватна.

VI РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

1) Минералозна анализа узорака боксита са различитих лежишта "Бразил", "Јајце", "Грчка" и "Мађарска" показала је да су наведени боксити различитог минералног састава. Боксит "Бразил" је типични хидрагилитни тип боксита, "Јајце" бемитно-дијаспорни, "Грчка" дијаспорно-бемитни и "Мађарска" хидрагилитно-бемитни. Хемијска анализа је показала велики распон у погледу квалитета боксита, који се одређује на основу вриједности силикатног модула. Боксит "Бразил" је са силикатним модулом -10,41, "Јајце"-27,77, "Грчка"-12,10 и "Мађарска"-9,65.

Провјером прецизности установљено је да се XRF метода показала прецизном код узорака "Бразил", "Мађарска" и "Јајце", у случају одређивања Fe_2O_3 , док се приликом одређивања садржаја SiO_2 и TiO_2 показала прецизном код свих узорака. Код одређивања Al_2O_3 , стандардна метода се показала прецизнијом. Провјером тачности методе, приликом одређивања садржаја алуминијума, гвожђа, силицијума и титана, у сваком од узорака боксита припремљених пресовањем, установљено је да је XRF метода показала систематску грешку.

Дошло се до закључка да је у циљу добијања веће тачности методе неопходно промијенити методу припреме узорака и умјесто пресовања увести методу припреме узорака топљењем.

Калибрационе криве за одређивање алуминијума, гвожђа, силицијума и титана, добијене XRF методом у узорцима припремљеним топљењем, имале су боље корелационе факторе и ниже стандардне девијације.

Добијени резултати су показали да се XRF метода може сматрати прецизном за одређивање садржаја Fe_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 , у узорцима који су припремљени методом топљења. У погледу прецизности, али и тачности за одређивање Al_2O_3 , бољом се показала стандардна метода. Провјером тачности, закључено је да се XRF метода показала тачном код одређивања Fe_2O_3 само за узорак боксита "Мађарска". Слично, приликом одређивања SiO_2 , XRF метода је показала тачност само код узорка боксита "Бразил". За разлику од ових резултата, код одређивања TiO_2 , XRF метода је показала тачност код три узорка, док је код узорка боксита "Јајце" установљена систематска грешка.

С обзиром на добијене резултате, може се рећи да је за коначне закључке о овој методи потребно повећати број узорака, као и број испитиваних параметара, користити више сертификованих стандардних боксита за израду калибрационе криве и припрему топљених перли покушати извести са другачијим односом узорка и флукса (топителја).

2) Добијени резултати су јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени,

при чему је аутор докторске дисертације испољио довољно критичности.

- 3) Приликом истраживања дошло се до сазнања да је начин припреме узорка утицао на прецизност и тачност приликом одређивања појединих компоненти у различитим типовима боксита, односно да се бољи резултати постижу код узорка боксита који су припремани методом топљења.

Дисертација представља значајан теоријски допринос на подручју истраживања боксита. Будући да је за оцјену квалитета боксита потребно имати информације о његовом хемијском и минералошком саставу, јасно је да би увођење нове методе, која би омогућила брзо добијање резултата са прихватљивом тачношћу и прецизношћу, имало несумњив значај за индустрију прераде боксита. Као нови истраживачки задаци, наметнула су се даља испитивања у овом пољу, у смислу извођења анализа методом топљења, са различитим односима средства за топљење и узорка.

Резултате истраживања и научни допринос докторске дисертације потврђују и радови објављени у сљедећим часописима, од којих су два на SCI листи:

- 1) Blagojević D., Lazić D., Kešelj D., Ostojić G., Imamović M. (2018).

Determination of Titanium Dioxide Content in Bauxites Using X-ray Fluorescence Spectrometry by Fusion and by Pressing. *Acta Chimica Slovenica* 65 (2), 380-387.

ISSN:1318-0207,DOI:10.17344/acsi.2017.4098;

<https://journals.matheo.si/index.php/ACSi/article/view/4098/1723>;

Impact factor 2017/2018.: 1.104

- 2) Blagojević D., Lazić D., Kešelj D., Obrenović Z., Ostojić G., (2018).

Determination of Iron Oxide Content in Bauxites Using X-Ray Fluorescence Spectrometry by Pressing: A Comparative Study with Spectrophotometric Method. *Science Journal of Chemistry* 6 (6), 108-114.

ISSN: 2330-0981, DOI: 10.11648/j.sjc.20180606.12;

<http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo?journalid=125&doi=10.11648/j.sjc.20180606.12>

- 3) Blagojević D., Lazić D., Kešelj D., Škundrić B., Dugić P., Ostojić G., Determining The Content Of Silicon Dioxide In Bauxites Using X-Ray Fluorescence Spectrometry.

Овај рад је прихваћен у часопису *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* и према добијеној потврди од наведеног часописа, биће објављен 2019. године у Vol.38.

http://www.ijcce.ac.ir/article_34231.html, Impact factor 2017.: 0.860

1) Укратко навести резултате до којих је кандидат дошао;

2) Оцијенити да ли су добијени резултати јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени, упоређујући са резултатима других аутора и да ли је кандидат при томе испољавао довољно критичности;

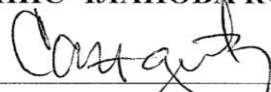


3) Посебно је важно истаћи до којих нових сазнања се дошло у истраживању, који је њихов теоријски и практични допринос, као и који нови истраживачки задаци се на основу њих могу утврдити или назирати.

VII ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

- 1) Докторска дисертација мр Драгане Благојевић је урађена према правилима научно-истраживачког рада. Свеобухватном анализом, утврђено је да ова докторска дисертација представља оригинални научни допринос у области примијењене аналитичке хемије, што потврђују објављени радови у часописима на SCI листи (један објављен, а други прихваћен) и један рад у признатом америчком часопису.
- 2) На основу укупне оцјене дисертације, Комисија даје позитивну оцјену о завршеној докторској дисертацији под називом „Карактеризација различитих типова боксита рендгенском флуоресцентном спектрометријом” мр Драгане Благојевић и предлаже члановима Наставно-научног вијећа Природно-математичког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци да прихвати овај Извјештај и омогући кандидату јавну одбрану докторске дисертације.
- 1) Навести најзначајније чињенице што тези даје научну вриједност, ако исте постоје дати позитивну вриједност самој тези;
- 2) На основу укупне оцјене дисертације комисија предлаже:
- да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана,
 - да се докторска дисертација враћа кандидату на дораду (да се допуни или измијени) или
 - да се докторска дисертација одбија.

Датум: 29.03.2019. године

ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

1. 
 Др Звездана Самдић, доцент,
 Природно-математички факултет,
 Универзитет у Бањој Луци, ужа
 научна област: Неорганска хемија,
 предсједник;
2. 
 Др Драгица Лазић, редовни
 професор, Технолошки факултет,
 Универзитет у Источном Сарајеву,
 ужа научна област: Неорганске
 хемијске технологије, ментор,
 члан;
3. 
 Др Драган Манојловић, редовни
 професор, Хемијски факултет,
 Универзитет у Београду, ужа
 научна област: Аналитичка хемија,
 члан;

4. Зоран Обреновић
Др Зоран Обреновић, ванредни професор, Технолошки факултет, Универзитет у Источном Сарајеву, ужа научна област: Аналитичка хемија;
5. Денис
Др Драгана Кешељ, доцент, Технолошки факултет, Универзитет у Источном Сарајеву, ужа научна област: Хемијске технологије, члан.

ИЗДВОЈЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жели да потпише извјештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извјештај образложење, односно разлог због којих не жели да потпише извјештај.

Изјава 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем
да је докторска дисертација

Наслов рада „Карактеризација различитих типова боксита рендгенском флуоресцентном спектрометријом”

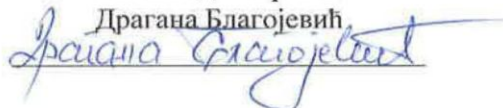
Наслов рада на енглеском језику „Characterization of Different Types of Bauxite Using X-ray Fluorescence Spectrometry ”

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да докторска дисертација, у цјелини или у дијеловима, није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Бањој Луци, дана 29.03.2019. године

Потпис докторанта

Драгана Благојевић



Изјава 2

Изјава којом се овлашћује Универзитет у Бањој Луци да докторску дисертацију учини јавно доступном

Овлашћујем Универзитет у Бањој Луци да моју докторску дисертацију под насловом „Карактеризација различитих типова боксита рендгенском флуоресцентном спектрометријом”

која је моје ауторско дјело, учини јавно доступном.

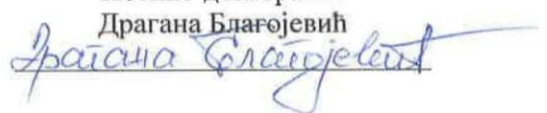
Докторску дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

- Ауторство
- Ауторство – некомерцијално
- Ауторство – некомерцијално – без прераде
- Ауторство – некомерцијално – дијелити под истим условима
- Ауторство – без прераде
- Ауторство – дијелити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бањој Луци, дана 29.03.2019. године

Потпис докторанта
Драгана Благојевић


Изјава 3

Изјава о идентичности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора Драгана Благојевић
Наслов рада „Карактеризација различитих типова боксита рендгенском
флуоресцентном спектрометријом”
Ментор проф. др Драгица Лазић

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације идентична електронској
верзији коју сам предао/ла за дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци.

У Бањој Луци, дана 29.03.2019. године

Потпис докторанта
Драгана Благојевић
